

**ÇÖZÜNÜR POLİANİLİN,
POLİ(N-ETİLANİLİN),POLİ(N-METİLANİLİN)
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
MEMBRAN UYGULAMALARI**

Müzeyyen YILMAZ
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Mart-2008

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Müzeyyen Yılmaz'ın “Çözünür Polianilin, Poli(N-etilanilin), Poli(N-metilanilin) Sentezi, Karakterizasyonu ve Membran Uygulamaları” başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 07/03/2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı): Doç. Dr. YÜCEL ŞAHİN
Üye : Doç. Dr. ESENGÜL KIR
Üye : Yard. Doç. Dr. MUTLU ŞAHİN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**ÇÖZÜNÜR POLİANİLİN, POLİ(N-ETİLANİLİN),
POLİ(N-METİLANİLİN) SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE MEMBRAN UYGULAMALARI**

Müzeyyen YILMAZ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yücel ŞAHİN

2008, 76 sayfa

Bu çalışmada, anilin, N- etilanilin ve N- metilanilin monomerleri kullanılarak iletken çözünür polimer sentezi yapılmıştır. Katkı maddesi olarak ponceau 4R, tartrazin, sunset sarı ve 1,3 (6 veya 7)-Naftalendisülfonik asit kullanılmıştır. Sentezlenen iletken ve çözünür polimerlerin karakterizasyonu spektroskopik (UV-gör, IR), kromatografik (GPC) ve elementel analiz yöntemleriyle yapılmıştır. Karakterizasyon sonucunda sentezlenen polimerlerin polianilin temel yapısında oldukları saptanmıştır. PVDF membranlar polianilin bileşikleriyle modifiye edilerek sulu çözelti ortamından Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre polimer modifiye membranların iyon değişim kapasiteleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İletken Polimerler, Polianilin, Membran, Donnan Diyaliz,
İyon Değişim, Çözünürlük

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SYNTHESIS OF SOLUBLE POLYANILINE, POLY(N-ETHYLANILINE), POLY(N-METHYLANILINE), CHARACTERIZATION AND MEMBRANE APPLICATIONS

Müzeyyen YILMAZ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
2008, 76 pages**

In this study, conducting soluble polymer were synthesized by using aniline, N-ethylaniline and N-methylaniline monomers. Ponceau 4R, tartrazine, sunset yellow and 1,3(6 or 7)-naphthalenetrisulfonic acid were used as dopants. Because of the sulfonic acid groups in their structures, the solubility of polyaniline compounds were increased. The characterization of synthesized conducting and soluble polymers were determined by spectroscopic (UV-vis, IR), chromatografic (GPC) and elemental analysis methods. As a result of the characterization, it was found that the synthesized polymers are in polyaniline basic structure. PVDF membranes were modified with polyaniline compounds and used for removal of Cu²⁺ ions from aqua solution medium. According to the results, the ion exchange capacity of polymer modified membranes were calculated.

Keywords: Conducting Polymers, Polyanilines, Membrane, Donnan Dialysis, Ion Exchange, Solubility

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgisiyle beni yönlendiren, değerli vakitlerini benimle paylaşan, sabırla tüm sorularıma cevap veren Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Yücel ŞAHİN'e

Çalışmalarım boyunca bölümümüz imkânlarından yararlanmamı sağlayan Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Lale Zor'a

Bilgi, deneyim ve emeklerini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Mutlu Şahin'e

Membran çalışmalarımın her aşamasında bilgilerini benimle paylaşan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Esengül Kır'a

Deneysel çalışmalarımı yürütmek amacıyla Isparta'ya gidişlerimde ilgilerini esirgemeyen Sabriye Perçin ve Doç. Dr. Suat Özkorucuklu'ya

Laboratuvar çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, yardımlarını esirgemeyen Levent Özcan ve Ali Özcan'a

Çalışmalarım süresince yardımlarından dolayı Hakan Görçay, Esin Alkan, Betül Usta, Özer Gök, ve Yasemin Süzen'e, arkadaşlıklarından dolayı A. Ceren Akkan ve Sibel Sağlam'a

Beni yetiştirip bugünlere gelmemi sağlayan çok sevdiğim aileme

Desteğini esirgemeyen canım eşim Emin YILMAZ'a teşekkür ederim.

Müzeyyen YILMAZ

Mart 2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. İLETKEN POLİMERLER	3
2.1. İletkenlik	6
2.1.1. İletken polimerlerde iletkenlik teorisi	6
2.1.2. Katkılama	10
2.2. İletken Polimerlerin Eldesi	17
2.3. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	20
3. POLİANİLİN	23
3.1. Tarihsel Gelişim	23
3.2. Yapısı ve Adlandırılması	23
3.3. Polianilinin Sentez Yöntemleri	25
3.3.1. Kimyasal sentez	25
3.3.2. Elektrokimyasal sentez	27
3.4. Polianilinin Oluşum Mekanizması	28
3.5. Polianilinin Yapısının Belirlenmesinde Kullanılan Teknikler...	29
3.5.1. Polianilinin çözünürlüğü	30
3.5.2. Polianilinin molekül ağırlığı	31
3.5.3. Spektroskopik çalışmalar	33
3.6. Polianilinin Elektrokimyasal Davranışları	34

3.7. Polianilin Uygulama Alanları.....	35
4. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	38
4.1. Spektroskopik Yöntemler.....	38
4.1.1. UV-görünür bölge spektroskopisi.....	38
4.1.2. Infrared spektroskopisi (IR).....	40
4.1.3. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS).....	41
4.2 Diğer Yöntemler.....	42
4.2.1. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	42
4.2.2. İletkenlik ölçümü.....	43
4.2.3. Elementel Analiz.....	44
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
5.1. İletken Polimer Sentezi.....	45
5.2. Kullanılan Kimyasallar.....	45
5.3. Kullanılan Cihazlar.....	47
5.4. İletken Polimerlerin Sentezi.....	48
5.4.1. Polianilin sentezi.....	48
5.4.2. Poli (N-metilanilin) sentezi.....	49
5.4.3. Poli (N-etilanilin) sentezi.....	50
5.5. Polimerlerin Çözünürlükleri.....	51
5.6. Polimer Modifiye Membran Çalışmaları.....	51
5.6.1. Donnan dializ ünitesiyle yapılan deneyler.....	51
5.6.2. Membranların iyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi.....	53
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	54
6.1. Polimerlerin Çözünürlükleri.....	54
6.2. Polianilin, Poli(N-etilanilin) ve Poli(N-metilanilin)'in Spektroskopik Çalışmaları.....	54
6.3. Molekül ağırlık, Elektriksel İletkenlik ve Elementel Analiz.....	65
6.4. Membran Çalışmaları.....	67

6.4.1. AAS ile Cu ⁺² tayini	67
6.4.2. İyon değişim kapasitesinin belirlenmesi	72
KAYNAKLAR	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Önemli iletken polimerlerin kimyasal yapıları	4
2.2. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması	5
2.3. Poliasetilendeki soliton ve antisolitonlar	8
2.4. Soliton ve antisolitonun oluşumu.....	8
2.5. Konjugasyon hatalarının gösterilmesi.....	10
2.6. Polipirol ve politiyofendeki katkılama öncesi ve katkılama sonrası band yapısı	11
2.7. Yük enjeksiyon katkılama.....	16
3.1. Polianilinin kimyasal yapısı	24
3.2. Polianilinin çeşitli redoks formları.....	24
3.3. Polianilinin çeşitli redoks formlarının birbirine dönüşümü	25
3.4. Klorün karbontetraklorürdeki çözeltisi ile gerçekleşen tepkimesinde emeraldeni hidroklorür tuzunun oluşması	26
3.5. Polianilinin oluşum mekanizması	28
5.1. a)Ponceau 4R'nin kimyasal yapısı, b) Tartrazine'in kimyasal yapısı	45
c) Sunset yellow'un kimyasal yapısı, d) 1,3 (6 veya 7)-Naftalentrissülfonik asit'in kimyasal yapısı	46
5.2. Donnan dializ ünitesi	47
6.1. PANI-NAPH'ın çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu	56
6.2. PANI-PON'un çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu	55
6.3. PANI-SUN'un çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu	57
6.4. PANI-TART'ın çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu	57
6.5. PEtAN-NAPH'ın çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu	58

6.6. PEtAN-PON'un çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu	58
6.7. PEtAN-SUN'un çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu	59
6.8. PEtAN-TART'ın çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu	59
6.9. PMeAN-HAPH'ın çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu	60
6.10. PMeAN-PON'un çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu	60
6.11. PMeAN-SUN'un çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu	61
6.12. PMeAN-TART'ın çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu	61
6.13. PANI-TART, SUN, PON ve NAPH'ın IR spektrumu.....	63
6.14. PEtAN-TART, SUN, PON ve NAPH'ın IR spektrumu.....	64
6.15. PMeAN-TART, SUN, PON ve NAPH'ın IR spektrumu.....	65
6.16. PANI-NAPH membranıyla tayin edilen mmol Cu miktarının zamana karşı grafiği.....	68
6.17. PANI-SUN membranıyla tayin edilen mmol Cu miktarının zamana karşı grafiği.....	68
6.18. PANI-PON membranıyla tayin edilen mmol Cu miktarının zamana karşı grafiği.....	68
6.19. PANI-TART membranıyla tayin edilen mmol Cu miktarının zamana karşı grafiği.....	69
6.20. PEtAN-PON membranıyla tayin edilen mmol Cu miktarının zamana karşı grafiği.....	69
6.21. PEtAN-SUN membranıyla tayin edilen mmol Cu miktarının zamana karşı grafiği.....	69
6.22. PEtAN-TART membranıyla tayin edilen mmol Cu miktarının zamana karşı grafiği.....	70
6.23. PEtAN-NAPH membranıyla tayin edilen mmol Cu miktarının	

zamana karşı grafiği	70
6.24. PMeAN-TART membranıyla tayin edilen mmol Cu miktarının zamana karşı grafiği	70
6.25. PMeAN-PON membranıyla tayin edilen mmol Cu miktarının zamana karşı grafiği	71
6.26. PMeAN-SUN membranıyla tayin edilen mmol Cu miktarının zamana karşı grafiği	71
6.27. PMeAN-NAPH membranıyla tayin edilen mmol Cu miktarının zamana karşı grafiği	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. İletken bir polimerin elektrokimyasal sentezinde kullanılabilir katkı maddeleri ve bu katkı maddelerinin sağlandığı kaynaklar...	14
2.2. Bazı polimerlerin katkılama türleri ve iletkenlik değerleri.....	15
2.3. Bazı polimerlerin katkılama seviyeleri ve iletkenlikleri.....	16
2.4. Bazı heterosiklik ve aromatik monomerlerin yükseltgenme gerilimleri.....	20
3.1. Molekül ağırlığının belirlenmesinde kullanılan yöntemler.....	33
3.2. Polianilin için IR absorpsiyon bantları.....	35
4.1. Polimerlerin mol kütlelerini belirlemede kullanılan yöntemler ve elde edilecek mol kütlesi türleri.....	44
6.1. Polimerlerin molekül ağırlıkları ve elektriksel iletkenlik değerleri	67
6.3. İyon değişim kapasitesinin belirlenmesi amacıyla yapılan titrasyonlarda harcanan asit miktarları, membranların kuru ağırlıkları ve iyon değişim kapasiteleri.....	72

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PANI	: Polianilin
PPs	: Poli(p-fenilen sülfid)
PMeAN	: Poli (N-metilanilin)
PEtAN	: Poli (N-etilanilin)
NAPH	: 1,3 (6 veya 7)-Naftalendisülfonik asit
TART	: Tartrazine
PON	: Ponceau 4R
SUN	: Sunset yellow
AN	: Anilin
ETA	: N- etilanilin
MTA	: N- metilanilin
PT	: Politiyofen
PPy:	: Polipirol
PXDOP	: Dioksipirol
PXDOT	: Dioksitiyofen
PS	: Polistiren
EB	: Emeraldin baz
LEB	: Lökomeraldin
PN	: Pernigranilin
EM	: Emeraldin tuzu
ESR	: Elektron Spin Rezonans
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskopi
STM	: Tarayıcı Tünelleme Mikroskopi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopi
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskopi
XPS	: X-ışınları Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopi
DNNSA	: Dinonilnaftalensülfonikasit

GPC : Jel Geçirgenlik Kromatografi
DMSO : Dimetilsülfoksit
DMF : Dimetilformamid
EtOH : Etil alkol

1. GİRİŞ

İletken polimerler son yıllarda en çok ilgi gören araştırma konularından biri olmuştur. Metallerdeki elektriksel iletkenliğe ve elektrokimyasal özelliklere, polimerlerdeki mekanik güce ve kolay işlenebilirliğe sahip olmalarından; kimyasal ve elektrokimyasal sentezin mümkün olmasından dolayı çok geniş uygulama alanları bulmuşlardır. Bu maddeler doldurulabilir piller, kimyasal ve elektrokimyasal sensörler, elektrokromik cihazlar, korozyona karşı koruma ve membran uygulamalarında kullanılabilir (Olad ve Nabavi 2007).

İletken polimerler arasında polianilin elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı en çok ilgilenilen polimer olmuştur. Kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolaylıkla sentezlenebilir, protonik asitlerle kolaylıkla katılabilir ve ayrıca oda sıcaklığında kimyasal olarak kararlıdır (Malmonge ve ark.2006).

İletken polimerlerin keşfinden sonra bir polimerin iletkenliğini yalıtkanlıktan metallerin sahip olduğu yüksek iletkenliğe çıkarabilmek ve bu şekilde iletkenliği kontrol edebilmek mümkün olmuştur. Bu işlem 'katılama' olarak adlandırılır. Çeşitli polimerik maddelerin geliştirilmesinde çok büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Polimerler otomobiller, uzay teknolojisi ve elektronik gibi alanlarda metallerin yerine kullanılmaktadır (Gurunathan ve ark. 1999).

Paslanmaz çelik ve diğer metallerin korozyona karşı korunmasında polianilin tabakayla kaplama önemli bir tekniktir (Roth ve Carroll 2004).

İletken polimerler ile yapılan çalışmalarda çoğu iletken polimerin zayıf işlenebilirliği dolayısıyla uygulama alanlarında bazı kısıtlamalar olmuştur. Bu kısıtlamaların aşılması ve işlenebilirliğin artması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Sentez esnasında iletken polimere katkı maddesinin eklenmesi polimerin işlenebilirliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Kullanılan bazı katkı maddeleri çözünürlüğü az olan polimerin çözünürlüğünün artmasını sağlamaktadır (Nmgamna ve ark. 2006).

İletken polimerler gözenekli bir yapıya sahip olmalarından dolayı membran çalışmalarında da kullanılmaktadır (Roth ve Carroll 2004). Ayırma teknolojisi önemli bir endüstri dalıdır.

Membranla ayırma tekniği daha az enerji gerektirmesi ve ekstrakte edici ya da adsorblayıcı maddelere ihtiyaç duyulmaması gibi nedenlerden dolayı daha fazla tercih edilmektedir. Membran katı veya sıvı film halinde belli bir kalınlığa sahip bir faz olarak tanımlanabilir. Membranlar katı, sıvı ya da gaz olarak tanımlanabilir.

Atık su, çamur ya da diğer endüstriyel atıklar sadece değerli metalleri içlerinde barındırmakla kalmazlar aynı zamanda önemli oranda çevre kirliliği oluştururlar. Bu yüzden hem kirliliği önlemek hem de önemli metalleri sudan uzaklaştırmak için bazı teknikleri geliştirilmiştir. Polianilin optik, fizikokimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin yanında mekanik özelliklerinin iyi olması onun membran materyali olarak kullanılmasını da sağlamıştır.

Diyaliz, membranla ayrılmış çözeltilerde çözünen maddelerin aktivitelerindeki farklılığın etkisiyle elektrolitin membranın bir tarafından diğer tarafına taşınmasıdır. Donnan diyalizde iyon seçici membran olarak kullanılan anyon ve katyon değiştirici membranlar iyonların transferinde kullanılmaktadır.

Tez çalışmasındaki temel hedef çözünürlüğü düşük ve işlenebilirliği az olan polianilin, poli(N-etilanilin) ve poli(N-metilanilin) polimerlerini katkılamayla daha çözünür ve işlenebilir hale getirerek uygulanabilirliğini artırmaktır. Bu çalışmada hedeflenen bir başka nokta ise sentezlenen iletken polimerlerin iyon değişim membranı olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır.

Bu çalışmada, TART, SUN, PON ve NAPH katkı maddeleri kullanılarak polianilin, poli(N-etilanilin) ve poli(N-metilanilin) sentezleri yapılmıştır. Polimerlerin molekül kütleleri GPC, elektriksel iletkenliği dört-uç ve elementel bileşimi ise elementel analiz yöntemleriyle belirlenmiştir. Polimerin nötral veya polaronik formda olup olmadığı ve polianilin yapısının hangi formda (lököemeraldin, emeraldin veya pernigralin) olduğu IR ve UV-gör. bölge spektroskopisi yöntemleriyle saptanmıştır. Polimerlerin çözünürlükleri su, etil alkol, metanol ve DMSO çözücülerinde incelenmiştir. PVDF membranlar iletken polimerler ile modifiye edilerek Cu^{2+} iyonuna karşı geçirgenliği incelenmiştir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniği ile polimer modifiye membranlardan geçen Cu^{2+} iyonunun miktarları belirlenerek membranların iyon değişim kapasiteleri hesaplanmıştır.

2.İLETKEN POLİMERLER

Birçok küçük molekülün uygun koşullar altında bir araya gelip birleşerek yüksek molekül ağırlıklı bileşikler oluşturması işlemine polimerizasyon denir. Polimerizasyon sonucu küçük molekülü birimlerin düzenli bir şekilde yan yana tekrarlanarak oluşturdukları bu yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere polimer, polimerleri oluşturan küçük birimlere ise monomer denir (Gümrükçüoğlu 1990).

Selüloz, nişasta ve proteinler yüksek molekül ağırlıklı doğal polimer örnekleridir. Sentetik polimerlerin üretilmesinden önce yün, pamuk, keten türü doğal lifler giyinme ve dokuma amaçlı kullanılmıştır. Günümüzde doğada oluşmayan birçok önemli polimer sentezlenmektedir (Mortimer 1993).

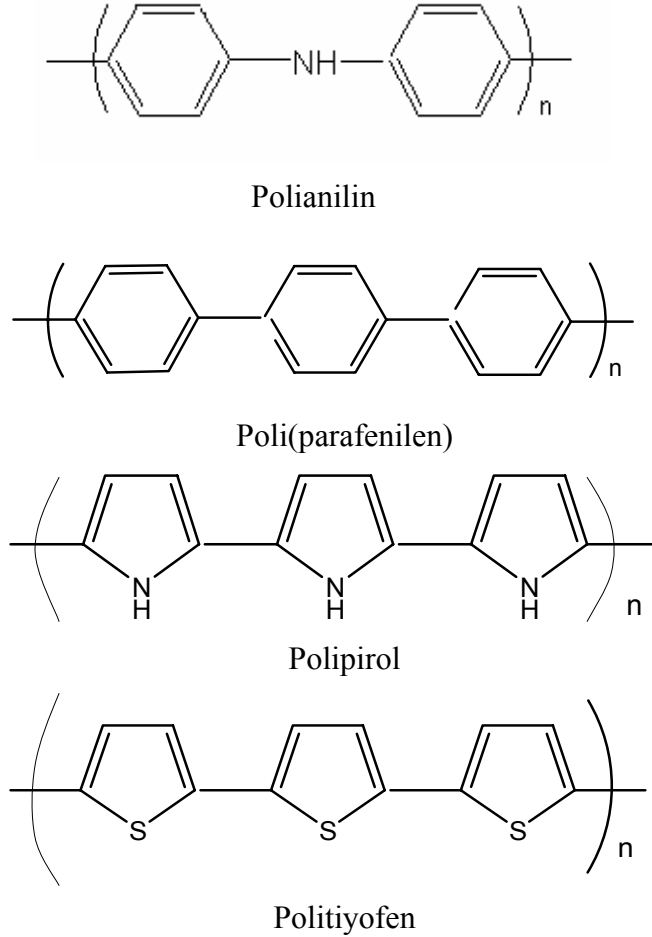
Polimerler ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlıkları yüksek maddeler olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Diğer bazı üstün özellikleri; esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri, kolay işlenmeleri ve kimyasal açıdan inert oluşlarıdır (Saçak 2004).

Metallerin ise elektriksel iletkenlikleri yüksektir. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve kolayca şekillenemezler. Korozyon metaller için bir başka sorundur (Saçak 2004).

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekanik özelliklerini polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemedeki toplayabilmek her zaman ilgi odağı olmuştur. Bu amaçla polimerlerin uygun iletken malzemelerle karışımlarının hazırlanması sağlanmaya çalışılmıştır. Denenen yollardan birisi de polimere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. İkinci yol olarak da polimer içinde uygun bir tuz çözün iyonik iletkenlikten yararlanmaktır. Her iki yöntemde de polimer iletkenliği sağlayan parçacıklar için bağlayıcı faz olarak görev yapar ve kendisi elektrik iletkenliğine katılmaz.

Elektriksel yalıtkanlıkları yüksek olan polimerler metaller gibi iletkenlerle ya da karbon parçacıklarıyla doldurulursa, iletken polimer elde edilir.

İletken polimerlere konjüge iletken polimer ya da organik polimerik iletkenler de denilebilir (Chandrasekhar 1996). Şekil 2.1’de bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları gösterilmiştir.



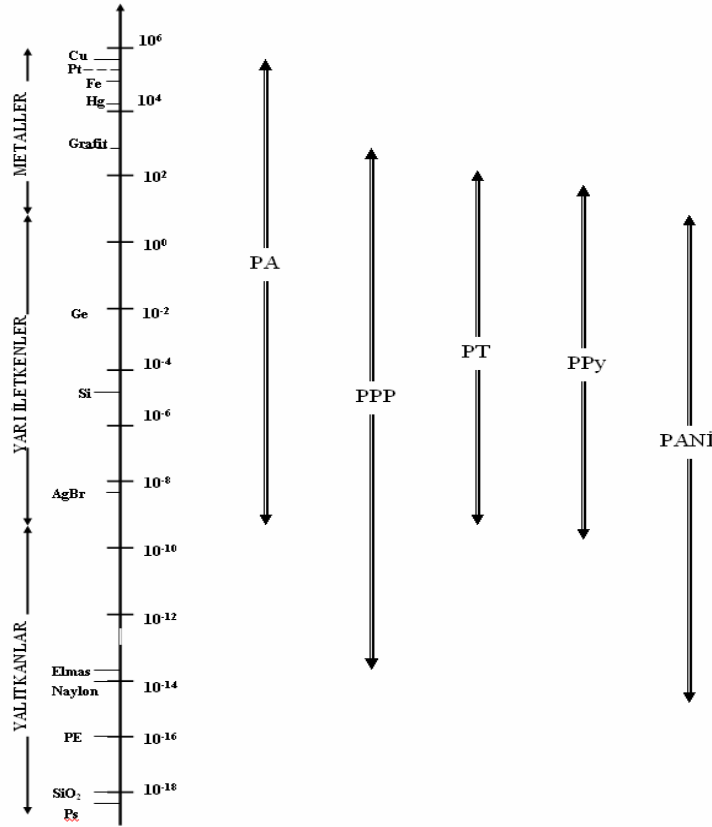
Şekil 2.1. Önemli iletken polimerlerin kimyasal yapıları

Çoğu iletken polimer iletkenlik özellikleri bilinmeden önce yalıtkan olarak tanınıyorlardı. Bazılarının iletken oldukları biliniyordu ama ya çok iyi karakterize edilemiyor ya da iletkenliklerine gereken dikkat gösterilmiyordu. Örneğin poli(p-fenilensülfid), PPs, 1970’lerin başında ticari olarak termoplastik uygulamalar için üretilmiştir, poli(asetilen) ise 1971’de sentezlenmiştir (Chandrasekhar 1996). Anilin kimyasal polimerizasyonu, Letheby tarafından 1862’de gerçekleştirilmiş, Mohilner ve arkadaşları tarafından 1962’de detaylı olarak çalışılmıştır.

Pirol, pirol kaplarının kenarlarında doğal polimerizasyonla “iletken pirol siyahını” oluşturmuş ve detaylı olarak 1916’da çalışılmıştır. 1967’de pirol, tiyofen ve furan’dan elektrik iletkenliği olan polimerler sentezlenmiştir.

1968’in başlarında dall’Olio, polipirol’ün elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmiştir (Chandrasekhar 1996).

