



T.C.

**AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**POLİKARBAZOL/KİTOSAN İLETKEN KOMPOZİTLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Veysel POLAT

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Didem BALUN KAYAN

AKSARAY, 2013

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın hazırladığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu doğrularım.

Tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

24/06/2013



Veysel POLAT

T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ KABUL ve ONAY BELGESİ

102305403 numaralı Veysel POLAT'ın "Polikarbazol/Kitosan İletken Kompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı lisansüstü tez çalışması, aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Didem BALUN KAYAN (Aksaray Üniversitesi)
Üye : Doç. Dr. Tuncay TUNÇ (Aksaray Üniversitesi)
Üye : Yrd. Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ (Aksaray Üniversitesi)

Didem Balun Kayan
Tuncay Tunç
Nuri Ünlü

Tezin Savunulduğu Tarih : 16/06/2013

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun 21/6/2013 tarih ve 2013/23-04 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Selçuk REİS

Doç. Dr. Selçuk REİS
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

İletken polimerler polikonjuge, poliaromatik ve poliheterosiklik moleküllerden oluşan özellikle doplanmış hallerinde yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan polimerlerdir. Asetilen, anilin, pirol, tiyofen, karbazol gibi çeşitli benzen türevlerinden sentezlenen ve “organik metaller” olarak da bilinen bu polimerler korozyon önleyici kaplama olarak, pillerde ve kararlılıklarına bağlı olarak mikroelektronikte önemli bir uygulama alanına sahiptirler.

Polianilin, polipirol, politiyofen ve poli(N-vinil karbazol) gibi iletken polimerlerin sentezleri, karakterizasyonları ve uygulamaları yoğun bir şekilde araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Bunlar arasında polikarbazolün ışık emisyon diyotlarda, sensörlerde ve yeniden doldurulabilir pillerde kullanımlarından dolayı karbazol ve türevleri son yıllarda araştırmacılar tarafından daha fazla ilgi çekmektedir.

Diğer taraftan doğal bir biyopolimer olan kitosan son yıllarda araştırmacılar için ilginç bir materyal olarak yerini almaktadır. Yapısındaki çapraz bağlardan dolayı sulu ortamda oldukça fazla miktarda suyu yapısına alarak şişebilen kitosan bu şekilde hidrojel oluşturabilmektedir. Bilindiği gibi hidrojellerin zayıf elektriksel iletkenlikleri, iletken özellikteki polimerlerin ise mekanik olarak dayanıksız olmaları bu materyallerin uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Bu sebeple polikarbazolün, kitosanın da bulunduğu elektrolit ortamında elektrokimyasal senteziyle, mekanik dayanıklılığı yüksek aynı zamanda iletken özellikte, daha önce sentezlenmemiş yeni bir kompozit elde edebilmek amacıyla bu tez çalışması gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca bu çalışma, 2012/07 no’lu “Polikarbazol/Kitosan İletken Kompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı projeyle, Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Öncelikle çalışmalarına öncülük eden, katkı ve yardımlarıyla yol gösteren, maddi manevi desteğini aldığım değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr Didem BALUN KAYAN'a, çalışmalarımızda destek ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Ayfer MENTEŞ'e, deneysel çalışmalarımda bilgisini ve tecrübesini paylaşan kıymetli hocam Yrd. Doç Dr Nuri ÜNLÜ'ye, bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Berkant KAYAN'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalar sırasında benden yardımını esirgemeyen, çalışmalarımı yapmamda büyük pay sahibi olan İdris SARGIN ve Talat BARAN'a ve yardımlarından dolayı arkadaşım Dr. Ebru DEMİR'e, bana destek olan ve maddi manevi yardımlarını aldığım Serkan NUR ve Yüksel OĞUZ'a, çalışmalarımda yardımı olan diğer çalışma arkadaşlarıma ve bu çalışmayı maddi olarak destekleyen Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca beni sürekli pozitif olmaya yönlendiren ve motive eden, akademik anlamda elde etmek istediğim hedeflere ulaşmamda emek sahibi olan sevgili dayım İsmail GÖK'e, destek, yardım ve sabırlarını esirgemeyen değerli aileme tüm kalbimle sonsuz teşekkür ederim.

Veysel POLAT

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	i
TEŞEKKÜR	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER DİZİNİ	x
KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Genel Bilgiler	3
2.1.1. Polimerler ve önemi	3
2.1.2. Polimerik kompozit yapılar	4
2.1.3. İletken polimerler	4
2.1.3.1. İletken polimerlerin yapısı	6
2.1.3.2. İletken polimerlerin sentezi	13
2.1.3.3. İletken polimerlerin kullanım alanları ve önemi.....	17
2.1.4. Karbazol ve polikarbazol	18
2.1.4.1. Polikarbazolün oluşum mekanizması.....	19
2.1.4.2. Polikarbazolün uygulama alanları	21
2.1.5. Kitin ve kitosan	21
2.1.5.1. Kitin ve kitosanın yapısı	22
2.1.5.2. Kitosan polimerlerinin uygulama alanları	26
2.1.6. İletken polimerik kompozitler	28
2.2. Çalışmada Kullanılan Yöntemler	29
2.3. Önceki Çalışmalar	36
2.3.1. Polikarbazolün elektropolimerizasyon ile sentezi.....	36
2.3.2. Kitosan içeren kompozit filmlerin eldesi	41
3. MALZEME VE YÖNTEM	46
3.1. Malzeme	46
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	46

3.1.2. Kullanılan malzemeler	46
3.1.2.1. Elektrokimyasal hücreler	46
3.1.2.2. Elektrotlar	47
3.1.3. Kullanılan cihazlar	47
3.1.3.1. Elektrokimyasal çalışma ünitesi	47
3.1.3.2. FTIR-ATR cihazı	47
3.1.3.3. TGA cihazı	48
3.1.3.4. SEM cihazı	48
3.1.3.5. Ultrasonik Temizleyici	48
3.2. Yöntem	48
3.2.1. Polikarbazolün dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezi	48
3.2.2. Polikarbazol/kitosan kompozitlerinin dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezi	48
3.2.3. Polikarbazolün kronoamperometri tekniği ile sentezi	49
3.2.4. Polikarbazol/kitosan kompozitlerinin kronoamperometri tekniği ile sentezi	49
3.2.5. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri	49
3.2.6. FT-IR ölçümleri	50
3.2.7. Termal analiz ölçümleri	50
3.2.8. Yüzey morfolojisi çalışmaları	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1. Polimer ve Kompozitlerin Dönüşümlü Voltametri Tekniğiyle Sentezi	51
4.2. Polimer ve Kompozitlerin Kronoamperometri Tekniğiyle Sentezi	55
4.3. Monomer Konsantrasyonunun Etkisi	57
4.4. Kompozit Oluşumunda Kitosan Miktarının Etkisi	57
4.5. Kompozit Oluşumunda Polimerizasyon Süresinin Etkisi	58
4.6. Polimer ve Kompozit Filmlerin Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile İncelenmesi	59
4.7. Polimer ve Kompozit Filmlerin Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi ile İncelenmesi	61
4.8. Polimer ve Kompozit Yapıların Termogravimetrik Analizleri	65
4.9. Polimer ve Kompozit Yapıların Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri	68
5. SONUÇLAR	71
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİKARBAZOL/KİTOSAN İLETKEN KOMPOZİTLERİNİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Veysel POLAT

T.C

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Didem BALUN KAYAN

Bu çalışmada platin elektrot üzerinde lityum perklorat/asetonitril elektrolit ortamında dönüşümlü voltametri ve kromoamperometri yöntemleriyle polikarbazol/kitosan kompozitleri sentezlendi. Farklı karbazol (monomer) konsantrasyonları ve elektroliz koşullarında yapılan deneyler sonucu optimum koşullar belirlendi. En uygun karbazol monomeri derişiminin 0,05 M ve elektroliz süresinin 15 dakika olduğu tespit edildi. Elde edilen polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozitleri FT-IR, EIS, TGA, SEM ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile karakterize edildi. Polimer ve kompozitlerdeki kütle kayıpları termogravimetrik analizle tespit edildi ve kompozit yapıdaki kitosan miktarı arttıkça termal dayanıklılığın arttığı gözlemlendi. Ayrıca polimer ve kompozitlerdeki morfolojik farklılıklar SEM ile incelendi. Yapılan spektroskopik ve elektrokimyasal ölçümlerde iletkenliğin monomer konsantrasyonu ve yapıdaki kitosan miktarıyla doğru orantılı olarak arttığı tespit edildi.

2013, 81 Sayfa

Anahtar Sözcükler: İletken Polimer, Polikarbazol, Kitosan, Kompozit, Elektrokimyasal Polimerizasyon

ABSTRACT

Master of Science

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYCARBAZOLE/CHITOSAN CONDUCTIVE COMPOSITES

Veysel POLAT

T.R

Aksaray University Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN

In this work, polycarbazole/chitosan composites were synthesized in lithium perchlorate/acetonitrile medium by cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques. Optimum conditions were determined after conducting experiments with different carbazole (monomer) concentrations and electrolysis conditions. 0,05 M carbazole concentration and 15 min. time were established for the optimum conditions. Characterisation of the polycarbazole/chitosan composites were performed using FT-IR, EIS, TGA, SEM and cyclic voltammetry techniques. Mass losses in the polymer and composite were detected with thermogravimetric analysis and an increase was observed in the thermal stability with the increasing amount of chitosan in the composite. In addition, morphological changes on the polymer and composite were studied with SEM. In conducted spectroscopic and electrochemical measurements, it was determined that the conductivity is directly proportional to the monomer concentration and the amount of chitosan in the structure.

2013, 81 Pages

Keywords: Conductive Polymer, Polycarbazole, Chitosan, Composite, Electrochemical Polimerization

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Bazı iletken polimerlerin iletkenlik aralıkları.....	6
Şekil 2.2. Soliton, polaron ve bipolaron yapılar.....	8
Şekil 2.3. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.....	9
Şekil 2.4. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri.....	11
Şekil 2.5. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde bant aralığı.....	12
Şekil 2.6. Elektrokimyasal çalışma sistemi.....	14
Şekil 2.7. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait tepkime mekanizması	16
Şekil 2.8. Karbazol monomerinin kimyasal yapısı.....	18
Şekil 2.9. Polikarbazolün oluşum mekanizması.....	20
Şekil 2.10. a) Kitinin kimyasal yapısı, b) Kitosanın kimyasal yapısı.....	22
Şekil 2.11. Kitinin asetilasyonu.....	23
Şekil 2.12. Kitosanın sudaki formu.....	24
Şekil 2.13. Dönüşümlü voltametrde elektrotlara uygulanan gerilimin zamanla değişimi.....	29
Şekil 2.14. Alternatif akım sinüs dalgası.....	31
Şekil 2.15. Nyquist diyagramı (a), Bode diyagramı (b).....	34
Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar.....	46
Şekil 4.1. 0,05 M Cbz/0,1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit ortamında polikarbazolün dönüşümlü voltamogramı (v=50 mV/s).....	52
Şekil 4.2. 0,05 M Cbz/0,1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit ortamında 0,1 mg kitosan içeren polikarbazol/kitosan kompozitinin dönüşümlü voltamogramı (v=50 mV/s).....	53
Şekil 4.3. Polikarbazol/kitosan kompozitinin kimyasal yapısı.....	54
Şekil 4.4. 0,05 M Cbz/0,1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit ortamında polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozitinin 1. ve 5. döngülerinin karşılaştırılması (v=50 mV/s).....	55
Şekil 4.5. 0,05 M Cbz/0,1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit ortamında polikarbazolün 15 dakika süreyle +1,4 V'ta elde edilen akım yoğunluğu-zaman diyagramı.....	56

Şekil 4.6. 0,1 mg kitosan/0,05 M Cbz/0,1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit ortamında polikarbazolün 15 dakika süreyle +1,4 V'ta elde edilen akım yoğunluğu-zaman diyagramı.....	56
Şekil 4.7. 0,10 mg kitosan/0,1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit ortamında farklı karbazol konsantrasyonlarında elde edilen polikarbazol/kitosan kompozitlerinin dönüşümlü voltamogramları (v=50 mV/s).....	57
Şekil 4.8. 0,05 M Cbz/0,1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit ortamında farklı kitosan miktarlarında (kompozit 1: 0,10 mg, kompozit 2: 0,20 mg, kompozit 3: 0,40 mg) polikarbazol/kitosan kompozitlerinin dönüşümlü voltamogramları (v=50 mV/s).....	58
Şekil 4.9. 0,10 mg kitosan/0,05 M Cbz/0,1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit ortamında farklı sürelerde elde edilen polikarbazol/kitosan kompozitlerinin 0,1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (v=50 mV/s).....	59
Şekil 4.10. 0,1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit ortamında polikarbazol ve farklı kitosan miktarlarında (kompozit 1: 0,10 mg, kompozit 2: 0,20 mg, kompozit 3: 0,40 mg) elde edilen polikarbazol/kitosan kompozitlerinin Nyquist diyagramları.....	60
Şekil 4.11. Polimer kaplı platin elektrodun eşdeğer devre elemanları.....	60
Şekil 4.12. Saf kitosanın FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 4.13. Polikarbazolün FT-IR spektrumu.....	63
Şekil 4.14. Saf kitosan, polikarbazol ve 0,30 mg kitosan varlığında elde edilen polikarbazol/kitosan kompozitinin FT-IR spektrumları.....	64
Şekil 4.15. Saf kitosanın TGA termogramı.....	65
Şekil 4.16. Polikarbazolün TGA termogramı.....	66
Şekil 4.17. Saf kitosan, polikarbazol ve 0,20 mg kitosan varlığında elde edilen kompozitin TGA eğrileri.....	67
Şekil 4.18. Saf kitosan, polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozitlerin SEM görüntüleri, (a) saf kitosan, (b) polikarbazol, (c) 0,10 mg kitosan varlığında elde edilen kompozit, (d) 0,20 mg kitosan varlığında elde edilen kompozit.....	69
Şekil 4.19. Farklı miktarlarda kitosan içeren polikarbazol/kitosan kompozitlerin SEM görüntüleri, (a) 0,2 mg kitosan varlığında elde edilen kompozit (b) 0,4 mg kitosan varlığında elde edilen kompozit.....	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri.....	10
Çizelge 2.2. Kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünübilirlik durumu.....	25
Çizelge 2.3. Kitin, kitosan ve türevlerinin uygulama alanları.....	27
Çizelge 2.4. Eşdeğer devre elemanları için impedans eşitlikleri.....	33
Çizelge 4.1. Polimer ve kompozit yapıların kütle kayıpları.....	68

SİMGELER DİZİNİ

°C	Derece Santigrat
eV	Elektronvolt
dk	Dakika
Hz	Hertz, Frekans Birimi
kDa	Kilodalton
L	Litre
M	Molarite
mL	Mililitre
mV/s	Tarama Hızı Birimi
nm	Nanometre
S/cm	İletkenlik Birimi
V	Potansiyel Fark (Volt)
Π	Pi
Ω	Ohm, Direnç Birimi
μ	Mikro
mA/cm²	Akım Yoğunluğu Birimi

KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ag	Gümüş
AgCl	Gümüş Klorür
ESR	Elektron Spin Rezonans
CA	Kronoamperometri
CHCl ₃	Kloroform
Cbz	Karbazol
Cht	Kitosan
CV	Dönüşümlü Voltametri
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
FeCl ₃	Demir-III-Klorür
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
HCl	Hidroklorik Asit
H-NMR	Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans
LiClO ₄	Lityum Perklorat
NaClO ₄	Sodyum Perklorat
PCbz	Polikarbazol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV-Vis	Ultraviyole ve Görünür Işık
XRD	X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Çevremizde çokça rastladığımız ve günlük hayatta birçok alanda kullandığımız malzemelerin çoğu polimerik maddelerdir. Polimerler birçok küçük molekülün birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllü yapılardır.

Uzun zincirli makromoleküller olarak bilinen polimerler, uzun yıllar elektriği iletmeyen yalıtkan maddeler olarak bilinmiştir. Dolayısıyla ilk kullanım buldukları alan, elektrik tellerinin izolasyonu olmuştur. Polimerlerin elektriği iletebildiği gerçeği bilim dünyasının en büyük keşiflerinden biri olarak görülmüştür.

İletken polimerlerin yalıtkan polimerlerden farkı, yapılarında polimer zinciri boyunca konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağların bulunmasıdır. Konjügasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. İletken polimerlerin iletkenlik değerleri yaklaşık 10^{-6} S/m ile 10^2 S/m arasında değişmektedir. İletken konjuge polimerlerin iletkenlikleri kimyasal veya elektrokimyasal yolla değiştirilebilmektedir.

İletken polimerler, teknolojik gelişmelere paralel olarak gün geçtikçe önem kazanmakta ve geleceğin akıllı sistem ve malzemelerinde kullanım alanı bulmakta, ayrıca bunların geliştirilmesinde rol oynamaktadır.

İletken polimerlerin kullanımının ve uygulama alanlarının artmasını sağlayan temel özellikler; kolay işlenebilme, hafiflik, esneklik, kimyasal inertlik, estetik görünüm ve korozyon olmamalarıdır. İletken polimerlerin birçok uygulanabilir ve olumlu özellikleri olmasına rağmen zayıf çözünürlük ve mekanik özellikleri kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. İletken polimerlerde görülen bu olumsuzlukların önüne geçmek amacıyla, bazı kimyasal maddelerle iletken polimerlerin kompozitleri hazırlanmaktadır. Polianilin, polipirol, politiyofen ve poli(N-vinilkarbazol) gibi iletken polimerlerin gerek sentezleri ve karakterizasyonları gerekse uygulamaları oldukça yoğun bir şekilde araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Ancak diğer iletken polimerlerden polikarbazolün ışık emisyon diyotlarda, sensörlerde ve yeniden doldurulabilir pillerde kullanımlarından dolayı karbazol ve türevleri son yıllarda araştırmacılar tarafından oldukça fazla ilgi çekmektedir.

Diğer taraftan kitin, kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarında çok miktarda bulunan ve yeryüzünde selülozdan sonra en fazla bulunan doğal bir biyopolimerdir. Kitinin deasetilasyonu ile elde edilen lineer bir aminopolisakkarit olan kitosan, çeşitli özelliklerinden dolayı son yıllarda kullanılan en önemli doğal polimerlerdendir. Çok etkin bir adsorbent olmasının yanında kitosan, membranlarda, yiyecek paketlemede, atık su arıtımında, ilaç sanayinde ve biyosensörlerde yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Kitosanın kimyasal olarak inert olması, yüksek mekanik dayanıklılığı, biyolojik olarak parçalanabilmesi, yüksek kaliteli film oluşturabilmesi, diğer materyallerle kompozit oluşturabilmesi ve en önemlisi düşük maliyeti, bu doğal polimerin kullanım alanını arttırmıştır. Bu amaçla son yıllarda kitosan destekli iletken polimerlerin senteziyle ilgili çalışmalar ağırlık kazanmıştır.

Polikarbazol iletken polimerinin uygun elektrokimyasal ve spektrofotometrik özellikleri mevcut iken, çözünürlüğü, mekanik ve termal kararlılığın yeteri kadar iyi olmadığı bilinmektedir. Termal ve mekanik açıdan daha iyi bir malzeme üretmek için polikarbazol ve uygun özelliklere sahip kitosan biyopolimeri ile kompozit yapıların sentezlenebileceği düşünülmüştür.

Polikarbazol iletken polimerinin, kitosan içeren elektrolit ortamında elektrokimyasal olarak sentezlenmesiyle mekanik dayanıklılığı yüksek kompozit filmin elde edilmesi, elde edilen filmin çeşitli spektroskopik, termal, ve elektrokimyasal yöntemlerle karakterizasyonu bu çalışmanın amacı olarak belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Genel Bilgiler

2.1.1. Polimerler ve önemi

Çevremizde gördüğümüz, günlük hayatta kullandığımız pek çok malzeme polimerlerden yapılmıştır. Polimerler, küçük molekül birimlerinin zincir şeklinde birbirine eklenerek meydana getirdiği makromoleküllerdir.

İnsanoğlu farkında olmasa da doğal ve yapay birçok makromolekülle iç içe yaşamaktadır. Canlılar için büyük öneme sahip olan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, enzim gibi polipeptit ve deoksiribonükleik asit (DNA) yanında pamuk, yün, doğal kauçuk ve benzeri biyolojik kökenli maddeler doğal makromoleküllerdir. Bunun yanında polietilen, polipropilen, polistiren ve sentetik kauçuk gibi polimerler ise yapay makromoleküllerdir (Sarıkaya, 2008).

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar, giyinme veya dokuma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta yararlandıkları eşya ve malzemelerin birçoğunda çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddeler kullanmışlardır. Polimer kimyasının gelişmesiyle farklı plastik, lif ve elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmeye başlanması, insanlar tarafından üretilen ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış yaratmıştır. Günlük hayatta kullanılan alış veriş poşetlerinden oyuncaklara, araba lastiklerinden ayakkabılara kadar pek çok alanda polimer kullanımına rastlanılmaktadır. Örneğin, *Kevlar* ve *Nomex* karışımından kurşungeçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan daha iyi olan poli(metil metakrilat)'tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir.

Kolay işlenebilmeleri, esnek bir yapıya sahip olmaları, estetik görüntüleri, hafif ve kimyasal açıdan inert özellikte olmaları nedeniyle polimerler oldukça üstün özelliklere sahiptirler. Polimerlerin metallere göre hafif, ucuz ve kolay şekillendirilebilmeleri, elektriksel iletkenliklerinin de keşfedilmesiyle polimerler sadece kimyacıların değil, makine, tekstil, endüstri, fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışan araştırmacıların da ilgi odağı haline gelmiştir (Saçak, 2010).

Polimerlerin doğada meydana getirdiği en büyük problem çevreye verdiği zarardır. Çünkü polimerlerin doğada kolaylıkla parçalanamamaları çevre açısından dezavantajlı bir durum olup, kullanılmış polimerlerin toplanarak farklı yollarla tekrar kazanılıp kullanıma hazır hale getirilmesi oldukça önemlidir.

2.1.2. Polimerik kompozit yapılar

Polimerler zincir yapılarına göre homopolimer, kopolimer ve terpolimer olarak sınıflandırılabilirler. Aynı tür monomerlerden oluşan polimerlere homopolimer, iki tür monomerden oluşan polimerlere kopolimer, farklı üç monomerden oluşan polimerlere de terpolimer denir. Ayrıca polimerler farklı yapılar ile birleştirilerek kompozitler elde edilebilmektedir. Farklı madde veya fazlardan oluşan malzeme sistemlerine genel olarak kompozit adı verilir.

Polimer kimyasında kompozit oluşturmadaki temel amaç kompoziti oluşturan malzemelerin zayıf yönlerini iyileştirerek daha kullanışlı ve üstün özelliklere sahip yapılar üretmektir. Örneğin, inşaat yapımında kullanılan beton; çimento, çakıl, kumdan hazırlanan bir kompozit malzemedir. Beton dökümü sırasında çoğu kez takviye amacıyla demir çubuklardan da yararlanılarak yeni bir kompozit malzeme elde edilir. (Saçak, 2010).

İki ayrı maddenin fiziksel karışımından yapılan ürünler, bazı durumlarda kendini oluşturan maddelerin saf hallerinden daha iyi özellikler taşıyabilmektedir. Örneğin, tunç gibi metal alaşımları, alaşımı oluşturan saf metallere göre üstün mekaniksel özelliklere sahiptir. Uygun şartlar ve ortamda polimerlerin, polimer veya başka malzemelerle oluşturduğu kompozit yapılarla özellikleri geliştirilebilmekte ve yapıya yeni özellikler kazandırılabilir (Alakara, 2006).

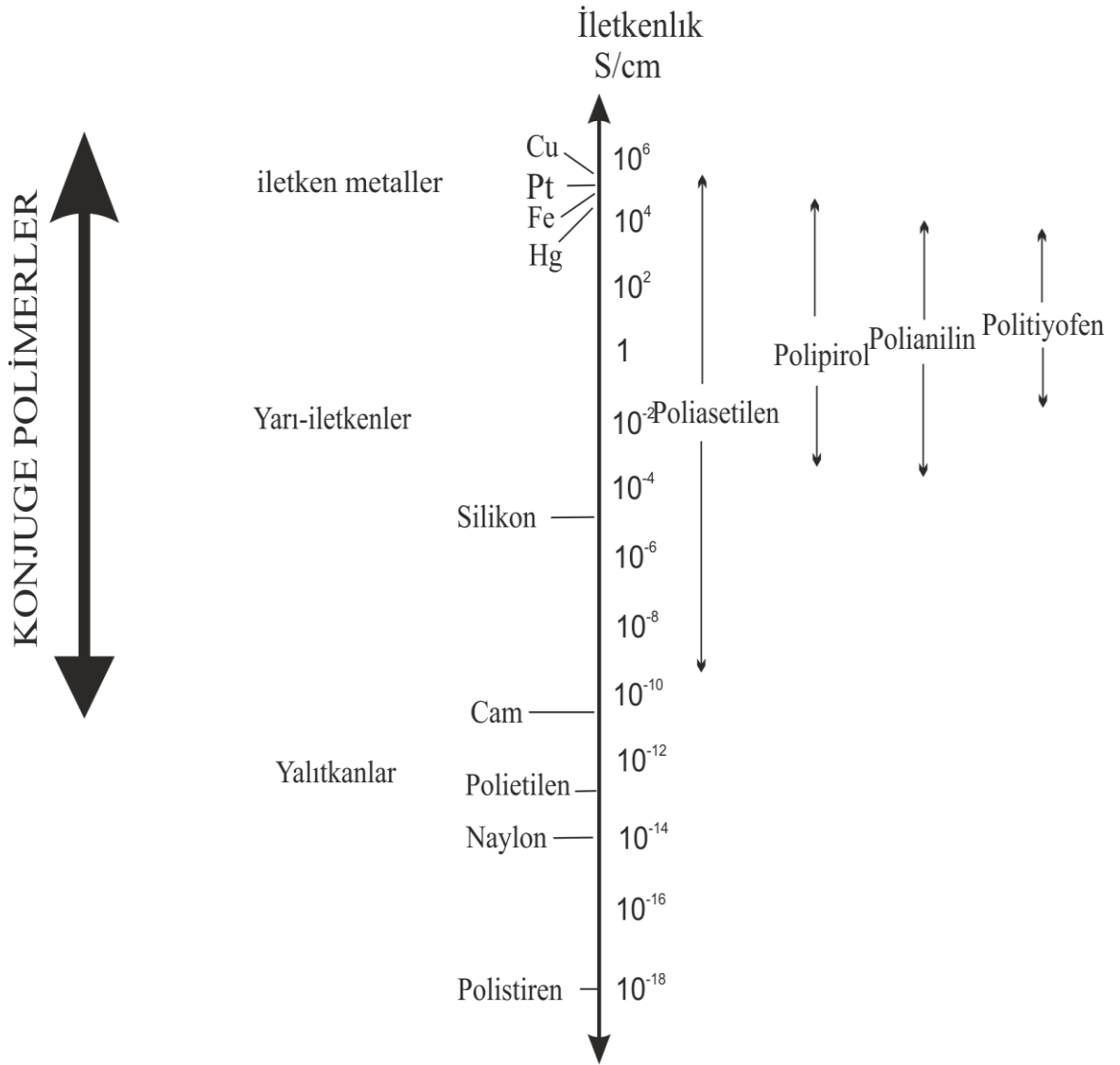
2.1.3. İletken polimerler

Boyutları küçük, basit moleküllerin birbirine bağlanmasıyla oluşan polimerler, keşfedilmelerinden itibaren yalıtkan malzemeler olarak bilinmiştir. Bu özelliğinden dolayı polimerlerin en önemli kullanım alanı hiç şüphesiz elektrik kabloların kaplanması olmuştur.

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek tek bir malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. Başlangıçta polimerler iletken maddelerle karıştırılarak polimerlere iletken özellik kazandırılmak istenmiştir. Bunun için metal tozları kullanılmış, iletkenlik polimer örgüsüne yerleşen metal parçacıkları tarafından sağlanmıştır. Bir diğer yöntem olarak polimer içerisinde uygun bir tuzun çözülmesiyle iyonik iletkenliğin, tuzu oluşturan iyonlar tarafından sağlanması gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemde de aslında polimer yalıtkanlık özelliğini korumaktadır ancak yapılan işlemlerle polimer, iletkenlik özelliği gösteren başka bir madde grubuna sadece taşıyıcı faz yardımı yapmaktadır.

Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği kendi yapısı üzerinde var olan elektronlar aracılığıyla iletebileceği ilk olarak poliasetilenle ilgili yapılan çalışmalardan anlaşılmıştır. Poliasetilen uzun yıllardır bilinen, siyah toz halinde, iletken olmayan bir polimerdir. H. Shirakawa 1974'te Ziegler-Natta katalizörü $\text{Et}_3\text{Al/Ti}(\text{OPr})_4$ (Et=etil, Pr=propil) kullanarak metalik görünümde ancak iletkenlik özelliği çok iyi olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. Shirakawa ve arkadaşları 1977 yılında sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/m düzeyine çıktığını gözlemişlerdir. Bu değer, bir polimer molekülünün iletkenliği için azımsanmayacak bir değer olup yalıtkan özellik gösteren teflonun iletkenliğinden (10^{-18} S/m) oldukça yüksek, gümüş, bakır gibi metallerin iletkenlik (10^6 S/m) düzeyine yakındır. Shirakawa, A.J. Heeger ve A.G. MacDiarmid bu çalışmalardan dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülünü almışlardır (Saçak, 2010).

