

**POLİİNDEN/POLİ(OKSİMETİLEN) İLETKEN KARIŞIMLARININ
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Tenzile Zilhan YURDAGÜL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2007
ANKARA**

Tenzile Zilhan YURDAGÜL tarafından hazırlanan
POLİİNDEN/POLİ(OKSİMETİLEN) İLETKEN KARIŞIMLARININ
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek
Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

DOÇ. DR. BEKİR SARI
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans
tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Üye : Doç. Dr. Bekir SARI

Üye : Doç Dr. Meral ŞAHİN

Tarih : 28.05.2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Tenzile Zilhan YURDAGÜL

**POLİİNDEN/POLİ(OKSİMETİLEN) İLETKEN KARIŞIMLARININ
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Tenzile Zilhan YURDAGÜL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Mayıs 2007

ÖZET

Bu çalışmada, kimyasal polimerleşme yöntemiyle susuz ortamda indenin iletken homopolimeri sentezlendi ve Poliinden/Poli(oksümetilen) (PIn/POM) karışımları hazırlandı. Homopolimer ve karışımların fiziksel, kimyasal, ısısal ve spektral özellikleri incelendi. Deneylerde yükseltgen olarak FeCl_3 kullanıldı ve yükseltgen/monomer oranı 4:1 olarak alındı. PIn ve PIn/POM karışımlarının iletkenlikleri dört nokta tekniği ile ölçüldü. Poliindenin oda sıcaklığında iletkenliği $1,16 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ değerinde bulundu. En yüksek iletkenlik değerine $9,8 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ ile %90 PIn (m/m) içeren karışımın sahip olduğu belirlendi. Karışımlardaki POM miktarı arttıkça iletkenliğin azaldığı gözlemlendi. Gouy terazisi ile yapılan manyetik suseptibilite ölçümlerinden PIn ve PIn/POM karışımlarının iletkenlik mekanizmalarının polaronlar üzerinden yürüdüğü tespit edildi. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ile PIn yapısındaki Fe miktarı (mg/g) tayin edildi. PIn ile PIn/POM karışımlarının yapısal özelliklerini incelemek için Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile spektrumları alındı.

Termal analiz (TGA-DSC) sonuçlarından polimer ve karışımların ısısal özellikleri araştırıldı ve yeterli ısısal kararlılığa sahip oldukları bulundu. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları ile PIn ve POM homopolimerleri ile PIn/POM karışımlarının yüzey yapıları aydınlatıldı.

Bilim Kodu : 201.1.117
Anahtar Kelimeler : Poliinden, poli(oksümetilen), karışım, iletken polimer
Sayfa Adedi : 87
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Bekir SARI

**PREPARATION OF POLYINDENE/ POLY(OXYMETHYLENE)
CONDUCTING BLENDS AND INVESTIGATION
OF THEIR PROPERTIES
(M. Sc. Thesis)**

Tenzile Zilhan YURDAGÜL

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
May 2007**

ABSTRACT

In this study, conducting homopolymer of indene was synthesized by chemical polymerization method in nonaqueous medium and polyindene/poly(oxymethylene) (PIn/POM) blends were prepared. The physical, chemical, thermal and spectral properties of the synthesized homopolymer and their blends were investigated. In the experiments, FeCl₃ was used as oxidizing agent and the ratio of salt/monomer was 4:1. The conductivities of PIn and PIn/POM blends were measured using four-probe technique. The conductivity of PIn was determined with a value of $1,16 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at the room temperature. The highest conductivity was obtained in PIn/POM blend containing 90% (m/m) PIn with a value of $9,8 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$. It was observed that the conductivity decreased with increasing amount of POM in the blends. From Gouy scale magnetic susceptibility measurements, it was revealed that PIn and PIn/POM blends were found to have polaron nature. Amount of Fe (mg/g) in the PIn structure was determined by Inductif Coupled Plasma-Optic Emission Spectrometer (ICP-OES). FTIR spectra were taken to analyze the structural properties of PIn and PIn/POM blends. The thermal properties of PIn and PIn/POM blends were investigated by using thermogravimetric (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses and found that they had

shown adequate thermal stability. Morphological structures of the PIn, POM and blends were clarified by using scanning electron microscopy (SEM).

Science Code	: 201.1.117
Key Words	:Polyindene, poly(oxymethylene), blend, conductive polymer
Page Number	: 87
Adviser	: Assoc. Prof. Dr. Bekir SARI

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, değerli tecrübelerinden ve bilgilerinden faydalandığım Hocam Sayın Doç. Dr. Bekir SARI'ya, ayrıca çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen ve değerli bilgilerinden yararlandığım Hocam Sayın Prof. Dr. H. İbrahim ÜNAL'a, dielektrik ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Şemsettin ALTINDAL'a, DSC ve TGA analizleri sırasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Sayın Çetin ÇAKANYILDIRIM'a, çalışmalarında gerekli analizler için yardımlarından dolayı Kimya Bölümü uzmanlarına ve Kimya Bölümüne teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, benim için her türlü fedakarlıktan kaçınmayan aileme, değerli arkadaşım Nihan YAVAŞ'a ve Kayseri Kriminal Polis Laboratuvarı Kimyasal İnceleme Şube Müdürlüğü'nde görev yapan iş arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Polimerlerin Tarihçesi	2
2.2. İletken Polimerler	3
2.3. Band Teorisi	6
2.3.1. Yalıtkanlar	6
2.3.2. Yarı iletkenler	7
2.3.3. İletkenler	7
2.4. İletken Polimer Hazırlanmasında Doping İşlemi	7
2.5. Atlama (Hopping) Olayı	10
2.6. Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıları	11
2.7. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	13
2.7.1. Kimyasal polimerleşme	13
2.7.2. Elektrokimyasal polimerleşme	14

