

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

FURFÜRİL ALKOLÜN ELEKTROKİMYASAL POLİMERLEŞMESİ

ELÇİN BÜLBÜL


HAZİRAN 2005

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı


Prof. Dr. Yakup ARICA
Müdür



Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.


Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU 4
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.


Yrd. Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Yrd. Doç. Dr. Emine ÖZGÜL KARAASLAN

Yrd. Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

ÖZET

FURFURİL ALKOLÜN ELEKTROKİMYASAL POLİMERLEŞMESİ

BÜLBÜL, Elçin

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

Haziran 2005, 69 sayfa

Bu çalışmada furfuril alkol (FA), farklı çözücü-elektrolit çiftleri içinde sabit gerilim elektrolizi (SGE) ve sabit akım elektrolizi (SAE) altında elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Ayrıca her iki yöntemde de çözücü, gerilim, sıcaklık gibi polimerleşmeye etki eden faktörler ve elde edilen ürünler incelenmiştir.

FA'ün dönüşümlü voltametri çalışmasında 1650 mV civarında bir yükseltgenme piki görülmüş, Nicholson-Shain kriterine göre yük transferinden sonra kimyasal tepkimenin gerçekleştiği gözlenmiştir.

SGE çalışmalarında çalışma elektrodu olarak grafit (C) elektrot kullanılmış, sıcaklığın fonksiyonu olarak % 41'e varan dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Elektroliz ortamına eklenen SnCl₄'ün polimerleşme dönüşümünü arttırdığı gözlenmiştir.

Elde edilen ürünlerin genel organik çözücülerde bir miktar çözüldüğü, polimer kurutulduktan sonra bir süre beklenildiğinde çözünen polimerin de çözünmez olduğu görülmüştür.

SAE çalışmalarında sıcaklığın, çözücünün, elektrotun ve elektrolitin polimerleşme dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Akım şiddetinin artmasıyla yüzde dönüşümün de arttığı gözlenmiş, 4 mA akım şiddeti altında % 95'lere varan dönüşüm değerleri elde edilmiş, ürünlerin kurutulduktan sonra beklemeyle çözünmez ürünler haline geldiği görülmüştür.

Çalışılan her iki yöntemle elde edilen ürünlerin yapı analizleri FT-IR ve NMR yardımıyla yapılmıştır. Analiz sonuçlarında, FA'ün polimerleşmesi sırasında bir miktar halka açılmasıyla birlikte, literatürde verildiği şekilde metilen köprüsüyle birbirine bağlanmış oto-kondenzasyon ürünü polifurfuril alkol olduğu görülmüştür. Teorik olarak yapılan polimerleşme derecesinde ürünlerin yaklaşık olarak tetramerlerden meydana geldiği, NMR çalışmasında içinde dallanmanın da olabileceği gösterilmiştir. DSC sonuçlarıyla 125°C' da camsı geçiş sıcaklığı görülmüş ve elde edilen ürünlerin hiç birinde iletkenlik gözlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler : Furfuril alkol, Elektrokimyasal polimerleşme, Oto-kondenzasyon, Halka açılması.

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF FURFURYL ALCOHOL

BÜLBÜL, Elçin

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

June 2005, 69 pages

In this work, furfuryl alcohol (FA) was polymerized electrochemically in different solvent-electrolyte couples via constant potential electrolysis (CPE) and constant current electrolysis (CCE). Moreover, the factors effecting the polymerization such as solvent, potential and temperature were examined.

In the study of cyclic voltametry (CV) of FA, an oxidation peak was obtained at 1650 mV. It was observed a diffusion controlled electron transfer at 1650 mV followed by a chemical reaction according to Nicholson-Shain criteria.

In CPE study, grafit (C) electrode was used as a working electrode and it was obtained 41% conversion values as the temperature increases. The catalyst SnCl_4 had a positive effect on percent conversion. The product had a little solubility in common organic solvents, but the soluble parts became insoluble upon standing even in vacuum.

The effect of temperature, solvent, electrode and electrolyte was studied as a function of percent conversion by CCE. It is found that as the current intensity increases, the percent conversion arrives to 95%. The products were insoluble in common organic solvents.

The structural analyses of the products were performed by FT-IR and NMR spectroscopies. The studies revealed that although the ring rupture of FA during the electrochemical polymerization, as given in literature, the main product was polyfurfuryl alcohol, joined by methylene bridges which is the auto-condensation product. It was observed that the polymers consist of tetramers and some branches by a theoretical calculation depending upon the NMR signals. The polymer Tg was about 125°C. No conductivity was observed in any polymeric product.

Key words : Furfuryl alcohol, Electrochemical polymerization, Auto-condensation, Ring opening.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında ve çalıőmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ'ye, tez çalıőmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Prof. Dr. Zeki ÖKTEM'e ve Doç. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM'e teşekkür ederim.

NMR ve DSC çekimlerinde yardımlarını gördüğüm Prof. Dr. Ahmet ÖNAL'a ve SEM görüntülerinin alınmasında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Selçuk AKTÜRK'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Furan Heterosiklik Halkası	2
1.2. Furan Monomerlerinin Eldesi.....	3
1.3. Furan ve Türevlerinin Polimerleşmesi.....	6
1.3.1. Basamaklı Polimerleşme.....	6
1.3.2. Zincir Polimerleşmesi.....	7
1.3.2.1. Radikalik Polimerleşme.....	7
1.3.2.2. Katyonik Polimerleşme.....	8
1.3.2.3. Anyonik Polimerleşme.....	12
1.4. Elektrokimyasal Polimerleşme.....	13
1.4.1. Elektrokimyasal Polimerleşme Sistemi.....	15
1.4.1.1. Çözücü-Elektrolit Çifti.....	15
1.4.1.2. Elektrot.....	16
1.4.1.3. Sabit Gerilim Elektrolizi (SGE).....	17

1.4.1.3.1. Dönüşümlü Voltametri Yöntemi (DV).....	17
1.4.1.4. Sabit Akım Elektrolizi (SAE).....	18
1.5. Furfuril Alkolün Polimerleşmesi.....	18
1.6. Çalışmanın Amacı.....	23
2. MATERYAL VE YÖNTEM	24
2.1. Kimyasallar.....	24
2.1.1. Monomer.....	24
2.1.2. Elektrolitler.....	24
2.2. DV, SAE ve SGE Ölçümleri.....	24
2.3. Dönüşümlü Voltametri, DV, Hücresi.....	25
2.4. Elektroliz Hücresi.....	25
2.5. FT-IR Ölçümleri.....	25
2.6. NMR Ölçümleri.....	26
2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	26
2.8. Dört Nokta İletkenlik Ölçer (Four Probe) ve İletkenlik Ölçümü.....	26
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	27
3.1. Dönüşümlü Voltametri Çalışması.....	27
3.2. Elektroliz.....	29
3.2.1. Sabit Gerilim Elektrolizi.....	29
3.2.1.1. Elektrotun Etkisi.....	31
3.2.1.2. Sıcaklığın Etkisi.....	32
3.2.1.3. Katalizörün Etkisi.....	35
3.2.1.4. Gerilimin Etkisi.....	36
3.2.1.5. Post Polimerleşme.....	36
3.3. Sabit Akım Elektrolizi.....	37

3.3.2. Sıcaklığın Etkisi.....	40
3.3.3. Monomer Derişiminin Etkisi.....	42
3.3.4. Elektrolitin Etkisi.....	43
3.3.5. Elektrolit Derişiminin Etkisi.....	44
3.3.6. Çözücünün Etkisi.....	45
3.3.7. Elektrotun Etkisi.....	46
3.3.8. Post Polimerleşme.....	46
3.4. FT-IR Analiz Sonuçları.....	47
3.4.3. Monomer Spektrumu.....	47
3.4.4. Çözücünün Etkisi.....	49
3.4.5. Gerilim ve Sıcaklığın Etkisi.....	51
3.4.6. Katalizör Etkisi.....	55
3.5. ¹ H-NMR Sonuçları.....	56
3.6. DSC Sonuçları.....	60
3.7. Taramalı Elektron Mikroskopu Sonuçları.....	61
3.8. İletkenlik Ölçümü Sonuçları.....	63
4. SONUÇLAR.....	64
KAYNAKLAR.....	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1. Furan rezonans yapıları.....	2
1.2. Furan Anyon Radikali.....	12
1.3. Alkenil Anyon Radikali.....	13
3.1. Furfuril alkolün AN içindeki dönüşümlü voltamogramı.....	27
3.2. Nicholson-Shain Eğrisi.....	28
3.3. $I-V^{1/2}$ grafiği.....	29
3.4. SGE ile elde edilen polimerlerin yüzde dönüşüme etkisi.....	32
3.5. Sıcaklığın polimer yüzde dönüşümüne etkisi	33
3.6. $\ln k-1/T$ grafiği	34
3.7. Polimer yüzde dönüşümüne katalizörün etkisi	35
3.8. Polimer yüzde dönüşümüne gerilimin etkisi	36
3.9. SAE ile elde edilen polimerlerin yüzde dönüşüme etkisi.....	38
3.10. Akım şiddetinin polimer yüzde dönüşümüne etkisi	40
3.11. Sıcaklığın polimer yüzde dönüşümüne etkisi	41
3.12. $\ln k-1/T$ grafiği	42
3.13. Monomer derişiminin polimer yüzde dönüşümüne etkisi	43
3.14. Elektrolit derişiminin polimer yüzde dönüşümüne etkisi	44
3.15. Çözücünün polimer yüzde dönüşümüne etkisi.....	45
3.16. Monomerin (Furfuril alkol) FT-IR spektrumu.....	48
3.17. TBAPC-AN çifti kullanılarak SAE ile elde edilen polimerin FT-IR spektrumu.....	49

3.18. TBAPC-DCM çifti kullanılarak SAE ile elde edilen polimerin FT-IR spektrumu.....	50
3.19. TBAPC-DCE çifti kullanılarak SAE ile elde edilen polimerin FT-IR spektrumu.....	50
3.20. SGE ile 1900 mV, 25°C’da elde edilen polimerin FT-IR spektrumu.....	52
3.21. SGE ile 2000mV, 25°C’da elde edilen polimerin FT-IR spektrumu.....	52
3.22. SGE ile, 0°C’da elde edilen polimerin FT-IR. spektrumu.....	53
3.23. SGE ile, 19°C’da elde edilen polimerin FT-IR spektrumu.....	54
3.24. SGE ile, 40°C’da elde edilen polimerin FT-IR spektrumu.....	54
3.25. Katalizör varlığında SGE ile elde edilen polimerin FT-IR spektrumu.....	55
3.26. Monomerin (Furfuril alkol) ¹ H-NMR spektrumu.....	56
3.27. SAE ile elde edilen polimerin ¹ H-NMR spektrumu.....	58
3.28. SGE ile elde edilen polimerin ¹ H-NMR spektrumu.....	59
3.29. SAE ile elde edilen polimerin DSC Termogramı.....	61
3.30. SAE ile elde edilen polimerin SEM görüntüsü.....	62
3.31. SGE ile katalizör varlığında elde edilen polimerin SEM görüntüsü.....	62
3.32. SGE ile katalizörsüz ortamda elde edilen polimerin SEM görüntüsü.....	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

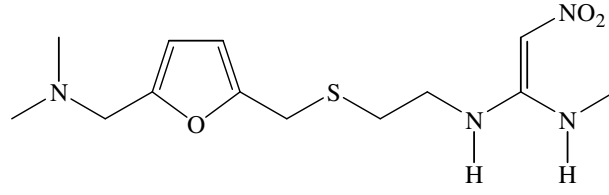
3.1.	Değişik sıcaklıklardaki hız sabiti, k, değerleri (SGE).....	34
3.2.	Değişik sıcaklıklardaki hız sabiti, k, değerleri (SAE).....	41
3.3.	Farklı elektrolitlerin polimer dönüşümüne etkisi.....	43
3.4.	Farklı elektrotların polimer dönüşümüne etkisi.....	46

1.GİRİŞ

Polimer kimyasında, furanlarla ilgili ilk kapsamlı çalışmalar hemen hemen otuz yıl öncesine dayanmaktadır⁽¹⁾. O günlerden bugünlere furan ve türevleri detaylı olarak çalışılmıştır. Furan ve türevlerinin kapsamlı çalışılmasının sebebi ise; bileşiğin yapı olarak benzemesine rağmen tiyofen ve pirolden farklı davranış göstermesinde ve elde edildiği kaynakların farklı olmasında yatmaktadır. Bilindiği gibi furan ve türevleri şekerlerden yani yenilenebilir doğal kaynaklardan elde edilmektedir.

II.Dünya savaşından sonra polimer bilimindeki birçok araştırma petrol kaynaklı monomerlerle ilgilidir. Fosil kaynaklı monomerlerin başlangıçta, rezerv kaynaklarının çok fazla olmasından dolayı hiçbir problem çıkarmadan sağlanabileceği düşünülmüş fakat günümüzde, birkaç nesil sonrasında kaynakların tükenebileceği hesaplanmıştır. Bu bakımdan biyolojik olarak yenilenebilir monomer kaynaklara yönelim olmuş, yinede gerekli ilgi verilememiştir. Başka bir deyişle, dünya üzerinde bazı laboratuvarlar yenilenebilir kaynaklarla polimer yapabilme uğraşısı içinde olsalar dahi, araştırmaların büyük bölümü hala petrol kaynaklı monomerler üzerine olmaktadır. Furan ve türevlerinin polimerleşme kimyası ise yenilenebilir kaynaklardan elde edilen monomerlerle çalışmalara bir örnektir.

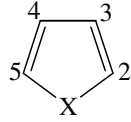
Furan ve türevleriyle ilgili çalışmaların başladığı günden bugüne sayısız yayın yapılmış ve patent alınmıştır⁽²⁻⁵⁾. Örneğin heterosiklik bir bileşik olan furanın türevlerinden “ranitidine” anti-ülser ilacı olarak kullanılmakta ve her yıl 500 ton üretilmektedir.



Ranitidine

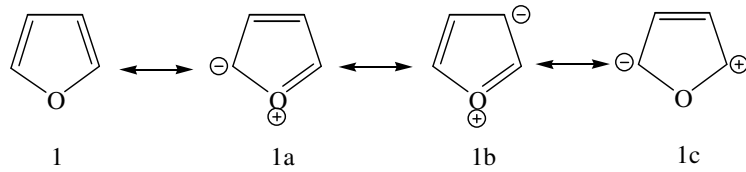
1.1. Furan Heterosiklik Halkası

Furan, aynı pirol ya da tiyofen gibi beş üyeli, doymamış, heteroaromatik bir bileşiktir. Numaralandırılması ve isimlendirilmesi aşağıdaki gibidir;



1. X= O, furan
2. X= NH, pirol
3. X= S, tiyofen

Rezonans teorisi ve moleküler orbital hesaplamalarına göre furanın dört değişik rezonans yapısı vardır;

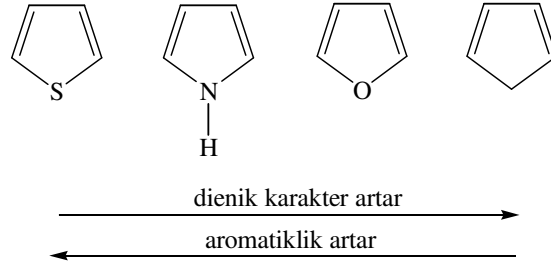


Şekil 1.1. Furan rezonans yapıları

Furan kimyasında sübstitüsyon (yer değiştirme), alkilleme, halojenleme, sülfonlama ve nitrolama tepkimeleri, herhangi bir bağlanmış grup olmadığı

durumlarda C2 veya C5 pozisyonundan olmaktadır. Bu da 1a rezonans yapısının baskın yapı olduğunu göstermektedir.

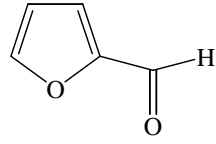
Benzer yapıları diğer bileşiklerle kıyaslandığında ise furanın,



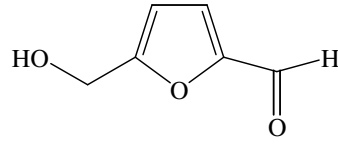
tiyofen ve pirolden daha fazla dienik karakterde olduğu fakat daha az aromatik olduğu görülmüştür. Furanın aromatik-dienik karakterde olması polimerleşme mekanizmasını etkilemiş, bazı durumlarda Diels-Alder tepkimeleri için ideal bileşikler olarak görülmüştür. Bazı durumlarda ise, aromatikliğinin düşük olmasından dolayı yapının kararlılığı azalmış ve sonuçta orijinal yapı bozularak, halka açılmıştır⁽⁶⁾.

1.2. Furan Monomerlerinin Eldesi

Furanik yapıların birçoğu şeker kaynaklı iki temel yapıdan, 2-furankarboksialdehit (furfural) (a) ve 5-hidroksimetil-2-furankarboksialdehit (b)'den üretilmektedir.

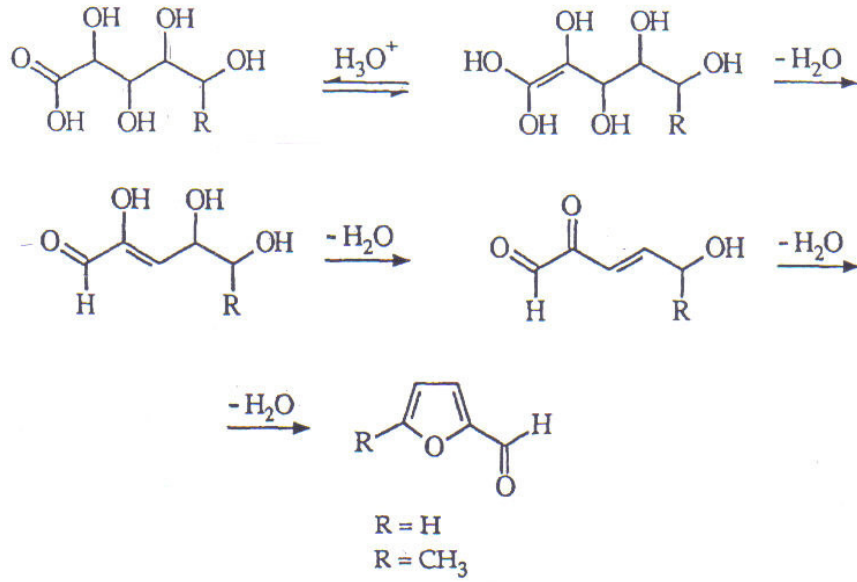


(a)



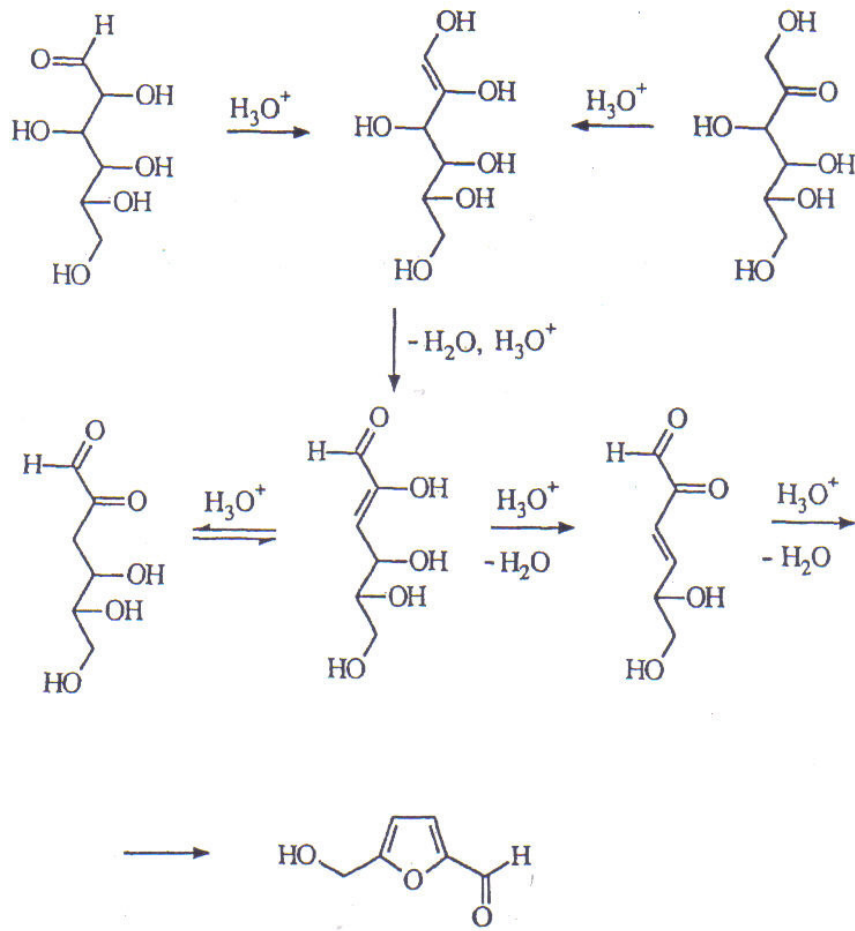
(b)

Eşitlik 1.1'de görülen tepkimelerde, pentozun hidrolize olması ile oluşan monosakkaritin dehidrasyonu sonucu, yapının halkalaşması ile furfural elde edilmektedir.

