

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

DEMİRİN ELEKTROKİMYASAL
OLARAK POLİANİLİNLE
KAPLANMASI

ALİ TUNCAY ÖZYILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MENKESİ

ANTAKYA

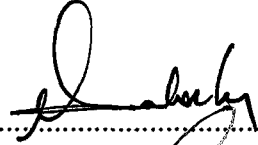
EYLÜL-1999

85315

Mustafa Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

Prof. Dr. Nureddin Çolak danışmanlığında, Ali Tuncay Özyılmaz tarafından hazırlanan
bu çalışma 15/10/99 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Nureddin Çolak

İmza 


Üye : Prof. Dr. Keçimen Günaydın

İmza 

Üye : Yard. Doç. Dr. M. Kemal Sancın

İmza 

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

İmza
15/10/1999
Doç. Dr. Necmi İSLER
Enstitü Müdürü


Kod No : 33

Bu alışma M.K.Ü. Araştırma Fonu'nca desteklenmiştir.
(Proje No: 99 F 2506)

ÖZET

Bugüne kadar, birçok ekonomik kayıplara neden olan demirin korozyondan önlenmesi için çok fazla araştırma yapılmıştır. Ama bütün uygulanan metotlar bazı dezavantajlara sahiptir. Son çalışmalar demirin polimer ile kaplanması eğilimindedir. Bu çalışma da polianilin'in önemli özellik ve avantajlarından dolayı seçilmiştir. Bu avantajlardan biri kullanıma göre iletken ya da yalıtkan forma dönüşmesidir. Ek olarak kaplama asidik ve bazik ortamların yanında birçok organik ve anorganik çözücülere karşı direnç göstermesidir. Ayrıca dekoratif görünüme sahiptir.

Kaplanacak yüzey sırasıyla, önce pastan kurtarmak için %10'luk HCl, sonra yağdan kurtarmak için alkali etanol çözeltisi ve dikloro etilen ve son olarak %10'luk HCl ile temizlendi. Sonra demir yüzeyi farklı konsantrasyonlarda HCl ve anilin çözeltisi içeren elektroliz banyosunda polianilinle kaplandı. Anilin asidik ortamda çözünebilir, ama asidik ortamda demirde çözünebilir. Bu yüzden anilin'in çözüneceği, demirin çözünmeyeceği, anilin ve HCl çözeltileri seyreltik konsantrasyonlarda hazırlandı. Hazırlanan çözeltilere farklı voltajlar (1,0; 1,5 ve 2,5) uygulandı. Aynı zamanda elementel içerik etkisinin gözlenmesi için, elektrolizden önce demir örneklerin spektral analizi alındı. Özellikle krom ve nikel elementlerinin etkisi araştırıldı.

Kaplamanın fiziksel direncini tanılamak için "bant testi" uygulandı. Kaplanmış örneklerin asidik ortamda, organik çözücülerde çözünüp, çözünmediği test edildi. Ek olarak kaplamanın morfolojisinin gözlenmesi için Scanning Electron Mikroskopunda ve Metal Mikroskopunda örneklerin fotoğrafları alındı.

Elde edilen sonuçlar demirin elektrokimyasal olarak polianilinle kaplanacağını gösterdi. En iyi kaplama 1volt voltaj ve 1amper akım ile elde edildi. Diğer yandan kararlı ve güvenilir kaplama seyreltik asit ve anilin konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Örneğin elementel içeriğinin kaplamaya etkisinin olmadığını gözlemledik.

Anahtar kelimeler: Elektropolimerizasyon, polianilin, demir, polimerizasyon, korozyon

ABSTRACT

Until today, a large number of investigation was done to protect iron from corrosion which cause a lot of economic loss. But, all applied methods also have some disadvantages. Recent studies tend to covering iron with polymer. In this study polianiline was chosen because of its important properties and advantages. One of them is transformation to insulator or conductor form according to usage. In addition it shows a resistivity in acidic and basic medium also many common organic and inorganic solvents. Furthermore it has decorative shape.

Firstly surface which would be covered was cleaned with in order %10 hydrochloric acid (HCl) to remove rust, alkali ethanol solution, dichloro ethylene and finally %10 HCl to remove rust and fats. Then iron surface was covered with polyaniline in electrolyse which included HCl and aniline solutions in different concentrations. Aniline can dissolve in acidic medium, but acidic medium also solve iron. So, dissolving all aniline but not iron; both aniline and HCl solution was prepared in dilute concentrations. Different voltages were applied (1.0; 1.5 and 2.5) for prepared solutions. Also, to observe effect of elemental content, spectral analysis of iron samples was taken before electrolyse. Especially, effects of chromium and nickel elements were investigated.

To determine physical resistance of cover, "band test" was applied. Also covered samples were tested whether or not it dissolved in acidic solutions and organic solvents. In additions photos of samples were taken with Scanning Electron Microscopy (SEM) and Metal Microscopy for observing the morphology of cover.

Key word : Electropolymerization, polyaniline, iron, polymerization, corrosion

ÖNSÖZ

Hava ve nem teması olmaksızın, demirin yükseltgenmesi mümkün değildir. Bu yüzden demirin yükseltgenmesini önlemek hava ile temasını kesmek için bir polimer ile kaplanması düşünülmüştür. Bu amaç için önemli özellik ve avantajlarından dolayı polianilin seçilmiştir. Bu avantajlardan biri kullanıma göre iletken veya yalıtkan forma dönüşmesidir. Ek olarak, kaplama asidik ve bazik ortamların yanında, birçok organik ve anorganik çözücülere karşı direnç göstermesidir. Ayrıca dekoratif görünüme sahiptir. Elde edilen örnekler bant testi uygulandı. Kaplamanın farklı çözücülerde çözünüp, çözünmediği araştırıldı. Kaplama kalınlığı ölçüldü ve örneklerin Scanning Elektron Mikroskopunda ve Metal Mikroskopunda fotoğrafları alındı.

Yüksek lisans konumun belirlenmesinde, çalışmalarım için gerekli cihazların sağlanmasında, ayrıca manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, bu çalışmada büyük emek ve özveride bulunan Sayın Hocam Prof. Dr. Nureddin Çolak'a (Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Çalışmalarım sonrasında numunelerin fotoğraflarının çekilmesinde tecrübelerinden yararlandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ekrem Aktoklu'ya (Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölüm Başkanı), fotoğrafların çekilmesi için İskenderun Meslek Yüksek Okulu'ndaki metal mikroskopunu kullanmamıza olanak sağlayan ve bize göstermiş olduğu ilgiden dolayı Sayın Doç. Dr. Sermin Örnektekin'e (İ.M.Y.O. Teknik Bölümler Bölüm Başkanı), çalışmalarım sırasında kullandığım platin tel ve spektral analizini İskenderun Demir Çelik Fabrika'sında almamı sağlayan Sayın Aybek Vurmay'a (İskenderun Demir Çelik Fabrikası Eğitim Bölümü), Sayın Ziya Durmuş'a (İskenderun Demir Çelik Fabrikası Merkez Laboratuvar Müdürü) teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında en büyük manevi destekçim, yardımlarını esirgemeyen biricik eşim ve meslektaşım Sayın Arş. Grv. Gül Özyılmaz'a (Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) teşekkür ediyorum.

Tezin bilgisayarda yazılması sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa Kemal Sangün'e (Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü), Sayın Arş. Grv. Bahar Sökmen'e (Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-

Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü), Sayın Arş. Grv. Turgut Terzi (Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) ve Sayın Arş. Grv. Cemile Özdemir'e (Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa no
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Polimerleşme Kimyası	2
1.2.1. Tarihsel Gelişim	2
1.2.2. Tanımlar ve Sınıflandırma	5
1.3. Polianilin	13
1.3.1. Polianilin Tarihçesi	13
1.3.2. Polianilin Yapısı ve Adlandırılması	15
1.3.3. Polianilin Sentezi	16
1.3.3.1. Kimyasal Sentez	16
1.3.3.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon	20
1.3.4. Polianilin Oluşum Mekanizması	21
1.3.5. Polianilin Kullanım Alanları	23
1.3.5.1. Şarj Olabilen Pillerde	23
1.3.5.2. Elektrokromik Cihazlarda	23
1.3.5.3. Fotoelektrokimyasal Hücrelerde	24
1.3.5.4. Elektronik Cihazlarda	24
1.3.5.5. Katalizör Olarak	25
1.3.5.6. İndikatör Olarak	25
1.3.5.7. İyon Değişim Kromatografisinde	26
1.4. Korozyon	26
1.4.1. Korozyon Hakkında Genel Bilgiler	26
1.4.1.1. Demirin Korozyonu	30
1.4.2. Korozyonu Önleme Yöntemleri	35

1.4.2.1. Boya	36
1.4.2.2. Elektrog galvaniz (Metalik Kaplama ya da Anodik Kaplama)	36
1.4.2.3. Katodik Kaplama	37
1.4.2.4. Pasivasyon	38
1.4.2.5. Daldırma Galvaniz	38
1.4.2.6. Fosfatlama	38
1.4.2.7. Yağlama	39
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	40
3. MATERYAL VE METOD	44
3.1. Materyal	44
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	44
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	44
3.2. Metod	45
3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	45
3.2.2. Elektropolimerleşme İşlemi	45
3.2.2.1. Temizleme	45
3.2.2.2. Elektroliz	46
3.2.2.3. Metal Mikroskopunda Polimerleşmenin Saptanması.....	46
3.2.2.4. Scanning Electron Mycroscopy (SEM) ile Kaplama Filmlerinin fotoğrafları	47
3.2.2.5. Kaplama kalınlığının Ölçülmesi	47
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	48
4.1. Voltaj Etkisi	50
4.2. Akım Etkisi	54
4.3. Asit Derişiminin Etkisi	56
4.4. Polimerleşme Süresinin Etkisi	57
4.5. Kaplanan Örneklerin Metal İçeriği	60
4.6. Tekrarlanabilirlik	64
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	69
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	74

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa no
Çizelge 1.1. Polimerlerin kronojik gelişimi	3
Çizelge 1.2. Çeşitli reaksiyon koşulları ve farklı yükseltgenler kullanılarak polianilin kimyasal sentezi	19
Çizelge 2.1. Potansiyelin molekül ağırlığına etkisi	41
Çizelge 2.2. Zamanın molekül ağırlığına etkisi	42
Çizelge 2.3. Sıcaklığın molekül ağırlığına etkisi	42
Çizelge 2.4. Anilin konsantrasyonunun molekül ağırlığına etkisi	43
Çizelge 4.1. Elektropolimerizasyona voltajın etkisi	51
Çizelge 4.2. Yüksek derişimde elektropolimerizasyona voltajın etkisi	53
Çizelge 4.3. Elektropolimerizasyona akım etkisi	54
Çizelge 4.4. Elektropolimerizasyona anilin ve asit derişimlerinin ve voltajın etkisi	56
Çizelge 4.5. Elektropolimerizasyona polimerleşme süresinin etkisi	57
Çizelge 4.6. Element içeriği farklı olan iki demir örneğinin kaplanma koşulları	60
Çizelge 4.7. Element içeriği farklı olan üç demir örneğinin kaplanma koşulları	61
Çizelge 4.8. Element içeriği farklı olan iki demir örneğinin kaplanma koşulları.....	63
Çizelge 4.9. Tekrarlanabilirlik.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa no
Şekil 1.1. Polimerlerin kimyasal yapıları	7
Şekil 1.2. Tek takılı etilen monomerlerinden elde edilen polimerlerin..... (-CH ₂ -CHR-) _n stereoregüler izomerleri.....	8
Şekil 1.3. Leucomeraldin ve onun dört yükseltgen hali (protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilin	14
Şekil 1.4. Polianilinin kimyasal yapıları	15
Şekil 1.5. Anilinin radikal katyonunun oluşumu ve anilinin radikal katyonunun rezonans yapıları.....	17
Şekil 1.6. İletken polianilinin oluşum mekanizması	22
Şekil 1.7. Korozyon oluşum hücresi	30
Şekil 1.8. Hidrojen gazı oluşumu	31
Şekil 1.9. Katodik polarizasyon	31
Şekil 1.10. Katodik depolarizasyon	32
Şekil 1.11. Demir II hidroksit oluşumu	33
Şekil 1.12. Pas oluşumu	34
Şekil 1.13. Elektroliz hücresi	37
Şekil 3.1. Kaplanacak metalin temizlenmesi	46
Şekil 4.1. Kaplanmış demirin fotoğrafı	48
Şekil 4.2. Kaplanmamış demirin fotoğrafı	48
Şekil 4.3. Kaplanmış demirin fotoğrafı (SEM).....	49
Şekil 4.4. Kaplanmamış demirin fotoğrafı (SEM).....	49
Şekil 4.5. JXZ-6 Metal Mikroskobu fotoğrafı.....	50
Şekil 4.6. Numune 1/1'in fotoğrafı	51
Şekil 4.7. Numune 8'in fotoğrafı.....	52
Şekil 4.8. Numune 6/1'in fotoğrafı.....	52
Şekil 4.9. Numune 30'un fotoğrafı.....	53
Şekil 4.10. Numune 31'in fotoğrafı.....	54
Şekil 4.11. Numune 46'nın fotoğrafı.....	55
Şekil 4.12. Numune 45'in fotoğrafı.....	55
Şekil 4.13. Numune 23'ün fotoğrafı.....	57

Şekil 4.14.	Numune 4'ün fotoğrafı.....	58
Şekil 4.15.	Numune 9/1'in fotoğrafı.....	59
Şekil 4.16.	Numune 7'nin fotoğrafı.....	59
Şekil 4.17.	Numune 2'nin fotoğrafı.....	60
Şekil 4.18.	Numune 37'nin fotoğrafı.....	61
Şekil 4.19.	Numune 38'in fotoğrafı.....	62
Şekil 4.20.	Numune 39'un fotoğrafı.....	62
Şekil 4.21.	Numune 33/1'in fotoğrafı.....	64
Şekil 4.22.	Numune 1/2'nin fotoğrafı.....	66
Şekil 4.23.	Numune 9/2'nin fotoğrafı.....	66
Şekil 4.24.	Numune 6/2'nin fotoğrafı.....	67
Şekil 4.25.	Numune 33/2'nin fotoğrafı.....	68
Şekil 4.23.	Numune 33/3'ün fotoğrafı.....	68

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Polimerik maddelerin kimyası ve teknolojisi, özellikle son elli yıl içinde büyük bir gelişme gösterdi. Sentetik polimerler olarak bilinen sentetik lifler (fiberler), plastikler ve sentetik kauçuklar (elastomerler) endüstride çok çeşitli uygulama alanı bulunan maddelerdir. Sadece plastik maddelerin yıllık üretimi, hacimce, dünya çelik üretimine yaklaşmaktadır.

Hafif, kolay işlenebilir, korozyona karşı dayanıklı, elektrik ve ısıyı iyi yalıtan, iyi bir yüzey kalitesine ve görünüşüne sahip polimerler makine, uçak, elektrik, elektronik, ev aletleri gibi sanayinin hemen hemen bütün dallarında gün geçtikçe daha çok kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra tekstil, mobilya, inşaatlarda ve sentetik yapıştırıcı olarak, kırtasiye ve ambalaj malzemesi yapımında ve diğer birçok alanlarda ucuzluk, dayanıklılık ve kolay işlenebilme özelliklerinden dolayı çok kullanılmaktadır. Ayrıca, insanların dokuları ve organları yerine geçebilen plastikten yapılan yapay doku ve organlar, gittikçe daha çok önem kazanmaktadır.

1917 yılından sonra doğal ve yarı-sentetik polimerik maddelerin yerini sentetik polimerik maddeler almıştır. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk vb. gibi doğal polimerler, işlenebilirliğinin zor olması, bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin yetersizliğinden dolayı yerlerini yarı-sentetik ve daha sonra da sentetik polimerlere terk etmişlerdir. Polimerik malzemeler, suni yani laboratuvar koşullarında elde edilen malzemeler oldukları için bunların çeşit ve kalitesini, ayrıca da mekanik, termik, elektriksel, optik, vb. özelliklerini geliştirme imkanı sınırsızdır. Bu nedenle bunlara geleceğin malzemesi olarak bakılabilir (YAĞAN, 1998).

1.2. Polimerleşme Kimyası

1.2.1. Tarihsel gelişim

Sentetik polimerler bulunmadan önce, doğal kauçuk, selüloz, nişasta, vb. gibi doğal polimerik maddeler endüstride kullanılmaktaydı. Doğal polimerlerin kullanımı, çok eski tarihlere kadar uzanır. Güney Amerika toplumlarından olan Aztekler, esnek nesnelere ve su geçirmez kumaşların yapımında doğal kauçuğu kullandılar. Doğal polimerlerin endüstriyel kullanımında ortaya çıkan problemlerin başında hammaddenin işlenmesindeki zorluklar ve ürünlerin mekanik, fiziksel özelliklerinin yetersiz olması sayılabilir. Bu ve diğer dezavantajları nedeniyle doğal polimerler, yerlerini tarihsel gelişim içinde yarı-sentetik polimerlere bırakmışlardır.

1770 yılında, Priestley'in kağıt üzerindeki işaretleri sildiği için "rubber" dediği doğal kauçuk, ancak 1839 yılında İngiltere'de Macintosh ve Hancock, Amerika'da C. Goodyear tarafından kükürt ile sertleştirilerek (vulkanizasyon) kullanışlı hale getirilebilmiştir. Böylece su geçirmez ürünlerin üretimi başlamıştır. Doğal kauçuğun bu yarı-sentetik formlarının kullanımı, otomotiv endüstrisindeki hızlı gelişime paralel olarak artmıştır.

Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü, 1868 yılında Amerika'da J. W. Hyatt tarafından üretilen selüloid'tir. Araştırmacı, pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor (kâfuru) ile etkileştirerek, plastik teknolojisinin ilk ürünü olan bu yarı-sentetik polimeri hazırlamıştır.

Amerikalı bilim adamı L. H. Baekeland, 1907'de tamamen sentetik olan fenol-formaldehit reçinelerinin (bakalit) üretimini başarmıştır. Bunu 1917 yılında, Alman kimyacılar tarafından dimetil bütadien'den suni kauçuğun keşfi takip eder.

Bütün bu buluşlar polimerlerin yapıları hakkında kesin bilgiler olmadan yapılmıştır.

1920 yılında H. Staudinger, yaptığı büyük çaptaki incelemeler sonucu olarak, polimerlerin zincir şeklinde makromoleküllerden oluştuğunu ve bu moleküllerin birbirleriyle kovalent bağlarla bağlanan küçük birimlerden meydana geldiğini göstermiştir.

Bu kuramın ileri sürülmesini izleyen yıllarda polimer kimyasında büyük gelişmeler olmuştur.

II. Dünya Savaşı'na kadar birçok önemli polimer sentez edilmiştir. II. Dünya Savaşı, polimer teknolojisinde inanılmayacak kadar hızlı bir gelişmeye neden olmuştur. Savaş sonrası yıllarda yeni polimerlerin sentezi daha da hızlanarak devam etmiştir.

1952'de K. Ziegler, bazı alüminyum alkil bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir.

Son yıllarda, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilimidler, vb. gibi önemli polimerik maddeler geliştirilmiştir.

Polimerlerin gelişim tarihçesindeki önemli sentezler kronolojik olarak Çizelge 1.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 1.1. Polimerlerin kronolojik gelişimi

Yıl	Materyal ve Çalışmacı
1880'den önce	Pamuk, keten, yün ve ipek lifleri; deri ve selülozik kağıt; doğal kauçuk
1839	Kauçuğun vulkanizasyonu (<i>C. Goodyear</i>)
1846	Selülozun nitrolanması Selüloid (<i>Schönbein</i>)
1851	Ebonit (sert kauçuk) (<i>N. Goodyear</i>)
1868	Selüloid (<i>Hyatt</i>)
1889	Selülozik liflerin rejenerasyonu (<i>Chardonnet</i>)
1890	Suni ipek lifler (<i>Despaisses</i>)
1892	Viskoz suni ipek lifler (<i>Cross, Bevan, Beadle</i>)
1907	Fenol-Formaldehit reçineleri (bakalit) (<i>Baekland</i>)
1907	Selüloz asetat lifleri (bez cilası) (<i>Doerfinger</i>)
1908	Selüloz asetat fotoğraf filmi
1912	Selofan
1924	Selüloz asetat lifleri
1926	Alkid poliester (<i>Kienle</i>)
1927	Poli(vinil klorür) (PVC) duvar kağıdı

Çizelge 1.1. (Devam) Polimerlerin kronolojik gelişimi

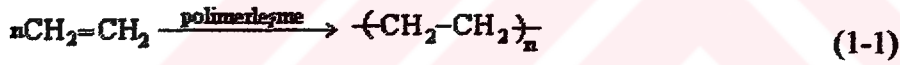
1927	Selüloz asetat tabakaları ve çubukları
1929	Polisulfid sentetik elastomerler (<i>Patrick</i>)
1929	Üre- formaldehid reçineleri
1931	Neopren
1931	Poli(metilmetakrilat) (PMMA) plastikleri
1935	Etilselüloz
1936	Poli (vinil asetat)
1936	Poli(vinil bütinal), kırılmaz bardak
1937	Polistiren
1937	Buna- S ve Buna- N kopolimer elastomerleri
1938	Naylon –66 lifleri (<i>Carothers</i>)
1939	Melamin- formaldehid reçineleri
1940	İzobütülen –İzopren elastomeri (<i>Sparks ve Thomas</i>)
1941	Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)
1942	Doymamış poliesterler (<i>Ellis ve Rust</i>)
1943	Fluorokarbon reçineleri (Teflon) (<i>Plunkett</i>)
1943	Silikon
1943	Poliüretan (<i>Baeyer</i>)
1947	Epoksi reçineleri
1948	Akrilonitril – Bütadien – Stiren Kopolimer (ABS)
1950	Poliester lifleri (<i>Whinfield ve Dickson</i>)
1950	Poliakrilonitril (PAN) lifleri
1956	Polioksimetilen (asetaller)
1957	Yüksek yoğunluklu (lineer) polietilen (HDPE)
1957	Polipropilen
1957	Polikarbonat
1959	Cis-polibütadien ve cis-poliizopren elastomerleri
1960	Etilen- propilen kopolimer elastomerleri

Çizelge 1.1. (Devam) Polimerlerin kronolojik gelişimi

1962	Poliimid reçineleri
1964	Poli (fenilen oksit)
1965	Polisülfon
1965	Stiren – bütadien blok kopolimeri
1970	Poli (etilen tereftalat) (PET)
1971	Polifenilen sülfid

1.2.2. Tanımlar ve sınıflandırma

Polimerler, çok sayıda küçük moleküllerin birbiri ile kovalent bağlarla bağlanmasından oluşan makromoleküllerdir. Küçük moleküllere *monomer* ve molekülleri birbirine bağlayan tepkimelere *polimerleşme tepkimeleri* denir. Monomer ve polimer tanımları basit bir yapay polimer olan polietilen örneğiyle şöyle açıklanabilir:



Burada “*n*” *polimerleşme derecesi* olup polimer örneğinde zincir başına düşen ortalama tekrarlanan birim sayısını ifade eder. 1920 yılında **STAUDINGER**, polimerik maddelerin makromoleküllerden oluştuğunu ileri sürmüştür. Bu çalışmasıyla, polimer üretiminin deneme-yanıma yaklaşımından kurtulmasını sağlamış ve Nobel Ödülü almıştır.

