

5741

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUSUZ ORTAMDA POLİAKRİLAMİD
ÜZERİNE PİROL'UN ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLE POLİMERİZASYONU

Kimya Müh. Haluk ALTUNSU

F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Y.Doç.Dr. Seyfettin ERTURAN

İSTANBUL, 1996

Y.Ö. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SUSUZ ORTAMDA POLİAKRİLAMİD
ÜZERİNE PİROL'UN ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLE POLİMERİZASYONU**

Bu Proje Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonunca desteklenmiştir

Proje No : 90- A - 04 - 08 - 08

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasında ve hazırlanmasında bilgi ve tecrubesinden yararlandığım tez danıőmanım Sayın Y.Doç.Dr. Seyfettin ERTURAN'a, bilim ve mühendislik anlayıőımın gelişmesine katkıda bulunan, başta Bölüm Başkanımız Sayın Prof.Dr. Salih DİNÇER olmak üzere Değerli Bölüm Öğretim Üyeleri ve Araştırma Görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Değerli katkılarından dolayı Sayın Prof.Dr. Abdülkadir KUYULU'ya ve malzemenin iletkenlik ölçümlerini gerçekleőtiren ODTÜ Öğretim Üyelerinden Sayın Prof.Dr. Levent TOPPARE'ye teşekkür ederim.

Ayrıca maddi manevi desteğini üzerimden esirgemeyen aileme ve yakın çevreme teşekkürü borç bilirim.

ÖZET

Poliakrilamid'le (PAA) kaplanmış platin elektrod yüzeyinde pirol'un elektrokimyasal polimerizasyonu susuz ortamda (Asetonitril) gerçekleştirildi. Değişik konsantrasyonlarda elde edilen poliakrilamid (PAA) + polipirol (PP) filminin yapısı Scan Eletron Mikroskop (SEM) ve FTIR Spektrum ile açıklandı. Buna göre oluşan PAA + PP filmine ait, üst yüzey bağlantılı kırık yüzey fotoğrafında, PAA yüzey üzerinde homojen olarak pirol monomerinin polimerleşmediği gözlemlendi. Yüzey topoğrafyası ve tane morfolojisi fotoğrafında simetrik ve eşit boyutta veya dağınık ve eşit boyutta taneciklere rastlanmadığı gözlemlendi.

Her iki fotoğraftaki yapıya göre (PAA+PP) filmi kopolimer değil, kompozit bir malzeme olduğu anlaşıldı. Bu kompozit filmdeki tanecik boyutu poliakrilamidin platin elektrod yüzeyindeki kalınlığına bağlıdır.

Elde edilen değişik konsantrasyonlardaki filmlerin iletkenliği dörtlü prop sistemi ile ölçüldü. % 25 - % 30 PAA + % 75 - 70 PP içeren filmler en yüksek iletkenlik gösterdiği gözlemlendi. Ar, N₂, C₄H₁₀ ve CO₂ gazlarına karşı iletkenlik değişimleri ve bu gazlara karşı sensör olarak kullanıp kullanılmayacağı araştırıldı.

SUMMARY

Electrochemical polymerization of pyrrole on the polyacrylamid in non-aqueous medium

Electrochemical polymerization of pyrrole on the surface of platinum electrode coated with PAA was performed in actualized in a non-aqueous medium of acetonitrile. The structure of polyacrylamid (PAA) + polypyrrole (PP) films at various concentrations were investigated using SEM and FTIR Spectrum. It was observed that the cross-sectional surface of PAA+PA film was polymerized non-homogeneously. SEM photographs showed unclear surface topography and grain morphology. From the SEM photographs it was found that PAA+PP film was not a co-polymer, instead it was a composite material. The grain size of this composite film was found to depend on the thickness of the PAA film coated on the platinum electrode. Electrical conductivity of the films with various concentrations was measured by using a four probe system. The highest conductivity was measured with the films containing 25%-30% PAA + 75%-70% PP. Conductivity changes in Ar, CO₂, N₂ and C₄H₁₀ gases were investigated and it was found that these materials can not be used as sensors for these gases.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR	I
ÖZET	II
SUMMARY	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİL LİSTESİ	VI
TABLO LİSTESİ	VII
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER	2
2.1 Genel Bilgiler	2
3. İLETKEN POLİMERLER	4
3.1 Elektriksel İletkenlerde Temel Kavramlar	4
3.2 İletken Polimerlerin Teorisi	5
3.3 İletken Polimerlerin Çözelti ve Karışımları	7
3.4 İletken Polimerlerin Uygulamaları	8
3.5 İletken Polimerlerin İletkenliğine Etki Eden Faktörler	8
4. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM	10
4.1 Teori	10
4.2 Elektrokimyasal Yöntemle Polimerizasyon	10
5. ELEKTROLİZ	12
5.1 Potansiyel Kontrollü Elektroliz (CPE)	12
5.2 Akım Kontrollü Elektroliz (CCE)	12
5.3 Taşıyıcı Elektrolitler	12
5.4 Solvent (Çözücü)	13
5.5 Elektroliz Hücresi	13
6. SİKLOVOLTAMETRE (DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRE)	15
6.1 Potantiostat	16
6.2 Fonksiyon Jeneratörü	16
6.3 Yazıcı	16
7. DENEYSEL ÇALIŞMA	17
7.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	17
7.1.1 PiroI ve Özellikleri	17

7.1.2 Taşıyıcı Elektrolit	17
7.1.3 Solvent (Çözücü)	17
7.1.4 PoliAkrilAmid (PAA)	18
7.1.5 Elektrodlar	18
7.2 Elektroliz Hücresi	18
7.3 Elde Edilen Ürünlerin İncelenmesi	20
7.3.1 Spektroskopik Yöntemler	20
7.3.1.1 Fouier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometre	20
7.3.1.2 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	20
7.3.2 İletkenlik Ölçülmesi	21
7.3.2.1 Dörtlü Prop ile İletkenlik Ölçülmesi	21
8. DENEYLER	22
8.1 PoliAkrilAmid + Polipirol Eldesi	22
8.1.1 % 8,54 PoliAkrilAmid + % 91,46 Polipirol Konsantrasyonlu Film Eldesi	22
8.1.2 % 26,50 PoliAkrilAmid + % 73,53 Polipirol Konsantrasyonlu Film Eldesi	22
8.1.3 % 42 PoliAkrilAmid + % 58 Polipirol Konsantrasyonlu Film Eldesi	23
8.1.4 % 51 PoliAkrilAmid + % 49 Polipirol Konsantrasyonlu Film Eldesi	23
8.1.5 % 27 PoliAkrilAmid + % 73 Polipirol Konsantrasyonlu Film Eldesi	23
8.2 Gazlara Karşı İletkenliğin Değişiminin Ölçülmesi	24
8.2.1 Argon Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçümü	24
8.2.2 Bütan Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçümü	26
8.2.3 Azot Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçümü	28
8.2.4 Karbondioksit Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçümü	29
9. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	35
9.1 Sonuç	35
9.2 Değerlendirme	36
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	48

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1 : Homopolimer türleri	2
Şekil 2 : Kopolimer türleri	3
Şekil 3 : Elektroliz hücresi	19
Şekil 4 : Siklovoltametre hücresi	19
Şekil 5 : X- Işınli Mikroskop	20
Şekil 6 : Gazlara karşı iletkenlik değişiminin ölçüm sistemi	24
Şekil 7 : Elde edilen (PAA+PP) filminin PP konsantrasyonlarına göre iletkenlik dağılımı	31
Şekil 8 : % 27 PAA + % 73 PP filminin zamanla gazlara karşı davranışı	31
Şekil 9 : % 8,54 PAA + % 91,46 PP filminin zamanla gazlara karşı davranışı	32
Şekil 10 : % 56 PAA + % 44 PP filminin zamanla gazlara karşı davranışı	32
Şekil 11 : Azot gazı ortamında, filmlerin konsantrasyonlarına göre iletkenlik dağılımı	33
Şekil 12 : Bütan gazı ortamında, filmlerin konsantrasyonlarına göre iletkenlik dağılımı	33
Şekil 13 : Argon gazı ortamında, filmlerin konsantrasyonlarına göre iletkenlik dağılımı	34
Şekil 14 : Karbondioksit gazı ortamında, filmlerin konsantrasyonlarına göre iletkenlik dağılımı	34
Şekil 15 : PAA % 8,54 + PP % 91,46 numunenin üst yüzey bağlantılı kırık yüzeyinde tane morfolojisi	39
Şekil 16 : PAA % 8,54 + PP % 91,46 numunenin yüzey topoğrafyası ve tane morfolojisi : " kümeleşmiş - kürecikli" taneler arası ikinci tane (T)	39
Şekil 17 : PAA % 40 + PP % 60 numunenin üst yüzey bağlantılı kırık yüzeyinde tane morfolojisi	40
Şekil 18 : PAA % 40 + PP % 60 numunenin yüzey topoğrafyası ve tane morfolojisi "kümeleşmiş-kürecikli"	40
Şekil 19 : PP'nin KBr ile alınan IR'si	41
Şekil 20 : PAA'nın KBr ile alınan IR'si	42
Şekil 21 : % 8,54 PAA + % 91,46 PP filminin KBr ile alınan IR'si	43
Şekil 22 : % 27 PAA + % 73 PP filminin KBr ile alınan IR'si	44
Şekil 23 : % 56 PAA + % 44 PP filminin KBr ile alınan IR'si	45
Şekil 24 : 0,1 M Et ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN Çözeltisinde pirolun siklovoltamogramı	46

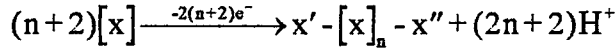
TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1 : % 56 PAA + % 44 PP filminin Argon gazına karşı iletkenlik değişiminin ölçüm değerleri	25
Tablo 2 : % 27 PAA + % 73 PP filminin Argon gazına karşı iletkenlik değişiminin ölçüm değerleri	25
Tablo 3 : % 8,54 PAA + % 91,46 PP filminin Argon gazına karşı iletkenlik değişiminin ölçüm değerleri	26
Tablo 4 : % 56 PAA + % 44 PP filminin Bütan gazına karşı iletkenlik değişiminin ölçüm değerleri	27
Tablo 5 : % 27 PAA + % 73 PP filminin Bütan gazına karşı iletkenlik değişiminin ölçüm değerleri	27
Tablo 6 : % 8,54 PAA + % 91,46 PP filminin Bütan gazına karşı iletkenlik değişiminin ölçüm değerleri	27
Tablo 7 : % 56 PAA + % 44 PP filminin Azot gazına karşı iletkenlik değişiminin ölçüm değerleri	28
Tablo 8 : % 27 PAA + % 73 PP filminin Azot gazına karşı iletkenlik değişiminin ölçüm değerleri	28
Tablo 9 : % 8,54 PAA + % 91,46 PP filminin Azot gazına karşı iletkenlik değişiminin ölçüm değerleri	29
Tablo 10 : % 56 PAA + % 44 PP filminin CO ₂ gazına karşı iletkenlik değişiminin ölçüm değerleri	29
Tablo 11 : % 27 PAA + % 73 PP filminin CO ₂ gazına karşı iletkenlik değişiminin ölçüm değerleri	30
Tablo 12 : % 8,54 PAA + % 91,46 PP filminin CO ₂ gazına karşı iletkenlik değişiminin ölçüm değerleri	30
Tablo 13 : 4'lü prob yardımıyla ölçülen (PAA+PP) filmlerinin, PP konsantrasyonuna göre iletkenlik değişim değerleri	30

1. GİRİŞ

Pirol ve türevlerinin polimerizasyonu önce kimyasal yöntemlerle yapılmış olmasına karşın ekonomik ve pratik olması nedeni ile elektrokimyasal yöntemle polimerizasyonu ilk defa Diaz ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [1]. Pirolun oksidasyon potansiyeli 1.6 voltur (doymuş kalomel elektroda göre SCE). Polipirol genellikle amorfudur. Reaksiyon mekanizması kesin olarak saptanamamıştır. Bu ortama göre değişmektedir.



x = monomer

Polipirol iletken bir polimerdir. Birçok iletken polimerler gibi, elektriksel iletkenliği bazı durumlarda farklılık gösterir. Bugün istenilen özellikte iletken bir polimer elde etmek için beş yöntem vardır.

- Kimyasal polimerizasyon
- Elektrokimyasal polimerizasyon
- Eritme veya çözelti yöntemi ile polimerizasyon
- Sinterleşme yöntemi ile polimerizasyon
- Yeni yöntemlerle yapılan polimerizasyon (Fotokimyasal, buharlaştırma yöntemi, ultrasonik)

Tüm durumlarda elde edilen iletken polimerler oluşumunda ilave edilen karışım iletken polimerin çevresel kararlılığı üzerine çok az etki yapmıştır.

Bu çalışmadaki amacımız, iletken olmayan esnek bir polimer yüzeyi destek yüzey kabul ederek bunun üzerinde pirol'un elektrokimyasal polimerizasyonunu gerçekleştirmek ve elde edilen «iletken olmayan + iletken olan» polimer karışımının yapısını açıklamak, iletkenlik değişimini saptamak ve gazlara karşı direnç değişikliğini ölçmektir.

Kopolimerler 4 çeşittir :

- 1) **Rastgele kopolimer** : İki ayrı monomerin molekülleri rastgele dizilmiştir.
- 2) **Ardışık kopolimer** : İki ayrı monomerin molekülleri dönüşümlü olarak sıralanmıştır.
- 3) **Blok kopolimer** : Bir monomerin molekülleri blok halinde birbirine bağlı olup, bu zincire öteki monomerin zinciri bağlanmıştır.
- 4) **Aşı kopolimeri** : Bir polimerin uzun zincirine öteki monomerin zinciri bağlanmıştır.