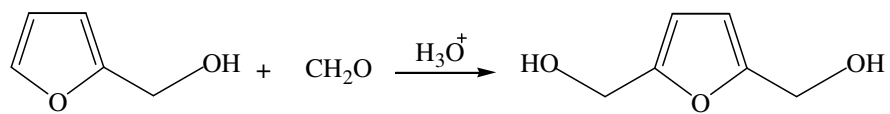


(1.1)

5-hidroksimetil-2-furankarboksialdehitin sentezi ise, eşitlik 1.2'deki tepkimelerden görüldüğü gibi yine hidroliz ve halkalaşma tepkimelerini takip etmektedir.



Furfuril alkolün ise, furfuralın basitçe indirgenmesiyle elde edildiği bilinmektedir. Ayrıca furfuril alkol de formilasyonla 2,5-bis(hidroksimetil)furan'a çevrilmiştir (1.3).



Dolayısıyla furanik monomerler elde edildikleri başlangıç maddesine göre, pentoz kökenli furfural türevleri ya da heksoz kökenli hidroksimetil furfural türevleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Başlangıç maddesi furfural türevleri olan furanik monomerler için, furan, furfuril alkol, 2-metilfuran, tetrahidrofuran, furoik asitler ve benzerleri, 2-furfurilamin ve difuranik diaminler, 2-alkenilfuranlar, 2-furil vinil ketonlar, furanik izosiyanürler; hidroksimetilfurfural türevleri olarak da 2,5bis(hidroksimetil)furan, 2,5bis(klorometil)furan, furanik diizosiyanürler sayılabilir.

1.3. Furan ve Türevlerinin Polimerleşmesi

1.3.1. Basamaklı Polimerleşme

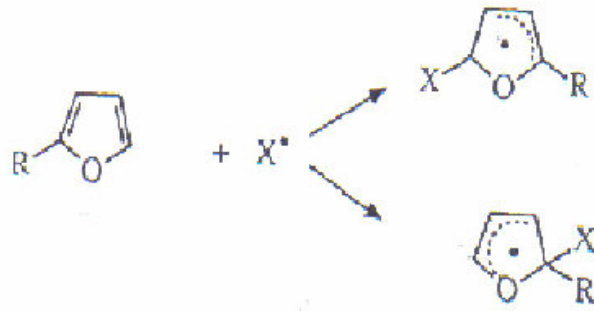
Furan ve türevlerinin polimerleşmesinde bazı sistemler tam olarak anlaşılmakta, mekanizma tam olarak çözülmekte, fakat bazı sistemlerde ise rezinleşme olmakta, tepkime mekanizması ve yapının tam olarak açıklanamadığı ürünler elde edilmektedir. Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı ürünler oluşmaktadır. Ortamın şartlarına bağlı olarak furfural oto-kondenzasyon tepkimesi vermekte, ya halka açılarak diketonik formda ürünler ya da halkalı yapı korunarak keton grupları içeren aldehitler oluşmaktadır⁽¹⁾. Furanik diollerin diasitlerle kondenzasyon tepkimesine girdiği ve poliester oluştuğu Moore ve arkadaşları tarafından rapor edilmektedir^(7, 8).

Alifatik ya da alisiklik diaminlerle, furanik diasit türevleri kondenzasyon tepkimesi ile poliamidleri oluşturduğu 1950'li yılların başından beri bilinmektedir⁽⁹⁾. Ayrıca furanik poliüretanlar⁽¹⁵⁾, 400°C civarında bozunma sıcaklığı olan furanik poliimidozoller⁽¹¹⁾ ve furanik polieterler üretilmektedir⁽⁶⁾.

1.3.2. Zincir Polimerleşmesi

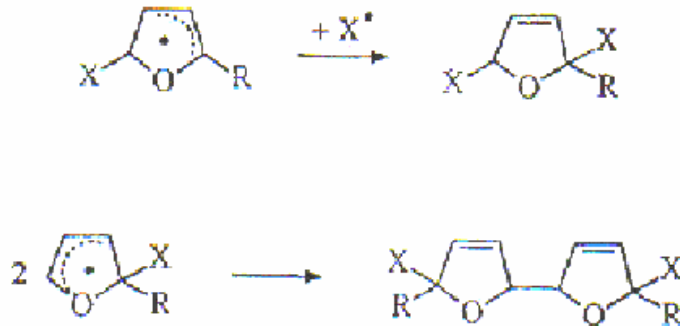
1.3.2.1. Radikalik Polimerleşme

Furanik monomerlerin zincir tepkimeleri, alışlagelmiş alkenil yapıların zincir tepkimelerinden farklı ve kompleks olduğu bilinmektedir. Genelde mekanizma, birincil radikalın C2 ve C5 pozisyonunda monomere eklenmesiyle yürümektedir. Oluşan furil radikalleri yapı olarak birbirine benzemektedir (1.4).



(1.4)

Oluşan radikallerin ilk tepkimeleri başka bir radikalle birleşerek, mono ya da bihalkasal dihidrofuran oluşması ya da homolitik aromatik substitüsyon tepkimesi ile furanik yapının oluşması şeklindedir (1.5).





(1.5)

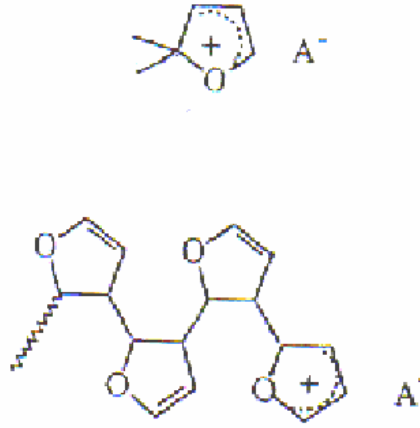
1.3.2.2. Katyonik Polimerleşme

Furan ve türevlerinin polimerleşmesi için kullanılan asit başlatıcılar, kullanıldıkları monomerler bakımından iki farklı şekilde birbirinden ayrılırlar;

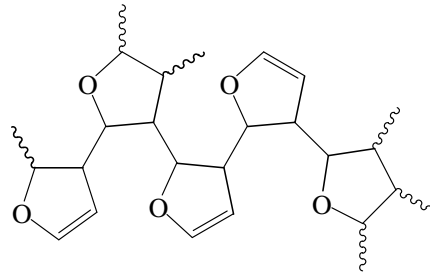
- 1- Furanın kendisi de dahil olmak üzere, basit furanik monomerler için kullanılanlar,
- 2- Furan heterohalkası ile birlikte substitüe olmuş polimerleşebilen grupları olan monomerler için kullanılan asit başlatıcılar.

Furanın dienik ve aromatik karakter taşıması elektrofilik substitüsyon tepkimelerine yol açmaktadır. Furan asidik ortamda son derece duyarlı, siyah renkli çapraz bağlı, çözünmeyen ürünler vererek polimerleşen bir monomerdir. Organik Brönsted asitleriyle polimerleşme mekanizmasını ilk açıklayan Armour ve arkadaşları olmuştur⁽¹²⁾. Armour ve arkadaşları polimerin dihidrofurilen yapısında olduğunu göstermişlerdir. Bu yapıdaki konjugasyonun renklenmeye ve elektronik iletkenliğe sebep olduğu ileri sürülmüştür. Daha sonraki çalışmalarda ise trikloroasetik asitin çözünebilen polimerlere, trifloroasetik asitin ise hem çözünebilen hem de çözünmeyen polimerlerden oluşan bir karışım meydana getirdiği görülmüştür⁽¹³⁾. Perklorik asit ise tamamen çözünmeyen polimerler vermiştir. Basit furanik monomerler için önerilen mekanizmada, furan halkasının protonlanmasıyla karbonyum iyonunun oluşması daha sonra da, C2 pozisyonuna elektronegatiflik

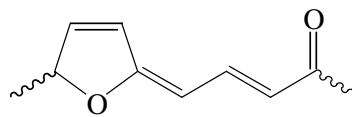
ekleme ile dihidrofuranik makrokasyon oluşumu, sonuçta da doğrusal yapının dallanması ve yapının içindeki dihidrofuranik halkalardaki çift bağlar üzerinden çapraz bağlanma olduğu öne sürülmüştür.



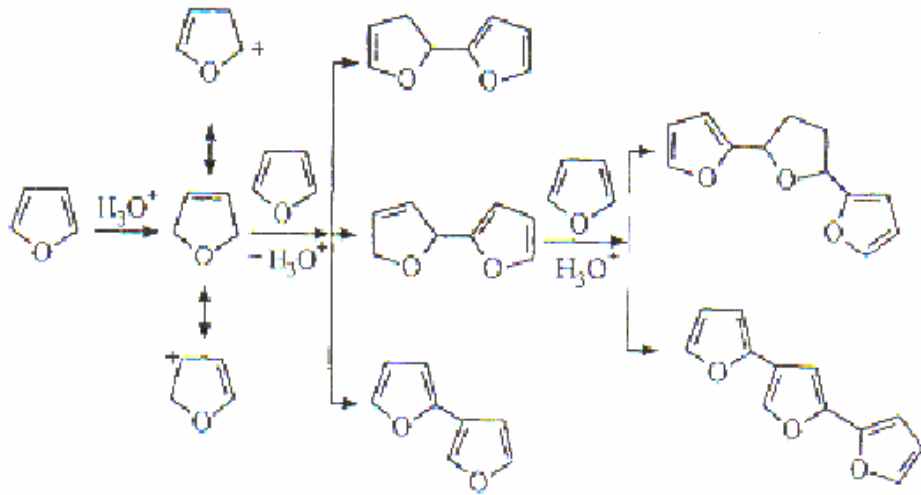
Önerilen en son yapı ise, süstitüe olmuş dihidro ve tetrahidrofuran heterohalkasının olduğu bir yapıdır⁽¹³⁾.



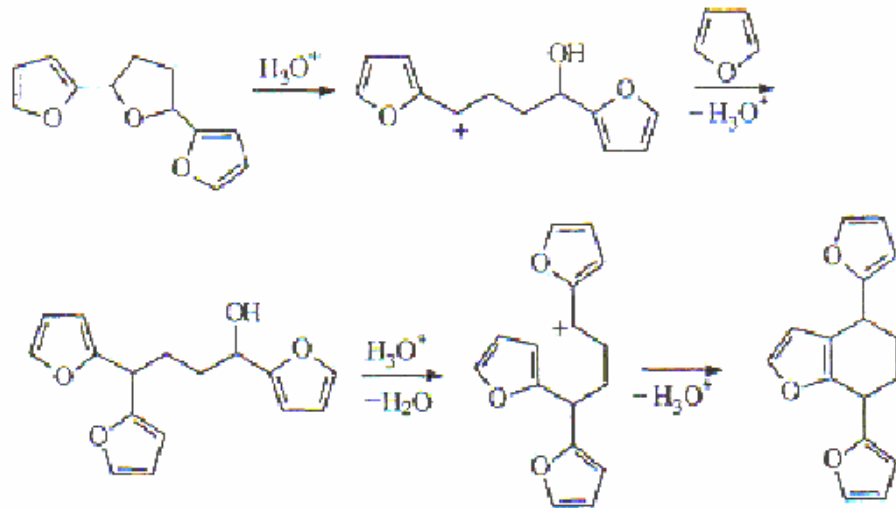
Dihidrofuran halkasının açılmasıyla da aşağıda gösterilen yapı görülmüştür.



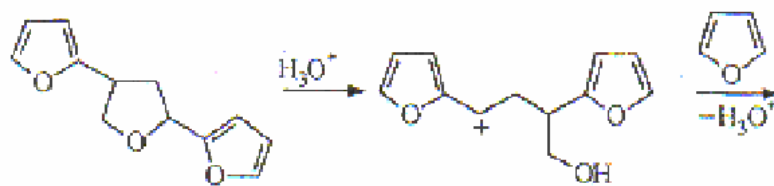
Furan halkasının asit başlatıcılar ile katyonik polimerleşmesi iki farklı ürün vermiştir. Önerilen mekanizma ve oligomerlerin oluşumu 1.6-1.8 eşitliklerinde gösterildiği gibidir⁽¹⁴⁾.

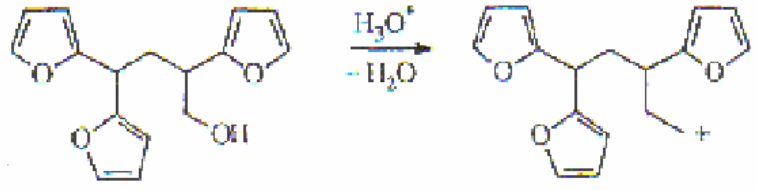


(1.6)



(1.7)





(1.8)

Armour ve arkadaşları HCl çözeltisi kullandıkları zaman, sonunda rezinleşme ürünlerine dönebilen tetramerler elde etmişlerdir⁽¹²⁾. Asiti trikloroasetik asitle değiştirdiklerinde ise, çözünebilen daha çok tetramerlerden oluşmuş içinde pentamerlerin de olduğu bir karışım elde etmişlerdir.

Süstitüe olmuş grupların da polimerleşme mekanizmasına katıldığı furanik monomerlerin (özellikle de 2-alkenil furanların) polimerleşme tepkimelerinde ise renkli, kompleks yapılar elde edilmiştir^(15,16).

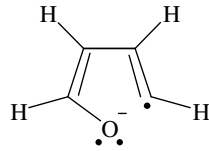
Oda sıcaklığında yürütülen polimerleşme çalışmalarında aşağıdaki bulgular elde edilmiştir;

- 1- Çalışılan tüm polimerleşme tepkimeleri sonlanmaya gitmiştir.
- 2- Polimerleşme sona erdikten sonra eklenen monomer, polimerleşmeyi kaldığı yerden fakat düşük bir hızla devam ettirmiştir (canlı katyonik polimerleşme).
- 3- Polimerleşme sırasında çözeltilerin rengi, düşük dönüşümlerde uçuk sarıdan başlayarak, sona doğru koyu kahverengine dönüşmektedir. Polimerleşme sona erdikten sonra bile renk dönüşümü devam etmekte ve siyah renge doğru gitmektedir (vakum altında beklenilse bile).
- 4- Çözeltilerin elektriksel iletkenliği polimerleşme sonuna doğru artmaktadır.

5- Elde edilen ürünlerin polimerleşme derecesi 5-20 arasında değişen oligomerik ürünler olduğu bulunmuştur.

1.3.2.3. Anyonik Polimerleşme

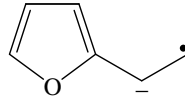
Furanik monomerlerin anyonik polimerleşmesi çalışmaları daha çok furfuralın oligomerleşme çalışmaları ile ilgilidir. Çalışmaların azlığı nükleofilik eklemeye karşı heterohalkanın bozunmasından dolayıdır. Yine de uygun koşullarda spesifik monomerlerle yapılan çalışmalarda anyonik polimerleşme başarılmıştır⁽¹⁷⁾. Sodyum naftalinin furan ile tepkimesi, 2-furil sodyumu üretmemiş yerine bir miktar rezinleşme tepkimesi vermiştir. Sodyum, furan halkası ile 4 K'de Argon matrisi içinde, görünür bölge radyasyonu ile uyarıldığında Şekil.1.2.'de görülen radikal anyonu verdiği görülmüştür⁽¹⁸⁾.



Şekil 1.2. Furan Anyon Radikali

Oluşan bu anyon radikalın sıvı ortam içinde son derece reaktif olduğu ve furan halkası ile tepkimeye gireceği ve kompleks yapılar oluştuğu öne sürülmüş fakat oluşan oligomerler tanımlanamamıştır. Başka bir deyişle, kuvvetli nükleofillerin furan heterohalkasıyla polimerleşme çalışmalarında, halka açılması, kontrolsüz ekleme tepkimeleri ve tanımlanamamış düşük molekül kütleli ürünler oluşmuştur.

Alkenil furan monomerlerinin anyonik başlatıcılarla yapılan polimerleşme çalışmalarında, n-BuLi(n-Bütillityum)'un, sodyum metalinin ve sodyum naftalinin çalışılan sıcaklıklar arasında (genellikle 20-30°C) hiçbir şekilde polimer vermediği, sadece sodyum bifenilin oda sıcaklığında 2-vinilfuranı polimerleştirerek, polimerleşme derecesinin yaklaşık 100 olduğu, fakat polimer dönüşümünün asla %10'u geçmediği gözlenmiştir. Sonuçta da bir anyon radikalinin, oluşsa bile, bozunduğu dolayısıyla da ilerleme basamağının oluşmadığı rapor edilmiştir⁽¹⁹⁾.



Şekil 1.3. Alkenil Anyon Radikali

1.4. Elektrokimyasal Polimerleşme

Elektrokimyasal polimerleşme, bir elektrot yüzeyinde yürüyen reaksiyonlarda oluşan ürünlerin başlattığı polimerleşme olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntemde çözücü ve elektrolitin seçimi özellikle önemlidir çünkü çözücü ve elektrolitin ikisi de monomerin yükseltgenme geriliminde kararlı olmalı ve iyonik olarak iletken ortam sağlamalıdır. Monomerin yükseltgenmesi ile monomerin radikal katyonu oluşur ve bu radikal katyon çözeltide bulunan diğer monomerlerle tepkimeye girerek oligomerik ürünleri ve sonra polimeri oluşturur.

Elektrokimyasal yöntemlerin kimyasal yöntemlere göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar:

- i) Polimerleşmenin oda sıcaklığında yapılabilmesi,

- ii) Polimerin monomer, katalizör ve çözücünden ayrılması gibi hiçbir işlem gerektirmemesi,
- iii) Polimerin elektrot yüzeyinde film olarak oluşması,
- iv) Gerilimin ya da akımın zamanla değiştirilmesi ile film kalınlığının kontrol edilebilmesi,
- v) Polimer katılanmasının film oluşumu ile aynı anda gerçekleştirilmesi,
- vi) Polimerin katılanmasının istenilen iyon ile gerçekleştirilmesi,
- vii) Polimerleşmenin başlama ve bitiş basamaklarının hassas bir şekilde kontrol edilebilmesi. Buna bağlı olarak molar kütle dağılımının kontrol altında tutulabilmesi,
- viii) Seçici gerilim kontrolü ile istenilen özellikte kopolimerlerin üretilmesi,
- ix) Elektrot gerilimi, monomeri kimyasal başlatıcılara göre daha kuvvetli etkileyebildiği için kimyasal yöntemlerle aktivasyonu mümkün olmayan monomerlerin (ketonlar, aldehitler, tiyoketonlar v.b.) uygun elektrot gerilimi ile kolayca aktifleştirilebilmesi,
- x) Hiçbir çözücüde çözünmeyen iletken polimerlerin, elektrot yüzeyinde film oluşumu sırasında UV, IR, Raman ve ESR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilebilmesine imkan vermesidir.

Elektrokimyasal başlama tepkimeleri anyonik ve katyonik başlama olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Her iki başlama da doğrudan ve dolaylı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Doğrudan başlama mekanizmalarında monomerin HOMO (en yüksek seviyedeki dolu molekül orbital) seviyesindeki elektronlardan birinin elektrotta aktarımıyla katyon radikal oluşması, ya da elektrotun monomerin LUMO (en düşük seviyedeki boş molekül orbital) seviyesine elektron aktarımıyla oluşan anyon radikalın polimerleşmeyi başlattığı bilinmektedir. Dolaylı başlamada ise genellikle

elektrolitin çözünmesiyle ortaya çıkan anyonun yükseltgenmesiyle oluşan radikalın monomerle tepkimeye girerek bir katyon radikali verdiği daha sonra, radikallerin birleşerek dikatyon üzerinden polimerleşmenin ilerlediği bilinmektedir. Daha önce yapılan çalışmada tepkimelerin detayları verilmiştir⁽²⁰⁾.

