

**İYON DEĞİŞİM
MEMBRANLARININ
HAZIRLANMASINDA
POLİANİLİN ve
TÜREVLERİNİN KULLANIMI**

Hakan GÖRÇAY
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Ocak-2010

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Tarafından Desteklenmiştir. Proje No: 071025**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hakan Görçay'ın “İyon Değişim Membranlarının Hazırlanmasında Polianilin ve Türevlerinin Kullanımı” başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 15.12.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

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

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****İYON DEĞİŞİM MEMBRANLARININ HAZIRLANMASINDA
POLİANİLİN VE TÜREVLERİNİN KULLANIMI****Hakan GÖRÇAY****Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Yard. Doç. Dr. Mutlu ŞAHİN
2009, 88 sayfa**

Bu çalışmada, polianilin (PANI), poli(N-etilanilin) (PEtAN), poli(N-metilanilin) (PMeAN) ve poli(o-anisidin) (PANIS) gibi bazı polianilin türevlerinin sentezinde yükseltgen olarak amonyum peroksidisülfat ((NH₄)₂S₂O₈) ve katkı maddesi (dopant) olarak 1,3, (6 veya 7)-naftalendisülfonik asit (NTSA) kullanılmıştır. Sentezlenen iletken polimerlerin karakterizasyonları UV-gör., IR, iletkenlik ölçümü ve elementel analiz yöntemleriyle yapılmıştır. Elde edilen polimerler metanol içerisinde çözülerek poliviniliden florür (PVDF) membranı modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş PVDF membranların yüzey analizlerinde atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmıştır. Modifiye membranlar hidroklorik asit (HCl) çözeltisinde bekletilerek katyon değiştirici forma dönüştürülmüştür. Katyon değiştirici özelliğe sahip membranların iyon değişim kapasiteleri de hesaplanmıştır. Hazırlanan bu membranlar ile Donnan diyaliz metodu kullanılarak hem standart hem de gerçek su örneğindeki Mg²⁺ ve Ca²⁺ iyonlarının geri kazanımları çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: İletken Polimerler, Süstitüe Polianilin, Katyon Değişim Membranı, Donnan Diyaliz.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****USING of POLYANILINE and ITS DERIVATIVES for PREPARATION of ION EXCHANGE MEMBRANES****Hakan GÖRÇAY****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mutlu ŞAHİN
2009, 88 pages**

In this work, ammonium peroxydisulfate ((NH₄)₂S₂O₈) was used as an oxidant and 1, 3, (6 or 7)- naphthalenetrisulfonic acid (NTSA) was used as a dopant for the synthesis of polyaniline (PANI) and its derivatives as poly(N-ethylaniline), poly(N-methylaniline) and poly(o-anisidine). The characterization of synthesized conducting polymers were determined by UV-Vis., IR, conductivity measurement and elemental analysis methods. Polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane was modified by dissolving of the obtained polymers in methanol. Atomic Force Microscope (AFM) and Scanning Electron Microscope (SEM) were used for surface analysis of modified and unmodified PVDF membranes. The modified membranes were kept in hydrochloric acid solution to transform into the cation exchange form. The recoveries of Mg²⁺ and Ca²⁺ ions were carried out with these prepared membranes in both standart and real water samples by using Donnan dialysis method.

Keywords: Conducting Polymers, Substituted Polyaniline, Cation Exchange Membrane, Donnan Dialysis.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını hazırladığım süre içerisinde ilgi ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Mutlu ŞAHİN'e,

Çalışmalarımın süresi boyunca göstermiş olduğu ilgi ve yardımlarından dolayı Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e,

Fen Fakültesi Kimya Bölümü olanaklarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Rıdvan SAY'a,

Çalışmalarım boyunca her zaman bilgilerini paylaşan Sayın Doç. Dr. Esengül KIR'a,

Çalışmalarım süresince yardımlarından dolayı Betül USTA, Müzeyyen YILMAZ, Levent ÖZCAN, Ali ÖZCAN ve tüm arkadaşlarıma,

Ve maddi-manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, ilgilerini, sevgilerini, desteklerini benden hiç esirgemeyen, her zaman bana sonsuz güvenen çok değerli Ailem'e,

Teşekkür ederim...

Hakan GÖRÇAY

Ocak-2010

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 ve AMAÇ	1
1.1. İletken Polimerler	4
1.2. Konjuge İletken Polimerlerin Tarihçesi	6
1.3. Elektriksel İletkenlik..	8
1.3.1. İletkenler	9
1.3.2. Yalıtkanlar	9
1.3.3. Süperiletkenlik.....	10
1.3.4. Yarı iletkenler	10
1.4. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi	11
1.5. Katkılama.....	16
1.6. İletken Polimerlerin Sentezi.....	18
1.7. İletken Polimerlerin Malzeme Özelliği	21
1.8. Çeşitli Teknolojik Alanlarda İletken Polimerlerin Uygulamaları.....	22
1.8.1. Mikroyapılı iletken malzemeler ve ince film biriktirme	22
1.8.2. Elektrokromik aletlerde	22
1.8.3. Membran ve iyon değişiminde	23
1.8.4. Korozyon önlemede.....	24
1.8.5. Sensörler.....	24
1.8.6. Enerji teknolojilerinde	25
1.8.7. Yapay kaslar	25

1.9. Polianilin.....	26
1.9.1. Polianilin tarihsel gelişimi	26
1.9.2. Polianilin moleküler yapısı, adlandırılması ve proton katkılama	26
1.10. Polianilin ve Türevlerinin Sentez Yöntemleri	30
1.10.1. Kimyasal sentez.....	30
1.10.2. Elektrokimyasal sentez	31
1.11. Polianilin oluşum mekanizması	32
1.12. Polianilin Yapısının Belirlenmesinde Kullanılan Teknikler.....	33
1.12.1. Polianilin çözünürlüğü	34
1.12.2. Polianilin molekül ağırlığı.....	35
1.12.3. Spektroskopik çalışmalar	37
1.12.4. Polianilin elektrokimyasal davranışları.....	38
1.13. Membran ve Membran Teknolojisi.....	39
1.13.1. Membran tanımı	39
1.13.2. Diyaliz.....	40
1.13.3. İyon değiştirici membranlar	41
2. DENEYSEL YÖNTEMLER	44
2.1. Spektroskopik Yöntemler	44
2.1.1. Infrared spektroskopisi.....	44
2.1.2. UV-görünür bölge spektroskopisi	46
2.1.3. Atomik absorpsiyon spektroskopisi.....	48
2.2. Diğer Yöntemler	49
2.2.1. İletkenlik ölçümü.....	49
2.2.2. Elementel analiz.	50
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	51
3.1. İletken Polimer Sentezi.....	51
3.2. Kullanılan Kimyasallar.....	51
3.3. Kullanılan Cihazlar	53

3.4. İletken Polimerlerin Sentezi.....	53
3.4.1. Polianilin sentezi	53
3.1.2. Poli (N-etilanilin) sentezi	54
3.1.3. Poli (N-metilanilin) sentezi	54
3.4.4. Poli (o-anisidin) sentezi	55
3.5. Polimerlerin Çözünürlükleri	55
3.6. Polimer Modifiye Membran Çalışmaları.....	55
3.6.1. Donnan diyaliz ünitesinde yapılan deneyler	55
3.6.2. Membranların iyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi.....	56
4. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER.....	58
4.1. Polimerlerin Çözünürlükleri	58
4.2. Polianilin, Poli(N-etilanilin), Poli(N-metilanilin) ve Poli(o-anisidin)'in Spektroskopik Çalışmaları	59
4.3. Elektriksel İletkenlik ve Elementel Analiz	62
4.4. Polianilin, Poli(N-etilanilin), Poli(N-metilanilin) ve Poli(o-anisidin)'in Optik Çalışmaları	64
4.4.1. AFM analiz sonuçları.....	64
4.4.2. Taramalı elektron mikroskopisi.....	64
4.5. Membran Çalışmaları	67
4.5.1. AAS ile Mg^{2+} ve Ca^{2+} tayini.....	67
KAYNAKLAR	84

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimesi ile polimerleşmesi...	4
1.2. Önemli iletken polimerlerin kimyasal yapıları	7
1.3. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması	8
1.4. İletken, yarı-iletken ve yalıtkan maddelerde band aralığı	7
1.5. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri	12
1.6. Poliasetilendeki soliton ve antisolitonlar	13
1.7. Soliton ve antisoliton oluşumu	13
1.8. Konjugasyon hatalarının gösterilmesi	15
1.9. Elektrokimyasal çalışma hücresi	19
1.10. Leucoemeraldin ve onun dört yükseltgen hali	28
1.11. Polianilin yapıları	29
1.12. Anilin radikal katyonunun rezonans yapıları	31
1.13. Polianilin oluşum mekanizması	33
1.14. Difüzyon diyalizinin şematik gösterimi	41
3.1. NTSA'nın kimyasal yapısı	51
3.2. Donnan diyaliz ünitesi	52
4.1. Polimerlerin metanol içerisindeki UV sonuçları	60
4.2. NTSA Katkı maddesi kullanılarak hazırlanan iletken polimerlerin IR spektrumları	62
4.3. PVDF ve modifiye edilen PVDF membranın AFM görüntüleri	64
4.4. PVDF, PANI-PVDF, PEtAN-PVDF, PMeAN-PVDF ve PANIS-PVDF membranlarının SEM görüntüleri	66
4.5. PANI-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg ²⁺ miktarının zamana karşı grafiği	68
4.6. PANI-NTSA/PVDF membranıyla Mg ²⁺ iyonu için zamana karşı RF grafiği	68

4.7. PEtAN-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg ²⁺ miktarının zamana karşı grafiği	69
4.8. PEtAN -NTSA/PVDF membranıyla Mg ²⁺ iyonu için zamana karşı RF grafiği.....	69
4.9. PMeAN-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg ²⁺ miktarının zamana karşı grafiği	70
4.10. PMeAN -NTSA/PVDF membranıyla Mg ²⁺ iyonu için zamana karşı RF grafiği.....	70
4.11. PANIS-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg ²⁺ miktarının zamana karşı grafiği	71
4.12. PANIS-NTSA/PVDF membranıyla Mg ²⁺ iyonu için zamana karşı RF grafiği.....	71
4.13. PANI-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Ca ²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.....	72
4.14. PANI-NTSA/PVDF membranıyla Ca ²⁺ iyonu için zamana karşı RF grafiği.....	72
4.15. PEtAN-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Ca ²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.....	73
4.16. PEtAN-NTSA/PVDF membranıyla Ca ²⁺ iyonu için zamana karşı RF grafiği.....	73
4.17. PMeAN-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Ca ²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.....	74
4.18. PMeAN-NTSA/PVDF membranıyla Ca ²⁺ iyonu için zamana karşı RF grafiği.....	74
4.19. PANIS-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Ca ²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.....	75
4.20. PANIS-NTSA/PVDF membranıyla Ca ²⁺ iyonu için zamana karşı RF grafiği.....	75
4.21. PANI-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg ²⁺ ve Ca ²⁺ miktarının zamana karşı grafiği	76
4.22. PANI-NTSA/PVDF membranıyla Mg ²⁺ ve Ca ²⁺ iyonları için zamana karşı RF grafiği.....	76

4.23. PEtAN-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg ²⁺ ve Ca ²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.....	77
4.24. PEtAN-NTSA/PVDF membranıyla Mg ²⁺ ve Ca ²⁺ iyonları için zamana karşı RF grafiği.....	77
4.25. PMeAN-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg ²⁺ ve Ca ²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.....	78
4.26. PMeAN-NTSA/PVDF membranıyla Mg ²⁺ ve Ca ²⁺ iyonları için zamana karşı RF grafiği.....	78
4.27. PANIS-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg ²⁺ ve Ca ²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.....	79
4.28. PANIS-NTSA/PVDF membranıyla Mg ²⁺ ve Ca ²⁺ iyonları için zamana karşı RF grafiği.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bazı polimerlerin katkılama türleri ve iletkenlik değerleri	17
1.2. Bazı heterosiklik ve aromatik monomerlerin yükseltgenme gerilimleri	20
1.3. Oksidasyon Basamağı ile Polimer Özelliklerinin Değişimi	22
1.4. Molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılan yöntemler	36
1.5. Polianilin için IR absorpsiyon bantları.....	38
2.1. İnfrared bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları	45
4.1. PANI, PEtAN, PMeAN ve PANIS'in FTIR bantları.....	61
4.2. Polimerlerin oda sıcaklığında katkılanma dereceleri ve kuru elektriksel iletkenlik değerleri.....	63
4.3. Polimerler ile modifiye edilen membranların genel özellikleri.....	61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A°	: Angström
AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
B	: Benzenoid
(CH) _x	: Poliasetilen
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSC	: Diferansiyel tarama kalorimetresi
EKP	: Elektrokimyasal polimerizasyon
EM	: Emeraldin
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
HCl	: Hidroklorik asit
IDK	: İyon değişim kapasitesi
LM	: Lökoemeraldin
μ	: Yük hareket yeteneği
M _n	: Sayıca-ortalama molekül ağırlığı
M _v	: Viskozite-ortalama molekül ağırlığı
M _w	: Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı
M _z	: z-ortalama molekül ağırlığı
n	: Yük taşıyıcıların sayısı
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	: Amonyum peroksidisülfat
NMP	: N-metil pirolidon
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
NO ₂	: Azotdioksit
NTSA	: Naftalen trisülfonikasit
PAC	: Poliasetilen
PANI	: Polianilin
PANIS	: Poli(o-anisidin)
PE	: Polietilen

PEDOT	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PEtAN	: Poli(N-etilanilin)
Pfu	: Polifuran
PITN	: Poliizotionaften
PITN	: Poliizotionaften
PMeAN	: Poli(N-metilanilin)
PNA	: Pernigranilin
PPP	: Poliparafenilen
PPS	: Poliparafenilen sülfid
PPV	: Poliparavinilen
PPy	: Polipirol
PS	: Polistiren
PSSA	: Polivinil sülfonik asit
PT	: Politiyofen
PVDF	: Polivinilidenflorür
Q	: kinoid
RF	: Geri kazanım faktör değeri
S/N	: Kükürt/azot
(SN) _x	: Polisülfür nitrit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SO ₂	: Kükürtdioksit
STM	: Taramalı tünelleme mikroskobu
STM	: Taramalı tünelleme mikroskopi
TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofuran
σ	: Bağ yapan moleköl orbitali
σ^*	: Karşı bağ yapan moleköl orbitali

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1970'lerin sonunda Heeger, McDiarmid ve arkadaşları, Shirakawa ve arkadaşlarının yöntemi ile sentezlediği poliasetilenin, $(CH)_x$, yükseltgenme veya indirgenme ajanlarına maruz kalmasıyla oldukça iletken olduğunu bulmuşlardır. Bu keşif iletken polimerlerin bugünkü alanının başlangıç noktası olarak düşünülebilir (Aslan ve ark., 2007).

İletken polimerlerin elektronik özellikleri, çeşitlilikleri, kolay üretilmeleri ve maliyetlerinin düşük olmasından dolayı son yıllarda birçok uygulamada en çok ilgi gören araştırma konularından biri olmuştur (Sharma ve ark., 2000).

İletken polimerler bilinen polimerlerde bulunmayan elektrokimyasal özellikleri gibi bazı özelliklere sahip olduğundan dolayı polimerik materyallerin yeni ve önemli bir sınıfını oluştururlar. İletken polimerler yarı iletken olarak kullanılan diğer materyallere alternatif olarak kullanılabilir. İletken polimerlerin iletkenliği indirgenme-yükseltgenme süreciyle katkılama yapılarak yalıtkanlıktan iletkenliğe değiştirilebilir (Amado ve ark., 2006). Aynı zamanda polimere katkı maddesinin eklenmesi polimerin işlenebilirliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Kullanılan bazı katkı maddeleri çözünürlüğü az olan polimerin çözünürlüğünün artmasını sağlamaktadır.

İletken polimerler, metallerdeki elektriksel iletkenliğe ve elektrokimyasal özelliklere, polimerlerdeki mekanik güce ve kolay işlenebilirliğe, kimyasal ve elektrokimyasal sentezlerinin mümkün olmasından dolayı çok geniş uygulama alanları bulmuşlardır. Bu maddeler, kimyasal ve elektrokimyasal sensörler, elektrokromik cihazlar, doldurulabilir piller, korozyona karşı koruma ve membran uygulamalarında kullanılabilir.

PANI düşük fiyatı kolay polimerizasyonu ve çevresel kararlılığının iyi olmasından dolayı iletken polimerler arasında en yaygın olarak kullanılanıdır (F.D.R. Amado ve ark., 2006). Ayrıca PANI sahip olduğu elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerinden dolayı elektrokromik aletlerde, elektronikte, elektrokimyasal erişim düzeneklerinde, sensörlerde ve ayırma biliminde önemli bir teknolojik materyaldir (Tan ve ark., 2002).

İletken polimerler gözenekli bir yapıya sahip olmalarından dolayı membran çalışmalarında da kullanılmaktadır (Roth ve Carroll, 2004).

Polianilin iyon değişim membranı olarak iyi bir afiniteye sahiptir ve aynı zamanda kimyasal olarak polimer matriksi içerisinde polimerleşebilir. İlginç bir biçimde PANI için ayırma özellikleri polimerin katılanma düzeyi kadar katkı maddesinin doğası tarafından da uygun hale getirilebilir. PANI ile iyonların ve onların yüküyle veya moleküllerin büyüklüğüne dayanılarak ayırma mümkündür. Bu aynı zamanda iyon değişim membranlarının hidrofilik veya hidrofobik doğasını değiştirebilir.

Membran ile ayırma sadece endüstride değil günlük hayatta da çok önemli bir yöntem olmuştur. Bu yüzden çeşitli membranlar geliştirilmiştir. Bunlar arasında ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, pervaporasyon süreçlerinde, suni böbrek olarak medikal kullanımlı membranlar ve iyon değişim membranlarının kullanımları mevcuttur. Bu membranlar arasında iyon değişim membranları en önemli çeşitlerindedir. İyon değişim membranları birçok bileşen içeren çözeltilerde, örnek olarak tuzlu suyun elektrodializ ile mineralini giderme, toksik metal iyonları içeren endüstriyel atık suyunun temizlenmesinde, peynir çözeltilerinin tuzdan arındırılmasında ağırlıklı olarak kullanılır. Bazı durumlarda belirli iyonların karışımdan uzaklaştırılması veya değiştirilmesi için özel iyonlara seçici tek değerlikli iyon değişim membranları, proton seçici iyon değişim membranları gibi ticari iyon değişim membranları kullanılmaktadır (Nagarale ve ark., 2005).

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 belirli kalınlığa sahip bir faz olarak tanımlanabilir.

Bir membran kullanarak ayrılmış farklı çözeltilerde çözünen maddelerin aktivitelerindeki farklılığın etkisiyle elektrolitin membranın bir tarafından diğer tarafına taşınması işlemine diyaliz adı verilir. Donnan diyalizde iyon seçici membran olarak kullanılan anyon ve katyon değiştirici membranlar iyonların transferinde kullanılmaktadır. Donnan denge şartları oluşuncaya kadar pozitif veya negatif yüke sahip iyonlar membranın diğer tarafına geçerler. Donnan diyaliz

olayında diğerk diyaliz çeşitlerinden farklı olarak “Donnan dışlaması” adı verilen bir etki söz konusudur. Dışarıdan herhangi bir elektrik akımı uygulanmadığı halde, membrana bağlı iyon değıştirici grupların oluşturduğu donnan potansiyeli, konsantre çözeltideki belli iyonların diğerk yüzeye geçmesini sağlar (Gürler, 2007).

Bu tez çalışmasında amaçlanan temel hedef çözünlüğü düşük ve işlenilebilirliği az olan polianilin ve farklı fonksiyonel gruplara sahip olan süstitüe polianilinlerin daha önce literatürde kullanılmamış bir katkı maddesi ile katkılanmasıyla daha çözünlür ve işlenilebilir hale getirilerek uygulanabilirliğini artırmak suretiyle kimyasal olarak sentezlenmesi ve sentezlenen polianilin ve türevlerinin uygun bir çözüncü içerisinde çözünlerek destek tabakaları üzerine tutturulması ile yeni tür iyon değıştirici modifiye membranların hazırlanması ve bu membranların donnan diyaliz sisteminde kullanılması ile iyon değışim özelliklerinin incelenmesidir.

Bu çalışmada, 1, 3, (6 veya 7)-naftalendisülfonik asit (NTSA) katkı maddesi kullanılarak polianilin, poli(N-etilanilin), poli(N-metilanilin) ve poli(o-anisidin) sentezleri kimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin elektriksel iletkenliği dört-uç ve elementel bileşimi ise elementel analiz yöntemleriyle belirlenmiştir. Polimerlerin çözünlükleri su, metil alkol, dimetilsülfoksit (DMSO), aseton, dimetilformamid (DMF) ve tetrahidrofuran (THF) çözüncülerinde incelenmiştir. Polimerin nötral veya polaronik formda olup olmadığı ve polianilin yapısının hangi formda (lökoemeraldin, emeraldin veya pernigralin) olduğu IR ve UV-gör. bölge spektroskopisi yöntemleriyle saptanmıştır. PVDF membranlar sentezlenen polianilin ve türevleri ile modifiye edilerek yüzey analizlerinin karakterizasyonu için AFM ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Membranların suya sertlik veren Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonuna karşı geçirgenliği donnan diyaliz sistemi kullanılarak incelenmiştir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile modifiye membranlardan geçen Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının miktarları belirlenerek, membranların iyon değışim kapasiteleri de hesaplanmıştır.

1.1. İletken Polimerler

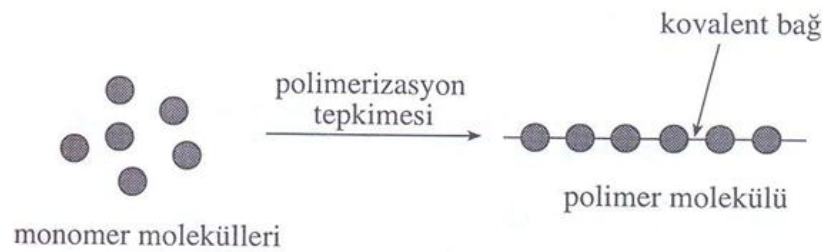
Polimer kelimesi, çok anlamına gelen *poly-* ve tanecik, küçük anlamına gelen *-meros* kelimelerinden türemiştir.

Çok sayıda monomerin kovalent bağlar ile birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllere polimer adı verilir. Monomer ise, aynı veya farklı moleküllerin bir araya gelmesiyle polimeri oluşturan küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır.

Şekil 1.1 de basitçe monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimesi ile polimer molekülüne dönüşmesi gösterilmiştir. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomer molekülü bulunabilir. İnsanlar, sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretimine başlanmasından önce, giyinme ve dokuma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, keten türü doğal liflerden sağlamışlardır.

Özellikle II. Dünya Savaşı'ndan sonra, polimer kimyasındaki önemli gelişmelerin sonucu olarak değişik plastik, lif, elastomer gibi türlerin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıyla ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenmiştir.

Polimerler, hafif, ucuz, kolay şekillendirilebilen, mekanik özellikleri yeterli olan, birçok amaçlarda kullanılabilen, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, kimya alanının dışında tıp, biyokimya, biyofizik, moleküler biyoloji, makina, tekstil, endüstri gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılır (Saçak, 2004).



Şekil 1.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimesi ile polimerleşmesi.

1970’li yıllarda “Polimerler yalıtkan malzemelerdir” fikri son bulmaya başlamıştır ve daha önce sentezlenmiş olan fakat iletkenlik özelliğinden bahsedilmeyen bazı polimerlerin, şartlara bağlı olarak, elektrik akımını ilettebildiği sonucuna ulaşılmıştır. Bunun neticesinde, iletken polimerlere artan ilgiyle beraber, bu konu hakkında yapılan çalışma sayısı artmış, sağlanan gelişmeler neticesinde “organik metaller” adı altında çalışma sahası doğmuştur.

Organik bileşikler yük transferine sahip olma özelliğine göre (yük transfer kompleksleri) üç gruba ayrılırlar. Bunlar; iyon radikal tuzları, organometalik türler ve konjuge organik polimerlerdir. Elektroaktif iletken polimerler daha önce sadece inorganik sistemlerde bulunan elektriksel ve optik özelliklere sahiptirler. İletken polimerler silikon gibi inorganik kristal yarı iletkenlerden moleküler yapıda bulunmaları açısından farklılık gösterirler (Duke ve Shein, 1980).