ABABBABABBABBBBAAB

Rastgele kopolimer

ABABABABABABABA

Dönüşümlü kopolimer

AAAAABBBBBBAAAABBBB

Blok kopolimer

AAAAAAAAAAAAAA

B B B B
B B B B

Aşı (Graft) kopolimer

Şekil 2 : Kopolimer türleri

Polimerler genel olarak dört durumda bulunabilir; amorf, yarı kristalin, kristalin ve elastomer polimer olarak adlandırılır. Amorf polimerlerde, polimer zincirleri gelişigüzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimer yapısında ise polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzendedir yada kristallenmiştir. Yarı kristalin durumda ise polimer yapının bazı bölümleri kristalin, diğer bölümleri ise amorf yapıdadır.

3. İLETKEN POLİMERLER

3.1 Elektriksel İletkenlerde Temel Kavramlar

İletkenlik : Bir elektrik alanının etkisi altında bir sistemin elektrik yüklerinin geçişini sağlama özelliğine elektriksel iletkenlik denir. Elektrik iletkenliğine sahip her faza iletken denir. Net bir elektrik yüküne sahip olan atom yada atom gruplarına iyon denir. Net bir pozitif yüke sahip olan katyon, net bir negatif yüke sahip olan iyonlara da anyon denir.

Bugün bilinen en önemli yarı iletkenler arasında Cu_2O , Ge, PbTe, Se, Si, SiC vardır. Bunlardan en iyi tanınanları Ge ve Si'dur [3].

Yarı iletkenlerde valens bandı 0°C sıcaklıkta doludur ve hiç bir iletkenlik görülmez. Fakat elektronlara termal enerji uygulandığında elektronlar valens bandından komşu boş banda giderek enerji geçimini aşabilirler ; iletkenlik mümkün hale gelir ve bu banda yarı iletkenlerin iletkenlik bandı denir. Valens bandı altta, iletkenlik bandı üsttedir. Bir elektronu valens bandından iletkenlik bandına geçirmek için belirli bir minimum enerji miktarı gereklidir. Bu enerji, bir elektronun özel bir atomla olan bağlarının gevşemesine karşılıktır.

Yarı iletkenlere uygun ısı veya ışık uygulandığında valens bandından bir elektron enerji geçidinden geçerek iletkenlik bandına geçer. Bu şekilde bir elektron valens bandını terk ettiğinde geride bir boşluk bırakır. Elektron (iletkenlik bandında) ve boşluk (valens bandında) hareket eden elektrik taşıyıcılar bulunur. Bu boşluk gerçekten pozitif yüklü tanecikler gibi davranır ve uygulanan alanın etkisinde ters yönde hareket eder.

Yarı iletkenlerin kristal yapılarına bazı yabancı maddelerden az miktarda eklenip bunların iletkenliği artırılabilir. Elektron boşluk konsantrasyonunu artırmak için bir miktar yabancı madde katılmasına doping, katılan maddeye de dopant denir. Eğer dopant yarı iletkenin iletkenlik bandına elektron katkısında bulunursa buna verici (donör), eğer yabancı madde valens bandından elektron alırsa buna da alıcı (akseptör) denir.

1. n-tipi yarı iletkenler

Yarı iletkenlere, atom başına 5 valens elektrona sahip elektron vericisi yabancı bir madde eklendiğinde bunların dört tanesi yarı iletkenin elektron yapısı içine girerken beşincisi açıkta kalır ve iletkenlik bandının hemen altında bir enerji bandı oluştururlar. Elektronları bu banttaki iletkenlik bandına almak için çok az bir enerjiye ihtiyaç vardır. Elektronun kolayca hareketi iletkenliği artırır. Bu cins yabancı maddeler donör (verici) tiptendir denir. Bu şekilde yabancı atomlara sahip olan yarı iletkenlere n-tipi (negatif) yarı iletken denir.

2. p-tipi yarı iletkenler

p-tipi yarı iletkenleri elde etmek için, üç valens elektronlu elektron alıcısı yabancı bir madde eklenir. Her atomda dördüncü elektron eksiktir ve böylece yarı iletkenin elektronik yapısında bazı boşluklar oluşur. valens bandının hemen üzerinde bir enerji bandı oluşur. Elektronlar az bir enerji ile kolayca bu yeni düzene geçerler ve arkalarında bir boşluk bırakırlar. Bir elektron boşluğu meydana getiren yabancı maddelere akseptör (alıcı) tiptendir denir.

3.2 İletken Polimerlerin Teorisi

Elektriksel iletkenlik gösteren polimerler yapılarına göre bir kaç sınıfta toplanırlar :

- 1- Lineer konjuge edilmiş polimerler
- 2- Planar konjuge edilmiş polimerler
- 3- Polimerik zincir transfer kompleksleri
- 4- Polimerik iyon-radikal tuzları
- 5- Metal içeren polimerler
- 6- Pirepolimerler (konjuge edilmiş polimerler)

Konjuge edilmiş elektron bağları bulunan polimerler bazı elektronik özellikler (düşük enerjili optik transfer, düşük iyonizasyon gibi) gösterirler. Bunun sonucunda ise konvansiyonel polimerlerden çok çabuk reversibl olan ve daha kolay redüklenabilen polimerler sınıfı ortaya çıkar. Zincir transfer ajanları (dopant) birçok durumlarda yalıtkan

polimerin metalik iletkenle kaplı iletken polimere dönüşmesi için oksidasyon veya redüksiyon reaksiyonu sonucu zincire katılırlar.

Birçok farklı teorik yöntemler değişik konjuge edilmiş polimerler üzerine uygulanmıştır. Bu yöntemler iyonizasyon potansiyelleri veya optik spektro üzerine uygulanabilir. Eğer özel elektron alıcısı iyonize olan polimer zincir kabiliyetinde ise iyon potansiyeli önemlidir. Bu da elde edilen alıcı dopant iletken polimerdeki en önemli basamaktır.

Polimerik malzemelerdeki elektronik özellikler kuantum teorisiyle ispatlanabilir. Komşu moleküller arasında maksimum elektron orbitaline izin veren molekül yapıları yüksek taşıyıcı mobilite ve konsantrasyona sahiptir. Bu yolla iletkenlik artar.

İletkenlik (δ), taşıyıcı elektronların hızı (n) ile elektron yük biriminin (q) çarpımına eşittir ($\delta = q.n$).

Konjuge edilmiş polimerlerin iletkenliğini arttıran dopant maddenin katılmasıyla yüksek iletkenlik oluşturulur[4]. Buna göre elektron alıcıları veya vericileri yardımıyla oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonu meydana gelir. Örneğin polimer, elektron alıcılarla elektron kaybederse okside olur ve böylece zincirde bir radikal katyon oluşmuş olur. Eğer termal enerji, alıcı iyonun bağlanma enerjisini yenerse boşluk polimer boyunca ilerler ve iletkenliğe yardımcı olur. Bazı durumlarda dopant, iletken polimer karışımının son ağırlığının % 50 'sini meydana getirmektedir. Bu nedenle sistemi dopant polimer yerine, iletken -yük transfer kompleksi olarak tanımlamak daha doğru olur.

Kimyasal doping, literatürlerde bulunan dopant moleküller seçilerek organik maddelerin redüksiyonu ve oksidasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Başlıca oksitleyici dopantlar Br_2 , $FeCl_3$, $AlCl_3$, SbF_5 , I_2 , AsF_3 dir. Bu dopant maddelerin, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle polimeri dopinglemesi mümkündür.

Elektrokimyasal yöntemle polimer eldesinde polimerin verimi, çalışma elektrodunun yüzeyine bağlıdır. Bu nedenle elektrokimyasal sentezlerde elektrod yüzeyi ihtiyaç duyulan büyüklükte olmalıdır.

İletkenliği sınırlayıcı faktör, serbest taşıyıcı konsantrasyon ürünün taşıyabilme kabiliyetine bağlıdır. Bir doping prosesinde iletkenliğe yardımcı olan dopant maddelerin

verdiği veya aldığı elektronlar hareketli olmalıdırlar. İletime engel olan üç faktör vardır. Bunlar ; zincir içine transfer, molekül içine transfer ve tanecikler arasına transferlerdir. Böylece hareketlilik ve bu yüzden de iletkenlik hem mikroskopik hem de makroskopik seviyede belirlenir.

Polimerin oksitlenmesinde çift bağdan biri kırılır. O zaman polimer zincirinden pozitif yük veya radikal ayrılır. Radikal katyonlar komşu yapıya doğru yayılır ve diğer radikal katyon ile bağlantı oluşturur. İki radikalın birleşmesi ile yeni bir bağ (π bağı) oluşur. Bu bağ iki radikal katyon bağından daha karardır. Sonuçta bipolar oluşur. Düşük konsantrasyon seviyelerinde pozitif yüklü polaranların kulon çekim kuvveti bipolar oluşumuna izin veren radikal kombinasyonlarını engeller. Oksidasyon seviyesi dıştan uygulanan potansiyel yardımıyla artırılabilir. Bu noktada iletkenlik artar. Önce polaranların radikal bileşenleri bağı oluşturmak üzere birleşirler, artan pozitif yükler zincir boyunca yüksek hareketlilik kazanır.

3.3 İletken Polimerlerin Çözelti ve Karışımları

İletken polimerleri çözmek için yapılan çalışmalar başarısız olmuştur ve bu yüzden böyle polimerler kolay işlenemeyen kaya tozları olarak karakterize edilirler. Çözünmezlik göstermeleri radikal iyonlarının serbest radikalleri yüksek konsantrasyonlarda olmalarından ileri gelir. Bulunan veriler AsF_3 ve I_2 gibi dopant maddelerin solvent içinde iletken polimerleri çözdüğü gözlenmiştir [5]. AsF_3 çevre temperaturünde ve basıncında sıvıdır. I_2 yüksek temperaturde erimiş halde kullanılır. Her iki dopant madde alışılmamış çözücü sistemler göstermelerine karşın,iletken polimeri çözmek için kullanılır.

İletken polimerlerin sentezinde, solvent AsF_3 çözeltileri kullanılarak gaz/katı teknolojisi ile polimerleştirilmesi sonucunda, elektriksel ve mekaniksel özellikleri üstün olan iletken polimer filmler elde etmek mümkündür [6]. Örneğin; bu tarzda üretilen AsF_3 ile doping edilmiş (p-fenil sülfür) filmleri 25 s/cm iletkenlik gösterir. Oysa doping edilmemiş poli (p-fenil Sülfür)'ün iletkenliği 10^{-1} s/cm'dir. Polimerin yapışkanlığının, esnekliğinin ve mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesi için yumuşatıcı olarak solventi fazla miktarda kullanmak uygundur. UV spektroskopi cihazından elde edilen spektrumlardan, çözünmüş iletken polimerin optik özelliklerinin, katı halindeki özellikleri ile benzer olduğu gözlenmiştir.

İletken polimerlerin prosesinde 2. yol, iletken plastiklerin karışımlarının geliştirilmesidir. Örneğin, poli asetilen bütadienli karışımlardan geçirilerek elastomerler üretilmiştir. Bu karışımlar, katalizörle doyurulmuş elastomer, asetilen gazı ile reaksiyona sokularak sentez edilmiştir.

3.4 İletken Polimerlerin Uygulamaları

İletken polimerlerin uygulama alanları; film oluşumu, esneklik kabiliyeti, elektronik iletkenliği ve polimer yapısına bağlı olarak seçilir. Elektriksel iletkenliğe sahip polimer malzemeler kullanım alanlarına göre ikiye ayrılır.

- 1- Şarj edilebilen veya edilemeyen primer ve sekonder pillerde
- 2- Elektronik devrelerde;

İletken polimer malzemelerin uygulamalarda bazı avantajları vardır.

- 1- Kolayca işlenebilir.
- 2- Yüksek sıcaklıklarda kullanmak mümkündür.
- 3- Hafif malzemelerin eldesinde kullanılabilir.
- 4- Korozyona dayanıklıdır.

Yeniden doldurulabilen pillerde kullanılan iletken polimerlerin uygulamaları ilk defa poli asetilenin elektrokimyasal dopingi ile elde edilen malzemenin keşfi ile başlamıştır. Pillerde, iletken polimerlerin uygulamasının başarılı olması için, şarj süresini yükseltmek gerekir.

3.5 İletken Polimerin İletkenliğine Etki Eden Faktörler

Hemen hemen tüm yüksek molekül ağırlıklı polimerler elektriksel yalıtım özelliğine sahiptirler. Bu özellikleri nedeni ile elektrik ve elektronik endüstrisinde yalıtım amacı ile kullanılırlar. Polimerlerin elektrik iletkenlikleri veya bunun tersi olan dirençleri, yapıdaki serbest yüklerin (elektronlar veya iyonlar) bulunmasına ve bunların yapı içindeki hareketliliğine bağlıdır. Polimerik malzemedeki elektrik geçebilmesi için birinci koşul; polimer malzemenin iletkenlik bandında, serbest hareket edebilen elektronların bulunmasıdır. Elektrik iletimi bu serbest elektronlar tarafından sağlanır. Bir polimerik

malzemeye elektriksel alan uygulandığı zaman yapıda bulunan serbest elektronların gidebilecekleri serbest yol ne kadar fazla ise iletkenlik o kadar artar.

Amorf polimerlerde, polimer zincirleri arasındaki boşluklar (gözenekler) serbest yüklerin hareketi için uygun kanallar oluştururlar. Genellikle polimerik zincirlerin sert ve bükülmez olması, zincirler arası etkileşimlerin kuvvetli olması, kristal bozukluğu, düşük elektrik iletkenliğine yol açar. Polimerlerin elektrik dirençleri $10^{12} \Omega$ ile $10^{18} \Omega$ arasında değişir. Genellikle bu değerler polimerin camsı geçiş sıcaklığının altında, camsı durumda iken gösterdikleri direnç değerleridir. Sıcaklığın artması ile elektriksel iletkenlik üstel bir fonksiyon olarak artar. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimerik zincirler önemli bir hareketlilik kazanır. Dolayısı ile serbest iyonlar bu yapı içinde çok daha kolaylıkla iletilebilirler.

