

68900

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PIROL'ÜN AKRİLİK ASİT İLE KOPOLİMERİZASYONU

68900

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Hale Ayşe ERDEM

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 6 Haziran 1997

Tezin Savunulduğu Tarih :23 Haziran 1997

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sezai SARAÇ

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Niyazi BIÇAK

Prof. Dr. Yusuf YAĞCI



HAZİRAN 1997

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince beni yönlendiren, ufkumu genişletip yeni bir bakış açısı kazandıran, çalışmalarım da her türlü olanağı sağlayan, bilimsel ve manevi yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr .A. Sezai SARAÇ'a, çalışmalarımın her aşamasında büyük yardım gördüğüm, manevi açıdan her an yanımda olan Sayın Yar. Doç. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU'na ve Sayın Dr. Esmâ SEZER'e, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'ndaki diğer arkadaşlarıma ve hocalarıma sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak da tüm öğrenim hayatım boyunca bana destek olan aileme teşekkür ederim.

HAZİRAN 1997

Hale.A.ERDEM

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM	3
2.1 .Pirol	3
2.2 .Polipirol	6
2.3 Pirolün Polimerizasyonu	8
2.3.1. Pirolün Yükseltgen Polimerizasyonu	8
2.3.2. Pirolün Elektrokimyasal Polimerizasyonu	10
2.3.3. Pirolün Kimyasal ve Elektrokimyasal Polimerizasyonunun Mekanizması	12
2.4. Pirolün Kopolimerleri	18
2.5. Pirolün Uygulama Alanları	19
2.6. Polielektrolitler Hakkında Genel Bilgi	21
2.7. Akrilik Asit Polimerizasyonu	24
2.8. Akrilik Asidin Kullanım Alanları	26
2.9. Kopolimerizasyon	26
2.10. Kopolimerizasyon Denklemi	27
2.11. Monomer Reaktivlik Oranlarının Bulunması	30
2.12. Seryum (IV) Tuzları ve Seryum (IV) Tuzlarının Oksidasyon Potansiyelleri	30
BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM	33
3.1.Kullanılan Maddeler	33
3.2.Kullanılan Aletler	33
3.2.1 Spektrofotometrik Ölçümler İçin Kullanılan Aletler	33

3.2.2Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Aletler	33
3.2.3 Polimerin Sentezi	34
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	35
4.1.Polimerlerin Çözünen Kısımlarının Spektroskopik Yöntemlerle Değerlendirilmesi	35
4.1.1.Seryum (IV) Sülfat ve Seryum (IV) Amonyum Nitrat Başlatıcısı Seçimi	35
4.1.2.Akrilik Asidin Seryum (IV) İle Reaksiyonu	36
4.1.3.Kopolimerizasyon İçin Oksidasyon Potansiyelinin Belirlenmesi Ve Döngülü Voltamogram Ölçümleri	36
4.1.4.Akrilik Asit Konsantrasyonunun Etkisi	40
4.1.5.H ₂ SO ₄ Konsantrasyonunun Etkisi	43
4.1.6.Pirol Konsantrasyonunun Etkisi	46
4.1.7. .Seryum (IV) Sülfat Konsantrasyonunun Etkisi	46
4.1.8. Bileşenlerin İlave Sırasının Etkisi	48
4.1.9. Polimerizasyon Verimine Sıcaklığın Etkisi	49
4.1.10. Akrilik Asit Yerine Poliakrilik Asit Kullanımı	54
4.1.11. İletkenlik Ve pH Değerlerinin İncelenmesi	56
4.2. Polimerlerin Çözünmeyen Kısımlarının Spektrofotometrik Yöntemle Belirlenmesi	64
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	72

- Şekil 4.1.** Sabit Akrilik Asit (3M) ve Pirol (0.007M) konsantrasyonlarında kullanılan farklı başlatıcılara göre UV-Visible Spektrumları 36
a- Seryum (IV) Sülfat (CS)
b- Seryum(IV) Amonyum Nitrat (CAN)
- Şekil 4.2** Monomerlerin ve kopolimerin anodik polarizasyon eğrileri 37
a-Akrilik Asit (3M)
b-Pirol (0.007M)
c-Akrilik Asit (3M) + Pirol (0.007M)
- Şekil 4.3.**Pirol-Akrilik asit kopolimerizasyonunun döngülü voltamogramları 39
a-0.25M H₂SO₄
b-0.25M H₂SO₄ + 3M Akrilik asit
c-0.25M H₂SO₄ + 3M Akrilik asit + 0.007M Pirol (başlangıçta)
d-0.25M H₂SO₄ + 3M Akrilik asit + 0.007M Pirol (reaksiyon sonunda)
- Şekil 4.4** Değişen Akrilik Asit konsantrasyonunun absorbansa etkisi 40
a-3.0 M Akrilik Asit + 0.007 M Pirol + 1.23x10⁻³ M Seryum (IV) Sülfat
b-0.3 M Akrilik Asit + 0.007 M Pirol + 1.23x10⁻³ M Seryum (IV) Sülfat
c-0.03 M Akrilik Asit + 0.007 M Pirol + 1.23x10⁻³ M Seryum (IV) Sülfat
d-1.5 M Akrilik Asit + 0.007 M Pirol + 1.23x10⁻³ M Seryum (IV) Sülfat
T=20°C ve t=1 gün sonra
- Şekil 4.5** Sabit [Py] ve [CS] konsantrasyonlarında değişen [AA] konsantrasyonuna göre absorbansın değişimi 41
[Py] =0.007 M [CS] =1.23x10⁻³M
T = 20°C
- Şekil 4.6** Farklı Akrilik Asit ortamlarında ortama ilave edilen H₂SO₄'in etkisi 42
a-0.3 M AA + 0.007 M Py + 1.23x10⁻³ M CS (IV) + 0.25M H₂SO₄
b-1.5 M AA + 0.007 M Py + 1.23x10⁻³ M CS (IV) + 0.25M H₂SO₄
c-3.0 M AA + 0.007 M Py + 1.23x10⁻³ M CS (IV) + 0.25M H₂SO₄
T=50°C ve t=1 saat sonra
- Şekil 4.7** H₂SO₄ konsantrasyonunun değişik şartlarda UV-Visible spektrumuna etkisi 44
a-3.0 M AA + 0.007 M Py + 1.23x10⁻³ M CS (IV)
b-3.0 M AA + 0.007 M Py + 1.23x10⁻³ M CS (IV) + 0.25M H₂SO₄
c-0.007 M Py + 1.23x10⁻³ M CS (IV) + 0.25M H₂SO₄
d-0.007 M Py + 1.23x10⁻³ M CS (IV) + 3.25M H₂SO₄

- Şekil 4.8.** Sabit Akrilik asit, pirol ve seryum (IV) sülfat konsantrasyonlarında değişen H_2SO_4 konsantrasyonunun absorbansa etkisi 45
- | | | | | | |
|------|---|-------------------------|------|---|---------|
| [AA] | = | 3.00M | [Py] | = | 0.007 M |
| [CS] | = | $1.23 \times 10^{-3} M$ | T | = | 20°C |
- Şekil 4.9** Değişen pirol konsantrasyonuna göre $\lambda=550nm$ ve $\lambda=465nm$ 'deki absorbans değişimleri 47
- Şekil 4.10** Sabit Akrilik Asit (3M) ve Pirol konsantrasyonunda değişen Seryum(IV) Sülfat (CS) konsantrasyonunun absorbansa etkisi 48
- T=20°C ve t =1 gün sonra
- a-3.0 M AA + 0.007 M Py + 1.23×10^{-3} M CS (IV)
- b-3.0 M AA + 0.007 M Py + 2.46×10^{-3} M CS (IV)
- c-3.0 M AA + 0.007 M Py + 9.22×10^{-4} M CS (IV)
- d-3.0 M AA + 0.007 M Py + 1.23×10^{-4} M CS (IV)
- Şekil 4.11** Sabit Akrilik Asit, Pirol, Seryum (IV) Sülfat konsantrasyonlarında ve sabit sıcaklıkta absorbansın zamanla değişimi 50
- | | | | | | |
|------|---|-------------------------|------|---|---------|
| [AA] | = | 3 M | [Py] | = | 0.007 M |
| [CS] | = | $1.23 \times 10^{-3} M$ | T | = | 50°C |
- Şekil 4.12** Sabit akrilik asit (3M), pirol (0.007M), seryum sülfat (1.23×10^{-3}) konsantrasyonlarında sıcaklığın absorbansa etkisi , t =2 saat 52
- a-T=50°C
- b-T=20°C
- Şekil 4.13** Pirol-Seryum (IV) Sülfat ve H_2SO_4 ile polimerizasyon sırasında absorbansın değişimi 52
- | | | | | | |
|---------------|---|---------|------|---|-------------------------|
| [Py] | = | 0.007 M | [CS] | = | $1.23 \times 10^{-3} M$ |
| [H_2SO_4] | = | 0.25 M | T | = | 50°C |
- Şekil 4.14** Sabit Akrilik Asit, Pirol, Seryum (IV) Sülfat konsantrasyonlarında ve sabit sıcaklıkta UV-Visible spektrumunun zamanla değişimi 53
- | | | | | | |
|------|---|-------------------------|------|---|---------|
| [AA] | = | 3 M | [Py] | = | 0.007 M |
| [CS] | = | $1.23 \times 10^{-3} M$ | T | = | 50°C |
- Şekil 4.15.** Sabit Akrilik Asit, Pirol, Seryum (IV) Sülfat, H_2SO_4 konsantrasyonlarında ve sabit sıcaklıkta UV-Visible spektrumunun zamanla değişimi 54
- | | | | | | |
|------|---|-------------------------|---------------|---|--------|
| [AA] | = | 3 M | [H_2SO_4] | = | 0.25 M |
| [CS] | = | $1.23 \times 10^{-3} M$ | T | = | 50°C |
| [Py] | = | 0.007 M | | | |
- Şekil 4.16.** Sabit Pirol ve Seryum (IV) Sülfat konsantrasyonlarında ortama ilave edilen sabit konsantrasyondaki Akrilik Asit veya Poliakrilik Asitin UV-Visible spektrumuna etkisi T=20°C 55
- | | | | | | | | | |
|---------|---|-----|------|---|---------|------|---|-------------------------|
| a-[AA] | = | 3 M | [Py] | = | 0.007 M | [CS] | = | $1.23 \times 10^{-3} M$ |
| b-[PAA] | = | 3 M | [Py] | = | 0.007 M | [CS] | = | $1.23 \times 10^{-3} M$ |

Şekil 4.17 Reaksiyon karışımlarının absorbands spektrumları. İlk konsantrasyonlar (mol.dm ⁻³)	55
(a)-0.03 PAA (ve 0.03PAA+0.0217 Py karışımı)	
(b)-0.03 PAA+0.0217 Py ve 0.00167 CAN(10kez seyreltilmiş çözelti)	
(c)-0.03 PAA+0.0217 Py ve 0.00167 CAN (seyreltilmemiş çözelti)	
Şekil 4.18. Pirol, Akrilik Asit, Seryum (IV) Sülfat ve H ₂ SO ₄ kopolimerizasyonunun zamanla iletkenlik ve absorbands (λ=465 nm) değişimi	58
[AA] = 0.03 M [Py] = 0.007 M	
[H ₂ SO ₄] = 0.25 M [CS] = 1.23x10 ⁻³ M	
T = 50°C	
Şekil 4.19. Pirol, Akrilik Asit, Seryum (IV) Sülfat ve H ₂ SO ₄ kopolimerizasyonunun zamanla iletkenlik ve pH değişimi	59
[AA] = 0.3 M [Py] = 0.007 M	
[H ₂ SO ₄] = 0.25 M [CS] = 1.23x10 ⁻³ M	
T = 50 °C	
Şekil 4.20 Pirol, Akrilik Asit, Seryum (IV) Sülfat ve H ₂ SO ₄ kopolimerizasyonunun zamanla pH ve iletkenlik değişimi	60
[AA] = 1.5 M [Py] = 0.007 M	
[H ₂ SO ₄] = 0.25 M [CS] = 1.23x10 ⁻³ M	
T = 50°C	
Şekil4.21. Sabit Pirol, Akrilik Asit, Seryum (IV) Sülfat ve H ₂ SO ₄ ortamında λ=465nm'deki absorbands değişimi T = 50°C	61
□-AA(0.3 M) +Py(0.007 M)+H ₂ SO ₄ (0.25 M) + CS (1.23x10 ⁻³ M)	
Δ- AA(1.5 M) +Py(0.007 M)+H ₂ SO ₄ (0.25 M) + CS (1.23x10 ⁻³ M)	
Şekil 4.22. Pirol, Akrilik Asit ve Seryum (IV) Sülfat kopolimerizasyonunun zamanla pH ve iletkenlik değişimi	62
[AA] = 0.3 M [Py] = 0.0007 M	
[CS] = 1.23x10 ⁻⁴ M T = 50°C	
Şekil 4.23. Pirol, Poliakrilik Asit ve Seryum (IV) Sülfat kopolimerizasyonunun zamanla pH ve iletkenlik değişimi	63
[PAA] = 0.3 M [Py] = 0.0007 M	
[CS] = 1.23x10 ⁻⁴ M T = 50°C	
Şekil 4.24. Çözünmeyen kopolimerlerin FT-IR spektrumları	65
1-Polipirol	
2-Poliakrilik Asit	
3-Polipirol-Poliakrilik Asit Fiziksel Karışımı	
4-Pirol-Akrilik Asit-Seryum (IV) Sülfat Kopolimeri	
5-Pirol-Akrilik Asit-Seryum (IV) Amonyum Nitrat Kopolimeri	

TABLO LİSTESİ**Sayfa No**

Tablo 2.1- İletken Polimerlerin İletkenlikleri	7
Tablo 2.2- Çeşitli oksidanlarla hazırlanan Ppy'ün iletkenlik değerleri	8
Tablo 2.3- Seryum iyonlarının değişik asit ortamında indirgeme potansiyelleri	31
Tablo 4.1- Sabit Akrilik Asit (3M) ve Pirol (0.007M) konsantrasyonunda kullanılan başlatıcıya göre UV-Visible absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler	35
Tablo 4.2- Sabit Pirol (0.007M), H ₂ SO ₄ (0.25M) ve Seryum (IV) Sülfat konsantrasyonlarında değişen Akrilik Asit konsantrasyonuna göre UV-Visible spektrumundaki değişimler T = 20 °C ve t = 1 gün	43
Tablo 4.3- Sabit Akrilik Asit (3M) ve Seryum (IV) Sülfat (1.23x10 ⁻³ M) konsantrasyonlarında ,Pirol konsantrasyonu değişiminin absorbansa etkisi T = 20 °C ve t = 1 gün sonra	46
Tablo 4.4- Akrilik Asit-Pirol ve Seryum (IV) Sülfat kopolimerizasyonunda sabit sıcaklıkta absorbansın zamanla değişimi [AA] = 3M [Py] = 0.007M [CS] = 1.23x10 ⁻³ M T = 50 °C	51

ÖZET

Bu çalışmada seryum (IV) tuzları başlatıcı olarak kullanılarak, H_2SO_4 içeren ve H_2SO_4 içermeyen ortamlarda akrilik asit (AA) -pirol (Py) kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın, akrilik asit, seryum (IV) sülfat, pirol ve H_2SO_4 konsantrasyonlarının kopolimerizasyon üzerindeki etkisi UV-Visible spektrofotometresiyle, çöken kısımların yapısı fiziksel karışım, tek başına poliakrilik asit ve tek başına polipirol ile karşılaştırmalı olarak FT-IR spektrofotometresiyle incelenmiştir.

Ayrıca bu polimerizasyon poliakrilik asit kullanılarak da denenmiş, poliakrilik asit kullanılması durumunda akrilik asit monomerinin kullanımına göre farklı sonuçlar gözlenmiştir. Poliakrilik asit ile yapılan çalışmaların matris üzerinden gerçekleştiği bilinmektedir. Bu sonuç monomer kullanıldığında elde edilen ürünün matris polimerizasyon ürünü olmadığını gösterir niteliktedir.

Polimerizasyonun ilerleme süreci ve kinetiği UV-Visible absorpsiyon spektrofotometresiyle incelenmiştir. Bunun sonucunda reaksiyon süresinin sıcaklığa bağlı olarak kısaldığı ve konsantrasyonlara bağlı olduğu görülmüştür. Ayrıca reaksiyon hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Reaksiyon iletkenlik, pH ve döngülü voltamogram ile izlenmiş, elde edilen bulgulardan reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Bütün bu deneysel çalışmalar sonucunda :

- Seryum (IV) sülfat başlatıcısının, seryum (IV) amonyum nitrat başlatıcısına göre reaksiyonu hızlandırdığı,
- Akrilik asit-pirol konsantrasyonu oranı belirli bir değere ulaştıktan sonra kopolimerizasyonun gerçekleştiği,
- Sıcaklığın kopolimerizasyon hızını oldukça arttırdığı,
- Ortamda H_2SO_4 bulunduğunda oligomer ve kopolimer oluşum hızlarının hemen hemen aynı olduğu gözlenmiştir.

SUMMARY

OXIDATIVE POLYMERIZATION OF PYRROLE WITH ACRYLIC ACID

Electrically conducting polymers made from heterocyclic monomers have been the subject of much research in recent years. Polypyrrole has received considerable interest, partly because it can be prepared both electrochemically and by chemical oxidation with mild oxidative transition metal ions and partly because of its relatively good stability oxidised form. But it is hard and brittle, and these poor mechanical properties greatly restrict its potential for applications in batteries. Polymerization of a conducting polymer inside an insulating host matrix is used to improve the mechanical properties of polypyrrole.

Conducting polymers have novel electrical and optical properties that are potentially usefull for applications in electroluminescence display, rechargeable batteries, electrochromic windows, chemical sensors, electromagnetic shielding and antielectrostatic films. One of the problems is that conducting polymers are difficult to be solubilized in any solvent because of their delocalized π -electronic structures which are the very same molecular characteristics that gives rise to their novel optical and electronic properties necessary for device applications .

Polymerization conditions in aqueous solution at concentrations of 25% or less were effective. Polymerization of more concentrated solutions or of undiluted monomer is not recommended because the high heat content of polymerization makes polymerization difficult to control and produces insoluble polymer The polymerization of undiluted monomer is hazardous.

Aqueous solutions of acrylic and methacrylic acids can be polymerized in the presence of a peroxydisulfate initiator at 90-100°C. If methacrylic acid is used, the polyacid precipitates at the temperature of polymerization but goes into solution again at lower temperatures. When acrylic acid is used the polymerization solution remains homogeneous.

The use of redox initiators, especially at low temperatures, requires efficient purging of solvent and apparatus with nitrogen or other inert gas to remove molecular oxygen, which inactivates the initiator. The polymers can be used as aqueous solutions or they can be dried to flaky white solids. It is advisable to allow at least 5% moisture to remain in the dried polymer to facilitate re-solution. Preparations which dissolve instantaneously can be made by freeze-drying.

Attempt have been made to copolymerize different kinds of heterocyclic compound with the aim of improving the properties of the resulting copolymers. For this purpose pyrrole was copolymerized with acrylic acid due to mechanical properties of its homopolymer which is better then pyrrole.

Although the presence of some literature on the electrochemical copolymerization of pyrrole with substituted carbazole and substituted pyrrole, in literature copolymerization with acrylic acid by using ceric salts is not known in literature.

In this thesis, oxidative copolymerization of acrylic acid with pyrrole by using ceric salts in water were studied. The effect of monomers, metal ion, sulphuric acid concentration, temperature, addition order of components and type of cerium (IV) salts were investigated.

Depending on relative concentration of pyrrole, acrylic acid and ceric salts different type precipitate is formed. After the filtration colored solution was investigated by UV-Visible spectrophotometer as well as pH and conductivity measurements. The precipitation was investigated by FT-IR spectrophotometer and elemental analysis.

Pyrrole concentration was varied in the range 0.0035M-3.00M with fixed concentrations of other parameters. As the amount of the pyrrole increased the properties of polymer became to closer homopolymer of pyrrole.

Acrylic acid concentration was varied from 0.03M to 3M, whereas all the other parameters remained constant. The observation of UV-Visible absorption peak only occurs at certain acrylic acid concentration. Below this concentration it seems acrylic acid does not incorporate to the copolymer structure.

The effects of ceric salts on the copolymerization was examined varying the cerium (IV) salts concentration in the range of $1.23 \cdot 10^{-4}$ M- $2.46 \cdot 10^{-3}$ M, whereas all the other parameters remained constant. The absorbance of the peak which corresponds to copolymerization of pyrrole and acrylic acid increases with increasing cerium (IV) salts concentration, up to $1.23 \cdot 10^{-3}$ M but after this certain concentration the absorbance remained constant.

In addition to these results polymerization performed in the presence and absence of acrylic acid and reactions were followed by UV-Visible measurements (Figure 1).

In the absence of acrylic acid only one maximum absorbance at $\lambda=464$ nm corresponding to oligomer formation of pyrrole was observed (Figure 1-a).

While in the presence of acrylic acid in addition to peak at $\lambda=464$ nm, a new peak at $\lambda=593$ nm attributed to copolymer formation between acrylic acid and pyrrole was also observed (Figure 1-b)

When H_2SO_4 was added in this medium (i.e. pyrrole- acrylic acid- cerium (IV) sulphate[CS]) absorbance of two peaks ($\lambda=464$ nm and $\lambda=593$ nm) became almost equal, which means rate of oligomer and copolymer formation is the same in the presence of H_2SO_4 (Figure 1-c).

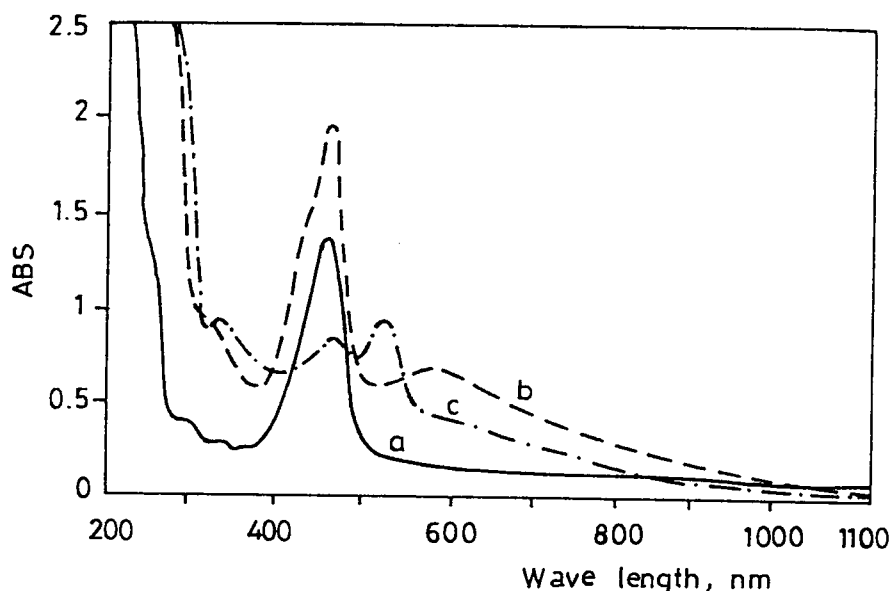


Figure-1 Oligomer formation of pyrrole in the presence and absence of acrylic acid

a-)	[Py]	=0.007M	[CS(IV)]	= 1.23×10^{-3}
	[H ₂ SO ₄]	=0.25M	Temperature	=20°C
			t	=1 day
b-)	[Py]	=0.007M	[CS(IV)]	= 1.23×10^{-3}
	[AA]	=3.00M	Temperature	=20°C
			t	=1 day
c-)	[Py]	=0.007M	[CS(IV)]	= 1.23×10^{-3}
	[H ₂ SO ₄]	=0.25M	Temperature	=20°C
	[AA]	=3.00M	t	=1 day

During the reaction change in conductivity and pH was followed by time in the presence of acrylic acid (Figure 2) and results were compared in the case of polyacrylic acid (Figure 3).

In the case of acrylic acid, pH decrease while the conductivity increase with time. Polymerization of pyrrole begins with the oxidation of monomer to cation radicals reacting further with the formation of polymeric bond between the pyrrole or acrylic acid. At the same time H^+ ions are split off, which cause increase in pH and decrease in conductivity (Figure 2).

On the other hand in the case of PAA change in pH and conductivity shows different profile than acrylic acid case of polyacrylic acid change in pH and conductivity shows different profile than acrylic acid case (Figure 3).

This result supports the idea that while in the case of monomer copolymer formation occurs and in the case of polymerization goes through matrix.