AKOVALI (1984), polimerleri aşağıdaki gibi sınıflandırmıştır:

a) Molekül ağırlığına göre (oligomer - makromolekül):

Molekül ağırlığı bir kaç bin olan polimerlere *oligomer*, on binin üstünde olanlara *makromolekül* denir. Polimer zincirlerinin birbirlerine kimyasal (çapraz) bağlarla bağlanarak, büyük bir kütle haline gelmesi durumunda molekül ağırlığı sonsuz (∞) olarak alınır.

b) Doğada bulunup bulunmamasına göre: (doğal -yapay)

Doğada bulunan doğal kauçuk, selüloz, protein, nişasta, zank gibi polimerler doğal polimerlerdir. Doğal lif (fiber), ipek, yün, pamuk vb. olarak kullanılan polimerler,

yapay olarak ilk kez 1860 yılında sellüloit (plastikleştirilmiş selüloz nitrat) eldesi ile başlamıştır. Bugün polietilen, polivinilklorür (PVC), poliamid (nylon) gibi polimerler de yapay olarak elde edilmektedir.

c) Organik ve inorganik olmalarına göre: (organik - inorganik)

Organik polimerlerde, ana zincirde başta karbon olmak üzere hidrojen, oksijen ve azot atomları bulunur. Anorganik polimerler ise ana zincirde karbon içermeyen ve karbona dayalı olmayan (silisyum, germanyum, bor, fosfor gibi elementler bulunan) polimerlerdir. Anorganik polimerler, organik polimerlere göre, genellikle daha sert ve yüksek ısıya dayanıklıdır.

d) Isıya karşı gösterdiği davranışa göre: (termoplastik-termosetting)

Termoplastikler, doğrusal ya da dallanmış polimerlerdir. Bir termoplastik, sıcakta ve basınç altında yumuşar ve yeni bir biçime sokulabilir. Gerektiğinde tekrar ısıtılıp eritilir, kalıplanabilir ve uygun bir çözücüde çözünebilir.

Termosetting plastikler, yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemlerdir. Çapraz bağlı yapı polimer zincirlerini birbirine bağladığından polimerin hem boyuna hem de enine akmasını önlemektedir. Termosetting polimerik bir malzeme ısıtıldığında eriyerek sıvı hale geçemez. Ancak çok yüksek sıcaklıkta, bağların kırılması, nedeniyle parçalanır ve bozunur.

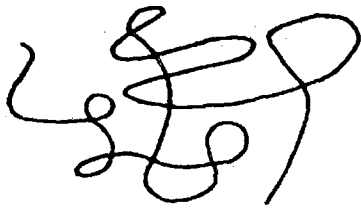
e) Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre [düz(doğrusal) - dallanmış - çapraz bağlı]

Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre polimeri üçe ayırmak mümkündür (*Şekil 1.1*).

1. Düz (doğrusal) polimerler: Burada düz zincir "fiziksel" anlamda değil, zincirdeki her karbon atomunun diğer iki karbon ve diğer iki hidrojen atomları ile dört bağ yapması anlamında kimyasal bir tanımlamadır.

2. Dallanmış polimerler: Dallanmış polimerlerde karbon atomu en az diğer üç karbon atomu ve bir hidrojen atomu ile bağ yapmaktadır. Dallanmada her dal bir zincire aittir.

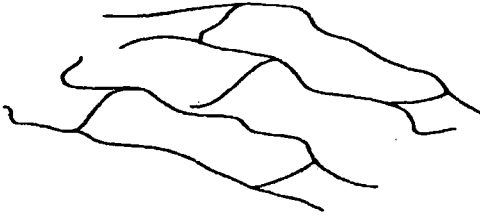
3. Çapraz bağlı polimerler: Dallar birden fazla zincire aitse (zincirler arasında ise) çapraz bağlar oluşur.



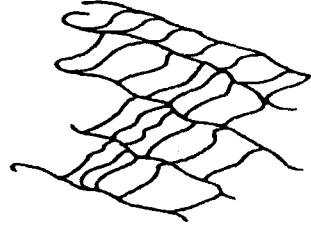
Doğrusal Polimer



Dallanmış Polimer

Az çapraz bağlı polimer
(Network polimer)

Düşük yoğunluklu

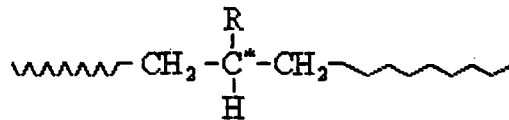
Çok çapraz bağlı polimer
(Network polimer)

Yüksek yoğunluklu

Şekil 1.1. Polimerlerin kimyasal yapıları (RODRIGUEZ, 1970; SEYMOUR ve CARRAHER, 1992)

f) Zincirin Fiziksel Yapısına göre (kristal-amorf):

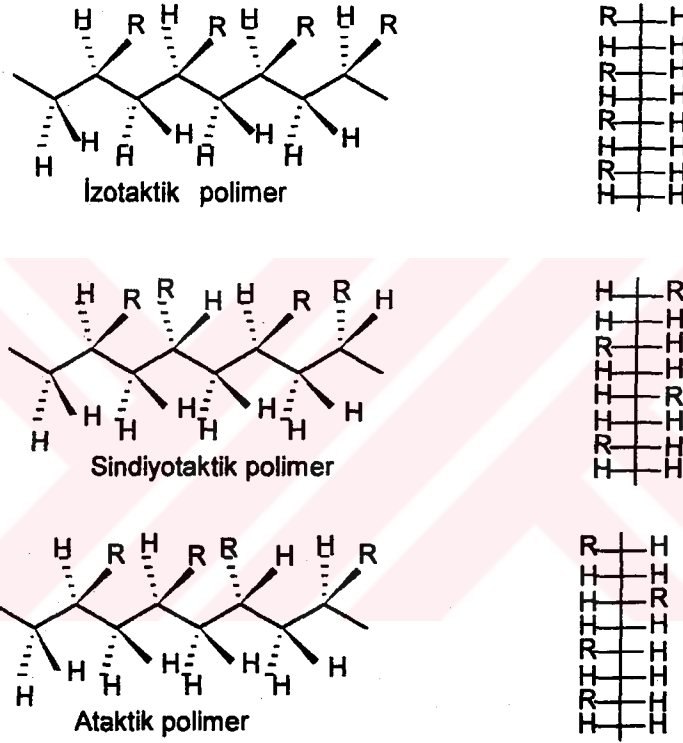
Ana zincire bağlı olan yan gruplar küçük ve düzenli ise bu tür polimerler kristallenebilir polimerlerdir. Amorf polimer ise kristallenemeyen polimerdir. Bazı polimerler bütünüyle amorf, bazıları bütüne yakın oranda kristal ise de, çoğu polimerler yarı-kristal özellik gösterirler. ÇOLAK (1984)'ın bildirdiğine göre, SHARPLES (1966), polimerlerin çoğunun, katı kristal maddelerin ve yüksek viskozitedeki sıvıların özelliklerini birlikte gösterdiğini açıklamıştır. Bir polimer örneğinin kristallliğini belirtmek için, pratikte taktisite terimi kullanılır.



(1-2)

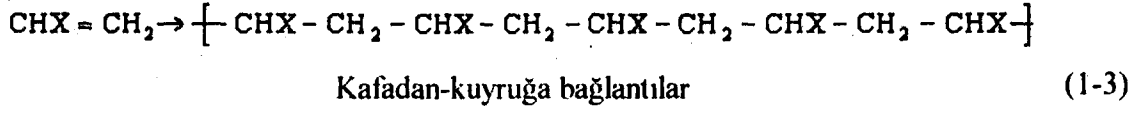
Yukarıdaki yapıda ~~~~~ ve ~~~~~ farklı iki yan grubu, R ise bir takıyı gösterir. Asimetrik merkez üzerindeki R gruplarının birbirine göre durumu tersiyer

karbon atomunun farklı tipteki konfigürasyonlarını yani polimer zincirinin taktisitesini belirler. Eğer birbirini izleyen asimetrik karbon atomları üzerindeki R grupları gelişigüzel dağılmış ise polimerin bir düzeni yoktur. Böyle polimerler *ataktiktir*. Eğer zincir boyunca asimetrik karbon atomlarının konfigürasyonu aynıysa yapı *izotaktik*, bir atlayarak değişiyorsa *sindiyotaktiktir*. Bu farklı yapılar ODIAN (1970)'un belirttiğine göre Şekil 1.2'de gösterilmiştir (ÇOLAK, 1984).

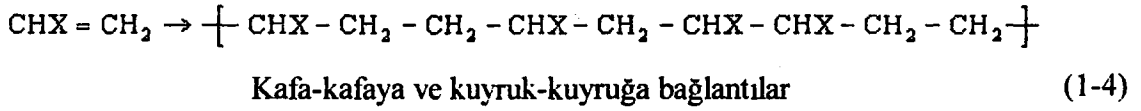


Şekil 1.2. Tek takılı etilen monomerlerinden elde edilen polimerlerin $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ stereoregüler izomerleri

Yukarıda sözü edilen düzenler dışında, halkalı ya da çift bağlı monomerlerin polimerleşmesi sırasında takıların, sterik ve elektronik etkisi nedeniyle iki farklı yapı oluşur. Birinci yapı *kafadan-kuyruğa* olan bağlantıdır (1-3). Bu bağlantıda halkanın iki ayrı açılma yönünün enerji farkı yeteri kadar büyük olduğundan, halkalar hep aynı yerden açılır.



Eğer yukarıda sözü edilen enerji farkı yeteri kadar büyük değilse, ya da polimer yüksek sıcaklıkta hazırlanmışsa, halka ters açılabilir. Bu durumda *kafa-kafaya* ya da *kuyruk-kuyruğa* bağlantı olan ikinci yapı oluşur (1-4) ve bu yapı düzensizliklere yol açar.



Ana zincir üzerinde bulunan yan grupların gelişigüzel dağıldığı polimerler ve kafa-kafaya ya da kuyruk-kuyruğa rasgele bağlantılı polimerler kristallenemezler. Bununla birlikte yan grupları olduğu halde, yapısal bir düzen gösteren polimerler kristallenebilirler (ÇOLAK, 1984).

g) Zincir Yapısına göre: (homopolimer - kopolimer)

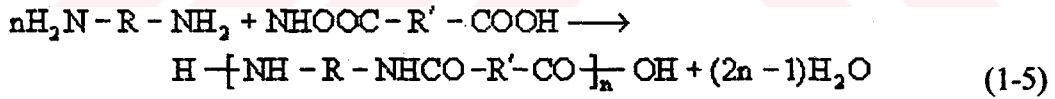
Homopolimer aynı tür monomerlerden oluşurken, *kopolimer* birden fazla sayıda farklı monomerin polimerleşmesi ile elde edilir. Üç farklı cins monomerden oluşan polimerlere *terpolimer* denir. Kopolimerler; ardışık, rasgele, blok veya graft olabilirler. Polimerlerin zincir yapıları A, B ve C farklı monomerleri göstermek üzere, aşağıda gösterilmiştir.

Yapı	Zincir Yapısına göre Polimerler
- AAAAA -	Homopolimer
- AAAAABBBBB -	İkili blok kopolimer
- AAAABBB...BBBAAAA -	Üçlü blok kopolimer
- AAA...BB...AAA...BBB...AA -	Tekrarlanan blok kopolimer
<pre> BBBBBBBBBBE A A A A </pre>	Graft kopolimer
- ABC -	Terpolimer

h) Sentezleme Tepkimesine göre [basamaklı (kondensasyon), zincir (katılma)]:

Polimer kimyasının gelişmesiyle yapay polimerler özgün olarak ilk kez CAROTHERS (1929) tarafından *kondensasyon* ve *katılma* polimerleri olarak sınıflandırılmıştır (ÇOLAK, 1984).

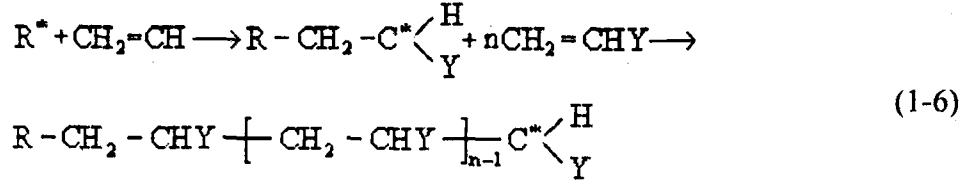
Kondensasyon polimerleri, su gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla çok fonksiyonlu grup içeren monomerlerden oluşurlar. Örneğin poliamidler, tepkimeye giren diamin ve diasitlerden su ayrılmasıyla aşağıdaki tepkimeye göre oluşurlar:



Burada R ve R', alifatik ya da aromatik bir grup olabilir. Poliamid formülündeki parantez içindeki birim, polimer zincirinde çok sayıda yinelenir ve *yinelenen birim* ya da *temel birim* adını alır (ÇOLAK, 1984).

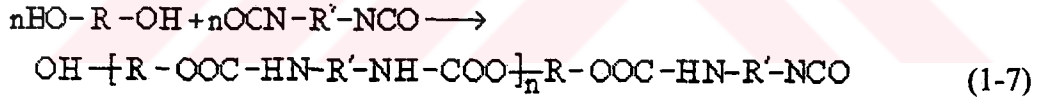
Katılma polimerleri, monomerlerin zincir tepkimeleri ile doğrudan doğruya polimer moleküllerine eklenmesi sonucunda meydana gelirler. Tepkimenin gerçekleşmesi sırasında su gibi küçük moleküller ayrılmaz.

Zincir polimerizasyonunda yinelenen birimin kaba formülü, monomerin kaba formülünün aynıdır. Vinil monomerlerden oluşan polimerler, katılma polimerlerine örnek olarak verilebilir (1-6). Bu tepkimenin oluşabilmesi için aktif bir merkeze (R*) ihtiyacı vardır. Bu aktif merkez serbest bir radikal, kation ya da anyon olabilir.



Burada Y; hidrojen, alkil, aril, nitril, ester, asit, keton, eter, halojen gibi bir grup ya da bir atom olabilir. Bu katılma tepkimesinin durması, ya etkin merkezin yok olması ya da başka bir zincire aktarılması ile olur.

Polimer kimyası üzerine yapılan yeni çalışmalar, **CAROTHERS (1929)** tarafından yapılan sınıflandırmanın yetersiz olduğunu ortaya koydu (**ÇOLAK, 1984**). Örneğin poliüretanlar, hiçbir küçük molekül ayrılmadan, diizosiyonatlar ve diollerden oluştuğundan, bileşimlerinin monomerlerle aynı olması nedeniyle **CAROTHERS**'in özgün sınıflandırmasına göre, katılma polimerleri olarak sınıflandırılması gerekirdi. Oysa poliüretanların sentezinin, tepkimelerin kinetik özellikleri göz önüne alındığında, katılma polimerlerinden çok kondensasyon polimerlerine benzediği anlaşılır.



FLORY (1953), bazı katılma polimerlerinin ve poliüretanların sınıflandırılmasında görülen bu tür hataları ortadan kaldırmak için polimerleri, polimer zincirlerinde bulunan grupların yapısını göz önüne alarak sınıflandırdı (**ÇOLAK, 1984**).

Zincir iskeletinde (ester, amid, eter gibi) bir fonksiyonel grup içeren polimerler, kondensasyon polimerleri olarak tanımlanır. Kondensasyon polimerlerinin yapısı aşağıda gösterildiği gibidir:



Burada R, alifatik ya da aromatik bir grup; Z ise -OCO-, -NHCO-, -S-, OCONH-, -O-, -OCOO-, -SO₂ gibi fonksiyonel bir gruptur. Oysa katılma polimerleri böyle bir fonksiyonel grup içermez.

Polimerlerin yapısına ve bileşimine göre yapılan sınıflandırmaya ek olarak, polimerlerin oluşumları arasındaki farklara dayanarak, polimerleri *basamaklı* ve *zincir* polimerleri olarak sınıflandırmıştır (ÇOLAK (1984), FLORY (1953)).

Bu iki polimerleşmenin özellikleri birbirinden farklıdır.

Basamaklı polimerler 1-5'te gösterildiği gibi, monomerlerin fonksiyonel grupları arasında basamaklar şeklinde gelişen tepkime ile düşük hızla oluşurlar. Monomerlerden sırasıyla dimer, trimer, tetramer, pentamer ve sonunda çok sayıda monomerleri içeren büyük bir polimer molekülü oluşuncaya kadar tepkime sürer.

Basamaklı polimerleşmede;

- Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü, tepkimeye girebilir.
- Monomer, tepkimenin başlamasından hemen sonra tükenir.
- Tepkime süresince, polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar.
- Büyük molekül ağırlıklı polimer elde etmek için, uzun tepkime süresi gereklidir.
- Tepkimenin herhangi bir aşamasında, sistemde her büyüklükteki moleküllerin bir karışımı bulunur.

Zincir polimerleşmesinde ise (1-6) durum tümüyle farklıdır:

- Monomerler büyümekte olan zincire tek tek ve çok büyük bir hızla katılırlar.
- Monomer derişimi, tepkime süresince giderek azalır.
- Polimer zincirleri bir anda oluşur. Polimerin molekül ağırlığı tepkime süresince çok az değişir.
- Tepkime süresi uzatılırsa, verim artar fakat molekül ağırlığı önemli bir değişim göstermez.
- Tepkime karışımında yalnız monomer ve büyük molekül ağırlıklı polimer bulunur.

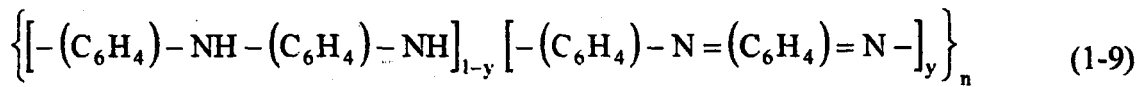
1.3. Polianilin

1.3.1. Polianilinin tarihçesi

SYED ve DINESAN (1991)'ın bildirdiğine göre, polianilin (PAn), ilk olarak 1835 yılında anilinin yükseltgenmesiyle elde edilmiş ve bu şekilde elde edilen her ürün için "anilin siyahı" terimi kullanılmıştır. Bir kaç yıl sonra FRITZCHE (1840), aromatik aminin kimyasal olarak yükseltgenmesiyle elde edilen ürünlerin analizini yapmıştır. Bundan sonra LETHEBY (1862), sulu sülfürik asit çözeltisiyle elde edilen son ürünün, koyu kahverengi bir çökelek olduğunu bulmuştur. Sonraki araştırmacılar da, sulu HCl içindeki anilin çözeltisinin benzer bir yükseltgenme gösterdiğini bulmuşlardır. (GILCHRIS, 1904). BUCHERER (1907), günümüz anlayışına aykırı, kompleks olan

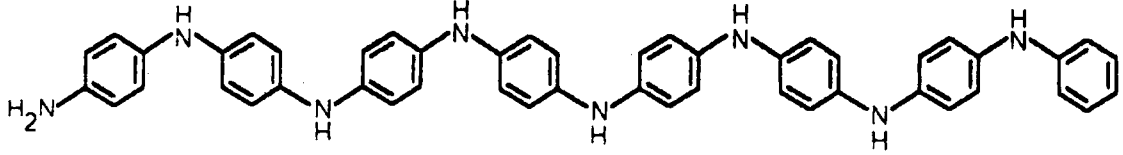
Fenazin  tipi bir yapı önermiştir.

PORTER ve ark. (1991)'nın bildirdiğine göre, PAn'ın yapısı için aşağıdaki genelleme yapılmıştır.

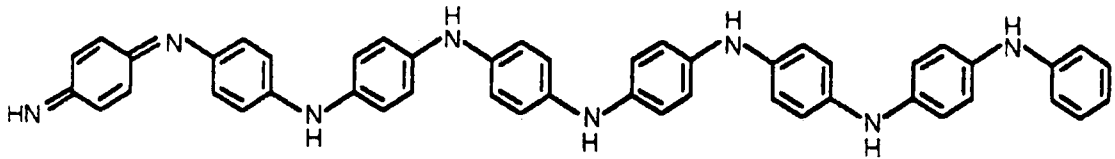


Yukarıdaki genel formülde $y=0$ için *leucoemeraldin*, $y=0.25$ için *protoemeraldin*, $y=0.5$ için *emeraldin*, $y=0.75$ için *nigranilin* ve $y=1$ için *pernigranilin* yapıları oluşmaktadır. n ise polimerleşme derecesini göstermektedir. SYED ve DINESAN (1991)'ın bildirdiğine göre, GREEN ve ark. (1913) anilinin kimyasal yükseltgenmesiyle elde edilen ürün için para- (*p*-) konumundaki kinon-imin modelinin doğrusal oktamerik yapısını önermişlerdir. Oktamerin temel yapısı, dört farklı yükseltgenme hali gösteren, leucoemeraldin yapısıdır. Ara yükseltgen haller, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir (Şekil 1.3). 1935 yılında,

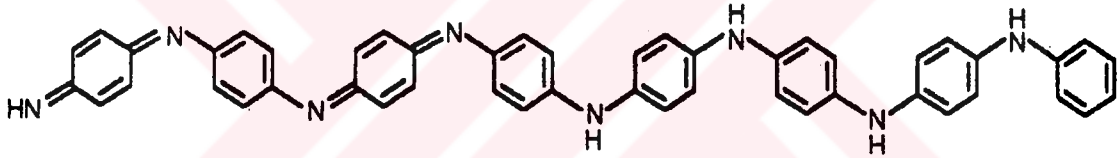
YOUSU bir karbon elektrot üzerinde, anilinın anodik yükseltgenmesiyle ilgili bir tepkime düzeni önermiştir (SYED ve DINESAN, 1991).



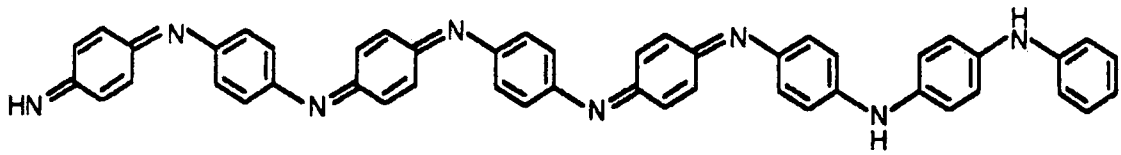
Leucoemeraldin



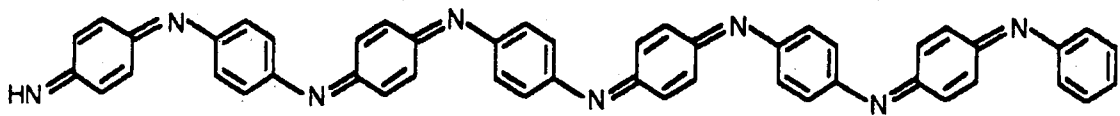
Protoemeraldin



Emeraldin



Nigranilin



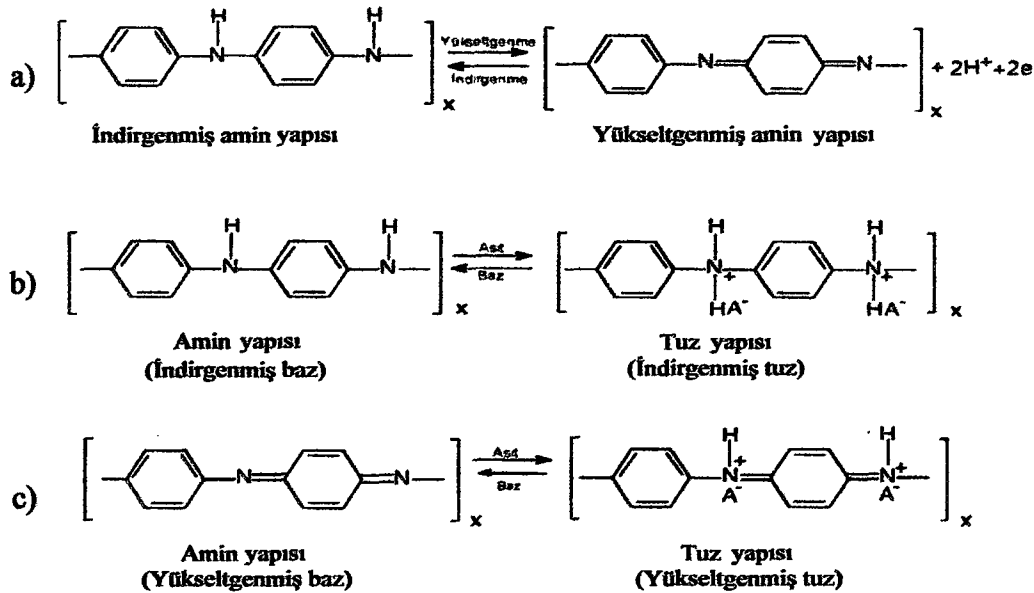
Pernigranilin

Şekil 1.3. Leucoemeraldin ve onun dört yükseltgen hali (protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilin) (GREEN ve ark., 1913)

1.3.2. Polianilin'in yapısı ve adlandırılması

PAn'ın bulunmasından sonraki yıllarda yapılan araştırmalar, "polianilin siyahı" olarak yapılan adlandırmanın yetersiz olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle, o zamandan bu yana olan çalışmalarda, eski görüşlere dayanan adlandırmalar değiştirilmiş, polianilin için yeni bir yapı formüllendirilmiştir. *Bölüm 1.3.1'*de de ifade edildiği gibi, **SYED ve DINESAN (1991)**'in bildirdiğine göre, **GREEN ve WOODHEAD (1910)**, PAn için çeşitli adlar vermişler, polimerin yapısını yeterince bilmediklerinden, PAn'ın oktamerlerden oluştuğuna inanmışlardı.