Elektrik direncinde sıcaklık kadar nem de önemlidir. Özellikle polar ve gözenekli yapılar önemli oranda su içerirler. Nem miktarı ile elektrik direnci önemli oranda düşer (poliamid gibi) [7]. Polimerik malzemenin elektrik dirençleri elektrik iletimine yardımcı olan dolgu maddelerinin ilavesi ile de düşürülebilir. Elektrik iletimi sadece polimerik maddenin hacmi içinden olmaz. Özellikle yüksek nemlilikte, polimerik maddenin hacim elektriksel iletkenliği düşük de olsa, yüzey iletkenliği önem kazanabilir. Kullanma sırasında, kirlenmiş malzeme yüzeyi, yüzey direncinin artmasına neden olan diğer bir faktördür.

4. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM

4.1 Teori

Elektroliz için Faraday Elektroliz Kanunları geçerlidir.

1.Kanun ; Bir elektolitten elektrik akımı geçirildiğinde serbest hale geçen yada çözünen madde miktarı (m) elektrolitten geçen elektrik yükü (Q) ile orantılıdır.

$$\frac{m}{Q} = k \quad Q = I \cdot t \quad m = k \cdot Q \quad m = k \cdot I \cdot t$$

2. Kanun ; Çeşitli elektrolitlerden aynı miktar elektrik akımının geçirilmesiyle ayrılan yada çözünen madde miktarı, bu maddenin kimyasal eşdeğerliği ile orantılıdır.

$$m = \frac{A}{n_e} \cdot \frac{Q}{96500} \quad \text{veya} \quad m = \frac{A}{n_e} \cdot \frac{I \cdot t}{96500}$$

Burada ;

A : Ayrılan elementin iyon tartısı (g)

n_e : Elektrokimyasal değeri

Q : Geçen elektrik yük (coulomb)

F : 1 Faraday = 96500 (coulomb)

4.2 Elektrokimyasal Yöntemle Polimerizasyon

Elektrolitik bir hücredeki anot ve katot bölümlerinde gerçekleşen oksidasyon ve redüksiyon olayına elektroliz denir. Elektrokimyasal reaksiyon, ortamdaki iyonlar ve elektrodlar arasındaki elektron transferi ile oluşur. Elektrokimyasal polimerizasyonun olması için ortamda monomerin olması gerekir.

Elektrokimyasal polimerizasyonda başlama, monomerin adsorplandığı yer olan elektrod yüzeyinde olur. Elektronlar katotta artarken anotta elektron kaybı olur, kimyasal bileşiklerde ise azalma görülür. Polimer zincirlerinin büyümesi, isoelektrolitik çözeltide veya elektrod yüzeyinde sağlanır.

Elektrokimyasal polimerizasyonda, oluşan film tabakasının yapısına etki eden faktörler; elektrodların kimyasal ve fiziksel yapısı, elektrod yüzeyi, aşırı potansiyeli, akım yoğunluğu ve sıcaklık gibi etkenlerdir.

Elektrokimyasal polimerizasyon genellikle elektrodlar, elektrolit, monomer ve çözücünün bulunduğu elektroliz hücresinde yapılır. Elektrik akımı sisteme verildiğinde elektrod reaksiyonları başlar. Ürün dağılımı reaksiyon hızını etkilediği için difüzyon çok önemlidir. Ayrıca, polimerin moleküler ağırlık dağılımı, polimerizasyon mekanizması ve ara yüzey konsantrasyonu üzerinde, karıştırma önemli bir etkindir. Konsantrasyon ve ohmik polarizasyonu gidermek mümkündür, buna karşın aktivasyon polarizasyonunu gidermek mümkün değildir.



5. ELEKTROLİZ

Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları genellikle, kontrollü akım ve kontrollü potansiyel elektroliz teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir.

5.1 Potansiyel Kontrollü Elektroliz (CPE)

Bu yöntem sadece elektron sayısını vermez, ayrıca elektrod reaksiyon ürünlerinin büyük miktarlarda hazırlanmasına imkan verir.

Amaç : zamanın fonksiyonuna göre akım ölçümünde çalışma elektrodunun potansiyelini bazı durumlarda kontrol etmektir. CPE'de üçlü elektrod sisteminin (referans, çalışma ve yardımcı elektrod) kullanılmasının avantajları şunlardır :

- 1- Uygun referans elektrod kullanarak çalışma elektrodundaki istenilen potansiyeli stabilize etmek,
- 2- Elektroliz hücresindeki IR düşüşünü ortadan kaldırmak,
- 3- Referans elektrottan geçen akıma engel olmaktır.

Elektrokimyasal yöntemde kullanılan potansiyel, dönüşümlü voltametik ölçümler sonucuna göre seçilir. Yardımcı elektrod ve çalışma elektrodu arasındaki akımı ampermetre gösterir. Çalışma ve referans elektrod arasında geçen akım ihmal edilir.

5.2 Akım Kontrollü Elektroliz (CCE)

CCE'de iki elektrod kullanılır. Bu elktrodlar arasından geçen akım sabit olduğu anda elektrod potansiyeli değişir. Burada potansiyel değişen parametre olduğu için, oksidasyon ve redüksiyon ürünlerinin oluşumuna neden olur.

5.3 Taşıyıcı Elektrolitler

Katı, sıvı veya çözelti halinde ikinci sınıftan bir iletkenlik (iletkende hareket eden elektrik yükleri sadece anyonlar ve katyonlardır) gösteren saf maddelerdir.

Bir elektrolitin iletkenliği, taşıdığı akımın bir ölçüsüdür. Bir elektrolitin iletkenliği şu etkenlere bağlıdır :

- 1- Her iyonun taşıdığı elektrik yük sayısına (değerlik artıkça taşınan yük sayısı da artar),
- 2- İyonların konsantrasyonuna (konsantrasyon artıkça taşınan yük sayısı da artar),
- 3- İyonların hızına (hız artıkça taşınan yük sayısı da artar).

Bir elektrolitin elektrik iletkenliği içerdiği iyonlardan ileri geldiği için çeşitli elektrolitlerin aynı konsantrasyona karşılık gösterecekleri iletkenlik farklı olacaktır.

5.4 Solvent (Çözücü)

Elektroorganik kimyadaki susuz çözücülerin kullanımı organik sistemlerdeki gelişmeler nedeni ile son 10-15 yıl içinde artmıştır. Elektrokimyasal polimerizasyonun iyi olabilmesi için taşıyıcı elektrolit ve çözücü seçimi en önemli faktörlerdendir. Bu seçimi etkileyen faktörler şunlardır :

- 1- Elektroliz şartlarında kararlılık,
- 2- Başlangıç maddesini çözme kolaylığı,
- 3- İletkenliği sağlama,
- 4- Ürünlere ve ara ürünlere reaktiflik sağlama,
- 5- Saflaştırma ve üründen ayırmada kolaylık,
- 6- Kullanımda kolaylık.

5.5 Elektroliz Hücresi

Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılacak olan hücreler henüz bir standartlaşma göstermemiştir. Buna karşılık bilinen bazı gerçekler hücre seçiminde etkili olmaktadır. Bunun için şu koşullar sağlanmalıdır.

- 1- Atmosferik oksijen ve su gibi gizli tahrip edici ajanlardan çözeltinin izole edilmesi sağlanmalıdır.
- 2- Elektroliz hücresi zararlı etkilerden korunulmalıdır.
- 3- Gerektiğinde ısı kontrolünde karışma ve inert gaz geçişine imkan tanınmalıdır.
- 4- Denede istenilen kütle transferi gerçekleşebilmelidir. Bunun için anot ve katot bölmeleri arasına yerleştirilen membranın da reaksiyon şartlarına uygunluğu

sağlanmalıdır. Genellikle sinterlenmiş cam diskten yapılan membran anot ve katot bölümleri arasındaki difüzyonu sağlayacak şekilde iyi gözeneklere sahip olmalıdır. Kimyasal yönden inert, temperatüre karşı hassas ve kolayca temizlenebilen cinsten olması da aranan diğer özellikleri arasındadır.

Elektrokimya açısından genellikle anot ve katot yüzeylerinde paralellik sağlanması ön planda tutulduğu için çalışma ve karşıt elektrod bölgeleri yanyana yerleştirilmiştir. Harrar ve Shain tarafından yapılan araştırmalar sonucunda ise en yüksek akım yoğunluğunun sağlandığı karşıt ve çalışma elektrodları arasına referans elektrodunun yerleştirilmesinin gerekli olduğu bulunmuştur. Referans elektrod ikisi arasındaki IR düşüşünü minimuma indirmede kolaylık sağlanması amacıyla çalışma elektroduna mümkün olan yakınlıkta yerleştirilmelidir[8].



6. SİKLOVOLTAMETRE (DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRE)

Elektroaktif komponentlerle çalışma konusunda dönüşümlü voltametre belki de en kullanışlı elektroanalitik tekniktir. Bu metot oksitlenebilen veya redüklenebilen parçacıklar için hızlı veya yavaş olarak taranabilen geniş aralıkta bir potansiyel sınırından oluşur ve burada çalışma elektrodunun potansiyeli, gümüş/gümüş klorür veya doymuş kalomel elektrodun kullandığı referans elektrodla kontrol edilir.

"Dönüşümlü üçgen dalga voltametresi" olarak da tanımlanabilen dönüşümlü voltametri küçük bir deneysel çaba sonucunda referans ve çalışma elektrodu arasında üçgen şeklinde bir potansiyel tarama yapar. Bu taramalar sonucunda anot ve katot yönünde bazı pikler oluşur. Aslında oluşan bu voltagramlarda potansiyel yatay eksen, akım ise dikey eksen gösterir.

Akım, elektron transfer reaksiyonuna ve elektronegatif maddenin yüzeye doğru hareket etmesine bağlıdır. Uygun potansiyelde madde ve elektron arasındaki akımda bir artış başlar. Elektrod yüzeyinde oluşan oksidasyon redüksiyona bağlı olarak bir tepe noktası oluşur. Elektroliz sırasında, reaktanın elektrod yüzeyi yakınlarında konsantrasyonunun azalmaya başlaması ile akım da azalmaya başlar. Oluşan bu tepe noktasına karşılık gelen potansiyele "oksidasyon veya redüksiyon pik potansiyeli" denir. Çizilen voltagramlarda, bize reaksiyonun tersinmez mi yoksa tersinir mi olduğu konusunda bilgi verir.

Aslında voltametrik bir çalışma sırasında, önce oksidasyon sonra redüksiyon veya önce redüksiyon sonra oksidasyon bölgesinin taranması sonuçta farklı durumlar gösterir. Çünkü önce redükleme pik yönünün taranması sırasındaki ilk pik veya oksitlenme pik yönünün taranması sırasındaki ilk pik gözükmebilir.

Siklovoltametrik bir çalışma yapılırken dikkat edilmesi gereken bazı noktalar şunlardır :

1- Çalışılan madde elektrod üzerinde kaplama yapıyor olabilir. Bunun belirlenebilmesi için birkaç kez ardarda siklovoltagramlar çizilir. Eğer piklerin dönüm noktaları hep aynı noktaya rastlıyorsa "kaplama" olayından bahsedilemez. Buna karşın piklerin dönüm noktaları her dönüşte kayma gösteriyorsa çalışılan madde elektrod yüzeyinde kaplama yapıyor demektir.

Bu sorunun çözümlenmesi için tarama yapılırken her dönüşün sonunda elektrod kimyasal veya mekanik olarak temizlenmelidir.

2- Siklovoltometrik bir çalışma esnasında yazıcı açık iken azot gazı elektroliz hücresinden geçirilmez. Çevrim sağlandıktan sonra ise yazıcı kapatılarak azot gazı elektroliz hücresine tekrar verilir. Bu ortamda biriken çözünmüş oksijenin uzaklaştırılmasına yardımcı olacaktır.

3- Siklovoltametik bir çalışma sırasında çalışma ve karşıt elektrod platin (Pt), paslanmaz çelik alaşım ,v.s. referans elektrod olarak Ag, AgCl (s), Hg, Hg₂Cl(s), Hg, Hg(SO₄) (s) alınabilir.

4- Dönüşümlü voltametik bir çalışmada maddenin elektron transferinin net olarak gözlenebilmesi için tarama hızı iyi ayarlanmalıdır. Tarama hızı maddenin elektrolizi için gerekli olan reaksiyon hızından büyükse, reaksiyon tamamlanmadan pikler gözükeceği için yanılmalara neden olabilir.

6.1 Potantiostat

Potantiostat elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan cihazlardandır. Her zaman üçlü elektroliz hücresi ile birlikte çalışır. Bunun görevi ; referans elektrodla ilgili olarak, çalışma elektrodunun potansiyelini sağlamaktır. Bu, çalışma ve referans elektrod arasında geçen gerekli akımla sağlanır. Potantiostat tarafından sağlanan akım yardımcı elektroda bağlı küçük bir direnç düşüşü boyunca voltaj düşüşünü ölçerek sağlanabilir.

6.2 Fonksiyon Jeneratörü

Bu cihaz potantiostatın bir parçası olarak veya potantiostata bağlı bir ayrı ünite olarak da kullanılabilir. Dönüşümlü voltametreinin en önemli parçasıdır. Çalışma elektrodunun potansiyeli uygun bir potansiyele eriştiğinde hız artırılabilir. Bu fonksiyon jeneratörü vasıtası ile olur ki bu hem üçgen hem de çok dalga akımı üretebilir.

6.3 Yazıcı

Potantiostata seri olarak bağlı x/y yazıcısı, x eksenini 0.05-10 v/cm ; y eksenini 0.05-10 v/cm skala aralığındadır. Burada Rikadenki RW-11 T (Japon) x/y yazıcısı kullanılmıştır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

7.1.1 Pirel ve Özellikleri

C_4H_5N ilk olarak kemik kömüründen elde edilen katranda bulunmuştur. Destile edildiğinde renksiz bir sıvıdır. Havada kolayca oksitlenebilir ve kahverengi olur. Mol ağırlığı : 72.3 , K_N : 131 °C, erime noktası : -23 °C, kırılma indisi : 1.5090, yoğunluk: 0.967 g/cm³, NMR : 449 A° , FTIR : 1445 cm⁻¹, yanıcı ve ışığa duyarlı bir likittir.