1.4.1. Elektrokimyasal Polimerleşme Sistemi

1.4.1.1. Çözücü-Elektrolit Çifti

Elektrokimyasal polimerleşme tepkimelerinde çözücü-elektrolit sistemleri seçilirken bunların gerilim aralıkları dikkate alınmalıdır. Yani monomerin yükseltgenme ya da indirgenme geriliminde çözücü ya da elektrolit bozularak tepkimeye girmemelidir. Elektrolit seçiminde, elektrolit anyonlarının yükseltgenme gerilimlerinin monomerlerin yükseltgenme geriliminden daha büyük olması gerekir. Bu anyonların yükseltgenme gerilimi, monomerlerin yükseltgenme gerilimine eşit ya da daha düşük olduğu zaman öncelikli olarak elektrolit anyonları yükseltgenir. Böyle bir durumda polimerleşme farklı bir mekanizma üzerinden ilerler ve başka ürünler de oluşabilir.

Genel olarak organik maddelerin su içindeki çözünürlükleri çok azdır. Bu nedenle susuz ortamda çalışılır. Elektrokimyada susuz ortam çalışmalarında en çok kullanılan çözücülerden biri olan asetonitril, yükseltgenme ve indirgenmeye dayanıklı olduğu için bu tür tepkimelerde kullanılır. Asetonitrilin 20°C’da dielektrik sabiti 37.5’dir. Çözücünün yüksek dielektrik sabiti, elektrolit olarak kullanılan bazı organik tuzların çözünürlüğünü artırarak elektriksel iletkenliğin yeterince büyük olmasını sağlamaktadır.

1.4.1.2. Elektrot

Elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarında kullanılan elektrotların polimerleşmelerde önem taşıdığı bilinmektedir. Elektrot yüzeyinde üç önemli olay gerçekleşmektedir. Bunlar; 1. Monomerin elektrotta tutunması, 2. Yük transferi ve 3. Ürünlerin desorpsiyonudur.

Elektrot seçiminde, elektrot yüzeyinin elektronik yapısı ve morfolojisi dikkate alınmalıdır. Bu özellikler, monomerin elektrot yüzeyine tutunmasını ve oluşan polimerin yüzeyden ayrılmasını etkiler. Anodik yükseltgenmeler için genellikle platin ve altın kullanılırken bazı uygulamalarda ise karbon ya da grafit tercih edilir. Genellikle katot seçimi metallerin hidrojen aşırı gerilimi dikkate alınarak yapılır. Yüksek hidrojen aşırı gerilimine sahip olması nedeniyle, civa elektrot kullanımı tercih edilir. Yaygın olarak kullanılan diğer metaller ise kurşun, bakır, kalay, demir, alüminyum, platin ve nikeldir. Elektrot seçiminde aranması gereken diğer özellikler ise, elektrotun iyi bir iletken, elektroinert, sert ve mümkünse yüzeyinin etkin bir katalizör olmasıdır.

Farklı elektrotların polimerleşmeye etkisi birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Örneğin stiren, α -metilstiren, ϵ -kaprolakton, δ -valerolakton, izo-bütülnitritler ve heksametilsiklotrisilokzanın elektrokimyasal polimerleşmelerinde Cu, Ag, Hg, Al, Pb ve Sn elektrotları çalışılmıştır⁽²¹⁾. Bu elektrotlardan sadece Hg ve Al elektrotlarının polimerleşmeyi başlattığı bildirilmiştir.

Saraç ve arkadaşları^(22, 23), ter-tiofenin elektrokimyasal polimerleşmesinde, çalışma elektrotu olarak altın, platin ve karbon fiberi kullanmışlar ve karbon elektrotunun asetonitril içindeki polimerleşme çalışmalarında en etkili elektrot olduğunu rapor etmişlerdir.

3-4-etilendioksitiofenin elektrokimyasal polimerleşme çalışmasında Reynolds ve arkadaşları⁽²⁴⁾ karbon ve altın elektrotlarıyla, Kvarnstrom ve arkadaşları⁽²⁵⁾ ise platin ve karbon elektrotlarıyla oluşturdukları bir sistemle polimerleşme çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir.

1.4.1.3. Sabit Gerilim Elektrolizi (SGE)

Sabit gerilim elektrolizi, gerilimin sabit tutulduğu ve akım değişimine izin verilen elektrotta ilerler. Her maddenin kendine özgü indirgenme ve yükseltgenme gerilimi vardır. Elektron alışverişleri bu gerilimlerde gerçekleşir. Gerilimlerin değişmesi farklı ürünlerin oluşumuna yol açabilmektedir. Sabit gerilim elektrolizi ile istenmeyen iyonların oluşumu engellenmektedir.

Sabit gerilim elektrolizi için potansiyostat kullanılır. Bu yöntemde, elektroliz sistemi üç elektrotla çalışır. Çalışma elektrotu ve karşılaştırma elektrotu arasındaki gerilim potansiyostat tarafından istenilen değere ayarlanır. Elektronik integratör kullanılarak hücre içinden geçen akımın miktarı belirlenebilir. Sabit gerilim elektrolizinde, sabit tutulacak gerilimin değeri dönüşümlü voltametri tekniği ile tayin edilmektedir. Dönüşümlü voltamogramlarda akım, uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Sistemden geçen akım, voltaj tarama hızına, elektron transfer hızına ve elektroaktif maddenin yüzeye difüzyonuna bağlıdır.

1.4.1.3.1. Dönüşümlü Voltametri Yöntemi (DV)

Elektroaktif bir maddenin indirgenme ve yükseltgenme gerilim değerini bulmak için kullanılan yöntemdir. Elektroaktif madde içeren durgun bir çözeltide

çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasına zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim uygulandığında, karşıt elektrot ile çalışma elektrotu arasında akan akım ölçülürse elde edilen akım-gerilim eğrisi pik şeklinde olur. Uygulanan gerilim ve ölçülen akım değerlerinin grafiğine voltamogram denir. Gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilirse bu yöntemin adı dönüşümlü voltametri olur. Daha önce yapılan çalışmada DV hücresi şekli verilmiştir⁽²⁰⁾.

1.4.1.4. Sabit Akım Elektrolizi

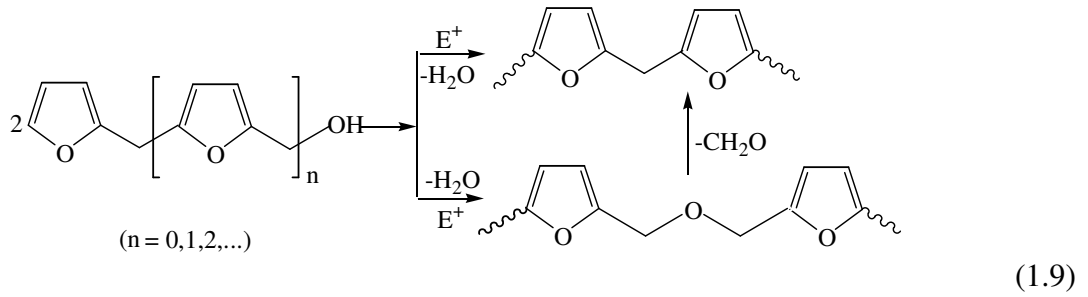
Deneysel kolaylığından dolayı elektrokimyasal polimerleşmede sabit akım elektrolizi önemli bir yer tutar. Sabit akım elektrolizinde iki elektrotlu bir hücre kullanılır. Elektroliz süresince anot ve katot arasına uygulanan akım kesin bir değerde sabit tutulur, elektrot geriliminin değişimine izin verilir. Bu metotta, gerilimin kontrol altına alınamamasından dolayı, monomerin istenilmeyen indirgenme-yükseltgenme gerilim değerlerine ulaşması sonucu, istenilmeyen ürünlerin meydana gelerek reaksiyonun mekanizmasını değiştirmesi söz konusudur.

1.5. Furfuril Alkolün Polimerleşmesi

Literatürde furfuril alkolün resinleşme tepkimesi için önemli sayıda makale ve patent vardır⁽²⁶⁻²⁹⁾. Bu polimer için kullanım alanları olarak; kalıplar, korozyona dayanıklı kaplamalar, polimer betonlar, tahta yapıştırıcılar, kum birleştirme, düşük alev alma, düşük duman verme ve sanayide kullanılan karbon grafit elektrotları verilmektedir. Kopolimerleşme çalışmalarında komonomer olarak fenoller,

formaldehit, üre, furfural ya da 2,5-bis(hidroksimetil)furan kullanılmıştır. Polimerleşme tepkimesi asit katalizör ile gerçekleşmekte ve her zaman siyah, çapraz bağlı ürün elde edilmektedir.

Furfuril alkol asidik ortamda polimerleştiği zaman, asit kuvvetine, sıcaklığa ve çözücüye bağlı olmadan bir seri değişimden geçmekte ve en sonunda siyah çapraz bağlı polimer oluşmaktadır. Bu kompleks prosesin ilk basamağı OH grubuyla, furan halkasının H5 atomuyla kondenzasyon tepkimesi (baş kuyruk yapısı) ya da başka bir OH ile (baş baş yapısı) tepkimesidir.



Eşitlik 1.9'da görüldüğü gibi asit katalizörlü kondenzasyon polimerleşmesinde metilen ya da dimetilen oksit geçişli (köprülü), doğrusal oligomerler elde edilmektedir.

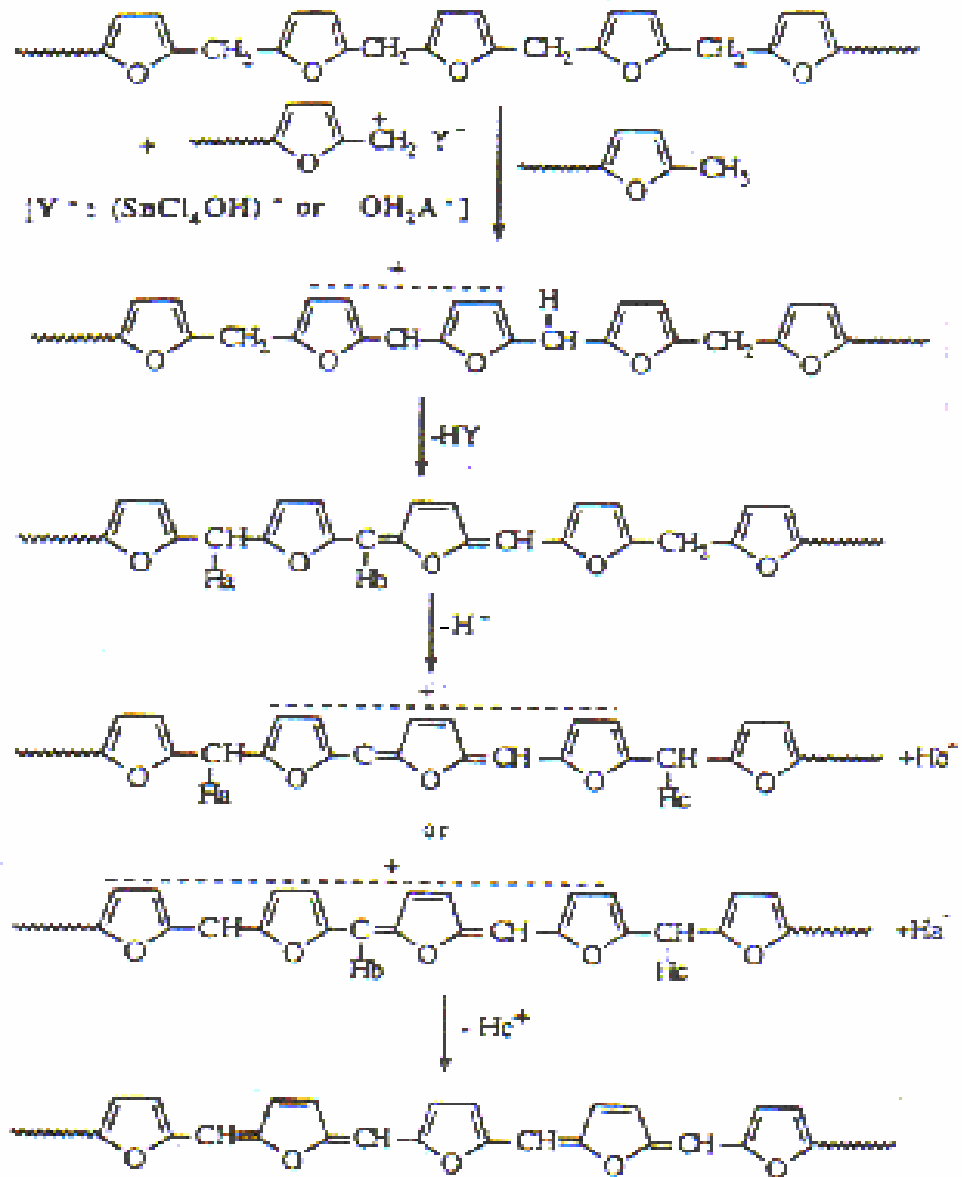
Kuvvetli asit ortamında dimetilen oksit köprülü yapı formaldehit kaybetmekte ve metilen geçişli yapıya dönüşmektedir. Bu olay baş-kuyruk kondenzasyonuna yol açmaktadır. Görüldüğü gibi eğer furfuril alkolün kondenzasyonunda bu iki üründen biri elde edilseydi ürünün renksiz termoplastik olması beklenirdi. Gerçekte böyle olmamaktadır. Bu basit yapılar, ancak ve ancak polimerleşmenin çok başlarında yani polimerleşme derecesi 2-5 arasında iken, polimerleşmenin durdurulmasıyla elde

edilmiştir. Gerçekte ürün kompleks yapıların karışımı ve alifatik grupların olduğu kahverengi bir yapıdır. Eğer sistem daha da beklenirse yapı çapraz bağlanmaya gitmekte, renk kahverengiden siyaha dönüşmektedir. Başka bir deyişle ani bir hızla düşük polimerizasyon dereceli oligomer, siyah renkli kompleks yapıya dönüşmektedir.

Gandini ve arkadaşları⁽³⁰⁾ furfural alkolü, kromofor oluşmasını ve sonuçta çapraz bağlanmayı açıklamak için Lewis asitleriyle farklı tepkime şartlarında polimerleştirmişlerdir. Dallanmanın ve renk oluşumunun doğrudan ve dolaylı olarak, furan halkasına bağlı karbon üzerindeki hidrojen atomlarından meydana geldiğini göstermişlerdir. Ayrıca suyun polimerleşme ortamındaki rolü de çalışılmış ve tamamen kuru ortamlarda yapılan çalışmalar sonucunda, ortamdaki suyun rezinleşmeyi değiştirmedeği ve kompleks yapının oluşmasını engellemediğini rapor etmişlerdir. Önerdikleri mekanizma ile, konjugasyondan dolayı oluşan düşük elektriksel iletkenliği de açıklamışlardır. Önerdikleri mekanizma eşitlik 1.10'da verildiği gibidir.

Başka bir çalışmada Souza ve arkadaşı⁽³¹⁾, furfural alkolü kapiler içinde HCl çözeltisi ile polimerleştirmişler ve elde edilen ürünlerin oligomer olduklarını belirtmişlerdir.

Wewerka ve arkadaşları⁽³²⁾ ise, asit ve γ -alümina (Al_2O_3) varlığında polimerleştirdikleri furfural alkolü, kromatografik yolla ayırmışlardır. Polimerleşme ortamında metilen köprülü dimer ve trimerleri, difurfural eterleri, difurfural metanı ve furfural alkol halkasının açılmasıyla levulinik asit ve levulinik asit esterinin varlığını göstermişlerdir.



(1.10)

Gonzales ve arkadaşları⁽³³⁾, furfural kolü, trifloroasetik asit ile CH_2Cl_2 içinde polimerleştirmişlerdir. Ürünlerin metilen gruplarıyla ya da dimetilen eter gruplarıyla

birbirlerine bağlandıklarını ve her iki halde de polimerin yüksek oranda dallanmış olduğunu rapor etmişlerdir. Deneysel koşulların değişmesiyle, asit derişimi, sıcaklık ve çözücünün değişiminin lineer yapıya bir etkisinin olmadığını fakat asit derişiminin ve sıcaklığın artırılmasıyla eter köprülü yapının azaldığını göstermişlerdir.

1981 yılında yapılan başka bir çalışmada ise, Sugama ve arkadaşları⁽³⁴⁾ furfural alkolü oda sıcaklığında α,α,α -triklorotoluen ve $ZnCl_2$ kullanarak polimerleştirmişler ve yüksek kaliteli polimer-beton kompoziti hazırlamada kullanmışlardır. Çalışmada monomer olarak furfural alkolü petrol türevi olmadığı ve ucuz olduğu için, $ZnCl_2$ 'ü ise klor gruplarının alev geciktiriciliğinden dolayı seçmişlerdir. Sonuçta furfural alkol monomerinin, $ZnCl_2$ 'e göre ağırlıkça 10:6 olduğu, %5 su içeren çözelti içindeki ısı polimerleşmenin aktifleşme enerjisini 220.9 kJ/mol, %2,5 su içeren çözelti içindeki ısı polimerleşmenin aktifleşme enerjisini ise 305.9 kJ/mol olarak bulmuşlar, beton karışımların su içeriği %8 oluncaya kadar polifurfural alkolün birleştirici madde olarak kullanılabilceğini rapor etmişlerdir.

Szesztay ve arkadaşları⁽³⁵⁾ ise, bir seri çalışma ile furfural alkol ile formaldehit arasındaki polikondenzasyon tepkimelerini incelemişlerdir. Fosforik asit ile başlatılan polimerleşme tepkimelerinde, furfural alkolün süstitüe olmamış tarafına (C2, C5) etanol grubunun bağlanmasıyla oluşan dialkolün, eter ve metilen köprüleri ile oligomer oluşturduğunu göstermişlerdir.

1.6. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, furfural alkolün, hem sabit gerilim, hem de sabit akım şiddeti altında elektroliz edilerek polimerleştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca elde edilen örneklerin karakterizasyonu yapılarak yapı açıklanmaya çalışılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

2.1.1. Monomer

% 98 saflıkta 2-furil metanol (2-hidroksimetil furan), furfuril alkol Merck A.G. firmasından alınmış ve 120 mbar basınçta, 55⁰C'da vakum altında saflaştırılarak kullanılmıştır.

2.1.2. Elektrolitler

Tetrabütülamonyum tetrafloroborat, TBATFB, Merck A.G., tetrabütülamonyum perklorat TBAP, Fluka firmalarından sağlanmış ve alındıkları gibi kullanılmıştır. Merck A.G. ürünü olan sodyumperklorat, NaClO₄, ise yüksek sıcaklıkta kurutularak kullanılmıştır.

2.2. DV, SAE, ve SGE Ölçümleri

Dönüşümlü Voltametri, DV, Sabit Akım Elektrolizi, SAE, ve Sabit Gerilim Elektrolizi, SGE, için bilgisayar ve yazıcı bağlantılı Bank Elektronik Potentiostan Wenking POS 88 model potansiyostat kullanılmıştır.

2.3. Dönüşümlü Voltametri, DV, Hücresi

DV, ölçümleri, çalışma ve karşıt elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ (0.1M) elektrotu içeren yaklaşık 5 mL hacmindeki bir DV hücresinde yapılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında çalışılan çözücü içerisinde 0.1 M elektrolit ve 0.02 M furfuril alkol derişiminde yapılmıştır. Bu ölçümlerle, elektroliz öncesinde furfuril alkolün yükseltgenme davranışı belirlenmiş, başka kimyasal ya da elektrolitik tepkimelerin olup olmadığı saptanmıştır.

2.4. Elektroliz Hücresi

Sabit akım ve sabit gerilim elektrolizleri H tipi cam elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 25 mL hacminde ve bir cam filtre ile ayrılmış olan bu hücrenin anot ve katot bölmelerinde 1cm² yüzey alanına sahip levhalar kullanılmıştır. Sabit akım elektrolizi için çalışma ve karşıt elektrot olarak Pt seçilirken, sabit gerilim elektrolizinde karşıt elektrot Pt, çalışma elektrot grafit seçilmiştir. Her iki elektrolizde de referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ elektrotu kullanılmıştır. Elektrolizler yapılmadan önce içindeki çözelti ile birlikte hücre, termal dengeye gelene kadar bir süre beklenilmiş daha sonra polimerleşme yapılmıştır.

2.5. FT-IR Ölçümleri

Polifurfuril alkol örnekleri ve monomer KBr ile disk şeklinde pellet olarak hazırlanmış, FT-IR spektrumları Jasco, FT/IR-480 Plus model FT-IR spektrofotometresi ile alınmıştır.

2.6. NMR Ölçümleri

Her iki yöntemle sentezlenen polimer örnekleri, CDCl_3 içinde çözülerek ^1H -NMR spektrumları, Bruker Instrument-NMR (DPX-400) spektrofotometresi ile alınmıştır.

