

**TERMOKROMİK ÖZELLİK GÖSTEREN POLİVİNİL ALKOL
BAZLI JEL VE FİMLERİN UV VE EMPEDANS
SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ**

Bilge YILMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2007
ANKARA**

Bilge YILMAZ tarafından hazırlanan “TERMOKROMİK ÖZELLİK GÖSTEREN POLİVİNİL ALKOL BAZLI JEL VE FİLMLEİN UV ve EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Tez Danışmanı, Kimya Müh. Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile İleri Teknolojiler Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Süleyman TEKELİ

Metal Böl. Malzeme Anabilim Dalı, G.Ü

Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Kimya Müh. Anabilim Dalı, G.Ü

Doç. Dr. Şemsettin ALTINDAL

Fizik Bölümü Anabilim Dalı, G.Ü

Doç. Dr. İrfan AR

Kimya Müh. Anabilim Dalı, G.Ü

Yrd. Doç. Dr. Atilla BIYIKOĞLU

Makina Müh. Anabilim Dalı, G.Ü

Tarih: 10.10.2007

Bu tez ile G.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Bilge YILMAZ

**TERMOKROMİK ÖZELLİK GÖSTEREN POLİVİNİL ALKOL BAZLI JEL VE
FİLMLERİN UV VE EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMLERİYLE
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Bilge YILMAZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ekim 2007**

ÖZET

Termokromik maddeler; oda termometrelerinde, buzdolaplarında, akvaryumlarda, tekstil uygulamalarında, medikal alanlarda, takı sektöründe, mikrodalga sistemlerde, boya ve mürekkep yapımında, fiber optik sensör üretiminde ve daha birçok uygulamada geniş kullanım alanı bulduğundan dolayı önem kazanmıştır. Bu çalışmada katkılı polivinil alkol filmlerinin dielektrik özellikleri ve jellerinin termokromik özellikleri incelenmiştir. Polivinil alkole katkı maddesi olarak kobalt (II) klorür ve ortofosforik asit eklenmiştir. Polivinil alkolün molekül ağırlığı kobalt klorür ve ortofosforik konsantrasyonları ayrı ayrı sistemlerde değiştirilerek elde edilen filimler impedans spektroskopisi ile ölçülerek dielektrik özellikleri karşılaştırılmıştır. Polivinil alkol baz alınarak elde edilen bazik ve nötr jellerin sıcaklıkla pH larının değişmesi sonucunda meydana gelen absorbans değişimleri Lamda 900 model UV-VIS-NIR spektrofotometresi ile ölçülerek termokromik özellikleri belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.140
Anahtar Kelimeler : Termokromik, dielektrik,
Sayfa adedi : 94
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

**ANALYSIS OF FILMS AND GELS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL
HAVING THERMOCHROMIC PROPERTIES WITH METHODS OF
UV AND IMPEDANCE SPECTROSCOPY
(M. Sc. Thesis)**

Bilge YILMAZ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
OCTOBER 2007**

ABSTRACT

Thermochromic materials have gained importance, due to their extensive use in a number applications including; room thermometers, refrigerators, aquariums, textile industry, physiology and medicine, jewelry, microwave systems, production of dyes and pigments, and fabrication of fiber optical sensors. In this study, dielectric properties of doped polyvinyl alcohol films and thermochromic properties of jells have been investigated. In polyvinyl alcohol, cobalt (II) chloride and orthophosphoric acid were used as dopants. The dielectric properties of various films, which were generated by independently varying the molecular weight of polyvinyl alcohol, concentration of cobalt (II) chloride, and orthophosphoric acid, were measured by impedance spectrometry and compared. The variation of absorbance, as a result of temperature induced pH changes, in polyvinyl alcohol based basic and neutral jells, were measured by a Lambda 900 model UV-VIS-NIR spectrophotometer, and the thermochromic properties were determined.

Science Code : 912.1.140
Key Words : Thermochromic, dielectric
Page Number : 94
Adviser : Assoc. Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Yrd. Doç.Dr. Muzaffer BALBAŞI 'na, değerli bilgilerinden faydalandığım, DOÇ Dr. Şemsettin ALTINDAL'a, DOÇ Dr. İrfan AR'a ve yine destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan değerli aileme, Leyla YILMAZ 'a, Cemil YILMAZ 'a, Alican DALOĞLU 'na, Rasim YILMAZ 'a, Murat DALOĞLU'na, Aytunç AYHAN'a ve çalışma arkadaşlarım, Fatma GALİP, Burcu GÖZÜTOK, Nurgül YİĞİT'e ve Zekai AK 'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması DPT 2001K120590 Nolu proje tarafından desteklendirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. TERMOKROMİZM	3
2.1. İnorganik Termokromik Materyaller	4
2.2. Doğası Gereği Tersinir Termokromik Organik Bileşikler	6
2.2.1. Moleküler değişimler	6
2.2.2. Stereoizomerizm	8
2.2.3 Makromoleküler sistemler	9
2.3. Dolaylı Tersinir Termokromik Sistemler	11
2.3.1. Kompozit termokromik pigmentler	12
2.3.2. Kromojen termotropik jeller	16
3. MATERYAL VE METOT	21
3.1. Kullanılan Kimyasallar	21
3.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	21
3.1.2. Polivinil Alkol	21
3.2. PVA Çözeltilerinin Hazırlanması	23

Sayfa

3.3. UV-VIS (Mor Ötesi-Görünür Bölge) Spektroskopisi.....	23
3.4. Empedans Spektroskopisi.....	25
3.4.1. İletkenlik ölçümü.....	26
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
4.1. Termokromik Jel Sentezi.....	29
4.1.1. Bazik jel sentezi.....	29
4.1.2. Nötr jel sentezi.....	29
4.1.3. Asidik jel sentezi.....	30
4.2. Termokromik Filmlerin Hazırlanması.....	31
4.2.1. Çalışma 1.....	31
4.2.2. Çalışma 2.....	31
4.2.3. Çalışma 3.....	32
4.3. Termokromik Jellerin pH Ölçümleri.....	33
4.4. Termokromik Jellerin Absorbans Ölçümleri.....	33
4.5. Termokromik Filmlerin İletkenlik Ölçümleri.....	33
5. DENEY SONUÇLARI.....	35
5.1 Termokromik jel deneylerinin sonuçları.....	35
5.1.1. pH ölçüm sonuçları.....	35
5.1.2. Absorbans ölçüm sonuçları.....	36
5.2. Termokromik film deneylerinin sonuçları.....	40
5.2.1. Termokromik filmlerin iletkenlik ölçüm sonuçları.....	40
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	48
7. ÖNERİLER	52

Sayfa

KAYNAKLAR.....	53
EKLER.....	56
EK-1 Kullanılan Cihazlar.....	57
EK-2 Farklı PVA/CoCl ₂ oranlarında elde edilen filmler.....	63
EK-3 Farklı asit konsantrasyonlarında elde edilen filmler.....	64
EK-4 Filmlerin kalınlık ölçüm sonuçları.....	65
EK-5 Bazı asit – baz indikatörlerinin pH aralığındaki renk değişimi ve hazırlanışı.....	67
EK-6 pH ölçüm sonuçları.....	70
EK-7 PVA/CoCl ₂ oranının değiştirilmesi sonucu filmlerin yığın dirençlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren Cole-Cole diyagramları.....	71
EK-8 H ₃ PO ₄ miktarının değiştirilmesi sonucu filmlerin yığın dirençlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren Cole-Cole diyagramları.....	76
EK-9 PVA/CoCl ₂ 'nin değişen oranları için aktivasyon enerjisi değerine ait Hesaplamalar.....	81
EK-10 Farklı H ₃ PO ₄ oranları için aktivasyon enerjisi değerine ait Hesaplamalar.....	87
EK-11 Aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan arrhenius eşitliği.....	93
ÖZGEÇMİŞ.....	94

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Civa iyodit tuzunun farklı sıcaklıklardaki renk değişimleri.....	5
Çizelge 3.1. Kullanılan Kimyasallar	21
Çizelge 5.1. Farklı PVA/CoCl ₂ oranları için elde edilen iletkenlik değerleri...	41
Çizelge 5.2. Farklı H ₃ PO ₄ konsantrasyonları için elde edilen iletkenlik değerleri	44
Çizelge 5.3. H ₃ PO ₄ içeriği % 2 ile % 25 arasında değişen örneklerin aktivasyon enerjileri	46

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bis-spiropyranın sıcaklıkla ardışık renklendirilmesi.....	7
Şekil 2.2. Anilindeki fenil halkası piridin halkasına dönüşümü	8
Şekil 2.3. Termokromik bianthrones'in katlı A formu ve bükülmüş B Formu.....	9
Şekil 2.4. Fotokromizme yol açan konformasyonel renk değişimi.....	11
Şekil 2.5. Kompozit organik termokromik pigmentlerin şeması.....	14
Şekil 2.6. Kristal violet laktonun halka açılımındaki renk oluşumu.....	15
Şekil 3.1. Polivinil alkolün kimyasal yapısı.....	22
Şekil 3.2. Hidroliz derecesi – çözünürlük arasındaki ilişki.....	22
Şekil 3.3. İletkenlik ölçüm teknikleri.....	27
Şekil 3.4. Cole-cole diyagramı.....	28
Şekil 4.1. Termokromik jellerin hazırlanmasını gösteren akış diyagramı.....	30
Şekil 4.2. Termokromik filmlerin hazırlanmasını gösteren akış diyagramı....	32
Şekil 5.1. Asidik,Bazik ve Nötr jellerin sıcaklığa bağlı pH değişim grafiği.....	35
Şekil 5.2. Bazik jelin UV-VIR-NIR Spektrofotometresindeki ölçüm sonucu (PVA; MA:61000, %98 hidrolize edilmiş, indikatör fenolftalein).....	36
Şekil 5.3. Monodiol borat kompleksi ve didiol borat kompleksi.....	37
Şekil 5.4. Bazik jelin UV-VIR-NIR Spektrofotometresindeki ölçüm sonucu (PVA ; MA:124000,%99 hidrolize edilmiş, indikatör fenolftalein)...37	
Şekil 5.5. Nötr jelin UV-VIR-NIR Spektrofotometresindeki ölçüm sonucu (PVA; MA:61000, %98 hidrolize edilmiş, indikatör brom timol mavisi).....	39
Şekil 5.6. PVA/CoCl ₂ =3:2 için farklı sıcaklıklarda elde edilen cole-cole diyagramı.....	40

Şekil	Sayfa
Şekil 5.7. Farklı PVA/CoCl ₂ oranları için iletkenlik –sıcaklık grafiği.....	42
Şekil 5.8. Çalışma 1 ve 2 de elde edilen termokromik filmlerin aktivasyon enerjilerinin değişimi.....	43
Şekil 5.9. Valans bandından iletkenlik bandına geçiş.....	43
Şekil 5.10. Farklı fosforik asit konsantrasyonları için iletkenliğin sıcaklıkla değişimi	45
Şekil 5.11. %2 H ₃ PO ₄ konsantrasyonu için elde edilen cole-cole diyagramı.....	46
Şekil 5.12. Sabit sıcaklıkta asit konsantrasyonundaki artışla iletkenliğin değişimi.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simge ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A	Membran-elektrot temas yüzeyi alanı
E_a	Aktivasyon enerjisi
E_g	Geçiş enerjisi
L	Membranın kalınlığı
σ	Öziletkenlik
R	Direnç
λ	Dalga boyu
G	İletkenlik
R	Gaz sabiti
Kısaltmalar	Açıklama
DMF	Dimetil formamid
PVA	Polivinil alkol
PVAc	Polivinil asetat
UV-VIS	Mor ötesi-Görünür bölge
IES	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans

1.GİRİŞ

Termokromizm bir maddenin sıcaklığı değiştirildiğinde renginde meydana gelen tersinir değişimi tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Termokromizm gösteren maddelere ise termokromik maddeler denir.

Sıcaklıkla tersinir renk değişimi gösteren termokromik maddelerin optik özelliklerdeki değişim; absorpsiyon, reflektans (yansıtma) veya yayınım şeklinde olabilir. Bu değişim görülebilir bölge içinde veya görülebilir bölge dışında olabilir [1].

Sıcaklıkla renk değişimi gösteren termokromik boyalar ve pigmentler; termal görüntüleme ve çeşitli dekoratif etkiler elde etmede kullanılır. Termokromik pigmentler özellikle; mürekkep, boya ve tekstil sanayisinde kullanım alanı bulmaktadır. Boyalar; metaller, polipropilen, polietilen, PVC ve polistren gibi çeşitli taban malzemelerde kullanıma uygundur. Mürekkepler; ekran, gravür, grafik baskı işlemlerinde ve ofset litografi uygulamalarında kullanılmaktadır. Polistren, polipropilen, PVC, naylon ve poliesterden renk değiştiren plastikler de yapılmaktadır. Tekstil uygulamalarında termokromik maddeler, nakış işleme ve dalgalı dokumalarda ve çeşitli dokuların ısı ile baskılanmasında transfer kağıtlarına uygulanabilir [2].

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarla kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimya açısından değil, tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür.

Günümüzde polimer konusunda çalışan bilim adamlarının ilgi alanı, yeni polimer sentezinden ziyade, polimerin mekanik, termal dayanıklılığı ve çözücülere karşı direncinin artırılması, endüstride işlenebilme kolaylığının sağlanması gibi bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi

yönündedir. Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile birlikte kullanım alanlarının artması ve bu alanların bazılarında polimerlerin yalıtkan özelliklerinin yanı sıra, iletken özelliklerinin de önemli duruma gelmesi sonucunda polimerlerin iletken olabilme özellikleri üzerinde yoğunlaşmıştır.

Bu çalışmada termokromik özellik gösteren iletken film ve jeller elde etmek amaçlanmıştır. Baz polimer olarak suda çözünen polivinil alkol kullanılarak katkılı termokromik jel ve filmler hazırlanmıştır. Polimer jel sisteminde pH'a duyarlı indikatörlerle çalışılmış ve polimer filmlerde ise katkı olarak kobalt klorür tuzu kullanılmıştır. Polimer jel sisteminin optik özellikleri görünür bölge spektroskopisiyle incelenirken, termokromik filmlerin elektriksel özellikleri incelenmiştir.

2. TERMOKROMİZM

Bir bileşiğin ısıtıldığında ya da soğutulduğunda renginde meydana gelen tersinir değişime “termokromizm” denir. Saf bir maddenin termokromik geçiş sıcaklığı, bileşiği bir katı matris içinde dağıtmakla ya da diğer maddelerle karıştırmak suretiyle büyük ölçüde değiştirilebilir [3].

Termokromik materyaller sıcaklıkla uyarılmış kimyasal reaksiyon veya faz değişimi içeren prosese göre renk değiştirir. Renkteki değişim belirli bir sıcaklıkta meydana gelir ve renkteki değişim doping (katkı) materyalleri tarafından çeşitlendirilebilir.

Termokromizmin ilk sistematik incelenmesi 1871 yılında Houston tarafından yapılmıştır. Houston, bünzen alevinde bakır şeritler üzerinde katıları ısıtarak denemeler yapmış ve tamamen tersinir renk değişimi veren maddeleri incelemiştir. Bu denemelerin sonucunda kırmızı bakır ferro siyanür, antimon sülfid, demir oksit, civa sülfür, kurşun kromat, kurşun oksit ve potasyum dikromat siyaha, turuncu arsenik sülfür, civa oksit, kurşun iyodür kırmızıya, sarı civa sülfat, baryum kromat ve kalay sülfür turuncuya dönüşmüştür.

Termokromizm gösteren maddelerin açıklanmasında teknik olarak en uygun yöntem tersinir olarak termokromizmi içsel sistemlere ayırmaktır. İçsel sistemlerde sıcaklık renk değişiminin başlıca sebebidir [4].

Renk çeşitliliği, sıcaklık tarafından meydana getirilen kromoforların (renk veren gruplar) çevresindeki değişimi ifade eder [4].

Termokromizm gösteren materyaller aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

- İnorganik Materyaller
- Doğası Gereği Tersinir Termokromik Organik Bileşikler
- Dolaylı Tersinir Termokromik Sistemler

2.1. İnorganik Termokromik Materyaller

İnorganik materyaller genellikle geçiş metallerini içerirler. İnorganik bileşikler, kobalt, bakır ve kalay karışımları ile birlikte AgI , Ag_2Hg_4 , HgI , HgI_2 , SrTiO_3 gibi bileşiklerdir.

İnorganik termokromik maddeler boya ve mürekkep yapımında, polimer malzemeyi enjeksiyon ile kaplamada ve farklı bir uygulama olarak da döküm yapmada kullanılabilir.

İnorganik materyallerde termokromizim aşağıdaki durumlar sonucunda oluşabilir:

- Farklı fazların farklı renkleri arasındaki geçişler [2].

Cu_2HgI_4 20°C ' de kırmızıdır ve 70°C ' de siyahtır.

- Sıcaklık artışı ile yarı iletkenlikteki azalış [5].

Beyaz ZnO yüksek sıcaklıkta sarıya dönüşür. In_2O_3 düşük sıcaklıkta sarıdır ve ısındıkça sarı kahverengiye dönüşür.

- Kristal alandaki çeşitlilikler [6].

$1:19 \text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 20°C ' de kırmızıdır ve 40°C ' de gridir.

- Ligand (merkez atoma bağlı atom) geometrisindeki değişim [7].

$(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2\text{CuCl}_4$ 20°C ' de açık yeşildir (düzlemsel kare) ve 43°C ' de sarıdır (tetra hedral).

- Koordinasyon sayılarındaki değişim [6].

Isopropanolic CoCl_2 de Co^{+2} nin çevresinde 25°C ' deki pembe oktahedral yapı 75°C ' de mavi tetrahedral yapıya dönüşür.

Civa iyodit tuzu M_2HgI_4 [$\text{M} = \text{Cu(I)}, \text{Ag(I)}$] kolayca hazırlanabilir ve termokromik geçişleri düşük sıcaklıkta tersinebilirlik gösterir. Ag(I) katısının rengi 50°C ' de sarıdan turuncuya dönüşür. Cu(I) de 67°C ' de kristal yapıdaki

değişimlerden dolayı renk değişimleri gösterir. Aşağıdaki çizelgede civa iyodit tuzunun farklı sıcaklıklardaki renk değişimleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Civa iyodit tuzunun farklı sıcaklıklardaki renk değişimleri

Bileşik	Geçiş Sıcaklıkları (°C)	Isıyla renk değişimi
$\text{Ag}_2 \text{Hg I}_4$	50	Sarı → Turuncu
$\text{Cu}_2 \text{Hg I}_4$	66.6; 67	Kırmızı → Koyu mor
	25 ; 85	Kırmızı → Siyah
	69.5 ; 70	Kırmızı → Kahverengi
	71	Kırmızı → Siyah

VO_2 de iyi bilinen termokromik materyallerden birisidir. Vanadyum atomlarının bazılarının başka metaller ve oksijenle yer değiştirmesi sonucunda termokromik proses meydana gelir.

Üç değerlikli krom iyonu içeren katılarda sıcaklık değişimi ile renk geçişleri meydana gelir. Sıcaklık arttıkça kırmızıdan menekşe rengine, yeşile termokromik renk geçişleri oluşur. Paramanyetik rezonans spektroskopisi, krom iyonunun oktahedral yada yarı oktahedral kristal ağına yerleştiğini ve renk geçişlerinin komşu merkez iyonlara olan mesafeye bağlı olduğunu gösterir [3].

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve Cr_2O_3 'in karışım kristalleri % 8 oranında Cr atomuna bağlı olarak oda sıcaklığında kırmızı, % 8 'in yukarısında yeşildir. Termokromik Özellikler krom miktarı ile değişir. % 58 oranında Cr için 90 K; % 8 oranında Cr için 460 K ve % 2 oranında Cr için 650 K'de renk geçişi vardır [3].

2.2. Doğası Gereği Tersinir Termokromik Organik Sistemler

Bu sistemlerde başka hiçbir araca gerek duymaksızın sıcaklık tek başına kromofordaki renk değişimine neden olur. Isı kaynağı uzaklaştırıldığında renk, kararlı olan eski haline dönüşür. Tersinir termokromizm gösteren sistemler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

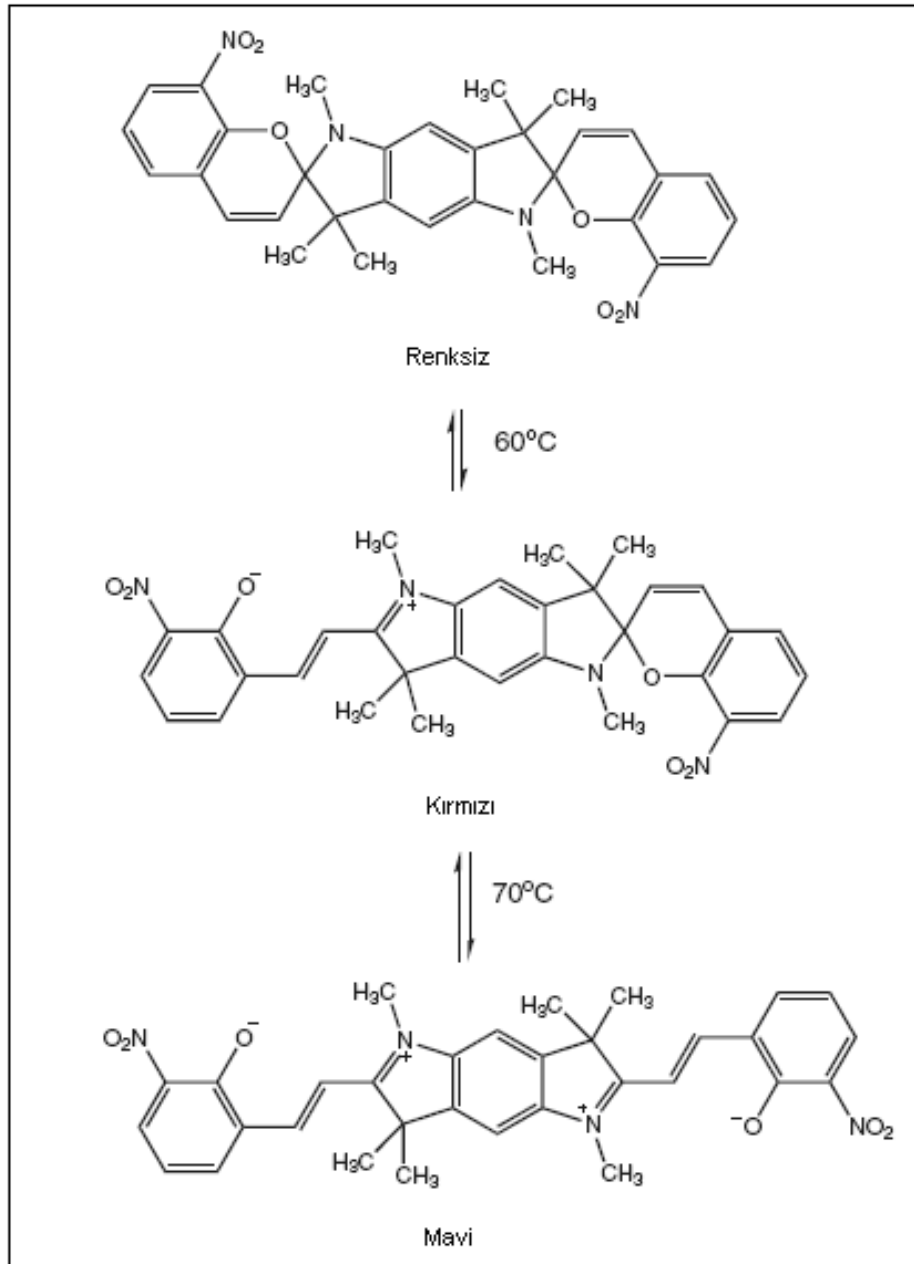
- Moleküler Değişimler
- Steroizomerizm
- Makromoleküler Sistemler

2.2.1. Moleküler değişimler

Kovalent bağların kırılması ile moleküler değişimler gerçekleşir. Örnek olarak spiropiranlar ve spirooksazinler verilebilir.

Spiropiranlar ve spirooksazinler fotokromik yapılarından dolayı iyi bilinen maddelerdir ve bunlar ayrıca termokromizm de gösterirler. Katının veya çözeltinin ısıtılması ile halka açılmaları sonucu merosiyanin formu oluşur [8].

Bis-spiropiran kullanılarak birbirini izleyen renk değişimleri üretilebilir. Renksiz bis-spiropiran n-propanol içinde ısıtıldığı zaman 60° C'de monomerosiyanin oluşumundan dolayı kırmızı renge dönüşür ve 70° C'de bis-merosiyanin mavi renge dönüşür [9].



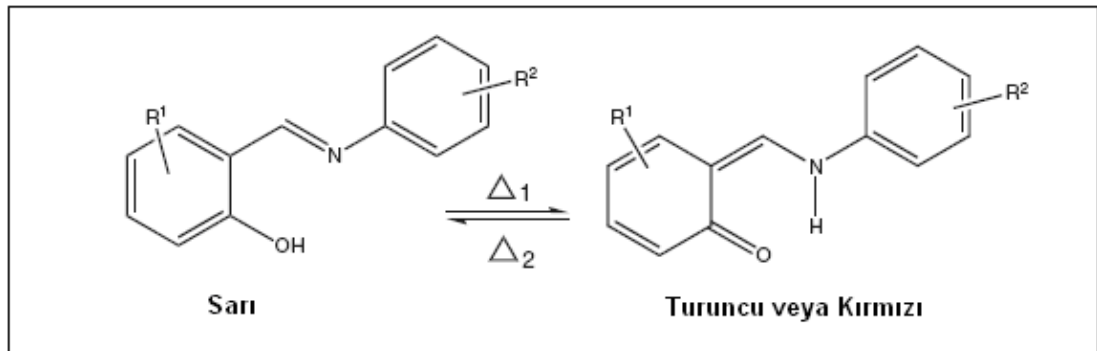
Şekil 2.1. Bis-spiropiranın sıcaklıkla ardışık renklendirilmesi

Schiff bazları, salisilik aldehit ile anilinın yoğunlaştırılmasıyla enol-keto tautomerik formdaki hidrojen transferinden dolayı katı hal fotokromik veya termokromik davranış gösterir.

Moleküllerin fotokromizm veya termokromizm göstermesi onların kristal yapılarına oldukça bağlıdır. Schiff bazlarındaki termokromik etki düzlemsel

moleküller tarafından kısıtlandırılır. Bu kısıtlama tautomerik dengede keto forma doğru, uzun dalga boylarının soğurulmasıyla olur. Renk sarıdan turuncu veya kırmızıya normal bir şekilde değişir [9].

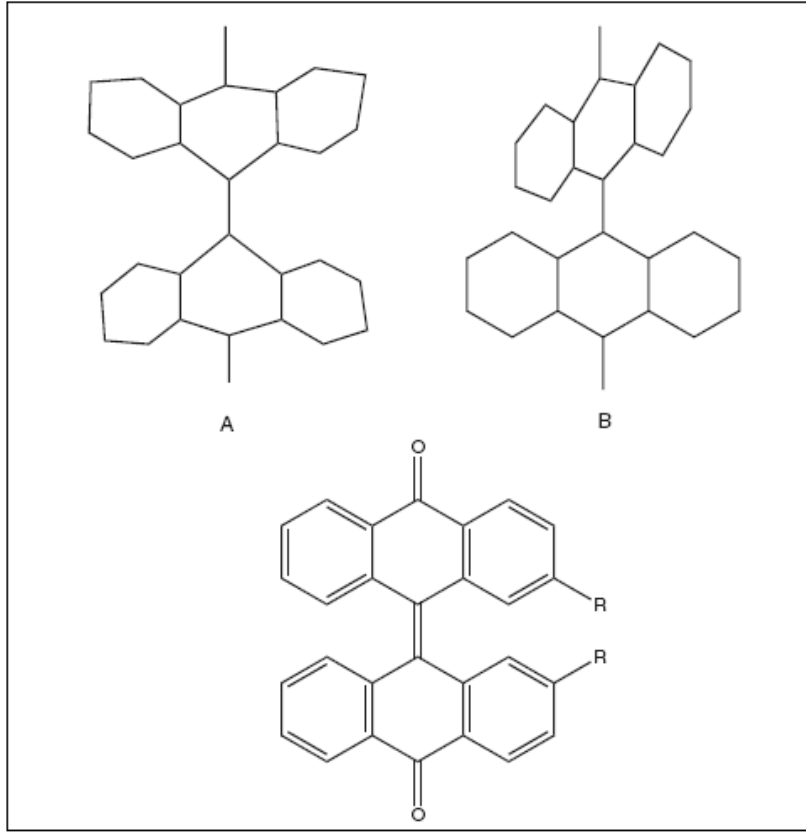
Aril halkaları elektron alıcı ve elektron verici gruplar ile değiştirilebilir. Anilindeki fenil halkası piridin halkasına dönüştüğü zaman ürünler termokromik davranış gösterirler.



Şekil 2.2. Anilindeki fenil halkası piridin halkasına dönüşümü

2.2.2. Stereoizomerizm

Moleküllerdeki stereoizomerizme örnek olarak bianthrone verilebilir. A formu katı ve B formu da bükümlü konformasyona sahiptir. A türü oda sıcaklığında sarıdır ($\lambda_{\max}$ = 380 nm) ve çözeltinin sıcaklığı artırıldıkça bu kısmen yeşil B formuna dönüştürülür ($\lambda_{\max}$ = 680 nm).



Şekil 2.3. Termokromik bianthrones'in katlı A formu ve bükülmüş B formu

2.2.3. Makromoleküler sistemler

Makromoleküler sistemlere örnek olarak; politiyofen, polisilan, polidiasetilen verilebilir.

Konjuge polimerler elektrokromizm ve fotokromizm gösterirler. Ayrıca katı halde ve çözeltide sıcaklığa göre güçlü renk değişimi gösterirler [2,10].