7.1.2 Taşıyıcı Elektrolit

Susuz ortamda taşıyıcı olarak tetra bütül amonyum tetra fluora borat (TBAFB) kullanıldı. TBAFB için hiç bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Taşıyıcı elektrolit olarak aseto nitrilde 0.1 M çözülmüş tetra bütül amonyum tetra fluora borat (TBAFB) $C_{16}H_{36}BF_4N$ (Merck) kullanıldı. Molekül ağırlığı : 329.27 g/mol dür.

7.1.3 Solvent (Çözücü)

ASETONİTRİL (CH_3CN) :

İyi çözme gücü, uygun elektrolit ile iyi iletkenliği, kolay temizlenmesi, oksidasyona ve redüksiyona karşı kararlı olması nedeni ile asetonitril, organik kimyada oldukça yaygın olarak kullanılır. Deneyde asetonitril kullanıldı, fakat asetonitril kullanılmadan önce CaC_2 içinde geri soğutucuda iki saat destile edildi.

Asetonitrilin bazı özellikleri şunlardır :

Dielektrik sabiti : 37.45

Uygun elektrolitleri : tetra alkil amonyum halojenürler, perkloratlar ve tetrafloroboratlar

Çalışma temperatur aralığı : - 45 °C ile 82 °C

Potansiyel sınırı : - 3.5 V ile + 2.4 V (Pt/ $NaBF_4$ ile +4 V)

Referans elektrod : Ag/ $AgBF_4(s)$, BF_4^- (0.1m)

7.1.4 Poliakrilamid (P.A.A) [- CH₂CH(CONH₂)-]_n

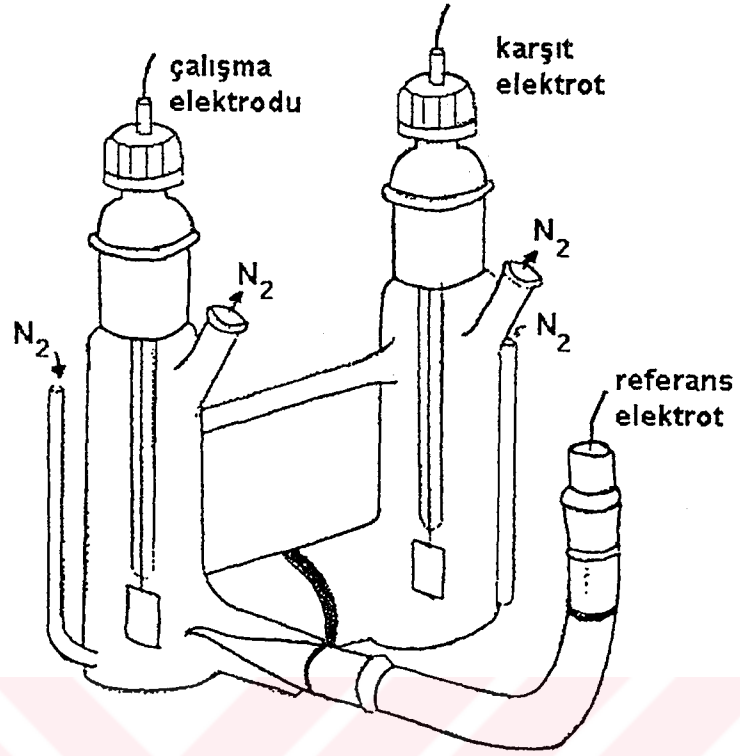
Poliakrilamidin (ALDRICH) %1'lik çözeltisi suda hazırlanarak platin elektrod yüzeyleri kaplandı. Etüvde kurutuldu ve sabit tartıma kadar desikatörde bekletildi.

7.1.5 Elektrodlar

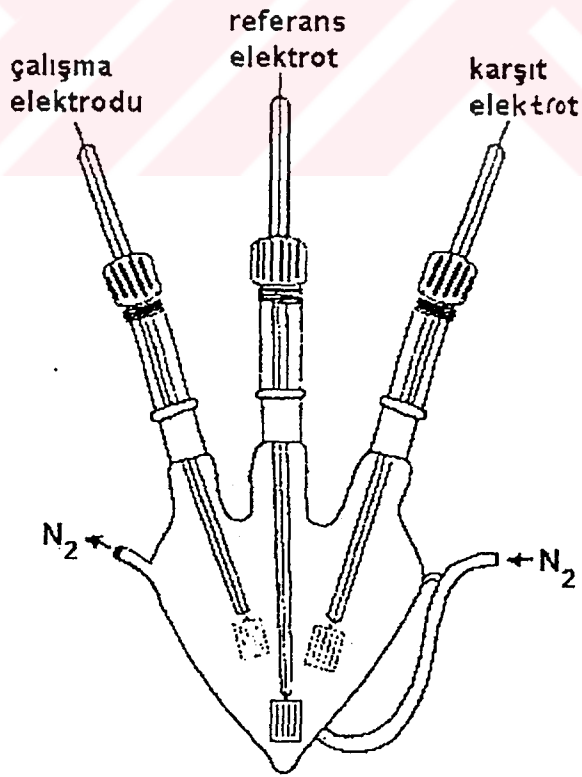
Yardımcı ve çalışma elektrodu olarak Pt levha (2cm x 1cm), referans elektrod olarak; Ag, AgBF₄(s), BF₄⁻ (0.1m) kullanıldı.

7.2. Elektroliz Hücresi

Kontrollü elektroliz hücresi üç kola ayrılmıştır ve H tipi bir hücredir. Bu hücrede referans elektrod, yardımcı elektrod ve çalışma elektrodu kısımları bulunur. Elektroliz hücresi yaklaşık 50 ml çözelti alır. Hücrede elektroliz süresince N₂ gazı geçmesini sağlayan giriş ve çıkış boruları bulunur. Deneysel çalışmada kullanılan elektroliz hücreleri Şekil : 3 - 4 de gösterilmiştir.



Şekil 3 : Elektroliz Hücresi



Şekil 4 : Siklovoltametre Hücresi

7.3 Elde Edilen Ürünlerin İncelenmesi

7.3.1 Spektroskopik Yöntemler

7.3.1.1 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometre

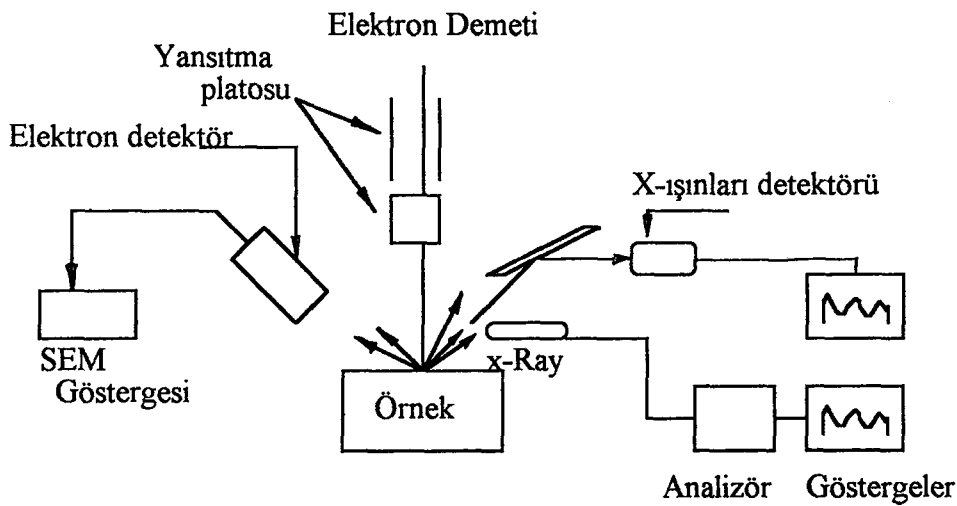
IR spektroskopisiyle titreşim spektrumları yardımıyla bir molekülün biçiminin ve yapısının aydınlatılması mümkündür. Organik bileşikler sahip oldukları fonksiyonel gruplara ve bağlara göre belli bir enerji düzeyinde dağılım gösterirler. Bu enerji dağılımı bileşiğin diğer kısımlarını etkilemeyeceği için daha önce deneysel olarak gözlenmiş frekanslara bağlı kalınarak bir organik bileşikte hangi grupların ve bağların bulunduğu tespit edilebilir.

7.3.1.2 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Malzeme yüzeyine gönderilen kontrollü elektron demetinin taranması ile elde edilen konsantrasyon haritasının çıkarılması esasına dayanır.

Yansıyan elektron demeti, taramalı elektron mikroskop yardımı ile bilgisayara bağlıdır. yansıyan elektronların enerjilerine bağlı olarak malzemenin topografya haritasının verir.

Bu bize malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi verir.



Şekil 5 : X-Işınlı Mikroskop

7.3.2 İletkenlik Ölçülmesi

7.3.2.1 Dörtlü Prop ile İletkenlik Ölçülmesi

Elde edilen değişik konsantrasyonlardaki (PAA + PP) filmleri Weston köprüsü sistemine göre dört ayaklı (Osmiyum) uçlu köprü devresi ile ölçüldü.

R_s ; Bilinmeyen direnç (Ω)

V_s ; Bilinmeyen direncin potansiyeli (V)

R_R ; Referans direnç (Ω)

V_R ; Referans direncin potansiyeli (V)

$$\begin{aligned} V_s &= I \cdot R_s & \frac{V_s}{V_R} &= \frac{R_s}{R_R} & \Rightarrow R_s &= R_R \cdot \frac{V_s}{V_R} \\ V_R &= I \cdot R_R \end{aligned}$$

8. DENEYLER

8.1 Poliakrilamid + Polipirol Film Eldesi

Poliakrilamid'in (0.1 M) sulu çözeltisinden Pt elektrod üzerine fiziksel olarak yerleştirildi. Etüvde kurutuldu. Desikatörde sabit tartıma gelinceye kadar bekletildi ve tartıldı.

8.1.1 % 8,54 Poliakrilikamid + % 91,46 Polipirol konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 17,4698 \text{ g}$$

$$PAA = 0,0007 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 17,4705 \text{ g}$$

$$PP = 0,0075 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PP = 17,4780 \text{ g}$$

Elektroliz Gerilimi : + 0.7 V

Elektroliz Süresi : 20 dakika

Elektroliz Akım Yoğunluğu : 10 -20 mA/cm²

$$\% PAA = \frac{0,0007}{0,0007 + 0,0075} \cdot 100 = \% 8,54$$

$$\% PP = \frac{0,0075}{0,0007 + 0,0075} \cdot 100 = \% 91,46$$

8.1.2 % 26,50 Poliakrilamid + % 73,53 Polipirol konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 20,4410 \text{ g}$$

$$PAA = 0,0009 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 20,4419 \text{ g}$$

$$PP = 0,0025 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PP = 20,4500 \text{ g}$$

Elektroliz Gerilimi : + 0.7 V

Elektroliz Süresi : 15 dakika

Elektroliz Akım Yoğunluğu : 10 -25 mA/cm²

$$\% PAA = \frac{0,0009}{0,0009 + 0,0025} \cdot 100 = \% 26,50$$

$$\% PP = \frac{0,0025}{0,0009 + 0,0025} \cdot 100 = \% 73,53$$

8.1.3 % 42 Poliakrilamid + % 58 Polipirol konsantrasyonlu film eldesi

Pt = 19,1156 g PAA = 0,0011 g
 Pt + PAA = 19,1167 g PP = 0,0015 g
 Pt + PAA + PP = 19,1182 g
 Elektroliz Gerilimi : + 1.0 V
 Elektroliz Süresi : 25 dakika
 Elektroliz Akım Yoğunluğu : 15 -25 mA/cm²

$$\% \text{ PAA} = \frac{0,0011}{0,0011 + 0,0015} \cdot 100 = \% 42$$

$$\% \text{ PP} = \frac{0,0015}{0,0015 + 0,0011} \cdot 100 = \% 58$$

8.1.4 % 51 Poliakrilamid + % 49 Polipirol konsantrasyonlu film eldesi

Pt = 20,2422 g PAA = 0,0010 g
 Pt + PAA = 20,2432 g PP = 0,00096 g
 Pt + PAA + PP = 20,24416 g
 Elektroliz Gerilimi : + 1.0 V
 Elektroliz Süresi : 25 dakika
 Elektroliz Akım Yoğunluğu : 15 -30 mA/cm²

$$\% \text{ PAA} = \frac{0,0010}{0,00096 + 0,0010} \cdot 100 = \% 51$$

$$\% \text{ PP} = \frac{0,00096}{0,00096 + 0,0010} \cdot 100 = \% 49$$

8.1.5 % 27 Poliakrilamid + % 73 Polipirol konsantrasyonlu film eldesi

Pt = 20,2432 g PAA = 0,0008 g
 Pt + PAA = 20,2440 g PP = 0,0022 g
 Pt + PAA + PP = 20,2462 g

Elektroliz Gerilimi : + 0.8 V

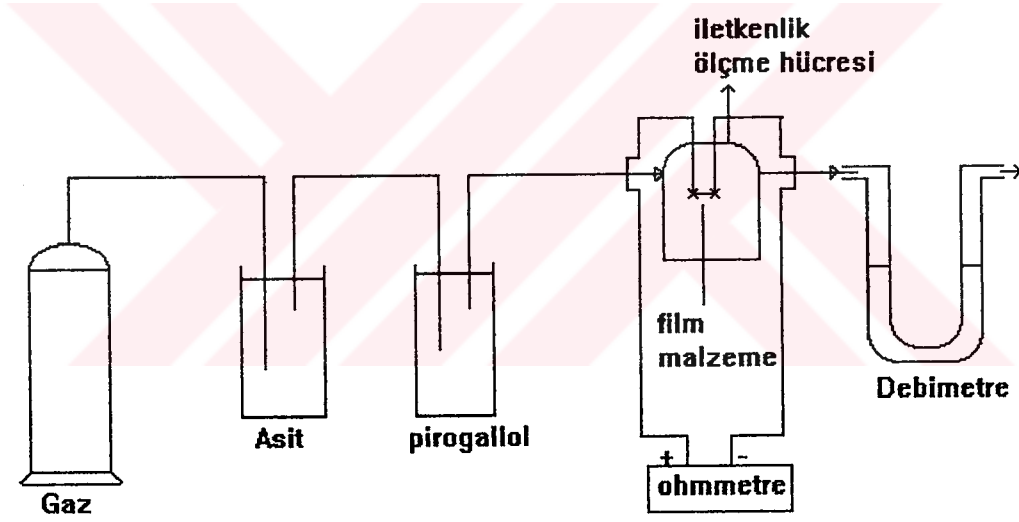
Elektroliz Süresi : 20 dakika

Elektroliz Akım Yoğunluğu : 10 -25 mA/cm²

$$\% \text{ PAA} = \frac{0,0008}{0,0008 + 0,0022} \cdot 100 = \% 27$$

$$\% \text{ PP} = \frac{0,0022}{0,0008 + 0,0022} \cdot 100 = \% 73$$

8.2 Gazlara Karşı İletkenliğin Değişiminin Ölçümü



Şekil 6 : Gazlara karşı iletkenlik değişiminin, ölçüm sistemi

8.2.1 Argon Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçümü

0,120 cm³/s debideki argon gazı değişik konsantrasyonlardaki filmlerin ayrı ayrı üzerinden geçerken zamana karşı ölçülen dirençler ve iletkenlikler tablolar halinde düzenlenmiştir.