İletken polimerler konjuge π -elektron sistemine sahip olmalarından dolayı elektriksel iletkenlik, düşük iyonlaşma potansiyeli, düşük enerjili optik geçiş ve yüksek elektron affinitesi gibi elektronik özelliklere sahiptirler. İletken polimerlerin metallere yakın iletkenlik özelliğine sahiptirler ve bu yüzden bu malzemeler sentetik metal olarak da adlandırılırlar (Gerard ve ark., 2002).

Metaller yüksek elektriksel iletkenliğe sahip malzemelerdir. Fakat metaller polimerler ile kıyaslandığında ağır, pahalı, korozif özellik göstermesi ve kolaylıkla şekil verilememesi gibi dezavantajlara sahiptirler (Saçak, 2004).

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekanik özelliklerini birleştirerek bir tek malzemede 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 (Yılmaz, 2008).

İletken polimerler, analitik kimya dahil olmak üzere diğer kimya anabilim dallarında da çalışma konusu olmuştur. Analitik kimyacılar polimerlerin daha çok iletkenlik özellikleriyle ilgilenmişlerdir.

1.2. Konjuge İletken Polimerlerin Tarihçesi

Polimerler yirminci yüzyılda ortaya çıkmış en önemli malzemelerden bir tanesidir. Yirmibirinci yüzyıl şüphesiz polimerlerin pasif materyallerden örneğin kap ve kaplamadan, optik, elektronik, enerji depolama ve mekanik özelliklerinin kullanımıyla aktif malzemelere dönüşmesini gerçekleştirecektir. Aslında bu gelişim iletken polimerlerin çalışma ve keşfi ile zaten başlamış durumdadır. Elektronik olarak iletken polimerler elektrokimyasal davranışlarıyla ilişkili birçok özelliğe sahiptir ve bu yüzden özellikleri elektrokimyasal potansiyellerinin bir fonksiyonu olarak değiştirilebilen malzemelerdir. Bu yeni sınıf malzemelerin potansiyel etki ve önemi bu alandaki çalışmalarından dolayı Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger ve Alan G. MacDiarmid'e 2000 yılında Nobel Kimya ödülünü kazandırmıştır.

İletken polimerler özellikleri açısından yeni malzemeler olarak bilinmesine rağmen, iletken polimerlerin sentezini tanımlayan ilk çalışma 19. yüzyılda yayınlanmıştır. Bu, anilin molekülünün yükseltgenme ürünü olarak elde edilen "anilin siyahı" olarak bilinmesine karşın bu ürünün elektrokimyasal özellikleri tahmin edilmiyordu. Metal olmamalarına rağmen, konjuge organik polimerlerin diğer polimerik maddelerden daha büyük elektronik iletkenlik özelliğine sahip olmaları 40 yıldan daha fazla süredir biliniyor fakat bu polimerlerin iletkenlik yaklaşımı tanımlanamıyordu.

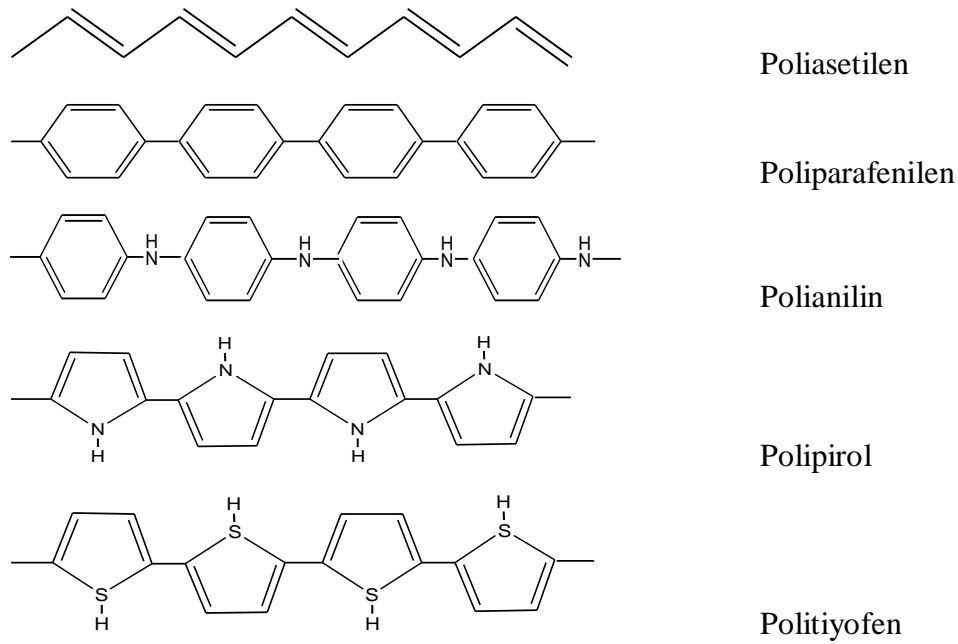
1973 yılında sentezlenen polisülfür nitrit (politiiazil) $(SN)_x$ oldukça iletken özellik göstermesinden dolayı bu yaklaşımı ortadan kaldırmıştır. Oda sıcaklığında $(SN)_x$ 'in iletkenliği bakırın iletkenlik değerine (10^5 S/cm) yaklaşarak

10^3 S/cm olarak bulunmuştur. Yaklaşık 0.3 K'de ise $(SN)_x$ süperiletken özellik gösterir.

1958 yılında poliasetilen ilk defa siyah bir toz olarak Natta ve arkadaşları tarafından 10^{-11} ile 10^{-3} S/cm iletkenlik aralığında sentezlenmiştir (Freund ve Deore, 2007).

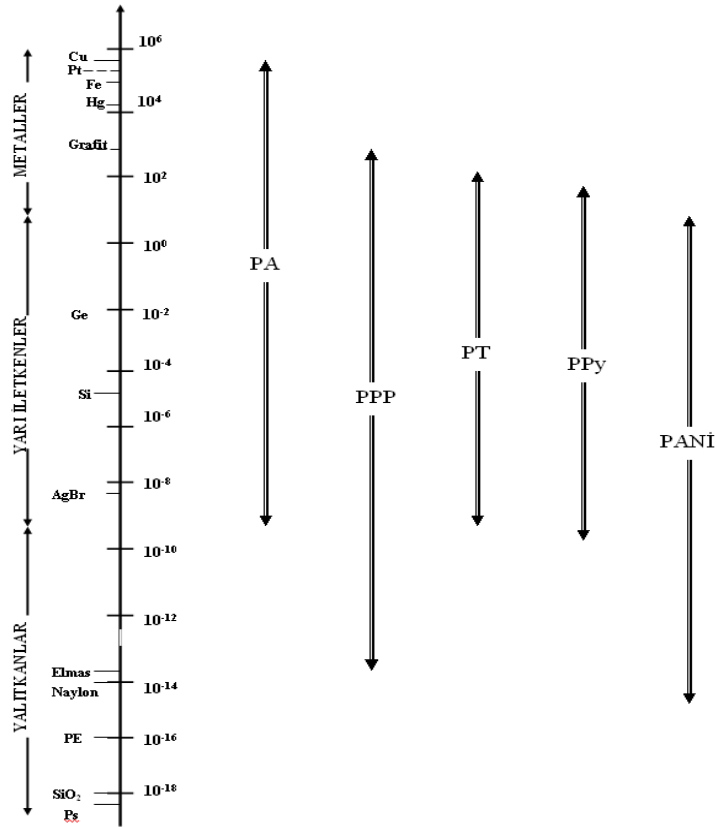
Ancak polimerleri iletken özelliklerinden dolayı kullanma fikri Shirakawa ve arkadaşlarının 10^3 S/cm iletkenlik gösteren transpoliasetileni $(CH)_x$ sentezlemeleri ile ortaya çıkmıştır. O zamandan bu yana π -elektron konjuge yapısına sahip polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PT), polifuran (Pfu), poli(fenilen) ve polikarbazol gibi iletken polimerler birçok uygulamada kullanılmak üzere sentezlenmiştir (Saxena ve Malhotra., 2003).

İletken polimerlere konjuge iletken polimer ya da organik polimerik iletkenler de denilebilir (Chandrasekhar, 1996). Şekil 1.2'de bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Önemli iletken polimerlerin kimyasal yapıları

Bazı iletken polimerlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması Şekil 1.3'de verilmiştir.



Şekil 1.3. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. PAc: poliasetilen, PE: polietilen, PS: polistiren, PPP: poliparafenilen, PT: politiyofen, PANİ: polianilin, PPy: polipirol.

1.3. Elektriksel İletkenlik

Maddeler elektriksel iletkenliğine göre yalıtkan, yarı iletken, iletken ve süper iletken olmak üzere dört gruba ayrılabilir. Genelde, 10^{-7} S/cm'den daha az iletkenlik gösteren maddeler yalıtkan olarak tanımlanır. 10^3 S/cm'den daha fazla iletkenliğe sahip bir materyal metal olarak isimlendirilir. Bir yarı iletkenin ise katkılanma derecesine bağlı olarak iletkenlik değeri 10^{-4} - 10 S/cm arasında değişiklik gösterir. Organik polimerler genellikle σ (sigma) ve π bağlarıyla tanımlanır. σ bağları karbon atomları arasında kovalent bağları oluşturduğu için sabit ve hareketsizdir. Başka bir ifade ile iletken polimerlerdeki π -elektronları, σ -elektronlarının tersine nispeten yerleri belirli değildir (Wan, 2008).

1.3.1. İletkenler

Katı bir maddede elektriksel iletkenlik genellikle band teorisi ile açıklanabilir. İki atomdan oluşan bir katı molekülünün molekül orbital teoremine göre elektron dağılımı yapıldığında bağ yapan σ ve karşı bağ σ^* molekül orbitallerinin bulunduğu bilinmektedir. Moleküle katılan atomların sayısı ne kadar fazla ise, molekül orbitallerinin sayısı da buna paralel olarak o kadar fazla olacaktır. Sonsuz sayıdaki atomun değerlik orbitallerinin etkileşiminden sonsuz sayıda molekül orbitali elde edilir. Orbitallerin sayısı arttıkça, aralarındaki enerji farkı azalmaktadır. Çok sayıda molekül orbitali arasındaki enerji farkı ayırt edilemeyecek kadar küçük olacağından bir şerit oluşturdukları düşünülür ve bu şerit değerlik bandı olarak isimlendirilir. Benzer şekilde bir araya gelen karşı bağ molekül orbitalleri de iletkenlik bandı adı verilen karşı şeridi oluştururlar (Şekil 1.4). İletkenlik ise bu değerlik ve iletkenlik bandları arasındaki elektron geçişinin sonucunda oluşur. Bir maddenin oda sıcaklığındaki ısı enerjisi değerlik bandındaki elektronlarını iletkenlik bandına uyardırmaya yetiyorsa o madde, oda sıcaklığında elektriği iletiyor demektir. Metallerde değerlik ve iletkenlik bandları çakışır ve kısmen dolu bir band oluşur. Bu durumda band boşluğu söz konusu değildir ve bir metalin değerlik elektronları dışardan uygulanan çok küçük bir potansiyel ile iletkenlik bandına geçebilir, bunun sonucunda da elektrik akımı üretilmiş olur (Tunalı ve Özkar, 1997).

1.3.2. Yalıtkanlar

Bir katının oda sıcaklığında yalıtkan olabilmesi için, değerlik bandının dolu, iletkenlik bandının boş ve bu iki band arası enerji farkının 3 elektron volttan daha fazla olması gerekir.



Şekil 1.4. İletken, yarı-iletken ve yalıtkan maddelerde band aralığı.

1.3.3. Süperiletkenlik

1911 yılında Kammerling Onnes, sıvı helyumda civayı incelerken süperiletkenliği keşfetmiştir. Bazı metaller sıvı helyum sıcaklığına yakın sıcaklıklarda (çoğunlukla 10 K altında) süperiletken hale geçerler. Süperiletken madde elektron akışına direnç göstermez ve akım, uzun süre dikkate değer bir değişikliğe uğramaz ve akmaya devam eder (Kaya, 2009).

1.3.4. Yarı iletkenler

Yarı iletkenler, elektriksel özellikleri açısından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alırlar. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, yalıtkanlarda olduğu gibi büyük değildir, ancak iletkenlerdeki gibi bir çakışma da söz konusu değildir (Şekil 1.4). İki band arasındaki elektron geçişi için bir miktar enerji gerekmektedir. Bir yarı iletkende bir elektronun çok küçük bir enerjiyle değerlik ve iletkenlik bandları arasında uyarılması gerçekleşebilir. Saf bir yarı iletkende, elektronların uyarılması ve buna bağlı olarak iletkenliğin artması sıcaklığın artırılmasıyla rahatlıkla sağlanabilir (Grovenor, 1987).

1.4. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi

İletken polimerler, sp^2 hibritleşmesine sahip tek ve çift bağlardan oluşan, polimere metalik veya yarı iletkenlik özellikleri kazandıran organik zincirlerdir. Yapısında bulunan 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).

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer yapısında bulunan elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu, ana zincirinde konjüge çift bağlar bulunan polimerler sağlar.

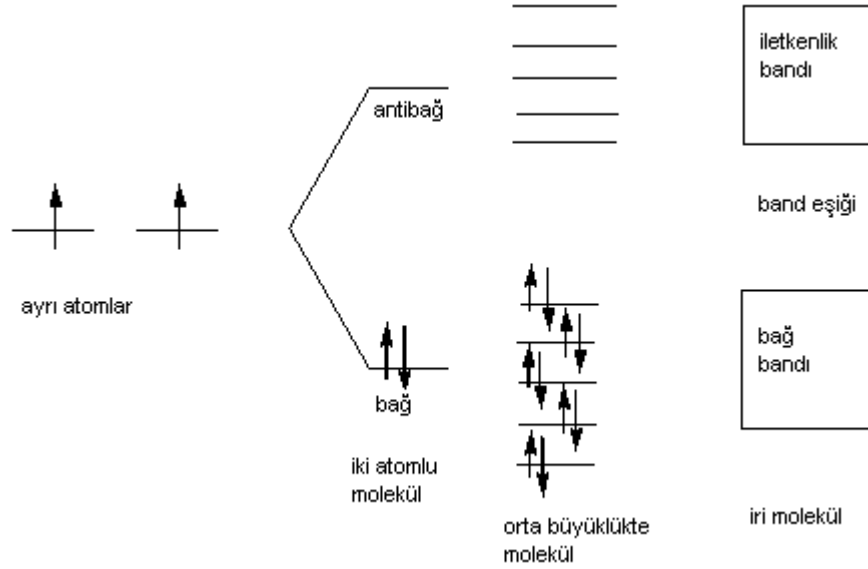
Ancak yüksek düzeydeki iletkenlik için konjugasyon tek başına yeterli değildir. Konjüge çift bağlı polimerlerin iletkenliği katkılama işlemiyle artırılır. Katkılama işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak elektronların verilmesi veya elektronların alınmasıyla polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. Bu boşluklar üzerinden iletken polimerlerde iletkenliğin nasıl sağlandığı açıklanabilir. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan bir elektron, geldiği yerde de artı yüklü bir boşluk oluşturacaktır. Ard arda zincir boyunca ve zincirler arasında yinelenerek gerçekleşen bu olaylar elektriğin iletilmesini sağlar (Gerçek, 2006).

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 valans 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).



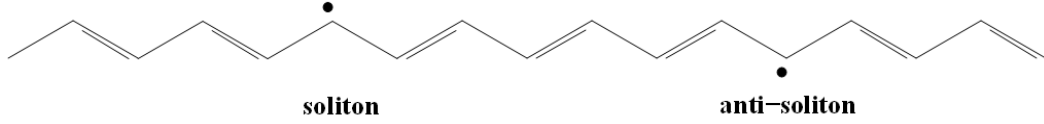
Şekil 1.5. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri.

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).

Yarı iletkenlerde elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesiyle sistemin yapısı değişmez. Buna karşılık polimerlerdeki elektronik uyarma sonucunda örgünün relaksasyonuna sebep olur. Polimerlerde iki tür relaksasyon vardır. Bunlardan ilki polimer zinciri boyunca meydana gelen tek düze relaksasyon, diğeri ise lokal olarak polimer üzerinde yapısal bir deformasyona neden olan relaksasyondur. Bunların sonucunda polimer zinciri üzerinde bazı hata merkezleri oluşturulur. Bu hata merkezleri soliton ve polaron olarak isimlendirilir. Katkılama işlemi ile farklı spin-yük konfigürasyonuna sahip hata merkezleri oluşturulabilir. Bu hatalar soliton ve polaron olarak adlandırılır (Ercan, 2006).

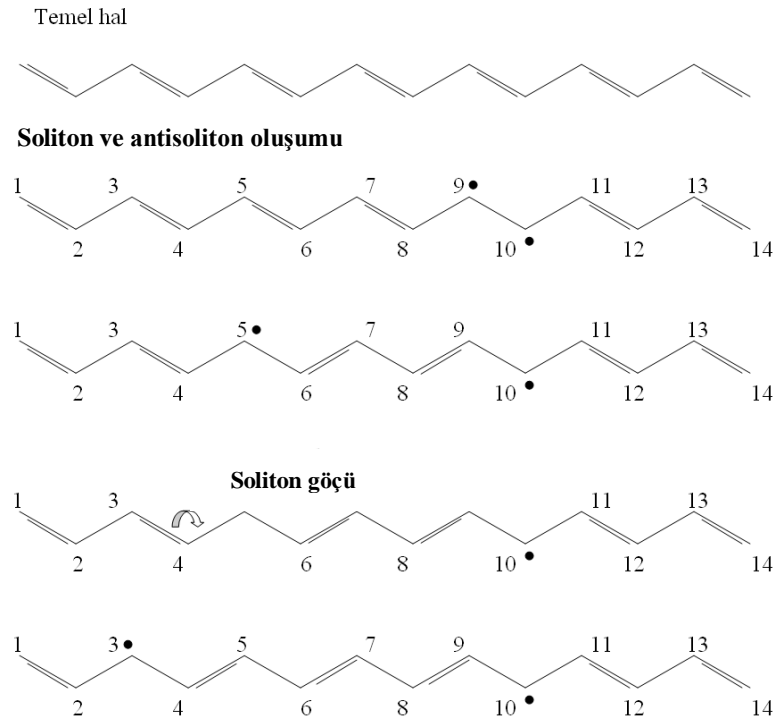
Şekil 1.6'da poliasetilendeki soliton ve antisolitonun oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 1.6. Poliasetilendeki soliton ve antisolitonlar.

Nötral solitonlara radikal, pozitif solitonlara karbokasyon, negatif solitonlara karboanyon denir.

Şekil 1.7'de soliton ve antisolitonun oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 1.7. Soliton ve antisoliton oluşumu.

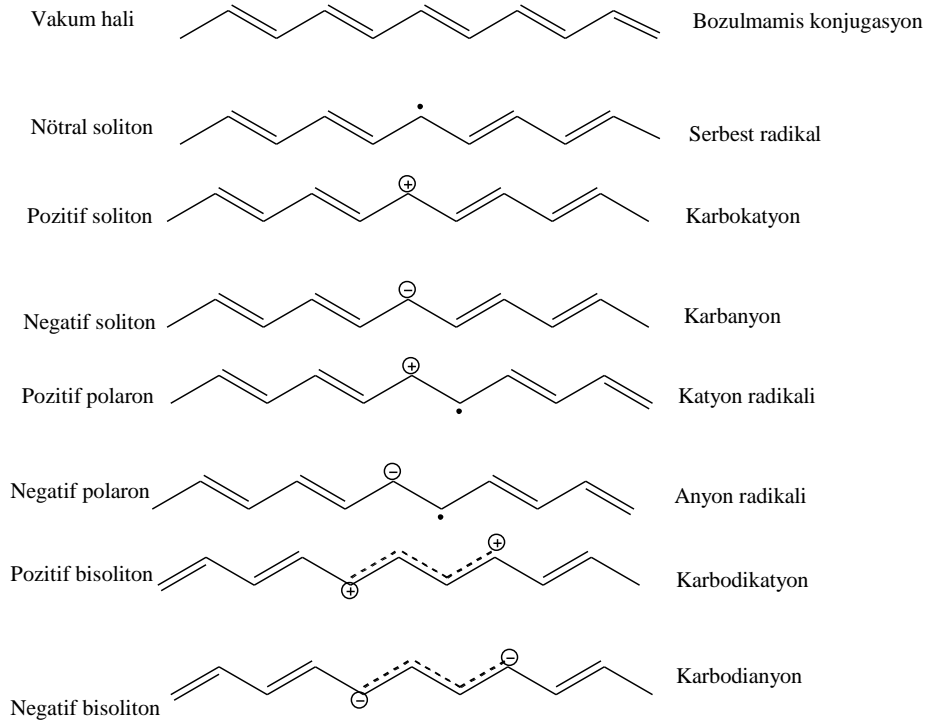
İletken polimerlerde iletkenlik kimyasal ya da elektrokimyasal yükseltgenmeyle ya da indirgenmeyle sağlanır. Bu yükseltgenme ya da

indirgenme “dopant” denilen katyonik ya da anyonik türler tarafından yapılır. Konjüge 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 polarona 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 1.8’de konjugasyondan kaynaklanan hatalar gösterilmiştir.



Şekil 1.8. 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 valans 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.

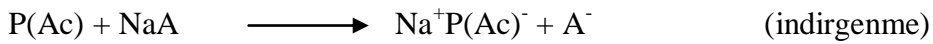
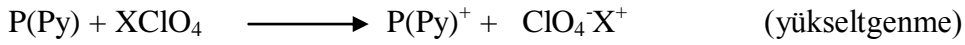
1.5. Katkılama

İletken polimerlerin yarı iletken band yapısının elektronik uyarılmalara veya elektron uzaklaştırma ve katılmaya izin vermesi gibi özellikleri iletken polimerlere gösterilen ilginin başlıca nedenlerinden biridir.

İletken polimerler katkılama işleminden önce yalıtkan olarak bilinirler ve iletkenlik değerleri yaklaşık olarak 10^{-10} S/cm değerindedir. Bu polimerlerin elektriksel iletkenlik değerleri, polimer sistemine ve katkılamanın tipi ile boyutuna bağlı olarak yaklaşık 12 katına çıkarılabilir ($\sim 10^2$ S/cm).

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

İletken polimerin pozitif yükseltgenmesine ve yapıya bir anyonun katılması, polimerin yükseltgenmesine, benzer şekilde iletken polimerin negatif yüklenmesine ve yapıya bir katyon katılması ise indirgenmeye neden olur. Bu süreç şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilir. Burada M ve A sırasıyla, katyon ve anyondur.



İndirgenme olayında polimer zincirindeki π elektron sistemine elektron verilir; yükseltgenmede ise sistemden elektron alınır. Katkılama işlemi ile yalıtkan ya da yarıiletken olan organik polimer, metalik iletkenlik bölgesindeki bir polimere çevrilir (MacDiarmid, 2001).

Polimerin katkılama işlemi ile yük taşıyıcıların sayısı artırılır, polimere elektron verilmişse bu elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşir ve band eşik enerjisini düşürür.

Yükseltgenmeyle bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar alınır. Geride iletkenliği sağlayacak artı yük boşlukları ve çiftleşmemiş elektronlar kalır (Saçak, 2004).

İndirgenme ve yükseltgenme işlemi iletken polimerlere iletkenlik özelliği katmaktadır. İletken polimerlerin anyonlarla kimyasal olarak yükseltgenmesine veya kationlarla indirgenmesine katkılama işlemi, polimer yapısına katılan anyon veya katyona da katkılama maddesi denir.

Çizelge 1.1’de bazı polimerlerin katkılama türlerine bağlı olarak iletkenlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı polimerlerin katkılama türleri ve iletkenlik değerleri

İletken Polimer	En Yüksek İletkenlik Değerleri (S/cm ²)	Katkılama Türü
Poliasetilen (PAc)	2001000	n,p
Poliparafenilen (PPP)	500	n,p
Poliparafenilen sülfid (PPS)	3300	p
Poliparavinilen (PPV)	11000	p
Polipirol (PPy)	40200	p
Politiofen (PT)	10100	p
Poliizotonaften (PITN)	150	p
Polianilin (PANI)	5	n,p

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

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

1.6. İletken Polimerlerin Sentezi

İyonomerik polimerler dışındaki iletken polimerler Witting, Honer ve Grignard reaksiyonları ile sentezlenebilir. İletken polimerlerin sentezine ilişkin birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlar:

1. Kimyasal polimerizasyon
2. Elektrokimyasal polimerizasyon
3. Fotokimyasal polimerizasyon
4. Emülsiyon polimerizasyon
5. Metatez polimerizasyon
6. Katılma polimerizasyonu
7. Katılmal polimerizasyonu
8. Plazma polimerizasyonu
9. Piroliz
10. Çözünür precursor polimerizasyonu

Kimyasal polimerizasyon monomerlerin katyon radikallerine yükseltgendikten sonra diğer katyon radikalleri ile dikasyon oluşturmaları ile gerçekleşir. Tüm konjuge polimerler bu yöntemle sentezlenebilir.

