

**POLİ(*o*-ANİSİDİN)'İN KİMYASAL SENTEZİ,
ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ VE
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

78345

CEMİLE ÖZDEMİR

M.K.Ü.

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ANTAKYA
EYLÜL 1998**

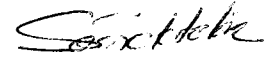
M.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Nureddin ÇOLAK



Üye: Doç. Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN



Üye: Y. Doç. Dr. M. Kemal SANGÜN



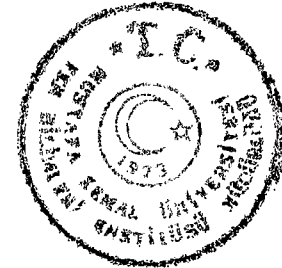
Kod No:22

Yukarıdaki imzaların, adı geçen Öğretim Üyelerine ait olduğunu onaylarım.



07/10/1998

Prof. Dr. Kadriye ÇAĞLAYAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



TE. VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKÜMANİSYON MERKEZİ

Bu alışma M.K.Ü. Araştırma Fonu'nca desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<i>Sayfa</i>
İÇİNDEKİLER	I
ÇİZELGE LİSTESİ	IV
ŞEKİL LİSTESİ	V
ÖZ	VII
ABSTRACT	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Genel Bilgiler ve Sınıflandırma	2
1.3. Polimerlerin Tanımlanması	9
1.3.1. Polimerlerin Fiziksel Özellikleri	9
1.3.1.1. Polimerlerin Kristallenmesi	9
1.3.1.2. Polimerlerin Termal Davranışları.	10
1.3.2. Polimerlerde Molekül Ağırlığı	11
1.3.2.1. Ortalama Molekül Ağırlığı Değerleri	11
1.3.2.2. Molekül Ağırlığı Dağılımının Önemi	12
1.3.2.3. Polidispers Polimerlerin Ayrımlandırılması	14
1.3.3. Polimerlerin Çözünürlüğü ve Çözünürlüğü Belirleyen Parametreler	18
1.3.3.1. Polimer ve Çözücünün Polarlığı	18
1.3.3.2. Koheziv Enerji Yoğunluğu ve Hildebrand Çözünürlük Parametresi.....	19
1.3.3.3. Hidrojen Bağı	22
1.3.3.4. Polimerin Molekül Ağırlığı	22
1.3.3.5. Polimer İstiflenme Yoğunluğu	22
1.3.3.6. Polimerin Kristal Yapısı	22
1.3.3.7. Polimerin Zincir Yapısı	23
1.3.3.8. Kimyasal Bağlanmanın Çözünürlüğe Etkisi	23
1.3.3.9. Sıcaklık.....	23

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	24
2.1. Polianilinin Tarihçesi	24
2.2. Polianilinin Yapısı ve Adlandırılması	26
2.3. Polianilin Türevlerinin Yapısı	27
2.3.1. Halka Yan Gruplu Polianilinler	27
2.3.2. N-Yan Gruplu Polianilinler	30
2.4. Polianilin ve Türevlerinin Sentezi	32
2.4.1. Kimyasal Polimerleşme Yöntemi	33
2.4.2. Elektrokimyasal Polimerleşme Yöntemi	37
2.5. Polianilinin Oluşum Mekanizması	39
2.6. Konjuge Polianilin ve Türevlerinde Dopingin Önemi ve Elektriksel İletkenlik	40
2.7. Polianilinin Çözünürlüğü ve Molekül Ağırlığının Saptanması	49
2.8. Polianilin ve Türevlerinin Kullanım Alanları	56
3. MATERYAL VE METOD	61
3.1. Materyal	61
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	61
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	62
3.2. Metod	62
3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	62
3.2.2. Sentezi İşlemi	63
3.2.2.1. Polianilin Sentezi	63
3.2.2.2. Poli(<i>m</i> -anisidin)'in Sentezi	65
3.2.2.3. Poli(<i>o</i> -anisidin)'in Sentezi	65
3.2.3. Poli(<i>o</i> -anisidin)'in Dopingi (Protonlanması)	65
3.2.4. Poli(<i>o</i> -anisidin)'in İletkenlik Ölçümü	67
3.2.5. Poli(<i>o</i> -anisidin)'in ve Polianilin'in Undopingi (Deprotonlanması)	67
3.2.6. Poli(<i>o</i> -anisidin)'in Çözünürlüğü ile İlgili Denemeler	67
3.2.7. Ayrımlandırma Çalışmaları	68

3.2.8. GPC ile Molekül Ağırlığı Dağılımının Saptanması	69
3.2.9. İntinsik Viskozite Ölçümleri	70
3.2.10. Poli(<i>o</i> -anisidin)-NMP İkilisi için Mark-Houwink Eşitliğinden K ve a Sabitlerinin Belirlenmesi.....	70
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	71
4.1. Polimer Sentezi.....	71
4.2. Poli(<i>o</i> -anisidin)'in Dopingi.....	72
4.3. Poli(<i>o</i> -anisidin)'in İletkenliği.....	72
4.4. Poli(<i>o</i> -anisidin)'in Undopingi.....	73
4.5. Poli(<i>o</i> -anisidin)'in Çözünürlüğü.....	73
4.6. Poli(<i>o</i> -anisidin)'in Ayrımlandırılması.....	76
4.7. Polianilin ve Poli(<i>o</i> -anisidin)'in GPC Analiz Sonuçları.....	77
4.8. Poli(<i>o</i> -anisidin)'in İntinsik Viskozite Ölçümleri.....	78
4.9. Poli(<i>o</i> -anisidin)-NMP İkilisi için Mark-Houwink Eşitliğinden K ve a Sabitlerinin Belirlenmesi.....	78
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	82
ÖZET	83
SUMMARY.....	85
KAYNAKLAR	87
TEŞEKKÜR	94
ÖZGEÇMİŞ	95

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. PAn ve türevlerinin tahmin edilen özgül serbest hacim, K.E.Y. ve yoğunluk değerleri.....	29
Çizelge 2.2. Polianilin ve halka-yan gruplu poli(alkil anilin)'lerin iletkenlikleri.....	43
Çizelge 2.3. Polianilin türevlerinin iletkenliği.....	45
Çizelge 2.4. Poli(anilin-ko- <i>o</i> -anisidin), polianilin ve poli(<i>o</i> -anisidin)'in iletkenlikleri ve çözünürlükleri.....	46
Çizelge 2.5. Polimerleşme sıcaklığının çözünebilir PAn'ın molekül ağırlığına etkisi.....	51
Çizelge 2.6. Polimerlerin bazı çözücülerdeki çözünebilen fraksiyonları.....	53
Çizelge 2.7. Polianilin türevlerinin DMF içerisinde çözünebilen fraksiyonları.....	54
Çizelge 4.1. Dopingli ve undopingli poli(<i>o</i> -anisidin)'in bazı çözücülerdeki çözünürlükleri	74
Çizelge 4.2. Poli(<i>o</i> -anisidin) fraksiyonlarının GPC analiz sonuçları.....	77
Çizelge 4.3. P ₅ örneğinin farklı derişimlerdeki akış süreleri, bağıl viskoziteleri (η_r), logaritmik viskoziteleri $[(\ln \eta_r) / c]$ ve indirgenmiş viskoziteleri (η_{sp} / c)	78
Çizelge 4.4. P ₇ örneğinin farklı derişimlerdeki akış süreleri, bağıl viskoziteleri (η_r), logaritmik viskoziteleri $[(\ln \eta_r) / c]$ ve indirgenmiş viskoziteleri (η_{sp} / c)	79
Çizelge 4.5. P ₅ ve P ₇ fraksiyonlarının $\ln \overline{M}_v$ ve $\ln[\eta]$ değerlerinin bulunması.....	80

ŞEKİL LİSTESİ

	<i>Sayfa no</i>
Şekil 1.1. Polimerlerin kimyasal yapıları.....	4
Şekil 1.2. Tek takılı etilen monomerlerinden elde edilen polimerlerin stereoregüler izomerleri.....	5
Şekil 1.3. Te ve Tg'nin özgül hacim ile değişimi	10
Şekil 1.4. Tipik polidispers bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı	13
Şekil 1.5. GPC'de çözücü ve çözeltinin akışı	15
Şekil 1.6. Polimerlerin GPC kolonlarında ayırlandırılması.....	15
Şekil 1.7. Farklı polimerlerin GPC kromatogramları.....	16
Şekil 1.8. Kalibrasyon grafiği.....	17
Şekil 1.9. Polimer çözeltileri.....	18
Şekil 1.10. Doğrusal ve çapraz bağlı polimer örneklerinde denge halindeki şişmenin çözücünün K.E.Y.'i ile değişmesi	20
Şekil 1.11. Polimerler için çözünürlük parametre spektrumu.....	22
Şekil 1.12. Polimerlerin istiflenme yoğunluğu	23
Şekil 2.1. Leucoemeraldin ve onun dört yükseltgen hali	25
Şekil 2.2. Polianilin'in kimyasal yapıları.....	26
Şekil 2.3. Halka yan gruplu polimerler.....	28
Şekil 2.4. N-yan gruplu polimerler.....	30
Şekil 2.5. CH ₃ – PAn 'ın baz ve tuz yapıları.....	31
Şekil 2.6. Anilin radikal katyonunun oluşumu ve rezonans yapıları.....	33
Şekil 2.7. İletken polianilin'in oluşum mekanizması	40
Şekil 2.8. Çeşitli polimer ve metallerin elektriksel iletkenlikleri.....	41
Şekil 2.9. Metil dopingli ve proton dopingli poli(N-metil anilin).....	43
Şekil 2.10. Sülfonik asit dopingli polianilin	44
Şekil 2.11. Poli(anilin-ko-o-anisidin) rastgele kopolimeri.....	46
Şekil 2.12. Çapraz bağlı bipolaronik yapı.....	47

Şekil 2.13. Polianilin’de olabilecek farklı hidrojen bağları.....	47
Şekil 2.14. Poli(metoksianilin)’in emeraldin bazı.....	49
Şekil 2.15. Polianilin’in çözünebilir ve çözünmeyen tahmini birim sırası.....	52
Şekil 2.16. Poli(<i>o</i> -metoksianilin) iletken polimerinin ısıtılmadan dolayı oluşturduğu yapı farklılıkları	59
Şekil 3.1. Polimer sentez düzeneği.....	65
Şekil 3.2. Poli(<i>o</i> -anisidin)’in sentezi ve üzerinde yapılan işlemlerin akış şeması.....	66
Şekil 3.3. GPC kalibrasyon eğrisi.....	69
Şekil 4.1. Poli(<i>o</i> -anisidin)’in P_5 fraksiyonunun NMP’deki çözeltisinin intrinsik viskozitesinin $[\eta]$ bulunması.....	78
Şekil 4.2. Poli(<i>o</i> -anisidin)’in P_7 fraksiyonunun NMP’deki çözeltisinin intrinsik viskozitesinin $[\eta]$ bulunması.....	79
Şekil 4.3. K ve a değerlerinin bulunması.....	80

ÖZ

Poli(*o* - anisidin) , N-metil pirolidon ve dimetil sülfoksit gibi özel çözücülerde çözünebilen yarı iletken bir polimerdir. Poli(*o*-anisidin)'in kullanım alanı, polianilin'le aynıdır. Örneğin; şarj olabilen piller, düğme pilli cihazlar, elektronik göstergeli cihazlar ve güneş enerjisiyle çalışan cihazlar (fotoelektrokimyasal özellikleri nedeniyle). Bundan başka; bilgisayarlarda bellek yüklemede ve korozyona karşı korumada (elektrokromik özelliğinden dolayı), düşük yüzey dirençli disketlerin kaplanması ve biyoelektrokimyasal cihazların algılayıcılarında da kullanım alanları vardır.

Poli(*o* - anisidin) , kimyasal polimerleşme yöntemiyle elde edildi. Polimerin farklı çözücülerdeki çözünürlüğü incelendi. Bu çözünürlük testinden sonra, poli(*o* - anisidin) için en iyi çözücülerin N - metil pirolidon , dimetil sülfoksit, N,N - dimetil formamid ve piridin olduğu bulundu. Doping edilmemiş polimerlerin, bu çözücülerde doping edilmiş polimerlerden daha iyi çözündüğü bulundu. Standart olarak kullanmak için, monodispers iki fraksiyon araştırıldı. Bu iki fraksiyonun molekül ağırlıkları ve intrinsik viskoziteleri bulundu. Molekül ağırlığı ve intrinsik viskoziteden bulunan verinin kullanılmasıyla, Mark-Houwink Eşitliğindeki “*K*” ve “*a*” sabitleri hesaplandı.

Anahtar kelimeler: Poli(*o* - anisidin), Poli(*o* - metoksi anilin), Polianilin, Sentez, Çözünürlük, Fraksiyonlandırma, Jel Geçirgenlik Kromatografisi, İntrinsik Viskozite, Mark-Houwink Eşitliği.

ABSTRACT

Poly(*o*-anisidine) is a semiconductor polymer which is soluble in special solvents such as N-methyl pyrrolidone and dimethyl sulfoxide. The usage fields of poly(*o*-anisidine) is same as polyaniline. For example, rechargeable batteries, button cell devices, devices with display electronic and devices which operated by solar energy (due to photoelectrochemical properties). Furthermore, its fields of usage are in protection of corrosion and memory storage in computers (because of its electrochromic properties), for coating of floppy disk with low surface resistance and as sensor in bioelectrochemical devices.

Poly(*o*-anisidine) was synthesized by chemical polymerization process. The solubility of polymer was examined in different solvents After this solubility test, N - methyl pyrrolidone , dimethyl sulfoxide, N,N-dimethyl formamide and pyridine were found the best solvents for poly(*o*-anisidine). The undoped polymers were soluble than the doped polymers in these solvents. Two fractions of monodisperse were investigated to use as a standard. The molecular weights and intrinsic viscosities of these two fractions were determined. The “K” and “a” constants of Mark-Houwink Equation were calculated by using of the data obtained from molecular weights and intrinsic viscosities.

Key words: Poly(*o*-anisidine), Poly(*o*-methoxy aniline), Polyaniline, Synthesis, Solubility, Fractionation, Gel Permeation Chromatography, Intrinsic Viscosity, Mark-Houwink Equation.

GİRİŞ

1.1. GİRİŞ

Doğal kauçuk, selüloz, zambak gibi doğal polimer örnekleri yaşamın başlangıcından beri bilinmektedir. Ancak polimerlerin endüstride ilk kullanımları **PRESTLEY**'in 1770 yılında, kağıt üzerindeki işaretleri sildiği için “rubber” dediği doğal kauçuğun üretilmesi ile başlamıştır. Ardından canlı yapısını oluşturan proteinlerin yanında, doğada bolca yer alan selüloz, nişasta gibi doğal polimerik maddeler üretilmiştir. Doğal polimerler fiziksel bakımdan daha iyi anlaşılmasına rağmen, günümüzde ihtiyacı karşılayamamaktadır. Bu nedenle doğal polimerler, yerlerini tarihsel gelişim içinde, yarı yapay ve yapay polimerlere bırakmışlardır. Tamamen yapay ilk polimer, 1907 yılında **BAEKELAND** tarafından üretilmiştir. Bütün bu üretimler, polimerlerin yapıları hakkında teorik bilgiler olmadan yapılmıştır.

Hafif, kolay işlenebilen, korozyona karşı dayanıklı, elektrik ve ısıyı iyi yalıtan, iyi bir yüzey kalitesine ve görünüşüne sahip polimerler, kauçuk yataktan (poliüretan), yer karolarına (polivinil klorür), tükenmez kalem ve diş fırçalarına (polistiren) kadar birçok dalda kullanılmaktadır. Ayrıca plastikten yapılan yapay doku, organ ve lenslerin kullanımı da gittikçe daha çok yaygınlaşmaktadır. Polimerik malzemeler yapay olarak elde edilebildikleri için, bunların çeşit ve kalitesini ayrıca mekanik, termik, elektriksel ve optik özelliklerini geliştirme imkanı da sınırsızdır. Bu nedenle polimerlere geleceğin malzemesi olarak bakılabilir. Plastiklerin son elli yıl içinde hem yalıtkan hem de yarı-iletken olarak gösterdiği gelişme, yaşadığımız çağın “Plastik Çağı” olduğunun bir göstergesidir.

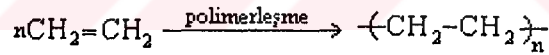
Poli(o - anisidin) organik ve anorganik çözücülerde çözünmeyen, NMP, DMSO gibi özel çözücülerde çözünen, bu nedenle de fizikokimyasal özellikleri tam olarak incelenemeyen yarı-iletken bir polimerdir. Böylece poli(o - anisidin) 'in çözünürlüğünün artırılması, hem bilimsel hem de ticari açıdan son derece önem taşımaktadır. Bilimsel açıdan çözünürlük, daha hassas analitik sonuçlar elde edilmesini, molekül ağırlığın saptanmasını, iletken ve yalıtkan hallerdeki yapının ve moleküler konfigürasyonun

açıklanmasını kolaylaştıracaktır. Ticari açıdan ise plastik işleme teknolojisine katkısı olacaktır.

Tezin “Giriş” bölümünde genel olarak polimerlerin yapıları, çözünürlükleri ve molekül ağırlıkları hakkında bilgi verilmiştir. “Önceki Çalışmalar” bölümünde poli(*o* - anisidin) ve özellikleri ona benzeyen polianilin’le ilgili önceki çalışmalara yer verilerek, tezin daha önceki çalışmalar yanındaki yeri belirlenmiştir. “Materyal ve Metot” bölümünde polimerin sentezi, çözünürlüğü, fraksiyonlandırılması, GPC analizi ve poli(*o* - anisidin) -NMP ikilisini tanımlayan *K* ve *a* sabitlerinin hesaplanması anlatılmıştır. Bu çalışmada karşılaşılan en büyük güçlük, polimerin az çözünmesi ve çözünen fraksiyonun da molekül ağırlığının düşük olmasıdır. Elde edilen fraksiyonların molekül ağırlığının hem düşük hem de birbirine yakın olması, viskozimetrik ölçümleri zorlaştırmıştır.

1.2. Genel Bilgiler ve Sınıflandırma

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



Burada “*n*” **polimerleşme derecesi** olup bir polimer zincirindeki monomer (ya da mer) sayısını ifade eder. 1920 yılında STAUDINGER, polimerik maddelerin makromoleküllerden oluştuğunu ileri sürmüştür. Bu çalışmasıyla, polimer üretiminin deneme-yanılma yaklaşımından kurtulmasını sağlamış ve Nobel Ödülü almıştır.

AKOVALI (1984), polimerleri aşağıdaki gibi sınıflandırmıştır:

a) Molekül Ağırlığına göre (oligomer - makromolekül):

Molekül ağırlığı bir kaç bin olan polimerlere **oligomer**, on binin üstünde olanlara **makromolekül** denir. Polimer zincirlerinin birbirlerine kimyasal (çapraz) bağlarla

bağlanarak, büyük bir kütle haline gelmesi durumunda molekül ağırlığı sonsuz (∞) olarak alınır.

b) Doğada Bulunup Bulunmamasına göre: (doğal -yapay)

Doğada bulunan doğal kauçuk, selüloz, protein, nişasta, zambak gibi polimerler doğal polimerlerdir. Doğal lif (fiber), ipek, yün, pamuk vb. olarak kullanılan polimerler yapay olarak ilk kez 1860 yılında selüloit (plastikleştirilmiş selüloz nitrat) eldesi ile başlamıştır. Bugün polietilen, polivinilklorür (PVC), poliamid (naylon) gibi polimerler de yapay olarak elde edilmektedir.

c) Organik ve İnorganik Olmalarına göre: (organik - inorganik)

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

d) Isıya Karşı Gösterdiği Davranışa göre: (termoplastik-termosetting)

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

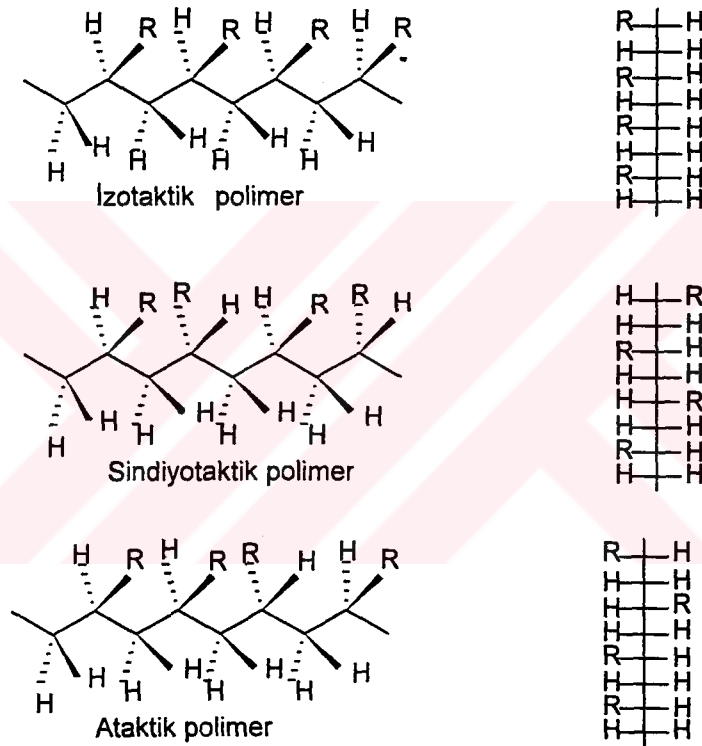
Termosetting plastikler, yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemlerdir. Çapraz bağlı yapı polimer zincirlerini birbirine bağladığından polimerin hem boyuna hem de enine akmasını önlemektedir. Termosetting polimerik bir malzeme ısıtıldığında eriyerek sıvı hale geçemez. Ancak çok yüksek sıcaklıkta, bağların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

e) Zincirin Kimyasal Yapısına göre [düz(doğrusal) - dallanmış - çapraz bağlı]

Polimeri, zincirin kimyasal yapısına göre üçe ayırmak mümkündür (*Şekil 1.1*).

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

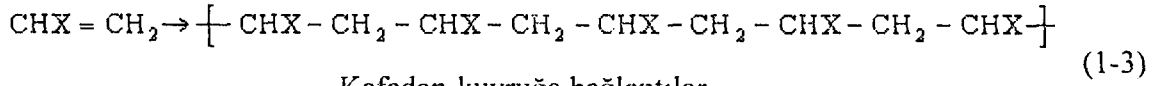
Yukarıdaki yapıda ~~~~~ ve ~~~~~ farklı iki yan grubu, R ise bir takıyı gösterir. Asimetrik merkez üzerindeki R gruplarının birbirine göre durumu tersiyer karbon atomunun farklı tipteki konfigürasyonlarını yani polimer zincirinin taktisitesini belirler. Eğer birbirini izleyen asimetrik karbon atomları üzerindeki R grupları gelişigüzel dağılmış ise polimerin bir düzeni yoktur. Böyle polimerler *ataktiktir*. Eğer zincir boyunca asimetrik karbon atomlarının konfigürasyonu aynıysa yapı *izotaktik*, bir atlayarak değişiyorsa *sindiyotaktiktir*. Bu farklı yapılar ODION (1970)'un belirttiğine göre Şekil 1.2'de gösterilmiştir (ÇOLAK, 1984).



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

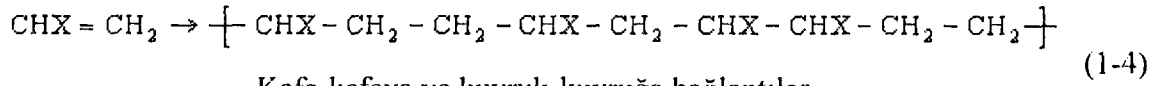
Yukarıda sözü edilen düzenler dışında, halkalı ya da çift bağlı monomerlerin polimerleşmesi sırasında takıların, sterik ve elektronik etkisi nedeniyle iki farklı yapı oluşur. Birinci yapı *kafadan-kuyruğa* olan bağlantıdır (*1-3*). Bu bağlantıda halkanın iki

ayrı açılma yönünün enerji farkı yeteri kadar büyük olduğundan, halkalar hep aynı yerden açılır.



Kafadan-kuyruğa bağlantılar

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



Kafa-kafaya ve kuyruk-kuyruğa bağlantılar

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

g) Zincir Yapısına göre: (homopolimer - kopolimer)

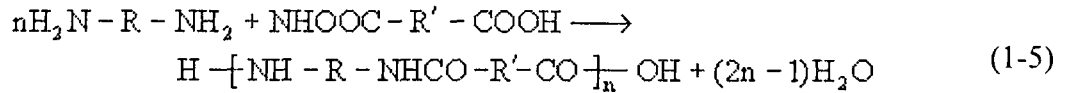
Homopolimer aynı tür monomerlerden oluşurken, *kopolimer* birden fazla sayıda farklı monomerin polimerleşmesi ile elde edilir. Üç farklı cins monomerden oluşan polimerlere *terpolimer* denir. Kopolimerler; ardışık, rasgele, blok veya graft olabilirler. Polimerlerin zincir yapıları A, B ve C farklı monomerleri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

Yapı	Zincir Yapısına göre Polimerler
- AAAAA -	Homopolimer
- AAAAABBBBB -	İkili blok kopolimer
- AAAABBB...BBBAAA -	Üçlü blok kopolimer
- AAA...BB...AAA...BBB...AA -	Tekrarlanan blok kopolimer
BBBBBBBBBBBB A A A A	Graft kopolimer
- ABC -	Terpolimer

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

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

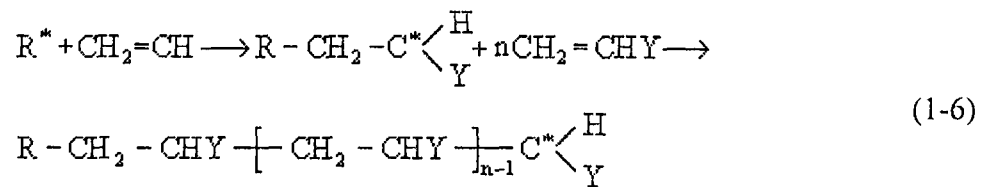
Kondensasyon polimerleri, su gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla çok fonksiyonlu grup içeren monomerlerden oluşurlar. Örneğin poliamidler, tepkimeye giren diamin ve diasitlerden su ayrılmasıyla aşağıdaki tepkimeye göre oluşurlar:



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

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

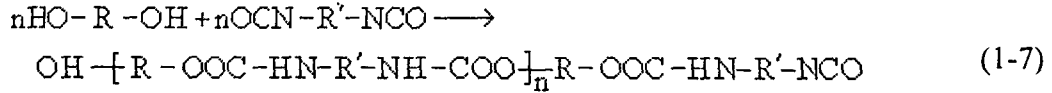
Yinelenen birimin kaba formülü, monomerin kaba formülünün aynıdır. Vinil monomerlerden oluşan polimerler, katılma polimerlerine örnek olarak verilebilir (1-6). Bu tepkimenin oluşabilmesi için aktif bir merkeze (R*) ihtiyaç vardır. Bu aktif merkez serbest bir radikal, katyon ya da anyon olabilir.



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

Polimer kimyası üzerine yapılan yeni çalışmalar, **CAROTHERS (1929)** tarafından yapılan sınıflandırmanın yetersiz olduğunu ortaya koydu (**ÇOLAK, 1984**).

Örneğin poliüretanlar, hiçbir küçük molekül ayrılmadan, diizosiyonatlar ve diollerden oluştuğundan, bileşimlerinin monomerlerle aynı olması nedeniyle **CAROTHERS (1929)**'in özgün sınıflandırmasına göre, katılma polimerleri olarak sınıflandırılması gerekirdi. Oysa poliüretanların sentezinin, tepkimelerin kinetik özellikleri göz önüne alındığında, katılma polimerlerinden çok kondensasyon polimerlerine benzediği anlaşılır.



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

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



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

ÇOLAK (1984)'ın bildirdiğine göre, polimerlerin yapısına ve bileşimine göre yapılan sınıflandırmaya ek olarak, **FLORY (1953)**, polimerlerin oluşumları arasındaki farklara dayanarak, polimerleri *basamaklı* ve *zincir* polimerleri olarak sınıflandırmıştır. Bu iki polimerleşmenin özellikleri birbirinden farklıdır.

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

Basamaklı polimerleşmede;

a) Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü, tepkimeye girebilir.

- b) Monomer, tepkimenin başlamasından hemen sonra tükenir.
- c) Tepkime süresince, polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar.
- d) Büyük molekül ağırlıklı polimer elde etmek için, uzun tepkime süresi ve monomerden polimere yüksek dönüşüm yüzdesi gereklidir.
- e) Tepkimenin herhangi bir aşamasında, sistemde her büyüklükteki molekülün bir karışımı bulunur.

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

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

1.3. Polimerlerin Tanımlanması

1.3.1. Polimerlerin Fiziksel Özellikleri

1.3.1.1. Polimerlerin Kristallenmesi

Genellikle yinelenen birimleri küçük ve özdeş olan zincirler bir kristal örgüsüne girebilirler. Moleküller arasındaki önemli çekim kuvvetleri polimer zincirlerinin kristallenmesini kolaylaştırır. Bir polimerin kristallenme derecesi, moleküldeki yapı biriminin kristal düzenine kolayca girebilmesine ve polimer zincirleri arasındaki çekim kuvvetlerine bağlıdır. Çeşitli büyüklükteki birimlerin rasgele bağlanması ile elde edilen zincirler ise kristallendirilemezler.

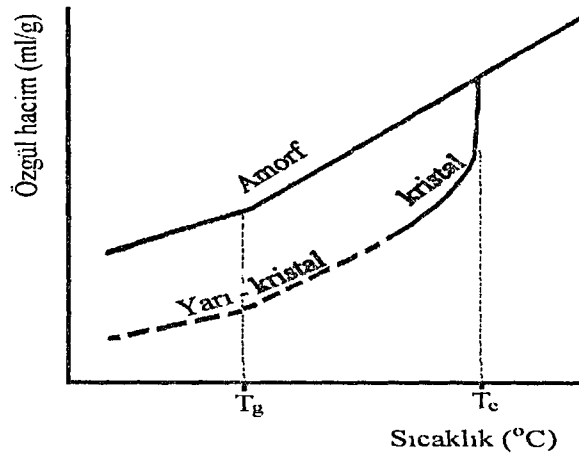
Polimer ana zincirine bağlı büyük yan gruplar, C – C bağı etrafındaki dönmeyi engelleyerek zinciri sertleştirirler. Bu nedenle bu polimerlerin kristallenme eğilimi çok düşüktür. Bu zincirleri kristallendirmek için, yan grupları belirli bir düzenle

makromoleküle dönüştürmek gerekir. Ayrıca ana zincirde halka içeren polimerler ve yüksek oranda çapraz bağ içeren polimerler kristallendirilemezler.

Bir polimerde, kristallenebilirliğin türü ve derecesi deneysel olarak yoğunluk, x-ışınları, elektron difraksiyonu, infrared spektroskopisi (IR) ve nükleer magnetik rezonans (NMR) gibi yöntemler ile saptanır. Sonuçlar çoğu kez bütünü ile amorf ve bütünü ile kristal örneklerin sonuçlarıyla karşılaştırılarak, basit bir şekilde ağırlıkça ya da hacimce kristallenebilirlik yüzdesi olarak verilir.