Tablo 1 : % 56 PAA + % 44 PP Filminin Argon Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçüm Değerleri

t (sn)	R (Ω)	1/R (Ω^{-1})
0	11000	0,90.10 ⁻⁴
10	9000	1,10.10 ⁻⁴
20	9000	1,10.10 ⁻⁴
30	8850	1,12.10 ⁻⁴
40	8600	1,16.10 ⁻⁴
50	8500	1,17.10 ⁻⁴
60	8900	1,12.10 ⁻⁴

Tablo 2 : % 27 PAA + % 73 PP Filminin Argon Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçüm Değerleri

t (sn)	R (Ω)	1/R (Ω^{-1})
0	5000	2,00.10 ⁻⁴
10	4900	2,04.10 ⁻⁴
20	4900	2,04.10 ⁻⁴
30	4950	2,02.10 ⁻⁴
40	4850	2,06.10 ⁻⁴
50	4750	2,10.10 ⁻⁴
60	4750	2,10.10 ⁻⁴

Tablo 3 : % 8,54 PAA + % 91,46 PP Filminin Argon Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçüm Değerleri

t (sn)	R (Ω)	1/R (Ω^{-1})
0	5800	$1,72 \cdot 10^{-4}$
10	5300	$1,88 \cdot 10^{-4}$
20	5300	$1,88 \cdot 10^{-4}$
30	5400	$1,85 \cdot 10^{-4}$
40	5350	$1,86 \cdot 10^{-4}$
50	5600	$1,78 \cdot 10^{-4}$
60	5500	$1,81 \cdot 10^{-4}$

8.2.2 Bütan Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçümü

0,700 cm³/s debideki bütan gazı değişik konsantrasyonlardaki filmlerin ayrı ayrı üzerinden geçerken zamana karşı ölçülen dirençler ve iletkenlikler tablolar halinde düzenlenmiştir.

Tablo 4 : % 56 PAA + % 44 PP Filminin Bütan Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçüm Değerleri

t (sn)	R (Ω)	1/R (Ω^{-1})
0	11000	$0,90 \cdot 10^{-4}$
10	8000	$1,25 \cdot 10^{-4}$
20	8600	$1,16 \cdot 10^{-4}$
30	8800	$1,136 \cdot 10^{-4}$
40	8400	$1,19 \cdot 10^{-4}$
50	9200	$1,08 \cdot 10^{-4}$
60	9750	$1,03 \cdot 10^{-4}$

Tablo 5 : % 27 PAA + % 73 PP Filminin Bütan Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçüm Değerleri

t (sn)	R (Ω)	1/R (Ω^{-1})
0	5000	$2,00 \cdot 10^{-4}$
10	4700	$2,12 \cdot 10^{-4}$
20	4200	$2,38 \cdot 10^{-4}$
30	3950	$2,53 \cdot 10^{-4}$
40	3620	$2,76 \cdot 10^{-4}$
50	3400	$2,90 \cdot 10^{-4}$
60	3250	$3,07 \cdot 10^{-4}$

Tablo 6 : % 8,54 PAA + % 91,46 PP Filminin Bütan Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçüm Değerleri

t (sn)	R (Ω)	1/R (Ω^{-1})
0	5800	$1,72 \cdot 10^{-4}$
10	5900	$1,69 \cdot 10^{-4}$
20	5700	$1,75 \cdot 10^{-4}$
30	5750	$1,73 \cdot 10^{-4}$
40	5620	$1,77 \cdot 10^{-4}$
50	5620	$1,77 \cdot 10^{-4}$
60	5580	$1,79 \cdot 10^{-4}$

8.2.3 Azot Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçümü

0,680 cm³/s debideki azot gazı değişik konsantrasyonlardaki filmlerin ayrı ayrı üzerinden geçerken zamana karşı ölçülen dirençler ve iletkenlikler tablolar halinde düzenlenmiştir.

Tablo 7 : % 56 PAA + % 44 PP Filminin Azot Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçüm Değerleri

t (sn)	R (Ω)	1/R (Ω ⁻¹)
0	11000	0,90.10 ⁻⁴
10	10430	0,95.10 ⁻⁴
20	9750	1,03.10 ⁻⁴
30	9200	1,08.10 ⁻⁴
40	10400	0,96.10 ⁻⁴
50	11400	0,87.10 ⁻⁴
60	11800	0,84.10 ⁻⁴

Tablo 8 : % 27 PAA + % 73 PP Filminin Azot Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçüm Değerleri

t (sn)	R (Ω)	1/R (Ω ⁻¹)
0	5000	2,00.10 ⁻⁴
10	4580	2,18.10 ⁻⁴
20	4500	2,22.10 ⁻⁴
30	4290	2,33.10 ⁻⁴
40	4000	2,50.10 ⁻⁴
50	4000	2,50.10 ⁻⁴
60	3900	2,56.10 ⁻⁴

Tablo 9 : % 8,54 PAA + % 91,46 PP Filminin Azot Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçüm Değerleri

t (sn)	R (Ω)	1/R (Ω^{-1})
0	5800	$1,72 \cdot 10^{-4}$
10	5100	$1,96 \cdot 10^{-4}$
20	4820	$2,07 \cdot 10^{-4}$
30	4200	$2,38 \cdot 10^{-4}$
40	4000	$2,50 \cdot 10^{-4}$
50	3650	$2,73 \cdot 10^{-4}$
60	3600	$2,77 \cdot 10^{-4}$

8.2.4 Karbodioksit Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçümü

0,800 cm³/s debideki azot gazı değişik konsantrasyonlardaki filmlerin ayrı ayrı üzerinden geçerken zamana karşı ölçülen dirençler ve iletkenlikler tablolar halinde düzenlenmiştir.

Tablo 10 : % 56 PAA + % 44 PP Filminin CO₂ Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçüm Değerleri

t (sn)	R (Ω)	1/R (Ω^{-1})
0	11000	$0,90 \cdot 10^{-4}$
10	11400	$0,87 \cdot 10^{-4}$
20	10600	$0,96 \cdot 10^{-4}$
30	10050	$0,95 \cdot 10^{-4}$
40	9600	$1,04 \cdot 10^{-4}$
50	9600	$1,04 \cdot 10^{-4}$
60	9800	$1,02 \cdot 10^{-4}$

Tablo 11 : % 27 PAA + % 73 PP Filminin CO₂ Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçüm Değerleri

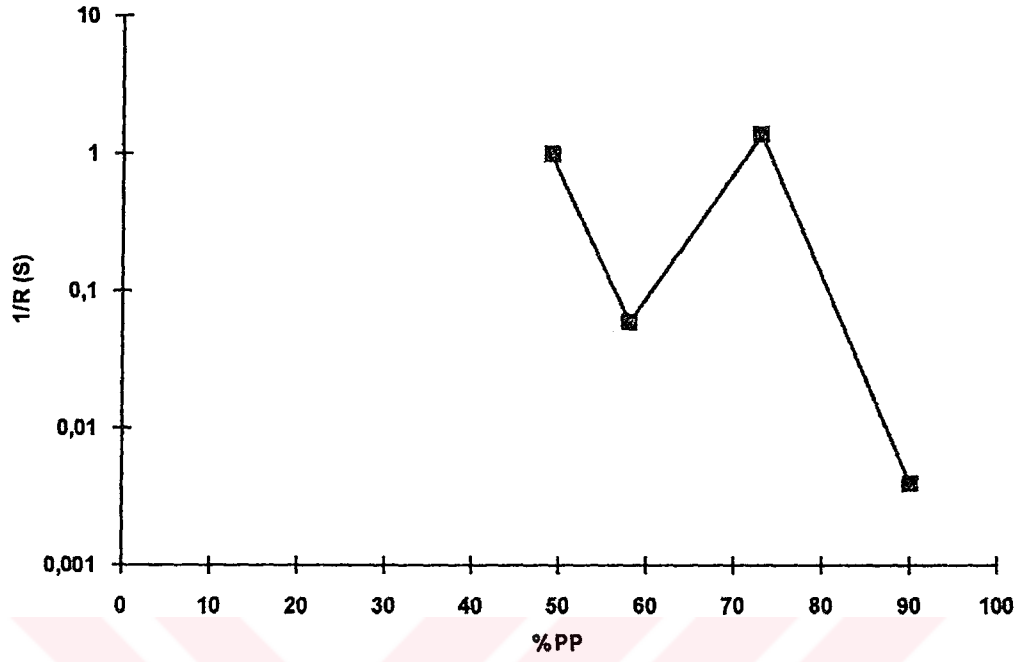
t (sn)	R (Ω)	1/R (Ω ⁻¹)
0	5000	2,00.10 ⁻⁴
10	4830	2,04.10 ⁻⁴
20	4870	2,05.10 ⁻⁴
30	4900	2,04.10 ⁻⁴
40	4890	2,04.10 ⁻⁴
50	4900	2,04.10 ⁻⁴
60	5000	2,00.10 ⁻⁴

Tablo 12 : % 8,54 PAA + % 91,46 PP Filminin CO₂ Gazına Karşı İletkenlik Değişiminin Ölçüm Değerleri

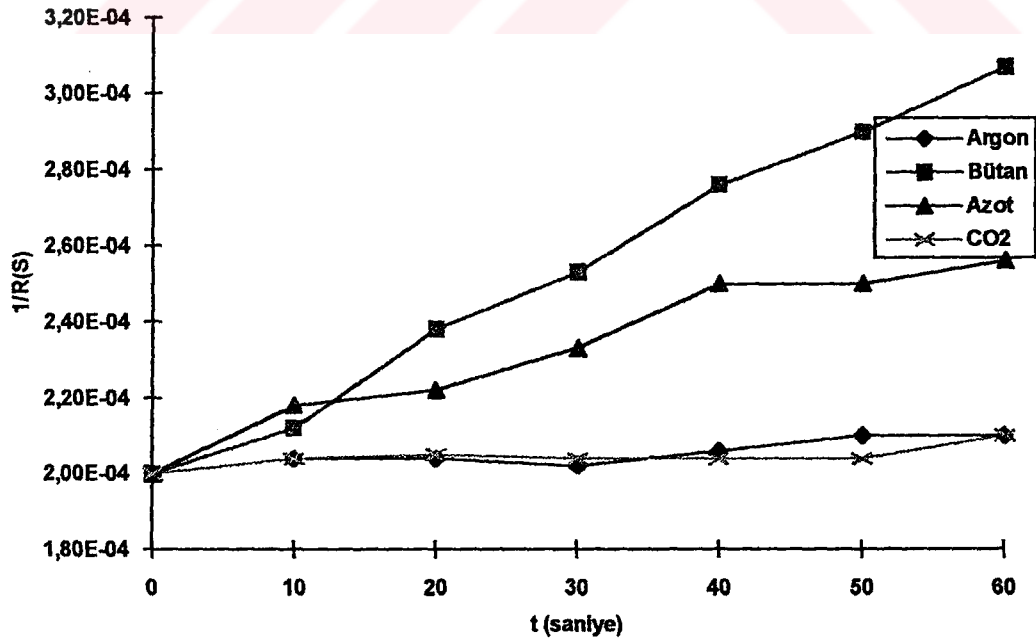
t (sn)	R (Ω)	1/R (Ω ⁻¹)
0	5800	1,72.10 ⁻⁴
10	5680	1,76.10 ⁻⁴
20	5430	1,84.10 ⁻⁴
30	5250	1,90.10 ⁻⁴
40	5250	1,90.10 ⁻⁴
50	5270	1,89.10 ⁻⁴
60	5250	1,90.10 ⁻⁴

Tablo 13 : 4'lü Prop Yardımıyla Ölçülen (PAA+PP) Filmlerinin, PP Konsantrasyonuna Göre İletkenlik Değişim Değerleri