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. 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.

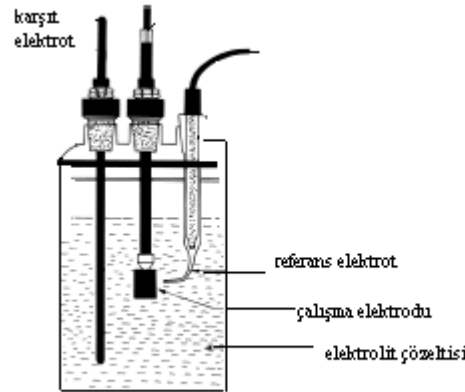
Kimyasal oksidatif polimerizasyon genellikle polimerizasyon çözeltisinin renginin değişmesiyle izlenir. Renksiz çözelti bir süre sonra mavi ya da koyu mavi renk alır. Bu dimerlerin ve oligomerlerin oluştuğunun bir göstergesidir. Kimyasal polimerizasyon çözeltinin tamamında gerçekleşir ve sonuçta elde edilen polimerler çözünmeyen katılar şeklinde çökerler (Malinauskas, 2001). Değişik

polimerizasyon yöntemleri vardır: Kondenzasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu.

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

Elektrokimyasal polimerizasyon üçlü elektrot sistemi ve destek elektrolit içeren tek ya da çift bölmeli hücrede gerçekleştirilir. Uygun bir akım-gerilim kaynağı kullanılarak elektrokimyasal polimerizasyon işlemi potansiyometrik olarak gerçekleştirilebilir. Genellikle potansiyostatik koşullar ince filmler elde edebilmek galvanostatik koşullar ise kalın filmler elde edebilmek için kullanılır. Elektrokimyasal yöntem basit olması ve elektrot yüzeyinde hızlı polimerizasyon gerçekleşmesi nedeniyle diğer yöntemlerden daha çok tercih edilir. Bunun yanında katkı iyonu olarak geniş bir anyon ve kation seçeneği ortaya koymaktadır. Bu yöntem kullanılarak polipiról, politiyofen, polianilin, polifenilen oksit pirol ve polianilin/polimerik asit kompozitleri sentezlenebilir (Ercan, 2006).

Şekil 1.9’da üçlü elektrot sistemi görülmektedir.



Şekil 1.9. Elektrokimyasal çalışma hücresi.

Çizelge 1.2’de bazı heterosiklik ve aromatik monomerlerin yükseltgenme gerilimleri görülmektedir.

Çizelge 1.2. Bazı heterosiklik ve aromatik monomerlerin yükseltgenme gerilimleri.

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

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).

1.7. İletken Polimerlerin Malzeme Özelliği

Anilin, pirol, tiyofen ve bunların türevleri gibi ucuz bileşiklerden basit kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler ile elde edilen iletken polimerler, birçok uygulama açısından büyük bir ilgiye sahiptir. Basit yükseltgenme ya da indirgenme ile değiştirilebilen yüksek iletkenliği iletken polimerlerin en ilginç özelliğidir. İletken polimerler hava ya da çözeltiyle temas halinde olduğu zaman genellikle iyi bir korozif kararlılığı vardır. Anyon ya da katyon ilavesiyle birleştirilen yükseltgenme-indirgenme süreçleri bu polimerlerin iyonik, mekanik, manyetik, elektrik, optik ve kimyasal özelliklerini değiştirmek için kullanılabilir. İletken polimerlerin oksidasyon ile özellikleri arasındaki ilişki Çizelge 1.3.'de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Oksidasyon Basamağı ile Polimer Özelliklerinin Değişimi.

Oksidasyon basamağı	İndirgenmiş hal	Yükseltgenmiş hal
Stokiyometri	Katyon ile	Anyon ile
İçerdiği çözücü miktarı	Düşük	Yüksek
Hacim	Düşük	Yüksek
Renk	Şeffaf ya da parlak	Koyu
Elektronik iletkenlik	Yalıtkan, Yarı iletken	Metalik
İyonik iletkenlik	Düşük	Yüksek
Moleküllerin difüzyonu	Yapıya bağlı	Yapıya bağlı
Suya ilgisi	Hidrofobik	Hidrofilik

1.8. Çeşitli Teknolojik Alanlarda İletken Polimerlerin Uygulamaları

1.8.1. Mikroyapılı iletken malzemeler ve ince film biriktirme

Polimerler gelişmiş sistemlerde uygulanmadan önce, bunların mekanik ve topografik özellikleri önce kontrol edilmelidir. Kalıp, boşluk ve bantların doldurulması hazırlama sürecinde önemli bir problemdir. Buna karşın, iletken polimerler bu alanda önemli bir avantaja sahiptir. Örnek olarak, elektrokimyasal polimerizasyon ile bir kalıp veya boşluk doldurulabilir. Bu yüzden iletken polimerler mikro elektronik sistemlerde ve ince film teknolojilerinde kullanılabilir. Örneğin poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) fotoğraf filmleri için koruyucu bir tabaka olarak kullanılabilir.

1.8.2. Elektrokromik aletlerde

Elektrokromik aletler iletken polimer ile fark edilmiştir. Birçok iletken polimer, farklı yükseltgenme-indirgenme durumlarında farklı elektronik

absorbsiyon spektrumu sergilerler. Bu ise polimerin yükseltgenme ve indirgenme bölgelerinde farklı renkte olmalarına sebep olur.

1.8.3. Membran ve iyon değişiminde

İletken polimerler gözenekli yapıda olduklarından membran olarak gaz veya sıvıların ayrılmasında kullanılabilirler. Kimyasal olarak hazırlanan PANI filmleri gazlar için membran görevi görürler. Genellikle daha büyük gaz molekülleri daha az geçerler. Öte yandan su ve organikler için geçirgenliğin oksidasyon basamağı ile değiştiği bilinmektedir. Metal veya iletken bir maddenin üzerinde elektrokimyasal olarak oluşturulan katkılanmış PANI ve polipirol (PPy) filmlerinin, katkılanmamış filmler ile kıyaslandığında daha fazla su geçişine olanak sağladığı elde edilmiştir. Bunun sebebi, yükseltgenme boyunca yapısal değişiklikler ve hidrofilik özelliğindeki artıştan dolayı kaynaklanabilir.

İletken polimer membranlarının en yaygın uygulaması uygun bir elektrik sinyali ile membran boyunca iyon hareketliliğinin kontrolünün kabiliyetinden dolayı seçici iyon geçişi için kullanılmalarıdır. Çeşitli elektrik potansiyellerinin uygulanmasıyla, membranın seçiciliği ve geçirgenliği değiştirilebilir. Bununla beraber bu membranların seçici doğası ve elektroaktiflikleri, farklı anyonlar kullanarak sentezlenen polimer ile uygun hale getirilebilir. İyon geçirgen membranların büyük bir kısmı sentezlerinin kolay olmasından dolayı, PPy ya da PANI iletken polimerlerinden üretilir. İletken polimerler ile modifiye edilen membranlar, indirgenmiş nötral halleri ve yükseltgenmiş katkılanma halleri arasında elektrokimyasal olarak değiştiği için, membran içerisinden anyon ya da katyon moleküllerinin geçişini gerçekleştirir. Membran içerisinden geçen anyon ve katyonların miktarları, iletken polimer membranları oluşturulurken kullanılan katkı maddesinin hareketliliğine ve büyüklüğüne bağlıdır. Katkı maddesi olarak daha sabit bir anyon kullanıldığında, membran içerisinden anyonların geçişi azalırken katyonların geçişi ise artacaktır.

1.8.4. Korozyon önlemede

İletken polimerler korozyonu önlemeye yönelik koruyucu tabakalar olarak metalik yüzeyleri kaplamada kullanılabilirler. PANI, PPy, PT ve bunların türevleri bu amaçla kullanılırlar. Korozyonun önlenmesinin mekanizması ve etkinliği henüz yeterince açık değildir. Ancak polimerler kaplamanın yüzeyde bir tür bariyer gibi davranarak, metalik malzemenin korozyif ortamla temasını önlediği bilinmektedir. Öte yandan, demirin yüzeyinde anodik bir koruma sağlandığı düşünülmektedir. Gerçekleşen redoks prosesleri sırasında daha kalın demir oksit tabakaları oluştuğu ve çözünmeye ve indirgenmeye karşı kararlı hale geldiği ileri sürülmektedir. Aynı zamanda bir bariyer etkisi ile aktif yüzey alanını küçülterek bir inhibisyon sağladığı da düşünülmektedir.

1.8.5. Sensörler

İletken polimerler sensör teknolojilerinde seçiciliği artırmak için elektrot modifikasyonu, girişimleri azaltmak ve sensör molekülleri için destek matrisi olarak kullanılmaktadırlar. İletken polimerlerin kullandıkları sensörler SO₂, NO₂, glikoz, üre, hemoglobin, xanthin gibi birçok farklı madde için mevcuttur.

Gaz sensörleri

İletken polimerlerden yapılan gaz sensörleri, oldukça hassasiyete ve hızlı cevap süresine, ticari olarak kullanımda olan metal oksitlere dayalı sensörler ile karşılaştırıldığında büyük bir avantaja ve oda sıcaklığında çalışılabilme özelliklerine sahiptir. PANI, PPy ve PT gaz sensör aletlerinde kullanılır. Çeşitli tayin maddeleri olarak iletken polimerlerin gaz sensörlerinde kullanımı, bunların algılama prensiplerine dayanır. Bu prensibin kullanımı, polimer ve gaz (analit) arasındaki etkileşim çeşidine ve çeşitli ölçümlere (direnc, akım, absorbans, kütle vb.) bağlıdır.

Elektroanaliz ve biyosensör uygulamalarında

Kimyasal analizlerde iletken polimerlerin diğ er bir geniş uygulama alanı da sıvı fazda iyon ve moleküllerin belirlenmesidir. Biyosensör gelişimi, özellikle son yirmi yıldır çok önemli bir çalışma sahası olmuştur. Yüksek seçicilikle biyolojik moleküllerin belirlenmesi, elektroanalitik alanında oldukça önemlidir. İletken polimerlerden üretilen biyosensörler, glikoz, früktoz, laktat, üre, kolesterol, askorbik asit gibi biyolojik türleri belirlemek için besin analizleri ve medikal teşhis gibi çeşitli alanlarda kullanılır. PANI ve poli(o-fenilendiamin)'in kullanılmasına karşın genellikle PP bir glikoz biyosensörü olarak kullanılmıştır. Düşük pH değerinde PANI'in yapısının ve iletkenliğinin değişmesine neden olur ve bu ise enzimi daha az kararlı yaptığından PANI biyosensör uygulamalarında çok fazla tercih edilmez.

1.8.6. Enerji teknolojilerinde

İletken polimerlerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hali arasındaki oksidasyon basamaklarına kolaylıkla getirilebilmesi ve bu işlemin tersinir olması ş arj edilebilir bataryalarda kullanımlarına olanak sağlamıştır. İletken polimerlerin kullanıldığı ilk prototipler Varta-BASF firması tarafından geliştirilen Li/polipirol ve Li/polianilindir. İletken polimerler ayrıca fotovoltaiik aletlerde kullanılabilir. PANI ve PT fotovoltaiik hücrelerde oldukça iyi sayılabilecek bir verimle çalışmaktadır.

1.8.7. Yapay kaslar

İletken polimerler oksidasyon sırasında şişme özelliği gösterirler. Farklı iyonların polimerlerin yapısına dahil olması ile polimerin iskeletinde yapısal değişiklikler meydana gelebilir ve bazı durumlarda hacmi %30'lara kadar artabilir. Böyle elektromekaniksel özellikler polimer esaslı yapay kasların üretilmesine olanak sağlar. PPy esaslı bir yapay kas üretilmiştir (Inzelt 2008).

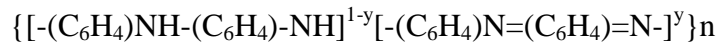
1.9. Polianilin

1.9.1. Polianilinin tarihsel gelişimi

Polianilin, 1835 yılında anilin monomerinin yükseltgenmesi ile elde edilen ve her ürün için kullanılan bir terim olan “anilin siyahı” olarak bilinmekteydi. Bundan birkaç yıl sonra (1840) Fritzsche, bu aromatik yapıdaki aminin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürünlerin deneme niteliğinde analizini yapmıştır. Bundan daha sonra, Letheby, bir platin elektrot üzerinde sulu seyreltik asit çözeltisi ortamında anilinin anodik olarak yükseltgenmesinin sonucunda koyu kahverengi bir çökelek olarak son ürünü elde ettiğini açıklamıştır. Bucherer günümüz anlayışına aykırı ve çok kompleks olan fenazin tipi bir yapı önermiştir. 1913 yılında ise Grenn ve arkadaşları, anilin monomerinin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürün için, p-pozisyonunda kinon-imin modelinin, doğrusal ve oktomerik bir yapıda olduğunu savunmuşlardır. İleri sürdükleri bu oktomerik yapıda bulunan baz, anilinin yükseltgenmesi sonucunda dört açık halini gösteren lökoemeraldin yapısıdır. Bunlar emeraldin, protoemeraldin, nigranilin ve pernigranilin olarak isimlendirilmiş ve yapıları Şekil 1.10’da gösterilmiştir. 1935 yılında Yasui, bir karbon elektrot üzerine anilinin anodik yükseltgenmesi için bir reaksiyon düzeneği önermiştir. Buna ek olarak, akım-zaman grafikleri temel alınarak, elektrot reaksiyonu için iki farklı reaksiyon ileri sürmüştür. Anilinin yükseltgenme kondenzasyonunun anlaşılması polianilin yapısının ve anilinin polimerizasyonun iyi bir şekilde anlaşılmasını sağlamıştır (Syed ve Dinesan, 1991).

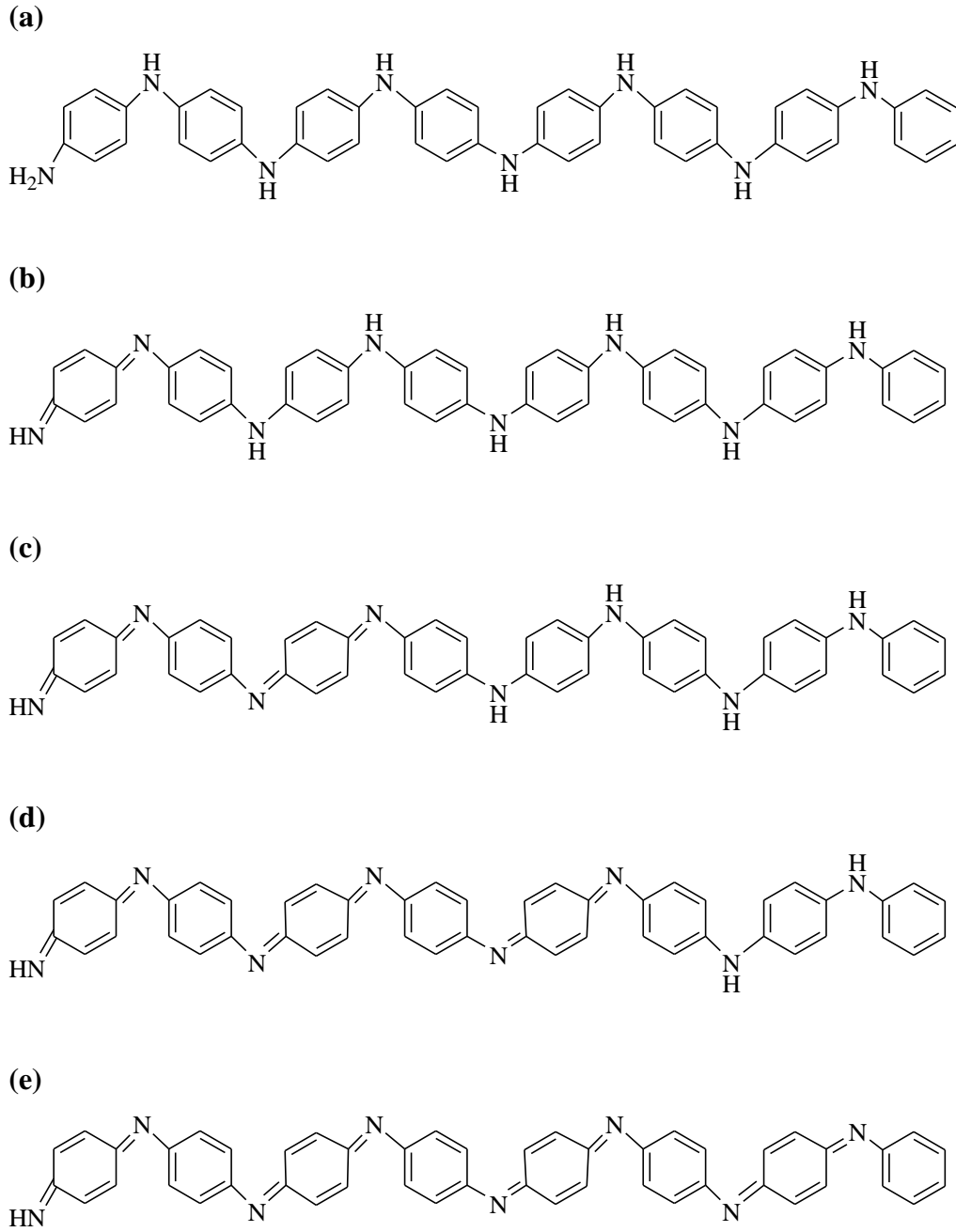
1.9.2. Polianilinin moleküler yapısı, adlandırılması ve proton katkılama

1991 yılında Porter ve arkadaşlarının bildirdiğine göre, PANI’nin yapısı için aşağıdaki genelleme yapılmıştır.



Bu genel formüle göre, $y=0$ için leucomeraldin, $y=0,25$ için protoemeraldin, $y=0,5$ için emeraldin, $y=0,75$ için nigranilin ve $y=1$ için pernigranilin yapıları oluşmaktadır. n ise polimerleşme derecesini göstermektedir

Polianilinin moleküler yapısında başlıca iki birim bulunur. Bunlardan ilki, tamamen indirgenmiş tekrarlanmış birimlerden oluşan benzenoid yapısı (Şekil 1.10.a), diğeri ise tamamen yükseltgenmiş tekrar birimlerinden oluşan bir benzenoid ve kinoid halka içeren yapıdır (Şekil 1.10.e). Şekil 1.10.'de gösterildiği gibi, polianilinin tamamen indirgenmiş, yarı indirgenmiş ve tamamen yükseltgenmiş formları farklı şekilde isimlendirilir. Bunlar; lökoemeraldin, protoemeraldin, emeraldin, , nigranilin ve pernigranilindir (Syed ve Dinesan, 1991).

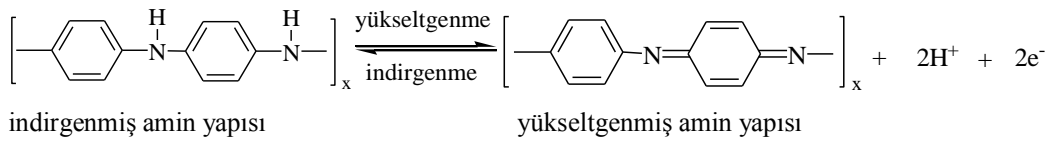


Şekil 1.10. Lokoemeraldin ve onun dört yükseltgen hali.

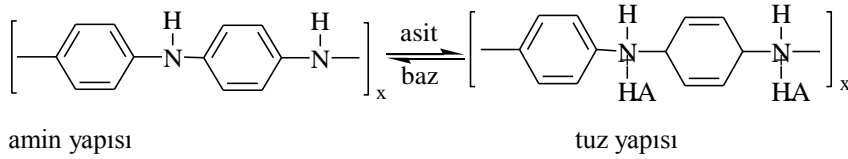
- (a) Lokoemeraldin baz formu (tamamen indirgenmiş hal)
 (b) Protoemeraldin baz formu (yarı yükseltgenmiş hal)
 (c) Emeraldin baz formu (yarı yükseltgenmiş ve protonlanmış hal)
 (d) Nigranilin baz formu
 (e) Pernigranilin baz formu (tam olarak yükseltgenmiş hal).

Polimer çözeltisinin pH'ına bağlı olarak polianilinde bir birimde ardışık azot atomlarından biri ya da ikisi protonlanabilir. Huang ve ark. baz yapısını, amin; protonlanmış yapıyı ise tuz formu olarak adlandırmışlardır (Şekil 1.11.a ve 1.11.b). Şekil 1.11'de görüldüğü üzere, amin ve tuz yapıları, hem indirgenmiş hem de yükseltgenmiş halde bulunabilir. Bu dönüşüm sırasında hem elektron hem de proton aktarımı vardır (Şekil 1.11.c).

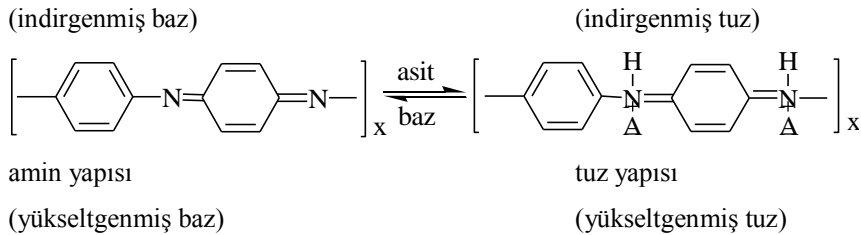
(a)



(b)



(c)



Şekil 1.11. Polianilin yapıları.

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

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

1.10. Polianilin ve Türevlerinin Sentez Yöntemleri

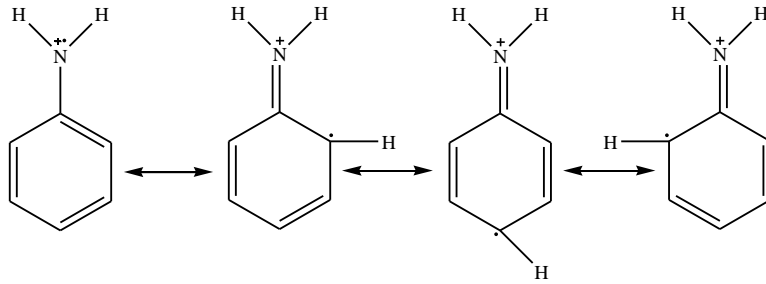
Polianilin ve türevlerinin sentezi, plazma polimerizasyonu, otokatalitik polimerizasyon ve katıhal polimerizasyonu gibi yöntemler ile gerçekleştirilebilmesine rağmen, sıklıkla monomerlerin kimyasal ya da elektrokimyasal yükseltgenmesiyle sentezleri gerçekleştirilir (Zhang ve Wang, 2006)

PANI'in oldukça fazla miktarlarda hazırlanma kolaylığından dolayı anilinin kimyasal yükseltgenme polimerizasyonu en fazla tercih edilen yöntemdir. Kimyasal yükseltgenme polimerizasyonu genellikle $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 , KBrO_3 , KMnO_4 , KIO_3 , FeCl_3 , $\text{H}_2\text{O}_2\text{-FeSO}_4$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}$ gibi yükseltgenme ajanlarıyla asidik ortamda gerçekleştirilir.

1.10.1. Kimyasal sentez

Polianilin ve türevleri, çeşitli yükseltgen maddelerin kullanılmasıyla kimyasal olarak sentezlenebilir. Bu yükseltgen maddeler başta amonyum persülfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ olmak üzere potasyum dikromat $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, seryum sülfat $(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)$, sodyum vanadat (NaVO_3) , potasyum ferrisiyanür $(\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6))$, potasyum iyodat (KIO_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi maddeler olabilir. Bu sentez, çeşitli yükseltgenlerin seyreltik asidik çözeltisi (bu asit çözeltisi hidroklorik asit HCl), sülfürik asit (H_2SO_4) , nitrik asit (HNO_3) , perklorik asit (HClO_4) ile anilinin seyreltik asidik çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla gerçekleştirilebilir. Bu yöntemle anilin ya da türevlerinin monomeri, konjuge çift bağ içeren polianiline kondenzasyon yoluyla dönüşür. Yöntemin dezavantajının, ortamın yüksek iyonik şiddeti ile yükseltgen maddenin aşırısının deney sonuçlarını olumsuz yönde etkilemesidir (Syed ve Dinesan, 1991).