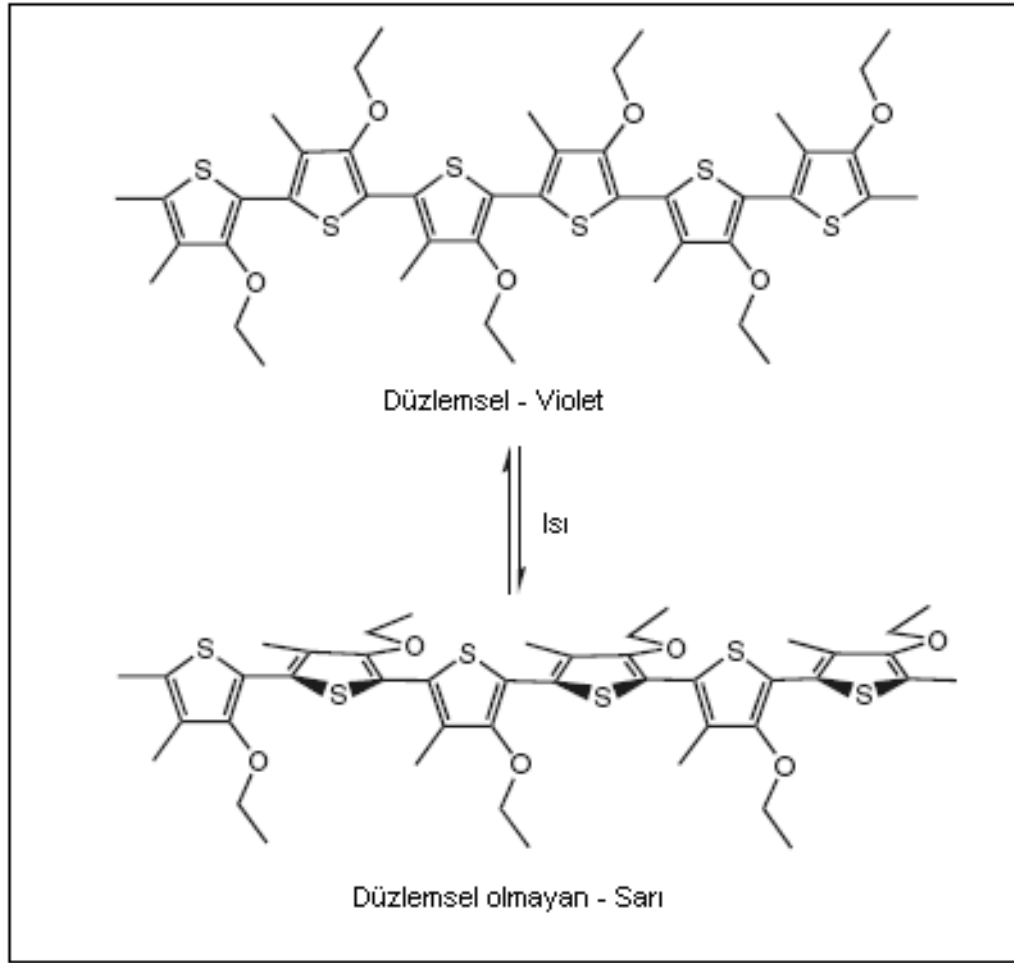
Fotokromik maddeler; ışığa maruz kaldığında şeffaf durumdan renkli duruma, ışık kısıldığında veya tamamen engellendiğinde ise tekrar şeffaf duruma geçen maddelerdir. Fotokromik maddeler geliştirilmiş yansıtma işlemlerinde kullanım alanına sahiptirler.

Yeni nesil fotokromik boyalar, güneş gözlüklerinde ve araba güneşlik kapaklarında, optik bilgi depolama, ışık duyarlı polimerlerde ve çeşitli etkilerde olduğu gibi güneşten koruyucu kremlerin uygulamalarında da kullanılır [11].

Elektrokromik boyalar, elektrik enerjisi uygulanması sonucu renk değişimine uğrayan boyalar olarak bilinir. Günümüze kadar elektrokromik maddeler, akıllı pencereler, yansıma yapmayan dikiz aynaları, anahtarlanabilir motorsiklet kaskları bazı ışık yayan ekranlarda kontrast artırıcı ve ısıma yapmayan büyük alana sahip reklam panolarında çeşitli uygulama alanları bulmuştur [12-16].

Politiyofenin oda sıcaklığındaki absorpsiyon bandı 550 nm, sıcaklık azaldıkça yeni bandın görünüşü 426 nm, tam absorpsiyon ise 100°C'nin üstünde meydana gelir. Renkteki değişim düşük sıcaklıktaki polimerin düzlemsel formuna bağlanır. Yüksek derecede konjuge durumda (violet renk) sıcaklık arttıkça bozulma oluşur ve (twisted) kıvrımlı veya düzlemsel olmayan ve bundan dolayı daha az konjuge olan sarı renkli yapı Şekil 2.4 'de gösterildiği gibi oluşur.

Çözünebilir gruplar polimer zincirlerine bağlanırsa renk değişimleri çözücü çeşitlerinden etkilenebilir. Yan zincirdeki uzunluk ve esneklik değişimi ile katı hal termokromik etkideki sıcaklık aralığı değiştirilebilir.



Şekil 2.4. Fotokromizme yol açan konformasyonel renk değişimi

2.3. Dolaylı Tersinir Termokromik Sistemler

Belirli kristal sıvı materyallerin çoğu termokromizm gösterir. Kiral nematik sıvı kristaller sarmal yapıyı oluştururlar ve sarmal yapının adım uzunluğu, ışığın dalga boyunun büyüklüğü ile aynı olduğu zaman gelen ışığın girişim etkisiyle renkler üretilebilir. Yansıyan ışığın gerçek dalga boyu, adım uzunluğuna bağlıdır. Termokromizmde sıcaklıkla sarmal adım uzunluğunda çeşitlilik gözlenir. Görülebilir etki sıcaklık arttıkça renk spektrumu boyunca sürekli değişim içerir ve siyah arka fona karşı izlendiğinde en göze çarpan ışığın iletilen dalga boylarında absorbe edilmesidir.

Teoride esas olarak termokromik bileşikler, birçok uygulama seçeneği olan bileşikler olmalıdır. Termokromik sıvı kristallerin değişikliğine etki etmek için oldukça yüksek sıcaklığa gereksinimleri vardır ve bu da onların kullanımını sınırlar. Ek olarak bileşiklerin sentezinde görünür bölge aralığında istenilen renkle kaplanmasında problemler vardır. Sonuç olarak dolaylı sistemlerdeki birçok gelişim sıcaklıkla kromoforik materyal reaksiyonlarının çevresinde meydana gelen reaksiyonlarla olur.

Bu sistemlerin içindeki renklendiriciler termokromik değildir fakat sıcaklığın artırılması veya azaltılmasıyla fiziksel çevrelerinde meydana gelen farklılıklardan dolayı kromik davranış gösterirler.

Genellikle kromoforlar pH'a duyarlıdır. Mesela asidokromik veya iyonokromik maddeler, sıcaklıkla farklı pH'a sahip olan ortamlarda kolayca sentezlenip kullanılabilirler ve geniş renk tonu aralığı sağlamak için modifiye edilebilirler. Basınçla bu pH duyarlı boyaların uygulamalarında ve dijital matbaacılık için ısı yolla duyarlı kağıtlarda tersinemez işleme sahip olan tüm maddeler iyonokromizm sergilerler. Örneğin faks kağıtları. Dolaylı tersinir termokromik materyaller uygulamalarındaki temel alan termokromik organik pigmentlerdir.

2.3.1. Kompozit termokromik pigmentler

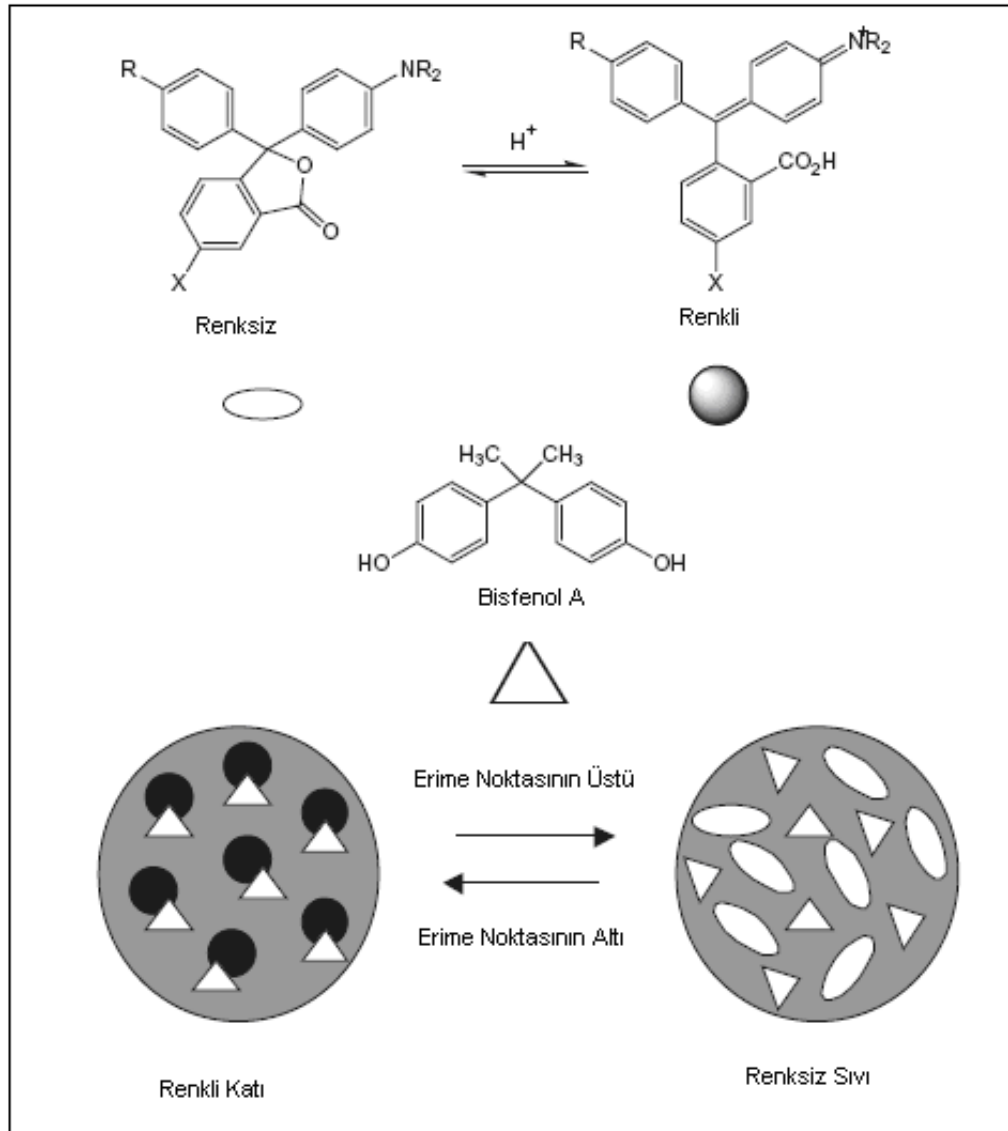
Kompozit termokromik pigmentler üç bileşene dayanır. Bunlar pH duyarlı boya, renk geliştirici olarak rol oynayan proton verici ve hidrofobik uçucu olmayan çözücüdür. İstenilen etkiyi elde etmek için bileşikler belirli oranda karıştırılır ve sonraki uygulamalarda sistemi korumak için kapsülendirir [17]. Renk modelleri olarak da adlandırılan pH duyarlı boyalar genellikle spirolakton sınıfında kullanılır. Zayıf asit geliştiricilerin meydana getirdiği protonasyondaki renksiz halka açılımları renk formlarını verir. Birçok bileşiğin renk geliştirici olarak kullanıldığı iddia edilmektedir. Fakat ticari olarak bunların en önemlisi açık renkleri geliştiren ve yüksek kontrast değişimi sağlayan bisfenol A dır [4]. En çok kullanılan yardımcı çözücüler yavaş eriyen

yağ asitleri, amidler ve alkollerdir. Pigmentlerdeki üretimde renk modelleri, geliştiriciler ve yardımcı çözücüler birlikte erirler ve renk pigmentleri vererek soğurlar. Ara yüzeysel polimerizasyondaki standart tekniklerle kapsülleme yapılır.

Kompozit pigment formülasyonu avantajlı özellikler gösterir [17].

- Sıcaklıktaki birkaç derece değişim renkler arası geçiş sağlar.
- Seçilen yardımcı çözücüye göre sıcaklık geçişlerinde değişiklik olur.
- Renklerde geniş seçenek aralığı elde edilir. Sarıdan kırmızıya, maviye, yeşile ve siyaha renk geçişleri olur.

Pigment madde katı formunda renklidir. Çünkü bu durumda bir iyon çifti kompleksi üzerinden renk veren grup, geliştiriciler ile etkileşimdedir. Kompozitin erimesi, ters bir termokromik etki ve rengin kaybolmasına neden olarak bu etkileşimi tersine çevirir. Bu durum şematik olarak şekil 2.5 'de gösterilmiştir. Renk değişimindeki muhtemel mekanizmalar incelenmiştir [4].



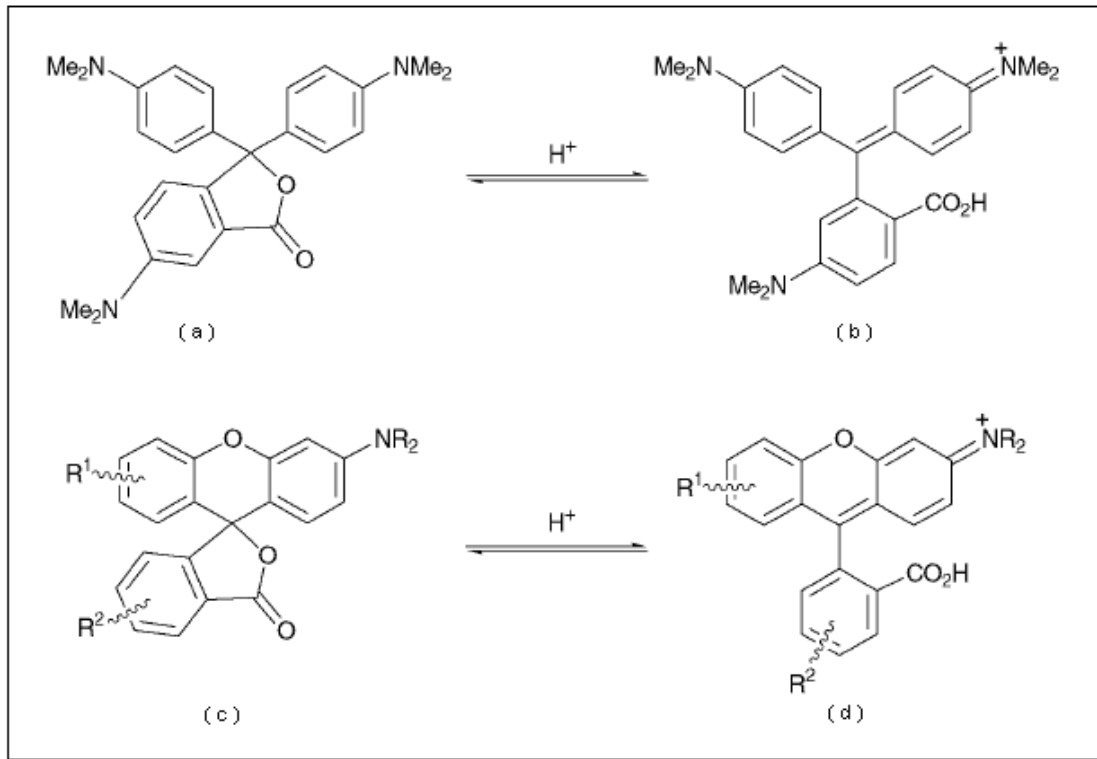
Şekil 2.5. Kompozit organik termokromik pigmentlerin şeması

Normal renk değişimi renkliden renksizye doğrudur, ancak pH a duyarlı pigmentin doğru bir şekilde seçilmesi ile bir renkten başka bir renge dönüşüm şeklinde de olabilir. Farklı erime noktalarına sahip termokromik pigmentlerin karışım halinde kullanılması da mümkündür, böylece bileşenlerden biri erime sırasında renksiz hale gelecek ve karışımda kalan diğer pigmentler renk vermeye devam edeceklerdir.

Kristal violet (menekşe) rengi lakton en iyi bilinen termokromik renklendiricilerden biridir.

Bileşik (a) düzlemsel olmayan renksiz bir moleküldür. Asitle temas edilerek lakton halkası açılır ve violet -mavi arilkarbonyum iyonu tri aril metil yapısını verir. Bileşik (b), Şekil 2.6 'da gösterildiği gibi.

Şekil 2.6 'daki bileşik (c) nin yapısı belirli ksantan türevlerinin benzer kimya göstermesi ile açıklanır ve bu bileşikler halka açılması formundaki uygun renk aralığının büyümesini sağlar. Turuncu, kırmızı, yeşil ve siyaha kadar.



Şekil 2.6. Kristal violet laktonun halka açılımındaki renk oluşumu

Bu şekildeki renk oluşum reaksiyonları karbonsuz kopya kağıdının yapısında kullanılır. Karbonsuz kopya kağıdı bir çeşit alternatif kopya kağıdıdır. NCR kağıt olarakta bilinmektedir. Orjinal el yazısı dökümanları, elektronik cihazlar kullanmadan kopyalamada kullanılır.

Bu şekildeki renk durum reaksiyonları karbonsuz kopya kağıdının yapısında kullanılır. Renk oluşum ilkelerine dayandırılan kopyalama, ana kağıt

yaprağındaki yazma veya daktiloyle yazma sonucundaki basınçla oluşur. Bu gibi sistemler ana kağıdın altında renk formlarını içerir. Örneğin Şekil 2.6 'daki (a) bileşiği buna örnek olarak verilebilir. Bu bileşik mikrokapsüllerle kaplıdır.

Mikrokapsüller dıştaki kabuğu sert polimerlerle kaplı olan kürelerdir. Ana kağıt üzerindeki basınç mikrokapsülleri kırar ve asidik ayıraçla kaplanmış kopya kağıdı ile temas ederek renk formlarının elde edilmesine izin verir ve bundan dolayı tersinmez renk oluşum reaksiyonlarına neden olur.

Renk modellerinden (a) ve (c) doğal termokromik değildir. Örneğin bu maddeler hiçbir renk değişimi olmadan erirler. Buna rağmen ısı yardımıyla tersinir veya tersinmez renk oluşturabilirler.

2.3.2. Kromojen termotropik jeller

Termotropik jeller veya sıvılar ışık geçirgen bir durumdan süt beyazı ve yansıtıcı bir duruma, belirli bir sıcaklık aralığında belirli bir sıcaklıkta tersinir olarak geçebilen maddelerdir. Bu maddeler, bir su ile karışabilen polimer ile (örneğin polivinil alkol ile) su karışımında çözülebilen inorganik tuzlardan sentezlenirler. Bu jellerin ışık geçirgenliğindeki değişiklik sıvı kristal fazın oluşması ve faz ayrımı olması nedeniyledir. Süt beyazı durumunda hem ışık hem de ısı filtresi olarak kullanılabilir ve asıl amaçlanan bu maddelerin binalarda güneş ısımasının kontrolü ve yansıtma amacıyla anahtarlanabilir olarak kullanılmasıdır [18]. Jel içerisine pH'a duyarlı pigmentlerin katılması ile de termokromik jel sentezlenmesi mümkündür [19].

M.A.Flores-Vazquez ve ark. (2006) çalışmalarında metalik tuz (FeCl_3) katkılı polimer (PVA) çözeltisinin farklı parametrelerinin karakteristik özelliklerini ele almışlardır. Çalışmada farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerde rezistivite değerinin değişimi ve polimerin davranış özellikleri üzerinde nicel sonuçlar

ortaya çıkartılmıştır. Sonuç olarak sıvı ve film karakterli polimer üzerinde yapılan farklı testler sonucunda, bunların iletken polimer olarak büyük bir potansiyel teşkil ettiği anlaşılmıştır. Bu çalışmada katkı maddesi konsantrasyonunun fonksiyonu olan iletkenlik ve bunun değişiminin; iletken polimerlerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde çok önemli bir parametre olduğu ortaya çıkartılmıştır [20].

J.Srivastava ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada kobalt klorür, ortofosforik asit ve PVA dan elde edilen termokromik filmlerin yanıt zamanı ve ısı yayınlılık üzerinde çalışmışlardır. Renk değişimi için yanıt zamanının ölçülmesinde sıcak nokta (Hot-spot) mikroskobu ve kronometre kullanmışlardır. Yapılan bu çalışma sonucunda ortofosforik asit ve kobalt konsantrasyonunun yanıt zamanını önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur [21].

M.G.Baron ve M.Elle (2003) yaptıkları çalışmada polimerik destek matrisi olarak Nafion kullanarak 4°C ile 70°C sıcaklık aralığında, fenolftalein, metilen mavisi, safranin-Q ve kristal violet boyaları üzerinde çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlar farklı bağıl rutubet ve sıcaklık değerlerine maruz bırakılan bu dört boya/ nafyon membranının hızlı bir renk değişimine uğradığını göstermiştir. Safranin-Q, fenolftalein ve metilen mavisi ile yapılan membranların iyi kalitede optik form oluşturdıkları ve bu filmlerin sıcaklığa oldukça duyarlı oldukları anlaşılmıştır. Metilen mavisi hariç diğer membranlar nem değişikliğine duyarlılık göstermiştir. Kristal violet beklediği gibi neme duyarlılık göstermiş ancak incelenen aralıkta sıcaklığa duyarlılık göstermemiştir. Sonuç olarak nafyonun sadece bir boya ve polimer matristen oluşan iki bileşenli termokromik filmler için iyi bir matris olduğu gösterilmiştir. Farklı boyaların sıcaklığa bağlı olarak absorpsiyon spektrumlarında değişiklikler gösterebileceği anlaşılmıştır [22].

Woo Young Chung ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada ucuz ve yaygın olarak kullanılan iki boyar madde içeren ve yüzey aktif madde bulundurmeyen jellerin ısıyla renk değiştirme özelliklerinden bahsetmişlerdir. Çok iyi bilinen

pH belirteçleri olan fenolftalein ve brom timol mavisi, sulu polivinil alkol ağına emdirildiğinde alışılmışın dışında ısıyla renk değişimi göstermişlerdir. Su-jel ağına fenolftalein'in rengi 20°C sıcaklıkta renksiz iken 70°C 'ta giderek koyu kırmızıya dönüşmüştür. Su-jel sisteminde, sıcaklık yükselirken pH'ta 8'den 8,9'a yükselmiştir. Brom timol mavisi belirtecinde ise oda sıcaklığında yeşil olan renk yükselen sıcaklıkla birlikte berrak maviye dönüşmüştür [23].

Akıllı malzemeler basınç, sıcaklık ve elektriksel alan gibi özelliklerdeki değişmelere bağlı olarak çevresel uyarıcılara karşı bir davranış gösterirler ve bu nedenle bu malzemeler genellikle tepki veren malzemeler olarak adlandırılırlar. J.Srivastava ve ark. (2003) bu tür akıllı malzemeler üzerinde yaptıkları çalışmada 70 -130°C sıcaklık aralığında renginde gözle görülebilir değişme meydana gelen ve ilk rengini alabilen ve poli akrilik asit ve kobalt klorürden (CoCl_2) oluşan bir tür termokromik polimer sentezlemişlerdir. Bu tür malzemelerin görsel sıcaklık sensörü olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir [24].

Arno ve ark. (1999), poli(etilen oksit-propilen oksit) ve sıvı LiCl 'ün alkoksi türevi ile %25 su içeren Brom timol mavi boyanın -20°C sıcaklık değerinde karıştırılması ve oda sıcaklığında birkaç saat bekletilmesiyle oluşan termokromik bir jel hazırlamışlardır. Bu jel 33°C de saydam sarı rengi almakta ve 33°C nin üzerindeki sıcaklıkta sütlü sarı rengi almaktadır. Sıcaklığın -5°C ve 18°C aralığında jelin geçirgenliği biraz azalarak %74' e düşmektedir. Böylece yaptıkları deneysel çalışma sonucu termokromik jellerin hibrit geçirgenlik ve sıcaklıkla renk kontrolü gibi alanlarda kullanılabileceğini göstermişlerdir [19].

Seebboth ve ark. (2000) son yıllarda yapılan ve elektrokromik cihazlar, termotropik jeller ve polimer yapılı sıvı kristallerin kullanımıyla güneşten korunmadaki gelişmeleri özetlemişlerdir. Ayrıca bu çalışmada sıcaklıkla rengi değişen termokromik hidrojeller tanıtılmış ve jel bileşenleri, optik davranış ve termodinamik özellikler arasındaki ilişki incelenmiştir [18].

Seebboth ve ark. (2000) sıcaklık değişimine bağlı olarak tersinir renk değişimleri meydana gelen ve boya içeren saydam hidrojel­leri incelemiştir. Betaine 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridin) fenolat (DTPP) boya veya yaygınca bilinen adıyla krezol kırmızısı polivinil alkol–boraks çözeltisi içerisinde karıştırıldıklarında termokromik özellik göstereceğini ifade etmişlerdir. Yeni termokromik hidrojellerin, sıcaklık algılayıcısı, geniş yüzeyli gösterciler ve akıllı malzeme veya akıllı pencereler gibi geniş bir uygulama alanında kullanılabileceklerini belirtmişlerdir [10].

Tatiana ve ark. (1998) polivinil alkol bazlı ve değişken değerlikli metaller ve ortofosforik asitten oluşan karışımların akımsal metodlarla ilişkisi, optik ve yüzeye tutunma özelliklerini incelemiştir. Çalışmaların sonucunda manyetik duyarlılığın ortofosforik asit miktarıyla arttığı ve bunun karışımın oranına ve sıcaklığa bağlı olduğunu bulmuşlardır [25].

Sadao ve ark. (1994) tarafından aseton ile koruyucu kolloit olarak PVA içeren kurutulmuş PVAc lateks filmlerden hazırlanan gözenekli polivinil alkol(PVA)-polivinil asetat (PVAc) tabakalı kompozit filmlerin organik çözücüler içerisindeki renk­lenme olayı ışığın yayılma gücü yönünden araştırılmıştır. Çözücüler içerisinde bulunan gözenekli PVA-PVAc tabakalı filmlerin ilk renklerini alabildikleri bir renk değişimi gösterdikleri görülmüştür [26].

Tanaka ve ark. (1988) yapılan çalışmada, ilk rengini alabilen ve sıcaklıkla renk değişimi gösteren mikrokapsüller sentezlemiştir. Mikrokapsüller bir boyar maddenin bir polimer ile çözücü içerisinde askıda tutulması ve çözücü içerisinde kurutulmasıyla hazırlanmıştır. Hazırlama şartlarının kapsül boyut dağılımını, ortalama kapsül boyutu, kapsüldeki boya maddesi oranı ve kapsül oluşum hızını etkilediğini ifade etmişlerdir [27].

Nanasawa ve ark. (1988) tarafından Metalfalein türevlerinin katı termal renk­lenmesi, 3,3-bis[bis(biskarboksimetil) aminometil]falein türevleri gibi organik fazlarda araştırılmıştır. Kutupsal proton­suz matrisler içerisindeki 3-(N-

alkil) karbamolpiridin' li krezol ftalein Ni(II) şelatı için ısı uygulamasıyla yoğun bir tersinir renk gelişmesi görülmüştür. Matrislerdeki beyazlanma hızı nem oranına bağlıdır [28].

J.Kriwanek ve ark. (2003) bu çalışmada zwitter iyonik yüzey-aktif maddesinin jel sisteminin kromojenik davranışı üzerine etkisi çalışmışlardır. Zwitteriyonik yüzey-aktif maddesi anyonik boya molekülleri ile güçlü iyonik etkileşimlerin oluşumundan kaçınmak için seçilmiştir. Zwitteriyonik sülfobetain, iki polimerden (polivinil alkol ve polieter) oluşan, boya içeren polimer jele eklendiğinde ortaya çıkan etkiler incelenmiştir. Sülfobetain konsantrasyonunun kritik misel konsantrasyonu (kmk) altında olması durumunda bile, sülfobetain içeriğinin artmasıyla birlikte sıvı polimer ağında Fenol Kırmızısının en uzun dalgaboyu absorpsiyon bandının UV-VIS absorpsiyon yoğunluğunda kayda değer bir düşüş gözlenmiştir. Bu etkinin boya molekülleri ile tekli sülfobetain molekülünün veya sülfobetain kümesinin arasında oluşan iyonik bileşiklerin oluşumuna dayandığı farz edilmiştir [29].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

3.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

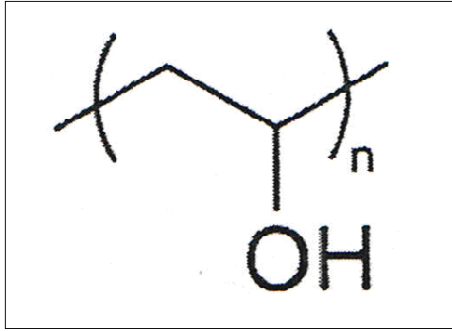
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasalın sembolü	Molekül ağırlığı g/mol	Saflık derecesi %	Özkütlesi g/ml
PVA	124000	99,0	1,269
PVA	61000	98,0	-
H ₃ PO ₄	98	85,0	1,710
CoCl ₂	129,84	98,0	-
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	381,2	99,5	1,715
HCl	36,46	37,0	1,190
NaOH	40	99,0	97,000
n- Bütanol	74,1	99,8	0,810

3.1.2. Polivinil alkol

Polivinil alkol (PVA) dünyada en fazla üretilen sentetik ve suda çözülebilen polimerdir. PVA zehirli değildir ve yapıştırıcılarda, filmlerde ve elastomerlerde kullanılırlar. PVA tekrarlayan vinil alkol biriminden oluşan bir polimerdir ve moleküler ağırlığı 25000 den 300000'e kadar değişebilir.

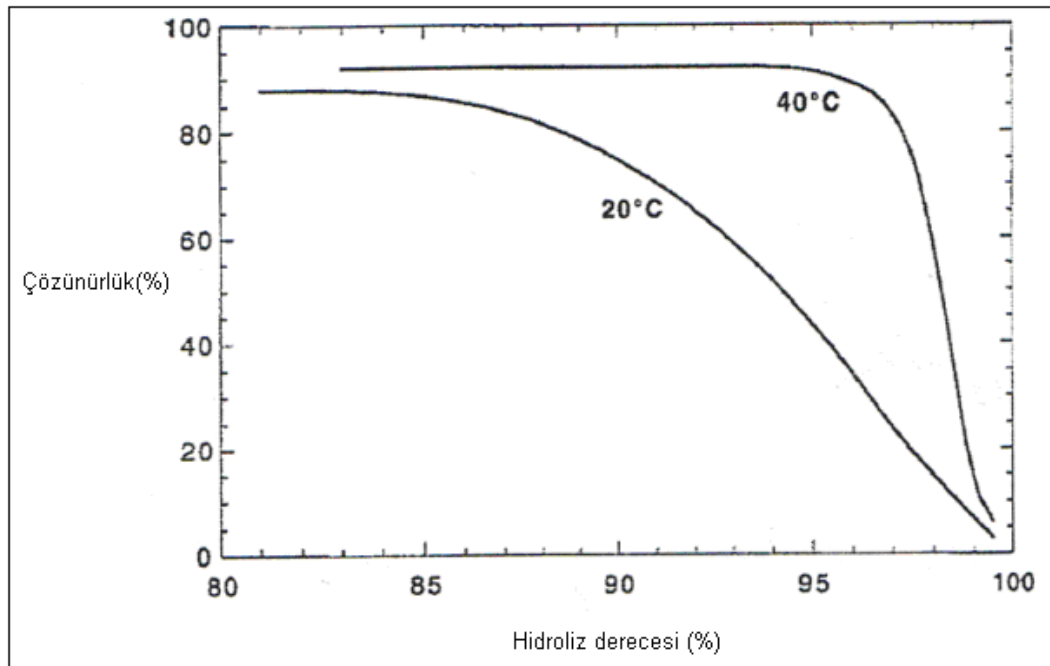
Polivinil alkol (PVA), vinil asetatın, polivinil asetata (PVAc) polimerizasyonu ve sonra da PVAc nin hidrolizi sonucunda üretilir.