Sentetik metaller olarak da bilinen iletken polimerler metaller ve yarı iletkenlerin elektrik, elektronik, magnetik ve optik özelliklerine benzer özellikler göstermektedirler (Saçan vd., 2006). Yapılan çalışmalarla polimerlere iletkenlik özelliğinin kazandırılmasıyla iletken polimerler, polimer kimyasının dikkat çeken önemli bir araştırma konusu olmuştur. Şekil 2.1.'de bazı iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Bazı iletken polimerlerin iletkenlik aralıkları

2.1.3.1. İletken polimerlerin yapısı

Kendi örgüsü içindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektrik iletkenliği gösterebilen polimerlere iletken polimer adı verilir. İletken polimerlerdeki iletkenlik elektronik iletkenlik olup polimerlerdeki elektriksel iletkenlik, polimer örgüsündeki elektronların zincir boyunca taşınmasıyla sağlanır. Bu da ana zincirdeki konjuge çift bağlar tarafından kontrol edilir. Fakat sadece konjuge çift bağların var olması yüksek iletkenlik için yeterli değildir. Mevcut iletkenlik, doplama işlemiyle artırılır. Doplama işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya yapıdan elektronlar alınarak örgüde (+) yüklü boşluklar oluşturulur. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de (+) yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ardı ardına zincir boyunca veya zincirler arasında tekrarlanarak elektrik iletilmektedir.

Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere dopant adı verilir. Polimer sentezinde kullanılan dopantın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler. Doplama yoluyla iletkenlik, polimerlerin değerlik elektron kabuğundaki elektronların ya yükseltgen bir reaktifle koparılarak değerlik kabuğunun pozitif hale getirilmesiyle veya değerlik elektron kabuğundaki elektronların indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına verilmesiyle sağlanır. Yükseltgen olarak Br₂, I₂, AsF₅, FeCl₃ veya HClO₄ gibi elektron alıcılar, indirgen olarak sodyum, potasyum gibi elektron vericiler kullanılır. Bu durumda yükseltgenmeye karşılık gelen işleme p-türü doplama, indirgenmeye karşılık gelen işleme n-tipi doplama denir.

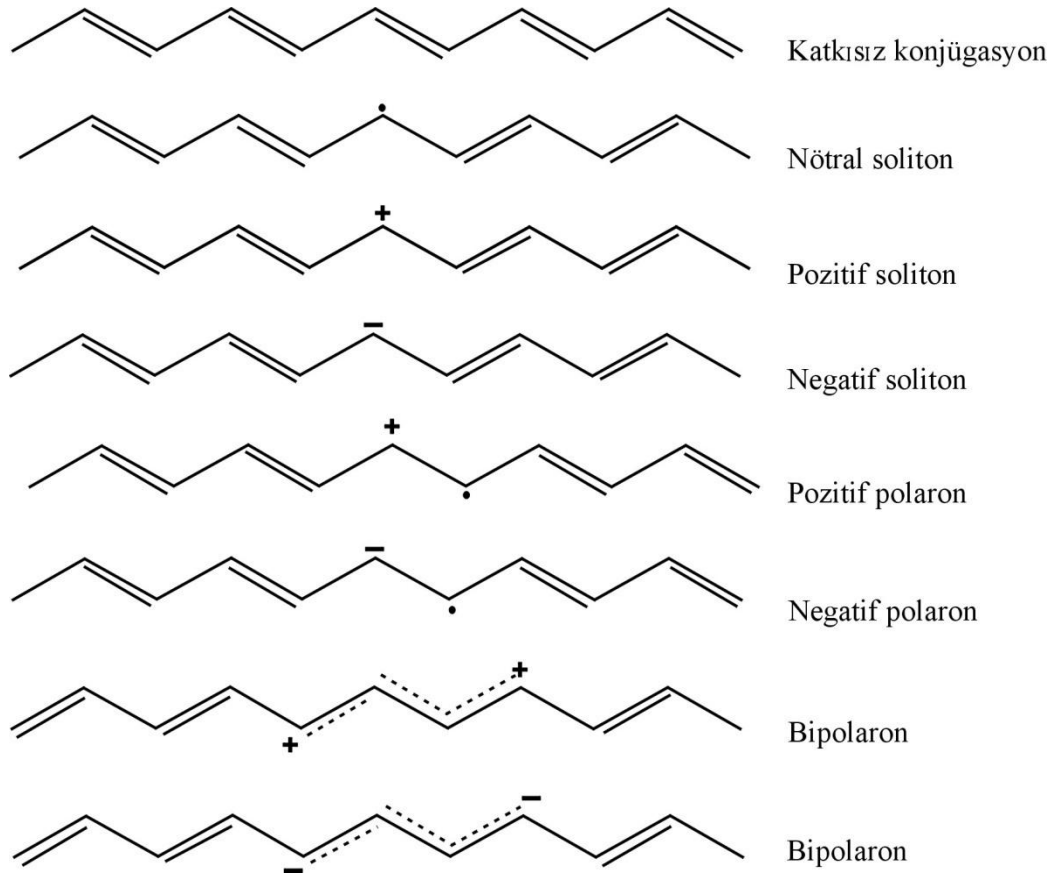
İletkenlik özelliği, örgü içindeki yük taşıyan birimlerin sayısı (n) ve bunların hızı (μ) ile ilişkilidir. Bu ilişki e, elektron yükünü göstermek üzere, öziletkenlik ile ifade edilir.

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot e \quad (2.1)$$

Yapılan doplama işlemleriyle yük taşıyıcıların sayısı artırılmaktadır. Artı yük taşıyıcıların (katyon veya artı yüklü boşluklar) bulunduğu tuz çözeltilerinde ve yarı iletkenlerde, artı yük taşıyıcıların iletkenliğe olan katkısı yukarıdaki eşitliğe eklenir.

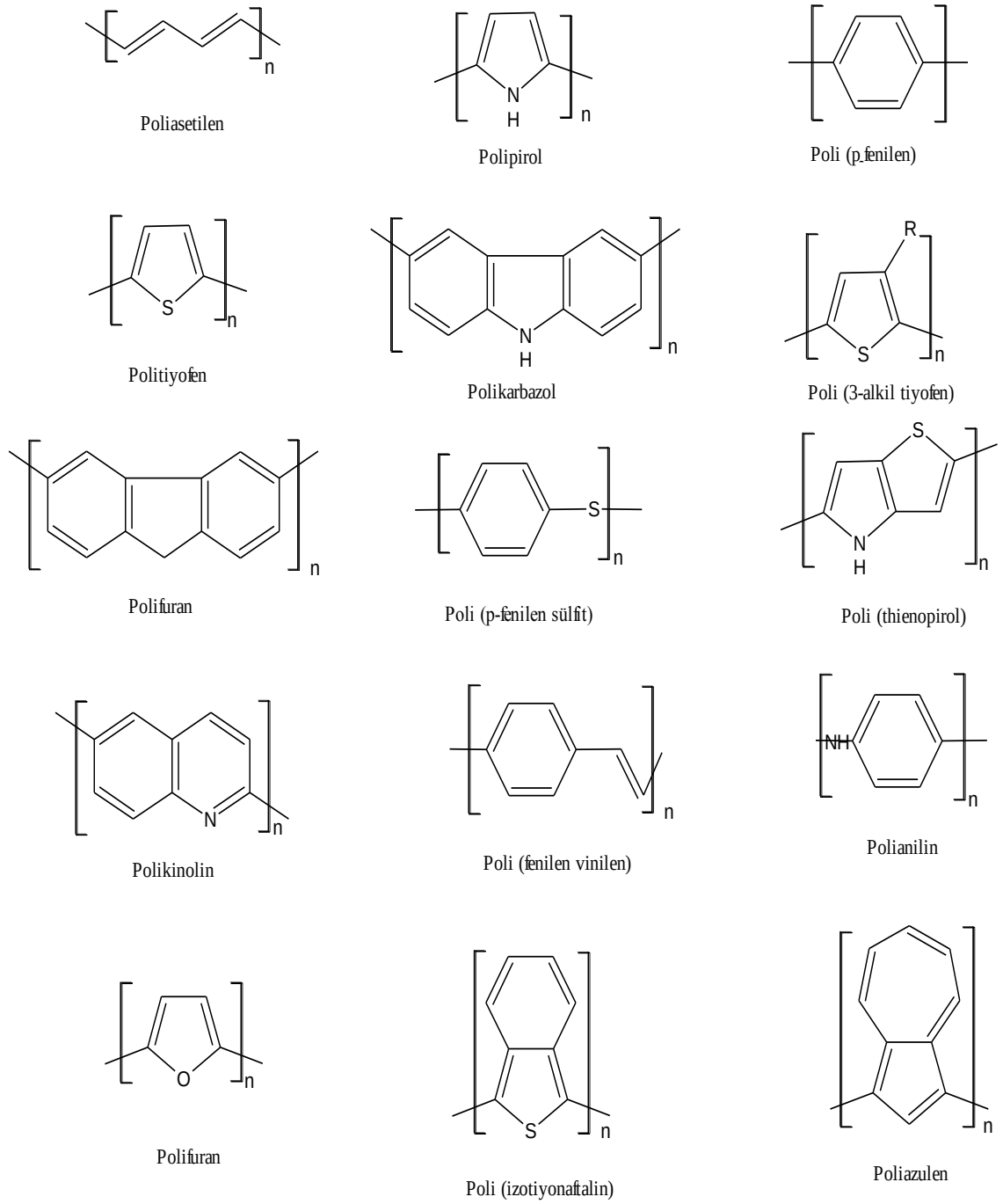
Öziletkenlik öz direncin tersi olup birimi 1/Ω'dir. Bu birim için ayrıca Siemens (S) tanımı kullanılır ve öziletkenlik birimi S/cm olarak ifade edilir.

Genel olarak yük taşıyıcılar, nötral radikaller halindeki solitonlar, radikal katyonlar denilen aynı zincirdeki bir nötral ve bir yüklü soliton (yani polaron) ve yükseltgendikten sonra eşleşmiş iki yüklü bir dikatyon formu (bipolaron) olmak üzere üç çeşittir (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Soliton, polaron ve bipolaron yapılar

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmektedir. Bu iletken polimerlerin bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır (Saçak, 2010). Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları Şekil 2.3.'te gösterilmiştir (Macit, 1999).



Şekil 2.3. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

Sık kullanılan bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri Çizelge 2.1.'de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri

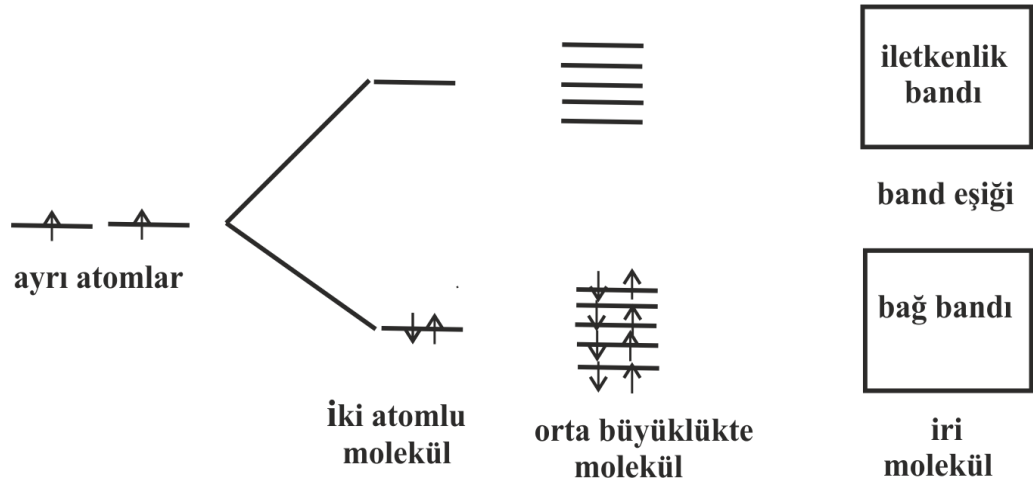
İletken Polimerler	İletkenlik değerleri (S/cm)
Poliasetilen	500-10000
Polianilin	1-500
Polipirol	50-1000
Politiyofen	100-1000
Poli(p-fenilen)	500-1000
Poli(p-fenilen vinilen)	1000

İletkenlik Mekanizması

Elektriksel iletkenlik iki çeşittir. Elektrik akımının elektronlarla iletilmesine elektronik (metalik) iletkenlik, iyonlar yoluyla iletilmesine de elektrolitik iletkenlik denir. Metallerin iletkenliği elektronik iletkenliktir. İletken, yalıtkan, yarı-iletken ve polimerlerde elektronik iletkenlik band teorisi ile açıklanır. Elektronik iletkenlikte elektronlar polimer zinciri boyunca hareket edebilir ve zincirler arası geçiş yapabilir. Polimerlerin gösterdiği bu elektronik iletkenlik, metaller veya metalik yarı iletkenlerdeki elektronik iletkenliğe benzemektedir.

Bağ oluşumu sırasında yeni enerji düzeyleri ortaya çıkmaktadır. Bunlar, elektronların bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler.

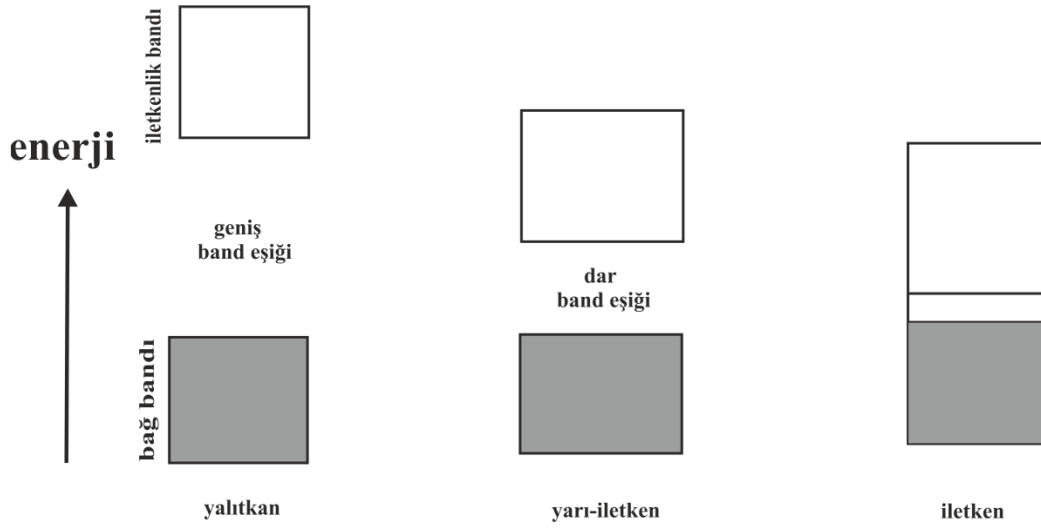
Bağlanmalarda moleküle her yeni atom katılmasıyla molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir. Orta büyüklükteki bir molekül için bu durum Şekil 2.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümündeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda bağ bandı (valens bandı) denir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler. Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluşturur. Bu banda iletkenlik bandı adı verilir. Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır. Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği (band aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir.

Maddelerin yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde bant aralığı

Elektriksel iletkenlikten, iletkenlik bandında, bağ bandında veya band eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan eşleşmemiş elektronlar sorumludur. Bağ bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarla dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en üst düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanlarda band eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdikleri için yalıtkandır.

Yarı-iletkenlerde ise band eşik enerjisi yalıtkan maddelerinkinden daha düşüktür ve iletkenlikleri 10^{-6} S/m ile 10^2 S/m aralığında değişir. Ana zincir üzerinde ard arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı-iletkenlik gösterebilirler.

Yarı-iletken polimerlerde valens bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönelir. Bu sırada bağ bandı içerisinde olan artı yük boşluğu, polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektriği bu yolla ileten maddelere intrinsik yarı-iletkenler denir ve iletkenlikleri sıcaklık veya ışık yoğunluğunun artışı ile yükselir. Ayrıca dışardan yapılan bir etkiyle polimerden elektron almak veya polimere elektron

vermek serbest elektron oluşturma yollarından bir diğeriğir. İndirgen ya da yükseltgen kimyasallar veya elektrokimyasal yöntem bu amaçla kullanılabilirler.

Metallerin bağı bandı ise kısmen dolu, iletkenlik bandı boştur. Ayrıca elektron hareketi için engel oluşturan bir band eşiğı de söz konusu değildir. Elektron iletimini kısmen dolu iletkenlik bandı üzerinden veya band eşiğı geğıiyle kolayca sağılamaktadırlar (Saçak, 2010).

2.1.3.2. İletken polimerlerin sentezi

İletken polimerler genellikle kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki temel yöntemle sentezlenirler. Bu yöntemlerle toz veya film şeklinde polimerler elde edilebilmektedir. Polimer sentezinde bu iki genel yöntem haricinde çok daha az kullanılan başka yöntemler de vardır. Fotokimyasal polimerleşme, emülsiyon polimerleşmesi, katı-hal polimerleşmesi, piroliz ve plazma polimerleşmesi diğeri sentez yöntemleri arasında sayılabilirler.

Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezi

Kimyasal yöntemde, uygun dopant ve katalizör kullanıldığı ortamda monomerlerin radikal katyon oluşturarak birbirleriyle birleşmeleri sağılanır. Monomer radikale yükseltendiğinde kararlılık artar. Monomer radikalleri, dimerleri oluşturur. Oluşan dimerlerin yükseltgenme potansiyelleri monomerlerin potansiyel değerlerine göre düşük olduğundan dimerler büyür ve bu şekilde sürekli katılımlarla oligomerler oluşur. Daha ileri düzeyde pasifleşme olmadan polimerleşme meydana gelir.

Kimyasal polimerizasyon çok miktarda ve nispeten daha düşük maliyetle polimer üretmek için tercih edilen bir yöntemdir. İşlem sırasında polimer zincirine katılmayan iyonlar dop-iyon olarak görev yapar. Dop-iyonlar polimerin iletkenliğine katkı sağılar. Polimerin oksidasyon basamakları elektrokimyasal olarak değıştirilebilir. Yükseltgen veya indirgen madde olarak genellikle bir asit, baz veya tuz kullanılır.

Kimyasal sentez kolay, düşük maliyetli ve herhangi bir cihaz kullanımına gerek kalmaksızın elde edilmesine rağmen yükseltgen derişimi, iyonik şiddet, tepkime süresi, çözelti pH'sı ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin kontrolü açısından bu sentez

yönteminde bazı sorunlarla karşılaşmaktadır. Güçlü yükseltgeyici ajanların kullanımlarından dolayı aşırı yükseltgenme ve düzensiz zincir istiflenmesi gibi istenmeyen durumlar ortaya çıkmaktadır. Yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve elde edilen ürünün safsızlık içermesi de bu yöntemin diğer dezavantajlarıdır. Kimyasal polimerizasyonda polimerik yapının iletkenliği, monomer derişimi, yükseltgeyici maddelerinin derişimi, çözücü, tepkime zamanı ve sentez sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir.

Kimyasal sentezde dikkat edilmesi gereken temel noktalar, çözelti ortamının korozif olmaması, iyonik şiddetin küçük olması ve sentez sonrası ayırma güçlüğü çekilmemesidir. Ayrıca polimerleşme sırasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesi, uygun dopant ve katalizör kullanımı, iyi ve verimli bir kimyasal sentez sağlamaktadır (Perçin, 2002).

Elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezi

Elektrokimyasal yolla polimerizasyon yönteminde elektrot yüzeyine sabit potansiyel veya akım ve dönüşümlü voltametri teknikleri uygulayan bir potansiyostat/galvanostat kullanılır. Bir elektrokimyasal hücre içerisinde gerçekleştirilen polimerizasyon işleminde üçlü elektrot (çalışma, referans ve karşı) sistemi, monomer çözeltisi ve iletkenliği sağlamak amacıyla destek elektrolit ihtiva eden elektrolit bulunur. Çalışma elektrodu olarak genellikle inert metaller kullanılır. Referans elektrot olarak sulu ortamlar için doygun kalomel elektrot, susuz ortamlar için $Ag/AgCl/Cl^-$ elektrot kullanılmaktadır. Şekil 2.6.'da elektrokimyasal bir sistem gösterilmektedir.

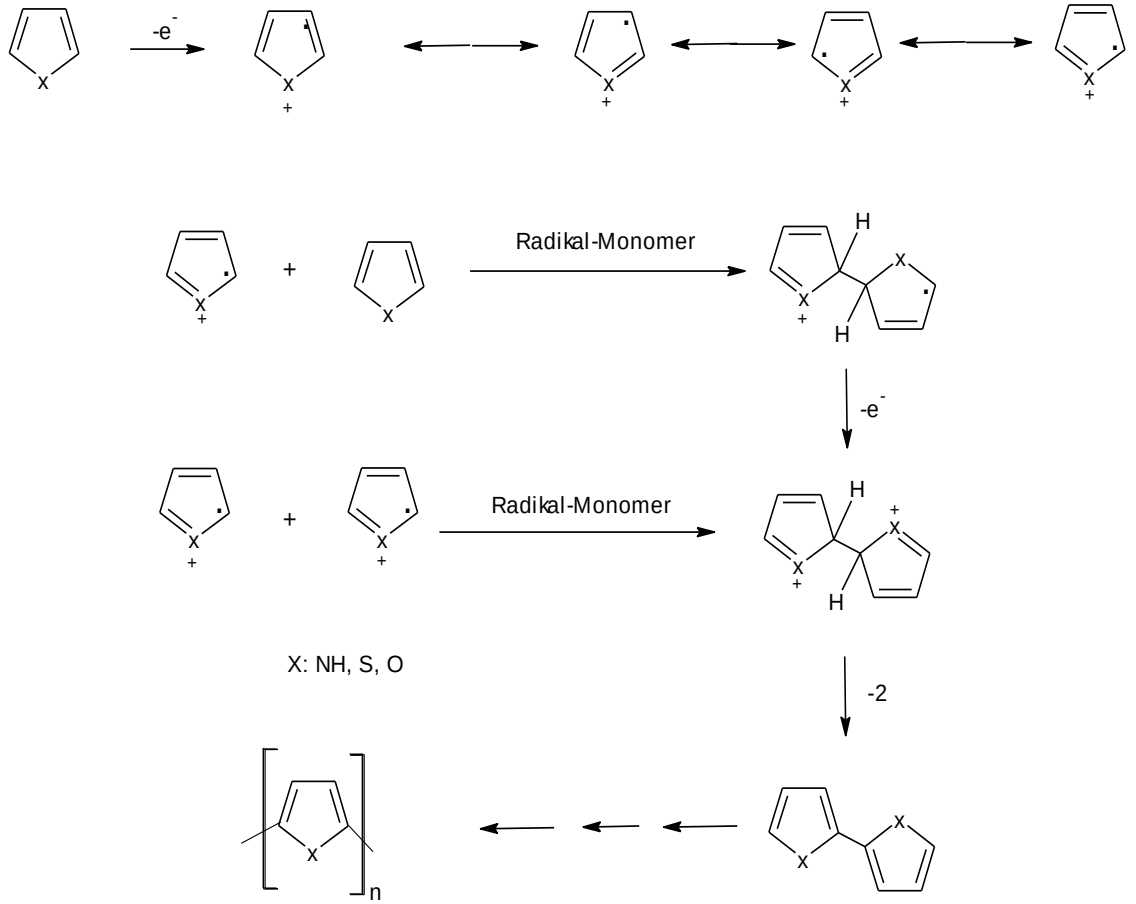


Şekil 2.6. Elektrokimyasal çalışma sistemi

Metal elektronları ve elektrolit iyonları arasında gerçekleşen çift faz arasındaki yük transferi ile elektrot yüzeyinde ve çözeltide polimer oluşur. Polimer sentezi için tespit edilen potansiyel farkın veya akımın uygulanmasıyla elektrotta polimerleşme tepkimesi başlar. Elektrokimyasal polimerleşmede radikal oluşturabilecek merkezler oluşturulur. Bunun için iletken monomerle hazırlanmış polar veya yığın çözelti kullanılır (Chand ve Bhatnagar, 2010). Elektrokimyasal polimerizasyon mekanizmasında, monomer yükseltgenip radikal katyona dönüşür ve bu şekilde oluşan radikaller elektrot yüzeyinin yakınında bulunurlar. Oluşan radikal katyonlar birbirlerine bağlanır veya oluşan heterohalkalı monomere bağlanarak büyüme devam eder. Molekül büyüdükçe çözücü ortamında çözünürlüğü azalır, yapı çözünmez hale gelince polimerleşme sona erer ve elektrot yüzeyinde birikir.

Elektrokimyasal yöntemde elektrot, çalışma potansiyeli aralığında tepkime vermemeli ve bozunmamalıdır. Aynı zamanda iletkenliği sağlamak amacıyla kullanılan destek elektrolitin de monomerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyel aralığında tepkime vermemesi istenir.

Elektropolimerizasyon tepkimeleri, polimerizasyonu başlatan maddeye veya anot ve katotta oluşan türlere göre sınıflandırılabilir (Chand ve Bhatnagar, 2010). Heterohalkalı polimerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu anodik veya katodik yolla sağlanabilir. Heterohalkalı bir yapının elektropolimerizasyon mekanizması Şekil 2.7.'de gösterilmiştir (Koyuncu, 2008).



Şekil 2.7. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait tepkime mekanizması

Elektrokimyasal sentez yöntemlerinin, kimyasal yöntemlere göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlardan biri, elde edilen ürünün monomerden, yükseltgen maddeden ve çözücünden ayrılması gibi herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmamasıdır. Polimer, film halinde elektrot yüzeyinde sentezlenmekte ve yüzeyden sıyrılarak alınabilmektedir.

Elektrokimyasal sentez kolay gerçekleştirilen ve ince film hazırlamada en uygun sentez yöntemidir. Ayrıca metal yüzeyinde gerçekleşiyor olması diğer önemli bir avantajıdır (Bereket vd., 2005). Kolay uygulanabilmesi, tekrar edilebilmesi ve işlemin oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi bu yöneme olan ilgiyi arttırmıştır (Gerard vd., 2002). Elektrokimyasal sentezin bir diğer avantajı katalizör kullanılmamasıdır. Polimerleşmede sabit potansiyel ve sabit akım uygulaması, polimerleşmenin başlangıç ve bitişini kontrol etmeye olanak sağlamaktadır. Buna ek olarak elektropolimerizasyon, derişim, sıcaklık, elektrolit tipi, tarama hızı gibi daha birçok parametreyle kontrol edilebilmektedir (Saraç vd., 2004).

Diğer bir üstünlük ise iletken polimerin elektrot yüzeyinde doğrudan sentezi, polimer filmi biriktirilirken elektrokimyasal ve spektroskopik ölçümlerin eş zamanlı yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca uygulanan potansiyel, polimerleşme zamanı ve tarama hızı yardımıyla, film kalınlığı ve morfolojisi kontrol edilebilmektedir (Roncali, 1992; Homan vd., 2007; Saçak, 2010).

Elektrokimyasal polimerleşmesinin dezavantajlarından biri polimerin elektrot yüzeyine sıkı bir şekilde adsorbe olmasından dolayı elektrot yüzeyinin zamanla pasifleşmesidir.

2.1.3.3. İletken polimerlerin kullanım alanları ve önemi

İletken polimerlerin kimya teknolojisi, biyosensör teknolojisi, enerji korunumu ve depolanması, ilaç ve enzim faaliyetleri gibi birçok kullanım alanı mevcuttur. Bilimsel çalışmalarda ve elektronik endüstrisinde yoğun bir araştırma alanı bulan iletken polimerler şarj edilebilir pil, sensör, korozyon inhibitörü, elektronik cihazlar gibi birçok uygulama alanlarına sahiptir.

Polianilin, polipirol, poliindol, politiyofen gibi heterohalkalı aromatik bileşiklerin iletken polimerleri, korozyona karşı korumalarda en çok çalışılan iletken polimerlerdir. Politiyofen ve türevleri alan tesirli transistör yapımında, polipirol filmleri radarla tespit edilemeyen uçakların dış yüzey kaplamasında kullanılmaktadırlar. Ayrıca bazı iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri, yazın güneşte kararabilen “akıllı camların” kullanımına olanak sağlamaktadır. Katkılanmış polianilin, elektronik devrelerin elektromanyetik perdelenmesinde kullanılmaktadır. Yüksek saflıktaki polimerlerin sentezlenmesiyle, yarı iletken polimerler elektronik devre elemanı yapımında kullanılmaya başlanmıştır. Bu elektronik devreler arasında alan etkili transistörler (FET), ışık yayan diyotlar (LED) ve fotodiyotlar yer almaktadır. Özellikle polimerik LED’ler ucuz olup hızla üretilebildikleri için endüstriyel anlamda çok cazip karakteristik özellikler göstermektedir. İletken polimerlerin kimyasal sensör olarak da kullanımı ve çalışmaları dikkat çekicidir. Özellikle otomotiv sektöründe kimyasal sensörler, hava-yakıt kontrolü için kirliliği engellemek amacıyla kullanılır.

İletken polimerlerin iletkenlik değerleri, doplamayla orantılı olarak yalıtkan ve metalik değerler arasında değiştirilebildiğinden, bunların açma-kapama ve hafıza elemanı olarak elektrooptik uygulamalarda kullanımları mümkün olmaktadır. İletken polimerler, nem

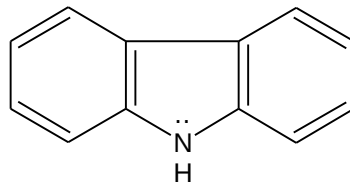
sensörü, gaz sensörü ve radyasyon dedektörü olarak da kullanılmaktadırlar. Bu tür sensör uygulamaları, polimerlerin iletkenlik değerlerinin ortamdaki nem miktarı, radyasyon miktarı ve NO, NO₂, CO gibi gazların kısmi basınçlarıyla değişmesi esasına dayanmaktadır (Perçin, 2002).

İletken polimerlerin en önemli uygulama alanlarından bir diğeri de doldurulabilir pillerdir. Örneğin poliasetilen hem anyonik hem de katyonik olarak doplanabilmekte, bu özelliği ile doldurulabilir pillerde elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kurşun-asitli akü ile karşılaştırıldığında poliasetilenin hafif ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması önemli bir avantajdır. Ancak poliasetilen havada kararsız olup ayrıca doplama sonucu termal kararlılığı azalmaktadır.

Polipirol, politiyofen ve polianilin havada kararlı olduklarından doldurulabilir piller için elektrot malzemesi olarak kullanımlarında poliasetilene göre daha avantajlıdırlar. Ayrıca fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılan yarı iletken elektrotlar veya tozlar, iletken polimerlerle kaplandığında istenmeyen fotokorozyon olayının önleniği bulunmuştur (Pekmez, 1992).