İlk konjüge polimer 1975 yılında sentezlenen politiazil’di (SN)_x. Metalik iletkenliğe sahipti ve 0,29 K’de süperiletken hale gelebiliyordu (Saxena ve Malhotra 2003). Bazı iletken polimerlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. PA: poliasetilen, PE: polietilen, PS: polistiren, PPP: poliparafenilen, PT: politiyofen, PANI: polianilin, PPy: polipirol

Polimerleri elektriksel iletkenliklerinden dolayı kullanma fikrini 1977 yılında iyot katkılı trans- polyasetilen ile Shirakawa ve ark. buldu (Saxena ve Malhotra 2003).

İyot katkılı trans-poliasetilen (CH)_x, 10³ S/cm gibi bir iletkenlik göstermekteydi. Bu tarihten itibaren iletkenlik özelliğine sahip olan polimerleri elde etme çalışmaları başlamış oldu. Sonuçta polianilin, polipirol, politiyofen, polifuran, poli(p-fenilen) ve polikarbazol gibi π elektron konjuge yapıları iletken polimerler sentezlenmiştir.

2.1. İletkenlik

2.1.1. İletken polimerlerde iletkenlik teorisi

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu şartı, ana zincirinde konjüge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. π moleküler orbitallerini oluşturmak için p- orbitallerinin elektron bulutlarının üst üste çakışmasıyla meydana gelen tek ve çift bağlar, konjüge sistem olarak adlandırılır (Guimard ve ark. 2007).

İletken polimerler, sp² hibritleşmesi yapmış tek ve çift bağlardan oluşan, polimere metalik veya yarıiletkenlik özellikleri kazandıran organik zincirlerdir (Guimard ve ark. 2007).

Polianilin, polipirol, poliasetilen gibi polimerlerdeki iletkenlik mekanizması band kuramıyla açıklanabilir (Saçak 2004).

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

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda bağ bandı veya valens bandı (π orbitali) denir.

Bağ bandı içindeki elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler.

Bağ bandı oluşumuna benzer bir şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandını (iletkenlik bandını) oluşturur (π^* orbitali) .

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği (band aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye de band eşik enerjisi denir (Saçak 2004).

Elektriksel iletkenlikten iletkenlik bandında, bağ bandında veya band eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur (Saçak 2004).

Maddeler oda sıcaklığındaki iletkenliklerine göre 3 gruba ayrılırlar: Yalıtkan, yarıiletken ve iletken. Bu maddelerin herbirinde, kendi moleküler elektronik seviyeleri kendi elektronik bantlarını oluştururlar (Chandrasekhar 1996).

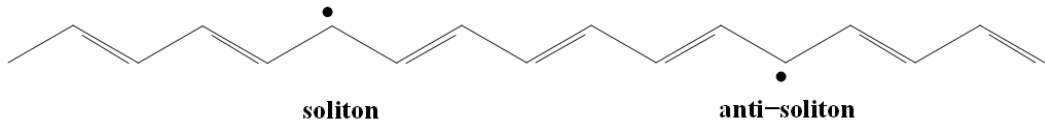
Eğer bir maddede enerji bandlarından biri elektronlarla tamamen dolu iken kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise dolu banttan boş banda elektron geçişi mümkün olmaz. Bu madde yalıtandır. Bu boşluk 10 ev'den büyükse elektronlar iletkenlik bandına geçemezler ve oda sıcaklığında yalıtkan olarak davranırlar. Eğer boşluk 1,0 ev'den küçükse elektronlar termal, titreşimle ve fotonla uyarılma sonucu iletkenlik bandına geçerler ve bu maddeler yarı iletken olarak bilinirler. Katkılanmış polimerler, π konjügasyon yapılarından dolayı yarıiletkendirler. Çoğu iletken polimerde boşluk 1 ev'den büyüktür.

İletkenlik elektriksel iletimi belirtir, bu yüzden iletkenlik bir maddenin akımı geçirme kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Genellikle iletkenliği 10^{-8} S/cm'den küçük olan maddeler yalıtkan olarak bilinirler. İletkenlikleri 10^{-8} S/cm ve 10^3 S/cm arasındaki maddeler yarıiletken, iletkenliği 10^3 S/cm'den büyük olan maddeler iletken olarak bilinir (Guimard ve ark. 2007).

Yarı iletkende elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına çıkmasıyla sistemin yapısı değişmez. Oysa polimerlerde elektronik uyarma, örgünün relaksasyonuna neden olur. Polimerlerde iki tür relaksasyon vardır. Birincisi polimer zinciri boyunca oluşan tek düze relaksasyon, ikincisi ise lokal olarak yapısal deformasyona neden olan relaksasyondur.

Bunların sonucunda polimer zinciri üzerinde bazı hatalar oluşur. Bu hatalar soliton ve polaron olarak adlandırılır (Roth ve Bleir 1987).

Şekil 2.3’de poliasetilendeki soliton ve antisolitonun oluşumu gösterilmektedir.

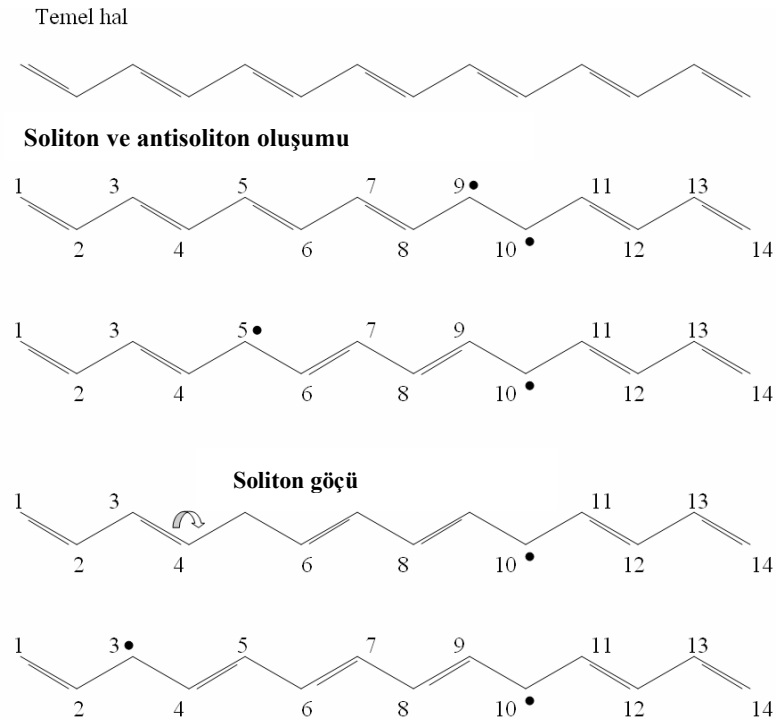


Şekil 2.3. Poliasetilendeki soliton ve antisolitonlar

Poliasetilen zincirinde sentez sonucu her zaman bazı solitonlar oluşacaktır. Tipik ESR sonuçları 10^6 karbon atomu başına 400 radikal olduğunu gösterir (Roth ve Caroll 2004).

Nötr solitonlara radikal, pozitif solitonlara karbokatyon, negatif solitonlara karboanyon denir.

Şekil 2.4’de soliton ve antisolitonun oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Soliton ve antisoliton oluşumu

Kimyasal katkılama, foto katkılama ve yük enjeksiyonu gibi katkılama yöntemleriyle soliton oluşturulur (Roth ve Carroll 2004).

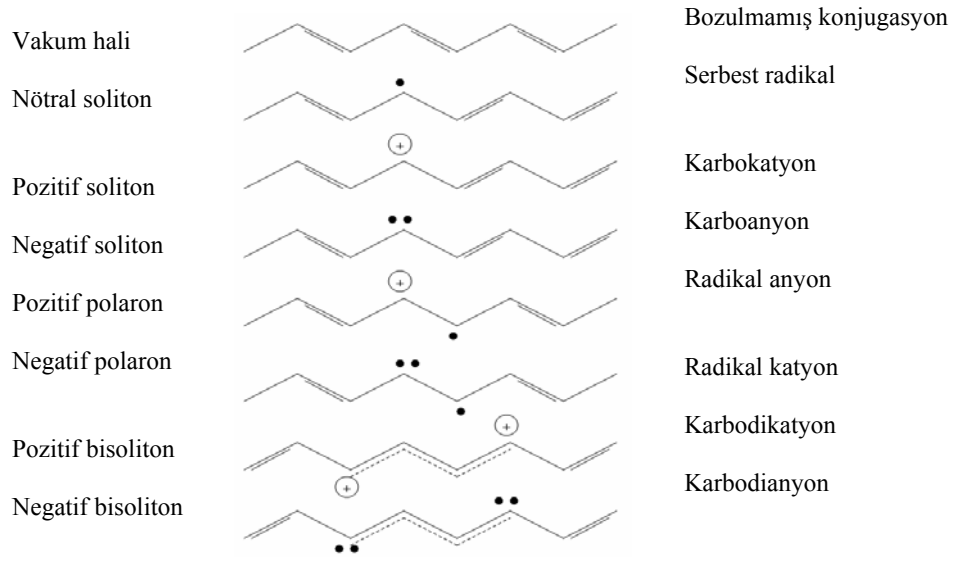
Konjüğe çift bağlı sistemlerde, konjügasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjüğe çift bağlı polimerlerde iletkenlik dop işlemiyle (katkılamayla) artırılır (Saçak. 2004).

İletken polimerlerde iletkenlik kimyasal ya da elektrokimyasal yükseltgenmeyle ya da indirgenmeyle sağlanır. Bu yükseltgenme ya da indirgenme “dopant” denilen katyonik ya da anyonik türler tarafından yapılır. Konjüğe sistemlerde iletkenliğin gözlenebilmesi için polimerik zincire, yük merkezi yerleştirilir, bu zincirin yükseltgenmesi ya da indirgenmesi gerekir (Chandrasekhar 1996). Bir maddenin iletkenliğinin büyüklüğü örgüdeki yük taşıyıcıların sayısı(n) ve bunların hareket yetenekleriyle (μ) yakından ilişkilidir (Saçak 2004).

Polimerlerde elektriksel iletkenlik, polimer zinciri içerisindeki kusurlu yerler üzerinden ilerler. Poliasetilende katkılamayla verilen elektron, iletkenlik bandına değil, band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir ve radikal anyon oluşur. Bu radikal anyona polaron veya eksi polaron denir. Polaronun band aralığındaki enerji düzeyinde p- bağının iki elektronuyla birlikte dışarıdan verilen tek elektron bulunur. İkinci bir elektronun polaronu verilmesiyle bipolaron olarak adlandırılan dianyon oluşur. Bipolaron çiftleşmemiş elektron içermez, ancak band aralığında bulunan elektronlar iletkenlik bandıyla kendileri arasındaki düşük enerji düzeyini kolaylıkla geçerek iletkenlik bandına atlayabilirler. Böylece iletkenlik serbest elektronlar üzerinden gerçekleşir.

Poliasetilden bir elektron kopartılmasıyla bir radikal- katyon (artı polaron), ikinci elektron kopartılmasıyla dikatyon (artı polaron) oluşur (Saçak 2004).

Şekil 2.5’de konjugasyondan kaynaklanan hatalar gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Konjugasyon hatalarının gösterilmesi

Bir polimerin yığın halinde elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için zincirler arasında da iletimin sağlanması gerekir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımı hopping mekanizmasıyla açıklanabilir.

Bir nötral soliton kendisinin bulunduğu polimer zincirine en yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonun elektronu etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar, bu şekilde elektrik iletimi sağlanır.

İletkenlik ve valens bandının arasındaki band aralığı ne kadar küçükse iletken polimerin iletkenliği o kadar büyük olacaktır.

Band aralığını etkileyen faktörler arasında katkı maddesi, yükseltgenme seviyesi, katkılama yüzdesi, sentez metotları, sıcaklık sayılabilir.

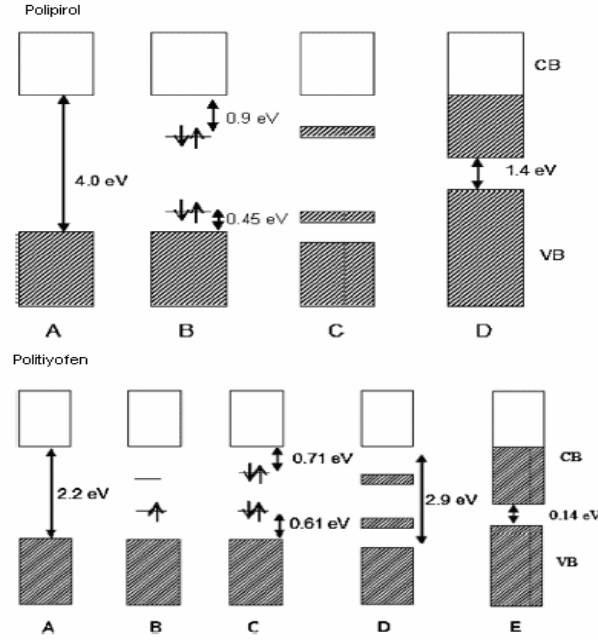
2.1.2. Katkılama

Katkılama nötral bir polimeri yükseltgeme(p- katkılama) ya da indirgeme (n- katkılama) işlemidir (Guimard ve ark. 2007).

Konjüge polimerler katkılama işleminden önce yalıtkandırlar. ($\sim 10^{-10}$ S/cm) Bu sistemlerde elektriksel iletkenlik, polimer sistemine ve katkılamanın

tipi ile boyutuna bağı olarak 12 katına çıkabilir ($\sim 10^2$ S/cm) (Guimard ve ark. 2007). Katkılamayla yük taşıyıcıların sayısı arttırılır, polimere elektron verilmişse bu elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşir ve band eşik enerjisini düşürür (Saçak 2004).

Şekil 2.6'da polipirol ve politiyofendenki katkılama öncesi ve katkılama sonrası band yapısı gösterilmiştir.



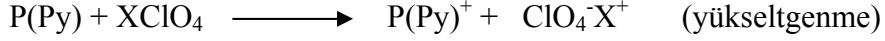
Şekil 2.6. Polipirol ve politiyofendenki katkılama öncesi ve katkılama sonrası band yapısı (A: Katkılanmamış hal, B: Orta seviyede katkılanmış C: %33 katkılanmış, D: %100 katkılanmış)

İndirgenme polimer zincirindeki π sistemine elektron ekleme; yükseltgenme ise sistemden elektron almaktır (MacDiarmid 2001).

Katkılama işlemi esnasında yalıtkan ya da yarıiletken olan organik polimer, metalik iletkenlik bölgesindeki bir polimere çevrilir. İletkenliği 1 ile 10^4 arasında değişebilir (MacDiarmid 2001).

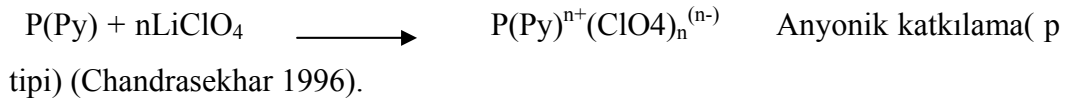
Poli(para-fenilen), poli(fenilenvinilen), polipirol, politiyofen, polifuran, polianilin gibi iletken polimerler, polimer zinciriyle etkileşim halinde olan elektronların değişmesi esnasında kimyasal ya da elektrokimyasal işlemler ile p ya da n olarak redoks katkılamaya uğrayabilirler (MacDiarmid 2001).

p katkılama bir organik polimer zincirindeki π sisteminin kısmen yükseltgenmesidir. Yapıya bir anyon katılır ve polimer pozitif yüklenir. İlk olarak trans- $(CH)_x$ 'in iyot gibi bir yükseltgeyici ajanla muamele edilmesiyle keşfedilmiştir. X bir katyondur ve aşağıdaki gibi gösterilebilir:

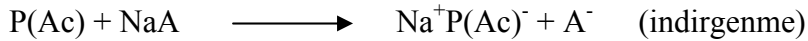


Yükseltgenmeyle bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar alınır. Geride iletkenliği sağlayacak artı yük boşlukları ve çiftleşmemiş elektronlar kalır (Saçak 2004). Bu işlem sonucunda iletkenlik $10^{-5} S/cm$ 'den $10^3 S/cm$ 'ye çıkartılmıştır. %85'e yakın pozitif yük 15'ten fazla CH biriminde delokalize olmuştur ve pozitif bir soliton oluşmuştur.

p katkılama, bir trans $-(CH)_x$ filmi, örneğin propilen karbonat'da çözülmüş bir $LiClO_4$ çözeltisine daldırarak, filmi doğru akımın pozitif ucuna, çözeltiliye daldırılmış herhangi bir elektrodu da doğru akımın negatif ucuna bağlayarak da elektrokimyasal olarak oluşturulabilir. Bu şekilde katkı anyonu çözeltilide polimerden polimerin delokalize olmuş yüklü kısımlarına doğru hareket eder ve katkılama işlemi gerçekleşir.

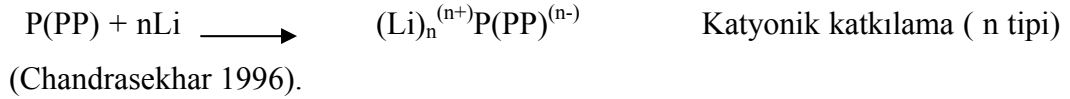


n katkılama, bir organik polimer zincirindeki π sisteminin kısmen indirgenmesiyle oluşturulabilir. İndirgenmeyle, iletken polimerin yapısına bir katyon katılır. Polimer negatif yüklenir. A bir anyondur ve aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Poliasetilenin kimyasal indirgenme tepkimesi, polimere elektron verilmesi anlamına gelir. Bu elektronlar iletkenlik bandının en alt enerji düzeylerine yerleşirler ve yük taşımada görev yaparlar (Saçak 2004).

n katkılama bir trans $-(CH)_x$ filmi, örneğin tetrahidrofuranda çözülmüş bir $LiClO_4$ çözeltisine daldırarak, onu doğru akımın negatif ucuna, çözeltiyi daldırılmış herhangi bir elektrodu da doğru akımın pozitif ucuna bağlayarak da elektrokimyasal olarak oluşturulabilir. Bu durumda katyon çözeltiden polimere doğru hareket eder ve katkılama işlemi gerçekleşmiş olur (MacDiarmid 2001).



Çizelge 2.1’de iletken bir polimerin elektrokimyasal sentezinde kullanılacak katkı maddeleri ve bu katkı maddelerinin sağlandığı kaynaklar görülmektedir.

Çizelge 2.1. İletken bir polimerin elektrokimyasal sentezinde kullanılacak katkı maddeleri ve bu katkı maddelerinin sağlandığı kaynaklar

R=Alkil, Et= Etil, But= Bütil, M= Metil, (Li^+ , Na^+ , Ag^+ , K^+). * ile gösterilen katkı iyonları anyon değildir (Gurunathan ve ark. 1999).

Katkı maddesi olan iyon	Kaynak(Destek elektrolit)
BF_4^-	$R_4N^+BF_4^-$, MBF_4
PF_6^-	R_4NPF_6 , MPF_6
ClO_4^-	R_4NClO_4 , $MClO_4$
Cl^-	R_4NCl , HCl , MCl
Br^-	R_4NBr , MBr
I^-	R_4NI , MI
AsF_6^-	$MAsF_6$
HSO_4^-	$MHSO_4/R_4NHSO_4$
$CF_3SO_3^-$	MCF_3SO_3/R_4NHSO_4
$CH_3C_6H_4SO_3^-$	$MCH_3C_6H_4SO_3$
SO_4^{2-}	Na_2SO_4 , H_2SO_4
$(Et_4N^+)^*$	Et_4NPF_6
$(Bu_4N^+)^*$	$BuNPF_6$

Çizelge 2.2’de bazı polimerlerin katkılama türlerine bağlı olarak iletkenlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı polimerlerin katkılama türleri ve iletkenlik değerleri

İletken Polimer	En Yüksek İletkenlik Değerleri (S/cm ²)	Katkılama Türü
Poliasetilen(PAc)	200–1000	n,p
Poliparafenilen(PPP)	500	n,p
Poliparafenilen sülfid (PPS)	3–300	p
Poliparavinilen(PPV)	1–1000	p
Polipirol(PPY)	40–200	p
Politiofen(PT)	10–100	p
Poliizotonaften(PITN)	1–50	p
Polianilin(PANI)	5	n,p

Katkılanmış polimer gerçekte bir tuz yapısındadır, ancak eklenen anyon ve katyonlar karşı iyonlar değil polimer zincirinde iletimi sağlayan hareketli yük taşıyıcılarıdır (Saçak 2004).

p ve n tipi katkılamada yapıya anyon ya da katyon katılmasıyla iletken polimer üzerindeki net yükü sıfır olur. Eklenen karşıt anyon ya da katyona katkı maddesi denir. Katkı maddesi polimer zinciriyle etkileşim halindedir (MacDiarmid 2001).

Foton katkılama dopant iyon olmadan yapılan bir katkılamadır. Eğer trans $-(CH)_x$, band aralığından daha büyük bir enerjili radyasyona maruz kalırsa, elektronlar boşluğun yukarısına geçerler ve polimer foton katkılamaya uğrar. Uygun koşullarda yapılan spektroskopik analizlerde solitonlar görülebilir.

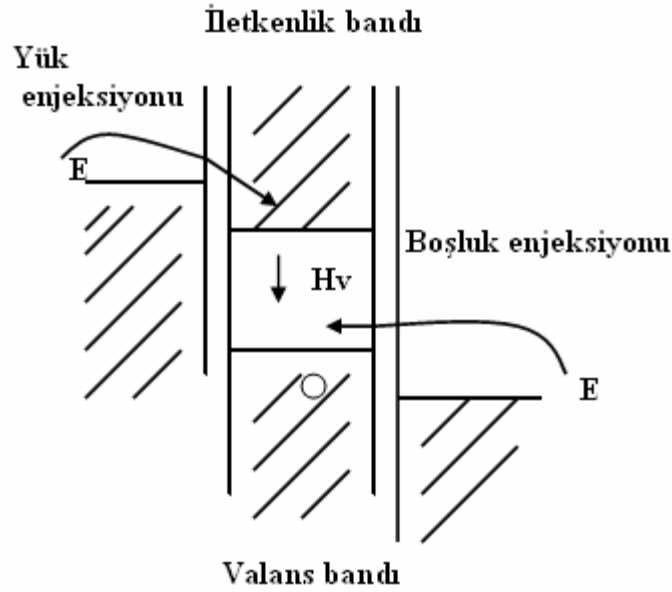
Çizelge 2.3.’de bazı polimerlerin katkılama seviyeleri ve iletkenlikleri arasındaki ilişki görülmektedir.

Çizelge 2.3. Bazı polimerlerin katkılama seviyeleri ve iletkenlikleri

Film= Elektrokimyasal olarak polimerleşmiş film; pp: kimyasal olarak sentezlenmiş ve pellet haline getirilmiş toz (Guimard ve ark. 2007).

Polimer	Katkı maddesi(X^-)	Yapı	İletkenlik(S/cm)
Polipirol(PPy)	$CF_3SO_3^-$	$(C_4H_3N)X_{0.3}$	150(film) 10(pp)
	ClO_4^-	$(C_4H_3N)X_{0.3}$	100(film)
Politiofen(PT)	$SO_3CF_3^-$	$(C_4H_2S)X_{0.3}$	10–20 (pp)
	Hiçbiri	$(C_4H_2S)X_{0.01}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$ (pp)
	BF_4^- ya da PF_6^-	$(C_4H_2S)X_{0.06}$	0.02(pp)
Poli(3- metiltiofen)	$SO_3CF_3^-$	$(C_5H_4S)X_{0.3}$	30–50(pp)
	$SO_3CF_3^-$	$(C_5H_4S)X_{0.5}$	100(pp)
	Hiçbiri	$(C_5H_4S)X_{0.05}$	10^{-7} (pp)
	PF_6^-	$(C_5H_4S)X_{0.12}$	1(pp)
Poli(3,4 dimetiltiofen)	$SO_3CF_3^-$	$(C_6H_6S)X_{0.3}$	10–50(pp)
Polifuran	$SO_3CF_3^-$	$(C_4H_2O)X_{0.3}$	20–50(pp)
Poliazulen	ClO_4^-	$(C_{10}H_6)X_{0.25}$	10^{-2} - 10^{-1} (pp)

Yük enjeksiyon katkılamada bir yarı iletken iki metal arasında tutulur (Roth ve Carroll 2004). Şekil 2.7’de yük enjeksiyon katkılama görülmektedir.