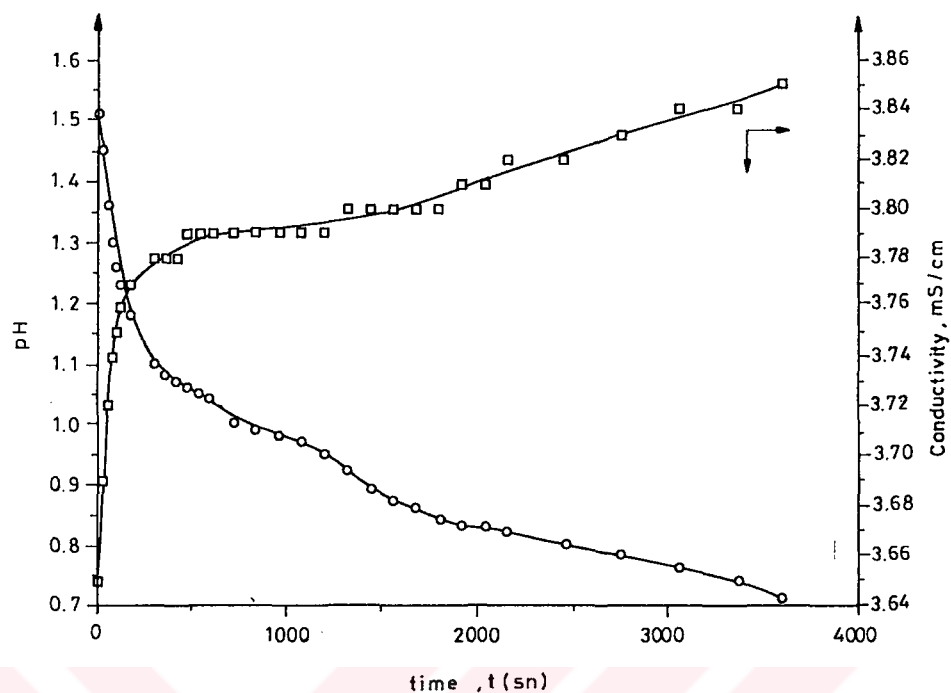


Figure-2 Pyrrole, acrylic acid and cerium (IV) sulphate copolymerization change in conductivity and pH by time

[AA] = 0.3M [Py] = 0.0007M
 [CS] = 1.23×10^{-4} M Temperature = 50°C

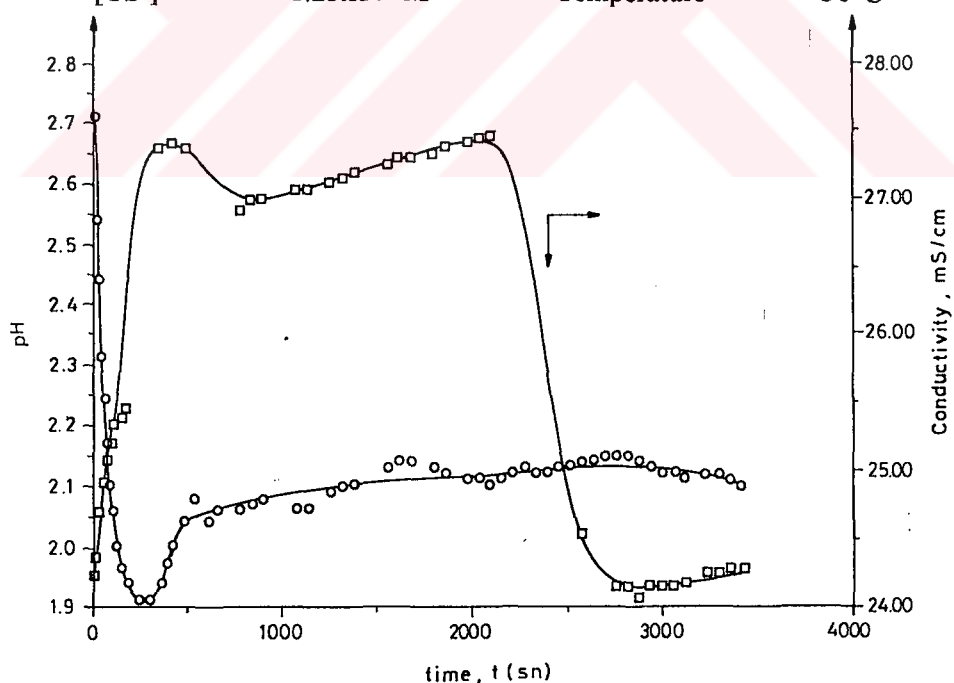


Figure 3- Pyrrole, acrylic acid and cerium(IV) sulphate copolymerization change in conductivity and pH by time

[PAA] = 0.3M [Py] = 0.0007M
 [CS] = 1.23×10^{-4} M Temperature = 50°C

In conclusion at a certain concentrations of pyrrole ,acrylic acid, ceric salts and sulphuric acid copolymer formation occurs between pyrrole and acrylic acid in solution in addition to precipitated form.

In the case of electrochemical copolymerization of pyrrole and acrylic acid, copolymer film occurs on the electrode surface. Mother liquere remains clear, showing that copolymerization reaction occurs at only electrode surface unlike the chemical polymerization in which both soluble and insoluble products can be obtained.



BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Polipirol iletken polimerler arasında sentezinin kolaylığı, çevresel kararlılığı ve yüksek iletkenliği ile üzerinde en çok çalışılan polimer haline gelmiştir. İlk elektrokimyasal sentezinin yapıldığı 1961 yılından beri çözünmeyen pirol siyahı olarak bilinen polipirol hiçbir ortamda çözünmediğinden bilinen yöntemlerle karakterize edilememiştir. Ancak son yıllarda matris polimerizasyonu pirolün suda çözünür halde polimer-polimer yada polimer-metal-polimer komplekslerinin elde edilmesine ve dolayısıyla polimerizasyonun örneğin UV-Visible spektrofotometresiyle izlenmesine olanak tanımıştır.

Pirolün diğer iletken polimerlerle (tiyofen, süstitüe karbazol ve piroller) kopolimerizasyonu literatürde bilinmektedir. Bu çalışmalarda monomerlerin seçimi tesadüfi değildir, oksidasyon potansiyelleri karşılaştırılabilir olduğu için seçilmiştir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda pirolün akrilik asitle kopolimerizasyonu bilinmemektedir.

Bu çalışmada ilk kez pirolün akrilik asit monomeri ile sulu ortamda kimyasal olarak kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Akrilik asidin oksidasyon potansiyeli de pirolün oksidasyon potansiyelinden farklıdır. Reaksiyon hızlarının eşit düzeye getirilmesi için Py / AA mol oranları değiştirilerek kopolimer için uygun şartlar belirlenmiştir. Çeşitli etmenlerin (sıcaklık, zaman, yükseltgen konsantrasyonu, asit konsantrasyonu) reaksiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Çözünen kopolimerizasyon ürününün spektrofotometrik olarak incelenmesi pirolün oligomerizasyon hızının şartlara bağlı olarak değişiminin takip edilmesine olanak sağlamıştır.

Ayrıca bu çalışma pirol halkasının canlı mekanizmasında değişik bulunduğu durumlarda karıştırılabilir, fiziksel özellikler elde edilmesine yönelik bir katkı da sağlamaktadır.

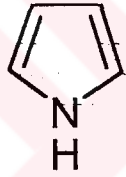


BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

2.1.Pirol

Heterosiklik bir bileşik halka yapısında bir veya daha fazla heteroatom (N, P, O, As, S, Se, Te, v.s.) içerir. Beş ve altılı halkalar en yüksek kararlılığa sahiptirler.

Pirol , furan ve tiyofen beşli aromatik halkaya sahip üç bileşiktir:



Pirol



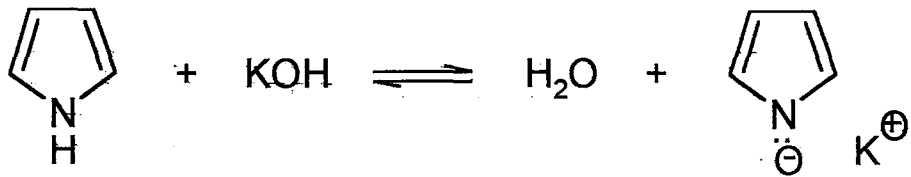
Furan



Tiyofen

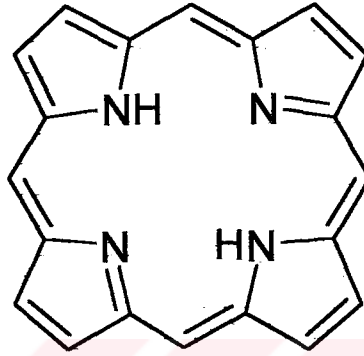
Bu bileşikler sırasıyla, doymamış bir sekonder amin, eter ve tioeter ve konjugedienlerin özelliklerine sahip olmalıdır. Ancak pirol sekonder aminlerin temel özelliklerine sahip değildir.

Pirol zayıf asidik özelliğe sahiptir ve KOH ile karıştırıldığında alkali metal tuzları oluşur:

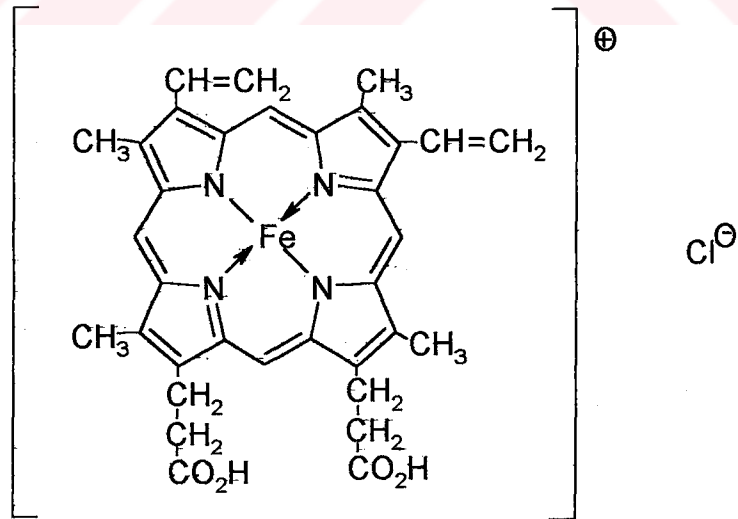


Bu asitlik pirilat anyonunun π -elektron sisteminin oldukça kararlı olmasından kaynaklanır.

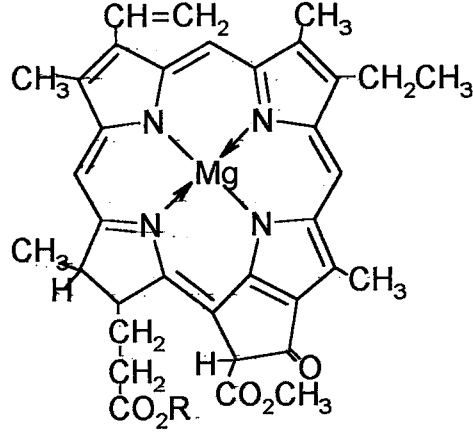
Porfin, dört pirol halkasının dört methin ($=CH-$) köprüsü ile 2,5 pozisyonunda birleştiği tamamen konjuge makrosiklik bir bileşiktir:



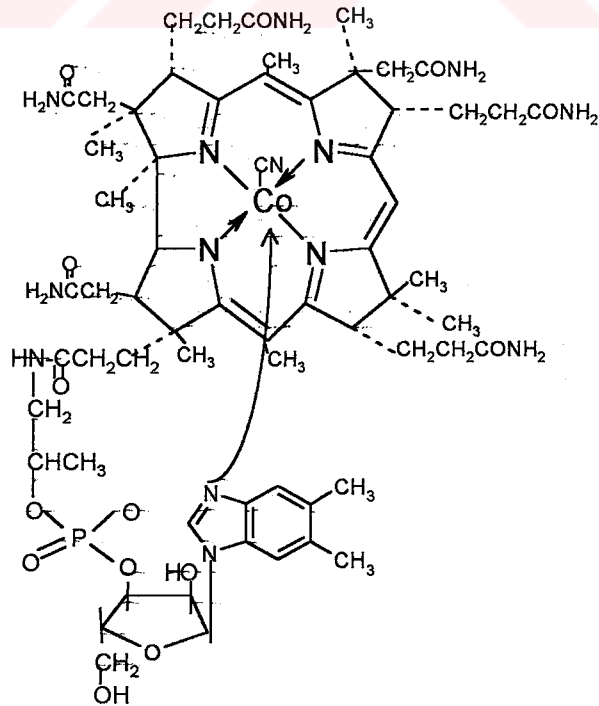
Hemoglobin, süstitüe porfinin demir şelatını içeren konjuge bir proteindir. Kana kırmızı rengini verir ve oksijeni akciğerlerden dokulara taşır. Bu konjuge proteinin sıcak asetik asitle hidrolizi hemin adı verilen bu grubu uzaklaştırır:



Klorofil, yeşil bir bitki pigmentidir. Karbonhidratların fotosentezinin başlaması için gereken güneş ışığını absorblar. Kısmen doymuş bir porfin sistemi içerir. Bu kez dört azot, magnezyum ile kompleks oluşturmuştur:

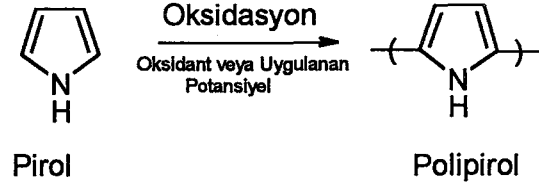


B₁₂ vitamini de konjugasyonun kısmen bozulduğu modifiye bir porfin olarak tanımlanabilir. Porfin yapısındaki bir methin grubu eksikken dört azotta Co(III) ile kompleks oluşturur:



2.2.Polipirol (PPy)

Pirolün oksidatif polimerizasyonu ilk olarak 1916 yılında hiçbir organik solventle çözünmeyen [1] ve ‘pirol siyahı’ olarak anılan amorf siyah bir toz eldesiyle sonuçlanmıştır [2] (Şema 2.1).

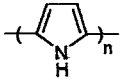
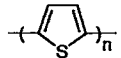
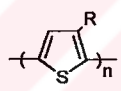
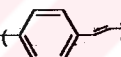
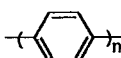
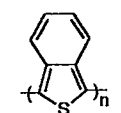
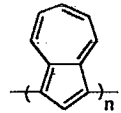
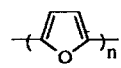
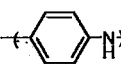


Şema 2.1 Pirolün oksidatif polimerizasyonu

Bu polimer hiçbir ortamda çözünmediği için karakterizasyonu bilinen yöntemlerle yapılamamaktadır. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ise film eldesine izin verir. Polimer filmin ya da amorf polipirol tozunun iletkenliği polimerizasyon ortamına, şartlara, dopand anyonuna vb. bağlıdır.

İletken polimerlerin iletkenlikleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir. Poliasetilen en yüksek iletkenliğe sahip olmasına rağmen havaya ve neme karşı kararlı olmadığından ticari bir polimer olarak ilk sırada yer almaz. Polipirol ve politiyofen çeşitli yollarla poliasetilenden ayrılır. Bunlar direkt olarak doplanmış halden sentezlenmiştir ve havada oldukça kararlıdır.

Tablo 2.1- İletken polimerlerin iletkenlikleri

POLİMER	YAPISI	DOPİNG MATERYALİ	YAKLAŞIK İLETKENLİĞİ (Siemens/cm)
Poliasetilen	$-(CH)_n-$	I_2, Br_2, Li, Na, AsF_5	10.000
Polipirol		BF_4^-, ClO_4^-	500-7500
Politiyofen		$BF_4^-, ClO_4^-, FeCl_4^-$	1000
Poli(3alkiltiyofen)		$BF_4^-, ClO_4^-, FeCl_4^-$	1000-10.000
Polifenilen sülfid		AsF_5	500
Polifenilenvinilen		AsF_5	10.000
Polifenilen		AsF_5, Li, K	1000
Poliiizotiyonaften		BF_4^-, ClO_4^-	50
Poliazulen		BF_4^-, ClO_4^-	1
Polifuran		BF_4^-, ClO_4^-	100
Polianilin		HCl	200

2.3.Pirolün Polimerizasyonu

2.3.1.Pirolün Yükseltgen Polimerizasyonu

Pirolün oksidanlarla polimerizasyonu bilinmektedir [3]. Uygun asit ortamında hidrojen peroksit veya permanganat gibi yükseltgenler yardımıyla oksitlenme ürünü olarak pirolün çözünmeyen siyah toz polimeri oluşur. Salman polipirol filmlerini asidik ortamda oksidan yokluğunda sentezlemiştir, ürün oldukça doymuştur ve halojen muamelesiyle iletkenlik yaklaşık 10^{-5} S/cm bulunmuştur. Bu polimerdeki pirol halkalarının doygunluğunun yüksek olması düşük iletkenliğe sebep olabilir.

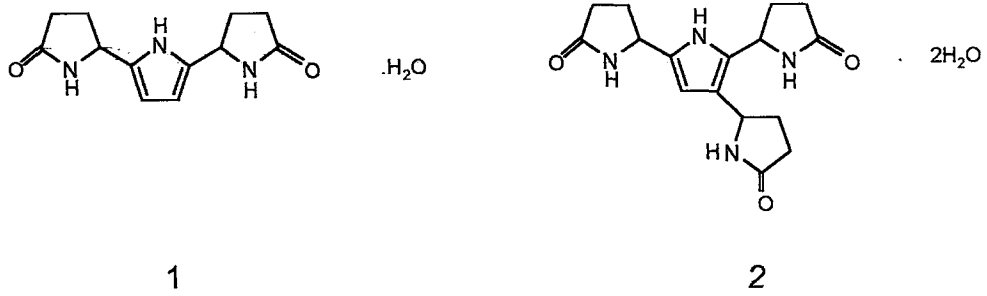
Oksidatif ürünler ve dehidrojenasyon ürünlerinin her ikisi de pirolün oksidatif polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Bu, pirolün düşük oksidatif geçiş metal iyonlarıyla oksidatif polimerleşebileceğini göstermektedir [4].Elektrokimyasal metotlarla ilk ürün her zaman polipiroldür ve nötral türler sonuç olarak izleyen redüksiyonla elde edilmiş olabilir [5].Tüm geçiş metal tuzları oksitleyici olarak kullanıldığında son ürün olarak oluşur [4].

Polipirol'ün kimyasal sentezi Fe(III) oksidanyla yani FeCl_3 ve $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ literatürde geniş olarak rapor edilmiştir [6].Çeşitli oksidanlarla hazırlanan PPy'nin iletkenlik değerleri kullanılan oksidanların E^0 değerleriyle birlikte Tablo2.2'de verilmiştir.

Tablo-2.2 .Çeşitli oksidanlarla hazırlanan PPy'nin iletkenlik değerleri

OKSİTLEYİCİ	$E^0(\text{V})$	ÜRÜN (TOZ)	$\sigma(\text{S.cm}^{-1})$
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0.36	Siyah, hızlı	10^{-1}
$\text{KMnO}_4/\text{MnO}_2$	1.70	Kahve-siyah,hızlı	10^{-7}
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1.33	Kahverengi, yavaş	10^{-10}
AgNO_3	0.80	Siyah, yavaş	10^{-1}
CuSO_4	0.16	Ürün yok	---
Fe^{3+}	~ 2.8	Siyah	10^{-5}

Fakat pirolün kimyasal oksidasyon reaksiyonlarındaki polimer ürünlerinin yapısı kati olarak bilinmemektedir. Bunu net olarak bilmek zordur, çünkü polimerler çözünmez tozdur ve bilinen metodlarla yapısı belirlenemez. Bu polimerlerin kimyasal yapısı bu reaksiyonda oluşan düşük molekül ağırlıklı ürünlerin yapısından elde edilebilir (Şema 2.2).



Şema 2.2 Reaksiyon sonucu oluşan düşük molekül ağırlıklı ürünlerin yapısı

Bu ürünlerin (1 ve 2) yapısı katidir ve bunlar çeşitli yaygın yollarla anlaşılmıştır, pirol halkaları $\alpha-\alpha'$ çiftleşmiştir, bununla birlikte β çiftleşmesi de olabilir. Bu bileşikteki son halka pirolidin 2-bir yapısına dönüşebilir. Son olarak bileşikler hidroskopiktir ve yapısında hidratlar mevcuttur (Şema 2.2).

Polipirol kompleksler susuz ortamda, sulu ortamdaki karşılıklarından daha iyi özellikler göstermektedir [7].

Üç faz sistemi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - AlCl_3 ve pirol(toluen)kullanıldığında polimer filmler oluşur.

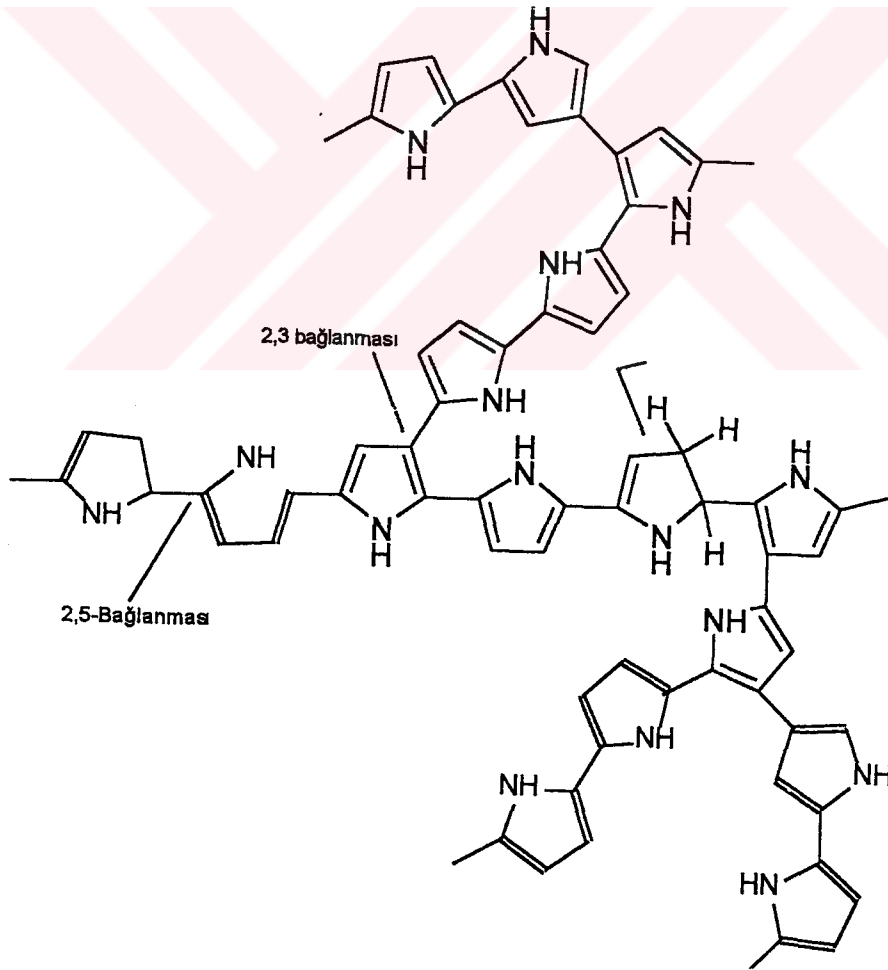
Susuz ortamda polimerizasyon reaksiyonlarının asetonitril/su, asetonitril dimerleri ve hidrojen-bonded pirol/asetonitril kompleks çeşitlerinin birarada bulunmasıyla gerçekleştiği görülmektedir [8].

Grubumuzda yapılan bir çalışmayla, uygun yükseltgen/monomer oranı ve H^+ konsantrasyonu seçildiğinde literatürden farklı olarak, sulu ortamda sentez edilen polipirol komplekslerinin iletkenlik değerleri asetonitril-su ortamında çalışılan örneklerin iletkenlikleri ile karşılaştırılabilir değerde bulunmuştur.

2.3.2. Pirolün Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Polipirol filmlerinin asetonitrilde anodik oksidasyonla elektronik iletkenlikle oluşumu ilk olarak Diaz tarafından bulunmuştur [9].

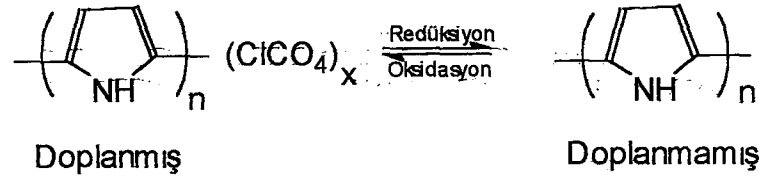
Polipirol filmleri amorfudur. Pirol birimleri çifti seçici değildir, çünkü pirol monomerinin baştaki oksidasyonu çok reaktif radikal katyon türünü oluşturur. Her ne kadar 2,5 bağlanması teorik olarak daha kolay olsa da arzu edilen 2,3 bağlanması çok fazla enerji gerektirmez. (Şema 2.3) Bu bağlanma şekli konjugasyonun lineer zincir düzenlenmesi şeklindeki ideal halinden sapmasını ve bu yüzden de konjugasyon uzunluğunun azalarak elde edilen polimerin iletkenliğinin düşmesine neden olur.



Şema 2.3 Polipirol filmlerinde 2,5 ve 2,3 bağlanması

Anyon, filme negatif potansiyel uygulandığında polimer filminden çıkar (doplanmamış), böylece indirgeme nötral duruma kadar devam eder. Oksitlenmiş nötral film anyonlarına pozitif potansiyel uygulandığında yüklenir (doplanmış).

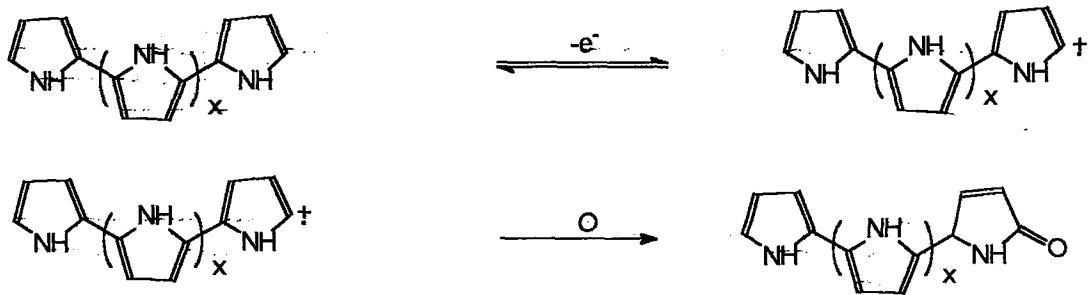
(Şema 2.4)



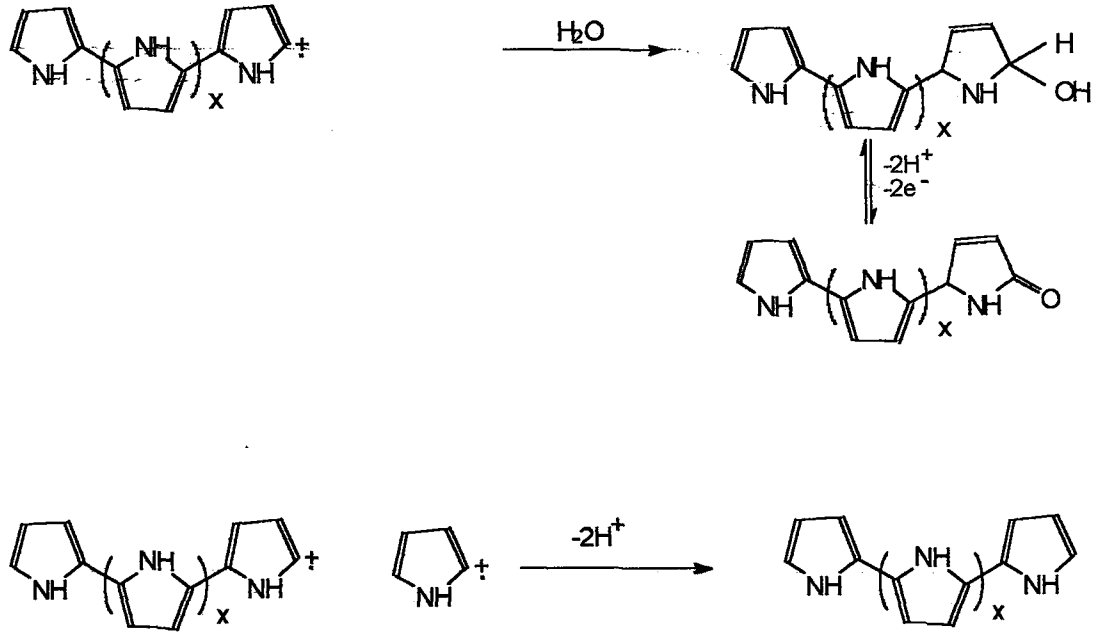
Şema 2.4 Anyon filminin oksidasyon ve redüksiyonu

Elektrokimyasal yolla polipirol elde edilirken ortamın sulu ya da susuz oluşu kimyasal polimerizasyonda olduğu gibi elde edilen polimerin iletkenliğine etki eder. Polimerizasyon sırasında suyun yapıya girip sonuçta pirol halkasında karbonil gruplarının oluşup konjugasyonu bozması ve dolayısıyla iletkenliği düşürmesi Şema 2.5' de gösterilmiştir.