Şekil 3.1. Polivinil alkolün kimyasal yapısı

PVA, hafif kokulu, beyaz granüler haldedir. Özgöl ağırlığı 1,19-1,31 g /dm³ arasındadır. Sulu çözeltisi nötral veya hafif asidik karakterdedir. Erime noktası 200°C' dir. Camsı geçiş sıcaklığı 85°C' dir. Mükemmel mekanik özelliklere sahiptir. Hidrofilik oluşu, kimyasal kararlılığı ve mükemmel film olabilme özelliklerinden dolayı membran yapımında kullanılabilir.

Ticari PVA yüksek hidroliz derecesiyle (%98'in üzerinde) elde edilebilmektedir. Hidroliz derecesi ve polimerizasyon PVA'nın çözünürlüğü üzerinde etkilidir.



Şekil 3.2. Hidroliz derecesi – çözünürlük arasındaki ilişki

Şekil 3.2’de $M_A = 77\ 000$ olan PVA örneğinin 20°C ve 40°C ’ de hidroliz derecesine bağlı olarak çözünürlüğünü gösteren grafik verilmiştir [30].

Molekül ağırlığı dağılımı PVA’nın kristalize olma, yapışma, mekanik dayanım ve yayınlırlığını etkileyen önemli karakteristik bir özelliğidir.

Polivinil alkolün başlıca kullanım alanı suda çözündüğü için emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonunda vizkozlaştırıcı olarak kullanılır. PVA’nın temel uygulama alanları kağıt, tekstil tutkallama, oksijen dirençli filmler, yapıştırıcılar, gıda ambalajı, buharlaştırma ve tuz arıtım membranları olarak kullanılmasıdır [31].

3.2. PVA Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneylerde ortalama molekül ağırlığı 61000 ve 124000 olan ve Çizelge 5.1’ de verilen özelliklere sahip iki farklı tip PVA kullanılmıştır.

Deneylerde % 5’ lik ve % 7,5’ lik PVA çözeltileri, PVA’nın destile su içinde 90°C de 6 saat süreyle Arex marka sıcaklık deneticili manyetik karıştırıcıda karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Bütün % 5’ lik ve % 7,5’ lik PVA çözeltileri aynı şekilde hazırlanmıştır. Elde edilen PVA çözeltileri transparan ve viskoz bir yapıya sahiptir.

3.3. UV-VIS (Mor Ötesi-Görünür Bölge) Spektroskopisi

UV-VIS (Mor ötesi-Görünür bölge) spektroskopisi, moleküllerin elektronik kuantum düzeyleri arasındaki geçişleri inceler. Mor ötesi-görünür bölge spektrumu ile, moleküldeki konjügasyonun türü ve derecesi belirtilir.

Mor ötesi ışıması, dalga boyu 10–400 nm olan ışımadır ve elektromagnetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10–200 nm bölgesinde uzak mor ötesi ve 200–400 nm bölgesine mor ötesi (veya yakın mor ötesi) denir; 400-800 nm bölgesi görünür bölgedir. Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi, elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. Uzak mor

ötesi bölgesinde hava da soğurma yaptığından (içindeki su, oksijen, azot ve karbon dioksitden dolayı) uzak mor ötesi ışımalarının kullanıldığı spektroskopik analizleri vakumda yapmak gerekir; bunun için uzak mor ötesi bölgesine vakum bölgesi de denir. diğer taraftan 300 nm'nin altında cam da soğurucu olduğundan spektroskopik analiz için kuvars hücreler kullanılır ve 200-300 nm bölgesine kuvars bölgesi de denir.

Mor ötesi ölçümlerinin duyarlılıkla yapılabilmesi için, bir çift hücrenin tamamen aynı olması gerekir. Bu hücrelerin aynı olup olmadığı hücrelerin her birini saf çözücü veya örnek çözeltisiyle doldurarak referans ve örnek bölmelerine yerleştirmek ve mor ötesi spektrumu almakla denenir. Bu “fark spektrumu”nun örnek ve referans bölmeleri boş olduğu zamanki çizgiden sapması, “hücrelerin uyuşmazlığını gösterir. Hücreler bir defa böyle kalibre edilirse, her defasında örnek için aynı hücre kullanılmalıdır.

Mor ötesi spektroskopisinde kullanılan hücrelerin optik yüzeylerinin korunmasına çok özen gösterilmelidir. Kullanıldıktan sonra hücrelerin su veya etanol ile çalkalanması temizlik için yeterlidir. Yüzeyleri çizilmiş hücreler artık işe yaramaz.

Mor ötesi analizleri için kullanılacak bir çözücünün, spektrumu alınacak bileşik ile aynı bölgede soğurma yapmaması gerekir. Çift ışımaya demetli spektrometreler, örnek çözeltisinin soğurganlığından saf çözücünün soğurganlığını çıkararak örneğin soğurganlığını kaydederler.

Mor ötesi spektroskopisi, organik molekülde, özellikle konjugasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi verir. Mor ötesi spektroskopisinden elde edilen bilgi, organik yapı hakkında kırmızı ötesi ve NMR spektroskopilerinden elde edilen bilgi kadar belirtici ve güvenilir olmamakla beraber tamamlayıcıdır [32].

3.4. Empedans Spektroskopisi

Dielektrikler, bir dış elektrik alan etkisi altında içerisinde hareket edebilen serbest taşıyıcı bulundurmaları bakımından ikiye ayrılırlar. Dielektrikler, bir başka ifade ile yalıtkanlar, elektriksel iletkenliği sağlayacak kadar serbest taşıyıcıya sahip değildir. Dielektriklerde tüm yükler belirli atom veya moleküllere bağlıdırlar ve hareketleri molekül içinde sınırlıdır. Dielektrik bir madde, elektrik alan içerisine konulduğunda olabilecek tek hareket, pozitif ve negatif yüklerin oluşan elektrostatik kuvvet altında zıt yönlerdeki küçük yer değiştirmeleridir. Bunun sonucunda dipol momentleri oluşur. İçinde böyle küçük yer değiştirmelerin olduğu dielektriklere kutuplanmış dielektrikler denir. Elektrik alan etkisi ortadan kaldırıldığında bu yükler eski yerlerine dönerler ve net dipol moment tekrar sıfır olur. Pozitif ve negatif yüklerin elektrostatik kuvvet altında yer değiştirmesinden başka sürekli bir dipol momente sahip molekülleri de yönlendirir. Bu tür moleküller, kendilerini alan doğrultusunda yönlendirmeye çalışan bir kuvvet çifti etkisi altında kalırlar. Sonuçta, net bir yönelmenin olduğu denge kutuplanması elde edilir. Bazı dielektrik maddeler ise elektrik alan içine konmadan içerisinde bu yük ayrışımı vardır. Bu maddeler net bir dipol momente sahiptir. Dielektrik maddelerin elektriksel özellikleri genellikle dielektrik sabitleri cinsinden ifade edilir. Çoğu maddelerde bu değer, elektrik alan şiddetinden bağımsızdır, ancak değişken elektrik alan etkisinde frekansa bağlıdır.

Dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahip materyallere “dielektrik” materyaller denir. Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir [33].

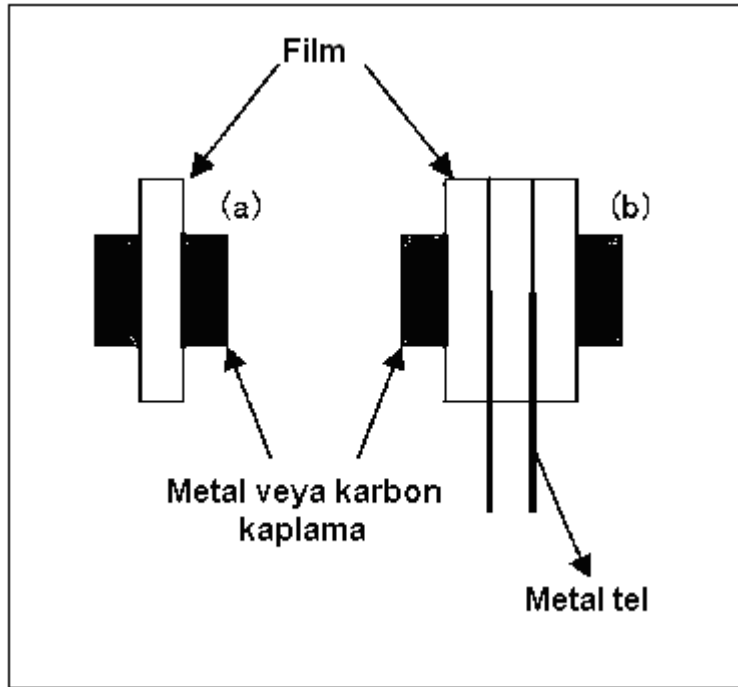
Bir elektrik alanı etkisi altında bir sistemin elektrik yüklerinin geçişini sağlama özelliğine “elektriksel iletkenlik”, elektriksel iletkenliğe sahip her faza ise “iletkenlik” denir. Uygun elektron alıcılar veya elektron vericilerle yük transferinin sağlandığı konjuge sistemler veya kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayabilen polimerler “iletken polimer” olarak tanımlanmaktadır. İletken polimerler metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptir. Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1 \times 10^{-17} \text{ Scm}^{-1}$ ile $1 \times 10^2 \text{ S cm}^{-1}$ aralığında değişmektedir.

Elektrik akımının geçişine karşı koymanın ölçüsüne direnç denir. Elektrik enerjisi direnç üzerinde ısıya dönüşerek kaybolur. Direnç “R” ile gösterilir birimi “ Ω ” (ohm) dur. İletkenlik, direncin tersidir. İletkenlik, “G” ile gösterilir birimi “S” dir. Katılarda içerisinde akım geçirilerek direnç, bir avometre yardımıyla ölçülebilir.

$G = 1 / R$ formülü ile gösterilir.

3.4.1. İletkenlik ölçümü

İletkenlik ölçümleri A.C. Empedans Spektroskopisi ile filmin kalınlığı yönünde iki nokta veya dört nokta ölçüm tekniği ile yapılır. Fakat iki nokta ölçümleri daha kolay uygulanması ve pratik olması nedeniyle daha çok ilgi çekmektedir. Şekil 3.3’ de iki nokta ve dört nokta ölçüm teknikleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. İletkenlik ölçüm teknikleri a) İki nokta ölçüm tekniği b) Dört nokta ölçüm tekniği

Bu IES (elektrokimyasal empedans spektroskopisi) deneyi faz açılı voltaj etrafında küçük sinüzoidal voltaj uygulamayı veya dalgalı akımı içerir. Bu veriler kullanılarak gerçek veya sanal empedanslar hesaplanır ve Nyquist empedans spektroskopisi diye adlandırılan farklı frekanslar için birbirlerine karşı grafikler çizilir. Buna rağmen grafiklerin diğer çeşitleri empedans şiddetinin ve faz açısının frekansa karşı çizildiği bode grafikleri gibi, gerçek ve sanal impedansların karesinin birbirine karşı grafiklerinin çizildiği cole-cole grafikleri de literatürde kullanılır. Nyquist grafikleri empedans verilerini analiz etmede en yaygın yoldur. Buna karşılık Nyquist grafiklerinde impedansın frekans bağımlılığı gizli kalır. Bu sebepten dolayı empedansın frekans bağımlılığı üzerine daha açıklayıcı bilgiler ortaya koyan bode grafikleri sıklıkla kullanılır. Bu teknikle cole-cole (Z' - Z''), bode ($\log |z|$ - log frekans) ve (teta-log frekans) eğrileri elde edilir [34].

Elektrokimyasal empedans spektroskopisinde kompleks empedans Z^f , cole-cole diyagramında gösterilebilir. Kompleks bir empedans için cole-cole

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada iki grup deney gerçekleştirilmiştir. Birinci grupta jel halindeki örnekler kullanılmış, ikinci grup deneylerde film halinde dökülen örnekler üzerinde çalışılmıştır.

4.1. Termokromik Jel Sentezi

Çalışmada üç farklı pH değerine sahip termokromik jel hazırlanmıştır. pH indikatörleri EK-5 'de gösterilmiştir. pH indikatörleri EK-5 'de verilen şekilde hazırlanmamış % 1' lik bütanolik çözeltileri kullanılmıştır.

4.1.1. Bazik jel sentezi

$M_A = 124000$ olan % 99 Hidrolize edilmiş polivinil alkolden hazırlanan %7,5' lik polivinil alkol (PVA) çözeltisinden balon joje içerisinde 43 g tartılarak içerisine 1 mL % 3' lük borat çözeltisi, 0,3 mL 1M sodyum hidroksit çözeltisi ve 0,5 mL fenolftalein çözeltisi ilave edilip Ek-1 Resim 1.1' de gösterilen geri soğutuculu düzeneğe 82°C'de 60 dakika süreyle karıştırılmıştır. Yukarıdaki deney, $M_A = 61000$ olan % 98 Hidrolize edilmiş polivinil alkol (PVA) kullanılarak tekrarlanmıştır.

$M_A = 61000$ olan % 98 Hidrolize edilmiş polivinil alkol (PVA) kullanılarak yapılan aynı deney, bukez de fenolftalein indikatörü yerine timolftalein indikatörü kullanılarak yapılmıştır.

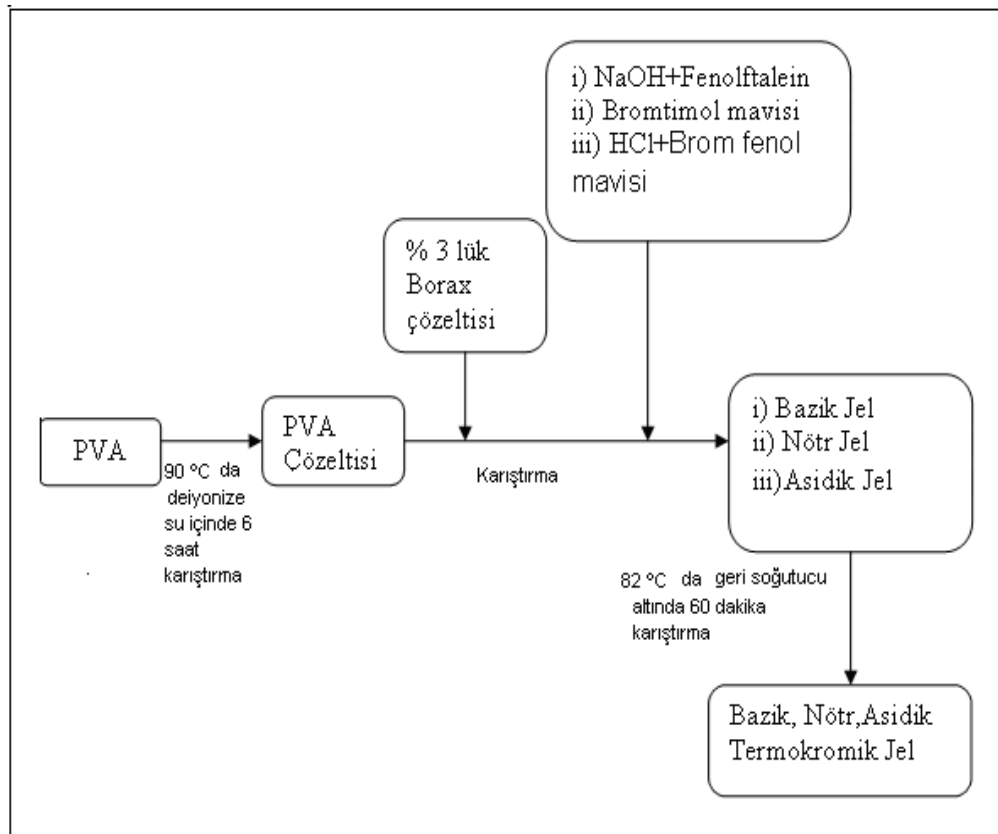
4.1.2. Nötr jel sentezi

$M_A = 61000$ olan % 98 Hidrolize edilmiş polivinil alkolden hazırlanan % 7,5' lik polivinil alkol (PVA) çözeltisinden balon joje içerisinde 43 g tartılarak içerisine 1 mL % 3' lük borat çözeltisi ve 0,2 mL brom timol mavisi ilave edilip geri soğutucu altında 82°C'de 60 dakika süreyle karıştırılmıştır.

4.1.3. Asidik jel sentezi

$M_n = 61000$ olan % 98 Hidrolize edilmiş polivinil alkolden hazırlanan % 7,5'lik polivinil alkol (PVA) çözeltisinden balon joje içerisinde 43 g tartılarak içerisine 1 mL % 3'lük borat çözeltisi ve 0,3 mL 0,5 M hidroklorik asit çözeltisi ve 0,3 mL brom fenol mavisi ilave edilip geri soğutucu altında 82°C 'de 60 dakika süreyle karıştırılmıştır. Aynı deney diğer değişkenler sabit kalmak üzere, brom fenol mavisi yerine indikatör olarak brom krezol yeşili, metil oranj, timol mavisi ve krezol kırmızısı kullanılarak tekrarlanmıştır.

Jeller aşağıda verilen akış diyagramına göre hazırlanmıştır.



Şekil 4.1. Termokromik jellerin hazırlanmasını gösteren akış diyagramı

4.2. Termokromik Filmlerin Hazırlanması

Çalışmanın bu bölümünde kobalt klorür tuzu katkılı polimerik filmlerin termokromik özellikleri incelenmiştir. Polimerik filmlerin sıcaklıkla renk değişimlerini belirlemede yaşanan güçlüklerden dolayı, filmlerin sıcaklıkla iletkenliklerinin nasıl değiştiği gözlenmiştir. İlk olarak sabit asit konsantrasyonunda farklı PVA/Kobalt tuzu oranlarında çalışılarak elde edilen PVA/Metal tuzu komplekslerinin termokromik geçişlerinin sıcaklıkla tersinir özellik gösterip göstermediği araştırılmıştır (Çalışma 1 ve 2). İkinci olarak tersinir termokromik özellik gösteren filmlerde asit konsantrasyonundaki değişimin filmin elektrik iletkenliği üzerine nasıl bir etkisi olduğu araştırılmıştır (Çalışma 3).

4.2.1. Çalışma 1

Ortalama molekül ağırlığı 124000 olan % 99 hidrolize edilmiş polivinil alkol (PVA) ile % 5'lik çözelti hazırlanmış ve PVA 'ya göre % 10 sabit ortofosforik asit miktarı sabit tutularak PVA/CoCl₂ oranları sırasıyla 19:1, 9:1, 7:3,3:2 ve 2:3 olacak şekilde değiştirilmiştir. Bu karışımlar oda sıcaklığında polietilen petri kaplarına dökülerek 1 hafta süreyle oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

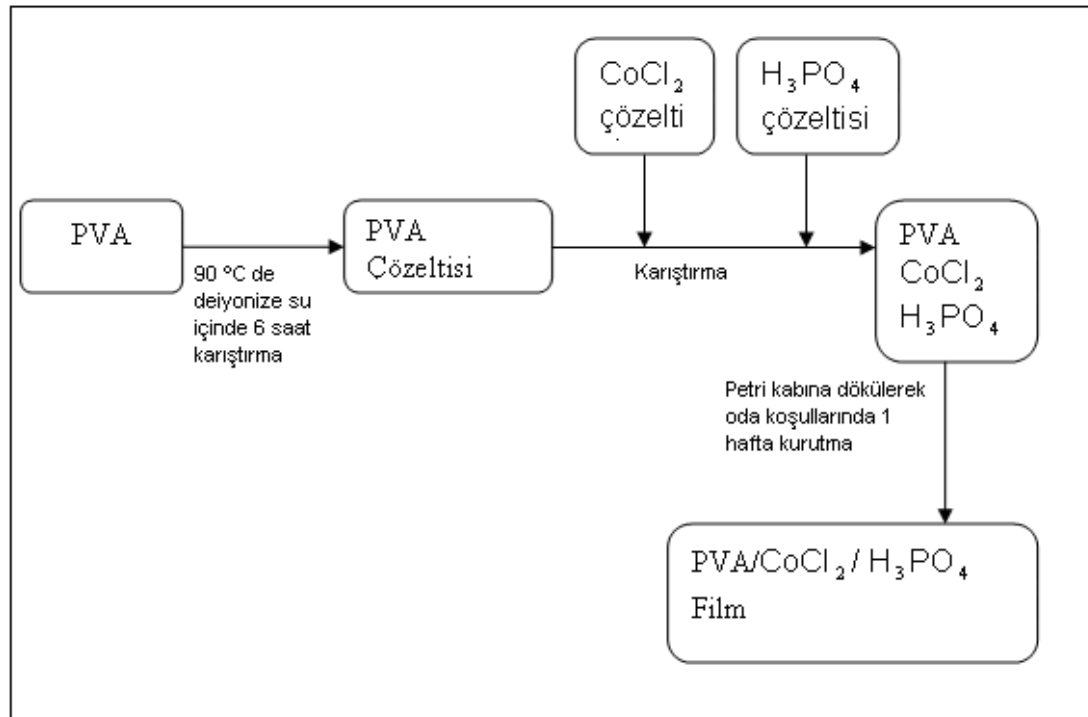
4.2.2. Çalışma 2

Ortalama molekül ağırlığı 61000 olan % 98 hidrolize edilmiş polivinil alkol (PVA) ile % 5'lik çözelti hazırlanmış ve PVA 'ya göre % 10 sabit ortofosforik asit miktarı sabit tutularak PVA/CoCl₂ oranları sırasıyla 19:1, 9:1, 7:3 ,3:2 ve 2:3 olacak şekilde değiştirilmiştir. Bu karışımlar oda sıcaklığında polietilen Petri kaplarına dökülerek 1 hafta süreyle oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

4.2.3. Çalışma 3

Çalışma 1 ve 2 den elde edilen filmlerde tersinir termokromik etki ortalama molekül ağırlığı 124000 olan % 5' lik PVA çözeltileri kullanılarak elde edilen 9:1 ve 7:3 PVA/CoCl₂ oranları arasında olduğu görülmüş ve bu kez ortofosforik asit konsantrasyonu %2 – 25 arasında değiştirilerek PVA/CoCl₂ oranı 8:2 olacak şekilde filmler çalışma 1 ve 2 de tarif edildiği gibi yeniden hazırlanmıştır.

Genel olarak termokromik film çözeltilerinin hazırlanmasında PVA-CoCl₂ - H₃PO₄'ün PVA'ya göre farklı oranları esas alınmıştır. Buna göre filmler aşağıda verilren akış diyagramına göre hazırlanmıştır.



Şekil 4.2 Termokromik filmlerin hazırlanmasını gösteren akış diyagramı

4.3. Termokromik Jellerin pH Ölçümleri

İlk grup deneylerde hazırlanan jellerin sıcaklıkla pH değişimleri kaydedilmiştir. Ölçümler 80°C sıcaklığa çıkarılan jellerin içine ısıçift sarkıtılarak karıştırma altında soğurken yapılmıştır. pH ölçümleri EK-1 Resim 4.1' de gösterilen cihazla gerçekleştirilmiştir. pH ölçüm sonuçları EK-6 'da tablo halinde verilmiştir.

4.4. Termokromik Jellerin Absorbans Ölçümleri

Deneysel çalışmalar sonunda hazırlanan jellerin Lamda 900 Model UV-VIS-NIR spektrofotometresi ile 400-800 nm dalga boyu aralığında görünür bölge absorbans değerleri ölçülmüştür. Deneyler 70°C'ye ısıtılan jellerin içine termoçift daldırılarak sıcaklığı azalırken ölçümlerin yapılması sureti ile gerçekleştirilmiştir.

Lamda 900 Model UV-VIS-NIR spektrofotometresinin genel görünüşü EK-1 Resim 1.5 'te verilmiştir. Spektrofotometrenin numune bölümünün fotoğrafı EK-1 Resim 1.6 'da verilmiştir.

4.5. Termokromik Filmlerin İletkenlik Ölçümleri

Film kalınlıkları manyetik indüksiyon prensibine göre çalışan Sheen Marka Eco Test Plus kalınlık ölçme cihazıyla yapılmış ve her bir film için en az 10 ölçüm sonucunda elde edilen film kalınlığı değeri (Bkz. EK-4, Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2) (mikrometre olarak) kullanılmıştır. İletkenlik ölçümlerinde Solartron 1260 Frekans analizörü ve 1296 dielektrik arayüzünün kombinasyonu (Bkz. EK-1, Resim 1.2) kullanılmıştır. Ölçümler piringten silindirik elektrodla sahip ve laboratuvarında imal edilen sıcaklık kontrollü bir iletkenlik hücresinde (Bkz. EK-1, Resim 1.3) gerçekleştirilmiştir. Elektrotların aktif yüzey alanları 1,54 cm²'dir.

İletkenlik ölçümlerinde 100 mV AC uyarıcı akım kullanılarak iki nokta tekniğine göre 1-10 MHz frekans aralığında çalışılmış ve elde edilen Cole-Cole diyagramlarından filmlerin gövde dirençlerinde sıcaklıkla meydana gelen değişimler sistematik olarak belirli bir sıcaklık aralığında kaydedilmiştir. Filmlerin direnç değerleri Cole-Cole diyagramlarında oluşan yarım dairelerin uydurulmasıyla (Ohm olarak) hesaplanmış ve aşağıdaki bağıntıya göre iletkenlik değerlerine geçilmiştir.

$$\sigma = L / (R \times A)$$

Burada;

σ : iletkenlik (Siemens/cm)

L : film kalınlığı (cm)

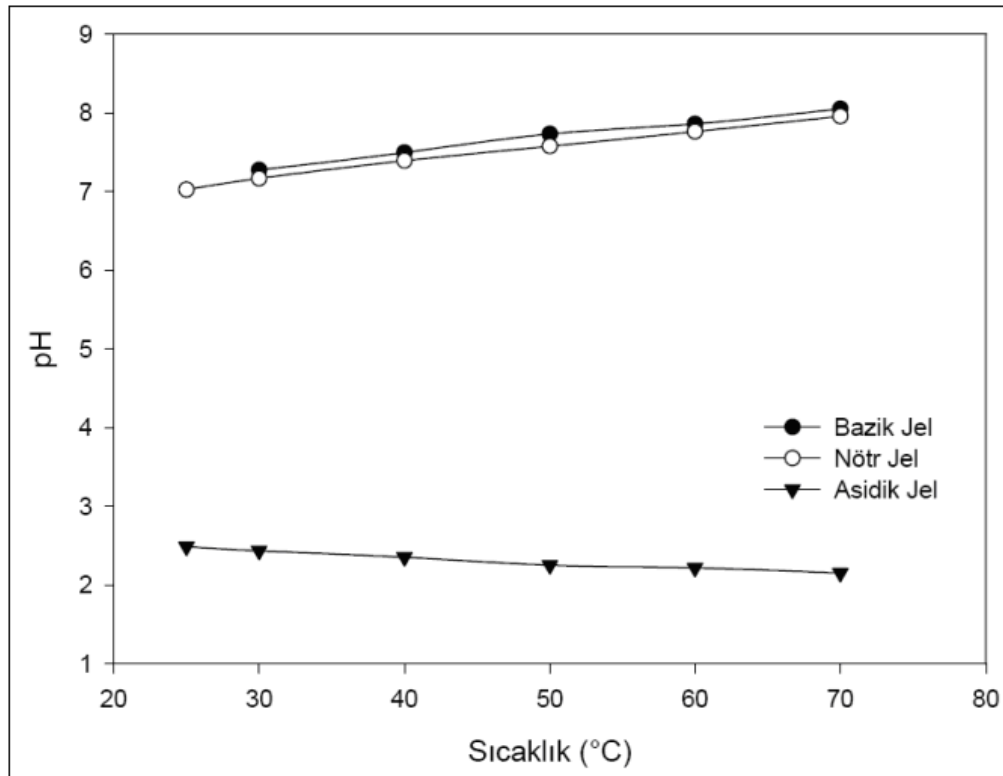
R : Gövde direnci (Ω)

A : film ile temas eden elektrot yüzey alanı (cm^2)

5. DENEY SONUÇLARI

5.1. Termokromik jel deneylerinin sonuçları

5.1.1. pH ölçüm sonuçları



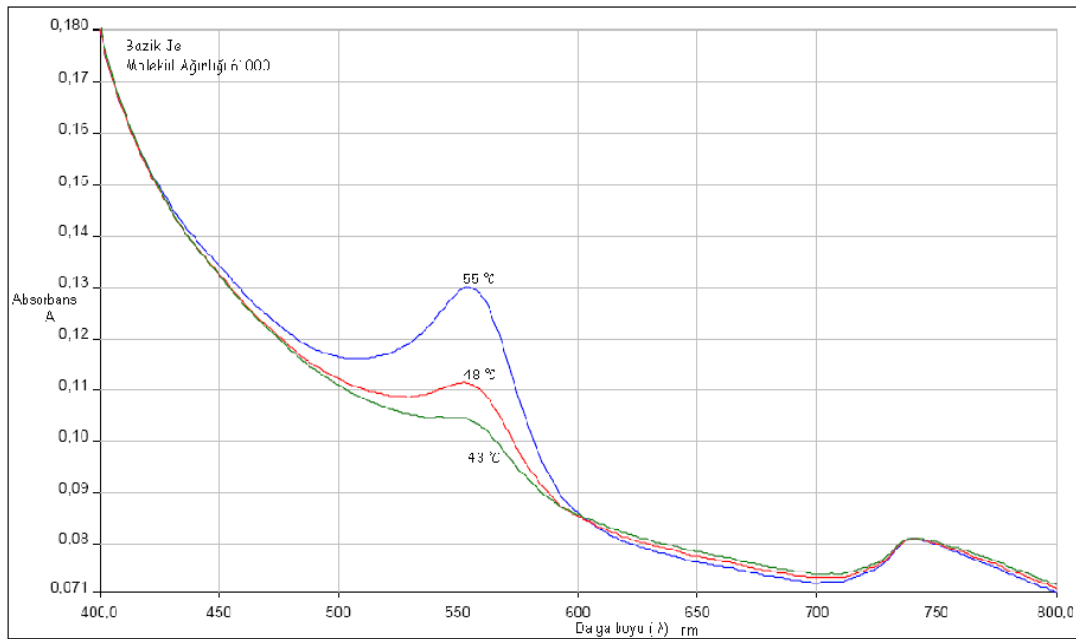
Şekil 5.1. Asidik, Bazik ve Nötr jellerin sıcaklığa bağlı pH değişim grafiği

Şekil 5.1 incelendiğinde bazik ve asidik jellerin sıcaklıkla verdiği tepkimelerin tamamen birbirine zıt özellikler sergilediği görülebilir. Bazik jel sıcaklığın artmasıyla pH değerinde artış gösterirken, asit jelin pH'ı sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. Nötr jel bazik jel gibi davranmaktadır. Bunun nedeni borax'ın bazik bölgede tampon özellik göstermesiyle açıklanabilir [41].

Hazırlanan jellerin pH değişimlerine bakıldığında sıcaklıkla çok zayıf değişimler gözlemlendiği görülmektedir. Bazik jelle pH başlangıç sıcaklığındaki değerinden % 11,44 farklı bir değer göstermiştir. Nötr jeller ve asidik jeller için

bu değişim yüzdeleri düşük sıcaklıktaki başlangıç değerlerine göre relatif olarak sırasıyla % 13,3 ve % 13,7 dir. Bu değerler termokromik jellerin pH değerlerinde çok zayıf değişimler olduğunu göstermektedir. Bu değişim aralığında sıcaklıkla termokromik tepki veren jeller sadece bazik ve nötr jellerdir. Asidik jelden termokromik tepki alınamamıştır.

