

MART 2019

YÜKSEK LİSANS - KİMYA

ORHAN KANAT

T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ(AKRİLİK ASİT)/POLİANİLİN MERDİVEN
KOPOLİMER MADDESİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, İLETKEN FİLM ÜRETİMİ VE
ANTİMİKROBİYAL ÇALIŞMALARI**

KİMYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORHAN KANAT
MART 2019

**Poli(akrilik asit)/Polianilin Merdiven Kopolimer
Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu, İletken Film
Üretimi ve Antimikrobiyal Çalışmaları**

Gaziantep Üniversitesi

Kimya

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

Orhan KANAT

Mart 2019



© 2019 [Orhan KANAT]

T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Tezin Adı: Poli(akrilik asit)/Polianilin Merdiven Kopolimer Maddesinin Sentezi,
Karakterizasyonu, İletken Film Üretimi ve Antimikrobiyal Çalışmaları

Öğrencinin, Adı Soyadı: Orhan KANAT

Tez Savunma Tarihi: 04.03.2019

Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Ahmet Necmeddin YAZICI

FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Enstitü ABD Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

İmzası

Prof. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU

.....

Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

.....

Doç. Dr. Ayşegül İYİDOĞAN

.....

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

Orhan KANAT

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, CONDUCTING FILM PRODUCTION AND ANTIMICROBIAL STUDIES OF POLY(ACRYLIC ACID)/POLYANILINE LADDER COPOLYMER MATERIAL

KANAT, Orhan

M.Sc. in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

March 2019, 120 pages

In this study, poly(acrylic acid) (PAA), the inherently conducting polymer polyaniline (PANI) and PAA/PANI ladder copolymer materials were synthesized and various characteristic properties were investigated. PAA was generated by acidification reaction, PANI using optimized process conditions by *in-situ* polymerization and PAA/PANI ladder copolymer by coupling reaction methods. The PAA, PANI polymers and PAA/PANI ladder copolymer material films were prepared by drop-by-drop method. The electrical conductivities of HCl acid doped PAA, PANI and PAA/PANI ladder copolymer films were measured by the standard four-point-probing technique. It was observed that the PAA films had no electrical conductivity and that the electrical conductivities of PAA/PANI ladder copolymer films were lower than that of pure PANI. It was thought that the differences in conductivities of pure PANI and PAA/PANI ladder copolymers were due to the differing chemical structures of PANI and PAA/PANI ladder copolymer, and hence leading to differing charge mobilities. Characterizations of the PAA, PANI polymers and PAA/PANI ladder copolymers were performed by spectroscopic methods such as Ultraviolet-Visible Spectrophotometer (UV-Vis), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Photoluminescence (FL). The UV-Vis and FT-IR analyzes provided important information for the elucidation of the electronic and chemical structures of polymers and copolymers. The PL properties of PAA, PANI and PAA/PANI ladder copolymers were investigated and it was found that the photoluminescence intensity of PAA/PANI copolymer was higher than that of pure PANI. The amount of weight loss and thermal stability of the PAA, PANI polymers and PAA/PANI ladder copolymer were determined by the TGA method. The morphologies of the films prepared from synthesized polymers and copolymers were examined using a scanning electron microscope (SEM). SEM analyses showed that the prepared films had a solid, uniform and homogeneous structure and appearance. The antimicrobial properties of the films obtained were also investigated in the last step of this study.

Keywords: Poly(acrylic acid), Polyaniline, Conducting ladder copolymer, Conductive antimicrobial film, Photoluminescence, Morphology, TGA

ÖZET

POLİ(AKRİLİK ASİT)/POLİANİLİN MERDİVEN KOPOLİMER MADDESİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, İLETKEN FİLM ÜRETİMİ VE ANTİMİKROBİYAL ÇALIŞMALARI

KANAT, Orhan

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

Mart 2019, 120 sayfa

Bu çalışmada poli(akrilik asit) (PAA), kendiliğinden iletken olan polimer polianilin (PANI) ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin sentezleri yapılmış ve çeşitli karakteristik özellikleri araştırılmıştır. PAA asidifikasyon reaksiyonu, PANI optimize olmuş proses koşullarını kullanarak *in-situ* polimerizasyon ve PAA/PANI merdiven kopolimeri eşleşme reaksiyonu yöntemleriyle üretilmiştir. Elde edilen PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin filmleri damlatma metoduyla hazırlanmıştır. HCl asit ile doyurulmuş PAA, PANI ve PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerinin elektriksel iletkenlikleri standard dört-nokta-probu teknik ile ölçülmüştür. PAA filmlerin elektriksel iletkenliğinin olmadığı ve PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin elektriksel iletkenliğinin saf PANI'ninkinden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Saf PANI ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin iletkenliklerindeki farklılığın PANI ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin kimyasal yapılarının değişik ve dolayısıyla yük mobilitelerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin karakterizasyonu Ultraviole-Visible Spektrofotometre (UV-Vis), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ve Fotoluminesans (FL) gibi spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. UV-Vis ve FT-IR analizleri polimerlerin ve kopolimerin elektronik ve kimyasal yapılarının aydınlatılmasında önemli sonuçlar sağlamıştır. PAA, PANI ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin FL özellikleri araştırılmış ve PAA/PANI kopolimerinin fotoluminesans şiddetinin saf PANI'ninkinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin kütle kaybı miktarları ve termal kararlılıkları TGA yöntemiyle tayin edilmiştir. Sentezlenen polimerler ve kopolimerden hazırlanan filmlerin morfolojileri bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. SEM analizleri, hazırlanan filmlerin sağlam, düzgün ve homojen bir yapı ve görünüme sahip olduklarını göstermiştir. Bu çalışmanın son aşamasında elde edilen filmlerin antimikrobiyal özellikleri ayrıca incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poli(akrilik asit), Polianilin, İletken merdiven kopolimeri, İletken antimikrobiyal film, Fotoluminesans, Morfoloji, TGA



Çok kıymetli ailem'e...

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesi, çalışmanın yürütülmesi, sonuçların yorumlanması ve yazım esnasında bana yol gösteren ve yardımlarını eksik etmeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN'e sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarına vermiş olduğu katkı, yardımlar ve tavsiyeler için kıymetli hocam Doç. Dr. Gülay ZENGİN'e teşekkür ederim. Tezimin incelenerek değerlendirilmesi konusunda yapmış olduğu katkı ve öneriler için jüri üyelerim Prof. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU ve Doç. Dr. Ayşegül İYİDOĞAN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım esnasında yardım ve desteklerini gördüğüm çalışma grubu arkadaşlarımdan doktora öğrencisi Ahmet ÖZER'e, TGA ölçümlerinin yapılmasında bana yardım eden doktora öğrencileri Naime ÖZDEMİR ve Perihan YILMAZ'a, laboratuvar çalışmalarım esnasında ortamı paylaştığım yüksek lisans öğrencileri Amine ÇİÇEK ve Yasin ÖZDEMİR'e ayrı ayrı teşekkür ederim.

Biyolojik aktivite ölçümlerinin yapılmasında yardımcı olan Gaziantep Üniversitesi, Biyoloji Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. İbrahim Halil KILIÇ ve master öğrencisi Mustafa KÖROĞLU'na ve SEM ölçümlerinin yapılmasında yardımcı olan Gaziantep Üniversitesi, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntü Analiz Laboratuvarında Uzman Furkan KALKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmamda TÜBİTAK (Proje No: 104M367) ve Gaziantep Üniversitesi (Proje No: FEF.11.07) tarafından sağlanan maddi desteklerden dolayı her iki kurumumuza da teşekkürlerimi iletirim.

Yine yüksek lisans eğitimim boyunca maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan çok kıymetli eşim Sevda KANAT, kızlarım Yüksel Fidde KANAT, Nil KANAT ve kardeşim Şair Yasemin KANAT'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ABSTRACT	v
ÖZET.....	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER TABLOSU	xiii
SİMGELER DİZİNİ	xvi
BÖLÜM 1: GİRİŞ.....	1
1.1 Polimerlerin Tarihi, Özellikleri ve Teknolojik Gelişimi	1
1.2 Polimerlerin Moleküler Ağırlığı.....	4
1.3 Polimerlerin Boyutsal Yapısı	5
1.4 Polimerlerin Fiziksel Özellikleri	6
1.4.1 Deformasyon ve İyileşme	6
1.4.2 Reolojik Özellikleri	6
1.4.3 Çözünme Özellikleri.....	7
1.4.4 Termal Özellikler	7
1.5 Polimerlerin Özelliklerini Etkileyen Faktörler	8
1.6 Çalışmanın Konusu, Önemi, Kapsamı, Amacı ve İçeriği	9
BÖLÜM 2: GENEL VE TEORİK BİLGİLER.....	13
2.1 Karboksilli Asitler	13
2.2 Akrilik Asit Özellikleri.....	14
2.3 Akrilik Asitin Kullanım Alanları	15

2.4 Akrilik Asitin Ligant Olarak Davranışı.....	16
2.5 Poli(akrilik asit)(PAA)	17
2.6 Polianilin (PANI)	17
2.7 Polianilin (PANI) İletkenliği ve Elektrokimyası.....	18
2.8 Polianilinin (PANI) Mekanik Özellikleri	20
2.9 Polianilinin (PANI) Çözünürlük ve İşlenebilirlik Özellikleri	21
2.10 Kimyasal Metodla Polianilin (PANI) Sentezi	22
2.11 Polianilin (PANI) İletkenlik Mekanizması.....	23
2.12 Kopolimer ve Çeşitleri	23
BÖLÜM 3: DENEYSEL PROSEDÜRLER	30
3.1 Materyal.....	31
3.2 Araştırmada Kullanılan Cihazlar	31
3.3 Çözeltilerin Hazırlanması.....	32
3.4 Poli(akrilik asit) (PAA) Polimerinin Sentezi.....	33
3.5 Anilinin <i>In-Situ</i> Polimerizasyonu Yoluyla Polianilin (PANI) Sentezi.....	34
3.6 Poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) Merdiven Kopolimer;Sentezi	35
3.7 Hazırlanan PAA,PANI ve PAA/PANI Merdiven Kopolimeri Maddelerinden Çözeltilerin Hazırlanması	37
3.8 UV-VIS Spektroskopi Ölçümleri	37
3.9 Fotoluminesans Ölçümleri	37
3.10 FT-IR Spektroskopi Ölçümleri.....	38
3.11 Termo Gravimetrik Analiz	38
3.12 Hazırlanan Çözeltilerden Film Oluşturma	38
3.13 Film Numunelerinin Dope Edilmesi	39
3.14 Hazırlanan Filmlerin İletkenlik Değerlerinin Tayini.....	39
3.15 Oluşan Filmlerden SEM Ölçümleri.....	40
3.16 Antimikrobiyal Aktivitelerin Belirlenmesi	41
BÖLÜM 4: BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1 Poli(akrilik asit) (PAA) Polimerinin Hazırlanması	43
4.2 Anilinin Polimerleşmesi ve Polianilinin (PANI) Kimyasal Yapıları	46
4.3 Poli(akrilik asit) (PAA)/Polianilin (PANI) Merdiven Kopolimer Maddesinin Hazırlanması	47
4.4 UV-Vis spektroskopisi Çalışmalarının Yorumları	50

4.5 Fotoluminesans Spektrometre (FL) Çalışmalarının Yorumları.....	54
4.6 Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR) Ölçümleri	60
4.7 PAA, PANI Polimerleri ve PAA/PANI Merdiven Kopolimeri Filmlerinin İletkenlik Ölçümünün Değerlendirilmesi	68
4.8 Termogravimetrik Analiz (TGA)	72
4.9 PAA, PANI Polimerleri ve PAA/PANI Merdiven Kopolimeri Filmlerinin Morfolojik Çalışmaları	76
4.10 PAA, PANI Polimerleri ve PAA/PANI Merdiven Kopolimeri Filmlerinin Yan-Kesit (Cross-section) İncelemeleri	94
4.11 Filimlerin Antibakteriyel Çalışması	103
BÖLÜM 5: SONUÇ VE ÖNERİLER	110
KAYNAKLAR	114
ÖZGEÇMİŞ.....	120

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Akrilik Asitin Özellikleri	14
Tablo 2.2 Monomerlerin reaktivite oranına göre oluşabilecek kopolimer türleri	25
Tablo 4.1 PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimerinin fotoluminesans verileri	59
Tablo 4.2 Poli(akrilik asit) (PAA) için FT-IR verileri	63
Tablo 4.3 PANI-EB yapısının FT-IR verileri.....	65
Tablo 4.4 PAA, PANI ve PAA/PANI merdiven kopolimer filmlerin iletkenliklerinin ve film kalınlıklarının değerleri	70
Tablo 4.5 DMF de hazırlanan PAA (1) film üzerindeki antibakteriyel çalışma sonuçları	104
Tablo 4.6 NMP de hazırlanan PAA (2) film üzerindeki antibakteriyel çalışma sonuçları	105
Tablo 4.7 NMP de hazırlanan PANI (4) film üzerindeki antibakteriyel çalışma sonuçları	106
Tablo 4.8 DMF de hazırlanan PAA/PANI (5) film üzerindeki antibakteriyel çalışma sonuçları	107
Tablo 4.9 NMP de hazırlanan PAA/PANI (6) film üzerindeki antibakteriyel çalışma sonuçları	108
Tablo 4.10 DMF ve NMP içerisinde PAA, PANI polimer ve PAA/PANI kopolimer çözeltilerinden hazırlanan film üzerinde antibakteriyel çalışma sonuçları ...	109

ŞEKİLLER TABLOSU

Sayfa

Şekil 1.1 Polimerlerin a) doğrusal, b) dallanmış ve c) çapraz bağlı boyutsal yapılarının gösterimi.....	5
Şekil 2.1 Karboksilli asitlerin su ile H-bağı oluşturması	13
Şekil 2.2 Karboksilat anyonunun rezonans kararlılığı.....	14
Şekil 2.3 Akrilik asitin kimyasal formülü, molekül yapısı, özellikleri ve endüstriyel görüntüsü	14
Şekil 2.4 Orlon ve akrilan, akrilik pleksiglas maddelerin görünüşleri.....	15
Şekil 2.5 Akrilik asitin ligant davranışı a) Tek dişli b) İki dişli ve c) Köprü şekli.....	16
Şekil 2.6 Polianilin (PANI)'ın genel kimyasal yapısı.....	18
Şekil 2.7 Anilinin yükseltgenme ürünleri	20
Şekil 2.8 (a) Polimer zincirinde bulunan atomlar arasındaki bağlar kuvvetli birincil bağlar şeklindedir.(b) Komşu zincirler arasındaki bağlar atomlar arası zayıf ikincil bağlar şeklindedir	24
Şekil 2.9 Rastgele kopolimer zinciri.....	25
Şekil 2.10 Ardışık kopolimer zinciri.....	25
Şekil 2.11 Blok kopolimer zinciri.....	26
Şekil 2.12 Dallanmış kopolimer zinciri	27
Şekil 2.13 Rasgele, ardışık, blok ve aşırı kopolimer zincirlerinin bir başka görüntüsü... ..	28
Şekil 2.14 Klasik ve mükemmel olmayan merdiven ya da adım kopolimer zincirleri. .	28
Şekil 2.15 Doğrusal (lineer) ve merdiven polimerlerde ana zincirlerin dağılım türleri	29
Şekil 2.16 Çift zincirli merdiven polimerlerin yapısal modeli	29
Şekil 3.1 PAA/PANI merdiven kopolimerinin üretimi için reaksiyon deney düzeneği	36
Şekil 4.1 Poli(akrilik asit) tuz (PAA-Na)formundan poli(akrilik asit) (PAA) oluşması reaksiyon diyagramı	44
Şekil 4.2 Na-akrilik asitin kimyasal formülü ve top çubuk modeli	44
Şekil 4.3 Akrilik asit polimerinin kimyasal formülü ve topçubuk modeli	45
Şekil 4.4 Anilinin polimerizasyonu ve emeraldine tuz (ES) ve emeraldine baz (EB) reaksiyon diyagramı	47

Şekil 4.5 Poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimer maddesinin oluşması reaksiyon diyagramı	49
Şekil 4.6 PAA/PANI merdiven kopolimerinin kimyasal formülü ve topçubuk modeli	50
Şekil 4.7 UV-Vis spektrumları; (a) Poli(akrilik asit) tuz yapısı (PAA-Na), (b) Poli(akrilik asit) (PAA), (c) Polianilin emeraldine baz yapısı (PANI-EB), (d) Poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri. Numunelerin NMP çözücüsü içerisindeki konsantrasyonu $1,5 \times 10^{-2}$ mg/mL dir.....	54
Şekil 4.8 PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimerinin DMF ve NMP içindeki fotoluminesans spektrumları; (a) PAA (1)-Em, (b) PAA (2)-Em, (c) PANI (3)-Em, (d) PANI (4)-Em, (e) PAA/PANI (5)-Em, (f) PAA/PANI (6)-Em, (g) PAA (1)-Ex, (h) PAA (2)-Ex, (i) PANI (3)-Ex, (j) PANI (4)-Ex, (k) PAA/PANI (5)-Ex, (l) PAA/PANI (6)-Ex. Numuneler 263 nm de uyarılmıştır.....	59
Şekil 4.9 FT-IR spektrumları; (a) poli(akrilik asit) tuz formu (PAA-Na), (b) poli(akrilik asit) (PAA), (c) polianilin (PANI), (d) poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri	62
Şekil 4.10 (I)PAA, PANI ve PAA/PANI merdiven kopolimer filmlerin iletkenlikleri; 1) NMP de hazırlanmış PAA filmlerin, 2) DMF de hazırlanmış PAA filmlerin, 3) NMP de hazırlanmış PANI filmlerin, 4) DMF de hazırlanmış PANI filmlerin, 5) NMP de hazırlanmış PAA/PANI filmlerin, 6) DMF de hazırlanmış PAA/PANI filmlerin iletkenlikleridir	71
Şekil 4.11 PAA, PANI ve PAA/PANI merdiven kopolimer filmlerin özdirençleri; 1) NMP de hazırlanmış PAA filmlerin, 2) DMF de hazırlanmış PAA filmlerin, 3) NMP de hazırlanmış PANI filmlerin, 4) DMF de hazırlanmış PANI filmlerin, 5) NMP de hazırlanmış PAA/PANI filmlerin, 6) DMF de hazırlanmış PAA/PANI filmlerin özdirençleridir.....	72
Şekil 4.12 Termogravimetrik eğriler; (a) PANI-ES formu, (b) PANI-EB formu, (c) PAA-Na yapısı, (d) PAA yapısı, (e) PAA/PANI merdiven kopolimer maddesi.....	76
Şekil 4.13 DMF çözücüsünde hazırlanmış PAA filmlerin yüzey SEM fotoğrafları	82
Şekil 4.14 DMF çözücüsünde hazırlanmış PAA filmlerin yüzey SEM fotoğrafları	83
Şekil 4.15 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA filmlerin yüzey SEM fotoğrafları	84
Şekil 4.16 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA filmlerin yüzey SEM fotoğrafları	85
Şekil 4.17 DMF çözücüsünde hazırlanmış PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları	86
Şekil 4.18 NMP çözücüsünde hazırlanmış PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları	87
Şekil 4.19 DMF çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları	88
Şekil 4.20 DMF çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları	89
Şekil 4.21 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları	90

Şekil 4.22 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları	91
Şekil 4.23 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları	92
Şekil 4.24 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları	93
Şekil 4.25 DMF çözücüsünde hazırlanmış PAA filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları	97
Şekil 4.26 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları	98
Şekil 4.27 DMF çözücüsünde hazırlanmış PANI filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları	99
Şekil 4.28 NMP çözücüsünde hazırlanmış PANI filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları	100
Şekil 4.29 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları	101
Şekil 4.30 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları	102
Şekil 4.31 PAA (1) film üzerindeki (a) Klebsiella, (b) E.coli, (c) S.aereus 29213, (d) P.aeruginosa, (e) Yarrowia, (f) C.albicans bakteri ve mayaların sırasıyla 0, 4, 16 ve 24 sonraki görünüşleri	104
Şekil 4.32 PAA (2) film üzerindeki (a) Klebsiella, (b) E.coli, (c) S.aereus 29213, (d) P.aeruginosa, (e) Yarrowia, (f) C.albicans bakteri ve mayaların sırasıyla 0, 4, 16 ve 24 sonraki görünüşleri	105
Şekil 4.33 PANI (4) film üzerindeki (a) Klebsiella, (b) E.coli, (c) S.aereus 29213, (d) P.aeruginosa, (e) Yarrowia, (f) C.albicans bakteri ve mayaların sırasıyla 0, 4, 16 ve 24 sonraki görünüşleri	106
Şekil 4.34 PAA/PANI (5) film üzerindeki (a) Klebsiella, (b) E.coli, (c) S.aereus 29213, (d) P.aeruginosa, (e) Yarrowia, (f) C.albicans bakteri ve mayaların sırasıyla 0, 4, 16 ve 24 sonraki görünüşleri.	107
Şekil 4.35 PAA/PANI (6) film üzerindeki (a) Klebsiella, (b) E.coli, (c) S.aereus 29213, (d) P.aeruginosa, (e) Yarrowia, (f) C.albicans bakteri ve mayaların sırasıyla 0, 4, 16 ve 24 sonraki görünüşleri.	108

SİMGELER DİZİNİ

PAA	: Poli(akrilik asit)
PANI	: Polianilin
ES	: Emeraldin tuz
EB	: Emeraldin baz
DMF	: N,N Dimetil Formamid
NMP	: N-Metil prolidinon
HCl	: Hidroklorik Asit
APS	: Amonyum Peroksidisülfat
S	: Siemens
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
FL	: Fotoluminesans Spektroskopisi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Polimerlerin Tarihi, Özellikleri ve Teknolojik Gelişimi

Polimer monomer adı verilen moleküllerin birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanarak meydana getirdikleri büyük molekülü bileşiklerdir. Bu büyük molekül zinciri içerisinde tekrar eden küçük moleküllere monomer adı verilir. Polimerler özellikleri diğer bileşiklerden farklı maddelerdir. Polimerizasyon reaksiyonları ise monomerlerin birbirleri ile tepkimeye girerek makro moleküllerin elde edildiği reaksiyonlar olarak adlandırılır [1].

İnsanlar yüzyıllardır bu polimer zincirlerini oluşturan maddeleri kullanmış ve zaman içerisinde farklı yöntem ve teknikleri kullanarak polimerik maddeleri geliştirmişlerdir. Yirminci asrın ilk 25 yılında polimerleri maddelerin özelliklerinin incelenmesi sonucu, uygun metotları bulmuş ve kullanarak sentezlemişlerdir. Sonuç olarak “Polimer Kimyası” diye anılan bir bilim dalı oluşmuştur. Polimer, çok birim anlamına gelir. Polimer ifadesi çok sayıda monomerin bir araya gelmesi ile oluşan bir kimyasal zincirdir. Yani “çok parçalı” anlamına gelmektedir. Tamamı birçok üniteden oluşmuş molekül anlamına gelir. Kimyasal dilde ise; aynı veya farklı grupların kimyasal bağlantılar ile uzun zincirli bir yapı oluşturması böylelikle yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikler oluşturması biçiminde ifade edebiliriz.

Başlangıçta “Monomer” adı verilen küçük moleküllü organik madde tekrarlanarak polimere dönüşme işlemine polimerizasyon veya polimerleşme denir. Kolay şekil almaları, esneklik özellikleri ve estetik görüntüleri, hafiflikleri gibi lider özelliklere sahiptirler. Yapısında organik ve inorganik yapıya sahip madde ve malzemeler bulunmaktadır [1].

Polimerler, belirli şartlar altında ve değişik sentez koşullarında, çok sayıda küçük fonksiyonel bileşiklerin, kovalent bağlarla bağlanarak oluşturdukları uzun molekül zincirlerinin ortaya çıkmasıyla oluşur.

Polimerik maddelerin üstün özellikleri nedeniyle kullanıldığı yerler oldukça fazladır. Hafif oluşları, kolay işlenmeleri mekanik ve kimyasal yönden korozyona muhalif direnç göstermeleri onlara diğer malzemelere göre farklı üstün özellikler kazandırmıştır. Günümüz dünyasında plastik madde olarak da görülen ve yapay yollarla temin edilen polimerler belirtilen özelliklerinden ötürü metallerin kullanımı kadar bir kullanıma sahiptir. Polimer malzemeler elektriksel, yüksek ısı ve yeterli mekanik karakterlere sahiptirler. Dolgu malzemeleri ile kuvvetlendirilerek, daha üstün fiziksel ve mekanik özellikler kazanırlar. Günümüz dünyasında polimer maddelerin ya da plastiklerin en önemli kullanım alanı; elektrik, otomotiv, uçak endüstrisi, aydınlatma malzemeleri, elektronik malzemeler, ambalaj ve paketlenme, sağlık sektöründe ve benzeri birçok alanda kullanılmaktadır. Hemen hemen kullanılmadığı alan yok gibidir. Bundan dolayıdır ki polimer ürünler geleceğin dünyası için ümit vaat edici olmuştur. Polietilen, polipropilen, polistiren gibi polimerler insan yaşamında büyük miktarlarda sentezlenerek tonlarca tüketilmekte ve çok geniş uygulama alanlarını oluşturmaktadır.

1839 yıllarında Goodyear’ın vulkanizasyon işlemini keşfetmesiyle polimer sanayisinin, başladığı söylenebilir. 1930 yıllarında polimer kimyasındaki gelişmeler sonucu plastiğin üretimi hızla artmış ve sektörün diğer saniye dallarına entegrasyonu da hız kazanmıştır. Polimer malzemeler tahta, kâğıt, demir, cam, vb. maddeler yerine günümüzde kullanılmaktadır. Günümüz dünyasında birçok alanda karşımıza çıkan değişik plastik ürün ve malzemelerin tüm yurtda kullanımı yaklaşık olarak bir milyon tonu aşmış durumdadır. Dünyamızda polimer sanayisi diğer sanayilerden de ön plana çıkmış durumdadır. Ürettiği plastik malzemeler piyasada var olan diğer ham

maddelerle yarışır durumdadır. Ticarete rekabetçi olmasının nedeni; hafif oluşları ve taşınmada enerji tasarrufu sağlayışı, proses rahatlığı, kimyasal ve korozyona dayanıklılık, yalıtkan olmaları gibi nedenleri söylenebilir. Günümüz dünya hayatının vazgeçilemeyen bir parçası olmuştur. Zaten insan yaşamında yıllardır yün, ipek, pamuk gibi doğal polimer maddeler kullanılmaktadır. 1839 yılında üretilen plastik maddeler, her geçen yıl daha da çok üretilerek 1950 yılında 1,7 milyon tonu aşmış, 2010 yıllarında ise 270 milyon tona ulaşmıştır [2].

Polimerlerin üretiminde önemli bir yere sahip organik monomerler çoğu petrokimya endüstrisinin ham mamullerden olan doğal gazdan ya da naftadan üretilmektedir. Günümüz dünyasında, gelişim gösteren teknoloji, bilim ve bilim ile uğraşan insanlar, kullanım amaçlarına yönelik olarak üstün özelliklere sahip polimerler sentezleyerek ya da mevcut polimerler maddelerin kimyasal, fiziksel, elektriksel, ısısal ve mekanik niteliklerini daha da artırarak polimerleri kullanıma sunma çabasına da girmişlerdir.

Polimer maddelerin kimyasal çalışmalar neticesinde dört safhada geliştiği görülmüştür [3]. Birinci safha 1950'li yıllarda ortaya çıkan ticari polimerlerdir; İkinci safha 1950-1965 yıllarında ortaya çıkan mekanik karakterleri geliştirilmiş polimerlerdir; 1965'ten sonra ise karmaşık kimyasal yapıda yüksek mekanik dayanıklılık gösteren, üstün kimyasal ve fiziksel kararlılık içeren polimerler üretilmiştir. Üçüncü safhada ise, hem ticari hem gündelik yaşantımıza giren teflon, suni kauçuk ve epoksi reçineleri gibi polimerik materyallerin üretildiği görülmüştür. Son olan dördüncü safhada ise, yani yaşadığı zaman dilimindeki önemli buluşlardan biri de iletken polimerlerdir. Bu buluşun ardından iletken polimerlerin günümüzde birçok alanda kullanıldığı görülmektedir [4].

Günümüz dünyasında her gün bilim insanları polimer sentez yöntemleri ile üretilen polimere yenilerini eklemektedirler. Kimyasal yapılarının ve karakterlerin istenildiği gibi değişikliklere uğratılması ve polimer üretiminin ekonomik olması polimerleri daha ilgi çekici hale getirmiştir. Polimer yapısının değişikliğe uğratılması; monom er moleküllerinin birbirleri ile veya diğer monom er molekülleri ile bağ oluşturması, kimyasal bağ oluşturma biçimlerinin ve bağlanma oranlarının çeşitlendirilmesinin bir sonucudur [5].

Son 10 yıl içerisinde polimer sentezi ile ilgili çalışmalarda çeşitli fonksiyonel gruplar bağlayarak ya da katarak hızla çeşitlendirildiği gözlenmektedir. Polimerlerin fonksiyonel grup içermesiyle polimerlerde mekanik ve dayanıklılık artmıştır [6]. Üstün katalitik etki göstermiştir [7]. Anyonik polielektrolit biçiminde hidrometalurjide kullanılmıştır [8]. Ayrıca su kirliliği gibi hayatımızı tehdit eden kirliliklerin denetlenmesi ve biyoinorganik sistemlerde kullanılmıştır. Bu gelişmelerin devamında polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili bilimsel çalışmaların sürdürüldüğü görülmektedir [9]. Maleik anhidrit molekülleri içeren kopolimerler yapıştırıcı kompozitlerin üretilmesinde, petrol-su karışımlarının ayrıştırılmasında, metallerin korozyondan (aşınmasının) korunmasında [10] ve mikro elektronikte direnç olarak [11] kullanılmaktadır. Molekül kütlesi değeri değiştiğinde bileşiğin kimyasal ve fiziksel niteliği de başkalaşır. Molekül kütlesi polimer kimyasında türlü büyüklükte sayılamayacak kadar birçok polimer molekülünün tamamını içeren kütsel bir niteliktir. Polimer için molekül kütlesi yerine ortalama molekül kütlesi ifadesi kabul edilmiştir [12]. Polimerler yüksek molekül kütsesine sahiptir. Bundan dolaydır ki yüksek viskoziteye sahip, sünebilen ve şekil alabilen, kalıba girebilen özellikleri ile polimerlerin aynı zamanda malzeme olarak kullanılanmalarına da olanak sağlar. Bunun ilk sebebi polimer molekülünün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanmasıdır. Böylelikle polimer maddeler malzeme olarak kullanılmıştır. Polimerler metallere tercih edilmesinin sebebi bu durumların sonuçları olabilir. Kovalent bağlarla bağlanmasının sonucu yüksek viskozite, elastik, plastik özelliklerdir.

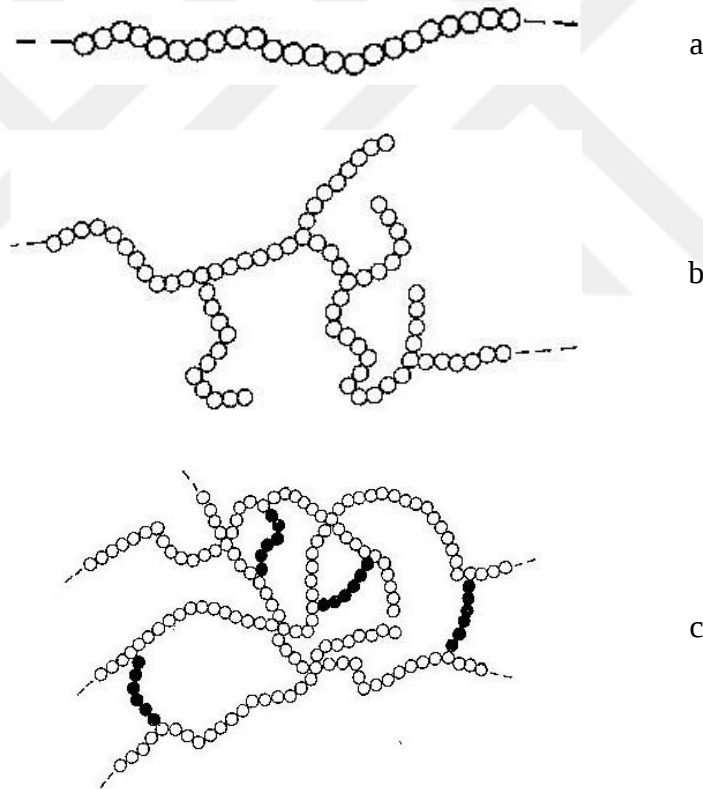
1.2 Polimerlerin Moleküler Ağırlığı

Polimer molekülünün molekül ağırlığı polimeri oluşturan birimlerin molekül ağırlıklarının toplamı kadardır. Bir polimer molekülü yüz bin ünite ya da birimden oluşabileceği gibi milyonlarca ünite ya da birimlerden de oluşabilir [13-15]. Genellikle materyallerin rapor edilerek verilen moleküler ağırlığı; ortalama moleküler ağırlıklarıdır [13-16]. Polimerizasyonu gerçekleşmiş protez kaideleri için rapor edilen moleküler ağırlığı 600.000'den fazla olması gerektiği rapor edilmektedir. Çapraz bağlı rezinden yapılmış suni dişlerde yüksek molekül ağırlığına sahip olmalıdırlar [17]. Yüksek moleküler ağırlık, demek bir anlamda daha sert ve güçlü bir polimerin oluşmasına neden olmaktadır [18]. Polimer molekülü içerisindeki

toplam ünite sayısı; bir anlamda polimerizasyon derecesi olarak tanımlanmaktadır [13,14,18]. Polimerin polimerizasyon derecesi ne kadar çok ise, fiziksel özellikleri de bir anlamda o kadar iyidir. Polimerin moleküler ağırlığı arttıkça, polimer materyalin polimerizasyon derecesi de aynı oranda artmaktadır. Polimerizasyon tipi, polimerin içerdiği monomerin türü ve sayısı polimerizasyon derecesini etkilemekte olduğu anlaşılmaktadır [19]. Misal olarak, tek monomerden oluşmuş yüksek bir molekül ağırlığına sahip bir polimerlerin, polimerizasyon derecesi de yüksek olmaktadır [14].

1.3 Polimerlerin Boyutsal Yapısı

Polimerlerin a) Doğrusal, b) Dallanmış, c) Çapraz bağlı olmak üzere üç temel boyutsal yapısı vardır [13-15,20]. Polimerde molekül zincirleri nadiren sadece doğrusal şekilde olabilmektedir.



Şekil 1.1 Polimerlerin a) doğrusal, b) dallanmış ve c) çapraz bağlı boyutsal yapılarının gösterimi [13,20]

Genellikle dallanmış veya çapraz bağlı durumdadır. Polimerlerin doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı boyutsal yapılarının gösterimi Şekil 1.1’de verilmiştir. Doğrusal ya

da dallanmış şeklindeki moleküller birbirlerine zayıf, fiziksel bağlarla bağlanmış durumdadır.

1.4 Polimerlerin Fiziksel Özellikleri

1.4.1 Deformasyon ve İyileşme

Uygulanan kuvvetler sonucu polimer içerisinde oluşan gerilim üç şekilde deformasyona neden olabilmektedir. Bunlar elastik deformasyon, plastik deformasyon ve viskoelastik deformasyon şeklindedir. Plastik deformasyonun geri dönüşümü yoktur. Polimerin kalıcı şekil değiştirmesiyle sonuçlanır. Elastik deformasyonun geri dönüşümü vardır. Gerilim ortadan kalktıktan sonra polimerin eski haline dönmesiyle gerçekleşir. Visko elastik deformasyon hem elastik hem de plastik deformasyonun kombinasyonu şeklindedir. Fakat yalnızca elastik gerinimin iyileşmesi, gerilim azaldığı durumunda meydana gelmektedir. Bununla birlikte iyileşme gerilim yok edildiği durumda ani bir şekilde değil, belli bir zaman içerisinde olmaktadır [20].

1.4.2 Reolojik Özellikleri

Materyallerin akışkanlığı ve deformasyon özellikleri ile ilgilenen bilim dalına Reoloji denir. Polimerlerde elastik iyileşme (viskoelastik akışkanlık), elastik ve plastik deformasyon ve de gerilim ortadan kalktığında gözlenir. Uygulanan kuvvet ve ısı miktarı, zincir uzunluğu, çapraz bağlantıların sayısı, hangi davranışın baskın olacağını belirlemektedir [20].

Plastik akışkanlık: polimer zinciri birinden diğerine kaydığında geri dönüşümlü gerinim davranışı, oluşmakta ve kalıcı deformasyon görülmektedir [20].

Elastik iyileşme: polimerin amorf bölgelerinde sarmal şeklinde bulunan zincirin düzelişip tekrar sarmal şekle dönmesiyle geri dönüşümlü gerinim davranışı gözlenmektedir [20]. İdeal bir materyali tanımlamak için plastik ve elastik özellikler kullanılabilir. Buna ek olarak polimer yapısında bir materyal elastik ve plastik gerinim kombinasyonu sonucu deforme olduğu görülmektedir. Bundan dolayı elastomerler daima tam olarak iyileşmez ve küçük bir miktarı plastik deformasyon şeklinde kalır. Gerçekte plastiklerde, yüksek bir seviyede plastik deformasyon

görülmektedir. Aynı zamanda elastik iyileşme, çok az derecede görülmektedir. Bu durum fenomen viskoelastik iyileşme olarak isimlendirilmiştir [20].

1.4.3 Çözünme Özellikleri

Polimerler sıvı içerisinde çok yavaş çözünürler veya nadiren tam olarak çözünebilirler ya da hiç çözünmedikleri gözlenmiştir. Çözünme karakterleri; çapraz bağlanma, ortalama moleküler ağırlık ve zincir dallanmasına göre oldukça hassas bir özellik gösterir [20].

Polimerlerin çözünme özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) Uzun zincirli olan polimerler yavaş çözünürler.
- 2) Çözünme eğilimine göre polimerlerin sıvı emme, şişme ve yumuşama eğilimi daha çok görülür.
- 3) Eğer polimer çapraz bağlıysa, zincirlerin birbirinden kopmasını önler ve böylelikle çözünme gecikir.
- 4) Polimer yüksek çapraz bağlı ise bu tür moleküller çözünmezler.
- 5) Elastomerler plastiklerden daha çok şişerler.
- 6) Su benzer ve kolay emilebilen moleküller polimer zincirinden kolay ayrılır ve sonuç olarak zincirler arasında kayma kolaylaşır. Plastikleşme bir nevi kayganlaşma etkisi olarak isimlendirilir. Düz makro moleküllerde çapraz bağlanma yeterli sayıda köprü kurulmasını sağladığında, üç boyutlu bir ağıın şekillenmesini oluşturmaktadır. Sonuç olarak böyle bir durum su emilimini azaltır. Böylelikle rezinin dayanıklılığı ve sertliği artar [20].

1.4.4 Termal Özellikler

Isı değişimlerinden polimerlerin fiziksel özellikleri etkilenmektedir. Erime noktasında polimerin zayıf bağları kırılır ve zincirler bir yerden diğer bir yere kayar. Sonuç olarak materyal yumuşama gösterir. Polimerin donma noktasında bağlar yeniden şekillenir ve katılaşma görülür. Bu süreci gören materyaller termoplastik materyaller olarak isimlendirilir. Örneğin polistiren, polivinil akrilikler ve PMMA

[13,14,18]. Termoplastik bir rezinin ulaştığı yeterli yumuşaklık erime ısısı olarak adlandırılır. Polimerde molekül ağırlığının az olması erime ısını azaltacaktır [17,20]. Isı, basınç gibi kimyasal olmayan reaksiyonlarla termoplastik rezinler yumuşayarak şekil almaktadır. Termoplastik rezinler organik çözücülerde çözünebilir ve eriyebilir [17,20]. Çapraz bağlı materyallerde erime noktasında zincir kaymalarına izin veren boyutsal yapı yoktur. Bundan dolayı çapraz bağlı polimerler erime noktasında yumuşamaz. Bunlar termoset polimerler olarak isimlendirilir. Örneğin Silikonlar ve çapraz bağlı PMMA yapıları [13,14]. Rezinlerin şekillenmesi sırasında kimyasal bir reaksiyon gerçekleşir ve elde edilen ürün orijinal halinden farklı bir kimyasal özellik gösterir. Genelde termoset rezinler çözünmez ve erimezler [17,20].

1.5 Polimerlerin Özelliklerini Etkileyen Faktörler

Polimerlerin özelliklerini etkileyen faktörler; zincirin kimyasal kompozisyonu, molekül ağırlığı, polimerizasyon derecesi, zincir uzunluğu, plastikleştirici ve doldurucu varlığı, dallanma sayısı ve/veya polimer zincirleri arasındaki çapraz bağ sayısı gibi birçok faktör etkiler [13,16].

Polimerlerde dayanıklılık, sertlik, bükülmezlik ve artan gevreklik sonucu çatlama direncini artıran neden, uzun zincirler ve yüksek molekül ağırlığına sahip olmasıdır [13]. Kristal miktarı polimerlerde özellikleri etkiler kristal miktarının yüksek olması polimerin çok düzenli sıralanmış atomlara sahip olmasını sağlar.

Genellikle polimerlerin fiziksel özelliklerini modifiye etmek maksadıyla, polimerizasyon reaksiyonuna katılmayan kimyasal maddeler polimere ilave edilmektedir. Bu şekilde kullanılan kimyasal maddelere plastikleştirici adı ile adlandırılır. Plastikleştiriciler polimer ağı içerisinde çözünür ve polimer zincirleri arasındaki bağlantıları modifiye eder. Çapraz bağ içermeyen polimerlerde genellikle kullanılırlar [21]. Plastikleştirici küçük moleküller sert ve çapraz bağlı şekilde olmayan polimerlere eklendiği zaman polimerin sertliğini azaltır ve aynı zamanda polimerin camsı geçiş sıcaklığını düşürür.

Polimerlerde görsel veya fiziksel özellikleri modifiye etmek maksadıyla partiküller de eklenebilmektedir. Bu partiküller sıklıkla doldurucu olarak adlandırılır.

1.6 Çalışmanın Konusu, Önemi, Kapsamı, Amacı ve İçeriği

Konusu ve Önemi: Günümüzde toplam dünya plastik üretimi, toplam çelik üretiminden fazladır. Bu iki örnek, polimer kimyası ve polimer teknolojisinin önemini vurgulamak açısından yeterlidir. Kaynaklarda birçok maddelerden izotropik ve izotropik olmayan değişik büyüklükte ve şekillerde polimer yapıların sentezlendiği veya tertiplendiği rapor edilmiştir [1]. Akrilik bileşikler çeşitli maddelerin ve malzemelerin üretilmesinde hazırlanmasında kullanılmıştır. Örneğin optik gereçler, yapı malzemeleri, kaplama malzemeleri, yapıştırıcılar, mücevherat ve dokuma elyafı gibi daha bir çok çeşitli bileşiklerin ham maddesi olarak kullanılmaktadır. Örneğin akrilan ve orlon, akrilik ipliklerin, pleksiglas da cam benzeri akrilik malzemelerin ticaretteki adıdır. Akrilik ve metakrilik asitler poliakrilik ismiyle bilinen polimerler ailesinin temel üyeleridir. Bu asitlerin peroksit katalizörleri eşliğinde metil esterleri, kolayca polimerleşir.

Polianilin (PANI) önemli iletken polimerlerden biridir. Çünkü elektriksel iletkenliği, kısmi kolay işlenebilirliği ve çevreye karşı dayanıklılığı gözlenmiştir [2,3]. Geniş içerikli elektrokimyasal, elektriksel ve optik karakterlere ehil olan polianilin sentetik metal biçiminde uygulama çevrelerinde potansiyeli olduğu görülmüştür [4]. Tersinir olarak polianilin elektriksel iletkenliği kontrol edilebilir olduğundan dolayı iletken polimerler arasında enderdir. Bu özelliği yük-transfer doping ve protonlanma ile kazandırılabilir. Genellikle, PANI'nin emeraldine baz (EB) ve emeraldine tuz (ES, polaronik ve/veya bipolaronik) formları birbirine dönüştürülebilir. Bu durum asit ve baz kullanarak doping ve de-doping yaparak sağlanabilir [5]. Daha güncel çalışmalar, dolgu maddesi ve kaplama olarak kullanılmak maksadıyla mikrofilm üretimi üzerine yoğunlaşmıştır.

Bu sebeple sentezlenen poli(akrilik asit)/polianilin (PAA/PANI) merdiven kopolimer maddesinin çok değişik uygulama alanlarında kullanılabileceği düşünülmektedir. Bu çalışma sonucunda yeni bir merdiven kopolimer maddesinin hazırlanarak sanayiye kazandırılması ve özelliklerinin incelenmesi sonucu ise bu maddenin hangi alanlarda kullanıma uygun olacağı konusu seçilmiştir. Poli(akrilik asit)/polianilin (PAA/PANI) merdiven kopolimer maddesinin kimyasal ve biyolojik algılamalarda büyüyen öneminden ötürü, sentezlenmesi ve üretilmesi gelişen ve aktif olan bir araştırma

yönüdür. Poli(akrilik asit)/polianilin (PAA/PANI) merdiven kopolimer maddesinin molekül bileşimi, şekli ve büyüklüğü kontrol edilerek elektronik, optik ve katalitik karakterleri ayarlanabilir.

Kapsamı: Bu çalışmasının kapsamı içerisinde, poli(akrilik asit) ile polianilin arasında merdiven kopolimeri oluşumu sağlanması, oluşan poli(akrilik asit)/polianilin (PAA/PANI) merdiven kopolimer maddesinin karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesi yer almaktadır. Bu bağlamda hazırlanan merdiven kopolimer maddesinin elektriksel iletkenlik, ısı ve ışık etkisi, antimikrobiyal özelliklerinin araştırılması planlanmıştır. İlaveten bu kopolimer maddesinden filmlerin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi tasarlanmıştır. Böylece, yeni bir poli(akrilik asit)/polianilin (PAA/PANI) merdiven kopolimer maddesi hazırlanarak sanayiye kazandırılması ve özelliklerinin incelenmesi sonucu ise bu maddenin elektronik ve tekstil endüstrisi gibi alanlarda kullanıma uygun olacağı düşünülmüştür.

Amacı: Bu çalışmanın amacı; öncelikle poli(akrilik asit) ile sentezlenen polianilin arasında merdiven kopolimer oluşumunu sağlamaktır. Oluşan poli(akrilik asit)/polianilin (PAA/PANI) merdiven kopolimer maddesinin karakterizasyonunu üzerine çalışma yapmaktır. Hazırlanan kopolimer maddesinden filmler üreterek bu filmlerin kimyasal, fiziksel ve antimikrobiyal özelliklerini incelemektir. Değişik spektroskopik ve mikroskopik yöntemler kullanılarak poli(akrilik asit)/polianilin (PAA/PANI) merdiven kopolimer maddesinin özelliklerini araştırmaktır. Elde edilen filmlerin kalınlığını tayin etmek, elektriksel iletkenliklerini ölçmek ve morfolojilerini çalışmaktır. Böylece poli(akrilik asit)/polianilin (PAA/PANI) merdiven kopolimer maddesinin kimyasal yapısı ve elektriksel iletkenlikleri hakkında daha çok bir bilgiye ulaşmaktır. Bu çalışmanın son aşamasında ise hazırlanan poli(akrilik asit)/polianilin (PAA/PANI) merdiven kopolimer maddesinin antimikrobiyal özelliklerini araştırmaktır.