Süstitüe anilinler sterik ve zayıf indüktif etkilerinden dolayı p-pozisyonunda kolaylıkla polimerleştirilebilirler. Şekil 1.12.'de p- ve o-pozisyonunda radikal görünmesine rağmen, pozisyonunun daha kararlı olması nedeniyle, genellikle p-pozisyonundan polimerleşme olur. Yükseltgenme yoluyla polianilin elde edilirken çözelti aşama aşama renklenir ve siyah bir çökelek elde edilir. Renklenmenin şiddeti, yükseltgenin derişimi ve ortamın yapısına bağlıdır.



Şekil 1.12. Anilin radikal katyonunun rezonans yapıları.

1.10.2. 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, anilin monomeri sulu sülfürik asit çözeltisinde çözülür.

Anilin elektrokimyasal polimerizasyonunda (EKP) genellikle kullanılan elektrokimyasal yöntemler:

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

Sabit akım yöntemi; esas olarak, monomeri içeren bir elektrolit çözeltisine daldırılmış iki elektrottan oluşur. Bir platin yapraklı elektrot yüzeyinde bir polianilin filmi çökebilmesi için, yaklaşık $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 'lik bir akım yoğunluğunun geçmesi gerekir. Sabit potansiyel ile anilin polimerizasyonunda ise, elektroda çok az yapışan bir toz elde edilir (Diaz ve Logan, 1980).

Öte yandan, (Genies ve Tsintavis, 1985) belirli potansiyeller arasına yerleştirilen anilinin elektroyükseltgenmesi sonucu, elektroda sıkıca yapışan düz bir polimerik film elde edildiğini açıklamışlardır. Bu ince film, indirgen ve yükselgen haller arasında iletkenliği sağlar.

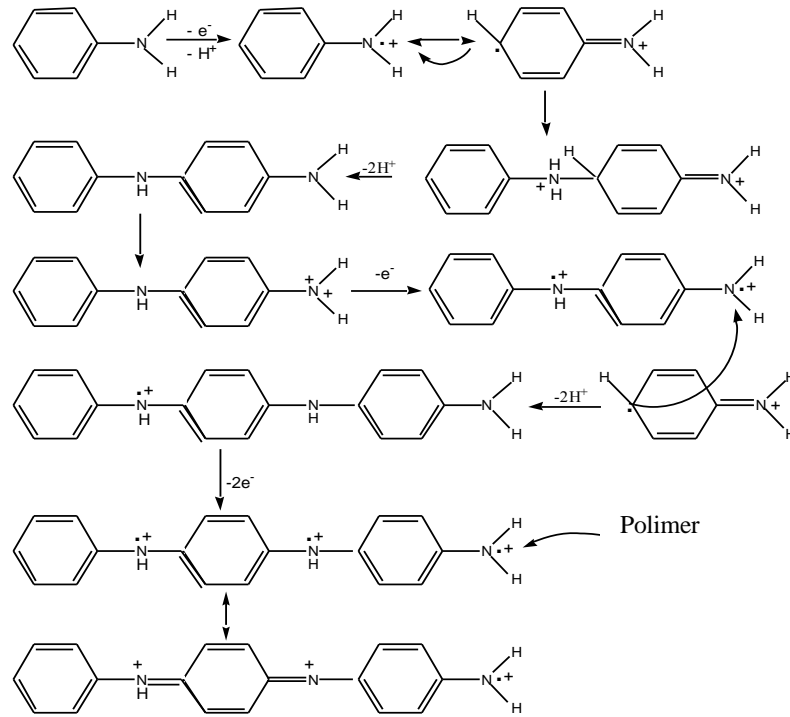
Bu yöntemle elektriksel iletkenliği olan ve elektrot üzerinden kolaylıkla sıyrılabilen daha kalın filmler de elde edilebilir. Eğer bu filmler yükseltgenmiş halde ise, bunlar polianilin filmi gösterir ve yük dengesi, elektrolit çözeltisinden zıt yüklü anyonlar ile bu katyonların birleşmesi ile sağlanır. Literatürde rapor edilen zıt yüklü anyonlar; F^- (Genies ve Tsintavis, 1985), Cl^- (Huang ve ark.1986), ClO_4^- (Kitani ve ark. 1984), SO_4^{2-} (Mermilhod, 1987) ve BF_4^- (Macdiarmid ve ark. 1985a)'tır.

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

1.11. Polianilin oluşum mekanizması

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

Şekil 1.13.'de polianilin oluşum mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 1.13. Polianilinin oluşum mekanizması.

Monomerin yükseltgendiği gerilimlerde dimer veya daha yüksek molekül ağırlıklı oligomerler de yükseltgenir. Sonraki basamaklarda anilin katyon radikali polianilin zincirine eklenir (Hür, 2005)

1.12. Polianilinin Yapısının Belirlenmesinde Kullanılan Teknikler

İletken polimerlerin teknolojik uygulamalarda kullanılmasından önce karakterizasyonu büyük önem taşır. İletken polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde jel geçirgenlik kromatografisi (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. ^{13}C 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, taramalı tünelleme mikroskopi (STM) ve AFM teknikleriyle yapılır. 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 (spektroelektrokimyasal 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 (taramalı elektron mikroskopi (SEM) ile)

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-gör. ve yakın IR'dir. Raman spektroskopisi az kullanılır (Yılmaz, 2008).

1.12.1. Polianilin'in çözünürlüğü

PANI'nin çözünürlüğü hem ticari hem de bilimsel açıdan oldukça önemlidir. Bilimsel açıdan çözünürlük, analitiksel çalışmalar için büyük bir önem taşır. Özellikle yalıtkan ve iletken hallerdeki yapısının ve moleküler konfigürasyonunun açıklanmasında ve molekül ağırlığının belirlenmesinde yardımcı olur. 1900'lü yılların başında oligomerik (sekiz üyeli zincirler) anilin'in

çözünmediği sonucuna varılmıştır. Sonraki araştırmalarda ise bu maddelerin % 80'lik asetik asitte (CH_3COOH), % 60'lık formik asitte (HCOOH), piridinde ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) ve derişik H_2SO_4 içerisinde çözündüğü sonucuna varılmıştır. Daha sonra elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen polianilin için çözücü listesine dimetil formamid (DMF) eklenmiştir. Polianilinin emeraldin baz formunun N-metil pirolidon (NMP), tetrahidrofuran (THF), dimetil sülfoksit (DMSO), benzen, kloroform ve metanolde kısmen çözündüğü bulunmuştur.

Yapılan çalışmalar polianilinin çözünebilmesi için graft polimerler, kopolimerler ve türevlerinin hazırlanması gerektiğini göstermiştir. Buna karşılık, bu tür polimerler homopolimerler ile karşılaştırıldığında daha düşük bir iletkenlik değerine sahiptir. Organik asitlerde iletken polimerlerin çözünürlüğünün hidrojen bağıyla ilişkisi olduğu bildirilmiştir (Bilgin, 1997).

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

1.12.2. Polianilinin 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 1.4.'de molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılan yöntemler verilmiştir.

Çizelge 1.4. 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_v)	Viskozite ölçümleri
z-ortalama molekül ağırlığı (M_z)	Ultrasantrifüj yöntemi

Çizelge 1.4.'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 polistiren bir standart kullanarak GPC metoduyla belirlenir. Bu yöntem yakın bir sonuç verir ama tam olarak doğru bir molekül ağırlığı sonucu vermez.

Polianilin DMF'teki çözünebilir fraksiyonunun molekül ağırlığı araştırılmış ve Mohilner ve arkadaşlarının verileri doğrultusunda polianilin bir oktomer değil bir makromolekül olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Daha sonra farklı araştırmalar neticesinde elektrokimyasal olarak sentezlenen polianilin en az 9000 molekül ağırlığına sahip fraksiyonu olduğu, farklı bir araştırma sonucunda

jel geçirgenlik kromatografisinde (GPC) molekül ağırlığın 4300 olduğu bildirilmiştir (Bilgin, 1997).

Standart metotlar ile hazırlanan PANI'in molekül ağırlığı birçok çalışmada incelenmiştir. PANI'in emeraldin baz formu jel oluşumunu önlemek için ağırlıkça % 0,5'lik LiCl'ün NMP içerisinde çözünmesiyle ve polistiren standardının kullanılmasıyla GPC tekniği ile molekül ağırlığı 64452 (M_w) ve 25283 (M_n) olarak bulunmuştur.

Daha sonraki araştırmalarda, kimyasal olarak sentezlenen PANI'in polimerleşme sıcaklığının molekül ağırlığı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 0°C'den -40 °C'ye düşürülmesiyle NMP içerisinde çözünen PANI'in molekül ağırlığının (M_w) 31000'den 235000'e arttığı görülmüştür (Wallace ve ark. 2009).

1.12.3. 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. 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 kinoid 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., 1998). Çizelge 1.5.'de polianilin için IR absorpsiyon bantları görülmektedir.

Çizelge 1.5. Polianilin için IR absorpsiyon bantları.

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

DALGA SAYISI (cm^{-1})	PİKLER
3460	NH ₂ 'nin asimetrik gerilmesi
3380	NH ₂ 'nin asimetrik 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 π - π * 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 (Yılmaz, 2008).

1.12.4. Polianilin'in elektrokimyasal davranışları

Anilin elektrokimyasal olarak polimerizasyonu sabit akım, sabit gerilim veya gerilim taramalı elektroliz gibi değişik yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Gerilim taramalı elektrokimyasal yöntemde anilin yükseltgendiğinde ilk döngüde

+0.7 V civarında anilinin yükseltgenme piki gözlenir. Daha sonraki döngülerde ise elektrot yüzeyine kaplanan polianilinin yükseltgenip indirgenmesine ait pikler gözlenir. Polianilin ile kaplanan elektrotlar sentezin gerçekleştirdiği ortamın boş çözeltilerine (sulu asitli ve $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$) daldırıldığında sadece yüzeydeki polianiline ait olan iki yükseltgenme ve indirgenme piki gözlenir. Bu piklerin lökoemeraldinin önce katyon radikaline ve daha sonra emeraldine yükseltgenip geri döngüde ürünlerin tekrar indirgenmesine ait olduğu sonucuna varılmıştır.

Elektropolimerizasyon sırasında uygulanan gerilimin belirli değerleri aştığında (0.800 ile 1.000 V) polianilinin bozunduğu sonucu bulunmuştur. Elektropolimerizasyon sürecinde veya sonrasında (uygulama alanlarında) oluşan bozunma ürünleri uygulanan gerilime bağlıdır. Polianilinin yükseltgenerek bozunması genellikle elektroaktifliğinin kaybolmasından dolayıdır (Hür, 2005).

1.13. Membran ve Membran Teknolojisi

1.13.1. Membran Tanımı

Membran, belirli bir kalınlığa sahip katı veya sıvı film halinde, bir faz, bariyer ya da engel olarak tanımlanabilir. Membran iki çözelti arasındaki bir ayırma bölgesi olarak düşünülebilir.

Ayırma membranları, farklı membran temelli ayırma ve saflaştırma proseslerine ek olarak membrana dayalı enerji araçlarında, nanoteknoloji ve biyoteknoloji gibi gelişen endüstriyel uygulama alanlarından dolayı insan yaşamının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Düşük enerji gereksinimlerinden dolayı bu prosesler ekonomik olarak oldukça uygundur (Nagarale ve ark., 2005).

- Membranlar genel özellikleri dikkate alındığında;
 - 1) Membran fazın homojenliği,
 - 2) Simetrik ve asimetrik oluşu şeklinde ikiye ayrılır.

Bu özelliklere göre membranlar kendi aralarında alt gruplara ayrılabilir.

- Membran fazın homojenliği dikkate alındığında;
 - a) Homojen membranlar,

- b) Heterojen membranlar,
 - Simetrik ve asimetric özellikleri dikkate alındığında ise;
- a) Simetrik membranlar,
- b) Asimetrik membranlar şeklinde sınıflandırma yapılabilir.

Homojen membranların yüzeyinde herhangi bir destek maddesi bulunmaz. Buna karşın, heterojen membranların yüzeyinde destekli bir grup vardır. Polisülfon yapısındaki bir membrana poliester kaplanması heterojen yapılı membranlar için örnek olarak verilebilir.

Simetrik veya asimetric membranlar ise, membranın her iki yüzeyindeki fonksiyonel grupların aynı ya da farklı olmasına göre değişmektedir. Başka bir ifadeyle, poroz membranın her iki tarafına farklı bir grup bağlanırsa asimetric membran, aynı grup bağlanırsa simetrik membran elde edilir (Kır, 2002).

1.13.2. Diyaliz

Çözeltiler içerisindeki çözünen maddelerin aktivitelerindeki farklılığın etkisi ile membran içinden geçmesi diyaliz olarak ifade edilebilir. Diyaliz işleminde ayırma, çözünen maddelerin, membran yapısı içindeki difüzyon farklılığından dolayı gerçekleşir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta moleküller ve iyonlar kimyasal potansiyellerinin büyük olduğu yerden küçük olduğu yere doğru kendiliğinden yayılırlar ve bu yayılma olayına difüzyon denir. Difüzyon olayı Şekil 1.14'de gösterilmiştir.

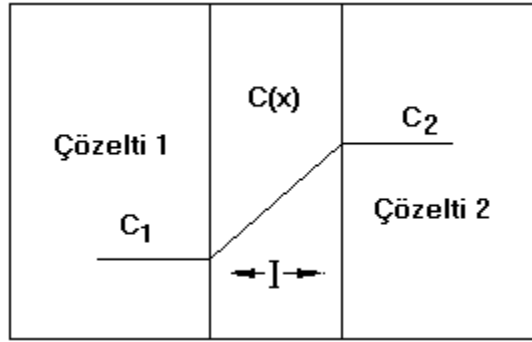
Küçük moleküllerin membran gözeneklerinden difüzlenererek diğer çözeltiliye geçmesi sağlanır. Difüzlenermeyen büyük moleküller ise çözeltili içerisinde kalarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Çözeltili ve membran fazları arasındaki kimyasal potansiyel farkı madde transferinin gerçekleşmesini sağlar.

Bu potansiyel farkının sebebi ise, membranın her iki yüzeyinin temas ettiği sıvılardaki derişim farklılığından meydana gelir (Kır, 2002).

Diyalizde ilk olarak doğal membranlar kullanılmıştır. Daha sonraları ise, yüksek iyon değişim kapasiteli, mekanik olarak dirençli ve aside karşı dayanıklı sentetik membranlar üretilmiş ve kullanılmıştır.

Diyaliz, normal diyaliz ve donnan diyaliz olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir.

İki farklı çözeltide derişim farkı nedeni ile küçük boyutlu çözünen maddelerin iyonik olmayan membran içerisinde diğer çözeltiliye geçmesi normal diyaliz olarak bilinir. Donnan diyalizinde ise dışarıdan herhangi bir elektrik akımı uygulanmadığı halde, membrana takılı iyon değıştirici grupların oluşturduğu Donnan potansiyeli, derişik çözeltildeki belli iyonların öteki yüzeye taşınmasını sağlar. Donnan diyaliz sistemine dışarıdan akım uygulanması halinde ise elektrodyaliz sistemleri elde edilmiş olur (Kır, 2002).



Şekil 1.14. Difüzyon diyalizinin şematik gösterimi.

1.13.3. İyon değıştirici membranlar

Membran teknolojisindeki gelişmeler, özellikle yeni malzeme üretimi, membran teknolojisini, geleneksel, yüksek enerjili, çevresel olarak istenmeyen ve pahalı prosesler ile rekabete sokmuştur (Nagarale ve ark., 2005).

İyon değışim membran süreçlerinin temel uygulamaları donnan membran denge prensibine dayanır ve iki önemli çevre problemini çözmek amacıyla kullanılabilir. Bunlardan ilki, değerli iyonların zenginleştirilmesi ve geri kazanılması diğeri ise, özellikle toksik metal iyonları gibi istenmeyen iyonların atık sulardan uzaklaştırılmasıdır (Nagarale ve ark., 2005).

İyonların transport işleminde potansiyel etkisinden başka konsantrasyon, pH, çözeltili yapısı, iyon difüzyonu, membran yapısı (homojen yada heterojen) gibi etkenler etkilidir. Membran yükü, taşınma işlemlerinde önemli bir rol oynamakta ve yüklü moleküller için membranın seçiciliğini etkilemektedir. Yüklü

membranların karakterizasyonu birçok araştırmacı tarafından hem teorik hem de deneysel olarak çalışılmıştır.

İyon değiştirici membranlar katyon ve anyon değiştirici olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Bu tip membranlar polimer matriksinde sabit yüklü fonksiyonel gruba sahip olup, katyon değiştirici olarak; sülfonik ($-SO_3^-$), karboksilik ($-COO^-$) gibi ve anyon değiştirici olarak; fosfonyum, sülfonyum veya quaterner amonyum gibi fonksiyonel grup içerirler.

İyon değiştirici membranlar kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerine göre iki çözelti arasında ayırmayı sağlayan bir faz olarak hareket etmektedir. Membran bir elektrolit çözelti ile temas halinde olduğu zaman; membran karşıt iyonların büyük bir miktarını ihtiva etmekte bunun aksine daha az ko-iyonları (benzer iyon) içermektedir. Karşıt iyonlar membrandan geçerken zorluk çekmezler. Ko-iyonlar (aynı yükteki iyonlar) etkili bir biçimde membran tarafından dışlanır ve geçmeleri zorlaşır. Buna “donnan dışlaması” adı verilir. Böyle bir membran karşıt iyonlar için seçimlilik gösterir. Seçimlilik sadece geçirgenlikteki farklılıklara değil aynı zamanda iki çözelti arasında oluşan elektriksel potansiyel farklılığına da etki etmektedir. Bununla birlikte çözeltinin derişimi arttığı zaman donnan dışlaması daha az etkili olur ve sonuç olarak ta seçimlilik azalır (Kır, 2002).

Ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, pervaporasyon, gaz ayırımı, sıvı membranlar gibi çeşitli ayırma prosesine dayalı membranlar endüstriyel olarak kullanılmasına rağmen, iyon değişim membranları bu ayırma membranları arasında en çok gelişen membranlardan birisidir. Katyon ve anyon değişim membranlarının en önemli özelliği, membran içerisinden katyon ve anyonların seçici bir şekilde geçmesine olanak sağlamasıdır.

İyon değişim membranlarının ilk olarak hazırlanması ve yayınlanmasından itibaren yarım yüzyıllık bir süre geçmiştir. İyon değişim membranlarının performansı kapsamlı çalışmalardan dolayı bu periyod boyunca son derece geliştirilmiştir (Sata ve ark., 2001).

Geniş bir uygulama alanına sahip olan iyon değiştirici membranların sahip olması gereken bazı özellikleri vardır. Bunlar:

Yüksek bir seçicilik: İyon değiştirici membranlar, karşı iyonlara karşı oldukça yüksek bir geçirgenliğe, benzer iyonlara karşı ise geçirmeme özelliğine sahip olması gerekir.

Düşük elektriksel direnç: Bir iyon değiştirici membran, elektro-membran prosesleri boyunca düşük potansiyel düşüşleri olması amacıyla düşük elektriksel dirence sahip olmalıdır.

İyi bir mekanik kararlılık: Membran mekanik olarak dayanıklı olmalıdır ve seyreltik bir çözümden derişik bir çözüme geçişinde düşük derecede bir şişme ve büzülme eğilimi göstermelidir.

Yüksek kimyasal kararlılık: Membran yükseltgenme ajanlarının varlığında ve 0-14 pH aralığında kararlı olarak kalmalıdır (Nagarale ve ark., 2005).

Son çalışmalar göstermiştir ki iyon değişim membranlarının iletken polimerler ile modifiye edilmesi elektrodializ uygulamasında iyonlar için seçiciliği arttırmıştır. Örneğin polipirol ile modifiye edilen bir katyon değişim membranının, modifiye edilmeyen bir membrana karşı elektrodializde Ca^{2+} iyonları için geçirgenliğinin önemli ölçüde arttırdığının sonucuna ulaşılmıştır (Rojas ve ark., 2007).

Donnan diyaliz yöntemiyle poli(2-kloroanilin) anyon değişim membranı modifiye edilerek sulu çözümden florür iyonunun uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Modifikasyondan sonra florür anyonunun membran içerisinden geçişinde daha fazla artış gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır (Kır ve Alkan, 2006).

2. DENEYSEL YÖNTEMLER

2.1. Spektroskopik Yöntemler

Bir örnekteki atom, iyon veya moleküllerin, bir enerji düzeyinden başka bir enerji düzeyine geçişleri sonucu absorplanan veya yayılan (emisyon) elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanması spektroskopi kullanılan cihazlara ise spektrofotometre veya spektrometre denir. Her atom, iyon veya moleküllerin elektromanyetik ışımaya ile kendine özgü bir ilişkisi vardır ve bu yöntem ile maddeye ait yapı (kalitatif) ve nicelik (kantitatif) analizleri gerçekleştirilebilir. Yapılan tez çalışması kapsamında, maddelerin IR, UV-gör. bölge, ve atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) yöntemleri kullanılmıştır. (Yıldız ve ark., 1997).

2.1.1. Infrared spektroskopisi (IR)

Infrared absorpsiyon spektroskopisi titreşim spektroskopisi olarak da bilinir. Bu yöntem ile moleküllerin yapısı ve moleküler bağlarla ilgili bilgi elde edilmesi sağlanır. Infrared spektral bölgeler 3 absorpsiyon bölümüne ayrılarak incelenir. Bunlar:

- 1) Yakın infrared absorpsiyon bölgesi
- 2) Orta infrared absorpsiyon bölgesi
- 3) Uzak infrared absorpsiyon bölgesi

Bu bölgelerde kullanılan elektromanyetik ışınların dalga boyları ve dalga sayıları Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. İnfrared bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları.

Bölge	Dalga Boyu(nm)	Dalga Sayısı(cm^{-1})
Yakın	780-2500	12800-4000
Orta	2500-50000	4000-20
Uzak	50000-1000000	200-10

İnfrared ışınlarının moleküllerin titreşim hareketleri tarafından absorblanmasıdır. Çünkü infrared ışınması UV ve görünür bölge ışınması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. Bir molekülün infrated ışığını 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 $3600-1200\text{cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, $1200-600\text{cm}^{-1}$ 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 moleküler 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.

2.1.2. UV-görünür bölge spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür alan moleküler absorpsiyon spektroskopisi, yapı tayininde, kalitatif ve kantitatif analizde çok kullanılan bir yöntemdir.

Bütün organik moleküller, valans elektronları veya bağ elektronlarına sahip olduklarından dolayı, hepsi de absorpsiyon yapar. Yapısında tek veya sigma (σ) bağı bulunan moleküller genellikle yüksek enerjili (sağlam) olduklarından dalga boyu 185 nm'den daha küçük olan vakum ultraviyole ışınlarını absorplarlar. Dalga boyları 185 nm'nin üstünde olan ışınlar ise, 185-400 nm aralığındaki ultraviyole ve 400-800 nm arasında olan görünür alan ışınları olarak bilinir. Görünür alanda absorpsiyon yapan gruplara kromofor gruplar denilir ve bu grupların enerjileri oldukça düşük enerjili olduklarından, kolay bir şekilde uyarılırlar. (Gündüz, 2005)

Molekülün ışığı absorblama derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak için absorpsiyonla 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.

$$\log I_0/I = \epsilon bc = A \quad (2.1)$$

I_0 = Örnek kabına giren ışık şiddeti, I = Örnek kabını terkeden ışık şiddeti,

E = Molar absorpsiyon 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 absorpsiyonunu etkilememelidir.

Konjugasyona sahip bir sistemde nasıl iki atom molekülünün birbirine yakın iki atom orbitalinin kaynaşmasından enerji seviyeleri farklı iki molekül orbitali meydana geliyorsa, birbirine yakın iki π molekül orbitalinden de enerji

seviyeleri birbirlerinden farklı iki π molekül orbitali oluşur. Benzer şekilde iki farklı antibağ π^* molekül orbitali meydana gelir ve bu ise konjuge sisteme daha düşük enerjili bir geçiş imkanı sağlar. Konjuge sistemlerde bu sebepten dolayı absorpsiyon bantları daha yüksek dalga boylarına kayar.

Ultraviyole ve görünür alan spektroskopisinde kullanılacak olan çözücü seçimi oldukça önemlidir. Kullanılacak olan çözücünün taşıması gereken özellikler;

1. Saydam olmalı,
2. Spektrumu alınacak maddeyi çözmeli,
3. Spektrumu alınacak maddenin absorplama yaptığı alanda absorpsiyon yapmamalı,
4. Polar olmamalı,
5. Çözdüğü maddenin kromofor grubuyla tepkimeye girmemeli.