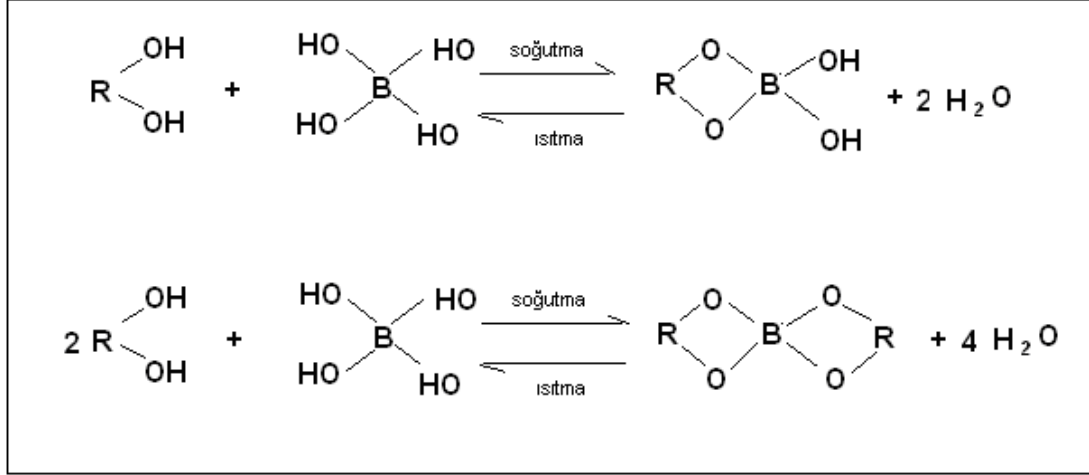
5.1.2. Absorbans ölçüm sonuçları



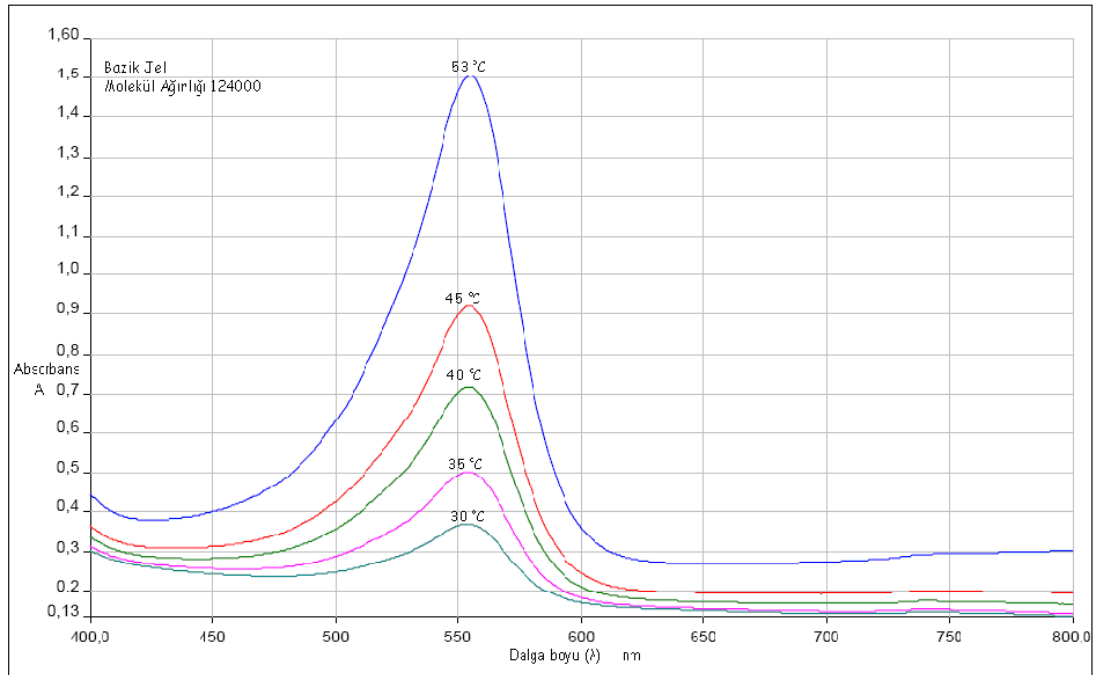
Şekil 5.2. Bazik jelin UV-VIR-NIR Spektrofotometresindeki ölçüm sonucu (PVA; MA: 61000, % 98 hidrolize edilmiş, indikatör fenolftalein)

Bazik jelin sıcaklığa bağlı görünür bölge spekturumu 20-70°C sıcaklık aralığında Şekil 5.2’de verilmiştir. Bazik jel için $\lambda = 550$ nm’de elde edilen maksimum absorbans değeri sıcaklıkla artış göstermektedir. Bu artış, fenolftaleindeki fenolün fenolata dönüşmesini göstermektedir. Su jelinin pH’ı, sıcaklık arttıkça ve jelin yoğunluğu azaldıkça artmıştır. Su jelindeki çapraz bağ yoğunluğunun, sıcaklık arttığında azaldığı bilinmektedir. Sıcaklığın etkisiyle, borat iyonları ve PVA’nın hidroksil grupları arasındaki reaksiyonlar sonucu, çapraz bağlanma olarak bilinen monodiol borat kompleksi ve didiol

borat kompleksi oluşmuştur. Monodiol borat kompleksi ve didiol borat kompleksi oluşmu Şekil 5.3' te verilmiştir.



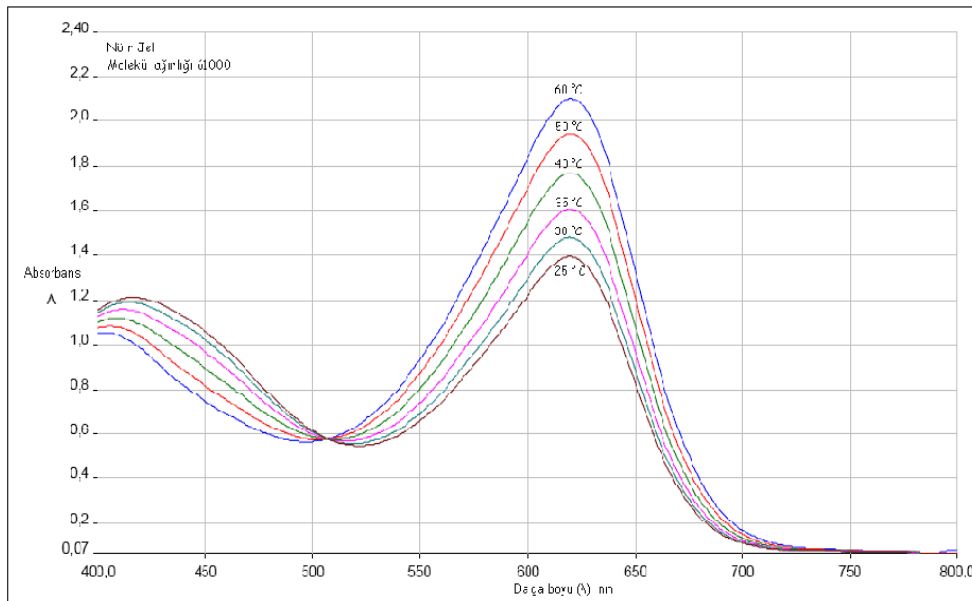
Şekil 5.3. Monodiol borat kompleksi ve didiol borat kompleksi



Şekil 5.4. Bazik jelin UV-VIR-NIR Spektrofotometresindeki ölçüm sonucu (PVA ; MA:124000, % 99 hidrolize edilmiş, indikatör fenolftalein)

Bazik jelin sıcaklığa bağlı görünür bölge spektrumu 20-70°C sıcaklık aralığında Şekil 5.4'de verilmiştir. Bazik jel için $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ 'de elde edilen maksimum absorbans değeri sıcaklık arttıkça artmıştır.

MA:124000 olan, % 99 hidrolize edilmiş PVA ile elde edilmiş bu jelde absorpsiyon şiddeti daha belirgin gözlenmiştir. Molekül ağırlığı yaklaşık birbirinin iki katı olan termokromik bazik jellerin sıcaklıkla verdiği tepkimeler incelendiğinde, molekül ağırlığı yüksek olan jelin kabul edilebilir bir termokromik özellik gösterdiği söylenebilir. Termokromik etki PVA- borax jel ağı içinde sıcaklıkla meydana gelen pH değişimiyle meydana gelmektedir. Bu etki PVA- borax jel ağı içinde bulunan uygun bir pH indikatörüyle izlenebilir. Molekül ağırlığı farklı olan her iki jelin de aynı miktarda fenol ftalein indikatörü kullanılmasına rağmen gösterdikleri tepkiler arasındaki büyük farklılığın PVA çözeltisinin molekül ağırlığı ile doğrudan ilgili olduğu düşünülmüştür. Ortalama molekül ağırlığı 124000 olan PVA çözeltisiyle oluşturulan jel ağında çok daha fazla sayıda OH molekülü borax ile çapraz bağlandığından daha yoğun bir jel ağı içinde termokromik etki daha belirgin olarak gözlenmektedir. Nötr jel ile bazik jelin pH değişim aralığı birbirine çok benzer yapı sergilemektedir. Şekil 5.5'te brom timol mavisi kullanılarak elde edilen nötr jelin görünür bölge absorpsiyon spektumu verilmiştir.



Şekil 5.5. Nötr jelin UV-VIR-NIR Spektrofotometresindeki ölçüm sonucu (PVA; MA: 61000, % 98 hidrolize edilmiş, indikatör brom timol mavisi)

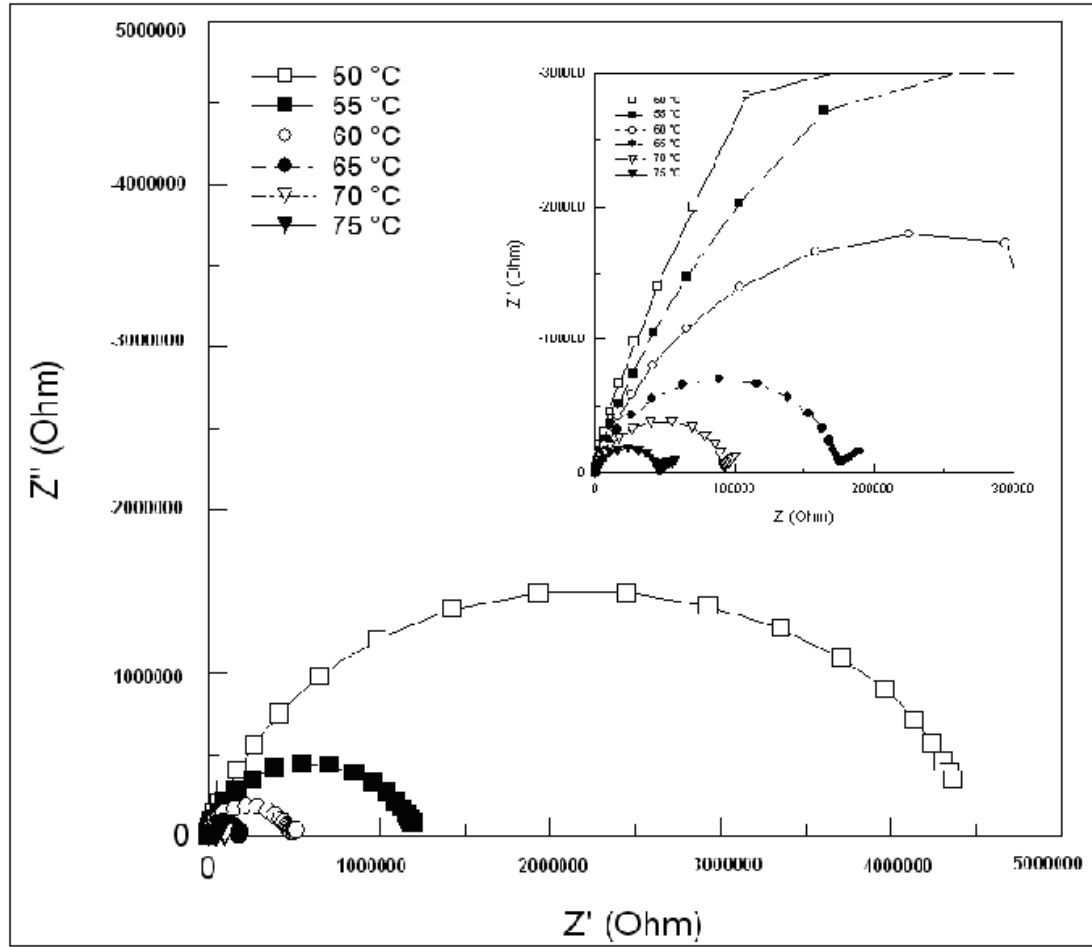
Nötr jel için görünür bölgedeki absorpsiyon yoğunluğu artan sıcaklıkla $\lambda_{\text{max}}=610$ nm'de artarken, $\lambda_{\text{max}}=405$ nm'de ise düşme göstermektedir.

Asidik jellerin sıcaklıkla pH değişimi göstermelerine rağmen brom fenol mavisi indikatörüyle termokromik bir etki elde edilememiştir. Bunun sebebi pH'da sıcaklık sebebiyle meydana gelen azalmanın renk değişimi için yeterli olmamış olduğu düşünülebilir. Asidik jel eldesinde brom fenol mavisi yerine indikatör olarak brom krezol yeşili, metil oranj, timol mavisi ve krezol kırmızısı kullanılması sonucunda da yine termokromik bir etki elde edilememiştir. Bu sonuç asidik bölgede uygun fenolik yapıya sahip bir pH indikatörü kullanılması gerektiğini göstermektedir.

5.2. Termokromik film deneylerinin sonuçları

5.2.1. Termokromik filmlerin iletkenlik ölçüm sonuçları

Şekil 5.6' de Çalışma 1'den elde edilen % 10 sabit fosforik asit konsantrasyonunda PVA/CoCl₂ oranı 3:2 olan termokromik filmin Cole-Cole diyagramı verilmektedir. Diğer filmlere ait olan Cole-Cole diyagramları ise EK-7'de gösterilmiştir.



Şekil 5.6. PVA/CoCl₂ =3:2 için farklı sıcaklıklarda elde edilen cole-cole diyagramları (PVA 'nın molekül ağırlığı 61000)

Şekil 5.6' nın içinde sağ üst köşede verilen grafik daha yüksek sıcaklıklar için yığın dirençlerinin sıcaklıkla değişimlerini göstermektedir. Sıcaklık arttıkça iletkenlikte artış gözlenmiştir.

Şekil 5.6 incelendiğinde termokromik filmin sıcaklıkla gövde direncindeki azalmaların reel ekseninde yarım dairelerin sıcaklık atışıyla sola doğru kaydığını ve bu kaymanın gövde direncinin düşmesiyle sonuçlandığı çıkarımı yapılabilir. Bu değişim paralelinde iletkenlik değeri de paralel olarak yükselmektedir.

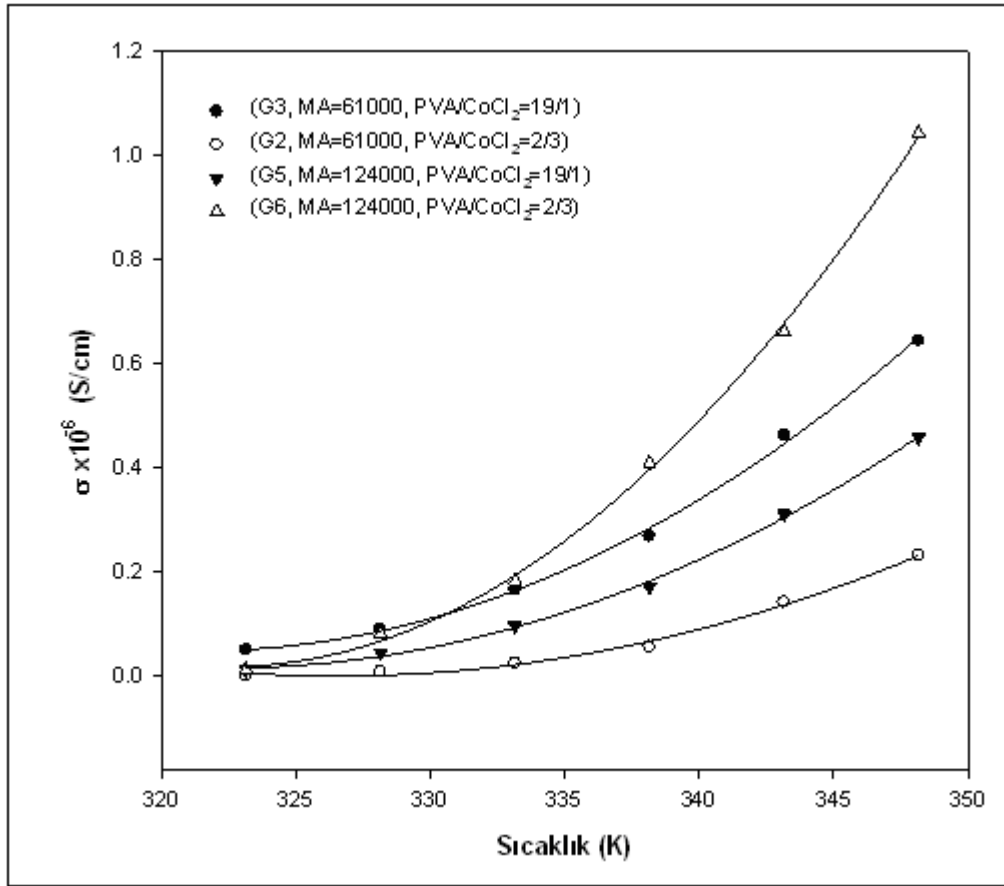
Çizelge 5.1'de çalışma 1 ve 2 'deki deney sonuçlarından elde edilen iletkenlik değerleri çizelge halinde sunulmuştur. Bu sonuçlar farklı ortalama molekül

ağırlığına sahip PVA ile çalışıldığında iletkenliğin sıcaklıkla nasıl değiştiğini göstermektedir.

Çizelge 5.1. Farklı PVA/CoCl₂ oranları için elde edilen iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	61000 PVA/CoCl ₂ 2:3	61000 PVA/CoCl ₂ 19:1	124000 PVA/CoCl ₂ 2:3	124000 PVA/CoCl ₂ 19:1
İletkenlik değerleri (Siemens/cm)				
50	2,925E-09	5,148E-08	1,385E-08	1,353E-08
55	9,647E-09	9,120E-08	8,311E-08	4,569E-08
60	2,577E-08	1,673E-07	1,838E-07	9,733E-08
65	5,758E-08	2,707E-07	4,102E-07	1,728E-07
70	1,433E-07	4,641E-07	6,627E-07	3,123E-07
75	2,323E-07	6,455E-07	1,044E-06	4,600E-07

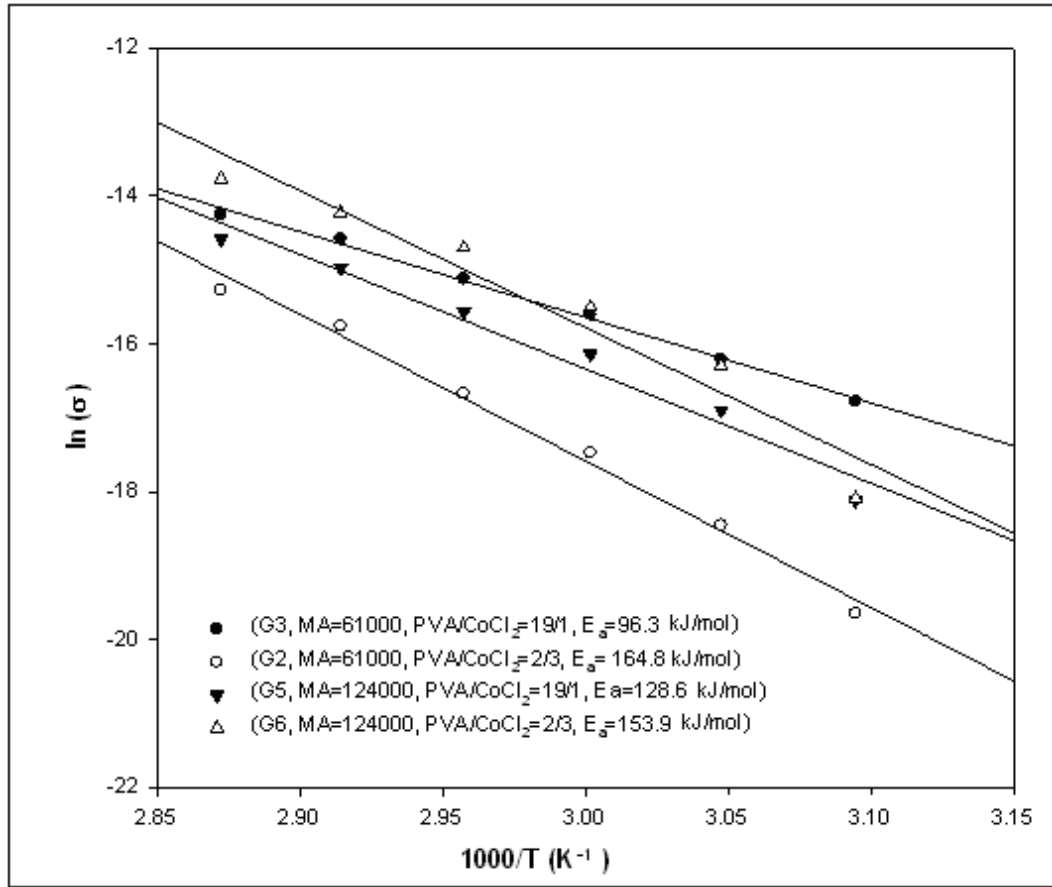
Aşağıda Şekil 5.7' de, Çizelge 5.1'deki tablolanmış değerler grafik halinde gösterilmiştir.



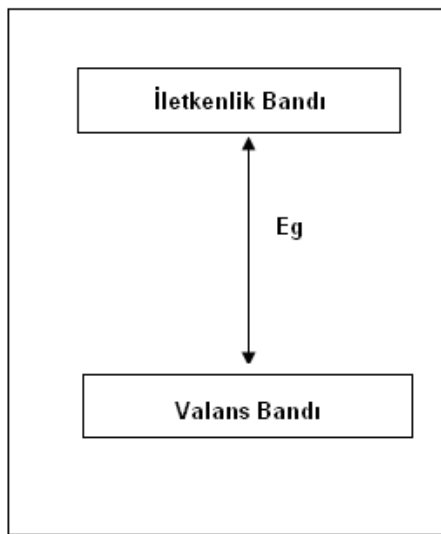
Şekil 5.7. Farklı PVA/CoCl₂ oranları için iletkenlik –sıcaklık grafiği

Şekil 5.7 ve Çizelge 5.1 incelendiğinde iletkenliğin sıcaklıkla arttığı görülmüştür.

Çalışma 1 ve 2 de elde edilen termokromik filmlerin aktivasyon enerjilerinin değişimi ise Şekil 5.8 'de gösterilmiştir. EK-9' da her bir aktivasyon enerjisi değerine ait hesaplamaların ayrıntıları verilmiştir. Buna göre bütün filmlerin iletkenliğindeki değişim sıcaklıkla aktif bir prosestir ve aktivasyon enerjisi Arrhenius tipi bir yaklaşımla modellenebilir.



Şekil 5.8. Çalışma 1 ve 2’de elde edilen termokromik filmlerin aktivasyon enerjilerinin değişimi



Şekil 5.9. Valans bandından iletkenlik bandına geçiş

Isıl etkiler sonucu uyarılan elektron harekete geçer. Eg ne kadar küçükse elektron, valans bandından, iletkenlik bandına okadar kolay geçer. Eg ile Ea doğru orantılı olduğundan aktivasyon enerjisi küçüldükçe iletkenlik artar [35].

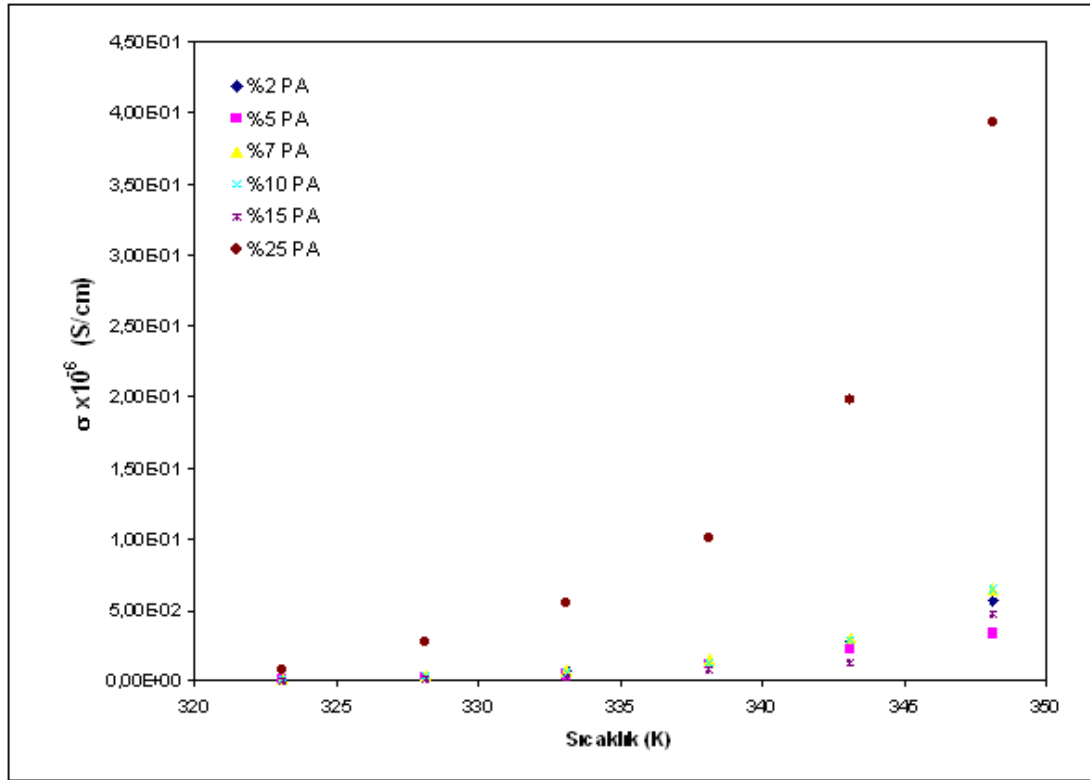
Benzer şekilde çalışma 3 'e göre ortalama molekül ağırlığı 124000 g/mol olan % 5'lik PVA çözeltisi kullanılarak elde edilen termokromik filmlerin sıcaklıkla asit konsantrasyonuna göre değişen iletkenlik değerleri Çizelge 5.2' de topluca verilmiştir.

Çizelge 5.2. Farklı H_3PO_4 konsantrasyonları için elde edilen iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	% 2 H_3PO_4	% 5 H_3PO_4	% 7 H_3PO_4	% 10 H_3PO_4	%15 H_3PO_4	%25 H_3PO_4
İletkenlik değerleri (Siemens/cm)						
50	8,313E-10	6,062E-10	9,356E-10	6,412E-10	9,050E-11	8,021E-09
55	2,714E-09	2,059E-09	3,329E-09	2,978E-09	8,037E-10	2,721E-08
60	6,644E-09	4,223E-09	7,393E-09	6,053E-09	2,636E-09	5,517E-08
65	1,275E-08	1,110E-08	1,495E-08	1,214E-08	8,329E-09	9,994E-08
70	2,746E-08	2,132E-08	2,968E-08	2,844E-08	1,315E-08	1,983E-07
75	5,644E-08	3,333E-08	6,475E-08	6,389E-08	4,733E-08	3,938E-07

Bu çizelgede fosforik asit konsantrasyonları PVA'ya göre % 2-25 arasında değişmektedir (tersinir termokromik film).

Şekil 5.10' da Farklı H_3PO_4 konsantrasyonları için elde edilen filmlerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir. Bu filmlere ait iletkenlik değerlerinin hesaplanmasına ait ayrıntılar EK-10 'da verilmiştir.



Şekil 5.10. Farklı fosforik asit konsantrasyonları için iletkenliğin sıcaklıkla değişimi

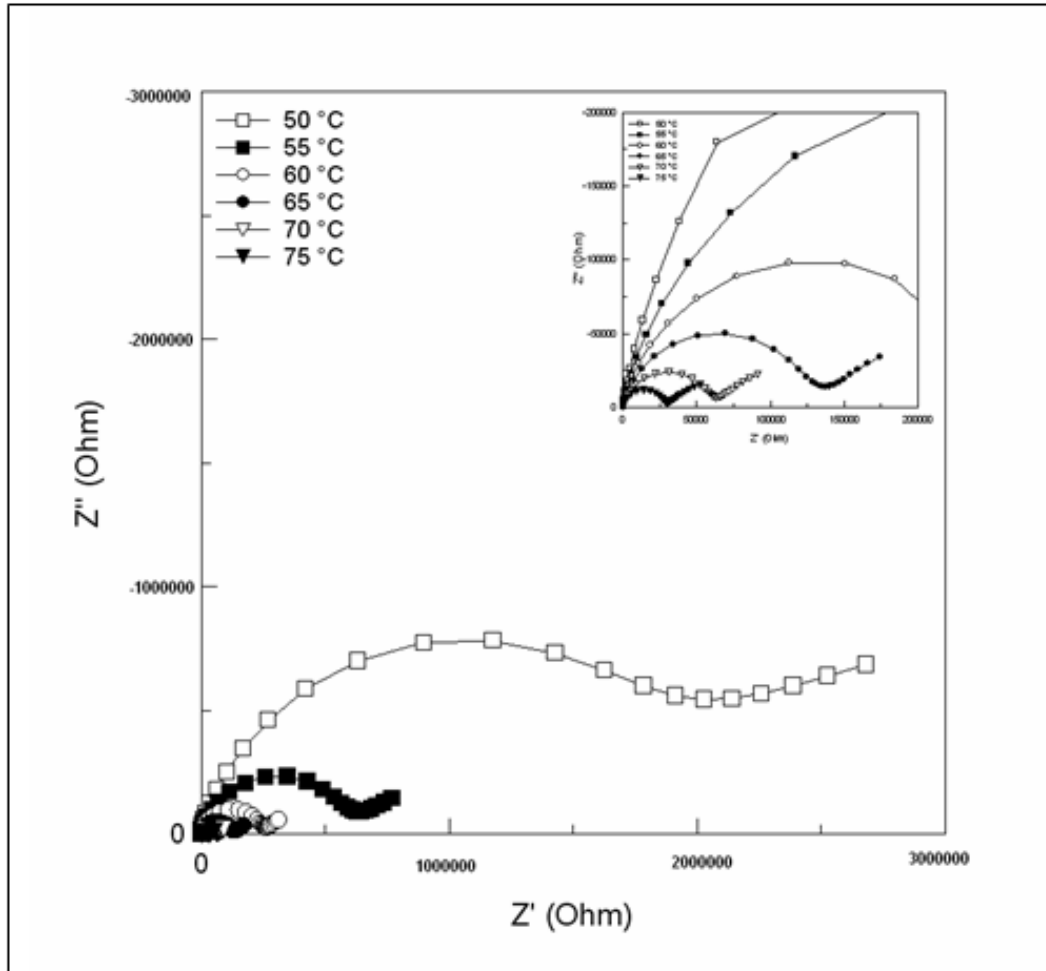
Şekil 5.10 incelendiğinde iletkenliğin sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Grafik incelendiğinde % 25 fosforik asit içeren film dışında iletkenliklerinin sıcaklıktaki artışla çok fazla değişmediği görülmektedir. Bu değişim sabit asit konsantrasyonunda yüksek sıcaklıklarda değişimin hissedilir bir şekilde arttığını göstermektedir. Bu değişim en açık şekilde % 25 fosforik asit içeren termokromik filmde gözlenmiştir.