Oksijen de su molekülü gibi konjugasyonu yapıya girerek bozmaktadır.



Şema 2.5 Suyun ve oksijenin polimerin konjugasyonuna etkisi



Şema 2.5 Suyun ve oksijenin polimerin konjugasyonuna etkisi

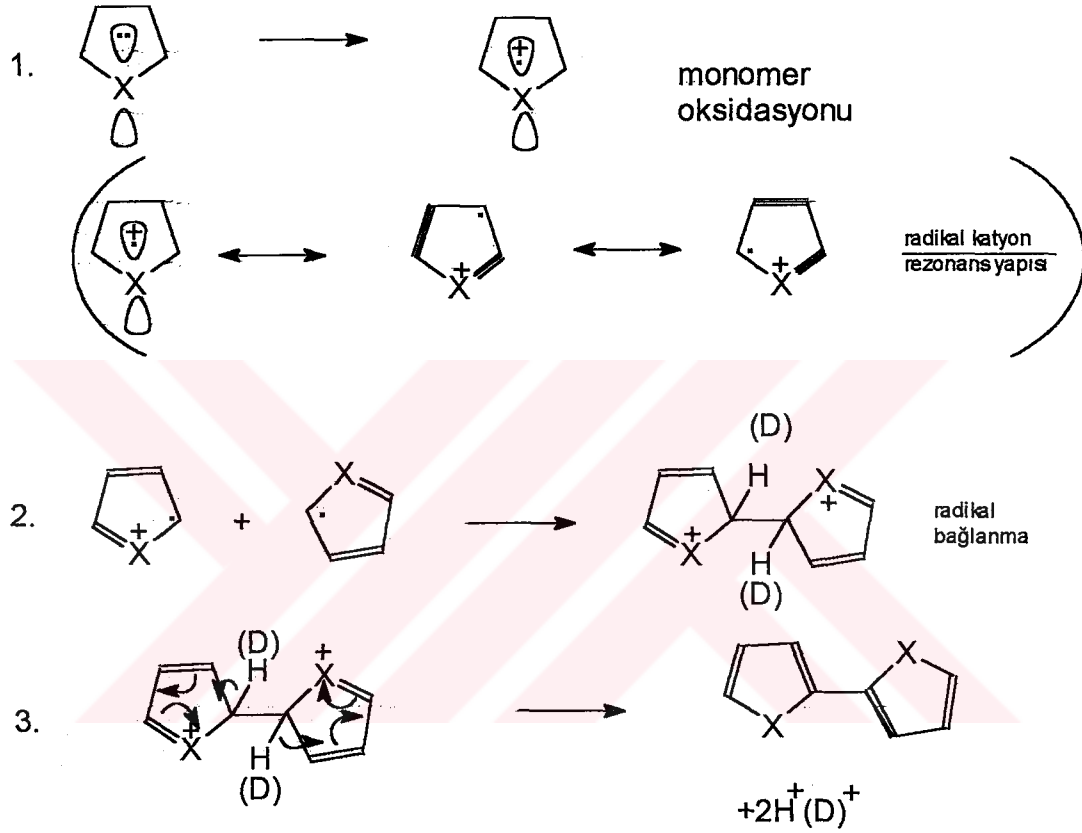
2.3.3. Pirolün Kimyasal ve Elektrokimyasal Polimerizasyonunun Mekanizması

Pirol polimerizasyonunun mekanizma çalışmalarının sayısı oldukça fazladır [10]. Birçok olası mekanistik yol olmasına rağmen, en çok kabul görmüş iki genel mekanizma vardır.

İlk olarak monomer moleküllerinin oksidatif bağlanması gösterilmiştir, bunda da monomer ilk önce elektrod yüzeyine diffüzlendmelidir, böylece bir elektron π - elektron sisteminden çıkar ve α -karbondaki bazı radikal karakterlerle radikal katyon haline gelir. Bu radikal katyonlar dimerize olur ve iki proton kaybeder (Şema 2.6). İkinci ve üçüncü adımlar olasıdır ve her iki adımdan elde edilen dimerler üzerinden polimerizasyon zincir büyümesiyle devam eder. (Adım 4)

İkinci gerçekleşebilecek mekanizma elektrottaki radikal katyon oluşumuyla gerçekleşir, bunu takiben proton kaybeder ve nötral monomer molekülü üzerine radikal atak gerçekleşir. Sonra yeniden oksitlenme olur ve proton kaybeder, ki bu

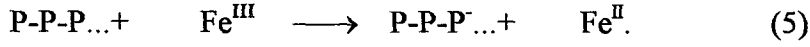
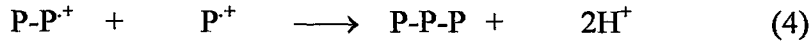
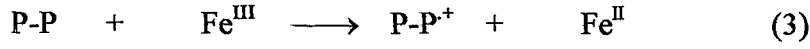
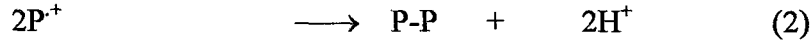
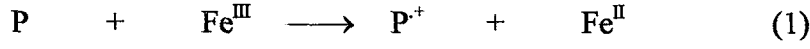
dimer molekül sonraki oksidasyon ve zincir büyümesi için hazırdır Şema 2.6 bu mekanizmayı özetler. Şema 2.6'nın adımları proton kaybı ve büyüme adımlarını, elektrotta nötral monomer molekülünün radikal katyona proton kaybıyla dönüşünü ve zincir büyümesini göstermektedir.



4. dimer oksidasyonu ve monomer radikal katyon bağlanması (zincir büyümesi)

Şema 2.6 Pirolün polimerizasyonunun mekanizması

Çözeltideki polimerizasyon da bir oksitleyici ile daha sonra dimerleşerek, polimerleşen pirol (Py) ve oksidant Fe(III) konsantrasyonuna bağlı olarak katyon oluşumu üzerinden yürür[11].



Literatürde Fe(III) oksidanının selüloz varlığında kullanımı için verilen bu mekanizmanın Ce(IV)'ün PAA varlığında kullanıldığında da geçerli olduğu yine bölümümüzde yapılan bir çalışmayla belirtilmiştir [12]. Ce(IV)'ün oksidant olarak kullanılması tesadüfi değildir, pirolün Ce(IV) tuzlarıyla (Seryum Sülfat-Seryum Amonyum Nitrat)sentezi detaylı olarak çalışılmış ve vinil monomerlerini etkin olarak polimerleştirdiği bilinen [13,14] Ce(IV)'ün pirol polimerizasyonundaki rolü liganda, monomere, metal iyon konsantrasyonuna ve solvente bağlı detaylı olarak çalışılmış ve elde edilen polimerlerin iletkenlik değerlerinin literatürde söz edilenin aksine sulu ortamda bile uygun şartlar seçildiğinde hayli yüksek olduğu gözlenmiştir [15].

İletken polimerlerin çözünme zorluğu onların antielektrostatik filmler, elektrokromik pencereler, kimyasal sensörler, şarj olabilen piller, elektrolüminesans ekranlar gibi uygulamaları için gerekli elektronik ve optik özelliklerini veren moleküler karakteristikleri olan π -elektronik yapılarının delokalize oluşundan kaynaklanmaktadır. Delokalize π -elektronik yapı onların yüksek elektronik polimerizasyonuna dolayısıyla zincir içinde yüksek π - π etkileşmesine yol açar. Bu da polimerin çözünme yerine agregasyonuna neden olur.

Çözünme probleminin orijini bilindiğinden hemen akla gelen çözüm polimerin elektronik polarizabilitesini azaltmaktır. Bunu yapısal modifikasyonla gerçekleştirirsek polimer çözünebilir ama aynı zamanda tüm yararlı optik ve elektronik özelliklerini kaybedebilir. Bu yüzden son zamanlarda üzerinde çalışılan çözüm, polimerin başka bir polimer ile interpolimer kompleksini oluşturmaktır.

Lineer polimerlerin interpolimer kompleksleri zıt yüklerin etkileşmesi, hidrojen ve hidrofobik bağların oluşumu ya da metal iyonlar yoluyla etkileşerek çözünen veya çözünmeyen polikompleks oluşturmak üzere sentez edilebilirler.

Literatürde metal iyonu ile etkileşerek oluşmuş polikomplekslerin varlığı bildirilmiştir.

Polimer-polimer kompleksleri oluşturmanın başka bir yolu da monomeri, reaksiyon ortamına katılan matriks makromolekülü varlığı polimerleştirmektedir. Matris polimerizasyonunda radikal başlatıcı ile monomer, polimer zincirin matris kontrolünde, yani, monomerin zincir üzerine ardarda katılması yolu ile interpolimer kompleks oluşturulur. Yaşayan organizmalar için DNA yüzeyinde matris polimerizasyonu çok önemlidir.

Son yıllarda polipirolün suda çözülebilen formunu elde edebilmek amacıyla suda çözülebilen polimerler varlığında pirolün $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ile sulu çözeltide polimerizasyonu literatürde bildirilmiştir. Matris polimeri olarak metilselüloz, polivinil alkol, poliakrilamid, polietilen glikol ile polivinil pirolidon seçilmiştir. Ancak bütün bu polimerler, sadece fiziksel adsorbsiyon yapan nötral polimerler sınıfına dahildir. Bunun sonucu olarak polipirolün kolloidal çözeltisi elde edilebilmektedir. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak ve polipirolün sudaki gerçek çözeltisini elde edebilmek amacıyla bölümümüzde yapılan bir çalışmada, negatif yüklü bir makromolekül, poliakrilik asit matris polimer olarak seçilmiştir. Polipirolün pozitif yükü ile poliakrilik asitin negatif yükü arasındaki etkileşimin daha kuvvetli olacağı öngörülmüştür. Çözünmeyen polipirol tozu ile poliakrilik asit çözeltisi arasındaki etkileşim, polipirolün, çözeltide polipirol-poliakrilik asit interpolimer kompleksi oluşturmak üzere yavaş da olsa çözeltiye geçmesiyle sonuçlanmış, kompleks UV-Visible spektrofotometre ile izlenmiştir. Literatürde hiçbir ortamda çözünmeyen 'pirol siyahı' diye bilinen polipirolün negatif yüklü bir polimer ile varlığında gösterdiği bu etkileşim, poliakrilik asidin matris polimeri olarak seçilme düşüncesinin doğruluğunu kanıtlamıştır.

Böylece, poliakrilik asidin sulu çözeltisinde pirolün seryum (IV) tuzu ile yükseltgen matris polimerizasyonu yapılarak ilk defa polipirolün sudaki gerçek çözeltisi elde edilmiştir.

Hidroksietilselüloz ve polivinilpirolidon ortamlarında yine seryum (IV) tuzu kullanılarak yapılan pirol polimerizasyonlarında zayıf etkileşim nedeniyle polipirol-nötral polimer arasında oluşan kolloid çözelti elde edilmiştir.

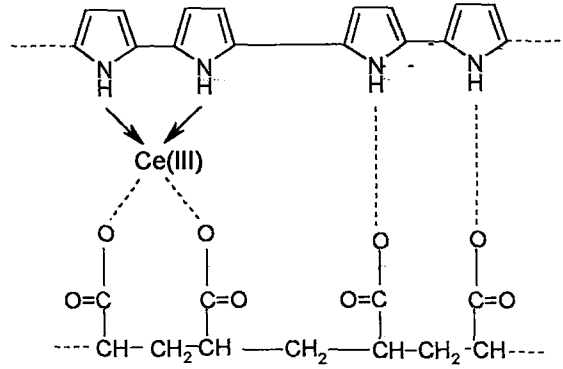
Poliakrilik asit, hidroksietilselüloz ve polivinilpirolidon ayrı ayrı çözünür sistem veren polimer konsantrasyonları saptanarak, reaksiyonlar 200-1100 nm arasında UV-Visible Spektrometrede izlenmiş, polipirolün matris (polimer) üzerine yığılması spektral kaymalarla saptanmıştır.

Hidroksietilselüloz ya da polivinilpirolidon yerine poliakrilik asit kullanıldığında reaksiyonun başlangıç hızının yüksek olduğu görülmüştür. Buradan da polimerin kimyasal yapısının matris polimerizasyon sistemine etkisi görülür.

Poliakrilik asit yerine onun bir modeli olan propiyonik asit ile çalışıldığında poliakrilik sisteminin avantajı, yani pirol monomerinin üzerinde matris polimerizasyonu ortadan kalktığından, sadece çözünmeyen ürün elde edilir, oksidasyon prosesinde poliakrilik asidin önemli bir yol oynadığı gösterilmiş olur.

PAA-PPy-Ce(IV) çözünür sisteminin pH metrik titrasyonu sonucu elde edilen çözünmeyen ürünlerin FT-IR sonuçları incelenmiştir. Bütün bu detaylı incelemelerden elde edilen fizikokimyasal verilere dayanarak pirolün polimer matrisinde polimerizasyon mekanizması önerilerek polipirolün çözünür hale gelişi açıklanmıştır.

Pirolün matris polimerizasyonu için önerilen mekanizmada pirolün poliakrilik asit zinciri üzerinde izole bölümler halinde yer almaktan çok yanyana yığılmayı tercih ettiği belirtilmiştir. Yine aynı mekanizmada seryum(III)'ün poliakrilik asit-polipirol interpolimer kompleksinde kısmen yer aldığı sonucuna varılmış, bu mekanizmaya göre olası yapı aşağıdaki şekilde önerilmiştir.



Sulu ya da susuz ortamda elektrokimyasal çalışma olasılığı, kimyasal olarak sentezlenen polipiroiden daha yüksek iletkenlik gösteren filmler sentezlenebilmesi ve elde edilen polimer filmin yarı iletkenlerin korozyonunu azaltma avantajı elektrokimyasal senteze ilgiyi artırmıştır. Yalnız elde edilen polipirrol sert ve kırılgandır ve bu zayıf mekanik özellikler onun uygulama alanlarında kullanım potansiyelini düşürür. Son yıllarda polipirrolün mekanik özelliklerini iyileştirmek üzere matris polimeri kaplanmış elektrot üzerinde pirrolün elektrokimyasal polimerizasyonu yapılmaktadır. Bu yolla elde edilen kompozit maddenin hem iyi iletkenlik, hem de iyi mekanik özellik göstermesi beklenir. Yine bölümümüzde yapılan bir çalışmayla güneş enerjisi uygulamaları için ilginç bir yarıiletken malzeme olan pirit elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak adsorbe ettirilen poliakrilik asit yalıtkan matrisi üzerinde pirrolün elektrokimyasal polimerizasyonu çalışılmış ve poliakrilik asit/ polipirrol iletken kompoziti elde edilmiştir[16].

Bu çalışmada poliakrilik asit adsorbsiyonunun metal korozyonunu önleyici özelliği ve polipirrol kaplamanın metalin korunması amacıyla kullanımı literatürde bilinmektedir. Bu çalışmayla poliakrilik asit-polipirrol kompozitinin, doğal ve sentetik pirit elektrodlar yüzeyinde oluşturulması dolayısıyla polipirrolün pirit korozyonunu azaltmasında poliakrilik asidin etkisi incelenmiştir. Yalın polipirrol filminden daha geçirgen PAA/PPy kompozit filminin çıplak pirit elektroda göre korozyonu %100 önlediği, sadece polipirrol tabakasının ise korozyonu önleme etkisinin %30-60 oranlarında kaldığı saptanmıştır. Aynı zamanda PAA+pirrol kaplama çözeltisine seryum(IV) tuzu katılıp, kompozit malzeme ile kaplanmış elektrodu bu çözeltide

elektrot yüzeyinde kompozit oluşturarak, ışık etkisi ile bozunma sonucu korozyonu önleyici bir özellik elde edilmiştir.

D.E.Raymond [17] oligomerlerin polimer yapısı için ara ürün olduğunu bildirmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında oluşan ara ürünler UV-Visible spektrofotometreyle izlenmiş ,pirol birimleri ile gözlenen piklerin maksimum değerleri arasındaki ilişki rapor edilmiştir [18].

Bipiol oluşumunda pirol monomerlerinin ilk oksidasyonu pirol polimerizasyonunda en yavaş adımdır ve polimerin büyümesi için sonraki tüm adımlar çok hızlıdır, çünkü pirolün oksidasyon potansiyeli polipiol ve diğer oligomerlerin oksidasyon potansiyelinden çok daha yüksektir .

2.4.Pirolün Kopolimerleri

Pirolün tiyofen ile elektrokimyasal kopolimerizasyonu[19], metil pirollele elektrokimyasal kopolimerleri[20], N-vinil karbazol ile kopolimer ve kompozitleri[21], antrakinin, fenantiazin ve antrasen süstitüe monomerlerle kopolimerizasyonu[22], ve modifiye ferrosen polipiol filmlerinin elektrokimyasal kopolimerizasyonu [23], literatürde bilinmektedir. Bölümümüzde N-süstitüe karbazollerle pirolün kimyasal ve elektrokimyasal kopolimerizasyonu gerçekleştirilmektedir[24].

Bu yayınlarda monomer seçimi tesadüfi değildir. Bazı çalışmalarda, örneğin pirol-N-vinil karbazol kopolimerizasyonu çalışmasında monomerlerin oksidasyon potansiyelleri karşılaştırılabilir olduğu için seçildiği bildirilmiştir.

Kopolimerizasyon çalışmalarında karakterizasyon daha çok FT-IR analizleri, DSC, TGA ve SEM ölçümleri ile yapılmaktadır. Elde edilen kopolimerlerin homopolimerlerden farklılığını gösterebilmek üzere katı iletkenlik ölçümleri, ağırlıkça yüzde homopolimerlere karşı simens cinsinden iletkenlik değerleri değişimi şeklinde grafiksel olarak verilmektedir. SEM fotoğraflarıyla elde edilen kopolimerin

morfolojisinin gene homopolimerlerden farklı olduğu gösterilerek kopolimerizasyon kanıtlanmaktadır.

Aynı FT-IR spektrumlarındaki absorpsiyon bantlarından iki polimerin birleşmesine ait kanıtlar bulunarak olasılığı gösterilen kopolimerizasyon, bazı yayınlarda pik şiddetlerinin oranlarıyla da detaylandırılmaya çalışılmıştır.

Termal gravimetrik analiz sonuçları kopolimer ve homopolimerlerin yapılarının farklı oluşlarını belirli ısıtma hızında, sıcaklığa göre ağırlık değişmesi şeklinde açık farklarla belirleyebildiği için genellikle çok kullanılan bir yöntemdir.

Daha önce bahsedildiği gibi bölümümüzde yapılan N-süstitüe karbazollerle pirolün kimyasal ve elektrokimyasal kopolimerizasyon çalışmasında, karakterizasyonda katı iletkenlik ölçümlerine ağırlık verilmiştir. X-Ray ölçümleri, SEM fotoğrafları ve FT-IR spektrumları ile desteklenen bu çalışmada kopolimerlerin katı iletkenlikleri homopolimerlerinkinden beklenildiği gibi farklı çıkmıştır. Bu iletkenlik farklarının kopolimerizasyon sonucu oluştuğunu kanıtlamak üzere ise literatürde de başvurulmuş bir yöntem denenmiş ve önce bir monomerin homopolimeri oluşturulmuş, sonra diğer monomer ilave edilmiş, böylelikle elde edilen ürün kompozit yapısında olduğundan iletkenlik değerleri homopolimer ve kopolimerden farklı ve özellikle elektrokimyasal yöntemde çalışan elektrodun çözeltiye bakan yüzünün üstte ya da altta oluşuyla tamamen fark eden özellikte bulunmuştur.

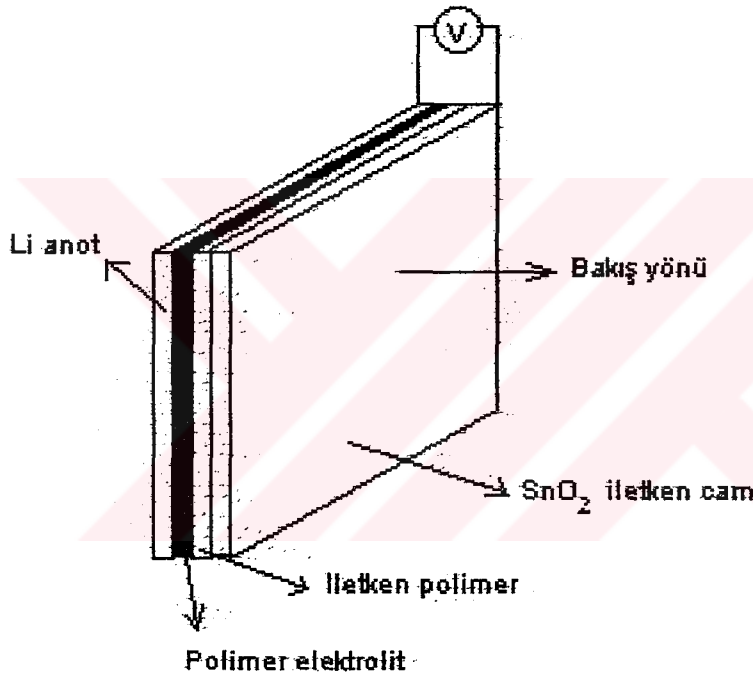
Kopolimerizasyon oluşumunu kanıtlamak için elektrokimyasal yöntemler de kullanılır. Monomerin ve polimerin döngülü voltamogramları kopolimerinkiyle karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

2.5.Pirolün Uygulama Alanları

Elektrokimyasal olarak iletken ve yalıtkan halleri arasında dönüşüm oluşturarak, renk değişimleri sağlaması açısından görüntü aletlerinde aktif bir element olarak polipirol uygulamaları önemli bir yer tutmaktadır.

Aşağıdaki elektrokromik alete ait diyagram yeniden doldurulabilir pillerden çok farklı değildir. İletken polimer bir katot, elektroliti ve lityum gibi bir metalden anodu vardır.

Elektrik potansiyeli uygulaması polimer iletkenliğinin doplanması ve doplanmamasına sebeptir ve böylece renk değişimi kontrolü yapılır. Bu değişimin görünür olabilmesi için elektrotlardan birinin optik vasıtalarla saydam olması şarttır. İndiyum kalay oksit (ITO) bu iş için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.



Elektrokromik alet

Aşağıdaki tablo farklı polimerler için özel renk değişimini göstermektedir.

POLİMER	RENK, DOPLANMAMIŞ	RENK, DOPLANMIŞ
Politiyofen	Kırmızı	Mavi
Polipirol	Sarı-Yeşil	Mavi-Siyah
Polianilin	Sarı	Yeşil veya Mavi
Poliizotiyonaften	Mavi	Açık Sarı

Değişikliklerin gün ışığında zamanla gerçekleştiği ‘smart window’da elektrotların her ikisi de şeffaf olmalıdır. Cihazın şeffaf bölümünde polimerler doplanmamış yapıdadır. Gün ışığının kesilmesi için pozitif potansiyel uygulanır, bu polimerin oksidatif doplanmasına sebep olur, bunun sonucu olarak iyi optik kontrastla şiddetli renk değişimi görülür. Elektrolitten dopondlar polimer yapısına girer. Rengin ağartılması için doplanmamış polimere negatif potansiyel uygulanır.

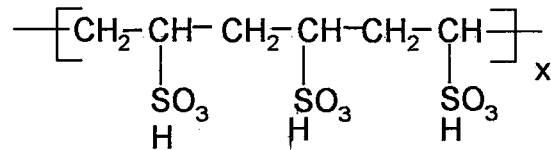
Polipirol elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Poliasetilene göre düşük açık devre potansiyeli onun için avantaj sağlar ama fiber haline getirilememesi dezavantajdır. Pek çok çalışmada polipirolün fotoelektrokimyasal güneş pillerinde genellikle n-tipi yarıiletkenler için pasifleştirici bir tabaka olarak kullanıldığı belirtilmektedir, burada polimerin ince tabakası fotokorozyona etkili olarak engel olur[25].

Polipirol iyon geçişini sağlayan membran olarak da kullanılır, ki bu polimer nötral formda iyon geçişine karşı düşük direnç gösterirken, oksitlenmiş formda iyon geçişine karşı yüksek direnç gösterir[26]. Bull ve arkadaşları iletken pirol polimerlerinin katalizör olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir[27].

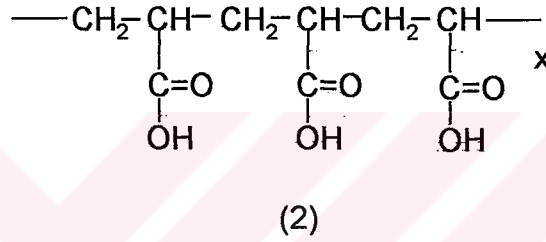
Pirol sadece PVA, PVC ve diğer filmler üzerinde değil, iletken polimer filmleri üzerinde de polimerleşerek kompozitler oluşturabilir. Tekstil malzemelerinin taşıyıcı olarak kullanılması endüstriyel uygulamalarda yaygındır.

2.6. Polielektrolitler Hakkında Genel Bilgi

Polielektrolit, yinelenen birimi iyonlaşabilen gruplar içeren bir makromolekül olarak tanımlanır. Poli(etilen sülfonik asit) tipik bir sentetik polielektrolittir.



NaCl gibi zıt yüklü iyonları benzer büyüklükte olan basit bir elektrolitin tersine, polielektrolitler her zaman, yüklü gruplar içeren bir makro iyonun eşdeğer sayıda zıt yüklü küçük iyonla kimyasal bağla bağlanması ile oluşur. Elektrostatik doğaları nedeniyle genellikle sulu çözeltilerde çözünürler. Bunun ötesinde, doğal olarak oluşan polielektrolitler sulu çevrede oluştuklarından, bu alandaki kimyasal araştırmaların çoğu polielektrolitin sulu çözeltildeki davranışını anlamak yönünde olmaktadır. Bir polielektrolit, sulu çözeltildeki iyonizasyonuna bağlı olarak poliasit, polibaz veya poliamfolit olarak sınıflandırılabilir. Örneğin poliakrilik asit zayıf bir poliasittir.



Yinelenen birimin yapısına benzeyen propiyonik asit gibi, poliakrilik asitde dioksan ve dimetilformamid gibi birkaç temel organik çözücünde çözünür. Bu çözücülerde karboksil grupları iyonlaşmaz, oluşan çözeltilerde nötral polimerlerin gösterdiği tipik fizikokimyasal özellikleri gösterirler. Halbuki poli akrilat anyonu içeren sulu çözeltiler (poliakrilik asit çözeltisine kuvvetli bir baz ekleyerek elde edilir) , yüklü makro iyonlar içeren çözeltilerin tipik özelliklerini gösterirler.