Şekil 2.7. Yük enjeksiyon katkılama

Önce uygun bir metal seçilir, sonra bir gerilim uygulanır, bir elektrot π^* bandına bir elektron verir, diğeri π bandından bir elektron alır. Bu şekilde soliton oluşumu sağlanmış olur (Roth ve Carroll 2004).

Redoks olmayan katkılama polimer zinciriyle etkileşim halinde olan elektronların sayısında bir değişiklik olmaz. Katkılama esnasında enerji seviyeleri yeniden düzenlenir. Polianilin'in emeraldin formu organik bir polimerin yüksek iletken bir forma dönüştürülmesi için bu işlemin kullanılmasına bir örnektir. İşlem sonucunda çevresel kararlılığı çok yüksek olan polisemikinon bir radikal kation oluşur. Bu emeraldin formun sıvı bir protonik asitle muamele edilmesiyle gerçekleşir. İletkenlikte 9 ya da 10 kat artış olur (3S civarında). İletkenlik katkılama yüzdesiyle ve katkı maddelerini değiştirmeyeyle artar.

Katkı maddesinin kimyasal yapısı polimerin sadece elektroaktifliğini etkilemez aynı zamanda yüzey ve hacim özelliklerini de etkiler. Küçük ve büyük polimerler, polimerlerin yüzey yapısal özelliklerini ve elektriksel iletkenliklerini ayarlar, ama hyaluronik asit(HA) gibi büyük katkı maddeleri polimer yoğunluğunu değiştirebilirler ve karakteristik özelliklerine etki edebilirler.

Küçük katkı maddeleri iletken polimere daha kolay difüze olurlar ve çevredeki iyonlarla daha kolay değiştirilebilirler (Guimard ve ark. 2007).

İletken polimerler küçük tuz iyonları, peptitler, proteinler ya da polisakkarit gibi çeşitli moleküllerle katkılanabilirler (Guimard ve ark. 2007).

ClO_4^- ya da Na^+ küçük katkı maddelerine örnek olarak verilebilir. Büyük polimerik türler arasında” polielektrolitler”, poli(stirensülfonikası) ve poli(vinil sülfonikası) katkı maddesi olarak kullanılan türler arasındadır (Gurunathan ve ark. 1999). Klorür anyonu, biyolojik uyumluluğu nedeniyle en çok tercih edilen katkı maddelerinden biridir ve örneğin klorürle yükseltgenmiş PPy oluşturabilir (PPyCl) (Guimard ve ark. 2007).

Katkı maddesi olarak kullanılacak madde mutlaka yüklenebilmeli ve elektrokimyasal polimerizasyon oluşurken iletken polimer ile birlikte çözeltide bulunmalıdır (Guimard ve ark. 2007).

2.2. İletken Polimerlerin Eldesi

İletken polimerler elektrokimyasal ya da kimyasal yolla sentezlenebilirler (Guimard ve ark. 2007). Plazma polimerizasyonu ve katı hal polimerizasyonu gibi yollarla da sentez yapılabilir (Zhang ve Wang 2006).

Kimyasal sentezde asit ortamında yükseltgeyici bir ajan kullanarak monomerin yükseltgenmesi vardır. Yükseltgeyici ajan olarak amonyum peroksi disülfat, demir iyonları, potasyum dikromat, amonyum persülfat, hidrojen peroksit, serik nitrat gibi maddeler kullanılır (Malinauskas 2000; Campos ve ark. 1999). Bu yükseltgeyici ajanlar uygun çözeltide monomerleri yükseltgeme yeteneğine sahiptir. Kullandıkları monomerlerden kimyasal olarak aktif radikaller oluştururlar. Oluşan katyon radikalleri monomerlerle etkileşirler ve oligomerler ya da suda çözünmeyen polimerler oluştururlar.

Kimyasal oksidatif polimerizasyon genellikle polimerizasyon çözeltisinin renginin değişmesiyle izlenir. Renksiz çözelti bir süre sonra mavi ya da koyu mavi renk alır. Bu dimerlerin ve oligomerlerin oluştuğunun bir göstergesidir. Kimyasal polimerizasyon çözeltinin tamamında gerçekleşir ve sonuçta elde edilen polimerler çözünmeyen katılar şeklinde çökerler (Malinauskas 2000). Değişik polimerizasyon yöntemleri vardır: Kondenzasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu.

Kondenzasyon polimerizasyonu, hidroklorik asit veya su gibi küçük moleküllerin yapıdan ayrılması üzerinden ilerler. Radikal, katyon ve anyon polimerizasyonlarının hepsi katılma polimerizasyonudur (Guimard ve ark. 2007).

Elektrokimyasal sentez, iletken polimer sentezlemek için farklı bir yoldur (Campos ve ark. 1999). Potansiyostatik ve galvanostatik teknikle hazırlanabilir. Potansiyostatik koşullarda sabit gerilim uygulanır, galvanostatik koşullarda ise sabit akım uygulanır. Genelde potansiyostatik koşullarda ince filmler, galvanostatik koşullarda kalın filmler elde edilebilir (Gurunathan ve ark 1999). İletken polimerin elektrokimyasal yolla hazırlanması 1968 yılında yükseltgeyici bir gerilim uygulanarak platin bir elektrotun pirolün sıvı çözeltisi ve sülfirik asitle muamele edilmesi sonucunda “pirol siyahının” elektrotta birikmesiyle başlamıştır. Bugün elektrokimyasal sentez üç elektrotlu (çalışma, karşıt ve referans elektrotlar) bir sistemin uygun bir çözücü, elektrolit(katkı maddesi) ve monomerden oluşan bir çözeltide gerçekleşir. Akım çözeltiden geçer ve elektriksel olarak birikme pozitif yüklü çalışma elektrotunda ya da anotta gerçekleşir. Çalışma elektrodunun yüzeyindeki monomerler radikal katyonu oluşturmak üzere yükseltgenirler ve bu katyonlar diğer monomerlerle ya da radikal katyonlarla etkileşirler, bu etkileşim sonucunda da elektrot yüzeyinde çözünmeyen polimerler oluştururlar.

Elektrokimyasal sentezde birikme zamanı, sıcaklık, çözücü sistemi, elektrolit, elektrot sistemi ve birikmek için gerekli olan yük gibi göz önünde bulundurulması gereken birçok değişken vardır. Bu parametrelerin hepsinin polimerin morfolojisinde, mekaniğinde ve iletkenliğinde etkisi vardır (Guimard ve ark. 2007).

Elektrokimyasal ve kimyasal yöntemin birbirlerine göre kıyaslanması şu şekilde yapılabilir:

Kimyasal polimerizasyon

Avantajları:

1. Büyük miktarlarda polimerler elde edilir.
2. İletken polimerin zinciri kovalent olarak modifiye edilebilir.

Dezavantajları:

1. İnce filmler yapılamaz.

2. Sentez işlemi karmaşıktır.
Elektrokimyasal polimerizasyon

Avantajları:

1. İnce film sentezi mümkündür.
2. Yük transfer işlemi ve reaksiyon kinetiği mekanizmasının incelenmesi açısından daha uygun bir yöntemdir (Malmonge ve ark. 2006).
3. Sentez işlemi kolaydır.
4. İletken polimer içerisine molekül hapsedilebilir.
5. Katkılama sentezle aynı zamanda meydana gelir.
6. Daha ucuzdur (Guimard ve ark. 2007).
7. Elektrokimyasal sentezin kimyasal senteze göre bir başka üstünlüğü ise elektrokimyasal sentezin başka organik maddelerin eklenmesine gerek kalmadan doğrudan metal yüzeyinde gerçekleşebilmesidir. Saf polimer koruma mekanizması için bu bir avantajdır (Kraljic ve ark. 2003).

Dezavantajları:

1. Elde edilen polimer filminin elektrot yüzeyinden alınması zordur (Guimard ve ark. 2007)

Çizelge 2.4'de bazı heterosiklik ve aromatik monomerlerin yükseltgenme gerilimleri görülmektedir.

Çizelge 2.4. Bazı heterosiklik ve aromatik monomerlerin yükseltgenme gerilimleri

Monomer	Yükseltgenme Potansiyeli(V) Vs. SCE
Pirol	1,20
Bipirol	0,55
Terpirol	0,26
Tiofen	2,07
Biotiofen	1,31
Tertiofen	1,05
Azulen	0,91
Piren	1,30
Karbazol	1,82
Floren	1,62
Floranten	1,83
Anilin	0,71

İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerleri, ticari polimerlerden ayıran en önemli özellik, π delokalize elektronik yapısına sahip olmalarıdır. Metal ve yarı iletken özellik gösterebilirler.

İletken polimerlerin metallere göre daha düşük yoğunluğa sahip olduğunun bilinmesi ile onların bazı uygulamalarda kullanılması düşünülmüştür.

Ancak zayıf kararlılık onların piller ve enerji depolama gibi uygulamalarda kullanımını engellemiştir. Kararlılık problemi çok kararlı PANI ve onun benzerleri olan PT ile PPy'nin bulunmasıyla sona ermiştir. Çünkü bu polimerlerin oksijene yalnızca nötr hallerindeyken duyarlı oldukları anlaşılmıştır (Grodzinski 2002).

İletken polimerlerin son birkaç yıldaki kullanım alanları aşağıdaki belirtilmiştir:

1. Yeniden doldurulabilir pillerin ve enerji depolayan hücrelerin performansları iletken polimerlerle artmıştır.
2. İletken polimerler alkali metal, amonyak, oksijen, toksik gazlar, alkol, su, organik buharlar ve sıvılar için sensör olarak ve sıvı kromatografisinde amperometrik tayin için kullanılmıştır. Ayrıca basınç sensörü olarak da kullanılır.
3. Elektroaktif iletken polimerler enzim, antikor, reseptör gibi biyolojik olarak aktif maddeleri yapısına alır ve analitik sinyaller oluşturur. Polimerizasyondan önce biyomolekülün adsorbe olması gerekir. Aynı anda biyomolekül ve spesifik ligand arasında kromik bir geçiş olur. İletken polimer ve yapısına aldığı biyomolekülün birikmiş olduğu elektrottan bir elektrik sinyali yayılır. Örneğin glikoz ya da kolesterol miktarının tayini için glikoz ve kolesterol oksidaz enzimlerinin ve iletken polimerlerin olduğu elektrotlar kullanılır. Antijen/antikor bağı, PPy ve eritsositin olduğu elektrotlarda analiz edilir. Hücre mühendisliği, memeli hücrelerinin PPy'ye aşılınmasıyla gelişmiştir. PPy/PS sülfonik asitin sinirsel problemlerin elektrot kenarlarına birikmesi, kobayın beyinciğinden gelen sinirsel uyarıların kaydedilmelerini sağlar.

4. Korozyona karşı korunmak için kullanılan iletken polimerlerden en önemlisi PANI'dir. Bir çelik tabakaya 20µm kalınlığında kaplanan PANI, oksijen ve suyun varlığında Fe₂O₃ tabakası oluşumunu katalizler. Ayrıca PANI'nin hibrit organik ve inorganik filmlerinin, klorür içeren çözeltide çeliği korozyona karşı koruduğu bulunmuştur.
5. Elektrokromik polimerlerde renk değişimi yüklenme ve yük boşalmasıyla oluşur. PXDOT, PXDOP'ler ve türevleri yüksek optik yoğunluk ile nötral ve katkılanmış hal arasındaki çok hızlı açıp kapama süresiyle karakterize edilebilir. Metal hekzasiyanoferrat ve PANI filmlerinden oluşmuş olan hibrit filmlerin de elektrokromik etki gösterdiği bulunmuştur.
6. Işık yayan aletlerde iletken polimer kullanımı son yıllarda dikkat çeken önemli bir nokta olmuştur. LED'lerde, fotovoltaiik diyotlarda ve alan emisyon transistörlerde kararlı, işlenebilen, düşük band aralığına sahip polimerik maddelerin kullanılması ümit vericidir. Örneğin poliizokinolinlerin ikili karışımlarının, homopolimerlere göre LED parlaklığını ve elektrolüminesans etkinliğini 3–30 defa arttırdığı gözlenmiştir.
7. PANI ya da N-sübstitüe polipirol ile kaplanmış elektrotların çeşitli yükseltgenme, hidrojenasyon ve redoks reaksiyonlarını katalizlediği görülmüştür. Bu çeşit elektrotların Pt, Ru ya da Au gibi soy metallere dâhil edilmesiyle etkinliklerinin arttığı belirlenmiştir.
8. Katı faz mikro ekstraksiyonun elektrokimyasal olarak kontrolü iletken polimerlerle kaplı fiberler tarafından gerçekleştirilmiştir.
9. Gaz ayırma için karışık bileşik membran yapımında pirol ve bisifonolün in situ polimerizasyonu sağlanmıştır. Böyle bir membranın O₂/N₂, H₂/N₂ ve CO₂/N₂ seçicilikleri sırasıyla 4,20, 9,97 ve 5,90'dır (Grodzinski 2002). Polyaniline'in emeraldin yapısı önemli gazları ayırmak için membran olarak kullanılmıştır (Chandrasekhar 1996).
10. İletken polimerlerin diğer bir kullanım alanları da, Li ikincil pillerde katot olarak görev yapmalarıdır. İletken polimerler, kurşun-asit piller, çinko piller ve diğerlerinde anot ya da katot olarak davranabilirler. Bu

alanda odak noktaları polianilin ve polipirol ile çalışılan piller olmuştur. Poli(p- fenilen), poliasetilen ve politiyofen ile çalışılan piller de vardır. İletken polimerlerin pillerde elektrot olarak kullanılmalarının nedenleri arasında hafif olmaları, ucuza mal edilmeleri, çok ince ya da çok esnek şekillere girebilmeleri, korozif yapılarının az olması, organik sıvı ve katı elektrolitlere uyumluluğu sayılabilir.

3. POLİANİLİN

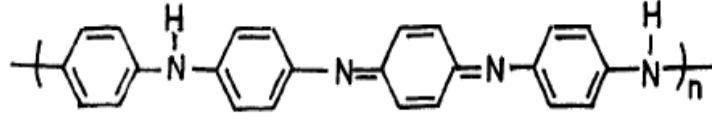
3.1. Tarihsel Gelişim

Anilin siyahı, geçtiğimiz yüzyılda keşfedilmiştir (Beadle ve ark 1998). Anilin polimerleri genellikle anilinin kimyasal bir yükseltgeyici madde varlığında doğrudan yükseltgenmesiyle ya da değişik elektrot yüzeylerinde elektrokimyasal olarak polimerizasyonu ile elde edilir (Kang ve ark. 1997). Şu ana kadar pamuk boyası olarak kullanılmaktadır. Bu yüzyılın başında yapılan çalışmalar sonucunda iki çeşit anilin siyahı olduğu bulunmuştur: asidik çözeltide yeşil renk veren ve yeşil renk vermeyen. Yeşil renk veren anilin siyahının, değişik yükseltgenme basamaklarında bulunduğu farzedilen anilinin doğrusal bir oktameri, emeraldin baz (EB) olduğu tanımlanmıştır. Daha sonraları bunun, indirgenmesinde lökomeraldin (LEB), yükseltgenmesinde pernigranilin (PN), ve protonlandığında emeraldin tuzunu (EM) oluşturan bir polimer olduğu bulunmuştur. Yükseltgen maddenin aşırısında, anilinin asidik çözeltide yükseltgenmesiyle de yeşil renk vermeyen anilin elde edilebilir (Beadle 1998). Jozefowicz'nin 1960 ve 1970'li yıllardaki çalışmalarıyla bu maddenin daha da çok anlaşılması sağlanmıştır (Kang ve ark. 1997).

1970'lerden beri elektroaktif maddeler, sensör ve anti korozyon uygulamaları, ikincil pillerle yapılan elektrot maddeleri ve diğer alanlarla ilişkili olan yapısı, katkılanması ve iletkenlik mekanizması, fizikokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri üzerine çok sayıda araştırmalar yapılmıştır (Yang ve ark. 2007). 1980'li yıllarda MacDiarmid ve ark, Genies ve ark ve Ohsaka bu tip elektrokimyasal polimerlere daha iyi bir fizikokimyasal bakış açısı getirmişlerdir. Tamamıyla yükseltgenmiş PN'nin ilk keşfi Green ve Woodhead tarafından gerçekleştirilmiştir (Kang ve ark. 1997)

3.2.Yapısı ve Adlandırılması:

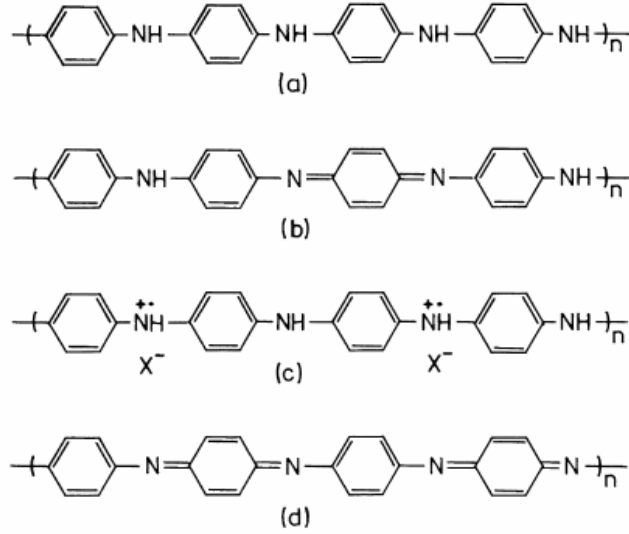
PANI yüksek molekül ağırlıklı (yaklaşık olarak 100000) bir polimerdir. Genel formülü Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Polianilinin kimyasal yapısı

Lökomeraldin hariç bütün biçimlerinde polianilin protonlanmış durumdadır. Protonlanmanın olmadığı durumlara “baz” formu denir ve emeraldin bazı olarak adlandırılır. Polianilinin bu formu iletken değildir. Protonlanma sonucunda polimer “tuz” olarak adlandırılır. Emeraldin baz formunun, HCl ile protonlanması sonucunda emeraldin hidroklorür oluşur.

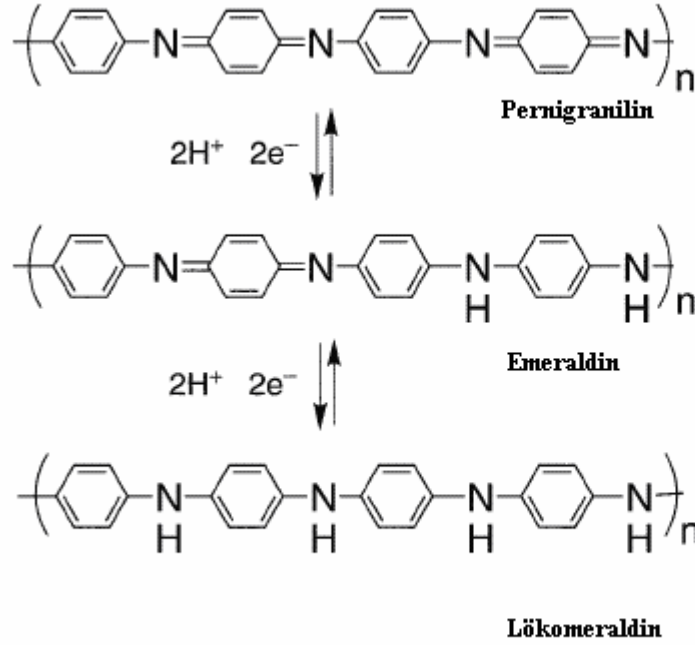
Şekil 3.2.’de polianilinin çeşitli redoks formları gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Polianilinin çeşitli redoks formları

- Lökomeraldin baz formu(indirgenmiş hal)
- Emeraldin baz formu(yarı yükseltgenmiş hal)
- İletken emeraldin tuzu(yarı yükseltgenmiş ve protonlanmış hal)
- Pernigranilin baz formu(tam olarak yükseltgenmiş hal)

Şekil 3.3’de polianilin’in çeşitli redoks formlarının birbirine dönüşümü görülmektedir.



Şekil 3.3. Polianilin’in çeşitli redoks formlarının birbirine dönüşümü

Emeraldin ve bazı durumlarda pernigranilin baz formları çeşitli çözücülerde çözülebilir. Bu formların değişik çözücülerde çözünürlük özellikleri incelemiştir. Bu çözücüler arasında morfolin, bütilamin, tetrametilüre, m-kresol ve diaminosikloheksan vardır.

3.3. Polianilin’in Sentez Yöntemleri

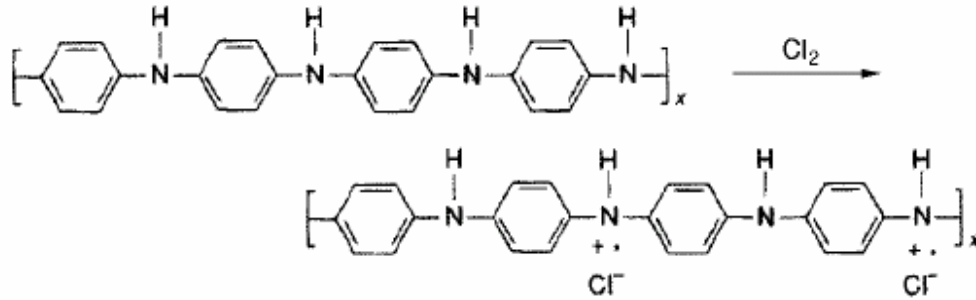
3.3.1. Kimyasal sentez

İletken polimerler üzerinde yapılan çalışmalarda PANI’nin bu kadar çok dikkat çekmesinin nedeni, kimyasal sentezinin kolay olmasıdır. Tipik hızlı bir kimyasal sentezde, 10 ml 2,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (amonyumperoksidisülfat ya da persülfat, yükseltgen), 100ml 0,55 M AN monomerini ve 0,55 M

triflorometansülfonik asit(trifilik asit, katkı maddesine) eklenir ve sıcaklığın 4 °C'den düşük tutulduğu bir buz banyosunda 3 saat karıştırılır. Çöken madde süzülür, önce 0.5 M triflik asit çözeltisinin küçük miktarlarıyla sonra metanolla ve daha sonra da dietileterle renksiz kalana kadar yıkanır.

Elde edilen madde 3 saat 50 °C'de kurutulur. En son olarak elde edilen madde yaklaşık 10 S/cm iletkenliğe sahip iletken emeraldin tuzudur (emeraldin triflat).

Önce pernigranilin oluştuğu daha sonra ise emeraldin tuzuna dönüştüğü düşünülmektedir. Trifilik asit yerine HCl kullanıldığında emeraldin hidroklorür tuzu elde edilir (Chandrasekhar 1996). Aynı katkılı polimer, lökomeraldin bazının kimyasal olarak yükseltgenmesiyle yani p-katkılamayla da elde edilebilir. Bu sistemde p-tipi katkılamadaki gibi π sisteminin yükseltgenmesi değil sigma- π sisteminin yükseltgenmesi gerçekleşir. Klorün karbontetraklorürdeki çözeltisi ile gerçekleşen tepkime emeraldin hidroklorür tuzunu verir. Şekil 3.4'de bu tepkime gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Klorün karbontetraklorürdeki çözeltisi ile gerçekleşen tepkimesinde emeraldin hidroklorür tuzunun oluşması

Elde edilen emeraldin tuzu indirgenerek tekrar nötral hale getirilebilir. Bunun için sıvı NH_4OH (2M) ya da hidrazin gibi indirgeyici ajanlar kullanılabilir. Çözünebilen, iletken olmayan emeraldin bazı uygun asitle muamele edilerek tekrar katkılanabilir. Tekrar katkılanabilirlik özelliği kullanılarak PANI'nin iletkenliği artırılabilir.

3.3.2. Elektrokimyasal sentez

Elektrokimyasal PANI sentezi geniş hacimlerde PANI eldesi için kullanılmaz, genellikle spektrokimyasal ve benzer karakterizasyonlarda kullanılmak üzere ince film elde etmek için bu çeşit bir sentez kullanılır. Tipik bir elektrokimyasal sentezde, AN monomeri sulu sülfürik asit çözeltisinde çözülür.

Önce beyaz AN-sülfat çöker, sallanarak yeniden çözünmesi sağlanır. 0.9V'den daha küçük bir gerilim PANI filmlerinin elde edilmek istendiği uygun bir elektroda (örneğin Pt) uygulanır. Polimerizasyon hızlı bir şekilde gerçekleşir. Film kalınlığı kulometrik olarak kontrol edilir. Yapılacak olan karakterizasyonlardan önce film yıkanır. Bu çeşit bir yöntemle elde edilen PANI'lerin dönüşümlü voltamogramları alındığında poli(aromatik amin)'lere ait pikler gözlemlenir. PANI ayrıca asetonitril ortamında da elektrokimyasal olarak sentezlenebilir. Fakat asetonitril ortamında elde edilen polimerin özellikleri sulu ortamda elde edilen polimerin özellikleri kadar iyi olmaz (Chandrasekhar 1996).