Sayfa

2.7.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntem birlikte kullanılarak iletken polimer sentezi	15
2.7.4. Polimer-metal kompleksleri (Koordinasyon polimerleri).....	15
2.7.5. Fotokimyasal polimerleşme yöntemi	16
2.7.6. Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi yöntemi	16
2.7.7. Piroliz yöntemi	16
2.7.8. Diğer polimerleşme yöntemleri.....	16
2.8. Poliinden İle Yapılan Çalışmalar	17
2.9. Poli(oksümetilen) (POM) ve Özellikleri.....	19
2.10. İletken Polimerlerin Zincir Yapısına Göre Sınıflandırılması.....	21
2.10.1. Homopolimerler	21
2.10.2. Kopolimerler	21
2.10.3. Kompozit ve blendler	21
2.11. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	22
2.11.1. Şarj olabilen pil yapımında	22
2.11.2. Diyot, transistör ve kapasitör yapımında	24
2.11.3. pH sensörleri yapımında	25
2.11.4. Gaz sensörleri yapımında	26
2.11.5. Biyosensörler yapımında.....	26
2.11.6. Elektrokromik cihaz yapımında	27
2.11.7. Fotoelektrokimyasal hücrelerde	28
2.11.8. İyon seçici elektrot yapımlarında	28
2.11.9. Plastiklerin birleştirilmesinde	29

Sayfa

2.11.10. Korozyon inhibitörü olarak	29
2.11.11. Elektoreolojik çalışmalarda	30
3. MATERYAL VE METOT	31
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler	31
3.1.1. Kimyasal maddeler.....	31
3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler	32
3.2. PIn Homopolimerinin Sentezi.....	36
3.3. Poliinden/Poli(oksimetilen) (PIn/POM) Karışımlarının Hazırlanması.....	37
3.3.1. %16 PIn (m/m) içeren PIn/POM karışımının hazırlanması	37
3.4. Çözünürlük testleri	38
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	
4.1. Poliinden ve PIn/POM Karışımlarının Verim, İletkenlik, Dielektrik Sabiti, Manyetik Suseptibilite ve Yoğunluk Tayini Sonuçları.....	39
4.1.1. Poliinden'in verim, iletkenlik, dielektrik sabiti, manyetik suseptibilite ve yoğunluk tayini sonuçları	39
4.1.2. PIn/POM karışımlarının verim, iletkenlik, dielektrik sabiti, manyetik suseptibilite ve yoğunluk tayini sonuçları.....	41
4.2. PIn'ın Polimerleşme Mekanizması	43
4.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emüsyon Spektrometresi (ICP-OES) Analizi Sonuçları.....	45
4.4. FTIR Analizi Sonuçları	45
4.4.1. Poliinden'in FTIR analizi sonuçları	45
4.4.2. PIn/POM karışımlarının FTIR analiz sonuçları	48
4.5. Isısal Analiz.....	50

Sayfa

4.5.1. Homopolimerlerin ısısal analiz sonuçları.....	50
4.5.2. PIn/POM karışımlarının ısısal analizi	57
4.6. PIn ve POM Homopolimerleri İle PIn/POM Karışımlarının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları.....	72
4.6.1. Homopolimerlerin SEM sonuçları	72
4.6.2. PIn/POM Karışımlarının SEM sonuçları	74
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	78
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	87

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı sentetik polimerlerin kullanılmaya başlandığı tarihler	2
Çizelge 2.2. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri	9
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	31
Çizelge 3.2. PIn/POM karışımları hazırlanırken kullanılan PIn, POM ve çözücü (DMF) miktarları	38
Çizelge 4.1. PIn'ın yüzde verim, iletkenlik, manyetik suseptibilite, yoğunluk ve dielektrik sabiti değerleri.....	39
Çizelge 4.2. PIn/POM karışımlarının verim, iletkenlik, manyetik suseptibilite, yoğunluk ve dielektrik sabiti değerleri	41
Çizelge 4.3. PIn homopolimerinin ICP-OES analizi sonuçları.....	45
Çizelge 4.4. Homopolimerlerin termogravimetrik analiz sonuçları.....	50
Çizelge 4.5. PIn/POM karışımlarının termogravimetrik analiz sonuçları.....	58
Çizelge 4.6. PIn/POM karışımlarının diferansiyel taramalı kalorimetre analiz sonuçları	65

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İletkenlik cetveli	5
Şekil 2.2. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı.....	6
Şekil 2.3. Polimer zincirinde elektronik yükün taşınması.....	10
Şekil 2.4. Polianilin kuru pil hücresinin şematik gösterimi	24
Şekil 2.5. Polimer alan etkili bir transistör.....	25
Şekil 2.6. Polimer esaslı bir süperkapasitörün çalışma prensibi	25
Şekil 2.7. Bir biyosensörün şematik gösterimi.....	27
Şekil 2.8. Polianilinde değişik potansiyellerde görülen renkler.....	27
Şekil 3.1. Four Probe aletinin şematik görünümü.....	35
Şekil 4.1. PIn/POM karışımlarındaki % PIn (m/m) miktarı ile iletkenliğin değişimi.....	42
Şekil 4.2. PIn'ın polimerleşme mekanizması.....	44
Şekil 4.3. a) İndenin FTIR spektrumu b) PIn'ın FTIR spektrumu.....	47
Şekil 4.4. a) PIn'ın FTIR spektrumu b) POM'un FTIR spektrumu c) PIn/POM karışımının FTIR spektrumu	49
Şekil 4.5. PIn'ın TGA eğrisi	52
Şekil 4.6. POM'un TGA eğrisi	53
Şekil 4.7. PIn'ın DSC eğrisi.....	55
Şekil 4.8. POM'un DSC eğrisi.....	56
Şekil 4.9. PIn(%16)/POM karışımının TGA eğrisi.....	59
Şekil 4.10. PIn(%33)/POM karışımının TGA eğrisi.....	60
Şekil 4.11. PIn(%48)/POM karışımının TGA eğrisi.....	61
Şekil 4.12. PIn(%60)/POM karışımının TGA eğrisi.....	62