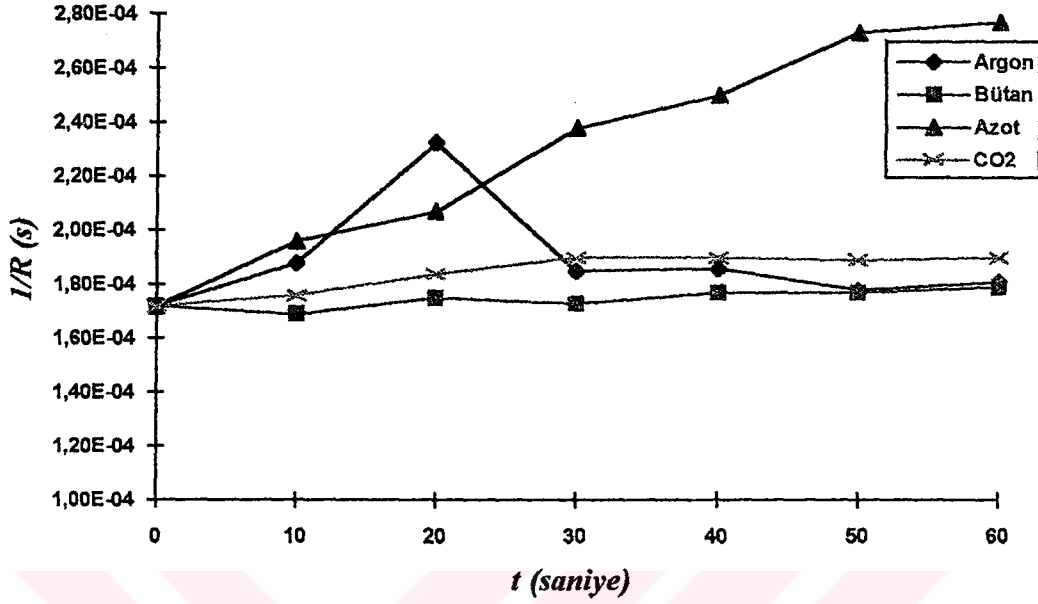
1/R (s)	% PP
1	49
6.10 ⁻²	58
1,4	73
4.10 ⁻³	90



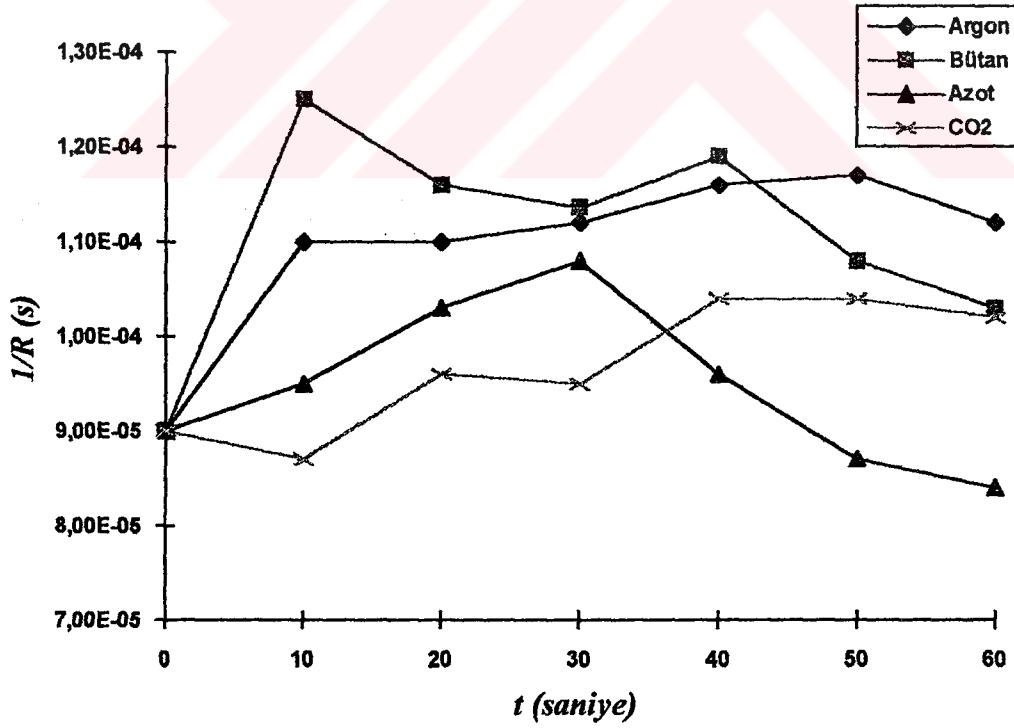
Şekil 7 : Elde edilen (PAA+PP) filminin PP konsantrasyonlarına göre iletkenlik dağılımı



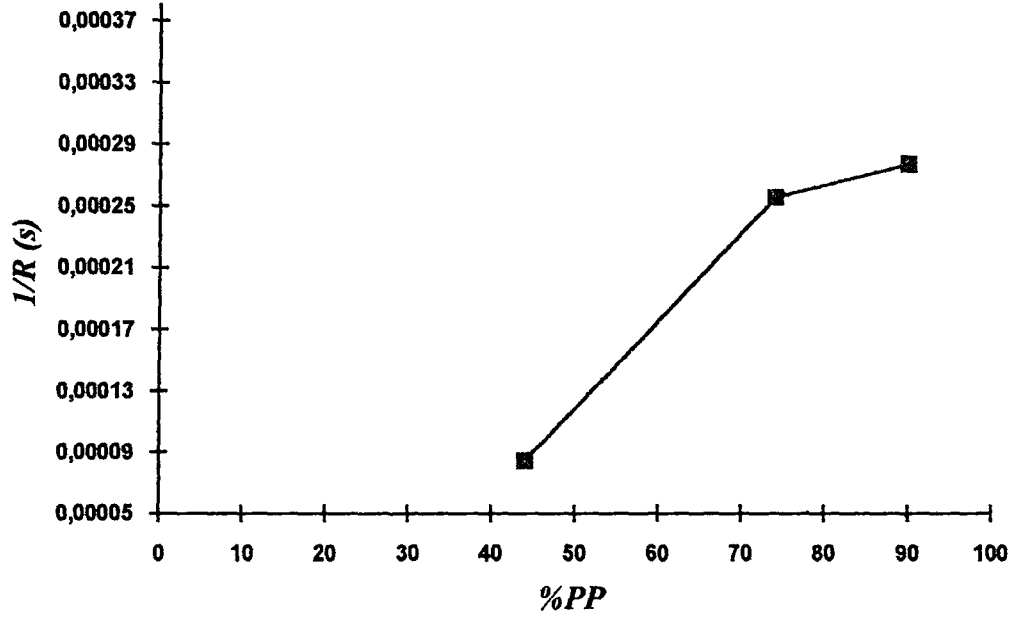
Şekil 8 : % 27 PAA + % 73 PP filminin zamanla gazlara karşı davranışı



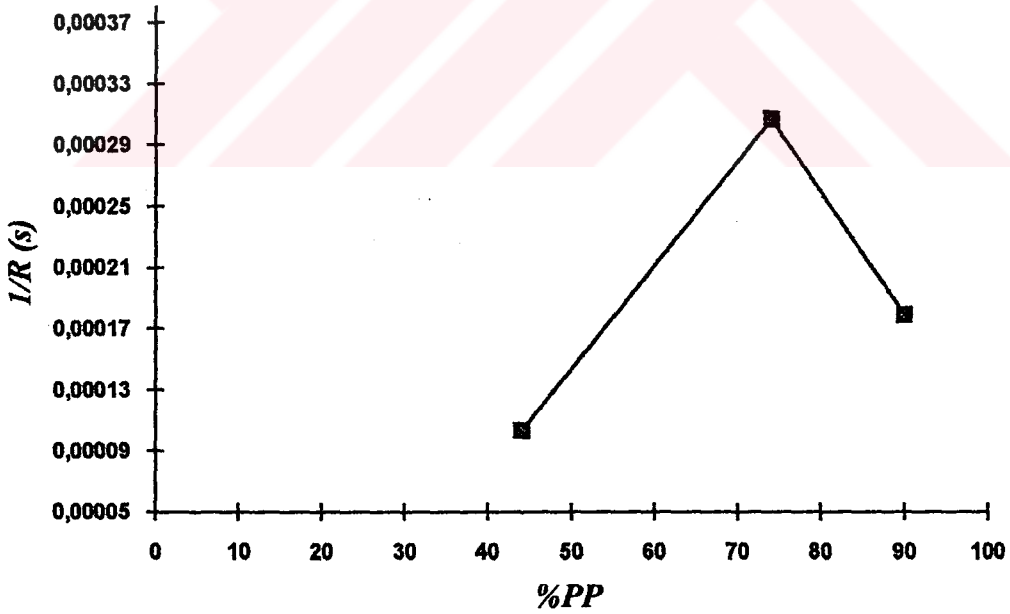
Şekil 9 : % 8,54 PAA + % 91,46 PP filminin zamanla gazlara karşı davranışı



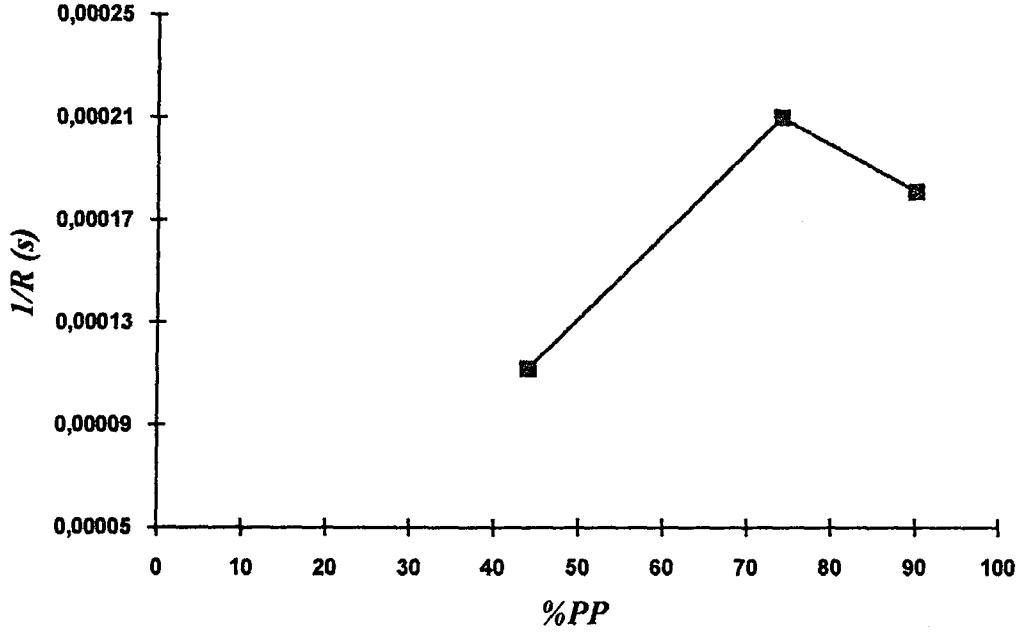
Şekil 10 : % 56 PAA + % 44 PP filminin zamanla gazlara karşı davranışı



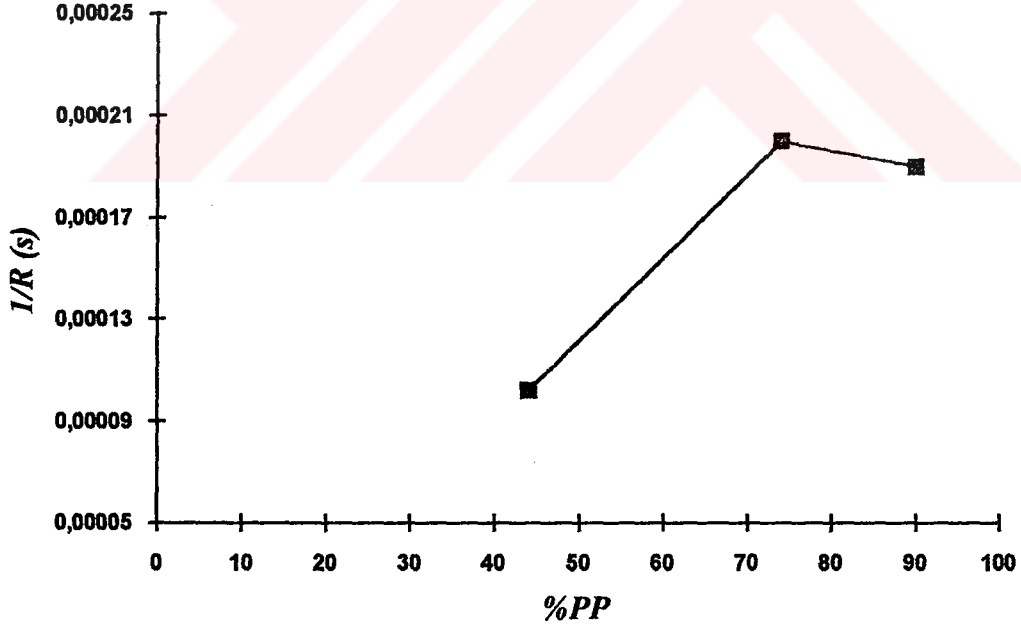
Şekil 11 : Azot gazı ortamında, filmlerin konsantrasyonlarına göre iletkenlik dağılımı



Şekil 12 :Bütan Gazı Ortamında, Filmlerin Konsantrasyonlarına göre iletkenlik dağılımı



Şekil 13 : Argon Gazı Ortamında Filmlerin Konsantrasyonlarına göre iletkenlik dağılımı



Şekil 14 : Karbondioksit Gazı Ortamında, Filmlerin Konsantrasyonlarına Göre İletkenlik Dağılımı

9. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

9.1 Sonuç

Destek elektrod yüzey olarak tanımladığımız PAA filminin belirli kalınlıkları dışında, bu yüzeyde pirolun polimerleşmesi gerçekleşmedi. Çünkü PAA yalıtkan bir malzeme olduğundan, elektrod yüzey iletkenliğini olumsuz yönde etkiledi. Bu olumsuzluğu yok etmek için, susuz ortam karışımında, pirol'un polimerizasyonuna gerekli olan gerilimin daha fazlası uygulandı. Fakat bu durum, pirol'un susuz ortamda bozunmasına sebep oldu. Sonuçta uygulanabilen maksimum PAA kalınlık oranı % 56 olarak saptandı.

Elde edilen PAA+PP filminin kompozit yada kopolimer olduğunu anlamak için; FT-IR cihazı ile PAA ve PP ayrı ayrı karakterisitik dalga sayıları belirlendi.

PP'de temel bandlar ; 3445 cm^{-1} , 2363 cm^{-1} , 908 cm^{-1} 'dir. PAA' de ise 2906 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} , 1504 cm^{-1} ve 1133 cm^{-1} 'dir.

