



**ELASTOMER ESASLI ÜÇLÜ KOMPOZİTLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE GAZ SENSÖRÜ ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Ayşenur ASLAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ayşenur ASLAN

25/06/2021

ELASTOMER ESASLI ÜÇLÜ KOMPOZİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
GAZ SENSÖRÜ ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)

Ayşenur ASLAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2021

ÖZET

Bu çalışmada; kimyasal polimerleşme yöntemiyle, önce yükseltgen olarak demir(III) klorür (FeCl_3) ve çözücü olarak susuz kloroform (CHCl_3) kullanılarak polipirol (PPy) sentezlendi. Sonra, PPy'nin farklı kütle oranlarında; poli(cis-1,4 izopren) (PI) ve polistiren (PS) ile (PS/PI/PPy) üçlü kompozitleri hazırlandı. PPy ve üçlü kompozitler gaz sensörü ölçümlerinde kullanılmak üzere pelet haline getirildi. Örneklerin iletkenlikleri, oda sıcaklığında ve farklı sıcaklıklarda dört nokta tekniği ile ölçüldü. Sıcaklık arttıkça kompozitlerin iletkenliklerinin arttığı belirlendi. Peletlerin önce 20-50°C sıcaklık aralığında iletkenlik özellikleri daha sonra 10 farklı kimyasal madde buharına (çözücü) karşı gaz sensör özellikleri incelendi. Gaz sensör ölçümleri sıcaklık kontrollü olan ve madde akışına karşı izole edilmiş bir sistemde gerçekleştirildi. Kütlece üç farklı yüzde sentezlenen kompozitin ve PPy'nin, 10 farklı kimyasal madde buharına karşı gaz sensör özellikleri incelendi. Etki-cevap süresi açısından en iyi gaz sensör özelliği hidroklorik asit (HCl) buharında elde edildi. Deneyler süresince sıvı kimyasal madde buharları doğal difüzyon ile polimere nüfuz ettiğinden, hem çözücülerin her biri için difüzyon katsayıları hem de bu çözücülerin zamana bağlı kütle akışı denklemleri oluşturulup, ölçüm süresi boyunca sistemdeki çözücü derişimleri hesaplandı. Kütle aktarımında önemli parametreler olan gözeneklilik ve bükümlülük faktörü PPy ve kompozitler için cıva porozimetresi ile incelendi. Hazırlanan peletlerin yapıları; FTIR, Termogravimetrik Analiz (TGA), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-Işını Kırınımı (XRD) ile incelendi. XRD analizi sonuçları, PPy ve kompozitlerin amorf yapıda olduklarını gösterdi. Yapılan bu tez çalışması kapsamında hazırlanan üçlü kompozit sistemi gaz sensörü olarak kullanılma potansiyeline sahip özgün, yeni ve güvenilir bir sistemdir.

Bilim Kodu : 20115
Anahtar Kelimeler : İletken polimer, kompozit, gaz sensörü.
Sayfa Adedi : 100
Danışman : Prof. Dr. Bekir SARI

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF ELASTOMER-BASED TERNARY COMPOSITES
AND INVESTIGATION OF THEIR GAS SENSOR PROPERTIES

(M. Sc. Thesis)

Ayşenur ASLAN

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2021

ABSTRACT

In this study; Polypyrrole (PPy) was synthesized by chemical polymerization method using iron(III) chloride (FeCl_3) as oxidant and anhydrous chloroform (CHCl_3) as solvent. Triple composites which is composed of poly (cis-1,4 isoprene) (PI) and polystyrene (PS) (PS/PI/PPy) were prepared by using different concentration of PPy. PPy and ternary composites were pelletized for use in gas sensor measurements. The conductivity of the samples was measurement using four-prop technique. The results showed that the conductivity of the samples increase with increasing the temperature. First, the conductivity properties of the pellets in the temperature range of 20-50°C were measured and then the gas sensor properties against 10 different chemical vapors (solvent) were examined. The measurements of the gas sensor properties of the composites were carried out in a system with temperature control and isolated against material flow. Gas sensor properties of the different composites and PPy were examined against 10 different chemical substance vapors. The best gas sensor property for the composites in terms of effect-response time was obtained in HCl vapor. Since the liquid chemical vapors penetrate the polymer by natural diffusion during the experiments, both the diffusion coefficients for each of the solvents were calculated. Moreover, the time-dependent mass flux balances of these solvents and also the concentration of the solvents in the system were calculated during the measurement period. The porosity and twist factor, which are important criteria in mass transfer, were examined for both PPy and composites by mercury porosimetry. The chemical characterization of the composites was investigated by FTIR. The morphology of the composites was examined by Scanning Electron Microscope (SEM). Moreover, the thermal properties of both PPy and composites were investigated by Thermogravimetric Analysis (TGA). In addition, conductivity of the samples was measured at different temperatures using the four-point technique. Further, X-Ray Diffraction (XRD) analysis results showed that PPy and composites were amorphous. As a result, in this study, novel ternary composites were synthesized by a facile and reliable method. The results showed that these composites have a promising potential for using in gas sensor applications.

Science Code : 20115

Key Words : Conductive polymer, composite, gas sensor.

Page Number : 100

Supervisor : Prof. Dr. Bekir SARI

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada tez konumu seçen, çalışmama büyük bir özveri ile ışık tutan, engin bilgi birikimi ve tecrübelerinden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim Değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Bekir SARI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yardımlarından, ilgilerinden ve manevi desteklerinden dolayı Yüksek Kimyager Serpil EŞSİZ'e ve Dr. Aylin KURT'a sonsuz sevgimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, attığım her adımda destekçim olan ve moral veren canım babam İsmail ASLAN'a, canım annem Necmiye ASLAN'a ve çok değerli canım kardeşim Raşit'e en derin sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca bu tez çalışmasına verdikleri maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Bu tez çalışması Tübitak 1002 Proje Programı kapsamında desteklenmiştir. (Proje No: 119Z027).

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. İletken Polimerler	3
2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması	5
2.3. İletken Polimer Sentezi	7
2.4. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	8
2.5. İletken Polimer Kompozitleri	9
2.6. Bu Çalışmada Kullanılan Kompozit Elemanları	10
2.6.1. Polipirol(PPy)	10
2.6.2. Polistiren (PS)	14
2.6.3. Poli(cis 1,4 izopren) (PI)	15
2.7. Sensörler	16
2.7.1. Katı hal sensörleri	18
2.7.2. Gaz sensörleri	19
2.7.3. Sensör araştırmalarındaki zorluklar	23
2.8. Gözenekli Katılarda Kütle Transferi	24

3. MATERYAL VE METOT	25
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler	25
3.1.1. Kimyasal maddeler	25
3.1.2. Aletler cihazlar ve teknikler	26
3.2. Polipirol Sentezi	30
3.3. PS/PI/PPy Üçlü Kompozitlerinin Sentezi	31
3.4. PPy ve PS/PI/PPy Üçlü Kompozit Peletlerin Hazırlanması	32
3.5. Gaz Sensör Ölçümleri	32
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	35
4.1. PPy'nin ve PS/PI/PPy Üçlü Kompozitlerinin Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Tayini Sonuçları	35
4.2. FTIR Analizi Sonuçları	37
4.3. PPy ve Üçlü Kompozitlerin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümü Sonuçları	37
4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları	39
4.5. XRD Sonuçları	41
4.6. SEM Sonuçları	42
4.7. Cıva Porozimetre Sonuçları	44
4.8. Gaz Sensör Ölçümleri	48
4.9. PPy ve Üçlü Kompozitlerin Gaz Sensör Ölçüm Sonuçları	47
4.10. Kütle Transferi Hesaplamaları	56
4.11. PPy ve Üçlü Kompozitlerin Cıva Porozimetre Sonuçları	62
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	67
EKLER	77

Sayfa

EK-1.....	78
EK-2.....	79
EK-3.....	80
EK-4.....	81
EK-5.....	82
EK-6.....	83
EK-7.....	84
EK-8	85
EK-9	86
EK-10	87
EK-11	88
EK-12	89
ÖZGEÇMİŞ.....	100

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler	25
Çizelge 4.1. PPy'nin ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri	35
Çizelge 4.2. PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerin TGA sonuçları	40
Çizelge 4.3. PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerine ait cıva porozimetresi sonuçları ...	44
Çizelge 4.4. Çözücü tablosu	48
Çizelge 4.5. Gaz sensör ölçümlerinde kullanılan çözücülerin temel fiziksel özellikleri	47
Çizelge 4.6. Gaz sensör ölçümlerinde kullanılan çözücülerin buhar basıncı, moleküler kütlesi, Ω_{AB} ve D_{AB} değerleri	59
Çizelge 4.7 Asetonitril için ölçüm süresince miktar değişimi	61
Çizelge 4.8. PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerin cıva porozimetresi sonuçları	62
Çizelge 4.9. PPy için bükümlülük hesabı	62
Çizelge 4.10. PS/PI/PPy (%44/%44/%12) üçlü kompozit için bükümlülük hesabı	63
Çizelge 4.11. PS/PI/PPy (%36/%36/%28) üçlü kompozit için bükümlülük hesabı	63
Çizelge 4.12. PS/PI/PPy (%31/%31/%38) üçlü kompozit için bükümlülük hesabı	63
Çizelge 4.13. Çözücülere ait 20 s sonunda kütle aktarımı değerleri	64

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bazı iletken polimerlerin yapısı	4
Şekil 2.2. Doping (katkılamanın) poliasetilen ve polianilinin iletkenliği üzerindeki etkisi	6
Şekil 2.3. Polipirolde iletkenlik mekanizması: Polaron ve bipolaron oluşumu	7
Şekil 2.4. Konjuge organik polimerlere giden olası yöntemlerinin ana hatları	8
Şekil 2.5. Polipirol	10
Şekil 2.6. Pirolün FeCl_3 ile polimerleşme tepkimesi	13
Şekil 2.7. Pirolün polimerleşme mekanizması	13
Şekil 2.8. Polistiren	15
Şekil 2.9. Poli (cis 1,4 izopren)	16
Şekil 2.10. Sensör türlerinin şematik gösterimi	18
Şekil 2.11. Amonyak buharına maruz ırakılan PAN/ MO_3 ve AA katkılı nanokompozitlerin çeşitli amonyak derişimleri karşısında bağıl direnç değışimleri	23
Şekil 3.1. Dört nokta tekniğı ile iletkenlik ölçümünün şematik gösterilişı	26
Şekil 3.2. Polipirol (PPy) sentezinin şematik gösterimi	30
Şekil 3.3. PS/PI/PPy üçlü kompozitlerinin sentezinin şematik gösterimi	31
Şekil 3.4. Gaz sensör ölçüm düzeneğı	32
Şekil 4.1. PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerinin FTIR spektrumu	37
Şekil 4.2. Sıcaklıkla (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PP y (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) S/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin iletkenliklerinin süre ile değışimleri	38
Şekil 4.3. a) PPy ve b) PS/PI/PPy(%12), c) PS/PI/PPy(%28), PS/PI/PPy (%38) üçlü kompozitlerinin TGA eğırleri	40
Şekil 4.4. PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerin XRD sonuçları	42
Şekil 4.5. a)PPy ve b) PS/PI/PPy(%44/%44/%12), c) PS/PI/PPy(%36/%36/%28), d) PS/PI/PPy(%31/%31/%38) üçlü kompozitlerinin SEM fotoğrafları	43

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. Elde edilen pelet ve kompozit fotoğrafları ve kırılğan PPy peleti(a) ve daha dayanıklı PS/PI/PPy peleti(b)	45
Şekil 4.7. Çözücüsüz ortamda (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38)kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri	48
Şekil 4.8. Hidroklorik asit buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri	49
Şekil 4.9. Asetonitril buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38)kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri	50
Şekil 4.10. Amonyak buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38)kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri	50
Şekil 4.11. Aseton buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38)kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri	51
Şekil 4.12. Etanol buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38)kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri	52
Şekil 4.13. 2-Propanol buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38)kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri	52
Şekil 4.14. Karbontetraklorür buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri	53
Şekil 4.15. Diklorometan buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri	54
Şekil 4.16. Etil asetat buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38)kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri	55
Şekil 4.17. Heksan buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
$\text{\AA}$	Angstrom
E_a	Aktifleşme enerjisi
k	Boltzmann sabiti
m/m	Kütlece
$M_{A,B}$	A ve B'nin Mol kütlesi
n_i	Yük taşıyıcı türlerin sayısı
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celsius
P_m	Polimer
P_n	Polimer zincirinin bir kısmı
S	Siemens
T	Mutlak sıcaklık
T_b	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_{mak}	Maksimum bozunma sıcaklığı
T_s	Bozunmanın sonlandığı sıcaklık
V	Potansiyel, gerilim
X_g	Gram manyetik duyarlılık
ϵ_i	Taşıyıcı üzerindeki yük
θ	Yansıyan ışının tabaka ile yaptığı açı (teta)
λ	Dalga boyu
μ_e	Manyetik duyarlılık
μ_i	Taşıyıcı mobilitesi
σ	İletkenlik
σ_0	İletkenlik sabiti

Kısaltmalar	Açıklamalar
AC	Alternatif Akım
BKM	Bozunmadan Kalan Madde
CV	Dönüşümlü Voltametri
DBSA	Dodesil Benzen Sülfonik Asit
DC	Doğru Akım
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
PAn	Polianilin
PF	Polifuran
PPP	Poli(p-fenilen)
PPy	Polipirol
PS	Polistiren
PT	Politiyofen
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Polimerler, kovalent bağlarla birbirine bağlanabilen monomer adı verilen moleküllerden oluşan çok büyük moleküllerdir. Yaklaşık 48 yıl öncesine kadar, elektriği iletme için plastiklerin yapılabileceği fikri saçma olarak kabul edilirdi. Polimerler elektriği yalıtır ve iletmezler ve bu nedenle elektrik telleri, onları ve canlıları kısa devrelerden korumak için polimerlerle kaplanırdı.

İletken polimer kavramının doğuşu, elektriği iletebilen ilk polimer olan poliasetilenin yanlışlıkla Shirakawa tarafından hazırlandığı 1970'lerin ortalarında gerçekleşmiştir [1]. Heeger ve MacDiarmid [2] tarafından poliasetilenin oksidatif doping yoluyla iletken olabileceğinin keşfi araştırmacılar arasında karşılık buldu ve hızla yayıldı.

İlk ve en iyi bilinen iletkenlerden, karbon siyahı, metal pullar veya lifler gibi iletken malzemelerle doldurulmuş polimerleri kapsar [3]. Polimer matriksin temel pratik işlevi, iletken elemanları katı bir varlıkta bir arada tutmak için bir "tutkal" görevi görmektir. Bu tür malzemeye olan ilgi, polimer bileşenin düşük maliyet, hafif ağırlık, mekanik dayanıklılık ve işlenebilirlik kolaylığından, makul ölçüde iyi yığın iletkenliği ile uyum içinde olmasından kaynaklanmaktadır.

İletken polimerler omurgaları yük taşıyıcıların üretilmesinden ve yayılmasından sorumlu olan polimerlerdir [4]. İletken polimerlerin indirgenme veya yükseltgenme derecelerini kontrol ederek farklı iletkenlik değerleri elde etmek, potansiyel üstünlükleri arasında yer alır.

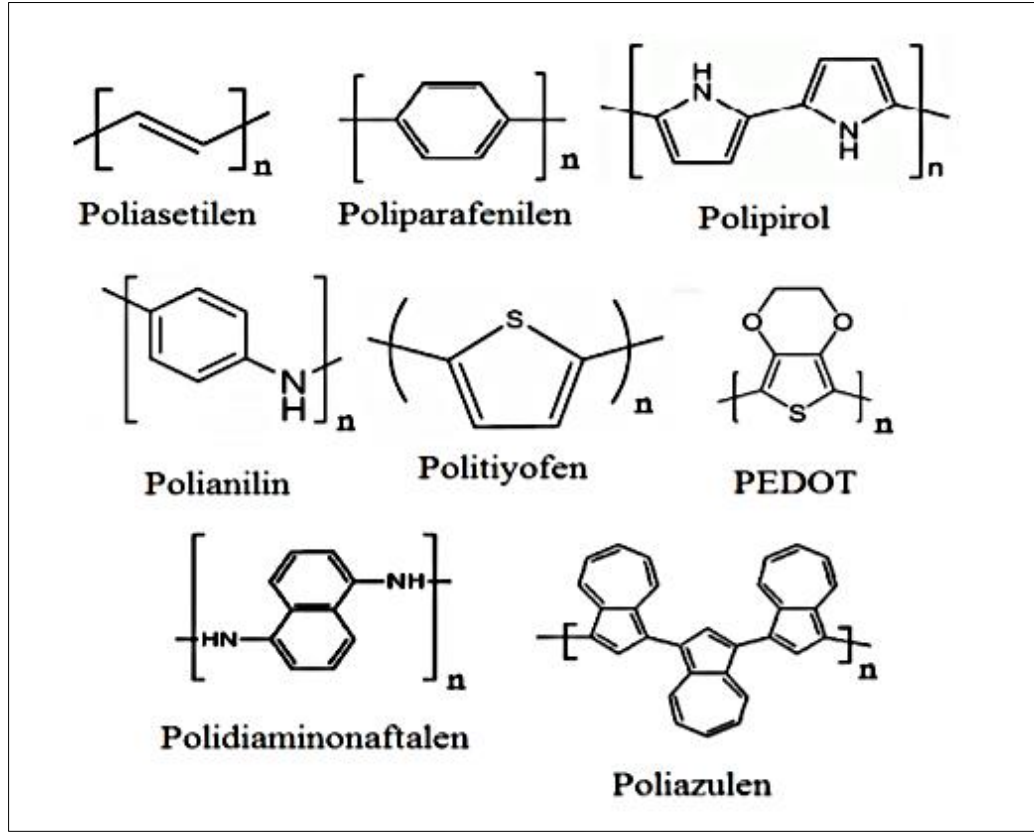
İletken polimerler bilindiği üzere kırılğan bir yapıya sahiptirler. Bu sebeple işlenip teknolojik açıdan kullanılmaları oldukça zordur. Fakat sensör çalışmalarında pelet haline gelebilen yarı iletken malzemelere ihtiyaç duyarız. Bu sebeple bu tez çalışmasında; PS'nin yüksek camsı geçiş sıcaklığı (100°C) ve PI'in elastomer özelliği sayesinde işlenebilir, sağlam ve sensör malzemesi olmak için gerekli kriterleri sağlayabilen yarı iletken kompozitler sentezlendi. Sentezlenen kompozitlerin 10 farklı kimyasala karşı gaz sensör özellikleri incelendi ve bu sonuçlar teorik hesaplamalarla doğrulandı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerler

Bir malzemedeki en dıştaki elektron kabuğu, değerlik elektronlarını içerir ve bunlar, en düşük enerji durumlarını tanımlayan değerlik bandına yerleştirilebilir. Bir elektronun iletken olabilmesi için, onu iletim bandına yükseltecek yeterli enerjiyi elde etmesi gerekir. Bir organik polimerin elektronik iletimi desteklemesi için, polimerin, polimer zinciri boyunca makul taşıyıcı hareketliliği sağlamak için genel olarak örtüşen bir moleküler orbital seti içermesi gerektiği kabul edilmektedir. İletken polimerler genellikle saf halde yalıtkan olan ancak yükseltgen veya indirgen bir madde ile işlendiğinde metallerle karşılaştırılabilir elektrik iletkenliği olan polimer tuzlarına dönüştürülebilen polikonjuge yapılardır.

Tüm konjuge polimerlerin temel yapısal özelliği, çok sayıda tekrar eden monomer birimine uzanan yarı-sonsuz π -konjuge sistemidir (Şekil 1). Bu özellik, yönlü iletkenliğe sahip malzemelerle sonuçlanır. Genişletilmiş π -konjuge polimer sistemi, kimyasal veya elektriksel oksidasyon veya indirgemeye karşı oldukça hassastır. Bunlar polimerin elektriksel ve optik özelliklerini değiştirir ve bu oksidasyon ve indirgemeyi kontrol ederek, elektriksel ve optik özellikleri büyük bir hassasiyetle sistematik olarak kontrol etmek mümkündür.



Şekil 2.1. Bazı iletken polimerlerin yapısı

Katkılı olmayan hallerindeki konjuge polimerler, aslında, bant aralığı sadece konjuge omurganın kimyasal yapısına değil, aynı zamanda ana zincire bağlı süstitüentin doğasına da bağlı olan içsel yarı iletkenlerdir. Bu nedenle, konjuge polimerlerin optik ve elektronik özellikleri, uygun işlevselleştirme ile çok büyük ölçüde değiştirilebilir. Katkısız konjuge polimerlerin uygulamasının en kapsamlı olarak incelenen alanı, polimerik ışık yayan diyotların, yani elektrolüminesans özelliğinden yararlanılarak yapılan elektronik cihazların üretilmesidir. Konjuge polimerlerin ve daha ayrıntılı olarak poli(p-fenilen vinilen) elektrolüminesansı ilk olarak Burroughes ve ark. tarafından [5] 1990'da incelendi. Bu katkısız konjuge polimerler, organik alan etkili transistörler gibi çok çeşitli başka cihazların üretiminde kullanılabilir. Polimer LED'ler, ticarileştirme için büyük potansiyele sahip, verimli ışık üretimi de dahil olmak üzere ilgi çekici özellikler gösterir.

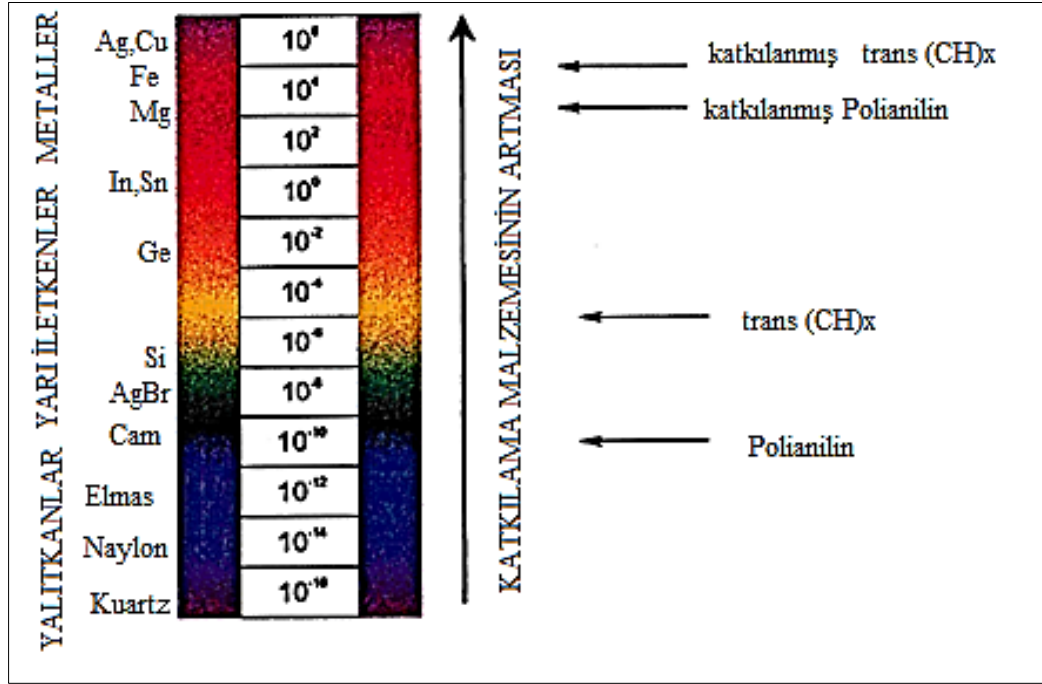
Polimerlerin potansiyel kullanım alanlarına yönelik araştırmaların bir kısmı da polimer çözeltileri kullanılarak hızlı ve düşük maliyetli polimer film dökme çalışmalarıdır. İletken polimerler gibi, yarı iletken polimerler de özelliklerini iletim ve değerlik moleküler orbitallerinden, yani sırasıyla π ve π^* orbitallerini birleştirme yeteneğinden alırlar.

Polimerlerin potansiyel kullanım alanlarına yönelik araştırmaların bir kısmı da İletken polimerler konjuge polimerlerdir, yani elektronların polimerin bir ucundan diğerine hareket edebildiği genişletilmiş bir p-orbital sistemine sahip organik bileşiklerdir. Konjuge polimerlerde, bağ, karbon atomu başına bir eşleşmemiş elektrona (π -elektron) yol açar. Ayrıca, karbon orbitallerinin sp^2 melezleşmesinde polimer iskeleti boyunca ardışık karbon atomlarının orbitallerinin üst üste çakışan π -bağları, polimer zinciri boyunca elektron delokalizasyonuna yol açar. Bu elektronik yer değiştirme, polimer zincirinin omurgası boyunca yük hareketliliği için önemli bir geçiş sağlar. İletken polimerler, geniş ölçüde konjuge moleküllerdir ve delokalize band benzeri elektronik yapıya sahip olduklarına inanılmaktadır. Bu bandlar, katı haldeki yarı iletkenlerin bant yapısını anımsatan bir şekilde kurucu monomer birimlerinin etkileşimli moleküler orbitallerinin bölünmesinden kaynaklanır.

2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

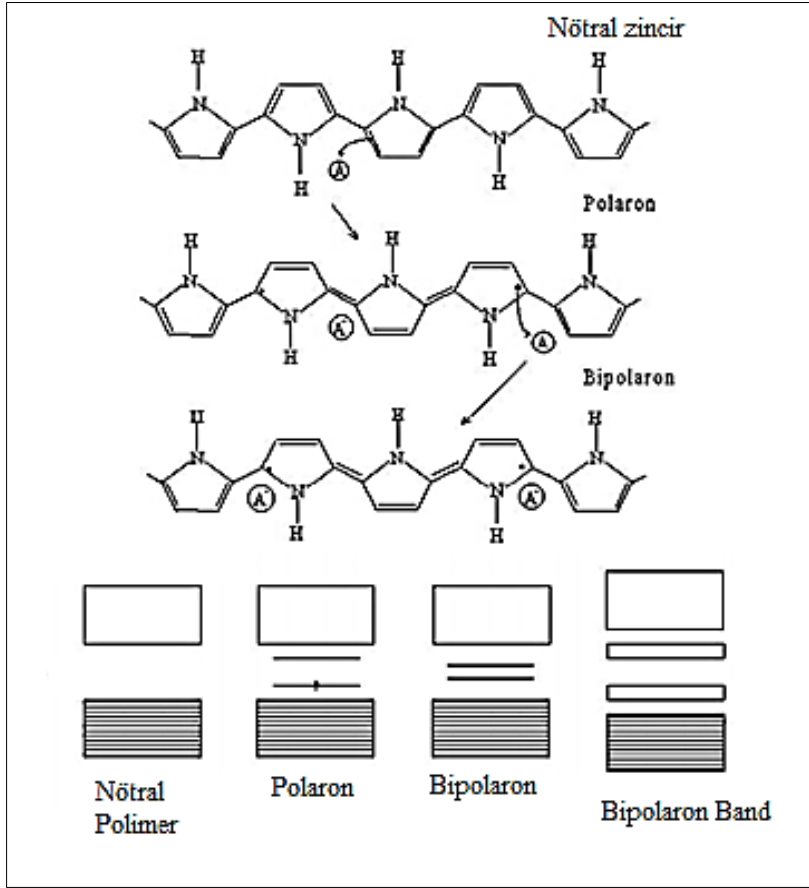
Doping olayı, iletken polimerleri diğer tüm polimer türlerinden ayıran önemli bir işlemdir [6]. Doping işlemi sırasında, tipik olarak 10^{-10} ila 10 S cm^{-1} aralığında küçük bir iletkenliğe sahip bir yalıtkan veya yarı iletken olan bir organik polimer, iletken olan bir polimere dönüştürülür. Bilinen, genellikle küçük (<%10) stokiometrik olmayan miktarlarda kimyasal türlerin kontrollü eklenmesi, polimerin elektronik, elektriksel, manyetik, optik ve yapısal özelliklerinde çarpıcı değişikliklere neden olur. Doping, polimerin ana yapısında çok az veya hiç bozunma olmadan özgün polimeri üretmek için tersine çevrilebilir.

Katkılı durumu stabilize eden dopant karşı iyonlarını içeren hem doping(katkılama) hem de undoping(katkısız hale getirme) işlemleri kimyasal veya elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir [7]. Dopant iyonları içermeyen yöntemler geçici doping olarak da bilinmektedir [8]. Doping seviyesinin kontrollü bir şekilde ayarlanmasıyla, polimerin katkılı olmayan (yalıtkan veya yarı iletken) ve tam katkılı (yüksek iletken) yapısı arasında herhangi bir yerde bir iletkenlik kolayca elde edilebilir. Her polimerin bağıl oranları değiştirilerek ayarlanabilen geleneksel bir polimer (yalıtkan) ile (katkılı) iletken polimerden iletken polimer karışımları hazırlanabilir [9].



Şekil 2.2. Doping (katkılamanın) poliasetilen ve polianilinin iletkenliği üzerindeki etkisi [9]

Dejenere bir temel duruma sahip konjuge polimerler biraz farklı bir mekanizmaya sahiptir. PPy’de olduğu gibi, yükseltgenme sonucunda polaronlar ve bipolaronlar üretilir. PPy’deki polaron ve bipolaron oluşumları Şekil 2.3’de verilmiştir.

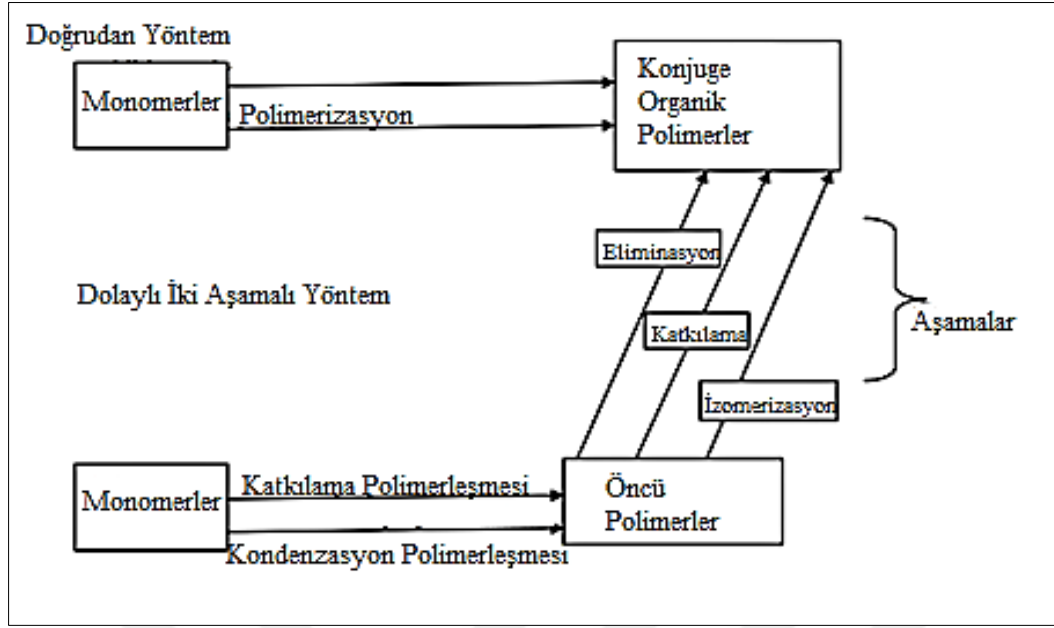


Şekil 2.3. Polipirolde iletkenlik mekanizması: Polaron ve bipolaron oluşumu

2.3. İletken Polimer Sentezi

Poliasetilen ve polifenilen en basit modellerdir ve vinilen veya fenilen birimlerinin dizisi olarak kabul edilebilir. Bununla birlikte, bu çok basit sistemler bile, yapısal olarak farklı bir dizi malzeme oluşturmak için oldukça çeşitli şekillerde bir araya getirilebilir,

İletken polimer sentezinde, esas olarak iki ana yaklaşım yöntemi vardır (Şekil 2.4), ilki doğrudan yöntem olarak adlandırılabilir ve ikinci yaklaşım dolaylı yöntem olarak adlandırılır. Doğrudan yöntem, uygun bir monomerin bir ekleme veya bir yoğunlaştırma işlemi yoluyla doğrudan bir konjuge polimerlere dönüştürüldüğü, polimer sentezine yönelik klasik yaklaşımı temsil eder. Doğrudan yaklaşımın zayıf yönlerinden birisi, örneğin poliasetilen ve poli(p-fenilen) gibi yapısal olarak en basit konjuge polimerlerin bazılarının, esasen çözünmez malzemeler olduğuna dair deneysel gözlemden kaynaklanmaktadır. Bu gözlem birçok pratik zorluğu beraberinde getirmektedir. Dolaylı yöntemin temel üstünlüğü sentez tasarımında artan bir esnekliktir.



Şekil 2.4. Konjuge organik polimerlere giden olası yöntemlerinin ana hatları

2.4. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerlerden yapılan yeni cihazlar, uzayda olduğu gibi dünyadaki yaşamın her aşamasında kullanıma sahiptir. Örneğin;

1. Şarj olabilen pil yapımında
2. Sensör yapımında
3. Elektronik alet, cihaz ve devre parçalarında
4. Fotoelektrokimyasal hücrelerde
5. Elektrokromik malzeme yapımında
6. Biyomedikal uygulamalarda
7. Antistatik malzemelerde ve diğer alanlarda sıkça kullanılmaktadırlar.

İletken polimerler, mevcut diğer teknolojilerle karşılaştırıldığında hafiftir, daha az yer kaplar ve daha ucuza üretilirler. Ayrıca kompozitleri oldukça sağlamdır, çoğu durumda kırılmazlar. İletken polimerler hakkında mikro uydu kullanan insansız uzay araçlarındaki mikro robotlarda kullanılmak üzere yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

İletken polimerlerin hafif ve şarj edilebilir pillerde [10], katı hal pillerde [11] ve ışık yayan diyotlarda kullanılmasının yanı sıra, moleküler elektronikte de sıkça kullanılması beklenmektedir.

Son yıllardaki çalışmalardan birisinde, oda sıcaklığında çalışan şarj edilebilir alüminyum pillerde pozitif elektrot için aktif malzemeler olarak iletken polimerlerin (polipirol ve politiyofen) nicel değerlendirmesine ilişkin bir çalışma yayınlanmıştır [12]. Konu ile ilgili başka bir çalışmada ise, hibrit kompozitlerde polimer iletkenliğinin sentetik yöntemlerindeki ve işlevlerindeki son gelişmeleri ve bunların lityum iyon pillerdeki uygulamalarını araştırmışlardır [13]. Katkısız ve katkılı iletken durumdaki konjuge polimerler, mikro elektronik endüstrisinde bir dizi potansiyel uygulamaya sahiptir.

2.5. İletken Polimer Kompozitleri

Kompozit, iki veya daha fazla farklı maddenin (veya malzemenin) kullanım amacına yönelik karıştırılması veya belli bir düzende bir araya getirilmesiyle hazırlanan sistemler için kullanılır. Kompozitlerin hazırlanmasında temel amaç, farklı maddelerin iyi özelliklerini bir malzeme altında toplayabilmektir [14]. Yalıtkan polimer matriksi kullanılarak iletken kompozit hazırlanmasındaki temel amaç ise, hem yalıtkan polimer matriksinin mekanik özelliklerini taşıyan hem de iletken polimerlere yakın iletkenlik gösteren kompozitler oluşturmaktır. Polimer kompozitlerinin kullanımındaki artışın sebebi, malzemelerin en iyi özelliklerini birleştirip üstün yeni malzemelerin elde edilmesidir. Kompozit materyallerden beklenen gelişmeler, polimer matriksi mekanik özellikleri kuvvetlendirirken, gerekli iletme davranışının sağlandığı iletken polimerden oluşmasıdır. Diğer bir deyişle, yaygın kullanımı olan polimerlerin iletken polimerlerle kombinasyonu belirli elektriksel özellikli yeni polimerik malzemelerin ortaya çıkmasına izin vermiştir [15].