2.1.4. Karbazol ve polikarbazol

Karbazol (Cbz) 2-bifenilamin, 2-nitrofenil ve petrol türevlerinden elde edilen mat beyaz bir monomerdur. Erime noktası 245°C olan karbazol, saflaştırılması güç olan bir moleküldür ve çoğu karbazol örneğinin içerdiği safsızlıklar nedeniyle erime noktası yaklaşık 235°C civarındadır. Alkol, benzen, toluen ve susuz asetik asitten kristallendirilebilmektedir. Suda çözünmeyen karbazol, kinolin, piridin, aseton, eter, benzen ve asetonitril gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Petrol eteri, klorlanmış hidrokarbonlar ve asetik asitte de kısmen çözünür. Karbazolün yapısı Şekil 2.8.'de görülmektedir (Yazıcı, 2007).



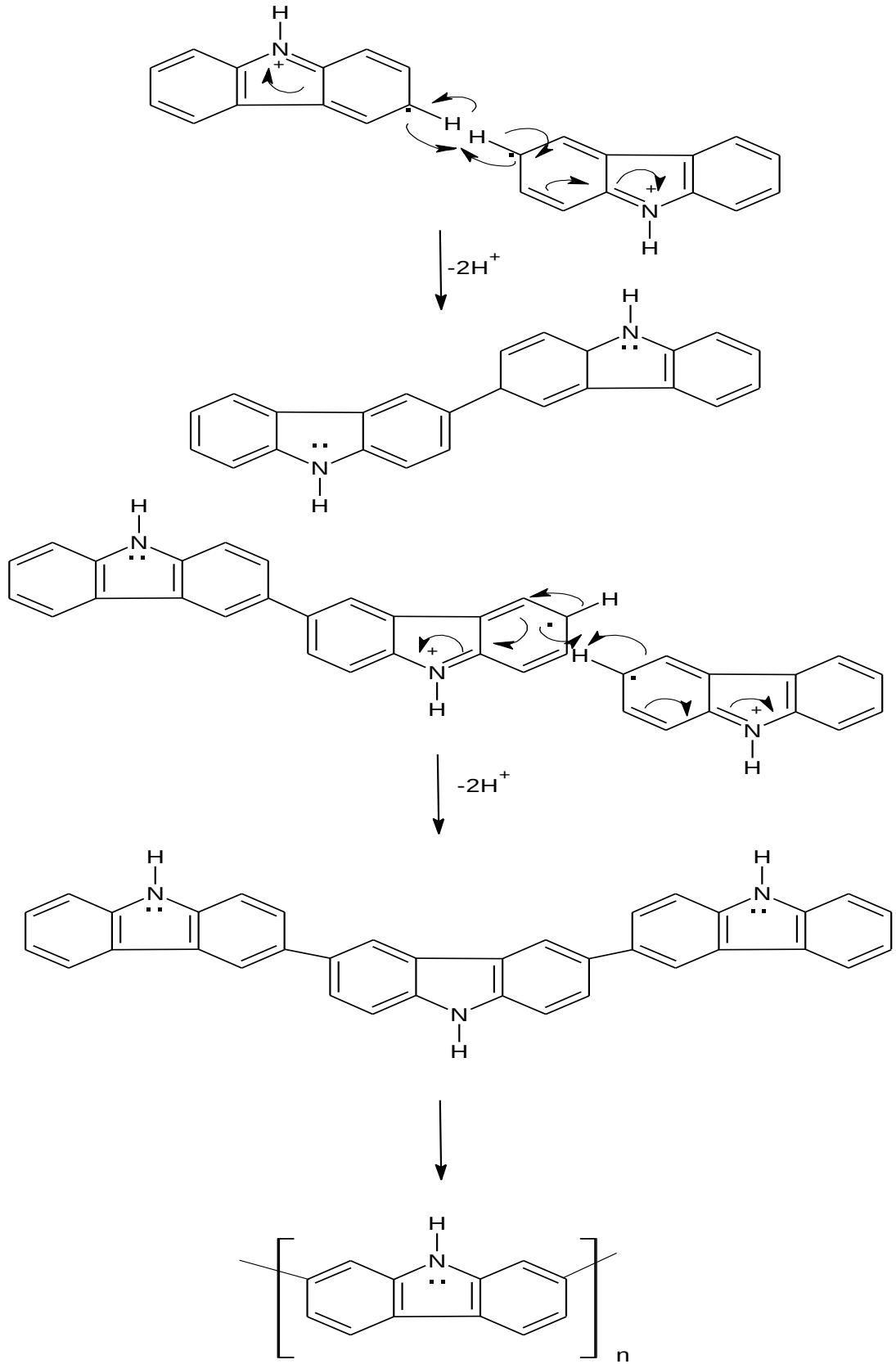
Şekil 2.8. Karbazol monomerinin kimyasal yapısı

Şekil 2.8.'de görüldüğü gibi karbazol, pirol halkasının her iki yanına benzen halkaları bağlanmış heterohalkalı bir organik moleküldür. Karbazolün iletkenliği 0,1-1 S/cm'dir (Saraswathi vd., 1999). Karbazolün yapısında bulunan konjuge çift bağlar elektriği iletmesini sağlarlar. Karbazol içeren polimerlere duyulan yoğun ilginin temel sebebi uygun fotoiletkenlik özellikleri ve pozitif yük taşıyabilme kabiliyetleridir (Uzkara, 2010). Karbazol gruplarının kararlı radikalleri çok kolay oluşturabilmesi karbazole olan ilginin diğer bir sebebidir. Karbazol, elektrokimyasal polimerizasyon sırasında elektroaktif bir monomerdur. Fotoaktif özellikleri ve UV bölgede güçlü absorplama kapasitesi diğer yarı iletken polimerler arasındaki önemini arttırmıştır (Morishima, 1992). UV ışığa maruz kaldığında kuvvetli ve uzun floresans özellik gösterir, bu sebeple UV ışığa duyarlı fotografik levhaların yapımında kullanılır.

Karbazol monomerinin uygun bir çözücü ve destek elektrolit içerisinde elektrokimyasal polimerizasyonu ile koyu yeşil renkli polikarbazol filmler elde edilir. Birçok iletken polimere göre daha kırılkan olan polikarbazol, p-tipi bir yarı-iletken polimerdir (Kaloğlu vd., 2000). Polikarbazol, iletken polimerler arasında iyi elektroaktiflik, ısı, elektriksel ve fotoaktif özelliklere sahiptir (Nishino, 1995). Uygun yüzeyler üzerinde kararlı filmler oluşturmakta ve iyi elektrokimyasal özellikler göstermektedir. Bu özellikler polikarbazolün elektronik malzeme yapımında kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Verghese vd., 1995). Polimer zinciri boyunca uzanan π - π elektronları polimere sertlik ve erimezlik özelliği kazandırır. Dolayısıyla polimerin işlenebilirliği ve suda çözünürlüğü azalır. Bu sebeple diğer iletken polimerlere nazaran cihazlarda fazla kullanılmamaktadır. Bununla beraber sentez metotlarındaki gelişmeler polikarbazole olan ilgiyi canlandırmıştır (Taoudi vd., 1997). Örneğin karbazolün kimyasal modifikasyonu ve diğer monomerlerle kopolimerizasyonu ile polikarbazol ve türevlerinin redoks katalizinde, fotoaktif aygıtlarda, elektrolüminesans aygıtlarda, sensörlerde ve biyosensörlerde kullanım alanı bulmasını sağlamıştır (Saraç vd., 2004).

2.1.4.1. Polikarbazolün oluşum mekanizması

Karbazolün iki radikal katyonu bir araya gelerek iki hidrojen atomu açığa çıkar ve dimer oluşturur. Polimerizasyon tepkimesi, karbazol monomerinin 3 ve/veya 6 pozisyonlarından ilerlemektedir. Şekil 2.9.'da polikarbazolün oluşum mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.9. Polikarbazolün oluşum mekanizması

Polikarbazolün iletkenlik değeri 10^{-4} S/cm ile 10^{-1} S/cm arasında değişmektedir. Değişik koşullarda elde edilen polikarbazol örneklerinin iletkenliklerinin 10^{-3} S/cm dolayında olduğu belirlenmiş ve undop işlemi sonucu bu iletkenlik değeri 10^{-8} S/cm düzeyine düşmüştür (Macit, 1999).

2.1.4.2. Polikarbazolün uygulama alanları

Polikarbazol polimeri her ne kadar mekanik olarak zayıf ve kırılğan olsa da konjuge çift bağlarının etkinliği ve pozitif yük taşıyabilme kabiliyeti, polimerin uygulama alanlarını kısıtlamamıştır. Özellikle çeşitli materyallerle kompozitler oluşturup polikarbazolün zayıf yanlarını güçlendirme girişimleri, birçok uygulamanın önünü açmıştır.

Polikarbazolün kimyasal olarak modifikasyonu ve diğer monomerlerle kopolimerizasyonu, polikarbazol ve türevleri redoks katalizörü olarak, fotoaktif cihazlarda, sensörlerde, bataryalarda, yeniden doldurulabilir pillerde (Saraswathi, 1999), elektrokromik göstergelerde, elektrolüminesans cihazlarda (Yapi.Abe vd., 2002) vb. alanlarda kullanım alanı bulmuştur.

2.1.5. Kitin ve kitosan

Kitin doğada selülozdan sonra kullanılan ikinci en yaygın aminopolisakkarittir. Deniz kabukluları ve böceklerin gövdelerinde bulunan kitin, beyaz renkli ve sert bir yapıya sahiptir. Azotlu bir polisakkarit olan kitin, sahil kesimlerinde kirliliğe sebep olmaktadır. Başta karides olmak üzere kabuklu deniz hayvanlarından elde edilmektedir.

Kitosan, kitinin düşük deasetil süstitüe formunun adıdır (Shahidi vd., 1999) ve katyonik bir polimerdir. Kitosanın katyonik doğası NH_3^+ 'dan kaynaklanmaktadır (Raafat vd., 2008). Kitosanın pKa değeri deasetilasyon derecesine, iyon şiddetine ve amin gruplarının yük nötralleşmesine bağlıdır. Uygulamada pKa değeri yaklaşık 6,3-6,7 aralığında değişmektedir (Sorlier vd., 2001).

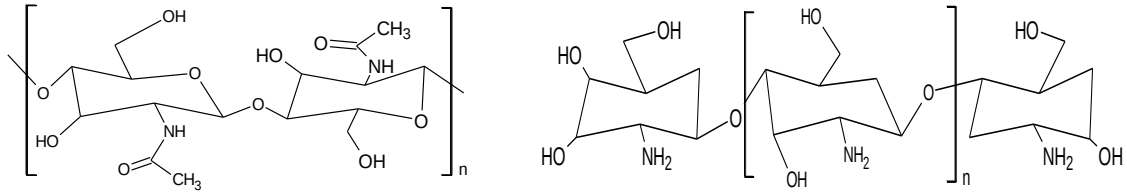
Doğada çoğu polisakkarit nötr ya da asidik olmasına rağmen kitin ve kitosan baziktirler. Oldukça hidrofobik olan kitin, suda ve organik çözücülerin çoğunda çözünmez. Kitinin deasetillenmiş ürünü olan kitosan ise birçok seyreltik asitte çözünebilir. Doğada bulunan kaynaklardan bol miktarda elde edilebilen bir biyopolimer olan kitosanın

canlılara karşı zararlı ve toksik özelliği yoktur. Yenilenebilir özelliktedir ve çözünmesi için zararlı organik çözücülere gerek duyulmaz. Katyonik bir polimer olduğundan negatif yüklü yüzeyler ile kolayca etkileşir. Parçacık boyutunun azalmasıyla kitosanın birçok özelliği iyileştirilebilir. Örneğin kitosanın boyutunun küçültülmesi adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından diğer biyopolimerlere göre üstün özellikler göstermektedir. Bu açıdan birçok endüstriyel alanda kullanılabilen bir madde olarak karşımıza çıkmaktadır (Demir ve Seventekin, 2009).

Kitosan bir biyopolimer olduğundan biyobozunur yapıya sahiptir (Guibal, 2005). Kitosanın termal kararlılığı geleneksel reçinelere göre daha zayıf (Dubois vd., 1995) olup, polimerin kararlılığı yapıya çapraz bağların katılmasıyla artırılabilir (Guibal, 2005).

2.1.5.1. Kitin ve kitosanın yapısı

Birer biyopolimer olan kitin (poli-[β -(1,4)-2-asetamit-2-deoksi- β -D-glukopiranoz]) ve kitosanın (poli-[β -(1,4)-2-amino-2-deoksi- β -D-glukopiranoz]) kimyasal yapıları Şekil 2.10.'da görülmektedir.



Şekil 2.10. a) Kitinin kimyasal yapısı

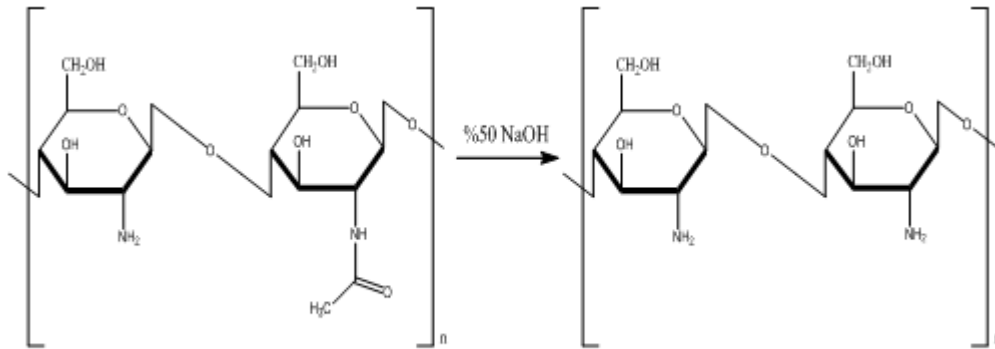
b) Kitosanın kimyasal yapısı

Kitinde ikinci karbon atomunda asetamit ($-\text{NHCOCH}_3$), kitosanda ise amin ($-\text{NH}_2$) grupları bulunmaktadır. Kitosandaki azot, çoğunlukla primer alifatik amino gruplar şeklindedir. Bu sebeple kitosan, aminlere has reaksiyonlar verir ve bu reaksiyonların en önemlileri N-açılasyon ve Schiff bazı reaksiyonlarıdır (Şahin, 2007).

Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından sırasıyla deproteinizasyon, demineralizasyon ve ağartma işlemlerinden sonra kitin elde edilmekte son olarak deasetilasyon işlemiyle kitosan üretimi gerçekleştirilmektedir. Kitinin yapısındaki asetil grupları

uzaklaştırılarak kitosan biyopolimeri sentezlenmektedir. Demineralize olmuş kitin, derişik sodyum veya potasyum hidroksit (%50) çözeltisi ile yaklaşık 60-100°C sıcaklık aralığında yarım saat kadar etkileştirilir ve asetil grupları uzaklaştırılır. Son aşamada kitosan %2'lik asetik asit çözeltisi ile ekstrakte edilir, destile suda çöktürölüp kurutulur ve depolanır (Lim, 2002; Fouda, 2005; Demir ve Seventekin, 2009).

Kitinin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından asetil grubunun uzaklaştırılma derecesi deasetilasyon derecesi olarak bilinir. Bu işlem sonucu geriye sadece amin grubu kalmaktadır. Kitosanın deasetilasyon derecesinin başta çözünme özelliğı olmak üzere viskozite, molekül ağırlığı gibi birçok parametre üzerinde etkisi vardır. Kitinin belli derecede deasetillenmesi (%50 ve üzeri) sonucunda kitosan elde edilmektedir (Shahidi, 1995). Gerçekte kitosanda glikozamin ve asetil glikozamin yapılarının oranları deasetilasyon derecesini belirler (Shahidi vd., 1999). Şekil 2.11.'de kitinin deasetilasyon tepkimesi görölmektedir.



Şekil 2.11. Kitinin deasetilasyonu

Kitosan, her tekrarlanan birimdeki primer (C-6) ve sekonder (C-3) hidroksil grupları ile amin (C-2) grubu olmak üzere toplam üç tane reaktif gruba sahiptir. Bu reaktif gruplar kolayca kimyasal modifikasyona uğrayabilmekte ve kitosanın mekaniksel ve fiziksel özellikleri ile çözünürlüğünü değiştirebilmektedir (Demir ve Seventekin, 2009). Örneğın kitosan üzerinde yeni fonksiyonel grupların yer alması ve eklenmesi termal stabiliteyi etkilemektedir (Peniche-Covas vd., 1993). Kitosanın modifikasyonu ile elde edilen ürün yalnızca tek bir amaca hizmet edebileceğı gibi birden fazla amaca da hizmet edebilmektedir. Bu durum kitosanın mevcut özelliğının eklenen grupla birden fazla yönden artırılabilceğini göstermektedir (Mourya ve Inamdar, 2008).

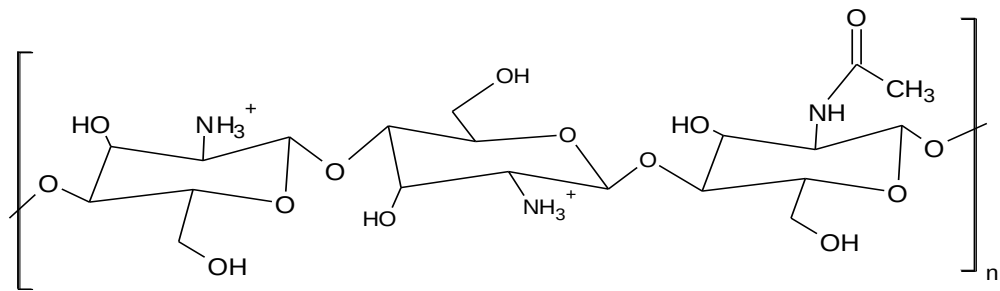
Kitosanın kalitesini etkileyen temel faktörler saflık derecesi, viskozitesi, deasetilasyon derecesi ve molekül ağırlığıdır. Kitosanın kitinden elde edilme aşamalarındaki proses şartları bu temel faktörleri etkilemektedir.

Kitosanın Molekül Ağırlığı

Kitosanın molekül ağırlığı 50-2000 kilodalton (kDa) arasında değişir. Kitosan, molekül ağırlığına göre düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı olarak ifade edilir. Kitosanın molekül ağırlığı elde edildiği kaynağa bağlıdır. Ayrıca deasetilasyon koşulları (sıcaklık, zaman ve NaOH derişimi) molekül ağırlığını etkileyen diğer parametrelerdir. Ortamda bulunan çözünmüş oksijen, kitosanın parçalanmasına neden olmakta ve molekül ağırlığını düşürmektedir. Yüksek sıcaklıklarda (özellikle 280°C ve üzeri) kitosan parçalanmaya başlamakta, polimer zinciri kopmakta ve böylece molekül ağırlığı düşmektedir (Demir ve Seventekin, 2009). Kitosanın molekül ağırlığı viskozite ölçümleriyle belirlenebilmektedir (Martinez-Camacho vd., 2010).

Kitosanın Çözünürlüğü

Kitosanın kararlı kristal yapısı, pH değeri 7'nin üzerindeki sulu çözeltilerde çözünmemesine sebep olmaktadır. Kitosan her ne kadar doğada bol bulunup birçok alanda kullanım alanı bulsa da suda sınırlı bir çözünürlüğü vardır. Kitosanın sudaki formu Şekil 2.12.'de gösterilmiştir (Demir ve Seventekin, 2009).



Şekil 2.12. Kitosanın sudaki formu

Katyonik yapısı sayesinde bazı çözeltilerde ancak pH<6 ortamında çözünebilmektedir. Kitosanın amin gruplarının protonlanması asidik çözeltilerde polimerin çözünmesini sağlamaktadır (Guibal, 2004). Kitosan, inorganik asitler içinde genellikle çözünmezken, asetik asit, formik asit ve laktik asit gibi zayıf organik asitlerde çözünebilmektedir. Bazı

durumlarda seyreltik mineral asitler de (nitrik asit, hidroklorik asit, perklorik asit ve fosforik asit) kitosan çözünürlüğünde kullanılabilir. Bunlar içerisinde en çok kullanılan çözücü asetik asittir ve kitosanın en önemli avantajlarından biri seyreltik asetik asit içerisinde iyi çözünemesidir. Çizelge 2.2.'de Knittel ve arkadaşlarının hazırladığı kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünabilirliği gösterilmiştir (Demir ve Seventekin, 2009).

Çizelge 2.2. Kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünabilirlik durumu

Asitler	Kitosan Konsantrasyonu				
	%1	%5	%10	%50	>%50
Asetik asit	+	+	+		
Sitrik asit	-	+	+		
Formik asit	+	+	+	+	+
Laktik asit	+	+	+		
Malik asit	+	+	+		
Malonik asit	+	+	+		
Tartarik asit	-	-	+		

(+): çözünür, (-): çözünmez

Kitosanın çözünürlüğünü etkileyen sıcaklık, çözücü derişimi ve parçacık büyüklüğü gibi birçok parametre bulunmaktadır. Yapılan araştırmalar iyi bir çözünürlük için kitosanın en az %70-80 deasetilasyon derecesine sahip olması gerektiğini göstermiştir. Asidik ortamda amin grubu, çözünme esnasında protonlanarak amonyum iyonunu oluşturur ($\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+$) ve ortamdaki anyonik gruplarla elektrostatik olarak etkileşime girer. Bu durumda kitosan, katyonik polielektrolit davranışı göstererek viskoz çözeltiler oluşturur ve zıt yüklü molekül veya yüzeylerle etkileşime girebilir (Demir ve Seventekin, 2009). Çoğu polimerin aksine zayıf bazik gruplarından dolayı pozitif yüklü hidrofilik bir polimer olan kitosan, negatif yüklü polimerlerle etkileşme yeteneğine sahiptir (Lopez-Leon vd., 2005). Kitosanın çözünürlüğü, kimyasal modifikasyonu, film veya lif oluşumu gibi kullanımı açısından da oldukça önemli bir parametredir.

Kitosan hidrojel oluşturarak çözünmektedir. Hidrojeller, üç boyutlu, su ve biyolojik sıvı varlığında şişebilen, çok miktarda sıvı tutabilen hidrofilik polimer yapılardır. (Demetgül, 2008).

2.1.5.2. Kitosan polimerlerinin uygulama alanları

Geniş endüstriyel alanlarındaki kullanımı, ticari olarak elde edilebilmesi ve birçok formda kullanılabilmesinden dolayı kitinin deasetile formu olan kitosan biyopolimerine son yıllarda oldukça artan bir ilgi vardır (Ornum, 1992; Tan vd., 1996; No ve Meyers, 1995). Eczacılık, medikal, atık su arıtma, biyoteknoloji, kozmetik, gıda, tekstil ve ziraat en önemli uygulama alanlarından bazılarıdır. Ayrıca kitosan ve türevleri yiyeceklerin besin değerlerini arttırma (Carroad ve Tom, 1978; Revah-Moiseev ve Carraod, 1981; Shahidi ve Synowiecki, 1991), mikrobiyal bozunmayı engelleme (Papineau vd., 1991; Sudharshan vd., 1992; Fang vd., 1994; Chen vd., 1998), biyobozunur film oluşturma (Wong vd., 1992; Uragami vd., 1994; Butler vd., 1996; Hoagland ve Parris, 1996; Kittur vd., 1998), atıklardan değerli ürünleri kazanma (Hwang ve Damadoran, 1995; Sun ve Payne, 1996; Pinotti vd., 1997), su saflaştırma (Micera vd., 1986; Muzzarelli vd., 1989; Deans ve Dixon, 1992) gibi alanlarda kullanılmaktadır. Kitosan bazı diet ürünlerin içeriğinde, kolesterol düşürücü, antitümör, antiülser, antibakteriyel, antimikrobiyal, yara ve kemik iyileşmesini hızlandırıcı olarak medikal uygulamaların yanında, deniz ürünleri ve meyveler gibi yiyeceklerin korunmasında kullanım alanı bulmaktadır (Duman ve Şenel, 2004).

Özellikle son yıllarda atıkların yeniden değerlendirilmelerinin gündeme gelmesiyle birlikte, kabuklu su ürünleri çürümeye bırakılmak yerine kimyasal ve biyolojik yöntemlerle yeniden değerlendirilmekte ve yeni ürünler elde edilmektedir. Bu ürünlerin başında kitinin önemli bir türevi olan kitosan gelmektedir (Demir ve Seventekin, 2009). Kitin ve kitosan, jel, boncuk, membran, lif, sünger ve film gibi farklı formlarda hazırlanabilmektedir (Guibal, 2004). Çizelge 2.3.'te kitin, kitosan ve türevlerinin birçok uygulama alanı gösterilmiştir (Demir ve Seventekin, 2009).

Çizelge 2.3. Kitin, kitosan ve türevlerinin uygulama alanları

Uygulama Alanı	Spesifik Kullanımları
Su arıtımı	Kirlenmiş atık sular için koagülasyon ve flokülasyon Atık sudaki metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanımı
Ziraat	Bitki katkı maddesi Antimikrobiyal madde Bitki tohumu kaplanması Gübre yapımı Insektisit ve nematositlerde
Biyoteknoloji	Kromatografik yöntemlerde Enzim immobilizasyonunda
Gıda	Doğal kıvamlaştırıcı Hayvan yemlerinde içeren yiyecek katkı maddesi Yiyecek işlemede Filtreleme ve temizleme Hipokolestrolemik madde (zayıflama maddesi) Atık yiyeceklerin tekrar işlenmesi
Kozmetik	Saç şekillendirici yapımı Cilt nemlendirmede Antikolesterol ve yağ bağlayıcı olarak zayıflama maddesi Deoderantlarda koku giderici madde
Medikal Alan	Hayvan ve insanlar için yara bandı yapımında Sargı bezi yapımında ve yara tedavisinde Yanık tedavisinde acıyı dindirme ve iyileştirme etkisi Kanı pıhtılaştırıcı madde Hidrojel yapımı Antikoagülant ve antitrombojenik materyaller Hemostatik madde Kontakt lens yapımı İlaç salımı

Ayrıca kitosanın şelatlama özelliği kitosana birçok uygulama alanı açmıştır. Kitosan seçimli olarak istenilen materyale örneğin kolesterol, yağlar, metal iyonları, proteinler ve tümör hücreleriyle kuvvetli şekilde şelat oluşturmaktadır. Şelat oluşturma özelliği ile

kitosan, gıda, sağlık, su arıtma ve farmasötik alanda sıkça kullanılmaktadır (Yazgan, 2010).

Kitosanın en önemli özelliklerinden bir diğeri de başka materyallerle kompozit oluşturabilmesidir. Kitosan filmler genellikle kitosan çözeltisinden çözücünün bazı yöntemlerle uçurulması ile elde edilmektedir. Çözücü uçurulması etüvde, infrared ışın yardımıyla veya oda sıcaklığında 30-36 saat bekletilerek yapılmaktadır (Srinivasa vd., 2004). Kitosan filmler kitosan çözeltisinin, bir süre çapraz bağlayıcı çözeltisine daldırılması ile çapraz bağlanmaktadır (İkinci vd., 2000; Aksungur vd., 2004). Kitosan filmlerde çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça, filmlerin su tutma kapasitesi ve etkin madde salınımı azalmaktadır (Thacharodi ve Rao, 1993; Vikhoreva vd., 2001). Örneğin film oluşturabilme özelliği ile kitosan, yapay böbrek zarı yapımında kullanım alanı bulmuştur. Bu amaçla, aşı polimerizasyonu ve suda çözünebilen polimerler ile modifiye edilmektedir. Kitosan/poli(vinil alkol) karışımı membranların oldukça homojen olduğu ve karışımın kopma mukavemetinin oldukça yüksek olduğu Miya ve arkadaşları tarafından tespit edilmiştir (Demir ve Seventekin, 2009).

2.1.6. İletken polimerik kompozitler

Kompozitler, iki veya daha fazla maddenin istenilen amaç doğrultusunda belli bir düzende bir araya getirilmesiyle oluşturulan malzemelerdir. Kompozit hazırlamadaki temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini tek bir madde altında birleştirmektir. (Saçak, 2005). Kompozit malzemeler genel olarak iki fazdan oluşur. Bunlar birincil faz ve ikincil faz olarak bilinir. Birincil faz, ikincil fazın içinde gömülü olduğu matrisi oluşturur.

Farklı yöntemlerle oluşturulabilen kompozit malzemeler, çok güçlü ve katı olabildikleri gibi hafif de olabilmektedirler. Kompozit materyallerin yüksek mukavemet, hafiflik, dayanıklılık ve uzun kullanım ömrü gibi özellikleri kullanım alanlarında avantajlar sağlamaktadırlar.

Mikro ve nano yapıli fonksiyonel polimerik yapılar üstün elektriksel, elektrokimyasal ve optik özellikler göstermektedirler. Bu polimerik yapıların işlenebilirliklerinin ve elastikiyetlerinin zayıf olması kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Bu zayıflıkları ortadan kaldırmak için uygun kompozitleri oluşturmak mümkündür (Çetiner vd., 2010).

Örneğin Yalçinkaya (2013), mekanik özellikler açısından zayıf olan o-anisidin iletken polimeri ile kitosan biyopolimerinin elektropolimerizasyon yöntemiyle kompozitlerini sentezlemiştir. Hazırlanan bu kompozitlerin, kompoziti oluşturan bileşenlere göre termal ve mekanik açıdan daha sağlam ve dayanıklı olduğu görülmüştür.

