

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Süleyman YALÇINKAYA

**POLİ(PİROL-KO-o-TOLUİDİN)'İN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE DEMİRLİ MALZEMELER ÜZERİNDE
KOROZYON PERFORMANSININ BELİRLENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2008

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİ(PİROL-KO-o-TOLUİDİN)'İN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE DEMİRLİ MALZEMELER ÜZERİNDE
KOROZYON PERFORMANSININ BELİRLENMESİ**

**Süleyman YALÇINKAYA
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez/...../..... Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza.....
Prof. Dr. Mehmet ERBİL
DANIŞMAN

İmza.....
Prof. Dr. Birgül YAZICI
ÜYE

İmza.....
Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK
ÜYE

İmza.....
Prof. Dr. İlyas DEHRİ
ÜYE

İmza.....
Prof. Dr. Fatih KÖLELİ
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi
Tarafından Desteklenmiştir.**

Proje No: FEF-2006D21

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

POLİ(PİROL-KO-o-TOLUIDİN)'İN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE DEMİRLİ MALZEMELER ÜZERİNDE KOROZYON PERFORMANSININ BELİRLENMESİ

Süleyman YALÇINKAYA

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Yıl: 2008, Sayfa: 146

Jüri : Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK

Prof. Dr. İlyas DEHRİ

Prof. Dr. Fatih KÖLELİ

Bu çalışmada, poli(pirrol-ko-o-toluidin)'in elektrokimyasal sentezi, klorürlü ve sülfatlı çözeltilerde demirli malzemeler yüzeyinde korozyon davranışları, termal kararlılığı ve fizikokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Kopolimer sentezi farklı monomer oranlarındaki pyrrole: o-toluidine 9:1, 8:2 and 7:3 çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Bütün monomer oranlarında sıcaklığın kopolimerizasyonda ve film gelişiminde çok önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir. Kopolimer kaplamalar SEM görüntüleri, UV-Vis, FT-IR Spektroskopik teknikleri ve dönüşümlü voltametri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca kopolimer filminin termal kararlılığı DSC ile belirlenmiştir. Kopolimer kaplamaların korozyon davranışları Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrileri yardımıyla araştırılmıştır.

Anahtar Kelimer: o-toluidin, , pirol, kopolimer, korozyon

ABSTRACT

PhD THESIS

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND DETERMINE OF CORROSION PERFORMANCE ON IRON BASED MATERIALS OF POLY(PYRROLE-CO-o-TOLUIDINE)

Süleyman YALÇINKAYA

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATUREL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Year: 2008, Pages: 146

Jury : Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK

Prof. Dr. İlyas DEHRİ

Prof. Dr. Fatih KÖLELİ

In This study, the electrochemical synthesis, corrosion behavior on iron based materials in chloride and sulfate containing solution, thermal stability and electrochemical properties of poly (pyrrole-co-o-toluidine) were investigated. Synthesis of the copolymer was achieved in various monomer feed ratio solution pyrrole:o-toluidine 9:1, 8:2 and 7:3 by using cyclic voltammetry technique. The temperature of synthesis solution was found to have a vital role on copolymerization and film growth, as much as the monomer feed ratio. The copolymer coatings have been characterized by using SEM micrographs, UV-visible and FT-IR spectroscopy techniques and cyclic voltammetry. Also, thermal stability of copolymer film was determined by DSC. The corrosion behavior of copolymer coatings were investigated by means of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and anodic polarization curves.

Key Words: o-toluidine, pyrrole, copolymer, corrosion

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, maddi-manevi her türlü desteğini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof Dr. Mehmet ERBİL'e ve Sayın Prof. Dr Birgül YAZICI hocama sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen Doç. Dr. Tunç TÜKEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Fizikokimya Anabilim Dalındaki Değerli hocalarım Prof. Dr. İlyas DEHRİ'ye Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a ve Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER'e Kimya bölümündeki tüm hocalarıma ve bölüm çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yanımda olan arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Hülya KELEŞ,'e Arş. Gör. Ramazan SOLMAZ' a, Arş. Gör. Başak DOĞRU MERT' e, beraber çalıştığım arkadaşım Gözde TANSUĞ 'a ve burada adını sayamadığım bütün çalışma arkadaşlarıma, bana verdikleri destek ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

SEM analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Arş. Gör. Funda AK AZEM' e (Dokuz Eylül Üniversitesi) teşekkürlerimi sunarım.

NMR analizlerinde yardımcı olan, Arş. Gör. Mahir TİMUR' a (Mustafa Kemal Üniversitesi) teşekkürlerimi sunarım

Çalışmanın yürütülmesi için gerekli maddi desteği sağlayan Ç.Ü. Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde yanımda olan maddi ve manevi her türlü desteğini benden esirgemeyen dostum Arş. Gör. Cahit DEMETGÜL'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve akademik kariyerimde benden desteğini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	I
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi.....	1
1.2. Korozyon Türleri	3
1.3. Korozyonun Mekanizması	6
1.4. Korozyonun Termodinamiği.....	7
1.5. Potansiyel-pH Diyagramları.....	10
1.6. Korozyon Hızının Belirlenmesi.....	13
1.6.1. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi	14
1.6.2. Polarizasyon Direnci Yöntemi.....	16
1.6.3. Alternatif Akım İmpedans Ölçme Yöntemi.....	18
1.7. Korozyonun Önlenmesi Teknikleri	26
1.7.1. Malzeme Seçimi	26
1.7.2. İnhibitörler	27
1.7.3. Dizayn	28
1.7.4. Kaplama.....	29
1.7.5. Anodik Koruma.....	30
1.7.6. Katodik Koruma.....	32
1.8. Polimer Kimyası.....	33
1.8.1. Tarihsel Gelişim.....	33
1.8.2. Polimerizasyon Tepkimeleri.....	36
1.8.3. Kopolimer ve Türleri.....	38
1.8.4. Polimerlerin Yapı Tayininde Kullanılan Spektroskopik Yöntemler.....	39

1.8.4.1. FT-IR Spektroskopisi.....	39
1.8.4.2. UV-Vis Spektroskopisi	40
1.8.4.3. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi.....	43
1.8.5. Polimerlerde Termal Analiz Yöntemleri.....	44
1.8.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	45
1.8.5.2. Diferansiyel Termal Analiz(DTA).....	45
1.8.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri.....	45
1.8.6. İletken Polimerler	47
1.8.6.1. İletken Polimerlerin Yapısı.....	48
1.8.6.2. İletken Polimerlerin Sentezi.....	50
1.8.7. İletken Polimerlerin Uygulamaları.....	52
1.8.7.1. İletken Polimerlerin Materyal Olarak Kullanımı.....	52
1.8.7.2. İnce Film Oluşturma ve İletken Materyallerin Mikro Yapılandırılması.....	53
1.8.7.3. Enerji Teknolojisi	54
1.8.7.4. Elektroluminisans ve Elektrokromik Cihazlar.....	54
1.8.7.5. Membran ve İyon Değiştirici Olarak.....	55
1.8.7.6. Korozyonu Önlemeye Yönelik.....	55
1.8.7.7. Sensörler.....	56
1.8.7.8. Yapay Kaslar.....	56
1.8.8. Polipirrol ve Polianilin Polimerlerinin Özellikleri.....	56
1.8.9. Polipirrol ve Polianilin Polimerlerinin Oluşum Mekanizması.....	59
1.8.9.1. Polipirrolün Oluşum Mekanizması.....	59
1.8.9.2. Polianilinin Oluşum Mekanizması.....	60
1.9. Çalışmanın Amacı.....	61
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	62
3. MATERYAL VE METOD.....	70
3.1. Materyal.....	70
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	70
3.1.2. Kullanılan Elektrot Çeşitleri.....	70
3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	71

3.2. Metod.....	71
3.2.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması.....	71
3.2.2. Kopolimer Örneklerinin Sentezi.....	72
3.2.2.1. Platin Elektrot Yüzeyinde Sentez.....	72
3.2.2.2. Yumuşak Çelik Elektrot Yüzeyinde Sentez.....	72
3.2.2.3. Paslanmaz Çelik Elektrot Yüzeyinde Sentez.....	73
3.2.3. Kopolimer Örneklerinin Karakterizasyon Çalışmaları.....	73
3.2.3.1. Çözünürlük Testleri.....	73
3.2.3.2. FT-IR Analizleri.....	74
3.2.3.3. UV-Vis Analizleri.....	74
3.2.3.4. NMR Analizleri.....	74
3.2.3.5. SEM Analizleri.....	75
3.2.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Ölçümleri.....	75
3.2.4. Korozyon Testleri.....	75
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	77
4.1. Sentez.....	77
4.1.1. Platin elektrot Yüzeyinde Sentez.....	77
4.1.2. Yumuşak Çelik Yüzeyinde Sentez.....	83
4.1.3. Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Sentez.....	91
4.2. Çözünürlük Testleri.....	94
4.3. Spektroskopik Çalışmalar.....	95
4.3.1. FT-IR Analiz Sonuçları.....	95
4.3.2. UV-Vis Analiz Sonuçları.....	96
4.3.3. ¹ H-NMR Spektroskopisi Sonuçları.....	97
4.4. SEM Çalışmaları.....	99
4.5. Kopolimer Örneklerinin Platin Yüzeyinde Elektrokimyasal Davranışları.....	101
4.6. Kopolimerin Termal Davranışları.....	102
4.7. Korozyon Testleri.....	104
4.7.1. Klorürlü Ortamdaki Korozyon Testleri.....	105
4.7.2. Sülfatlı Ortamdaki Korozyon Testleri.....	119
4.8. Kopolimerin Fizikokimyasal özelliklerinin Belirlenmesi.....	129

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	137
KAYNAKLAR.....	140
ÖZGEÇMİŞ.....	146

Çizelge 1.1. Polimerlerin kronolojik gelişimi	34
Çizelge 1.2. Uv-Vis Spektrumunda elektronik geçiş türleri ve soğurma verileri.....	42
Çizelge 1.3. Oksidasyon Basamağı ile Polimer Özelliklerinin Değişimi.....	53
Çizelge 4.1. Farklı monomer oranlarındaki (pirol:o-toluidin; 9:1, 8:2, 7:3) kopolimer örneklerinin Pt yüzeyinde en yüksek film gelişim sıcaklıkları.....	80
Çizelge 4.2. Poli(pirol-ko-o-toluidin) kopolimerinin Farklı Organik çözücülerdeki çözünürlükleri.....	95
Çizelge 4.3. Kaplamasız ve 9/1, 8/2, 7/3 monomer oranındaki kopolimer örnekleri ile kaplı MS elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde farklı daldırma sürelerinde belirlenen R_p , E_{kor} , E %, I_{kor} ve P değerleri.....	110
Çizelge 4.4. Kaplamasız ve 9/1, 8/2, 7/3 monomer oranındaki kopolimer örnekleri ile kaplı SS elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde farklı daldırma sürelerinde belirlenen, E_{kor} , R_{po} , R_f ve θ değerleri.....	116
Çizelge.4.5. Kaplamasız ve 9/1, 8/2, 7/3 monomer oranındaki kopolimer örnekleri ile kaplı MS elektrotların 0.05 M Na_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma sürelerinde belirlenen R_p , E_{kor} , E %, I_{kor} ve P değerleri.....	122
Çizelge 4.6. Kaplamasız ve 9/1, 8/2, 7/3 monomer oranındaki kopolimer örnekleri ile kaplı SS elektrotların 0.05 M Na_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma sürelerinde belirlenen, E_{kor} , R_{po} , R_f ve θ değerleri.....	128
Çizelge 4.7. Farklı monomer oranlarındaki çözeltilerde (9:1, 8:2, 7:3) farklı sıcaklıklarda (5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C) alınan voltamogramlardan elde edilen $E(V)$, $I(A.cm^{-2})$ ve $\Delta G(j/mol)$ değerleri.....	132

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi.....	1
Şekil 1.2.	Demirin korozyonundaki elektrokimyasal tepkimeler.....	4
Şekil 1.3.	Demir su sistemi için potansiyel-pH grafiği.....	11
Şekil 1.4.	Hidratlaşmış pasif filmin şematik görünümü.....	12
Şekil 1.5.	Aktif iyonlar tarafından pasif filmin bozulmasının şematik görünümü.....	13
Şekil 1.6.	Korozyon hızının I_{cor} , belirlenmesi için anodik ve katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline E_{cor} , ekstrapolasyonu.....	16
Şekil 1.7.	Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen bir akım – potansiyel eğrisi	17
Şekil 1.8.	Metal/ çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı (a) ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları; kabul edilen genel şema (b), önerilen yeni şema	19
Şekil 1.9.	(1.40) bağıntısına göre çizilen şematik kompleks diyagram.....	21
Şekil 1.10.	Kaplamasız Pt(a), MS(b) ve Zn (c) elektrotlara ait % 3.5 NaCl çözeltisinde 8 saat sonunda elde edilen Nyquist diyagramları ve bu diyagramlardan elde edilen elektriksel eşdeğer devreler.....	22
Şekil 1.11.	Kaplamasız Pt(●), MS(◆) ve Zn (o) elektrotlara ait % 3.5 NaCl çözeltisinde 8 saat sonunda elde edilen Bode diyagramları.....	24
Şekil 1.12.	Metal/film/çözelti ara yüzeyinin şematik gösterimi	26
Şekil 1.13.	Pasifleşme özelliği gösteren bir metalin anodik polarizasyon eğrisi.....	31
Şekil 1.14.	Korozyon sistemini gösteren Evans Diyagramı.....	32
Şekil 1.15.	Polimerin bozunma sıcaklığına kadar ısıtıldığı termogram örneği.	46
Şekil 1.16.	Değişik maddelerin ve konjuge polimerlerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri.....	49
Şekil 1.17.	Sıcaklığın İletken Polimerlerin ve metallerin iletkenlikleri üzerine etkisi	49

Şekil 1.18.	Polianilinin kimyasal yapıları.....	57
Şekil 1.19.	Polianilinin Mekanizması.....	60
Şekil.4.1.	Pt elektroda ait 0.3 M okzalik asit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.....	78
Şekil 4.2.	Pt elektroda ait 0,1 M o-toluidin+0,3 M okzalik asit çözeltisinde farklı tarama hızlarında (10 mV/s (a), 20 mV/s (b) 50 mV/s(c)) alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	78
Şekil 4.3.	Pt elektrot yüzeyinde (0.3 M okzalik asit + 0.09 M pirol+0.01 M o-toluidin, 25 °C) (a) 0.3 M okzalik asit + 0.08 M pirol +0.02 M o-toluidin, 5 °C) (b), (0.3 M okzalik asit + 0.07 M pirol +0.03 M o-toluidin, 2 °C) (c), çözeltilerinde ve 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	79
Şekil 4.4.	Pt elektrot yüzeyinde (0.3 M okzalik asit + 0.09 M pirol+0.01 M o-toluidin, 25 °C) (a) 0.3 M okzalik asit + 0.08 M pirol +0.02 M o-toluidin, 5 °C) (b), (0.3 M okzalik asit + 0.07 M pirol +0.03 M o-toluidin, 2 °C) (c), çözeltilerinde ve 50 mV/s tarama hızında film gelişimlerine ait dönüşümlü voltamogramlar.....	81
Şekil 4.5.	Demirin anodik akım-potansiyel eğrisi üzerindeki çeşitli potansiyel bölgelerinin şematik gösterilişi (---) deneysel, (—) IR düzeltilmesi yapılmış.....	83
Şekil 4.6.	MS elektrot yüzeyinde 0.3 M okzalik asit çözeltisinde 50 mV tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.....	87
Şekil 4.7.	MS elektrot yüzeyinde 0.1 M o-toluidin+0.3 M okzalik asit çözeltisinde farklı tarama hızlarında (10 mV/s (a), 20 mV/s (b) 50 mV/s(c)) alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	87
Şekil 4.8.	MS elektrot yüzeyinde farklı monomer oranlarında (pirol/o-toluidin, a:9/1, b:8/2, c:7/3), farklı sıcaklıklarda (a:25 °C, b:5 °C, c:2 °C), 50 mV/sn tarama hızı uygulanarak, 0.3 M okzalik asit+ 0.1 M monomer çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	88

Şekil 4.9.	MS elektrot yüzeyinde (0.3 M okzalik asit + 0.09 M pirol+0.01 M o-toluidin, 25 °C) (a) 0.3 M okzalik asit + 0.08 M pirol +0.02 M o-toluidin, 5 °C) (b), (0.3 M okzalik asit + 0.07 M pirol +0.03 M o-toluidin, 2 °C) (c), çözeltilerinde ve 50 mV/s tarama hızında film gelişimlerine ait dönüşümlü voltamogramlar.....	89
Şekil 4. 10.	SS elektrot için 0.3 M okzalik asit çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	91
Şekil 4.11.	SS elektroda ait ACN-LiO ₄ çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.....	92
Şekil 4.12.	Poli(pirol-ko-o-toluidin)'in 25 °C 9:1 (a), 5 °C 8:2 (b), 2 °C 7:3 (c) SS elektrot yüzeyinde film gelişimine ait dönüşümlü voltamogramlar.....	93
Şekil 4.13.	Polipirol homopolimerine (a) ve poli(pirol-ko-otoluidin) (b) (pirol/o-toluidin 9/1) kopolimerine ait FT-IR spektrumları.....	95
Şekil 4.14.	Polipirol homopolimerine (---) ve Poli(pirol-ko-o-toluidin) kopolimerine (—) (Pirol/o-toluidin 9/1) ait UV-Vis spektrumları.....	97
Şekil 4.15.	DMSO-d ₆ ' in ¹ H-NMR Spektrumu.....	98
Şekil 4.16.	Poli(pirol-ko-otoluidin) kopolimerinin döteryumlu DMSO-d ₆ te alınan ¹ H-NMR Spektrumu.....	98
Şekil 4.17.	Polipirol (A) ve Kopolimer (9/1, B), (8/2, C) örneklerinin SEM görüntüleri.....	100
Şekil 4.18.	Farklı monomer oranlarında (9/1: a, 8/2:b, 7/3:c) Pt yüzeyine kaplı kopolimer örneklerinin %3,5 NaCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	102
Şekil 4.19.	Polipirol(a) ve Poli(pirol-ko-o-toluidin) (b)'in (8:2) DSC termogramları.....	103
Şekil 4.20.	Kaplamasız MS elektrota ait, % 3,5 NaCl çözeltisinde 24 saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.....	106
Şekil 4.21.	9:1 monomer oranındaki Kopolimer filmi ile kaplı MS	

	elektrota ait, farklı daldırma sürelerinde (4 saat: ■ , 24 saat: □, 48 saat : ⊞) % 3.5 NaCl çözeltisinde alınan Nyquist ve Bode diyagramları.....	107
Şekil 4.22.	8:2 monomer oranındaki Kopolimer filmi ile kaplı MS elektrota ait, farklı daldırma sürelerinde (4 saat: ■ , 24 saat: □, 48 saat : ⊞) % 3.5 NaCl çözeltisinde alınan Nyquist ve Bode diyagramları.....	108
Şekil 4.23.	7/3 monomer oranındaki Kopolimer filmi ile kaplı MS elektrota ait, farklı daldırma sürelerinde (4 saat: ■ , 24 saat: □, 48 saat : ⊞) % 3.5 NaCl çözeltisinde alınan Nyquist ve Bode diyagramları.....	108
Şekil 4.24.	Kaplamasız MS ●, 9:1 ◼, 8:2 ■ ve 7:3 ▲ Oranında opolimer kaplı elektrotlara ait 2 saat sonunda % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Anodik Polarizasyon Eğrileri.....	111
Şekil 4.25.	Kaplamasız SS elektrota ait % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve bode diyagramlarına göre önerilen eşdeğer devre modeli.....	114
Şekil 4.26.	Polimer kaplı SS elektrota ait % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve bode diyagramlarına göre önerilen eşdeğer devre modeli.....	114
Şekil 4.27.	SS Kaplamasız Elektrota ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.....	115
Şekil 4.28.	SS poli pirol-ko-o-toluidin) (9:1) kaplı elektrota ait 4 saat (●), 24 (saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.....	115
Şekil 4.29.	SS poli(pirol-ko-o-toluidin) (8:2) Kaplı Elektrota ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.....	117

Şekil 4.30.	SS poli(piról-ko-otoluidin) (7:3) Kaplı Elektroda ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.....	118
Şekil 4.31.	Poli(piról-ko-o-toluidin) 9:1■, 8:2●, 7:3 ■ kopolimer örneklerine SS kaplamasız ▲ elektroda ait % 3.5 NaCl çözeltisinde alınan anodik polarizasyon eğrileri.....	118
Şekil 4.32.	Kaplamasız MS Elektroda ait 4 h: ■ , 24 h: □, 48h: ☐ sonunda 0.05 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.....	119
Şekil 4.33.	9:1 monomer oranındaki Kopolimer filmi ile kaplı MS elektroda ait, farklı daldırma sürelerinde 4 h: ■ , 24 h: □, 48h: ☐ sonunda 0.05 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.....	108
Şekil 4.34.	8:2 monomer oranındaki kopolimer filmi ile kaplı MS elektroda ait, farklı daldırma sürelerinde 4 h: ■ , 24 h: □, 48h: ☐ sonunda 0.05 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.....	121
Şekil 4.35.	7:3 monomer oranındaki Kopolimer filmi ile kaplı MS elektroda ait, farklı daldırma sürelerinde 4 h: ■ , 24 h: □, 48h: ☐ sonunda 0.05 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.....	122
Şekil 4.36.	Poli(piról-ko-o-toluidin) 9:1 ■ , 8:2● 7:3 ■ kopolimer kaplı ve kaplamasız MS : ▲ elektroda ait 0.05 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan anodik polarizasyon eğrileri.....	123
Şekil 4.37.	SS Kaplamasız Elektroda ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda 0.05 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.....	124
Şekil 4.38.	9:1 kopolimer kaplı SS Elektroda ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda 0.05 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.....	125

Şekil 4.39.	8:2 kopolimer kaplı SS Elektrota ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda 0.05 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.....	126
Şekil 4.40.	7:3 kopolimer kaplı SS Elektrota ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda 0.05 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode.....	126
Şekil 4.41.	Poli(piról-ko-o-toluidin) 9:1 ■, 8:2 ● 7:3 ■ kopolimer kaplı ve kaplamasız SS : ▲ elektroda ait 0.05 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan anodik polarizasyon eğrileri.....	127
Şekil 4.42.	9:1 oranındaki kopolimere ait farklı sıcaklıklarda (a: 5 °C, b: 10 °C , c: 15 °C , d: 20 °C, e: 25 °C, f: 30 °C) alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	129
Şekil 4.43.	8:2 oranındaki kopolimere ait farklı sıcaklıklarda (a: 5 °C, b: 10 °C , c: 15 °C , d: 20 °C, e: 25 °C, f: 30 °C) alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	130
Şekil 4.44.	7:3 oranındaki kopolimere ait farklı sıcaklıklarda (a: 5 °C, b: 10 °C, c: 15 °C, d: 20 °C, e: 25 °C, f: 30 °C) alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	131
Şekil 4.45.	9:1 oranındaki kopolimer çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramdan okunan akım yoğunluğunun Arrhenius eşitliğine göre sıcaklıkla değişimi.....	133
Şekil 4.46	8:2 oranındaki kopolimer çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramdan okunan akım yoğunluğunun Arrhenius eşitliğine göre sıcaklıkla değişimi.....	133
Şekil 4.47.	7:3 oranındaki kopolimer çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramdan okunan akım yoğunluğunun Arrhenius eşitliğine göre sıcaklıkla değişimi.....	134
Şekil 4.48.	9:1 oranındaki kopolimer çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramdan okunan pik potansiyellerinden hesaplanan ΔG değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	135

Şekil 4.49.	8:2 oranındaki kopolimer çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramdan okunan pik potansiyellerinden hesaplanan ΔG değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	136
Şekil 4.50.	7:3 oranındaki kopolimer çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramdan okunan pik potansiyellerinden hesaplanan ΔG değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	136

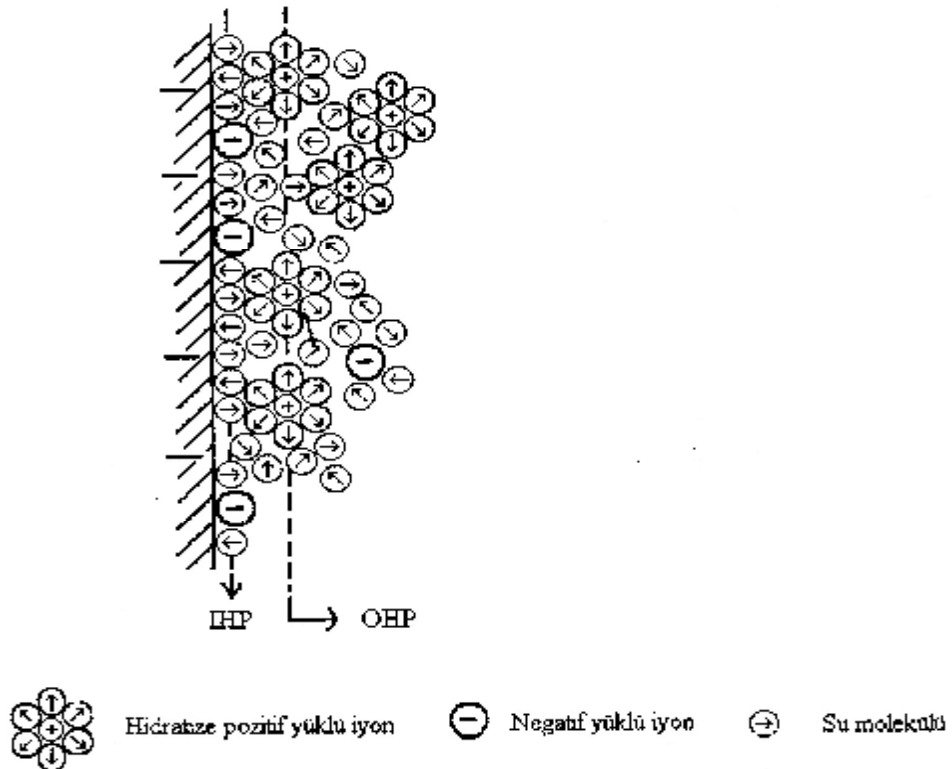
SİMGELER VE KISALTMALAR

Z	: İmpedans
Z'	: Gerçek İmpedans
ω	: Alternatif Akım Frekansı
Cdl	: Çift Tabaka Kapasitansı
Qdl	: Diferansiyel Kapasitans
θ	: Faz Açısı
R_p	: Polarizasyon Direnci
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
R_s	: Çözelti Direnci
R_d	: Difüz Tabaka Direnci
R_{po}	: Por direnci
R_f	: Film direnci
ΔG	: Serbest Entalpi
ΔS	: Entropi
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
DMF	: Dimetil formamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
THF	: Tetrahidrofur
ACN-LiClO ₄	: Asetoniril-Lityumperklorat
MS	: Yumuşak Çelik
SS	: Paslanmaz Çelik

1. GİRİŞ

1.1.Korozyonun Tanımı Ve Önemi

Korozyon, metallerin çevreleriyle kimyasal veya elektrokimyasal tepkimeye girerek bozulması olayıdır. Metallerin çarpma, sürtünme, gerilme gibi fiziki nedenlerle bozulmalarına ise erozyon denilmektedir. Geniş anlamda korozyon katı maddelerin çeşitli etkiler altında dıştan içe doğru ilerleyen bir aşınma olayıdır. Bir metalin korozyonu denilince onun elementel halden, ya çözünmüş ya da yüzey tabakası halinde, bileşik haline geçmek üzere oluşan tepkimelerin tümü anlaşılmaktadır. Metaller termodinamik bakımdan kararlı olan doğada bulundukları bileşiklere dönüşme eğilimindedirler. Korozyon, elektriksel ara yüzey olarak adlandırılan elektrot/elektrolit ara yüzeyinde olur. Elektriksel ara yüzey terimi bir elektrolitin sınırında fazlar arasındaki bölgeyi oluşturan iyonlar, yönelmiş dipoller ve elektronların sıralanışını anlatmak için kullanılır (Şekil.1.1).



Şekil 1.1. Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi.

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademe gerçeleşir:

- a) Difüzlenme:** Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzlenir.
- b) Adsorpsiyon:** Yüzeye ulaşan iyon ve moleküller yüzeyde adsorbe olurlar.
- c) Reaksiyon Kademesi:** Yüzeyde adsorbe durumdaki maddeler elektrokimyasal tepkimeye uğrarlar.
- d) Desorpsiyon:** Yüzeyde oluşan ürünler metal yüzeyinden ayrılırlar.
- e) Geriye Difüzlenme:** Desorbe olan maddeler yüzeyden çözelti derinliklerine doğru difüzlenirler.

Son basamakta elektrot yüzeyinin serbest hale geçmesiyle yukarıda sıralanan basamaklar yeni bir iyon (molekül) için tekrarlanır. Yukarıda değinilen ve yüzeyde tepkime vermek üzere difüzyonla gelip tepkime ürünlerinin desorpsiyonu ile olayın sürmesini sağlayan iyonlar daha çok katodik tepkimeyi üstlenirler. Korozyon olaylarında hem katodik tepkime ürünlerinin hem de korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaşması yüzeyin daha sonraki tepkimesi için açık kalmasını sağlar ve olay sürer. Metalik korozyona elektrokimyasal bir olay olarak bakılabilir. Ekonomik bakımdan önemli olan demir gibi metaller gerilim sırasındaki yerlerine göre aktif olduklarından, bu metallerin bir tuz ya da oksit oluşturmak üzere iyon haline geçişleri enerji vererek oluştuğundan, uygun koşullarda (nem, oksijeni vb.) anodik olarak çözünürler. Metalik korozyon, başlıca yerel pil oluşması ile açıklanır. Bir elektrot içerisinde bulunan iki ayrı metal bir iletken aracılığıyla birbirleriyle birleştirilirse kısa devre yapılmış bir galvanik pil meydana gelir ve daha aktif olan metal çözeltiye geçer.

Bin bir güçlkle ve çeşitli işlemlerle üretilen metallerin bu şekilde geri dönüşleri, ekonomik açıdan olduğu kadar, insan sağlığı bakımından da oldukça önemlidir. Korozyon sonucu dayanımını yitirmiş yapıtların, beklenmedik bir zamanda çökmesi iş kazalarına neden olur. Korozyon ürünlerinin besin maddelerinin içine sızması da oldukça tehlikeli sonuçlar doğurabilir. Korozyonla ömrü kısalmış metalik yapıtların değıştirilmesi ve metallerin korozyon ürünleri halinde doğaya terk edilmesi sonucu boşa giden harcamalar üretim giderlerini de arttırmaktadır. Bu tür

giderler gelişmiş sanayi ülkelerince belirlenmiş ve çok büyük rakamlara ulaştığı görülmüştür. Her yönüyle büyük sorun yaratan korozyonu önleme çalışmaları, özellikle gelişmiş sanayi ülkelerinde, son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Ülkemizde de gittikçe önem kazanmaktadır (Erbil, 1985).

1.2. Korozyon Türleri

Metallerin oksijenle verdikleri tepkime sulu ortamlarda (sulu korozyon, nemli korozyon v.s) ya da susuz ortamlarda (kuru korozyon ya da yüksek sıcaklık korozyonu) yürüyebilir. Yani metallerin korozyonu sulu ortamda da, susuz ortamda da gerçekleşebilir (Erbil, 1984). Kuru korozyon yüksek sıcaklıklarda metalin oksijenle birleşerek doğrudan oksit oluşturmastır. Bir metalin oksijenle verdiği tepkime en basit şekilde aşağıdaki gibi verilebilir;



Bu tepkimenin sağa doğru yürümesi bir metalin korozyona uğradığını, sola doğru ilerlemesi ise metalin doğadan metalürjik olarak elde edilmesini gösterir.

Sulu ortam koşullarında, tepkimeye su da katıldığı için oluşan korozyon ürünleri ilk aşamada hidroksitlerdir. Koşulların değişimine bağlı olarak zamanla oksitlere dönüşebilir.



Aynı ortamda, sıcaklık değişimine bağlı olarak nemli ve kuru korozyonun birlikte gerçekleşmesi mümkündür. Örneğin demirin düşük sıcaklıklarda su buharı atmosferindeki korozyonu nemli korozyon iken;

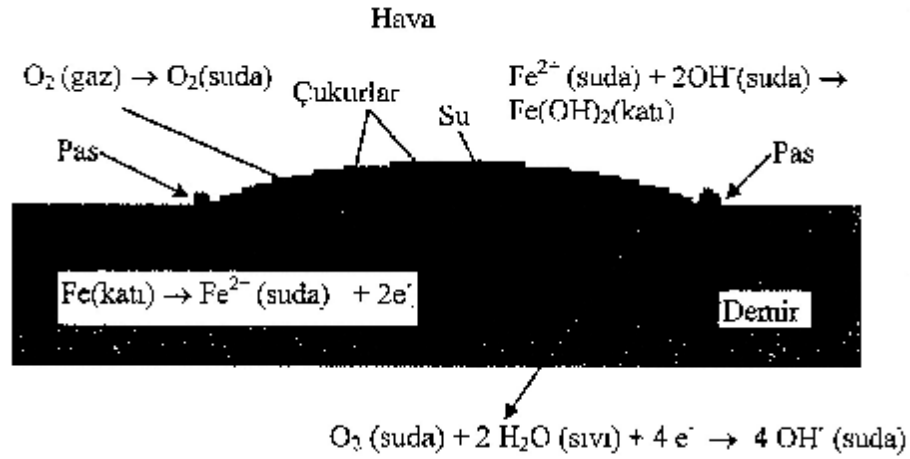


aynı metalin yüksek sıcaklıkta su buharındaki (kızgın buhar) korozyonu kuru korozyondur.



Metalin ortam koşullarına (sıcaklık, zaman, oluşan ürünlerin kararlılıkları vb.) bağlı olarak, metalik özelliğini kaybedip doğal kararlı bileşiklerine dönüşmesi yani korozyonu oldukça karmaşık bir olaydır. Demirin korozyonunda aşağıdaki elektrokimyasal tepkimeler meydana gelir (Şekil.1.2) ;

Anodik tepkime:

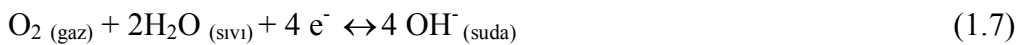


Şekil 1.2. Demirin korozyonundaki elektrokimyasal tepkimeler

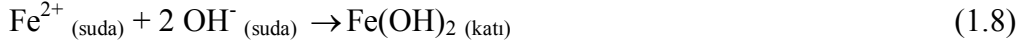
Asitli ortamlarda katodik tepkime:



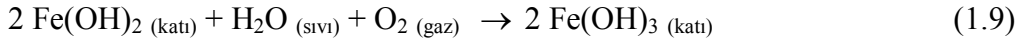
Oksijen içeren nötr veya hafif bazik ortamlarda katodik tepkime:



Tepkime sonucunda oluşan OH^- iyonları, Fe^{2+} iyonları ile demir(II) hidroksite dönüşür.



Demir(II) hidroksit,



Tepkimesiyle demir(III) hidroksite (hidratlaşmış demir(III) oksit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (pas olarak bilinir) dönüşür. Ancak uygulamada demirin korozyonu, bu denli basit değildir. Sulu çözeltilerde demirin, korozyonu sonucunda Fe^{2+} , HFeO_2^- , Fe^{3+} , FeOH^+ , FeOH_4^- çözünen iyonlarını ve FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ katı bileşiklerini verdiği bilinmektedir (Üneri, 1998).

Demirin çözünmesinde, metal yüzeyinde adsorplanmış iyonların ve su moleküllerinin önemli rol oynadığı literatürlerde vurgulanmıştır. Hidroksit ve klorür iyonlarının metalin çözünmesindeki etkileri, aşağıda verilen mekanizma ile açıklanır (Erbil, 1988).

Sulu Ortamda Yürüyen tepkime mekanizması;



Klorür içeren ortamlarda yürüyen tepkime mekanizması;



Sulu ortamda yürüyen tepkime mekanizması, hidratize demir hidroksit,

oluşan ve demirin çözünmesini katalizleyen aradaki adsorplanmış hidroksit iyonlarıdır. Aktif klorür iyonları varlığında, klorür ve hidroksit iyonları arasında yarışmalı bir adsorpsiyon söz konusudur. Klorür adsorpsiyonu, yüksek klorür ve düşük hidroksit derişimlerinde hidroksit adsorpsiyonundan daha kolay olmaktadır. Buna göre, demir yüzeyinde oksit tabakası bozulmakta ve korozyon hızlanmaktadır (Erbil, 1988).

1.3. Korozyonun Mekanizması

Her türlü sulu ortam korozyonunun mekanizması elektro kimyasal bir pilin mekanizmasıyla aynıdır. Bir korozyon olayının mekanizmasını ayrıntılı olarak inceleyebilmek için aşağıdaki basamakları ele almak gerekir:

- 1) Elektrokimyasal pil mekanizmasında yürüyen korozyon tepkimesinin anot ve katot tepkimeleri ayrı ayrı ele alınmalıdır. Anotta çözünen metalin çözünme miktarı Faraday yasalarına uygun olarak yürür.
- 2) Pil mekanizmasına göre yürüyen anot ve katot tepkimelerinin enerji ilişkilerinin bilinmesi gerekir. Bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi tepkime serbest enerjisinin (ΔG) işaretine bağlıdır. Negatif işaretli olduğu koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında, tepkime kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir.
- 3) Termodinamik olarak olanaklı olan korozyon tepkimelerinin son olarak kinetiğini araştırmak gerekir. Termodinamik incelemeler sonucu bir metalin bağışıklık koşullarında olduğu saptanırsa, korozyon tepkimesi termodinamik olarak olanaklı değildir. Örneğin altın su içine daldırıldığında korozyona karşı bağışıktır ve korozyona uğramaz. Metalin pasif koşullarda olduğu saptanırsa, korozyon tepkimesi termodinamik olarak olanaklıdır, fakat korozyon hızı o kadar küçüktür ki korozyona uğramadığı varsayılabilir. Kromun oksitleyici bir asit içine daldırılması halindeki durum buna örnektir. Termodinamik incelemeler sonucu metalin aktif koşullarda olduğu saptanırsa korozyon olur ve korozyon hızı da oldukça büyüktür. Asitli ortamda demirin korozyonu bu koşullara örnek olarak gösterilebilir.

1.4. Korozyonun Termodinamiği

Korozyon olayları, kimyasal olaylar olarak gerçekleştiğinden korozyonun olup olmayacağı termodinamik yoldan bulunabilir. Çünkü tepkimeye giren maddeler ayrı ayrı fazlar şeklinde bir arada bulunabilmektedirler. Söz konusu fazlar ve oluşan tepkimeler üç kısma ayrılır; korozyona giren metalin aktivitesi, korozif ortamın aktivitesi ve faz sınırının spesifik özellikleri. Gerek metalik malzeme ve gerekse sulu korozif ortamın her ikisi de elektriksel bakımdan iletkenlerdir. Bunların arasında meydana gelen kimyasal tepkimeler, elektrik yüklü taneciklerin faz sınırlarındaki transferleri ile gerçekleşir. Bu sebeple sulu ortamdaki metallerin korozyonunu elektrolitik korozyon şeklinde tarif etmek mümkündür.

Korozyon olan bir ortamda doğal olarak elektrokimyasal bir tepkime vardır. Her türlü elektrokimyasal tepkimenin "katot" olarak adlandırılan elektrot üzerinde yürüyeni "indirgenme", "anot" olarak adlandırılan ise "yükseltgenme" tepkimesidir.

Katodik tepkimenin termodinamiği

Hidrojen iyonlarının indirgenmesiyle hidrojen gazı Çıkışı

Denklem 1.6' da verildiği gibi $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ yarı tepkimesi ile gerçekleşir. Bu elektrot yarı tepkimesini karşılayan potansiyel;

$$E = E^o + (RT / F) \ln a_{H^+} - (RT / 2F) \ln P_{H_2} \quad (1.16)$$

Genel olarak H^+ iyonunun aktifliği pH terimi cinsinden verilebilir. Hidrojen elektrot için $E^o = 0,00$ kabul edildiğinden yukarıdaki bağıntıyı,

$$E = -0.059 pH - (RT / 2F) \ln P_{H_2} \quad (1.17)$$

şeklinde vermek olanaklıdır. Korozyon sırasında hidrojen çıkışı oluyorsa, metal

yüzeyindeki hidrojen gazı basıncı, P_{H_2} , yaklaşık atmosfer basıncı büyüklüğündedir ve yukarıdaki bağıntının son terimi ihmal edilebilir. Bu koşullarda potansiyelin pH ile değişimi doğrusaldır ve doğrunun eğimi -0.059'a eşittir. Katodik hidrojen çıkışıyla yürüten korozyona "Asit korozyonu" da denir.

Hidrojen peroksit oluşturmak üzere oksijen indirgenmesi:



Bu tepkimeyi karşılayan elektrot potansiyeli;

$$E = 0.68 - 0.059 pH - (RT / 2F) \ln a_{H_2O_2 / P_{O_2}} \quad (1.19)$$

Su oluşturmak üzere oksijen indirgenmesi;

Asidik ortamda oksijen indirgendiğinde denklem 1.7 ile verilen tepkime,



Bu tepkime sonucu elektrot yüzeyindeki potansiyel;

$$E = 1.23 - 0.059 pH + (RT / 4F) \ln P_{O_2} \quad (1.21)$$

Oksijen basıncının atmosfer basıncına eşit olduğu koşullarda potansiyelin pH ile değişimi -0.059 eğimli bir doğrudur. Oksijen indirgenmesi tepkimesine etkileyen değişik koşullar göz önüne alınarak hesaplanan potansiyel-pH ilişkileri Pourbaix tarafından diyagramlar halinde verilmiştir (Erbil, 1984).

Nötral ve alkali çözeltilerde oksijen indirgenmesi; Denklem 1.7'de verilen

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$ tepkimesi gereğince gerçekleşir. Bu tepkimeyi karşılayan elektrot potansiyeli ise;

$$E = E^o - (RT / 4F) \ln a_{OH^- / PO_2} \quad (1.22)$$

Ortamda bulunan daha soy bir metal iyonunun indirgenmesi de mümkündür

Metal yüzeyinde oluşan bir oksidin çözünerek iyon haline geçmesi ve bu iyonun da indirgenerek metal haline geçmesi olasıdır. Böylece metal yüzeyi depolarize olarak korozyon sürer. Örneğin Hg^{2+} iyonunun indirgenmesi,



$$E = 0.79 + (RT / 2F) \ln a_{Hg^{2+}} \quad (1.24)$$

Potansiyel pH'a bağımlı değildir, Hg^{2+} iyonlarının aktifliğine bağımlı olarak değişmektedir. Benzer depolarizatör etkileri Mn, Pb gibi metallerin oksitleri de gösterebilir.

Çözelti içinde bulunan daha yüksek değerlikli bir iyon daha düşük değerliliğe indirgenebilir.



Bu tepkimenin yürüdüğü potansiyel aşağıdaki gibidir;

$$E = 0.77 + RT / F \ln a_{Fe^{3+} / Fe^{2+}} \quad (1.26)$$

Bu koşullarda pH'a bağımlılık yoktur.

Anodik Tepkimenin termodinamiği

Anodik tepkime metalin yükseltgenmesidir,



Bu çözünme denklemine göre;

$$E_{ter} = E^o + (RT / nF) \ln a_{M^{n+}} \quad (1.28)$$

bağıntısı yazılabilir. Korozyon potansiyeli E^o 'a bağlı olduğu gibi başka faktörlere de bağlıdır. İyon aktifliği potansiyeli belirleyen en önemli faktörlerdendir. Korozyona uğrayan metalin bulunduğu ortamda başlangıçta hiç metal iyonu bulunmayabilir. Korozyonun olması ile artan iyon derişimi potansiyel değişimini sağlar. Ortam koşullarına bağlı olarak potansiyel-pH ya da potansiyel-iyon aktifliği ilişkileri olası tepkimeler dikkate alınarak kuramsal olarak hesaplanıp ilgili bağıntılar türetilebilir. Bu tür ilişkiler Pourbaix tarafından incelenerek diyagramlar halinde verilmiştir.

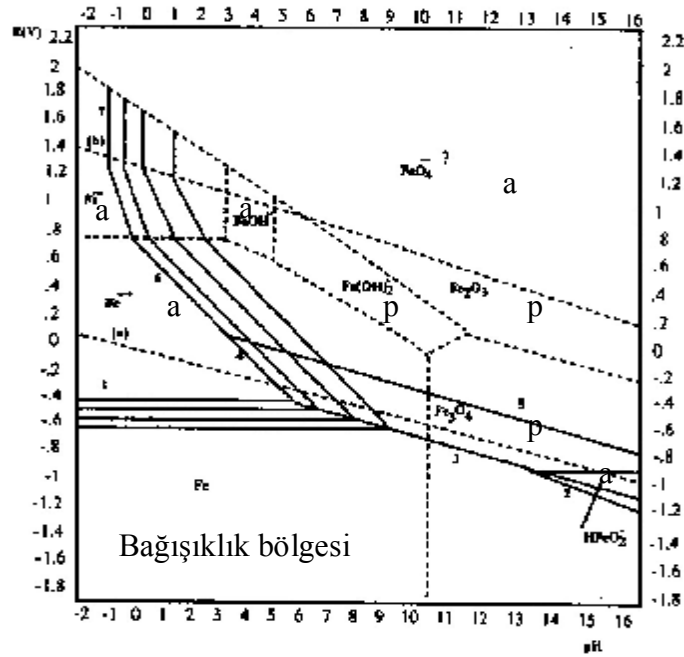
1.5. Potansiyel-pH Diyagramları

Elektrokimyasal tepkime için "potansiyel-iyon aktifliği" arasında Nernst bağıntısına göre bir ilişki kurulabilmektedir. İyon aktifliği H^+ iyonlarının aktifliğini belirtiyorsa bu pH türünden ifade edilir. Bu durumda "potansiyel-iyon aktifliği" yerine "potansiyel-pH" ilişkisinden söz edilir. Bir ortamda olması muhtemel birçok tepkime vardır. Hepsini bir arada tasarlayabilmek için bir diyagram üzerinde göstermek gereklidir. İlk kez Pourbaix tarafından çizilen bu diyagramlara "Pourbaix diyagramları" ya da "potansiyel-pH diyagramları" denir. Pourbaix diyagramlarında elektrokimyasal termodinamikten yararlanılmaktadır. Bu diyagramlarda söz konusu korozyon olayında ortamın pH'ı elektrot potansiyellerine karşı grafiğe geçirilmiştir (Erbil, 1984).

Demirin sulu ortamdaki korozyonu ve sonucunda oluşabilecek katı bileşikler: FeO , Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 tür. Çözünen ürünleri ise Fe^{2+} , Fe^{3+} , $HFeO_2^-$, FeO_2^{2-} , $FeOH^+$, $Fe(OH)_2^+$, FeO^+ , FeO_2^{2-} , FeO_2^+ ve FeO_4^{2-} dir. Ancak FeO_4^{2-} kesin olarak kanıtlanmamıştır.

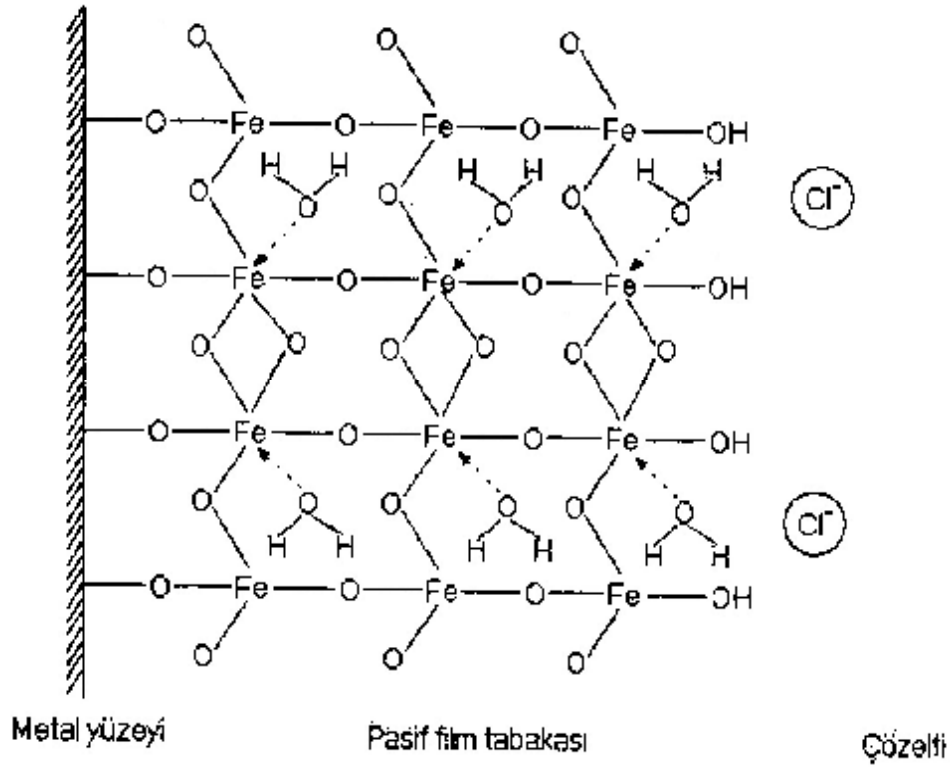
Yukarıda elektrokimyasal denge koşulu olanaklı ürünlerin oluşma tepkimeleri yazılıp, $\sum \gamma_i \bar{\mu}_i = 0$ bağıntısı yardımıyla, denge potansiyelinin pH ve çözünen bileşiğin konsantrasyonuna bağlılığını veren bağıntılar elde edilir. Bu bağıntılardan

faydalananarak Pourbaix diyagramları hazırlanır (Erbil, 1984). Demirin potansiyel-pH diyagramı Şekil 1.3'te gösterildiği gibidir. Potansiyel ve pH'a bağlı olarak değişik iyon ya da oksitler oluşmaktadır. Bu diyagramda demir için bağırsıklık, pasiflik ve korozyon bölgeleri olmak üzere üç bölge vardır. Değişik türler arasındaki çizgiler denge eğrileridir. İyonların oluştuğu bölgeler korozyon bölgesi, oksitlerin oluştuğu bölgeler ise pasiflik bölgesidir.



Şekil 1.3. Demir su sistemi için potansiyel-pH grafiği (a: aktif bölge, p: pasif bölge).

Pourbaix diyagramları metallerin korozyonu hakkında yeterli bilgi vermez. Korozyon potansiyelinin tahminine yardımcı olurlar. Demir üzerinde pasif filmin oluşumunda kristalize oksit olarak bilinen ve pasif filmin iç tabakadaki Fe_3O_4 ve dış tabakadaki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ çift tabakası şeklinde bulunur. Bu modelde, temel nokta sadece metal yüzeyine paralel iki boyut değil, aynı zamanda metal yüzeyine dik üçüncü bir boyutta oluşan bir yapı söz konusudur.