Bu filmlere ait aktivasyon enerjilerin değişimi Çizelge 5.3' de tablo halinde verilmiştir. Aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasına ait ayrıntılar EK-11' de verilmiştir.

Çizelge 5.3. H_3PO_4 içeriği % 2 ile % 25 arasında değişen örneklerin aktivasyon enerjileri

Aktivasyon enerjisi (kj/mol)	% 2 H_3PO_4	% 5 H_3PO_4	%7 H_3PO_4	%10 H_3PO_4	% 15 H_3PO_4	% 25 H_3PO_4
	153,6	150,2	152,4	163,2	219,0	139,3

Şekil 5.11' de % 2 H_3PO_4 konsantrasyonu ve PVA/CoCl₂=8:2 oranı için elde edilen Cole-Cole diyagramı verilmiştir.

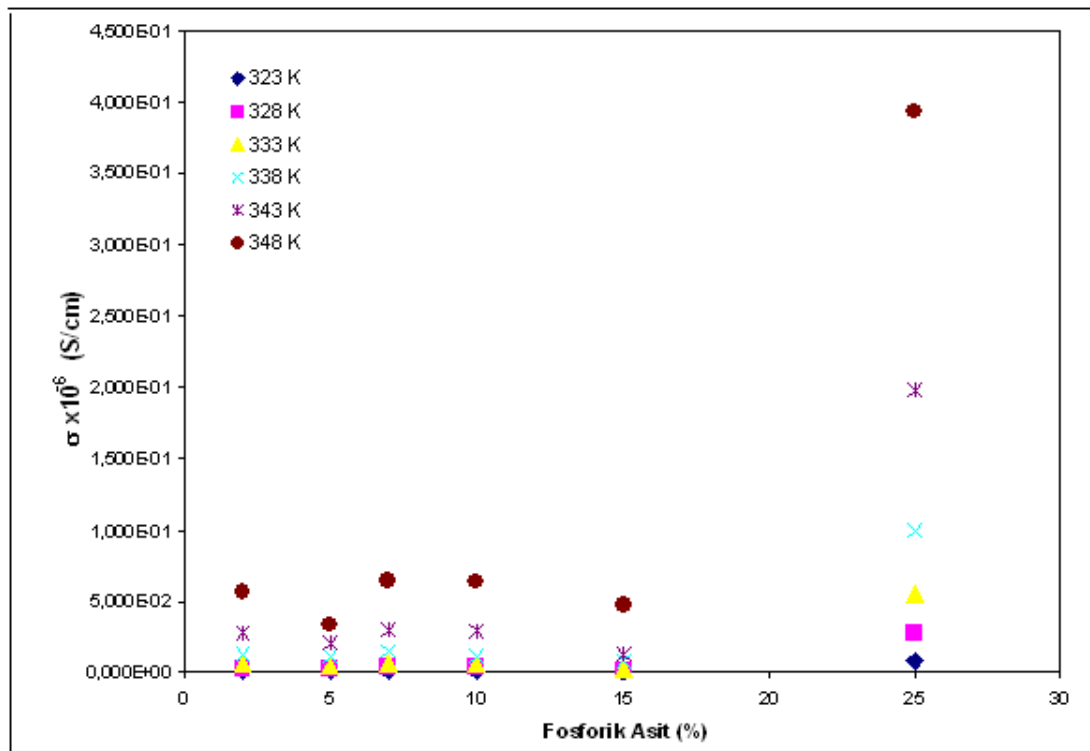


Şekil 5.11. % 2 H_3PO_4 konsantrasyonu için elde edilen cole-cole diyagramı

Şekil 5.11' in içinde sağ üst köşede verilen grafik daha yüksek sıcaklıklar için yığın dirençlerinin sıcaklıkla değişimlerini göstermektedir.

Bu diyagramda da gövde direncinin sıcaklıkla reel eksenin sol tarafına doğru kaydığı açıkça görülmektedir. İletkenlik değerleride dirençlerle ters orantılı olarak sıcaklık artışıyla yükselmektedir. Diğer fosforik asit yüzdelere ait Cole-Cole diyagramları EK-8’ de verilmiştir.

Şekil 5.12’ de fosforik asit konsantrasyonundaki artışla sabit sıcaklıkta termokromik filmlerin iletkenliklerindeki değişim gösterilmiştir.



Şekil 5.12. Sabit sıcaklıkta asit konsantrasyonundaki artışla iletkenliğin değişimi

Şekil 5.12 incelendiğinde iletkenliğin sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Yine maksimum iletkenlik % 25’ lik H_3PO_4 konsantrasyonu için görülmüştür. Şekle bakıldığında iletkenliğin % 15’ lik H_3PO_4 konsantrasyonundan sonra sürekli arttığı gözlenmektedir.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bazik jel sentezinde elde edilen absorbands ölçümlerine bakıldığında kullanılan PVA'nın molekül ağırlığı arttıkça maksimum absorbands değerinde artış gözlenmiştir. Ortalama molekül ağırlığı 124000 olan PVA çözeltisiyle oluşturulan jel ağında, çok daha fazla sayıda OH molekülü borax ile çapraz bağlandığından, daha yoğun bir jel ağı içinde termokromik etki daha belirgin olarak gözlenmiştir.

Bazik jel sentezinde elde edilen absorbands ölçümlerinin sonuçlarına bakıldığında kullanılan PVA'nın hidroliz derecesinin artması sonucu maksimum absorbands değerinde artış gözlenmiştir. Polimerdeki suda çözünmemiş asetat grupları daha sonra suda çözünerek asetik aside dönüşür ve pH değişimine neden olur.

Fenolftaleinin pembe renkli görünümü protonlanmamış yapıya işaret eder ve bu yapı pH'ın 9,3' ten büyük olduğu çözeltelerde baskın durumdadır. Bazik jelin ısıtılması sonucu renkte gözlenen bu değişim, bazik jelin yüksek sıcaklıklarda pH'ının arttığını gösterir.

Bazik jel sentezinde fenolftalein indikatörü yerine timolftalein indikatörü kullanılması sonucu termokromik bir etki elde edilememiştir. Bunun sebebi pH'da sıcaklık sebebiyle meydana gelen artışın timolftaleinin renk değişimi için yeterli olmamasıdır. Diğer bir sebep ise timolftaleinin fenolik yapıya sahip bir pH indikatörü olmamasıdır.

Nötr jel için görünür bölgedeki absorbsiyon yoğunluğu artan sıcaklıkla $\lambda_{\max}=610$ nm'de artarken, $\lambda_{\max}=405$ nm'de ise düşme göstermektedir. Buradan farklı renklerin sıcaklığa bağlı olarak absorbsiyon spektrumlarında ters bir değişim gösterdiği söylenebilir. Bu değişiklik boyanın protonlanmış ve protonlanmamış formları arasında denge kayması ile açıklanabilir.

Asidik jel eldesinde termokromik bir etki elde edilememiştir. Asidik jellerin sıcaklıkla pH değişimi incelendiğinde, indikatör olarak kullanılan brom fenol mavisinin renk değişim aralığının asidik jelin pH değişim aralığından büyük olmasından dolayı bu aralıkta çalışmaması açıklanabilir.

Asidik jel eldesinde brom fenol mavisi yerine indikatör olarak brom krezol yeşili, metil oranj, timol mavisi ve krezol kırmızısı kullanılması sonucu yine termokromik bir etki elde edilememiştir. Bu indikatörler asidik jelin pH değişim aralığında renk değişimi gösteren indikatörler olmasına rağmen bu indikatörlerin termokromik bir etki göstermemesi, seçilen indikatörün asidik bölgede uygun fenolik yapıya sahip bir pH indikatörü olması gerektiğini göstermektedir.

Şekil 5.2 incelendiğinde bazik jelin sıcaklığı 20-70°C'ye değiştirilirken soğurmanın 40-60°C aralığında gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu durum termokromizmin belirli sıcaklık aralığında gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 5.4' te ise bu soğurma 30-55°C aralığında gerçekleşmiştir. Buradan PVA' nın molekül ağırlığının termokromik geçiş sıcaklığını değiştirdiği sonucu elde edilmiştir. PVA' nın molekül ağırlığı arttıkça termokromik geçiş sıcaklığında azalma gözlenmiştir.

Farklı PVA/CoCl₂ oranları için elde edilen iletkenlik değerleri incelendiğinde iletkenliklerinin sıcaklıkla arttığını göstermektedir. PVA/CoCl₂ oranının değişmesi ile iletkenliğin değiştiği gözlenmiştir. Yüksek molekül ağırlığındaki PVA ile çalışıldığında CoCl₂ konsantrasyonunun artmasının iletkenliği arttırdığı, fakat düşük molekül ağırlığındaki PVA ile çalışıldığında ise CoCl₂ konsantrasyonunun artmasının iletkenliği azalttığı gözlenmiştir. Bu nedenle iletkenlik üzerinde PVA'nın molekül ağırlığının önemli bir parametre olduğu görülmüştür.

Farklı H_3PO_4 konsantrasyonları için elde edilen iletkenlik değerleri, örneklerin iletkenliklerinin sıcaklıkla arttığını göstermiştir. H_3PO_4 konsantrasyonuna bağlı olarak iletkenliğin değiştiği, özellikle % 15'lik H_3PO_4 konsantrasyonundan sonra iletkenliğin artan sıcaklıkla çok daha hızlı değiştiği gözlenmiştir (Şekil 5.10). Sabit sıcaklıkta yapılan deneylerde (Şekil 5.12) elde edilen sonuçlar H_3PO_4 konsantrasyonunun etkisini daha net olarak ortaya koymakta ve yukarıdaki bulguları desteklemektedir. Bunun sebebi ortamda asit miktarının artmasından kaynaklanan iyon derişiminin artması olabilir. Bu sonuç bize katkı maddesi konsantrasyonunun, iletken polimerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir parametre olduğunu göstermektedir.

PVA/ $CoCl_2$ oranı 2:3 olan filmler ısıtıldığında tersinir bir renk değişimi gözlenememiştir. Filmdeki $CoCl_2$ konsantrasyonu arttıkça termokromik geçişler zayıflamakta ve $CoCl_2$ 'nin belli bir miktarından sonra tersinir bir renk değişimi gözlenememektedir. $CoCl_2$ katkılı termokromik filmlerde en iyi termokromik değişimin düşük $CoCl_2$ konsantrasyonlarında gerçekleştiği gözlenmiştir. Buradan termokromizmin kimyasal bir değişim olduğu ve belli bir PVA/ $CoCl_2$ oranına kadar gerçekleştiği sonucu çıkarılabilir.

İletkenlik ölçümlerinde direnç yarım dairelerinin ortaya çıkmaya başladığı sıcaklıkta renk değişimi görülmesi iletkenlikle termokromik geçiş sıcaklığı arasında ilişki olduğunu göstermektedir. PVA/ $CoCl_2$ oranı 2:3 olan filmler ısıtıldığında tersinir bir renk değişimi gözlenememesine rağmen iletkenliğinde artış gözlenmiştir. Buradan termokromik filmlerin iletken olduğunu fakat iletken filmlerin hepsinin termokromik olmadığı sonucunu çıkarabiliriz.

7. ÖNERİLER

Termokromik jel eldesinde, PVA'nın hidroliz derecesi önemlidir. Çünkü polimerdeki suda çözünmemiş asetat grupları daha sonra suda çözünerek asetik aside dönüşür ve pH değişimine neden olur. PVA'nın hidroliz derecesinden kaynaklanan bu sorun, suda tamamen çözünen PVA kullanılmasıyla giderilir.

Termokromik jel eldesinde, indikatör seçilirken indikatörün, jelin pH değişim aralığının gözlendiği bölgede renk değişimi göstermesi gerekir. İndikatör seçilirken dikkat edilmesi gereken önemli bir husus da indikatörün jelin pH değişim aralığının gözlendiği bölgede renk değişimi gösteren ve aynı zamanda fenolik yapıda bir indikatör olmasıdır.

İletken polimerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde katkı maddesi konsantrasyonu önemli bir parametredir. Değişen PVA/CoCl₂ oranları sonucunda farklı iletkenlik değerleri bulunmuştur. Filmdeki PVA/CoCl₂ oranı değiştirilerek farklı iletkenliklerde filmler elde edilir. Yüksek iletkenlikte filmler elde etmek için PVA/CoCl₂ oranı arttırılmalı ve yüksek molekül ağırlığına sahip PVA kullanılmalıdır.

Farklı H₃PO₄ konsantrasyonu ile elde edilen filmlerin iletkenlik değerleri incelendiğinde asit konsantrasyonundaki artışın iletkenlikte artmaya sebep olduğu bulunmuştur. Asit konsantrasyonu değiştirilerek farklı iletkenlikte filmler elde edilir.

Farklı H₃PO₄ konsantrasyonu ve farklı PVA/CoCl₂ oranları sonucu elde edilen filmlerin iletkenlik değerleri sıcaklık artışının iletkenlikte artmaya sebep olduğunu gösterir.

Asidik jelin pH değişimi gösterdiği aralıkta çalışan fenolik yapıda bir indikatör kullanılarak, asidik jelin termokromizm göstermemesinin sebebinin seçilen indikatörlerden kaynaklanıp kaynaklanmadığı bulunabilir.

KAYNAKLAR

1. Granqvist, C.G., "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", **Elsevier**, Amsterdam, 650 (1995).
2. Bamfield, P., "Chromic Phenomena", **The Royal Society of Chemistry**, Cambridge, 33-41 (2001).
3. Keleş, Ö., "Termokromizm" , Yüksek Lisans Tezi, **Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Edirne, 1-10 (1991).
4. Burkinshaw, S.M., Griffiths, J., Towns, A.D., "Dye and Pigment Chemistry", **Colour Science**, 1: 174–183 (1999).
5. Tilley, R.J.D., "Colour and the Optical Properties of Materials", **John Wiley & Sons**, Chichester, 236 (2000).
6. Nassau, K., "The Physics and Chemistry of Colour", **John Wiley & Sons**, New York, 91 (1983).
7. Willett, R.D., Haugen, J.A., Lesback, J., Morrey, J., "Thermochromism In copper(II) chlorides, coordination geometry changes in CuCl_4^{2-} anions" **Inorg. Chem.**, 13: 2510-2513 (1974).
8. Hellrung, B., Balli, H., "Investigations on the thermochromism of a series of spirocyclic compounds and «colourformers» with heterocyclic parts and O or N as the «key» atom", **Helvetica Chimica Acta**, 72: 1583–89 (1989).
9. Samat, A., Lokshin, V., "Organic Photochromic and Thermochromic Compounds", J.C. Crano and R.J. Guglielmetti (Eds.), **Plenum Press**, New York, 2: 415–466 (1999).
10. Seeboth, A., Kriwanek, J., Vetter, R., "Novel chromogenic polymer gel networks for hybrid transparency and color control with temperature", **Advanced Materials** , 12(19): 1424-1426 (2000).
11. Araujo, R.J., "Ophthalmic glass particularly photochrom. glass," **Non Cryst. Solids**, 47: 69-82 (1982)
12. Lampert, C.M., "Chromogenic Smart Materials", **Elsevier**, 7(3): 28-35 (2004).
13. Sun, D.L., Heusing, S., Puetz, J., Aegerter, M.A., "Influence of water on the electrochemical properties of $(\text{CeO}_2)_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ and WO_3 sol-gel coatings and electrochromic devices", **Solid State Ionics**, 165: 181– 189 (2003).

14. Berggren, L., Niklasson, G.A., "Optical absorption and durability of sputtered amorphous tungsten oxide films", ***Solid State Ionics*** 165: 51–58 (2003).
15. Leftheriotis, G., Papaefthimiou, S., Yianoulis, P., "Study of WO₃ films with textured surfaces for improved electrochromic performance" ***Solid State Ionics***, 139: 135-144 (2001).
16. LeClerc, M., "Optical and Electrochemical Transducers Based on Functionalized Conjugated Polymers" ***Advanced Materials***, 11(18): 1491–1498 (1999).
17. Stephen M.B., Griffiths, J., Towns, A.D., "Reversibly thermochromic systems based on pH-sensitive functional dyes" ***Journal of Materials Chemistry***, 8:2677-2683(1998).
18. Seeboth, A.; Schneider, J.; Patzak, "Materials for intelligent sun protecting glazing", ***Solar Energy Materials and Solar Cells***, 60(3): 263-277 (2000).
19. Seeboth, A., Kriwanek, J., Vetter, R., "The first example of thermochromism of dyes embedded in transparent polymer gel networks", ***Journal of Materials Chemistry***, 9(10): 2277-2278 (1999).
20. Flores-Vazquez, M.A., Hernandez-Garay, M.P., Olivarez-Perez, A., Fuentes-Tabia, I., Ruiz-Limon, B., "Conductive polymer with PVA and FeCl₃" ***Fifth Symposium Optics in Industry***, 6046: 1-6 (2006).
21. Srivastava, J., Srivastava, J.N., Alam, S., Mathur, G.N., "Quantification of response Time in Poly(Vinyl Alcohol)-Metal Complex Thermochromic Polymeric Systems", ***Journal of Applied Polymer Science***, 100: 4832-4834 (2006).
22. Baron, M.G., Elie, M., "Temperature sensing using reversible thermochromic polymeric films" ***Sensors and Actuators B***, 90: 271-275 (2003).
23. Chung, Y.W., Lee, S.M., Koo, S.M., Suh, D.H., "Surfactant-Free Thermochromic Hydrogel System: PVA/Borax Gel Networks Containing pH-Sensitive Dyes", ***Journal of Applied Polymer Science***, 91: 890-893 (2004).
24. Srivastava, J., Alam, S., Mathur, G.N., "Synthesis of Polyacrylic Acid Based Thermochromic Polymers", ***Smart Materials, Structures, and Systems***, 5062: 111-115 (2003).

25. Lazareva, T.G., Kabisheva, I.V., Il'yushchenko, I.A., "Elektro-,magneto, thermosensitive complex fluids based on polyvinly alcohol with variable valence metals and orthophosphoric acid", **Part of the SPIE Conference on Smart Materials Technologies**, 3324: 308-317 (1998).
26. Hayashi, S., Xu, J., Kazuyoshi, F., Asada, K., Hirai, T., "Coloration phenomena of porous poly(vinyl alcohol)-poly(vinyl acetate) composites in organic solvents", **Journal of Colloid and Interface Science**, 163(2): 315-26 (1994).
27. Tanaka, M., Hosogai, K., Yamada, T., "Encapsulation of pigment indicating temperature change as reversible color change", **Shikizai Kyokaishi**, 61(10): 543-9 (1988).
28. Nanasawa, M., Narita, T., Kamogawa, H., "Solid thermochromism of metal chelates of phthalein dye in polymer matrix" **Polymer Journal**, 20(9): 715-20 (1988).
29. Kriwanek, J., Löttsch, D., Vetter, R. ve Seeböth, A., "Influence of a zwitterionic surfactant on the chromogenic behavior of a dye-containing aqueous PVA-polyether gel network" **Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research**, 14: 79-82 (2003).
30. Hassan, M.C., Peppas, A.N., "Structure and Application of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods", **Polymer Science and Engineering Laboratories**, 1283: 12-15 (1999).
31. Finch, C.A., "Poly(vinly alcohol) 2nd ed", **Wiley**, New York, 566-570 (1992).
32. Erdik, E., "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", **Gazi Kitabevi**, Ankara, 1-29 (1998).
33. internet : Wikipedia The Free Enyclopedia, "cole-cole equation". http://en.wikipedia.org/wiki/Cole-Cole_equation (2007).
34. Barsoukov, E., "Impadance Spektroskopy Theory, Experiment and Applications, 2nd ed." **Wiley-Interscience**, U.S.A., 1136 (2005).
35. Tiwari, V.S., Singh G. ve Wadhawan ,V.K., "Activation-energy anomaly in the cluster dynamics of the relaxor ferroelectric 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–0.1PbTiO₃ ", **Solid State Communications**, 121(1): 39-43 (2001).

EKLER

EK-1. Kullanılan Cihazlar



Resim1.1. Termokromik jellerin hazırlandığı düzenek

EK-1. (Devam) Kullanılan Cihazlar

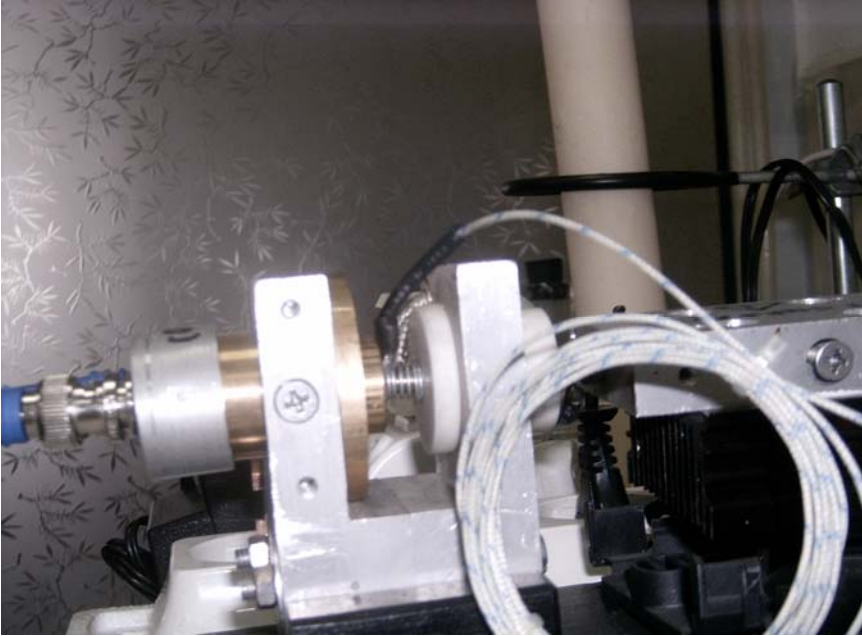


Resim1.2. Empedans ölçümlerinde kullanılan solartron 1260 ve solartron 1296 modülü

EK-1. (Devam) Kullanılan Cihazlar



(a) İletkenlik hücresinin önden görünüşü



(b) İletkenlik hücresinin yandan görünüşü

Resim1.3. İletkenlik ölçümlerinde kullanılan iletkenlik hücresi

EK-1. (Devam) Kullanılan Cihazlar



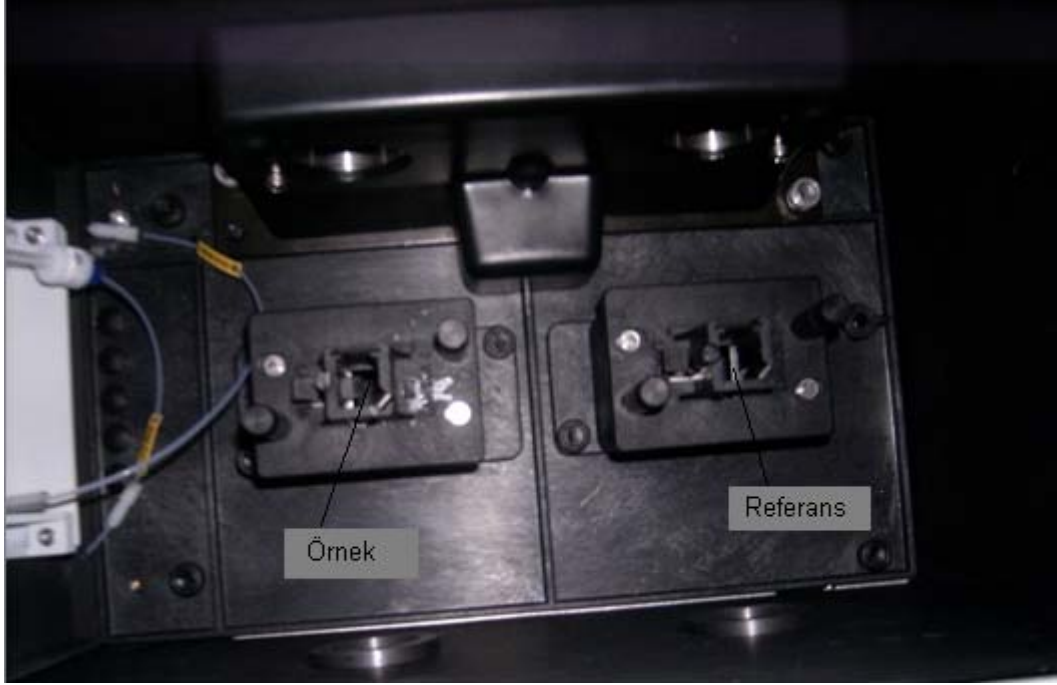
Resim1.4. Otomatik titratör- pH ölçer

EK-1. (Devam) Kullanılan Cihazlar



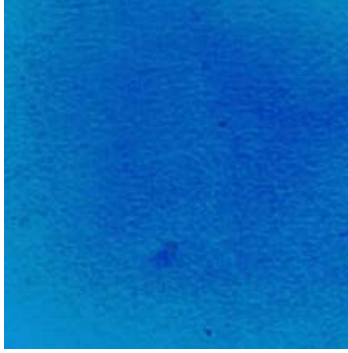
Resim1.5. Lamda 900 Perkin Elmen Model UV-VIS-NIR spektrofotometresi

EK-1. (Devam) Kullanılan Cihazlar



Resim1.6. Lamda 900Perkin Elmen Model UV-VIS-NIR spektrofotometresinin numune bölümü

EK-2. Farklı PVA/CoCl₂ oranlarında elde edilen filmler



MA: 61000 %5'lik PVA
PVA/CoCl₂ = 3:2
Kalınlık 64,6 Mikron



MA: 61000 %5'lik PVA
PVA/CoCl₂ = 2:3
Kalınlık 113,5 Mikron



MA: 61000 %5'lik PVA
PVA/CoCl₂ = 19:1
Kalınlık 66 Mikron



MA: 124000 %5'lik PVA
PVA/CoCl₂ = 7:3
Kalınlık 66,9 Mikron



MA: 124000 %5'lik PVA
PVA/CoCl₂ = 19:1
Kalınlık 35 Mikron



MA: 124000 %5'lik PVA
PVA/CoCl₂ = 2:3
Kalınlık 62,5 Mikron

EK-3. Farklı asit konsantrasyonlarında elde edilen filmler



%5'lik PVA MA:124000
%2 H_3PO_4
Kalınlık 26,5 Mikron



%5'lik PVA MA:124000
%5 H_3PO_4
Kalınlık 25,3 Mikron



%5'lik PVA MA:124000
%7 H_3PO_4
Kalınlık 30,4 Mikron



%5'lik PVA MA:124000
%10 H_3PO_4
Kalınlık 31,6 Mikron



%5'lik PVA MA:124000
%15 H_3PO_4
Kalınlık 17,7 Mikron



%5'lik PVA MA:124000
%25 H_3PO_4
Kalınlık 29,4 Mikron

EK-4. Filmlerin kalınlık ölçüm sonuçları

Çizelge 4.1. PVA/CoCl₂ oranı değiştirilerek elde edilen filmlerin kalınlık ölçümleri

KALINLIK ÖLÇÜMLERİ (Mikron)	PVA/CoCl ₂ =19:1 PVA: 61000	PVA/CoCl ₂ =3:2 PVA: 61000	PVA/CoCl ₂ =2:3 PVA: 61000	PVA/CoCl ₂ =19:1 PVA: 124000	PVA/CoCl ₂ =7:3 PVA: 124000	PVA/CoCl ₂ =2:3 PVA: 124000
1.ÖLÇÜM	50	59	122	103	64	45
2.ÖLÇÜM	48	65	127	102	71	53
3.ÖLÇÜM	56	66	108	102	69	57
4.ÖLÇÜM	57	66	109	98	64	73
5.ÖLÇÜM	60	62	100	97	68	74
6.ÖLÇÜM	59	69	110	102	55	67
7.ÖLÇÜM	57	62	126	101	73	66
8.ÖLÇÜM	55	64	125	105	70	71
9.ÖLÇÜM	57	68	113	106	66	69
10.ÖLÇÜM	56	65	95	101	69	57
ORTALAMA	55,5	64,6	113,5	101,5	66,6	63,2

EK-4. (Devam) Filmlerin kalınlık ölçüm sonuçları

Çizelge 4.1. Asit konsantrasyonları değiştirilerek elde edilen filmlerin kalınlık ölçümleri

KALINLIK ÖLÇÜMLERİ (Mikron)	%2 H_3PO_4	%5 H_3PO_4	%7 H_3PO_4	%10 H_3PO_4	%15 H_3PO_4	%25 H_3PO_4
1. ÖLÇÜM	22	27	30	33	17	25
2. ÖLÇÜM	27	30	33	35	21	21
3. ÖLÇÜM	28	23	32	25	18	26
4. ÖLÇÜM	24	25	28	36	15	30
5. ÖLÇÜM	29	23	27	35	18	26
6. ÖLÇÜM	25	23	32	31	18	35
7. ÖLÇÜM	26	26	28	28	17	33
8. ÖLÇÜM	28	26	31	34	16	36
9. ÖLÇÜM	28	24	35	25	19	32
10. ÖLÇÜM	28	26	28	34	18	30
ORTALAMA	26,5	25,3	30,4	31,6	17,7	29,4

EK-5. Bazı asit – baz indikatörlerinin pH aralığındaki renk değişimi ve Hazırlanışı