Fotopolimerizasyon ve plazma polimerizasyonu gibi teknikler de iletken polimerlerin ince filmlerinin oluşumu için kullanılabilir (Saxena ve Malhotra 2003).

En fazla çalışılan aninin türevleri öncelikle orto- süstitüe polianilinler olmak üzere, alkil ve alkoksi türevleridir. Orto- süstitüe anilinlere örnek olarak o-toluidin ve o-metoksianilin verilebilir. Monomerlerinden sentezleri PANI'nin sentezine çok yakındır. İletkenlik, işlenebilirlik ve diğer özellikleri PANI'ye göre zayıftır. Politoluidin, polianisidin ve poli(N-etilanilin) gibi polianilin türevlerinin süstitüe olmayan PANI'ye göre daha çözünür oldukları fakat daha az iletken oldukları gözlenmiştir.

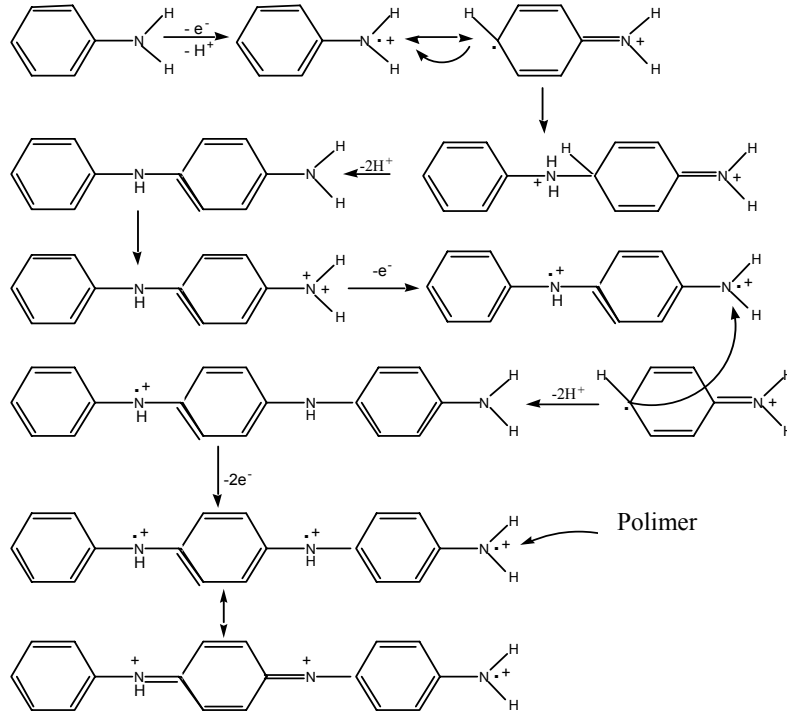
Örneğin m-kloroanilin'in iletkenliğinin PANI'ye göre daha düşük olmasının nedeni yapıya giren -Cl grubunun konjügasyonu azaltmış olmasıdır. Bu yüzden iletkenlik azalır (Waware ve Umare 2005).

3.4. Polianilinin Oluşum Mekanizması

Anilin polimerlerinin genel formülleri $[(-B-NH-B-NH-)_y(-B-N=Q=N-)]_{1-y}$ şeklindedir. B, benzendeki C_6H_4 halkasını, Q ise kinoiddeki C_6H_4 halkasını gösterir. Anilin polimerleri poli(p-fenileniminamin)'lerdir, değişik yükseltgenme basamaklarına sahiptirler. $Y=0$ olduğunda tamamen yükseltgenmiş "pernigranilin" elde edilir. $Y=1$ olduğunda tamamen indirgenmiş "lökomeraldin" elde edilir. %50 yükseltgenmiş biçimi "emeraldin" olarak adlandırılır, bu biçiminde $y=0,5$ 'tir. %75 yükseltgenmiş biçimi ise "nigranilin"dir ve bu biçimde $y=0,75$ 'tir (Zhang ve Wang 2006).

Anilin polimerleşmesi, anilinin yükseltgenmesiyle oluşan anilin katyon radikalinin ikinci bir katyon radikali ile dimerleşmesi ve aynı zamanda molekül başına bir proton kaybetmesi ile başlar.

Şekil 3.5.'de polianilinin oluşum mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Polianilinin oluşum mekanizması

Monomerin yükseltgendiği gerilimlerde dimer veya daha yüksek molekül ağırlıklı oligomerler de yükseltgenir. Sonraki basamaklarda anilin katyon radikali polianilin zincirine eklenir.

3.5. Polianilin Yapısının Belirlenmesinde Kullanılan Teknikler

İletken polimerlerin teknolojik uygulamalarda kullanılmasından önce karakterizasyonu büyük önem taşır. İletken polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde GPC, termal teknikler, spektroskopik ve mikroskopik teknikler kullanılır. Örneğin diferansiyel taramalı kalorimetri, iletken polimerlerin havadaki kararlılıklarını ölçmek için kullanılır. Spektroskopik teknikler konjüge polimerlerdeki yük geçişi hakkında önemli bilgiler verir. ¹³C NMR tekniği poliazulen, polibitiyofen ve onların katkılanmış ya da katkılanmamış hallerini inceler.

Konjüge sistemlerdeki manyetik özelliklerin kaynağı onların π elektron yapısına sahip olmalarıdır, bu aynı zamanda gözlenen kimyasal özelliklerin sebebidir.

İletken polimerlerin yapı tayinleri optik mikroskopi, SEM/TEM, tarayıcı tünelleme mikroskopi(STM) ve AFM teknikleriyle yapılır (Saxena ve Malhotra 2003). Sonuç olarak karakterizasyonda kullanılan teknikler aşağıda gösterilmiştir.

- Elementel analiz
- İletkenlik ölçümü
- Molekül ağırlığının tayini
- Temel elektrokimyasal özelliklerin incelenmesi(örneğin dönüşümlü voltametri yoluyla, kronoamperometri, kronokulometri yoluyla)
- Temel elektrokromik özelliklerin incelenmesi(spektroeletrokimyasal karakterizasyon)
- Bileşiminin incelenmesi(FTIR ve XPS tekniklerinin kullanılması ile)
- Kristal yapısının incelenmesi(toz X- ışını kırınımı ile)
- Termal özelliklerinin incelenmesi(termogravimetrik analiz(TGA) ve diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile)

- Yapı tayini(tarayıcı elektron mikroskopi(SEM) ile) (Chandrasekhar 1996).

PANI karakterizasyonu için çok sayıda fiziksel teknik kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında spektroskopik olanların avantajı elektrokimyasal sentezde katkılama ya da katkı maddesinin yapıdan alındığı tepkimelerde tepkime esnasında uygulanabilmesidir. PANI'nin hızlı ve kolay bir şekilde karakterizasyonunda kullanılan temel metodlar arasında en önemlileri UV-Vis ve yakın IR'dir. Raman spektroskopisi az kullanılır (Mazeikiene ve ark 2006).

3.5.1. Polianilin çözünürlüğü

PANI'nin işlenebilirliğinin artırılması için çözünürlüğünün yüksek olması gerekmektedir. PANI'nin NMP'de çözünür olduğu bulunmuştur. Cao ve ark.(1993) PANI'nin kamforsülfonik asit(CSA), dinonilnaftalensülfonik asit (DNNSA) ve dodesilbensülfonik asit(DBSA) gibi asitlerle katkıldığında zayıf organik polar çözücülerde çözüldüğünü bulmuşlardır.

İşlenebilirliğinin daha gelişmiş düzeyde olduğu PANI formları elde edebilmek için önce emeraldin tuzunun katı faz polimerleri elde edilir sonra bu formlar yalıtkan emeraldin bazına çevrilir, son olarak fonksiyonel protonik asitlerle yeniden katkılanır.

PANI'nin protonik asitle katkılanmış iletken emeraldin formu yeniden katkılama işlemi olmadan fonksiyonel asit, yükseltgeyici madde, su ve toluen gibi apolar bir çözücü varlığında, emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilebilir. Organik çözücülerde emülsiyon polimerizasyonu ile çözünebilir PANI elde etmeyi Killen ve ark. da çalışmıştır. 2-bütoksietanol ve su varlığında emülsiyon polimerizasyonunu kullanarak emeraldin tuz formunda PANI-DNNSA hazırlamışlar ve PANI-DNNSA'nın derişik çözeltilsinin ksilen gibi organik bir çözücüde çözüldüğünü bulmuşlardır. Organik çözücülerde çözünebilir PANI ince film kaplama teknolojisinde kullanılır (Kim ve ark 2007).

PANI, tipik olarak H_2SO_4 , CH_3SO_3H ve CF_3SO_3H (metan ve triflorometan sülfonik asit) gibi derişik asitlerde(tipik olarak%97'lik) çözünebilir. Bu çözeltilerdeki PANI derişimi (w/w) olarak %20'lere kadar çıkabilir, metanol

ya da suyla çökme sonucu PANI iletken hale gelir ve kristal halde gözlenir. Bu derişik asit yöntemlerinin bir uygulaması olarak Pron ve ark fosforik asitin dialkil esterlerini toluen, THF, m-kresol gibi çözücülerde ya da saf diester ile mekanik olarak karıştırmayla PANI'yi protonlamak için kullanmışlardır. Sonuçta protonlanmış olan PANI dekalin gibi protonlanmış biçimde olan çözücülerde çözünebilir (Chandrasekhar 1996).

Suda çözünlüğü çok yüksek olan PSSA (polivinil sülfonik asit) ve poli(akrilik asit) gibi poliasitler, altlık olarak kullanılır, bunlara anilin gibi bir monomer basit bir adsorbsiyon ile bağlanır, sonuçta monomer ve zenginleştirilmiş altlıktan oluşan bir polimer elde edilir. PANI/PSSA sisteminde altlık olarak kullanılan PSSA ya da diğer poliasit altlıklar sıvı çözücü ortamında hidrofilik dış yüzey sağlarlar. Yang ve ark PSSA çözeltisine anilini eklemişler, ½ saat karıştırdıktan sonra FeCl₃ ve H₂O₂ gibi oksidantlar ilave ederek yeşil bir çözelti elde etmişlerdir. Çözelti izopropanol ile muamele edildiğinde koyu yeşil bir jel elde edilmiştir ve bu jel tekrar suda çözülmüştür. PANI/PSSA sistemi suyun yanında MeOH, EtOH, DMF ve DMSO gibi çözücülerde de çözünebilmektedir (Chandrasekhar 1996).

İletken polimerlerin çözünlüğünü arttırmak için bir diğer yöntem de polimer örgüsüne yüksek çözünlüklü sülfonat grubunun ilave edilmesidir. Bunu yapmak için en yaygın yollardan biri PSSA gibi sülfolanmış bir polimerik katkı maddesi kullanmak ya da iletken polimerin kendi örgüsünü sülfolamaktır (Chandrasekhar 1996). Kendi katkılanan (self-doped) iletken polimere bir örnek PANI'nin basit sülfolanmasıdır. Bunun metal tuzu (örneğin sodyum) suda yüksek çözünlüğe sahiptir, film oluşturmak için kullanılabilir. Oluşan filmler yalıtıcıdır. Protonlanmış formun oluşturduğu bu filmler için verilen iletkenlik ve çözünlük değerlerine bakıldığında iletkenliğin 0,1 S/cm olduğu ve bu filmlerin bir daha çözünmediği görülmüştür (Chandrasekhar 1996).

3.5.2 Polianilin'in molekül ağırlığı

Polimerlerin karakterizasyonu için polimerlerin molekül ağırlıkları önemli bir ölçüttür ve değişik yöntemlerle belirlenebilir. Örneğin sayıca-ortalama

molekül ağırlığı(M_n), ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı(M_w), viskozite-ortalama molekül ağırlığı(M_v) ve z-ortalama molekül ağırlığı (M_z) gibi değişik molekül ağırlığı türleri vardır. Çizelge 3.1.'de örnek verilen molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılan yöntemler verilmiştir.

Çizelge 3.1. Molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılan yöntemler

Molekül Ağırlığı Türü	Belirleme Yöntemi
Sayıca ortalama molekül ağırlığı(M_n)	Sayısal özellikler(kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması) Buhar basıncı düşmesi Osmotik basınç Son grup analizleri
Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı(M_w)	Işık saçılması yöntemi
Viskozite ortalama molekül ağırlığı(M_w)	Viskozite ölçümleri
Z-ortalama molekül ağırlığı(M_z)	Ultrasantrifüj yöntemi

Çizelge 3.1.'de sayısal özelliklerden yararlanarak molekül ağırlığı belirleme yöntemleri küçük moleküllü maddelere de uygulanabilir. Son grup analizleri ve viskozite ölçümleri gibi yöntemler sadece polimerlerde kullanılabilir. Bu molekül ağırlığı belirleme yöntemleri aynı polimer için farklı sonuçlar verir. İri moleküllü, zor çözünen ve buhar fazına geçmeyen polimerlerin molekül ağırlığını belirlemek kolay değildir. Molekül ağırlığı türlerinin deneysel olarak bulunabilmesi için polimerlerin çözelti halinde olması gerekir. Bundan dolayı polimerin iyi bir çözücüsü bulunmalıdır.

İletken polimerlerin molekül ağırlığı genellikle GPC metoduyla polistiren bir standart kullanarak belirlenir. Bu yöntem yakın bir sonuç verir ama tam olarak doğru bir molekül ağırlığı sonucu vermez. PANI'nin emeraldin baz formunu altı farklı bölümlü molekül ağırlığı göstermektedir. Molekül ağırlığı ortalama olarak 22000 ile 380000 arasında değişmektedir. Her bir bölüm farklı özellikler gösterir.

Molekül ağırlığı 22000 olanın iletkenliği 1,2 S/cm, molekül ağırlığı 211000 olanın iletkenliği 17 S/cm'dir. Yaklaşık 4050 tane monomer birimine sahip, molekül ağırlığı 380000 olan polimerin de iletkenliği 15 S/cm'dir (Chandrasekhar 1996).

N-metil-2-pirolidon çözücüsüyle ve polivinilpiridin standardıyla yapılan GPC çalışmalarında PANI'nin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, M_w 'nin 174000; sayıca ortalama molekül ağırlığı, M_n 'nin 21000 olduğu görülmüştür (Barta ve ark. 1998).

3.5.3. Spektroskopik çalışmalar

Elektrokromizm, bir gerilim uygulandığı zaman renkte ya da spektral yapıda bir değişikliğin olmasıdır. İletken polimerlerin en önemli özelliklerinden biridir. p- katkılanmış polianilin indirgenmiş haldeyken rengi açık yeşildir, yükseltgenmiş hale geçtiğinde rengi mavi-siyaha döner (Chandrasekhar 1996). Elektrokromizm sadece görünür bölgede gözlenmez aynı zamanda yakın UV(300–400 nm), yakın IR(0,7'den 2,5 μm 'ye), orta IR(2,5'ten 8 μm 'ye) ve uzak IR(8'ten 18 μm 'ye)'de de gözlenir.

PANI'nin çeşitli yükseltgenme basamaklarını kalitatif olarak tayin etmek için FTIR ve Raman spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır.

Raman spektroskopisinde 1600 cm^{-1} ve 1176 cm^{-1} 'deki piklerin benzenoid birimlerine; 1380 cm^{-1} 'deki pikin ise kinonoid birimlerine ait olduğu düşünülmektedir. IR spektrumunda lökomeraldin(LM), emeraldin(EM) ve pernigranilin(PNA) yapısıyla ilgili olduğu düşünülen çeşitli karakteristik pikler görülmüştür. 3380 cm^{-1} 'deki bantın N-H gerilmesi olduğu, C=C ve C-C gerilmesinin, benzenoid birimleri için 1600 , 1500 ve 1150 cm^{-1} 'de, kinonoid birimleri için de 1380 ve 1300 cm^{-1} 'de gerçekleştiği görülmüştür (Kang ve ark. 1997). Çizelge 3.2.'de polianilin için IR absorpsiyon bantları görülmektedir.

Çizelge 3.2. Polianilin için IR absorpsiyon bantları

(B: benzenoid, Q: kinonoid, t: trans, c: cis)

DALGA SAYISI	PİKLER
3460	NH ₂ 'nin asimetric gerilmesi
3380	NH ₂ 'nin asimetric gerilmesi, NH gerilmesi
3310	H bağlı NH gerilmesi
3170	=NH gerilmesi
1587	N=Q=N gerilmesi
1510	N-B-N gerilmesi
1450	Benzen halkasının gerilmesi
1380	QB _t Q'daki C-N gerilmesi
1315	QB _c Q, QBB, BBQ'daki C-N gerilmesi
1240	BBB'deki C-N gerilmesi
645	Aromatik halka deformasyonu

Lökomeraldinin NMP'deki çözeltisiyle UV spektroskopisi çalışmaları yapıldığında 345 nm (3,6 ev)'de güçlü, 635 nm (~ 2,0 ev)'de zayıf bir absorpsiyon görülmüştür. Bunları oluşturan $\pi - \pi^*$ geçişleridir. Emeraldin bazın absorpsiyon spektrumu 2,0 ev'de yoğun bir şekilde görülmektedir.

PANI'nin değişik yükseltgenme basamaklarını incelemek için daha başka spektroskopik teknikler kullanılmıştır.

Bunlardan biri ¹H ve ¹³C NMR nükleer manyetik rezonans (NMR) tekniğidir. Bu teknikte PANI'deki imin/amin ve kinonoid/benzenoid birimlerinin varlığı incelenmiştir. Yükseltgenmiş PANI'de bir arada bulunan benzenoid ve kinonoid yapılarının kanıtları ¹³C NMR'de ortaya çıkmıştır (Kang ve ark. 1997).

3.6. Polianilin'in Elektrokimyasal Davranışları

Elektrokimyasal sentezde başlangıç ve sonlanma basamakları ile polimerin yükseltgenme derecesi kontrol edilebilir. Elektrokimyasal yöntemin kimyasal yöntemle göre üstünlükleri vardır. Bunlar ince film sentezinin mümkün olması, sentez işleminin kolay olması, ürünün temiz olması ve elektrokimyasal

sentezin başka organik maddelerin eklenmesine gerek kalmadan doğrudan metal yüzeyinde gerçekleşebilmesidir. Bir başka üstünlüğü ise UV-görünür, IR, ESR, Raman ve iletkenlik ölçümü gibi spektroskopik ölçümlerin polianilin filminin birikmesi esnasında yapılabilmesidir. Anilin elektrokimyasal olarak yükseltgendiğinde anotta siyah renkli polianilin filmi birikir. Anilinin elektrokimyasal olarak sentezinde genellikle Pt elektrot olarak kullanılmakla birlikte bakır, demir, altın ve paslanmaz çelik ile inert metal kaplanmış cam, camsı karbon gibi malzemeler kullanılabilir (Syed ve Dinesan 1991; Hand ve Nelson 1974).

Elektrokimyasal olarak anilin polimerizasyonu sabit akım, sabit gerilim veya gerilim taramalı elektroliz gibi değişik yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu genellikle sulu sülfürik asitli çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Sulu perklorik asit ve hidroklorik asitle de elektrokimyasal polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Gerilim taramalı elektroliz yöntemiyle anilinin yükseltgenmesi sağlandığında ilk döngüde +0.700 V civarında anilinin yükseltgenmesi gözlenir. Daha sonraki döngülerde elektrot yüzeyine kaplanan polianilinin yükseltgenip indirgenmesine ait pikler ortaya çıkar.

3.7. Polianilinin Uygulama Alanları

Polianilinin uygulama alanları aşağıda verilmiştir:

1. Polianilin optik, termal ve elektrokimyasal biyosensör uygulamalarında kullanılmaktadır. Klinik biyoloji ve gıda proses endüstrisinde gerekli olan laktat tayini, elektrokimyasal olarak tutuklanmış polianilin ile sağlanmıştır. (Chaubey ve ark. 2000).
2. İletken polimerler arasında özellikle polianilin metalleri korozyona karşı korumada önemli rol oynar. Metalleri korozyona karşı korumada polianilin kaplanabileceğini ilk olarak DeBerry ve Viehback (1984) bulmuşlardır. Polianilinin asidik ve nötral çözeltilerde korozyona karşı koruyucu kaplama olarak kullanılabileceği bulunmuştur (Pawar ve ark. 2006).

3. İletken polimerler zehirli maddelerin analizi ve çevreden uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. En zehirli maddelerden biri Cr(VI)'dır. Cr(VI) ve Cr(III) havaya, suya ve toprağa girer. Cr(VI) çevrede çok hareketlidir, oldukça zehirli, kanserojen ve canlı organizmalarda mutajeniktir. Cr(III) ise daha az zehirli, kolayca izole edilebilen, organik ve inorganik ayırıcılarla çökebilen bir maddedir. Cr(VI)'nın çevresel örneklerden uzaklaştırılması için öncelikle Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi gerekir, daha sonra Cr(III) çökme yöntemiyle uzaklaştırılabilir. Polianilin Cr(VI)'nın ve diğer zehirli metallerin indirgenmesi için kullanılır (Olad ve Nabavi 2007; Ansari 2006).
4. Ayırma teknolojisi çok önemli ve gelişen bir endüstri dalıdır. Membranlar ayırma uygulamalarının önemli bir yüzdesini oluştururlar. Kromatografi ya da distilasyon gibi diğer tekniklere göre membranla ayırma tekniği, az enerji gerektirmesi, sürekli akış işleminin gerçekleştirilebilir olması ve ekstrakte edici ya da adsorblayıcı maddelere ihtiyaç duyulmaması gibi sebeplerden dolayı daha çok tercih edilir duruma gelmiştir. Membran teknolojisi sıvı ve gaz fazlarına da uyarlanabilir. Geleneksel membran materyalleri polimerlerin varlığında yapılmıştır ve spesifik ihtiyaçlara cevap vermesi sağlanmıştır (Price ve ark. 1999). İletken polimerler gözeneklidir. Polianilin katkılama yapılması, katkılamanın kaldırılması ve bu işlemlerin tekrarlanmasıyla gözenekli hale gelir. Polianilindeki küçük gözenekler gaz ayırımı için kullanılabilir. Uygun muamelelerle polianilin membranlar spesifik kullanımlar için hazırlanabilir (Roth ve Carroll 2004). Çoğu değerli ve yaygın metal yıkama işlemleri sırasında ya da hidrometalurji veya kaplama gibi endüstride yaygın olarak kullanılan yöntemlerle suya geçebilmektedir. Atık su, çamur ya da diğer endüstriyel atıklar sadece değerli metalleri içlerinde barındırmakla kalmazlar aynı zamanda önemli oranda çevre kirliliği oluştururlar. Bu yüzden hem kirliliği önlemek hem de önemli metalleri sudan uzaklaştırmak için bazı teknikleri geliştirilmiştir. Metalleri atık sulardan uzaklaştırmak için kimyasal çökme, iyon değişimi ve kapsüllenme/şelatlaşma gibi teknikler kullanılmaktadır. Donnan diyaliz, elektrodializ ve difüzyon diyaliz gibi

membran işlemleri alternatif metotlar olarak geliştirilmiştir çünkü bu işlemler daha az zamanda daha az enerji kullanılarak gerçekleştirilebilir (Çengelöglu ve ark. 2001). Polianilinin optik, fizikokimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin yanında mekanik özelliklerinin iyi olması onun membran materyali olarak kullanılmasını da sağlamıştır. Polianilinin protonlanmış hali bir tuzdur, bu tuzda pozitif yük polimer zincirinde delokalize olmuş haldedir ve karşıt iyondan gelen negatif yükle etkileşim halindedir. Bu yüzden polimer bir iyon değişim materyali olarak kullanılabilir (Kır ve ark. 2006).

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1. Spektroskopik Yöntemler

Elektromanyetik absorpsiyonu veya emisyonu ölçmek için kullanılan cihazlara spektrofotometre veya spektrometre denir. Bu çalışmada, UV-Gör. bölge, IR ve atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) yöntemleri kullanılmıştır.