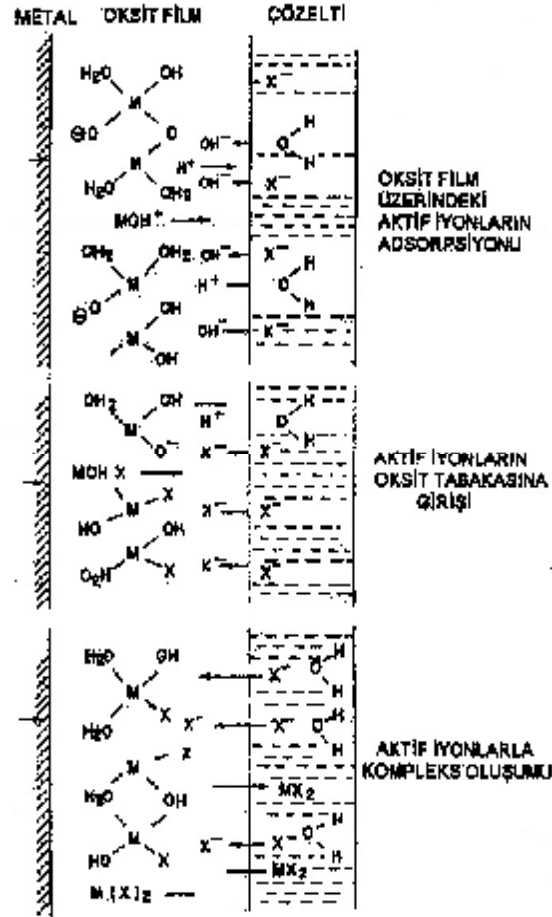


Şekil 1.4. Hidratlaşmış pasif filmin şematik görünümü (Bayol, 2005).

Hidratlaşmış pasif film $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ve yapısı şematik olarak Şekil 1.4 ' te gösterilmiştir. Çözeltide klorür gibi aktif bir iyonun bulunması halinde pasif film bölgesel olarak bozulur ve aşağıda şematik olarak gösterilen pasif filmin bozulması üç aşamada gerçekleşir (Şekil 1.5). Önce, aktif iyon, oksit yüzeyine adsorplanır, daha sonra oksit içine girer ve son aşamada aktif iyon ile oksit yapı kompleks oluşturur. pasif tabakanın bozulmaya başladığı potansiyelde, oksit katmanı tüm yüzeyde birden parçalanmaz. Bozulmaların başladığı noktalarda çukur oluşması gözlenir (Üneri 1998).

Pasif filmin bozulması sonucu enerji açığa çıkması film ve elektrolit ara yüzeyindeki yüzey gerilimine bağlıdır. Yüzey geriliminin düşmesi, klorür iyonlarının adsorpsiyonuna ve potansiyelin daha az soy potansiyellere kaymasına sebep

olmaktadır.



Şekil 1.5. Aktif iyonlar tarafından pasif filmin bozulmasının şematik görünümü.

1.6. Korozyon Hızının Belirlenmesi

Korozyon hızı çeşitli yöntemlerle belirlenebilir. Başlangıçta korozyon hızı yalnızca ağırlık kaybı yöntemi ile tayin edilmekteydi. Bu yöntemde korozyon hızı ölçülecek olan metal, korozif ortam içinde belli süre bekletilerek, bu süre içinde meydana gelen ağırlık kaybı tartılarak tayin edilmektedir. Sonuç birim yüzeyde ve birim zamanda meydana gelen kütle kaybı örneğin , (mdd = mg / dm².gün) olarak verilmektedir. Korozyon hızının tayininde günümüzde de kullanılmakta olan bu

yöntemin başlıca iki sakıncası vardır. Ağırlık kaybı yöntemi ile duyarlı bir korozyon hızı tayininde çok uzun bir zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Diğer taraftan elde edilen korozyon hızı değerleri o andaki korozyon hızını değil, başlangıçtan itibaren geçen uzun bir zaman diliminin ortalamasını vermektedir.

Daha sonraları korozyon hızının belirlenmesinde Galvanostatik ve Potansiyostatik yöntemler de kullanılmaya başlanmıştır. Galvanostatik yöntem biri üç elektrot, diğeri iki elektrot yöntemi olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır. Üç elektrot yönteminde biri çalışma elektrodu, biri yardımcı elektrot ve biri de referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunur. İncelenmekte olan elektroda inert bir yardımcı elektrot ile anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım uygulanır. Bu akım altında belli bir süre beklenerek elektrot potansiyeli referans elektroda karşı ölçülür. Daha sonra uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek elektrot potansiyeli yeniden ölçülür. İki elektrot yönteminde birbirinin aynı olan iki çalışma elektrotu kullanılır.

Potansiyostatik yöntemde ise, incelenen elektrotun potansiyeli bir potansiyostat yardımı ile belli bir değerde sabit tutularak bu potansiyele karşı gelen akım yoğunluğu ölçülür. Daha sonra bir potansiyelde ölçüm tekrarlanır. Potansiyostatın buradaki görevi uygulanan dış akımı ayarlayarak elektrot potansiyelinin ölçüm süresince sabit kalmasını sağlamaktır.

Son zamanlarda elektrokimyasal tekniklerin gelişmesi ile birlikte daha yaygın olarak Tafel ekstrapolasyonu, Polarizasyon direnci ve Alternatif akım ölçme yöntemleri kullanılmaktadır.

1.6.1 Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Korozyona uğrayan bir elektroda uygulanan dış potansiyel dengeden sapmayı sağlayan aşırı gerilimdir (η). Korozyon tepkimelerinde sadece aktivasyon denetiminin söz konusu olduğu Buttler-Volmer yaklaşımına göre, elektrotlar arasından akım (i) aşırı gerilim arasında aşağıdaki ilişki vardır (1.29),

$$i = i_o [e^{\alpha F \eta / RT} - e^{-(1-\alpha) F \eta / RT}], \quad (1.29)$$

Burada i_o yük değişim akım yoğunluğu, η , tersinir elektrot potansiyelinden sapma (aşırı gerilim), α , yük transfer katsayısıdır. Korozyon potansiyelinden itibaren η aşırı gerilim altında devreden geçen i akımı da,

$$i = i_{kor} [e^{\alpha F \eta / RT} - e^{-(1-\alpha) F \eta / RT}] \quad (1.30)$$

bağıntısı ile verilir. Burada i_{kor} korozyon akım yoğunluğu, η , potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan kısmını (aşırı gerilim) göstermektedir. Korozyon potansiyelinden itibaren yeterince yüksek anodik ya da katodik aşırı gerilimlerde, Tafel denklemi olarak bilinen,

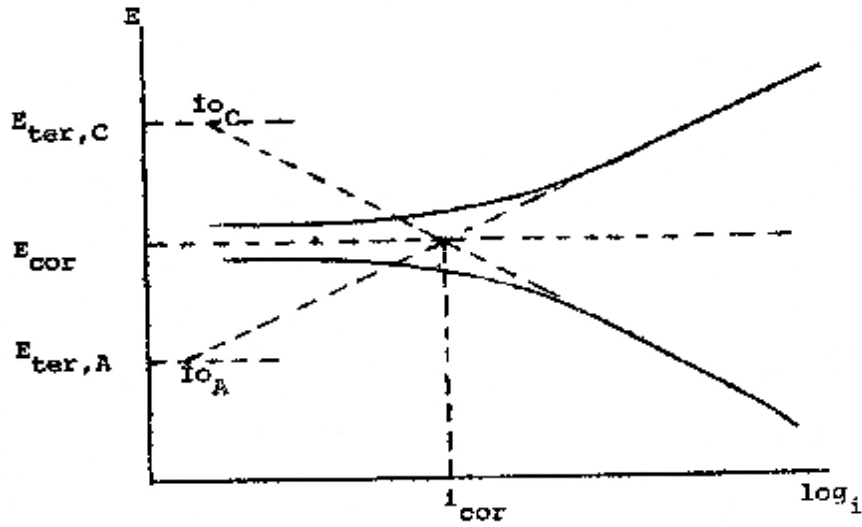
$$\eta = \pm a \mp b \log i \quad (1.31)$$

Bağıntısı uygulanabilir. Bu bağıntıya göre $\eta = 0$ iken $i = i_{kor}$ dur (Erbil, 2004).

Tafel denkleminde göre anodik potansiyel arttıkça akım yoğunluğunun sürekli artması gerekir. Ancak pasifleşen metallerde pasifleşme potansiyelinden sonra akım azalarak anodik akım pasiflik akımına ulaşır. Yani pasifleşme potansiyelinden sonra Tafel bağıntısı geçerliliğini yitirmektedir.

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım korozyon akımıdır (Şekil 1.6). Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40–50 mV sonra başlaması ve akımın 10 kat artmasına kadar sürmesi gerekir. Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu içindir. Korozyon potansiyeli dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın katkılarını içerir. Ancak pratikte tafel eğrileri şekilde görüldüğü kadar düzgün olmazlar. Bu nedenle en

uygun koşul araştırılır. Anodik ve katodik Tafel eğrilerinin her ikisi de birbirini korozyon potansiyelinde kestiğine göre, düzgün elde edilen bir tanesinin ekstrapolasyonu da yeterlidir. Eğrinin ekstrapolasyonu ile korozyon akımını eğri üzerinden okumak olanaklıdır.



Şekil 1.6. Korozyon hızının i_{kor} , belirlenmesi için anodik ve katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline E_{cor} , ekstrapolasyonu (Erbil, 1984).

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi; aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Sözü edilen son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir.

1.6.2. Polarizasyon Direnci Yöntemi

Korozyon hızının belirlenmesinde, laboratuvar ve dışarıda kolayca uygulanabilen, elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan, polarizasyon direnci yöntemi kullanılır. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

yöntemi, laboratuvar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde uygulamada bazı zorlukları vardır. Akım-potansiyel eğrilerinin çizimi için gerekli düzen kurulsa bile, eğrilerin çizimi sırasında büyük akım geçeceğinden işletme koşullarında doğrudan uygulanması sakıncalıdır. Polarizasyon direnci yönteminde çok küçük bir potansiyel aralığında ölçme yapılabileceği için geçen akım tesisi rahatsız etmeyeceğinden işletme koşullarında kolayca uygulanabilir

Polarizasyon eğrileri korozyon potansiyelinin ± 10 mV civarında, uygulanan dış akım yoğunluğu ve aşırı gerilim arasında lineer bir değişim gösterir. Korozyon potansiyeli yakınında oluşan polarizasyon eğrilerinin lineer bölgedeki eğimine $R_p = (\Delta E / \Delta i)$ polarizasyon direnci denir. Deneysel olarak tayin edilen bu direnç korozyon hızının hesaplanmasında kullanılabilir. Bu amaçla Stern ve Geary tarafından bulunan aşağıdaki denklem kullanılır.

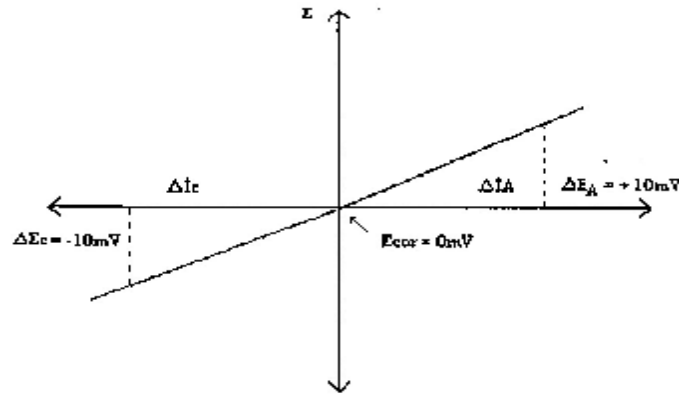
$$\Delta E / \Delta i = (1 / i_{kor}) [(b_a \cdot b_c) / 2.3(b_a + b_c)] \quad (1.32)$$

$$B = (b_a b_c) / 2.3(b_a + b_c) \quad (1.33)$$

$$R_p = (1 / i_{kor}) \cdot B \quad (1.34)$$

$$i_{kor} = B \cdot R_p^{-1} \quad (1.35)$$

Bu bağıntıda R_p polarizasyon direnci, B ise anodik (b_a) ve katodik (b_c) tafel eğimlerine bağlı bir sabittir. Δi ya da ΔE farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan akım ve potansiyeldir. Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir eğri örnek olarak Şekil 1.7 'de gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen bir akım –potansiyel eğrisi

Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi çok kolay bir yöntemdir. Deney elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Bir üreteçten değişken bir direnç yardımıyla, deney elektrodu ile karşı elektrot arasına belirli akımlar uygulanır ve her akım uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir. Korozyon potansiyeli sıfır noktası kabul edilerek 2 ya da 3 nokta daha belirlenirse (yaklaşık 10 mV aralığında) hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğimi hesaplanır. Aynı işlem hem anodik hem de katodik yönde uygulanır. Çizilen eğrinin eğimi polarizasyon direncidir. Bu nedenle iki yönde de aynı potansiyel aralığında çalışma zorunluluğu yoktur.

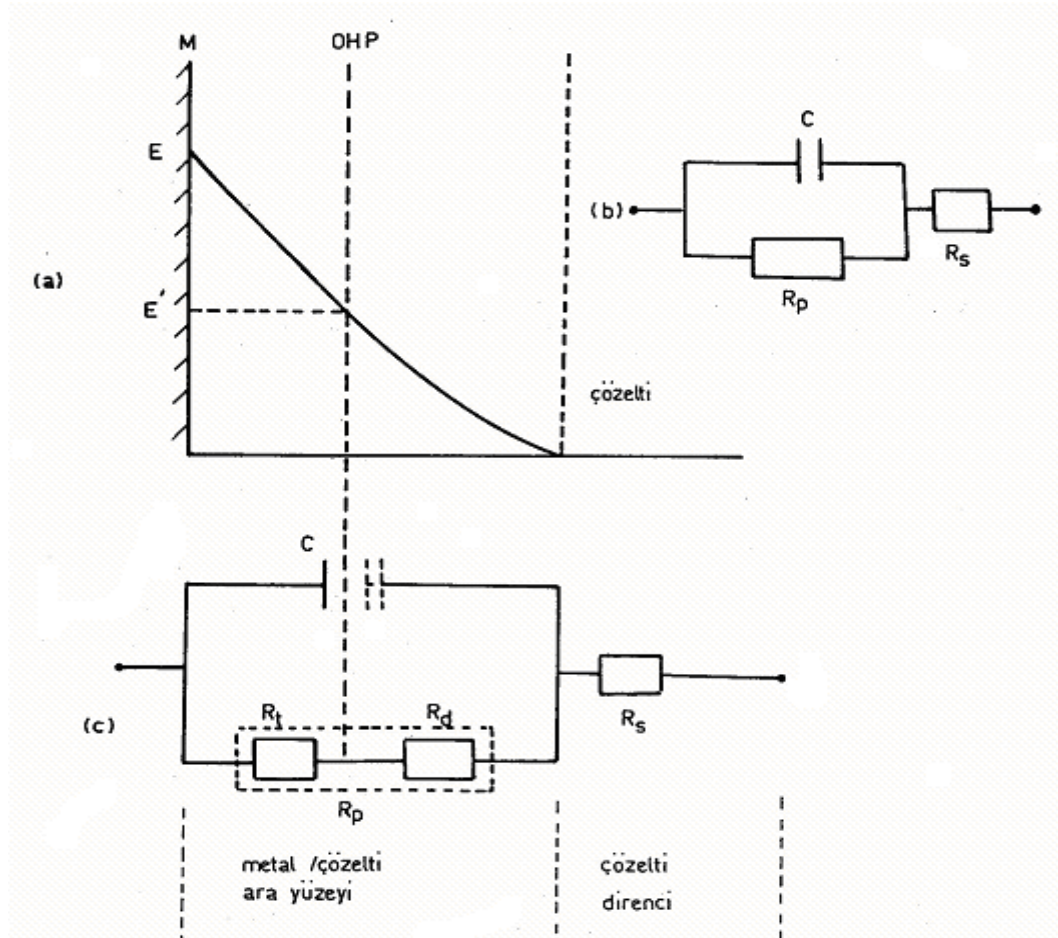
1.6.3. Alternatif Akım İmpedans Ölçme Yöntemi

Korozyon hızı belirleme yöntemlerinden birisi de elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan alternatif akım (AC) impedans tekniğidir. Yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Elektrot yüzeyine değişik frekans aralığında küçük genlikli, düşük frekanslı alternatif akım belli sürelerde uygulanmaktadır.

Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakanın kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak şekil 1.8b'deki elektronik eşdeğer devre verilmektedir. Şekil1.8b deki devreye göre toplam impedans (Z) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega CR_p} \quad (1.36)$$

(1.36) bağıntısında R_s çözelti direncini, ω alternatif akım frekansını ($\omega = 2\pi f$) göstermektedir ve $j = \sqrt{-1}$ dir.



M: Metal,

E: Metalin elektrolit içindeki potansiyeli,

E': Zeta potansiyeli,

OHP: Dış Helmholtz tabakası,

C: Çift tabakanın kapasite değeri,

R_t: Yük transfer direnci,

R_d: Difüz tabaka direnci,

R_p: polarizasyon direnci

Şekil 1.8. Metal/ çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı (a) ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları; kabul edilen genel şema (b), önerilen yeni şema (Erbil 1987).

(1.36) bağıntısının düzenlenmesi ile,

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega CR_p)^2} - j \frac{\omega CR_p^2}{1 + (\omega CR_p)^2} \quad (1.37)$$

(1.37) bağıntısı elde edilir. Bu bağıntının sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek impedans (Z'), son terim ise kompleks impedans (Z'') olarak tanımlanmaktadır. (1.37) bağıntısının sağ tarafındaki terimlerini;

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega CR_p)^2} \quad (1.38)$$

$$Z'' = \frac{\omega CR_p^2}{1 + (\omega CR_p)^2} \quad (1.39)$$

Olarak yazıp (1.38) ve (1.39) bağıntıları arasında ω yok edilirse yarım daire denklemi elde edilir,

$$\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (1.40)$$

(1.40) bağıntısının ifade ettiği geometrik şekil, Şekil 1.9 'da gösterilmiştir. Şekil 1.9 'dan kolayca görüleceği gibi (1.38) eşitliği yardımıyla;

$$R_s + R_p = \lim(Z') \quad (1.41)$$

$$\omega \rightarrow 0$$

$$R_s = \lim(Z') \quad (1.42)$$

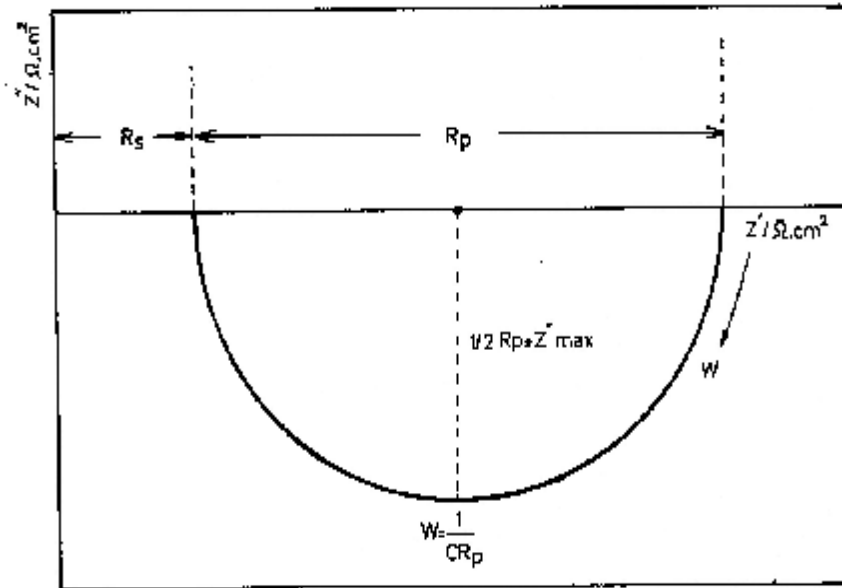
$$\omega \rightarrow \infty$$

Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde, ancak sistemin aktivasyon denetimli olması halinde polarizasyon direnci metal/çözelti ara yüzeyinde

gerçekleşen yük transfer direncine (R_t) karşılıktır. Diğer taraftan alternatif akım impedans yöntemiyle (1.38) ve (1.42) bağıntıları ve Şekil 1.9 yardımıyla elde edilen polarizasyon direncinin sadece yük transfer direncini ifade etmesi olanaksızdır. Şekil 1.8c 'de verilen eşdeğer devrede görüldüğü gibi A.C. yöntemi ile elde edilen R_p direnci iki bileşene ayrılmalıdır. Bu bileşenlerden biri metal/çözelti ara yüzeyinde yük transferi ile ilgili olan yük transfer direncidir (R_t). Diğer bileşen ise çift tabakanın difüz bölgesi ile ilgili olan difüz tabaka direncidir (R_d). Difüz tabakada yük transferi olmadığı bilinir ancak, iyon hareketlerine karşı R_d gibi bir direncin olacağı dikkate alınmalıdır. Buna göre toplam direnç yani polarizasyon direnci;

$$R_p = R_t + R_d \quad (1.43)$$

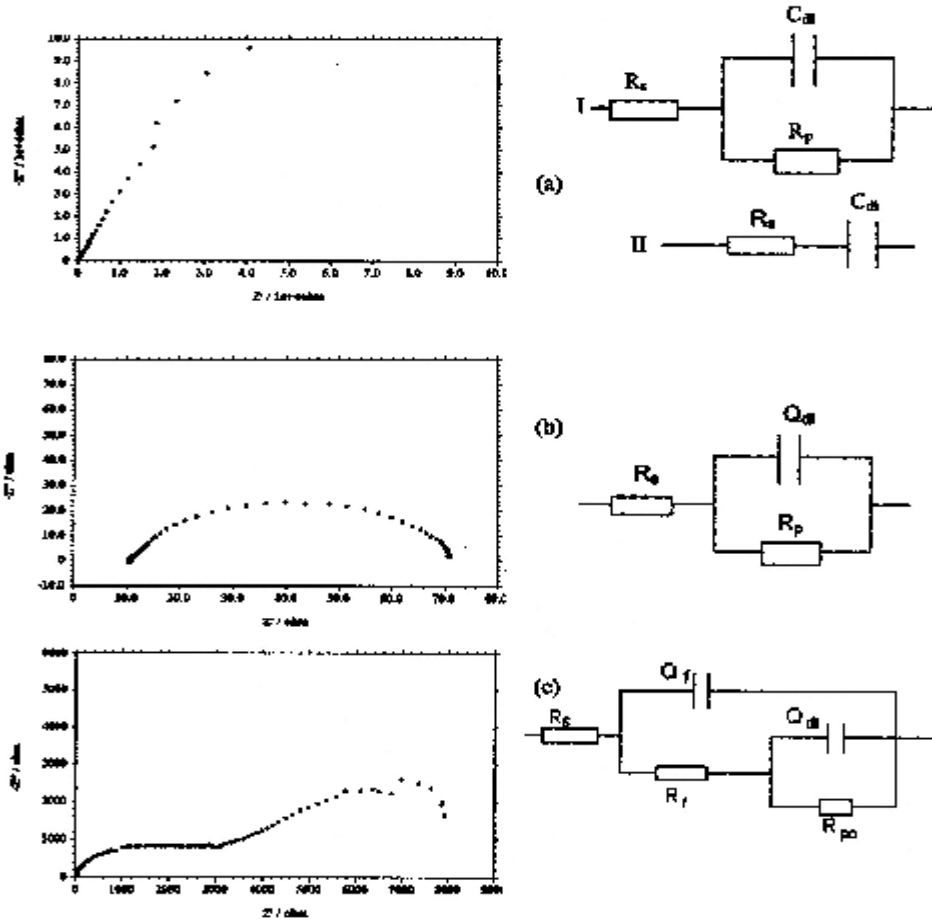
şeklinde olur.



Şekil 1.9. (1.40) bağıntısına göre çizilen şematik kompleks diyagram.

Alternatif akım impedans yönteminde kullanılan teknik elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) olarak da belirtilir. Elde edilen sonuçlar Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde gerçekleştirilir. Korozyon hızı belirlemek amacıyla yapılan ölçümler açık devre potansiyelinde yapılır. Genel olarak 5-10 mV genlik

uygulanır. Bu yöntem yardımıyla ticari metal (demir, paslanmaz çelik, bakır gibi) yüzeyine elektrokimyasal olarak sentezlenen iletken polimer kaplamaların korozyon performanslarının belirlenmesi ve elde edilen diyagramların yorumlanması ile ilgili son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmaktadır (Kousik ve ark., 2001; Patil ve ark., 2003; Tüken ve ark., 2007c, Yalçinkaya ve ark., 2008a).



Şekil 1.10. Kaplamasız Pt(a), MS(b) ve Zn (c) elektrotlara ait % 3.5 NaCl çözeltisinde 8 saat sonunda elde edilen Nyquist diyagramları ve bu diyagramlardan elde edilen elektriksel eşdeğer devreler (Tüken ve ark., 2007a).

Elde edilen diyagramların yorumlanması oldukça karmaşık ve zordur. Yorumlamalar elde edilen standart kaplamasız elektrotların diyagramları ile kıyaslanıp çizilen eşdeğer elektriksel devrelerle yapılmaktadır. Örnek olarak Şekil

1.10’ da platin (Pt), kaplamasız yumuşak çelik (MS) ve çinko elektroda ait Nyquist diyagramları ve önerilen eşdeğer devreler verilmektedir (Tüken ve ark., 2007a). Şekil 1.10a ‘da verilen platin elektroda ait Nyquist diyagramında ideal kapasitöre yakın bir davranış görülmektedir.

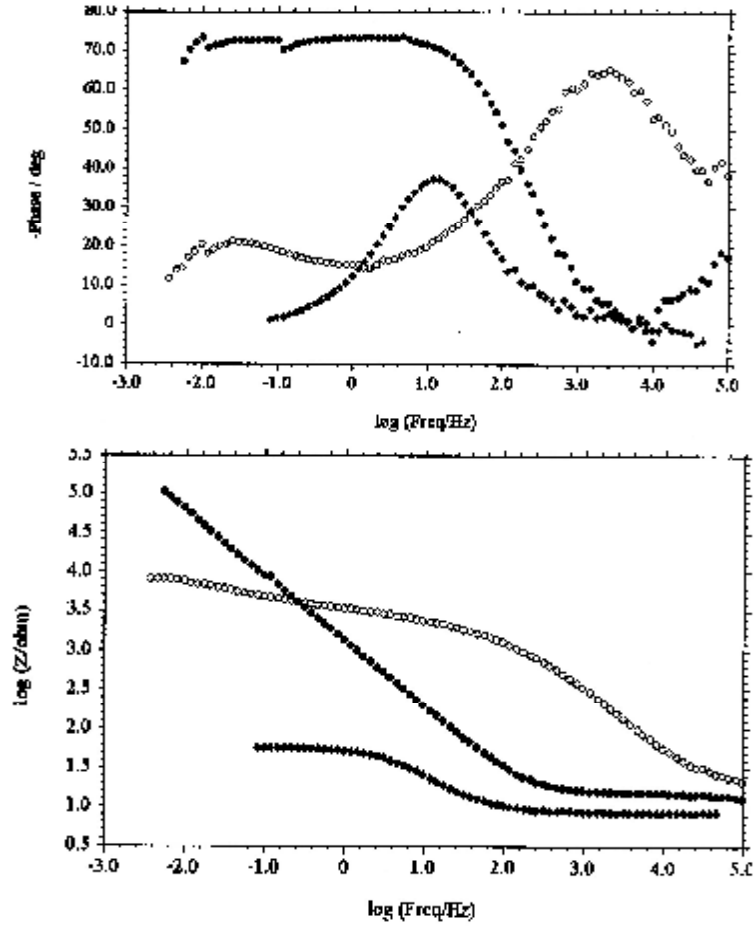
Ayrıca bütün frekans bölgelerinde kapasitif etkinin baskın olduğu görülmektedir. Önerilen elektriksel eşdeğer devre modeline göre, R_s çözelti direncini ve C_{dl} metal çözelti ara yüzeyinde elektriksel çift tabaka kapasitansını ifade etmektedir. R_p Metalin korozyonuna karşı toplam direnci ifade etmekte ve yük transfer direnci (R_t) ile difüz tabaka direncini (R_d) içermektedir.

Bode diyagramları Şekil 1,11’de verilen örnekte olduğu gibi logf- θ ve logf-logZ şeklinde verilir. logf- θ diyagramlarından θ (faz açısı) belirlenir. Bu değer ideal kapasitörde 90 ‘dır. Bir sistemin θ değerinin bu değere yakın olması yüzeyin korozyona karşı son derece dirençli olduğunu gösterir. logf-logZ şeklinde çizilen bode diyagramlarından ekstrapolasyon yöntemi ile R_p direnci belirlenir. Diyagramlardan ayırtılabiliyorsa, R_{po} ve R_f dirençlerinin de belirlemek mümkün olmaktadır. Bu şekilde korozyon hızı hakkında yorum yapmak son derece daha kolay olmaktadır. Şekil 1.11’ de verilen Pt elektroda ait logf-logZ diyagramında görüldüğü üzere diyagramdaki doğrusal çizginin eğimi yaklaşık olarak kapasitörde olduğu gibi -1 civarındadır. Ölçülen toplam impedans değeri Z frekans ile ters orantılıdır,

$$C = \frac{1}{(2\pi fZ)} \quad (1.44)$$

Şeklinde ifade edilebilir.

Şekil 1.12’de Kaplamasız MS elektrot için örnek olarak verilen Nyquist diyagramı incelendiğinde görülen elipsin çapı 60 ohm’dur. Bu da polarizasyon direncine R_p eşittir. Polarizasyon direnci de yük transfer direnci R_{ct} ve difüz tabaka direnci R_d değerlerini içerir.



Şekil 1.11. Kaplamasız Pt(●), MS(◆) ve Zn (o) elektrotlara ait % 3.5 NaCl çözeltisinde 8 saat sonunda elde edilen Bode diyagramları (Tüken ve ark., 2007).

Yumuşak çelik elektrot için çift tabaka kapasitör davranışlarından büyük ölçüde sapma gösterir. Bundan dolayı C_{dl} kapasitansı yerine diferansiyel kapasitans Q_{dl} kullanmak daha uygun olur. Diferansiyel kapasitans için impedans değeri (1.45) bağıntısı şeklinde gösterilir.

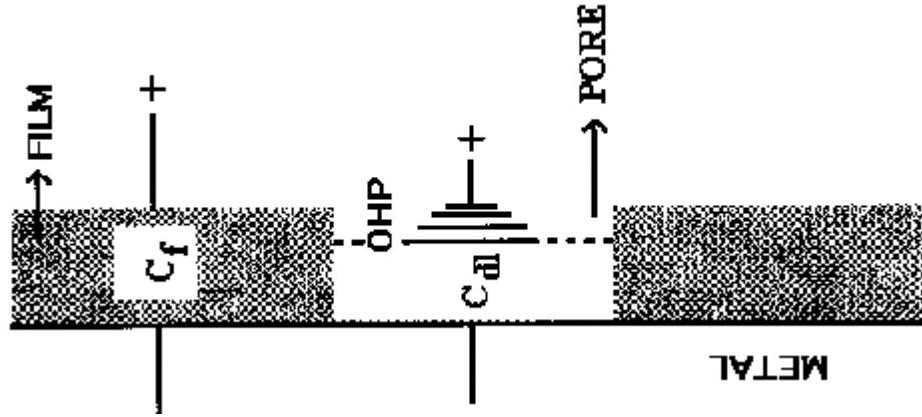
$$Q = \frac{(j\omega)^{-n}}{C} \quad (1.45)$$

Genellikle MS elektroda ait logf-logZ diyagramlarında şekil 1.11’de verilen örnek

diyagramda görüldüğü gibi yüksek ve düşük frekans bölgesinde iki yatay çizgi görülür. Bunlar $\log Z$ ekseninde R_s ve $R_s + R_p$ değerlerini verir. Genellikle kaplamasız MS elektrot için klorürlü ortamda şekil 1.10b de verilen eşdeğer devre kullanılarak yorum yapılabilir. Şekil 1.11' de verilen MS elektrot için $\log f - \theta$ diyagramında da görüldüğü gibi faz açısı θ 'nın değeri 10 Hz civarında en yüksek tepe noktasında 40'tan küçük bir değer olup azalarak 0 değerine düşer.

Bir sistemde Korozyon sırasında oluşan korozyon ürünleri yüzeyde kararlı ve koruyucu bir film oluşturuyorsa, demirden farklı olarak Nyquist diyagramlarında elips şeklinde iki farklı bölge gözlenmektedir. Birinci bölge (yüksek frekans bölgesi) por direncine R_{po} karşılık gelmektedir. Bu direnç filmin porları içinde meydana gelen elektrokimyasal tepkimelerle ve difüzyonla ilişkilidir. R_{ct} ve R_d dirençlerinin toplamına eşittir. İkinci bölge (düşük frekans bölgesi) yüzeydeki pasif filmin direnci R_f ile ilgilidir.

Şekil 1.12 te metal/film/çözelti ara yüzeyi şematik olarak gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi korozyon açık porlarda (gözeneklerde) meydana gelmektedir. İletken polimer filmleri poroz (gözenekli) bir yapıya sahip olduklarından metal yüzeyine kaplanmış polimer filminin korozyon performansı poroz yapısıyla son derece ilişkilidir. İletken polimer ile kaplanmış metal, korozyon çözeltisine daldırıldığı anda suyun yardımı ile korozif iyonlar açık porlardan difüzlenererek Şekil 1.12'de görüldüğü gibi metal/çözelti arayüzeyinde metalin korozyonunu başlatır. Açık porlar var olduğu sürece korozyon devam eder. Ancak iletken polimer kaplamalar redoks özelliği gösterdiğinden anodik koruma özelliği sağlayarak zamanla kararlı oksit filimleri oluşturur. Bu olay açık porları tıkadığı ölçüde korozyon hızı zamanla yavaşlar. Polimer kaplı demir elektrodun EIS sonuçları ve Şekil 1.11' de verilen çinko elektrodun Nyquist diyagramı ile kıyaslanacak olursa daha karmaşık olmasına rağmen benzerlik gösterir.



Şekil 1.12 Metal/film/çözelti ara yüzeyinin şematik gösterimi (Tüken ve ark., 2007a).

Şekil 1.11' te çinkoya ait logf-logZ diyagramında R_{po} ve R_f olmak üzere orta ve düşük frekansta iki farklı bölgenin ayrıldığı açıkça görülmektedir. R_{po} por direnci, yük transfer direnci R_{ct} ve difüz tabaka direnci R_d 'nin toplamına eşittir. R_f direnci ise yüzeyde bulunan oksit filminin direncidir. Sistemin toplam direnci R_p ise, R_{po} ve R_f dirençlerinin toplamıdır

EIS sonuçlarından yararlanılarak bulunan R_p değerleri (1.33) bağıntısında (Stern-Geary eşitliği) yerine konularak korozyon hızı hesaplanır. Bu bağıntıda B değeri $[(\beta a \cdot \beta c) / ((\beta a + \beta c) \times 2.303)]$ literatürde kaplamasız demir elektrotlar için 0.026 V olup, kaplı elektrotlar için 0.052 V değerindedir (Tüken ve ark., 2007a).

1.7. Korozyonun Önlenmesi Teknikleri

1.7.1. Malzeme Seçimi

Korozyonu önlemenin genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Malzeme seçimi, malzemenin kullanılacağı tesisin amacı, bulunduğu coğrafi koşullar, çalışma koşullarının kimyasal ve fiziksel yapısı, çalışma sıcaklığı, çalışma basıncı, hammaddeden ürüne kadar her aşamada malzemenin

temas edebileceği ara ürünler v.b. dikkate alınarak uzun bir planlama ve araştırma sonucu seçilmelidir. İşletme koşullarında tek tür malzemenin kullanımı genelde pek ekonomik olmadığı için, kullanılabilecek değişik malzemelerin birbirine göre yapısal ve galvanik farklılıkları da çok önemlidir.

Malzeme seçerken kullanılması olası her malzeme için nelerin, hangi koşullarda korozi olabileceği araştırılmalıdır. Bu araştırma, yukarıda değinilen hammaddeden ürüne kadar her aşamada malzemenin olası davranışlarına ışık tutacaktır. Birden çok malzemenin kullanımı söz konusu olduğundan seçimin sistematik yapılması gerekir.

Ön elemelerden geçen ve kullanılabileceği anlaşılan malzemeler mutlaka test edilmelidir. Test edilecek koşullar, pilot tesisler yardımıyla ve gerçek çalışma koşullarına çok yakın koşullar olarak hazırlanmalıdır. Laboratuvar koşullarının büyük yanılgılara neden olabileceği unutulmamalıdır. Ancak, laboratuvar koşulları yol gösterici olacaktır. Bu nedenle, literatür verileri (diyagramlar, monogramlar, çizelgeler v.b.) ışığında ön elemesi yapılan malzemelerin gerçek koşullara çok yakın koşullarda test edilmesi risk faktörünü azaltacaktır. Seçilecek malzemenin ekonomik değeri de çok önemlidir. Elde edilecek ürünün değerini aşan bir malzemenin kullanılması anlamsızdır. Malzeme seçiminde kısa yoldan sonuca gitmek yerine, her aşamada bir önceki aşamanın göz önüne alınması ve her türlü veri ve bilginin değerlendirilmesi gerekir (Erbil, 1984).

1.7.2. İnhibitörler

İnhibitör, bir korozi ortamına az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan ya da önleyen maddelere verilen genel addır. İnhibitörler, etkidikleri elektrokimyasal tepkime türüne göre Evans tarafından üç gruba ayrılmıştır. Toplam korozyon tepkimesinin anodik dalını yavaşlatan inhibitörler “anodik inhibitörler” katodik dalını yavaşlatanlar “katodik inhibitörler”, her iki dalı birlikte yavaşlatanlar “karma inhibitörler” olarak adlandırılmıştır. Bir inhibitör sadece anodik tepkimeyi önliyorsa ya anot yüzeyine adsorplanan pozitif yüklü iyonlar nedeni ile metal iyonlarının çözeltiye geçişi

zorlaşmakta ya da elektrotun pasifleşmesi sonucu korozyon tepkimesinin süreceği aktif alan azalmaktadır (Erbil, 1980). Anodik inhibitörlerin tersine katodik inhibitörler metal yüzeyini kısmen pasifleştirme gibi bir özelliğe sahip değildirler. Katodik inhibitörler, oksijen iyonlaşması, oksijenin katoda difüzyonu ve hidrojen iyonlarının indirgenmesi gibi katodik tepkimelerin basamaklarının ilerleme hızını yavaşlatarak korozyon hızını yavaşlatırlar. Karma inhibitörlerin etkilerini, ölçülen potansiyele göre tahmin etmek zordur. İnhibitörün ortamda bulunmadığı (i_1) ve ortamda bulunduğu (i_2) koşullarda saptanan korozyon akımları arasındaki farktan etkinlikleri saptanır. Çoğu zaman korozyon potansiyelleri fazla değişmez. Sistemin özelliklerine göre, anodik ya da katodik inhibitörlerin de karma inhibitör gibi davranması olanaklıdır. İnhibitörler ayrıca organik inhibitörler ve inorganik inhibitörler olarak da adlandırılabilir ama bu sınıflandırma keyfidir. İnorganik ve organik inhibitörlerin etki mekanizmaları birbirinden oldukça farklıdır. İnorganik inhibitörler çoğunlukla nötr elektrolitler içinde kullanılır ve anodik tepkime üzerinde etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar. Organik inhibitörler asit elektrolitler içinde kullanılır. Metal yüzeyinde oluşturdukları adsorpsiyon tabakası fazla kararlı olmaz ve etki mekanizmaları moleküler yapıları nedeniyle çok farklıdır (Erbil 1988).

1.7.3.Dizayn

Bir yapının tasarımı çoğu kez yapım için seçilen gereç ölçüsünde önemli olmaktadır. Tasarımda mekanik dayanım gereksinimi yanında korozyona karşı dayanım da düşünülmelidir. Bütün durumlarda bir bileşenin mekanik tasarımı malzemenin yapısına dayanmalıdır. Malzeme seçiminden sonra kurulacak tesis için yapılacak tasarım en azından malzeme seçimi kadar önemlidir. Birden çok malzemenin kullanılması kaçınılmaz olan sistemlerde bir malzeme hemen yanındaki diğer malzeme için tehlikeli olmamalıdır. Yani galvanik eşleme oluşumu önlenmelidir. Bunu için ya bağlantıları izole contalarla ayırmak ya da galvanik davranışları birbirine çok yakın malzemeleri yan yana kullanmak gerekir. Bağlantılar kaynak çürümesine, aralık korozyonuna v.b. ortam hazırlayacak biçimde

olmamalıdır. Gerek bağlantılar ve gerekse sistemin genel geometrisi, sistem üzerinde her türlü birikintinin oluşmasına olanak tanımamalıdır. Üst kısımda su birikintisi oluşması, dipte (özellikle kazanlarda) tam boşalmanın sağlanmaması ve elektriksel koruma uygulanacak sistemlerde potansiyelin homojen dağılmaması korozyon için risk faktörleridir ve tasarım aşamasında bunlar göz önünde bulundurulmalıdır.

Korozyonu en aza indirebilmek için bir işletme daha yokken başlayan ve planlaması buna göre yapılan malzeme seçiminin ve işletme sistemlerinin kuruluşu aşamasında sürdürülen tasarım uygunluğunun sistemde olabilecek korozyon sorunlarını azaltma yönünde büyük etkisi olacaktır, ancak korozyonun artık önlendiği gibi bir yanılgıya düşülmemelidir. Asıl önlemler bundan sonra alınacaktır. Buraya kadar yapılanlar bundan sonrasını bir miktar kolaylaştırmak içindir. Korozyon 'metal/ortam' ara yüzeyinde yürüyen bir olay olduğu için alınabilecek önlemleri de bu ara yüzey ve çevresinde yoğunlaştırmak gerekir. Uygun metal seçimi (tasarımla birlikte) ara yüzeyin metal tarafını kısmen kontrol altına alır. Metal ile ortamın ilişkisini kesmek ise korozyonu tamamen kontrol altına almak demektir. Metalin ortamla ilişkisini kesmek %100 sağlanamaz, ancak sağlanabildiği ölçüde korozyon azalır (Erbil, 1984).

1.7.4 Kaplama

Metalin yüzeyini kaplayarak korozif ortamla bağlantısını kesmek, korozyondan koruma uygulamalarının en yaygın olanlarından biridir. Kaplamalar organik boyalarla veya metalik boyalarla olabilir. Kaplamanın iyi yapılabilmesi için kaplama yapılacak metalin yüzeyinin temiz ve kuru olması gerekir. Kaplama iyi yapılmasa, yani yüzeyde kaplanmamış metal kısımlar bulunursa kaplanmamış yüzeylerde korozyon hızlanır ve kaplanmamış halinden daha hızlı korozyon devam eder. Kaplama yapılacak metale uygun bir kaplama maddesi seçilmesi gerekir. Organik kaplamalar metal yüzeyinin kapatılmasında en çok uygulanan kaplamalardır. Organik kaplamalar çeşitli boyalar, laklar, polimer maddeler kullanılarak yapılabilir.

Organik boyalardan başka metalin yüzeyini kaplamada polivinilklorür (PVC),

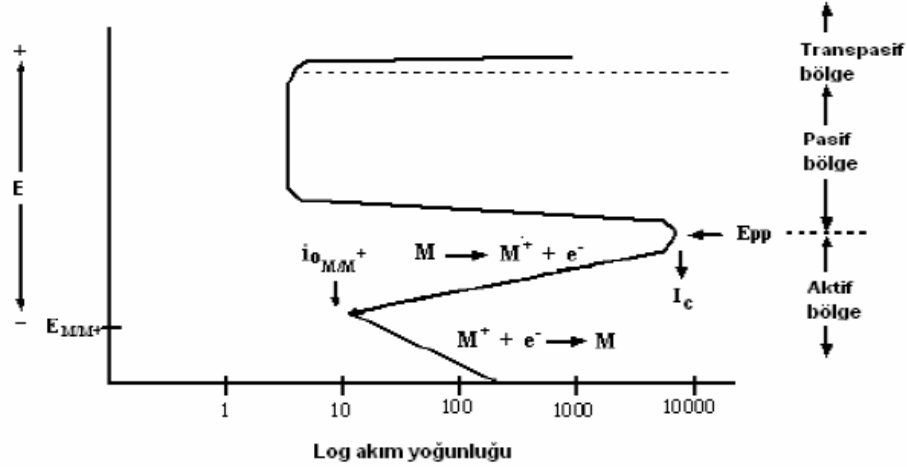
politetrafloretilen (teflon), epoksi reçineler gibi polimer malzemeler kullanılmaktadır. Metalik kaplamalarda, kaplama metali kaplanacak malzemeden daha soy ise bu tür kaplama katodik kaplamadır. Kaplamanın çok sıkı olması ve yüzeyin iyi kapanması gerekir. Çelik üzerine elektrolitik Ni kaplama katodik kaplamalar için çok iyi bir örnektir. Kaplama metali kaplanacak malzemeden daha az soy ise kaplama anodik kaplamadır. Kaplama metali kurban anot gibi etki etkir. Bu tür kaplamalarda yüzeyin kapatıcı olması şart değildir. İnorganik metalik olmayan kaplamalarda yüzey camsı maddelerle kaplanabilir veya yüzey uygun bir oksitle kaplanarak korozyona karşı bir koruma sağlanabilir.

Metalik kaplamalar (Zn ile), inorganik kaplamalar (emaye), kimyasal dönüşüm ile kaplama (kromatlar vb. kullanılarak), son yıllarda iletken polimer kaplamalar.

Son yıllarda elektrokimyasal yöntemle metal yüzeyine kaplanan iletken polimerlerin korozyonu önlemeye yönelik etkinlikleri konusunda çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda iletken polimer kaplamanın bariyer etkisi yanında anodik koruma sağladığı belirlenmiştir (Nguyen ve ark., 2001, Tüken ve ark., 2007c; Yalçinkaya ve ark., 2008a). Bu polimerlerin etkinliğinin artırılması konusunda çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu konuyla ilgili geniş bilgi iletken polimerlerin kullanım alanları kısmında verilecektir.

1.7.5 Anodik Koruma

Anodik koruma, metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızının azaltılması yöntemidir. Bu yöntemin uygulanabilmesi metalin pasifleşmesi ile bağlantılıdır. Pasiflik bölgesinde uygulanan potansiyel, metalin daha fazla aşınmasını önler. Metal başlangıçta bir miktar çözünerek yüzeyini kapatır ve pasif bir tabaka oluşturur. Uygulanan anodik pasif potansiyelde, oluşan pasif tabakanın sürekliliği sağlanır. Bu yöntemle çalışılırken koşulların çok iyi araştırılması gerekmektedir. Yapılacak bir hata korozyonu daha da hızlandırabilir.



Şekil 1.13 Pasifleşme özelliği gösteren bir metalin anodik polarizasyon eğrisi.

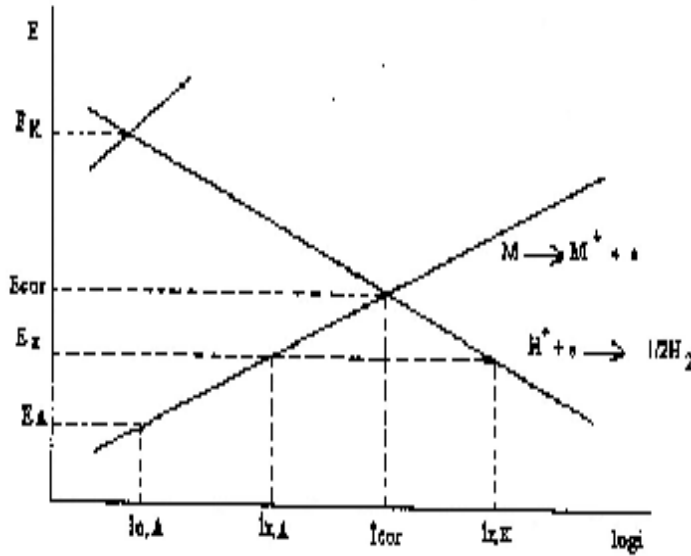
Anodik yükseltgenme sonucu metal yüzeyine kazandırılan özellikten dolayı, pasiflik en önemli elektrokimyasal olaylardan biridir. iyon haline gelen metal yüzeyden uzaklaşıp çözelti içine karışmak yerine, daha yüzeyde iken oksijenle birleşerek yüzeyde çökerse, metal ile ortam arasındaki bağlantıyı keseceğinden korozyonun daha fazla sürmesini önler ve bu olaya "pasiflik" denir. Metal oksitler halinde, yüzeyde oluşan film tabakası çeşitli kalınlıklarda ve çeşitli gözeneklerde olabilir. Poröz yapılı oksitlerin koruyuculuğu çok olmadığından, yüzeyinde poröz oksit oluşan metal pasifleşmiş sayılmaz. Porozitesi en az olan koruyucu ve oldukça kalın (görülebilir) oksit tabakaları ya da metal yüzeyinde oksijen adsorpsiyonundan ibaret olan çok ince oksit tabakaları metale büyük korozyon direnci kazandırır.

Pasifleşen her metal için, pasiflik her zaman kararlı olmaz. Bu nedenle pasifliği "kararlı" ya da "kararlı olmayan" pasiflik diye düşünmek gerekir. Örneğin alüminyumun pasifliğini sağlayan $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (hidrogillet) kimyasal maddelerde kolay çözülmez ve anodik ya da katodik akım uygulamasıyla indirgenemez. Bu nedenle kararlı bir oksittir. Yüzeyi son derece sıkı kapatarak korozyonu önler ve alüminyumun pasifliği kararlı bir pasifliktir. Bunun yanında, kimyasal maddelerden ve uygulanan dış akımdan kolayca etkilenen oksitlerin oluşturduğu pasiflik hiçbir zaman kararlı olmaz. Demirin derişik HNO_3 'de pasifleşmesi ve seyreltik HNO_3 'de pasifliğin kolayca bozulması buna örnek olabilir.

1.7.6 Katodik Koruma

Katodik koruma, metalin potansiyelini katodik yönde değiştirerek çözünmesini önleyen bir uygulamadır. Durumu kısa olarak özetleyebilmek için Şekil. 1.14'te verilen Evans diyagramını ele alalım.

Şekil 1.14 'te gösterilen diyagrama göre korozyona uğrayan M metali $M \leftrightarrow M^+ + e^-$ tepkimesine göre çözünürken, katotta H^+ iyonlarının indirgendiği varsayılmıştır. E_K , katodik tepkimenin, E_A 'da anodik tepkimenin denge potansiyelidir. E_{kor} , korozyon potansiyeli olup, bu potansiyelde metalin korozyon hızı i_{kor} dur.



Şekil 1.14. Korozyon sistemini gösteren Evans Diyagramı.

Korozyon potansiyeli olarak tanımlanan ve sistemin karma potansiyelini temsil eden E_{kor} değeri bir dış etki ile aşağı doğru çekilirse, metalin çözünme hızı da küçülür. Örneğin E_{kor} değeri E_x 'e getirildiğinde, metalin çözünme hızı da $i_{x,A}$ olup bu potansiyelde katodik tepkime hızı $i_{x,K}$ büyüklüğündedir. $i_{x,A}$ ve $i_{x,K}$ arasındaki fark bir dış kaynaktan sağlanır. Metallerin korozyona karşı katodik olarak korunmalarını

sağlamak üzere uygulanan “katodik koruma potansiyeli” iki yoldan sağlanır:

- 1) Bir dış enerji kaynağından potansiyel uygulayarak katodik koruma. Bu amaçla bir elektroliz devresi kurulur. Devrede korunacak metal katot olacak şekilde bağlantı yapılır. Anot olarak dayanıklı bir metal ya da alaşım seçilir. Değişken bir direnç aracılığı ile belirli bir miktar akım uygulayarak potansiyelin koruma potansiyeline gelmesi ve potansiyelin orada kalması sağlanır.
- 2) Kurban Anot ile katodik koruma: korunacak metalden daha aktif olan bir başka metal ya da alaşım, korunacak metale bağlanır. Aktif metal, çiftin anodu olacağından korunacak metal olur ve korozyona karşı korunmuş olur (Erbil, 1984).