İçeriği: Poli(akrilik asit)/polianilin (PAA/PANI) merdiven kopolimer maddesinin hazırlanması için, öncelikle akrilik asittin sodyum tuzu (PAA-Na) ticari olarak satın alınmıştır. Akrilik asittin sodyum tuzu (PAA-Na)'dan Poli(akrilik asit) (PAA) sentezi yapılmıştır. Polianilin ise anilinin *in-situ* polimerleşmesi yoluyla laboratuvarında sentezlenmiştir. Daha sonra poli(akrilik asit) ile polianilin tepkimeye sokularak

poli(akrilik asit)/polianilin (PAA/PANI) merdiven kopolimer maddesinin sentezlenmesi sağlanmıştır. Öncelikle polianilinin oluşunu için anilin monomeri sulu asidik çözeltileri karıştırılarak hazırlanır ve sonra HCl çözeltileri içindeki amonyum peroksidisülfat (APS) içerisinde çözeltileri usulca ve damla damla güzelce karıştırılmakta olan reaksiyon kabına eklenir. Polimerleşme karıştırılarak azot gazı altında gerçekteştirilir. Reaksiyon sonrası karışım süzölür ve deionize olmuş su ile yıkanır ve sonuç olarak polimer elde edilir. Daha sonra sentezlenmiş veya hazır olarak satın alınmış olan poli(akrilik asit) (PAA) ile polianilin (PANI) arasında kenetleme reaksiyonu yapılabilir. Sonuçta oluşan poli(akrilik asit)/polianilin merdiven kopolimeri vakum uygulayarak süzme işlemi yapılarak ayrılmış ve deiyonize olmuş su ve metanol ile yıkanır. Çökelek daha sonra deiyonize olmuş su ile tekrar yıkanır ve vakum altında kurutulur. Elde edilen kopolimerik maddeden filmler damlatma yöntemi kullanılarak üretilebilir. Filmlerin kalınlığı bir (SEM) cihazı kullanılarak tayin edilebilir. Filmlerin elektriksel iletkenlikleri standart dört-nokta problu yöntem kullanılarak ölçöllebilir. UV-Vis ve FT-IR gibi teknikler kullanılarak kopolimerin karakterizasyonu yapılabilir. Elde edilen kopolimerin ve filmlerinin morfolojileri bir Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanarak çalışılabilir.

Bu tez beş esas bölümden oluşmaktadır:

1. Bölüm; Giriş: Bu kısımda Tez'e ve konuya esas literatür bilgileri, olaraktan polimerlerin tarihi özellikleri, teknolojik gelişimleri, moleköl ağırlıkları, boyutsal yapısı, fiziksel özellikleri gibi bilgilere yer verilmiştir.

2. Bölüm; Genel ve Teorik Bilgiler: Bu bölümde çıkış maddesi durumunda olan akrilik asittin ve anilinin özellikleri, kullanım alanları, poli(akrilik asit)(PAA) ve polianilin (PANI)'nin kimyasal özellikleri, sentezi, kopolimer çeşitleri ve ilgili literatür bilgilerine yer verilmiştir.

3. Bölüm; Deneysel Prosedürler: Bu bölümde poli(akrilik asit)(PAA), polianilin (PANI), poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimerinin sentez aşamalarına ve elde edilen hedef maddenin karakterizasyon aşamaları anlatılmıştır.

4. Bölüm; Bulgular ve Tartışma: Bu bölümde poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimerini kimyasal yapısı, çalışma esnasında elde edilen bulguların değerlendirilmesi, tartışılması, yorumlanması, hesaplanması gibi aşamalara yer verilmiştir.

5. Bölüm; Sonuç ve Öneriler: Bu bölümde çalışmadan çıkarılan önemli görüşlere, sonuçlara ve gelecekteki çalışmalarda yapılabilecek önerilere yer verilmiştir.

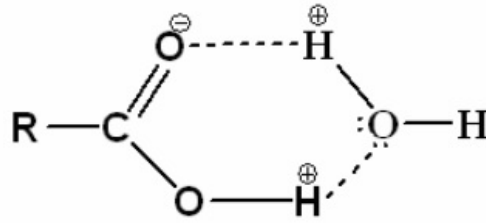


BÖLÜM 2

GENEL VE TEORİK BİLGİLER

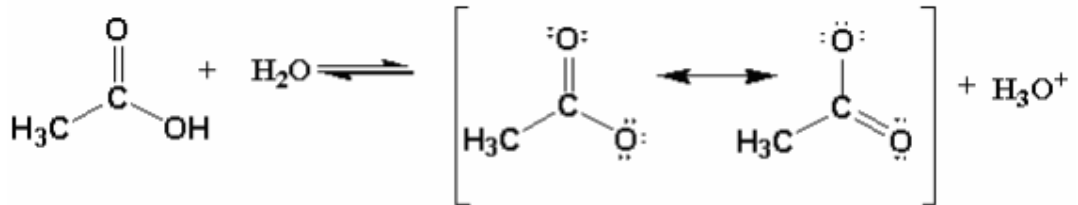
2.1 Karboksilli Asitler

Karboksil grubu içeren bileşikler belirli ölçüde asidik özellik gösterirler ve karboksilli asitler olarak adlandırılırlar. Zayıf asitler grubunda yer alırlar ve $[H^+]$ iyonlarının molar derişimi, denge sabitlerinden gidilerek hesaplanır. Karboksilli asitler iyi çözünürler çünkü su ile H-bağı oluşturmaktadırlar. Karboksilli asitlerin su ile H-bağı oluşturması Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 Karboksilli asitlerin su ile H-bağı oluşturması

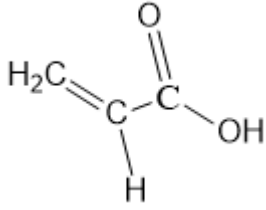
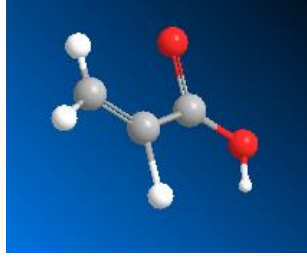
C=O ile C-O bağlarının uzunlukları karboksilli asitlerde aynı değildir. Çift bağın uzunluğu daha kısadır. Ancak asit sulu çözeltisinde bu bağ uzunluklarının aynı olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni karboksilat anyonunun (-) yüklü ve rezonans kararlılığına sahip olmasıdır. Karboksilat anyonunun rezonans kararlılığı Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 Karboksilat anyonunun rezonans kararlılığı

2.2 Akrilik Asit özellikleri

Akrilik asit veya diğer adı IUPAC sistemine göre adlandırılmasıyla 2-propenoik asitinin kimyasal formülü $C_3H_4O_2$ 'dir. Karbonil grubuna 2 karbon bağlı doymamış karboksilli asittir. Asitinin yapısı ve özellikleri Şekil 2.3 ve Tablo 2.1'de verilmiştir.

																	
<table><tr><th colspan="2">Tablo 2.1 Akrilik asitin özellikleri</th></tr><tr><td>Kimyasal formülü</td><td>$C_3H_4O_2$</td></tr><tr><td>Molekül ağırlığı</td><td>72 g/mol</td></tr><tr><td>Yoğunluk</td><td>1,051 g/mol</td></tr><tr><td>Erime noktası</td><td>13 °C (285 K)</td></tr><tr><td>Kaynama noktası</td><td>139 °C (412 K)</td></tr><tr><td>Alev alma noktası</td><td>68 °C</td></tr><tr><td>pKa</td><td>4.25</td></tr></table>	Tablo 2.1 Akrilik asitin özellikleri		Kimyasal formülü	$C_3H_4O_2$	Molekül ağırlığı	72 g/mol	Yoğunluk	1,051 g/mol	Erime noktası	13 °C (285 K)	Kaynama noktası	139 °C (412 K)	Alev alma noktası	68 °C	pKa	4.25	
Tablo 2.1 Akrilik asitin özellikleri																	
Kimyasal formülü	$C_3H_4O_2$																
Molekül ağırlığı	72 g/mol																
Yoğunluk	1,051 g/mol																
Erime noktası	13 °C (285 K)																
Kaynama noktası	139 °C (412 K)																
Alev alma noktası	68 °C																
pKa	4.25																

Şekil 2.3 Akrilik asitin kimyasal formülü, molekül yapısı, özellikleri ve endüstriyel görüntüsü

Akrilik asit keskin kokulu renksiz sıvıdır. Oda sıcaklığında ve basıncında sıvı halde bulunan keskin kokulu ve renksiz asitlerdir. Ticari olarak bulundurulanan iki derecesi vardır. Su, alkol, eter ve kloroform gibi birçok organik çözücünde çözünmektedir. Suda çözünen reçine yapımında yararlanılan (%98-%99,5'lik) akrilik asit (propenoik asit) sanayide, asetilen ve karbon monoksitle suyun katalizörlüğünde tepkimesi ve akrilonitril bileşiklerin hidrolizi yapılarak elde edilir. Karboksilli asitlerin tipik reaksiyonlarını gerçekleştirebilmekte ve alkoller ile reaksiyona girdiğinde esterlere dönüşmektedir. Esterleşme için kullanılan (%94'lük) tür. Esterler ve akrilik tuzlar akrilatlar olarak bilinmektedirler. Isı, ışık veya metale maruz bırakılırsa kolaylıkla polimerleşir. Polimerleşme yapılırken daima bir X indikatörü bulundurulmalıdır.

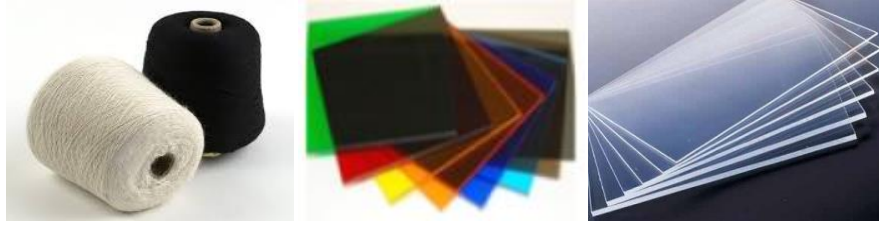
Akrilik asit deride tahriş edici etkiye sahiptir. Deriyle teması olduğunda bol su ile yıkamak ve medikal yardım alınması gerekebilir. Gözle teması sonucunda kornea

tabakasını yakabilir. Buharı teneffüs edildiğinde ise solunum zorluğu, uyuşukluk, baş ağrısı gibi etkiler görülmektedir. Buharı yoğun teneffüs edilen şahıslarda akciğer tümörüne rastlanılmıştır.

2.3 Akrilik Asitin Kullanım Alanları

Akrilik asit 30 yılı aşkın bir süredir endüstride, temel yapı malzemelerinde kullanılmaktadır. Akrilik asitin 2/3'si ABD'de akrilik esterlerin üretiminde kullanılmaktadır. Akrilik asit ve esterleri, kendileri ve diğer monomerlerle homopolimer ve kopolimer oluştururlar.

Akrilik bileşikler bazı malzemelerin ve bileşiklerin yapımında ham madde olarak kullanılırlar. Bunlar; kalıplanmış yapı malzemeleri, mücevherat, optik gereçler, kaplama malzemeleri, yapıştırıcılar ve dokuma elyafı gibi bileşiklerdir. Esasen polimer üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Plastikler, polimerler, yapışkanlar, kaplamalar, boya ve yer cilası gibi birçok ürünün ve farklı bileşiklerin üretiminde kullanılırlar. Akrilan ve orlon, akrilik iplikler, pleksiglas da cam benzeri akrilik maddelerin ticari ismidir ve bunların görüntüleri Şekil 2.4'de verilmiştir. Bu polimerler; boyalar, yapıştırıcılar, çeşitli plastiklerde, tekstilde kullanılmaktadır.



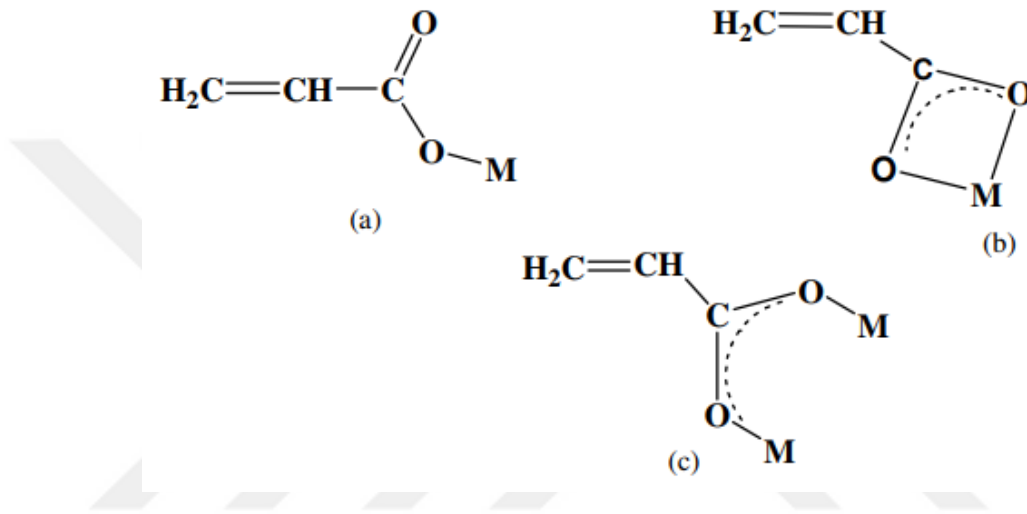
Şekil 2.4 Orlon ve akrilan, akrilik pleksiglas maddelerin görüntüleri

Akrilik, hijyenik ve polimer yapıya sahip bir maddedir. Akriliğin karakteri, onu endüstride temizlik maddelerin üretiminde kullanılan bir madde yapmıştır. Özellikle ev, mutfak ve banyo, endüstrisinde faydalanılmaktadır. Bunun yanında laboratuvarlarda, eczanelerde ve gıda depolarında oldukça kullanıma elverişlidir. Ayrıca akrilik reçineler su geçişine izin vermez ve hava şartlarına dayanıklıdır. Ömrü uzun ve solmaya muhalif dayanıklı olma özelliğine sahip organik pigmenttir. Yapışma gücü yüksektir, lakin yüzeyin nefes almasını sağlar. Bu özellikleri ile zemin kaplamalarında yüzey sertleştirici olarak kullanılmaktadır. Sert aynı zamanda da

elastik kaplama olduğundan tenis kortlarında kullanılan kaplama şeklidir. Gözlüklerde kullanılan camlar da akrilik reçineden yapılmaktadır.

2.4 Akrilik Asitin Ligant Olarak Davranışı

Akrilik asit karboksilli asit olduğundan karboksilli asitlerin metallerle yaptığı komplekslerdeki ligant davranışının, akrilik asit için de aynı olması beklenir. Akrilik asit metal komplekslerinde tek dişli, çift dişli ve iki metal arasında köprü ligant olarak davranmaktadır ve bu yapılar Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5 Akrilik asitin ligant davranışı: **a)** Tek dişli, **b)** İki dişli ve **c)** Köprü şekli

Karboksilato oksijenlerinin metali nasıl koordine ettiğini belirlemek için, komplekslerin infrared spektrumlarında gözlenen karboksilato grubunun asimetric ve simetric karbonil gerilme titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu$), [$\Delta\nu = \nu_{\text{asim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$], kullanılmaktadır. Kompleksler için elde edilen bu $\Delta\nu$ değeri ile, serbest veya Na(K)-karboksilatın $\Delta\nu$ değeri karşılaştırılır ve sonuca ulaşmaya çalışılır. Fakat kesin sonuçlar için X-ışınları tek kristal çalışmasının gerektiği bilinmektedir. Nakamoto’ya göre, negatif yüklü oksijenler üzerinden yapılacak bağlanmalarda (şelat veya köprü oluşumu), iyonik değerlerden büyük $\Delta\nu$ değerleri beklenilir. Eğer aynı karboksilato grubundaki oksijenler bağlanmaya katılmışsa, küçük $\Delta\nu$ değerleri ele geçer. Tek dişli koordinasyonda (bir çeşit ester oluşumu) ise $\Delta\nu$, iyonik değerlerden daha büyük çıkmaktadır [22,23].

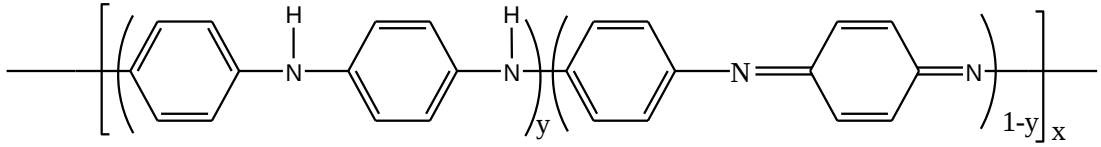
2.5 Poli(akrilik asit) (PAA)

Poli(akrilik asit) (PAA), polifosfat ve amino karboksilatların kombine özelliklerini taşır. Poli(akrilik asit) ya da Carbomer (Karbomer) olarak bilinir. Seguesteran, korozyon denetçi, hidrolitik vektor stabilitesi vardır ve düşük fosfor içermektedir. Oda koşullarında (sıcaklığında ve basıncında) sıvı halde bulunan keskin kokulu ve renksiz asitlerdir. Suda çözünen reçine yapımında faydalanan %98-%99,5'lik ve esterleşme için faydalanan %94'lük olmak üzere iki ticari şekli vardır. Soğutma ve boiler su sistemlerinde korozyon ve kireç inhibitörü olarak, rafinerilerdeki su düzeneklerinde, deniz suyu ve evaporatörlerinde ve temizlik formülasyonlarında kullanılmaktadır.

2.6 Polianilin(PANI)

Anilin siyahları olarak tanınmış bu madde, anilin kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenmesiyle son asırda bulunmuştur ve o zamanlardan günümüze pamuk boyası biçiminde kullanıla gelmiştir [24,25].

Anilin, erime noktası -6,3 °C (101,3 kPa), kaynama noktası 184,4 °C, olan basit aromatik aminlerden bir maddedir. Polianilin (PANI) sentez maddesidir. Anilin maddesinde azot atomunun bağ elektronlarını kendine çekmesiyle aktif duruma geçmektedir. Zayıf baz özelliği görülür. Anilin maddesi ilk olarak Runge tarafından elde edilmiştir. Yapısından dolayı 1834 yılında anilin siyahı diye Fritzche tarafından isimlendirilmiştir. Anilin siyahının ilk olarak elektrokimyasal sentezi 1962 yıllarında ilan edilmiştir [26]. Jozefowicz'in araştırmaları sonucu 1963–1971 yıllarında polianilin (PANI) kimyasal yapısı hakkında oldukça önemli bilgiler elde edilmiştir. Konjüge polimerleri araştırmaları yapılırken 1980 den sonraki yıllarda MacDiarmid ve Genius önemli sorunlarla karşılaştıkları ve bu sorunların çözülmesinde oldukça fazla çaba harcamışlardır. Polianilin (PANI) için on dokuzuncu yüzyıllarda dört yükseltgenme basamağı olduğu bildirilmiştir [27]. Polianilin (PANI)'ın için genel kimyasal yapısı aşağıdaki Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Polianilin (PANI)'ın genel kimyasal yapısı

En az indirgenme basamağına sahip olan amin ve en yüksek yükseltgenme basamağına sahip olan imin polianilin (PANI)'ın sentezi sonucu elde edilir. Kimyasal yapıları yalıtkandır [28] ve yapılan farklı bir araştırmada polianilin (PANI) lukoemeraldin, emeraldin ve pernigranil yapılarına dönüşür. Bu yapıların doplanmadan önceki hallerinin yalıtkan özellikte olduğu belirtilmiştir [29].

Polianilin (PANI) maddelerin kimyasındaki bilinmeyen yeni oluşumlar çözeltiler formunda arı sistemlerin [30], filmlerin [31,32] ve fiberlerin hazırlanmasını olası yapmıştır. Günümüz dünyasında genel olarak kullanılagelen “polianilin (PANI)” sözcüğü, farklı benzenoid/kuinoid halkalarını içeren oran, 1000 ve yahut daha çok halka-N tekrarlayan üniterinden oluşan bir polimer grubunu kapsar.

2.7 Polianilin (PANI) İletkenliği ve Elektrokimyası

Polianilin (PANI) iletken oluşu;

- a) Ortamın rutubetine,
- b) Ortamın ısisına,
- c) Polimerin su ölçüsüne,
- d) Faydalanılan dopanta,
- e) Monomer üstünde fonksiyonel grupların varlığına bağlıdır.

Anilin/oksidant oranının polianilin'in elektrik iletkenliğine tesiri oldukça azdır. Ancak anilin/oksidant oranı büyüklüğü azaldıkça polianilinin verimi de azalmaktadır. Anilin/oksidant büyüklüğü “k” aşağıda bulunan formüle göre hesap edilir [33].

$$k = 2,5 * n_{an} / n_{ox} * n_e$$

$$n_{an} = \text{anilinin mol miktarı}$$

$$n_{ox} = \text{oksidont maddesinin mol miktarı}$$

$$n_e = \text{alınan} - \text{verilen elektron miktarı}$$

Monomer/oksidant oranı 0,5'ten az olduğunda mavi renkli ve az iletkenliğe sahip polimerler oluşmaktadır. Oluşan polianilin polimeri emeraldin bazı olarak tanınır. Monomer/oksidant oranı 0,5'ten yüksek olduğunda iletkenliği daha çok olur. Zira polimer zinciri kısmi yükseltgenmiş ve protonlanmıştır. Şayet oksidant konsantrasyonu monomer konsantrasyonundan daha ziyade olursa oksidantın çok bulunduğu ortamda polimer zincirinin tamamı yükseltgenir ve polianilinin niteliği mor renkli iletken olmayan pernigranilin formu oluşmuş olur [34].

İletkenlik ile sıcaklık, sıcaklığın artması ile birlikte ters orantılı olarak değişir. Sıcaklığın artmasıyla iletkenlik ve verim düşer. Polimerizasyonda, Düşük sıcaklıkta uzun konjugasyonlu ve iletkenliği yüksek olan filmler üretilebilir. Sıcaklığın az olduğu ortamda üretilen polianilinin yüksek iletkenlik göstermesinin nedeni hidroliz gibi yan kimyasal tepkimelerin engellenmesidir. Zira polimerizasyon karışımında artan tali ürünler iletkenliğin az olmasına sebep olur [35].

Polianilinin için iletkenlik ortam pH'ına da bağlıdır. Eğer ortam pH'ı 3'ten büyük olan çözeltilerden üretilen ise polimer iletken değildir. Ortam pH'ı yükseldikçe iletkenlik düşmektedir. Polianilini sentezlemek için ortamı asidik yapmak gereklidir. Zira pH azalmasıyla polimerizasyon şiddeti de artmaktadır.

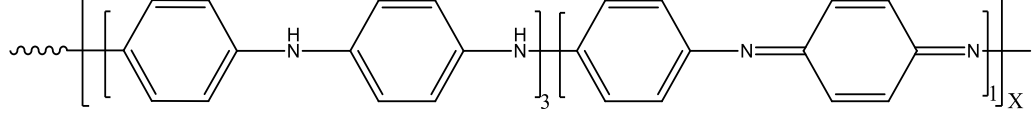
Diğer iletken polimerlerden Polianilinin (PANI) elektrokimyası daha çok karmaşıktır. Maviyeşil-sarı renk dönüşümünü içeren redoks tepkimeleri 3 yükseltgen hâl meydana getirmektedir. Bunlar;

- a) Benzenin benzeri yapı,
- b) Benzen ve kinona benzeri yapıların karışımı,
- c) Kinon'un benzeri yapı olarak bilinmektedir.

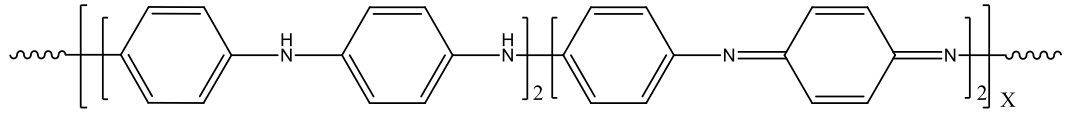
Polianilin'e (PANI) özgü temelde 3 farklı oksidasyon aşaması vardır. Bunlar; emeraldin, lukomeraldin ve pernigranilin'dir. Bunların yanı sıra nigranilin ve protoemeraldin denilen ara aşamaları da vardır [36].

Polianilin (PANI) tamamen yükseltgenmiş biçimine 'pernigranilin', tamamen indirgenmiş biçimine 'lukomeraldin', yarı yarıya yükseltgenmiş biçimine

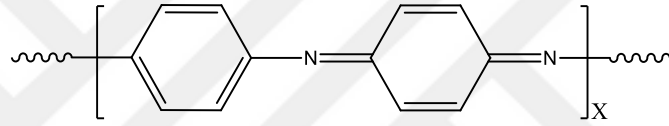
‘emeraldin’ ve kısmi yükseltgenmiş biçimine ‘nigranilin’ ismi verilmektedir. Bu yapıların hepsi Şekil 2.7’de verilmiştir.



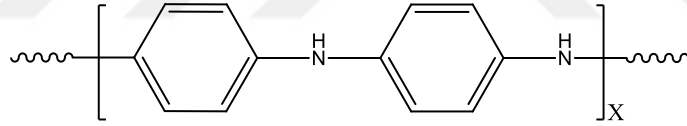
Leucoemeraldin bazı



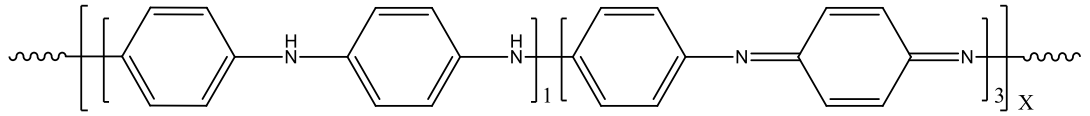
Emeraldin bazı



Pernigranilin bazı



Protoemeraldin bazı



Nigranilin bazı

Şekil 2.7 Anilinin yükseltgenme ürünleri [37]

2.8 Polianilinin (PANI) Mekanik Özellikleri

Polianilinin (PANI) mekanik yapısına tesir eden etmenler;

1) Molekülün yapısı

2) Molekülde Çapraz bağlanma durumu

3) Yoğunluk

4) Kristallik

5) Polianilinin Morfolojik yapısı

Esnekliği daha iyi olan polianilin(PANI) filmleri üretebilmek için son zamandaki yapılan çalışmalara bakmakla mümkün olabilir. Esnekliği daha iyi polianilin (PANI) filmleri üretebilmek için perklorat ve tetrafloroborat kullanılmalıdır.

Redoks işlemi sırasında Polianilin (PANI) filmlerinin içine veya dışına iyonların transferi mekanik karakterin değişmesine sebep olmaktadır. Daha esnek yapıya sahip olması için polianilin (PANI) filmler indirgen durumunda olması tespit edilmiştir [35].

Polimer filmin mekanik karakteri üstünde polimer yapısında kullanılan iyonların mühim bir etkisi vardır. Az molekül kütleli dopantlar kullanıldığı takdirde çubuk benzeri yapılar gözlenirken, çok molekül kütleli dopantlar kullanıldığı takdirde tanecikli yüzey yapılar görülmüştür. Polimerin mekanik karakterini artırmak için az molekül ağırlıklı ünitelerin ayrıştırılması ile sağlanabilir [38]. Düşük sıcaklıklarda (-3 ile -5 °C) yapılan kimyasal polimerleşme ile üretilen polimerlerin kopma geriliminin yüksek sıcaklıklarda üretilen polimerlere nazaran daha çok olduğu gözlenmiştir.

2.9 Polianilinin (PANI) Çözünürlük ve İşlenebilirlik Özellikleri

Yeşil renkli ve bir toz durumunda olarak tanınan polianilin (PANI) çözünürlüğü üstüne çok az araştırma ve çalışmalar yapılmıştır. Polimerin zinciri boyunca pi-elektronlarının dağılımından ötürü tamamen doplu iletken polianilin (PANI) makro molekülü çözelti ortamında katı ve sert bir yapıya sahiptir. Zincirin esnekliğini arttırmak için zincirde pi-konfigürasyonunu azaltacak süstitüe gruplar kullanılabilir. Netice olarak çözünürlükteki iyileşme elektriksel iletkenliğin düşmesine sebep olmaktadır. Çözünebilen iletken polimerler üretebilmek için polimerleşmeler anilin türevleri ile yapılabilir [39].

2.10 Kimyasal Metotla Polianilin (PANI) Sentezi

Sulu veya organik bir çözücünde polimerleşme için kullanılacak yükseltgen madde tuz ile birlikte monomer molekülünün çözünerek yükseltgenmesi ile kimyasal polimerizasyon meydana gelir. Bu yolla polianilin (PANI) fiziko kimyasal nicelikleri kullanılan asidin türüne, derişimine ve polimerleşme sıcaklığına bağılı olarak değıştirilebilir [40].

H₂SO₄, HNO₃, HCl ve HClO₄ gibi asitlerle oluşturulan sulu ortamda yükseltgen madde ile beraber anilinin yükseltgenmesiyle polianilin (PANI)'ın sentezi sağılanabilir. Polimerleşme için yükseltgen madde olarak FeCl₃, (NH₄)₂S₂O₈, KMnO₄, H₂O₂, K₂Cr₂O₇, KIO₃, vs. bileşiklerden faydalanılır. Reaksiyonların büyük bir bölümü, 0-2 aralığındaki pH değeri bulunan asitli tepkime ortamında H₂SO₄, H₃PO₄, HCl, gibi protonik yapıda olan asitler veya bu asitlerin alkali metal tuzları eşliğinde polietilen oksit, polietilenimin gibi polimer elektrolitlerin bir araya getirilmesiyle sağılanılır [41].

Anilinin kimyasal polimerizasyonu esnasında sulu çözeltideki ortam pH'ı çoğı etken madde ile değışiklik gösterir. Bunlar reaksiyona giren maddelerin derişimi, zaman ve sıcaklıktır. Örneğın; yükseltgen maddenin kansantrasyonu çok olduğıunda sentezlenen oligomerler su-alkolde çözünme karakterini gösterir. Ortamının pH değeri az olduğı zaman poliemeraldin yapısının hidrolizi hız kazanırken, oluşın ürün kalitesi de azalmıştır [42].

Bir başka metot ise polianilin (PANI) kimyasal polimerizasyonunda kullanılan emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile anilin molekülü polimerleştirilir. Polar olmayan bir çözücü ortamında dopant madde ve emülsiyonlaştıracı eşliğinde polimerleşme işlemi yapılır [43]. Anilin bulunduran asetonitril tepkime ortamına asetonitrilde çözünerek hazırlanan Cu(ClO₄)₄.6H₂O çözelti karışımı damla damla yavaş bir şekilde ilave edilerek polianilin (PANI) sentezi yapılmış ve sonuç olarak siyah toz halinde üretilen maddenin iletkenlik değerinin 3,1 S cm⁻¹ olduğı tespit edilmiştir.

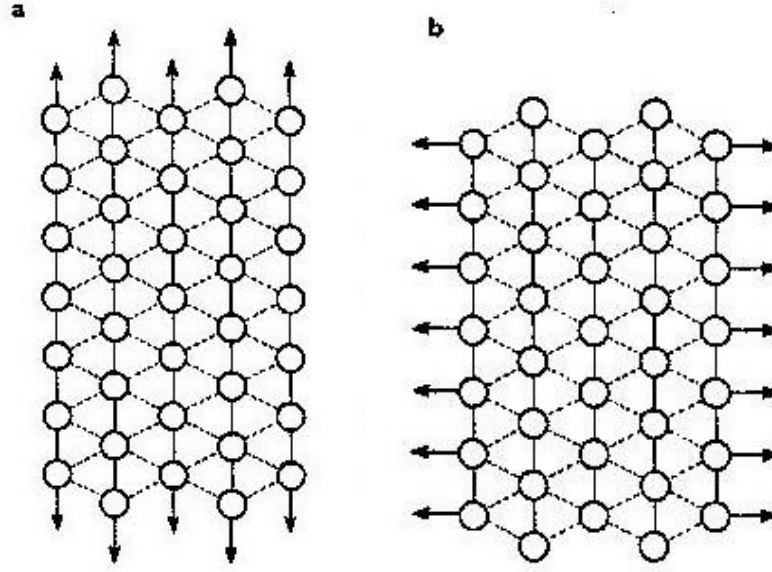
2.11 Polianilin (PANI) İletkenlik Mekanizması

Yapılan araştırma sonuçlarına göre polianilin (PANI) iletkenlik mekanizmasının polipirrol, poliasetilen ve benzeri iletken polimerlerin mekanizması ile eş olmadığı görülmüştür. Polianilin (PANI)'ın yinelenen kısımlarındaki proton ve elektron miktarlarının çeşitliliği bu mekanizmayı çok fazla etkilemektedir. 1986 yıllarında Wenk, yaptığı mekanizmasında, radikal olan katyonların yarı-kinon yapısında iken disproporsiyon reaksiyonlarına maruz kaldığını ve bu yapıların iletkenliğin artmasında rol aldığını belirlemiştir. Polianilin (PANI) ES formunda iletkenlik ve yüksek kararlılık göstermiş ve zincirindeki π -bağı ve elektronlarının delokalizasyonundan ötürü dört farklı rezonans yapısı ile görünmesinden kaynaklı olduğu belirlenmiştir [44].

2.12 Kopolimer ve Çeşitleri

Sürekli aynı tür ve tekrar birimiyle oluşmuş polimerler homopolimer olarak isimlendirilir. Değişik tip monomerlerden şekillenirse heteropolimer olarak isimlendirilmektedir [18]. İki farklı tür ünite tekrar ediyorsa bu polimerlere kopolimer, üç ayrı tür ünite tekrar ediyorsa bu tür polimerler ise terpolimer olarak adlandırılır. Kopolimeri oluşturan birimler belli bir düzen içerisinde sıralanabileceği gibi rasgele bir dizilim veya çok sayıdaki aynı birimlerin yan yana sıralı olarak dizildiği blok şeklinde de olabilir [13]. Polimer içerisinde monomerlerin dizilişine göre de kopolimerler farklı şekilde adlandırılır.

Polimerleri oluşturan birimler birbirleriyle birincil kovalent bağlarla bağlanmış şeklindedir [13,17]. Polimer zincirleri ise birbirleriyle zayıf ikincil yani van der Waals bağlarıyla tutunmuş şeklindedir (Şekil 2.8 a ve b) [18].



Şekil 2.8 (a) Polimer zincirinde bulunan atomlar arasındaki bağlar kuvvetli birincil bağlar şeklindedir, **(b)** Komşu zincirler arasındaki bağlar atomlar arası zayıf ikincil bağlar şeklindedir [18]

Birbirleriyle van der Waals kuvvetiyle tutunan moleküller, kovalent bağlarla bağlı moleküllere göre daha zayıf özelliklere sahiptir. Bu zayıf olan van der Waals bağları, polimerin ısısının artışıyla beraber kolaylıkla kırılırlar. Böylece polimer yapısında yumuşama ve kolayca deforme olma gözlenir [18]. Polimerler, camsı geçiş sıcaklık değerlerinde (T_g) veya bu sıcaklığın üzerindeki değerlerde sıvı hale geçerler [16-18]. Camsı geçiş sıcaklık değeri polimerin cam ve kırılğan durumundan lastik benzeri bir durumdan geçtiği sıcaklık değeridir [13].

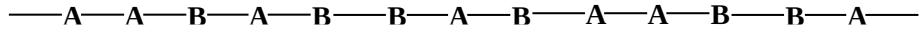
Diğer bir taraftan kopolimer zincirinde monomer dizilimini şekillendiren ana faktör monomerlerin tepkime hızlarıdır. Her monomer kendine özgü reaktivite oranına göre kopolimer oluşturur. Monomerin reaktivite oranına göre oluşabilecek kopolimer türleri Tablo 2.2’de verilmiştir. Eğer;

Tablo 2.2 Monomerlerin reaktivite oranına göre oluşabilecek kopolimer türleri

$r_A \sim 0$ ve $r_B \sim 0$ ise	Kopolimer Ardışık, oluşmaktadır
$r_A > 1$ ve $r_B > 1$ ise	Kopolimer Blok, oluşmaktadır
$r_A \sim 1$ ve $r_B \sim 1$ ise	Kopolimer Rastgele oluşmaktadır
$r_A > 1$ ve $r_B < 1$ ise	Polimerizasyonun; Zincirin Baş kısmında uzun A polimeri oluşacak ve B polimeri aralara serpilecektir. Zincirin sonlarına doğru ise ortam B monomerince zengin hale gelir ve uzun B üniteleri arasında serpiştirilmiş A monomeri içeren zincir elde edilir [45,46].

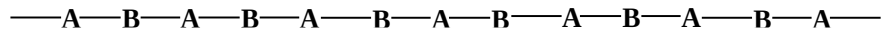
Kopolimerler dört ana gruptan oluşur:

1) Rastgele kopolimer: İki ayrı tekrar biriminin molekülleri rastgele dizilmiş ise bu tür polimerlere rastgele kopolimer denir. Farklı ünite ve gruplar zincir boyunca dizilmesi gelişti güzeldir. Rasgele kopolimer zincir örneği Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.9 Rastgele kopolimer zinciri [17,18,20]

2) Ardışık kopolimer: İki ayrı tekrar biriminin molekülleri dönüşümlü olarak dizilmiş ise bu tür polimerlere ardışık kopolimer denir. İyi derecede ideal bir kopolimerdir. Oluşumu, meydana gelmesi nadir olarak gözlenir. Ardışık kopolimer zincir örneği Şekil 2.10’da gösterilmiştir.

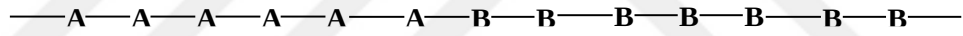


Şekil 2.10 Ardışık kopolimer zinciri [17,20]

3) Blok kopolimer: Bir tekrar biriminin molekülleri blok şeklinde birbirine tutkun olup, bir zincire diğer monomerin zinciri bağlanmış ise bu tür polimerlere blok kopolimer denir. Zincir boyunca birbiri ardına aynı monomer ünitelerinden oluşur.

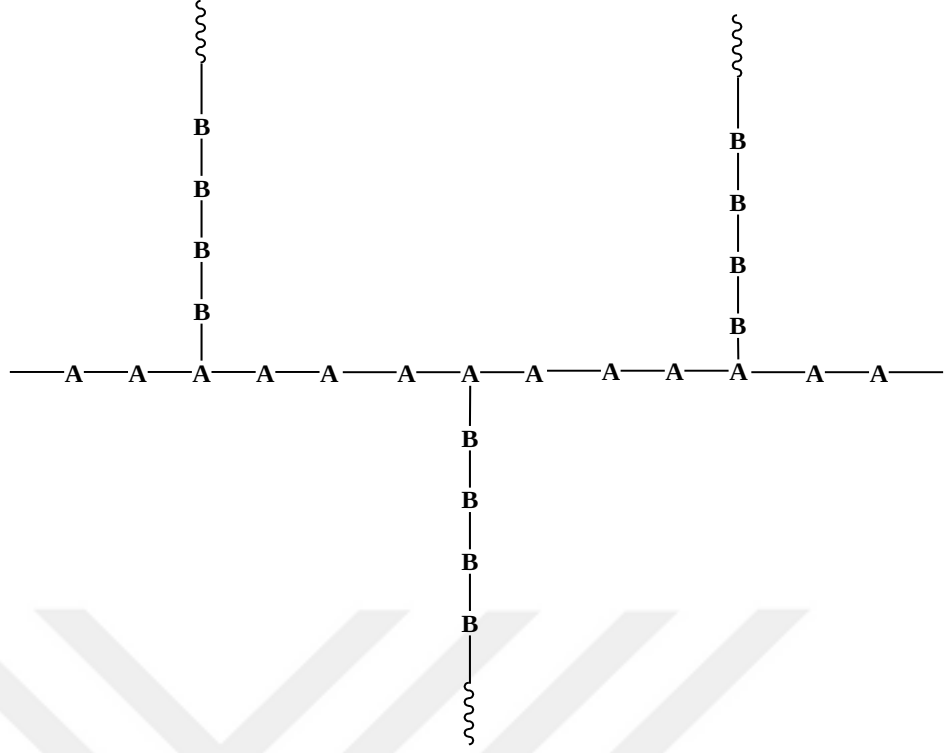
Kimyasal bileşim ve zincir konfigrasyonu açısından değişiklik gösteren kopolimer zincirleri hazırlanabilir. Örneğin blok kopolimerler, kullanılan polimer türünün istenilen özelliklerini korudukları için kopolimerler içinde ayrı bir yer alır.

Blok kopolimerler AAAA ve BBBB gibi uzun zincirleri aynı zincirlerde toplar. Böylece her iki polimerin de mekanik veya kimyasal özellikleri aynı zincirde gözlenir. Örneğin; polimer-A bloklarının erime noktası yüksekse, polimer-B bloklarının erime noktası düşükse, böylelikle yüksek sıcaklıklarda eriyen ama camısı geçiş sıcaklığı düşük olan bir polimer elde edilir. Endüstriyel açıdan istenilen özelliklerin bir makro molekülde toplanması homopolimer ve rastgele kopolimerde sağlanmaz. Ancak blok kopolimerler oluşturma, değişik özellikli polimer bloklarını bir kopolimer zincirinde birleştirme ilkesine dayandırılır. Bir blok kopolimer zincir örneği Şekil 2.11’de verilmiştir [47].



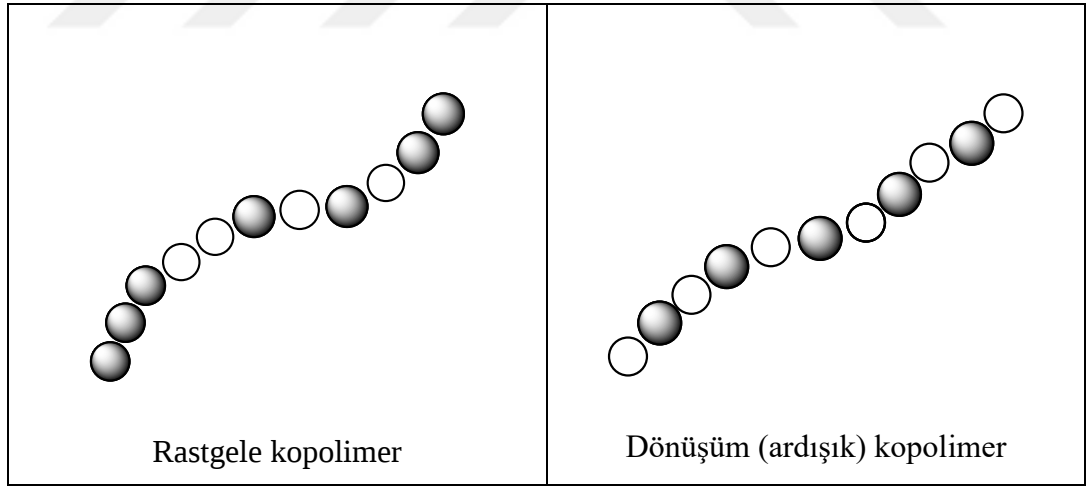
Şekil 2.11 Blok kopolimer zinciri [17,18,20]

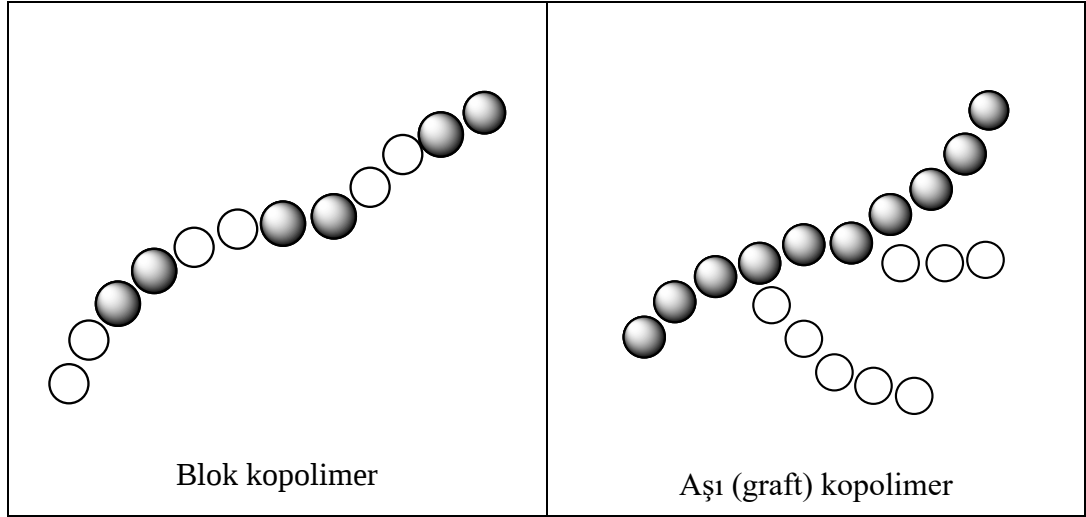
4) Aşı kopolimeri (dallanmış): Bir polimerin uzun zincirine diğer monomerin zinciri bağlanmış ise bu tür polimerlere aşı kopolimeri denir. Yani birinci ardı ardına sıralanmış monomer zinciri, ardarda sıralanmış ikinci monomer türü ile sıralanma gösterir. Bir aşı (dallanmış) kopolimer zincir örneği Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.12 Dallanmış kopolimer zinciri [17,48]

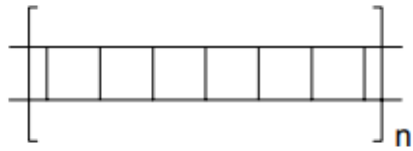
Kopolimer çeşitleri şematik olarak toplu halde Şekil 2.13’de görülmektedir.



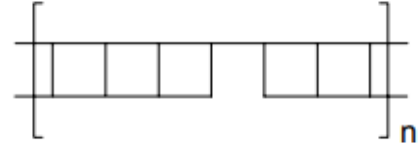


Şekil 2.13 Rasgele, ardışık, blok ve aşı kopolimer zincirlerinin bir başka görüntüsü

5) Merdiven Kopolimerler: Bir merdiven polimeri, “sterik olarak birbirine bağlanmış kesintisiz bir dizi halka” olarak tanımlanır. Bu polimerlerde bir bağın kırılmadan dönüşünün gerçekleşmeyeceği kısıtlayıcı bağlantılar bulunur. Klasik ve mükemmel olmayan merdiven ya da adım kopolimer zincir örnekleri Şekil 2.14’de gösterilmiştir.