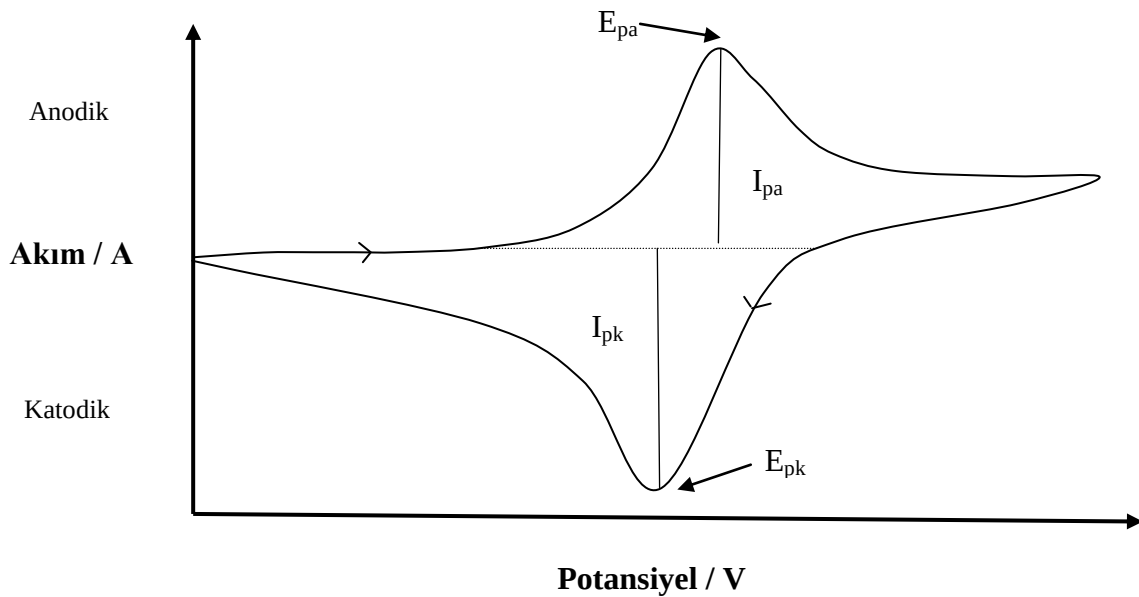
Kompozit materyaller üretilirken, kullanıma yönelik ve ne gibi alanlarda kullanılacakları tespit edilmelidir. Kompozit yapı oluşumuyla geliştirilmesi istenen bazı özellikler yorulma dayanımı, aşınma dayanımı, korozyon dayanımı, elektriksel iletkenlik, ısıl iletkenlik, kırılma tokluğu ve estetik görünümüdür (Aran, 1990).

2.2. Çalışmada Kullanılan Yöntemler

2.2.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Elektroaktif bir madde içeren çözeltideki çalışma elektroduna doğrusal olarak belli bir değere kadar artan daha sonra doğrusal olarak azalacak biçimde potansiyel taraması uygulanan, uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik bir yöntemdir.

Uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın grafiğe geçirilmesiyle bir voltamogram elde edilir (Şekil 2.13.).



Şekil 2.13. Dönüşümlü voltametriye elektrotlara uygulanan gerilimin zamanla değişimi

Dönüşümlü voltamogramların incelenmesiyle bir sistemin hangi potansiyelerde ve kaç adımda indirgenip-yükseltildiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını indirgenme ve yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot yüzeyinde tepkimeye giren maddelerin veya oluşan ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını ve tepkimenin difüzyon kontrollü olup olmadığını anlamak mümkündür.

Potansiyel tarama hızlarına ve tepkimeye girecek elektroaktif maddenin farklı derişimlerine bağılı olarak elde edilen voltamogramlardan tepkimeye ait birçok kinetik parametre hesaplanabilmekte ve tepkime mekanizmaları aydınlatılabilmektedir (Kayasan, 2010).

2.2.2. Sabit potansiyelde elektroliz - Kronoamperometri (CA)

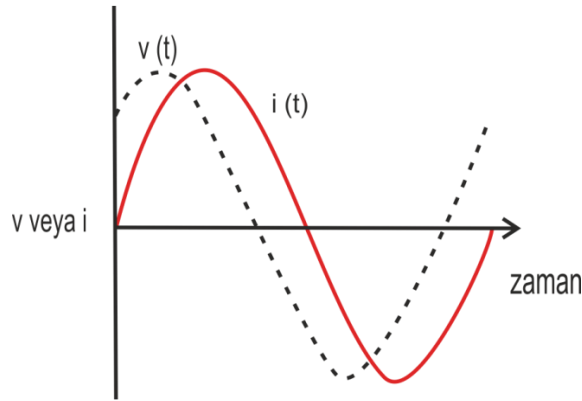
Kronoamperometri, çalışma elektrodunun potansiyelinin sabit bir değerde tutularak akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü elektrokimyasal bir tekniktir. Genelde uygulanacak sabit potansiyel değeri dönüşümlü voltametri tekniğı ile belirlenir. Kullanılacak monomerin dönüşümlü voltametri ile yükseltgenme veya indirgenme potansiyeli tespit edilir ve elektrokimyasal polimerizasyon bu potansiyelde gerçekleştirilir. Çözücü veya destek elektrolit gibi polimerizasyon ortamında bulunan maddelerin, uygulanan potansiyelde elektroaktif olmaması gerekir. Bu koşullarda polimerizasyon doğrudan monomerin anot veya katotta vereceğı tepkimeler üzerinden potansiyel kontrollü bir şekilde başlar.

Kronoamperometri daha çok kimyasal kinetik incelemelerde kullanılan bir tekniktir. Sabit bir çalışma elektrodu ve karıştırılmayan bir çözelti kullanılır. Bu yöntem elektroaktif türlerin sentezinde, sentezlenen bu türlerin ya da çalışma elektrodunun yüzeyinin difüzyon katsayısı hesabında kullanılır (Wang, 2000).

2.2.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, bir elektrokimyasal hücreye uygulanan küçük genliklerde sinüzoidal potansiyel sinyallerine karşı frekansın fonksiyonu olarak cevap veren bir alternatif akım metodudur. Bu metot elektrokimyasal sistemlerin kinetik ve mekaniksel incelemelerinde duyarlı ve doğru ölçümler sağlar. Korozyon, yarı

iletkenler, piller ve elektrokaplama gibi çalışma alanlarında sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisinin yaygın olarak kullanılmasının sebebi 5 veya 10 mV'luk genliklerde alternatif akım sinyali uygulayarak ölçüm tekniğinden kaynaklanan hataların az olmasıdır (URL-3; Köleli vd., 2003). Bu açıdan, çalışılan elektrodun yüzey yapısını bozmadan, yüksek dirençli ortamlarda da ölçüm yapılabilmesine olanak sağlayan bir tekniktir. Elektrot yüzeyine değişik frekans aralığında küçük genlikli, düşük frekanslı alternatif akım belli sürelerde uygulanmaktadır (Erbil, 1987; 2002). Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi, elektrot kapasitansı ve yük transfer kinetiği hakkında bilgi verir. Bu yönüyle tepkime mekanizmalarını aydınlatmada yararlanılabilecek yöntemler arasındadır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisinde elektrot ve elektrolitin oluşturduğu ara yüzeyde oluşan çift faz tabakasına uygulanan alternatif akım ile impedans ölçülür (Erbil, 1987). Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yönteminin en önemli avantajı, elde edilen deneysel verilerin simülasyon ile analizlerinin yapılabilmesi ve kullanılan elektrokimyasal hücreye bir elektronik model uygulanabilmesidir (Prodromidis, 2009). Elektrokimyasal impedans spektroskopi ölçümlerinde uygulanan alternatif akımın bir sinüzoidal dalgası Şekil 2.14.'te görülmektedir (Onat, 2011).



Şekil 2.14. Alternatif akım sinüs dalgası

Dogru akımda,

$$E = I.R \quad (2.2)$$

olarak ifade edilen Ohm yasası, frekansın sıfırdan farklı olduğu alternatif akımda

$$E = I.Z \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada Z, direncin alternatif akım eşdeğeri olup impedans olarak ifade edilir ve birimi ohm (Ω)'dur. Alternatif akım devrelerinde dirençlere ek olarak

kapasitörler ve indüktörler de elektron akışını engellemede rol oynarlar. Kapasitör (kondansatör), elektronların kutuplanarak elektriksel yükü, elektriksel alanın içerisinde depolayabilme özelliklerinden faydalanarak bir yalıtkanın iki metal tabaka arasına yerleştirilmesiyle oluşturulan bir elektronik devre elemanıdır. İndüktör ise alternatif akım ile beslenen devrelerde manyetik akıyı değiştirmek suretiyle akım (indüksiyon akımı) yaratan araçlardır. Bundan dolayı impedans, elektrokimyasal bir hücrede direnç (rezistör), indüktör, kapasitör gibi elektron ve iyonların akışına engel olabilecek tüm bileşenlerin toplamını ifade eder. Elektron ve iyonların akışına yavaş elektrot kinetiği ve difüzyon faktörü de engel olabileceğinden bunlar da impedansı oluşturan diğer bileşenler olarak bilinir (Balun Kayan, 2009).

Elektrokimyasal bir tepkimede yük taşınımına bağlı olarak difüzyon engeli farklı bir direnç yaratır. Bu, Warburg impedansı olarak adlandırılır. Kütle transferinin difüzyon kontrollü olduğunu gösteren Warburg impedansı, sistemin kütle transferine gösterdiği dirençtir. Warburg difüzyon direnci olarak da tanımlanan bu direnç frekansa bağlı olup, aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır (URL-3).

$$Z = \sigma(\omega)^{-1/2}(1-j) \quad (2.4)$$

Frekansın yüksek olduğu durumlarda impedans azalmakta, düşük olduğu durumlarda ise impedans artmaktadır. Warburg sabiti (σ)

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{O\sqrt{D_O}}} + \frac{1}{C_{R\sqrt{D_R}}} \right) \quad (2.5)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Eşitlikte, D; difüzyon sabiti, A; elektrodun yüzey alanı, n; transfer edilen elektron sayısı, c; difüzlenen maddenin konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Difüzyon tabakası kalınlığı sınırsız kabul edildiğinde Eşitlik (2.5) geçerli iken, difüzyon tabakası sınırlı olduğunda düşük frekans değerlerinde impedans aşağıda verilen şekilde ifade edilmektedir.

$$Z_o = \sigma(\omega)^{-1/2} (1-j) \tanh (\delta (j\omega/D)^{1/2}) \quad (2.6)$$

eşitlikte δ ; difüzyon tabakası kalınlığı olup, D; difüzyon sabitini ifade etmektedir.

Bir elektrokimyasal hücrenin eşdeğer devre elemanları ve impedans eşitlikleri Çizelge 2.4.'te görülmektedir (Balun Kayan, 2009).

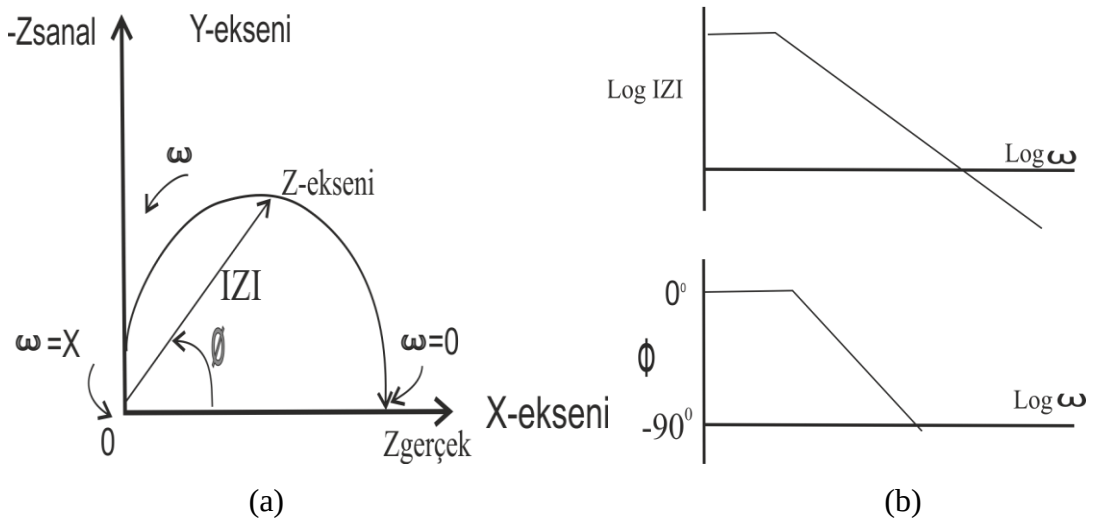
Çizelge 2.4. Eşdeğer devre elemanları için impedans eşitlikleri

Eşdeğer Devre Elemanları	İmpedans
R (Direnç)	R
C (Kapasitör)	$1/j\omega C$
W (Warburg difüzyon impedansı)	$\sigma(\omega)^{-1/2} (1-j) \tanh (\delta (j\omega/D)^{1/2})$
CPE (Sabit faz elemanı)	$Z_{CPE} = \frac{1}{C(f(x))^n} , j = \sqrt{-1}$

Kapasitörler, ideal kapasitör davranışından sapma gösteriyorsa sabit faz elemanlarıyla (CPE) ifade edilirler. Kapasitörlerin ideal davranıştan sapması, elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal tepkimelerin kinetiği ve elektrot yüzeyinin porozitesi ile ilişkilendirilmektedir (Prodromidis, 2009).

İmpedans, genellikle bir kompleks sayı (j) olarak değerlendirilir. Ohmik direnç, reel direnci ifade ederken, kapasitif direnç (kapasitör) ve indüktör ise hayali direnci ifade eder (Balun Kayan, 2009).

Elektrokimyasal impedans verileri genel olarak Nyquist ve Bode diyagramları kullanılarak değerlendirilmektedir. Nyquist diyagramları her bir frekansta, fazda olan (in-phase) reel impedans bileşenine (Z') karşı, faz dışında olan (out of-phase) hayali impedans bileşeninin (Z'') grafiğe geçirilmesiyle elde edilir. Bode diyagramları, frekansa bağlı olarak mutlak impedans $|Z|$ ve faz kaymasının (θ) grafiğe geçirilmesiyle elde edilmektedir (URL-2). Şekil 2.15.'te bir Nyquist ve Bode diyagramı görülmektedir (Akkum, 2006).



Şekil 2.15. Nyquist diyagramı (a), Bode diyagramı (b)

2.2.4. Fourier transform infrared spektrofotometri (FT-IR)

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, yapı tayininde kullanılan analitik bir tekniktir. Bu teknikte numuneden geçirilen ışımının dalga boyu değiştirilir ve değişik dalga boylarında numune tarafından soğurulan (emilen) ışın miktarı ölçülür. FTIR’da ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır. IR bölgesine karşılık gelen elektromanyetik ışının enerjisi, bileşiklerin atomları arasında bağ uzunluklarının ve konumlarının değişmelerine (titreşim) ve olası dönmelere neden olmaktadır. IR spektroskopisinde molekülün çeşitli bağlarının titreşim frekansı ölçülür ve bu ölçüm molekülde var olan fonksiyonel gruplar ve bağ türleri hakkında bilgi verir. Aranılan bir fonksiyonlu grubun sinyali gözlenmiyorsa o grubun molekülde bulunmadığı varsayılabilir (Ersöz, 2010).

Bir tepkimede oluşan kimyasal değişmeler, endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların ve katkı maddelerinin varlığı, infrared spektrumları ile kolayca anlaşılabilir. FT-IR spektroskopisi yöntemiyle katı, sıvı ve gaz fazındaki numuneler incelenebilir. FT-IR spektroskopisinde genellikle 400 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga boyları arasındaki bölge incelenir. Bu bölge 3 bölümde incelenebilir.

- 1) 12500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} yakın IR
- 2) 4000 cm^{-1} - 650 cm^{-1} orta IR
- 3) 650 cm^{-1} - 25 cm^{-1} uzak IR

Polimerlerin infrared spektrumlarında polimerik maddenin aynı tekrar biriminin yüzlerce, binlerce kez yinelenmesiyle oluşan uzun zincirlerden meydana geliyor oluşu infrared spektrumları açısından olumlu bir durumdur, çünkü tekrar biriminin normal titreşimleri, tüm polimeri oluşturan birimlerinkiyle aynı frekanslardadır (Beşergil, 2008).

2.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termal analiz yöntemleri bir maddenin belli bir sıcaklık programında, özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısıнын ölçülmesi için kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemler, maddelerin yapı analizlerinde, ısı kararlılık ve bozunma sıcaklığı ölçümlerinde, safsızlıkların kontrolünde polimerlerin incelenmesinde sıklıkla kullanılmaktadırlar (Şahin, 2007).

Termogravimetrik analizde numunenin, sıcaklığın etkisiyle uğradığı kütle kayıplarını ölçen hassas bir terazi kullanılır, ölçüm genellikle platin bir kap içerisinde gerçekleştirilir. Numune belli bir sıcaklık programında ısıtılır ve numunenin kütleindeki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Sonuçta elde edilen sıcaklık-kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı ile meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su, alkol gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin bozunması olarak yorumlanmaktadır. Polimerik maddelerin incelenmesi için uygun bir yöntemdir (Beşergil, 2008; Şahin, 2007).

2.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda numune, ışık iletici bir filmle kaplanır ve yüzeyi ince bir elektron demeti ile taranır. Elektron demeti örneğe çarptığı zaman çıkan ikincil elektronlar (geri saçılan elektronlar) veya X-ışını fotonlarının toplanmasıyla oluşan bir sinyal, bir TV tüpünde elektron demetinin şiddetini düzeltmede kullanılır ve mikroskop demetiyle senkronize bir tarama yapar. Bu sinyal, örneğe göre geniş mesafelerde küçük olduğundan, görüntülerin derinliği büyüktür ve üç boyutludur (Beşergil, 2008). Saçılan bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşırlar. Elektronlar numune yüzeyinden 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca numune atomları ile

elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntem Elektron Mikroskop Analizi olarak bilinir.

2.3. Önceki Çalışmalar

2.3.1. Polikarbazolün elektropolimerizasyon ile sentezi

Uygun yüzeyler üzerinde kararlı filmler oluşturan ve iyi elektrokimyasal özellikler gösteren polikarbazolün farklı ortamlarda elektrokimyasal sentezi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır.

Onat (2011), paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde 0,01 M karbazol içeren 0,1 M LiClO₄/ACN çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyel elektroliz teknikleriyle polikarbazol filmler sentezlemiştir. Polimer sentezini dönüşümlü voltametri ile 0 V ile +1,6 V aralığında, 50 mV/s tarama hızıyla ve sabit potansiyel elektroliz tekniğiyle 15 dk süreyle +1,6 V potansiyel altında gerçekleştirmişlerdir. Aynı koşullarda hazırlanan bu çözeltilerden iki farklı teknikle sentezlenmiş polikarbazol filmlerin morfolojileri SEM tekniği ile aydınlatılmıştır. Yüzey analizleri sonucunda sabit potansiyel tekniği ile elde edilen polikarbazolün dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen polimer yapıdan daha düzgün olduğu görülmüştür.

Gupta vd. (2010), makalelerinde polikarbazolün morfoloji sentezli, ara yüzeyde oluşumunu incelemişlerdir. Yapılan çalışmada mikrokürelerin oluşumu ve büyümesi AFM ve SEM teknikleriyle incelenmiştir. Kendilerine özgü özellikleri ve potansiyel uygulamaları sebebiyle tek boyutlu nanotüp ve üç boyutlu içi boş kürelerden oluşan iletken polimerlerle çalışmışlardır. Kimyasal ve elektrokimyasal yolla yapılan bu sentezlerde daha çok elektrokimyasal yöntem kullanılmıştır. Yüzey polimerizasyonu ile sentezlenen polimerlerin elektrokimyasal yolla sentezlenen polimerlere göre morfolojilerinin küresel ve yüksek kristal özelliğe sahip olduğu ifade edilmiştir.

Yaptıkları bir başka çalışmada, polikarbazolün birtakım özelliklerinin, polimerin elektriksel iletkenliği üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Polikarbazol sentezini

çözücü olarak asetonitril kullanarak tetrabütil amonyum perklorat (TBAClO₄) ve tetrabütil amonyum tetrafloroborat (TBABF₄) içeren iki farklı elektrolit ortamında Pt disk elektrot yüzeyinde yapmışlardır. Sentezlenen yapıların elektroaktiflik özellikleri, kristalite özellikleri, yapıları, termal kararlılıkları gibi özellikleri XRD (X-ışını kırınımı), DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetri), dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi gibi tekniklerle araştırmışlardır. Yapılan çalışmada PCbz/TBAClO₄'ın PCbz/TBABF₄'a göre daha kararlı ve elektriksel iletkenliğinin daha yüksek olduğunu görmüşlerdir. Yapılan XRD ölçümleri, farklı elektrolitlerle sentezlenen polimerik yapıların kristal özelliklerinin farklı olduğunu göstermiştir. Termal analiz işlemlerinde ilk erime noktası PCbz/TBABF₄'te gözlenmiştir. Isıtma işlemlerinde amorf yapının kristal yapıya dönüştüğü gözlemlenmiştir. Dört nokta tekniği ile PCbz/TBAClO₄'ın elektriksel iletkenliği $9,5 \cdot 10^{-2}$, PCbz/TBABF₄'ın elektriksel iletkenliği ise $2,04 \cdot 10^{-2}$ S/cm olarak ölçülmüştür.

Kayasan (2010), polipirol/polikarbazol kompozitlerini elektrokimyasal olarak asetonitril/tetrabütil amonyum tetrafloroborat çözeltisinde sabit potansiyel elektroliz yöntemiyle, platin elektrot üzerinde sentezlemiştir. Elde edilen kompozitler FT-IR, SEM, TGA ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen kompozitlerin dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde, kompozitlerin elektroaktif ve aynı zamanda elektrokimyasal kararlılığın yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Yaptıkları önceki çalışmalarda destek elektrolit olarak tetrabütil amonyum tetrafloroborat yanında tetraetil amonyum tetrafloroborat ve lityum perklorat da kullanılmış, karbazolün elektropolimerizasyonu için en uygun ortamın tetraetil amonyum tetrafloroborat/asetonitril olduğu görülmüştür. Destek elektrolit olarak tetrabütil amonyum tetrafloroborat kullanıldığında kompozit yapısına daha fazla dopant katıldığı görülmüştür. Monomer derişimi, destek elektrolit derişimi, elektrot türü, elektroliz süresi ve uygulanan potansiyelin, kompozit yapılarda değişiklikler oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Farklı elektropolimerizasyon koşullarında elde edilen kompozitlerin FT-IR spektrumlarının benzer olduğu dolayısıyla elektropolimerizasyon koşullarının polimerin kimyasal yapısını değiştirmedeği ifade edilmiştir. Termal gravimetrik analizler sonucunda, monomer derişimi, uygulanan potansiyel ve destek elektrolit derişimi arttıkça kütle kaybının arttığı doğrulanmış, bunun sebebinin yapıya katılan dopant miktarındaki artış olduğu öne sürülmüştür. Kompozitler ısıtıldığında dopantların yapıdan kolayca uzaklaşmasıyla kütle kaybında artış gözlemlendiği belirtilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden monomer derişimindeki

değişimin morfolojiyi etkilemediği görülmüştür. Ancak uygulanan potansiyel ve elektropolimerizasyon süresi değiştirildiğinde morfolojinin etkilendiği ve yapının değişiklikler gösterdiği görülmüştür.

Armutçu ve Sezer (2008), yapmış oldukları çalışmada poli(N-vinil karbazol) (PNVCbz) kaplamaların korozyon önlemedeki etkilerini incelemişlerdir. Elektrokimyasal polimerizasyon, paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde 0,1 M NaClO₄ içeren asetonitril ortamında potansiyodinamik ve potansiyostatik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerik filmlerin korozyon davranışları 1 M H₂SO₄ ortamında anodik ve katodik polarizasyon eğrileri ve EIS ölçümleri ile test edilmiştir. Potansiyodinamik kaplama, 0,07 M PNVCbz ile 10 döngülü voltagram ve 50 mV/s tarama hızı ile farklı potansiyel aralıklarında (0,0 V ile +1,2 V; 0,0 V ile +1,4 V; 0,0 V ile +1,6 V) gerçekleştirilmiştir. Potansiyostatik yöntemle yapılan kaplama ise 0,07 M PNVCbz ile 30 saniye uygulanan sabit potansiyel (1,2 V; 1,4 V; 1,6 V) ile elde edilmiştir. Sentezlenen PNVCbz kaplı elektrotlar 1 M H₂SO₄ çözeltisinde bekletilerek değişik sürelerde impedans ölçümleri alınmıştır. Potansiyodinamik ve potansiyostatik yöntemle elde edilen Tafel ve impedans ölçümleri kıyaslanmış, potansiyodinamik yöntem için en uygun potansiyel aralığının 0,0 V ile +1,4 V, potansiyostatik yöntem için ise +1,6 V ile yapılan kaplama olduğu görülmüştür. Bu yöntemlerle ve değerlerle elde edilen polimer filmlerin korozyon akımının düşük olduğu dolayısıyla korozyon önlemede etkili olabilecekleri görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre polimerik filmlerin korozyonu önlemede etkili oldukları ve zamanla kendi kendini iyileştiren etkileri olduklarını gözlemlemişlerdir.

Ateş ve Saraç (2008), karbazol içerikli kopolimerleri, elektrokimyasal yöntemlerle karbon fiber mikro elektrot üzerinde sentezlemişlerdir. Sentezlenen kopolimerlerin sensör davranışlarını ve karakterizasyonunu incelemişlerdir. Elektropolimerizasyon sonucu elde edilen homopolimerlerin ve kopolimerlerin karakterizasyonları FTIR-ATR, UV-Vis, TEM (geçirimli elektron mikroskobu), enerji dağılımlı X-ışınları analizi, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleriyle yapılmıştır. Elektropolimerizasyonda lityum perklorat, sodyum perklorat ve tetraetil amonyum perklorat (TEAP) destek elektrolitleri, çözücü olarak asetonitril ve propilen karbonat kullanılmıştır. Karbazolün elektroaktif bir monomer olduğu ve kaplama sırasında 0,1 M LiClO₄/ACN ortamında en yüksek elektroaktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlar, elektropolimerizasyonun elektrot tipine, tarama

hızına, uygulanan potansiyele, çözelti çeşidine ve uygulanan metoda bağlı olduğunu göstermiştir. Alternatif akım uygulanarak elde edilen veriler sayesinde elektrodun kapasitör özelliği gösterebileceği ifade edilmiştir. Kaplı polimerlerin yüzey morfoloji sonuçlarına göre polimerleşmede çözelti çeşidi ve kaplama kalınlığının önemli olduğu görülmüştür.

Dolaş vd. (2008), yapmış oldukları çalışmada polikarbazöl farklı çözücüler içerisinde ve farklı destek elektrolitler kullanarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile karbon fiber mikro elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Elde edilen polimer modifiye karbon fiber yüzeylerin elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile kapasitif özellikleri incelenmiştir. Modifiye edilmiş karbon fiber yüzeylerin yüzey morfolojisi, elektron tarama mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu teknikleriyle aydınlatılmıştır. Çözücü olarak asetonitril, dimetilformamit ve propilen karbonat, destek elektrolitler olarak sodyum perklorat ve lityum perklorat kullanılmıştır. Yapılan çalışmada en yüksek iletkenlik ve kapasitans değerlerinin $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$ çözeltisi içinde olduğu tespit edilmiştir. Morfolojik analizlerden mikron düzeyinde gözlenen en düzenli kaplamanın da $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$ çözeltisi içerisinde gerçekleştiği görülmüştür.

Hua-Ming vd. (2008), boron triflorür dietil eterat (BFEE) varlığında asetik asit içerisinde karbazölün elektrokimyasal polimerizasyonunu çalışmışlardır. Yüksek kalitede polikarbazöl filmler (iletkenliği yaklaşık 10^{-2} S/cm) anodik oksidasyonla elektrokimyasal olarak hacimce %26 boron triflorür dietil eterat (BFEE) ve %5 polietilen glikol (PEG) ($M_A=400$) içerisinde sentezlenmiştir. Bu ortamda karbazölün yükseltgenme potansiyeli 0,90 V[DKE] olarak ölçülmüştür. Bu değerin 0,1 M tetrabutil amonyum tetrafloro borat (Bu_4NBF_4) varlığında ve asetonitril çözücüsü içerisinde ölçülen +1,36 V[DKE] potansiyeline göre oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen polikarbazöl filmlerin iyi elektrokimyasal davranış ve iyi termal kararlılık gösterdiği ve monomer olmayan asidik ortamlarda yüksek kararlılık ve redoks aktivitesi gösterdiği görülmüştür. Sentezlenen bu filmlerin dimetil sülfoksit (DMSO) ve tetrahidrofuran (THF) gibi güçlü polar organik çözücülerde kısmen çözünür olduğu tespit edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda sentezlenen polikarbazölün iyi bir mavi ışık yayıcı özellikte olduğu görülmüştür. Polimerleşmenin, karbazölün 3 ve 6 pozisyonları üzerinden gerçekleştiğini FT-IR, H-NMR ve teorik çalışma sonuçları göstermiştir.

Saraç vd. (2006), N-metil pirol (N-MPy) ve N-metil karbazolden (N-MCbz) oluşan kopolimerleri karbon fiber mikro elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Destek elektrolit olarak lityum perklorat ve sodyum perklorat, çözücü olarak da asetonitril ve propilen karbonat maddeleri kullanılmıştır. Karbon fiber mikro elektrot üzerinde elektrokimyasal yöntemle sentezlenen homopolimer ve kopolimerler FT-IR, UV-Vis, dönüşümlü voltametri gibi tekniklerle karakterize edilmiş ve iletkenlik değerleri dört nokta tekniğiyle belirlenmiştir. Sentezlenen kopolimer filmin $P[N-MPy-co-N-MCz]$ oksidasyon potansiyelinin $P(N-MCbz)$ filminden daha düşük olduğu görülmüştür. Tekrarlanan taramalarda potansiyel düşüşü elektroaktif polimer filmin oluştuğunu göstermiştir. İletkenlik ölçüm sonuçlarında kopolimerin iletkenliği, (N-MCbz)'ün konsantrasyonundaki artışlar ile düşme göstermiştir. Başlangıç monomer konsantrasyonu oranı (N-MCbz)/(N-MPy) 1, 2, 3, 4 ve 5 iken kopolimerlerin gösterdikleri iletkenlik değerlerinin sırasıyla 4,20; 3,87; 2,16; 1,07 ve 0,43 S/cm olduğu görülmüştür. N-MCbz miktarı arttıkça konjugasyon derecesinin düştüğü tespit edilmiştir. İletkenlik üzerinde sıcaklık ve destek elektrolit türünün etkisinin büyük olduğu görülmüştür. En iyi iletkenliğin, (N-MCbz)/(N-MPy)=1 başlangıç monomer konsantrasyonunda, lityum perklorat destek elektrolit olarak kullanıldığında elde edildiği ifade edilmiştir. Akım kaybı en az bu şartlarda görülmüştür. Akım yoğunluğu kaybı minimum $0,75 \mu A cm^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.