1.3.1.2. Polimerlerin Termal Davranışları

Polimerler başlıca iki geçiş sıcaklığı ile tanımlanırlar. Bunlar kristal erime sıcaklığı (T_e) ve camsı geçiş sıcaklığıdır (T_g). Kristal erime sıcaklığı, bir polimer örneğinde bulunan kristal kısmın erime sıcaklığıdır. Camsı geçiş sıcaklığı ise bir polimer örneğinde bulunan amorf kısmın, camların belirgin özelliği olan sert, katı ve kırılgan özelliklerini aldığı sıcaklıktır. Tümü ile amorf polimerler, yalnız bir T_g ve tümü ile kristal polimerler yalnız bir T_e ile gösterilirler. Çoğu polimerler, T_e sıcaklığında kısmen kristallenebilirler. Bu yarı-kristal polimerler, T_e ve T_g 'nin her ikisini birlikte gösterirler. Her iki geçiş sıcaklığı, özgül hacim ve ısı kapasitesi gibi özelliklerdeki değişimin ölçülmesi ile kolaylıkla saptanır. Tümü kristal, tümü amorf ve yarı-kristal polimerler için T_e ve T_g sıcaklığının, özgül hacim ile nasıl değiştiği Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Kristal erime sıcaklığı (T_e) ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g)'nin özgül hacim ile değişimi (ÇOLAK, 1984)

1.3.2. Polimerlerde Molekül Ağırlığı

1.3.2.1. Ortalama Molekül Ağırlığı Değerleri

Polimerlerin molekül ağırlığının artması ile mekanik özellikleri de iyileştiğinden, uygulamada istenilen molekül ağırlıkta polimer elde etmek önemlidir. Basit bir madde için kullanılan molekül ağırlığı terimi ile bir polimer için kullanılan molekül ağırlığı terimi birbirinden tümü ile farklıdır. Çünkü polimerler, farklı büyüklükteki polimer moleküllerinin bir karışımıdır. Bu nedenle polimerler için, ancak ortalama molekül ağırlığından söz edilebilir. Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını deneysel olarak ölçmek için farklı yöntemler vardır (ÇOLAK, 1984). Kullanılan en önemli ortalama molekül ağırlığı değerleri, aşağıda verilmiştir:

a) Sayı Ortalama Molekül Ağırlığı ($\bar{M}_n$)

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum X_i M_i \quad (1-9)$$

Burada M_i , N_i ve X_i sırası ile i-merlerin molekül ağırlığı, molekül sayısı ve mol kesridir.

Molekül ağırlığı, dağılım gösteren bir polimerin molekül ağırlığı sayı-ortalaması ($\bar{M}_n$) çoğunlukla düşük molekül ağırlıklı moleküllerin ağırlığını yansıtır.

b) Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı ($\bar{M}_w$)

Işık saçılması, ultrasantrifüj gibi, dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemler ile elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile verilir:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i} = \frac{\sum C_i M_i}{C} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum W_i M_i \quad (1-10)$$

Burada C_i ve W_i sırasıyla, M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık derişimini ve ağırlık kesrini, C ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık derişimini (birim hacimde gram olarak) gösterir. Eşitlik 1-10 aşağıdaki eşitliklerden türetilmiştir:

$$W_i = \frac{C_i}{C} \quad (1-11)$$

$$C_i = N_i M_i \quad (1-12)$$

$$C = \sum C_i = \sum N_i M_i \quad (1-13)$$

$\overline{M}_n$ ve $\overline{M}_w$ 'yi tanımlamada kullanılan parametrelerle aşağıdaki genel eşitlik uyarınca bir seri molekül ağırlığı ortalaması bulunabilir:

$$\overline{M}_k = \frac{\sum N_i M_i^{k+1}}{\sum N_i M_i^k} \quad (1-14)$$

Eşitlik 1-14'te, $k=0$ değeri $\overline{M}_n$, $k=1$ değeri $\overline{M}_w$ 'yi verir. $k=2$ ve $k=3$ değerleri ile elde edilen ortalama molekül ağırlıkları da sırasıyla (z) ortalama $\overline{M}_z$ ve $z+1$ ortalama $\overline{M}_{z+1}$ molekül ağırlığı olarak adlandırılırlar. $\overline{M}_z$ ultrasantrifüj deneylerinden bulunur. Bu ortalama da ağır moleküller daha da etkin olarak katılırlar.

c) Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_v$)

Viskozite ölçümlerinden elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum W_i M_i^a}{\sum W_i} \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (1-15)$$

Burada "a" üssü, intrinsik viskozite-molekül ağırlığı bağıntısını veren Mark - Houwink bağıntısındaki (1-16) sabittir.

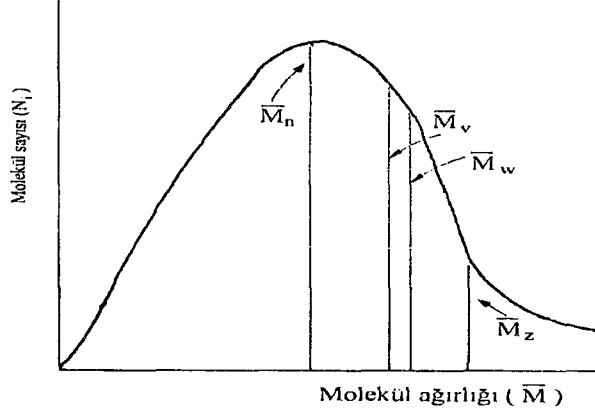
$$[\eta] = K M_v^a \quad (1-16)$$

$[\eta]$ intrinsik viskozite, M_v molekül ağırlığı, K ve a ise polimer, çözücü ve sıcaklığa bağlı sabitleri gösterir. a genellikle 0.5-0.9 arasında değerler aldığından $\overline{M}_w > \overline{M}_v$ 'dir. $a=1$ olduğu durumda $\overline{M}_v = \overline{M}_w$ 'dir.

1.3.2.2. Molekül Ağırlığı Dağılımının Önemi

Bir polimer örneğini tanımlayabilmek için, birden fazla ortalama molekül ağırlığının bilinmesi gerekir. Bir *polidispers polimer* (geniş dağılım gösteren polimer) için, $\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$ şeklinde bir sıralama yazılabilir. Molekül ağırlığı dağılımı genişlerse, çeşitli molekül ağırlığı ortalamaları arasındaki farklar büyür. Polidispers bir polimer örneği için molekül ağırlığı dağılım eğrisi Şekil 1.4'te verilmiş ve ortalama

molekül ağırlıklarının yaklaşık değerleri gösterilmiştir. Buna göre $\overline{M}_v$ genellikle $\overline{M}_w$ 'den %10-20 daha düşüktür.



Şekil 1.4. Tipik polidispers bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı (SEYMOUR ve CARRAHER, 1992)

Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımının genişliği pratikte *heterojenlik indisi (H.İ.)* ya da *polidisperslik indisi* ile verilir.

$$H.İ. = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (1-17)$$

Uzunluğu tümüyle birbirinin aynı tek tip moleküllerden oluşan ideal bir polimer örneğinde $\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_v$ 'dir. Monodispers (homojen) bir polimer için $H.İ.=1$ 'dir. Hemen bütün yapay polimerik maddelerde $H.İ.$ değeri 1 'den büyük olup, 1 değerinden uzaklığı, bize dağılımın genişliği hakkında fikir verir. Ancak bir polimeri tanımlayabilmek için, çoğu kez ortalama molekül ağırlığı ve $H.İ.$ yetmez. Molekül ağırlık dağılımını kesin olarak bilmek gereklidir. CONTOW (1967), bu amaçla çeşitli fraksiyonlandırma yöntemleri geliştirdiğini belirtmiştir (ÇOLAK, 1984).

Molekül ağırlığı dağılımının bilinmesi, polimerleşme tepkimesinin mekanizmasını aydınlatıcı bilgiler sağlar. Pratikte polimerlerin işlenebilirliği, film yapma kabiliyeti, mekanik özellikleri polimerlerin molekül ağırlığı dağılımına bağlıdır. Molekül ağırlığı arttıkça, polimerlerin belli fiziksel özelliklerinde (örneğin erime noktası, yumuşama noktası ve mekanik özelliklerinde) artma görülür. Belli bir molekül

ağırlığı bölgesinin üzerinde yeni katılan tekrarlanan birimlerin, polimerin bu özelliklerini çok fazla değiştirmedeği görülür. Polimerlerin özellikleri, bu sınır değerlere kadar molekül ağırlıklarına bağlı olduğundan, belli bir amaç için kullanılacak polimerin, sentez sırasında molekül ağırlığının bilinmesi gerekir.

1.3.2.3. Polidispers Polimerlerin Ayrımlandırılması

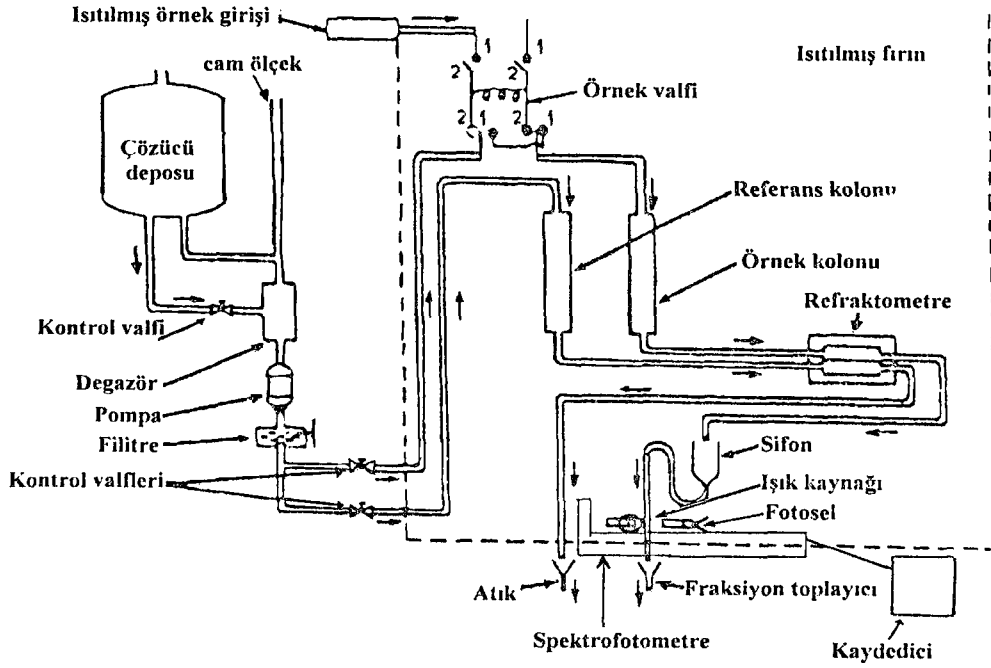
Molekül ağırlığı dağılımı deneysel olarak “polimerleri fraksiyonlandırma” yöntemi ile en doğru olarak saptanabilmektedir. Bu amaçla kullanılan çeşitli yöntemler vardır:

1) Polimerin çözünürlüğüne dayanan yöntemler: Çok uzun bir çalışma süresini gerektirir. Bunun için değişik metotlar vardır. En çok kullanılanlar arasında çözünürlüğün azaltılmasına dayanan, çöktürerek fraksiyonlandırma yöntemi yer almaktadır. Polidispers polimerler;

- a) Bir polimer çözeltisine, polimeri daha az çözen bir çözücü eklemekle,
- b) Polimer çözeltisini soğutmakla,
- c) Çözücüyü buharlaştırarak, ortamdan uzaklaştırmakla,
- d) Erime bölgelerine ayırmakla (kısmi eritme),
- e) Ekstraksiyonla,
- f) Difüzyonla,
- g) Santrifüjle fraksiyonlandırılabilirler.

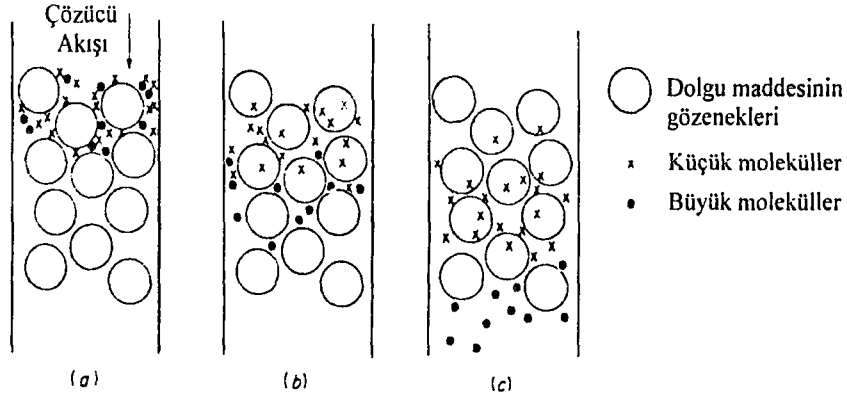
2) Sedimentasyon hızı ve eşitliği yöntemi: Polimer çözeltisindeki farklı molekül ağırlıklı taneciklerin santrifüj sonucu çökme hızına göre ayrılmasıdır.

3) Jel geçirgenlik yöntemi (GPC): Bu yöntem ise çok kısa zamanda ve hassas olarak ayırım yaptığı için, çok kullanılır. Ayırım polistiren gibi hidrofob jeller kullanılarak susuz ortamda yapılır. Sadece büyüklüğe göre ayırım yaptığı için doğrusal polimerlerde kullanılır. Değişik çözücülerle, 150°C sıcaklığa kadar küçük ve büyük polimer moleküllerinin ayırımında kullanılır. Şekil 1.5’de bir GPC sistemi gösterilmektedir. Hata oranı %1-2’ dir.



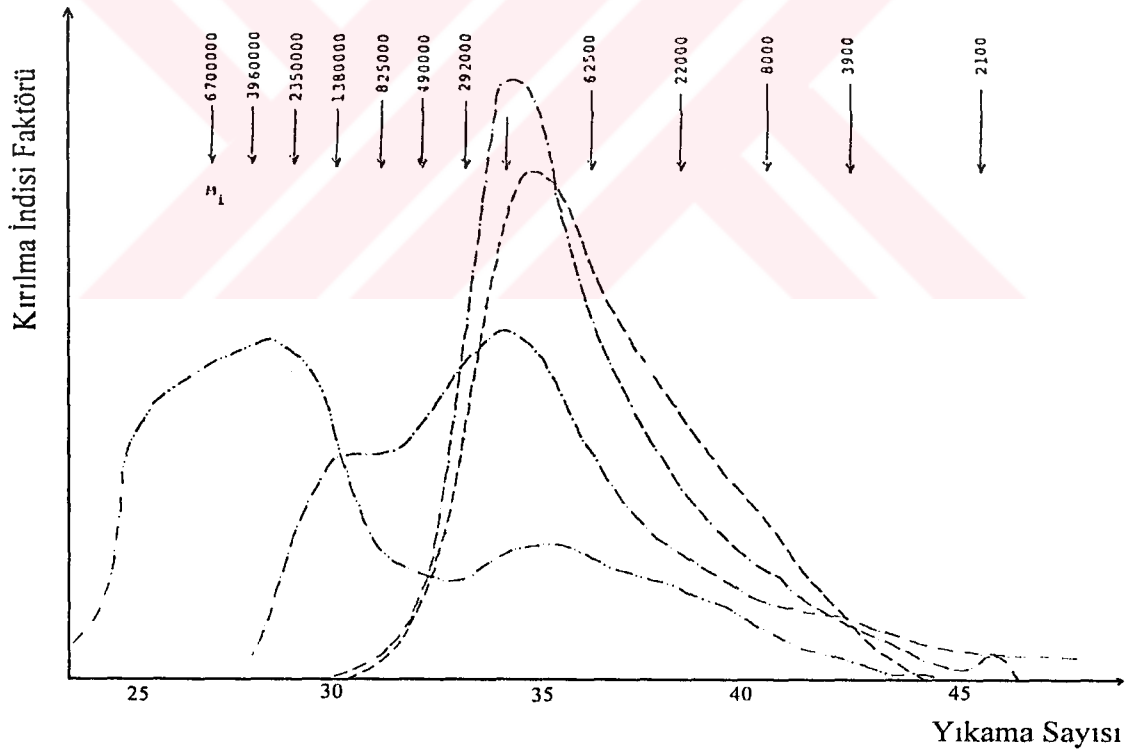
Şekil 1.5. GPC'de çözücü ve çözeltinin akışı (SEYMOUR ve CARRAHER, 1992)

Bu sistem molekül büyüklüğüne göre kromatografik ayırlandırma temeline dayanır. Kolon dolgu maddesi olarak inert, büyük gözenekli ve çapraz bağlı reçineler kullanılır. Polimerin uygun bir çözeltisi kolonlardan belirli bir sıcaklıkta, belirli bir akış hızı ile akıtılır (1ml/dk). Her tür büyüklükteki polimer moleküllerini içeren polimer çözeltisi, bu kolonun tepesine bir enjektör ile verilir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Polimerlerin GPC kolonlarında ayırlandırılması (RODRIGUEZ, 1970)
(a: Örnek enjeksiyonu, b ve c: zamanla devam eden ayırılma)

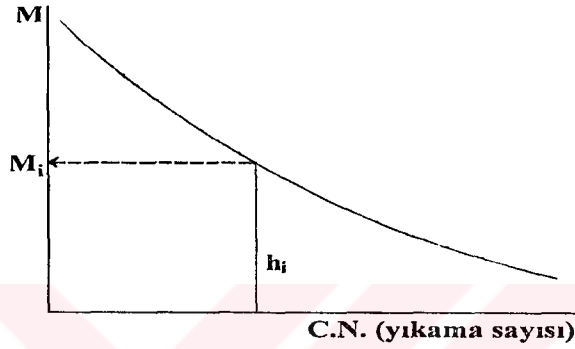
Polimer molekülleri yukarıdan aşağıya hareket ederken, küçük moleküller, gözenekler içine daha hızlı difüzlenererek gözeneklere takılırlar. Büyük moleküller gözeneklere girmediğinden (ya da çok az girdiğinden) daha kısa bir yol izleyerek, kolon dibine daha kısa sürede varırlar ve dolayısıyla küçük moleküllerden ayrılırlar (Şekil 1.6 b ve c). Polimer çözeltisi önce bir refraktometre hücresinden ve ardından bir sifondan geçerek (Şekil 1.5), sifonun her boşalmasında yazıcıya bir sinyal ile bildirilir ve yazıcı buna bağlı olarak bir çizgi çizer. Bu çizgilerin sayısı polimer çözeltisinin kaç kez sifonun hacmi kadar çözücü ile yıkandığını gösterir. Bu çizgilere *yıkama sayısı* (Count Number = C.N.) denir. Çözücünün bir kısmı ise referans kolondan, ardından refraktometrenin referans hücresinden geçer. Yazıcı refraktometre ile belirlenen çözelti çözücü arasındaki *kırılma indisi farkını* (KIF), düşey-eksene, yıkama sayısını yatay-eksene olmak üzere bir grafik çizer. Bununla ilgili örnek olarak KIF-CN grafiği Şekil 1.7’de verilmiştir (ÇOLAK, 1984).



Şekil 1.7. Farklı polimerlerin GPC kromatogramları (ÇOLAK, 1984)

Polimerin kırılma indisi belirli bir sınırın üstünde, molekül ağırlığından bağımsız varsayılabilir. Bu nedenle düşey ekseninde gözlenen bir KIF değeri, doğrudan doğruya

polimerin ya da ilgili fraksiyonun ağırlığı ile orantılıdır. Yatay eksen yıkama sayısını gösterir. Örneğin 5 cm³ hacimli sifonu olan bir GPC cihazında, polimer örneği kolona verildikten sonra kolonun 20x5=100 cm³ çözücü ile yıkanması durumunda yatay ekseninde yıkama sayısı 20 olarak görülür. Yıkama sayısı arttıkça (soldan sağa), çözücü içindeki polimerin molekül ağırlığı ($\bar{M}_i$) logaritmik olarak azalır. Polimerlerin molekül ağırlıkları, kromatogramlar yardımıyla şöyle saptanır: Standart polimerin molekül ağırlığı, yıkama sayısına karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizilir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Kalibrasyon eğrisi

Her yıkama sayısına karşılık gelen molekül ağırlığı (M_i), kalibrasyon eğrisinden bulunur. Söz konusu yıkama sayısındaki pik yüksekliği (h_i), kumpas ile ölçülür. Elde edilen değerler aşağıdaki eşitliklerde kullanılarak, sayı ortalama ($\bar{M}_n$) ve ağırlık ortalama ($\bar{M}_w$) molekül ağırlığı hesaplanır.

$$\sum h \approx \sum w \Rightarrow N = \frac{w}{M_i} = \frac{h}{M_i} \quad (1-18)$$

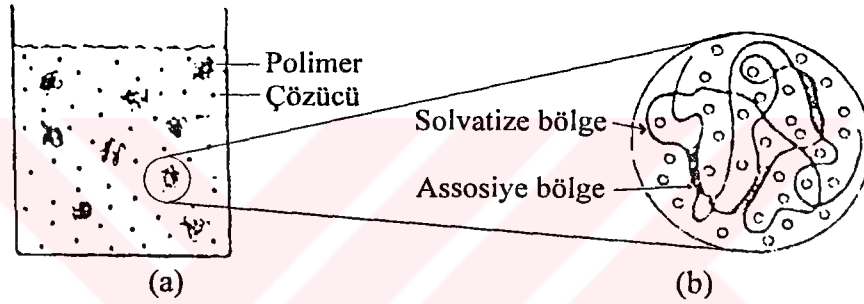
$$\bar{M}_n = \frac{\sum h_i}{\sum \frac{h_i}{M_i}} \quad (1-19)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum h_i M_i}{\sum h_i} \quad (1-20)$$

1.3.3. Polimerlerin Çözünürlüğü ve Çözünürlüğünü Belirleyen Parametreler

Polimerik maddelerin çözünmesi, iki aşamada gerçekleştirilebilen yavaş bir olaydır. Yüksek molekül ağırlıklı bir polimerin çözünmesi bazen günler, hatta haftalar

alabilir (BAYSAL, 1981). Şekil 1.9’da görüldüğü gibi, çözücü içinde yüzen bir polimer molekülü, genellikle gelişigüzel açılmış bir yumak gibidir. Her bir yumak, kendi başına bir polimer jeli olarak değerlendirilebilir. Yumak, polimer-çözücü etkileşme şiddetine bağlı olarak, içine hapsettiği “bağlı çözücü” ile şişmiştir. Bu durumda, polimer zincirinin bazı bölgeleri solvatize olmuş, bazı bölgeleri ise ayrışmamış durumdadır. Jeldeki “bağlı çözücü” yapıya kuvvetle tutunmuştur, kolay kolay ayrılmaz. Jelin çözelti halinde dağılması, karıştırma ile hızlandırılabilir. Polimer-çözücü etkileşimi uyumlu olan polimerlerde, şişme çok hızlı olur ve yumak genişleyerek gerçek anlamda bir çözelti oluşturur. Eğer polimer-çözücü etkileşmesi yeterli değilse, yumak az çözen çözücü içinde büzülür ve polimer sadece şişkin bir jel halini alır.



Şekil 1.9. Polimer çözeltileri

- a) Çözücü içinde yüzen polimer moleküllerinin oluşturduğu gelişigüzel yumaklar
- b) Bu yumaklardan birinde (polimer jelinde) solvatize ve assosiyat olmuş bölgeler

Bir maddenin çözünürlüğü ile ilgili olan “*benzer benzeri çözer*” ifadesi, nicel bir ifade değildir. Bu nedenle, polimerlerin çözünme veya şişmelerini etkileyen daha başka nicel parametreler deneysel olarak geliştirilmiştir. Bunlardan önemli olanlar aşağıda ayrı ayrı ele alınarak açıklanmıştır (PİŞKİN, 1987).

1.3.3.1. Polimer ve Çözücünün Polarlığı

Genel olarak polar maddelerin polar çözücülerde, apolar maddelerin de apolar çözücülerde çözünmeleri çözünürlüğün birinci kuralıdır. “Benzer benzeri çözer”. Daha açık olarak denilebilir ki, çözünen madde moleküllerinin yapısı ve elektriksel özellikleri. çözücü moleküllerine benzerse çözünme fazla olur.

Örneğin; polibütilen, poliizopren gibi polimerik hidrokarbonlar, apolar yapıdadır. Bu polimerler heksan, heptan gibi alifatik ya da benzen gibi aromatik çözücülerde iyi çözünürler. Buna karşılık, bu polimerler aseton ve su gibi polar ve kuvvetli hidrojen

bağı yapan çözücülerde çözünmeyip, bu çözücülerde biraz şişerler. PVC, poli(etilen oksit) ve poliakrilonitril gibi hidrofilik ya da polar polimerler ise su, aseton gibi hidrofilik ve polar çözücülerde çözünürler. Apolar çözücülerde ise sadece şişerler.

Molekül polarlığının bir ölçüsü olan *dipol moment* (μ), tek bir moleküldeki bağ momentlerinin doğrultu ve büyüklükleri göz önüne alınarak bulunan vektörel bir toplamdır. *Dielektrik sabiti* ise bir sıvının (bir ortamın) polarlığının ölçüsüdür. Polarlığı fazla olan bir çözücünün dielektrik sabiti de fazladır. Çözücülerin dipol momentleri ve dielektrik sabitleri çeşitli kimya el kitaplarında yer almaktadır.

1.3.3.2. Koheziv Enerji Yoğunluğu ve Hildebrand Çözünürlük Parametresi

Apolar sıvıların çözünürlükleri, bileşenlerin *Koheziv Enerji Yoğunluklarının* (K.E.Y.) karşılaştırılması ile incelenebilir. Bir sıvının K.E.Y.'si, birim hacimdeki sıvının buharlaşma enerjisi olarak tanımlanır.

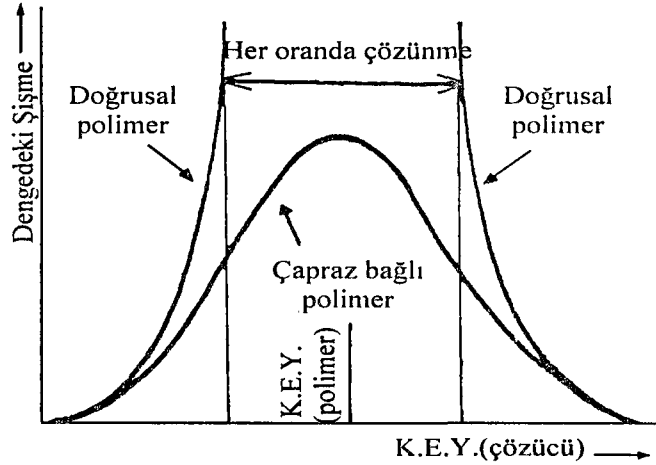
$$K.E.Y. = \frac{\Delta E_{buh}}{V_s} = \frac{\Delta H_{buh} - RT}{V_s} = \frac{\rho (\Delta H_v - RT)}{M} \quad (1-21)$$

Bu bağıntıda ΔE_{buh} ve ΔH_{buh} molar buharlaşma iç enerjisi ve entalpisi, V_s sıvının molar hacmini, T mutlak sıcaklığı, ρ yoğunluğu, M molekül ağırlığını, R ise ideal gaz sabitini gösterir. K.E.Y. sıvı moleküllerini birbirinden ayırmak için aşılması gereken moleküller arası çekim kuvvetlerinin bir ölçüsüdür.

Polimer molekülleri uçucu olmadığından, bir polimerin K.E.Y. değerini buharlaşma ısını belirleyerek deneysel olarak bulma imkanı yoktur. Polimerlerin K.E.Y. değerleri, çözünürlük davranışlarından ya da kimyasal yapıları yinelenen birime çok yakın olan küçük molekül ağırlıklı bileşenlerin K.E.Y.'lerinin ölçülmesi ile bulunabilir.

K.E.Y. değerleri birbirine eşit apolar iki sıvı karıştırıldığında, genellikle karışma ısı sıfır olur. Elde edilen çözelti Rault yasasına uyar (ideal çözelti). İki bileşenin K.E.Y.'leri arasındaki fark büyüdükçe, ideal çözeltilerden sapma derecesi artarak, iki sıvının her oranda karışmadığı görülür. Polimer-çözücü sistemlerinin sınırlı çözünmeye yol açan K.E.Y. ayrımları, çözücü-çözücü sistemlerindeki daha kısıtlıdır. Şekil 1.10'da polimer-çözücü K.E.Y. değerleri karşılaştırmalı olarak çizilmiştir.

Polimer ile çözücünün K.E.Y. değerlerinin birbirine yakın olduğu bölgede polimer tam olarak çözünmektedir. Halbuki K.E.Y. değerleri çok farklı olunca, polimer çözücü içinde sadece şişmektedir.



Şekil 1.10. Doğrusal ve çapraz bağlı polimer örneklerinde denge halindeki şişmenin çözücünün K.E.Y.'i ile değişmesi (BAYSAL, 1981)

Apolar organik bileşikler için daha nicel bir çözünürlük parametresi, K.E.Y.'in karekökü olan **Hildebrand çözünürlük parametresidir** (δ) (1-22). Çözünürlük parametresinin birimi $(\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$ dir. Ama kolaylık açısından Hildebrand birimi (H) de kullanılabilir.

$$\delta = (\text{KEY})^{1/2} = \left(\frac{\Delta E_{\text{buh}}}{V_s} \right)^{1/2} \quad (1-22)$$

Katı polimerin buharlaşma ısısı (ΔE_{buh}) ölçülemediği için, apolar polimerlerin çözünürlük parametresinin tahmin edilmesine **Small'ın molar etkileşme sabiti (G)** yardımcı olur. (1-23) bağıntısında ρ yoğunluğu, M molekül ağırlığını göstermiştir. Çeşitli kimya el kitaplarında bir çok kimyasal grup için, G sabiti verilmiştir.

$$\delta = \frac{\rho \sum G}{M} \quad (1-23)$$

Hildebrand'a göre, bir çözücü ile bir polimerin karışma ısısı, çözünürlük parametreleri arasındaki farkın karesiyle orantılıdır (*Eşitlik 1-24*).

$$\Delta H_k = \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1-24)$$

Eşitlik 1.24'de, ΔH_k karışım ısısı, Φ_1 ve Φ_2 sırasıyla çözücünün ve polimerin kısmi hacmi, δ_1 ve δ_2 ise çözücünün ve polimerin çözünürlük parametreleridir. Bu parametreler, amorf polimerlerle çözücülerin karışma ısılarını tahmin etmeye yardımcı olur. Bundan dolayı, bir çözücünün, bir polimeri çözebilmesi için $(\delta_1 - \delta_2)$ farkının 2'den küçük olması gerekir.

Genellikle δ değeri düşük olan yapılar apolar, yüksek olanlar ise yüksek dipol momentine sahip ve hidrojen bağı yapmaya uygun polar yapılardır. δ değeri, çözücünün δ değerine yakın olan bir polimer, bu çözücüde çözünür. Genel bir kural olarak δ değerleri birbirine yakın olan polimer-çözücü sistemlerinin, uygun olduğu söylenebilir. Farklı çözücü ve polimerler için çözünürlük parametre değerleri, çeşitli kimya el kitaplarında yer almaktadır.

Hildebrand çözünürlük parametresi, çoğunlukla apolar organik bileşikler için kullanılır. Daha polar çözücülerde, dipol-dipol etkileşmesi de göz önünde bulundurulmalıdır. Hidrojen bağı içeren çözücülerde moleküller arası etkileşimler daha kuvvetli olduğundan, sadece çözünürlük parametrelerine bakılarak çözücü seçimi yapılamaz.