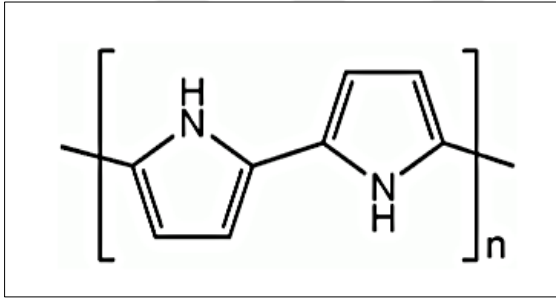
Plastikleştirici rolü oynayan uygun bir katkı ile iletken polimerlerin blendlerini hazırlayarak [16] özelliklerinin iyileştirildiği fiziksel yöntemler de bulunmaktadır. Fiziksel, kimyasal, mekanik, ısısal, işlenebilme, çözünürlük özellikleri iyi olmayan iletken polimerlerin bu kusurlarını iyileştirmek veya yeni iletken polimerik sistemler elde etmek için çeşitli modifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır.

Bu işlemler daha çok kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle yapılmakta ve bir iletken polimerin bir yalıtkan matriksi veya başka bir iletken polimer ile kombinasyonu şeklinde gerçekleştirilmektedir [16].

2.6. Bu Çalışmada Kullanılan Kompozit Elemanları

2.6.1. Polipirol(PPy)

Bugüne kadar bilinen iletken polimerler arasında Polipirol (PPy) (Şekil 5) esaslı olanlar, yüksek iletkenlikleri, kolay hazırlanmaları ve yüksek esneklikleri, kararlılıkları ve iyi mekanik özellikleri nedeniyle özel ilgi görmüştür. Elektronik ve elektrokromik cihazlarda [17], elektrolitik kapasitörlerde [18] karşı elektrotta, sensörlerde [19], kromatografik sabit fazlarda [20], hafif pillerde [21], membran ayırma [22] gibi potansiyel teknolojik uygulamalar sonuç olarak, son yıllarda büyük ilgi gördü ve bu, şu anda polimer bilimi ve mühendisliğindeki en aktif araştırma alanlarından biridir.



Şekil 2.5. Polipirol

Polipirol ve kompozitlerinin sensör olarak sıkça kullanılmasının birçok sebebi vardır. Başlangıçta en önemli faktör kuşkusuz bu polimerlerin $(SN)_x$ ve $(CH)_x$ 'e göre kimyasal ve ısı kararlılığı olsa da hazırlama kolaylığı da dikkat çekicidir. İlk olarak İtalyan araştırmacılar tarafından bildirildiği gibi, pirol monomeri siyah iletken bir toz vermek üzere çok kolay bir şekilde polimerize edilir [23]. Elde edilen iletken toz, uzun yıllar pirol siyahı olarak adlandırılmıştır.

Polimerleşme, elektrokimyasal [24] ve kimyasal [25] olarak gerçekleşebilir. Kaliteli filmler ilk olarak Kanazawa ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir [26]. Diaz ve ark. [27] ise elektrokimyasal tekniğin bir modifikasyonunu kullanarak sentezlenmiştir. PPy, sulu çözeltilerde hazırlanabilen elektronik olarak iletken birkaç polimerden biridir [28]. Polipirol (PPy) ve çok çeşitli türevleri basit kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle hazırlanabilir [29]. Kimyasal polimerizasyon, özel aletlere ihtiyaç duymadan basit ve hızlı bir işlemdir. Toplu miktarlarda polipirol (PPy), monomerin kimyasal oksidanlar, susuz veya susuz

çözücüler [30] veya kimyasal buhar biriktirme [31] ile yükseltgenme polimerleşmesi kullanılarak ince tozlar olarak elde edilebilir.

Bununla birlikte, kimyasal polimerizasyon kullanımı, yalnızca sınırlı sayıda karşı iyon bulundurduğundan, üretilen iletken polimerlerin aralığını sınırlar. Pirolün kimyasal polimerleşmesi, iletken kompozitlerin [32] ve sulu ortamlarda dağılmış parçacıkların [33] hazırlanması için genel ve kullanışlı bir araç gibi görünmektedir. Demir (III) klorürün en iyi kimyasal yükseltgen olduğu ve suyun istenilen iletkenlik özelliklerine göre kimyasal polimerleşme için en iyi çözücü olduğu bulunmuştur [34]. Elektroaktif/iletken filmler yapmak için elektrokimyasal yaklaşım çok yönlüdür ve elektroliz koşullarını (örneğin elektrot potansiyeli, akım yoğunluğu, çözücü ve elektrolit) kontrollü bir şekilde değiştirerek film özelliklerini değiştirmek için kolay bir yol sağlar.

Alternatif olarak, polimerin özelliklerindeki değişiklikler, monomer veya elektrolit seçiminde yapılabilir. Ayrıca, elektrosentez, polimerlerin kalınlığının kolay bir şekilde kontrol edilmesini sağlar. Ayrıca, pirol monomerinin çok çeşitli çözücülerde iyi çözünürlüğü nedeniyle, pirol hem sulu [35] hem de susuz çözücülerde [36] kolayca elektropolimerize edilir. Polimerizasyon reaksiyonu çok karmaşıktır ve elektropolimerizasyon mekanizması hala tam olarak anlaşılamamıştır.

PPy'nin iletken polimerlerin elektriksel iletkenliği, analitik uygulamalar için en önemli özelliklerden biridir. PPy, temel durumdaki polaronda dejenere olmayan bir iletim bandına sahip bir iletken polimerdir ve bipolaronlar bu polimerik iletkenlerde baskın yük taşıyıcılarıdır, PPy'deki iletim mekanizması, polimerin kalıcı yapısal bozukluğu nedeniyle henüz kesin olarak kurulmamıştır [37].

PPy filmlerinin elektriksel iletkenliği, elektrolit veya karşı iyonun doğası/derişimi [38], doping seviyesi [39] akım yoğunluğu [40], sentez sıcaklığı [41] ve çözücü gibi hazırlama koşullarından güçlü şekilde etkilenir. [42]. Elektrokimyasal yöntemle uygun polimerizasyon koşulları seçilerek elektriksel iletkenliği 500 S/cm^{-1} den yüksek olan yüksek iletkenliğe sahip PPy filmlerin hazırlandığı belirtilmiştir [43].

Ayrıca hazırlama yönteminin üretilen filmlerin özelliklerini de etkilediği tespit edilmiştir. Örneğin, PPy filmlerinin büyümesinde darbeli bir potansiyel tekniğinin kullanılması, sabit

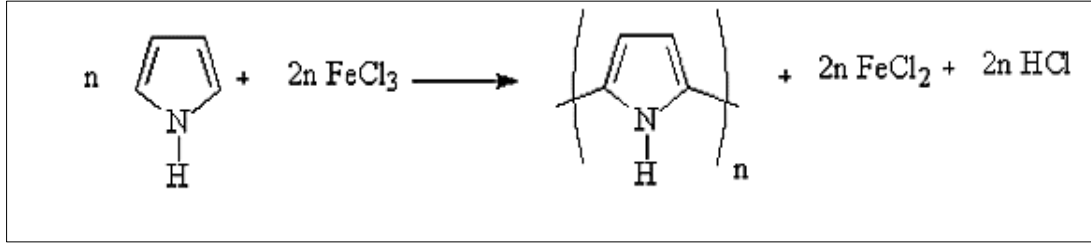
potansiyel modu ile sentezlenen eşdeğer filmlere kıyasla elektriksel iletkenlik, moleküler anizotropi ve yüzey pürüzsüzlüğünde bir artışa yol açar. Üretilen polipirol filmlerin elektriksel iletkenliği de sentez sıcaklığından etkilenir [44]. Daha düşük sıcaklıkta sentezlenen polipirol, daha uzun konjugasyon uzunluğu, yapısal düzen, daha az yapısal kusur ve daha yüksek iletkenlik sergiler. Katkılı PPy film yüksek mekanik dayanıma ve iletkenliğe sahiptir, ancak katkısız hale getirildikten sonra direnci veya iletkenliği önemli ölçüde azalır [45]. Munstedt ve ark. [46], PPy'nin NaOH çözeltisi ile muamele edilmesiyle tüm PPy'lerin iletkenliğinin zamanla düştüğünü bildirmiştir. Sodyum hidroksit, muamele de filmlerin ciddi şekilde gevrekleşmesine neden oldu.

PPy'nin taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri de PPy'nin yüzey morfolojisinin baz veya asit muamelesi ile değiştiğini göstermiştir [47]. İletken polimer olan PPy'nin yüksek iletkenliği ve ısı kararlılığı nedeniyle, PPy'nin elektroaktif doğası veya anahtarlama özellikleri, sensörler, ayırma cihazları ve şarj edilebilir piller gibi önerilen uygulamaların çoğunun temeli olarak kullanılmıştır.

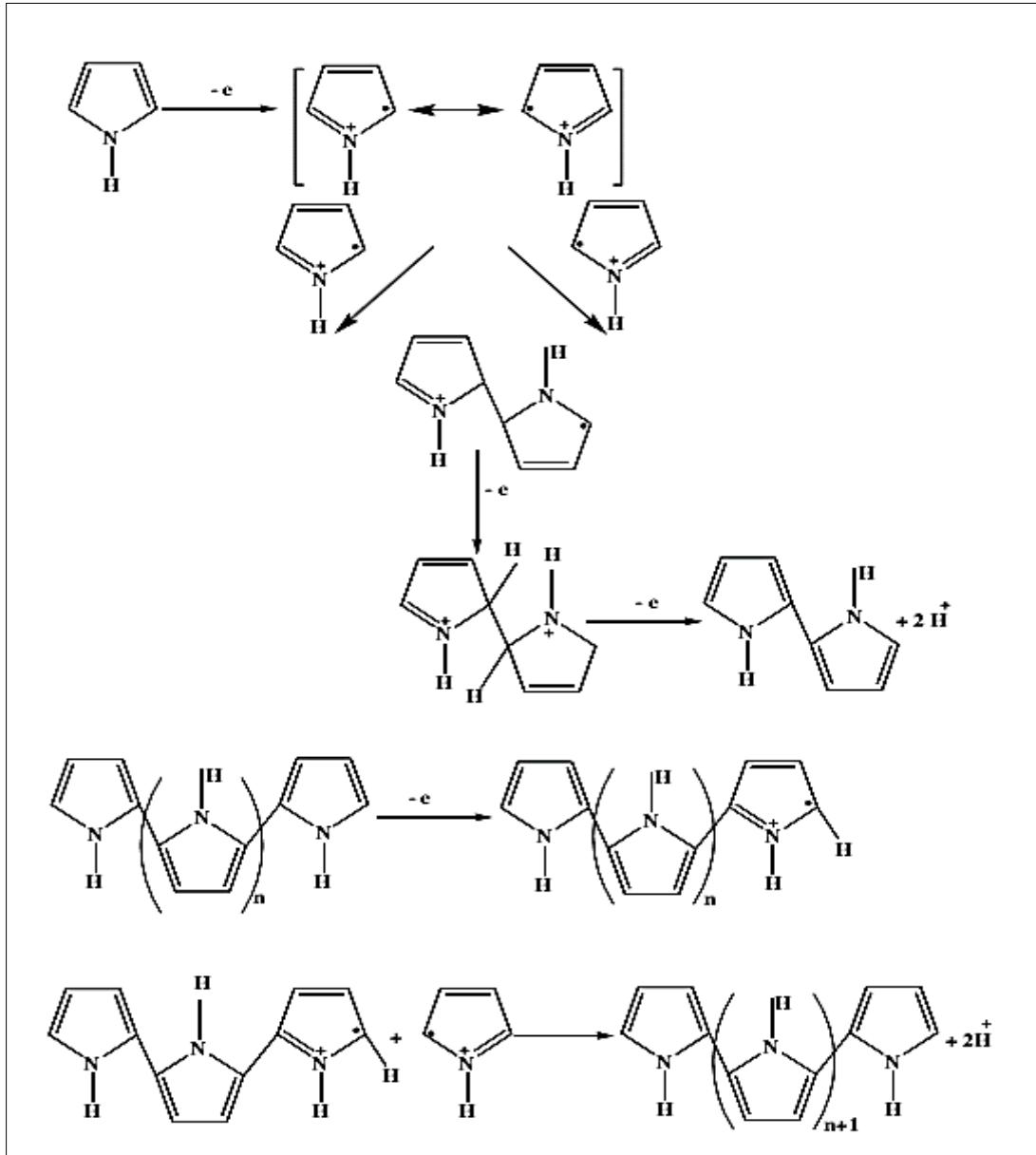
Oksitlenmiş durumun aksine, PPy filmlerinin indirgenmiş hali oksijen ve suya karşı kararsızdır. Polipirol ayrıca neme karşı da hassastır çünkü bu, karşı iyonun sızmasına ve dolayısıyla iletkenlikte bir azalmaya yol açar. Bu, uygun hidrofobik veya polimerik karşı iyonlar (örneğin, kafur sülfonik asit veya poli (stirensülfonik asit)) kullanılarak önlenabilir. Havadaki ve çözeltilerdeki PPy iletken polimerlerin yaşlanma ve termal stabilitesi bazı araştırmacıların odak noktası olmuştur [48]. İletken polimerlerin yüksek sıcaklıklara maruz bırakılmasının moleküler yapıda değişikliklere neden olduğu bilinmektedir. Değişiklikler, yüklü polimer omurgası ile karşı iyon arasındaki etkileşimle veya karşı iyonun ve yüklü polimerin kendisinin termal kararlılığıyla ilgili olabilir. Arilsülfonatlarla katkılı polipirolerin iletkenliğinin, inert atmosferlerde mükemmel stabilite sergilediği, ancak kuru veya nemli hava varlığında biraz daha az kararlı olduğu bildirilmiştir [49].

Pirol en kolay yükseltgenebilen monomerlerden biridir ve bu nedenle PPy hazırlamada kullanılabilecek çok sayıda yükseltgen madde vardır. Pirol polimerizasyonu için en çok kullanılan yükseltgeyici madde gruplarından biri, literatürde de çok sık rastlanan yükseltgeyici geçiş metal iyonlarıdır. İletkenlik değerleri 10^{-5} ve 200 S cm^{-1} arasında değişen FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, FeBr_3 , CuCl_2 , CuBr_2 , vb. demir tuzları yüksek iletkenliğe sahip

PPy kompleksleri hazırlamak için en çok kullanılan tuzlardır [50]. Polimerizasyonda en sık kullanılan FeCl_3 'tür ve polimerleşme prosesi Şekil 2.6' da gösterildiği gibidir.



Şekil 2.6. Pirolün FeCl_3 ile polimerleşme tepkimesi



Şekil 2.7. Pirolün polimerleşme mekanizması

Metalik tuzlardan başka, çeşitli çözücüler içinde bromür ve iyodür gibi halojenik elektron vericilerle pirolün kimyasal sentezi ve dopingi yapılabilir [51]. PPy-I₂ ve PPy-Br₂ komplekslerinin iletkenlikleri 10 ile 30 S cm⁻¹ arasında değişmektedir. PPy-Cl₂ polimerlerinin iletkenlikleri de 10⁻⁷ ile 0,5 S cm⁻¹ arasındadır [52]. PPy-I₂ ve PPy-Br₂'de görülen iletkenlik kayıpları pirol halkasının klorlanması ve böylece konjugasyon kayıplarının yaşanmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir.

2.6.2. Polistiren (PS)

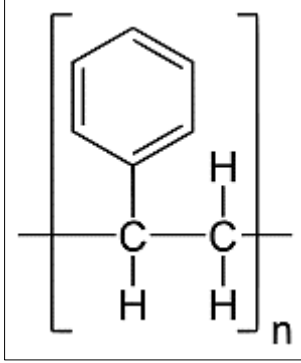
Geniş bir kullanım alanına sahip olan polistiren, sert bir termoplastik polimerdir. Aromatik bir polimer zincirine sahip olan polistiren, aromatik stiren monomerinden sentezlenir. Stiren monomeri ise petrokimya endüstrisinde üretilen sıvı bir hidrokarbon molekülüdür. Stiren, 145°C'de kaynayan ve bu sıcaklıkta başlatıcı kullanmadan hızla polimerleşen bir sıvıdır. Polistiren zinciri 750-1300 monomer biriminden oluşan, 100°C'nin üzerinde yumuşayıp akışkan hale dönüşen ve kolayca kalıplanıp şekillendirilebilen bir plastiktir. Ticari olarak ilk polistiren üretimi Amerika'da 1938 yılında Dow firması tarafından gerçekleştirilmiştir.

Polistirenin çözünürlüğünü yapısındaki karbon atomlarının çözünürlüğü etkiler. Bundan dolayı polistiren aromatik hidrokarbonlarda (toluen, etilbenzen), alifatik eterlerde (tetrahidrafuran), halojen eklenmiş hidrokarbonlarda, esterlerde (etil asetat) ve ketonlarda (bütanon) çözünürken alifatik hidrokarbonlar (hekzan) ve alkollerde (metanol) çözünmez. Belirli koşullarda oksitleyici asitler polistirenin yapısında parçalanmaya neden olur. Ancak polistiren seyreltik asitlere, alkali ve tuz çözeltilerine direnç gösterir [53].

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 100°C dolaylarında olan PS oda sıcaklığında katı halde olduğu için gündelik hayatımızda çok sık kullanılır. Özellikle köpük halinde paketlenen endüstrisinde yaygındır. Daha önce de belirttiğimiz gibi işlenmesi çok kolay bir plastiktir.

Kararlılığı ve uygun akışkanlığı sayesinde enjeksiyon kalıplama için ideal bir plastiktir. Kolay renklendirilmesi, şeffaflığı ve berraklığı gibi mükemmel optik özelliklere sahip olan PS, yüksek kırınım indisiyle (1,60) optik plastik parça yapımında sıklıkla kullanılır. Optik ve üretim özelliklerine ek olarak, ortalama bir mukavemete sahiptir. Mekanik özellikleri açısından çok tercih edilen bir plastik değildir çünkü kırılmandır ve yük altında eğilme sıcaklığı (Heat Deflection Temperature-HDT) diğer malzemelerle karşılaştırıldığında

göreceli olarak düşüktür (82-88°C); bu da polistiren ürünlerinin sterilize edilemeyeceğini bu sebeple de sağlık endüstrisinde kullanılamayacağını gösterir [54].



Şekil 2.8. Polistiren

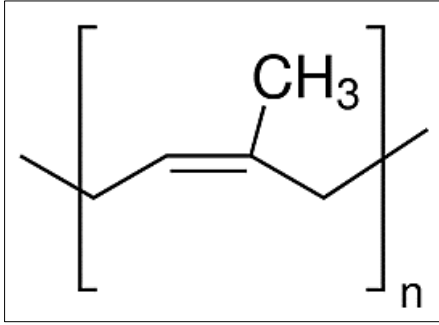
2.6.3. Poli(cis 1,4 izopren) (PI)

Poly(cis-1,4-izopren), birçok bitki ve bazı mantarlar tarafından sentezlenen doğal bir polimerdir. Bu polimer, kauçuk ağacının (*Hevea brasiliensis*) yetiştirilmesi ve kesilmesiyle geçen yüzyılın başından beri ticari olarak yılda birkaç milyon ton seviyesinde üretilmektedir. Doğal polimer, yaklaşık 10^6 gibi yüksek bir moleküler ağırlığa sahiptir ve doğrusal polimer zincirlerinin kükürt köprüleriyle (vulkanizasyon) çapraz bağlanmasından sonra üstün fiziksel özelliklere sahiptir. Kemosentetik poli(cis-1,4-izopren) gelişimine rağmen, lastikler, lateks eldivenler, prezervatifler, contalar ve diğer pek çok şey gibi birçok ürün için doğal kauçuk temel bir malzeme olarak gereklidir.

Doğal olarak oluşan bir bileşik olarak, poli(cis-1,4-izopren) biyolojik mineralizasyon döngülerine tabi tutulur ve 1914'te yapılan çalışmadan bu yana kauçukların biyolojik bozunması hakkında birçok rapor yayımlanmıştır [55]. Kimyasal olarak çapraz bağlı (örneğin vulkanize edilmiş) kauçukların bile biyolojik olarak parçalanabilir olduğu gösterilmiştir [56]. Biyolojik kauçuk bozunmasının moleküler temelini en kapsamlı araştırması Tsuchii ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır.

Doğal ve vulkanize kauçuğu parçalayabilen bir *Nocardia* suşu izole ettiler ve düşük mol kütleli bozunma ürünlerini (M_w , 10^3 ila 10^4) ara ürünler olarak tanımladılar. Vulkanize kauçuğun bu izolat tarafından bozunması, polimer yüzeyinin kolonizasyonuna bağlıdır ve

çözünür kauçuk bozundurucu enzimler saptanmamıştır [57].



Şekil 2.9. Poli (cis 1,4 izopren)

2.7. Sensörler

Hızlı sanayileşme, nüfus artışı, araçlardan çıkan yakıtların yanması, tarım sektöründe pestisit kullanımı, zehirli (toksik) kimyasal ve gaz sızıntıları nedeniyle çevre kirliliğinde meydana gelen muazzam artış, biyosferde bulunan ekosistemler için endişe verici bir tehdit oluşturmaktadır. Endüstriyel atık sulardan ve tarım alanlarından gelen atık sulardan gelen zararlı kimyasalların hem yeraltı sularında hem de bu sularda çözünmesi bir dizi sağlık tehlikesine neden olmaktadır. Bu zehirli ve tehlikeli kimyasalların erken tespiti ve izlenmesi bu nedenle çevresel güvenlik için gereklidir. Kimyasal sensörler, zehirli tehlikeli kimyasalların tespiti ve izlenmesi için önemli bir rol oynamaktadır. Dünyanın dört bir yanındaki bilim topluluğu ve araştırmacılar bu nedenle üstün performansla sahip yeni kimyasal sensörler geliştirmeye çalışıyorlar. Bu kimyasal sensörler ayrıca gaz alarmları, su ve toprak kirleticileri için sensörler, insan sağlığı, sıcaklık sensörü, hız sensörü, manyetik alan sensörü ve emisyon kontrolü gibi diğer alanlarda da önemli ve hayati roller oynar [58].

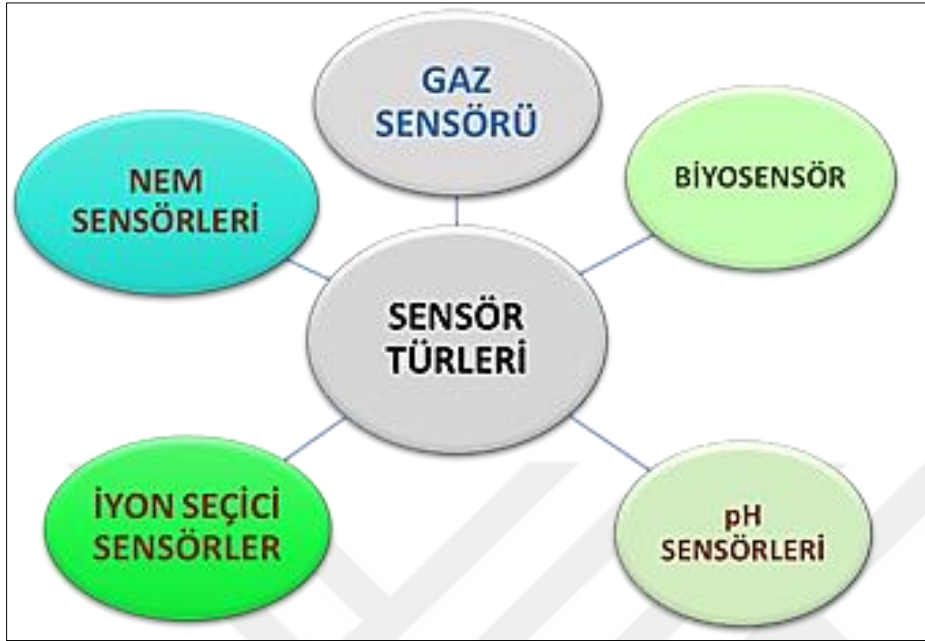
Sensör, kimyasal bir uyarıcının adsorpsiyonu nedeniyle yüzeyinde fiziksel ve kimyasal değişiklikleri algılayan ve bunlara maruz kalan bir elektronik devrenin bir bileşenidir. Bu adsorbe edilen kimyasal türler, sensörün elektriksel özelliklerini değiştirir ve ardından bu değişiklikleri ölçülebilir miktarlara dönüştürür [59]. Yapılan bir çalışmada indirgeyici ve oksitleyici gazlara maruz kaldığında yarı iletken malzemelerin yüksek sıcaklıklarda elektriksel özelliklerinde dikkate değer bir değişiklik gözlemlendi [60]. Bu sonuçlara dayanarak, araştırmacılar gaz halindeki bileşenler için ilk kez yarı iletken tabanlı dedektör geliştirdiler [61].

400°C gibi yüksek sıcaklıklarda, analit gazların adsorpsiyon ve desorpsiyonunun, yarı iletken malzemelerin elektriksel iletkenliğinde ve öz direncinde kapsamlı bir değişikliklerle sonuçlandığı gözlenmiştir. Çeşitli gaz sensörlerinden, ZnO, SnO₂, WO₃, CuO, Fe₂O₃, In₂O₃ gibi yarı iletken metal oksit sensörleri son zamanlarda yaygın olarak kullanılmıştır. Ayrıca son zamanlarda, iletken polimerler, nanokatlı iletken polimerler, nanoteller; nanolifler, nanolinler de bu çalışma koşulları altında yüksek elektron hareketliliğine sahip olduklarından, yüksek spesifik yüzey alanına, iyi kimyasal ve termal kararlılığı sahip olduklarından, gaz sensör uygulamaları için kapsamlı bir şekilde çalışılmış ve uygulanmıştır, güzel sonuçlar elde edilmiştir [62].

Kimyasal ve fiziksel özellikleri, geniş bir özellik yelpazesine göre uyarlanabildiği için, polimerler sensörler gibi elektronik ölçüm cihazlarında oldukça yaygın kullanılmaktadırlar. Son 5 yılda, polimerlerle doğal algı organlarını taklit etmek amacıyla yapılan yapay algılayıcı çalışmalarında çok başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Yarı iletkenler, yarı iletken metal oksitler ve iletken kompozitler, sensör cihazları için tercih edilen malzemeler olmuştur.

Sensör cihazlarının çoğu; kolay işlenebildiği ve ucuz olduğu için polimer kullanılarak geliştirilmiştir. Bazı polimerler iletken özellik gösterip sensör algılaması iyi iken; bazı polimerler bu özelliği göstermezler ve bu yüzden katkı maddeleri eklenerek veya kompozitleri üretilerek yine sensörde kullanılabilirler. Polimerik ince film teknolojisi ise sensörlerde popüler konulardan biri olmuştur. Polimerler, insan tüketimi için dayanıklı ve ucuz yapay sensör cihazlarının üretimini kolaylaştıracak ve hızlandıracaktır.

Aşağıdaki şemada görüldüğü gibi sensör çalışmalarının da değişik sınıflamaları vardır.



Şekil 2.10. Sensör türlerinin şematik gösterimi [63]

Yapılan gaz sensörü çalışmalarından birisinde [63]; selüloz/TiO₂/PANI ve selüloz/PANI kompozit nanoelyafların gaz algılama özellikleri, oda sıcaklığında sırasıyla 10, 30, 50, 100, 150, 200 ve 250 ppm amonyak buharına maruz bırakılarak ölçülmüş, selüloz/TiO₂/PANI'nın cevap değerlerinin ve duyarlılıklarının selüloz/PANI kompozit nanoelyaflara göre çok daha yüksek olduğu bulunmuştur. Test edilen nanoelyafların havada (R_0) ve amonyak (R_i) varlığındaki direnci ölçülerek, cevap (tepki) değeri $S=(R_i - R_0)/R_0$ formülüne göre hesaplanmıştır. Sensör ölçümleri sonucunda, kompozit nanoelyafların duyarlılığının TiO₂ nanoparçacıklarının ilave edilmesiyle önemli ölçüde iyileştirildiği belirlenmiştir.

2.7.1. Katı hal sensörleri

Günümüzde katı hal sensörlerinde sadece klasik yarı iletken, katı elektrolit ve katalitik malzemeler değil, ayrıca; farklı organik yarı iletkenler de oldukça yaygın kullanılmaktadır [64]. Çoğu katı hal sensörü katalitik reaksiyonlara dayanır.

Katı hal sensör cihazlarının genel işleyişi şu şekildedir; yarı iletkenin elektriksel özellikleri gaz veya sıvı fazda bulunan maddelerden etkilenerek değişir. Bu elektriksel değişim

kimyasal türlerin tespitinde kullanılır. Bu yüzden yarı iletken organikler sensörlerde sıkça kullanılan malzemelerdendir.

2.7.2. Gaz sensörleri

Günümüzde çevresel izleme, tarım, tıbbi teşhis ve endüstriyel atıklar gibi alanlardaki uygulamalar için basit ama güvenilir gaz sensörleri geliştirme talebi çok büyüktür. Mono-azotoksitler (nitrik oksit, NO), nitrojen dioksit (NO₂), amonyak (NH₃), karbon monoksit (CO) vb. gibi gaz moleküllerinin tespiti, toksisiteleri ve ekosisteme yönelik riskleri nedeniyle özellikle çevresel izlemede birçok alanda gereklidir. Birçok ülkede gaz kirliliği, esas olarak çevresel dengesizlik ve küresel ısınma ile sonuçlanan hızlı sanayileşmeden kaynaklanmaktadır. Her yıl, yanma kaynaklarından ve otomobillerden çevreye büyük miktarlarda NO₂ salındığı iyi bilinmektedir. Bu nedenle, NO₂ tespiti, insan ve hayvanların bitkilere ve solunum sistemine zararlı olması nedeniyle büyük önem arz eder [65].

Aynı zamanda, renksiz, tatsız, zehirli bir gaz olan CO, esas olarak fosil yakıtların yakılmasından ve arızalı ekipmandan üretilir. Ayrıca güç trafo yağında çözünmüş gaz olarak bulunması nedeniyle güç trafolarının yalıtım performansının değerlendirilmesinde gaz formunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, çevresel izleme ve endüstriyel uygulamalar için yüksek performanslı CO gaz sensörlerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. NH₃, endüstrilerde yaygın olarak üretilen ve tahriş edici ve aşındırıcı özellikleri ile karakterize edilen başka bir gazdır. Düşük derişimlerde bile solunması öksürüğe ve ayrıca burun ve boğaz tahrişine neden olabilir.

Bu gaz sensörlerinin kullanım alanlarını sınırlayan etkenlerden bazıları şunlardır: Yüksek maliyet, ppb düzeyinde seçiciliğin zor olması, zayıf seçicilik, tekrarlanabilirliğin zayıf olması ve güç tüketiminin yüksek olmasıdır. Bu sorunları gidermede alternatif olarak, yüksek yüzey/hacim oranına sahip nanomalzeme bazlı gaz sensör malzemelerinin kullanılması önerilmektedir. Çünkü nanomalzemelerin cevap ve geri kazanım sürelerinin kısa olması; yüksek hassasiyet ve seçicilik ile birlikte tersinirlik ve kararlılık gibi birçok umut verici elektriksel, optik ve ısı özelliklerinin olması bu tür çalışmalara önemli bir ivme kazandırmıştır.

Bu gaz sensörlerinin sınırlamaları şunlardan biri veya birkaçı olabilir: maliyetli, ppb düzeyinde hassasiyet nadir, seçicilik zayıf, yaşam süresi sınırlı, tekrarlanabilirlik zayıf, minyatürleştirme zor, güç tüketimi yüksek. Alternatif olarak, nano-malzeme bazlı gaz sensör malzemeleri, yüksek yüzey/hacim oranı, kısa tepki ve geri kazanım süreleri, yüksek hassasiyet, seçicilik, tersinirlik ve kararlılıkla birlikte birçok umut verici elektriksel, optik ve termal özellikler nedeniyle önemli bir ivme kazanmıştır.

Karbon nanotüp (CNT), odun kömürü, grafen, grafen oksit (GO) vb. gibi farklı karbon malzemeler, hem yüksek duyarlılık hem de uygulama kolaylığı nedeniyle kimyasal ve biyo-sensörler olarak faydalı oldukları sıkça çalışılmıştır. Örneğin, Wang ve ark. [66], yüksek dirençli tepki, hızlı tepki süresi, hızlı geri kazanım ve bir uyarıcı olan dimetil metilfosfonatın (DMMP) algılanması için iyi tekrarlanabilirliğe sahip tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ağlarına dayalı sensörler geliştirdi. Ayrıca DMMP buharları için 1 ppm hassasiyete sahip SWCNT ince filmler [67] esnek sensörler ürettir. Başka bir çalışmada, aynı grup, DMMP buharının algılanması için istifleme yoluyla kobalt ftalosiyanın türevi ile işlevselleştirilmiş SWCNT'ye dayalı [68] sensör geliştirdi. Hidrojen seçici gaz sensörü, Miremedi ve Colbow [69] tarafından kömürün işlenmesiyle elde edilen yüksek oranda yönlendirilmiş karbon filmlerinden rapor edilmiştir.

Son yıllarda, saf grafen (PG), grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (RGO) gibi grafen ve türevlerinin, birçok kendine has özelliğinden (yüksek mekanik mukavemet, iyi termal kararlılık, balistik iletkenlik, oda sıcaklığında yüksek taşıyıcı hareketliliği, benzersiz 2D petek kafesi ve ayrıca geniş yüzey alanı nedeniyle düşük elektrik gürültüsü) dolayı sensör uygulamalarında sıkça çalışıldığı görülmektedir [70].

Ek olarak, 2B malzemeler, yük dalgalanmalarını CNT vb. gibi tek boyutlu malzemelerden daha iyi görüntüleyebilir [71]. Belki de grafenin umut verici bir gaz sensör malzemesi olarak düşünülmesinin en önemli nedeni, elektronik özelliklerinin gaz moleküllerinin adsorpsiyonundan güçlü bir şekilde etkilenmesidir.

Ayrıca, grafenin düzlemsel yapısı, Hall deseni üretimini ve dört nokta iletkenlik ölçümünü kolaylaştırır, temas direnci etkisini sınırlar ve tek boyutlu muadili CNT'ye kıyasla yalnızca aktif alana odaklanmaya yardımcı olur. Grafen ayrıca düşük maliyet, yüksek yüzey/hacim oranı, işleme kolaylığı vb. gibi potansiyel avantajlar da sergiler [72].

Yapılan bir çalışmada adsorplanan moleküllerin, grafen içindeki yerel taşıyıcı derişimini bir elektron ile bir elektron değiştirdiğini ve bunun da dirençte adım benzeri değişikliklere yol ağtığı gösterilmiştir. Dirençte gazın neden olduğu değişiklikler, farklı gazlar için farklı büyüklüklere sahiptir ve değişikliğin işareti, gazın bir elektron alıcısı (örneğin, NO_2 , H_2O , iyyot) veya bir elektron vericisi (örneğin, NH_3 , CO , etanol) olduğunu gösterir.