Çizelge 5.1. Bazı asit – baz indikatörlerinin pH aralığındaki renk değişimi ve hazırlanışı

indikatör	pH Değişimi	Renk Değişimi	Hazırlanışı
Methyl Violet	0.0 - 1.6	Sarıdan maviye	Suda % 0.01- 0.05'lik çözeltisi
Crystal Violet	0.0 - 1.8	Sarıdan maviye	Suda % 0.02'lik çözeltisi
Ethyl Violet	0.0 - 2.4	Sarıdan maviye	0.1 gramı 50 mL MeOH + 50 mL suda
Malachite Green	0.2 - 1.8	Sarıdan maviye, yeşile	suda
Methyl Green	0.2 - 1.8	Sarıdan maviye	Suda % 0.1'lik çözeltisi
2 - (p - dimethylaminophenylazo)pyridine	0.2 - 1.8, 4.4 - 5.6	Sarıdan maviye, kırmızıdan sarıya	ETOH'de % 0.1'lik çözeltisi
o - Cresolsulfonephthalein (Cresol Red)	0.4 - 1.8, 7.0 - 8.8	Sarıdan kırmızıya, Sarıdan kırmızıya	0.1 gramı 26.2 mL 0.01M NaOH + 223.8 mL suda
Quinaldine Red	1.0 - 2.2	Renksizden kırmızıya	ETOH de %1'lik çözeltisi
p - (p - dimethylaminophenylazo) - benzoic acid, Na - salt (Paramethyl Red)	1.0 - 3.0	Kırmızıdan sarıya	ETOH
m - (p - anilnophenylazo)benzene sulfonic acid, Na - salt (Metanil Yellow)	1.2 - 2.4	Kırmızıdan sarıya	Suda %0.01'lik çözeltisi
4 - Phenylazodiphenylamine	1.2 - 2.6	Kırmızıdan sarıya	0.01 gramı 1 mL 1M HCl + 50 mL ETOH + 49 mL suda
Thymolsulfonephthalein (Thymol Blue)	1.2 - 2.8, 8.0 - 9.6	Kırmızıdan sarıya, Sarıdan maviye	0.1 gramı 21.5 mL 0.01 M NaOH + 229.5 mL suda
4 - o - Tolyazo - o - toluidine	1.4 - 2.8	Turuncudan kırmızıya	Suda
Erythrosine, disodium salt	2.2 - 3.6	Turuncudan kırmızıya	Suda % 0.1 'lik çözeltisi
Benzopurpurine 48	2.2 - 4.2	Violetten kırmızıya	Suda 0.1 170'lik çözeltisi
N,N - dimethyl - p - (m - tolyazo)aniline	2.6 - 4.8	Kırmızıdan sarıya	Suda %0.1'lik çözeltisi
4,4' - Bix(2 - amino - l - naphthylazo)2,2' - stil - benedisulfonic acid	3.0 - 4.0	Mordan kırmızıya	0.1 gramı 5.9 mL 0.05 M NaOH + 94.1 mL suda
Tetrabromophenolphthaleinethyl ester, K - salt	3.0 - 4.2	Sarıdan maviye	ETOH'de %0.1'lik çözeltisi
3',3'',5',5'' - tetrabromophenol - sulfonephthalein (Bromophenol Blue)	3.0 - 4.6	Sarıdan maviye	0.1 gramı 14.9 mL 0.01M NaOH + 235.1 mL suda

EK-5. (Devam) Bazı asit – baz indikatörlerinin pH aralığındaki renk değişimi ve hazırlanışı

Çizelge 5.1. (Devam) Bazı asit – baz indikatörlerinin pH aralığındaki renk değişimi ve hazırlanışı

indikatör	pH Değişimi	Renk Değişimi	Hazırlanışı
2,4 - Dinitrophenol	2.8 - 4.0	Renksizden sarıya	Doymuş sulu çözeltisi
N,N - Dimethyl - p - phenylazoaniline (p - Dimethylaminoazobenzene)	2.8 - 4.4	Kırmızıdan sarıya	0.1 gramı 90 mL ETOH + 10 mL suda
Congo Red	3.0 - 5.0	Maviden kırmızıya	suda %0.1' lik çözeltisi
Methyl Orange - Xylene Cyanole solution	3.2 - 4.2	Mordan yeşile	Hazır çözelti
Methyl Orange	3.2 - 4.4	Kırmızıdan sarıya	Suda %0.01' lik çözeltisi
Ethyl Orange	3.4 - 4.8	Kırmızıdan sarıya	Su veya sulu ETOH' de % 0.05 - 0.2' lik çözeltisi
4 - (4 - Dimethylamino - 1 - naphthylazo) - 3 - methoxybenzenesulfonic acid	3.5 - 4.8	Violetten sarıya	60% ılık ETOH'de % 0.1'lik çözeltisi
3',3'',5',5'' - Tetrabromo - m - cresol - sulfonephthalein (Bromocresol Green)	3.8 - 5.4	Sarıdan maviye	0.1 gramı 14.3 mL 0.01 M NaOH + 235.7 mL suda
Resazurin	3.8 - 6.4	Turuncudan violete	Suda
4 - Phenylazo - l - naphthylamine	4.0 - 5.6	Kırmızıdan sarıya	ETOH'de % 0.1'lik çözeltisi
Ethyl Red	4.0 - 5.8	Renksizden kırmızıya	0.1 gramı 50 mL MEOH + 50 ml suda
2 - (p - Dimethylaminophenylazo) - pyridine	0.2 - 1.8, 4.4 - 5.6	Sarıdan kırmızıya, Kırmızıdan sarıya	ETOH'de %0.1'lik çözeltisi
Alizarin Red S	4.6 - 6.0	Sarıdan kırmızıya	Seyreltik sulu çözeltisi
Methyl Red	4.8 - 6.0	Kırmızıdan sarıya	0.02 gramı 60 mL ETOH + 40 mL suda
Propyl Red	4.8 - 6.6	Kırmızıdan sarıya	ETOH
5',5'' - Dibromo - o - cresolsulfone - phthalein (Bromocresol Purple)	5.2 - 6.8	Sarıdan mora	0.1 gramı 18.5 mL 0.01M NaOH + 231.5 mL suda
3',3'' - Dichlorophenolsulfonephthalein (Chlorophenol Red)	5.2 - 6.8	Sarıdan kırmızıya	0.1 gramı 23.6 mL 0.01 M NaOH + 226.4 mL suda
p - Nitrophenol	5.4 - 6.6	Renksizden sarıya	Suda %0.1' lik çözeltisi
Alizarin	5.6 - 7.2, 11.0 - 12.4	Sarıdan kırmızıya, kırmızıdan mora	MEOH'de % 0.1'lik çözeltisi

EK-5. (Devam) Bazı asit – baz indikatörlerinin pH aralığındaki renk değişimi ve hazırlanışı

Çizelge 5.1. (Devam) Bazı asit – baz indikatörlerinin pH aralığındaki renk değişimi ve hazırlanışı

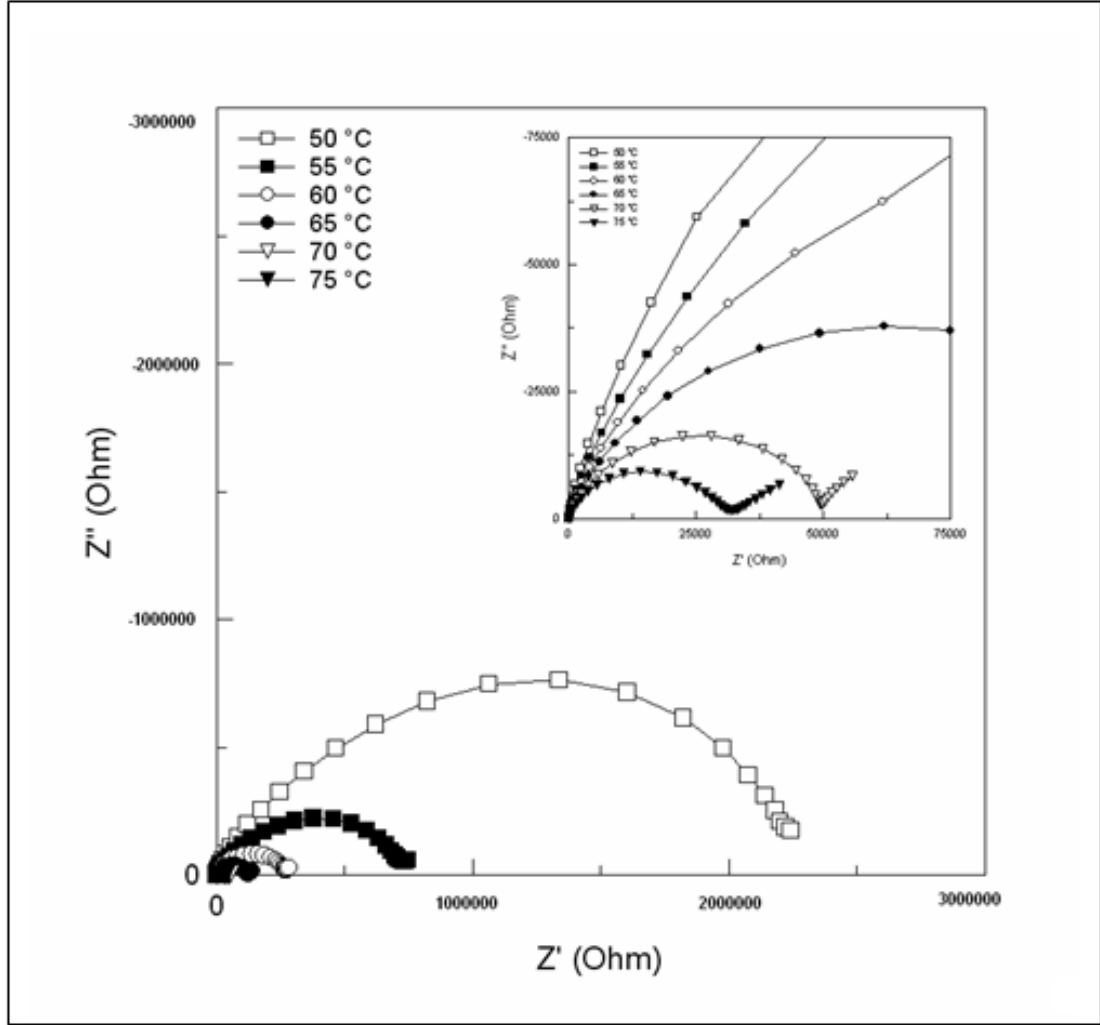
3',3" - Dibromothymolsulfonephthalein (Bromothymol Blue)	6.0 - 7.6	Sarıdan maviye	0.1 gramı 16 mL 0.01 M NaOH + 234 mL suda
6,8 - Dinitro - 2,4 - (1H)quinazolinedione (m - Dinitrobenzoylene urea)	6.4 - 8.0	Renksizden sarıya	25 gramı 115 mL M NaOH + 50 mL kaynamış suda, 100 mL suda NaCl'ün 0.292gramı
Brilliant Yellow	6.6 - 7.8	Sarıdan	Suda %1 ' lik çözeltisi
Phenolsulfonephthalein (Phenol Red)	6.6 - 8.0	Sarıdan kırmızıya	0.1 gramı 28.2 mL 0.01M NaOH + 221.8 mL suda
m - Nitrophenol	6.8 - 8.6	Renksizden sarıya	Suda 0.3170 'lik çözeltisi
o - Cresolsulfonephthalein (Cresol Red)	0.0 - 1.0, 7.0 - 8.8	Kırmızıdan sarıya, Sarıdan kırmızıya	0.1 gramı 26.2 mL 0.01 M NaOH + 223.8 mL suda
Curcumin	7.4 - 8.6, 10.2 - 11.8	Sarıdan kırmızıya	ETOH
m - Cresolsulfonephthalein (Metacresol Purple)	1.2 - 2.8, 7.4 - 9.0	Kırmızıdan sarıya, sarıdan mora	0.1 gramı 26.2 mL 0.01M NaOH + 223.8 mL suda
4,4' - Bis(4 - amino - i - Daphthylazo) 2,2'stilbene disulfonic acid	8.0 - 9.0	Maviden kırmızıya	0.1 gramı 5.9 mL 0.05 M NaOH + 94.1 ml suda
Thymolsulfonephthalein (Thymol Blue)	1.2 - 2.8, 8.0 - 9.6	Kırmızıdan sarıya, Sarıdan maviye	0.1 gramı 21.5 mL 0.01 M NaOH + 228.5 mL suda
o - Cresolphthalein	8.2 - 9.8	Renksizden kırmızıya	ETOH'de %0.04'lük çözeltisi
Phenolphthalein	8.2 - 10	Renksizden pembeye	0.05 gramı 50 mL ETOH + 50 mL suda
Ethyl - bis (2.4 - dimethylphenyl)acetate	8.4 - 9.6	Renksizden maviye	%50'lik aseton alkol içinde doymuş çözelti
Thymolphthalein	9.4 - 10.6	Renksizden maviye	0.04 gramı 50 mL ETOH + 50 mL suda
5 - (p - Nitrophenylazo)salicylic acid, Na - salt (Alizarin Yellow R)	10.1 - 12.0	Sarıdan kırmızıya	Suda %0.01 ' lik çözeltisi
p - (2,4 - Dihydroxyphenylazo)benzene - sulfonic acid, Na - salt	11.4 - 12.6	Sarıdan turuncuya	Suda % 0.1 'lik çözeltisi
5,5' - Indigodisulfonic acid, di - Na - salt	11.4 - 13.0	Maviden sarıya	Suda

EK-6. pH ölçüm sonuçları

Çizelge 6.1. Asidik,Bazik ve Nötr jellerin sıcaklığa bağlı pH ölçüm sonuçları

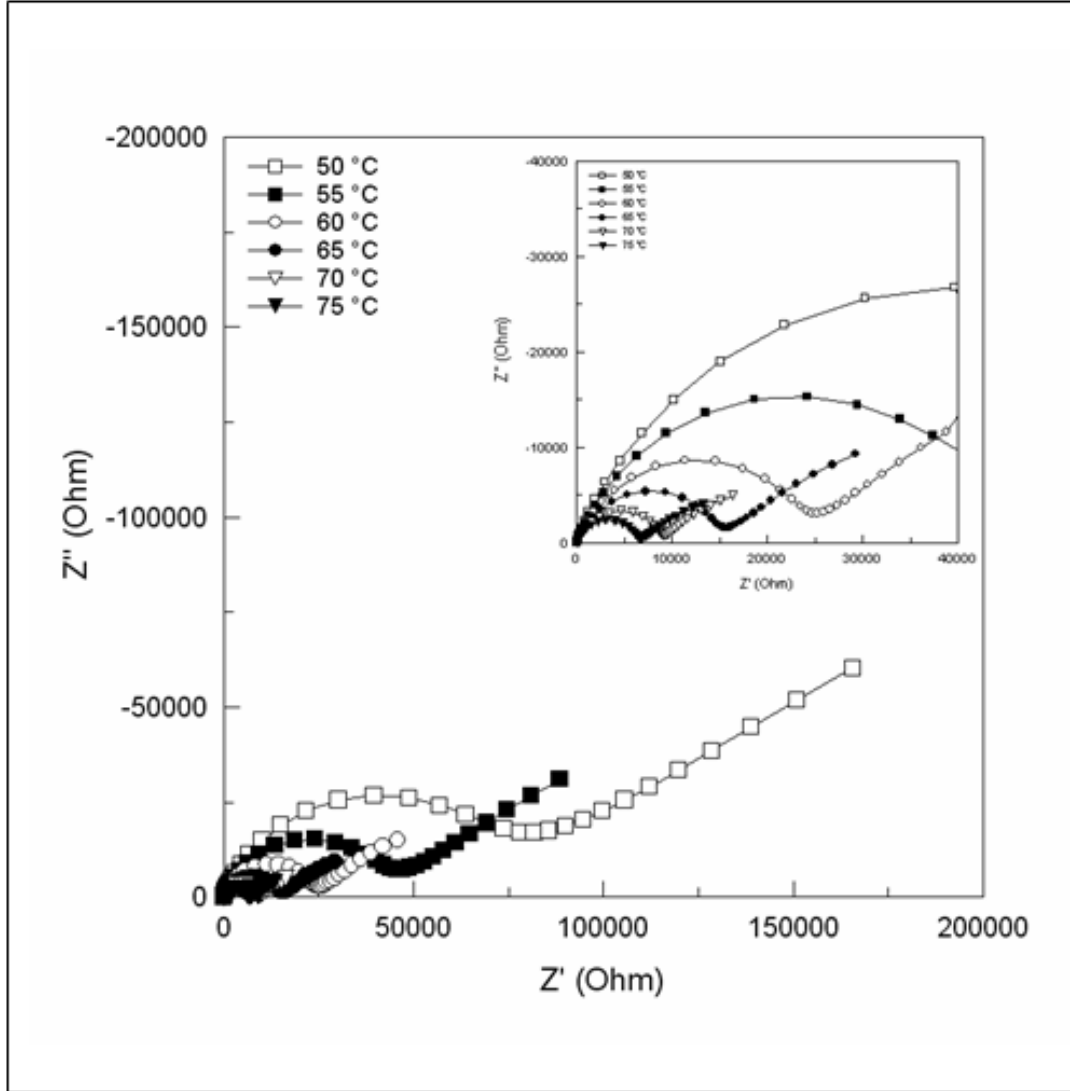
Sıcaklık °C	pH ölçümü (Bazik Jel)	pH ölçümü (Nötr Jel)	pH ölçümü (Asidik Jel)
70	8,056	7,960	2,152
60	7,864	7,766	2,218
50	7,736	7,580	2,252
40	7,499	7,395	2,353
30	7,279	7,171	2,434
25	-	7,027	2,488

EK-7. PVA/CoCl₂ oranının değiştirilmesi sonucu filmlerin yığın dirençlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren Cole-Cole diyagramları



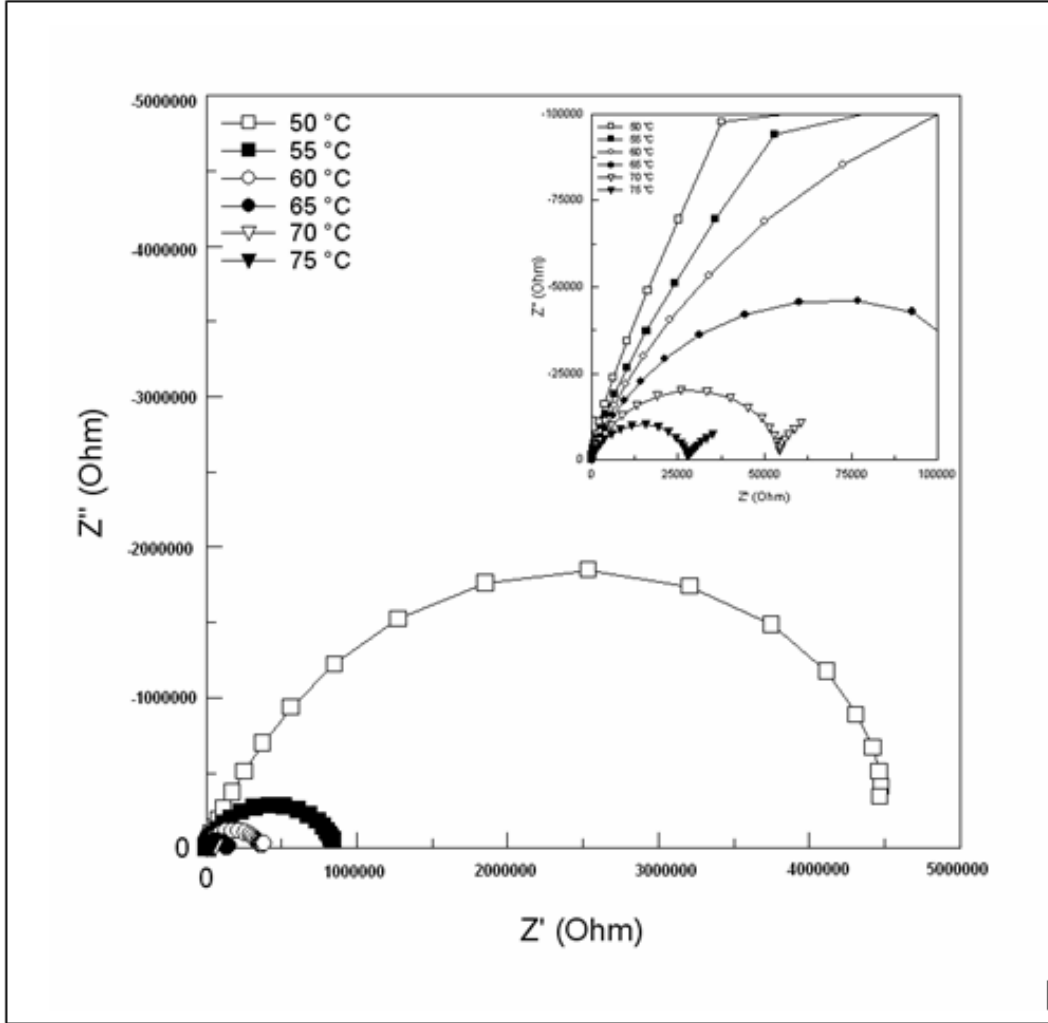
Şekil 7.1. PVA/CoCl₂ = 2:3 (PVA 'nın molekül ağırlığı 61000) olan filmin Cole-Cole diyagramı (Sağ üst köşedeki grafik yüksek sıcaklıklardaki dirençleri gösterir.)

EK-7. (Devam) PVA/CoCl₂ oranının değiştirilmesi sonucu filmlerin yığın dirençlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren Cole-Cole diyagramları



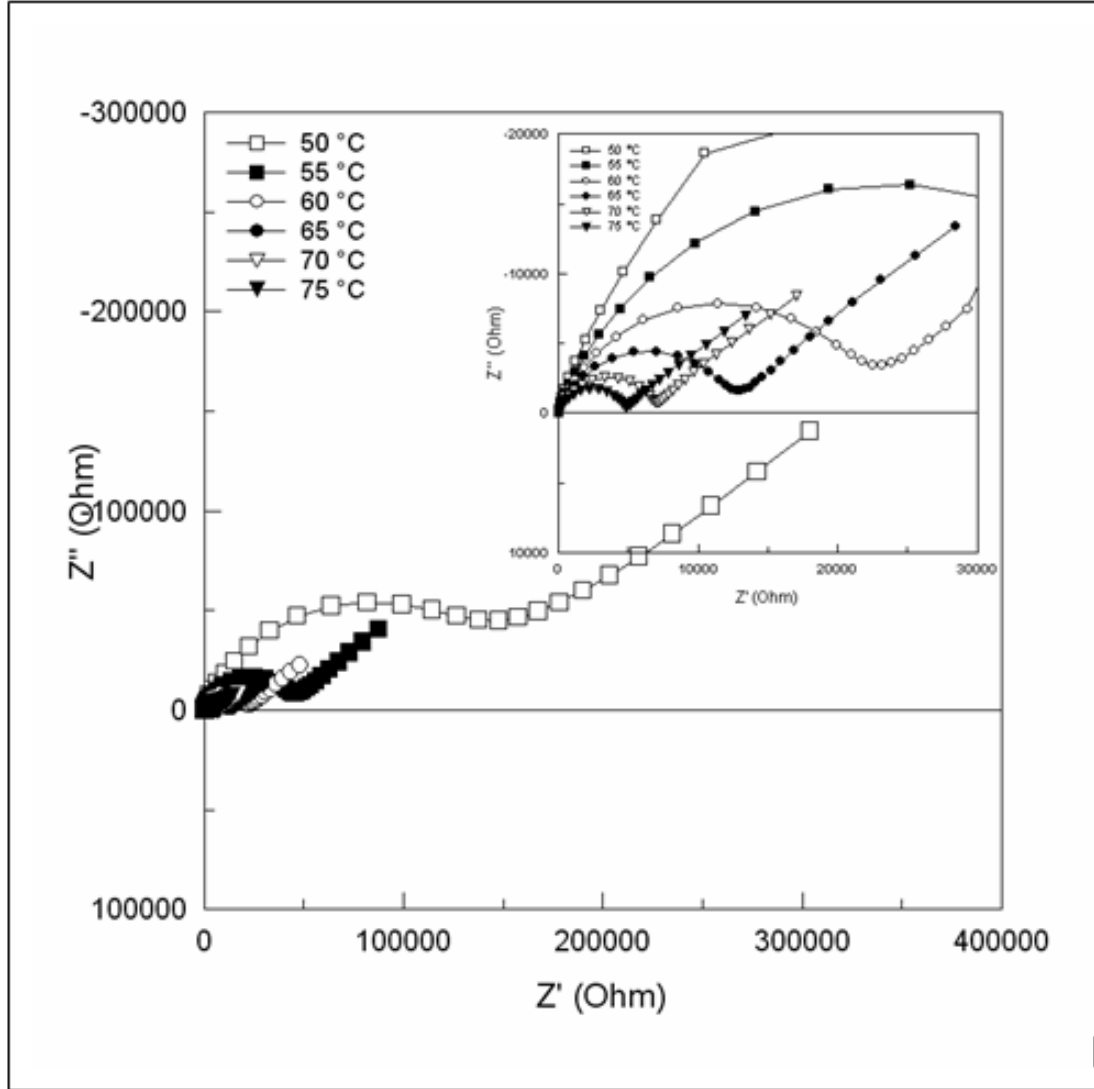
Şekil 7.2. PVA/CoCl₂ = 19:1 (PVA 'nın molekül ağırlığı 61000) olan filmin Cole-Cole diyagramı (Sağ üst köşedeki grafik yüksek sıcaklıklardaki dirençleri gösterir)

EK-7. (Devam) PVA/CoCl₂ oranının değiştirilmesi sonucu filmlerin yığın dirençlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren Cole-Cole diyagramları



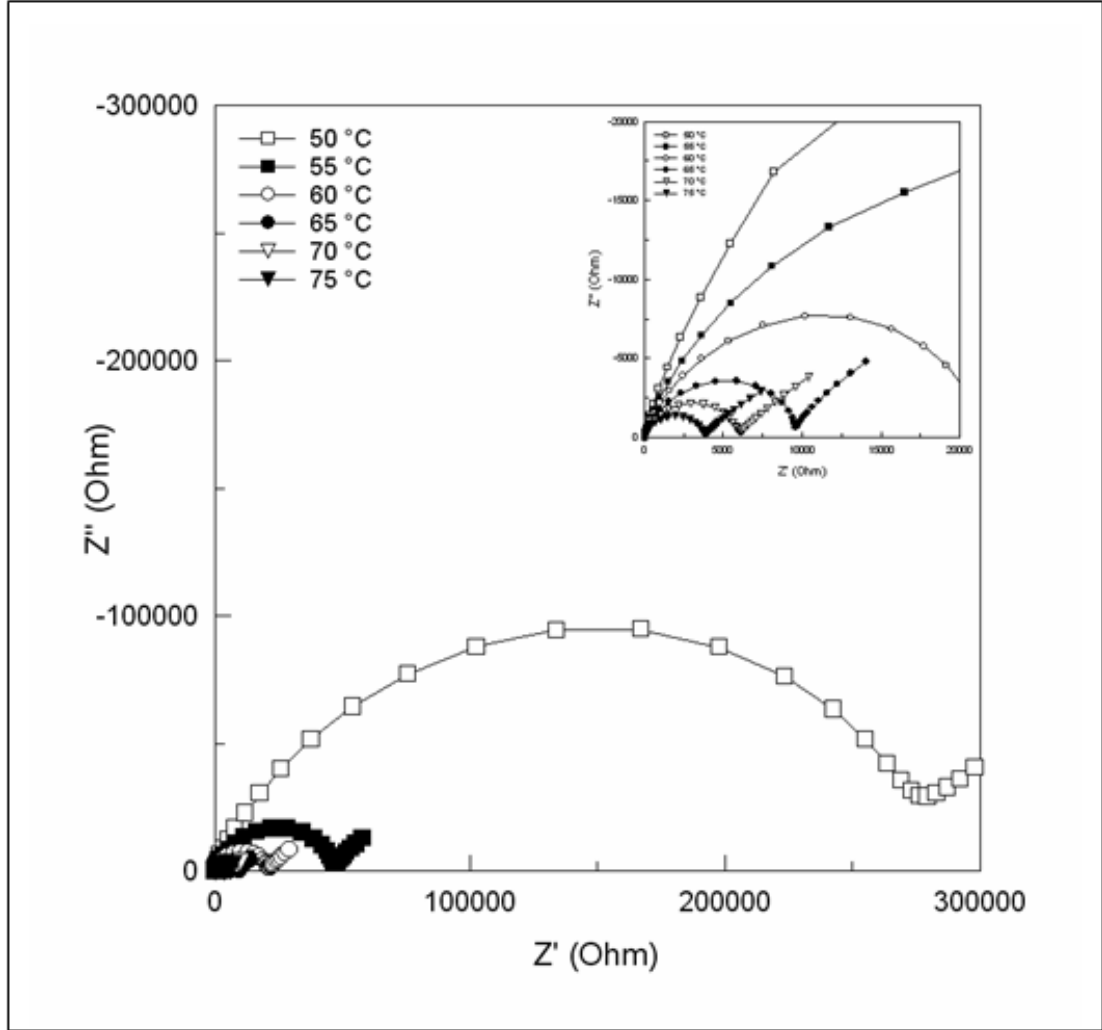
Şekil 7.3. PVA/CoCl₂ = 7:3 (PVA 'nın molekül ağırlığı 124000) olan filmin Cole-Cole diyagramı (Sağ üst köşedeki grafik yüksek sıcaklıklardaki dirençleri gösterir)

EK-7. (Devam) PVA/CoCl₂ oranının değiştirilmesi sonucu filmlerin yığın dirençlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren Cole-Cole diyagramları



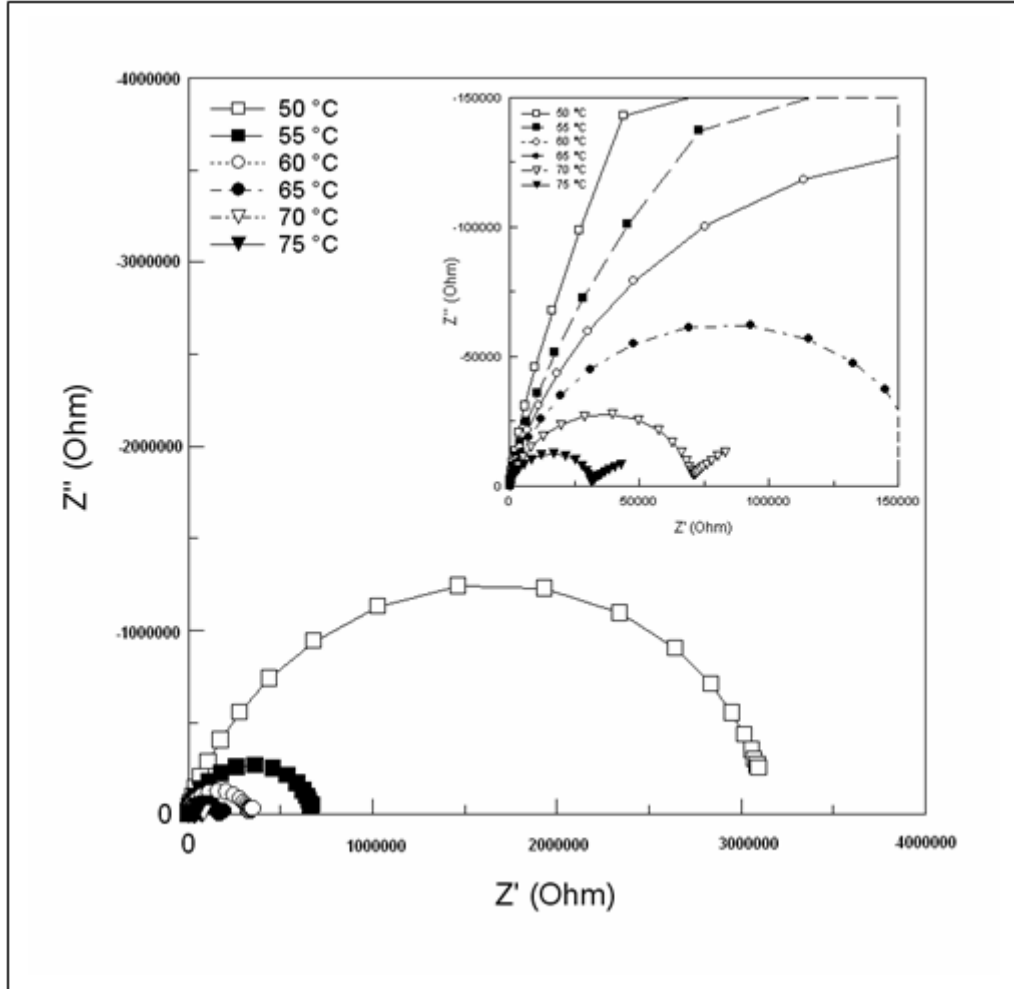
Resim 7.4. PVA/CoCl₂ = 19:1 (PVA 'nın molekül ağırlığı 124000) olan filmin Cole-Cole diyagramı(Sağ üst köşedeki grafik yüksek sıcaklıklardaki dirençleri gösterir)