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. PIn(%80)/POM karışımının TGA eğrisi.....	63
Şekil 4.14. PIn(%92)/POM karışımının TGA eğrisi.....	64
Şekil 4.15. PIn(%16)/POM karışımının DSC eğrisi	66
Şekil 4.16. PIn(%33)/POM karışımının DSC eğrisi	67
Şekil 4.17. PIn(%48)/POM karışımının DSC eğrisi	68
Şekil 4.18. PIn(%60)/POM karışımının DSC eğrisi	69
Şekil 4.19. PIn(%80)/POM karışımının DSC eğrisi	70
Şekil 4.20. PIn(%90)/POM karışımının DSC eğrisi	71

RESİMLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Resim 4.1. PIn'ın SEM fotoğrafı (1500x).....	73
Resim 4.2. POM'un SEM fotoğrafı (1500x).....	73
Resim 4.3. PIn(%16)/POM karışımının SEM fotoğrafı (800x).....	75
Resim 4.4. PIn(%33)/POM karışımının SEM fotoğrafı (1500x).....	75
Resim 4.5. PIn(%48)/POM karışımının SEM fotoğrafı (1500x).....	76
Resim 4.6. PIn(%60)/POM karışımının SEM fotoğrafı (1500x).....	76
Resim 4.7. PIn(%80)/POM karışımının SEM fotoğrafı (1500x).....	77
Resim 4.8. PIn(%92)/POM karışımının SEM fotoğrafı (1500x).....	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
σ	İletkenlik
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
k	Boltzmann sabiti
E_a	Aktifleşme enerjisi
μ_i	Taşıyıcı mobilitesi
n_i	Yük taşıyıcı türlerin sayısı
ϵ_i	Taşıyıcı üzerindeki yük
P_n	Polimer zincirinin bir kısmı
P	Polimer
J	Akım yoğunluğu
E	Elektrik alan
μ_e	Manyetik suseptibilite
T_b	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_{mak}	Maksimum bozunma sıcaklığı
T_s	Bozunmanın sonlandığı sıcaklık
$T_{d(1/2)}$	Yarı ömür sıcaklığı
T_r	Bozunmadan kalan madde miktarı

Kısaltmalar	Açıklama
AC	Alternatif akım
DC	Doğru akım
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
$FeCl_3$	Demir (III) klorür

Kısaltmalar	Açıklama
FTIR	Fourier transform infrared spektrometresi
PAn	Polianilin
PE	Polietilen
PFu	Polifuran
PIIn	Poliinden
POM	Poli(oksümetilen)
PPy	Polipiról
PT	Politiyofen
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ

Polimerler, doğada yaygın olarak bulunan maddelerdir. Günlük yaşantımızda; tekstil, kozmetik, gıdaların saklanması gibi pek çok alanda polimerleri kullanılmaktayız. XX. yüzyılın başında polimerlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi için uygun yöntemlerin keşfedilmesiyle “Polimer Kimyası” bir bilim dalı olarak ortaya çıkmıştır. Ancak, günümüzde gelişen bilim ve teknolojinin yardımıyla bilim adamları, yeni polimerler sentezlemek yerine mevcut polimerlerin zayıf olan mekanik, fiziksel ve ısısal özelliklerini iyileştirmeyi amaçlamışlardır. Bu amaçla çeşitli yöntemlerle konjuge π bağlarına sahip anilin, furan, pirol, tiyofen, inden, indol gibi monomerlerden uygun koşullarda iletken polimerler sentezlenmiş ve halen de sentezlenmektedir. İletken polimerlerin özelliklerini iyileştirmek için, başlıca kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle; kopolimer, kompozit veya blendler hazırlanarak iletken polimerler geliştirilmektedir [1-5].

İletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı, elektronik alet (transistör, kapasitör, sensör) yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, korozyon önleme, biyokimyasal analizler, foto elektrokimyasal hücreler ve elektroeolojik çalışmalardır [6-16].

Bu çalışmada; kimyasal polimerleşme ile PIn homopolimeri ve farklı oranlarda PIn ve poli(oksümetilen) (POM) içeren PIn/POM karışımları hazırlandı. Homopolimer (PIn) ve PIn/POM karışımlarının sentezinde yükseltgen tuz olarak FeCl_3 kullanıldı. İletken polimer PIn ile yalıtkan özellikteki POM’un değişen oranlarda birleştirilmesi ile farklı özellikte karışımlar elde edildi. Karışımların sentezinde, düşük camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip olan POM kullanılarak, PIn’in termal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi; PIn kullanılarak da, POM’un iletkenliğinin iyileştirilmesi amaçlandı. Sentezlenen homopolimer ile karışımlar; iletkenlik, FTIR, TGA, DSC, SEM ve dielektrik ölçümleri yapılarak karakterize edildi ve özellikleri karşılaştırıldı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerlerin Tarihçesi

Plastik sanayinin, 1868’de nitroselülozun ticari olarak üretimi ile birlikte kurulmaya başladığı kabul edilmektedir. Nitroselülozu takiben fenol-formaldehit esaslı polimerlerin ticari üretimleri yaklaşık 40 yıl sonra gerçekleştirilmiştir. Plastik işleme sanayinin ilk hammaddeleri olan bu polimerik maddeler, 19. yüzyılın ikinci yarısında yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. 20. yüzyılın başlarında ise E. Fisher; protein, selüloz gibi polimerik maddeler üzerinde yaptığı çalışmalarla ”uzun zincirli büyük moleküller”, “moleküler yapı” gibi kavramları ileri sürmüştür [17].