Zhenhong vd. (2006), polikarbazol ve onun alkil türevlerini dönüşümlü voltametri tekniği ile düşük potansiyel aralıklarında (0,0 V ile +1 V; 0,0 V ile +1,2 V), platin tel ve paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyonla sentezlemişlerdir. Düşük potansiyellerde anodik oksidasyonla yüksek kalitede polimer filmler üretmişlerdir. Sentezlenen polimerler monomersiz ve bor triflorür dietil eterat (BFEE) içeren çözelti ortamında iyi redoks davranışlar göstermiştir. Bu polimer filmlerin yapıları UV-Vis, FT-IR, TGA ve XRF (X-ışınları floresans spektroskopisi) çalışmalarıyla aydınlatılmıştır. Yapılan çalışmada BFEE ve BFEE+CHCl₃ varlığında sentezlenen polimerler sırasıyla 420 ve 440 nm'de güçlü emisyon pikleri vermişlerdir. Bu özellikten dolayı, hazırlanan polikarbazol polimerlerinin güçlü birer mavi ışık yayıcı olduğu tespit edilmiştir.

Macit vd. (2005), ACN/TBAFB çözücü-elektrolit ortamında karbazol monomerini elektrokimyasal olarak platin elektrot üzerinde sentezlemişlerdir. Karbazolün anodik pik potansiyeli dönüşümlü voltametri tekniği ile +1,4 V[Ag/AgCl/Cl⁻], olarak belirlenmiştir.

Monomer derişimi, polimerizasyon potansiyeli gibi bazı etkenlerin, polimer miktarında değişiklikler oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Polimer miktarının, monomer konsantrasyonu, sıcaklık ve potansiyelle arttığı sonucuna varmışlar, 15 saatlik elektroliz sonucu maksimum polimer miktarına ulaştıklarını belirtmişlerdir. Sentezlenen polikarbazolün yapısı FT-IR ve TGA teknikleriyle aydınlatılmıştır. Farklı koşullarda elde edilen polimer örneklerinin, dört nokta metodu ile gerçekleştirilen iletkenlik ölçümlerinde polikarbazolün iletkenliğinin yaklaşık olarak 10^{-3} ile 10^{-4} S/cm olduğu tespit edilmiştir. İletkenliği 10^{-3} S/cm civarında olan iletken polikarbazol filmler 150 gün boyunca izlenmiş, ilk 20 gün süresince iletkenlik değerleri düşmüş ve zamanla iletkenlik değerlerindeki düşmede azalma görölmüştür. Yapılan çalışmada polikarbazol örneği 30°C’den 125°C’ye ısıtılmış ve direnç değerleri kaydedilmiştir. Sıcaklık artıkça polimer direncinin azaldığı, sonuç olarak iletkenliğin arttığı tespit edilmiştir. Yaklaşık 30°C’de 7 k Ω , 125°C’de 1 k Ω direnç değerleri kaydedilmiştir. Bu sıcaklık aralıklarında polikarbazolün elektriksel direnç değerlerinin termal sensör uygulamalarında iyi sonuçlar vereceği öngörölmüştür.

Mengoli vd. (1988), çalışmalarında protik asit ortamında polikarbazol filmlerin elektrokimyasal sentezini ve özelliklerini araştırmışlardır. İletken polikarbazol filmler, altın elektrot üzerine, karbazol monomerinin anodik yükseltgenmesiyle kaplanmıştır. Film sentezi, dönüşümlü voltametri tekniğiyle alkol içeren perklorik asit çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Asidik ortamın, karbazol monomerinin polimerleşmesi için uygun olduğu tespit edilmiştir. Alınan ESR sonuçlarından, protonlama işleminin materyalin iletkenliğini arttırdığını kaydetmişlerdir. Karbazol monomerinden protik asit ortamında elektroaktif, kararlı redoks özellikler içeren iletken polikarbazol filmler oluşturulmuştur. FT-IR sonuçları karbazol monomerlerinin 3 ve 6 pozisyonlarını tercih ederek birleştiğini ve polimeri oluşturduğunu göstermiştir.

2.3.2. Kitosan içeren kompozit filmlerin eldesi

Endüstriyel, gıda, farmasötik, tıp ve çevresel alanlarda kullanımının yanında, son yıllarda kitosanın kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle farklı monomerler kullanılarak kompozit yapabilme özelliği ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır.

Yalçınkaya (2013), bir çalışmasında platin ve yumuşak elik elektrot üzerinde okzalik asit içerisinde o-anisidin/kitosan kompozitlerini elektrokimyasal olarak dönüşümlü

voltametri tekniği ile sentezlemiştir. Sentezlenen kompozit filmler FT-IR, UV-Vis, TGA, SEM ve dönüşümlü voltametri teknikleriyle karakterize edilmiştir. Çekilen SEM fotoğrafları kompozit filmlerin homojen olarak kaplandığını göstermiştir. Sentezlenen o-anisidin/kitosan kompozitlerin termogramları incelenmiş ve 648-759°C aralığında yaklaşık %43 kütle kaybı olduğu grlmştir. Sentezlenen kompozitlerin 648°C'a kadar bozunmadığı ve termal kararlılıklarının yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yapılan elektrokimyasal ölçümlerde kompozitlerin yüksek bir elektroaktiviteye sahip olduğu ifade edilmiştir. Sentezlenen filmlerin yüksek termal kararlılığı ve iyi elektroaktifliği nedeniyle, elektrokataliz, biyosensör, su arıtma, antikoroziyel kaplama gibi uygulamalarda kullanım alanı bulacağı ifade edilmiştir.

Yalçınkaya vd. (2010), platin elektrot üzerinde, oksalik asit içerisinde polipirl/kitosan kompozitini dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal olarak sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Elde edilen kompozitin karakterizasyonu FT-IR, SEM ve TGA teknikleriyle yapılmıştır. Yapılan spektroskopik ve termal analizlerde polipirl ve polipirl/kitosan kompozit yapılarının farklılık gösterdiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca TGA/DTA lmleri, polipirl/kitosan kompozit yapısının kitosana göre daha iyi termal kararlılık gösterdiğini vurgulamışlardır. Kitosanın bozunması 280-400°C aralığında gerçekleştiği ve iki basamaktan oluştuğu tespit edilmiştir. Birinci basamakta 40-100°C sıcaklıklarında su gibi uçucu maddelerden kaynaklanan kütle kaybı, ikinci basamakta ise 280-400°C sıcaklıkları aralığında gözlenen kitosan zincir yapısının bozulduğu büyük kütle kaybı gözlenmiştir. Polipirl/kitosan kompozitinin incelenen termogramlarında zincirler arası bağın bozulması 380-440°C sıcaklıkları arasında gözlenmiştir. Ayrıca, %3,5'luk NaCl çözeltisinde kompozit yapının dönüşümlü voltamogramı alınmış, sentezlenen kompozit filmin kararlı olduğu ve elektroaktif özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

Yavuz vd. (2010), sübstitüe polianilin/kitosan kompozitlerini platin elektrot yüzeyinde, 0,1 M sülfürik asit içerisinde elektrokimyasal yöntemle sentezlemişlerdir. %2'lik asetik asit çözeltisi içerisinde hazırlanmış olan 4µL kitosan zeltisi, Pt elektrot üzerine damlatılmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Sübstitüe anilin çözeltileri 0,01 M H₂SO₄ içerisinde hazırlanmıştır. Kompozitler, platin elektrot üzerinde 0,0 V ile +1,05 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniğiyle sentezlenmiştir. Elde edilen kompozit filmler FT-IR, SEM ve AFM teknikleriyle analiz edilmiştir. SEM fotoğraflarında kitosan pürüzsüz bir grntdeyken kompozitlerin gözenekli ve przli

olduğu görülmüştür. Kompozitlerdeki gözenek ve pürüzlülük biyomoleküllerin immobilizasyonu için uygun olduğundan, bu kompozitlerin yüzeylerine fiziksel absorpsiyon ile Glukoz oksidaz (GOD) immobilize edilmiştir (PAni/Cht-H₂SO₄/GOD). Ayrıca aynı yöntemle ITO (İndiyum Kalay Oksit) üzerinde kompozitler sentezlenmiş ve immobilizasyonu doğrulayabilmek için SEM ve AFM analizleri yapılmıştır.

Ho Chen vd. (2011), yapmış oldukları çalışmada anilin ara yüzey polimerizasyonunda kitosanın etkilerini araştırmışlardır. Kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sulu ve organik asit içeren çözelti içerisinde nanoyapılı polianilin morfolojisine kitosanın etkisi gözlenmiştir. Yapılan çalışmalardan, kitosan yüzdesinin kütlece %1,5'in altında olduğu durumda polimerizasyonun gerçekleştiği, kitosan miktarının %2,5'i aştığında nanofiberler yerine nanoliflerin elde edildiği tespit edilmiştir. Kitosan kütlece %1,5-2,5 arasında kullanıldığında nanoelyaflar ve nanopartiküllerden bir karışım oluşturduğu görülmüştür. Elde edilen polianilin nanolifler ve nanopartiküllerin yapıları FT-IR ve TEM teknikleriyle aydınlatılmıştır.

Yavuz vd. (2011), süstitüe polianilin/kitosan kompozitlerini sülfürik asit ve asetik asitli ortamda kimyasal olarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen kompozitlerin yapısal ve fiziksel özellikleri FT-IR, SEM, TGA, UV-Vis ve XRD (X-ışını kırınımı) gibi teknikler ve iletkenlik ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Sentezlenen kompozitlerin termal kararlılığı, elektriksel iletkenliği ve kristalite özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin SEM görüntülerinde farklı morfolojik yapılar gözlemlenmiştir. Kompozitlerin amorf yapıları XRD sonuçları ile yorumlanmıştır. Sentezlenen polianilin/kitosan (PAni/Cht), poli(N-metilanilin)/kitosan (PNMAAni/Cht), poli(N-etilanilin)/kitosan (PNEAni/Cht) ve poli(2-etilanilin)/kitosan (P2EAni/Cht) kompozitlerinden (PNEAni/Cht)'nin en yüksek kristaliteye sahip olduğu görülmüştür.

Martinez-Camacho vd. (2010), yaptıkları çalışmada bazı kitosan kompozitlerini (silika kitosan, silika kitosan+sorbitol film, ticari kitosan) kimyasal olarak hazırlamış ve hazırlanan kompozitlerin yapısal, ısısal, mekanik ve biyolojik özelliklerini araştırmışlardır. Sentezlenen kompozit filmlerin karakterizasyonları FT-IR, TGA ve SEM gibi tekniklerle yapılmıştır. Biyolojik analizler sonucunda, kitosanın antifungal özellik gösterebileceği tespit edilmiştir.

Yavuz vd. (2009)'nin yaptığı bir başka çalışmada, polianilin/kitosan kompozitleri kimyasal olarak sentezlenmiş ve kompozit yapılar FT-IR, UV-Vis, SEM ve TGA teknikleriyle karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmada yükseltgen olarak amonyum peroksidisülfat (APS) kullanılmıştır. FT-IR sonuçlarına göre polianilin ve kitosan arasında güçlü bir bağlanma olduğu ifade edilmiştir. Sentezlenen polianilin/kitosan (PAni/Cht), poli(N-metilanilin)/chitosan (PNMAAni/Cht), poli(N-etilanilin)/kitosan (PNEAni/Cht) ve poli(2-etilanilin)/kitosan (P2EAni/Cht) kompozitlerinden (PNEAni/Cht)'nin iletkenliğinin en yüksek olduğu görülmüştür ($1,68.10^{-4}$ S/cm). Sentezlenen kompozit yapılardan (P2EAni/Cht)'nin yüksek termal kararlılığa sahip olduğu ve SEM görüntüsünde yığın granül formda bir morfolojik yapısının olduğu görülmüştür.

Thanpitcha vd. (2006), polianilin/kitosan kompozitlerini kimyasal yolla sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu kompozitlerin yapıları FT-IR, SEM, TGA, UV-Vis ve bazı iletkenlik ölçüm teknikleriyle aydınlatmışlardır. Emeraldin tabanlı polianilin, hidroklorik asit ve amonyum persülfat içerisinde hazırlanmış ve %2'lik asetik asit içerisinde çözülerek hazırlanmış kitosan çözeltisi içerisinde kompozit filmler sentezlenmiştir. Polianilin partikülleri hidroklorik asit ile dop edildiğinde çekme (gerilme) mukavemetinde azalma gözlenmiş, elektrik iletkenliğinde ise yaklaşık 6 katlık bir artış gözlenmiştir. Sentezlenen filmlerin en yüksek elektrik iletkenliği 10^{-4} S/cm olarak ölçülmüştür.

Filmlerdeki tespit edilen elektriksel ve mekaniksel farklılıkların, polianilin türü ve konsantrasyonu, dopant madde türü ve konsantrasyonu ve doplama zamanı gibi faktörlere bağlı olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada çok yüksek konsantrasyonlarda (2-6 M HCl) ve uzun süreli doplamada (15-24 saat), elektriksel iletkenliğin azaldığı gözlenmiştir. Mukavemetin fazla düşmemesi için daha küçük anyonlu dopantların tercih edilmesi gerektiği tespit edilmiştir.

Kompozitlerin SEM görüntülerinden, polianilin yüzdesi arttıkça pürüzlülüğün arttığı gözlenmiştir. Çözelti ortamında N-metil pirolidon (NMP) çözücüsü kullanıldığında kompozitlerde pürüzlülüğün arttığı belirtilmiştir. Ayrıca, kompozitlerin bozunma sıcaklıkları artan polianilin miktarı ile artış göstermiştir. Bunun, polianilin ile kitosan molekülleri arasında hidrojen bağı oluşumundan kaynaklandığı tahmin edilmiştir. Kompozit yapılar, andop edildiğinde termal kararlılıklarında azalma tespit edilmiş,

bunun, dopant asidinin hidrolizi ile kitosan zincirlerinin bozulması ve kopmasından ileri geldiği belirtilmiştir.

Ayrıca polianilin içeriği arttıkça kompozit filmlerin elektriksel iletkenliğinin azaldığı görülmüştür. Saf kitosanın yüksek polaritesi sayesinde kayda değer bir iletkenliği vardır ($3,38 \cdot 10^{-10}$ S/cm). Yapılan kompozitlerde polianilin içeriğinin arttırılması kırılganlığı arttırmış ve film üretimini zorlaştırmıştır. En iyi iletkenlik hidroklorik asit dopantının 1,0 M ve 0,5 M olan derişimlerinde kaydedilmiştir. Doplama süresi 0-10 saat arasında iken iletkenlikte artış gözlenirken, 10 saatten uzun sürelerde iletkenliğin azaldığı görülmüştür.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzeme

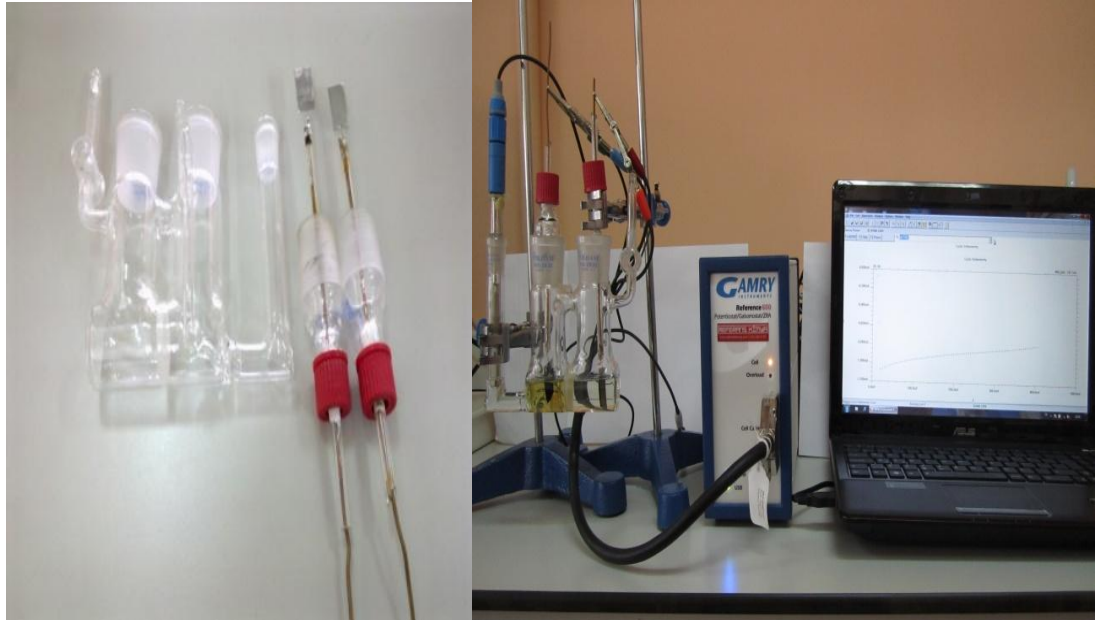
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada, monomer olarak karbazol (Merck), kitosan (orta molekül ağırlıklı, deasetilasyon derecesi %75-85, Merck), çözücü olarak asetonitril (VMR), destek elektrolit olarak lityum perklorat (Alfa Aesar) ve asetik asit (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan malzemeler

3.1.2.1. Elektrokimyasal hücreler

Deneysel aşamalarda, mikro elektrotlarla yapılan çalışmalarda ayrılmamış standart hücre ve levha elektrotlarla yapılan çalışmalarda üç elektrotlu hücre (standart H-tipi hücre) sistemi kullanılmıştır. Şekil 3.1.'de deneysel aşamalarda kullanılan elektrokimyasal hücre ve elektrotlar gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar

3.1.2.2. Elektrotlar

Çalışma elektrodu

Deneysel aşamalarda dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri için yaklaşık $0,0176 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip platin disk elektrot, diğer spektroskopik, termal ve morfolojik incelemeler için elde edilen polimeri sıyırabilmek amacıyla yaklaşık 6 cm^2 yüzey alanına sahip platin levha elektrot kullanılmıştır.

Karşı elektrot

Deneysel aşamalarda, standart hücrede yapılan incelemeler için, 7,5 cm uzunluğunda ve 0,5 mm çapında platin tel, üç elektrotlu hücrede gerçekleştirilen elektropolimerizasyon işlemlerinde yaklaşık 6 cm^2 yüzey alanına sahip platin levha elektrot kullanılmıştır.

Referans elektrot

Elektrokimyasal polimerizasyon işlemlerinde referans elektrot olarak Schott marka 3420B model Ag/AgCl/Cl^- elektrot kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan cihazlar

3.1.3.1. Elektrokimyasal çalışma ünitesi

Dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümlerinde Gamry Instruments Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi kullanılmıştır.

3.1.3.2. FTIR-ATR cihazı

Elde edilen polimer ve kompozit filmlerin yapılarını aydınlatmak amacıyla Fourier dönüşümlü infrared spektrumları, Perkin Elmer 100 FT-IR Spektrometre cihazı ile çekilmiştir.

3.1.3.3. TGA cihazı

Elde edilen polimer ve kompozit yapıların termal davranışlarının incelenmesinde Exstar SII 7300 TG/DTA termogravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır.

3.1.3.4. SEM cihazı

Polimer ve kompozit yapıların yüzey morfolojisi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan yüksek çözünürlüklü (1,2 nm çözünürlükte) Quanta 400F Field Emission SEM cihazı ile incelenmiştir.

3.1.3.5. Ultrasonik Temizleyici

Deneysel aşamada çözeltileri karıştırarak homojen hale getirmek amacıyla VWR marka ultrasonik temizleyici kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Polikarbazolün dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezi

Platin disk elektrot yüzeyinde polikarbazol filminin sentezi için, karbazolün 0,1 M LiClO₄/asetonitril elektrolit ortamında 0,05 M çözeltisi kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0,0 V ile +1,6 V[Ag/AgCl/Cl⁻] potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla karbazolün elektropolimerizasyonu gerçekleştirildi.

3.2.2. Polikarbazol/kitosan kompozitlerinin dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezi

Kitosan çözeltisinin hazırlanışı: Orta molekül ağırlıklı 0,01 g kitosan, 10 ml %2'lik asetik asit çözeltisi içerisinde çözüldü. Önce şişerek jel kıvamında, viskoz bir çözelti oluşturan kitosan çözeltisi, 24 saat karıştırılarak homojen hale getirildi.

0,05 M karbazol/0,1 M LiClO₄/asetonitril elektrolit çözeltisine yukarıda hazırlanan kitosan çözeltisinden farklı miktarlarda (0,1, 0,2 ve 0,4 mL) eklenerek 15 dakika ultrasonik temizleyicide bekletilerek hazırlanan çözeltiler homojen hale getirildi. Daha

sonra dönüşümlü voltametri tekniği ile 0,0 V ile +1,6 V[Ag/AgCl/Cl⁻] potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla platin disk elektrot yüzeyinde polikarbazol/kitosan kompozit yapıları sentezlendi.

3.2.3. Polikarbazolün kronoamperometri tekniği ile sentezi

Spektroskopik, termal ve morfolojik incelemeler için, platin levha elektrot yüzeyinde polikarbazol filminin sentezi, karbazolün 0,1 M LiClO₄/asetonitril elektrolit ortamında 0,05 M çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. +1,4 V sabit potansiyelde 15 dakika elektroliz sonucunda, platin levha elektrot üzerinde polikarbazol filmi elde edildi.

3.2.4. Polikarbazol/kitosan kompozitlerinin kronoamperometri tekniği ile sentezi

0,05 M karbazol/0,1 M LiClO₄/asetonitril elektrolit çözeltisine yukarıda hazırlanan kitosan çözeltisinden farklı miktarlarda (0,1, 0,2 ve 0,4 mL) eklenerek 15 dakika ultrasonik temizleyicide bekletilerek hazırlanan çözeltiler homojen hale getirildi. Daha sonra 15 dakika süreyle +1,4 V sabit potansiyel uygulanarak platin levha elektrot yüzeyinde polikarbazol/kitosan kompozitleri sentezlendi.

Platin levha elektrot yüzeyinde sentezlenen polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozit filmlerinin yüzeyinden polimerleştirme sırasında kalabilecek monomer, dimer veya daha yüksek molekül ağırlıklı oligomerlerin ve safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla sırasıyla 5'er dakika asetonitril ve saf suda bekletildi. Daha sonra bir gece boyunca 85°C'ta etüvde kurutuldu. Yapılan bu işlemlerden sonra polikarbazol ve kompozit yapılar, spektroskopik, termal ve morfolojik incelemeler için platin elektrot yüzeyinden spatül yardımıyla sıyrılarak izole edildi.

3.2.5. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri

Platin disk elektrot yüzeyine kronoamperometri yöntemiyle sentezlenen polikarbazol ve polikarbazol/kitosan filmleri kaplandıktan sonra elektrot yüzeyi monomer ve safsızlıklardan arındırmak amacıyla asetonitril ile yıkandı. Daha sonra 0,1 M LiClO₄/asetonitril çözeltisinde 0,1-100.000 Hz frekans aralığında, açık devre potansiyelinde (970 mV) elektrokimyasal impedans spektrumları alındı.

3.2.6. FT-IR ölçümleri

Platin levha elektrotta kronoamperometrik yöntemle sentezlenen polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozit filmlerin, yapı analizleri Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ile gerçekleştirildi. Numunelerin IR spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında kaydedildi.

3.2.7. Termal analiz ölçümleri

Kronoamperometrik yöntemle sentezlenen polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozit yapıların termal davranışları, N_2 gazı ortamında $30^\circ\text{C}-650^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla ölçülerek incelendi.

3.2.8. Yüzey morfolojisi çalışmaları

Kronoamperometrik yöntemle sentezlenen polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozit yapıların yüzey fotoğrafları Taramalı Elektron Mikroskopunda $200\times-20.000\times$ boyutunda büyütülerek çekildi.

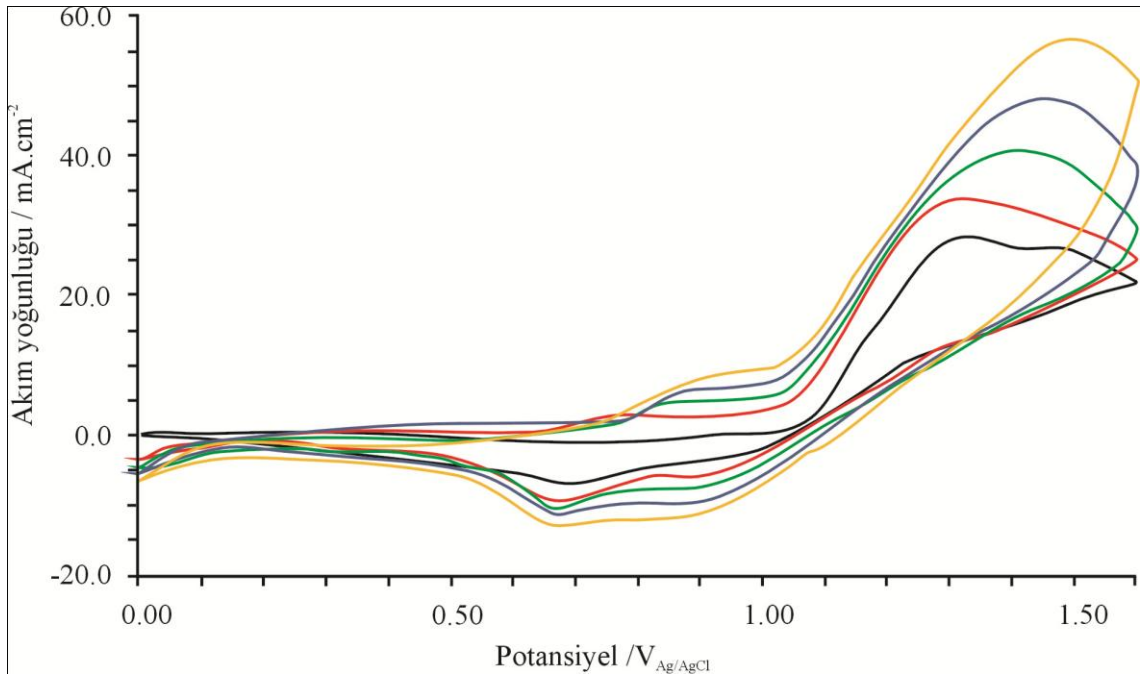
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Son yıllarda, endüstriyel alanda ve elektronikte sıkça kullanılmaya başlanan iletken polimerlerin en önemli özellikleri, kolay hazırlanabilmeleridir. Birçoğu p-tipi iletkenlere benzeyen iletken polimerlerin oldukça düşük maliyetlerle teknik metaller üzerine tek adımda elektrokimyasal yoldan kaplanabilmeleri, korozyon önleyici olmaları ve toksik olmamaları kullanımlarını cazip hale getiren diğer parametrelerdir. Metal yüzeyine kaplama işlemi, sabit potansiyel altında (potansiyostatik yöntemle) ya da monomer oksidasyon potansiyelinden daha anodik potansiyellerde belirli ve sabit akım altında (galvanostatik yöntemle) gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca son yıllarda yaygın olarak uygulanan tekniklerden birisi de dönüşümlü voltametri tekniğidir. Bu teknikte monomer oksidasyonu başladıktan sonra potansiyel anodik yönde artırılırken gittikçe artan hızla polimerleşme sürmektedir. Ancak potansiyelin azaltılması aşamasında, monomer oksidasyon potansiyelinden daha negatif potansiyellerde yarı tersinir bir polimer indirgenmesi gerçekleşerek her döngüde polimer kendisini onararak ve kalınlaşarak yüzeyde düzgün bir kaplamanın oluşması sağlanmaktadır.

Polianilin, polipirol, poliindol, politiyofen gibi iletken polimerlerin yanında karbazol ve karbazol türevlerinin polimerleri de oldukça yoğun çalışılan iletken polimerlerdendir. Bu çalışmada, polikarbazol ve polikarbazol/kitosan iletken kompozitleri dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemiyle sentezlenmiş, elde edilen yapıların, elektrokimyasal, spektroskopik, termal ve yüzey özellikleri incelenmiştir.