Lu ve diğerleri, n-tipi iletkenlik altında, RGO'nun, sıfır/negatif potansiyelinde p-modundaki performanstan çok daha üstün olan, NH_3 algılaması için anlık bir tepki ve hızlı geri kazanım sergilediğini gösterdi [73]. Grafenin gaz algılama performansını arttırmak için araştırmacılar, grafenin nanomalzemelerle kimyasal veya fiziksel işlevselleştirilmesini ve özellikle de polimerleri, metalleri ve metal oksitleri, kuantum hapsi yoluyla grafende büyük bir enerji boşluğunun açılabilceği şekilde daha fazla araştırdılar. Russo ve diğerleri, hızlı tepki ve geri kazanım süreleriyle RGO, kalay oksit ve platinden oda sıcaklığında bir hidrojen gazı sensörünün üretildiğini bildirmiştir [74]. Paul ve ark. [75], sırasıyla 15 ve 160 ppb algılama sınırlarıyla NO_2 'de yaklaşık %4.32 ppm ve NH_3 'te %0.71 ppm hassasiyetler sergileyen, CVD ile büyütölmüş geniş alan grafenden desenli bir sensör üretmiştir. CVD ile büyütölen grafenin sıfır bant aralığına sahip olduğunu bildiğimiz için, bu çalışmada yazarlar, grafenin 10 nm'nin altındaki genişlikte grafen nano şeritlere (GNR'ler) yanal olarak hapsedilmesinin kuantum hapsi ile bir bant aralığını indükleyebileceğine dair bulguyu kullandılar.

Öte yandan, metal oksit nanohibrit mimarileri, adsorbatlara karşı elektriksel dirençlerinin nispeten yüksek hassasiyetinden dolayı gaz sensörleri olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Çinko oksit (ZnO), kalay oksit (SnO_2), tungsten oksit (WO_3), bakır oksit (Cu_2O) vb. gibi metal oksitlerin nanoyapıları, esas olarak geniş spesifik yüzey alanları nedeniyle, algılama uygulamaları için geniş çapta araştırılmıştır. mekanik esneklik ve iyi kimyasal kararlılık [76]. Bununla birlikte, bu sensörler, yüksek çalışma sıcaklığının bariz bir dezavantajına sahiptir, bu da yüksek güç tüketimi ile sonuçlanır ve bu da entegrasyonu ve uzun vadeli kararlılığı olumsuz etkiler.

Ayrıca, grafen levhaların n-tipi metal oksit ile süslenmesi, bir p-n bağlantısının oluşumuna yol açabilir ve sonuçta ortaya çıkan yeni nanoyapı, bireysel malzemelerinkinden çok daha iyi performanslar sergileyebilir. Bu nedenle, son yıllarda araştırmacılar, oda sıcaklığında çalışacak son derece hassas, seçici ve uygun maliyetli gaz sensörleri için metal oksit yüklü

grafen veya RGO hibrit mimarilerine çok dikkat ediyor. Bu tür çalışmaların sonuçlarının potansiyel etkisi, çevre koruma ve tespit için grafen-metal oksit nano hibritlerin gaz sensörü olarak toksik gazlara uygulanmasına ilişkin literatürde sıkça çalışılan güncel konulardandır.

Çeşitli endüstrilerden gelen NO_x , SO_x gibi kirletici gazların emisyonu ciddi bir çevresel sorun haline gelmiştir. Bu gaz halindeki kirleticilerin derişimini tespit etmek adına sensörler büyük önem arz ederler. Analitik gaz sensörleri, çevrede bulunan tehlikeli gazlarla ilgili problemlere ümit verici ve ucuz bir çözüm sunabileceği rapor edilmiştir [100].

Hidrojen klorür (HCl) sadece asit yağmurlarına sebep olmaz ayrıca; 5 ppm'lik kısa süreli maruz kalma sınırı olan bir işyeri tehlikesi olarak da tanımlanmıştır. HCl'yi ppm ve altındaki derişimlerde belirlemek için, Nakagawa ve ark. [77] tarafından, alkoksi grubu takılı tetrafenilporfirin-polimer kompozit filmler geliştirilmiştir.

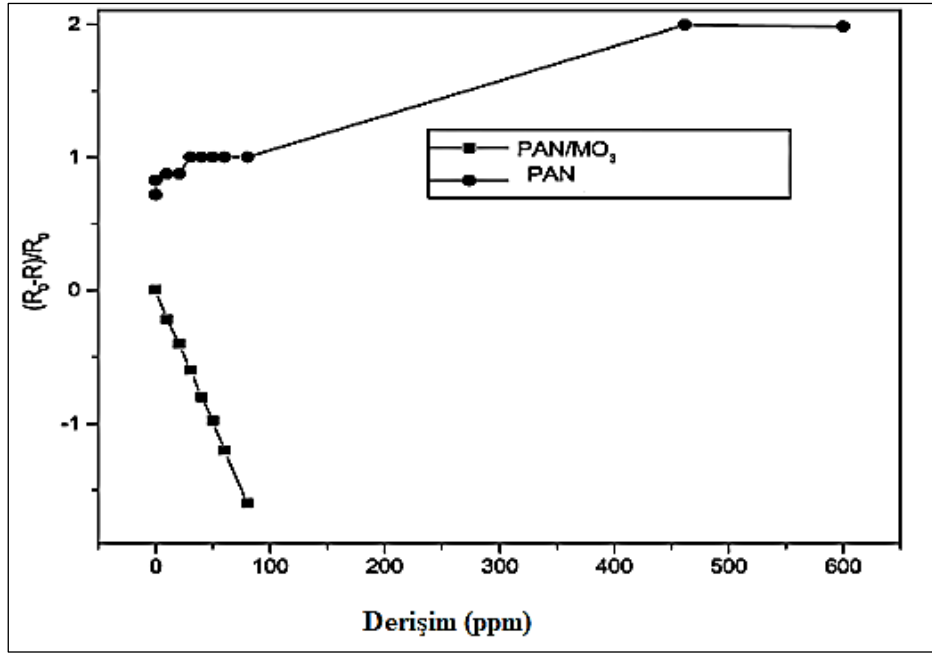
Mizutani ve ark. [78] poli dimetil siloksan membranda çözünmemiş oksijen ve azot oksit miktarlarını belirlemek için amperometrik sensör üretmişlerdir. Bu çalışmada 20nM-50µM arası düşük derişimlerde azot oksit ve oksijen miktarları saptanabilmiştir.

Nylander ve ark. [79], polipirol kaplanmış filtre kağıdını amonyak buharına maruz bırakarak polipirolün gaz algılama özelliklerini araştırmışlardır.

Sensör, oda sıcaklığında buhar derişimini artırılarak yapıldı ve lineer bir derişim-iletkenlik grafiği elde edilmiştir. Nükleofilik gazların (amonyak, metanol ve etanol buharları) iletkenlikte bir azalmaya neden olduğu, elektrofilik gazların (NO_x , PCl, SO_2) ise tam tersi bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir [80].

Nicho ve ark. [81], polianilinin optik ve elektriksel özelliklerinin, NH_3 gazı ile emeraldin tuzu arasındaki etkileşime bağlı olarak değiştiğini bulmuşlardır. Bu polimerin gaz molekülleri ile etkileşimi, polimerin bant boşluğunda polaron yoğunluğunu azaltır. PANI-PMMA kompozit kaplamaların çok düşük NH_3 gazı derişimlerine (10 ppm) duyarlı olduğu gözlenmiştir

Chabukswar ve ark. [82] geniş bir derişim aralığında bir amonyak buhar sensörü olarak kullanılmak üzere akrilik asit katkılı polianilin sentezlemiştir. 1-600 ppm amonyak buharlarına maruz bırakılan polimer filmin bağıl direncinin 58 ppm'e kadar doğrusal arttığı ve devamında doyduğu görülmüştür. İletkenlikteki bu azalmayı amonyak moleküllerinin akrilik asit katkısından proton uzaklaştırmasına bağlamışlardır.



Şekil 2.11. Amonyak buharına maruz bırakılan PAN/MO₃ ve AA katkılı nanokompozitlerin çeşitli amonyak derişimleri karşısında bağıl direnç değişimleri

2.7.3. Sensör araştırmalarındaki zorluklar

Sensör araştırmalarındaki zorluklar aşağıda verildiği gibi 4 madde halinde belirtilebilir;

1. Bir hedef bileşenin anlık tanımlanmasının yanı sıra miktarının tespiti ve farklı çözücüler için sensör mekanizmasının geliştirilmesi.
2. Kararlı ve tekrarlanabilir sensör fonksiyonu elde etmek için reseptör moleküllerini etkin bir şekilde hareketsizleştirecek yeni materyallerin geliştirilmesi.
3. pH ve iyon seçici sensörlerin katı hal versiyonlarının geliştirilmesi.
4. Minyatür sensör dizileri için baskı veya yarı iletken teknolojilerini kullanarak yeni düzlemsel imalat tasarımlarının geliştirilmesi [83].

2.8. Gözenekli Katılarda Kütle Transferi

Kütle transfer sınırlamaları, reaksiyon hızı üzerinde önemli bir rol oynar; katalitik sistemler de dahil olmak üzere dönüşüm oranı ve ürün oluşumu. Tüm maddelerin (reaktan(lar), ürün(ler) ve katalizör) aynı fazda olduğu homojen bir katalitik reaksiyonda, fazlar arasındaki kütle transferinin etkisi çoğunlukla ihmal edilebilir. Heterojen bir katalitik reaksiyonda; bununla birlikte, katalizör genellikle reaktan(lar)dan farklı bir fazdadır. Genellikle katalizör, genellikle sıvı veya gaz halinde olan reaksiyona giren türlere gömülü katı fazdadır. Sonuç olarak, reaksiyon hızı esas olarak bu fazlar arasındaki kütle transferine veya difüzyona bağlıdır. Kütle transferinin reaksiyon hızı üzerindeki önemli rolleri nedeniyle birçok araştırma yapılmıştır. Bu bölümün ana amacı, heterojen katalitik reaksiyonda kütle transferinin temel kısıtlamasını uygulamaktır. Heterojen katalitik süreçlerde literatür incelemelerine dayanan çizimler, açıklama için yapılmıştır. Katı katalizörler tarafından katalize edilen reaksiyon, reaktant molekülleri genellikle katalizör gözenekleri içinde bulunan aktif bölgelerle temas ettiğinde meydana geldiğinden, başka bir deyişle, katalitik reaksiyon, reaktant molekülleri, katalizör parçacıklarını çevreleyen akışkan tabakadan (dış difüzyon veya film difüzyonu) ve ardından partikül içindeki gözenekten (iç difüzyon) yayıldıktan sonra gerçekleşir. Moleküllerin iç difüzyonu reaksiyonla rekabet eder; aynı zamanda, dış kütle transferi, durağan film kalınlığına ve dış tabaka üzerindeki etkinliğe bağlıdır. Bu nedenle, moleküllerin difüzyonu sadece diğer moleküller tarafından değil, aynı zamanda fiziksel engeller tarafından da engellenir.

Bir katalitik reaksiyon için klasik yedi adım gereklidir. Reaktiflerin yığın fazından (sınır tabaka) katalizör peletinin dış yüzeyine difüzyonu (film difüzyonu veya interfaz difüzyonu), difüzyon gözenek ağzından katalizör gözeneklerinden geçerek iç katalitik yüzeyin yakın çevresine reaktan; kimyasal dönüşümün meydana geldiği nokta (gözenek difüzyonu veya partikül içi difüzyon), reaktanların iç katalitik yüzey üzerinde adsorpsiyonu, katalizör yüzeyindeki spesifik aktif bölgelerde reaksiyon ürünlerin desorpsiyonu iç yüzey ürünlerin peletin içinden dış yüzeydeki gözenek ağzına difüzyonu ürünlerin dış pelet yüzeyinden dökme sıvıya difüzyonu (fazlar arası difüzyon) genellikle kullanılır [84].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler

3.1.1. Kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Temin Edilen Üretici Firma
Pirol (M=67,09 g/mol, $\geq$ %98 saflıkta)	Sigma-Aldrich
Demir (III) klorür (susuz, M=162,21 g/mol, $\geq$ %98 saflıkta)	Sigma-Aldrich
Poli(cis-1,4-izopren) ($\bar{M}_w$: 38,000, d: 1,06 g/cm ³)	Sigma-Aldrich
Polistiren ($\bar{M}_w$: 280,000, d: 0,92 g/cm ³)	Sigma-Aldrich
Kloroform (d=1,479-1,489 g/mL, $\geq$ %99 saflıkta)	Sigma-Aldrich
Diklorometan (1,33 g/mL, $\geq$ %99 saflıkta)	Sigma-Aldrich
Etanol (d=0,78 g/mL, $\geq$ %99 saflıkta)	Sigma-Aldrich
Aseton (d=0,79 g/mL, $\geq$ %99 saflıkta)	Sigma-Aldrich
Asetonitril (d=0,78 g/mL, $\geq$ %99 saflıkta)	Sigma-Aldrich
Karbon Tetraklorür (d=1,5 g/mL, $\geq$ %99 saflıkta)	Sigma-Aldrich
Hidroklorik Asit (d=1,18 g/mL, $\geq$ %37 saflıkta)	Sigma-Aldrich
Etil Asetat (d=0,88 g/mL, $\geq$ %99 saflıkta)	Sigma-Aldrich
Amonyak (d=0,91 g/mL, $\geq$ %25 saflıkta)	Sigma-Aldrich
Heksan (d=0,65 g/mL, $\geq$ %95 saflıkta)	Sigma-Aldrich
2-Propanol (d=0,58 g/mL, $\geq$ %99 saflıkta)	Sigma-Aldrich

3.1.2. Aletler cihazlar ve teknikler

Terazi

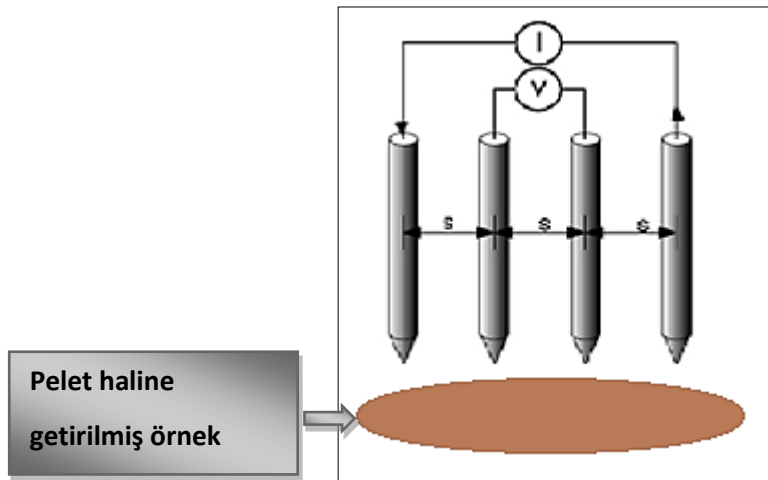
Deneyde 0,01 g duyarlılıkta 220 g kapasiteli tartım yapabilen Precisa Marka 320XB 220A Model (Dietikon, Switzerland) terazi kullanıldı.

Dijital kumpas

İletkenlik ve yoğunluk ölçümleri için pelet haline getirilen örneklerin kalınlıkları milimetre cinsinden BlackDecker Marka (Towson, Maryland, United States) dijital kumpas ile ölçüldü.

Dört nokta iletkenlik ölçer (Four Probe) cihazı ve iletkenlik ölçümü

Pelet haline getirilen polimerlerin iletkenlik ölçümleri; doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile gerçekleştirilebilir. DC ölçümlerinde net yük sadece polimerin içinden geçtiği halde, AC ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişebilen bir elektrik alan frekansının fonksiyonu olarak ölçülür. En sık kullanılan teknik Van Der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniğidir. Bu teknikte sıkıştırılarak pelet haline getirilen polimerlere dört adet elektrot yerleştirilir. Elektrotlardan ikisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden akım ölçülür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik gösterilişi

Bu tekniğe göre iletkenlik Eş. 3.1 ile hesaplanabilir.

$$\sigma = \frac{1}{\left(\frac{\pi}{\ln 2}\right) \cdot \left(\frac{V}{I}\right) \cdot d \cdot k} \quad (3.1)$$

σ : İletkenlik (S cm⁻¹)

V: Polimere uygulanan potansiyel

k: düzeltme faktörü (k=0,01)

d: Pelet kalınlığı (mm)

I: Pelet içinden geçen akım

Sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri oda sıcaklığında ve 0-50°C aralığında ölçüm yapabilen ENTEK ELEKTRONİK FPP 470 model dijital dört nokta iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak ölçüldü. 0,065 g standart kütlede tartılan örnekler 5 ton cm⁻² basınç altında sıkıştırılıp 1,3 cm çapında, 0,65-0,83 mm kalınlıklarında peletleri hazırlandı. Hazırlanan örneklerin DC iletkenlikleri prop aralığı 1 mm, prop çapı 0,1 mm olan dört nokta iletkenlik ölçer cihazı ile oda sıcaklığında iletkenlik ölçümü yapıldı. Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri de dört nokta tekniği kullanılarak yapıldı ve sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimleri belirlendi.

Bağıl İletkenlik Hesabı

$$\sigma_{ybi} = \frac{\sigma - \sigma_R}{\sigma_R} \times 100$$

σ_{ybi} = Yüzde bağıl iletkenlik

σ (S cm⁻¹) = Çözücü buharına maruz bırakılan peletin iletkenliği

σ_R (S cm⁻¹) = Peletin çözücü buharına maruz bırakılmadan önceki iletkenliği

Yoğunluk ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin yoğunlukları; polimerlerin kütleleri ve hacimleri belirlenerek hesaplandı. Polimer numuneleri 0,065 g standart kütlede tartıldı ve 5 ton cm⁻² basınç altında

sıkıştırılarak 1,3 cm çapında peletler haline getirildi. Pelet haline getirilen örneklerin kalınlıkları (h) dijital kumpas ile ölçüldü. Silindirin hacmini veren formülden peletlerin hacmi $g\ cm^{-3}$ cinsinden hesaplandı. Peletler tartılarak kütleleri belirlendi. $d=m/V$ formülü kullanılarak örneklerin yoğunlukları hesaplandı.

Gouy terazisi

Örneklerin manyetik duyarlılık (gram manyetik suseptibilite) ölçümleri Sherwood Marka, Scientific MKI Model (St Louis, UK) Gouy Terazisi ile oda sıcaklığında yapıldı. İnce toz haline getirilen örnekler, boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan cam tüp içine 1,5 cm'den az olmamak üzere konuldu. Sonra bu tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana kadar beklenerek ölçümler alındı. Gram manyetik duyarlılık (χ_g) Eş.3.2 ile hesaplandı.

$$X_g = \frac{C_{kal}l(R-R_0)}{m10^9} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte,

χ_g : gram manyetik duyarlılık ($cm^3\ g^{-1}$),

C_{kal} : kalibrasyon sabiti $1002/(R_{standart} - R_0)$

l : cam tüpteki numune boyu (cm),

R : numunenin ölçüm değeri,

R_0 : boş tüpün ölçüm değeri,

m : numune kütlesi (g)'ni ifade etmektedir.

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Örneklerin FTIR spektrumları Nicolet 6700 FTIR (USA) spektrometre kullanılarak 525–4000 cm^{-1} aralığında alınmıştır.

Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

Örneklerin ısıl bozunmaları ve kütle kayıpları; $N_2(g)$ atmosferinde, 10 dk-1 ısıtma hızında, 30-800 sıcaklık aralığında, Perkin Elmer-Pyris model TGA cihazı ile incelendi.

X-ışını kırınımı cihazı (XRD)

Polimerlerin XRD spektrumları ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda, Rigaku Marka Ultima-IV Model (Japan) X-Işını Kırınım Cihazı ile dalga boyu 1,54018 Å olan Cu K α ışınları ile 2°/dakika tarama hızında 10-60° aralığında alındı.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üçlü kompozit filmlerinin yüzeyleri altın kaplanarak SEM fotoğrafları, JEOL JSM 6060 LV model SEM cihazı ile Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde; yine altın kaplanmış PPy ve üçlü kompozitlerin yüzey fotoğrafları ise ODTÜ Merkezi Laboratuvarda QUANTA 400F model SEM cihazı ile alındı.

Cıva Porozimetresi

Porozite analizi ODTÜ MerLab'da Quantachrome Corporation, Poremaster 60 cihazı ile yapıldı. Porozimetre, düşük basınç (50psi'a kadar) ve yüksek basınç (55,000 psi'a kadar) olmak üzere iki örnek haznesine sahiptir. Ölçümler için çeşitli boy ve çapta penetrometreler (örnek hücreleri) kullanmak mümkündür. Cihazda 200 mikrometre ile 0,004 mikrometre arasındaki gözenek çapları ölçülebilmektedir. Cıvalı porozimetreler, tepkimeye girmeyen, ıslatımsız bir sıvının yeterli basınç uygulanmadıkça küçük gözeneklere giremeyeceği fiziksel prensibine göre çalışmaktadırlar. Uygulanan basınç ile gözenek çapı arasındaki ilişki Washburn denklemi ile elde edilmektedir:

$$D = (-4\gamma \cos\theta) / P$$

Burada P uygulanan basınç, D gözenek çapı, γ cıvanın yüzey gerilimi (480 dyne/cm) ve θ cıva ile gözenek duvarı arasındaki kontak açısıdır (genellikle 140°). Cıva intrüzyon verilerinden gözenek boyutu/hacim dağılımlarının oluşturulmasında yararlanılır.

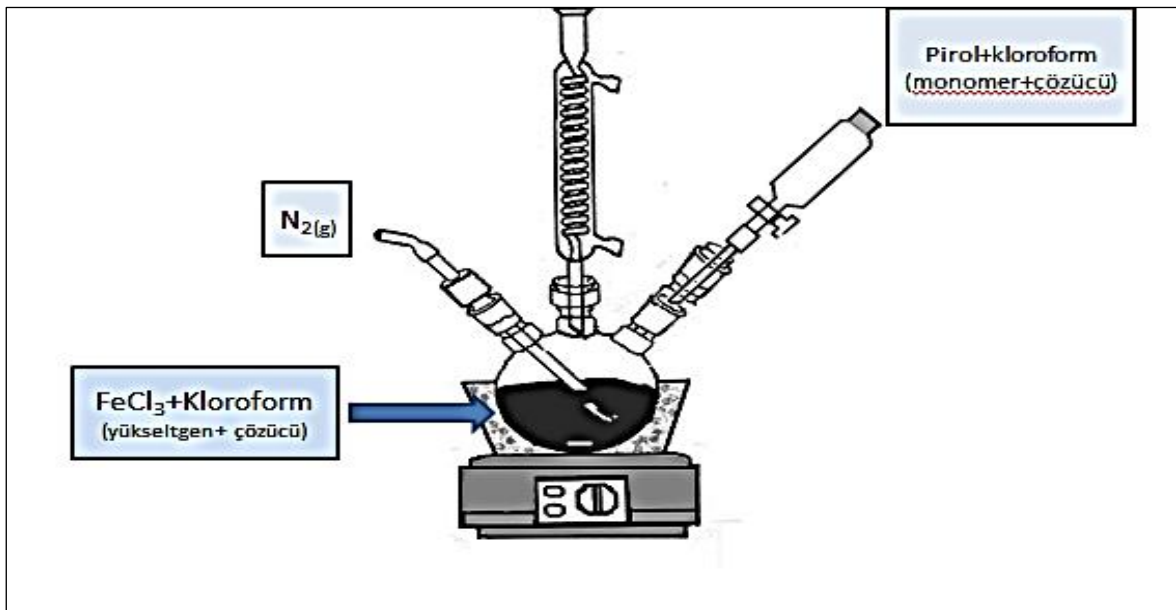
3.2. Polipirol Sentezi

Polipirol sentezinde yükseltgen olarak FeCl_3 , çözücü olarak kloroform kullanıldı. monomer/yükseltgen oranı 1/3 alındı. 3,2 mL pirol (0,044 mol) ile 21,76 g FeCl_3 (0,134 mol) alındı. İlk önce 5 mL pirol distile edilip saflaştırıldı. Daha sonra 21,76 g FeCl_3 üç boyunlu balona konulup üzerine 100 mL kloroform ilave edildi , N_2 gazı varlığında 20 dakika karıştırıldı. Daha sonra oda koşullarındaki 80 mL kloroform ile dispers olan pirol damlatma hunisine alındı ve 40 dakika boyunca tamamı FeCl_3 ile karıştırıldı. 40 dakika boyunca N_2 gazına tabi tutulan karışım toplamda 12 saat boyunca karıştırıldı.

Elde edilen polipirol , gouch krozesinde ,su trompuyla, 90°C 'deki sıcak su ile yıkandı. Ürün süzütüsü berrak oluncaya kadar yıkama işlemine devam edildi. Yıkama boyunca reaksiyona girmemiş pirol monomerleri etil alkol ile ortamdan uzaklaştırıldı. Ayrıca FeCl_3 de suda çok iyi çözündüğü için saf su ile ortamdan uzaklaştırıldı. Ortamda FeCl_3 varlığı KSCN ile test edildi. Kırmızı renk görünmeyinceye kadar yıkama sürdürüldü.

Gerçekleşen reaksiyon ise şu şekildedir:

- $\text{Fe}^{+3} + [\text{SCN}]^- \rightarrow [\text{FeSCN}]^{+3}$
- Burada kırmızı renk $[\text{FeSCN}]^{+3}$ iyonunun varlığını gösterir.
- Elde edilen ürün vakum etüvünde , 70°C 'de 24 saat kurutuldu.

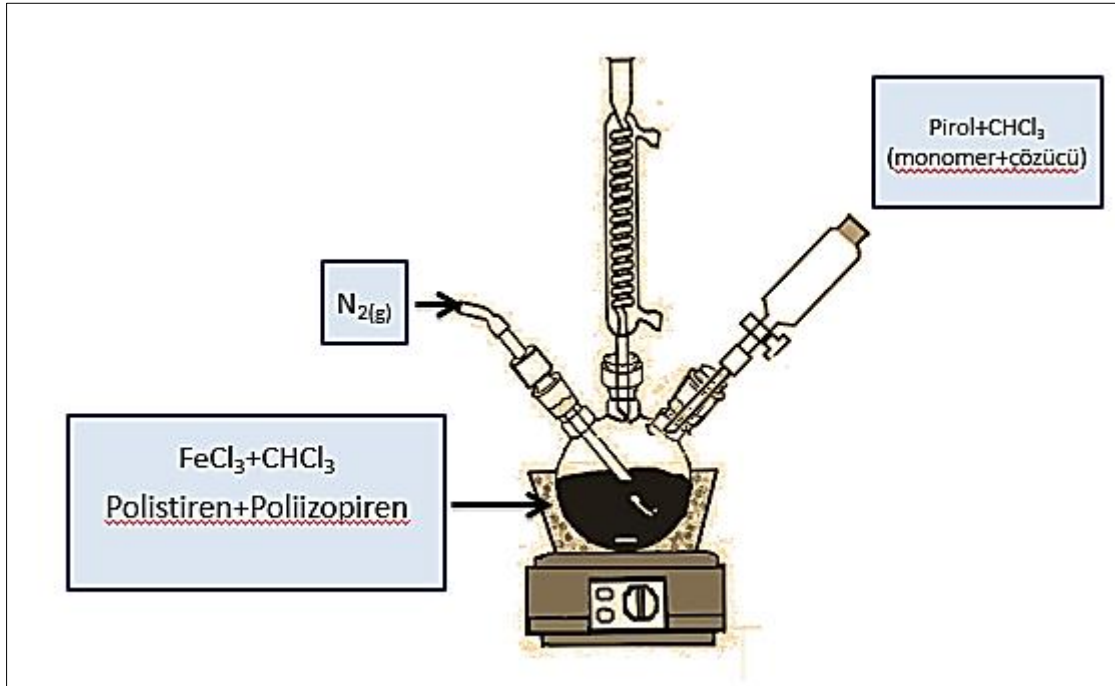


Şekil 3.2. Polipirol (PPy) sentezinin şematik gösterimi

3.3. PS/PI/PPy Üçlü Kompozitlerinin Sentezi

PS/PI/PPy iletken üçlü kompozitlerinin sentezinde, yükseltgen olarak FeCl_3 , çözücü olarak kloroform kullanıldı. PPy sentezinde olduğu gibi üçlü kompozit sentezlerinde de monomer/yükseltgen oranı 1/3 olarak alındı. 3 farklı yüzdede PPy içeren kompozitler sentezlendi. Her bir yüzdeden 10 g hazırlanarak sentez ve hesaplamalar yapıldı. Çizelge 1.1’de sentezlerde kullanılan PS, PI, FeCl_3 , pirol miktarları ve elde edilen kompozitlerin yüzde PPy içerikleri görülmektedir. Kompozitlerin sentezinde önce FeCl_3 tartılarak üç boyunlu balona konuldu, üzerlerine kloroform ilave edilerek 10 dakika karıştırıldı. Sonra üzerine kloroform içinde çözünmüş PS ve PI ilave edildi ve 10 dakika $\text{N}_2(\text{g})$ geçirilerek karıştırıldı. Daha sonra kloroform+pirol karışımı damla damla ilave edildi. Pirol çözeltisi ilavesi bittikten sonra N_2 gazı ortamdan kaldırılarak elde edilen karışım 25-30°C sıcaklık aralığında tutulup 24 saat karıştırıldı.

Tepkime sonunda elde edilen kompozitten kloroform buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Ardından PPy’de olduğu gibi süzme, yıkama ve kurutma işlemleri gerçekleştirildi. Kompozitin gerçek (deneysel) PPy içeriği (% , m/m) gravimetrik olarak tayin edildi.

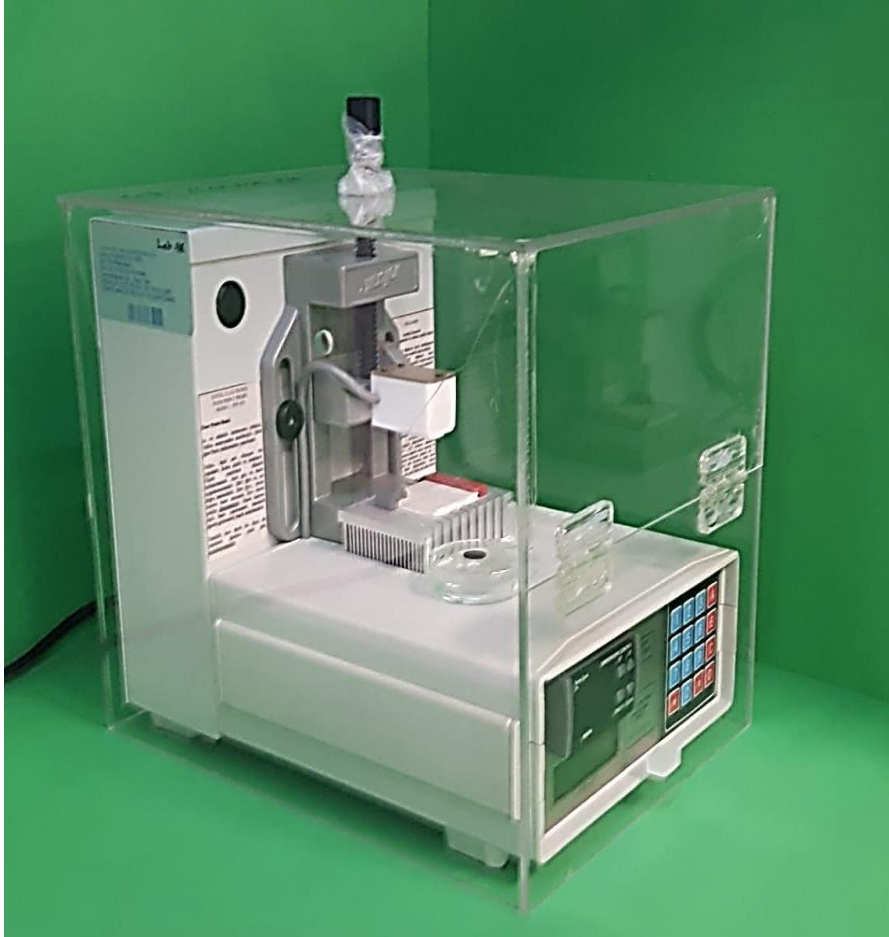


Şekil 3.3. PS/PI/PPy üçlü kompozitlerinin sentezinin şematik gösterimi

3.4. PPy ve PS/PI/PPy Üçlü Kompozit Peletlerin Hazırlanması

PPy'nin zayıf mekanik özellikleri sebebiyle kırılğan ve dayanıksız peletleri elde edildi. PPy'nin ısı, mekanik ve bazı fiziksel özelliklerini geliştirerek iletken ve dayanıklı peletler elde etmek amacıyla PS/PI/PPy üçlü kompozit peletleri hazırlandı. PPy ve kütlece üç farklı yüzdedeki PS/PI/PPy kompozitlerinden 0,065g standart kütlede toz numuneler 5 ton cm^{-2} (97,58 bar) basınç altında sıkıştırılıp 1,3 cm çapında, 0,40-0,50 mm kalınlıklarında peletleri hazırlandı. PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerin tek parça halinde, dayanıklı peletleri elde edildi.

3.5. Gaz Sensör Ölçümleri



Şekil 3.4. Gaz sensör ölçüm düzeneği

Polipirol ve PS/PI/PPy kompozitlerden 0,065 g standart kütlede toz numuneler alınarak önce pelet-pres makinesinde belirli basınç altında sıkıştırılıp belirli çap ve kalınlıklarında peletler

hazırlandı. Hazırlanan peletlerin, dört nokta iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak oda sıcaklığındaki iletkenlikleri belirlendi. Daha sonra 5 cm çapındaki cam petri kabına (Şekil 3.4) sensör ölçümü amaçlı kullanılacak seçilmiş çözücülerden yine oda sıcaklığında ayrı ayrı 10'ar mL konularak PMMA bir kafes ile madde akışına karşı izole edilmiş bir sistemde (Şekil 3.4) 1'er dakika aralıklarla toplam 20 dakika çözücü buharlarına maruz bırakılarak süre-iletkenlik ölçümleri ile süre-bağıl iletkenlik ölçümleri yapıldı ve etki-cevap süreleri ölçüldü. Bu amaçla oda sıcaklığında yapılacak sensör ölçümleri için, buhar basıncı yüksek olan (kaynama noktası yüksek olmayan) asetonitril, 2-propanol, hidroklorik asit, amonyak, hidroklorik asit, diklorometan, heksan, aseton, karbon tetraklorür ve etanol olmak üzere 10 çözücü seçilmiştir. Sensör ölçümlerinde, oda sıcaklığında, sadece pelletin maruz kaldığı çözücü buharı önemli olduğu için, başlangıçta ve kafes içinde çözücü olmadan iletkenlik ölçümü yapılmış ve iletkenlik ve bağıl iletkenliğin süre ile değişmediği, hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür. (Şekil 3.4). Dört nokta iletkenlik ölçüm cihazımız sıcaklık kontrollü olup, sensör ölçümleri, kafes içinde oda sıcaklığı olarak seçtiğimiz 20°C'da sabit tutularak gerçekleştirildi.