4.1.1. UV-görünür bölge spektroskopisi

Ultraviyole(mor ötesi) spektrometresi 10–300 nm aralığında dalga boylarında çalışır.10–150 nm aralığı vakum UV bölgesidir. Görünür bölge spektrometresi ise 300–700 nm aralığındaki dalga boylarında çalışır. UV ve görünür bölge spektrumları alınırken molar absorpsiyon katsayısının cinsine, kullanılan dalga boyuna ve sıcaklığa göre değişir. UV-gör. spektrumları alınırken çözücü seçimi çok önemlidir. Çalışılan dalga boylarında çözücü absorpsiyon yapmamalıdır. Bunun için tablolardan cut-off değerleri bulunur. Cut-off değeri çözücü absorpsiyonununun minimum olduğu bölgenin başlangıcıdır. (Kimyaevi) UV-görünür bölge spektroskopisinin özellikleri şunlardır:

1. Duyarlıdır. 10^{-7} M madde tayini mümkündür.
2. Seçici olabilirler.
3. Hata yüzdesi 1–3 civarındadır.
4. Kolay ve çabuk uygulanabilir.
5. Doğrudan absorpsiyon vermeyen maddeler madde eklemeye absorpsiyon gösteren maddeler haline çevrilebilirler.
6. Detektör olarak titrasyonlarda, kromatografilerde kullanılabilirler (Özçimder 1988).

UV ve görünür bölgedeki ölçümler nitel ve nicel analizde en çok kullanılan ölçümlerden biridir. Nitel analiz, saf maddelerin yapılarının saptanmasında, fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığının incelenmesinde ve bir fonksiyonel grubun bileşikteki yerinin saptanmasında kullanılır. Nicel analiz

ise saf bir maddenin ya da karışımdaki bileşenlerin derişimlerinin saptanmasında kullanılır.

Molekülün ışığı absorblama derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak için absorbsiyonla derişim arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışın demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorblandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terkeder.

Moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışımayı absorblaması sonucu ortaya çıkan azalma Beer-Lambert eşitliğiyle verilir.

$$\text{Log } I_0/I = \epsilon bc = A \quad (4.1)$$

I_0 = Örnek kabına giren ışık şiddeti, I = Örnek kabını terkeden ışık şiddeti, ϵ = Molar absorbsiyon katsayısı (L/mol. cm), b = Örnek kabının kalınlığı, c = Derişim(mol/L), A = Absorbans

Beer-Lambert eşitliğinin geçerli olabilmesi için uygulanan ışık monokromatik olmalıdır, örnek homojen olmalıdır ve birden fazla bileşen varsa her bileşen diğerlerinin absorbsiyonunu etkilememelidir.

UV-Görünür bölge spektroskopisi iletken polimerlerin karakterizasyonlarında kullanılan önemli bir yöntemdir. Konjuge π -bağ sistemine sahip iletken polimerlerin elektronik geçişleri ($n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$) bu yöntem ile incelenebilir. Özellikle polianilin yapısının hangi formda (lökomeraldin, emeraldin veya pernigralin) olduğu bu yöntemle belirlenebilir.

Polianilin'in lökomeraldin formu, sadece $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini gösterir. %50 yükseltgenmiş emeraldin baz formu ve %100 yükseltgenmiş pernigranilin formu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yanı sıra 400–800 nm arasında pikler de verir. Emeraldin baz formu yükseltgendiğinde pernigranilini oluşturur. UV- Görünür bölgede hipsokromik etki (maviye kayma) görülür. Emeraldin baz formu indirgendiğinde lökomeraldin formunu oluşturur. UV- Görünür bölgede batokromik etki (kırmızıya kayma) görülür (Albuquerque ve ark. 2000).

Lökomeraldin formu kısmen yükseltgendiğinde ikinci bir pik ortaya çıkar. Bu pikin genişliği yükseltgenme derecesiyle doğru orantılıdır. Yeni ortaya çıkan

pik polimer zincirindeki kinon halkası ile ilgilidir. Emeraldin baz formu 320 nm ve 620–650 nm’de iki pik verir (Zagorska ve ark. 1997)

Protonlanmış PANI, polianilin tek iletken formudur. İki tip spektrum verir. Emeraldin baz formunun katı hali HCl ile katkılanırsa UV’de 320 ve 380 nm’de iki pik verir. Geçmiş yıllarda, emeraldin baz formunun sülfonik asit, fosfonik asit ve fosforik asit gibi uygun protonlayıcı ajanlarla protonlanması durumunda ksilen, toluen, THF, benzil alkol veya çeşitli fenollerde çözünebileceği görülmüştür. Çözücülerin varlığında 360, 440 ve 800 nm civarında pik gözlenir. Bu üç bant, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, polaron $\rightarrow \pi^*$ geçişlerine ve $\pi \rightarrow$ polaron geçişine aittir. Çözücülerdeki spektrumlar arasındaki farklılıklar çözücü içerisindeki zincir konformasyonuna bağlıdır. Fenolik tip çözücülerde, emeraldin baz formu halka tipi konformasyon gösterir (Zagorska ve ark. 1997)

PANI’nin çözünürlüğü azaldığında, güçlü $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 310 nm’de görülür. Konjüge polimerlerdeki absorpsiyon spektrumu, katkılama derecesine, konjügasyon uzunluğuna ve polimer çözeltisi hazırlamak için kullanılan çözücü türüne göre değişir (Kim ve ark. 2007).

İletken emeraldin tuzu bazla muamele edildiğinde ve katkı maddesi kalktığına polaron bantlar kaybolur ve $\pi \rightarrow \pi^*$ bantları orjinal yerlerine yani daha düşük dalga boylarına kayar (Ngamna ve ark. 2007).

4.1.2. Infrared spektroskopisi (IR)

Infrared spektroskopisi moleküllerin yapısı ve moleküler bağlarla ilgili bilgi verir. Infrared spektral bölgeler 3 bölüme ayrılır.

- Uzak infrared bölge: 50–1000 μm (200–10 cm^{-1})
- Orta infrared bölge: 2.5–50 μm (4000–200 cm^{-1})
- Yakın infrared bölge: 0.7–2.5 μm (14285–4000 cm^{-1})

Infrared absorpsiyon spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denilebilir. Bunun nedeni infrared ışınlarının moleküllerin titreşim hareketleri tarafından absorblanmasıdır. Çünkü infrared ışınları UV ve görünür bölge ışınları gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. Bir

molekölün infrated ışığın absorblayabilmesi için dipol momente sahip olması gerekmektedir. Moleküllerin hareketi titreşim ve dönme olarak sınıflandırılabilir. IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Bu yöntemdeki amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olup olmadığına dair bilgi edinilebilir. IR spektrumunda 3600-1200cm⁻¹ arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1200-600cm⁻¹ arasını kaplayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. IR atlası olarak adlandırılan ve saf bileşiklerin yer aldığı bir atlas bulunmaktadır. Alınan spektrumlar bu atlastaki spektrumlarla karşılaştırılabilir.

En sık kullanılan infrared bölge orta infrared bölgedir çünkü çoğu moleköl titreşimler (gazlarda ve sıvılarda) ile titreşim ve dönmeler(gazlarda) bu bölgede meydana gelir. Spektrum hakkında doğru ve hızlı bir yorum yapabilmek için spektrumun daha önceki verilerle karşılaştırılması gerekmektedir (Usanmaz 1991).

IR spektroskopisi iletken polimerlerin, katkı maddelerinin ve katkılama işleminin aydınlatılmasında yaygın olarak kullanılır. Polimerin nötral veya polaronik formda olup olmadığı, yine polianilin yapısının hangi formda olduğu bu yöntemle belirlenebilir.

4.1.3. Atomik absorbsiyon spektroskopisi (AAS)

Atomik absorbsiyon spektroskopisi gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların UV ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine dayanır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorbsiyon yapan elementin derişimiyle doğru orantılıdır. Herhangi bir uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısı (N_i), temel enerji düzeyindeki atom sayısına oranı (N₀) Boltzmann eşitliğiyle verilir.

$$N_i/N_0 = P_i/P_0 \cdot e^{-E_i/kT} \quad (4.2)$$

P_i = Uyarılmış enerji düzeyinin istatistiksel ağırlıkları, P_0 = Temel enerji düzeyinin istatistiksel ağırlıkları, k = Boltzmann sabiti, E_i = Uyarılma enerjisi, T = Mutlak sıcaklık

Atomik absorpsiyon çok düşük derişimlerdeki metal iyonlarının tayini için kullanılabilir. Bu metaller arasında Ag, As, Ba, Be, Ca, Cu, Hg ve K bulunmaktadır. Analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Standartlar hazırlanarak metalin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır.

Bu çalışmada, AAS yöntemiyle polimer modifiye membranlardan geçen Cu^{2+} iyonlarının miktarları ölçülerek membranların iyon değişim kapasiteleri hesaplanmıştır.

4.2.Diğer Yöntemler

4.2.1. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Polimerlerin mol kütleleri, polimer çözeltilerinin herhangi bir özelliği uygun bir yöntemle izlenerek bulunur. Mol kütlelerini bulmada uygulanan yöntemden elde edilen sonuçlar, polimer çözeltisinin hangi özelliğiyle ilgili ise, mol kütleleri türü de incelenen özelliğe bağlı verilir. Bu nedenle polimerlerde,

- Sayıca-ortalama mol kütleleri (M_n),
- Kütlece –ortalama mol kütleleri (M_w),
- Viskozite-ortalama mol kütleleri (M_v),
- Z-ortalama mol kütleleri (M_z)

şeklinde dört ayrı mol kütleleri tanımları yapılır. Çizelge 4.1’de polimerlerin mol kütlelerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemle bağlı olarak elde edilecek mol kütleleri türleri sıralanmıştır.

Çizelge 4.1. Polimerlerin mol kütlelerini belirlemede kullanılan yöntemler ve elde edilecek mol kütlesi türleri

Yöntem	Mol Kütlesi Türü
Sayısal özellikler	M_n
buhar basıncı düşmesi	
kaynama noktası yükselmesi	
donma noktası alçalması	
ozmotik basınç	
son grup analizleri	M_n
ışık saçılması ve	
sedimentasyon hızı	M_w
sedimentasyon dengesi ve	
sedimentasyon hızı	M_z
viskozite	M_v
jel geçirgenlik kromatografisi	$(M_n M_w)^{1/2}$

Bu çalışmada polianilin bileşiklerinin molekül kütleleri GPC yöntemiyle saptanmıştır.

4.2.2. İletkenlik ölçümü

Elektriksel direnç ya da iletkenlik dörtlü uç (four probe) yöntemiyle alternatif akım ya da doğru akım uygulanarak ölçülür. Bu yöntemde dört uç iletkenliği ölçülecek olan örneğin düzgün yüzüne yerleştirilir. Eşit uzaklıkta bulunan bu dört ucun iki dış uçları arasındaki örneğe doğru akım veya alternatif akım uygulanır. Uygulanan akım iki nokta arasındaki örnek direnciyle orantılı olarak gerilim düşmesine neden olur ve içindeki iki uç arasından gerilim farkı okunur. Uygulanan akım ve okunan gerilim farkı değerleri kullanılarak iletkenlik Denklem (4.3)'ten bulunabilir:

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{i}{V.d} = 0.22 \cdot \frac{i}{V.d} \quad (4.3)$$

V: gerilim farkı (Volt)

i: örneğe uygulanan akım (amper)

d: örneğin kalınlığı (cm)

Burada iletkenlik (σ) $\text{ohm}^{-1}/\text{cm}$ olarak bulunur. ohm^{-1} , Siemens (S) olarak gösterilir ve iletkenlik birimi S/cm kullanılır.

4.2.3. Elementel analiz

Bir bileşikteki elementlerin yüzdelerini bulmak için elementel analiz sistemi kullanılır. İletken polimerler genel olarak C, H, N, S ve O atomlarından oluşmaktadır. Bu yüzden bunların analizleri önem taşımaktadır. Ayrıca polimerin katkılama işleminin gerçekleşip gerçekleşmediği ve katkılama oranları da bu yöntemle belirlenebilir. Örneğin nötral (katkılanmamış) polianilin bileşiklerinin yapısında kükürt atomu bulunmamaktadır. Katkılama işleminden sonra yapıda kükürtün bulunması katkılama işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

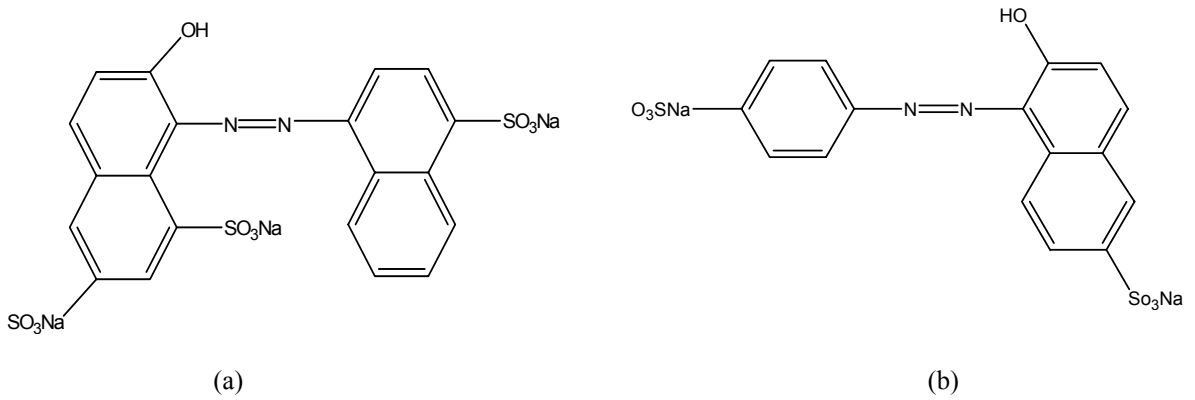
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

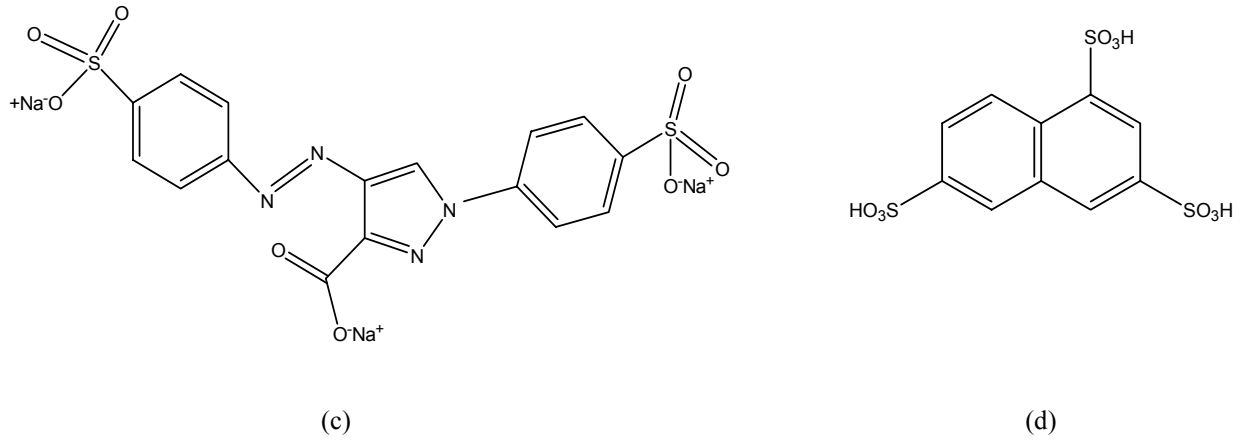
5.1. İletken Polimer Sentezi

Bu çalışmada, iletken polianilin, poli(N-etilanilin) ve poli(N-metil anilin) sentezi kimyasal olarak yapılmıştır. Sentezi yapılan polimerlerin karakterizasyonları UV-gör. ve IR gibi spektroskopik yöntemlerinin yanısıra GPC, elementel analiz ve iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Polimerler PVDF membranların modifikasyonlarında kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniği ile polimer modifiye membranlardan geçen Cu^{2+} iyonunun miktarları belirlenerek süreye karşı taşınan mmol Cu^{2+} miktarları grafiğe geçirilmiştir. Ayrıca modifiye edilen bu membranların iyon değişim kapasiteleri de hesaplanmıştır.

5.2. Kullanılan Kimyasallar

Polimerlerin kimyasal olarak sentezinde katkı maddesi olarak 3 farklı boyar madde ve bir adet organik sülfonik asit bileşiği kullanılmıştır. Boyar maddeler tartrazin (TART), ponceau 4R (PON) ve sunset yellow (SUN), organik sülfonik asit ise 1,3 (6 veya 7)-naftalendisülfonik asit (NAPH)'dir. Boyaların ve 1,3 (6 veya 7)-naftalendisülfonik asit'in kimyasal yapıları Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



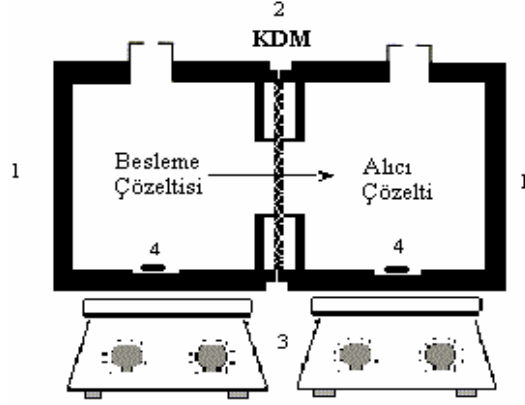


Şekil 5.1. Boyaların ve NAPH'in kimyasal yapıları

- a) PON'un kimyasal yapısı
- b) SUN'un kimyasal yapısı
- c) TART'ın kimyasal yapısı
- d) NAPH'nin kimyasal yapısı

Anilin (%98, Aldrich), N-etilanilin (%98, Aldrich) ve N-metilanilin (%98, Aldrich) monomerleri distillenerek kullanılmıştır. Tartrazine (%85), Ponceau 4R (%80), sunset yellow (%85) ve 1,3 (6 veya 7)-naftalentrissülfonikası (Aldrich) herhangi bir ön işlem uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır. İletken polimerlerin sentezinde çözücü olarak destile su, oksidant olarak amonyum peroksidisulfat (APS) (Aldrich %98) kullanılmıştır. Polimerlerin çözünürlükleri destile su, etil alkol, metanol ve dimetilsulfoksit (DMSO) ortamlarında incelenmiştir.

Membran çalışmalarında destek tabakası olarak poli(viniliden florür) (PVDF) kullanılmıştır. PVDF membran yapısı $-(CF_2-CH_2)-$ şeklindedir. Bu membranın modifikasyonu DMSO'da çözülmüş PANI, PEtAN ve PMeAN polimer çözeltileriyle gerçekleştirilmiştir. Membran çalışmaları teflondan yapılmış Donnan diyaliz ünitesinde yapılmıştır. Bu deneylerde kullanılmak üzere HCl, NaCl ve NaOH çözeltileri hazırlanmıştır. Şekil 5.2'de Donnan diyaliz ünitesi görülmektedir.



Şekil 5.2. Donnan diyaliz ünitesi: (1) Teflon hücre, (2) İyon değıştirci membran, (3) Manyetik karıştırcı ve (4) Manyetik balık

AAS'daki ölçümler için Cu^{2+} standart çözeltileri $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun analitik saflıktaki tuzundan hazırlanmıştır.

İletken polimer modifiye membranların iyon değışim kapasitesilerinin belirlenmesi için nötralleşme titrasyonu yapılmıştır. Titrasyonda titrant olarak HCl ve indikatör olarak fenolftalein çözeltileri kullanılmıştır.

5.3. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada; sentezlenen polimerlerin IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektroskopisiyle alınmıştır. Toz halindeki polimerler KBr ile tablet yapılarak titreşim spektrumları incelenmiştir.

Polimer çözeltilerinin UV-Gör. Bölge spektrumları Shimadzu UV-2101 PC Spektrofotometresiyle alınmıştır.

Polimerlerin elementel bileşimleri VARIO EL III marka elementel analiz cihazı ile ölçülmüştür.

Polimerlerin moleköl ağırlıkları kırılma indisi dedektörüne sahip Agilent 1100 HPLC sistemiyle saptanmıştır.

Polimer modifiye membranların Cu^{2+} iyonu değışim kapasiteleri Perkin Elmer AAnalyst 800 sistemiyle incelenmiştir.

5.4. İletken Polimerlerin Sentezi

5.4.1. Polianilin sentezi

Polianilin bileşiği dört farklı katkı maddesi kullanılarak kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Optimum polimerizasyonun boyar maddenin katkı maddesi olarak kullanıldığı ortamda anilin/katkı maddesi oranının 1/10, NAPH ile ise bu oranın 1/1 olduğu saptanmıştır.

PANI/SUN sentezi: 0,00275 mol anilin ve 0,000275 mol SUN boyar maddesi 100 ml destile suda çözülmüştür. Başka bir beherde 0.57 g APS'nin 12,5 ml destile su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat + 4° C'de bekletilmiştir. Çözeltiden elde edilen polimer 24 saatin sonunda vakumda süzülerek ayrılmıştır. Destile su ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

PANI/TART sentezi: 0,00275 mol anilin ve 0,000275 mol TART boyar maddesi 100 ml destile suda çözülmüştür. Başka bir beherde 0.57 g APS'nin 12,5 ml destile su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat + 4° C'de bekletilmiştir. Çözeltiden elde edilen polimer 24 saatin sonunda vakumda süzülerek ayrılmıştır. Destile su ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

PANI/PON sentezi: 0,00275 mol anilin ve 0,000275 mol PON boyar maddesi 100 ml destile suda çözülmüştür. Başka bir beherde 0.57 g APS'nin 12,5 ml destile su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat + 4° C'de bekletilmiştir. Çözeltiden elde edilen polimer 24 saatin sonunda vakumda süzülerek ayrılmıştır. Destile su ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

PANI/NAPH sentezi: 0,00275 mol anilin ve 0,00275 mol NAPH 100 ml destile suda çözülmüştür. Başka bir beherde 0.57 g APS'nin 12,5 ml destile su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 5

dakika karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat + 4° C’de bekletilmiştir. Çözeltiden elde edilen polimer 24 saatin sonunda vakumda süzülerek ayrılmıştır. Destile su ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

5.4.2. Poli (N-metilanilin) sentezi

Poli(N-metil anilin) (PMeAN) bileşiği dört farklı katkı maddesi kullanılarak kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Optimum polimerizasyonun boyar maddenin katkı maddesi olarak kullanıldığı ortamda anilin/katkı maddesi oranının 1/10, NAPH ile ise bu oranın 1/1 olduğu saptanmıştır.

PMeAN/SUN sentezi: 0,00275 mol N-metil anilin ve 0,000275 mol SUN boyar maddesi 100 ml destile suda çözülmüştür. Başka bir beherde 0.57 g APS’nin 12,5 ml destile su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat + 4° C’de bekletilmiştir. Çözeltiden elde edilen polimer 24 saatin sonunda vakumda süzülerek ayrılmıştır. Destile su ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

PMeAN/TART sentezi: 0,00275 mol N-metil anilin ve 0,000275 mol TART boyar maddesi 100 ml destile suda çözülmüştür. Başka bir beherde 0.57 g APS’nin 12,5 ml destile su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat + 4° C’de bekletilmiştir. Çözeltiden elde edilen polimer 24 saatin sonunda vakumda süzülerek ayrılmıştır. Destile su ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

PMeAN/PON sentezi: 0,00275 mol N-metil anilin ve 0,000275 mol PON boyar maddesi 100 ml destile suda çözülmüştür. Başka bir beherde 0.57 g APS’nin 12,5 ml destile su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat + 4° C’de bekletilmiştir. Çözeltiden elde edilen polimer 24 saatin sonunda vakumda süzülerek ayrılmıştır. Destile su ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

PMeAN/NAPH sentezi: 0,00275 mol N-metil anilin ve 0,00275 mol NAPH 100 ml destile suda çözülmüştür. Başka bir beherde 0.57 g APS'nin 12,5 ml destile su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat + 4° C'de bekletilmiştir. Çözeltiden elde edilen polimer 24 saatin sonunda vakumda süzülerek ayrılmıştır. Destile su ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

5.4.3. Poli (N-etilanilin) sentezi

Poli(N-etil anilin) (PMeAN) bileşiği dört farklı katkı maddesi kullanılarak kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Optimum polimerizasyonun boyar maddenin katkı maddesi olarak kullanıldığı ortamda anilin/katkı maddesi oranının 1/10, NAPH ile ise bu oranın 1/1 olduğu saptanmıştır.