Poliakrilik asitten başka birçok sentetik poliasit incelenmiştir. Kuvvetli poliasitler, sulu çözeltilerinde tüm pH bölgesinde önemli ölçüde iyonlaşırlar. Ayrıca polibazik adı verilen asitler de sentezlenmiştir. Metil vinil eter ve maleik asidin 1:1 kopolimeri bir örnek olarak verilebilir.

Zayıf sentetik polibazlar arasında ise polivinil amin ve polivinil piridin sayılabilir. Bu makromoleküler asidik çözeltilde proton alan yüklü makro iyonlardır. Zayıf baz olan poli4-vinil piridin, bütül bromür gibi bir alkali halojenür ile quaternize

edildiğinde, oldukça yüksek oranda iyonlaşabilen katyonik bir polielektrolit, poli4-vinil-N-bütül piridinyum bromür elde edilir. Bu polielektrolitin özellikleri alkil grubunun yapısı tarafından etkilenir.

N-alkil sübstitüenti yeterince hidrofobik yapıda ise oluşan baz sabunumsu özellikler gösterir. Böyle polielektrolitlere polisabunlar adı da verilebilir. Desil vinil eter ve maleik asit gibi vinil eterlerden sentezlenen anyonik polisabunlarda bir inceleme konusudur. Ayrıca polibazların poliasitlerle oluşturduğu kompleksler, polielektrolit kompleksleri de bu konunun kapsamındadır.

Doğal olarak oluşan en önemli polielektrolitlerden olan proteinler ve nükleik asitler, poliamfolitler olarak tanımlanırlar. Proteinler, yan zincirler hem iyonlaşabilen asidik hem de bazik gruplar içerebilen polipeptitlerdir. Bu nedenle, bir protein üzerindeki net makromoleküler yük sulu çevrenin pH'nın bir fonksiyonudur.

Sentetik polielektrolitlerin tümü sulu çözeltide, poliyon zincirindeki yüklü grupların karşılıklı etkileşimi ile değişebilen, rasgele sarmalyumak konfigürasyonunu alırlar. Bunun tam aksi olarak, biyolojik olarak, aktif olan protein ve nükleik asitler ise çözeltideki sert ve sarmal konformasyonları ile karakterize edilirler.

Bu düzenli moleküler yapılar 'moleküler kristaller' olarak da adlandırılabilir. pH , sıcaklık ve iyonik kuvvet gibi, bazı çözelti koşullarının değişimi makroiyonun sert ve sarmal yapısının, çoğu sentetik polielektrolitlerde gözlenen tipik esnek ve sarmal konfigürasyonuna değişmesine yol açabilir.

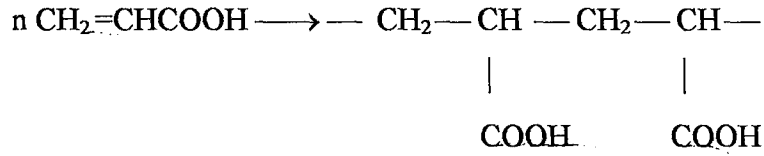
Polielektrolitler doğrusal ve çapraz bağlı olarak da sınıflandırılabilirler. Divinil benzen ile çapraz bağlanmış olan polistirenin sülfolanması ile, negatif yüklerin çapraz bağlı bir matrix üzerinde sabitleştirildiği bir polielektrolit elde edilir. Bu sentetik çapraz bağlı polielektrolitler iyon değiştirici reçine olarak geniş ölçüde kullanılır.

Polielektrolitler makromoleküler maddeler olduğundan, onların çözelti davranışlarını nötral polimerlerin çözeltideki davranışları ile kıyaslamak oldukça

doğaldır. Kalitatif olarak, iyonik olmayan polimer çözeltilerinin bazı davranışları basit elektrolitlere bazıları da iyonik olmayan polimer çözeltilerinkine benzer.

2.7.Akrilik Asit Polimerizasyonu

Akrilik ve metakrilik asitlerin doğrusal polimerleri diğer vinil monomerleri için kullanılan genel yöntemlerle hazırlanabilir:



Sulu çözeltilerdeki polimerizasyonlarda %25 veya daha az konsantrasyonlarda çalışmak uygundur. Daha derişik çözeltilerle çalışıldığında veya seyreltilmemiş monomer kullanıldığında yüksek polimerizasyon ısını kontrol etmek zor olduğu gibi elde edilen ürün de çözünmez. Seyreltilmiş monomer ile polimerizasyon tehlikelidir.

Akrilik ve metakrilik asitlerin sulu çözeltileri 90-100°C'de K₂S₂O₈ başlatıcısı varlığında polimerleştirilebilir. Metakrilik asit kullanılırsa, poliasit polimerizasyon sıcaklığında çöker, fakat daha düşük sıcaklıklarda tekrar çözeltilmeye geçer. Akrilik asit kullanıldığı zaman ise polimerizasyon homojendir. Redoks başlatıcıları kullanıldığı zaman polimerizasyon düşük sıcaklıklarda yapılabilir. Redoks başlatıcıları kullanıldığında başlatıcıyı etkisiz hale getiren moleküler oksijeni ortamdan uzaklaştırmak için sistemden azot gazı veya başka bir inert gaz geçirmek gereklidir. Polimerler sulu çözeltileri şeklinde kullanılabilir veya beyaz tabakamsı katılar halinde kurutulabilir. Kurutulmuş polimerin yeniden çözülmesini kolaylaştırmak için yaklaşık %5 nem içermesi uygun olur.

Sulu çözeltide akrilik ve metakrilik asitin tuzlarında polimerleştirilebilir. Çözeltide asitlendirilirse polimerizasyon başarılı olur. Sodyum ve potasyum metakrilatlar pH=13 gibi bir ortamda polimerleştirilebilirler. Poliakrilik asit ve

polimetakrilik asit monomerik esterlerin hidroliz edilebildiği yöntemleri kullanarak, metakrilatlardan daha kolay hidroliz olur. Öncelikle t-bütil ester kolay hidroliz olurlar. Bu yöntem bilinen ve istenen taktisitedeki polimerlerin hazırlanması için uygundur.

Akrilik asit, benzen gibi monomer için çözücü olan fakat polimer için çözücü olmayan susuz ortamlarda polimerleştirilebilir.

Başlama aşaması, benzoil peroksit, azobisizobutironitril veya ışık aktivasyonu gibi, kullanılan ortamda çözünebilir başlatıcılarla başarılabılır. Bundan başka, akrilik ve metakrilik asitler UV veya görünür ışık etkisiyle kolayca polimerleştirilebilirler.

Akrilik ve metakrilik asitler birçok monomer ile kolayca kopolimerleştirilirler.

Poliakrilik asit ve polimetakrilik asit çapraz bağ oluşumunu önleyen koşullarda kurutulursa, molekül ağırlıkları bir milyon veya daha büyük bile olsa suda son derece güzel çözünürler.

Bu polimerler özellikle yüksek sıcaklıklarda kurutulursa çözünürlükleri önemli ölçüde azalır. Havanın nemi ile etkileştiklerinde, tuzlu nem absorblarlar. Örneğin bir polimetakrilik asit örneğinin 10 dakika havada bırakılması sonucunda %8 su tuttuğu gözlenmiştir. Sonuçta oldukça yüksek sıcaklıkta kurutulmuş olan poliakrilik asitin çözünmede gösterdiği zorluğun sadece anhidrat oluşumundan kaynaklanan çapraz bağlardan değil, karboksil grupları arasında hidrojen bağlarıyla oluşan çapraz bağlardan da kaynaklanması olasılığı ortaya atılmıştır.

Poliakrilik asit ve polimetakrilik asit polielektrolit davranışının bilimsel incelemelerinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu incelemelerde şu özellikler ölçülmektedir. Osmotik basınç, ışık saçılması, sedimentasyon, difüzyon, yüzey aktivitesi, yüksek frekans dielektrik sabiti vs.

2.8.Akrilik Asitin Kullanım Alanları

Poliakrilik asitin en eski kullanımlarından birisi,kalınlaştırıcı olmasıdır. Bu amaçla kullanılmak için, poliakrilik asit ve kopolimerlerinin sodyum veya amonyum tuzları şeklindeki çözeltileri veya asit şeklindeki kuru polimerleri satılır. Kalınlaştırıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılan polimerlerin sulu ortamdaki küçük miktarları(%0.1-2) polimere ve molekül ağırlığına bağlı olarak, jellerden akabilen sıvılara kadar değişen bir seri ürün oluşturur. Boyaları, parlaticı maddeleri ve emülsiyonları süspanse etmek ve kalınlaştırmakta ve kozmetik krem ve boyaların hazırlanmalarında kullanılabilirler.

Tekstil elyaf, proses sırasında çok fazla mekanik işleme maruz kalır. Poliakrilik asit malzemenin direncini artırır.

Akrilik ve metakrilik asitler iyon değiştirici reçine yapmak için divinil benzen ile kopolimerleştirilebilirler. Metakrilik asit ile yapılan reçineler, kuvvetli asitlerden kaçınılması gereken koşullarda faydalıdır.

Akrilik asitin polimer ve kopolimerleri molekül ağırlığı ve karboksil içeriğine bağlı olarak, çöktürücü veya dağıtıcı madde olarak etki edebilirler. Her iki amaçlı kullanım sırasında da ortama katılan miktar, kalınlaştırıcı olarak kullanıldığı zamankine göre küçüktür. Polimerin molekül ağırlığı düşük ve karboksil içeriği yüksek ise süspanse edici madde olarak etkindir. Molekül ağırlığı yaklaşık 300.000 ise ve karboksil grubu sayısı düşükse çöktürücü işlevi görür.

2.9.Kopolimerizasyon

İki ya da daha çok monomer birimlerinin bir yüksek polimer içinde bağlanması olayına kopolimerizasyon, böyle bir reaksiyonla elde edilen ürüne ise kopolimer denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde ve hatta bir tek kopolimer molekülünün değişik kısımlarında farklı monomer birimlerinin sayılarının birbirlerine göre hep aynı oranda olması zorunlu değildir.

Basamaklı polimerizasyon reaksiyonları ile elde edilen polimerlerin çoğunda iki farklı monomer kullanılmalıdır. Kondenzasyonla elde edilen polimer zincir boyunca iki farklı yapı gösterecektir. Zincir reaksiyonları ile ilerleyen polimerizasyonlarda ise sadece bir monomerin reaksiyona girmesi ile polimer elde edilmektedir. Zincir polimerizasyonları iki monomerin karışımı ile yapılırsa bu birimler kopolimerizasyona uğrar ve bir kopolimer elde edilir.

Kimyasal yapının reaktivlik üzerindeki etkisini anlamak için monomerlerin kopolimerizasyondaki davranışlarının bilinmesi yararlı olmaktadır. Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan da büyük önem taşır. Bu işlemde yararlanılarak, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürün daha geniş bir hareket serbestliği içinde elde edilebilir. Çünkü, kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilebilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı polimerin yapılması olasılığını getirmektedir.

Organik bileşiklerden polimerik maddelerin yapılması yüzyıl kadar geriye gider. İlk kopolimerler, olefin ve diolefinlerden elde edilen (1911) ve kauçuksu özellikler gösteren maddelerdir. kopolimerlerin uygulama alanları genişlediği halde kopolimerizasyon kinetiği uzun zaman aydınlatılamamıştır. 1930 yıllarında, monomerlerin kopolimere girmekte çeşitli eğilimler gösterdikleri bulunmuştur.

2.10.Kopolimerizasyon Denklemi

Kopolimerizasyon reaksiyonunun mekanizması üzerindeki ilk çalışmalar kuramsal nitelikte olup 1936 yılında Dostal [28] tarafından yapılmıştır. Bir kopolimerin bileşimi, monomerlerin homopolimerizasyon hızlarından hesaplanamaz. Kopolimerizasyon reaksiyonlarının kinetiği 1944 yılında Alfrey[29], Mayo[30], Simha[31] ve Wall [32] tarafından bulunmuştur.

Kopolimerizasyon reaksiyonunda, büyümekte olan kopolimer zincirinin kimyasal reaktivliği sadece zincirin ucundaki monomer birimine bağlıdır. M_1 ve M_2 monomerlerinin kopolimerizasyonu ele alındığında ,reaksiyon süresince büyümekte

olan iki tür radikal bulunacaktır. Bunlardan birinin son birimi M_1 öbürünün ise M_2 olur. Bu zincir radikalleri M_1^* ve M_2^* ile gösterilebilir. Bu radikallere yeni monomer moleküllerinin katılma hızının sadece radikal zincirinin sonundaki gruba bağlı olduğu kabul edilirse, dört türlü çoğalma reaksiyonu olabileceği görülmüştür.

Reaksiyon	Hız
$M_1^* + M_1 \longrightarrow M_1^*$	$k_{11}[M_1^*][M_1]$
$M_1^* + M_2 \longrightarrow M_2^*$	$k_{12}[M_1^*][M_2]$
$M_2^* + M_1 \longrightarrow M_1^*$	$k_{21}[M_2^*][M_1]$
$M_2^* + M_2 \longrightarrow M_2^*$	$k_{22}[M_2^*][M_2]$

(2,1)

Burada k_{11} , son grubu M_1 olan polimerik zincir radikalının M_1 monomeri ile reaksiyon vererek çoğalma hızı sabitini, k_{12} ise son grubu gene M_1 olan polimerik zincir radikalının M_2 monomeri ile reaksiyon vererek çoğalma hızı sabitini gösterir.

M_1^* türündeki radikaller yukarıdaki dizide üçüncü reaksiyonla ve ayrıca başlama reaksiyonuyla oluşur. İkinci reaksiyonla ve radikal sonlanma reaksiyonları ile yok olur. Kararlı halde bu tür radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları eşit olacaktır. Zincirler uzun ise, başlama ve sonlanma olayları yukarıdaki denklemlere göre önemini yitireceği için, kararlı hal koşulu;

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (2,2)$$

bağıntısı ile verilebilir. Aynı denklem kararlı hal koşulunun M_2^* radikallerine uygulanması ile de elde edilebilir. M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları için,

$$-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (2,3)$$

$$-d[M_2]/dt = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (2,4)$$

yazılabilir. 3 ve 4 denklemlerini bölmek ve radikal konsantrasyonlardan birini 2 denklemi ile götürmekle,

$$d[M_1]/d[M_2] = [M_1]/[M_2] \cdot r_1[M_1] + [M_2]/r_2[M_2] + [M_1] \quad (2,5)$$

bağıntısı elde edilir. Burada ,

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \text{ ve } r_2 = k_{22}/k_{21} \quad (2,6)$$

eşitlikleri ile tanımlanan r_1 ve r_2 parametreleri monomer reaktivlik oranlarını gösterir.

5 denklemine kopolimerizasyon denklemi ya da kopolimer bileşimi denklemi denir. Kopolimerizasyon denkleminin sol tarafındaki $d[M_1]/d[M_2]$ terimi, reaksiyona girmemiş bulunan monomerlerin oranı $[M_1]/[M_2]$ olduğunda, meydana gelen polimere giren iki monomerin oranını gösterir. Genel olarak bu iki oranın farklı olacağını kolayca söylenebilir. Bu nedenle polimerizasyonun ilerlemesiyle reaksiyona girmeyen monomerlerin oranı değişir ve sonuç olarak da meydana gelen kopolimerin bileşimi sürekli bir değişme gösterir.

Reaktivlik oranlarına göre kopolimerizasyon çeşitlerini vermek mümkündür.

Bir kopolimerizasyon sisteminde, büyümekte olan M_1^* ve M_2^* radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir. Bu durumun gerçekleşmesi için,

$$k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}, r_1 = 1/r_2, r_1 \cdot r_2 = 1 \quad (2,7) \text{ olmalıdır.}$$

Seçenekli kopolimerizasyon için $r_1 = r_2 = 0$ yazılabilir. Monomer moleküllerinin kopolimer zincirine girmesi başlangıç bileşimine bağlı değildir. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Kopolimerizasyon denklemi,

$$d[M_1]/d[M_2] = 1 \quad (2,8)$$

bağıntısına indirgenebilir.

r_1 ve r_2 reaktivlik parametrelerinin her ikisi de birden büyükse bir blok kopolimer oluşması eğilimi belirir. Kopolimer zincirinde her bir monomerden oluşan parçalar birbirine bağlanır.

2.11.Monomer Reaktiflik Oranlarının Bulunması

Reaktiflik parametrelerinin deneysel olarak belirlenmesi için, monomerlerin çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları düşük konversiyonlarda (yaklaşık %5) kopolimerizasyona uğrattılır. Bu koşullar altında elde edilen kopolimer örnekleri analiz edilir. Elementel analiz, reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, radyoaktif izleme tekniği, fiziksel ölçümler, ultraviyole, infrared ve nükleer manyetik rezonans gibi spektroskopik yöntemler uygulanır.

2.12.Seryum (IV) Tuzları ve Seryum (IV) Tuzlarının Oksidasyon Potansiyelleri

Yükseltgeme bir maddenin elektron kaybetmesi, indirgenme ise elektron almasıdır. Yükseltgenmeyi gerçekleştiren maddelere yükseltgen, indirgenmeyi gerçekleştiren maddelere ise indirgen adı verilmektedir. Bir yükseltgenin yükseltgeme potansiyelinin büyüklüğü onun elektron alma meylinin büyüklüğünü göstermektedir.

Seryum tuzlarının yaygın olarak değerlikleri +3 ve +4 tür [33]. Seryum(IV) kuvvetli bir yükseltgeme ajanıdır ve yükseltgeme gücü redüksiyon ortamının kontrolü ile geniş ölçüde değiştirilebilir. Seryum sulu çözeltilerde +4 değerlikli yükseltgeme basamağında dengeli olabilen tek lantanittir. Seryum (IV) tuzları koyu sarı-turuncu renklidir ve renksiz seryum(III) tuzlarına indirgenirler. Bu iyonların hidrolize olmamış en olası elektronik yapıları $5s^25p^64d^{10}4f^1$ ve $5s^25p^64d^{12}$ olarak verilmiştir [34]. Bu yüzden monomerik halde bulunan seryum (IV) iyonu tek elektron alışverişi ile yükseltgeme yapabilen bir yapıya sahiptir. Diğer yükseltgenlere nazaran avantajı, yan reaksiyonlara yer vermeksizin tek bir ürüne, seryum (III)'e indirgenmesidir. Seryum (IV) katyonu, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ve ClO_4^- anyonları ile, bu sıraya göre azalan stabilitede kompleksler oluşturur. Kompleks oluşumu ile seryum (IV)'ün yükseltgeme gücü azalır. Seryum (IV) perklorat, asidik ortamda permanganattan daha kuvvetli bir yükseltgen iken, seryum (IV) klorür, $CeCl_6^{2-}$ kompleksi oluşumundan dolayı daha zayıf bir yükseltgendir.

Seryum (IV)-(III) çiftinin oksidasyon potansiyeli ligandın durumuna bağlıdır. Birçok anorganik maddenin oksidasyonu yanında, organik maddelerin de oksidasyonunda kullanılan Ce(IV) metal iyonu yükseltgenler içinde en kuvvetli oksidasyon potansiyeline sahip olanlardan birisidir [35]. Seryum (IV)-(III) çiftinin oksidasyon potansiyeli ortamda bulunan liganda bağlı olarak değişir. Buna göre: seryum (IV)'ün seryum(III)'e indirgeme potansiyellerinin H_2SO_4 , HNO_3 , ve $HClO_4$ konsantrasyonlarına göre değişimleri aşağıdaki Tablo 2.3'da verilmiştir [36].

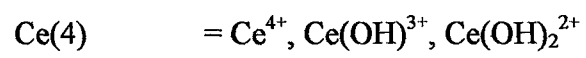
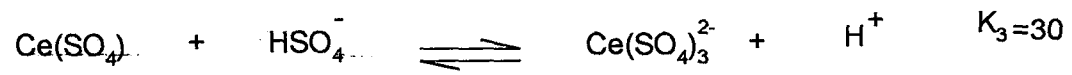
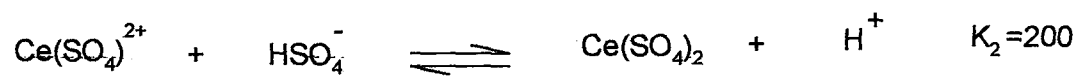
Tablo 2.3 Seryum iyonlarının değişik asit ortamında indirgeme potansiyelleri (Volt)

Asit Konsantrasyonu	[H_2SO_4]	[HNO_3]	[$HClO_4$]
1	1.44	1.61	1.70
2	1.44	1.62	1.71
4	1.43	1.61	1.75
6	-----	-----	1.82
8	1.42	1.56	1.87

Tablo 2.3'den de görüldüğü gibi asit konsantrasyonu arttıkça sülfirik asit ve nitrik asitte indirgeme potansiyelleri düşerken, perklorik asitte artıyor. Perklorik asit derişiminin potansiyeli artırıcı etkisi, seryum (IV) ün hidroliz ürünlerinin oluşumuyla, sülfirik ve nitrik asit derişiminin potansiyeli azaltıcı etkisi ise seryum (IV) iyonlarının sülfat ve nitrat iyonları ile kompleks oluşturmasıyla açıklanabilir [34].

Ce (IV) ortamdaki asit miktarına bağlı olarak değişik kompleks türlerinde bulunur.

Hardwick ve Robertsan spektrofotometrik yöntemle, sülfirik asit ortamında seryum(IV)'ün $Ce(SO_4)^{2+}$, $Ce(SO_4)_2$ ve $Ce(SO_4)_3^{2-}$ türleri halinde bulunduğunu açıklamış ve bu türlerin 395 ile 430 nm dalga boylarında molar absorbtivite katsayıları ve 25°C sıcaklıktaki denge sabitlerini hesaplamışlardır [37]



BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1.Kullanılan Maddeler

AA	-Akrilik Asit (Merck)
Py	- Piriol (Merck)
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	-Seryum(IV)sülfat tetra hidrat (Merck)
$(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{CeNO}_3)_6$	-Seryum (IV) amonyum nitrat (Merck)
H_2SO_4	-Sülfirik asit (Merck)
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	-Aseton (Teknik)

Deneysel çalışmalar sırasında bütün çözeltiler; destile suda hazırlanmıştır.

3.2.Kullanılan Aletler

3.2.1.Spektrofotometrik Ölçümler İçin Kullanılan Aletler

FT-IR Spektrofotometre (JASCO 5300 ve Mattson 1000)

UV- Spektrofotometre (Shimadzu-UV 160-A, ısı kontrollü)

3.2.2.Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Aletler

Potansiyostat (Wenking Pos 73)

X-Y Yazıcı (Kipp and Zonen)

Kondüktometre (WTW LF 2000)

pH Metre (WTW pH 523)

Ayrıca Kermanlar marka ısı kontrollü magnetik, karıştırıcı IKA marka mekanik karıştırıcı, Shel 1410 marka vakum etüvü ve polimerizasyon kabı kullanılmıştır .

3.3. Polimerin Sentezi

Suda değişik konsantrasyonlarda Akrilik Asit çözeltisi hazırlanmış (0.03-0.3-1.5-3 M) ve bu çözeltinin yarısında pirol, diğer yarısında da Seryum (IV) Sülfat (CS) çözölmüştür. Pirol konsantrasyonu 0.0035-3M arasında , Seryum (IV) Sülfat (CS) konsantrasyonu da $2.46 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ile $1.23 \cdot 10^{-4}$ sınırları arasında değiştirilmiştir. Daha sonra AA-Py çözeltisinin içine AA-CS çözeltisi ilave edilmiştir ve 10 dakika süreyle karıştırılmış, daha sonra da süzölmüştür.

Ortamda H_2SO_4 kullanıldığı durumda ise H_2SO_4 konsantrasyonu 0.1 ile 2M arasında değiştirilmiştir. Bu sefer Seryum (IV) Sülfat (CS) , H_2SO_4 çözeltisi içerisinde çözölmüştür. Pirol Akrilik Asit (AA) çözeltisinde çözölmüş ve AA-Py çözeltisinin içine H_2SO_4 -CS çözeltisi ilave edilip 10 dakika karıştırılıp, süzölmüştür.

Bunun dışında komponentlerin ilave sırasının etkisi de test edilmiştir. Akrilik Asit (AA) çözeltisi içerisinde Seryum (IV) Sülfat (CS) çözölmüş ve üzerine direkt olarak Pirol ilave edilmiştir ve 10 dakika süreyle karıştırılıp, süzölmüştür.

Komponentlerin karıştırılmasından hemen sonra renkte gözle görünür değişmeler olmaktadır. Reaksiyonun başlamasından 10 dakika sonra çöken kısımlar ayrılarak, ele geçen berrak çözeltilerdeki değişimler UV-Visible spektrofotometresiyle incelenmiştir. Çöken kısımlar ise kurutulduktan sonra FT-IR spektrumları alınmıştır.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Polimerlerin Çözünen Kısımlarının Spektroskopik Yöntemlerle Değerlendirilmesi

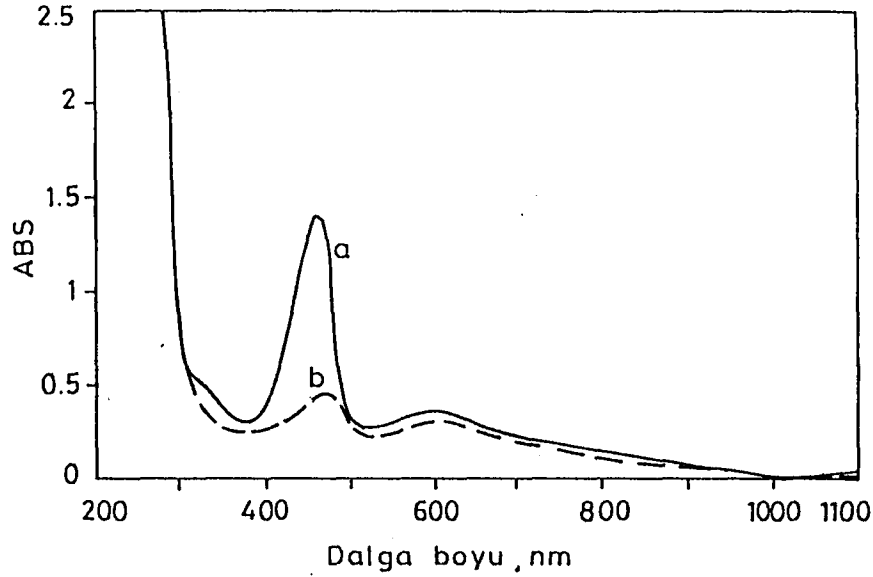
4.1.1. Seryum (IV) Sülfat ve Seryum (IV) Amonyum Nitrat Başlatıcısı Seçimi

Tablo 4.1'den de anlaşılacağı gibi Akrilik Asit (AA) ve Pirol (Py) monomerlerinin konsantrasyonları sabit tutularak kullanılan başlatıcılar değiştirilmiştir.