4.1. Polimer ve Kompozitlerin Dönüşümlü Voltametri Tekniğiyle Sentezi

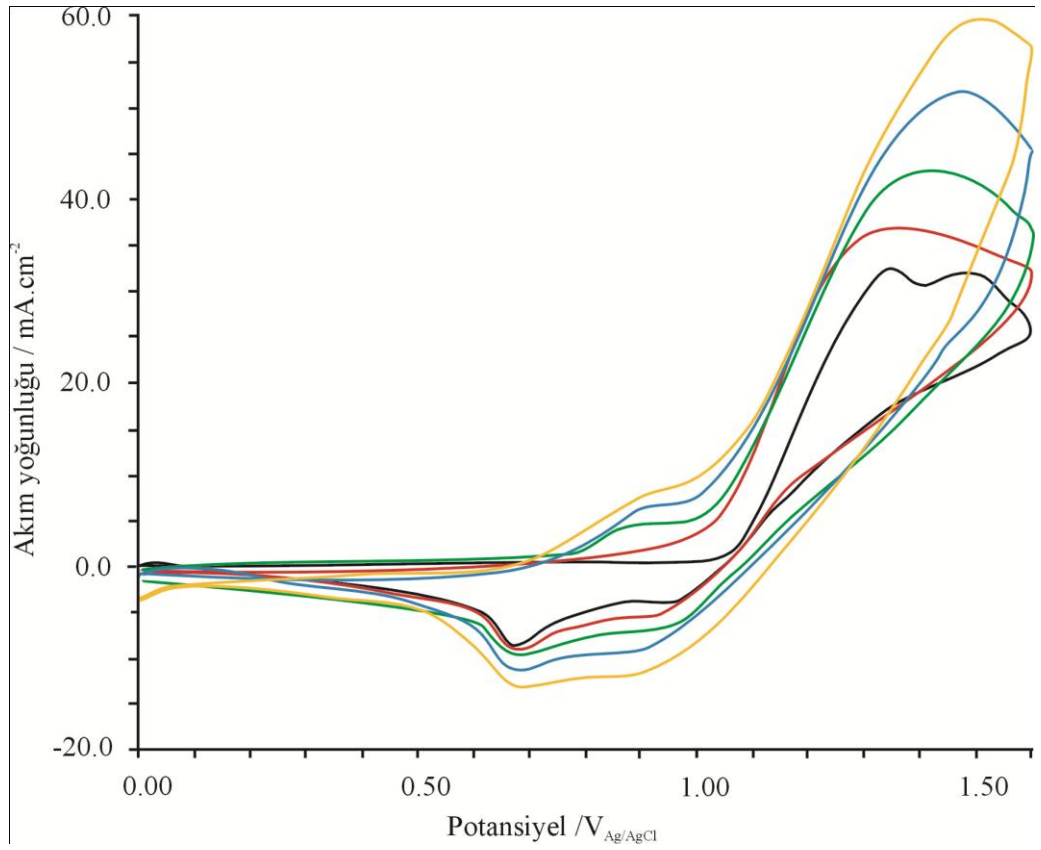
Platin disk elektrot yüzeyinde polikarbazol filminin sentezi 0,05 M karbazol içeren 0,1 M LiClO₄/asetonitril elektrolit ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. 0,0 V ile +1,6 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla elde edilen polikarbazolün elektropolimerizasyonuna ait voltamogramı Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. 0,05 M Cbz/0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit ortamında polikarbazolün dönüşümlü voltamogramı ($v=50$ mV/s)

Elde edilen voltamogramda +1,4 V civarında polimerizasyona ait bir yükseltgenme piki, +0,6 V civarında bir indirgenme piki gözlenmektedir (Şekil 4.1.). Kaydedilen her döngüde, elektrot yüzeyinde oluşan yeşil renkli polikarbazol filmi kalınlaşarak yüzeyde düzgün bir kaplamanın oluşması sağlanmıştır.

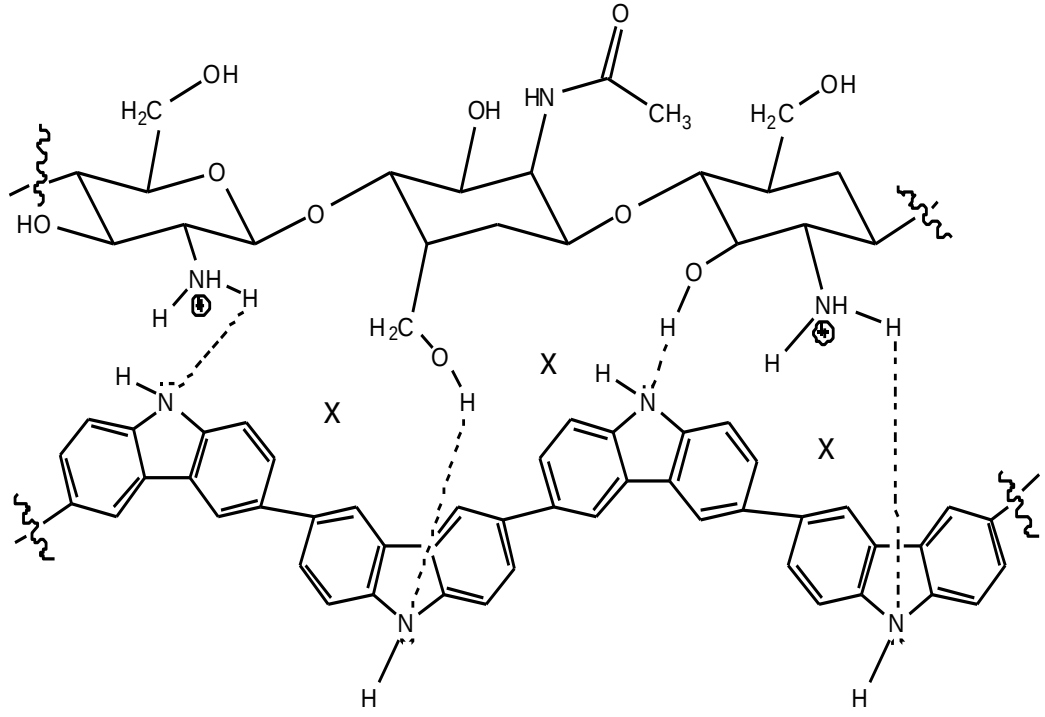
Diğer taraftan 0,05 M Cbz/0,1 M LiClO₄/asetonitril elektrolit ortamında 0,1 mg kitosan varlığında polikarbazol/kitosan kompoziti dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilmiştir. Yine 0,0 V ile +1,6 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla elde edilen kompozite ait voltamogram Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. 0,05 M Cbz/0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit ortamında 0,1 mg kitosan içeren polikarbazol/kitosan kompozitinin dönüşümlü voltamogramı (v=50 mV/s)

Kitosanın polikarbazol zincirine katılması, polikarbazol yapısında bulunan azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronlar ile asidik sulu ortamda çözülmüş kitosanın yapısında bulunan hem amonyum gruplarındaki hidrojen atomları arasında hem de hidroksil gruplarındaki hidrojen atomları arasında oluşan hidrojen bağları ile gerçekleştiği düşünülmektedir.

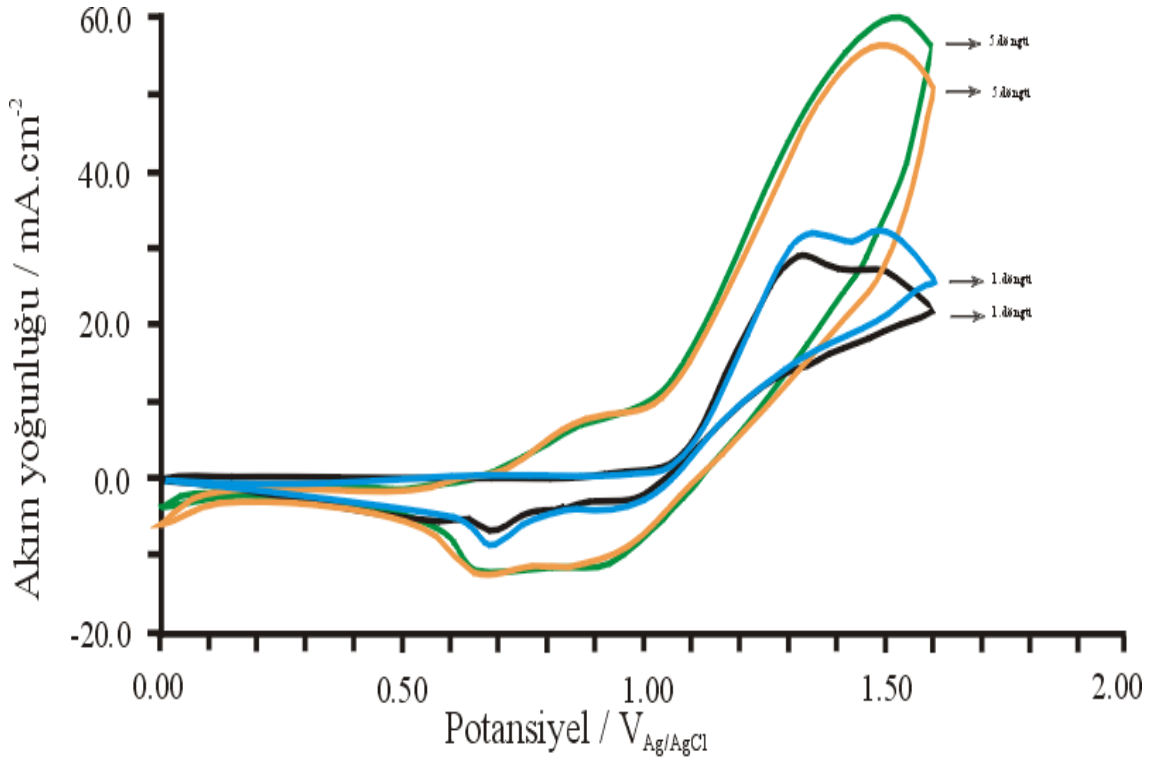
Polikarbazol/kitosan kompozitinin yapısı Şekil 4.3.'te gösterilmiştir.



X: ClO_4^-

Şekil 4.3. Polikarbazol/kitosan kompozitinin kimyasal yapısı

0,05 M Cbz/0,1 M LiClO_4 /asetonitril elektrolit ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen polikarbazol ve 0,1 mg kitosan içeren polikarbazol/kitosan kompozitinin voltamogramlarında 1. ve 5. döngülerde kaydedilen akım değerleri karşılaştırıldığında kompozit yapıda akım yoğunluklarının daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.4.).

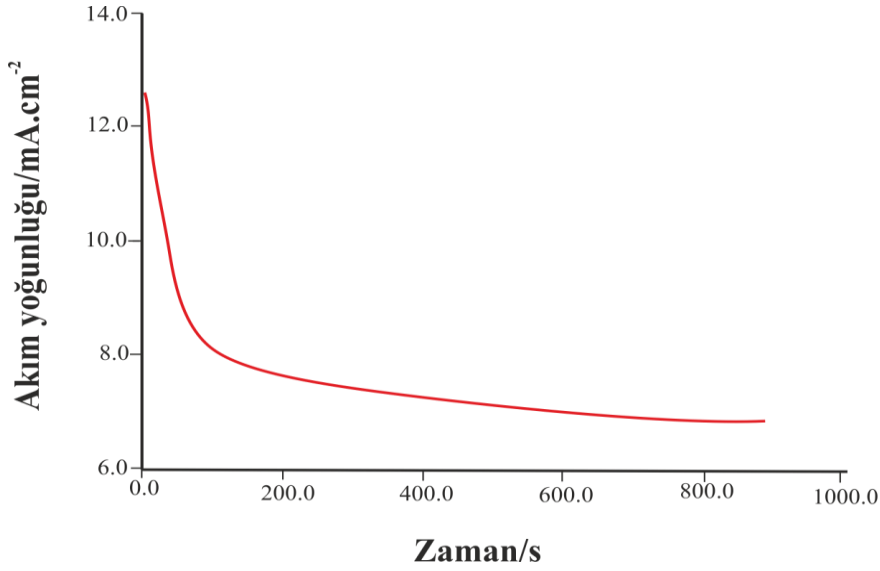


Şekil 4.4. 0,05 M Cbz/0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit ortamında polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozitinin 1. ve 5. döngülerinin karşılaştırılması (v=50 mV/s)

Elde edilen akım yoğunluğunun kompozit yapıda daha yüksek olması, kitosanın yukarıda bahsedildiği gibi yapıya katılmasıyla polimerik yapının iletkenliğini arttırdığı şeklinde düşünülmüştür.

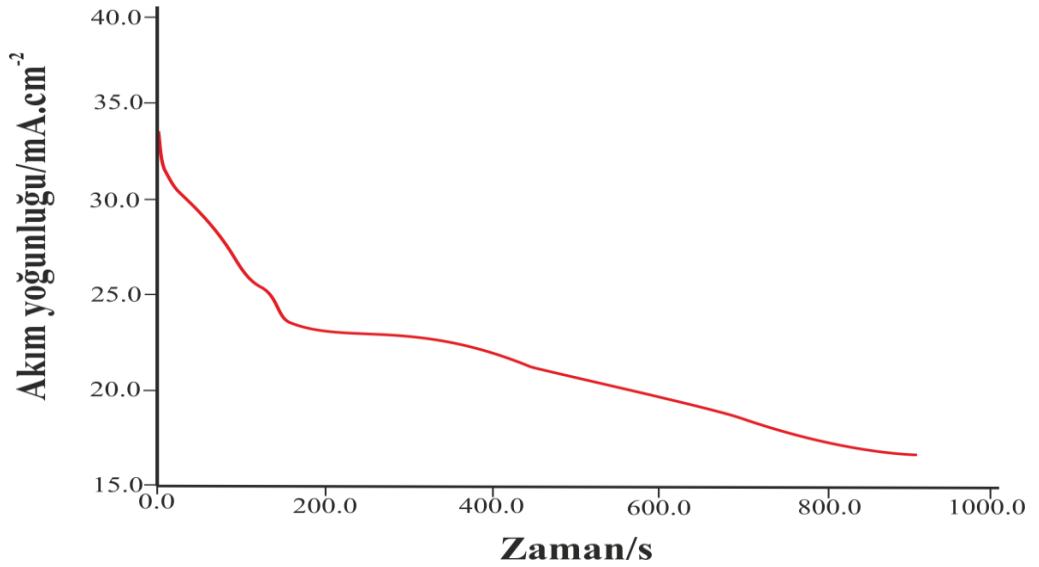
4.2. Polimer ve Kompozitlerin Kronoamperometri Tekniğiyle Sentezi

Sentezlenen polikarbazol filminin ve polikarbazol/kitosan kompozit filmlerinin spektroskopik, termal ve yüzey özelliklerini incelemek amacıyla sabit potansiyel altında platin levha elektrotta biriktirme işlemi yapılmıştır. Bu amaçla, 0,05 M Cbz/0,1 M LiClO₄/asetonitril elektrolit ortamında 15 dakika süreyle +1,4 V'ta kronoamperometri tekniği ile elde edilen polikarbazolün akım yoğunluğu-zaman diyagramı Şekil 4.5.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. 0,05 M Cbz/0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit ortamında polikarbazolün 15 dakika süreyle +1,4 V'ta elde edilen akım yoğunluğu-zaman diyagramı

Aynı şekilde 0,1 mg kitosan içeren 0,05 M Cbz/0,1 M LiClO₄/asetonitril elektrolit ortamında 15 dakika süreyle +1,4 V sabit potansiyostatik olarak elde edilen polikarbazol/kitosan kompozitlerinin akım yoğunluğu-zaman diyagramı Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.

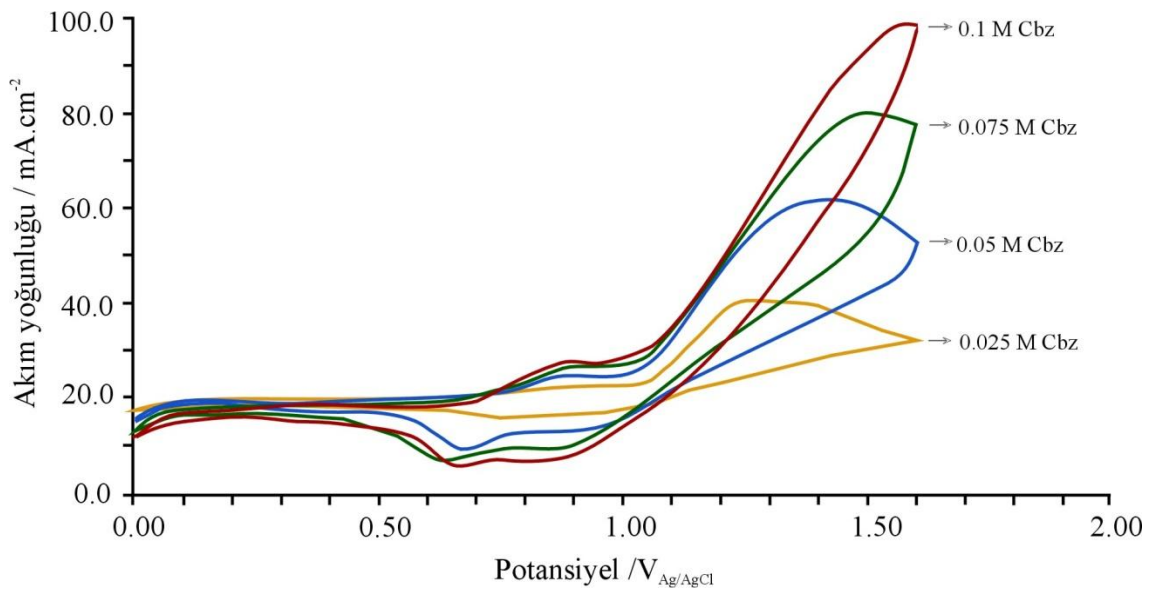


Şekil 4.6. 0,1 mg kitosan/0,05 M Cbz/0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit ortamında polikarbazolün 15 dakika süreyle +1,4 V'ta elde edilen akım yoğunluğu-zaman diyagramı

Polikarbazol ve polikarbazol/kitosan filmlerinin kronoamperometri diyagramları incelendiğinde (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6) dönüşümlü voltamogramlarda olduğu gibi, kitosan varlığında elde edilen akım yoğunluğunun daha yüksek olduğu görülmektedir.

4.3. Monomer Konsantrasyonunun Etkisi

Elektropolimerizasyon yöntemiyle polimer filmi eldesinde monomer konsantrasyonunun film kalınlığını etkilediği bilinmektedir. Elektrolit ortamında 0,10 mg sabit kitosan miktarında farklı monomer konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. Platin disk elektrotta, 0,1 M LiClO₄/asetonitril elektrolit ortamında 0,10 mg kitosan varken 0,025, 0,05, 0,075 ve 0,1 M'lık karbazol konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerin, 0,0 V ile +1,6 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiş, her birinin 5 döngü sonucunda elde edilen voltamogramları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.7.).



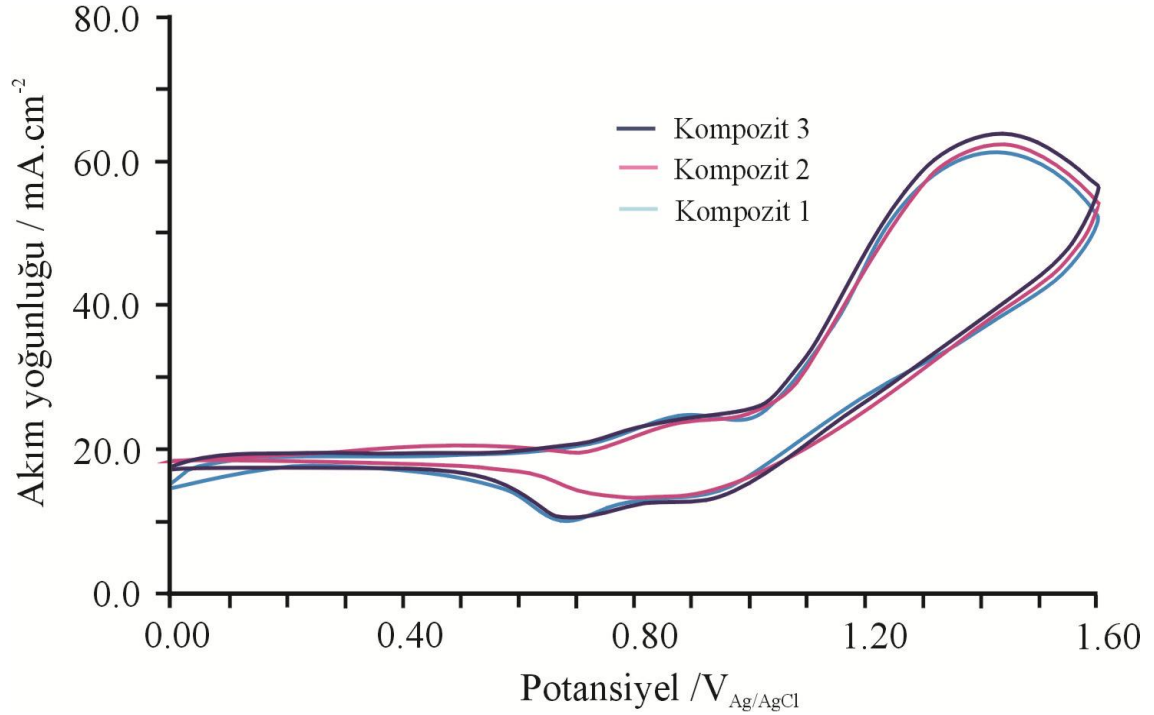
Şekil 4.7. 0,10 mg kitosan/0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit ortamında farklı karbazol konsantrasyonlarında elde edilen polikarbazol/kitosan kompozitlerinin dönüşümlü voltamogramları (v=50 mV/s)

Elde edilen kompozitlere ait voltamogramlar karşılaştırıldığında, karbazol konsantrasyonu arttıkça akım yoğunluğunun arttığı ve en yüksek akım yoğunluğunun 0,1 M karbazol içeren çözeltide kaydedildiği görülmektedir. Ancak 0,05 M karbazol varlığında, diğerlerine göre daha iyi bir voltamogram ve film elde edildiğinden tüm çalışmada monomer konsantrasyonunun 0,05 M olmasına karar verilmiştir.

4.4. Kompozit Oluşumunda Kitosan Miktarının Etkisi

Monomer konsantrasyonu 0,05 M olarak belirlendikten sonra, kompozit oluşumunda kitosan miktarının etkisi incelenmiştir. 0,05 M karbazol/0,1 M LiClO₄/asetonitril

elektrolit ortamında 0,10, 0,20 ve 0,40 mg kitosan olmak üzere farklı miktarlarda kitosan içeren çözeltilerin platin disk elektrotta 0,0 V ile +1,6 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltamogramları incelenmiştir (Şekil 4.8.).

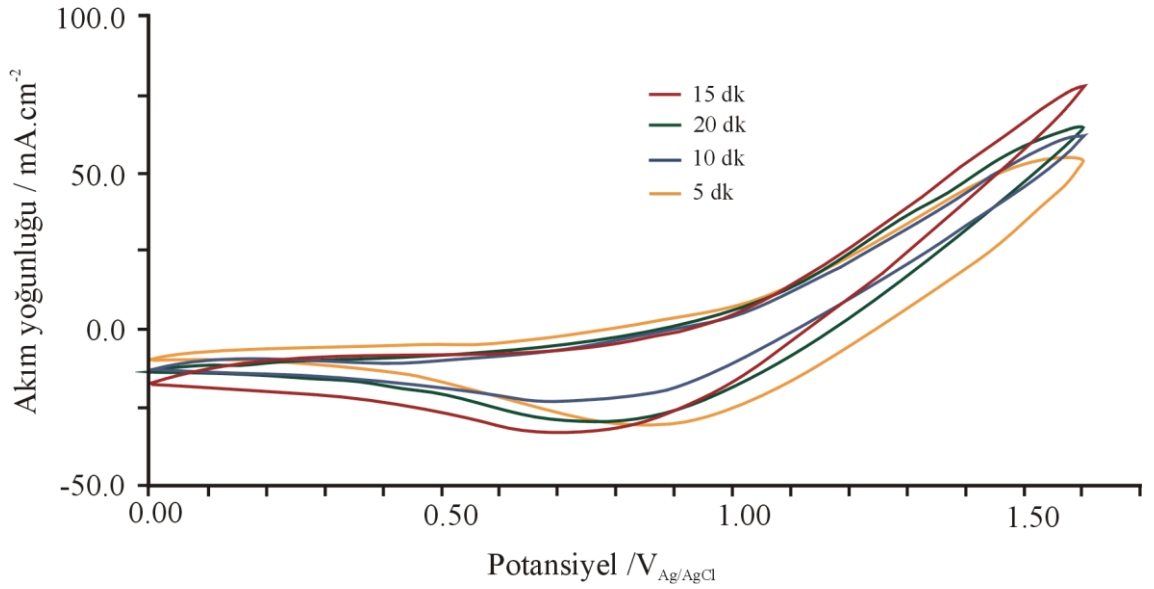


Şekil 4.8. 0,05 M Cbz/0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit ortamında farklı kitosan miktarlarında (kompozit 1: 0,10 mg, kompozit 2: 0,20 mg, kompozit 3: 0,40 mg) polikarbazol/kitosan kompozitlerinin dönüşümlü voltamogramları (v=50 mV/s)

Elde edilen kompozitlere ait voltamogramlar incelendiğinde, çözelti ortamında kitosan miktarının artmasıyla kaydedilen akım yoğunluklarının kısmen arttığı görülmektedir.

4.5. Kompozit Oluşumunda Polimerizasyon Süresinin Etkisi

Potansiyostatik olarak +1,4 V'ta platin levha elektrotta 0,10 mg kitosan varlığında 0,05 M Cbz/0,1 M LiClO₄/asetonitril elektrolit ortamında farklı sürelerde sentezlenen polikarbazol/kitosan kompozit filmlerinin, monomer içermeyen 0,1 M LiClO₄/asetonitril elektrolit ortamında dönüşümlü voltamogramları incelenmiştir. 5, 10, 15 ve 20 dakika olmak üzere farklı sürelerde sentezlenen dolayısıyla farklı film kalınlığına sahip elektrotlarda kaydedilen akım yoğunluklarının film kalınlığına bağlı olarak değiştiği görülmüştür (Şekil 4.9.).

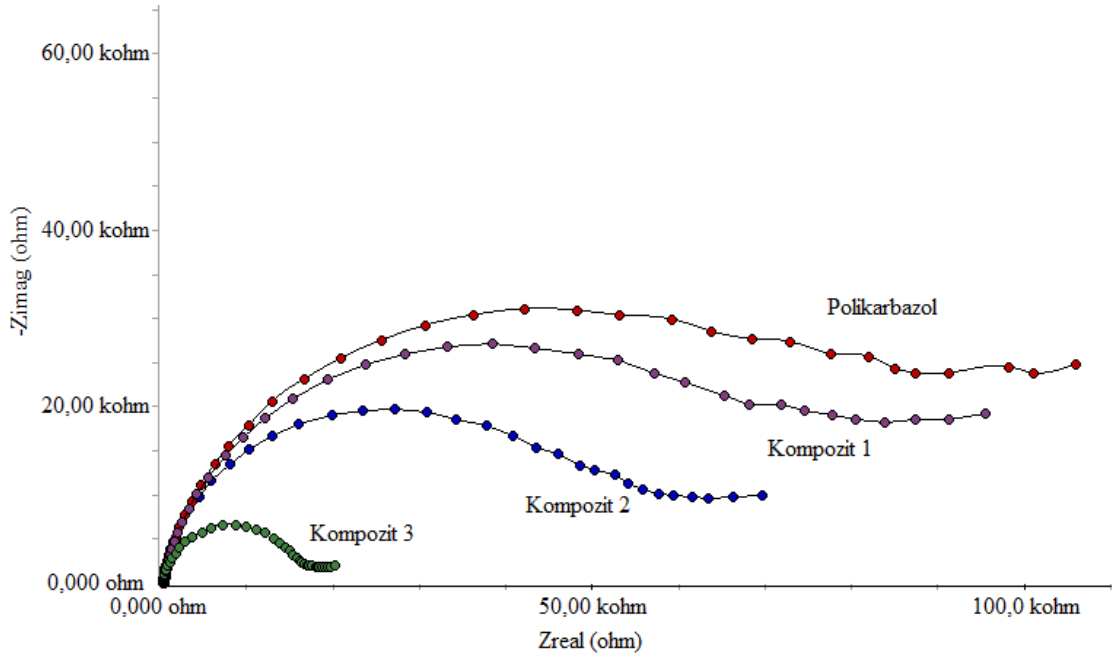


Şekil 4.9. 0,10 mg kitosan/0,05 M Cbz/0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit ortamında farklı sürelerde elde edilen polikarbazol/kitosan kompozitlerinin 0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($v=50$ mV/s)

Şekil 4.9. incelendiğinde, 15 dakikaya kadar sentezlenen kompozit filmlere ait kaydedilen akım yoğunluğunda artış gözleendiği, en yüksek akım yoğunluğunun 15 dakikalık sentez sonucunda elde edildiği görülmektedir. 15 dakikadan daha uzun sürede sentezlenen filmlere ait kaydedilen akım yoğunluğunda düşme olduğu gözlenmiştir. Akım yoğunluğundaki düşüş, film kalınlığı arttıkça, polimer zincirleri boyunca elektron transferinin zorlaşmasıyla açıklanmıştır. Dolayısıyla optimum film kalınlığının, potansiyostatik olarak 15 dakikalık elektropolimerizasyon sonucunda elde edildiği sonucuna varılmıştır.

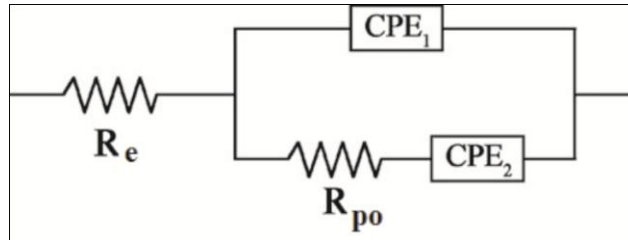
4.6. Polimer ve Kompozit Filmlerin Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile İncelenmesi

Platin disk elektrot yüzeyine +1,4 V sabit potansiyelde 15 dakika süreyle sentezlenen polikarbazol ve polikarbazol/kitosan filmlerinin elektrokimyasal impedans spektrumları, monomer içermeyen 0,1 M LiClO₄/asetonitril çözeltisinde incelendi. 0,1-100.000 Hz frekans aralığında, açık devre potansiyelinde (970 mV) kaydedilen Nyquist diyagramları Şekil 4.10.'da görülmektedir.



Şekil 4.10. 0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit ortamında polikarbonyl ve farklı kitosan miktarlarında (kompozit 1: 0,10 mg, kompozit 2: 0,20 mg, kompozit 3: 0,40 mg) elde edilen polikarbonyl/kitosan kompozitlerinin Nyquist diyagramları

Polimer kaplı platin elektrot ile elektrolit arasında oluşan arayüzeyin fiziksel görüntüsünü oluşturmak amacıyla deneysel EIS eğrileri için Şekil 4.11.'de görülen bir elektriksel eşdeğer devre önerilmiştir.



Şekil 4.11. Polimer kaplı platin elektrodun eşdeğer devre elemanları

Önerilen eşdeğer devre, birbirine paralel bağlı iki sabit faz elemanı ve kaplanan filme ait R_{po} ile gösterilen por direncine seri bağlı bir elektrolitik dirençten (R_e) oluşmaktadır.