Konjuge sistemlerde çift bağların sayılarının artmasıyla birlikte orbitallerin kaynaşması da artar ve buna bağlı olarak absorpsiyon dalga boyları büyür ve 8-10 çift bağlı sistemlerde absorpsiyon dalga boyu 400 nm'nin üzerine çıkar. Bunun sonucunda da bileşik renkli görünür.

Konjuge sistemlerde çift bağların sayısının artmasıyla orbital kaynaşmaları da artar ve buna bağlı olarak absorpsiyon dalga boyu 400 nm'nin üzerine çıkar. Bunun sonucunda bileşik renkli görünür.

UV-görünür bölge spektroskopisinin özellikleri şunlardır:

1. Hem organik hem de inorganik maddelerin analizleri gerçekleştirilir,
2. Hassas bir yöntemdir. 10^{-7} M derişimindeki maddelerin tayinleri gerçekleştirilebilir,
3. Yüksek doğruluk derecesine sahiptir (%1-3 gibi bağıl hatayla sonuç alınması),
4. Oldukça spesifik olması,
5. Seçici olabilirler,
6. Hata yüzdesi 1-3 civarındadır,

7. Kolay ve çabuk uygulanabilir,
8. Doğrudan absorpsiyon vermeyen maddeler madde eklemeye absorpsiyon gösteren maddeler haline çevrilebilirler,
9. Detektör olarak titrasyonlarda, kromatografilerde kullanılabilirler (Gündüz, 2005).

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 (lökomerale, emeraldin veya pernigralin) olduğu bu yöntemle belirlenebilir.

2.1.3. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi prensibine dayanır. Işığı absorblayan atomlar, temel enerji düzeylerinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı temel enerji düzeyindeki atomların sayısına bağlı olarak değişir. Dengeye bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann eşitliği ile verilir. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimiyle doğru orantılıdır. Herhangi bir uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısı (N_i), temel enerji düzeyindeki atom sayısına oranı (N_0) Boltzmann eşitliğiyle verilir.

$$N_i = N_0 e^{-E_i/kT} \quad (2.2)$$

N_i = Uyarılmış düzeydeki atom veya molekül sayısı

N_0 = Temel düzeydeki atom veya molekül sayısı,

k = Boltzmann sabiti,

E_i = Uyarılma enerjisi,

T = Mutlak sıcaklık

AAS ile nicel analiz, moleküllerde olduğu gibi, Beer-Lambert yasasına dayanır, yani ortama gelen ışımaya şiddetinin (I_0), ortamdaki gelen ışımaya şiddetine, (I) oranının logaritması olarak tanımlanan absorptans değeri (A) ile ilgili elementin derişimiyle doğru orantılıdır.

Özellikle eser miktardaki metallerin nicel analizleri, AAS yöntemi ile belirlenebilir (Yıldız, 1997).

Bu çalışmada, AAS yöntemiyle polianilin ve türevleri ile modifiye edilen membranlardan donnan diyaliz deneyleri ile Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının miktarları belirlenerek, modifiye membranların iyon değişim kapasiteleri hesaplanmıştır.

2.2. Diğer Yöntemler

2.2.1. 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 (2.3)'den bulunabilir:

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{i}{V.d} = 0.22 \cdot \frac{i}{V.d} \quad (2.3)$$

V: gerilim farkı (Volt)

i: örneğe uygulanan akım (amper)

d: örneğin kalınlığı (cm)

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

2.2.2. 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.

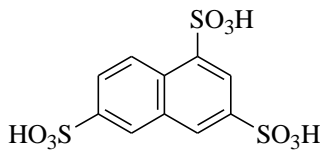
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. İletken Polimer Sentezi

Bu çalışmada, iletken polianilin, poli (N-etilanilin), poli (N-metil anilin), poli (o-anisidin) sentezi kimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Sentezi yapılan polimerlerin karakterizasyonları UV-gör. ve IR gibi spektroskopik yöntemlerin yanı sıra GPC, elementel analiz ve iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal olarak sentezleri gerçekleştirilen polimerler PVDF membranlara modifiye edilerek Donnan diyaliz sisteminde iyon değiştirici membranlar olarak kullanılmışlardır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile iyon geçirendeğiştirici membranlardan geçen Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının miktarları belirlenerek, membranların iyon değişim kapasiteleri de hesaplanmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Polimerlerin kimyasal olarak sentezinde katkı maddesi olarak NTSA organik bileşiği kullanılmıştır. Bu bileşik 1, 3, (6 veya 7)-naftalendisülfonik asit (NTSA)'dir. Katkı maddesi olarak kullanılan bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

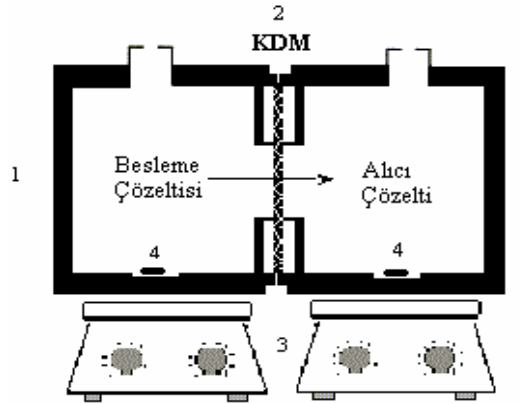


Şekil 3.1. NTSA'nın kimyasal yapısı.

Anilin (%98, Aldrich), N-etilanilin (%98, Aldrich), N-metilanilin (%98, Aldrich) ve o-anisidin (%99, Aldrich) monomerleri distillenerek kullanılmıştır. NTSA (Aldrich) herhangi bir ön işlem uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır. İletken polimerlerin sentezinde çözücü olarak deiyonize su, yükseltgeyici olarak amonyum peroksidisülfat (APS) (Aldrich %98) kullanılmıştır. Polimerlerin

çözünürlükleri deiyonize su, metanol, dimetilsulfoksit (DMSO), dimetilformamid (DMF), aseton ve tetrahidrafuran (THF) kimyasalları kullanılarak incelenmiştir.

Membran çalışmalarında destek tabakası olarak poli(viniliden florür) (PVDF) kullanılmıştır. PVDF membranın yapısı (CF₂-CH₂)- şeklindedir. Bu membranın modifikasyonu metanolde çözülmüş PANI, PEtAN, PMeAN ve PANIS polimer çözeltileriyle gerçekleştirilmiştir. Membran çalışmaları teflondan yapılmış Donnan diyaliz ünitesinde yapılmıştır. Bu deneylerde alıcı çözelti olarak 0,1 M HCl çözeltisi hazırlanmıştır. Şekil 3.2’de Donnan diyaliz ünitesi görülmektedir.



Şekil 3.2. Donnan diyaliz ünitesi: (1) Teflon hücre, (2) Katyon değişirici membran, (3) Manyetik karıştırıcı ve (4) Manyetik balık.

AAS ile Mg²⁺ ve Ca²⁺ iyonlarının derişimlerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen ölçümlerde farklı derişimlerdeki standart çözeltiler kullanılmıştır. Standart çözeltilerin hazırlanmasında bu iyonların analitik saflıktaki tuzları kullanılmıştır.

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

3.3. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada; sentezlenen polimerlerin IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektroskopisiyle,

Çeşitli çözücüler içerisindeki çözeltilerinin UV-gör. Bölge spektrumları Shimadzu UV-2101 PC Spektrofotometresiyle,

Elementel bileşimleri VARIO EL III marka elementel analiz cihazı ile saptanmıştır.

PANI ve türevleri ile hazırlanarak oluşturulan modifiye membranların yüzey karakterizasyonları ZEISS EVO-50 marka SEM ve Quesant (Q-Scope 250) marka AFM cihazlarının kullanılması ile belirlenmiştir.

Polimer modifiye membranların Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları için değişim kapasiteleri Perkin Elmer AAnalyst 800 sistemiyle incelenmiştir.

3.4. İletken Polimerlerin Sentezi

3.4.1. Polianilin sentezi

Polianilin bileşiği iki farklı katkı maddesi kullanılarak kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Optimum polimerizasyon koşulları anilin/katkı maddesi/oksidant oranının 1/1/1 olarak saptanmış ve deneyler bu oran üzerinden gerçekleştirilmiştir.

PANI/NTSA sentezi: Öncelikle 0,05476 mol NTSA katkı maddesi bir beher içerisinde 100 mL deiyonize suda çözülmüştür. Bu çözelti içerisine 0,05476 mol anilin (5 mL anilin) ilave edilerek 10 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Başka bir beherde 12,75 g APS'nin 50 mL deiyonize su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 10 dakika daha karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat oda koşullarında bekletilmiştir. 24 saatin sonunda polimer, çözeltisinden vakumda süzülerek ayrılmıştır. Süzüntünün rengi berraklaşınca kadar deiyonize su ile yıkanmış daha sonra metanol ile yıkanmış ve kurumasını sağlamak için dietil eter ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

3.4.2. Poli (N-etilanilin) sentezi

Poli (N-etilanilin) bileşigi iki farklı katkı maddesi kullanılarak kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Optimum polimerizasyon koşulları anilin/katkı maddesi/oksidant oranının 1/1/1 olarak saptanmış ve deneyler bu oran üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Poli (N-etilanilin)/NTSA sentezi: Öncelikle 0,03961 mol NTSA katkı maddesi bir beher içerisinde 100 ml deiyonize suda çözülmüştür. Bu çözelti içerisine 0,03961 mol N-etilanilin (5 mL N-etilanilin) ilave edilerek 10 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Başka bir beherde 9,22 g APS'nin 50 mL deiyonize su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 10 dakika daha karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat oda koşullarında bekletilmiştir. 24 saatin sonunda polimer, çözeltisinden vakumda süzülerek ayrılmıştır. Süzüntünün rengi berraklaşmıncaya kadar deiyonize su ile yıkanmış daha sonra metanol ile yıkanmış ve kurumasını sağlamak için dietil eter ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

3.4.3. Poli (N-metilanilin) sentezi

Poli (N-metilanilin) bileşigi iki farklı katkı maddesi kullanılarak kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Optimum polimerizasyon koşulları anilin/katkı maddesi/oksidant oranının 1/1/1 olarak saptanmış ve deneyler bu oran üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Poli (N-metilanilin)/NTSA sentezi: Öncelikle 0,04615 mol NTSA katkı maddesi bir beher içerisinde 100 ml deiyonize suda çözülmüştür. Bu çözelti içerisine 0,04615 mol N-metilanilin (5 mL N-metilanilin) ilave edilerek 10 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Başka bir beherde 10,75 g APS'nin 50 mL deiyonize su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 10 dakika daha karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat oda koşullarında bekletilmiştir. 24 saatin sonunda polimer, çözeltisinden vakumda süzülerek ayrılmıştır. Süzüntünün rengi berraklaşmıncaya kadar deiyonize su ile

yıkanmış daha sonra metanol ile yıkanmış ve kurumasını sağlamak için dietil eter ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

3.4.4. Poli (o-anisidin) sentezi

Poli (o-anisidin) bileşiği iki farklı katkı maddesi kullanılarak kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Optimum polimerizasyon koşulları anilin/katkı maddesi/oksidant oranının 1/1/1 olarak saptanmış ve deneyler bu oran üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Poli (o-anisidin)/NTSA sentezi: Öncelikle 0,04433 mol NTSA katkı maddesi bir beher içerisinde 100 ml deiyonize suda çözülmüştür. Bu çözelti içerisine 0,04433 mol o-anisidin (5 mL o-anisidin) ilave edilerek 10 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Başka bir beherde 10,32 g APS'nin 50 mL deiyonize su içerisindeki çözeltisi hazırlanmış ve polimerizasyon çözeltisine eklenerek 10 dakika daha karıştırılmıştır. Polimerizasyon çözeltisi 24 saat oda koşullarında bekletilmiştir. 24 saatin sonunda polimer, çözeltisinden vakumda süzülerek ayrılmıştır. Süzüntünün rengi berraklaşınca kadar deiyonize su ile yıkanmış daha sonra metanol ile yıkanmış ve kurumasını sağlamak için dietil eter ile yıkanarak 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

3.5. Polimerlerin Çözünürlükleri

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

3.6. Polimer Modifiye Membran Çalışmaları

3.6.1. Donnan diyaliz ünitesinde yapılan deneyler

Çalışmanın bu kısmında, PVDF membranlar p-TSA ve NTSA katkı maddeleri kullanılarak elde edilen PANI, PEtAN, PMeAN ve PANIS iletken

polimerler ile modifiye edilerek Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonuna karşı geçirgenliği incelenmiştir. Modifikasyon işlemlerinde yaklaşık 15 mg iletken polimer alınarak 2'şer mL metanol içerisinde çözülmüştür. PVDF membranlar, polimerlerin metanolde bir beher içinde hazırlanmış çözeltileri içerisinde daldırılmıştır. İletken polimerler ile modifiye edilen membranlar vakum desikatöründe metanol buharlaşınca kadar bekletilmiştir. Daha sonra modifiye membranlar asidik ve bazik safsızlıklarının giderilmesi amacıyla su banyosunda sırayla 70 °C'de deiyonize su içerisinde 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 1 M derişimindeki HCl çözeltisi içerisinde bekletilmiş ve deiyonize su ile yıkanıp kurulandıktan sonra kullanılmak üzere Donnan diyaliz ünitesine yerleştirilmiştir. Düzenegin besleme tarafına 10^{-3} M $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (veya 5×10^{-2} M $CaCl_2 \cdot 2H_2O$); alıcı tarafına ise 0,1M HCl çözeltisi konulmuştur. 30, 60, 90, 120 ve 150. dakikaların sonunda alıcı taraftan 1'er mL örnek, deney bitiminde ise alıcı ve besleme tarafından 1'er mL örnek alıp balon jöjelere konmuştur. Donnan diyaliz deneyinden sonra modifiye membranlar deiyonize su ile yıkanıp kurulandıktan sonra tekrar katyon değiştirici forma dönüştürülmek üzere 1 M HCl çözeltisi içerisinde bekletilmiştir.

3.6.2. Membranların iyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi

PANI, PMeAN, PEtAN ve PANIS modifiye PVDF membranların iyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla membranlar katyon değişim formuna dönüşmesi için bekletilen 1 M HCl çözeltisi içerisinde çıkartılıp 40 mL 0,1 M NaOH çözeltisi içerisinde alınarak 24 saat NaOH çözeltisinde bekletilmiştir. Daha sonra modifiye membranlar NaOH çözeltisinden alınarak 10 mL deiyonize su ile yıkanarak, bu yıkama suları modifiye membranların bekletildiği 40 mL 0,1 M NaOH çözeltileriyle bir erlende birleştirilmiştir. Bu çözelti üzerine 2 damla fenolftalein 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 deiyonize su içerisinde de bir süre bekletildikten sonra petri kaplarına yerleştirilerek vakum desikatöründe kurumaları sağlanmıştır. Modifiye membranlar kuruduktan sonra tartılmıştır.

Membranların iyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan hesaplama şu şekildedir:

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2 \quad (3.1)$$

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.

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

4.1. Polimerlerin Çözünürlükleri

Polimer reaksiyonunun kontrolü, polimerin karakterizasyonu ve uygulamalarda kullanımı için PANI ve türevlerinin çözünürlüklerinin iyi olması gereklidir. PANI ve türevleri suda ve yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde (alkol, asetonitril, aseton vb.) çözünmemekle birlikte dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde çözünmektedir. Membran modifikasyonunda çözücü seçimi de son derece önemlidir. Burada kullanılacak çözücünün kaynama noktasının ve viskozitesinin küçük olması ayrıca zehirli etkisinin de mümkün olduğunca az olması tercih edilir. Metanol bu özelliklere sahip olmasından dolayı, tez çalışmasında polimerleri çözme işleminde kullanılmıştır. Bununla beraber membranların iyon değişim özellikleri genel olarak sulu ortamda gerçekleştirildiği için polimerlerin sudaki çözünürlüğünde mümkün olduğunca az olması veya hiç olmaması istenir. Polianilin'in çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğünü artırarak işlevselliğini iyileştirmek için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Emeraldin tuzunun nötralizasyonu ile emeraldin formunun oluşumu ya da ikinci bir protonik asit ile bazın tekrar protonlanması gibi destek işlemleri, kopolimerizasyon ve emülsiyon polimerizasyonu bu metotlar arasındadır. Diğer bir metot ise; polianilin zincirine alkil ve sülfonik asit grupları gibi bazı sübstitüentlerin bağlanmasıdır. Bu gruplar yaygın olarak kullanılan çözücülerde hatta suda çözünebilir katkılanmış veya kendiliğinden katkılanmış (self-doped) polianilin formlarının oluşumunu sağlamaktadır. Bu çalışmada, iletken polimerlerin çözünürlüklerini artırmak için polar bir sübstitüent grubu içeren sülfonik asit grubu içeren katkı maddesi (Şekil 3.1) kullanılmıştır. Daha önceki yapılan çalışmalarda kullanılmış olan p-toluen sülfonik asit (p-TSA) gibi katkı maddeleri ile karşılaştırıldığında, NTSA'nın yapısında bulunan üç tane sübstitüe sülfonik asit grubu polimerlerin çözünürlüğünün iyileştirilmesine olanak sağlamıştır. NTSA katkı maddesi kullanılarak sentezlenen PANI, PMeAN ve PEtAN ve PANIS literatürde ilk kez bu tez kapsamında gerçekleştirilmiştir. Bu polimerlerin metanol içerisindeki çözünürlükleri UV-gör. bölge spektrumları alınarak gösterilmiştir (Şekil 4.1).

Kimyasal olarak sentezlenen iletken polimerlerin, polimer destek maddesi (PVDF) yüzeyine tutturulup modifiye edilerek yeni modifiye membranların elde edilmesi üzerine çalışmalar giderek yoğunlaşmaktadır. Bu modifiye membranların iyon taşıma mekanizmalarının belirlenmesi yoluyla bunların ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılması özellikle çevre ve insan sağlığı bakımından önemli görülmektedir.

4.2. Polianilin, Poli(N-etilanilin), Poli(N-metilanilin) ve Poli(o-anisidin)'in Spektroskopik Çalışmaları

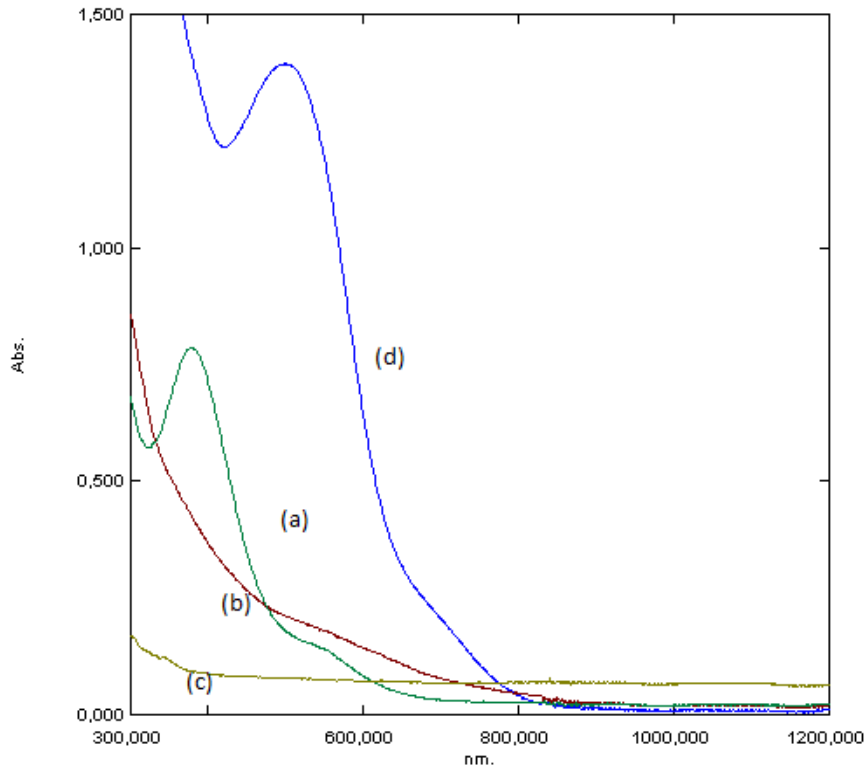
Sentezleri gerçekleştirilen PANI, PEtAN, PMeAN ve PANIS'in yapı analizleri UV-gör. bölge ve FT-IR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.1, NTSA katkı maddesi kullanılarak hazırlanmış PANI ve türevlerinin metanol içerisinde alınmış UV-gör. bölge spektrumlarını göstermektedir.

Genel UV-gör. 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 4.1'de yaklaşık olarak 400 nm civarında gözlenen pik PANI yapısındaki benzenoid gruplarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. 500-600 nm civarındaki pik ise emeraldin yapısındaki moleküllerarası benzenoid-kinoid geçişlerine aittir.

Etil, metil, metoksi gibi elektron itici grupların süstitüent olduğu polimer filmlerinin UV-gör. absorpsiyon bantlarının dalga boylarında polianiline göre daha büyük dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığı görülmüştür. Bu da elektron itici grupların (-CH₃, -C₂H₅, -OCH₃) konjüge polimer film üzerinde elektron yoğunluğunu arttırmasının bir sonucudur. Ayrıca PEtAN ve PMeAN polimerlerinde görülen 1100 nm civarındaki absorpsiyon piki polimerlerdeki iletkenlik bantına işaret eder.



Şekil 4.1. Polimerlerin metanol içerisindeki UV sonuçları: (a) PANI, (b) PEtAN, (c) PMeAN, (d) PANIS.

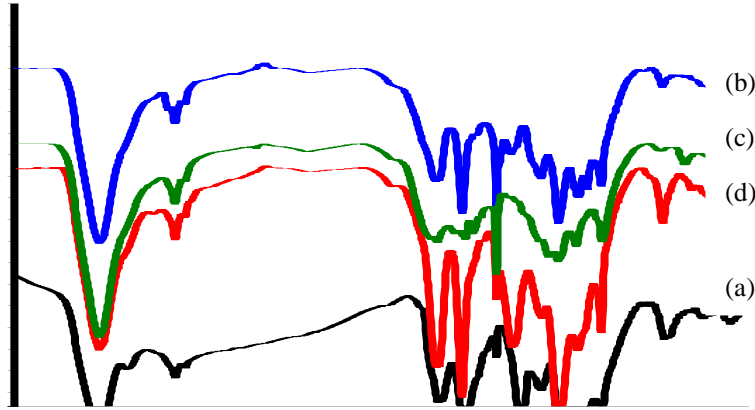
Polimerlerin IR spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında KBr ile tablet haline getirilerek elde edilen diskler ile alınmıştır. Şekil 4.2’de gösterilen polimerlerin IR spektrum bantları Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. PANI, PEtAN, PMeAN ve PANIS'in FTIR bantları.

FT-IR Bantları	PANI	PEtAN	PMeAN	PANIS
C=C titreşim (kinoid (Q) halka)	1580	1580	1580	1580
C=C titreşim (benzenoid (B) halka)	1500	1500	1500	1500
Aromatik C-N gerilmesi	1285-1380	>1285-1380	>1285-1380	>1285-1380
B-NH ⁺ =Q yapısı	1070	1070	1070	1070
B-NH ⁺ =Q yapısı	1170-1200	1170-1200	1170-1200	1170-1200
C-H düzlem içi deformasyonu	1140	1140	1140	1140
Aromatik C-H eğilmesi	804-831	804-831	804-831	804-831
Polimerdeki elektron delokalizasyonu		1100	1100	1100

Literatürde yaklaşık 1600 ve 1500 cm⁻¹'de gözlenen piklerin polianilin yapısındaki kinoid ve benzenoid gruplarının gerilmelerine ait olduğu saptanmıştır (Şahin, 2002). Şekil 4.2'de gösterilen polianilin ve türevlerine ait olan IR spektrumlarındaki bu pikler temel pikler olup sentezlenen maddelerin polianilin yapısında olduğunu göstermesi açısından önem taşımaktadır. 1580 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. Bu bantlar PANI ve türevlerinin hepsinin emeraldin formunda olduğuna işaret eder. 1285-1380 cm⁻¹ aralığında gözlenen bant polianilin ve türevlerinin yapısında bulunan aromatik halkadaki C-N tekli bağlarının gerilmesine karşılık gelir. 1070 ve 1170-1200 cm⁻¹ civarındaki bantlar protonlanma prosesi boyunca oluşan B-NH⁺=Q yapısına işaret eder. Yaklaşık 1140 cm⁻¹ civarındaki bant C-H bağının düzlem içi bükülmesinden ileri gelir ve polimerdeki elektron delokalizasyonunun bir ölçüsü olup yüksek iletkenlikten (polaron yapıdan) sorumludur. 804-831 cm⁻¹ arasındaki pik aromatik C-H eğilmesinden dolayıdır. PEtAN, PMeAN ve PANIS yapısında görülen 1100 cm⁻¹ civarındaki yeni bant polimerlerdeki aşırı elektron

delokalizasyonundan kaynaklanır. Yaklaşık 1040 cm^{-1} 'deki pik polimerdeki sülfü grubunun varlığını doğrulayan S=O grubunun gerilmesinden kaynaklanır. IR spektrumları dalga sayılarında biraz kayma olmakla birlikte PANI yapısıyla uyum içerisindedir. Bu da sentezlenen polimerlerin polianilin temelli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.2. NTSA Katkı maddesi kullanılarak hazırlanan iletken polimerlerin IR spektrumu. (a) PANI, (b) PEtAN, (c) PMeAN, (d) PANIS.