4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. PPy'nin ve PS/PI/PPy Üçlü Kompozitlerinin Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Tayini Sonuçları

Sentezlenen PPy ve üçlü kompozitlerin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir:

Çizelge 4.1. PPy'nin ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri

Kompozit, Polimer (%m/m)	PPy'nin polimerleşme verimi (%m/m)	İletkenlik ($S\ cm^{-1}$)	Kütle Manyetik Duyarlılık ($Xg, cm^3\ g^{-1}) \times 10^7$	Yığın Yoğunluk ($g\ cm^{-3}$)
PS/PI/PPy (%44/%44/%12)	92,40	$4,34 \times 10^{-5}$	113,60	0,96
PS/PI/PPy (%36/%36/%28)	97,00	$4,98 \times 10^{-5}$	88,20	1,06
PS/PI/PPy (%31/%31/%38)	98,40	$6,29 \times 10^{-5}$	91,50	1,10
PPy	93,00	$1,40 \times 10^{-2}$	41,50	0,72
PI	-	-	-	0,91
PS	-	-	-	1,04

Kimyasal yöntemle susuz ortamda $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 1/3 alınarak sentezlenen PPy'nin oda sıcaklığında $1,40 \times 10^{-2}\ S\ cm^{-1}$ iletkenliğe sahip olduğu görüldü. Çizelge 4.1.'de PPy'nin kütlece %93 verimle elde edildiği ve yoğunluğunun $0,72\ g\ cm^{-3}$ olarak bulunduğu görülmektedir. Literatürde PPy'nin kimyasal sentezinde Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ce^{4+} ve Mn^{7+} gibi geçiş metallerini içeren tuzlar dopant olarak kullanılmış ve iletkenlik aralığı $20-10^{-6}$ aralığındadır [85]. Dopant türü, oranı ve reaksiyonda kullanılan çözücü iletkenliği etkileyen parametrelerdir. Sentezlenen PPy'nin iletkenliği literatür ile uyumludur. Su gibi çözücüler varlığında daha iletken fakat kırılgen PPy elde edilmiştir [86].

Bu çalışmalar doğrultusunda kimyasal polimerleşme ile elde edilen PPy'nin iletkenliğinin çözücü, sentez yöntemi, sentez sırası, dopant türü/miktarı, tepkime süresi ve tepkime sıcaklığından etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır.

Sentezlenen PPy'nin manyetik duyarlılık değeri $41,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ olarak bulundu. Buradan PPy'nin polaron yapıda olduğu sonucuna ulaşıldı. Bu sonuç, PPy'nin paramanyetik özellikte olduğunu ve iletkenlik mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir [87].

PS/PI/PPy kompozitlerindeki PPy'nin polimerleşme verimi sonuçları incelendiğinde, kompozitteki PS ve PI miktarlarının artışıyla PPy'nin polimerleşme veriminin düştüğü görülmektedir. Bu durum, PS ve PI miktarlarının artışıyla sentez ortamının yoğunluğunun artması ve yalıtkan PS ve PI matriksinin, difüzyon bariyeri oluşturarak pirol monomerlerinin ve oluşturduğu makroradikallerin polimerleşmek üzere bir araya gelmelerini güçleştirmesinden kaynaklanabilir [88]. Bu duruma bağlı olarak kompozit içindeki yalıtkan polimerlerin (PS ve PI) oranının artmasıyla iletkenlik de azalmaktadır. Farklı yüzdelerde PPy içeren üçlü kompozitlerinde en yüksek iletkenlik $6,29 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ile %38 PPy içeren PS/PI/PPy kompozitinde en düşük iletkenlik $4,34 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ile %12 PF içeren PS/PI/PPy kompozitinde bulundu. Başka bir deyişle, kompozit içindeki PPy'nin artmasıyla elektroaktif merkezlerin sayısı artmakta dolayısıyla iletkenlikte de artma gözlenmektedir [89].

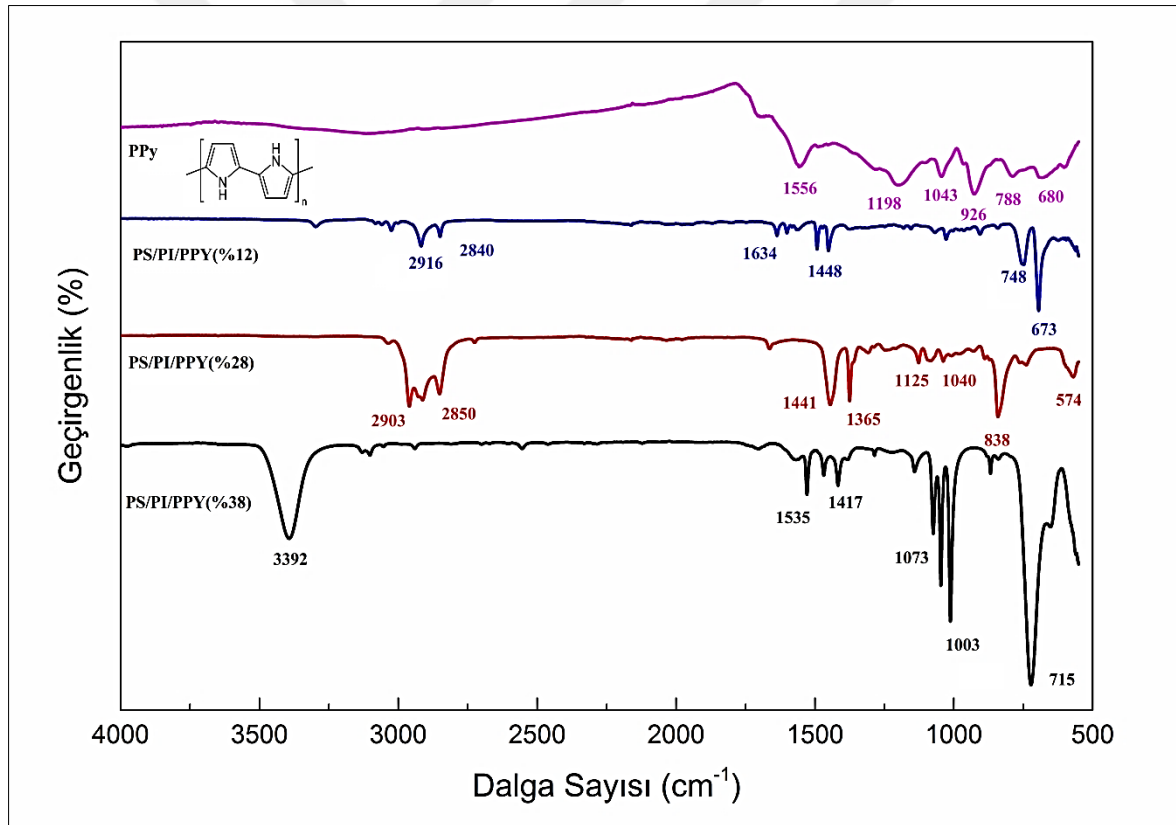
Yapılan bir çalışmada, mikroskopik ve makroskopik olmak üzere iletkenlik iki farklı şekilde ele alınmıştır [90]. Mikroskopik iletkenlik; doping seviyesi, konjugasyon ve zincir uzunluğuna bağlıdır. Makroskopik iletkenlik ise yoğunluk ve moleküler hareketlilik gibi dış faktörlere bağlıdır. PPy'nin iletkenliğinin düşük olmasında etkili olan faktörlerden biri de düşük yoğunluklu bir polimer olmasıdır.

Manyetik duyarlılık değerleri PPy'de olduğu gibi PS/PI/PPy üçlü kompozitlerinde de pozitif değer bulunduğundan bu kompozitlerin paramanyetik özellikte olduğu ve iletkenlik mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğü anlaşıldı [91]. Yapılan bir çalışmada [92], polifuran ile poli(2-halojenoanilin) türevleri ile hazırladıkları kompozitlerin manyetik duyarlılıklarını hesaplamışlardır. Örneğin; P2ClAn/PF ve P2IAn/PF kompozitlerinde PF'nin miktarının artmasıyla yapıdaki polaron grupların sayısı artmış ve manyetik duyarlılıklarının daha büyük pozitif değerlere kaydığını saptamışlardır.

PPy ve üçlü kompozitlerin peletleri hazırlanarak hesaplanan yığın yoğunluk değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. PPy içeriği en fazla olan PS/PI/PPy (%38) kompozitinin en düşük yoğunluğa sahip olduğu, PF içeri en az olan PS/PI/PPy (%12) kompozitinin de en yüksek yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir. PPy’de bulunan halkalı yapının sterik engel oluşturarak matriks içinde boşluklu bir yapı meydana getirdiği ve hacmin artmasına bağlı olarak yığın yoğunluk değerinin de azaldığı düşünülmektedir.

4.2. FTIR Analizi Sonuçları

PPy ve kütlece üç farklı yüzdede PPy içeren kompozitin karşılaştırmalı FTIR spektrumu Şekil 4.1’de görülmektedir.



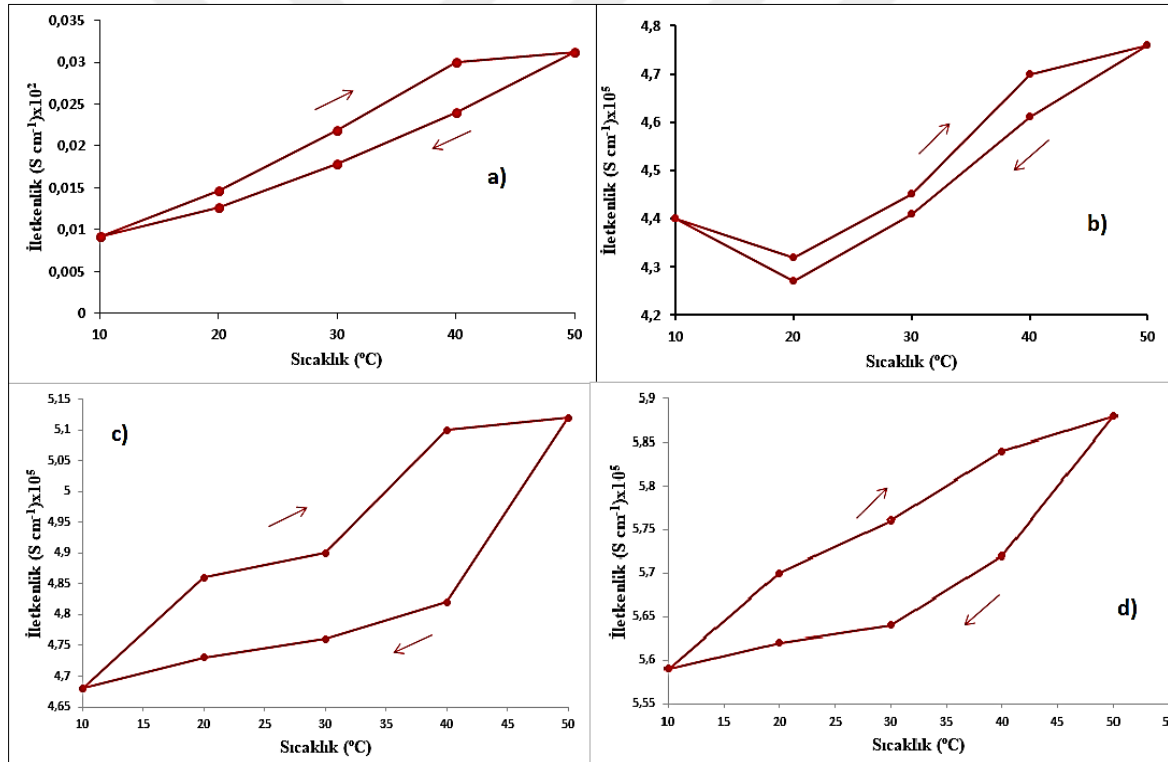
Şekil 4.1. PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerinin FTIR spektrumu

Şekil A, PPy tozunun FTIR spektrumlarını göstermektedir. 804 cm^{-1} , 920 cm^{-1} ’deki keskin pikler C – H eğilmesine atfedilir [93]. 1558.4 cm^{-1} ve 1487 cm^{-1} ’deki karakteristik pikler C = C esnemesine karşılık gelirken, 1685.7 cm^{-1} ve 1315.4 cm^{-1} ’deki pikler sırasıyla C =

N ve C – N bağlarını temsil eder [94]. 3522 cm^{-1} 'de küçük ve keskin piklerin oluşması, N-H germe titreşimlerinin varlığını gösterir. Şekildeki FTIR sonuçları incelendiğinde mevcut pikler, PPy oluşumunu doğrulayan literatürde bulunan çalışmalarla oldukça uyumludur [95].

Sentezlenen PS/PI/PPy üçlü kompozitlerinin FTIR bandlarında ise; PS, PI ve PPy polimerlerine ait karakteristik bandlar görülmektedir [96]. PS'de görülen $865\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar $1044, 935\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır [97]. PI'ya ait $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki spesifik bandlar $2918\text{--}3024\text{ cm}^{-1}$ aralığına kaymıştır. Bu sonuçlara bakarak PS, PI ve PPy'nin kompozit oluşturduğunu ve birbiri içinde homojen karıştığını doğrulayabiliriz.

4.3. PPy ve Üçlü Kompozitlerin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümü Sonuçları



Şekil 4.2. Sıcaklıkla (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin iletkenliklerinin süre ile değişimleri

PPy ve üçlü kompozitlerin sıcaklığa bağlı iletkenlikleri $10\text{--}50^\circ\text{C}$ ve geri döngüde $50\text{--}10^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ölçüldü. 10°C 'nin altındaki sıcaklıklarda, ölçümler sırasında ortamdaki su buharının pelet üzerinde yoğunlaşmasından dolayı sağlıklı ölçümler alınamadı. 50°C 'nin üzerinde de iletkenlik ölçümlerinde sağlıklı sonuçlar elde edilemedi. Bu nedenle cihaz için

kullanılan en uygun sıcaklık aralığı 10-50°C olarak belirlendi. Şekil X'de PPy'nin 10-50°C sıcaklık aralığındaki döngüsünde, iletkenliğinin sıcaklığa bağıllığı görülmektedir. PPy'nin iletkenliği sıcaklık artışı ile artmış ve azalmasıyla da azalmıştır. İletkenlik değerindeki artışlar artan sıcaklık ile polimer yapısında yeniden düzenlenmenin gerçekleşmesi, zincir içi-zincirler arası yük transferlerinin (hopping) ve iletkenlikten sorumlu yüklerin aktif hale gelmesi ile açıklanabilir [98].

PPy'ye benzer şekilde farklı yüzdelerde PPy içeren PS/PI/PPy kompozitlerinin de sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi. Şekil Y'de PS/PI/PPy üçlü kompozitlerinin üçünün de iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi, PPy'de olduğu gibi sıcaklığın artmasıyla artmış, azalmasıyla da düzenli olarak azalmıştır. Bu sıcaklık aralığında (20-50°C) da kompozitlerin yarı iletken davranış gösterdiği ve yük taşıyıcı türlerin sayısının sıcaklık artışı ile arttığı söylenebilir [99].

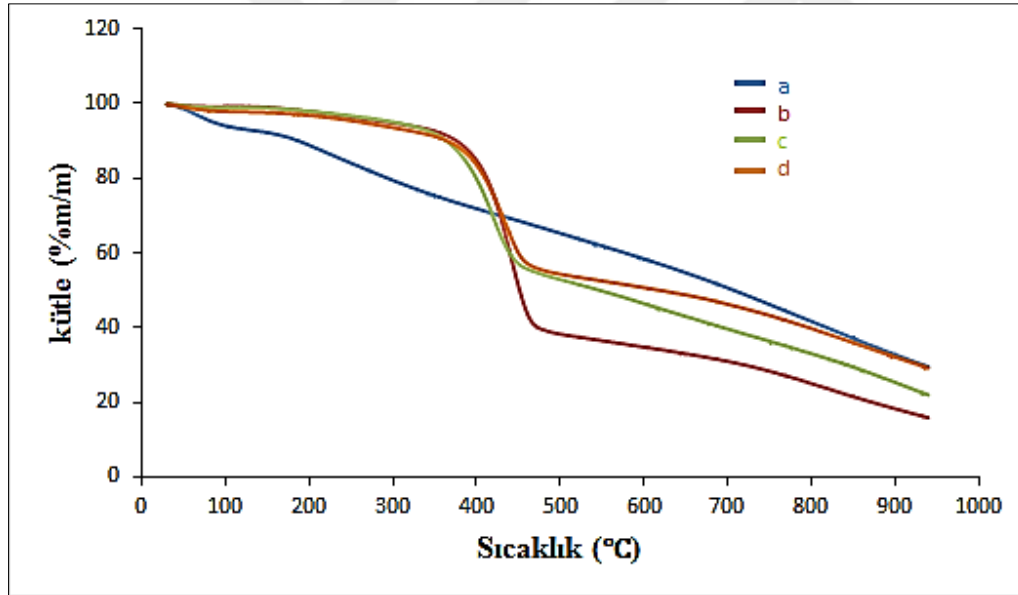
4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerinin termogramları Şekil 18'de verilmiştir. Ayrıca her birinin TGA spektrumları EK-3'te verilmiştir. Gözlenen bozunma sıcaklıkları (T_b , T_{mak} , T_s), kalan artık madde miktarları (KAM) Çizelge 4.4'de görülmektedir. Çizelge'den görüldüğü gibi PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitler Bozunma I olarak tek basamakta ısıl bozunma göstermiştir.

Çizelge 4.2. PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerin TGA sonuçları

Polimer ve Kompozitler	Bozunma (I)			900°C'da KAM (%, m)
	T _b (°C)	T _{mak} (°C)	T _s (°C)	
PPy	90	133	155	29
PS/PI/PPy(%12)	400	440	500	15
PS/PI/PPy (%28)	350	420	440	21
PS/PI/PPy (%38)	380	410	480	29

T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı, T_{mak}:Maksimum bozunma sıcaklığı, T_s:Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık, KAM: Kalan artık madde



Şekil 4.3. a) PPy ve b) PS/PI/PPy(%12), c) PS/PI/PPy(%28), PS/PI/PPy (%38) üçlü kompozitlerinin TGA eğrileri

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.3 incelendiğinde PPy'nin tek basamakta bozunduğu görülmektedir. Bununla birlikte 200°C'nin altında polimer yapısında absorplanmış çözücü, nem, monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kayıpları mevcuttur [100].

PPy'nin 90°C'ta başlayan keskin bozunma basamağı polimer yapısından dopant anyonlarının uzaklaşarak [101] PPy zincirlerinin bozunmaya başladığını göstermektedir [102]. 900°C'de polimerin %29'u ortamda bulunmaktadır.

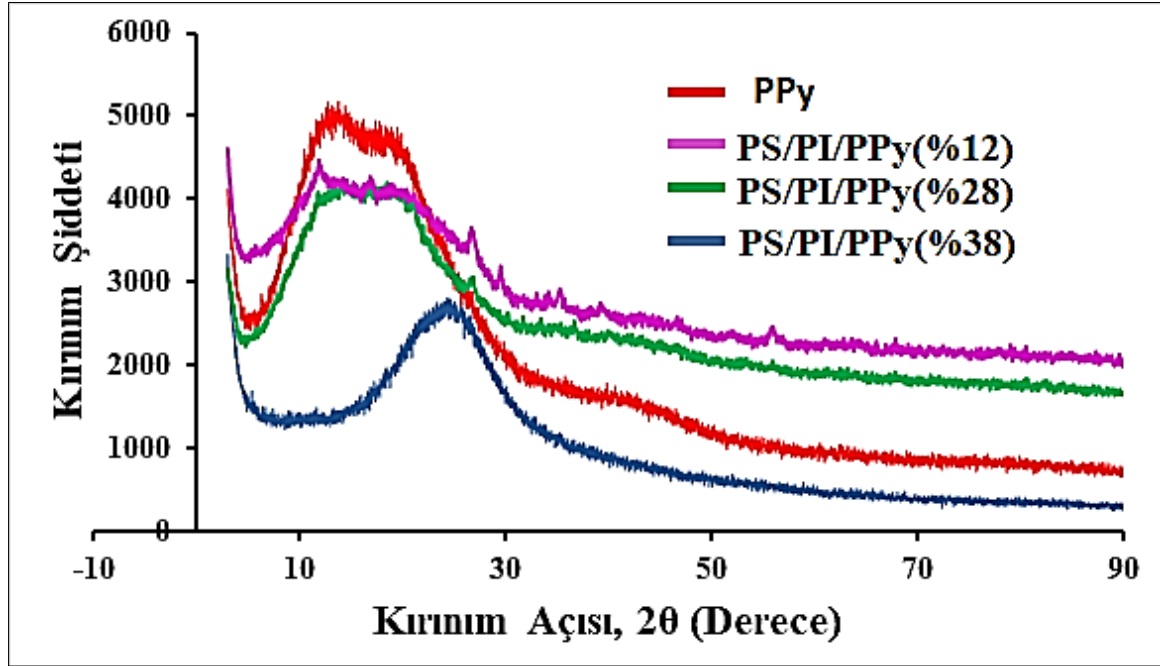
Literatürde PPy'ye ait çalışmalarda benzer olarak 90–155°C arasında da PPy'nin bozunmasına ait kütle kayıpları gözlemlendi [103].

PS/PI/PPy üçlü kompozitlerinin TGA analizi sonucu elde edilen termogramlar da Şekil 4.3'de verildi. PS/PI/PPy üçlü kompozitleri tek aşamada bozunma davranışı göstermiştir. 200°C'a kadar olan kütle kayıpları polimer yapısında absorblanmış olan küçük mol kütleli monomer, çözücü ve oligomer gibi bileşenler uzaklaşmaktadır [104]. PS/PI/PPy PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinin T_b sıcaklıkları, polimerlerin T_b sıcaklıkları aralığındadır (Çizelge 4.2). Başlangıç bozunma sıcaklıklarına (T_b) göre; üçlü kompozitler içinde en yüksek bozunma sıcaklığı (440°C) %12 PPy içeren PS/PI/PPy üçlü kompozitinde, en düşük bozunma sıcaklığı ise (410°C) %38 PPy içeren PS/PI/PPy üçlü kompozitinde gözlemlenmiştir (Çizelge 4.2). Üçlü kompozitlerde başlangıç bozunma sıcaklıklarının PPy miktarındaki artışla azaldığı görülmektedir. 900°C'ta kalan artık madde miktarları kıyaslandığında kompozitlerin, PPy'ye göre daha az olduğu görülmektedir. Kompozit oluşumunun ısı kararlılığı artırdığını söyleyebiliriz. Kimyasal yöntem ile polipirol sentezinin yapıldığı benzer bir çalışmada [105], kalan artık madde miktarlarının kompozitteki PPy miktarındaki artış ile arttığı belirtilmiş ve kompozitlerin ısı kararlılıkları iyileştirilmiştir.

Bu veriler ışığında çeşitli yüzdelerde PPy içeren PS/PI/PPy üçlü kompozitlerinin senteziyle PPy'nin ısı kararlılığının artırıldığı söylenebilir.

4.5. XRD Sonuçları

PPy ve 3 farklı yüzdede PS/PI/PPy kompozitlerinin $2\theta=10-90^\circ$ aralığında karşılaştırmalı X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Ayrıca her birine ait X-ışını kırınım desenleri EK' de verildi.



Şekil 4.4. PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerin XRD sonuçları

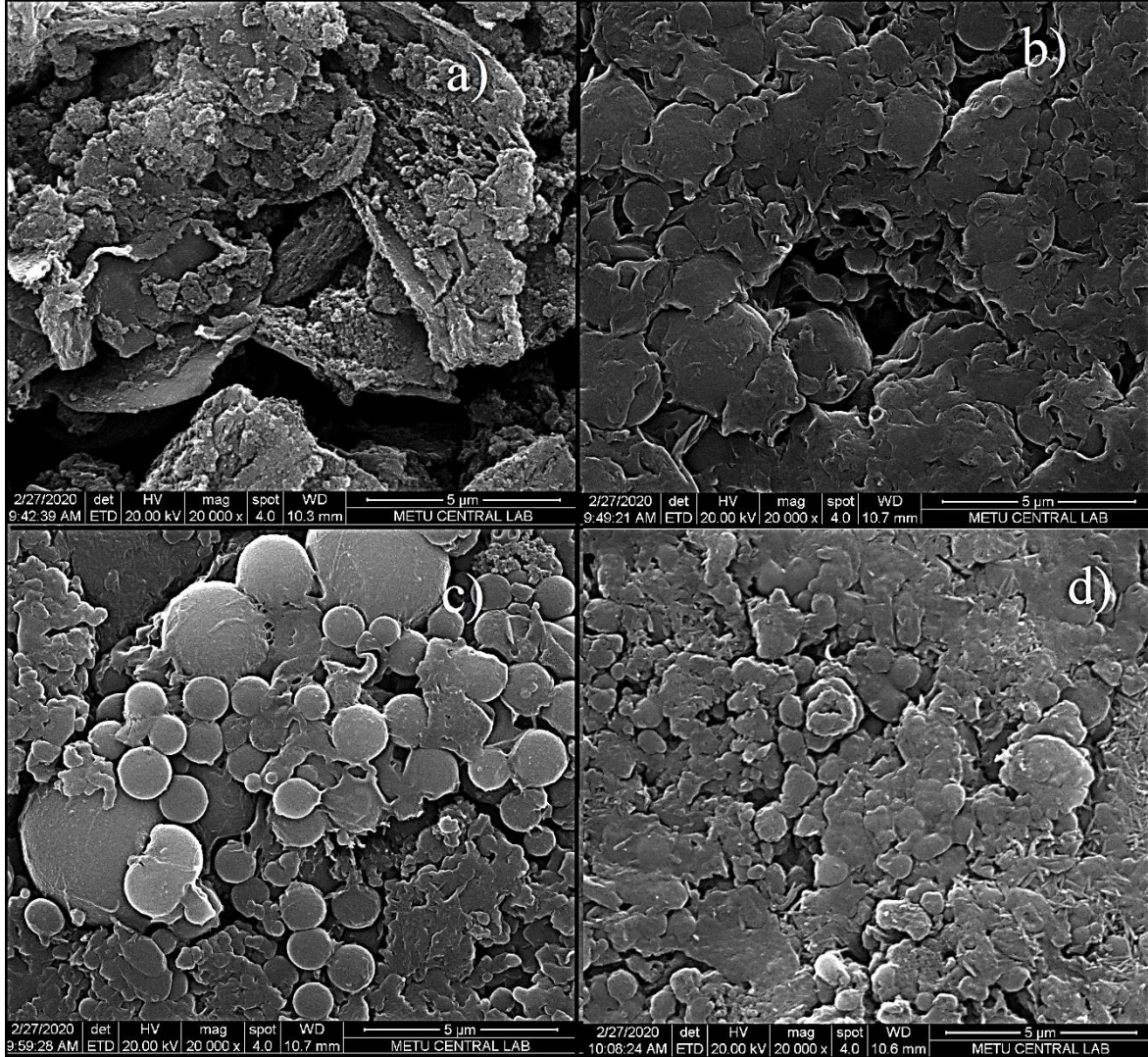
PPy'nin XRD desenleri incelendiğinde; $2\theta=20^\circ$ 'de başlayıp $2\theta=18^\circ$ 'de biten hafif keskin bir pik görmekteyiz. Bu da PPy'nin tamamen polimerleştiğini doğrular[131]. Ayrıca literatürle de bu aralığın amorf yapıyı işaret ettiği belirtilmiştir [103].

Kompozitlerin XRD desenleri ise oldukça benzerlik gösterir. Hepsinde $2\theta=12^\circ$ 'de başlayan yayvan pik hem amorf yapıyı hem de polimerlerin birbiri içinde homojen karıştığını gösterir [106]. Bu da kompozit oluşumunu doğrular. Ayrıca XRD sonuçlarından alınan 2θ değerleri ile turtosite (bükümlülük) faktörü hesaplanmış, bu şekilde bu gözenekli yapının içinde boşluğun nasıl yayıldığı görülmüştür. XRD kırınım desenleri inişli çıkışlı piklerden boşluğun polimer içinde dağıldığını [107] söyleyebiliriz. Bu da literatürde gaz sensörleri için istenen bir özellik olduğu rapor edilmiştir [108].

4.6. SEM Sonuçları

PPy'nin kimyasal sentezinde sentez ortamı, sıcaklık, dopant türü ve kompoziti oluşturan diğer polimerlerin türleri sentezlenen PPy'nin morfolojisini oldukça etkiler[109]. Ayrıca gözenekli bir katı olan PPy'nin gaz sensör uygulamasında boş hacim oranı(porozite) oldukça önemlidir [110]. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), polimerlerin morfolojik yapısına ait özelliklerin araştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir tekniktir ve bu teknik ile hem

sentezlenen polimerlerin morfolojik özellikleri belirlenmiş hem de gözenek şekilleri hakkında bilgi edinilmiştir. PS, PI ve PPy'nin SEM fotoğrafları Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5. a) PPy ve b) PS/PI/PPy(%44/%44/%12), c) PS/PI/PPy(%36/%36/%28), d) PS/PI/PPy(%31/%31/%38) üçlü kompozitlerinin SEM fotoğrafları

Kimyasal olarak sentezlenen PPy'nin SEM görüntüleri dopanta bağlı olsa da gözenekli formdadır [111]. Gözenekli katılar genellikle bu formdadır ve başta gaz sensörü olarak hedeflediğimiz yapı da gözenekli idi. Yapı ne kadar gözenekli ise gaz sensörü özellikleri de o kadar iyidir. Sentez sonucu hem PPy'nin hem de sentezlenen üç kompozitin de gözenekli formda olduğu Resim 20'de görülmektedir. Fakat homopolimerin tek başına çok gözenekli bir yapıya sahip olmadığı, en iyi gözenekliliğin ikinci ve üçüncü kompozitte olduğu görülmektedir. Bu da ikinci ve üçüncü kompozitin diğer polimerlere kıyasla gaz sensör özelliklerinin daha iyi olacağını öngörmemizi sağlar. Bu sonuç ise çıkan gaz sensör

grafikleri ile uyumludur. Ayrıca polistirenin PPy'yi sarmalayıp, bu şekilde küreler oluşturduğu düşünülmektedir. [112]. Ayrıca oluşan görüntüler bize polimerlerin homojen karıştığını, kompozit oluştuğunu hakkında fikir vermektedir.

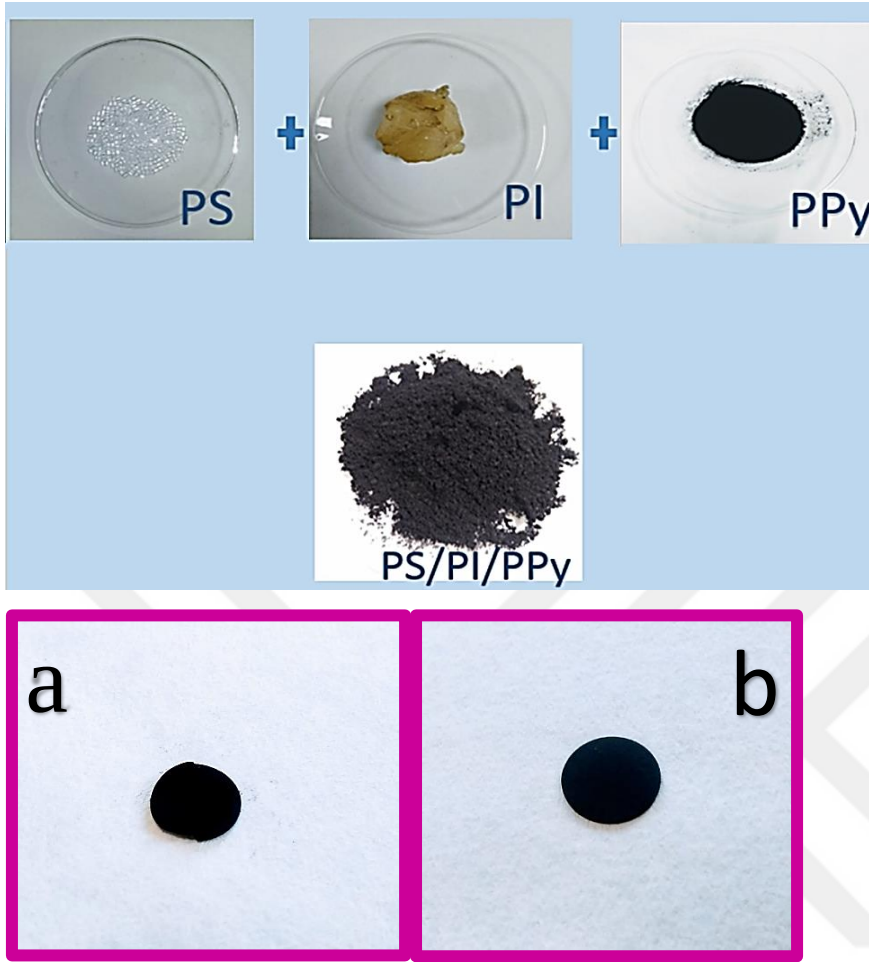
PPy'nin SEM görüntülerini incelediğimizde tanecikler küresel olsa da “muhteşem küre” denilen yapıya tam uymamaktadır [113]. Bu yapıya en iyi uyan PS/PI/PPy(%28)'dir. PPy'nin tanecik boyutu yaklaşık olarak 7-80 nm aralığında iken kompozitlerin tanecik boyutları yaklaşık olarak 2-40 µm aralığındadır.

4.7. Cıva Porozimetresi Sonuçları

Çizelge 4.3. PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerine ait cıva porozimetresi sonuçları

Numune	% Gözeneklilik	Porozite
PPy	27,77	0,28
PS/PI/PPy (%44/%44/%12)	87,94	0,88
PS/PI/PPy (%36/%36/%28)	86,16	0,86
PS/PI/PPy (%31/%31/%38)	72,36	0,72

Analiz sonucu PPy'ün hacimsiz yapısı kompozit sentezi ile gözenekli hale getirilmiş. Azalan PPy hacmi ile artan porozite de bunu doğrulamaktadır. Gaz sensöründe kimyasal madde buharıyla daha iyi etkileşime girebilmesi için örneklerin gözenekli olması istenir. Analiz sonuçları kompozitlerin daha iyi gaz sensör özelliği göstereceğini öngörmemizi sağlamakta ve gaz sensör grafikleri de bu öngörüü doğrulamaktadır.