Özgün bir çözücü-polimer ikilisi için, *polimer-çözücü etkileşim parametresi* (χ). çözücünün mol başına etkileşme enerjisinin, RT 'ye oranını tanımlar (*Eşitlik 1-25*).

$$\chi = \beta_1 + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1-25)$$

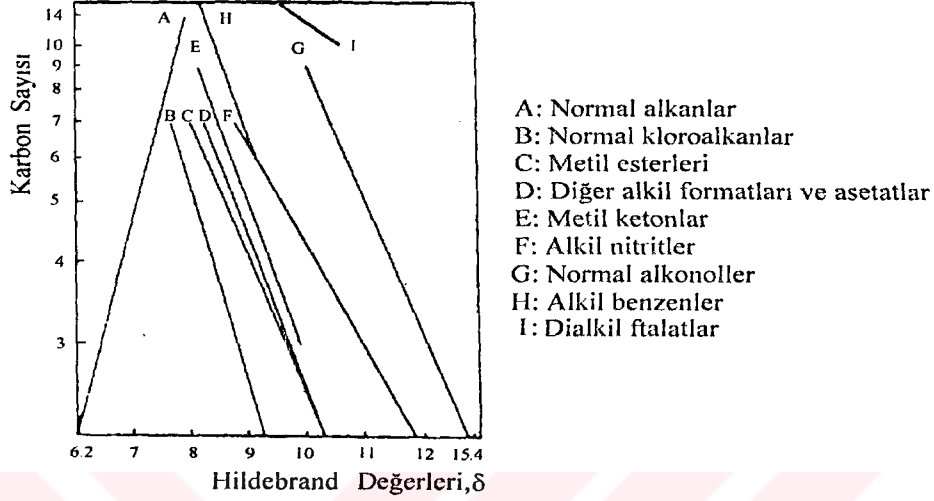
Bu bağıntıda β_1 ağ sabiti, R gaz sabiti, V_1 molar hacim, T mutlak sıcaklık, δ_1 ve δ_2 ise sırasıyla, çözücü ve polimerin çözünürlük parametreleridir. Polimer-çözücü etkileşim parametresi çözücü gücünün bir ölçüsü olarak kullanılabilir. χ değeri 0.5 olan çözücüler “az çözen”, bu değerin altındaki çözücüler ise “çok çözen” çözücülerdir.

1.3.3.3. Hidrojen Bağı:

Hidrojen bağı, moleküller arası bir yapıştırıcı gibidir. Bir hidrojen bağı tek başına zayıf olmasına karşın, bir maddenin tüm molekülleri, birlikte çok fazla sayıda hidrojen bağı meydana getirirler. Hidrojen bağı moleküller arasında olabildiği gibi, bir molekül içinde de olabilir.

1.3.3.4. Polimerin Molekül Ağırlığı:

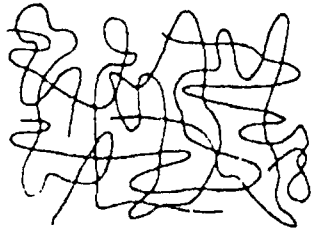
Bir homolog seride molekül ağırlığı artarken, hidrokarbonlar hariç bir çok çözücünün polarlığı ve çözünürlük parametreleri düşer ve dolayısıyla çözünürlükleri azalır (Şekil 1.11).



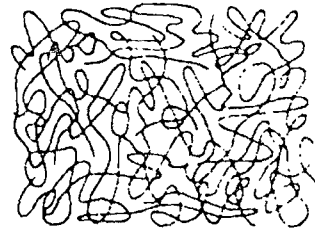
Şekil 1.11. Polimerler için çözünürlük parametre spektrumu (SEYMOUR ve CARRAHER, 1992)

1.3.3.5. Polimer İstiflenme Yoğunluğu

Polimer moleküllerini bir arada tutan moleküllerarası çekim kuvvetlerinin büyüklüğü, moleküllerarası uzaklığa bağlıdır. Polimerler gevşek ya da sıkı olarak istiflenebilirler (Şekil 1.12).



Gevşek



Sıkı

Şekil 1.12. Polimerlerin istiflenme yoğunluğu

1.3.3.6. Polimerlerin Kristal Yapısı

Kristal yapı polimerlerin çözünürlüğü, amorf polimerlere göre çok düşüktür. Apolar kristal yapı bir polimer, erime noktasının oldukça altındaki sıcaklıklarda, hiçbir

çözücüde çözünmez. Polimer ile çözücünün K.E.Y. değerleri birbirine yakın olsa bile, çözünme olayı yeterince endotermik olduğundan polimerin çözünmediği görülür. Amorf bölgelere girebilen çözücü molekülleri polimeri kısmen şişirir, ama kristal yapısını eriterek polimeri çözemez. Polimerin çözünmesi için, polimer-çözücü sistemini yüksek sıcaklıklara (kristallerin erime noktasına yakın) ısıtmak gerekir.

Polar kristal polimerler de, birçok çözücüde çözünmezler. Ancak polar polimerlerin, uygun polar çözücülerle karışması ekzotermik bir olay olduğundan polar polimeri, erime noktasının altındaki sıcaklıklarda, çözebilen çözücüler bulunmaktadır.

1.3.3.7. Polimerin Zincir Yapısı

Bir polimerik yapıda, zincirler arasında kovalent bağlarla oluşan çapraz bağlar varsa, böyle polimerik yapılar hiçbir çözücüde ve hiçbir sıcaklıkta çözünmezler. Genellikle aynı kimyasal yapı ve molekül ağırlığına sahip polimerlerden dallanmış olanı, doğrusal olandan daha kolay çözünür (BILLMEYER, 1971).

1.3.3.8. Kimyasal Bağlanmanın Çözünürlüğe Etkisi

Kopolimerler, çözücü içinde homopolimerlere göre oldukça kolay şişerler ama çözünmezler. Bir homopolimer olan polistiren, pek çok çözücüde kolay çözündüğü halde, havada dış etkenlere çok dayanıklı değildir ve kırılgandır. Yumuşama sıcaklığının üstünde ise kolaylıkla bozulur. Bu nedenle polistirenden yapılan malzemeler (örneğin enjektörler), zor sterilize edildiğinden kullanımları sınırlıdır. Stirenin kopolimerizasyonu ile elde edilen polimerik ürünler ise her çözücüde çözünmediklerinden ve sıcaklığa dayanıklı olduklarından, homopolimerlere göre daha çok kullanım alanı bulurlar.

1.3.3.9. Sıcaklık

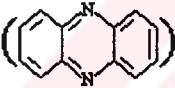
Çözünme entalpisi pozitif (endotermik) olan polimerlerin çözünürlüğü, sıcaklıkla artar. Çözünme entalpisi negatif (ekzotermik) olanların ise sıcaklık arttıkça çözünürlükleri azalır. Çözünme çoğunlukla kristallerin erime noktasına yakın ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Genellikle sıcaklıkla çözünme artar. Ancak, bunun tam tersi durumlar da gözlenebilir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Polianilin (PAn) ve *türevleri (R-PAn)* konusunda bugüne kadar yapılmış olan çalışmalar, alt bölümler halinde yazılmış ve tarih sırasına göre özetlenmiştir. Polianilin konusunda önceki çalışmaların çoğu, **SYED ve DINESAN (1991)**'in "Polyaniline - A Novel Polymeric Material - Review" adlı makalesinden alınmıştır.

2.1. Polianilin'in Tarihçesi

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

fenazin  tipi bir yapı önermiştir.

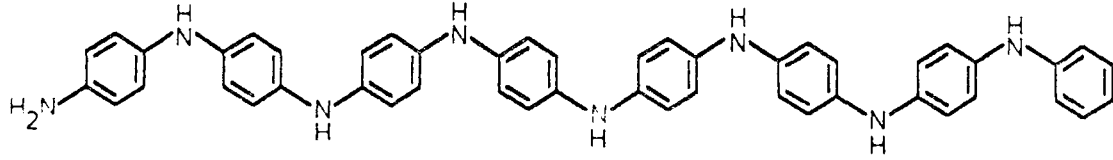
PORTER ve ark. (1991)'nin bildirdiğine göre, PAn'ın yapısı için aşağıdaki genelleme yapılmıştır.

$$\left\{ \left[-(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{NH} - (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{NH} \right]_{1-y} \left[-(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{N} = (\text{C}_6\text{H}_4) = \text{N} - \right]_y \right\}_n \quad (2-1)$$

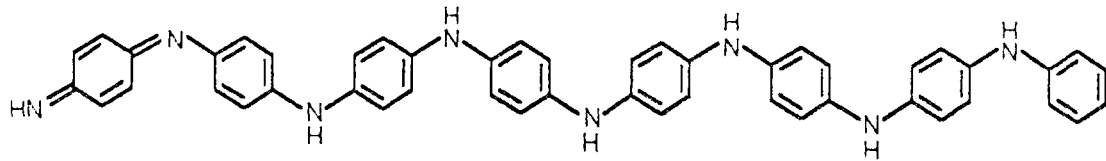
Yukarıdaki genel formülde $y = 0$ için *leucomeraldin*, $y = 0.25$ için *protoemeraldin*, $y = 0.5$ için *emeraldin*, $y = 0.75$ için *nigranilin* ve $y = 1$ için *pernigranilin* yapıları oluşmaktadır. n ise polimerleşme derecesini göstermektedir.

SYED ve DINESAN (1991)'in bildirdiğine göre, **GREEN ve ark. (1913)** anilinin kimyasal yükseltgenmesiyle elde edilen ürün için para- (*p*-) konumundaki kinon-imin modelinin doğrusal oktamerik yapısını önermişlerdir Oktamerin temel yapısı, dört farklı

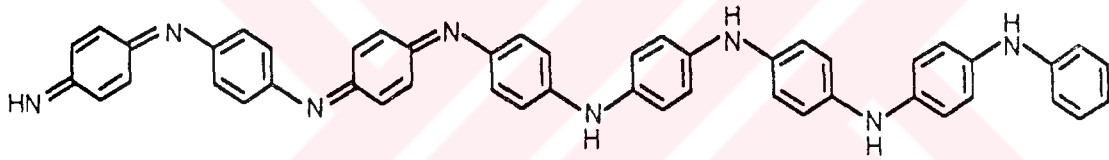
yükseltgenme hali gösteren, leucoemeraldin yapısıdır. Ara yükseltgen haller, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir (Şekil 2.1). 1935 yılında, **YAUSUI** bir karbon elektrot üzerinde, anilinin anodik yükseltgenmesiyle ilgili bir tepkime düzeneği önermiştir (**SYED ve DINESAN, 1991**).



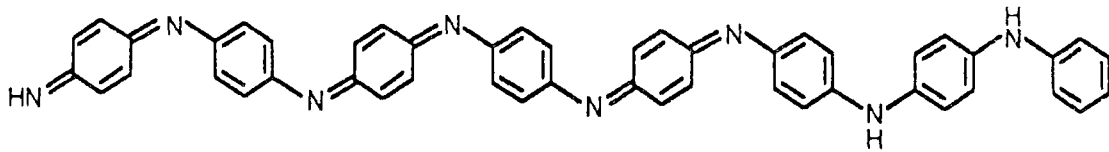
Leucoemeraldin



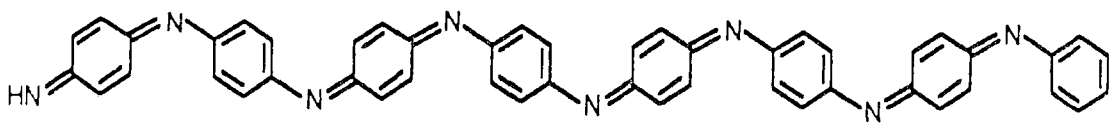
Protoemeraldin



Emeraldin



Nigranilin



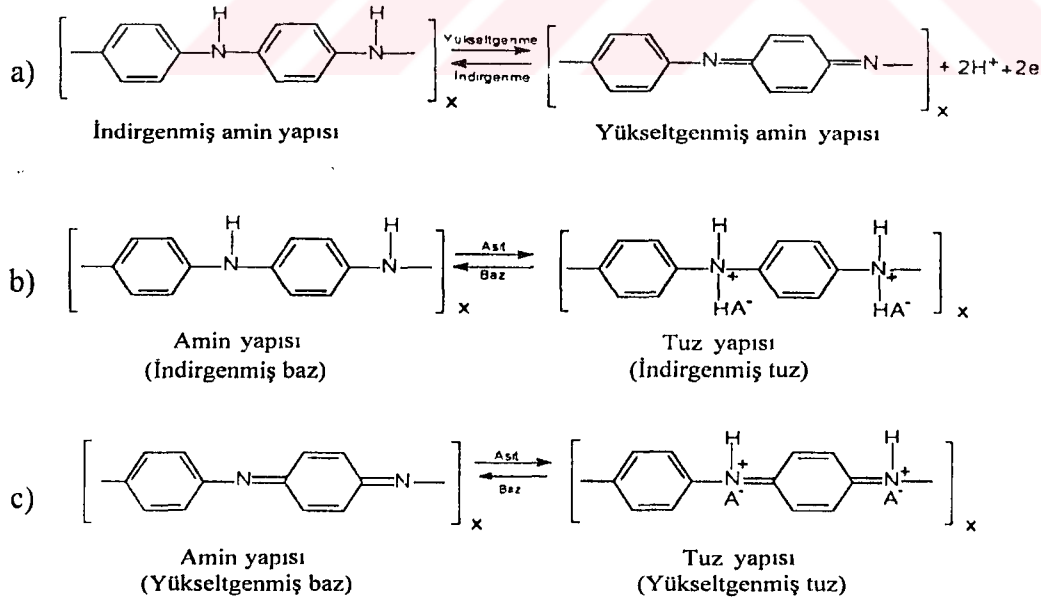
Pernigranilin

Şekil 2.1. Leucoemeraldin ve onun dört yükseltgen hali (protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilin) (**GREEN ve ark., 1913**)

2.2. Polianilin'in Yapısı ve Adlandırılması

PAn'ın bulunmasından sonraki yıllarda yapılan araştırmalar, "polianilin siyahı" olarak yapılan adlandırmanın yetersiz olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle, o zamandan bu yana olan çalışmalarda, eski görüşlere dayanan adlandırmalar değiştirilmiş, polianilin için yeni bir yapı formüllendirilmiştir. Bölüm 2.1'de de ifade edildiği gibi, SYED ve DINESAN (1991)'ın bildirdiğine göre, GREEN ve WOODHEAD (1910), PAn için çeşitli adlar vermişler, polimerin yapısını yeterince bilmediklerinden, PAn'ın oktamerlerden oluştuğuna inanmışlardı.

PAn, deneysel koşullara bağlı olarak istenilen molekül ağırlığında elde edilebilir. Polianilin başlıca iki temel birim içerir: Birincisi, tekrarlanan birimi iki benzenoid halka içeren tamamen *indirgenmiş yapı* (Şekil 2.2b) ve ikincisi, tekrarlanan birimi bir benzenoid halka ve bir kinonoid halka içeren tamamen *yükseltgenmiş yapı* (Şekil 2.2c). Şekil 2.2a'da gösterildiği gibi tamamen indirgenmiş yapının, tamamen yükseltgenmiş yapıya dönüşmesi için proton ve elektron kaybı gerekir. Her iki yapıda da, tekrarlanan birimdeki azot atomlarının ikisinden biri ya da ikisi, polimer çözeltisinin pH'sına bağlı olarak protonlanabilir. HUANG ve ark. (1986) baz yapısını *amin*, protonlanmış yapıyı ise *tuz* olarak adlandırmışlardır (Şekil 2.2 b ve 2.2 c).



Şekil 2.2. Polianilin'in kimyasal yapıları (GREEN ve ark., 1913)

PAn'ın adlandırılmasında, eski adlandırmalar temel olarak alınmış, sadece önceki adlandırmanın önüne “poli” öneki getirilmiştir. Örneğin eski “emeraldin” terimi yerine şimdi “poliemeraldin” terimi kullanılmaktadır. Bununla beraber *Şekil 2.1*'de gösterilen ve birbirine dönüşebilen *oktamerik yapı* (en küçük tekrarlanan birim sayısı sekiz olan yapı), GREEN ve ark. (1910)'nın önerdiği yapıyla tamamen uyum içindedir (SYED ve DINESAN, 1991).

Bundan sonraki bölümlerde, “emeraldin” ya da “poliemeraldin” terimi, polianilin $y = 0.5$ düzeyindeki yükseltgenmiş yapısı için kullanılacaktır. “Polianilin” terimi ise emeraldin dışındaki terimleri ifade edecektir.

2.3. Polianilin'in Türevlerinin Yapısı

PAn iskeletinde, halkaya ya da N atomuna bir yan grubun ($R = CH_3$, OCH_3 , C_2H_5 , OC_2H_5 ve SCH_3 gibi elektron veren ya da Cl , Br , I , NO_2 , $COCH_3$ ve SO_3H gibi elektron alan gruplar) bağlanması, PAn'ın kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerini değiştirir. Sonraki bölümlerde, R-PAn için şu kısaltmalar yapılacaktır:

Poli(toluidin) = poli(metil anilin) = CH_3 -PAn ;

Poli(etil anilin) = C_2H_5 -PAn ;

Poli(anisidin) = poli(metoksi anilin) = OCH_3 -PAn ;

Poli(etoksi anilin) = OC_2H_5 -PAn ;

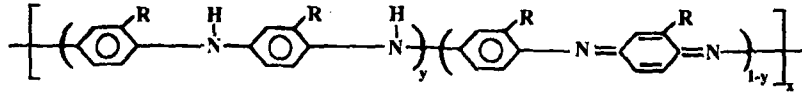
Poli(halo anilin) = X -PAn

Sülfolanmış polianilin = S -PAn... vb. terimler kullanılacaktır.

Polianilinler *halka-yan gruplu* ve *N-yan gruplu* olmak üzere iki farklı türev oluştururlar:

2.3.1. Halka-Yan Gruplu Polianilinler

MACDIARMID ve EPSTEIN (1989), halka yan-gruplu polianilinlerin genel formülünün *Şekil 2.3*'deki gibi olduğunu ve R-PAn'ların, PAn'larla aynı deneysel yöntemlerle kimyasal ya da elektrokimyasal olarak elde edilebildiğini belirtmişlerdir.



Şekil 2.3. Halka yan gruplu polimerler

MACDIARMID ve EPSTEIN (1989)'e göre, sentez sırasında PAn ve R – PAn'ların tuz yapıları kısmen elde edilebilir. Polimerin tuz yapısı istenirse uygun bir bazla (NH_3 , NaOH gibi) muamele edilerek, baz yapısına dönüştürülebilir (Şekil 2.2). Bir asitle de yeniden protonlanabilir. Protonlanmış PAn'ın tuz yapısının yeşil; baz yapısının ise ışık geçirgenliğinden dolayı mavi renkli olduğu belirtilmiştir. R – PAn'ların renklerinin ise PAn'a benzediği ifade edilmiştir. Yapılan analizler göstermiştir ki protonlanma, imin azot ($=\text{N}-$) atomlarında olduğunda (2 – 1) formülündeki y değeri 0.5 – 0.6 arasındadır. R – PAn'ın baz yapısının, organik çözücülerde, PAn'dan daha fazla çözündüğünü belirtmişlerdir. **MACDIARMID ve EPSTEIN (1989)**, yan grupları OCH_3 ya da OC_2H_5 olan polimerin hidroklorür tuzlarının, aseton gibi bir organik çözücüde ıslandıktan sonra suda çözünebileceğini ve polimerin bu çözeltisinden iletken film hazırlanabileceğini belirtmişlerdir (**MANOHAR ve ark., 1989**). R = CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5 olan polimerin baz yapılı çözeltilerinde belirgin bir *solvatokromik etkinin* (çözünen-çözücü etkileşimlerinde çözücü molekülünden, çözünen polimere elektron geçişi sonucunda oluşan değişim) olduğu gözlenmiştir (**MACDIARMID ve EPSTEIN, 1989**). Protonlanmış PAn'ın iletkenliğinin ($1-5 \text{ S.cm}^{-1}$), R – PAn'ın iletkenliğinden ($10^{-1} - 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) yaklaşık 100 kat daha büyük olduğunu belirtmişler, bu iletkenlik düşüşünün nedenini, R-PAn'lardaki sterik engelle ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine bağlamışlardır.

CHANG ve ark. (1997), PAn ile OCH_3 -PAn ve OC_2H_5 -PAn'ın gaz geçirgenliklerini (He , H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 ve CH_4 gazlarıyla) araştırmışlardır. R – PAn'lar, PAn'larla karşılaştırıldıklarında; gaz geçirgenliklerinin yan grubun büyüklüğüyle arttığını gözlemlemişlerdir. Bu da beklenen bir sonuçtur. Çünkü

R – PAn 'lar yan grupları nedeniyle daha az istiflenir ve gözenekli bir yapı oluştururlar. Seçiciliklerinin ise bazı gaz çiftleri için arttığını ya da aynı kaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca gazların moleküler çapları ile difüzyon katsayıları arasında ve gazların çözünürlük katsayıları ile onların kaynama noktaları (ya da kritik sıcaklıkları) arasında bağıntılar bulmuşlardır. Yan grupların komşu fenil halkaları arasındaki bükülme açısını arttırdığını, bundan dolayı da konjugasyon uzunluğunun azaldığını belirtmişlerdir. Gaz geçirgenliğini ifade etmek için PAn, OCH_3 -PAn ve OC_2H_5 -PAn 'ın özgül serbest hacmi, K.E.Y. ve yoğunluk değerlerini ayrıntılı olarak aşağıdaki gibi göstermiştir :

Çizelge 2.1. PAn ve türevlerinin tahmin edilen özgül serbest hacim, K.E.Y. ve yoğunluk değerleri

Polimer	Özgül serbest hacim (cm^3 / g)	K.E.Y. (J / cm^3)	ρ (g / cm^3)
PAn	0.116	735	1.21
OCH_3 -PAn	0.119	663	1.17
OC_2H_5 -PAn	0.125	600	1.13

Özgül serbest hacmin, gaz geçirgenliğinde kontrollü bir fiziksel parametre olduğunu belirtmişlerdir. Yan grupların büyüklüğüyle serbest hacmin artmasının sonucu olarak gaz geçirgenliğinin de arttığını belirtmişlerdir. Özgül serbest hacim ve K.E.Y. göz önünde bulundurulduğunda, gaz geçirgenliğinin ve difüzyon katsayısının OC_2H_5 - PAn 'da en fazla, gaz çözünürlüğünün ise en az olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca OC_2H_5 -PAn'ın yüksek yoğunluklu polietilenden daha iyi seçiciliğe sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir.

PAn'lar R – PAn'lara göre, daha çok çözücü [N-metil pirolidon (NMP)] tutmaktadır. Bunun nedeni, zincir üzerindeki azota bağlı hidrojen atomunun OCH_3 ya da OC_2H_5 grubundaki oksijen atomu ile molekül içi ya da moleküller arası hidrojen bağı yapmasıdır. Bunun sonucunda azota bağlı hidrojen atomu NMP'deki $\text{C} = \text{O}$ bağı ile daha az hidrojen bağı yapar ve örgü ile NMP'nin $\text{C} = \text{O}$ bağı arasındaki etkileşme azaldığından çözücü daha kolay ayrılır. OCH_3 -PAn ve OC_2H_5 -PAn filmleri az

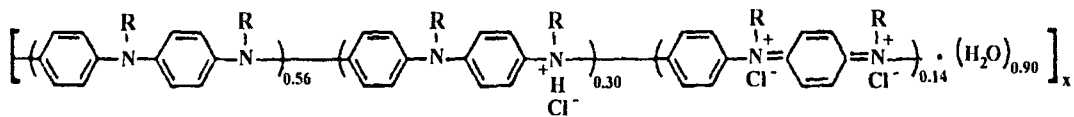
miktarda atık NMP içerdiğinden, yan gruplar da, ana zincirin bükülme engelini arttırdığından, her iki filmin de PAn'dan daha kırılkan olduğunu belirtmişlerdir.

2.3.2. N-Yan Gruplu Polianilinler

Polianilinler, heteroatom içeren ve iletken olan diğer polimerlerden (polipirrol gibi) farklıdır. Bunun nedeni polianilindeki ilgili N atomu orbitallerinin iletim mekanizmasından direkt sorumlu olmasıdır; örneğin polipirrolde iletkenlik, karbon ana zincirinin dışında gerçekleşmektedir. Polianilinlerde ise N üzerindeki hidrojen atomu kısmen ya da tamamen organik ya da anorganik gruplarla değiştirilebilir. Buna bağlı olarak polimerin kimyasal ve fiziksel özellikleri büyük oranda değişir.

SNAUWAERT ve ark. (1987), halojen-yan gruplu polimerlerde, yan grubun ayrılma oranının polimerin yapısını büyük oranda değiştirdiğini bildirmişlerdir. Genellikle polianilin'in *p*- konumundan, halojen yan gruplu polimerlerin ise orto- (*o*-) ya da meta- (*m*-) konumundan polimerleştiği bildirilmektedir. Ayrıca polimerin renginin yeşilden maviye dönüşmesinin, emeraldinin nigraniline yükseltgendiğini gösterdiği, bu durumun da C/N oranını büyüttüğü belirtilmiştir.

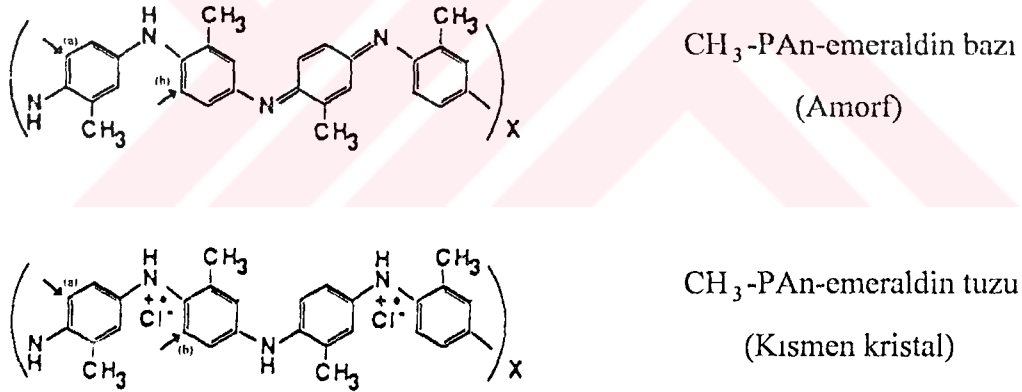
MACDIARMID ve EPSTEIN (1989) tarafından bildirildiğine göre, N-yan gruplu polianilinler, PAn ve halka-yan gruplu PAn'a benzer yöntemlerle elde edilebilirler. Ayrıca kimyasal olarak sentezlenen polimerin ($\sigma = 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) elementel analiz ve magnetik çalışmalarının, Şekil 2.4'de gösterilen etkin bipolaronik yapıyla tutarlı olduğunu belirtmişlerdir (MANOHAR ve ark., 1989). Bu yapı, protonu alınmış polimerdeki amin azot ($-\text{NH}-$) atomlarının protonlanmış halini gösterir ve yapı ısıtıldığında su ve HCl uzaklaşır ($\sigma = 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$).



Şekil 2.4. N-yan gruplu polimerler

MACDIARMID ve EPSTEİN (1989)'in bildirdiğine göre, deprotonlanmış polimerin fenil hidrazin gibi bir maddeyle, tam indirgenmesiyle, gri-kahverengi bir toz elde edilir. Bu toz havayla yavaş yavaş oksitlenerek koyu mavi renge döner (**MANOHAR ve ark., yayınlanmamış sonuçlar**). Aynı çalışmada yeni bir indirgeme yöntemi belirlenmiştir. Bu yöntemde, yukarıda anlatılan deprotonlanmış polimerin sulu NH_4OH çözeltisiyle de hidrolizlenebileceği ortaya konulmuştur.

JÓZEFOWICZ ve ark. (1991), CH_3 -PAn'ın yapısal özelliklerini araştırmışlardır. Bu araştırmaya göre; CH_3 -PAn'ın baz yapısı amorf, hidroklorür tuz yapısı ise kısmen kristaldir (*Şekil. 2.5*). X-ışını analiz verileri, CH_3 -PAn'ın kristal kısmının, polimer zincirinin zikzak açısını arttırdığını, zincirler arası aralığı büyüttüğünü ve düzensizlik artışına rağmen CH_3 gruplarının varlığının, polimer zincirindeki yığılmayı azalttığını göstermiştir. CH_3 -PAn'ın bir çok özelliğinin, PAn'a benzediğini, tek büyük farklılığın CH_3 -PAn'ın emeraldin hidroklorür yapısının iletkenliğinin, PAn'ın iletkenliğinden 1000 kat daha az olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 2.5. CH_3 -PAn'ın baz ve tuz yapıları. N-N eksenini üzerinde halkanın bükülme hareketinden dolayı her benzen üzerinde metil grubunun farklı yerleşim olasılıkları (a ve b)

GENIES ve ark. (1991), PAn'daki benzidinle (NH_2 - C_6H_4 - C_6H_4 - NH_2) ilgili toksik sorun hakkında literatürde yeterli açıklama olmadığını ama PAn türevleri hazırlanarak bu sorunun elimine edilebileceğini ifade etmişlerdir. Analitik sonuçlara

göre, ticari anilinde en azından 50 ppm benzidin bulunduğunu, destilasyonla bu değerin 1 – 5 ppm'e düşürülebileceğini belirtmişlerdir. Benzidinin elimine edilmesinin, kuvvetli bir yükseltgenme ve hidroliz ile gerçekleştirilebileceğini ileri sürmüşlerdir.

BOLOGNESE ve ark. (1994), *o*-anisidin'in potasyum ferrisiyanürlü sulu çözeltisini, bazik ortamda yükseltgeyerek poli(*o*-anisidin) elde etmişlerdir. Bu tepkimeyle azo bileşiklerindeki diamin ve *p*-iminokinonların ayrıldığını belirtmişlerdir.

KANG ve ark. (1994), alkil-halka ve halojen-halka yan gruplu anilini, çözücü içeren sulu asidik ortamda kimyasal olarak polimerleştirmişlerdir. X-ışını fotoelektron spektroskopik verilerinden 2-kloranilinin polimerleşmesinin, diğerlerinden farklı olarak aprotik bir çözücüde gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca halka yan gruplu polimerlerin genellikle kendilerine karşılık gelen takısız emeraldinden daha düşük **yükseltgenme basamağına** (imin/amin oranı) sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Bununla beraber 2-kloranilin, 3-kloranilin ve 2-etilanilinin baz yapılı polimerlerinin, uçucu olmayan bir asidin (HClO_4 gibi) aşırısıyla yüklendiklerinde, hemen hemen %50'ye yakın protonlama düzeyi sağlanacağını öne sürmüşlerdir.

MORALES ve ark. (1997), polimerleşme çözeltisindeki HCl derişiminin 2 M'dan, 6 M'a arttırılması durumunda kalorimetre ile ölçülen anilinin polimerleşme hızının düştüğünü belirtmişlerdir. HCl derişiminin artışıyla polimer iskeletine kovalent olarak bağlanan Cl miktarının, arttığını iddia etmişlerdir. Cl yan grubunun artması ile konjügasyonun azaldığını ve bundan dolayı hazırlanan polimerin iletkenliğinin düştüğünü belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlardan 1 M'dan daha yüksek derişimde hazırlanan polimerlerin, işlenemediğini ileri sürmüşlerdir.

