

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

727605

POLİPIROL / SÜLFOLANMIŞ MELAMİN FORMALDEHİT
FİLMLEİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK ELDESİ VE
KARAKTERİZASONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Seda KARAYÜNLÜ

**Y.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Anabilim Dalı: Kimya
Danışman: Prof.Dr. Meral ARCA

127605

NİSAN 2002

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİPIROL / SÜLFOLANMIŞ MELAMİN FORMALDEHİT
FİLMLEİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK ELDE ELDESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Seda KARAYÜNLÜ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Nisan 2002

Tezin Savunulduğu Tarih : 09 Mayıs 2002

Tez Danışmanı

Üye

Üye

Prof. Dr. Meral ARCA

Prof. Dr. Attila YILDIZ

Doç. Dr. Cavit UYANIK

(*Meral Arca*.....)

(*Attila Yıldız*.....)

(*Cavit Uyanık*.....)

Nisan 2002

POLİPİROL / SÜLFOLANMIŞ MELAMİN FORMALDEHİT FİMLERİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Seda KARAYÜNLÜ

Anahtar Kelimeler: Polipirol, sülfolanmış melamin formaldehit, dönüşümlü voltametri, elektropolimerizasyon.

Özet: Elektrokimyasal olarak hazırlanan polipirol filmlerinin kaliteleri ve fiziksel özellikleri hazırlanış şartlarına ve elektrolitin cinsine bağlıdır. Son yıllarda daha iyi mekanik ve fiziksel özellik göstermelerinden dolayı polipirol- polianyon kompozitler ve kopolimerler oldukça ilgi çekmektedirler.

Bu çalışmada pirol, melaminin, formaldehit ile kondenzasyon polimerizasyonu sonucu elde edilen sülfolanmış melamin formaldehit reçinesi varlığında elektrokimyasal olarak polimerleştirildi. Melamin formaldehitin sülfolanma derecesi, monomer derişimi ve polimerizasyon geriliminin film oluşumuna etkisi incelendi. Polipirol-SMF filmlerinin karakterizasyonu; dönüşümlü voltametri, FT-IR, TGA ve DSC teknikleri ile yapıldı.

ELECTROCHEMICAL PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE / SULFONATED MELAMINE FORMALDEYHDE FILMS

Seda KARAYÜNLÜ

Keywords: Polypyrrole, sulfonated melamine formaldeyhde resin, cyclic voltammetry, electropolymerization.

Abstract: The quality and physical properties of electrochemically deposited polypyrrole films depend on conditions of their preparation and on the nature of the electrolyte. In the recent years conducting polypyrrole- polyanion composites and copolymers have attracted much interest because they offer better mechanical and physical properties.

In this study, pyrrole was electropolymerized in the presence of sulfonated melamine formaldeyhde (SMF) resin which was prepared by condensation polymerization of melamine with formaldeyhde. The effect of degree of sulfonation of melamine formaldehyde, monomer concentration and the polymerization potential on the film formation were investigated. Characterization of polypyrrole-SMF films were performed by using cyclic voltammetry, FT-IR, TGA and DSC techniques.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın bütün aşamalarında, her konuda yardımını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Meral Arca'ya, bu çalışmada kullandığım bir çok kimyasalı temin eden ve engin bilgilerini sunan Sayın Prof. Dr. Emin Arca'ya, maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma, çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Araştırma Görevlisi Zehra Bulut'a ve Araştırma Görevlisi Ozan Çildir'e teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	xii

BÖLÜM 1. İLETKEN POLİMERLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. İletken Polimerlerin Sentezi	3
1.3. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi	4
1.4. İletken Polimerlerin Karakterizasyonu	8
1.5. İletken Polimerlerde Katkılama	9
1.6. İletken Polimerlerin Uygulamaları	11

BÖLÜM 2. POLİPIROL	14
2.1. Giriş.....	14
2.2. Elektropolimerizasyon	15
2.2.1. Polipirol oluşumu için önerilen elektropolimerizasyon mekanizmaları ...	15
2.2.1.1. Diaz mekanizması.....	16
2.2.1.1.1. Reaksiyonun farklı basamakları	16
2.2.1.2. Kim mekanizması	22
2.2.1.3. Pletcher mekanizması	23
2.2.1.4. Reynold mekanizması.....	24
2.2.1.5. Mekanizmadaki diğer adımlar	26
2.2.1.5.1. Farklı bitiş reaksiyonları	26
2.2.1.5.2. Diğer birleşme adımları	26
2.2.1.5.3. İkincil reaksiyonlar	28

2.2.1.6. Film yüzeyinin morfolojisi.....	28
2.3. Elektropolimerizasyona Etki Eden Etmenler	29
2.3.1. Monomerin katılması	29
2.3.2. Elektrolitin etkisi.....	30
2.3.3. Çözücü etkisi	31
2.3.4. pH etkisi	32
2.3.5. Elektrokimyasal metodun etkisi	33
2.3.6. Sıcaklığın etkisi	34
2.4. Polipirolün Karakterizasyon Teknikleri.....	34
2.4.1. Elektrokimyasal teknikler	34
2.4.2. Diğer analitik teknikler	35
2.5. Polipirol Filmlerinde Redoks	36
2.6. Polipirol Filmleri Oluşturmada ve Karakterizasyonunda Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler	38
2.6.1. Dönüşümlü voltametri.....	38
2.6.2. Gerilim kontrollü kulometri	43
BÖLÜM 3. DENEL KISIM	44
3.1. Kimyasallar.....	44
3.2. Elektroliz Hücresi ve Elektrotlar	46
3.3. Polipirol Filmlerin Hazırlanması	46
3.4. Oluşan Polipirol Filmlerin Karakterizasyonu.....	47
3.5. Kullanılan Cihazlar	47
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Anyonun FT-IR Spektrumları ve Dönüşümlü Voltametri Sonuçları.....	49
4.2. Pirol Monomerinin Sülfolanmış Melamin Formaldehit Reçinesi Varlığında Elektropolimerizasyonunun İncelenmesi.....	55
4.2.1. Farklı oranlarda sülfolanmış reçinenin polimerizasyona etkisi.....	55
4.2.2. Pirol monomer derişiminin elektropolimerizasyona etkisinin incelenmesi	64
4.3. Polipirol Filminin Kararlılığı.....	72
4.4. PPy-SMF Filmlerinin FT-IR Spektrum Sonuçları.....	77

4.5.Termal Gravimetrik Analiz ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Sonuçları	79
4.6 Elemental Analiz Sonuçları.....	82
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	86



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bazı polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri.....	2
Şekil 1.2. Karbon bileşiklerinin hibrit orbitalleri.....	3
Şekil 1.3. Bant yapılarının modeli	5
Şekil 1.4. Çift bağların yer değiştirmesiyle konjüge zincirinde polaron üretimi.....	6
Şekil 1.5. Pirolda polaron ve bipolaron yapıları	7
Şekil 1.6. Katkılanmamış poliasetilenin iki benzer hali.....	7
Şekil 1.7. Polipirolün iki rezonans hali birbirine eşit değildir.....	7
Şekil 1.8. İletken polimerlerin iletkenliklerinin iletken, yarı-iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması	9
Şekil 1.9. Konjügasyon hatalarının poliasetilen üzerinde gösterimi.....	10
Şekil 1.10. İletken polimerlerin teknolojik uygulamaları	11
Şekil 2.1. Radikal katyonun oluşması.....	16
Şekil 2.2. Radikal katyonun rezonans halleri.....	17
Şekil 2.3. Radikal katyonların dimerize oluşturması	17
Şekil 2.4. Kararlı dimerin oluşumu	18
Şekil 2.5. Dimer 6'nın yükseltgenmesi ve oluşan katyonun rezonans halleri	18
Şekil 2.6. Nötral trimer oluşumu.....	19
Şekil 2.7. Trimer radikal katyonun oluşumu ve rezonans halleri	20
Şekil 2.8. Son polimer ürünü	20
Şekil 2.9. Katkılanmış polimerin yapısı.....	21
Şekil 2.10. Bütün reaksiyonların tek basamakta gösterimi.....	21
Şekil 2.11. Kim'in önerdiği mekanizma	23
Şekil 2.12. Pletcher mekanizması	24
Şekil 2.13. Reynold'un önerdiği mekanizma.....	25
Şekil.2.14. Sulu reaksiyon.....	26
Şekil 2.15. Radikal katyon monomerinden α -hidrojenini çıkartarak nötral dimer oluşumu	27

Şekil 2.16. İki π -radikal katyon monomerinin bir öncül dimer oluşturması ve nötral dimer oluşumu.....	27
Şekil 2.17. Su ile reaksiyon.....	28
Şekil 2.18. Elektrot üzerinde polipirol oluşumu ve elektrotun pasifleşmesi.....	32
Şekil 2.19. Polipirolün indirgenip yükseltgenmesi sırasındaki iyon taşınımı	38
Şekil 2.20. Redoks sistemleri için tipik voltamogram	39
Şekil 2.21. Yarı tersinin sistemlerde pik akımının tarama hızı ile değişmesi	41
Şekil 2.22. a) Elektrot tepkimesi ürününün ve b) Elektrot tepkimesine giren maddenin yüzeye kuvvetli olarak tutunduğu zaman gözlenen dönüşümlü voltamogramlar.....	42
Şekil 3.1. Sülfolanmış melamin formaldehit reçinesinin oluşum reaksiyonu.....	45
Şekil 4.1. Melamin formaldehit, %15 SMF, %25 SMF ve FT-IR spektrumu	50
Şekil 4.2. Melamin formaldehit, %15 SMF, %25 SMF FT-IR spektrumunun 1200 cm^{-1} 'deki pikin büyütülmüş hali	51
Şekil 4.3. % 15 SMF'in +1.0V, -1.0V arasında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı. (a: İlk döngü. b: 20 döngü.).....	53
Şekil 4.4. % 25 SMF'in +1.0V, -1.0V arasında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı. (a: İlk döngü. b: 20 döngü.).....	54
Şekil 4.5. 0.1 M pirol ile %15 SMF'in +0.8V, -1.0V arasında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı. (a: İlk iki döngü. b: 20 döngü).....	56
Şekil 4.6. 0.1 M pirol ile %25 SMF'in +0.8V, -1.0V arasında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı. (a: İlk iki döngü. b: 20 döngü.).....	57
Şekil 4.7. 0.1 M pirol ile %15 SMF'in polimerizasyonundaki pozitif gerilim değerlerinin karşılaştırılması. Tarama hızı: 100 mV/s. Döngü sayısı: 20. Pozitif gerilim sınırları: a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V	59
Şekil 4.8. 0.1 M pirol ve %15 SMF ile oluşturulan filmlerin 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları. (a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V pozitif gerilim sınırlarında elde edilmiş filmlerin ilk iki döngüleri.....	60

- Şekil 4.9. 0.1 M pirol ile %25 SMF'in polimerizasyonundaki pozitif gerilim değerlerinin karşılaştırılması. Tarama hızı: 100 mV/s.Döngü sayısı: 20. Pozitif gerilim sınırları: a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V61
- Şekil 4.10. 0.1 M pirol ve %25 SMF ile oluşturulan filmlerin 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları. (a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V pozitif gerilim sınırlarında elde edilmiş filmlerin ilk iki döngüleri62
- Şekil 4.11. a: 0.1 M pirol ile %15 SMF'in +0.8V, -1.0V arasında 100 mV/s tarama hızındaki 20 döngülü dönüşümlü voltamogramın i) 1. ve ii) 20.döngüsü
b: 0.1 M pirol ile %25 SMF'in +0.8V, -1.0V arasında 100 mV/s tarama hızındaki 20 döngülü dönüşümlü voltamogramın i) 1. ve ii) 20. Döngüsü63
- Şekil 4.12. 0.5 M pirol ile %15 SMF'in +0.8 V, -1.0 V arasında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.(a:İlk iki döngü b:20 döngü).....65
- Şekil 4.13. 0.5 M pirol ile %25 SMF'in +0.8 V, -1.0 V arasında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.(a:İlk iki döngü b:20 döngü).....66
- Şekil 4.14. 0.5 M pirol ile %15 SMF'in polimerizasyonundaki pozitif gerilim değerlerinin karşılaştırılması. Tarama hızı: 100 mV/s.Döngü sayısı: 20. Pozitif gerilim sınırları: a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V68
- Şekil 4.15. 0.5 M pirol ve %15 SMF ile oluşturulan filmlerin 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları. (a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V pozitif gerilim sınırlarında elde edilmiş filmlerin ilk iki döngüleri69
- Şekil 4.16. 0.5 M pirol ile %25 SMF'in polimerizasyonundaki pozitif gerilim değerlerinin karşılaştırılması. Tarama hızı: 100 mV/s.Döngü sayısı: 20. Pozitif gerilim sınırları: a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V70

Şekil 4.17. 0.5 M pirol ve %25 SMF ile oluşturulan filmlerin 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları. (a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V pozitif gerilim sınırlarında elde edilmiş filmlerin ilk iki döngüleri.....	71
Şekil 4.18. Polipirol tabakalarının yapısı	73
Şekil 4.19. 10 döngü sonucunda oluşan PPy-SMF filminin 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 100mV/s. Döngü sayısı:20	74
Şekil 4.20. 40 döngü sonucunda oluşan PPy-SMF filminin 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 100mV/s. Döngü sayısı:20	74
Şekil 4.21. Şekil 4.23'de gösterilen dönüşümlü voltamogramlar için tarama hızına karşı pik gerilim eğrileri .Üçgen sembolü katodik pik gerilimi, kare sembolü anodik pik gerilimini gösterir.(Pik gerilimi: mV).....	75
Şekil 4.22. Şekil 4.23'de gösterilen dönüşümlü voltamogramlar için tarama hızına karşı pik akım eğrileri .Üçgen sembolü katodik pik akımını, kare sembolü anodik pik akımını gösterir.(Pik akımı: μ A)	75
Şekil 4.23. a) PPy-SMF filminin 10 mV/s, 20 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları. b) PPy-SMF filminin 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200mV/s tarama hızlarında 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları	76
Şekil 4.24. Sabit gerilimde elektroliz ile elde edilen PPy-SMF filmlerinin FT-IR spektrumu	78
Şekil 4.25. PPy-SMF15 ve PPy-SMF25 filmlerinin termal analiz termogramı.....	80
Şekil 4.26. PPy-SMF15 ve PPy-SMF25 filmlerinin diferansiyel taramalı termogramı	81

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Bazı çözücü ve destek elektroliti-elektrot sistemleri için gerilim sınırları	40
---	----




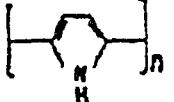

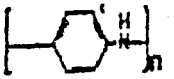
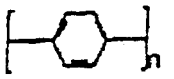
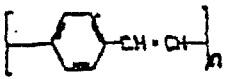

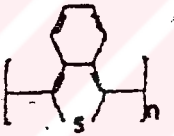
BÖLÜM 1. İLETKEN POLİMERLER

1.1. Giriş

Polimerler, monomer adı verilen çok sayıdaki moleküllerin birbirine kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan makro moleküllerdir, başka bir ifade ile yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Geleneksel olarak polimerler yalıtkan olarak düşünülürdü ve en ufak iletkenlik durumu bile polimerler için istenilmeyen bir durumdu (Inzelt 2000). Ancak polimerlere elektriksel iletkenlik sağlayan çalışmalar sonucunda metal ve yarıiletken gibi elektriği ileten polimerler sentezlenmiştir.

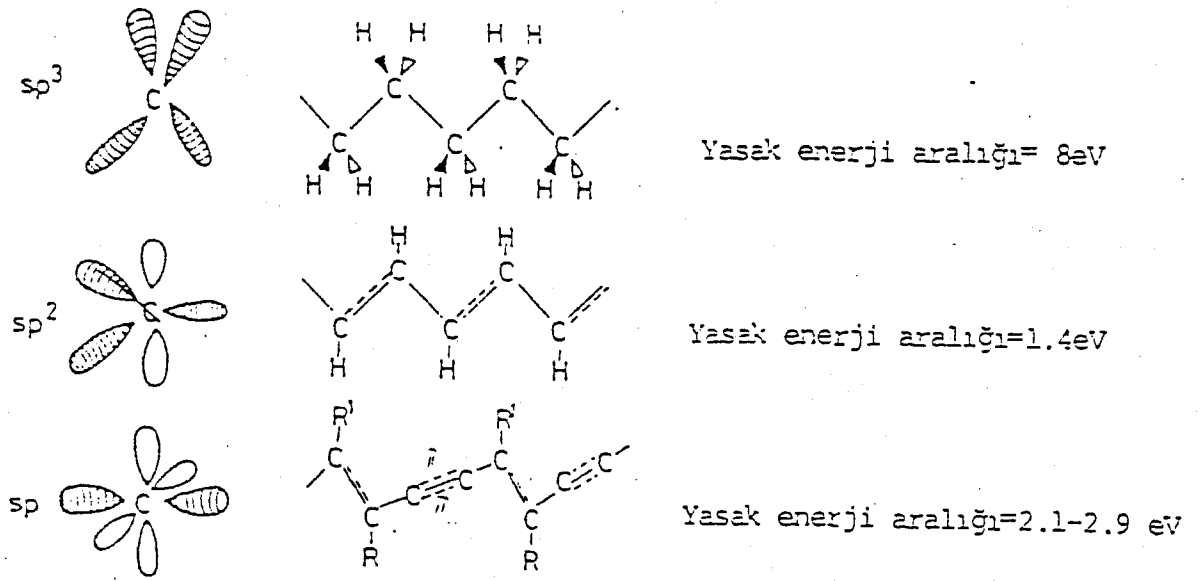
Bilinen en eski iletken polimer olan Polianilin ilk olarak 1862'de Letheby tarafından sentezlenmiştir. Bu madde standart koşullarda anilinin yükseltgenmesiyle oluşturulmuş ve bu maddeye anilin siyahı denilmiştir. Anilin siyahı boyada ve baskı alanlarında kullanılan önemli bir madde idi. İletken polimerlerin araştırılmasının kökü 1960'ların sonlarında Pohl, Katon ve arkadaşlarının, yarı iletken polimerler ve konjuge polimerlerini sentez ve karakterize etmelerine dayanır (Stenger 1998). IBM bilim adamları poli(sülfinitrit) (SN)_x' in iletken olduğunu göstermeleriyle ve 1975'de MacDiarmid'in grubu ve Shirikawa tarafından hazırlanan katkılı poliasetilen filmlerinin iletkenlik değerinin 38 S/cm'ye çıktığını yayınlamalarıyla iletken polimer çalışmalarına ilgi daha çok artmıştır (Naarmann 1992).

İletken polimerlerin deneysel ve teoriksel verilerinin aromatik sistemleri içermesi, araştırmacıların yeni çalışmalara daha istekli olmasını sağlamıştır. Polienlere ve poliaromatiklere ait poliasetilen, polianilin, polipirol, politiyofen gibi iletken polimer çeşitleri yoğun bir şekilde çalışılmakta ve bu çalışmalarla ilgili birçok makale yayınlanmaktadır. Günümüzde; elektriksel, mekaniksel, optiksel ve termal özellikleri yönünden iyi düzenlenmiş polimerlerin eldesindeki çabalar bir çok araştırma grupları tarafından devam etmektedir. Bazı iletken polimerlerin yapıları şekil 1.1'de görülmektedir.

İLETKEN POLİMER	YAPISAL FORMÜLÜ	İLETKENLİK S/cm
Poliasetilen		10^3
Polipirol		600
Politiryofen		200
Polianilin		10
Poliparafenilen		500
Polifenilvinilen		1
Poliparafenilsülfid		20
Polizotiyonaftalin		50

Şekil 1.1. Bazı polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri (Kumar ve Sharma 1998).

İletkenler polimerlerin en önemli özelliği C=C konjuge bağlarıyla bağlanmalarıdır. (Naarmann 1992). Karbon bileşikleri tetragonal, trigonal veya lineer yapıda olabilirler. sp^3 hibridi içeren tetragonal yapıda karbonun bütün elektronları dört hibrit orbitaline yerleşmişlerdir. Doymuş C-C bileşiklerinde görülen bu yapıda C-C bağına yerleşen elektronları uyararak oldukça yüksek enerji gerektirir. Bu bakımdan bu bileşikler geniş band aralığına sahip yalıtkanlardır. Trigonal sp^2 hibridi ve sp hibridi içeren bileşiklerde hibrit orbitallerinin dışında elektron içeren p-orbitalleri vardır. Şekil 1.2' de karbon bileşiklerinin hibrit orbitalleri görülür. Bu orbitallerin örtüşmesi ile oluşan π bağındaki π elektronları metalik davranışı neden olurlar. Fakat yine de bu birleşim polimeri iletken yapmaya yeterli değildir.



Şekil 1.2. Karbon bileşiklerinin hibrit orbitalleri (Arca.M. 1986).

Bundan dolayı iletken polimerlerin hızlı gelişmesine engel olan başlıca etken polimerlerin üzerinden elektrik akımının nasıl geçtiği kavramının geç anlaşılmasıdır. Bu araştırma alanındaki temel amaç tekrar eden polimer birimlerinin kimyasal yapısı ve onların elektriksel özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamaktır. İletken polimerlerin iletkenlikleri, bu malzemelerin indirgenme veya yükseltgenmesi (katılama reaksiyonları) ile sağlandığı bulunmuştur.

1.2. İletken Polimerlerin Sentezi

Her ay yeni bir iletken polimer yapısı rapor edilmektedir (Stenger 1998). İletken polimerlere dönüşebilen monomerlerin sentezinde tek bir metot yoktur. İletken polimerlerin eldesinde π -elektron konjugasyonunun genişletilmesi önemli konudur. İletken polimerler aşağıdaki tekniklerin herhangi biri ile sentezlenebilirler;

- 1.Kimyasal polimerizasyon
- 2.Elektrokimyasal polimerizasyon
- 3.Fotokimyasal polimerizasyon
- 4.Metatez polimerizasyonu
- 5.Plazma polimerizasyonu
- 6.Piroliz

Yukarıdaki bütün kategoriler arasında kimyasal polimerizasyon büyük miktarlarda iletken polimerlerin hazırlanmasında en fazla kullanılan metottur. Kimyasal polimerizasyon monomerlerin yükseltgenmesiyle katyon radikallerine dönüşmesi ve bunların birleşerek dikasyonları oluşturması ve olayın tekrar etmesiyle polimerlerin meydana getirilmesini takip eder. Konjuge polimerlerin bütün türleri bu teknik ile sentezlenebilir (Kumar ve Sharma 1998).

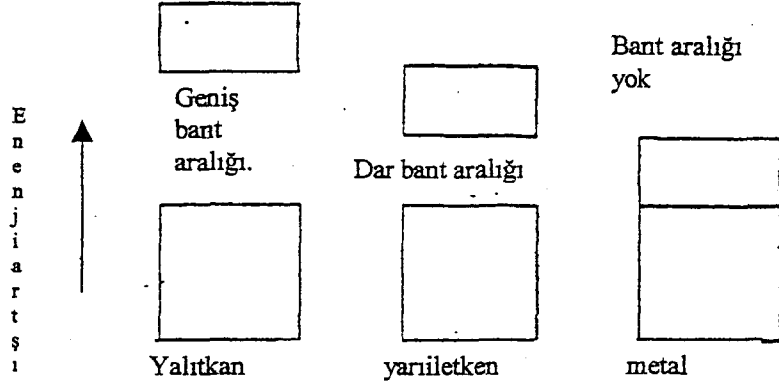
Çoğu durumlarda elektrokimyasal polimerizasyon kimyasal metottan daha çok tercih edilir. Çünkü kimyasal yükseltgenmeye nazaran bu metot film kalınlığı ve morfolojisinin daha iyi kontrolünü ve daha temiz polimerlerin oluşumunu sağlar (Sadki ve diğ. 2000). Elektrokimyasal polimerizasyonunun tercih sebebi olmasının başka avantajları da vardır. Bunlar;

- 1.Tepkime oda sıcaklığında gerçekleşmektedir.
- 2.Potansiyel veya akımı değiştirerek film kalınlığı kontrol edilebilmektedir.
- 3.Polimer filmleri elektrot yüzeyinde oluşmaktadır.
- 4.Homojen bir film elde edilebilmektedir.
- 5.Polimer katılanması film oluşumu ile aynı zamanda gerçekleşmektedir.
- 6.Kopolimer elde edilebilmektedir.

Elektrokimyasal polimerizasyonda, filmler genelde elektrolit çözeltisi varlığında uygun monomerin anodik yükseltgenmesiyle çalışma elektrodu üzerinde toplanır. Potansiyostatik (Sabit gerilim), galvanostatik (Sabit akım) ve potansiyodinamik (Gerilim taraması) metotlarını içeren değişik elektrokimyasal teknikler kullanılabilir (Sadki ve diğ. 2000).

1.3. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi

Herhangi bir maddenin elektriksel özellikleri onların elektronik yapılarıyla belirtilmektedir. Maddelerin elektronik yapılarını en akla uygun şekilde açıklayan teori bant teorisidir Şekil 1.3.



Şekil 1.3. Bant yapılarının modeli.

Bant boşluğu dolu orbitallerin en üstündeki seviye ile boş orbitallerin en altındaki seviye arasında kalan enerji boşluğudur. Metallerin bant boşlukları yoktur, bunun anlamı yüksek elektron hareketlerine ve iletkenliğe sahiptirler.

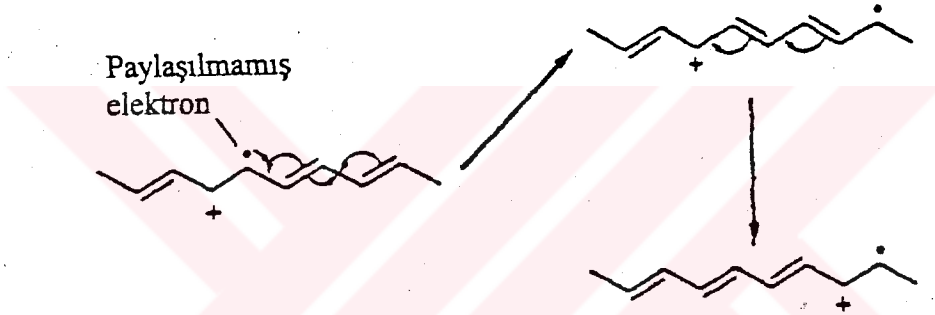
Yarı iletkenlerin dar bant boşlukları vardır (2.5-1.5 eV). İletkenlik uyarılmış elektronların değerlik bandından, iletkenlik bandına geçişi ile olur. Eğer bant aralıkları geniş ise (>3 eV) elektronların oda sıcaklığındaki termal hareketleri elektronların boşluğu geçmesi için uyardır yetersizdir ve madde bir yalıtkandır.

İletken polimerler, kısmen boş veya kısmen dolu bantları olmaksızın iletkenliklerinin olmasında özeldirler. Polimerlerin elektriksel iletkenlikleri basit bant teorisi ile açıklanamamaktadır. Örneğin basit bant teorisi poliasetilen ve polipiroldeki yük taşıyıcıların (elektronlar veya boşlukların) spinsiz olduğunu açıklayamamaktadır. Elektronların veya boşlukların organik polimerlerdeki yük taşımından sorumlu olduğu kabul edilmektedir. Solitonlar, polaronlar ve bipolaronlar; katı hal fiziğinde kullanılan bu kavramları 1980 yıllarında kimyacılar da kullanmaya başlamışlardır.

Katı hal fiziğinde, polimerin bazı kısımları üzerinde (birkaç monomer üzerinde) kısmen delokalize olan bir radikal katyonuna polaron denir ki polaron bir radikal katyondur, eğer polaron içeren yükseltgenmiş polimerden başka bir elektron uzaklaştırılırsa iki olay meydana gelebilir. Bu elektron, polimer zincirinin başka her

hangi bir kısmından ayrılabilir, böylece başka bir bağımsız polaron oluşur veya birinci polaron seviyesinden özel dikasyonlar oluşturmak için ayrılabilir bunları katı hal fizikçileri bipolaronlar diye adlandırır. Bipolaron bir diradikal dikatyondur. Düşük katkılama seviyeleri polaronları artırır. Oysa yüksek katkılama seviyeleri bipolaronları üretirler.

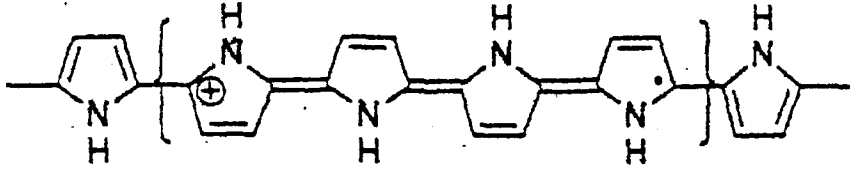
Bipolaronun yapısal deformasyonu da vardır. Bipolaronun iki pozitif yükü bağımsız değildir, bir çift gibi rol oynarlar. Polaronların ve bipolaronların ikisi de hareketli olup konjuge sistemdeki tek ve çift bağların yeniden düzenlenmesiyle polimer zinciri boyunca hareket ederler. Şekil 1.4.



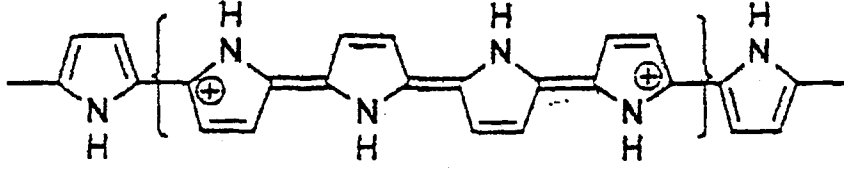
Şekil 1.4. Çift bağların yer değiştirmesiyle konjuge polimer zincirinde polaron üretimi.

Polipirolde düşük katkılama konsantrasyonları paramagnetik polaronları oluşturur bunlar katkılama derecelerinin artışı ile spinsiz bipolaronlara dönüşürler ve bipolaronlar dört pirol halkası üzerinde yayılırlar.

Dört pirol halkasından oluşmuş yüklü kısım, çift ve tek bağların düzenlenmesiyle zincir boyunca dolaşabilir. Bu durum şekil 1.5'te görülür.



Dört birim üzerine yayılan polaron



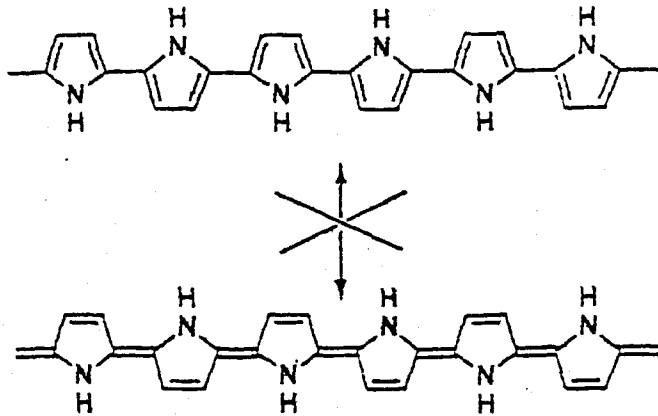
Dört birim üzerine yayılan bipolaron

Şekil 1.5. Pirolda polaron ve bipolaron yapılar.