2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Farklı şartlarda elde edilen polimer örnekleri altın ile kaplanarak, JSM 5600 model taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleri alınmıştır.

2.8. Dört Nokta İletkenlik Ölçer (Four Probe) ve İletkenlik Ölçümü

Her iki yöntemle sentezlenen polimer örnekleri pellet haline getirilmiş ve dört nokta iletkenlik ölçer ile iletkenlikleri ölçülmüştür.

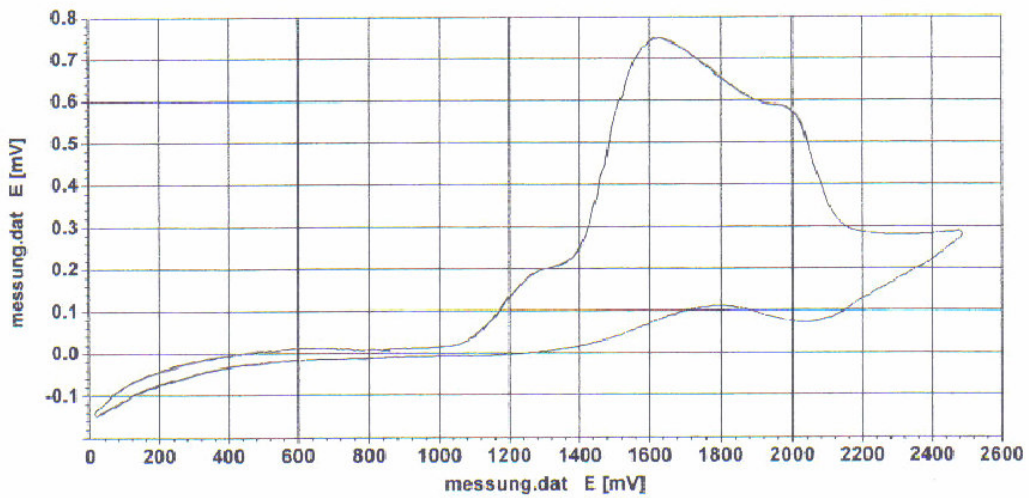
Van der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniğine göre, sıkıştırılarak pellet haline getirilen örneğin üzerine dört adet elektrot yerleştirilir. İki elektrot ile pellet üzerine belirli gerilimde akım uygulanırken, diğer iki elektrotla da akım şiddeti ölçülür ve direnç değerinden iletkenlik birimine geçilir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

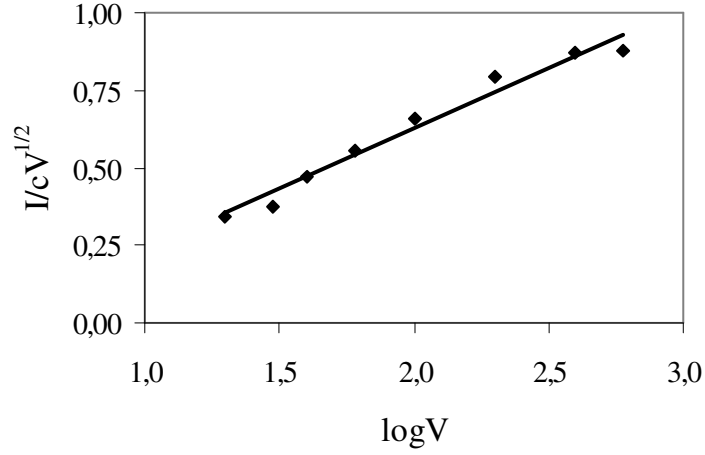
3.1. Dönüştümlü Voltametri Çalışması

Furfuril alkolün çeşitli çözücü-elektrolit çiftleri içindeki yükseltgenme davranışı dönüştümlü voltametri (DV) yöntemiyle belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için önce çözücü-elektrolit çiftinden gelebilecek herhangi bir yükseltgenme pikinin yanılıya neden olmaması için seçilen CH_3CN ve (0.1 M) TBATFB çözeltisinin, çalışma aralığı olarak seçilen 0-3000 mV gerilim aralığında DV'si çekilmiştir. Çalışılan bu gerilim aralığında çözücü-elektrolit çiftinden kaynaklanan herhangi bir yükseltgenme piki gözlenmemiştir.

Daha sonra furfuril alkolün 0.02 M çözeltisi yukarıda adı geçen çözücü-elektrolit çözeltisi içinde hazırlanmış ve DV hücresi içinde 0-3000 mV gerilim aralığında (tarama hızı 100 mV/s), oda sıcaklığında dönüştümlü voltametri çalışılmıştır (Şekil 3.1). Elde edilen eğride görüldüğü gibi 1620 mV ve 2000 mV civarında iki adet yükseltgenme piki vardır.



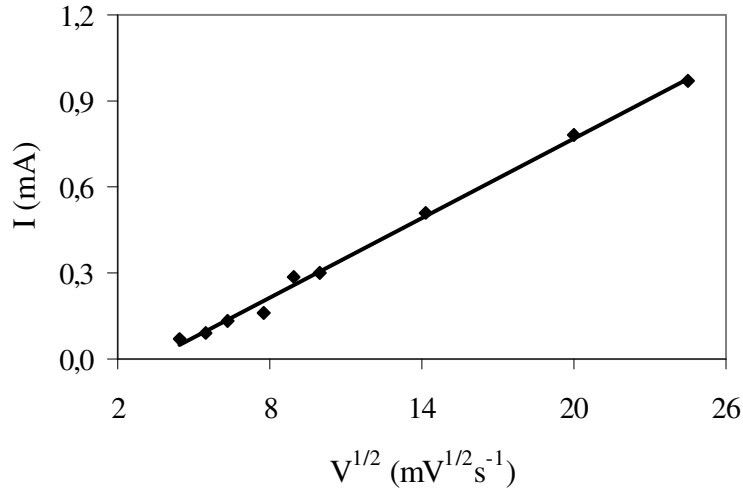
Şekil 3.1. Furfuril alkolün AN içindeki dönüştümlü voltamogramı



Şekil 3.2. Nicholson-Shain Eğrisi

Daha sonra Nicholson-Shain kriterine göre transfer edilen elektronun sayısı ve prosesin tersinir olup olmadığını anlamak için değişik tarama hızlarında (20, 30, 40, 60, 100, 200, 400, 600 mV/s), furfuril alkol derişiminin 0.045M olduğu CH₃CN-TBATFB çözeltilisi içinde DV'si çekilmiştir. Beklenildiği gibi tarama hızı değişikçe görülen pikteki tepe noktasının hem yeri hem de büyüklüğü değişmiştir. Şekil 3.2 Nicholson-Shain kriterine göre çizilmiştir.

Nicholson-Shain kriterine göre çizilen grafikte c furfuril alkolün derişimi, V tarama hızı (mV/s), I akımdır (mA). Şekilden de görüldüğü gibi I/CV^{1/2}'ye karşı pikin maksimum olduğu 1650 mV'da, logV'ye karşı çizilen grafiğin eğimi pozitiftir. Grafiğin pozitif eğimli olması 1620 mV'da karşılaştırma elektrotu Ag/Ag⁺ elektrotuna karşı tersinir bir elektron transferinin olduğunu göstergesidir. Voltamogramda ne kadar tersinir olmayan oksidasyon görünse de Nicholson-Shain kriterine göre, tersinir bir elektron transferi olmakta, daha sonra kimyasal tepkime olmaktadır. Voltamogramda tersinir oksidasyonun görülmesinin sebebi ise kimyasal tepkimenin yüksek hızda olmasıyla açıklanabilir. Aynı zamanda 1620 mV'da pik



Şekil 3.3. I-V^{1/2} grafiği

akımının, tarama hızının kareköküne karşı çizilen grafiğinde görülen pozitif eğim, elektron transferinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Şekil 3.3.).

Bu sonuçlardan furfuril alkolün (0.1M) TBATFB-CH₃CN çifti içinde elektron transferini takip eden kimyasal tepkime ürettiği çıkarılmıştır.

3.2. Elektroliz

3.2.1. Sabit Gerilim Elektrolizi

Furfuril alkol, dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen sonuçlar doğrultusunda belirlenen gerilim değerinde CH₃CN-TBATFB çözücü-elektrolit çifti içinde, oda sıcaklığında, çalışma ve karşıt elektrot olarak platin levha (1cm²) ve referans elektrot olarak ise Ag/Ag⁺ elektrotu kullanılarak elektroliz edilmiştir. Elektrolizin hemen başlarında katot tarafında gaz çıkışı, anot tarafında ise hafif bir sararma olduğu gözlenmiştir. Devreye seri bağlanan bir ampermetre ile devreden geçen akımın değişimi kontrol edildiğinde ise elektrolizin ilk saniyelerinde devreden geçen akımın 15 mA seviyelerinde olduğu, fakat çok hızlı bir şekilde (5-10 saniye

içinde) azalarak mikroamper seviyesine indiği ve bu seviyede sabit kaldığı gözlenmiştir. Deney sonunda, iki tarafın da sararmasından başka bir şey gözlenmemiş ve herhangi bir polimer elde edilememiştir. Başlangıçta gözlenen anot tarafındaki sararmanın, akımın yüksek miktarda geçmesiyle aktif olan monomerden meydana geldiği söylenebilir.

Daha sonra çözücü-elektrolit çiftleri, asetonitril ($\epsilon^{\circ}_{AN}=37.5$) yerine DMF ($\epsilon^{\circ}_{DMF}=36.7$) ve TBATFB yerine TBAPC kullanılarak, bir dizi yukarıda belirtilen derişimlerde çözeltiler hazırlanmış ve DV çalışmasında bulunan gerilimin bir miktar üzerindeki gerilimlerde platin elektrotlar ve Ag/Ag^+ elektrotu kullanarak furfural alkol oda sıcaklığında elektroliz edilmiştir. Her bir set için defalarca tekrarlanan deneylerin birçoğunda aynı deneysel sonuçlarla karşılaşılmış (yani başlangıçta devreden büyük miktarda akım geçmiş fakat çok kısa bir süre sonra mikroamper seviyesine inmiştir), sonuçta ya ürün gravimetrik olarak tartılacak şekilde elde edilememiş ya da tekrarlanabilir bir sonuca ulaşamamıştır.

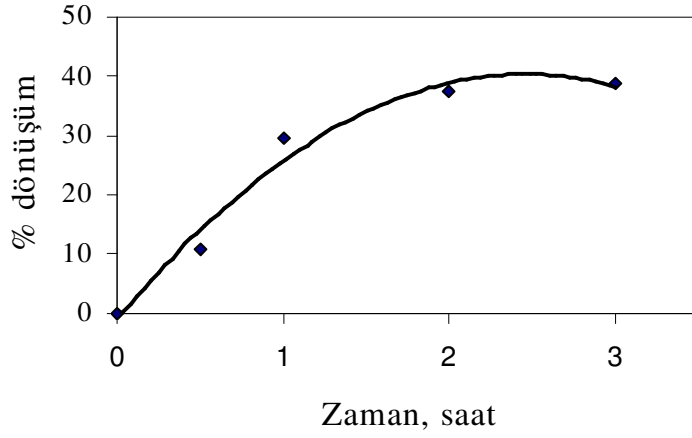
Her bir deneyin sonunda, elektrot yüzeyinde gözle görülür bir kaplama olmamıştır. Ancak elektroliz (1-2 saat) sonunda elektrotun yakılmasıyla şeffaf bir film tabakasının elektrotu kapladığı görülmüştür. Elektroliz çalışmalarının hepsinde, ilk önceleri anot yüzeyinde başlayan açık sarı renkli maddenin, çözeltiliye dağılarak çözeltinin rengini bir miktar sararttığı gözlenmiştir. Elektrot yüzeyinde başlayan bu sararmanın geçen akımla bir ilgisi olduğu düşünülmüş ve elektroliz için farklı elektrot arayışına geçilmiştir.

3.2.1.1. Elektrotun Etkisi

Elektrot yüzeyinde, gözle görülmeyen şeffaf bir kaplamanın olması, bu kaplamanın elektroliz çalışmalarının henüz çok başlarında oluşması ve muhtemelen iletken olmaması, polimerleşme veriminin oluşmamasına sebep olduğundan farklı elektrotlar polimerleşme çalışmalarında kullanılmıştır. Bu amaçla Mg, Cu levhalar hazırlanmış ve çubuk şeklinde saf karbon grafit kullanılarak elektroliz çalışmaları yapılmıştır.

Mg ve Cu elektrot kullanıldığında hiçbir şekilde polimer elde edilememiştir. Fakat elektrot olarak saf grafit kullanıldığında, elektrolizin henüz başlarında ortaya çıkan sararmanın daha sonra elektrot yüzeyinden başlayarak daha koyu renge döndüğü, çözeltiliye dağıldığı ve bir süre sonra anot tarafındaki çözeltinin tamamen kahverengine döndüğü gözlenmiştir. Bu sırada çözeltiliden geçen akımın yüksek seviyelerden (15-20 mA) düşmediği bir multimetre ile ölçülmüştür. Deney sonunda anot tarafındaki çözeltinin çözücüsü (AN), döner buharlaştırıcı ile alınmış, kalan kısım üç kez 20 mL etil eter ile ekstre edilmiş, üç kez de 25 mL doymuş NaCl çözeltisi ve daha sonra su ile yıkanarak elektrolitten ayrılmıştır. Sonuçların anlamlı ve tekrarlanabilir olduğu görüldükten sonra, elektroliz hücresinde Pt elektrot saf grafit ile değiştirilmiştir.

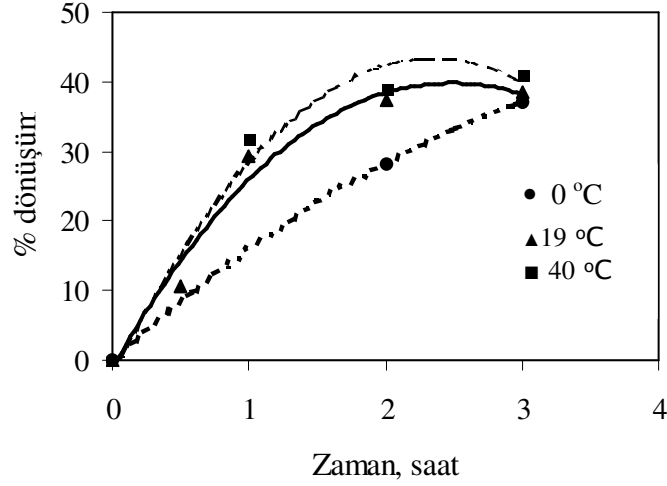
Şekil 3.4'deki grafik, çözücüsü AN, elektrolitin TBATFB (0.1M) ve furfuril alkolün (0.45M) olduğu çözeltinin, 19°C'da, 2000 mV sabit gerilim altında, çalışma ve karşıt elektrotun saf grafit (çözelti içindeki alanı 2.13cm²), karşılaştırma elektrotun Ag/Ag⁺ elektrotu olduğu sistemin zamana karşı yüzde dönüşümünü vermektedir. Görüldüğü gibi yüzde dönüşüm 2 saatte, %40 civarında limite ulaşmaktadır.



Şekil 3.4. SGE ile elde edilen polimerlerin yüzde dönüşüme etkisi (2000mV, 19°C)

3.2.1.2. Sıcaklığın Etkisi

Sabit gerilim etkisinde yürütülen polimerleşme çalışmaları üç farklı sıcaklıkta (0°C, 19°C, 40°C) tekrarlanmış ve sıcaklığın polimerleşme yüzde dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Ayrıca tepkime kinetiği ve Arrhenius parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Elektrolizden elde edilen sonuçlardan, sıcaklığın polimerleşme dönüşümüne pozitif etkisi olduğu görülmüştür (Şekil 3.5.). Bu davranış literatürde az olmakla birlikte, görülen ve rapor edilen bir davranıştır^(36, 37).



Şekil 3.5. Sıcaklığın polimer yüzde dönüşümüne etkisi

Arrhenius parametrelerinin hesaplanabilmesi için tepkimenin birinci dereceden olduğu kabul edilerek aşağıdaki çıkarım yapılmıştır.

Birinci dereceden olan tepkimenin genel hız ifadesi;

$$d[M]/ dt = - k[M]$$

Bu ifade düzenlenir ve her iki tarafın da integrali alınırsa;

$$\ln[M_0/M] = kt \text{ elde edilir.}$$

Burada M_0 = Monomerin başlangıç derişimi

M = t zamanında ortamda kalan monomer derişimi

$$\text{Dönüşüm} = (M_0 - M)/M_0 = 1 - (M/M_0) \text{ ise,}$$

$\ln(M_0/M)$ ya da $\ln(1/1 - \text{dönüşüm})$ zamana karşı grafiğe geçirildiğinde, elde edilen eğrilerin başlangıç eğimlerinden tepkimelerin hız sabitleri, k , elde edilir.

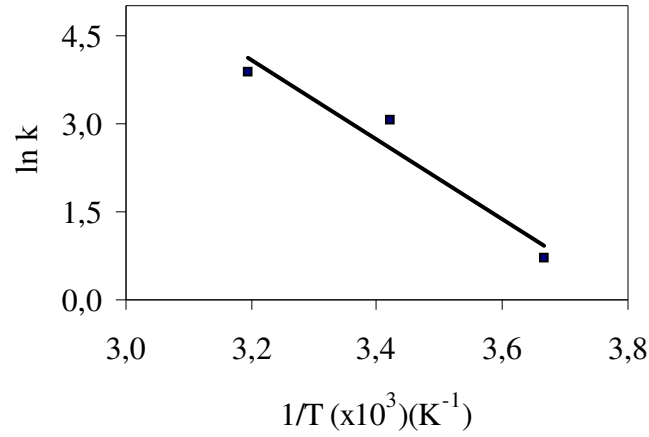
Elde edilen k değerlerinin Arrhenius eşitliğine göre $k = Ae^{-E_a/RT}$, $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ grafiğinde ise polimerleşmenin aktivasyon enerjisi elde edilir.

Şekil 3.5'den elde edilen eğrilerin eğimlerinden başlangıç hızları hesaplanmış ve Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Değişik sıcaklıklardaki hız sabiti, k, değerleri (SGE)

Sıcaklık, (°C)	0	19	40
k, (saat ⁻¹)	2.16	21.4	48.6

Daha sonra $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ grafiği çizilmiştir (Şekil 3.6). Yapılan hesaplamalardan aktivasyon enerjisi 54.8 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bulunan aktivasyon enerjisine dayanarak, polimerleşme mekanizmasının iyonik olduğu ve anot tarafında gerçekleştiğinden dolayı ise katyonik bir mekanizma ile yürüdüğü söylenebilir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla polimerleşme hızının dolayısıyla dönüşümün artması, polimerleşme tepkimesinin aktivasyon enerjisinin pozitif değerinde olmasından kaynaklandığı ileri sürülebilir.

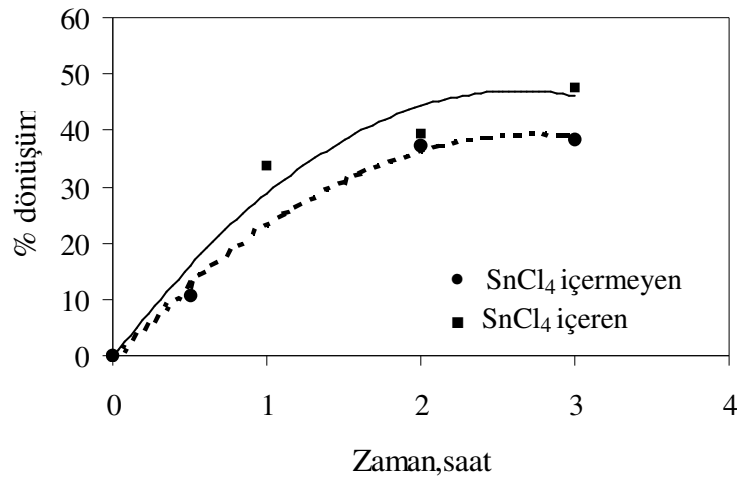


Şekil 3.6. $\ln k$ - $1/T$ grafiği

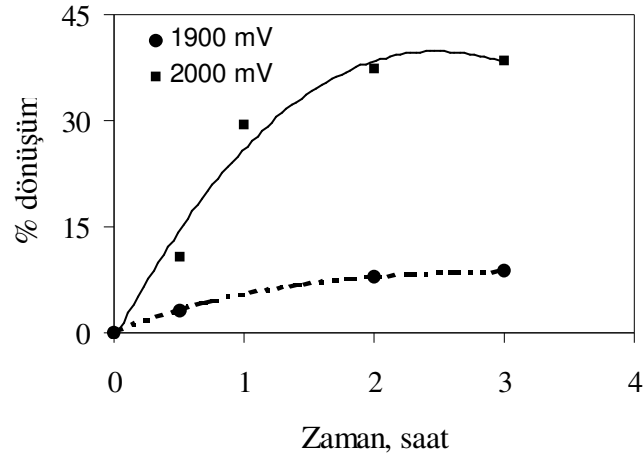
3.2.1.3. Katalizörün Etkisi

Polimer dönüşümüne etkisini incelemek amacıyla, katyonik bir başlatıcı olan SnCl_4 seçilmiştir. Çözücü-elektrolit-monomer üçlüsüne eklendiğinde polimerleşmeyi başlatmayacak derişimde (2×10^{-4} M) SnCl_4 çözeltisi hazırlanmıştır. Bire bir aynı koşullarda yapılan elektroliz çalışmalarında SnCl_4 kullanılan çözeltinin yüzde dönüşümünün arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.7).