2.4. Polianilin ve Türevlerinin Sentezi

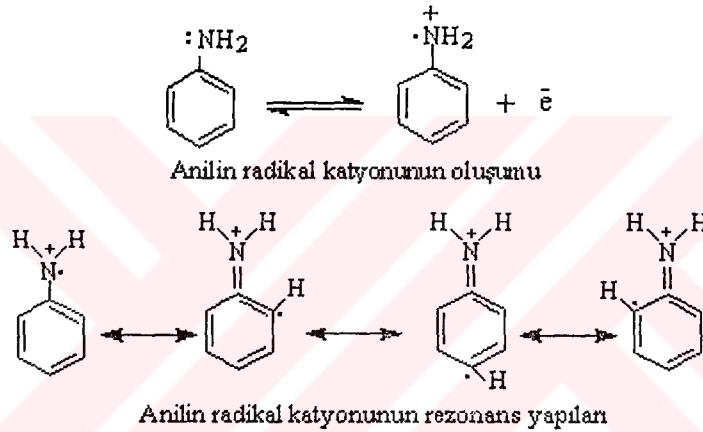
Polianilin ve türevleri başlıca iki yolla elde edilebilir:

1. Kimyasal yükseltgenlerle anilinin doğrudan yükseltgenmesiyle,
2. Kimyasal olarak değişmeyen (inert) bir elektrot üzerinde anilinin anodik yükseltgenmesiyle.

2.4.1. Kimyasal Polimerleşme Yöntemi

Her ne kadar **SYED ve DINESAN (1991)** tarafından *o*- ve *p*- yan gruplu polianilinlerde, yan grupların zayıf indüktif etki ve sterik engel oluşturması nedeniyle polimerleşmediği ifade edilmişse de, *o*- ve *m*- (özellikle *m*-toluidin) yan gruplu anilinlerin polimerleştiği çok sayıda makale (**WEI ve ark. (1989)**, **POUGET ve ark. (1991)**, **GRUGER ve ark. (1994)**, **BOLOGNESE ve BUONANNO (1994)**, **WEI ve ark. (1989)**... gibi) ile literatürde yer almaktadır.

Şekil 2.6 'da görüldüğü gibi her ne kadar *o*- ve *p*- konumunda radikal varsa da, *p*- konumunun daha kararlı olması nedeniyle, genellikle polimerleşmenin *p*- konumundan gerçekleştiği belirtilmiştir.



Şekil 2.6. Anilin radikal kationunun oluşumu ve rezonans yapıları (**SYED ve DINESAN, 1991**)

Ayrıca anilinin yükseltgenme kondensasyonu süresince, çözeltide renklenme olduğu ve siyah bir çökelek elde edildiği ifade edilmiştir. Çözeltinin renklenmesinin çözünür oligomerlerden ya da monomerdeki çift bağların kompleks oluşturmasından olabileceği belirtilmiştir. Ayrıca renklenmenin şiddetinin, ortamın yapısına ve yükseltgenin derişimine de bağlı olduğu düşünülmüştür.

SYED ve DINESAN (1988) tarafından bildirildiğine göre, kimyasal olarak elde edilen PAn, başta amonyum persülfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ olmak üzere potasyum dikromat

($K_2Cr_2O_7$), seryum sülfat [$Ce(SO_4)_2$], sodyum vanadat ($NaVO_3$), potasyum ferrisiyanür [$K_3[Fe(CN)_6]$], potasyum iyodat (KIO_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi yükseltgenlerin ve anilinin, seyreltik bir asitteki [hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3) perklorik asit ($HClO_4$) gibi] çözeltisinin tepkimesi ile elde edilen bir üründür. Kimyasal polimerleşme yönteminde, anilin monomerinin kondensasyon yoluyla konjuge çift bağ içeren PAn'a dönüştüğü belirtilmiştir. Bu yöntemin dezavantajlarından birisi, ortamda yüksek iyonik şiddetin oluşması ve ikincisi yükseltgen maddenin aşırısı kullanıldığında, elde edilen polimerin molekül ağırlığının ve iletkenliğinin düşmesi olarak ifade edilmiştir (SYED ve DINESAN, 1991).

Kimyasal olarak sentezlenen polianilin için kaynaklarda çeşitli sentez yöntemleri belirtilmiştir. SYED ve DINESAN (1991), son ürünün (PAn) yapısını ve tepkimenin yönünü dört önemli faktörün etkilediğini belirtmişlerdir. Bunlar;

- a) Polimerleşme ortamı
- b) Yükseltgenin derişimi
- c) Tepkime süresi
- d) Ortamın sıcaklığı

a) Polimerleşme ortamı

Polianilinin kimyasal sentezinde ortamın;

- a) Düşük iyonik şiddette olması,
- b) Uçucu olması,
- c) Korozi olmanası gerekir.

SYED ve DINESAN (1991) tarafından bildirildiğine göre, hiç bir ortam yukarıda istenilen şartların hepsini birden karşılayamaz. Örneğin H_2SO_4 kullanımının, ortamdan uzaklaştırılmasının (kaynama noktasının yüksek olması nedeniyle) zor olması nedeniyle sınırlı olduğu belirtilmiştir. Bununla beraber SYED ve DINESAN (1991)'ın bildirdiğine göre, SURVILLE ve JOSEPHOWICZ (1968 ve 1970) düşük H_2SO_4 derişiminin istenmeyen katyonları uzaklaştırdığını belirtmişlerdir.

Bu durumda oluşan SO_4^{-2} iyonlarının ise polimerin 1 M HCl ile yıkanmasıyla uzaklaştırılabileceği ifade edilmiştir. **SYED ve DINESAN (1988)**, PAn'ın kimyasal sentezinde 0.5 M sodyum sülfat (Na_2SO_4) içeren, H_2SO_4 (pH=1) ortamı kullanmışlardır.

b) Yükseltgenin Derişimi

SURVILLE (1967), Bölüm 2.4.1'de belirtilen yükseltgenler arasında amonyum persülfatın, çok yaygın olarak kullanılan bir yükseltgen olduğunu belirtmiştir. Ayrıca *başlangıçtaki anilin/amonyum persülfat mol oranı (r)*'nin, $r \leq 1.15$ olması durumunda, PAn'ın yükseltgenme derecesi, iletkenlik, verim ve elementel bileşiminin r'den bağımsız olduğunu belirtmiştir (**SYED ve DINESAN, 1991**). Bununla beraber, PAn'ın aşırı yükseltgenmesinde $r \geq 1.15$ olmasıyla verimin ve iletkenliğin düştüğü belirtilmiştir. Ayrıca polimerin yapısında da belirgin değişimler gözleendiği, bu durumun hem element analizinden, hem de ürünün yakılmasından tespit edildiği belirtilmiştir.

c) Tepkime Süresi

ARMES ve MILLER (1988), $r \leq 1.15$ olması durumunda, PAn'ın yüzdesinin ilk 2 saatte zamanla arttığını, daha sonra polimerin elementel bileşimi, iletkenliği ve veriminde tepkime süresinin artışıyla çok az değişiklik olduğunu belirtmişlerdir (**SYED ve DINESAN, 1991**).

d) Sıcaklığın Etkisi

SYED ve DINESAN (1991)'in belirttiğine göre, anilinin kimyasal yükseltgenme süreci iki adımdan oluşur: Endotermik ve yavaş olan birinci adım; tepkimeye girenlerin derişimine, tepkime sıcaklığına ve pH'ya bağlıdır ama çözeltideki çözünmüş olan oksijenden bağımsızdır. Ekzotermik ve hızlı olan ikinci adım; yükseltgenin derişimine ve sıcaklığa bağlıdır. Bundan başka **BORREDAN ve ark. (1967)**'na göre polimerleşme tepkime hızının, 0-80°C aralığında, sıcaklığa bağlı olarak değiştiğini ve toplam tepkime entalpisinin bu bölgede yaklaşık sabit ($\Delta H = 372 \text{ kJ/mol}$) kaldığını belirtmişlerdir (**SYED ve DINESAN, 1991**).

Yukarıda tartışılan bu ana parametreler dışında, kimyasal yükseltgenin standart indirgenme potansiyelinin, polimerin yapısı ve verimine olan etkisi incelenmiştir. Bu

konuyla ilgili **PRON ve ark. (1988)** ve **SYED ve DINESAN (1991)**'ın yaptığı çalışmaların sonuçları aşağıda verilmiştir.

1. Yükseltgenin standart indirgenme potansiyeli PAn'ın verimini önemli ölçüde etkiler.

2. Amonyum persülfat;

- a) Yüksek standart indirgenme potansiyeline sahip olması,
- b) Metal içermemesi,
- c) İndirgen maddelerle etkileşmemesi

nedeniyle anilinin polimerleşmesinde iyi bir yükseltgendir.

GENIES ve ark. (1991), 2,5- konumundaki yan gruplu türevlerden oluşan polimerin halkalarının daha düzlemsel (koplanar) bir yapı oluşturduğundan, daha iyi bir konjügasyona sahip olabileceğini belirtmişlerdir. Gerçekte 2,5-dibütil anilinin sadece kuyruktan-kuyruğa dimer oluşturduğu ve 2,5-dimetil anilinin kararlı bir polimer oluşturduğu halde, iletkenliğinin yaklaşık $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ olduğu belirtilmiştir. Ayrıca 2,5 konumunda uzun alkil zincirli yan grupların (hekzil gibi) polimerleşmeyi engellemediği bulunmuştur. Polimerlerde kinon-dimid'in *trans*- yapısının, *cis*- yapısından daha kararlı olduğunu, buna karşılık hekzil gibi uzun alkil zincirlerin varlığında *cis*- yapısının daha kararlı olduğunu ileri sürülmüştür. *Cis*- yapısındaki polimerin, sarmal bir zincir yapısı gibi görüldüğü belirtilmiştir. Alkil-yan gruplu PAn'ların, PAn'dan daha düşük iletkenlik göstermelerinin sebebi, yan grupların hidrofilik çözeltilerin etkisinden korunan azot çevresinde engel oluşturması olarak açıklanmıştır.

MATTOSO ve BULHÖES (1992), kafadan-kuyruğa bağlanmanın bir sonucu olarak *p*-anisidinin polimerleşmediğini, buna karşılık *o*- ve *m*-anisidinin polimerleştiğini belirtmişlerdir.

D'APRANO ve ark. (1993), poli(dimetilanilin)'in sadece kuvvetli asidik ortamda polimerleştiğini, diğer ortamlarda yan ürünler oluşturduğunu; halbuki *o*-metilanilinin, ortamın asitliği ve yapısına bağlı olmaksızın kolaylıkla polimerleştiğini açıklamışlardır. Bunlardan başka 2-metil-5-metoksi anilinin polimerleşmediğini, halbuki bunun izomeri olan 2-metoksi-5-metil anilinin polimerleştiğini bulmuşlardır. Bunun nedenini, benzenoid halkaya bağlanan yan grubun, yükseltgenmiş monomerin *p*-konumundaki

karbon ve azot atomları üzerindeki elektron-spin yoğunluğunu azaltması olarak açıklamışlardır.

2.4.2.Elektrokimyasal Polimerleşme Yöntemi

FURUKAWA ve ark. (1986), PAn ve onun ^{15}N - ve halka-yan gruplu türevlerinin, hiç işlem görmemiş (iletken), alkali işlem görmüş (yalıtkan) ve elektrokimyasal olarak indirgenmiş (yalıtkan) hallerinin raman spektrumunu almışlardır. Alınan spektrum sonuçlarından, bağlanmanın kafadan-kuyruğa ve *p*- konumundan olduğunu bildirmişlerdir. Elde edilen polimerin, kinon-diimin ($-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-$) ya da *p*-disüstitüye benzen ($-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$) yapısında bulunduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca tuz yapısında kinon-diimin kısmındaki, π elektronlarının baz yapısındakinden daha çok delokalize olduğunu belirtmişlerdir. Böyle bir kinon-diimin yapısının, indirgenmeyle *p*-disüstitüye benzen yapısına dönüştürülebileceğini; ancak elektriksel iletkenliğinde düşüş olacağını ileri sürmüşlerdir.

CATTARIN ve ark. (1988), *o*- ve *m*- konumundaki elektron verici (CH_3 , OCH_3 , SCH_3) ve elektron alıcı (Cl , Br , I , NO_2 , COCH_3 , SO_3H) yan gruplara sahip halka-yan gruplu anilinleri 2 M H_2SO_4 içerisinde elektrokimyasal olarak polimerleştirmişlerdir. OCH_3 -PAn'ın elektronik değişimlerinin, CH_3 -PAn'a benzer olduğunu belirtmişlerdir. Ancak metoksi-anilin *m*-izomerinin CH_3 -PAn'ın tersine, dimerik ürünler oluşturduğundan, polimerleşmesinin mümkün olmadığını belirtmişlerdir. Genellikle yan gruplu-anilinlerin elektropolimerleşmesinin, anilininkine göre daha zor olduğunu ve çoğunlukla elde edilemediğini belirtmişlerdir.

Ayrıca Br - ve I - yan gruplu anilinlerin, polimerleşmesinin zor olduğunu; metilmerkapt ($-\text{CH}_2\text{SH}$) gruplu anilinlerin polimerleşmesinin ise yan grup atomlarının π -konjügasyonunu zayıflatması ve sterik etkisi nedeniyle gerçekleşmediğini açıklamışlardır.

SYED ve DINESAN (1991), elektropolimerleşme tepkimelerinin iki ilginç özelliğini belirtmiştir: Birincisi başlama ve sonlanma adımlarını iyi kontrol edebilen

Yeni bir polimerleşme yöntemi sağlaması, diğeri ise sahip olduğu elektrokimyasal stokiometriyle, iletken polimerlerin geliştirilmesini sağlamasıdır. Elektrokimyasal polimerleşme yönteminin, *elektroaktif yapıya* (elektronik hali, tekrarlanan birim başına, hem proton hem de elektron sayısının değişmesiyle kontrol edilebilen yapı) ve iyi elektrot davranışına sahip film hazırlamada kullanışlı bir yöntem olduğu, bu özelliği sağlayan tek polimerin polianilin olduğu belirtilmiştir. Bu özelliğin nedeni, elektrokimyasal tepkimelerin, kimyasal tepkimelere göre daha az kirlilik oluşturmaması ve kullanım aşamasında elektronların en azından reaktifler kadar doğal kirletici olmaması şeklinde açıklanmıştır. PAn'nın elektrokimyasal polimerleşmesi, ara radikal katyon içeren bimoleküler bir tepkimedir. Bu yolla hazırlanan filmler yükseltgenmiş halde iken polianilin katyonlarını gösterirler. Bu polimer katyonlarının yük dengesi, çözeltideki zıt yüklü anyonlar (F^- , Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , BF_4^-) tarafından sağlanır (GENIES ve ark., 1985, HUANG ve ark., 1986, KITANI ve ark., 1984, MERMILLIOD ve ark., 1987, ve MACDIARMID ve ark., 1985). Anilin anodik yükseltgenmesi genellikle inert bir elektrot üzerinde yürütülür. Kullanılan anot maddeleri; yükseltgenmesi anilinden daha zor olan, başta Pt veya cam olmak üzere, Fe (MENGOLI ve ark., 1981a), Cu (MENGOLI ve ark., 1981b) ve Au (PAUL ve ark., 1985) gibi çeşitli metallerdir.

GÉNIES ve NOËL (1991), poli(*o*-propil anilinin), poli(*o*-hekzil anilin) ve PAn'ın çözünürlüklerini karşılaştırmışlardır. PAn'ın daha *hidrofilik* polimer olduğunu belirtmişlerdir. C_3H_7 -PAn ve C_5H_{11} -PAn varlığında ise alkil gruplardan dolayı polimerlerin *hidrofobik* özelliklere sahip olduğunu ve asetonitrilde sulu ortamdakinden daha iyi elektrokimyasal davranış gösterdiklerini bulmuşlardır. C_5H_{11} -PAn'ın, N,N - dimetil formamid (DMF), kloroform ve toluen gibi organik çözücülerde kolaylıkla çözündüğünü ancak iletkenlik özelliğinin sınırlı olduğunu belirtmişlerdir. İletkenliğin artırılması için, sentezin yüksek asidik ortamda yürütülmesi gerektiğini bildirmişlerdir. Ortamın asitliğinin yeterli olmaması durumunda, polimerin hızla elektroinaktif olduğunu ileri sürmüşlerdir. İletkenliğin PAn'dan düşük olmasını, protonlanmış azot üzerindeki alkil zincirlerinin etkin yükünün azalmasına

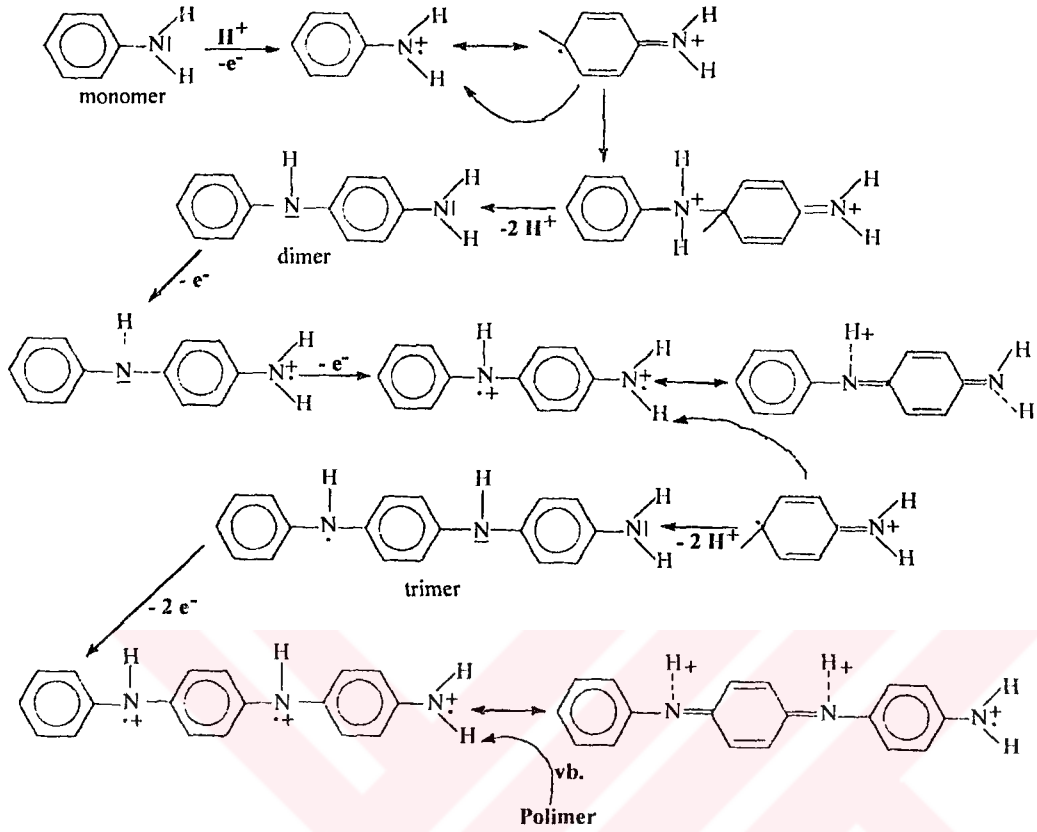
bağlamışlardır. Bu azot atomunun, iletkenlik özelliklerini kuvvetle etkileyen su molekülleri içerisine, daha az girdiğini öne sürmüşlerdir. Ayrıca kimyasal yöntemle hazırlanan C_5H_{11} -PAn'ın elektrokimyasal davranışlarının, elektrokimyasal yöntemle hazırlanan kadar iyi olduğunu belirtmişlerdir.

GÉNIES ve NOËL (1992), anilinin kimyasal yükseltgenmesi sırasında potansiyelinin elektrokimyasal yöntemde olduğu kadar iyi kontrol edilemediğini, çapraz bağlı polimerlerin oluşumuyla aşırı yükseltgenmeye neden olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca bu durumun, GPC kromatogramlarının, yükseltgen derişiminin bir fonksiyonu olacağı belirtilmiştir.

BEDEKAR ve ark. (1994), monomer derişiminin ve elektrot iletkenliğinin, elektrokimyasal olarak hazırlanan OCH_3 -PAn filmlerinin yapısına etkisini elektron mikroskopuyla incelemişlerdir. Onlar, yan gruplu PAn'ın çözünürlüğü artırıcı etkisi olduğunu, buna rağmen teknolojik olarak kullanımı için bazı özelliklerinin anlaşılması gerektirdiğini belirtmişlerdir. Örneğin bir elektrot maddesi olarak kullanılan OCH_3 - PAn filmlerinin morfolojisi (kristal özelliklerinin belirlenmesi), yapısı ve pürüzlülüğü gibi farklı özelliklerinin kontrol edilmesi gerektiğini düşünmüşlerdir.

2.5. Polianilin'in Oluşum Mekanizması

PAn sentezinde genellikle polimerleşme monomerin radikal katyonunun, ikinci bir radikal katyonu ile iki proton ayırması sonucu bir dimer ya da daha büyük oligomer oluşturmasıyla ve bunun monomerin radikal katyonuyla anilin zinciri oluşturmak üzere tepkimeye girmesiyle gerçekleşir. Polimerleşme mekanizmalarıyla ilgili bir çok önerideki uyuşulan nokta, anilinin yükseltgenmesinin ilk basamağının radikal katyon oluşturmasıdır. Bu radikal katyonun *Şekil 2.6*'da gösterildiği gibi üç farklı rezonans yapısı verir. Genelde PAn için uzlaşmaya varılan mekanizma *Şekil 2.7*'de verilmiştir.



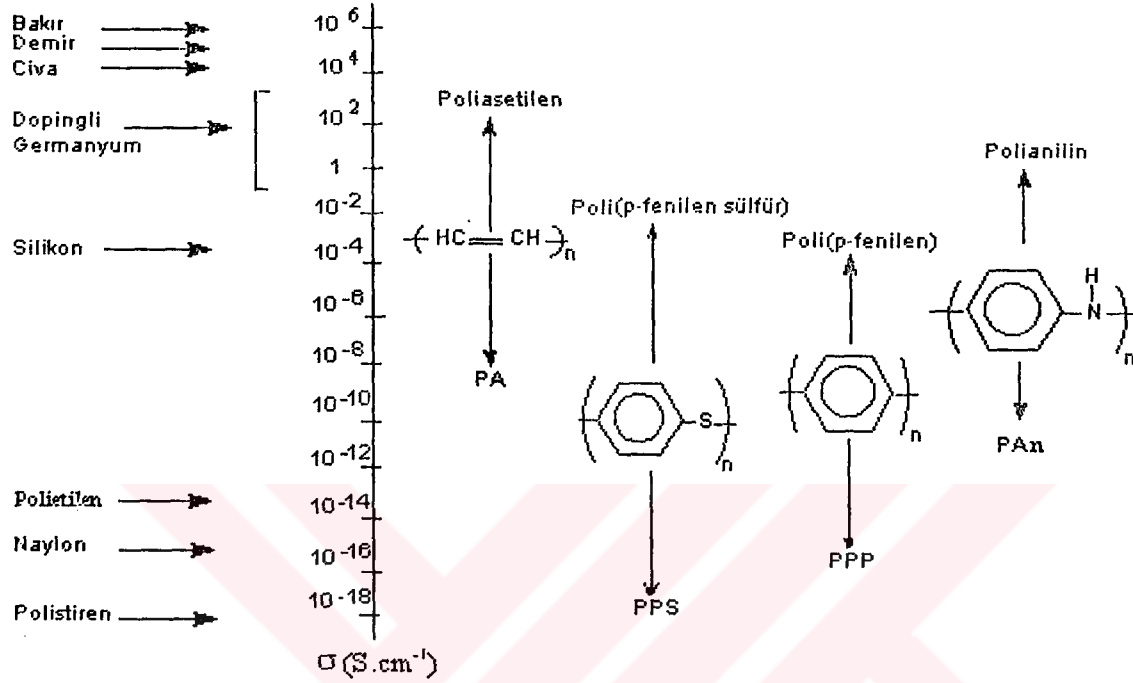
Şekil 2.7. İletken polianilinin oluşum mekanizması (SYED ve DINESAN, 1991)

2.6. Konjuge Polianilin ve Türevlerinde Dopingin Önemi ve Elektriksel İletkenlik

BİLGİN (1997)'in bildirdiğine göre, bir elektrik alanının etkisi altında bir sistemde, elektrik yüklerinin hareket edebilme özelliğine *elektriksel iletkenlik*; bu özelliğe sahip olan her faza da *iletken* denir (BERKEM, 1994).

Polimerler genel olarak yalıtkan maddelerdir. Örneğin; PVC, poliester, poli(etilentereftalat) (PET), poli(etilenglikol), polistiren, poli(tetrafloroetilen) gibi polimerler, plastik maddelere temel teşkil ederler. Bununla beraber son yıllarda bazı polimerlerin, üzerinde çeşitli kimyasal değişiklikler yapılarak iletken hale getirildikleri bilinmektedir. Örneğin poliasetilen, polipirol, poli(*p*-fenilen), politiyofen, PAN ve türevleri gibi konjuge çift bağ içeren polimerler yarı iletkenlerdir (Şekil 2.8). Bu

polimerlerin iletkenliğini arttırmak için çalışmalar sürdürülmektedir. **ÖKTEM (yayınlanmamış sonuçlar)**'in bildirdiğine göre, bugün polimerler açısından ulaşılan en yüksek iletkenlik 1200 S.cm^{-1} 'dir (KARASZ, 1967).



Şekil 2.8. Çeşitli polimer ve metallerin elektriksel iletkenlikleri (AsF_5 dopingi) (KARASZ, 1967)

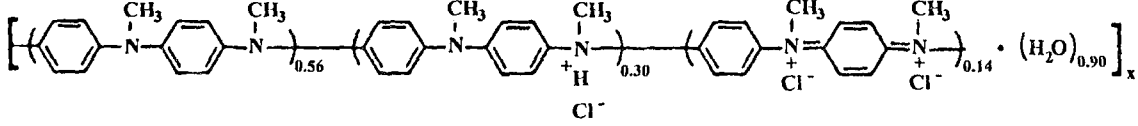
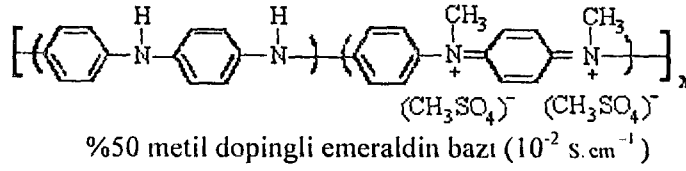
SYED ve DINESAN (1991), bir konjugat polimeri de iyonik maddelerle işlem yapılmasının, iletkenlikte belirgin bir artışa yol açtığını belirtmişlerdir. Bu işlem *doping* olarak adlandırılmıştır. Ayrıca *dopantın* (doping maddesi), taşıyıcıların hareketliliğini yüksek tutacak kadar (ppm düzeyinde), eklendiği ifade edilmiştir. Dopant derişimi yüksek olan ve π -elektron konjugasyonu içeren organik bileşiklerden türetilen polimerler *iletken organik polimerler* olarak adlandırılmıştır (SYED ve DINESAN, 1991). Aynı literatüre göre, diğer iletken polimerlerden farklı olarak PAn'ın dopingli polimer tuzu, aşırı yük delokalizasyonuna ve simetrik konjugat yapıya sahiptir. Bu özelliğinden dolayı PAn, diğer bütün iletken polimer sistemlerinin *pozitif-dopinginde* (p-doping) oluşan yükseltgenmeden farklı bir özelliğe sahiptir. PAn ve türevleri, poliasetilen ve polipirrol gibi iletken polimerlerden farklıdır. Bunun nedeni, PAn'ın

elektroaktif moleküler yapıya sahip olmasıdır. Polimerlerin iletkenlik ölçümleri katı halde (ya film üzerinde ya da pellet üzerinde) alınır.

RAY ve ark. (1988), PAn ve *o*-alkil yan gruplu PAn'ların iletkenliklerini, elektrokimyasal özelliklerini ve optik davranışlarını karşılaştırmışlardır. 1 M HCl ile işlem yapılmasının iletkenliği, CH₃-PAn için; $\sim 10^{-8}$ S.cm⁻¹'den, 10^{-1} S.cm⁻¹'e, OC₂H₅ - PAn için; 10^{-3} S.cm⁻¹'e arttırdığı belirtilmiştir. Bu farklılığın nedeni polimerin -C₆H₄ halkaları arasındaki bükülme açısını değiştiren alkil yan gruplarının sterik etkisi şeklinde açıklamışlardır.

PARK ve ark. (1989), iki farklı doping mekanizması olduğunu belirtmişlerdir. Protonik asit dopingi ve akseptör dopingi. *Protonik asit dopingini*, polimer zinciri ve dopant arasında herhangi bir elektron geçişi olmaksızın ilk önce, polimer zincirinde imin yapısındaki (=N-) bulunan azot üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftiyle koordine kovalent bağ oluşturması, daha sonra protonların, polimerin π elektronlarıyla birleşerek eklenmesi şeklinde açıklamışlardır. *Akseptör dopingini* ise iyot gibi elektron alıcı bir grubun zincirdeki elektron sayısını düşürerek, polimer zincirini yükseltgemesi olarak tanımlamışlardır. Ayrıca R-PAn'daki yan grubun radikallerinin, polianilinin elektronik yapısını, polimer zincirindeki *nonplanar* (düzlemsel olmayan) bir bozulmaya neden olan sterik engelle etkilediğini açıklamışlardır. Bu durumda, metalik fazdaki olası heterojen bozulma ve düzensizliğin, polimerlerin elektronik geçişlerinde önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir.

MANOHAR ve ark. (1989), emeraldin bazına, dimetilsülfat [(CH₃)₂SO₄]'la "*yarı protonik asid dopingi*" yapmışlardır. N-metil yan gruplu emeraldin bazının, N-H yan gruplu polimerin yaklaşık yarısı olduğunu belirtmişlerdir. N-metil yan gruplu polimerin iletkenliğinin ($\sim 10^{-2}$ S.cm⁻¹), N-H yan gruplu polimerin iletkenliğinden ($\sim 10^0$ S.cm⁻¹) daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Bunun nedenini, metil gruplarındaki simetrik kırılma etkisine bağlamışlardır (Şekil 2.9).



%14'ü yükseltgenmiş poli(N-metil) anilinin proton dopingli (10^0 S. cm⁻¹)

Şekil 2.9. Metil dopingli ve proton dopingli poli(N-metil anilin)

Polianilin'in N-metil türevlerinin kullanım alanlarının az olduğunu, ancak gösterdikleri özelliklerin polianilinlerin yapısını, daha iyi anlaşılmasına yardımcı olacağı belirtilmiştir.

WEI ve ark. (1989), alkil yan gruplu PAn çözeltilerinin pH dengelerinin artmasına karşılık, iletkenliklerinin düştüğünü bildirmişlerdir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Polianilin ve halka-yan gruplu poli(alkil anilin)'lerin iletkenlikleri

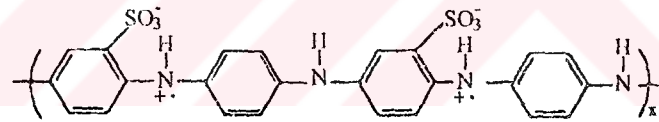
Polimer	pH	σ (S. cm ⁻¹)
Polianilin	-0.2 (1 M HCl)	5.6
	0.5 (0.3 M HCl)	0.7
Poli(<i>o</i> -metil anilin)	-0.2 (1 M HCl)	0.13
	0.3 (0.46 M HCl)	2.8×10^{-2}
Poli(<i>m</i> -metil anilin)	-0.7 (2 M HCl)	7.5×10^{-2}
	-0.2 (1 M HCl)	5.6×10^{-2}
	1.0 (0.1 M HCl)	8.2×10^{-3}
Poli(<i>o</i> -etil anilin)	-0.2 (1 M HCl)	3.0×10^{-3}

CH₃-PAn'daki fenil halkası üzerinde bulunan CH₃ grubunun, sterik engeli azaltarak komşu halkalar arasındaki bükülme açısını arttırdığı; bu durumun ise CH₃-PAn'ın, PAn'la karşılaştırıldıklarında daha düşük iletkenliğe sahip olduğu açıklanmıştır. Ayrıca etil grubunun, metil grubundan daha fazla sterik etki

göstermesinden dolayı C_2H_5 -PAn'da bükülme açısının arttığını, dolayısıyla iletkenliğin düştüğünü gözlemişlerdir.