Poliasetilenin temel halinde iki eşit rezonans formu vardır. Bu yapıda bipolaron iki bağımsız katyona ayrılır ve soliton diye adlandırılır. Temel halde eşit rezonans formları olmayan polimerlerde solitonlar oluşmazlar, polipirol, politiyofen ve polifenilen gibi. Bu polimerler (nondegenerate) bozunmamış polimerler diye adlandırılırlar. Çünkü rezonans halleri eğer zorlama ile karşılaşırsa aynı halde kalmazlar. Şekil 1.6 ve Şekil 1.7’da gösterilir.



Şekil 1.6. Katılanmamış poliasetilenin iki benzer hali.



Şekil 1.7. Polipirolün iki rezonans hali birbirine eşit değildir.

Polaronlar ve bipolaronlarla iletkenlik, bozunmamış temel hal içeren polimerlerdeki yük hareketlerinin en bilinen mekanizması olarak düşünülmektedir (Kanatzydiz 1990).

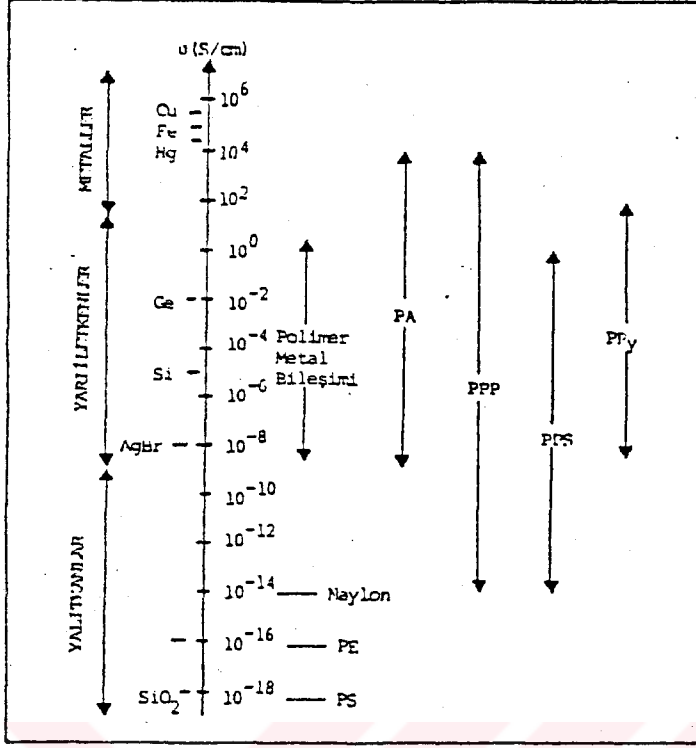
1.4. İletken Polimerlerin Karakterizasyonu

Diğer polimerler gibi iletken polimerler de birçok analitik tekniklerle karakterize edilebilirler. Bunlardan birkaçının içeriği şöyledir; elektroanalitik yöntemler; iletken polimerdeki redoks işlemlerinin anlaşılması ve piller ile elektrokromik aygıtlarda kullanılacak aday maddelerin değerlendirilmesinde; diferansiyel taramalı kalorimetri ve termogravimetrik analiz; iletkenliğin sıcaklığa, elektrik alana ve manyetik yatknlığa bağlılığı ile iletkenliğin mekanizmasını anlamak için camısı ve erime geçiş sıcaklıkları ve filmin bozunum sıcaklığının belirlenmesinde, elektrokromik pencere ve doğrusal olmayan optik maddelerin yapısal bilgi, zincir düzenlenmesi ve molekül hareketleri için nükleer magnetik rezonans, molekül ağırlığı için jel geçirgenlik kromatografi, titreşim hareketlerinin belirlenmesinde IR ve raman spektroskopisi, kristal yapıları anlamak için X-ışını analizlerinin çeşitli türleri kullanılmaktadır. (Stenger 1998).

1.5. İletken Polimerlerde Katkılama

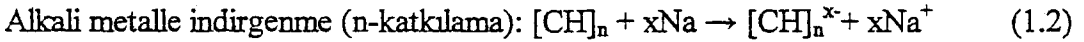
Katkılama, gaz veya çözelti fazındaki yük transfer maddelerinin (katkı maddesi) konjuge polimerleri kimyasal olarak doğrudan etkimesiyle veya elektrokimyasal yükseltgenme -indirgenme ile gerçekleşir.

Polimerlerin iletkenliği, yükseltgen-indirgen substitüentlerle veya donör-akseptör radikalleri ile artabilir. Shirakawa ve Ikeda poliasetilenin katkılanmasında iletkenliğin 10^9 - 10^{13} kat kadar arttığını bulmuşlardır (Kumar ve Sharma 1998). Şekil 1.8'de bazı katkılanmış polimerlerin iletkenler yarı iletkenler ve yalıtkanlarla karşılaştırılması görülmektedir.



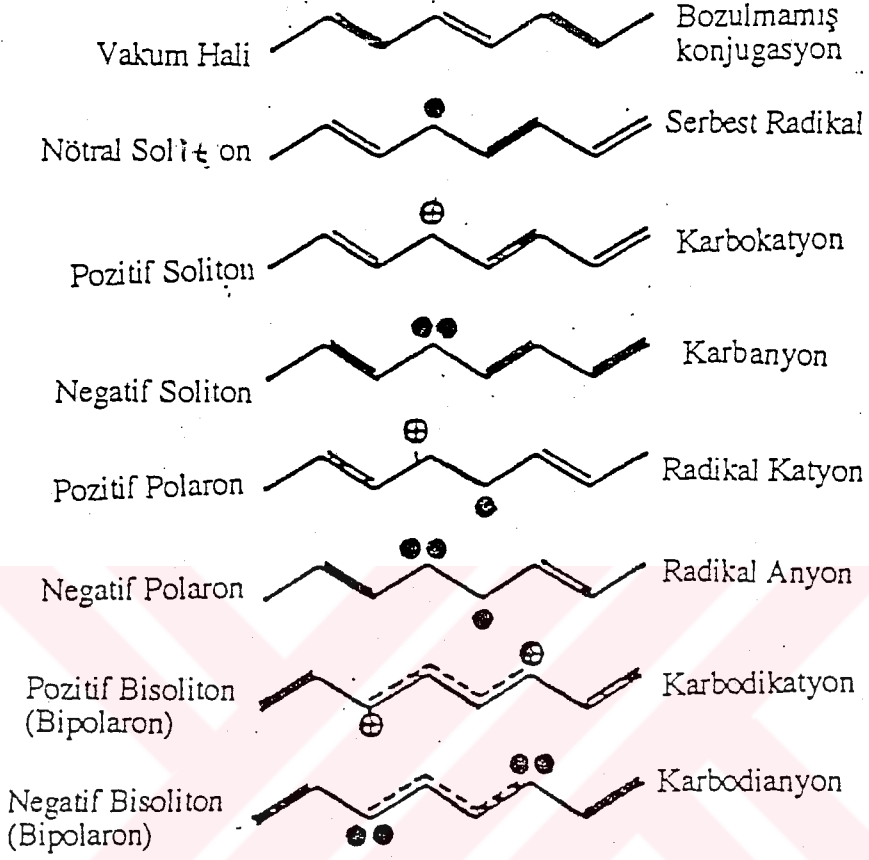
Şekil 1.8. İletken polimerlerin iletkenliklerinin iletken, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması.

Daha önce belirtildiği gibi yükseltgenme ve indirgenme olmak üzere iki tür katkılama vardır. PA' nin katkılanımı söz konusu olduğunda tepkimeler aşağıdaki gibi olur.



Katkılanmış polimer bir tuzdur. Ne var ki akımı yaratan iyodür yada sodyum iyonlarının hareketi değil, konjüge çift bağlardan gelen elektronlardır. İyodürle katkılanmış PA nin X- ışını diffraksiyon çalışması PA zincirinde ki C-C bağ uzunluğu donör katkılamayla artarken akseptör katkılamayla azaldığını gösterir. Katkılama çoğunlukla kantitatifdir ve taşıyıcı konsantrasyonu katkı konsantrasyonuyla direkt orantılıdır. Polimerlerin katkılanması konjügaryonal bozuklukların oluşmasına yol açar. Şekil 1.9'da bozulmadan oluşan konjügaryon

hatalarının poliasetilendeki gösterimi görülmektedir. Bunlar polimer zincirindeki solitonlar, polaronlar ve bipolaronlardır.

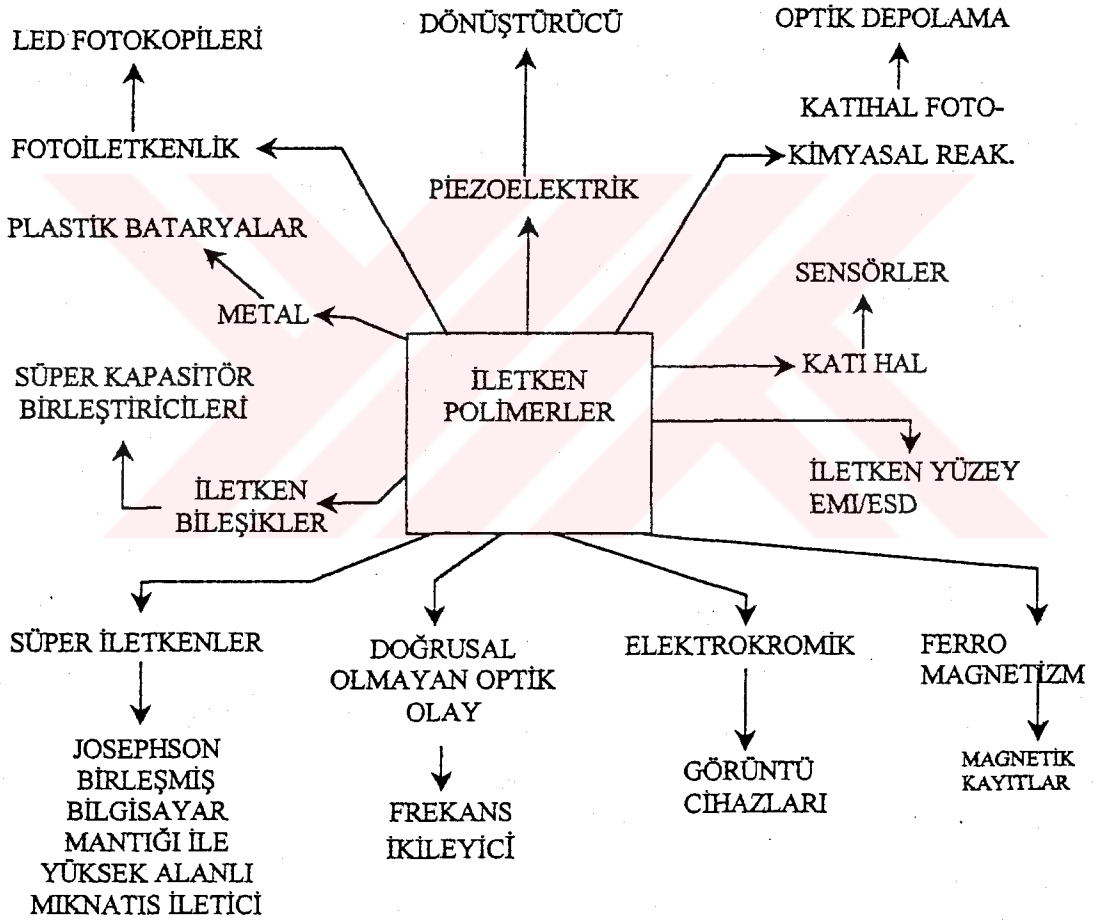


Şekill.9. Konjugasyon hatalarının poliasetilen üzerinde gösterimi.

Katkılama yapan maddeler veya katkılar, güçlü yükseltgeyici veya güçlü indirgeyicilerdir. Bunlar, kolayca iyonları, organik katkıları ve polimerik katkıları oluşturabilen nötral moleküller ve bileşikler veya inorganik tuzlar olabilir. Katkıların yapıları iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynarlar. Örneğin perklorik asit katkılı poliasetilen suya ve oksijene (havaya) karşı duyarlı değildir (Kumar ve Sharma 1998).

1.6. İletken Polimerlerin Uygulamaları

İletken polimerlerin uygulama alanları üzerinde geniş çalışmalar yapılmaktadır. Yeni ve işlenebilen polimerlerin sentezindeki kimyasal ve fiziksel gelişmeler, bu polimerlerin yeni teknolojik uygulamaları için fırsatları arttırmıştır. Pirool, tiyofen, anilin ve türevlerinden elde edilen polimerler, polifenilen ve poli(p-heterosiklik vinilenler)'in elektrik ve elektronik endüstrisinde metal ve yarı iletkenlerin yerine geçeceği beklenmektedir. Çünkü iletken polimerler olağanüstü özelliklere sahiptir. Ayrıca metallerin bir kısmı zehirli ve çevreye zararlıdır. Bu alana özgü teknolojik uygulamalar şekil 1.10'da görülmektedir.



Şekil 1.10. İletken polimerlerin teknolojik uygulamaları (Kumar ve Sharma 1998).

İletken polimerler hem yükseltgenmiş veya indirgenmiş (iletken) durumlarında hemde nötral (yalıtkan) durumlarında kullanım alanları bulmuşlardır. Bunlar özetlenirse;

-Korozyon önleyici olarak; bu polimerler iletken durumlarında korozyon önleyicidirler. Anti-korozyon kaplamalarda kullanılan krom ve kadmiyum gibi metaller çevreye zararlıdır. Korozyon önleyici olarak iletken polimerlerin kullanılması Mac-Diarmin tarafından 1985'te ortaya atılmıştır ve iletken polimerlerin metal yüzeylerini korozyona karşı korumasında başlatılan çalışmalar aynı yılda yayınlanmıştır. Birçok korozyon önleme çalışmaları PANI (polianilin) üzerinde yoğunlaşmış olmasına rağmen diğer konjuge polimerlerde çalışılmaktadır.

-Sensör ve elektromekanik aygıtlarda; iletken polimerlerden iyonlara duyarlı sensörler geliştirilebilir ve pazarlanabilirler. İletken polimerler, yükseltgenme hallerine bağlı olarak hacimde değiştirirler bu yüzden iletken polimerler elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirebilirler. Yükseltgenme değişiminin verdiği şekil değiştirmeye çalışan PA (poliasetilen) ve PPy (polipirol) tabanlı aktivatörler konusunda çalışmalar yapılmıştır. İlk 'öz içerikli' aktivatörler Mac-Diarmin ve çalışma arkadaşları tarafından sunulmuştur.

-Pillerde; piller iletken polimerlerin uygulama alanlarından ilk ticari olarak kullanılandır (Stenger 1998). İletken polimerlerin, elektrik iletkenliği şarj edilebilir pillere uygun katot olarak kullanılmasını sağlar. Bu maddelerin kolay üretilebilirliği, düşük fiyat ve hafif olması gibi birçok istenen avantajı vardır (Kumar ve Sharma 1998). İletken polimerler lityum bazlı yüksek güç yoğunluğuna sahip pillerde hala kullanıma potansiyelleri vardır. Bu tür piller lityum ve polimer arasındaki yüksek gerilim farkını kullanarak yüksek güç yoğunluğunu elde ederler.

-Elektrokromik aygıtlarda; iletken polimerlerin elektrokromik aygıtlarda en yaygın kullanımı elektrokromik pencerelerdir. Bu pencerelerin üretilmesiyle bazı iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri kolaylıkla açıklanabilir. Aletsel uygulamalarda iletken polimerler saydam ve mat durumlar için en azından onbin döngü korumak zorundadır.

-Kontrollü-salınım uygulamaları; iletken polimerlerin diğerk bir uygulama alanı kontrollü-salınım aygıtlarıdır. Bu aygıtlarda iyonlar seçici olarak serbest bırakılır. Bu özellikle biyolojik uygulamalarda kullanılır.

-Radar uygulamalarında; radyosal yönlendirme ve menzilleme (RADAR). Elektromanyetik olarak seçilmiş bir hedeften geri saçılan elektromanyetik dalgaları kullanır ve bu dalgalardan elde edilen sinyali bir alıcı yardımı ile analiz ederek bir cismin yönü ve hızı hakkında bilgi edinilir. İletken polimerler, mikrodalgasal ışımanın yarısından çoğunu emerek bu sinyallerin geri dönmesini engeller. İletken polimerler, antenlerdeki radar emicileri, Salisbury ekranları, kamuflaj ve diğerk tür kalkanlama olarak askeri uygulamalarda ilgi çekicidir.

-Kızıl ötesi polarizleyicilerde; PANI temelli kızıl ötesi polarizleyiciler yapılmıştır ve bunların ticari olarak pazarlanan metal kablo polarizleyicileri kadar iyi olduğu kanıtlanmıştır.

-Işık yayan diodlar (LED); Friend ve çalışma arkadaşlarının poli(para-fenilvinilen)'in nötral hali üzerindeki elektrolüminesans çalışmaları yayımlandıktan sonra bu alandada kullanımlar araştırılmaktadır. LED'ler; poli(para-fenilvinilen) türevleri ve politiyofen türevleri kullanılarak yapılmaktadır. Bu konuda birçok makale yayınlanmıştır (Stenger 1998).

BÖLÜM 2. POLİPİROL

2.1. Giriş

Poliasetilenin elektron çekici veya elektron alıcılarla katkılandığında iletkenliği arttığından beri, elektrik iletken polimerlere ilgi çok artmıştır. İletken polimerlerden, biri olan polipirol en çok çalışılan polimerlerden birisidir (Lee ve diğ. 2000). Bunun en önemli nedeni pirolün kolaylıkla yükseltgenebilmesi ve ticari uygunluğudur. Polipirol çevresel kararlılık, iyi redoks özelliği ve yüksek iletkenlik sağlaması gibi birçok avantajlar içerir (Sadki ve diğ 2000). Polipirol kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyonla hazırlanabilir. Bu iletken polimerlerin becerikliliği, polimer içine, geniş çeşitlilikteki karşıt iyonları içermesine olanak sağlamasıdır. Bu sonuçla, polipirolün iletkenliği ve özellikleri nitrat, klorit, sülfat, tetrafloroborat, tetrametil amonyum toluen sülfonat, anthraquinon-2-sülfonat benzen-sülfonat, polistirensülfonat, polivinilsülfat, polivinilalkol ve EDTA gibi anyonların katkılanmasıyla değişmektedir (Yuan ve diğerleri 1999).

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu iletken polimer maddelerin eldesindeki ilk deneylerden biridir. Dall'Olio ve arkadaşları 1968'de sülfürik asit ortamında pirolün yükseltgenmesi ile platin elektrot üzerinde toz halinde film gözlemişlerdir. Pirol siyahı olarak bilinen ve 8 S/cm iletkenliğe sahip olan bu filmin yaklaşık olarak %75'i pirol ve %25'i sülfat iyonları içerdiği kimyasal analizlerle belirlenmiştir. 1975'de Diaz ve arkadaşları; 0.1 M tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF₄) içeren asetonitril çözeltisi içinde 0.06 M pirol monomerinin sabit akımda yükseltgenmesi ile platin anot üzerinde mavi-siyah pirol filmleri elde etmişlerdir (Diaz ve diğ. 1979).

Daha önce belirtildiği gibi elektrokimyasal yöntem, filmlerin kalınlığının ve morfolojisinin daha iyi kontrol edilmesi nedeni ile kimyasal yöntem nazaran çoğu zaman tercih edilir. Polipirol filmlerinin özellikleri elektropolimerizasyon koşullarına bağlıdır. Polimerin elektro biriktirilmesindeki mekanizma ve farklı basamakları

anlamak özellikle önemlidir. Bu bilgiyle birlikte, filmlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerin anlaşılması ile daha iyi özelliklere sahip polipirol filmleri elde edilebilir.

2.2. Elektropolimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyonda, istenen anyonik katkı tuzu içeren uygun çözücüde çözülmüş monomer anodik gerilimin uygulanmasıyla elektrot yüzeyinde yükseltgenir. Elektrokimyada çözücü ve elektrolitin seçimi özellikle önemlidir çünkü çözücü ve elektrolitin ikisinde monomerin yükseltgenme geriliminde kararlı olmalı ve iyonik olarak iletken ortam sağlamalıdır.

Monomerin yükseltgenmesi ile monomerin radikal kationu oluşur ve bu radikal kation çözeltide bulunan diğer monomerlerle tepkimeye girerek oligomerik ürünleri ve sonra polimeri oluşturur. Polimerdeki konjügasyonun genişlemesi monomere göre daha düşük yükseltgenme geriliminde oluşur. Bu yüzden polimerin sentezlenmesi ve katkılanması genelde eş zamanlıdır. Filmin elektriksel nötralitesini sağlamak için anyon polimer içine alınmakta ve reaksiyon sonunda kalınlığı kontrol edilebilen polimerik film anot üzerinde oluşmaktadır.

Anot; platin, altın, camsı karbon, kalay veya indiyum-kalay oksit kaplı cam gibi çeşitli maddelerden yapılabilir. Elektrokimyasal polimerizasyon genelde potansiyostatik veya galvanostatik metotlarla başarılmaktadır (Sadki ve diğ. 2000). Genelde, potansiyostatik koşullar ince filmlerin oluşmasına izin verirken, galvanostatik koşullar kalın filmlerin oluşmasına izin verirler (Kumar ve Sharma 1998). Bu teknikler, büyüme mekanizmasının kalitatif olarak incelenmesinde uygundur. Taramalı voltametri gibi potansiyodinamik teknikler polimerizasyonun ilk basamaklarındaki redoks özellikleri hakkında kalitatif bilgi verir. Ayrıca elde edilen polimer filmlerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde faydalıdır.

2.2.1. Polipirol oluşumu için önerilen elektropolimerizasyon mekanizmaları

Elektropolimerizasyon mekanizmaları, tartışmalı bir konudur çünkü bugüne kadar birçok mekanizma önerilmiştir. Reaksiyonun farklı basamaklarının belirlenmesinde

karşılaşılan zorlukların en önemlisi polimerizasyon hızıdır. Buna ek olarak polipirolün çözünmemesi ve kristal yapıda olmaması yapısal karakterizasyonunun ve fiziksel özelliklerinin analizini oldukça zorlaştırmaktadır. Sonuç olarak, elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması hakkında araştırmacılar arasında ortak bir anlaşma bulunmamaktadır. Polipirol oluşumu için üretilen mekanizmalar aşağıda verilmiştir.

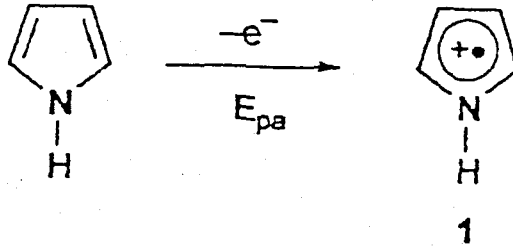
2.2.1.1. Diaz mekanizması

Diaz ve çalışma arkadaşları tarafından tanımlanan mekanizma, literatürde en fazla karşılaşılan mekanizmadır. Waltman ve Bargon (Waltman ve Bargon 1984) bu mekanizmayı, radikal katyonların paylaşılmamış elektron yoğunluğu ve reaktivliği arasındaki korelasyona dayanan teorik çalışmalarla saptamışlardır.

2.2.1.1.1. Reaksiyonun farklı basamakları

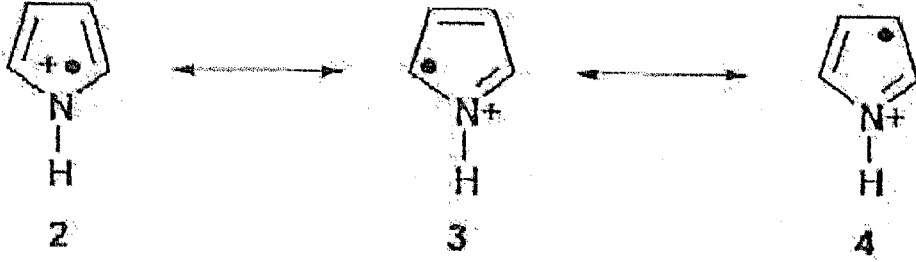
Bu mekanizma elektron aktarımı ile başlar (E) ve bir dizi kimyasal reaksiyonlar (C) ve elektron aktarım reaksiyonlarıyla devam eder. ECE teriminin genişletilmiş hali olan E(CE)_n terimi film oluşumunu içeren tüm reaksiyonların tanımlanmasında kullanılır. Mekanizma aşağıdaki reaksiyon adımlarıyla açıklanabilir:

1. Adım: Bu adım R monomerinin elektrot yüzeyinde yükseltgenmesiyle katyon radikal R⁺ (1) oluşumunu belirtmektedir. (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Radikal katyonun oluşması.

Bu kationun birkaç rezonans hali Şekil 2.2’de görülmektedir.

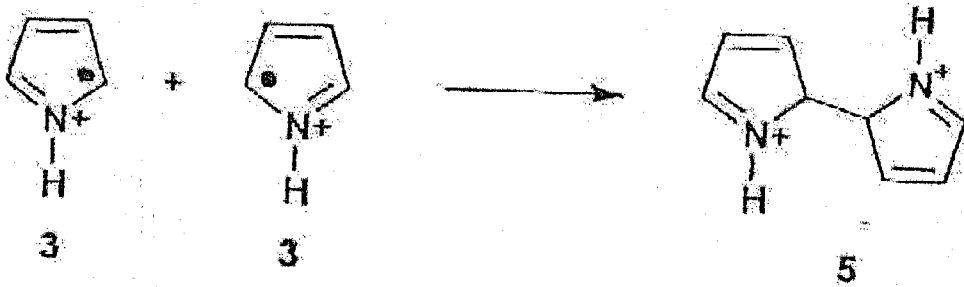


Şekil 2.2. Radikal kationun rezonans halleri.

Monomer R^{+} ’ya yükseltgendiğinden, elektron aktarım reaksiyonu, çözeltideki R' nin elektrot yüzeyine difüzyonundan daha hızlıdır. Bunun sonucunda uygulanan gerilimde, elektroda yakın olan monomerik moleküller kendilerini R^{+} ’ya yükseltgenmiş bulurlar. Bu da R' nin elektroda doğru sürekli difüzyonuyla elde edilen R^{+} ’nin konsantrasyonunun artmasıyla sonuçlanır. Bu monomerik radikal kationlar kendi reaktivliklerine bağlı olarak farklı reaksiyonlara yönlenebilirler:

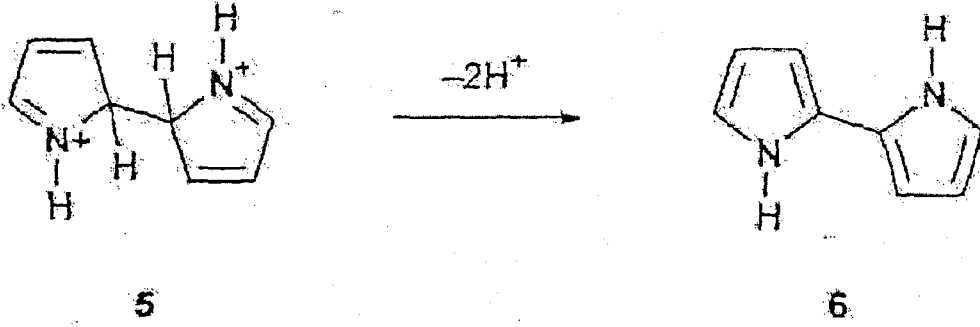
- R^{+} bir dereceye kadar kararlı olduğunda çözeltiliye difüzyon olabilir ve düşük molekül ağırlıklı çözünebilen ürünler oluşturmak için tepkimeye girer.
- R^{+} çok kararsız olduğunda elektrodun yakınında çözücü veya anyonla hızlıca tepkimeye girer ve düşük molekül ağırlıklı çözünebilen ürünler oluşturur.
- Bu iki sınır arasında, R^{+} dimerizasyon reaksiyonuna da uğrayabilir.

2. Adım: Bu R^{+} radikal kationu, şekil 2.3’te gösterildiği gibi 3’üncü rezonans haliyle α -pozisyonunda en fazla paylaşılmamış elektron yoğunluğuna sahiptir ve iki radikal aralarında birleşmesi α -pozisyonları arasında bağ oluşumu ile sonuçlanarak dihidromer dikatyon (5) oluşur.



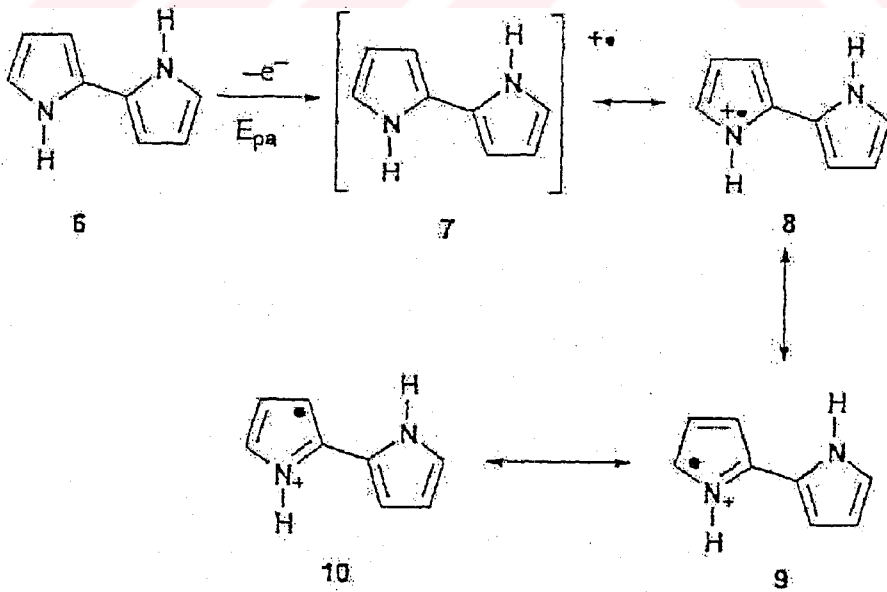
Şekil 2.3. Radikal kationların dimerize oluşturması.