Bazı sentetik polimerlerin ticari olarak kullanılmaya başlandığı tarihler ve üretici firmalar aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı sentetik polimerlerin kullanılmaya başlandığı tarihler

Yıl	Kod	Polimer	Üretici Firma
1927	PVC	Poli(vinil klorür)	B. F. Goodrich
1930	PS	Polistiren	I. G. Farben/Dow
1936	PMMA	Poli(metil metakrilat)	Rohm-Haas
1939	LDPE	Düşük yoğ. polietilen	ICI
1946	PTFE	Poli(tetrafloretilen)	Du Pont
1948	ABS	Akrilonitril-Bütadien-Stiren	R.-Haas/I. G. Farben
1954	HDPE	Yüksek yoğ. polietilen	Hoechst
1954	PET	Poli(etilen tereftalat)	ICI
1957	PP	Polipropilen	Phillips Petrol
1958	PC	Polikarbonat	GEC/Bayer

Bu gelişmelerin sonucunda, 1925–1950 yılları arasında, farklı ve uygun özellikte pek çok polimerik madde üretimi ve sentezi gerçekleştirilerek ticari ürünlere dönüştürülmüştür.

Herman Staudinger'in 1924'de "Makromolekül Hipotezini" ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır ve sonraki yıllarda birçok polimer üretimine ışık tutmuştur. 1927'de selüloz asetat ve poli(vinil klorür), 1928'de poli(metil metakrilat), 1929'da formaldehit reçineleri üretilmiştir. 1930'da ilk defa üretilen polistiren ve sonraki yıllarda özellikle ikinci dünya savaşında önem kazanan stiren-bütadien kopolimeri (SBR sentetik kauçuğu) polimer teknolojisinde önemli ürünler olmuşturlardır. 1938'de teflon ticari adıyla poli(tetra floretilen), 1941'de İngiltere'de polietilen, aynı yılda J.R. Whinfielde ve T.J. Dickinson tarafından PET, 1942'de doymamış polietilen üretimleri gerçekleştirilmiştir. 1965'den sonra daha kompleks kimyasal yapısı, yüksek mekaniksel dayanımı ve çok yüksek erime sıcaklığı (300°C) olan malzemeler sentezlenerek tüketime sunulmuştur. Bu tür malzemelere örnek olarak poli(fenil sülfid), poliimitler, poliesterler verilebilir.

Son yıllarda çalışmalar iletken polimerlerin işlenebilirlik, kararlılık veya mekanik özellikleri gibi fiziksel özelliklerinin gelişimi üzerinde yoğunlaşmaktadır. İletken polimerlerin kompozit ve karışımları hazırlanarak daha işlenebilir polimerler elde edilmektedir. Bu gelişmeler iletken polimerleri teknolojik uygulamalarda kullanımları için daha elverişli hale getirmektedir.

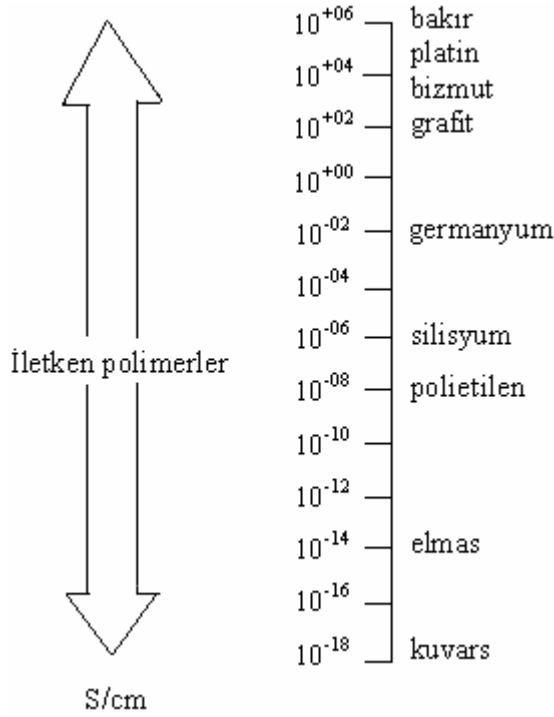
2.2. İletken Polimerler

Bir elektrik alanı etkisi altında bir sistemin elektrik yüklerinin geçişini sağlama özelliğine "elektiriksel iletkenlik" denir. Uygun elektron alıcılar veya elektron vericilerle yük transferinin sağlandığı konjuge sistemler veya kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektiriksel iletkenliği sağlayabilen polimerler "iletken polimer" olarak tanımlanmaktadır. İletken polimerler keşfedilmeden önce polimerlerin yalıtkan olduğu düşünölmekteydi. Bunun sebebi, polimer zincirindeki atomların kovalent bağlarla bağlı olmasıdır. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalar sonucu anlaşılmıştır.

H. Shirakawa, 1974 te, Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş rengine poliasetilen filmler hazırlamışlardır. 1977 yılında H. Shirakawa, A.J. Hegeer ve A.G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/cm düzeyine çıktığını gözlemişlerdir. Bunun sonucunda “İletken Polimer” terimi ortaya atılmıştır. Bu değer, gümüş bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır [18].

Elektron içeren en yüksek enerji bandına değerlik (valans) bandı ve bunun üstündeki boş enerji bandına ise iletkenlik bandı denir. Yalıtkanlarda bu iki band geniş bir yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılmış durumdadır. Yarı iletkenlerde ise bu yasak bölge dar olup bir ışık ve ısı kaynağından alınan 1 eV gibi bir enerji ile elektronlar bu yasak bölgeden geçebilir ve iletkenlik gösterebilirler. Metallerde ise bu iki bandın üst üste gelip elektronların kolayca hareket etmesiyle iletkenlik sağlanmış olur.

İletken polimerlerin metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir. Fotoiletken polimerlerde iletkenlik fotokimyasal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Normal hallerinde yalıtkan olan bazı polimerlerin yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlanır. Bu şekilde metallerle karşılaştırılabilecek düzeyde iletken polimerler elde edilir [19]. Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-7}$ Scm⁻¹ ile $1,0 \times 10^2$ Scm⁻¹ aralığında değişir [20]. Şekil 2.1’de iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. İletkenlik Cetveli [21]

Yarı iletkenler ve konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, değiştirilebilen bir elektrik alanında, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir [20].