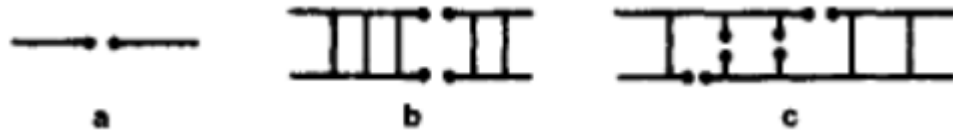
“Klasik” Merdiven polimeri



“Mükemmel olmayan” merdiven ya da
adım kopolimeri

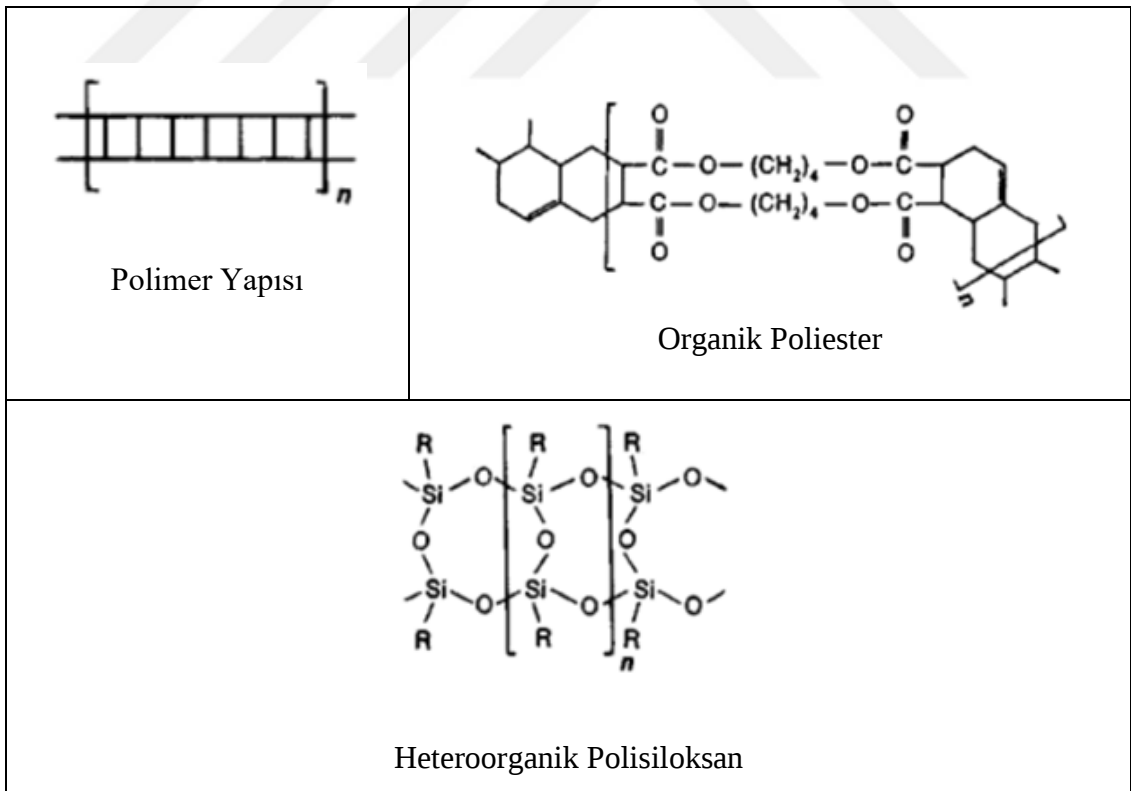
Şekil 2.14 Klasik ve mükemmel olmayan merdiven ya da adım kopolimer zincirleri

Yüksek molekül ağırlığına sahip polisiklik yapı bileşikleri yoğunlaştırılmış halkalardan oluşmuştur. Merdiven olarak adlandırılmasının nedeni, makro molekül yapısına bakıldığında düzleminin şematik izdüşümü ile merdiven arasındaki benzerlikten almıştır. Doğrusal (Lineer) ve merdiven polimerlerde ana zincirlerin dağılım türleri Şekil 2.15’de gösterilmiştir.



Şekil 2.15 Doğrusal (lineer) ve merdiven polimerlerde ana zincirlerin dağılım türleri

Polimer ana zincirin genel yapısına bakıldığında kimyasal bileşimine ve yapısına bağlı olarak, merdiven polimerleri; organik (karboksilik ve heterosiklik), heteroorganik, inorganik olabilir. Bu polimerler analog bileşimin doğrusal polimerlerinden daha fazla termal, kimyasal ve radyasyon stabilitesine sahiptirler. Bu fark, bir doğrusal polimerin makro molekülün ana zincirinin tahrip edilmesinin sadece bir bağın dağılmasını gerektirmesi nedeniyle oluşur (Şekil 2.15 a). Bir merdiven polimer zincirinin tahribatı iki (Şekil 2.15, b) veya daha fazla (Şekil 2.15, c) tahribatı ihlali gerektirir. Şekil 2.16’da, düzenli doğrusal kafesli bazı merdiven polimerlerinin yapısal modelleri ve yapıları verilmiştir. Merdiven polimerler, ya karşılık gelen doğrusal polimerlerin siklizasyonu ya da doğrudan polimerizasyon veya monomerlerin polikondensasyonu ile sentezlenebilir.



Şekil 2.16 Çift zincirli merdiven polimerlerin yapısal modeli

Çoğu merdiven polimerinin endüstriyel uygulamaları, yetersiz yüksek mekanik mukavemetleri ile sınırlıdır. Buna ek olarak, merdane polimerlerinin işlenmesi zordur, çünkü bunlar çözünmesi zordur. Merdiven polimerler ısı, ışık, radyasyon ve kimyasal reaktiflerin hareketine dayanabilecek lifler, filmler ve kaplamalar biçiminde kullanılır. Bizim yapmış olduğumuz bu çalışmada da hazırladığımız merdiven kopolimerinin lifler, filmler ve kaplamalar alanlarında uygulamalar bulacağı ümit edilmiştir.



BÖLÜM 3

DENEYSEL PROSEDÜRLER

3.1 Materyal

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler sentez ve spektroskopik ölçümler için seçilmiş uygun özellikte ve karakterdedirler ve bu kimyasal maddeler aşağıda belirtilmiştir.

Amonyum persülfat (APS), anilin, %99 poli(akrilik asit) kısmi sodyum tuzu, N,N-dimetil formamid (DMF), N-metil-2-pirolidinon (NMP), hidroklorik asit (%37), aseton, amonyum hidroksit çözeltisi (%29), dietileter, metanol ve benzeri çeşitli çözücüler, Bükner seramik süzme hunisi (55 mm), 0.45 µm PTFE şırınga ucu filtre, çeşitli porozite gözeneklerine sahip süzgeç kağıtları ve gerekli cam malzemeler, Fischer, Merck ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

3.2 Araştırmada Kullanılan Cihazlar

Signatone Pro4 Dört-Nokta Probu Elektriksel İletkenlik Cihazı,

Keithley 2400 Model Source Meter,

Perkinelmer LS 55 Model Fotoluminesans Cihazı,

PG Instrumensts Limited T80+ Model UV/VIS Spectrometer,

IKA RV 10 D S99 Model Rotary Evaporatör (vakum altında buharlaştırma) cihazı,

Hitachi K-A 101010200 Model TGA cihazı,

Nüve FN 500 Model Etüv,

Magnetik Karıştırıcı-Isıtıcısı.

3.3 Çözeltilerin Hazırlanması

1 M 500 mL HCl Çözeltisinin Hazırlanması

Hazırlarken kullanılan HCl çözeltinin özellikleri

$$d = 1,19 \text{ g/cm}^3, \quad M_A = 36,45 \text{ g/mol}, \quad \%37'lik \text{ HCl çözeltisi}$$

$$M = \frac{\% \cdot d \cdot 1000}{M_A} = \frac{0,37 \cdot 1,19 \cdot 1000}{36,45} = 12,08 \text{ M}$$

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$1 \text{ M} \cdot 500 \text{ mL} = 12,08 \text{ M} \cdot V_2$$

$$V_2 = 41,39 \text{ mL}$$

500 mL'lik bir balon joje içersinde 100 mL saf su konuldu. Bunun üzerine %37'lik HCl çözeltisinden bir pipet yardımı ile 41,39 mL alınarak balon jojeye eklendi. Daha sonra balon jojenin 500 mL çizgisine kadar saf su ile dolduruldu. Böylelikle 1 M 500 mL HCl çözeltisi hazırlanmış oldu.

%3'lük 500 mL NH₄OH Çözeltisinin Hazırlanması

1. Yol: Hazırlarken kullanılan NH₄OH çözeltisinin molaritesi;

$$d = 0,91 \text{ kg/L}, \quad M_A = 35 \text{ g/mol}, \quad \%25'lik \text{ NH}_4\text{OH çözeltisi}$$

$$M = \frac{\% \cdot d \cdot 1000}{M_A} = \frac{0,25 \cdot 0,91 \cdot 1000}{35} = 6,5 \text{ M}$$

6,5 M olarak bulundu. Hazırlamak istediğimiz %3'lük 500 mL NH₄OH çözeltisinin molaritesi:

$$M = \frac{\% \cdot d \cdot 1000}{M_A} = \frac{0,03 \cdot 0,91 \cdot 1000}{35} = 0,78 \text{ M}$$

0,78 M olmalıdır.

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$0,78 \text{ M} \cdot 500 \text{ mL} = 6,5 \text{ M} \cdot V_2$$

$$V_2 = 60 \text{ mL}$$

2. Yol: Doğrudan hesaplanabilir.

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

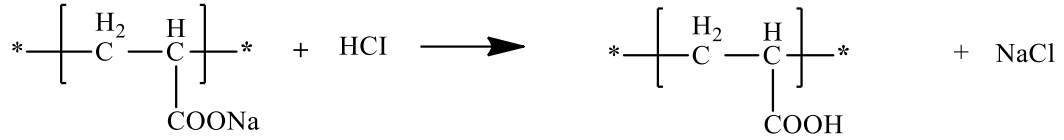
$$0,03 \text{ M} \cdot 500 \text{ mL} = 0,25 \text{ M} \cdot V_2$$

$$V_2 = 60 \text{ mL}$$

500 mL'lik bir balon joje içerisine %25' lik NH_4OH çözeltisinden 60 mL alınarak konuldu. Daha sonra balon jojenin 500 mL çizgisine kadar saf su ile dolduruldu. Böylelikle %3 lük 500 mL NH_4OH çözeltisi hazırlanmış oldu.

3.4 Poli(akrilik asit) (PAA) Polimerinin Sentezi

Poli(akrilik asit) sodyum tuzu (PAA-Na) 6,5034 g tartılarak 1000 mL'lik tek boyunlu reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine dikkatli bir şekilde 1 M HCl çözeltisinden 200 mL konuldu. Oluşan reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı üzerinde 25 °C'de 48 saat süreyle döndürülerek reaksiyonun gerçekleşmesi sağlandı. Reaksiyon balonunun tabanında jelimsi şekilde berrak bir görünümde poli(akrilik asit) (PAA) maddesi olduğu gözlemlendi. Üzerinde ise hafif bulanık bir şekilde tuz içeren sulu çözeltinin varlığı görüldü. Reaksiyon balonu manyetik karıştırıcı üzerinden alınarak içerisine 300 mL saf su eklendi. Daha sonra, reaksiyon balonu buzdolabına yerleştirilerek PAA polimerinin reaksiyon balonunun tabanına çökmesi için 60 dk bekletildi. Polimer jeli ile üst kısmındaki tuz içeren çözelti fazı iyice ayrıştıktan sonra dekante yöntemi kullanılarak bir plastik pipet yardımı ile üste bulunan tuz çözeltisi tabanındaki PAA maddesine dokunulmadan alınarak bir behere aktarıldı. Daha sonra reaksiyon balonu içerisinde tabanda bulunan jelimsi PAA polimeri üzerine 500 mL saf su eklenerek yukardaki anlatılan faz oluşturma ve dekante işlemi yapıldı. Bu işlem üç defa daha tekrarlandı. Böylece safsızlıkların ve oluşan sulu tuz çözeltisinin giderilmesi sağlandı. Sonuçta reaksiyon balonunun tabanında kalan jelimsi PAA polimeri vakumlu fırında 70-80 °C'de 72 saat süreyle kurutularak suyun uzaklaşması sağlandı. Reaksiyon balonu içerisindeki kurumuş olan poli(akrilik asit) (PAA) maddesi spatül yardımı ile kazınarak toplandı. Kazınan madde saat camı üzerine alınarak vakumlu fırında 70-80 °C'de 24 saat süreyle tekrar kurumaya bırakıldı. Böylelikle suyun tamamen uzaklaşması sağlandı. Yapılan tartım sonucu 4,6296 gr PAA maddesi elde edildi. Aşağıdaki şekilde verim hesabı yapılmıştır.



$$M_{PAA-Na} = 3.12 + 23 + 16.2 + 3.1$$

$$M_{PAA} = 3.12 + 2.16 + 4.1$$

$$M_{PAA-Na} = 94 \text{ g/mol}$$

$$M_{PAA} = 72 \text{ g/mol}$$

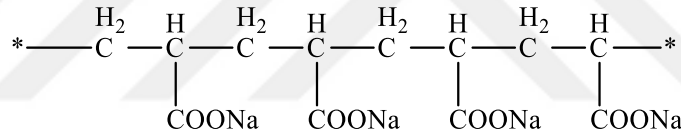
$$\frac{m}{M_{PAA-Na}} = n = \frac{6,5034 \text{ g}}{94 \text{ g/mol}} = 0,0691 \text{ mol PAA - Na}$$

$$0,0691 \text{ mol} = \frac{m}{72 \text{ g/mol}}$$

(Teorik hesaplanan kütle miktarı) $m = 4,9813 \text{ g}$

$$\% \text{ Verim} = \frac{m_{deneysel}}{m_{teorik}} * 100 = \frac{4,6296}{4,9813} * 100 = \%92,94$$

dür.



Reaksiyonda kullanılan PAA-Na ve elde edilen PAA miktarlarına göre verim ise,

$$\% \text{ Verim} = \frac{4,6296 \text{ g PAA}}{6,5034 \text{ g PAA - Na}} * 100 = \%71,19$$

olarak bulunmuştur.

3.5 Anilinin *In-Situ* Polimerizasyonu Yoluyla Polianilin (PANI) Sentezi

Polianilin, anilin'in oksitleyici olarak amonyum persülfat (APS) kullanılarak kimyasal polimerizasyonu yoluyla sentezlendi. Sulu HCl çözeltisi (120 mL, 1 M), bir buz banyosu üzerine yerleştirilmiş üç boyunlu yuvarlak tabanlı reaksiyon balonuna (500 mL) ilave edildi. Anilin (7,1520 g) reaksiyon balonuna eklenmiş ve 30 dakika boyunca manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Amonyum persülfat (17,5264 g) 120 mL 1 M sulu HCl içeren 250 mL'lik bir beherde tamamen çözündürüldü ve çözelti, yaklaşık 30 dakika boyunca bir buz banyosu üzerinde

soğutuldu. Her iki solüsyon da aynı sıcaklığa soğutulduktan sonra, soğutulmuş APS çözeltisi bir saat zarfında iyice karıştırılmış anilin çözeltisine yavaşça damla damla eklendi. Polimerizasyon, 24 saat süreyle karıştırılarak, 0 °C’de bir dinamik azot gazı akışı altında gerçekleştirildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, tüm reaksiyon karışımları filtrelenmiş ve deiyonize su ile yıkanarak, polimerin iletken emeraldin tuzu (ES) formunun oluşumuna neden oldu. Emeraldin tuzları, 48 saat boyunca azot gazı altında ağırlıkça %3 amonyum hidroksit (NH₄OH) (120 mL) içinde protonsuzlaştırıldı. İletken olmayan emeraldin baz (EB) ürünü, vakumla süzülerek izole edildi ve küçük moleküler ağırlıktaki oligomerleri uzaklaştırmak için deiyonize su (200 mL) ve daha sonra metanol (200 mL) ile yıkandı. Çökelek tekrar nötr (pH ~ 7) olana kadar deiyonize su ile yıkayarak ve 55 °C’de 72 saat süre ile vakumlu bir fırında kurumaya bırakıldı.

3.6 Poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) Merdiven Kopolimer Sentezi

Poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) arasındaki kopolimerleşme reaksiyonu aşağıdaki şekilde yapılmıştır:

Polianilin (PANI) 4,0 g tartılarak 250 mL’lik erlene konuldu. Üzerine 60 mL DMF çözücüsü eklenerek manyetik karıştırıcı üzerinde 25 °C’de oda sıcaklığında 24 saat süreyle karıştırılarak polimerin çözünmesi sağlandı. Üç boyunlu 500 mL’lik bir reaksiyon balonu içerisine 4,0 g poli(akrilik asit) (PAA) tartılarak alındı. Üzerine 60 mL DMF çözücüsü eklenerek karışım 1 gün boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde oda sıcaklığında (25 °C’de) karıştırılarak polimerin çözünmesi sağlandı. PAA çözeltisi bulunan reaksiyon balonu manyetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosuna yerleştirilerek ve geri soğutucu kullanılarak reaksiyon düzeneği kuruldu. DMF içerisindeki PANI çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla damla damla aktararak reaksiyon başlatıldı. Bu reaksiyon geri soğutucu altında azot gazı (N₂) kullanılarak 140 °C’de 72 saat süreyle gerçekleştirildi. Reaksiyon durdurularak soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra reaksiyon karışımı üzerine 150 mL hekzan eklenerek oluşan kopolimerin çökmesi sağlandı. Katı çökelek kopolimer vakumlu süzme işlemi sonucunda çözeltiden ayrıldı. Katı kopolimer maddesi önce 30 mL metanol ile sonra saf su ile iyice yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırıldı. Elde edilen katı kopolimer ürünü vakumlu fırında 70-80 °C’de 72 saat

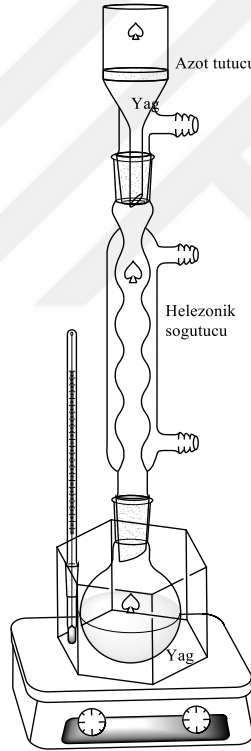
süreyle kurutuldu. Kurutulan ve öğütülen kopolimer maddesi numune şişesinde saklanarak daha sonraki çalışmalarda kullanıldı. PAA/PANI merdiven kopolimerinin üretimi için reaksiyon deney düzeneği Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Elde edilen PAA/PANI merdiven kopolimer maddesinin miktarı tartım sonucunda 7,8536 g olarak bulunmuştur. Buna göre verim hesabı aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

Teorik olarak; 4 g PAA + 4 g PANI = 8,0000 g PAA/PANI olması gerekirdi. Ancak elde edilen PAA/PANI miktarı 7,8536 g dır.

$$\% Verim = \frac{m_{deneysel}}{m_{teorik}} * 100 = \frac{7,8536 \text{ g}}{8,0000 \text{ g}} * 100$$

% Verim = % 98,2 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.1 PAA/PANI merdiven kopolimerinin üretimi için reaksiyon deney düzeneği

3.7 Hazırlanan PAA, PANI ve PAA/PANI Merdiven Kopolimeri Maddelerinden Çözeltilerin Hazırlanması

PAA, PANI ve PAA/PANI çözeltileri, numunelerden 0,1 g alınarak 25 mL 1-metil-2-pirolidinon (NMP) çözücüsü içerisinde manyetik karıştırıcıda 48 saat süreyle karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 0,45 µm PTFE filtresi disk ile süzildükten sonra çalışmalarda kullanılmıştır. Aynı numuneler benzer şekilde DMF çözücüsü içerisinde de hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti numunelerinin kodlandırılması ve açıklamaları aşağıdaki şekildedir:

PAA (1): DMF içerisinde hazırlanan PAA çözeltisi,

PAA (2): NMP içerisinde hazırlanan PAA çözeltisi,

PANI (3): DMF içerisinde hazırlanan PANI çözeltisi,

PANI (4): NMP içerisinde hazırlanan PANI çözeltisi,

PAA/PANI (5): DMF içerisinde hazırlanan PAA/PANI çözeltisi,

PAA/PANI (6): NMP içerisinde hazırlanan PAA/PANI çözeltisi şeklindedir.

3.8 UV-VIS Spektroskopi Ölçümleri

Üretilen PAA, PANI polimerleri yapısı ve PAA/PANI merdiven kopolimeri katıları spektroskopik kalitedeki NMP çözücüsü içerisinde çözünerek ölçülmüştür. PG Instruments Ltd T80+ UV/VIS taramalı spektrofotometre kullanılarak UV-Vis spektrumları dalga boyu 190-1100 nm aralığında ölçme işlemi yapılmıştır. Numunelerin konsantrasyonları yaklaşık olarak 0,06 ağırlık/hacim olacak şekilde hazırlanmıştır. Kullanılan ölçüm hücresi 1 cm büyüklüğündeki kuartz küvetidir.

3.9 Fotoluminesans Ölçümleri

Perkin Elmer LS55 Model Luminesens Spektrometre kullanılarak, üretilen saf PAA, PANI polimerlerinin ve PAA/PANI merdiven kopolimerinin fotoluminesans karakterleri incelenmiştir. Öncelikle, ölçülecek çözelti numuneleri 1-metil-2-pirolidinon (NMP) ve di metil formamid (DMF) içerisinde çözülmeleri sağlanarak hazırlanmış numunelerdir. Daha sonra 1 cm büyüklüğündeki kuartz küvette ölçümler yapılmıştır. PAA, PANI ve PAA/PANI kopolimeri 281 nm dalga boyunda uyarılma işlemi yapılmış ve çeşitli numune konsantrasyonlarında ölçümler tekrar edilmiştir.

9,10-difenilantrasin standardından faydalanılarak saf polimerler ve merdiven kopolimer numunelerin fotoluminesans kuantum verimleri hesaplanmıştır.

3.10 FT-IR Spektroskopi Ölçümleri

Üzerinde çalışılan polianilin, emeraldin baz (EB) ve emeraldin tuz (ES) formlarının, PAA, PANI ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin FT-IR spektrumları oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Numuneler KBr içinde dispers edilmeden direk ATR sistemi kullanılarak diskler hazırlanmış ve ölçümler yapılmıştır. İnfrared spektrumları bir Gladia ATR Sampling Accessory ile donatılmış bir Perkin Elmer Spectrum 100FT-IR Spektrometre cihazı ile alınmış ve 1 cm^{-1} hassaslığında, 16 kez tarama işlemi sonucunda toplanmıştır.

3.11 Termo Gravimetrik Analiz

Bu çalışmada sentezlenen polianilinin (PANI) tuz ve baz yapıları (PANI-ES ve PANI-EB), poli(akrilik asit) (PAA) polimerinin tuz ve asit yapıları (PAANa ve PAA) ve poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimer maddesinin yapılarının kütle kayıpları ve termal kararlılıkları bir azot gazı atmosferi ortamında, $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ lık bir ısıtma hızıyla TGA cihazı kullanılmak suretiyle tayin edilmiştir. TGA (%) kütle kaybı verileri $30\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında ölçümler yapılarak elde edilmiştir. Kullanılan cihaz STA7300 HITACHI cihazıdır. Cihazda seramik numune kapları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.12 Hazırlanan Çözeltilerden Film Oluşturma

Bandelin Sonopuls Model Ultrasonic Homogenizer kullanılarak saf PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimerin çözeltileri sonike edilmiş ve homojenize hale getirilmiştir. PAA ve PANI saf polimerleri PAA/PANI merdiven kopolimeri katı maddeleri teker teker NMP ve DMF içerisinde çözünmesi sağlanarak homojen bir çözelti oluşturulduktan sonra filmler damlatma tekniği ile mikroskop altlıkları üzerinde hazırlanmıştır. Bütün polimer veya kopolimer çözeltileri kullanılmadan önce $0,45\text{ }\mu\text{m}$ Pall Model acrodisc şırınga filtreleri kullanılarak süzölmüştür. Hazırlanan film numunelerinin kodlandırılması ve açıklamaları aşağıdaki şekildedir:

PAA (1): DMF içerisinde hazırlanan PAA film,
PAA (2): NMP içerisinde hazırlanan PAA film,
PANI (3): DMF içerisinde hazırlanan PANI film,
PANI (4): NMP içerisinde hazırlanan PANI film,
PAA/PANI (5): DMF içerisinde hazırlanan PAA/PANI film,
PAA/PANI (6): NMP içerisinde hazırlanan PAA/PANI film şeklindedir.

3.13 Film Numunelerinin Dope Edilmesi

Hazırlanmış filmlerin dope edilme işlemi şu şekilde yapılmıştır: Hazırlanan tüm filmler aşırı miktarlardaki dope edilecek çözeltilerin içerisinde (1 M HCl derişiminde) 1 saat kadar bekletildi. Bu filmler, sonrasında dope edilen çözeltiden çıkarıldı ve metanol ile yıkama işlemi yapılarak aşırı miktarda absorbe olmuş çözeltiler uzaklaştırıldı. İşlem sonunda ise vakumlu fırında 75 °C de 5 saat bekletilerek kuruması sağlandı.

3.14 Hazırlanan Filmlerin İletkenlik Değerlerinin Tayini

Üretilen tüm saf PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerinin elektriksel iletkenlik değerleri ASTM F84 modeli kullanılması yoluyla standart dört-nokta problu iletkenlik ölçüm tekniğine göre belirlenmiştir. Filmlerin iletkenlik değerleri ölçülürken, ölçüm cihazının dış tarafında yer alan iki proba (0,1-2,0 μ A) akım uygulanması ve iç tarafında yer alan iki prob arasındaki gerilim ölçülmesi neticesinde yapılmıştır.

Filmlerin iletkenlik değerlerinin ölçümü standard dört-nokta problu ölçüm tekniği (90, ASTM F84) uygulanarak yapılmıştır. Ölçüm esnasında kullanılan cihazın detaylı özellikleri şunlardır: "0.04 bir uç aralığında ve yay kuvveti 40-70 g/per uç ve prob uç yarıçapı 0.002" değerine sahip prob Signatone Pro4 kontak prob çıkazına montaj edilmiştir. Akım kaynağı için ise bir Keithley 2400 Model Source Meter kullanılmıştır ve bu cihazın işlemcisi time base (TB) sistemidir ayrıyeten dışarıya verilen potansiyel denetleme altında tutularak akım değerlerinin 0.1-13 mA aralığında kalması sağlanmıştır. Ortadaki iki uç arasındaki potansiyel fark ölçülmesi

için dıştaki iki uç arasına akım uygulanmıştır. Elektriksel olarak iletkenlik değerinin hesap edilmesinde aşağıdaki (3.1) bağıntısından faydalanılmıştır [49].

$$\rho = \frac{1}{\kappa} = \frac{V}{I} \cdot w \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \quad (3.1)$$

Bağıntıda;

w = film kalınlığını (cm), ρ = öz direnç (Ωcm), V = potansiyel farkı değerini (mV), κ = iletkenlik değerini (S/cm), I = akım değerini (mA) belirtmektedir.

3.15 Oluşan Filmlerden SEM Ölçümleri

Yüksek vakum ortamında odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyinin tarayarak görüntü elde edilen yöntem elektron mikroskop türüdür. Elektron mikroskopu numune yüzeyinde topografi, morfoloji, şekil, nano/mikro boyut, yarı kantitatif kimyasal bileşim ve kristallografik yapılar hakkında bilgi sahibi olmamız için sinyaller üretir. Yüksek vakum ortamın SEM katı numune üzerine yüksek enerjili elektronlardan oluşan bir ışın demeti göndererek numune etkileşiminden oluşan sinyalleri ile numunenin dış morfolojisi (dokusu), numuneyi oluşturan kristal yapı ve yapının oryantasyonu hakkında bilgi vermektedir.

Bu araştırmada DMF ve NMP çözücülerinde PAA ve PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimerinden ayrı ayrı çözeltiler hazırlanmıştır. NMP ve DMF olmak üzere iki farklı çözücüde hazırlanmasının nedeni çözücü etkilerini araştırmak içindir. Hazırlanan çözeltilerden filmler yapılmış ve yapılan filmlerin yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Yine bu tez çalışması kapsamında hazırlanan saf PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerinin yan-kesitleri (cross-section) bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Hazırlanan tüm filmlerin kalınlıkları, filmlerin yan-kesitleri mikrograflarının ölçülmesinden yararlanılarak belirlenmiştir. Belirlenen bu ortalama film kalınlıkları ise iletkenlik ölçümlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Ölçümlerde, film numuneleri karbon teyp üzerine tutturularak yüzey morfolojilerinin analizleri yapılmıştır. Film numuneleri metal alaşım stub üzerinde ve Au/Pd ile kaplama yapıldıktan sonra ölçümler gerçekleştirilmiştir. SEM fotoğrafları 30 kVlık bir hızlandırıcı voltaj altında bir ZEISS JEOL/EO Marka JSM-6390 Model Taramalı

Elektron Mikroskop kullanılarak görüntülenmiştir. SEM fotoğrafları Gaziantep Üniversitesi, Uluğ Bey İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (ULUTEM) SEM Görüntü Analiz Laboratuvarında çektilmiştir.

3.16 Antimikrobiyal Aktivitelerin Belirlenmesi

Çalışmalarda kullanılan olan filmleri hazırlamak için öncelikle 0,1 gram PAA, PANI ve PAA/PANI kopolimeri katıları ayrı ayrı 25 mL NMP çözücüsünde 50 mL'lik bir beher kaptaki manyetik karıştırıcı ile manyetik balık kullanılıp tamamına yakınının çözülmesi sağlandı. Elde edilen çözelti 0.45 µm Pall Model acrodisc şırınga filtreleri kullanılarak süzülme işlemi yapıldı. Benzer şekilde aynı numunelerin çözeltileri DMF çözücüsü içerisinde de hazırlandı.

Sentezlenen maddelerden NMP içerisinde saf Polianilin (PANI), NMP ve DMF içerisinde poli(akrilik asit) (PAA) polimeri ve yine NMP ve DMF içerisinde poli(akrilik asit) (PAA)/Polianilin (PANI) kopolimer çözeltileri hazırlanmıştır. Mikro organizmalar Gaziantep Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, Mikrobiyoloji laboratuvarından temin edilmiştir. Çalışmalarda *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 700603), *Escherichia coli* (ATCC 25322), *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213) ve *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) olmak üzere 4 bakteri, *Yarrowia lipolytica* (NCAIM Y00591) ve *Candida albicans* (ATCC 10231) olmak üzere 2 maya hücreleri kullanılmıştır. Gram pozitif ve negatif bakterilerin farkı, gram pozitif bakterilerin hücre duvarlarının kalınlığının (20-80 nm), gram negatif bakterilerin hücre duvarlarına (2-5 nm) nazaran daha kalın olmasıdır [50].

Film Numuneleri Üzerinde Mikroorganizmaların Canlılık Analizi

İlk olarak hazırlanmış Mueller Hinton Broth (MHB) sıvı besiyerine mikro organizmalar ekilerek 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. Böylece taze kültürler üretilmiştir. Mueller Hinton Agar (MHA(Oxoid)) ve Sabourand Dekstroz Agar (SDA (Difco)) katı besiyerleri hazırlanarak steril petri kaplarına boşaltılmış ve yapılan çalışmalarda kullanılmıştır. 1 cm x 1 cm ebatlarında cam üzerine hazırlanan farklı numune 4 bakteri 2 maya'ya karşı antimikrobiyal etkinliği analiz edilmiştir.

1 cm² numune kaplı cam üzerine 0,5 McF yoğunluğunda mikro organizma süspansiyonu 50Nl olarak muamele edilmiştir. Her mikro organizmaların aynı

zamanda bakteriler MHA mayalar SDA'yı inoküle edilmiştir (kontrol). Film kaplı numuneler normal oda koşullarında açık bir şekilde bırakılmıştır. 4, 16 ve 24 saat sonunda 50 mL nutrient broth film kaplı numune üzerine otomatik pipet yardımıyla muamele edilip, tekrar otomatik pipetle alınarak uygun besi ortamında inoküle edilmiştir. Bakteriler 37 °C'de ve mayalar 30 °C'de inkubasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrasında petrideki besi ortamında mikroorganizma yoğunluğu kayıt edilmiştir. Bakteri yoğunluğu cfu/ml cinsinden belirlenmiştir.



BÖLÜM 4

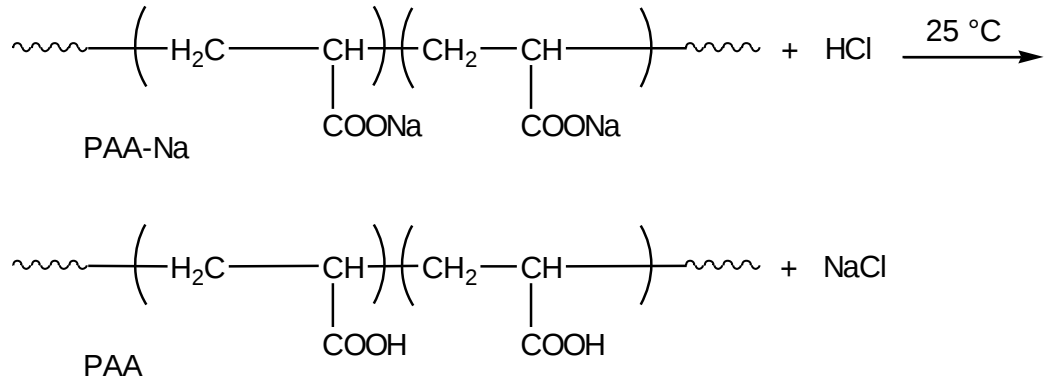
BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Poli(akrilik asit) (PAA) Polimerinin Hazırlanması

Poli(akrilik asit) sodyum tuzu (PAA-Na) çıkış maddesi HCl çözeltisi (1M) ile oda sıcaklığında (25 °C) manyetik karıştırıcı üzerinde asidifikasyon reaksiyonuna sokularak poli(akrilik asit) (PAA) polimeri hazırlanabilir. Reaksiyon sonucu oluşan poli(akrilik asit) (PAA) maddesi ile tuz içeren çözelti fazı buzdolabı içerisinde iyice ayrışabilir ve ayrışan bu iki faz birbirinden dekante yöntemi ile yoluyla ayrılabilirler. Bu yöntem sayesinde safsızlıklar ve oluşan sulu tuz çözeltisinin giderilmesi sağlanabilir. Sonuçta elde edilen jelimsi PAA polimeri vakumlu fırında (70-80 °C’de) kurutularak suyun uzaklaşması sağlanabilir. Böylece kurumuş olan poli(akrilik asit) (PAA) maddesi öğütülerek toz haline getirilip, sonraki çalışmalarda kullanılmıştır.

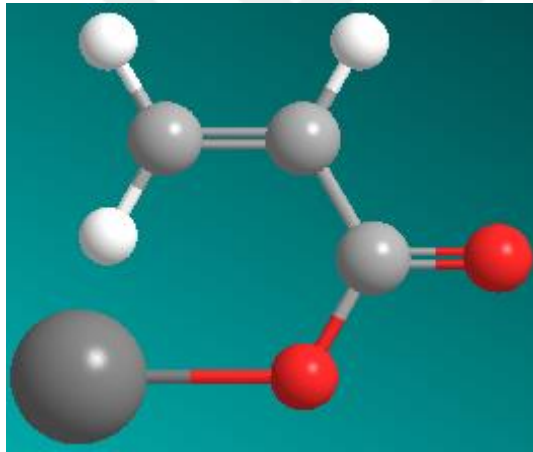
Bu yapılan çalışmada elde edilen poli(akrilik asit) (PAA) verimi iki yolla hesaplanmıştır. Birinci yolda reaksiyona giren poli(akrilik asit) sodyum tuzu (PAA-Na) çıkış maddesinin tekrar eden molekül kütlesinin ve mol sayısı elde edilen poli(akrilik asit) (PAA) ürününün tekrar eden molekül kütlesinin ve mol sayısının kullanılması yoluyla hesaplanmıştır. Bu hesaplamada elde edilen PAA verimi %92,94 olarak bulunmuştur. İkinci yolda ise reaksiyonda kullanılan PAA-Na ve elde edilen PAA maddelerinin direk kütle miktarına göre hesaplanmıştır. Bu hesaplama yoluyla elde edilen PAA verimi ise %71,19 olarak bulunmuştur.

Poli(akrilik asit) tuz formundan (PAA-Na) poli(akrilik asit) (PAA) oluşması reaksiyonu Şekil 4 1’de gösterilmiştir.

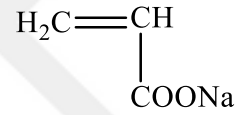


Şekil 4.1 Poli(akrilik asit) tuz (PAA-Na) formundan poli(akrilik asit) (PAA) oluşması reaksiyon diyagramı

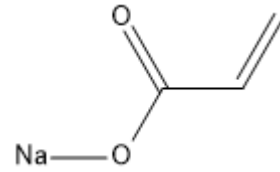
Na-akrilik asitin kimyasal formülünün top çubuk modeli şeklinde görünümü ve kimyasal formülün tam açık ve yarı açık gösterimi şekil 4.2’de gösterilmiştir.



(a)



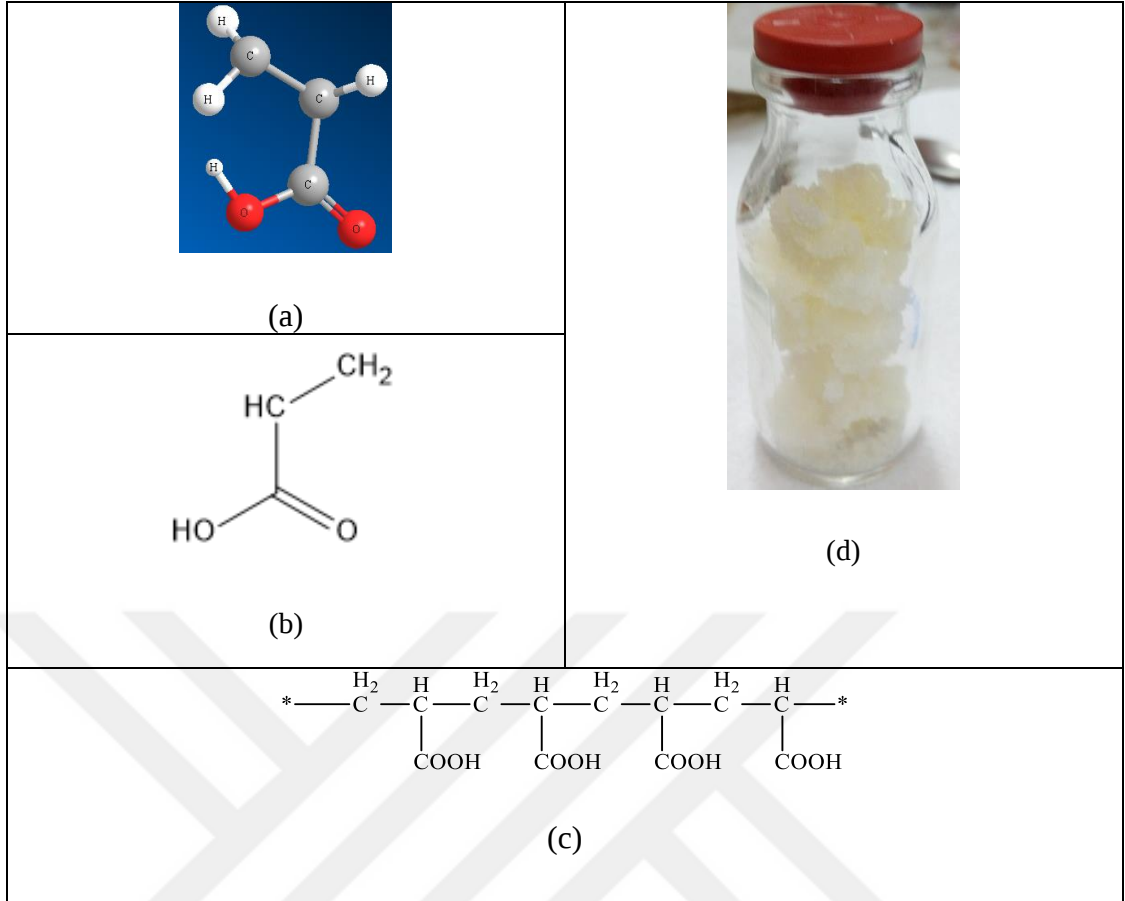
(b)



(c)

Şekil 4.2 Na-akrilik asitin top çubuk modeli (a), tam (b) ve yarı açık (c) kimyasal formülü şeklinde gösterimi

Şekil 4.2 (a)’da üç adet beyaz renkte olan küçük toplar H atomlarını, üç adet gri renkte olan biraz daha büyük toplar karbon (C) atomlarını, iki adet kırmızı renkli olan toplar oksijen (O) atomlarını, bir adet siyah büyük top ise sodyum (Na) atomunu temsil etmektedir. Hidrojen atomlarını bağlı olduğu karbon atomları ve diğer karbon atomu ile oksijen atomu arasında çift bağ bulunmaktadır. Akrilik asit polimerinin kimyasal formülünün top çubuk modeli şeklinde görünümü ve kimyasal formülün tam açık ve yarı açık gösterimi şekil 4.3’de gösterilmiştir.



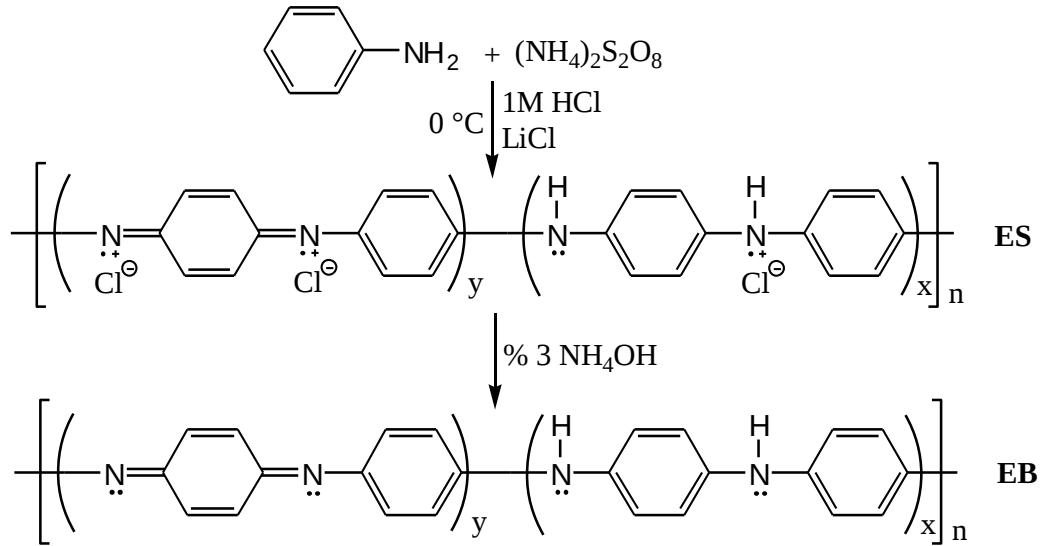
Şekil 4.3 Akrilik asit'in top çubuk modeli (a), yarı açık kimyasal formülü (b), poli(akrilik asit) (PAA) kimyasal formülü (c), üretilen poli(akrilik asit) (PAA) görüntüsü

Şekil 4.3 (a)'da akrilik asit kimyasal formülünün top çubuk modeli görülmektedir. Gri renkli toplar (3 adet) karbon atomlarını, beyaz toplar (4 adet) hidrojen atomlarını, kırmızı toplar (2 adet) oksijen atomlarını temsil etmektedir. Oksijen atomu ile karbon atomu arasında çift bağ bulunur. Bu bağ rezonans halinde sürekli yer değiştirir. Şekil 4.3 (b)'de akrilik asitin yarı açık kimyasal formülü görülmektedir. Şekil 4.3 (c)'de poli(akrilik asit) (PAA) kimyasal formülü görülmektedir. Akrilik asit monomeri sürekli tekrar ederek poli(akrilik asit) (PAA) polimerini oluşturmaktadır. Şekil 4.3 (d)'de laboratuvar ortamında üretilen poli(akrilik asit) (PAA) maddesinin çekilen resimlerinden bir görünüm sunulmuştur.

4.2 Anilinin Polimerleşmesi ve Polianilinin (PANI) Kimyasal Yapıları

Literatürde Polianilinin iki yolla elde edilir. Bunlar Elektrokimyasal ve kimyasal yükseltgenme polimerizasyonu yöntemleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yolla oluşturulan polianilin (PANI) polimerinin reaksiyon şartları ve neticesinde gelişen özellikleri (molekül kütleleri gibi vb. hususlarda) için iyileştirme çalışmaları yapılmıştır [53,54]. Bu iki sentez yöntemi polianilinin (PANI) çok miktarlardaki üretimi için kimyasal polimerleşme yöntemleri açısından ayrı bir ehemmiyete sahiptir [54]. Bunun sebebi endüstriyel alanda kimyasal üretim yönteminin kullanılmasında vazgeçilemez bir gerçek olmasıdır.

Polianilinin (PANI) kimyasal sentezinin gerçekleştirilmesi şu şekilde yapılabilir. Oda sıcaklığının altında bir polimerizasyon tepkime sıcaklığında amonyum persülfat yükseltgen maddesi ile anilin monomerinin seyreltik sulu asit çözeltisi ortamında yükseltgenme reaksiyonu vasıtasıyla sağlanabilir [55]. Bu yolla gerçekleştirilen tepkime sonucunda polianilin (PANI)'nin ES formu meydana gelir. Üretilen ürün ya da polianilin (PANI)'nin ES yapısı çözünebilir ve işlenebilir olması için deprotonasyon işlemine tabi tutulur. Bu amaçla elde edilen polianilinin emeraldin tuz (ES) formu %3 NH_4OH çözeltisi ile işleme tabi tutularak emeraldin baz (EB) formu elde edilir. Anilinin polimerizasyonu ve emeraldin tuz (ES) ve emeraldin baz (EB) formlarının oluşumu için reaksiyon diyagramı Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Polianilinin tuz formu sulu polimerizasyon tepkimesinin bir sonucu olarak elde edilir. Polianilinin tuz formu (emeraldine salt, ES) iletken, lakin NMP çözücüsünde çözünmez. Polianilinin tuz formunun %3 amonyum hidroksit ile, azot gazı altında, reaksiyona tabi tutulması (dedope) sonucu polianilinin işlenebilir iletken-olmayan emeraldin baz (EB) formu üretilir.



Şekil 4.4 Anilinin polimerizasyonu ve emeraldine tuz (ES) ve emeraldine baz (EB) reaksiyon diyagramı

Çoğunlukla, polianilin (PANI) 3 farklı yükseltgenme basamağında ortaya çıkabildiği araştırmalarda ve incelemelerde görülmüştür. Bu formların bütünüyle indirgenmiş haline leukomeraldin baz; kısmen yükseltgenmiş haline emeraldin baz ve bütünüyle yükseltgenmiş haline pernigranilin baz formları denir [55,56]. Bu formlar ileri düzeydeki redoks tepkimeleri ile birinden diğerine kolayca dönüştürülebilir durumdadır. Bu formlar arasındaki geçişler yine kolayca oluşturulabilir; istenilen formda hedeflenen çalışmalar yapılabilir.

4.3 Poli(akrilik asit) (PAA)/Polianilin (PANI) Merdiven Kopolimer Maddesinin Hazırlanması

Poli(akrilik asit)/polianilin (PAA/PANI) merdiven kopolimer maddesinin hazırlanması için, öncelikle akrilik asitten poli(akrilik asit) sentezlenebilir veya poli(akrilik asit) ticari olarak satın alınabilir. Polianilin ise anilinin *in-situ* polimerleşmesi yoluyla laboratuvarında sentezlenebilir. Daha sonra poli(akrilik asit) ile polianilin tepkimeye sokularak poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimer maddesinin sentezlenmesi sağlanabilir.