PAn, deneysel koşullara bağlı olarak istenilen molekül ağırlığında elde edilebilir. Polianilin başlıca iki temel birim içerir: Birincisi, tekrarlanan birimi iki benzenoid halka içeren tamamen *indirgenmiş yapı* (*Şekil 1.4b*) ve ikincisi, tekrarlanan birimi bir benzenoid halka ve bir kinonoid halka içeren tamamen *yükseltgenmiş yapıdır* (*Şekil 1.4c*). *Şekil 1.4a'*da gösterildiği gibi tamamen indirgenmiş yapının, tamamen yükseltgenmiş yapıya dönüşmesi için proton ve elektron kaybı gerekir. Her iki yapıda da, tekrarlanan birimdeki azot atomlarının ikisinden biri ya da ikisi, polimer çözeltisinin pH'sına bağlı olarak protonlanabilir. **HUANG ve ark. (1986)** baz yapısını *amin*, protonlanmış yapıyı ise *tuz* olarak adlandırmışlardır (*Şekil 1.4 b ve 1.4 c*).



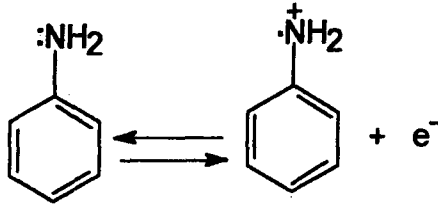
Şekil 1.4. Polianilin'in kimyasal yapıları (GREEN ve ark., 1913)

PAN'ın adlandırılmasında, eski adlandırmalar temel olarak alınmış, sadece önceki adlandırmanın önüne "poli" öneki getirilmiştir. Örneğin eski "emeraldin" terimi yerine şimdi "poliemeraldin" terimi kullanılmaktadır. Bununla beraber *Şekil 1.3*'de gösterilen ve birbirine dönüşebilen *oktamerik yapı* (en küçük tekrarlanan birim sayısı sekiz olan yapı), **GREEN ve ark. (1910)**'nın önerdiği yapıyla tamamen uyum içindedir (**SYED ve DINESAN,1991**).

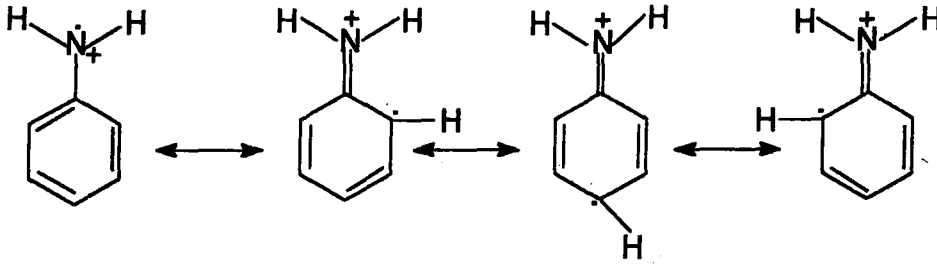
1.3.3. Polianilin sentezi

1.3.3.1. Kimyasal sentez

Polianilin, başta amonyum persülfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ olmak üzere potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), seryum sülfat $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$, sodyum vanadat (NaVO_3), potasyum ferrisiyanür $\{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$, potasyum iyodat (KIO_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi yükseltgenlerin seyreltik asidik çözeltisi [bu asit çözeltisi hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3), perklorik asit (HClO_4), gibi] ile anilin seyreltik asidik çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla hazırlanır. Bu yöntemle anilin monomeri, konjüge çift bağ içeren polianiline kondensasyon yoluyla dönüşür. **SYED ve DINESAN (1988)**, bu yöntemin dezavantajının, ortamın yüksek iyonik şiddeti ile yükseltgen maddenin aşırısının deney sonuçlarını olumsuz yönde etkilemesidir. (**SYED ve DINESAN, 1991**). Sübstitüye anilinlerin sterik ve zayıf indüktif etkilerinden dolayı, o- ve m- sübstitüye anilinler, p- pozisyonundan kolaylıkla polimerleştirilebilirler. *Şekil 5*'te her ne kadar p- ve o- pozisyonunda radikal görünmesine rağmen, p-pozisyonunun daha kararlı olması nedeniyle, genellikle p- pozisyonundan polimerleşme olur. Yükseltgenme yoluyla polianilin elde edilirken; çözelti aşama aşama renklenir ve siyah bir çökelek elde edilir. Çözeltinin renklenmesi belki de çözünür oligomerlerden dolayıdır. Renklenmenin şiddeti, yükseltgenin derişimi ve ortamın yapısına bağlıdır.



Anilin radikal katyonunun oluşumu



Anilin radikal katyonunun rezonans yapıları

Şekil 1.5. Anilinin radikal katyonunun oluşumu ve anilinin radikal katyonunun rezonans yapıları (MOHILNER ve ark. 1962).

Kimyasal sentez yöntemi özetlenirse; polianilin, anilinin yükseltgenme kondensasyonu sırasında çözünmez bir çökelek olarak elde edilir. Elde edilen bu çökelek süzülür, daha sonra asidik bir çözelti ile yıkanır ve 48 saat kadar dinamik vakum altında kurutulur. Elde edilen koyu toz, genellikle düşük molekül ağırlıklı oligomerleri ayırmak için bir soxlet cihazında renksiz oluncaya kadar asetonitril (CH_3CN) ile yıkanır ve vakum altında kurutulur (SYED ve DINESAN, 1991).

Polianilinin kimyasal sentezi hakkında çok sayıda çalışma literatürlerde verilmiştir (MACDIARMID, 1985a; WNEK, 1986; HAGIWARA ve ark. 1988; TAN ve ark. 1991). Kimyasal sentezde 4 öncelikli parametre, son ürünün yapısını ve fiziksel özelliklerini etkiler. Bunlar:

1. Ortamın yapısı
2. Yükseltgenin derişimi
3. Tepkime süresi
4. Ortamın sıcaklığı

1.Ortamın Yapısı

Polianilinin sentezinde, ortamın çok büyük önemi vardır. Ortamın;

- a) Düşük iyonik kuvvette olması,
- b) Az buharlaşması,
- c) Korozif olmaması

istenir. Oysa polianilinin sentezinde korozif olan çok kuvvetli mineral asitler kullanılır **SYED ve DINESAN (1988)**. Örneğin; H_2SO_4 kullanıldığında buharlaşması düşük olduğundan dolayı avantajlı; fakat yüksek korozif etkiye sahip olduğundan dolayı dezavantajlıdır. H_2SO_4 'in korozif etkisini azaltmak ve iyonik şiddeti azaltmak için ortama 0.5 M Na_2SO_4 (Sodyum sülfat) ($pH = 1$) eklenir. Fakat, oluşan polimer üzerinde bulunan SO_4^{2-} iyonlarını temizlemek gerekir. Bunun için polimer, 1 M seyreltik HCl ile yıkanır. Dolayısıyla SO_4^{2-} iyonları yerine daha az zararlı olan Cl^- iyonları geçer (**SYED ve DINESAN, 1991**).

2. Yükseltgenin Derişimi

Anilinin polimerizasyonu, asidik ortamda 1.3.3.1.'de sözü edilen yükseltgenlerle yapılır. **SURVILLE (1967)**, amonyum persülfatın, çok yaygın olarak kullanılan bir yükseltgen olduğunu ve başlangıçtaki anilin/persülfat mol oranının (r), $r \leq 1.15$ olduğunda polianilinin yükseltgenme derecesi, iletkenliği, verimi ve elementel bileşiminin, r 'den bağımsız olduğunu belirtmektedir (**SYED ve DINESAN, 1991**).

Bununla birlikte, polianilinin ileri yükseltgenmesinde $r \geq 1.15$ olduğunda polianilinin hem verimi hem de iletkenliği düşer. Ayrıca polimerin morfolojisinde de değişiklikler gözlenir. Yükseltgenlerin derişiminin yüksek olması durumunda ($r \geq 1.15$), örneğin seryum sülfat, potasyum dikromat, sodyum vanadat ve potasyum ferrisiyanür gibi yükseltgenler kullanıldığında muhtemelen kompleks ürün oluşmakta ve bu polimer, büyük oranda metal içermektedir. Bu, hem element analizinden hem de ürünün külünden tespit edilmiştir **SYED ve DINESAN, (yayınlanmamış sonuçlar)**.

3.Tepkime Süresi

ARMES ve MILLER (1988), $r \leq 1.15$ olması durumunda, ilk 2 saatte polianilinin yüzdesinin zamanla arttığını ve 2 saat sonunda tepkime süresinin artmasının, polimerin elementel bileşimini, iletkenliğini ve verimini çok az miktarda değiştirdiğini belirtmektedir (**SYED ve DINESAN, 1991**).

4. Ortamın Sıcaklığı

Anilinin yükseltgenme kimyasal prosesi, iki adımdan oluşur. Endotermik ve yavaş olan birinci adım, tepkime sıcaklığına, tepkimeye girenlerin derişimine ve pH'ya bağlıdır. Fakat çözeltideki çözünmüş olan oksijenden bağımsızdır. Ekzotermik ve hızlı olan ikinci adım ise yalnız yükseltgenlerin derişimine ve sıcaklığa bağlıdır. Bundan başka 0-80 °C sıcaklık bölgesinde tepkime hızı, sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Buna karşılık, bu bölgede toplam tepkime entalpisi aşağı yukarı sabit kalmaktadır ($\Delta H = 372$ kJ/mol) YU ve ark. (1967).

PRON ve ark. (1988), bu ana parametreler dışında, polianilinin sentezinde birçok yükseltgenin $\{(NH_4)_2S_2O_8, Ce(SO_4)_2, K_2Cr_2O_7, NaVO_3$ ve $(K_3[Fe(CN)_6])\}$ polimerin yapısı ve verimi üzerinde Standart İndirgenme Potansiyelinin (SİP) etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmalar, SİP'nin yüksek olmasının hem verimi hem de polimerin yapısını olumlu yönde etkilediğini göstermiştir. PRON ve ark. (1988), $(NH_4)_2S_2O_8$ 'ın :

Çizelge 1.2 Çeşitli reaksiyon koşulları ve farklı yükseltgenler kullanılarak polianilinin kimyasal sentezi (PRON ve ark. 1988).

Yükseltgen	Reaksiyon		Normalleştirilmiş		
	Zamanı (Saat)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon ortamı	An/Yük oranı (r)	Verim (%)
KIO ₃	15.0	0	2 M HCl	0.61	100.0
KIO ₃	3.0	0	2 M HCl	0.61	48.5
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	1.5	0	2 M HCl	0.61	82.4
H ₂ O ₂	15.0	25	4 M HCl	0.61	60.0
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	1.0	25	1 M H ₂ SO ₄	1.00	99.0
Ce(SO ₄) ₂	1.0	25	1 M H ₂ SO ₄	1.00	75.4
K ₂ Cr ₂ O ₇	1.0	25	1 M H ₂ SO ₄	1.00	96.0
NaVO ₃	1.0	25	1 M H ₂ SO ₄	1.00	94.4
K ₃ [Fe(CN) ₆]	1.0	25	1 M H ₂ SO ₄	1.00	2.1

- a) Yüksek SİP'ne sahip olması,
- b) Metal içermemesi,
- c) İndirgen maddelerle etkileşmemesi nedeniyle en yaygın ve en verimli olarak kullanılan yükseltgen olduğunu bildirmişlerdir. (Çizelge-1.2)

1.3.3.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon (EKP) işleminde iki ilginç nokta mevcuttur. Birincisi; EKP tepkimeleri ile polimerleşmenin sonlanma ve başlama adımları iyi kontrol edilebilir. İkincisi; EKP, teknolojik bir potansiyelc sahiptir. Bunun yanında, elektrokimyasal stokiometri ile uyuşan iletken polimerlerin EKP tepkimelerinde önemli bir özellik bulunmuştur. Özellikle elektrokimyasal tepkimelerin, kimyasal tepkimelerden olası kirliliklerle ilgili olarak çok daha temiz olmasıdır. Bunun ötesinde, elektronlar dışında elektrokimyasal polimerizasyonda hiçbir kirlilik yoktur.

Anilinin EKP'unda genellikle kullanılan elektrokimyasal yöntemler :

- 1) Sabit akım
- 2) Sabit voltaj
- 3) Voltaj taramalı devir oranlı veya daldırma yöntemleridir.

Sabit akım yöntemi; esas olarak, monomeri içeren bir elektrolit çözeltisine monte edilmiş daldırılmalı iki elektrottan oluşur. Bir platin yapraklı elektrot yüzeyinde bir polianilin filmi çökebilmesi için, $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$ 'lik bir akım yoğunluğunun geçmesi gerekir. Sabit potansiyel ile anilinin polimerizasyonunda ise, elektroda çok az yapışan bir toz elde edilir (DIAZ ve LOGAN, 1980). Öte yandan, GENIES ve ark. (1985), belirli potansiyeller arasına yerleştirilen anilinin elektroyükseltgenmesi sonucu, elektroda sıkıca yapışan düz bir polimerik film elde edildiğini açıklamışlardır. Bu ince film, indirgen ve yükseltgen haller arasında iletkenliği sağlar. Bu yöntemle elektriksel iletkenliği olan ve elektrot üzerinden kolaylıkla sıyrılabilen daha kalın filmler de elde edilebilir. Eğer bu filmler yükseltgenmiş halde ise, bunlar polianilin filmi gösterir ve yük dengesi, elektrolit çözeltisinden zıt yüklü anyonlar ile bu kationların birleşmesi ile sağlanır. Literatürde rapor edilen zıt yüklü anyonlar; F⁻ (GENIES ve ark. 1985), Cl⁻ (HUANG ve ark. 1986),

ClO_4^- (KITANI ve ark. 1984), SO_4^{2-} (MERMILLIOD, 1987) ve BF_4^- (MACDIARMID ve ark. 1985a) 'tır.

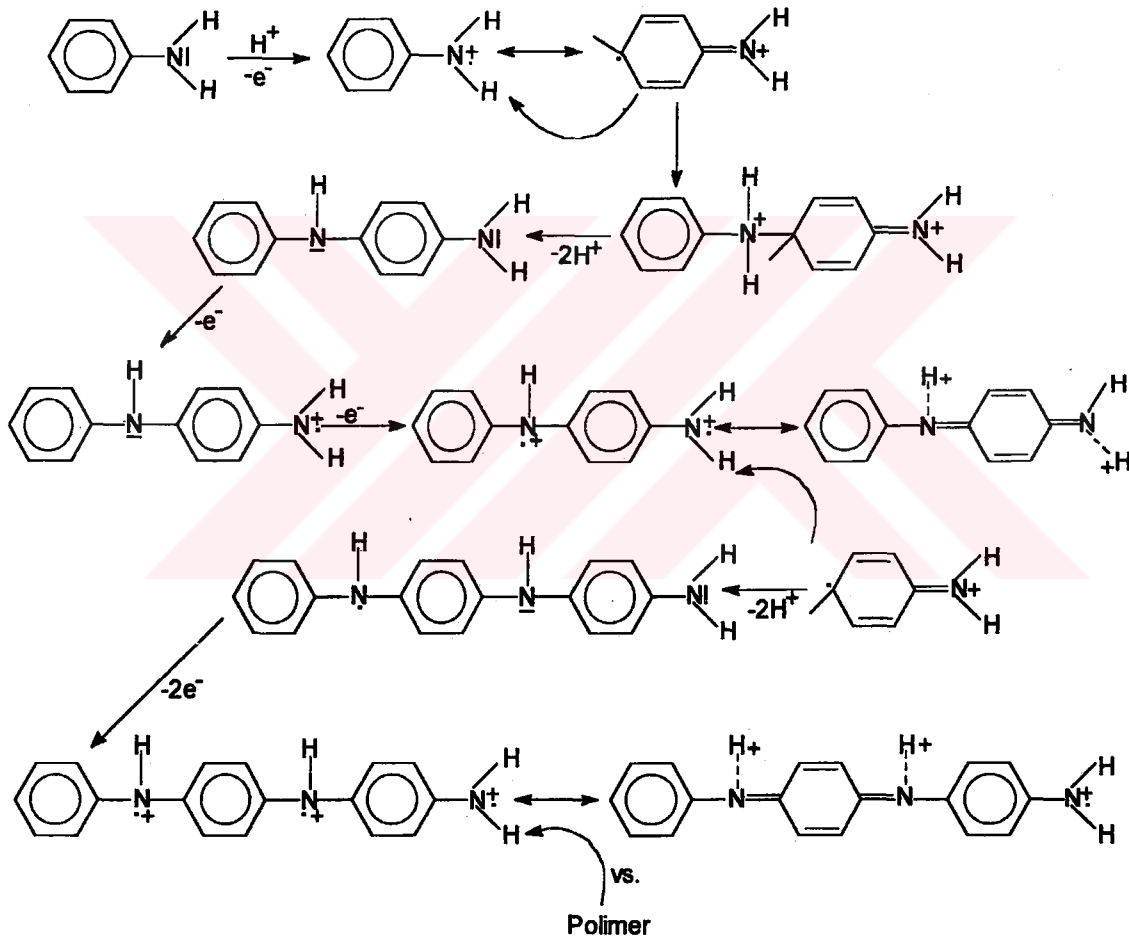
Anilinin anodik yükseltgenmesi, genellikle inert bir elektrot üzerinde gerçekleşir. En çok kullanılan anot platin ya da iletken camdır. Bunun yanında; Fe , Cu ve Au (PAUL ve ark. 1985) gibi çeşitli metaller de kullanılmaktadır. Grafit, camsı karbon, paslanmaz çelik ve n- tipi silikon kullanılmıştır (NOUFI ve ark. 1982). Al gibi metaller, anilin monomerinden çok daha kolay yükseltgendikleri için açıkçası bunların kullanılması tercih edilmez. Yakın geçmişe kadar, polianilin CH₃CN gibi aprotik olan bir çözücünden çöktürülebileceği ve elektroaktif polianilin yalnız sulu asidik çözeltilerden elde edilebileceğine inanılırdı. Bununla beraber, elektroaktif polianilin, lityum perklorat (LiClO₄) elektroliti ve bir organik asit olan trifloroasetik asiti (CF₃COOH) içeren ve aprotik çözgen olan propilen karbonat çözeltisinden de sentezlenebileceği gösterildi (OSAKA ve NAOI, 1988).

Anilinin EKP'unun, bir radikal katyon ara ürünü olan bimoleküler tepkime ile gerçekleşmektedir. SYED ve DINESAN (1991)'ın bildirdiğine göre MOHILNER ve ark. (1962), tepkimede, $n = 2$ için α_n , 1,2 ile 1,3'e eşit olduğu durumda tepkime entalpisinin, $\Delta H = 121$ kJ/mol olduğunu açıklamıştır. Burada α , taşıma katsayısı ve n , elektrokimyasal polimerizasyon sırasında tüketilen elektronların sayısıdır. n için literatürde rapor edilen değerler; 2,60 ile 2,70 (GENIES ve ark. 1985); 2,16 (DIAZ ve LOGAN, 1980) ve 2,25 ile 2,29 (KITANI ve ark. 1984)'dur. Özetle; polianilin sentezinde elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre daha belirgin avantajları vardır. Bunların en önemlisi, yöntemin güvenilirliğidir. Ayrıca, sonuçlar göstermiştir ki; stokiyometrik elektropolimerizasyon tepkimesi, elektroaktif özelliklere sahip ve iyi bir elektrot davranışı gösteren organik polimer filmlerinin hazırlanmasında genel bir yöntemdir. Bu özelliği sadece polianilin polimeri sağlar.

1.3.4. Polianilin Oluşum Mekanizması

Polianilin sentezinde kullanılan birçok yöntem, değişik özellikte ve yapıda ürünler vermektedir. Genellikle polimerizasyon işleminde monomerin radikal bir katyonu, bir diğer radikal katyon ile iki proton ayrılması sonucu bir dimer oluşturmaktadır.

Monomerin yükseltgenmesi için gerekli olan voltajda, ortamda bulunan dimer yada oligomerler de yükseltgenir ve bunlar, anilin zinciri oluşturmak üzere daha sonra monomerin radikal katyonuyla tepkimeye girerler. GENIES ve ark. (1985) ve SYED ve DINESAN (1991)'ın bildirdiğine göre MOHILNER ve ark. (1962); BRETIENBACH ve HECKNER (1971); HAND ve NELSON (1974), anilinin elektropolimerizasyonu için mekanizma önermişlerdir. Önerilen mekanizmalardaki ortak nokta, anilinin yükseltgenmesinin ilk adım olduğu, yani radikal katyon oluşumudur. Bu radikal Şekil 6'da görüldüğü gibi, üç farklı rezonans formu verir.



Şekil 1.6. İletken polianilin'in oluşum mekanizması (GENIES ve ark. 1985).

SYED ve DINESAN (1991)'ın bildirdiğine göre BRETIENBACH ve HECKNER (1971), tarafından asidik ve bazik ortamda anilinin anodik yükseltgenmesi için iki mekanizma rapor edilmiştir. SYED ve DINESAN (1991)'ın bildirdiğine göre

MOHILNER ve ark. (1962), asidik ortamda önerilen mekanizmanın, başlangıçtaki yük transfer adımı için kinetik parametrelerin ölçülmesine ve anot üzerinde oluşan çökeleğin infrared çalışmalarındaki özelliklerin direkt olarak karşılaştırılmasına dayandığını açıklamışlardır. Elde ettikleri deneysel bulgular ışığında, anilinin elektrokimyasal yükseltgenmesinde p-aminodifenilaminin bir ara ürün olarak oluşmasını önermişlerdir. Onlar, p-aminodifenilaminin elektrokimyasal yükseltgenmesinin anilinden daha kolay olduğunu göstermişlerdir. Asetonitril-piridin gibi bazik bir ortamda anilinin polimerizasyon mekanizması, daha önce asidik ortamda önerilen mekanizmaya oldukça benzemektedir. Genelde polianilin için ve uzlaşmaya varılan mekanizma Şekil 1.6'da verilmektedir.