LANGER (1990)'a göre, PAn zincirindeki N-yan gruplu anilin birini bir *doping merkezi* olarak rol oynar. Böyle bir dopingte, metil grubunun sterik etkisi olmakla beraber ihmal edilebilir ve yük dağılımı N-protonlanmış bir moleküldeki gibi olur. PAn zincirinde N-metil anilinin bulunmasının polimer zincirini kısalttığını, N-metil anilinin derişiminin artmasıyla, elektriksel iletkenliğinde düşme olduğunu belirtmiştir.

YUE ve ark. (1990), sülfonik asit-halka-sübsitüye polianilin (S-PAn) sentezlemişler ve bu türevin PAn'dan farklı iki yönünü belirlemişlerdir. Birincisi, fenil halkaları üzerinde SO_3^- gruplarının olmasının, bazik sulu çözeltilerinin (sulu sodyum tuzu) suda çözünmesini sağlamasıdır. S-PAn sodyum tuzu yalıtkandır ve sulu asitle muamele edilerek kendi kendini dopingleyen iletken yapıya geri dönüşebilir. İkincisi; sulu çözeltileriyle ($pH \leq 7$) dengede olduğunda, kendi kendini dopinglemesinden dolayı iletkenliğinin değişmeden aynı ($\sim 0.03 \text{ S.cm}^{-1}$) kalması, pH'tan bağımsız olması, buna karşılık $pH \geq 4$ olduğunda, yalıtkan bir yapıya dönüşmesidir. Bundan dolayı, SO_3^- 'nin PAn iskeletine yakın olmasının yük lokalizasyonunu arttırdığını açıklamışlardır.



Şekil 2.10. Sülfonik asit dopingli polianilin

PAn iskeletindeki fenil halkalarına sülfonik asit gruplarının bağlanmasının komşu halkalar arasındaki bükülme açısını arttırdığını, hatta iletkenlik düşüşünü etkileyen sterik gerginliği kaldırdığını ileri sürmüşlerdir.

KANG ve ark. (1990), poli(haloanilin)'lerin yükseltgenme basamaklarının (imin/amin oranı), PAn'dan daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Bu yükseltgenme basamağının halojenin türü, yan grubun konumu ya da kullanılan protonik asidin cinsine büyük oranda bağlı olmadığını belirtmişlerdir. Bununla beraber X-ışını fotoelektron spektroskopisinden faydalananarak, gerçek protonlamanın sadece H_2SO_4 ortamında

hazırlanan polimerlerde gözlenebildiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar elde ettikleri polimerlerin iletkenliklerini karşılaştırmışlardır. Çizelge 2.3’de görüldüğü gibi PAn’ın iletkenliği, türevlerinkinden daha yüksektir.

Çizelge 2.3. Polianilin türevlerinin iletkenliği

Polimerler	σ * / Scm^{-1}
PAn	4.4
Poli(<i>o</i> -metil anilin)	0.26
Poli(<i>o</i> -amino benzilalkol)	1.7×10^{-3}
Poli(<i>o</i> -metoksi anilin)	0.14
Poli(2-metil-5-metoksi anilin)	5.8×10^{-3}
Poli(2,5-dimetoksi anilin)	0.22
Poli(2,5-dimetil anilin)	3×10^{-6}

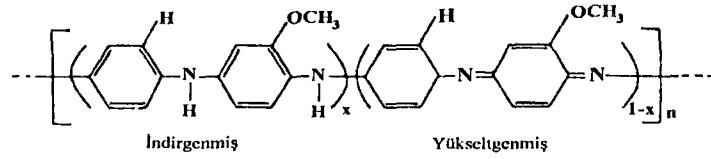
* Four-probe yöntemi ile ölçülen iletkenlik

KANG ve ark. (1990), *o*-konumuna bir metil ya da metoksi grubunun katılmasının monomerin yükseltgenme potansiyelini düşürdüğünü açıklamışlardır. OCH_3 grubunun, CH_3 grubundan daha kuvvetli elektron verici etkisi olduğunu açıklamışlardır. Bir polimerin sentezinin, halka üzerindeki yan grupların konumu, sayısı ve türüyle etkilendiğini belirtmişlerdir.

D’APRANO ve ark. (1993), OCH_3 -PAn’ın, CH_3 -PAn’dan daha *planar* (düzlemsel) bir yapı gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu yapıyı bir oksijen atomunun, Van der Waals yarıçapının ($1.4 \text{ \AA}$), metil grubundan ($2 \text{ \AA}$) daha küçük olmasıyla açıklamışlardır. Ayrıca alkoksi monosüstitüye polianilinlerde yan bağlanmanın polimer iskeletinde daha fazla etkiye sahip olduğunu açıklamışlardır. Bu durum, neden CH_3 -PAn’ın OCH_3 -PAn’dan daha iletken olduğunu açıklamıştır. Bundan başka, benzilalkol yan gruplu ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$) PAn’ın, metoksi yan gruplu ($\text{R} = \text{OCH}_3$) PAn’dan daha kolay yükseltgendiğini bulmuşlardır. Bundan dolayı, benzilalkol yan gruplu polimerlerde oksijen atomunun elektron çekici, halbuki metoksianilinin varlığında elektron verici olarak rol oynadığını düşünmüşlerdir. Çünkü OCH_3 grubu bir *negatif*

vericidir (*n-verici*) ve aromatik halkaya direkt olarak bağlanan paylaşılmamış elektron çiftine sahiptir.

PANDEY ve ark. (1993), poli(anilin-ko-*o*-anisidin)'in, kimyasal sentezini yapmışlardır. Poli(anilin-ko-*o*-anisidin) rastgele kopolimeri Şekil 2.11'de görülmektedir. Bu iletken polimerin aseton, DMF, tetrahidrofuran (THF), NMP, gibi genel organik çözücülerde oda sıcaklığında çözündüğünü açıklamışlardır (Çizelge 2.4).



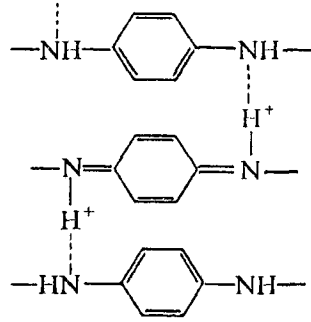
Şekil 2.11. Poli(anilin-ko-*o*-anisidin) rastgele kopolimeri

Çizelge 2.4. Poli(anilin-ko-*o*-anisidin), polianilin ve poli(*o*-anisidin)'in iletkenlikleri ve çözünürlükleri

Polimer	Oda sıcaklığındaki iletkenlik ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		Çözündüğü çözücüler
	Doping edilmemiş	Doping edilmiş	
Polianilin	5.8×10^{-11}	10.0	THF, DMF, DMSO ve NMP
Poli(anilin-ko- <i>o</i> -anisidin)	2.5×10^{-11}	1.2×10^{-2}	Aseton, kloroform, THF, DMF, DMSO ve NMP
Poli(<i>o</i> -anisidin)	1.3×10^{-12}	7.0×10^{-4}	Aseton, kloroform, THF, DMF, DMSO ve NMP

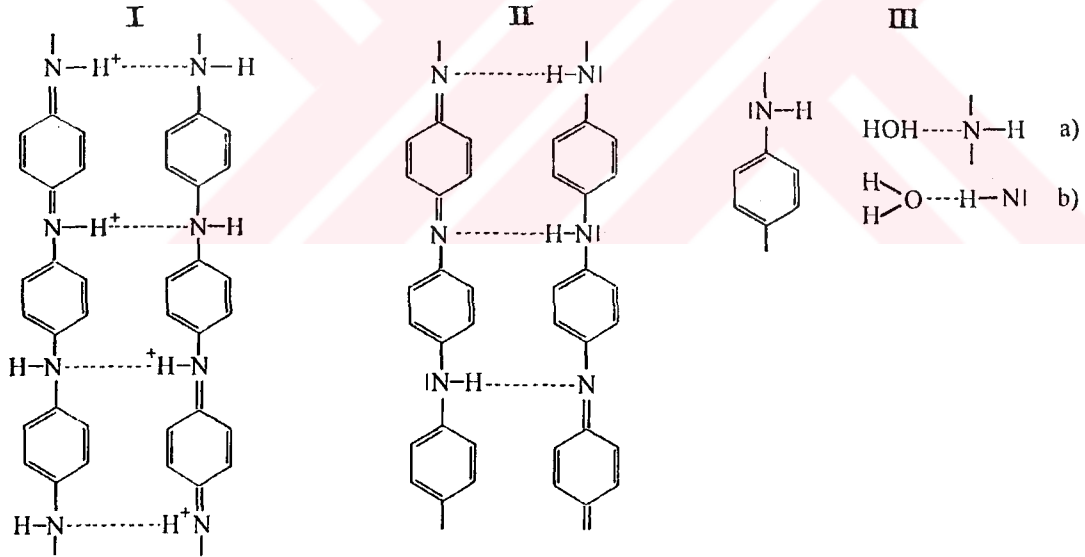
GRUGER ve ark (1994), *o*- konumunda bulunan CH_3 , OCH_3 , Cl ve F gruplu anilinlerin protonlanmış yapıdaki polimerlerini kimyasal ve elektrokimyasal olarak elde etmişlerdir. İletkenliği diğerlerinden yüksek olan CH_3 -PAN ve OCH_3 -PAN'ın kuvvetli N-H...N- hidrojen bağı bakımından yorumlanabilen spektral özellikler gösterdiğini belirtmişlerdir. Diğer yandan Cl-PAN ve F-PAN'ın daha zayıf N-H...X- hidrojen bağının, daha düşük iletkenliğe neden olduğunu belirtmişlerdir. Zincirler arası yük taşıyıcıları PAN'daki gibi CH_3 ve OCH_3 -PAN için önerilen IR spektrumu NH...N hidrojen bağıyla

çapraz bağlanan bipolaronik ($-NH^+ - NH^+ = C_6H_4 = NH^+ -$ gibi) yüzeyler oluştuğunu göstermiştir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Çapraz bağlı bipolaronik yapı

o-süstitüye polimerde $N - H \dots N -$ hidrojen bağının uzanmasının nedenini, metil ve metoksi grubunun neden olduğu sterik engelle bağlamışlardır. Polianilinde olabilecek hidrojen bağlarını Şekil 2.13'teki gibi göstermişlerdir



Şekil 2.13. Polianilinde olabilecek farklı hidrojen bağları

Şekil 2.13'te I. durumda zincirin diğer yanında serbest $N - H$ titreşimi, II. durumda zincirler arası bağlanmayla girişmiş $N - H$ titreşimleri, III. durumda aromatik

halkanın CH gerilmeleri görülmektedir. Ayrıca polianilinde %1-2'den %20-25'e kadar su bulunabildiğini ve bu etkiyle hidrojen bağı oluşabildiğini belirtmişlerdir.

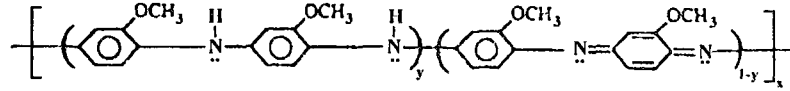
Araştırmacılar PAn'ın en hidroskopik iletken tuz olduğunu belirtmişlerdir. Suyula ıslanmanın elektronik iletkenliği arttırdığını ve N – H...N – zincir arası köprüleri dinamik olarak kırdığını belirtmişlerdir. Bu durum protonun su molekülleriyle iletiminin zincirler arasında proton taşıyıcı olarak ya da direkt zincirler arası kanallar içerisinde H_3O^+ iyonları olarak mümkün olduğunu açıklamışlardır. Bu son durumda polimerin bir *membran özelliği* gösterdiğini belirtmişlerdir.

VASCHETTO ve ark. (1997), elektron verici ve elektron alıcı grup içeren halka-yan gruplu anilin oligomerlerinin elektronik özelliklerini incelemişler ve elektron alıcı grubun, daha kuvvetli elektronik etki gösterdiğini bulmuşlardır. Benzenoid halkaya *o*-ya da *m*-konumlarında bağlanan OCH_3 , CH_3 , F gibi $\sigma - \pi$ verici gruplar veya NO_2 , CN gibi $\sigma - \pi$ alıcı grupların elektronik özelliklerini incelemişlerdir. OCH_3 ve NO_2 yan gruplu tetraanilinlerde, yan grubun oksijeni (hidrojen atomu sayesinde) ve oligomerin azotu arasında bir etkileşim olduğunu bildirmişlerdir. Bu hidrojen bağlarının oligomerlerin yapısını büyük oranda değiştirdiğini belirtmişlerdir.

PADDEU ve ark. (1997), *Langmuir Blodget (LB) tekniği* ile OCH_3 -PAn'ın, ultraince filmini hazırlamışlardır. LB tekniği ile hazırlanan bir film, gaz/sıvı temas yüzeyindeki bir monotabaka içinde, moleküllerin düzenlenmesini ve sonra kontrollü olarak katı bir destek üzerine gönderilmesini sağlar. OCH_3 -PAn LB filmlerin, hava/su temas yüzeyindeki kararlılığı, bozunması ve optik özelliklerini polimerin doping düzeyine bağlı olarak incelemişlerdir.

Emeraldin tuz yapısındaki OCH_3 -PAn'ın 1 M HCl sulu çözeltisiyle dopinginin protonlanmamış polimerin iletkenliğini $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ 'den, 0.1 S.cm^{-1} 'e yükselttiğini belirtmişlerdir. Doping işleminin OCH_3 -PAn'daki imin azotlarının protonlanmasını sağladığını belirtmişlerdir. Ayrıca doping edilmiş polimerde elektronötralliğin sürdürülebilmesi için, zıt yüklü bir iyon gibi hareket eden doping asidinin konjüge bazına gereksinim duyulduğunu açıklamışlardır.

π / A (basınç/alan) izotermlerinden yararlanılarak, OCH_3 -PAN'ın polimerinin hava/su temas yüzeyindeki bir molekülünün alanının tahmin edilebileceğini belirtmişlerdir. Bu tahminin, OCH_3 -PAN'ın tekrarlanan biriminin (molekül ağırlığı $\cong 480 \text{ g mol}^{-1}$) dikkate alınmasıyla yürütüldüğünü ifade etmişlerdir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Poli(metoksianilin)'in emeraldin bazı

2.7. Polianilin'in Çözünürlüğü ve Molekül Ağırlığının Saptanması

PAN'ın organik ve anorganik çözücülerde çözünmeye karşı direnç göstermesi nedeniyle çözeltildeki fizikokimyasal özellikleri tam olarak incelenememektedir. Dolayısıyla PAN'ın çözünürlüğü, hem bilimsel hem de ticari açıdan son derece önemlidir. Bilimsel açıdan çözünürlük, hassas analitik veriler elde etmek için daha çok olanak sağlar. Özellikle yalıtkan ve iletken hallerdeki yapının ve moleküler konfigürasyonun açıklanmasına yardımcı olur, molekül ağırlığının saptanmasında kolaylık sağlar. Ticari açıdan PAN çözeltileri, plastik işleme teknolojisine kolaylık sağlar. SYED ve DINESAN (1991) tarafından bildirildiğine göre; WILLSTÄTTER ve DORGI (1909), oligomerik (sekiz üyeli zincir) polianilinin fazla çözünmediğini rapor etmişlerdir. GREEN ve WOODHEAD (1910) tarafından bu maddenin %80'lik asetik asit çözeltisinde, %60'lık formik asit çözeltisinde, piridinde ve derişik H_2SO_4 'te çözüldüğünü iddia edilmiştir (SYED ve DINESAN, 1991). Daha sonra MOHILNER ve ark. (1962), elektrokimyasal olarak sentezlenen PAN için çözücü listesine DMF'yi eklemişlerdir (SYED ve DINESAN, 1991). PAN'ın emeraldin baz yapısının NMP (ANGELOPOULOS ve ark., 1987), THF (WATANABE ve ark., 1987), benzen, dimetilsülfoksit (DMSO) (INOUE ve ark., 1989; LI ve ark., 1987), kloroform (ANGELOPOULOS ve ark., 1987; WANG ve ark., 1986) ve metanolde (CHAWAN ve TRIVEDI, 1988) kısmen çözüldüğünü bildirmişlerdir (SYED ve DINESAN, 1991).

Sonuç olarak çözünmeyen kısım uzaklaştırılarak, çözünebilen (muhtemelen küçük molekül ağırlıklı) fraksiyon, film hazırlamada kullanılmıştır.

SYED ve DINESAN (1991)'ın bildirdiğine göre, PAn'ın çözünmesine yönelik, graft polimerler (**LI ve ark., 1987**), kopolimerler (**LI ve ark., 1989**) ve PAn türevleri (**WANG ve ark., 1986**) hazırlanmıştır. Aynı literatüre göre, bu çalışmalar da PAn ve türevlerinin yeterince çözünmesini sağlayamamış ve hatta bu tür polimerlerin, homopolimerlerle karşılaştırıldığında daha düşük iletkenlik gösterdikleri belirtilmiştir. **ANDREATTE ve ark. (1988)**, kristal, elektrikçe iletken, işlenebilen PAn fiber ve filmlerinin olduğunu ispatlamışlardır (**SYED ve DINESAN, 1991**). Aynı araştırmacılar H_2SO_4 'deki çözünmenin, PAn'ın fiber ve filmlere dönüşmesinde kolaylık sağladığını iddia etmişlerdir. **SYED ve DINESAN (1991)** tarafından bildirildiğine göre; **DHAWAN ve ark. (1989)**, iletken polimerlerin organik asitler (polar çözücüler) içindeki çözünürlüğünün, hidrojen bağıyla ilişkili olduğunu belirtmişlerdir.

1985 yılında ilk kez **GENIES ve ark.** PAn'ın DMF içindeki çözünebilir fraksiyonunun molekül ağırlığı konusunda bir araştırma yapmışlardır (**SYED ve DINESAN, 1991**). Aynı literatüre göre, **MOHILNER ve ark. (1962)**'nin buldukları ilginç bir sonuç, PAn'ın daha önceden sanıldığı gibi bir oktamere değil, bir makromolekül olduğudur. Bu sonuçlar, daha sonra farklı araştırmacılar tarafından da onaylanmıştır. **SYED ve DINESAN (1991)** tarafından bildirildiğine göre; **WATANABE ve ark. (1987)**, elektrokimyasal olarak elde edilen PAn'ın en azından 9000 molekül ağırlıklı fraksiyona sahip olduğunu ve **JIANG ve DONG (1988)** ise GPC ile ölçülen molekül ağırlığının 4300 olduğunu rapor etmişlerdir. **SYED ve DINESAN (1991)**, H_2SO_4 içindeki PAn çözeltisinin viskozite ölçümlerinden sert zincirlerinin 12000 molekül ağırlıkta ve esnek zincirlerin 40000 molekül ağırlıkta olduğunu bildirmişlerdir (**ANDREATTA ve ark., 1988**). Sıvı içindeki PAn'ın konformasyonun henüz bilinmemesi, viskoziteye dayalı verilerin daha çok bir tahmin olduğunu ortaya çıkarmıştır (**SYED ve DINESAN, 1991**).

ABE ve ark. (1989), polimerleşme sıcaklığının düşmesiyle, polimerin molekül ağırlığı ve intrinsik viskozitesinin arttığını belirtmişlerdir (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5. Polimerleşme sıcaklığının çözünabilir PAn'ın molekül ağırlığına etkisi

T ^a / °C	[η] ^b / 10 ⁻⁴ m ³ g ⁻¹	$\overline{M}_n$ ^c / 10 ⁴	$\overline{M}_w$ ^c / 10 ⁵	İletkenlik ^d / S.cm ⁻¹
-3 - -5	1.23	2.3	1.6	18
5 - 20	0.56	1.4	1.3	11
25 - 50	0.48	1.2	1.2	2

^a Polimerleşme sıcaklığı

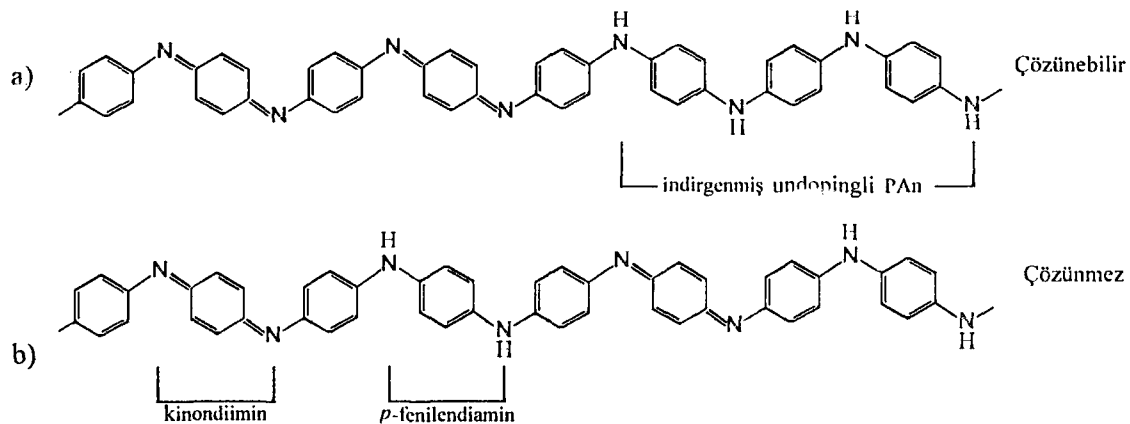
^b 30° C'de NMP içinde ölçülen intrinsik viskozite

^c GPC ile ölçülen sayı ortalama ($\overline{M}_n$) ve ağırlık ortalama ($\overline{M}_w$) molekül ağırlıkları

^d İşlem yapılmamış polianilin'in iletkenliği

Ayrıca undoping PAn filmlerinin, NMP'de çözünmediğini belirtmişlerdir. Çözünmemesinin, yüksek sıcaklıktaki kurutma işlemi süresince oluşan çapraz bağların bir sonucu olabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca elde edilen filmlerin iletkenliğinin, ilk polimerleşen PAn'ın iletkenliğine eşit (10⁻² - 30 S.cm⁻¹) olduğunu bildirmişlerdir. Hem doping edilmiş ve hem de doping edilmemiş polimer filmlerinin naylon, polietilen, polistiren gibi genel polimer filmleriyle karşılaştırılabilecek mekanik özelliklere sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Raman spektrumu sonuçlarına göre, PAn'ın çözünürlüğü polimerdeki kinon - diimin (yükseltgenmiş yapı) ve p-fenilendiamin (indirgenmiş yapı) birimlerinin bağlanma sırasına göre değiştiğini bulmuşlardır (Şekil 2.15). İki PAn yapısı arasındaki farklılığın, zincirler arası hidrojen bağı oluşumunu ve bundan dolayı da onların çözünürlüklerini etkilediği ve (Şekil 2.15 a)'da görülen PAn yapısının çözünürlüğünün daha yüksek olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.15. Polianilin'in çözünebilir ve çözünmeyen tahmini birim sırası
(a) çözünebilir indirgenmiş, undopingli polimer
(b) çözünmeyen oksitlenmiş, undopingli polimer

WEI ve ark. (1989), polimerlerin hidroklorür tuz yapısının göreceli olarak genel organik çözücülerde çözünmediğini fakat baz yapısının, bazı çözücülerde fark edilir düzeyde çözündüğünü belirtmişlerdir. Örneğin polianilin'in yan grubu olmayan baz yapısının yaklaşık olarak 0.2 g'ı 100 ml CHCl_3 'da çözünürken poli(*o*-toludin)'in 1 hafta içerisinde hiç artık bırakmadan oda sıcaklığında çözünebildiği belirtilmiştir. Yan grubu olmayan PAn bazının DMSO'te, NMP'de, DMF'de ve %80'lik asetik asit çözeltisinde çözünebildiği, alkil-yan gruplu polimer bazlarının ise bu çözücülerde, CH_2Cl_2 ve CHCl_3 kadar iyi çözündüğü gözlenmiştir.

OKA ve ark. (1991), poli(N-dodesilanilin), poli(N-dodesilanilin-ko-anilin) ve poli(N-oktanoilanilin-ko-anilin) sentezlemişler, birçok organik çözücünde (piridin, anilin, DMF, NMP, DMSO gibi) çözmüşler ve bu çözeltilerin çeşitli çözücü parametreleri bakımından solvatokromik değişim spektrumlarını analiz etmişlerdir. Maksimum absorpsiyon enerjisi ile çözücünün *donör sayısı* (çözücünün elektron verme yeteneğinin bir ölçüsü) ya da *Taft'ın β parametresi* (çözücünün hidrojen bağı alıcı yeteneğinin bir ölçüsü) arasında doğrusal bir bağıntı bulmuşlardır. Çözeltinin renk değişimlerini polimer-çözücü etkileşimlerindeki değişimle açıklamışlardır. Monomer olarak anilinin türevleri kullanıldığında, yüksek molekül ağırlıklı ürünler elde etmenin zor olduğunu

bildirmişlerdir. Ayrıca tam olarak indirgenmiş PAn'ı, *aromatik sekonder amin* olarak kabul etmişler ve bundan dolayı N-konumundaki reaksiyon değişikliğini, aromatik sekonder aminin tipik reaktivitesiyle açıklamışlardır.

Bazı organik moleküllerin absorpsiyon pikindeki değişimin dipol etkileşme kuvvetinin dielektrik sabitiyle bağlantılı olduğunu, bununla beraber etkin polimer - çözücü etkileşmesinin ne iyon-dipol, dipol-dipol ne de dipol-hızlandırılmış dipol etkileşmesi olmadığını ifade etmişlerdir. N-yan gruplu PAn'ın solvatokromik değişimini, çözücü (elektron veren)-polimer (elektron alan) etkileşimiyle yorumlamışlardır.

YANG ve ark. (1991) zincire bir yan grubun bağlanmasıyla, PAn'ın birbirine dönüşümünün daha iyi sağlanacağını, çözünürlüğün artacağını ve üzerinde işlem yapılmasının kolaylaşacağını belirtmişlerdir. SITU elektron spin rezonans çalışmalarından, oluşan radikal katyonundaki asit derişimlerinin oranının şu sıraya göre kararlı azaldığı sonucuna varmışlardır: $\text{PAn} > \text{CH}_3\text{-PAn} > \text{C}_2\text{H}_5\text{-PAn}$.

JIN ve ark. (1991), çözünebilir PAn pelletlerinin sınırlı bölgede amorf karakter gösterdiğini belirtmişlerdir. Deneysel sonuçların da, çözünmeyen PAn'ın kristalliliğinin çözünebilir PAn'dan daha büyük olduğunu belirtmişlerdir.

GÉNIES ve NOËL (1991), PAn, poli(*o*-propil anilin) ve poli(*o*-hekzil anilin)'in bazı çözücülerdeki çözünebilir fraksiyonlarını incelemişlerdir (Çizelge 2.6).

Çizelge 2.6. Polimerlerin bazı çözücülerdeki çözünebilir fraksiyonları

Polimer	Çözünebilir fraksiyonları					
	Etanol	DMF	Asetonitril	Dietileter	Aseton	Toluen
Polianilin	0	3	0	0	4	3
Poli(<i>o</i> -propil anilin)	4	15	4	0	20	10
Poli(<i>o</i> -hekzil anilin)	6	55	15	3	57	54

GÉNIES ve NOËL (1992), PAn'ın bazı türevlerinin DMF'de tam olarak çözünmediğini gözlemleyip, her polimer için DMF'de çözünebilen fraksiyonun % ağırlığını ayrıntılı olarak Çizelge 2.7'deki gibi göstermişlerdir.

Çizelge 2.7. Polianilin türevlerinin DMF içerisinde çözünebilen fraksiyonları

Polimer	Sentez Şekli	DMF'de çözünebilen fraksiyon(%Ağırlık)
PAn	kim.	5
Poli(<i>o</i> -izopropilanilin)	kim.	8
Poli(propilanilin)	kim.	25
Poli(<i>o</i> -hekzilanilin)	kim.	52
Poli(<i>o</i> -oktilanilin)	kim.	71
Poli(2,5-dimetil anilin)	kim.	13
PAn	elektrokim.	2
Poli(<i>o</i> -izopropilanilin)	elektrokim.	5
Poli(propilanilin)	elektrokim.	13
Poli(<i>o</i> -hekzilanilin)	elektrokim.	22

Bu tablodan da görüldüğü gibi, DMF'de en çok poli(*o*-hekzilanilin) çözülmemektedir. Ayrıca kimyasal ve elektrokimyasal yolla hazırlanan iki polimerden kimyasal olarak hazırlanan daha fazla çözülmemektedir. GÉNIES ve NOËL (1992) DMF'de çözünebilen fraksiyonların GPC ile bulunan $\overline{M}_w$ değerinin, yaklaşık 50000 olduğu belirtilmiştir. Bu polimerin, çözünebilir olduğunu ve oligomer olmadığını saptamışlardır.

MATTOSO ve BULHÕES (1992), *o*-metoksianilini kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle sentezlemişler ve IR ve röntgen difraksiyon analizi ile tanımlamışlardır. Kimyasal olarak sentez edilen CH₃-PAn'ın genel organik çözücülerde PAn'dan daha kolay çözüldüğünü, düşük kaynama noktasına sahip bir çözücüyle bükülebilir, parlak *free-standing film* hazırlanabileceğini belirtmişlerdir. Röntgen ışını ölçümleri *o*-metoksi yan grubunun sterik etkisinin polimerin kristallenmesini engellemediğini göstermiştir.

o-anisidinden hazırlanan polimerik filmlerin organik ortamda çözünmediğini ve çapraz bağlanma tepkimelerini yürüten PAn'dan daha az kararlı olduğunu

belirtmişlerdir. OCH_3 - PAn'ın PAn'dan, düşük kaynama noktalı genel organik çözücülerde kristallliğini kaybetmeden daha fazla çözündüğünü belirtmişlerdir.

D'APRANO ve ark. (1993), diğer konjuge polimerler gibi PAn'ın da polimer iskeletinin rijid (sert) yapılı olması nedeniyle, sadece özel çözücülerde (NMP, DMF gibi) çözündüğünü ve halkaya alkil gruplarının bağlanmasıyla çözünürlüğün arttığını ifade etmişlerdir. Çeşitli metil- ve metoksi- tek ve iki yan gruplu PAn'ların yapısını incelemişlerdir. UV-görünür absorpsiyon ve elektrokimyasal ölçümlerden, metil-yan gruplu anilinlerin metoksi-türevinden daha az düzlemsel olduğunu bulmuşlar; bu durumu metil grubunun daha fazla sterik etkiye sahip olmasıyla açıklamışlardır. Ayrıca alkoksi-yan gruplu anilinin, alkil tek yan gruplu anilinden daha düşük iletkenlik gösterdiğini belirtmişler, bunu poli(alkoksianilin)'lerin daha az düzenli bir yapıya sahip olmasıyla açıklamışlardır. Yapılan siklik voltametrik deneyler, *o*-konumuna bir metoksi grubunun katılmasıyla oluşan kafadan-kuyruğa bağlanmanın, seçiciliği azalttığını göstermiştir. Bununla beraber 2,5-iki yan gruplu polianilinlerin daha düzenli bir yapı gösterdiğini, örneğin poli(2,5-dimetoksianilin)'in konjugasyon uzunluğunun yüksek ve iletkenliğinin $\sim 0.3 \text{ S.cm}^{-1}$ olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca R-PAn'ların genel organik çözücülerde çözünmediği, buna karşılık NH_4OH ile deprotonlama işlemiyle asetonun oligomerleri çözebildiğini belirtmişlerdir. PAn'ın ve dimetoksi-PAn'ın NMP'de kısmen çözündüğü, kalan fraksiyonun kloroformda tam olarak çözündüğü belirtilmiştir.