Şekil 4.6. Elde edilen pelet ve kompozit fotoğrafları ve kırılgan PPy peleti(a) ve daha dayanıklı PS/PI/PPy peleti(b)

4.8. Gaz Sensör Ölçümleri

Çizelge 4.4. Çözücü tablosu

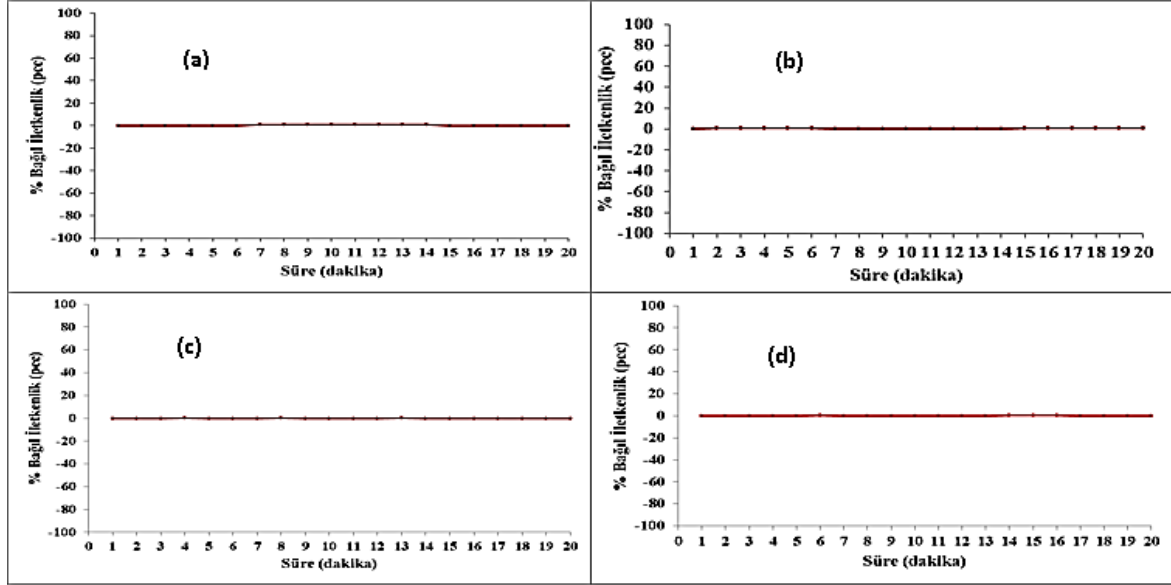
ÇÖZÜCÜLER	YOĞUNLUK(g cm ⁻³) (20°C'da)	KAYNAMA NOKTASI (°C)	BUHAR BASINCI (atm) (20°C'da)	% SAFLIK (20°C'da)
AMONYAK	0,91	37,70	0,765	25,00
ASETON	0,74	56,00	0,242	99,90
KARBON TETRAKLORÜR	1,59	76,72	0,117	99,50
HİDROKLORİK ASİT	1,18	110,00	0,022	37,00
DİKLOROMETAN	1,33	39,60	0,447	99,80
ETİL ASETAT	0,90	77,10	0,096	99,50
ASETONİTRİL	0,79	82,00	0,096	99,90
ETANOL	0,79	78,37	0,058	99,0
HEKZAN	0,65	68,00	0,158	99,00
2-PROPANOL	0,79	82,40	0,042	99,90

4.9. PPy ve Üçlü Kompozitlerin Gaz Sensör Ölçüm Sonuçları

Çizelge 4.5’de kullanılan 10 çözücünün temel fiziksel özellikleri verildi.

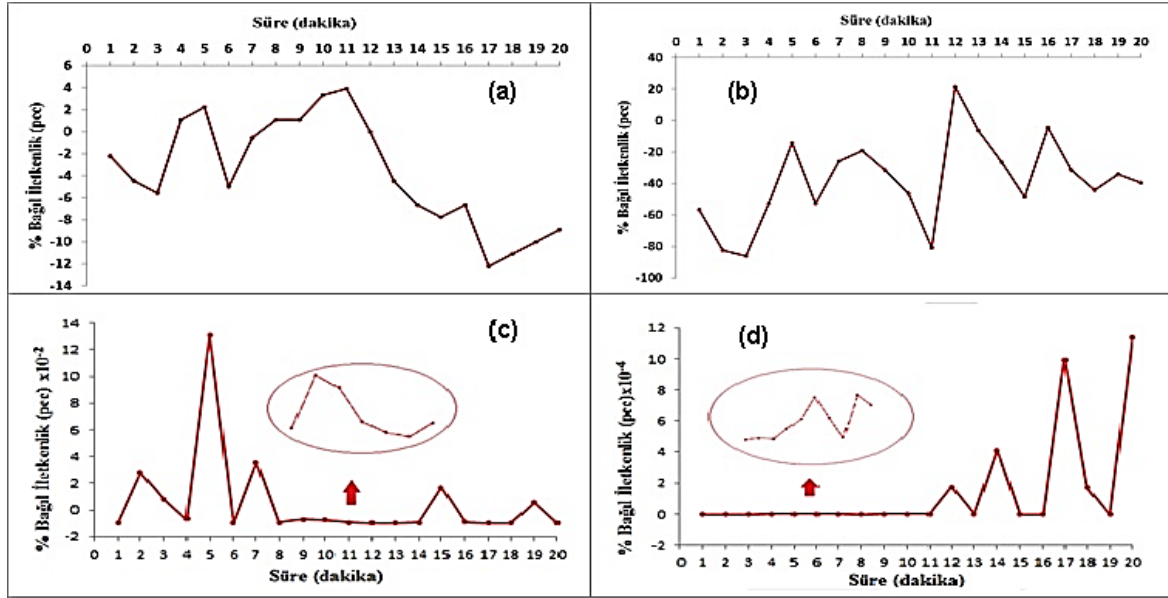
Çizelge 4.5. Gaz sensör ölçümlerinde kullanılan çözücülerin temel fiziksel özellikleri

Çözücüler	Yoğunluk (g cm ⁻³) (20°C’da)	Kaynama Noktası (°C)	Buhar Basıncı (atm) (20°C’da)	% Saflık (20°C’da)
AMONYAK	0,73x10 ⁻³	-33,34	8.460	99,95
ASETON	0,74	56,00	0,242	99,90
KARBON TETRAKLORÜR	1,59	76,72	0,117	99,50
HİDROKLORİK ASİT	1,18	110,00	0,022	37,00
ASETONİTRİL	0,79	82,00	0,096	99,90
ETANOL	0,79	78,37	0,058	99,0
2-PROPANOL	0,79	82,40	0,042	99,90
DİKLOROMETAN	1,33	39,6	0,075	99,5
ETİL ASETAT	0,90	77,10	0,127	99,90
HEKSAN	0,65	69,00	0,171	98,5



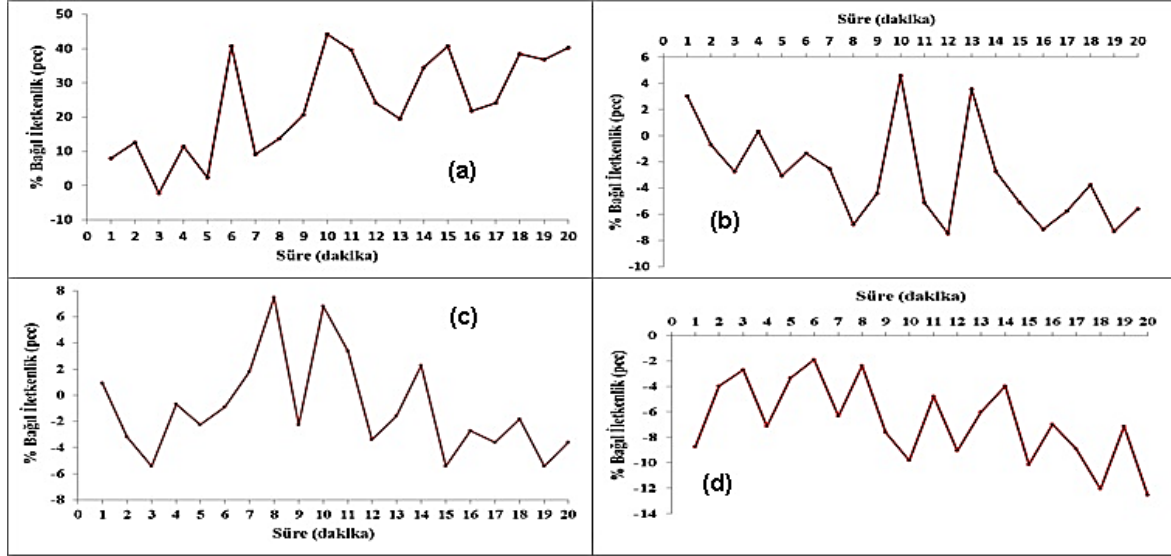
Şekil 4.7. Çözücüsüz ortamda (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri

Gaz sensörleri, oda koşullarında genellikle toksik bir gazın varlığına işaret ederler. Bu yüzden ölçüm yapılacak parametrenin normal oda koşullarında yani sadece havanın bulunduğu ortamda değişmemesi gerekir [114]. Bu amaçla çalışmada yararlandığımız iletkenlik parametresinin zamanla hava bulunan ortamda değişip değişmediğini ölçüldü. Sabit değerlere ulaşıldıktan sonra gaz sensörü ölçümlerine devam edildi. Literatürde bu amaçla yapılmış benzer bir ölçüme rastlanmamıştır.



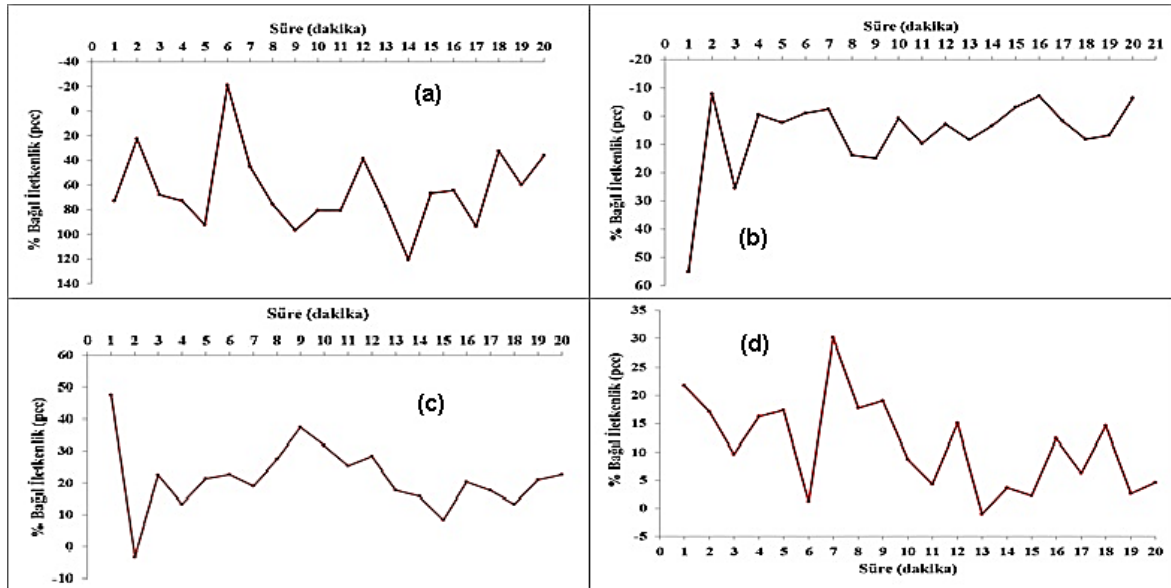
Şekil 4.8. Hidroklorik asit buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri

Gaz sensor ölçümlerinde en önemli iki kriter “bağıl iletkenlik” değerinin büyüklüğü ve etki-cevap süresinin kısa olmasıdır. Etki-cevap süresi; malzemenin ne kadar sürede gazı algılayıp, iletkenliğinde keskin pik yapmasıdır. HCl ile yapılan gaz sensor ölçümlerinde hem bağıl iletkenlik değerlerinin çok yüksek olduğu (%1200) hem de etki-cevap süresinin çok kısa olduğu görülmüştür. Bunun sebeplerinden birinin polimerin FeCl_3 katalizörlüğünde sentezlenmesi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca H^+ iyonunun iletken polimerdeki anyon hareketliliğini artırdığı ve cevap süresini kısalttığı sonucuna ulaşıldı [115].



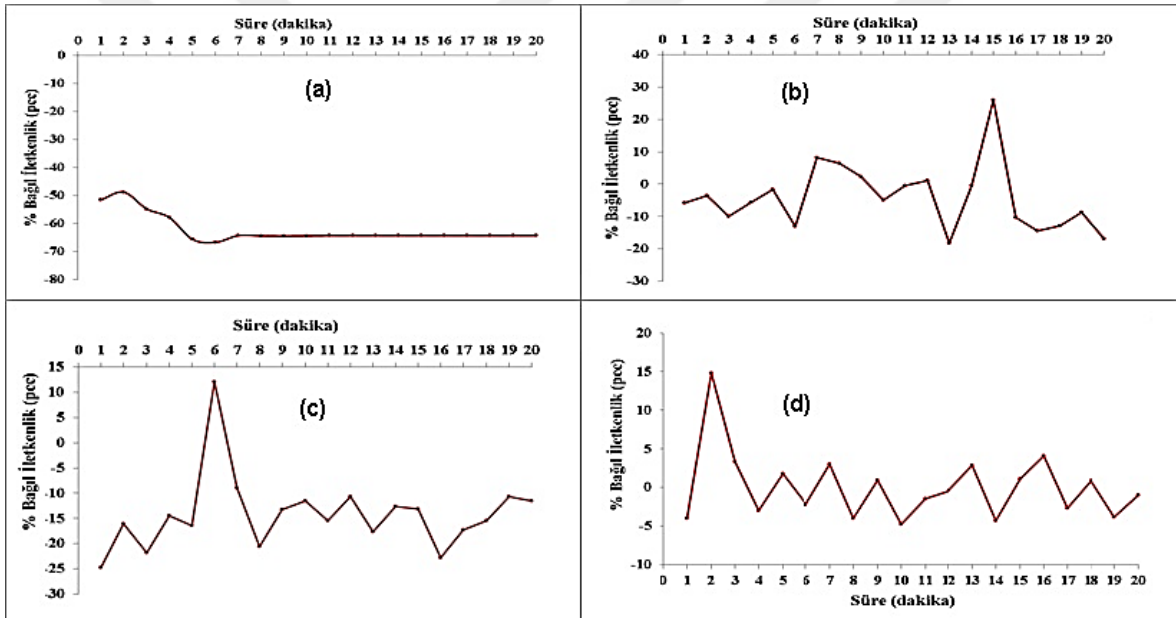
Şekil 4.9. Asetonitril buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri

Hem kompozit hemde PPy'nin bağıl iletkenlik-süre grafiği incelendiğinde (a) hem en yüksek bağıl iletkenlik değeri hem de en keskin pikler PPy'ye aittir. Bunun sebebi en çok anyonik hareketlilik olabilecek polimer PPy'dir. Diğer yandan da yüksek gözenekliliği sayesinde en iyi ikinci sensor özelliği gösteren de PS/PI/PPy(%36/%36/%28) kompozitidir (c).



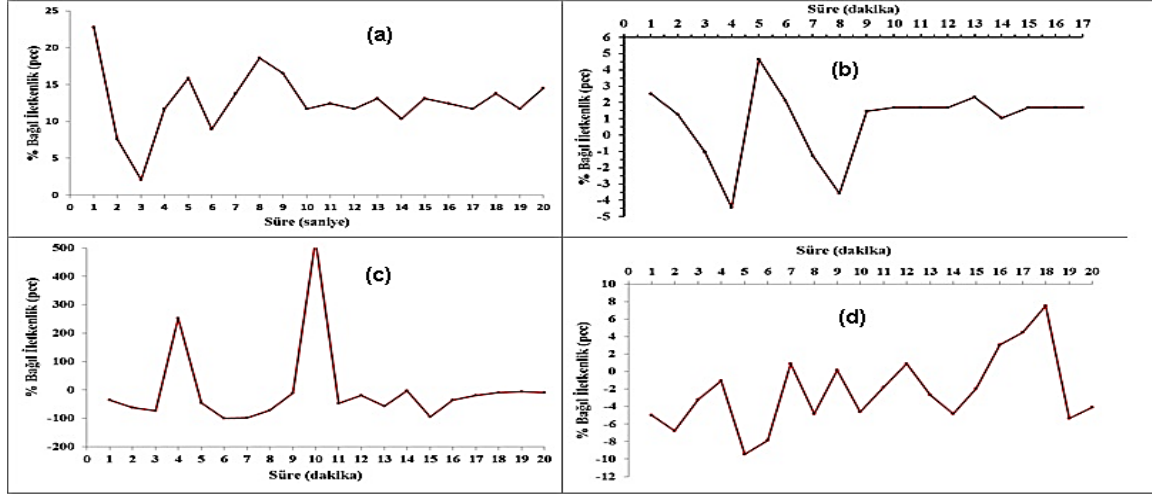
Şekil 4.10. Amonyak buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri

Sonuç olarak sentezlenen PPy filminin iletkenliğinin NH_3 buharı ile değiştiği, bu yüzden de iyi sensör özellik gösterdiği bulunmuştur. İletkenlikteki bu değişimin sebebi ise NH_4^+ iyonunun film yüzeyinde pozitif yüklü elektrik bariyeri oluşturması şeklinde açıklanmıştır. Polimerlerin iletkenliğindeki değişiklikler, polimerik omurgadan gelen yüklerin tüketimine atfedilir. Algılama mekanizması, telafi etkisiyle açıklanmaktadır. İletken tuzu NH_3 gazına maruz kaldığında, katkı maddesi kısmen azalır, bu da elektriksel iletkenliğin azalmasına yol açar. İletken polimerlerin gaz algılama özelliklerine ilişkin kapsamlı çalışmalar, bu polimerler amonyak gibi elektron veren gazlara maruz kaldıklarında, gazlar emilirse, polimerlerin dirençte bir artış sergilediğini, gazlarla iletkenlikte bir artış gözlemlendiğini göstermektedir [116].



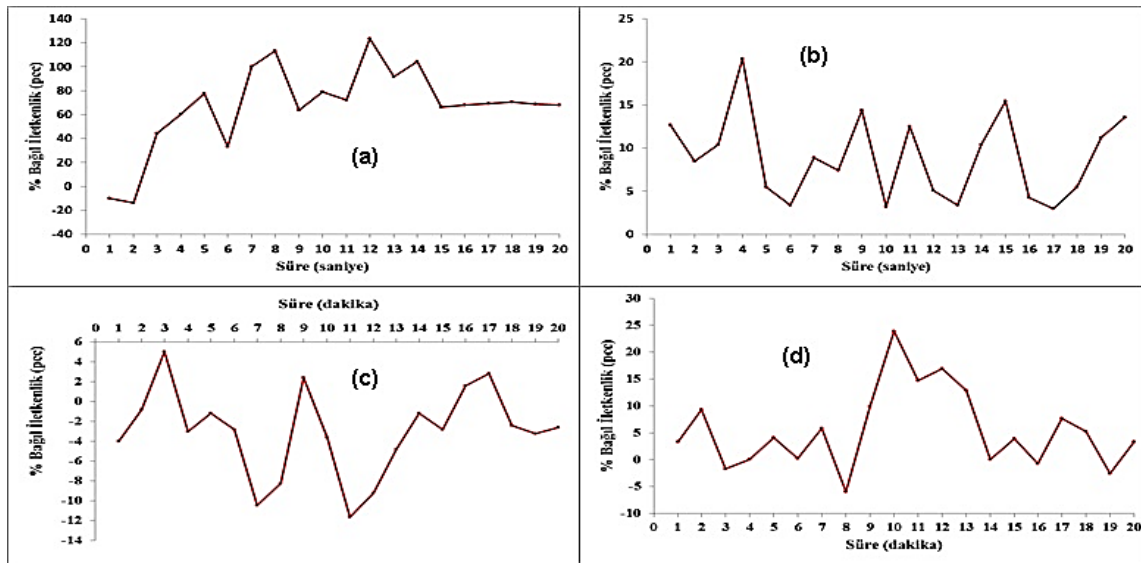
Şekil 4.11. Aseton buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri

Aseton da çok fazla anyonik etki üzerinden polimerdeki iletkenliği değiştirebilecek bir çözücü değildir. Polimerler gözenekli malzemelerdir ve çözücüler bu gözeneklerden içeri nüfuz eder. Bunun sonucunda da iletkenlik değişir [117]. Şekil 26'yı incelediğimizde iki kriter için de en iyi özelliği PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin (c) gösterdiğini söyleyebiliriz. Bunun sebebi de gözenekliliğinin oldukça yüksek olmasıdır ve yapılan analizler sonucu doğrulanmaktadır.



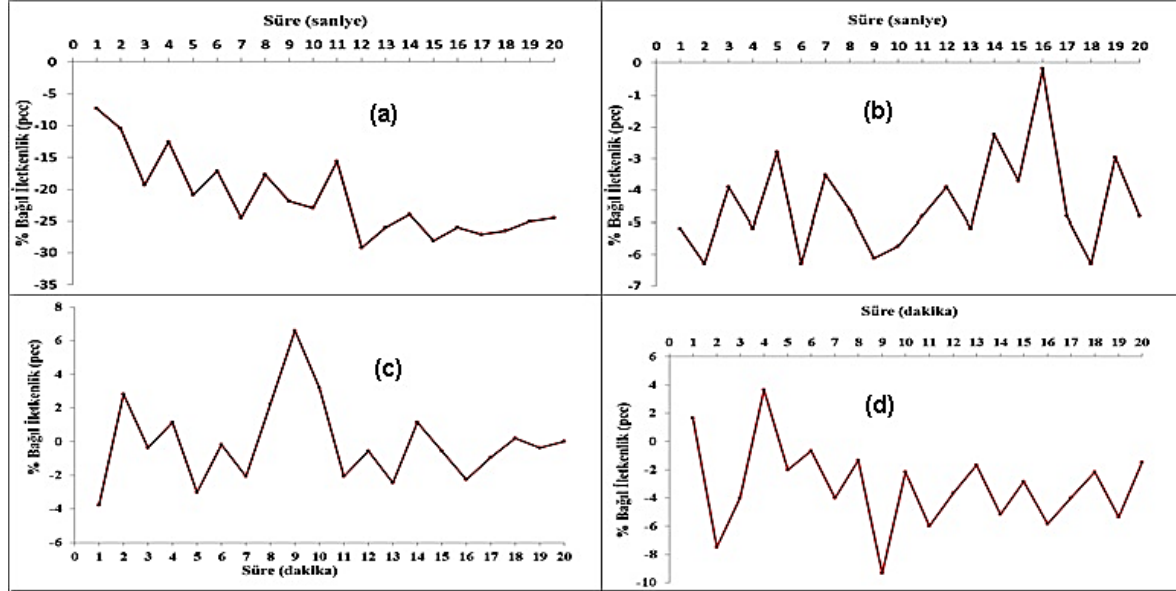
Şekil 4.12. Etanol buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri

Polimerlerin iletkenliğindeki değişiklikler, anyonlarındaki farklılıklara bağlanabilir. Dopant anyonlar farklı boyutlara sahiptir ve etanol buharları polimerik matrikste farklı olarak yayılabilir. Etanol buharının varlığı: (i) polimer zincirleri üzerindeki yük taşıyıcıların sayısını değiştirerek polimeri oksitleyebilir veya azaltabilir; (ii) polimer zinciri üzerindeki mobil yük taşıyıcıları ile etkileşime girer ve hareketliliklerini etkiler; (iii) polimer zincirleri arasındaki yük taşıyıcıların doping işlemi için potansiyel engeli modifiye etmek; veya (iv) dopant molekülleri ile etkileşime girer [118].



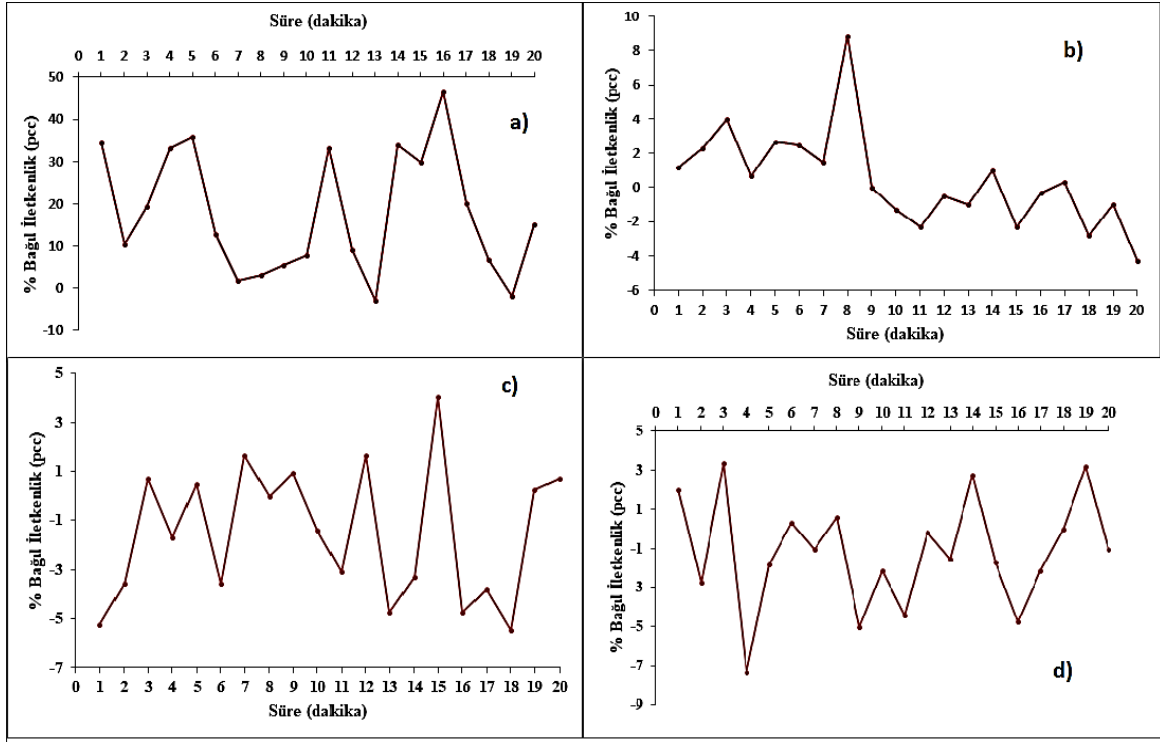
Şekil 4.13. 2-Propanol buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri

Propanol varlığında gaz sensor ölçümlerini incelersek, bağıl iletkenlikte çok büyük değerler okunmasa da etki-cevap süresi en iyi olan yine PS/PI/PPy(%36/%36/%28) kompozitidir (c). Bunun sebebi de yine gözenekli yapısı ve iyi çözücü-yüzey etkileşimi sonucu iletkenlik değişimidir.



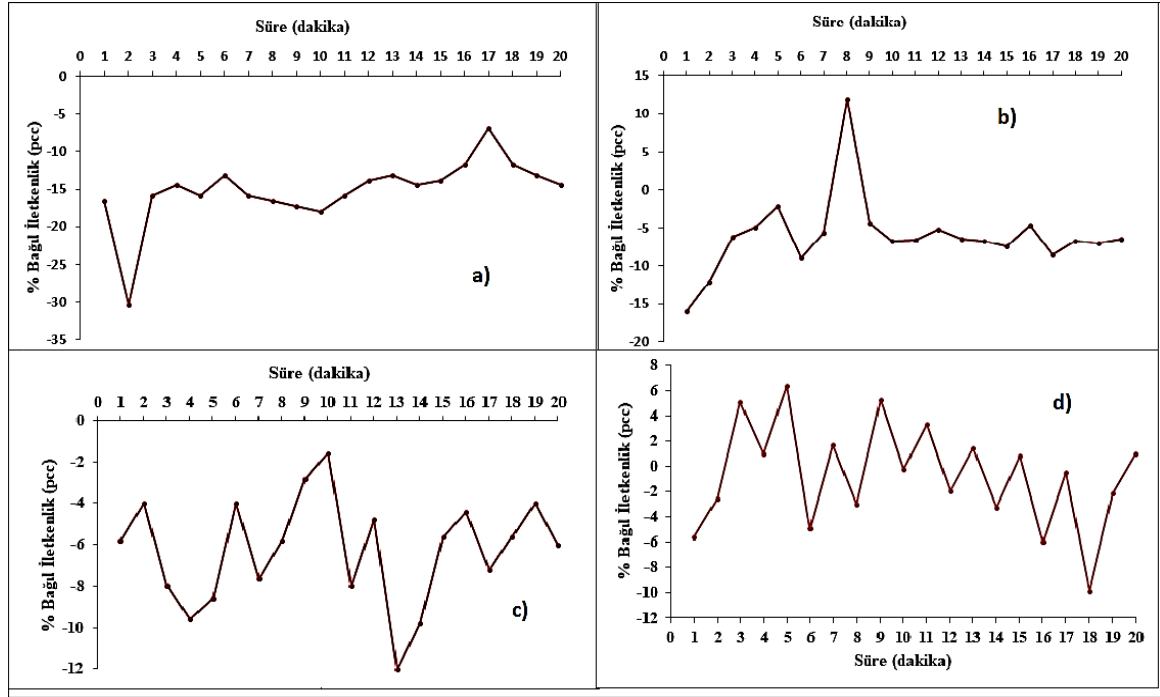
Şekil 4.14. Karbontetraklorür buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri

Peletlerin karbontetraklorür buharına karşı tepkileri incelendiğinde ise, yine PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin en iyi gaz sensör özelliği gösterdiğini görmekteyiz. Karbontetraklorürün genel olarak tüm polimerlerin iletkenliklerini azalttığını tablodan görmekteyiz. Bunun sebebi ise Cl^- anyonlarının peletlerin üzerinde bariyer oluşturup iyon indüklenmesini azaltmasıdır[119]. Karbontetraklorür moleküllerindeki Cl^- anyonu, N^+-H^+ tarafından oluşturulan iletkenlik alanlarındaki dopant anyonu ile etkileşime girer. En iyi gaz sensör özelliğini yine yüksek gözeneklilik oranı sayesinde PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompoziti göstermiştir.



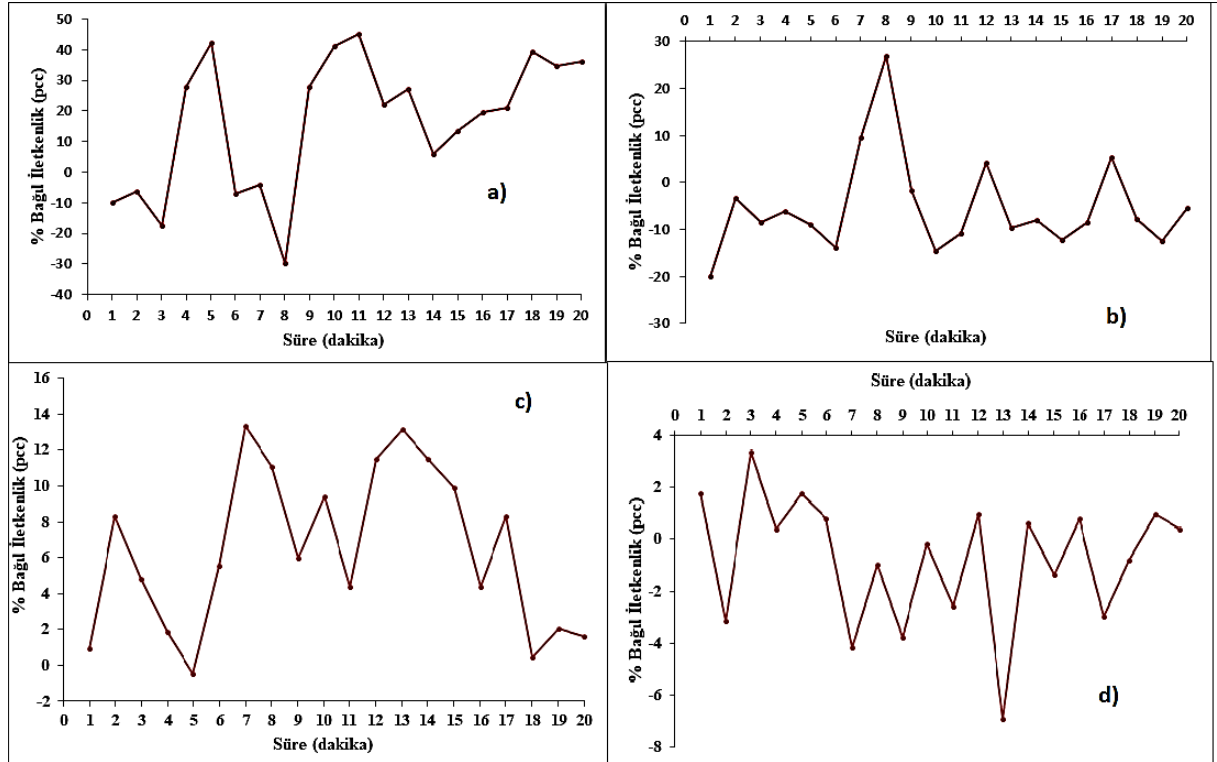
Şekil 4.15. Diklorometan buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri

Şekil 30'da diklorometan buharında PPy ve kompozitlerin gaz sensör özellikleri görülmektedir. En yüksek bağıl iletkenlik değerine PPy ulaşmaktadır fakat PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin süre-cevap değeri daha iyidir. Sonuç olarak PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompoziti daha hassas gaz sensör özelliği göstermektedir. Bu da SEM görüntüleri doğrultusunda tahmin edilebilir. Ayrıca yapılan kütle aktarım hesaplamaları sonucunda diklorometanın iyi gaz sensör özellik göstermesi beklenmekteydi.



Şekil 4.16. Etil asetat buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri

Şekil 4.16.'da ise etil asetat buharında PPy ve kompozitlerin gaz sensör özellikleri görülmektedir. PS/PI/PPy (%44/%44/%12) hariç bütün polimerler hem tersinirlik hem de yüksek bağıl iletkenlik açısından iyi gaz sensör özelliği göstermektedir. Fakat bu iki kritere göre incelediğimizde en iyi sensör özelliğini PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin gösterdiğini görmekteyiz.



Şekil 4.17. Heksan buharında (a) PPy'nin, (b) PS/PI/PPy (%44/%44/%12) kompozitin, (c) PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin ve (d) PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin bağıl iletkenliklerinin süre ile değişimleri

Şekil 4.17'de ise heksan buharında PPy ve kompozitlerin gaz sensör özellikleri görülmektedir. PPy yüksek bağıl iletkenlik değerlerine ulaşmış fakat tersinirlik açısından en iyi gaz sensör özelliğini PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozit göstermiştir. Bu iki kriter göz önünde bulundurulduğunda en iyi gaz sensör özelliğini PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin gösterdiği sonucuna ulaşıldı.

4.10. Kütle Transferi Hesaplamaları

Gözenekli katılarda kütle hesabı yapılırken moleküler difüzyonun yanı sıra Knudsen difüzyonu ve yüzey difüzyonu dikkate alınmalıdır. Moleküllerin ortalama serbest yol uzunluğu gözeneklerin çapından daha küçük ise, moleküller gözenek duvarlarının varlığını hissetmeden moleküler difüzyon ile, azalan derişim yönünde katı içinde hareket edeceklerdir. Ancak ortalama serbest yol gözeneklerin çapından daha büyük ise, moleküller birbirleriyle çarpışmadan önce duvar ile çarpışma olasılığına sahiptirler. Böylece hem gözenek duvarına, hem de birbirleri ile çarpışmaları sonucu ilerleyen moleküllerin bu hareketine Knudsen difüzyonu denir. Bunlara ek olarak gözenek yüzeyinde bir noktaya

tutunan bir molekül, yüzeyi tekrar terk etmeden yüzey üzerinde azalan derişim yönünde kayabilir. Buna da yüzey difüzyonu denir Bu iki difüzyon tipini hesaplarken gözeneklilik ve bükümlülük faktörleri önemlidir. Bükümlülük faktörü; gözeneklerin düz silindirik bir yapıya değil de bükümlü bir yapıya sahip olduğu gerçeğinden gelir. Bir nevi düzeltme faktörüdür. Literatürde SEM [120] ve XRD [118] ile hesaplamaları mevcuttur. Bu hesaplamalarda amaç XRD ile geri saçılma açısından bükümlülük faktörüne ve gözenekliliğe geçip, devamında hem yüzeye tutunan hem de katı içine azalan derişim yönünde nüfuz eden çözücü miktarını analitik olarak hesaplamaktır.