Burada başlatıcı olarak Seryum (IV) Sülfat (CS) ve Seryum(IV) Amonyum Nitrat (CAN) kullanılmıştır. Her iki durumda oluşan polimerlerin UV-Visible spektrumları incelenmiş ve 593-465 nm'lerdeki absorbanslar karşılaştırılmıştır. Seryum (IV) Sülfat (CS) kullanıldığında, Seryum(IV) Amonyum Nitrat kullanıldığı duruma göre absorbanslarının daha yüksek olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.1). Bunun sonucu olarak da Seryum (IV) Sülfat (CS) kullanımı ile reaksiyonun daha hızlı ilerlediğini gözlemlendiğinden sonraki deneylerde Seryum (IV) Sülfat (CS) tercih edilmiştir.

Tablo 4.1 Sabit Akrilik Asit (3M) ve Pirol (0.007M) konsantrasyonunda kullanılan başlatıcıya göre UV-Visible absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler

CS(M)	CAN(M)	ABSORBANS	λ (nm)
$1.23 \cdot 10^{-3}$	-----	0.351	593
$1.23 \cdot 10^{-3}$	-----	1.418	465
-----	$1.23 \cdot 10^{-3}$	0.301	593
-----	$1.23 \cdot 10^{-3}$	0.474	465



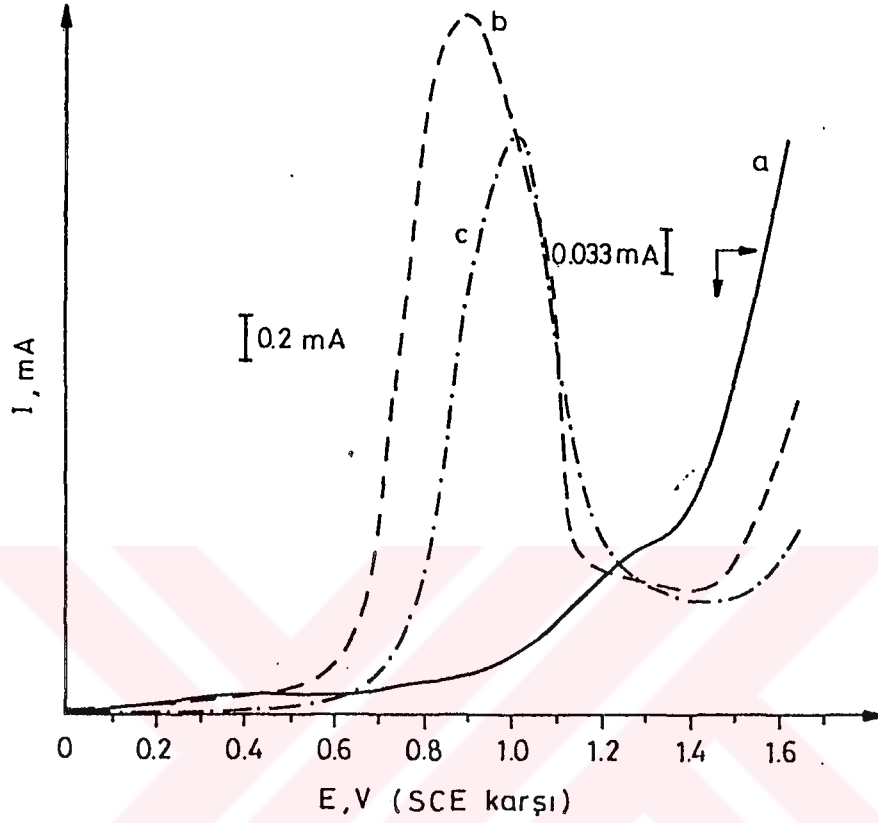
Şekil 4.1. Sabit Akrilik Asit (3M) ve Pirol (0.007M) konsantrasyonlarında kullanılan farklı başlatıcılara göre UV-Visible Spektrumları
 a- Seryum (IV) Sülfat (CS)
 b- Seryum(IV) Amonyum Nitrat (CAN)

4.1.2 Akrilik Asidin Seryum (IV) ile Reaksiyonu

Akrilik asit konsantrasyonu sabit tutulup (3M), Ce(IV) konsantrasyonu değiştirildiğinde, Ce(IV)'ün konsantrasyonunun belirli bir sınırından sonra ($6.3 \cdot 10^{-4}M$) jelleşme gerçekleşmektedir. Ce(IV) konsantrasyonu $10^{-5}M$ ile $2 \cdot 10^{-3}M$ arasında çeşitli değerlerde iken reaksiyon gerçekleştirilmiş ve $6.3 \cdot 10^{-4}M$ 'in altındaki değerlerde jelleşmenin gerçekleşmediği görülmüştür. Jelleşme Ce(IV)'ün konsantrasyonuna bağlı olarak 25 ile 50 dakika arasında gerçekleşmektedir. Jelleşmenin sağlandığı koşullarda ortama Pirol ilavesi jelleşmeyi engellemektedir.

4.1.3. Kopolimerizasyon İçin Oksidasyon Potansiyelinin Belirlenmesi ve Döngülü Voltamogram Ölçümleri

Monomerlerin tek başına hangi potansiyellerde polimerleştiğini görebilmek üzere elektrokimyasal olarak polimerizasyon ortamında anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.2-a-b).



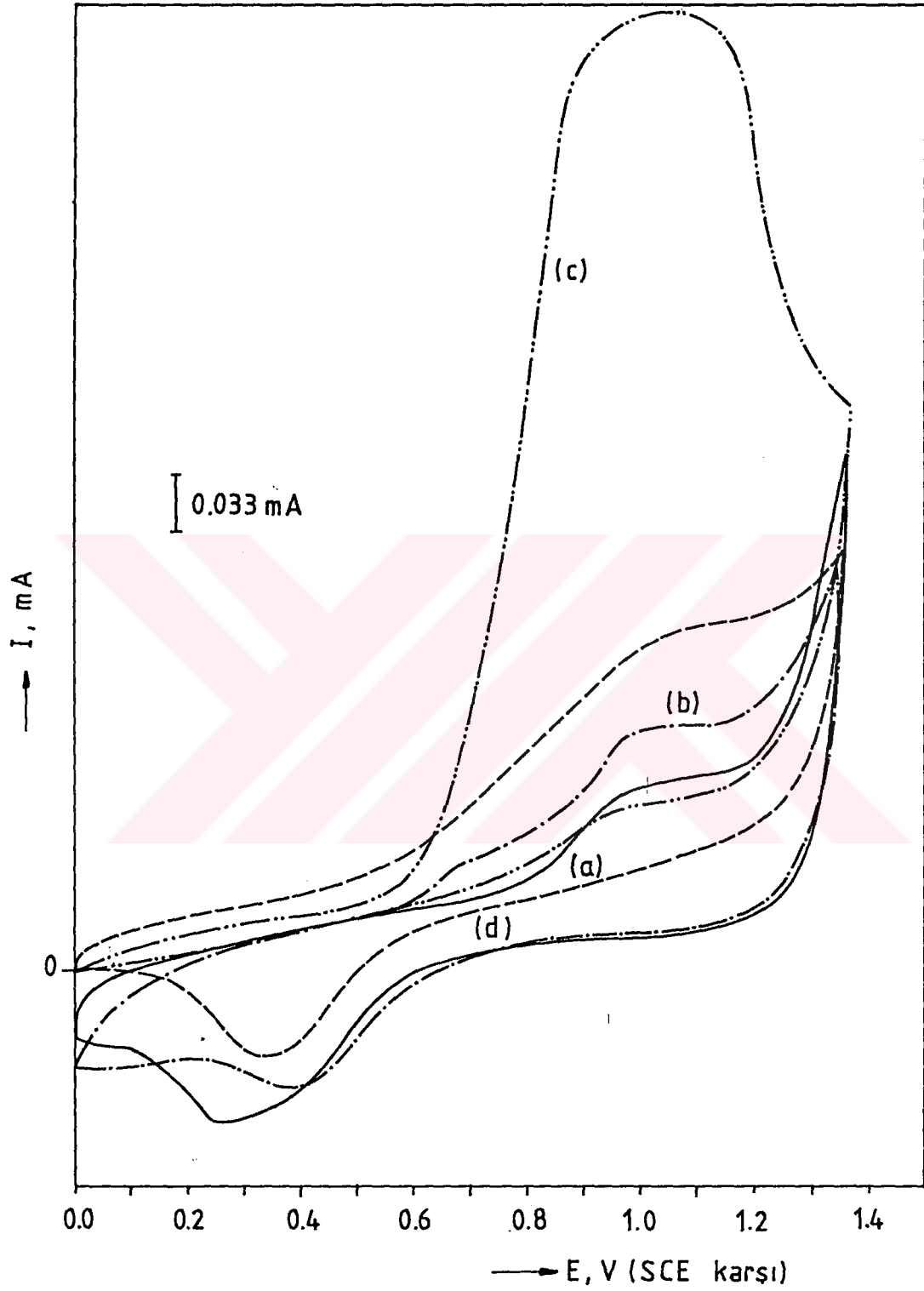
Şekil 4.2 Monomerlerin ve kopolimerin anodik polarizasyon eğrileri
a-Akrilik Asit (3M)
b-Pirol (0.007M)
c-Akrilik Asit (3M) + Pirol (0.007M)

Literatürde de önerildiği gibi [38] pirolün elektropolimerizasyonu +0.6 V'tan itibaren başlamaktadır(Şekil 4.2-b). Akriklik asitin polimerizasyonu ise ~1.1 V'tan itibaren oluşmaktadır(Şekil 4.2-a). Her iki monomer bir arada bulunduğu durumda ise (Şekil 4.2-c) oksidasyon potansiyelinin iki monomerin tek başlarına oksidasyon potansiyelleri arasında yer almaktadır.Literatürde [39] pirolle-tiyofenin asetonitril çözeltisindeki kopolimerizasyonu rapor edilmiştir. Kopolimer zincirindeki pirolün yanında tiyofen birimlerinin de bulunması monomerlerin anodik polarizasyon eğrilerinin kopolimerinkine farklılıklar göstermesi şeklinde ifade edilmiştir.Aynı

şekilde grubumuzda yapılan pirol-akrilamid kopolimerizasyon çalışmasında pirolün anodik polimerizasyon eğrisinin iki monomerin bir arada olduğu durumda akrilamidin polarizasyon eğrisine doğru kaydığı görülmüştür [40].

Bu polimer oluşumunu izleyebilmek üzere reaksiyon sırasında çözeltinin döngülü voltamogramları alınmıştır(Şekil 4.3). Reaksiyon ortamı olarak H_2SO_4 kullanıldığı için (0.25M) öncelikle destek elektrolit olarak H_2SO_4 'ün voltamogramı elde edilmiştir (Şekil 4.3-a). Daha sonra aynı miktar H_2SO_4 içeren çözeltinin üzerine belirli miktarda akrilik asit ilave edilerek voltamogramı alındığında anodik yönde daha önceki polarizasyon eğrilerinde olduğu gibi(Şekil 4.2) 1.2V'da oksidasyon piki gözlenmiştir.

Daha sonra aynı ortama (0.25M H_2SO_4 +3M AA) pirol (0.007M) ilave edilmesiyle yaklaşık 0.6V'tan itibaren akımda hızlı bir artış gözlenmesi pirolün polimerizasyonunun başladığına işaretler(Şekil 4.3-c).Bu akımlarda zamanla düşme olmakta ve bir saat sonra hemen hemen sabit bir değere ulaşmaktadır (Şekil 4.3-d). Görüldüğü gibi bu kararlı voltamogramın kararlı piki akrilik asitin tek başına sahip olduğu oksidasyon pikine göre daha küçük değerlere kaymaktadır. Bu da pirolün oksidasyon potansiyelinin akrilik aside göre daha düşük olması ile ilgili olup, bu şartlarda kopolimer oluşumunu doğrulamaktadır. Ayrıca bu şartlarda elektrod yüzeyinde oluşan polimerik filmin görüntüsü pirolün homopolimer filminin görüntüsünden farklı olarak transparan ve açık renktedir.



Şekil 4.3. Pirol-Akrilik asit kopolimerizasyonunun döngülü voltamogramları

a-0.25M H_2SO_4

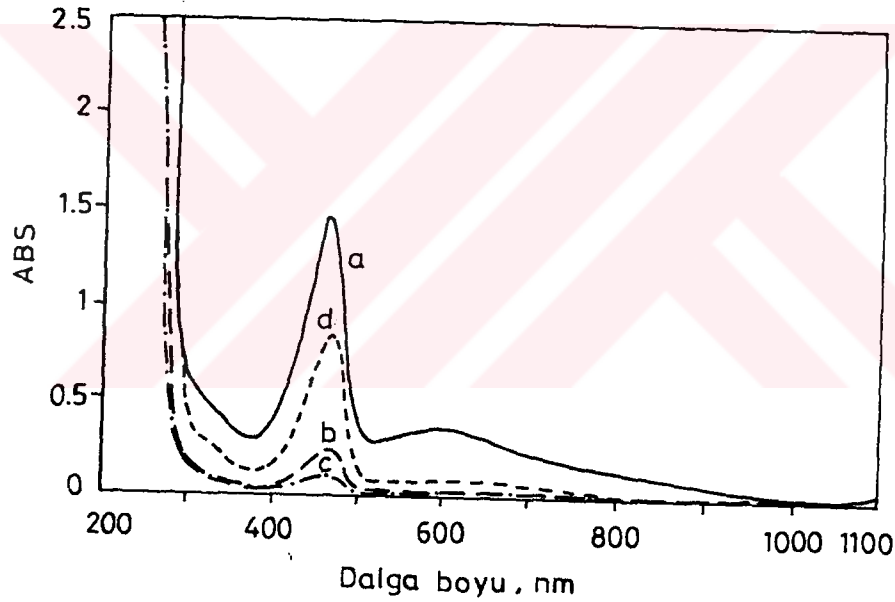
b-0.25M H_2SO_4 + 3M Akrilik asit

c-0.25M H_2SO_4 + 3M Akrilik asit + 0.007M Pirol (başlangıçta)

d-0.25M H_2SO_4 + 3M Akrilik asit + 0.007M Pirol (reaksiyon sonunda)

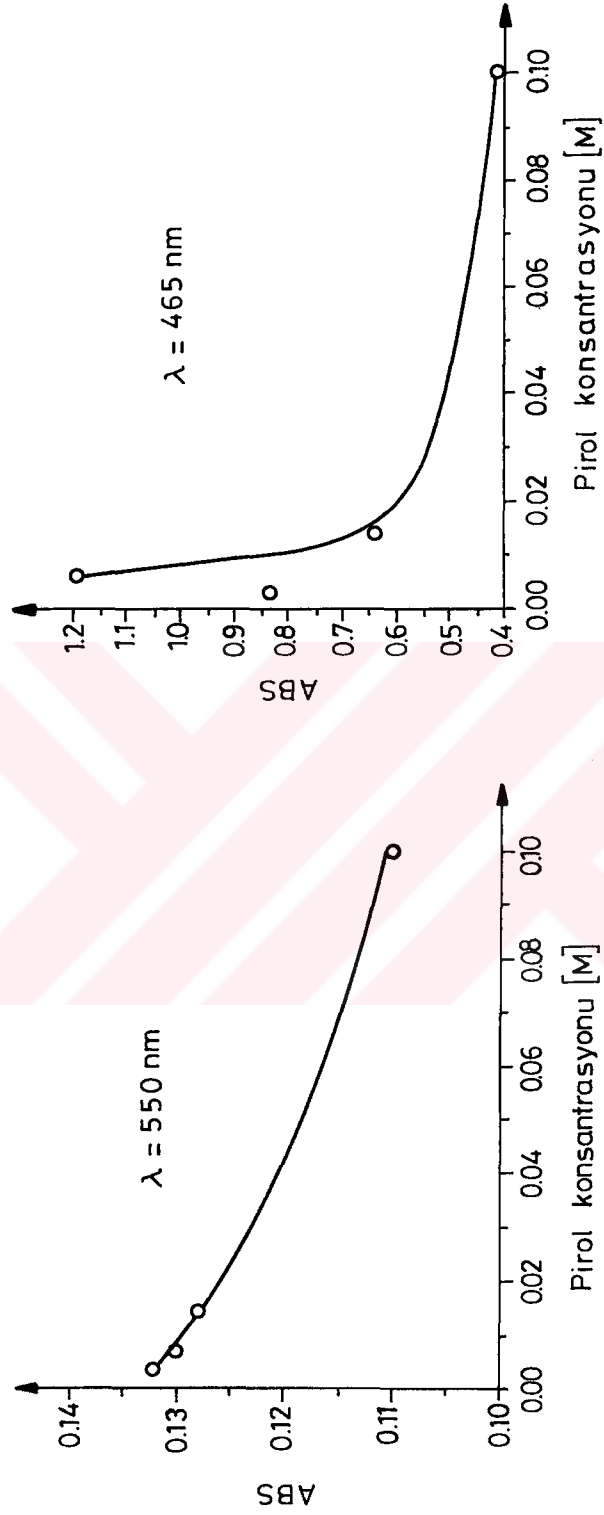
4.1.4. Akrilik Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Akrilik asitin polimerizasyon oluşumuna nasıl katıldığını görebilmek amacıyla kopolimerizasyona katılan diğer maddelerin konsantrasyonları sabit tutulmuş ve Akrilik asitin konsantrasyonu değiştirilerek ortama ilave edilmiş, bu durumda UV-Visible spektrumundaki değişimler zamanla incelenmiştir. Başlangıçta sadece $\lambda = 464$ nm'de oligomer piki olduğu görülmektedir. 0.03-0.3-1.5 M Akrilik Asit kullanıldığında 1 gün sonra sadece $\lambda = 464$ nm'de oligomer piki oluşurken 3M Akrilik Asit kullanıldığında bu oligomer pikinin yanında bir de $\lambda = 593$ nm'de yeni bir pik oluşması Pirol ile Akrilik Asit arasında kopolimer oluşumunu doğrular niteliktedir (Şekil 4.4)(Şekil 4.5).



Şekil 4.4 Değişen Akrilik Asit konsantrasyonunun absorbansa etkisi

- a-3.0 M Akrilik Asit + 0.007 M Pirol + 1.23×10^{-3} M Seryum (IV) Sülfat
 - b-0.3 M Akrilik Asit + 0.007 M Pirol + 1.23×10^{-3} M Seryum (IV) Sülfat
 - c-0.03 M Akrilik Asit + 0.007 M Pirol + 1.23×10^{-3} M Seryum (IV) Sülfat
 - d-1.5 M Akrilik Asit + 0.007 M Pirol + 1.23×10^{-3} M Seryum (IV) Sülfat
- T=20°C ve t =1 gün sonra

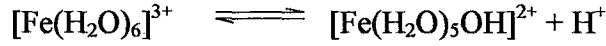


Şekil 4.5 Sabit [Py] ve [CS] konsantrasyonlarında değişen [AA] konsantrasyonuna göre absorbansın değişimi

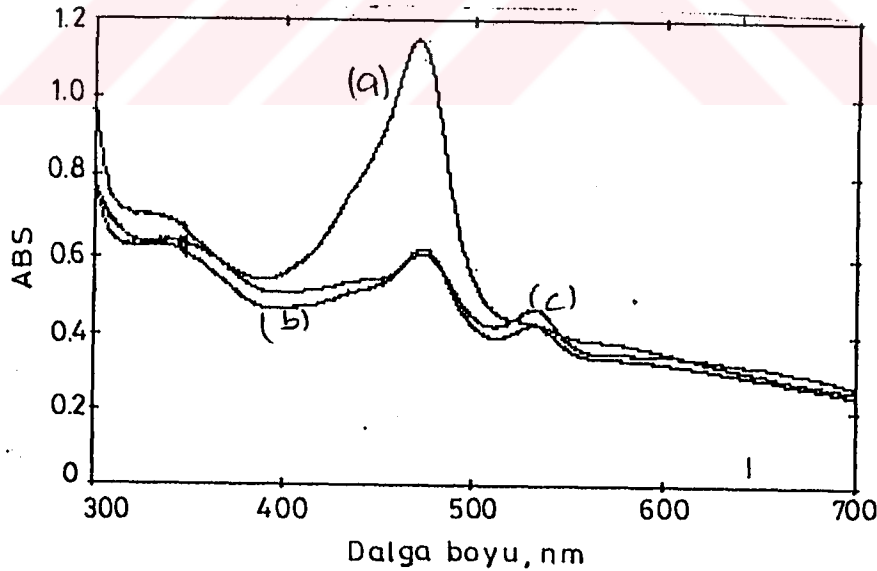
[Py] = 0.007 M [CS] = $1.23 \times 10^{-3} \text{ M}$

T = 20°C

Ortama sabit konsantrasyonda H_2SO_4 ilave edildiğinde ise yukarıdaki durumun tersine akrilik asit konsantrasyonu artarken oligomer pikinin absorbansında azalma olduğu görülmektedir (Şekil 4.6).Kopolimer oluşumu ise akrilik asitin belirli bir konsantrasyonundan sonra ortaya çıkmakta ve artan akrilik asit konsantrasyonu ile artmaktadır. H_2SO_4 varlığında oligomer pikindeki bu değişik davranış pirolün zayıf baz özelliği ile ilgilidir. Polipirolün oluşum hızının pH ile ilişkisi literatürde şu şekilde verilmiştir[41]. Fe (III) sulu ortamda altı su molekülü ile solvate haldedir.



Reaksiyon hızı pirolün solvate Fe (III)'e ne kadar etkin olarak yaklaştığına bağlıdır. Pirol zayıf baz olduğu için solvate Fe (III)'e solvatasyon alanında bir ya da iki OH^- iyonunun da bulunduğu durumdan daha iyi yaklaşır. Bu yüzden pH reaksiyon hızı üzerinde önemli rol oynar. Ortamdaki asit iyonlarının artışı ile reaksiyon hızı azalır. Seryum ile de reaksiyon benzer şekilde ilerleyeceğinden kuvvetli bir asit olan H_2SO_4 varlığında oligomer oluşum hızındaki düşüş beklenen bir sonuçtur.



Şekil 4.6 Farklı Akrilik Asit ortamlarında ortama ilave edilen H_2SO_4 'in etkisi
a-0.3 M AA + 0.007 M Py + 1.23×10^{-3} M CS (IV) + 0.25M H_2SO_4
b-1.5 M AA + 0.007 M Py + 1.23×10^{-3} M CS (IV) + 0.25M H_2SO_4
c-3.0 M AA + 0.007 M Py + 1.23×10^{-3} M CS (IV) + 0.25M H_2SO_4
T=50°C ve t =1 saat sonra

Bunun yanısıra ortamda H_2SO_4 varken kopolimer piki 1.5 M akrilik asit'ten sonra gözlenmektedir. Bu pik akrilik asit konsantrasyonu arttıkça artmaktadır (Tablo 4.2).

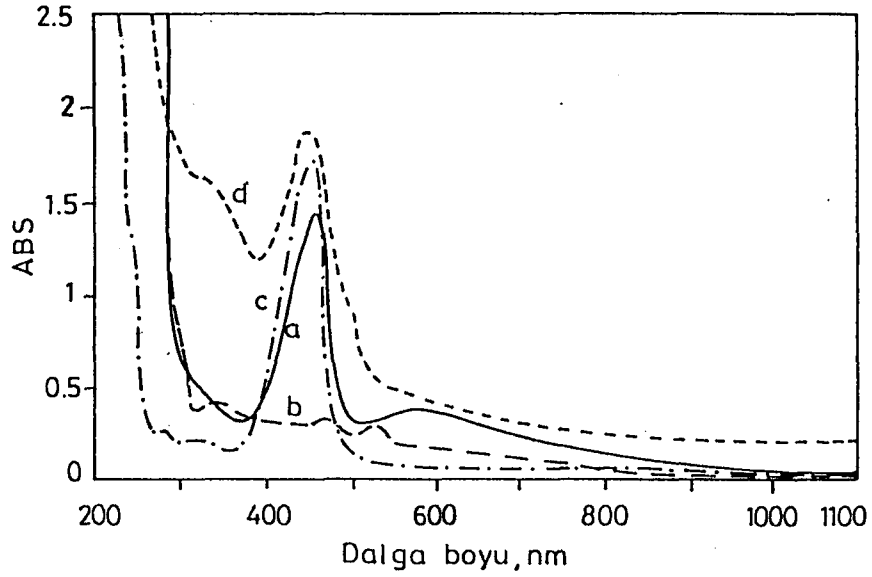
Tablo 4.2. Sabit Pirol (0.007 M), H_2SO_4 (0.25M) ve Seryum (IV) Sülfat konsantrasyonlarında değişen Akrilik Asit konsantrasyonuna göre UV-Visible spektrumundaki değişimler $T=20^\circ C$ ve $t=1$ gün sonra

AA (M)	ABSORBANS	$\lambda(nm)$
0.03	-----	533
0.3	-----	533
1.5	0.261	533
3	0.297	533

4.1.5. H_2SO_4 Konsantrasyonunun Etkisi

Akrilik asitin etkisini görebilmek için olmadığı durumlarda aynı şartlarda deneyler gerçekleştirilmiş ve UV-Visible spektrumlarındaki farklar incelenmiştir. Literatürde de önerildiği gibi $\lambda=464nm$ 'deki pik pirol oligomerlerinin oluşumuyla ilgilidir. H_2SO_4 konsantrasyonu arttıkça beklenildiği gibi absorbans da orantılı olarak artmaktadır(Şekil 4.7c-d).