HSU ve ark. (1993), S-PAn sentezlemişler ve $\overline{M}_w$ değerini, ışık saçılması yöntemiyle bulmuşlardır. S-PAn'nın sulu çözeltisini yaklaşık renksiz çözelti elde edene kadar hidrazinle indirgemişler ve indirgenmiş S-PAn sodyum tuzunun $\overline{M}_w$ değerini 11000 olarak bulmuşlardır. Sentez edilen S-PAn'nın polimer zincir başına halka azot birimlerinin en düşük sınır değerinin 39 olduğu sonucu çıkarmışlardır.

GHOSH (1994), PAn çözeltilerinin *termokromizm* (kırmızıötesi ışınların etkisiyle maddede başlatılan iki yönlü renk değişimi) katsayısının çözücüye bağlı olduğunu belirtmiştir. Bundan dolayı, PAn çözeltilerinin termokromizminin, sadece sıcaklıkla değişen konformosyonel etkiye bağlı olarak açıklanamayacağını ifade

etmiştir. GHOSH (1994), ayrıca PAn ve CH_3 - PAn'ın solvatokromizimlerini karşılaştırmış ve PAn'ın solvatokromik değişiminin daha fazla olduğunu belirtmiştir. PAn'la karşılaştırılırsa, CH_3 - PAn'ın halka bükülme açısının daha büyük olmasına, metil grubunun sterik uzaklaştırıcı etkisinin değil, PAn'ın solvatokromik spektrumunun daha düşük kırmızıya kayma göstermesinin neden olduğu belirtilmiştir. Ayrıca GHOSH (1994), kararlı yapıdaki küçük moleküller için termokromizmin, çözücünün dielektrik sabiti ve kırılma indisi bakımından açıklanabileceğini belirtmiştir. Yani termokromizmi çözücü parametrelerinin sıcaklıkla değiştiği solvatokromizmin özel bir durumu olarak açıklamıştır. Bununla beraber konjuge polimerlerdeki termokromizmi, sıcaklığın değişimiyle polimerin uzunluğundaki seçimli değişme olarak açıklamışlardır.

TANAKA ve ark. (1994), C_2H_5 - PAn ve OC_2H_5 - PAn'ı sentezlemişler ve GPC (çözücü olarak NMP ve polisitren standart) ile molekül ağırlığı analizi yapmışlardır. Analiz sonucuna göre, C_2H_5 - PAn için $\overline{M}_w = 16930$ ve $\overline{M}_n = 4577$, OC_2H_5 - PAn için $\overline{M}_w = 45283$ ve $\overline{M}_n = 10249$, örneklerin polimerleşme derecesi 100-300 oranında saptanmıştır.

2.8. Polianilin ve Türevlerinin Kullanım Alanları

a) Şarj olabilen pillerde: SYED ve DINESAN (1991)'in bildirdiğine göre, PAn (hem kimyasal hem de elektrokimyasal yolla) diğer iletken polimerlerden daha hızlı ve kolay elde edilmesi, neme ve havanın yükseltgenmesine karşı kimyasal dayanıklılık göstermesi gibi avantajlarından dolayı PAn-metal (özellikle Li) pillerinde, katot olarak kullanılır. Ayrıca redoks işlemiyle büyük bir yük birikimi sağlandığından, hem kuru (GENIES ve ark., 1985; TAGUCHI ve TANAKA, 1987) hem de sulu piller (SURVILLE ve ark., 1968; MACDIARMID ve ark., 1985c) için kullanım alanı sağladığı belirtilmiştir (SYED ve DINESAN, 1991).

b) Elektrokromik cihazlarda: SYED ve DINESAN (1991), PAn filmlerinin optik özelliklerinin, iletkenliğin değişmesiyle, değişikliğe uğradığını belirtmişlerdir (KOBAYASHI ve ark., 1984; AKHTAR ve ark., 1988; HABIB, 1988). Bu filmlerin

yükseltgen hali renkli ve oldukça iletken; indirgen hali ise optik olarak geçirgen ve iletkenliği düşüktür. **KOBAYASHI ve ark. (1984)**, ilk kez PAn filmlerinin elektronik tepkime mekanizmalarını açıklamışlar ve onun sıvı elektrolitli, elektronik göstergeli cihazlarda kullanımını gerçekleştirmişlerdir. **PADDEU ve ark. (1997)**'nin bildirdiğine göre, PAn bilgisayarlarda bellek yüklemeye (**NESPUREK ve SWORAKOWSKI, 1994**) ve korozyon önleyici (**WESSLING, 1994**) olarak kullanılmaktadır.

c) Fotoelektrokimyasal hücrelerde: **SYED ve DINESAN (1991)** tarafından bildirildiğine göre; **NOZIK (1978)** ve **CANDRA ve PANDEY (1982)**, güneş enerjisinin fotoelektrokimyasal hücreler yoluyla kimyasal enerjiye ya da elektrik enerjisine dönüşümünün son yıllarda ilgi uyandırdığını açıklamışlardır. Aynı literatüre göre, PAn'ın fotoelektrokimyasal hücrelerdeki kullanım alanlarından birisi, anorganik yarı iletkenlerin fotokorozyona karşı korunmasına dayanır (**NOUFI ve ark., 1982**). Bu durumda, PAn'la kaplanmış yarı iletken elektrotların (Si, GaAs, GaP), çıplak elektrotların akımıyla karşılaştırıldıklarında daha kararlı fotoakım oluşturdıkları açıklanmıştır. İkinci kullanım alanı ise PAn filminin *birleşme noktasının* ışığa karşı duyarlı olması özelliğine dayanır. Bu özelliğe göre, platin üzerine kaplanmış bir PAn film üzerine, 500 wattlık bir ksenon lambasıyla uygulanan görünür ışık fotoakım meydana getirir (**KANEKO ve NAKAMURA, 1985**).

d) Elektronik cihazlarda: **SYED ve DINESAN (1991)**'in bildirdiğine göre, diyot, transistor gibi elektronik cihazlara benzeyen polimere dayalı bir cihaz, polimerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan kimyasal ya da elektriksel bir sinyal ile açılıp kapanabilir (**PAUL ve ark., 1985**). **WEI ve ark. (1994)**'nin bildirdiğine göre, elektronik cihazlarda PAn, fotoğraf görüntüleyici ve (**KUWABATA ve ark., 1993**), çok hafif düğme pil (**GENIES ve ark., 1991**) olarak kullanılmaktadır. **WAN ve ark. (1993)**'nin bildirdiğine göre, PAn optik devre anahtarlarında, geçici bellekli elektronik cihazlarda, optik transistörlerde kullanılmaktadır (**HEEGER ve ark., 1988**).

e) Elektromanyetik cihazlarda: **OHTANI ve ark. (1993)**, düşük yüzey direncine sahip PAn filmi elde etmişler ve bu filmi antistatik kaplama olarak 4MB kapasitede

baryum ferrit $[Ba(FeO_2)_2]$ floppy diskin (disket) antistatik kaplanmasında kullanılmışlardır.

f) Katalizör olarak: PAn ve biraz değişiklik yapılmış PAn, katalitik ve elektrokatalitik aktivite gösterirler. PAn'ın yeni teknolojik uygulamalarında bu özellikten faydalanılır.

g) İndikatör olarak: SYED ve DINESAN (1991)'ın bildirdiğine göre, PAn çözeltilerinin ve elektrotlar üzerindeki PAn filmlerinin değişik pH aralıklarında renk değiştirme özelliğinin (JIANG ve DONG, 1989), PAn'ın bir pH indikatörü olarak kullanılmasını sağladığını belirtmişlerdir.

h) İyon değişim kromatografisinde: SYED ve DINESAN (1991)'ın bildirdiğine göre, polipirol ve politiyofen gibi iletken polimerlerden farklı olan PAn'ın, anyonunun, asit çözeltisi ile yüklenerek dengelenmesi gibi bir özelliğe sahiptir. Bu özelliğinin PAn'ın anyon değiştirici polimer olarak kullanılmasını sağladığını belirtmişlerdir. Halojen iyonları karışımının, PAn üzerinde ayrılabilceğini göstermişlerdir.

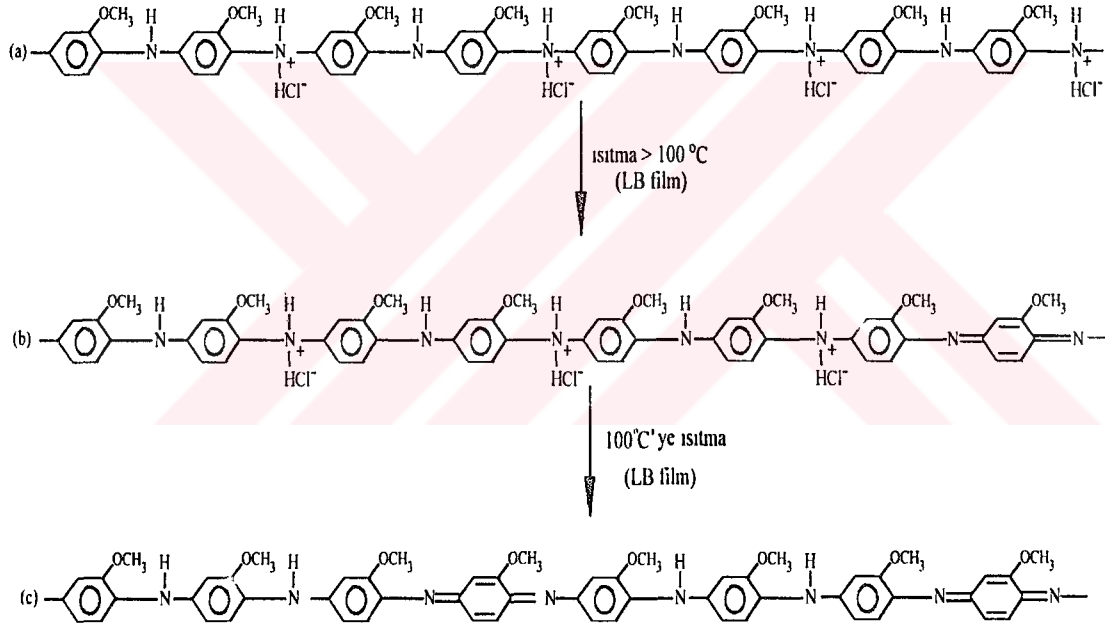
i) Biyoelektrokimyasal cihazlarda: PAn, biyolojik maddelerin saptanmasında kontrollü yapısıyla inert bir matris olarak kullanılabilir. KARYAKIN ve ark. (1994)'nın bildirdiğine göre, pH'a bağlı sabit hal potansiyeline sahip PAn'ın potansiyometrik algılayıcıların (biyosensor) gelişiminde önemli yer aldığını bildirmişlerdir (RUBINSTEIN, 1984). Ayrıca fenazin tipli iki boyutlu yapıya sahip olmasından dolayı, PAn'ın enzim-aktif konumuyla, direkt elektron alışverişine uğradığı belirtilmiştir (FOULDS ve ark., 1986).

k) Kaplama film yapımında: MACDIARMID ve EPSTEIN (1989)'ın bildirdiğine göre, doğal ve sentetik lif, plastik, cam, AgCl pellet, gibi maddelerin üzerine adsorpsiyon polimerleşmesiyle kuvvetle yapışan PAn filmlerinin olduğunu belirtmişlerdir (MANOHAR ve ark. 1989). CHEN ve ark. (1997), OCH_3 -PAn LB

filmlerinin uygulanabilirliğinin, PAn türevlerinin elektroaktif ve elektrokromik özelliklerinden ve genel organik çözücülerde çözünebilmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bu filmlerin bir uygulama alanının da organik buhar algılayıcıları

[kuartz (SiO_2)-kristal mikrobalsanların direkt LB tekniği kullanılarak OCH_3 - PAn 'la kaplanmasıyla elde edilen algılayıcılar], olduğu belirtilmiştir. Bu algılayıcıların bütirik asit, propiyonik asit, asetik asit, formik asit gibi yağ asidi buharları arasından ayırıp, seçici olarak bulmayı sağladığı belirtilmiştir.

RAM ve ark. (1997a), OCH_3 - PAn LB filmlerinin fiziksel özelliklerine ısıtmanın etkisini, sıcaklığın bir fonksiyonu (60°C 'den, 150°C 'ye) olarak incelemişlerdir. Bu çalışmalar ısıtmanın, OCH_3 - PAn LB filmlerinin elektriksel, optik ve yapısal özelliklerini değiştirdiğini göstermiştir. OCH_3 - PAn LB filmlerinin SiO_2 , silisyum (Si), safır (Al_2O_3) üzerine kaplanabileceğini belirtmişlerdir. *Şekil 2.16*, OCH_3 - PAn iletken polimerinde ısıtılmayla oluşan yapı değişikliklerini göstermektedir.



Şekil 2.16. Poli(*o*-metoksianilin) iletken polimerinin ısıtılmadan dolayı oluşturduğu yapı farklılıkları a: emeraldin tuzu

b: kısmi emeraldin bazı ($\sim 100^\circ\text{C}$)

c: emeraldin bazı (150°C 'de)

Şekil 2.16 b, 100°C ve daha yüksek sıcaklıklarda bazı kinon halkalarının oluştuğunu, *Şekil 2.16 c*'de OCH_3 - PAn LB filminin, 150°C 'de emeraldin tuzundan

emeraldin bazına dönüştüğü gözlenmiştir. Ayrıca polimerin sentezinden sonra, çapraz bağ oluşumunun mümkün olmayacağı gibi ilginç bir iddiada bulunmuşlardır. 60 °C sıcaklığa kadar polimerin iletkenliğinin arttığını, sonra derece derece düştüğünü belirtmişlerdir. İletkenlik değerlerinin $0.4 - 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ arasında değiştiğini bulmuşlardır. OCH_3 - PAn LB filminden elde edilen kimyasal algılayıcıların yapımında iletkenliğin düşme özelliğinin çok faydalı olacağını belirtmişlerdir.

RAM ve ark. (1997 b), son yıllarda çokça üretilen NMP/kloroformda çözülerek hazırlanan PAn LB filmlerinin oluşturduğu tabakaların belirli bir sıradan sonra yüzeyde düzensizlikler oluşturduğunu ileri sürerek, bu dezavantajı ortadan kaldırmak için *Langmuir-Schaefer (LS) filmleri* hazırlamışlardır. Bu filmlerin yatay kaldırma tekniği ile hazırlandığını ve azot akışıyla kurutulduğunu belirtmişlerdir. OCH_3 - PAn LS filmin iletkenliğinin ise, $0.1 - 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ arasında değiştiğini ifade etmişlerdir.

Polianilin ve türevleri konusunda son yıllarda binlerce çalışma yapılmış ve yayınlanmıştır. Poli(*o*-anisidin)'in, bir polianilin türevi olmasıyla, özgül özelliklerin birbirine yakın olduğu düşünüldüğünden, bu tezde polianilin ve poli(*o*-anisidin)'le ilgili makalelerin özeti verilmiştir. Bununla beraber polimerin kimyasal yolla elde edilmesi, tezin konusu açısından daha önemli bulunduğundan, bu konudaki makalelere daha çok yer verildi.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışma süresince, polimer sentezi, doping ve undoping işlemleri, çözünürlük denemeleri, fraksiyonlandırma, GPC analizi ve viskozite ölçümleri için aşağıdaki kimyasallar kullanılmıştır. Kimyasal maddeler kullanılmadan önce, ayrıca bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Kimyasal maddelerin adı, formülü, alındıkları firma ve katalog numaraları aşağıda verilmiştir:

<u>Kimyasal madde adı, formülü</u>	<u>Firma adı, katalog no</u>
Anilin ($C_6H_5NH_2$)	Riedel, 1.00341
<i>o</i> -Anisidin (C_7H_9NO)	Eastman Practical
<i>m</i> -Anisidin (C_7H_9NO)	Merck, 8.00462
Amonyak (NH_3)	Merck, 1.05422
Amonyum persülfat [$(NH_4)_2S_2O_8$]	Carlo Erba, 420627
Aseton (C_3H_6O)	Merck, 1.00013
Asetonitril (C_2H_3N)	Carlo Erba, 412392
Benzen (C_6H_6)	Carlo Erba, 426113
<i>ter</i> -Bütanol (C_4H_9OH)	Merck, 1.09629
Dietil eter ($C_4H_{10}O$)	Carlo Erba, 447522
<i>di</i> -Fosfor pentaoksit (P_2O_5)	Merck, 1.00540
1,2-Dikloreten ($C_2H_4Cl_2$)	Merck, 822346
Dimetil sülfoksit (C_2H_6SO)	Merck, 1.16743
N-Metil pirolidon (C_5H_9NO)	Merck, 806072
N,N-Dimetilanilin ($C_8H_{11}N$)	Merck, 803060
N,N-Dimetil formamid (C_3H_7NO)	Merck, 822275

Hidroklorik asit (HCl)	Merck, 1.00314
Karbon disülfür (CS ₂)	Merck, 2211-76314952
Petrol Eteri	Delta
Piridin (C ₅ H ₅ N)	Merck, 1.07462
Sikloheksanon (C ₆ H ₁₀ O)	Merck, 822269
Tetrahidrofuran (C ₄ H ₈ O)	Merck, 1.08114

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Çalışma süresince kullanılan cihazlar ve özellikleri aşağıda verilmiştir:

<u>Cihazın adı</u>	<u>Özellikleri</u>
Isıtıcı Manto	: Elektromag M50 Model
Magnetik Karıştırıcı ve Isıtıcı	: Nüve MK 390 Model, Hızı: 100-1200 devir/dak.
Mekanik Karıştırıcı	: Elektromag M12 Model, Hızı: 1500 devir/dk.
Kriyostat	: Polyscience 911 Model
İletkenlik Ölçüm Cihazı	: Keithley 617 Programmable Electrometre
Kronometre	: Sports Timer (1 / 100s.)
Rotary Evaporatör	: Buchi, R-3000 Model
Termostat	: Techne Templette Junior
Vakum Pompası	: Vacuubrand Type 2
Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC):	Waters 510 HPLC pump
	Standart: Poli (stiren)
	Dedektör: RI, Waters 410 Model
	İntegratör: Waters 746

3.2. Metod

3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

a) **Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi:** Hidroklorik asidin derişimleri 1 M, 1.5 M ve 2 M olan çözeltileri hazırlandı.

- b) Anilin ($C_6H_5NH_2$) çözeltisi:** Anilin çözeltileri, (a)'da belirtilen HCl çözeltileri içerisinde sentez şartlarına göre 0.5 M ve 2 M derişimde hazırlandı.
- c) *o*-Anisidin (C_7H_9NO) çözeltisi:** *o*-Anisidin, (a)'da belirtilen HCl çözeltileri içerisinde sentez şartlarına göre 1 M ve 2 M derişimde hazırlandı.
- d) *m*-Anisidin (C_7H_9NO) çözeltisi:** *m*-Anisidin, (a)'da belirtilen HCl çözeltileri içerisinde 1 M derişimde hazırlandı.
- e) Amonyum persülfat [$(NH_4)_2S_2O_8$] çözeltisi:** Amonyum persülfat çözeltisi, (a)'da belirtilen HCl çözeltileri içerisinde sentez şartlarına göre 0.5 M, 1 M ya da 1.25 M derişimde hazırlandı.
- f) Amonyak (NH_3) çözeltisi:** Amonyakın %15'lik (yaklaşık 8 M) ve %10'luk (yaklaşık 6 M) çözeltileri hazırlandı.
- g) Polianilin'in THF'deki çözeltisi:** THF'de çözünen kısmını ayırmak amacıyla bir miktar PAn tozu, soxhlet cihazıyla 3 saat ekstrakte edildi. Çözeltinin THF'i buharlaştırıldı ve elde edilen polimer kurutuldu. Bu polimerden çözünürlüğü 0.2 g/100 ml THF olan çözeltiler hazırlanarak GPC analizine gönderildi.
- h) Poli(*o*-anisidin)'in THF'deki çözeltisi:** $OCH_3 - PAn$ 'ın THF'de çözünen kısmını ayırmak amacıyla, (g)'deki işlemlerin aynısı yapıldı.

3.2.2. Sentez İşlemi

3.2.2.1. Polianilin'in Sentezi

PAn, kimyasal polimerleşme yöntemiyle elde edildi. Sentez koşulları belirlenirken, PRON ve ark. (1988) ve CAO ve ark. (1989) tarafından geliştirilen yöntemin sonuçları dikkate alındı. Polimerleşme şartları aşağıdaki bağıntıya göre normalleştirilmiştir:

$$k = 2.5 \frac{n_{\text{monomer}}}{n_{\text{yükseltgen}} n_e} = 2.5 \frac{r}{n_e} \quad (3-1)$$

Burada k , normalleştirilmiş parametredir. 2.5 değeri, anilinin poliemeraldine yükseltgenmesi için, her bir anilin monomeri başına alındığı kabul edilen ortalama

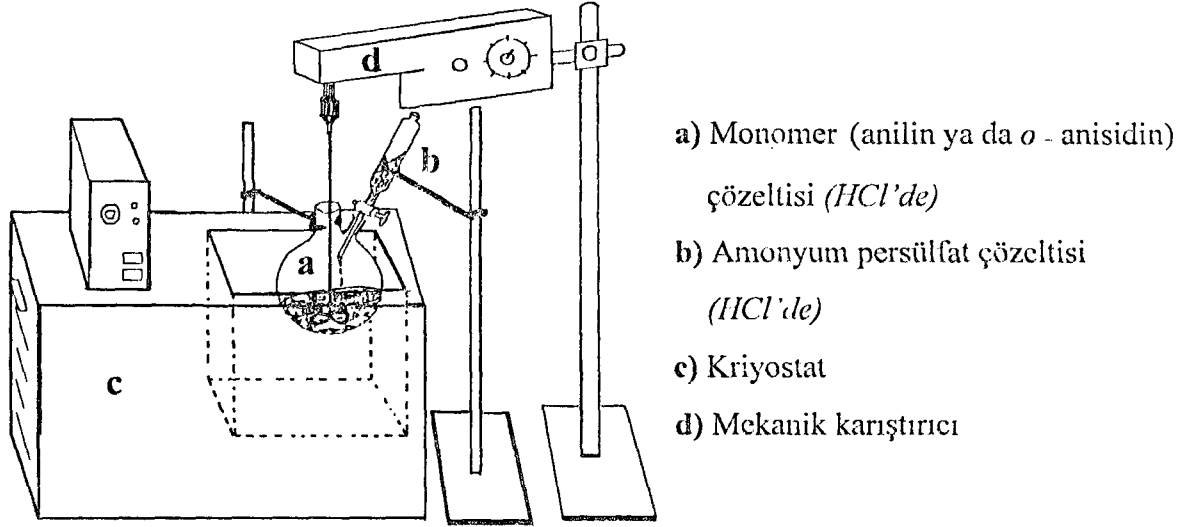
elektron sayısıdır. $n_{monomer}$, monomerin mol sayısını; $n_{yükseltgen}$, yükseltgenin mol sayısını; n_e yükseltgeyicinin bir molekülünü indirgemek için gerekli olan elektron sayısıdır. $(NH_4)_2S_2O_8$ yükseltgeni için $n_e = 2$ 'dir. r ise normalleştirilmiş $n_{an}/n_{yük}$ oranıdır.

CAO ve ark. (1989), en yüksek molekül ağırlıklı polimerin, 4 saatte elde edilebileceğini belirttiklerinden polimerleşme süresinin 4 saat olmasına karar verildi. Aynı literatür, yükseltgen çözeltisinin, monomer çözeltisine birden dökülmesinin, polimerin hem molekül ağırlığını hem de morfolojisini etkilediğini, 1 saatlik eklenme süresinin yeterli olacağını belirtmişlerdir. Buna bağlı olarak, yükseltgen çözeltisinin monomer çözeltisine eklenme süresi yaklaşık 1 saat olacak şekilde ayarlandı. CAO ve ark. (1989), *Eşitlik 3-1*'deki, k değerinin polimerleşme verimini ve ürünün iletkenliğini değiştirdiğini, $r = 1$ ve $k = 1.25$ alındığı takdirde polimerin en yüksek verimle elde edileceğini belirtmişlerdir. Bu nedenle polimerleşmede, bu değerler dikkate alındı.

Polimerleşme ortamı $r = 1$ ($n_{anilin}/n_{yükseltgen} = 0.5/0.5$) ve $k = 1.25$ olacak şekilde yapılmıştır. 100 ml 0.5 M anilin çözeltisi (1 M HCl 'de) ve 100 ml 0.5 M $(NH_4)_2S_2O_8$ çözeltisi (1 M HCl 'de) hazırlandı. Anilin çözeltisi, 500 ml'lik iki boyunlu balona konuldu. Her iki çözelti, önceden 0 °C'ye ayarlanmış kriyostat içine yerleştirildi ve sıcaklık dengesi sağlanıncaya kadar bekletildi. $(NH_4)_2S_2O_8$ çözeltisi rodajlı bir damlatma hunisine konularak, anilin çözeltisi üzerine, yaklaşık bir saatte damlayacak şekilde ilave edildi. Aynı zamanda mekanik karıştırıcı ile her iki çözeltinin birbirine karışması sağlandı (*Şekil 3.1*).

Polimer sentezlenirken, karışım hemen koyu yeşil bir renk aldı ve zaman geçtikçe çözelti renginin koyulaştığı gözlemlendi. Damlatma işlemi bittikten sonra, karıştırma işlemine 4 saat daha devam edildi. Elde edilen ürün Buchner hunisinden süzülerek alındı. PAn çökeleği, 1 M HCl ile birkaç kez yıkandı. Daha sonra süzüntü berraklaşana kadar saf suyla yıkandı. Elde edilen toz, metalik parıltılı, siyah-yeşil (ışık geçirgenliğinde koyu yeşil) renklidir. Polimer, oda sıcaklığında dinamik vakum altında

1-2 saat kurutulduktan sonra, kullanım aşamasına kadar desikatörde P_2O_5 yanında bekletildi.



Şekil 3.1. Polimer sentez düzeneği

3.2.2.2 . Poli(*m*-anisidin)'in Sentezi

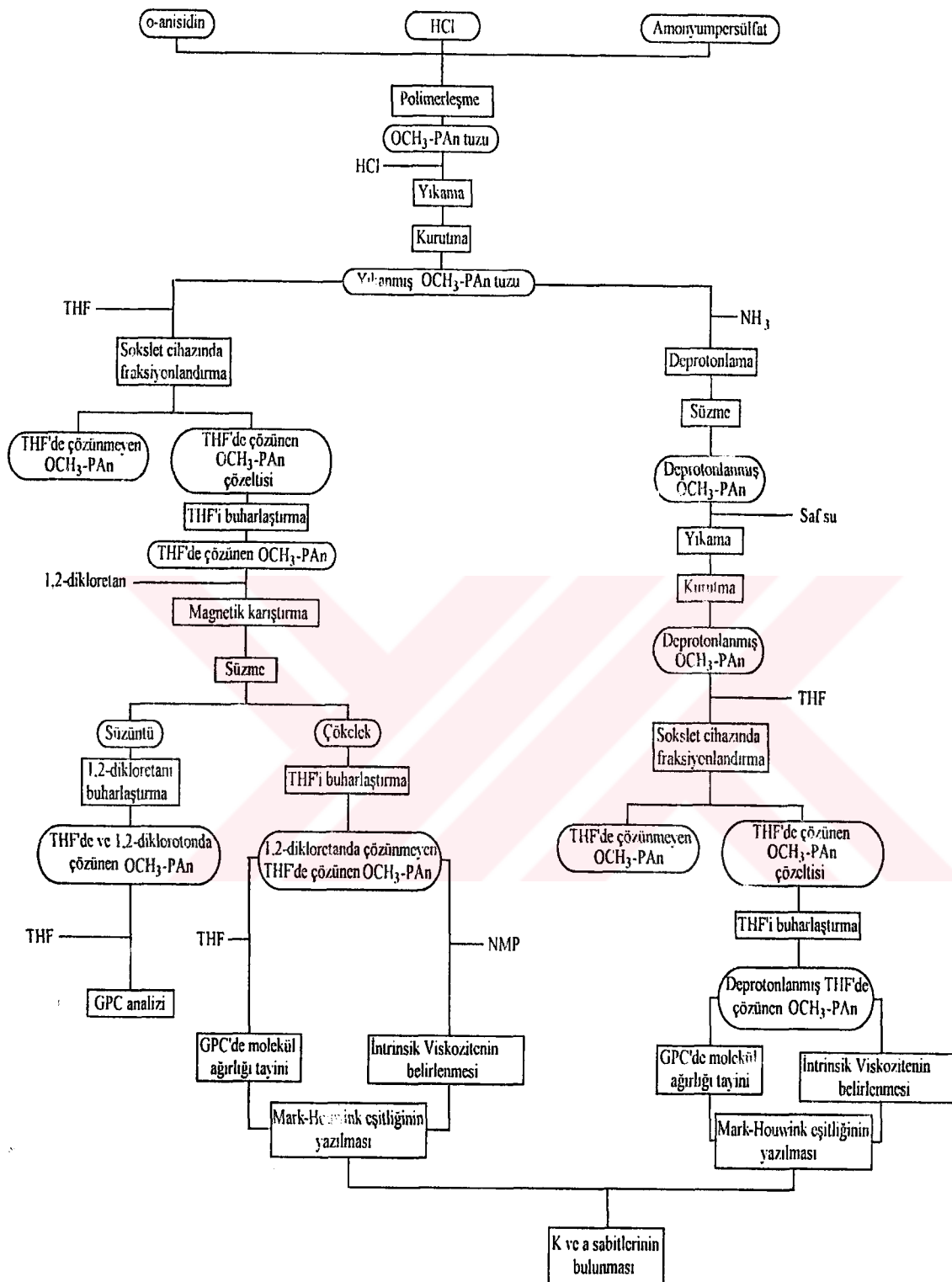
m-Anisidin'i polimerleştirme işlemi, *Bölüm 3.2.2.1*'de belirtilen yöntemle 2 M *HCl* 'de $r = 1/1.25 = 0.8$, $k = 1$ olacak şekilde yapıldı. Daha sonra ortamın asitliği düşürülerek (1 M *HCl*'de) aynı yöntem tekrarlandı.

3.2.2.3. Poli(*o*-anisidin)'in Sentezi

Poli(*o*-anisidin), MACDIARMID ve ark. (1985), CAO ve ark. (1989), PRON ve ark. (1988) ve GRUGER ve ark. (1994) tarafından önerilmiş olan yöntemle (PAn elde etmek için kullanılan yöntemle aynı) elde edildi. $r = 2/1 = 2$, $k = 2.5$ ve $r = 1/1.25 = 0.8$, $k = 1$ olan iki ayrı polimer elde edildi. OCH_3 - PAn'ın sentezi ve üzerinde yapılan işlemler *Şekil 3.2*'de şematize edilmiştir.