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (2.1)$$

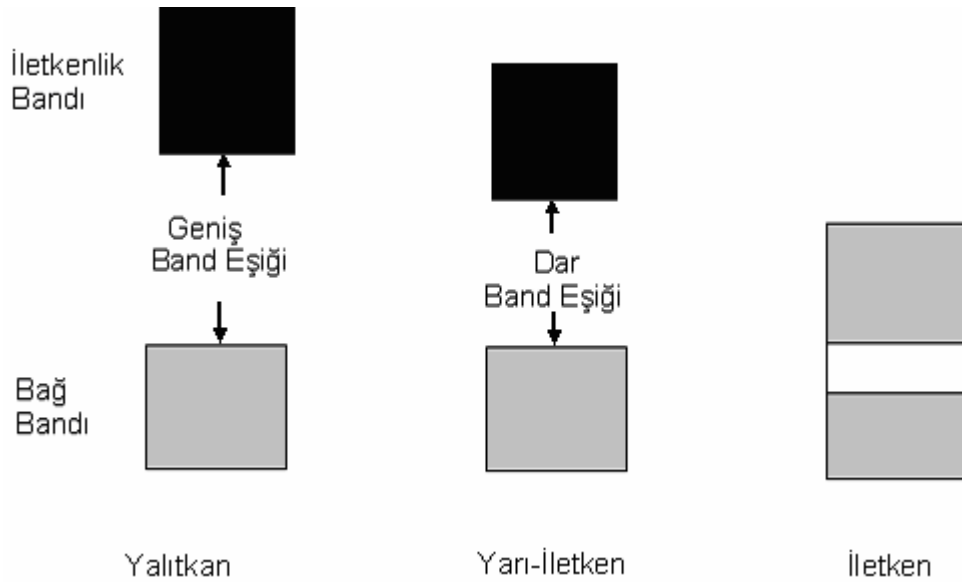
Bu eşitlikte, σ : İletkenlik ($S \text{ cm}^{-1}$), σ_0 : Sabit, E_a : Aktifleşme enerjisidir ve bu enerjideki değişiklikler polimerlerde sıcaklıkla camı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir. k : Boltzmann sabiti, T : Mutlak sıcaklıktır. Elektriksel iletkenlik (σ), aynı zamanda yük taşıyıcı türlerin sayısı (n_i), her bir taşıyıcının üzerindeki yük (ϵ_i) ve taşıyıcının mobilitesi (μ_i) ile de doğru orantılıdır. Bu ifade de;

$$\sigma = \sum \mu_i n_i \epsilon_i \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir.

2.3. Band Teorisi

İletkenler, yarı iletkenler, yalıtkanlar ve polimerlerde iletkenlik mekanizması, “Band Teorisi” ile açıklanmaktadır. Band teorisine göre; atom veya moleküller katı halde bir araya geldiklerinde, değerlik elektronunun bulunduğu dış orbitaller bağ yapan ve bağ yapmayan orbitaller olarak ayrılırlar. Bu orbitallerde birbiri ile karışarak sık istiflenmiş iki seri enerji seviyesi oluştururlar. Bunlar sırayla, “değerlik bandı” ve “iletkenlik bandı” olarak adlandırılırlar. Değerlik bandı; mevcut elektronlarla kısmen doldurulmuş veya iki band kısmen örtüşmüş ise bunlara dışarıdan bir potansiyel uygulandığında, elektronların bir kısmı boş seviyeye doğru hareket ederek katı boyunca daha serbestçe hareketlerini gerçekleştirerek akım üreteceklerdir. İletkenlik bandı ve değerlik bandı arasındaki band aralığı ve bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjinin büyüklüğü ile maddeler yalıtkan, yarı iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılırlar.



Şekil 2.2. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı

2.3.1. Yalıtkanlar

Bağ bandı enerji düzeyleri elektronlarca tamamen dolu olduğundan elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest

elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler. Band eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniş olan bu tür maddelere “yalıtkanlar” adı verilir.

2.3.2. Yarı iletkenler

Yarı iletken polimerlerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek iletkenliği sağlarlar. Bu tür maddelere ise “yarı iletkenler” denir ve band eşik enerjisi yalıtkanlardan daha küçüktür.

2.3.3. İletkenler

Metallerin bağ bandı kısmen dolu iletkenlik bandı ise boştur. Elektron hareketi için engel oluşturan bir band eşiği söz konusu değildir. Elektron iletimi kısmen dolu değerlik ya da iletkenlik bandı üzerinde veya band eşiği geçişiyle kolayca sağlanabilir.

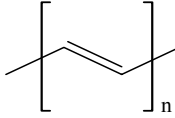
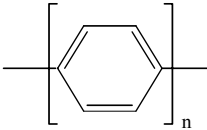
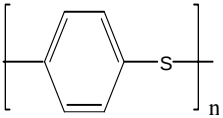
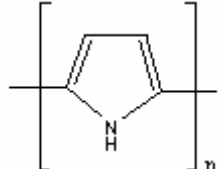
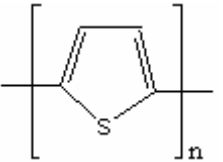
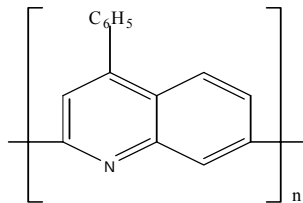
2.4. İletken Polimer Hazırlanmasında Doping (Katkılama) İşlemi

Polimerlerin elektronik yapısı, ya yalıtkan ya da yarı iletken özellik gösterir. Her iki iletkenlik de oldukça düşüktür. İletken polimer hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltmek gerekmektedir. Çizelge 2.2’de çeşitli kimyasal maddelerle doping edilmiş bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir. Doping yoluyla iletkenliğin sağlanması şu şekilde açıklanabilir: Polimerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya bir yükseltgen reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif yüklü hale gelir ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına elektron verilebilir.