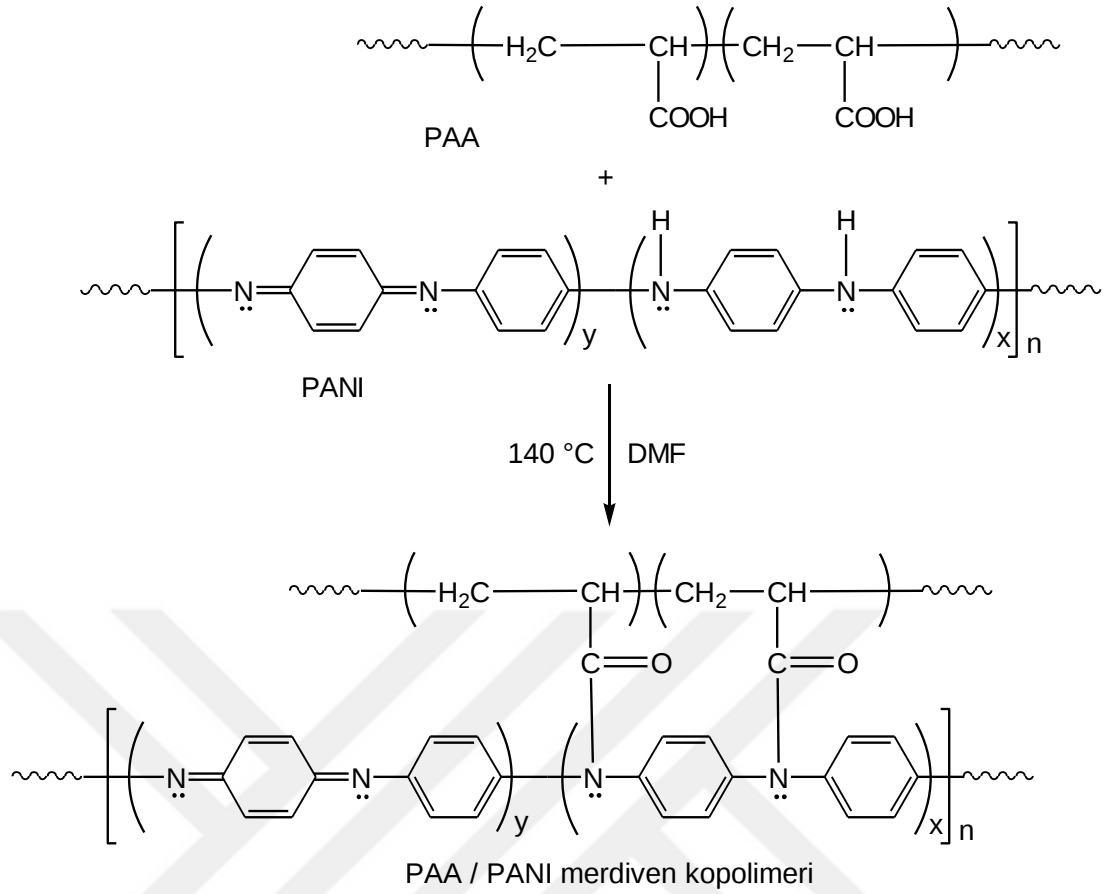
Bu tez çalışmasında poli(akrilik asit)(PAA) polimeri poli(akrilik asit) sodyum tuzu (PAA-Na) formundan elde edilmiştir.

Öncelikle polianilin oluşumu için anilin monomeri sulu asidik çözeltisi içerisinde karıştırılarak hazırlanır ve daha sonra HCl çözeltisi içindeki APS çözeltisi yavaş bir şekilde damla damla güzelce karıştırılmakta olan reaksiyon karışımına eklenir. Polimerleşme karıştırılarak azot gazı altında gerçekleştirilir. Reaksiyon karışımlarının süzülmesi ve deionize olmuş su ile yıkanması neticesinde polimer üretilir.

Poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) arasındaki kopolimerleşme reaksiyonu aşağıdaki şekilde yapılmıştır:

Sentezlenen veya hazır olarak alınan poli(akrilik asit) (PAA) ile polianilin (PANI) arasında kenetlenme reaksiyonu yapılabilir. PAA ile PANI arasında kenetlenme reaksiyonu DMF çözücüsü içerisinde geri soğutucu altında azot gazı (N₂) kullanılarak 140 °C gerçekleştirilebilir. Reaksiyon tamamlanınca reaksiyon balonu içerisinde bulunan reaksiyon karışımı üzerine bir miktar hekzan çözücüsü eklenerek kopolimerin çökmesi sağlanır. Oluşan poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimerinin katı çökeleği vakumlu süzme işlemi sonucunda çözeltiden ayrılır. Katı çökelek kopolimer maddesi metanol ve deionize olmuş su ile iyice yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılır. Elde edilen katı kopolimer ürünü vakumlu fırında kurutulur. Böylece kurutulmuş olan PAA/PANI merdiven kopolimer maddesi öğütülerek toz haline getirilip, sonraki çalışmalarda kullanılmıştır.

Poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimer maddesinin oluşması reaksiyon diyagramı Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5 Poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimer maddesinin oluşması reaksiyon diyagramı

Şekil 4.5 kimyasal molekül formülünden anlaşıldığı üzere merdiven yapısı açık olarak gözlenmektedir. Merdivende iki zincir mevcut, zincirlerden biri PAA-CH-karbon omurgası ile kendini göstermektedir. Diğeri ise PANI aromatik halkalar ve halkalara bağlı N atomları ile kendini göstermektedir. İki zinciri birbirine C=O grupları C karbon ve N azot arasında bağlamaktadır. Merdiven kopolimer molekül yapısının uzun zincirler ve kompleks bir yapı oluşturması potansiyelinde olduğu görülmektedir.

Üretilen poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimerin görünimleri Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.6 Üretilen PAA/PANI merdiven kopolimerin görünümü

Şekil 4.6 üretim sonrası PAA/PANI merdiven kopolimeri laboratuvarda kurutularak Şekil 4.6 (a) görünümüne ait resim çekilmiştir. Şekil 4.6 (b) görüldüğü gibi Madde çok sert bir yapıda olduğundan dövülerek toz haline getirilmiş ve sonraki çalışmalarda kullanılmıştır.

4.4 UV-Vis spektroskopisi Çalışmalarının Yorumları

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan poli(akrilik asit) maddesinin tuz yapısı (PAA-Na) ve sentezlenen poli(akrilik asit) (PAA), polianilin emeraldine baz yapısı (PANI-EB) ve poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri maddelerinin elektronik yapılarını aydınlatmak, çözelti ortamındaki davranışlarını incelemek ve kopolimerleşme sonucu oluşan farklılıkları çözelti ortamında araştırmak amacıyla UV-Vis spektroskopi çalışması yapılmıştır. Poli(akrilik asit) maddesinin tuz yapısı (PAA-Na), poli(akrilik asit) (PAA), polianilin emeraldine baz yapısı (PANI-EB) ve poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri maddelerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırmalı olarak toplu halde Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Ölçümlerde kullanılan numunelerin NMP çözücüsü içerisindeki konsantrasyonları $1,5 \times 10^{-2}$ mg/mL dir. Çalışmada kullanılan poli(akrilik asit) maddesinin tuz yapısının (PAA-Na) UV-Vis spektrumu Şekil 4.6 a) da verilmiştir. Bu polimerin tuz yapısının spektrumundan kolayca görüleceği üzere çok belirgin herhangi bir absorbans piki gözlenmemiştir. Poli(akrilik asit) maddesinin tuz yapısının (PAA-Na) kimyasal yapısı incelendiğinde bu sonucun beklenen değer ile uyum

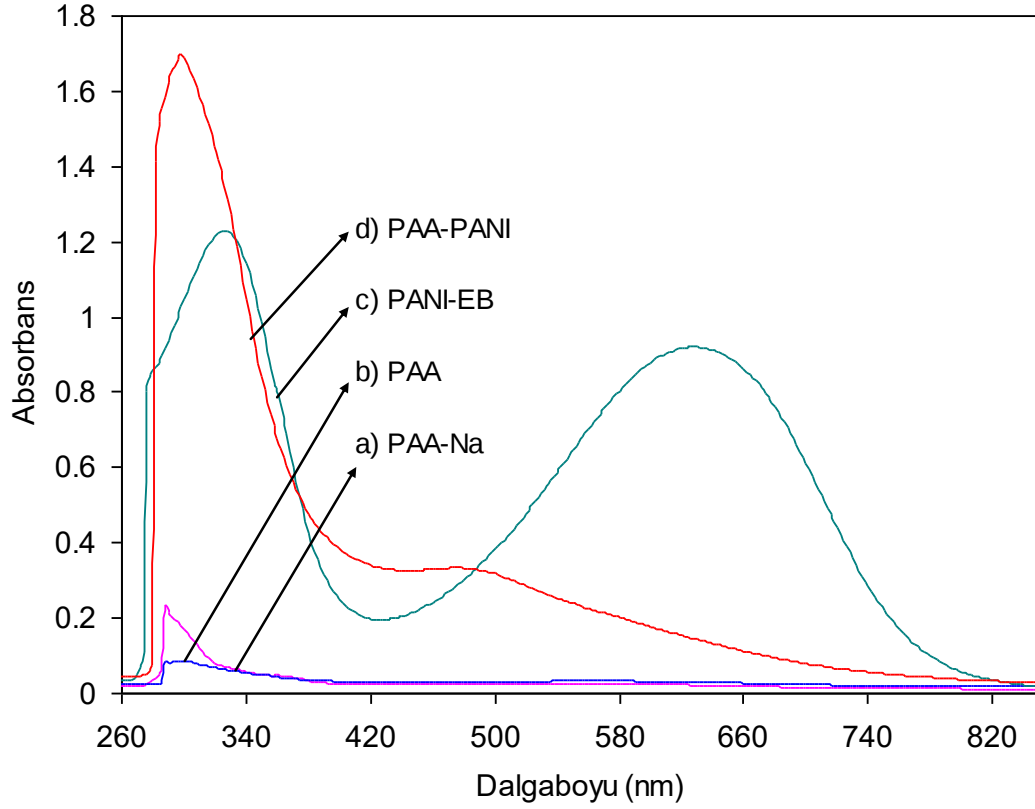
içinde olduğu görünmektedir. Bununla birlikte spektrumda 288 nm de çok zayıf bir absorbans piki gözlenmiştir. Bu pikin poli(akrilik asit) maddesinin tuz yapısının (PAA-Na) içinde bulunan monomer kalıntılarından veya safsızlıklardan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Çalışmada sentezlenen poli(akrilik asit) (PAA) maddesinin UV-Vis spektrumu Şekil 4.7 b) de verilmiştir. Bu polimerin asit yapısının spektrumundan rahatça görüleceği üzere çok belirgin her hangi bir absorbans piki gözlenmemiştir. Poli(akrilik asit) (PAA) maddesinin kimyasal yapısı incelendiğinde bu sonucun beklenen değer ile uyum içinde olduğu görünmektedir. Bununla birlikte spektrumda 290 nm de çok zayıf bir absorbans piki gözlenmiştir. Bu pikin poli(akrilik asit) (PAA) maddesinin içerisinde yer alan monomer kalıntılarından veya safsızlıklardan dolayı meydana geldiği düşünülmektedir. Bu pikin şiddeti poli(akrilik asit) maddesinin tuz yapısının pikine göre biraz azalmış ve yüksek dalga boyuna kaymıştır (288 nm den 290 nm ye). Bu sonuç bize sentez işlemi sonucu polimer maddesi içerisinde yer alan monomer kalıntılarının veya safsızlıkların uzaklaştırıldığını göstermektedir.

Polianilin emeraldine baz yapısının (PANI-EB) UV-Vis spektrumu Şekil 4.7 c) de gösterilmiştir. Proton eklenmesi mümkün olmayan NMP çözücüsü içerisinde, polianilin emeraldine baz yapısının (PANI-EB) spektrumunda 328 ve 624 nm de net bir şekilde ayırt edilebilen iki absorbans piki meydana gelmiştir. Polianilin emeraldine baz yapısı için gözlemlenen bu pikler literatürde verilen değerlerle mükemmel bir uyum içindedir [57]. PANI-EB spektrumunda gözlemlenen 328 nm deki absorbans piki polimer yapısında bulunan benzenoid halkasındaki $\pi-\pi^*$ geçişine aittir. Bu spektrumun 624 nm dalga boyunda ortaya çıkan absorbans piki ise benzenoid halkasından kuinoid halkasına uyarma geçişini, yani eksatonik geçişi olarak adlandırılan geçişi, temsil etmektedir. Polianilin emeraldine baz yapısının (PANI-EB) spektrumu incelendiğinde, PANI-EB yapısının NMP çözeltisi içerisinde farklı dalga boylarında iki tane pikin yer alması, kimyasal yapı bakımından birbirinden farklı iki çeşit halkalı yapının polimer ana zincirinde yer aldığının bir kanıtı olarak açıklanabilir. Bu halkalı yapılar benzenoid ve kuinoid halkaları olarak açıklığa kavuşturulmuştur. Şekil 4.7 c) de verilen spektrumun maksimum dalga boyu, λ_{max} , değerlerinde 328 ve 624 nm de iki absorbans pikinin ortaya çıkmış olması bu çalışmada sentezlenen polianilinin emeraldine baz (EB) yükseltgenme

basamağı halinde olduğunu net olarak göstermektedir. Bu sonuçlar literatürde rapor edilen değerler ile çok iyi bir uyum sağlamaktadır [58].

Sentezlenen poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri maddesinin çözelti içerisindeki optiksel özelliklerini incelemek maksadıyla UV-Vis spektrumları Şekil 4.7 d) de karşılaştırmalı bir şekilde ayrıca gösterilmiştir. Poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri maddesinin NMP çözücüsü içerisindeki absorpsiyon spektrumu incelendiğinde saf poli(akrilik asit) (PAA) ve saf polianilin (PANI) polimerlerinin spektrumlarından farklı olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Polianilin emeraldine baz yapısı (PANI-EB) ve poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri maddelerinin spektrumları karşılaştırıldığında, merdiven kopolimeri için gözlemlenen $\pi-\pi^*$ geçiş pikinin şiddetinin saf polianilin emeraldin baz yapısı için gözlemlenen değere göre oldukça arttığı görülebilmektedir. Bu durum kopolimerleşme sonucu meydana gelen merdiven kopolimerin yapısında π bağı içeren yeni halkalı yapının oluştuğunu veya polianilin emeraldine baz yapısı (PANI-EB) ana iskeleti üzerindeki benzenoid halkalarının önemli derecede etkilendiğini ve bunun da $\pi-\pi^*$ geçiş pikini daha fazla etkilediğini göstermiştir. Belki de bu sonuç, kopolimerleşme neticesinde oluşan daha büyük bir yapıdan dolayı π elektronlarının dağılımında önemli bir değişiklik oluşturarak veya yeni rezonans yapılar meydana getirerek polianilin polimer zinciri üzerinde yer alan bazı kuinoid halkalarının benzenoid halkalarına dönüşmüş olduğunun bir kanıtı olabilir. Ayrıca, poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri maddesinin spektrumlarında $\pi-\pi^*$ geçiş piki saf polianilin emeraldine baz yapısı için gözlemlenen değere göre daha düşük dalga boyuna (328 nm den 296 nm ye) doğru bir kayma görülmüştür. Neticede, kopolimerleşme neticesinde yeni makro moleküler bir yapı oluştuğunu göstermektedir. Bu yeni yapının meydana gelmesi sonucu yeni yapı içerisinde yer alan ve halkalı yapılarda bulunan $\pi-\pi^*$ geçiş band aralığı genişleyerek elektronların bu geçişi daha yüksek bir enerjide gerçekleştirdiği gözlenmiştir. Benzer şekilde, merdiven kopolimeri için gözlemlenen eksatonik geçiş pikinin şiddetinin saf polianilin emeraldine baz yapısı için gözlemlenen değere göre çok önemli derecede azaldığı görülebilmektedir. Bu husus kopolimerleşme sonucu meydana gelen merdiven kopolimerin yapısında π bağı içeren yeni halkalı yapının oluştuğunu veya polianilin emeraldine baz yapısı

(PANI-EB) ana iskeleti üzerindeki kuinoid halkalarının önemli derecede etkilendiğini ve bunun da eksatonik geçiş pikini daha fazla etki ettiğini göstermiştir. Belki de bu neticede, kopolimerleşme neticesinde oluşan daha büyük bir yapıdan dolayı π elektronlarının dağılımında önemli bir değişiklik oluşturarak veya yeni rezonans yapılar meydana getirerek polianilin polimer zinciri üzerinde yer alan bazı kuinoid halkalarının benzenoid halkalarına dönüşmüş olduğunun çok önemli bir kanıtı olabilir. Ayrıca, poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri maddesinin spektrumlarında eksatonik geçiş piki saf polianilin emeraldine baz yapısı için gözlemlenen değere göre daha düşük dalga boyuna (624 nm den 476 nm ye) doğru büyük bir kayma görünmüştür. Bu netice, kopolimerleşme neticesinde yeni makro moleküler bir yapı oluştuğunun açık göstergesidir. Bu yeni yapının meydana gelmesi sonucu yeni yapı içerisinde yer alan ve halkalı yapılarda bulunan eksatonik geçiş band aralığının genişlediğini ve dolayısıyla elektronların bu geçişi yapabilmeleri için daha yüksek bir enerjiye ihtiyaç duyduklarını göstermiştir. Bu spektroskopik gözlem sonuçları poli(akrilik asit) (PAA) ve polianilin (PANI) moleküllerinin güçlü bir şekilde reaksiyona girerek yeni poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri maddesini oluşturduğunu açık bir şekilde önermektedir. İlaveten, yeni kopolimer yapısı içerisinde yer alan göreceli (rölatif) benzenoid ve kuinoid halkalarının sayısında önemli bir değişme meydana geldiğini ve sonuçta halkalar arasında dönüşmelerin olduğunu açıklamaktadır.



Şekil 4.7 UV-Vis spektrumları; (a) Poli(akrilik asit) tuz yapısı (PAA-Na), (b) Poli(akrilik asit) (PAA), (c) Polianilin emeraldine baz yapısı (PANI-EB), (d) Poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri. Numunelerin NMP çözücüsü içerisindeki konsantrasyonu $1,5 \times 10^{-2}$ mg/mL dir

4.5 Fotoluminesans Spektrometre (FL) Çalışmalarının Yorumları

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan saf PAA ve PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin fotofiziksel özelliklerini çözelti ortamında incelemek için fotoluminesans çalışması gerçekleştirilmiştir. Çözücü türü etkilerini de incelemek amacıyla bu araştırmada sentezlenen saf PAA ve PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin DMF ve NMP olmak üzere iki farklı çözücüde çözünerek hazırlanmış numunelerinin fotoluminesans çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen saf PAA ve PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri çözeltilerinin eksetasyon ve emisyon spektrumları çalışılmıştır. Numunelerin uyarılması 263 nm de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada sentezlenen saf PAA ve PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddeleri arasında önemli bir iletken polimer olan saf PANI polimeri ve PAA/PANI merdiven

kopolimerinin ilgi çekici özelliklerinden biri de, UV ışığıyla irradyasyona maruz kalmaları neticesinde PANI polimeri ve PAA/PANI merdiven kopolimerinin güçlü bir şekilde ışığı emisyon yapabilmeleridir. Sentezlenen saf PAA ve PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin DMF ve NMP çözücülerindeki eksetasyon ve emisyon fotoluminesans spektrumları karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.8 de gösterilmiştir. Numunelerin DMF ve NMP çözücülerindeki konsantrasyonları $5,28 \times 10^{-4}$ mg/mL dir.

Sentezlenen PAA polimerinin polarite indeksi 6,4 olan DMF çözücüsündeki fotoluminesans spektrumu Şekil 4.8 a) da gösterilmiştir. Spektrumda kolaylıkla görüleceği üzere oldukça zayıf bir maksimum emisyon şiddeti 441 nm de görülmüştür ve spektrumun yarı maksimum dalga boyu genişliği 72 nm dir. Yapılan analiz neticesinde PAA polimerinin DMF çözücüsü içerisindeki fotoluminesans kuantum verimi %1 ve uzun uyarılmış-hal hayat süresi 0,12 ns olarak ölçülmüştür. PAA polimeri için maksimum eksetasyon şiddeti ise 265 nm de gözlenmiş ve Şekil 4.8 g) de verilmiştir. Gerçekleştirilen ölçümlerde kuantum veriminin oldukça düşük çıkması bu PAA polimerinin fotoluminesans inaktif bir madde olduğunu göstermektedir. Çok zayıf bir şekilde gözlemlenen emisyon spektrumunun ise poli(akrilik asit) (PAA) maddesinin içinde bulunan monomer kalıntılarından veya safsızlıklardan kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Sentezlenen PAA polimerinin polarite indeksi 6,7 olan NMP çözücüsündeki fotoluminesans spektrumu Şekil 4.8 b) de gösterilmiştir. Spektrumda kolayca görüleceği üzere oldukça zayıf bir maksimum emisyon şiddeti 443 nm de görülmüştür. Bu spektrumun yarı maksimum dalga boyu genişliği 79 nm dir. Yapılan inceleme sonucu PAA polimerinin NMP çözücüsü içerisindeki fotoluminesans kuantum verimi %2 ve uzun uyarılmış-hal hayat süresi 0,22 ns olarak ölçülmüştür. PAA polimerinin polarite indeksi 6,7 olan NMP çözücüsü içerisindeki maksimum emisyon piki polarite indeksi 6,4 olan DMF çözücü içerisine göre daha yüksek dalga boyuna kaymıştır (441 nm den 443 nm ye). Ayrıca, PAA polimerinin NMP çözücüsü içerisindeki maksimum emisyon şiddeti DMF çözücü içerisine göre biraz daha artmıştır. NMP çözücüsü içerisindeki PAA polimerinin emisyon pikinin şiddetinin artması PAA maddesinin fotoluminesans kuantum veriminin daha iyi olduğunu ifade etmektedir. PAA polimeri için maksimum eksetasyon şiddeti ise 268

nm de gözlenmiş ve Şekil 4.8 h) de gösterilmiştir. Gerçekleştirilen ölçümlerde kuantum veriminin oldukça düşük çıkması bu PAA polimerinin fotoluminesans özelliği göstermeyen bir madde olduğunu ortaya koymaktadır. Çok zayıf bir şekilde gözlemlenen emisyon spektrumunun ise poli(akrilik asit) (PAA) maddesinin içerisinde yer alan monomer kalıntılarından veya safsızlıklardan dolayı meydana geldiği düşünülmektedir.

Sentezlenen PANI polimerinin polarite indeksi 6,4 olan DMF çözücüsü içerisindeki fotoluminesans spektrumu Şekil 4.8 c) de verilmiştir. Spektrumda kolaylıkla gözlenen güçlü bir maksimum emisyon şiddeti 336 nm de görülmüştür ve spektrumun yarı maksimum dalga boyu genişliği 64 nm dir. Yapılan analiz sonucu PANI polimerinin DMF çözücüsü içerisindeki fotoluminesans kuantum verimi %26 ve uzun uyarılmış-hal hayat süresi 2,45 ns olarak ölçülmüştür. Gerçekleştirilen ölçümlerde kuantum randımanın çok olmasının sebebi polimer ana zincir iskeletinde iki değişik halkalı yapının bulunması ve bu yapıların geniş konjuge bir sistem boyunca π -elektronlarının yoğun delokalizasyonuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır. PANI polimeri için maksimum eksetasyon şiddeti ise 280 nm de gözlenmiş ve Şekil 4.8 i) de verilmiştir.

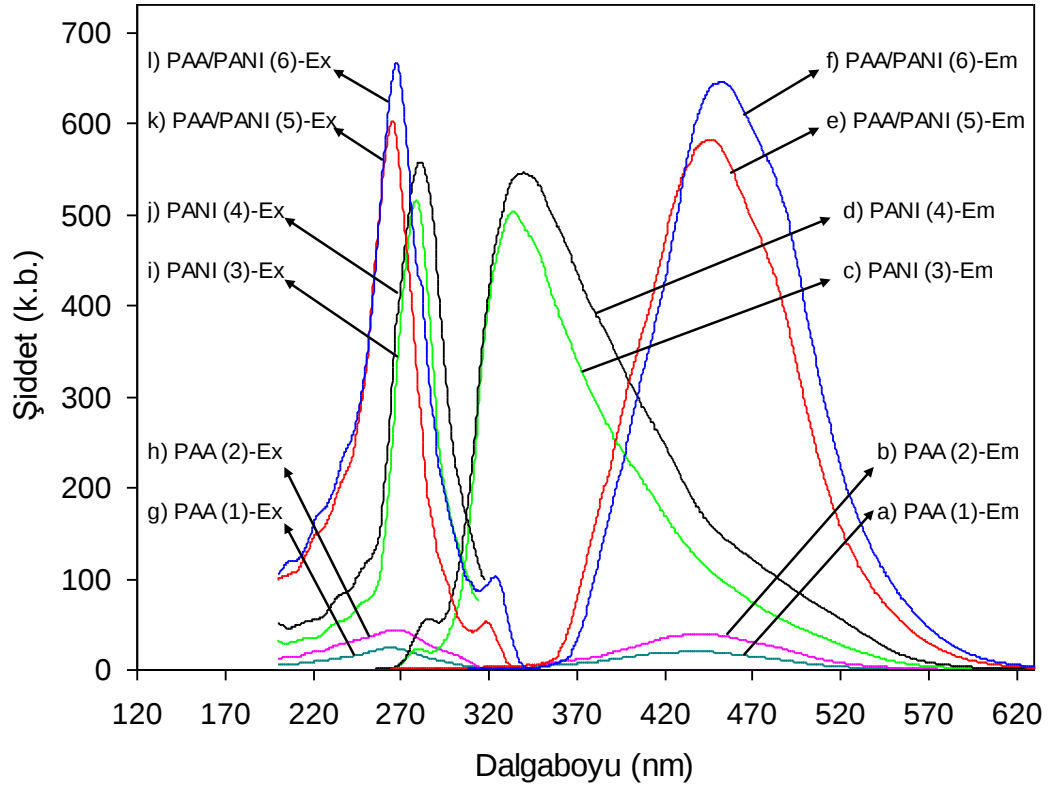
Sentezlenen PANI polimerinin polarite indeksi 6,7 olan NMP çözücüsü içerisindeki fotoluminesans spektrumu Şekil 4.8 d) de gösterilmiştir. Spektrumda kolayca görüleceği üzere güçlü bir maksimum emisyon şiddeti 343 nm de gözlenmiştir. Bu spektrumun yarı maksimum dalga boyu genişliği 86 nm dir. Yapılan inceleme sonucu PANI polimerinin NMP çözücüsü içerisindeki fotoluminesans kuantum verimi %28 ve uzun uyarılmış-hal hayat süresi 2,63 ns olarak ölçülmüştür. PANI polimerinin polarite indeksi 6,7 olan NMP çözücüsü içerisindeki maksimum emisyon piki polarite indeksi 6,4 olan DMF çözücü içerisine göre daha yüksek dalga boyuna kaymıştır (336 nm den 343 nm ye). Ayrıca, PANI polimerinin NMP çözücüsü içerisindeki maksimum emisyon şiddeti DMF çözücü içerisine göre önemli oranda bir artış göstermiştir. NMP çözücüsü içerisindeki PANI polimerinin emisyon pikinin şiddetinin artması PANI maddesinin fotoluminesans kuantum veriminin daha iyi olduğunu belirtmektedir. Gerçekleştirilen ölçümlerde kuantum veriminin yüksek olmasının sebebi polimer ana zincir iskeletinde iki farklı halkalı yapının bulunması ve bu yapıların geniş konjuge bir sistem boyunca π -

elektronlarının yoğun delokalizasyonuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır. PANI polimeri için maksimum eksetasyon şiddeti ise 283 nm de gözlenmiş ve Şekil 4.8 j) de verilmiştir.

Sentezlenen PAA/PANI merdiven kopolimerinin polarite indeksi 6,4 olan DMF çözücüsü içerisindeki fotoluminesans spektrumu Şekil 4.8 e) de verilmiştir. Spektrumda kolaylıkla görüleceği üzere güçlü bir maksimum emisyon şiddeti 447 nm de gözlenmiştir ve spektrumun yarı maksimum dalga boyu genişliği 91 nm dir. Yapılan analiz sonucu PAA/PANI merdiven kopolimerinin DMF çözücüsü içerisindeki fotoluminesans kuantum verimi %30 ve uzun uyarılmış-hal hayat süresi 2,78 ns olarak ölçülmüştür. PAA/PANI merdiven kopolimerinin DMF çözücüsü içerisindeki maksimum emisyon piki PANI polimerinin DMF çözücüsü içerisindeki maksimum emisyon pikine göre daha yüksek dalga boyuna kaymıştır (336 nm den 447 nm ye). Ayrıca, PAA/PANI merdiven kopolimerinin DMF çözücüsü içerisindeki maksimum emisyon şiddeti PANI polimerinin DMF çözücüsü içerisindeki maksimum emisyon şiddetine göre önemli oranda bir artış göstermiştir. DMF çözücüsü içerisindeki PAA/PANI merdiven kopolimerinin emisyon pikinin şiddetinin artması PAA/PANI merdiven kopolimeri maddesinin fotoluminesans kuantum veriminin çok daha iyi olduğunu belirtmektedir. Gerçekleştirilen ölçümlerde kuantum veriminin yüksek olmasının nedeni kopolimerin merdiven şeklinde bir sistem oluşturması ve bu sistem içerisinde yer alan ana zincir iskeletlerinde iki farklı halkalı yapının bulunması ve bu yapıların geniş konjuge bir sistem boyunca π -elektronlarının yoğun delokalizasyonuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır. PAA/PANI merdiven kopolimeri için maksimum eksetasyon şiddeti ise 266 nm de gözlenmiş ve Şekil 4.8 k) da verilmiştir.

Sentezlenen PAA/PANI merdiven kopolimerinin polarite indeksi 6,7 olan NMP çözücüsü içerisindeki fotoluminesans spektrumu Şekil 4.8 f) de gösterilmiştir. Spektrumda kolayca görüleceği üzere güçlü bir maksimum emisyon şiddeti 456 nm de görülmüştür. Bu spektrumun yarı maksimum dalga boyu genişliği 97 nm dir. Yapılan inceleme sonucu PAA/PANI merdiven kopolimerinin NMP çözücüsü içerisindeki fotoluminesans kuantum verimi %32 ve uzun uyarılmış-hal hayat süresi 3,02 ns olarak ölçülmüştür. PAA/PANI merdiven kopolimerinin polarite indeksi 6,7 olan NMP çözücüsü içerisindeki maksimum emisyon piki polarite indeksi 6,4 olan

DMF çözücüsü içerisindeki göre daha yüksek dalga boyuna kaymıştır (447 nm den 456 nm ye). Ayrıca, PAA/PANI merdiven kopolimerinin NMP çözücüsü içerisindeki maksimum emisyon şiddeti DMF çözücü içerisindeki göre önemli oranda bir artış göstermiştir. NMP çözücüsü içerisindeki PAA/PANI merdiven kopolimerinin emisyon pikinin şiddetinin artması PAA/PANI merdiven kopolimeri maddesinin fotoluminesans kuantum veriminin çok daha iyi olduğunu ifade etmektedir. Diğer yandan, PAA/PANI merdiven kopolimerinin NMP çözücüsü içerisindeki maksimum emisyon piki PANI polimerinin NMP çözücüsü içerisindeki maksimum emisyon pikine göre daha yüksek dalga boyuna kaymıştır (343 nm den 456 nm ye). Ayrıca, PAA/PANI merdiven kopolimerinin NMP çözücüsü içerisindeki maksimum emisyon şiddeti PANI polimerinin NMP çözücüsü içerisindeki maksimum emisyon şiddetine göre önemli oranda bir artış göstermiştir. Yine, NMP çözücüsü içerisindeki PAA/PANI merdiven kopolimerinin emisyon pikinin şiddetinin artması PAA/PANI merdiven kopolimeri maddesinin fotoluminesans kuantum veriminin PANI polimerinkine göre çok daha iyi olduğunu belirtmektedir. Gerçekleştirilen ölçümlerde kuantum veriminin yüksek olmasının nedeni kopolimerin merdiven şeklinde sistem oluşturması ve bu sistem içerisinde yer alan ana zincir iskeletlerinde iki farklı halkalı yapının bulunması ve bu yapıların geniş konjuge bir sistem boyunca π -elektronlarının yoğun delokalizasyonuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır. PAA/PANI merdiven kopolimeri için maksimum eksetasyon şiddeti ise 269 nm de gözlenmiş ve Şekil 4.8 1) de verilmiştir. Ölçüm sonucunda hazırlanan saf PAA ve PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin DMF ve NMP çözücülerindeki fotoluminesans verilerinin sonuçları toplu olarak Tablo 4.4’de özetlenmiştir.



Şekil 4.8 PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimerinin DMF ve NMP içindeki fotoluminesans spektrumları; (a) PAA (1)-Em, (b) PAA (2)-Em, (c) PANI (3)-Em, (d) PANI (4)-Em, (e) PAA/PANI (5)-Em, (f) PAA/PANI (6)-Em, (g) PAA (1)-Ex, (h) PAA (2)-Ex, (i) PANI (3)-Ex, (j) PANI (4)-Ex, (k) PAA/PANI (5)-Ex, (l) PAA/PANI (6)-Ex. Numuneler 263 nm de uyarılmıştır

Tablo 4.1 PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimerinin fotoluminesans verileri

Entity	$\lambda_{\max}$ Ex (nm)	In Ex	$\lambda_{\max}$ Em (nm)	In Em	ϕ_f (%)	τ_f (ns)
PAA (1)	265	24	441	20	1	0,12
PAA (2)	268	44	443	39	2	0,22
PANI (3)	280	506	336	499	26	2,45
PANI (4)	283	551	343	542	28	2,63
PAA/PANI (5)	266	592	447	581	30	2,78
PAA/PANI (6)	269	656	456	643	32	3,02

$\lambda_{\max}$ Ex: maksimum eksetasyon dalga boyu; In Ex: maksimum eksetasyon şiddeti; $\lambda_{\max}$ Em: maksimum emisyon dalga boyu; In Em: maksimum emisyon şiddeti; ϕ_f : kuantum verimi; τ_f : uyarılmış-hal hayat süresi

4.6 Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR) Ölçümleri

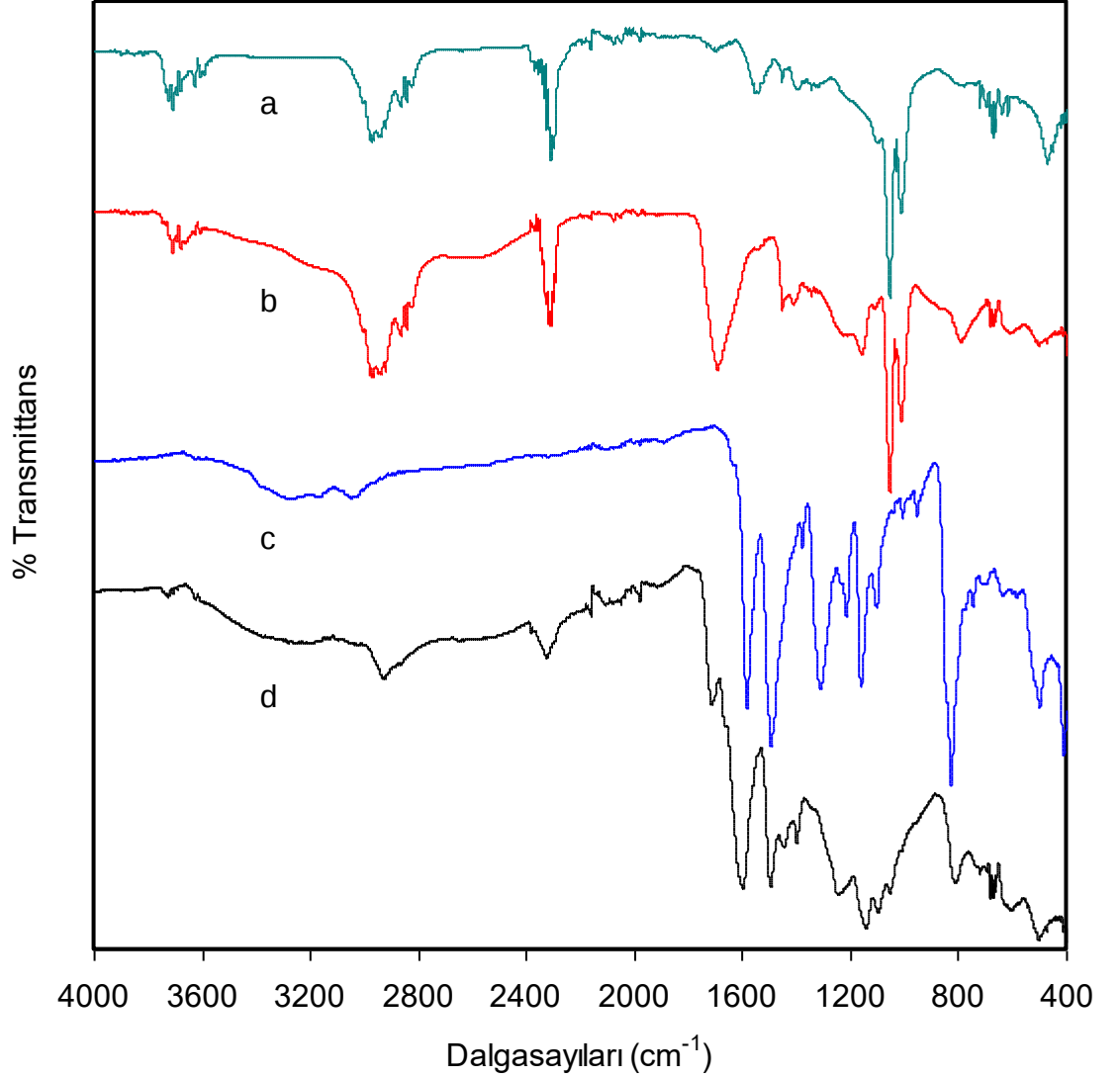
Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan poli(akrilik asit) tuz formunun (PAA-Na), sentezlenmiş olan poli(akrilik asit) (PAA) ve polianilin (PANI) polimerlerinin ve kopolimerleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri maddesinin kimyasal yapılarını aydınlatmak ve kopolimerleşme reaksiyonu sonucu meydana gelen spektral farklılıkları incelemek amacıyla FT-IR spektrumları çalışılmıştır. Çıkış maddesi olarak kullanılan poli(akrilik asit) tuz formunun (PAA-Na), sentezlenmiş olan poli(akrilik asit) (PAA) ve polianilin (PANI) polimerlerinin ve kopolimerleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri maddesinin FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.9'de gösterilmiştir. Önce, çalışmada yer alan polimerlerden biri olan poli(akrilik asit) (PAA) polimerinin FT-IR spektrumunun analizi yapılacak sonra poli(akrilik asit) tuz formundan (PAA-Na) poli(akrilik asit) (PAA) formuna dönüşümde meydana gelen spektral farklılıklar irdelenecektir.

Şekil 4.9 (a) poli(akrilik asit) tuz formunun (PAA-Na) FT-IR spektrumunu göstermektedir. Genel olarak, karboksilli asitler için $3750-3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, çoğunlukla merkezi yaklaşık olarak 3000 cm^{-1} olan, genişliği büyük ve şiddetli O–H gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon görünmektedir. Daha düşük C–H gerilme titreşimleri ise geniş O–H bandının aşağısında kalır. Bu çalışmada kullanılan poli(akrilik asit) (PAA) polimerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, O–H gerilme bandı $3752-3548\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir absorpsiyon bandı olarak meydana gelmiştir. Bu bölgedeki spesifik O–H gerilme titreşimine sahip yayvan pikler ise 3693 ve 3651 cm^{-1} 'de geldiği görülmüştür. PAA polimerin yapısındaki alifatik düz zincirde yer alan C–H bağı gerilme titreşimleri $3064-2781\text{ cm}^{-1}$ band aralığında meydana gelmiştir. Bu bölgede ortaya çıkan 2972 ve 2939 cm^{-1} ve 2918 ve 2843 cm^{-1} 'de gözlemlenen güçlü pikler, sırasıyla C–H bağı asimetric ve simetric gerilme titreşim modları olarak karakterize edilmiştir. Alifatik keton veya alkanal, aromatik keton, alkanolik asit alkanol klorür ve alkanolat esteri gibi bileşiklerde bulunan C=O titreşimsel gerilme modları genel olarak $1800-1550\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde meydana gelmektedir. PAA polimerin yapısındaki C=O çift bağa ait gerilme titreşimleri ise $1762-1480\text{ cm}^{-1}$ aralığında meydana gelmiştir. PAA'nın kimyasal yapısında bulunan

C=O karbonil grubunun varlığını doğrulayan sırasıyla asimetric ve simetric gerilme titreşimlerini gösteren güçlü pikler 1686 ve 1523 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. PAA polimerin yapısındaki alifatik zincirde yer alan C–H bağı eğilme moduna ait orta şiddetteki bir pik 1452 cm^{-1} 'de meydana gelmiştir. PAA polimerin yapısındaki O–H bağı eğilme bandı 1290-1090 cm^{-1} aralığında meydana gelmiş olup, bu bölgedeki spesifik O–H bağı eğilme titreşimine ait orta şiddetteki pikler 1223 ve 1151 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. PAA polimerin yapısındaki C–O bağı asimetric gerilme titreşimi modları 1080-970 cm^{-1} aralığında oluşmuştur. Bu bölgedeki spesifik C–O bağı asimetric gerilme titreşimine ait güçlü pikler 1052 ve 1010 cm^{-1} 'de meydana gelmiştir. Spektrumlardaki 850-690 cm^{-1} arasındaki bölge, PAA polimerin yapısındaki O–H bağlarının düzlem dışı bükülmeleriyle ilgili olan bölgedir. Yaklaşık 781 cm^{-1} 'de ortaya çıkan orta şiddetteki pik O–H bağlarının düzlem dışı eğilmelerini göstermektedir. Yukarıda ayrıntılı olarak açıklanan tüm pikler, PAA polimerin spektrumunda net bir şekilde görülmüştür ve tüm FT-IR piklerinin verileri Tablo 4.2'de özetlenmiştir.

Poli(akrilik asit) tuz formunun (PAA-Na) ve poli(akrilik asit) (PAA) formunun spektrumlarının karşılaştırılması, tüm piklerin şiddetlerinin çok az miktarda değiştiğini göstermekle birlikte beklenen ana piklerin hepsinin iki yapının da spektrumlarında her iki kimyasal formun ana zincir yapılarının aynı olması nedeniyle net bir şekilde var olduğunu göstermiştir. Ayrıca, bazı piklerin dalga sayıları sağa veya sola doğru az da olsa kayma göstermiştir. Meydana gelen önemli farklılıkları şu şekilde özetleyebiliriz. Poli(akrilik asit) tuz formunun (PAA-Na) FT-IR spektrumu incelendiğinde, yaklaşık 3752-3548 cm^{-1} aralığında geniş bir absorpsiyon bandı olarak yer alan O–H gerilme bandının varlığı bu tuz formunun bir kısmının asit formuna dönüştüğünü veya bu yapı içinde meydana gelen hidrojen bağlarından kaynaklandığını göstermektedir. Poli(akrilik asit) tuz formunun (PAA-Na) ve poli(akrilik asit) (PAA) formunun spektrumları arasındaki en önemli fark, yaklaşık olarak 1800-1550 cm^{-1} aralığında meydana gelen C=O titreşimsel gerilme modlarını gösteren piklerde görülmektedir. PAA'nın kimyasal yapısında bulunan C=O karbonil grubunun varlığını doğrulayan sırasıyla asimetric ve simetric gerilme titreşimlerini gösteren pikler 1686 ve 1523 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. PAA-Na'nın kimyasal yapısında bulunan C=O karbonil grubunun varlığını doğrulayan sırasıyla asimetric

ve simetrik gerilme titreşimlerini gösteren pikler ise 1672 ve 1533 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. PAA kimyasal yapısı için, asimetrik gerilme titreşimlerini gösteren pikin şiddeti çok güçlü iken simetrik gerilme titreşimlerini gösteren pikin şiddeti oldukça zayıf çıkmıştır. Oysa, PAA-Na kimyasal yapısı için, asimetrik gerilme titreşimlerini gösteren pikin şiddeti oldukça zayıf iken simetrik gerilme titreşimlerini gösteren pikin şiddeti çok güçlü çıkmıştır.



Şekil 4.9 FT-IR spektrumları; (a) poli(akrilik asit) tuz formu (PAA-Na), (b) poli(akrilik asit) (PAA), (c) polianilin (PANI), (d) poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri

PAA yapısı için alifatik zincirde yer alan C–H bağı eğilme moduna ait 1452 cm^{-1} 'deki pikin şiddeti orta derecede iken PAA-Na kimyasal yapısı için bu pikin şiddeti oldukça zayıftır. PAA yapısı için spesifik O–H bağı eğilme titreşimine ait 1151 cm^{-1} 'deki pikin şiddeti güçlü iken PAA-Na kimyasal yapısı için bu pikin şiddeti oldukça zayıftır. PAA yapısı için yaklaşık 781 cm^{-1} 'de ortaya çıkan O–H bağlarının düzlem dışı eğilmelerini gösteren pikin şiddeti orta derecede iken PAA-Na kimyasal yapısı için bu pikin şiddeti zayıf bir görünümündedir.