Öncelikle Eşitlik 4.1 [119] kullanılarak her bir kimyasal çözücü için D_{AB} (difüzyon katsayısı) hesaplandı daha sonra PPy ve kompozitler için porozite(gözeneklilik) ve turtosite(bükümlülük) faktörleri hesaplandı. Bu gerekli veriler hesaplandıktan sonra hem PPy hem de kompozitler için kütle aktarım miktarları m^3 cinsinden hesaplandı ve gaz sensör grafiklerinin doğruluğunu nicel olarak kanıtladı.

$$D_{AB} = \frac{1,8583 \times 10^{-27} T^{\frac{3}{2}} (\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B})^{1/2}}{P_T \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (4.1)$$

A= Çözücü

B= Hava

D_{AB} [=] $m^2 s^{-1}$

T (ortamın sıcaklığı) [=] K

P_T (ortamın basıncı) [=] atm

Ω_{AB} = sıcaklığa bağlı, boyutsuz, çarpışma integrali

σ_{AB} (A ve B'nin çarpışma çapı) [=] m

$$N_A = \frac{P_T D_{AB} (P_{A1} - P_{A2})}{R T \Delta z (P_B)_{LM}} \quad (4.2)$$

N_A = kütle akısı (kmol)

T (ortamın sıcaklığı) [=] K

P_T (ortamın basıncı) [=] atm

Δz = çözücü yüzeyi ile pelet arasındaki uzaklık(cm)

P_B = Havanın buhar basıncı

P_A = Çözücünün buhar basıncı

Eşitlikteki P_{A2} 0'dır. Çünkü çözücü başlangıçta henüz buhar fazına geçmemiştir.

Yukarıdaki 2 ve 3 nolu eşitliklere ait boyutu ve tanımı verilen her bir terim hesaplanabilir ve/veya kitap/literatürden ulaşılabilir niteliktedir.

Belirlenen süreler içinde buhar fazına geçen çözücü miktarı (ppm olarak) yukarıda verilen Eşitlik 4.2'den [121] bulunduktan sonra, PPy ve üçlü kompozitlerin XRD analizlerinden bükümlülük faktörü belirlenecektir. Sensör ölçümleri için pelet haline getirilen örneklerdeki gözenekli (poröz) yapı oldukça önem arz etmektedir. Bu nedenle cıva porozimetresi ile gözeneklilik analizi yapıp, daha sonra bu verilerle kütle akısı hesabı için gerekli özellikler (bükümlülük ve gözeneklilik) hesaplanmıştır.

Gözenek yüzeyinde bir noktaya tutunan bir molekül, yüzeyi tekrar terk etmeden yüzey üzerinde azalan derişim yönünde kayabilir. Buna “yüzey difüzyonu” denir Bu difüzyon tipini hesaplarken gözeneklilik ve bükümlülük faktörleri önemlidir. Bükümlülük faktörü; gözeneklerin düz silindirik bir yapıya değil de bükümlü bir yapıya sahip olduğu gerçeğinden kaynaklanmaktadır. XRD analizlerinden yararlanarak yapılacak olan hesaplamalardaki amacımız da, geri saçılma açısından bükümlülük faktörüne geçilip, devamında hem yüzeye tutunan hem de katı içine azalan derişim yönünde nüfuz eden çözücü miktarını analitik olarak hesaplamaktır [121]. 13 mm çapında hazırlanan bir polimer/kompozit pelet yüzeyine adsorplanan çözücü miktarını gravimetrik olarak bulmak mümkün olmadığı için sensör çalışmalarımızda literatürde yer alan araştırmalardan farklı olarak, kafes içinde buharlaşan çözücü miktarını (ppm) bulduktan sonra, pellet yüzeyinde adsorplanan çözücü miktarı da analitik olarak hesaplanabilecektir.

Çizelge 4.6. Gaz sensör ölçümlerinde kullanılan çözücülerin buhar basıncı, moleküler kütlesi, Ω_{AB} ve D_{AB} değerleri

ÇÖZÜCÜLER	BUHAR BASINCI (atm) (20°C'de)	MOLEKÜLER KÜTLE	Ω_{AB}	$D_{AB} \times 10^5$
AMONYAK	8.460	17	1,233	2,14
ASETON	0,242	58	1,2	1,03
KARBON TETRAKLORÜR	0.117	154	1,11	0,765
HİDROKLORİK ASİT	0.022	36,5	1,12	1,66
DİKLORO METAN	0.447	85	1,122	0,977
ASETONİTRİL	0.096	41	1,22	1,035
2-PROPANOL	0.042	60	1,24	1,01
HEKSAN	0.006	86	1,21	1,05
ETANOL	0.012	46	1,25	1,55
ETİL ASETAT	0.062	88	1,20	0,92

Aseton için difüzyon kütle akısı ve hava içinde derişim hesabı

$$N_A = \frac{P_T x D_{AB} x (P_{A1} - P_{A2})}{R x T x \Delta z x (P_B)_{LM}} \quad (P_B)_{LM} = \frac{(P_{B1} - P_{B2})}{\ln(P_{B1}/P_{B2})}$$

N_A = kütle akısı (kmol)

T (ortamın sıcaklığı) [=] K

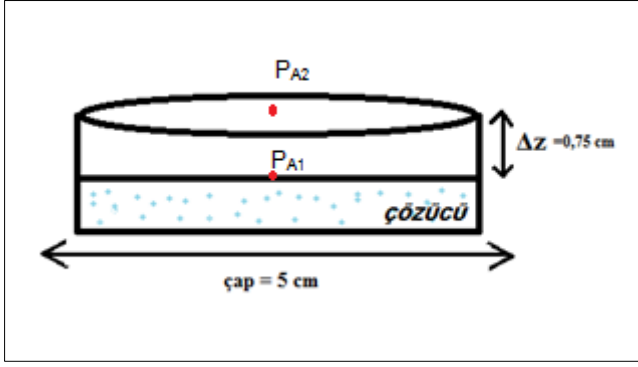
P_T (ortamın basıncı) [=] atm

Δz = çözücü yüzeyi ile pelet arasındaki uzaklık (cm)

P_B = Havanın buhar basıncı

P_A = Çözücünün buhar basıncı

Eşitlikteki P_{A2} 0'dır çünkü; çözücü başlangıçta henüz buhar fazına geçmemiştir.



NA hesabı;

$$P_{A1}=0,242 \text{ atm}$$

$$P_{A1}=0 \text{ atm}$$

$$P_{B1}=1 \text{ atm}$$

$$P_{B1}=1-0,242=0,758 \text{ atm}$$

$$(P_B)_{LM} = \frac{(1-0,758)}{\ln(1/0,758)}=0,87$$

$$N_A = \frac{0,97 \times (1,03 \times 10^{-5}) \times (0,242)}{(0,082) \times (293) \times (0,0075) \times (0,87)}$$

$$N_A = 1,559 \times 10^{-5} \text{ kmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Aynı zamanda NA için zamana bağlı eşitlik ise;

m=kmol cinsinden buharlaşan çözücü miktarı

$$N_A = \frac{m}{\frac{\pi}{4} D^2 x t}$$

D=çap (m cinsinden)

t= süre (saniye cinsinden)

$$1,59 \times 10^{-5} = \frac{m}{\frac{\pi}{4} \times (0,05)^2 \times t}$$

1. dakika için t=60 s olur ve kmol cinsinden buharlaşan madde miktarı şu şekilde hesaplanır;

$$1,559 \times 10^{-5} = \frac{m}{\frac{\pi}{4} \times (0,05)^2 \times 60}$$

$$m = 0,0018 \text{ mol} = 0,106 \text{ g (aseton için)}$$

Asetonitril için örnek bir hesaplama tablosu çizelge 4.5'te verilmiştir. Diğer çözücüler için yapılan hesaplamalar ektedir. Burada zamana bağlı olarak oda sıcaklığında (25 °C) kaç g ve mL buharlaştığı görülmektedir. Bu hesaplama hem çözücü-yüzey etkileşiminin ne kadar

yüksek olduğunu öngörebilmemizi sağlar hem de ileriye yönelik bir analitik gaz sensor geliştirme çalışmasına ışık tutabilir. Çizelgeden 20 dk sonunda 0,7 mL asetonitrilin buharlaşıp yüzeye etki ettiği görülmektedir.

Çizelge 4.7 Asetonitril için ölçüm süresince miktar değişimi

SÜRE (DAKİKA)	BUHARLAŞAN ASETONİTRİL MİKTARI (g)	BUHARLAŞAN ÇÖZÜCÜ HACMİ (mL)
1	0,027	0,035
2	0,054	0,07
3	0,081	0,105
4	0,108	0,14
5	0,135	0,175
6	0,162	0,21
7	0,189	0,245
8	0,216	0,28
9	0,243	0,315
10	0,27	0,35
11	0,297	0,385
12	0,324	0,42
13	0,351	0,455
14	0,378	0,49
15	0,405	0,525
16	0,432	0,56
17	0,459	0,595
18	0,486	0,63
19	0,513	0,665
20	0,54	0,7

4.11. PPy ve Üçlü Kompozitlerin Cıva Porozimetresi Sonuçları

Çizelge 4.8. PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerin cıva porozimetresi sonuçları

Numune	% Gözeneklilik	Porozite
PPy	27,77	0,28
PS/PI/PPy (%44/%44/%12)	87,94	0,88
PS/PI/PPy (%36/%36/%28)	86,16	0,86
PS/PI/PPy (%31/%31/%38)	72,36	0,72

Porozite hesaplamaları cıva porozimetresi cihazının temel prensibinden yararlanılarak “ODTÜ MERLAB” tarafından yapıp net gözeneklilik şeklinde alınmıştır.

Bükümlülük hesaplamaları

Çizelge 4.9. PPy için bükümlülük hesabı

Kırınım Açısı, 2θ (Derece)	Kırınım Şiddeti	Bükümlülük
0	560	-
10	571,667	1,02
20	588,333	1,05
30	501,667	0,89
40	563,333	1,00
50	560	1,00

Ortalama bükümlülük= 0,99

Bükümlülük polimerik malzemelerde kütle akısı hesaplamak için gerekli en önemli kriterlerdendir. Literatürde bükümlülük yani turtosite, XRD Kırınım Şiddeti ile hesaplanmaktadır. Turtosite formülü:

$$\tau = \frac{\theta_o}{\theta_i}$$

Daha sonra 5 tane bu formülle hesaplanan bükümlülük değerinin (Çizelge 4.13'te gösterilmektedir) aritmetik ortalamaları alınır ve kütle akısı hesaplamalarında bu değer kullanılır.

Çizelge 4.10. PS/PI/PPy (%44/%44/%12) üçlü kompozit için bükümlülük hesabı

Kırınım Açısı, 2θ (Derece)	Kırınım Şiddeti	Bükümlülük
0	3125	-
10	3561	1,14
20	3503	1,05
30	3433	1,12
40	3385	1,08
50	3616	1,16

Ortalama bükümlülük= 1,09

Çizelge 4.11. PS/PI/PPy (%36/%36/%28) üçlü kompozit için bükümlülük hesabı

Kırınım Açısı, 2θ (Derece)	Kırınım Şiddeti	Bükümlülük
0	1108,33	-
10	1178,33	1,06
20	1231,67	1,06
30	1120	1,11
40	1181,67	1,06
50	1108,33	1,00

Ortalama bükümlülük= 1,06

Çizelge 4.12. PS/PI/PPy (%31/%31/%38) üçlü kompozit için bükümlülük hesabı

Kırınım Açısı, 2θ (Derece)	Kırınım Şiddeti	Bükümlülük
0	2310	-
10	2460	1,06
20	2395	1,04
30	2323,33	1,00
40	2296,67	0,99
50	2310	1,00

Ortalama bükümlülük= 1,02

Polimer ve üçlü kompozitler için kütle akısı hesabı gözenekli katılar için aşağıdaki formül kullanılmaktadır:

$$N_A = -D_{K,i} \frac{dC_i}{dy} \equiv -\frac{D_{K,i}}{\hat{R}T} \frac{dp_i}{dy}$$

NA = kütle akısı (kmol)

T (ortamın sıcaklığı) [=] K

d_{pi}= ortalama bükümlülük faktörü (birimsiz)d_y= porozite (birimsiz)D_{k,i}= difüzyon katsayısı [=] m² s⁻¹

R =ideal gaz sabiti

Çözücü ile difüzyon katsayısını hesaplanan polimerin kütle akısı bu formülle hesaplanmaktadır.

Veriler doğrultusunda 20 s sonunda kütle aktarımı; N_A değerleri tabloda verilmiştir:

Çizelge 4.13. Çözücülere ait 20 s sonunda kütle aktarımı değerleri

	PPy (g)	PS/PI/PPy (%44/%44/%12) (g)	PS/PI/PPy (%36/%36/%28) (g)	PS/PI/PPy (%31/%31/%38) (g)
AMONYAK	3,80	5,20	5,40	5,50
ASETON	0,60	1,10	1,20	1,40
KARBON TETRAKLORÜR	0,42	0,90	0,91	0,96
HİDROKLORİK ASİT	0,02	0,10	0,12	0,14
DİKLORO METAN	2,20	4,10	4,70	5,00
ASETONİTRİL	0,11	0,32	0,34	0,38
ETANOL	0,18	0,38	0,40	0,44
DİKLOROMETA N	0,14	0,16	0,17	0,19
ETİL ASETAT	0,82	0,88	0,92	0,96
HEKSAN	0,61	0,65	0,69	0,72

Sonuç olarak artan kütle miktarları hem gaz sensör grafiklerini doğrulamaktadır hem de kompozit malzemelerin daha iyi sensör özelliği gösterdiğini belirtmektedir. Ayrıca bu veriler ışığında sensör geliştirmedeki en önemli sorunlardan olan analitik sensör geliştirme çabalarında öncü olabilecek hesaplamalardır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada, PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitleri kimyasal polimerleşme yöntemi ile FeCl_3 kullanılarak sentezlendi. PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerinde $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseletgen}}$ oranı 1/3 alınarak, üç farklı yüzdede PPy içeren özgün üçlü kompozitler toz ve pelet halinde hazırlandı.
2. Dört nokta tekniğiyle oda sıcaklığında yapılan iletkenlik ölçümleri sonucunda; PPy için iletkenlik değeri $1,40 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ iken, sentezlenen üçlü kompozitler için iletkenlik değerleri sırasıyla $4,34 \times 10^{-5}$ – $4,98 \times 10^{-5}$ – $6,29 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bulundu. Bu sonuçlar göz önüne alındığında üçlü kompozitlerdeki PPy miktarının (% , m/m) artışıyla iletkenliğin arttığı ve iletken polimerler için önerilen iletkenlik aralığı içerisinde olduğu tespit edildi.
3. Sentezlenen PPy ve üçlü kompozitlerin 10°C 'dan 50°C 'a kadar 10°C 'ar derece artacak şekilde ve daha sonra tekrar 50°C 'dan 10°C 'a düşecek şekilde ayarlanabilen cihaz ile sıcaklığa bağlı iletkenlikleri ölçüldü. 10 – 50°C sıcaklık aralığındaki döngülerinden iletkenliğin sıcaklık artışı ile arttığı ve sıcaklığın azalması ile azaldığı görüldü.
4. Gouy terazisi ölçümlerinden, PPy ve üçlü kompozitlerin pozitif manyetik duyarlılık değerlerine sahip oldukları, paramanyetik özellik gösterdikleri ve iletkenlik mekanizmalarının polaronlar üzerinden yürüdüğü tespit edildi.
5. FTIR analizi sonucunda; polimerleşmeyi, kompozit ve magnetit nanoparçacıklarının oluşumunu destekleyen bandlar görüldü.
6. PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitlerin ısıl bozunma sıcaklıkları TGA analizi yapılarak incelendi. Analiz sonuçları PPy ve üçlü kompozitlerin yeterli ısıl kararlılığa sahip olduğunu gösterdi. Kompozitlerdeki PPy yüzdesi arttıkça başlangıç bozunma sıcaklıklarının (T_b) azaldığı tespit edildi.
7. PPy'nin XRD desenleri incelendiğinde; $2\theta=20^\circ$ 'de başlayıp $2\theta=18^\circ$ 'de biten hafif keskin bir pik, üçlü kompozitlerin XRD desenleri incelendiğinde ise hepsinde $2\theta=12^\circ$ 'de başlayan yayvan pik gözlemlendi. Sonuç olarak; PPy ve PS/PI/PPy üçlü kompozitleri amorf bir yapı gösterdi. Bu sonuç ise PPy için literatür ile uyumlu olduğu anlaşıldı.
8. SEM görüntüleri incelendiğinde, PPy'nin tek başına partikül boyutlarının çok düzenli olmadığı yine de “mükemmel küre” formuna yaklaştığı görüldü. Kompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde ise PPy miktarı arttıkça mükemmel küreye de o kadar yaklaşılmıştır. Bu da kompozit elemanlarının çok iyi etkileşime girdiğini ve kompozit

sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuçlar gaz sensör çalışmaları ile de uyumludur.

9. Gaz sensör ölçümleri kapalı ve madde akışına karşı izole edilmiş, sıcaklık kontrollü bir sistemde gerçekleşti. Elde edilen sonuçlar iletkenlik ve bağıl iletkenlik olarak sreye karşı grafiğe alındı. Bağıl iletkenlik grafikleri kullanılarak gaz sensör özellikleri yorumlandı ve en iyi gaz sensör özelliğini HCl'nin gösterdiği bulundu. Bunun sebebi HCl'nin hem çok hızlı cevap vermesi hem de hassasiyetinin (%bağıl iletkenlik) ok yüksek olmasıdır.
10. Hem PPy'nin hem de kompozitlerin cıva porozimetresinde gözenekliliği incelendi. Bu analiz sonucunda PPy'nin tek başına kompozitlere göre daha az gözenekli olduğu ancak kompozitlerdeki PPy miktarı arttıa daha gözenekli bir yapı elde edildiği bulundu. Bu sonuç ile gaz sensör ölçümleri uyurştu.
11. Sentezlenen PPy ve işlenme özelliği iyileştirilen PS/PI/PPy zgn l kompozitlerinin, sahip oldukları iletkenlik, ısı ve mekanik özelliklerinden dolayı iletkenliğin ve yüksek sıcaklığın gerekli olduğu antistatik malzemeler ve korozyon önleyici kaplamalar gibi birçok alanlarda kullanılabileceğini öneriyoruz. Ayrıca 10 çözücüye karşı elde ettiğimiz gaz sensör grafiklerinden yola çıkarak elde edilen PPy ve üçlü kompozitlerin iyi gaz sensörü olduğunu, geliştirilip potansiyel endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceğini söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

1. Bai, H. And Shi, G. (2007). Gas sensors based on conducting polymers. *Sensors*, 7(3), 267-307.
2. Jian, Y., Hu, W., Zhao, Z., Cheng, P., Haick, H., Yao, M., Wu, W. (2020). Gas sensors based on chemi-resistive hybrid functional nanomaterials. *Nano-Micro Letters*, 12(1), 1-43.
3. Jang, C., Park, J. K., Yun, G. H., Choi, H. H., Lee, H. J., Yook, J. G. (2020). Radio-frequency/microwave gas sensors using conducting polymer. *Materials*, 13(12), 28-59.
4. Shekhirev, M., Lipatov, A., Torres, A., Vorobeve, N. S., Harkleroad, A., Lashkov, A., Sinitskii, A. (2020). Highly selective gas sensors based on graphene nanoribbons grown by chemical vapor deposition. *ACS Applied Materials Interfaces*, 12(6), 7392-7402.
5. Reddeppa, M., Park, B. G., Murali, G., Choi, S. H., Chinh, N. D., Kim, D, Kim, M. D. (2020). NO_x gas sensors based on layer-transferred n-MoS₂/p-GaN heterojunction at room temperature: Study of UV light illuminations and humidity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 308, 127-140.
6. Ly, A., Luo, Y., Cavaillès, G., Olivier, M. G., Debligny, M., Lahem, D. (2020). Ammonia Sensor Based on Vapor Phase Polymerized Polypyrrole. *Chemosensors*, 8(2), 38-55.
7. Yi, N., Cheng, Z., Li, H., Yang, L., Zhu, J., Zheng, X., Cheng, H. (2020). Stretchable, ultrasensitive, and low-temperature NO₂ sensors based on MoS₂/rGO nanocomposites. *Materials Today Physics*, 15, 100-115.
8. Andrysiewicz, W., Krzeminski, J., Skarzynski, K., Marszalek, K., Sloma, M., Rydosz, A. (2020). Flexible Gas Sensor Printed on a Polymer Substrate for Sub-ppm Acetone Detection. *Electronic Materials Letters*, 16(2), 146-155.
9. Husain, A., Ahmad, S., Mohammad, F. (2020). Electrical conductivity and alcohol sensing studies on polythiophene/tin oxide nanocomposites. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 18(2), 260-277.
10. Mirsky, V. M. (2020). Electrochemical sensors between the academic world and harsh reality: a few thoughts on the past, present, and future. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22, 1-3.
11. Zhang, D., Yang, Z., Yu, S., Mi, Q., Pan, Q. (2020). Diversiform metal oxide-based hybrid nanostructures for gas sensing with versatile prospects. *Coordination Chemistry Reviews*, 41(3), 213-272.
12. Zhang, Y., Zhang, J., Jiang, Y., Duan, Z., Liu, B., Zhao, Q., Tai, H. (2020). Ultrasensitive flexible NH₃ gas sensor based on polyaniline/SrGe₄O₉ nanocomposite with ppt-level detection ability at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 12(8), 293-316.

13. Qiu, L., Zhang, S., Huang, J., Wang, C., Zhao, R., Qu, F., Yang, M. (2020). Highly selective and sensitive xylene sensors based on Nb-doped NiO nanosheets. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 30(8), 127-161.
14. Wang, L., Wang, L., Yang, G., Xie, Q., Zhong, S., Su, X., Zhang, B. (2020). Improvement of Sensing Properties for Copper Phthalocyanine Sensors Based on Polymer Nanofibers Scaffolds. *Langmuir*, 36(16), 4532-4539.
15. Yoon, H. (2013). Current trends in sensors based on conducting polymer nanomaterials. *Nanomaterials*, 3(3), 524-549.
16. Park, S. J., Park, C. S., Yoon, H. (2017). Chemo-electrical gas sensors based on conducting polymer hybrids. *Polymers*, 9(5), 155-168.
17. Celiesiute, R., Ramanaviciene, A., Gicevicius, M., Ramanavicius, A. (2019). Electrochromic sensors based on conducting polymers, metal oxides, and coordination complexes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 49(3), 195-208.
18. Janata, J., Josowicz, M. (2003). Conducting polymers in electronic chemical sensors. *Nature materials*, 2(1), 19-24.
19. Pirsá, S. (2017). Chemiresistive gas sensors based on conducting polymers. In *Handbook of Research on Nanoelectronic Sensor Modeling and Applications* (150-180). IGI
20. Baibarac, M., Gómez-Romero, P. (2006). Nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes: from fancy materials to functional applications. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 6(2), 289-302.
21. Guadarrama, A., Rodríguez-Méndez, M. L., Sanz, C., Ríos, J. L., De Saja, J. A. (2001). Electronic nose based on conducting polymers for the quality control of the olive oil aroma: Discrimination of quality, variety of olive and geographic origin. *Analytica Chimica Acta*, 432(2), 283-292.
22. Lange, U., Mirsky, V. M. (2011). Chemiresistors based on conducting polymers: A review on measurement techniques. *Analytica Chimica Acta*, 687(2), 105-113.
23. Torad, N. L., Ayad, M. M. (2019). Gas Sensors Based on Conducting Polymers. In *Gas Sensors*. IntechOpen.
24. Fratoddi, I., Venditti, I., Cametti, C., Russo, M. V. (2015). Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, 534-548.
25. Torsi, L., Dodabalapur, A., Sabbatini, L., Zambonin, P. G. (2000). Multi-parameter gas sensors based on organic thin-film-transistors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 67(3), 312-316.
26. Jin, Z., Su, Y., Duan, Y. (2001). Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 72(1), 75-79.

27. Patois, T., Sanchez, J. B., Berger, F., Rauch, J. Y., Fievet, P., Lakard, B. (2012). Ammonia gas sensors based on polypyrrole films: influence of electrodeposition parameters. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171, 431-439.
28. Tebizi-Tighilt, F. Z., Zane, F., Belhaneche-Bensemra, N., Belhousse, S., Sam, S., Gabouze, N. E. (2013). Electrochemical gas sensors based on polypyrrole-porous silicon. *Applied surface science*, 269, 180-183.
29. Potje-Kamloth, K. (2002). Chemical gas sensors based on organic semiconductor polypyrrole. *Critical Reviews In Analytical Chemistry*, 32(2), 121-140.
30. Kwon, O. S., Hong, J. Y., Park, S. J., Jang, Y., Jang, J. (2010). Resistive gas sensors based on precisely size-controlled polypyrrole nanoparticles: Effects of particle size and deposition method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(44), 18874-18879.
31. Li, Y., Ban, H., Yang, M. (2016). Highly sensitive NH₃ gas sensors based on novel polypyrrole-coated SnO₂ nanosheet nanocomposites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 224, 449-457.
32. Suri, K., Annapoorni, S., Sarkar, A. K., Tandon, R. P. (2002). Gas and humidity sensors based on iron oxide-polypyrrole nanocomposites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81(2-3), 277-282.
33. Lin, C. W., Hwang, B. J., Lee, C. R. (1998). Methanol sensors based on the conductive polymer composites from polypyrrole and poly (vinyl alcohol). *Materials chemistry and physics*, 55(2), 139-144.
34. Jin, Z., Su, Y., Duan, Y. (2001). Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 72(1), 75-79.
35. Zhang, T., He, Y., Wang, R., Geng, W., Wang, L., Niu, L., Li, X. (2008). Analysis of dc and ac properties of humidity sensor based on polypyrrole materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131(2), 687-691.
36. Liu, B., Liu, X., Yuan, Z., Jiang, Y., Su, Y., Ma, J., Tai, H. (2019). A flexible NO₂ gas sensor based on polypyrrole/nitrogen-doped multiwall carbon nanotube operating at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 295, 86-92.
37. Do, J. S., Wang, S. H. (2013). On the sensitivity of conductimetric acetone gas sensor based on polypyrrole and polyaniline conducting polymers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185, 39-46.
38. Navale, S. T., Mane, A. T., Chougule, M. A., Sakhare, R. D., Nalage, S. R., Patil, V. B. (2014). Highly selective and sensitive room temperature NO₂ gas sensor based on polypyrrole thin films. *Synthetic Metals*, 189, 94-99.
39. Su, P. G., Huang, L. N. (2007). Humidity sensors based on TiO₂ nanoparticles/polypyrrole composite thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123(1), 501-507.

40. Kurian, A. S., Souri, H., Mohan, V. B., Bhattacharyya, D. (2020). Highly Stretchable Strain Sensors Based on Polypyrrole-Silicone Rubber Composites for Human Motions Detection. *Sensors and Actuators A: Physical*, 112131.
41. Riyazi, S., Araghi, M. A. (2020). Performance of interdigitated capacitive-type CO₂ sensor based on polypyrrole/copper phthalocyanine nanocomposite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(4), 3539-3548.
42. Oh, J., Lee, J. S., Jang, J. (2020). Ruthenium Decorated Polypyrrole Nanoparticles for Highly Sensitive Hydrogen Gas Sensors Using Component Ratio and Protonation Control. *Polymers*, 12(6), 1427.
43. Rahal, M., Atassi, Y., Ali, N. N., Alghoraibi, I. (2020). Novel microwave absorbers based on polypyrrole and carbon quantum dots. *Materials Chemistry and Physics*, 255, 123-141.
44. Gribkova, O. L., Kabanova, V. A., Nekrasov, A. A. (2020). Electrodeposition of thin films of polypyrrole-polyelectrolyte complexes and their ammonia-sensing properties. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12, 1-13.
45. Wang, D., Zhou, X., Song, R., Fang, C., Wang, Z., Wang, C., Huang, Y. (2020). Freestanding silver/polypyrrole composite film for multifunctional sensor with biomimetic micropattern for physiological signals monitoring. *Chemical Engineering Journal*, 40(2), 126-140.
46. Tang, X., Raskin, J. P., Kryvutsa, N., Hermans, S., Slobodian, O., Nazarov, A. N., Debliquy, M. (2020). An ammonia sensor composed of polypyrrole synthesized on reduced graphene oxide by electropolymerization. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 30(5), 127-143.
47. Kasisomayajula, S. V., Qi, X., Vetter, C., Croes, K., Pavlacky, D., Gelling, V. J. (2010). A structural and morphological comparative study between chemically synthesized and photopolymerized poly (pyrrole). *Journal of Coatings Technology and Research*, 7(2), 145-158.
48. Amarnath, M., Heiner, A., Gurunathan, K. (2020). Size controlled V₂O₅-WO₃ nano-islands coated polypyrrole matrix: A unique nanocomposite for effective room temperature ammonia detection. *Sensors and Actuators A: Physical*, 31(3), 112-211.
49. Albaris, H., Karuppasamy, G. (2020). Inspection of room temperature hydrogen sensing property of nanostructured polypyrrole/polyaniline hetero-junctions synthesized by one-pot interfacial polymerization. *Materials Chemistry and Physics*, 18, 123-153.
50. Albaris, H., Karuppasamy, G. (2020). Inspection of room temperature hydrogen sensing property of nanostructured polypyrrole/polyaniline hetero-junctions synthesized by one-pot interfacial polymerization. *Materials Chemistry and Physics*, 46, 123-153.
51. Ishihara, N., Seimiya, T., Kuramoto, M., Uoi, M. (1986). Crystalline syndiotactic polystyrene. *Macromolecules*, 19(9), 2464-2465.

52. Zhu, J., Morgan, A. B., Lamelas, F. J., Wilkie, C. A. (2001). Fire properties of polystyrene– clay nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 13(10), 3774-3780.
53. Moore, S., Stein, W. H. (1951). Chromatography of amino acids on sulfonated polystyrene resins. *Journal of Biological Chemistry*, 192(2), 663-681.
54. Bode, H. B., Zeeck, A., Plückhahn, K., Jendrosseck, D. (2000). Physiological and chemical investigations into microbial degradation of synthetic poly (cis-1, 4-isoprene). *Applied and Environmental Microbiology*, 66(9), 3680-3685.
55. Jin, H. J., Chin, I. J., Kim, M. N., Kim, S. H., Yoon, J. S. (2000). Blending of poly (L-lactic acid) with poly (cis-1, 4-isoprene). *European polymer journal*, 36(1), 165-169.
56. Von Schnitzler, J., Eggers, R. (1999). Mass transfer in polymers in a supercritical CO₂-atmosphere. *The Journal of supercritical fluids*, 16(1), 81-92.
57. Astarita, G., Nicolais, L. (1983). Physics and mathematics of heat and mass transfer in polymers. *Pure and Applied Chemistry*, 55(5), 727-736.
58. Pishko, M. V., Revzin, A., Simonian, A. L. (2002). Mass transfer in amperometric biosensors based on nanocomposite thin films of redox polymers and oxidoreductases. *Sensors*, 2(3), 79-90.
59. Rakshieva, N. R., Novak, J., Wičar, S., Janák, J. (1974). Mass transfer coefficients in gas chromatography on porous polymers of the proapak type. *Journal of Chromatography A*, 91, 51-57.
60. Chicaroux, A. K., Zeiner, T. (2019). Theoretical and experimental investigation of mass transfer in aqueous two-phase systems based on linear and branched polymers. *Fluid phase equilibria*, 479, 106-113.
61. Lichtner, A. Z., Jauffrès, D., Roussel, D., Charlot, F., Martin, C. L., Bordia, R. K. (2015.) “Dispersion, connectivity and tortuosity of hierarchical porosity composite SOFC cathodes prepared by freeze-casting”. *Journal of the European Ceramic Society*, 35, 585-595.
62. Fellah, Z. E. A., Berger, S., Lauriks, W., Depollier, C., Aristégui, C., Chapelon, J. Y. 2003. “Measuring the porosity and the tortuosity of porous materials via reflected waves at oblique incidence”. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 113, 2424-2433.
63. Uysal, B. Z. (2003). *Kütle Transferi esasları ve uygulamaları.* (2. Basım). Ankara: Gazi Yayınları.
64. Geankoplis, J. C. (1993). *Transport Processes and Unit Operations.* (3rd ed.). Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ.
65. Eranna, G., Joshi, B.C., Runthala, D.P., Gupta, R.P. (2004). Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors-A Comprehensive Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29, 111-188.

66. Hamada, N., Sawada, S.I. and Oshiyama, A. (1992). "New onedimensional conductors: graphitic microtubules." *Physical Review Letters*, 68, 1579–1581.
67. Hecht, J. (2008). *Understanding Lasers: An Entry Level Guide* (Third Edition). New Jersey/USA: IEEE Pres, 270-300.
68. Heller, A. (1995). Chemistry and Applications of Photocatalytic Oxidation of Thin Organic Films. *Accounts of Chemical Research*, 28(12), 503-508.
69. Holleman, A. F., Wiberg, E., (2001) *Inorganic chemistry*, San Diego: Academic Press, 79(8), 944.
70. Huang, J. and Wan, Q. (2009). Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide OneDimensional Nanostructures. *Sensors*, 9, 9903-9924
71. Neamen, D. A. (2003). *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles* (Third Edition). New York/USA: McGraw-Hill, 1-10.
72. Shishiyanu, S. T., Shishiyanu, T.S., Lupan, O.I. (2005). Sensing Characteristics of TinDoped ZnO Thin Films as NO₂ Gas Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107, 379-386.
73. Bargougui R., Oueslati A., Schmerber G., Ulhaq-Bouillet, C., Colis, S., Hlel, F., Ammar, S. And Dinia, A. (2014). Structural, optical and electrical properties of Zn-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by the co-precipitation technique. *Journal of Materials Science Material in Electronics*, 25(5), 2066-2071.
74. Gui, T., Hao, L., Wang, J., Wei, J., Long, H., Lipeng, Y. And Xiaoli, D. (2010). Structure and features of SnO₂ thin films prepared by RF reactive sputtering. *Chinese Optics Letter*, 8(S1), 134-136.
75. Kamble, V.B., Bhat, S.V., Umarji, A.M. (2013). Investigating thermal stability of structural defects and its effect on d0 ferromagnetism in undoped SnO₂. *Journal of Applied Physics*, 113, 244-307.
76. Ginley DS, Bright C. (2000). Transparent conducting oxides. *Material Research Society Bull*, 25, 15-18.
77. Chopra, K.L., Major, S., Pandya, D.K. (1983). Transparent conductors-a status review. *Thin Solid Films*, 102,1-46.
78. Snaith, H.J., Ducati, C. (2010). SnO₂-based dye-sensitized hybrid solar cells exhibiting near unity absorbed photon-to-electron conversion efficiency. *Nano Letter*, 10, 1259-1265.
79. McDowell, M.G., Sanderson, R.J., Hill, I.G. (2008). Combinatorial study of zinc tin oxide thin-film transistors. *Applied Physics Letter*, 92, 2007-2009.