1.8. Polimer Kimyası:

1.8.1.Tarihsel Gelişim

Sentetik polimerler bulunmadan önce, doğal kauçuk, selüloz, nişasta, vb. gibi doğal polimerik maddeler endüstride kullanılmaktaydı. Doğal polimerlerin kullanımı, çok eski tarihlere kadar uzanır. Güney Amerika toplumlarından olan Aztekler’ in, esnek nesnelerin ve su geçirmez kumaşların yapımında doğal kauçuğu kullandıkları bilinmektedir. Doğal polimerlerin endüstriyel kullanımında ortaya çıkan problemlerin başında hammaddenin işlenmesindeki zorluklar ve ürünlerin mekanik, fiziksel özelliklerinin yetersiz olması sayılabilir. Bu ve diğer dezavantajları nedeniyle doğal polimerler, yerlerini tarihsel gelişim içinde yarı-sentetik ve sentetik polimerlere bırakmışlardır. 1868 yılında Amerika’da J. W. Hyatt, pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor (kâfuru) ile etkileştirerek, plastik teknolojisinin ilk ürünü olan bu yarı-sentetik polimeri hazırlamıştır. Bütün bu buluşlar polimerlerin yapıları hakkında kesin bilgiler olmadan yapılmıştır.

Hafif ve kolay işlenebilen, korozyona karşı dayanıklı, elektrik ve ısıyı iyi yalıtan, iyi bir yüzey kalitesine ve görünüşüne sahip polimerler, kauçuk yataktan (poliuretan), yer karolarına (polivinilklorür), tükenmez kalem ve diş fırçalarına

(polisitiren) 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.

Polimerlerin gelişim tarihçesindeki önemli sentezler kronolojik olarak Çizelge 1.1.’de sunulmuştur.

Çizelge 1.1. Polimerlerin kronolojik gelişimi

Yıl	Materyal ve Çalışmacı
1880’den önce	Pamuk, keten, yün ve ipek lifleri; deri ve selülozik kâğıt; doğal kauçuk
1839	Kauçuğun vulkanizasyonu (<i>C. Goodyear</i>)
1846	Selülozun nitrolanması Selüloid (<i>Schönbein</i>)
1851	Ebonit (sert kauçuk) (<i>N. Goodyear</i>)
1868	Selüloid (<i>Hyatt</i>)
1889	Selülozik liflerin rejenerasyonu (<i>Chardonnet</i>)
1892	Viskoz suni ipek lifler (<i>Cross, Bevan, Beadle</i>)
1907	Fenol-Formaldehit reçineleri (bakalit) (<i>Baekland</i>)
1907	Selüloz asetat lifleri (bez cilası) (<i>Doerfingher</i>)
1908	Selüloz asetat fotoğraf filmi
1924	Selüloz asetat lifleri
1926	Alkid poliestere (<i>Kienle</i>)
1927	Poli(vinil klorür) (PVC) duvar kağıdı
1929	Polisülfid sentetik elastomerler (<i>Patrick</i>)

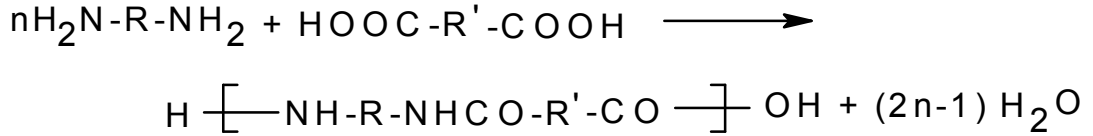
Çizelge 1.1. Polimerlerin kronolojik gelişimi

Yıl	Materyal ve Çalışmacı
1929	Üre- formaldehid reçineleri
1931	Neopren
1931	Poli(metilmetakrilat) (PMMA) plastikleri
1936	Poli (vinil asetat)
1936	Poli(vinil bütinal), kırılmaz bardak
1937	Polistiren
1938	Naylon –66 lifleri (<i>Carothers</i>)
1939	Melamin- formaldehid reçineleri
1940	İzobütilen –İzopren elastomeri (<i>Sparks ve Thomas</i>)
1941	Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)
1942	Doymamış poliestерler (<i>Ellis ve Rust</i>)
1943	Fluorokarbon reçineleri (Teflon) (<i>Plunkett</i>)
1943	Silikon
1943	Poliüretan (<i>Baeyer</i>)
1947	Epoksi reçineleri
1948	Akrilonitril – Bütadien – Stiren Kopolimer (ABS)
1950	Poliester lifleri (<i>Whinfield ve Dickson</i>)
1956	Polioksimetilen (asetaller)
1957	Polipropilen
1959	Cis-polibütadien ve cis-poliizopren elastomerleri
1960	Etilen- propilen kopolimer elastomerleri
1962	Poliimid reçineleri
1965	Stiren – bütadien blok kopolimeri
1970	Poli (etilen tereftalat) (PET)
1971	Polifenilen sülfid
1977	Srakawa, MacDiarmid ve Hegeer'in iletken poliasetileni sentezlemeleri (2000 yılı Nobel Ödülü)

1.8.2. Polimerizasyon Tepkimeleri

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

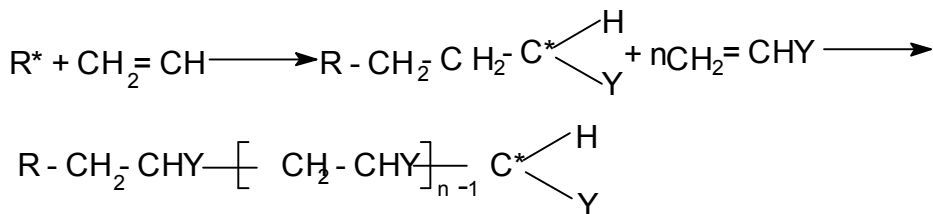
Kondensasyon polimerleri Su, CO₂, HCl gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla çok fonksiyonlu grup içeren monomerlerden oluşurlar. Örneğin poliamidler, tepkimeye giren diamin ve diasitlerden su ayrılmasıyla aşağıdaki tepkimeye göre oluşurlar:



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

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

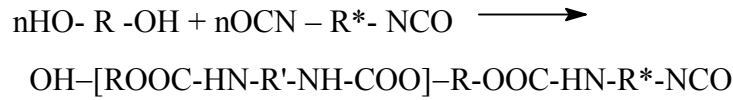
Yinelenen birimin kaba formülü, monomerin kaba formülünün aynısıdır. Vinil monomerlerden oluşan polimerler, katılma polimerlerine örnek olarak verilebilir Bu tepkimenin oluşabilmesi için aktif bir merkeze (**R***) ihtiyaç vardır. Bu aktif merkez serbest bir radikal, katyon ya da anyon olabilir.



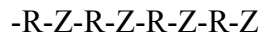
Burada Y; hidrojen, alkil, aril, nitril, ester, asit, keton, eter, halojen gibi bir grup ya da bir atom olabilir. Bu katılma tepkimesinin durması, ya etkin merkezin yok olması

ya da başka bir zincire aktarılması ile olur.

Polimer kimyası üzerine yapılan yeni çalışmalar, **CAROTIHERS tarafından** yapılan sınıflandırmanın yetersiz olduğunu ortaya koymuştur. Örneğin poliüretanlar, diizosiyonatlar ve diollerden sentezlenirken hiçbir küçük molekül ayrılmaz. Bu nedenle bileşimlerinin monomerlerle aynı olması nedeniyle **CAROTHER** 'in özgün sınıflandırmasına göre, katılma polimerleri olarak sınıflandırılması gerekirdi. Oysa poliüretanların sentezinin, tepkimelerin kinetik özellikleri göz önüne alındığında, katılma polimerlerinden çok kondensasyon polimerlerinin kinetik özelliklerini gösterdiği belirlenmiştir (Çolak, 1984).



FLORY bazı katılma polimerlerinin ve poliüretanların sınıflandırılmasında görülen bu tür hataları ortadan kaldırmak için polimerleri, polimer zincirlerinde bulunan grupların yapısını göz önüne alarak sınıflandırmıştır. **FLORY**'nin yaptığı sınıflandırmaya göre; Zincir iskeletinde (ester, amid, eter gibi) bir fonksiyonel grup 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.

Polimerlerin yapısına ve bileşimine göre yapılan sınıflandırmaya ek olarak, **FLORY** polimerlerin oluşumları arasındaki farklara dayanarak, polimerleri **basamaklı** ve **zincir (katılma)** polimerleri olarak sınıflandırmıştır. Bu iki polimerleşmenin özellikleri birbirinden farklıdır.

Basamaklı polimerler 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.

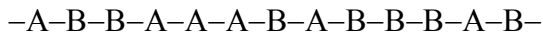
1.8.3. Kopolimerler ve Türleri

Genel olarak, kimyasal bileşimi farklı iki monomerin birlikte polimerleşmesine kopolimerleşme, elde edilen polimere ise kopolimer denir.

Kopolimer zincirlerindeki tekrarlanan birim diziliş biçimi sentez yönteminden ve polimerizasyon mekanizmasından etkilenir (Saçak, 2006). Kopolimerlerin hazırlanmasında A ve B gibi iki farklı monomer kullanılmış ise elde edilecek polimerin ana zincirinde aşağıda verilen üç farklı düzen beklenir.

1) Rastgele Kopolimer

Bu tip kopolimerlerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmasında belli bir düzen yoktur. Rastgele kopolimerlerin özellikleri çoğu kez kendilerini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır. Şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.



2) Ardışık Kopolimer

Ardışık kopolimerlerde, A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Ardışık kopolimerlerin özellikleri homopolimerinin özelliklerinden farklıdır. Şematik olarak aşağıdaki gibidir.



3) Blok kopolimer

Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerlerde, aşağıda gösterildiği gibi, zincirin parçalanmasında A monomer bloğu, diğer kısmında ise B monomer bloğu bulunur. Zinciri yeniden A monomerinden oluşan blok izlerse üç bloklu kopolimere geçilir. Benzer işlemlerle blok sayısı arttırılabilir. Blok kopolimerlerin çoğu fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerinin tersine, kendisini oluşturan homopolimer özellikleri arasındadır. (Saçak, 2006). Aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

–A–A–A–A–A–A–A–B–B–B–B–B–B–B– (İki bloklu)

–A–A–A–A–B–B–B–B–B–A–A–A–A–A– (üç bloklu)

Blok kopolimerleşmenin özel bir şekli de aşırı polimerizasyonudur. A maddelerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıdır;

A–A–A–A–A–A–A–A–A–A–A–A–A–A–A–A–

|

B

|

B

|

B

1.8.4. Polimerlerin Yapı Tayininde Kullanılan Spektroskopik Yöntemler

1.8.4.1 FT-IR Spektroskopisi

Infrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi yöntemidir. Homonükleer (N₂, O₂, Cl₂ vb) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınını absorplar ve infrared spektrumu verir.

Infrared spektroskopisi yapı analizinde kullanılır ve çoğu kez UV-Vis ve

NMR spektroskopisi ile birlikte uygulanılır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bir maddenin infrared spekturumu, ultra viyole spektrumuna göre karışıktır. Bunun nedeni infrared ışınları enerjilerinin molekülerin titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde birçok titreşim merkezlerinin olmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünde, iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu titreşim infrared ışınının elektriksel alanının titreşimine uyunca ışın absorplanır ve ışın absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momentı büyür, buna karşılık N_2 , O_2 , Cl_2 gibi moleküllerde dipol momentı değişmesi olmadığından bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar.

Bileşiklerin infrared spektrumlarının alınması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bileşiğin gaz, sıvı, katı veya çözelti oluşuna göre değişir. Fakat bileşiğin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşimler değişeceğinden gaz, saf sıvı, çözelti veya katı farklı bandlar ortaya çıkar. Bu nedenle spektrumların hangi yöntemle alındığı mutlaka belirtilmelidir. Katı örneklerin spektrumunu almak için kullanılan üç yöntem; KBr tableti hazırlanması, pasta hazırlanması ve NaCl üzerinde katı film oluşturulmasıdır.

Kırmızı ötesi yapı değerlendirmesinde kolaylık olsun diye spektrum bölgelere ayrılır. Bunlar en basit şekliyle fonksiyonlu grup bölgesi ($4000 -1500 \text{ cm}^{-1}$) ve parmak izi bölgesi ($(1500-400 \text{ cm}^{-1})$)' dir (Erdik, 1998).

Polimerlerin infrared spektrumları değerlendirilirken genellikle monomerin spektrumu ile kıyaslanır. Spektrumdaki pikler küçük moleküllerin spektrumlarına göre daha geniş (yayvan) olur. Bu da aslında o monomerin polimerleştiğine dair önemli bir bulgudur. Eğer kopolimer sentezlenmişse o kopolimeri oluşturan monomerlerin homopolimerlerinin spektrumları ile kıyaslama da yapılabilir.

1.8.4.2. UV-Vis Spektroskopisi

Mor ötesi ışıması, dalga boyu 10–400 nm olan ışımadır ve elektromagnetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10–200 nm uzak mor ötesi 200–400 nm bölgesine mor ötesi bölgesi denir. 400–800 nm bölgesi ise görünür

bölgedir.

UV ve görünür bölge spektrometreleri yapı aydınlatılmasında oldukça etkilidir. Özellikle organik molekülde konjugasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi verir. UV-Vis spektroskopisinden elde edilen bilgi, kırmızı ötesi ve NMR spektroskopisinden elde edilen bilgileri desteklemede kullanılır.

Uygulamada seyreltik çözeltilerle çalışılır genellikle derişim 10^{-2} - 10^{-4} M alınır, bu durumda UV-Vis spektrumu üzerindeki ölçümlerin duyarlılığı optimumdur.

Organik fonksiyonel gruplu bileşiklerin UV-Vis spektrumlarının belirgin soğurmaları, içerdikleri elektron türlerine ve kromofor gruplara göre gruplandırılabilir (Erdik, 1998).

a) Yalnızca σ elektronları içeren bileşikler

Bu bileşikler yalnızca $\sigma - \sigma^*$ geçişi yapan alkanlar ve sikloalkanlardır. Bu geçişler uzak mor ötesi bölgesinde olduğundan alkanlar mor ötesinde geçirgendirler ve çoğunlukla çözücü olarak kullanılırlar.

b) n (bağ yapmamış elektronlar) elektronları içeren bileşikler

Bu bileşikler, heteroatomlu doymuş bileşiklerdir. $\sigma - \sigma^*$ geçişi ve $n - \pi^*$ geçişi yaparlar ve mor ötesinde bir soğurma göstermezler. Örneğin alkoller ve eterlerin uzak mor ötesi soğurma piki 200–220 nm de sonlandığı için çözücü olarak kullanılırlar.

c) π Elektronları içeren bileşikler

π Elektronları içeren bileşiklerde aynı zamanda σ ve n elektronları da bulunacağından bu bileşikler $\sigma - \sigma^*$, $n - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$ ve $n - \pi^*$ geçişlerini yaparlar. Çizelge.1.2’de bileşiklerin yapısına bağlı olarak elektronik geçiş türleri ve karşılık gelen soğurma en yüksek değerleri örnek verilerek sıralanmıştır.

Yapısında kromofor grup bulunduran polimerler için (iletken polimerler gibi,) elde edilen spektrumlarda küçük moleküllü maddelerin spektrumlarına göre pikler genellikle hiperkonjugasyondan dolayı geniş bandlar şeklinde olur. Yapısında benzen halkası bulunduran polimerlerde Substituent etkisiyle benzenin soğurma bandlarındaki kırmızıya kayma ve şiddetin artması, substituentlerin yol açtığı konjugasyon türüne göre açıklanabildiği gibi substituentlerin türüne yani elektron

verici (1. sınıf) ve elektron çekici (2. sınıf) olup olmadıklarına bakılarak da açıklanabilir (Erdik, 1998).

Çizelge.1.2. Uv-Vis Spektrumunda elektronik geçiş türleri ve soğurma verileri.

Elektron türü	Örnek	Elektron türü	Band	λ_{maks} nm	ϵ_{maks} nm
σ	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	$\sigma\text{-}\sigma^*$		135	—
n	H_2O	$n\text{-}\sigma^*$		167	7000
	CH_3OH	$n\text{-}\sigma^*$		183	500
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$n\text{-}\sigma^*$		287	500
π	$\text{CH}_2\text{=CH}_2$	$\pi\text{-}\pi^*$		165	15850
	CH=CH	$\pi\text{-}\pi^*$		173	6000
π, n	$(\text{CH}_3)_2\text{C=O}$	$\pi\text{-}\pi^*$		190	900
		$n\text{-}\sigma^*$		166	16000
		$n\text{-}\pi^*$		280	15
π, π	$\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2$	$\pi\text{-}\pi^*$	K	217	20000
π, π, n	$\text{CH}_2\text{=CH-CHO}$	$\pi\text{-}\pi^*$	K	210	12500
		$n\text{-}\pi^*$	R	315	25
π, σ	$\text{CH}_3\text{CH=CH}_2$	$\pi\text{-}\pi^*$		169	16000
Aromatik π	C_6H_6	$\pi\text{-}\pi^*$	E_1	184	60000
		$\pi\text{-}\pi^*$	E_2	204	8000
		$\pi\text{-}\pi^*$	B	256	200
Aromatik π, n	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\pi\text{-}\pi^*$	E_2	211	6200
		$n\text{-}\pi^*$	B	270	1450
Aromatik π, π	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CH}_2$	$\pi\text{-}\pi^*$	K	244	12000
		$\pi\text{-}\pi^*$	B	282	450
Aromatik π, π, n	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	$\pi\text{-}\pi^*$	K	244	15000
		$\pi\text{-}\pi^*$	B	280	1500
		$n\text{-}\pi^*$	R	328	20
Aromatik π, σ	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\pi\text{-}\pi^*$	E_2	208	2450
		$\pi\text{-}\pi^*$	B	261	300

Her Substituent (1. veya 2. sınıf) benzenin E_2 bandını kırmızıya kaydırır. Elektron çekici bir substituent (2. sınıf) B bandını kırmızıya kaydırır ve şiddetini artırır. 2. sınıf substituentler azalan güçlerine göre; $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COR}$, $-\text{CHO}$ olarak sıralanır. Bu substituentler kromofor özelliği gösterir. Elektron verici (1. sınıf) bir substituent B bandını kırmızıya kaydırır ve şiddetini artırır. Kırmızıya kayma ve şiddetin artması substituentin elektron verici gücüyle doğru orantılıdır. 1. sınıf substituentler azalan güçlerine göre, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{R}$, $-\text{X}$

olarak sıralanır. Bu substituentler oksokrom özelliği gösterir.

1.8.4.3. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi, moleküllerdeki atomların elektromagnetik ışımının belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır. Mor ötesi ve kırmızı ötesi spektrumları, moleküllerin sırayla mor ötesi ve kırmızı ötesi ışımlarını soğurarak elektronik titreşme düzeylerinin uyarılmasıyla ortaya çıktığı gibi, NMR spektrumları da bazı atom çekirdekleri tarafından elektromagnetik ışımının radyo dalgaları (radyo frekansı kısaca rf) bölgesinin soğurulması sonucu ortaya çıkar. Hem atom numaraları hem de atom kütle numaraları çift olanlar hariç bütün atom çekirdekleri, küçük bir mıknatıs olarak davranırlar, yani magnetik momentleri vardır. Magnetik alan yokluğunda çekirdeklerin magnetik momentleri her yönde yönlendirler. Güçlü bir magnetik alanda ise çekirdekler alanla aynı veya zıt yönde yönlendirler. Bu yönlennemeler, sırasıyla düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelirler. Düşük enerji düzeyinde bulunan çekirdeklerin sayısı, yüksek enerji düzeyinde bulunanlardan biraz daha fazladır.

Düşük enerji düzeyine karşılık gelen durumda rf ışınması soğurulursa çekirdeklerden bir kısmı daha yüksek enerji düzeyine geçerler ve yüksek enerjili durumdan tekrar düşük enerjili duruma dönerler, bu olaylar, sırayla soğurma (uyarma) ve durulma (relaksasyon) olarak bilinir. Soğurulan rf ışınmasının frekansı, uygulanan magnetik alan şiddeti ile orantılıdır. Sonuçta dinamik bir denge kurulur ve buna çekirdeğin magnetik rezonansı (nükleer magnetik rezonans, kısaca NMR) denir; karşılık gelen soğurma bandı bir sinyal (pik) olarak kısaca NMR piki olarak kaydedilir. Bir NMR spektrumu dört tür bilgi verir;

- I) Piklerin sayısı molekülde değişik türdeki çekirdekleri belirtir.
- II) Piklerin yerleri çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini (onun magnetik alandan etkilenmesini belirleyen bağlar ve atomlar) gösterir.
- III) Piklerin bağlı alanları, her tür çekirdeğin bağlı sayısını belirtir.
- IV) Piklerin yarıma durumu hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir.

Çeşitli kimyasal bileşiklerin yapılarının aydınlanmasında etkili olan NMR tekniği hidrojen, karbon gibi atomların çekirdekleri üzerine kurulmuştur. Yapı aydınlatmasında en önemli tekniklerin başında gelir. Polimerlerin NMR spektrumları fonksiyonel grupların yerlerini vermekle beraber, polimerizasyonun hangi yerden oluştuğu konusunda bilgi de verir. Bu da polimer mekanizmasının aydınlatılmasında oldukça önemli bir noktadır.

1.8.5. Polimerlerde Termal Analiz Yöntemleri

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısıнын ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine **termal analiz metotları** (TA) denir. Termal analiz metotları **polimerlerin**, alaşımların, killerin, minerallerin komplekslerinin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde ve kalite kontrol amaçlı kullanılır (Basan, 2001). Termal analizler sabit bir basınç altında gerçekleştirildikleri için geçerli olan termodinamik eşitliği Gibbs-Helmholtz eşitliğidir.

$aA + bB \rightarrow cC + dD$ şeklindeki bir tepkimede $\Delta G = 0$ ise sistem dengededir. ΔG negatif ise reaksiyon kendiliğinden oluşur. ΔG pozitif ise tepkime gerçekleşmeyecektir. Sıcaklığın bağımsız olduğu yöntemlerde Gibbs-Helmholtz eşitliğinin türevi alınır, (1.48) denklemi elde edilir.

$$d(\Delta G)/dT = -\Delta S \quad (1.48)$$

Bu durumda ΔS pozitif ise sıcaklığın artması ile ΔG negatif olacaktır, eğer ΔS pozitif ise sıcaklığın azaltılması ile ΔG negatif olacaktır. Sonuçta ΔG sıcaklık ayarlaması ile negatif hale getirilip reaksiyonun kendiliğinden oluşması sağlanacaktır. Bu tezde, termal analiz metodlarından en çok kullanılan olan, Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferensiyel Termal Analiz (DTA), Diferensiyel Taramalı kalorimetri (DSC) incelenecektir.

1.8.5.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenecektir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine **termogram veya termal bozunma eğrileri** denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır. Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur. Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Polimer maddeler için uygun bir yöntemdir. Polimer yapısından kopan grupların kütlelerinden hangi gruplara ait oldukları belirlenebilir. Böylece polimerin parçalanma mekanizması hakkında bilgi elde edilmiş olur.

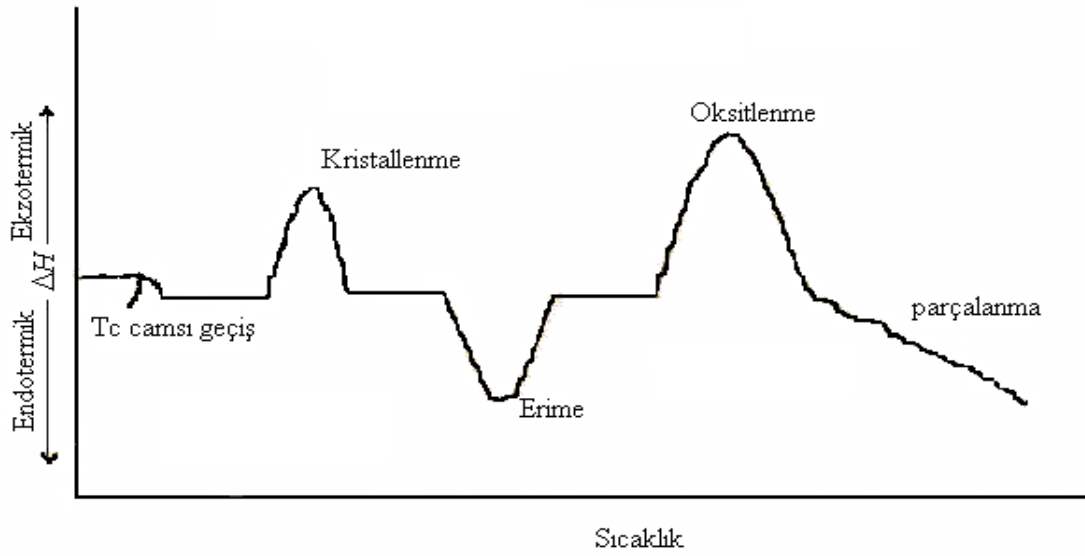
1.8.5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu yöntemde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde arttırılır. TG deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları endotermiktir. Polimerlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerin incelenmesi amacı ile kullanılabilir.

1.8.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel tarama kalorimetrisinde örnek ve referans maddesine aynı sıcaklık uygulanırken, örnekte meydana gelecek bir değişiklik anında örneğe veya referansa elektrik devre yardımı ile dışarıdan ısı verilerek her ikisinde aynı

sıcaklıkta kalması sağlanır. Sonuçta elde edilen termogram verilen ısıнын sıcaklığa karşı çizilmiş grafiğidir. Termal Analiz cihazının fırınında numune ve referans koymak için birbirinden izole edilmiş iki kap bulunur. Kapların çok yakın bir yerine iki adet termal çift yerleştirilir. Termoçift bir sıcaklık farkı gösterdiğinde soğuk olan tarafa sıcaklık eşitleninceye kadar ısı verilir. Sıcaklıkları eşit tutabilmek için uygulanan ısıtma hızı, örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir.



Şekil 1.15. Polimerin bozunma sıcaklığına kadar ısıtıldığı termogram örneği.

Şekil 1.15 'te polimerin bozunma sıcaklığına kadar ısıtıldığı termogramı görülmektedir. Termogramda ilk gözlenen sıcaklık düşmesi (ΔT) polimerlerde çok sık görülen camsı geçiş sıcaklığıdır. Amorf ve sert olan polimer bu sıcaklıkta lastik gibi esnek bir hal alır. Amorf polimerler genellikle belli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığı zaman içinde mikro kristaller olur. Bunun sonucunda ısı verir yani ekzotermik bir olaydır. İkinci pikte ise oluşan kristaller erimeye başlar ve endotermiktir. Oksitlenme piki ise sadece ortamda oksijen olduğu durumlarda gözlenir. En sondaki aşağı doğru giden çizgi, negatif ΔT değerleri ise yapının endotermik olarak parçalandığını gösterir.

1.8.6. İletken Polimerler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir.

Metaller elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluştururlar. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca şekillendirilemezler. **Korozyon metaller için önemli bir başka sorundur.**

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleri ile birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur.

Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak başka bir yaklaşımdır. Bu iki yöntem polimere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırır. Bu yaklaşımlarla hazırlanan sistemlerin iletkenlik değeri metallere göre çok düşük değerde kalır.

Yukarıda değinilen iki yaklaşımda da polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korur ve yalnız iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz işlevi yapar. Bir polimerin kendisinin doğrudan iletkenliği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır.

Poliasetilen, uzun yıllardır bilinen ve toz halinde iletken olmayan bir polimerdir. H.Shirakava 1974 te, Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. 1977 yılında Shirakava, A.J. Hegeer ve A.G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde,

iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/m düzeyine çıktığını gözlemişlerdir (Saçak, 2006). Bu değer, yalıtkan karakterli teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/m den çok yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/m düzeyine yakındır. Shirikava, Hegeer ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır.

Günümüzde polipirrol, polianilin, politiyofen, polifuran gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Bu iletken polimerler arasında polipirrol ve polianilinin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer sentetik metal olarak adlandırılır.

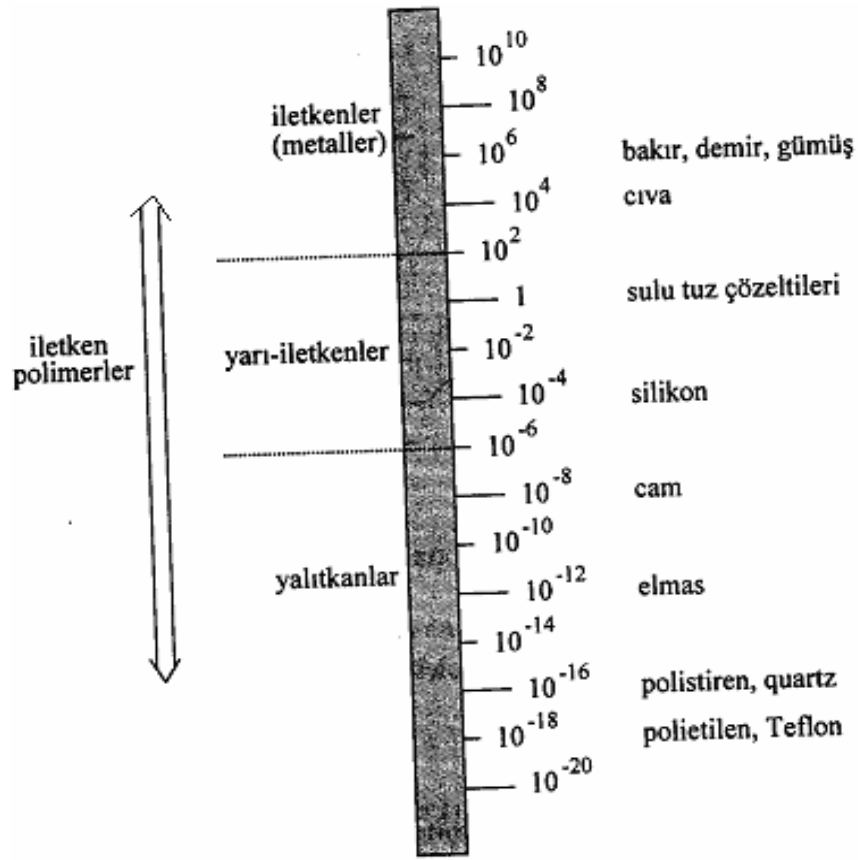
1.8.6.1. İletken Polimerlerin Yapısı

İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun merkezlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde **konjuge çift bağlar** bulunan polimerler sağlar.

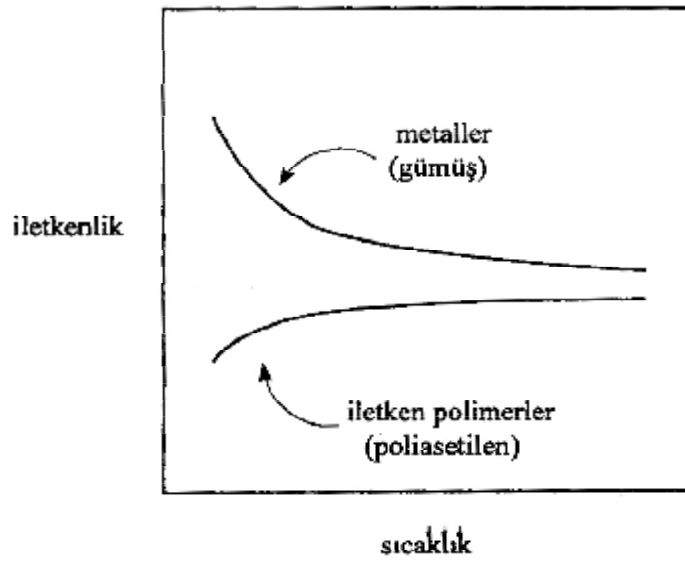


Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerler iletkenliği dop (HCl, HBr, HNO₃, H₂SO₄ gibi asitlerle muamele işlemi) işlemiyle arttırılır. Dop işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örneğinde artı yüklü boşluklar oluşturulur. İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl sağlandığı çok basit bir yaklaşımla bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilir.

Sıcaklığın yükseltilmesiyle metallerin iletkenliği azalırken, iletken polimerlerin iletkenliği artar (Şekil 1.17).



Şekil 1.16. Değişik maddelerin ve konjuge polimerlerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri (Saçak 2006).



Şekil 1.17. Sıcaklığın İletken Polimerlerin ve metallerin iletkenlikleri üzerine etkisi.

1.8.6.2. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler kimyasal ya da elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilir.

a) Kimyasal Polimerleşme Yöntemi:

Kimyasal polimerizasyon, bir yükseltgen madde yardımıyla monomerlerin doğrudan yükseltgenmesi ile gerçekleşir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda çeşitli yükseltgen maddeler kullanılarak iletken polimerler sentezlenmiş ve elde edilen polimerlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Kimyasal olarak elde edilen polimerlerin sentezinde, yüksek standart indirgeme potansiyeline sahip olması, metal içermemesi ve indirgen maddelerle etkileşmemesi nedeniyle amonyum persulfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ en yaygın olarak kullanılan yükseltgen maddedir. Bunun yanında, potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), seryum sülfat $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$, sodyum vandanat (NaVO_3), potasyum ferrisiyanür $\{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$, potasyum iyodat (KIO_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi yükseltgenler de kullanılmaktadır. Genellikle bunların ve monomerin, seyreltik bir asitteki [hidroklorik asit (HCl), sülfirik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3) perklorik asit (HClO_4) gibi] çözeltileri kullanılarak polimer sentezi gerçekleştirilir. Kimyasal polimerizasyonda polimerleşme ortamı, yükseltgenin derişimi, ortamın sıcaklığı ve tepkime süresi polimerizasyonu etkileyen önemli faktörlerdir.

Çok fazla miktarda polimerin üretilmesi amaçlanıyorsa kimyasal sentezin uygulanması avantaj getirebilir. Kimyasal sentezle elde edilen polimerler okside durumda, yüksek iletkenliğe sahiptir ve sentezin gerçekleştirdiği çözeltiden bazı iyonları da içerir. Erimez ve çözünmez olduğu için kimyasal yöntemlerle elde edilen toz halindeki polimerin işlenmesi söz konusu değildir. Presleme ile ancak belli şekillere sokulabilir. Kimyasal polimerizasyonun en önemli dez avantajı ortamdaki kirlilik nedeniyle, polimerin süzülmesi, yıkanması ve kurutulması işlemlerinin zorluğudur (Yalçinkaya, 2003).

b) Elektrokimyasal Polimerleşme Yöntemi:

Elektrokimyasal polimerleşme tepkimelerinin iki önemli özelliği vardır birincisi başlama ve sonlanma adımlarını iyi kontrol edebilen yeni bir polimerleşme yöntemi sağlaması, ikincisi ise sahip olduğu elektrokimyasal stokiyometriyle, iletken polimerin gelişmesini sağlamasıdır.

Elektropolimerizasyonun kinetiği ve mekanizması özellikle polianilin ve polipirrol için birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Görülmüştür ki, film oluşumunun kimyasal mekanizması ve kinetiği iletken bir yüzeyde gerçekleşmektedir. Çalışılan bileşiklerin çok çeşitli olması nedeniyle genel bir şema verilememektedir. Bununla birlikte, hepsi için ilk basamağın bir katyon radikalinin oluşumu olduğu kanıtlanmıştır. Oldukça reaktif olan bu radikallerin davranışları da, denel koşullara, sıcaklık, potansiyel değiştirme hızı, akım yoğunluğu, elektrodun cinsi ve yüzeyin yapısına bağlı değişir. Radikal oluşumundan sonra istenilen dimerizasyon reaksiyon basamağının gerçekleşmesi ve ardından radikal iyonlarının birleşmesi (RR) ya da katyon radikali ile nötral bir monomerin birleşmesi (RS) üzerinden zincir oluşmasıdır. Bu aşamada, farklı ürünlere ya da bozuk yapıda zincir oluşumuna neden olan paralel dimerizasyon reaksiyonları da gerçekleşir. Çözeltideki inaktif iyonlar radikal iyonların stabilizasyonunda etkilidir. Değişken potansiyel uygulama (tarama) genellikle sabit potansiyel uygulamaktan daha etkindir. Örneğin en azından oligomerin kısmi indirgenmesi polimerizasyona yardımcı olur. Mesela RS silindirik biçimde oluşumunun istenildiği durumlarda potansiyel dönüşümlü tercih edilir. Eğer monomer net bir yüke sahipse, protonlanmış anilin molekülünde olduğu gibi durumlarda da yine potansiyel tarama tercih edilir. Polianilin (PANI) yalnızca asidik koşullarda üretilebilen yüksek pH'larda diğer bileşikler, p-aminofenol, azobenzen, 4-aminodifenilamin gibi polimerleştirilebilirler. Elektrot çevresinde katyon radikali konsantrasyonunun her an yüksek olması sağlanmalıdır. Radikal katyon ve dimerler elektrot yüzeyinden difüzyon yoluyla uzaklaşabilirler. Genellikle şiddetli karıştırma yapmak polimer üretimi verimini düşürür. Radikal katyonlar elektrot ile ya da çözücü molekülleri gibi nükleofilik moleküllerle yan reaksiyonlar vererek verimliliğin düşmesine yol açabilir.

Genellikle monomerin oksidasyonu tersinmez bir proses olup polimerin tersinir redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği potansiyellerden çok daha pozitif potansiyellerde meydana gelir. Öte yandan 1-hidroksi-fenazin, metilen blue, nötral red gibi azinler söz konusu olduğunda monomerin tersinir redoks reaksiyonları daha negatif potansiyellerde meydana gelir ve bu redoks aktivitesi polimer yapısının içinde iken muhafaza edilir. Diğer bir deyişle, daha yüksek potansiyellerde gerçekleşen polimerizasyon monomerin redoks davranışını etkilemez. Örnek olarak metilen mavisinin, biyolojik moleküllerin (hemoglobin) oksidasyonuna karşı katalitik aktivitesi polimer halinde dahi korunur.

Elektrokimyasal olarak polimer filminin gelişiminin kinetiğinin anlaşılması en önemli konu olma özelliğindedir. Yukarıda sayılan faktörlerin tamamı bu olay içinde etkilidir, ancak elektrot materyal ve elektrot yüzeyinin özellikleri daha etkili olmaktadır. Örneğin platin üzerinde anilin oksidasyonu otokatalitik bir prosestir. Spesifik etkileşimler, çekirdeklenmenin ve film gelişiminin hangi doğrultularda, hangi boyutlarda (fiziksel gelişiminin) gerçekleşeceğini belirler. Polimerizasyonun genellikle iki ya da daha çok aşamadan meydana geldiği bilinmektedir. PANI için ilk olarak potansiyelden bağımsız çekirdeklenme ve iki boyutlu PANI odacıklarının gelişmesi ile elektrot yüzeyinde yaklaşık 200 nm kalınlığında sıkı bir katman olduğu ortaya çıkarılmıştır. İleri aşamada ise polimerin açık yapısına neden olan sürekli bir dallanma ile zincir tek boyutlu bir gelişim meydana gelir. Metal yüzeyinden polimer/çözeltisi ara yüzeyine doğru gidildikçe polimer katmanının yoğunluğu azalır, diğer deyişle film kalınlığı arttıkça yoğunluğu düşer. Çünkü dallanmış yapı ile üçüncü boyut gelişirken (kalınlık artarken) gözenekler meydana gelir. Oluşan filmin morfolojisi (sıklığı, şişmesi, kabarması) çözeltinin bileşimi ile çözeltide bulunan iyonların türü ve çözücü moleküllerinin plastikleştirici etkisi ile doğrudan ilişkilidir.

1.8.7 İletken Polimerlerin Uygulamaları

1.8.7.1 İletken Polimerlerin Materyal olarak kullanılmaları

İletken polimerlerin en ilginç özelliği metaller kadar iyi iletkenliğe sahip olmaları ve beraberlerinde korozyon diye bir sorun getirmemeleridir. Bu özellik kuru hali için önemlidir.

Tersinir küçük bir etki ile örneğin yapıya bir iyonun dâhil edilmesi gibi, İletken polimer özelliklerinde önemli değişikliklere yol açabilmektedir. Katılan iyonun boyutları değiştirilerek, hazırlama tekniği değiştirilerek redoks özellikleri değiştirilebilir (Chandrasekhar, 1999).

Çizelge 1.3. Oksidasyon Basamağı ile Polimer Özelliklerinin Değişimi

Oksidasyon basamağı	İndirgenmiş hal	Yükseltgenmiş hal
Stokiyometri	Anyon içermez (katyon içerebilir)	Anyon içerir (katyon içermez)
Renk	Şeffaf ya da parlak	Koyu
Elektronik iletkenlik	Yarı iletken	Metalik
İyonik iletkenlik	Düşük	Yüksek
Suya İlgisi	Hidrofobik	Hidrofilik

1.8.7.2 İnce Film Oluşturma ve İletken Materyallerin Mikro Yapılandırılmaları

Teknik önemi büyük olan bir uygulama alanı spektroskopik cihazlarda elektromanyetik girişimi perdeleme etkisi ile önleme amacıyla kullanılmalarıdır. PANI, PPy ve PT ve türevleri bu alanda en çok kullanılan iletken polimerlerdir. Polivinilklorür, polivivinilasetat ya da başka bazı çok bilinen polimerik materyallerde, karbon siyahı yerine dolgu maddesi olarak kullanılmaları üzerinde düşünülmektedir. Bir diğer örnek uygulama da sub-mikron düzeyde ve yüksek çözünürlükte direkt yazı yazma metodu olan elektron demeti litografi tekniği için iletken polimerler yük dağıtıcı olarak kullanılmaktadırlar. IBM tarafından PANI'nin bu amaçla kullanıldığı bilinmektedir.

1.8.7.3 Enerji Teknolojisi

İletken polimerlerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hali arasında ki oksidasyon basamaklarına kolaylıkla getirilebilmesi ve bu işlemin tersinir olması şarj edilebilir bataryalarla ilgili spekülasyonların artmasına neden olmuştur. İletken polimerlerin kullanıldığı ilk prototipler Li/polypyrrole ya da Li/polyaniline (Varta-BASF) şeklinde idi. Asıl gelişme ise lityum bataryalar için yeni bir katot materyali arayışı üzerine odaklanmıştır. Sübstitüe politiyofenler ve poli (1,2-di(2-thienyl) ethylene) bu konuda iyi sonuçlar vermişlerdir. Yine bu alanda uygulamalarda hala aşılamamış olan sorunlar tekrar doldurulabilirlik sayısının inorganik sistemlere göre daha düşük olması ve deşarj hızının yüksek olmasıdır.

Bir diğer uygulama alanı ise yüksek deşarj hızlarına olanak sağlayan, mükemmel iyonik iletkenliklerinden yararlanılmasıdır. Süper kapasitörlerde elektrot materyali olarak kullanılmaları buna güzel bir örnektir. Süper kapasitörde aranan özellikler yüksek şarj/deşarj hızı ve yüksek kapasitans değerine sahip olmasıdır.

Organik yarı iletkenlerin kullanılmaları özel bir ilgiye sahiptir çünkü düşük maliyetlerle geniş yüzeyleri kaplamak ve özel amaçlara yönelik olarak polimerik materyalin yapısında değişiklikler yaratmak sentez aşamasında yapılacak küçük müdahalelerle mümkün olabilmektedir. Politiofenlerin fotovoltaiik hücrelerde oldukça iyi sayılabilecek bir verimle çalıştıkları bilinmektedir.

1.8.7.4. Elektroluminisans ve Elektrokromik Cihazlar

Günümüzde elektrokromik cihazlar büyük oranda dışarıdan yapılan bir etkiye cevap verme süresi yeteri kadar hızlı (100ms) ve şarj/deşarj çevrimi 10^5 kez ve daha üzeri olanlar ICPs'lerle yapılmaktadır. Smart windowlar ITO/PEDT-PSS/ITO sandviç yapısının camlar arasına doldurulması ile geliştirilmiştir. Organik luminisans cihazlar (LED's) muhtemelen yakın gelecekte sıvı kristal displaylerin ve katodik tüplerin yerini alacaktır. Özellikle dev ekran teknolojilerinde ince bir ITO elektrot camın üzerinde ya da şeffaf bir polimerik yapı üzerinde anot görevi görürken Al, Ca, Mg gibi metaller katot olarak kullanılırlar. Elektrik alanı uygulandığında polimer

üzerinde e^-/h^+ (elektron/holes) meydana gelir ve bu oluşumlar foton emisyonuna neden olur. Organik LED’lerin kullanımının en büyük avantajı sentez sırasında ışın salan HOMO-LUMO boşluklarının kimyasal olarak ayarlanabilmesidir.

1.8.7.5. Membran ve İyon Değiştirici Olarak

İletken polimerler gözenekli yapıda olduklarından membran olarak düşünülebilirler ve gaz veya sıvıların ayrılmasında kullanılabilirler. Kimyasal olarak hazırlanan PANI filmleri gazlar için membran görevi görürler. Genellikle daha büyük gaz molekülleri daha az geçerler. Öte yandan su ve organikler için geçirgenliğin oksidasyon basamağı ile değiştiği bilinmektedir (Adhikari ve Majumdar, 2004).

1.8.7.6. Korozyonu Önlemeye Yönelik

Metal yüzeyine kaplanan iletken polimerlerin, metallerin korozyonuna etkisi ile ilgili son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bu alanda en çok araştırılan iletken polimerlerin başında polianilin, polipirrol ve türevleri gelmektedir.

Bu polimerler demir, paslanmaz çelik ve bakır gibi ticari önemi olan metallerin yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplanmaktadır. Metal yüzeyine kaplanan iletken polimer kaplamaların korozif ortamda bariyer etkisi gösterdiği ve bunun yanında metal yüzeyinde anodik bir koruma sağlandığı bilinmektedir. Gerçekleşen redoks prosesleri sırasında daha kalın metal oksit tabakaları oluştuğu çözünmeye ve indirgenmeye karşı kararlı hale geldiği düşünülmektedir. Örnek olarak demir yüzeyine kaplanmış iletken polimer için, bu korumanın mekanizması aşağıdaki gibidir.

Anodik Tepkime:



Katodik Tepkime:



Bu polimerler etkin bir koruma sağlamalarına rağmen, uygulamada bir takım sıkıntılar oluşmaktadır. Yapılarında su tutma özelliğine sahip oldukları için zamanla şişip metal yüzeyinden atabilmektedir. Bu gibi olumsuzlukları gidermek için en çok başvurulan yol yapısında hidrofob grup bulunduran türevleri ile (-R, alkil grupları gibi) kompozitlerini ve kopolimerlerini hazırlamaktır.

1.8.7.7. Sensorler

İletken polimerler sensor teknolojilerinde seçiciliği arttırmak için elektrot modifikasyonu, girişimleri azaltmak ve sensor molekülleri için destek matriks olarak kullanılmaktadırlar. SO₂ ve NO₂, glikoz, üre, hemoglobin ya da nem gibi birçok farklı madde için iletken polimerlerin kullanıldıkları sensorlar üretilmiştir (Suarez ve Compton, 1999).

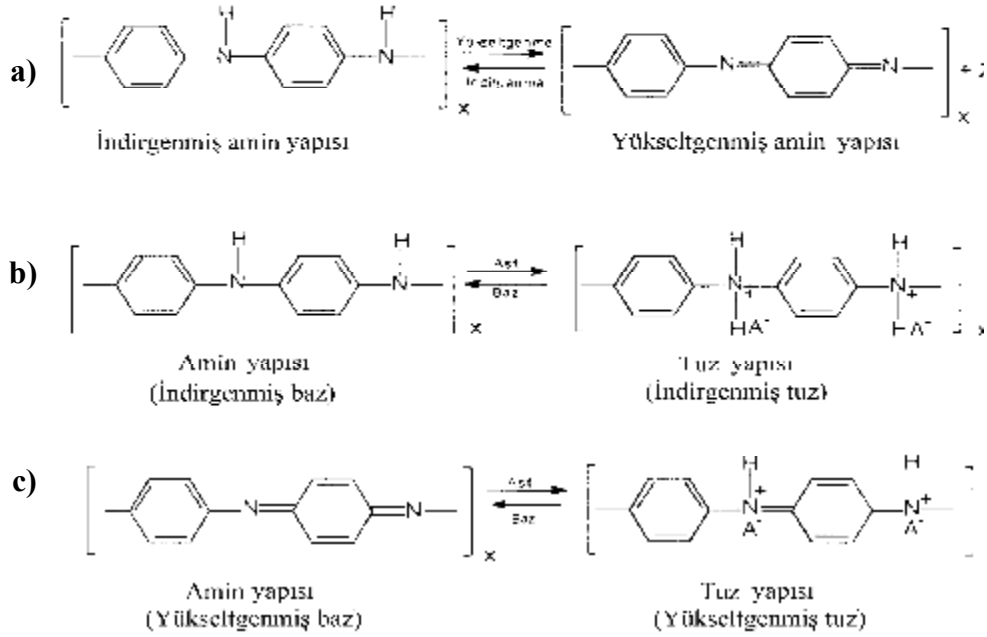
1.8.7.8. Yapay Kaslar

İletken polimerler oksidasyon (doping) şişme özelliği gösterirler. Farklı iyonların polimerin yapısına dâhil edilmesi ile polimerin iskeletinde yapısal değişiklikler meydana gelebilir ve hacmi %30'lara kadar artabilir. Böyle elektromekaniksel özellikler polimer esaslı yapay kasların üretilmesinde olanak sağlar. PPY esaslı bir yapay kas üretilmiştir (Suarez ve Compton, 1999).

1.8.8. Polipirol ve Polianilin Polimerlerinin Özellikleri

Geçtiğimiz yıllarda, konjuge çift bağlar içeren iletken polimerler üzerine daha yoğun bir ilgi ile daha çok sayıda araştırmalar yapılmıştır. İletken polimerler arasında polipirol ve polianilin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer sentetik metal olarak

adlandırılır. Bu polimerler amaca yönelik kimyasal ya da elektrokimyasal olarak sentezlenebilir. Kimyasal sentezde bol miktarda ürün elde edilmesine rağmen bu polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları nedeniyle, amaç bir metal üzerinde film oluşturmak ise; elektrokimyasal olarak sentezlenmeleri daha avantajlıdır.



Şekil. 1.18. Polianilinin kimyasal yapıları (Yalçinkaya, 2003).

PANI, deneysel koşullara bağlı olarak istenilen molekül ağırlığında elde edilebilir. PANI başlıca iki temel birim içerir: Birincisi, tekrarlanan birimi iki benzenoid halka içeren tamamen **indirgenmiş yapı** (Şekil 1.18b) ve ikincisi, tekrarlanan birimi bir benzenoid halka ve bir kinonoid halka içeren tamamen **yükseltgenmiş yapıdır** (Şekil1.18c). Şekil 1.18a'da gösterildiği gibi tamamen indirgenmiş yapının, tamamen yükseltgenmiş yapıya dönüşmesi için proton ve elektron kaybı gerekir.

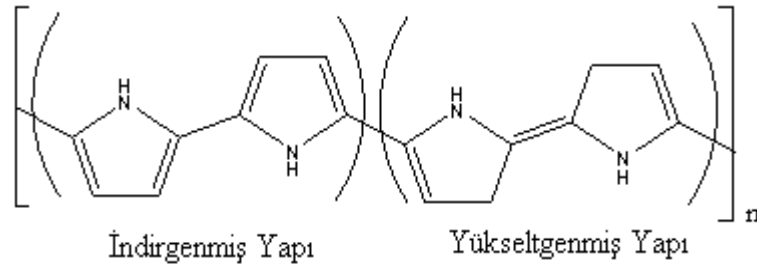
Her iki yapıda da, tekrarlanan birimdeki azot atomlarının ikisinden biri ya da ikisi, polimer çözeltisinin pH'sına bağlı olarak protonlanabilir. Baz yapısını **amin**, protonlanmış yapıyı ise **tuz** olarak adlandırmışlardır (Şekil 1.18 b ve 1.18c).