Tablo 4.2 Poli(akrilik asit) (PAA) için FT-IR verileri

Bağ türü	Referans Dalgasayısı (cm^{-1}) [59]	Gözlemlenen Dalgasayısı (cm^{-1})	Şiddet
O-H bandı	3750-3000 (Gerilme)	3752-3548 3693, 3651	b
C-H bağı (-CH ₂ - ve -CH- alifatik, alkan)	3100-2700 (Gerilme)	3064-2781 2972, 2939, 2918, 2843	g
C=O bağı (Karbonil grubu)	1800-1550 (Gerilme)	1762-1480 1686, 1523	g
C-H bağı (Alifatik, alkil veya alkan)	1460-1370 (Eğilme)	1452	o
O-H bağı	1400-1100 (Eğilme)	1290-1090 1223, 1151	o
C-O bağı	1200-950 (Asimetrik gerilme)	1080-970 1052, 1010	g
O-H bağı	950-650 (Düzlem dışı eğilme)	850-690 781	o

g: güçlü, o: orta, z: zayıf, b: geniş band

Şekil 4.9 (c) PANI-EB yapısının FT-IR spektrumunu göstermektedir ve bu spektrumun ayrıntılı olarak analizi aşağıda verilmiştir. PANI-EB yapısının FT-IR spektrumu farklı bölgelere bölünebilir. İlk bölge yaklaşık $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H gerilme bölgesine tahsis edilmiştir. PANI'nın absorbands değerleri bu bölgede zayıftır. Ana ve etkili pik değerleri 3598 , 3454 ve 3181 cm^{-1} 'deki omuz pikleri ile

birlikte 3367, 3258 ve 3142 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yaklaşık 3367 cm^{-1} 'deki absorbands piki, benzenoid -N-H- benzenoid yapılarında bulunan N-H gerilme pikini göstermektedir. Yaklaşık 3258 cm^{-1} 'deki geniş band, hidrojen bağlarıyla ilgili N-H gerilmesini göstermekte ve 3142 cm^{-1} 'deki pik, polimer zinciri sonlarında yaygın olan kuinoid-N-H gerilmesini göstermektedir. İkinci bölge 3100-2800 cm^{-1} aralığında meydana gelen aromatik halkalarda bulunan C-H gerilmesine ait pikleri kapsamaktadır. PANI'nın absorbands değerleri bu bölgede çok zayıftır, ancak 3077-2954 cm^{-1} aralığında band şeklinde gözlemlenebilir durumdadır. Üçüncü bölge, aromatik halka gerilmesi, C=N gerilmesi ve zayıf N-H deformasyon piklerine atanan 1660-1390 cm^{-1} aralığından oluşmaktadır. Bu bölgedeki yaklaşık 1490 cm^{-1} 'deki absorbands benzenoid halkalarındaki gerilmeyi ve 1580 cm^{-1} 'deki pik kuinoid halkalarındaki gerilmeyi göstermektedir [60,61]. 1390-1181 cm^{-1} aralığı aromatik aminlerde bulunan C-N gerilme titreşimlerinden oluşan dördüncü bölgeyi oluşturmaktadır. Kimyasal yapısının bir sonucu olarak iletken PANI'nın spektrumu bu bölgede üç absorbands değeri vermiştir. 1376 cm^{-1} 'de zayıf bir pik, 1305 cm^{-1} 'de güçlü bir pik ve 1213 cm^{-1} 'de orta şiddetli bir pik meydana gelmiştir. Son bölge 1181-406 cm^{-1} aralığında aromatik halkalarda bulunan C-H düzlem içi ve düzlem dışı eğilme modlarını kapsamaktadır. Bu bölgedeki PANI'nın ana pikleri 1159, 1099, 826 ve 496 cm^{-1} 'de bulunmuştur. 1159 cm^{-1} 'deki güçlü absorbands bandı, MacDiarmid ve arkadaşları tarafından elektronların PANI zincirlerinde delokalizasyonunun derecesini varsayarak "elektronik-benzeri band" olarak yorumlanmıştır ve PANI'nın karakteristik iletkenliğini belirten pik olarak belirlenmiştir [60,61]. Yaklaşık 1099 cm^{-1} 'deki orta şiddetteki pik ve 826 cm^{-1} 'deki güçlü absorbands sırasıyla C-H düzlem içi ve düzlem dışı eğilme modlarını göstermekte ve 496 cm^{-1} 'deki orta şiddetteki pik ise aromatik halka deformasyon pikini göstermektedir. Yukarıda ayrıntılı olarak açıklanan tüm pikler, PANI polimerin spektrumunda net bir şekilde görülmüştür ve tüm FT-IR piklerinin verileri Tablo 4.3'de özetlenmiştir.

Tablo 4.3 PANI-EB yapısının FT-IR verileri

Bileşik (Bağ türü)	Referans Dalgasayısı (cm ⁻¹) [59]	Gözlemlenen Dalgasayısı (cm ⁻¹)	Şiddet
N-H (Amin, Amid)	3500-3100 (Gerilme)	3600-3100 3367, 3258, 3142	z-o
C-H (Aromatik halka)	3150-3050 (Gerilme)	3100-2800 3077-2954	z-o
Aromatik halka gerilmesi (C=C), C=N gerilmesi ve zayıf N-H deformasyonu	1690-1440 (Gerilme)	1660-1390 1580, 1490	g
C-N (Aromatik amin)	1400-1150	1390-1181 1376, 1305, 1213	z-g-o
Aromatik halkalarda C-H düzlem-içi ve düzlem-dışı eğilmeleri	1200-400	1181-406 1159, 1099, 826, 496	o-g

g: güçlü, o: orta, z: zayıf

Şekil 4.9 (d) kopolimerleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri maddesinin FT-IR spektrumunu göstermektedir. PAA/PANI merdiven kopolimeri maddesinin spektrumunda PAA ve PANI kimyasal yapılarından kaynaklanan karakteristik pikler net bir şekilde görülmektedir. Spektrum dikkatlice incelendiğinde, genel olarak, PAA ve PANI kimyasal yapılarından kaynaklanan karakteristik piklerin çoğu biraz daha düşük veya daha yüksek bir dalga boyuna doğru kaydığı gibi şiddetlerinde de önemli değişimler görülmektedir.

Kopolimerleşmenin meydana geldiğini gösteren PAA/PANI merdiven kopolimeri maddesinin spektrumundaki piklerin ayrıntılarını ve önemli farklılıkları aşağıdaki şekilde açıklayabiliriz. Birinci fark olarak, PAA polimerinin FT-IR spektrumunda 3752-3548 cm⁻¹ aralığında geniş bir absorpsiyon bandı olarak gözlemlenen O-H gerilme bandının PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda ortadan kalktığı

açık bir şekilde görülmektedir. Yine, PANI polimerinin FT-IR spektrumunda 3600-3100 cm^{-1} aralığında N-H gerilme bölgesinde etkin bir şekilde yer alan piklerin PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda ortadan kalktığı açık bir şekilde görülmektedir. Bu iki sonuç kopolimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini gösteren önemli birer delil sayılabilir. PANI polimerinin FT-IR spektrumunda 3077-2954 cm^{-1} aralığında meydana gelen aromatik halkalarda bulunan C-H gerilmesine ait zayıf absorpsiyon değerleri aynı aromatik halkaların oluşan kopolimer yapısında da bulunduğundan dolayı PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda da zayıf bir band şeklinde görünmektedir. Diğer taraftan, PAA polimerinin FT-IR spektrumunda 3064-2781 cm^{-1} aralığında meydana gelen PAA polimerin yapısındaki alifatik düz zincirde yer alan C-H bağı asimetrik ve simetrik gerilme titreşim modları aynı grubun oluşan kopolimer yapısında da bulunduğundan dolayı PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda da 2976-2773 cm^{-1} aralığına kayarak biraz daha zayıflamış bir band şeklinde görülmektedir. Bu absorpsiyonun biraz daha zayıflamış bir band şeklinde olmasının nedeni bu grubun rölatif miktarının toplam kopolimer yapısı içerisinde doğal olarak az kalmasından kaynaklanmaktadır. Kopolimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini gösteren en önemli kanıtlardan birisi, PAA polimerinin FT-IR spektrumunda 1762-1480 cm^{-1} aralığında meydana gelen PAA polimerin yapısındaki C=O çift bağa ait gerilme titreşimleri kopolimer yapısında da yeni bir karbonil grubunun meydana gelmiş olması nedeniyle PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda da net bir şekilde görülmesidir. PAA'nın kimyasal yapısında bulunan C=O karbonil grubunun varlığını doğrulayan gerilme titreşimlerini gösteren 1686 cm^{-1} 'de ortaya çıkan güçlü pik, PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda 1704 cm^{-1} değerine kayarak biraz daha zayıf bir pik şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu pikin biraz daha zayıf bir şekilde olmasının nedeni bu grubun rölatif miktarının PAA yapısındaki miktar ile karşılaştırıldığında doğal olarak az olmasından kaynaklanmaktadır. Yine, kopolimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini gösteren ve spektrumdaki en belirgin farklardan bir diğeri, PANI polimerinin FT-IR spektrumunda benzenoid halkalarındaki gerilmeyi gösteren absorpsiyon yaklaşık 1490 cm^{-1} 'de ve kuinoid halkalarındaki gerilmeyi gösteren pik 1580 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken, aynı aromatik halkaların oluşan kopolimer yapısında da bulunduğundan dolayı PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda 1491 cm^{-1} ve 1593 cm^{-1} değerinde ortaya çıkmıştır. Ayrıca, PANI

polimeri için benzenoid halkalarındaki gerilmeyi gösteren 1490 cm^{-1} 'deki pikin şiddeti ile kuinoid halkalarındaki gerilmeyi gösteren 1580 cm^{-1} 'deki pikin şiddeti farklıdır. Fakat PAA/PANI merdiven kopolimeri için benzenoid halkalarındaki gerilmeyi gösteren 1491 cm^{-1} 'deki pikin şiddeti ile kuinoid halkalarındaki gerilmeyi gösteren 1593 cm^{-1} 'deki pikin şiddeti hemen hemen aynıdır. Bu durum kopolimerleşme sonucunda PAA/PANI merdiven kopolimeri yapısındaki benzenoid halkaları sayısı ile kuinoid halkaları sayısının PANI polimerinkinden farklı olduğunu göstermektedir. PAA polimerinin FT-IR spektrumunda 1452 cm^{-1} 'de meydana gelen PAA polimerin yapısındaki alifatik zincirde yer alan C-H bağı eğilme moduna ait orta şiddetteki bir pikin karşılığı PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda 1438 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. PAA polimerinin FT-IR spektrumunda $1290\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ aralığında meydana gelen PAA polimerin yapısındaki O-H bağı eğilme bandı içerisindeki spesifik O-H bağı eğilme titreşimine ait 1223 ve 1151 cm^{-1} 'de ortaya çıkan orta şiddetteki piklerin PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda ortadan kalktığı açık bir şekilde görülmektedir. PANI polimerinin FT-IR spektrumunda $1390\text{--}1181\text{ cm}^{-1}$ aralığında meydana gelen aromatik aminlerde bulunan C-N gerilme titreşimlerine ait 1376 cm^{-1} 'de zayıf bir pik, 1305 cm^{-1} 'de güçlü bir pik ve 1213 cm^{-1} 'de orta şiddetteki bir pikin karşılıkları PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda sırasıyla 1394 , 1237 ve 1176 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. PANI polimerinin FT-IR spektrumunda $1181\text{--}406\text{ cm}^{-1}$ aralığında meydana gelen aromatik halkalarda bulunan C-H düzlem içi ve düzlem dışı eğilme modlarını ve aromatik halka deformasyonunu kapsayan 1159 , 1099 , 826 ve 496 cm^{-1} 'de ortaya çıkan ana piklerin karşılıkları PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda sırasıyla 1134 , 1089 , 801 ve 490 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. PAA polimerinin FT-IR spektrumunda $1080\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ aralığında meydana gelen PAA polimerin yapısındaki C-O bağı asimetrik gerilme titreşimi modlarına ait 1052 ve 1010 cm^{-1} 'de meydana gelen güçlü piklerin PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda ortadan kalktığı açık bir şekilde görülmektedir. Yine, PAA polimerinin FT-IR spektrumunda $850\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ aralığında meydana gelen PAA polimerin yapısındaki O-H bağlarının düzlem dışı bükülmeleriyle ilgili olan yaklaşık 781 cm^{-1} 'de ortaya çıkan orta şiddetteki pikin PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda ortadan kalktığı açık bir şekilde görülmektedir. Bu iki sonuç kopolimerleşmenin oluştuğunu gösteren diğer delillerdir.

4.7 PAA, PANI Polimerleri ve PAA/PANI Merdiven Kopolimeri Filmlerinin İletkenlik Ölçümünün Değerlendirilmesi

Üretilen tüm saf PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerinin elektriksel iletkenlik değerleri ASTM F84 modeli kullanılması yoluyla standart dört-nokta problu iletkenlik ölçüm tekniğine göre belirlenmiştir. Filmlerin iletkenlik değerleri ölçülürken, ölçüm cihazının dış tarafında yer alan iki proba (0,1-2,0 μ A) akım uygulanması ve iç tarafında yer alan iki prob arasındaki gerilim ölçülmesi neticesinde yapılmıştır. Ölçümü gerçekleştirilen filmlerin çalışma bölgesinin (0.00253-0.3125 mV) aralığında ohmik olarak davrandığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, gerek DMF çözücüsünde hazırlanan ve gerekse NMP çözücüsünde hazırlanan ve HCl asit ile katkılanmış (dop olmuş) saf PAA polimeri filmlerin ölçümlerinin sonucunda herhangi bir iletkenlik değeri elde edilememiştir.

DMF çözücüsünde hazırlanan ve HCl asit ile katkılanmış (dop olmuş) saf PANI polimeri filmlerin özdirençleri (resistivite) ortalama 0,30290161 Ω cm olarak ölçülmüştür. Bu filmlerin ölçümlerinin sonucunda hesaplanan ortalama iletkenlik değerleri ise 3,30140217 Scm^{-1} olarak tespit edilmiştir. NMP çözücüsünde hazırlanan ve HCl asit ile katkılanmış (dope olmuş) saf PANI polimeri filmlerin özdirençleri (resistivite) ortalama 0,29835340 Ω cm olarak ölçülmüştür. Bu filmlerin ölçümlerinin sonucunda hesaplanan ortalama iletkenlik değerleri ise 3,35172986 Scm^{-1} olarak tespit edilmiştir. İletkenlik ölçümleri neticesinde NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan PANI filmlerin iletkenliğinin biraz daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan filmlerin kalitesinin biraz daha iyi olduğunu göstermektedir. Ayrıca, filmlerin kalitesi ve iletkenlik özellikleri açısından çözücünün türünün de önemli oranda etkin olduğunu gösteren açık bir delil olarak görünmektedir.

DMF çözücüsünde hazırlanan ve HCl asit ile katkılanmış (dope olmuş) PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin özdirençleri (resistivite) ortalama 0,57430143 Ω cm olarak ölçülmüştür. Bu filmlerin ölçümlerinin sonucunda hesaplanan ortalama iletkenlik değerleri ise 1,74124587 Scm^{-1} olarak tespit edilmiştir. NMP çözücüsünde hazırlanan ve HCl asit ile katkılanmış (dope olmuş) PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin özdirençleri (resistivite) ortalama 0,55165543 Ω cm olarak ölçülmüştür. Bu

filmlerin ölçümlerinin sonucunda hesaplanan ortalama iletkenlik değerleri ise $1,81272572 \text{ Scm}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. İletkenlik ölçümleri neticesinde NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin iletkenliğinin biraz daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan filmlerin kalitesinin biraz daha iyi olduğunu göstermektedir. Ayrıca, filmlerin kalitesi ve iletkenlik özellikleri açısından çözücünün türünün de önemli oranda etkin olduğunu gösteren açık bir delil olarak görünmektedir.

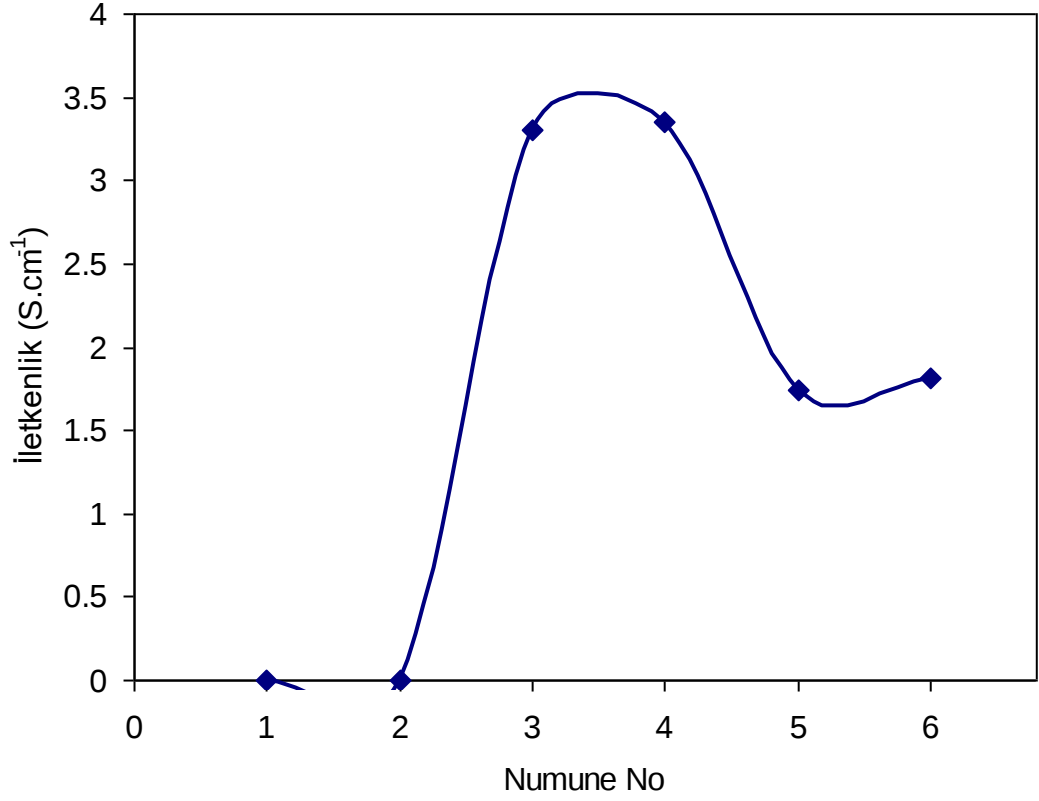
Diğer yandan, PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin iletkenlik değerlerinin saf PANI filmlerinin iletkenlik değerlerine göre düşük oldukları tespit edilmiştir. Bunun nedeni saf PANI polimeri moleküler kimyasal yapısı ile PAA/PANI merdiven kopolimeri moleküler kimyasal yapısı arasındaki farklardan dolayı olabilir. Çünkü saf PANI polimeri moleküler kimyasal yapısı göz önünde bulundurulduğunda daha düz zincirli bir yapıya sahip olduklarından elektronların delokalizasyonu yani hareket etme kabiliyetleri daha kolay olduğundan iletkenlik özellikleri artmaktadır. Oysa PAA/PANI merdiven kopolimeri moleküler kimyasal yapısı göz önünde bulundurulduğunda düz zincirli yapı ortadan kalkmakta ve sonuçta birbirine bağlı zincir eğilme, bükülme ve hareketliliğini kısıtlayan sert bir yapı meydana geldiğinden elektronların delokalizasyonu yani hareket etme kabiliyetleri daha zor olduğundan iletkenlik özellikleri azalmakta olabilir. Bir diğer neden ise PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzeylerinde mikroçatlaklar, kırıklar ve ayrılmaların oluşturduğu bölgelerden dolayı sonuçta film kalitesinde önemli oranda zayıflıklar meydana gelmesi sayılabilir. Hem DMF hem de NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin iletkenlik değerlerinin PANI filmlerinin iletkenlik değerlerine göre düşük çıkmasının nedeni belki de bu mikroçatlaklar veya kopolimer taneciklerinin bir araya toplanarak yığınım oluşturmalarından kaynaklanıyor olabilir. Filmlerin yüzeylerinde mikroçatlaklar, kırıklar, yarılmalar, ayrılmalar ve topaklanmalardan dolayı meydana gelen bölgelerde oluşan difekler SEM migrograflarında net bir şekilde görülebilmektedir.

HCl asit ile katkılanmış (dop edilmiş) PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimer filmlerin sırasıyla iletkenlik, öz direnç ve film kalınlıklarının değerleri toplu halde Tablo 4.4’de verilmiştir. PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimer filmlerin iletkenlikleri ve öz dirençleri numune çeşidine göre

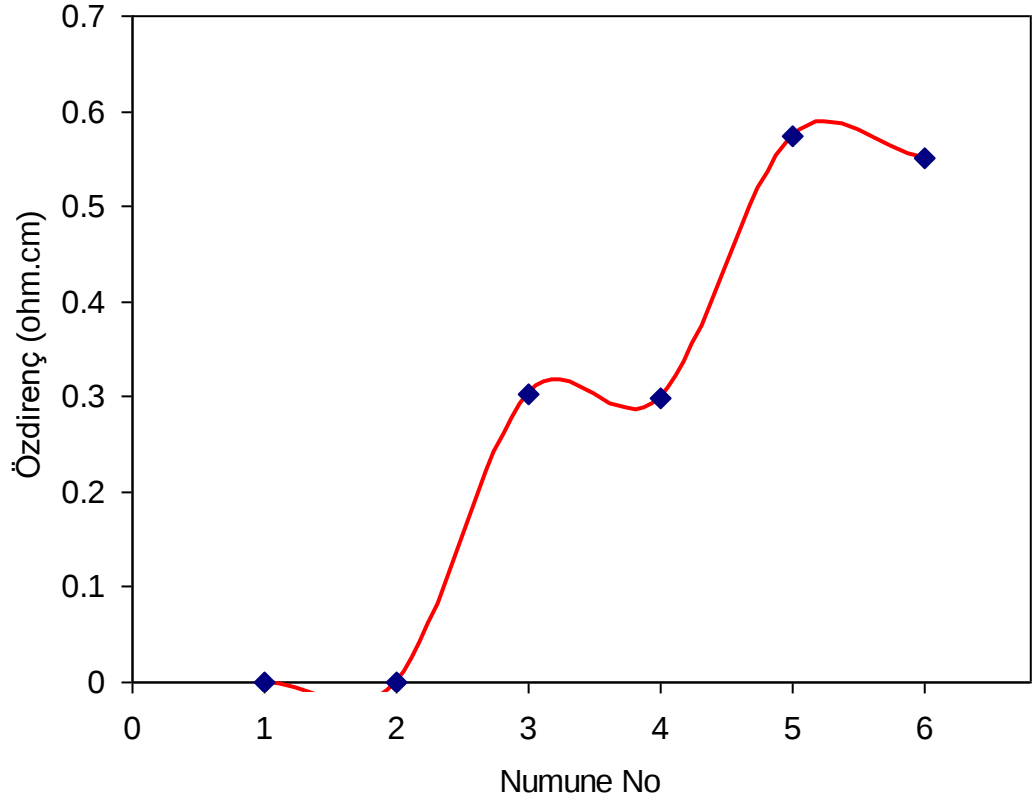
grafiksel olarak çizilmiş ve sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Şekil 4.10’de rahatça görüleceği üzere PAA polimeri için herhangi bir iletkenlik değeri ölçülememiştir. Saf PANI filmlerin iletkenlik değerlerinin PAA/PANI merdiven kopolimer filmlerin iletkenlik değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, Gerek saf PANI polimeri ve gerekse PAA/PANI merdiven kopolimeri için DMF çözücüsünde hazırlanan filmlerin iletkenlik değerlerinin NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan filmlerin iletkenlik değerlerinden biraz daha düşük olduğu görülmektedir. Benzer tartışma ve sonuçları Şekil 4.11’deki özdirenç değişimleri grafiğine bakarak da söyleyebiliriz. Şekil 4.11’de görüleceği üzere PAA polimeri için herhangi bir özdirenç değeri ölçülememiştir. Saf PANI filmlerin özdirenç değerlerinin PAA/PANI merdiven kopolimer filmlerin özdirenç değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca, Gerek saf PANI polimeri ve gerekse PAA/PANI merdiven kopolimeri için DMF çözücüsünde hazırlanan filmlerin özdirenç değerlerinin NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan filmlerin özdirenç değerlerinden biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4 PAA, PANI ve PAA/PANI merdiven kopolimer filmlerin iletkenliklerinin ve film kalınlıklarının değerleri

Filmler	Hazırlanan çözücü	İletkenlik (S/cm)	Özdirenç (Ω cm)	Film kalınlığı ortalama (μ m)
PAA (1)	DMF	-	-	15
PAA (2)	NMP	-	-	16
PANI (3)	DMF	3.30140217	0.30290161	11
PANI (4)	NMP	3.35172986	0.29835340	13
PAA/PANI (5)	DMF	1.74124587	0.57430143	14
PAA/PANI (6)	NMP	1.81272572	0.55165543	17



Şekil 4.10 PAA, PANI ve PAA/PANI merdiven kopolimer filmlerin iletkenlikleri; 1) DMF de hazırlanmış PAA filmlerin, 2) NMP de hazırlanmış PAA filmlerin, 3) DMF de hazırlanmış PANI filmlerin, 4) NMP de hazırlanmış PANI filmlerin, 5) DMF de hazırlanmış PAA/PANI filmlerin, 6) NMP de hazırlanmış PAA/PANI filmlerin iletkenlikleridir



Şekil 4.11 PAA, PANI ve PAA/PANI merdiven kopolimer filmlerin özdirençleri; 1) DMF de hazırlanmış PAA filmlerin, 2) NMP de hazırlanmış PAA filmlerin, 3) DMF de hazırlanmış PANI filmlerin, 4) NMP de hazırlanmış PANI filmlerin, 5) DMF de hazırlanmış PAA/PANI filmlerin, 6) NMP de hazırlanmış PAA/PANI filmlerin özdirençleridir

4.8 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu çalışmada sentezlenen polianilinin (PANI) tuz ve baz yapıları (PANI-ES ve PANI-EB), poli(akrilik asit) (PAA) polimerinin tuz ve asit yapıları (PAA-Na ve PAA) ve poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimer maddesinin yapılarının kütle kayıpları ve termal kararlılıkları bir azot gazı atmosferi ortamında, 10 °C/dk'lık bir ısıtma hızıyla TGA cihazı kullanılmak suretiyle tayin edilmiştir. TGA (%) kütle kaybı verileri 30-1000 °C arasında ölçümler gerçekleştirilerek yapılmıştır. PANI-ES formu, PANI-EB formu, PAA-Na yapısı, PAA yapısı ve PAA/PANI merdiven kopolimer maddesinin TGA ölçüm grafikleri karşılaştırmalı olarak toplu halde Şekil 4.12'de gösterilmiştir. PANI-ES formu ve PANI-EB formu TGA ölçüm grafikleri karşılaştırıldığında termal özellikleri açısından aşağıdaki

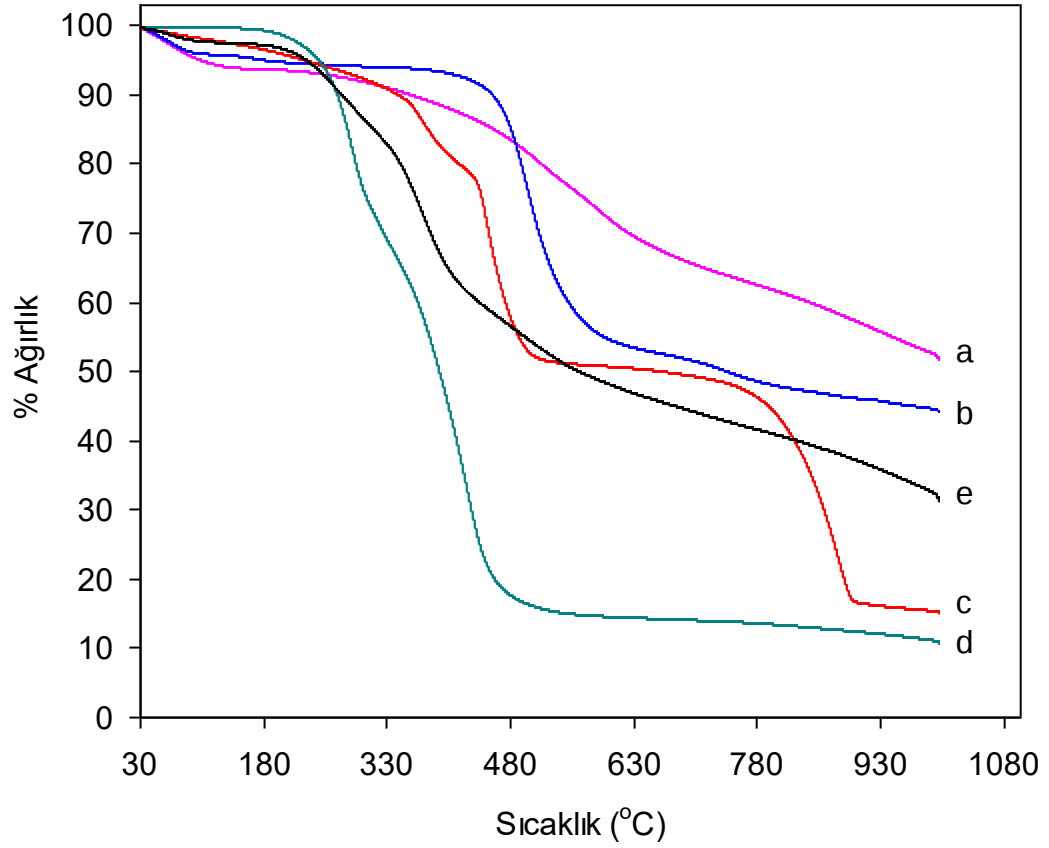
yorumlar ve açıklamalar yapılabilir. Şekil 4.12’de kolayca görüleceği üzere, PANI-ES formunun termogramı (termogram **a**) için önsset bozunma sıcaklığı 255 °C civarında olurken PANI-EB formunun termogramı (termogram **b**) için önsset bozunma sıcaklığı 415 °C civarlarındadır. PANI-ES formu için kütle kayıplarının büyük çoğunluğu 345-735 °C aralığında iken PANI-EB formu için kütle kayıplarının büyük çoğunluğu 455-630 °C aralığında meydana gelmiştir. Bu sıcaklık aralıklarında meydana gelen kütle kayıplarının büyük çoğunluğunun polimer zincirlerinin dekompoze olması neticesinde oluşmuş monomerik ve oligomerik geride kalanlar ile beraber NH_4^+ , NH_3 , HCl , H_2 gibi küçük moleküllerin yanarak uzaklaşması neticesinde oluştuğu düşünülmektedir. PANI-ES formu ve PANI-EB formunun karşılaştırılması neticesinde PANI-ES formunun PANI-EB formundan daha çok kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. PANI-ES formunun (termogram **a**) ve PANI-EB formunun (termogram **b**) ilgili termogramlarında kolaylıkla görüleceği gibi, termal bozunmalar sonucunda PANI-ES formu için 52% ve PANI-EB formu için ise 44% geriye kalan kütle miktarları gözlenmiştir. Ayrıca, PANI-ES formu için kütle kaybı daha geniş bir sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde meydana gelmiş ve neticede geniş düşüş aralığı gösteren bir termogram oluşmuştur. Oysa PANI-EB formu için kütle kaybı daha dar bir sıcaklık aralığında süratli bir şekilde meydana gelmiş ve neticede keskin düşüş gösteren bir termogram oluşmuştur. Termogramlarda gözlenen 65–215 °C aralıklarında meydana gelen kütle kayıpları ise PANI-ES formu ve PANI-EB formu içerisinde kalan uzaklaştırılmamış su moleküllerinin var olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PANI-ES formunun (termogram **a**) ve PANI-EB formunun (termogram **b**) ilgili termogramlarının türev grafikleri incelendiğinde, PANI-ES formu için 70, 289, 327, 507 ve 741 °C olmak üzere beş farklı bölgede kütle kayıpları meydana gelmiş ve en fazla kütle kaybı 289 °C civarında olmuştur. PANI-EB formu için ise 86, 191, 515 ve 758 °C olmak üzere dört farklı bölgede kütle kayıpları meydana gelmiş ve en fazla kütle kaybı 515 °C civarında olmuştur.

PAA-Na yapısı ve PAA yapısı TGA ölçüm grafikleri karşılaştırıldığında termal özellikleri açısından aşağıdaki yorumlar ve açıklamalar yapılabilir. Şekil 4.12’de kolayca görüleceği üzere, PAA-Na yapısının termogramı (termogram **c**) için önsset bozunma sıcaklığı 205 °C civarında iken PAA yapısının termogramı (termogram **d**) için önsset bozunma sıcaklığı 190 °C civarlarındadır. PAA-Na yapısı için ise kütle

kayıplarının büyük çoğunluğu 350-540 °C aralığında iken PAA yapısı için kütle kayıplarının büyük çoğunluğu 220-505 °C aralığında meydana gelmiştir. Bu sıcaklık aralıklarında meydana gelen kütle kayıplarının büyük çoğunluğunun polimer zincirlerinin dekompoze olması neticesinde oluşmuş monomerik ve oligomerik geride kalanlar ile beraber HCOOH, $-\text{CH}_x$, CO, H₂O₂, CO₂, H₂COO⁻ Na⁺, ve benzeri küçük moleküllerin yanarak uzaklaşması neticesinde oluştuğu düşünülmektedir. PAA-Na yapısı ve PAA yapısının karşılaştırılması neticesinde PAA-Na yapısının PAA yapısından daha yüksek bir kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. PAA-Na yapısının (termogram c) ve PAA yapısının (termogram d) ilgili termogramlarında kolaylıkla görülebileceği üzere, termal bozunmalar neticesinde PAA-Na yapısı için 15% ve PAA yapısı için ise 11% geriye kalmış kütle miktarları gözlenebilmiştir. Ayıryeten, PAA-Na yapısı için kütle kayıpları daha geniş bir sıcaklık seviye veya aralığında kademeli bir şekilde yavaş yavaş meydana gelmiş ve neticede geniş düşüş aralığı gösteren bir termogram vermiştir. Hâlbuki PAA yapısı için kütle kaybı daha dar bir sıcaklık aralığında süratli bir şekilde meydana gelmiş ve neticede keskin düşüş gösteren bir termogram oluşmuştur. Termogramlarda gözlenen 60–160 °C aralıklarında meydana gelen kütle kayıpları ise PAA-Na yapısı ve PAA yapısı içerisinde kalmış, uzaklaştırılmamış su moleküllerinin var olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PAA-Na yapısının (termogram c) ve PAA yapısının (termogram d) ilgili termogramlarının türev grafikleri incelendiğinde, PAA-Na yapısı için 372, 450 ve 878 °C olmak üzere üç farklı bölgede kütle kayıpları meydana gelmiş ve en fazla kütle kaybı 450 °C civarında olmuştur. PAA yapısı için ise 288 ve 426 °C olmak üzere iki farklı bölgede kütle kayıpları meydana gelmiş ve en fazla kütle kaybı 426 °C civarında olmuştur.

Sentezlenen PAA/PANI merdiven kopolimer maddesinin, PANI-EB formu ve PAA yapısının TGA ölçüm grafikleri karşılaştırıldığında termal özellikleri açısından aşağıdaki yorumlar ve açıklamalar yapılabilir. Şekil 4.12 termogram e de kolayca görüleceği üzere, bu üç polimerik yapının termal kararlılıkları karşılaştırılması sonucu PAA/PANI merdiven kopolimer maddesinin PANI-EB formu ile PAA yapısının arasında bir kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Özet olarak her iki polimer yapısının da merdiven kopolimer maddesinin yapısında olduğunu net bir durumda gözlenmektedir. Şekil 4.12 termogram e de kolaylıkla görüleceği şekilde,

PAA/PANI merdiven kopolimer maddesi için onset bozunma sıcaklığı 210 °C civarındadır. PAA/PANI merdiven kopolimer maddesi için kütle kayıplarının büyük çoğunluğu 240-780 °C seviyelerinde ve aralığında meydana gelmiştir. Bu sıcaklık seviyelerinde meydana gelen kütle kayıplarının büyük çoğunluğunun kopolimer zincirlerinin dekompoze olması neticesinde oluşmuş monomerik ve oligomerik geride kalanlar ile beraber $-CH_x$, H_2 , CO , $HCOOH$, NH_4^+ , CO_2 , NH_3 , H_2O_2 ve benzeri küçük moleküllerin yanarak uzaklaşması neticesinde olabildiği düşünülmektedir. PAA/PANI merdiven kopolimer maddesi için termogram e de rahatça görüleceği üzere, termal bozunmalar sonucunda 31% geriye kalan kütle miktarları gözlenmiştir. Ayrıca, PAA/PANI merdiven kopolimer maddesi için kütle kaybı çok daha geniş bir sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde meydana gelmiş ve sonuçta geniş düşüş aralığı gösteren bir termogram vermiştir. Termogramlarda gözlenen 60–190 °C aralıklarında meydana gelen kütle kayıpları ise PAA/PANI merdiven kopolimer maddesi içerisinde kalan uzaklaştırılmamış su moleküllerinin var olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PAA/PANI merdiven kopolimer maddesinin ilgili termogramının (termogram e) türev grafiği incelendiğinde ise, PAA/PANI merdiven kopolimer maddesi için 67, 282, 380 ve 541 °C olmak üzere dört farklı bölgede kütle kayıpları meydana gelmiş ve en fazla kütle kaybı 380 °C civarında olmuştur.



Şekil 4.12 Termogravimetrik eğriler; (a) PANI-ES formu, (b) PANI-EB formu, (c) PAA-Na yapısı, (d) PAA yapısı, (e) PAA/PANI merdiven kopolimer maddesi

4.9 PAA, PANI Polimerleri ve PAA/PANI Merdiven Kopolimeri Filmlerinin Morfolojik Çalışmaları

Bu tez çalışması kapsamında saf PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerinin morfolojileri bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak incelenmiştir. Çözücü etkilerini de incelemek amacıyla bu araştırmada kullanılan filmler, saf PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin DMF ve NMP olmak üzere iki farklı çözücüde çözünerek hazırlanmıştır.

DMF çözücüsünde hazırlanan saf PAA polimeri filmlerin yüzey morfolojileriyle ilgili fotoğraflar Şekil 4.13-4.14'da gösterilmiştir. Saf PAA polimerinin SEM fotoğraflarından görüleceği üzere saf PAA polimerinin sağlam ve düzgün olmayan bir film meydana getirdiği Şekil 4.13, (a) da görülmektedir. Bu da polimer

molekülleri ile çözücü arasında uyumlu bir etkileşmenin olmadığını ve sonuçta oldukça zayıf kalitede filmlerin meydana geldiğini önermektedir. Diğer yandan, SEM fotoğrafları DMF içerisinde hazırlanan filmlerde önemli miktarlarda zayıflıklar, bozukluklar ve kırılmalar meydana geldiğini göstermektedir. Hatta bu PAA filmlerin bazı bölgelerinde PAA polimeri taneciklerinin çok yoğun bir şekilde bir araya toplandıklarını veya yığınım oluşturarak kümeleşmeler meydana getirdiklerini göstermektedir (Şekil 4.13, a). Ayriyeten, bu filmlerin yüzeylerinin bazı bölgelerinde ise mikro çatlaklar, kırıklar ve ayrılmalar gözlenmektedir (Şekil 4.13, b). DMF çözücüsünde hazırlanan saf PAA polimeri filmlerin yüzey morfolojileriyle ilgili dikkat çeken diğer bir özellik ise PAA polimerinin oldukça büyük kristal yapıya da sahip olduğunun gözlenmesidir. Bu kristal bölgeler PAA filmlerin yüzeylerinde net bir şekilde görülebilmektedir (Şekil 4.13, b). Bu bölgeleri daha yakından incelemek amacıyla PAA filmlerin yüzeylerinin fotoğrafları değişik magnifikasyonlarda çekilerek incelenmiştir. Yüksek magnifikasyonlarda çekilen PAA filmlerin yüzeylerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.14, (a) ve (b) de gösterilmiştir. Bu kristal bölgeler PAA filmlerin yüzeylerinde büyütülmüş halde ayrıntılı bir şekilde görülebilmektedir. Bu büyük kristal yapının oluşturduğu bölgelerden dolayı neticede oldukça zayıf kalitede filmlerin meydana geldiği görülmektedir. Bu nedenle, PAA filmlerin bazı bölgelerinde PAA moleküllerinin bir araya toplanarak veya kümeler oluşturarak oldukça büyük difekler oluşturdukları gözlenmiştir (Şekil 4.13-4.14). Bu durum ise çok zayıf kalitede filmlerin oluştuğunu göstermektedir.

NMP çözücüsünde hazırlanan saf PAA polimeri filmlerin morfolojileriyle alakadar fotoğraflar Şekil 4.15-4.16'de gösterilmiştir. Saf PAA polimerinin SEM fotoğraflarından görüleceği üzere saf PAA polimerinin sağlam ve düzgün bir film meydana getirdiği Şekil 4.15, (a) da görülmektedir. Bu da polimer molekülleri ile çözücü arasında uyumlu etkileşmelerin olduğunu ve sonuçta orta kaliteye yakın filmlerin meydana geldiğini önermektedir. Bununla birlikte, PAA filmlerin bazı bölgelerinde PAA moleküllerinin bir araya toplanarak veya kümeler oluşturarak difekler oluşturdukları gözlenmiştir (Şekil 4.15, a). NMP çözücüsünde hazırlanan saf PAA polimeri filmlerin yüzey morfolojileriyle ilgili dikkat çeken önemli bir özellik, filmlerin bazı bölgelerinde PAA polimerinin çok düzenli, iyi sıralanmış ve dağılıma sahip olan kristal yapıların meydana geldiğini göstermesidir. Bu kristal bölgeler

PAA filmlerin yüzeylerinde net bir şekilde görülebilmektedir (Şekil 4.15, b). Bu bölgeleri daha yakından incelemek maksadıyla PAA filmlerin yüzeylerinin fotoğrafları değişik magnifikasyonlarda alınarak incelenmiştir. Yüksek magnifikasyonlarda çekilen PAA filmlerin yüzeylerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.16, (a) ve (b) de gösterilmiştir. Bu kristalik bölgeler PAA filmlerin yüzeylerinde ayrıntılı bir şekilde büyütülmüş halde görülebilmektedir. Bu kristalik yapının oluşturduğu bölgelerden dolayı sonuçta zayıf kalitede filmlerin meydana geldiği görülmektedir. Bu nedenle, PAA moleküllerinin bir araya toplanarak veya kümeler oluşturarak bazı bölgelerde büyük difekler oluşturdukları gözlenmiştir (Şekil 4.15-4.16). Bu durum ise zayıf kalitede filmlerin oluştuğunu göstermektedir.

DMF çözücüsünde hazırlanan saf PANI polimeri filmlerin yüzey morfolojileriyle ilgili fotoğraflar Şekil 4.17, (a) ve (b) de gösterilmiştir. Saf PANI polimerinin SEM fotoğraflarından görüleceği üzere saf PANI polimerinin sağlam, düzgün ve homojen bir film meydana getirdiği kolaylıkla görülmüştür. Bu da polimer molekülleri ile çözücü arasında ahenkli etkileşmelerin oluştuğunu ve sonuçta iyi kalitede filmlerin meydana geldiğini önermektedir. Ancak, iletkenlik ölçümleri DMF çözücüsü içerisinde hazırlanan filmlerin iletkenliğinin NMP çözücüsünde hazırlanan filmlerin iletkenliğinin daha düşük olduğunu göstermiştir.

NMP çözücüsünde hazırlanan saf PANI polimeri filmlerin yüzey morfolojileriyle ilgili fotoğraflar Şekil 4.18, (a) ve (b) de gösterilmiştir. Saf PANI polimerinin SEM fotoğraflarından görüleceği üzere saf PANI polimerinin sağlam, düzgün ve homojen bir film meydana getirdiği kolaylıkla görülmüştür. Bu da polimer molekülleri ile çözücü arasında ahenkli ve güçlü etkileşmelerin oluştuğunu ve sonuçta iyi kalitede filmlerin meydana geldiğini önermektedir. Ayrıca, iletkenlik ölçümleri de NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan filmlerin iletkenliğinin daha yüksek olduğunu göstermiştir.

DMF çözücüsünde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin morfolojileriyle ilgili fotoğraflar Şekil 4.19-4.20’de gösterilmiştir. PAA/PANI merdiven kopolimerinin SEM fotoğraflarından görüleceği üzere PAA/PANI merdiven kopolimerinin sağlam, düzgün ve homojen bir film meydana getirdiği rahatça Şekil 4.19, (a) ve (b) de görülmektedir. Bu da PAA/PANI merdiven

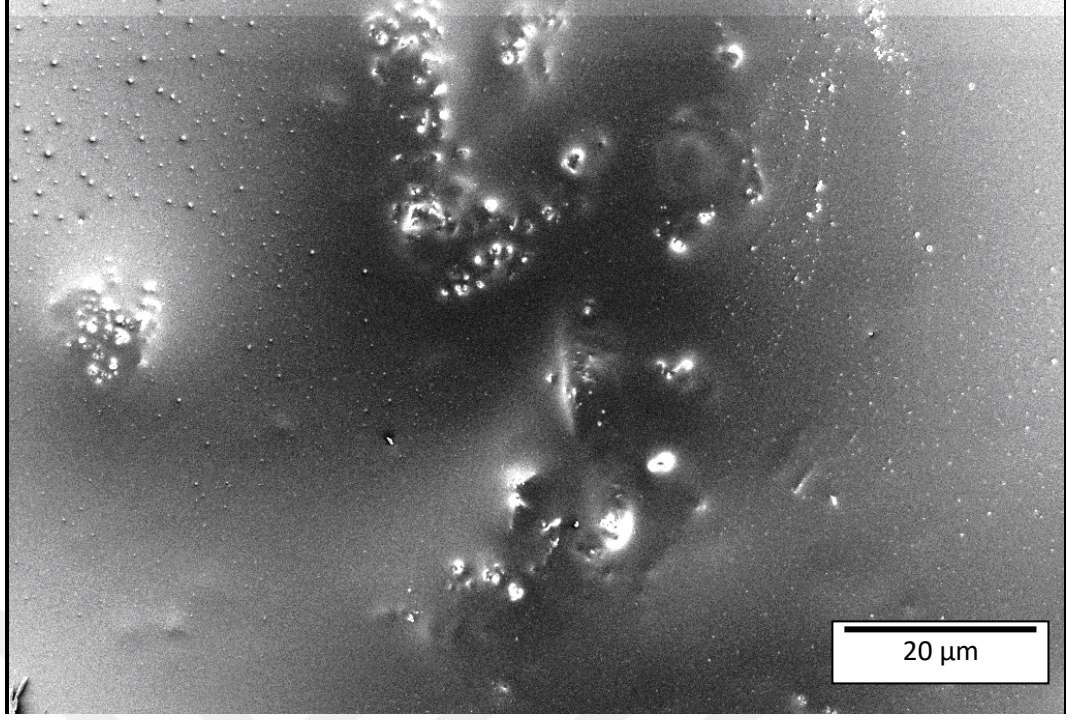
kopolimeri molekülleri ile çözücü arasında uyumlu etkileşmelerin olduğunu ve sonuçta iyi kalitede filmlerin meydana geldiğini önermektedir. Ayrıca, iletkenlik ölçümleri de DMF çözücüsü içerisinde hazırlanan filmlerin iletkenliğinin NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan filmlerin iletkenliğine göre daha düşük olduğunu göstermiştir. Diğer yandan DMF içerisinde hazırlanan filmlerde önemli miktarlarda zayıflıklar, bozukluklar ve kırılmalar meydana geldiğini göstermektedir. Hatta bu filmlerin bazı bölgelerinde kopolimer taneciklerinin çok yoğun bir şekilde bir araya toplandıklarını veya yığınım oluşturarak kısmen de olsa bazı bölgelerde difekler oluşturdukları gözlenmiştir. Ayrıca, bu filmlerin yüzeylerinin bazı bölgelerinde önemli oranda mikro çatlaklar, kırıklar ve ayrılmalar görülmektedir (Şekil 4.20, a). Bu bölgeleri daha yakından incelemek amacıyla PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzeylerinin fotoğrafları değişik magnifikasyonlarda alınarak incelenmiştir. Yüksek magnifikasyonlarda çekilen PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzeylerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.20, (b) de gösterilmiştir. Bu oluşan mikro çatlaklar, kırıklar ve ayrılmalar PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzeylerinde ayrıntılı bir şekilde büyütülmüş halde görülebilmektedir. Bu mikro çatlaklar, kırıklar ve ayrılmaların oluşturduğu bölgelerden dolayı sonuçta film kalitesinde önemli oranda zayıflıklar olduğu görülmektedir. DMF çözücüsü içerisinde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin iletkenlik değerlerinin PANI filmlerinin iletkenlik değerlerine ve NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin iletkenliğine göre düşük çıkmasının nedeni belki de bu mikro çatlaklar veya kopolimer taneciklerinin bir araya toplanarak yığınım oluşturmalarından kaynaklanıyor olabilir.