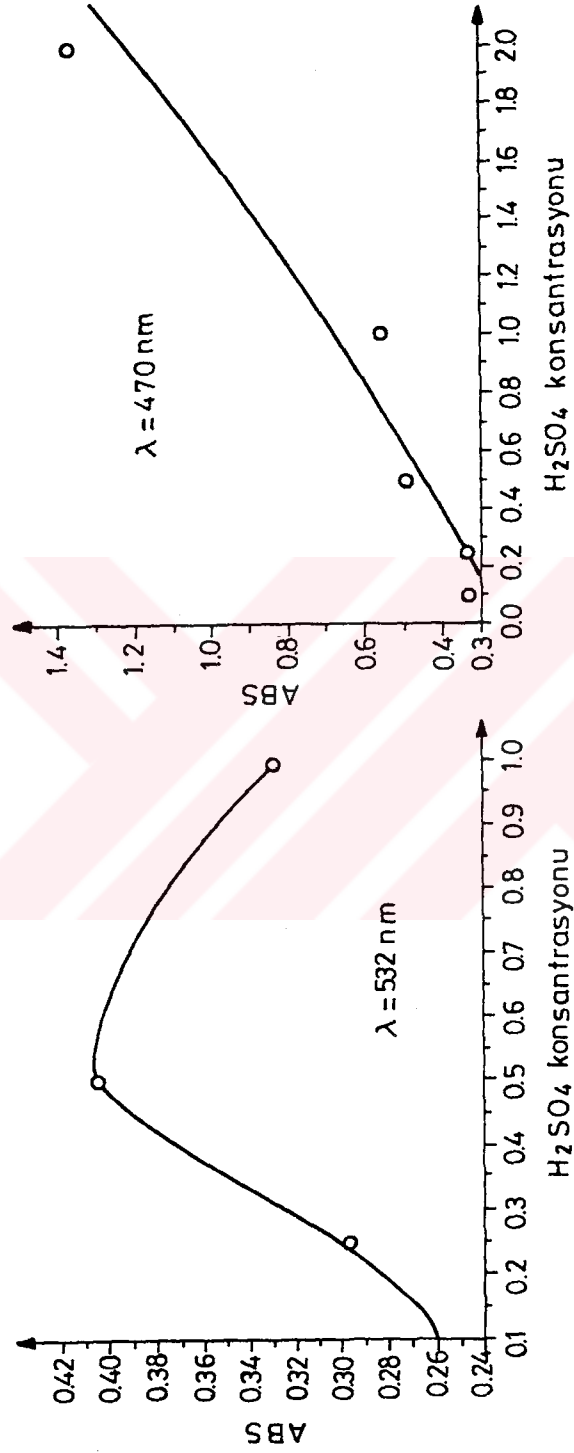
Aynı ortama akrilik asit ilave edildiğinde ise bu pikin önemli ölçüde azaldığı gözlenmektedir. Bu da akrilik asit bulunan ortamda pirol oligomerlerinin oluşumu yerine daha farklı ürünlerin oluştuğunu göstermektedir. Nitekim H_2SO_4 kullanılmadığı zaman $\lambda=464nm$ 'deki pik (Şekil 4.7-a), akrilik asit içermeyip sadece H_2SO_4 içeren ortama göre (Şekil 4.7-c) daha azalırken, $\lambda=593nm$ 'de yeni bir pik oluşmaktadır. Bu sonuçlara göre bu pikin Akrilik Asit -Pirol kopolimeriyle ilgili olduğu düşünülmektedir. Ortamda hem akrilik asit hem de H_2SO_4 bulunduğunda ise $\lambda=464nm$ 'deki pikte oldukça düşük absorbans görülürken , $\lambda=593 nm$ 'deki pikin $\lambda=533nm$ 'ye kaydığı gözlenmiştir (Şekil 4.7-b).



Şekil 4.7. H_2SO_4 konsantrasyonunun değişik şartlarda UV-Visible spektrumuna etkisi
a-3.0 M AA + 0.007 M Py + 1.23×10^{-3} M CS (IV)
b-3.0 M AA + 0.007 M Py + 1.23×10^{-3} M CS (IV) + 0.25M H_2SO_4
c-0.007 M Py + 1.23×10^{-3} M CS (IV) + 0.25M H_2SO_4
d-0.007 M Py + 1.23×10^{-3} M CS (IV) + 3.25M H_2SO_4

H_2SO_4 konsantrasyonu arttıkça oligomer pikinin absorbansı da artmaktadır. Kopolimer piki ise önce artarken sonra azalma gözlenmektedir. Daha önce de söylenildiği gibi asidik ortamda oligomer oluşumu ve kopolimerizasyon hızı birbirine yakın olmaktadır(Şekil 4.7-b).

Asit konsantrasyonu arttıkça oligomer oluşum hızı arttığından belirli bir değerden sonra kopolimerizasyon hızının düşmesi (Şekil 4.8) beklenen bir sonuçtur.



Şekil 4.8. Sabit Akrilik Asit, Pirel ve Seryum(IV) Sülfat konsantrasyonlarında, değişen H_2SO_4 konsantrasyonunun absorbanza etkisi

$[\text{AA}]$	$=$	3 M
$[\text{CS}]$	$=$	$1.23 \times 10^{-3} \text{ M}$
$[\text{Py}]$	$=$	0.007 M
T	$=$	20°C

4.1.6. Pirol Konsantrasyonu Etkisi

Ortamdaki pirol konsantrasyonu akrilik asit konsantrasyonu ile eşit olduğunda pirolün polimerizasyon hızının akrilik asite göre yüksek olması nedeniyle, çoğunlukla pirol homopolimerleri oluşmaktadır. Kopolimerizasyon oluşumu Py ile AA arasındaki oran belirli bir değere eriştikten sonra başlamaktadır.

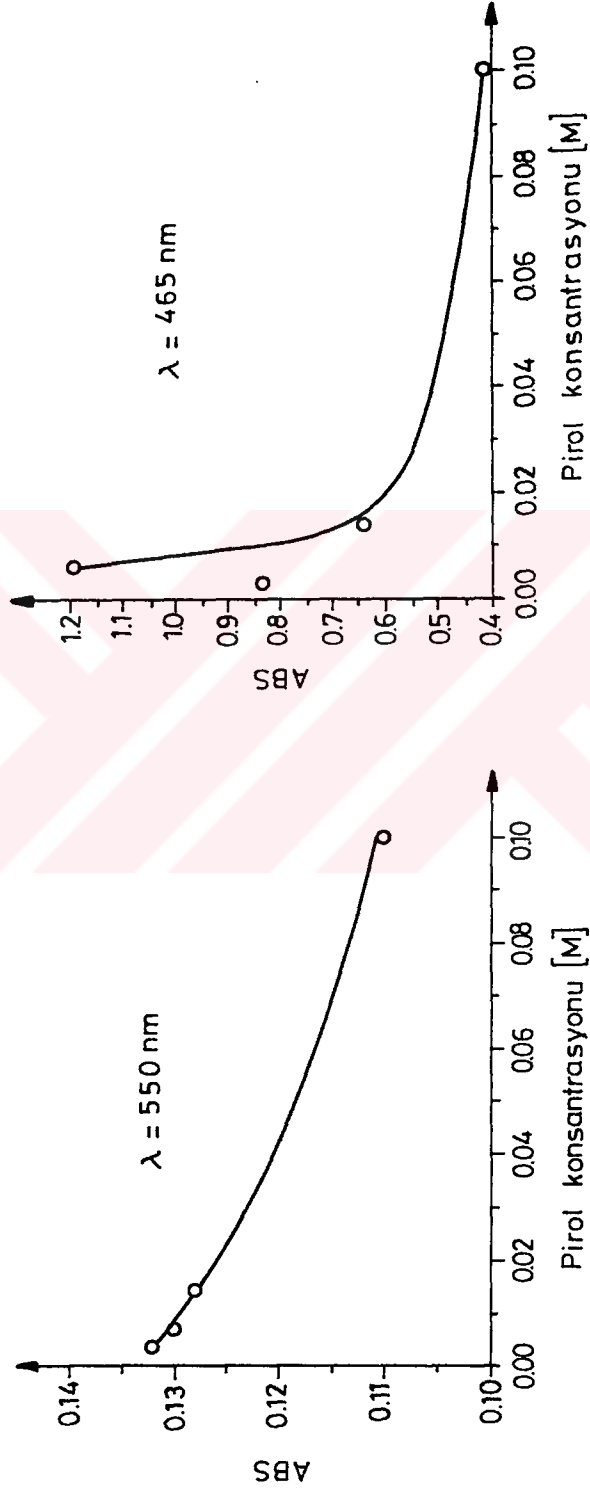
Bu nedenle Tablo 4.3’de de görüldüğü gibi yüksek Pirol (Py) konsantrasyonlarında sadece oligomer oluşumuna ait piklerin absorbanslarının azalması daha fazla polipirol oluşmasıyla ilgilidir. Pirol (Py) konsantrasyonu azaldıkça başka bir deyişle Pirol (Py) -Akrilik Asit (AA) oranı belirli bir değere ulaştıktan sonra kopolimer oluşumuna ait pik gözlenmekte ve bu pikin absorbansı azalan Pirol (Py) konsantrasyonu ile artmaktadır (Şekil 4.9).

Tablo 4.3. Sabit Akrilik Asit (3M) ve Seryum (IV) Sülfat (1.23×10^{-3}) konsantrasyonlarında, Pirol konsantrasyonu değişiminin absorbansa etkisi
T=20°C ve t =1 gün sonra

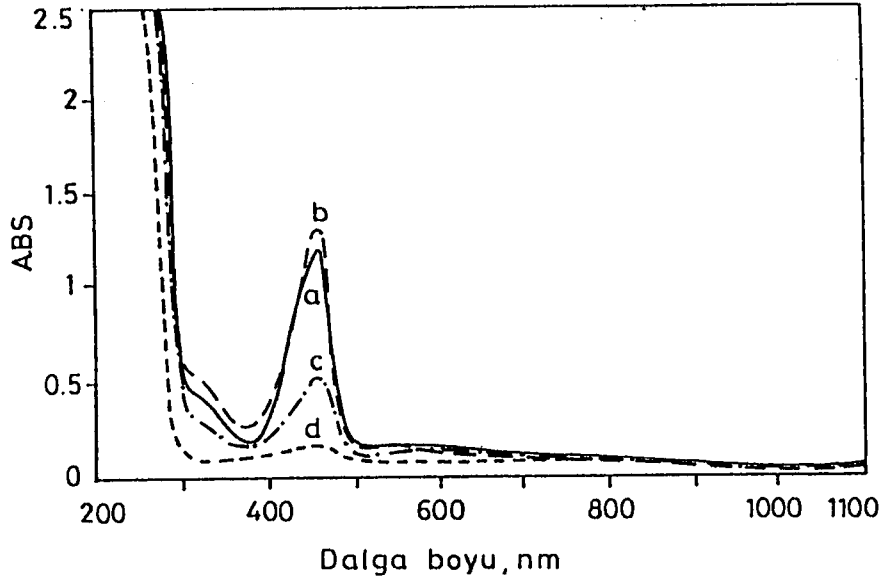
Py(M)	Absorbans($\lambda = 464 \text{ nm}$)	Absorbans($\lambda = 556 \text{ nm}$)
3.000	~1.500	-----
1.000	~0.400	-----
0.100	0.411	0.110
0.014	0.640	0.128
0.007	1.193	0.130

4.1.7. Seryum (IV) Sülfat Konsantrasyonunun Etkisi

Seryum(IV) Sülfat (CS) konsantrasyonunun belirli bir değerine ($1.23 \cdot 10^{-3}$) kadar artırılması reaksiyon hızını arttırmaktadır. Fakat bu değerden sonra Seryum(IV) Sülfat (CS) konsantrasyonunun artırılmasının reaksiyonun hızının değişmesinde fazla bir etkisinin olmadığı gözlenmektedir (Şekil 4.10).



Şekil 4.9 Değişen pirol konsantrasyonuna göre $\lambda=550\text{nm}$ ve $\lambda=465\text{nm}$ 'deki absorptans değişimleri



Şekil 4.10. Sabit Akrilik Asit (3M) ve Pirol konsantrasyonunda değişen Seryum(IV) Sülfat (CS) konsantrasyonunun absorbansa etkisi $T=20^{\circ}\text{C}$ ve $t=1$ gün sonra
a-3.0 M AA + 0.007 M Py + 1.23×10^{-3} M CS (IV)
b-3.0 M AA + 0.007 M Py + 2.46×10^{-3} M CS (IV)
c-3.0 M AA + 0.007 M Py + 9.22×10^{-4} M CS (IV)
d-3.0 M AA + 0.007 M Py + 1.23×10^{-4} M CS (IV)

4.1.8. Bileşenlerin İlave Sırasının Etkisi

Şu ana kadar önce akrilik asit çözeltisinin yarısında pirol, diğer yarısında seryum sülfat çözüldükten sonra bu iki çözeltinin karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. İlave sırasının reaksiyonun ilerlemesine etkisinin incelenmesi için bu ilave sırasından farklı olarak seryum sülfat akrilik asit çözeltisinin içinde tamamen çözüldükten sonra üzerine direkt olarak pirol ilave edilmiş ve UV-Visible spektrofotometresiyle incelenmiştir ve her iki durum arasında fark olmadığı gözlenmiştir.

Bölümümüzde yapılan matris çalışmasında [12] ilave sırasının etkili olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada pirol, poliakrilik asit içerisinde tamamen çözüldükten sonra üzerine seryum amonyum nitrat ilave edildiğinde çökme olmazken, son olarak pirol ilave

edildiğinde çökme olduğu görülmüştür. Pirolün poliakrilik asit matrisi üzerindeki polimerizasyonuna ait çalışmada bu etki göz önüne alınarak PAA-PY-Ce(IV) ilave sırasına göre yapılmıştır.

Sonuç olarak ilave sırasının reaksiyon için etkili olmamasıyla, bu reaksiyonun matris polimerizasyonundan farklı gerçekleştiği söylenebilir.

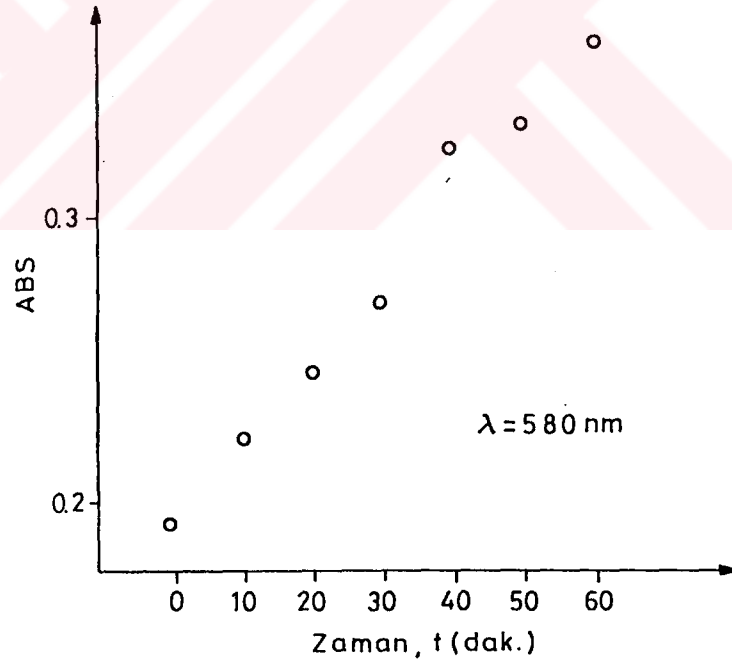
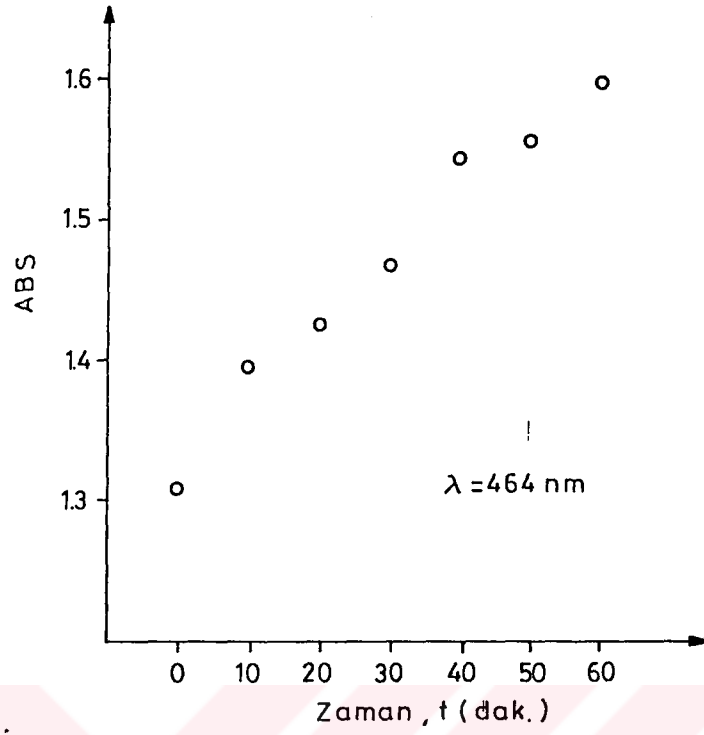
4.1.9. Polimerizasyon Verimine Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık reaksiyon hızını önemli ölçüde arttırmaktadır. 20°C'da bir gün boyunca düşük dalga boyundaki absorbans ~%16, yüksek dalga boyundaki absorbans ~%63 oranında artmaktadır. 50°C'da ise reaksiyon hızının daha yüksek olması nedeniyle başlangıçtaki absorbans değerleri daha yüksek olmakta ve 1 saat sonra düşük dalga boyu ~%18 artarken, yüksek dalga boyu ~%50 artmaktadır (Tablo 4.4)(Şekil 4.11)(Şekil 4.12).

Bunun dışında 30-35-40 ve 45°C'da da denemeler tekrarlanmış ve reaksiyon hızının sıcaklıkla orantılı olduğu gözlenmiştir. Kullanılan akrilik asit konsantrasyonu (3M) pirol konsantrasyonuna (0.007 M) göre çok yüksek olduğundan reaksiyonun yalancı birinci mertebeden olduğu kabul edilerek hesaplamalar aşağıdaki formüle göre yapılmıştır. Daha sonra k sabitlerinden faydalanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bu şartlarda oligomer oluşumu için 40 ve 45°C'deki hız sabitleri sırasıyla $4 \times 10^{-2} \text{ sn}^{-1}$ ve $2.3 \times 10^{-2} \text{ sn}^{-1}$, aktivasyon enerjisi ise $E_a = 15 \text{ kcal}$ olarak bulunmuştur. Kopolimer oluşumu için ise 30 ve 40°C'deki hız sabitleri ise sırasıyla $3.8 \times 10^{-2} \text{ sn}^{-1}$, $1.3 \times 10^{-2} \text{ sn}^{-1}$ ve aktivasyon enerjisi $E_a = 21 \text{ kcal}$ bulunmuştur.

$$k = 2.303/t \cdot [\log (A_0 - A_\infty / A_t - A_\infty)]$$

Akrilik asitin olduğu ve olmadığı ve H₂SO₄'ün olduğu ve olmadığı durumlarda sıcaklık artışının etkisi zamanla UV-Visible absorbanları ölçülerek belirlenmiştir. Şekil 4.13'da görüldüğü gibi akrilik asit olmadığı durumda sadece $\lambda = 464 \text{ nm}$ 'deki pirol oligomerlerinin oluşumuna ait pik gözlenmekte ve bu pikin absorbanı da zamanla artmaktadır.



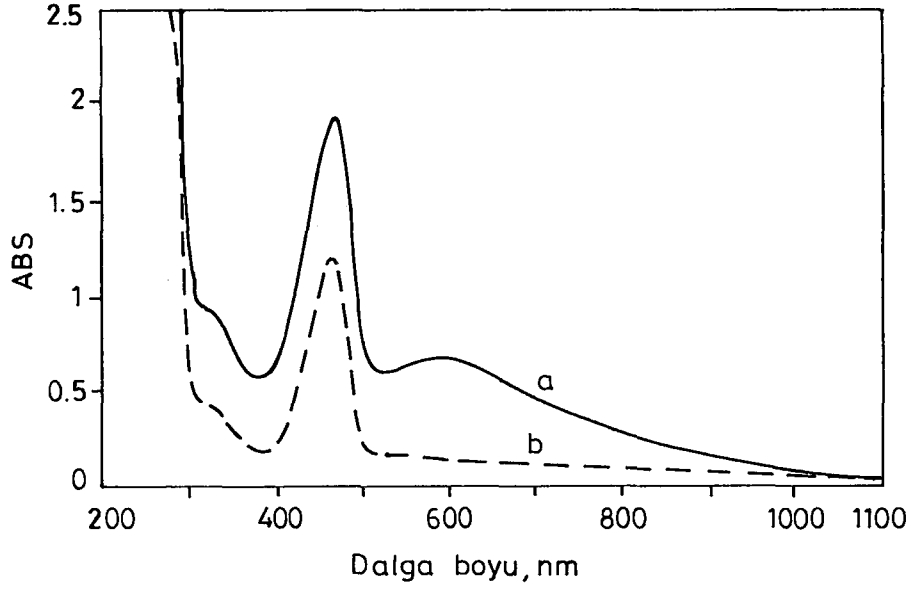
Şekil 4.11. Sabit Akrilik Asit, Pirol, Seryum (IV) Sülfat konsantrasyonlarında ve sabit sıcaklıkta absorbansın zamanla değişimi

[AA] = 3 M
[CS] = $1.23 \times 10^{-3} \text{ M}$

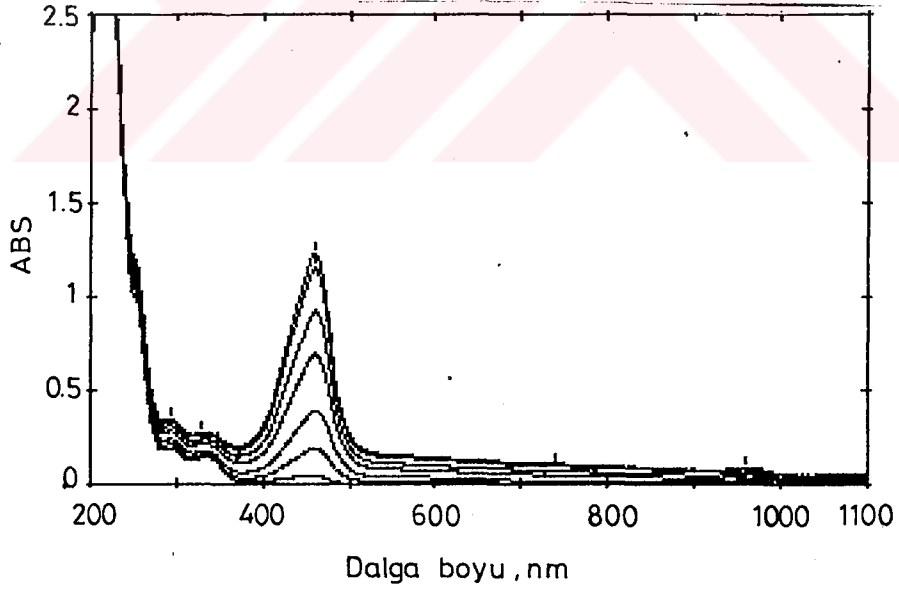
[Py] = 0.007 M
T = 50°C

Tablo 4.4 - Akrilik Asit-Pirol ve Seryum (IV) Sülfat kopolimerizasyonunda sabit sıcaklıkta absorbanstın zamanla değışimi
 [AA] = 3 M [Py] = 0.007 M
 [CS] = 1.23×10^{-3} M T = 50°C

t(dakika)	Absorbans($\lambda = 464$ nm)	Absorbans($\lambda = 580$ nm)
0	1.309	0.190
10	1.394	0.228
20	1.423	0.244
30	1.467	0.271
40	1.544	0.325
50	1.552	0.332
60	1.598	0.366

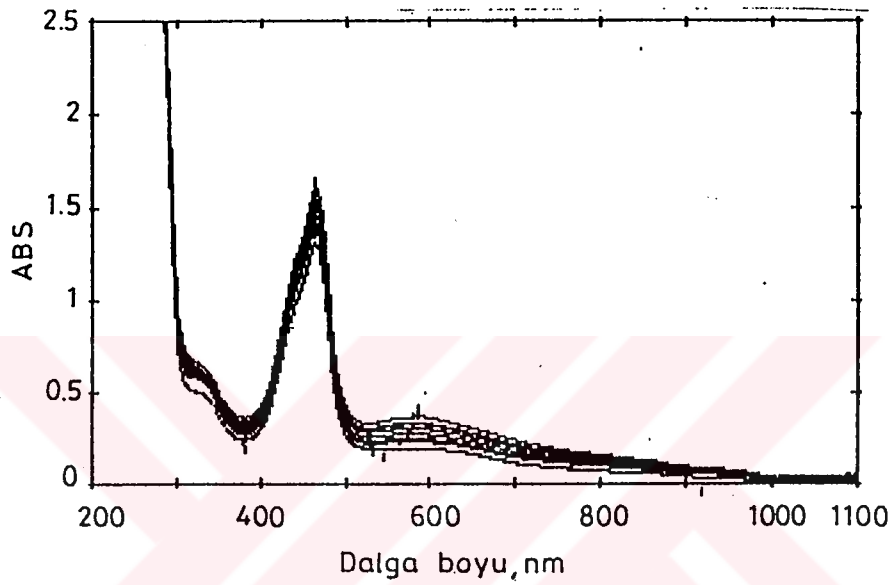


Şekil 4.12 Sabit akrilik asit (3M), pirol (0.007M), seryum sülfat (1.23×10^{-3}) konsantrasyonlarında sıcaklığın absorbanse etkisi $t = 2$ saat
 a-T $= 50^\circ\text{C}$
 b-T $= 20^\circ\text{C}$



Şekil 4.13 Pirol-Seryum (IV) Sülfat ve H_2SO_4 ile polimerizasyon sırasında absorbanse değişimi
 [Py] $= 0.007\text{M}$ [CS] $= 1.23 \times 10^{-3}\text{M}$
 [H_2SO_4] $= 0.25\text{M}$ T $= 50^\circ\text{C}$

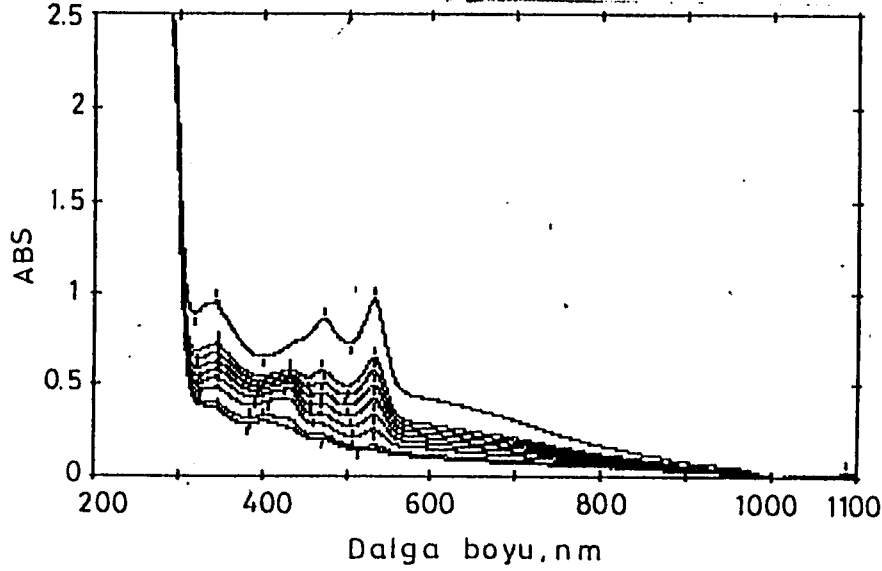
Akrilik asitin bulunduğu ortamda ise $\lambda=464\text{nm}$ 'deki pikin yanısıra $\lambda=585\text{nm}$ 'de kopolimer oluşumuna ait olduğu düşünülen bir pik gözlenmektedir. Akrilik asitin bulunmadığı durumdan farklı olarak $\lambda=464\text{nm}$ 'deki pik hemen hemen hiç değişmezken, $\lambda=585\text{nm}$ 'deki pikin absorbanı zamanla artmaktadır (Şekil 4.14).