Polipirol (PPy) pratik uygulamalara yönelik diğer iletken polimerlerle kıyaslandığında bazı avantajlara sahiptir ve daha çok çalışılmıştır. Elektronik

iletkenliği diğer polimerlere oranla daha yüksektir, elektrokimyasal ya da kimyasal yolla kolayca sentezlenebilir ve elde edilen ürünün termal kararlılığı ve mekanik özellikleri oldukça iyidir. Bu avantajlarından ötürü çok geniş bir uygulama alanına sahiptir bunlardan bazıları; biosensörler, gaz sensorleri NO_2 , SO_2 gibi, fonksiyonel membranlar, iletim amaçlı kablolar, antielektrostatik kaplamalar, katı elektrolitik kapasitörler, elektrokromik cihazlar ve ekranlar, polimerik esaslı bataryalar, elektronik cihazlar ve paketlenme amaçlı kullanımlarıdır. Polipirol (PPy) filmler pirolün kimyasal ya da elektrokimyasal oksidasyonu ile kolaylıkla sentezlenebilirler ancak kolaylıkla çözülerek ya da eritilerek biçimlendirilemiyor olması bir dezavantaj teşkil eder. PPy nin doğrudan ya da PPy esaslı kompozitlerin demir ya da nitrik asit ile muamele edilmiş çelik üzerine adhezyonu oldukça kuvvetlidir ve korozyona karşı koruyabilecek niteliktedir. Yine yüzeyde kuvvetlice tutunması özelliğinden ötürü metal blokları birbirine yapıştırma amaçlı olarak da kullanılmaktadır. Polipirolün korozyonun önlenmesinde kullanımının avantajları;

- i) Bu polimerin heterodönüşümlü monomer yapısı demir esaslı malzemelerin korozyonu üzerinde inhibitör etkisine sahiptir.
- ii) Oluşan polipirol bilinen hiçbir çözücüde çözünmez ve birçok kimyasal etkiye karşı oldukça karardır.
- iii) Oluşan polipirolün iletkenliği yüksektir, polimer filmin üzerine koruyuculuğu arttırıcı bir başka tabakanın elektrokimyasal yolla kaplanmasına olanak sağlar.

Polianilin ve türevleri metal yüzeyinde polipirole göre daha zor sentezlenmelerine rağmen yapılan çalışmalar özellikle yumuşak çelik yüzeyinde oldukça homojen filmler oluşturabildiklerini göstermiştir. Bu anlamda pirol ve anilin türevleri kullanılarak kopolimer hazırlanıp kaplamanın kalitesi arttırılabilir.

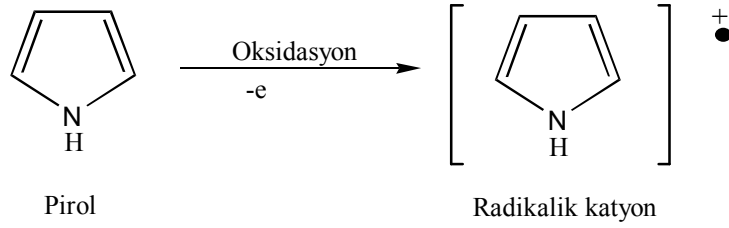


Polipirolün Yapısı

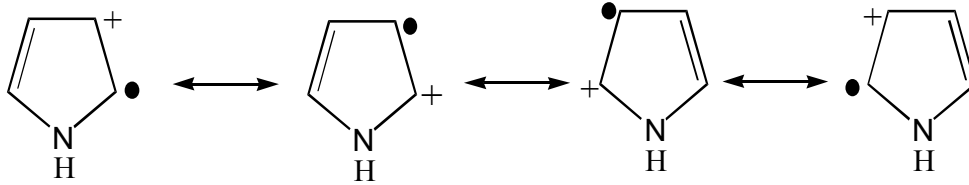
1.8.9. Polipirol ve Polianilin Polimerlerinin Oluşum Mekanizması

1.8.9.1. Polipirolün Oluşum Mekanizması

1.Basamakta bir pirol molekülü dışarıya bir elektron vererek radikalik bir katyon

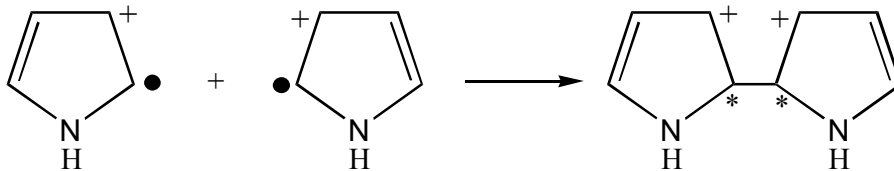


Oluşur

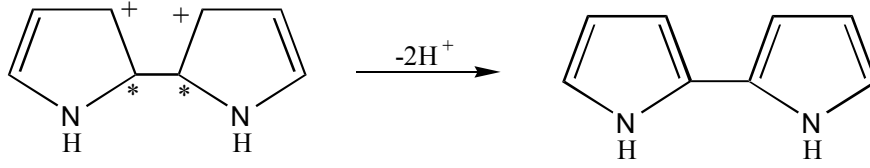


Oluşan bu radikalik katyonun rezonans halleri aşağıda verilmiştir:

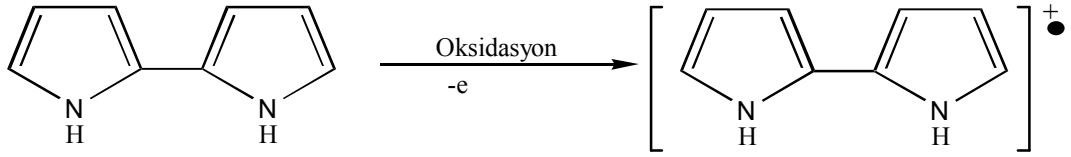
2.Basamakta oluşan radikalik katyon diğer bir radikal ile birleşir



3. Basamakta deprotonasyon gerçekleşir ve 2 H⁺ iyonu dışarı verilir:



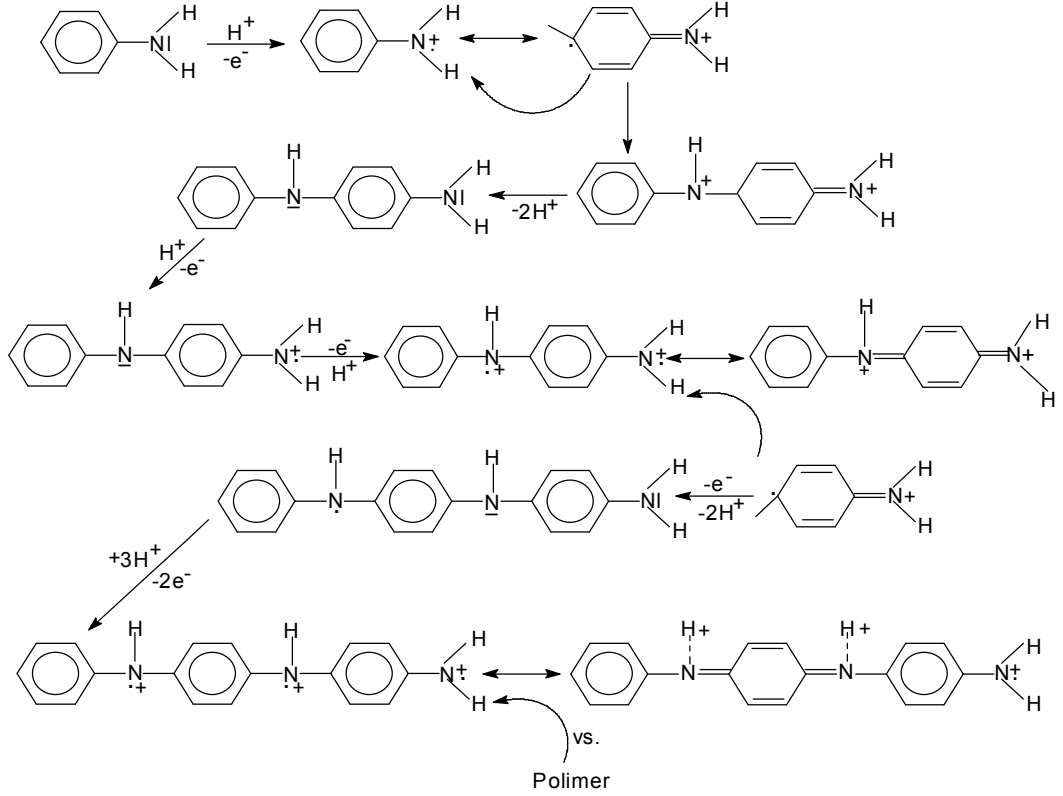
4.Basamakta oluşan dimer molekülü bir elektron vererek yeni bir radikal meydana getirir



Radikalik katyon

Oluşan yeni radikal başka bir radikal ile birleşir ve tepkime bu şekilde zincirleme olarak devam eder (Wang ve ark., 2001).

1.8.9.2 Polianilinin Oluşum Mekanizması



Şekil 1.19. Polianilinin oluşum mekanizması.

1.9 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, öncelikle sanayide ticari anlamda ve günlük yaşantımızda oldukça önemli olan demirli malzemelerin korozyonuna karşı kullanılabilecek bilinen iletken polimerlere oranla daha etkili yeni bir kaplama malzemesi elde etmek ve sentezlenen yeni iletken polimeri karakterize etmek amaçlanmıştır. Bu amaçla, elde edilen kopolimer örneklerinin fizikokimyasal özellikleri, elektrokimyasal ve termal davranışlarının araştırılması planlanmıştır.

Kaliteli bir polimer filmi elde etmek için öncelikle platin gibi inert bir metal yüzeyinde sentez koşullarının belirlenmesi gerçekleştirilecektir. Sıcaklık ve monomer mol oranlarının kopolimer sentezine ve oluşan filmin kalitesi (homojenliği, kaplayıcılığı ve kararlılığı) üzerine etkisi incelenecektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Cattarin ve ark., (1988) o- ve m- konumundaki elektron verici (CH_3 , OCH_3 , SCH_3) ve elektron alıcı ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$) yan gruplara sahip halka yan takılı anilinleri 2 M H_2SO_4 içerisinde elektrokimyasal olarak polimerleştirmişlerdir. $-\text{OCH}_3$ yan takılı polianilin elektronik değişiminin, $-\text{CH}_3$ yan takılı polianiline benzer olduğunu belirtmişlerdir. Ancak metoksi anilinin meta izomerinin $-\text{CH}_3$ yan takılı polianilin tersine dimerik ürünler oluşturduğundan, polimerleşmesinin mümkün olmadığını belirtmişlerdir. Genellikle yan guruplu anilinlerin elektropolimerleşmesinin, anilininkine göre daha zor olduğunu ve çoğunlukla elde edilemediğini belirtmişlerdir.

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

Syed ve ark., (1991) elektropolimerleşme tepkimelerinin iki ilginç özelliğini belirtmişlerdir: Birincisi başlama ve sonlanma adımlarını iyi kontrol edebilen yeni bir polimerleşme yöntemi sağlaması, diğeri ise sahip olduğu elektrokimyasal stokiyometriyle, 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 olduğunu belirtilmiştir. Bu özelliğin nedeni; elektrokimyasal tepkimelerin, kimyasal tepkimelere göre daha az kirlilik oluşturmaları ve kullanma aşamasında elektronların en azından reaktifler kadar doğal kirlilici olmaması şeklinde açıklanmıştır. Anilinin ‘nin 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. Anilinin anodik yükseltgenmesi genellikle inert bir elektrot üzerinde yürütülür. Kullanılan anot maddeleri; yükseltgenmesi anilinden

daha zor olan, başta Pt veya cam olmak üzere, Au gibi çeşitli metallerdir.

Li ve ark., (2000) Poli(Pirol-ko-o-toluidin) kopolimeri HCl li ortamda kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Monomer oranlarının kopolimerin verimine, intrisitik viskozitesine ve çözünürlüğüne etkisi araştırılmıştır. Kopolimerin oluştuğu, FTIR, ¹HNMR, DSC teknikleri kullanılarak teyit edilmiştir. Deneysel sonuçlar kopolimerin oluşumunun ekzotermik olduğunu ve yaygın organik çözücülerdeki çözünürlüğünün polipirol homopolimerine göre daha iyi olduğunu göstermiştir.

Li ve ark., (2001a) Poli(pirol-ko-o-anisidin) kopolimeri, çeşitli monomer oranlarında asidik (1 M HCl) ve dodesil benzen sulfonatlı ortamda amonyum persulfat katılarak, kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Monomer oranlarının kopolimerin, çözünürlüğünü, intrisitik vizkozite ölçümleri yapılarak, viskozitesini ve verimini nasıl etkilediği belirlenmiştir. Ayrıca farklı asitler kullanılarak, farklı sıcaklıklarda (-12–26 °C arası) sentezler yapılarak en iyi sentez koşulları araştırılmıştır. Polimerin vizkozitesinin ve oluşan ürün veriminin 50/50 monomer oranında en yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklık çalışmalarında kopolimerizasyonun ekzotermik olduğu anlaşılmıştır. 7/3 monomer oranındaki kopolimer örneğinin -12 derecedeki sentez koşullarında en yüksek molekül kütlesine sahip olduğu saptanmıştır. Kopolimer örneklerinin karakterizasyonu FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR, DSC ve TG teknikleri kullanılarak yapılmıştır. DSC sonuçlarına göre kopolimerin 300 °C altında erimelediği belirlenmiştir.

Li ve ark., (2001b) Pirol ve m-toluidinin Farklı monomer oranlarında bir seri kopolimerlerini hidroklorik asitli ortamda, uygun sıcaklık koşullarında kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. Ayrıca bu kopolimerlerin uygun koşullardaki sentez verimlerini, intrisitik viskozitelerini ve çözünürlüklerini araştırmışlardır. Kopolimer örneklerini FT-IR, UV-Vis, ¹H NMR, DSC ve XRD teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre kopolimer mekanizmasının ekzotermik karakterli olduğunu ve kopolimer örneklerinin polipirole göre yaygın organik çözücülerde daha iyi çözündüğünü bildirmişlerdir.

Martins ve ark., (2002) Polipirol yumuşak çelik elektrotlar üzerinde, maleik asit çözeltisinden dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenmiştir polimerin

karakterizasyonu, SEM, FTIR ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Galvanostatik olarak sentezlenen kaplamaların karnabahar yapısına sahip ve potansiyostatik olarak sentezlenen kaplamalardan daha kalın oldukları saptanmıştır.

Pandey ve ark., (2003) Poli(piról-ko-o-anisidin) kopolimeri, polipiról ve polianisidin homopolimerleri fenol sulfonik asitli ortamda galvanostatik yöntemle paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenmiştir. Kopolimerin oluştuğu UV-vis, dönüşümlü voltametri ve elektriksel iletkenlik ölçümleri ile teyit edilmiştir. İletkenlik ölçümleri four-probe yöntemi ile yapılmıştır. Polimer örneklerinin elektromekanik deformasyon çalışmaları yapılmıştır.(ECMD) Polipiról homopolimeri düşük PH' larda elektromekanik deformasyona dayanıklı bir davranış gösterirken polianisidin homopolimeri ve Poli(piról-ko-o-anisidin) kopolimeri bozunmuştur. Ancak NaCl' lü ortamda Poli(piról-ko-o-anisidin) kopolimeri (nötr PH) 'da polipiról homopolimeri ile aynı davranışları göstermiştir.

Saidman ve ark., (2003) Polipiról karbon elektrot yüzeyinde potansiyostatik yöntemle sentezlenmiştir. Polipiról filmlerinin elektrokimyasal davranışları üzerine PH ve çeşitli anyonların (SO_4^{2-} , NO_3^- , $C_2O_4^{2-}$, Cl^-) etkileri incelenmiştir. Alkali koşullarda polipiról filminin asidik koşullarda redoks özelliklerini yitirmeden kolaylıkla indirgenip yükseltgenebileceğini bu sırada filmin mekanik özelliklerinin de ortamda bulunan anyon büyüklüğüne bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. Poli(o-anisidin) polimerinin Cu elektrodun korozyon hızını oldukça düşürdüğü ve Cu elektrodun korozyon performansını arttırdığı anlaşılmıştır.

Motheo ve ark., (2003) Poli(anilin-ko-o-metoksianilin) kopolimeri 1M HCl çözeltisinde; toplam monomer derişimi 0.1 M olacak şekilde değişik monomer oranlarında elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve monomer oranlarının değişiminin kopolimerin özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Kopolimer örnekleri dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenmiş ve UV-vis, IR spektroskopisi ve elementel analizi yapılarak karakterize edilmiştir. Yapılan iletkenlik ölçümlerinde farklı monomer oranlarındaki kopolimer örneklerinin iletkenliğinin birbirine çok yakın olduğu bulunmuştur. Element analiz sonuçları, kopolimerin yapısının blok kopolimer olabileceğinin mümkün olduğunu göstermiştir.

Patil ve ark., (2003) poli(o-anisidin)'i dönüşümlü voltametri tekniği ile sodyum okzalatl ortamda Cu elektrot yüzeyinde sentezlemişler ve dönüşümlü voltametri, UV-Vis spektroskopisi, FT-IR Spektroskopisi, SEM ve X-ray (XRD) difraksiyonu teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Polimerin korozyon davranışlarını % 3'lük NaCl çözeltisinde, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri yardımıyla incelemişlerdir. Elde ettikleri verilere göre, polimer kaplamanın Cu elektrotun korozyon hızını önemli ölçüde düşürdüğünü bildirmişlerdir.

Tüken ve ark., (2004a) Polifenol, polipirol kaplı yumuşak çelik (MS) elektrot yüzeyinde 0.3 M okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğiyle ince bir film olarak sentezlenmiş 0.05M H₂SO₄ çözeltisindeki korozyon performansı sadece polipirol kaplı MS elektrot ile kıyaslanmış polipirol üzerine kaplanması, polipirol filminin porozitesini azaltmış ve korozyona karşı bariyer etkisini arttırmıştır. Korozyon testleri, EIS spektroskopisi, anodik polarizasyon eğrileri ve korozyon potansiyeli (Ekor)-zaman grafikleri kullanılarak yapılmıştır.

Tüken ve ark., (2004b) Politiyofenin LiClO₄ ve asetonitril içeren ortamda Cu elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyonu yapılamamış ancak Cu elektrota önce okzalik asit çözeltisinde ince bir polipirol filmi oluşturulmuş daha sonra polipirol kaplı Cu elektrot yüzeyinde LiClO₄ ve asetonitril ortamında politiyofen film başarıyla kaplanmıştır. Oluşturulan bu kaplamanın korozyon davranışları % 3.5 NaCl çözeltisinde farklı zaman aralıklarında bakırın korozyonuna karşı çok iyi bir koruma sağladığı görülmüştür. Korozyon testleri EIS spektroskopisi, anodik polarizasyon grafikleri ve korozyon potansiyeli (Ekor)-zaman diyagramları kullanılarak yapılmıştır.

Tüken ve ark., (2004c). Yumuşak çelik elektrotlar yüzeyine önce galvanostatik yöntemle % 30 NiSO₄ 1.0 NiCl₂, 1.25 H₃BO₃ içeren banyoda (PH 5.6-6.2) 1µ m kalınlığında Ni kaplanmıştır. daha sonra Ni kaplama üzerine dönüşümlü voltametri yöntemiyle 0.3 M okzalik asit elektrolit çözeltisi içerisinde ayrı ayrı polianilin ve polipirol filimleri kaplanmış Ni kaplı, ni-polipirol ve Ni-polianilin kaplı elektrotların % 3.5 NaCl çözeltisinde korozyon performanslarına bakıldığında Ni-polipirol kaplı elektrotun daha az poröz bir yüzey oluşturduğu ve korozyona karşı daha dirençli olduğu belirlenmiştir. Buna karşılık Ni-polianilin kaplı elektrota göre

daha iyi bir performans gösterdiği belirlenmiştir. Korozyon testleri AC Impedans ve anodik polarizasyon teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

D.D. Borole ve ark., (2004) Polianilin, poli(o-toluidin) ve poli(anilin-ko-o-toluidin) polimerlerini değişik organik sulfonik asitli ortamlarda elektropolimerizasyon yöntemiyle dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlemişlerdir. Asit ortamlarının elektrokimyasal, optik ve iletkenlik özelliklerini nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Yaptıkları spektroskopik çalışmaların sonucunda kopolimer örneği için bir mekanizma önermişlerdir.

V. Shindeve ark., (2004) Poli(o-toluidin) polimeri dönüşümlü voltametri tekniği ile okzalik asitli ortamda Cu elektrot yüzeyinde sentezlenmiş ve Cu yüzeyinde % 3' lük NaCl çözeltisinde polimerin korozyon performansı ölçülmüştür. Polimerin karakterizasyonu CV, UV-vis spektroskopisi, FTIR spektroskopisi ve SEM ile yapılmıştır. Polimerin korozyon performansı potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile yapılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda poli(o-toluidin) polimerinin Cu elektrodun korozyonun hızını büyük ölçüde düşürdüğü belirlenmiştir.

Tüken ve ark., (2005a) Bakır elektrot yüzeyinde polipirol film okzalit asit ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile oluşturulmuş, daha sonra polipirol kaplı bakır elektroda LiClO_4 ' in asetonitrildeki çözeltisinde poliindol filmi sentezlenmiştir. Polipirol kaplı bakır ve polipirol/poliindol kaplı bakır elektrotların korozyon performansı % 3.5 NaCl çözeltisinde AC Impedans tekniği, anodik polarizasyon eğrileri, ve korozyon potansiyeli (Ekor)-zaman diyagramları kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar polipirol/poliindol kaplı bakır elektrotun sadece polipirol kaplı elektrota göre korozyon performansının daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Tüken ve ark., (2005b), Yumuşak çelik elektrot (MS) yüzeyine galvanostatik yöntemle Ni kaplanmış sonra Ni kaplı elektrot yüzeyine okzalik asit çözeltisi ortamında dönüşümlü voltametri tekniğiyle polipirol filmi sentezlenmiştir. Ni kaplı elektrot ve Ni/polipirol kaplı elektrotların korozyon davranışları % 3,5 NaCl çözeltisinde AC Impedans tekniği, anodik polarizasyon eğrileri ve korozyon potansiyeli (Ekor)-zaman diyagramlarından yararlanarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki polimer film korozyondan koruma etkisini arttırmış ve Ni tabakasının ömrünü uzatmıştır.

Rahman ve ark., (2005) Polipirol okzalik asit çözeltisi ortamında farklı sentez süreleri (15, 30, 40, 60 dak.) uygulanarak galvanostatik yöntemle sentezlenmiştir. Çalışma elektrodu olarak yumuşak çelik kullanılmıştır. Oluşturulan polipirol filminin korozyon performansı ticari epoksi ve çinko kaplamaların korozyon performansı ile kıyaslanmıştır. Korozif ortam olarak % 3.5 NaCl ve 0.5 N H₂SO₄ çözeltileri kullanılmıştır. Korozyon testleri tafel eğrileri ve EIS tekniğiyle incelenmiştir. Deneysel sonuçlardan, kısa sürelerde (15, 20 dak.) sentezlenen polipirol filmlerinin diğer meteryallere göre kötü bir performans sergiledikleri görülürken, uzun sürelerde (45, 60 dak) sentezlenen polipirol filmlerinin diğer materyallerden daha iyi bir performans gösterdikleri görülmüştür.

Herrasti ve ark., (2005) Polianilin ve polipirol ikili tabakaları okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, kronopotansiyometri, teknikleri kullanılarak üç elektrot yöntemiyle, yumuşak çelik elektrot üzerine film şeklinde kaplanmıştır. Korozyon hızı ölçümleri Na₂SO₄ ve NaCl ortamında potansiyostat ile yapılmıştır. Ayrıca ikili tabaka oluşturulurken ortama ZnSO₄ eklenerek ikili polimer tabakasının yapısına mikro düzeyde Zn kristalleri katılmıştır. Zn'nun katılması (Zn 'nun anodik inhibisyon etkisinden dolayı) polimer filminin korozyon performansını arttırmıştır.

Bereket ve ark., (2005) Polianilin, poliindoanilin polimerleri ve poli(anilin-ko-2-indoanilin) kopolimeri tetrabutylamonyum perklorat ve perklorik asit içeren okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenmiş polimer filmleri FTIR, UV-VIS spektroskopisi ve elektrokimyasal metod ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin korozyon performansları 0,5 M HCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon tekniği, korozyon potansiyeli (E_{kor})- zaman grafikleri ve EIS spektroskopisi ile yapılmıştır. Sonuçlar polianilinin, poliindoalinine ve poli(anilin-ko-2-indoanilin)'e göre daha iyi bir koruma sağladığını göstermiştir.

Borole ve ark., (2005) Poli(anilin-ko-oanisidin-ko-o-toluidin) terpolimerini dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak sülfürik asitli ortamda 50 mV/s tarama hızı uygulayarak sentezlemişler. Daha sonra fosfatlı ve asetatlı ortamda glukozun oksidasyonuna etkisini incelemişler. Bu polimerin glukoz oksidasyonu için pH 5,5

ve 0.60 V değerinde atmosferik koşullarda fosfat çözeltisinde asetat çözeltisine göre daha etkin olduğunu bildirmişlerdir. Polimer filminin dayanma süresini 30 gün olarak belirlemişlerdir.

Borole ve ark., (2006) Poli(anilin-ko-o- toluidin) kopolimerini sülfürik asitli ortamda dönüşümlü voltametri tekniğın kullanarak Pt elektrot yüzeyinde sentezlemişlerdir. CV, FT-IR, UV-Vis, iletkenlik ölçümleri, DSC ve TGA teknikleri ile karakterize etmişlerdir.

Tüken., (2006) Polipirol film asetonitrilde LiClO_4 ve suda okzalik asit çözeltisinde paslanmaz çelik elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniğı ile sentezlenmiştir. Polimer kaplı ve kaplamasız elektrotların korozyon davranışları % 3.5 NaCl çözeltisinde incelenmiştir. Elde edilen polimer filmlerinden asetonitril- LiClO_4 çözeltisinde sentezlenen filmin okzalik asit çözeltisinde sentezlenen filmde daha az poröz bir yapı ve yüksek kararlılık gösterdiği belirlenmiştir. Korozyon testleri AC İmpedans tekniğı, anodik polarizasyon eğrileri ve korozyon potansiyeli (E_{kor})-zaman diyagramları kullanılarak yapılmıştır.

Pawar ve ark., (2007) poli(o-anisidine-ko-o-toluidin) kopolimerini sodyum silikatlı ortamda dönüşümlü voltametri tekniğı ile Cu elektrot yüzeyine sentezlemişler ve sentezledikleri kopolimeri FT-IR, UV-Vis, ^1H NMR spektroskopik tekniklerini ve elektron mikroskopunu (SEM) kullanarak karakterize etmişler. Kopolimerin % 3'lük NaCl çözeltisindeki korozyon performansını potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) yardımıyla belirlemişler, elde ettikleri sonuçlara göre, kopolimer filminin Cu elektrotun klorürlü ortamdaki korozyonuna karşı etkin bir koruma gösterdiğini bildirmişlerdir.

Kardaş ve ark., (2007) Rodanine'i (Rh) elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri (CV) tekniğı ile platin yüzeyinde polimerleştirmiş ve homojen koyu mor renkli polirodanin (pRh) elde edilmiştir. Elektropolimerizasyon, 0,3 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Polimerin yapısının ve mekanizmasının aydınlatılması için FT-IR, CV ve UV-Vis teknikleri kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel tarmal analiz (DTA) teknikleri polimerin termal kararlılığının belirlenmesi için kullanılmış ve sentezlenen polimerin oldukça yüksek kararlılığa sahip olduğu bildirilmiştir.

Yalçinkaya ve ark., (2008) Poli(pirrol-ko-anisidin) kopolimerini elektro kimyasal olarak dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak yumuşak çelik elektrot yüzeyinde okzalik asitli ortamda sentezlemişlerdir. Farklı monomer mol oranlarındaki (pirrol:o-anisidin; 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 1:1, 0:1) çözeltiler kullanarak monomer oranlarının kopolimer filminin sentezine etkisini incelemişler. Sentez sırasında o-anisidin oranı arttıkça metal yüzeyinde polimerleşmenin ve film gelişiminin zorlaştığını belirlemişlerdir. Sentezledikleri kopolimer filmlerini CV ve FT-IR, UV-Vis spektroskopik tekniklerini kullanarak karakterize etmişlerdir. Ayrıca bütün oranlardaki kopolimer kaplamaların % 3,5'luk NaCl çözeltisindeki korozyon performanslarını, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ve anodik polarizasyon eğrileri yardımı ile belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre 6:4 oranındaki kopolimer filminin en etkin koruma sağladığını bildirmişlerdir.

Shinde ve ark., (2008) Poli(o-etilanilin) homopolimerini dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak salisilatlı ortamda bakır elektrot yüzeyine sentezlemişlerdir. Metal yüzeyinde oldukça homojen ve kararlı polimer filmi elde etmişlerdir. Polimeri FT-IR, UV-Vis, CV ve SEM ile karakterize etmişlerdir. Bakır yüzeyine kapladıkları polimer filminin % 3,5'luk NaCl çözeltisinde korozyon performansını araştırmışlardır. Bu amaçla Elektrokimyasal İmpedans spektroskopisinden ve anodik polarizasyon eğrilerinden yararlanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, poli(o-etilanilin) polimeri bakıra oldukça etkin bir koruma sağladığını bildirmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Sentez için:

Pirol (C_4H_5N): Merck marka olup sentezden önce damıtma işleminden geçirilmiştir. Kopolimer sentezinde monomer olarak kullanılmıştır.

O-toluidin(C_7H_9N): Merck marka olup sentezden önce damıtma işleminden geçirilmiştir. Kopolimer sentezinde monomer olarak kullanılmıştır.

Okzalik Asit ($H_2C_2O_4$) : Analitik saflıkta olup platin ve yumuşak çelik yüzeyinde kopolimer sentezinde destek elektrolit çözeltisi hazırlamada kullanılmıştır.

Asetonitril (CH_3CN): Merck marka paslanmaz çelik elektrotlar yüzeyinde sentezde kullanılmıştır.

Lityum perklorat ($LiClO_4$): Asetonitrilli ortamda sentez işleminde elektrolit çözeltisi oluşturmada kullanılmıştır.

Çözünürlük Testleri İçin:

Merck marka organik çözücüler Dimetil formamid (DMF), N-metil pirolidon (NMP), Dimetilsulfoksit (DMSO), Tetrahidrofuran (THF) Kloroform kullanılmıştır.

Korozyon Testleri için:

Na_2SO_4 : Analitik saflıkta olup 0.05 M çözeltisi korozyon testlerinde kullanılmıştır

NaCl: Analitik saflıkta olup % 3,5 çözeltisi korozyon testlerinde kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan Elektrot Çeşitleri

Çalışma Elektrotu:

Platin: (yüzey alanı $2 \times 1 \text{ cm}^2$).

Yumuşak Çelik Elektrot(MS): (% MS: 0.082 C, 0.621 Mn, 0.181 Si, 0,0129 P, 0,0162 S, 99,0866 Fe) (yüzey alanı $0,5024 \text{ cm}^2$)

Paslanmaz çelik Elektrot: (% SS: 0.03 C, 2.00 Mn, 0.04 P, 0.03 S, 1.00 Si, 16,0 Cr,

0.15 Mo, 10.5Ni, 0.02 Cu) (yüzey alanı 0,1963 cm²).

Referans Elektrot: Gümüş- gümüş klorür elektrot (Ag,AgCl/Cl⁻)

Karşı Elektrot: Platin levha (yüzey alanı 2x1 cm²).

3.1.3. Kullanılan Cihazlar:

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: Dönüşümlü Voltametri tekniği ile polimer sentezi, anodik polarizasyon eğrileri ve AC impedans ölçümleri için ‘CHI 604’ model cihaz kullanılmıştır.

Metal Parlatici: Çalışma elektrotlarının yüzeyini parlatmak için kullanılmıştır.

Kriyostat: Sentez ortamının sıcaklığının sabit tutulması için ‘BS-302 Nüve’ marka kriyostat kullanılmıştır.

FT-IR Spektrofotometresi: Kopolimer örneklerinin karakterizasyonunda ‘Perkin Elmer RX1’ model kullanılmıştır.

UV-vis Spektrofotometresi: Kopolimer örneklerinin karakterizasyonunda ‘Lambda 25’ model kullanılmıştır.

NMR spektrofotometresi: kopolimer örneklerinin karakterizasyonunda ‘Bruker 400 MHz ultrashield’ marka spektrofotometre kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Kopolimer örneklerinin yüzey yapısı incelenmek için kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması:

Silindirik yumuşak çelik ve paslanmaz çelik elektrotlar yalnızca taban alanlarından biri açıkta kalacak şekilde kalın bir polyester bloğu ile kaplanarak hazırlanmıştır. Her deneyden önce 1200 grid’lik zımpara kâğıtları kullanılarak çalışma elektrotların yüzeyleri parlatılmıştır. Daha sonra destile su ile temizlenerek kullanılmıştır.

3.2.2. Kopolimer Örneklerinin Sentezi:

Kopolimer örnekleri farklı metaller yüzeyinde (Pt, SS, MS) uygun elektrolit ortamlarında ve uygun sıcaklık koşullarında dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenmiştir. Bilindiği gibi elektrokimyasal sentez, sıcaklık, tarama hızı, monomer oranları ve sentez ortamından etkilendiği için, kopolimerin sentez koşullarını belirlemek amacı ile öncelikle platin elektrot yüzeyinde çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çok sayıda deneme sonucu uygun potansiyel aralığı belirlenmiştir. Daha sonra, yine çok sayıda deneme sonucunda monomer mol oranları değiştirilerek her orandaki kopolimer örneği için uygun sıcaklık koşulları belirlenmiştir. Çözelti ortamı literatürden alınan bilgiler ışığında, Pt ve MS elektrot yüzeyine kaplama için okzalik asitli çözelti, SS elektrot yüzeyine kaplama için ise, lityum perkloratın asetonitrildeki çözeltisi olarak belirlenmiştir.

3.2.2.1. Platin Elektrot Yüzeyinde Sentez:

Pt levhanın karşı elektrot ve çalışma elektrotu olarak, bir Ag, AgCl/Cl⁻ elektrotun ise referans olarak kullanıldığı üç elektrot yönteminden yararlanılmıştır. Kopolimer örnekleri sentezlenmeden önce o-toluidin monomeri tek başına 0.1 M monomer +0.3 M okzalik asit çözeltisinde farklı tarama hızları kullanılarak 3 çevrim alınarak bu monomerin davranışları incelenmiştir. Kopolimer sentezinde, toplam monomer derişimi 0.1 M olacak şekilde pirol:o-toluidin monomerleri farklı oranlarda katılmıştır. (Pirol:o-toluidin; 9/1, 8/2, 7/3,) destek çözeltisi olarak 0.3 M okzalik asit kullanılmıştır. Her orandaki kopolimer örneği için, farklı sıcaklıklarda çok sayıda deneme yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda yüzeyde homojen kopolimer filmi oluşumu için uygun sıcaklık koşulları belirlenmiştir. Kopolimer Film gelişiminde 50 çevrim alınmış, 50 mV/s tarama hızı uygulanmıştır.

3.2.2.2. Yumuşak Çelik (MS) Elektrot Yüzeyinde Sentez

Pt levha karşı elektrot, çalışma elektrotu olarak MS elektrot ve referans elektrot

olarak da Ag, AgCl/Cl⁻ elektrot kullanılmıştır. Kopolimer örnekleri sentezlenmeden önce o-toluidin monomeri tek başına 0.1 M monomer +0.3 M okzalik asit çözeltisinde farklı tarama hızları kullanılarak 3 çevrim alınarak bu monomerin davranışları incelenmiştir. Daha sonra toplam monomer derişimi 0.1 M olacak şekilde pirol:o-toluidin monomerleri farklı oranlarda katılarak (Pirol-o-toluidin; 9/1, 8/2, 7/3,) her orandaki kopolimer örneği için Pt elektrot yüzeyinde belirlenen uygun sıcaklık koşulları uygulanmıştır. Bütün kopolimer filmlerinin sentezinde 50 mV/s tarama hızı uygulanmıştır. Film gelişiminden önce üç çevrim alınarak yüzey pasifleştirilmiştir. Daha sonra film gelişimi için 50 tam çevrim alınmıştır.

3.2.2.3. Paslanmaz Çelik (SS) Elektrot yüzeyinde Sentez

Paslanmaz çelik elektrot yüzeyi pasif olduğundan pasifleştirme işlemi uygulanmadan direk metal yüzeyinde film geliştirilmiştir. Bunun için karşı elektrot olarak Pt levha referans elektrot olarak Ag, AgCl/Cl⁻ elektrot kullanılmıştır. Sentez toplam monomer derişimi 0.1 M olacak şekilde pirol:o-toluidin monomerleri farklı oranlarda (Pirol:toluidin; 9/1, 8/2, 7/3,) katılarak, her oran için belirlenen uygun sıcaklık koşulları uygulanmıştır. Sentez, literatürden elde edilen bilgiler ışığında organik ortamda yapılmış ve destek elektrolit çözeltisi olarak 0.15 M lityum perkloratın (LiClO₄) asetonitrildeki (CH₃CN) çözeltisi kullanılmıştır. Film gelişiminde 50 çevrim alınmış, 50 mV/s tarama hızı uygulanmıştır.

3.2.3. Kopolimer Örneklerinin Karakterizasyon Çalışmaları

3.2.3.1. Çözünürlük Testleri:

Kopolimer örnekleri için farklı çözücüler kullanılarak en iyi çözücü belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için, dimetil formamid (DMF), N-metil pirolidon (NMP), dimetilsulfoksit (DMSO), tetrahidrofuran (THF) ve kloroform gibi organik çözücüler denenmiştir. Elektrot yüzeyine sentezlenen kopolimer örneklerinden 2 mg örnek- 2 ml çözücü alınarak denemeler yapılmıştır. Pirol ve anilin türevli

polimerlerin zor çözündüğü bilindiğinden örnekler ultrasonik banyoda 1 saat bekletilmiştir. Çözünürlük, çözünme sonucu oluşan polimer çözeltisindeki renk değişimi ile takip edilmiştir.

3.2.3.2.FT-IR Analizleri

MS ve Pt yüzeyine kaplanan kopolimer örnekleri öncelikle etüvde 4 saat boyunca kurutulmuştur. Daha sonra örneklerinden bir maket bıçağı yardımı ile yüzeyden kazıyarak bir havana alınmıştır. 0.1g KBr + 0.001g kopolimer olacak şekilde, daha önce etüvde kurutulmuş KBr'den eklenmiş ve homojenize edilmiştir. Örnekler hidrolik presle pelet haline getirilmiştir. Ayrıca, Standart olarak kullanılmak üzere kurutulmuş KBr 'den pelet hazırlanmıştır. Cihazda analiz yapılmadan önce standart ve örnek peletler etüvde 110 °C'de kurutulmuştur. Son olarak bu peletler kullanılarak kopolimer örneklerinin FT-IR spektrumları alınmıştır.

3.2.3.3. UV-VİS Analizleri

Kopolimer örnekleri iyi çözünmemelerine rağmen analizden önce en iyi çözündükleri çözücülerden biri olan Dimetil formamid' te (DMF) seyreltik çözeltisi hazırlanmıştır. Çözünürlüğü arttırmak için ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Analiz sırasında cihazın iki hücresinden birine standart çözücü diğerine örnek çözeltisi yerleştirilmiştir. Spektrum mor ötesi ve görünür bölgeyi içine alan 200–800 nm aralığı seçilerek yapılmıştır. Bilindiği gibi uygun çözelti derişimi 10^{-2} - 10^{-4} M aralığında olmalıdır. Polimerin nicel olarak ne kadar çözündüğünü bilmediğimiz için maksimum çözündüğü çözeltiler kullanılmıştır. Çözeltiler herhangi bir seyreltme işleminden geçirilmemiştir. Analiz sonunda belirgin spektrumlar elde edilmiştir.

3.2.3.4. NMR Analizleri:

Kurutulup metal yüzeyinden alınan Kopolimer örnekleri analizden önce döteryumlu dimetil sülfoksit'te (DMSO- d_6) çözmeye çalışılmıştır. Bunun için

Ultrasonik banyoda 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra analizler yapılmıştır. Ancak çözeltilerimiz muhtemelen uygun derişimde olmadığı için spektrumda polimere ait herhangi bir pik elde edilememiştir. (Bilindiğı gibi uygun spektrumlar elde edebilmek için çözeltinin en azından % 10'luk olması gerekir).

3.2.3.6. SEM Analizleri

Kopolimer örnekleri yumuşak çelik (MS) elektrot yüzeyine kaplanarak 1 cm kalınlığında kesilmiş daha sonra kesilen taraf zımpara yardımı ile düzleştirilmiştir. Cihaza uygun bir şekilde yerleştirilerek, görüntüleri alınmıştır.

3.2.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri

5–6 mg örnek olacak şekilde metal yüzeyinden alınan kopolimer örnekleri küçük alüminyum kaplara yerleştirilerek üstü kapatılmıştır. 10 °C/dak ısıtma hızı uygulanmıştır. Sıcaklık aralığı litertürden 0–450 °C olarak belirlenmiştir (Sharma ve ark., 2001). Sadece ısıtma uygulanmış örnek ısıtıldıktan sonra soğutulmamıştır. Bu yüzden sadece ısıtıldığı andaki davranışları incelenmiştir. Analiz Perkin-Elmer Diamond Pyris marka termal analiz cihazı ile yapılmıştır.

3.2.4. Korozyon Testleri

Korozyon testleri % 3,5'luk NaCl ve 0.05 M Na₂SO₄ çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Korozyon davranışlarının belirlenmesinde Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisinden (EIS) ve Anodik polarizasyon eğrilerinden yararlanılmıştır. Nyquist eğrileri açık devre potansiyelinde 1 mHz–100 KHz frekans aralığında ve 7 mV genlik uygulanarak elde edilmiştir. Ölçümler kopolimer kaplı yumuşak çelik elektrotlar için değişik zaman aralıklarında 48 saat sonuna kadar, kopolimer kaplı paslanmaz çelik elektrotlar için ise, yine değişik zaman aralıklarında 72 saat sonuna kadar kaydedilip, değişimler izlenmiştir. Kaplamasız elektrotların aynı koşullarda alınan eğrileri ile kıyaslanmıştır. Ayrıca ölçümler açık atmosferde ve

oda sıcaklığında yapılmıştır. Anodik polarizasyon eğrileri ise 2 mV tarama hızında, 2 saat sonunda korozyon potansiyelinden itibaren alınmıştır.

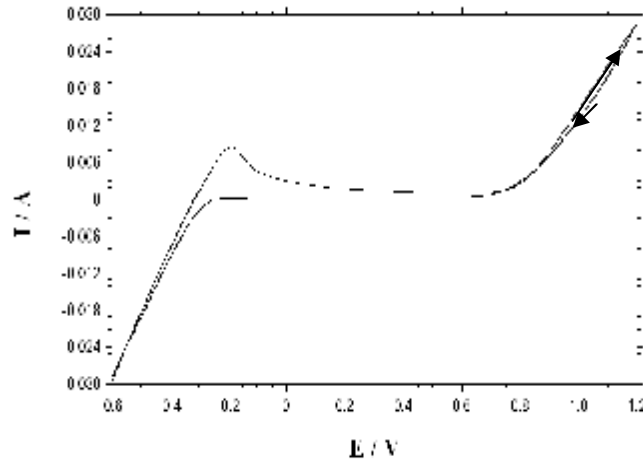
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Sentez

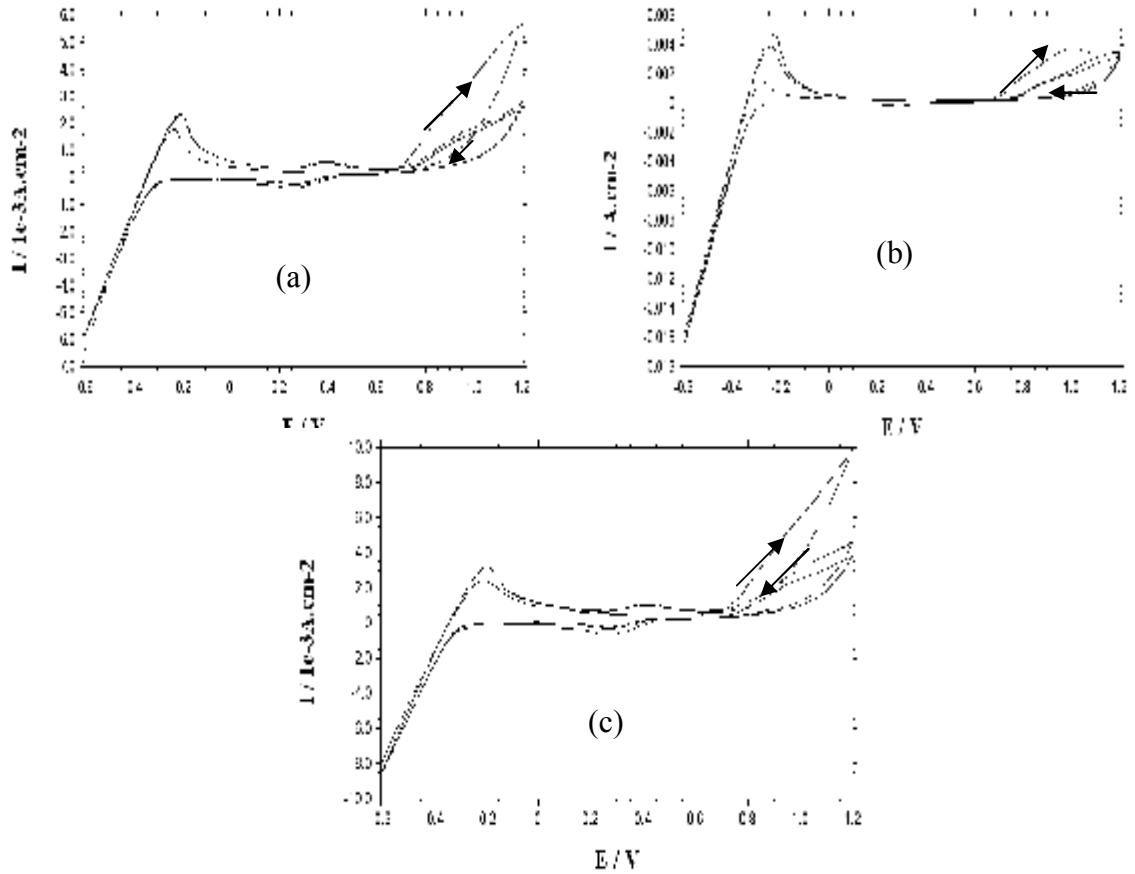
İletken polimerler Pt, SS (paslanmaz çelik) gibi yüzeyi pasif olan metallere elektrokimyasal olarak kaplanabildiği gibi, MS (yumuşak çelik), Cu gibi yüzeydeki pasifliği kolayca bozunabilen metallere de kaplanabilmektedir. Ancak bu iş yüzeyi pasif metallere kaplama kadar kolay olmamaktadır. Metalin oksidasyonu monomer oksidasyonu ile yakın potansiyellerde gerçekleştiğinden monomer oksidasyonu yanında metal de yükseltgenmekte ve böylece polimer oluşmasına rağmen yüzeyde adezyonu zorlaşmakta ve yüzeyi kapatan homojen bir film elde edilememektedir. Bu durumu elimine etmek için yapılan çalışmalara, okzalik asitli ortamda demir üzerinde yapılan sentezi örnek verecek olursak, yüzeyde çöken FeC_2O_4 tuzu yüzeyi pasifleştirmekte ve yukarıda sözü edilen durumu ortadan kaldırarak polimerin metal yüzeyine tutunmasını sağlamaktadır (Wenchengs ve ark., 2000). Böylece yüzeyde homojen film oluşumu kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca metal yüzeyini kaplama işlemine başlamadan önce çalışılacak potansiyel aralığının belirlenmesi açısından, kaplama yapılacak metalin sentez ortamındaki elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi son derece önemlidir.

4.1.1 Pt Elektrot Yüzeyinde Sentez

Pt elektrot yüzeyinde polimer sentezlemeden önce, sentez ortamında platinin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi gerekir. Bu amaçla Pt elektrodun 0.3 M okzalik asit çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.1’de verilmiştir. Voltamogram incelendiğinde, -0.3 V dolayında anodik yönde yüzeye adsorbe olan hidrojenin yükseltgenmesi ($\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+$) ile ilgili pik, geri çevrimlerde ise katodik yönde hidrojen çıkışına ($\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$) ait pik görülmektedir. Ayrıca 0.8 V dolayında da hızlı bir akım artışı görülmektedir. Çözeltinin pH değeri (2.1) ölçülüp, termodinamik yaklaşımla Nernst bağıntısından 0.8 V değerindeki akım artışının oksijen çıkışı ile ilgili olduğu belirtilmektedir (Tüken, 2004a).

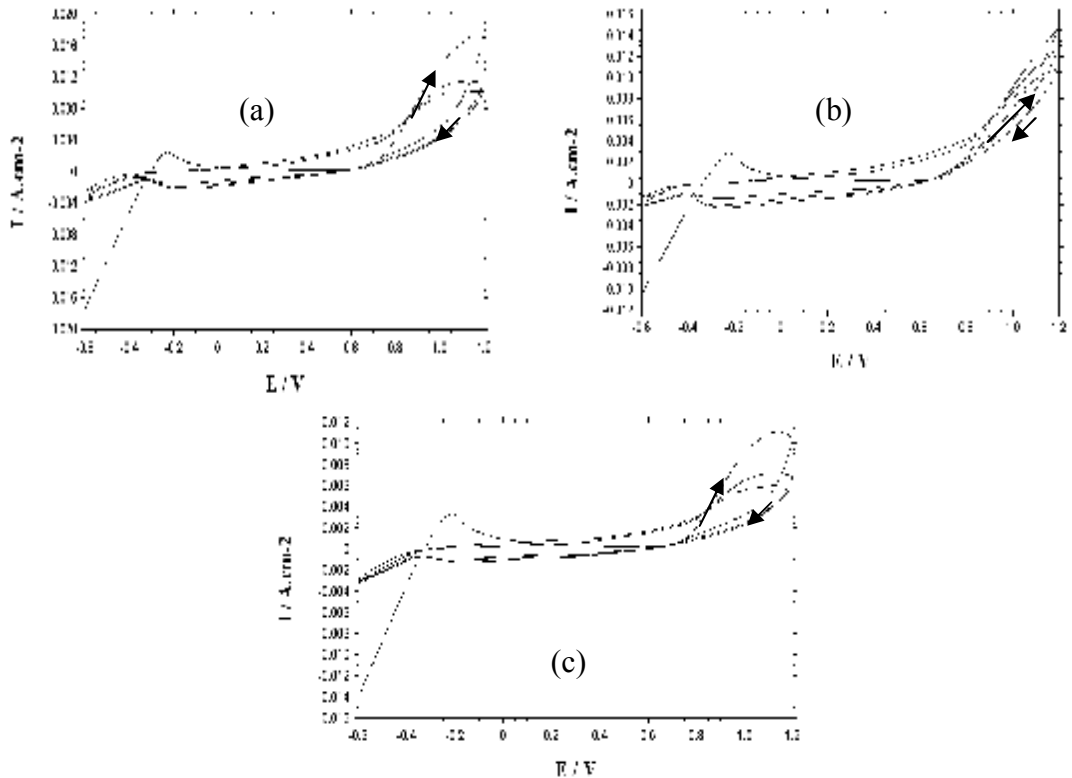


Şekil. 4.1 Pt elektroda ait 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.



Şekil. 4.2. Pt elektroda ait 0,1 M o-toluidin+0,3 M okzalik asit çözeltisinde farklı tarama hızlarında (10 mV/s (a), 20 mV/s (b) 50 mV/s(c)) alınan dönüşümlü voltamogramlar.