NMP çözücüsünde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzey morfolojileriyle ilgili fotoğraflar Şekil 4.21-4.22’de gösterilmiştir. PAA/PANI merdiven kopolimeri maddesinin SEM fotoğraflarından görüleceği üzere PAA/PANI merdiven kopolimerinin sağlam, düzgün ve homojen bir film meydana getirdiği rahatça Şekil 4.21, (a) ve (b) de görülmektedir. Bu da PAA/PANI merdiven kopolimeri molekülleri ile çözücü arasında uyumlu etkileşmelerin olduğunu ve sonuçta iyi kalitede filmlerin meydana geldiğini önermektedir. Ayrıca, iletkenlik ölçümleri de NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan filmlerin iletkenliğinin DMF çözücüsü içerisinde hazırlanan filmlerin iletkenliğine göre daha yüksek olduğunu

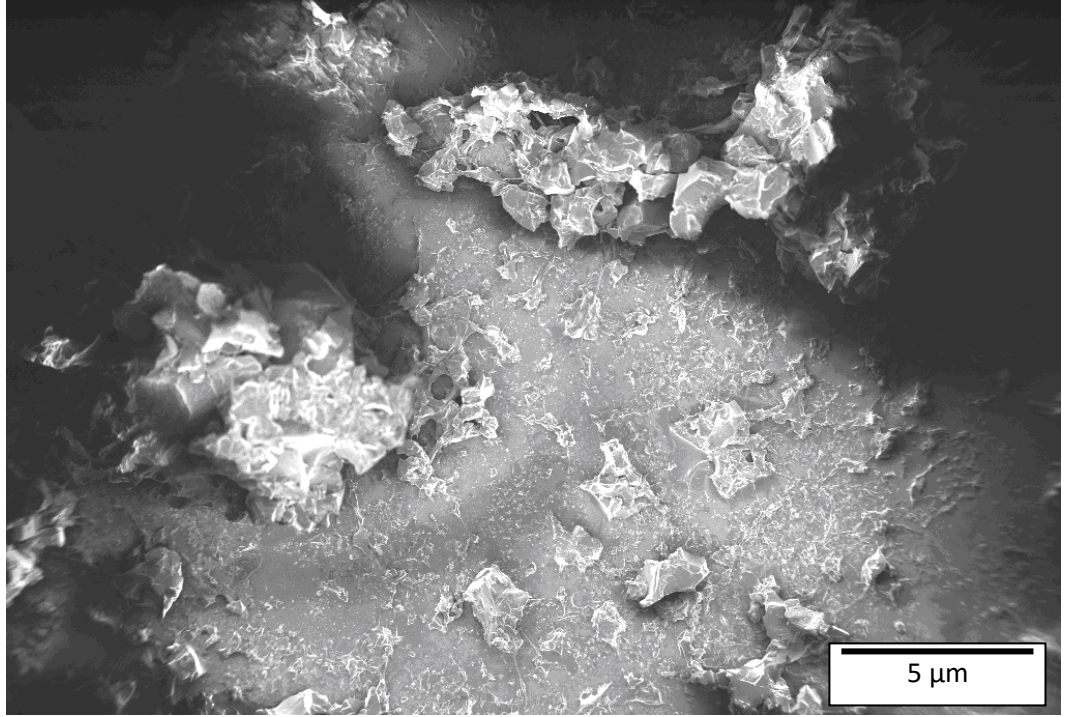
göstermiştir. Fakat yine de PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin bazı bölgelerinde PAA/PANI merdiven kopolimeri moleküllerinin bir araya toplanarak veya kümeler oluşturarak kısmen de olsa bazı bölgelerde noktasal difekler oluşturdukları gözlenmiştir (Şekil 4.22, a). Bu bölgeleri daha yakından incelemek maksadıyla PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzeylerinin fotoğrafları değişik magnifikasyonlarda alınarak incelenmiştir. Yüksek magnifikasyonlarda çekilen PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzeylerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.22, (b) de gösterilmiştir. Bu noktasal difekler PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzeylerinde ayrıntılı bir şekilde büyütülmüş halde görülebilmektedir. Bu noktasal difeklerin oluşturduğu bölgelerden dolayı sonuçta film kalitesinde biraz zayıflık olduğu görülmektedir. Diğer yandan, NMP içerisinde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerde biraz zayıflıklar, bozukluklar ve kırılmalar meydana geldiği görülmektedir. Bu filmlerin yüzeylerinin kimi bölgelerinde oluşan mikro çatlaklar, kırıklar ve ayrılmalar net bir şekilde SEM fotoğraflarında görülmektedir (Şekil 4.23, a). Bu bölgeleri daha yakından incelemek maksadıyla PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzeylerinin fotoğrafları değişik magnifikasyonlarda alınarak incelenmiştir. Yüksek magnifikasyonlarda çekilen PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzeylerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.23, (b) de gösterilmiştir. Bu oluşan mikro çatlaklar, kırıklar ve ayrılmalar PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzeylerinde ayrıntılı bir şekilde büyütülmüş halde görülebilmektedir. Bu mikro çatlaklar, kırıklar ve ayrılmaların oluşturduğu bölgelerden dolayı sonuçta film kalitesinde biraz zayıflık olduğu görülmektedir. Bu filmlerin iletkenlik değerlerinin PANI filmlerinin iletkenlik değerlerine göre düşük çıkmasının nedeni ihtimaldir ki bu mikro çatlaklar ya da kopolimer taneciklerinin bir araya toplanarak yığınım şeklini oluşturmalarından kaynaklanıyor olabilir. Ayrıca, NMP çözücüsünde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzey morfolojileriyle ilgili dikkat çeken diğer önemli bir özellik ise, filmlerin bazı bölgelerinde PAA/PANI merdiven kopolimerinin çok düzenli ve homojen dağılıma sahip olan iyi yönlenmiş (oriente olmuş) lif (elyaf) görüntülerinin meydana geldiğini göstermesidir. Bu iyi yönlenmiş (oriente olmuş) lif (elyaf) görüntülerinin bulunduğu bölgeler PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzeylerinde net bir şekilde görülebilmektedir (Şekil 4.24, a). Bu iyi yönlenmiş (oriente olmuş) lif (elyaf) görüntülerinin bulunduğu bölgeleri daha yakından

incelemek maksadıyla PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzeylerinin fotoğrafları değişik magnefikasyonlarda alınarak incelenmiştir. Yüksek magnefikasyonlarda çekilen PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzeylerinin SEM fotoğrafı Şekil 4.24 (b) de gösterilmiştir. Bu iyi yönlenmiş (oriente olmuş) lif (elyaf) görüntülerinin bulunduğu bölgeler PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yüzeylerinde ayrıntılı bir şekilde büyütülmüş halde görülebilmektedir. Bu iyi yönlenmiş (oriente olmuş) lif (elyaf) görüntülerinin varlığı merdiven polimerlerinin tipik özellikleri arasında yer almakta ve sonuçta hazırlanan bu PAA/PANI merdiven kopolimerinin iyi lif (elyaf) oluşturma kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir.



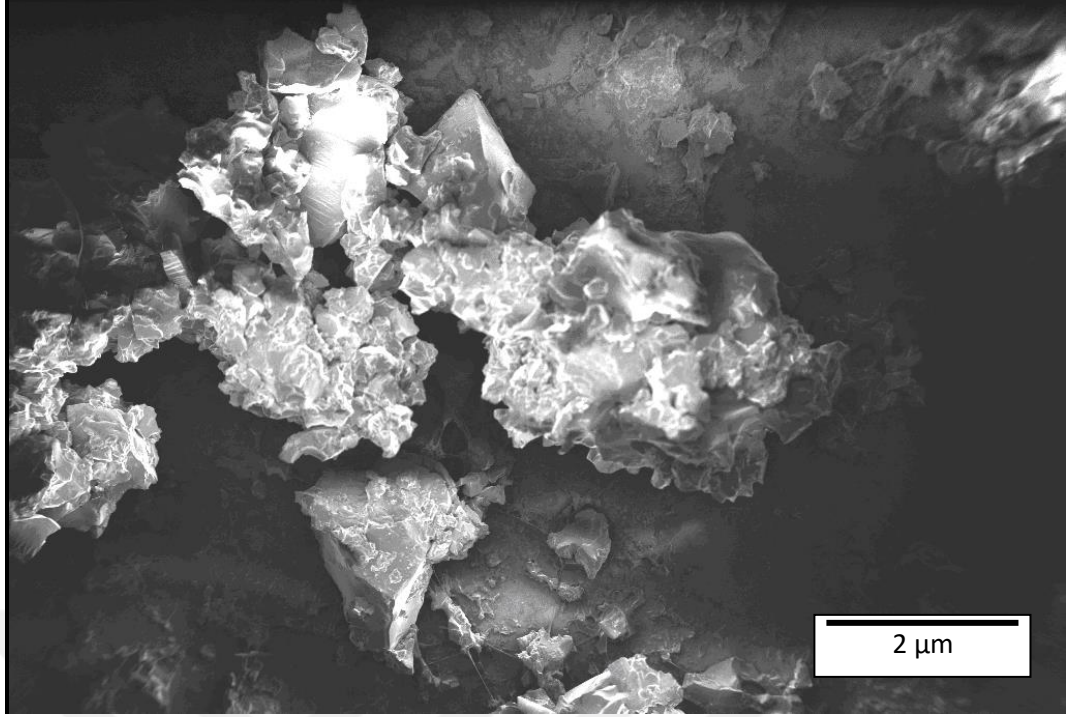


(a)

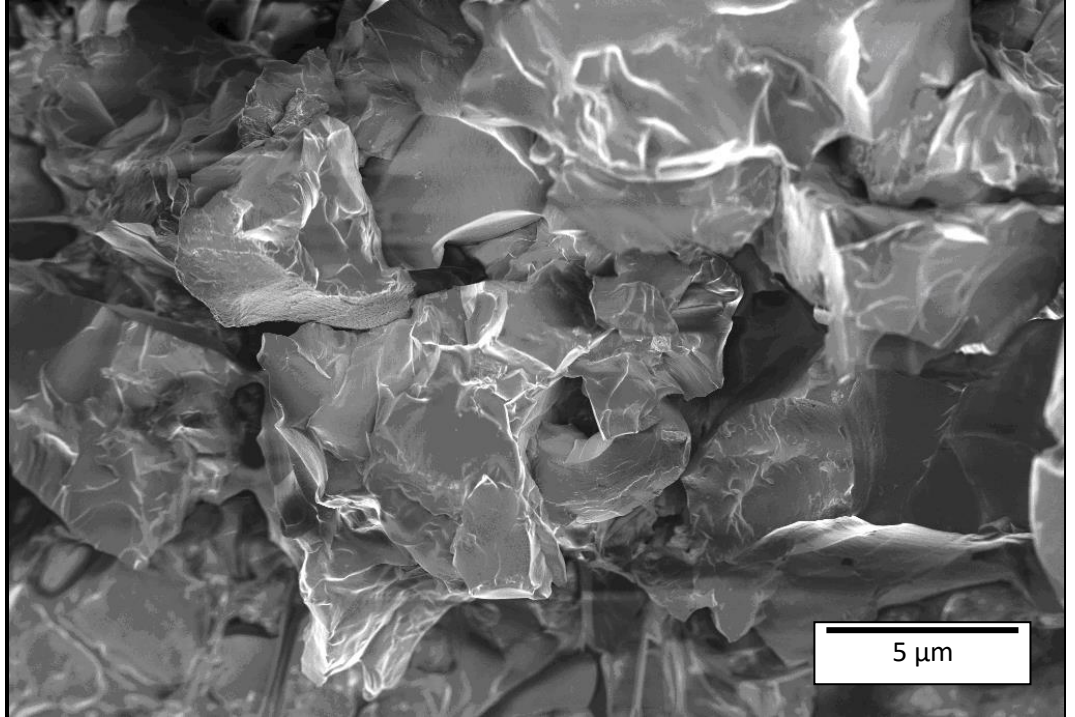


(b)

Şekil 4.13 DMF çözücüsünde hazırlanmış PAA filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

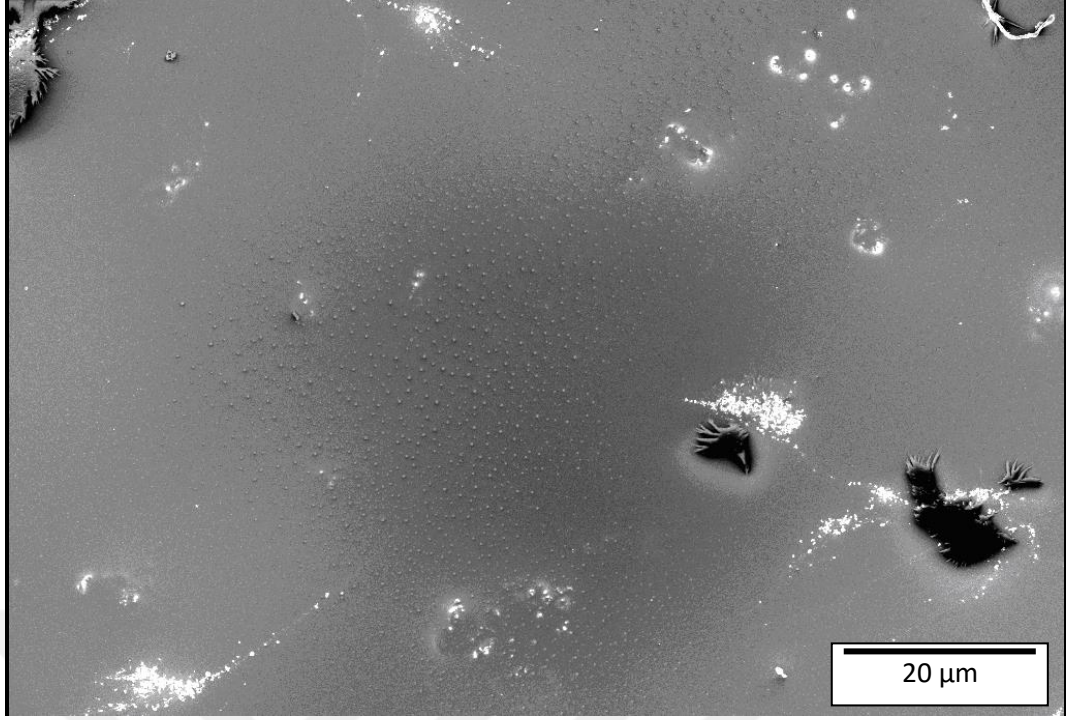


(a)

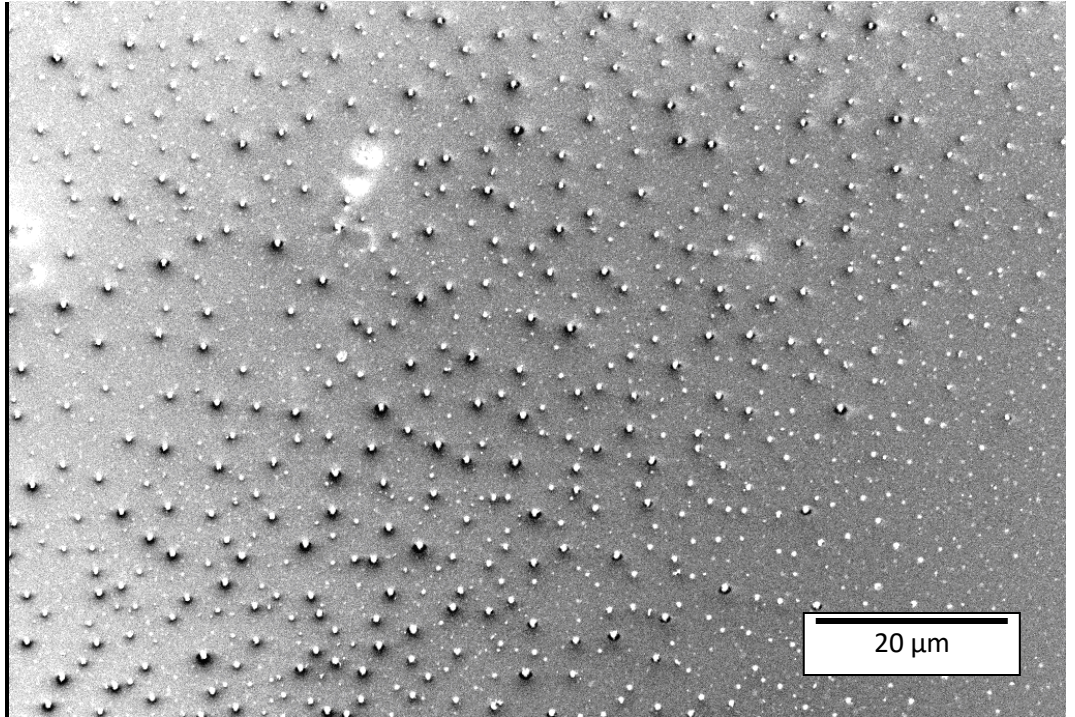


(b)

Şekil 4.14 DMF çözücüsünde hazırlanmış PAA filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

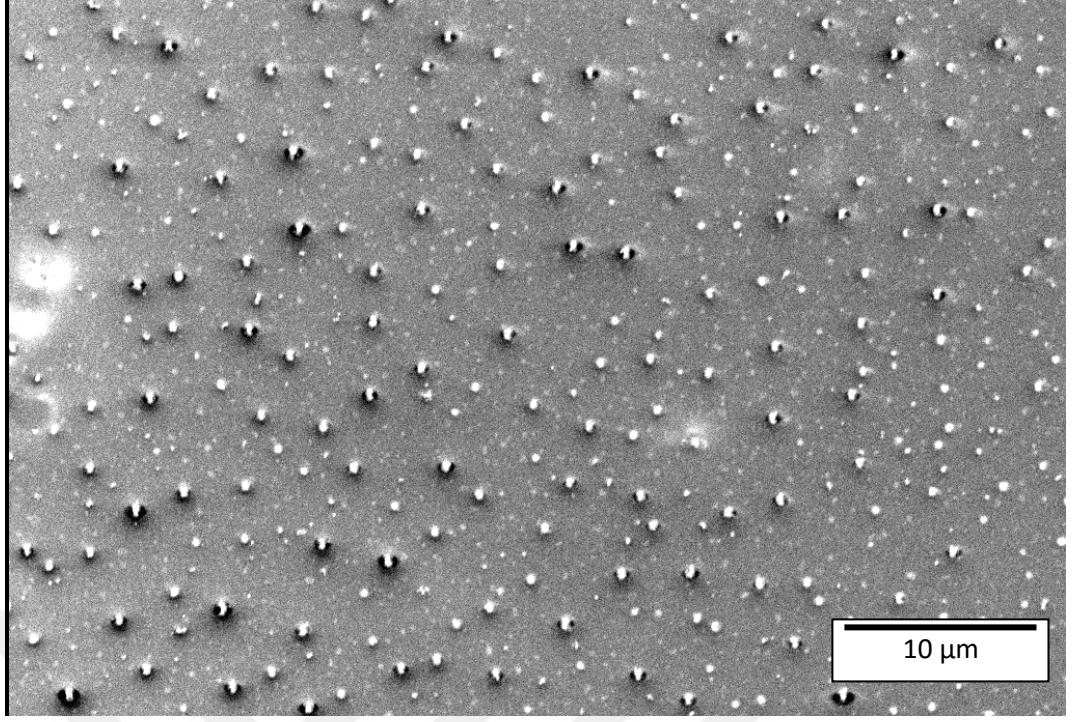


(a)

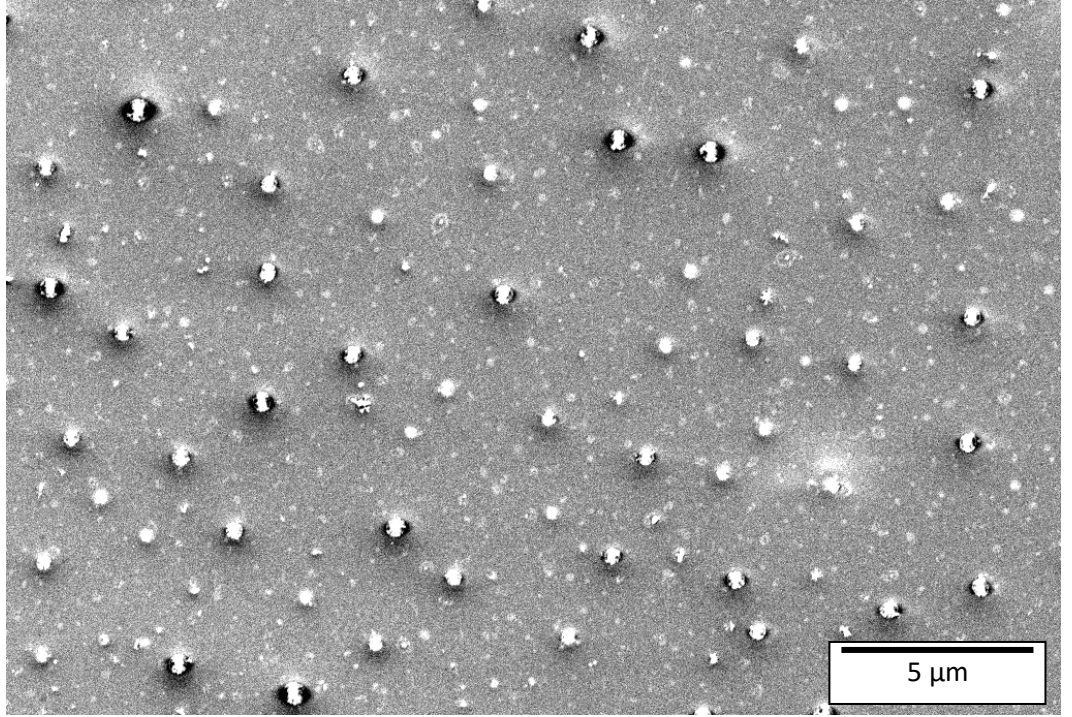


(b)

Şekil 4.15 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

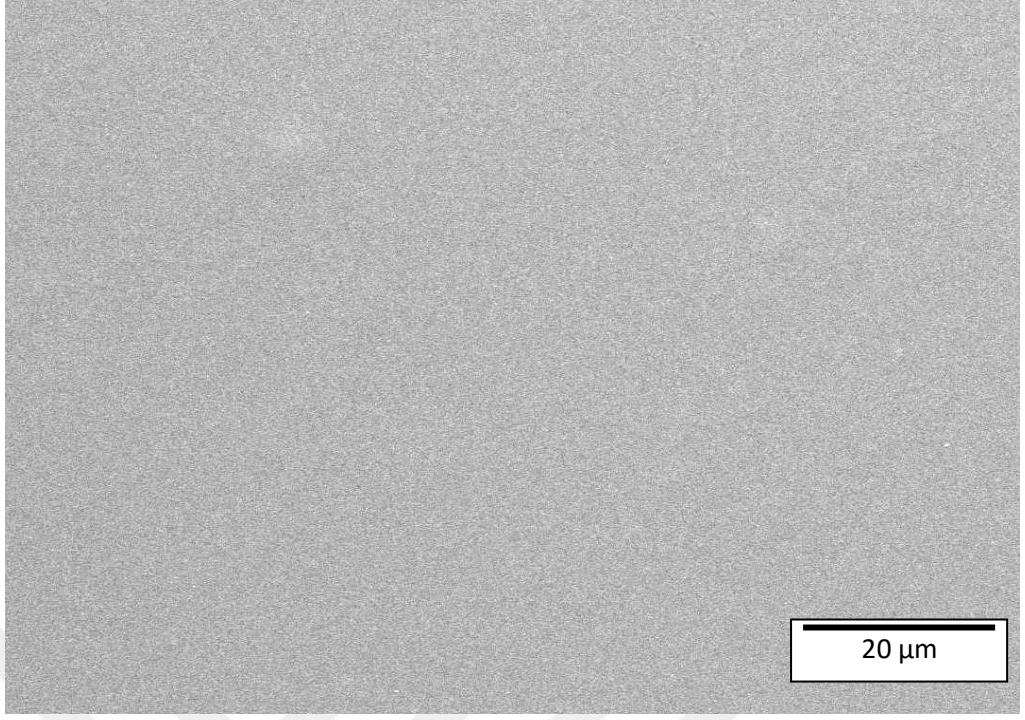


(a)

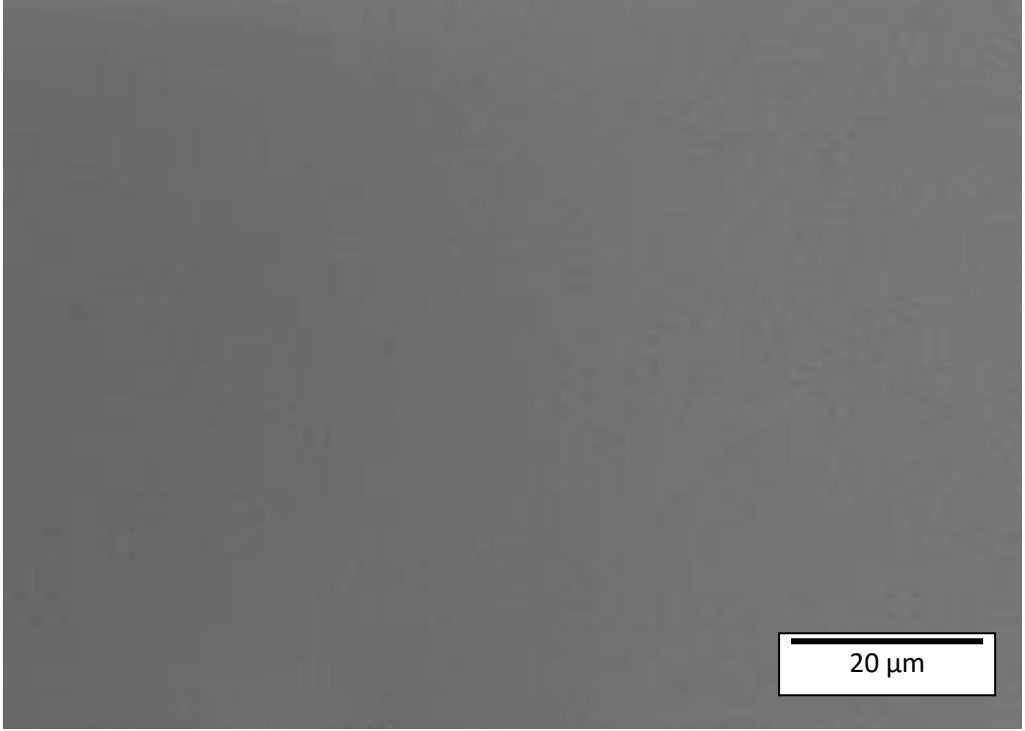


(b)

Şekil 4.16 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

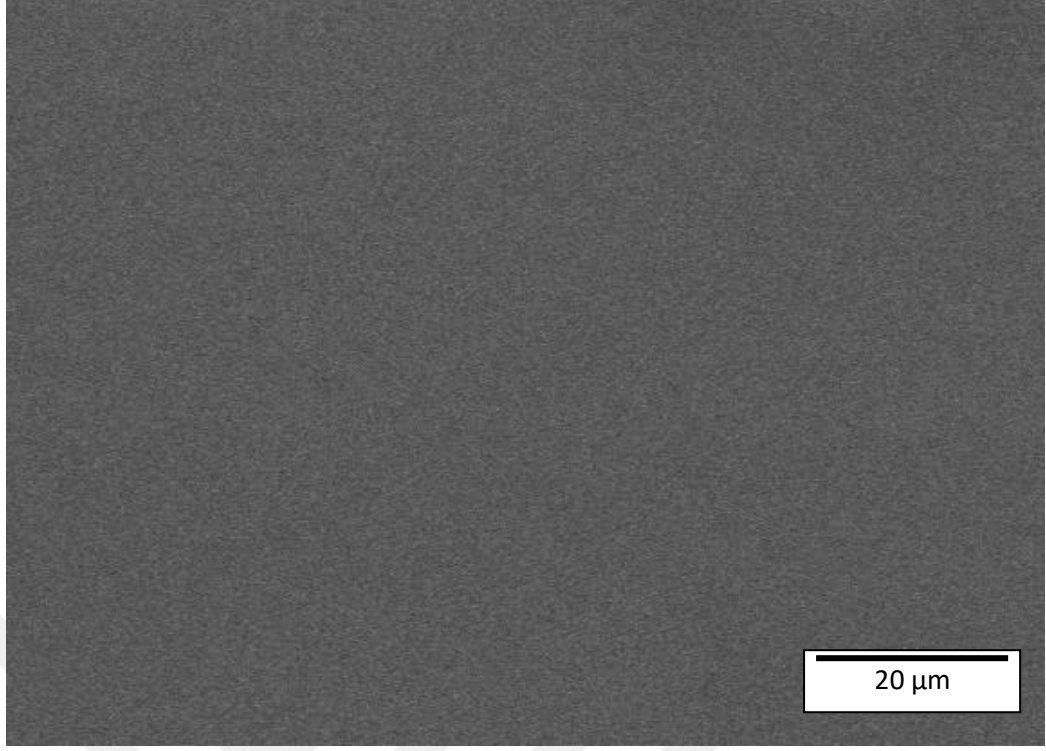


(a)

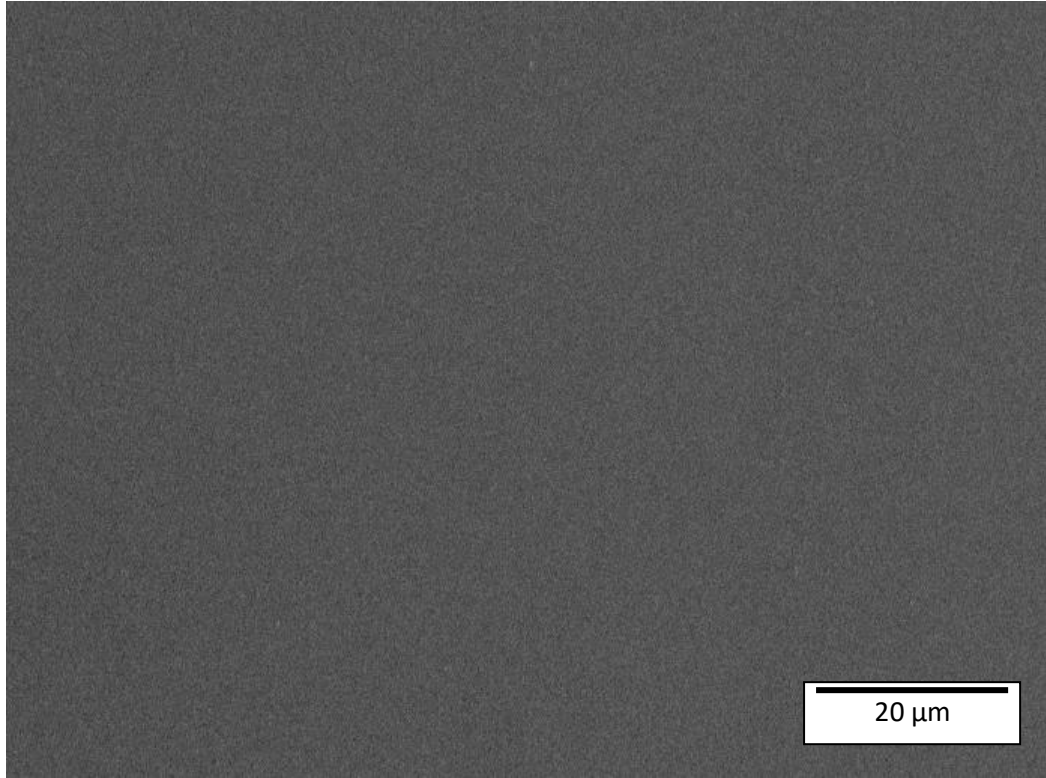


(b)

Şekil 4.17 DMF çözücüsünde hazırlanmış PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

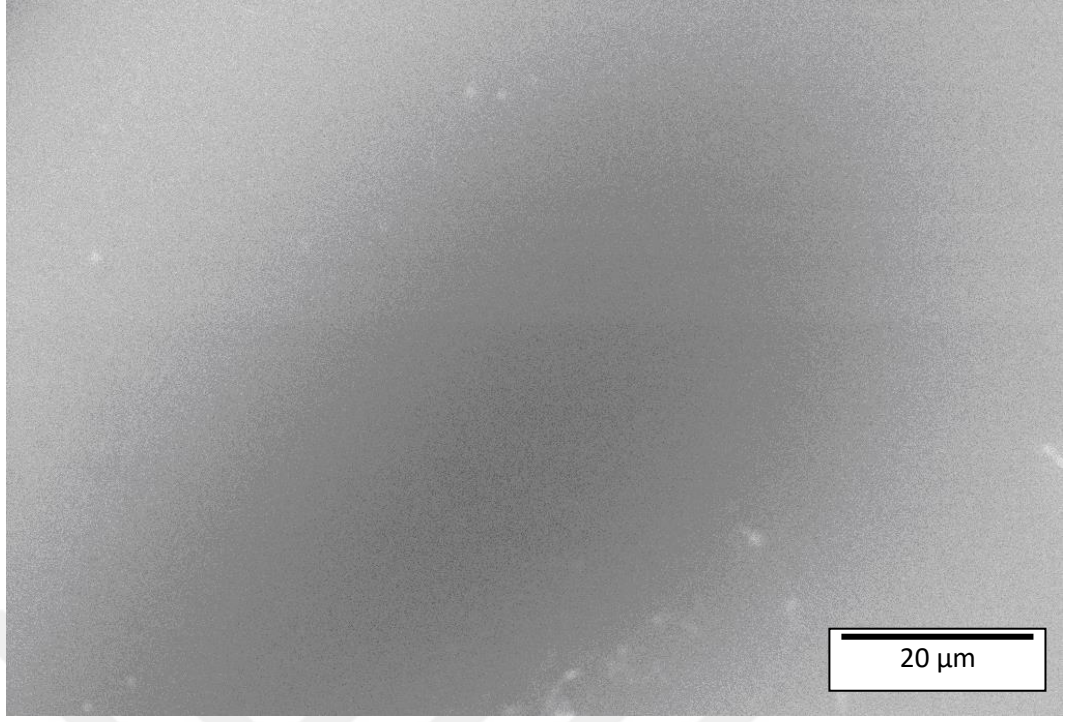


(a)

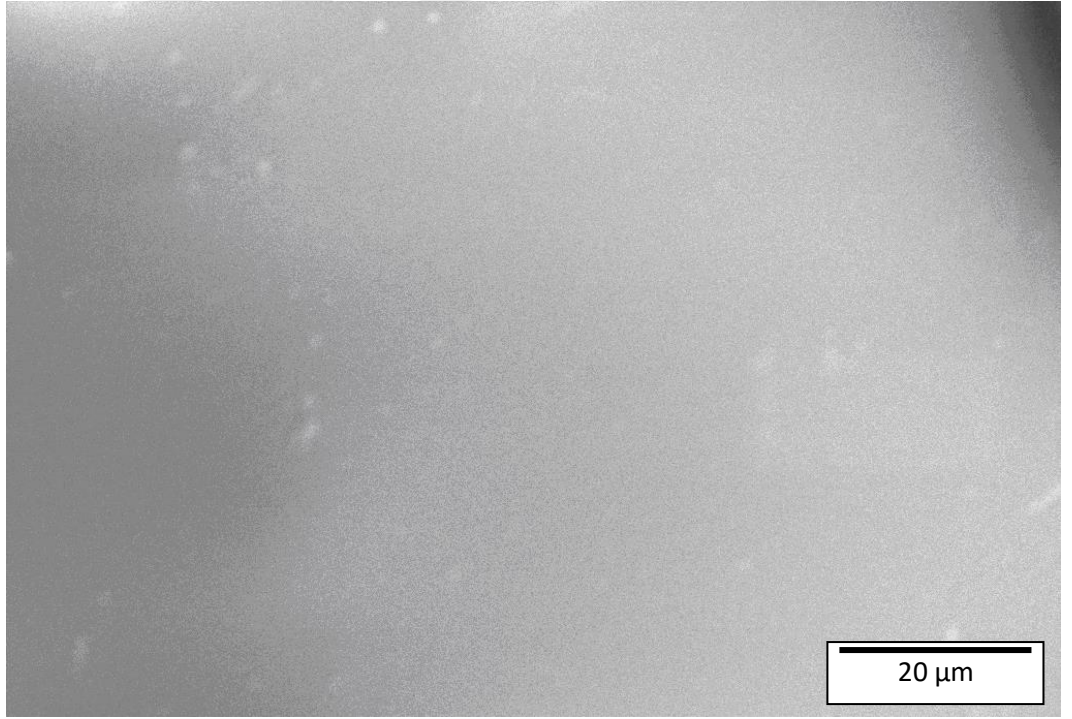


(b)

Şekil 4.18 NMP çözücüsünde hazırlanmış PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

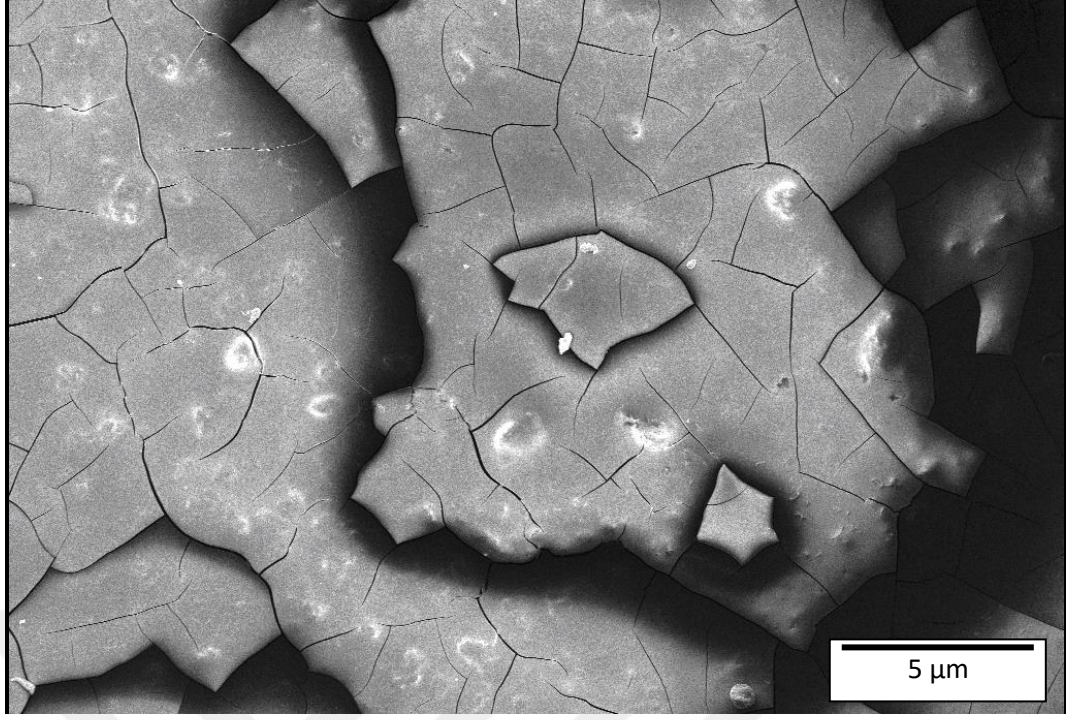


(a)

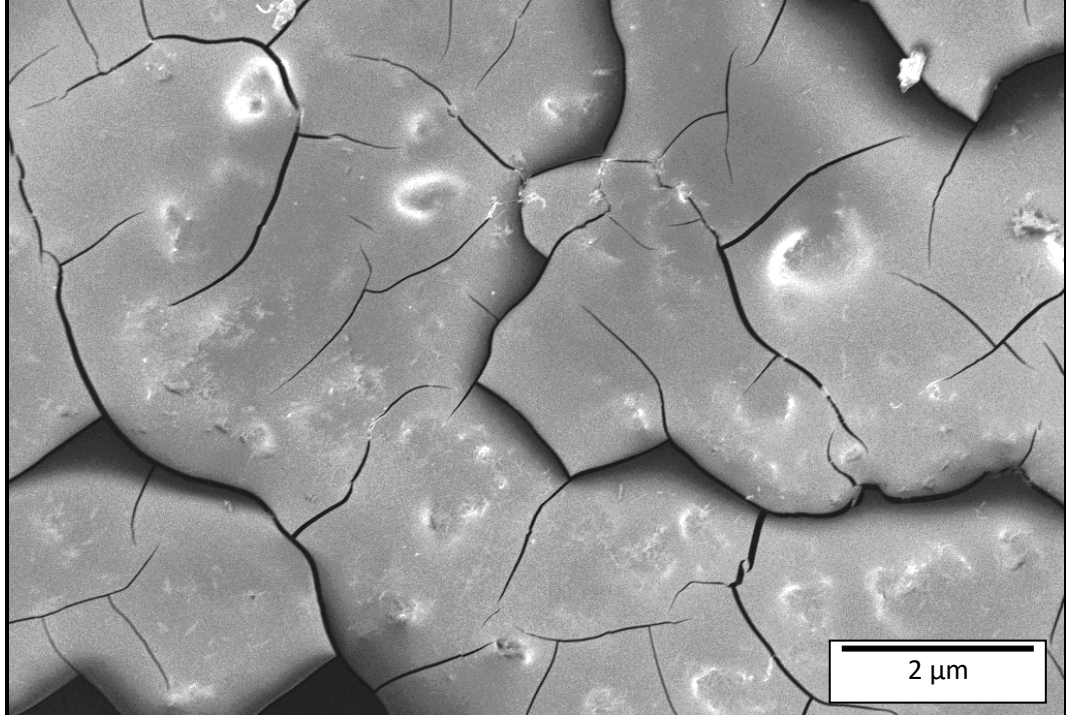


(b)

Şekil 4.19 DMF çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

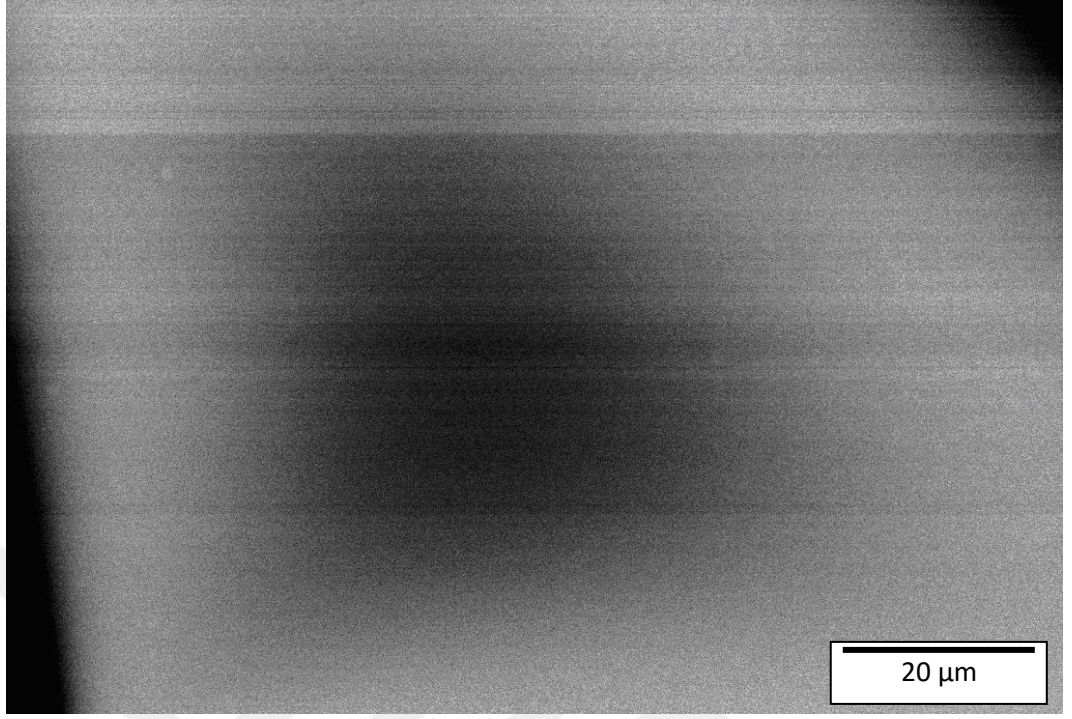


(a)

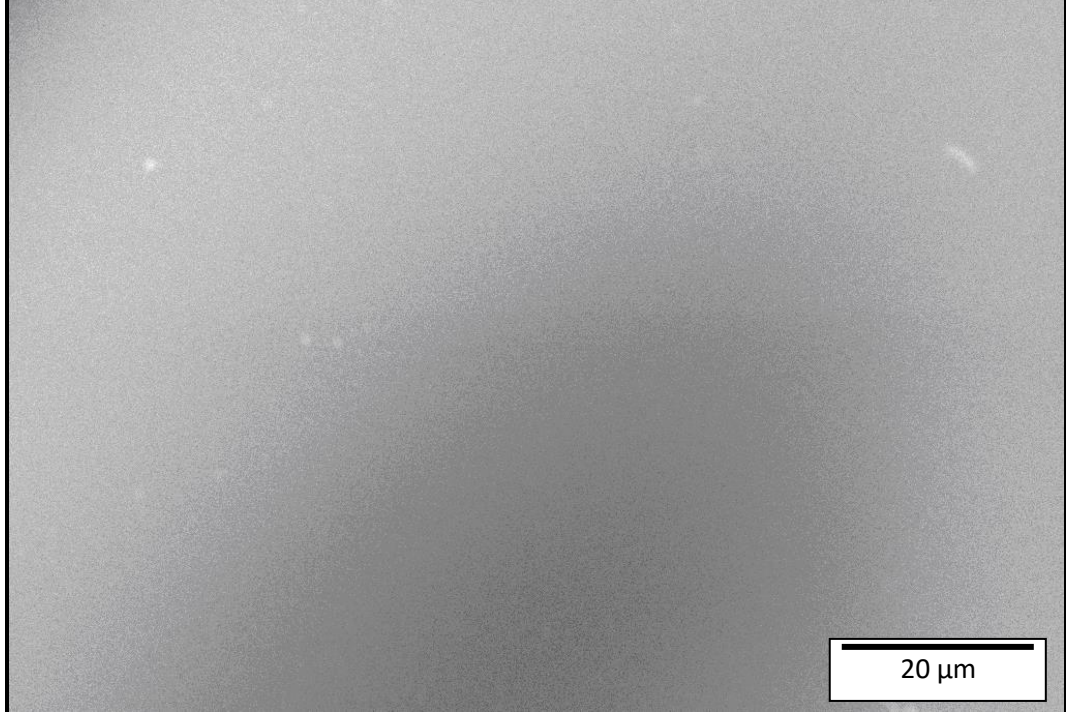


(b)