EK-7. (Devam) PVA/CoCl₂ oranının değiştirilmesi sonucu filmlerin yığın dirençlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren Cole-Cole diyagramları



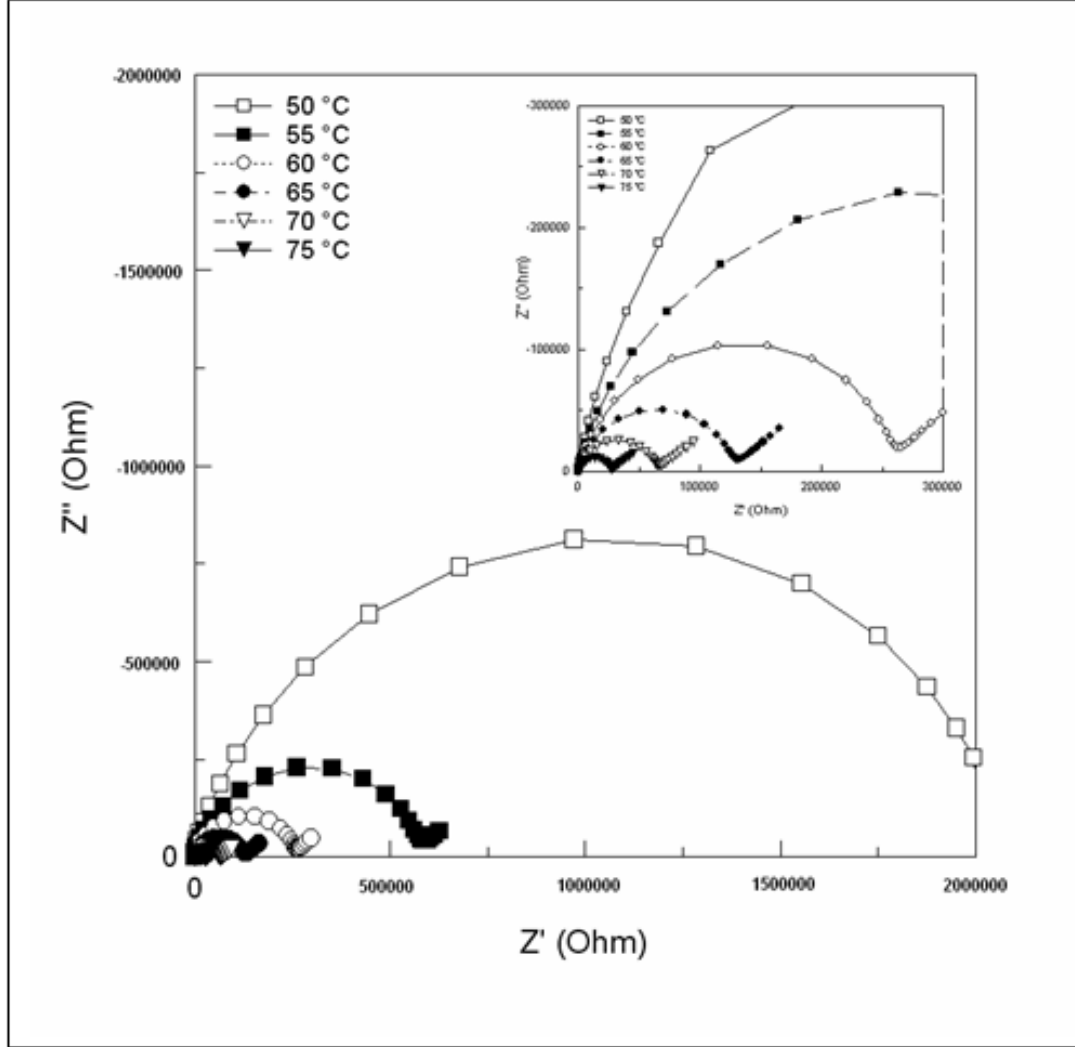
Şekil 7.5. PVA/CoCl₂ = 2:3 (PVA 'nın molekül ağırlığı 124000) olan filmin Cole-Cole diyagramı (Sağ üst köşedeki grafik yüksek sıcaklıklardaki dirençleri gösterir)

EK-8. H_3PO_4 miktarının değiştirilmesi sonucu filmlerin yığın dirençlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren Cole-Cole diyagramları



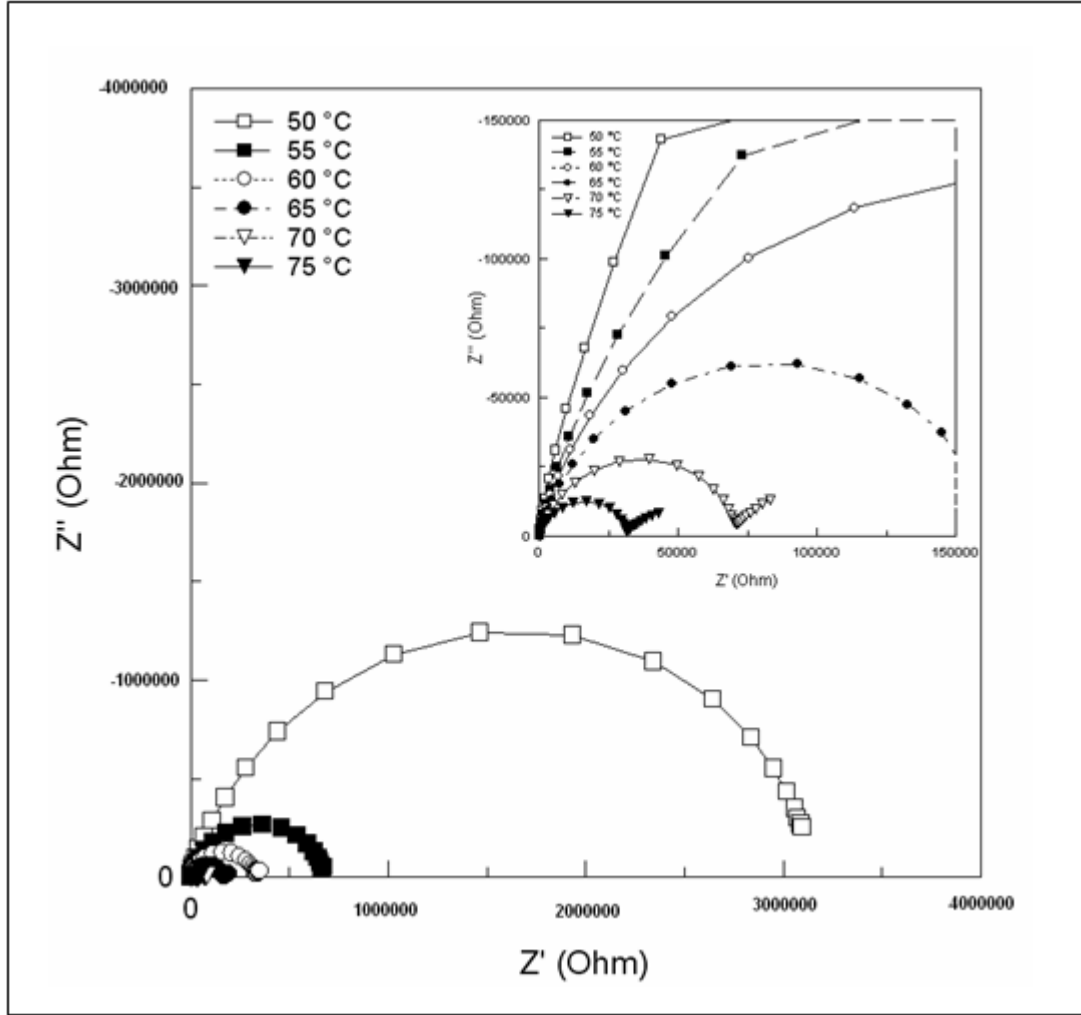
Şekil 8.1. %5 H_3PO_4 içeren filmin cole-cole diyagramı
(Sağ üst köşedeki grafik yüksek sıcaklıklardaki dirençleri gösterir)

EK-8. (Devam) H_3PO_4 miktarının değiştirilmesi sonucu filmlerin yığın dirençlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren Cole-Cole diyagramları



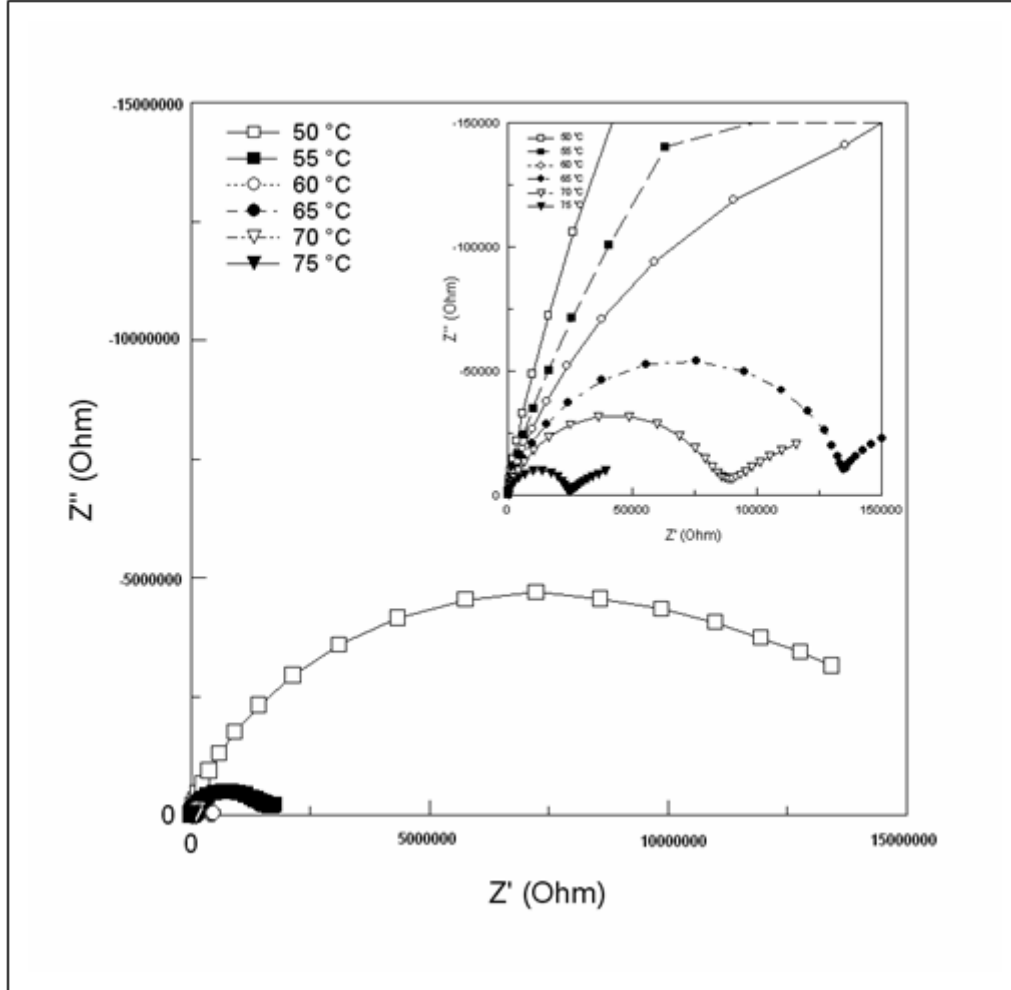
Şekil 8.2. %7 H_3PO_4 içeren filmin cole-cole diyagramı
(Sağ üst köşedeki grafik yüksek sıcaklıklardaki dirençleri gösterir)

EK-8. (Devam) H_3PO_4 miktarının değiştirilmesi sonucu filmlerin yığın dirençlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren Cole-Cole diyagramları



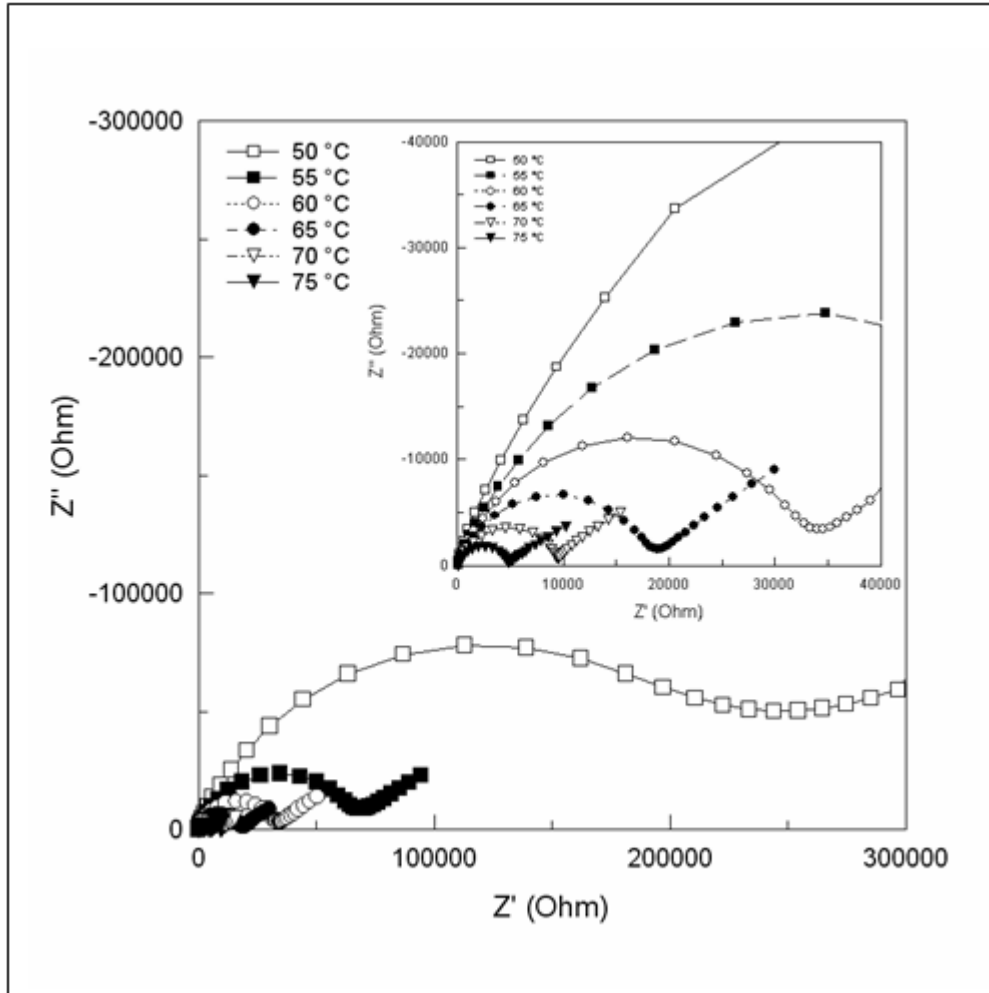
Şekil 8.3. %10 H_3PO_4 içeren filmin cole-cole diyagramı
(Sağ üst köşedeki grafik yüksek sıcaklıklardaki dirençleri gösterir)

EK-8. (Devam) H_3PO_4 miktarının değiştirilmesi sonucu filmlerin yığın dirençlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren Cole-Cole diyagramları



Şekil 8.4. %15 H_3PO_4 içeren filmin cole-cole diyagramı
(Sağ üst köşedeki grafik yüksek sıcaklıklardaki dirençleri gösterir)

EK-8. (Devam) H_3PO_4 miktarının değiştirilmesi sonucu filmlerin yığın dirençlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren Cole-Cole diyagramları



Şekil 8.5. %25 H_3PO_4 içeren filmin cole-cole diyagramı
(Sağ üst köşedeki grafik yüksek sıcaklıklardaki dirençleri gösterir)

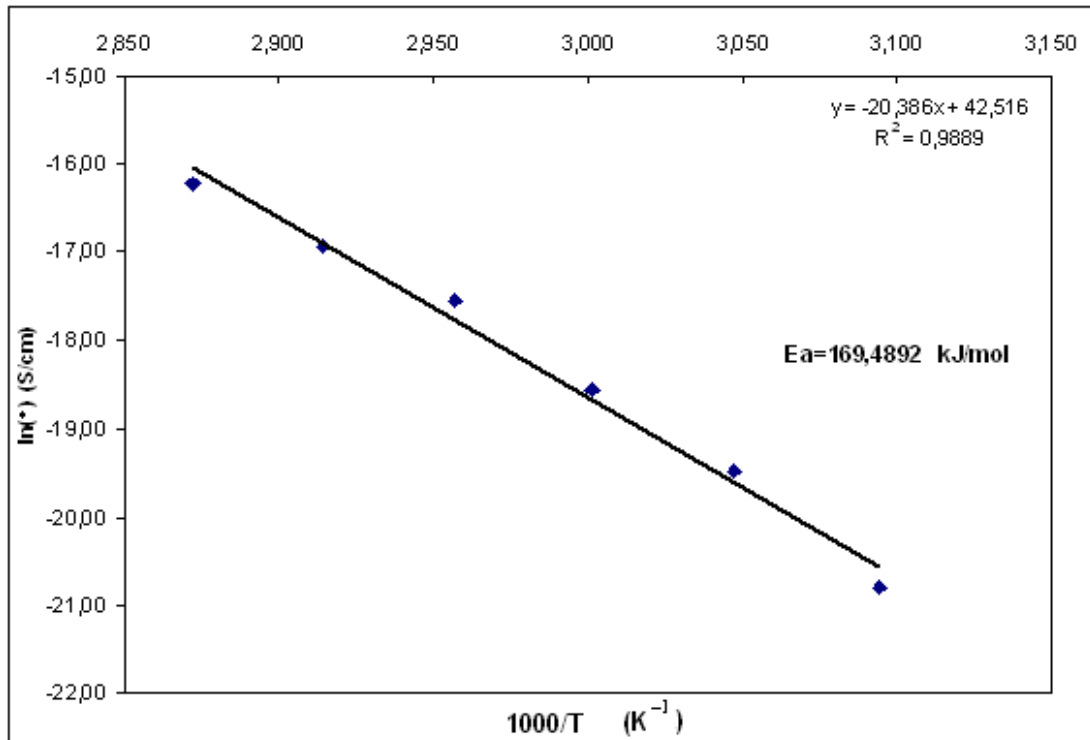
EK-9. PVA/CoCl₂ 'nin değişen oranları için aktivasyon enerjisi değerine ait hesaplamalar

MA: 61000 %5'lik PVA
PVA/CoCl₂ = 3:2
Kalınlık 64,6 Mikron

L= 64,6 Mikron

T °(C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	1000/T (K ⁻¹)	R (Ohm)	σ (S/cm)	ln(Sigma)	Sigma Fit
50	323	0,00309	3,095	4,56E+06	9,199E-10	-20,81	1,17E-09
55	328	0,00305	3,047	1,22E+06	3,438E-09	-19,49	3,06E-09
60	333	0,00300	3,002	4,85E+05	8,649E-09	-18,57	7,77E-09
65	338	0,00296	2,957	1,77E+05	2,370E-08	-17,56	1,92E-08
70	343	0,00291	2,914	9,42E+04	4,455E-08	-16,93	4,62E-08
75	348	0,00287	2,872	4,64E+04	9,044E-08	-16,22	1,08E-07

Arrhenius bağıntısındaki frekans faktörü =2,91383E+18



şekil 9.1. PVA/CoCl₂ = 3:2 olan (MA: 61000) %5'lik PVA kullanılarak hazırlanan film için aktivasyon enerjisi grafiği

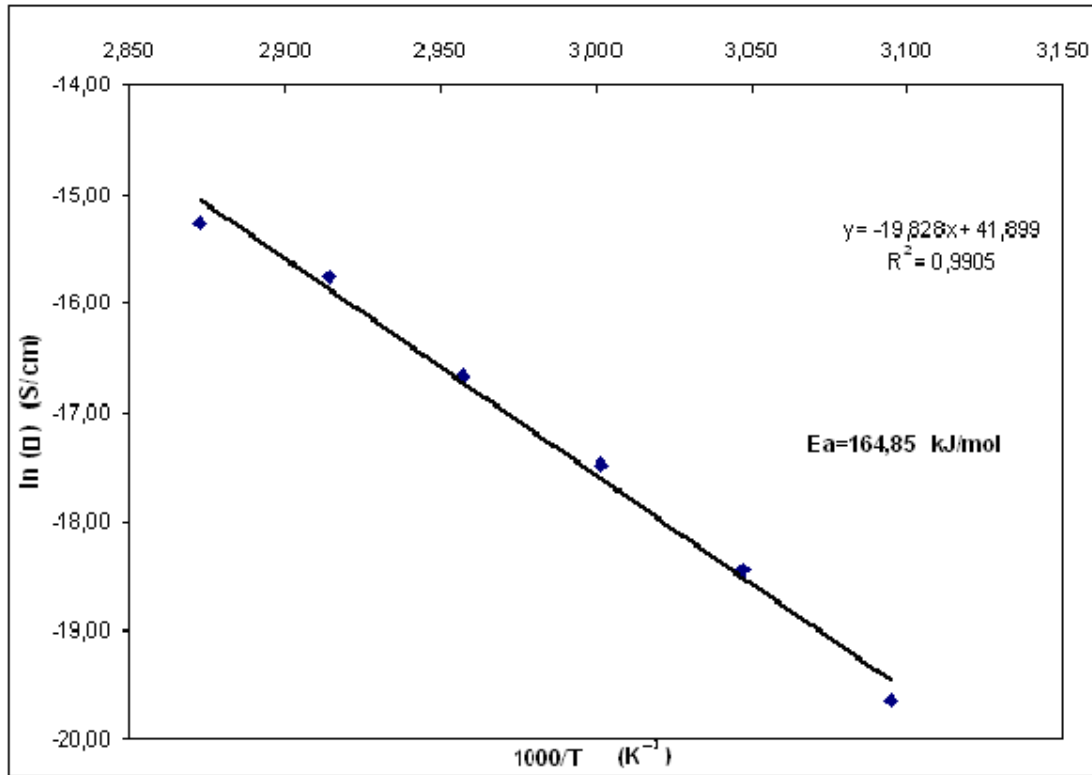
EK-9. (Devam) PVA/CoCl₂ 'nin değişen oranları için aktivasyon enerjisi değerine ait hesaplamalar

MA: 61000 %5'lik PVA
PVA/CoCl₂ = 2:3
Kalınlık 113,5 Mikron

L= 113,5 Mikron

T °(C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	1000/T (K ⁻¹)	R (Ohm)	σ (S/cm)	ln(Sigma)	Sigma Fit
50	323	0,00309	3,095	2,52E+06	2,925E-09	-19,65	3,53E-09
55	328	0,00305	3,047	7,64E+05	9,647E-09	-18,46	9,00E-09
60	333	0,00300	3,002	2,86E+05	2,577E-08	-17,47	2,23E-08
65	338	0,00296	2,957	1,28E+05	5,758E-08	-16,67	5,37E-08
70	343	0,00291	2,914	5,14E+04	1,433E-07	-15,76	1,26E-07
75	348	0,00287	2,872	3,17E+04	2,323E-07	-15,28	2,90E-07

Arrhenius bağıntısındaki frekans faktörü = 1,57219E+18



Şekil 9.2. PVA/CoCl₂ = 2:3 olan (MA: 61000) %5'lik PVA kullanılarak hazırlanan film için aktivasyon enerjisi grafiği

EK-9. (Devam) PVA/CoCl₂ 'nin değişen oranları için aktivasyon enerjisi değerine ait hesaplamalar

MA: 61000 %5'lik PVA

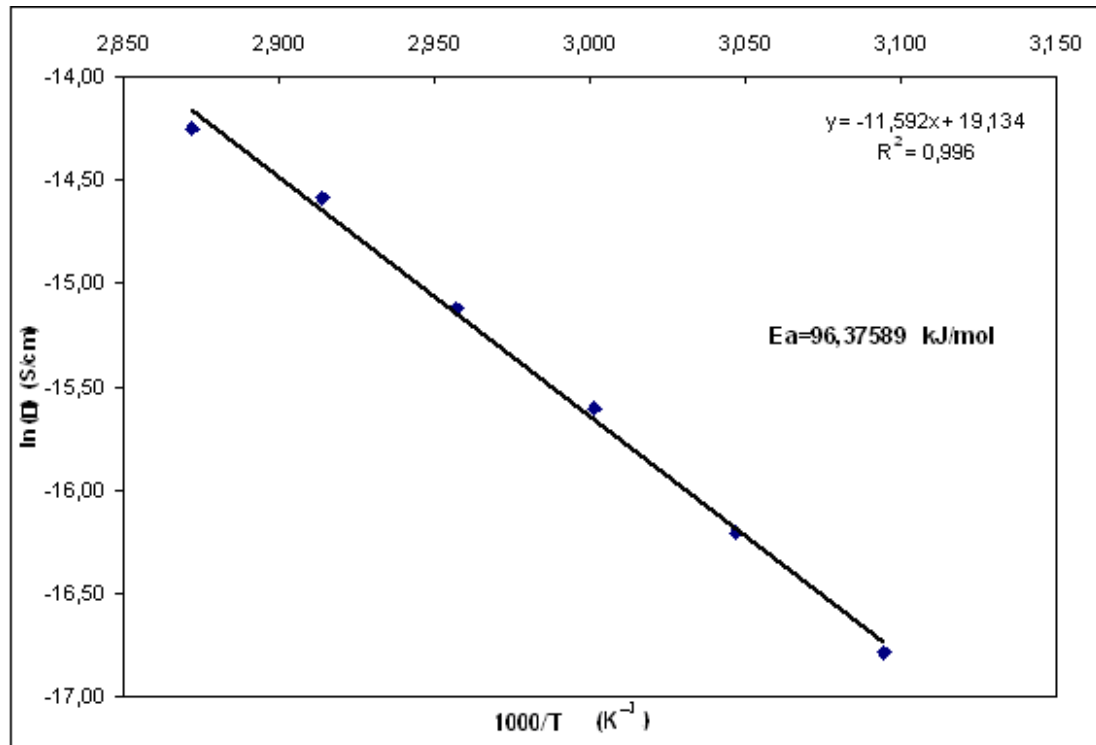
PVA/CoCl₂ = 19:1

Kalınlık 66 Mikron

L= 66 Mikron

T °(C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	1000/T (K ⁻¹)	R (Ohm)	σ (S/cm)	ln(Sigma)	Sigma Fit
50	323	0,00309	3,095	8,33E+04	5,148E-08	-16,78	5,38E-08
55	328	0,00305	3,047	4,70E+04	9,120E-08	-16,21	9,29E-08
60	333	0,00300	3,002	2,56E+04	1,673E-07	-15,60	1,58E-07
65	338	0,00296	2,957	1,58E+04	2,707E-07	-15,12	2,64E-07
70	343	0,00291	2,914	9,23E+03	4,641E-07	-14,58	4,35E-07
75	348	0,00287	2,872	6,64E+03	6,455E-07	-14,25	7,07E-07

Arrhenius bağıntısındaki frekans faktörü = 2,04E+08



Şekil 9.3. PVA/CoCl₂ = 19:1 olan (MA: 61000) %5'lik PVA kullanılarak hazırlanan film için aktivasyon enerjisi grafiği

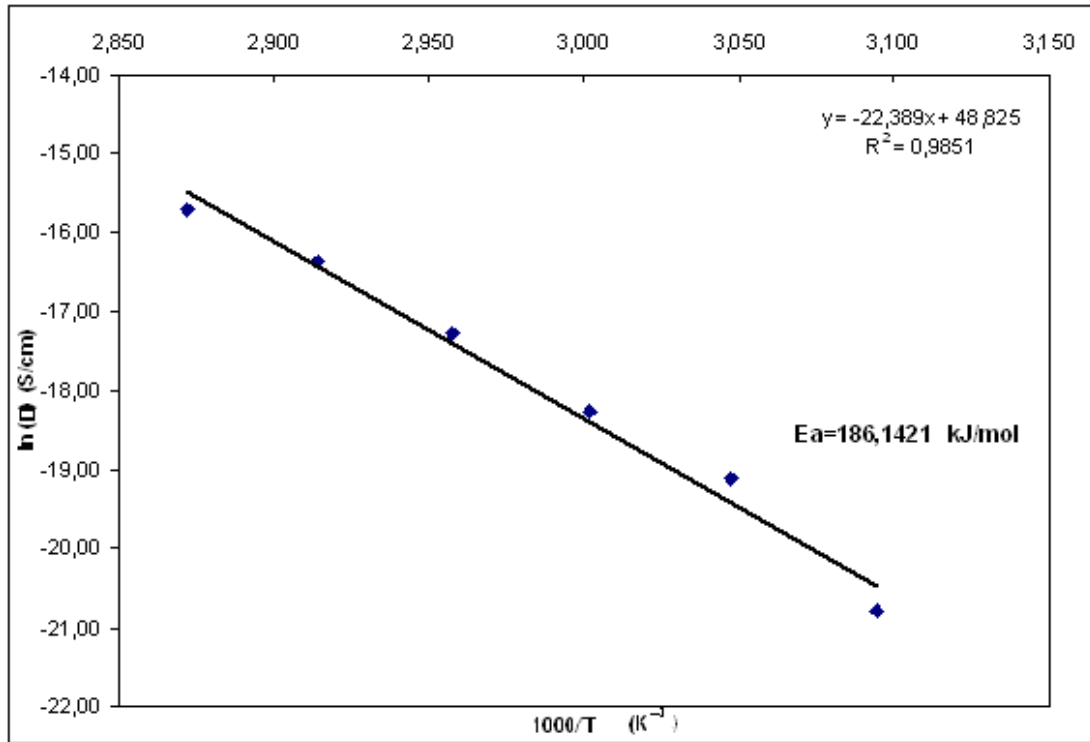
EK-9. (Devam) PVA/CoCl₂ 'nin değişen oranları için aktivasyon enerjisi değerine ait hesaplamalar

MA: 124000 %5'lik PVA
PVA/CoCl₂ = 7:3
Kalınlık 66,9 Mikron

L= 66,9 Mikron

T °(C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	1000/T (K ⁻¹)	R (Ohm)	σ (S/cm)	ln(Sigma)	Sigma Fit
50	323	0,00309	3,095	4,67E+06	9,302E-10	-20,80	1,30E-09
55	328	0,00305	3,047	8,72E+05	4,982E-09	-19,12	3,74E-09
60	333	0,00300	3,002	3,76E+05	1,155E-08	-18,28	1,04E-08
65	338	0,00296	2,957	1,40E+05	3,103E-08	-17,29	2,81E-08
70	343	0,00291	2,914	5,58E+04	7,791E-08	-16,37	7,39E-08
75	348	0,00287	2,872	2,85E+04	1,526E-07	-15,70	1,88E-07