Kopolimer sentezinden önce Pt elektrot yüzeyinde o-toluidin monomerinin oda sıcaklığında tek başına yüzeyde kararlı bir film oluşturup oluşturamayacağını araştırılması için farklı tarama hızlarında (10 mV/s: a, 20 mV/s: b, 50 mV/s: c), dönüşümlü voltamogramları alınmış ve Şekil 4.2. 'de verilmiştir. Şekil 4.1' de verilen Pt elektrodun, aynı potansiyel aralığında aynı çözeltide alınan voltamogramıyla kıyaslama yapıldığında, Pt elektrodun voltamogramında +0.8 V dolayında akım artışı görülürken o-toluidin katkılı çözeltide bütün tarama hızlarındaki voltamogramlarda + 0.7 V civarında akım artışı görülmektedir. Bu akım artışı monomer oksidasyonu ile ilgilidir (Wencheng, 2000; Tüken ve ark., 2004a). Şekil 4.1'de -0.3 V civarında anodik yönde yüzeye adsorbe olan hidrojenin yükseltgenmesi ($H_2 \rightarrow H^+$) ile ilgili pik, geri çevrimlerde ise katodik yönde hidrojen çıkışına ($H^+ \rightarrow H_2$) ait akım değişimi monomer katkılı ortamda farklı tarama hızlarında alınan ve Şekil 4.2' de verilen voltamogramlarda da görülmektedir.



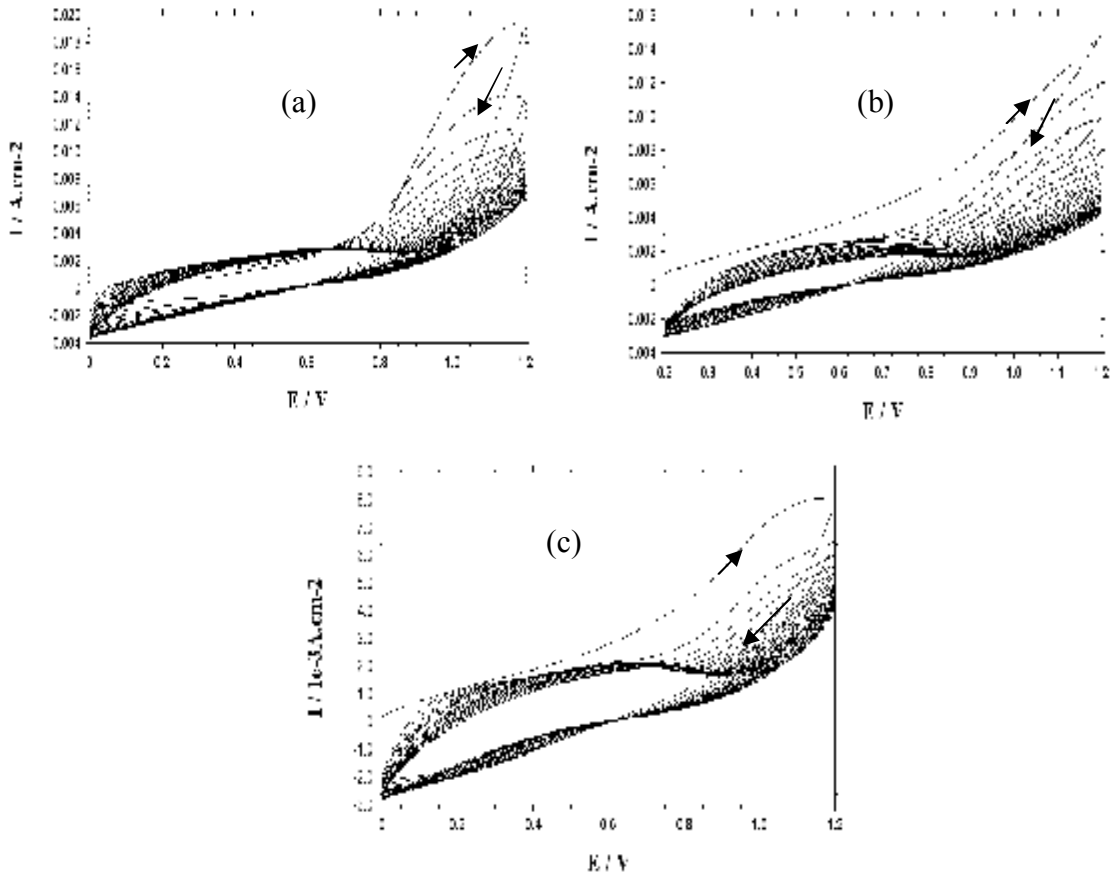
Şekil 4.3. Pt elektrot yüzeyinde (0.3 M okzalik asit + 0.09 M pirol+0.01 M o-toluidin, 25 °C) (a) 0.3 M okzalik asit + 0.08 M pirol +0.02 M o-toluidin, 5 °C) (b), (0.3 M okzalik asit + 0.07 M pirol +0.03 M o-toluidin, 2 °C) (c), çözeltilerinde ve 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar.

Ayrıca, Şekil 4.3a ve Şekil 4.3c’ de +0,2 ve +0,4 V arasında ileri ve geri dönüşümde görülen ve Şekil 4.1’de görülmeyen farklılıkların polimerin redoks dönüşümü ile ilgili olduğu düşünülmüştür. Sonuç olarak + 0.7 V civarında monomer oksidasyonu gerçekleşse de -0.3 V civarında anodik yönde H₂ yükseltgenmesine ve katodik yönde H⁺ indirgenmesine ait akım artışlarının farklı tarama hızlarında alınan monomer katkılı çözeltilerin voltamogramlarında da, monomersiz ortamdaki voltamogramdaki pikler gibi şiddetli bir şekilde görülmesi, monomer oksidasyonunun yüzeyi kapatıcı kararlı polimer filmleri oluşturmadağını göstermektedir. O-toluidin monomeri okzalik asitli ortamda tek başına kararlı ve homojen filmler oluşturmadağından aynı ortamda toplam monomer derişimi aynı kalacak şekilde (0.1M) farklı monomer mol oranları (pirol:o-toluidin; 9:1, 8:2, 7:3) alınarak monomer oranlarının kopolimer oluşumuna ve kaplamanın kalitesine etkisi araştırılmıştır. Yapılan denemelerde oda sıcaklığında o-toluidin monomeri tek başına alınarak elde edilen polimer filmlerine göre yüzeyi daha iyi kapatıcı siyah renkte ince polimer filmleri oluşturmaya rağmen, yine istenen homojenlikte filmlerin özellikle o-toluidin oranı arttıkça oluşumunun zorlaştığı görülmüştür. Bunun nedeni yan gruplu anilinlerin elektropolimerleşmesinin, anilininkine göre daha zor olmasıdır(Cattarin ve ark., 1988). Literatürden alınan bilgiler ışığında metil ve metoksi gibi yan gruplar takılı polianilinlerin kimyasal kopolimerizasyonun mekanizmasının ekzotermik olduğu belirlenmiştir (Gui Li ve ark., 2001a). Bu sebepten dolayı elektrokimyasal olarak sentezlenmesi hedeflenen kopolimer kaplamaların kalitesinin sıcaklık değişimi ile (özellikle sıcaklığın düşürülmesi ile) artacağı düşünülmüştür. Platin elektrot yüzeyinde yapılan çok sayıda deneme sonucunda farklı monomer oranlarında (pirol:o-toluidin; 9:1, 8:2, 7:3) sentezlenen kopolimer kaplamaların homojen, kararlı ve kaplayıcı olduğu en yüksek sıcaklık koşulları belirlenmiş ve Çizelge 4.1’ de verilmiştir (Yalçinkaya ve ark. 2008b).

Çizelge 4.1 Farklı monomer oranlarındaki (pirol:o-toluidin; 9:1, 8:2, 7:3) kopolimer örneklerinin Pt yüzeyinde en yüksek film gelişim sıcaklıkları.

(pirol:o-toluidin)	9/1	8/2	7/3
En Yüksek Film gelişim sıcaklıkları (t °C)	25	5	2

Şekil 4,3'te verilen farklı monomer oranlarında ve farklı sıcaklıklarda Platin yüzeyinde elde edilen voltamogramlarda görüldüğü gibi ilk çevrimde +0,7 V civarında monomer oksidasyonu başlamıştır. O-toluidin monomerinin tek başına olduğu çözeltilerde alınan voltamogramlarda -0,3 V civarında görülen hidrojen ile ilgili piklerin kopolimer oluşumu ile bütün oranlardaki çözeltilerin voltamogramlarında çok zayıfladığı görülmüştür. Bu da oluşan kopolimer filmlerinin yüzeyi büyük ölçüde kapattığını göstermektedir. Diğer önemli bir nokta ise, o-toluidin monomeri yapıya katıldıkça akım değerlerinin düşmesidir. Bu da bize o-toluidin yapıya katıldıkça oluşan filmin iletkenliğinin azaldığını göstermektedir (Yalçinkaya ve ark. 2008b).



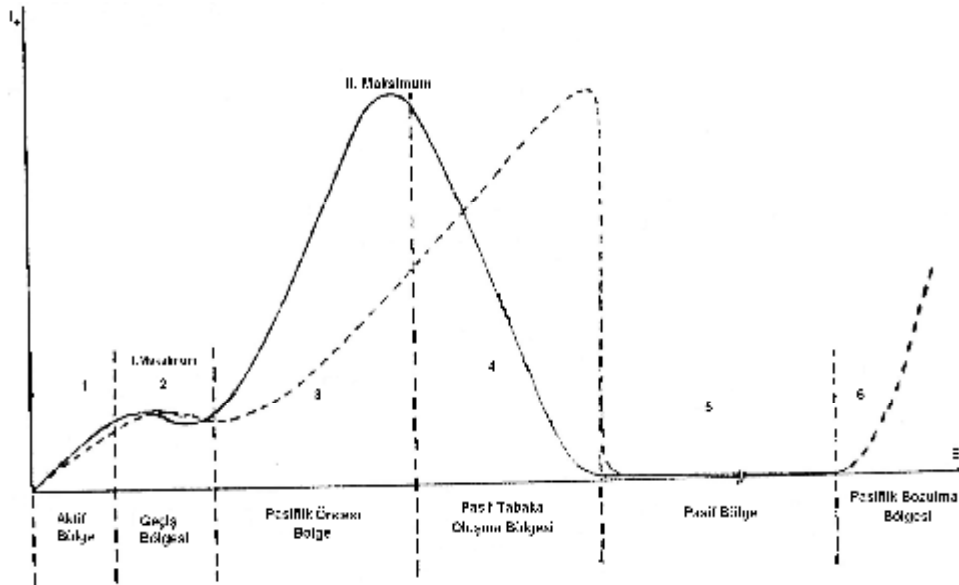
Şekil 4.4. Pt elektrot yüzeyinde (0.3 M okzalik asit + 0.09 M pirol+0.01 M o-toluidin, 25 °C) (a) 0.3 M okzalik asit + 0.08 M pirol +0.02 M o-toluidin, 5 °C) (b), (0.3 M okzalik asit + 0.07 M pirol +0.03 M o-toluidin, 2 °C) (c), çözeltilerinde ve 50 mV/s tarama hızında film gelişimlerine ait dönüşümlü voltamogramlar.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda metal yüzeyinde elektrokimyasal olarak iletken polimer film geliştirme teknikleri arasında Dönüşümlü voltametrinin daha avantajlı olduğu belirtilmektedir (Tüken ve ark., 2007a). Sentez sırasında uygulanan potansiyel sonucunda radikaller oluşmaktadır. Çevrim boyunca bir kısım radikallerin bozunabilmesine karşın, bozunmadan kalan radikeller daha sonraki çevrimlerde polimer oluşumuna katılabilme olanağına sahip olabilmektedir. Bu da yüzeyde film gelişimini diğer yöntemlere göre daha kolaylaştırmakta ve daha verimli kılmaktadır. Farklı mol oranlarındaki çözeltilerde platin yüzeyinde kopolimer film gelişimlerine ait voltamogramlar Şekil 4.4' te verilmiştir. Voltamogramlarda görüldüğü gibi ilk çevrimden sonra yüzeyde film geliştikçe ve böylece yüzey kopolimer filmi ile kapandıkça akım değerlerinin düştüğü görülmektedir. Ayrıca monomer oksidasyonu sonucu meydana gelen film gelişiminden başka ilk çevrimlerden sonra yaklaşık olarak 0-0.8 V arasında ileri ve geri çevrimlerde paralel olarak akım değişimleri görülmektedir. Bu akım değişimleri oluşan kopolimer filmlerinin redoks özelliği ile ilgilidir (Lyons, 1996). 50 çevrim sonunda platin yüzeyinde farklı monomer oranlarında uygun sıcaklık koşullarında (pirol:o-toluidin; 9:1, 25 °C ; 8:2, 5 °C; 7:3, 2 °C) bütün çözeltilerde gözle görülebilir düzeyde yüzeyi kapatıcı ince filmler oluşmuştur.

Pt elektrot yüzeyinde yapılan çalışmalarda o-toluidin monomerinin farklı tarama hızlarında oda sıcaklığına tek başına yüzeyi kapatıcı polimer filmleri oluşturamadığı belirlenmiştir. Farklı monomer oranlarında (pirol:o-toluidin; 9:1, 8:2, 7:3,) alınan çözeltilerde yapılan çok sayıda deneme sonucunda kopolimer oluşumu için o-toluidin oranı arttıkça sıcaklığın düşürülmesi gerektiği anlaşılmış ve her orandaki kopolimer örneği sentezi için uygun sıcaklık koşulları belirlenmiştir (pirol:o-toluidin; 9:1, 25 °C ; 8:2, 5 °C; 7:3, 2 °C). Ayrıca yapılan denemelerde sentez için uygun potansiyel aralığı da belirlenmiştir. Bilindiği gibi yüksek potansiyellere çıkıldığında polimer filmi de bozunabilmektedir (Tüken ve ark., 2007a).

4.1.2. Yumuşak Çelik Yüzeyinde Sentez

Bir metal yüzeyinde sentez yapılmadan önce sentez sırasında uygulanacak potansiyelin belirlenmesi bakımından o metalin elektrokimyasal davranışlarının iyi bilinmesi gerekir. Bu anlamda, Pt elektrot yüzeyinde yapılan çalışmalar sonucunda çalışılacak sıcaklık koşulları ve kopolimer monomer mol oranları belirlendikten sonra yumuşak çelik (demir) yüzeyinde sentez işlemine geçmeden önce demirin elektrokimyasal davranışları üzerinde durulacaktır.



Şekil 4.5. Demirin anodik akım-potansiyel eğrisi üzerindeki çeşitli potansiyel bölgelerinin şematik gösterilişi. (---) deneysel, (—) IR düzeltmesi yapılmış (Erbil, 1980).

Demirin elektrokimyasal davranışları Şekil 4.5'te verilen akım-potansiyel diyagramı yardımıyla açıklanacaktır. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi akım potansiyel eğrisi farklı altı potansiyel bölgesinden oluşmaktadır. Bu bölgelerde farklı davranışlar görülmektedir (Erbil, 1980).

Birinci bölge (Aktif çözünme bölgesi) korozyon potansiyelinden başlayıp I. akım maksimumuna kadar süren bölgedir. Bu bölgede aşağıda verilen tepkimeler

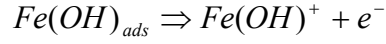
gerçekleşir.



Toplam tepkime;



Bu aşamadan sonra tepkime katalizlenmemiş bir mekanizma üzerinden yürürse;



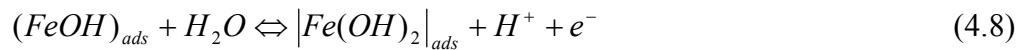
(4.4) tepkimesinden sonra olay katalizlenmiş bir mekanizma üzerinden yürürse;



(4.5) ve (4.6) tepkimeleri yavaş gerçekleşir ve tepkime hızını bunlar belirler. $Fe(OH)^+$ iyonu oluştuktan sonra asitli bir çözeltide aşağıdaki tepkimye göre Fe^{2+} iyonları oluşur ve demir çözeltiye geçer.



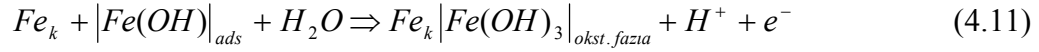
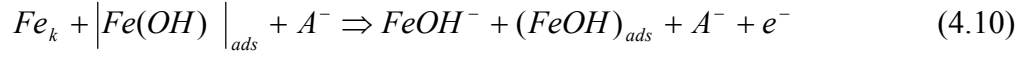
İkinci bölge (geçiş bölgesi) I. akım maksimumundan akımın tekrar yükselmeye başlamasına kadar olan bölgedir. Bu bölgede aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir;





(4.8) ve (4.9) tepkimlerine göre oluşan $FeOH^+$ iyonu asitli ortamda Fe^{+2} iyonlarına dönüşebilir. (4.9) tepkimesi yavaş olup hız belirleyen basamaktır. Tepkimede bulunan A^- elektrolit çözeltide bulunan anyonu ifade etmektedir ve tüm potansiyel boyunca mekanizmayı değiştirmeden adsorplanmaktadır.

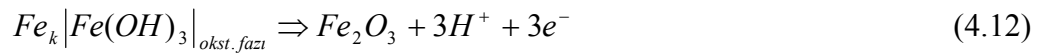
Üçüncü bölge (Pasiflik öncesi bölge) Çeçiş bölgesinin bitiminden metalin pasifleşmeye başladığı II. akım maksimumuna kadar olan bölgeyi içerir. bu bölgede de aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir.

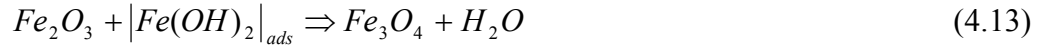


Geçiş bölgesinde yüzeyde adsorplanan $Fe(OH)_2$ pasiflik öncesi bölgede yavaş bir şekilde $FeOH^+$ iyonuna dönüşme aşamasında daha hızlı bir tepkime ile $Fe(OH)_3$ şeklinde metale bitişik bir oksit fazı oluşturmaktadır. Oksit fazını oluşturan $Fe_k |Fe(OH)_3|$ 'ünde Langmuir adsorpsiyon koşullarında adsorplandığı ve yüzeyi kapatma kesrinin $\theta_{Fe_k |Fe(OH)_3} \approx 1$ dolayında olduğu kabul edilmektedir (Erbil, 1980). Metal yüzeyinde $Fe(OH)_3$ 'in oksit fazını oluşturması yüzeyin pasifleşmeye başladığını gösterir. $\theta_{Fe_k |Fe(OH)_3} \approx 1$ değerine yaklaştıkça akım azalmaya başlar.

Dördüncü bölge (Pasif tabaka oluşma bölgesi) II. akım maksimumundan başlayarak metalin tamamen pasifleşmesine kadar olan bölgedir. (4.11) tepkimesiyle oluşan oksit fazı yüzeyi kapatıcı bir yapı kazanır. Düzgün bir yapı oluşturmamış oksitler bozularak yeniden bir örgü oluşturmaya çalışır. Oksitlerin bozulup yeniden oluşması sırasında akım değerlerinde değişimler görülür.

Beşinci bölge (pasiflik bölgesi) bu bölgede aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir;





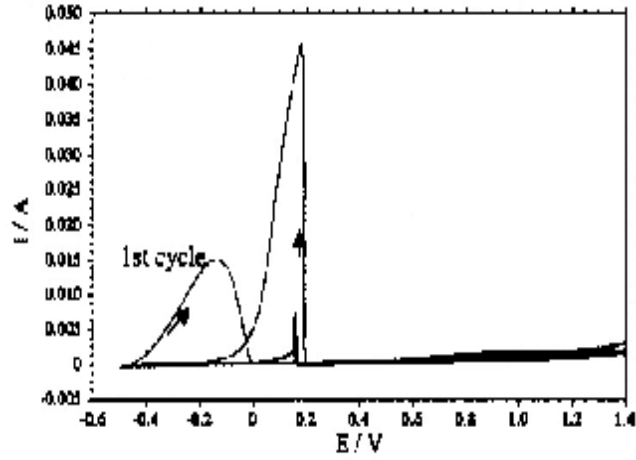
Kaplanma kesri (θ) 1'e eşit olan metal yüzeyinde oksit fazındaki $Fe(OH)_3$ (4.12) ve (4.13) tepkimeleriyle suyunu vererek, pasif bölgede bilinen γFe_2O_3 ve Fe_3O_4 oluşmaktadır.

Altıncı bölge (Paisflik bozulma bölgesi) yüzeyde bulunan oksit tabakasının bozulmaya başladığı ve oksijen çıkışının gözlemlendiği bölgedir. Pasif tabakanın bozulmaya başladığı potansiyelde, oksit tabakasının bütün yüzeyde birden parçalanması beklenemez. Bozulmalar belli bölgelerde başlayacaktır. Bozulmaların başladığı noktalarda çukur oluşması gözlenir (Erbil, 1980).

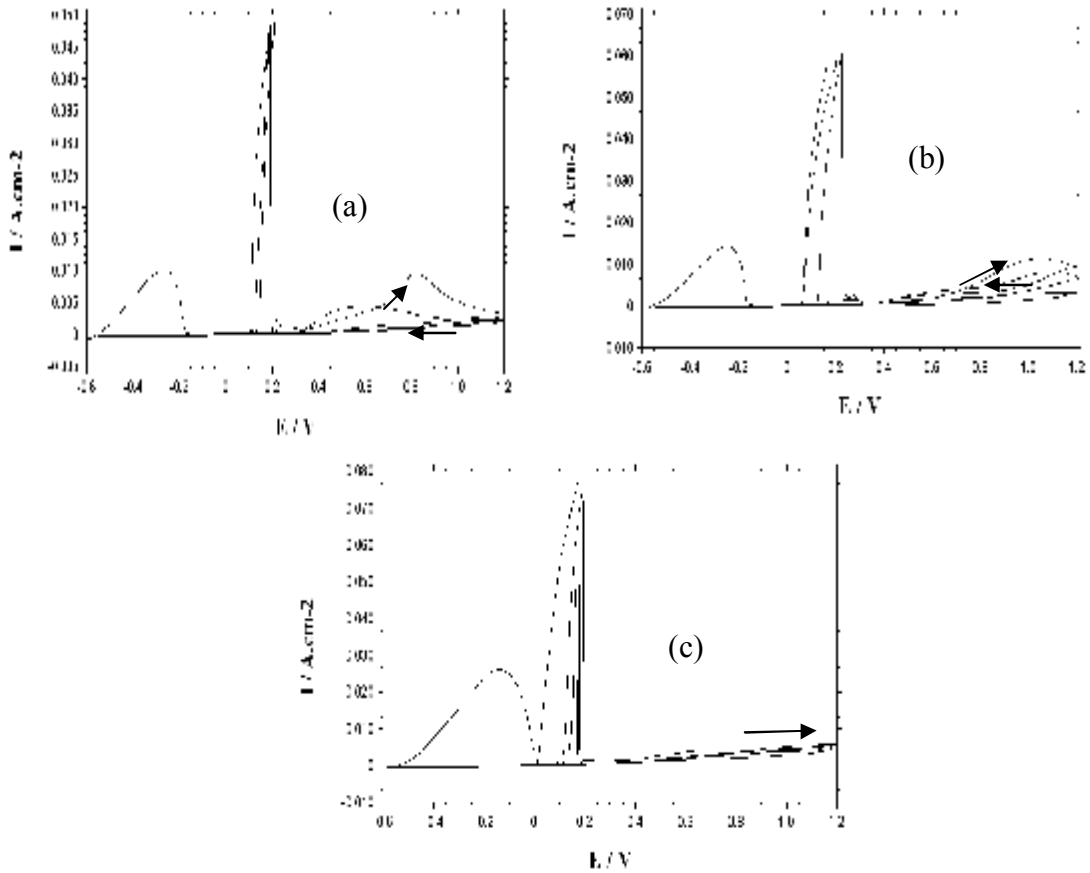
MS elektroda ait 0.3 M okzalik asit çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogram Şekil 4.6' da verilmiştir. Voltamogramdaki akım değişimleri incelendiğinde -0.4 V–0.0 V arasında oksidasyon-pasivasyon pikleri gözlenmektedir. Bu durum Şekil 4.5'te verilen demirin anodik akım potansiyel eğrisi temel alınarak açıklanabilir. Buna göre, -0.4 V–0.2 V arasında demirin çözünmesi ile ($Fe \rightarrow Fe^{+2}$) dönüşümü gerçekleşmektedir (oksidasyon). Daha sonra demir iyonları $Fe(OH)_2$ oluşturmakta ancak, bunun yanında ortamda bulunan $C_2O_4^{2-}$ iyonları da Fe^{+2} iyonları ile birleşerek FeC_2O_4 oluşturmaktadır (Şekil 4.6). Şekil 4.5 'te görüldüğü gibi $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$ dönüşümü gerçekleşecekken (pasiflik öncesi bölge) FeC_2O_4 bileşiği $Fe(OH)_2$ 'ten daha kararlı olduğu için daha büyük oranda oluşmakta ve yüzeyi pasifleştirmektedir (Şekil 4.6). Sözü edilen pasivasyon olayı sırasında gerçekleşen tepkimeler tek bir adımda aşağıdaki gibi verilebilir (4.14).



Daha sonra yüzey pasif olduğundan Şekil 4.5'teki oluşumlar görülmemektedir. Ancak oluşan pasif tabaka kararsız olduğundan geri dönüşümde bozulmaktadır ve 0.2 V dolayında çok şiddetli reaktivasyon piki vererek bozulmaktadır



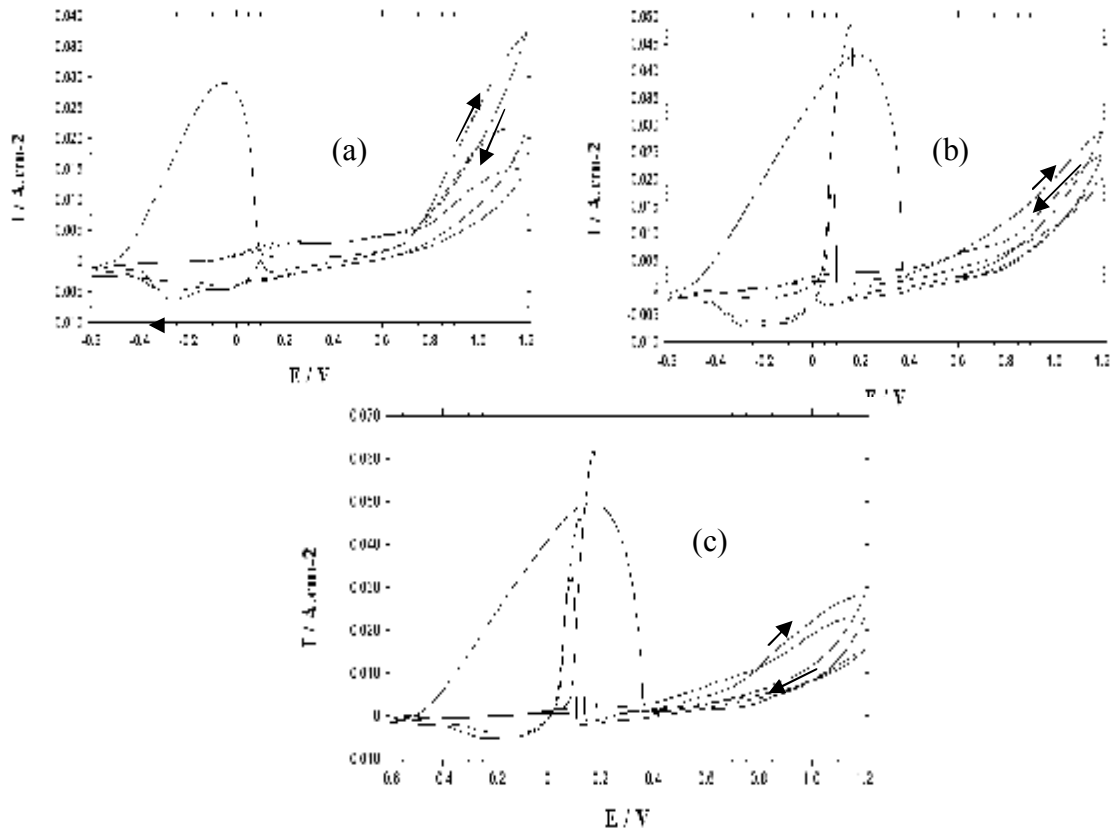
Şekil. 4.6 MS elektrot yüzeyinde 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram (Tüken, 2004a).



Şekil 4.7. MS elektrot yüzeyinde 0.1 M o-toluidin+0.3 M okzalik asit çözeltisinde farklı tarama hızlarında (10 mV/s (a), 20 mV/s (b) 50 mV/s(c)) alınan dönüşümlü voltamogramlar.

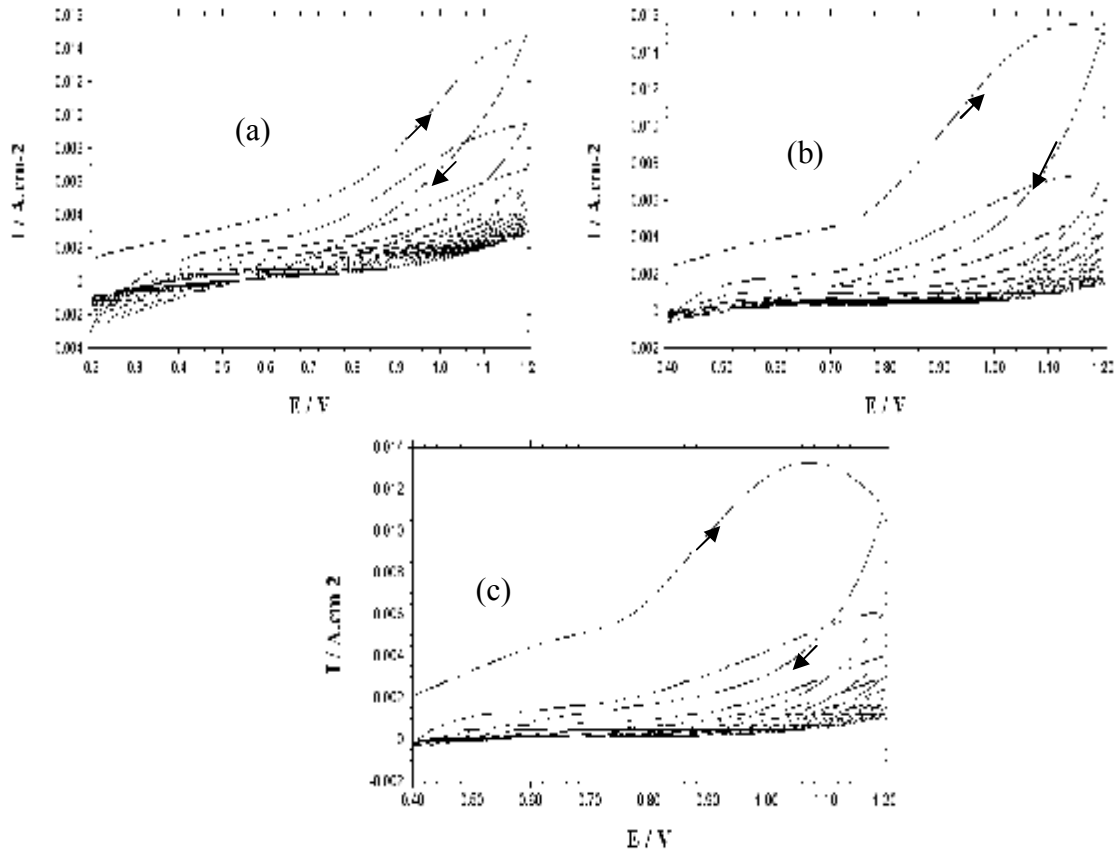
Şekil 4.7’de verilen MS yüzeyinde saf o-toluidin monomerine ait farklı tarama

hızlarındada (10 mV/s: a, 20 mV/s: b, 50 mV/s: c) 0.3 M okzalik asit çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlarda yüzeyde kaplayıcı homojen filmler elde edilememiştir. Şekil 4.6' da verilen MS elektrotta ait monomersiz çözeltide alınan voltamogramlarla kıyaslama yapıldığında -0.6 V civarında anodik yönde Şekil 4.6' da da görülen tipik oksidasyon-pasivasyon piki görülmüştür. Ayrıca yine farklı tarama hızlarında 0.7 V' ta oluşan monomer oksidasyonunun yüzeyi kapatıcı homojen bir film oluşturmamasından 0.2 V civarında yine Şekil 4.6 'da verilen voltamogramda görülen reaktivasyon pikleri görülmüştür. Bu piklerin üç çevrimde de görülmesi yüzeyin polimer filmi ile kaplanmasının zor olduğunu ve oluşan filmin kaplayıcı ve homojen olmadığını gösteren önemli bir kanıt niteliğindedir. Ayrıca her üç voltamogramda akım değerlerinin oldukça düşük olması da film oluşumunun zor olduğunun diğer önemli bir göstergesidir.



Şekil 4.8. MS elektrot yüzeyinde farklı monomer oranlarında (pirol/o-toluidin, a:9/1, b:8/2, c:7/3), farklı sıcaklıklarda (a:25 °C, b:5 °C, c:2 °C), 50 mV/sn tarama hızı uygulanarak, 0.3 M okzalik asit+ 0.1 M monomer çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlar.

Şekil 4.8’ de verilen MS elektrot yüzeyinde kopolimer örneklerine ait voltamogramlarda monomer yükseltgenmesinin +0.7 V civarında başladığı görülmektedir. Geri dönüşümde ise, farklı tarama hızlarında sadece o-toluidin monomeri eklenerek alınan ve Şekil 4,7’de verilen voltamogramlarda görülen reaktivasyon pikleri kopolimer örneklerinin voltamogramlarında +0,2 V civarında görülmektedir. Ancak Şekil 4.8a’ da verilen 9/1 oranındaki kopolimer örneğinin voltamogramında bu pik sadece ilk geri dönüşümde küçük bir band şeklinde gözlemlenmekte ve daha sonraki çevrimlerde gözlemlenmemektedir. Bu da yüzeyin polimer filmi ile kapandığını göstermektedir.



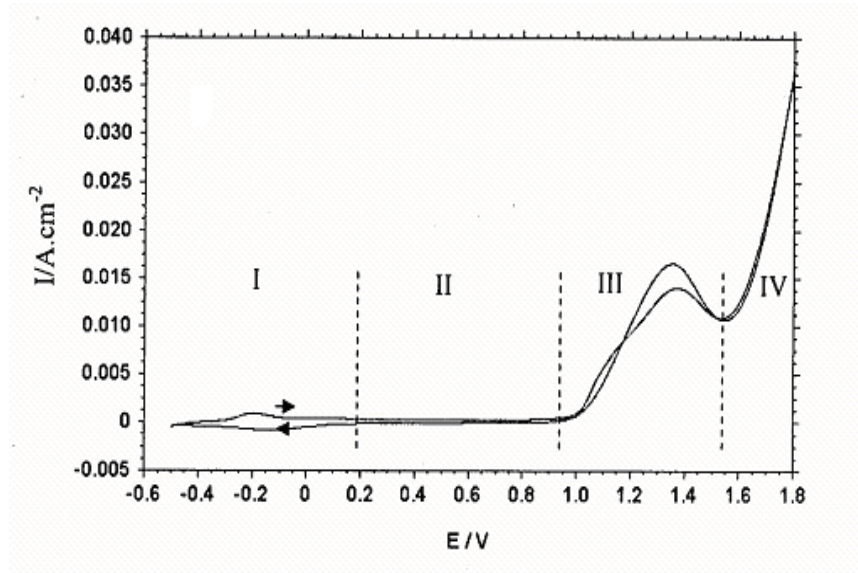
Şekil 4.9. MS elektrot yüzeyinde (0.3 M okzalik asit + 0.09 M pirol+0.01 M o-toluidin, 25 °C) (a) 0.3 M okzalik asit + 0.08 M pirol +0.02 M o-toluidin, 5 °C) (b), (0.3 M okzalik asit + 0.07 M pirol +0.03 M o-toluidin, 2 °C) (c), çözeltilerinde ve 50 mV/s tarama hızında film gelişimlerine ait dönüşümlü voltamogramlar.

8/2 monomer oranındaki kopolimerin spektrumunda ise bu pik ilk çevrimde çok şiddetli daha sonraki ikinci çevrimde daha zayıf olarak gözlemlenmiş ve üçüncü çevrimde kaybolmuştur. 7/3 monomer oranındaki kopolimer örneğinin spektrumunda ise bu pik üçüncü çevrimde de zayıfta olsa gözlemlenmektedir. O-toluidin oranı arttıkça bu pikin sonraki çevrimlerde de görünmesi yüzeyin kapanmasının zorlaştığını göstermektedir. Diyagramlardan gözlemlenen diğer önemli bir nokta ise; sadece o-toluidin monomeri katılarak farklı tarama hızlarında alınan ve Şekil 4.7’de verilen voltamogramlardaki akım değerlerinin kopolimer oluşumu sırasındaki akım değerlerinden oldukça düşük olmasıdır. Bu değerlerin sadece o-toluidin bulunan çözeltide alınan voltamogramlarda ilk çevrimde yakalaşık olarak 0.005 A.cm^{-2} iken farklı oranlardaki kopolimer örneklerinin voltamogramlarından okunduğunda sırasıyla, 9:1, 0.4 A.cm^{-2} , 8:2, 0.25 A.cm^{-2} ve 7:3, 0.20 A.cm^{-2} olduğu belirlenmiştir. Akım değerlerinin yüksek olması saf o-toluidin katkılı çözeltide yüzeyde homojen ve kararlı polimer filmleri oluşmazken farklı oranlarda alınan pirol ve o-toluidin katkılı çözeltilerin belirlenen uygun sıcaklık koşullarında metal yüzeyinde homojen ve kararlı kopolimer filmleri oluşturabileceğini gösteren önemli bir sonuç niteliğindedir.

Şekil 4.8 de görülen reaktivasyon piklerinin hangi potansiyellerde başladığı (yaklaşık olarak 0.2-0.4 civarında) dikkate alınarak, öncelikle film gelişimi için uygun potansiyel aralıkları belirlenmiştir. Üç çevrim alınarak yüzey pasifleştirildikten sonra çalışılan farklı monomer oranları için (9/1, 8/2, 7/3), belirlenen uygun sıcaklık koşullarında (25°C , 5°C , 2°C) yumuşak çelik yüzeyinde film gelişimi için voltamogramlar alınmış ve Şekil. 4.9’da verilmiştir. Voltomogramlarda görüldüğü üzere o-toluidin oranı arttıkça akım değerleri düşmektedir. Bu da o-toluidinin Yumuşak çelik yüzeyinde de iletkenliği düşürdüğünü ve film gelişimini zorlaştırdığını göstermektedir. Ancak o-toluidin oranı arttıkça sıcaklık düşürülerek belirlenen uygun sıcaklık koşullarında homojen, kararlı ve yüzeyde iyi tutunan filmler elde edilebilmiştir.

4.1.3. Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Sentez

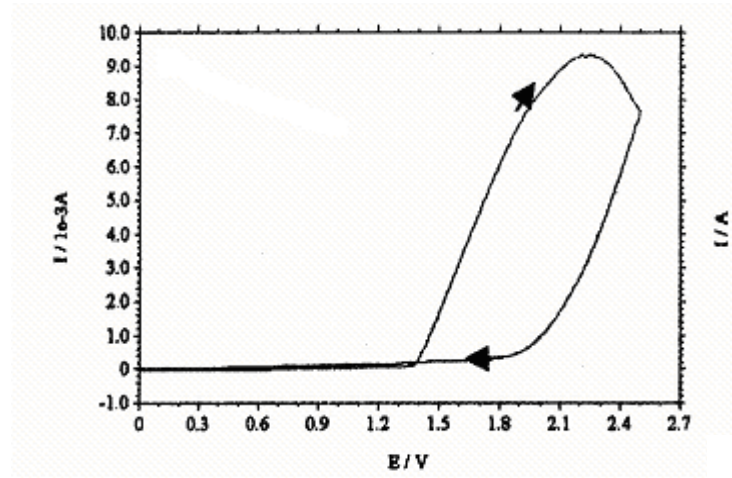
Daha önce belirtildiği gibi sentezden önce, yüzeyinde sentez yapılacak metalin elektrokimyasal davranışlarını bilmek sentez işlemi için büyük kolaylık sağlar. Bilindiği gibi paslanmaz çelik yüzeyi kararlı bir doğal oksit tabakası (CrIII Ni ve FeIII oksitler) ile kaplıdır. Ancak, bir elektrolit çözeltisine daldırılıp, potansiyel uygulandığında uygulanan potansiyele ve paslanmaz çeliğin bileşimine göre çeşitli dönüşümler gerçekleşmektedir. Bu dönüşümleri açıklamak için literatürde paslanmaz çelik için verilen okzalik asit çözeltisinde alınan voltamogram, örnek alınıp değerlendirilecektir (Şekil.4.10).



Şekil 4.10 SS elektrot için 0.3 M okzalik asit çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram (Tüken, 2005).

SS elektrot için 0.3 M okzalik asit çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.10'da verilmiştir. voltamogram incelenirken farklı bölgelere (I, II, III, IV) ayrılarak incelenecektir. I bölgede demirin çözünmesine (oksidasyon) ve oluşan Fe^{+2} iyonlarının $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları ile birleşerek FeC_2O_4 bileşiğini oluşturması sonucunda yüzeyin kapanarak pasifleşmesine (pasivasyon) karşılık gelen pikler görülmektedir. oluşan FeC_2O_4 kristalleri için çözünürlük çarpımı 2.1×10^{-7} dir. II bölgede ise herhangi bir elektrokimyasal dönüşüm gerçekleşmemektedir. Bu da bu bölgede yüzeyin pasif olduğunu göstermektedir. III bölgede yani daha yüksek

potansiyellerde (1.0-1.6 V) yumuşak çelikte gözlemlenmeyen net ve şiddetli pikler görülmektedir. Bu pikin yumuşak çelikte gözlemlenmemesi SS yüzeyinde bulunan doğal oksit tabakasının bozunması ile ilgili olduğunu göstermektedir. IV bölgede ise ileri yöndeki taramada oksijen çıkışı meydana gelmektedir. Demir yüzeyinde gerçekleşen oksijen çıkışı için aşırı gerilim +0.45 V olarak verilmektedir. Bu aşırı gerilimide dikkate alarak hesaplanan oksijen çıkış potansiyeli deney koşullarında $E=1.48$ V (Ag/AgCl) olarak hesaplanmıştır.

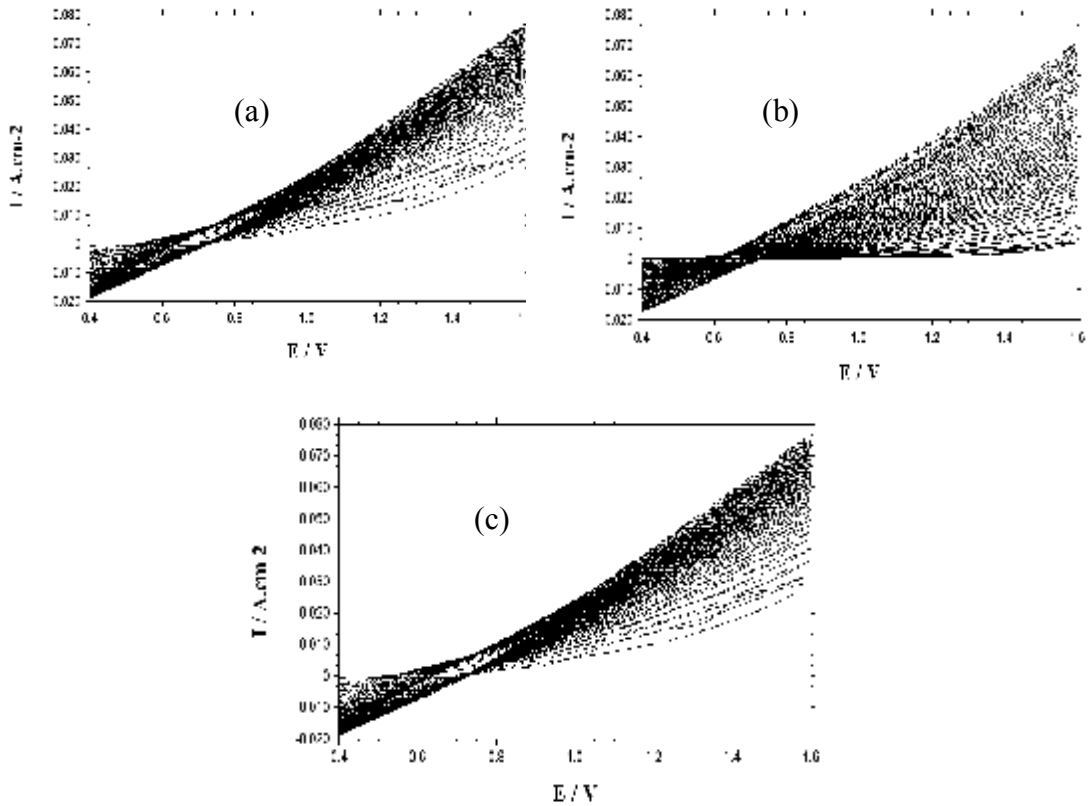


Şekil 4.11. SS elektroda ait ACN-LiClO₄ çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram(Tüken, ve ark., 2004a).

Şekil 4.10'da 0.0 V potansiyelde SS elektrodun pasif olduğu görülmektedir. Yüzeyde polimer filmi geliştirirken kararlı ve homojen filmler elde etmek için yüzeyin pasif olması gerektiğinin önemi daha önce de belirtilmişti. Bu anlamda SS yüzeyinde film geliştirmek için uygun potansiyel aralığını 0.0 V 'tan başlatılmasının uygun olacağı düşünülmüştür. Ayrıca 1.6 V dolayında oksijen çıkışının başladığı da Şekil 4.10'da görülmektedir. Bu da film gelişimi sırasında dikkat edilmesi gereken önemli bir noktadır. Çünkü oksijen çıkışının gözlemlendiği bölgede polimer filmi kolaylıkla bozunabilmektedir.

Paslanmaz çelik yüzeyi pasif olduğu için yüzeyi pasifleştirmeden film geliştirilebilir. Ayrıca literatürden alınan bilgiler ışığında organik ortamda (ACN-LiClO₄) elde edilen iletken polimer filmlerinin sentezinin daha kolay olduğu ve korozyon performanslarının daha iyi olduğu bilindiğinden SS elektrot yüzeyinde sentez için organik ortam seçilmiştir (Tüken, 2006). Bu anlamda SS elektrodun bu

ortamdaki davranışını görmek ve monomerli ortamdaki davranışları ile kıyas yapmak amacı ile dönüşümlü voltamogramı alınmış ve Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.11’ de verilen SS elektroda ait ACN-LiClO₄ çözeltisinde alınan voltamogramda 1.4 V civarında çok hızlı bir akım artışı görülmektedir. Bu akım artışı Şekil 4.10’ da verilen diyagramda yaklaşık olarak aynı potansiyele denk gelmektedir. Bu akım artışının sebebinin ise yüzeyde bulunan kararlı oksit tabakasının anodik çözünmesi ile ilgili olduğu belirtilmiştir (Tüken, 2004a; Tüken 2005). Şekil 4.11’ de akım artışı 1.4 V civarında gerçekleşirken Şekil.4.12’de verilen farklı oranlarda (9:1, a 8:2, b 7:3, c) monomer katılmış çözeltilerde ve farklı sıcaklık koşullarında (25 °C, 5 °C, 2 °C) SS elektrot yüzeyinde alınan film gelişimlerine ait voltamogramlarda +0.6 V civarında gerçekleştiği görülmektedir. Bu akım artışının Şekil 4.10 ve 4.11’ de verilen SS elektroda ait standart voltamogramlarda gözlenmemesine rağmen, monomer katkılı çözeltilerde gözlenmiş olması monomer oksidasyonu ile ilgili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.12. Poli(pirrol-ko-o-toluidin)’in 25 °C 9:1 (a), 5 °C 8:2 (b), 2 °C 7:3 (c) SS elektrot yüzeyinde ACN-LiClO₄ çözeltisinde film gelişimine ait dönüşümlü voltamogramlar.

Monomersiz ortamda alınan voltamogramda (Şekil 4.11) 1.4 V civarında oksit tabakasının bozulmasına ait şiddetli akım artışını gösteren pik monomerli ortamda alınan voltamogramlarda monomer oksidasyonundan dolayı görülmemekte ve zamanla yüzey kopolimer filmleri ile kapanmaktadır. Her bir çevrimden sonra yüzeyde film geliştikçe akım değerlerinin her orandaki kopolimer örneğinin voltamogramında yükseldiği görülmektedir. Ayrıca bütün oranlardaki kopolimer örneklerinin diyagramlarında monomer oksidasyonu gerçekleşmesine bağlı olarak yüzeyde oluşan Kopolimer filmlerinin 0.4–0.70 V arasında anodik yönde yükseltgendiği geri dönüşümde ise katodik yönde indirgendiği görülmektedir (Martins ve ark., 2002). Sonuç olarak, uygun sıcaklık koşullarında [9:1 (25°C), 8:2 (5°C), 7:3 (2°C)] ve 50 çevrim sonunda SS elektrot yüzeyinde homojen kopolimer filmleri sentezlenmiştir.

4.2. Çözünürlük Testleri:

Kopolimer örneklerinin çözünürlük testleri DMSO (dimetil sulfoksit), DMF (dimetil formamit), NMP (N-metil pirolidon), CH₃Cl (Kloroform) ve THF (tetrahidrofuran) çözücülerinde yapılmıştır. Kopolimerin kantitatif olarak çözünürlüğü, metal yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlenen örnek miktarları çok az olduğundan belirlenememiştir. Çözünürlük ancak nitel olarak renk değişiminden kontrol edilebilmiştir (Gui Li ve ark., 2001a).Yapılan çözünürlük testlerinde elde edilen kopolimer filmlerinin en iyi çözünebildiği organik çözücülerde bile çözünürlüğünün çok düşük olduğu görülmüştür. Bu nedenle kopolimer örnekleri ultrasonik banyoda 1saat bekletilerek çözünürlükleri arttırılmaya çalışılmıştır. Bu işlemde sonra çözünmenin olduğu örneklerde çok açık siyah-mavi renk gözlenmiştir. Denenen organik çözücülerdeki çözünürlük testlerinin sonuçları çizelge 4.2. 'de verilmiştir.

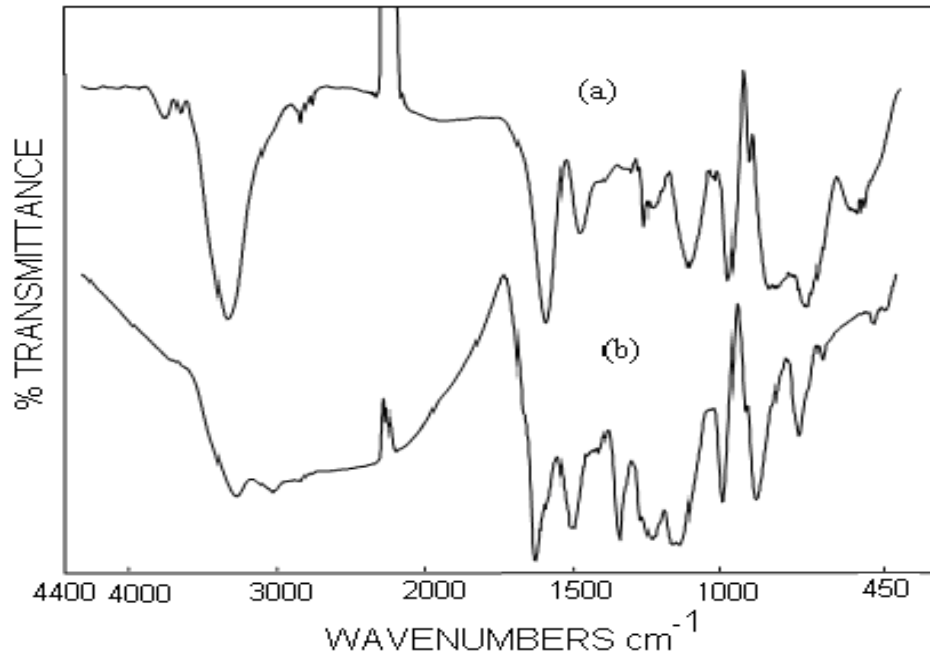
Çizelge 4.2. Poli(piról-ko-o-toluidin) kopolimerinin Farklı Organik çözücülerdeki çözünürlükleri.