4.3. Elektriksel İletkenlik ve Elementel Analiz

Polianilin, Poli(N-etilanilin) ve Poli(N-metilanilin) bileşiklerinin elektriksel iletkenlikleri dört-uç (four-probe) ile ölçülmüştür. Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi PANI molekülünün elektriksel iletkenlik değerinin PEtAN, PMeAN ve PANIS'e göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Polimerlerin katkılanma oranlarını (kükürt/azot, S/N) belirlemek için ise elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar toplu halde Çizelge 4.2'de özetlenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde nötral haldeki PANI, PEtAN, PMeAN ve PANIS bileşiklerinde kükürt (S) atomu bulunmamaktadır. Elementel analiz ile sülfür nitrojen oranının (S/N) belirlenmesi, polimerlerin yapısal bilgileri hakkında birtakım sonuçlar verir. S ve N elementlerinin mol sayıları bunların

atomik kütle yüzde oranıyla bulunmuştur. Polimerlerin S/N molar yüzdesi mol sayılarının kullanılmasıyla hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, PANI molekülünde her beş anilin grubuna, PEtAN ve PMeAN molekülünde her altı anilin grubuna, PANIS moleküllerinde her sekiz anilin grubuna yaklaşık olarak bir katkı maddesi süstitüe olmuştur. Kükürt atomu sadece katkı maddesi olan NTSA bileşiğinin yapısında vardır. Dolayısıyla element analizi sonucunda elde edilen kükürt atomları polimer yapılarının katkılanmış ve büyük ölçüde iletkenliğin bundan kaynaklandığını göstermektedir. PANI ve türevlerinin iletkenliğine süstitüent etkisi Çizelge 4.2’de verilmiştir. PANI ile kıyaslandığında PEtAN, PMeAN ve PANIS’in iletkenlik değerlerinin azalması bu zincirindeki kısmi süstitüent gruplarının birleşiminden kaynaklanabilir. İletkenlikteki azalma, yük taşıyıcıların zincirlerarası difüzyonunun azalması sonucu gerçekleşir. Bu durum yan grupların varlığı sonucu polimer zincirlerindeki difüzyonun ve dolayısıyla ayırımın artmasına neden olur. IR spektrumlarında sülfü 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.

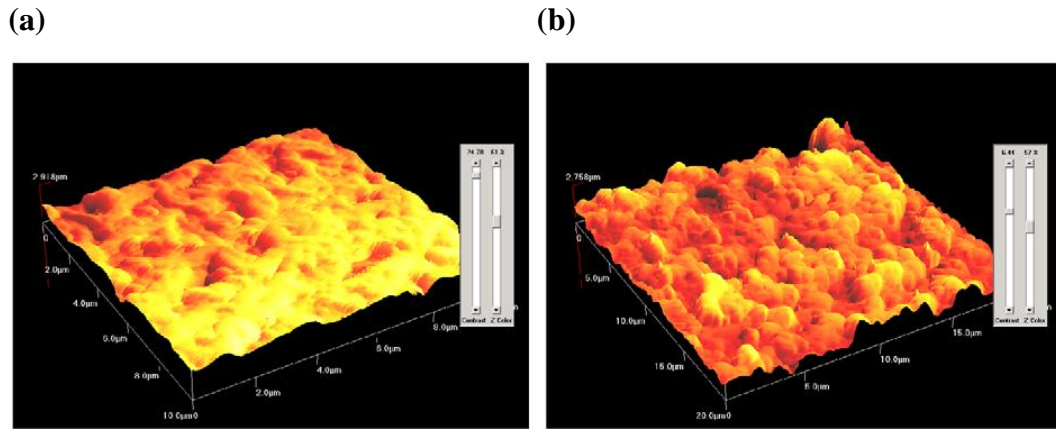
Çizelge 4.2. Polimerlerin oda sıcaklığında katkılanma dereceleri ve kuru elektriksel iletkenlik değerleri.

Polimerler	Elektriksel İletkenlik (S/cm)	S/N
PANI/NTSA	$6,6 \times 10^{-1}$	0,21
PEtAN/NTSA	$8,7 \times 10^{-3}$	0,17
PMeAN/NTSA	$1,6 \times 10^{-3}$	0,16
PANIS/NTSA	$2,4 \times 10^{-4}$	0,12

4.4. Polianilin, Poli(N-etilanilin), Poli(N-metilanilin) ve Poli(o-anisidin)'in Optik Çalışmaları

4.4.1. AFM analiz sonuçları

AFM'nin üç boyutlu özelliği yüzey alanındaki varyasyonların ve pürüzlülükteki değişimleri tahmin etmek için kullanılabilir. Şekil 4.3.'de AFM yöntemi ile elde edilen PVDF ve polimerler ile modifiye edilen PVDF membranların yüzey topografisinin üç boyutlu görüntüleri elde edilmiştir. Buna göre boş PVDF membranı düz bir yüzeye sahipken, modifiye işleminden sonra yüzey topografisinde bir değişim elde edilmiştir.



Şekil 4.3. (a) PVDF (b) Modifiye edilen PVDF membranın AFM görüntüleri.

4.4.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Maddelerin angström (\AA) boyutunda derinliklerini incelemek için geliştirilen metotlar topluluğuna elektron spektroskopisi denir. Elektron spektroskopisinde diğer spektroskopik yöntemlerinde olduğu gibi foton (ışın) demeti değil, elektron demeti kullanılır. Bunun sebebi, aynı enerjide bulunan bir foton demetinin maddenin binlerce \AA derinliklerine kadar ulaşması elektron demetinin ise maddenin ancak 1520 \AA luk derinliklerine kadar ulaşması söz konusudur. Katının bu kalınlıktaki yüzeyinin bileşimi (özellikleri) iç kısımların bileşiminden farklıdır. Elde edilen diğer metotlar ile maddenin ortalama bileşimi

incelenirken, elektron spektroskopisinde maddenin sadece birkaç angström kalınlığında dış kısımları incelenir.

Taramalı elektron mikroskobu katı yüzeyinin çok ince bir tabakasının incelenmesi için geliştirilmiştir. Bu incelemeler sonucunda, maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında çok önemli bilgiler elde edilir. Bunun için katı maddenin yüzeyi, çok iyi odaklanmış bir elektron demetiyle ince tabakalar halinde taranır. Tarama şu şekilde yapılır.

1. Yüzey çizgi halinde taranır,
2. Başlangıç noktasında gelinir,
3. Belirli bir aralıkla tekrar çizgi halinde taranır.

İşleme, istenilen yüzey parçası bu şekilde iyice taranmaya kadar devam edilir.

Bir numune yüzeyi, enerjili elektron demetiyle tarandığında, yüzeyden gelen elektronlardan çeşitli sinyaller elde edilir.

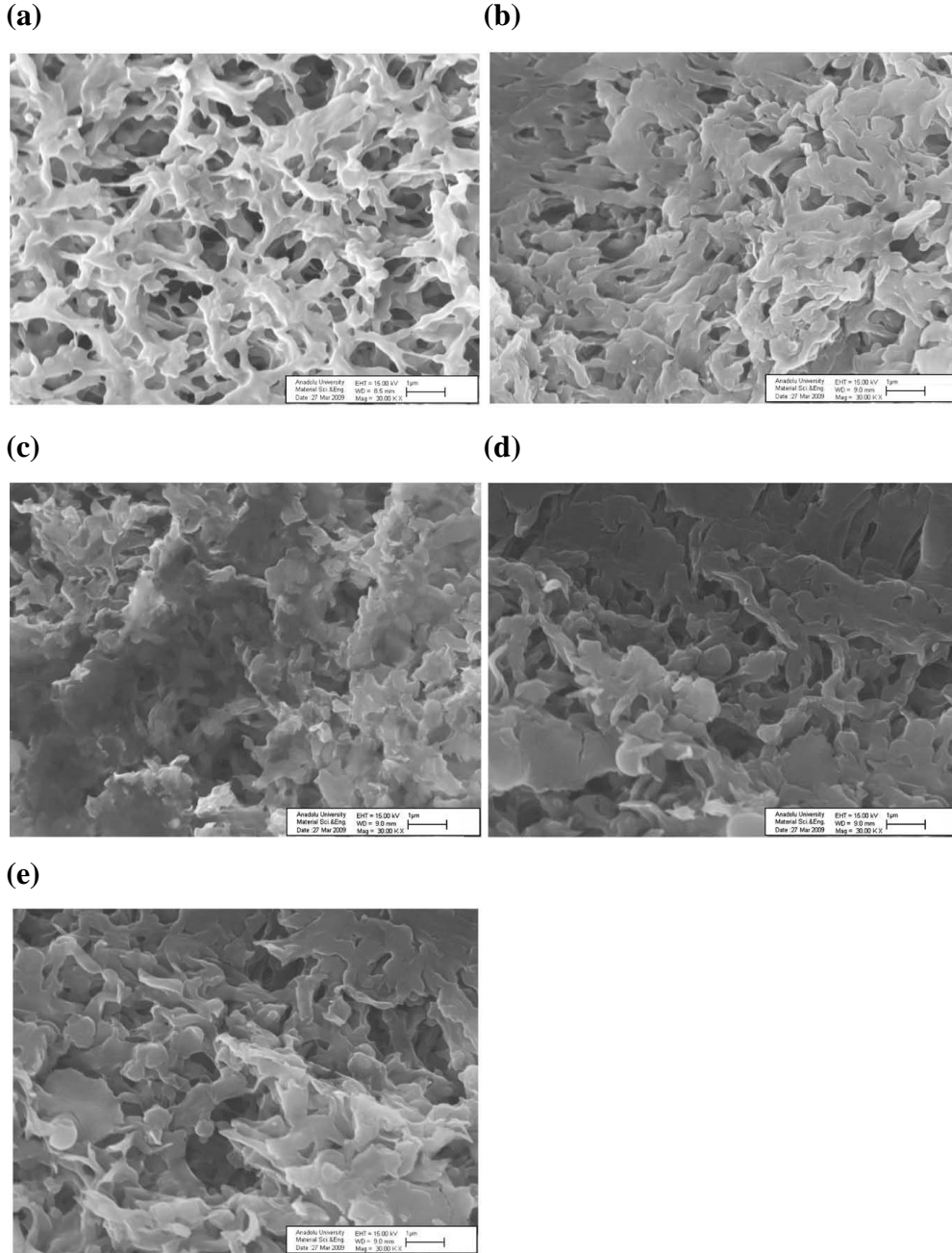
1. Geri saçılma elektronlarından gelen sinyaller,
2. Sekonder elektronlardan ileri gelen sinyaller,
3. Auger elektronlarından gelen sinyaller,
4. X-ışınları floresansından gelen sinyaller,
5. Öteki fotonlardan ileri gelen sinyaller.

Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılabilir. Ancak, bunlardan en çok kullanılanları geri saçılma sinyalleridir (Gündüz, 2005).

Taramalı elektron mikroskobu kullanımı ile iletken polimerlerin ve iletken polimerler ile modifiye edilen membranların morfolojisi görüntülenebilir.

Membran performansı, etkili bir şekilde yüzey morfolojisine bağlı olarak değişir. Bu yüzden, modifiye edilmeyen PVDF membranı ve PANI ve türevleri ile modifiye edilen PVDF membranlarının SEM görüntüleri incelenmiştir. Şekil 4.4.a.'da PVDF membranın yüzeyinin gözenekli bir yapıdan oluştuğu görülmektedir. Bu gözenekli yüzeyler, birbirleriyle bağlantılı küresel küçük partiküller ile hem birbirleriyle bağlantılı gözeneklerden hemde ağlardan oluşmuştur. PVDF yapısındaki gözenekler, polimer çözeltisi içerisinde bekletildikten sonra sırasıyla membranların gözeneklerine dolmuştur ve

kaplanmıştır. Böylece modifiye edilen membranların yüzey morfolojisi değişmiştir. Membran yüzeyinde oluşturulan polimer filmi ile Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının geçişine olanak sağlayan katyon değişim membranları oluşturulmuştur.



Şekil 4.4. (a) PVDF (b) PANI-PVDF (c) PEtAN-PVDF (d) PMeAN-PVDF (e) PANIS-PVDF membranlarının SEM görüntüleri.

4.5. Membran Çalışmaları

4.5.1. AAS ile Mg^{2+} ve Ca^{2+} tayini

Yarı geçirgen bir film iki iyonik çözeltiyi ayırdığı zaman, bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Yarı geçirgen bir film sadece iyonların geçişine izin verir.

Bu çalışmada, PVDF membranlar iletken polimerler ile modifiye edilerek Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonuna karşı geçirgenlikleri donnan diyaliz sistemi ile incelenmiştir. Şekil 4.5 ve 4.13’de PANI ile hazırlanmış membranların; Şekil 4.7 ve 4.15’de PEtAN ile hazırlanmış membranların; Şekil 4.9 ve 4.17’de PMetAN Şekil 4.11 ve 4.19’de ise PANIS ile hazırlanmış membranların sırasıyla zamana karşı hazırlanan standart çözeltiler için taşıdıkları Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyon miktarları gösterilmektedir. AAS ile yapılan Mg^{2+} ve Ca^{2+} tayinine ait grafiklerde hazırlanan membranların katyon değiştirici membran oldukları ve Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarını taşıdıkları görülmektedir.

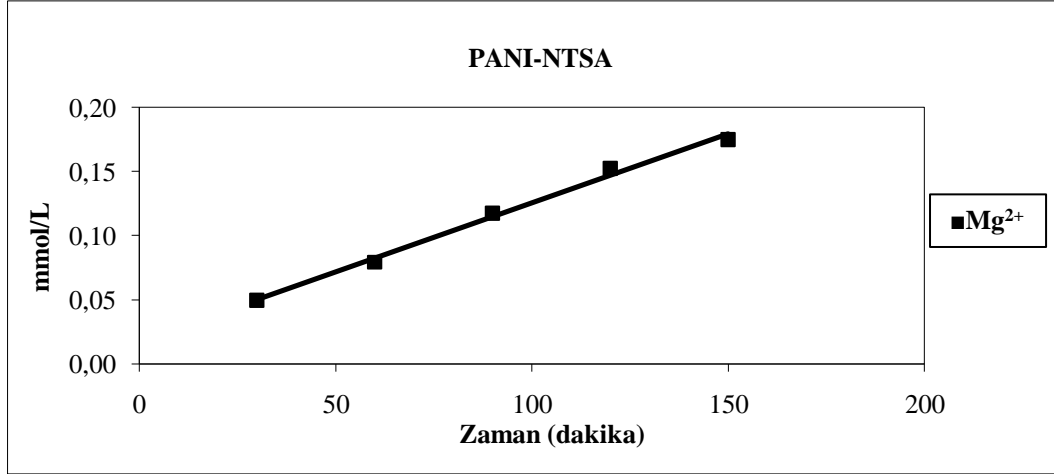
Aynı zamanda çalışmada, donnan diyaliz prosesi ile Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları için geri kazanım faktör (RF) değerleri hesaplanmıştır. Donnan diyaliz prosesinde RF değeri eşitlik 4.1 ile hesaplanır.

$$RF = 100 \times (1 - C_t / C_0) \quad (4.1)$$

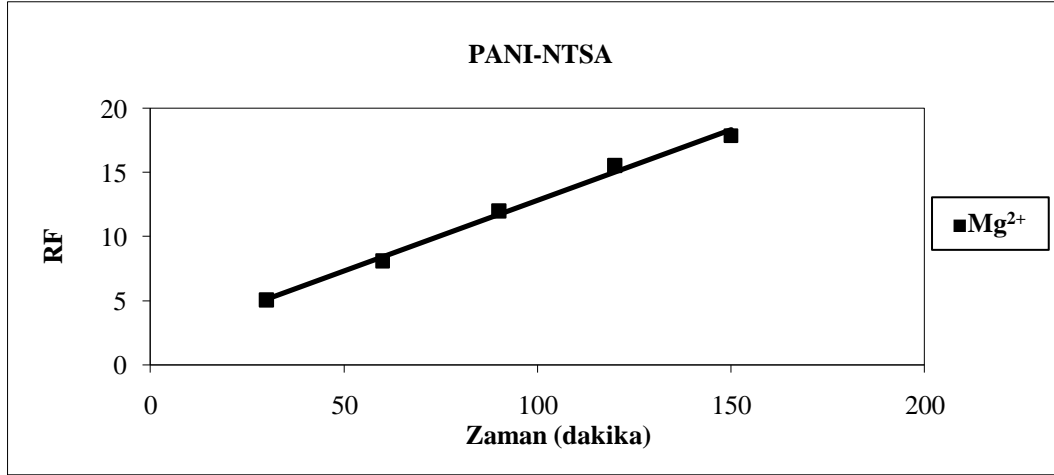
C_t : t zamanında iyon derişimi

C_0 : Besleme fazındaki başlangıç iyon derişimi

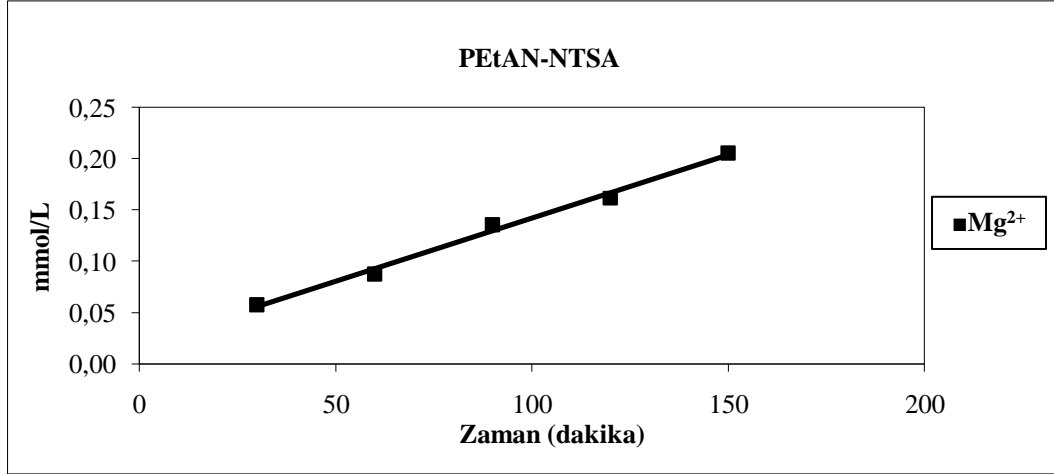
PANI ile hazırlanmış membranlar (Şekil 4.6 ve 4.14), PEtAN ile hazırlanmış membranlar; (Şekil 4.8 ve 4.16), PMetAN ile hazırlanmış membranlar; (Şekil 4.10 ve 4.18) ve PANIS ile hazırlanmış membranların (Şekil 4.12 ve 4.20) sırasıyla Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları için RF değerleri verilmiştir.



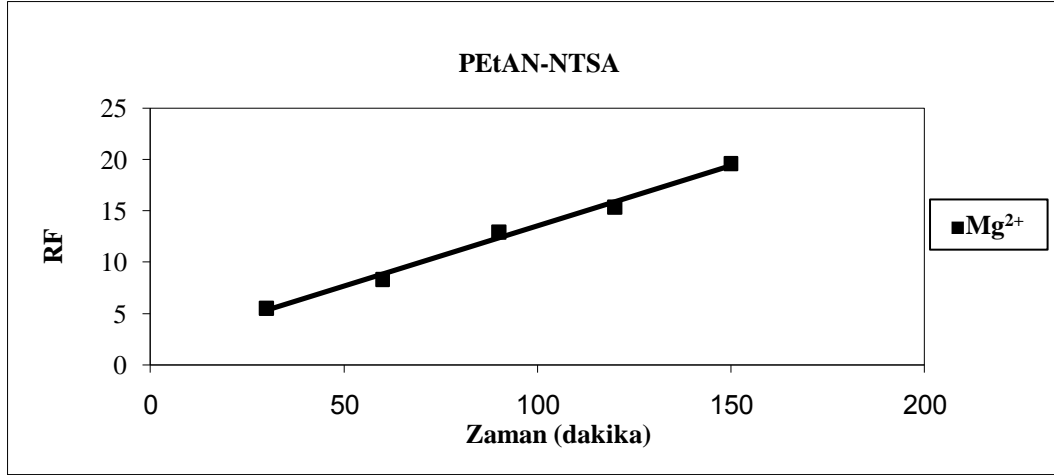
Şekil 4.5. PANI-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg^{2+} miktarının zamana karşı grafiği.



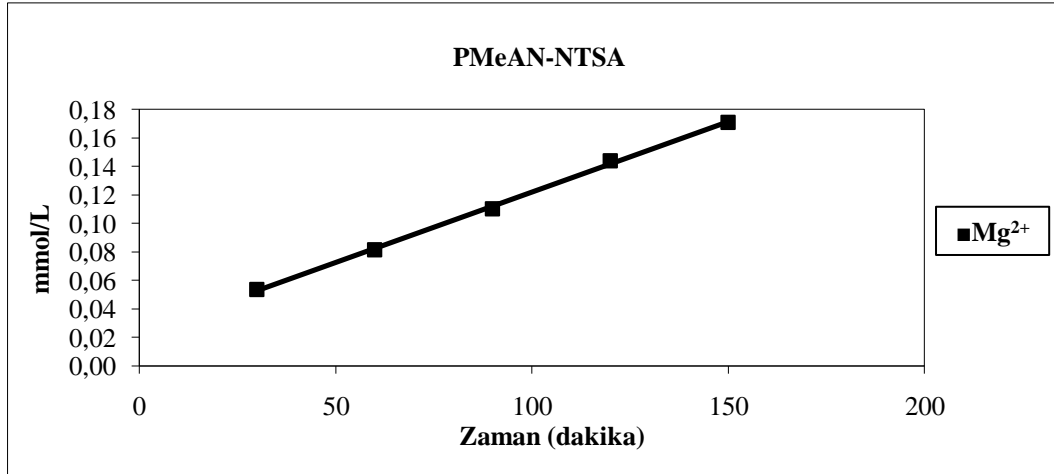
Şekil 4.6. PANI-NTSA/PVDF membranıyla Mg^{2+} iyonu için zamana karşı RF grafiği.



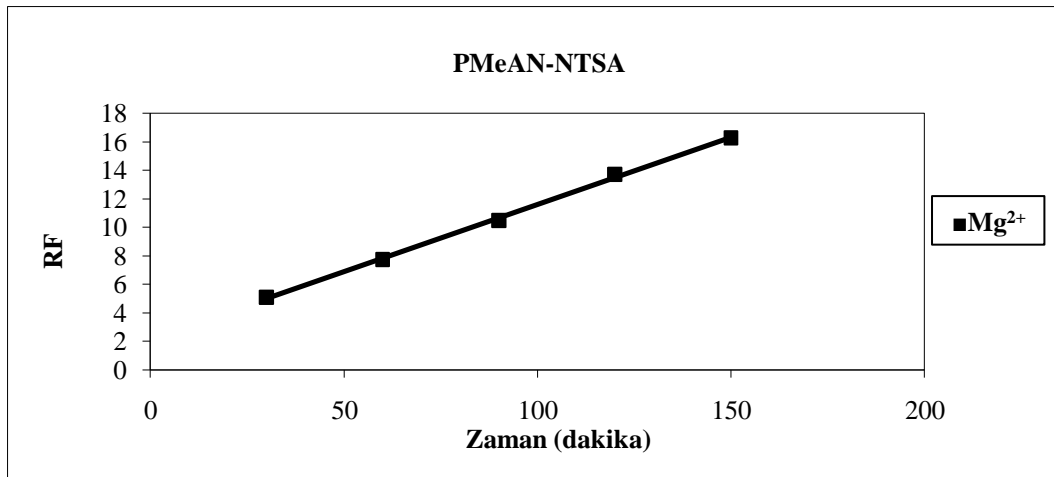
Şekil 4.7. PEtAN-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.