% 8,54 PAA+% 91,46 PP filminin FT-IR spektrumunda, PP'a ait 3445 cm^{-1} , 2363 cm^{-1} ve 908 cm^{-1} bandları ve PAA'ya ait 2906 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} bandlarının değişmediği görüldü. Buna karşın PAA'deki 1133 cm^{-1} bandının ikiye bölündüğü görülmüştür. Bu durum kısmen H- bağı katılımını gösterir.

% 27 PAA + % 73 PP filminin FT-IR spektrumunda, PP'a ait 3445 cm^{-1} , 2363 cm^{-1} ve 908 cm^{-1} bandları ile PAA'ya ait 2906 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} , değişmediği görüldü. Fakat PAA'deki 1133 cm^{-1} bandının ikiye bölündüğü görülmüştür. Bu ise kısmen H- bağı katılımını gösterir.

% 56 PAA + % 44 PP filminin FT-IR spektrumunda, PP'a ait 3445 cm^{-1} , 2363 cm^{-1} ve 908 cm^{-1} bandları ile PAA'ya ait 2906 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} bandlarının değişmediği görüldü. Buna karşın PAA'deki 1133 cm^{-1} bandı ikiye bölündüğü görülmüştür. Burada da kısmen H- bağı katılımını gösterir.

PAA + PP filminin konsantrasyona göre iletkenlik değişimi incelendi. PP artışına bağlı olarak iletkenliğin artmadığı gözlendi. Bu da bize oluşan filmin kompozit bir karışım olduğunu ispatlamaktadır.

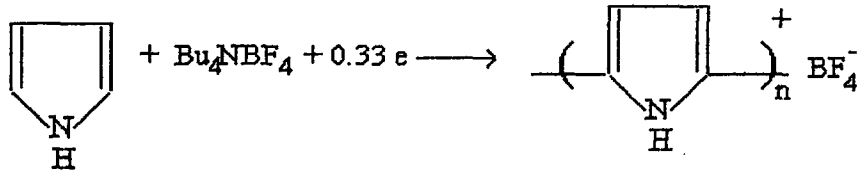
Karbondioksit, argon ve bütan gazlarına karşı, iletkenlik değişmesi PP konsantrasyonunun % 44 - % 74 aralığında artmaktadır. Fakat % 74 PP konsantrasyonundan sonra her üç gaza karşı 1/R değeri düşmektedir. Eğer PP artışına karşılık , 1/R artışı limit değere ulaşmış olsaydı bu filmler bu gazlara karşı sensör olarak kullanılabilirliği tartışılırdı.

Azot gazına karşı iletkenlik değişmesi, PP konsantrasyonunun artan her değerine karşılık sürekli olarak artmaktadır. Burada da 1/R artışı, sabit bir 1/R değerini limit olarak artsaydı azot gazına karşı sensör olarak kullanılabilirliği tartışılırdı.

9.2 Değerlendirme

PAA + PP filminin kompozit bir malzeme olup olmadığını kesin olarak tanımlamak için SEM ile çekilen fotoğrafları değerlendirildi. Değerlendirme yapmadan önce elektrod yüzeyinde oluşan reaksiyonu tanımlamak gerekir.

% 8,54 PAA + % 91,46 PP filmi (şekil 15 - 16) düşük konsantrasyonlu yalıtkan (PAA) ile platin yüzey kaplanmıştır. Platin yüzeyine ilk gelen pirol monomeri oksidlenerek bir \bar{e} verir ve pirol radikali oluşur. Pirol monomerinin verdiği elektronu platin elektrod almaz. Buna karşın taşıyıcı elektrolitteki bor tetra florür alır ve BF_4^- anyonu meydana gelir. Bu pirol radikali halkasına bağlanır [9].
Reaksiyon mekanizması ;

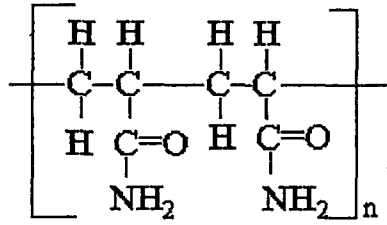


İlk gelen pirol monomerinin platin elektrod yüzeyinde hızlı oksidasyondan dolayı küçük taneli PP filminin oluşumuna neden olmaktadır. Bu tabaka bir sonraki zamanda oluşacak pirol oksidasyonunu olumsuz yönde etkiler çünkü radikal pirol monomerinin iletkenliği, Pt elektrodan azdır ve yavaş sayıda oluşacak pirol polimerleri daha iri taneli olarak oluşacaktır. Bu Şekil 15 - 16'da da görülmektedir. Platine göre daha az iletken olan poli pirol filminin en alt tabakadan en üst tabakaya doğru çıkıldıkça poli pirol molekülünün büyüdüğü görülmektedir. Oluşacak her pirol radikal monomerinin büyüklüğü, Pt elektrodta olan uzaklığı ile doğru orantılıdır. Pt elektrod yüzeyinde pirol zinciri uzadıkça oluşan poli pirol , poli akril amid ile kopolimer bir zincir oluşturmamaktadır.

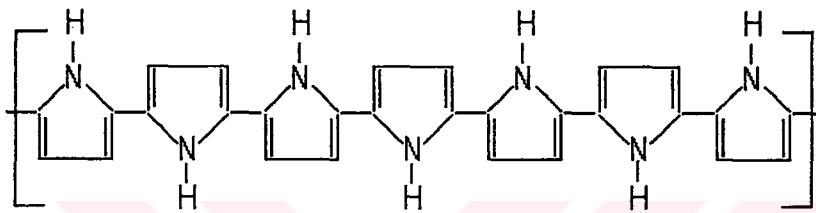
Bu çalışmada kullanılan Pt elektrodun yüzeyine değişik konsantrasyonda PAA mekanik olarak yerleştirildi ve % 100 metal yüzeyli elektrod kullanılmadı. Bu nedenle elektrod yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar, elde edilen filmlerin SEM fotoğraflarına göre değerlendirmesi yapıldı.

PAA % 40 - PP % 60 (Şekil 17-18) : Elektrod yüzeyine % 40 oranda yerleştirilen PAA filmi yukarıdaki paragrafta tanımlanan sebep-sonuç ilişkilerine göre düşünüldüğünde; poli pirol polimerizasyonunun yavaş olması nedeniyle poli pirol radikalleri büyük tanecikli olarak poli akril amid yüzeyinde oluşmaktadır. Böylece bu yüzeyi iletken kılmaktadır. Bundan sonra gelen pirol radikallerinin bu yüzeyde hızlı polimerizasyonu nedeniyle tanecik boyutu küçülmektedir (Şekil 17) . Yine kopolimer bir yapı söz konusu değildir. Elde edilen film kompozit yapıdadır.

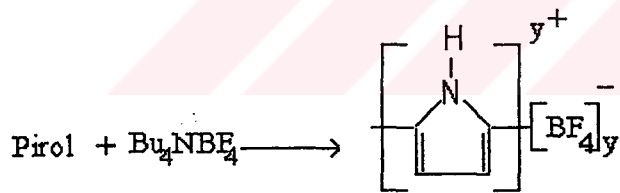
Sonuç olarak; mekanik yöntemle kompozit malzeme edilemeyecek polimer malzemeler için elektrokimyasal yöntemle kompozit malzeme elde etmenin mümkün olduğu gözlenmiştir.



Poli Akril Amid (A)

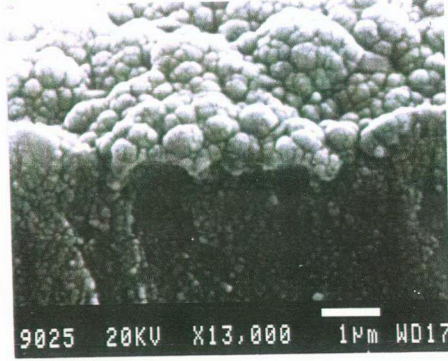


Polipirol (B)

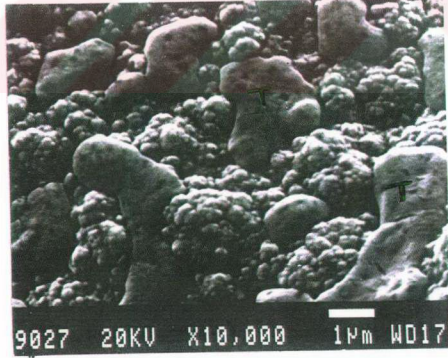


PP + Poli etilen amonyum tetra fluora borat (C)

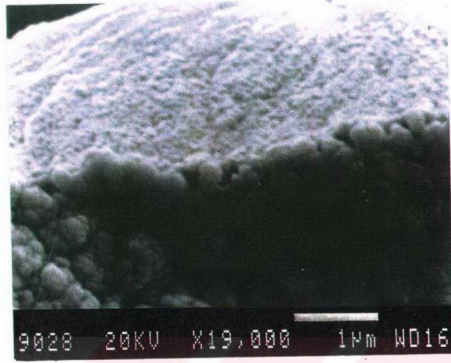
Elektrokimyasal proses sonunda ; $A + B + C \rightarrow$ Kompozit madde



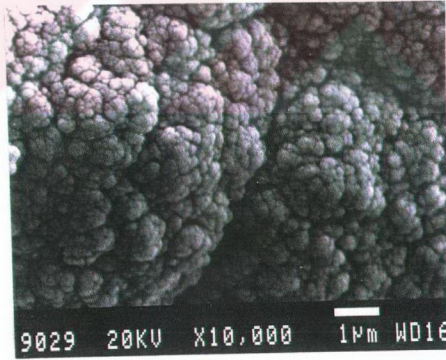
Şekil 15 : PAA % 8,54 + PP % 91,46 numunenin üst yüzey bağlantılı kırık yüzeyinde, tane morfolojisi



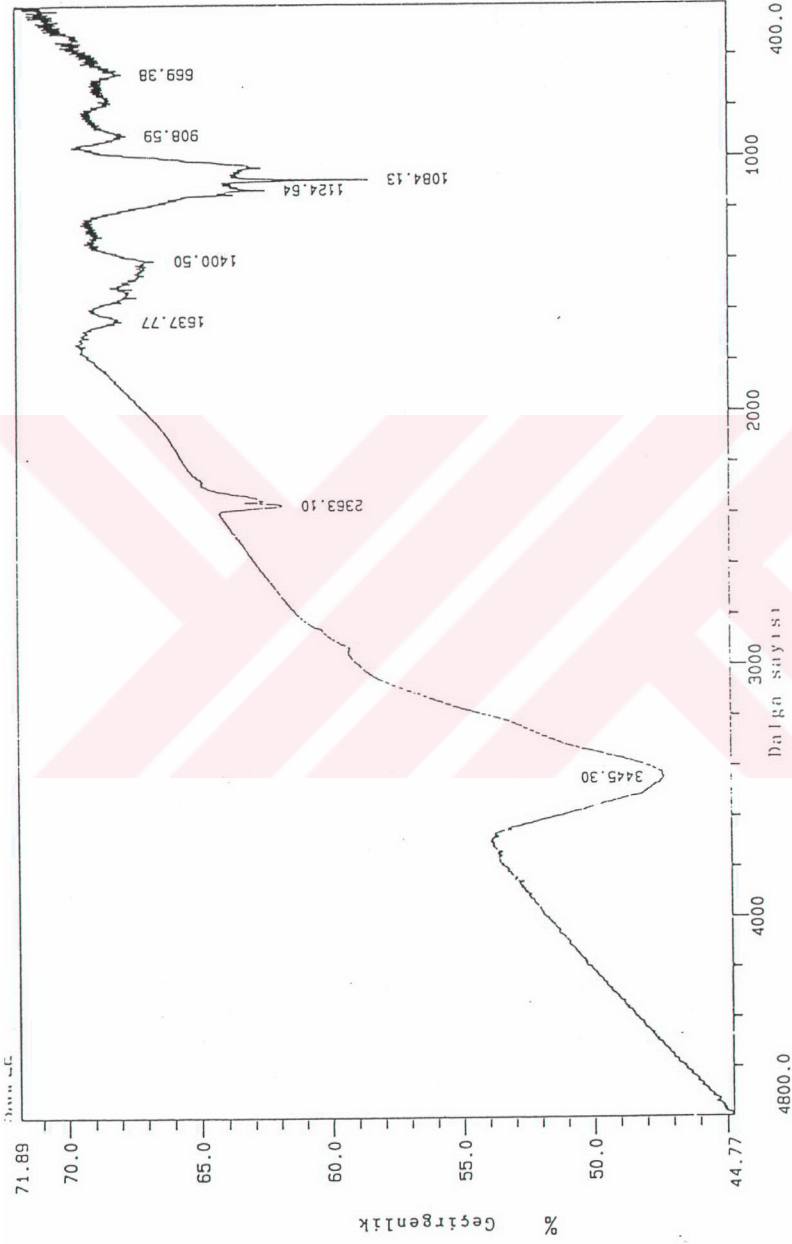
Şekil 16 : PAA %8,54 +PP % 91,46 numunenin yüzey topografyası ve tane morfolojisi: "kümeleşmiş-kürecikli" taneler arası ikinci tane (T)