1.3.5. Polianilin Kullanım Alanları

1.3.5.1. Şarj Olabilen Pillerde

Son birkaç yıl içinde, polianilin-metal pilleri konusunda yoğun bir çalışma yapılmıştır. Bunun nedeni, diğer iletken polimerlerle karşılaştırıldığında polianilin kimyasal ve elektrokimyasal yolla kolay hazırlanması, neme ve havanın yükseltgemesine karşı kararlı olmasıdır. Polianilin pillerinin diğer bir özelliği, sulu (**MENGOLI ve ark. 1987; MACDIARMID ve ark. 1985c**) ve kuru pillere (**GENIES ve ark. 1985; GENIES ve ark. 1987; TAGUCHI ve TANAKA, 1987**) göre daha uzun ömürlü olmasıdır.

1.3.5.2. Elektrokromik Cihazlarda

Polianilin filmlerinin optik karakteristikleri, iletkenliğin değişimi ile beraber değişir (**KOBAYASHI ve ark. 1984; AKHTAR ve ark. 1988; HABIB, 1988; GOTTESFELD ve REDONDO, 1987**). Polianilin filmleri, indirgen halde optik geçirgenliği fazla olup iletkenliği düşüktür. Oysa yükseltgen halde renkli ve oldukça iletkenlidir. Aslında renklenme ve iletkenlik, filmlerin dopingi ile birlikte oluşmaktadır.

KOBAYASHI ve ark. (1984), ilk kez polianilin filmlerinin elektrokromik reaksiyon mekanizmalarını ve bunların sıvı elektrolitlerle birlikte pratik olarak elektrokromik display cihazlara uygulanmasını rapor etmişlerdir. Doygun kalomel elektroda karşı $-0,2$ V ile $+0,6$ V potansiyel bölgesinde 1 M HCl içerisindeki polianilin filmlerinin rengi, indirgenildiğinde açık sarıdan yükseltildiğinde yeşile kadar tersinir olarak değişebilir. İlginç bir çalışmada, elektrokromik yükseltgenmiş polianilin filmi saf suyla temas ettiğinde, indirgenmiş hale göre daha hidrofilik olmakta olduğu bildirilmektedir. Üstelik, filmin iletkenliği direkt olarak hidrofiliğe bağlıdır; yüzeyin hidrofiliği ne kadar büyükse iletkenlik de o kadar artar (**HABIB, 1988**).

1.3.5.3. Fotoelektrokimyasal Hücrelerde

SYED ve DINESAN (1991)'ın bildirdiğine göre **CANDRA ve PANDEY (1982)**, güneş enerjisinin, kimyasal yada elektrik enerjisine fotoelektrokimyasal hücreler aracılığı ile dönüştürülmesinin son yıllarda oldukça ilgi uyandırdığını açıklamışlardır. Bunun nedeni, üretiminin basit ve maliyetinin düşük olmasıdır. Bununla birlikte, ışığa karşı dar bir duyarlılık bölgesine (band gap) sahip olan yarı iletkenler sınırlı bir kullanım alanına sahiptir. Şimdiye kadar polianilin filmlerinin fotoelektrokimyasal hücrelerde iki ayrı uygulaması incelenmiştir (**NOUFI ve ark. 1982**). Birincisi; anorganik yarı iletkenlerin fotokorozyonuna karşı korunmasında ve ikincisi; polianilin filmlerinin birleşme noktalarında ışığa cevap vermesinde (**KANEKO ve NAKAMURA, 1985**). Birinci halde, polianilin ile kaplanmış yarıiletken elektrot (Si, Cd, GaAs, GaP), çıplak elektroda göre daha kararlı fotoakım sergilemektedir. İkinci halde ise, polianilinle kaplanmış bir platin elektroda ancak 500 W'lık görünür bir ışık (beyaz ışık) uygulandığında fotoakım meydana gelmektedir (**KANEKO ve NAKAMURA, 1985**).

1.3.5.4. Elektronik Cihazlarda

Elektrokimyasal potansiyeldeki bir değişim ile polianilin elektronik iletkenliğinde büyük bir değişikliğin olması, polianiline dayalı elektronik cihazların gelişmesi için bir temel oluşturmuştur. Pratikte, polianilin ile kaplanmış bir mikroelektrot, diod ve transistördeki gibi davranışlar göstermektedir (**PAUL ve ark. 1985**). Bu

transistöre benzeyen polimere dayalı cihaz, polimerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi ile oluşan bir kimyasal ya da elektriksel bir sinyal ile açılıp kapanabilir. Örneğin; $\text{Fc}(\text{CN})_6^{3-}$ ve $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ gibi redoks maddeleri, polianiline dayalı bir transistörün açılıp kapatılmasında kullanılabilir (PAUL ve ark. 1985).

1.3.5.5. Katalizör Olarak

Polianilin ve modifiye edilmiş polianilin, üstün katalitik aktivite göstermektedir. Formik asitin yükseltgenmesinde, platinlenmiş platin elektrotu ile polianilin kaplanmış elektrot kullanıldığında (GHOLAMIAN ve ark. 1987), ikincisinin düşük potansiyelde formik asidi daha hızlı yükselttiği bulunmuştur. Bu davranış, modifiye polianilin bir yakıt hücre elektrotu olarak değerlendirilmesi için temel oluşturmaktadır (GHOLAMIAN ve ark. 1987). Modifiye polianilin filmleri ile oksijen ve protonların elektrolitik indirgenmesi literatürde rapor edilmiştir (BIDAN ve ark. 1988). İlginç bir çalışmada ise, polianilin filmi üzerine elektrokimyasal yolla platin çöktürülebileceği gösterilmiştir (KOST ve ark. 1988). Bu film, metanolun yükseltgenmesinde ve hidrojen elde edilmesinde katalitik aktivite göstermiştir. Kısaca, polianilin katalitik ve elektrokatalitik aktivitesi, polianilin yeni teknolojik uygulamalarında ve daha ileriki araştırmalarda büyük önem taşımaktadır.

1.3.5.6. İndikatör Olarak

Değişik pH aralıklarında ister elektrotlar üzerindeki ister polianilin çözeltilerindeki polianilin filmlerinin renk değiştirmesi (JIANG ve DONG, 1989a; JIANG ve DONG, 1989b), polianilin bir indikatör olarak kullanılmasına neden olmuştur. Yakın geçmişte; JIANG ve DONG, 1989b), seryum (IV) çözeltisi ile Demir (II)'nin titrasyonunda redoks renk indikatörü olarak bir polianilin-platin elektrodu geliştirmişlerdir. 0.05-0.5 M NaOH (sodyum hidroksit)'in H_2SO_4 , HCl, HClO_4 veya HNO_3 ile titrasyonunda çözünür polianilin indikatör olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir (SYED ve DINESAN, 1990). Redoks indikatörü olarak polianilin kullanımı da araştırılmaktadır.

1.3.5.7. İyon Değişim Kromatografisinde

Polipirol ve politiyofen gibi diğer iletken polimerlerden farklı olan polianilin biricik özelliği, polimerdeki anyonları bir asit çözeltisi ile dengelenmeye zorlamasıdır. Bu özellik, polimerin anyon iyon değiştirici olarak kullanılmasına neden olmaktadır. SYED ve DINESAN (1990), halojen iyonları karışımının polianilin üzerinde ayrılabilirliğini gösterdiler.

1.4. KOROZYON

1.4.1. Korozyon Hakkında Genel Bilgiler

Geniş anlamda korozyon katı maddelerin çeşitli etkiler altında dıştan içe doğru ilerleyen bir aşınmasıdır. Bir metalin korozyonu denilince onun elementel halden, ya çözülmüş ya da yüzey tabakası halinde, bileşik haline geçmek üzere cereyan eden reaksiyonların tümü anlaşılır.

Metallik korozyona elektrokimyasal bir olay olarak bakılabilir. Ekonomik bakımdan önemli olan demir, alüminyum gibi metaller gerilim sırasındaki yerlerine göre aktif olduklarından, bu metallerin bir tuz ya da oksit oluşturmak üzere iyon haline geçişleri enerji vererek cereyan ettiklerinden uygun koşullarda (rutubet, hava oksijeni vb.) anodik olarak çözülmeye geçerler. Metallik korozyon, başlıca yerel pil oluşması ile açıklanır. Bir elektrot içerisinde bulunan iki ayrı metal bir iletken aracılığıyla birbirleriyle birleştirilirse kısa devre yapılmış bir galvanil pil meydana gelir ve daha aktif olan metal çözülmeye geçer.

Sanayide elde edilen metaller genelde safsızlık içerir. Aynı şekilde alaşımlar da her tarafta aynı bileşimde değildirler, elektrokimyasal bakımdan farklı davranan ötektik karışımlar ve bileşik maddeler içerirler. Ayrıca metali ıslatan sıvı da heterojen olabilir. Böylece aynı sıvı ile ıslatılan bir metal üzerinde bir ötektik iki kristali veya metal ile onun içinde safsızlık olarak bulunan daha saf metal arasında iki farklı faz meydana gelir. Bu şekilde meydana gelen iki sistem elektrokimyasal bakımdan asimetric olduğundan iki faz arasında bir elektromotor kuvveti (EMK) meydana gelir, bir diğer

deyimle bu iki fazın biri diğerine nazaran artı potansiyeye sahiptir. Bu iki faz birbirine doğrudan doğruya bitişik olduğundan elektronlar birinden diğerine iletebileceğinden yerel pil meydana gelir. Yerel pil eksi kutbunu (anot) oluşturan fazla cereyan eden elektrokimyasal reaksiyon katyonların meydana gelişi, yani metalin çözünmesidir. Bu fazda korozyon olur. Yerel pilin anodunda metalin çözültüye geçebilmesi için daha soy olan metalde (katot) hidrojenin açığa çıkması gerekir (hidrojen çıkışı ile korozyon). Bu halde korozyonun olabilmesi için, yani yerel pilde akım geçmesi için, bu metalin çözünme potansiyelinin hidrojen yük değiştirme potansiyelinden daha eksi olması gerekir. Ama bu gerekli ise de yeterli koşul değildir. Ayrıca daha soy olan metal üzerinde aşırı hidrojen gerilimi de küçük olmalıdır.

Çeşitli metaller için hidrojen çıkışı altında metallerin korozyonu, oksitleyici olmayan asitlerle reaksiyona sokularak çıkan hidrojen miktarını zamana göre ölçmek yolu ile incelenmiştir. Çok saf metaller, üzerlerindeki aşırı hidrojen gerilimi nedeniyle çok yavaş korozyona uğrarlar, ama hidrojen aşırı gerilimi daha küçük olan bir soy metal bulunursa, bu soy metal yerel pilin katodunu oluşturur ve metalin safsızlığı arttıkça korozyon hızı da artar. Bu tip korozyon olaylarında korozyon hızının başlangıçta küçük olduğu ve zamanla birkaç kat arttığı gözlenmiştir. Bu da metalin çözünmesi ile gittikçe artan miktarda serbest hale geçen safsızlığın (daha soy metalin) yerel pilde katot olarak etki etmesinden ileri gelmektedir. Yerel bir pilde daha soy metalin hidrojen aşırı gerilimi ne kadar küçük ise korozyon hızı da o nispette büyük olur. Tersine soy metal civa ise, civa üzerinde hidrojen aşırı gerilimi çok büyük olduğundan metalin çözünmesi hemen hemen durur. Yerel akım, dolayısıyla korozyon pildeki sıvının iletkenliği artırılarak da artırılabilir. Yani çözültüye bir tuz eklenmesi korozyonu kolaylaştırır. Hidrojenin yük değişim potansiyeli çözültüde bulunan hidrojen iyonları aktifliğine de bağlı olduğundan, hidrojen iyonları aktifliği azaldıkça hidrojenin yük değiştirme potansiyeli daha eksi olur. Bunun sonucu belirli bir pH dan sonra korozyon durur.

Hava da bulunan gazların (CO_2 , H_2S , SO_2 , O_2 v.b.) etkisi ile metal yüzeyinde meydana gelen korozyon o kadar önemli değildir ve kısa bir zaman sonra sona erer.

Korozyon çeşitli metalleri değişik ölçüde etkiler ve çok değişik şekilde kendini gösterir. Korozyon ya metalin parlak renginin kaybolması özellikle etkin olduğu yerlerde delikçikler meydana getirerek paslanma şeklinde görülebilir. Korozyon

birbirinden farklı iki metalin birleşme yeri yakınlarında fazlaca ilerleyebilir. Bir diğer korozyon şekli metal yüzeyinde yerel olarak oyulmalar (pitting) meydana gelmesidir. Metalin dayanıklılığı, korozyon sonucu meydana gelen kırılma ve kopma (cracking) ile yok olur.

Korozyon incelemeleri bir metal ile onun çevresi arasındaki reaksiyonların araştırılmasına dayanır. Metalin ve onun bulunduğu ortamın karakteristikleri değiştirilerek metalin korozyonunun azaltılması üzerinde durulur. Korozyon araştırmaları ile korozyonun meydana gelmesini sağlayan doğal kuvvetlerin daha iyi anlaşılması ve etkin korozyon kontrolünün dayandığı bilimsel temellerin gelişmesi korozyona karşı savaşta başarıyı artırır.

Korozyonun nasıl cereyan ettiğini ve korozyonu azaltmanın yollarını aramak için bilim adamları, korozyonu söz konusu olan metalin kullanıldığı yerdeki koşulları laboratuarda meydana getirerek, hangi koşullarda metalin korozyona uğradığını ve hangi faktörlerin korozyonu etkilediğini bulmaya çalışırlar.

Bu araştırmalar demirin veya genel olarak bir metalin ömrünü sınırlayan olayların temelde bir kuru pilde cereyan eden olaylarda olduğu gibi elektrokimyasal olaylar olduğunu göstermiştir.

Korozyon hızı basitçe elektromotor kuvvet ve devrenin direncine bağlıdır.

Bu araştırmalar aracılığıyla bulunan elektrokimyasal temeller modern korozyon kontrol yöntemlerine uygulanır. Korozyonun asıl sebebi, metallerin, metal halinde kararlı olmayışlarıdır. Serbest enerji bağıntıları nedeniyle metaller, korozyon olayları aracılığıyla, kendi doğal hallerine dönüşme eğilimi gösterirler: Örneğin, demir yağmur sularının etkisi ile pas haline dönüşür. Eğer pası analiz edecek olursak onun demir oksit olduğunu görürüz. Doğal demir filizini analiz edecek olursak onun da demir oksit olduğunu görürüz. Paslanma ile demir yeniden asıl kendi doğal haline dönüşmüştür.

Korozyonun aslı hemen hemen daima aynıdır : Elektrik akımı geçirebilen ve elektrot dediğimiz bir çözelti aracılığı ile bir metal yüzeyinin bazı bölgeleri arasında elektrik akımı meydana gelmesidir. Bu elektrokimyasal etki bir metalin anot denilen bölgelerinin aşınmasına sebep olur. Bu anot bölgelerinde elektrik akımı metali bırakır, çözelteye geçer.

Bilindiği üzere bir elektrolit, içinde iyon bulunduran sıvıdır. İyonlar artı ya da eksi yüklü atom ya da atom gruplarıdır. Denge halinde artı ve eksi yükler birbirine eşittir. Örneğin saf su içinde eşit sayıda hidrojen iyonları ve hidroksil iyonları bulunur. Elektrik akımı çözelti içinde iyonların göçleri ile taşır. Asit, alkali ve tuz çözeltileri çok daha fazla iyon bulundururlar ve bu nedenle iyi iletkenlerdir. Korozyon için gerekli elektrolit, tuz çözeltisi, asit çözeltisi ve bazen yoğunlaşan nem bile olabilir. Bir tek yağmur damlası içinde yaklaşık üç milyon eşit sayıda hidrojen ve hidroksil iyonu bulundurur.

Böylece korozyon ortamı, yağmur suyundan en kuvvetli asit ve baz çözeltisine kadar herhangi bir nemlilik olabilir. Ortamın doğasını göz önüne almadan korozyonun asıl mekanizması, aslında elektriksel bir kuru pilde olduğu gibi olduğu gibi elektrokimyasal bir olaydır. O halde bir elektrolit ile bunun içinde anot ve katot dediğimiz iki elektrot bulunmalıdır. Bu elektrotlar iki ayrı metal ya da aynı metal üzerinde birbirinden farklı bölgeler olabilir. Her iki halde de iki elektrot ya da iki bölge arasında bir potansiyel farkı olmalıdır ki elektrik bunlar arasından akabilsin.

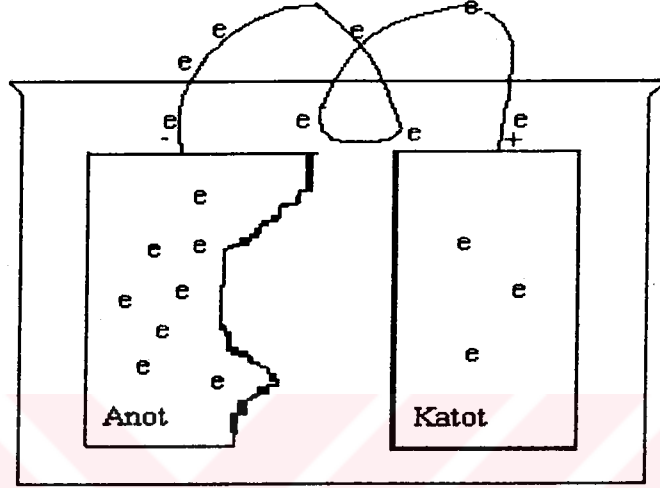
Anot, iyonları meydana getirmek üzere çözünürse metal üzerinde kalan fazla elektronlar anodu çözeltiye karşı eksi yapar. Elektronlar bağlayıcı tel üzerinde katoda giderler ve orada artı yüklü iyonları indirgerler. Bu nedenle korozyon anot ve katotta birlikte oluşan olaylarla ilerler. Eğer bir yerde korozyon oluyorsa orada metalik bir bağlantı vardır ve bu metaller bir elektrolit ile değme halindedirler.

Anotta elektron kaybolması bir yükseltgenme (oksidasyon) olayı ve katotta elektron alınması bir indirgenme (redüksiyon) olayıdır. Buna göre eğer metal katot yapılırsa, metal iyonlarının meydana gelmesi durur ve böylece korozyon önlenir.

(ÜNERİ S. ders notları)

1.4.1.1. Demirin Korozyonu

Korozyona örnek olarak suda korozyona uğrayan bir demir anot alınırsa, (Şekil 1.7.), artı iki yüklü bir demir atomu ardında iki elektron bırakarak ayrılır ve çözeltiliye geçer.



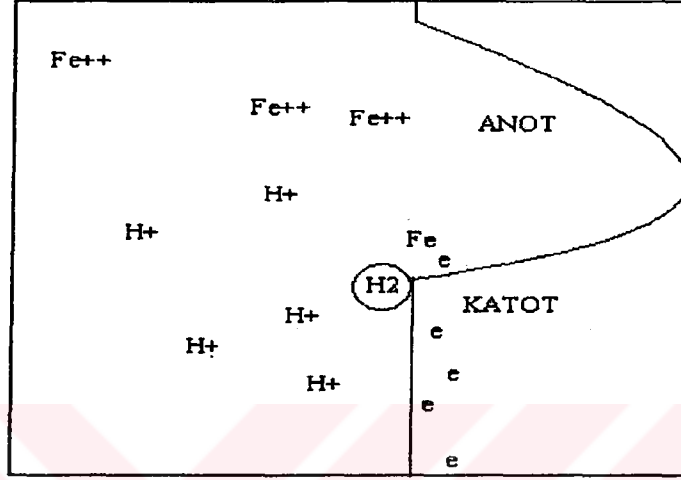
Şekil 1.7. Korozyon oluşum hücresi

Anotta bu fazla elektronlar devre yolu ile katot yüzeyine geçerler. Burada elektronlar hidrojen iyonlarından bazılarını indirir. Bu ana kadar hidrojen ve hidroksil iyonları denge halinde iken şimdi hidrojen iyonlarının uzaklaşması yerel olarak katot yakınlarında hidroksil iyonlarının artmasına sebep olur.

Eğer adi bir demir parçası tuz asidi çözeltisi içine konursa çözelti içinden şiddetle kabarcıklar halinde hidrojen meydana geldiği gözlenir. Bu şiddetli bir korozyon olayıdır ve eğer bu sırada metal yüzeyi yakından incelenebilseydi metal yüzeyinin çok küçük ama pek çok sayıda anot ve katot bölgelerini üzerinde bulundurduğu görülecekti. Bu sırada çözünen yerler anot bölgeleridir. Korozyon ilerledikçe anot bölgeleri yer değiştirir ve böylece metal yüzeyinin her tarafı aynı şekilde çözünür.

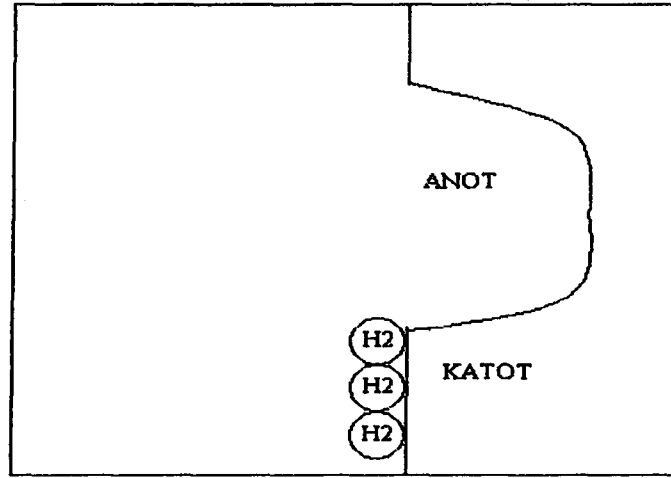
Bu küçük hücrelerin meydana gelme nedenleri değişiklidir. Potansiyel farkı meydana getiren bu nedenler şu şekilde özetlenebilir: Metal yüzeyinin her tarafta aynı olmayışı, yüzeyinin kusurlu oluşu, metalin kristal örgüsünün farklılığı, bölgesel gerilim farkı ve çevredeki değişiklik.

Şekil 1.8. de bu hücrelerden biri, çok büyütülmüş şekilde, şematik olarak gösterilmiştir. Bu şekilde metalden ayrılan iki değerlikli demir iyonları, hidrojen iyonları ve metal aracılığıyla katot bölgesine giden elektronlar görülmektedir. Hidrojenin indirgenme potansiyeli daha büyük olduğu için elektronlar katot bölgesinde hidrojen iyonlarını indirgerler ve böylece hidrojen molekülü meydana gelir.



Şekil 1.8.Hidrojen gazı oluşumu

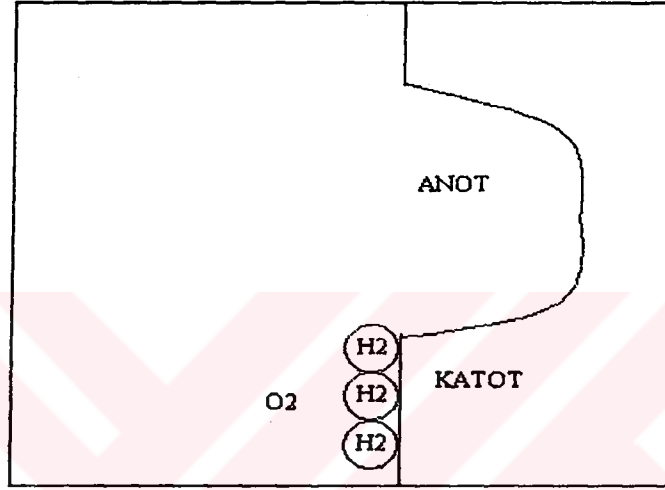
Asitli ortamlarda hidrojen katotta kolaylıkla gaz kabarcıkları halinde çıkar. Böylece katot bölgesinde elektronlar devamlı olarak harcadıklarından anodun korozyonu devam eder. Tuz çözeltileri gibi nötr elektrolitlerde yeteri kadar hidrojen



Şekil 1.9.Katodik polarizasyon

iyonu bulunmadığından belli bir süre sonra tepkime yavaşlar ve katodun çevresini indirgenmesi zor olan katyonlar ve gözeneklere hidrojen gazı molekülleri yapışarak korozyon sınırlanmış olur (Şekil 1.9). Bu olaya katodik polarizasyon denir.