Wan ve arkadaşları⁽³⁸⁾, benzer bir çalışmayı furanın elektrokimyasal polimerleşmesinde BF_3 çözeltisi kullanarak yapmışlar ve DV ölçümlerinde daha düşük potansiyelerde oksitlenme olduğunu bulmuşlar ve sebebini tam olarak açıklayamamakla birlikte BF_3 , eter çözeltisi içinde seyreltilmesiyle oluşan sistemin halkalı yapının rezonans enerjisini azalttığını öne sürmüşlerdir. SnCl_4 çözeltisi birçok yönden BF_3 çözeltisine benzediğinden dönüşümdeki yükselmenin, furfural alkol halkasının rezonans enerjisinin azalmasıyla daha kararsız hale gelmesi ve daha kolay yükseltgenmesi ile açıklanabilir.



Şekil 3.7. Polimer yüzde dönüşümüne katalizörün etkisi



Şekil 3.8. Polimer yüzde dönüşümüne gerilimin etkisi

3.2.1.4. Gerilimin Etkisi

Uygulanan gerilimin dönüşümüne etkisini incelemek için, çalışma elektrotu arasındaki gerilim dört farklı değerde (1500 mV, 1750 mV, 1900 mV, 2000 mV) sabit tutulmuştur. 1900 ve 2000 mV değerlerinde gerilim arttıkça dönüşüm artmış, 1500 ve 1750 mV değerlerinde ise dönüşümü hesaplanacak miktarda ürün oluşmamış ya da tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememiştir (Şekil 3.8).

3.2.1.5. Post Polimerleşme

Asetonitril içinde, (0.1 M) TBATFB ve (0.45 M) furfuril alkol çözeltisi 25°C'da, 2000 mV gerilim altında 1 saat elektroliz edilmiş ve sürenin sonunda potansiyostat kapatılarak 24 saat çözelti elektroliz hücresi içinde bekletilmiştir. 24 saatin sonunda çözelti daha önce verildiği şekilde çözücüsünden ayrılmış, eterle ekstre edilmiş, doygun NaCl çözeltisi ile yıkanmış ve sabit tartıma gelmesi için

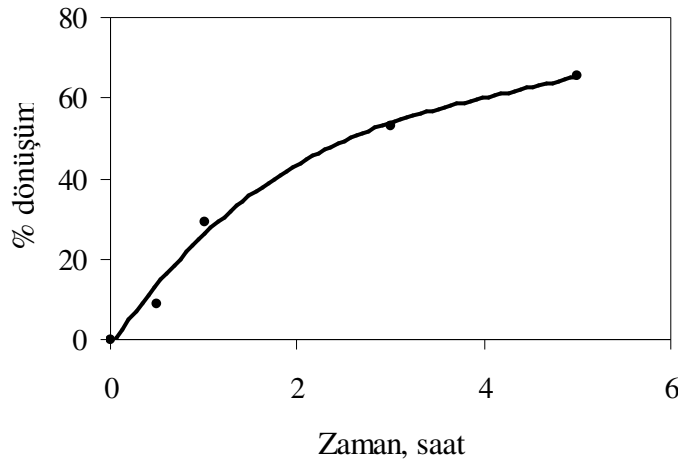
vakum etüvünde kurutulmuştur. Gravimetrik olarak yapılan ölçümler sonucunda 24 saatin sonunda ağırlıkça %29.4 olan dönüşüm değerinin ağırlıkça %37.8'e çıktığı gözlenmiştir. Başka bir deyişle çözeltilen geçen akım kesildikten sonra da polimerleşmenin devam ettiği bulunmuştur. Aynı şartları koruyarak yapılan başka bir çalışmada ise belirtilen süre sonunda, hücrenin anot ve katot taraflarına ayrı ayrı, katyonik tepkimeler için önleyici olan piridin çözeltisi (1×10^{-4} M) ilave edilmiş ve yine 24 saat beklenilmiştir. Bu süre sonunda anot ve katot çözeltileri ayrı ayrı çözücüsünden uzaklaştırılmış, eterle ekstre edilmiş, doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanmış ve sabit tartıma kadar kurutulmuştur. Post polimerleşmenin sonunda ağırlıkça %37'ye çıkan dönüşümün %27.8 civarında kaldığı gözlenmiştir. Piridin yüzde dönüşümde bu kadar etkili olmasının sebebi ise polimerleşmenin katyonik olarak ilerlediğini göstermektedir. %29.4'ün %27.8 değerine düşmesi ise muhtemel deneysel hatadan kaynaklanmaktadır.

3.3. Sabit Akım Elektrolizi

Sabit akım altında elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarına çözücü olarak asetonitril, elektrolit olarak da TBAPC seçilerek başlanılmıştır. Çalışma ve karşıt elektrot olarak Pt elektrotu kullanılmıştır. Potansiyostat yardımıyla çalışma ve karşıt elektrotlar arasındaki akım 1 mA'de sabit tutulmuştur. Daha önce sabit gerilim elektrolizinde yapıldığı gibi, hesaplanan miktarlarda alınan monomer ve elektrolit çözücünün içinde çözülmüş ve hücreye konularak anot ve katot tarafındaki çözelti seviyelerinin eşitlenmesi için bir süre beklenilmiştir. Monomerdeki ya da çözücüdeki çözülmüş gazların ortamdaki uzaklaşması için çözeltinin içinden bir süre azot gazı geçirilmiştir. Daha sonra, hücrenin içindeki elektrotlar kaynağa bağlanarak çalışma

ve karşıt elektrotlar arasındaki akım 1 mA'de sabit tutulmuştur. Bu işlemler sırasında sisteme seri olarak bir ampermetre bağlanmış, potansiyostat yardımıyla akım manuel olarak sabit tutulmuştur.

İlk deneyler 25°C'da ve açık havada gerçekleştirilmiştir. Elektrolize başlanıldıktan hemen sonra anot tarafında sarı-kahve renkli zamanla kahverengine dönen bir maddenin oluşmaya başladığı, sonunda ise hücrenin anot tarafındaki ozeltinin tamamen kahverengi-siyah arası bir renge dönüştüğü gözlenmiştir. Katot tarafında ise elektrot yüzeyinde herhangi bir kaplama ya da değişiklik olmamış sadece ozeltinin bir miktar sarıya döndüğü görülmüştür. Elektroliz bittikten sonra elektrotlar ozeltielerinden çıkarılmış ve sabit gerilim elektrolizinden sonra polimeri elde etmek için yapılan işlemlerin hepsi aynı sırayla yapılmıştır. Şekil 3.9'da monomer derişimi 0.45 M olan, 0.1 M TBAPC ve CH₃CN ozeltisinin, 1 mA sabit akımda, 25°C elektrolizi sonucunda dönüşümün zamanla değişim grafiği verilmiştir (Şekil.3.9). Şekilden de görüldüğü gibi limit değere 4. saatten sonra ulaşılmıştır.



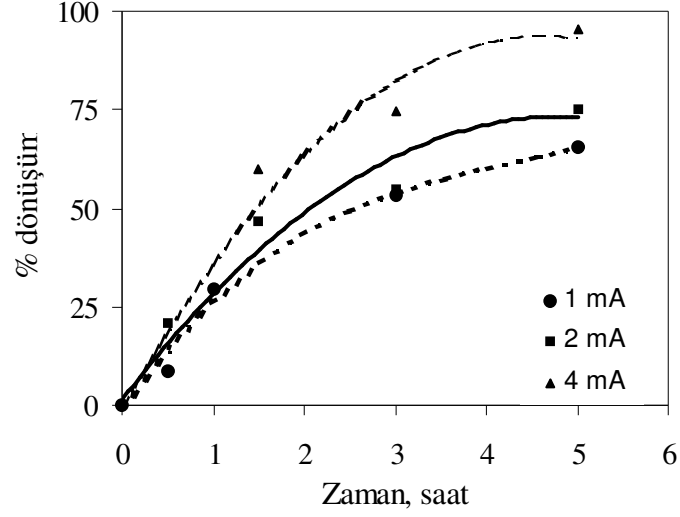
Şekil 3.9. SAE ile elde edilen polimerlerin yüzde dönüşüme etkisi (1 mA, 25°C)

Süre uzun tutulduğunda, elektroliz hücresinin anot ve katot taraflarını birbirinden ayıran iki numaralı gözenekli camdan, anottan katota geçen madde miktarına da aynı işlemler uygulanarak elde edilmiş ve toplam dönüşüm hesabına katılmıştır elde edilen polimerin dönüşümüne aşağıdaki parametrelerin etkileri incelenmiştir;

- akım şiddetinin etkisi
- sıcaklığın etkisi
- monomer derişiminin etkisi
- elektrolitin etkisi
- elektrolit derişiminin etkisi
- çözücünün etkisi
- elektrotun etkisi
- post polimerleşme

3.3.1. Akım Şiddetinin Etkisi

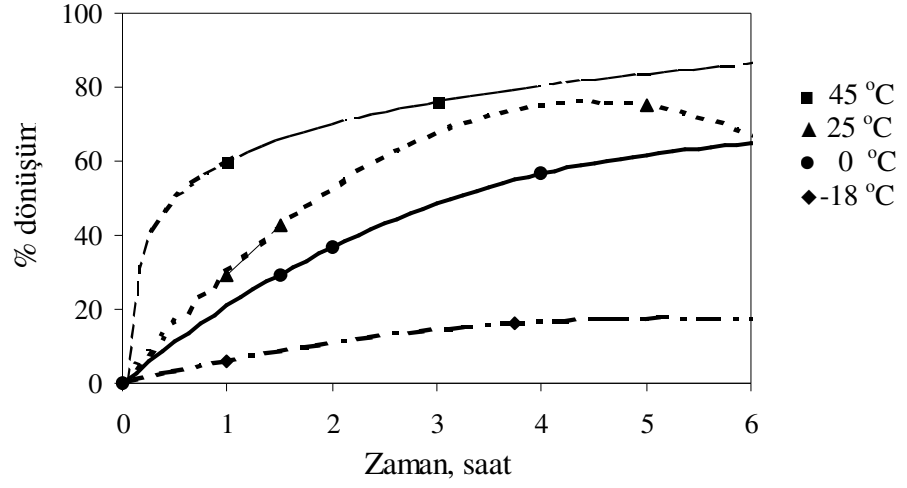
Monomer-elektrolit ve çözücü üçlüsünden oluşan çözelti, 25°C sıcaklıkta, 1 mA akım şiddetinin yanında 2 ve 4 mA akım şiddetlerinde de elektroliz yapılmış ve akım şiddetinin polimer yüzde dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Deneyle sonunda devreden geçen akım şiddetinin artmasıyla, aynı sürede dönüşümün arttığı gözlenmiştir. Şekil 3.10'dan görüldüğü gibi akım şiddeti arttıkça dönüşüm artmaktadır. Bunun sebebi, beklenildiği gibi akım şiddetinin artmasıyla daha fazla monomerin yükseltgenerek polimerleşmeyi başlatmasıdır.



Şekil 3.10. Akım şiddetinin polimer yüzde dönüşümüne etkisi

3.3.2. Sıcaklığın Etkisi

Polimerleşme çalışmalarında, sıcaklığın polimer dönüşümüne etkisini incelemek amacıyla, sabit akımda dört farklı sıcaklık değerlerinde (-18°C , 0°C , 25°C , 45°C) elektroliz yapılmıştır. Elde edilen bulgulardan tepkime kinetiği ve Arrhenius parametreleri sabit gerilimde bölüm 3.3.2'de hesaplandığı şekilde bulunmuştur. Sıcaklığın polimer dönüşümüne etkisinin pozitif olduğu görülmüştür (Şekil 3.11).



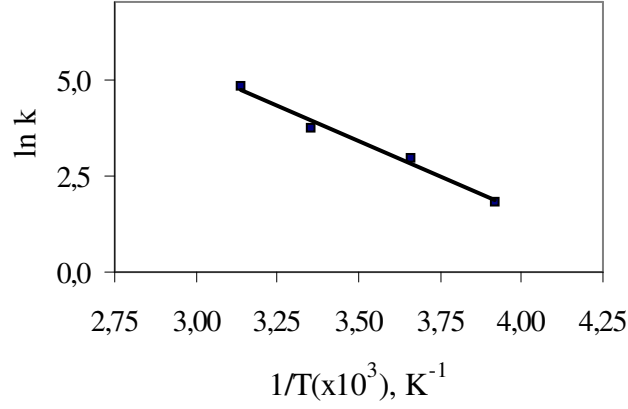
Şekil 3.11. Sıcaklığın polimer yüzde dönüşümüne etkisi

Şekil.3.11'den elde edilen eğrilerin eğimlerinden başlangıç hızları hesaplanarak Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Değişik sıcaklıklardaki hız sabiti, k, değerleri (SAE)

Sıcaklık (°C)	-18	0	25	45
K, (saat ⁻¹)	6.1	19.6	41.4	124

Şekil 3.12'de $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

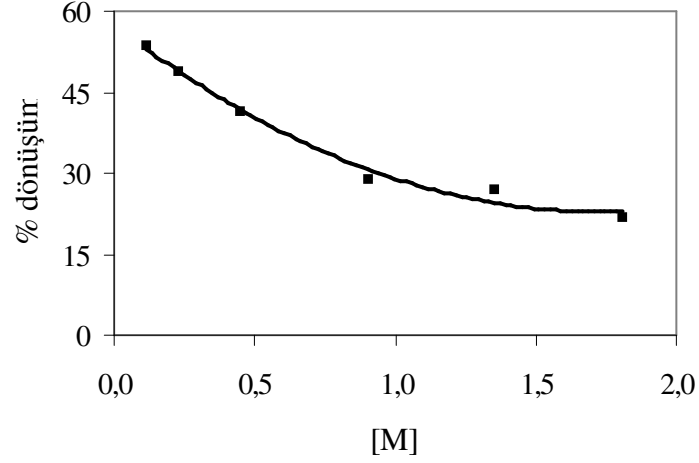


Şekil 3.12. lnk-1/T grafiği

Yapılan hesaplamalardan aktivasyon enerjisinin 31.8 kJ/mol olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisine bağlı olarak, polimerleşme mekanizmasının iyonik olduğu ve anot tarafında gerçekleştiğinden dolayı katyonik bir mekanizma ile yürüdüğü söylenebilir.

3.3.3. Monomer Derişiminin Etkisi

Sabit akım şiddeti altında yürütölen elektroliz çalışmaları, farklı monomer derişimlerinde tekrarlanmış ve polimerleşme dönüşümüne etkisi araştırılmıştır. 25°C, 2 mA'de ve TBAPC-AN elektrolit-çözücü çifti içinde yapılan elektroliz çalışmalarında, dönüşümün monomer derişimi arttıkça azaldığı görölmüştür (Şekil 3.13). Yüzde dönüşümdeki düşüş, monomerin hızlı tüketilmesini ve düşük moleköl kütleli ürünleri oluşturduğunu düşündürmektedir⁽³⁹⁾.



Şekil 3.13. Monomer derişiminin polimer yüzde dönüşümüne etkisi

3.3.4. Elektrolitin Etkisi

Sabit akımda yapılan elektroliz çalışmalarında, farklı elektrolitlerin etkisi incelenmiş ve bu amaçla (0.1 M) TBAPC'ın dışında (0.1 M) TBATFB ve (0.1 M) NaClO₄ elektrolitleri de kullanılarak AN çözücüsü içerisinde elektroliz yapılmıştır. 25°C'da, 2 mA sabit akımda ve 1 saat süreyle gerçekleştirilen elektrolizlerde, elde edilen dönüşüm değerleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Farklı elektrolitlerin polimer dönüşümüne etkisi

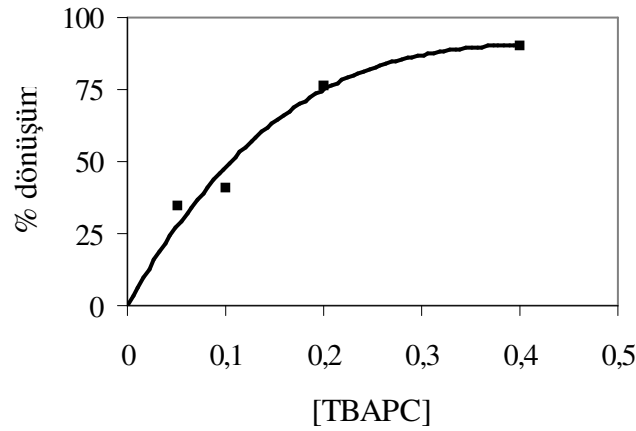
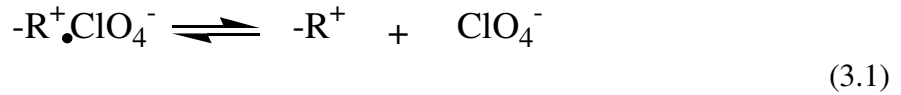
Elektrolit	% Dönüşüm
TBATFB	19
NaClO ₄	30.8
TBAPC	41.3

Çizelgeden de görüldüğü gibi en yüksek dönüşüm, elektrolit olarak TBAPC kullanıldığında elde edilmiştir. Bunun nedeni S. Nakahama ve arkadaşları tarafından açıklandığı gibi, ortamdaki perklorat anyonunun yükseltgenmesiyle radikale

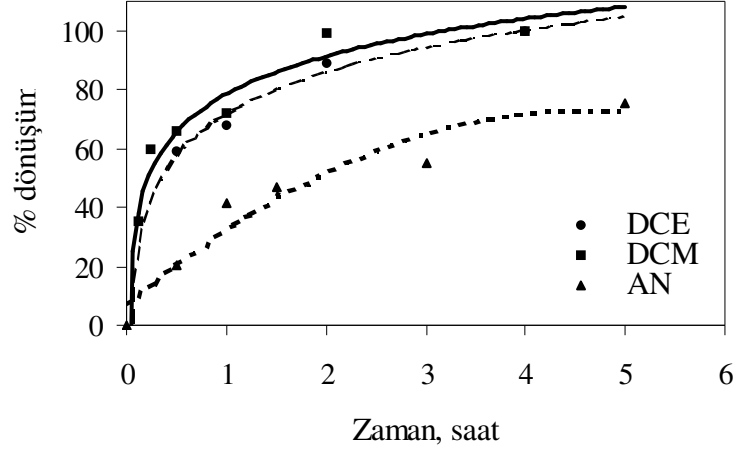
dönüşmesi ve monomerden proton kopararak perklorik asite dönüşmesidir⁽⁴⁰⁾. Tepkime ortamında oluşan perklorik asit ise katyonik olarak polimerleşmeyi başlatmaktadır. NaClO₄ kullanıldığında aynı yüzde dönüşümün elde edilememesinin sebebi ise, uygulanan akım şiddeti altında elektroliz hücresinin katot tarafında Na⁺ iyonlarının elektrot yüzeyine indirgenmesiyle yüzeyin kaplanmasıdır.

3.3.5. Elektrolit Derişiminin Etkisi

TBAPC-AN elektrolit-çözücü çifti kullanılarak 25°C, 2 mA'de 1 saat süreyle yapılan sabit akımdaki polimerleşme çalışmalarında, elektrolit derişiminin polimerleşme yüzde dönüşümüne etkisi incelenmiştir (Şekil 3.14). Dönüşümün TBAPC derişimi ile arttığı daha sonra belli bir değerde artma hızının azaldığı gözlenmiştir. Elektrolit derişiminin artmasıyla eşitlik 3.1'deki dengenin sağa kayacağı yani iyon çiftlerinin oluşacağı ve polimerleşme dönüşümünün azalacağı söylenebilir⁽⁴¹⁾.