3.2.3. Poli(*o*-anisidin)'in Dopingi (Protonlanması)

Doping (HCl ile karıştırma) işleminde, polimerin her tekrarlanan birimi başına, 4-5 mol doping maddesi (*HCl*) kullanıldı. *Bölüm 3.2.2.3*'de elde edilme yöntemi



Şekil 3.2. Poli(*o*-anisidin)'in sentezi ve üzerinde yapılan işlemlerin akış şeması

açıklanan OCH_3 -PAN tozundan ($r = 0.8$, $k = 1$) bir miktar alınarak üzerine 2 M HCl ilave edildi. Magnetik karıştırıcıyla oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak doping işlemi gerçekleştirildi. Nefti yeşil renkli ve karıştırılmadan öncekine göre daha viskoz bir çözelti elde edildi. OCH_3 -PAN su trompuyla süzülüp, oda sıcaklığında kurutuldu.

3.2.4. Poli(*o*-anisidin)'in İletkenlik Ölçümü

Dopingli poli(*o*-anisidin) örneği preslenerek 13 mm çapında ve 2 mm kalınlığında pelet haline getirildi. Bu peletin iletkenliği ODTÜ-Fen Edebiyat Fak. Kimya Böl. Laboratuvarında KEITHLY 617 Programmable Electrometre cihazı ile ölçüldü.

3.2.5. Polianilin ve Poli(*o*-anisidin)'in Undopingi (Deprotonlanması)

Dopingli OCH_3 - PAN'dan (emeraldin tuzu), bir miktar alınıp üzerine %15'lik (~ 8 M) NH_3 çözeltisi eklendi. Magnetik karıştırıcıyla oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak *undoping* (NH_4OH çözeltisiyle karıştırma) işlemi gerçekleştirildi. Undopingli çözeltinin koyu mavi renk aldığı gözlemlendi. Bu çözelti süzülüp, saf suyla 1-2 kez yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Çözünürlük denemeleri için desikatörde bekletildi.

Ayrıca Bölüm 3.2.2.1 ve 3.2.2.3'de anlatılan, hiç işlem yapılmamış PAN ($r = 1$, $k = 1.25$) ve OCH_3 -PAN'dan ($r = 2$, $k = 2.5$) bir miktar alınıp üzerine %10'luk (~ 6 M) 200 ml NH_3 çözeltisi eklendi. Magnetik karıştırıcıyla oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. OCH_3 -PAN su trompuyla süzülüp, oda sıcaklığında kurutuldu. Ayrımlandırma için desikatörde bekletildi.

3.2.6. Poli(*o*-anisidin)'in Çözünürlüğü ile İlgili Denemeler

Çözünürlük denemeleri 100 ml çözücüde 0.2 g polimer olacak şekilde yapıldı. Polimeri çözmek amacıyla polarlıkları farklı olan çok sayıda çözücü denendi.

İlk olarak, dopingli OCH_3 - PAN ($r = 0.8$, $k = 1$)'ın DMSO, DMF, THF, NMP ve piridin içerisindeki çözünürlükleri incelendi. Daha sonra, undopingli OCH_3 - PAN'ın

($r = 0.8$, $k = 1$), N,N-dimetil anilin, DMSO, NMP, THF, piridin, DMF, aseton, dietil eter, petrol eteri, asetonitril, *ter*-bütanol, anilin, *o*-anisidin, *m*-anisidin, HCl, HI ve %20'lik NaOH 'deki çözünürlükleri incelendi.

Ayrıca dopingli iki OCH_3 -PAn örneği hazırlanıp birinin direkt, diğerinin THF'de çözünmeyen fraksiyonunun DMSO'daki çözünürlükleri karşılaştırıldı.

Çözünürlük testi için; polimer her çözücüde ayrı ayrı oda sıcaklığında 24 saat magnetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Elde edilen renkli karışımlar süzülürken süzgeç kağıdı boyadığından kağıt üzerinde kalan polimer, çözücüyle 1-2 defa yıkanarak alındı. Çözünürlüğün daha nicel olarak gözlenebilmesi için bir miktar karışım, aynı çözücüyle seyreltilti. Polimerin çözünürlüğü, 100 ml çözücüde çözünen madde miktarı olarak saptandı. Çözünürlüğün az olduğu karışımlar geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasına kadar (çözücünün yüksek sıcaklıkta polimer içerisine daha iyi difüzleneceği düşünülerek) ısıtıldı ve 2 saat magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulup, tekrar aynı işlemler yapılarak çözünürlük hakkında bir fikir edinildi.

3.2.7. Ayrımlandırma Çalışmaları

OCH_3 - PAn'ın THF'de çözünen iki farklı molekül ağırlığına sahip fraksiyonunu elde etmek için iki farklı deneme yapıldı:

a) Bölüm 3.2.4'de açıklanan undopingli OCH_3 -PAn'dan bir miktar alınıp, çözücü olarak THF kullanılarak, soxhlet cihazında ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen çözeltinin THF'i evaporatörde 40 °C sıcaklıkta buharlaştırıldı (birinci fraksiyon). Poli(*o*-anisidin)'in alt fraksiyonlarını elde etmek için, polimeri THF'den daha az çözen çözücüler (dietil eter, sikloheksanon, benzen, karbon disülfür ve 1,2-dikloreten) ayrı ayrı denendi.

b) İkinci bir ayrımlandırma çalışması için; başka bir polimer örneği alınarak, 0 °C sıcaklıkta THF'de çözölmeye çalışıldı. Çözünen kısım ayrıldı. Çözünmeyen kısmın ise 25 °C sıcaklıkta yine THF'de çözünen fraksiyonu alındı. Böylece farklı sıcaklıkta çözünmüş olan iki fraksiyon elde edildi.

3.2.8. GPC ile Molekül Ağırlığı Dağılımının Saptanması

Bölüm 3.2.6'daki yöntemlerle elde edilen fraksiyonların çözünürlüğü 0.2 g/100ml THF olan çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerin ortalama molekül ağırlıkları ($\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$, $\bar{M}_v$), TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi Enstrümental Analiz Laboratuvarında GPC cihazıyla alınmıştır. GPC analiz şartları ve kalibrasyon eğrisi aşağıda verilmiştir:

GPC Analiz Şartları

Sıcaklık : + 40 °C

Çözücü : THF

Çözücü Akış Hızı : 1.0 ml/dk

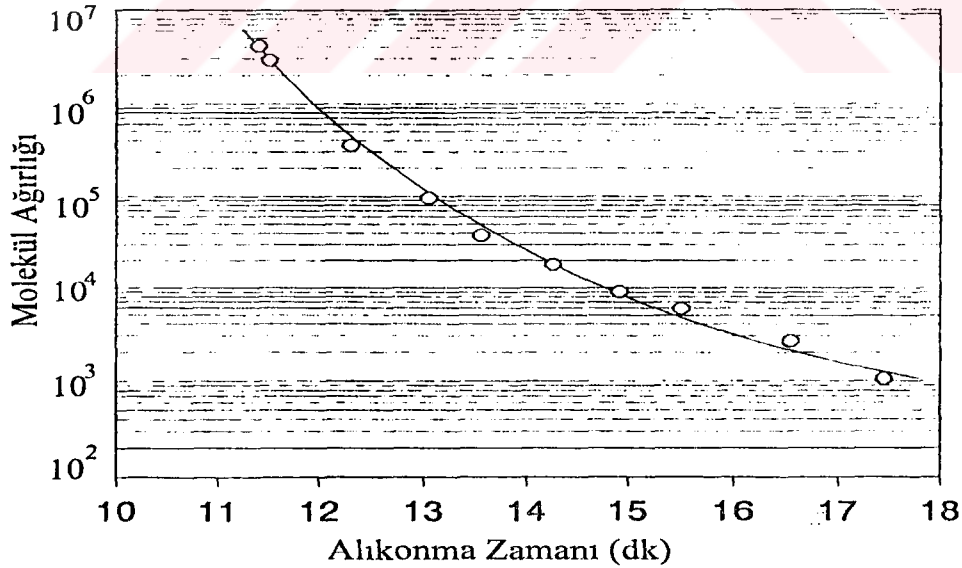
Kolon Tipi : Waters Stragel Column HR2+HT 6E

HR2=Etkin molekül ağırlığı aralığı 500-20000

HT 6E=Etkin molekül ağırlığı aralığı 20000- 1×10^7

Kolon Dolgu Maddesi : Yüksek oranda çapraz bağlı Stiren-divinilbenzen kopolimer partikülleri

Standart : Polistiren



Şekil 3.3. GPC kalibrasyon eğrisi

3.2.9. İntrinsik Viskozite Ölçümleri

Bölüm 3.2.6'da elde edilme işlemi anlatılan fraksiyonlardan P_5 ve P_7 'nin intrinsik viskoziteleri bir Ubbelohde viskozimetresiyle ölçüldü. Polimeri en iyi çözen çözücülerden biri olan NMP'nin 30°C'de akış süresi ölçüldü. Viskozimetrik ölçümlerde derişim çok önemli olduğundan, polimerin bulunduğu cam balonun içerisindeki havanın ağırlığı ihmal edilmedi. Tartımdaki hataları azaltmak için küçük cam balon (10 ml'lik) kullanıldı. Küçük cam balonlar boşken (cam balon+hava) tartıldı (m_1) ve doluyken (cam balon+hava+polimer) tartıldı (m_2). Tartım anındaki sıcaklıklar kaydedildi (T_1 ve T_2). Havanın T_1 ve T_2 sıcaklıklarındaki özgül ağırlıklarına "Lange's Handbook of Chemistry" kimya el kitabından bakılarak havanın bu sıcaklıklardaki kütleleri ayrı ayrı hesaplandı. m_1 ve m_2 tartımlarından havanın kütleleri çıkarılarak, cam balon (m'_1) ve cam balon+polimer (m'_2) kütleleri bulundu. ($m'_2 - m'_1$)'den polimerin gerçek kütlesi bulundu. Polimerin NMP'de farklı derişimlerdeki çözeltileri hazırlandı ve akış süreleri ölçüldü.

3.2.10. Poli(*o*-anisidin)-NMP İkilişi için Mark-Houwink Eşitliğinden K ve a Sabitlerinin Belirlenmesi

Poli(*o*-anisidin)-NMP ikilisinin Mark-Houwink eşitliğindeki (*Eşitlik 3-1*) K ve a sabitlerini belirlemek amacıyla bu eşitliğin logaritması alınarak bir doğru denklemi yazıldı (*Eşitlik 3-2*).

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a \quad (3-1)$$

$$\ln [\eta] = \ln K + a \ln \overline{M}_v \quad (3-2)$$

Burada K , polimer ve çözücü için tipik bir sabit ve a üssü ise bir çözeltide polimer yumak biçiminin bir fonksiyonudur.

P_5 ve P_7 fraksiyonlarının *Bölüm 3.2.7* ve *3.2.8*'de bulunan $\overline{M}_v$ ve $[\eta]$ değerlerinin logaritması alındı. $\ln [\eta] - \ln \overline{M}_v$ grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden a ve ordinatı kestiği noktadan K değerleri bulundu.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

PAn ve türevlerinin, genel iletkenlerle rekabet edebilmesi için daha yüksek elektriksel etkinliğe sahip olması gerekmektedir. Bu da, free-standing film üretmekle, dolayısıyla polimerin genel bir çözücünde çözünmesiyle mümkün olabilir. Polimerin çözünürlüğünün bilimsel ve ticari yönden sağlayacağı avantajlar düşünülerek bu konuda bir çok araştırma yapılmıştır (Bkz. Bölüm 2).

Poli(*o*-anisidin) konusunda yapılan tüm sistematik çalışmalar, bu teze kaynak oluşturan önceki çalışmalar ve elde edilen bulgular ışığı altında tartışıldı. Bulgular ve tartışma, materyal ve metot bölümündeki alt başlıklara uygun olarak verilmiştir.

4.1. Polimer Sentezi

OCH₃ grubunun yapıya polarlık sağlayacağı ve çözünürlüğü arttıracığı düşüncesiyle polimer senteziyle ilgili çalışmalar, OCH₃ - PAn üzerinde yoğunlaştırılmıştır.

CATTARIN ve ark. (1988), anisidinin *m*-izomerinin, sterik engel ve zayıf indüktif etkiden polimerleşmediğini ancak dimerik ürünler oluşturduğunu, SYED ve DINESAN (1991) ise *o*- ve *m*- yan gruplu anilin türevlerinin polimerleşmediğini belirtmişlerdir. Bununla beraber, *o*- yan gruplu anilinlerin polimerleştiği birçok makalede (WEI ve ark. (1989), POUGET ve ark. (1991), GRUGER ve ark. (1994), BOLOGNESE ve BUONANNO (1994), SNAUWAERT ve ark. (1987)... gibi) belirtilmiştir. Bu düşünceler ışığında yapılan denemede *m*-anisidin'in polimerleşmediği, koyu renkli, viskoz bir karışım oluşturduğu gözlemlendi ve muhtemelen elde edilen maddenin polimer değil dimer olduğu düşünüldü. Aynı deneme anisidin'in *o*-izomeriyle yapıldığında, polimer elde edildi.

Poli(*o*-anisidin) sentezinde; yükseltgeyici olarak amonyum persülfat kullanılmıştır. Bunun nedeni amonyum persülfatın metal içermemesi, yüksek standart indirgenme potansiyeline sahip olması ve indirgen maddelerle etkileşmemesidir. PRON ve ark. (1988), bu şartlarda hazırlanan polimerin veriminin yüksek, elektriksel

iletkenliğinin ($1 - 2 \text{ S.cm}^{-1}$) ve intrinsik vizkositesinin (1.17 dl g^{-1}) yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Elde edilen OCH_3 - PAn'ın, PAn'la karşılaştırıldığında farklı olarak kırmızı-mor renginde olduğu gözlenmiştir. **GRUGER ve ark. (1994)**, bu rengin benzokinon ve/veya yükseltgenmiş benzidin gibi kırmızı-mor yapıları ürünlerden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Poli(*o* - anisidin) çökeleği, içinde bulunması muhtemel oligomer, yükseltgen fazlası ve asitten arta kalan safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla seyreltik HCl çözeltisi ve saf suyla yıkandı. Yıkama aşamasında süzütünün kırmızı-mor renginin kolay kolay berraklaşmama, polimerin HCl içerisinde çözünmesinden değil kalan monomerin HCl ile etkileşmesinden olduğu düşünüldü. Çünkü monomerin HCl'de hazırlanan çözeltisinin, belirli bir süre bekletildiğinde kırmızı-mor bir renge dönüştüğü gözlenmişti. Safsızlıklardan temizlenen polimer oda sıcaklığında güneş ışınlarından uzak bir yerde kurutuldu. Çünkü direkt güneş ışınına maruz bırakılan polimerin kül rengini aldığı (muhtemelen U.V. ışınlarından ya da sıcaklığın etkisinden) gözlemlendi. Bu renk değişikliğinin, polimerin zincir yapısındaki bozulmaların bir göstergesi olduğu düşünüldü.

4.2. Poli(*o*-anisidin)'in Dopingi

İlk elde edilen OCH_3 - PAn ($r = 0.8$, $k = 1$), HCl ile işlem yapılarak dopinglenmiştir. Ancak elde edilme aşamasında monomer ve yükseltgen çözeltilerinin, seyreltik HCl'de hazırlanmaları nedeniyle, OCH_3 - PAn'ın kendiliğinden dopingli olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle de daha sonra elde edilen OCH_3 - PAn örneklerinin dopinglenmesine gerek olmadığı ve hatta HCl'in ayrılmasının çözünürlüğü arttıracakı düşünüldü.

4.3. Poli(*o*-anisidin)'in İletkenliği

Poli(*o* - anisidin) 'in dopingli durumdaki iletkenliği 0.8 S.cm^{-1} olarak ölçüldü. **BİLGİN (1997)**, aynı işlemleri görmüş olan polianilin'in iletkenliğini 2.03 S.cm^{-1}

olarak bulmuştur. Poli(*o*-anisidin), polianilin kadar iletken olmasa da, yarı iletken olarak bir çok kullanım alanı bulmuştur.

4.4. Poli(*o*-anisidin)'in Undopingi

PRON ve ark. (1988)'na göre, polimerin tuz yapısında Cl/N oranı, başlangıçta 0.17 (yani azota bağlanan klor sayısı %17) değerindeyken, yeniden protonlama işlemiyle bu oran yükselmekte ve polimerin çözünmeyen kısmı artmaktadır. Bu düşünceyle polimerin yapısındaki HCl'ın uzaklaştırılmasına karar verildi. Bunun için NH_4OH çözeltisiyle işlem yapılarak (undoping), polimerin (emeraldin tuzunun) emeraldin bazına dönüşmesi sağlandı. Bu işlemle undopinglenen polimerin (emeraldin bazının) kütlesinde bir miktar azalma olduğu gözlemlendi. Bunun nederi, polimer tuzunda azota bağlanan Cl sayısının azalması yani HCl'ın ayrılmasıdır.

PRON ve ark. (1988), emeraldin bazının kalitesinin NH_4OH çözeltisinin derişimine ve tepkime süresine bağlı olduğunu, uzun süre deprotonlamanın ise emeraldin bazının viskozitesinde düşmeye neden olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle ilk örneklerde %15'lik NH_3 çözeltisiyle 24 saat işlem yapılırken, polimerin degradasyonunu önlemek için diğer örneklerde %10'luk NH_3 çözeltisiyle 4 saatlik işlemin yeterli olacağına karar verilmiştir.

4.5. Poli(*o*-anisidin)'in Çözünürlüğü

Çözünürlükle ilgili yapılan tüm sistematik çalışmalar bu ilginç polimeri anlama doğrultusunda yürütülmüştür. Çözünürlük denemelerinde NH_3 'la muamele edilen ve edilmeyen polimer örneklerinin çözünürlükleri incelendi. Çözünürlük kavramı farklı şekillerde ifade edilebildiğinden, OCH_3 - PAn'ın çözünürlüğü aşağıdaki sınırlamalara bağlı olarak açıklandı.

$> 0.2 \text{ g/100 ml}$	$\Rightarrow$ çözünür
$0.1 - 0.2 \text{ g/100 ml}$	$\Rightarrow$ az çözünür
$< 0.1 \text{ g/100 ml}$	$\Rightarrow$ çözünmez

Çözünürlük denemelerinde çözücü seçimi, çözücülerin polarlıkları, dipol momentleri, çözünürlük parametreleri ve hidrojen bağı indisleri göz önünde bulundurularak yapıldı. Çizelge 4.1’de undopingli OCH_3 - PAn’ın, dopingli olandan daha fazla çözündüğü (özellikle NMP, DMSO, DMF ve piridin içerisinde) görülmektedir. Sadece dopingli olan polimerin çözünürlükleri karşılaştırıldığında, en iyi çözücülerin DMSO ve piridin olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. Dopingli ve undopingli poli(*o*-anisidin)’in bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (> 0.2 g/100 ml $\Rightarrow$ çözünür, $0.1 - 0.2$ g/100 ml $\Rightarrow$ az çözünür ve < 0.1 g/100 ml $\Rightarrow$ çözünmez şeklinde verilmiştir)

Çözücü	Çözünürlük	
	Dopingli poli(<i>o</i> -anisidin)	Undopingli poli(<i>o</i> -anisidin)
DMSO	çözünür	çözünür
DMF	az çözünür	çözünür
NMP	az çözünür	çözünür
Piridin	çözünür	çözünür
THF	çözünmez	çözünmez
HCl	çözünmez	çözünmez
Aseton*	---	çözünmez
Asetonitril*	---	az çözünür
Benzen*	---	çözünmez
ter- Bütanol*	---	çözünmez
Dietil eter*	---	az çözünür
Petroleteri*	---	az çözünür
N,N-dimetil anilin*	---	çözünmez
HI *	---	az çözünür
%20’lik NaOH *	---	az çözünür

* Poli(*o*-anisidin)’in bu çözücülerdeki çözünürlüğü incelenmemiştir

Polimerin DMSO, DMF, NMP ve piridindeki çözeltilerinin viskoz ve cam üzerinde iz bırakarak akan özellikte olduğu ve çözeltinin bu özelliğiyle, camı ıslatan (mürekkep gibi) diğer sıvılardan farklı olduğu düşünüldü. Polimer her çözücü içerisinde, farklı renklerde (örneğin DMSO içinde mavi renk; DMF içerisinde çözücü eklenir eklenmez kiremit kırmızısı, sonra yeşil renk; THF içerisinde, çözücü eklenir eklenmez renk değişmedi, bir süre sonra yeşil renk) ve görünüşte karışım oluşturdu. Renklerin

farklılığı polimerin çözücülerle farklı kompleks maddeler oluşturduğunu göstermektedir. Polimerin renkli olması çözünürlük denemelerini bir yönden (polimer-çözücü etkileşimi sırasında oluşan renk değişikliğinin miktarı, polimerin çözünmesi hakkında fikir vereceğinden) kolaylaştırırken, bir yönden (karışım renkli olduğundan çözünmeyen küçük partikülleri göremeyeceğimizden) de zorlaştırmıştır.

Gözlenen ilginç bir sonuç da; polimerin NMP'deki karışımının, geri soğutucu altında ısıtılıp (çözücünün kaynama noktasına kadar) süzülmesinden sonra, süzgeç kağıdı üzerinde bir film oluşturmasıdır. Bu film kağıttan zor çıkan, dayanıklı, bükülebilir bir özellikte olduğundan, selülozik maddelerin kaplanması alanında kullanılması düşünülebilir.

Vurgulanması gereken bir başka nokta; DMSO ve asetonun benzer yapısal özelliklerine rağmen (karbonun ve kükürdün elektronegatiflikleri birbirine eşit) polimeri çözme yeteneklerinin farklı olduğudur. DMSO, poli(*o*-anisidin)'i asetonadan daha iyi çözmektedir. Bunun nedeni, DMSO'nun dipol momentinin ($\mu = 3.96$), asetonunkinden ($\mu = 2.88$) daha büyük olması yani DMSO'nun daha polar olmasıdır.

Dopingli polimerden iki örnek hazırlanıp, birinin işlem yapılmadan, diğerinin THF'de çözünmeyen fraksiyonunun DMSO'daki çözünürlükleri karşılaştırıldı. DMSO'da işlem yapılmamış polimerin tortu bırakmadan çözündüğü buna karşın, fraksiyonlanan polimerin tam çözünmediği gözlenmiştir. Bu durum belki de, DMSO'da çözündüğünü düşündüğümüz karışımda, renkli olması nedeniyle göremediğimiz çözünmeyen küçük taneciklerin bulunduğu göstergesidir. Ayrıca polimerin hem oda sıcaklığında hem de çözücünün kaynama noktasına kadar ısıtılması durumunda, çözünürlüğünün fazla bir farklılık göstermediği gözlenmiştir.

Ayrıca polimerin kendisini oluşturan monomerde (*o*-anisidin) çözünmediği, koyu renkli, viskoz bir karışım oluşturduğu ve bu karışım süzülüğünde süzüntünün berrak olmadığı gözlenmiştir.

Yapılan çözünürlük denemelerinden OCH_3 - PAn'ın, diğer çözücülerle karşılaştırıldığında DMSO ve NMP gibi yarı polar çözücülerde daha iyi çözündüğü

gözlendi. Bu nedenle “benzer benzeri çözer” prensibinden OCH_3 - PAn’ın yarı polar bir polimer olduğu söylenebilir.

4.6. Poli(*o*-anisidin)’in Ayrımlandırılması

OCH_3 - PAn’ın fizikokimyasal özellikleriyle ilgili çalışmalar, THF’de çözünen fraksiyonlar üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Bunun birinci nedeni, poli(*o*-anisidin)’in THF’de çözünebilir fraksiyonunun monodispers (molekül ağırlığı az dağılımlı olan) özellik göstermesi ve bu özelliğinden dolayı sonraki çalışmalarda standart olarak kullanılabilirliği düşüncesidir. İkinci nedeni, araştırılan GPC cihazlarında çözücü olarak, NMP ya da DMSO gibi polimeri çözen çözücüler yerine THF, toluen gibi polimeri az çözen çözücülerin kullanılmasıdır. Bu düşünceyle yola çıkılarak, THF’de çözünen iki alt fraksiyon elde etmek için ayrımlandırma denemeleri yapılmıştır. Denemelerde elde edilen fraksiyonların aşağıdaki özellikleri taşımasına dikkat edilmiştir:

- a) Kullanılacak çözücüde THF’dekinden daha az çözünmesi
- b) GPC’nin ölçebileceği molekül ağırlığı sınırının altında olmaması
- c) Viskozimetrik çalışma için yeterli molekül ağırlığında (düşük molekül ağırlıkta olmayan) olması.

Ayrımlandırma sonucunda elde edilen, THF’de çözünen alt fraksiyonlar kolay anlaşılması açısından aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır:

- P₁:** Dopinglenmiş ve ardından undopinglenmiş OCH_3 - PAn
- P₂:** Dietil eterde çözünen, hiç işlem yapılmamış OCH_3 - PAn
- P₃:** Dietil eterde çözünmeyen, hiç işlem yapılmamış OCH_3 - PAn
- P₄:** 1,2-Dikloretanda çözünen, hiç işlem yapılmamış OCH_3 - PAn
- P₅:** 1,2-Dikloretanda çözünmeyen, hiç işlem yapılmamış OCH_3 - PAn
- P₆:** Hiç işlem yapılmamış OCH_3 - PAn
- P₇:** Undoping yapılmış OCH_3 - PAn
- P₈:** 0 °C’de THF’de çözünen dopinglenmiş ve ardından undopinglenmiş

OCH₃ - PAn

P₉: 0 °C’de çözünmeyip, 25 °C’de THF’de çözünen dopinglenmiş ve ardından undopinglenmiş OCH₃ - PAn

P₁₀: 0 °C’de THF’de çözünen, undopinglenmiş PAn

P₁₁: 0 °C’de çözünmeyip 25 °C’de THF’de çözünen, undopinglenmiş PAn

4.7. Polianilin ve Poli(*o*-anisidin)’in GPC Analiz Sonuçları

Ayrımlandırma denemeleri sonucunda elde edilen fraksiyonların GPC analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. GPC analiz sonuçlarına göre, P₅ ve P₇ fraksiyonları, dar molekül ağırlık dağılımına sahiptir ve heterojenlik indisleri 1’e yakındır. Bu iki fraksiyonun molekül ağırlıkları birbirine yakın değildir. Bu özellikleri nedeniyle poli(*o*-anisidin)-NMP ikilisinin Mark-Houwink Eşitliğinin yazılmasında P₅ ve P₇ fraksiyonlarının standart olarak kullanılabileceği düşünülmüştür.

Çizelge 4.2. Poli(*o*-anisidin)’in P₁, P₃, P₅, P₇ ve P₈ fraksiyonlarının GPC analiz sonuçları

Poli(<i>o</i> -anisidin) fraksiyonları	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_v$
P ₁	1556	1597	1596
P ₃	1324	1479	1478
P ₅	1634	1822	1821
P ₇	514	766	765
P ₈	587	603	602

* Poli(*o*-anisidin)’in P₂, P₄, P₆, P₉ fraksiyonlarının ve Polianilin’in P₁₀, P₁₁ fraksiyonlarının (molekül ağırlığı değerleri, GPC kolon ayırma sınırının altında olması nedeniyle) molekül ağırlıklarıyla ilgili bir sonuç alınamamıştır.

PAn’dan elde edilen fraksiyonların molekül ağırlığı değerleri GPC kolon ayırma sınırının (*alt sınır 500*) altında olduğundan, PAn’ın THF’de çözünen fraksiyonu muhtemelen düşük molekül ağırlıklıdır. Buna karşılık aynı yöntemlerle hazırlanan poli(*o*-anisidin)’in THF’de çözünen fraksiyonunun molekül ağırlığı ölçülebilmektedir. “Benzer benzeri çözer” kuralına göre bu sonuç, THF’in, poli(*o*-anisidin)’i polianilin’den daha iyi çözeceğini gösterir.

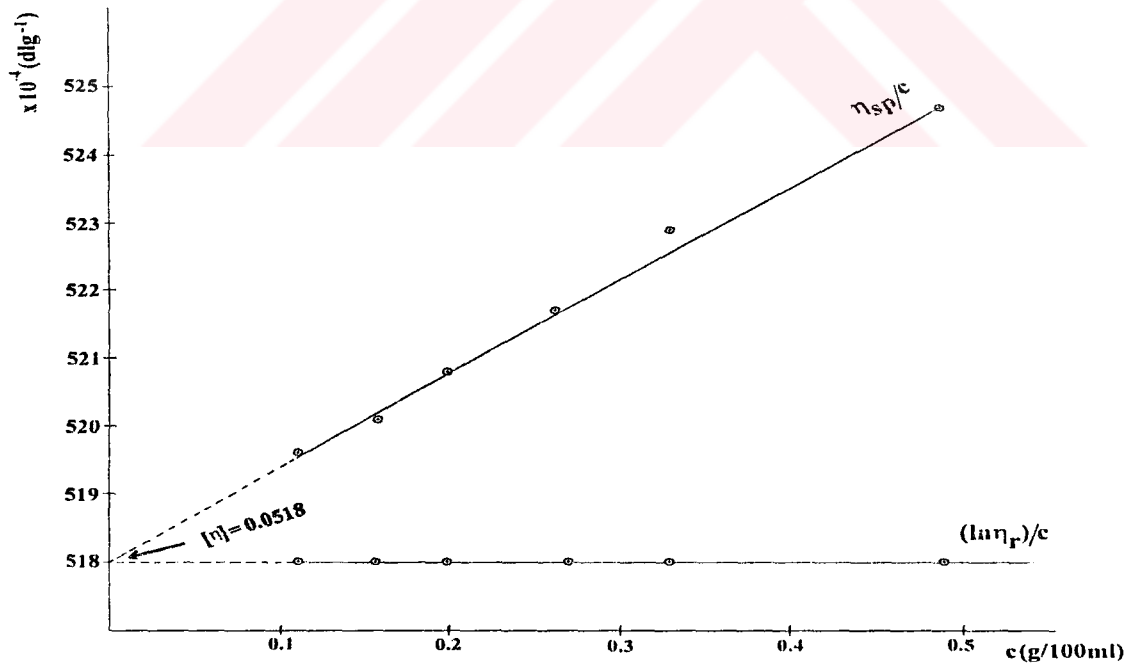
4.8. Poli(*o*-anisidin)'in İntrensik Viskozite Ölçümleri

Viskozite ölçümlerinde, çözücü olarak polimeri iyi çözmesi nedeniyle NMP kullanılmıştır. 30°C'de intrinsik viskozitelerin bulunması; P₅ örneği için sırasıyla Çizelge 4.3 ve Şekil 4.1'de, P₇ örneği için ise sırasıyla Çizelge 4.4 ve Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. P₅ örneğinin farklı derişimlerdeki akış süreleri, bağıl viskozite (η_r), logaritmik viskoziteleri $[(\ln \eta_r)/c]$ ve indirgenmiş viskoziteleri (η_{sp}/c)

$c/(g/100\text{ ml})$	$t/(s)$	$\frac{t}{t_0} (\eta_r)/(dl\ g^{-1})$	$\frac{\ln \eta_r}{c} \times 10^{-4}/(dl\ g^{-1})$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \times 10^{-4}/(dl\ g^{-1})$
0.49	599.44	1.0258	518	524.7
0.36	595.38	1.0189	518	522.9
0.27	592.60	1.0141	518	521.7
0.20	590.52	1.0106	518	520.8
0.15	588.97	1.0079	518	520.1
0.11	587.81	1.0059	518	519.6

Hesaplanan $\ln \eta_r/c$ ve η_{sp}/c 'nin, c 'ye karşı grafiği çizildi (Şekil 4.1).