Şekil 4.10.'da gösterilen Nyquist diyagramlarında, yüksek frekans bölgesinde gözlenen yarı daire, elektrot yüzeyine kaplanan polimer filmine ait bir direnç olup (R_{po}), reel eksenindeki değeri kitosan miktarına bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca ideal bir kapasitör gibi davranmadığı düşünülen metal/elektrolit arayüzeyi, önerilen eşdeğer devrede bir sabit faz elemanı (CPE_1) ile ifade edilmiştir.

Diğer taraftan Nyquist diyagramlarında yarım dairenin bitiminden sonra düşük frekans bölgesinde gözlenen çizgisel artış, bir dirence seri bağlı bir kapasitörü ifade etmektedir. Polimer filmi/elektrolit arayüzeyine ait bu kapasitif etki, ideal bir kapasitör gibi davranmadığından eşdeğer devrede ikinci bir sabit faz elemanı (CPE_2) ile ifade edilmiş olup polimer filminin porözitesiyle ilişkilendirilmiştir.

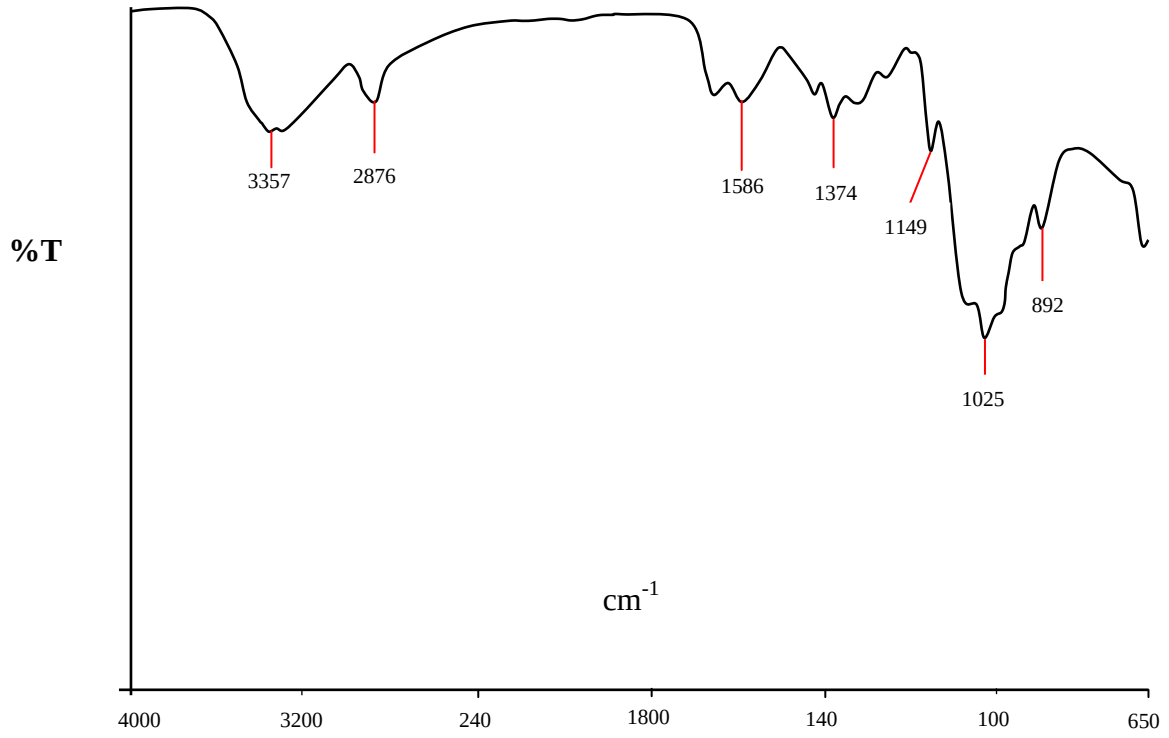
Polikarbazol ve 0,10, 0,20 ve 0,40 mg olmak üzere farklı kitosan miktarlarında sentezlenen polikarbazol/kitosan kompozitlerinin 0,1 M $LiClO_4$ /asetonitril elektrolit ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları incelendiğinde, polimerik yapı içinde kitosan miktarı arttıkça yapının iletkenliğinin artmasına bağlı olarak elde edilen direncin küçüldüğü görülmektedir (Şekil 4.11.).

4.7. Polimer ve Kompozit Filmlerin Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi ile İncelenmesi

Potansiyostatik olarak +1,4 V'ta platin levha elektrotta biriktirilerek elektrot yüzeyinden sıyrılaran polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozitlerinin FT-IR Spektroskopisi ile yapı tayinleri gerçekleştirilmiştir. Polimerik yapılara ek olarak saf kitosanın da FT-IR spektrumları kaydedilerek polimerik yapıya katılımı yorumlanmıştır.

Saf kitosanın FT-IR analizi

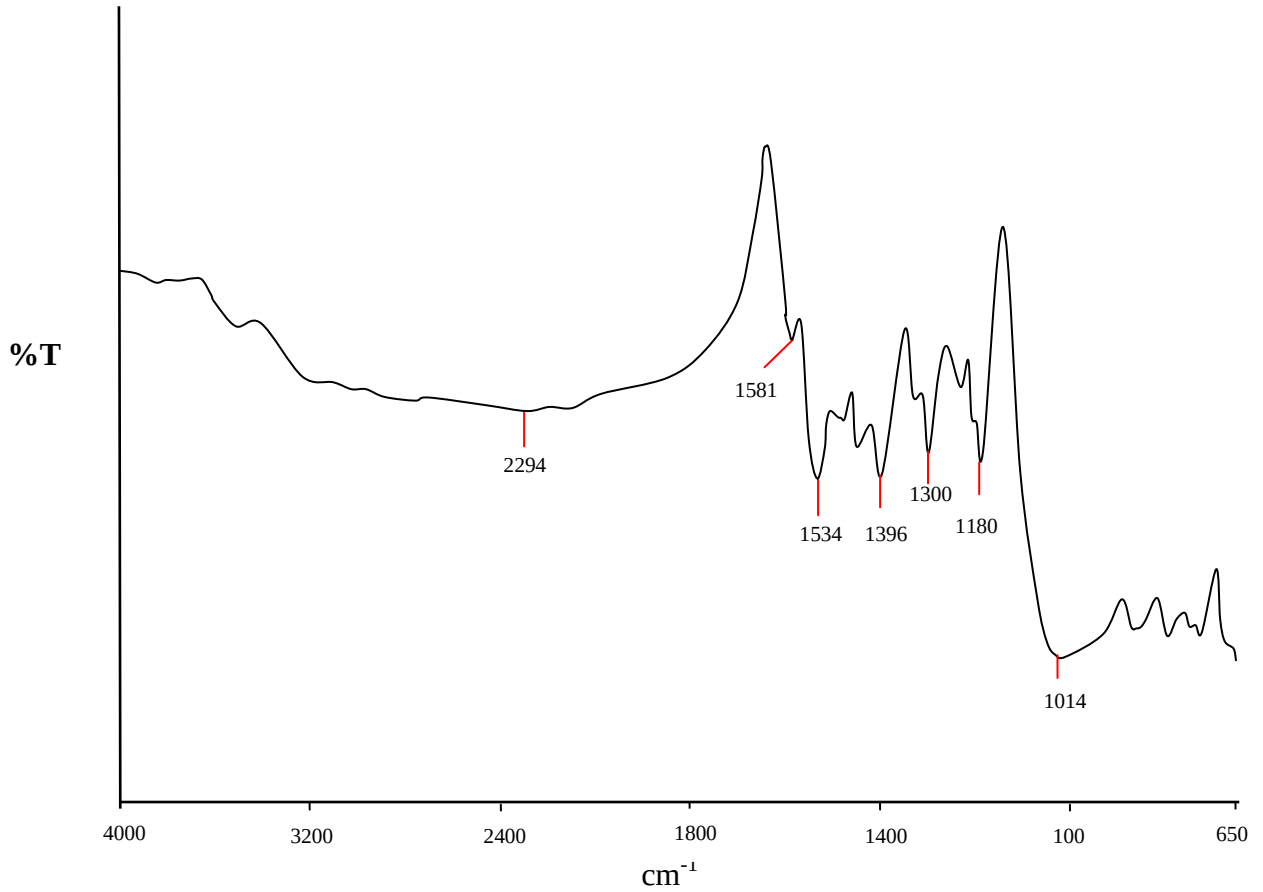
Saf kitosanın FT-IR spektrumu incelendiğinde, NH_2 , OH ve hidrojen bağlarına ait birleşik piki 3357 cm^{-1} 'de kaydedildiği görülmektedir. Ayrıca, 2876 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme piki, 1586 cm^{-1} 'de kitosanın karakteristik NH_2 piki, 1374 cm^{-1} 'de asetil piki ve 1025 cm^{-1} 'de C-O-C simetrik gerilme piki görülmektedir (Şekil 4.12.).



Şekil 4.12. Saf kitosanın FT-IR spektrumu

Polikarbazolün FT-IR analizi

Polikarbazole ait FT-IR spektrumu Şekil 4.13.'te görülmektedir. FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3300-2200 cm^{-1} aralığında yayvan N-H ve C-H birleşik piki, 1580 cm^{-1} 'de aromatik C=C piki, 1300 cm^{-1} 'de C-N titreşim piki, 1180 cm^{-1} 'de C-C titreşim piki ve 1014 cm^{-1} 'de C-H aromatik eğilme ve destek elektrolit olarak kullanılan ClO_4^{-1} dopant anyonunun birleşik piki görülmektedir.



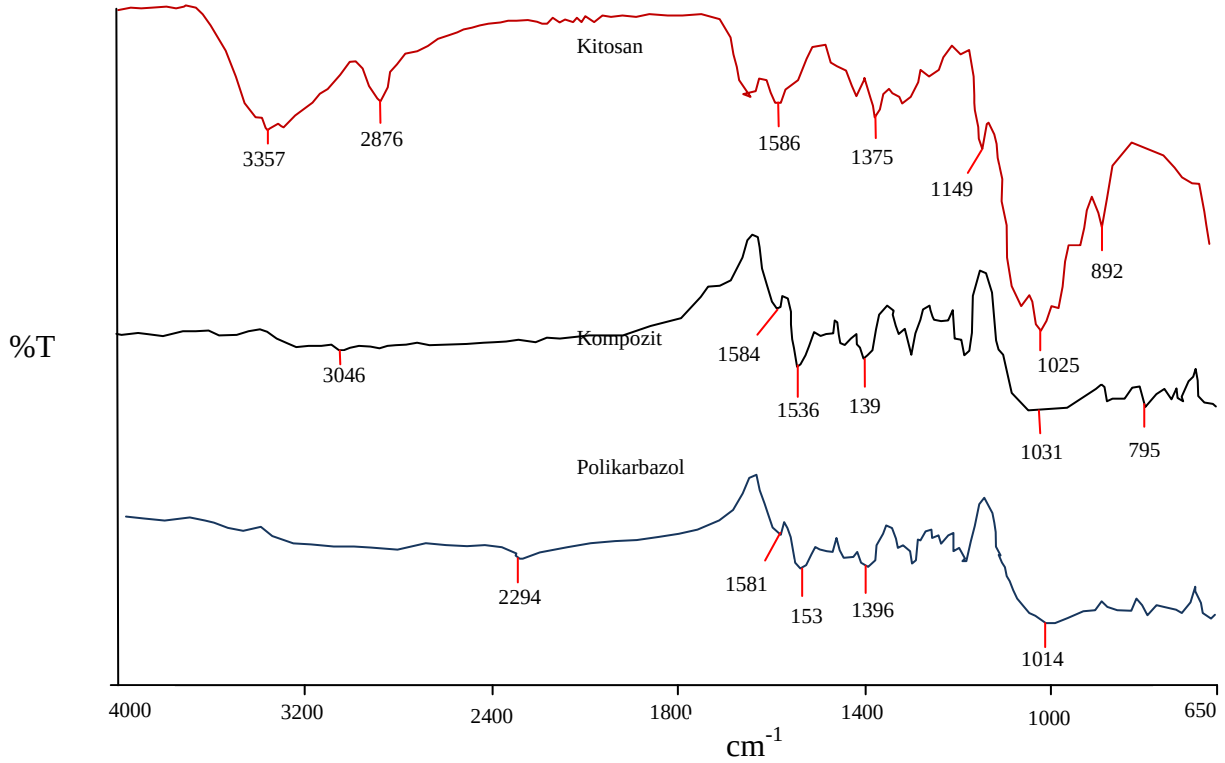
Şekil 4.13. Polikarbazolün FT-IR spektrumu

Kitosan, polikarbazol ve kompozitin FT-IR karşılaştırmaları

Asetonitril çözücü ortamında sabit potansiyel elektroliz tekniğiyle sentezlenen ve elektrot yüzeyinden sıyrılan polimer ve polikarbazol/kitosan kompozitlerinin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında saf kitosanda 3357 cm^{-1} civarında gözlenen pik NH_2 (Spasov ve Arnoudov, 1978; Pawlak ve Mucha, 2003; Chatterjee, 2005; Shigemasa vd., 2006), O-H bağı gerilmesi ve hidrojen bağlarının birleşmiş pikidir (Mansuri vd., 2004; Tian vd., 2004; Zvezdova, 2011). Bu pikin bulunduğu aralık, kompozit yapıda daha geniş ve yayvan gözlenmiştir. Kompozit yapıdaki bu pik, polikarbazolün bu bölgede gösterdiği pike benzemektedir. Polikarbazolde 1580 cm^{-1} civarında gözlenen aromatik C=C piki (Sezer vd., 1997; Grigoras ve Antonoaia, 2005; Aydın ve Kaya, 2012) kompozit yapıda 1584 cm^{-1} civarına kaymıştır. Bu kaymanın kitosanda 1600 cm^{-1} ve 1650 cm^{-1} civarlarında gözlenen karakteristik CONH_2 ve NH_2 piklerinden (Kweon vd., 2001; Tian vd., 2004; Chatterjee, 2005; Zvezdova, 2011) kaynaklandığı düşünülebilir. Polikarbazolde 1014 cm^{-1} 'de gözlenen C-H aromatik eğilme ve ClO_4^{-1} dopant anyonunun birleşmiş piki (Mengoli vd., 1988; Papez vd., 1990; Ateş ve Saraç, 2008) kitosanda 1025 cm^{-1} 'de gözlenen C-O-C piki (Zotti vd., 1994; Sezer vd., 1997;

Kweon vd., 2001; Kolhe ve Kannan, 2003; Radhakumary, 2003; Mansuri vd., 2004; Tian vd., 2004) ile örtüşerek kompozit yapıda 1031 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Saf kitosan, polikarbazol ve 0,30 mg kitosan varlığında sentezlenen polikarbazol/kitosan kompozitinin FT-IR spektrumları Şekil 4.14.'te görülmektedir.

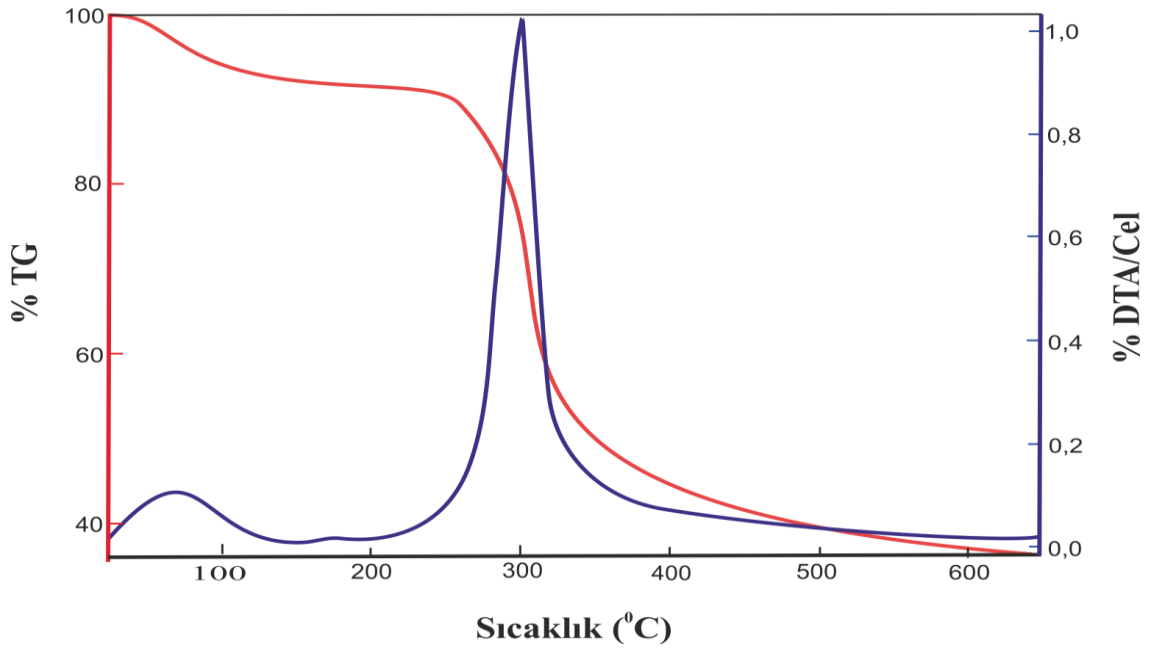


Şekil 4.14. Saf kitosan, polikarbazol ve 0,30 mg kitosan varlığında elde edilen polikarbazol/kitosan kompozitinin FT-IR spektrumları

Yapı tayini için FT-IR analizlerinin tek başına yeterli olan bir teknik olmadığı bilinmektedir. Yapıda izlenen bazı sinyaller belirsiz olabilmekle beraber gözlenen sinyaller fonksiyonel grupların yerlerini belirtmektedir. Fonksiyonel gruba ait sinyalin gözlenmediği durumda o grubun molekülde bulunmadığı varsayılabilir. Kompozit yapıların FT-IR spektrumlarında kompoziti oluşturan yapıların içeriği fazla olanının karakteristik pikleri daha baskın gözlenebilmektedir. Bu yüzden yapılan çalışmada, sentezlenen kompozit yapıda polikarbazol miktarına göre kitosan miktarının daha az oluşu, kompozit spektrumunun polikarbazol spektrumuna daha çok benzerlik göstermesine sebep olmuştur.

4.8. Polimer ve Kompozit Yapıların Termogravimetrik Analizleri

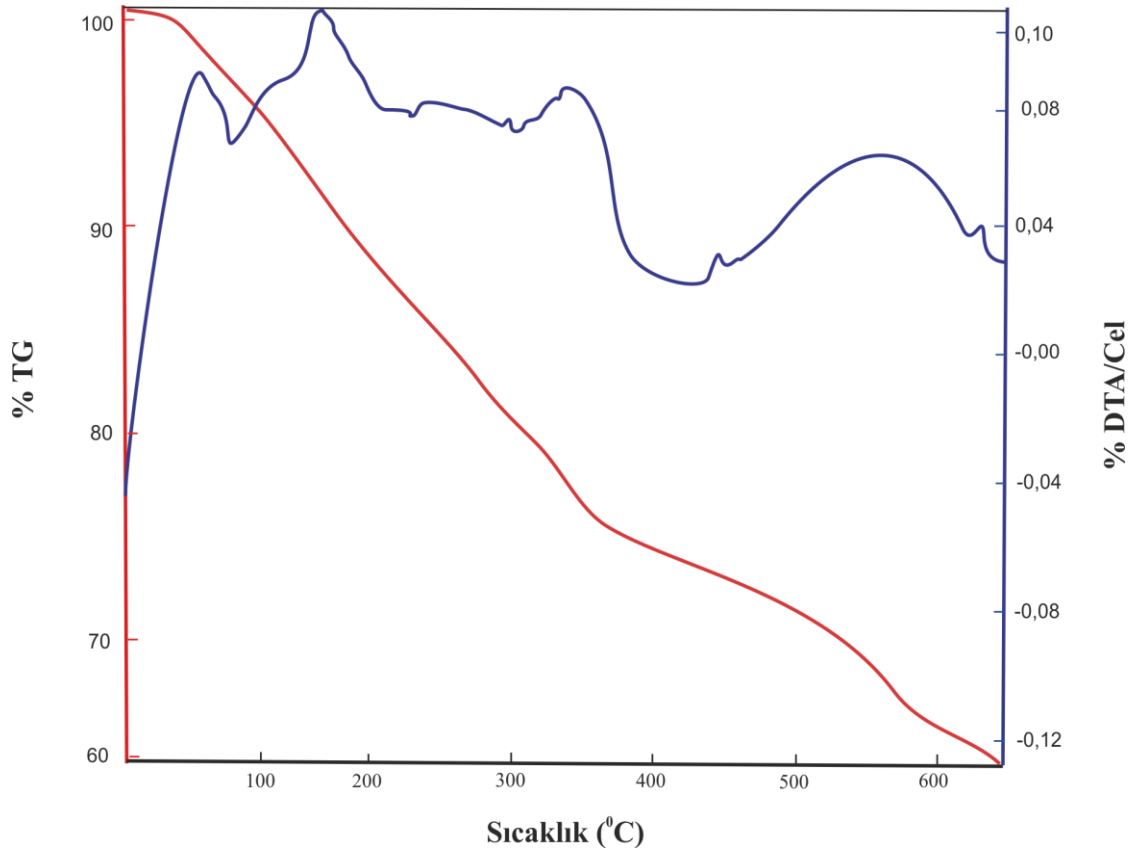
Potansiyostatik olarak +1,4 V'ta platin levha elektrotta biriktirilerek elektrot yüzeyinden sıyrılan polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozitlerinin termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. Polimerik yapıların ve karşılaştırma amacıyla saf kitosanın 30-650°C aralığındaki termogramları incelenmiştir. Sıcaklık artışıyla polikarbazol, kitosan ve polikarbazol/kitosan kompozit yapılarında kütle kayıpları tespit edilmiştir. İlk olarak su, asetonitril ve uçucu dopantların uzaklaşmasıyla kütle kayıplarının gözlendiği, ardından polimer ve kompozit yapılara ait zincir bozunmalarının gerçekleştiği görülmüştür. Kompozit yapının termal kararlılığının polikarbazolün kararlılığından yüksek olduğu görülmüştür. Saf kitosana ait termogram Şekil 4.15.'te görülmektedir.



Şekil 4.15. Saf kitosanın TGA termogramı

Saf kitosanın termogramında sıcaklık artışıyla iki önemli kütle kaybı görülmüştür. Kitosanda görülen ilk kütle kaybı 30-100°C aralığında (El-Hefien vd., 2009; Hu vd., 2010; Dhawade vd., 2012) yapıya adsorbe olmuş sudan kaynaklanmaktadır. Kitosanın ikinci basamaktaki kütle kaybı ise 250-350°C'de görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında kitosan zincirleri kopmakta, moleküler yapı bozunmaktadır (Sakurai vd., 2000; Zeng, vd., 2004; Hritcu vd., 2009; Dhawade vd., 2012). Şekil 4.17.'de kitosanda 0-100°C sıcaklıkları arasında %7,8 kütle kaybı, 170-600°C sıcaklıkları arasında %55'lik kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir.

Polikarbazole ait termogram incelendiğinde, sıcaklık artışıyla üç önemli kütle kaybının gözlemlendiği görülmektedir (Şekil 4.17.). İlk kütle kaybı 30-80°C aralığında gözlenmiş, bu sıcaklıkta görülen kütle kaybının asetonitril gibi uçucu maddeler olduğu tahmin edilmektedir. Polikarbazolün ikinci kütle kaybı 250-400°C aralığında gözlenmiştir. Bu sıcaklık aralığında dopant yapılar uzaklaşmaktadır. En büyük kütle kaybı ise 400-650°C aralığında, polikarbazol zincirlerinin kopmasıyla (Hua-Ming vd., 2008), gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık aralığında moleküler yapı bozulmaktadır.



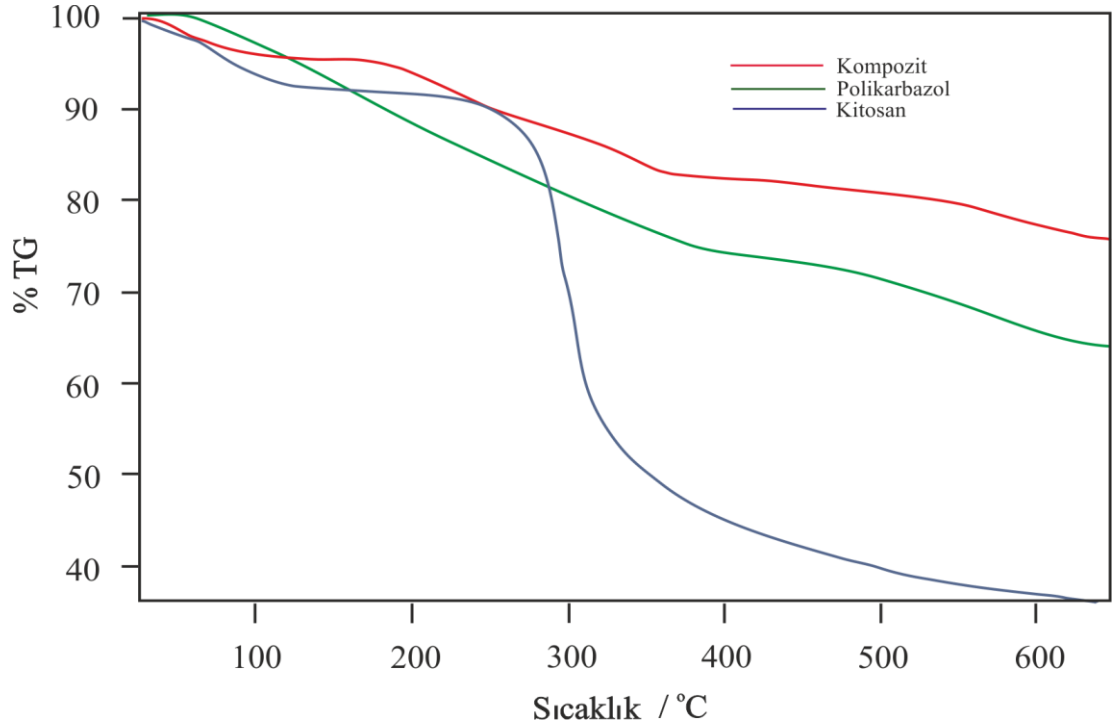
Şekil 4.16. Polikarbazolün TGA termogramı

Şekil 4.16.'dan polikarbazolde 0-100°C sıcaklıkları aralığında %3,5 kütle kaybı, 100-400°C sıcaklıkları aralığında %22 kütle kaybı ve 400-650°C sıcaklıkları aralığında %10 kütle kaybının gerçekleştiği görülmektedir.

Polikarbazol/kitosan kompozitine ait termogram incelenecek olursa, ilk kütle kayıpları yaklaşık 30-130°C aralığında görülmüştür. Kompozitteki bu kütle kayıpları su ve asetonitril gibi uçucu maddelerden kaynaklanmaktadır. Belirgin olarak tespit edilen ikinci kütle kaybı yaklaşık 250-400°C aralığında dopantların uzaklaşması olarak düşünülmektedir. Kütle kaybının en çok ve belirgin şekilde görüldüğü sıcaklık aralığı

400-650°C'dir. Bu sıcaklık aralığında kompozit yapı degradasyona uğramakta ve polimer zincir yapısı bozulmaktadır. Kompozitte 0-150°C sıcaklıkları aralığında %3,9; 150-350°C sıcaklıkları aralığında %10,3 ve 250-650°C sıcaklıkları aralığında %9,5'lik kütle kayıplarının olduğu görülmüştür.

Kitosan, polikarbazol ve 0,2 mg kitosan varlığında sentezlenmiş kompozitin termogramları Şekil 4.17.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Saf kitosan, polikarbazol ve 0,20 mg kitosan varlığında elde edilen kompozitin TGA eğrileri

Şekil 4.17.'de kompozitin termal kararlılığının polikarbazolden daha iyi olduğu görülmüştür.

Kitosan, polikarbazol ve kitosan/polikarbazol kompozit yapılarına ait termogramlarından elde edilen kütle kayıpları Çizelge 4.1.'de gösterilmiştir.

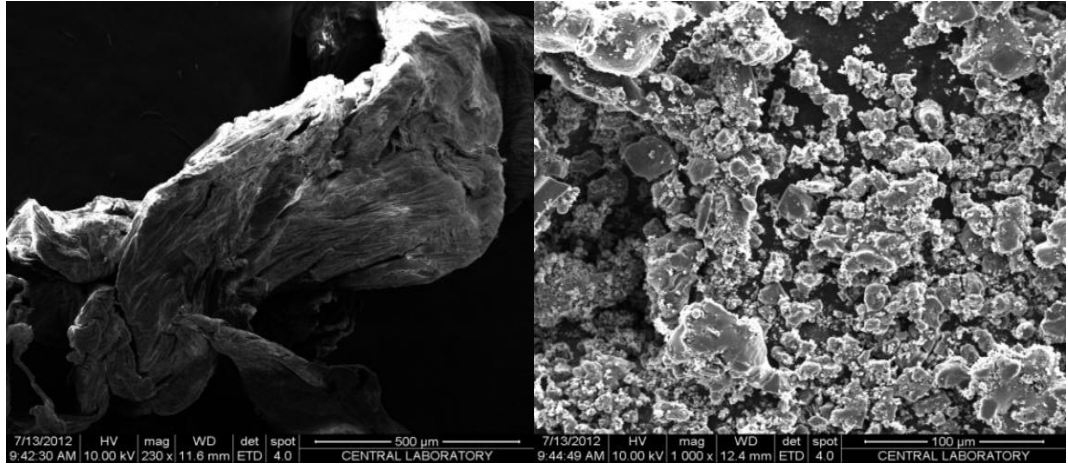
Çizelge 4.1. Polimer ve kompozit yapıların kütle kayıpları

Polimer ve kompozit yapılar	30-650°C arası kütle kaybının % bileşimleri		
	30-200°C	200-400°C	650°C ye kadar
Kitosan	8,5	46,3	9,2
Polikarbazol	12,1	13,8	10,1
Polikarbazol/kitosan kompoziti	5,5	11,5	6,7

Kompozit yapıdaki kütle kayıplarının polikarbazol polimerine göre daha az olduğu Çizelge 4.1.'de görülmektedir. Dolayısıyla, polikarbazol/kitosan kompozit yapının termal olarak daha kararlı olduğu tespit edilmiştir.