Şekil 4.20 DMF çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

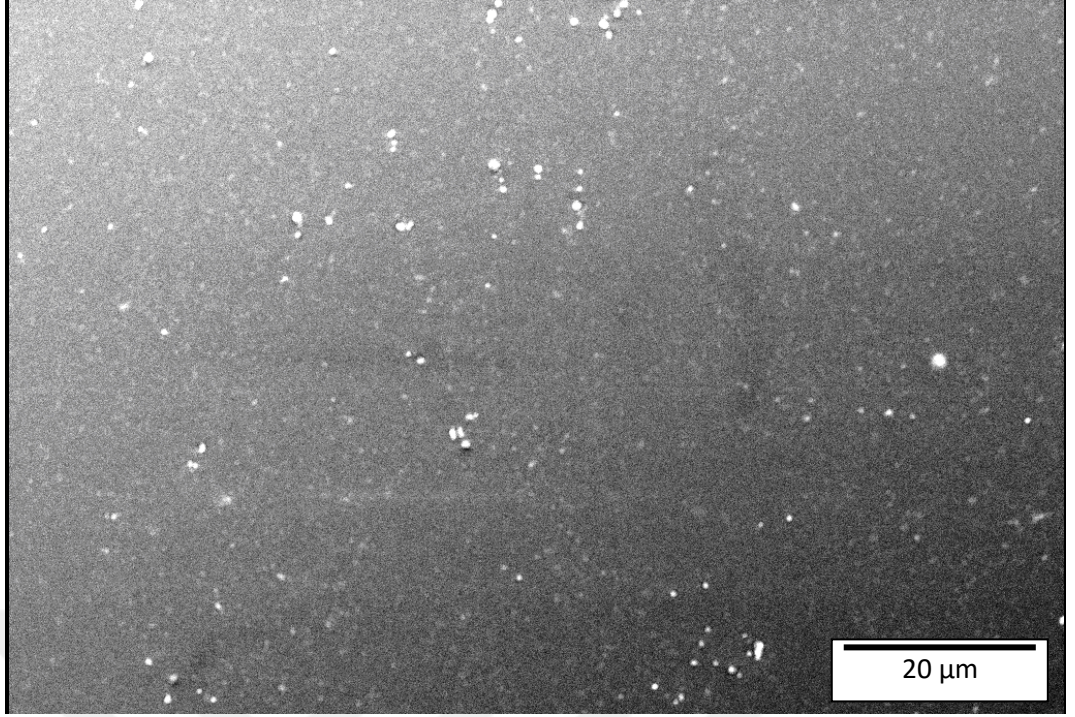


(a)

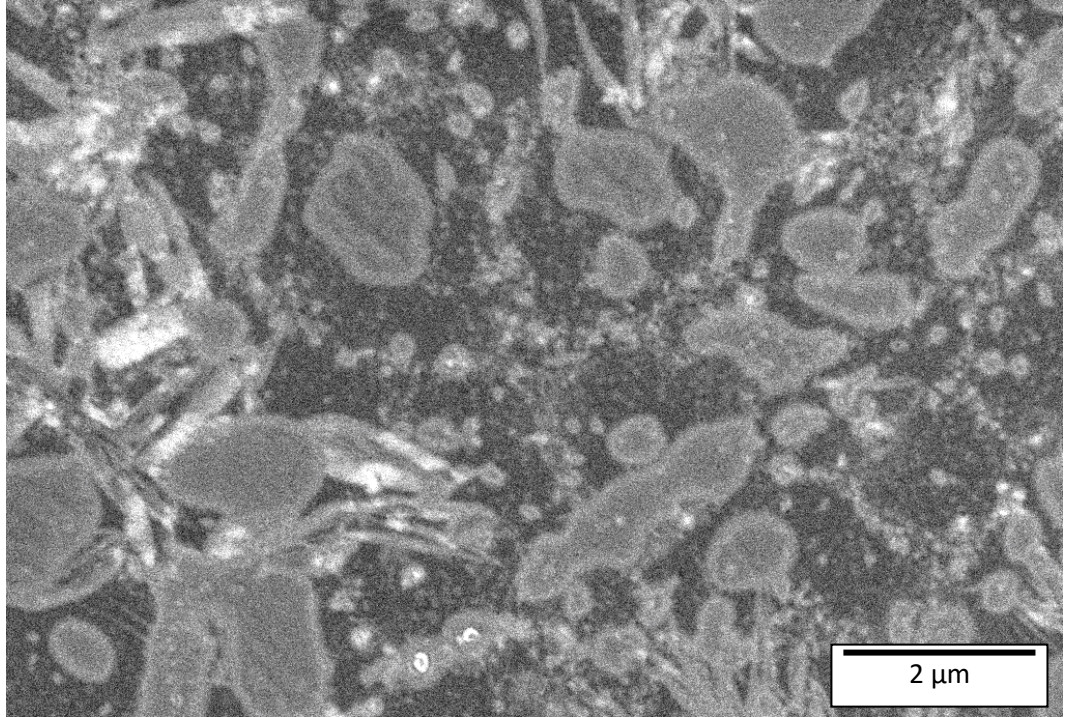


(b)

Şekil 4.21 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

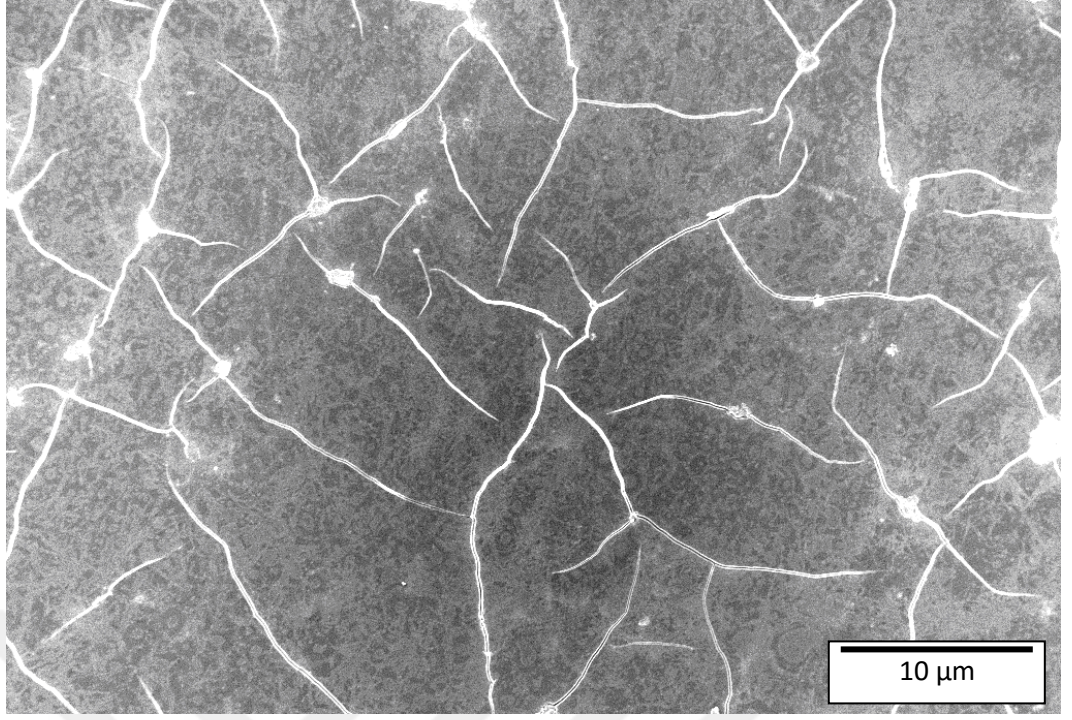


(a)

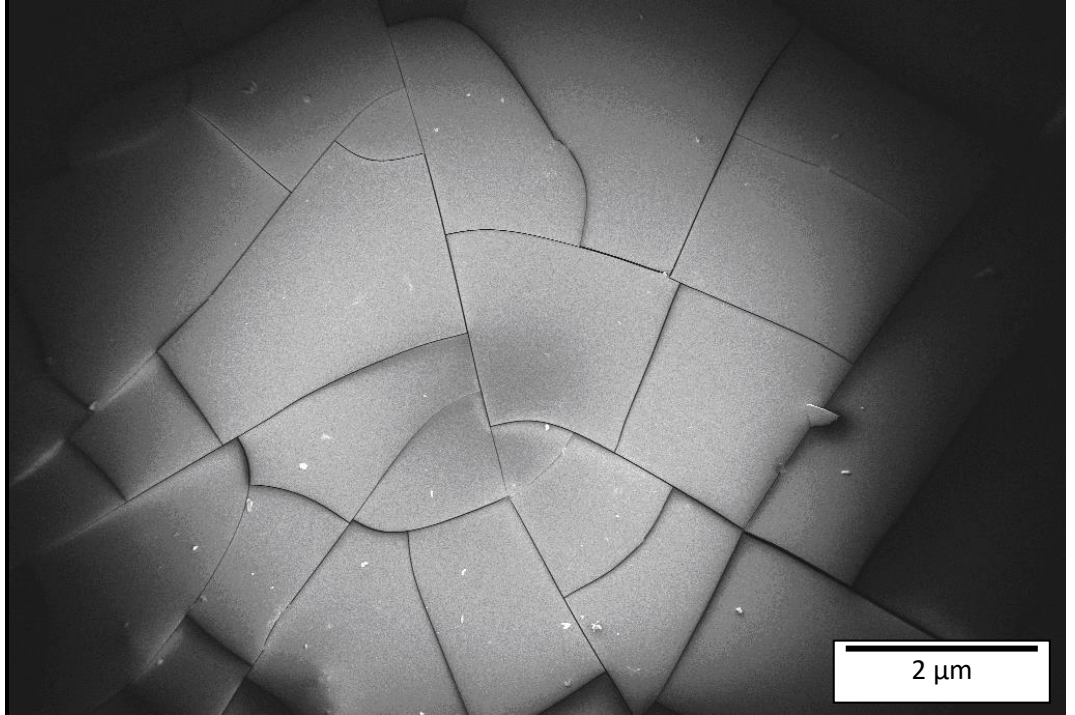


(b)

Şekil 4.22 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

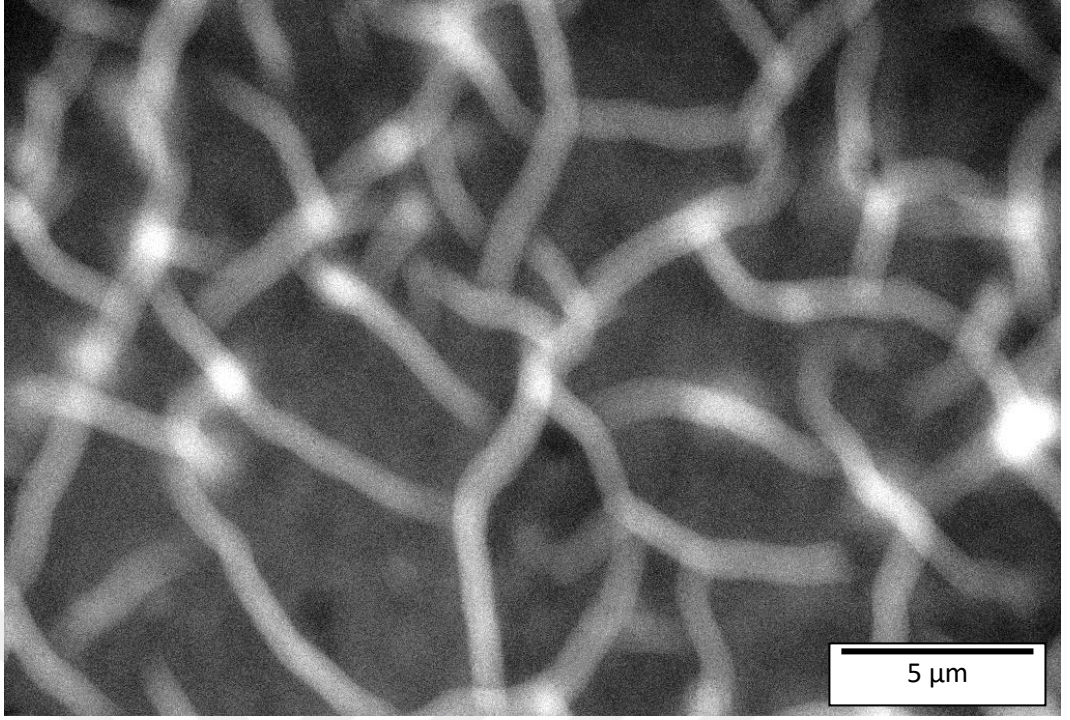


(a)

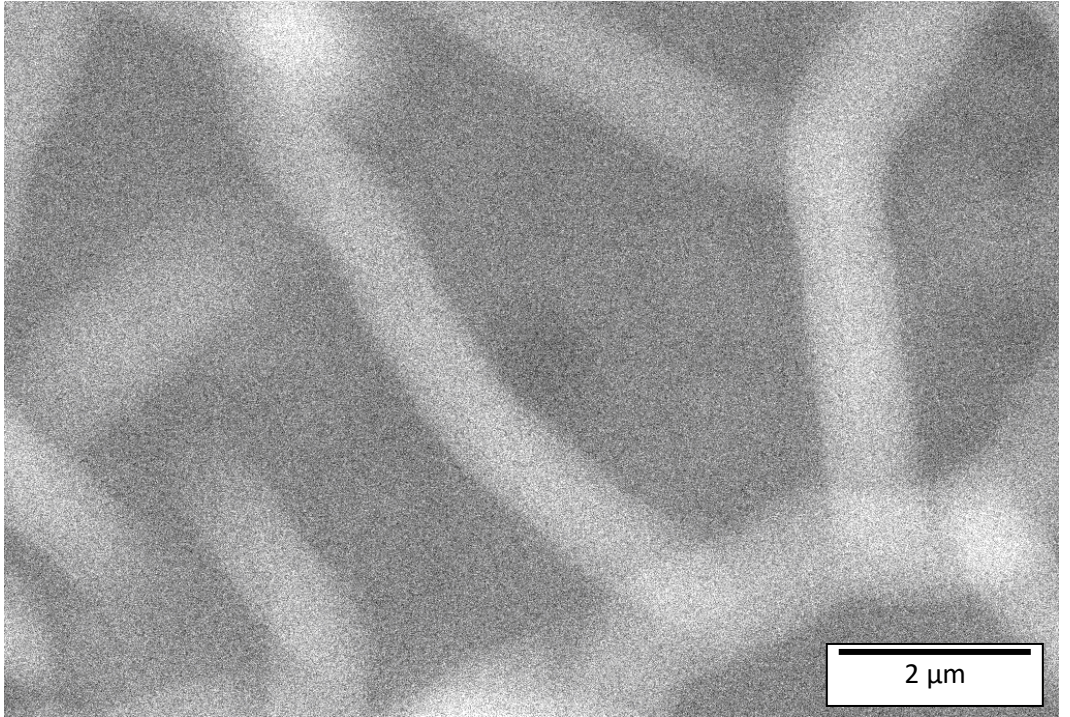


(b)

Şekil 4.23 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları



(a)



(b)

Şekil 4.24 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI filmlerin yüzey SEM fotoğrafları

4.10 PAA, PANI Polimerleri ve PAA/PANI Merdiven Kopolimeri Filmlerinin Yan-Kesit (Cross-section) İncelemeleri

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan saf PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerinin yan-kesitleri (cross-section) bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak belirlenmiştir. Çözücü etkilerini de incelemek amacıyla bu araştırmada kullanılan filmler, saf PAA ve PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin DMF ve NMP olmak üzere iki farklı çözücüde çözünerek hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm filmlerin kalınlıkları, filmlerin yan-kesitleri mikrograflarının ölçülmesinden faydalanarak belirlenmiştir. Tayin edilen bu ortalama film kalınlıkları ise iletkenlik ölçümlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

DMF çözücüsünde hazırlanan saf PAA polimeri filmlerin yan-kesitleriyle ilgili fotoğraf örneği Şekil 4.25 (a) da, bu filmin daha yüksek magnifikasyonda büyütülmüş yan-kesit fotoğraf örneği ise Şekil 4.25 (b) de gösterilmiştir. SEM resimleri saf PAA polimeri filmlerin yan-kesitlerinin yoğunluğunun ve homojenitesinin zayıf olduğunu, bazı kısımlarında defekler ve önemli derecede poroz bir yapıya sahip olduklarını göstermişlerdir. DMF çözücüsünde hazırlanan saf PAA polimeri filmlerin morfolojileriyle ilgili dikkat çeken diğer bir özellik ise PAA polimerinin kristalik yapıya da sahip olduğunun film yüzeylerinde net bir şekilde gözlenmesidir. Bu kristalik bölgeler PAA filmlerin yan-kesitlerinde de önemli derecede poroz bir yapının oluşmasına neden olmuş olabilir (Şekil 4.25, a ve b). Bu yüksek porozite ve kristalik yapılar, DMF içerisinde hazırlanan filmlerde önemli miktarlarda zayıflıklar, bozukluklar ve kırılmalar meydana geldiğini göstermektedir.

NMP çözücüsünde hazırlanan saf PAA polimeri filmlerin yan-kesitleriyle ilgili fotoğraf örneği Şekil 4.26 (a) da, bu filmin daha yüksek magnifikasyonda büyütülmüş yan-kesit fotoğraf örneği ise Şekil 4.26 (b) de gösterilmiştir. SEM resimleri saf PAA filmlerin yan-kesitlerinin yoğunluğunun ve homojenitesinin zayıf olduğunu, bazı kısımlarında defekler ve poroz yapıların olduklarını göstermişlerdir. Bu da polimer molekülleri ile çözücü arasında uyumlu etkileşmelerin olmadığını ve sonuçta zayıf kalitede filmlerin meydana geldiğini önermektedir.

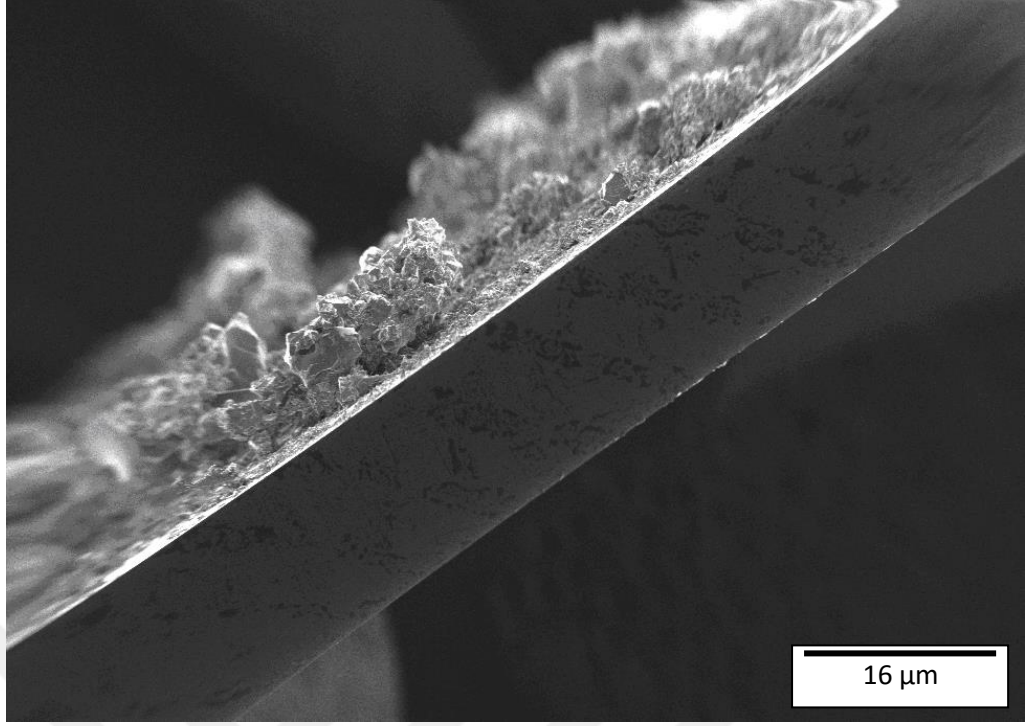
DMF çözücüsünde hazırlanan saf PANI polimeri filmlerin yan-kesitleriyle ilgili fotoğraf örneği Şekil 4.27 (a) da, bu filmin daha çok magnifikasyonda büyütülmüş yan-kesit resim örneği ise Şekil 4.27 (b) de gösterilmiştir. SEM resimleri saf PANI filmlerin yan-kesitlerinin yoğun, homojen ve saydam oluşlarını göstermiştir. Bu da polimer molekülleri ile çözücü arasında uyumlu etkileşmelerin olduğunu ve sonuçta iyi kalitede filmlerin meydana geldiğini önermektedir. Ayrıca, PANI filmlerin bazı bölgelerinde PANI moleküllerinin bir araya toplanarak veya kümeler oluşturarak kısmen de olsa bazı bölgelerde defekler oluşturdukları gözlenmiştir. İletkenlik ölçümleri de DMF çözücüsü içerisinde hazırlanan filmlerin iletkenliğinin daha düşük olduğunu göstermiştir.

NMP çözücüsünde hazırlanan saf PANI polimeri filmlerin yan-kesitleriyle ilgili fotoğraf örneği Şekil 4.28 (a) da, bu filmin daha çok magnifikasyonda büyütülmüş yan-kesit resim örneği ise Şekil 4.28 (b) de gösterilmiştir. SEM resimleri saf PANI polimeri filmlerin yan-kesitlerinin yoğun, homojen ve saydam oluşlarını göstermiştir. Bu da polimer molekülleri ile çözücü arasında uyumlu etkileşmelerin olduğunu ve sonuçta iyi kalitede filmlerin meydana geldiğini önermektedir. İletkenlik ölçümleri ayrıca NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan filmlerin iletkenliğinin daha yüksek olduğunu göstermiştir.

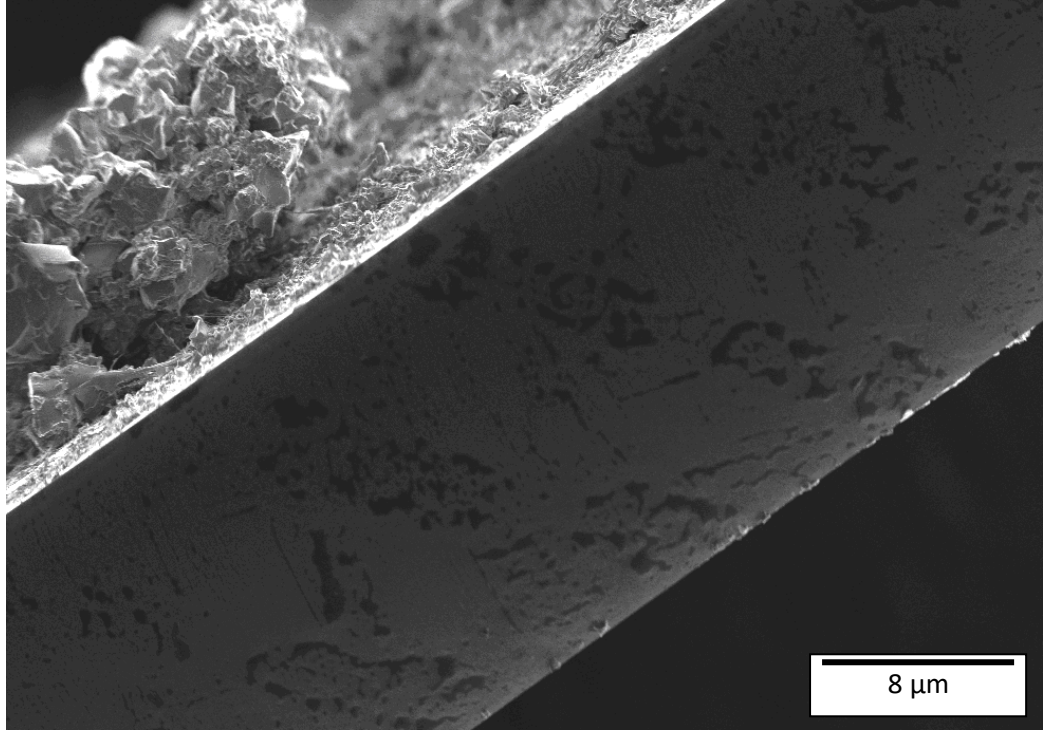
DMF çözücüsünde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yan-kesitleriyle ilgili fotoğraf örneği Şekil 4.29 (a) da, bu filmin daha çok magnifikasyonda büyütülmüş yan-kesit fotoğraf örneği ise Şekil 4.29 (b) de gösterilmiştir. SEM resimleri PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yan-kesitlerinin yoğunluğunun ve homojenitesinin zayıf olduğunu, bazı kısımlarında defekler ve önemli derecede poroz bir yapıya sahip olduklarını göstermişlerdir. Bu yüksek porozite, DMF içerisinde hazırlanan filmlerde önemli miktarlarda zayıflıklar, bozukluklar ve kırılmalar meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca, PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin bazı bölgelerinde PANI moleküllerinin bir araya toplanarak veya kümeler oluşturarak kısmen de olsa bazı bölgelerde defekler oluşturdukları gözlenmiştir. İletkenlik ölçümleri de DMF çözücüsü içerisinde hazırlanan filmlerin iletkenliğinin daha düşük olduğunu göstermiştir.

NMP çözücüsünde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yan-kesitleriyle ilgili fotoğraf örneği Şekil 4.30 (a) da, bu filmin daha çok magnefikasyonda büyütülmüş yan-kesit fotoğraf örneği ise Şekil 4.30 (b) de gösterilmiştir. SEM resimleri PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yan-kesitlerinin yoğun, homojen ve saydam oldukları gözlenmiştir. Bu da kopolimer molekülleri ile çözücü arasında uyumlu etkileşmelerin olduğunu ve sonuçta iyi kalitede filmlerin meydana geldiğini önermektedir. İletkenlik ölçümleri de ayrıca NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan filmlerin iletkenliğinin daha yüksek olduğunu göstermiştir.

Sonuç itibariyle, migrografların alt köşelerinde yer alan ölçü çizgileri (bar) yan-kesit büyüklüklerinin (kalınlıklarının) hesap edilmesinde kullanılmıştır. Bulunan değerler bu yan-kesit büyüklükleri film kalınlıkları olarak kabul edilmiş ve iletkenliğin hesap edilmesinde bu ortalama kalınlık değerlerinde faydalanılmıştır. Ölçümü yapılan tüm filmlerin kalınlık değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

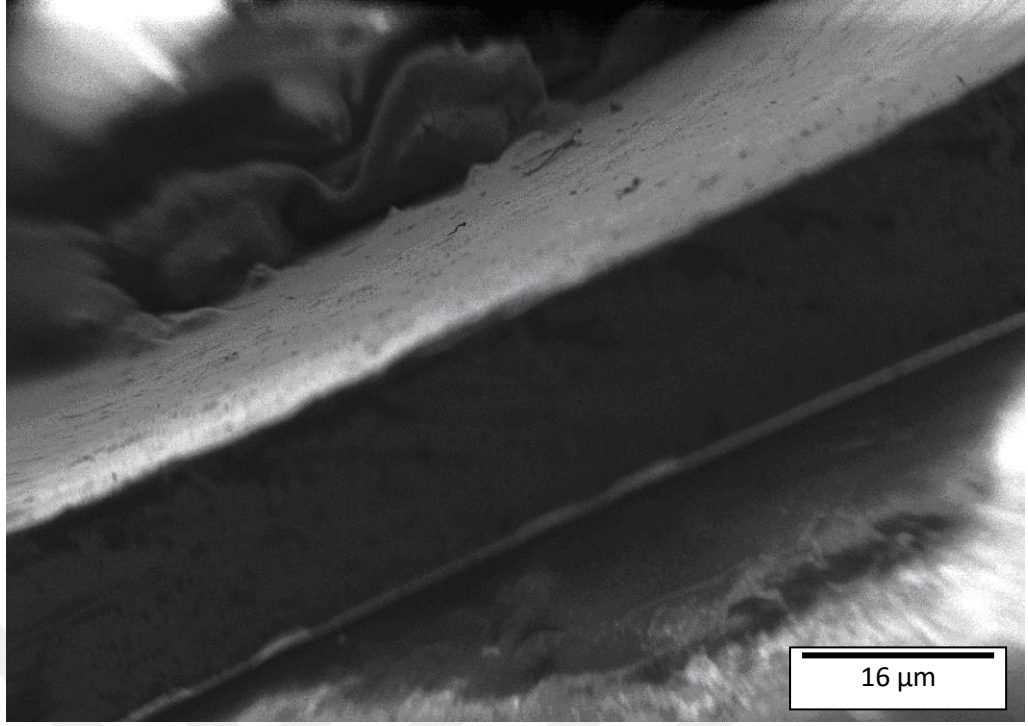


(a)

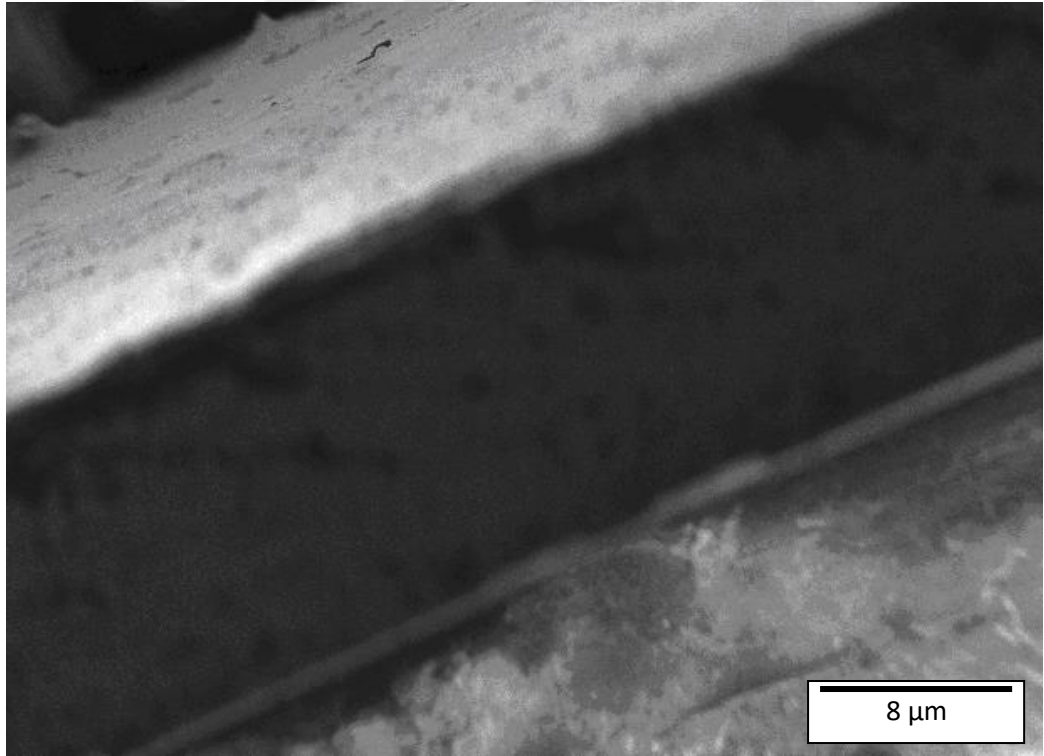


(b)

Şekil 4.25 DMF çözücüsünde hazırlanmış PAA filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları

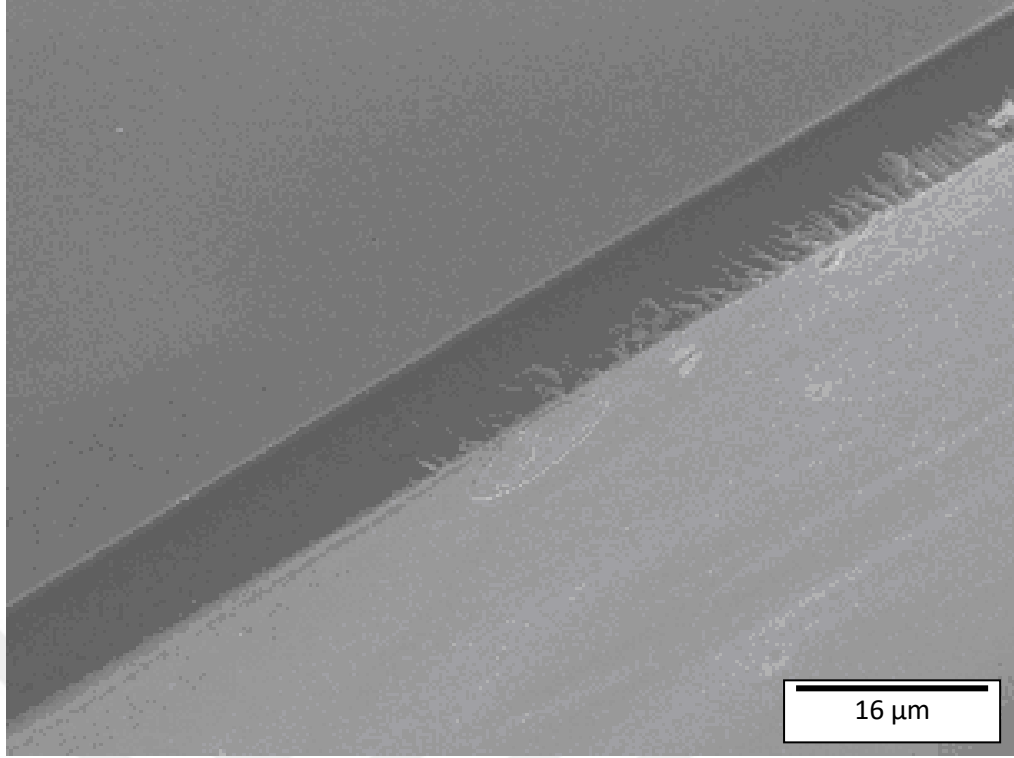


(a)

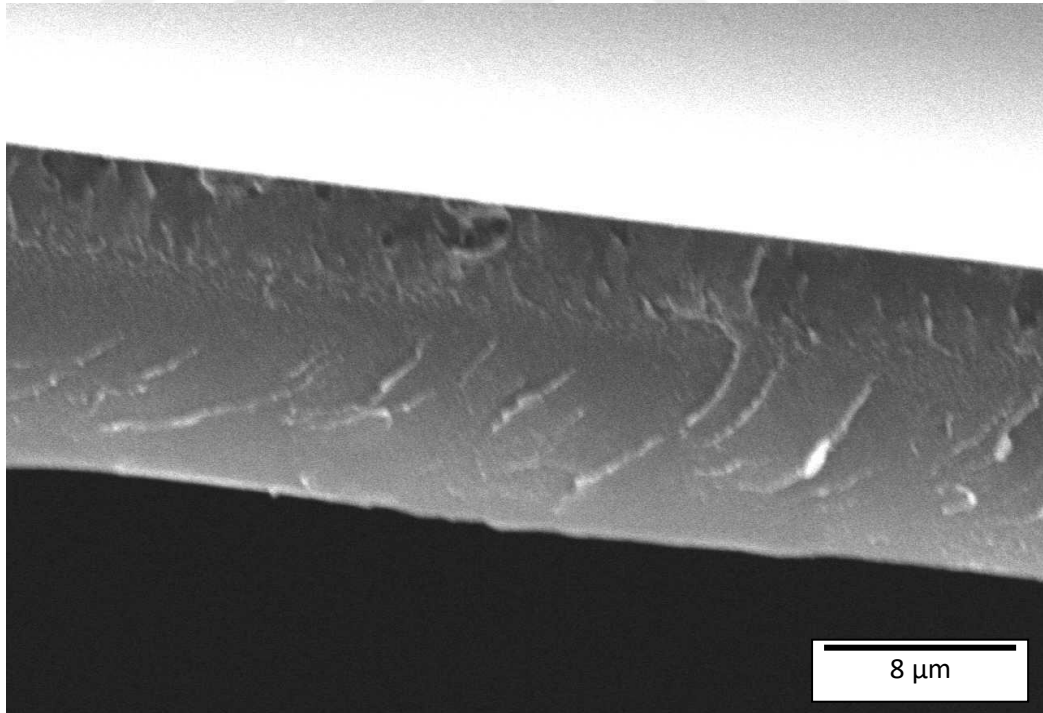


(b)

Şekil 4.26 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları

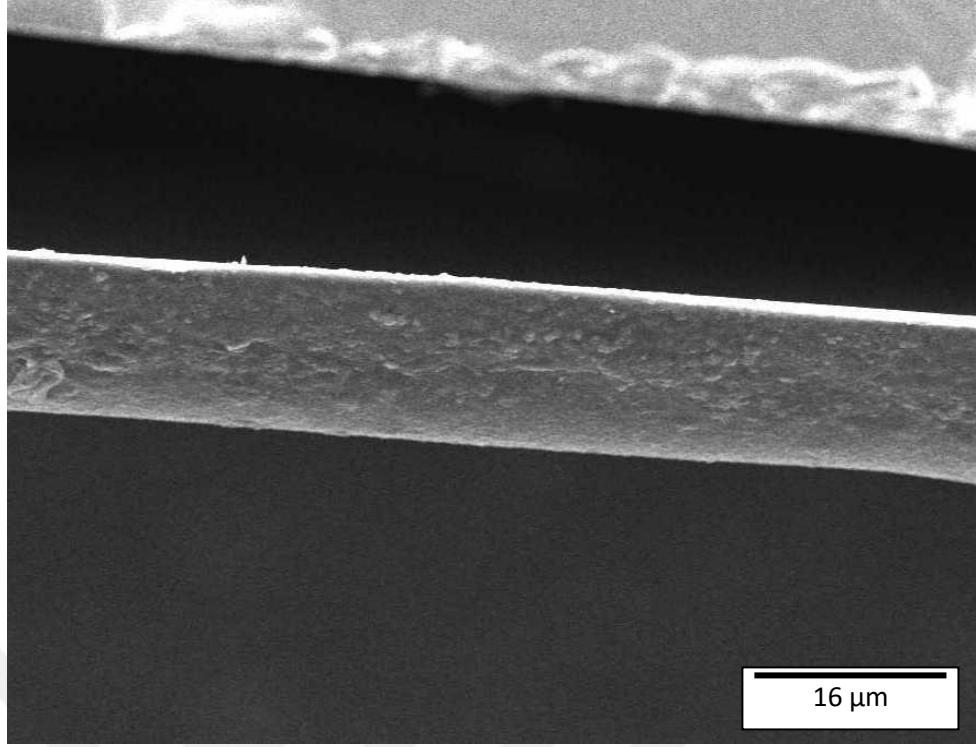


(a)

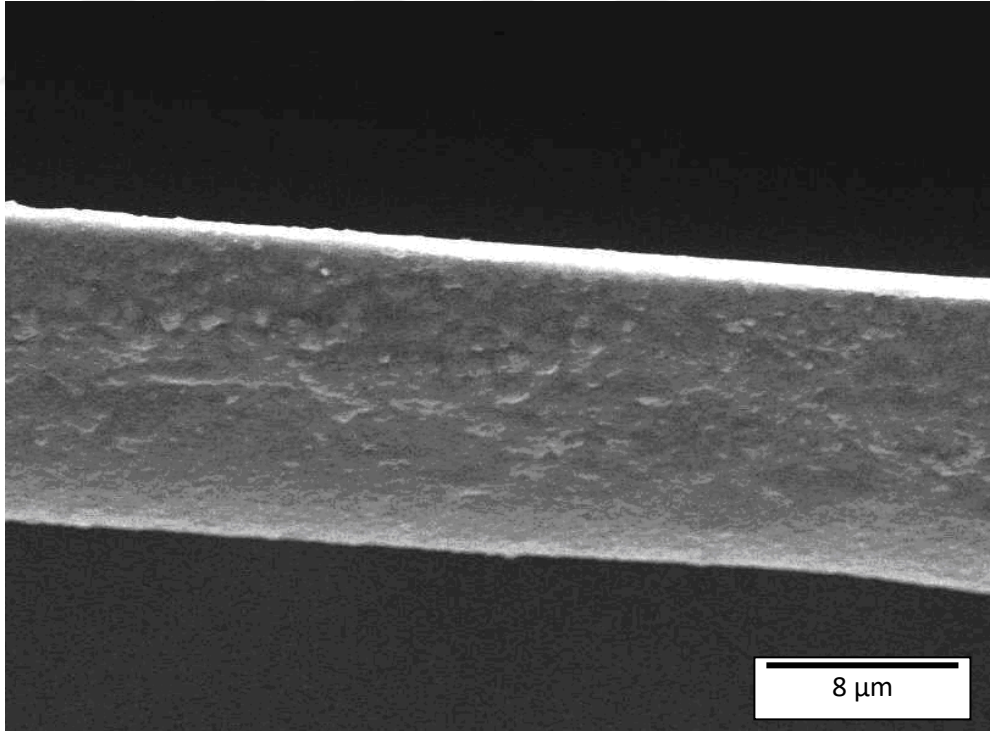


(b)

Şekil 4.27 DMF çözücüsünde hazırlanmış PANI filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları

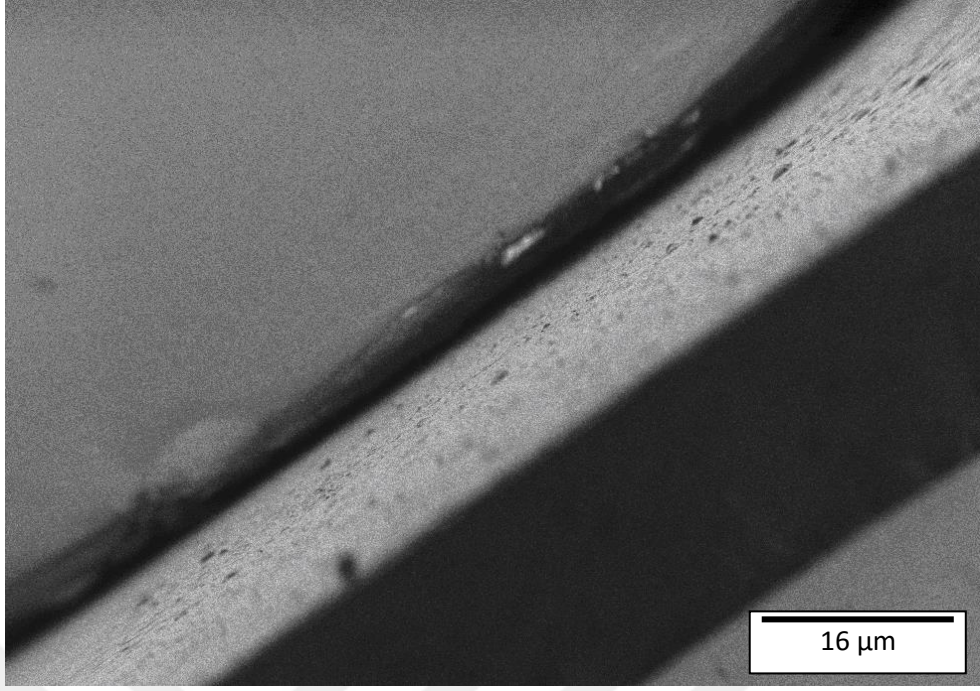


(a)

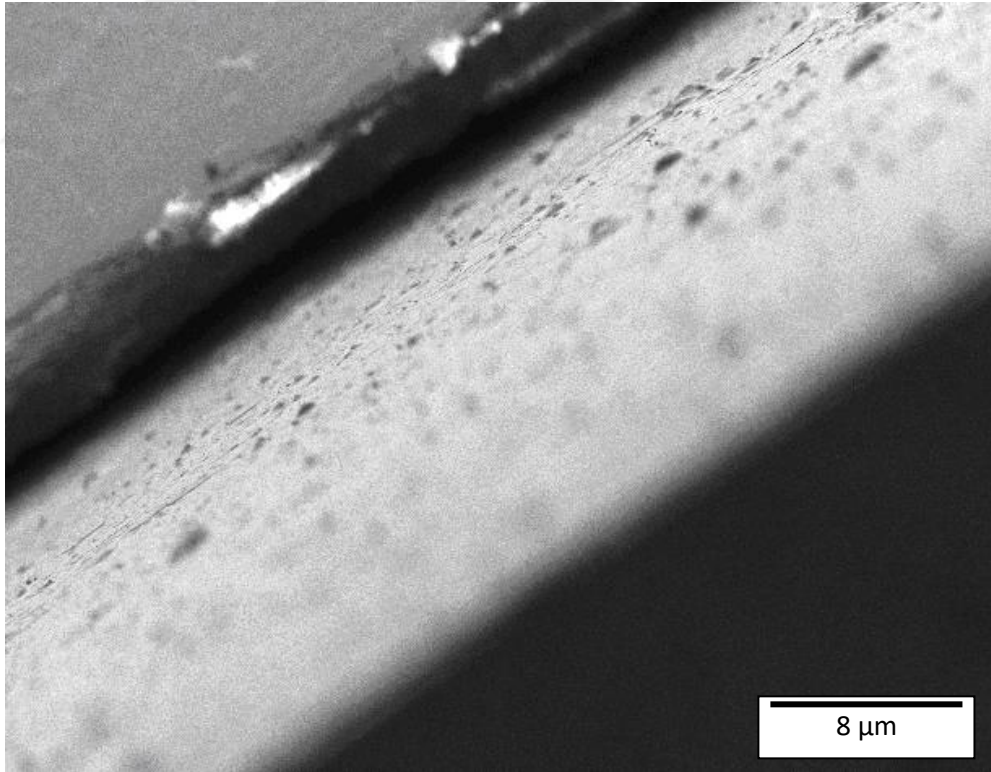


(b)

Şekil 4.28 NMP çözücüsünde hazırlanmış PANI filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları

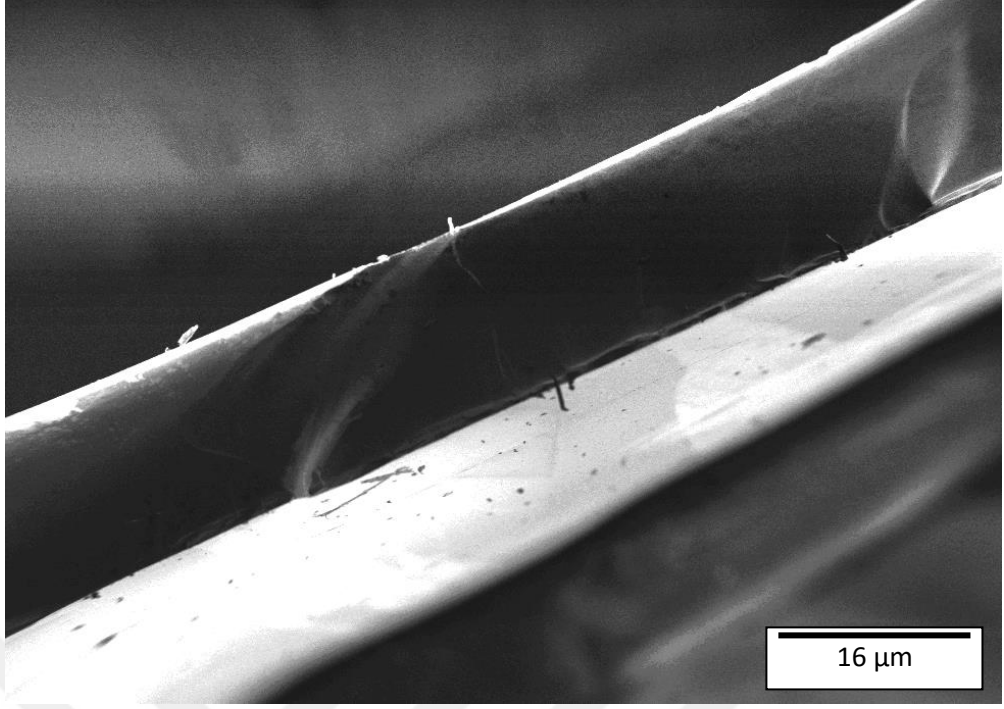


(a)

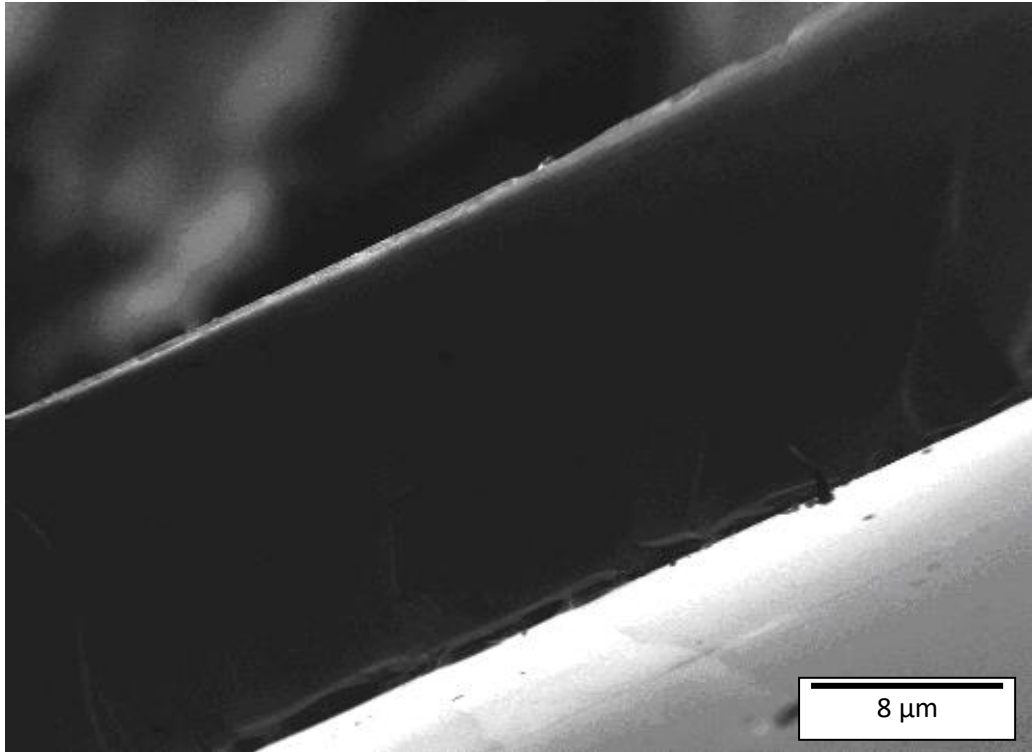


(b)

Şekil 4.29 DMF çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANİ merdiven kopolimeri filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları



(a)



(b)

Şekil 4.30 NMP çözücüsünde hazırlanmış PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yan kalınlık SEM fotoğrafları

4.11 Filmlerin Antibakteriyel Çalışması

PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI kopolimeri farklı organizmalar üzerinde etkisini araştırmak için antimikrobiyal testi ile analiz edilmiştir. Analiz için 4' ü bakteri 2' si maya olmak 6 mikroorganizma kullanılmıştır. Mikroorganizmalar nutrient broth ve savorad dekstroz broth sıvı besiyerinde üretilmiştir. Taze kültürlerden 0.5 mc farland yoğunluğunda mikroorganizmalar hazırlanmıştır. Steril swab ile film üzerine mikroorganizmalar inoküle edilmiştir. Film tabakadan 0, 4, 16 ve 24. saatlerde nutrient agar ve savorad dekstroz agar üzerine ekimler yapılarak 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrası üreyen mikroorganizma kolonilerinin yoğunlukları saptanmıştır.