Çözücü	DMSO	DMF	NMP	CH ₃ Cl	THF
Çözünürlük	Az çözündü	Az çözündü	Az çözündü	Çözünmedi	Çözünmedi
Renk	Siyah-mavi	Siyah-mavi	Siyah-mavi	Renksiz	Renksiz

4.3. Spektroskopik Çalışmalar

4.3.1. FT-IR Analiz Sonuçları

MS yüzeyinde sentezlenen polimer filmlerinin yapısını aydınlatmak için yüzeyden alınan film örneği KBr ile peletler haline getirilip FT-IR analizleri yapılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.13' te verilmiştir.

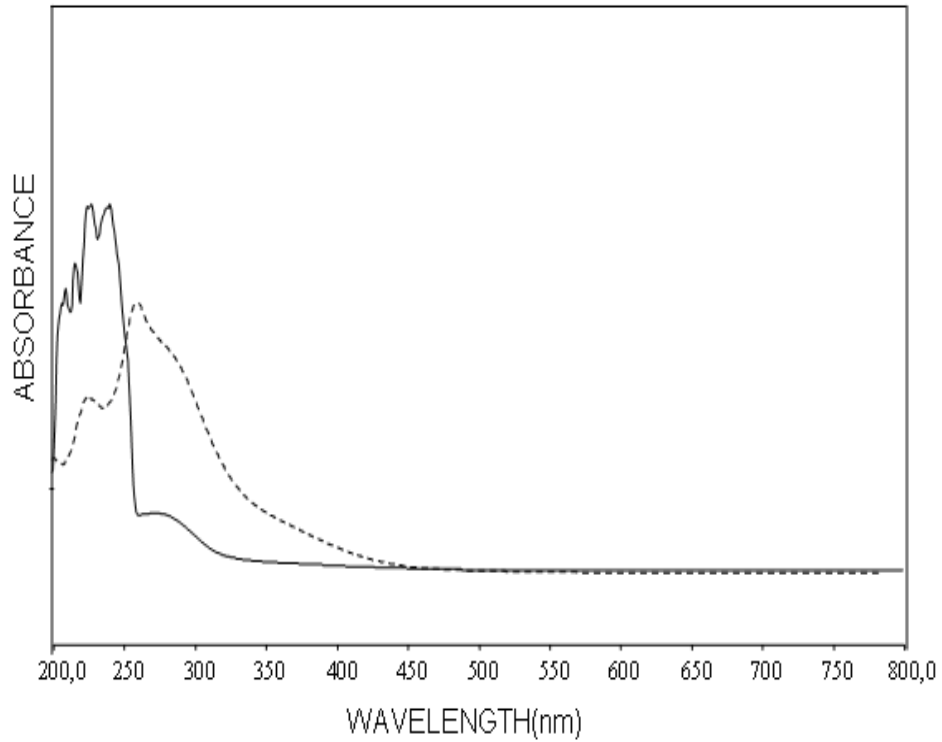


Şekil 4.13. Polipiról homopolimerine (a) ve Poli(piról-ko-o-toluidin) (b) (Piról/o-toluidin 9/1) kopolimerine ait FT-IR spektrumları.

Polipirpol (a) homopolimerine ve poli(pirrol-ko-o-toluidin) (b) kopolimerine ait spektrumlarda görülen 3250 cm^{-1} bölgesine denk gelen pikler her iki polimerin yapısında bulunan -N-H gerilmelerinin pikleridir. Yine aynı şekilde her iki spektrumda gözlenen ve $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ bölgesine denk gelen pikler, yükseltgenmiş ve indirgenmiş formdaki (quinoid ve benzenoid) benzen ve pirrol halkalarına ait konjuge -C=C- çift bağlarının titreşimleridir (Jeevananda ve ark., 2004). Polipirrol spektrumunda gözlemlenen ve 1033 cm^{-1} bölgesine denk gelen pik bozunmuş pirrol halkalarındaki karakteristik -C-H gerilmelerine aittir (Gui Li ve ark., 2001a). En önemli pikler ise, 3040 cm^{-1} bölgesine denk gelen aromatik halkanın karakteristik -C-H gerilmelerine ait olan pik (Gui Li ve ark., 2001a) ve 1380 cm^{-1} bölgesine denk gelen aromatik halkaya bağlı -CH₃ guruplarına ait karakteristik -C-H gerilme pikleridir (Zampronio ve ark., 2004). Bu piklerin Poli(pirrol-ko-o-toluidin) kopolimerinin spektrumunda görülürken, polipirrol homopolimerinin spektrumunda gözlemlenmemesi o-toluidin monomerinin pirrol yapısına katıldığını yani kopolimerin oluştuğunu gösteren önemli bir kanıt niteliğindedir.

4.3.2 UV-Vis Analiz Sonuçları

Polipirrol ve kopolimer örneğinin UV-Vis analizlerini yapmak için, DMSO (dimetil sulfoksit) 'te ultrasonik banyoda 1 saat bekletilerek maksimum oranda çözünebildikleri çözeltiler hazırlanmıştır. Polimer örneklerinin çözünmeyen kısmı süzildükten sonra UV-Vis spektrumları alınmıştır ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.14' te verilmiştir. Polipirole ait spektrumda 260 nm de görülen band polipirrolün yapısında bulunan konjuge çift bağların karakteristik $\Pi\text{-}\Pi^*$ geçişlerine karşılık gelen (K) bandı soğurmasıdır (Cruz ve ark., 2007). Bu band kopolimerin spektrumunda 245 nm de gözlemlenmiştir.

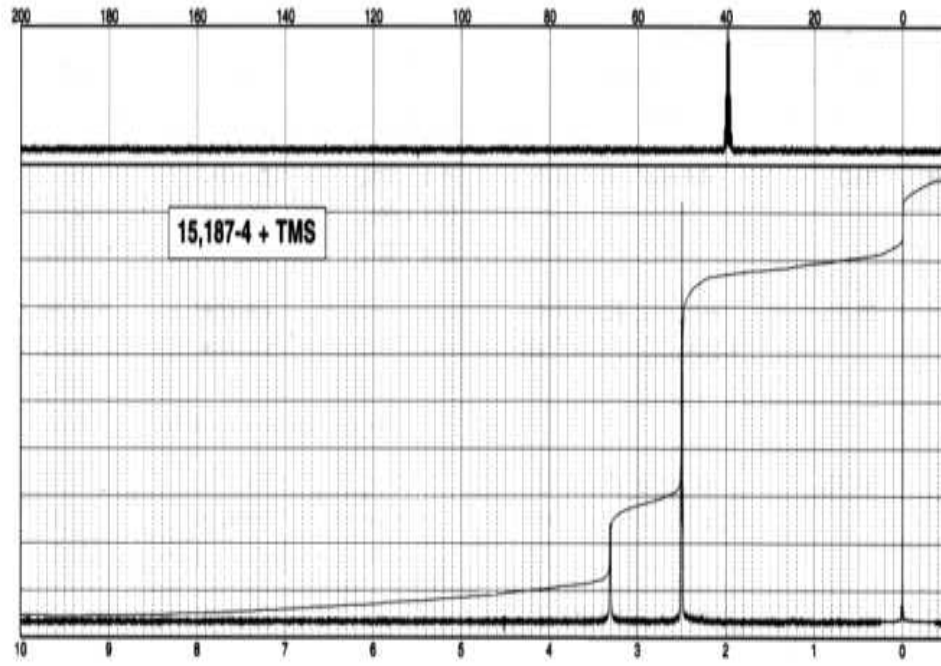


Şekil.4.14. Polipirol homopolimerine (---) ve Poli(piról-ko-o-toluidin) kopolimerine (—) (Piról/o-toluidin 9/1) ait UV-Vis spektrumları.

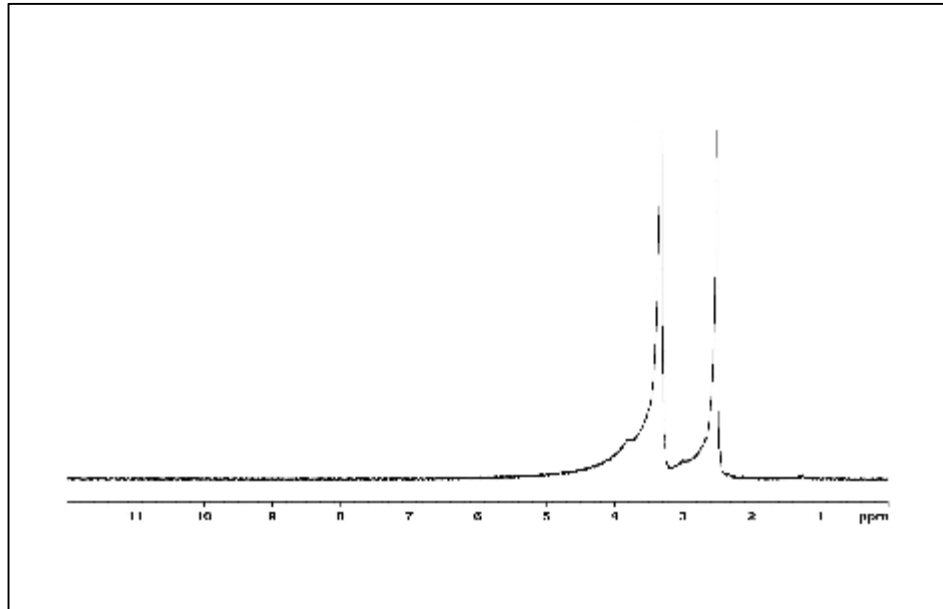
Polipirolun spektrumunda olmayan ve kopolimerin spektrumunda 279 nm’ de gözlemlenen ve benzen halkasına ait, Π - Π^* geçişlerine karşılık gelen (B) bandı soğurması (Cruz ve ark., 2007) o-toluidin birimlerinin polipirol yapısına katıldığını yani kopolimerin oluştuğunu kanıtlamaktadır.

4.3.3 ^1H -NMR Spektroskopisi Sonuçları

Kopolimer örneği ^1H -NMR spektrumu alınmadan önce DMSO- d_6 (döteryumlu dimetil sulfoksit) çözücüsünde ultrasonik banyoda 24 saat bekletilerek uygun konsantrasyoda çözeltisi hazırlanmaya çalışılmıştır. Saf DMSO ve elde edilen kopolimer çözeltisi için alınan NMR spektrumları Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 ‘te verilmiştir

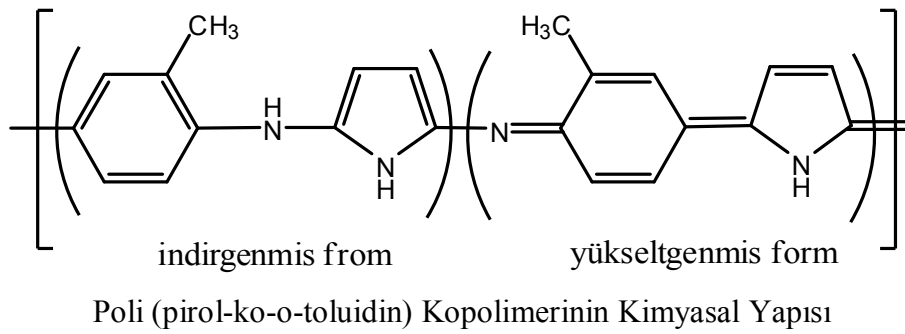


Şekil 4.15. DMSO-d₆' in ¹H-NMR Spektrumu (Erdik, 1998).



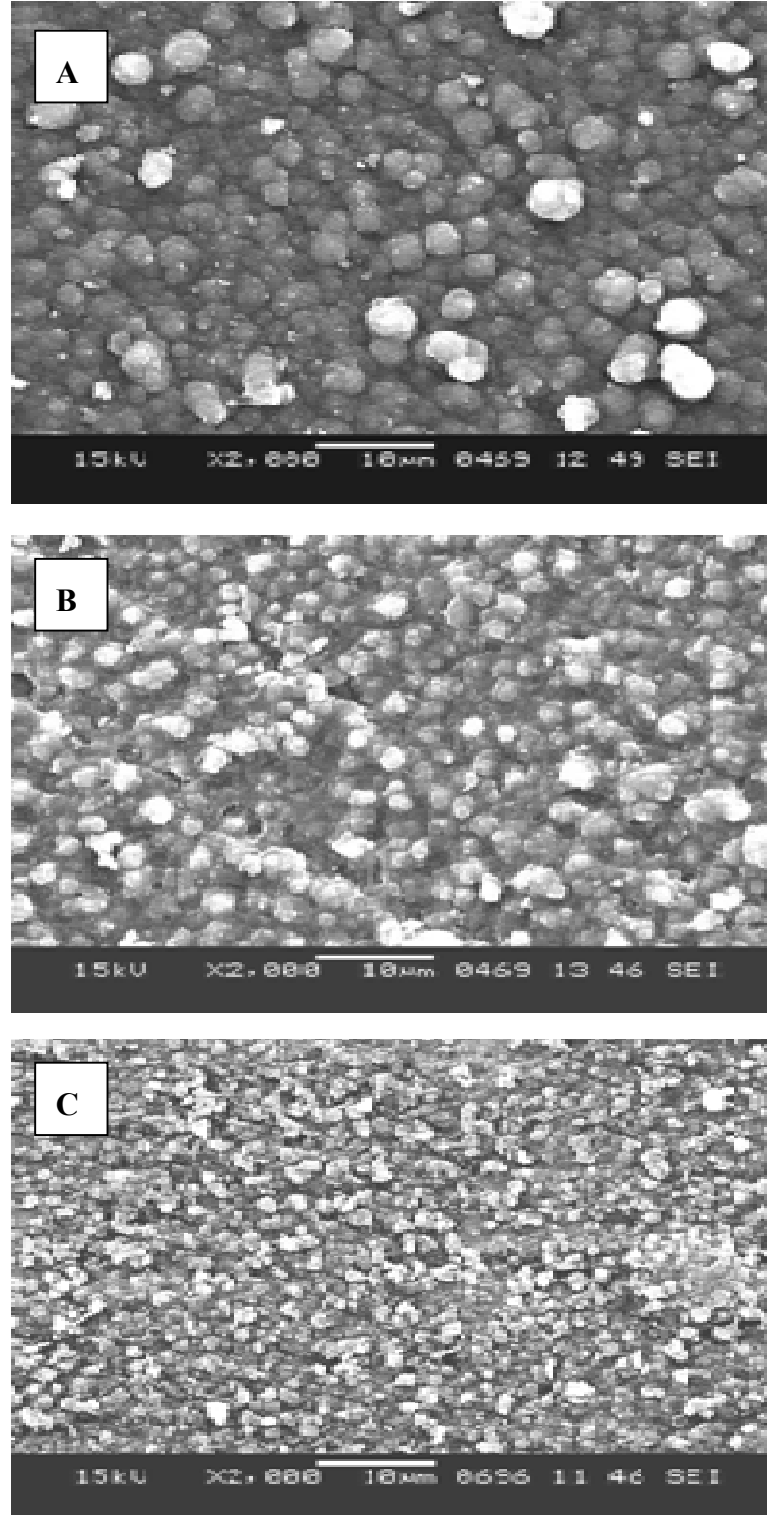
Şekil 4.16. Poli(piröl-ko-otoluidin) kopolimerinin döteryumlu DMSO-d₆ te alınan ¹H-NMR Spektrumu.

Şekil.4.16' da verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde kopolimere ait herhangi bir pik gözlenememiştir. Kopolimer örneği yeteri kadar çözünbilseydi spektrumda 6.3-7.3 ppm de aromatik halkada bulunan protonlara ait pikler ve o-toluidin yapısında bulunan metil gruplarının hidrojenlerine ait 1.9-2.3 ppm' de pikler görünmesi beklenirdi. Bunun yanında yapıda bulunan amino grubunun hidrojene ait 5.1-5.5 ppm'de piklerde görülebilirdi. Spektrumda kopolimere ait bu piklerin görünmemesi sadece 2,5 ve 3,5 ppm civarındaki çözücüye ait piklerin (şekil.4.13) gözlemlenmesi, kopolimer iyi çözünmediğinden DMSO- d_6 ' te kopolimer çözeltisinin yeterli konsantrasyonda (bilindiği gibi, normal bir örnek derişimi 0.5 ml çözücüde 50 mg'dır. Bu değer % 10' luk çözeltiye karşılık gelir) hazırlanamadığını göstermektedir.



4.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Çalışmaları

Şekil 4.17' de Polipirol, 9/1 ve 8/2 monomer oranlarında MS yüzeyinde sentezlenen kopolimerinin SEM görüntüleri verilmiştir. A'da verilen Polipirole ait SEM görüntüsü incelendiğinde Literatürde de belirtildiği gibi karnabahar yapısında olduğu görülmektedir (Tüken ve ark., 2007c). Yapıya o-toluidin monomeri katıldığında 9/1 oranındaki kopolimer kaplamada yapının değiştiği ve polianilin türevlerinin yapısı olan küresel yapıya benzemeye başladığı görülmüştür. O-toluidin oranı arttıkça 8/2 oranındaki kopolimer örneğinin yapısının daha da küresel bir yapıya benzediği görülmektedir (Kinyanjui ve ark., 2006). Elde edilen görüntüler spektroskopik ölçümleri (FT-IR, UV-Vis) destekler nitelikte olup o-toluidin monomerinin pirol yapısına katıldığını yani kopolimerin metal yüzeyinde oluştuğunu kanıtlamaktadır.

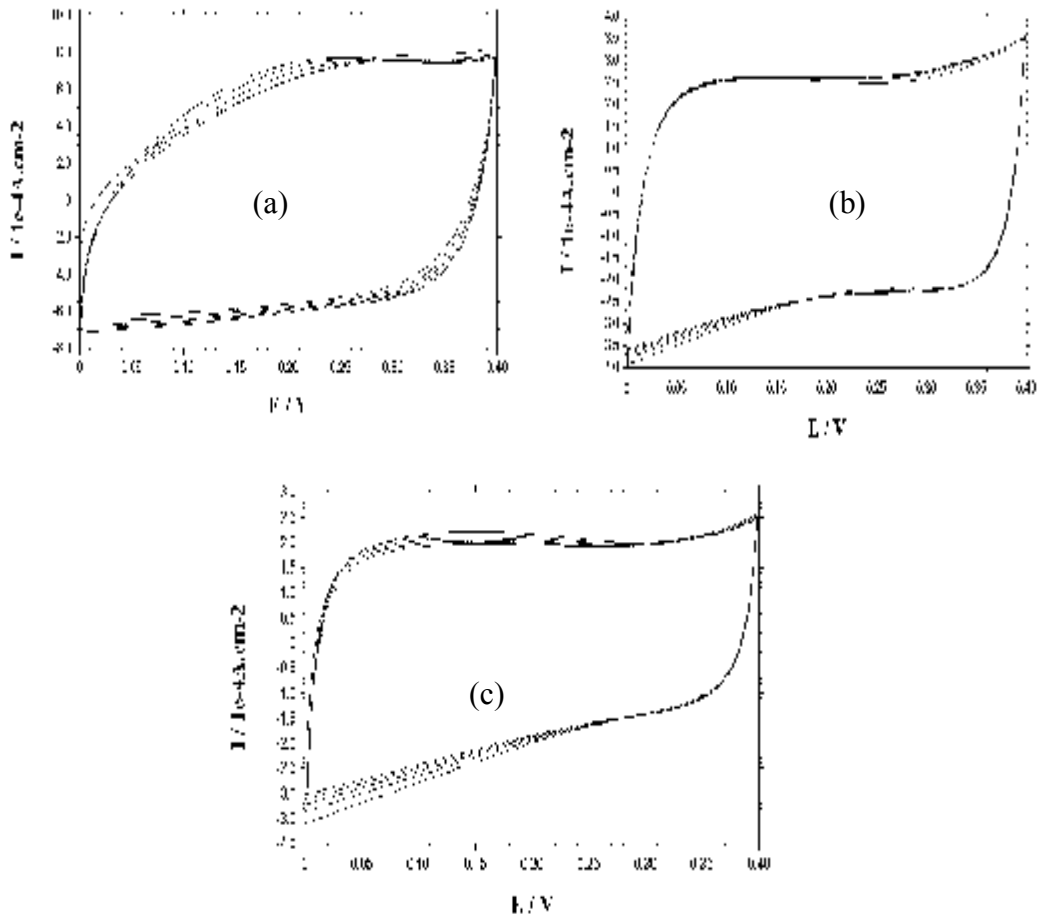


Şekil 4.17. Polipirol (A) ve Kopolimer (9/1, B), (8/2, C) örneklerinin MS yüzeyinde alınan SEM Görüntüleri.

4.5. Kopolimer Örneklerinin Platin Yüzeyinde Elektrokimyasal Davranışları

İletken polimerler redox özelliği gösterdiğinden elektrokimyasal kararlılığı ölçüsünde bozunmadan yük depolama ve boşaltma özelliğine sahiptir (Lyons, 1994). Metal yüzeyinde oluşturulan polimer filmlerinin elektrokimyasal davranışları polimer filminin metal yüzeyinde kararlılığı ve dolayısıyla korozyon performansı hakkında da bilgi verir. Kopolimer örneklerinin elektrokimyasal davranışlarını incelemek için, çalışılan monomer oranlarında belirlenen uygun kaplama koşullarında Pt yüzeyine kaplanmış ve % 3,5 NaCl çözeltisinde Şekil 4.18’ de verilen dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Alınan voltamogramların potansiyel aralığı film gelişimi sırasında alınan voltamogramlar dikkate alınarak seçilmiştir. Film gelişimi sırasında alınan voltamogramlarda yüzeyde oluşan kopolimer filminin 0.00V-0.4 V arasında yükseltgenip indirgendiği belirlenmiştir (Şekil 4.4). Şekil 4.18’de verilen voltamogramlarda görüldüğü gibi anodik (yükseltgenme) ve katodik (indirgenme) yönündeki akım değişimleri paralellik göstermektedir. Ayrıca film kararlı ise anodik veya katodik yönde sonraki çevrimlerde de akım değişimleri olmamalıdır. Akım düşüşünün olması filmin bozunduğunun ve elektrokimyasal kararlılığını (yük depolama ve boşaltma) kaybetmeye başladığının işaretidir.

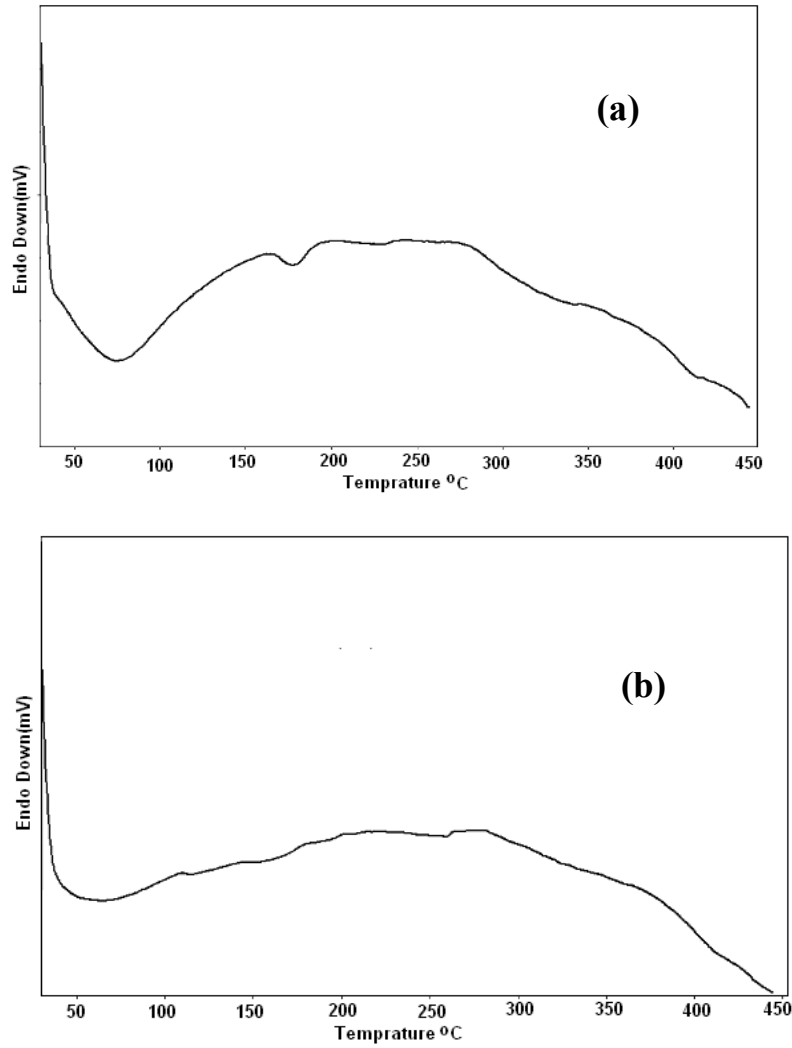
Şekil 4.18 ‘de verilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde (a): 9:1 ve (c): 7:3, monomer oranındaki kopolimer örneklerinin voltomogramlarında anodik ve katodik yönde her çevrimden sonra akım değerinin düştüğü görülürken, b:8/2 monomer oranındaki kopolimer örneğinin voltomogramında akım düşüşünün çok daha az olduğu görülmektedir. Ayrıca (b): 8:2 oranındaki kopolimer örneğinin voltamogramı incelendiğinde ilk çevrimden sonraki çevrimlerde de anodik ve katodik akım değişimlerinin paralellik gösterdiği de görülmektedir. Bu sonuçlara göre 8:2 monomer oranındaki kopolimer kaplamanın diğer oranlardaki (9:1, 7:3) kopolimer kaplamalara göre Platin elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak daha kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.18 Farklı monomer oranlarında (9/1: a, 8/2:b, 7/3:c) Pt yüzeyine kaplı kopolimer örneklerinin %3,5 NaCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlar.

4.6. Kopolimerin Termal Davranışları

DSC diyagramları sıcaklığa karşı ısı akışı şeklinde verilir. Isıtılan bir polimer örneğinde kimyasal ve fiziksel değişimler meydana gelebilir. Bu değişimler sırasında ısı alımı ya da dışarıya ısı salınımı gerçekleşir. Gerçekleşen fiziksel ya da kimyasal değişime göre diyagramlarda endotermik ya da ekzotermik pikler oluşur. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları endotermiktir (Şekil 1.15).



Şekil 4.19 Polipirrol (a) ve Poli(pirrol-ko-o-toluidin) (b)'in (8:2) DSC Termogramları.

Şekil 4.19'da verilen ve polipirrol (a) ve poli(pirrol-ko-o-toluidin) 8:2 (b), polimerlerine ait DSC diyagramları incelendiğinde, polipirole ait diyagramda 83 °C ve 180 °C ta olmak üzere iki endotermik pik görülmektedir. Bu piklerden 83 °C ta olanı verilen ısı ile polimer yapısında bulunan suyun buharlaşarak yapıdan ayrılması ile ilgilidir (Sharma ve ark., 2001). Diğer endotermik pik ise, verilen ısı ile polipirrolun yapısında meydana gelen kısmi bir bozunma ile ilgilidir (Sharma ve ark., 2001). Poli(pirrol-ko-o-toluidin)'nin diyagramında ise yine 50–80 °C arasında kopolimerin yapısındaki suyun ayrılması ile ilgili yayvan bir endotermik pik

görülmektedir (Fasulba ve Balanger, 1999). Buna karşın kopolimerin diyagramında 300 °C ta kadar herhangi bir bozunma piki görülmemektedir. Her iki polimer örneğinde 300 °C civarında tamamen parçalanmaya başlamakta ve 450 °C ta tamamen bozunmaktadırlar. Kopolimerin diyagramında 300 °C ta kadar herhangi bir bozunma pikine raslanmaması kopolimerin polipirole göre termal olarak bu sıcaklığa kadar daha kararlı olduğunu göstermektedir. Şonuç olarak polipirrol ve kopolimerin diyagramları bu polimerlerin farklı termal davranış gösterdiğini ifade etmektedir. Bu sonuç aslında polipirolden farklı bir polimer elde edildiğini de göstermektedir. Her iki polimerin termal davranışlarının farklı olması Spektroskopik sonuçları ve SEM görüntülerini destekler niteliktedir.

4.7. Korozyon Testleri

Metallerin korozyonuna karşı metal yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplanan iletken polimer filmlerinin korozif ortamlarda korozyon davranışlarının belirlenmesinde en yaygın olarak Elektrokimyasal Impedans spektroskopisi (EIS) sonuçları ve anodik polarizasyon eğrileri kullanılmaktadır. Elde edilen EIS sonuçları Nyquist ve bode diyagramları şeklinde verilmektedir. Bode diyagramları genellikle $\log f$ - θ ve $\log f$ - $\log Z$ şeklinde verilerek değerlendirilir. $\log f$ - $\log Z$ diyagramlarından R_p (polarizasyon direnci) değeri ve eğer ayırtılabilirse R_{po} (por direnci) ve R_f (film direnci) değerleri belirlenebilir. Bu değerlerden kaplamanın metali ne derece koruduğu hakkında önemli bilgiler elde edilir. $\log f$ - θ grafiklerinden ise sistemin faz açısı belirlenir. Bilindiği gibi ideal bir kapasitörde faz açısı değeri 90'dır. Bir sistemde faz açısı bu değere ne kadar yakınsa polimer filminin bariyer etkisi o kadar yüksektir.

Anodik polarizasyon eğrileri çok yaygın olarak kullanılmalarına rağmen, bir takım sakıncaları da vardır. Elektrodun yüzeyine potansiyel uygulandığında iletken polimer filmi de indirgenir veya yükseltgenebilir ya da yüksek potansiyellerde aşırı yükseltgenme sonucu bozunabilir. Bu nedenlerden dolayı ölçülen akım değerinin bir kısmı polimer filminde meydana gelebilecek bu türden elektrokimyasal olaylarla ilgili olabilir. Ancak denge potansiyelinin hemen çevresinde polimer filminde çok

fazla değişim beklenmeyeceyinden bu aralıktaki akım değerleri karşılaştırma açısından anlamlıdır. Genellikle polimer filmi kaplanmış metalin anodik eğrileri kaplamasız metalin anodik eğrileri kıyaslanarak yorum yapılır.

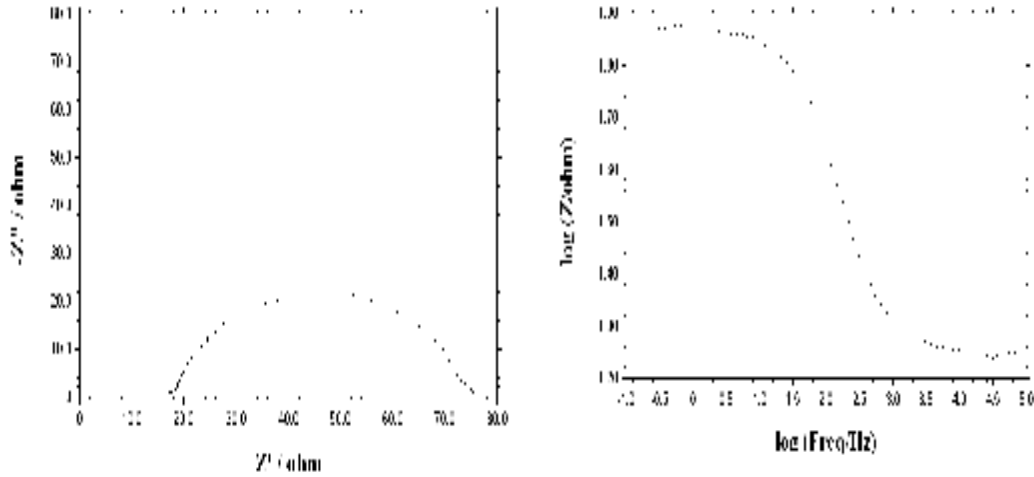
4.7.1. Klorürlü Ortamdaki Korozyon Testleri

a) Yumuşak Çelik (MS) Yüzeyinde Yapılan Kaplamalar

Daha önce değinildiği gibi kaplamasız ve polimer kaplamalı elektrotların korozyon performanslarının belirlenmesinde EIS spektroskopisi çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Nyquist ve Bode diyagramları olarak verilen sonuçlar değerlendirilirken, diyagramlardan okunan değerler yorum açısından kolaylık sağlar. Nyquist ve Bode diyagramlarında yüksek frekans bölgesinde görülen R_s (çözelti direnci) genellikle ayrımlandırılmamaktadır. Yüksek veya orta frekans bölgelerinde R_{po} (por direnci) görülür. R_{po} direnci, (yük transfer direnci) R_{ct} ve (difüz tabaka direnci) R_d 'nin toplamıdır. Düşük frekans bölgesinde (film direnci) R_f görülür. Film direnci yüzeydeki bir oksit filminin (SS elektrot yüzeyinde bulunan doğal oksit tabakası gibi) veya bir polimer filminin direnci olabildiği gibi, polimer filminin direnci ile korozyon sırasında metal/polimer arayüzeyinde, polimer filminin anodik koruma mekanizması sonucu oluşan oksit filminin direncinin toplamı da olabilir. Bu dirençlerin bode diyagramlarından belirlenmesi Nyquist diyagramlarından belirlenmesinden daha kolaydır. Bode diyagramları genellikle $\log f-\theta$ ve $\log f-\log Z$ şeklinde verilerek değerlendirilir. $\log f-\log Z$ diyagramlarından R_p (polarizasyon direnci) değeri ve eğer ayrımlandırılabilirse R_{po} (por direnci) (yüksek veya orta frekans bölgesi) ve R_f (film direnci) (düşük frekans bölgesi) değerleri belirlenebilir. Bu değerlerden kaplamanın metali ne derece koruduğu hakkında önemli bilgiler elde edilir. Ayrıca $\log f-\theta$ grafiklerinden ise sistemin faz açısı belirlenir. Bilindiği gibi ideal bir kapasitörde faz açısı değeri 90'dır. Bu değer azaldıkça yüzey ideal kapasitörden sapma göstermeye başlar. 45 derecede yüzeyde oluşan birikintilerin kararlı bir tabaka oluşturduğu ve korozyonun difüzyon kontrollü olduğu bir direnç değeri görülür. Bu dirence warburg impedansı denir. Faz açısı değeri 45 derecenin

altına indikçe yüzeydeki kararlı tabaka bozulmaya başlar ve korozyon olayı difüzyon kontrolünden uzaklaşır.

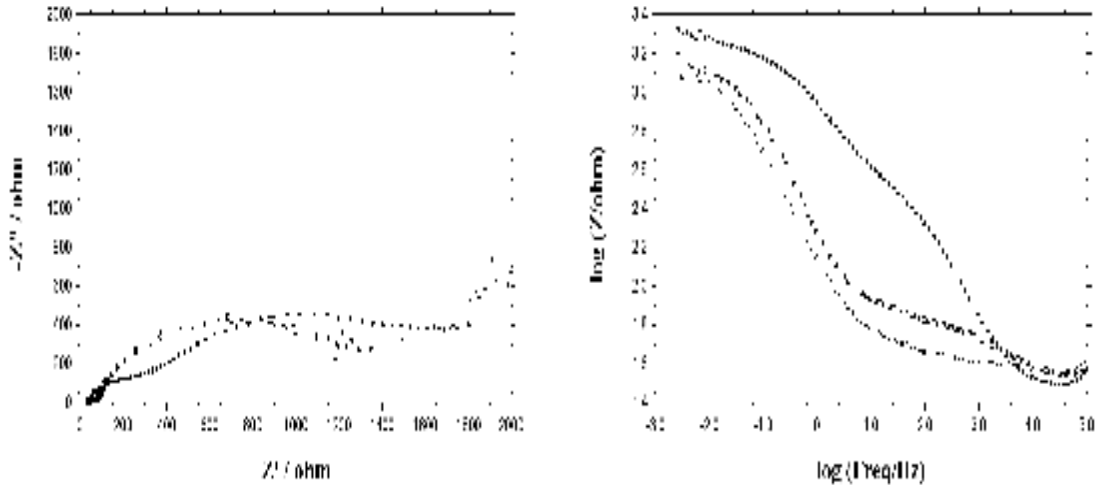
Kaplamasız MS elektrota ait 24 saat sonunda % 3.5 NaCl çözeltisindeki Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.20 'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Kaplamasız MS elektrota ait, % 3,5 NaCl çözeltisinde 24 saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.

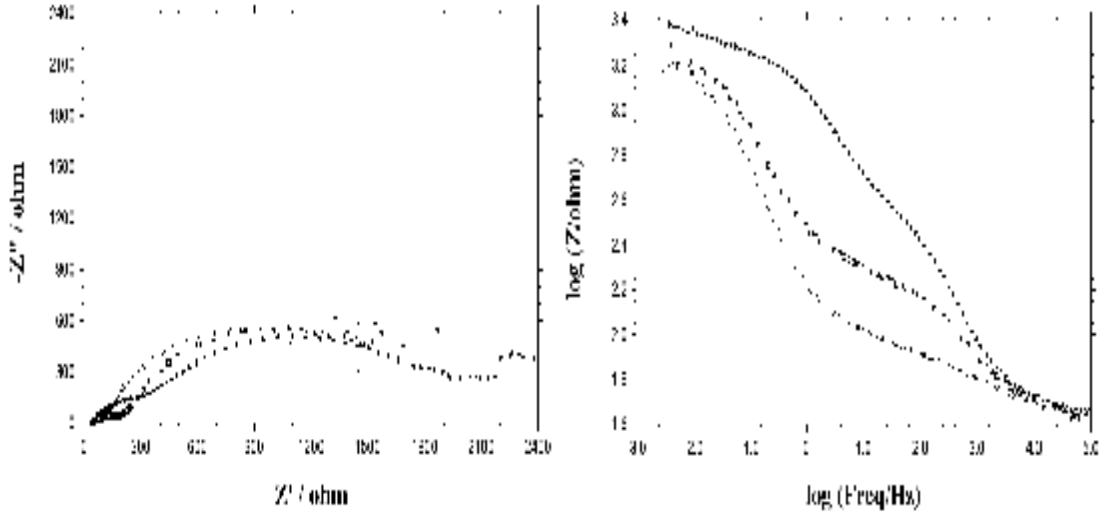
Nyquist diyagramında görülen yarım elipsin çapı 58'dir. Bu değer toplam direnç olan R_p polarizasyon direncine eşittir. R_p polarizasyon direnci yük transfer direnci R_{ct} ve difüz tabaka direncinin R_d toplamına eşittir. MS elektrot için ara yüzey ideal kapasitörden oldukça sapma gösterir bu yüzden Böyle bir sistem için Q_{dl} (diferansiyel kapasitans) değeri kullanılır (Tüken ve ark, 2007a). Böyle bir sistemin eşdeğer devre modeli Şekil 1.10b'de verilmiştir.

Farklı monomer oranlarında uygun sıcaklık koşullarında kopolimer filmleri ile kaplanmış MS elektrotlar farklı daldırma sürelerinde (4, 24 ve 48 saat) % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilerek Nyquist ve Bode diyagramları elde edilmiştir Elde edilen bu diyagramlar, Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23'te verilmiştir.



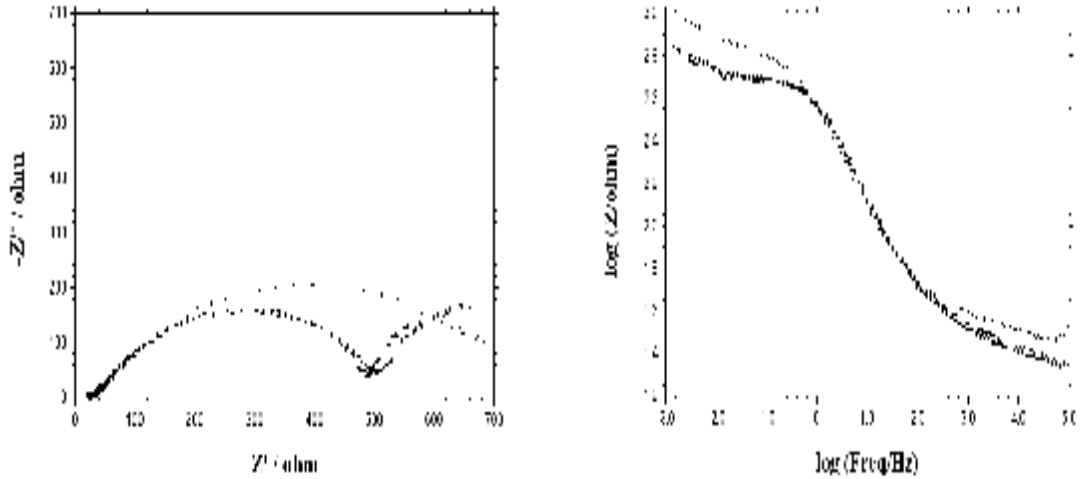
Şekil 4.21. 9:1 monomer oranındaki Kopolimer filmi ile kaplı MS elektrota ait, farklı daldırma sürelerinde (4 saat: ■, 24 saat: □, 48 saat : ⊠) % 3.5 NaCl çözeltisinde alınan Nyquist ve Bode diyagramları.

Şekil 4.21’de verilen 9:1 oranındaki kopolimer kaplı MS elektrota ait diyagram incelendiğinde, 48 saat sonunda elde edilen Nyquist diyagramlarında yarı basık elips şeklinde iki farklı bölge bulunmaktadır. Yüksek frekansta görülen birinci bölge polimer filminin aktif porlarında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgilidir. Bu bölgeye denk gelen direnç R_{po} , porların içinde meydana gelen metalin çözünmesine bağlı olarak gerçekleşen ve yük transferi ile ilgili olan yük transfer direnci R_{ct} ve difüz tabaka direnci R_d ’yi içerir. Düşük frekansta görülen diğer bölge ise, film direncine R_f karşılık gelir. Film direnci polimer kaplamanın direnci yanında polimer/ metal ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan koruyucu oksit filmlerinin direncinin toplamıdır. Toplam direnç R_p ise R_{po} ve R_f dirençlerinin toplamıdır (Kousik ve ark., 2001; Tüken ve ark., 2007a). 9:1 oranındaki kaplamaya ait Çizelge 4.3 ‘te verilen R_p değerleri incelendiğinde zamanla azaldıkları görülmektedir. Bu da poröz bir yapıya sahip olan polimer filminin su tutup zamanla etkinliğinin azaldığını göstermektedir. Ayrıca Çizelge 4.3’te verilen 9:1 oranındaki kalmaya ait i_{kor} değerlerinin zamanla artması ve E_{kor} değerlerinin soy değerlerden uzaklaşması da bu düşüncüyü desteklemektedir.



Şekil.4.22. 8:2 monomer oranındaki Kopolimer filmi ile kaplı MS elektrota ait, farklı daldırma sürelerinde (4 saat: ■ , 24 saat: □, 48 saat : ⊠) % 3.5 NaCl çözeltisinde alınan Nyquist ve Bode diyagramları.

8:2 ve 7:3 oranındaki kaplamalara ait Şekil 4.22 ve 4.23'te verilen Nyquist ve Bode diyagramları incelendiğinde 9: 1 oranındaki kaplamaya benzer özellik gösterdiği görülmektedir. Daldırma anından itibaren korozyon başlamakta ve buna bağlı olarak toplam direnç R_p zamanla azalmaktadır.



Şekil. 4.23. 7/3 monomer oranındaki Kopolimer filmi ile kaplı MS elektrota ait, farklı daldırma sürelerinde (4 saat: ■ , 24 saat: □, 48 saat : ⊠) % 3.5 NaCl çözeltisinde alınan Nyquist ve Bode diyagramları.

Nyquist ve bode diyagramlarından elde edilen veriler Çizelge 4.3 de verilmiştir. Çizelgede verilen R_p (polarizasyon direnci) değerleri Bode diyagramlarından okunan değerlerdir. R_f (film direnci) ve R_{po} (por direnci) diyagramlardan sağlıklı bir şekilde okunamadığından belirlenmemiştir. R_p değerleri değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.3. teki i_{kor} değerleri; diyagramlardan okunan R_p değerleri kullanılarak

$$i_{kor}=B/R_p \quad (4.15)$$

(4.15) bağıntısı ile ifade edilen Stern ve Geary eşitliğinden hesaplanmıştır. B değerinin literatürde kaplamasız demir elektrotlar için 0.026 V, kaplamalı elektrotlar için 0.052 V değerinde olduğu kabul edilir (Tüken ve ark., 2004a). Kaplamalı elektrotlara ait % E (yüzde etkinlik) değerleri ise (4.16) eşitliğinden hesaplanmıştır (Tüken ve ark., 2004a; Tüken ve ark., 2007a).

$$E\% = ((R_p^{-1} (uncoated) - R_p^{-1} (coated)) / R_p^{-1} (uncoated)) \times 100 \quad (4.16)$$

Polimer kaplamaların yüzey yapısı hakkında bilgi elde etmek için, kaplanma kesrine (θ) bağlı olarak porozite değerleri ise, (4.17) eşitliğinden hesaplanmıştır (Matthes ve ark., 1991; Creus ve ark., 2000).

$$P = 1 - \theta = \frac{i_{cor}(coated)}{i_{cor}(uncoated)} = \frac{R_p(uncoated)}{R_p(coated)} \times 10^{-(\Delta E / \beta_A)} \quad (4.17)$$

kaplamasız elektrot ve farklı oranlardaki kaplamalar için belirlenen ve Çizelge 4.3'te verilen korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri ise deneysel olarak cihazdan okunan açık devre potansiyeli (E_{ocp}) değerleri olup daldırma anından itibaren meydana gelen bütün elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgilidir ve bu değer karma bir potansiyel değeridir.

9/1 , 8:2 ve 7:3 oranındaki kaplamalara ait Nyquist ve Bode diyagramlarından elde edilen ve Çizelge 4.3'te verilen porozite değerleri kıyaslanacak olursa, 9:1

oranındaki kaplamanın porozitesinin 8/2 oranındaki kaplamaya göre daha yüksek olduğu, buna karşın 7/3 oranındaki kopolimer kaplamanın diğer oranlardaki kaplamaların her ikisinin porozite değerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca direnç değerleri (R_p) kıyaslandığında 7:3 oranındaki kaplamaya ait değerlerin diğer kaplamalara göre çok düşük olduğu, bunun yanında korozyon hızının da

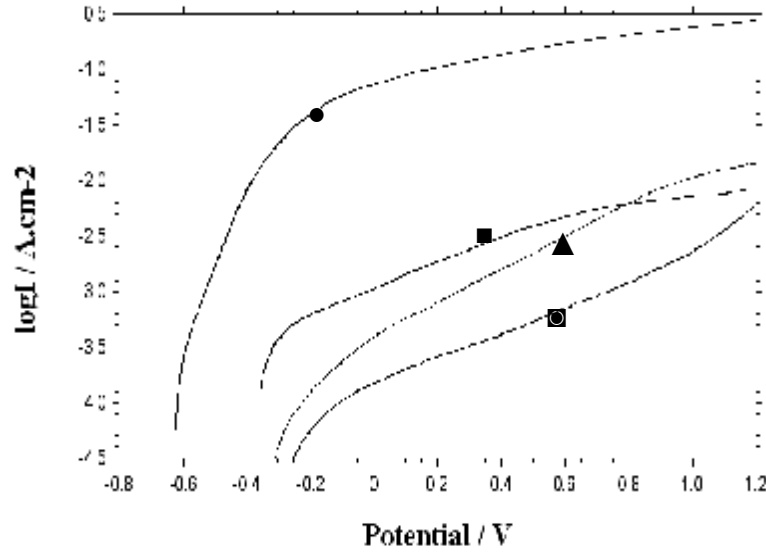
Çizelge 4. 3. Kaplamasız ve 9/1, 8/2, 7/3 monomer oranındaki kopolimer örnekleri ile kaplı MS elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde farklı daldırma sürelerinde belirlenen R_p , E_{kor} , E %, i_{kor} ve P değerleri,

Elektrot	t(h)	R_p (ohm)	E_{kor} (V)	E %	i_{kor} (mA.cm ⁻²)	P
MS	24	58	-0.661	-	0.448	-
MS / 9:1	4	2511	-0.540	98	0.021	0.23
	24	1585	-0.598	96	0.033	0.12
	48	1259	-0.603	95	0.041	0.14
MS / 8:2	4	2487	-0.568	98	0.021	0.14
	24	1995	-0.585	97	0.026	0.12
	48	1585	-0.593	96	0.033	0.13
MS / 7:3	4	708	-0.569	92	0.073	0.48
	24	708	-0.602	92	0.073	0.24
	48	1122	-0.587	95	0.046	0.21

(akımlarının) yüksek olduğu görülmektedir. 8/2 oranındaki kaplamanın ise, diğer kaplamalara göre 48 saat sonunda daha yüksek direnç gösterdiği korozyon akımının daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, 8/2 oranındaki kaplamanın diğer kaplamalara göre, yumuşak çelik yüzeyinde klorürlü ortamda daha etkin olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.24' te verilen anodik polarizasyon eğrileri Kaplamalı ve kaplamasız elektrotlar % 3.5 NaCl çözeltisine daldırıldıktan 2 saat sonra 4 mV/S tarama hızı uygulanarak alınmıştır. Anodik polarizasyon eğrileri kaplamasız elektrotla kıyaslama yapılarak kaplamanın elektrokimyasal kararlılığı hakkında bilgi verir (Andion ve ark., 2002). Şekil. 4.24'te görüldüğü gibi kaplamasız elektrot ile kaplamalı

elektrotların eğrileri kıyaslandığında kaplamalı elektrotlarda akım değerinin düşük olduğu görülmektedir. Polimer kaplama yüzeyde bir bariyer etkisi göstererek metalin anodik çözünmesini yavaşlatmıştır. Kaplamalı elektrotlarda akım değerleri düştüğünden Tafel bölgesi gözlemlenmezken kaplamasız elektrotun eğrisinde Tafel bölgesi görülmektedir. Ayrıca kaplamasız elektrota göre kaplamalı elektrotların eğrilerinde korozyon potansiyeli oldukça soy değerlere kaymıştır. Bu sonuç Nyquist ve Bode diyagramlarından elde edilen değerleri destekler nitelikte olup, kopolimer kaplamaların ve özellikle 8:2 oranındaki kaplamanın MS elektrodun klorürlü ortamdaki korozyonuna karşı etkin bir koruma sağladığını göstermektedir.



Şekil.4.24. Kaplamasız MS ●, 9:1 ◻, 8:2 ■ ve 7:3 ▲ Oranında kopolimer kaplı elektrotlara ait 2 saat sonunda % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Anodik Polarizasyon Eğrileri.

b) Paslanmaz Çelik (SS) Elektrot Yüzeyinde Yapılan Kaplamalar

Bilindiği gibi paslanmaz çeliklerin yüzeyi kararlı Cr (III), Ni ve Fe (III) oksit tabakası ile örtülüdür. Bu tabaka metali koruyucu bir etki sağlamaktadır. Ancak, belirli oranlarda bir poroziteye sahip olduklarından, Cl⁻ gibi aktif iyonlar porlardan difüzlenererek belli noktalarda zamanla metal yüzeyinde çukurcuk korozyonuna ve böylece metalin bozunmasına sebep olmaktadır. Yüzeyde ikinci bir tabaka olarak

bulunan kaliteli (homojen ve yüzeye iyi tutunan) bir iletken polimer filmi bariyer gibi davranarak çelik yüzeyinin çözelti ile temasını en aza indirir korozyon hızını yavaşlatır.