Bu işlemler sırasıyla yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-tipi doping, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-tipi doping olarak isimlendirilir. Polimerik bir maddeye verici (donör) veya alıcı (akseptör) bir maddenin ilave edilmesi de doping yapmanın başka bir tanımıdır. Bu reaksiyon sonuçta bir redoks reaksiyonudur. Doping işlemi sırasında doping moleküllerinin hiçbirisi polimer atomları ile yer değiştirmez. Doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerinde yardımcı olurlar. Bir polimeri iletken hale dönüştürmek için polimerin kütlege %10-%50'si aralığında dopant ilave etmek gerekir. Dopant miktarı daha da artırılırsa, yüksek iyonik kuvvetler oluşmakta ve iletken polimerin işlenebilme güçlükleri ortaya çıkmaktadır [21].

Sonuç olarak polimerlerde doping sonucu değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanır. Polimerin iskelet yapısına doping yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda küçük ama önemli bir değişme sağlar. Bu değişme ile uç yük boşlukları (odacıkları)'ndan birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli (polaron) iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak söylenir.

Çizelge 2.2. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri [19].

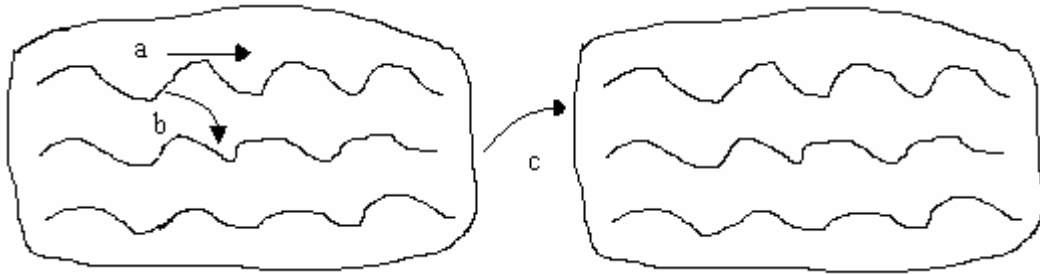
Polimer	Yapısı	Doping Yöntemi	İletkenliği ($S\ cm^{-1}$)
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF_5 , I_2 , Li, K)	$500-1,5 \times 10^5$
Poli (p-fenilen)		Kimyasal (AsF_5 , Li, K)	500
Poli (p-fenilen sülfür)		Kimyasal (AsF_5)	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100
Poli(fenil-kinolin)		Elektrokimyasal Kimyasal (Sodyum naftalür)	50

Her doping yapılan molekülde doping yapan iyon başına 15 karbon atomu olduğu zaman yük odacıkları birbirine bağlanarak değerlik ve iletkenlik seviyeleri arasında yeni bir enerji tabakası oluşur. Böylece elektronların serbestçe hareketleri mümkün olur ve bunun sonucunda da iletkenlik sağlanmış olur. Bu durum yarı iletkenlerdeki doping yapan ve doping olan arasındaki ilişkiden farklıdır. Yarı iletkenlerde doping

olanın örneğin, silisyumun atomları ile elektronları, elektron sayısı silisyuma göre az veya çok olan atomlarla yer değiştirir. Halbuki polimerlerde böyle bir atom değişimi söz konusu değildir. Bu atomlar sadece bir aracı rolü oynayarak, polimerlerde enerji seviyelerinde elektron alış verişi işlemine iştirak ederler. Doping olanın miktarı fazla olduğu zaman yük odacıklarının birbirine girmesinden dolayı yük kararsızlığı olur ve bu durum daha çok karbon atomlarının örtülmesine sebep olur. Polimer filminde sadece belirli boyda tek bir zincir olmadığı için iletkenliğin sağlanması güçleşir. Çünkü elektronların bir zincirden diğer bir zincire atlaması zorlaşır [22].

2.5. Atlama (Hopping) Olayı

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Bu olaya atlama (hopping) denilmektedir [21].



Şekil 2.3. Polimer zincirinde elektronik yükün taşınması a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması [21]

Şekil 2.3’de de görüldüğü gibi polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır: Bir kristal yapıda zincir üzerinde, bir kristal yapıda zincirden zincire ve amorf bir bölgede zincirden zincire.

Yapılan bir çalışmada tanecikli yapıdaki düzensiz polimer sistemlerinin hopping iletkenliğinin elektrik yüklü taneciklerin yüksüz taneciklere boşluk açması suretiyle

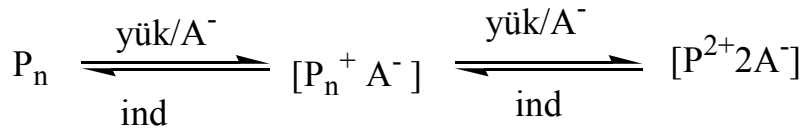
bir tanecikten diğerine geçiş yapmaları sonucu oluştuğu ve sıcaklıkla değiştiği belirlenmiştir [23]. Diğer bir çalışmada ise HCl ile dopinglenmiş emeraldin tuz yapısına sahip bir polianilin iletken polimerinin iletkenlik özellikleri araştırılmıştır. Polimerik yapıda zincirler boyunca ve zincirler arasında elektrik yükünü taşıyan metalik özellik gösteren bölgelerin bulunduğu ve bu bölgelerin amorf bölgelerle çevrili olduğu tespit edilmiş ve iletkenliğin artırılması için zincirler arası etkileşimin de artırılması gerektiği öngörülmüştür [24].

Buradan yola çıkarak ve konjuge sistemlerden biraz taviz verilerek yukarıda bahsedilen hopping olgusunun artırılmasına çalışılmaktadır. Bu ise, son yıllarda aşı ve karışım türü polimerlerin ele alınmasına yol açmıştır.