PEtAN/SUN sentezi: 0,00275 mol N-etil anilin ve 0,000275 mol SUN boyar maddesi 100 ml destile suda çözülmüştür. Başka bir beherde 0.57 g APS'nin 12,5 ml destile su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat + 4° C'de bekletilmiştir. Çözeltiden elde edilen polimer 24 saatin sonunda vakumda süzülerek ayrılmıştır. Destile su ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

PEtAN/TART sentezi: 0,00275 mol N-etil anilin ve 0,000275 mol TART boyar maddesi 100 ml destile suda çözülmüştür. Başka bir beherde 0.57 g APS'nin 12,5 ml destile su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat + 4° C'de bekletilmiştir. Çözeltiden elde edilen polimer 24 saatin sonunda vakumda süzülerek ayrılmıştır. Destile su ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

PEtAN/PON sentezi: 0,00275 mol N-etil anilin ve 0,000275 mol PON boyar maddesi 100 ml destile suda çözülmüştür. Başka bir beherde 0.57 g APS'nin 12,5 ml destile su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat +

4° C’de bekletilmiştir. Çözeltiden elde edilen polimer 24 saatin sonunda vakumda süzülerek ayrılmıştır. Destile su ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

PEtAN/NAPH sentezi: 0,00275 mol N-etil anilin ve 0,00275 mol NAPH 100 ml destile suda çözülmüştür. Başka bir beherde 0.57 g APS’nin 12,5 ml destile su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat + 4° C’de bekletilmiştir. Çözeltiden elde edilen polimer 24 saatin sonunda vakumda süzülerek ayrılmıştır. Destile su ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

5.5. Polimerlerin Çözünürlükleri

Polimerlerin çözünürlükleri su, etil alkol, metanol ve DMSO çözücülerinde incelenmiştir. Polimer çözeltilerinin UV-gör. spektrumları karşılaştırılarak çözünürlükleri hakkında bilgi edinilmiştir.

5.6. Polimer Modifiye Membran Çalışmaları

5.6.1. Donnan diyaliz ünitesinde yapılan deneyler

Diyaliz, membranla birbirinden ayrılmış çözeltilerde çözünen maddelerin aktivitelerindeki farklılığın etkisi ile membran içinden geçmesi şeklinde ifade edilebilir. Diyaliz işlemi ayırma çözünen maddelerin membran yapısı içindeki difüzyon farklılığından dolayı gerçekleşir. Madde transferi çözelti ve membran fazları arasındaki kimyasal potansiyel farklılığından kaynaklanır. Bu potansiyel ise membranın her iki yüzeyinin temas ettiği sıvılardaki derişim farklılığından meydana gelir. Donnan diyaliz ünitesinde iyon değiştirici membranlar kullanılır. Dışarıdan bir elektrik akımı uygulanmadığı halde membrana bağlı iyon değiştirici grupların oluşturduğu Donnan potansiyeli, derişik çözeltideki belli iyonların diğer yüzeye taşınmasını sağlar (Kır 2002).

Donnan diyaliz mekanizması oldukça basittir. Bir Donnan diyaliz ünitesinde ara bölmeye membran olarak katyon veya anyon değiştirici membran yerleştirilmiştir (Şekil 5.2). Membran, hem sabit bir yüke hem de hareketli bir karşıt yüke sahiptir. Membranın sol tarafında besleme çözeltisi dediğimiz ayırmak istenilen iyonlardan oluşan bir çözelti; sağ tarafında ise alıcı çözelti dediğimiz ayırmak istediğimiz iyonların geçtiği bir çözelti bulunmaktadır. Bu çalışmada yaptığımız gibi besleme çözeltisindeki katyon, sabit negatif yük ile birleştirilmiş hareketli membran katyonu ile yarışır. Önce katyon membrana bağlanır, sonra Donnan potansiyel etkisi ile membrandan geçerek alıcı tarafa taşınır. Böylece membran içindeki hareketli iyonların toplam sayısı her zaman sınırlıdır. Burada membran yüzeyi ve çözelti arasında hem farklı değerlikteki iyonlar hem de derişim etkisinden dolayı bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Donnan denge şartları sağlanana kadar bu taşınma ve potansiyel farklılığı devam etmektedir (Kır 2002).

Bu çalışmada, PVDF membranlar TART, SUN, PON ve NAPH katkı maddeleri kullanılarak elde edilen PANI, PMeAN ve PEtAN iletken polimerler ile modifiye edilerek Cu^{2+} iyonuna karşı geçirgenliği incelenmiştir. Modifikasyon işlemlerinde yaklaşık 15 mg iletken polimer alınarak 2'şer ml DMSO'da çözülmüştür. PVDF membranlar bir petri kabına yerleştirilerek üzerlerine polimerlerin DMSO'da hazırlanmış çözeltileri dökülmüştür. Modifiye membranlar vakum desikatöründe DMSO buharlaşana kadar bekletilmiştir. Daha sonra modifiye membranlar asidik ve bazik safsızlıklarının giderilmesi amacıyla su banyosunda sırayla 70°C'de saf suda 1 saat, 50 °C'de 1 M HCl çözeltisinde 1 saat ve 50 °C'de 1 M NaOH çözeltisinde 1 saat bekletilmiştir. Son olarak membranlar katyon değiştirici forma dönüştürülmek üzere 24 saat HCl çözeltisi içerisinde bekletilmiş ve saf su ile yıkanıp kurulandıktan sonra kullanılmak üzere Donnan diyaliz ünitesine yerleştirilmiştir. Düzeneğin besleme tarafına 0,1 M $CuCl_2$; alıcı tarafına ise 0,1M HCl çözeltisi konulmuştur. 30, 60, 90 ve 120. dakikaların sonunda alıcı taraftan 1'er ml örnek, deney bitiminde ise alıcı ve besleme tarafından 1'er ml örnek alıp balon jöjelere konmuştur. Diyaliz deneyinden sonra modifiye membranlar tekrar katyon değiştirici forma dönüştürülmek üzere 1 M HCl çözeltisi içerisinde bekletilmiştir.

5.6.2. Membranların iyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi

PANI, PMeAN ve PEtAN modifiye PVDF membranların iyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla membranlar 1 M HCl çözeltisinden alınarak 40 ml 0,1 M NaOH çözeltisinde 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra modifiye membranlar dışarı alınarak geriye kalan çözelti bir erlene dökülmüştür. Membran yıkandıktan sonra yıkama suları da aynı erlene boşaltılarak üzerine 2 damla fenoltalein eklenmiş ve ayarlı 0,1 M HCl çözeltisi ile pembe renk kayboluncaya kadar titre edilmiştir.

Membranların iyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi için kuru ağırlıklarının da bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla iyon değişim deneyleri yapılan membranlar önce 1 M HCl içerisinde 24 saat bekletildi. Bu çözeltiden alınan modifiye membranlar saf su içerisinde bekletildikten sonra petri kaplarına yerleştirilerek vakum desikatöründe kurumaları sağlanmıştır. Modifiye membranlar kuruduktan sonra tartılmıştır.

Membranların iyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan hesaplama şu şekildedir:

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2 \quad (5.1)$$

M_1 = Kullanılan NaOH'nin derişimi

V_1 = Kullanılan NaOH'nin hacmi

M_2 = Kullanılan HCl'nin derişimi

V_2 = Kullanılan HCl'nin hacmi

$M_1 \cdot V_1 - M_2 \cdot V_2$ eşitliğinden çıkan ve mmol cinsinden olan değer membranın kuru ağırlığına bölünür, membranın iyon değişim kapasitesi bulunur.

6. SONUÇ ve TARTIŞMA

6.1. Polimerlerin Çözünürlükleri

Nötral haldeki iletken polimerlerin genel olarak su ve birçok organik çözücülerdeki çözünürlüğü çok azdır. İletken polimerlerin çözünürlüğünü artırmak uygulama kolaylığı açısından önem taşımaktadır ve bunların çözünürlüklerini artırmak için birkaç yol uygulanır. Bunlar: süstitüe grup taşıyan monomerlerin polimerleştirilmesi; polimerin sülfonik veya karboksilik asit gibi organik asitler ile katkılanması; kopolimer veya aş polimerlerin sentezlenmesi; kendiliğinden katkılanmış polimerlerin sentezi (Şahin 2002) vb'dir. Bu çalışmada, iletken polimerlerin çözünürlüklerini artırmak için en az iki –sülfonik asit grubu ile –hidroksil ve -karboksil gibi polar süstitüentler içeren katkı maddeleri (Şekil 5.1.a–d) kullanılmıştır. Böylece elde edilen polimerlerin sulu ortamda bile çözünebildiği görülmüştür. Tez kapsamındaki katkı maddeleriyle sentezlenen PANI, PMeAN ve PEtAN literatürde ilk olup bu maddelerin kullanılarak hazırlandığı polianilin ve türevleri bulunmamaktadır. Bu polimerlerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri UV-gör. bölge spektrumları alınarak gösterilmiştir (Şekil 6.1-6.12).

Katki maddesi olarak TART kullanılarak hazırlanan polimerler çözüldüklerinde açık yeşil, SUN kullanılarak hazırlanan polimerler açık gri, PON ve NAPH kullanılarak hazırlanan polimerler açık kahverenkli çözeltiler elde edilmiştir. Genel olarak iletken polimerlerin farklı çözücülerdeki çözünürlük sıralaması şu şekildedir: DMSO>Metanol>Etanol>Su

6.2. Polianilin, Poli(N-etilanilin) ve Poli(N-metilanilin)'in Spektroskopik Çalışmaları

Sentezleri gerçekleştirilen Polianilin, Poli(N-etilanilin) ve Poli(N-metilanilin)'in yapı analizleri UV-Görünür bölge ve FTIR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

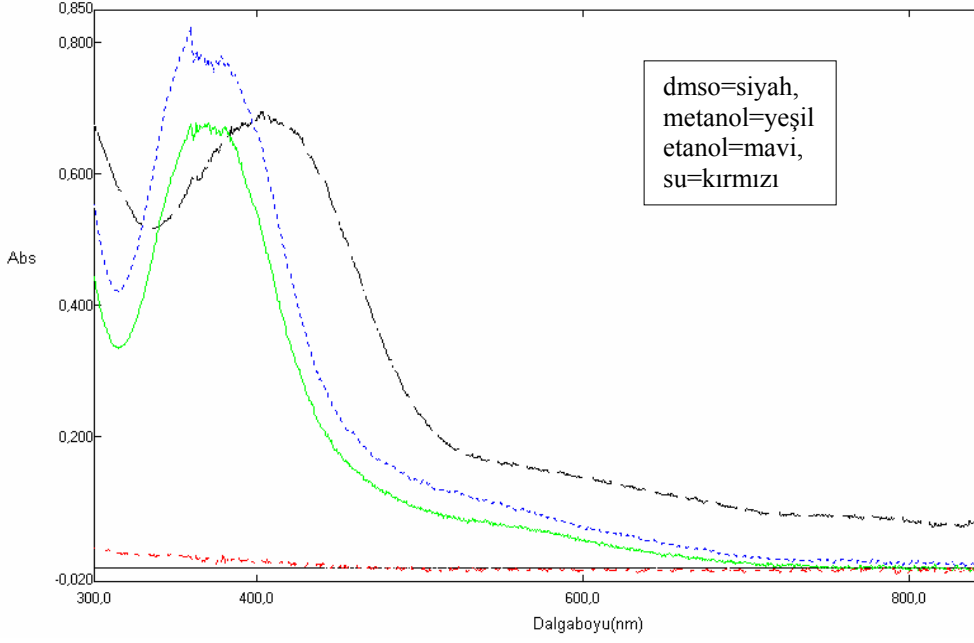
Şekil 6.1, 6.2, 6.3 ve 6.4 SUN, TART, PON ve NAPH katkı maddeleriyle hazırlanmış polianilin bileşiklerinin su, metanol, etanol ve dimetilsülfoksitte alınmış UV-gör. bölge spektrumlarını göstermektedir.

Genel UV-Görünür bölge pik tanımlamalarına göre polianilin yapısına ait iki karakteristik pik gözlenir. 275-450 nm aralığında görülen ilk pik PANI'nin yapısında bulunan benzenoid grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 600-800 nm arasında görülen ikinci pik ise polimer yapısındaki moleküllerarası benzenoid-kinoid geçişlerine ait olduğu bilinmektedir (Hür 2005).

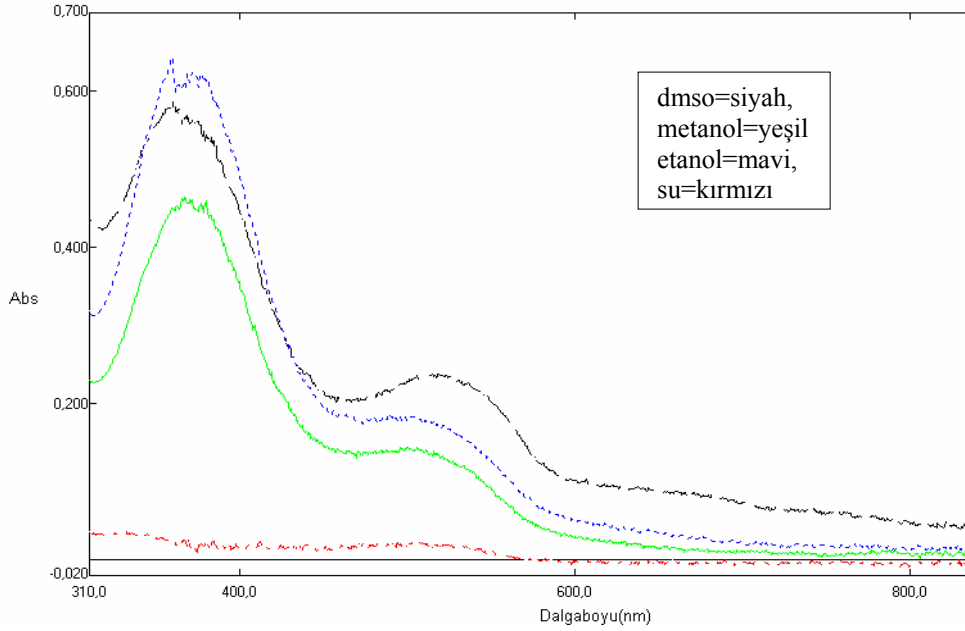
Şekil 6.1, 6.2, 6.3 ve 6.4.'de 360 nm civarında gözlenen pik PANI yapısındaki benzenoid gruplarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. DMSO çözücüsünde alınan UV-gör bölge spektrumundaki pikin kırmızıya kaymasının sebebi çözücünün dielektrik sabitinin diğer çözücülere göre küçük olmasıdır. Yüksek dielektrik sabitli bir çözücüde çözünen bir polimerin konjügasyonunda azalma gözlenir ve halka tipi bir yerleşmeyi tercih eder. Daha az polar bir çözücüde çözünen polimer ise daha kararlı bir zincir konformasyonuna sahiptir, polimeri daha az enerjili bir düzlemlerde tutar. Bu şekilde kayma sistemin konjügasyonunu artırır ve daha az enerjili bir geçiş olduğu için kırmızıya kayma gözlenir. Çeşitli çözücülerdeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerindeki hipsokromik kayma (maviye kayma) çözücülerin dielektrik sabitlerindeki artmayı gösterir (Waware ve Umare 2005). 500-600 nm civarındaki pik ise emeraldin yapısındaki moleküllerarası benzenoid-kinoid geçişlerine aittir. Bu pik PANI/PON ve PANI/SUN yapısında oldukça belirgin olarak gözlenirken PANI/TART ve PANI/NAPH yapısında bağıl şiddeti oldukça düşüktür.

Şekil 6.5, 6.6, 6.7 ve 6.8 poli(N-etilanilin)'in UV-Görünür bölge spektrumlarını göstermektedir. Şekil 6.9, 6.10, 6.11 ve 6.12 ise poli(N-metilanilin)'in UV-Görünür bölge spektrumlarını göstermektedir. Etil ve metil gibi elektron itici grupların süstitüent olduğu polimer filmlerinin UV-Görünür absorpsiyon bantlarının dalga boylarında polianiline göre daha büyük dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı görülmüştür. Bu da elektron itici grupların (-CH₃, -C₂H₅) konjüge polimer film üzerinde elektron yoğunluğunu arttırmasının bir sonucudur. Kırmızıya kayma süstitüentin elektron verme gücüyle doğru orantılıdır. Etil grubu içeren polimer film spektrumu incelendiğinde absorpsiyon

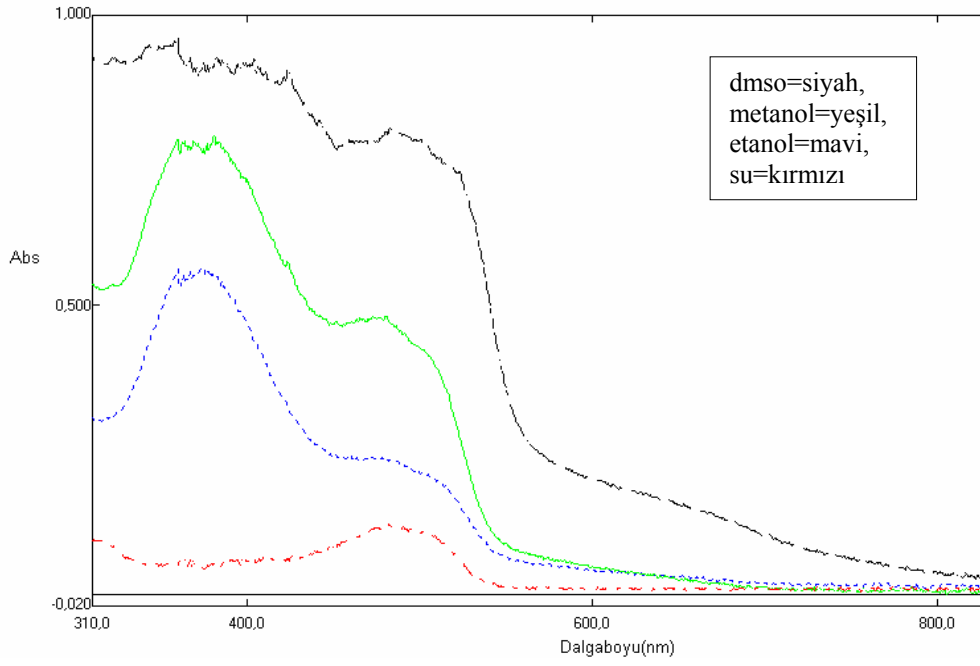
bantlarındaki kırmızıya kaymanın metil grubu içeren polimer film spektrumuna göre daha fazla olduğu gözlenmiştir (Hür 2005).



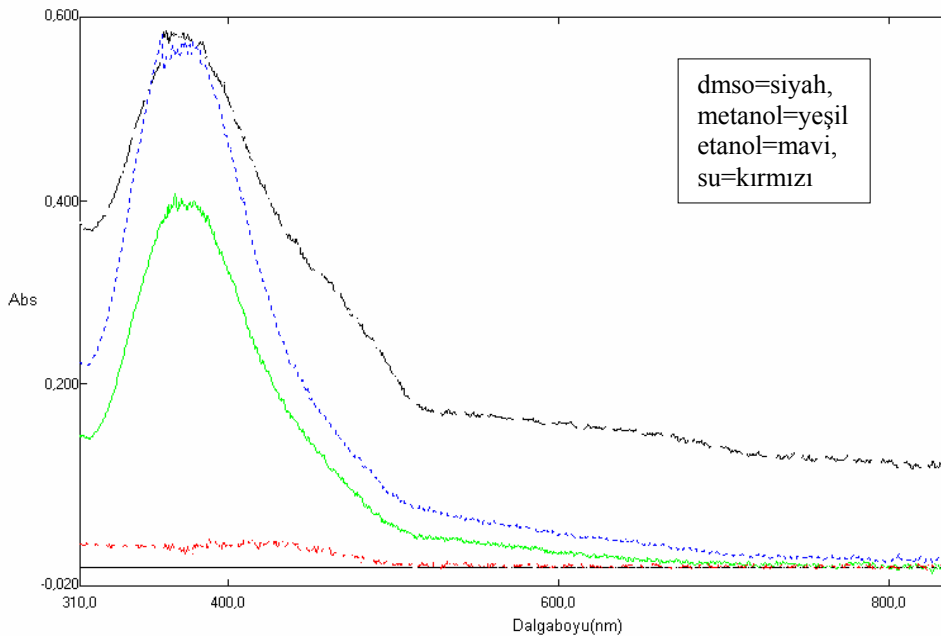
Şekil 6.1. PANI-NAPH'in çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu



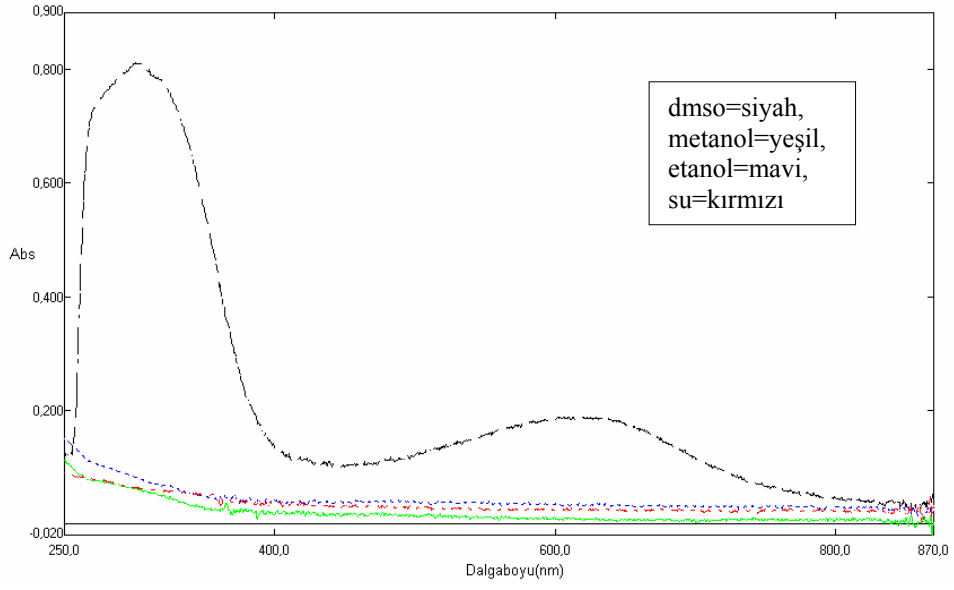
Şekil 6.2. PANI-PON'un çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu



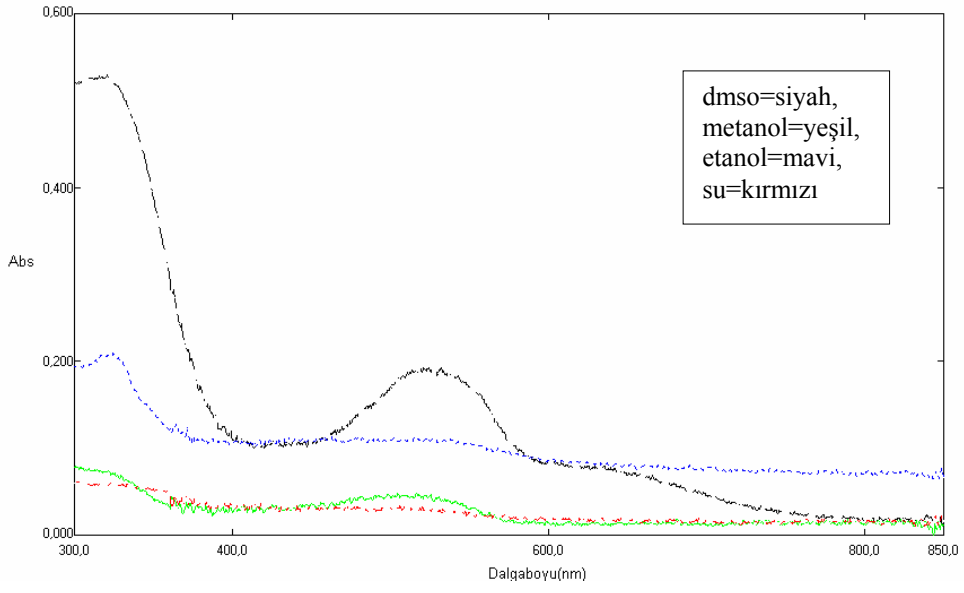
Şekil 6.3. PANI-SUN'un çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu



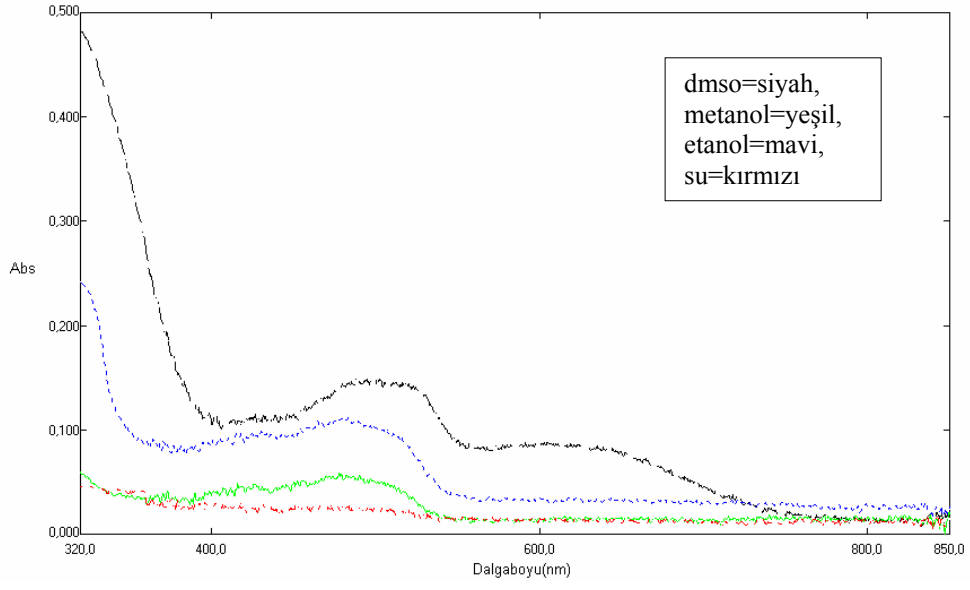
Şekil 6.4. PANI-TART'ın çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu



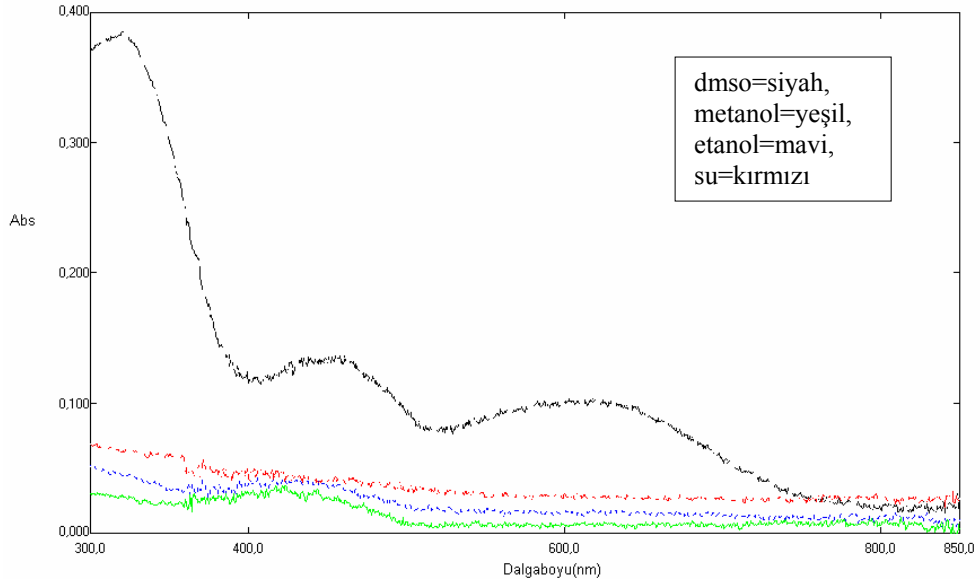
Şekil 6.5. PEtAN-NAPH'in çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu



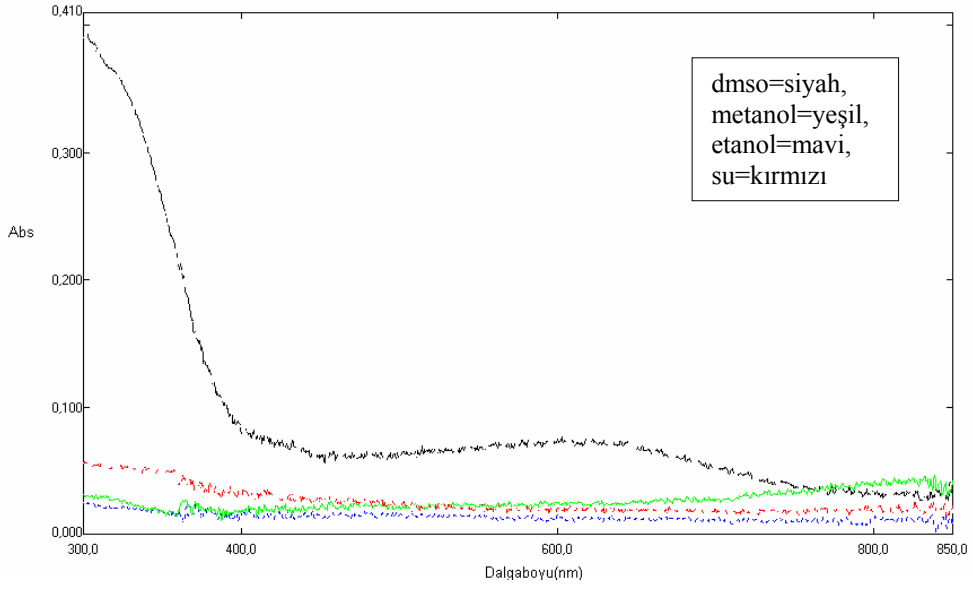
Şekil 6.6. PEtAN-PON'un çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu



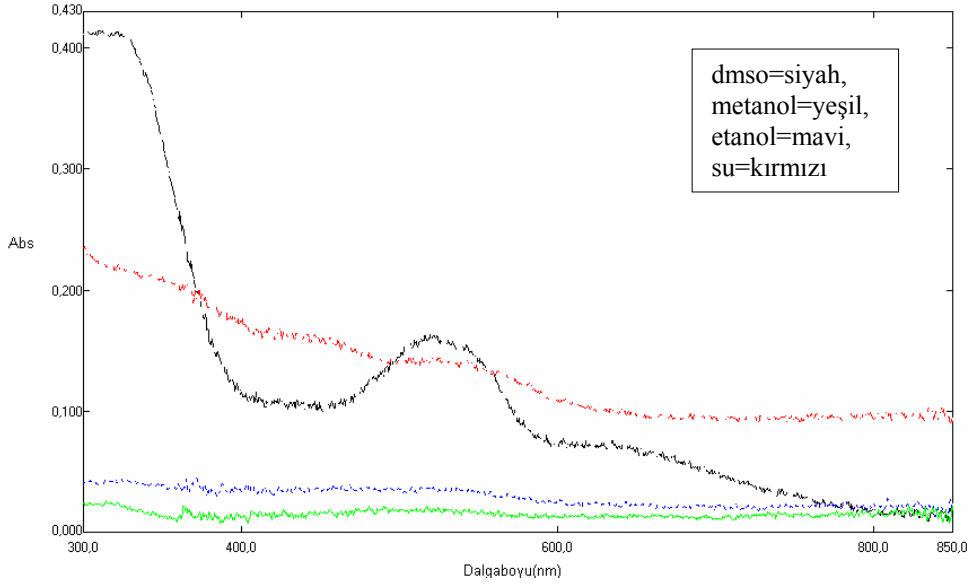
Şekil 6.7. PEtAN-SUN'un çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu



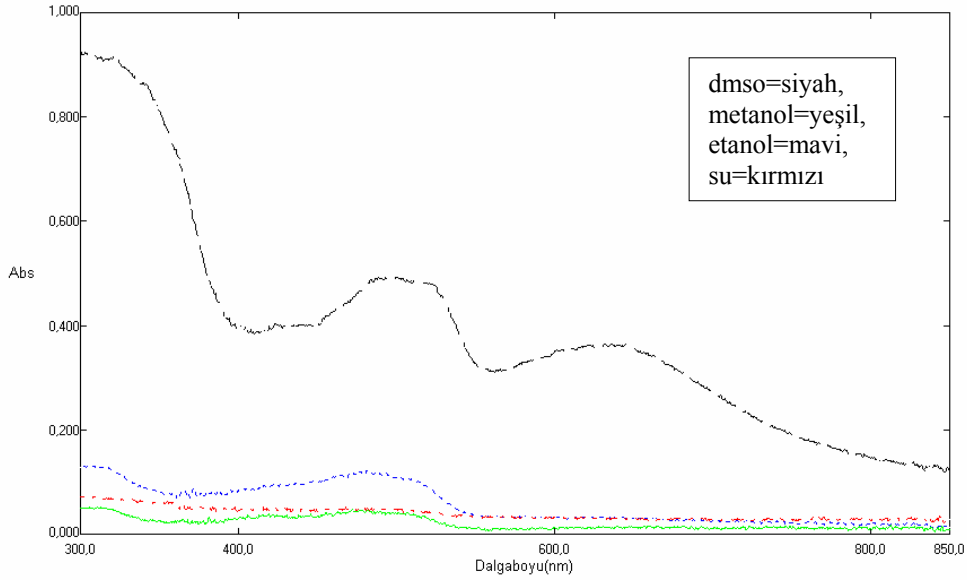
Şekil 6.8. PEtAN-TART'ın çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu



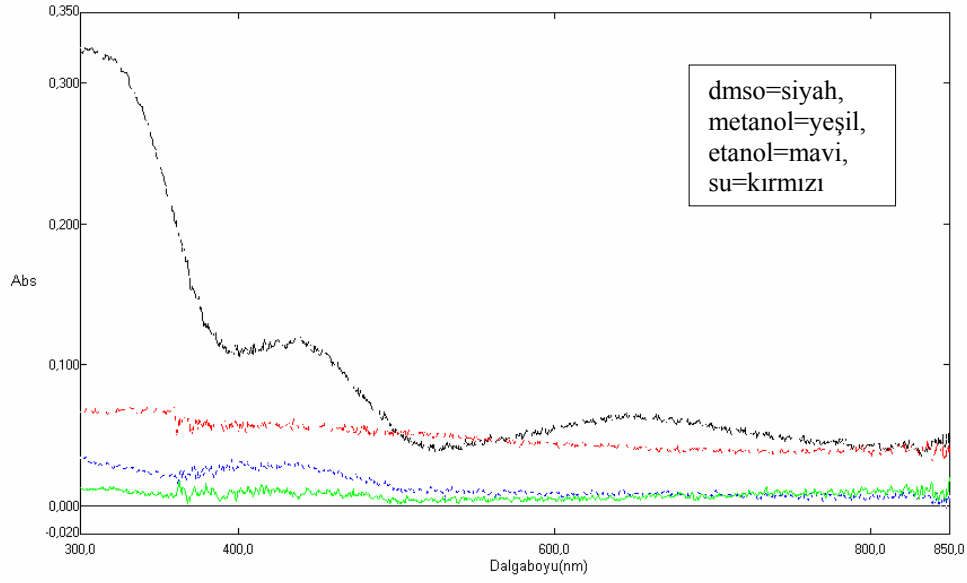
Şekil 6.9. PMeAN-NAPH'in çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu



Şekil 6.10. PMeAN-PON'un çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu



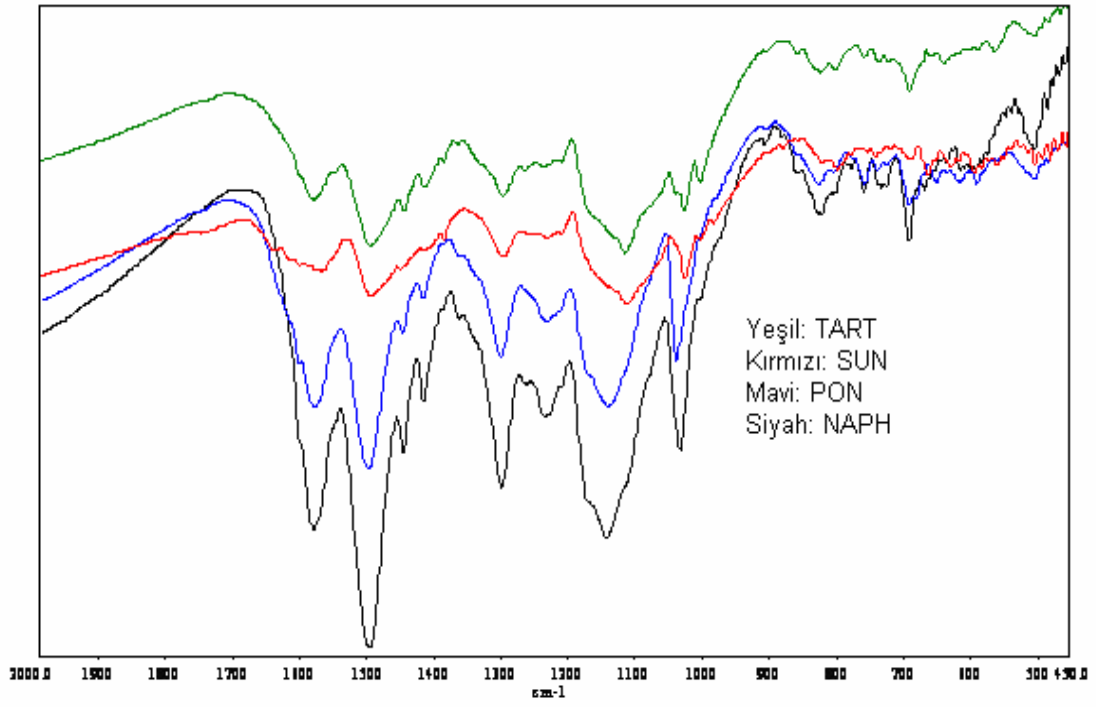
Şekil 6.11. PMeAN-SUN'ın çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu



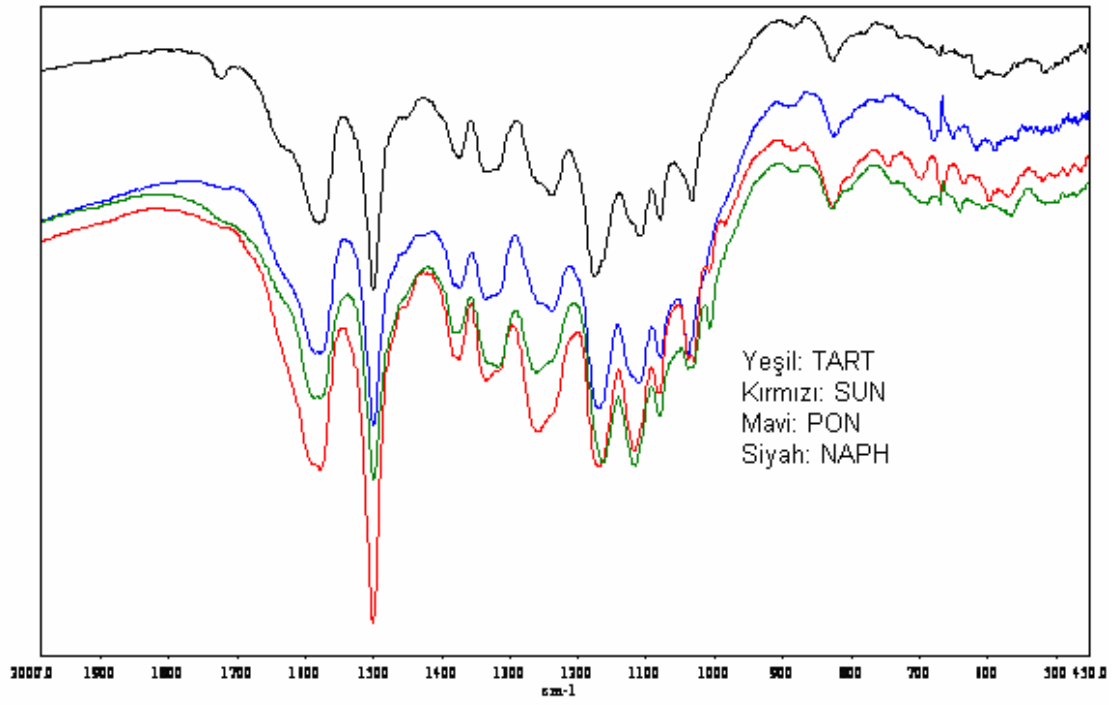
Şekil 6.12. PMeAN-TART'ın çeşitli çözücülerde alınmış UV- Görünür bölge spektrumu

KBr ile tablet haline getirilen polimerlerin 2000–400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında IR spektrumları alınmıştır. Literatürde yaklaşık 1600 ve 1500 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin polianilin yapısındaki kinoid ve benzenoid gruplarının gerilmelerine ait olduğu saptanmıştır (Şahin 2002). Şekil 6.13 ile 6.15 arasında bulunan polianilin ve türevlerine ait olan tüm IR spektrumlarındaki bu pikler temel pikler olup sentezlenen maddelerin polianilin yapısında olduğunu

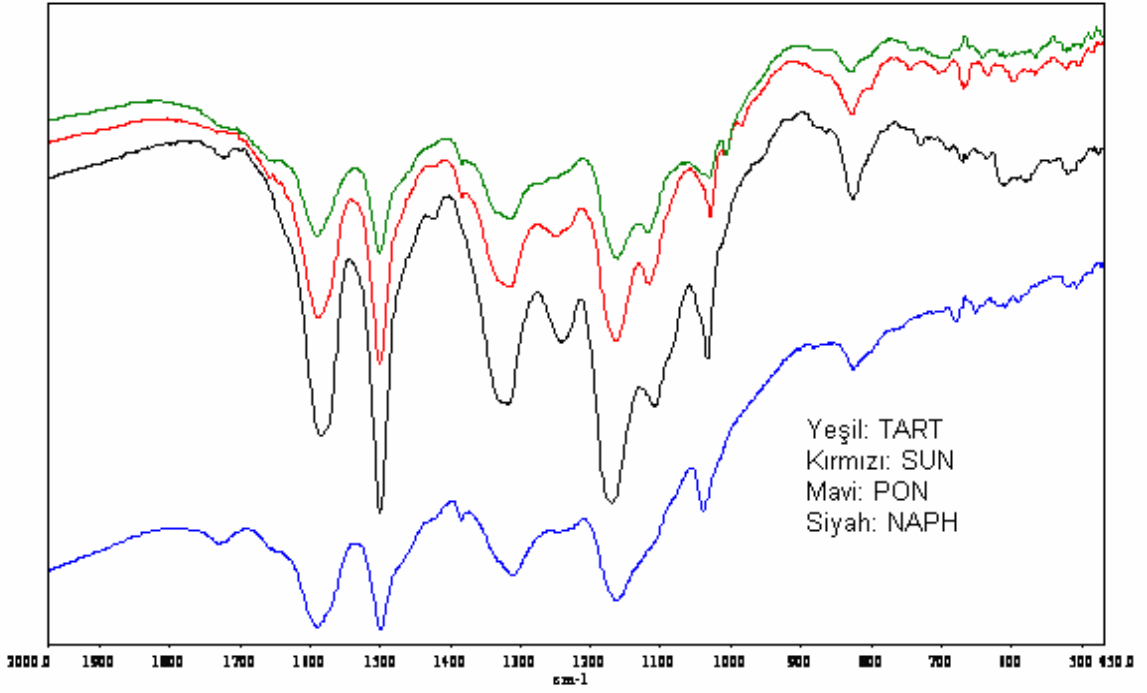
göstermesi açısından önem taşımaktadır. 1600 cm^{-1} civarında gözlenen bant kinoid halkasındaki C=C çift bağ gerilmesine, 1500 cm^{-1} 'de gözlenen bant ise benzenoid halkasındaki C=C çift bağların titreşimine aittir. Yaklaşık 1300cm^{-1} 'de gözlenen bant polianilin ve türevlerinin yapısında bulunan aromatik halkadaki C-N tekli bağlarının gerilmesine karşılık gelir (Hür 2005). 1170 cm^{-1} civarındaki bant C-H bağının düzlem içi bükülmesinden ileri gelir ve polimerdeki elektron delokalizasyonunun bir ölçüsü olup yüksek iletkenlikten (polaron yapıdan) sorumludur. 1040 cm^{-1} 'deki pik polimerdeki sülfü grubunun varlığını doğrulayan S=O grubunun gerilmesinden kaynaklanır. S-O gerilme bandı 700 cm^{-1} (Şahin 2000), gözlenmiştir. PEtAn'nin (Şekil 6.14) ve PMeAN'nin (Şekil 6.15) IR spektrumları dalga sayılarında biraz kayma olmakla birlikte PANI yapısıyla uyum içerisindedir. Bu da sentezlenen polimerlerin polianilin temelli olduğunu göstermektedir. PEtAN'nin IR spektrumlarında 1370cm^{-1} civarında görülen pik PANI ve PMeAN'de görülmemektedir. Bu pik de kinoid grubuna aittir (Nabid ve Entezami 2004). 630 cm^{-1} 'de açığa çıkan C-S gerilme bandı, PANI-TART ve PANI-SUN'da $630\text{-}640$ 'da, PANI-PON ve PANI-NAPH'da ise 590cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



Şekil 6.13. PANI- TART, SUN, PON ve NAPH'ın IR spektrumu



Şekil 6.14. PEtAN- TART, SUN, PON ve NAPH'ın IR spektrumu



Şekil 6.15. PMeAN- TART, SUN, PON ve NAPH'ın IR spektrumu

6.3. Moleküler Ağırlık, Elektriksel İletkenlik ve Elementel Analiz

Polianilin, Poli(N-etilanilin) ve Poli(N-metilanilin) bileşiklerinin molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografi yöntemiyle tayin edilmiştir. Ölçümlerde standart polimer olarak farklı molekül ağırlıklarına sahip polistiren kullanılmıştır. Polimerlerin elektriksel iletkenlikleri dört-uç (four-probe) ile ölçülmüştür. Polimerlerin katkılanma oranlarını (kükürt/azot, S/N) belirlemek için ise elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar toplu halde Çizelge 6.1'de özetlenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde polianilinin en fazla molekül ağırlığına sahip olduğu görülmüştür. Polianilin yaklaşık 28-43, poli(N-etilanilin) 10-12 ve poli(N-metilanilin) ise 8-15 monomerden oluştuğu belirlenmiştir. Bir iletken polimerin molekül ağırlığı polimerin çözünürlüğünü ve elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde etkiler. Düşük molekül ağırlığına sahip polimerlerin bilinen organik çözücülerde çözünürlüğü genel olarak daha fazla olmakla birlikte elektriksel iletkenliği daha düşüktür. Bu durumda iletken polimerin hangi alanlarda uygulanacağı ön plana çıkmaktadır. Uygunabilirlik açısından

düşünüldüğünde çözünürlük önemli bir parametre olduğu için düşük molekül ağırlıklı polimerler tercih edilmektedir. Çizelge 6.1’de görüldüğü gibi yüksek molekül ağırlığına sahip polianilin bileşiklerinin elektriksel iletkenlik değerlerinin de poli(N-etilanilin) ve poli(N-metilanilin)’e göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Nötral haldeki PANI, PetANI ve PmetANI bileşiklerinde kükürt (S) atomu bulunmamaktadır. Kükürt atomu sadece katkı maddeleri olan TART, SUN, PON ve NAPH bileşiklerinin yapısında vardır. Dolayısıyla element analizi sonucunda elde edilen kükürt atomları polimer yapılarının katkılı olduğunu ve büyük ölçüde iletkenliğin bundan kaynaklandığını göstermektedir. IR spektrumlarında sülfür gruplarının saptanması da katkılama olayının gerçekleştiğinin bir ispatı olmuştur. Katkı maddesi yapıya kovalent olarak bağlanmayıp elektrostatik etkileşimler sayesinde karşı anyon şeklinde bulunmaktadır. Katkı maddesi polimerde hata merkezleri oluşturarak yapının pozitif (polaron) yüklenmesini dolayısıyla iletkenliğinin artmasına neden olmaktadır.