Bölüm 1.6.3’ te belirtildiği gibi bir korozyon sistemi metal/çözelti arayüzeyi dikkate alınarak oluşturulan eşdeğer devreler yardımıyla açıklanabilir. Yapay eşdeğer devreler kullanılarak elde edilen Nyquist diyagramları alternatif akım impedansı yönteminin teorisinden beklenildiği gibi yarım daire şeklindedir. Yapay hücrelerde gerçek kondansatörler kullanılmakta ve gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketi ile denetlenmektedir. Ancak Metal/çözelti arayüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakadaki potansiyel düşüşü, metal yüzeyi ile hidratlaşmış iyonların merkezinin bulunduğu düzlem (OHP) arasındaki potansiyel düşüşü ve OHP ile çözelti (difüz tabaka) arasındaki potansiyel düşüşü olarak ikiye ayrılır. Şekil 1.8’ de Metal çözelti arayüzeyindeki potansiyel dağılımı ve arayüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları gösterilmiş ve açıklanmıştır (Erbil, 1987). Difüz tabaka bölgesinin oluşumu elektrokimyasal (korozyon) ve elektronik (yapay hücre) sistemler arasındaki en büyük farktır. Elektrokimyasal sistemlerde difüz tabakanın etkisi ile metal/çözelti ara yüzeyinin temsil ettiği kondansatör gerçek bir kondansatörden farklı davranmaktadır. Gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenirken metal/çözelti arayüzeyinde, metal tarafını elektronlar çözelti tarafını ise iyonlar denetlemektedir. Elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklılıkları teoriden beklenen değerlerin sapmasına neden olmaktadır (Erbil, 1987).

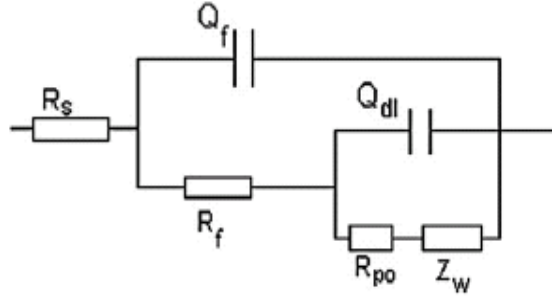
Şekil 1.10’da verilen Pt elektrodun % 3.5 NaCl çözeltisinde alınan Nyquist ve Bode Diyagramları dikkate alınarak önerilen eşdeğer devre modeli Şekil 1.10a’ da verilmiştir. Pt elektroda ait Nyquist diyagramında ideal kapasitöre yakın davranış görülmektedir. Faz açısı (θ) 90 değerindedir. Şekil 1.10a’ da önerilen elektriksel eşdeğer devre modeline göre, R_s çözelti direncini ve C_{dl} metal çözelti ara yüzeyinde elektriksel çift tabaka kapasitansını ifade etmektedir. R_p Metalin korozyonuna karşı toplam direnci ifade etmekte ve yük transfer direnci (R_t) ile difüz tabaka direncini (R_d) içermektedir. Faz açısı değeri 90’ dan uzaklaştıkça kapasitif etki azalarak

sistem ideal kapasitör davranışından uzaklaşmaya başlar. İdeal kapasitör davranışı göstermeyen sistemlerde C_{dl} kapasitansı yerine diferansiyel kapasitans Q_{dl} (sabit faz elementi) kullanılmaktadır. Korozyon devam ettikçe yüzeyde oluşan birikintilerin kararlı bir tabaka oluşturduğu ve korozyonun difüzyon kontrollü olduğu bir direnç değeri düşük frekans bölgesinde görülür. Bu dirence warburg impedansı denir. Faz açısı ise 45 derece değerindedir. Faz açısı değeri 45 derecenin altına indikçe yüzeydeki kararlı tabaka bozulmaya başlar ve korozyon olayı difüzyon kontrolünden uzaklaşır. Sistem ideal kapasitör davranışlarından oldukça farklı bir davranış gösterir (Şekil 1.10b).

Kaplamasız SS elektroda ait % 3,5 NaCl çözeltisinde farklı daldırma sürelerinde alınan Nyquist ve Bode diyagramları Şekil.4.27' de verilmiştir. Kaplamasız elektrot için alınan Nyquist ve Bode diyagramlarında iki farklı bölge gözlemlenmiştir. Toplam direnç (R_p), film direnci R_f (nikel FeIII ve krom oksit CrIII tabakası) ve oksit tabakasının porlarının korozyona karşı gösterdiği R_{po} direncinin toplamıdır. 72 saat'te faz açısı 45.8 olup (Çizelge 4.4) Düşük frekans bölgesinde warburg impedansı (Z_w) görülmektedir. Korozyonun gelişimi difüzyon kontrollüdür. Warburg impedansı (4.18) eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte; σ warburg katsayısı, ω açısal frekans $J = -1^{1/2}$ değerini ifade eder. Böyle bir sistemin eşdeğer devre modeli literatürde Şekil 4.25' teki gibi verilmektedir. Burada Q_f film kapasitansı, Q_{dl} diferansiyel kapasitans (sabit faz elementi) R_s çözelti direnci, R_f film direnci, R_{po} por direnci (yük transfer direnci R_{ct} ve difüz tabaka direnci R_d dirençlerini içerir) Z_w Warburg impedansını ifade eder. Böyle bir sistemin toplam direnç değeri (4.19) bağıntısı ile verilebilir.

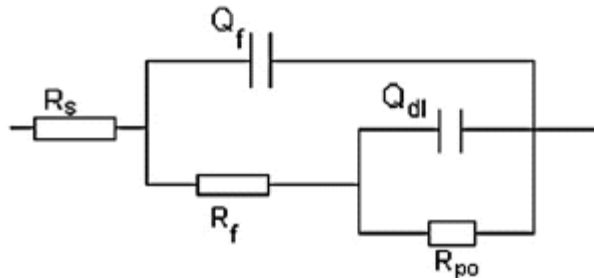
$$Z_w = \sigma \cdot \omega^{-1/2} (1 - J) \quad (4.18)$$

$$Z(f) = R_s + \left[j\omega C_f + \left[R_f + \left(j\omega C_{dl} + (Z_w + R_{po})^{-1} \right)^{-1} \right]^{-1} \right]^{-1} \quad (4.19)$$



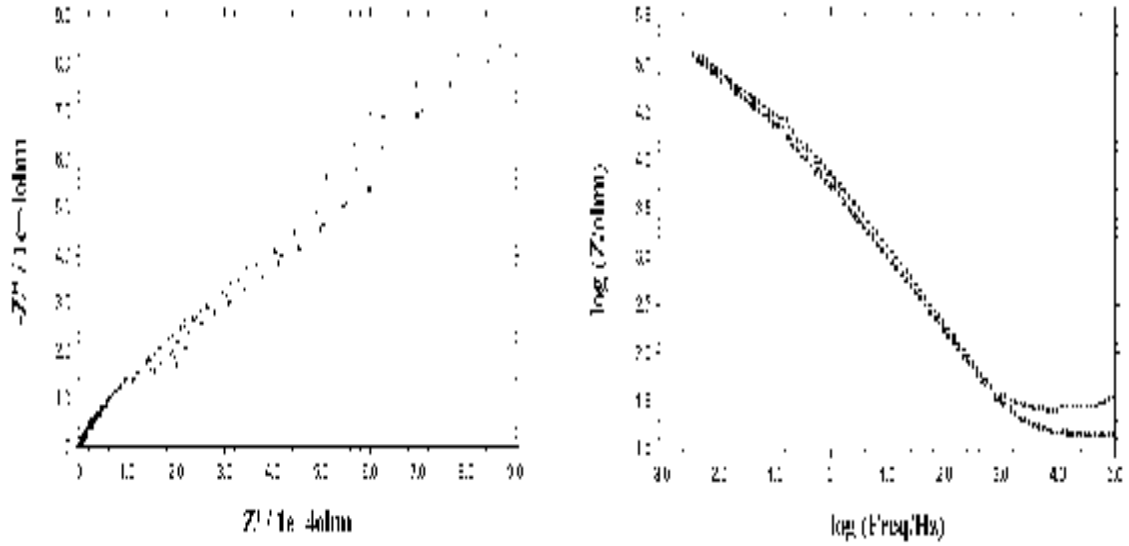
Şekil.4.25. Kaplamasız SS elektrota ait % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramlarına göre önerilen eşdeğer devre modeli.(Tüken ve ark., 2007b)

9:1, 8:2, 7:3 oranındaki kopolimer kaplamalara ait Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.28 ve 4.29 ve 4.30' da verilmiştir. Polimer kaplamalarda Nyquist diyagramları incelendiğinde iki farklı bölge gözlenmiştir. Bunlardan biri düşük frekans bölgesinde Polimer filminin direnci ve oluşan oksit tabakasının direncinin toplamına karşılık gelen (R_f) ve orta frekans bölgesinde polimer filminin porlarının direncine karşılık gelen bölge (R_{po}) olarak ifade edilen dirence karşılık gelir. Kopolimer kaplamalara ait Nyquist diyagramlarında orta frekansta görülen direnç artışı polimerin korozyonun meydana geldiği açık porlarda anodik koruma mekanizması sonucu oluşturduğu koruyucu oksit ürünlerin (Fe(III) oksit) porları tıkanması sonucu por direncinin artması ile ilişkilidir. Açık porların tıkanması sonucu zamanla korozyon hızı azalmaktadır. Polimer kaplı SS elektrot için literatürde önerilen eşdeğer devre modeli Şekil 4.26'te verilmektedir.

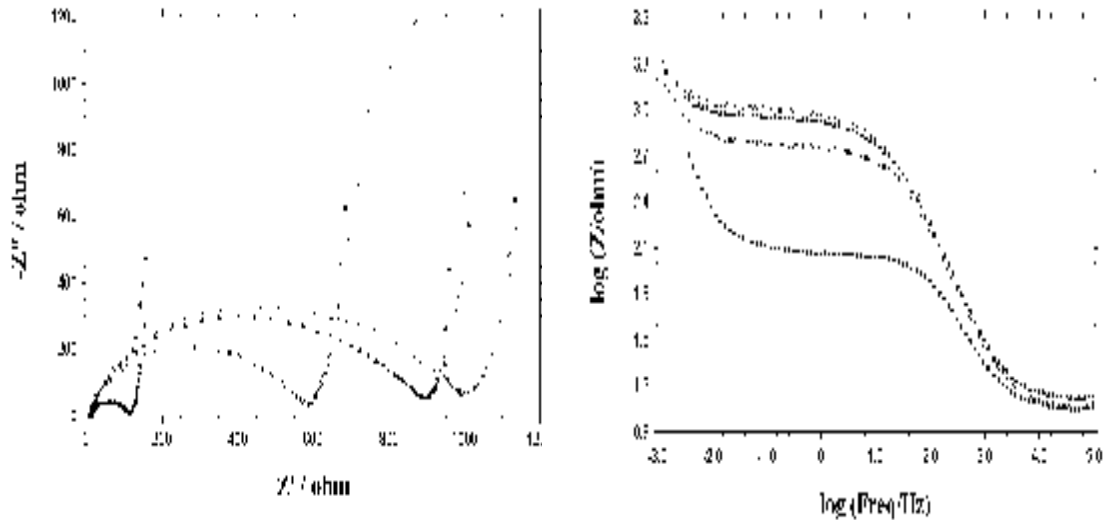


Şekil.4.26. Polimer Kaplı SS elektrota ait % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramlarına göre önerilen eşdeğer devre modeli.(Tüken ve ark., 2007b)

Burada Q_f film kapasitansı, Q_{dl} diferansiyel kapasitans (sabit faz elementi) R_s çözelti direnci, R_f film direnci, R_{po} por direncini (yük transfer direnci R_{ct} ve difüz tabaka direnci R_d dirençlerini içerir) ifade eder.



Şekil 4.27. SS Kaplamasız Elektrota ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.

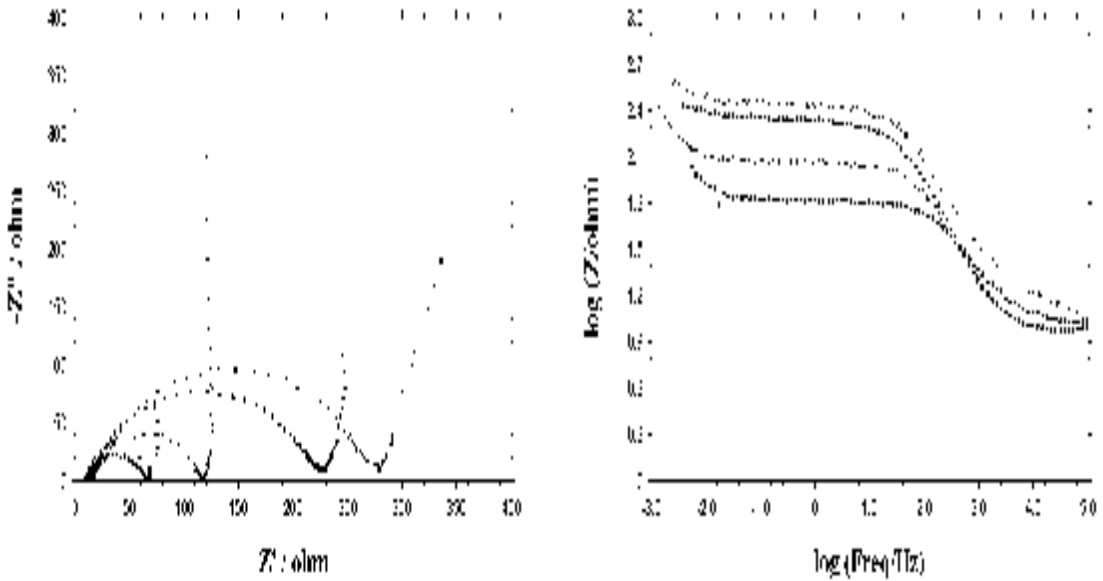


Şekil 4.28. SS poli(piról-ko-o-toluidin) (9:1) Kaplı Elektrota ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.

Çizelge 4. 4. Kaplamasız ve 9/1, 8/2, 7/3 monomer oranındaki kopolimer örnekleri ile kaplı SS elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde farklı daldırma sürelerinde belirlenen, E_{kor} , R_{po} , R_f ve θ^a değerleri,

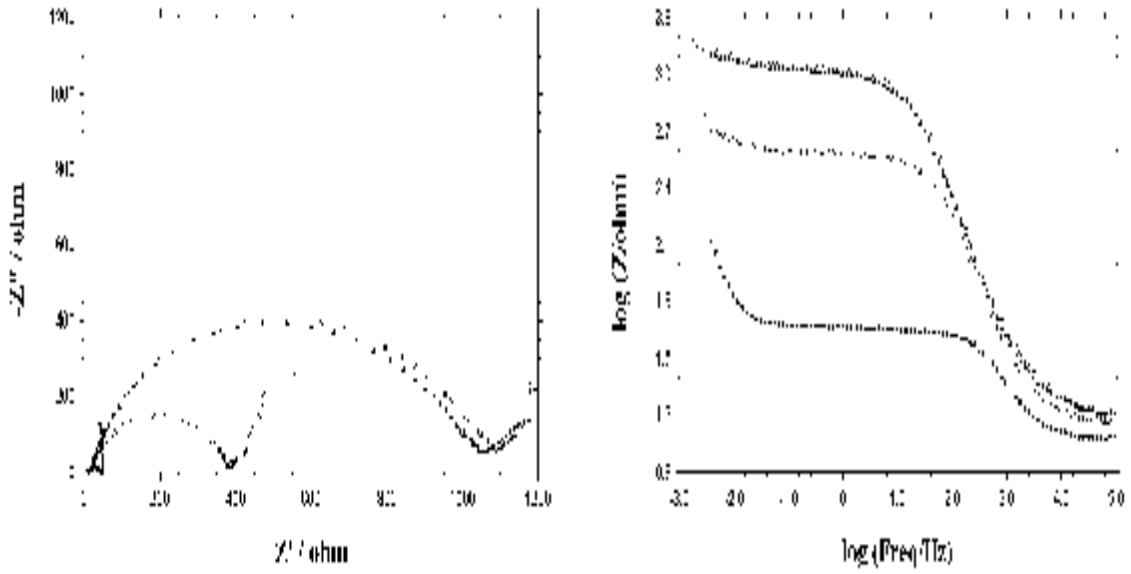
Örnek	t(saat)	$E_{kor}(V)$	R_{po}	R_f	θ^a
SS	4	-0.06	14.1	11220	39.2
	24	-0.16	14.8	12022	39.6
	48	-0.17	15.8	12302	46.2
	72	-0.18	23.9	10471	45.8
SS/9:1	4	-0.02	15.1	104.7	76.0
	24	-0.06	15.5	128.8	62.0
	48	-0.11	16.2	138.0	58.6
	72	-0.14	19.1	144.5	50.1
SS/8:2	4	0.03	12.0	20.9	74.8
	24	-0.06	13.2	26.9	72.4
	48	-0.12	14.9	21.1	56.4
	72	-0.13	16.4	42.2	48.4
SS/7:3	4	-0.01	15.5	30.1	82.2
	24	0.04	19.1	46.8	32.3
	48	0.08	19.9	75.8	32.3
	72	0.08	20.9	125.9	26.8

Çizelge 4.4' te verilen kaplamasız ve kaplamalı elektrotlara ait R_{po} ve R_f değerleri incelendiğinde, kaplamasız elektrota ait film direnci (R_f) 48 saat sonuna kadar artış gösterirken 72 saat sonunda azalmaya başlamıştır. Kaplamalı elektrotların R_f değerlerinin zamanla sürekli olarak artması polimer filminin katalitik etkisi sonucu polimer metal arayüzeyinde oluşan koruyucu oksit filminin gelişiminin metale anodik koruma sağladığını göstermektedir (Tüken ve ark., 2007a).

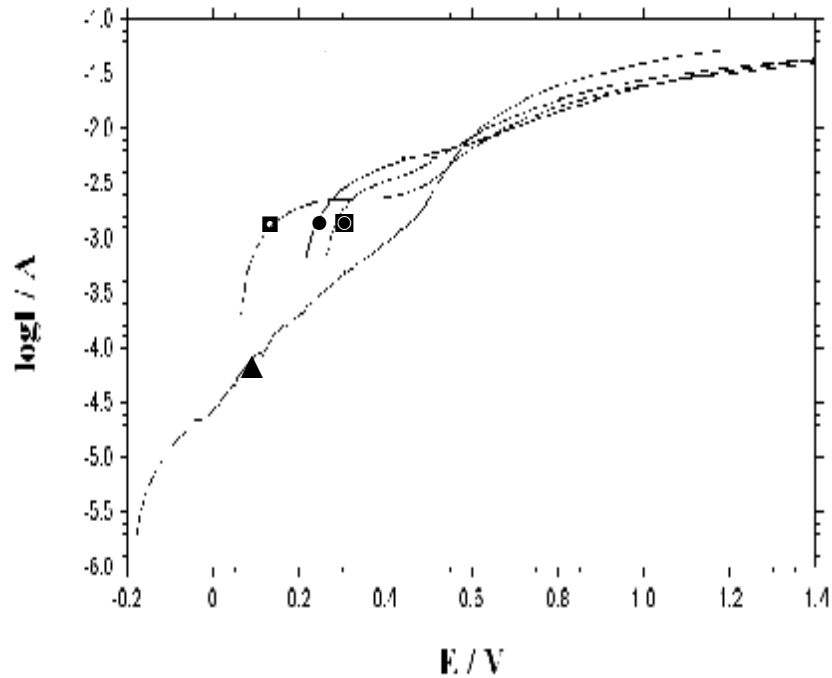


Şekil 4.29. SS poli(pirrol-ko-o-toluidin) (8:2) Kaplı Elektrota ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.

Farklı oranlardaki (9/1, 8/2, 7/3) kopolimer kaplamaların film dirençleri incelendiğinde 9/1 oranındaki kaplamanın film direncinin daha yüksek değerlerde olduğu ve zamanla arttığı görülmektedir. Bilindiği gibi θ faz açısı değeri ne kadar yüksekse polimer kaplamanın bariyer etkisi o kadar yüksektir. Bu değer doğal kapasitörde 90 derecedir. Kopolimer kaplamalara ait Çizelge 4.4' te verilen θ değerleri incelendiğinde 9:1 oranındaki kaplama için ilk 4 saat sonunda bu değer 76.0, 8:2 oranındaki kaplama için 74.8 ve 7:3 Oranındaki kaplama için 82.2 olduğu görülmektedir 72 saat sonunda bu değerler sırayla 50.1, 48.4 ve 26.8 değerlerine düşmektedir. 9:1 oranındaki kaplamaya ait değerlerin diğer kaplamalara ait değerler gibi zamanla azalmasına rağmen, daha yüksek değerlerde kaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar, (9:1) orandaki kaplamanın diğer kaplamalara göre SS elektrot için klorürlü ortamda daha dirençli ve daha koruyucu olduğunu göstermektedir. Ancak diğer kaplamalarda da (8/2, 7/3) film direncinin sürekli artış göstermesi bu orandaki kaplamalarında metale anodik koruma sağladığını göstermektedir.



Şekil 4.30. SS poli(pirrol-ko-otoluidin) (7:3) Kaplı Elektrota ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.

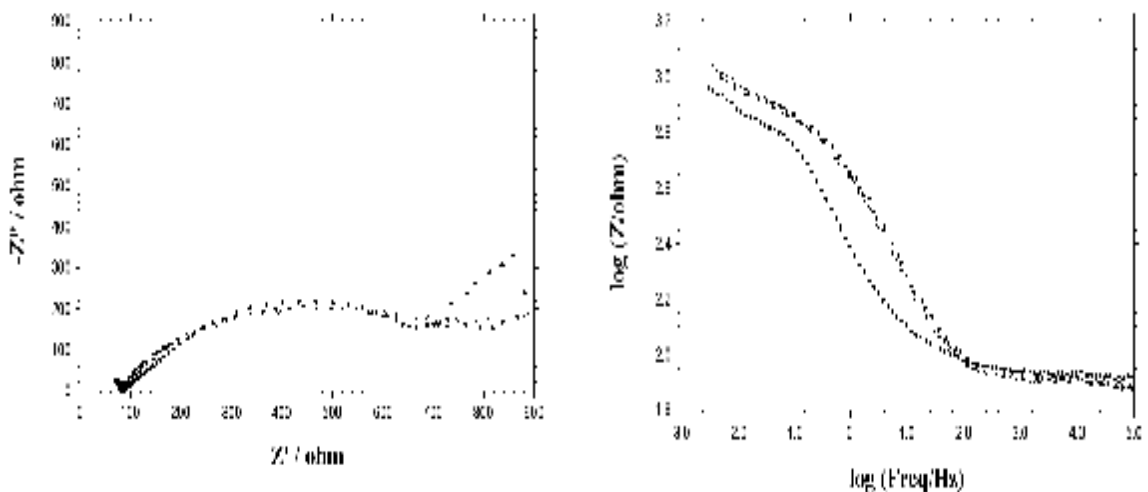


Şekil 4.31. Poli(pirrol-ko-o-toluidin) 9:1□, 8:2●, 7:3 ■ kopolimer örneklerine SS kaplamasız ▲ elektroda ait % 3.5 NaCl çözeltisinde alınan anodik polarizasyon eğrileri.

Kaplamasız elektrota ve 9:1, 8:2 ve 7:3 oranındaki kaplamalara ait % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2 saat sonunda alınan anodik polarizasyon eğrileri Şekil. 31' de verilmiştir. Kaplamsız elektrot yüzeyinde bulunan nikel ve krom oksit filmi düşük potansiyellerde pasiflik göstermekte ancak poröz yapısından dolayı Cl^- iyonlarının difüzyonuna bağlı olarak 0.45 V civarında hızlıca çözünmeye başlamaktadır. Kaplamalı elektrotlarla kaplamasız elektrotların anodik eğrileri kıyaslandığında, kaplamalı elektrotlarda E_{kor} değerleri soy bölgeye kaymaktadır. Kaplamasız elektrot yüzeyinde bulunan oksit filmi +0.45 V civarında çözünürken, kaplamalı elektrotlarda polimer filminin katalitik etkisinden dolayı oluşturduğu koruyucu oksit filmleri bariyer etkisi gösterdiğinden bu potansiyelden sonra kaplamsız elektroda göre daha düşük akım değerleri görülmektedir. Kaplamalar kendi aralarında kıyaslanacak olursa 9:1 oranındaki kaplamanın E_{kor} değerinin daha soy değerde olması da bu kaplamanın diğer kaplamalara göre daha iyi bir bariyer etkisi sağladığını göstermektedir.

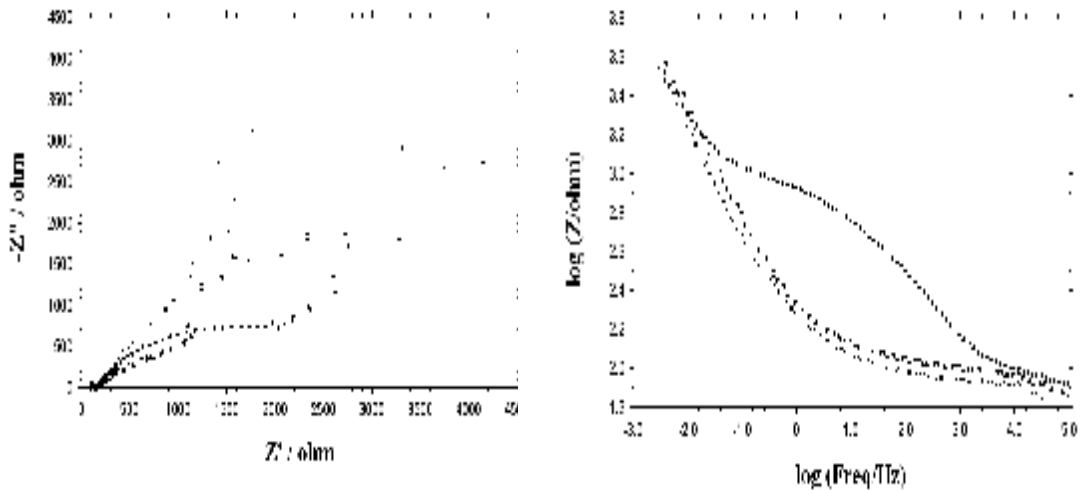
4.7.2. Sülfatlı Ortamdaki Korozyon Testleri

a) Yumuşak Çelik (MS) Yüzeyinde Yapılan Kaplamalar



Şekil 4.32. Kaplamasız MS Elektrota ait 4 h: ■ , 24 h: □, 48h: ○ sonunda 0.05 M Na_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.

Kaplamasız MS elektrota ait sülfatlı ortamda farklı daldırma sürelerinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları şekil 4.32’ de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Nyquist eğrilerinin klorürlü ortamdaki eğrilere göre yarım elipsten daha büyük bir sapma gösterdiği görülmektedir. Bu sapmanın nedenin bir elektrokimyasal sistemde ara yüzeyin tam bir kondansatör yapısı göstermemesi ile ilişkili olduğu bilinmektedir (Erbil, 2004). Nyquist diyagramlarında orta frekans bölgesinde yüzeyde oluşan korozyon ürünlerinin oluşturduğu filmin porlarının direnci R_{po} ve düşük frekans bölgesinde yine yüzeyde oluşan filmin direncine karşılık gelen R_f görülmektedir. Bu dirençlerin toplamı da R_p polarizasyon direncine karşılık gelir. Kaplamasız elektrota ait Çizelge 4.5’te verilen değerler incelendiğinde açık devre potansiyelinin 24 saat sonunda (E_{kor}) kaplamalı elektrotlara göre oldukça negatif bir değerde olması (-0.680 V) ayrıca polarizasyon direncinin de yine kaplamalı elektrotlara ait polarizasyon direnci değerlerine göre daha düşük değerlerde olması kaplamasız MS elektrotun kaplamalı elektrotlara göre daha hızlı korozyona uğrayacağını göstermektedir.

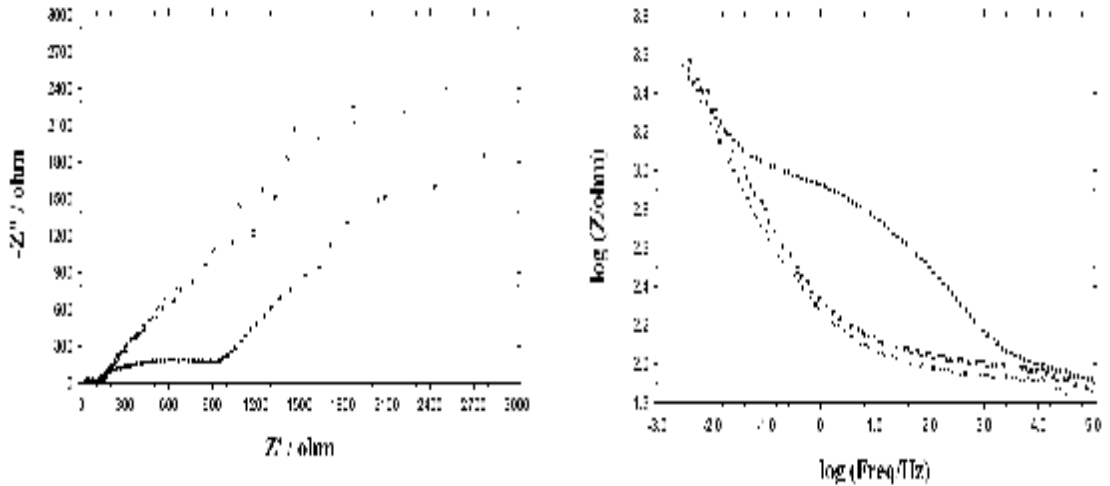


Şekil 4.33. 9:1 monomer oranındaki Kopolimer filmi ile kaplı MS elektrota ait, farklı daldırma sürelerinde 4 h: ■ , 24 h: □, 48h: ○ sonunda 0.05 M Na_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.

Şekil 4.33’ te 9:1 oranında kopolimer kaplı MS elektrota ait sülfatlı ortamda farklı daldırma sürelerinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları verilmektedir. Diyagramlarda iki farklı bölge görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde yüzeyde

bulunan polimer filminin porlarının direnci R_{po} bu dirençte yük transfer direnci R_{ct} ve difüz tabaka direncinin R_d toplamına eşittir. Düşük frekans bölgesinde yine yüzeyde bulunan polimer filmi ve metal/polimer ara yüzeyinde zamanla oluşan koruyucu oksit filminin direncine karşılık gelen R_f film direncidir. Bu dirençler kolay ayrımlandırılmadığından toplam direnç R_p değerlendirilmiştir. Çizelge 4.5 e verilen R_p değerleri incelendiğinde 24 saat sonunda bu değerlerin düşmesi kopolimer filminin bozunmaya başladığını göstermektedir. Ancak 48 saat sonunda direncin yükseldiği görülmektedir. Direncin yükselmesi, polimer filminin gösterdiği anodik koruma mekanizması sonucu metal/polimer ara yüzeyinde koruyucu oksit filminin oluşumuna bağlanabilir.

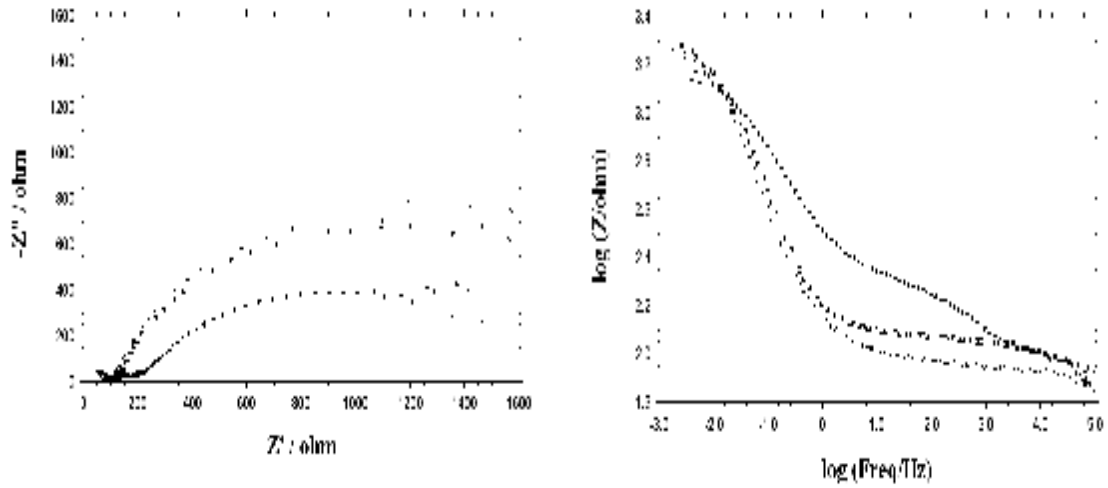
Şekil 4.34 ve 4.35’ te verilen 8:2 ve 7:3 oranında kopolimer ile kaplı elektrotlara ait sülfatlı ortamda Nyquist ve Bode diyagramları incelendiğinde yine 9:1 oranındaki kaplamanın diyagramlarına benzer diyagramlar elde edildiği görülmektedir. Farklı oranlardaki (9:1, 8:2, 7:3) kaplamaların diyagramlarından elde edilen ve Çizelge 4.5’te verilen veriler incelendiğinde, 8:2 oranındaki kaplamaya ait direnç (R_p) değerlerinin diğer kaplamaların direnç değerlerinden daha büyük olduğu daha iyi bir bariyer etkisi sağladığını göstermektedir.



Şekil 4.34. 8:2 monomer oranındaki kopolimer filmi ile kaplı MS elektrota ait, farklı daldırma sürelerinde 4 h: ■ , 24 h: □, 48h: ○ sonunda 0.05 M Na_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.

Bunun yanında direnç değerlerinin zamanla sürekli olarak artış göstermesi bu orandaki kaplamanın yine diğer oranlardaki kaplamalara göre daha iyi bir anodik

koruma sağladığını göstermektedir. Ayrıca porozite değerlerinin ve korozyon akımlarının diğer kaplamalara ait değerlerinden daha düşük olması bu kaplamanın MS yüzeyinde daha az poröz, yüzeyde daha iyi tutunan daha koruyucu bir kaplama olduğunu desteklemektedir.

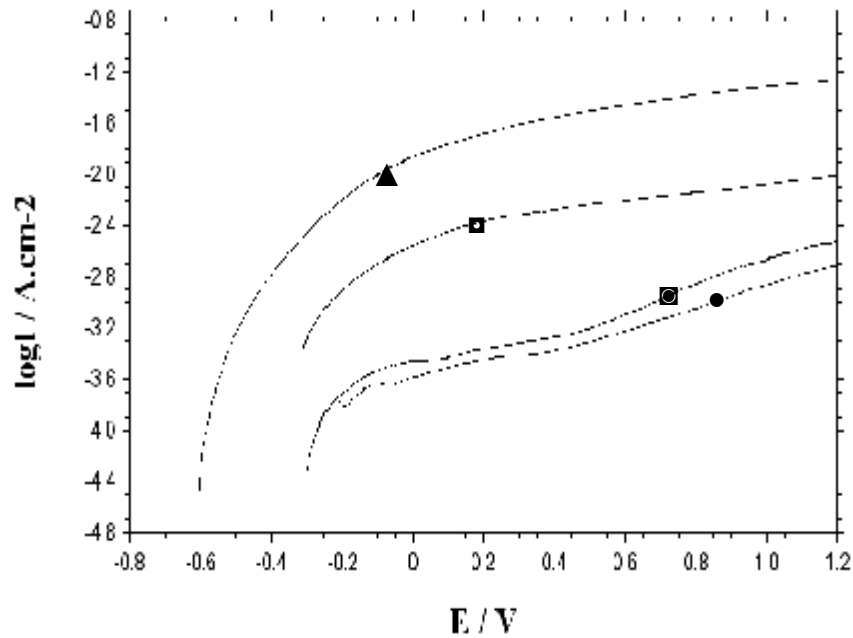


Şekil 4.35. 7:3 monomer oranındaki Kopolimer filmi ile kaplı MS elektrota ait, farklı daldırma sürelerinde 4 h: ■ , 24 h: □, 48h: ◇ sonunda 0.05 M Na₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.

Çizelge 4. 5. Kaplamasız ve 9/1, 8/2, 7/3 monomer oranındaki kopolimer örnekleri ile kaplı MS elektrotların 0.05 M Na₂SO₄ çözeltisinde farklı daldırma sürelerinde belirlenen R_p, E_{kor}, E %, I_{kor} ve P değerleri,

Elektrot	t(h)	R _p (ohm)	E _{kor} (V)	E %	i _{kor} (mA.cm ⁻²)	P
MS	24	977	-0.680	-	0.0270	-
MS / 9:1	4	7079	-0.445	86	0.0073	0.14
	24	6309	-0.360	85	0.0082	0.15
	48	7943	-0.447	88	0.0065	0.12
MS / 8:2	4	8317	-0.306	88	0.0063	0.12
	24	8511	-0.476	89	0.0061	0.11
	48	8609	-0.510	89	0.0060	0.11
MS / 7:3	4	1820	-0.580	46	0.0285	0.54
	24	2818	-0.611	65	0.0184	0.35
	48	2398	-0.610	59	0.0216	0.41

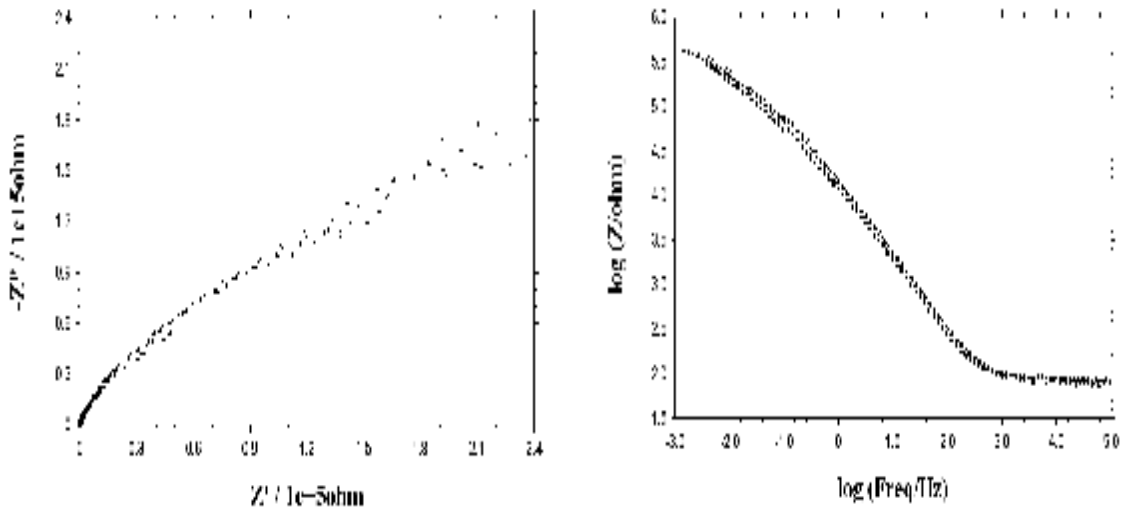
Kaplamasız ve farklı oranlarda 9:1, 8:2 ve 7:3 kopolimer ile kaplanmış yumuşak çelik elektrota ait sodyum sülfatlı ortamda 2 saat sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri şekil 4.36'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi kopolimer filminin bariyer etkisinden dolayı metalin anodik yönde çözünmesi oldukça azalmıştır. Bütün oranlardaki kaplamalarda akım değerleri kaplamasız elektrodun akım değerlerine göre oldukça düşmüştür. Kaplamasız elektrotun eğrisi incelendiğinde Tafel bölgesi açık bir şekilde görülürken akım değerinin düşmesinden dolayı kaplamalı elektrotların eğrilerinde görülmemektedir. Ayrıca kaplamalı elektrotların E_{kor} değerleri kaplamasız elektrotun E_{kor} değerinden oldukça soy değerlere kaymıştır. Kopolimer kaplamaların eğrileri kendi aralarında kıyaslandığında, 8:2 oranındaki kaplamaya ait akım değerinin en düşük değerde olduğu görülmektedir. E_{kor} değerinin de diğer oranlardaki kaplamaların E_{kor} değerlerinden daha soy değerde olması 8:2 oranındaki kaplamanın sodyum sülfatlı ortamda yumuşak çeliğe diğer oranlardaki kaplamalara göre daha etkin bir koruma sağladığını göstermektedir. Bu sonuç, Nyquist eğrilerinden elde edilen verileri desteklemektedir.



Şekil 4.36. Poli(piról-ko-o-toluidin) 9:1 ◻ , 8:2● 7:3 ◻ kopolimer kaplı ve kaplamasız MS : ▲ elektrota ait 0.05 M Na₂SO₄ çözeltisinde alınan anodik polarizasyon eğrileri.

b) Paslanmaz Çelik (SS) Yüzeyinde Yapılan Kaplamalar

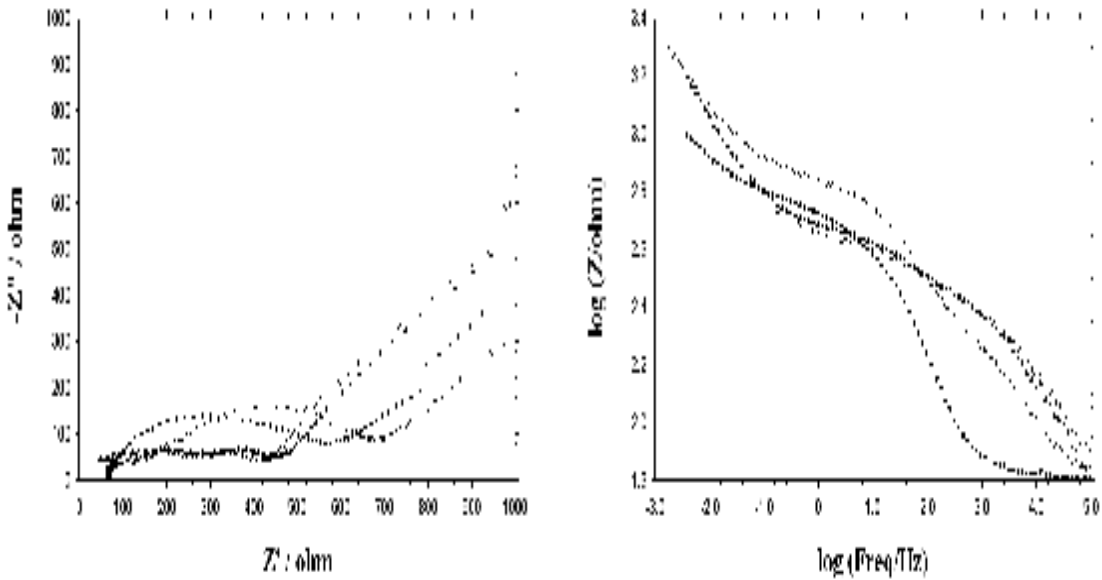
Kaplamasız SS elektrotta ait farklı daldırma sürelerinde sodyum sülfatlı ortamda elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.37 'de verilmiştir. Bode diyagramlarından okunan ($\log f-\theta$) ve Çizelge 4.6 'da verilen θ faz açısı değerlerinin 45 dereceden küçük olması (72 saat sonunda 38.2) korozyonun tamamen difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir. Korozyon sonucunda metal yüzeyinde oksit oluşumuna bağlı olarak 72 saat sonunda (R_{po}) (por direnci, yük transfer direnci R_{ct} ve difüz tabaka direnci R_d dirençlerinin toplamı) ve (R_f) (film direnci SS yüzeyinde bulunan doğal oksit tabakasının direnci) dirençlerinin arttığı Çizelge 4.6' da verilen değerlerden anlaşılmaktadır. Çizelgedeki değerler bode diyagramlarından ($\log f-\log Z$) okunmuştur. Orta frekans bölgesi R_{po} direncine karşılık gelirken düşük frekans bölgesi R_f (oksit filmi) direncine karşılık gelmektedir. Ayrıca Yüksek frekans bölgesi R_s çözelti direncine karşılık gelir ancak diyagramlarda ayırtılamamıştır. Çıplak metalde oksit oluşumu kaplamalı elektrotta göre daha hızlı olduğu için R_f değerlerinin kaplamalı elektrotlara ait R_f değerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca SO_4^{2-} iyonları Cl^- iyonlarından daha büyük olduğu için difüzyonları daha zordur.



Şekil 4.37 SS Kaplamasız Elektrotta ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda 0.05 M Na_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.

Bu yüzden oksit oluşumu klorürlü ortama göre daha yavaştır ve buna bağlı olarak sulfatlı ortamda SS elektroda ait oksit filminin direnç değerleri Çizelge 4.2’ de verilen klorürlü ortamda çıplak SS elektroda ait oksit filminin direnç değerlerinden daha küçüktür.

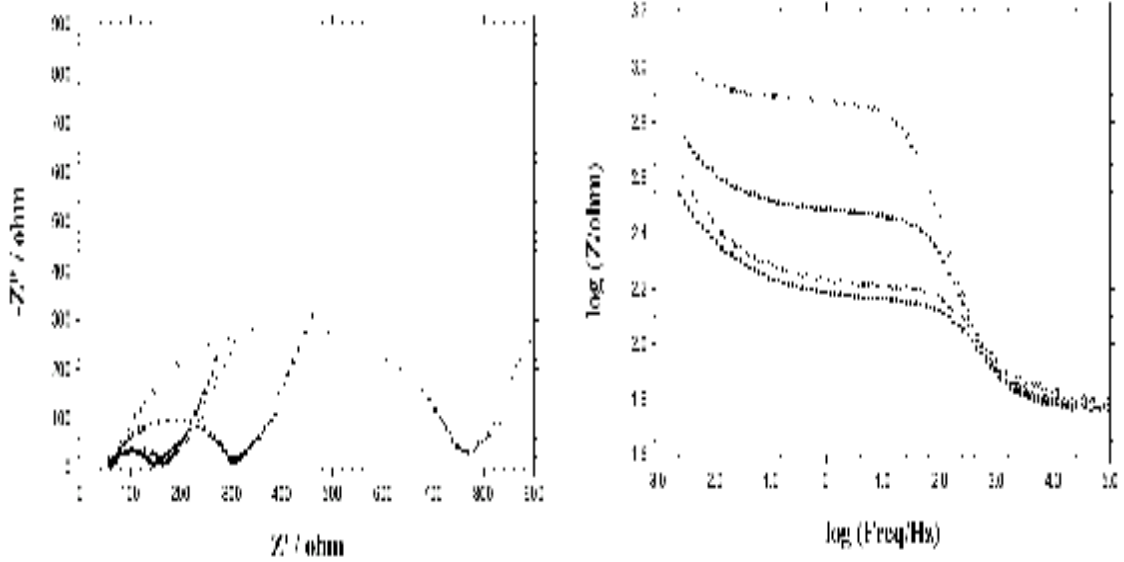
9:1, 8:2 ve 7:3 oranında kopolimer ile kaplı SS elektroda ait 0.05 M Na₂SO₄’lı ortamda farklı daldırma sürelerinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları şekil.4.37, 38, 39’da verilmiştir.



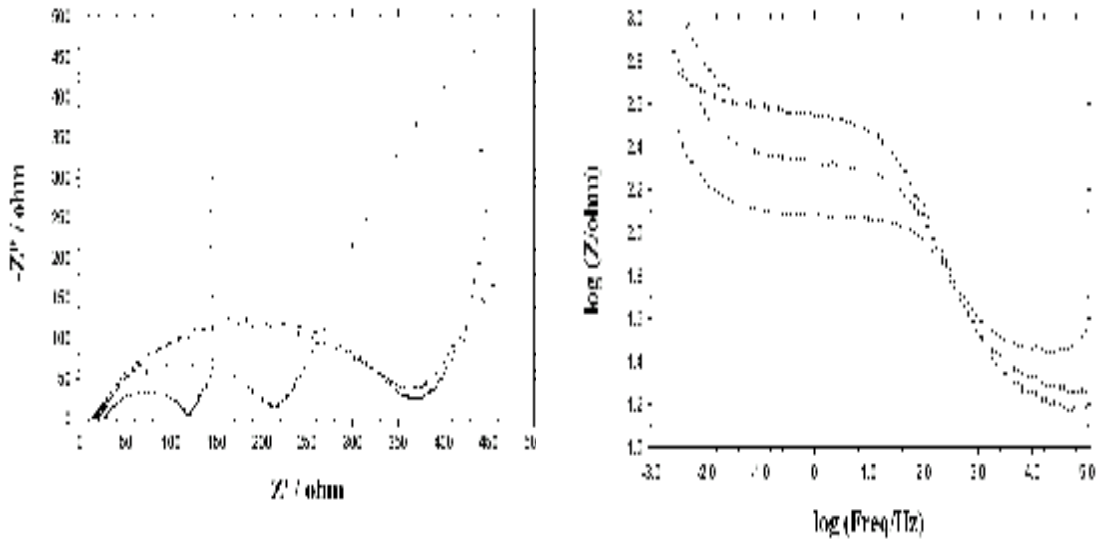
Şekil 4.38. 9:1 kopolimer kaplı SS Elektroda ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda 0.05 M Na₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.

Nyquist ve Bode diyagramlarında görüldüğü gibi orta ve düşük frekansta R_{po} ve R_f dirençlerine karşılık gelen iki farklı bölge gözlenmektedir. Bu dirençlere karşılık gelen değerler Çizelge 4.6’da verilmiştir. Çizelgede verilen değerler incelendiğinde, 9:1 oranındaki kopolimer ile kaplı elektroda ait R_f değerlerinin diğer oranlardaki kaplamalara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. R_f değerlerinin yüksek olması bu orandaki kaplamanın daha iyi bir bariyer etkisi sağladığını göstermektedir. Ayrıca R_f ve R_{po} ($R_{ct} + R_d$) değerlerinin düzenli ve sürekli olarak artması yine bu orandaki kaplamanın daha iyi bir anodik koruma sağladığını göstermektedir. Yine bu orandaki

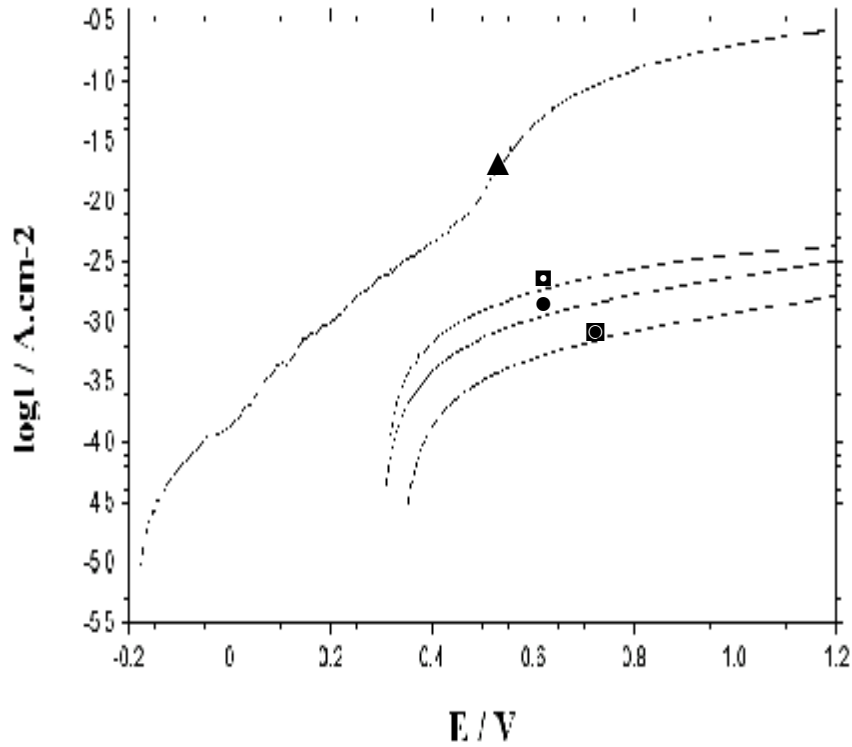
(9:1) kaplamaya ait E_{kor} değerlerinin 72 saat sonunda diğer kaplamalara göre daha soy değerlere kayması bu kaplamanın daha koruyucu olduğunu gösteren diğer önemli bir sonuçtur.