3. Adım: İki protonun kaybedilmesiyle aromatik dimer 6 (kararlı adım) oluşur. (Şekil 2.4).



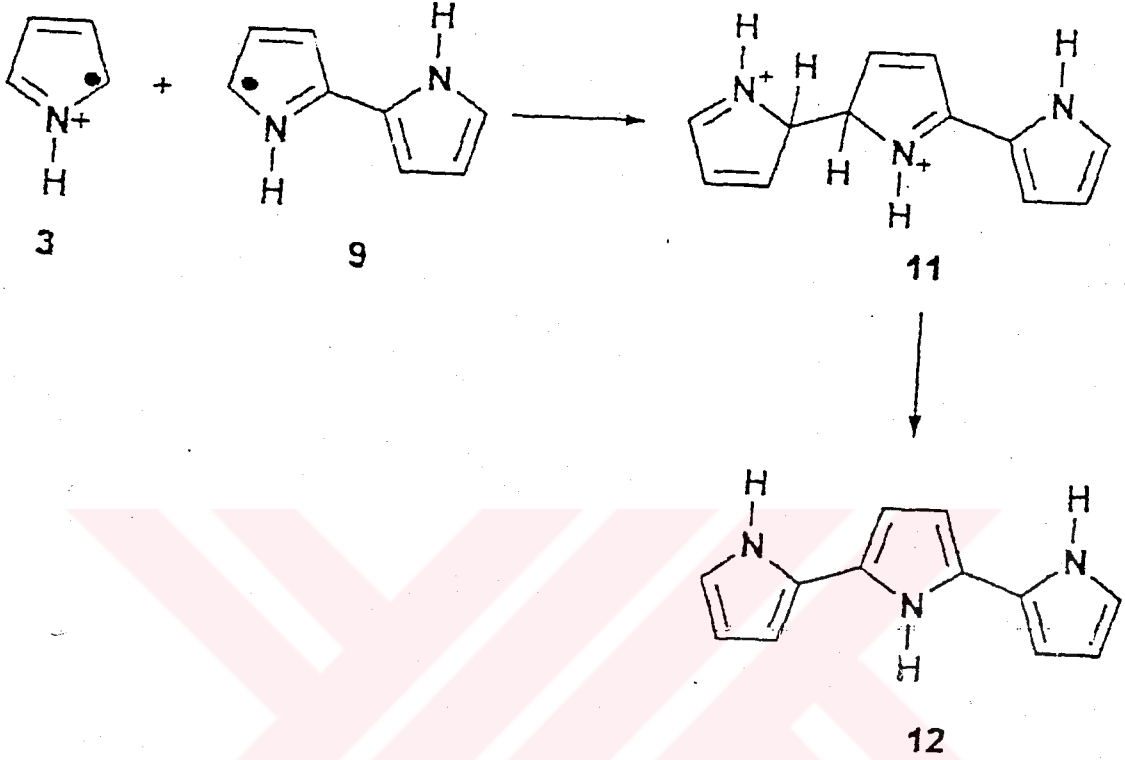
Şekil 2.4. Kararlı dimerin oluşumu.

4. Adım: Polimerizasyon reaksiyonu dimer 6'nın katyon radikaline (7) yükseltgenmesi ile devam eder. Bu durumda paylaşılmamış elektron iki halka üzerinde delokalize olduğunda, dimer 6'nın yükseltgenme gerilimi monomerin yükseltgenme geriliminden daha düşüktür. Böylece dimer 6 monomerin yükseltgenmesi için uygulanan gerilimde çok daha kolay yükseltgenebilir. Dimerin 5-5' konumları eşit olarak çok reaktif bölgelerdir ve 9 ile gösterilen rezonans hal diğer hallerden daha baskındır. (Şekil 2.5).



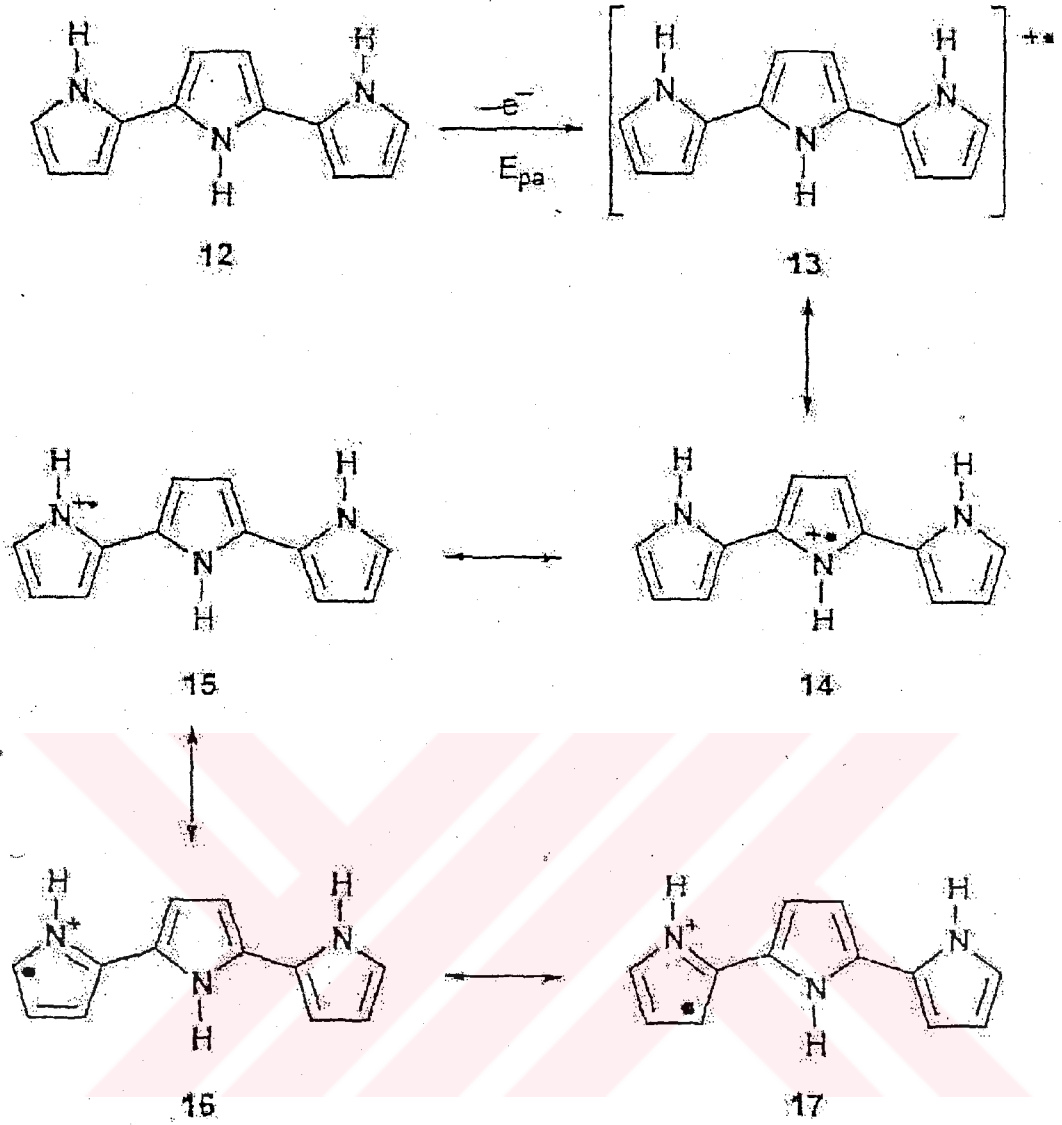
Şekil 2.5. Dimer 6'nın yükseltgenmesi ve oluşan katyonun rezonans halleri.

5. Adım: 9.cu rezonans hali monomer radikal katyonu (3) ile trimer dikatyonu (11) oluşturmak için tepkimeye girer. Trimer dikatyonu da nötral trimer 12'yi vererek bir proton ayrıştı olur. (Şekil 2.6).



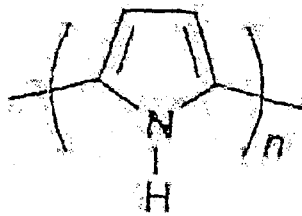
Şekil 2.6. Nötral trimer oluşumu.

6. Adım: 12'nin elektro-yükseltgenmesi 13 radikal katyonunu verir. (Şekil 2.7). Trimer 5-5' (α -konumu) ve 3-3' (β -konumu) konumlarından oligamerlerle birleşme reaksiyonuna uğrayabilir. β -konumları sterik olarak engellendiğinde α - birleşmesi üstün olacaktır. Buna rağmen, oligomer zinciri, büyüdükçe α -birleşmesi yalnızca görülen birleşme olmayacaktır. Zincir uzunluğu arttıkça β -bağların oluşum sayısında artar. Street XPS kullanarak üçtebir pirol biriminin yapısal düzensizlikten etkilendiğini göstermiştir. Bu β -birleşmesi polipirolün zayıf kristalinitesinin sorumlusudur. β -konumu kapalı olan poli (3,4-dimetilpirol), yalnızca α -birleşmesiyle oluşur ve gerçekten daha iyi kristalinite gösterir.



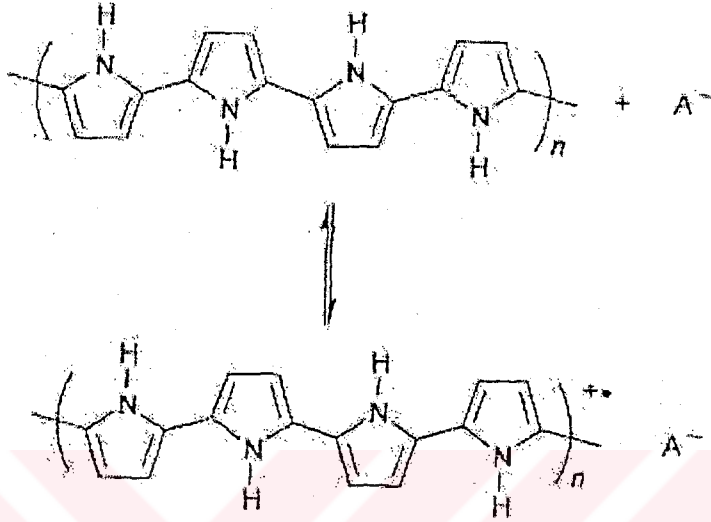
Şekil 2.7. Trimer radikal kationunun oluşumu ve rezonans halleri.

7. Adım: Yükseltgenme, birleşme, proton ayrılışı gibi aynı sıradan geçerek devamlı çoğalmasıyla son polimer ürünü elde edilir. Şekil 2.8'de görülür.



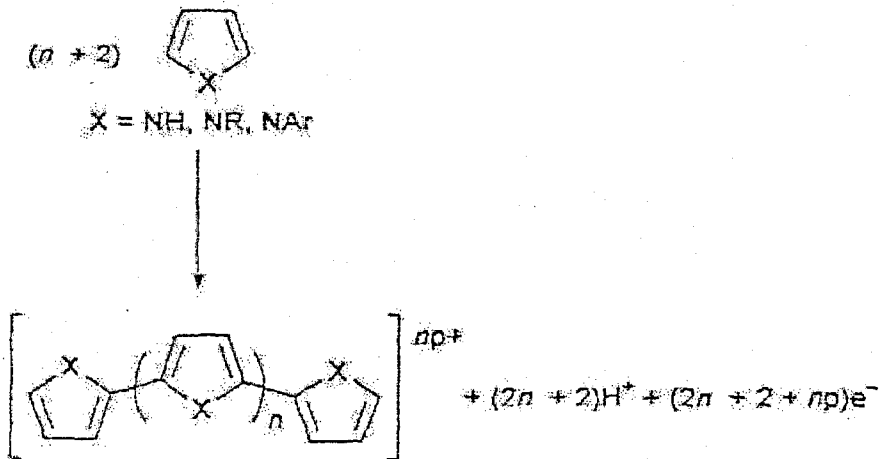
Şekil 2.8. Son polimer ürünü.

8. Adım: Elektropolimerizasyon sonucu nötral ve iletken olmayan polipirol değil yükseltgenmiş polipirol meydana getirir. Gerçekten polimer zinciri her 3-4 pirol birimlerinde bir + yük taşır, ki bunlar, anyonla dengededir. Katkılanmış polimerin yapısı şekil 2.9'da görülmektedir. Burada A elektrolit anyonunu göstermektedir.



Şekil 2.9. Katkılanmış polimerin yapısı.

Filmlerin yaklaşık %65'i polimer ve %35'i anyon (ağırlıkça yüzde) içerdiği saptanmıştır. Bütün polimerizasyon reaksiyonu Şekil 2.10'daki eşitlikle özetlenebilir.



Şekil 2.10. Bütün reaksiyonların tek basamakta gösterimi.

Film oluşumundaki farklı reaksiyonlar, molekül tarafından verilen elektronların sayılarının stokiyometrik belirlenmesiyle takip edilmektedir. Bu değer genelde film oluşumunda 2 elektron olacağı yerde 2 ve 2.7 arasında bulunur. Bu fazla yük, polimerin yükseltgenmesi için harcanır ve bu sayı genellikle polimerde bulunan anyonların sayılarıyla uyusmaktadır.

Bu mekanizmanın elektrokimyasal polimerizasyonun en iyi mekanizma olduğu kanısını temsil eden birkaç sebep vardır. Birincisi, bu mekanizma π -tipi radikalın varlığını gösteren EPR (elektron paramagnetik rezonans) sonuçlarıyla uyumludur. Ek olarak bu mekanizmada belirtilen α -konumundan H'nin ayrılması polimerizasyon süresince çözeltinin pH'ındaki düşüşün gözlenmesiyle uyusmaktadır. Ayrıca bu mekanizma pirol için 2.25 ile 2.33 arasında saptanan reaksiyon süresince harcanan elektronların sayılarıyla da uyusmaktadır. Kronoabsorbsiyon çalışmaları, filmin $t^{1/2}$ ile değil t ile doğrusal olarak büyüdüğünü gösterir. Bu gözlem film büyümesi süresince hız belirleme basamağının elektrot yüzeyine monomer difüzyonunun değil birleşme işleminin olduğunu gösterir. (Sadki ve diğ.2000)

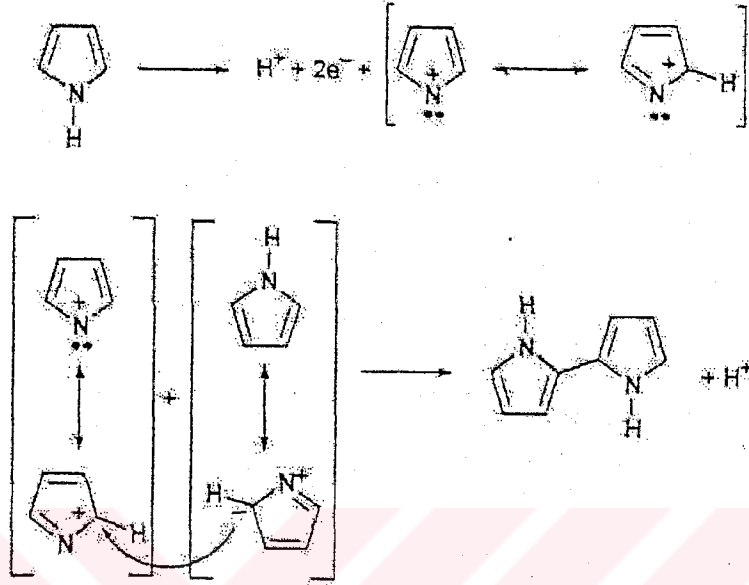
2.2.1.2. Kim mekanizması

K.J.Kim ve grubu başka bir mekanizma önermiştir. (Şekil 2.11). Burada polimerizasyon pirol molekülünün aktif ara ürün Py^+ 'ı oluşturmak için bir proton ve iki elektron kaybetmesiyle başlamıştır. Bu ara ürün nötral pirol molekülü ile dimerize olmakta ve ikinci bir proton kaybetmektedir. Polimer zinciri aynı işlemlerle genişlemektedir. Ellipsometrik çalışmalar tarafından desteklenen çoklu katman modeli Kim tarafından önerilmiştir (Kim ve diğ 1991). Polimer üç aşamada birikir.

1.Reaksiyonun ilk kısmında, monomerin elektrot yüzeyine tutunması.

2.Tek boyutlu yüzeye tutunmuş monomerden kalın elektropolimerleşmiş film ve çözeltideki düşük molekül ağırlıklı polipirol moleküllerinin çekirdeklenmesinin aynı anda oluşumu

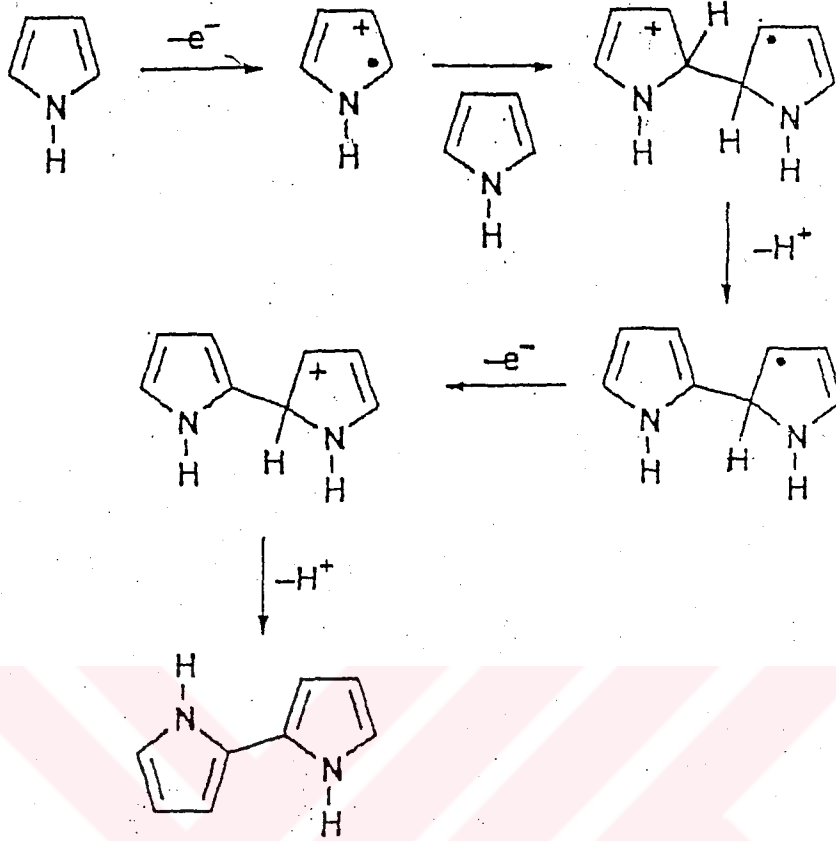
3.Tabaka tabaka üç boyutlu büyüme. Pletcher'in tanımladığı gibi monomerin yükseltgenmesi elektrot üzerinden ziyade polimer üzerinde daha kolay meydana gelir



Şekil 2.11. Kim'in önerdiği mekanizma.

2.2.1.3. Pletcher mekanizması

Pletcher ve grubu farklı bir mekanizma önermektedir. Burada katyon radikali bir elektron kaybıyla oluşur ve katyon dimerini vermek üzere nötral molekülle tepkimeye girer. Sonra katyon dimer ikinci bir elektron ve iki proton kaybederek nötral dimer oluşur. Satoh ve grubu bu birleşme mekanizmasını, iki katyon radikali arasındaki klasik birleşmeyle karşılaştırarak çalışmışlardır. Deneysel sonuçlarının açıklamasını bir elektrofilik aromatik sübtütusyon (katılma) reaksiyonuna uyan monomer molekülü ve bir katyon radikali arasındaki çiftleşmesiyle yapmışlardır. (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Pletcher mekanizması.

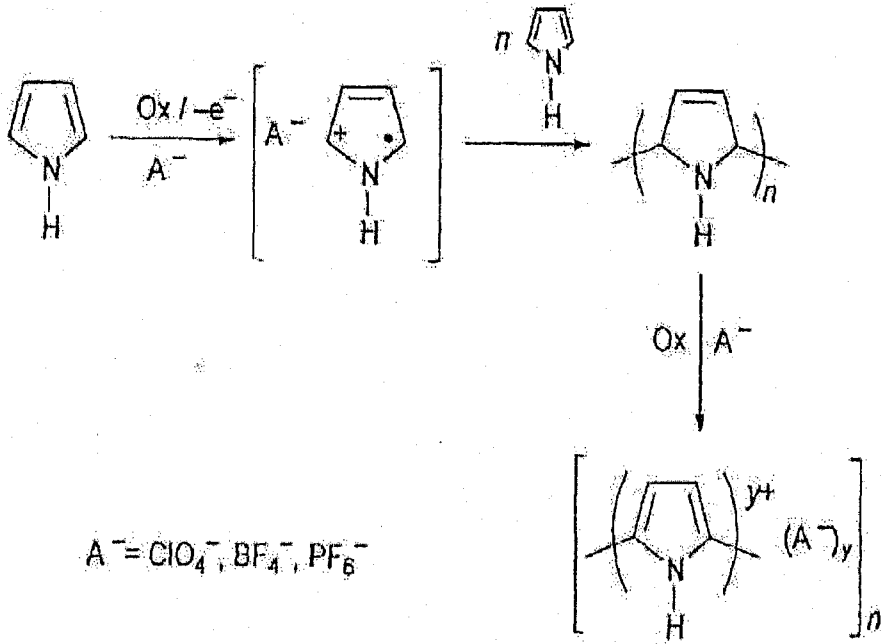
Bu birleşme reaksiyonunun ve sonuçta polimerizasyonun monomer konsantrasyonuyla etkilendiği ve polimerizasyon akımının pirol konsantrasyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir. Buna rağmen Satoh'un önerdiği birleşme reaksiyonuna, nötral molekülün radikal katyona eklenmesindeki simetri yasağı ve buradan yüksek aktivasyon enerjisinin gerekliliğini moleküler orbital hesaplamalarla kanıtlayan Takakubo karşı olmuştur.

2.2.1.4. Reynold mekanizması

Reynold's ve grubu, pirolün polimerizasyonu çeşitli sulu elektrolit çözeltilerinde EQCM (Electrochemical quartz crystal microbalance) ile çalışmışlardır. Belirli koşullar altında ClO_4^- , BF_4^- ve PF_4^- elektrolitlerinin varlığında, polimerizasyon işlemi

süresince üç basamak gözlenir ki burada elektron sayıları (n) farklıdır. Birinci ve ikinci durum n değerleri için sırasıyla 1.60 ve 0.12 buna rağmen üçüncü durum n değerini 2.50 verir.

2.50 n değeri klasik mekanizmada gözlenen değerdir ve böylece son durum Diaz 'ın mekanizmasını temsil eder. İlk iki durumdaki düşük n sayıları ve yüksek polimerizasyon hızının açıklanmasında, polipirol filminin oluşumu için elektrokimyasal olarak başlayan zincir polimerizasyon mekanizması önerilmiştir. Zincir polimerizasyon işlemi reaksiyonun ilk iki basamağı süresince radikal katyon birleşmesine göre daha baskındır. Şekil 2.13'te görülen reaksiyon, elektrot yüzeyinde monomer radikal katyonlarının oluşmasıyla başlar, bunu zincirin hızlı büyümesi ve düşük n değeri takip eder. Elde edilen konjüge olmayan polimer konjüge duruma gelir ve elektrottaki yükseltgenme ile katkılanmış polipirol halini alır. Bu mekanizma yalnızca sulu çözeltilerde ve yukarıdaki elektrolitlerin varlığında geçerlidir. Yazarın açıklamasına göre, çözücü (H₂O) ve radikal katyonlar arasındaki kuvvetli etkileşimi ve anyonların başlangıç basamağını aktifleme kabiliyeti bu mekanizma türüne güç vermektedir. Bu mekanizma ile elde edilen polimerler, yalnızca anyonların taşınımı söz konusu olan radikal katyon birleşmesiyle sentezlenen polimerlerin aksine, farklı redoks durumları arasında elektrokimyasal döngünün tamamlanması süresince anyon ve katyonların taşınımı için kapasiteye sahiptirler.

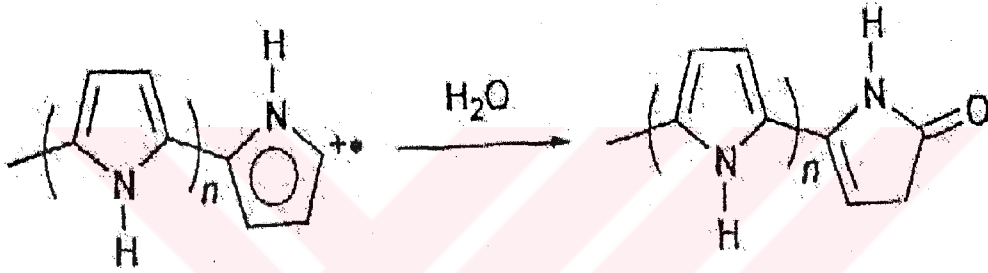


Şekil 2.13. Reynold'un önerdiği mekanizma.

2.2.1.5. Mekanizmadaki diğer adımlar

2.2.1.5.1. Farklı bitiş reaksiyonları

Polimerizasyonda ki son adım açık değildir ve farklı hipotezler önerilmektedir. Diaz'ın önerdiği Şekil 2.14'de gösterilen su ile reaksiyon, polimerizasyonu söndüren reaksiyonlardan bir tanesi olabilir. Buna karşın Street, zincir büyümesinin durduğuna inanır, çünkü radikal katyonu zincir büyümesine karşı reaktif olmayan duruma gelir veya reaktif zincir sterik olarak engellenmiş duruma gelir.

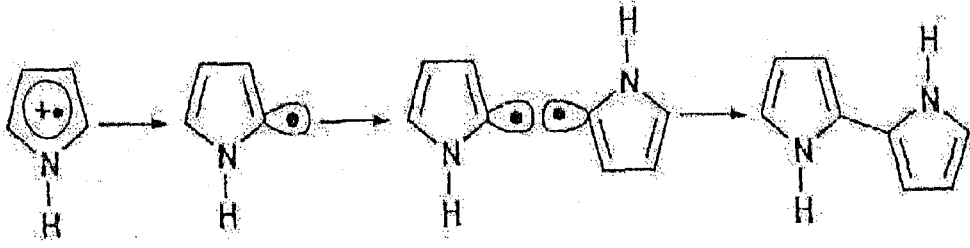


Şekil 2.14. Sulu reaksiyon.

2.2.1.5.2. Diğer birleşme adımları

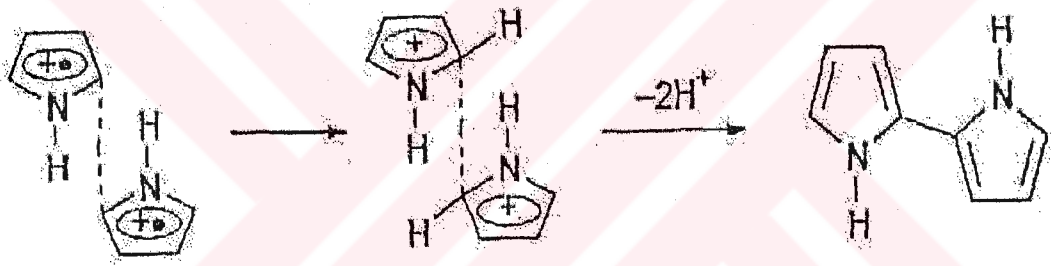
Tanaka ve grubu polimerizasyonun teorik çalışmasını, özellikle iki radikal katyon monomeri arasındaki birleşme işlemi için gerçekleştirmişlerdir. Bir tarafta σ -radikal diğer tarafta bir π radikali kapsayan iki mümkün yol önerdiler.

1. Adım: Şekil 2.15'de görüldüğü gibi radikal katyon monomerinden α -hidrojeni ayrılır. Bunu takiben iki radikal bir nötral dimeri oluşturmak için birleşirler. Bu durumda, birleşme reaksiyonunu sağlayan σ -radikaldir.



Şekil 2.15. Radikal katyon monomerinden α -hidrojenini çıkartarak nötral dimer oluşumu.

2. Adım: Diaz birleşme mekanizmasını açıklamak için birleşen π -radikalini kullanır. İki π -radikal katyon monomeri bir öncül dimer oluşturmak için birleşirler. Şekil 2.16'da görüldüğü gibi daha sonra iki protonun ayrılmasıyla dimer oluşur.



Şekil 2.16. İki π -radikal katyon monomerinin bir öncül dimer oluşturması ve nötral dimer oluşumu.

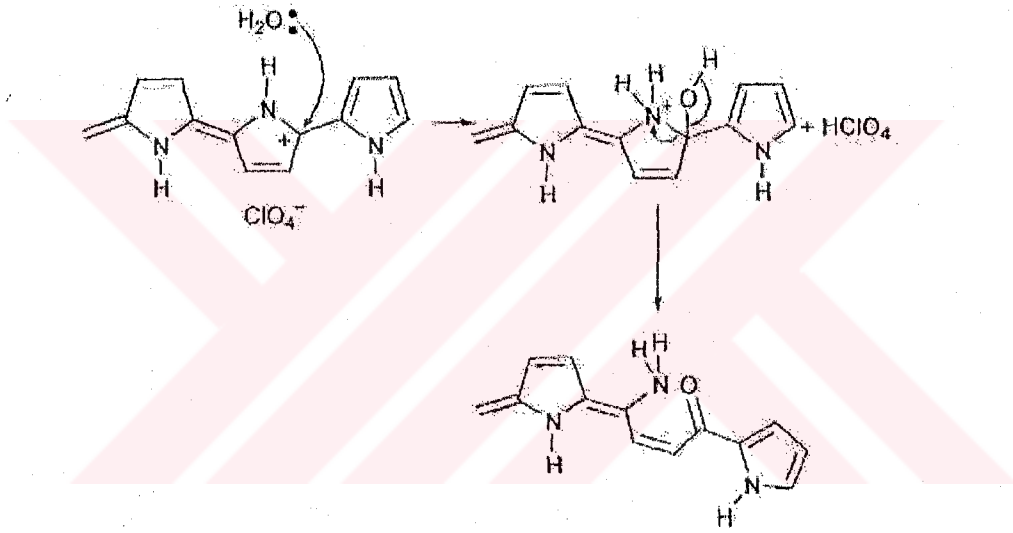
1. adım yada 2. adım yoluyla radikal katyondan proton ayrılması işleminin çözücü moleküller tarafından gerçekleştirildiğine inanılır. Tanaka'nın çalışmaları, σ -radikalinin bir enerji engeli olmadan birleştiğini fakat proton ayrılmasının oluşan radikallerin kararsızlığına sebep olduğunu göstermiştir. Reaksiyonun hız belirleyen basamağı proton ayrılmasıdır. İki katyon radikalın birleşimiyle (2. adım yoluyla) oluşan yapı nispeten kararlıdır. Bu yol; iki pozitif yüklü radikal katyon arasındaki yük itilmesi nedeniyle bir enerji bariyeri ile birlikte yürür. Bu yolda; hız belirleyen basamak birleşme reaksiyonu olacaktır.

Tanaka EPR ile hiçbir σ -radikalın bu reaksiyonla üretilmediğini göstermiştir. Bu bulgu polimerizasyonun 2. adım yoluyla devam etmesi gerektiğini ortaya koymuştur.

Waltman ve Bargon tarafından yapılan çalışmada bu sonucu destekler (Waltman ve Bargon 1984). Böylece; birleşme iki π -radikal arasında gerçekleşir.

2.2.1.5.3. İkincil reaksiyonlar

Elektrot çözelti ara yüzeyinde oluşan birçok ikincil reaksiyonlar perklorat varlığındaki polipirol sentezi çalışmalarını sırada yaptığı gözlemlere dayalı olarak Otero tarafından ortaya atılmıştır. Ortaya atılan her bir reaksiyonun önemi; kimyasal durumlar ve elektrokimyasal senteze bağlıdır. Su ile reaksiyon, şekil 2.17'de gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Su ile reaksiyon.