Eğer elektrolit içinde çözülmüş oksijen bulunuyorsa bu oksijen su molekülü meydana getirerek hidrojen ile birleşebilir, (Şekil 1.10.). Katodik polarizasyonun bu şekilde giderilmesine depolarizasyon denilmektedir.



Şekil 1.10.Katodik depolarizasyon

Böylece korozyon boyunca katottan hidrojen çıkabilir, bu hidrojen oksitlenebilir ya da çözülmüş oksijen ile diğer reaksiyonlar cereyan edilebilir. Katodik reaksiyonlar şu şekilde özetlenebilir:

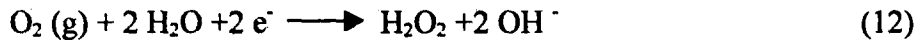
1- Eğer hidrojen açığa çıkıyorsa aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir:



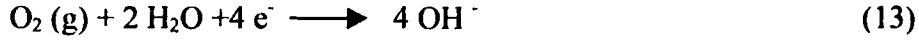
2- Dört elektron dört hidrojen iyonunu nötrleştirir ve bu hidrojen oksijen molekülü ile iki molekül su meydana getirmek üzere birleşir:



3- Katottan iki su molekülünün iki elektron alması ve oksijen molekülü ile bir molekül hidrojen peroksit ve iki hidroksil iyonu meydana getirmek üzere birleşmesi olanaklıdır:

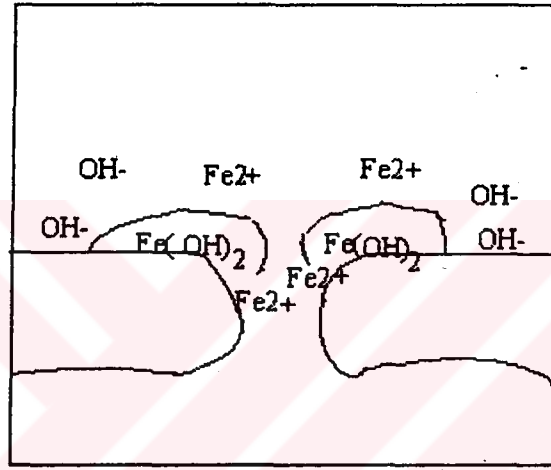


4- İki su molekülünün dört elektron alarak bir oksijen molekülü ile dört hidroksil iyonu meydana getirmek üzere birleşmesi de olanaklıdır :



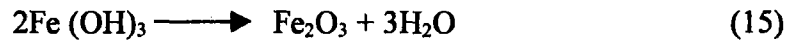
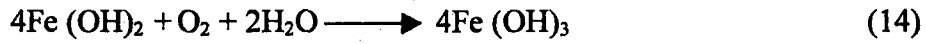
Son üç reaksiyon katotta hidrojen birikmesini önler ve böylece depolarize edicidir.

Anotta çözünen Fe^{2+} iyonları ve katotta meydana gelen hidroksil iyonları elektrolit içinde göç ederler. Bu iyonlar birbirleri ile yan yana gelince demir II hidroksit çökeleği meydana getirmek üzere birleşirler (Şekil 1.11.).

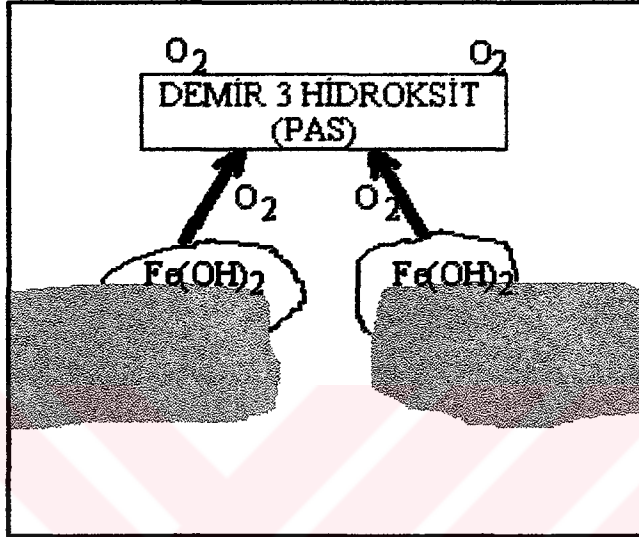


Şekil 1.11. Demir II hidroksit oluşumu

Demir-II hidroksit çözülmüş olan oksijenle oksitlenerek demir-III hidroksit meydana getirir ki bu da hepimizin bildiği pas olarak çökler (Şekil-1.12.). Çözeltinin



bazlık derecesine, içinde bulundurduğu oksijen miktarına ve çözeltinin karıştırılma, çalkalanma durumuna göre bu pas, ya demir yüzeyinden uzakta veya tam demirin üzerinde meydana gelir. Pas, demir yüzeyine bitişik olarak meydana gelire korozyonun daha fazla artmasını önleyebilir.



Şekil 1.12.Pas oluşumu

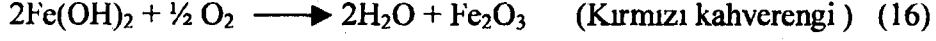
Korozyon hızı üzerine oksijenin etkisi şu şekilde açıklanabilir:

İki erlenmayer içine demir parçaları konulduktan sonra üzerine su eklenir.

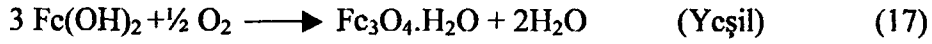
Bu kaplardan birine oksijen gönderilir. Diğerine su içinde çözülmüş olan oksijeni uzaklaştırmak üzere azot gönderilir. Birkaç saat sonra oksijen uzaklaştırılmış olan kapta hiçbir değişiklik olmadığı görülür. Oksijenle doyurulan kapta kahverengi bir bulanıklık ve demir parçalarının üzerinde pas meydana geldiği gözlenir.

Hava özel olarak giderilmedikçe her zaman depolarizatör olarak etkiyen oksijen vardır. Oksijenin bulunması yerel pilin katodunda hidrojen iyonunun yükünü vermesi kolaylaştırdığından korozyon hızı artar. Bu halde soy metalin aşırı gerilimi önemini kaybeder. Yüksek aşırı gerilim gösteren metallerde de korozyon olur. Yani, iki metal hava ile temasta olan bir çözeltiye batırılacak olursa aşırı gerilim ne olursa olsun korozyon olur. Bu nedenle aşınmış bir teneke, rutubetli bir yerde korozyona uğrar. Oysa, oksijensiz bir yerde kalayın yüksek aşırı gerilimi nedeniyle korozyon olmaz. Bilindiği gibi zedelenerek iç demir tabakası meydana çıkmış bir teneke, saf demire nazaran daha hızlı

paslanır. Bu halde kısa devreli bir galvanik pil meydana gelir. Bu yerel pilin anoduna Fe^{2+} iyonları, katodunda ise hava oksijeni etkisiyle 4mol OH^- iyonları meydana gelir. $Fe(OH)_2$ 'in çözünürlük çarpımı aşılmıca $Fe(OH)_2$ çöker ve havanın oksijeniyle oksitlenmeye devam eder:



Eğer hava oksijeni $Fe(OH)_2$ 'i tamamen oksitlemeye yetmezse ara kademe olarak magnetit meydana gelir :



Çoğu kez demir üzerinde ince korozyon tabakaları bulunur. Bu tabakalar içten dışa doğru şu şekilde sıralanmıştır: En içte FeO , sonra siyah magnetit yeşil magnetit-hidrat ve en dışta adi pas. Olay bu şekilde açıklanabilir: İlk meydana gelen pas tabakası oksijenin içeriye doğru difüzyonunu güçleştirir. Bunun sonucu pas altında meydana gelen Fe^{2+} iyonları tam olarak oksitlenemez .

$$E = E^\circ (RT/nF) \ln a_{OH^-} / P_{O_2} \quad (19)$$

Konsantrasyon farkı da potansiyel farkına sebep olur. Yani metal yüzeyinin farklı havalandırılmış yerleri arasında bir konsantrasyon pili meydana gelir. Konsantrasyon pilinin artı kutbu denklem (19)'a göre daha fazla oksijen içeren bölgedir. Pilin eksi kutbunda katyon oluşur, yani korozyon da orada olur.

1.4.2. Korozyonu Önleme Yöntemleri

Metal yüzeylere uygulanan kaplamaların amacı yüzeyi korozyonun neden olduğu bozunmaya karşı korumaktır. Aynı zamanda metale yüksek elektrik iletkenliği yada yalıtkanlığı, düşük sürtünme katsayılı yağlayıcı özellik, uzun süreli kullanım vb. gibi özel nitelikler kazandırmaktır. Kaplamalar genelde metal kaplamalar ve ametal kaplamalar olarak sınıflandırılır. Metal parçaların yüzeylerini korumak için, boya, plastik malzeme

malzeme katmanları, vernik, hafif alaşımların kromatlanması (pasivasyon), fosfatlama yada anodik yükseltgenme (metal kaplama) ile elde edilen metal kaplamalar kullanılır.

Bugün korozyona karşı savaş için çeşitli yöntemler bilinmekte ise de bunların uygulanabilmesi için korozyonun dayandığı ilkelerin iyi anlaşılması ve her korozyon olayının nedenini saptamak için yerinde titizlikle incelenmesi gerekir. Bilinen korozyon ilkeleri yanında öğrenilmesi ve araştırılması gereken daha pek çok hususlar vardır. Ama bilinen temel çareler geniş çapta ve gereken şekilde uygulanırsa hayat standardı yükselir ve bundan hepimiz yararlanırız. Bu alanda araştırmalar ilerledikçe bir işte en büyük doğal üstünlüğe sahip olan metal ailesinin seçilmesinin kolay olacağı tasarlanabilir. Yalnızca en uygun metalin seçilmesi değil, uygun metalin uygun yerde ve uygun şekilde kullanılması gerektiği göz önünde bulundurulmalıdır. (ÜNERİ S. ders notları)

1.4.2.1. Boya

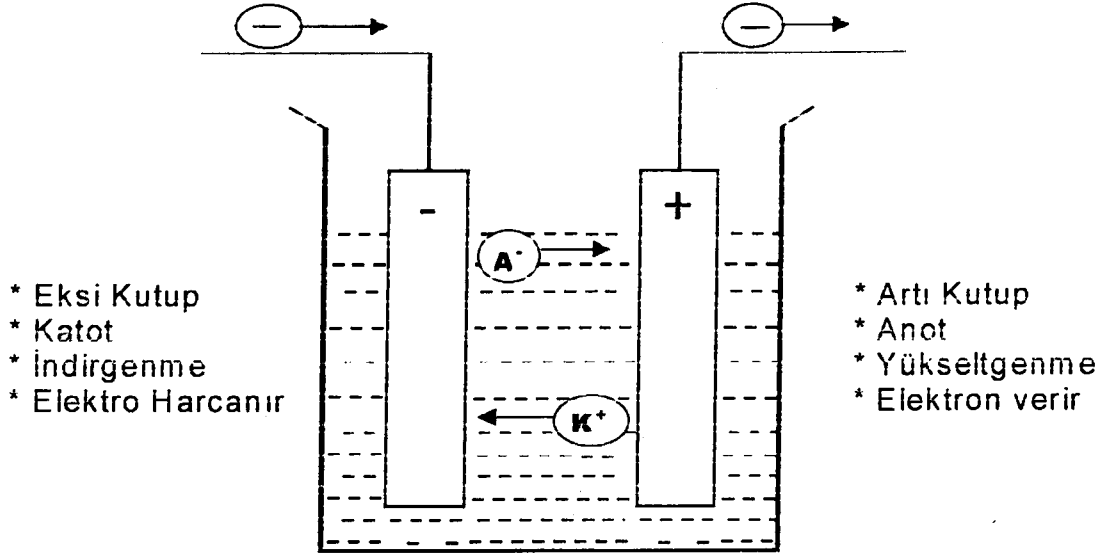
Boya denilen özel kimyasal maddelerle metallerin yüzeyi kaplanarak hava ile irtibatı kesilerek metalin paslanması (oksitlenmesi) engellenmiş olur.

1.4.2.2. Elektrogalvaniz (Metalik kaplama ya da anodik kaplama)

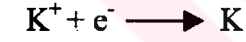
Metalik bir kaplama çeşitli belirgin özellikler göstermelidir. Her şeyden önce koruyucu tabaka koruyacağı metal üzerinde iyi tutunmalı, gözenekli olmamalı, belirli bir mekanik sağlamlık göstermeli ve asıl metale nazaran korozyona daha dayanıklı olmalıdır.

Aşağıdaki elektroliz banyosuna baktığımızda, anot ve katot olmak üzere iki elektrot ve bunların içinde bulunduğu elektrolit çözeltisi bulunur. Katot olarak kaplanacak metal (örneğin demir), anot olarak ise kaplamada kullanılacak metal (örneğin çinko) kullanılır. Elektrolit çözeltisi olarak ise kullanılacak metalin tuzu (çinko klorür) kullanılır.

Anodik kaplamada belli akım ve voltaj altında anot olarak kullanılan metal çözünerek (yükseltgenerek) çözeltiye geçer, açığa çıkan elektronlar devre üzerinden çözelti içindeki katyonlar ($Zn^{+2} + 2e^- \longrightarrow Zn$) kaplanacak metal üzerine indirgenirler.



Şekil 1.13 Elektroliz hücresi



Kasyon



Anyon

Örten metal asıl metale göre daha aktif ise, yani anodik kaplama söz konusu ise, üst tabakanın kırılması halinde dahi alt tabaka korozyona uğramaz. Çünkü yerel pilde üst tabaka eksi kutbu oluşturur, anodik korozyona uğrar, alt tabaka ise değişmez.

1.4.2.3. Katodik kaplama

Katodik koruma tekniği başlıca demir, bakır, kurşun, alüminyum ve bazı alaşımlara uygulanır. Metal veya alaşımlara katodik korunmanın uygulanabilmesi için ya bu metaller sulu bir çözelti içine daldırılmış olmalı veya etrafları ıslak maddelerle sarılmış olmalıdır. Katodik koruma, gömülmüş veya sıvı ortama daldırılmış olan metalik yapıtların korozyon potansiyellerini yeteri kadar elektronegatif olarak korozyon hızının azalması tekniği olarak tanımlanır. Katodik olarak korunması gereken metal yapıtların hemen yakınına bir anot konarak metal yüzeyine koruyucu akım verilir.

Yeraltına gömülmüş borular, betonarme demirleri, gemi hazneleri, su hazneleri (su tankı ve kalorifer tesisleri), keresteyle astarlanmış metaller ve birçok sanayi aletleri katodik olarak korunabilirler. Katodik korunmanın ancak gömülü ve daldırılmış

metallere uygulandığını unutmamak gerekir. Atmosferik korozyona karşı katodik korunma uygulanamayacağı gibi, haznelerin su hattının üzerinde bulunan kısımlarına da uygulanamaz.

1.4.2.4. Pasivasyon

Korozyon üzerine oksijenin etkisi çeşitli ve çok karışıktır. Oksijen veya nitrik asit gibi oksitleyiciler bazı metallerin yüzeyinde görünmeyen bir oksit tabakası meydana getirerek korozyon etkisini azaltırlar. Bu halde metal pasif hale dönüşmüştür denir. Metaller pasif oldukları zaman bir çok bakımdan soy metaller gibi hareket ederler. Örneğin demir, oksijen tabakası ya da bir oksit filmi ile pasifleştirilirse potansiyeli platinin soy potansiyeline yaklaşır ve korozyona karşı dayanıklı olur. Ama pasifleşmeden sorumlu olan bu film kolay kırılır ve koruyucu etkisini kaybedebilir. Ama paslanmaz çeliklerde olduğu gibi demir kromla veya krom ve nikle alaşım yapmış ise, daha kararlı bir pasiflik sağlanabilir. Bu krom alaşımların aktif veya pasif oluşu onların bileşimlerine ve çevrelerine bağlıdır.

1.4.2.5. Daldırma galvaniz

Erime sıcaklığında eritilen çinko metali eriği içine daldırılan demir kaplanmış olur. Elde edilen kaplama homojen olmayıp, kaplama kalınlığı oldukça yüksektir. Genellikle elektrik direklerinde kullanılır.

1.4.2.6 Fosfatlama

Yüksek sürtünme katsayısına sahip olan demir, düşük sürtünme katsayısına sahip olan çinko fosfat veya mangan fosfat ile kaplanarak sürtünmenin az olması gereken bölgelerde kullanılır.

1.4.2.7. Yağlama

Demir yüzeyindeki gözeneklerin büyük olması sebebi ile yağ ile bu yüzey temas ettirilerek demirin yüzeyinde yağ tabakası oluşturulur. Böylece korozyondan korunma etkisi artırılır. Genellikle yağ ile çalışılan makine ve yağlı oto parçalarının bulunduğu ortamlarda kullanılır.



2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Polianilin'in (PAN) elektrokimyasal olarak polimerizasyonu konusunda literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ancak yapılan çalışmalar bir metali kaplamak amacına yönelik olmayıp, daha çok polianilini elektrokimyasal yolla sentezlemektir. Halbuki bizi, bir metali (özellikle demiri) korozyona karşı korumak için yapılan çalışmalar ilgilendirmektedir. Yazık ki bu konuda hiçbir çalışmaya rastlamadık. Yalnız elektrokimyasal yolla yapılan sentezler, polimerin molekül ağırlığı, çözüldüğü ortama, elde edilen filmlerin molekül ağırlıkları ve polianilinin çözünürlüğü gibi çalışmalara rastladık. Önemli görülen bazı çalışmalar, bölümler halinde yazılmış ve tarih sırasına göre özetlenmiştir.

Akira W. ve ark. (1987) yaptıkları bir çalışmada elektrokimyasal yolla elde ettikleri polianilinin molekül ağırlığını Gel Permeation Chromatography (GPC) ile ölçmüşlerdir. Bu polimerin karakterizasyonunun zorluğunu elektrokimyasal yolla elde ettikleri iletken polimerin çözünmemesine bağlamışlardır. İletkenliği polimer iskeletindeki yük transferine bağlamışlar ve kompleksleşmenin çözünürlüğü azalttığını ileri sürmüşlerdir.

Polianilini platin elektrotu üzerinde 0,1M H₂SO₄'deki anilinin 0,1M çözeltisinden ya potansiyometrik ya da potansiyel süpürme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Polimer filmin mavi renkte olduğunu ve tetrahidrofuran (THF) dahil hiçbir çözücüde çözünmediğini bildirmişlerdir. Polimeri çözmek için % 20'lik NaOH'in sulu çözeltisi ile THF hacimce 1:3 oranında karıştırılarak hazırlanan çözelti ile elektrot üzerindeki polimer filmini ekstrakte etmişlerdir. Ekstraksiyon sonucundaki karışım iki faza ayrılmış ve THF fazının ekstraksiyon süresi arttıkça mavi rengin arttığını gözlemlemişlerdir.

Bir saatlik ekstraksiyon sonucundaki fazdan elde ettikleri polimerin molekül ağırlığının 9000 civarında olduğunu bulmuşlar ve THF'de çözünmeyen bir kısmın kaldığını gözlemlemişlerdir. Buradan polianilinin oligomer değil, yüksek molekül ağırlıklı bir polimer olduğuna karar vermişlerdir. Çözünmeyen kısmın molekül ağırlığının 9000'den fazla olduğunu ileri sürmüşlerdir. 24 saatlik ekstraksiyon sonucunda elde edilen ürünün GPC'de değişik pikler verdiği yani geniş bir molekül ağırlık dağılımına sahip olduğu verdikleri GPC kromatogramlarından gözlenmektedir.

Mattoso L. H. C. ve ark.'nın (1994) bildirdiğine göre polianilin kimyasal ve elektrokimyasal sentezi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. (Tang ve ark. 1988, Wei ve ark. 1989, Abc ve ark. 1989).

Mattoso L. H. C. ve ark.'nın (1994) polianilin molekül ağırlığı üzerine elektropolimerizasyon şartlarının etkisini incelemiştir. Sistematik bir çalışmayla ağırlık-ortalama molekül ağırlığı (M_w) üzerine elektropolimerizasyon şartlarının etkili olduğu ve molekül ağırlığını 22000'den 40000 g/mol'a kadar değiştirdiğini ortaya koymuşlardır. M_w üzerindeki bu önemli artışın ancak elektrolit ortamına nötr bir tuz eklemekle mümkün olabileceğini belirtmişlerdir. Örneğin 6M LiCl elektrolit ortamına eklemekle M_w 'nin 160000 g/mol'e çıkabileceğini göstermişlerdir. Son yıllarda iletken polimerlerin molekül ağırlığı dağılımı ve molekül ağırlığı üzerine ilginin arttığını bildirmişlerdir. Bu ilginin, polimerlerin özelliklerinin molekül ağırlıklarına bağlı olmasından kaynaklanmakta olduğunu ve örneğin elektriksel iletkenlik gibi mekanik özelliklerin de genellikle molekül ağırlığının artması ile arttığını bildirmişlerdir. (Wei ve ark. 1989, Dao ve ark. 1989, MacDiarmid ve Epstein 1992)

Mattoso L. H. C. ve ark.'nın (1994) bildirdiğine göre, elektrokimyasal sentez parametrelerini (uygulanan potansiyel, polimerleşme süresi, sıcaklık anilinin derişimi, elektrolit ortamı ve iyonik kuvvet) molekül ağırlığına olan etkisini incelemek için aşağıda verilen koşulları uygulamışlardır. Polimerleşme potansiyeli 0,7V, uygulama süresi 2 dakika, asit derişimi 1M HCl, anilin derişimi 0,5M ve sıcaklık 25°C'dir.

Yukarıdaki koşullara bağlı olarak voltajı 0,7'den 0,95 volta yükselttiklerinde Çizelge 2.1'de verilen sonuçları elde etmişlerdir.

Çizelge 2.1. Potansiyelin Molekül Ağırlığına Etkisi **Mattoso L. H. C. ve ark.(1994)**

E (V,SCE)	M_w	M_n	M_w / M_n
0.70	26700	14500	1.8
0.75	26500	14800	1.8
0.85	24700	13500	1.8
0.95	25900	13500	1.9

Potansiyel arttırıldığı zaman, polimerizasyon ortamında yüksek elektriksel yük olmasına rağmen molekül ağırlığında hafif bir azalma gözlenmiştir (Çizelge 2.1).