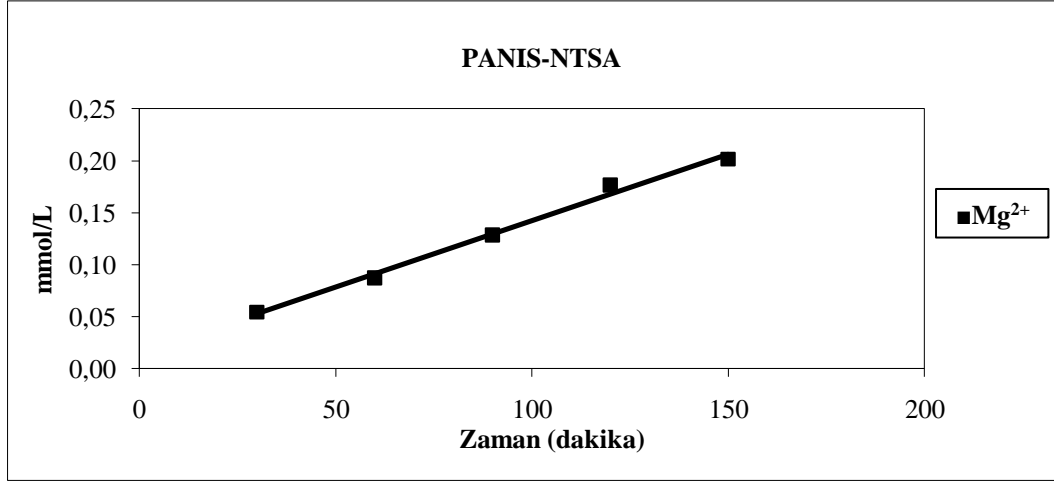
Şekil 4.8. PEtAN -NTSA/PVDF membranıyla Mg²⁺ iyonu için zamana karşı RF grafiği.



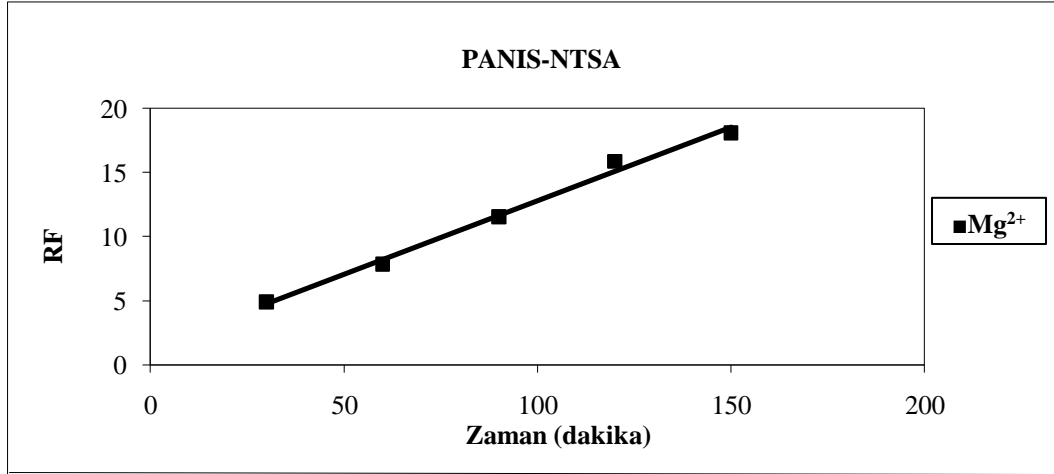
Şekil 4.9. PMeAN-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.



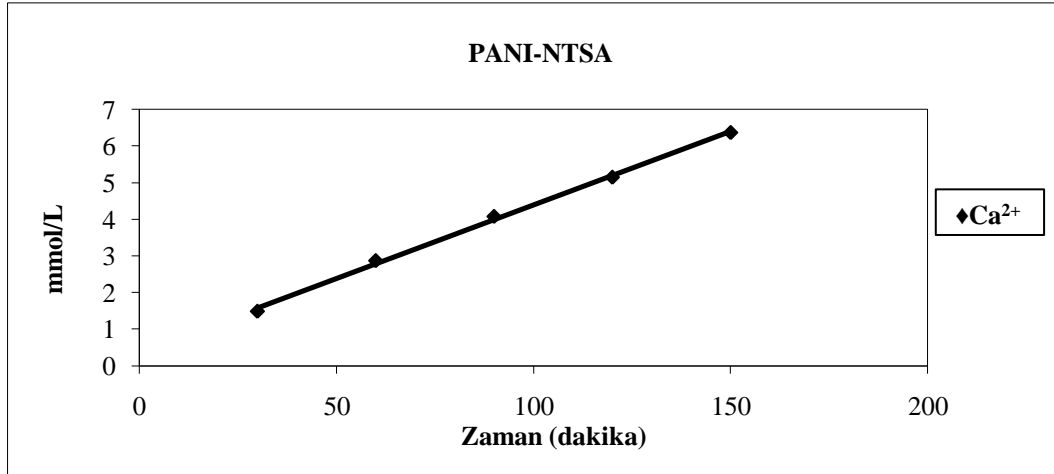
Şekil 4.10. PMeAN-NTSA/PVDF membranıyla Mg²⁺ iyonu için zamana karşı RF grafiği.



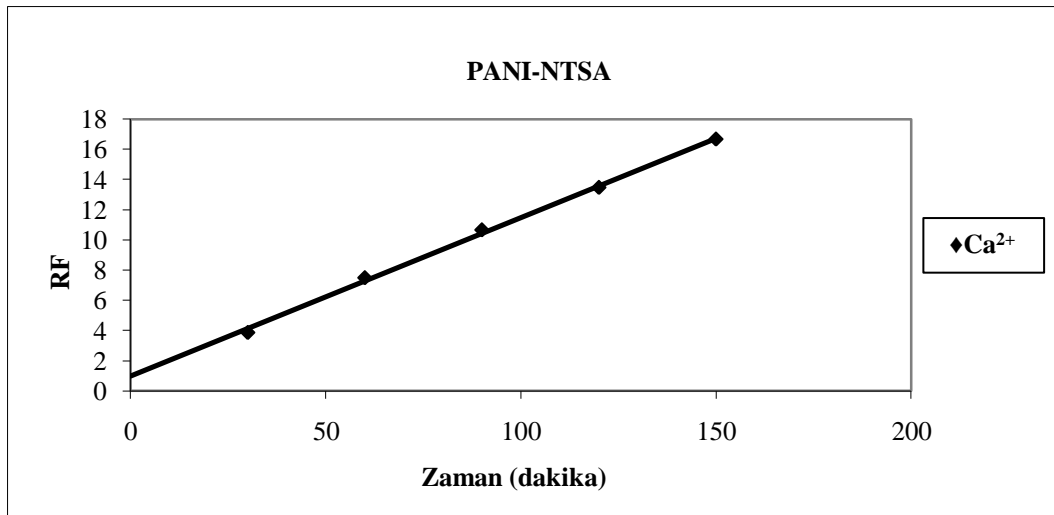
Şekil 4.11. PANIS-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.



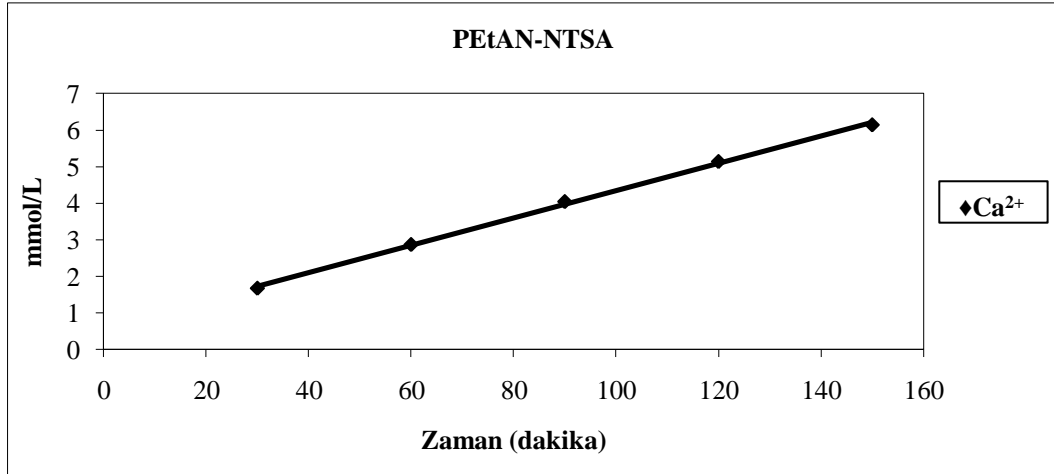
Şekil 4.12. PANIS-NTSA/PVDF membranıyla Mg²⁺ iyonu için zamana karşı RF grafiği.



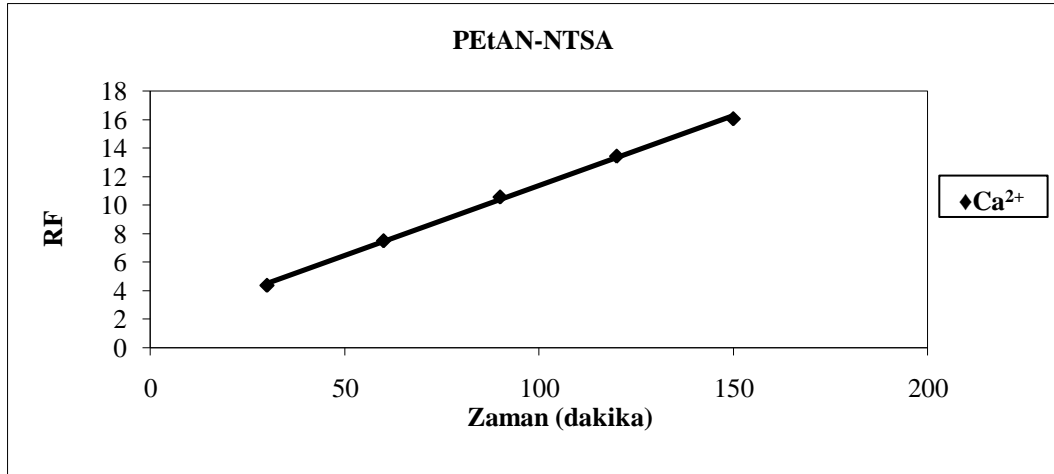
Şekil 4.13. PANI-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Ca²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.



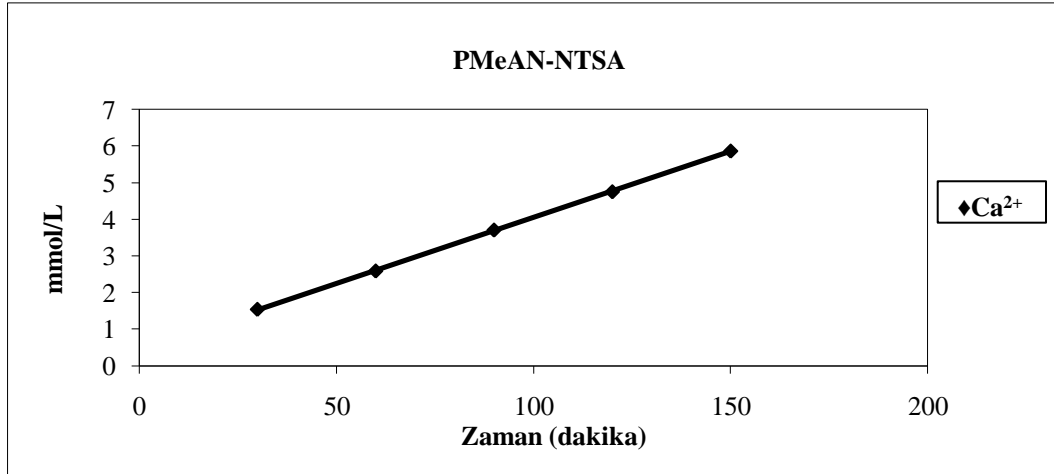
Şekil 4.14. PANI-NTSA/PVDF membranıyla Ca²⁺ iyonu için zamana karşı RF grafiği.



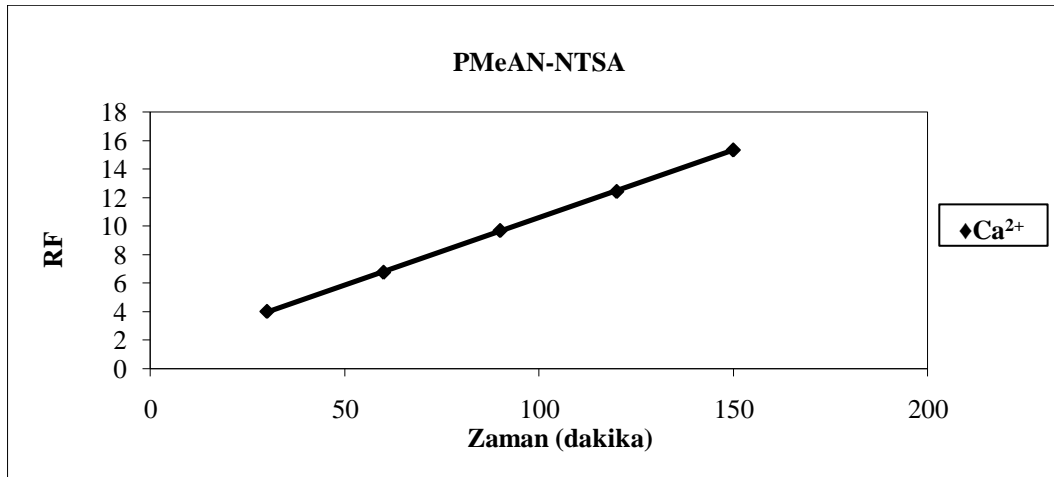
Şekil 4.15. PEtAN-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Ca²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.



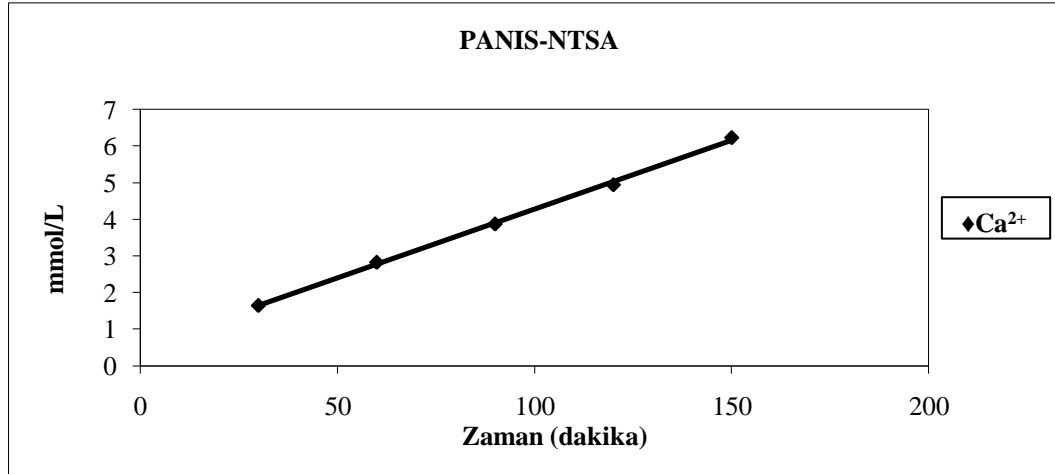
Şekil 4.16. PEtAN-NTSA/PVDF membranıyla Ca²⁺ iyonu için zamana karşı RF grafiği.



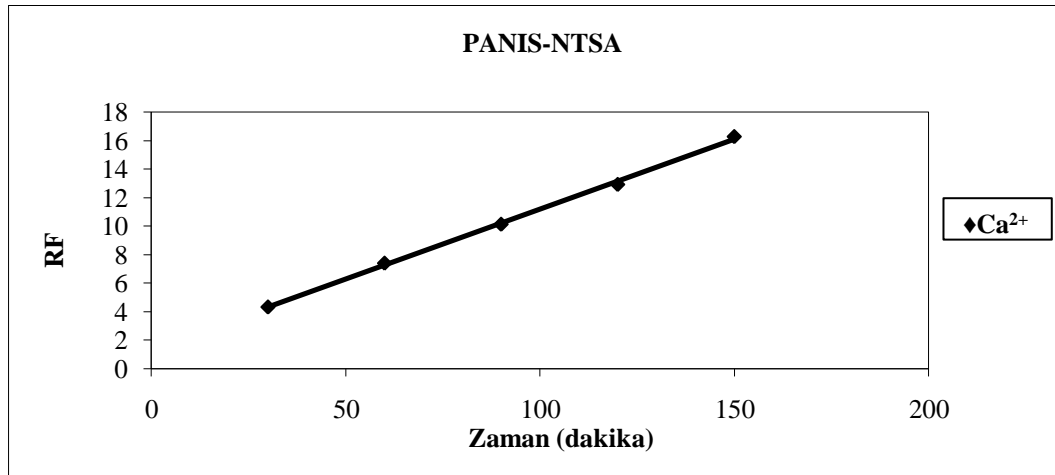
Şekil 4.17. PMeAN-NTSA/PVDF membraniyla tayin edilen Ca^{2+} miktarının zamana karşı grafiği.



Şekil 4.18. PMeAN-NTSA/PVDF membraniyla Ca^{2+} iyonu için zamana karşı RF grafiği.



Şekil 4.19. PANIS-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Ca²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.

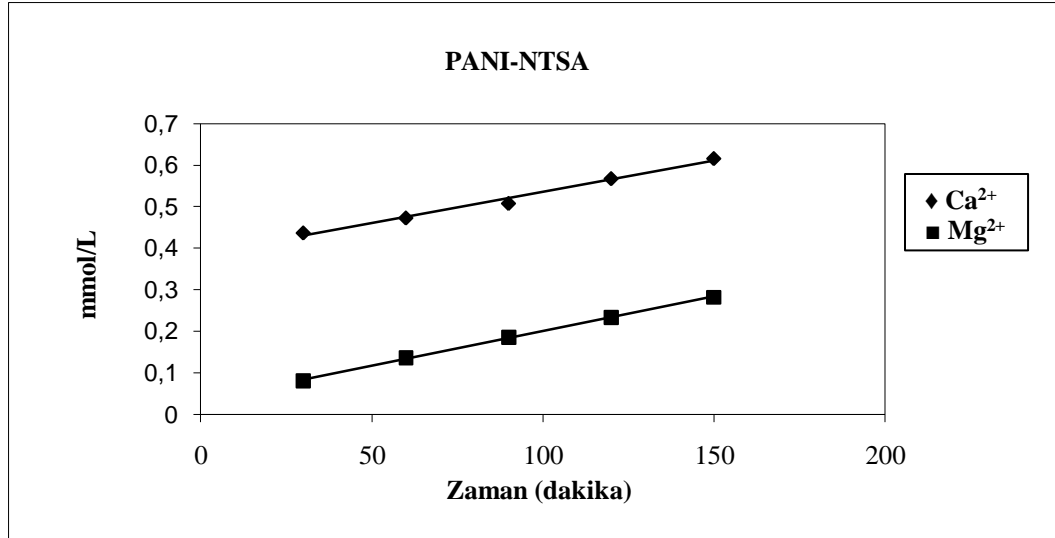


Şekil 4.20. PANIS-NTSA/PVDF membranıyla Ca²⁺ iyonu için zamana karşı RF grafiği.

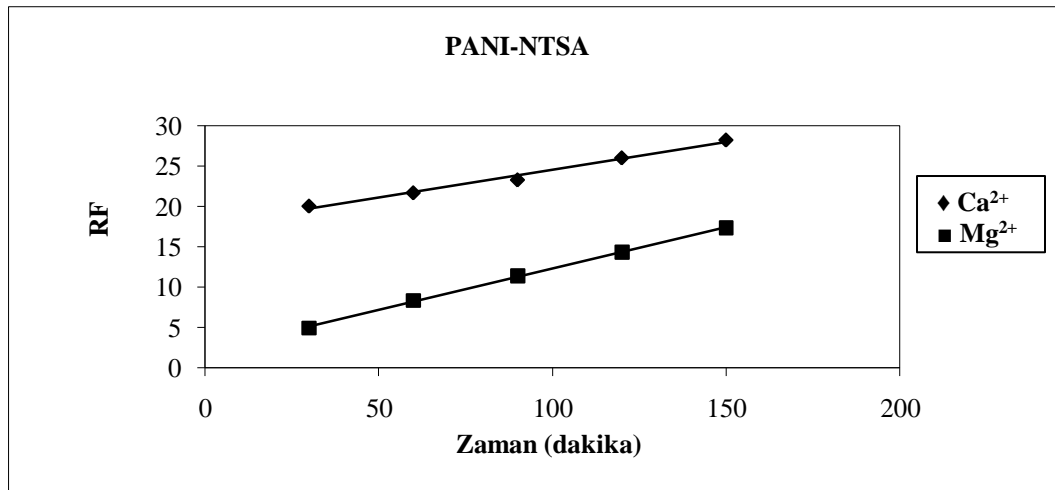
Çalışmanın bu kısmında ise, Anadolu Üniversitesi şebeke suyu kullanılarak, hazırlanan modifiye membranların Mg²⁺ ve Ca²⁺ iyonlarına karşı geçirgenliği donnan diyaliz sistemi ile incelenmiştir. Şekil 4.21'de PANI ile hazırlanmış membranların; Şekil 4.23'de PEtAN ile hazırlanmış membranların; Şekil 4.25'de PMetAN ile hazırlanmış membranların, 4.27'de ise PANIS ile hazırlanmış membranların zamana karşı geçirdikleri Mg²⁺ ve Ca²⁺ iyon miktarları gösterilmektedir.

PANI ile hazırlanmış membranların Şekil 4.22'de, 4.24'de PEtAN ile hazırlanmış membranların, 4.26'da PMetAN ile hazırlanan membranların ve Şekil

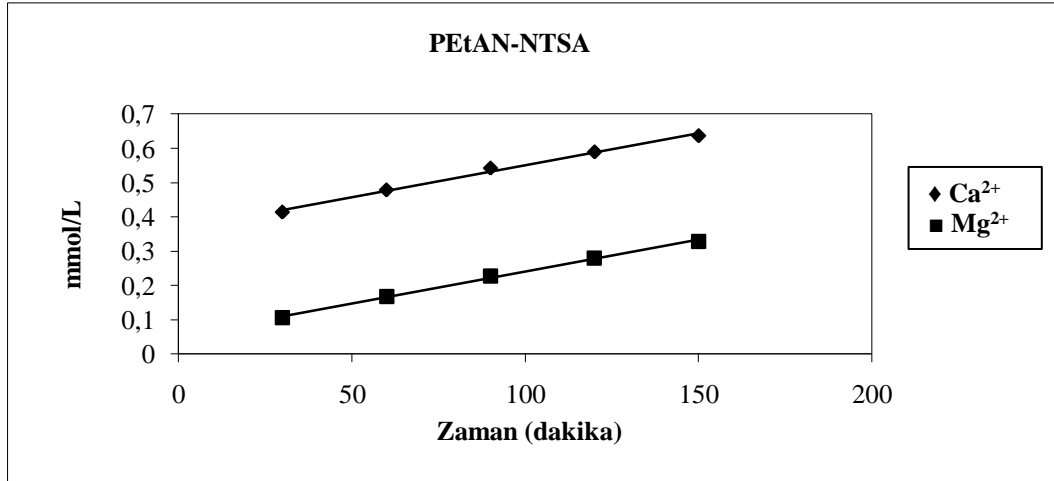
4.28'de ise PANIS ile hazırlanmış membranların Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları için RF değerleri verilmiştir.