Reaksiyonun birinci bölümünde; çözülebilir oligomer oluşumlarla, çekirdeklenme işlemi arasındaki yarışma sık sık gözlenir. Bu çözülebilir ürünler elektrotun yüzeyinde radikal katyonlarla reaksiyona geçebilir. Çünkü monomerden çok daha kolay yükseltgenebilirler. Bu ürünler sonuçlanan polimerin özelliklerini ve yapısını etkiler.

2.2.1.6. Film yüzeyinin morfolojisi

Katkı, çözücü ve uygulanan potansiyel gibi deneysel değişkenlerin polimerin morfolojisi üzerinde kuvvetli bir etkiye sahip oldukları bilinirler. Birçok araştırmacı

morfoloji ve bu değişkenler arasındaki bağlantılar üzerinde çalışmıştır. Çünkü morfoloji filmin elektrikselsel ve mekanik özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Son beş yilda AFM (atomic force microscopy) zellikle polipirol morfolojisi çalışmalarında oldukça faydalı olmuştur. Compton ve arkadaşları polipirol yüzeylerinin przlklerinde katkının etkisini incelemişlerdir (Compton ve diğ. 1998). Yüzey przlğnde sülfat katkılı ve klorür katkılı filmler de film kalınlařtıķa artma olurken, aynı durumdaki perkloratta düşme olduğu gözlenmiştir. 1000 nm'nin altındaki kalınlıklarda AFM sonuçları, katkı doğasının az etkili ve filmin küresel şekilli olduğunu gösterir. Daha kalın filmler için, klorür katkı ve perklorat katkı karnibahar yapısına sahiptir. Miles, AFM kullanarak, polipirol yüzeyindeki buruşuklukların oluşumunu araştırmıştır. Elektronik uygulamalar oldukça düzgün yüzeyler gerektirdiğinden buruşukluklar gibi kusurların bulunması ortak yüzeysel sorunlara sebep olabilir (Sadki ve diğ.2000).

2.3. Elektropolimerizasyona etki eden etmenler

2.3.1. Monomerin katılması

Klasik elektropolimerizasyonda, elektrot yüzeyinde elektroaktif film oluşurken monomerlerin yükseltgenmesi devam eder. Monomerin yükseltgenmesi polimerin yükseltgenmesinden daha yüksek gerilimde meydana geldiğinden polimerin aşırı yükseltgenmesi ve/veya çapraz bağlanma gibi yan reaksiyonlar olabilir. Pirolün dez avantajlarından biri β - konumundaki birleşme için de uygun olmasıdır. β -birleşmesi polimer yapısı boyunca konjgasyon kırılmalarına yol açar ki bu olay bant aralığındaki artışla ve iletkenlikteki azalışla sonuçlanır. β -konumundaki katılma β -birleşmesini önler ve polimerin kristalitesinin artmasına sebep olur. Bununla birlikte, β -katılmanın sterik etkisini gözardı edemeyiz. Örneğin: 3,4-dimetilpirol, pirole göre düşük iletkenlikli ve düşük ortalama konjgasyon uzunluklu polimerler üretir. Böylece, pirol halkasındaki 3-4 konumlarındaki substituentler heterosiklik yapının elektron yoğunluğunuda etkilerler. Diaz ve arkadaşları tarafından gösterilen poli (N-metil pirol) gibi N-substitue piroller polipirolde bir kat daha az iletkenlik sergilerler. Azot atomu üzerinde bulunan büyük substituentler tekrar eden birimler arasında büyük sterik etki gösterirler ve düşük iletkenlik oluştururlar. Azot atomu veya β -

karbonuna büyük substituentin bağlanması polimerizasyonu durdurmadan katyon radikalini kararlı hale getirir. Bu ara ürün çok kararlı ise çözeltiye difüzlenerak çözünenler oluşturur. Bunun sonucunda verim ve polimerin ağırlığı düşük olacaktır. Değirmek gerekirse bazı spesifik N- substituentler bazik olduklarından polimerizasyonu önlerler.

2.3.2. Elektrolitin etkisi

Polipirol morfolojisini ve fiziksel karakterini etkileyen önemli bir parametre polimer filminin % 30 ağırlığını temsil eden katkının konsantrasyonu ve yapısıdır. Elektrolit seçimi onun nükleofilitesi ve çözünebilirliği göz önüne alınarak yapılır. Ayrıca anyonun yükseltgenme gerilimi monomerden daha yüksek olmalıdır. Katkı organik yada inorganik ve değişik boyutlarda olabilir (klorürden polistirensulfonata kadar). Anyonun boyutu polimerin gözenek yapısını, mikro yapısını ve polimerin redoks işlemi sırasında katkının difüzyonunu kontrol eder. Anyonun yapısı, hidrofobik karakterine ve polimer ve katkının arasındaki etkileşime bağlı olarak elde edilen polimerin kalitesini oldukça etkiler. Örneğin; Kassim, sulu çözeltilerde büyük aromatik sülfat anyonu kullanımının; perklorat anyon kullanımından daha iyi mekanik özelliklere sahip kararlı iletken polimerler elde edildiğini göstermiştir. Suyla olan hidrofobik etkileşimlerinden dolayı; bu organik anyonlar elde edilen polimerlerde, elektrot yüzeyine paralel olarak yönlendirilir. Bu zincir oryantasyonu, polimerin yapısındaki düzeni artırır. Kuwabata, karboksilat anyonları üzerinde yaptığı araştırmayla anyon bazikliğinin polimer büyümesinde önemli rol oynadığını kanıtlamıştır. Anyonun bazikliği ne kadar artarsa polimerin iletkenliği o kadar azalır. Bunun nedeni polimer üzerindeki pozitif yüklerle anyonlar arasındaki etkileşimin artmasındandır. Bunu aksine anyon asitliği polipirolün (PPy) iletkenliğinin artmasına neden olur. Diğer bir taraftan anyon nükleofilitesi çözünebilir ürünlerin oluşumuna neden olur.

Etkisi tam anlaşılmamış olmasına rağmen, elektrolit konsantrasyonu da önemlidir. En yüksek iletkenliğe sahip polimerler, konsantrasyonu yüksek olan elektrolitler kullanıldığında elde edilirler. Örneğin; Elektrolit konsantrasyonu 0.2'den 1 M'a değiştiği zaman, nitrat katkılı PPy filmlerinde iletkenlik ve gerilme gücü %50-70

oranında artar. 1 M'in üzerindeki elektrolit çözeltilerinde polipirol filmlerinin kalitesinde bir iyileşme gözlenmemiştir.

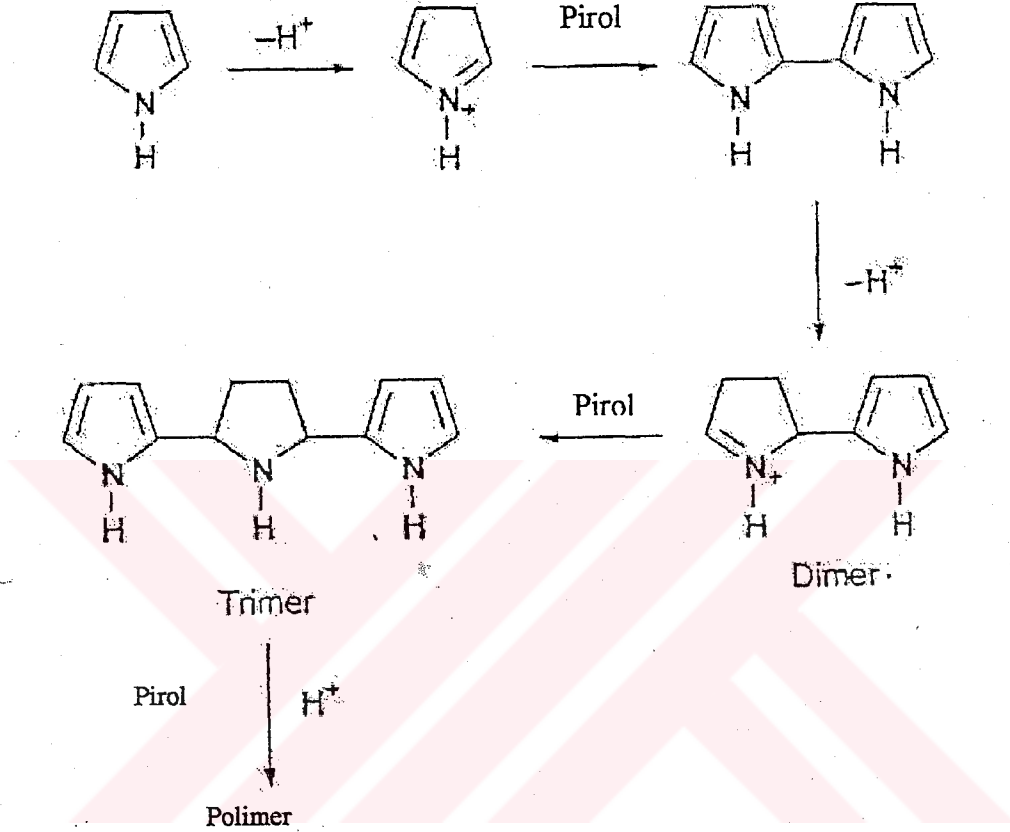
Katkının yapısında bulunan kationun yapısında önemlidir. Kationun boyutu büyüdükçe (tetraalkilamonyum gibi) polimerin iletkenliğinin arttığı bulunmuştur (Sadki ve diğ. 2000).

2.3.3. Çözücü etkisi

Çözücü nükleofilik reaksiyonları en aza indirmelidir. Aprotik çözücüler polipirolün hazırlanmasında en iyi çözücü olarak davranırlar. Bu çözücüler arasında, asetonitril en çok kullanılanıdır. Dimetilformamid veya dimetilsulfoksit gibi nükleofilik çözücüler, protik asit (P-toluen sülfonik asit gibi) olmaksızın polimer oluşumuna izin vermezler (Diaz ve Bargon 1986). Sulu çözeltilerde; istenen mekanik ve iletkenlikte polimerler elde etmek için yüksek tuz konsantrasyonu gereklidir. Etanol, su ve aprotik çözücü karışımında hazırlanan filmler orta iletkenliğe fakat iyi mekanik özelliklere sahiptirler. Asetonitrile az bir miktar su eklendiğinde reaksiyon kinetiğinde ve oluşan polimerin mekanik özelliklerinde büyük değişiklikler olur. Bunun nedeni kation radikalının asetonitrilden daha polar olan su molekülleri tarafından kararlı hale getirilmesidir.

İmanishi ve grubu; çözücünün etkisini çözücünün bazlığına ve polaritesine ilgiyi çekerek açıklamışlardır. Film oluşumu, çözücü ve kation radikalleri arasındaki etkileşim gücünden etkilenir. Çözücünün bazlığı polimer oluşumundaki seçimliliğe etki eden başlıca faktördür. Ayrıca çözücünün polaritesi çözücünün ve elektrolit anyonlarının arasındaki etkileşim gücünde etkiler. Ko ve grubu,sulu ve susuz çözeltilerde oluşan filmlerin morfolojisini ve film özelliklerini çalışmışlardır (Ko ve diğ 1990). Asetonitrilde hazırlanan filmlerin suda hazırlanan filmlerden daha homojen ve daha iyi iletken olduklarını bulmuşlardır. Sulu çözeltilerde hazırlanan polimerler daha gözenekli olup polimerizasyon süresince su moleküllerinin saldırısına uğrayarak, düzensiz morfoloji ve zayıf özellikler gösterirler. Unsworth ve grubu; su yükseltgenmesi süresince oluşan oksijen gazının adsorbsiyonunun polimerdeki yüzey hatalarına kaynak olduğunu göstermişlerdir. Son zamanlarda

Zhou ve Heinze, uzun süredir tartışılan polipirolün elektropolimerizasyonu üzerindeki "su etkisini" geniş olarak çalışmaktadırlar (Zhou ve Heinze 1999). Susuz asetonitrilde, kırılmış konjugasyona sahip pirol trimerin asit katalizli oluşumu kısmi konjuge ve zayıf iletken polipirol ürünü verir ve bu oluşumdan sonra elektrot passifleşir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Elektrot üzerinde PPy oluşumu ve elektrotun pasifleşmesi.

Su pirolde daha bazık olduğundan elektropolimerizasyon süresince ayrılan protonları alarak trimer oluşumunu önler ve böylece elektrodun pasifleşmesine engel olur.

2.3.4. pH etkisi

Monomerin yükseltgenme gerilimi pH'dan bağımsız olsa bile elektrot yüzeyinde oluşan polipirol filmlerine etkisi vardır. Genelde, her yükseltgenme sonrasında protonlar oluşur ve dolayısıyla elektrotun yanında hidrojen iyonu konsantrasyonu artar. Homojen yüzey oluşumundaki pH sonuçlarının optimizasyonu Unsworth ve

grubu tarafından çalışılmış. En iyi polimer eldesi tampon olarak seçilen türlerin pH'sına bağlıdır. Düşük pH veya asit çözeltisi genelde polimerizasyonu hızlandırır. Bununla birlikte, çok düşük pH'ta çalışmak düşük iletkenlikte filmlerin oluşumuna neden olur. Çünkü, konjüge olmayan trimerin oluşumunu asit katalizler ve bu trimer polimere katılarak iletkenliği düşürür (Şekil 2.18) (Sadki ve diğ.2000).

2.3.5. Elektrokimyasal metodun etkisi

Oteto ve DeLarreta, elektrokimyasal metod seçiminin, polimer morfolojisine, görünümüne ve yüzeye yapışkanlığına; etkisini açıklamışlardır. Sabit akım ve gerilim kullanıldığında yapışkan olmayan ve ağaç dallarının yapısına benzer tipte polimerler oluşur. Bu yöntemlerle elde edilen filmlerin her tarafı homojen olmayıp, elektrolitin bir kısmı polimer ve elektrot yüzeyi arasında bulunmaktadır. Diğer yandan, potansiyodinamik yöntemle elde edilen filmler parlak siyah, çok sıkı yüzeye yapışmış, düzgün ve homojen yüzeye sahiptirler.

Kiani ve Mitchell, bu yapısal düzelmelerin çok sayıda eşit çekirdeklerin oluşumundan ve büyüme işleminden geldiği hipotezini ileriye sürmüşlerdir. Bununla birlikte, bu etkinin çözücü ve elektrolit gibi diğer parametrelere bağlı olduğunu göstermişlerdir. Örneğin; organik çözücüde SO_4^{2-} , ClO_4^- , BF_4^- gibi anyonlar kullanıldığında diğer metotlara göre potansiyodinamik metotlarla sentezlenen filmlerin özelliklerinde herhangi bir iyileşme gözlenmemiştir (Sadki ve diğ 2000).

Zhou ve Heinze elektrodepolanmış polipirolün yapısal şeklini elektrokimyasal metodun kontrol ettiğini belirtmektedirler (Zhou ve Heinze 1999) . Klasik polipirol elektropolimerizasyonunda oluşan polipirol 0.01 V (Ag/AgCl'e karşı) civarında tek yükseltgenme dalgasına ve onu izleyen geniş plato olduğunu gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte; çok düşük akım seviyelerinde galvanostatik sentezle elde edilen polipirol filmlerinin dönüşümlü voltamogramında ek bir keskin yükseltgenme pikini daha düşük gerilimde (-0.23 V Ag/AgCl'ye karşı) gösterir. Bu da polipirolün yapısal tersinirliğine kanıttır. Deney koşullarında oluşan polimerler üzerine oldukça etkisi vardır.

2.3.6. Sıcaklığın etkisi

Elektropolimerizasyon sıcaklığının, polimerizasyon hızına filmlerin iletkenliklerine, redoks ve mekanik özelliklerine önemli etkisi vardır. Platin üzerindeki polimerizasyon işleminin ortalama aktivasyon enerjisi 15-20 kJ/mol arasındadır. Sıcaklığın artmasıyla redoks özelliklerin azalmaktadır. Genelde yüksek iletkenlik, sulu ve propilen karbonat çözeltilerinde düşük sıcaklıkta elde edilir. Örneğin; -20°C propilen karbonat çözeltilerinde hazırlanan filmler (300 S/cm), 20°C'de hazırlananlardan (97 S/cm) daha fazla iletkenlerdir. Düşük sıcaklıkta hazırlanan maddelerin spektral analizi daha düzenli yapılar gösterir. Yüksek sıcaklıkta, polimer radikali üzerinde nükleofilik saldırı gibi yan reaksiyonlar yapısal hatalı oluşumlara ve düşük iletkenliğe sebep olur.

Bununla birlikte, Satoh ve grubu, 10°C yüksek iletkenlikli (500 S/cm) polipirol filmler elde etmişlerdir. Bu mükemmel iletkenlik, polimerizasyon gerilimi ve sıcaklığın optimize edilmesiyle elde edilmiştir her iki parametrenin polipirol filminin özelliklerine etkileri fazladır.

2.4. Polipirolün Karakterizasyon Teknikleri

2.4.1. Elektrokimyasal teknikler

Dönüşümlü voltametri iletken polimer filmlerin karakterizasyonunda çok sıklıkla kullanılır. Bu metot elektron aktarımının tersinirliği çalışmaları için seçilir çünkü yükseltgenme ve indirgenme durumları akım-gerilim diyagramlarında görülebilir (Levi ve diğ 1997). Çok kısa ömürleri olan ara türler yüksek tarama hızını kullanarak mikro elektrotlarla gözlemlenebilir. Başka bir elektrokimyasal teknik olan kulometri; yükseltgenme işlemi sırasındaki elektrik miktarını ölçer. Monomerin polimerizasyonunda kullanılan başlangıç yükünün ve katkılama işleminin için harcanan yükün bilinmesi (polipirol için genelde bu yük miktarı 0.20 ve 0.33 arasındadır.) iletken polimerlerin katkılama seviyelerinin belirlenmesine olanak sağlar.

Akımı zamanın bir fonksiyonu olarak ölçen kronoamperometri, polimerizasyon kinetiğinin araştırılması için seçilen bir metottur. Empedans spektroskopisi, elektron taşınımı, elektronik direnç, iyonik iletkenliğin araştırılması, polimer ve filmdeki gözeneklerin ölçülmesine olanak sağlayan ilerlemiş bir metottur.

Dönen halka disk elektrodu voltametri iletken polimer filmleri ile çözelti arasında iyon aktarımının yerinde ölçülmesini kantitatif olarak sağlar (Salzer ve diğ. 1999).

2.4.2. Diğer analitik teknikler

Pek çok analitik teknikler, elektrobiriktirmenin yerinde kontrol edilmesi ve/veya iletken polimerlerin katılanması ile yapılır. Bu yöntemler arasında elektrokimyasal kuvars kristal mikroterazi (EQCM), elektrokimyasal sistemleri çalışmak için yaygın bir şekilde kullanılır. EQCM, karşıt iyon içeriğinin yerinde incelenmesi için çok hassas bir metottur (Arca ve diğ. 1995). Lüminesans, seçici ve duyarlıdır. Fakat piren-sülfonat ve naftalinsülfonat gibi floresant ve polimerin gerilim aralığında elektrokimyasal kararlı olan anyon gerektirir. Lüminesans uçların kullanımı karşıt anyonun difüzyon katsayısının ölçülmesine izin verir (Krishna ve diğ. 1991).

Diğer yerinde orijinal metot, taramalı elektrokimyasal mikroskoptur (SECM). Bu metot iletken polimerlerin yükseltgenme ve indirgenmeleri hakkında bilgi sağlar (Arca ve diğ. 1995). Polipirol kaplı elektrodun davranışları polipirol yüzeyine birkaç mikrometre uzaklıktaki bir ultramikroelektrodun dönüşümlü voltametri ve kulometri deneyleri sırasında izlenmiştir. Polipirolün indirgenmesi ile anyonun yapıdan çıkış hızının indirgenme gerilimine bağlı olduğu bulunmuştur. Katyonun polimerik yapıya girişi ve katyon yapısının önemli bir faktör olduğu yine SECM ile belirlenmiştir. SECM, ayrıca polimer kaplı elektrodun kalınlığını ve morfolojisindeki değişiklikleri bulmada kullanılan bir yöntemdir (Wei ve Bard 1995).

Ellipsometri tekniği, yüzeyden yansıyan ışığın polarizasyon basamağındaki değişiklikleri ölçmeyi içerir. Kim ve çalışma arkadaşları, bu tekniği pirolün elektropolimerizasyon mekanizması çalışmalarında kullanmışlardır (Kim ve diğ.

1991). Polipirolün altın elektrot üzerinde büyümesi sırasında elipsometrik verileri zamanın bir fonksiyonu olarak takip etmişlerdir.

Yerinde raman spektroskopisi, polipirolü de içeren birçok polimerin yapısı ve katkılanma mekanizması araştırılmalarında kullanılmaktadır. Raman ve FT-IR spektroskopisi genelde iletken polimerlerin yerinde olmayan karakterizasyon teknikleridir (Zoppo ve diğ. 1998). Temelde, herhangi bir spektroskopik teknik elektrokimyasal hücrede yerinde ölçümler için kullanılabilir.

X ışın fotoelektron spektroskopisi (XPS), katı örneğin yüzeyinin kimyasal bileşiminin analizine, pirol birimleri arasındaki α - β bağlarının belirli miktarının bulunmasına izin verir.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), polipirolün yüzey özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Polipirol yüzeylerinin düzgünlüğüne, film kalınlığının ve katkı maddesinin etkisi AFM ile yerinde olmadan çalışılmaktadır. Son zamanda polipirol filmlerinin indirgenme/yükseltgenme işlemleri sırasındaki film kalınlığı ve morfolojisi AFM ile yerinde çalışılmaktadır (Miles ve diğ. 2000).

Polipirol filmlerinin yüzey morfolojisindeki değişimler yerinde taramalı tünelleme mikroskobu ile de (STM) çalışılmaktadır.

Yukarıda kısaca değindiğimiz karakterizasyon metotları üzerindeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bunların dışında bir çok teknik geliştirilmektedir.

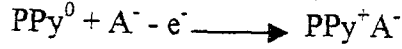
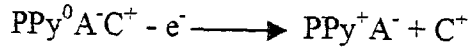
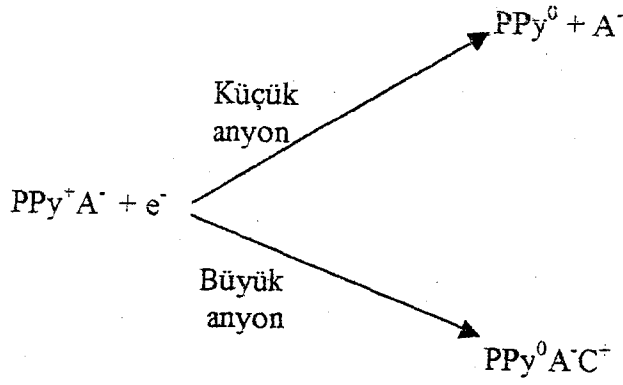
2.5. Polipirol Filmlerinde Redoks

Polipirol gibi konjuge polimerler redoks polimerlerdeki gibi indirgenbilir ve yükseltgenbilirler (Yuan ve diğ 1999). Değişik anyonlarla hazırlanan polipirol filminin redoks özelliği filmde filmde değişmektedir (Kapui ve diğ.1998).

Shimidzu ve çalışma arkadaşlarının polimerik katkı anyonlarını kullanılmasıyla polipiroldeki iyon transferinin kontrol edilebilmesini açıklamalarından beri pirolün

polianyon elektrolit çözeltileriyle polimerizasyonuna belirli bir ilgi oluşmuştur. Polianyonlar büyük boyutlarına rağmen polipirol yapısına hapsolmuş ve en önemlisi polipirol zinciri ile iç içe durumdadır. Bu durum polipirol filmlerinin kararlılığını ve mekanik gücünü artırır. Anyon hareketliliği olan, küçük anyonla katılanmış polipirole karşın polipirol/polianyon birleşimlerinin elektrokimyası katyon transferini içerir. Polipirol/polianyon bileşiklerinin iyon geçiş özellikleri küçük anyonla katılanan polipirollerden çok farklı olup, bu farklılıkların açıklanması iletken polimerlerdeki iyon geçişini anlamamızın gelişmesinde önemlidir. Bundan dolayı polipirol/polianyon birleşik filmlerinde iyon taşınımı konusunda birçok çalışma yapılmaktadır (Ren ve Pickup 1993).

Polipirol filmler yükseltgenip indirgenğinde iletken formdan yalıtkan forma geçmektedir ve bu sırada hem elektron hem de iyon taşınımı gerçekleşir bu yük ve iyon taşınımı birçok uygulama için önemli bir konudur. Polipirolün hazırlanış yöntemine göre yükseltgenmiş ve indirgenmiş forma geçtiğinde şekil 2.19'daki gibi olaylar gerçekleşebilir.



A^- sentez sırasında yapıya katılan anyon
 C^+ destek elektrolitte bulunan katyon
 PPy^+ polipirolün yükseltgenmiş iletken formu
 PPy^0 polipirolün indirgenmiş yalıtkan formu

Şekil 2.19. Polipirolün indirgenip yükseltgenmesi sırasındaki iyon taşınımı.

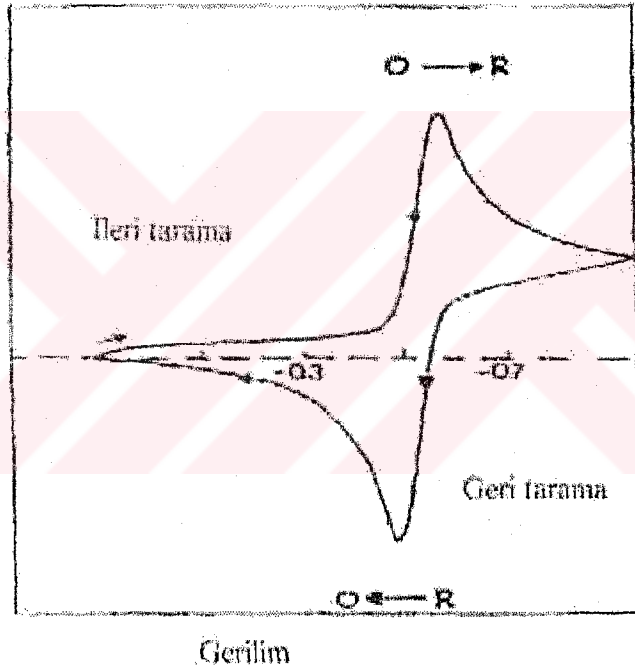
Şekil 2.19'da görüldüğü gibi küçük anyon içeren film indirgenğinde anyon filmden çözeltiliye geçer ve film yalıtkan formunu alır. Polianyon içeren film indirgenğinde ise polianyon filmden ayrılmaz ortamdaki katyon anyonun karşısına geçer. Bu film yükseltgenğinde ise katyon tekrar çözeltiliye geçer.

2.6. Polipirol Filmleri Oluşturmada ve Karakterizasyonunda Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler

2.6.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal tepkimeler hakkında kalitatif bilgi edinmede en çok kullanılan yöntemdir. Elektroanalitik çalışmalarda ilk deneysel çalışma çoğunlukla dönüşümlü voltametri ile olmaktadır.

Dönüşümlü voltametri üçgen gerilim dalga şeklini kullanarak sabit çalışma elektrotunun doğrusal gerilim taramasını içerir. Verilen bilgiye bağlı olarak tek veya çoklu dönüşümler kullanılabilir (Joseph Wang 2000). Bu yöntemde hücrede çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen gerilime karşı hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrod arasındaki akım ölçülür. Gerilim taraması sırasında potansiyostat uygulanan potansiyelden gelen akım sonuçlarını ölçmektedir. Akıma karşı potansiyel grafiğine dönüşümlü voltamogram denir. Şekil 2.20’de tersinir bir redoks sistemi için tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir.



Şekil 2.20. Redoks sistemi için tipik bir voltamogram.

Başlangıçta yalnız yükseltgenmiş form O' nun olduğu kabul edilir. İlk yarı döngü için seçilen negatif yöndeki gerilim taraması indirgenme olmayan yerden başlamıştır. Uygulanan potansiyel redoks işleminin E^0 değerine ulaştığında, katodik akım pike ulaşana kadar artmaya başlar. İndirgenme işleminin bulunduğu yerde gerilim bölgesinin geçişiyle gerilim uygulaması ters döner. Geri tarama sırasında R

molekülleri tekrar O'ya geri yükseltgenir ve anodik pik gözlenir (Joseph Wang 2000).

Bu yöntemde uygulanan gerilim aralığının sınırları kullanılan çalışma elektrodunun ve kullanılan çözücü ve elektrolitin türlerine bağlıdır (Skoog, West ve Holler 1997). Örneğin tablo 1.1'de bazı çözücü ve destek elektroliti-elektrot sistemleri için gerilim sınırları verilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı çözücü ve destek elektroliti-elektrot sistemleri için gerilim sınırları (Yıldız ve diğerleri 1993).

Elektrot	çözücü-destek elektrolit	anodik gerilim sınırı (DKE a göre)	katodik gerilim sınırı (DKE a göre)
Hg	H ₂ O, 1M H ₂ SO ₄	+ 0.25	- 1.10
Hg	H ₂ O, 1M KCl	+ 0.10	- 1.80
Hg	H ₂ O, 1M NaOH	- 0.10	- 2.00
Pt	H ₂ O, 1M H ₂ SO ₄	+ 1.25	- 0.25
Pt	H ₂ O, 1M NaOH	- 0.20	- 1.80
C	H ₂ O, 1M HClO ₄	+ 1.40	- 0.20
C	H ₂ O, 0.1M KCl	+ 1.00	- 1.25
Pt	CH ₃ CN, 0.1M TBABF ₄	+ 2.40	- 2.60
Pt	DMF, 0.1M TBAClO ₄	+ 1.40	- 2.70
Pt	BN, 0.1M TBABF ₄	+ 2.40	- 1.80
Pt	PC, 0.1M TEAClO ₄	+ 2.20	- 2.50
Pt	SO ₂ (sıvı), 0.1M TBAClO ₄	+ 3.50	0.00
Pt	NH ₃ (sıvı), 0.1M KI	+ 0.10	- 3.00

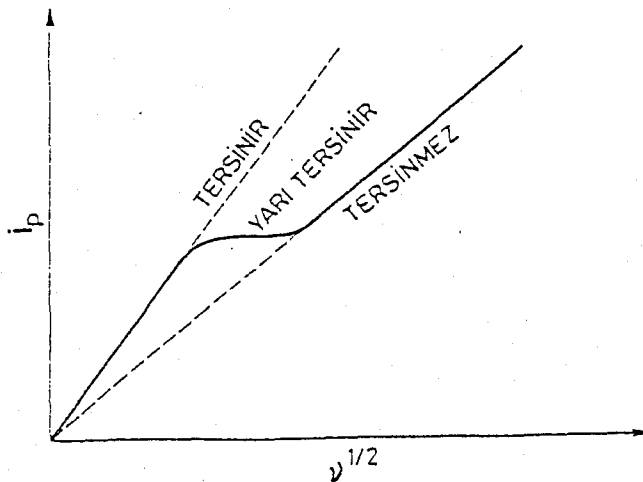
TBA=tetrabutylamonyum TEA=tetraetilamonyum

Çalışma elektroduna uygulanan gerilim elektroaktif maddenin indirgenme veya yükseltgenme gerilimine ulaşınca elektrot yüzeyindeki maddenin çok hızlı tüketilmesi akımda artışa neden olur. Bu işlem elektrot yüzeyi ile çözelti arasında bir derişim farkı doğurur. Bunun sonucunda çözeltiden elektrot yüzeyine difüzyonla

kütle aktarımı sağlar. Difüzyonla kütle aktarımı elektron aktarım işleminin hızı ile yarışmadığından akımda üstel bir düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir. Dönüşümlü voltametri, incelenen işlemin elektron aktarımı açısından tersinir olup olmadığını araştırmada kullanılan bir yöntemdir (Arca 1986).

Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik gerilimi $E_p(a)$ ile katodik pik gerilimi $E_p(k)$ arasında $(0.059/n)$ volt'luk bir gerilim farkı olmalıdır ve bu iki pik geriliminin orta noktası incelenen redoks çiftinin formal gerilimine eşittir. İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlı ise anodik pik akımı $i_p(a)$, katodik pik akımına $i_p(k)$ eşittir. Bunların oranında 1'e eşittir. Ürünün kararlı olmadığı durumlarda anodik pik akımının değeri katodik pik akımının değerine göre daha küçük olur ve ürünün çok hızlı bir biçimde tüketildiği durumlarda geri pik tamamen kaybolur.

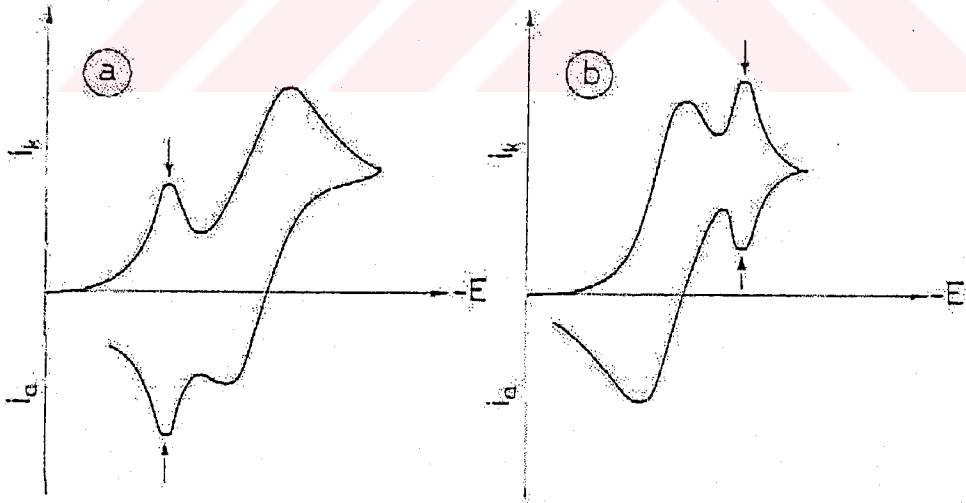
Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden daha ayrıık gerilimlerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde ise geri pik gözlenmez. Tam tersinmez elektrot tepkimelerinde de ileri yöndeki pik akımı tarama hızının karekökü ile orantılıdır ve pik, gerilim tarama hızı artınca negatif gerilimlere kayar. Yarı tersinir elektrot tepkimelerinde ise pik akımı belli bir tarama hızına kadar tersinir sistemlerdeki gibi tarama hızının kareköküne göre artar, ancak belli bir tarama hızından sonra tarama hızının karekökü ile orantılı olan artış tersinmez sistemlerdeki artış gibi olur (Şekil 2.21). Ara değerlerdeki tarama hızları uygulandığında pik alanındaki artış için karekök ilişkisi geçerli olmaz.



Şekil 2.21. Yarı tersinir sistemlerde pik akımının tarama hızı ile değişmesi.

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile elele gidip gitmediğini, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını elektrot tepkimesinde yer alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

Dönüşümlü voltamogramların incelenmesi ile yüzeye tutunma olaylarının varlığında ortaya çıkarılabilir. Yüzeye tutunmuş bir maddenin elektrot tepkimesinde, ölçülen pik akımının değeri uygulanan tarama hızının karekökü ile değil, tarama hızı ile doğru orantılıdır. Elektrot tepkimesine giren maddenin ve ürünün kuvvetli bir biçimde elektrot yüzeyine tutunduğu durumlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar şekil 2.22'de görülmektedir. Bu tür piklerin yüzeye tutunma olaylarına ait olduğu bunların akım değerlerinin tarama hızı arttıkça, çözelti piklerine göre daha hızlı biçimde artmalarından anlaşılır. Çözelti derişiminin çok küçük olduğu ve çok büyük gerilim tarama hızlarının uygulandığı deneylerde sadece yüzeye tutunma pikleri gözlenir.



Şekil 2.22. (a) Elektrot tepkimesi ürününün ve (b) elektrot tepkimesine giren maddenin yüzeye kuvvetli olarak tutunduğu zaman gözlenen dönüşümlü voltamogramlar (Yıldız ve diğ 1993).

2.6.2. Gerilim kontrollü kulometri

Bir elektrokimyasal hücrede bulunan elektroaktif madde yada maddelerin elektroliz edilerek harcandığı yöntemlere kulometrik yöntemler denir.

Bir maddenin elektrolizi o maddeye ait voltamogramın plato bölgesinden seçilen sabit bir gerilim değerinde gerçekleştirilirse yöntem gerilim kontrollü kulometri adını alır. Plato bölgesindeki gerilimlerde elektroliz sırasında akan akım gerilime bağımlılığı olmaz ve elektroaktif maddenin yüzey derişimi sürekli olarak sifira eşit olur, yani madde yüzeye ulaşır ulaşmaz hemen elektrolizle harcanır.

Bu teknik iki sonuç için kullanılabilir; ilki analitik sapmalar için deneyde geçen toplam yük ile hücredeki elektroaktif türlerin derişimleriyle kolayca bağlantı kurulabilir. Bir diğeri ise herhangi bir elektrot tepkimesindeki mol başına aktarılan elektron sayısını bulmak için de bu yönteme başvurulur.

BÖLÜM 3. DENEL KISIM

3.1. Kimyasallar

Bu çalışmada aşağıda açıklanan kimyasallar kullanılmıştır.

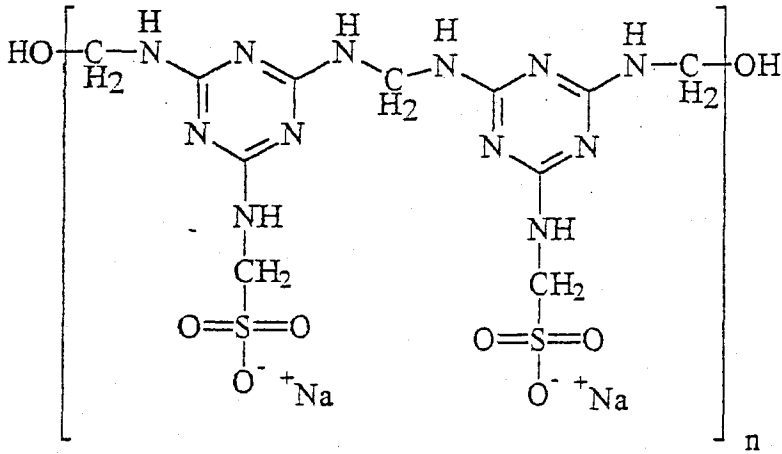
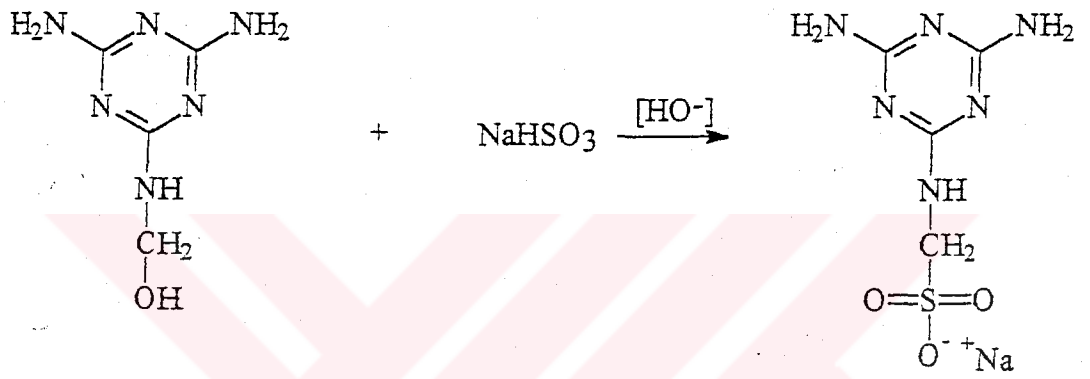
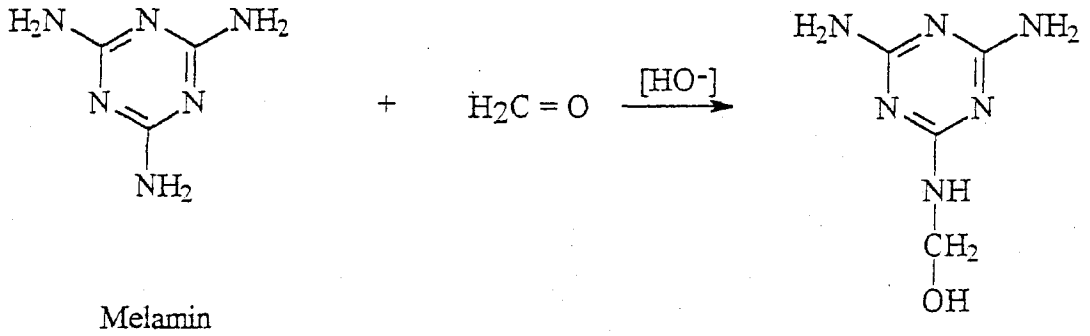
Pirol (merck%96) monomeri her deneyden önce vakum altında destillenecek şekilde kullanıldı.

Sülfolanmış melamin formaldehit reçinesi (SMF) bu deneyde destek elektrolit olarak kullanıldı. SMF uygulamalarda özellikle plastikleştirici olarak önemli rol oynar (Fansen Z. ve diğ. 1995) SMF laboratuarda melaminin (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine) formaldehit (HCOH) ile kondenzasyon polimerizasyonu sonucu elde edildi ve değişik oranlarda (%15, %25) sodyum meta bisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ile sülfolandı. Sülfolanmış melamin formaldehitin oluşum reaksiyon şekil 3.1'de gösterilmektedir. Sülfolanma oranları laboratuarda titrasyon yöntemiyle mix-indikatörü ve kloroform kullanılarak belirlenmiştir (Akalin 2001) ve ayrıca farklı sülfolanma oranları FT-IR ile gözlemlendi.

Oluşturulan filmlerin dönüşümlü voltamogramlarının alınmasında fosfat tamponu destek elektrolit olarak kullanıldı. pH=7 olan bu tampon KH_2PO_4 (BDH) ve NaOH (Merck) den hazırlandı.

Tüm deneysel işlemlerde deiyonize su kullanıldı.

Deneysel her işlemde önce elektroliz hücre içerisinde yaklaşık beş dakika saf azot gazı geçirildi.



Şekil 3.1. Sülfolanmış melamin formaldehit reçinesinin oluşum reaksiyonu.

3.2. Elektroliz Hücresi ve Elektrotlar

Bu çalışmada 50 ml'lik erlenler hücre haznesi olarak kullanıldı. Bu hücre içine elektrotlar yerleştirildikten sonra hücre ağzı parafilmle kaplanarak hava almayacak şekilde izole edildi.

Elektrokimyasal işlemlerde elektrolit içindeki gerilim düşüşünden gelecek hatayı önlemek için üç elektrotlu hücre kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak, platin (Pt) disk (2 mm çapında) veya Pt levha, referans elektrodu olarak Ag-AgCl elektrodu ve Pt tel karşıt elektrot olarak kullanıldı. Çalışma elektrotlarından Pt diskler 0.05 µm alumina süspansiyonunda, Pt levha ise bek alevinde 5 dakika yakılarak temizlendi. Bütün elektrotlar her deneysel işlemten önce temizlendikten sonra deiyonize sudan geçirildi ve etüvde kurutularak kullanıldı.

3.3. Polipirol Filmlerin Hazırlanması

Polipirol filmleri değişik oranlarda sülfolanmış melamin formaldehit reçinesinin sulu çözeltisinde yeni destillenmiş pirol monomerinin elektroyükseltgenmesiyle elde edildi. Polipirol filmlerini çalışma elektrodu üzerinde iki farklı yöntem uygulanarak hazırlamak için, 5 mL SMF ($d=1.17\text{g/mL}$, %26(a/a)) 15 mL deiyonize su ve farklı derişimlerde (0.1 M - 0.5 M) yeni destillenmiş pirol monomeri kullanıldı.

Dönüşümlü voltametri ile pirolün sülfolanmış melamin formaldehit ortamında elektropolimerizasyonunu incelemek için, iki ayrı monomer derişimi, farklı oranlarda sülfolanmış anyon (SMF), ve farklı yükseltgenme gerilimleri kullanıldı. Polipirol filmleri, pozitif ve negatif gerilim sınırları arasında taranarak çalışma elektrodu üzerinde biriktirildi.

Diğer bir yöntem olan gerilim kontrollü kulometri ile 15mL deiyonize su, 5 mL ($d=1.17\text{g/mL}$ ve %26(a/a)) SMF ortamında farklı derişimlerde pirol monomerinin sabit gerilimde (+0,8 V) 3 saat elektroyükseltgenmesiyle filmler oluşturuldu.

3.4. Oluşan Polipirol Filmlerin Karakterizasyonu

Her iki yöntemle elde edilen filmlerin 20 mL (pH=7) fosfat tamponunda ki elektrokimyası incelendi.

Dönüşümlü voltametri ile oluşturduğumuz ve incelediğimiz PPy-SMF filmleri elektrot yüzeyinden ayrılmayan ince filmlerdir. Diğer analizler için yüzeyden ayrılabilen kalın filmler oluşturmak gerekir. Bundan dolayı gerilim kontrollü kulometri yöntemi kullanarak sabit gerilimde (+0.8 V) PPy-SMF filmleri oluşturulmuştur. Ancak bu yöntemde 0.1 M pirol monomeri içeren çözeltilerden kalın film elde edilememiştir. Elde edilen ince filmler yüzeyden ayrılmamaktadır. 0.5 M pirol monomeri içeren çözeltiden kalın ve yüzeyden kolayca ayrılabilen filmler elde edilmiştir. Fakat bu çözeltide kullanılan SMF'in sülfolanma oranı film oluşturulmasında önemli bir etkiye sahiptir çünkü %25 SMF ile oluşan filmler daha kalın ve yüzeyden çok kolay ayrılabilirken %15 SMF ile oluşturulan filmler ince ve yüzeyden zor ayrılan filmlerdir. 0.5 M pirol monomeriyle elektrot üzerinde elde edilen filmler elektrot yüzeyinden alındıktan sonra FT-IR, TGA, DSC ve elemental analiz yöntemleriyle karakterizasyonda kullanılmıştır. Bunların neticeleri sonuç ve tartışma kısmında irdelenecektir.

3.5. Kullanılan Cihazlar

Dönüşümlü voltametri ve gerilim kontrollü kulometri çalışmaları için EG&G model 263A Princeton Applied Research potansiyostat/galvanostat ve 270/250 elektrokimyasal yazılım programı kullanıldı.

Oluşan polipirol filmlerinin FT-IR spektrumları Shimadzu FT-IR-8201 PC Transform Infrared Spektrofotometresinde alındı. Yaklaşık 3 mg polipirol filmlerinin 30 mg KBr ile karıştırılıp disk haline getirilmesinden sonra spektrumlarına bakıldı.

Termogravimetrik ölçümler Perkin Elmer TGA 6 ile yapıldı. Yaklaşık 8-10 mg ağırlığında polipirol film örnekleri kullanılarak yapıldı.

Diferansiyel taramalı kalorimetri için polipirol filmlerinden 3-5 mg ağırlığında örnekler alınarak, ölçümler Perkin Elmen DSC 6 ile yapıldı.

Polipirol filmlerindeki elementel kükürt analizi BRİSA A.Ş. tarafından yapıldı.

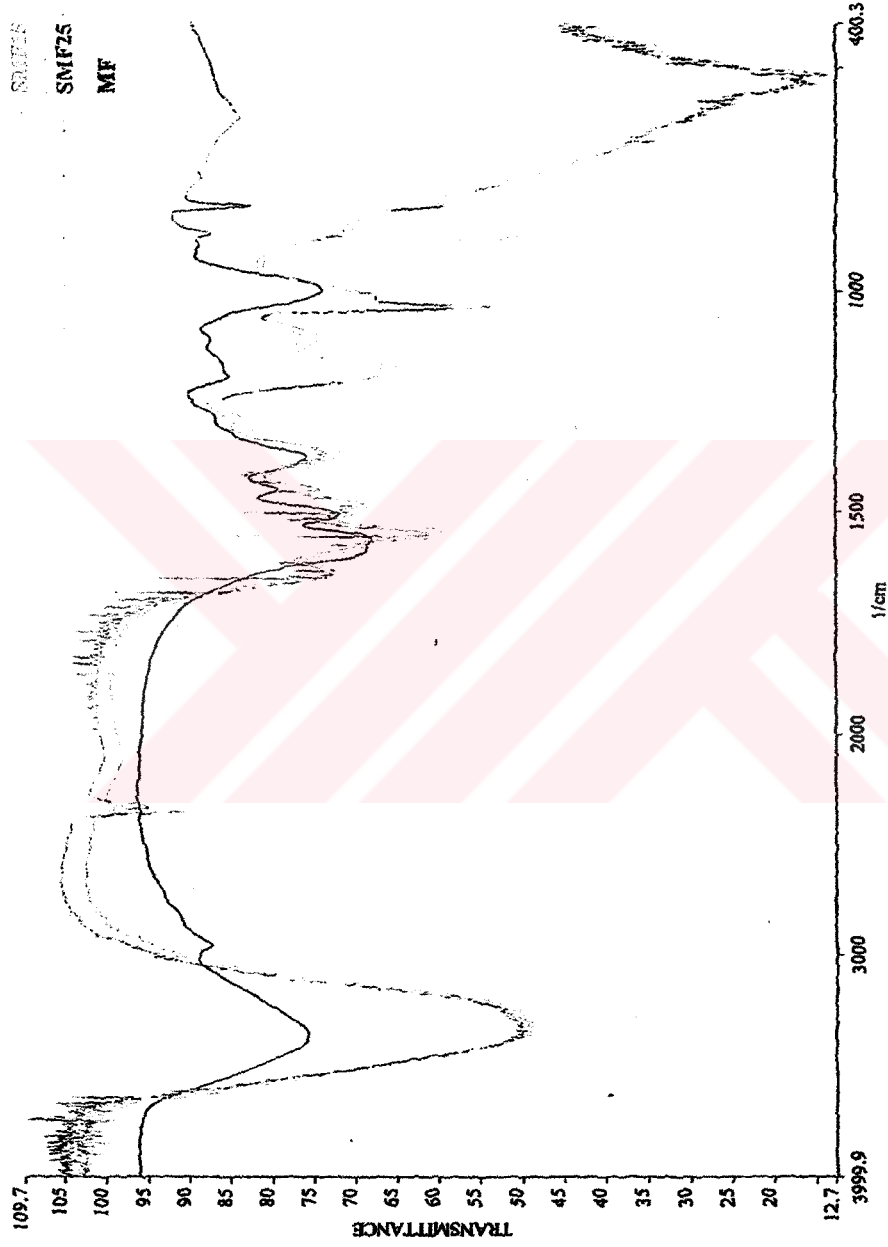


BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

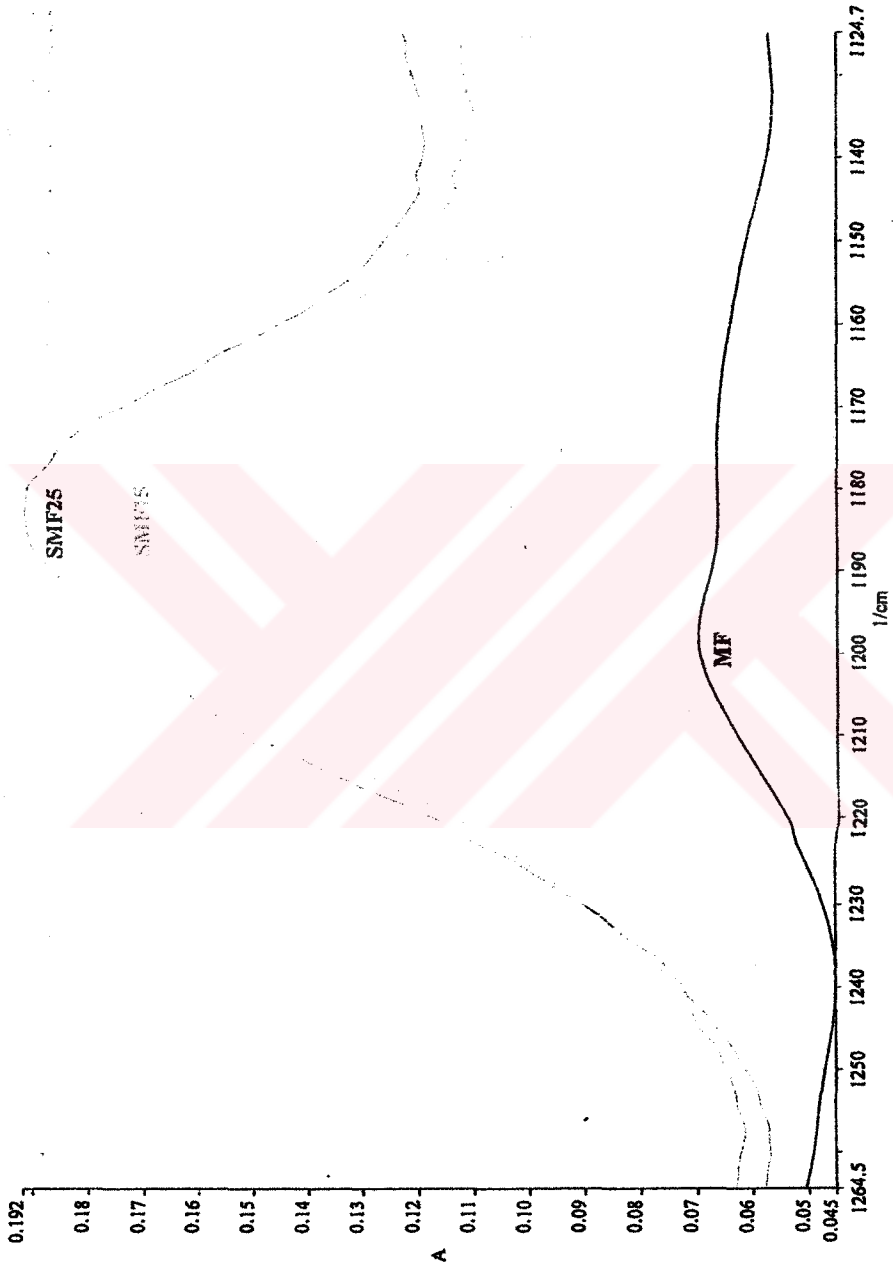
4.1. Anyonun FT-IR Spektrumları ve Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

Film oluşumunda anyon olarak kullandığımız %15 ve %25 oranlarında sülfolanmış melamin formaldehitin ve sülfolanmamış melamin formaldehitin FT-IR sonuçları şekil 4.1'de görülmektedir. Bu spektrumdan melamin formaldehitin farklı oranlarda sodyum meta bisülfid ile sülfolanarak elde edilen %15 ve %25 sülfolanmış melamin formaldehitin sülfid anyonlarının piki incelenmiştir. FT-IR spektrumunda SO_3^{-2} 'nin karakteristik piki yaklaşık 1200 cm^{-1} 'lerde görülmektedir (Erdik 1998). (4.1) numaralı şekilde gösterilen spektrumda sülfolanmamış melamin formaldehit için 1200 cm^{-1} 'lerde herhangi bir pikin olmadığı %15 SMF ve %25 SMF spektrumlarında 1200 cm^{-1} 'lerde bu pikin olduğu görülmektedir.

(4.2) numaralı şekilde gösterilen spektrumda melamin formaldehitin, %15 SMF ve %25 SMF'in 1200 cm^{-1} 'lerde ki sülfid pikinin büyütülmüş hali görülmektedir.



Şekil 4.1. Melamin formaldehit, %15 SMF, %25 SMF ve FT-IR spektrumu.

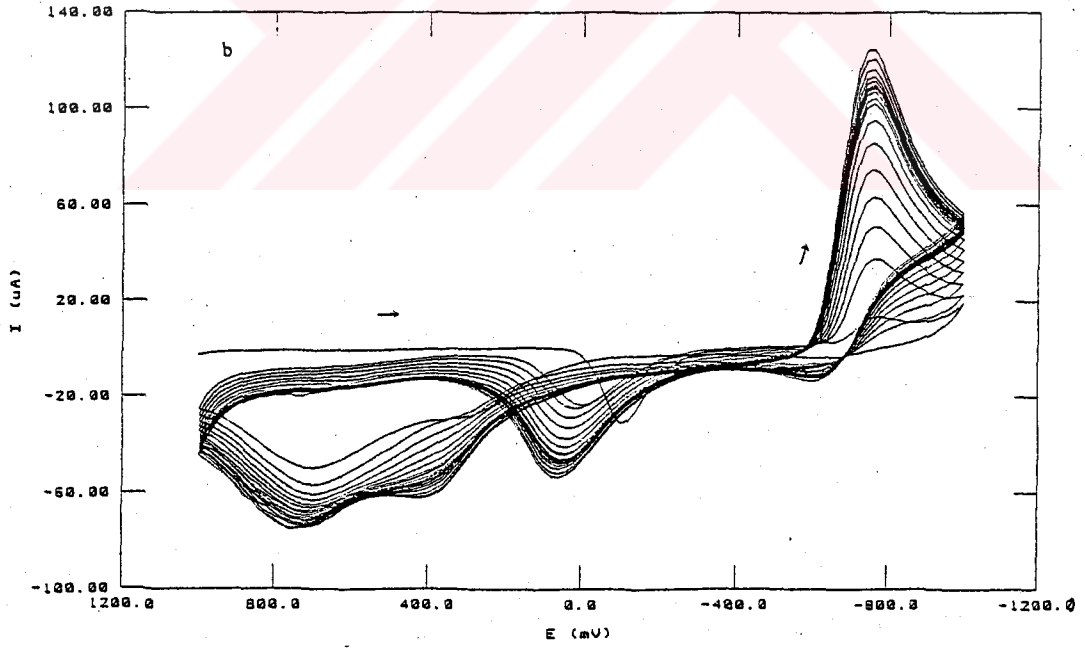
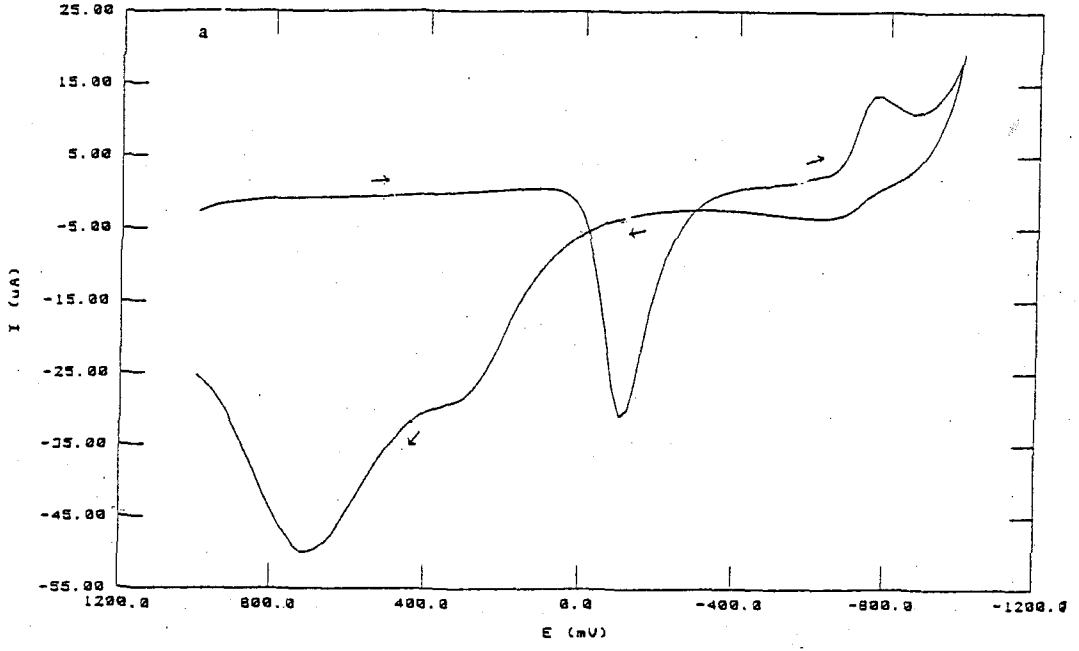


Şekil 4.2. Melamin formaldehit, %15 SMF, %25 SMF FT-IR spektrumunun 1200 cm^{-1} 'deki pikin büyütülmüş hali.