Diğer parametrelerin sabit olması koşuluyla 0.70V'da zaman 2 dakikadan 5 dakikaya çıkarıldığında molekül ağırlığının % 30 arttığı görülmüştür. 5 dakikadan sonra polimerin molekül ağırlığı, polimerleşme zamanının artması ile gözlenen kulon sayısının artmasına rağmen sabit kaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 2.2. Zamanın Molekül Ağırlığına Etkisi Mattoso L. H. C. ve ark. (1994)

t (dak.)	M_w	M_n	M_w / M_n
2	26000	14500	1.8
5	34300	16700	2.0
15	34100	16200	2.1
60	33600	15900	2.1

Polimerizasyon sıcaklığı 0 °C'den 44 °C'ye yükseltildiği zaman molekül ağırlığının arttığı gözlenmiştir. Molekül ağırlığının bu şekilde artması tepkime hızının sıcaklığa bağlı olduğu şeklinde yorumlamışlardır. Ayrıca polimerleşme hızı (çoğalma), başlama ve sonlanma hızlarından daha fazla olduğu sonucuna varmışlardır.

Çizelge 2.3. Sıcaklığın Molekül Ağırlığına Etkisi Mattoso L. H. C. ve ark. (1994)

T (°C)	M_w	M_n	M_w / M_n
0	20500	12600	1.6
25	26500	14800	1.8
44	40800	24000	1.7

Anilin konsantrasyonunun molekül ağırlığına etkisini görmek için, 0,1M'dan 0,5M'a yükselttiklerinde ortalama molekül ağırlığının % 52 arttığını gözlemlemişlerdir. Oysa 1,0 M'da ortalama molekül ağırlığının düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Monomer derişimi 1M'a yükseltildiğinde polimer molekül ağırlığının düştüğünü buna karşılık heterojenitenin (M_w/M_n) arttığını gözlemlemişlerdir. Buradan polimerin başlama hızının çoğalma hızından daha büyük olduğuna karar vermişlerdir.

Elde ettikleri sonuçlar Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Anilin Konsantrasyonunun Molekül Ağırlığına Etkisi **Mattoso L. H. C. ve ark. (1994)**

Anilin (M)	M_w	M_n	M_w / M_n
0.1	22500	13600	1.7
0.5	34300	16700	2.0
1.0	<3000	<3000	

Yaptıkları çalışmada, yalıtkan ve iletken olarak geniş kullanım alanına sahip olan polianilin, daha önce çalışmış kimyasal yöntemlerle sentezlediler. Daha sonra çeşitli halojenik asitler, organik asitler ve tuz yapıdaki doping maddeleri kullanılarak doping yaptılar ve elde edilen dopingli polianilin ürünlerinin iletkenliklerini ölçtüler. Bu çalışmada, farklı sentez süreleri, farklı asit derişimleri, farklı dopantlar ve aynı dopantın farklı derişimleri kullanılarak iletkenliğin en iyi olduğu koşulların belirlenmesi amaçlamışlardır **ÇOLAK ve SÖKMEN (1999)**.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Deneyisel çalışma süresince, elektroliz yoluyla demir kaplama esnasında aşağıdaki kimyasallar kullanılmıştır:

<u>Kimyasal Madde Adı-Formülü</u>	<u>Firma Adı-Katalog No</u>
Anilin (C ₆ H ₅ NH ₂)	Carlo Erba – 318753
Hidroklorik asit (HCl)	Carlo Erba – 302626
Trikloro etilen (C ₂ HCl ₃)	Merck – 6.388002
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Merck – 1.06462
Etanol(C ₂ H ₅ OH)	Carlo Erba – 308603

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Çalışma süresince kullanılan cihazlar ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

<u>Cihazın Adı</u>	<u>Özellikleri</u>
Güç Kaynağı	Goldstar GP- 305 (Dc power 0-30 V, 5A)
Dijital Multimetre	Goldstar DM 332 (3 ^{3/4} dijit, 4000 Count)
Metal Mikroskopu	XJZ- 6 China
Spektral	31000C Serisinden 474 nolu Optik Emisyon Spektrometresi
Galvaniz Kalınlık Ölçme Cihazı	Fisher Delta Scope MP
Scanning Elektron Mikroskopu (SEM)	Jcol JXA- 840 A Tarama Elektron Mikroskopu ve Enerji Dağılımlı X- Işınları Spektrometresi (EDS)

3.2. Metod

3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

a) Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi

Hidroklorik asidin derişimleri 0,625-0,500-0,200-0,250-0,100M olan çözeltileri hazırlandı.

b) Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi

Hidrolik asidin % 10'luk çözeltisi hazırlandı.

c) Anilin (C₆H₅NH₂) çözeltisi

Anilin çözeltileri (a)'da belirtilen HCl çözeltileri içerisinde çalışma koşullarına göre 0,25-0,10-0,08-0,01M derişimleri hazırlandı.

d) Etanol (C₂H₅OH) çözeltisi

% 20'lik etanol çözeltisi hazırlandı.

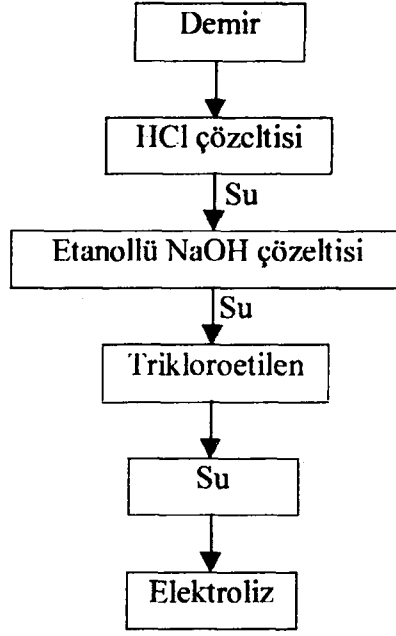
e) Sodyum Hidroksit çözeltisi

Sodyum hidroksit (d)'de belirtilen çözelti ile %10'luk çözeltisi hazırlandı.

3.2.2. Elektropolimerleşme İşlemi

3.2.2.1. Temizleme

Kaplanacak metal (demir) yüzey temizliği için, %10'luk HCl çözeltisine (3.2.1.b) daldırılarak 30 dakika bekletildi. Su ile yıkandıktan sonra etanollü sodyum hidroksit çözeltisine (3.2.1.e) daldırılarak 10 dakika bekletildi. Ardından su ile yıkandı. Sonra olası NaOH kalıntısını nötralleştirmek için hidroklorik asit çözeltisine (3.2.1.b) 2 dakika daldırıldı ve su ile yıkandı. Yüzeydeki olabilecek yağ lekelerini temizlemek için trikloroetilende 15 dakika bekletildi ve çıkarılarak su ile yıkanan numune elektroliz hücresine konuldu.



Şekil 3.1.Kaplanacak metalin temizlenmesi

3.2.2.2. Elektroliz

Demir üzerinde bir PAn filmi oluşturmak üzere (kaplamak) elektrokimyasal yöntem kullanıldı.

Bu yöntem aşağıda açıklandığı şekilde uygulanmıştır. Anilin çözeltisi (3.2.1.c) 250 ml'lik bir beherc (elektroliz banyosu) konuldu. Anot olarak platin tel, (temas yüzeyini arttırmak için platin levha eklendi) katot olarak da, kaplanacak olan demir (temizlenmiş olarak) bağlandı. Daha sonra istenilen şartlara göre voltaj ve akım ayarlanarak, tepkime gereken süre içinde gerçekleştirildi.

3.2.2.3. Metal Mikroskobunda Polimerleşmenin Saptanması

Bölüm 3.2.2.2.'deki yöntemlerle elde edilen numunelerin metal mikroskobu ile fotoğrafları çekilerek kaplamanın görünümü ve metalin kaplanıp kaplanmadığı saptanmaya çalışıldı. Fotoğraflar 1/8 (mavi) ve 1/15 (yeşil) enstantane ile Seagull marka fotoğraf makinesi ile çekildi. Kullanılan metal mikroskobu ile yüzey 315 kez büyütme yapılarak fotoğraflar elde edildi.

3.2.2.4. Scanning electron mycroscopy (SEM) ile kaplama filmlerinin fotoğrafları

Bölüm 3.2.2.2.'deki yöntemlerle elde edilen numuneler TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi Enstrümental Analiz Laboratuarında SEM cihazıyla fotoğrafları kaplamanın yapısı, görünümü ve morfolojisi hakkında bilgiler elde edildi.

3.2.2.5. Kaplama kalınlığının ölçülmesi

Bölüm 3.2.2.2.'deki yöntemlerle elde edilen numunelerin kalınlığı Galvaniz Kalınlık Ölçme Cihazı ile STFA Civata A.Ş. Ceyhan-Adana fabrikasında ölçüldü.



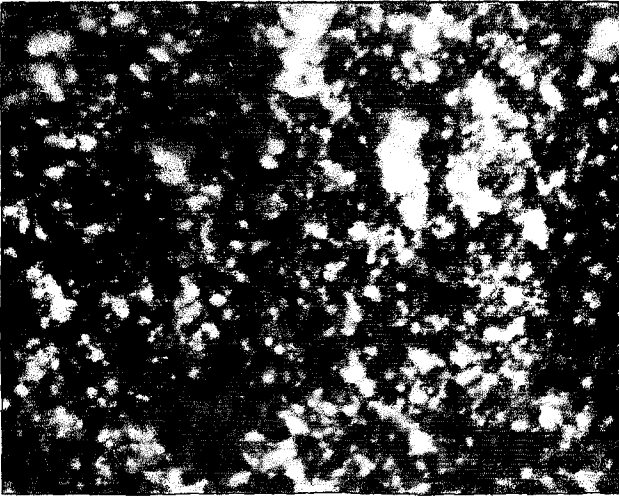
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Korozyon, insanoğluna maddi ve manevi olarak çok fazla zarar verdiği bilinmektedir. Bu yüzden korozyondan korunmak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Ama bu yöntemlerin de kendilerine göre avantajları yanında uzun süre sonra da olsa korozyona uğraması veya yüksek sıcaklıkta bozulması gibi dezavantajlarının olduğu bilinmektedir.

Demiri korozyondan korumak amacıyla farklı ortam ve değişik parametreler kullanılarak elektrokimyasal yöntemle demir yüzeyine anilinin polimerleşmesi gerçekleştirildi. Bu kaplamanın bir diğer amacı da demirin değişik kullanım alanlarında ona dekoratif bir görünüm vermektir. Ayrıca polianilinin iletken (Şekil 1.2) olması nedeniyle, demir kaplansa da iletkenliğini sürdürmesi bakımından bu kaplama önemlidir.

Elektroliz parametreleri olan, voltaj, akım yoğunluğunu ve polimerleşme süresi gibi parametrelerin kaplamaya olan etkisini görmek amacıyla farklı koşullarda çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca ortamın pH'sı, anilin derişimi ve kaplanan demirin metal içeriği de incelenmiştir. Bunların dışında kaplamanın kalitesini incelemek amacıyla "bant testi", "SEM" fotoğrafları, metal mikroskobu ile alınan fotoğraflar ve kaplamanın kalınlığı gibi özellikler de incelenmiştir.

Metal mikroskobu ile çekilen kaplanmış ve kaplanmamış iki demir örneğinin fotoğrafları aşağıdaki şekillerde verilmiştir.

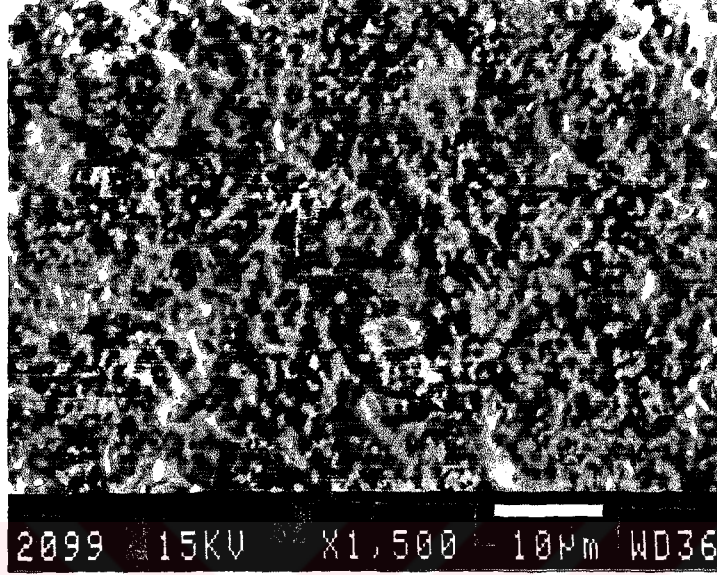


Şekil 4.1. Kaplanmış demir

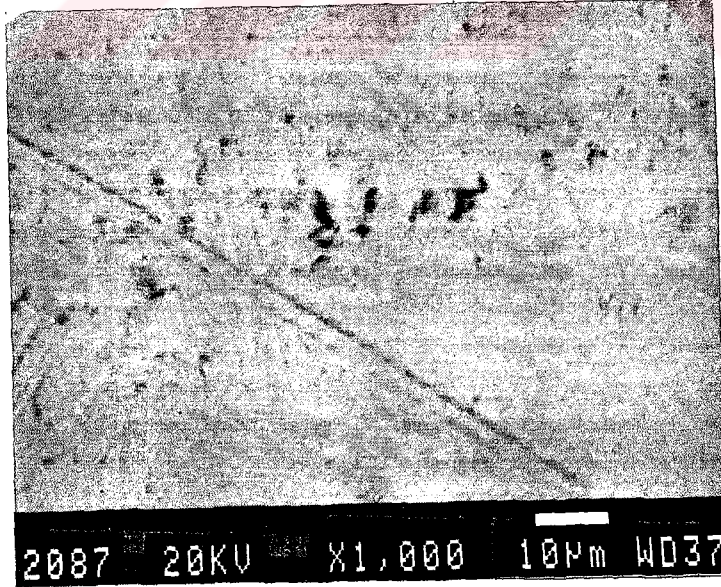


Şekil 4.2. Kaplanmamış demir

Benzer şekilde SEM ile çekilen kaplanmış ve kaplanmamış iki örneğin fotoğrafları da karşılaştırmalı olarak aşağıda verilmiştir.

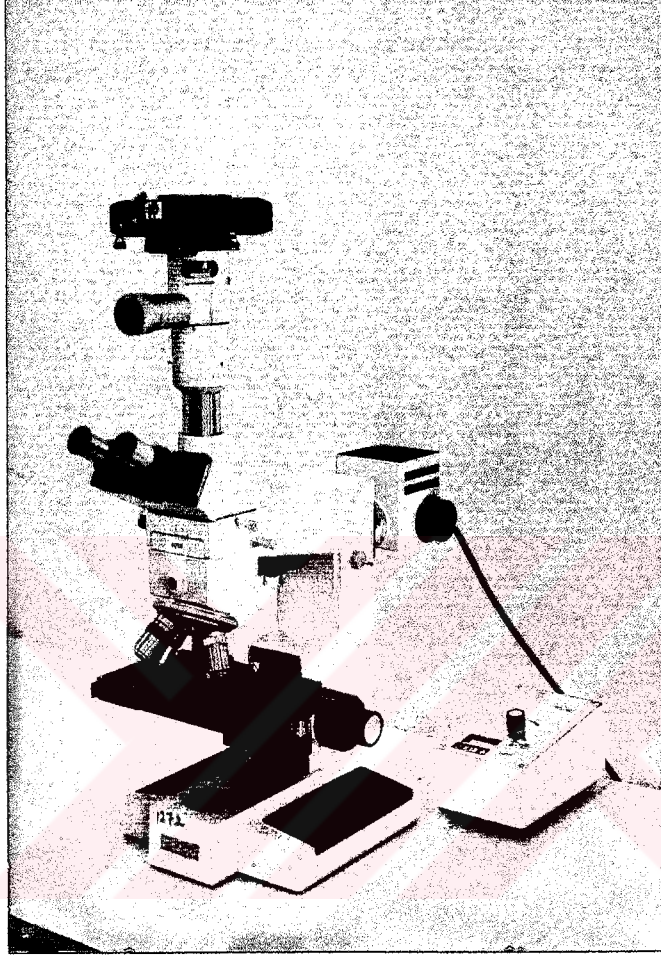


Şekil 4.3. Kaplanmış demir (SEM)



Şekil 4.4. Kaplanmamış demir (SEM)

Ayrıca fotoğrafların çekiminde kullanılan JXZ6 China model metal mikroskobunun fotoğrafı aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.5. JXZ6 Metal mikroskobu

4.1. Voltaj Etkisi

Voltajın kaplama üzerindeki etkisini görmek amacıyla 1,0 ; 1,5 ; 2,5 volta örnekler hazırlanmıştır. Bu örneklerin hazırlanma koşulları ve kaplamannın kalınlığı Çizelge 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Ayrıca bu çizelgelerde verilen örneklerin fotoğrafları Şekil 4.6; 4.7 ; 4.8 ; 4.9 ; 4.10'de verilmiştir.

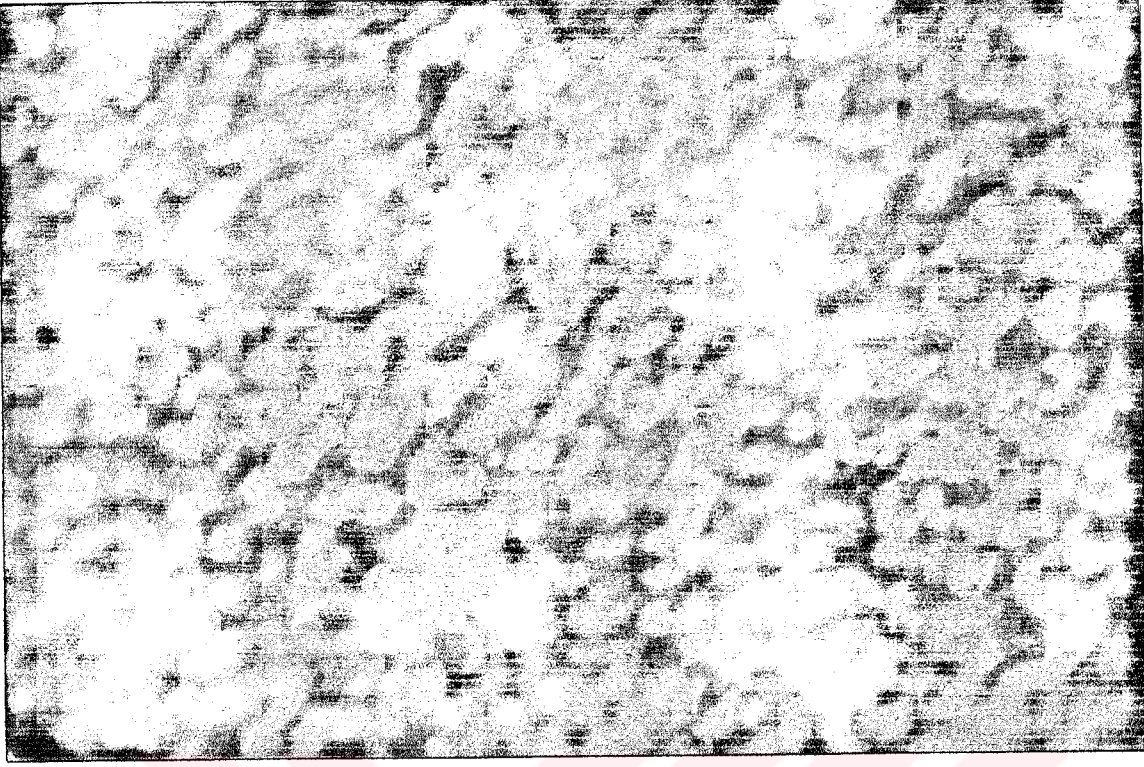
Çizelge 4.1. Elektropolimerizasyona voltajın etkisi

Numune	Voltaj (V)	Akım (A)	Anilin Derişimi (M)	Asit Derişimi (M)	Zaman (Saat)	Kaplama kalınlığı (μm)
1/1	1,0	1,0	0,01	0,10	24	8-9
8	1,5	1,0	0,01	0,10	24	10-11
6/1	2,5	1,0	0,01	0,10	24	10-11

Diğer parametreler sabit olmak koşulu ile, voltaj değiştirilerek elde edilen numunelerin fotoğrafları (Şekil 4.6; 4.7; 4.8) incelendiğinde, numune 1/1, numune 6/1 ve numune 8'un aynı özelliğe sahip olduğu gözlenmektedir. Bu üç numunenin fotoğrafları da göstermektedir ki, kaplamanın mükemmel, düzenli, pürüzü az ve homojen olduğu gözlenmektedir. Bu da bize gösteriyor ki, Çizelge 4.1'de verilen koşullarda voltaj yükseltmenin kaplamaya fazla bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.6. Numune 1/1'in fotoğrafı



Şekil 4.7. Numune 8'in fotoğrafı



Şekil 4.8. Numune 6/1'in fotoğrafı

Çizelge 4.2. Yüksek derişimde elektropolimerizasyona voltajın etkisi

Numune	Voltaj (V)	Akım (A)	Anilin Derişimi (M)	Asit Derişimi (M)	Zaman (Saat)	Kaplama kalınlığı (μm)
30	1,0	1,0	0,10	0,25	24	9-10
31	1,5	1,0	0,10	0,25	24	8-10

Anilin derişimi ve asit derişimi artırıldığında voltaj etkisinin negatif yönde daha da arttığı bilinmektedir. Ayrıca hidrojen iyonunun en yüksek iletkenliğe sahip olduğunu düşündüğümüzde çözeltilinin iletkenliğinin artması kaçınılmaz olacaktır. Elektron iletimini sağlayan iyonların artmasının polimerizasyon hızının artmasına ve dolayısıyla kaplamanın düzensizleşmesine neden olduğu düşünülmektedir. Çizelge 4.2 incelendiğinde aynı voltajda ancak daha yüksek anilin derişimi ve asit derişimi uygulandığında kaplamanın düzensizleştiği Şekil 4.9; 4.10'deki fotoğraflardan açıkça görülmektedir (Şekil 4.6; 4.7 ve 4.8'ü, Şekil 4.9 ve 4.10 ile karşılaştırmız).



Şekil 4.9. Numune 30'un fotoğrafı



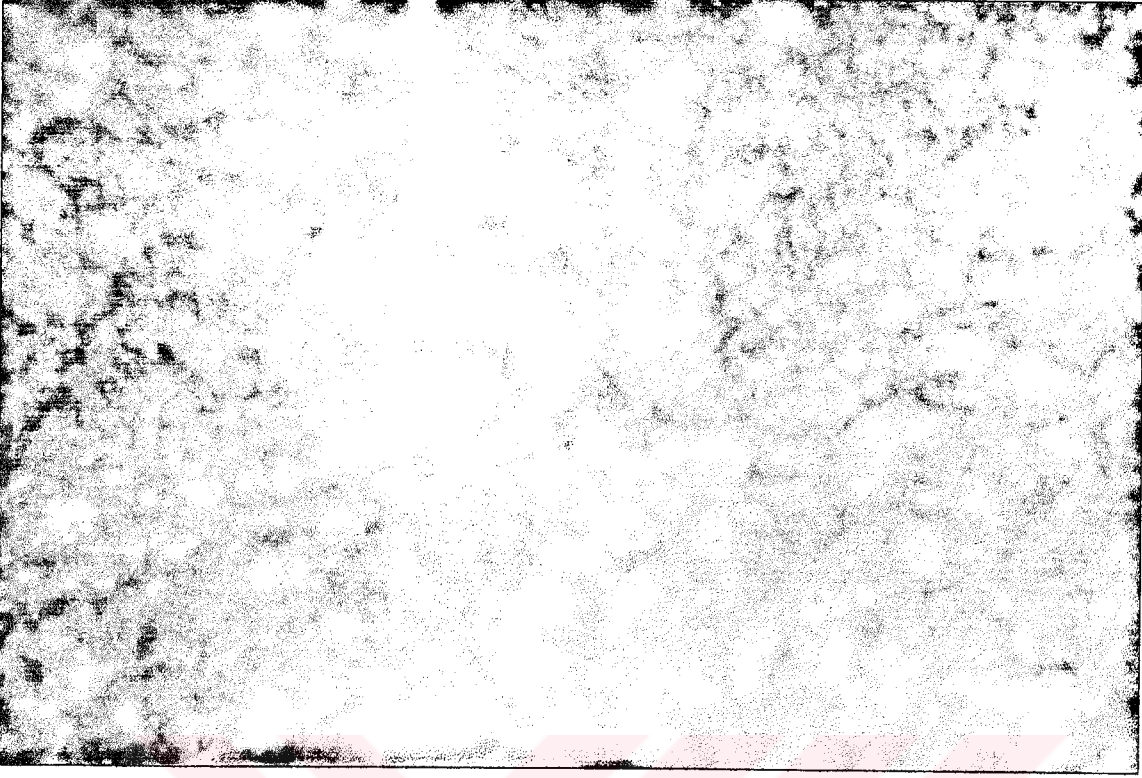
Şekil 4.10. Numune 31'in fotoğrafı

4.2. Akım Etkisi

Akımın kaplama üzerinde etkisini görmek amacıyla iki örnek çalışıldı (Numune 45 ve Numune 46). Bu iki örneğin hazırlandığı koşullar Çizelge 4.3'de, fotoğrafları ise Şekil 4.11 ve 4.12'de verilmiştir. Akımın çok yükseltilmesi durumunda kaplamanın iyi olmadığı ve bazı bölgelerin kaplanmadığı Şekil 4.12.'de açıkça görülmektedir (Kırmızı noktalar paslanmayı göstermektedir).