Şekil 3.14. Elektrolit derişiminin polimer yüzde dönüşümüne etkisi



Şekil 3.15. Çözücünün polimer yüzde dönüşümüne etkisi

3.3.6. Çözücünün Etkisi

Sabit akımda yürütülen elektroliz çalışmalarında kullanılan TBAPC-AN-FA üçlüsünde, çözücünün etkisini incelemek amacıyla, AN dışında diklorometan ve dikloroetan çözücüleri de kullanılarak, 2 mA'de ve 25°C'da elektroliz yapılmıştır (Şekil 3.15). Zamana bağlı olarak çizilen dönüşüm değerlerinde en yüksek dönüşümün DCM içinde olduğu görülmüştür.

Radikal-kasyon kararlılığında çözücünün önemli rol oynadığı bilinmektedir^(41,42). Saraç ve arkadaşları⁽²²⁾, oligotiyofen radikal-kasyonunun çalıştıkları çözücülerden DCE ve CH₃CN içindeki davranışını incelemişlerdir. Tepkime sırasında oluşan radikal-kasyonun DCE içinde çok fazla kararlı olduğu sonucuna varmış ve elektroliz çalışmalarında DCE kullanmışlardır.

3.3.7. Elektrotun Etkisi

Farklı elektrotların sabit akımda yapılan polimerleşmelere etkisinin olup olmadığını araştırmak amacıyla, tüm elektrolizlerde kullanılan Pt elektrot yanında Cu, Mg ve C elektrotlarla da elektrolizler yapılmıştır. Sabit akım elektrolizlerinde, kullanılan 1cm²'lik Pt levhanın yüzey alanı, Cu, Mg ve C elektrotlar için de kullanılmış, elektrotların çözeltiliye batan kısmının alanı 1cm² olacak şekilde ayarlanmıştır. Polimerleşme çalışmalarında TBAPC-AN çözücü-elektrot çifti kullanılarak, 25°C'da, 1 saat elektroliz yapılmıştır (Çizelge 3.4). Sonuçta, Cu ve Mg elektrotla yapılan polimerleşmelerde çözeltili içinde herhangi bir renk değişikliği gözlenmezken, C elektrotla %46.8'lik bir polimer dönüşümü elde edilmiştir.

Çizelge 3.4. Farklı elektrotların polimer dönüşümüne etkisi

Elektrot	% Dönüşüm
Mg	–
Cu	–
C	46.8

3.3.8. Post Polimerleşme

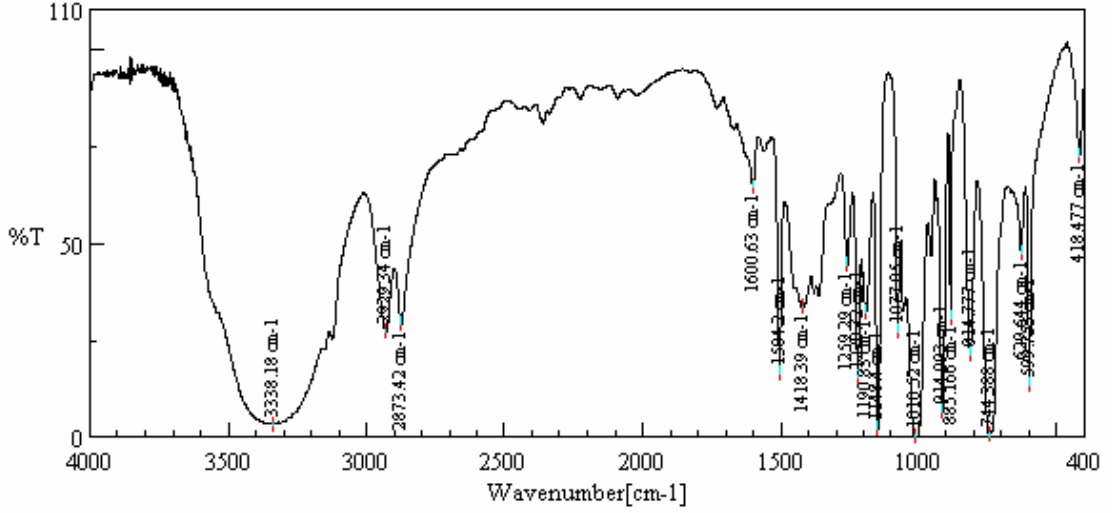
(0.1 M) TBAPC, (0.45 M) FA ve AN'den oluşan çözeltili, 25°C, 2 mA'de, 1 saat elektroliz edilmiş, 1 saat sonra çözeltiliden geçen akım kapatılarak 24 saat çözeltili elektroliz hücresi içinde bekletilmiştir. 24 saat sonunda anot ve katot çözeltileri, çözücüsünden (AN) döner buharlaştırıcı ile ayrılmış, kalan kısım üç kez 20 mL etil eter ile ekstre edilmiş, üç kez de 25 mL doymuş NaCl çözeltilisi ile yıkanarak elektrolitten ayrılmıştır. Vakum etüvünde kurutulduktan sonra sabit tartıma

getirilerek ağırlıkça yüzde dönüşüm hesaplanmıştır. Aynı koşullarda daha önce yapılan elektrolizde %41.3 olan dönüşüm değerinin, post polimerleşme ile %44'e çıktığı gözlenmiştir. Böylece, çözeltiden geçen akım kapatıldığında, çözeltide polimerleşmenin devam ettiği bulunmuştur. Aynı şartlarda yapılan başka bir çalışmada ise, 1 saat sonra hücrenin anot ve katot tarafına ayrı ayrı olmak üzere, katyonik tepkimeler için önleyici olan piridin çözeltisi (1×10^{-4} M) ilave edilmiş ve yine 24 saat beklenilmiştir. Bu süre sonunda anot ve katot çözeltileri ayrı ayrı çözücüsünden uzaklaştırılmış, etil eterle ekstre edilmiş ve doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Vakum etüvünde kurutularak sabit tartıma getirilen polimer örneğinin dönüşümü %36.2 olarak bulunmuştur. %41.3 olan polimer dönüşümünün %36.2 değerine düşmesi deneysel hatadan kaynaklanmaktadır. Piridinin yüzde dönüşümde etkili olması ise polimerleşmenin katyonik olarak ilerlediğini göstermektedir.

3.4. FT-IR Analiz Sonuçları

3.4.1. Monomer Spektrumu

Her iki elektroliz yöntemiyle elde edilen ürünlerin yapısal analizleri FT-IR spektroskopisi ile yapılmıştır. Bu amaçla, elektroliz ürünleriyle karşılaştırmak üzere önce monomerin spektrumu alınmıştır. Şekil 3.16 furfural alkolün FT-IR spektrumudur.

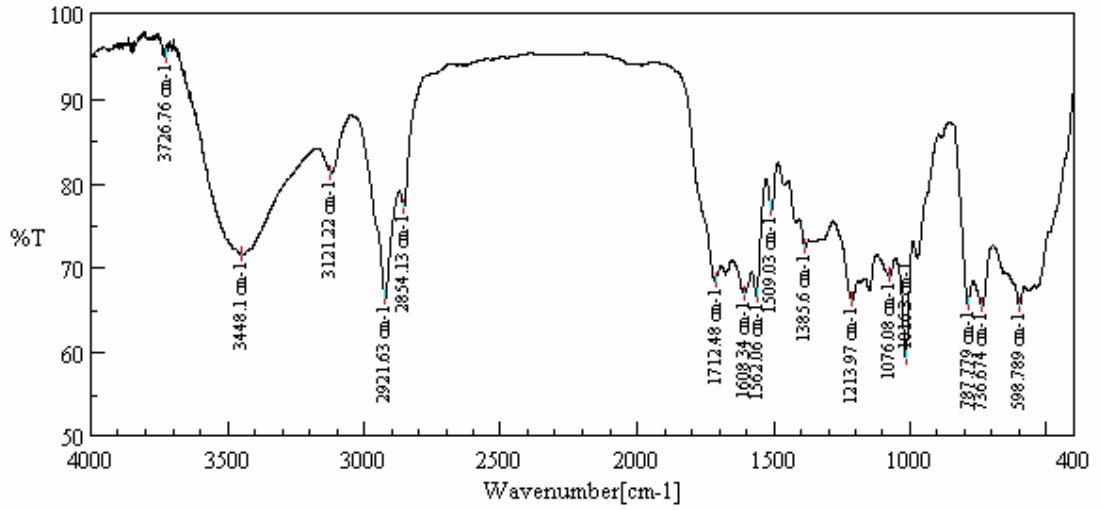


Şekil 3.16. Monomerin (Furfuril alkol) FT-IR spektrumu

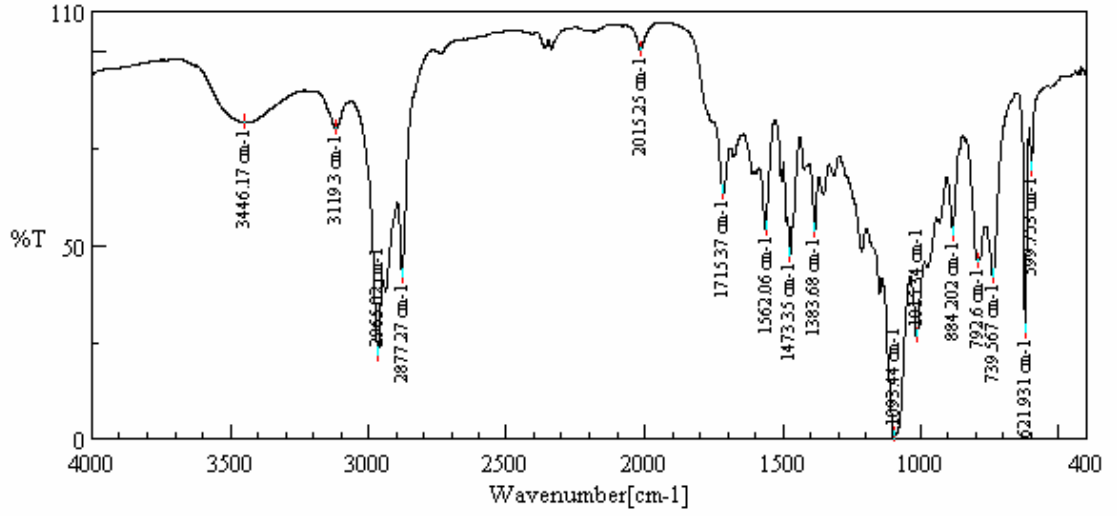
Furfuril alkolün FT-IR spektrumunda 3338 cm^{-1} 'de görülen pik, moleküller arası hidrojen bağlı O-H gerilim pikidir. $2929\text{-}2873\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen iki absorpsiyon ise CH_2 gerilimidir. Furan halkası içindeki karbon-karbon (-C=C-) çift bağının gerilimi ise $1600\text{ ve }1504\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Monomer spektrumunda 1418 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon piki metilenin düzlem için makaslaması ve O-H düzlem için eğilmesinden kaynaklanmaktadır. 1360 cm^{-1} 'deki pik yine O-H düzlem için eğilmesi pikidir. Spektrumda $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler halka içindeki eter bağının karakteristik pikleridir, $914\text{ ve }885\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen iki absorpsiyon piki ise halkalı yapının asimetrik geriliminden kaynaklanmaktadır. 814 cm^{-1} 'deki pik, düzlem dışı C-H eğilmesi, 744 cm^{-1} 'deki pik, furan halkasının mono-süstitüe olmasına ait gerilimi ve 670 cm^{-1} 'deki pik, hidrojen bağlı, düzlem dışı O-H eğilmesinden kaynaklanan absorpsiyon pikidir.

3.4.2. Çözücünün Etkisi

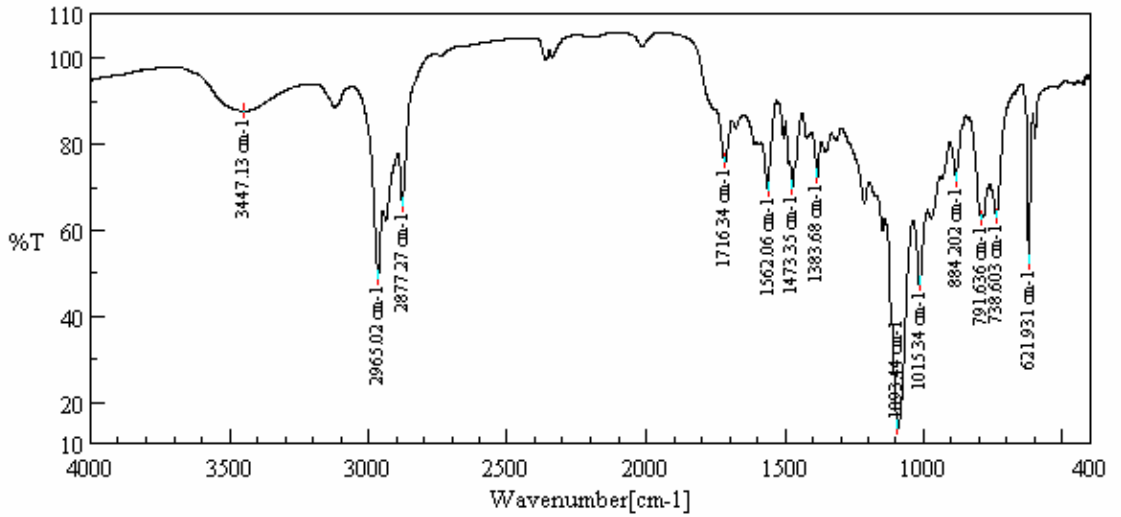
Çözücü değiştirilerek yapılan sabit akım elektroliz çalışmalarında elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 3.17, 18 ve 19’da verilmiştir. Her bir elektroliz çalışmasında furfuril alkolün derişimi 0.45 M, çözücüsü içindeki elektrolitin derişimi 0.1 M’dir. Ürünler 2 mA sabit akım şiddeti altında, 25°C’da, 1 saat süre ile elektroliz edilmiş ve daha önce verildiği şekilde çözücüsünden ve elektrolitinden ayrılmış, sabit tartıma gelene kadar vakum etüvünde kurutulmuştur. Spektrumlar spektroskopik KBr kullanılarak pellet olarak hazırlanmış, katı halde alınmıştır.



Şekil 3.17. TBAPC-AN çifti kullanılarak SAE ile elde edilen polimerin FT-IR spektrumu



Şekil 3.18. TBAPC-DCM çifti kullanılarak SAE ile elde edilen polimerin FT-IR spektrumu



Şekil 3.19. TBAPC-DCE çifti kullanılarak SAE ile elde edilen polimerin FT-IR spektrumu

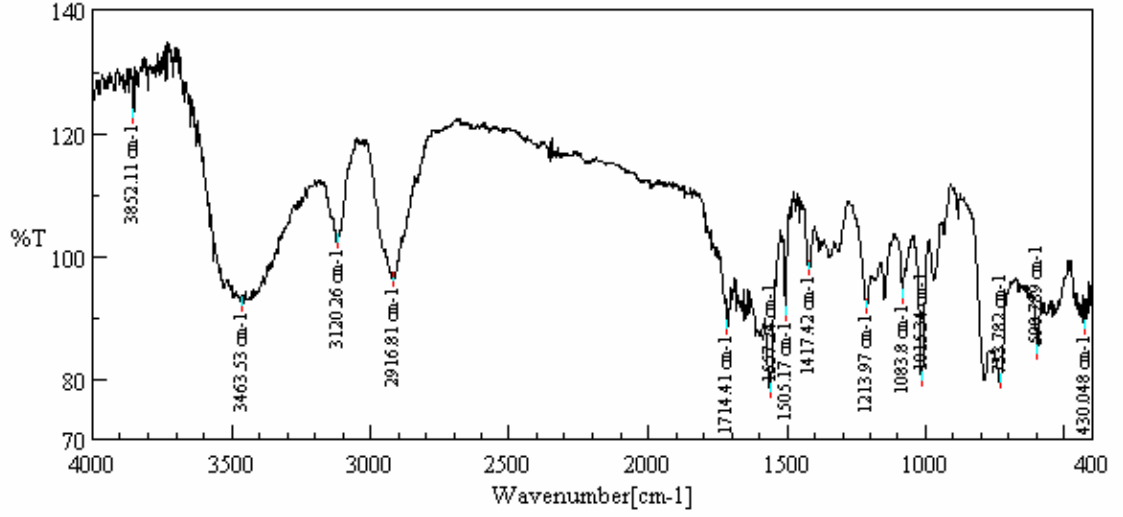
Şekiller incelendiğinde, her üç spektrumda da bazı piklerin monomer spektrumuna göre korunduğu, şiddetinin azaldığı ya da çoğaldığı görülmüştür. Çözücü olarak kullanılan DCM ve DCE ile elde edilen polimerlerin FT-IR spektrumlarının birbirlerine çok benzediği görülmüştür (Şekil 3.18-3.19). Her iki spektrumda da, monomer spektrumuna kıyasla 3338 cm^{-1} 'de görülen O–H gerilim pikinin şiddeti 3446 cm^{-1} kaymış ve şiddeti oldukça azalmıştır. Ayrıca 1360 cm^{-1} 'deki O–H düzlem dışı eğilmesi pikinin şiddeti tamamen azalmış, 3000 ile 2875 cm^{-1} arasında görülen metilen pikinin şiddeti artmıştır. Monomer spektrumunda 1700 ile 400 cm^{-1} arasında görülen keskin piklerin yerini daha geniş pikler almıştır. Ayrıca her iki spektrumda da 1715 cm^{-1} 'de yeni bir pik oluşmuştur. Bu pik karbonil (C=O) pikidir. 1083 cm^{-1} 'de gözlenen pikin ise şiddeti artmıştır. Bu pik eter oluşumuna ait ve ClO_4^- 'den kaynaklanan bir piktir.

Her iki spektrum da, AN ile yapılan elektrolizden elde edilen polimerin FTIR spektrumu ile kıyaslandığında, aynı karakteristik piklerin şiddetlerinin değiştiği ancak yerlerini korudukları görülmüştür. Her üç spektrumda da ayrıca, 736 cm^{-1} 'de görülen furanın monosüstitüe olmuş halini karakterize eden pikinin yanında, 767 - 793 cm^{-1} arasında görülen ve furanın disüstitüe olmuş halini karakterize eden gerilimin absorpsiyonu da görülmüştür.

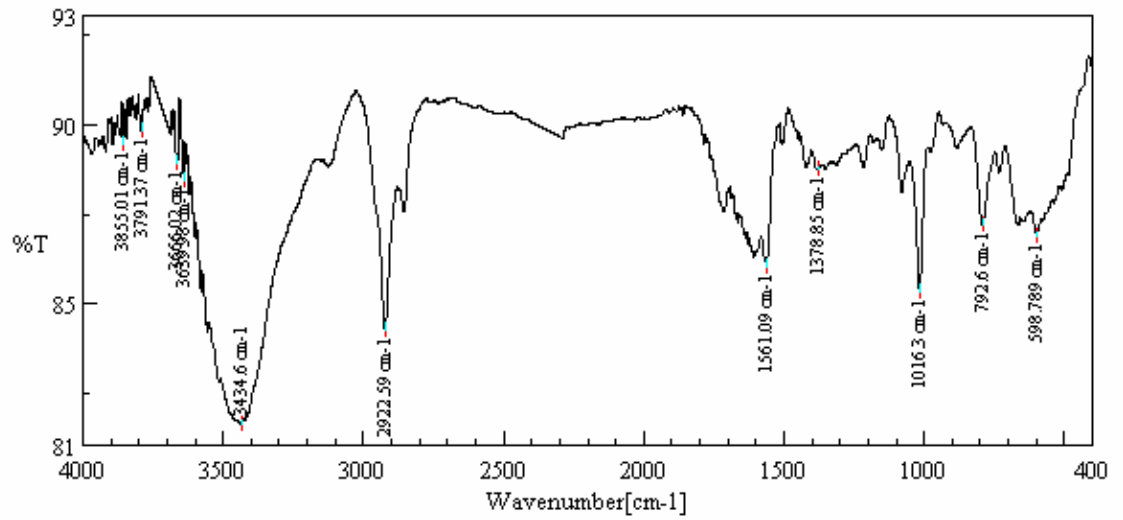
3.4.3. Gerilim ve Sıcaklığın Etkisi

Furfuril alkolün, SGE bölümünde de (3.2.1.4'de) verildiği gibi 1500 , 1750 , 1900 ve 2000 mV değerlerinde polimerleşmesi çalışılmıştır. Elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumu katı halde çekilerek gerilim ve sıcaklığın etkisi izlenmeye çalışılmıştır. Şekil 3.20 ve 21'de verilen spektrumlar, TBATFB-AN elektrolit-çözücü

çifti içinde 1900 ve 2000 mV'da SGE ile elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumlarıdır.