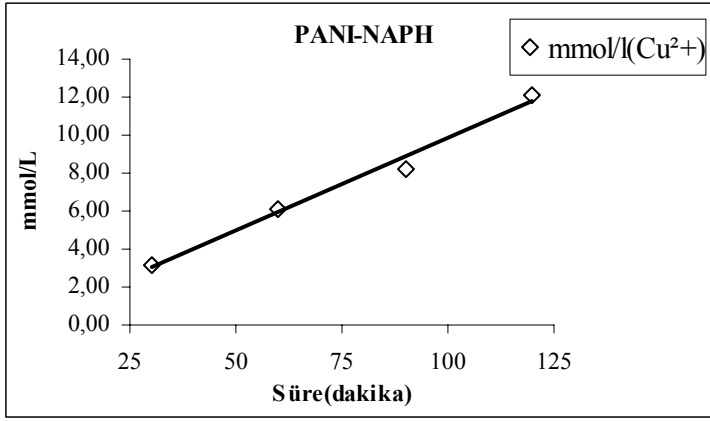
Çizelge 6.1. Polimerlerin molekül ağırlıkları ve elektriksel iletkenlik değerleri

Polimerler	Molekül Ağırlıkları (g/mol)	Elektriksel İletkenlik (S/cm)	%95 Güven Sınırı (Elektriksel İletkenlik İçin)	S/N
PANI/TART	3357	$2,35 \times 10^{-3}$	$2,35 \times 10^{-3} \pm 1,13 \times 10^{-5}$	0,1760
PANI/PON	3750	$1,02 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-3} \pm 3,44 \times 10^{-6}$	0,2636
PANI/SUN	2450	$4,83 \times 10^{-2}$	$4,83 \times 10^{-3} \pm 1,02 \times 10^{-4}$	0,2577
PANI/NAPH	3432	$2,33 \times 10^{-3}$	$2,33 \times 10^{-3} \pm 2,85 \times 10^{-5}$	0,2876
PEtAN/TART	950	$4,63 \times 10^{-5}$	$4,63 \times 10^{-5} \pm 3,92 \times 10^{-8}$	0,2942
PEtAN/SUN	943	$1,51 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-5} \pm 2,17 \times 10^{-8}$	0,2541
PEtAN/PON	940	$3,12 \times 10^{-5}$	$3,12 \times 10^{-5} \pm 5,76 \times 10^{-8}$	0,2937
PEtAN/NAPH	902	$4,36 \times 10^{-6}$	$4,36 \times 10^{-6} \pm 1,27 \times 10^{-8}$	0,4565
PMeAN/TART	610	$4,55 \times 10^{-4}$	$4,55 \times 10^{-4} \pm 1,87 \times 10^{-6}$	0,2116
PMeAN/SUN	750	$1,82 \times 10^{-4}$	$1,82 \times 10^{-4} \pm 7,85 \times 10^{-7}$	0,2694
PMeAN/PON	1350	$7,34 \times 10^{-4}$	$7,34 \times 10^{-4} \pm 9,8 \times 10^{-7}$	0,3110
PMeAN/NAPH	1200	$6,87 \times 10^{-5}$	$6,87 \times 10^{-5} \pm 1,08 \times 10^{-7}$	0,4571

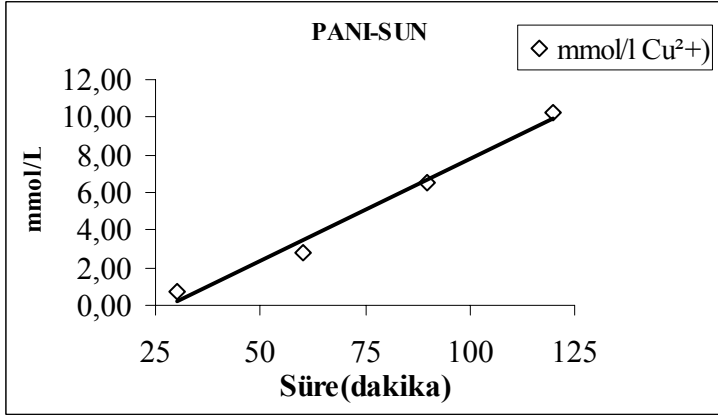
6.4. Membran Çalışmaları

6.4.1. AAS ile Cu^{2+} tayini

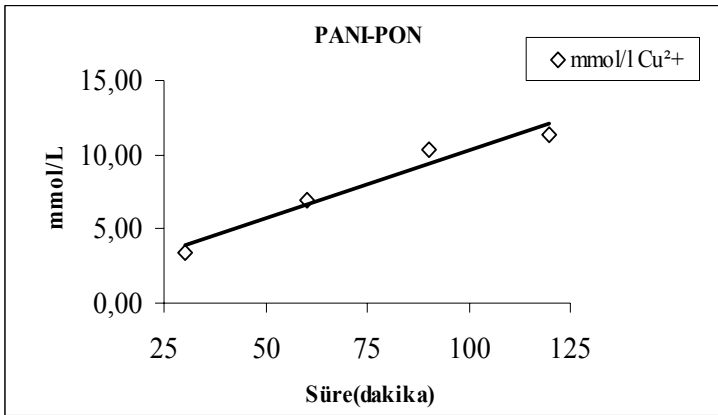
Bu çalışmada iletken polimerler ile modifiye edilen PVDF membranlar kullanılarak sulu çözeltiden Cu^{2+} iyonunun uzaklaştırılması Donnan diyaliz şartlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.16, 6.17, 6.18 ve 6.19'da PANI ile hazırlanmış membranların; Şekil 6.20, 6.21, 6.22 ve 6.23'de PEtAN ile hazırlanmış membranların; Şekil 6.24, 6.25, 6.26 ve 6.27'da ise PMeAN ile hazırlanmış membranların zamana karşı taşıdıkları Cu^{2+} iyonu derişim grafikleri gösterilmektedir. AAS ile yapılan Cu^{2+} tayinine ait grafiklerde hazırlanan membranların katyon değiştirici membran oldukları ve Cu^{2+} iyonunu geçirdikleri görölmektedir.



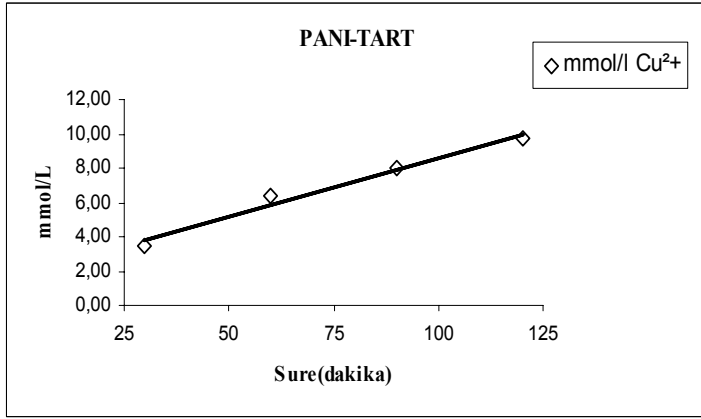
Şekil 6.16. PANI-NAPH membranıyla tayin edilen mmol Cu²⁺ miktarının zamana karşı grafiği



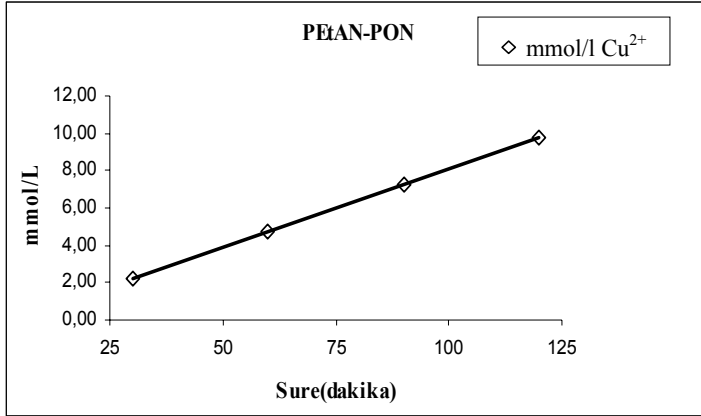
Şekil 6.17. PANI-SUN membranıyla tayin edilen mmol Cu²⁺ miktarının zamana karşı grafiği



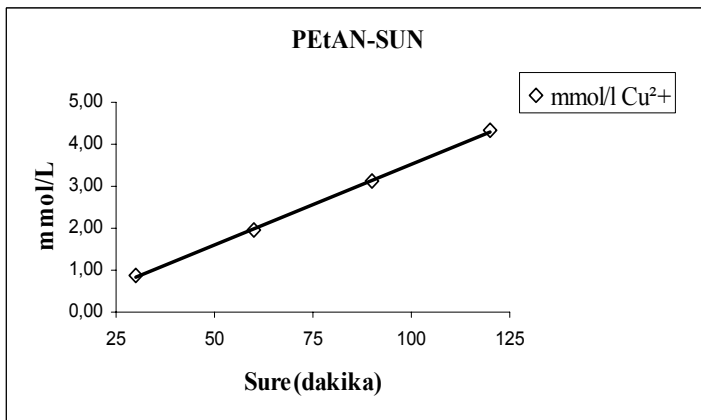
Şekil 6.18. PANI-PON membranıyla tayin edilen mmol Cu²⁺ miktarının zamana karşı grafiği



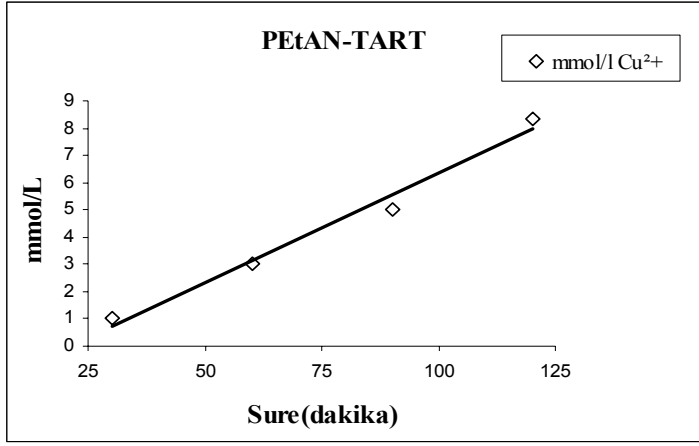
Şekil 6.19. PANI-TART membranıyla tayin edilen mmol Cu²⁺ miktarının zamana karşı grafiği



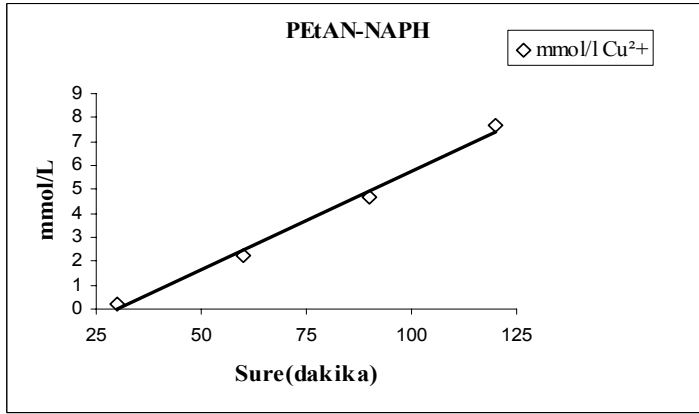
Şekil 6.20. PEtAN-PON membranıyla tayin edilen mmol Cu²⁺ miktarının zamana karşı grafiği



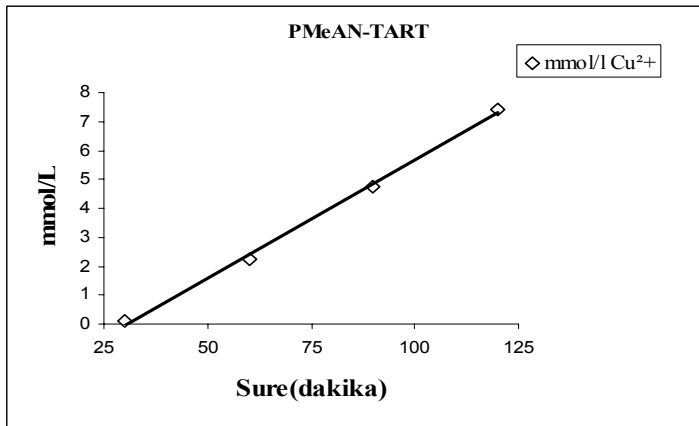
Şekil 6.21. PEtAN-SUN membranıyla tayin edilen mmol Cu²⁺ miktarının zamana karşı grafiği



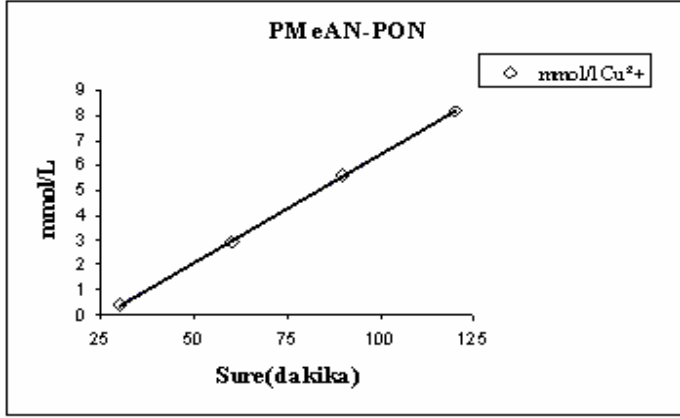
Şekil 6.22. PEtAN-TART membranıyla tayin edilen mmol Cu²⁺ miktarının zamana karşı grafiği



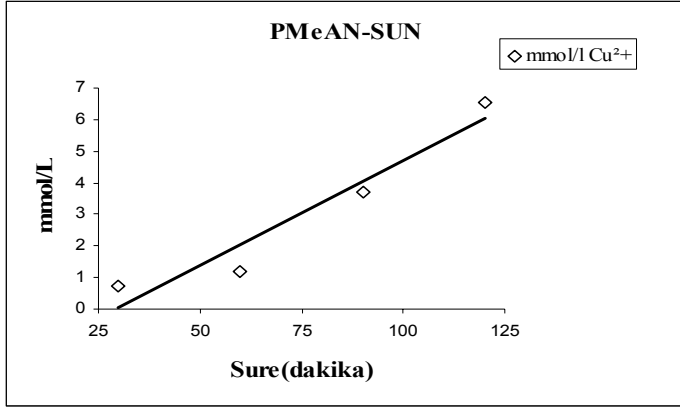
Şekil 6.23. PEtAN-NAPH membranıyla tayin edilen mmol Cu²⁺ miktarının zamana karşı grafiği



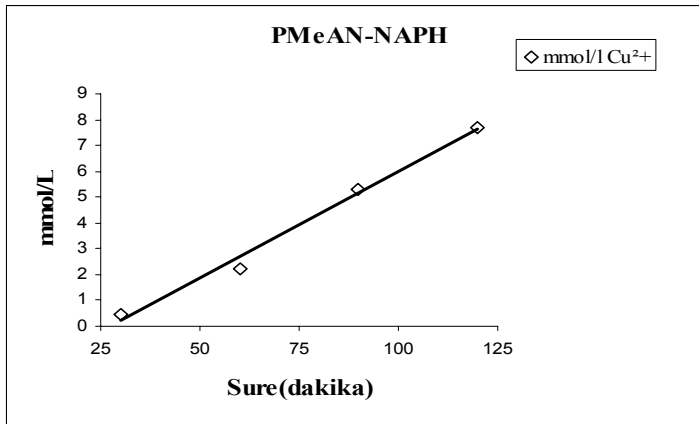
Şekil 6.24. PMeAN-TART membranıyla tayin edilen mmol Cu²⁺ miktarının zamana karşı grafiği



Şekil 6.25. PMeAN-PON membranıyla tayin edilen mmol Cu²⁺ miktarının zamana karşı grafiği



Şekil 6.26. PMeAN-SUN membranıyla tayin edilen mmol Cu²⁺ miktarının zamana karşı grafiği



Şekil 6.27. PMeAN-NAPH membranıyla tayin edilen mmol Cu²⁺ miktarının zamana karşı grafiği

Çizelge 6.2. iyon değişim kapasitesinin belirlenmesi amacıyla yapılan titrasyonlarda harcanan asit miktarlarını, membranların kuru ağırlıklarını ve iyon değişim kapasitelerini göstermektedir. Polimerlerin iyon değişim kapasiteleri, polimer çözeltileriyle modifiye edilmemiş PVDF'nin iyon değişim kapasitesiyle karşılaştırılmıştır. Polimerlerin iyon değişim kapasitelerinin, PVDF'ye göre küçük olmasının nedenlerinden biri PVDF'nin var olan gözeneklerine polimerin kaplanmış olmasıdır.

Çizelge 6.2. İyon değişim kapasitesinin belirlenmesi amacıyla yapılan titrasyonlarda harcanan asit miktarları, membranların kuru ağırlıkları ve iyon değişim kapasiteleri

MEMBRAN	MEMBRANIN KURU AğIRLIğI(gram)	HARCANAN ASIT MIKTARI(ml)	IYON DEğİSİM KAPASİTESİ(mmol/g membran)
PANI/NAPH	0.0349	35.8	12.0343
PANI/PON	0.0355	36	11.2676
PANI/SUN	0.0348	36.2	10.9195
PANI/TART	0.0352	36.9	8.8068
PEtAN/NAPH	0.0371	34.2	15.6334
PEtAN/PON	0.0355	33.3	18.8732
PEtAN/SUN	0.0409	33.9	14.9144
PEtAN/TART	0.0390	33.6	16.4102
PMeAN/NAPH	0.0352	35.4	13.0681
PMeAN/PON	0.0342	35.7	12.5730
PMeAN/SUN	0.0379	35.5	11.8733
PMeAN/TART	0.0360	35.3	13.0555
PVDF	0.0362	33.6	17.6795

KAYNAKLAR

- Anonim (2008), *Spektroskopi*.<http://www.kimyaevi.org>
- Ansari, R. (2006), "Application of Polyaniline and its Composites for Adsorption/Recovery of Chromium (VI) from Aqueous Solutions," *Acta Chim. Slov.* **53**, 88–94
- Barta, P., Kugler, T., Salaneck, W.R., Monkman, A.P., Libert, J., Lazzaroni, R. ve Bredas, and experimental study," *Synthetic Metals*, **93**, 83-87
- Beadle, P.M.; Nicolau, Y.F.; Banka, E.; Ranou, P. Ve Djurado, D. (1998), "Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures," *Synthetic Metals*, **95**, 29-45
- Campos, T.L.A.; Kersting, D.F. ve Ferreira, C.A: (1999), "Chemical synthesis of polyaniline using sulphanic acid as dopant agent into the reactional medium," *Surface and Coatings Technology*, **122**, 3-5
- Chandrasekhar, P. (1996), *Conducting Polymers Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Boston
- Chaubey, A., Pande, K.K., Singh, V.S. ve Malhotra, B.D. (2000), "Co-immobilization of lactate oxidase and lactate dehydrogenase on conducting polyaniline films," *Analytica Chimica Acta*, **407**, 97-103
- Çengelöglu, Y., Kir, E. ve Ersöz, M. (2001), "Recovery and Concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV) and Na(I) from red mud," *Journal of Colloid and Interface Science*, **244**, 342-346
- Grodzinski, J.J., (2002), "Review Electronically Conductive Polymers," *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 615-625
- Gurunathan, K., Murugan, A.V., Marimuthu, R., Mulik, U.P. ve Amalnerkar, D.P. (1999), "Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices," *Materials Chemistry and Physics*, **61**, 173-191
- Guimard, N.K., Gomez, N. ve Schmidt, C.E. (2007), "Conducting polymers in biomedical engineering," *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 876-921
- Gümrükçüoğlu, İ.E. (1990), *Deneysel Organik Kimya*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Samsun, 151–153
- Hakansson, E., Lin, T., Wang, H. Ve Kaynak, A. (2006), "The effects of dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole," *Synthetic Metals*, **156**, 1194-1202

- Hand, R.L. ve Neelson, R:F: (1974), "Anodic oxidation pathways of N-alkylanilines," *J. American Chem. Soc.*, **96**, 850. Kang, E:T:, Neoh, K.G. ve TAN, K.L. (1998), "Polyaniline:A polymer with many interesting intrinsic redox states," *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 277-324
- Hür, E. (2005), *Polianilin ve türevlerinin paslanmaz çelik yüzeyinde elektrokimyasal sentezi ve antikorozyf özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Kır, E. (2002), *Kırmızı çamurdan metallerin geri kazanılması ve değerlendirilme yollarının araştırılması*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- Kır, E., Oksuz, L. ve Helhel, S. (2006), "Preparation of poly(2-chloroaniline) membrane and plasma surface modification," *Applied Surface Science*, **252**, 3574-3579
- Kim, J., Kwon, S. ve Ihm, D. (2007), "Synthesis and characterization of organic soluble polyaniline prepared by one-step emulsion polymerization," *Current Applied Physics*, **7**, 205-210
- Kraljic, M., Mandic, Z. ve Duic, L. (2003), "Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings," *Corrosion Science*, **45**, 181-198
- MacDiarmid, A. (2001), "Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2581-2590
- Malinauskas, A., (2001), "Chemical deposition of conducting polymers," *Polymer*, **42**, 3957-3972
- Malmonge, L:F:, Lopes, G.A., Langiano, S.C., Malmonge, J.A., Cordeiro, J.M.M. ve Mattoso, L.H.C. (2006), "A new route to obtain PVDF/PANI conducting blends," *European Polymer Journal*, **42**, 3108-3113
- Mazeikiene, R., Tomkute, V., Kuodis, Z., Niaura, G. ve Malinauskas, A. (2007), "Raman spectroelectrochemical study of polyaniline and sulfonated polyaniline in solutions of different pH," *Vibrational Spectroscopy*, **44**, 201-208
- Mortimer, C.E., (1993), *Modern Üniversite Kimyası*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 403
- Nabid, M.R. ve Entezami, A.A. (2005), "Comparative study on the enzymatic polymerization of N-substituted aniline derivatives," *Polym. Adv. Technol.*, **16**, 305-309
- Ngamna, O., Moulton, S.E.ve Wallace, G.G. (2007), "Incorporation of dye into conducting polyaniline nanoparticles," *Reactive & Functional Polymers*, **67**, 173-183
- Olad, A. Ve nabavi, R. (2007), "Application of polyaniline for reduction of toxic Cr(VI) in water," *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 845-851

- Özçimder, M., Özdemir, F., ve Uyanık, A. (1988), *Enstrumental Analiz Laboratuvarı*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Samsun, 1-2
- Pawar, P., Gaikawad, A.B. ve Patil, P.P. (2006), “Electrochemical synthesis of corrosion protective polyaniline coatings on mild steel from aqueous salicylate medium,” *Science and Technology of Advanced Materials*, **7**, 732-744
- Pekmez, N. (1992), *İletken polianilin filminin susuz ortamda elektrokimyasal olarak eldesi; elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Pellegrino, J. (2003), “The Use of Conducting Polymers in Membrane-Based Separations,” *Ann. N.Y. Acad. Sc.*, **984**, 289-305
- Price, W.E., Too, C.O., Wallace, G.G. ve Zhou, D. (1999), “Development of membrane systems based on conducting polymers,” *Synthetic Metals*, **102**, 1338-1341
- Roth, S. ve Carroll, D. (2004), *One-Dimensional Metals*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- Saçak, M. (2004), “İletken Polimerler”, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 423–433
- Şahin, Y., Pekmez, K. Ve Yılmaz A. (2002), “Electropolymerization and in-situ sulfonation of aniline in water-acetonitrile mixture containing FSO₃H”, *Synthetic Metals*, **131**, 7-14
- Şahin, Y. (2000), *Investigation of electrochemical behaviour and electropolymerization of aniline sulfonic acids in non-aqueous media*, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Saxena, V. Ve Malhotra, B.D. (2003), “Prospects of conducting polymers in molecular electronics” *Current Applied Physics*, **3**, 293–305
- Syed, A.A. ve Dinesan, M.K. (1991), ”Polyaniline-A novel polimeric material-review,” *Talanta*, **38**, 815–837
- Usanmaz, A. (1991), *Quantitative Analytical Chemistry*, Middle East Technical University, Ankara, 402–403
- Wallace, G.G., Smyth, M ve Zhao, H. (1999), “Conducting electroactive polymer-based biosensors,” *Trends in Analytical Chemistry*, **18**, no:4
- Waware, U:S: ve Umare, S.S. (2005), “Chemical synthesis, spectral characterization and electrical properties of poly(aniline-co-*m*-chloroaniline),” *Reactive & Functional Polymers*, **65**, 343–350
- Yang, C., Chen, C. ve Zeng, Y. (2007), “Fourier transform infrared spectra of transition metal ion-containing polyanilines synthesized in different reaction conditions,” *Spectrochimica Acta Part A* , **66**, 37-41

- Zagorska, M., Pron, A. ve Lefrant, S. (1997), "Spectroelectrochemistry and Spectroscopy of Conducting Polymers," *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, (Ed: Nalwa H.S.), John Wiley& Sons Ltd
- Zhang, D. Ve Wang, Y. (2006), "Synthesis and applications of one-dimensional nano-structured polyaniline: An overview," *Materials Science and Engineering B*, **134**, 9–19