Çizelge 4.3 Elektropolimerizasyona akımın etkisi

Numune	Voltaj (V)	Akım (A)	AnilinDerişimi (M)	Asit Derişimi (M)	Zaman (Saat)	Kaplama kalınlığı(µm)
46	1,0	1,05	0,08	0,20	48	18
45	1,0	3,03	0,08	0,20	48	15



Şekil 4.11 Numune 46'nın fotoğrafı



Şekil 4.12. Numune 45'in fotoğrafı

4.3. Asit Derişiminin Etkisi

Asit derişiminin etkisini görmek amacıyla 5 örnek çalışıldı (numune 1/1, 8, 23, 30, 31). Daha rahat bir karşılaştırma yapabilmek için bu örneklerin çalışma koşulları Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Elektropolimerizasyona anilin ve asit derişimlerinin ve voltajın etkisi

Numune	Voltaj (V)	Akım (A)	Anilin Derişimi (M)	Asit Derişimi (M)	Zaman (Saat)	Kaplama kalınlığı (μm)
1/1	1,0	1,0	0,01	0,10	24	8-9
30	1,0	1,0	0,10	0,25	24	9-10
8	1,5	1,0	0,01	0,10	24	10-11
31	1,5	1,0	0,10	0,25	24	8-10
23	1,5	1,0	0,10	0,50	24	10-14

Numune 1/1 ve 30 (Şekil 6 ve Şekil 9) ile numune 8 ve 31 (Şekil 7 ve Şekil 10) karşılaştırıldığında asit derişiminin 0,10'dan 0,25M'a çıkması ile kaplamanın daha kaba ve düzensiz olduğu açıkça görülmektedir. Hatta numune 8; 31 ve 23 kendi aralarında karşılaştırıldığında asit derişiminin (0,10 ; 0,25 ; 0,50M) artması ile kaplamanın gittikçe düzensizleştiği görülmektedir (Şekil 4.7; Şekil 4.10; Şekil 4.13).

Elde edilen sonuçlar ışığında asit derişiminin artması (ortamın asitliği) kaplamanın düzensizleşmesine neden olmaktadır. Ayrıca asit derişiminin fazla olması demirin daha hızlı çözünmesine sebep olmaktadır. Bu da kaplamanın yavaşlamasına ya da kaplanmamasına neden olmaktadır.



Şekil 4.13. Numune 23'ün fotoğrafı

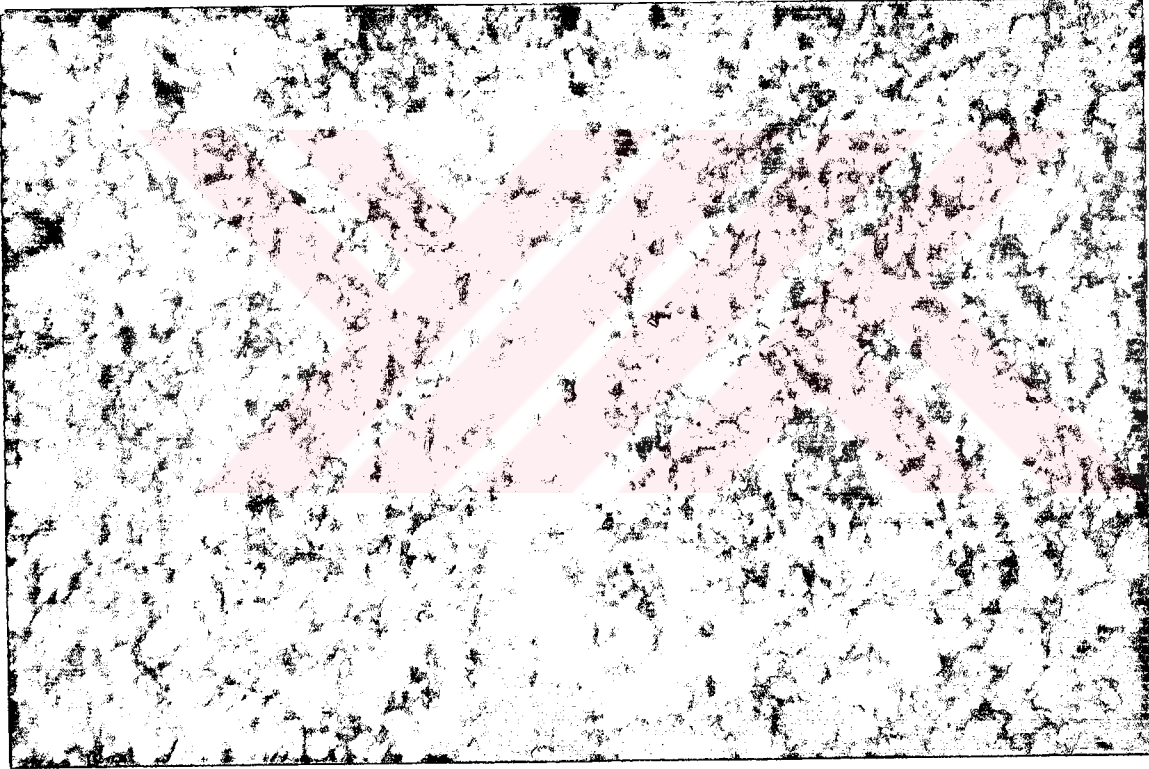
4.4. Polimerleşme Süresinin Etkisi

Diğer parametreler sabit tutularak, polimerleşme süresini iki katına çıkartmakla kaplamanın nasıl değiştiğini görmek üzere 4 örnek çalışıldı. Bu örneklerin hazırlanma koşulları Çizelge 4.5'de verilmiştir.

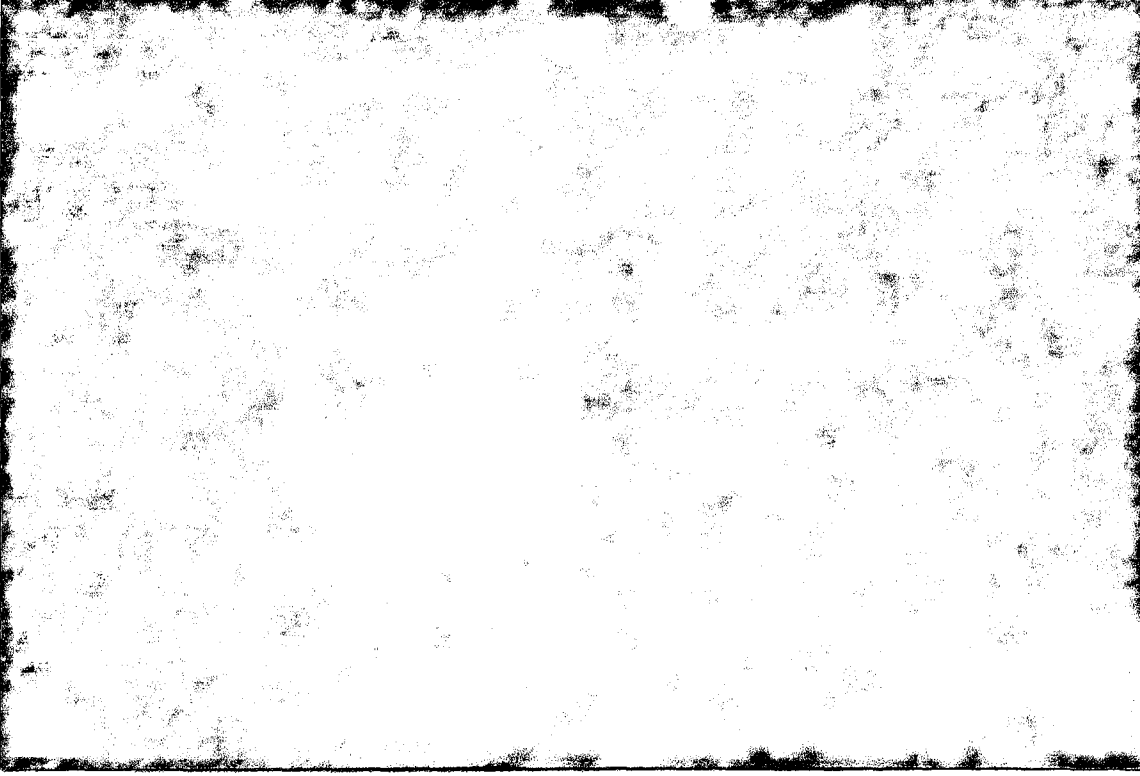
Çizelge 4.5. Elektropolimerizasyona polimerleşme süresinin etkisi

Numune	Voltaj (V)	Akım (A)	Anilin Derişimi (M)	Asit Derişimi (M)	Zaman (Saat)	Kaplama kalınlığı(μm)
1/1	1,0	1,0	0,01	0,1	24	8-9
4	1,0	1,0	0,01	0,1	48	8-9
8	1,5	1,0	0,01	0,1	24	10-11
9/1	1,5	1,0	0,01	0,1	48	8-9
6/1	2,5	1,0	0,01	0,1	24	10-11
7	2,5	1,0	0,01	0,1	48	7-8

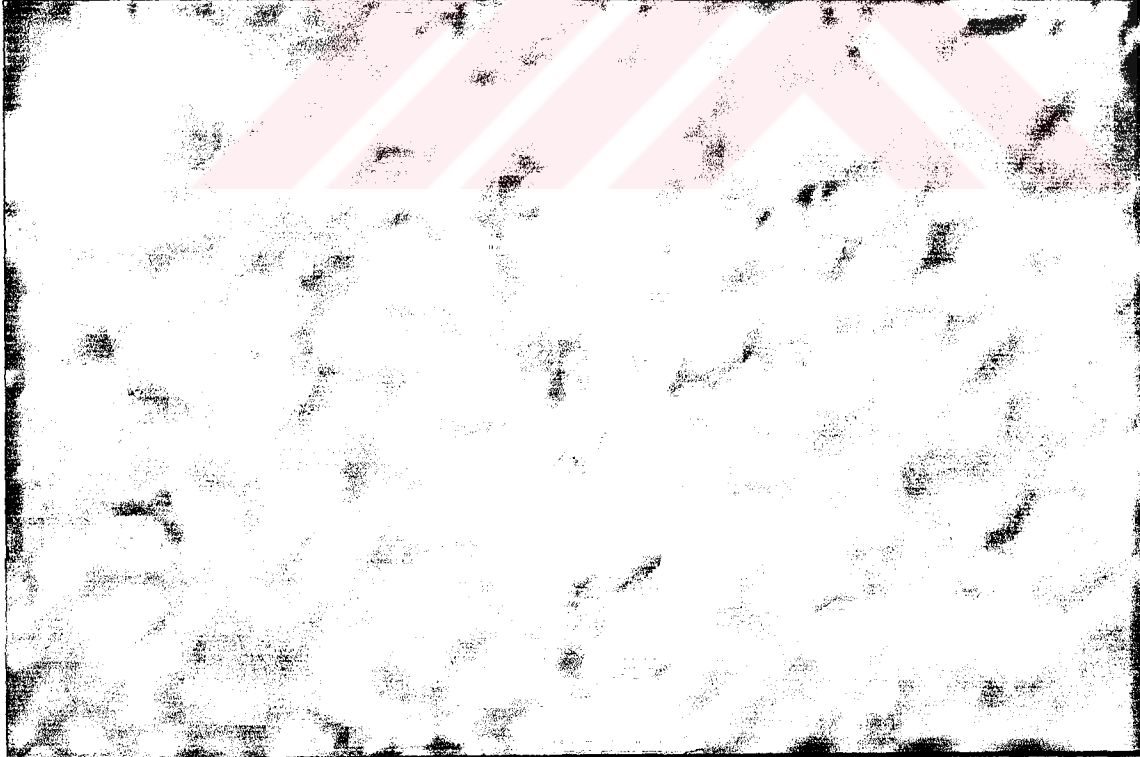
Çizelge 4.5.'de görüldüğü üzere ister 1,0 voltluk potansiyel altında (Şekil 4.6 ve Şekil 14), ister 1,5 voltluk potansiyel altında (Şekil 4.7 ve Şekil 4.15) ya da 2,5 voltluk potansiyel altında (Şekil 4.8 ve Şekil 4.16) polimerleşme süresini iki katına çıkartmakla ne kaplama kalınlığında ne de kaplama kalitesinde önemli bir fark olmadığı şekillerde verilen fotoğraflardan görülmektedir. Ancak 2,5 voltluk gerilimde yapılan deneylerde Numune 7'nin fotoğrafı kötü çekilmiş ve kaplamanın kalınlığı daha azdır (Bakınız Çizelge 4.5).



Şekil 4.14. Numune 4'ün fotoğrafı



Şekil 4.15. Numune 9/1'in fotoğrafı



Şekil 4.16. Numune 7'nin fotoğrafı

4.5. Kaplanan Örneklerin Element İçeriği

Krom yüzdesi yüksek (%17,96) olan numune 4 ile krom oranı düşük (% 0.3020) olan numune 2 aynı koşullarda kaplandı. Elde edilen kaplama örneklerinin fotoğrafları Şekil 4.14 ve Şekil 4.17'de verildi. Bu iki örneğin fotoğrafları karşılaştırıldığında her iki örneğin de iyi kaplandığı gözlenmektedir. Buradan da element içeriği (Çizelge 4.6) ve krom içeriğinin fazla olmasının kaplamayı olumsuz yönde etkilemediği sonucuna varıldı.

Çizelge 4.6. Element içeriği farklı olan iki demir örneğinin kaplanma koşulları

Metal	C	Mn	S	P	Si	Cr	Ni
M-1	0,0621	0,5133	0,0022	0,0264	0,5183	17,9600	0,0000
M-3	0,2220	0,8300	0,0100	0,0130	0,0210	0,3020	0,0220

Metal	Numune	Voltaj (V)	Akım (A)	Anilin Derişimi (M)	Asit Derişimi (M)	Zaman (Saat)	Kaplama kalınlığı (μm)
M-1	4	1,0	1,0	0,01	0,1	48	8-9
M-3	2	1,0	1,0	0,01	0,1	48	20-21



Şekil 4.17. Numune 2'nin fotoğrafı

Element içerikleri farklı olmasına rağmen demir örneği içindeki element yüzdesi bariz bir şekilde birbirinden çok farklı olmadığı, hatta element yüzdeleri safsızlık düzeyinde olan üç örnek daha çalışıldı (numune 37, 38, 39). Bu örneklerin metal içerikleri ve kaplama koşulları Çizelge 4.7’de, fotoğrafları ise Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20’de verilmiştir.

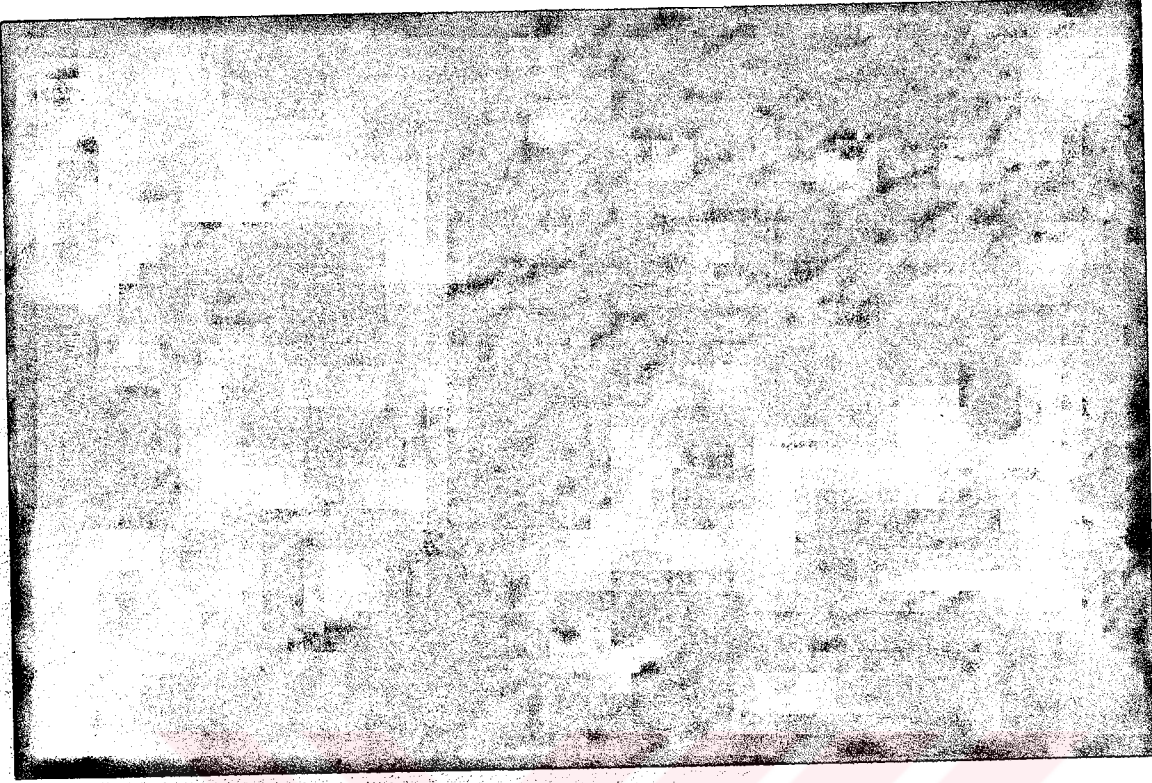
Çizelge 4.7. Element içeriği farklı olan üç demir örneğinin kaplanma koşulları

Metal	C	Mn	S	P	Si	Cr	Ni
M-4	0,5250	0,8980	0,0050	0,0220	0,2410	1,0600	0,2400
M-5	0,2810	0,7870	0,0180	0,0130	0,3200	1,0500	0,2180
M-6	0,3800	1,2400	0,0260	0,0440	0,2200	0,0000	0,0000

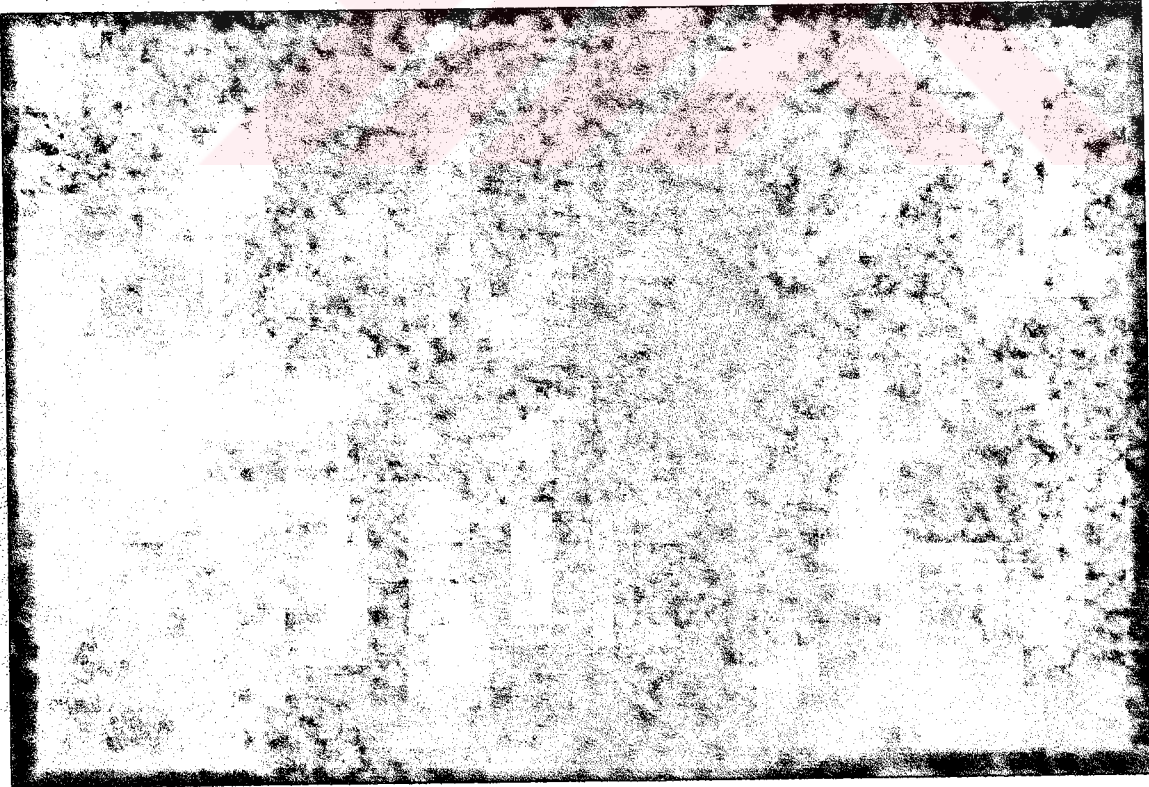
Metal	Numune	Voltaj (V)	Akım (A)	Anilin Derişimi (M)	Asit Derişimi (M)	Zaman (Saat)	Kaplama kalmılığı (μm)
M-4	37	1,0	1,0	0,25	0,625	48	7-8
M-5	38	1,0	1,0	0,25	0,625	48	3-6
M-6	39	1,0	1,0	0,25	0,625	48	7-11



Şekil 4.18. Numune 37’nin fotoğrafı



Şekil 4.19. Numune 38'in fotoğrafı



Şekil 4.20. Numune 39'un fotoğrafı

Safsızlık düzeyinde farklı elementler içeren demirin iyi düzeyde kaplanabileceği Şekil 4.18; 4.19 ve 4.20'de görülebilir. Ancak Şekil 4.19'deki kaba görünüm elektrik kesilmesinden kaynaklanmaktadır. Aynı içeriğe sahip bir başka örnek olmadığı için deney tekrarlanamamıştır.