80. Li, Y., Yin, W., Deng, R., Chen, R., Chen, J., Yan, Q., Yao, B., Sun, H., Wei, S.H. and Wu, T. (2012). Realizing a SnO₂-based ultraviolet light-emitting diode via breaking the dipole-forbidden rule. *NPG Asia Materials*, 4, 30-32.
81. Isono, T., Fukuda, T., Nakagawa, K., Usui, R., Satoh, R., Morinaga, E. and Mihara, Y. (2007). Highly conductive SnO₂ thin films for flat-panel displays. *Journal of the Society for Information Display*, 15(2), 161-166.
82. Nelli, P., Faglia, G., Sberveglieri, G., Cereda, E., Gabetta, G., Dieguez, A., RomanoRodriguez, A. And Morante, J.R. (2000). The aging effect on SnO₂ Au thin film sensors: electrical and structural characterization. *Thin Solid Films*, 371(1-2), 249-253.
83. Hagemeyer, A., Hogan, Z., Schlichter, M., Smaka, B., Streukens, G., Turner, H., Volpe, A., Weinberg, H. And Yaccato, K. (2007). High surface area tin oxide. *Applied Catalysis A: General*, 317(2), 139-148.
84. Paek, S.M., Yoo, E., Honma, I. (2009). Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO₂/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure. *Nano Letter*, 9, 72-75.
85. Bernardi, M.I.B., Soledade, L.E., Santos, I.A., Leite, E.R., Longo, E. and Varela, J.A. (2002). Influence of the concentration of Sb₂O₃ and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films produced by the Pechini method. *Thin Solid Films*, 405(1-2), 228-233.
86. Yan, J., Khoo, E., Sumboja, A. and Lee, P.S. (2010). Facile coating of manganese oxide on tin oxide nanowires with high-performance capacitive behavior. *American Chemical Society Nano*, 4(7), 4247-4255.
87. Scott, J.F. (1998). High-dielectric constant thin films for dynamic random Access memories (Dram). *Annual Review of Materials Science*, 28, 79-100.
88. Bose, A.C., Kalpana, D., Thangadurai, P. and Ramasamy, S. (2002). Synthesis and characterization of nanocrystalline SnO₂ and fabrication of lithium cell using nanoSnO₂. *Journal of Power Sources*, 107(1), 138-141.
89. Borse, R.Y., Garde, A.S. (2008). Electrical and gas sensing properties of SnO₂ thick film resistors prepared by screen-printing method. *Sensors Transducers*, 97, 64-73.
90. Hudaya, C., Jeon, B.J., Lee, J.K. (2015). High thermal performance of SnO₂:F thin transparent heaters with scattered metal nanodots. *American Chemical Society Applied Materials Interfaces*, 7, 57-61.
91. Luo, G., Shen, Q, Li, Q., Zhang, D., Wang, C. And Zhang, L. (2011). Corrosion behavior of SnO₂-based electrode ceramics in soda-lime glass liquid. *IOP Conference Series: Materials Science Engineering*, 18(14), 202-225.

92. Gu, F., Wang, S.F., Lu, M.K., Zhou, G.J., Xu, D. and Yuan, D.R. (2004). Photoluminescence properties of SnO₂ nanoparticles synthesized by Sol-Gel method. *Journal of Physics Chemistry B*, 108, 8119-8123.
93. Giulio, M.D., Micocci, G., Serra, A. and Tepore, A. (1996). Characteristics of reactively sputtered Pt-SnO₂ thin films for CO gas sensors. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 14, 2215-2219.
94. Kim, K.H., Park, C.G. (1991). Electrical properties and gas sensing behavior of SnO₂ films prepared by chemical vapor deposition. *Journal Electrochemical Society*, 138, 2408-2412.
95. Schweizer-Berberich, M., Zheng, J.G., Weimar, U., Göpel, W., Barsan, N., Pentia, E. and Tomescu, A. (1996). The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline tin dioxide gas sensors to CO. *Sensors Actuators B: Chemical*, 31, 71-75.
96. Kim, H., Auyeung, R.C.Y., Pique, A. (2008). Transparent conducting F-doped SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 516, 5052-5056.
97. Pena, J., Perez-Pariente, J., Vallet-Regi, M. (2003). Textural properties of nanocrystalline tin oxide obtained by spray pyrolysis. *Journal of Materials Chemistry*, 13, 2290-2296.
98. Du, F., Guo, Z., Li, G. (2005). Hydrothermal synthesis of SnO₂ hollow microspheres. *Materials Letter*, 59, 2563-2565.
99. 49. Manorama, S.V., Gopal, Reddy, C.V., Rao, V.J. (1999). Tin dioxide nanoparticles prepared by sol-gel method for an improved hydrogen sulfide sensor. *Nanostructure Materials*, 11, 643-649.
100. Li, Y., Peng, R., Xiu, X., Zheng, X., Zhang, X. and Zhai, G. (2011). Growth of SnO₂ nanoparticles via thermal evaporation method. *Superlattices Microstructure*, 50, 511-516.
101. Tian, Z.M., Yuan, S.L., He, J.H., Li, P., Zhang, S.Q., Wang, Y.Q. and Liu, L. (2008). Structure and magnetic properties in Mn doped SnO₂ nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method. *Journal Alloys Compdence*, 466, 26-30.
102. Gaggiotti, G., Galdikas, A., Kaciulis, S., Mattogno, G. and Setkus, A. (1995). Temperature dependencies of sensitivity and surface chemical composition of SnO_x gas sensors. *Sensors Actuators B: Chemical*, 25, 516-519.
103. Geankoplis, J. C. (1993.) *Transport Processes and Unit Operations*. (3rd ed.). Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ.
104. Gök, A., Sarı, B., Talu, M. (2004). Preparation and characterization of polyfuran/poly(2-fluoroaniline) conducting composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer. Physics*, 42(18), 3359-3367.

105. Gök, A., Sarı B., Talu M. (2005). Polymers, composites and characterization of conducting polyfuran and poly(2-bromoaniline), *Journal of Applied Polymer Science*, 98(5), 2048-2057.
106. Ballav, N., Biswas, M. (2004). Preparation and evaluation of nanocomposites of polyfuran with Al₂O₃ and montmorillonite clay. *Polymer International*, 53(10), 1467-1472.
107. Ballav, N., Biswas M. (2005). Conducting composites of polythiophene and polyfuran with acetylene black. *Polymer International*, 54 (4) 725-729.
108. Gök, A., Can, H.K., Sari, B., Talu. (2005). M. X-Ray diffraction studies and DC electrical conductivity of poly(2-halogenanilines) and their composites with polyfuran. *Materials Letters*, 59(1), 80-84.
109. Cheung, K.M., Bloor, D., Stevens, G.C. (1988). Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes. *Polymer*, 29, 1709.
110. Prissanaroon, W., Ruangchuay, L., Sirivat, A., Schwank, J., (2000) Electrical conductivity response of dodecyl benzene sulphonic acid-doped polypyrrole films to SO₂-N₂ mixtures. *Synthetic Metals*, 114, 65-72.
111. Chen, A.; Wang, H.; Zhao, B.; Li, X. (2013). The preparation of polypyrrole-Fe₃O₄ nanocomposites by the use of common ion effect. *Synthetic Metals*, 139, 411.
112. Eşsiz, S., Sarı, B. (2014). Temperature-Sensitive Composite Films: Synthesis and Characterization of Poly(vinyl acetate)/Polystyrene/ Polypyrrole Ternary Composites. *Advances in Polymer Technology*, 33, S1.
113. Stupnisek-Lisac, E., Metikos-Hukovic, M., Lencic, D., Norkapic-Furac, J. and Berkovic, K. (1992). Structural investigation of N-arylpyrroles as iron corrosion inhibitors in hydrochloric acid, *Corrosion*, 48, 924-929.
114. Subathira, A., Meyyappan, R. (2010). Electrodeposition and Anti-Corrosive Properties of Polypyrrole Coatings Stainless Steel, *Recent Research in Science and Technology*, 2, 124-12.
115. Sukeerthi, S. and Contractor, A. Q. (1994). Applications of conducting polymers as sensors, *Indian Journal of Chemistry*, 33, 565-571.
116. Sukumar, M. (1994). Recent trends in conducting polymers: problems and promises, *Indian Journal of Chemistry*, 33, 524-539.
117. Syed, A. A., Dinesan, M. K. (1991). Review: polyaniline-a novel polymeric material, *Talanta*, 38, 815-837.

118. Tai, Q., Kan, Y., Chen, L., Xing, W., Hu, Y., Song, L. (2010). Morphologies and thermal properties of flame-retardant polystyrene/a-zirconium phosphate nanocomposites, *Reactive & Functional Polymers*, 70, 340–345.
119. Teodorescu, M., Dimonie, M., Draghici, C., Serban, S., Vasilievici, G., Colesa, M. (2004). Grafting styrene onto poly(vinyl acetate) by free radical chain transfer reactions, *Reactive & Functional Polymers*, 61, 387–395 (2004).
120. Tourillon, G., Garnier, F., “New electrochemically generated organic conducting polymers”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 135, 173-178 (1982).
121. Venkatachalam, S., Krisnamurthy, V. N. (1994). Polymeric phthalocyanines and other electrically conducting polymers for electronic and photonic applications-A review”, *Indian Journal of Chemistry*, 33, 506-523.





Ek 1. Çözücülerin 1 dakikada buharlaşan miktarları

ÇÖZÜCÜLER	KÜTLE AKISI (N_A) $\times 10^5$ $\text{kg mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	1. DAKİKADA ÇÖZÜCÜNÜN KAFES İÇİNDEKİ DERİŞİMİ (ppm)	1. DAKİKADA BUHARLAŞAN ÇÖZÜCÜ MİKTARI (g)	1. DAKİKADA BUHARLAŞAN ÇÖZÜCÜ HACMİ (mL)
AMONYAK				
ASETON	1,59	3800	0,106	0,130
KARBON TETRAKLORÜR	0,52	3350	0,094	0,060
HİDROKLORİK ASİT	0,21	310	0,009	0,008
DİKLORO METAN	3,16	11300	0,316	0,240
ETİL ASETAT	0,47	1750	0,048	0,054
ASETONİTRİL	0,57	985	0,027	0,035
BENZEN	0,50	1650	0,046	0,052
N-HEKSAN	0,74	2700	0,075	0,115
N-PROPANOL	0,24	600	0,016	0,020

Ek 2. Aseton için ölçüm süresince miktar değişimi

SÜRE (DAKİKA)	BUHARLAŞAN ASETON MİKTARI (g)	KAFES İÇİNDEKİ DERİŞİMİ (ppm)	BUHARLAŞAN ÇÖZÜCÜ HACMİ (mL)
1	0,106	3800	0,13
2	0,212	7600	0,26
3	0,318	11400	0,39
4	0,424	15200	0,52
5	0,53	19000	0,65
6	0,636	22800	0,78
7	0,742	26600	0,91
8	0,848	30400	1,04
9	0,954	34200	1,17
10	1,06	38000	1,3
11	1,166	41800	1,43
12	1,272	45600	1,56
13	1,378	49400	1,69
14	1,484	53200	1,82
15	1,59	57000	1,95
16	1,696	60800	2,08
17	1,802	64600	2,21
18	1,908	68400	2,34
19	2,014	72200	2,47
20	2,12	76000	2,6

Ek 3. Karbon tetraklorür için ölçüm süresince miktar değişimi

SÜRE(DAKİKA)	BUHARLAŞAN KARBON TETRAKLORÜR MİKTARI (g)	KAFES İÇİNDEKİ DERİŞİMİ (ppm)	BUHARLAŞAN ÇÖZÜCÜ HACMİ (mL)
1	0,094	3350	0,06
2	0,188	6700	0,12
3	0,282	10050	0,18
4	0,376	13400	0,24
5	0,47	16750	0,3
6	0,564	20100	0,36
7	0,658	23450	0,42
8	0,752	26800	0,48
9	0,846	30150	0,54
10	0,94	33500	0,6
11	1,034	36850	0,66
12	1,128	40200	0,72
13	1,222	43550	0,78
14	1,316	46900	0,84
15	1,41	50250	0,9
16	1,504	53600	0,96
17	1,598	56950	1,02
18	1,692	60300	1,08
19	1,786	63650	1,14
20	1,88	67000	1,2

Ek 4. Hidroklorik asit için ölçüm süresince miktar değişimi

SÜRE(DAKİKA)	BUHARLAŞAN HİDROKLORİK ASİT MİKTARI (g)	KAFES İÇİNDEKİ DERİŞİMİ (ppm)	BUHARLAŞAN ÇÖZÜCÜ HACMİ (mL)
1	0,009	310	0,008
2	0,018	620	0,016
3	0,027	930	0,024
4	0,036	1240	0,032
5	0,045	1550	0,04
6	0,054	1860	0,048
7	0,063	2170	0,056
8	0,072	2480	0,064
9	0,081	2790	0,072
10	0,09	3100	0,08
11	0,099	3410	0,088
12	0,108	3720	0,096
13	0,117	4030	0,104
14	0,126	4340	0,112
15	0,135	4650	0,12
16	0,144	4960	0,128
17	0,153	5270	0,136
18	0,162	5580	0,144
19	0,171	5890	0,152
20	0,18	6200	0,16

Ek 5. Dikloro metan için ölçüm süresince miktar değişimi

SÜRE(DAKİKA)	BUHARLAŞAN DİKLORO METAN MİKTARI (g)	KAFES İÇİNDEKİ DERİŞİMİ (ppm)	BUHARLAŞAN ÇÖZÜCÜ HACMİ (mL)
1	0,316	11300	0,24
2	0,632	22600	0,48
3	0,948	33900	0,72
4	1,264	45200	0,96
5	1,58	56500	1,2
6	1,896	67800	1,44
7	2,212	79100	1,68
8	2,528	90400	1,92
9	2,844	101700	2,16
10	3,16	113000	2,4
11	3,476	124300	2,64
12	3,792	135600	2,88
13	4,108	146900	3,12
14	4,424	158200	3,36
15	4,74	169500	3,6
16	5,056	180800	3,84
17	5,372	192100	4,08
18	5,688	203400	4,32
19	6,004	214700	4,56
20	6,32	226000	4,8

Ek 6. Etil asetat için ölçüm süresince miktar değişimi

SÜRE(DAKİKA)	BUHARLAŞAN ETİL ASETAT MİKTARI (g)	KAFES İÇİNDEKİ DERİŞİMİ (ppm)	BUHARLAŞAN ÇÖZÜCÜ HACMİ (mL)
1	0,048	1750	0,054
2	0,096	3500	0,108
3	0,144	5250	0,162
4	0,192	7000	0,216
5	0,24	8750	0,27
6	0,288	10500	0,324
7	0,336	12250	0,378
8	0,384	14000	0,432
9	0,432	15750	0,486
10	0,48	17500	0,54
11	0,528	19250	0,594
12	0,576	21000	0,648
13	0,624	22750	0,702
14	0,672	24500	0,756
15	0,72	26250	0,81
16	0,768	28000	0,864
17	0,816	29750	0,918
18	0,864	31500	0,972
19	0,912	33250	1,026
20	0,96	35000	1,08

Ek 7. Bsetonitril için ölçüm süresince miktar değişimi

SÜRE(DAKİKA)	BUHARLAŞAN ASETONİTRİL MİKTARI (g)	KAFES İÇİNDEKİ DERİŞİMİ (ppm)	BUHARLAŞAN ÇÖZÜCÜ HACMİ (mL)
1	0,027	985	0,035
2	0,054	1970	0,07
3	0,081	2955	0,105
4	0,108	3940	0,14
5	0,135	4925	0,175
6	0,162	5910	0,21
7	0,189	6895	0,245
8	0,216	7880	0,28
9	0,243	8865	0,315
10	0,27	9850	0,35
11	0,297	10835	0,385
12	0,324	11820	0,42
13	0,351	12805	0,455
14	0,378	13790	0,49
15	0,405	14775	0,525
16	0,432	15760	0,56
17	0,459	16745	0,595
18	0,486	17730	0,63
19	0,513	18715	0,665
20	0,54	19700	0,7

Ek 8. Benzen için ölçüm süresince miktar değişimi

SÜRE(DAKİKA)	BUHARLAŞAN BENZEN MİKTARI (g)	KAFES İÇİNDEKİ DERİŞİMİ (ppm)	BUHARLAŞAN ÇÖZÜCÜ HACMİ (mL)
1	0,046	1650	0,052
2	0,092	3300	0,104
3	0,138	4950	0,156
4	0,184	6600	0,208
5	0,23	8250	0,26
6	0,276	9900	0,312
7	0,322	11550	0,364
8	0,368	13200	0,416
9	0,414	14850	0,468
10	0,46	16500	0,52
11	0,506	18150	0,572
12	0,552	19800	0,624
13	0,598	21450	0,676
14	0,644	23100	0,728
15	0,69	24750	0,78
16	0,736	26400	0,832
17	0,782	28050	0,884
18	0,828	29700	0,936
19	0,874	31350	0,988
20	0,92	33000	1,04

Ek 9. Heksan İçin lm Süresince Miktar Değişimi

SÜRE(DAKİKA)	BUHARLAşAN HEKSAN MİKTARI (g)	KAFES İÇİNDEKİ DERİşİMİ (ppm)	BUHARLAşAN ÇÖZÜCÜ HACMİ (mL)
1	0,075	2700	0,115
2	0,15	5400	0,23
3	0,225	8100	0,345
4	0,3	10800	0,46
5	0,375	13500	0,575
6	0,45	16200	0,69
7	0,525	18900	0,805
8	0,6	21600	0,92
9	0,675	24300	1,035
10	0,75	27000	1,15
11	0,825	29700	1,265
12	0,9	32400	1,38
13	0,975	35100	1,495
14	1,05	37800	1,61
15	1,125	40500	1,725
16	1,2	43200	1,84
17	1,275	45900	1,955
18	1,35	48600	2,07
19	1,425	51300	2,185
20	1,5	54000	2,3

Ek 10. 2-Propanol İçin lm Süresince Miktar Değişimi

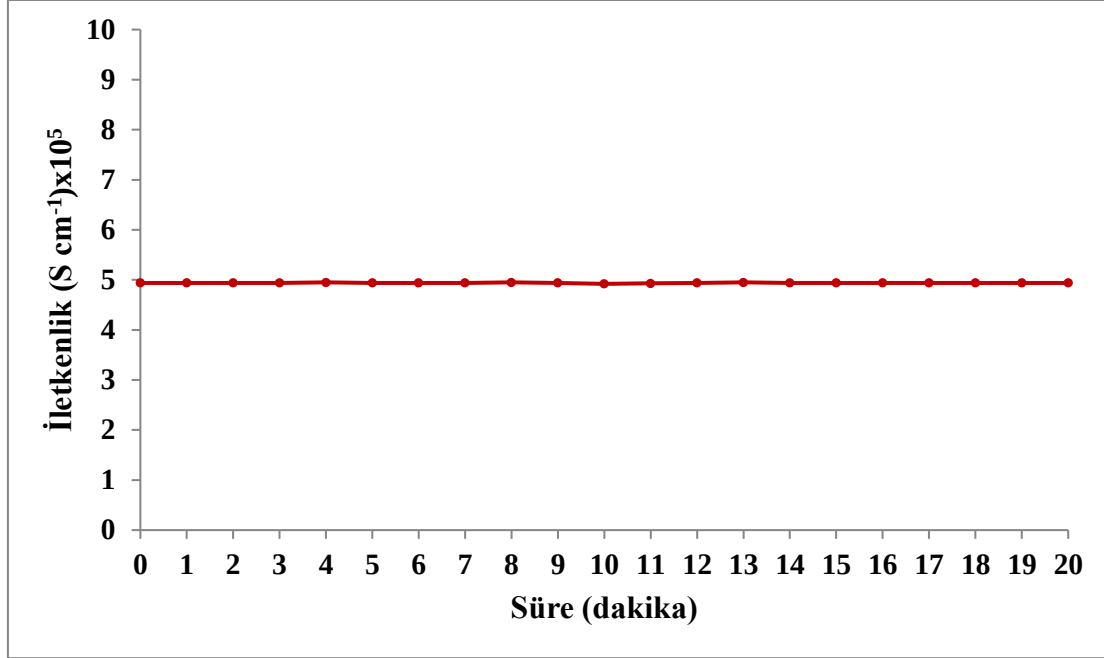
SRE(DAKİKA)	BUHARLAşAN N- PROPANOL MİKTARI (g)	KAFES İİNDEKİ DERİşİMİ (ppm)	BUHARLAşAN ÖZÜC HACMİ (mL)
1	0,016	600	0,02
2	0,032	1200	0,04
3	0,048	1800	0,06
4	0,064	2400	0,08
5	0,08	3000	0,1
6	0,096	3600	0,12
7	0,112	4200	0,14
8	0,128	4800	0,16
9	0,144	5400	0,18
10	0,16	6000	0,2
11	0,176	6600	0,22
12	0,192	7200	0,24
13	0,208	7800	0,26
14	0,224	8400	0,28
15	0,24	9000	0,3
16	0,256	9600	0,32
17	0,272	10200	0,34
18	0,288	10800	0,36
19	0,304	11400	0,38
20	0,32	12000	0,4

Ek 11. Amonyak İçin Ölçüm Süresince Miktar Değişimi

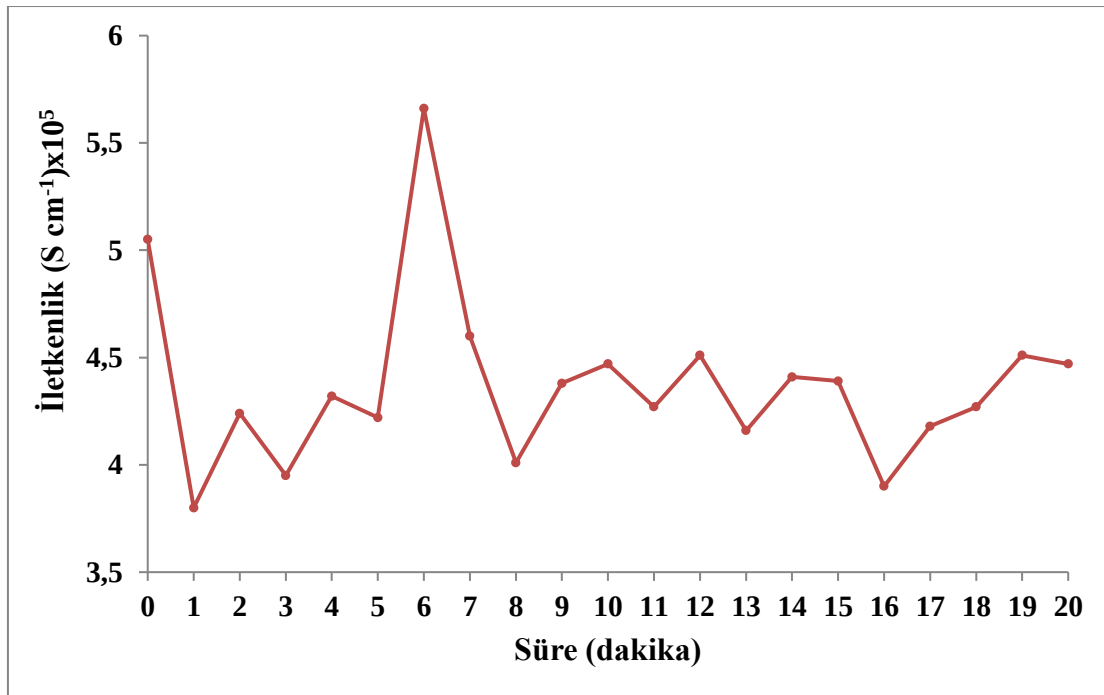
SÜRE(DAKİKA)	BUHARLAŞAN AMONYAK MİKTARI (g)	KAFES İÇİNDEKİ DERİŞİMİ (ppm)	BUHARLAŞAN ÇÖZÜCÜ HACMİ (mL)
1	0,42	14600	0,36
2	0,84	29200	0,72
3	1,26	43800	1,08
4	1,68	58400	1,44
5	2,1	73000	1,8
6	2,52	87600	2,16
7	2,94	102200	2,52
8	3,36	116800	2,88
9	3,78	131400	3,24
10	4,2	146000	3,6
11	4,62	160600	3,96
12	5,04	175200	4,32
13	5,46	189800	4,68
14	5,88	204400	5,04
15	6,3	219000	5,4
16	6,72	233600	5,76
17	7,14	248200	6,12
18	7,56	262800	6,48
19	7,98	277400	6,84
20	8,4	292000	7,2