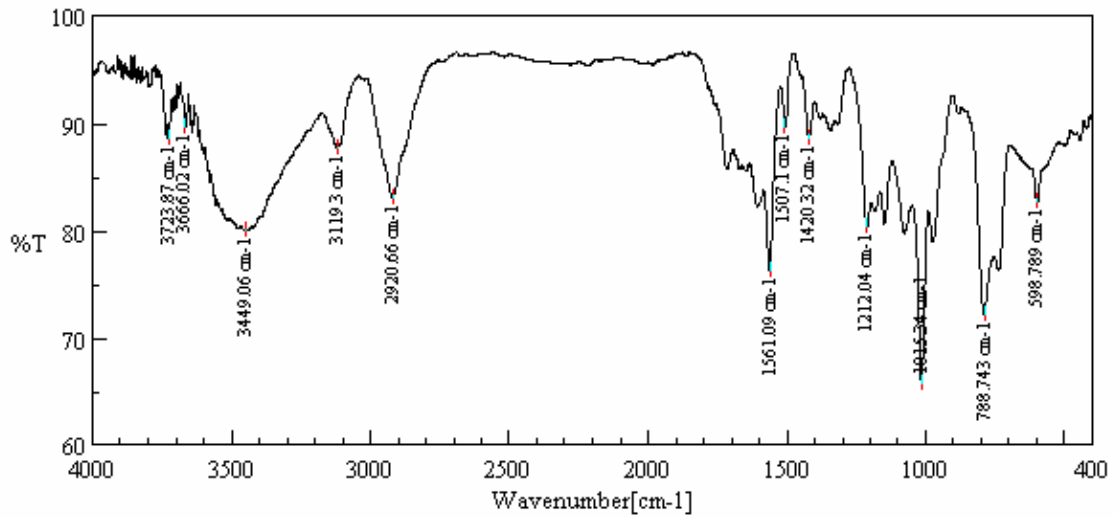
Şekil 3.20. SGE ile 1900 mV, 25°C'da elde edilen polimerin FT-IR spektrumu



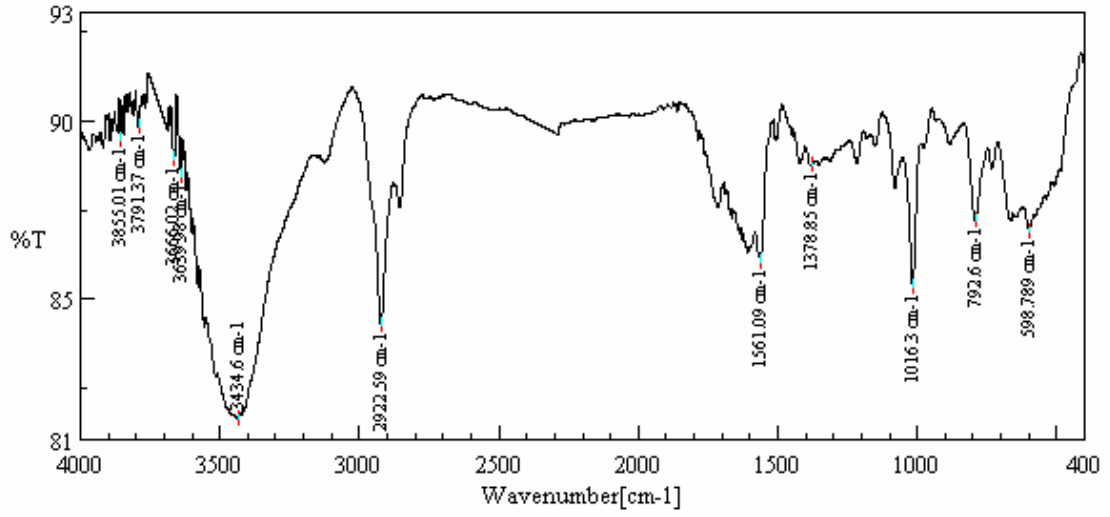
Şekil 3.21. SGE ile 2000 mV, 25°C'da elde edilen polimerin FT-IR spektrumu

Şekillerden de görüldüğü gibi, karakteristik absorpsiyon pikleri birbirinin hemen hemen aynıdır. Her ikisinde de –OH gerilmesi, C=O gerilmesi ve C–O–C ile CH₂– gerilim pikleri vardır. Fakat 1900 mV’da yapılan SGE polimerinde hem 767 cm⁻¹’de hem de 733 cm⁻¹’de iki adet pik görülmektedir. Bu pikler mono ve disüstitüe olmuş furana ait piklerdir. 2000 mV’da yapılan SGE polimerleşmesinde ise 733 cm⁻¹’deki monosüstitüe olmuş furan piki hemen hemen yok olmuştur. Yani ürün tamamen disüstitüe olmuştur.

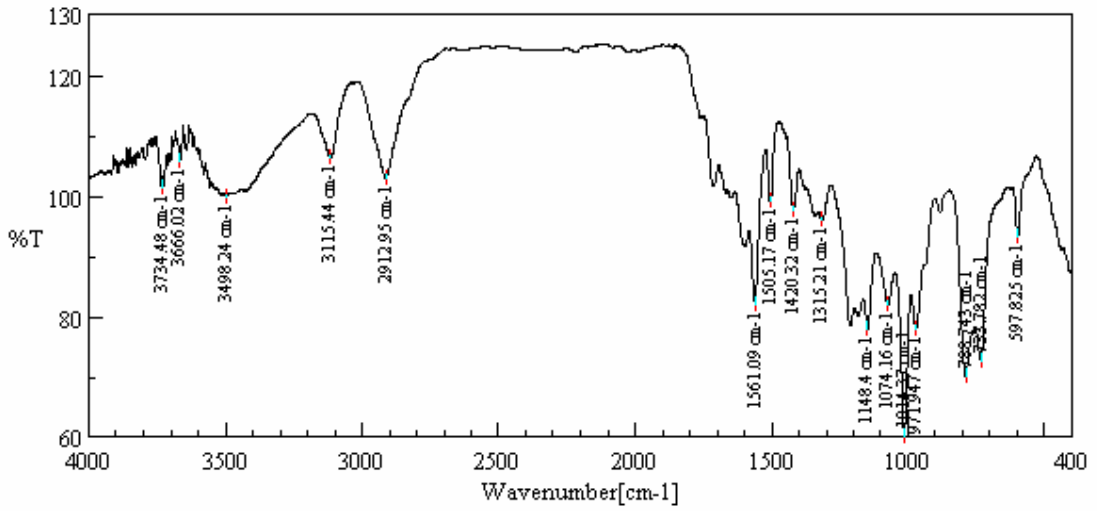
SGE ile 2000 mV, TBATFB-AN elektrolit-çözücü çifti içinde 2 saat süreyle farklı sıcaklıklarda polimerleşme çalışılmıştır. Elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 3.22-24’de verilmiştir.



Şekil 3.22. SGE ile 0°C’da elde edilen polimerin FT-IR spektrumu



Şekil 3.23. SGE ile 19°C’da elde edilen polimerin FT-IR spektrumu

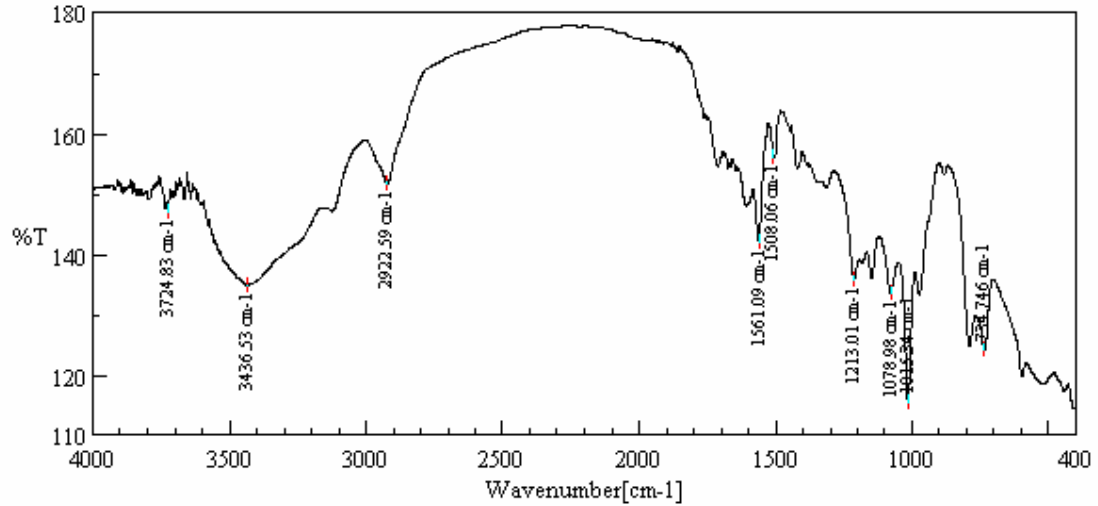


Şekil 3.24. SGE ile 40°C’da elde edilen polimerin FT-IR spektrumu

Şekillerden de görüldüğü gibi sıcaklığın değişmesiyle elde edilen polimerlerin FT-IR spektrumlarında karakteristik piklerin absorpsiyon değerlerinin azalması ya da yayvanlaşmasının dışında önemli bir değişiklik olmamıştır.

3.4.4. Katalizör Etkisi

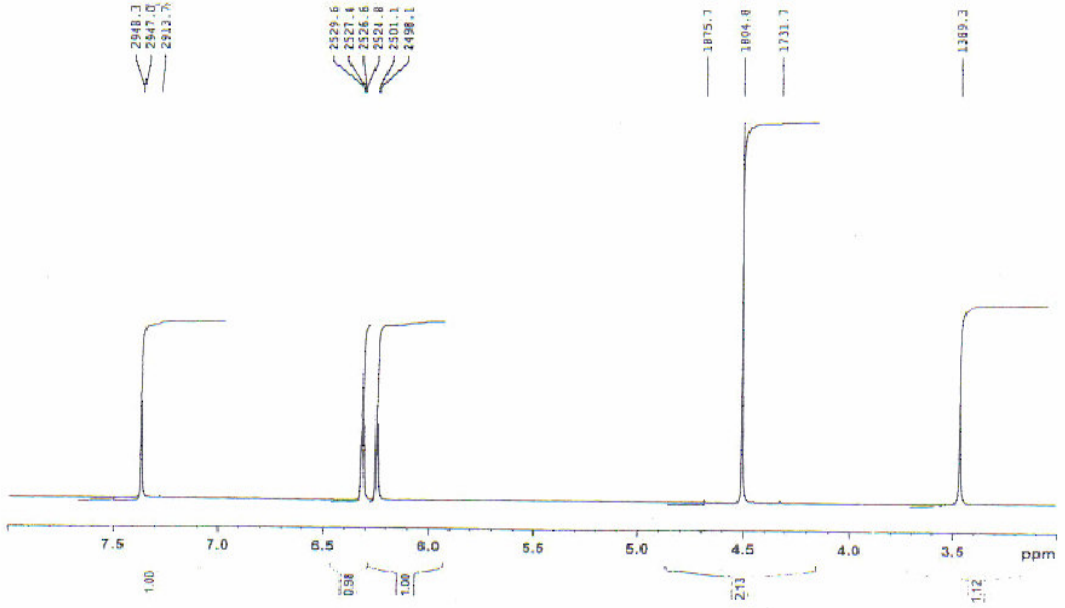
TBATFB-AN elektrolit-çözücü çifti içinde, 19°C'da 1 saat süreyle SGE ile 2000 mV'da, SnCl₄ (2x10⁻⁴ M) ile elektroliz edilerek elde edilen ürünün FT-IR spektrumu alınmıştır (Şekil 3.25). Katalizör olarak kullanılan SnCl₄'ün varlığında yapılan SGE çalışmasında elde edilen ürünün FT-IR spektrumu incelendiğinde parmak izi bölgesinde pikin daha yayvanlaştığı görülmüştür. Furan halkasının asimetrik geriliminden kaynaklanan absorpsiyon piklerinin tamamen kaybolduğu (914-885 cm⁻¹) görülmüştür.



Şekil 3.25. Katalizör (SnCl₄) varlığında, SGE ile elde edilen polimerin FT-IR spektrumu

3.5. $^1\text{H-NMR}$ Sonuçları

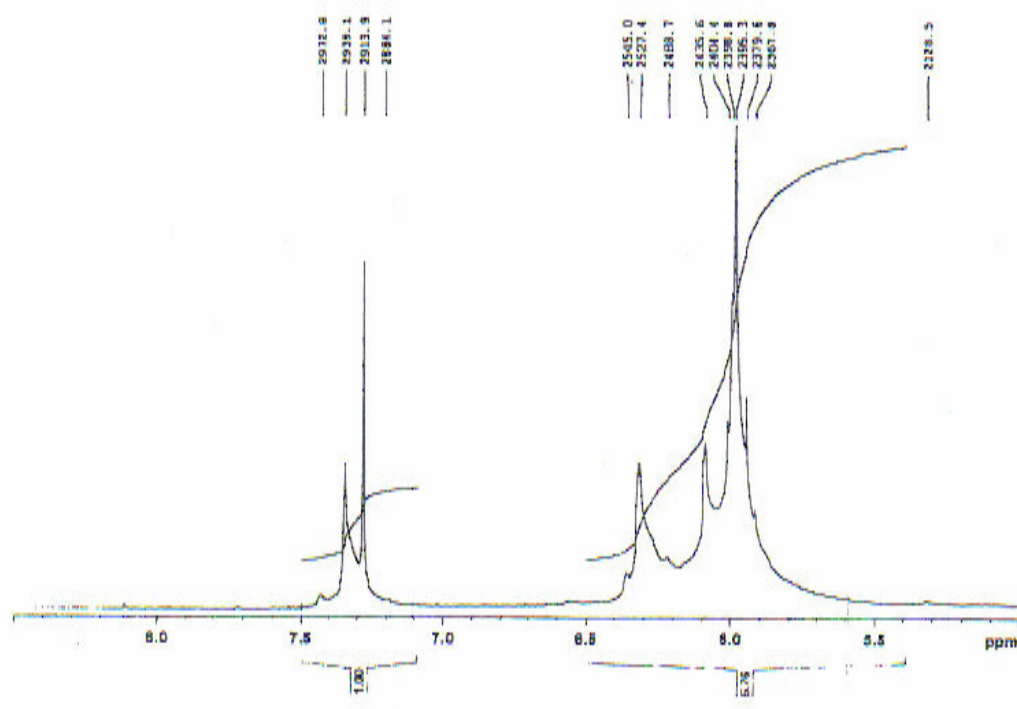
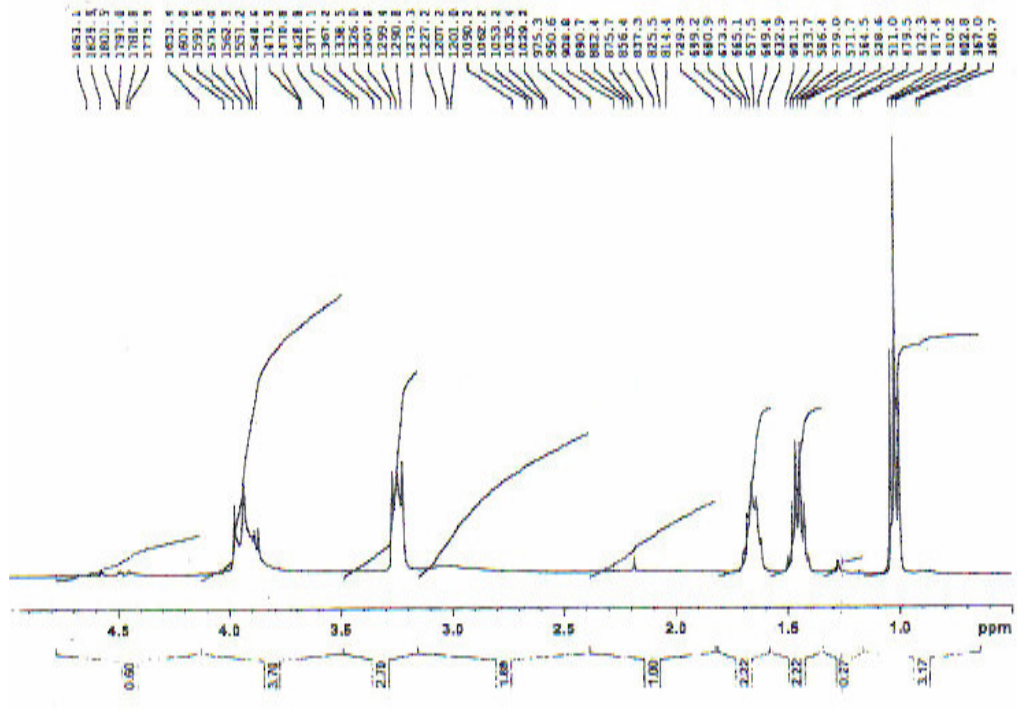
Değişik şartlarda elde edilen ürünlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları çekilmiştir. Monomerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.26'da verilmiştir. Monomer spektrumunda 7.35 ppm'de görülen tekli pik H5, 6.25 ve 6.35 ppm'de görülen iki ayrı tekli pik H3 ve H4, 4.5 ppm'deki tekli pik H6'ya ve 3.5 ppm'deki tekli pik OH'a aittir.



Şekil 3.26. Monomerin (Furfuril alkol) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

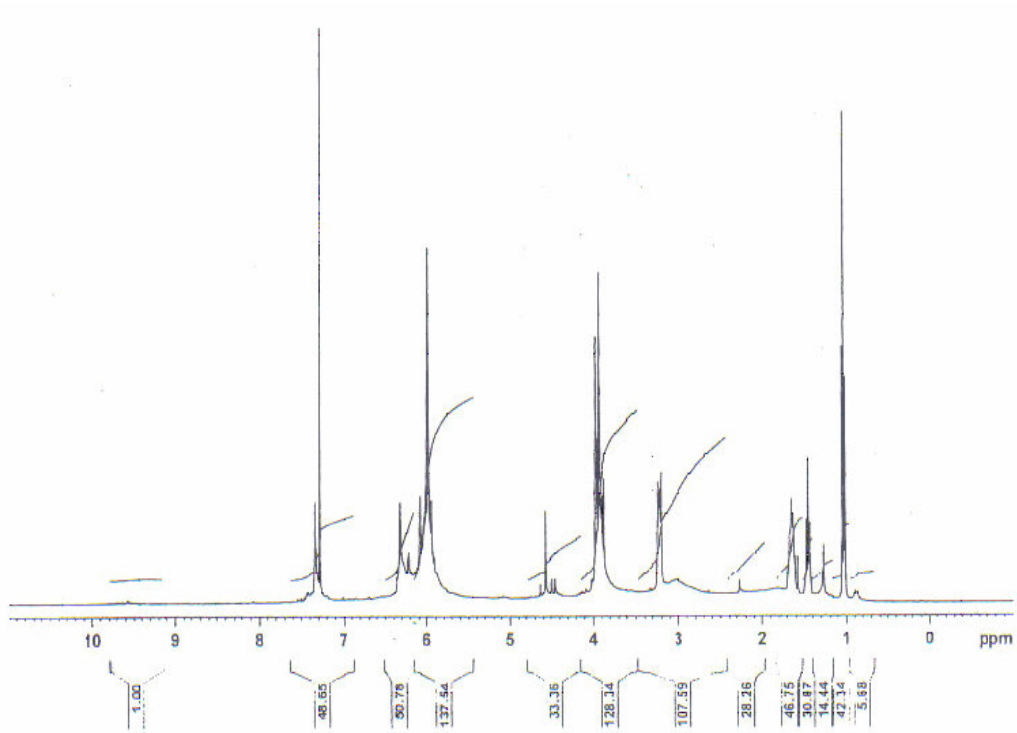
Şekil 3.27 ise 25°C'da, 2 mA'de SAE ile 1 saat elektroliz edilen furfuril alkolün TBAPC-AN çözeltisi içinde elde edilen ürünün ¹H-NMR spektrumudur. Spektrumda 7.3-7.4 ppm'de görülen sinyal, monosüstitüe olmuş furan halkasındaki H2 yada H5'e ait sinyaldir. 6.0 ile 6.5 ppm arasındaki çoklu pik, disüstitüe olmuş furan halkasındaki H3-H4'e ait sinyallerdir.