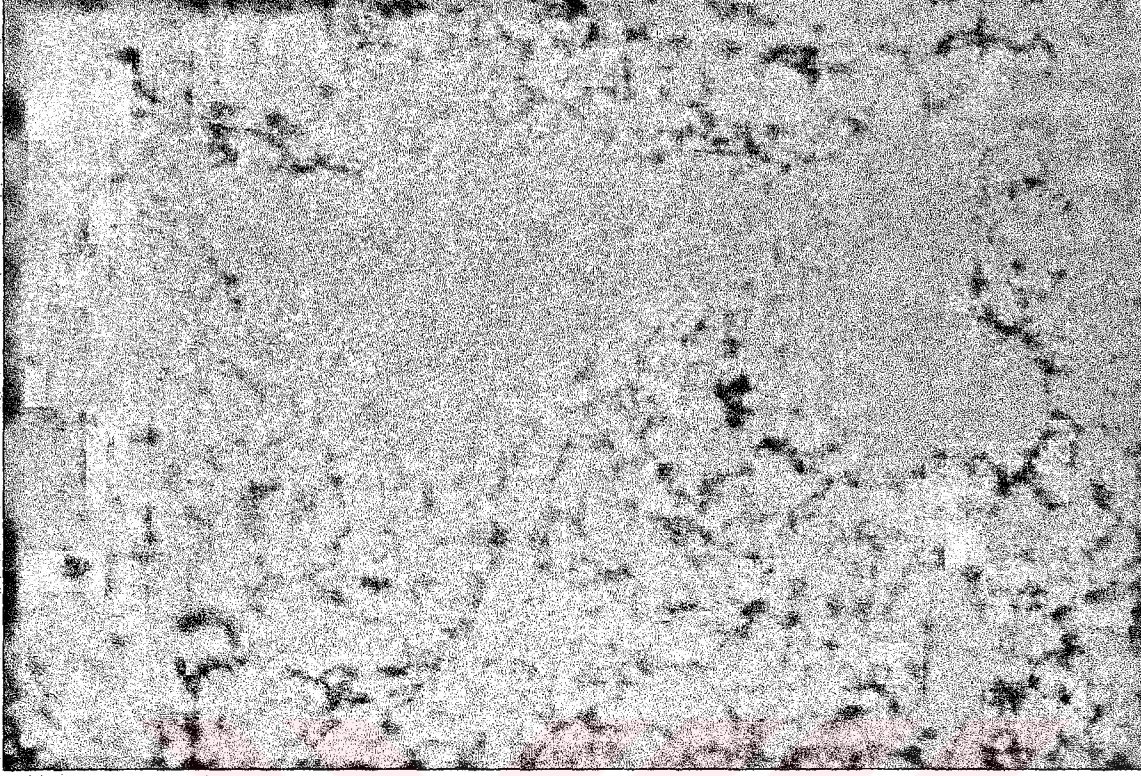
Ayrıca krom içerikleri birbirine yakın (%17,96 ve %18,19), fakat nikel içerikleri oldukça farklı (%0,00 ve %9,24) olan iki örnek (Numune 1/1= Numune 4 ve Numune 33/1) çalışıldı. Bu iki örneğin kaplanma koşulları Çizelge 4.8'de, bu örneklerin fotoğrafları ise Şekil 4.6; 4.14 ve 4.21'da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Element içeriği farklı olan iki demir örneğinin kaplanma koşulları

Metal	C	Mn	S	P	Si	Cr	Ni
M-1	0,0621	0,5133	0,0022	0,0264	0,5183	17,9600	0,0000
M-2	0,0300	1,6000	0,0050	0,0290	0,5400	18,1900	9,2400

Metal	Numune	Voltaj (V)	Akım (A)	Anilin Derişimi (M)	Asit Derişimi (M)	Zaman (Saat)	Kaplama kalınlığı (µm)
M-1	1/1	1,0	1,0	0,01	0,1	24	8-9
M-1	4	1,0	1,0	0,01	0,1	48	8-9
M-2	33/1	1,0	1,0	0,01	0,1	72	Ölçülemedi

Şekil 4.6 ve Şekil 4.14, Şekil 4.21 ile karşılaştırıldığında Şekil 4.6 ve Şekil 4.14'da verilen nikel içeriği %0,00 olan örneğin daha iyi kaplandığı görülmektedir. Ancak nikel içeriği %9,24 olan numune 33/1'in de (Şekil 4.21) iyi kaplandığı görülmektedir. Buradan farklı element içeriği olan demir örneklerinin polianilinle iyi bir şekilde kaplanabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.21. Numune 33/1'in fotoğrafı

4.6. Tekrarlanabilirlik

Kaplamanın aynı koşullarda fakat farklı zamanlarda yapılması durumunda kaplama özelliklerinde nasıl bir değişiklik olacağını görmek için, aynı demir numunesi (M-1) iki deney arasında en az üç ay olmak üzere farklı voltajlarda (1,0; 1,5 ve 2,5) üç ayrı deney yapıldı. Elde edilen sonuçlar ve element içeriği Çizelge 4.9'da verildi.

Çizelge 4.9. Tekrarlanabilirlik

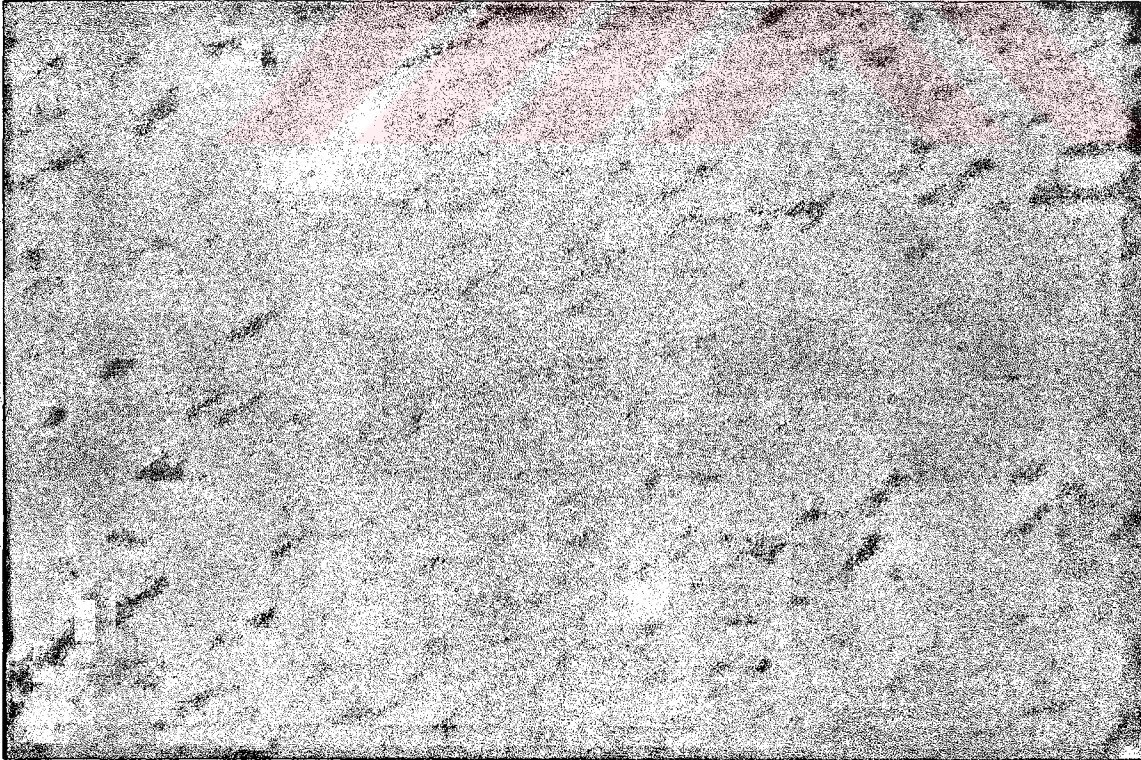
Metal	C	Mn	S	P	Si	Cr	Ni
M-1	0,0621	0,5133	0,0022	0,0264	0,5183	17,9600	0,0000
M-2	0,0300	1,6000	0,0050	0,0290	0,5400	18,1900	9,2400

Metal	Numune	Voltaj (V)	Akım (A)	Anilin Derişimi (M)	Asit Derişimi (M)	Zaman (Saat)	Kaplama kalınlığı (μm)
M-1	1/1	1,0	1,0	0,01	0,1	24	8-9
M-1	1/2	1,0	1,0	0,01	0,1	24	8-9
M-1	9/1	1,5	1,0	0,01	0,1	48	8-9
M-1	9/2	1,5	1,0	0,01	0,1	48	8-9
M-1	6/1	2,5	1,0	0,01	0,1	24	10-11
M-1	6/2	2,5	1,0	0,01	0,1	24	10-11
M-2	33/1	1,0	1,0	0,01	0,1	72	Ölçülemedi
M-2	33/2	1,0	1,0	0,01	0,1	72	Ölçülemedi
M-2	33/3	1,0	1,0	0,01	0,1	72	Ölçülemedi

Numune 1/1 ve Numune 1/2'e ait olan Şekil 4.6 ve Şekil 4.22'de verilen fotoğraflar karşılaştırıldıklarında aynı sonucun elde edildiği görülmektedir. Benzer şekilde Numune 9/1 ve Numune 9/2'e ait olan Şekil 4.15 ve Şekil 4.23'de verilen fotoğraflar ile yine aynı element içeriğine sahip Numune 6/1 ve Numune 6/2'e ait olan Şekil 4.8 ve Şekil 4.24'da verilen fotoğraflar kendi aralarında karşılaştırıldıklarında benzer sonuçlar verdiği görülmektedir.



Şekil 4.22. Numune 1/2'nin fotoğrafı



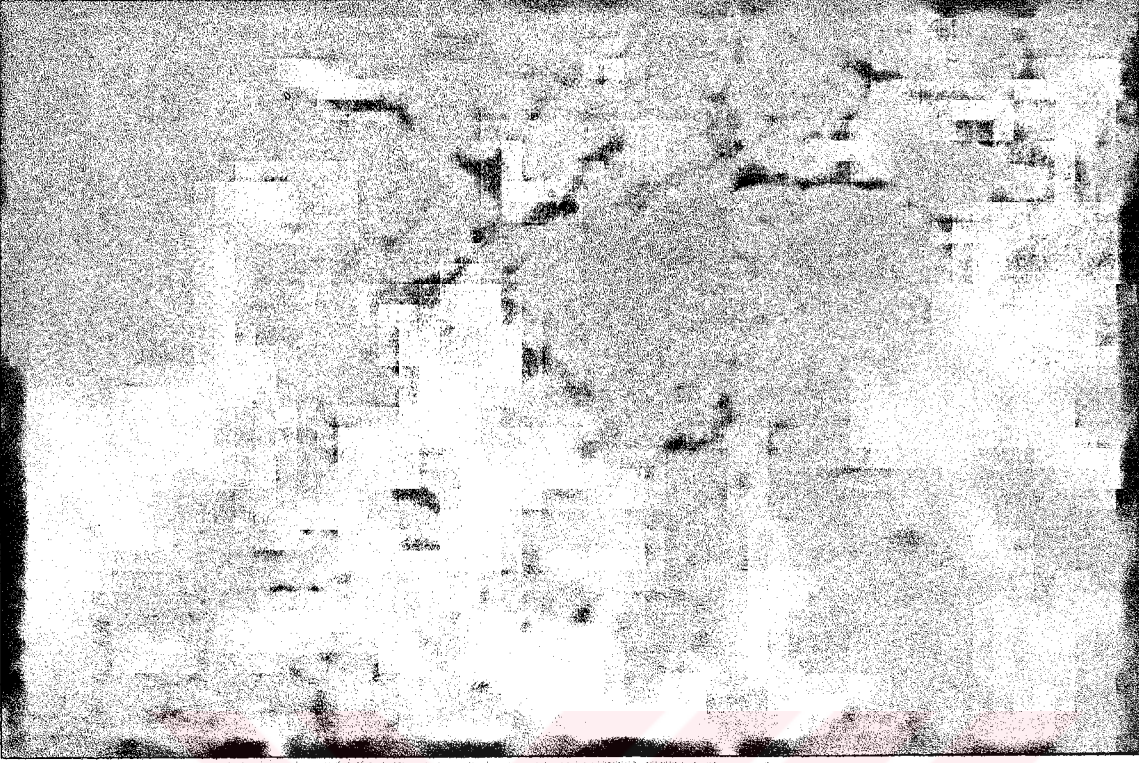
Şekil 4.23. Numune 9/2'in fotoğrafı



Şekil 4.24. Numune 6/2'in fotoğrafı

Element içeriği farklı olan (M-2) bir diğer numunenin aynı koşullarda fakat farklı zamanlarda üç deneyi de yapıldı. Buradan elde edilen sonuçlar ve element içeriği Çizelge 4.9'a eklendi.

Farklı element içerikte (M-2) olan üç örneğin fotoğrafları ise Şekil 4.21; Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'de verildi. Bu fotoğraflardan görüldüğü üzere görüntü olarak aynı olmasına rağmen kaplama kalitesinin iyi olmadığı gözlenmektedir. M-2'nin içeriğine bakıldığında (Cr-18, Ni-9) bu örneğin piyasada satılan Cr/Ni : 18/10 çeliğine benzediği ve bu çeliğin paslanmaz olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla bu tür bir çeliğin kaplanmasına gerek olmadığı aşıkardır. Ancak kaplama kalitesinin kötü oluşu nikel içeriğinden kaynaklanıp, kaynaklanmadığı bilinmemektedir.



Şekil 4.25. Numune 33/2'nin fotoğrafı



Şekil 4.26. Numune 33/3'ün fotoğrafı

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu araştırma, bir demir parçasının (safsızlık içerse de) düşük asit ve anilin derişiminde ve yaklaşık 1,0 volt gerilim altında mükemmel bir şekilde kaplanabileceğini göstermiştir. Her ne kadar değişik voltaj, değişik akım yoğunluğu, değişik polimerleşme süresi ve değişik asit derişimlerinde çalışıldı ise de bu tür çalışma kaba olarak gerçekleştirilmiştir. Yukarıda sayılan parametrelerin kaplamaya nasıl etki yaptığı bilinmek isteniyorsa, daha ayrıntılı bir çalışma yapılmasının gerekliliği ortadadır. Bu çalışmanın başarısı korozyona uğramaya elverişli olan demir gibi bir metalin, elektrokimyasal yolla, doğa koşullarına dirençli olan polianilinle kaplanmasıdır. Bu çalışmanın daha ileri boyutlarda araştırılması gerekliliğine inanıyoruz. Bu çalışma ileride yapılacak araştırmalara önemli bir kaynak oluşturacağını görmek bizi mutlu edecektir.

KAYNAKLAR

- ABE, M., OHTANI, A., UMEMOTO, Y., AKIZUKI, S., EZOE, M., HIGUZHI, H., NAKAMOTO, K., OKUNO, A., NODA, Y. 1989. Soluble and High Molecular Weight Polyaniline. **J. Chem. Soc. Chem. Comm.** 22:1736-1738
- AKHTAR, M., WEAKLIEM, H. A., PAISTE, P. M., GAUGHAN, K. 1988. Polyaniline Thin Film Electrochromic Devices, **Synthetic Met.**, 26 (3) : 203-208
- AKIRA, W., KUNIO, M., YASUNORI, I., YOSHIRO, N. 1987. Molecular Weight of Elektropolymerized Polyaniline, **J. Chem. Soc. Chem. Comm.** 1 : 3-4
- AKOVALI, G. 1984. **Temel ve Uygulamalı Polimer**. A.Ü. F.F. Basımevi. Ankara. 442s.
- BİLGİN(SÖKMEN), B. 1997. **Polianilin Sentezi ve İletkenliğinin Arttırılması**. M.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi. Antakya. 70s.
- BIDAN, G., GENIES, E. M., LAPKOWSKI, M. 1988. Modification of Polyaniline Films with Heteropolyanions-Electrocatalytic Reduction of Oxygen and Protons. **J. Chem. Soc. Chem. Comm.**, (8) : 533-535
- CARROTHER, W. H. 1929. An Introduction to the General Theory of Condensation Polymers. **J. Am. Chem. Soc.**, 51: 2548-2559
- ÇOLAK, N. 1984. **Pruitt-Baggett Katalizörü ile Propilen Oksitin Stereospesifik Polimerleşmesi**, D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Anabilim Dalı. Doktora Tezi. Diyarbakır. 128s.
- DAO, L. H., LECLERC, M., GUAY, J., CHEVALIER, J.W. 1989. **Synthetic Met.**, 29 :E377
- DIAZ, A. F., LOGAN, J. A. 1980. Electroactive Polyaniline Films, **J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.**, 111 (1) : 111-114
- FLORY P.J. 1953. **Principles of Polymer Chemistry, Chapter II** Cornell Univesity Press. Ithaca and London. New York. 672s.
- GENIES, E. M., SYED, A. A., TSINTAVIS, C. 1985. Electrochemical Study of Polyaniline in Aqueous and Organic Medium-Redox and Kinetic-Properties, **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, 121 (1-4) : 181-186
- GENIES, E. M., LAPKOWSKI, M., SANTIER, C. ,VIEIL, E. 1987. Polyaniline, Spectroelectrochemistry, Display and Battery, **Synthetic. Met.**, 18 (1-3) : 631-636

- GHOLAMIAN, M., CONTRACTOR, A. Q., SUNDARAM, J. 1987. Oxidation of Formic-Acid of Polyaniline-Coated and Modified-Polyaniline-Coated Electrodes, *Langmuir*, 3 (5) : 741-744
- GOTTESFELD, S., REDONDO, A. 1987. On the Mechanism of Electrochemical Switching in Films of Polyaniline, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 134 (1) : 271-272
- HABIB, M. A. 1988. Electrogravimetric Characterization of Electrochromic Polyaniline Film Surface, *Langmuir*, 4 (6) : 1302-1304
- HAGIWARA, T., YAMAURA, M., IWATA, K. 1988. Thermal-Stability of Polyaniline, *Synthetic Met.*, 25 (3) : 243-252
- HUANG, W. S., HUMPREY, B. D., MACDIARMID, A. G. 1986. Polyaniline, a Novel Conducting Polymer-Morphology and Chemistry of Its-Oxidation and Reduction in Aqueous-Electrolytes, *J. Chem. Soc. Faraday T*, 82(P8): 2385
- JIANG, R. Z., DONG, S.J. 1989a. Spectroscopy and Electrochemistry of Polyaniline in Non-Aqueous Solution, *J. Chem. Soc.-Faraday T*, 85 (JUL) : 1575-1584
- JIANG, R. Z., DONG, S.J. 1989b. Chromatic Reaction of Polyaniline Film and Its Characterization, *J. Chem. Soc.-Faraday T*, 85 (JUL) : 1585-1597
- KANEKO, M., NAKAMURA, H. 1985. Photoresponse of a Liquid Junction Polyaniline Film, *J. Chem. Soc. Chem. Comm*, (6) : 346-347
- KITANI, A., IZUMI, J., YANO, J., HIROMOTO, Y., SASAKI, K. 1984. Basic Behaviors and Properties of the Electrodeposited Polyaniline, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (8) : 2254-2257
- KOBAYASHI, T., TAMURA, H., YONEYAMA, H. 1984. Polyaniline Film-Coated Electrodes As Electrochromic Display Devices, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 161 (2) : 419-423
- KOST, K. M., BARTAK, D. E., KAZEE, B., KUWANA, J. 1988. Electrodeposition of Platinum. Microparticles into Polyaniline Films with Electrocatalytic Applications, *Anal. Chem.*, 80 (21) : 2379-2384
- MACDIARMID, A. G., MU, S. L., HALPERN, M., CHIANG, J. C., SOMASIRI, N. L. D., WU, W. Q., YANIGER, S. I., HUANG, W. S. 1985a. Polyaniline-Inter Conversion of Metallic and Insulating Forms, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 121 (1-4) : 173-180
- MACDIARMID, A. G., SOMASIRI, N. L. D., WU, W. Q., MU, S. L. 1985c. Electrochemical Characteristics of Polyaniline Cathodes and Anodes in Aqueous-Electrolytes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 121 (1-4) : 187-190

- MACDIARMID, A. G., EPTEIN, A. J. 1992. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, 247: 565
- MATTASO, L. H., FARIA, R. M., BULHOES, L. O. S., MACDIARMID A. G. 1994. Influence of Electropolymerization Conditions on the Molecular Weight of Polyaniline, **Polymer**, 35(23) : 5104-5108
- MENGOLI, G., MUSIANI, M. M., PLETCHER, D., VALCHER, S. 1987. Studies of Zn/ZnCl₂ Zn/ZnBr₂ Polyaniline Batteries .1., **J. Appl. Electrochem**, 17 (3) : 515-524
- NOUFI, R., NOZIK, A. J., WARREN, L. F., WHITE, J. 1982. Enhanced Stability of Photo-Electrodes with Electrogenenerated Polyaniline Films, **J. Electrochem. Soc.**, 129 (10) : 2261-2265
- OSAKA, T., NAOI, K. 1988. Electroactive Polyaniline Deposit from a Nonaqueous Solutions, **J. Electrochem. Soc.**, 135 (2) : 539-540
- PAUL, E. W., RICCO, A. J., WRIGHTON, M. S. 1985. Resistance of Polyaniline Films As a Function of Electrochemical Potential and the Fabrication of Polyaniline-Based Microelectronic Devices, **J. Phys. Chem**, 89 (8) : 1441-1447
- PORTER, T.L., LEE, C.Y., WHEELER, B.L., CAPLE, G. 1991. Scanning Tunelling Microscopy Studies of Substituted Polyaniline Thin Films. **J. Vac. Sci. Technol. A**, 9 (3) : 1452-1456.
- PRON, A., GENOUD, F., MENARDO, C., NECHTSCHHEIN, M. 1988. The Effect of Oxidation Conditions on the Chemical Polymerization of Polyaniline, **Synthetic Met.**, 24 (3) : 193-201
- RODRIGUES, F. 1970. **Principles of Polymer Systems**. Mc Graw Hill Book Company Singapur. 575s.
- SHARPLES, A. 1966. **Introduction to Polymer Crystalization**, St. Martin's Press New York Inc., New York USA. 633s.
- SEYMOUR, R.B., CARRAHER, Jr. C.E. 1992. **Polymer Chemistry**, Marcel Decler Inc., New York USA. 633s.
- SYED, A. A., DINESAN, M. K., SOMASEKHARAN, K. N. 1988. Structure of Conducting Polyaniline, **Indian J. Chem**, 27 (4) : 279-280
- SYED, A. A., DINESAN, M. K. 1990. Polyaniline-Reaction Stoichiometry and Use As an Ion-Exchange Polymer and Acid-Base Indicator, **Synthetic Met.**, 36 (2): 209-215
- SYED, A. A., DINESAN, M. K. 1991. Polyaniline- A Novel Polymeric Material- Review, **Talanta**, 38 (8) : 815-837

- TAGUCHI, S., TANAKA, T. 1987. Fibrous Polyaniline As Positive Active Material in Lithium Secondary Batteries, **J. Power Sources**, 20 (3-4) : 249-252
- TAN, K. L., TAN, B. T. G., KHOR, S. H., NEOH, K. G., KANG, E. T. 1991. The Effects of Synthesis Conditions on the Characteristics and Chemical Structures of Polyaniline, **J. Phys. Chem. Solids.**, 52 (5) : 673-680
- TANG, X., SUN, Y., WEI, Y. 1988. Makromol. Chem., **Rapid Commun.** 9 : 829
- YAĞAN, İ.A. 1998. **Poli(akrilik asit-stiren oksit) Polimerinin Termal Bozunma Kinetiği Parametrelerinin Termogravimetri Tekniği ile İncelenmesi.** Dicle Üniversitesi. Kimya Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi. Diyarbakır. 91s.
- WEI, Y., HSUEH, K. F., TANG, X., SUN, Y. 1989. **Polymer**, 30 : 226
- WNEK, G. E. 1986. A Proposal for the Mechanism of Conduction in Polyaniline, **Synthetic Met.**, 15 (2-3) : 213-218