Arrhenius bağıntısındaki frekans faktörü = 1,60E+21



şekil 9.4. PVA/CoCl₂ = 7:3 olan (MA: 124000) %5'lik PVA kullanılarak hazırlanan film için aktivasyon enerjisi grafiği

EK-9. (Devam) PVA/CoCl₂ 'nin değişen oranları için aktivasyon enerjisi değerine ait hesaplamalar

MA: 124000 %5'lik PVA

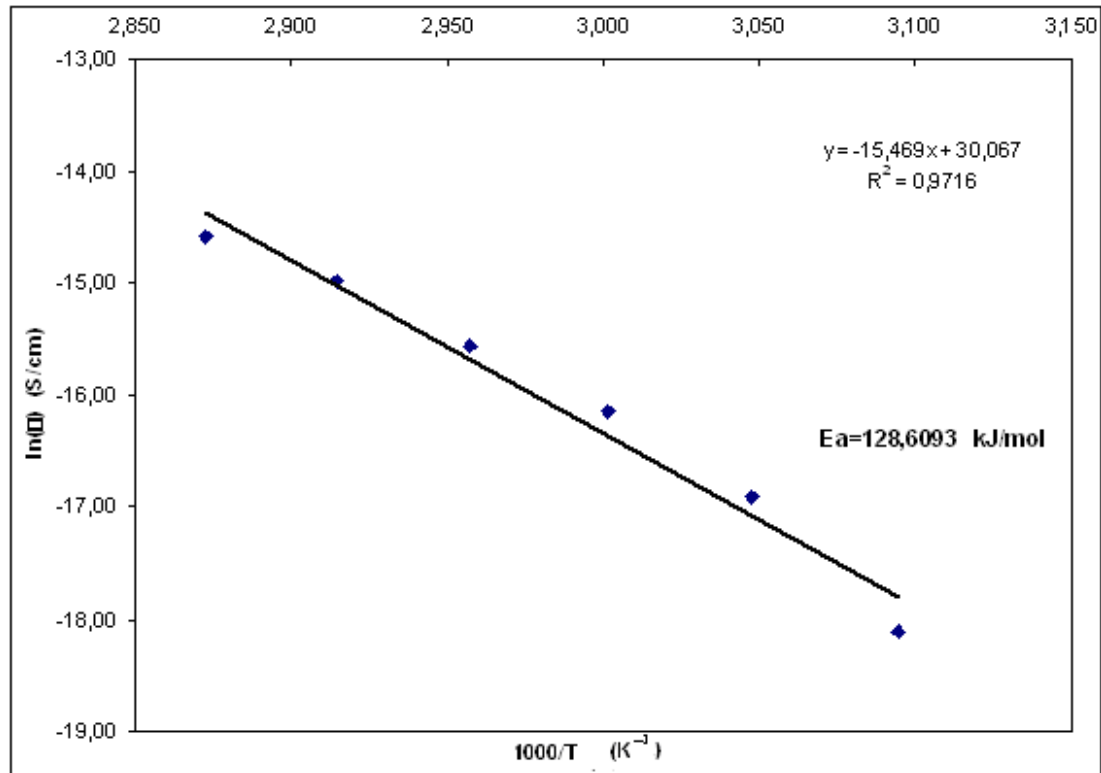
PVA/CoCl₂ = 19:1

Kalınlık 35 Mikron

L= 35 Mikron

T °(C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	1000/T (K ⁻¹)	R (Ohm)	σ (S/cm)	ln(Sigma)	Sigma Fit
50	323	0,00309	3,095	1,68E+05	1,353E-08	-18,12	1,85E-08
55	328	0,00305	3,047	4,97E+04	4,569E-08	-16,90	3,84E-08
60	333	0,00300	3,002	2,34E+04	9,733E-08	-16,15	7,79E-08
65	338	0,00296	2,957	1,32E+04	1,728E-07	-15,57	1,55E-07
70	343	0,00291	2,914	7,28E+03	3,123E-07	-14,98	3,01E-07
75	348	0,00287	2,872	4,94E+03	4,600E-07	-14,59	5,76E-07

Arrhenius bağıntısındaki frekans faktörü = 1,14E+13



Şekil 9.5. PVA/CoCl₂ = 19:1 olan (MA: 124000) %5'lik PVA kullanılarak hazırlanan film için aktivasyon enerjisi grafiği

EK-9. (Devam) PVA/CoCl₂ 'nin değişen oranları için aktivasyon enerjisi değerine ait hesaplamalar

MA: 124000 %5'lik PVA

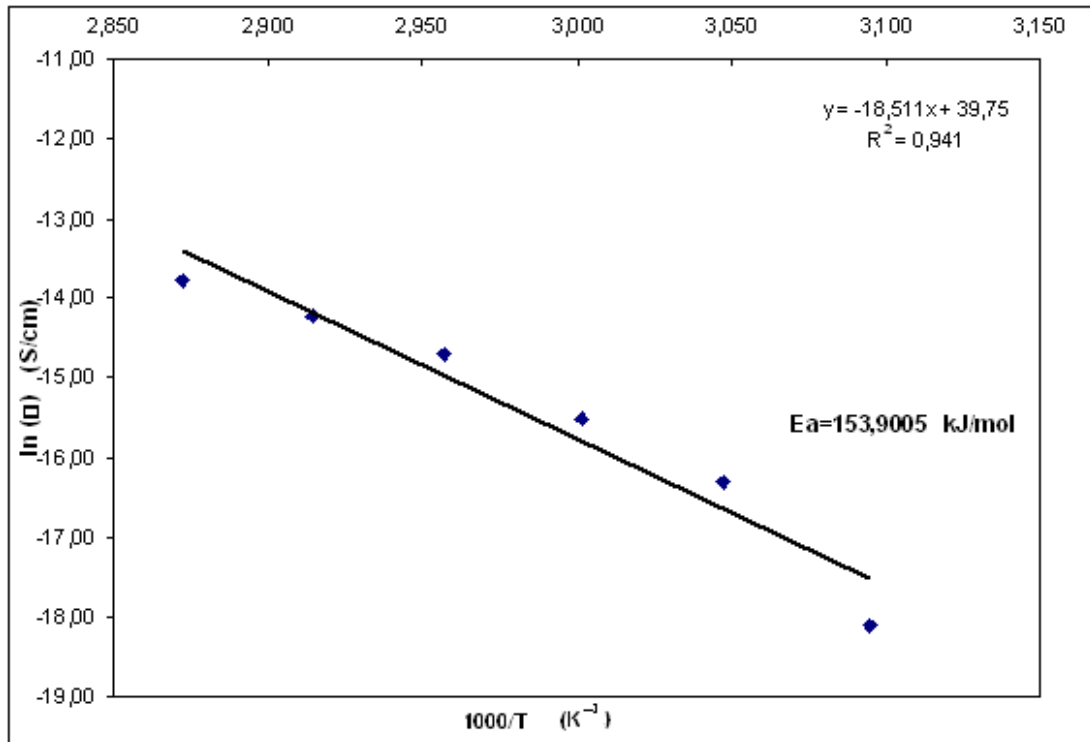
PVA/CoCl₂ = 2:3

Kalınlık 62,5 Mikron

L= 62,5 Mikron

T °(C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	1000/T (K ⁻¹)	R (Ohm)	σ (S/cm)	ln(Sigma)	Sigma Fit
50	323	0,00309	3,095	2,93E+05	1,385E-08	-18,09	2,43E-08
55	328	0,00305	3,047	4,88E+04	8,311E-08	-16,30	5,81E-08
60	333	0,00300	3,002	2,21E+04	1,838E-07	-15,51	1,35E-07
65	338	0,00296	2,957	9,89E+03	4,102E-07	-14,71	3,08E-07
70	343	0,00291	2,914	6,12E+03	6,627E-07	-14,23	6,83E-07
75	348	0,00287	2,872	3,89E+03	1,044E-06	-13,77	1,48E-06

Arrhenius bağıntısındaki frekans faktörü = 1,83E+17



Şekil 9.6. PVA/CoCl₂ = 2:3 olan (MA: 124000) %5'lik PVA kullanılarak hazırlanan film için aktivasyon enerjisi grafiği

EK-10. Farklı H_3PO_4 oranları için aktivasyon enerjisi değerine ait hesaplamalar

%5'lik PVA MA: 124000

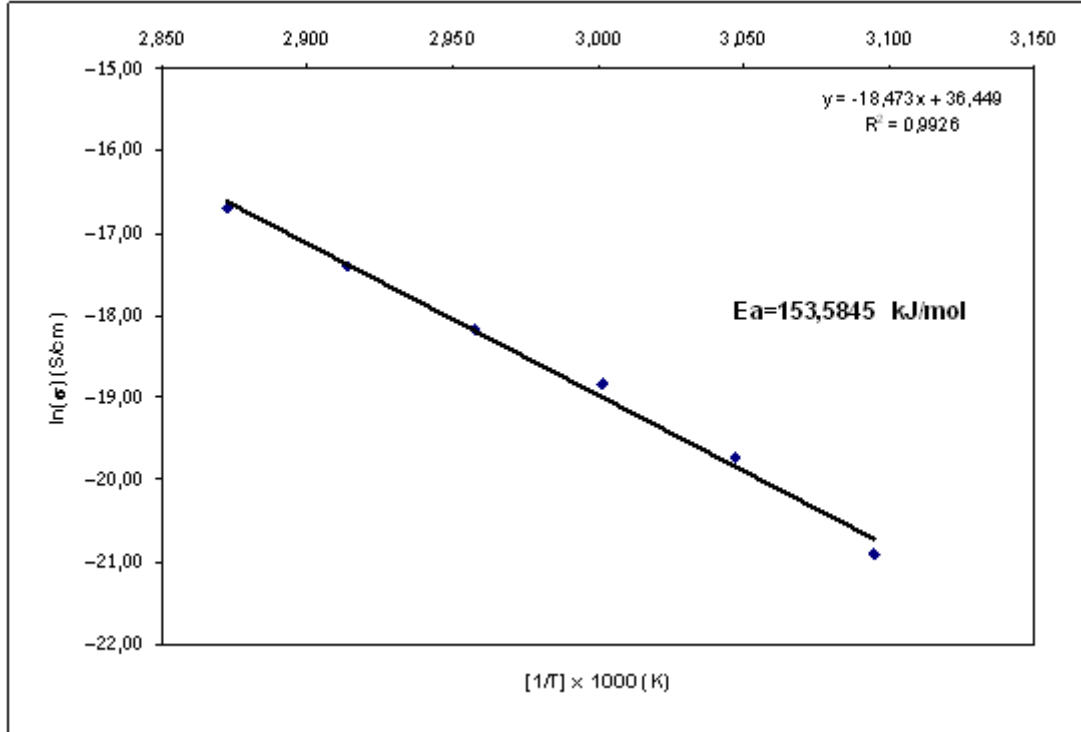
%2 H_3PO_4

Kalınlık 26,5 Mikron

L= 26,5 Mikron

T °(C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	1000/T (K ⁻¹)	R (Ohm)	σ (S/cm)	ln(Sigma)	Sigma Fit
50	323	0,00309	3,095	2,07E+06	8,313E-10	-20,91	1,01E-09
55	328	0,00305	3,047	6,34E+05	2,714E-09	-19,72	2,40E-09
60	333	0,00300	3,002	2,59E+05	6,644E-09	-18,83	5,60E-09
65	338	0,00296	2,957	1,35E+05	1,275E-08	-18,18	1,27E-08
70	343	0,00291	2,914	6,27E+04	2,746E-08	-17,41	2,82E-08
75	348	0,00287	2,872	3,05E+04	5,644E-08	-16,69	6,10E-08

Arrhenius bağıntısındaki frekans faktörü =6,7546E+15



Şekil 10.1. Asit konsantrasyonu %2 olan film için aktivasyon enerjisi grafiği

EK-10. (Devam) Farklı H_3PO_4 oranları için aktivasyon enerjisi değerine ait hesaplamalar

%5'lik PVA MA: 124000

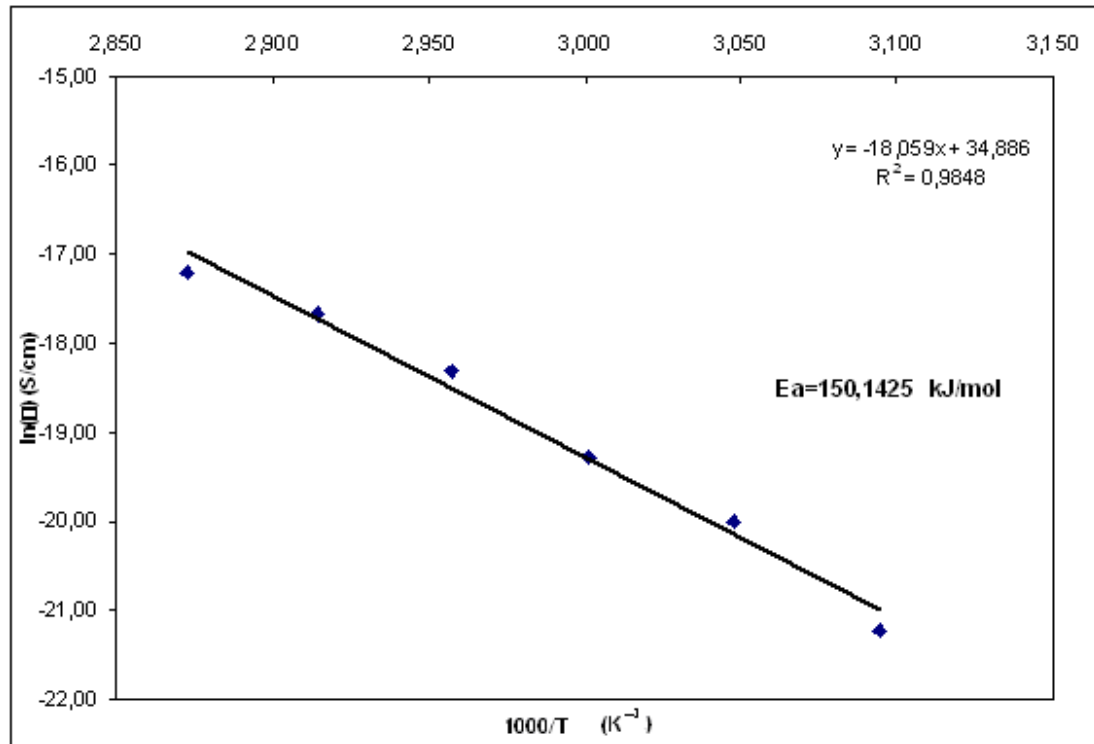
%5 H_3PO_4

Kalınlık 25,3 Mikron

L= 25,3 Mikron

T °(C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	1000/T (K ⁻¹)	R (Ohm)	σ (S/cm)	ln(Sigma)	Sigma Fit
50	323	0,00309	3,095	2,71E+06	6,062E-10	-21,22	7,62E-10
55	328	0,00305	3,047	7,98E+05	2,059E-09	-20,00	1,79E-09
60	333	0,00300	3,002	3,89E+05	4,223E-09	-19,28	4,08E-09
65	338	0,00296	2,957	1,48E+05	1,110E-08	-18,32	9,09E-09
70	343	0,00291	2,914	7,71E+04	2,132E-08	-17,66	1,98E-08
75	348	0,00287	2,872	4,93E+04	3,333E-08	-17,22	4,22E-08

Arrhenius bağıntısındaki frekans faktörü = $1,41513E+15$



Şekil 10.2. Asit konsantrasyonu %5 olan film için aktivasyon enerjisi grafiği

EK-10. (Devam) Farklı H_3PO_4 oranları için aktivasyon enerjisi değerine ait hesaplamalar

%5'lik PVA MA: 124000

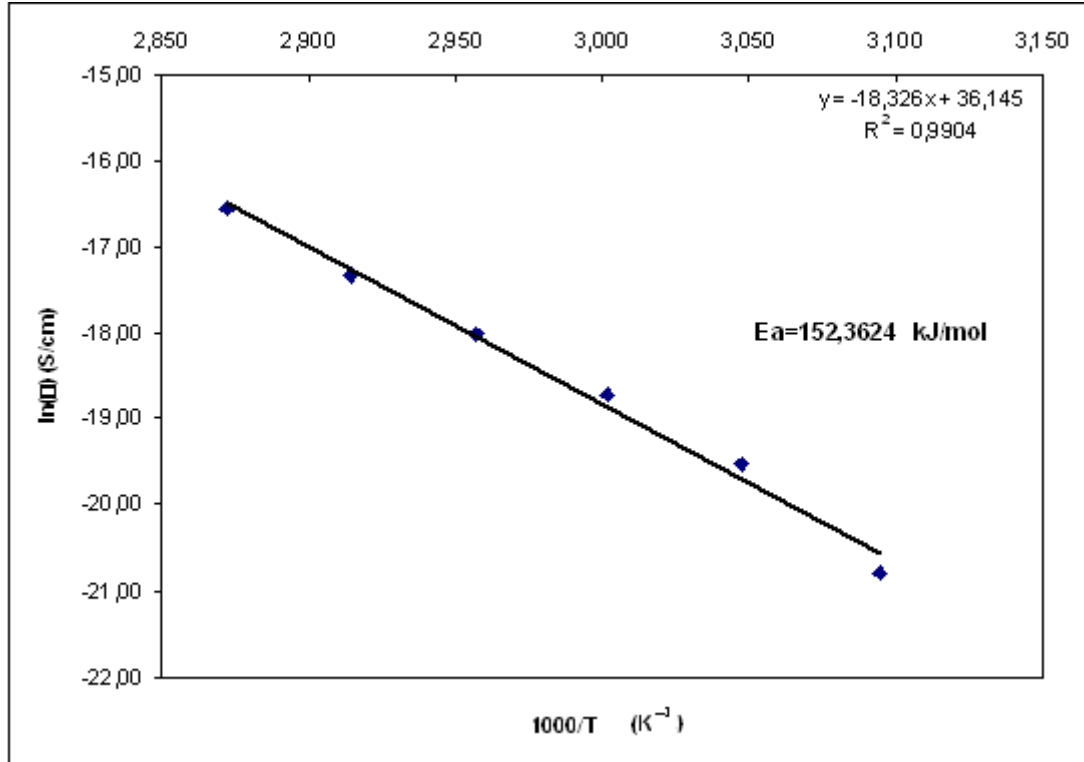
%7 H_3PO_4

Kalınlık 30,4 Mikron

L= 30,4 Mikron

T °(C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	1000/T (K ⁻¹)	R (Ohm)	σ (S/cm)	ln(Sigma)	Sigma Fit
50	323	0,00309	3,095	2,11E+06	9,356E-10	-20,79	1,17231E-09
55	328	0,00305	3,047	5,93E+05	3,329E-09	-19,52	2,78171E-09
60	333	0,00300	3,002	2,67E+05	7,393E-09	-18,72	6,4316E-09
65	338	0,00296	2,957	1,32E+05	1,495E-08	-18,02	1,45065E-08
70	343	0,00291	2,914	6,65E+04	2,968E-08	-17,33	3,19529E-08
75	348	0,00287	2,872	3,05E+04	6,475E-08	-16,55	6,8803E-08

Arrhenius bağıntısındaki frekans faktörü = 4,98395E+15



Şekil 10.3. Asit konsantrasyonu %7 olan film için aktivasyon enerjisi grafiği

EK-10. (Devam) Farklı H_3PO_4 oranları için aktivasyon enerjisi değerine ait hesaplamalar

%5'lik PVA MA: 124000

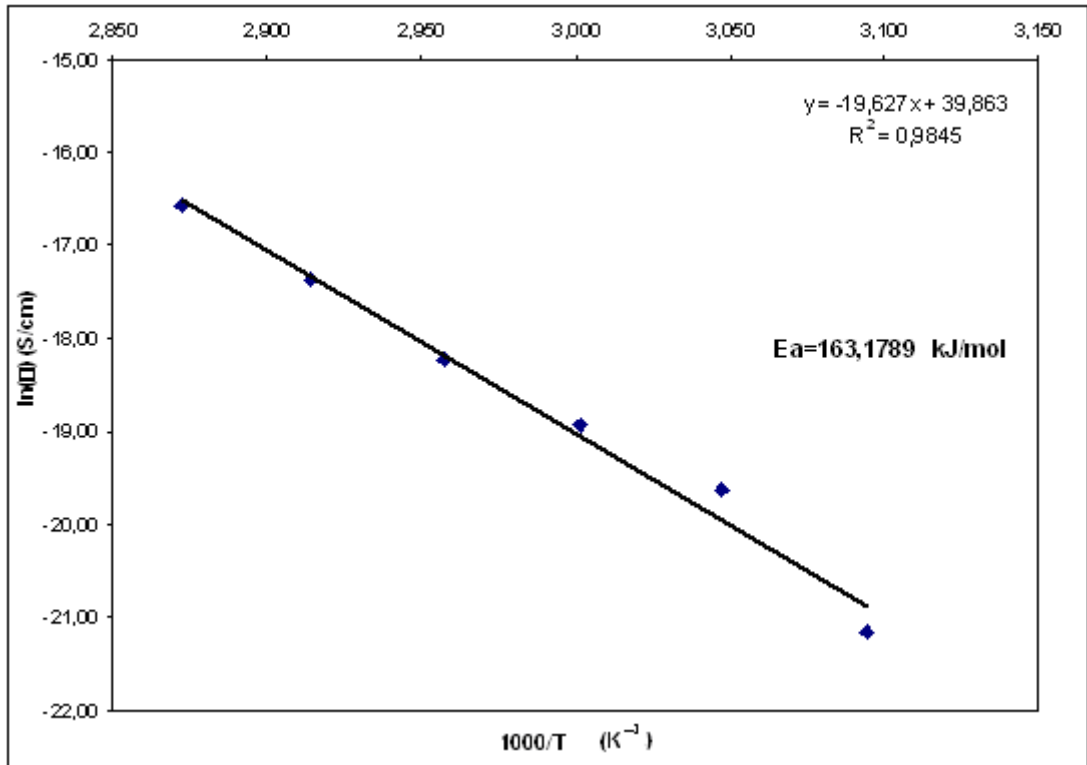
%10 H_3PO_4

Kalınlık 31,6 Mikron

L= 31,6 Mikron

T °(C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	1000/T (K ⁻¹)	R (Ohm)	σ (S/cm)	ln(Sigma)	Sigma Fit
50	323	0,00309	3,095	3,20E+06	6,412E-10	-21,17	8,80E-10
55	328	0,00305	3,047	6,89E+05	2,978E-09	-19,63	2,22E-09
60	333	0,00300	3,002	3,39E+05	6,053E-09	-18,92	5,45E-09
65	338	0,00296	2,957	1,69E+05	1,214E-08	-18,23	1,30E-08
70	343	0,00291	2,914	7,21E+04	2,844E-08	-17,38	3,03E-08
75	348	0,00287	2,872	3,21E+04	6,389E-08	-16,57	6,90E-08

Arrhenius bağıntısındaki frekans faktörü = 2,05249E+17



Şekil 10.4. Asit konsantrasyonu %10 olan film için aktivasyon enerjisi grafiği

EK-10. (Devam) Farklı H_3PO_4 oranları için aktivasyon enerjisi değerine ait hesaplamalar

%5'lik PVA MA: 124000

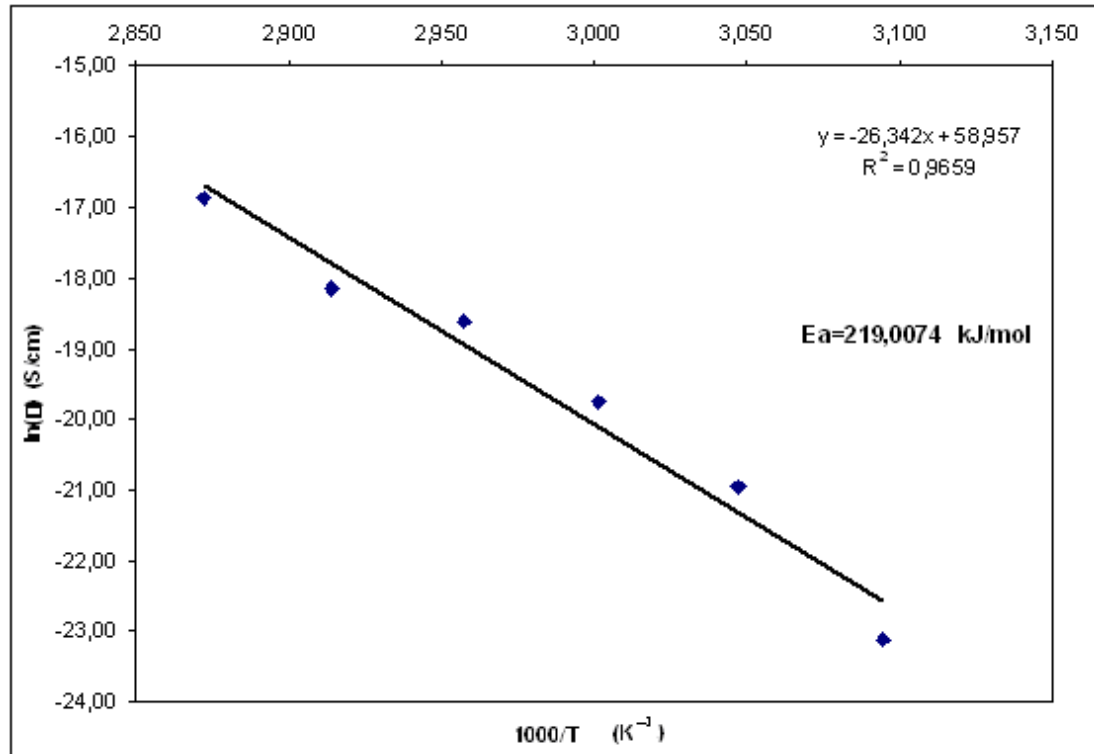
%15 H_3PO_4

Kalınlık 17,7 Mikron

L= 17,7 Mikron

T °(C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	1000/T (K ⁻¹)	R (Ohm)	σ (S/cm)	ln(Sigma)	Sigma Fit
50	323	0,00309	3,095	1,27E+07	9,050E-11	-23,13	1,59429E-10
55	328	0,00305	3,047	1,43E+06	8,037E-10	-20,94	5,52062E-10
60	333	0,00300	3,002	4,36E+05	2,636E-09	-19,75	1,84169E-09
65	338	0,00296	2,957	1,38E+05	8,329E-09	-18,60	5,92885E-09
70	343	0,00291	2,914	8,74E+04	1,315E-08	-18,15	1,84471E-08
75	348	0,00287	2,872	2,43E+04	4,733E-08	-16,87	5,55554E-08

Arrhenius bağıntısındaki frekans faktörü = 4,02439E+25



Şekil 10.5. Asit konsantrasyonu %15 olan film için aktivasyon enerjisi grafiği

EK-10. (Devam) Farklı H_3PO_4 oranları için aktivasyon enerjisi değerine ait hesaplamalar

%5'lik PVA M_A : 124000

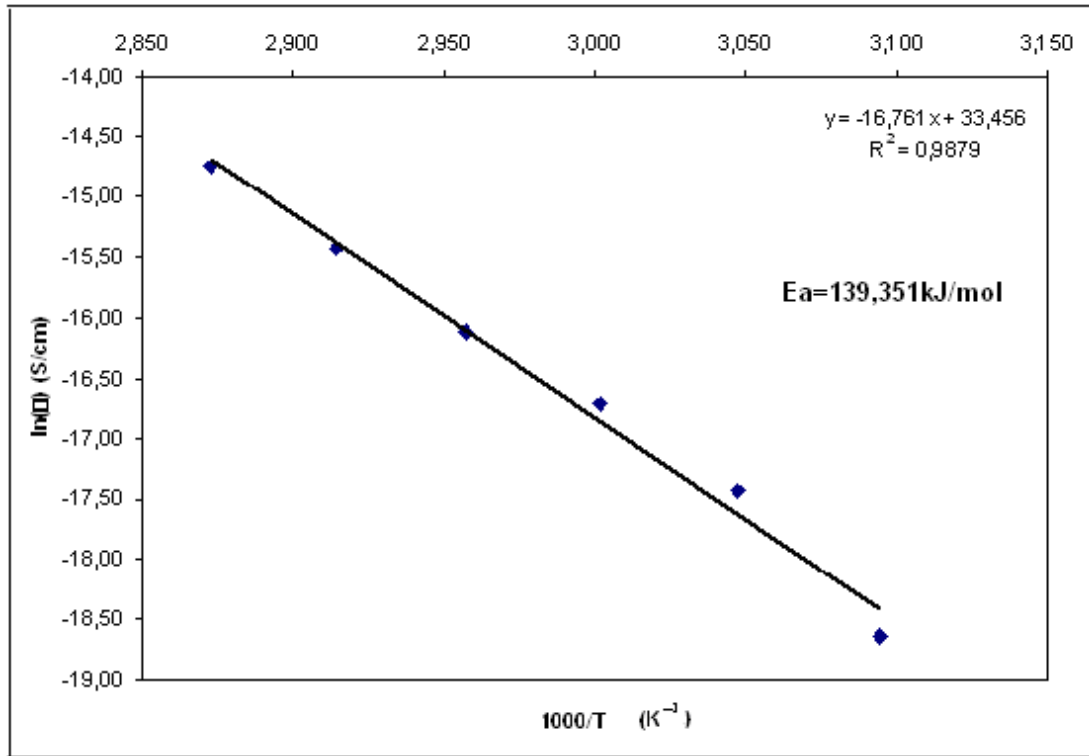
%25 H_3PO_4

Kalınlık 29,4 Mikron

L= 29,4 Mikron

T °(C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	1000/T (K ⁻¹)	R (Ohm)	σ (S/cm)	ln(Sigma)	Sigma Fit
50	323	0,00309	3,095	2,38E+05	8,021E-09	-18,64	1,01E-08
55	328	0,00305	3,047	7,02E+04	2,721E-08	-17,42	2,23E-08
60	333	0,00300	3,002	3,46E+04	5,517E-08	-16,71	4,79E-08
65	338	0,00296	2,957	1,91E+04	9,994E-08	-16,12	1,01E-07
70	343	0,00291	2,914	9,63E+03	1,983E-07	-15,43	2,08E-07
75	348	0,00287	2,872	4,85E+03	3,938E-07	-14,75	4,19E-07

Arrhenius bağıntısındaki frekans faktörü = 3,38654E+14



Şekil 10.6. Asit konsantrasyonu %25 olan film için aktivasyon enerjisi grafiği

EK-11. Aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan arrhenius eşitliği

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_a/RT$$

Burada;

σ : öz iletkenlik (S/cm)

E_a : aktivasyon enerjisi (kJ)

$\dot{R}$: gaz sabiti (8,314J/molK)

T : sıcaklık (K)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Yılmaz, Bilge
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 18.10.1981 Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 381 07 89
 Faks : -
 e-mail : bilgeyilmaz@mynet.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / İleri Teknolojiler Bölümü	2007
Lisans	Karadeniz Teknik Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2004
Lise	Ankara Fatih Sultan Mehmet Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-2006	Gerçek Zirve Dershanesi	Stajyer Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Doğa gezileri, yüzmek, müzik dinlemek