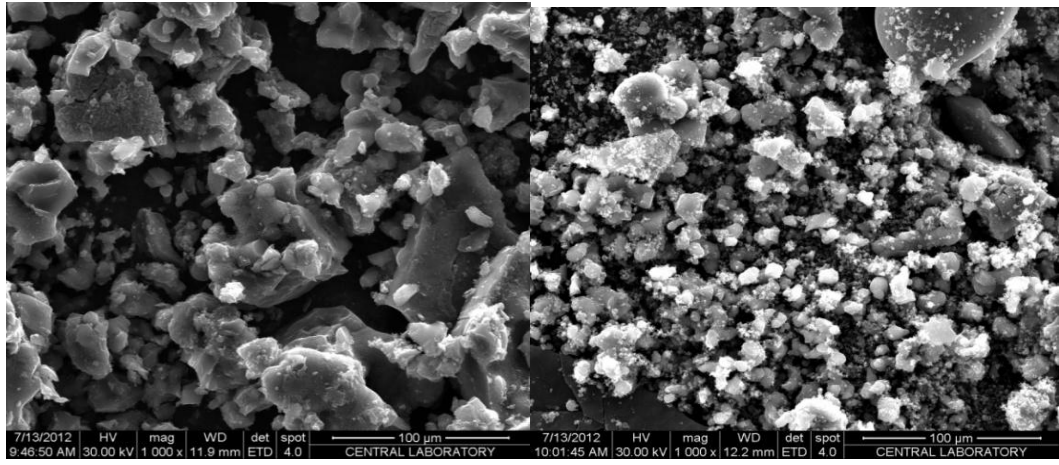
4.9. Polimer ve Kompozit Yapıların Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

Elektrokimyasal, spektroskopik ve termal yöntemlerin ardından, polimer ve kompozit yapıların yüzey morfolojik incelemeleri taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Polimerik ve kompozit yapılara ek olarak karşılaştırma amaçlı saf kitosana ait görüntüler de değerlendirilmiştir (Şekil 4.18.).



(a)

(b)

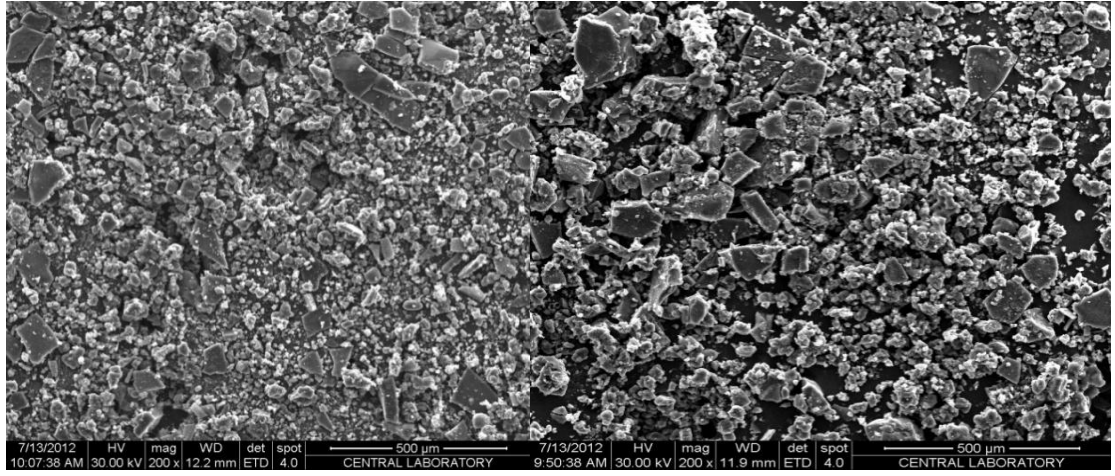


(c)

(d)

Şekil 4.18. Saf kitosan, polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozitlerin SEM görüntüleri, (a) saf kitosan, (b) polikarbazol, (c) 0,1 mg kitosan varlığında elde edilen kompozit, (d) 0,2 mg kitosan varlığında elde edilen kompozit

Yukarıdaki görüntüler incelendiğinde, saf kitosanın homojen bir görünümde olduğu (Thanpitcha vd., 2006; Demetgül ve Serin, 2008), polikarbazolün ise daha engebeli ve yığın bir yapı gösterdiği görülmektedir. Ayrıca, yapısında farklı miktarlarda kitosan bulunduran kompozit yapıların görüntülerinde ise küçük boyutlu tanecik yapıların olduğu ve saf polimere ait morfolojinin değiştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.19.).



(a)

(b)

Şekil 4.19. Farklı miktarlarda kitosan içeren polikarbazol/kitosan kompozitlerin SEM görüntüleri, (a) 0,2 mg kitosan varlığında (b) 0,4 mg kitosan varlığında elde edilen kompozit

5. SONUÇLAR

İletken polimerler, polimer kimyasının önemli ve yeni araştırma konularından birisidir. Bu nedenle iletken polimerlere yönelik araştırmaların gelişimine bağlı olarak özellikle enerji depolama, elektrokataliz, organik elektrokimya, biyoelektrokimya, fotoelektrokimya, elektroanaliz, sensörler, mikro sistem teknolojileri, mikrodalga görüntüleme teknikleri ve korozyon önlenmesi gibi alanlarda çok geniş uygulama potansiyeli bulunan bu materyallere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Polikarbazol de bahsedilen bu çalışmalarda uygulama alanı bulan iletken polimerlerden biridir. Ancak mekanik dayanıklılığının düşük olması kullanım alanını sınırlayan bir faktördür. Polikarbazolün bu zayıf özelliğini iyileştirmek amacıyla, bu çalışmada, son yıllarda diğer endüstriyel alanlardaki kullanımının yanında özellikle kompozit yapımında sıkça kullanılmaya başlanan mekanik dayanıklılığı yüksek bir biyopolimer olan kitosan ile polikarbazol/kitosan kompozit filmi elde edilmek hedeflenmiştir.

Dönüşümlü voltametri ve kunoamperometri yöntemleriyle polikarbazol/kitosan kompozit filmlerinin elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Platin elektrot üzerinde, lityum perklorat/asetonitril elektrolit ortamında, 0,0 V ile +1,6 V[Ag/AgCl] potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozit filmleri elde edilmiştir. Optimum monomer konsantrasyonu belirlendikten sonra farklı miktarda kitosan içeren elektrolit ortamında sentezlenen filmlerin elektrokimyasal davranışları karşılaştırılmıştır. Polimer ve kompozit yapıların dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde kompozit yapılarda akım yoğunluğunun daha yüksek olduğu görülmüş, kompozitlerdeki kitosan miktarları arttıkça akım yoğunluklarında artış olduğu tespit edilmiştir.

Daha sonra polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozit filmlerinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi, infrared spektroskopisi ve termal analiz yöntemleriyle incelemelerinin gerçekleştirilmesi amacıyla +1,4V[Ag/AgCl] sabit potansiyelde platin levha elektrotta biriktirilmesiyle polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozit filmleri elde edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerden optimum biriktirme süresi film kalınlığına bağlı olarak 15 dakika olarak belirlenmiştir.

Sentezlenen bu yapıların FT-IR ve TGA analizleri yapılmış, ayrıca yüzey morfolojileri SEM tekniği ile aydınlatılmıştır.

Polikarbazol ve polikarbazol/kitosan kompozitlerinin TGA analizleri incelendiğinde kompozitlerde kitosan miktarı arttıkça, yapıda daha az kütle kayıplarının olduğu görülmüş, dolayısıyla termal kararlılığın arttığı tespit edilmiştir.

Polimer ve kompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde saf kitosanın homojen görüntüde olduğu, polikarbazolün ise engebeli/yığın bir yapı sergilediği görülmüştür. Sentezlenen kompozitlerde kitosan miktarına bağlı olarak morfolojik yapının değişim gösterdiği, dolayısıyla yapıya kitosanın katıldığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada, daha önce sentezlenmeyen polikarbazol/kitosan iletken kompozitleri elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Polimer zinciri yapısına kitosanın katılmasıyla hem mekanik dayanıklılığı yüksek hem de elektriksel iletkenliği yüksek bir kompozit film elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Akkum, V., 2006. Galvanik anotla yapılan katodik koruma uygulamalarında anot verimliliğinin belirlenmesi ve ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Aksungur, P., Sungur, A., Ünal, S., İskit, A.B., Squier, C.A., ve Şenel, S., 2004. Chitosan delivery systems for the treatment of oral mucositis: In vitro and in vivo studies, *Journal of Controlled Release*, 98, 269-279.
- Alakara, Ş., 2006. Azobisisobütironitril başlatıcısı ile poli (etilen teraftalat) liflere metakrilamidin aşılması, Yüksel Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Armutçu, M., ve Sezer, E., 2008. Poli (N-vinilkarbazol) kaplamaların paslanmaz çelik korozyonunu önlemedeki etkileri, XI. Uluslararası Korozyon Sempozyumu, İzmir, 556-566.
- Ateş, M., ve Saraç, A.S., 2008. Karbazol içerikli kopolimerlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ve sensör davranışları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilim ve Teknoloji Programı, Ayazağa, İstanbul, 6, 62-73.
- Aydın, A., ve Kaya, İ., 2012. Synthesis and characterization of yellow and green light emitting novel polymers containing carbazole and electroactive moieties, *Electrochimica Acta*, 65, 104-114.
- Balun Kayan, D., 2009. Azot ve karbondioksitin yüksek basınçta elektrokimyasal indirgenmesi, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Bereket, G., Hür, E., ve Şahin, Y., 2005. Progress in Organic Coatings, 54, 63-72.
- Beşergil, B., 2008. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, İzmir.
- Butler, B.L., Vergano, P.J., Testin, R.F., Bunn, J.N., ve Wiles, J.L., 1996. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage, *Journal Food of Science*, 61, 953-955, 961.
- Carrood, P.A., ve Tom, R.A., 1978. Bioconversion of shellfish chitin wastes: Process conception and selection of microorganisms, *Journal Food of Science*, 43, 1128-1161.
- Chatterjee, S., Adhya, M., Guha, A.K., ve Chatterjee, B.P., 2005. Chitosan from *Mucor rouxii*: Production and physico-chemical characterization, *Process Biochemistry*, 40, 395-400.
- Dhawade, P.P., ve Jagtap R.N., 2012. Characterization of the glass transition temperature of chitosan and its oligomers by temperature modulated differential scanning calorimetry, *Pelagia Research Library Advances in Applied Science Research*, 3 (3): 1372-1382.

- Chen, C., Liau, W., ve Tsai, G., 1998. Antibacterial effects of N-Sulfonated and N-Sulfo benzoyl chitosan and application to oyster preservation, *Journal Food Protection*, 61, 1124-1128.
- Çetiner, S., Kaloğlu, F., Karakaş, H., ve Saraç, A.S., 2010. İletken tekstil yüzey oluşumu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Tekstil Teknolojisi ve Tasarımı Fakültesi, İstanbul.
- Demetgül, C., 2008. Katı desteğe tutturulmuş oksim bileşiklerinin ve metal komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Demetgül, C., ve Serin, S., 2008. Synthesis and characterization of a new vic-dioxime derivative of chitosan and its transition metal complexes, *Carbohydrate Polymers*, 72, 506–512.
- Demir, A., ve Seventekin, N., 2009. Kitin, Kitosan ve Kullanım Alanları, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3- 2, 92-103.
- Dolaş, H., Ateş, M., ve Saraç, A.S., 2008. Farklı çözücülerin karbon fibere kaplanmış karbazol üzerindeki etkilerinin elektrokimyasal yöntemlerle incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi, Maslak, İstanbul.
- Dubois, M.A., Dozol, J.F., ve Massiani, C., 1995. Pyrolysis and ineration of cationic and anionic ion-exchange resins-identification of volatile degradation compounds, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 31, 129.
- Duman, S.S., ve Şenel, S., 2004. Kitosan ve veteriner alanındaki uygulamaları, *Veteriner Cerrahi Dergisi*, 10, 3-4, 62-72.
- El-Hefien, E.A., Elgannoudi, E.S., Mainal, A., ve Yahaya, A.H., 2010. Characterization of chitosan in acetic acid: Rheological and thermal studies, *Turkish Journal of Chemistry*, 34, 47-56.
- Erbil, M., 2002. Korozyon hızının Alternatif Akım impedansı tekniği ile ölçümü ve uygulamaları, 8. Uluslar arası Korozyon Sempozyumu, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 29-40.
- Erbil, M., 1987. Alternatif Akım (AC) İmpedansı yöntemiyle korozyon hızının belirlenmesi, *DOĞA TU Kim. D.*, 11(3): 100-111.
- Ersöz, A., 2010. Aletli Analiz, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- Fang, S.W., Li, C.F., ve Shih, D.Y.C., 1994. ANTifungal Activity of chitosan and its presevative effect on low-sugar candied kumquat, *Journal Food Protection*, 56, 136-140.
- Fouda, M.M., 2005. Use of Natural Polysaccharides in Medical Texttile Applications, Doktora Tezi, Essen University, Duisburg.
- Gerard, M., Chaubey, A., ve Malhotra, B.D., 2002. Application od conducting polymers to biosensors, *Biosens Bioelctron*, 17, (5), 345-59.

- Grigoras, M., ve Antonoaia, N.C., 2005. Synthesis and characterization of some carbazole-based imine polymers, *European Polymer Journal*, 41, 1079–1089.
- Gupta, B. ve Prakash, R., 2010. Interfacial polymerization of carbazole: Morphology controlled synthesis, *Synthetic Metals*, 160, 523-528.
- Gupta, B., Sing, A.K., ve Prakash, R., 2010. Electrolyte effects on various properties of polycarbazole, *Thin Solid Films*, 519, 1016-1019.
- Guibal, E., 2005. Hetrogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review, *Progress in Polymer Science*, 30, 71-109.
- Guibal, E., 2004. Metal ion interactions with chitosan-a review, *Separation and Purification Technology*, 38, 43-74.
- Hoagland, P.D., ve Parris, N., 1996. Chitosan/Pectin laminated films, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 1915-1919.
- Ho Chen, C., ve Feng Dai, Y., 2011. Effect of chitosan on interfacial polymerization of aniline, *Carbohydrate Polymers*, 84, 840-843.
- Hritcu, D., Popa, M., Popa, N., Badescu, V., ve Balan, V., 2009. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanospheres, *Turkish Journal of Chemistry*, 33, 785-796.
- Hua-Ming, M., Hong-Lin, Z., Jing- Kun, X., Chang-Li, F., Bin, D., Li-Qiang, Z., ve Feng, Z., 2008. Electrochemical Polymerization of Carbazole in Acetic Acid Containing Boron Trifluoride Diethyl Etherate, *Chinese Journal of Chemistry*, 26, 1922-1928.
- Hwang, D., ve Damodaran, S., 1995. Selective Precipitation and removal of lipids from cheese whey using chitosan, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 33-37.
- İkinci, G., Şenel, S., Akıncıbay, H., Kaş, S., Erciş, S., Wilson, C.G., ve Hıncal, A.A., 2002. Effect of chitosan on a periodontal pathhogen porphyromonas gingivalis, *İnternational Journal of Pharmaceutics*, 235,121-127.
- Kaloğlu, F., Karataş, H., Ünlü, B., Soybilge, P., ve Demir, E., 2000. Elektriksel İletken Malzemeler, İstanbul Teknik Üniversitesi, Tekstil Teknolojileri ve Tasarımı Fakültesi, İstanbul.
- Kayasan, E., 2010. Polipirol/Polikarbazol kompozit materyalinin elektrokimyasal olarak eldesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak.
- Kolhe, P., ve Kannan, R., 2003. İmprovement in ductility of chitosan through blending and copolymerization with PEG: FTIR investigation of molecular interactions, *Biomacromolecules*, 4, 173-180.
- Köleli, F., Röpke, T., ve Hamann, C.H., 2003. Electrochemical impedance spectroscopic investigation of CO₂ reduction on polyaniline in methanol, *Electrochimica Acta*, 48, 1595-1601.

- Kweon, H.Y., Um, I.C., ve Park, Y.H., 2001. Structural and thermal characteristics of *Antheraea pernyi* silk fibroin/chitosan blend film, *Polymer*, 42, 6651-6656.
- Lim, S.H., 2002. Synthesis of a fiber-reactive chitosan derivative and its application to cotton fabric as an antimicrobial finish and a dyeing-improvin agent, *Doktora Tezi*, Kuzey Karolina Devlet Üniversitesi, Kuzey Karolina.
- Lopez-Leon, T., Carvalho, E.L.S., Seijo, B., Ortega-Vinuesa, J.L., ve Bastos-Gonzalez, D., 2005. Physicochemical Characterization of chitosan nanoparticles: Electrokinetic and stability behavior, *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 344-351.
- Macit, H., 1999. İletken Polikarbazolün Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu, *Bilim Uzmanlık Tezi*, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak.
- Macit, H., Şen, S., ve Saçak, M., 2005. Electrochemical synthesis and characterization of polycarbazole, *Journal of Polymer Science*, 96, 894-898.
- Mansuri, S., Lavigne, P., Corsi, K., Benderdour, M., Beaumont, E., ve Fernandes, J. C., 2004. Chitosan–DNA nanoparticles as non-viral vectors in gene therapy: Strategies to improve transfection efficacy, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57, 1–8.
- Martinez-Camacho, A.P., Cortez-Rocha, M.O., Ezquerro-Brauer, J.M., Graciano-Verdugo, A.Z., Rodriguez-Felix, F., Castillo-Ortega, M.M., Yepiz-Gomez, M.S., ve Plascencia-Jatomea, M., 2010. Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties, *Carbohydrate Polymers*, 82, 305-315.
- Micera, G., Deiana, S., Dessi, A., Decock, P., Dubois, B., ve Kozlowski, H., 1986. Copper and vanadium complexes of chitosan in chitin in nature and technology, (Muzzarelli, R.A.A., Jeuniaux, C., Gooday, G.W., eds), 565-567, Plenum Press, New York, USA.
- Mengoli, G., Musiani, M.M., Schreck, B., ve Zecchin, S., 1988. Electrochemical Synthesis and Properties of Polycarbazole films in Protic acid media, *Journal Electroanalytic Chemistry*, 246, 73-76.
- Morishima, Y., 1992. Photoinduced electron transfer in amphiphilic polyelectrolyte systems, *Advances in Polymer Science*, 104, 51-96.
- Mourya, V.K., ve Inamdar, N.N., 2008. Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore, *Reactive and Functional Polymers*, 68, 1017-1019.
- Muzzarelli, R.A.A., 1977. Chitin, Pergamon Press, Oxford.UK.
- Nishino, H., Yu, G., Heeger, A.J., Chen, T.A., ve Rieke, R.D., 1995. Synthetic Metals, 68, 243-247.
- No, H.K., ve Meyers, S.P., 1995. Preparation and characterization of chitin and chitosan-a review, *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 4, 27-52.

- Onat, T., 2011. Asidik ortamda çeliğin korozyonuna karbazolün etkilerinin elektrokimyasal olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Papez, V., İnganas, O., Cimreva, V., ve Nesp'rek, S.J., 1990. Electrochemical prapotation and study of thin poly(N-vinylcarbazole) layers, Journal of Electroanalytical Chemistry, 282, 123.
- Papineau, A.M., Hoover, D.G., Knorr, D., ve Farkas, D.F., 1991. Antimicrobial efectof water-soluble chitosans with high hydrostatic pressure, Food Biotechnology, 5, 45-57.
- Pawlak, A., ve Mucha, M., 2003. Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blend, Thermochimica Acta, 396, 153-166.
- Pekmez, N., 1992. İletken polianilinin susuz ortamda elektrokimyasal olarak eldesi; elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Peniche-Covas, C., Arguelles- Monal, W., ve San Roman, J.A., 1993. Kinetic study of the thermal degradation of chitosan and a mercaptan derivate of chitosan, Polymer Degradation and Stability, 39, 21-28.
- Perçin, S., 2002. Poli(anilin-ko-haloanilinler) kimyasal sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Prodromidis, M.I., 2009. Impedimetric immunosensors-A review, Electrochimica Acta, doi: 10.1016/j.electacta.2009.01.081.
- Raafat, D., Barga, K., Haas, A., ve Sahl, H.G., 2008. Insights into Mode of Action of Chitosan as an Antibacterial Compound, Applied and Enviromental Microbiology, 74, 12, 3764.
- Radhakumary, C., Divya, G., Nair, P.D., Mathew, S., ve Reghunadhan Nair, C.P., 2003. Graft copolymerization of 2-hydroxy ethyl methacrylate onto chitosan with cerium (IV) ion I. Synthesis and characterization, Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry, 40, 715-730.
- Revah-Moiseev, S., ve Carroad, A., 1981. Conversion of the enzymatic hydrolysate of shellfish waste chitin to single-cell protein, Biotechnology and Bioengineering, 23, 1067-1078.
- Roncali, J., 1992. Conjugated poly(Thiophenes) -Synthesis, Functionalization, and Applications, Chemical Reviews, 92, 711-738.
- Saçak, M., 2010. Polimer Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saçak, M., 2005. Polimer Teknolojisi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, Ankara.

- Saçan, L., Çirpan, A., Çamurlu, P., ve Toppare, L., 2006. Conducting polymers of succinic acid bis-(2-thiopen-3-yl-ethyl) ester and their electrochromic properties, *Synthetic Metals*, 156, 190-195.
- Sakurai, K., Maegawa, T., ve Takahashi, T., 2000. Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends, *Polymer*, 41, 7051-7056.
- Saraç, A.S., Doğru, E., Ateş, M., ve Parlak, E.A., 2006. Electrochemical Synthesis of N-Methylpyrrole and N-Methylcarbazole Copolymer on Carbon Fiber Microelectrodes, and Their Characterization, *TÜBİTAK*, 30, 401-418.
- Saraç, A.S., Evans, U., Seratoni, M., Clohessy, J., ve Cunnane, V.J., 2004. Electrochemical and morphological study of the effect of polymerization conditions on poly (terthiophene), *Surface & Coatings Technology*, 182, 1, 7-13.
- Saraç, A.S., Ateş, M., ve Parlak, E.A., 2004. Electrochemical copolymerization of N-methyl pyrrole with carbazole, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 53, 785-798.
- Saraswathi, R., Gerard, M., ve Malhotra, B.D., 1999. Characteristics of Aqueous Polycarbazole Batteries, *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 145-150.
- Sarıkaya, Y., 2008. Fizikokimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sezer, E., Ustamehmetoglu, B., ve Saraç, A.S., 1997. Chemical and electrochemical polymerization of pyrrole in the presence of N-substituted carbazoles, *Synthetic Metals*, 107, 7-17.
- Shahidi, F., Arachchi, J.K.V., ve Jeon, Y.J., 1999. Food Application of Chitin and Chitosan, *Trends in Food Science and Technology*, 10, 37-51.
- Shahidi, F., 1995. Role of chemistry and biotechnology in value-added utilization, *Can. Chem. News*, 25-29.
- Shahidi, F., ve Synowiecki, J., 1991. Isolation and characterization of nutrients and value-added products from snow crab (*Chionoecetes opilio*) and shrimp (*Pandalus borealis*) processing discards, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39, 1527-1532.
- Shigemasa, Y., Matsuura, H., ve Sashiwa, H., Saimoto, H., 2006. Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin, *International Journal of Biological Macromolecules*, 18, 237.
- Sorlier, P., Denuzie're, A., Viton, C., ve Domard A., 2001. Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan, *Biomacromolecules*, 2, 762-772.

- Spasov, S.A., ve Arnaudov, A., 1978. Application of spectroscopy in organic chemistry, Nauka i Izkustvo, Sofia, 107-115, 151-156.
- Srinivasa, P.C., Ramesh, M.N., Kumar, K.R., ve Tharanathan, R.N., 2004. Properties of chitosan films prepared under different drying conditions, Journal of Food Engineering, 63, 79-85.
- Sun, W., ve Payne, G.F., 1996. Tyrosinase-containing chitosangels: Acombined catalyst and sorbent for selective phenol removal, Biotechnology and Bioengineering, 51, 79-86.
- Sudharshan, N.R., Hoover, D.G., ve Knorr, D., 1992. Antibacterial action of chitosan, Food Biotechnology, 6, 257-272.
- Şahin, M., 2007. Kitosanın schiff baz türevlerinin sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Tan, S.C., Tan, T.K., Wong, S.M., ve Khor, E., 1996. The chitosan yield of zygomycetes at their optimum harvesting time, Carbohydrate Polymers, 30, 239-242.
- Taoudi, H., Bernede, J.C., Bonnet, A., Morsli, M., ve Goday, A., 1997. Influence of the electrochemical conditions on the properties of polymerized carbazole, Solid Thin Films, 304, 48-55.
- Thacharodi, D., ve Rao, K.P., 1993. Release of nifedipine through crosslinked chitosan membranes, International Journal of Pharmaceutics, 96, 33-39.
- Thanpicha, T., Sirivat, A., Jamieson, ve A.M., Rujiravanit, R., 2006. Preparation and characterization of polyaniline/chitosan blend film, Carbohydrate Polymers, 64, 560-568.
- Tian, F., Liu, Y., Hu, K., ve Zhao, B., 2004. Study of the depolymerization behavior of chitosan by hydrogen peroxide, Carbohydrate Polymers, 57, 31-37.
- URL-1, [http://www.polimerler.com/iletken %20 polimerler/iletken %20 polimerler.htm](http://www.polimerler.com/iletken%20polimerler/iletken%20polimerler.htm), İletken Polimerler, 2 Mart 2013.
- URL-2, [http://www.vanderbilt.edu/ANS/psychology/health_ psychology/chitosan1.htm](http://www.vanderbilt.edu/ANS/psychology/health_psychology/chitosan1.htm), Chitosan, 4 Ocak 2013.
- URL-3, <http://new.amatek.com/content-manager/files/PAR/078.pdf>, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Princeton Applied Research, 16 Şubat 2013.
- Uragami, T., Matsuda, T., Okuno, H., ve Miyata, T., 1994. Structure of chemically modified chitosan membrans and their chatecteristics of permeation and seperationof Aqueous ethanol solutions, Journal of Membrane Science, 88, 243-251.

- Uzkara, E., 2010. Çeşitli karbazol bileşiklerinin tetrasiyanoetilen ile komplekslerinin hazırlanması ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Verghese, M., Sundaresan, N.S., Basu, T., ve Malhotra, B.D., 1995. Electroactivity and proton doping of polycarbazole, *Journal of Materials Science Letter*, 14, 401-404.
- Vikhoreva, G.A., Shablyukova, E.A., ve Kil'deeva, N.R., 2001. Modification of chitosan films with glutaraldehyde to regulate their solubility and swelling, *Fibre Chemistry*, 33, 206-210.
- Yalçınkaya, S., 2013. Electrochemical synthesis of poly (o-anisidine)/chitosan composite on platinum and mild steel electrodes, *Progress in Organic Coatings*, 76, 181-187.
- Yalçınkaya, S., Demetgül, C., Timur, M., ve Çolak, N., 2010. Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrole/chitosan composite on platinum electrode: Its electrochemical and thermal behaviors, *Carbohydrate Polymers*, 79, 908-913.
- Yapi.Abe, S., Bernede, J.C., Delvalle, M.A., Tregouet, Y., Ragot, F., Diaz, F.R., ve Lefrant, S., 2002. Electroluminescent polycarbazole thin films obtained by electrochemical polymerization, *Synthetic Metals*, 126, 1-6.
- Yavuz, A.G., Uygun, A., ve Can, H.K., 2011. The effect of synthesis media on the properties of substituted polyaniline/chitosan composites, *Carbohydrate Research*.
- Yavuz, A.G., Uygun, A., ve Bhethanabotla, V.R., 2010. Preparation of substituted polyaniline/chitosan composites by in situ electropolymerization and their application to glucose sensing, *Carbohydrate Polymers*, 81, 712-719.
- Yavuz, A.G., Uygun, A., ve Bhethanabotla, V.R., 2009. Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization, *Carbohydrate Polymers*, 75, 448-453.
- Yazgan, İ., 2010. Kitosanın kimyasal modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Yazıcı, P., 2007. Karbazol/Metil etil keton formaldehit reçinesi (Cbz/MEKF-R) komonomerinin sentezi ve polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zeng, M., Fang, Z., ve Xu, C.J., 2004. Novel method of preparing microporous membrane by selective dissolution of chitosan/polyethylene glycol blend membrane, *Membrane Science*, 230, 175-181.
- Zhenhong, W., Jingkun, X., Guangmind, N., Yukou, D., ve Shouzhi, P., 2006. Low-potential electrochemical polymerization of carbazole and its alkyl derivatives, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589, 112-119.

- Zotti, G., Zecchin, S., Schiavan, G., Seraglia, R., Berlin, A., ve Canavesi, A., 1994. Structure of polyindoles from anodic coupling of indoles-an electrochemical approach, *ChemistryMaterials*, 6(10), 1742-1748.
- Zvezdova, D., 2010. Synthesis and characterization of chitosan from marine sources in Black Sea, *Научни Трудове на Русенския Университет*, 49, 9.1.
- Wang, J., 2000. "Controlled-potential Techniques" *Analytical Electrochemistry*, Second Edition Wiley-VCH.
- Wong, D.W.S., Gastineau, F.A., Gregorski, K.A., Tillin, S.J., ve Pavlath, A.E., 1992. Chitosan-lipid films: Microstructure and surface energy, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 540-544.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Veysel POLAT

Doğum Yılı : 1980

Eğitim Bilgileri (Kurum ve Yıl)

Lisans : İnönü Üniversitesi; 1998-2003

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi; 2010-2013

İletişim Bilgileri

Adres : Şamlı Mah. Zenginler Apt. Kat:1 No:1, Aksaray

Telefon : 0505 257 16 48

E-posta : veysp@hotmail.com