Şekil 4.14 Sabit Akrilik Asit, Pirol, Seryum (IV) Sülfat konsantrasyonlarında ve sabit sıcaklıkta UV-Visible spektrumunun zamanla değişimi

[AA]	=	3 M	[Py]	=	0.007 M
[CS]	=	$1.23 \times 10^{-3} \text{ M}$	T	=	50°C

Akrilik asit ve pirolün yanısıra ortamda sülfirik asit bulunduğu durumda hem oligomer hem de kopolimer oluşumuna ait pikler diğerlerinden farklı olarak birbirine yakın absorbanı sahip olmakta ve absorbanılar zamanla artmaktadır (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. Sabit Akrilik Asit, Piyrol, Seryum (IV) Sülfat, H_2SO_4 konsantrasyonlarında ve sabit sıcaklıkta UV-Visible spektrumunun zamanla değişimi

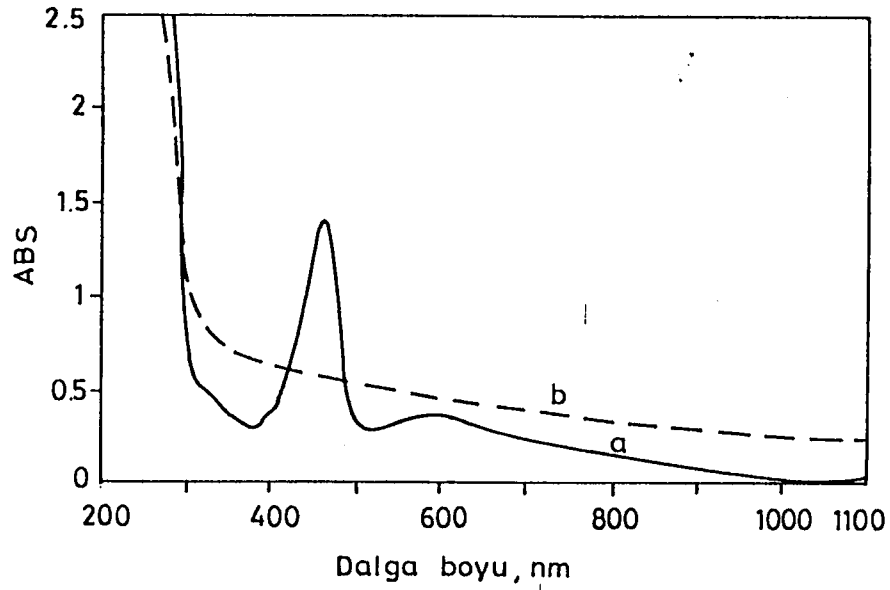
[AA]	= 3 M	[H_2SO_4]	= 0.25 M
[CS]	= 1.23×10^{-3} M	T	= 50°C
[Py]	= 0.007 M		

Sonuç olarak, bu verilere göre incelenen şartlarda asidik ortamda kopolimerizasyon ve oligomerleşme hızının birbirine yakın olduğu söylenebilir.

4.1.10. Akrilik Asit Yerine Poliakrilik Asit Kullanımı

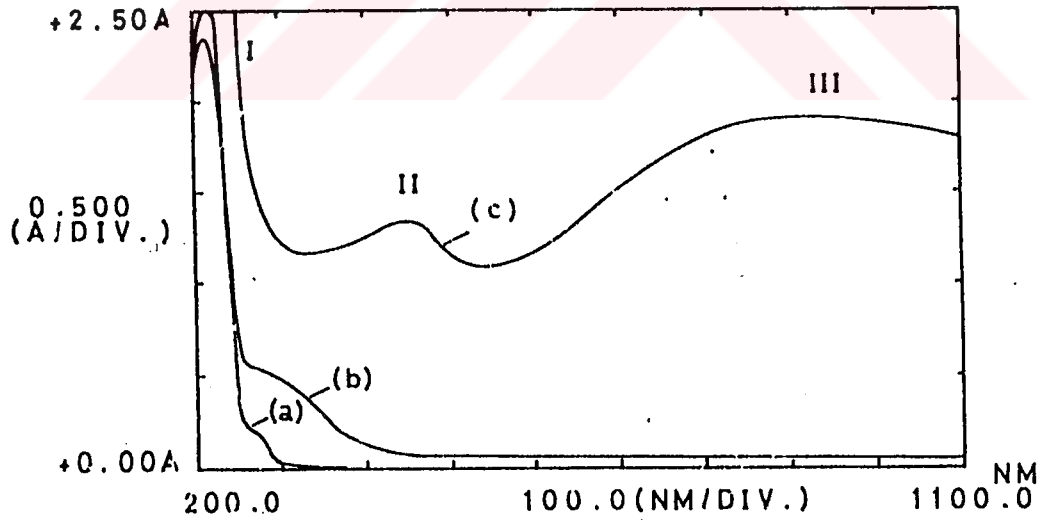
Diğer parametreleri sabit tutarak aynı molaritede AA ve PAA kullanıldığında, AA için oligomer ve kopolimer oluşumuna ait olduğu düşünülen pikler ($\lambda = 464-593$ nm) gözlenirken, PAA kullanıldığında bu dalga boylarında herhangi bir pik gözlenmemektedir (Şekil 4.16). Daha önce yapılan matris polimerizasyonu çalışmalarına göre [12] polimerizasyonun matris üzerinde yürümesi sonucu oluşan spektrum Şekil 4.17-c'da görülmektedir. Bu şartlarda oligomer ve polimere ait pikler sırasıyla $\lambda = 450$ nm (Şekil 4.17-c-II) ve $\lambda = 850$ nm'de (Şekil 4.17-c-III) gözlenmektedir.

Şekil 4.16'de poliakrilik asit varlığında yapılan çalışmada buna benzer hiçbir pikin olmaması çalışmamızda polimerizasyonun akrilik asidin seryum (IV) ile yükseltgenmesi ile oluşabilecek poliakrilik asit matrisi üzerinden yürüme ihtimalini ortadan kaldırmaktadır.



Şekil 4.16. Sabit PiroI ve Seryum (IV) Sülfat konsantrasyonlarında ortama ilave edilen sabit konsantrasyondaki Akrilik Asit veya Poliakrilik Asitin UV-Visible spektrumuna etkisi $T=20^{\circ}\text{C}$

a-[AA] =	3 M	[Py] =	0.007 M	[CS] =	$1.23 \times 10^{-3} \text{ M}$
b-[PAA] =	3 M	[Py] =	0.007 M	[CS] =	$1.23 \times 10^{-3} \text{ M}$



Şekil 4.17 Reaksiyon karışımlarının absorbanans spektrumları. İlk konsantrasyonlar ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

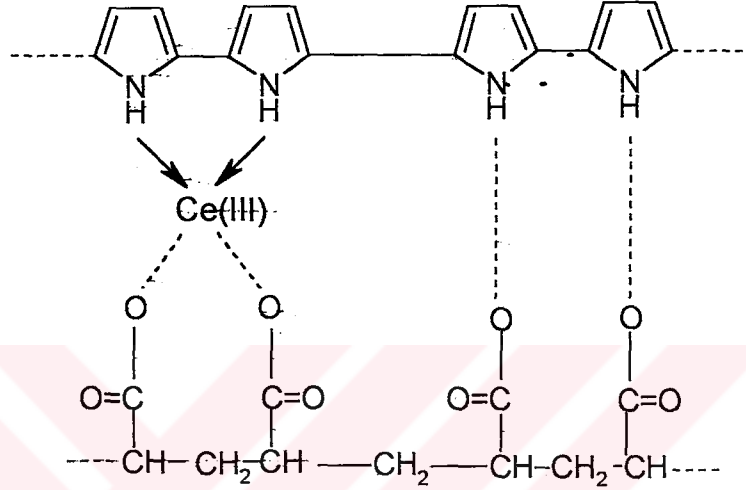
- (a)-0.03M PAA (ve 0.03M PAA+0.0217M Py karışımı)
- (b)-0.03M PAA+0.0217M Py ve 0.00167M CAN
(10 kez seyreltilmiş çözelti)
- (c)-0.03M PAA+0.0217M Py ve 0.00167M CAN
(seyreltilmemiş çözelti)

4.1.11.İletkenlik ve pH Değerlerinin İncelenmesi

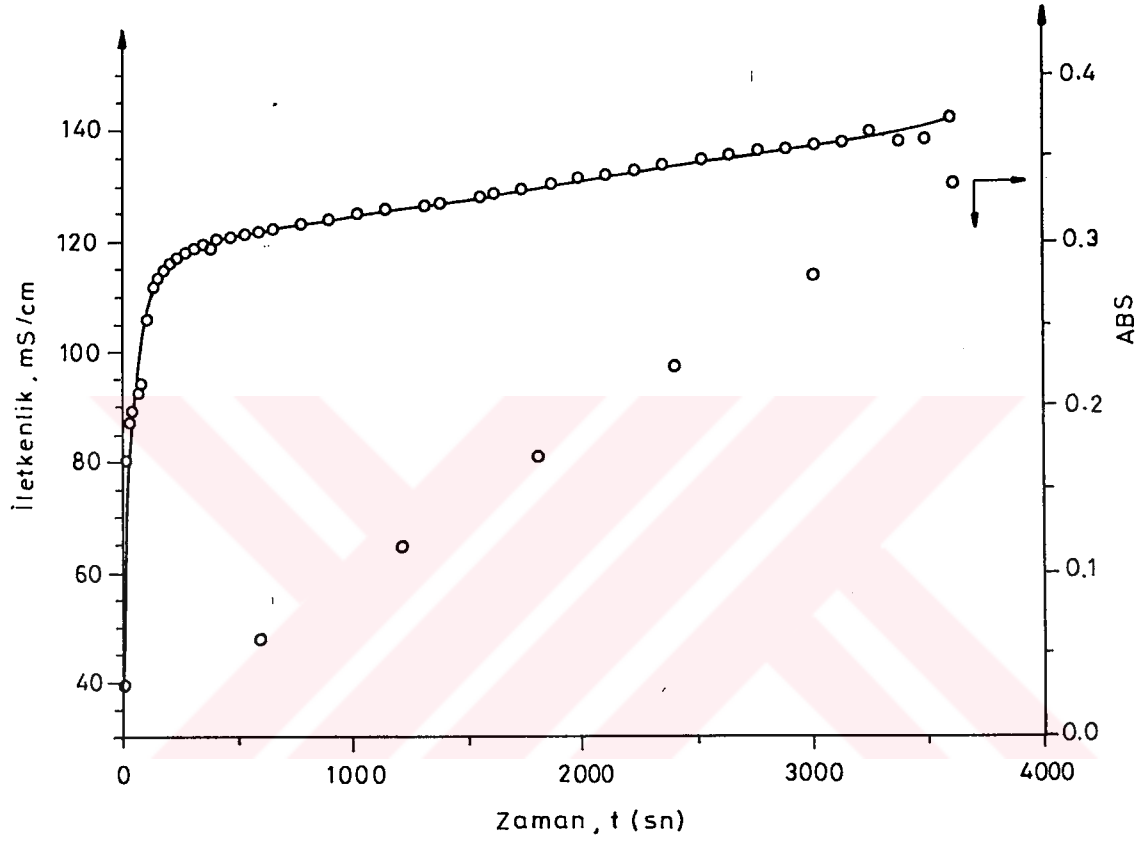
Asidik ortamda reaksiyon oluşumu sırasında değişen akrilik asit miktarına göre pH ve absorbans değerleri incelenmiştir(Şekil 4.18-4.19-4.20). Her üç durumda da iletkenlik değerleri artarken pH değerleri azalmaktadır. Pirolün polimerizasyon reaksiyonu boyunca halkadan bağlanma sırasında H^+ açığa çıktığı bilinmektedir. Bunun sonucu olarak da iletkenlikteki artış ve pH'daki azalma beklenen bir sonuçtur. Görüldüğü gibi reaksiyonun belirli bir zamanında (başlangıçtan 500sn sonra) akrilik asit konsantrasyonu arttıkça iletkenliğin azaldığı gözlenmektedir. Bu da akrilik asit konsantrasyonu arttıkça zayıf bir asit olması nedeniyle iyonizasyonun azalmasının sonucudur. Akrilik asit konsantrasyonu düşük olduğu durumlarda(Şekil 4.18) iyonizasyonun fazla olması nedeniyle reaksiyon yavaş da olsa zamanla ilerlerken konsantrasyonun yüksek olduğu diğer iki durumda da(Şekil 4.19-4.20) iletkenlik ve pH değişimi 500sn sonra hemen hemen sabit kalmaktadır. Ayrıca reaksiyon başlangıcından itibaren ~ 1 saat içinde pH ve iletkenlik ölçülürken, aynı zamanda zamanla absorbans değerleri de ölçülmüştür (Şekil 4.21). Görüldüğü gibi iletkenlik artarken $\lambda=465nm$ 'deki oligomer pikinin absorbansı da zamanla artmaktadır. (Şekil 4.18). Akrilik asidin yüksek konsantrasyonlarında da aynı tip bir artış gözlenmiştir (Şekil 4.21). Bu artışlar 10dakika içerisinde hızlı pH azalmasıyla da izlendiği gibi hızla oluşan pirol oligomerlerinin kendi aralarındaki reaksiyonlarıyla da ilgilidir.

Reaksiyon başlangıcından itibaren ilk bir saat süreyle çökmeyen koşullarda reaksiyonu izleyebilmek amacıyla konsantrasyonlar 10 kat daha düşürülerek reaksiyon tekrarlanmıştır (Şekil 4.22). Reaksiyonun matris üzerinden yürüyüp yürümediğini anlayabilmek üzere AA yerine PAA kullanılarak bu deneyler tekrarlanmıştır. Aynı konsantrasyonlarda AA ve PAA kullanıldığında AA için iletkenlik artarken pH azalmakta (Şekil 4.22), PAA için ise çok farklı bir durum gözlenmektedir (Şekil 4.23). PAA kullanıldığında pH 300. saniyeye kadar hızla azalırken, iletkenlik artmakta, 300. saniyeden sonra pH bir miktar arttıktan sonra sabit kalmakta, iletkenlik için ise bunun tersi gözlenmektedir. Bunun sebebinin AA kullanıldığında kopolimer oluşurken, poliakrilik asit kullanıldığında reaksiyonun matris üzerinden yürümesi olduğu düşünülmektedir. Poliakrilik asit varlığında akrilik asit kullanıldığı durumdan

farklı olarak pH sabit kaldığı halde iletkenliğin ~ 2000 saniyeden sonra hızla düşmesi poliakrilik asitin karbonil grupları ile pirolün NH gruplarının ya da Ce(III)'ün elektrostatik etkileşim sonucu reaksiyona girip interpolimer kompleks oluşturması ve matris polimerizasyonunun tamamlanmasıyla ilgilidir. (Şema 4.1)

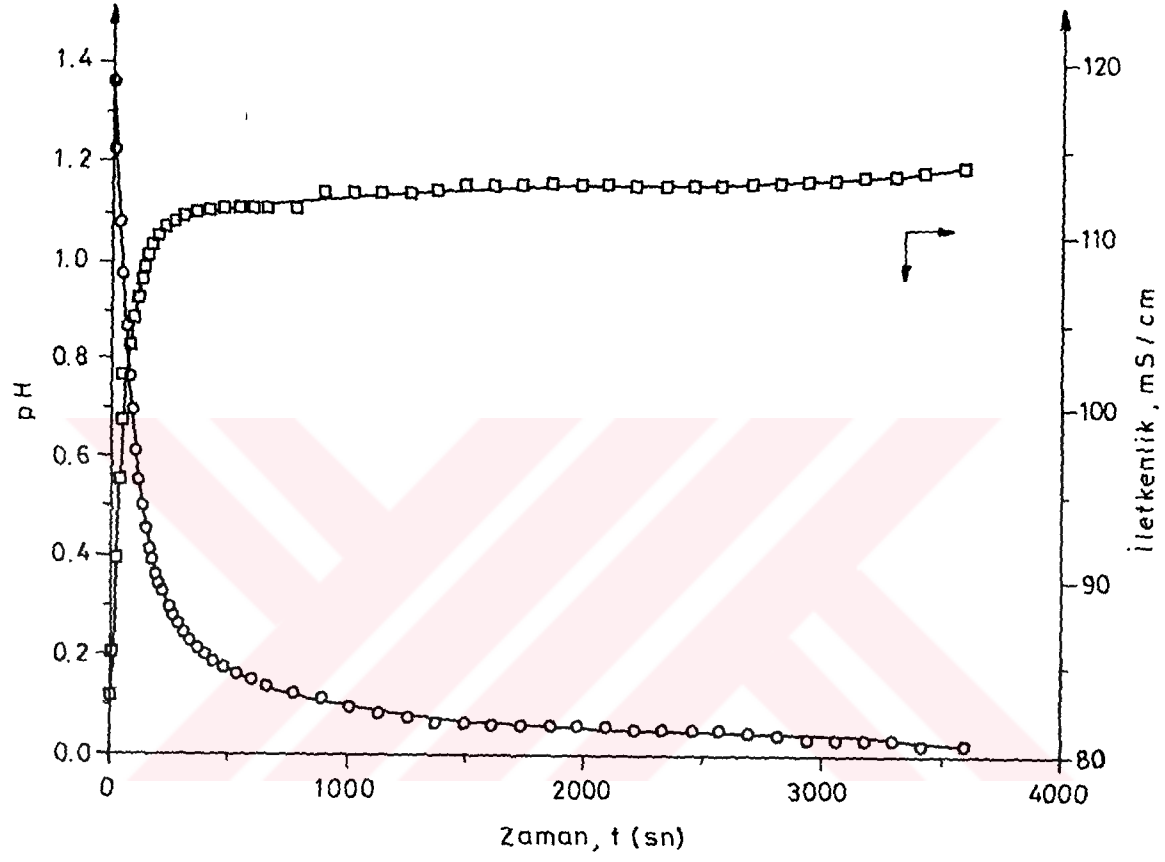


Şema 4.1



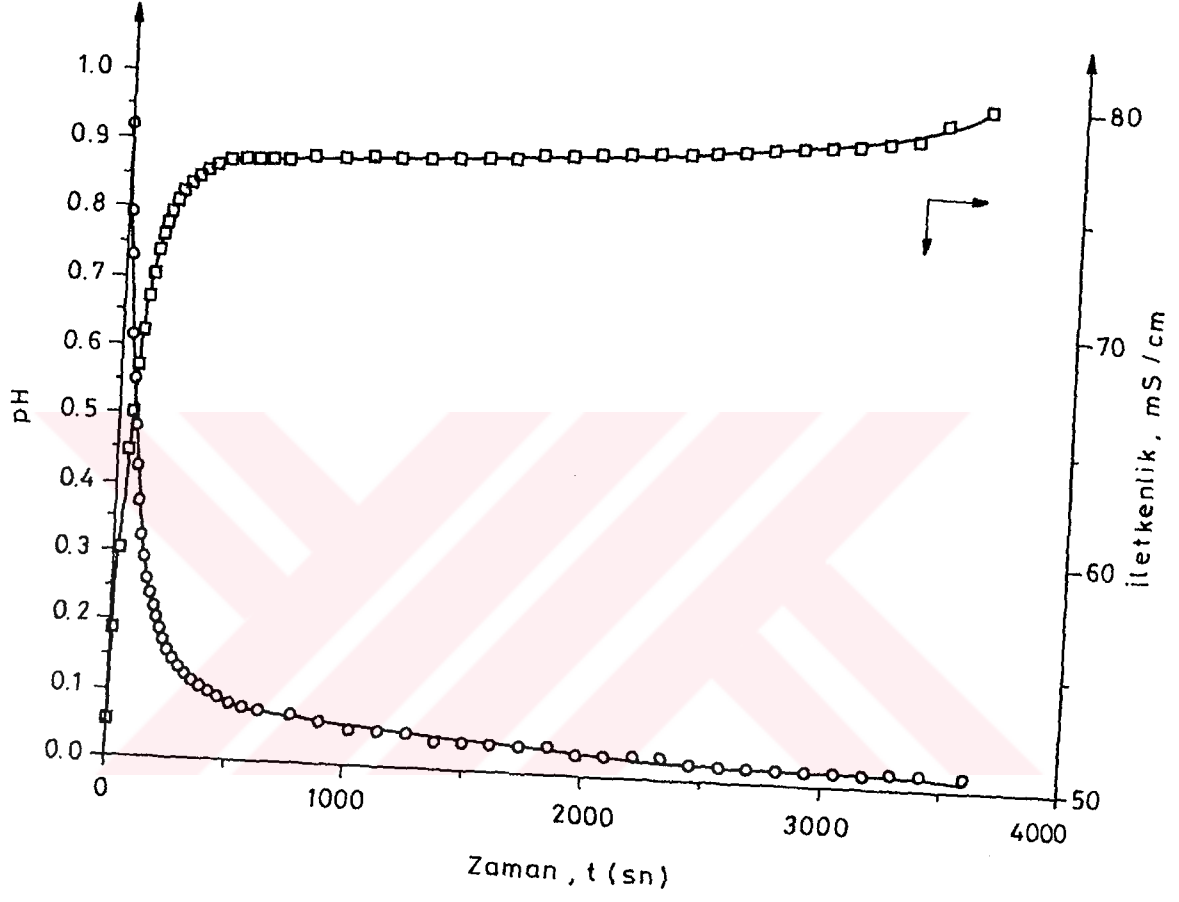
Şekil 4.18. Pirol, Akrilik Asit, Seryum (IV) Sülfat ve H_2SO_4 kopolimerizasyonunun zamanla iletkenlik ve absorbans ($\lambda=465$ nm) değişimi

[AA]	=	0.03 M	[Py]	=	0.007 M
[H ₂ SO ₄]	=	0.25 M	[CS]	=	1.23×10^{-3} M
T	=	50°C			



Şekil 4.19. Piriol, Akrilik Asit, Seryum (IV) Sülfat ve H_2SO_4 kopolimerizasyonunun zamanla iletkenlik ve pH değişimi

[AA]	=	0.3 M	[Py]	=	0.007 M
[H_2SO_4]	=	0.25 M	[CS]	=	$1.23 \times 10^{-3} M$
T	=	50 °C			



Şekil 4.20. Piriol, Akrilik Asit, Seryum (IV) Sülfat ve H_2SO_4 kopolimerizasyonunun zamanla pH ve iletkenlik değışimi

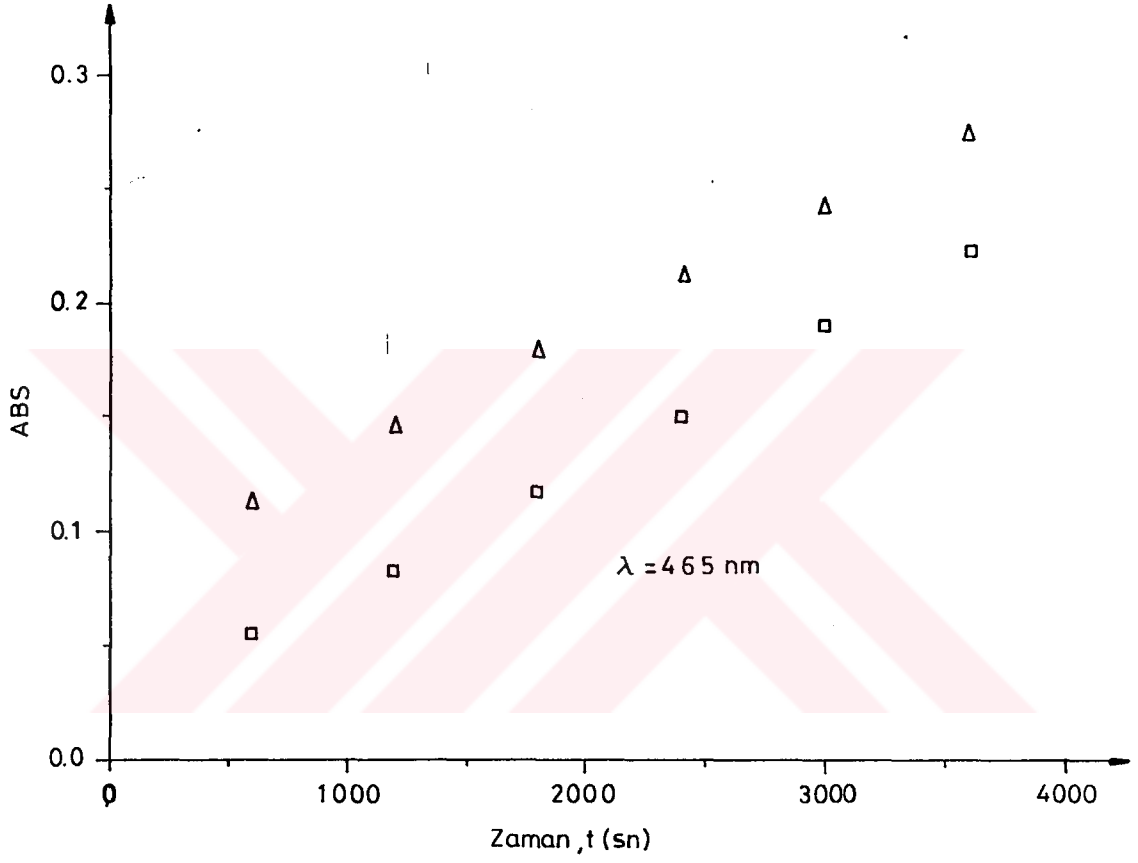
[AA] = 1.5 M

[H_2SO_4] = 0.25 M

T = 50°C

[Py] = 0.007 M

[CS] = 1.23×10^{-3} M

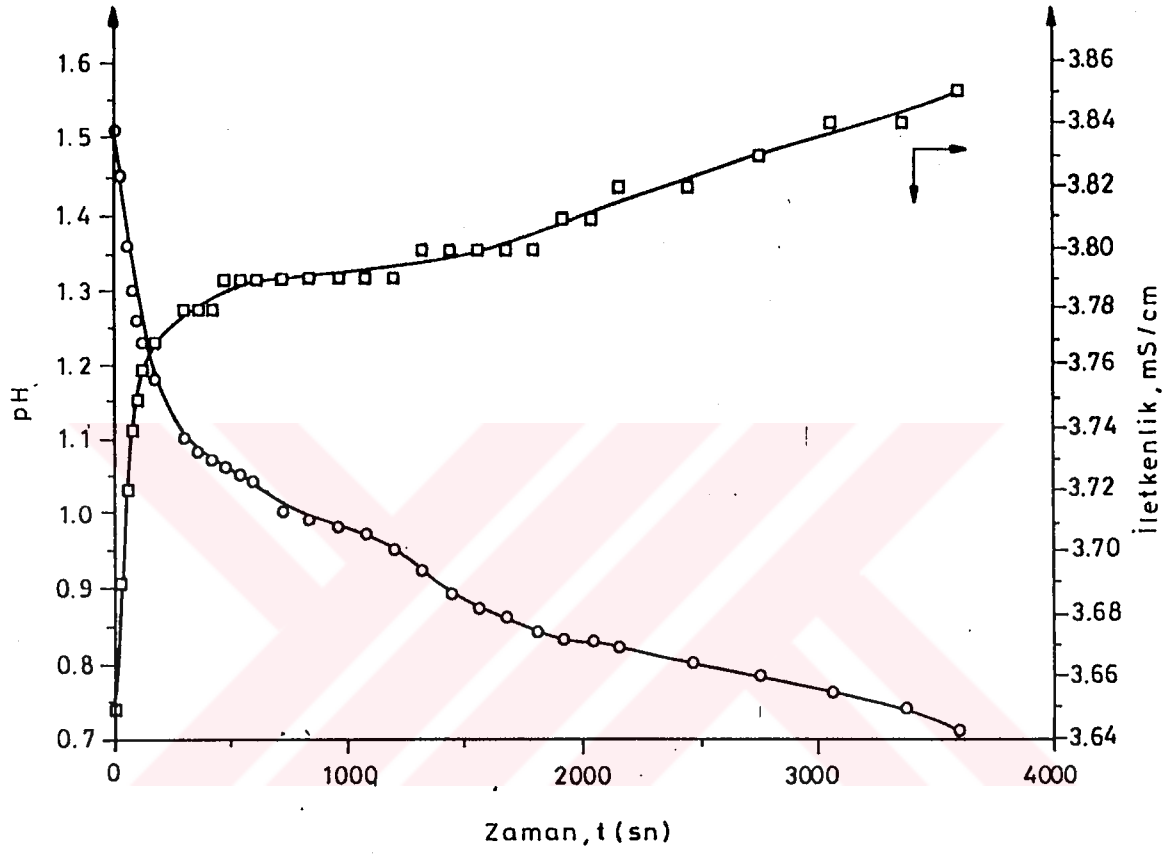


Şekil4.21. Sabit Pirel, Akrilik Asit, Seryum (IV) Sulfat ve H_2SO_4 ortamında

$\lambda=465nm$ 'deki absorbans değişimi $T = 50^{\circ}C$

□-AA(0.3 M) +Py(0.007 M)+ H_2SO_4 (0.25 M) + CS ($1.23 \times 10^{-3}M$)