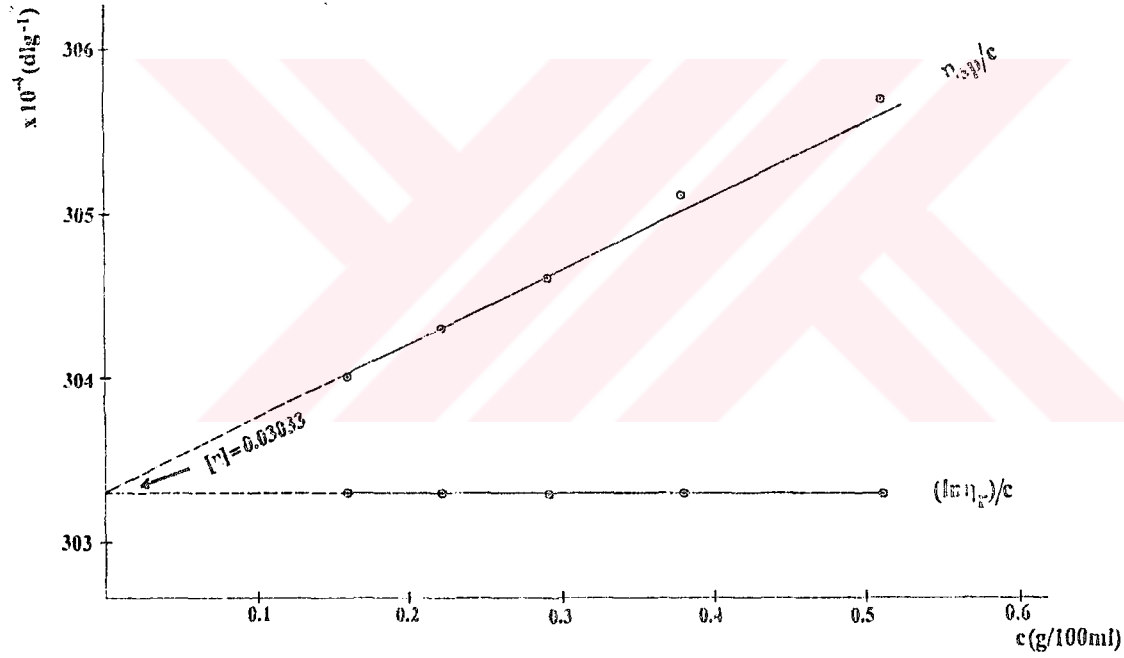


Şekil 4.1. Poli(*o*-anisidin)'in P₅ fraksiyonunun NMP'deki çözeltisinin intrinsik viskozitesinin $[\eta]$ bulunması

Çizelge 4.4. P₇ örneğinin farklı derişimlerdeki akış süreleri, bağıl viskoziteleri (η_r), logaritmik viskoziteleri $[(\ln \eta_r)/c]$ ve indirgenmiş viskoziteleri (η_{sp}/c)

$c / (\text{g} / 100 \text{ ml})$	$t / (\text{s})$	$\frac{t}{t_0} (\eta_r) / (\text{dl g}^{-1})$	$\frac{\ln \eta_r}{c} \times 10^{-4} / (\text{dl g}^{-1})$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \times 10^{-4} / (\text{dl g}^{-1})$
0.51	593.46	1.0156	303.3	305.7
0.38	591.17	1.0117	303.3	305.1
0.29	589.45	1.0088	303.3	304.6
0.22	588.17	1.0066	303.3	304.3
0.16	587.21	1.0049	303.3	304.0

Hesaplanan $\ln \eta_r / c$ ve η_{sp} / c 'nin, c 'ye karşı grafiğı çizildi (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Poli(o-anisidin)'in P₇ fraksiyonunun NMP'deki çözeltisinin intrinsik viskozitesinin $[\eta]$ bulunması

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de çizilen grafiklerden intrinsik viskoziteler P₅ örneğı için $[\eta]=0.0518$ ve P₇ örneğı için $[\eta]=0.03033$ olarak bulunmuştur.

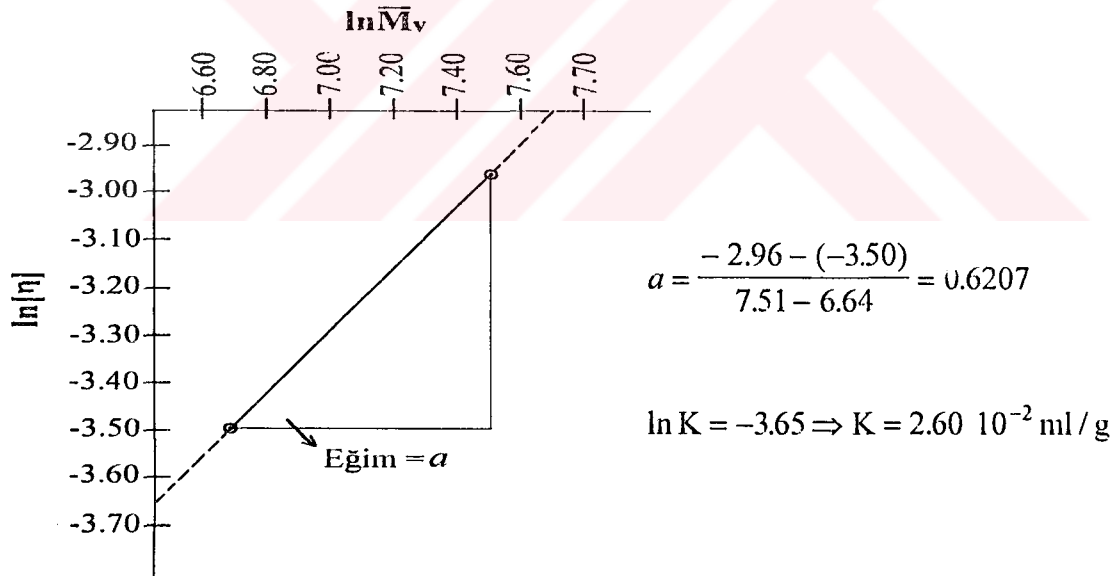
4.9. Poli(*o*-anisidin)-NMP ikilisi için Mark-Houwink Eşitliğinden K ve a Sabitlerinin Belirlenmesi

Poli(*o*-anisidin)-NMP ikilisinin Mark-Houwink eşitliğindeki K ve a sabitlerini belirlemek amacıyla ilk olarak P_5 ve P_7 fraksiyonlarının $\overline{M}_v$ ve $[\eta]$ değerlerinin logaritmaları alınmıştır (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. P_5 ve P_7 fraksiyonlarının $\ln \overline{M}_v$ ve $\ln [\eta]$ değerlerinin bulunması

	$\overline{M}_v$	$\ln \overline{M}_v$	$[\eta]$	$\ln [\eta]$
P_5	1821	7.51	0.0518	-2.96
P_7	765	6.64	0.0303	-3.50

Çizelge 4.5'ten faydalanılarak, $\ln [\eta] - \ln \overline{M}_v$ grafiği çizilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden a ve ordinatı kestiği noktadan K değerleri bulunmuştur (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. K ve a değerlerinin bulunması

Şekil 4.3'ten bulunan K ve a değerleri sırasıyla $2.60 \cdot 10^{-2}$ ml/g ve 0.62'dir. Böylece poli(*o*-anisidin)-NMP ikilisi için 30 °C'deki karakteristik K ve a değerleri yerine konularak poli(*o*-anisidin) için Mark-Houwink eşitliği (*Eşitlik 4.1*) yazılmıştır.

$$[\eta] = 2.60 \times 10^{-2} \overline{M}_v^{0.62} \quad (4-1)$$

θ sıcaklığında özel bir çözücünde a değeri 0.5'tir. Bu değer polimer-çözücü etkileşmesinin bir ölçüsüdür ve iyi çözücülerde yumak genişlediği için artar. Polimer çözeltilerinde genellikle a değeri 0.5-0.8'dir. K değeri genellikle 10^{-2} - 10^{-4} ml/g değerine sahiptir (SEYMOUR ve CARRAHER, 1992). Bulunan K ve a değerlerinin yukarıda verilen sınır değerler arasında olduğu görülmektedir.

OHTANI ve ark. (1993), *o*-anisidin'in polimerleşme mekanizmasının, tepkimede yan ürünler (benzokinon gibi) oluşması nedeniyle, tam olarak bilinmediğini ancak PAN'ın oluşum mekanizmasına benzemediğini belirtmişlerdir. Poli(*o*-anisidin) - NMP ikilisi için K ve a değerlerinin bulunmasının, fizikokimyasal özelliklerin belirlenmesine ve polimerleşme mekanizmasının açıklanmasına yardımcı olacağı düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Poli(*o*-anisidin), literatürde de belirtildiği gibi, genel organik çözücülerde çözünmeyen, sadece NMP, DMSO gibi özel çözücülerde çözünen yarı iletken bir polimerdir. Denenen çözücüler arasında, poli(*o*-anisidin) en çok NMP, DMSO, DMF ve piridinde çözülmekte ve çözünürlüğü deprotonlama (undoping) işlemiyle artmaktadır. GPC analiz sonuçlarına göre, polimerin THF'de çözünen fraksiyonu, dar molekül ağırlığı dağılımı göstermektedir. Bu sonuç, bu fraksiyonun standart olarak kullanılabileceğini ve aynı özellikte bir fraksiyon daha elde edilirse polimeri tanımlayan Mark-Houwink Eşitliğinin yazılabileceğini gösterdi. Bu amaçla poli(*o*-anisidin)'in THF'de çözünen iki alt fraksiyonunun GPC ile $\overline{M}_v$ ve viskozimetri yöntemiyle $[\eta]$ değerleri bulundu. $\ln \overline{M}_v$ 'nin, $\ln[\eta]$ 'ya karşı grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden a , ordinatı kestiği noktadan $\ln K$ değeri bulundu. Poli(*o*-anisidin)-NMP ikilisi için 30°C sıcaklıkta bulunan karakteristik K ve a sabitleri sırasıyla 2.60×10^{-2} ml/g ve 0.62'dir.

Poli(*o*-anisidin) yeterince çözünmediğinden, polimer yapısı, polimerleşme mekanizması ve bir çok fizikokimyasal özelliği ayrıntılı olarak bilinmemektedir. Elde edilen K ve a sabitleri, bundan sonraki çalışmalarda poli(*o*-anisidin)'in molekül ağırlığı ölçümlerine katkı sağlayacaktır. Molekül ağırlığı ve viskozite gibi temel makromoleküler özelliklerin bilinmesi, polimerin yalıtkan ve iletken hallerindeki yapısını ve moleküler konfigürasyonunu açıklamaya yardımcı olacaktır. Undoping işleminden başka, polimer üzerinde farklı işlemler (iletkenliğin ihmal edilmesi şartıyla polimerin başka polimerlerle kopolimerinin oluşturulması veya kullanılacak çözücüye göre polarlığının değiştirilmesi için halkaya metoksi grubundan başka bir grubun daha bağlanması) yapılarak çözünürlüğün artırılabilceği önerilebilir.

ÖZET

Poli(*o* - anisidin) genel organik çözücülerde çözünmeyen, N-metil pirolidon (NMP) ve dimetil sülfoksit (DMSO) gibi özel organik çözücülerde çözünen yarı iletken bir polimerdir. Poli(*o*-anisidin) organik ve anorganik çözücülerde yeterince çözünmediğinden, fizikokimyasal özellikleri ayrıntılı olarak incelenememektedir. Bu nedenle, poli(*o*-anisidin)'in çözünürlüğü hem bilimsel hem de ticari açıdan son derece önemlidir. Bu çalışmada; poli(*o*-anisidin) sentezlendi, çözünürlüğü incelendi ve polimer-çözücü-sıcaklık terimi için K ve a sabitleri belirlendi.

Polianilin ve poli(*o*-anisidin) kimyasal polimerleşme yöntemiyle elde edildi. Monomer (anilin ve *o*-anisidin) ve yükseltgen madde (amonyum persülfat), HCl çözeltisinde (1 M, 1.5 M ya da 2 M) çözüldü. Proses, su-buz banyosunda (-5°C ve 0°C arasında) amonyum persülfat çözeltisinin, monomer çözeltisine damlatılmasıyla yürütüldü. Polimerleşme şartları aşağıdaki çeşitliğe göre normalleştirilmiştir:

$$k = 2.5 \frac{n_{\text{monomer}}}{n_{\text{yükseltgen}} n_e} = 2.5 \frac{r}{n_e}$$

Polimer örnekleri, safsızlıkların uzaklaştırılması için seyreltik HCl çözeltisiyle ve saf suyla yıkandı. Bu polimer, sulu HCl çözeltisinde hazırlandığı için yarı-dopinglidir. Polimere NH_4OH çözeltisiyle işlem yapıldı (undoping ya da deprotonlama işlemi). Dopingli ve undopingli polimerlerin çözünürlükleri incelendi ve undopingli polimerin, NMP, DMSO, N,N-dimetil formamid (DMF) ve piridinde dopingli polimerden daha fazla çözündüğü bulundu.

Polimer ayırlandı ve tetrahidrofuranda (THF) Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile analiz edildi. THF'de çözünen fraksiyon, GPC kromatogramında dar bir molekül ağırlık dağılımı gösterdi. Bu fraksiyonların standart olarak kullanılabileceği düşünüldü. Bundan dolayı, intrinsik viskozite ve molekül ağırlıklarının belirlenmesi için, molekül ağırlığı farklı iki fraksiyon seçildi. Elde edilen

verilerden, K ve a sabitleri hesaplandı. İntinsik viskozite ölçümleri NMP’de 30°C’de yürütüldü. Poli(*o*-anisidin)-NMP için K ve a değerleri aşağıdaki eşitlikte özetlenmiştir.

$$[\eta] = 2.60 \times 10^{-2} \overline{M}_v^{0.62}$$

Polianilin’in THF’de çözünebilen fraksiyonunun GPC ile molekül ağırlığı ölçülmeğe çalışıldı. Polimerin molekül ağırlığı GPC’de kolon ayırma sınırının (alt sınır 500) altında olduğundan ölçülemedi. Bununla beraber poli(*o*-anisidin)’in THF’de çözünebilen fraksiyonunun GPC ile molekül ağırlığı ölçüldü. Bu sonuçlar poli(*o*-anisidin)’in polianilin’den daha fazla çözündüğünü gösterir. Bu sonuç “benzer benzeri çözer” prensibiyle uyumludur.

SUMMARY

Poly(*o*-anisidine) is a semiconductor polymer which is not soluble in general organic solvents but it is soluble in special solvents such as N-methyl pyrrolidone (NMP) and dimethyl sulfoxide (DMSO). The physicochemical properties of the poly(*o* - anisidine) could not be investigated in detail because of the polymer was not soluble enough in organic and anorganic solvents. Therefore, the solubility of the poly(*o* - anisidine) is greatly important for both scientific and commercial. In this study, poly(*o* - anisidine) is synthesized, its solubility is examined and K and α parameters were determined for term of polymer-solvent-temperature.

Polyaniline and poly(*o* - anisidine) were synthesized by chemical polymerization process. The monomer (aniline or *o*-anisidine) and oxidant (ammonium persulfate) were dissolved in HCl solution (1 *M*, 1.5 *M* and 2 *M*). The process carried out in water-ice bath (between -5°C and 0°C) by dropping the ammonium persulfate solution onto monomer solution. Polymerization conditions were normalized according to following equation :

$$k = 2.5 \frac{n_{\text{monomer}}}{n_{\text{oxidant}} n_e} = 2.5 \frac{r}{n_e}$$

Polymer samples were washed with water and aqueous HCl solutions for removing the impurities. This polymer is semi-doped because of its preparation in aqueous HCl solution. The polymer was treated with NH₄OH solution (deprotonation or undoping process). The solubilities of doped and undoped polymers were investigated and it was found that the undoped polymer was more soluble in NMP, N,N - dimethyl formamide (DMF), pyridine and DMSO than the doped polymer.

The polymer was fractionated and analysed by Gel Permeation Chromatography, (GPC) in tetrahydrofuran (THF) solution. The soluble fraction in THF was showed a narrow molecular weight distribution in GPC chromatogram. These fractions could be used as a standard. Therefore, two fractions which have different molecular weight were

chosen to determine the intrinsic viscosities and the molecular weights. From the obtained data, the K ve a constants were calculated. The measurements of intrinsic viscosity were carried out at 30°C in NMP. The values of K and a for NMP-poly(*o*-anisidine) were summarized in the following equation.

$$[\eta] = 2.60 \times 10^{-2} \overline{M}_v^{0.62}$$

The soluble fraction of polyaniline in THF, tried to measure molecular weight by GPC. The molecular weight of the polymer was below the separation limit (500 minimum limit) of the column in GPC. Therefore, it could not be measured. However the molecular weight of the soluble fraction of poly(*o*-anisidine) in THF was measured by GPC. These results showed that THF dissolves poly(*o*-anisidine) more than polyaniline. It is in good agreement with the principle of “like dissolves like.”



KAYNAKLAR

ABE, M., OHTANI, A., UMEMOTO, Y., AKIZUKI, S., EZCE, M., HIGUCHI, H., NAKAMOTO, K., OKUNO, A., NODA, Y., 1989. Soluble and High Molecular Weight Polyaniline. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 22: 1736-1738.

AKOVALI, G., 1984. Temel ve Uygulama Polimer. A.Ü. F.F. Basımevi Ankara. 442s.

BAYSAL, B., 1981. Polimer Kimyası (Polimerizasyon Reaksiyonları), Vol: 1. Çağlayan Yayınevi. Ankara. 365 s.

BEDEKAR, A.G., PATIL, S.F., AGASHE, C., 1994. Influence of Monomer Concentration and Electrode Conductivity on Morphology of Poly(*o*-anisidine) Films. J. of Phys. D:Appl. Phys., 8 (27): 1727-1731.

BILLMEYER, F.W., Jr., 1971. Textbook of Polymer Science. John Willey & Sons Inc. New York, 598s.

BİLGİN, B., 1997. Polianilinin Sentezi ve İletkenliğinin Arttırılması. M.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi. Antakya. 70s.

BOLOGNESE, A., BUONANNO, M., CANTILENA, A., MUSCI, G., ALBERTI, A., 1994. The Oxidation of *ortho*-Anisidine in Alkaline Medium. A Product Characterization and an EPR Study. Can. J. Chem., 72 (5): 1351-1356.

CAO, Y., ANDREATTA, A., HEEGER, A.J., SMITH, P., 1989. Influence of Chemical Polymerization Conditions on the Properties of Polyaniline. Polymer, 30 (12): 2305-2311.

CATTARIN, S., DOUBOVA, L., MENGOLI, G., ZOTTI, G., 1988. Electrosynthesis and Properties of Ring-substituted Polyanilines. Electrochim. Acta, 8 (33): 1077-1084.

CHANG, M., MYERSON, A.S., KWEI, T.K., 1997. Gas Transport in Ring Substituted Polyanilines. Polym. Eng. and Sci., 37 (5): 868-875.

CHEN, Z., NG, S., LI, S.F.Y., ZHONG, L., XU, L., CHAN, H.S.O., 1997. The Fabrication and Evaluation of a Vapour Sensor Based on Quartz Crystals Microbalance Coated with Poly(*o*-anisidine) Langmuir-Blodgett Layers. Synth. Met., 87 (3): 201-204.

ÇOLAK, N., 1984. Pruitt-Baggett Katalizörü ile Propilen Oksitin Stereospesifik Polimerleşmesi. D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Anabilim Dalı. Doktora Tezi. Diyarbakır. 128s.

D'APRANO, G., LECLERC, M., ZOTTI, G., 1993. Steric and Electronic Effects in Methyl and Methoxy Substituted Polyanilines. J. Electroanal. Chem., 351 (1-2): 145-158.

FLORY P.J., 1953. Principles of Polymer Chemistry, Chapter II Cornell University Press. Ithaca and London. New York. 672s.

FURUKAWA, Y., HARA, T., HYODO, Y., HARADA, I., 1986. Vibrational Spectra of Polyaniline and Its ¹⁵N- and ²H-substituted Derivatives in as-polymerized, Alkali-treated and Reduced States. Synth. Met., 16 (2): 189-198.

GENIES, E.M., NOEL, P., 1991. Synthesis and Polymerization of *o*-hexylaniline Characterization of the Corresponding Polyaniline. J. Electroanal. Chem., 310 (1-2): 89-111.

GENIES, E.M., LAPKOWSKI, M., NOEL, P., LANGLOIS, S., COLLOMB, M.N., MIQUELINO, F., 1991. Recent Results on Polyanilines Electrochemistry, EPR Substituted Derivatives, Applications, Displays, etc... Synth. Met., 43 (1-2): 2847-2852.

GENIES, E., M., NOEL, P., 1992. Study of Polyanilines and Substituted Polyanilines-Molecular Weights by Gel Permeation Chromatography. Synth. Met., 46 (3): 285-292.

GHOSH, S., 1994. Contribution of Solvent Effect to the Optical Spectra of Polyanilines: Has it been underestimated ? Chem. Phys. Lett., 226 (3-4): 344-348.

GRUGER, A. NOVAK, A., RÉGIS, A. COLOMBAN Ph., 1994. Infrared and Raman Study of Polyaniline Part II: Influence of *ortho*-Substituents on Hydrogen Bonding and UV/Vis-near-IR Electron Charge Transfer. J. Mol. Struct., 328 (Dec.): 153-167.

HSU, C.H., PEACOCK, P.M., FLIPPEN, R.B., YUE, J., EPSTEIN, A.J., 1993. The Molecular Weight of Sulfonic Acid Ring-Substituted Polyaniline by Laser Light Scattering. Synth. Met., 60 (3): 223-225 .

JIN, C. Q., LIU, W.N., KONG, X.G., LIU, X.J., 1991. Study on Resonance Raman Spectra in a Soluble Polyaniline. Phys. Stat. Sol.(b) 165(2): K105-K108.

JÓZEFOWICZ, M.E., EPSTEIN, A.J., POUGET, J.P., MASTERS, J.G., RAY, A., MACDIARMID, A.G., 1991. X-Ray Structure of the Polyaniline Derivative Poly(*o*-toluidine): The Structural Origin of Charge Localization. Macromolecules, 24 (21): 5863-5866.

KANG, E.T., NEOH, K.G., TAN, K.L., 1994. Charge Transfer Interactions and Redox States in Ring-Substituted Polyanilines and Their Complexes. Eur. Poly. J., 30 (4): 529-535.

KANG, E.T., NEOH, K.G., TAN, K.L., TAN, B.T.G., 1990. Structural Studies of Halogen-Substituted Polyanilines by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Synth. Met., 35 (3): 345-355.

KARYAKIN, A.A., STRAKHOVA, A.K., YATSIMIRSKY, A.K., 1994. Self-doped Polyanilines Electrochemically Active in Neutral and Basic Aqueous Solutions. Electropolymerization of Substituted Anilines. J. Electroanal. Chem., 371 (1-2): 259-265.

LANGER, J.J., 1990. N-Substituted Polyanilines II. Photoacoustic and FT-IR Spectra of Poly(N-methylaniline) and Related Copolymers. Synth. Met., 35 (3): 301-305.

MACDIARMID, A.G., EPSTEIN, A.J., 1989. Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers. Faraday Discuss., (88): 317-332.

MANOHAR, S.V., MACDIARMID, A.G., CROMACK, K.R., GINDER, J.M., EPSTEIN, A.J., 1989. N-Substituted Derivatives of Polyaniline. Synth. Met., 29 (1): E349-E356.

MATTOSO, L.H.C., BULHÕES, L.O.S., 1992. Synthesis and Characterization of Poly(*o*-anisidine) Films. Synth. Met., 52 (2): 171-181.

MORALES, G.M., LLUSA, M., MIRAS, M.C., BARBERO, C., 1997. Effects of High Hydrochloric Acid Concentration on Aniline Chemical Polymerization. Polymer, 38 (20): 5247-5250.

OHTANI, A., ABE, M., EZOE, M., DOI, T., MIYATA, T., MIYAKE, A., 1993. Synthesis and Properties of High Molecular-Weight Soluble Polyaniline and Its

Application to the 4MB-Capacity Barium Ferrite Floppy Disk's Antistatic Coating. Synth. Met., 57 (1): 3696-3701.

OKA, O., KIYOHARA, O., YOSHINO, K., 1991. Preparation of Highly Soluble N-Substituted Polyanilines and Their Novel Solvatochromism. Jpn. J. Appl. Phys., 30 (4A): L653-L656.

ÖKTEM, Z., (yayımlanmamış). Preparation of Metal-like Conductivite Polyacetilene. Abstract, Research Proposal. 42s.

PADDEU, S., RAM, M.K., NICOLINI, C., 1997. Investigation of Ultrathin Films of Processable Poly(*o*-anisidine) Conducting Polymer Obtained by the Langmuir-Blodgett Technique. J. Phys. Chem. B, 101(24): 4759-4766.

PANDEY, S.S., ANNAPOORNI, S., MALHOTRA, B.D., 1993. Synthesis and Characterization of Poly(aniline-co-*o*-anisidine): A Processable Conducting Copolymer. Macromolecules, 26 (12): 3190-3193 .

PARK, Y.W., MOON, J.S., BAK, M.K., JIN, J.I., 1989. Electrical Properties of Polyaniline and Substituted Polyaniline Derivatives. Synth. Met., 29 (1): E389-E394.

PORTER, T.L., LEE, C.Y., WHEELER, B.L., CAPLE, G., 1991. Scanning Tunelling Microscopy Studies of Substituted Polyaniline Thin Films. J. Vac. Sci. Technol. A, 9 (3): 1452-1456.

PRON, A., GENOUD, F., MENARDO, C., NECHTSCHHEIN, M., 1988. The Effect of Oxidation Conditions on the Chemical Polymerization of Polyaniline. Synth. Met., 24 (3): 193-201.

RAM, M.K., CARRARA, S., PADDEU, S., NICOLINI, C., 1997a. Effect of Annealing on Physical Properties of Conducting Poly(*ortho*-anisidine) Langmuir-Blodgett Films. Thin Solid Films, 302 (1-2): 89-97.

RAM, M.K., CARRARA, S., PADDEU, S., MACCIONI, E., NICOLINI, C., 1997b. Poly(*o*-anisidine) Langmuir-Schaefer Films: Fabrication and Characterization, Langmuir. 13 (10): 2760-2765.

RAY, A., CHIANG, J.C., MACDIARMID, A.G., WEI, Y., FOCKE, W.W., WNEK, G.E., EPSTEIN, A.J., 1988. Electrochemistry of Ring-Substituted Polyanilines: Effect of Substituents on Electronic Properties. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 160: 221-221.

RODRIGUES F., 1970. Principles of Polymer Systems. Mc Graw Hill Book Company Singapur. 575s.

SEYMOUR, R.B., CARRAHER, Jr. C.E., 1992. Polymer Chemistry. Marcel Decker Inc., New York USA. 633s.

SNAUWAERT, P., LAZZARONI, R., RIGA, J., VERBIST, J.J., 1987. Electronic Structure of Polyaniline and Substituted Derivatives. Synth. Met., 18 (1-3): 335-340.

SYED, A.A., DINESAN, M.K., 1991. Polyaniline-A Novel Polymeric Material-Review. Talanta 38 (8): 815-837.

TANAKA, K., MATSUURA, Y., OSHIMA, Y., YAMABE, T., 1994. Doping Effect of C₆₀ on Soluble Polyaniline Synth. Met., 66 (2): 193-196.

VASCHETTO, M.E., RETAMAL, B.A., 1997. Substituents Effect on the Electronic Properties of Aniline and Oligoanilines. J. Phys. Chem. A, 101 (37): 6945-6950.

YAĞAN, İ.A., 1998. Poli(akrilik asit-stiren oksit) Polimerinin Termal Bozunma Kinetiği Parametrelerinin Termogravimetri Tekniği ile İncelenmesi. Dicle Üniversitesi. Kimya Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi. Diyarbakır. 91s.

YANG, S., CHIANG, J., SHIAM, W., 1991. In SITU Electron Spin Resonance Studies of Substituted Polyaniline. Synth. Met., 41 (1-2): 753-756.

YUE, J., EPSTEIN, A.J., MACDIARMID, A.G., 1990. Sulfonic Acid Ring-Substituted Polyaniline, A Self-Doped Conducting Polymer. Mol. Crys. Liq. Crys. 189: 255-261.

WAN, M., YANG, J., JIANG, Q., MI, X., YE, P., 1993. Nonlinear Optical Properties of Solution of the Substituted Polyaniline. J. Appl. Polym. Sci., 47 (7): 1263-1268.

WEI, Y., FOCKE, W.W., WNEK, G.E., RAY, A., MACDIARMID, A., 1989. Synthesis and Electrochemistry of Alkyl Ring-Substituted Polyanilines. J. Phys. Chem., 93 (1): 495-499.

WEI, Y., HSUEH, K.F., JANG, G., 1994. A Study of Leucomeraldine and the Effect of Redox Reactions on the Molecular Weight of Chemically Prepared Polyaniline. Macromolecules, 27 (2): 518-525.

TEŞEKKÜR

Bu konuda bana çalışma imkanı vererek, çalışmalarımın her adımında yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Danışman Hocam Sayın *Doç.Dr. Nureddin ÇOLAK*'a (M.K.Ü. Fen Edb. Fak. Kimya Böl.) teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince her konuda değerli fikir ve yardımlarını gördüğüm Sayın *Doç.Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN*'e (M.K.Ü. İskenderun M.Y.O.), Sayın *Y.Doç.Dr. Aydın ÖZKAN*'a (M.K.Ü. Fen Edb. Fak. Kimya Böl.) ve Sayın *Y.Doç.Dr. M. Kemal SANGÜN*'e (M.K.Ü. Fen Edb. Fak. Kimya Böl.) teşekkürlerimi sunarım. Kimya Bölümü ve Fen Bilimleri Enstitüsü personeline, Fen Bil. Öğrt. *İ. Aziz YAĞAN*'a (Diyarbakır Ziya Gökalp İlköğretim Okulu) ve isimlerini sayamadığım emeği geçen herkese teşekkür ederim.

Bu araştırmayı maddi yönden destekleyen M.K.Ü. Araştırma Fonu'na, M.K.Ü. Geliştirme Derneği'ne ve ders saatlerini çalışmalarına uygun olarak hazırlayan Hatay Tek. Lise ve End. Mes. Lisesi İdarecilerine teşekkür ederim.

Teknik bilgilerinden yararlandığım *Arş.Grv. M. Kemal ÖZDEMİR*'e (İ. Ü. Fen Edb. Fak. Matematik Böl.), metnin yazımında emeği geçen *Şebnem ÖZDEMİR*'e (İ. Ü. Fen Edb. Fak. Matematik Böl.) ve çalışmalarım süresince bana destek olan anneme ve babama teşekkür ederim.

Cemile ÖZDEMİR

Eylül 1998

Yüksek Lisans Kurulu
Karar No: 1998/10
Tarih: 15.10.1998

ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Antakya’da doğdu. İlk öğrenimini Antakya’da, orta öğrenimini Balıkesir ve Bingöl’de tamamladı. 1988 yılında girdiği Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 1992 yılında kimyager olarak mezun oldu. 1993 Güz Yarı Yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Aynı zamanda Mart-Ekim 1993 tarihleri arasında Adana Ziraî Mücadele ve Araştırma Enstitüsünün Mücadele İlaçları Şubesine bağlı Pestisit Kalıntı Analiz Laboratuvarında çalıştı. Ekim 1993 tarihinde Milli Eğitim Bakanlığı tarafından Aksaray ili Sevinçli İlköğretim Okuluna Fen Bilgisi Öğretmeni olarak atandı. Şubat 1996 tarihinde, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Aynı zamanda Temmuz 1996 tarihinden beri Hatay Tek. ve End. Meslek Lisesi’nde Kimya Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

TEK. VE END. MESLEK LİSESİ
HATAY
KİMYA ÖĞRETMENİ MERKEZİ