Şekil .4.39. 8:2 kopolimer kaplı SS Elektrota ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda 0.05 M Na_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.



Şekil .4.40. 7:3 kopolimer kaplı SS Elektrota ait 4 saat (●), 24 saat (○), 48 saat (▲), 72 saat (×) sonunda 0.05 M Na_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.



Şekil 4.41. Poli(pirrol-ko-o-toluidin) 9:1 ◻ , 8:2 ● 7:3 ◻ kopolimer kaplı ve kaplamasız SS : ▲ elektroda ait 0.05 M Na₂SO₄ çözeltisinde alınan anodik polarizasyon eğrileri.

Kaplamasız ve farklı oranlarda 9:1, 8:2, 7:3 kopolimer ile kaplı SS elektrota ait 2 saat sonunda 0.05 M Na₂SO₄ çözeltisinde alınan anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.41’ de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 9:1 oranındaki kaplamaya ait akım değerinin en düşük olduğu yani bu orandaki kaplamanın metalin anodik çözünmesini en aza indirdiği görülmektedir. Ayrıca bu orandaki kaplamaya ait E_{kor} değerinin yaklaşık olarak 0.37 V civarında olup diğer kaplamalara ve özellikle kaplamasız elektrota göre oldukça soy bir değerde olduğu görülmektedir. Bu da bu orandaki kopolimer filminin SS elektrodun korozyonuna karşı diğer kaplamalara göre daha iyi bir bariyer etkisi sağladığını ve metalin korozyonunu daha büyük oranda yavaşlattığını göstermektedir.

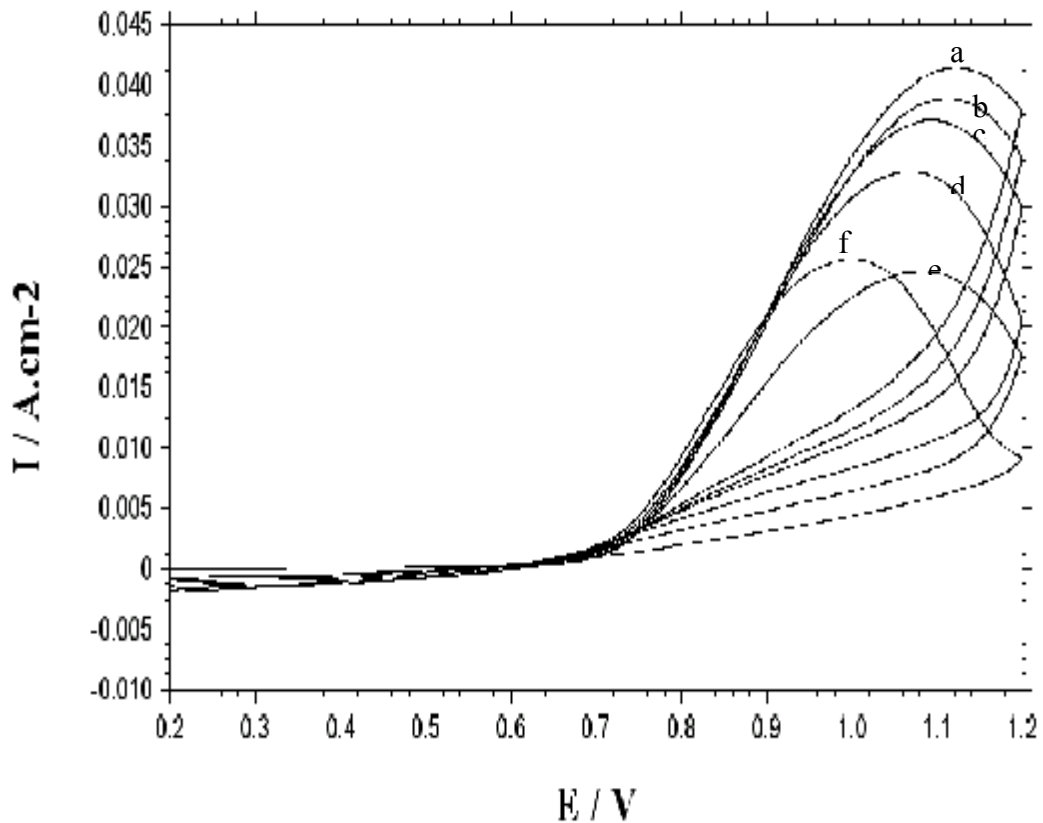
Çizelge 4. 6. Kaplamasız ve 9/1, 8/2, 7/3 monomer oranındaki kopolimer örnekleri ile kaplı SS elektrotların 0.05 M Na₂SO₄ çözeltisinde farklı daldırma sürelerinde belirlenen, E_{kor}, R_{po}, R_f ve θ değerleri,

Örnek	t(saat)	E _{kor} (V)	R _{po}	R _f	θ ^a
SS	4	-0.065	89.1	4073	31.3
	24	0.029	93.3	3801	32.3
	48	0.066	95.4	4169	36.4
	72	0.074	96.6	6546	38.2
SS/9:1	4	0.139	70.8	19.1	30.5
	24	0.141	74.1	32.3	34.5
	48	0.142	75.8	34.7	38.4
	72	0.166	79.4	38.0	40.2
SS/8:2	4	0.135	60.3	10.2	55.3
	24	0.144	69.2	9.8	54.6
	48	0.140	58.9	11.7	48.3
	72	0.145	67.6	29.5	42.2
SS/7:3	4	0.027	30.2	13.8	68.2
	24	0.092	26.9	41.7	54.3
	48	0.094	28.2	21.4	50.5
	72	0.097	22.4	56.2	38.0

4.8. Kopolimerin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

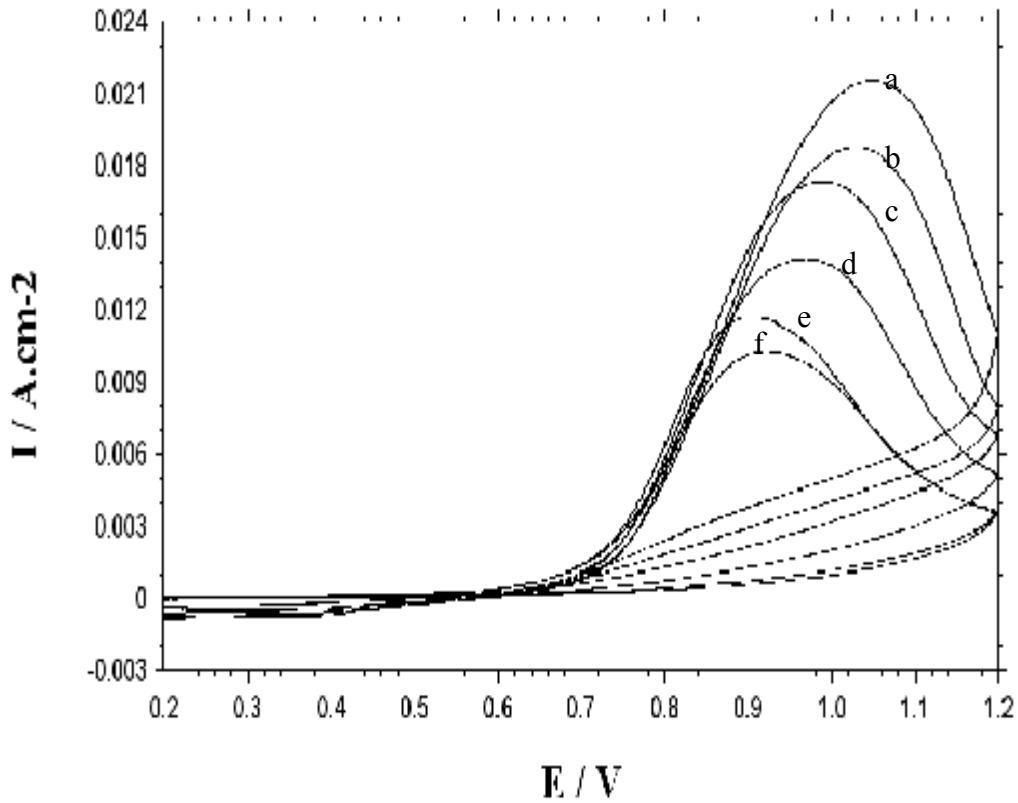
Daha önce yapılan çalışmalarda yapısında metil ve metoksi gurubu bulunan anilin türevlerinin pirol ile kimyasal kopolimerizasyonunun ekzotermik olduğu anlaşılmıştır. Deneysel çalışmalar sırasında yaptığımız denemeler sonucunda, pirol ile o-toluidin monomerinin elektrokimyasal olarak kopolimerleşmesi sırasında sıcaklık değişiminin kopolimer oluşumunda yine çok önemli bir rol oynadığını ve metal yüzeyinde monomer oranı değiştikçe homojen ve kararlı filmler elde etmek

için sıcaklığın değiştirilmesi (düşürülmesi) gerektiği daha önceki bölümlerde belirlenmişti. (bölüm 4.1.1) Bu anlamda polimer mekanizmasının sıcaklığa bağlılığını daha iyi anlamak için inert olan Pt elektrot yüzeyinde farklı monomer oranlarındaki (9:1, 8:2, 7:3) çözeltielerde sıcaklık sistematik olarak değiştirilerek sıcaklık değişiminin kopolimerizasyon mekanizmasına etkisi araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda (5, 10, 15, 20, 25, 30 °C) alınan voltamogramlardan elde edilen veriler yardımıyla E_a (aktivasyon Enerjisi), ΔG (Tepkime serbest entalpisi) ve ΔS (Entropi) değerleri hesaplanmıştır. Bir tepkimenin aktivasyon enerjisi pozitif değerde ise sıcaklık arttıkça tepkime hızı artar, negatif değerde ise, sıcaklık arttıkça tepkime hızı azalmalıdır. Diğer taraftan tepkimenin olabilirliği termodinamik olarak ΔG ve ΔS değerleri yardımıyla da belirlenebilir. Buna göre; $\Delta G < 0$ ve $\Delta S > 0$ ise; tepkime kendiliğinden gerçekleşme eğilimindedir. $\Delta G > 0$ ve $\Delta S < 0$ ise olay kendiliğinden gerçekleşmez olayın tersi kendiliğinden gerçekleşme eğilimindedir (Sarıkaya, 2005).



Şekil 4.42. 9:1 oranındaki kopolimere ait farklı sıcaklıklarda (a: 5 °C, b: 10 °C , c: 15 °C , d: 20 °C, e: 25 °C, f: 30 °C) alınan Dönüşümlü Voltamogramlar.

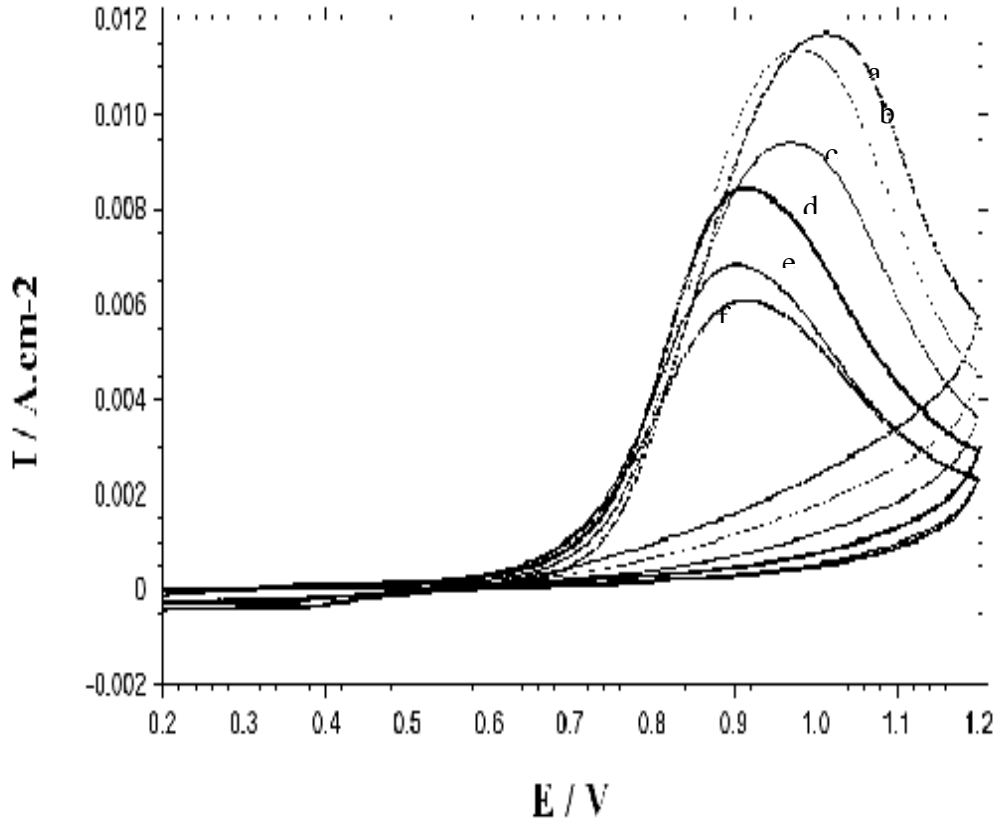
Çalışmaların özellikle Pt gibi inert bir elektrot yüzeyinde yapılmasının amacı ise, sentez sırasında anodik yönde çözünmesi kolay olan bir metalde, metalin çözünmesinden dolayı meydana gelecek akım değişiminin polimerizasyondan gelecek net akım değişiminin belirlenmesinde hatalara neden olacağı ve böylece elde edilen sonuçların sadece polimer mekanizması ile ilgili olamayacağı düşüncesidir.



Şekil 4.43. 8:2 oranındaki kopolimere ait farklı sıcaklıklarda (a: 5 °C, b: 10 °C , c: 15 °C , d: 20 °C, e: 25 °C, f: 30 °C) alınan Dönüşümlü Voltamogramlar.

Şekil 4.42, 4.43 ve 4.44'ta farklı sıcaklıklarda (5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, f: 30 °C) farklı monomer oranlarındaki (9:1, 8:2, 7:3) çözeltilerde alınan dönüşümlü voltamogramlar verilmiştir. Üç voltamogramda da görüldüğü gibi kopolimer oluşumu 0.7 V dolayında başlamakta ve ortamın sıcaklığı yükseldikçe, anodik yöndeki pik akımları düşmektedir. Bu da aslında sıcaklık arttıkça kopolimerizasyonun zorlaştığını göstermektedir. Yani kopolimerizasyon tepkimesinin kolay gerçekleşmesi için her orandaki çözeltide sıcaklığın düşürülmesi gerektiği açıkça görülmektedir. Voltamogramlardan anlaşılan diğer önemli bir nokta

ise, aynı sıcaklıklarda diğer oranlardaki çözeltilerle kıyaslama yapıldığında o-toluidin oranı arttıkça pik akım değerlerinin düşmesidir. Yani tepkimenin daha kolay gerçekleşmesi için pirol oranı yüksek olan çözeltilere göre daha düşük sıcaklıklara inilmesi gerektiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.44. 7:3 oranındaki kopolimere ait farklı sıcaklıklarda (a: 5 °C, b: 10 °C, c: 15 °C, d: 20 °C, e: 25 °C, f: 30 °C) alınan Dönüşümlü Voltamogramlar.

Monomerin yükseltgenmesi sırasında Voltamogramlardan belirlenen akım yoğunluğu değerleri kullanılarak Arrhenius bağıntısı (4.20) yardımı ile aktivasyon enerjisini belirlemek mümkündür.

$$i = A.e^{-E_a / RT} \quad (4.20)$$

Aktivasyon enerjisi belirlemek için Şekil 4.42, 4.43 ve 4.44'te verilen voltamogramlardan farklı sıcaklıklara karşılık gelen pik akımları okunarak Çizelge 4.7' de verilmiştir. Arrhenius bağıntısı aşağıdaki gibi düzenlenerek (4.21) çizilen ve

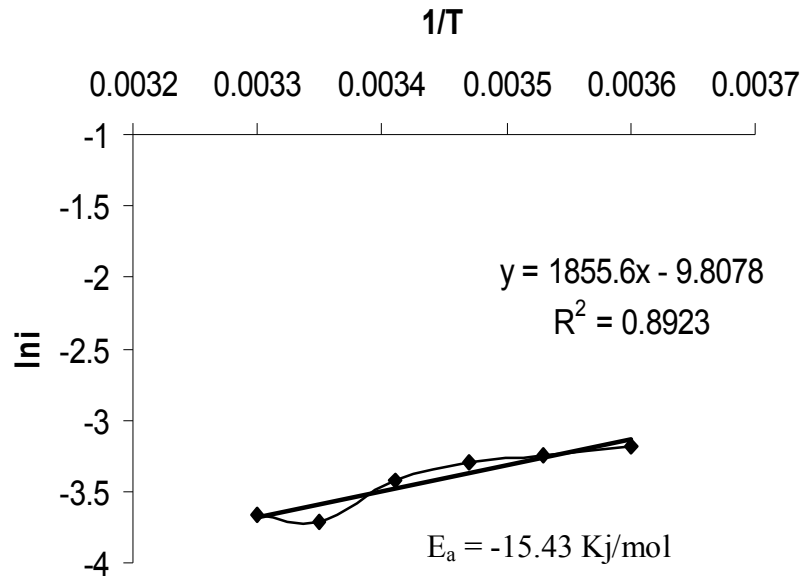
Şekil 4.45, 4.46 ve 4.47’ de verilen $\ln i - 1/T$ grafiklerinden her orandaki (9:1, 8:2, 7:3) kopolimer örneklerine ait Aktivasyon enerjisi değerleri belirlenmiştir.

$$\ln i = \ln A - E_a / RT \quad (4.21)$$

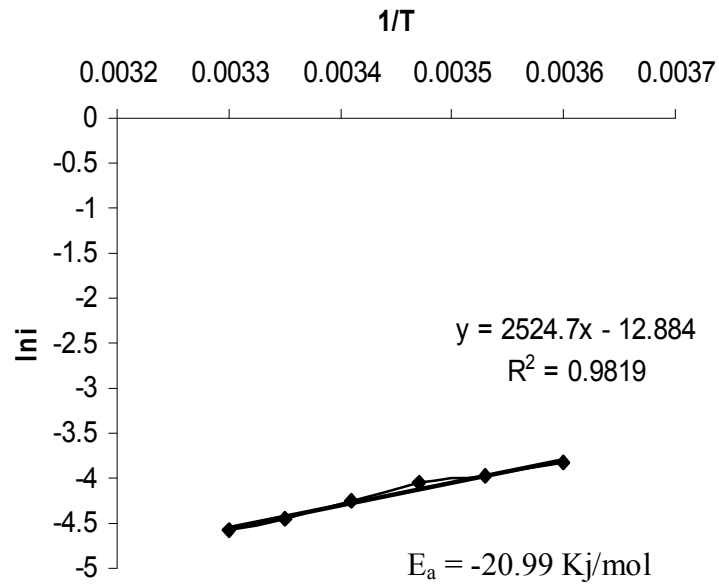
Bağıntıdan da anlaşıldığı üzere çizilen $1/T - \ln i$ grafiğinin eğimi $-E_a / R$ değerine eşit olmaktadır.

Çizelge 4.7. Farklı monomer oranlarındaki çözeltilerde (9:1, 8:2, 7:3) farklı sıcaklıklarda (5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C) alınan voltamogramlardan elde edilen E(V), I(A.cm⁻²) ve ΔG(j/mol) değerleri.

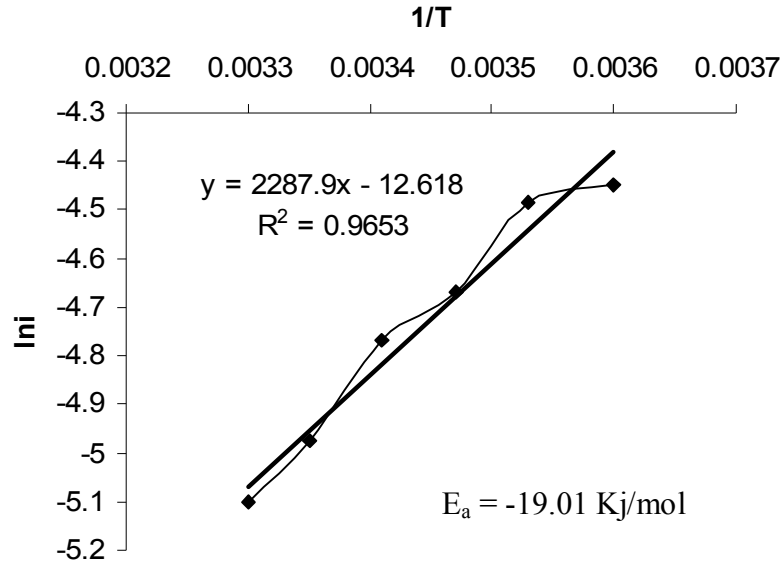
Kopolimer	T(K)	E(V)	i(A.cm ⁻²)	ΔG(j/mol)
9:1	278	1.1255	0.0415	-108.61
	283	1.1203	0.0388	-108.11
	288	1.0941	0.0372	-105.58
	293	1.0719	0.0328	-103.44
	298	1.0836	0.0246	-104.57
	303	0.9948	0.0256	-95.99
8:2	278	1.0510	0.0216	-101.42
	283	1.0313	0.0188	-99.52
	288	0.9896	0.0173	-95.49
	293	0.9687	0.0142	-93.48
	298	0.9033	0.0117	-87.17
	303	0.9229	0.0103	-89.06
7:3	278	1.0110	0.0117	-97.56
	283	0.9817	0.0113	-94.73
	288	0.9739	0.0094	-93.98
	293	0.9151	0.0085	-88.31
	298	0.9045	0.0069	-87.28
	303	0.9072	0.0061	-87.54



Şekil 4.45. 9:1 oranındaki kopolimer çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramdan okunan akım yoğunluğunun Arrhenius eşitliğine göre sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.46. 8:2 oranındaki kopolimer çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramdan okunan akım yoğunluğunun Arrhenius eşitliğine göre sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.47. 7:3 oranındaki kopolimer çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramdan okunan akım yoğunluğunun Arrhenius eşitliğine göre sıcaklıkla değişimi.

Farklı oranlardaki (9:1, 8:2, 7:3) kopolimer örnekleri için, Aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla; -15.427 kJ/mol, -20.99 kJ/mol ve -19.01 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjilerinin negatif değerde çıkması sıcaklık arttıkça tepkime hızının (akım yoğunluğu) azaldığını yani tepkimenin yavaşladığını ifade etmektedir (Atkins., 1998).

Bilindiği gibi bir tepkimenin termodinamiğini açıklamak için ΔG ve ΔS gibi termodinamik nicelikler değerlendirilir. Bir elektrokimyasal tepkimede ΔG değeri, (4.22) bağıntısıyla hesaplanabilir. Hesaplamada kullanılan E_{pik} değerleri farklı sıcaklıklarda pik akımlarına karşılık gelen potansiyel değerleridir.

$$\Delta G = -nFE_{\text{pik}} \quad (4.22)$$

Farklı monomer oranlarındaki (9:1, 8:2, 7:3) kopolimer örnekleri için, değişik sıcaklıklardaki (5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C) ΔG değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Sıcaklık arttıkça bu değerlerin negatif değerlerden pozitif değerlere doğru gitmesi sıcaklık arttıkça kopolimerizasyon tepkimesinin gerçekleşme eğiliminin azaldığını göstermektedir. Bu sonuç aktivasyon enerjisi hesaplarından elde edilen

değerlerle uyumludur. Serbest entalpinin tanım bağıntısından (4.8) yola çıkılarak farklı oranlardaki kopolimer örnekleri için entropi değişimleri (ΔS) hesaplanmıştır. Bunun için Çizelge 4.7'deki ΔG değerleri sıcaklıklara karşı grafiğe geçirilerek, farklı oranlardaki kopolimer örnekleri için T- ΔG grafikleri çizilerek şekil 4.48, 4.49 ve 4.50' da verilmiştir.

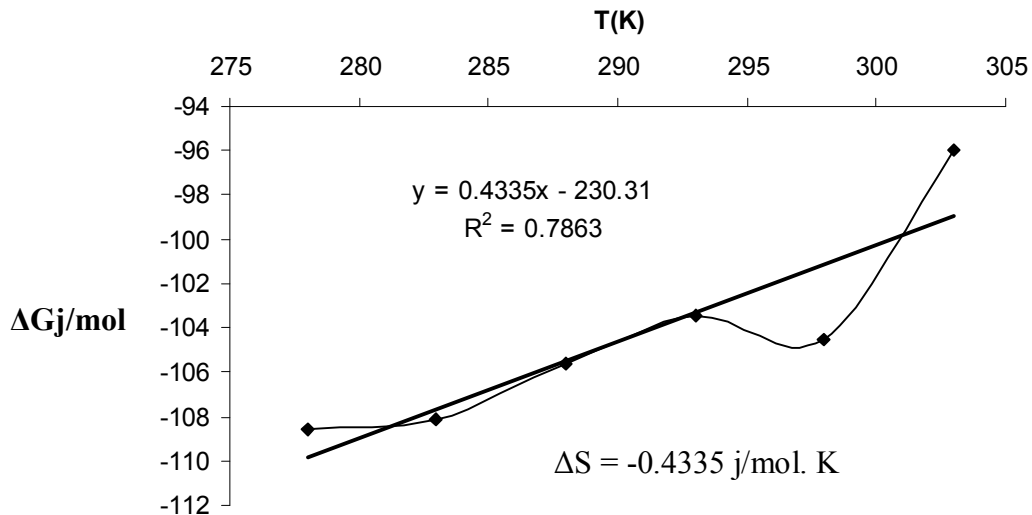
$$dG = -SdT + VdP \quad (4.23)$$

P sabit ise;

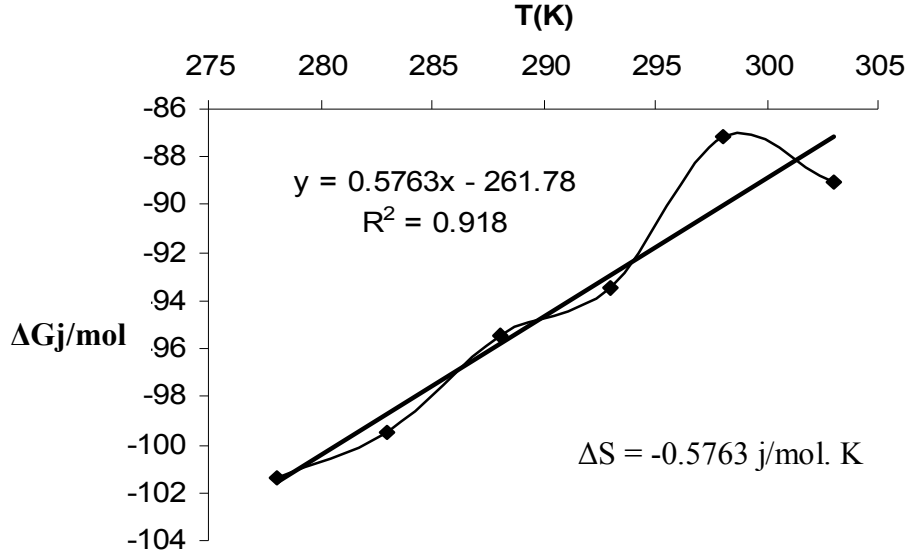
$$(\partial G / \partial T)_P = -S \quad (4.24)$$

$$(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S \quad (4.25)$$

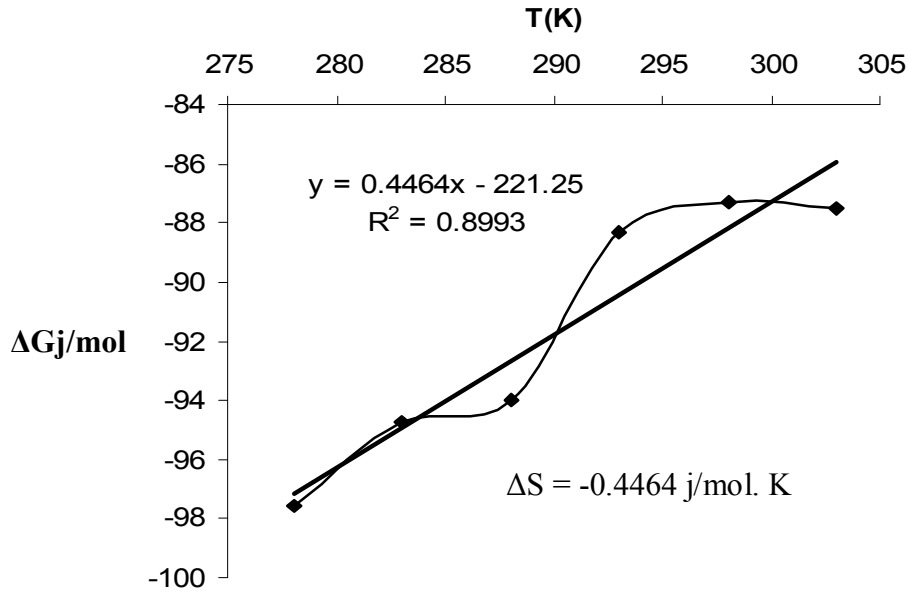
(4.25) bağıntısına göre grafiklerin eğiminden bütün oranlardaki kopolimer örnekleri (9:1, 8:2, 7:3) için ΔS değeri sırasıyla -0.4335 j/mol. K, -0.5763 j/mol. K, -0.4464 j/mol. K olarak hesaplanmıştır. ΔS değerlerinin negatif olması tepkimenin kendiliğinden gerçekleşemediğini ifade etmektedir. Zaten monomerlerin elektrokimyasal olarak kendiliğinden kopolimer oluşturması beklenemez. Monomer oksidasyonu uygulanan potansiyel ile sağlanmaktadır. Yani kopolimerizasyon tekimesi kendiliğinden değil uygulanan potansiyel sonucunda gerçekleşir.



Şekil. 4.48. 9:1 oranındaki kopolimer çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramdan okunan pik potansiyellerinden hesaplanan ΔG değerlerinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.49. 8:2 oranındaki kopolimer çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramdan okunan pik potansiyellerinden hesaplanan ΔG değerlerinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.50. 7:3 oranındaki kopolimer çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramdan okunan pik potansiyellerinden hesaplanan ΔG değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Kopolimer sentezinden önce o-toluidin monomerinin davranışları hakkında bilgi elde etmek için, o-toluidin monomeri tek başına Platin ve MS yüzeyinde okzalik asitli çözeltilerde farklı tarama hızlarında (10, 20, 50 mV) dönüşümlü voltametri tekniği ile her iki metal yüzeyinde de homojen ve kararlı filimler oluşturulamamıştır.
2. Poli(piröl-ko-o-toluidin) kopolimeri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak platin (Pt) Yumuşak çelik (MS) ve paslanmaz çelik (SS) elektrotlar yüzeyinde 50 mV tarama hızı uygulanarak sentezlenmiştir. Sentez metal türüne göre farklı elektrolit ortamlarında (Pt ve MS için 0.3 M okzalik asit çözeltisi, SS için 0.15 M lityum perkloratın asetonitrildeki çözeltisi) gerçekleştirildi. Çalışmalar sırasında kopolimer sentezinin monomer mol oranlarına ve sıcaklığa son derece bağımlı olduğu, monomer oranları değiştikçe yüzeyde homojen ve kararlı film gelişimi için farklı sıcaklıklar gerektiği belirlenmiştir. Monomer mol oranları, piröl oranı yüksek tutularak ve (piröl:o-toluidin 9:1, 8:2 ve 7:3) o-toluidin oranı kademeli olarak değiştirilerek belirlenmiştir. O-toluidin monomerinin miktarı arttıkça film gelişiminin zorlaştığı ve yüzeyde homojen ve kararlı filmler elde etmek için daha düşük sıcaklıklara inilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Farklı monomer oranlarındaki sentez çözeltilerinde kararlı ve homojen film elde etmek için gerekli sıcaklık koşulları yapılan çok sayıda deneme sonucunda 9:1 25 °C, 8:2 5 °C, 7:3 2 °C olarak belirlenmiştir. Sentez için uygun sıcaklık koşulları platin elektrot yüzeyinde belirlenmiş ve bulunan uygun sıcaklık koşulları diğer elektrotlara da uygulanmıştır.
3. Sentezlenen kopolimer filmleri CV (dönüşümlü voltametri), FT-IR, UV-Vis Spektroskopik yöntemleri ve SEM görüntüleri ile karakterize edilmiştir. Kopolimerin FT-IR spektrumunda 3040 cm⁻¹ bölgesinde görülen aromatik halkadaki karakteristik –C-H gerilmelerine ait pikin ve 1380 cm⁻¹ bölgesinde toluidinin yapısında bulunan aromatik halkaya bağlı –CH₃ guruplarına ait karakteristik piklerin piröl homopolimerinin spektrumunda gözlemlenmezken kopolimere ait spektrumda görünmeleri ile kopolimerin oluştuğuna dair çok

önemli bir kanıt sağlanmıştır. Ayrıca benzen halkasından kaynaklanan $\Pi-\Pi^*$ geçişlerine karşılık gelen (B) bandı soğurmasının kopolimerin UV-Vis spektrumunda görülmesi kopolimerin oluştuğuna dair diğer önemli bir kanıttır. Ayrıca SEM görüntülerindeki, literatürde belirtilen pirol karnabahar yapısının o-toluidin yapıya katıldıkça yine literatürde belirtilen polianilin türevlerinin küresel yapısına benzemesi kopolimerin oluştuğunu gösteren çok önemli bir başka kanıttır. Sonuç olarak metal yüzeylerinde elde edilen polimer filmlerinin pirol ve o-toluidin monomerlerinin kopolimeri olduğu belirlenmiştir.

4. Yapılan çözünürlük testleri nitel olarak kopolimer çözeltilerinin renk değişimi dikkate alınarak yapılmıştır. Çözünürlüklük testleri sonucunda kopolimerin en iyi çözünebildiği çözücülerin DMF(dimetil formamit) ve DMSO (dimetil sulfoksit) olduğu belirlenmiştir. Ancak bu çözücülerde bile çözünürlüğünün çok düşük olduğu, çözeltilerde oluşan mavi-siyah rengin çok açık olmasından anlaşılmıştır.
5. Kopolimerin çözünürlüğü düşük olduğu için, analizde kullanılan çözeltiler yeterli derişimde hazırlanamadığından yapılan $^1\text{H-NMR}$ analizlerinden herhangi bir sonuç elde edilememiştir.
6. Kopolimerin termal kararlılığı hakkında bilgi etmek için DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) diyagramları elde edilerek polipirolün DSC diyagramı ile kıyaslanmıştır. Elde edilen diyagramlar birbirinden farklılık göstermiştir. Bu sonuç Spektroskopik sonuçları destekler nitelikte olup yeni bir polimerin (kopolimer) oluştuğunu dair önemli bir sonuç niteliğindedir. Ayrıca diyagramlardan elde edilen sonuçlara göre, elde edilen kopolimerin polipiroiden daha termal kararlı olduğu belirlenmiştir.
7. Kopolimer filmlerinin elektrokimyasal davranışları hakkında bilgi elde edebilmek için Platin yüzeyine kaplanmış farklı oranlardaki (pirol:o-toluidin 9:1, 8:2 ve 7:3) kopolimer filmlerinin % 3.5 NaCl çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Elde edilen voltamogramlarda görüldüğü üzere 8:2 monomer oranındaki çözeltide hazırlanan kopolimer filminin yüzeyinde elektrokimyasal olarak en kararlı olduğu yani en az bozunduğu belirlenmiştir.
8. Yapılan korozyon testleri sonucunda MS elektrot yüzeyine kaplanan 8:2 oranındaki kopolimer filminin hem % 3.5 NaCl çözeltisinde hem de 0.05 M

Na_2SO_4 diğer oranlardaki kaplamalara göre MS elektroda daha etkin bir koruma sağladığı belirlenmiştir. Bunun yanında SS elektrota kaplanan 9:1 oranındaki kopolimer kaplamanın ise yine her iki ortamda da diğer oranlardaki kaplamalara göre SS elektrodun korozyonuna karşı en etkin korumayı sağladığı belirlenmiştir.

9. Yapılan fizikokimyasal hesaplamalarda, farklı monomer oranlarındaki kopolimer örnekleri için (9:1, 8:2 ve 7:3) için aktivasyon enerjileri, sırasıyla -15.427 KJ/mol, -20.99 KJ/mol ve -19.01 KJ/mol olarak hesaplanmıştır.
10. Farklı oranlardaki (9:1, 8:2 ve 7:3) kopolimer örnekleri için ΔS değeri sırasıyla -0.4335 J/mol. K, -0.5763 J/mol. K ve -0.4464 J/mol. K olarak hesaplanmıştır. ΔS değerlerinin negatif çıkması kopolimerizasyon tepkimesinin kendiliğinden gerçekleşemeyeceğini ifade etmektedir. Monomerlerin potansiyel uygulamadan elektrokimyasal olarak polimerleşemeyecekleri bu sonuçlarda gösterilmiş olmaktadır.
11. Daha kaliteli kopolimer filmleri elde etmek amacıyla bundan sonra monomer oranları değiştirilerek (pirol:o-toluidin, 6:4, 1:1 gibi) daha düşük sıcaklıklara inilip, daha farklı elektrolit ortamlarında çalışmalar yapılabilir.
12. Bundan sonraki çalışmalarda kopolimer örnekleri farklı (bakır gibi) metallere kaplanarak korozyon davranışları incelenebilir.
13. Sentezlenen kopolimer örneklerinin, daha başka özellikleri araştırılarak, bilinen diğer iletken polimerlerin kullanıldığı alanlarda kullanımlarıyla ilgili çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- ADHIKARI, B., ve MAJUMDAR; S., 2004. Polymers in sensor application, Progress in Polymer Science 29 (7): 699-766.
- ANDION, L. G., GARCES, P., LAPUENTE, R., VAZOUENZ, J. L., ve CASES, F., 2002. Corrosion Behaviour at the Interface of Steel Bras Embedded in Cement Slurries: Effect of Phenol Polymer Coating. Corrosion Science, 44(12): 2805-2816.
- ATKINS, P.W., 1998. Physical Chemistry. Oxford Üniversty Press, 1014s.
- BASAN, S., 2001. Polimer Kimyası C.Ü.M.F. Basımevi. Sivas. 367s.
- BAYOL, E., 2005. Hekzametilentetraamin'in Klorürlü ve Sülfatlı Ortamlarda Çeliğin Korozyon Davranışına Etkilerinin İncelenmesi. Niğde Üniversitesi Doktora Tezi, 265s.
- BEREKET, G., HÜR, E., ve ŞAHİN, Y., 2005. Electrodeposition of poyaniline, poly(2-iodoaniline) and poly(aniline-co-2-iodoaniline) on Steel Surfaces and Corrosion Protection of Steel. Applied Surface Science 252:1233-1244.
- BOROLE, D.D., KAPADI, U. R., MAHULIKAR, P. P., ve HUNDIVALE, D. G., 2004. Electrochemical Behaviour of poly(o-toluidine) and their copolymer in organic sulphonic acids. Materials Letters 58: 3816-3822.
- BOROLE, D.D., KAPADI, U. R., MAHULIKAR, P. P., ve HUNDIVALE, D. G., 2005. Glucose Oxidase Electrodes of a Terpolymer poly(aniline-co-anisidine-co-o-toluidine) as Biosensors. European Polymer Journal 41: 2183-2188.
- BOROLE, D.D., KAPADI, U. R., MAHULIKAR, P. P., ve HUNDIVALE, D. G., 2006. Electrochemical Synthesis and Characterization of Conducting Copolymer: poly(o-anisidine-co-o-toluidine) 60: 2447-2452.
- CHANDRESEKHAR, P., Conducting Polymers Fundamentals and Applications. Kluver Academic Publisher 1999.
- CATTARIN, S., DOUBOVA, L., MENGOLI, ve G., ZOTTI, G., 1988. Electrosynthesis and Properties of Ring-substituted Polyanilines. Electrochimica. Acta, 33: 1077-1084.

- CREUS, J., MAZİLLE, H., ve IDRİSSI H., 2000. Corrosion Behaviour of Al/Ti coating elaborated by cathodic arc PVD Process onto Mild Steel Substrate. Thin Solid Films 346:150-154.
- CRUZ, A. G. B., WARDEL, J. L., RANGEL, V. D., SIMAO, R. A., ve ROCCO, A. M., 2007. Preparation and Characterization of Polypyrrole Hybrid film with $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$, Bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) nickellate (II). Synthetic Metals 157 : 80-90.
- ÇOLAK, N., 1984. Pruitt-Baggett Katalizörü ile Propilen Oksitin stereospesifik Polimerleşmesi. Dicle Üniversitesi Doktora Tezi. Diyarbakır, 128s.
- ERBİL, M., 1980. Demirin Korozyonu Üzerine Bazı Yeni İnhibitörlerin Etkinliklerinin Araştırılması. Ankara Üniversitesi Doçentlik Tezi, Ankara, 117s
- ERBİL M., 1984. Korozyon I, Segem, Ankara, 270s.
- ERBİL, M., 1985. Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması. Segem, Ankara, 184s.
- ERBİL, M., 1987. Alternatif Akım (A.C) Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. Doğa, 3:100-111.
- ERBİL, 1988, Bazı İnhibitörlerin Klorür Çözeltilerinde Demir Korozyonuna Etkileri Üzerine Bir Araştırma Doğa, 12: 3-9.
- ERBİL, M., 2004. Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği ile Ölçümü ve Uygulamaları. Korozyon 12:25-30.
- ERDİK, E., 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Fersa matbaacılık Basımevi, Ankara, 531.
- FUSALBA, F., ve BELANGER, D. J., 1999. Electropolymerization polypyrrole and Polyaniline-Polypyrrole from Organic Acidic Medium Journal Physic Chemistry 103:9044-9054.
- GUI Lİ, X., XİA WANG, L., JIN, Y., LIANG YU, Z., ve LIANG YANG Y., 2000., Preparation And Identification of a Soluble Copolymer From Pyrrole And o-toluidine. Journal of applied polymer science, 82: 510-518

- GUI Lİ, X., XIA WANG, L., RONG HUANG, M., QUİNG LU Y., FANG ZHU, M., MANNER A., SPRİNG J., 2001a., Synthesis and Characterization of Pyrrole and Anisidine Copolymer. *Polymer*, 42: 6095-6103
- GUI Lİ, X., RONG HUANG, M., XIA WANG, L., QUİNG LU Y., FANG ZHU, M., MANNER, A., ve SPRİNG J., 2001b. Synthesis and Characterization of Pyrrole and m-toluidine Copolymers. *Synthetic Metals* 123: 435-441.
- HERRASTİ, P., RECİO, F. J., OCON, P., ve FATAS, E., 2005, Effect Of The Polymer Layers And Bilayers On The Corrosion Behaviour of Mild Steel : Comparasion With Polymers Containing Zn Microparticles. *Progres in organic coatings* 54: 285-291
- JEEVANANDA, T., SİDRAMAIĀH, SEETHARAMU, S., SARAVANAN, ve S., D'SOUZA L., 2004. Synthesis and Characterization of Poly(aniline-co-acrylonitrille) Using Organic Benzoyl Peroxide by İnverted Emulsion Method. *Synthetic Metals* 140:247-260.
- KARDAŞ G., ve SOLMAZ R., 2007. Electrochemical Synthesis and Characterization of a New Conducting Polymer: Polyrhodanine. *Applied Surface Science* 253: 3402-3407.
- KİNYANJUI, J. M., WİJERATNE, N. R, HANKS, J., HATCHET, D. V., 2006. Chemical and Electrochemical Synthesis of Polyaniline/platinum Composites. *Electrochimica Acta* 51: 2825-2835.
- KOUSİK G., PITCHUMANI S., ve RENGANATHAN, N.G., 2001. Electrochemical Characterization of Polythiophene-Coated Steel. *Progress in Organic Coatings* 43:286-291.
- LYONS M.E.G., (ED), 1994. *Electroactive Polymer Electrochemistry*, Plenum Pres, New York, Part 1.
- MARTİNS, J. I., BAZZAOUİ, M., REİS, T. C., BAZZOUİ, E. A., ve MARTINS, L., 2002, Electrosynthesis Of Homojeneous And Adherent Polypyrrole Coatings on Iron and Steel Electrodes by Using a New Electrochemical Procedure, *Synthetic Metals* 129-228

- MATTHES, B., BROSZEIT E., AROMAA, J., RONKAINEN, H., ve HANNULA, S-P., 1991. Corrosion Performance of Some Titanium-based hard coating. 49:489-495.
- MOTHEO, A.J., PANTOJA, M. F., ve VENANCIO, E. C., 2003, Effect of monomer ratio in the electrochemical synthesis of poly(aniline-co-o-methoxyaniline). Solid state ionics 171: 91-98
- NGUYEN, H., THI, L., BERNARD, M.C., GARCIA, B., ve DESLOUIS, C., 2001. Raman Spectroscopy Analysis of Polypyrrole Films as Protective Coating on Iron. Synthetic Metals 140:287-293.
- PANDEY, S. S., TAKASHIMA, W., ve KANETO, K., 2003, Electrochemomechanical Deformation in Conducting Copolymer Containing Pyrrole and Anisidine Moieties. Reactive & functional polymers 58: 103-110
- PATIL, S., SAINKAR S.R., ve PATIL P.P., 2003, Poly(o-anisidine) Coatings on Copper: Synthesis, Characterization and Evaluation of Corrosion Protection Performance. Applied surface science, 225: 204-216.
- PAWAR, P., GAIKWAD, A.B., ve PATIL, P. P., 2007. Corrosion Protection Aspects of Electrochemically Synthesized Poly(o-anisidine-co-o-toluidine) Coatings on Copper. Electrochimica Acta, 52 : 5958-5967.
- RAHMAN, S. U., ABUL-HAMAYEL, M. A., ve ABDUL ALEM, B.J., 2005, Electrochemically Synthesized Polypyrrole Films as Primer for Protective Coatings on Carbon Steel . Surface & coatings technology.
- ROZENFELD, I.L., Corrosion Inhibitors, 1981. McGraw Hill, New York, USA.
- SAÇAK, M., 2006, Polimer kimyası. A.Ü.F.F. Basımevi. Ankara. 442s.
- SAIDMAN, S. B., 2003, Influence of Anion And Ph on The Electrochemical Behaviour of Polypyrrole Synthesized in Alkaline Media. Electrochimica Acta 48:1719-1726.
- SARIKAYA, Y., 2005. Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1151s.
- SHARMA, A.L., SAXENA, V., ANNAPOORNI, S., ve MALHOTRA, B.D., 2001. Synthesis and Characterization of Copolymer: Poly(aniline-co-fluoroaniline). Journal of Applied Polymer Science 81: 1460-1466.

- SHİNDE, V., SHAİNCAR, S. R., ve PATİL, P. P., 2004, Corrosion Protective Poly(o-toluidine) Coatings On Copper. Corrosion science, 47: 1352-1369.
- SUAREZ, M. F., ve COMPTION, R. G., 1999, İn situ atomic forcec microscopy study of polypyrrole synthesis and the volume changes included bye oxidation and reduction of the Polymer. Journal of Electroanalitical Chemistry, 462: 211-221.
- SYED, A.A., ve DINESAN, M. K., 1991, Polyaniline-A Novel Polymerik Material-Review, Talanta 38(8) : 815-837
- TÜKEN, T., ARSLAN, G., YAZICI, B., ve ERBİL, M., 2004a, The Corrosion Protection of Mild Steel by Polypyrrole/Polyphenol Multilayer Coating. Corrosion Science, 46: 2743-2754.
- TUKEN, T., ÖZYILMAZ, A.T., YAZICI, B., KARDAŞ, G., ve ERBİL, M., 2004b, Polypyrrole and Polyaniline Top Coats on Nickel Coated Mild Steel. Progress in Organic Coatings, 51: 27-35.
- TÜKEN, T., YAZICI, B., ve ERBİL, M., 2004c. Polypyrrole/Polythiophene Coating for Copper Protection. Progress in Organic Coatings, 53: 38-45.
- TÜKEN, T., YAZICI, B., ve ERBİL, M., 2005a. Polypyrrole Modified Nickel Coating on Mild Steel. Metarials & design.
- TÜKEN, T., YAZICI, B., ve ERBİL, M., 2005b. The Use of Polyindole for Prevention of Copper Corrosion. Surface and Coatings Technology 200: 4802-4809.
- TÜKEN, T., 2006. Polypyrrole Films on Stainless Steel. Surface and Coatings Technology 200:4713-4719.
- TÜKEN, T., 2005b. Elektrokimyasal olarak Oluşturulacak Polipirrol (PPy) Kaplamanın Demirli Malzemelerin Korozyon Davranışları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Doktora Tezi, 144s.
- TÜKEN, T., 2007a. Contucting Polymer and Corrosion Protection. Corrosion Research Trends Chapter:8.
- TÜKEN, T., YAZICI, B., ve ERBİL, M., 2007b. Graphite Intercalated Polymer Coatings on stainless Stell. Surface Coating Technology 202: 425-432.

- TÜKEN, T., TANSUĞ, G., YAZICI, B., ve ERBİL, M., 2007c. Poly(N-methyl pyrrole) and Its Copolymer with Pyrrole for Mild Steel Protection. Surface Coatings Technology 202:146-154.
- ÜNERİ, S., 1998. Korozyon ve Önlenmesi, Poyraz ofset, Ankara.
- WANG, L. X., LI, X-G., ve YANG, Y-L., 2001. Preparation Properties and applications of Polypyrroles. Reactive & Functional Polymers, 47:125-139.
- WENCHENG, S., ve IRON, J.O., 2000. Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion Performance of Polypyrrole and Poly(N-methylpyrrole) coatings on steel substrates. Electrochimica Acta. 44:4655-4665.
- YALÇINKAYA, S., 2003. Substitüe Polianilinlerin Substituentlerinin Değiştirilmesi ve Karakterizasyonu . M.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, 80s.
- YALÇINKAYA, S., TÜKEN, T., YAZICI, B., ve ERBİL, E., 2008a. Electrochemical Synthesis and Corrosion Performance of Poly(pyrrole-co-o-anisidine). Progress in Organic Coatings 62: 236–244.
- YALÇINKAYA, S., TÜKEN, T., YAZICI, B., ve ERBİL, E., 2008b. Electrochemical Synthesis and Characterization of Poly(pyrrole-co-o-toluidine). Progress in Organic Coatings 63: 424-433.
- ZAMPRONIO, E.C., ve OLIVEIRA, H. P., 2004. Synthesis Spectroscopic and Structural Characterization of Poly-o-methoxyaniline and Poly-o-methoxyaniline Intercalated Into Layered Vanadyl Phosphate. Materials Research Bulletin 39 :1525-1538.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Antakya’da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Antakya’da tamamladım. 1995 yılında girdiğim Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 1999 yılında mezun oldum. Eylül 2000 tarihinde Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimime başladım. Nisan 2001 tarihinde Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandım. 2003 Eylül tarihinde yüksek lisansımı tamamladım. Eylül 2004 tarihinde doktoramı yapmak üzere Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Araştırma Görevlisi olarak görevlendirildim ve halen aynı görevi sürdürmekteyim.