EK-12. Gaz sensör iletkenlik grafikleri

Çözücüsüz ortamda PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

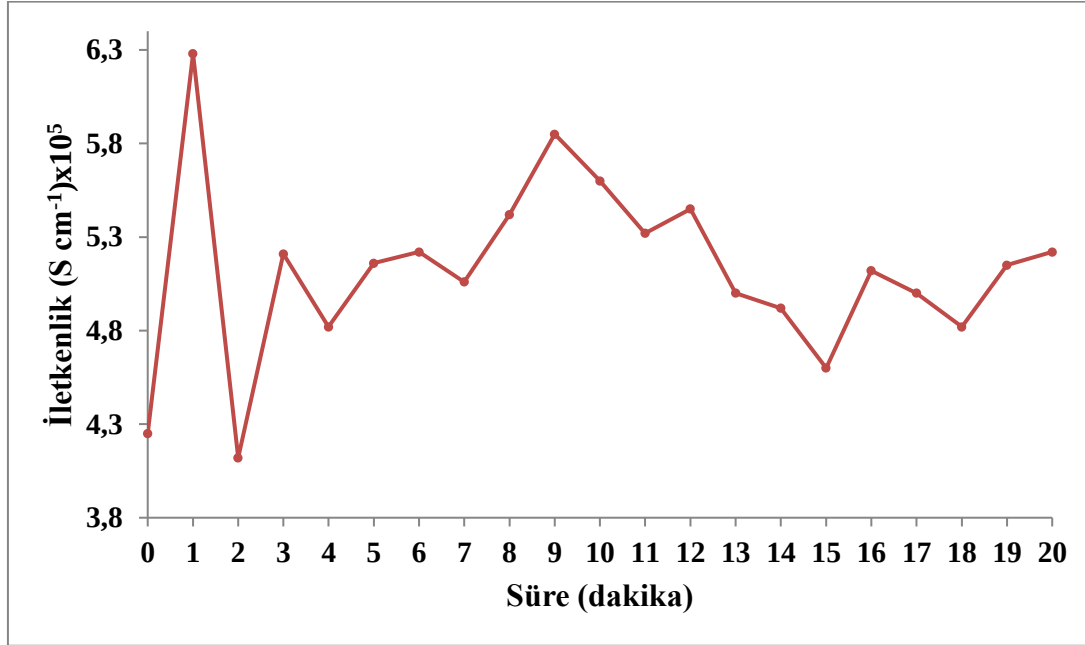


Aseton buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

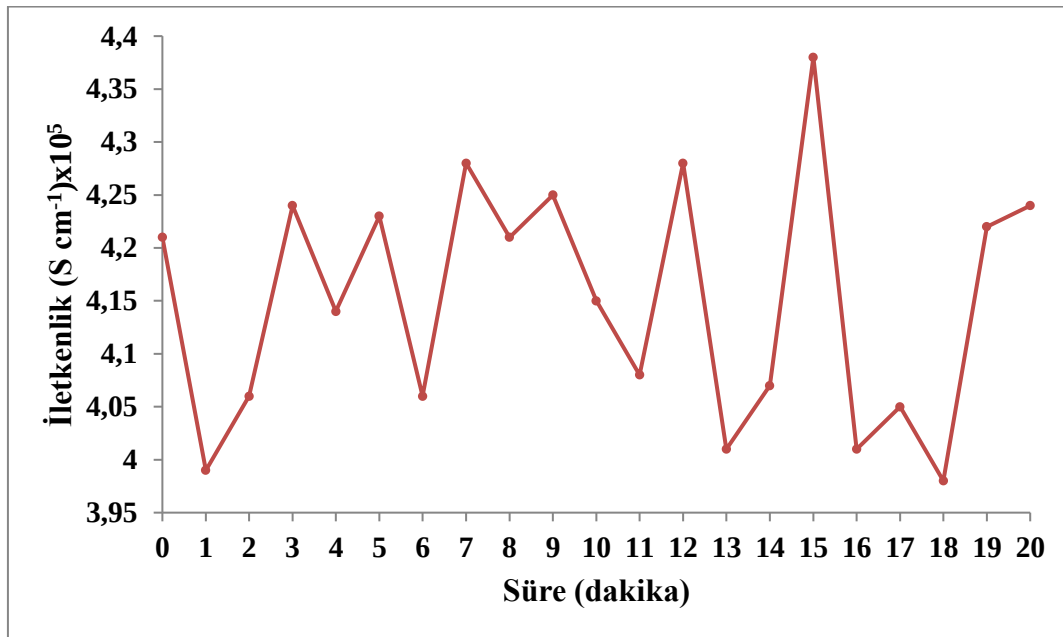


EK-12. (devam) Gaz sensör iletkenlik grafikleri

Amonyak buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

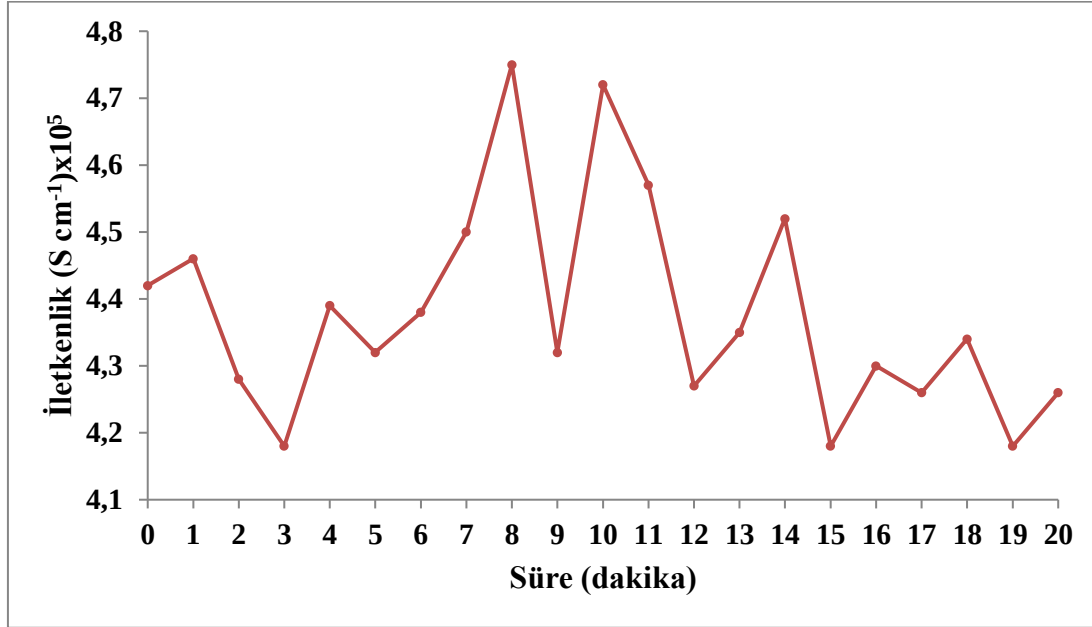


Dikloro metan buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

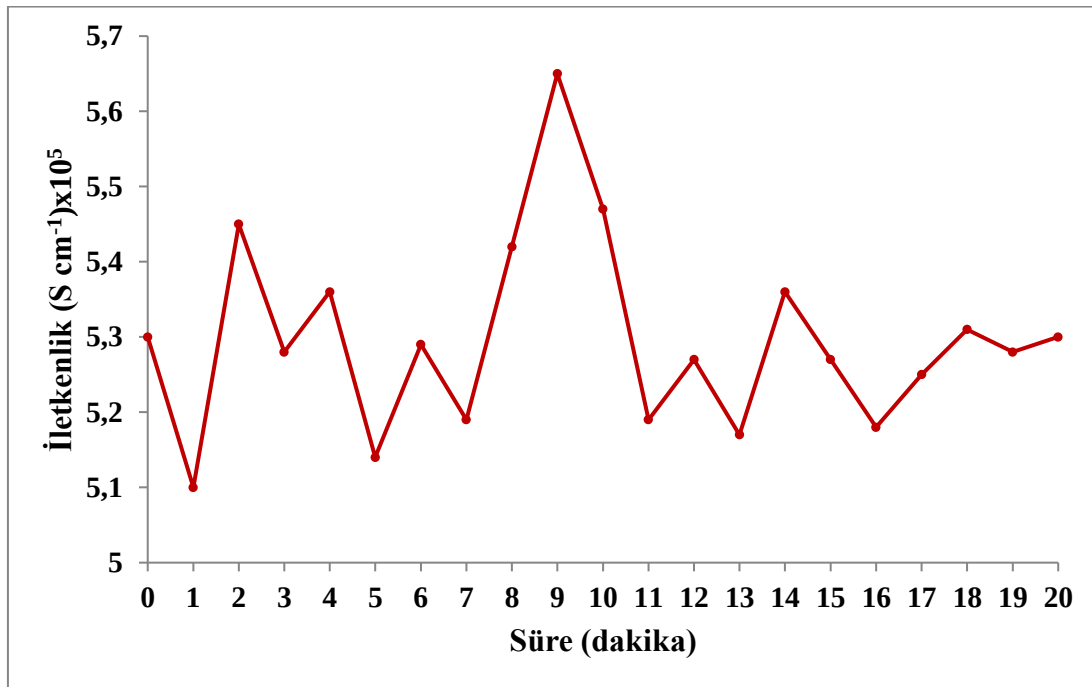


EK-12. (devam) Gaz sensör iletkenlik grafikleri

Asetonitril buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

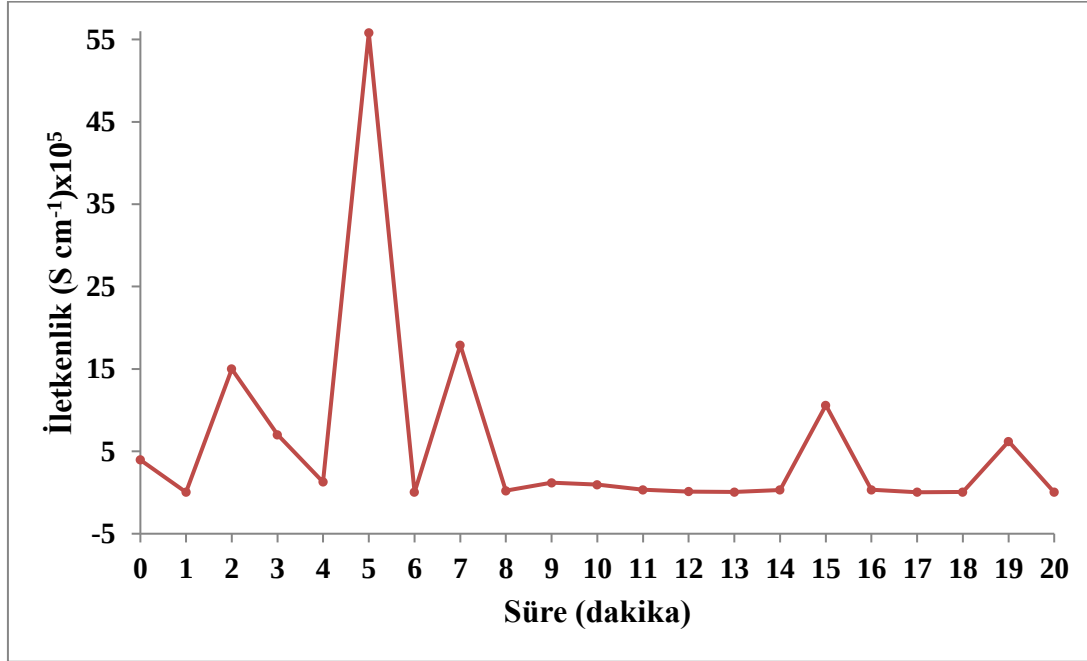


Karbon tetraklorür buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

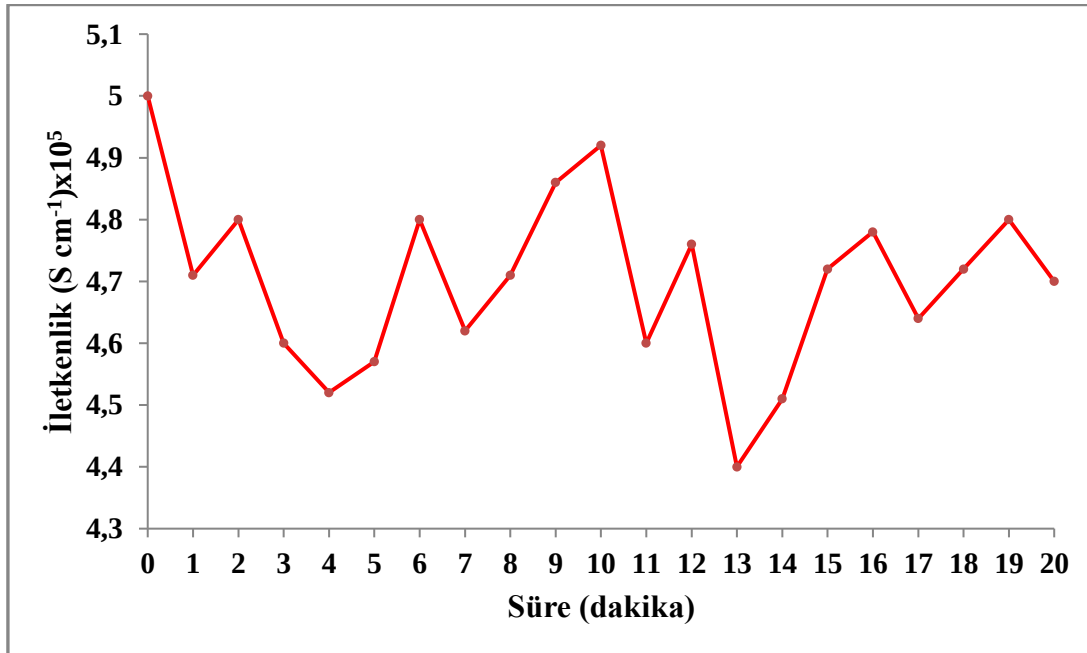


EK-12. (devam) Gaz sensör iletkenlik grafikleri

Hidroklorik asit buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

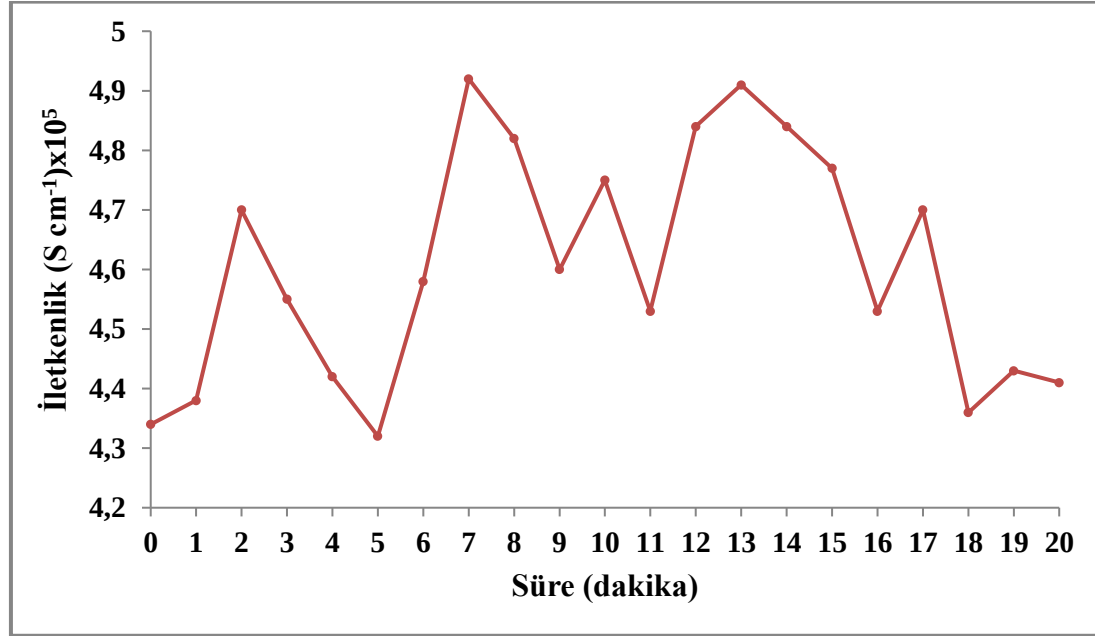


Etil asetat buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

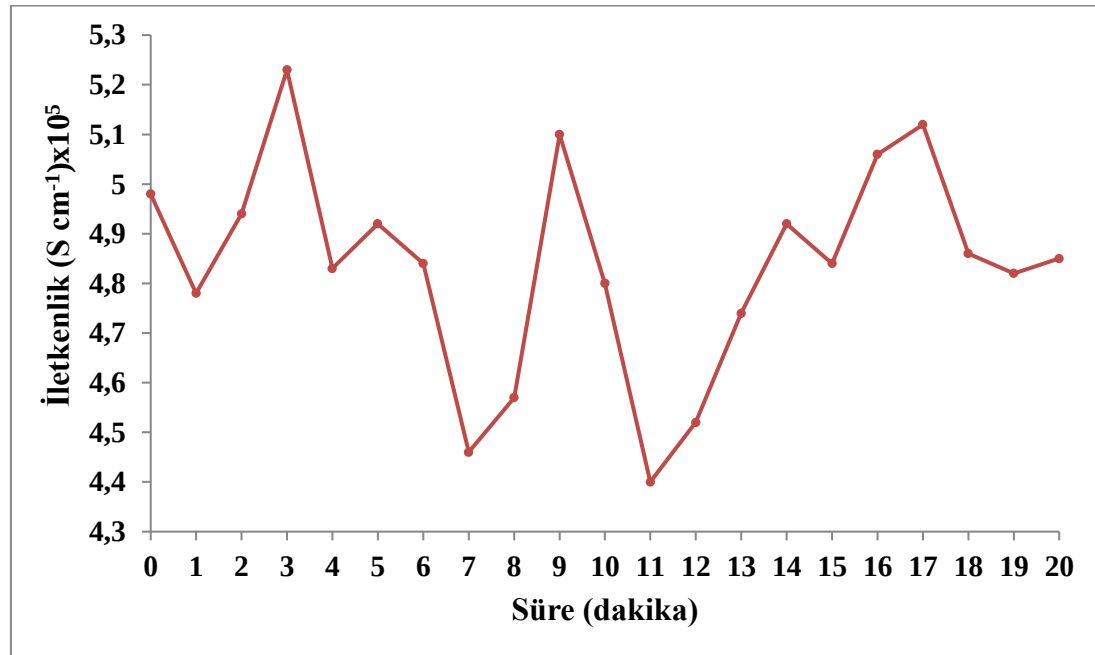


EK-12. (devam) Gaz sensör iletkenlik grafikleri

Heksan buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

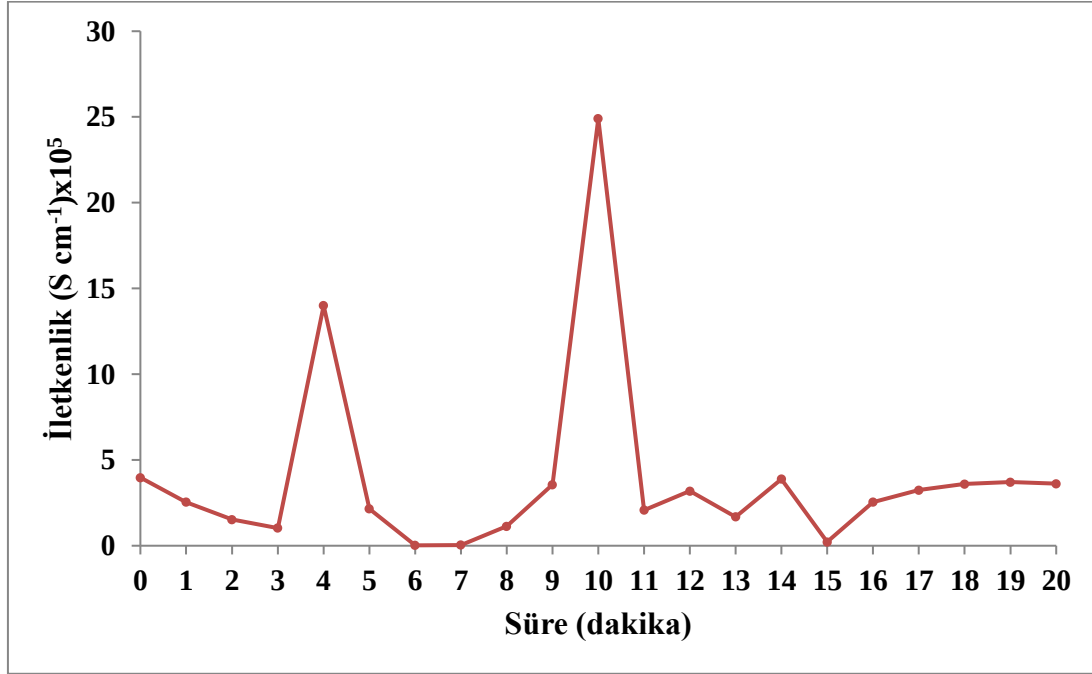


2- Propanol buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

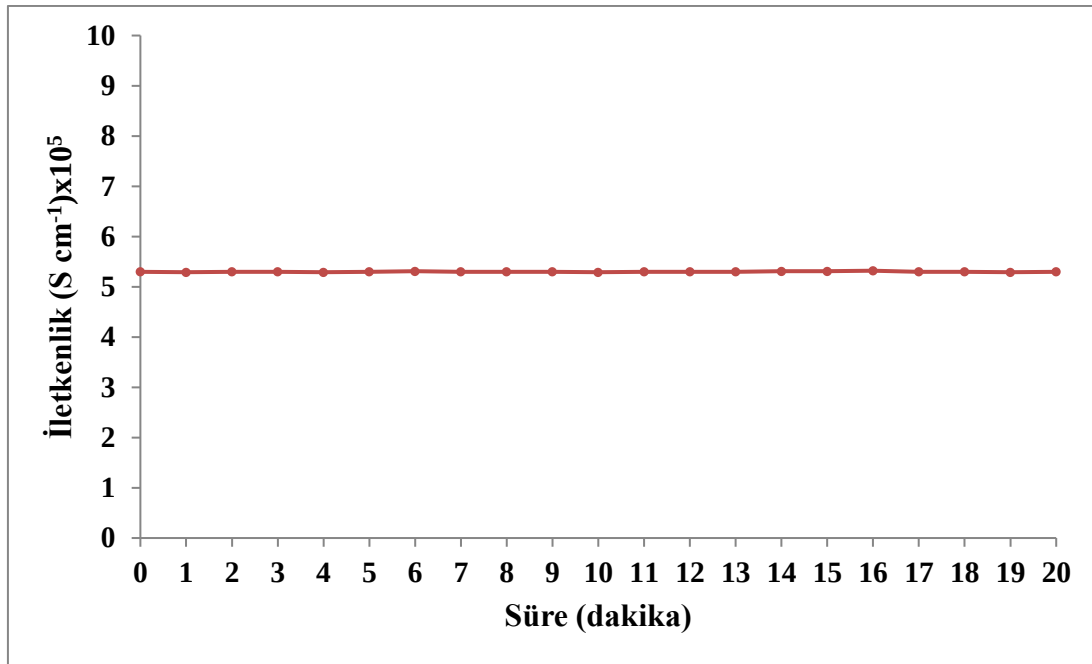


EK-12. (devam) Gaz sensör iletkenlik grafikleri

Etanol buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%36/%36/%28) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

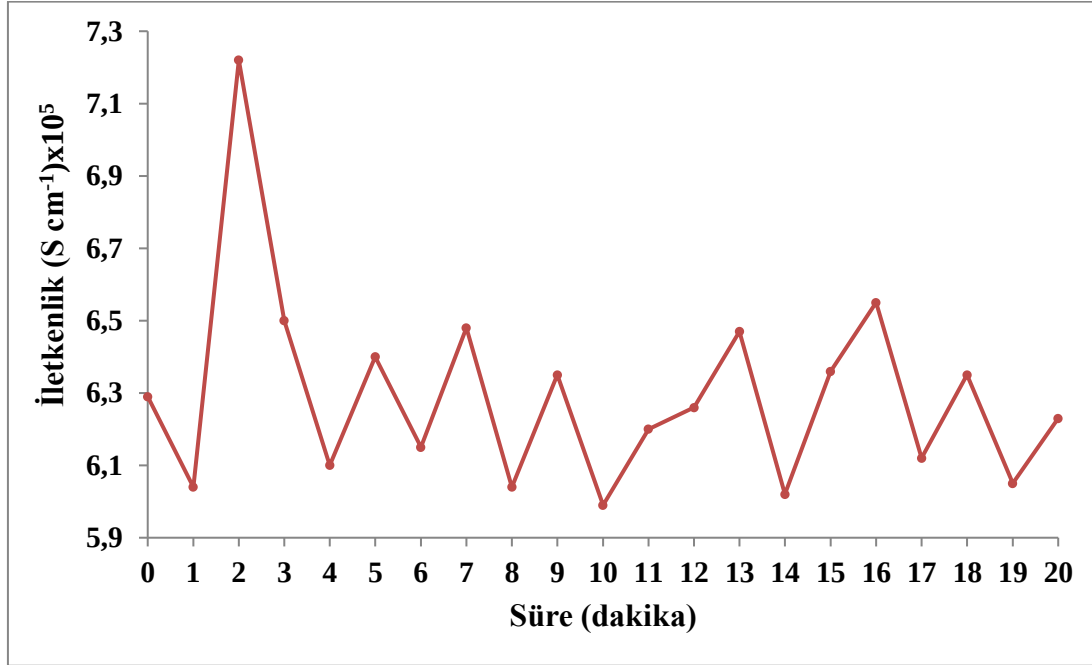


Çözücüsüz ortamda PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

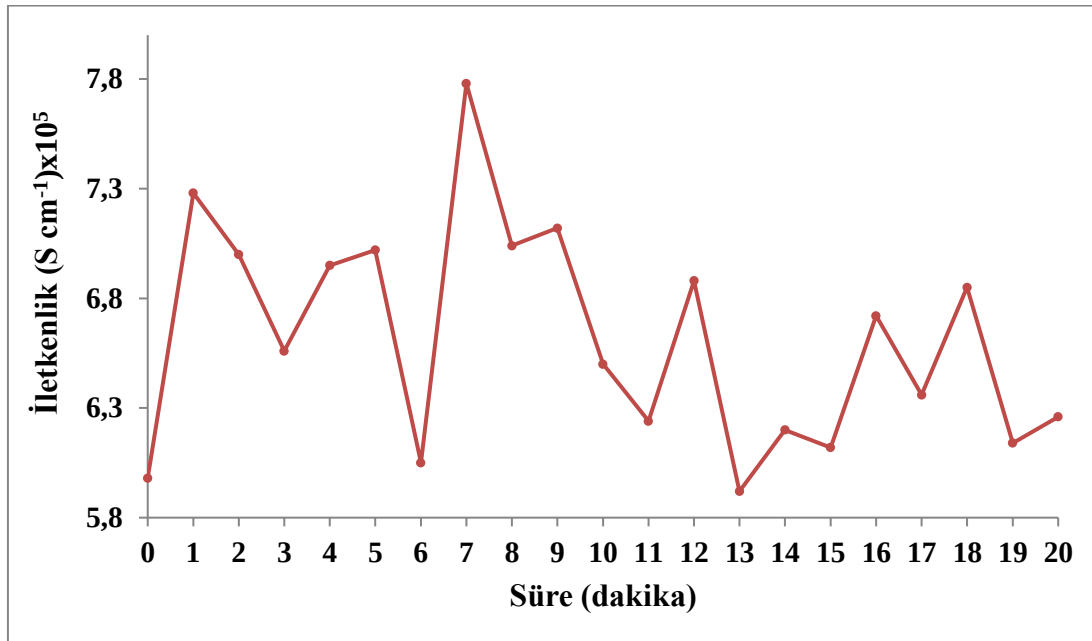


EK-12. (devam) Gaz sensör iletkenlik grafikleri

Aseton buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

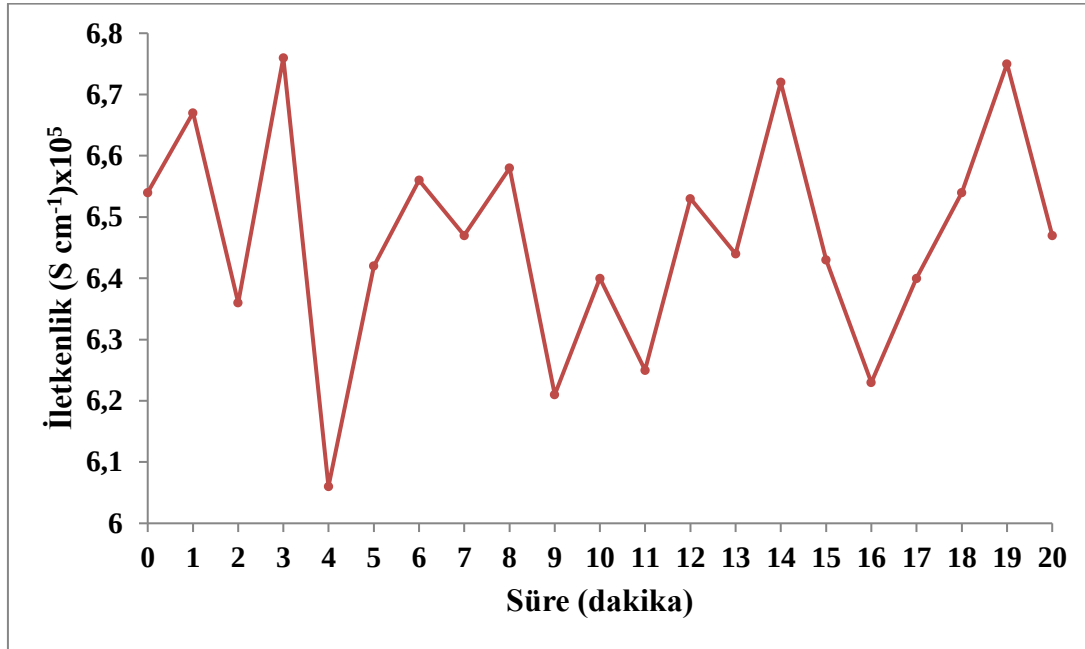


Amonyak buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

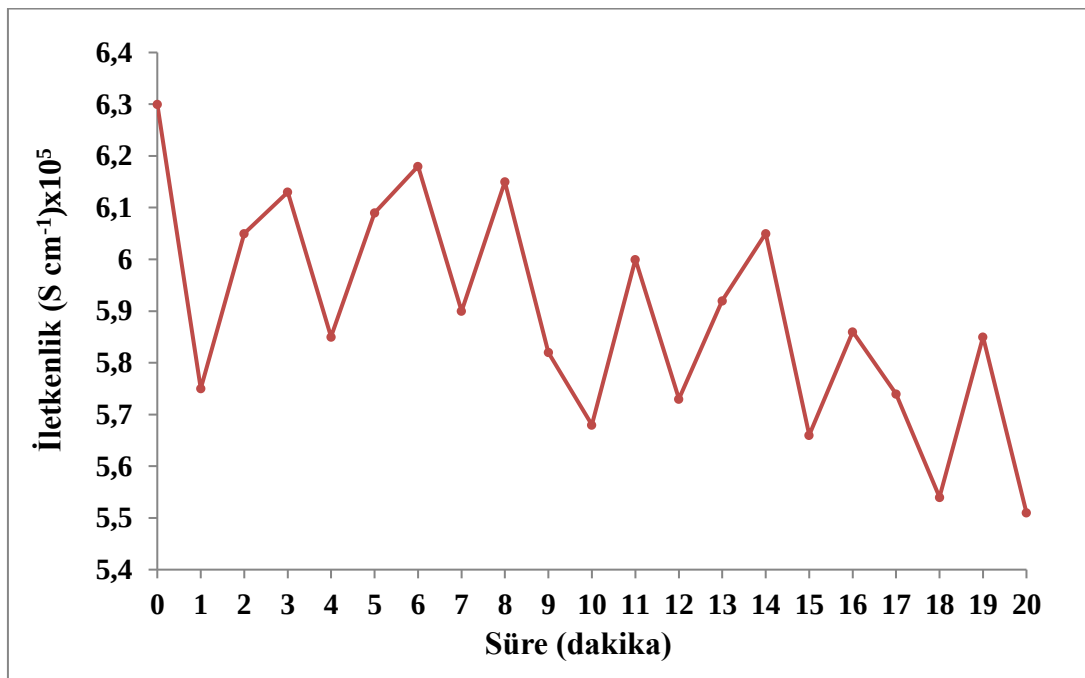


EK-12. (devam) Gaz sensör iletkenlik grafikleri

Dikloro metan buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

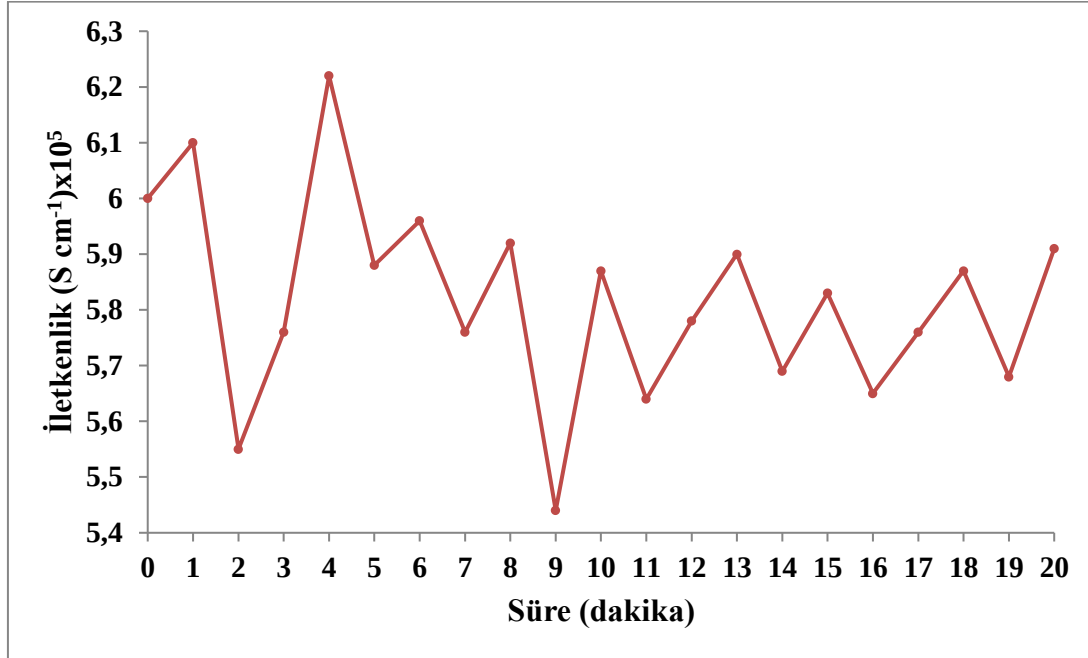


Asetonitril buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

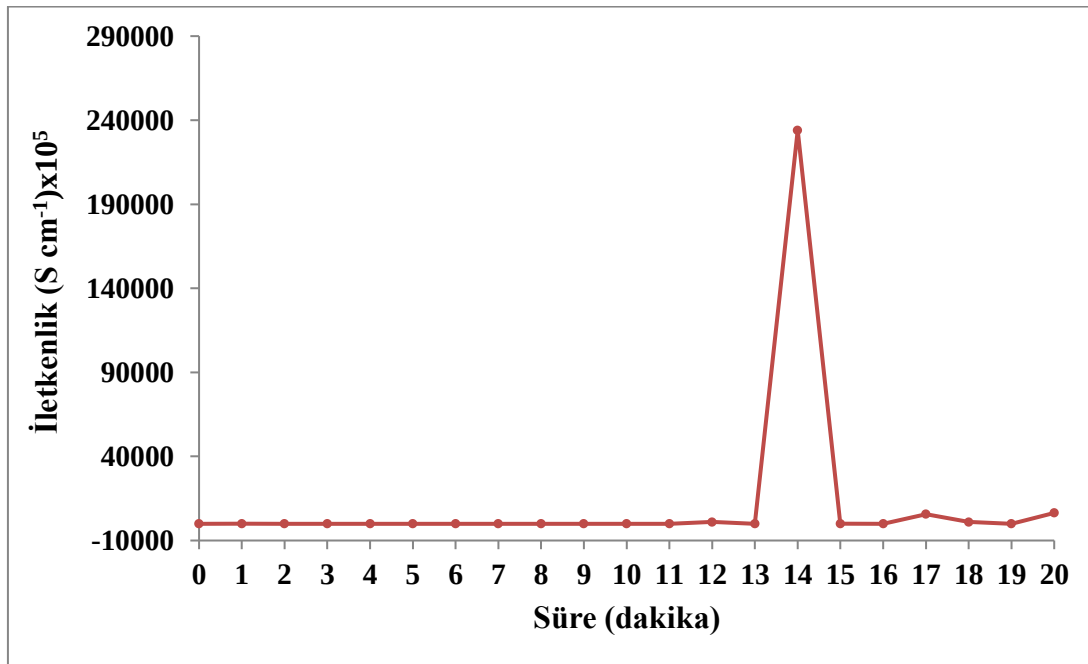


EK-12. (devam) Gaz sensör iletkenlik grafikleri

Karbon tetraklorür buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

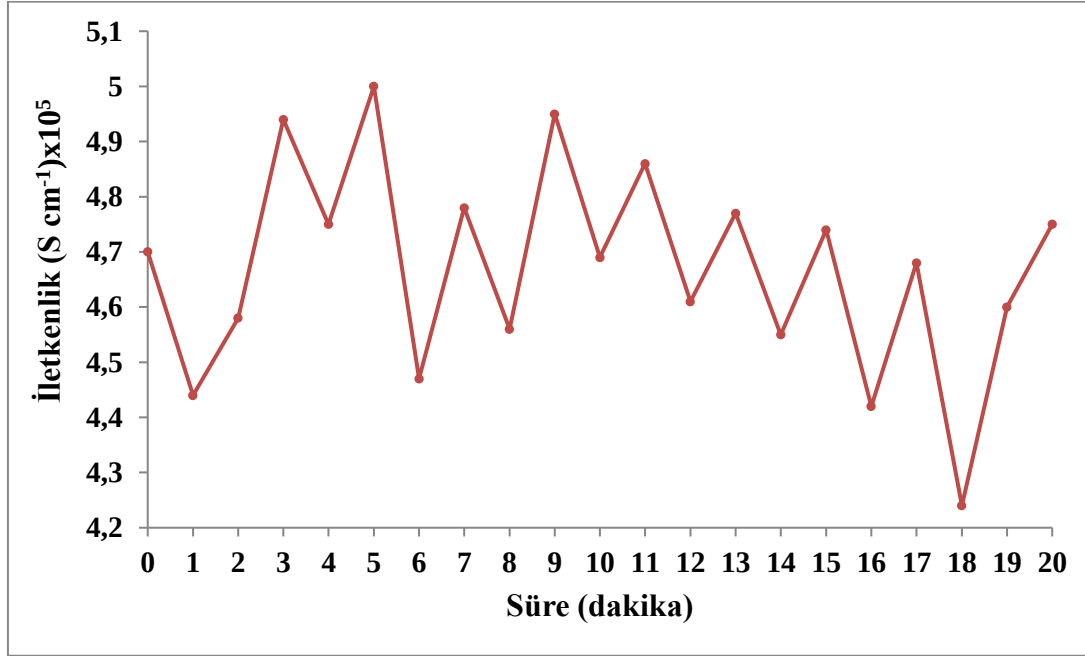


Hidroklorik asit buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

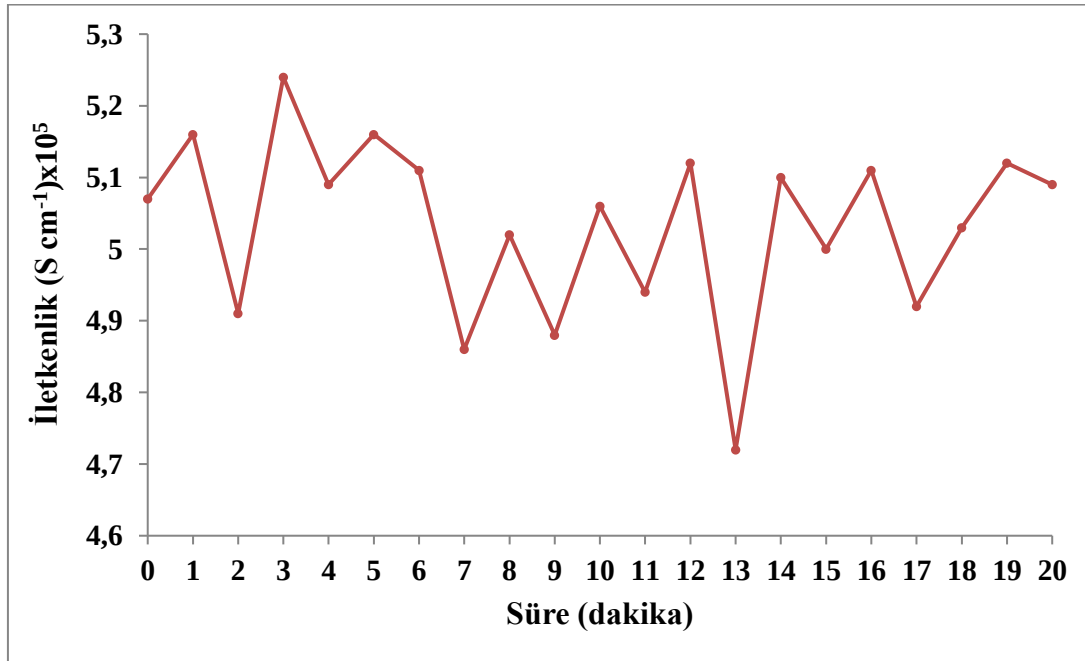


EK-12. (devam) Gaz sensör iletkenlik grafikleri

Etil asetat buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

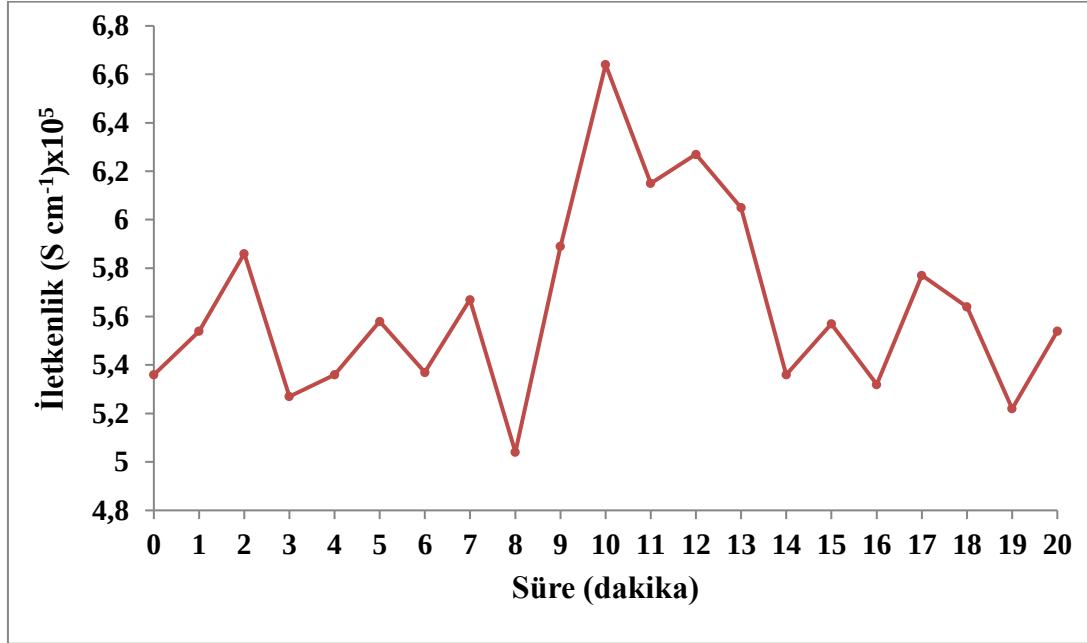


N heksan buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi

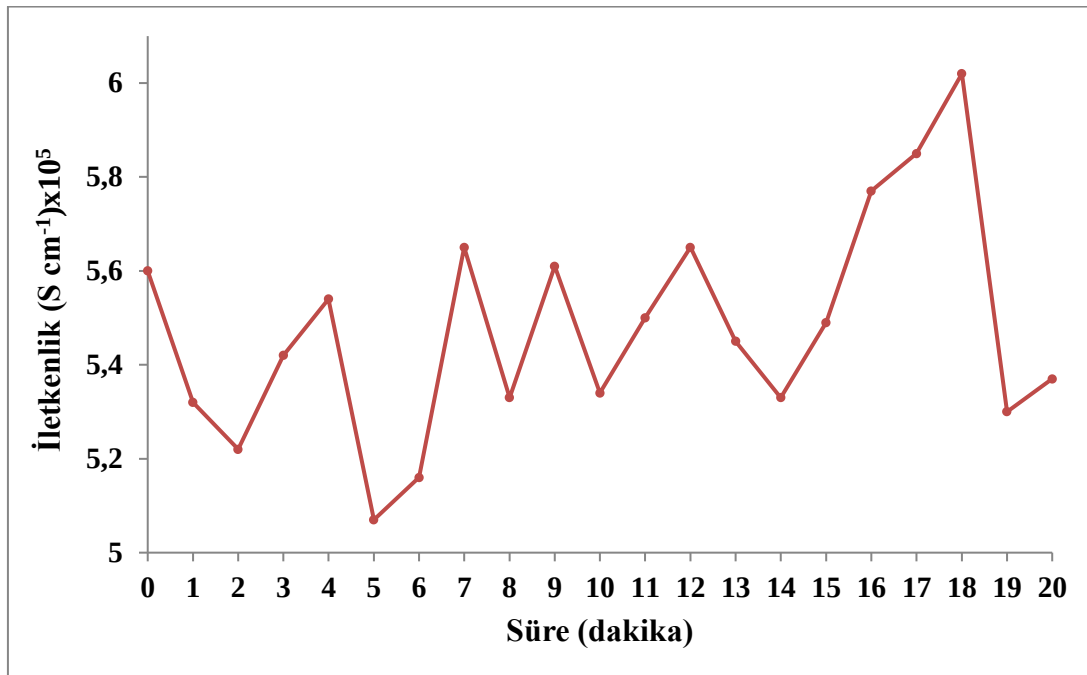


EK-12. (devam) Gaz sensör iletkenlik grafikleri

2- Propanol buharına maruz bırakılan PS/PI/PPy (%31/%31/%38) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi



Etanol buharına maruz bırakılan ps/pı/ppy(%31/%31/%38) kompozitin iletkenliğinin süre ile değişimi





GAZİ GELECEKTİR...