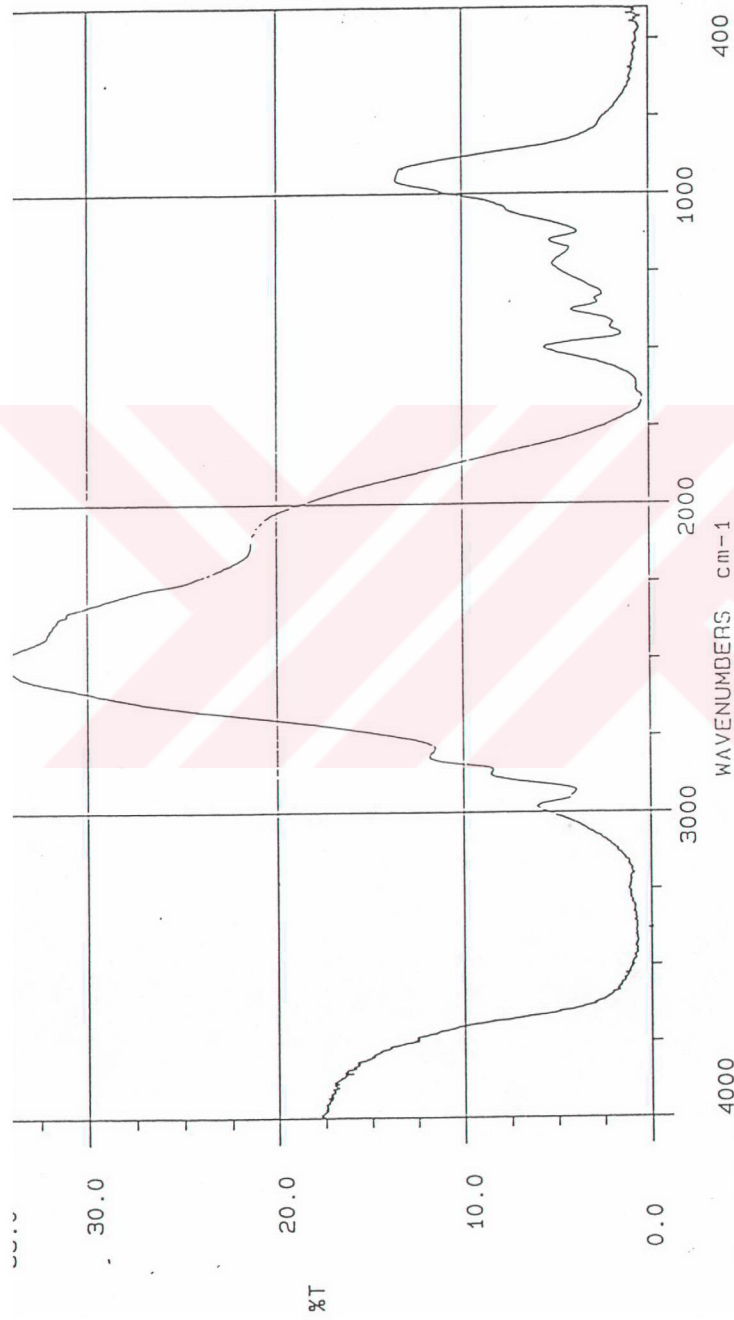
Şekil 17 : PAA % 40 +PP %60numunenin üst yüzey bağlantılı kırık yüzeyinde tane morfolojisi



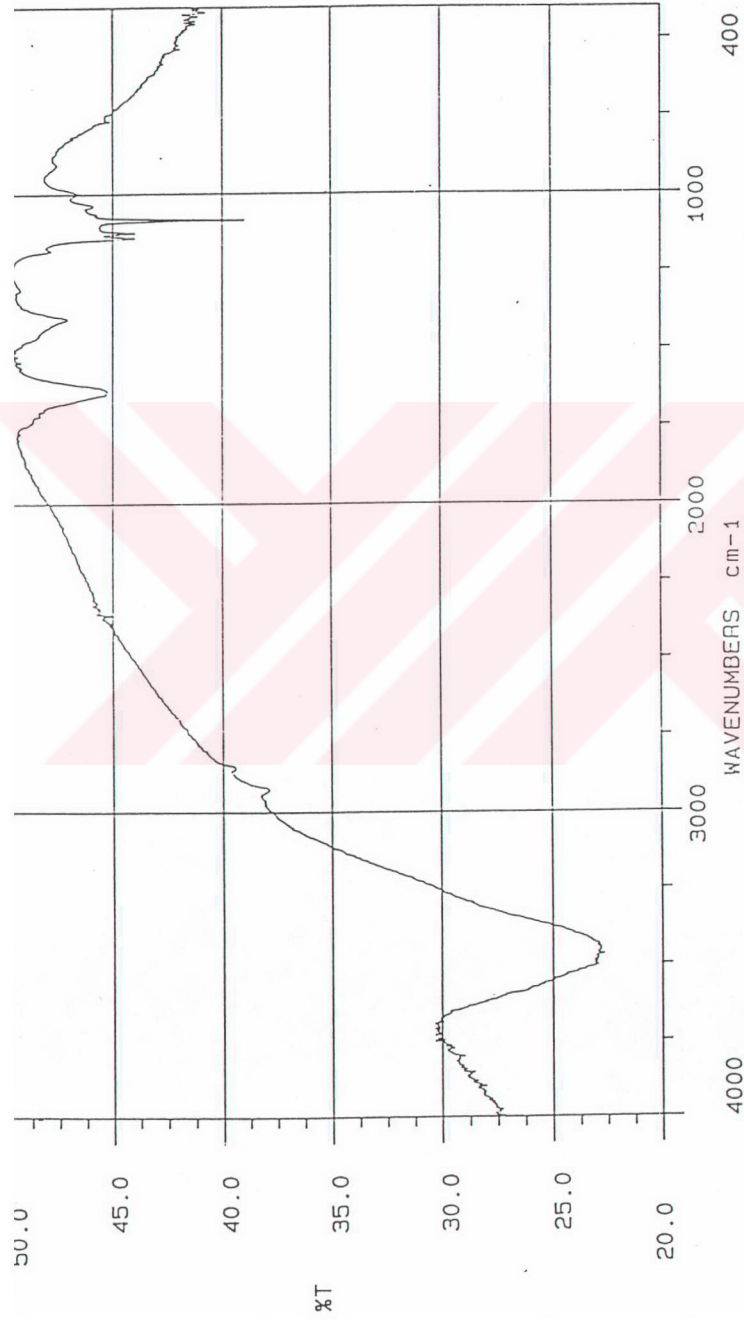
Şekil 18 : PAA % 40 + PP % 60 numunenin yüzey topografyası ve tane morfolojisi : "kümeleşmiş-kürecikli"



Şekil 19: PP'nin KBr ile alınan IR'si



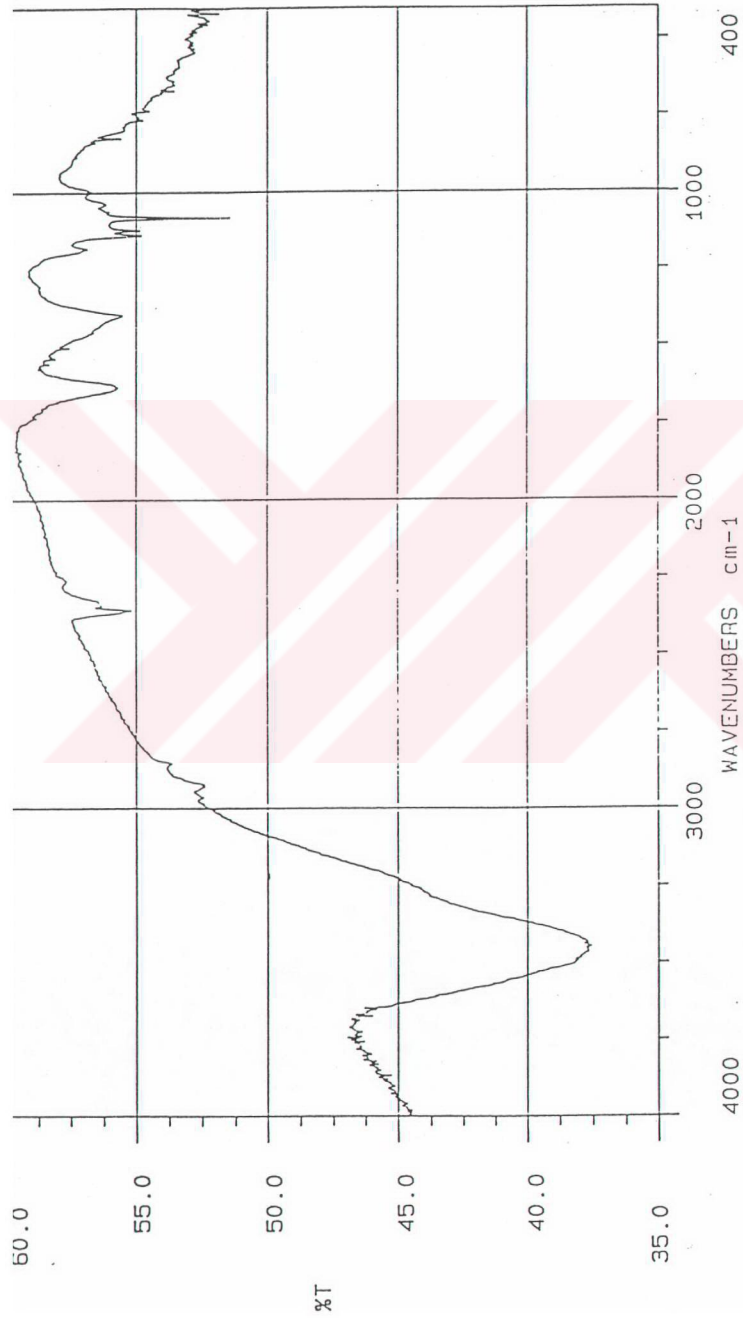
Şekil 20 : PAA'nın KBr ile alınan IR'si



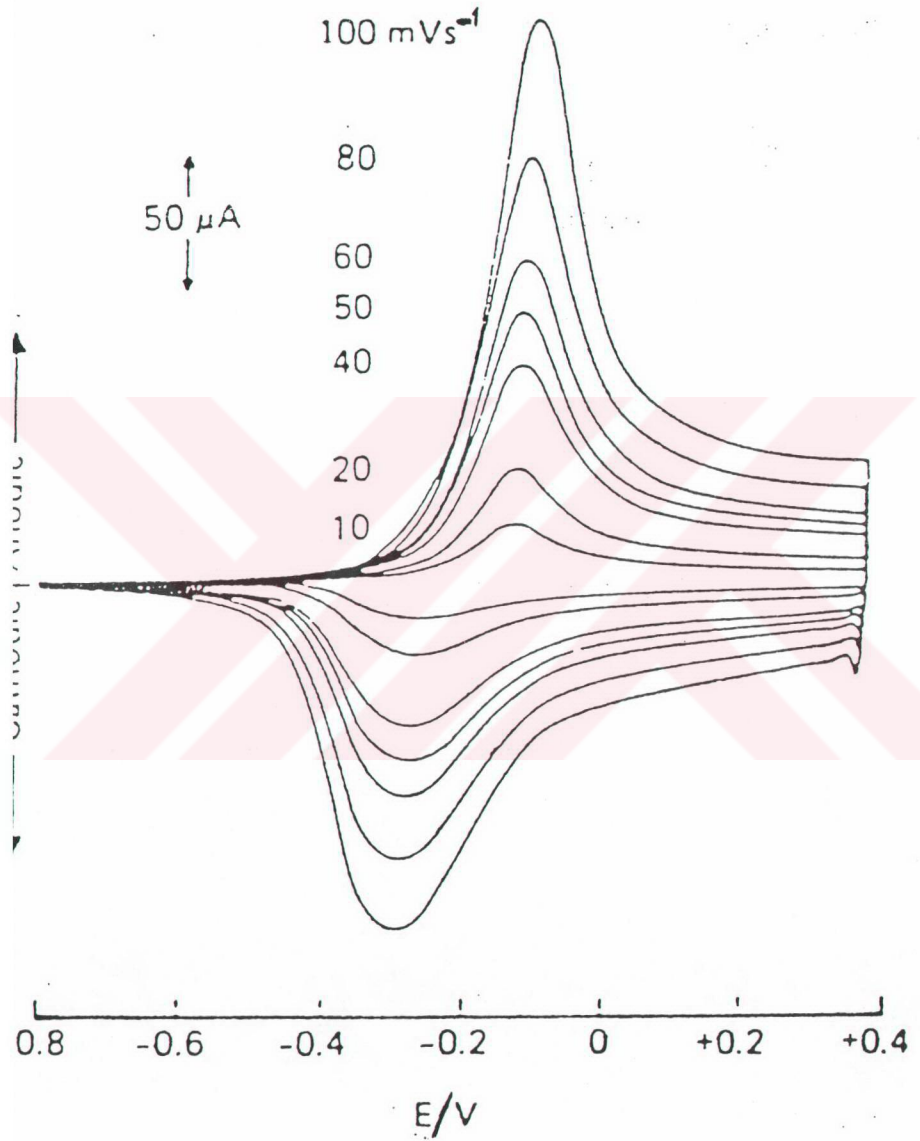
Şekil 21 : % 8,54 PAA + % 91,46 PP filminin KBr ile alınan IR'si



Şekil 22 : % 27 PAA + % 73 PP filminin KBr ile alınan IR'si



Şekil 23 : % 56 PAA + % 44 PP filminin KBr ile alınan IR'si



Şekil 24 : 0,1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ Çözeltisinde Pirof'un Siklovoltamogramı

KAYNAKLAR

- 1- Diaz, A.F., Vasquez Vallejo, J.M., 1981, IBM J.Res.Dev., 25:42.
- 2- Şenvar, C., 1986, Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- 3- Berkem, A.R., 1993, Elektrokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 3764, İstanbul.
- 4- Waltman, R.J., 1986, "Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology", J.Chem:76.
- 5- Bjorklund, R.B., Lundström, I., 1984, J.Electron.Mat., 13:21.
- 6- Pişkin, E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, Hacettepe Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü, İstanbul.
- 7- Baizer, M.M., 1973, Organic Electrochemistry, An Introduction and a Guide, 106:948.
- 8- Hulbert, M.H., Shain, I., 1970, Anal.Chem., 42, 162.
- 9- Kanazawa, K.K., Diaz, A.F., Geis, R.H., Gill, D.W., Kwak, J.F., Logan, J.A., Rabolt, J.F. and Street, G.B., 1979, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 854.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi : 03.03.1965
Doğum Yeri : Adana
Orta Öğrenimi : Yavuzlar İlk-Orta Okulu Adana (1971-1979)
Lise Öğrenimi : Ticaret Lisesi Adana (1979-1982)
Yüksek Öğrenimi : Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü (1985-1991)