Δ- AA(1.5 M) +Py(0.007 M)+ H_2SO_4 (0.25 M) + CS ($1.23 \times 10^{-3}M$)



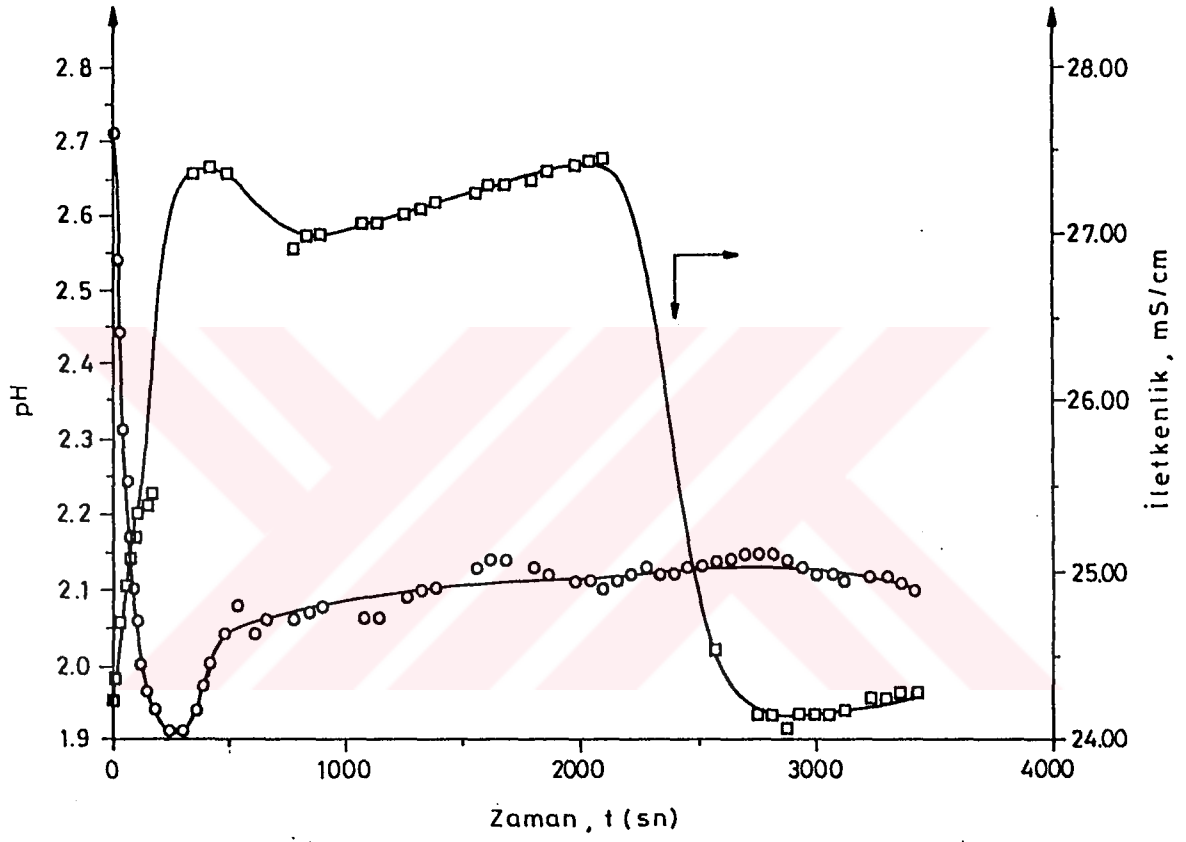
Şekil 4.22, Piyol, Akrilik Asit ve Seryum (IV) Sülfat kopolimerizasyonunun zamanla pH ve iletkenlik değışimi

$$[AA] = 0.3 \text{ M}$$

$$[CS] = 1.23 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[Py] = 0.0007 \text{ M}$$

$$T = 50^\circ\text{C}$$



Şekil 4.23. Piriol, Poliakrilik Asit ve Seryum (IV) Sülfat kopolimerizasyonunun zamanla pH ve iletkenlik değişimi

[PAA] = 0.3 M

[CS] = 1.23×10^{-4} M

[Py] = 0.0007 M

T = 50°C

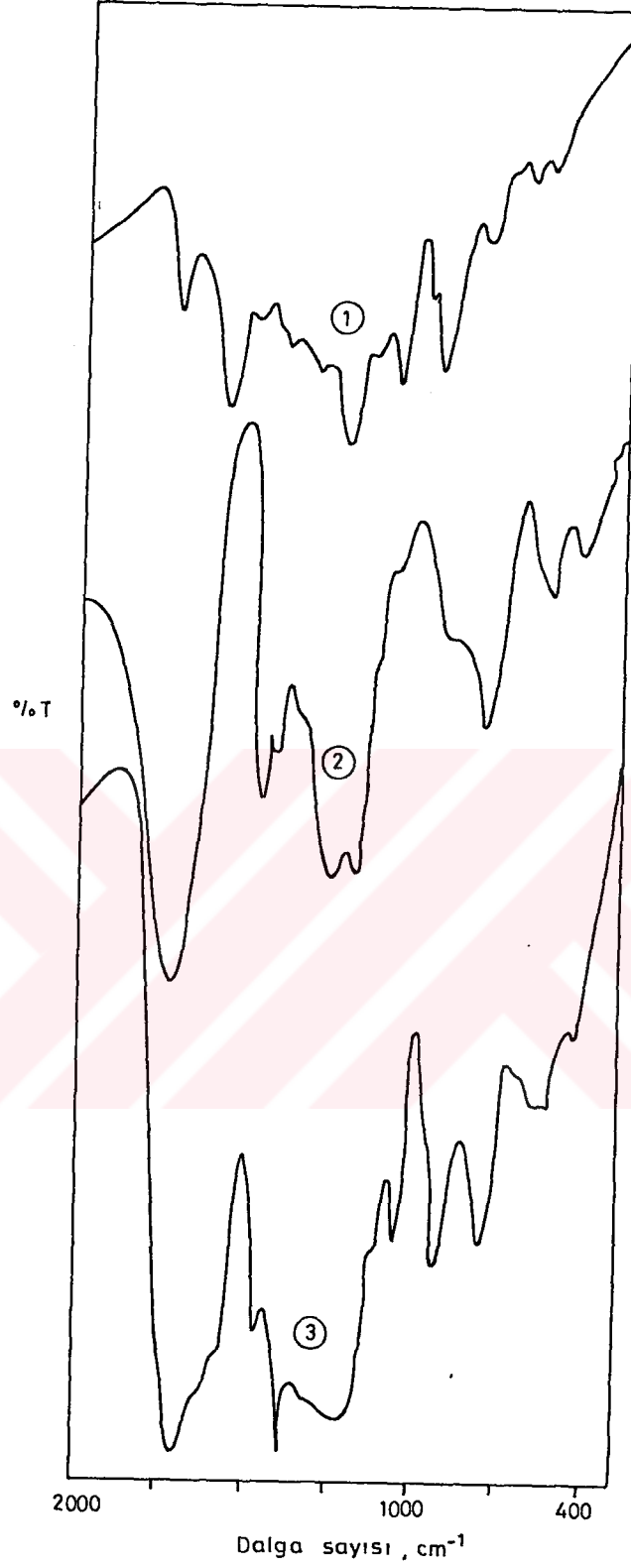
4.2. Polimerlerin Çözünmeyen Kısımlarının Spektrofotometrik Yöntemle Belirlenmesi

Polimerizasyon ortamında çöken polimerlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.24'da verilmiştir.

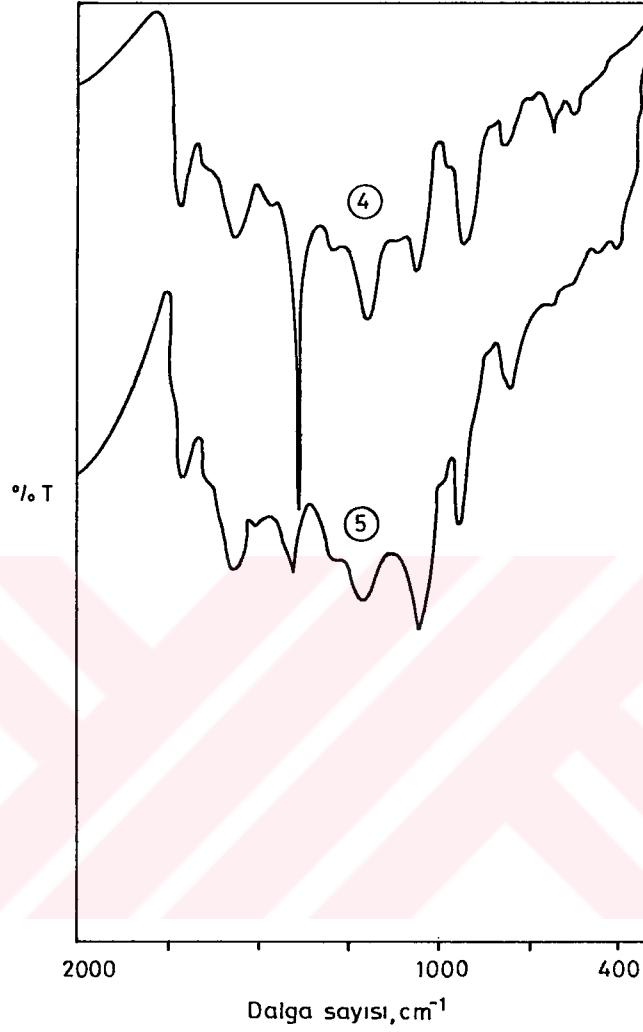
PPy için 1530cm^{-1} 'de 1,2 di veya tri süstitüe pirole, 1047cm^{-1} 'de 1,2,5 ya da 1,3,4 süstitüe pirole ait $\text{C}_\beta\text{-H}$ vibrasyonuna ait pik, 930 ve 785cm^{-1} 'de 1,3,4 tri süstitüe pirole ait pikler gözlenmektedir.

PAA için de belirgin olarak 1700cm^{-1} 'de -C=O karboniline ait pik, bunun yanında 1420cm^{-1} 'de -C-OH piki, $1200\text{-}1250\text{cm}^{-1}$ 'de -CH ve 790cm^{-1} 'de -OH piki gözlenmektedir. Her ikisinin fiziksel karışımı incelendiğinde de tek tek monomerlere ait pikler gözlenmiştir.

Hem CS hem de CAN ile sentezlenen kopolimerlerde AA' in karboniline ait (-C=O) 1700cm^{-1} 'deki piklerin, hem de pirole ait piklerin gözlenmesi ve fiziksel karışıma ait spektrumdan çok farklı olması kimyasal bağlanmalar olduğunu ve kopolimerin oluştuğunu göstermektedir. CS ile sentezlenen kopolimerde 1380cm^{-1} 'de belirgin olarak gözlenen pikin pirol ve AA monomerleri arasındaki C-N bağlanmalarına ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.24. Çözünmeyen kopolimerlerin FT-IR spektrumları
 1-Polipirol
 2-Poliakrilik Asit
 3-Polipirol-Poliakrilik Asit Fiziksel Karışımı
 4-Pirol-Akrilik Asit-Seryum (IV) Sülfat Kopolimeri
 5-Pirol-Akrilik Asit-Seryum (IV) Amonyum Nitrat Kopolimeri



Şekil 4.24. Çözünmeyen kopolimerlerin FT-IR spektrumları (Devamı)
 1-Polipirol
 2-Poliakrilik Asit
 3-Polipirol-Poliakrilik Asit Fiziksel Karışımı
 4-Pirol-Akrilik Asit-Seryum (IV) Sülfat Kopolimeri
 5-Pirol-Akrilik Asit-Seryum (IV) Amonyum Nitrat Kopolimeri

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Sonuç olarak seryum (IV) sülfat ve seryum (IV) amonyum nitrat başlatıcıları karşılaştırıldığında, seryum (IV) sülfat başlatıcısının reaksiyonu daha hızlı bir şekilde başlattığı ortaya çıkmıştır.

- Akrilik asit- pirol konsantrasyonu oranı belirli bir değere (1/45) ulaştıktan sonra kopolimerizasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu oran büyüdükçe kopolimerizasyon hızı hızla belirgin bir şekilde artmaktadır.

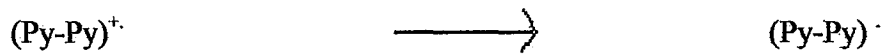
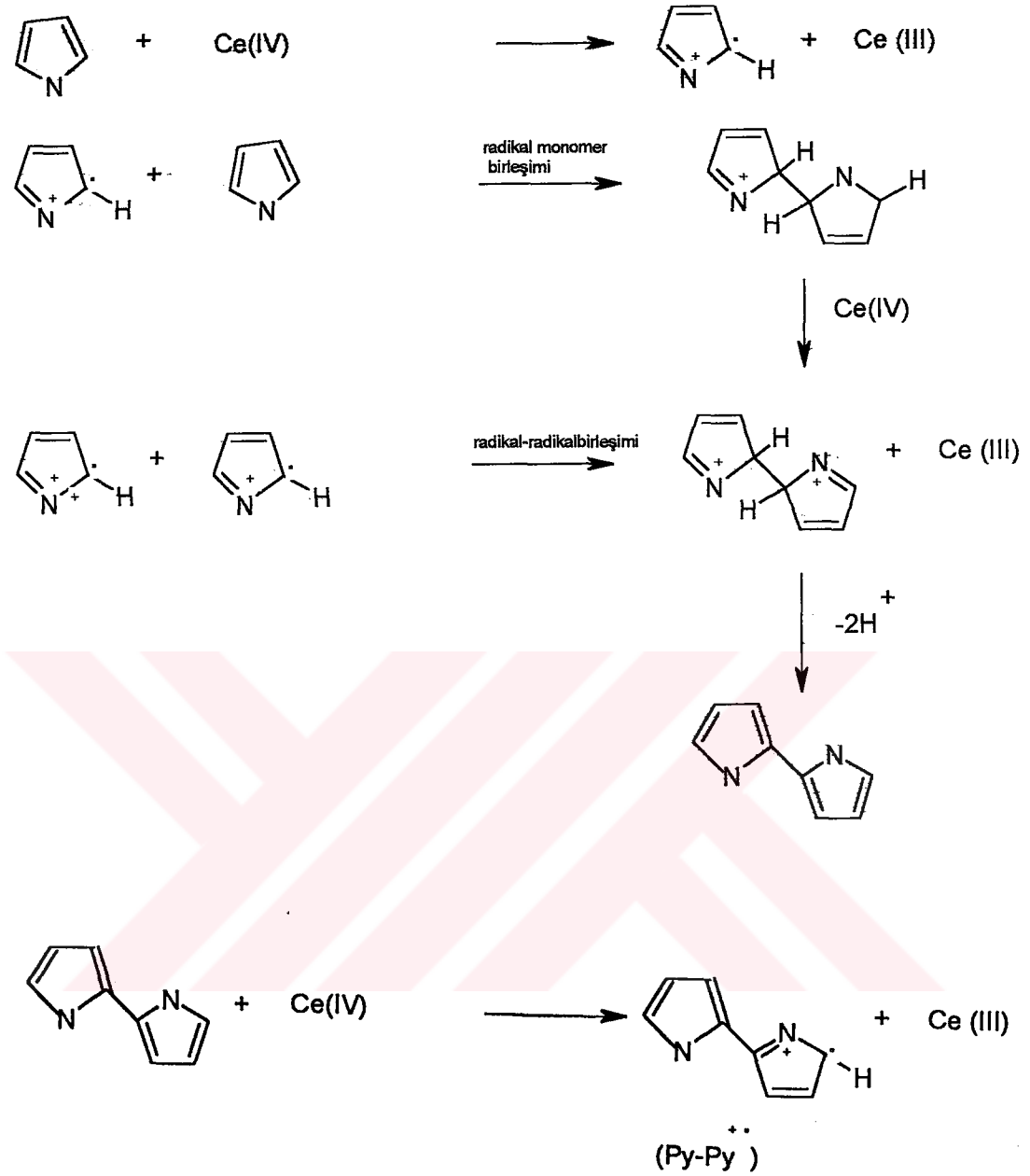
- Kopolimerizasyon hızına sıcaklığın etkisini anlayabilmek için farklı sıcaklıklarda çalışılmış (20-30-35-40-45-50°C) ve sıcaklık arttıkça reaksiyonun hızının arttığı görülmüştür. Aynı şartlarda 20°C'de bir gün sonra elde edilen sonuçun, 50°C'de çalışıldığı zaman yaklaşık olarak bir saat sonra elde edildiği görülmüştür.

- Ayrıca ortama H_2SO_4 ilave edilerek çalışılmış ve bu şartlarda oligomer ve kopolimer oluşum hızlarının hemen hemen aynı olduğu görülmüştür.

- Bunun yanı sıra poliakrilik asit kullanılarak da deneyler tekrarlanmış ve polimer kullanıldığı durumda monomer kullanıldığı duruma göre çok farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bunun sonucu olarak da elde ettiğimiz ürünün matris polimerizasyon ürünü olmadığını ifade edilebilir.

- Daha önce yapılan matris polimerizasyonu çalışmasında bileşenlerin ilave sırasının reaksiyon sonucunu etkilediği bilinmektedir. Bu çalışmada ilave sırası etkisi de incelenmiş ve kopolimerizasyona hiçbir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

-Ayrıca reaksiyonun iletkenlik ve pH değişimi incelenmiş, elde edilen bulgular ve literatürdeki bilgiler [42] doğrultusunda aşağıdaki şekilde bir polimerizasyon mekanizması önerilmiştir .Bu mekanizma seryum (IV)'ün pirolü oksidasyonu ile oluşan radikal katyon -radikal monomer yada radikal-radikal bileşimi ile ve dehidrojenasyonla dimeri oluşturmaları ve oluşan oligomerin seryum (IV) ile daha fazla oksidasyonu ile oligomer-radikal katyon ve daha sonra radikal oluşmasıdır.Bu radikalın akrilik asidi polimerleştirdiği önerilmektedir.



Oluşan radikal akrilikasit monomerini polimerleştirebilir ve akrilikasit bağlı pirol oligomerinin yeniden yükseltgenmesi sonucu tetramer yapı verecek şekilde bu iki zincirin birleşmesi sözkonusu olabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ANGELI, A. ,Gazz. Chim. Ital. 46,279 (1916).
- [2] OLIO DALL, A. , DASCOLA, Y. ,VARACCO, V. ,BOCCHI, V.,C.R.Acad Sci Ser. C.267,433 (1968).
- [3] JONES, R.A, BEAN, G.P., The Chemistry of Pyrroles, Academic Press, San Francisco (1977).
- [4] CHAD, H.T., MARCH, J., Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry 26,743-753 (1988).
- [5] STREET, G.B., CLARKE, T.C., KROUNBI, M., KANAZAWA, K.K., LEE, V., PFLUNGER, P., SCOOT, T.C. and WEISER, G., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 83,253 (1982).
- [6] KANG, E.T., NEOH, K.G., ONG, Y.K., TAN, K.L., TAN.B.T.G., Macromolecules 24,2822-2828 (1991).
- [7] KO, J.M., RHEE, H.W., PARK, S.M., KIM, C.Y., J.Electrochem. Soc. 137,905 (1990).
- [8] PREJYA, J., LUNDSTROM, I., SKOTHEIM, T., J.Electrochem. Soc. 129,1685 (1982).
- [9] DIAZ, A.F., KANAZAWA, K.K, GARDINI, G.P., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 635,1979 (1979).
- [10] LOWEN, S.V., VAN DYKE, J.D., Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry, 28, 451-464 (1990).
- [11] BJORKLUND, R.B., J. Chem. Soc. Faraday Trans I,83,1507-1514 (1987).
- [12] SARAÇ, A.S., USTAMEHMETOĞLU, B., MUSTAFAEV, M.I., ERBİL, C. and UZELLI, G., Tr. J. of Chemistry. 20,80-87 (1996).
- [13] SARAÇ, A.S., ERBİL, C. and SOYDAN, A.B., J. Appl. Polym. Sci. 44,887 (1992).

- [14] ERBİL, C., USTAMEHMETOĞLU, B., UZELLI, G. and SARAÇ, A.S., Eur. Polym.J.(1993).
- [15] SARAÇ, A.S., ERBİL, C., USTAMEHMETOĞLU, B., Polymer Bulletin 33, 535-540 (1994).
- [16] SARAÇ, A.S., USTAMEHMETOĞLU, B. ,SEZER, E., ERBİL, C., Tr. J. of Chemistry 20, 80-87 (1996).
- [17] RAYMOND, D.E., and HERRISON, D.J., Observation of Soluble Pyrrole Oligomers and the Role of Protons 'n the Formaion of Polypyrrole and Polybipyrrole,, J. Electroanal. Chem. 355, 115-131 (1993).
- [18] RAYMOND, D.E. and HERRISON, D.J., J., Electroanal. Chem. 355, 115-131 (1993).
- [19] KUWABATA, S., ITO, S. and YONEYAMA, H., J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. And Tech. 135,7. 1691-1694 (1988).
- [20] NOVAK, P. and VIELSTICH, W., J. Electroanal. Chem. 300,99-110 (1991).
- [21] GEISLER, U., HALLENSLEBEN, M.L. and TOPPARE, L., Synthetic Metals, 40,239-246 (1991).
- [22] ANDRIEUX, C.P. and AUDEBERT, P., J. Electroanal. Chem., 285,163-175 (1990).
- [23] HAIMERL, A. and MERZ, A., Angew. Chem. 98, 179-180 (1986)
- [24] SARAÇ, A.S., SEZER , E. and USTAMEHMETOĞLU, B. Polym. For Adv. Tech.(1997)(in press).
- [25] FRANK,A.J.,Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis, New York.
- [26] BURGMAYER, P., MURRAY, R.W., J. Am. Chem. Soc. 104,6139 (1982).
- [27] BULL, R.A., FAN, F.R., BARD, A.J., J. Electrochem. Soc. 130, 1636 (1983).
- [28] DOSTAL, H., Monatsh., 69, 424 (1936)
- [29] ALFREY, T., GOLDFINGER, G., J. Chem. Phys., 12, 205 (1944).
- [30] MAYO, F.R., LEWIS ,F.M., J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
- [31] SIMHA, R., BRANSON, H., J. Chem. Phys., 12, 253 (1944).
- [32] WALL, F.T., J. Am. Chem. Soc., 66, 2050 (1944).
- [33] CONNICK, R.E., J. Chem. Soc., (Supp. 2) 5235 (1949).

- [34] WIBERG, K.B., Oxidation in Organic Chemistry, Part A, Academic Press, New York (1965).
- [35] SMITH, G.F., Cerate Oxidimetry, G. Frederic Smith, Chemical Co., Columbus, Ohio (1942).
- [36] COLLINSON, E., DAINTON, I.S. and MONAUGHTOM, G.S., Trans. Faraday Soc., 489 (1957).
- [37] HARDWICK, T.J., ROBERTSON, E., Canadian Journal of Chemistry, 29, 818 (1951).
- [38] TOURILION, G. and GARNIER, F., J. Electroanal. Chem., Interfacial Electrochem. 135, 173 (1982).
- [39] KUWABATA, S., ITO, S. and YONEYAMA, H., J. Electrochem. Soc., Electrochemical Science and Thecnology 135, 1691-1694 (1988).
- [40] SARAÇ, A.S., S,NMEZ,G.,USTAMEHMETOĞLU, B., Synthetic Metals (1997) (Submitted).
- [41] BJORKLUND, R.B., J. Chem. Soc Faraday Trans. 83, 1507-1514 (1987).
- [42] Advances in Electrochem.Scince and Engineering Volum.I and Ed. H. Gerischer and C.W. Tobias P.40 VCH. D-6940 Weinheim Germany (1990).

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve ortaokul öğrenimini İstanbul'da bitirdikten sonra lise öğrenimini İstanbul Şehremini Lisesi'nde tamamladı. 1989 yılında İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1993 Haziran döneminde mezun oldu. 1994-95 öğrenim yılında aynı bölümde Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.

Temmuz 1996-Mart 1997 tarihleri arasında GEMSAN A.Ş.' de Kalite Kontrol sorumlusu olarak görev aldı. 1997 Nisan ayında KAYKE A.Ş.' de satış mühendisi olarak çalışmaktadır.