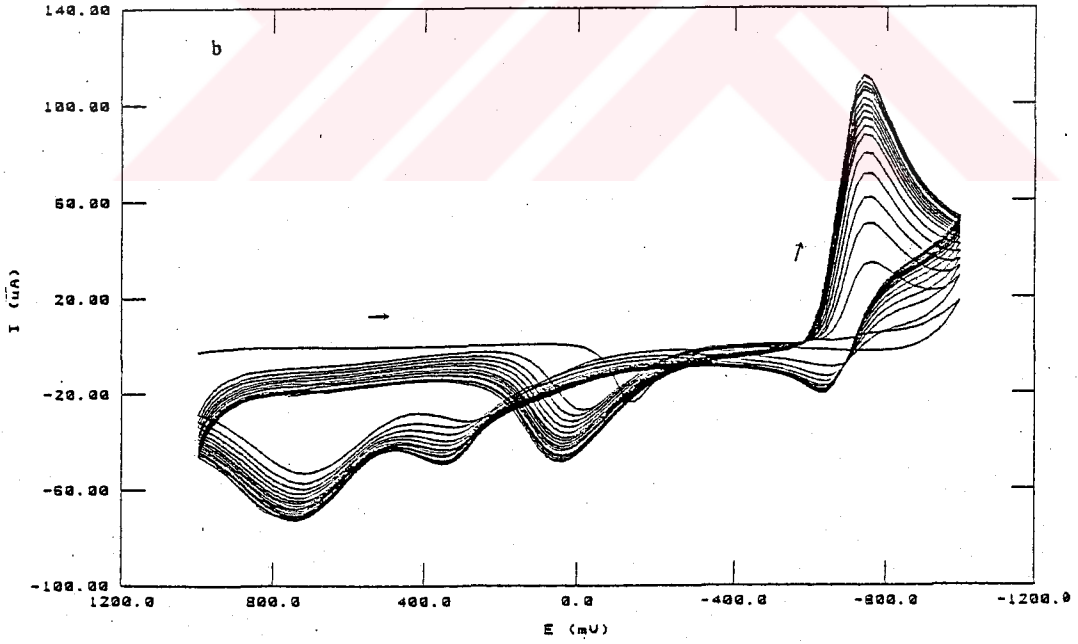
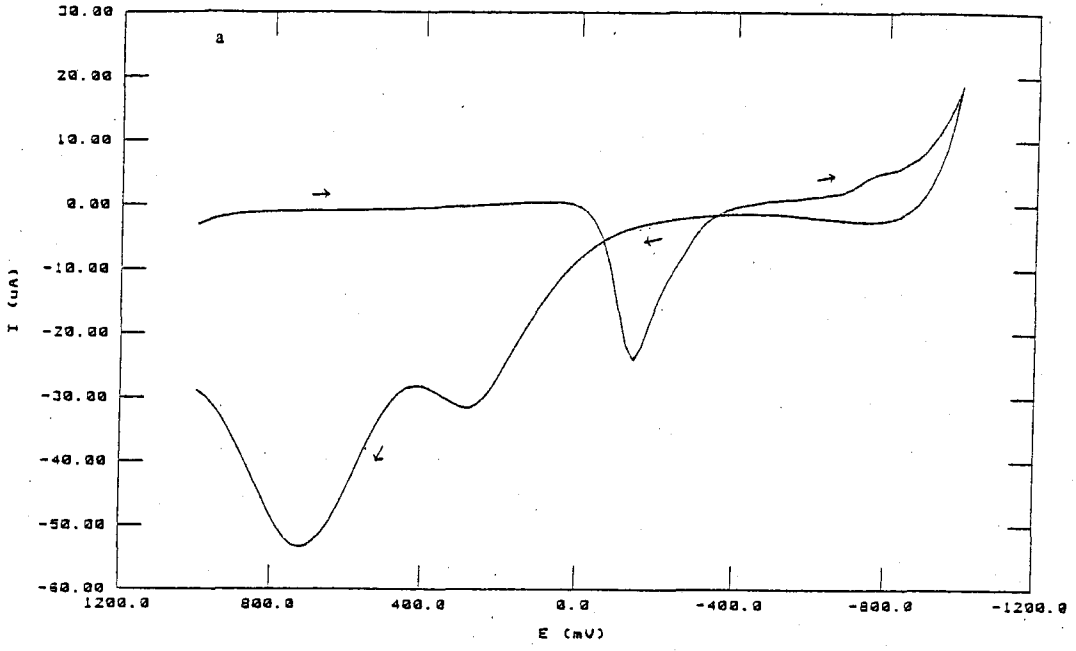
Polipirol filmleri oluşturulmadan önce sülfolanmış melamin formaldehitin dönüşümlü voltametri davranışları incelendi. % 15 SMF ve % 25 SMF'in +1.0 V, -1.0 V arasında 100 mV / s tarama hızında ki tek ve çok döngülü voltamogramları (4.3) ve (4.4) numaralı şekillerde görülmektedir. Deneyler bu maddelerden 15 mL (d=1.17g/mL ve %26(a/a)) almarak azot gazı geçirilmiş üç elektrotlu hücrede gerçekleştirildi.

Şekil 4.3(a) ve 4.4(a)'da gösterilen %15 SMF ve %25 SMF'in dönüşümlü voltamogramlarında bu maddenin elektroaktif olduğu görülmektedir. Bu maddelerin çok döngülü dönüşümlü voltamogramları şekil 4.3(b) ve 4.4(b)'de görülmektedir. Bu deneylerin sonunda çalışma elektrodu olan Pt yüzeyinde herhangi bir film ve çözeltide herhangi bir değişiklik gözlenmedi.

Çok döngülü dönüşümlü voltamogramlarında +800 mV civarında akım artışı gözlenmektedir. Pirolün yükseltgenmeside bu gerilim civarında olduğundan +800 mV'ta üç saat elektroliz yapıldığında yine Pt yüzeyinde herhangi bir film gözlenmedi.



Şekil 4.3. % 15 SMF'in +1.0V, -1.0V arasında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı. (a: İlk döngü. b: 20 döngü.).



Şekil 4.4. % 25 SMF'in +1.0V, -1.0V arasında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı. (a: İlk döngü. b: 20 döngü.).

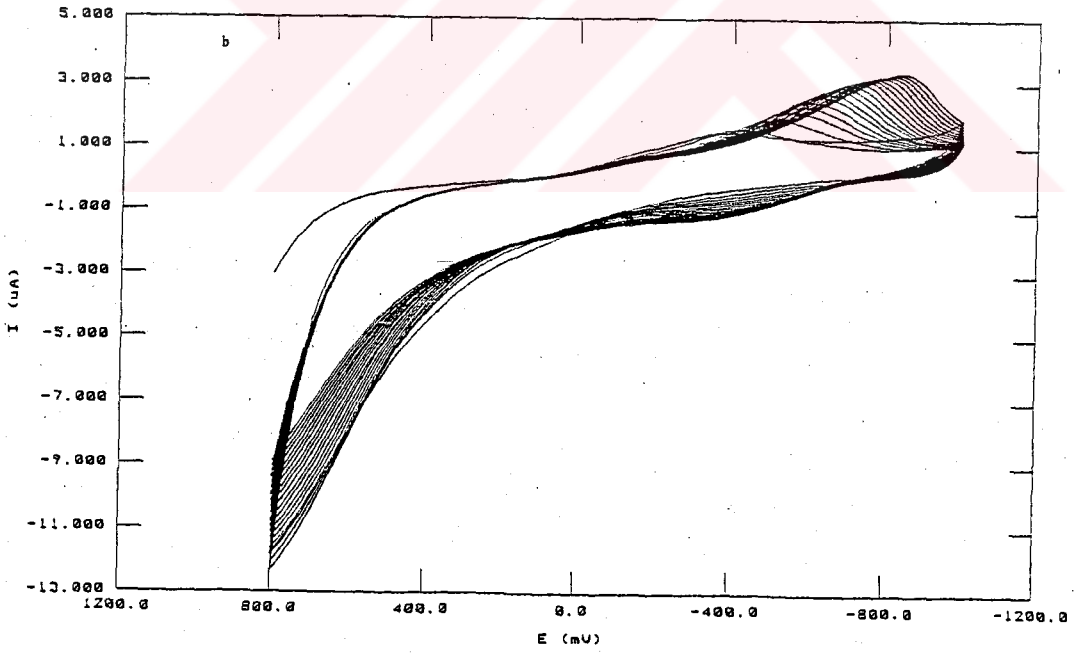
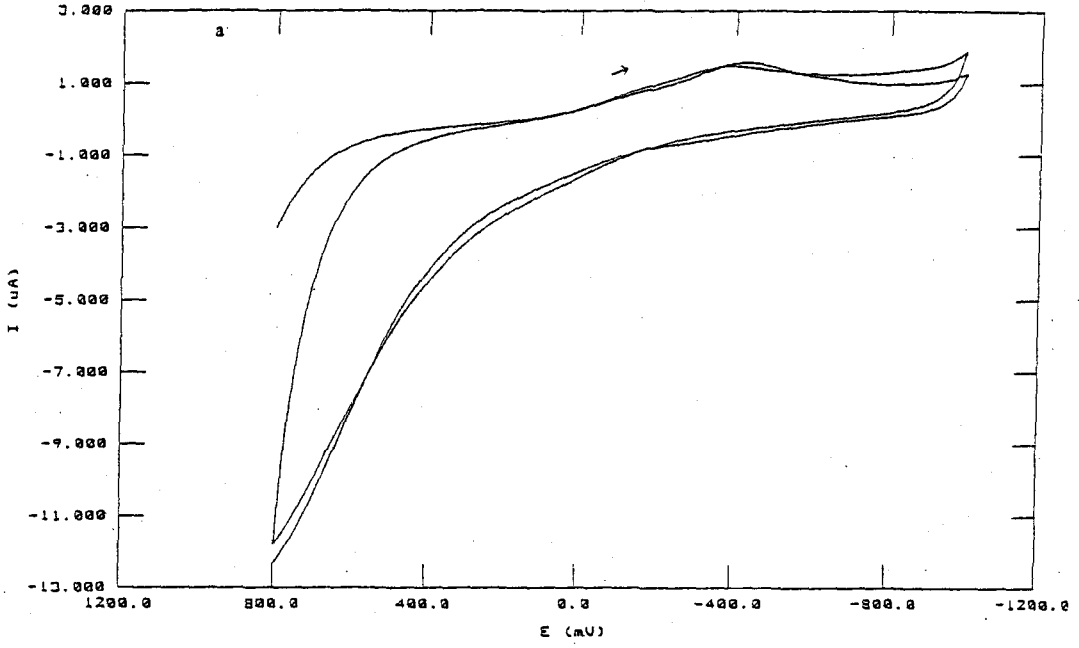
4.2. Prol Monomerinin Sülfolanmış Melamin Formaldehit Reçinesi Varlığında Elektropolimerizasyonunun İncelenmesi

4.2.1. Farklı oranlarda sülfolanmış reçinenin polimerizasyona etkisi

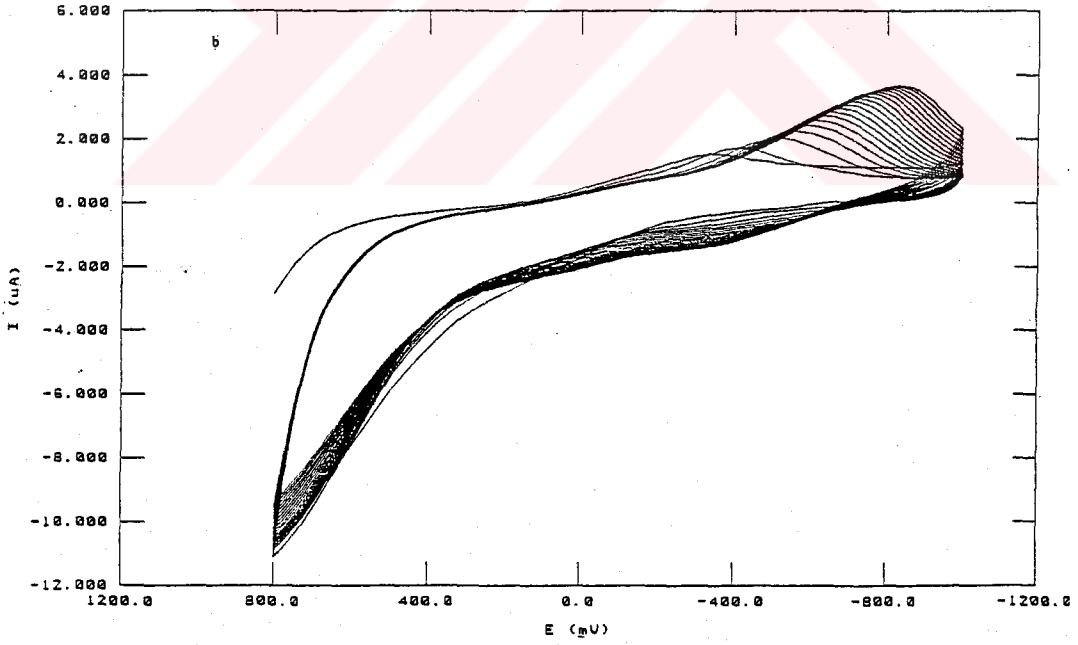
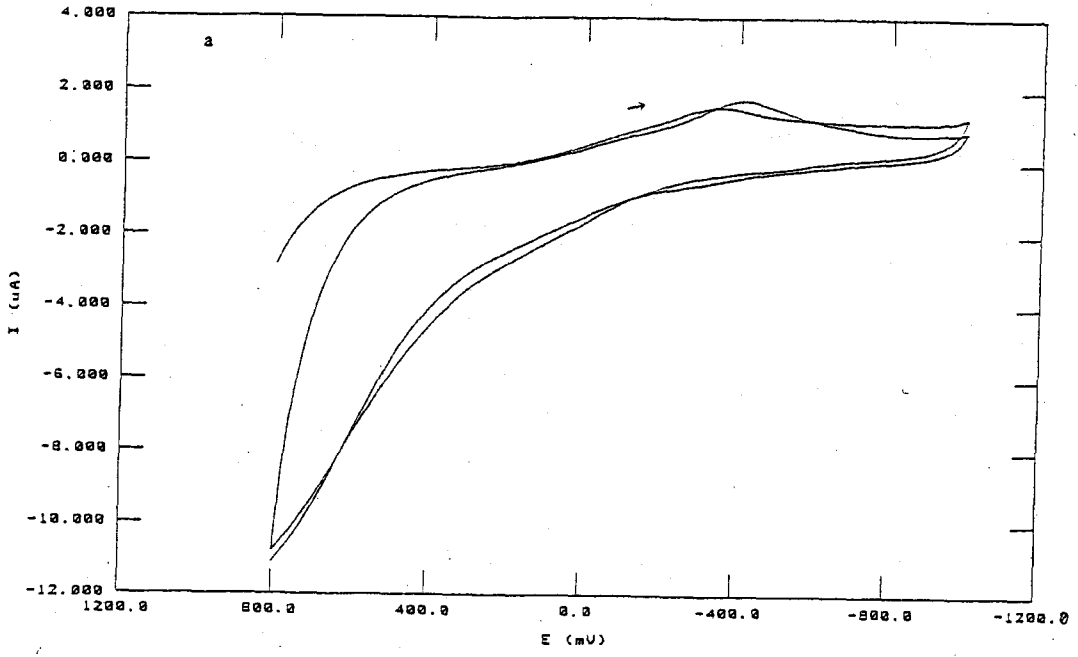
Sülfolanma derecesinin elektropolimerizasyona etkisini incelemek amacı ile prol monomerinin derişimi 0.1 M olarak sabit tutuldu, polianyon olarak kullanılacak olan reçinenin miktarı ise deneme yanılma ile en iyi film oluşturacak şekilde seçildi. %15 ve %25 oranında sülfolanmış reçinelerden 5 mL ($d = 1.17\text{g/mL}$ ve %26(a/a)) ve 15 mL deiyonize su alınarak +0.8 V ve -1.0 V arasında yapılan gerilim taramasında elektrot yüzeyinde filmin büyüdüğü gözlemlendi. Şekil 4.5 (a)'da ilk iki döngü sonucu görülmektedir. +0.8 V'taki yükseltgenme sonucunda oluşan film -0.4 V'da indirgenmektedir. Ancak tarama sayısı arttıkça -0.4 V'taki indirgenme piki -0.8 V'a kadar kaymaktadır. (Şekil 4.5 (b)) .

Daha fazla sülfolanmış melamin formaldehit (%25) ile yapılan polimerizasyon sonucunda da film büyümesinde herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi -0.4 V'da gözlenen ilk indirgenme piki, tarama sayısının artmasıyla -0.8 V'a kaymaktadır.

Anyon derişiminin polimerin büyümesine etkisi bilinmektedir. Ancak bu sonuçlardan daha fazla negatif grup içeren %25 oranında sülfolanmış melamin formaldehit ile hazırlanan polimerin %15 oranında sülfolanmış melamin formaldehit ile hazırlanan polimerin büyümesi arasında bir fark gözlenemedi.



Şekil 4.5. 0.1 M pirol ile %15 SMF'in +0.8V, -1.0V arasında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı. (a: İlk iki döngü. b: 20 döngü.).

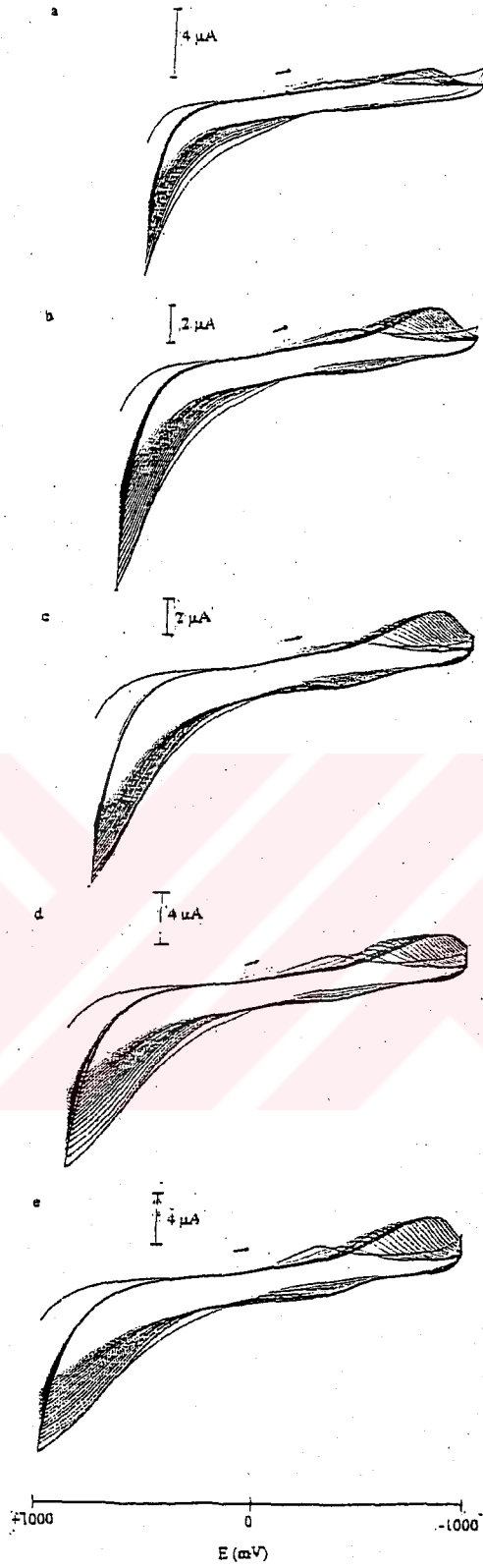


Şekil 4.6. 0.1 M pirol ile %25 SMF'in +0.8V, -1.0V arasında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı. (a: İlk iki döngü. b: 20 döngü.).

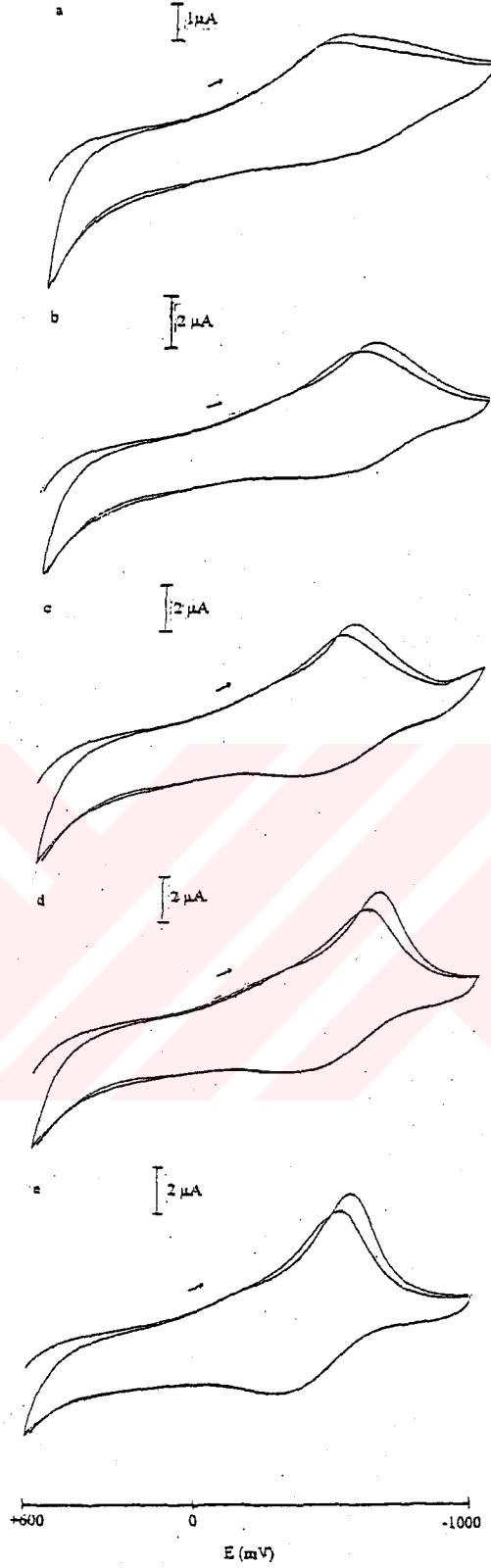
Yükseltgenme gerilim sınırlarının seçimi önemlidir. Sulu ortamda düşük gerilim sınır değerleri uygulandığında polipirol filmlerin yeterince büyümediği gözlenmiştir (Yuan ve diğ. 1999). Yükseltgenme geriliminin polimer büyümesini etkisini incelemek amacı ile %15 ve %25 oranlarında sülfolanmış melamin içeren 0.1 M pirolün polimerizasyonu -1.0 V ile değişik pozitif gerilimler (+0.6 V, +0.7 V, +0.8 V, +0.9 V ve +1.0 V) arasında incelendi.

Şekil 4.7 ve 4.9'da pozitif gerilimin artması ile film büyümesinin artışı katodik akım artışı ile gözlenmektedir. 0.1 M pirolün %15 SMF ve %25 SMF ile polimerizasyonunda uygulanan pozitif gerilim sınırına bağlı olmaksızın -0.4 V'taki ilk indirgenme piki gittikçe daha negatif değerlere kaymaktadır. (Şekil 4.11).

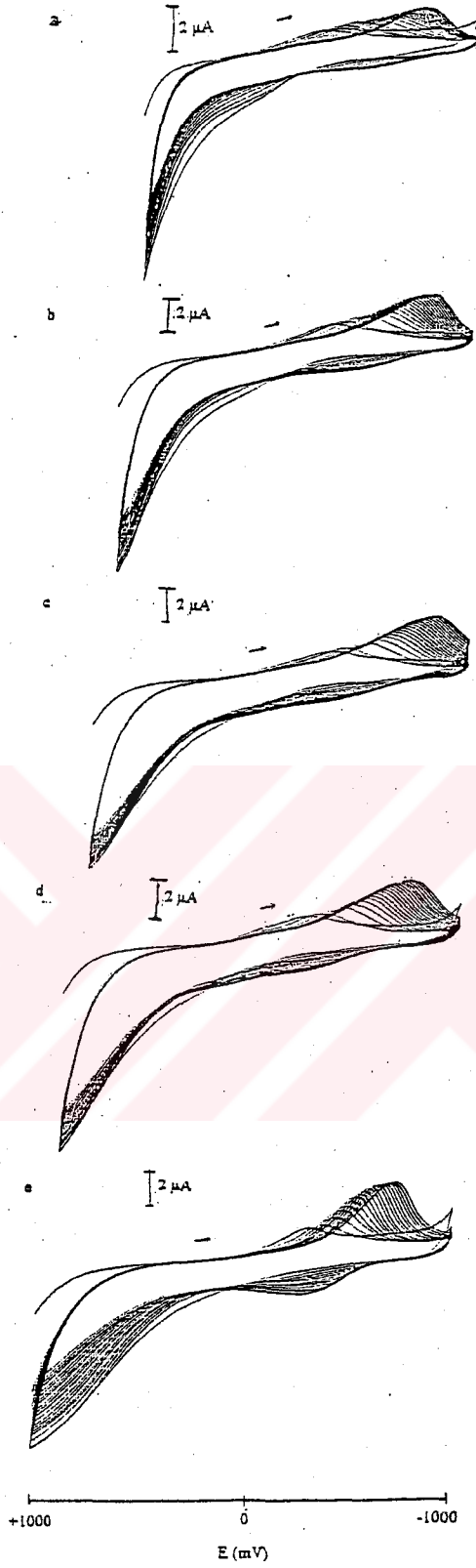
Platin yüzey üzerinde elde edilen filmler oldukça ince olup koyu yeşilden pozitif gerilimin artması ile koyu griye doğru renk değiştirmektedirler. Bu filmlerin fosfat tamponundaki voltamogramları şekil 4.8 ve 4.10'da görülmektedir.



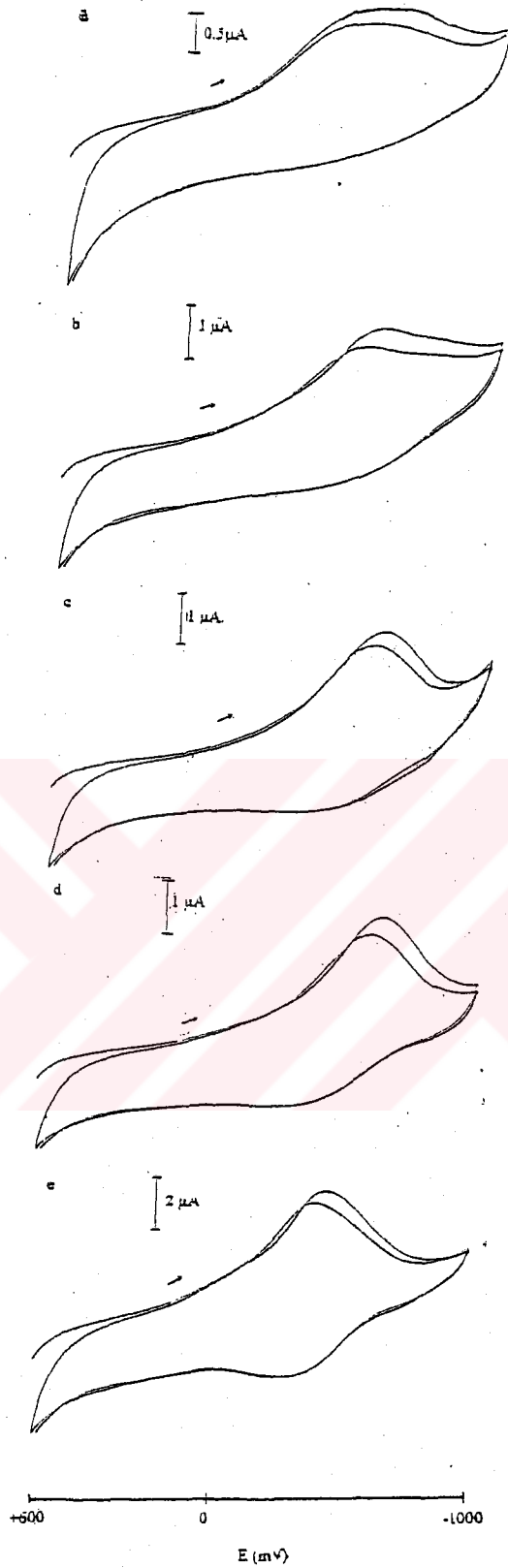
Şekil 4.7. 0.1 M pirol ile %15 SMF'in polimerizasyonundaki pozitif gerilim değerlerinin karşılaştırılması. Tarama hızı: 100 mV/s. Döngü sayısı: 20. Pozitif gerilim sınırları: a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V.



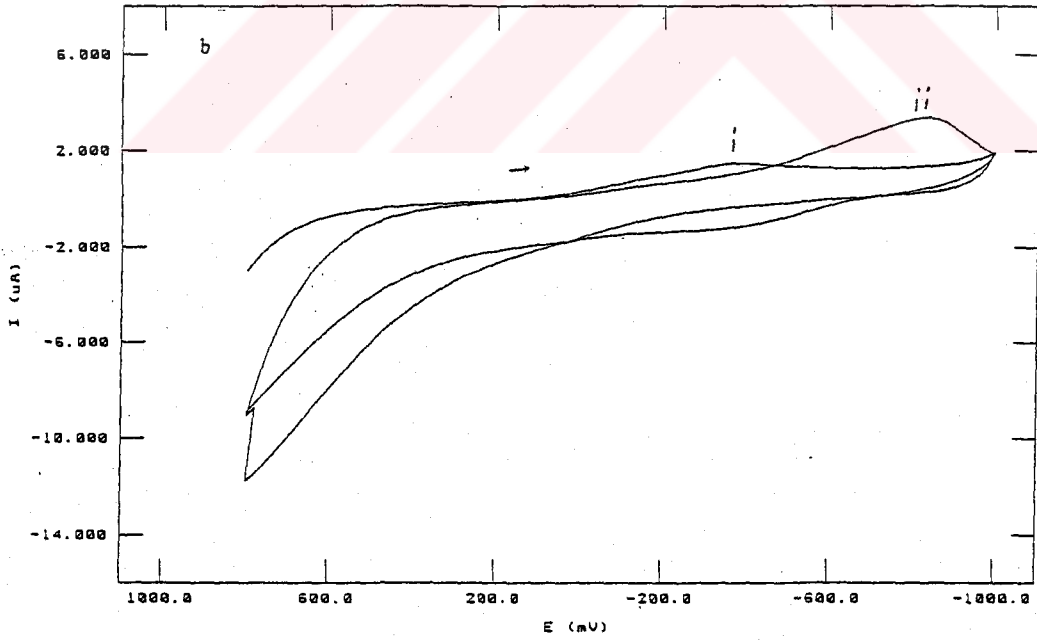
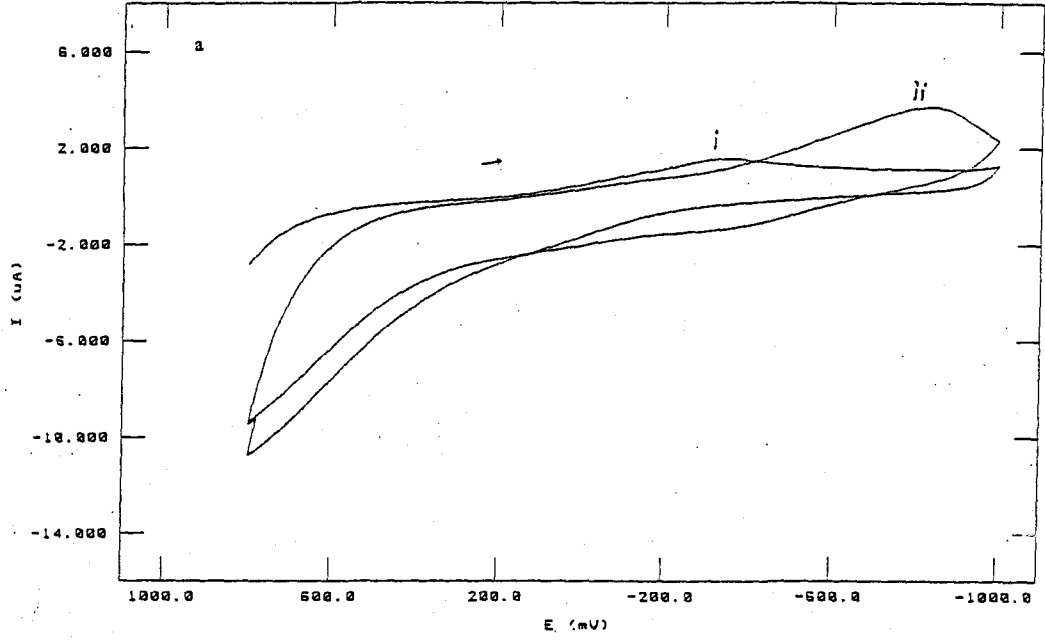
Şekil 4.8. 0.1 M pirol ve %15 SMF ile oluşturulan filmlerin 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları. (a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V pozitif gerilim sınırlarında elde edilmiş filmlerin ilk iki döngüleri.)