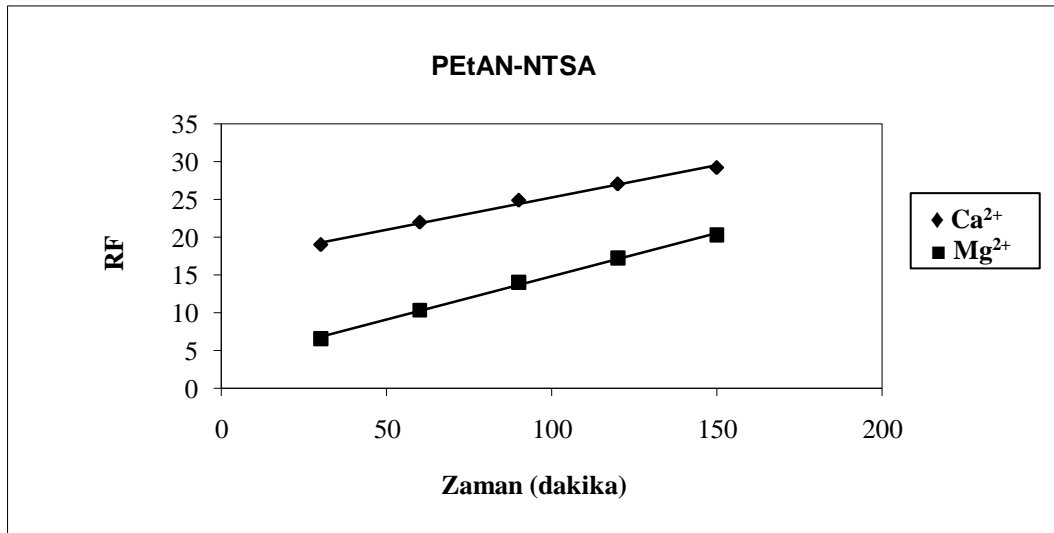
Şekil 4.21. PANI-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg^{2+} ve Ca^{2+} miktarının zamana karşı grafiği.



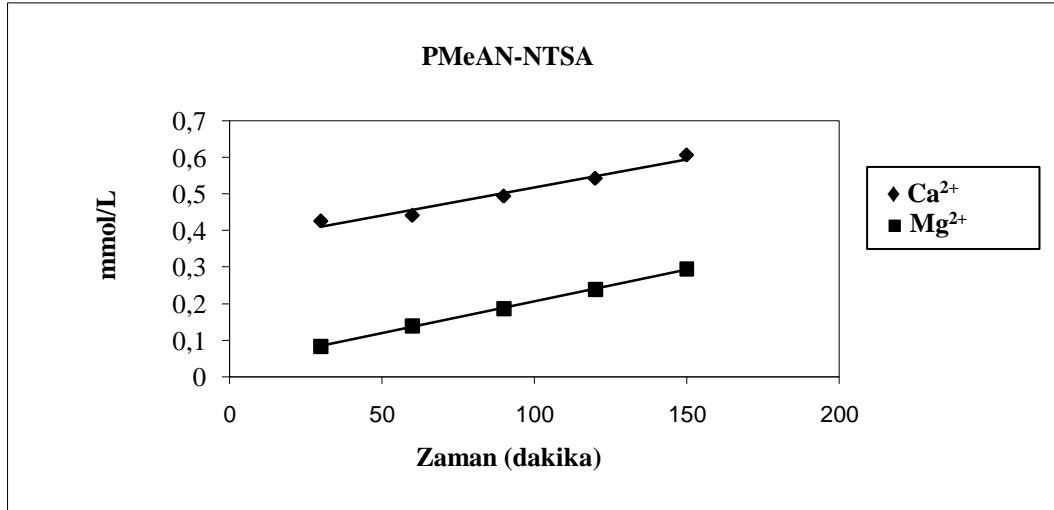
Şekil 4.22. PANI-NTSA/PVDF membranıyla Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları için zamana karşı RF grafiği.



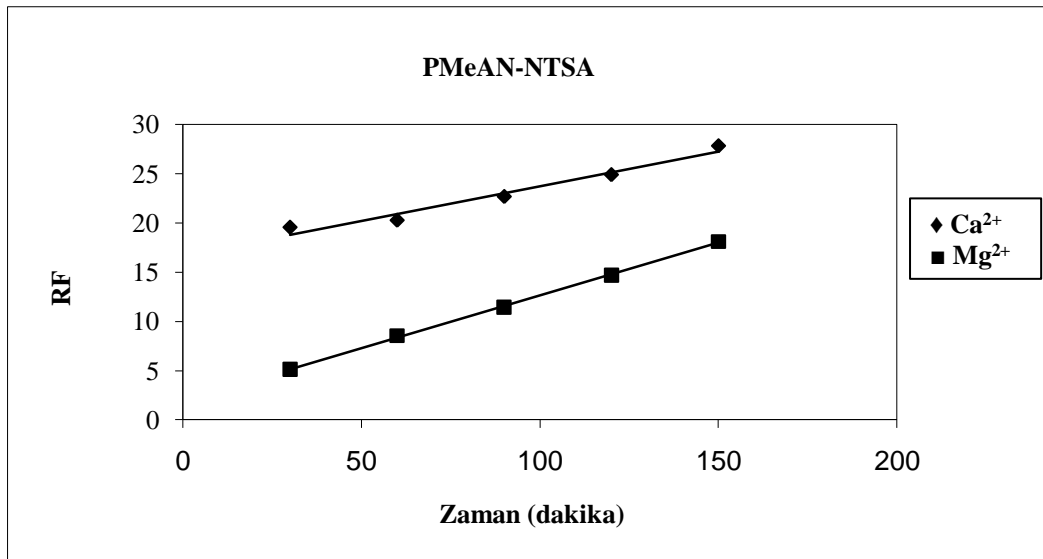
Şekil 4.23. PEtAN-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg²⁺ ve Ca²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.



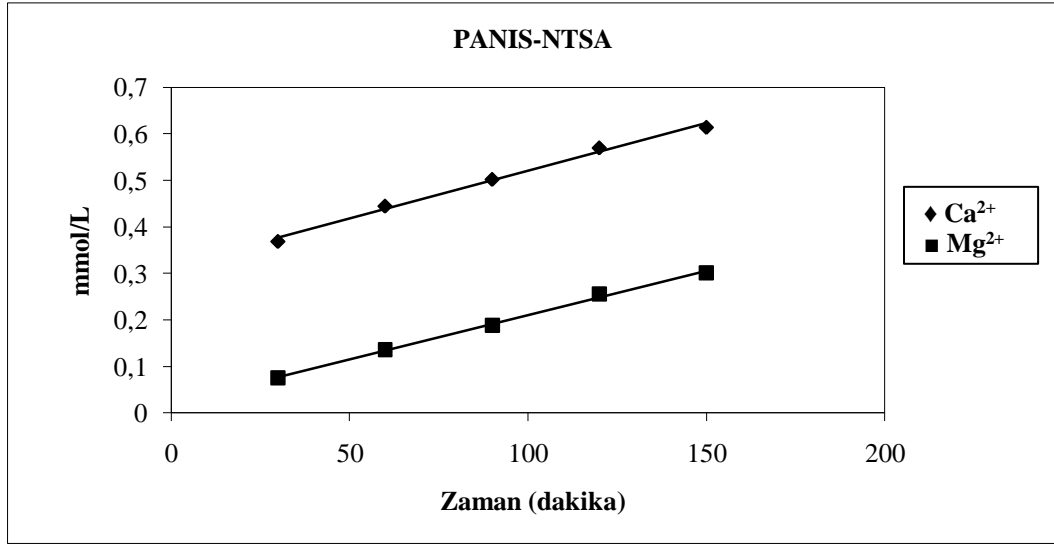
Şekil 4.24. PEtAN-NTSA/PVDF membranıyla Mg²⁺ ve Ca²⁺ iyonları için zamana karşı RF grafiği.



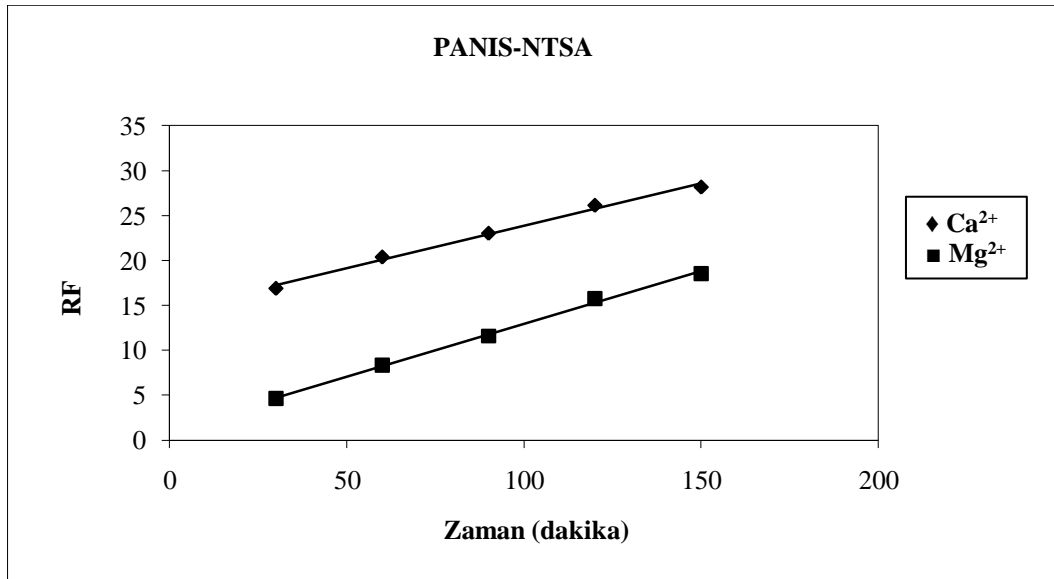
Şekil 4.25. PMeAN-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg²⁺ ve Ca²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.



Şekil 4.26. PMeAN-NTSA/PVDF membranıyla Mg²⁺ ve Ca²⁺ iyonları için zamana karşı RF grafiği.



Şekil 4.27. PANIS-NTSA/PVDF membranıyla tayin edilen Mg²⁺ ve Ca²⁺ miktarının zamana karşı grafiği.



Şekil 4.28. PANIS-NTSA/PVDF membranıyla Mg²⁺ ve Ca²⁺ iyonları için zamana karşı RF grafiği.

Bu çalışmada kullanılan PANI ve türevleri pozitif yük içeren p-tipi iletken maddelerdir. Bu pozitif yükler ise, karşısına negatif olarak yüklenen NTSA karşı iyonları tarafından dengelenir. Böylece polimer filminin katyon değişim formunun oluşmasına sebep olur. Oluşturulan katyon değiştirici modifiye

membranlarda $-\text{SO}_3^-$ grupları sabit iyonlardır ve katyon değişim formunun oluşturulması için HCl içerisinde bekletilerek karşısına hareketliliği fazla olan çıkıcı H^+ iyonları ile polimer filmi üzerinde SO_3H^+ formuna dönüştürülmüştür. Böylelikle donnan diyaliz sisteminde Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları H^+ iyonları ile yer değiştirerek ayırım gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.3. Polimerler ile modifiye edilen membranların genel özellikleri.

Membran	Su Tutma Kapasitesi (g H₂O/g kuru membran)	İyon Değişim Kapasitesi (mili eşdeğer g H⁺/g kuru membran)	Sabit Grup Derişimi (mol/L)	Kalınlık (µm)
PANI/NTSA	0,642	1,653	2,570	118
PEtAN/NTSA	0,615	1,310	2,130	117
PMeAN/NTSA	0,602	1,258	2,090	117
PANIS/NTSA	0,544	1,075	1,980	117

Fonksiyonel grupların değişmesiyle modifiye membranların iyon değişim kapasiteleri farklılaşmaktadır. Çizelge 4.3 incelendiğinde iyon değişim kapasitesinin (IDK) en yüksek olduğu PANI/NTSA modifiye membranıdır. Polimer modifiye membranların elektriksel iletkenlik ve katılama oranlarına da bakıldığında (Çizelge 4.2) en yüksek değerlerin PANI/NTSA'a ait olduğu görülmektedir. Sabit grup konsantrasyonu IDK'nin artan miktarıyla artış gösterir. İyonik türlerin geçirgenliği direk olarak IDK ile değil sabit grup konsantrasyonu ile ilişkilidir. Polimerlere katılan madde miktarı, IDK'nin artması veya azalmasından sorumludur. IDK değeri, modifiye membran matrisinde artan molar S/N ile artış gösterir. Bu yüzden diğer modifiye membranlar ile

karşılaştırıldığında PVDF/PANI modifiye membranı, PANI'in katkı oranının en yüksek değere ulaşmasından dolayı en yüksek IDK değerine sahiptir. Ayrıca PVDF/PANI membranının en yüksek IDK, PANI'in en yüksek iletkenlik değerine ulaşması tarafından da desteklendi. İletkenlik değerinin artması katkı oranını arttırdığından IDK değerinin artmasını sağlamıştır.

Membran üzerindeki yük, iyonların hareketliliği ve geçişinde çok önemli rol oynar. Bir Mg^{2+} ya da Ca^{2+} iyonu iki sabit $-SO_3^-$ grubuyla iyon çifti oluşturur ve polimer modifiye katyon değişim membranında bir Mg^{2+} (ya da Ca^{2+}) iyonunun hareketi için iki $-SO_3^-$ iyonu gereklidir. PANI molekülünün üzerindeki daha fazla SO_3^- gruplarının bulunması Mg^{2+} ya da Ca^{2+} iyonlarının daha fazla geçişine olanak sağlar. PEtAN, PMeAN ve PANIS yapılarında yaklaşık olarak aynı miktarda $-SO_3^-$ grubunun bulunmasından dolayı, bu modifiye membranlar ile Mg^{2+} ya da Ca^{2+} iyonları için yaklaşık olarak aynı RF değerleri elde edilmiştir.

SONUÇLAR

1. Polianilin (PANI), Poli(N-etilanilin) (PEtAN), Poli(N-metilanilin) (PMeAN) ve Poli(o-anisidin) (PANIS) polimerleri literatürde ilk kez 1, 3, (6 veya 7)-naftalendisülfonik asit (NTSA) katkı maddesi kullanılarak kimyasal yöntemle sentezlendi.
2. UV-görünür bölge ve FT-IR analizleri sonucunda polimerleşmeyi destekleyen bantlar gözlemlendi.
3. Polimerlerin elementel analizleri gerçekleştirilerek polimer yapısında oluşturulan SO_3^- gruplarının varlığı S/N değerlerinden kanıtlandı.
4. Polimerler üzerinde elde edilen SO_3^- grupları, polimerlerin metanol içerisindeki çözünürlüğünü artırarak daha az zehirli olan ve kolay buharlaşabilen bir çözücü kullanılmasına olanak sağladı.
5. Metanol içerisinde çözünen polimerlerin, destek maddesi olarak kullanılan PVDF membranı üzerine modifikasyon işlemleri gerçekleştirildi.
6. Elde edilen modifiye membranların yüzey karakterizasyonları AFM ve SEM yöntemleri ile gerçekleştirilerek yüzey morfolojisindeki değişimler saptandı.
7. Modifikasyon işleminden önce PVDF membranı hem anyon hem de katyon iyon değişim özelliğine sahipken, modifikasyon işleminden sonra sadece katyon iyon değişim özelliği göstermiştir.
8. Modifiye edilen membranlar katyon değişim membranı olarak kullanılması için HCl çözeltisinde bekletilerek katyonik forma dönüştürüldü.
9. Donnan diyaliz ünitesinde modifiye edilen membranların kullanılması ile standart Mg^{2+} ve Ca^{2+} çözeltileri içerisindeki Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının ayırımı gerçekleştirildi. Aynı işlemler gerçek su örnekleri kullanılarak da gerçekleştirildi.
10. Donnan diyaliz prosesi ile ayrılan Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının derişimleri AAS cihazıyla tayin edildi. Elde edilen derişimlerinden her bir membranın ayırdığı Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının zamana karşı derişimleri mmol/L hesaplanarak grafiğe geçirildi.
11. Bütün modifiye membranların, taşıdıkları Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları için gerikazanım (RF) değerleri zamana karşı grafiğe geçirildi.

12. NaOH içerisinde alınarak bekletilen modifiye membranların HCl ile titrasyonu sonucu elde edilen değerler membranların kuru ağırlıklarına bölünerek her bir modifiye membran için mili eşdeğer gram H^+ /g kuru membran cinsinden iyon değişim kapasiteleri hesaplandı.

13. Mg^{2+} ve Ca^{2+} standart çözeltileri ile gerçekleştirilen Donnan diyaliz çalışmalarında elde edilen RF değerleri, polimerlerin benzer özelliklerinden dolayı yaklaşık olarak aynı değerlerde bulunmuştur.

14. Gerçek su örneğinde elde edilen sonuçlara göre Ca^{2+} iyonunun RF değerleri Mg^{2+} iyonu ile karşılaştırıldığında daha yüksek bulunmuştur. Bunun sebebi olarak Ca^{2+} iyonunun hidrasyon hacmi $156,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$, hidrasyon sayısı ise 10,4' dür. Mg^{2+} iyonunun ise hidrasyon hacmi $176,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$, hidrasyon sayısı ise 11,7'dir (Marcus Y., 1985).

14. Modifiye membranlar, katyonik forma dönüştürmek için kullanılan HCl içerisinde uzun süre kararlı bir şekilde kalmıştır.

15. Bu sonuçlardan yola çıkılarak elde edilen polianilin ve türevlerinden oluşturulan modifiye katyon değişim membranlarının başta donnan diyaliz ayırma sistemlerinde olmak üzere endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Amado, R., D., F., Rodrigues, F., L., Forte, C., M., M., ve Ferreira, A., C. (2006), *Properties Evaluation of the Membranes Synthesized with Castor Oil Polyurethane and Polyaniline*.
- Aslan, E., Camurlu, P. ve Toppare, L. (2005), *Synthesis and Electrochromic Properties of a Symmetric Polythiophene Derivative: Decanedionic Acid Bis-(2-thiophene-3-yl-ether)ester and its Copolymer with Thiophene*, Journal of Macromolecular Science, Part A, **42** (4), 451-462.
- Bilgin, B. (2005), *Polianilin Sentezi ve İletkenliğinin Arttırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antakya.
- Chandrasekhar, P. (1996), *Conducting Polymers Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Boston.
- Diaz, A. F. ve Logan J., A. (1980), *Electroactive Polyaniline Films*, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, **111** (1), 111-114.
- Duke, C.,B. ve Schein, L.,B. (1980), *Organic solids: is energ- based theory enough ?*, Phys. Today, **33**, 42-48.
- Ercan, B. (2006), *Polipirrolün elektrokimyasal katı-faz ekstraksiyon kolonu olarak kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Freund, S., M. ve Deore, B. (2007), "Conducting Polymers," *Self-doped Conducting Polymers, Department of Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, University of Manitoba, Canada, 1-3.
- Genies, E. M. ve Tsintavis, C.(1985), *Redox Mechanism and Electrochemical Behavior of Polyiniline Deposits*, J. Electroanal. Chem., **195** (1), 109-128.
- Gerard, M., Chaubey, A. ve Malhotra, B., D. (2002), *Application of conducting polymers to biosensors*, Biosens. Bioelectron., **17**, 345-359.
- Gerçek, B. (2007), *Bazı polianilin türevlerinin elektroeolojik özelliklerinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Grovenor, C., R., M. (1987), "Materials for Semiconductor Devices," *Department of Metalurgy and Science of Materials University of Oxford*, London, 11-12.

- Guimard, N., K., Gomez, N. ve Schmidt, C.E. (2007), *Conducting polymers in biomedical engineering*, Prog. Polym. Sci., **32**, 876-921.
- Gündüz T. (2005), “Ultraviyole ve görünür alan moleküler absorpsiyon spektroskopisi,” *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitabevi, Ankara, 229-711.
- Gürler, B. (2007), *İyon değiştirici membranlar kullanılarak sulu ortamdan borun uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Huang, W. S., Humprey, B. D., Macdiarmid, A. G. (1986), *Polyaniline, a Novel Conducting Polymer Morphology and Chemistry of Its Oxidation and Reduction in Aqueous-Electrolytes*, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, **82** (P8) : 2385.
- Hür, E. (2005), *Electrochemical Synthesis of Polyaniline and Its derivatives on Stainless Steel and Their AntiCorrosive Properties*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Inzelt, G. (2008), “Applications of Conducting Polymers,” *Conducting Polymers, A New Era in Electrochemistry*, (Ed: Scholz, F.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 225-255.
- Kang, E.T., Neoh K.,G. ve Tan, K.,L. (1998), *Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redoks states*, Prog. Polym. Sci., **23**, 277-324.
- Kaya, C. (2009), “İyonik Bağlanma ve Katı Hal,” *İnorganik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 2. Baskı, 339-396.
- Kır, E. (2002), *Kırmızı çamurdan metallerin geri kazanılması ve değerlendirilme yollarının araştırılması*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Kır, E. ve Alkan E. (2006), *Fluoride removal by Donnan dialysis with plasma-modified and unmodified anion-exchange membranes*, Desalination, **197**, 217-224.
- Kitani, A., Izumi, J., Yano, J., Hiroto, Y. Ve Sasaki, K. (1984), *Basic Behaviors and Properties of the Electrodeposited Polyaniline*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **57** (8), 2254-2257.
- 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.
- Macdiarmid, A. G., Mu, S. L., Halpern, M., Chiang, J. C., Somasiri, N. L. D., Wu, W. Q., Yaniger, S. I. ve Huang, W. S. (1985a), *Polyaniline-Inter Conversion of Metallic and Insulating Forms, Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121 (1-4) : 173-180.
- 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.
- Marcus, Y. (1985), "Ion hydration," *Ion Solvation*, A Wiley-Interscience Publication, Chichester, 100-101.
- Mermilliod, N., Hoclet, M., Syed , A. A. ve Tanguy, J. (1987), *Electrochemical Characterization of Chemical Synthesized Polyaniline*, *Synthetic Metals*, 18 (1-3) : 359-364.
- Nagarale, K., R., Gohil, S., G. ve Shahi, K., V. (2005), *Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 119 (2006), 97-130.
- Noufi, R., Nozik, A. J., Warren, L. F. ve White, J. (1982), *Enhanced Stability of Photo-Electrodes with Electrogenerated Polyaniline Films*, *Journal of the Electrochemical Society*, 129 (19), 2261-2265.
- Osaka, T. ve Naoi, K. (1988), *Electroactive Polyaniline Deposit from a Nonaqueous Solutions*, *Journal of the Electrochemical Society*, **135** (2), 539-540.
- Paul, E., W., Ricco, A., J. ve Wrighton, M., S. (1985), *Resistance of Polyaniline Films As a Function of Electrochemical Potential and the Fabrication of Polyaniline-Based Microelectronic Devices*, *Journal of Physical Chemistry*, **89** (8), 1441-1447.
- Rojas, M., A., Maldonado, O., Y. ve Rodriguez, T., L., M. (2007), *An easy method to modify the exchange membranes of electrodialysis with electrosynthesized polyaniline*, *Journal of Membrane Science*.
- Roth, S. ve Caroll, D. (2004), *One-Dimensional Metals*, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

- Saçak, M. (2004), “İletken Polimerler,” *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 426-433.
- Sata, T., Sata, T. ve Yang, W. (2001), *Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis*, *Journal of Membrane Science*, **206** (2002), 31-60.
- Saxena, V. ve Malhotra, B.,D. (2003), *Prospects of conducting polymers in molecular electronics*, *Curr. Appl. Phys.*, **3**, 293-305.
- Sharma, L., A., Saxena, V., Annapoorni, S. ve Malhotra, D., B. (2000), *Synthesis and Characterization of a Copolymer: Poly(Aniline-Co-Fluoroaniline)*.
- Syed, A. A., Dinesan, M. K., 1991, *Polyaniline- A Novel Polymeric Material- Review*, *Talanta*, **38** (8), 815-837.
- Tan S., Laforgue, A. ve Be' langer, D. (2003), *Characterization of a Cation-Exchange/Polyaniline Composite Membrane*, *Langmuir* 2003, **19**, 744-751.
- Tunalı, N. K., Özkar S. (1997), “Anorganik Kimya,” Gazi Büro Kitabevi, Ankara 178-179.
- Usanmaz, A. (1991), *Quantitative Analytical Chemistry*, Middle east Technical University, Ankara, 402-403.
- Wallace, G., G., Spinks, M., G., Kane-Maguire, P., A., L. ve Teasdale, R., P. (2009),“ Synthesis of Polyanilines,” *Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems*, Third Edition, Taylor & Francis Group, United States of America, 137-171.
- Wan, M. (2008), “Introduction of Conducting Polymers,” *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*, Springer, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences Beijing, P. R. China, 100080, 1-4.
- Yıldız A., Genç, Ö., Bektaş, S. (1997), “Spektroskopik yöntemin temel ilkeleri,” *Enstürümantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, İkinci baskı, A-64, 1-108.
- Yılmaz, M. (2008), *Çözünür polianilin, poli(N-Etilanilin), poli(N-Metilanilin) sentezi, karakterizasyonu ve membran uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Zhang, D. ve Wang, Y. (2006), *Synthesis and applications of one-dimensional nano-structured polyaniline: An overview Materials Science and Engineering*, Review, B: 134, 9-19.