Eterik bağla birbirine bağlı bulunan furan halkalarının (-CH₂-O-CH₂-) hidrojen sinyalleri 4.5 ppm civarında düşük sinyal gücüyle görülmektedir. 4.0 ppm civarındaki çoklu pik ise metilen köprüsüyle birbirine bağlı disüstitüe furan halkasının sinyalidir. Hidroksil grubu 3.0 ppm civarında bulunmaktadır. Çözücü olarak kullanılan CDCl₃ ise 7.24 ppm'de gözükmektedir. 1.7, 1.5 ve 1.0 ppm'de görülen tekli pikler ise halka açılmasıyla oluşmuş, CH, CH₂ ve CH₃ gruplarına ait olduğu söylenebilir.



Şekil 3.28’de, sabit akımda elde edilen polimer ile sabit potansiyelde elde edilen polimerin yapısını karşılaştırabilmek için 2000 mV’da, TBATFB-AN çözeltisi içinde elektroliz sonucunda elde edilen polimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 içinde alınmıştır.

Spektrumdaki sinyallerin yerleri hemen hemen aynıdır. Furan halkalarını birbirine bağlayan metilen pikinin integral alanının, eterik geçişteki metilen piklerine göre alınan integral alanına oranının SAE ile elde edilen polimerde, SGE ile elde edilen polimerden daha fazla olduğu görülmüştür. Bu oran SAE ile elde edilen polimerde 6.16/1, SGE ile elde edilen polimerde ise 3.85/1 olmuştur.



Şekil 3.28. SGE ile elde edilen polimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Yapıyı tanımlayabilmek için aşağıdaki teorik hesaplama yapılabilir. Oluşan ürün metilen köprü geçişli polikondenzasyon ürünü polifurfuril alkol olsaydı, polimerleşme derecesi;

$$DP_n = I_{3,4}/2I_5 = I_{CH_2}/I_{CH_2OCH_2} \text{ olması gerekir.}$$

Burada $I_{3,4}$ polimer spektrumundaki H3-H4 integral alanı, I_5 ise H5 için integral alanıdır. Hesaplan Dp değerleri 3.87 ve 3.847'dir.

Polimerin doğrusal olması halinde ise ;

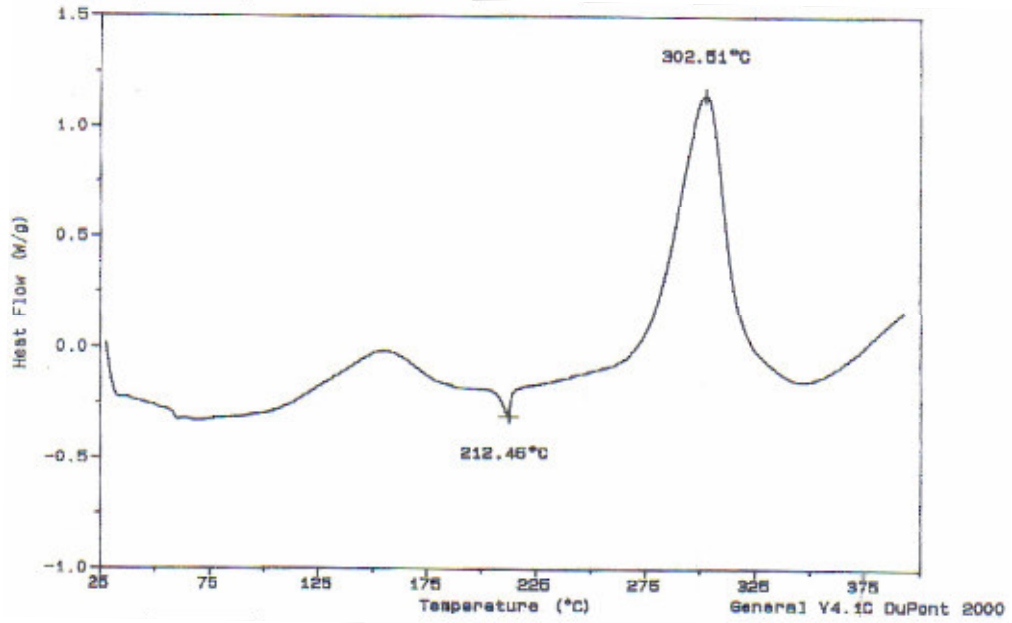
$$I_{OH}/I_5 = I_{CH_2}/I_{3,4} = 1 \text{ olmaktadır.}$$

Bu oran 0.6857 ve 0.6815 çıkmaktadır. Bu sonuç ise yapının dallı olduğunu ve dallanmanın da C3/C5 bölgesinden değil CH_2 gruplarından yürüdüğünü göstermektedir. Polimerin 1H -NMR spektrumundaki 2.2 ppm'deki sinyal metil gruplarının furan halkasına C2 ya da C5'den bağlı olduğunu göstermektedir.

3.6. DSC Sonuçları

Elde edilen ürünlerin termal davranımları, diferansiyel taramalı kalorimetre ile tanımlanmaya çalışılmıştır. Bunun için 2 mA sabit akım şiddetinde TBAPC-AN çözeltisi içindeki furfuril alkol, 1 saat süreyle $25^\circ C$ 'da elektroliz edilmiştir. Elde edilen ürünün N_2 atmosferi altında, ısınma hızı $10^\circ C/dak$ ile termogramı alınmıştır (Şekil 3.29).

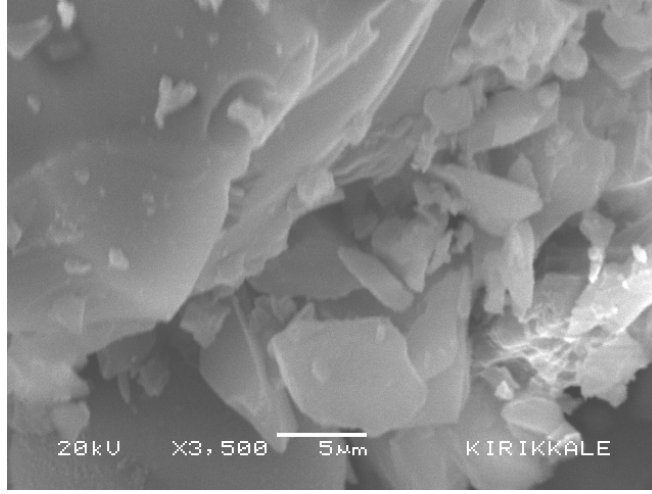
Termogramlardan da görüldüğü gibi $125^\circ C$ civarında polimerin Tg değeri vardır. $212.46^\circ C$ 'da ekzotermik kristalizasyon piki, $302.51^\circ C$ 'da ise endotermik kristal erime sıcaklığı görülmektedir.



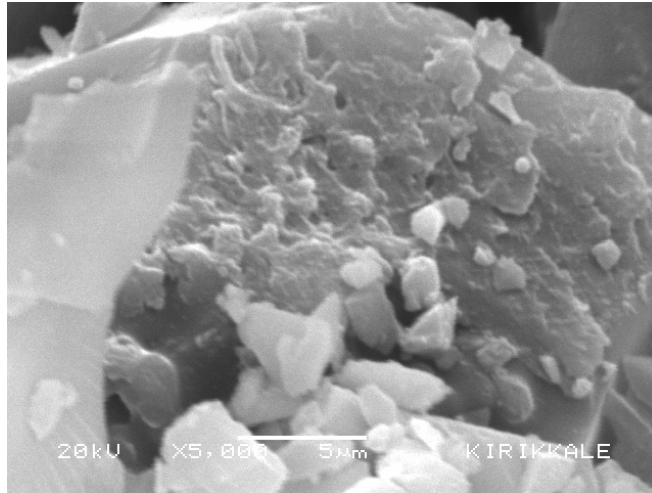
Şekil 3.29. SAE ile elde edilen polimerin DSC Termogramı (2 mA, 1 saat, 25 °C)

3.7. Taramalı Elektron Mikroskopu Sonuçları

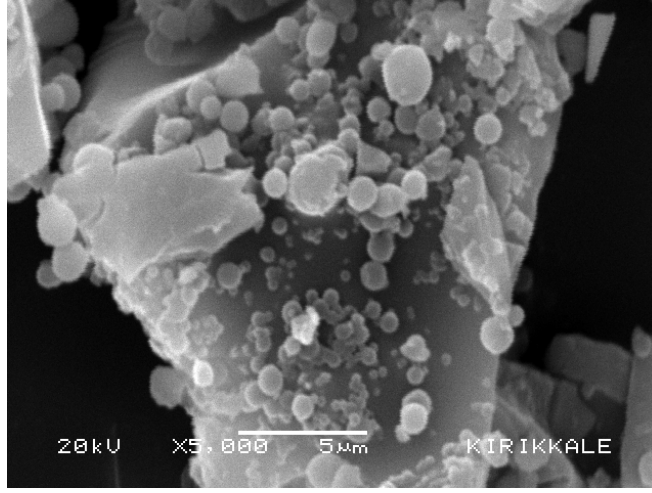
SAE ile 25°C, 2 mA sabit akımda elektroliz edilen polimer örneklerinin ve SGE ile 19°C'da, 2000 mV sabit gerilimde katalizörlü (SnCl_4) ve katalizörsüz ortamlarda elde edilen polimer örneklerinin SEM görüntüleri Şekil.3.30-32'de gösterilmiştir.



Şekil 3.30. SAE ile elde edilen polimerin SEM görüntüsü



Şekil 3.31. SGE ile katalizör varlığında elde edilen polimerin SEM görüntüsü



Şekil 3.32. SGE ile katalizörsüz ortamda elde edilen polimerin SEM görüntüsü

SEM resimlerinden de görüldüğü gibi, hemen hemen tüm örneklerin görüntüsü birbirine benzerdir ve literatürde verilenlerle aynıdır⁽⁴²⁾.

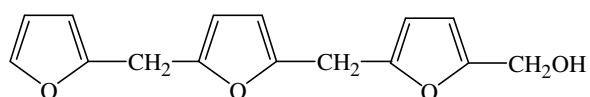
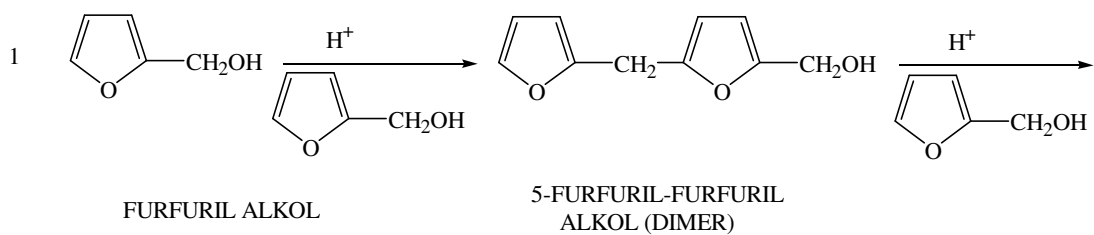
3.8.İletkenlik Ölçümü Sonuçları

Farklı şartlarda elde edilen polimer örnekleri pellet haline getirilerek Dört Nokta İletkenlik Ölçer sistemiyle iletkenlikleri ölçülmüştür. Örneklere 200 mV potansiyel uygulanırken, μA seviyesinde akım ölçülmüştür. Fakat örneklerin hiçbirinde herhangi bir akım değeri okunmamış dolayısıyla belirtilen sınırlar içinde iletkenlik gözlenmemiştir.

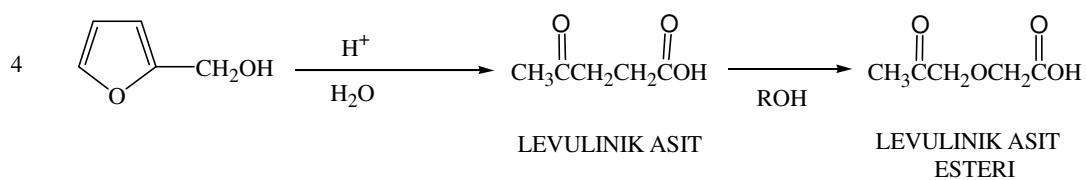
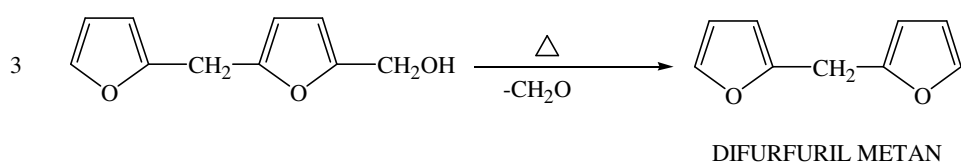
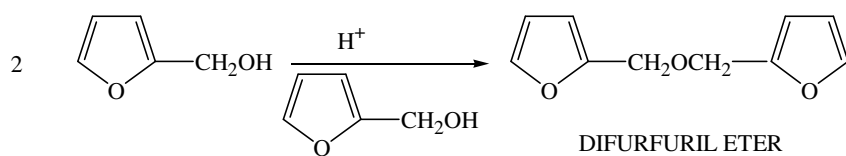
4. SONUÇLAR

Furfuril alkolün SGE ve SAE yöntemleriyle elektrokimyasal olarak polimerleşme çalışmalarında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

1. Monomerin, 0.1 M TBATFB + CH₃CN elektrolit-çözücü sistemi içinde 25°C'da 1620 mV ve 2000 mV civarında iki adet yükseltgenme piki vardır. 1620 mV'daki yükseltgenmenin, polimerleşmeye götürmeyen muhtemel bir radikal-kasyon oluşum piki olduğu düşünülmektedir.
2. Nicholson-Shain kriterine göre difüzyon kontrollü tersinir elektron transferini takip eden kimyasal tepkime olmaktadır.
3. Polimerleşmelere sıcaklığın, gerilimin ve akım şiddetinin etkisi pozitifdir.
4. Polimerleşmenin elektrokimyasal olarak ortamda oluşan HClO₄ ve HF ile başladığı ve her iki yöntemde de katyonik mekanizma ile ilerlediği görülmüştür.
5. Polimerleşme mekanizmasında her şekilde bir miktar halka açılmasına rastlanmaktadır. Elde edilen ürünlerin FT-IR ve ¹H-NMR analizine göre yapısı, literatürde verilen yapıya benzemektedir.
6. SAE çalışmalarında elde edilen ürünlerde ClO₄⁻ anyonunun dop olduğu düşünülmektedir.
7. Elde edilen ürünlerde herhangi bir iletkenlik gözlenmemiştir.
8. Polimerleşme mekanizmasının ve ürünlerin oluşumu aşağıdaki gibidir.



5-FURFURIL- (5'-FURFURIL)-
FURFURIL ALKOL (TRIMER)



KAYNAKLAR

1. Gandini, A., *Adv. Polym. Sci.*, 25, 47 (1977).
2. Dobele,G./ Rossinskaja, G./ Dizhbite, T/ Telysheva, G./ Meier, D./ Faix, O., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, U.S Patent 5 432 276 (1995).
3. Morales, J.A./ O'Sullivan, S.J./ Cassidy, J.F., *Sensors and Actuators B. Chemical*, German Patent DE 19 509 518 (1995).
4. Singh, D.U./ Singh, P.R./ Samant, S.D., *Tetrahedron Letters*, J.P.U.S. Patent, 2 385 899, Oct 2 (1945), *Chem. Abstr.*, 40, 180 (1946).
5. Dhiman, A./ Zhang, Z.-R./ West, R./ Becker, J.Y., U.S. Patent 3 090 797 (1963), *Chem.Abstr.*, 59, 11560c[14] M.D. Curtis (1963).
6. Gandini, A., Belgacem, M.N., *Prog. Polym. Sci.*, 22, 1203 (1997).
7. Moore, J. A. and Kelly, J. E., *Macromolecules*, 11, 568 (1978).
8. Moore, J. A. and Kelly, J. E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn*, 16, 2407 (1978).
9. Moore, J. A. and Bunting, W. W., *Adv. Polym. Synth.*, 31, 51 (1985).
10. Cawse, J. L., Stanford, J. L. and Still, R. H., *Makromol. Chem.*, 185, 708 (1984).
11. Kehayoglou, A. H. and Karayannidis, G. P., *J. Macromol. Sci., Chem.*, A18, 237 (1982); Kehayoglou, A. H. and Karayannidis, G. and Sideridou-Karayonnidou, I., *Makromol. Chem.*, 183, 293 (1982).
12. Armour, M., Davies, A. G., Upadhyay, J. and Wassermann, A., *J. Polym. Sci.*, A15, 1527 (1967).
13. Kresta, J. and Livingston, H.K., *Polym. Lett.*, 8, 795 (1970).

14. Shindo, K. and Ishikawa, S., *J. Chem. Soc. Jpn, Chem. Ind. Chem.*, 2, 245 (1977).
15. Alvarez, R., Gandini, A. and Martinez, R., *Makromol. Chem.*, 183, 2399 (1982).
16. Alvarez, R., Gandini, A. and Martinez, R., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edn*, 13, 385 (1975).
17. Feringa, B. L., Hulst, R., Rikers, R. and Brandsma, L., *Synthesis*, 316 (1988); Comins, D. L. and Killpack, M. O., *J. Org. Chem.*, 52, 104 (1987); Ramanathan, V. and Levine, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 27, 12316 (1962).
18. Kasai, P. H. and McLeod, D. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 4801 (1973).
19. Gandini, A. and Hernandez, C.D., *Polym. Bull.*, 1, 221 (1978).
20. H. Çiftçi, “2,5-Dihidro-2,5-Dimetoksifuran’ın Katyonik Polimerleşmesi”, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
21. G. Pierre, D. Limonsin, H. Cheradame, *Macromol. Chem.*, 189, 1475 (1988).
22. A. Sezai Sarac, Evans, U., Serantoni, M., Vincent J. Cunnane, *Carbon* 41, 2725 (2003).
23. A. Sezai Sarac, Evans, U., Serantoni, M., Clohessy, J., Vincent J. Cunnane, *Surface and Coating Technology* 182, 7 (2004).
24. Mark C. Movant, John R. Reynolds, *Synthetic Metals* 92, 57 (1988).
25. C. Kvarnstrom, H. Neugebauer, S. Blomquist, H.J. Ahonen, J. Kankare, A.Ivaska, *Electrochimica Acta* 44, 2739 (1999).
26. Literature alert, *Thermochimica Acta*, Patent No.1298938, 6 December 1972.
27. Fuertes, A.B./ Centeno, T.A., *Journal of Membrane Science*, U.S Patent no. 5104425 (1992).

28. W& Oacute/ Jtowicz, Marek, A./ Serio, Michael, A./ Suuberg, Eic, M./ Advanced Fuel Research, Inc., Patent Cooperation Treaty Application, U.S Patent no. 5 071 820 (1991).
29. Trawczynski, J./ Suppan, S./ Sayag, C./ Djega-Mariadassou, G., Fuel Processing Technology, U.S Patent 3 978 000. [8] Noh J.S. Schwarz J.A Carbon 28 (1990).
30. Mekki Choura, Naceur M. Belgacem, and Gandini, A., Macromolecules, 29, 3839 (1996).
31. Paulo dos Santos Batista and Milton Ferreira de Souza, Synthetic Metals, 101, 635 (1999).
32. E. M. Wewerka, E. D. Loughron, E. D.; Waters, K. L. J. Appl. Polym. Sci., 15,1437 (1971).
33. Regino Gonzalez, Ricardo Martinez, Pedro Ortiz, Makromol. Chem., 193, 1 (1992).
34. T. Sugama, L. E., Kukacha, and W. Horn, Cement and Concrete Research, Vol. 11, 497 (1981).
35. M. Szesztay, Zs, Laszlo-Hedvig, and F. Tudös, Die Angewandte Makromol. Chem., 170, 173 (1989).
E. Boros-Gyevi, M. Kaytar-Peredy, G. Varhegyi, and J. Hemela, Die Angewandte, Makromol. Chem., 54, 31 (1976).
36. Çiftçi Hakan, Testereci H. Nur, Polymer Bulletin, 52, 33 (2004).
37. U. Akbulut, L. Toppare and B. Yurttaş, J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett., 24, 185 (1986).
38. Wan, X., Yan, F., Shi. Jin, Liu, X., and Xue, G., Chem. Mater.,11, 2400 (1999).

39. G. Karine, F. Florence, E.Una, K. Kyosti, Cunnane, V.J., *Synthetic Metals*, 25, 365 (2002).
40. S. Nakahama, S. Hino, N. Yamazaki, *Polymer Journal*, 2, 56 (1971).
41. G. Pistola, *Europ. Polym. J.*, 10, 279 (1973).
42. Y. Jianfeng, W. Huanting, C. Kwong- Yu, Z. Lixiong, *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 183 (2005).