Şekil 4.9. 0.1 M pirol ile %25 SMF'in polimerizasyonundaki pozitif gerilim değerlerinin karşılaştırılması. Tarama hızı: 100 mV/s. Döngü sayısı: 20. Pozitif gerilim sınırları: a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V.



Şekil 4.10. 0.1 M piroil ve %25 SMF ile oluşturulan filmlerin 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları. (a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V pozitif gerilim sınırlarında elde edilmiş filmlerin ilk iki döngüleri.)



Şekil 4.11 a: 0.1 M pirol ile %15 SMF'in +0.8V, -1.0V arasında 100 mV/s tarama hızındaki 20 döngülü dönüşümlü voltamogramın i) 1. ve ii) 20. döngüsü.

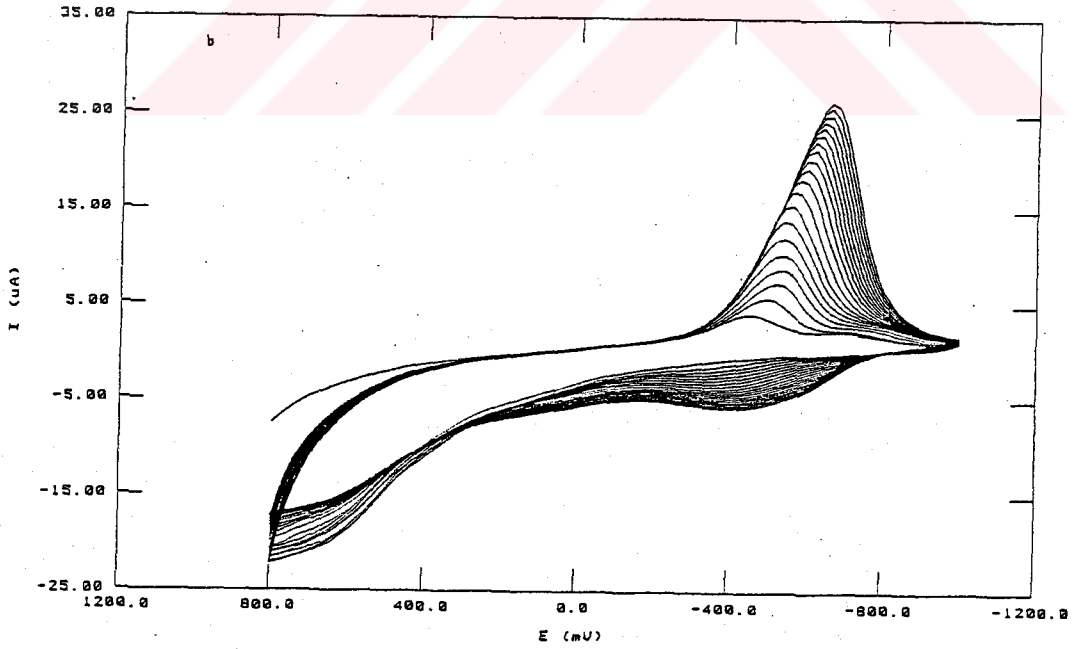
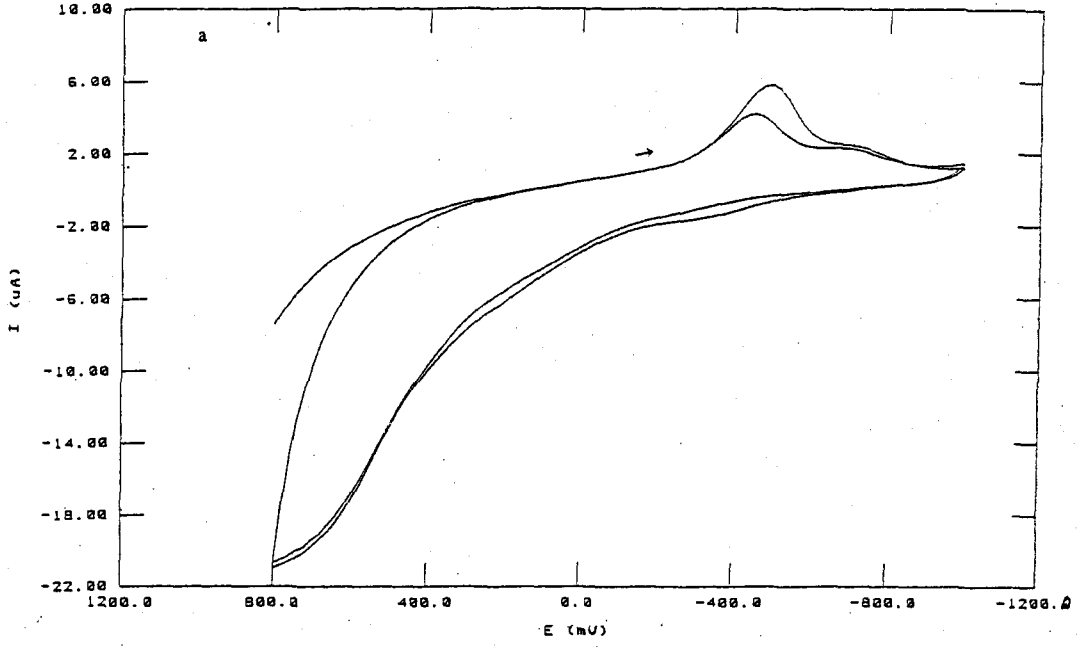
b: 0.1 M pirol ile %25 SMF'in +0.8V, -1.0V arasında 100 mV/s tarama hızındaki 20 döngülü dönüşümlü voltamogramın i) 1. ve ii) 20. Döngüsü.

Her iki çözeltide elde edilen filmlerin fosfat tamponundaki davranışlarında iletken oldukları ve iletkenliklerinin polimerizasyona uygulanan pozitif gerilim ile daha iyileştiği gözlenmektedir. +0.6 V'tan +1.0 V'ta doğru gittikçe polipirol/ sülfolanmış melamin formaldehit filmlerinin fosfat tamponunda daha tersinir ve daha yüksek katodik ve anodik akımları olan voltamogramlar vermektedirler.

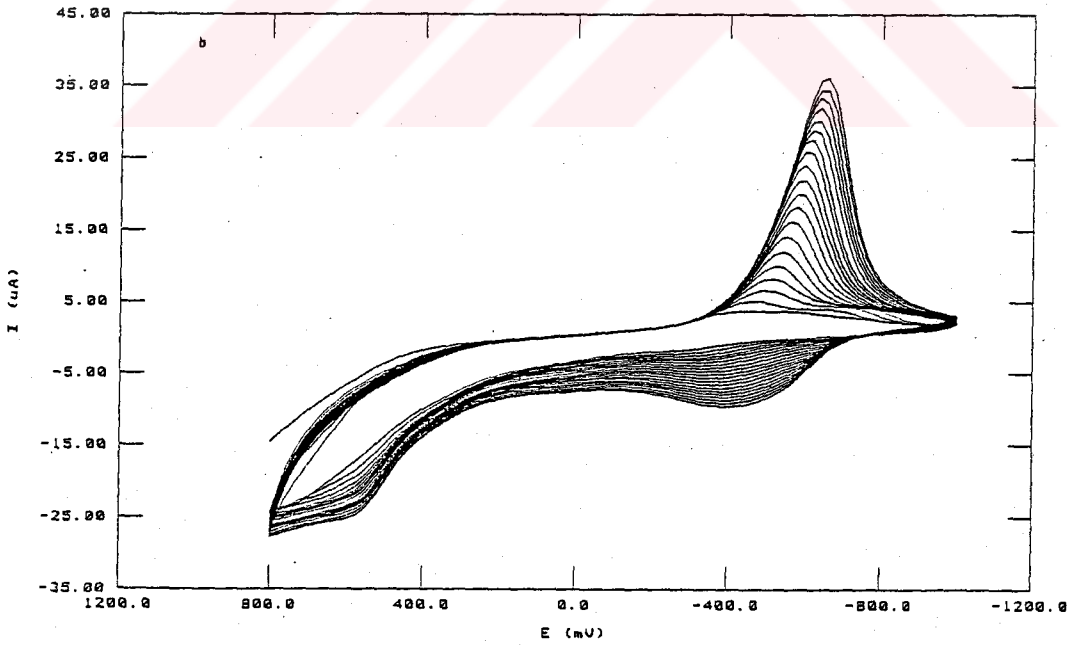
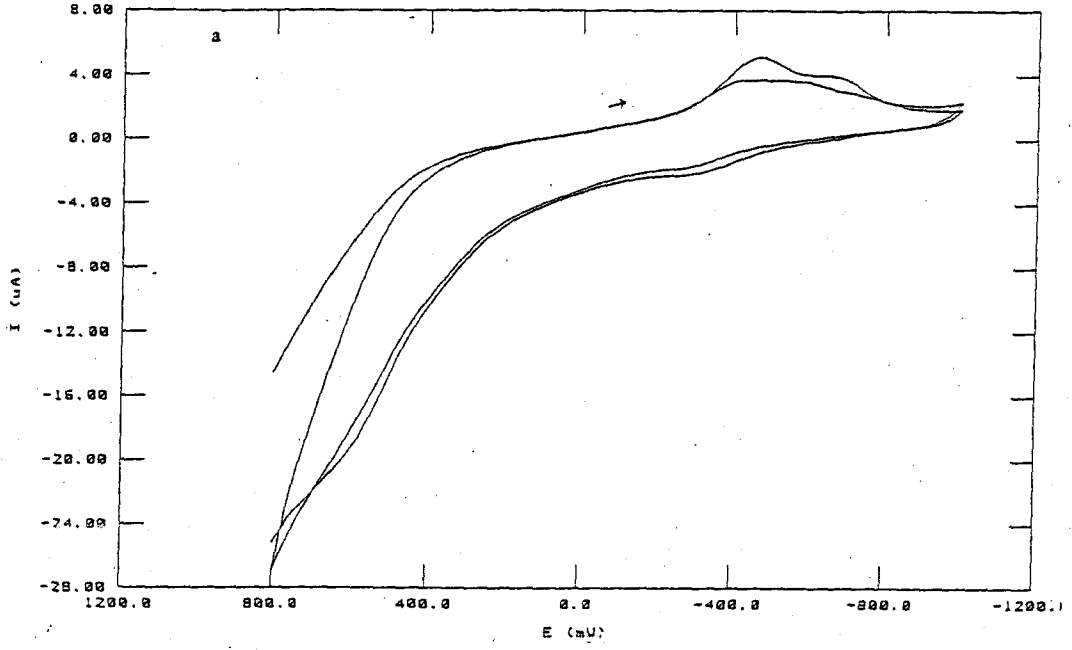
4.2.2. Pirol monomer derişiminin elektropolimerizasyona etkisinin incelenmesi

Monomer derişiminin etkisini görmek için %15 ve %25'lik SMF derişimleri sabit tutularak (5mL, $d=1.17\text{g/mL}$ ve %26(a/a)), 0.5 M pirol varlığında elektropolimerizasyon gerçekleştirildi. Monomer derişiminin 0.1 M'dan 0.5 M'a çıkması ile katodik pik akımı dolayısı ile filmin büyümesi artmaktadır.

Şekil 4.12 ve 4.13'te görüldüğü gibi 0.5 M pirol derişiminde +0.8 V, -1.0 V arasında yapılan film büyümelerinin ilk döngülerinde iki farklı gerilimde (-0.45 V ve -0.7 V) indirgenme pikleri görülmekte tarama sayısı arttıkça bu pikler tek bir indirgenme piki haline dönmektedirler.



Şekil 4.12. 0.5 M pirol ile %15 SMF'in +0.8 V, -1.0 V arasında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.(a:İlk iki döngü b:20 döngü).



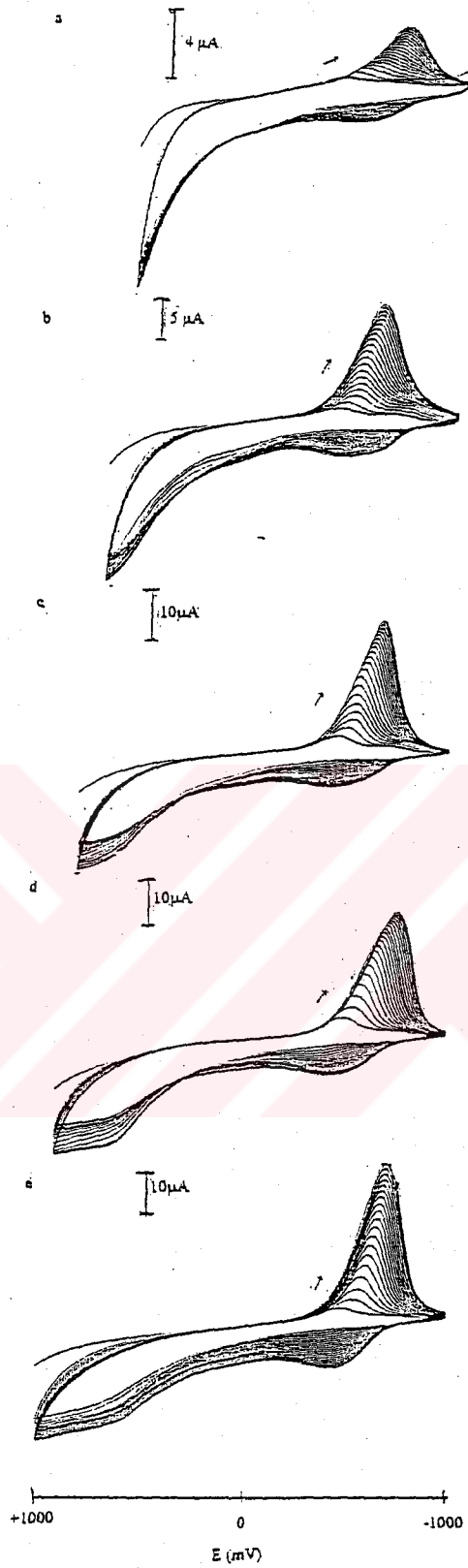
Şekil 4.13. 0.5 M pirol ile %25 SMF'in +0.8 V, -1.0 V arasında 100 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.(a:İlk iki döngü b: 20 döngü).

Bu durum polipirol için önerilen elektronötrallite birleşmesi (electroneutrality coupling) olayı ile açıklanabilir. Monomer derişiminin artması ile PPy⁺ derişimi artmakta, pozitif yükü dengelemek içinde daha çok anyon dolayısı ile sülfolanmış melamin formaldehit yapıya girmektedir. 0.5 M pirol ile elde edilen filmler siyah renkli olup, döngü sayısı arttıkça kalmhıkları artmaktadır.

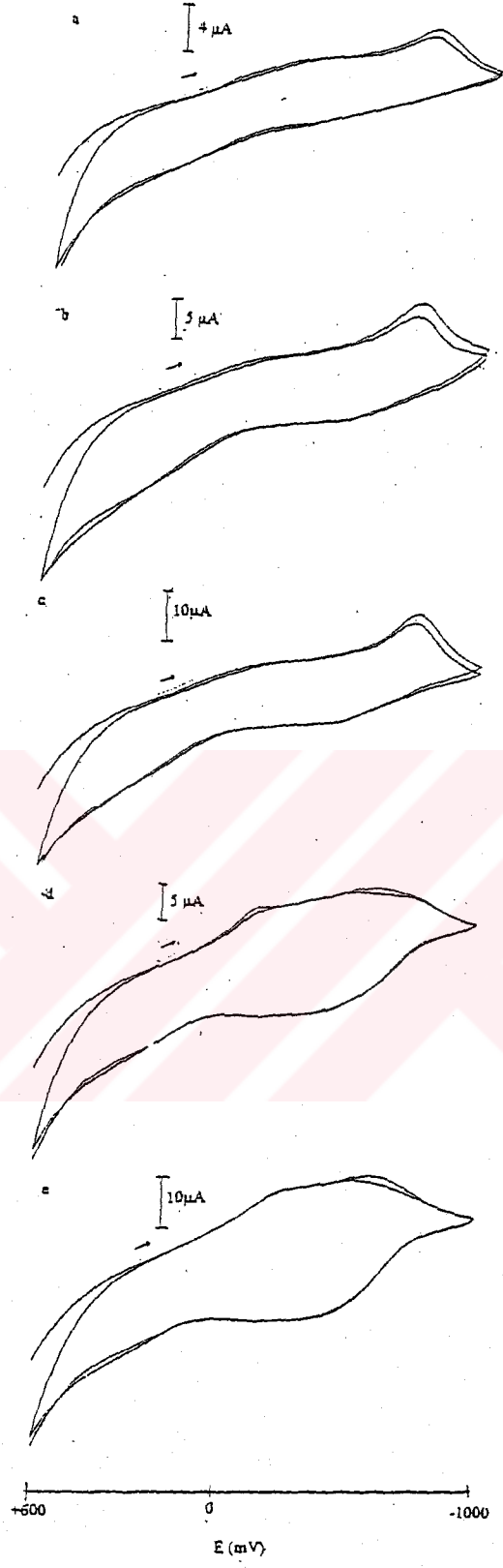
0.5 M pirol ile yapılan polimerizasyonda sülfolama derecesinin ve polimerin büyümesine pozitif gerilimin etkisini incelemek amacıyla %15 ve %25 SMF reçineleriyle -1.0 V ile +0.6 V, +0.7 V, +0.8 V, +0.9 V ve +1.0 V pozitif gerilim sınırlarına kadar tarama yapılarak film oluşumu incelendi.

Şekil 4.14'de %15 SMF ile yapılan elektropolimerizasyonlarda pozitif gerilim sınırının +0.6 V'tan +1.0 V'a çıkması ile katodik pik akımının arttığı görülmektedir. Aynı zamanda +0.7 V, +0.8 V ve +0.9 V'a kadar olan taramalarda (Şekil 4.14 (b,c,d)) ilk döngülerde filmin iki adımda indirgendiği, döngü sayısının artması ile bunun tek bir indirgenme pikine döndüğü görülmektedir.

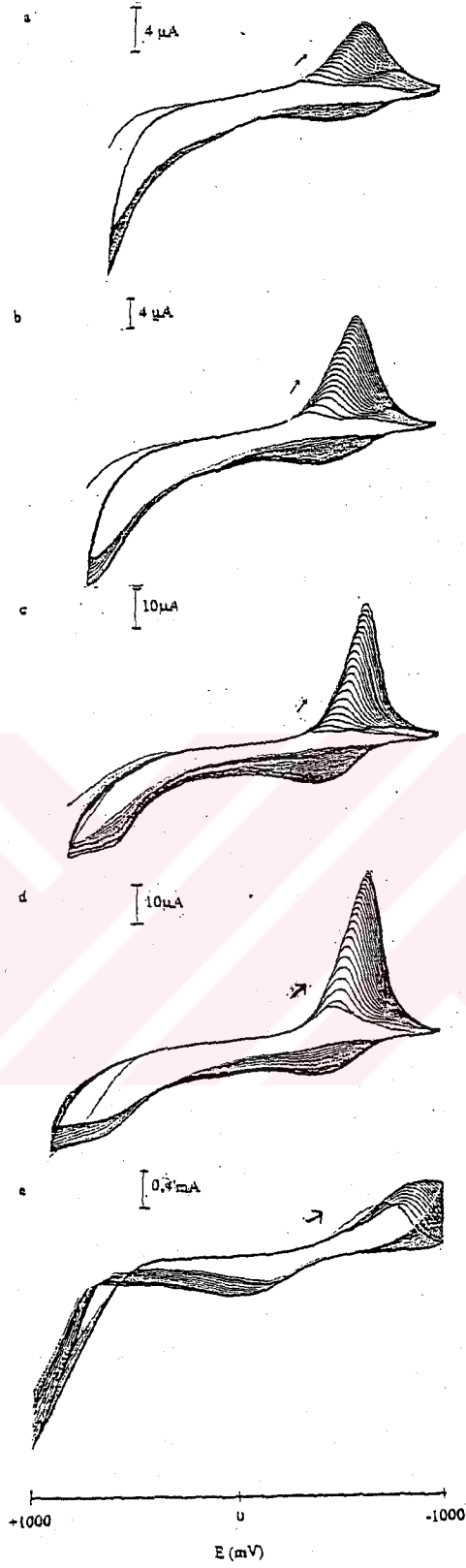
Daha fazla anyon içeren %25 SMF ile 0.5 M pirolün polimerizasyonlarında, daha düşük pozitif gerilim sınırlarında yapılan polimerizasyonlarda bu iki indirgenme piki daha da belirgin gözlenmektedir. (Şekil 4.16 (a,b)). +1.0 V ve -1.0 V arasında yapılan polimerizasyonda ise voltamogram değişmekte, tek bir katodik pik ve diğer filmlere göre daha pozitif gerilimlerde (0.0 V) anodik pik gözlenmektedir.



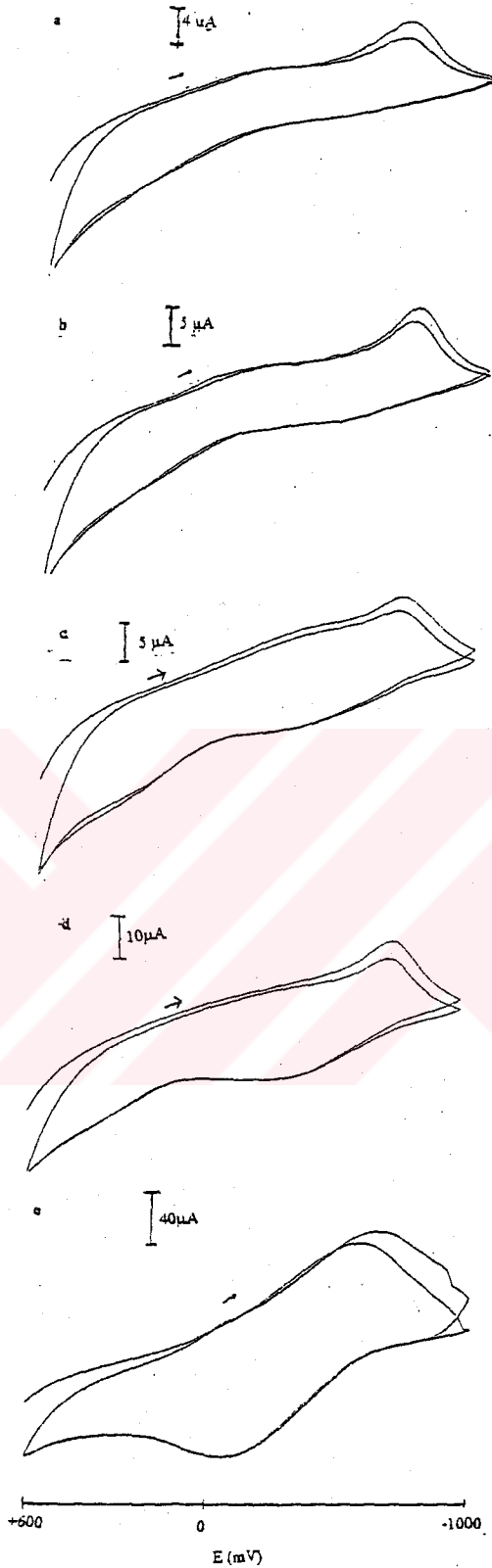
Şekil 4.14. 0.5 M pirol ile %15 SMF'in polimerizasyonundaki pozitif gerilim değerlerinin karşılaştırılması. Tarama hızı: 100 mV/s. Döngü sayısı: 20. Pozitif gerilim sınırları: a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V.



Şekil 4.15. 0.5 M pirol ve %15 SMF ile oluşturulan filmlerin 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları. (a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V pozitif gerilim sınırlarında elde edilmiş filmlerin ilk iki döngüleri.)



Şekil 4.16. 0.5 M pirol ile %25 SMF'in polimerizasyonundaki pozitif gerilim değerlerinin karşılaştırılması. Tarama hızı: 100 mV/s. Döngü sayısı: 20. Pozitif gerilim sınırları: a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V.



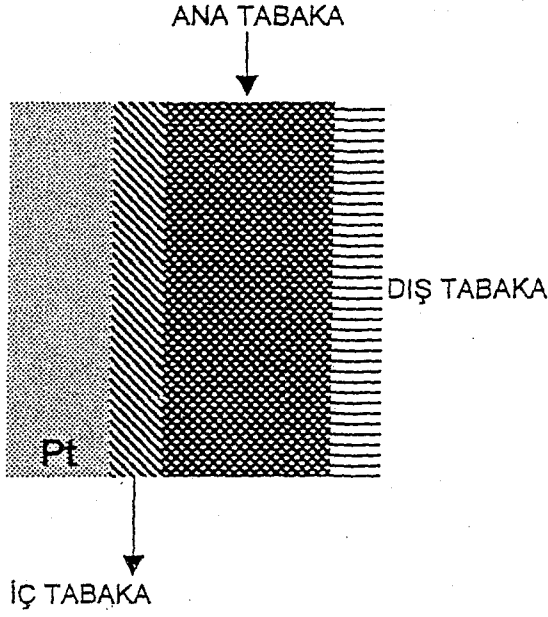
Şekil 4.17. 0.5 M piroil ve %25 SMF ile oluşturulan filmlerin 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları. (a) +0.6V, b) +0.7V, c) +0.8V, d) +0.9V, e) +1.0V pozitif gerilim sınırlarında elde edilmiş filmlerin ilk iki döngüleri.)

Sonuçlar bize sülfolanmış melamin formaldehit reçinesinin 0.1 M pirol ve 0.5 M pirol ile hazırlanan filmlerde, film özelliklerinin farklı olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada polianyon olarak kullandığımız suda çözünen sülfolanmış melamin formaldehit reçinesi elektroaktif bir polianyondur. Pirolün yükseltgendiği aralıkta kendisinde yükseltgenmektedir. Bu durumda reçine polipirolün yapısına girerek bir kopolimer oluşturabilir. Reçinenin üstünde negatif yüklü iyonlar olduğu için aynı zamanda oluşan iletken filmin elektronötraliyesinde sağlamaktadır. 0.1 M pirol ile elde edilen filmlerde ilk döngüde -0.4 V'ta polipirole ait indirgenme piki görülmekte yapıya melamin formaldehit girdikçe, melamin formaldehite ait indirgenme pikleri gözlenmektedir. Ancak pirol derişimi az olduğunda, film yeteri kadar büyümemektedir.

0.5 M pirol ile polimerizasyonda, düşük gerilimlerde polimerizasyonlarda polipirolün indirgenmesine ait pik ile melamin formaldehite ait indirgenme piki ayrı gözlenmektedir. Ancak pozitif gerilim sınırları ve sülfolanmış melamin formaldehit reçinesindeki sülfolama oranları değıştikçe yapıdaki polipirol ve melamin formaldehit oranları değışmekte ve katodik pik potansiyelleride değışmektedir.

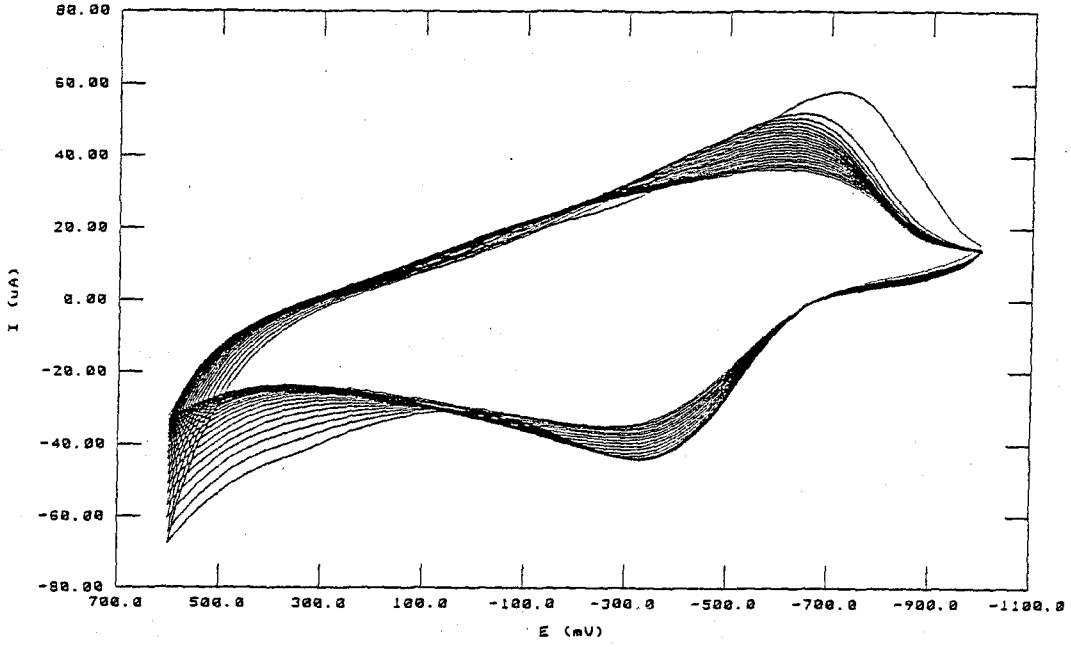
4.3. Polipirol Filminin Kararlılığı

PPy filmleri şekil (4.18)'te görüldüğü gibi üç tabakalı yapıya sahip olduğu kabul edilmektedir (Yuan ve diğ.1999). İç tabaka polimerizasyonun başlamasıyla oluşur ve polimer zincirinin büyümesiyle ana tabaka üretilir. Ana tabakanın kalınlığı polimerizasyon süresine, akım yoğunluğuna ve uygulanan gerilim sınırlarına bağlıdır. Dış tabaka polimerin bitişı ile oluşur bu durumda akım veya gerilim durmuştur. PPy'nin dış tabakasının; kısa zincirli PPy tabakası nedeniyle oldukça kararsız olduğu gözlenmiştir. Ana PPy tabakasının kalınlığı film kararlılığını etkiler.