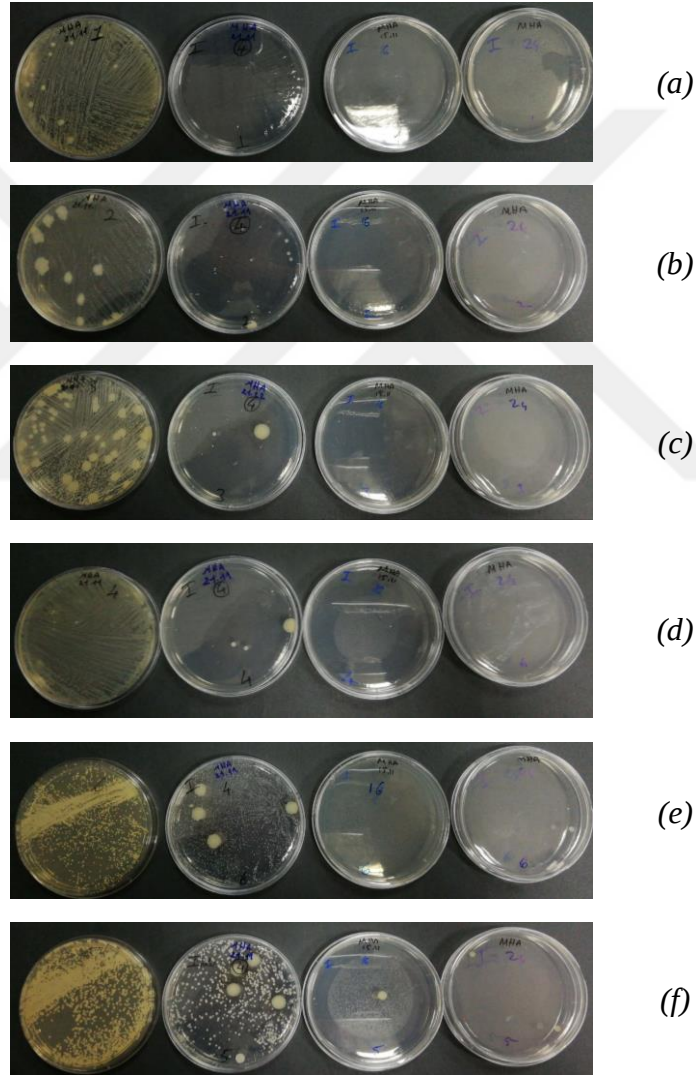
Analizde kullanılan mikroorganizmalar

1. Klebsiella pneumoniae (ATCC700306)
2. Escherichia coli (ATCC 25322)
3. Staphylococcus aureus (ATCC 29213)
4. Pseudomonas aeruginosa (ATCC 27853)
5. Yarrowia lipolytica (NCAIM Y00591)
6. Candida albicans (ATCC 10231)

DMF ile hazırlanan PAA (1) film üzerindeki antimikrobiyal çalışma sonuçları Tablo 4.5'da verilmiş ve bunlarla ilgili fotoğraf görüntülerle Şekil 4.31'de desteklenmiştir. NMP ile hazırlanan PAA (2) film üzerindeki antimikrobiyal çalışma sonuçları Tablo 4.6'da verilmiş ve bunlarla ilgili fotoğraf görüntülerle Şekil 4.32'de desteklenmiştir. NMP ile hazırlanan PANI (4) film üzerindeki antimikrobiyal çalışma sonuçları Tablo 4.7'da verilmiş ve bunlarla ilgili fotoğraf görüntülerle Şekil 4.33'de desteklenmiştir. DMF ile hazırlanan PAA/PANI (5) film üzerindeki antimikrobiyal çalışma sonuçları Tablo 4.8'da verilmiş ve bunlarla ilgili fotoğraf görüntülerle Şekil 4.34'de desteklenmiştir. NMP ile hazırlanan PAA/PANI (6) film üzerindeki antimikrobiyal çalışma sonuçları Tablo 4.9'da verilmiş ve bunlarla ilgili fotoğraf görüntülerle Şekil 4.35'de desteklenmiştir.

Tablo 4.5 DMF de hazırlanan PAA (1) film üzerindeki antibakteriyel çalışma sonuçları

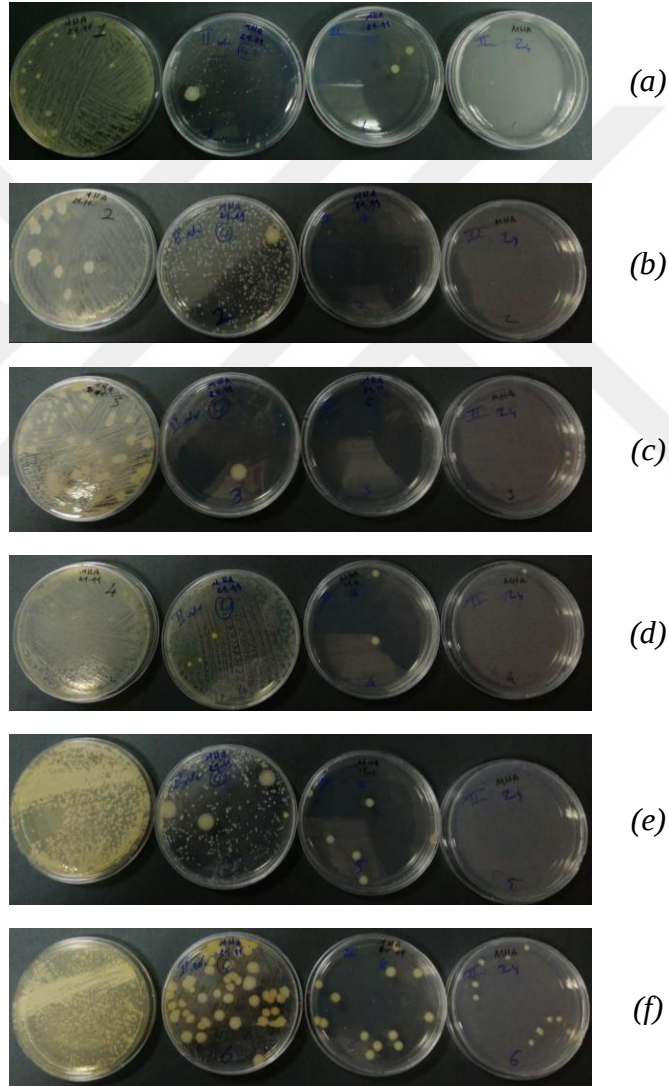
Numune		PAA (1)			
		Koloni sayısı (CFU/50µl)			
Süre; saat (h)		Başlangıç	4 h	16 h	24 h
a	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ATCC 700603)	$1,5 \times 10^8$	0	0	0
b	<i>Escherichia coli</i> (ATCC 25322)	$1,5 \times 10^8$	18	0	0
c	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 29213)	$1,5 \times 10^8$	16	0	0
d	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (ATCC 27853)	$1,5 \times 10^8$	6	0	0
e	<i>Yarrowia lipolytica</i> (NCAIM Y00591)	$1,5 \times 10^8$	2	2	2
f	<i>Candida albicans</i> (ATCC 10231)	$1,5 \times 10^8$	100	0	0



Şekil 4.31 PAA (1) film üzerindeki (a) Klebsiella, (b) E.coli, (c) S.aereus 29213, (d) P.aeruginosa, (e) Yarrowia, (f) C.albicans bakteri ve mayaların sırasıyla 0, 4, 16 ve 24 sonraki görünüşleri.

Tablo 4.6 NMP de hazırlanan PAA (2) film üzerindeki antibakteriyel çalışma sonuçları

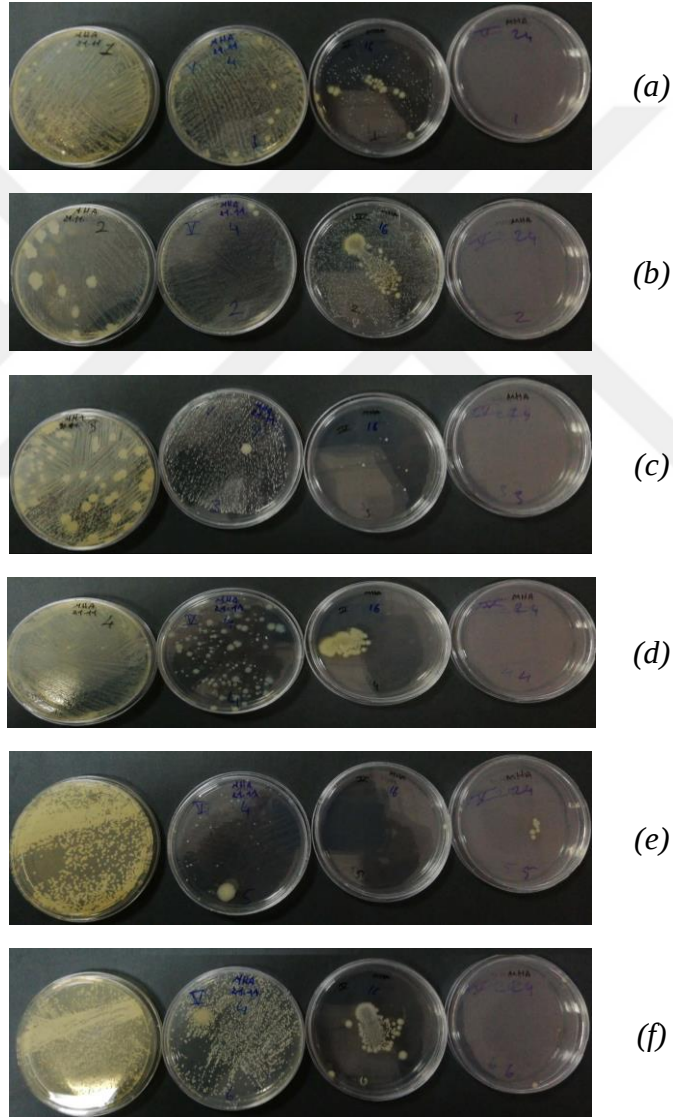
Numune		PAA (2)			
		Koloni sayısı (CFU/50µl)			
Süre; saat (h)		Başlangıç	4 h	16 h	24 h
a	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ATCC 700603)	$1,5 \times 10^8$	60	12	2
b	<i>Escherichia coli</i> (ATCC 25322)	$1,5 \times 10^8$	100	10	4
c	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 29213)	$1,5 \times 10^8$	10	4	2
d	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (ATCC 27853)	$1,5 \times 10^8$	1	3	2
e	<i>Yarrowia lipolytica</i> (NCAIM Y00591)	$1,5 \times 10^8$	15	8	1
f	<i>Candida albicans</i> (ATCC 10231)	$1,5 \times 10^8$	300	20	10



Şekil 4.32 PAA (2) film üzerindeki (a) Klebsiella, (b) E.coli, (c) S.aereus 29213, (d) P.aeruginosa, (e) Yarrowia, (f) C.albicans bakteri ve mayaların sırasıyla 0, 4, 16 ve 24 sonraki görünüşleri.

Tablo 4.7 NMP de hazırlanan PANI (4) film üzerindeki antibakteriyel çalışma sonuçları

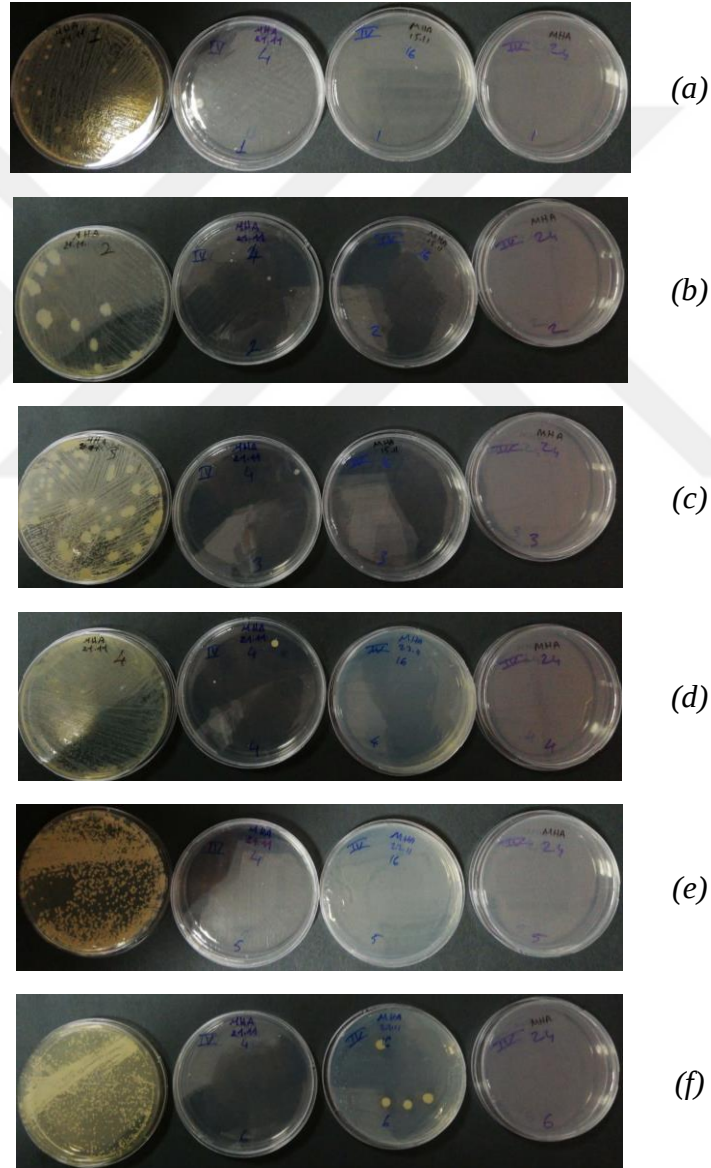
Numune		PANI (4)			
		Koloni sayısı (CFU/50µl)			
Süre; saat (h)		Başlangıç	4 h	16 h	24 h
a	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ATCC 700603)	$1,5 \times 10^8$	100	10	20
b	<i>Escherichia coli</i> (ATCC 25322)	$1,5 \times 10^8$	10	300	10
c	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 29213)	$1,5 \times 10^8$	240	30	0
d	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (ATCC 27853)	$1,5 \times 10^8$	50	30	0
e	<i>Yarrowia lipolytica</i> (NCAIM Y00591)	$1,5 \times 10^8$	3	1	7
f	<i>Candida albicans</i> (ATCC 10231)	$1,5 \times 10^8$	120	60	2



Şekil 4.33 PANI (4) film üzerindeki (a) Klebsiella, (b) E.coli, (c) S.aereus 29213, (d) P.aeruginosa, (e) Yarrowia, (f) C.albicans bakteri ve mayaların sırasıyla 0, 4, 16 ve 24 sonraki görünüşleri.

Tablo 4.8 DMF de hazırlanan PAA/PANI (5) film üzerindeki antibakteriyel çalışma sonuçları

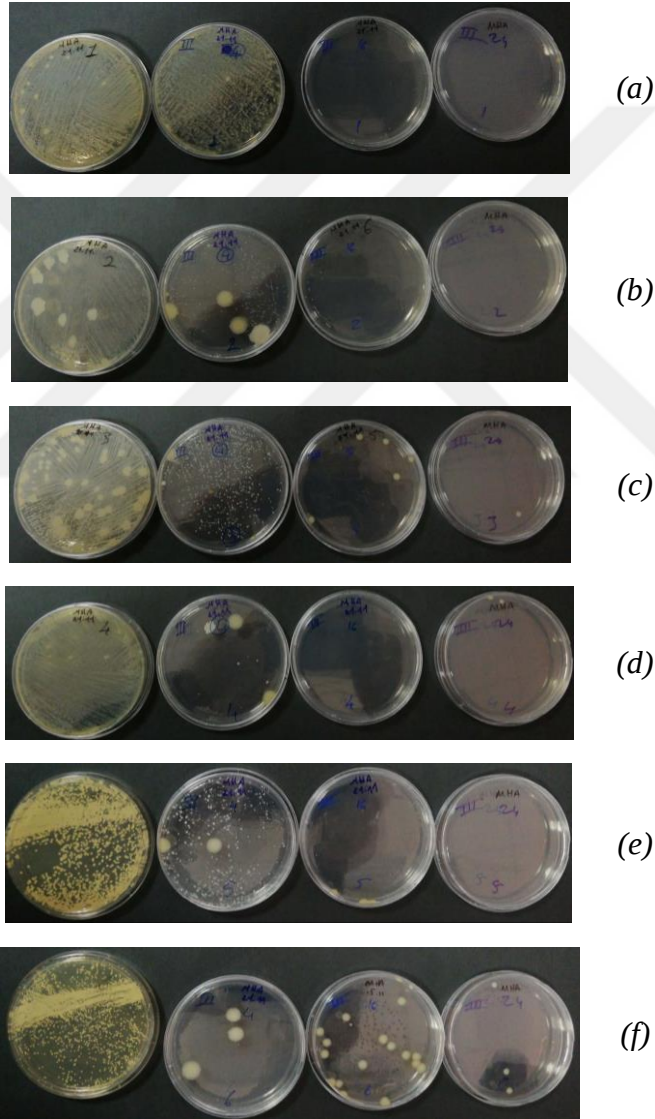
Numune		PAA/PANI (5)			
		KOLONİ SAYISI (CFU/50µl)			
Süre; saat (h)		Başlangıç	4 h	16 h	24 h
a	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ATCC 700603)	$1,5 \times 10^8$	8	0	0
b	<i>Escherichia coli</i> (ATCC 25322)	$1,5 \times 10^8$	9	5	0
c	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 29213)	$1,5 \times 10^8$	3	0	0
d	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (ATCC 27853)	$1,5 \times 10^8$	4	0	0
e	<i>Yarrowia lipolytica</i> (NCAIM Y00591)	$1,5 \times 10^8$	4	4	0
f	<i>Candida albicans</i> (ATCC 10231)	$1,5 \times 10^8$	300	4	0



Şekil 4.34 PAA/PANI (5) film üzerindeki (a) Klebsiella, (b) E.coli, (c) S.aereus 29213, (d) P.aeruginosa, (e) Yarrowia, (f) C.albicans bakteri ve mayaların sırasıyla 0, 4, 16 ve 24 sonraki görünüşleri.

Tablo 4.9 NMP de hazırlanan PAA/PANI (6) film üzerindeki antibakteriyel çalışma sonuçları

Numune		PAA/PANI (6)			
		Koloni sayısı (CFU/50µl)			
Süre; saat (h)		Başlangıç	4 h	16 h	24 h
a	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ATCC 700603)	$1,5 \times 10^8$	10	10	2
b	<i>Escherichia coli</i> (ATCC 25322)	$1,5 \times 10^8$	60	20	0
c	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 29213)	$1,5 \times 10^8$	55	14	1
d	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (ATCC 27853)	$1,5 \times 10^8$	10	0	0
e	<i>Yarrowia lipolytica</i> (NCAIM Y00591)	$1,5 \times 10^8$	10	7	1
f	<i>Candida albicans</i> (ATCC 10231)	$1,5 \times 10^8$	7	18	5



Şekil 4.35 PAA/PANI (5) film üzerindeki (a) Klebsiella, (b) E.coli, (c) S.aereus 29213, (d) P.aeruginosa, (e) Yarrowia, (f) C.albicans bakteri ve mayaların sırasıyla 0, 4, 16 ve 24 sonraki görünüşleri..

DMF ve NMP içerisinde hazırlanan PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI kopolimer filmlerin üzerinde yapılan antimikrobiyal çalışma sonuçları toplu halde Tablo 4.10'de verilmiştir.

Tablo 4.10 DMF ve NMP içerisinde hazırlanan PAA, PANI polimer ve PAA/PANI kopolimer filmler üzerinde antibakteriyel çalışma sonuçları

Numune		PAA (1)			PAA (2)			PANI (4)			PAA/PANI (5)			PAA/PANI (6)		
		CFU/50µl			CFU/50µl			CFU/50µl			CFU/50µl			CFU/50µl		
Süre (h)	Baslangıç	4	16	24	4	16	24	4	16	24	4	16	24	4	16	24
Klebsiella pneumoniae (ATCC 700603)	$1,5 \times 10^8$	0	0	0	60	12	2	10	100	20	8	0	0	10	10	2
Escherichia coli (ATCC 25322)	$1,5 \times 10^8$	18	0	0	100	10	4	10	300	10	9	5	0	60	20	0
Staphylococcus aureus (ATCC 29213)	$1,5 \times 10^8$	16	0	0	10	4	2	240	30	0	3	0	0	55	14	1
Pseudomonas aeruginosa (ATCC 27853)	$1,5 \times 10^8$	6	0	0	1	3	2	50	30	0	4	0	0	10	0	0
Yarrowia lipolytica (NCAIM Y00591)	$1,5 \times 10^8$	2	2	2	15	8	1	3	1	7	4	4	0	10	7	1
Candida albicans (ATCC 10231)	$1,5 \times 10^8$	100	0	0	300	20	10	120	60	2	300	4	0	7	18	5

PAA (1): DMF içerisinde hazırlanan PAA film, PAA (2): NMP içerisinde hazırlanan PAA film, PANI (4): NMP içerisinde hazırlanan PANI film, PAA/PANI (5): DMF içerisinde hazırlanan PAA/PANI film, PAA/PANI (6): NMP içerisinde hazırlanan PAA/PANI film,

Tabloda 4 bakteri, 2 maya mikroorganizmaların üreme durumları 0 saat için $1,5 \times 10^8$ dir. Ancak filmler üzerine ekimi yapıldıktan 4 saat sonra alınıp katı besi üzerine ekimi yapılan mikroorganizmaların 24 saat sonra üreme durumları 0 saat üreme durumları ile kıyaslanıyor. Aynı şekilde film üzerine ekimi yapıldıktan sonra 16 saat, 24 saat bekleyen mikroorganizmalar alınıyor ve katı besi yerine ekiliyor. 24 saat üremeye bırakılıyor.

24 saat sonraki üreme durumları incelendiğinde DMF içinde hazırlanan PAA film için *Yarrowia lipolytica* (NCAIM Y00591) hariç 0 değeri görülüyor. *Yarrowia lipolytica* (NCAIM Y00591) için ise sıfıra çok yakın ihmal edilecek bir değer 2 görülüyor. Bu sonuçtan anlaşıyor ki DMF ile hazırlanan PAA antibakteriyel bir maddedir.

Bu durum NMP içinde hazırlanan PAA için de gözleniyor. Ayrıca NMP içerisinde hazırlanan PANI, hem DMF hem NMP içinde hazırlanan PAA/PANI kopolimer filmler için de gözleniyor. Sonuç olarak PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI kopolimer maddeleri antibakteriyel özellik göstermiştir.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında aşağıda sıralanan önemli sonuçlar elde edilmiştir:

- Poli(akrilik asit) (PAA), polianilin (PANI) polimerleri ve poli(akrilik asit) (PAA)/polianilin (PANI) merdiven kopolimeri maddelerinin sentezleri yapılmıştır.
- PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin kimyasal yapılarını aydınlığa kavuşturmak ve kopolimerleşme reaksiyonu neticesinde oluşan spektral farklılıkları irdelemek amacıyla UV-Vis, FT-IR ve FL yöntemleriyle spektrumları çalışılmıştır.
- UV-Vis spektrumu incelemesinde PAA-Na ve PAA yapıları için çok belirgin herhangi bir absorbanans piki gözlenmemiştir.
- UV-Vis spektrumundan elde edilen sonuçlara göre polianilinin emeraldin baz (EB) yükseltgenme basamağı halinde olduğu net olarak gözlenmiştir.
- PAA/PANI merdiven kopolimeri maddesinin NMP çözücüsü içerisindeki absorpsiyon spektrumunun saf PAA ve PANI polimerlerinin spektrumlarından farklı olduğu açık bir şekilde görülmüştür. Gözlemlenen sonuçlar PAA ve PANI moleküllerinin güçlü bir şekilde reaksiyona girerek yeni PAA/PANI merdiven kopolimeri maddesini oluşturduğunu açık bir şekilde göstermiştir.
- Saf PAA ve PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri maddelerinin fotofiziksel özelliklerini çözelti ortamında incelemek için fotoluminesans çalışması gerçekleştirilmiştir. NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan PANI polimerinin emisyon şiddeti DMF çözücü içerisindekine göre önemli oranda bir artış göstermiştir.

- NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimerinin maksimum emisyon piki NMP çözücüsü içerisinde hazırlanan PANI polimerinin emisyon pikine göre daha yüksek dalga boyuna kaymıştır. Aynı şekilde emisyon şiddeti de önemli oranda bir artış göstermiştir.
- FT-IR spektrumlarında gözlemlenen PAA polimerinin O–H gerilme bandının ve PANI polimerinin N-H gerilme bölgesinde etkin bir şekilde yer alan piklerin PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda ortadan kalktığı görülmüştür. Bu iki sonuca göre kopolimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiği tespit edilmiştir.
- FT-IR spektrumlarında, PAA polimerin yapısındaki C=O çift bağa ait gerilme titreşimlerinin kopolimer yapısında da yeni bir karbonil grubunun meydana gelmiş olması nedeniyle PAA/PANI merdiven kopolimerinin spektrumunda da net bir şekilde görülmüştür. Bu kopolimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini gösteren en önemli kanıtlardan biri olarak kabul edilmiştir.
- FT-IR spektrumlarında, kopolimerleşme sonucunda PAA/PANI merdiven kopolimeri yapısındaki benzenoid halkaları sayısı ile kuinoid halkaları sayısının PANI polimerinkinden farklı olduğunu göstermektedir. Bu durum kopolimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiğine dair ayrı bir delildir.
- NMP çözücüsünde hazırlanan ve HCl asit ile katkılanmış (dope olmuş) PANI polimeri filmlerinin, DMF çözücüsünde hazırlanan ve HCl asit ile katkılanmış (dop olmuş) PANI polimeri filmlerine göre iletkenlikleri daha iyi olduğu görülmüştür.
- NMP çözücüsünde hazırlanan ve HCl asit ile katkılanmış (dope olmuş) PAA/PANI merdiven kopolimerinin DMF içerisinde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimerine göre iletkenliğinin daha iyi olduğu tespit edilmiştir.
- Saf PANI'nin iletkenliğinin PAA/PANI merdiven kopolimer iletkenliğine göre daha iyi olduğu görülmüştür.
- Bu çalışmada, gerek DMF çözücüsünde hazırlanan ve gerekse NMP çözücüsünde hazırlanan ve HCl asit ile katkılanmış (dop olmuş) saf PAA polimeri filmlerin ölçümlerinin sonucunda herhangi bir iletkenlik değeri elde edilememiştir.

- PANI tuz ve baz yapıları, PAA polimerinin tuz ve asit yapıları ve PAA/PANI merdiven kopolimer maddesinin kütle kayıp miktarları ve termal kararlılıkları TGA tekniği ile tayin edilmiştir. TGA sonuçlarına göre, PANI-ES formunun PANI-EB formundan ve yine PAA-Na yapısının da PAA yapısından daha yüksek bir kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. Sentezlenen PAA/PANI merdiven kopolimer maddesinin ise PANI-EB formu ile PAA yapısının arasında bir kararlılığa sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Bu çalışmada DMF ve NMP olmak üzere iki farklı çözücüde çözünerek hazırlanan PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerinin morfolojileri ve yan-kesitleri SEM kullanarak incelenmiştir.
- SEM incelemelerinde; DMF çözücüsünde hazırlanan PAA film yüzeyinin bazı bölgelerinde mikro çatlaklar, kırıklar ve ayrılmalar gözlenmesinden dolayı oldukça zayıf kalitede filmlerin meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca, film yüzeylerinde kristalik bölgeler net bir şekilde görülebilmektedir. NMP çözücüsü ile hazırlanan PAA filmlerin orta kaliteye yakın filmler olduğu görülmüştür. PAA moleküllerinin bir araya toplanarak veya kümeler oluşturarak film yüzeylerinde difekler oluşturdukları gözlenmiştir. Dikkat çeken önemli bir özellik ise filmlerin bazı bölgelerinde PAA polimerinin çok düzenli, iyi sıralanmış ve dağılıma sahip olan kristalik yapıların meydana geldiğini göstermesidir.
- SEM incelemelerinde; DMF ve NMP çözücülerinde hazırlanan PANI polimerinin sağlam, düzgün ve homojen bir film meydana getirdiği, görülmüştür.
- DMF ve NMP çözücülerinde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin sağlam, düzgün ve homojen bir film meydana getirdiği yüzey morfolojileriyle ilgili fotoğraflardan anlaşılmıştır. NMP çözücüsünde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimer, filmlerinin bazı bölgelerinde çok düzenli ve homojen dağılıma sahip olduğu iyi yönlenmiş (oriente olmuş) lif (elyaf) görüntülerinin meydana geldiği görülmüştür. Bu özellik merdiven polimerlerinin tipik özellikleri arasında yer alır. Sonuç olarak kopolimerleşmenin olduğuna dair bir delildir. Ayrıca, PAA/PANI merdiven kopolimeri iyi lif (elyaf) oluşturma kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir.

- SEM incelemelerinde; DMF ve NMP çözücülerinde hazırlanan PAA filmlerin yan-kesitlerinin yoğunluğunun ve homojenitesinin zayıf olduğu, bazı kısımlarında ise difekler ve poroz yapıların olduğu, ancak DMF ve NMP çözücülerinde hazırlanan PANI polimeri filmlerin yan-kesitlerinin yoğun, homojen ve saydam oldukları gözlenmiştir.
- SEM resimlerinde; NMP çözücüsünde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yan-kesitlerinin yoğun, homojen ve saydam oldukları gözlenmiş, fakat DMF çözücüsünde hazırlanan PAA/PANI merdiven kopolimeri filmlerin yan-kesitlerinin yoğunluğunun ve homojenitesinin zayıf olduğu, bazı kısımlarında difekler ve önemli derecede poroz yapıların olduğu gözlenmiştir.
- Ayrıca bu çalışmada, DMF ve NMP çözücülerinde hazırlanmış saf PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri film numunelerinin antimikrobiyal etkinlikleri incelenmiştir.

Gelecek çalışmalarda aşağıdaki sıralanan konuların çalışılması önerilebilir:

- Hazırlanmış olan filmler üzerinde fiziksel ve kimyasal özelliklerini araştırmak maksadıyla mekanik ve optiksel testleri yapılabilir.
- Hazırlanmış PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI kopolimerinin X-ray spektrumları bir difraktometre ile toplanarak kristal yapıları incelenebilir.
- PANI polimeri ve PAA/PANI merdiven kopolimeri UV ışığını güçlü bir şekilde emisyon yapabilmeleri nedeniyle bu yöndeki özellikleri ışık yayan diyot ve güneş pili gibi farklı cihazlarda kullanılabilir.
- Cihaz için hazırlanan filmlerin direnç ve iletkenlik değerleri dört-nokta problu iletkenlik yönteminden yararlanılarak ölçülebilir ve üretilen mikro elektronik cihazların I-V karakteristik ölçümleri yapılarak hazırlanacak cihazın performansı hakkında fikir üretilebilir.
- PAA, PANI polimerleri ve PAA/PANI kopolimer filmlerinin çok iyi antimikrobiyal özelliği dolayısıyla bu yöndeki spesifik araştırmalara açıktır. Canlılığın istenmediği antibakteriyel alet ve eşyaların yapımında kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Baysal, B. (1994). Polimer Kimyası, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Yayınevi, Ankara.
- [2] Saçak, M. (2004). Polimer Kimyası. Gazi Büro Kitabevi, 423-441, Ankara.
- [3] Friend, R., Ranby, B., Salaneck, W.R. ve Lundström, I. (1993). Nobel Symposium in Chemistry: Conjugated Polymers and Related Materials; The Interconnection of Chemical and Electronic Structure. Oxford University Press, s. 285, Oxford.
- [4] Koseoglu-Imer, D.Y., Kose, B., Altinbas, M. ve Koyuncu, I. (2013). The Production of Polysulfone (Ps) Membrane with Silver Nanoparticles (Agnp): Physical Properties, Filtration Performances and Biofouling Resistances of Membranes. *Journal of Membrane Science*, **428** (0) 620-628.
- [5] Aslıhan, A. (2007). Sert Plastik Ambalajlar. SEPA-ASD Ortak Yayını, Ambalaj Sanayicileri Derneği İktisadi İşletmesi, 41-81, İstanbul.
- [6] Jose, L. ve Rajasekhoran, V.N. (1996). Catalyse-like activit y of divinylbenzene (DVB)- cross linked polyakrilamide supported amino metal complexes. *Europen Polymer Journal*, **32** (12), 1431-1435.
- [7] Maurya, M.R., Kumar, A., Manikandan, P. ve Chand, S. (2004). Synthesis ve characterization and catalytic potential of oxovanadium(IV) based coordination polymers having a bridging methylene group. *Applied Catalyses A: General*, **277** (1-2), 45-53.
- [8] Varvara, S., Muresan, L., Popescu, I. C. ve Maurin, G. (2004). Copper electrodeposition from sulfateelectrolytes in the presence of hydroxyehylated 2-buthane-1,4-diol. *Hydrometallurgy*, **75** (1-4), 147-156.
- [9] Aynacı, E. (2009). (Aminometil) polistirene takılı schiff bazı ve o'nun Ni(II) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve β -galaktosidaz enziminin immobilizasyon özelliklerinin incelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enst., Yüksek Lisans Tezi, s 54, Ankara.

- [10] Ekberov, O.H. (1991). Production of polymers with special properties on the basis of copolymers allyl ethers and maleic anhydride polymers; I. Türkiye-Azerbaycan Polimer Sempozyumu. Tebliğ Özetleri, 8-11 Temmuz, s.304, Bakü-Azerbaycan.
- [11] Kibar G., Rzaev, Z. M. O. ve Akovalı G. (1994). Hema-Maleik Anhidrit-Stiren monomer sisteminde serbest radikalik kopolimerleşme tepkimeleri: Kimya 94 X. Ulusal Kimya Kongresi. Uludağ Üniversitesi. s. 634, Bursa.
- [12] Basan, S. (2001). Polimer Kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, s.759, Sivas.
- [13] O'Brien, W.J. (2002). Dental Materials and Their Selection, Chicago: Quintessence Publishing Co. Inc. University of Michigan Ann Arbor, Michigan.
- [14] Powers, J.M. ve Sakaguchi, R.L. (2006). Polymers and Polymerization. In: Craig's Restorative Dental Materials. Mosby Publishers, Bölüm 7, USA.
- [15] Craig, R.G. ve Peyton, F.A. (1975). Restorative dental materials. Bölüm 14, s.48-63, St. Louis: CV Mosby.
- [16] McCabe, J. (1990). Applied Dental Materials, 7th Edition. Blackwell Scientific Publications, London.
- [17] Phillips, R. W. (1991). Science of Dental Materials, 9th Edition. W.B. Saunders Co, S. 177-213, Philadelphia PA, United States.
- [18] Noort, R. V. (2002). Introduction to Dental Materials, 2nd Edition. Mosby Co pp. S 221-227, Edinburgh.
- [19] Ergün, G. (1998). Farklı yöntemlerle polimerize edilen bazı akrilik rezinlerin biyolojik uyumlarının in vitro incelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniv. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [20] Rawls H.R. (2003). Dental Polymers. In: Anusavice KJ, editor. Phillips' Science of Dental Materials. W. B. Saunders Company; St Louis: Elsevier Science Ltd. Bölüm 7, S. 143-169, Missouri.
- [21] Powers, J.M. ve Wataha, J. C. (2008). Polymers in Prosthodontics. In: Dental Materials Properties and Manipulation, 9th Edition. Mosby Publishers, Bölüm 13, S. 29-361, USA.

- [22] Nakamoto, K. (1997). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5 th. Edition. John Wiley and Sons, s. 74-77, New York.
- [23] Deacon, G. ve Philips, R.J. (1980). Relationships between the carbon-oxygenstretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylatecoordination. *Coordination Chemistry Reviews*, **33**, 227-250.
- [24] Macdiarmid A.G. ve Epstein, A.J. (1989). Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88**, 317-32.
- [25] Genies, E.M., Boyle ,A., Lapkoeski, M. ve Tsintavis, C. (1990). Polyaniline-A Historical Survey. *Synthetic Metals*, **36**, 139-82.
- [26] Mohilner, D.M., Adams R.N. ve Argersinger, W.J. (1962). Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. *Journal of. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3618-3622.
- [27] Green, A.G. ve Woodhead, A.Z. (1912). Oxidative polymerization of aniline. *Journal of. Chem. Soc. Trans.*, **101**, 1117.
- [28] Kazarinov, V.E., Andreev, V.N., Spytsin, M.A. ve Shiepakov, A.V. (1990). Role of anions in the electrochemical transformationprocesses of polyaniline. *Electrochimicia Acta*, **35(5)**, 899-904.
- [29] Matveeva, E.S. (1996). Could the acid doping of polyaniline represent the charge transfer interaction. *Synthetic. Metals*, **83**, 89-96.
- [30] Angelopoulos, M., Ermer, S.P., Manohar, S.K., Macdiarmid, A.G. ve Epstein, A.j. (1988). Pseudo-Protonic Acid Doping of Polyaniline. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160**, 223.
- [31] Angelopoulos, M., Ray, A., Macdiarmid, A.G. ve Epstein, A.J. (1987). Polyaniline - Processability from Aqueous-Solutions and Effect of Water-Vapor on Conductivity. *Synthetic Metals*, **21**, 21-30.
- [32] Cromack, K.R., Jozefowdycz, M.E., Gdnder, J.M., Epstedn, A.J., Mccall, R.P., Du, G., Leng, J.M., Kdm K., Li, C., Wang, Z.H., Druy, M.A., Glatkowski, P.J. Scherr E. ve Macddarmdd A.G. (1991). Thermal Process for Orientation of Polyaniline Films. *Macromolecules*, **28**, 4157-4161.

- [33] Pron, A., Genoud, F., Menardo, C. ve Nechtschein, M. (1988). The effect of the oxidant conditions on the chemical polymerization of polyaniline. *Synthetic Metals*, **24**, 193-201.
- [34] Wang, B., Tang, J. ve Wang, F. (1986). The effect of anions of supporting electrolyte on the electrochemical polymerization of aniline and properties of polyaniline. *Synthetic Metals*, **13**, 329-334.
- [35] Kuramoto, N. ve Tomita, A. (1997). Aqueous polyaniline suspensions Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzene-sulfonic acid aniline salt. *Polymer*, **38(12)**, 3055-3058.
- [36] MacDiarmid, A.G., Yang, L.S., Huang, W.S. ve Humphry, B.D. (1987). Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries. *Synthetic Metals*, **18**, 393-398.
- [37] Kutanis, S. (2002). Poli (Etilen Teraftalat) Dokumalar Üzerine Anilinin Kimyasal Polimerizasyonu. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı. 120914, s. 65, Ankara.
- [38] Hyodo, K., Omae, M. ve Kagami, Y. (1991). Effect of the polymer electrolyte on the electrochemical polymerization of aniline. *Electrochimica Acta*, **36**, 8791.
- [39] Gök, A. (2002). Sübstitüe Polianilin/Polifuran İletken Kompozitlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Doktora Tezi, Ankara.
- [40] Sayed, W.M. ve Salem, T.A. (2000). Reparation of polyaniline and studying its electrcal conductivity. *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1658-1665.
- [41] Akhtar, M., Weakliem, H.A., Paiste, R.M. ve Gaughan, K. (1988). Polianiline thin film electrochromic devices, *Synthetic Metals*, **26**, 203-208.
- [42] Cao, Y. Andreatta, A. Heeger, A.J. ve Smith, P. (1989). Influence of chemical polymerization on the properties of polyaniline. *Polymer*, **30**, 2305-2311.
- [43] Osterholm, J.E., Cao, Y., Klavetter, F. ve Smith, P. (1994). Emulsion polymerization of aniline. *Polymer*, **35**, 2902-2906.
- [44] Huang, W.S., Humphray, B.D. ve Mac Diarmic, A.G. (1986). Polyaniline, a novel conducting polymer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **82**, 2385-2400.
- [45] Saçak, M. (1998). Polimer kimyasına giriş. Ankara: A.Ü.F.F. Döner Sermaye işletmesi yayınları, No: 50, s. 150, Ankara.

- [46] Estes, G.M., Cooper, S.L. ve Tobolsky, A.V., *Macromol, J.* (1970). *Macromol Chem. Sci.*, **4(2)**, 313.
- [47] Morton, M., Mc Garth, J.E. ve Juliano, P.C (1969). *J. Polymer Sci. C* (26), 99
- [48] Rawls, H.R. (2003). Dental Polymers. In : Philips' Science of Dental Materials, Ed.: K.J. Anusavice, 11th Edition., St. Louis, Elsevier Science Ltd., Bölüm 7, Missouri.
- [49] Smits, F.M. (1958). The Bell System Technical Journal. Shorthill, 37: 3, s. 711-718, New Jersey.
- [50] Dworzanski, J.P., Tripathi, A., Snyder, A.P., Maswdeh, W.M. ve Wick, C.H. (2005). Novel biomarkers for Gram-type differentiation of bacteria by pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **73**, 29–38.
- [51] Chiang, J.C. ve MacDiarmid, A.G. (1986). Polyaniline-Protonic Acid Doping of the Emeraldine Form to the Metallic Regime. *Synthetic Metals*, **13**, 193-205.
- [52] Huang, W.S., Humphrey, B.D. ve MacDiarmid, A.G. (1986). Polyaniline, a Novel Conducting Polymer-Morphology ve Chemistry of its Oxidation and Reduction in Aqueous-Electrolytes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **82**, 2385-2400.
- [53] Ohsaka, T., Ohnuki, Y., Oyama, N., Katagiri, G. ve Kamisako, K. (1984). IR Absorption Spectroscopic Identification of Electroactive and Electroinactive Polyaniline Films Prepared by the Electrochemical Polymerization of Aniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **161**, 399-405.
- [54] Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A.J. ve Smith, P. (1989). Influence of Chemical Polymerization Conditions on the Properties of Polyaniline. *Polymer*, **30**, 2311.
- [55] Beadle, P.M., Nicolau, Y.F., Banka, E., Rannou, P. ve Djurado, D. (1998). Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures. *Synthetic Metals*, **95**, 29-45.
- [56] Green, A.G. ve Woodhead, A.E. (1910). Aniline-Black and Allied Compounds, Part I. *J. Chem. Soc., Trans.*, **97**, 2388-2403.
- [57] Furukawa Y., Ueda F., Hyodo Y., Harada I., Nakajima T. ve Kawagoe T. (1988). Vibrational-Spectra and Structure of Polyaniline. *Macromolecules*, **21**, 1297-1305.

- [58] Hopkins, A.R., Rasmussen, P.G. ve Basheer, R.A. (1996). Characterization of Solution and Solid State Properties of Undoped and Doped Polyanilines Processed from Hexafluoro-2-propanol. *Macromolecules*, **29**, 7838-7846.
- [59] Gary M. Lampman, Donald L. Pavia, George S. Kriz, James R. Vyvyan (2008). Spectroscopy, 4th Edition. Brooks/Cole, Belmont, CA, USA.
- [60] Quillard, S., Louarn, G., Lefrant, S. ve MacDiarmid, A.G. (1994). Vibrational Analysis of Polyaniline-A Comparative Study of Leucoemeraldine, Emeraldine, and Pernigraniline Bases. *Physical Review B*, **50(17)**, 12496-12508.
- [61] Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, T.C., Khor, S.H. ve Tan, K.L. (1990). Structural studies of poly(para-phenyleneamine) and its oxidation. *Macromolecules*, **23(11)**, 2918–2926.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı ve Soyadı: Orhan KANAT
Uyruğu: T.C.
Doğum yeri ve Tarihi: Nizip, 25.03.1969
Email: orhan.kanat@gmail.com
kanatorhan@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Derece	Mezun olduğu okul	Mezuniyet yılı
Lise	Kütahya Teknik Lisesi Kimya Bölümü	1989
Lisans	Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü	2003
Yüksek Lisans	Gaziantep Üniversitesi Kimya Bölümü	2019

BİLDİRİLER

1. O.Kanat, H.Zengin, G.Zengin, “Preperetionand Characterization of Conductive Polianiline/Polyacrylic Acid (PANI/PAA) Copolymer Materials For Solar Energy Production,” “2nd International Energy and Engineering Conference,” Gaziantep University, Gaziantep, Turkey, 12-13 October 2017, (UEMK 2017) (2017), P100817-4.