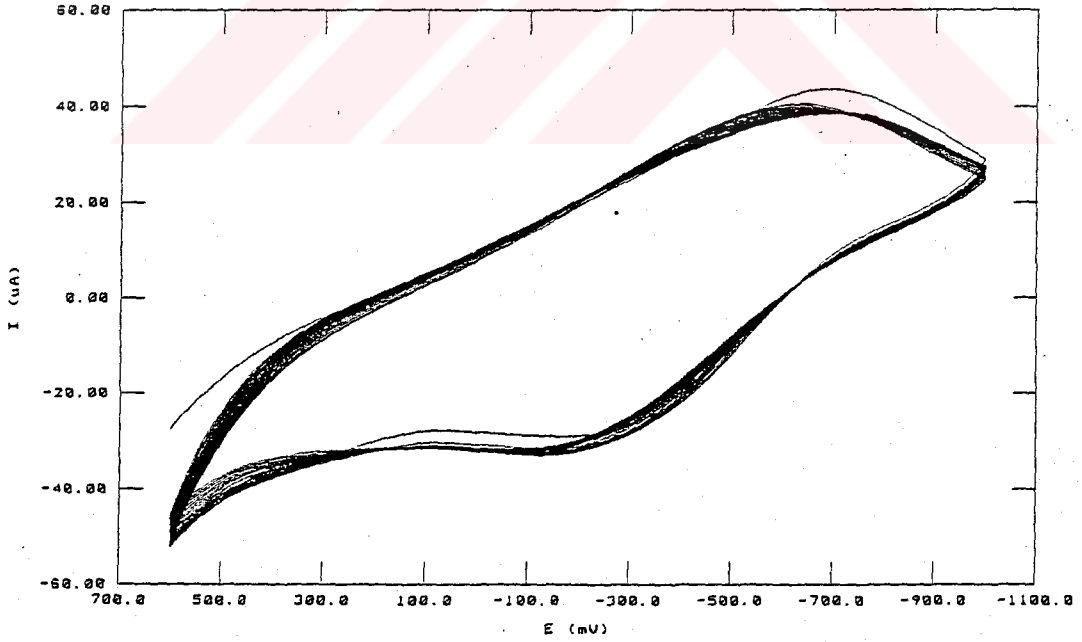


Şekil 4.18. Polipirol tabakalarının yapısı.

(4.19), (4.20) numaralı şekiller PPy-SMF filmlerinin 0.1 M fosfat tamponundaki dönüşümlü voltamogramları gösterilmektedir. %25 SMF ve 0.5 M pirol içeren çözeltide +0.8 V, -1.0 V arasındaki sırasıyla 10 döngü ve 40 döngü sonucu filmler oluşturulmuştur. Genelde elektrot üzerindeki tarama sayısı arttıkça PPy filmlerinin kalınlaştığı bilinmektedir. 40 döngü sonunda elde edilen PPy-SMF filmin fosfat tamponundaki davranışı ile 10 döngü sonunda elde edilen PPy-SMF filmin fosfat tamponundaki davranışı arasında kararlılık bakımından karşılaştırıldığında kalın filmlerin daha kararlı olduğu görülmektedir.

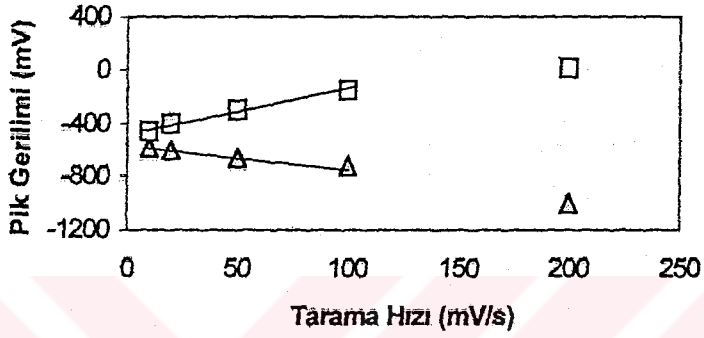


Şekil 4.19. 10 döngü sonucunda oluşan PPy-SMF filminin 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 100mV/s. Döngü sayısı:20

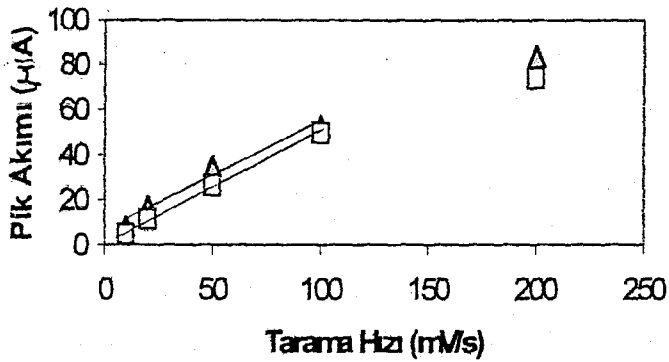


Şekil 4.20. 40 döngü sonucunda oluşan PPy-SMF filminin 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 100mV/s. Döngü sayısı:20

(4.23) numaralı şekilde gösterilen voltamogram %25 SMF ve 0.5 M pirol içeren çözeltide +0.8 V, -1.0 V arasında 20 döngümlü dönüşümlü voltametik polimerizasyon ile elde edilen PPy-SMF filminin 0.1 M fosfat tamponu içindeki farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametik davranışdır. (4.23-i,ii) numaralı şekilde gösterilen voltamogram tarama hızlarının 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s olarak arttırdığımızdaki voltamogramdır.

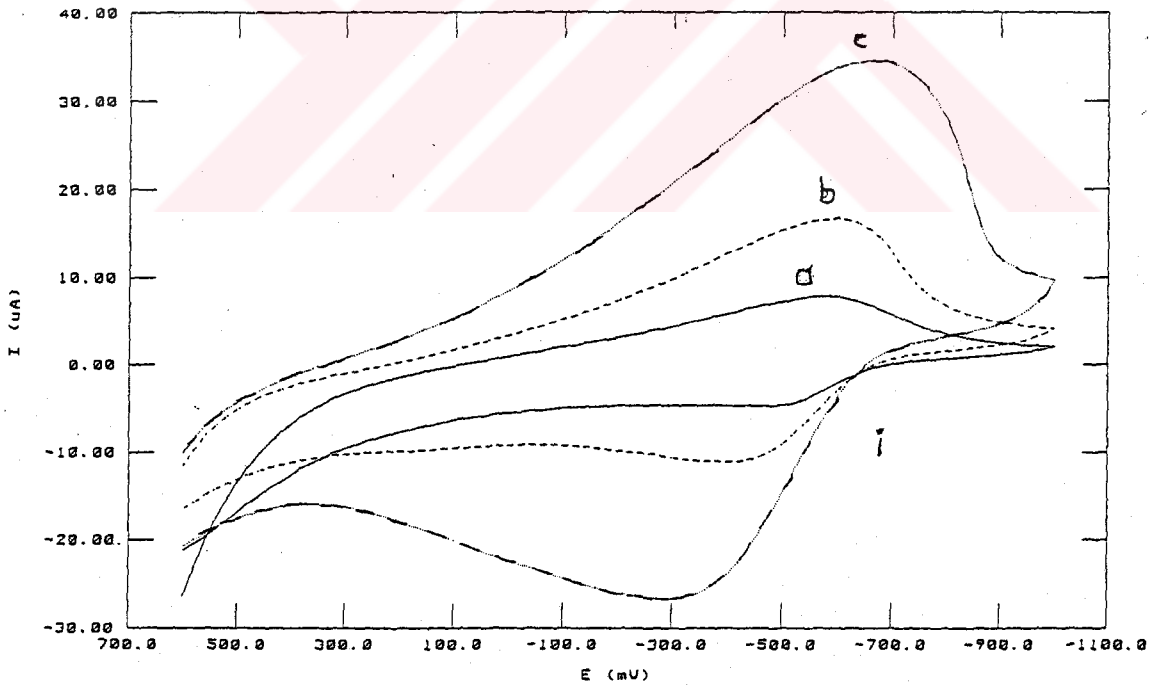
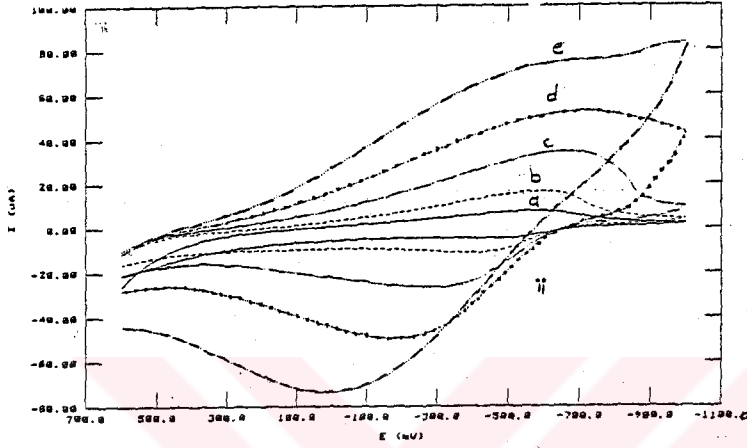


Şekil 4.21. Şekil 4.23’de gösterilen dönüşümlü voltamogramlar için tarama hızına karşı pik gerilim eğrileri .Üçgen sembolü katodik pik gerilimi, kare sembolü anodik pik gerilimini gösterir. (Pik gerilimi: mV).



Şekil 4.22. Şekil 4.23’de gösterilen dönüşümlü voltamogramlar için tarama hızına karşı pik akım eğrileri .Üçgen sembolü katodik pik akımını, kare sembolü anodik pik akımını gösterir.(Pik akımı: µA).

Pik gerilimini ve pik akımını tarama hızına karşı çizildiğinde, tarama hızının artması ile anodik ve katodik pik gerilimleri arasındaki fark artmaktadır. Tarama hızı arttıkça katodik pik daha negatif gerilimlere anodik pik gerilimleri daha pozitif gerilimlere kaymaktadır. Düşük tarama hızlarında, tarama hızı arttıkça pik akımları lineer olarak artmaktadır. Bu da düşük tarama hızlarında yük-transfer sınırlamasının olmadığını göstermektedir. Ancak 200 mV/s tarama hızında lineerlikte sapma görülmektedir.

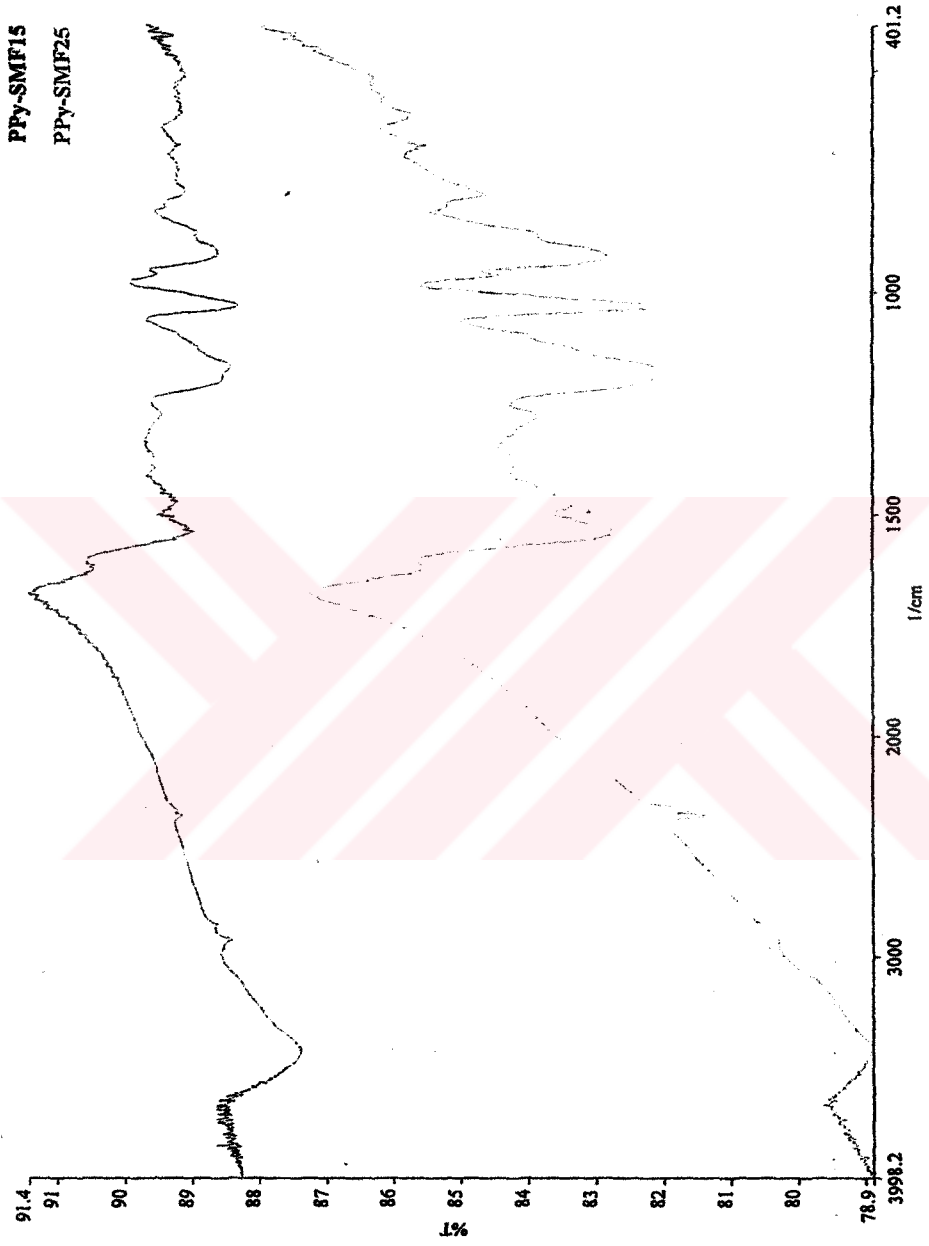


Şekil 4.23. a) PPy-SMF filminin 10 mV/s, 20 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları.

b) PPy-SMF filminin 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200mV/s tarama hızlarında 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları.

4.4. PPy-SMF Filmlerinin FT-IR Spektrum Sonuçları

%15 SMF ve %25 SMF polianyonlarıyla (+0.8 V) sabit gerilimde 0.5 M pirol monomeri varlığında kontrollü gerilim kulometrik yöntemiyle elde edilen PPy-SMF filmlerinin KBr ile diskleri hazırlandı. Bunların FT-IR spektrumlarında da yine yaklaşık 1200 cm^{-1} 'lerde SO_3^{2-} piki (4.22) numaralı şekilde gösterilen spektrumda görülmektedir. Bu spektrumlardan da görüldüğü gibi daha fazla SO_3^{2-} miktarına sahip SMF ile oluşturulan PPy filmlerinin SO_3^{2-} piki diğerine göre daha fazla absorbans vermektedir. SMF15 ve SMF25'te de görülen 1300 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} 'lerde görülen pikler sırasıyla H-N-Aril, -NH eğilmesi, C=N gerilmesidir. Bunlardan SMF'in polipirolün yapısına girdiği görülmektedir.



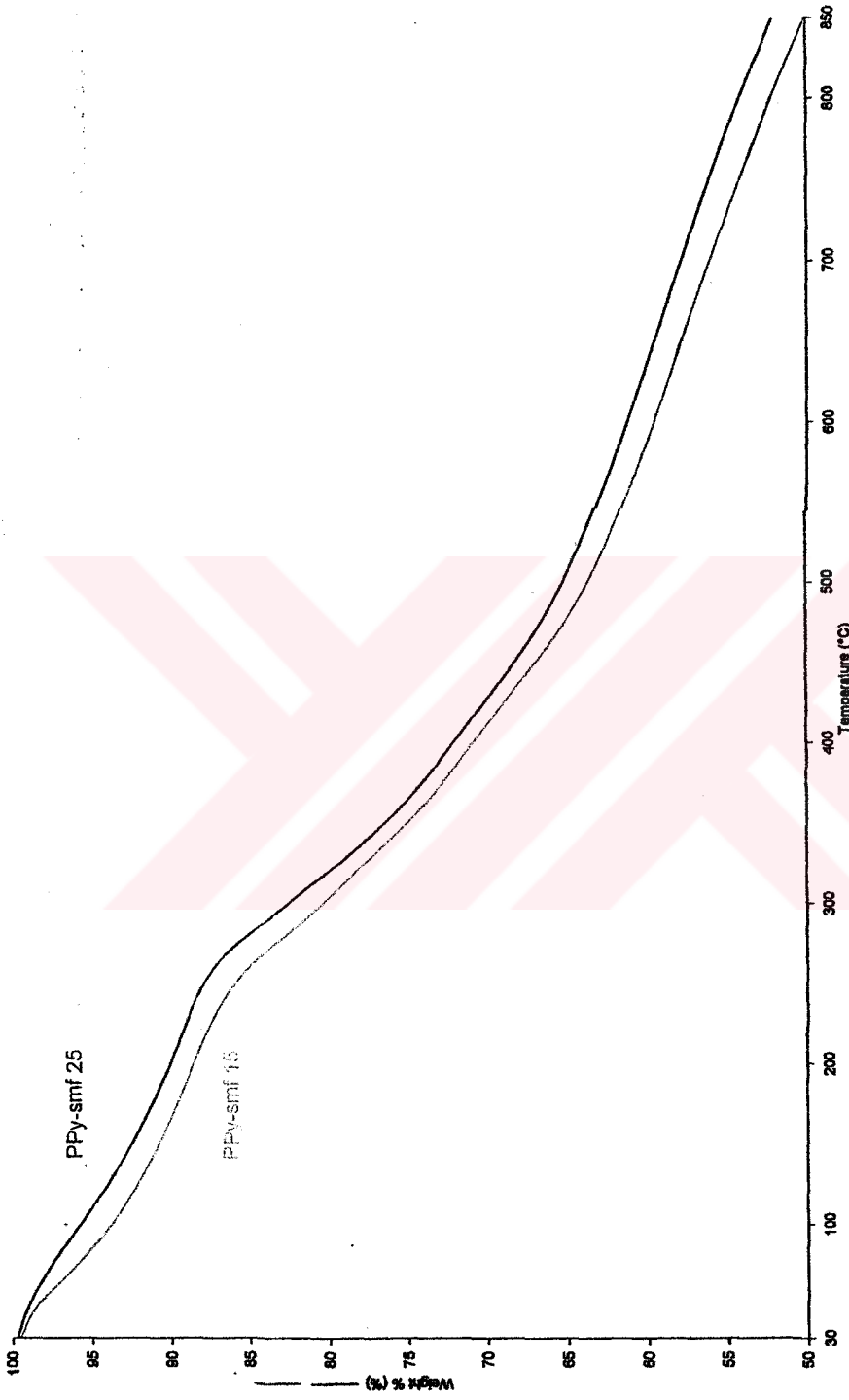
Şekil 4.24. Sabit gerilimde elektroliz ile elde edilen PPy-SMF filmlerinin FT-IR spektrumu.

4.5. Termal Gravimetrik Analiz ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Sonuçları

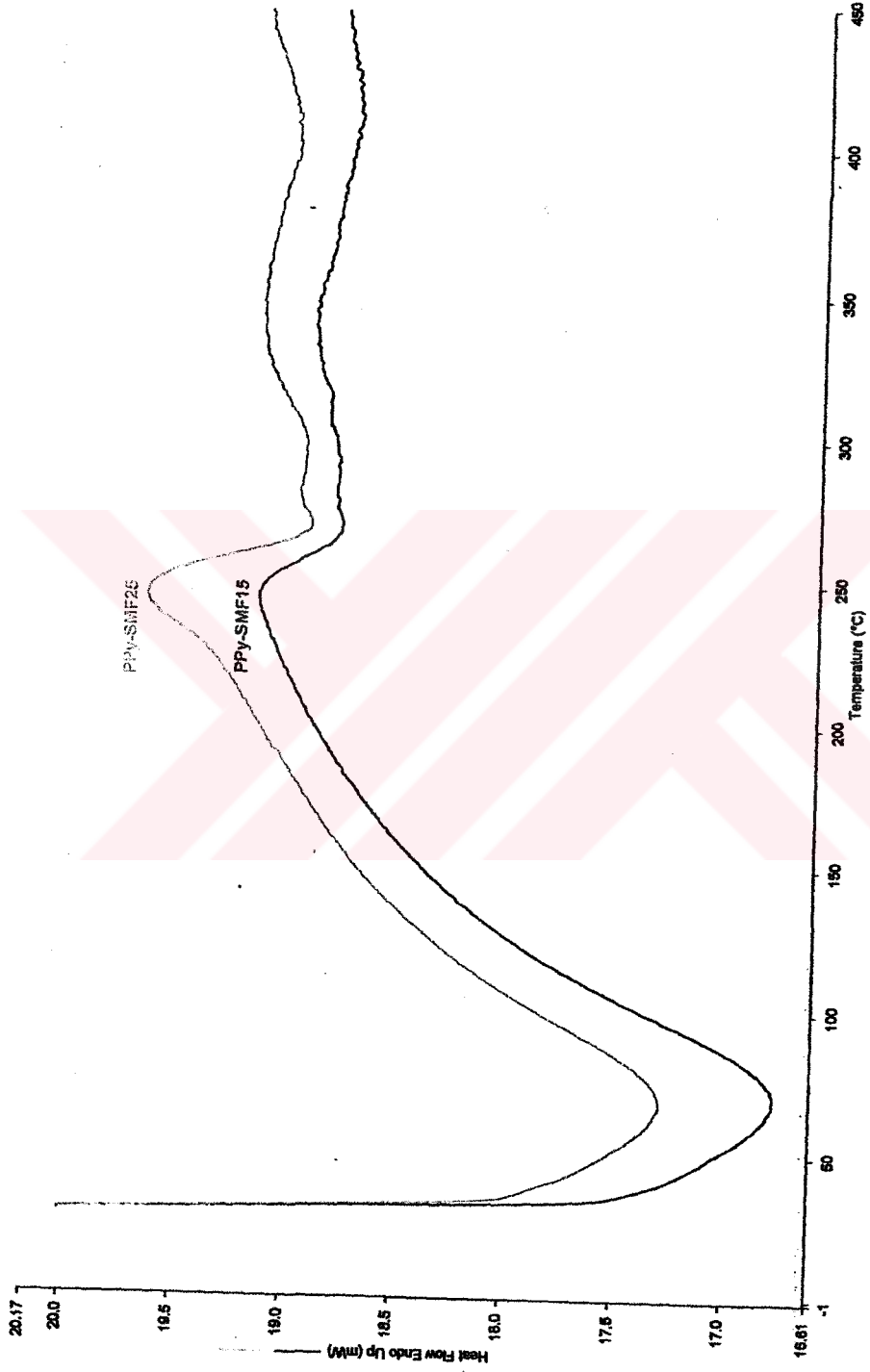
FT-IR spektrumu için hazırlanan polipirol ile aynı şekilde hazırlanan PPy-SMF filmlerinin termal gravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri sonuçları şekil (4.25) ve (4.26)'da görülmektedir. (4.25) numaralı şekilde gösterilen termogram PPy-SMF filmlerinin azot atmosferinde, sıcaklığın 30°C'den 850°C'ye kadar dakikada 10°C artmasıyla termogravimetrik analizi incelendi. Burada polimerin termal kararlılığının yüksek olduğu görülmektedir. %25 SMF ile polimerleştirilen PPy'nin %15 SMF ile polimerleştirilen PPy'ye göre termal olarak daha kararlı olduğu görülmektedir. Sülfolama oranı daha fazla olan SMF ile polimerleşen pirolün termal olarak daha kararlı PPy filmi oluşturduğunu anlayabiliriz. Sülfolama oranının artması filmin kararlılığına etkili olduğunu söyleyebiliriz. 850°C ye kadar ısıtılan PPy filmlerinin ağırlık kaybı %25 SMF ile hazırlananda %54, %15 SMF ile hazırlananda %50 civarındadır.

(4.26) numaralı şekilde gösterilen PPy filmlerinin diferansiyel termogramları sıcaklığın 30°C'den 450°C'ye kadar dakikada 10°C artmasıyla oluşturuldu. Bu diferansiyel termogramdan PPy filmlerin de 150°C'ye kadar ekzotermik bir süreç ile ısı çıktığını göstermektedir. Bu ekzotermik olay polimerleşmenin sıcaklıkta devam ettiğini ve bunun daha az sülfolanmış PPy-SMF filmlerinde daha fazla olduğunu göstermektedir.

200 °C civarındaki endotermik süreç ise yapıdan sülfonat gruplarının ayrıldığını ve PPy-SMF25'te daha fazla sülfonat grubu olduğundan daha çok ısı alması gerektiğini göstermektedir.



Şekil 4.25. PPy-SMF15 ve PPy-SMF25 filmlerinin termal analiz termogramı.



Şekil 4.26. PPy-SMF15 ve PPy-SMF25 filmlerinin diferansiyel taramalı termogramı.

4.6 Elemental Analiz Sonuçları

Diğer analizlerdeki gibi hazırlanan PPy filmlerinin Brisa A.Ş. tarafından yapılan kükürt elemental analiz sonuçları şöyledir; %15 SMF ile hazırlanan PPy-SMF film numunesindeki kükürt miktarı %6.4597'dir. %25 SMF ile hazırlanan PPy-SMF film numunesindeki kükürt miktarı ise %6.7152'dir.



KAYNAKLAR

1. AKALIN,Ö.,2001. Melamin Sülfonat Esaslı Süperakışkanlaştırıcıların Elde Edilmesi ve Hazır Betondaki Performanslarının Saptanması.Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
2. ARCA,M.,1986. Polipirol Yapısının Elektrokimyasal ve Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi ve Polipirole Gama Işınlarnın Etkisi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
3. ARCA,M.,MIRKIN,M.,BARD,A.S.,1995.Study of Ion Transport and Electron Transfer at Polypyrrole Films by Scanning Electrochemical Microscopy. Journal of Physical Chemistry, 99,5040-5050.
4. COMPTON,G.R., SILK,T., HONG,Q., TAMM,J., 1998. AFM Studies of Polypyrrole Film Surface Morfology II. Roughness Characterization by the Fractal Dimension Analysis. Synthetic Metals, 93,65-71.
5. DIAZ,A.F., KANAZAWA,K.K., GARDINI,G.P., 1976. Electrochemical Polymerization of Polypyrrole. J.C.S.Chem.Comm.,373,635.
6. ERDİK,E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Büro Kitapevi. Ankara.
7. FANSEN,Z., YUNCHAO,H., HU,YE., CHUNYING,L., 1995. Synthesis and Properties of High -Sulfonated Melamine-Formaldehyde Resin. Journal of Applied Polymer Science,Vol56,1523-1526.
8. INZELT,G., PINERİ,M., SCHULTZE,J.W., VOROTYNTSEV,M.A., 2000. Electron and Proton Conducting Polymers: Recent Development and Prospects. Electrochimica Acta, 45, 2403-2421.
9. KANATZIDIS,M.G., 1990. Conductive Polymers. C&EN, 36-54.
10. KAPUI,I., GYURCSANYI,R.E., NAGY,G., TOTTH,K., ARCA,M., ARCA,E.,1998. Investigation of Styrene-Methacrylic Acid Block Copolymer Micelle Doped Polypyrrole Films by Scanning Electrochemical Microscopy. J.Phys.Chem.,88, 4343-4346.
11. KIM,Y.T., COLLINS,R.W., VEDAM,K., ALLARA,D.L.,1991. Real time Spectroscopic Ellipsometry: In-situ Characterization of Pyrrole Electropolymerization. J. Electrochem. Soc., Vol.138, No.11, 3266.
12. KO,J.M., RHEE,H.W., PARK,S.M., KIM,C.Y., 1990. Morphology and Electrochemical Properties of Polypyrrole Films Prepared in Aqueous and Nonaqueous Solvents. J.Electrochem. Soc., Vol 137, No.3, 905.

13. KRISHNA,V., HO,Y.H., BASAK,S., RAJESHWAR,K., 1991. Luminescence Probe and Voltammetry Study of Ion Transport During Redox Switching of Poly(pyrrole) Thin Films. *J.Am.Chem.Soc.*, 113, 3325-3333.
14. KUMAR,D., SHARMA,R.C., 1998. Advances in Conducting Polymers. *Eur.Polym.J.*, Vol. 34, No.8, 1053-1060.
15. LEE,K.J., LEE,S.Y., JOO,J., JANG,K.S., OH,E.J., EPSTEIN,A.J., 2000. Physical Characterization of Electrochemical and Chemically Synthesized Polypyrroles. *Macromolecules*, 33, 5131-5136.
16. LEVI,M.D., LOPEZ,C., VIEL,E., VOROTYNTSEV,M.A., 1997. Influence of Ionic Size on the Mechanism of Electrochemical Doping of Polypyrrole Films Studied by Cyclic Voltammetry. *Electrochimica Acta.*, Vol. 42, No.5, 757-769.
17. MILES,M.J., SMITH,W.T., SHAPIRO,J.S., 2000. Morphological Investigation by Atomic Force Microscopy and Light Microscopy of Electropolymerised Polypyrrole Films. *Polymer*. 41, 3349-3356.
18. NAARMANN,M.G., 1990. Polymers, Electrically Conducting. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol A21, 429.
19. REN,X., PICKUP,P.G., 1993. Ion Transport in Polypyrrole and a Polypyrrole / Polyanion Composite. *J.Phys.Chem.*, 97, 5356-5362.
20. SADKI,S., SCHOTTLAND,P., BRODIE,N., SABOURAUD,G., 2000. The Mechanisms of Pyrrole Electropolymerization. *Chem.Soc.Rev.*, 29, 283-293.
21. SALZER,C.A., ELLIOTT,C.M., HENDRICKSON,S.M., 1999. Quantitative In-situ Measurement of Ion Transport in Polypyrrole/Poly(styrene sulfonate) Films Using Rotating Ring-disk Voltammetry. *Anal. Chem.*, 71, 3677-3683.
22. SKOOG,D.A., WEST,D.M., HOLLER,F.J., 1996. *Analitik Kimya Temelleri . Bilim Yayıncılık 7. Baskı*.
23. STENGER-SMITH, J.D., 1998. Intrinsically Electrically Conducting Polymers. Synthesis, Characterization and Their Applications. *Prog.Polym.Sci.*, Vol 23, 57-79.
24. WALTMAN,R.J., BARGON,J., DIAZ,A.F., 1984. Substituent Effects in the Electropolymerization of Aromatic Heterocyclic Compounds. *J.Phys.Chem.*, 88, 4343-4346.
25. WANG,J., 2000. *Analytical Electrochemistry*. Wiley VCH, 2. Edition. 29 USA.
26. WEI,C., BARD,A.J., 1995. Scanning Electrochemical Microscopy XXIX. In-situ Monitoring of Thickness Changes of Thin Films on Electrodes. *J.Electrochem. Soc.*, Vol.142, No.8, 2523.

27. YILDIZ,A., GENÇ,Ö., BEKTAŞ,S., 1993. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, 2.Baskı.
28. YUAN,J.Y., ADELOJU,S.B., WALLACE,G.G., 1999. In-situ Electrochemical Studies on the Redox Properties of Polypyrrole in Aqueous Solutions. European Polymer Journal, 35, 1761-1772.
29. ZHOU,M., HEINZE,J., 1999. Electropolymerization of Pyrrole and Electrochemical Study of Polypyrrole. 2. Influence of Acidity on the Formation of Polypyrrole and the Multi-pathway Mechanism. J.Phys.Chem.B., 103,8443-8450.
30. ZHOU,M., HEINZE,J., 1999. Electropolymerization of Pyrrole and Electrochemical Study of Polypyrrole. 3. Nature of "Water Effect" in Acetonitrile. J.Phys.Chem.B., 103,8451-8457.
31. ZOPPO,M.D., CASTIGLIONI,C., ZULLANI,P., ZERBI,G., 1998. Molecular and Electronic Structure and Nonlinear Optics of Polyconjugated Materials from Their Vibrational Spectra. Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, NewYork 765

**TE YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Çorlu'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Tekirdağ'da tamamladı. 1994 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1998 yılında mezun oldu. 1999 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