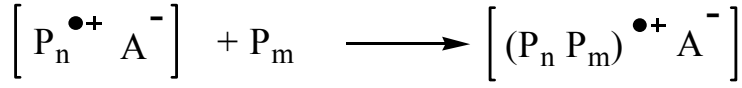
2.6. Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıları

Polimerlerin iletkenlikleri yükseltgen/indirgen sübstitüentlerle veya elektron alıcı/verici radikallerle doping yapılarak birkaç kat arttırılabilir [25]. Bir polimerin doping edilmesi, polimerin kimyasal yöntemle uygun bir reaktif kullanılarak tuzunun hazırlanması ile veya elektrokimyasal yöntemle potansiyel uygulayarak katyon ve anyonlarını oluşturma yoluyla olur.

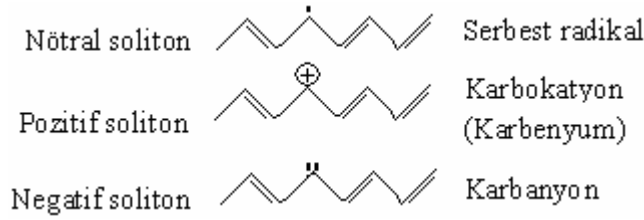
Yükseltgenme reaksiyonu genellikle şu şekilde gösterilebilir [21]:



Burada P_n , polimer zincirinin bir kısmını gösterir. İlk basamak polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu gösterir. İkinci basamak ise, ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon veya dianyonun oluştuğu bipolaron oluşumdur. Ayrıca ilk redoks reaksiyonundan sonra polimerin yüklü ve nötral kısımları arasında bir transfer kompleksleri oluşabilir. (P_m polimeri gösterir.)



Soliton, polaron ve bipolaron yapılarını kısaca şöylece özetleyebiliriz. İletkenliğin doping yapmak suretiyle artırıldığını daha önceden söylemiştik. Amonyak gazına maruz bırakılan polimerik bir filmin iletkenliği yaklaşık $1,0 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ artırmıştır. AsF_5 , Br_2 , I_2 ya da HClO_4 gibi p-doping maddelerini kontrollü ilave etmek suretiyle yapıdan bir elektron koparılır ve pozitif bir soliton veya nötral bir soliton oluşturulur.



Benzer bir şekilde negatif bir soliton da, polimeri verici bir molekül ile veya n-doping maddesi ile muamele ederek orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilave edilmesi ile oluşur. Oluşan soliton yapıları içinde, farklı monomer birimleri üzerindeki yük dağılımı karbenyum (karbokasyon) kararlı kılar. Yüksek doping oranlarında soliton bölgeleri üst üste binme ve yeni orta enerji bandları oluşturma eğilimindedir. Bu yeni enerji bandları ile birleşerek yük odacıkları oluştururlar ve oldukça fazla bir elektron akışına izin verirler.

Band modeline göre iletkenlik, bir yük taşıyıcının çok sayıda yük odacığı boyunca yol alması ve herhangi bir yük odacığı üzerinde kalma süresinin az olması ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte bir yük taşıyıcı engellenebilir ve yeni bir denge durumu oluşturmak ve polarize olmak için belirli bir noktaya doğru ilerleyebilir. Bu deforme olmuş yapı ile yük taşıyıcıya polaron veya radikal katyon denilir. Solitonların aksine polaronlar ilk enerji engeli yenilmedikçe hareket edemezler. Bu sebeple atlama (hopping) hareketi yapabilirler. Bu nedenle izole edilmiş bir yük taşıyıcı bir polaron oluşturur. Bu yüklerin bir çiftine bipolaron denilir. Bipolaronlar iki radikalın birleşerek yeni bir π bağı oluşturmaları ile meydana gelirler. Polaronlara

göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır. Poli(p-fenilen) ile diğer konjuge iletken polimerlerin çoğunda iletkenlik, polaron ve bipolaronların sayesinde oluşur [21].

2.7. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler aşağıdaki yöntemlerle sentezlenebilirler:

1. Kimyasal polimerleşme yöntemi
2. Elektrokimyasal polimerleşme yöntemi
3. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme yöntemi
4. Polimer-metal kompleksleri (Koordinasyon polimerleri)
5. Fotokimyasal polimerleşme yöntemi
6. Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi yöntemi
7. Piroliz yöntemi
8. Diğer polimerleşme yöntemleri

2.7.1. Kimyasal polimerleşme

Bu yöntemde monomer uygun bir çözücünde çözülüp, bir yükseltgen, indirgen madde veya katalizör kullanılarak polimerleştirilir. Yükseltgen veya indirgen madde olarak genellikle bir asit, baz veya tuz kullanılır. Bu yöntemin avantajı; istenilen miktarda ve ucuz bir maliyetle ürün elde edilebilmek iken dezavantajları ise yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesidir. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken hususlar; polimerleşme esnasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesi, uygun doping maddesi veya katalizör kullanılmasıdır.

Bu yöntemle yapılan bir çalışmada 2,2'-bitiyofen monomeri, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, FeCl_3 , sulu FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ dopantları kullanılarak uygun çözücü ortamında politiyofen polimeri sentezlenmiş ve iletkenliğinin $4,5 \text{ Scm}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir [26]. Bir

başka çalışmada ise, çözücü olarak metanol, doping maddesi olarak 2,5 M FeCl₃ kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle polimeri hazırlanmış ve iletkenliğin 190 S cm⁻¹'e ulaştığı belirlenmiştir [27].

2.7.2. Elektrokimyasal polimerleşme

Elektropolimerleşme yönteminde; monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan anyon, katyon veya radikal oluşumuna göre anyonik, katyonik veya radikalik bir polimerleşme sağlanmış olur.

Polimerleşme çözeltide olabileceği gibi elektrot üzerinde de olabilir. Elektrot üzerinde polimerleşme olduğunda elde edilen polimer iletken değilse polimerleşme devam etmez ama iletken ise polimerleşme devam eder. Polimerleşme hücresi genellikle, çalışma, karşı ve referans elektrottan oluşan bir sistemdir. Önce hücre içine konulan monomer çözeltisinin uygun bir voltamogramı alınmakta, daha sonra sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilmektedir.

Elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmenin diğer yöntemlerden üstün yanları vardır. Bunları şöylece sıralayabiliriz: Elektrokimyasal yöntemle tek basamakta polimer elde edilebildiği gibi yüzeyde toplanan polimer destek materyaline ihtiyaç olmaksızın film halinde yüzeyden alınabilmektedir. Ayrıca farklı elektrolitlerde hazırlanan filmler farklı özelliklere sahip olmaktadır. Örneğin farklı karşı iyon içeren polipirol polimerinin iletkenliklerinin büyüklükçe 5 kat fark ettiği yapılan deneylerde bulunmuştur [28]. Elektrokimyasal polimerleşmede sabit potansiyel ve akım uygulaması, polimerleşmenin başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilmesi mümkündür. Bu nedenle kimyasal yöntemle göre daha saf ürünler elde etmek mümkündür [29].

Elektrokimyasal polimerleşmede karşı ve çalışma elektrotu olarak; karbon, altın ve platin elektrotlar, referans elektrot olarak; sulu ortamda çalışılıyorsa doymuş kalomel elektrot, susuz ortamda çalışılıyorsa Ag/AgCl elektrot kullanılmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşme için genellikle aprotik ve polimere uygun çözücüler

kullanılır. Bunun yanında iletkenliği artırmak için destek elektrolit ilave edilir ve polimerleşme bu ortamda sağlanır. Örneğin; asetonitril çözücüsüne uygun tuzlar tetraetilamonyum tetrafloroborat ($\text{Et}_4\text{NF}_4\text{B}$), tetrabutilamonyum tetrafloroborat ($\text{Bt}_4\text{NF}_4\text{B}$), sodyum tetrafloroborat (NaBF_4), sodyum perklorat (NaClO_4), lityum perklorat (LiClO_4), tetrabütil iyodür (Bt_4I)’dür. Yapılan bir çalışmada; tiyofen asetonitrilde AgClO_4 tuzu kullanılarak elektropolimerleştirilmiş ve iletkenliği $0,6 \text{ Scm}^{-1}$ olarak bulunmuştur [30].

2.7.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntem birlikte kullanılarak iletken polimer sentezi

Bu yöntemde önce kimyasal olarak iki veya daha fazla monomerden oligomerler hazırlanmakta, daha sonra elektrokimyasal yöntemle kopolimer sentezlenerek yapı analizleri yapılmaktadır. Örneğin yapılan bir çalışmada önce kimyasal bir yöntem ile furan ve tiyofen halkaları içeren monomer sentezlenip sonra elektrokimyasal polimerleşme uygulanarak ard arda kopolimer elde edilmiştir. Tiyofen 2,07 V’da, furan ise 1,76 V’da polimerleştiği halde tiyofen ve furan halkası içeren birim 1,60 V’da polimerleştirilmiştir [31].

2.7.4. Polimer-metal kompleksleri (Koordinasyon polimerleri)

Metal içeren polimer sentezleri ile ilgili ilk çalışma; 1950’lerde radikalik olarak polimerleştirilen vinilferrosen’in sentezidir [32]. Koordinasyon polimerlerinde merkezdeki metal iyonları polimerik ligandlarla çevrilmiştir. Polimer-metal kompleksleri düşük molekül kütleli metal komplekslerinden farklı katalitik aktiflik ve değişik özellik gösterirler. Polimer-metal kompleksleri elektronik malzemelerde polielektrolit olarak, yanmaz malzemelerde, katyon değişim reçinelerinde, yapay diş yapımında, organik sentezlerde, su kirliliğinin kontrolünde kullanılır.

2.7.5. Fotokimyasal polimerleşme yöntemi

Fotokimyasal polimerleşme, güneş ışığı varlığında veya UV lambası gibi ortamlarda gerçekleşmektedir. Bu yöntemde polimerleşme fotobaşlatıcılarla başlatılır. Örneğin pirolün fotokimyasal polimerleşmesi için rutenyum (II) kompleksleri fotobaşlatıcı olarak kullanılmaktadır. Fotoışınlama ile rutenyum (II), rutenyum (III)'e yükseltgenmekte ve polimerleşme bir elektron transferi ile başlamaktadır. Benzotiyofenin fotokimyasal polimerleşmesi CCl_4 ve tetrabütilamonyum bromür kullanılarak asetonitrilde yapılmıştır.

2.7.6. Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi yöntemi

Bu polimerleşme işlemi, monomerdeki tüm çift bağların polimerde kalma özelliği ile diğer polimerleşme yöntemlerinden farklıdır. Kullanılan katalizörler Ziegler-Natta polimerleşmesinde kullanılanlara benzer hatta aynı olabilir yani geçiş metali organometalik olarak alkillenmiş bileşiklerdir.

2.7.7. Piroliz yöntemi

Uzun aromatik yapılar oluşturmak için heteropolimerin ısıtılarak heteroatomun uzaklaştırılmasıyla iletken polimerin sentezlenme işlemidir. Polimer hidroliz ürünü, piroliz şartlarını içeren kararlı polimerin doğasına ve şekline bağlı olarak bir film veya toz halinde olabilir.

2.7.8. Diğer polimerleşme yöntemleri

İletken polimer sentezlemek için değişik yöntemler de kullanılmaktadır. Bunlardan birisi de gaz fazı yöntemi olup, genellikle monomer, yalıtkan bir polimer matriksi ve bir yükseltgen madde karışımına belli bir sıcaklıkta maruz bırakılarak buhar fazında polimerleştirilip çöktürülmekte ve bu şekilde iletken polimer veya kompozitler hazırlanmaktadır [33].

Plazma polimerleşmesi oldukça ince düzgün tabakaların (50-100 Å) hazırlanması için kullanılan bir tekniktir. Oda sıcaklığında, yüksek manyetik alanda ve istenilen kalınlıkta saf polimer sentezi için kullanılıp, düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için soğuk plazma polimerleşmesi de denilir. Yapılan bir çalışmada plazma polimerleşmesi tekniği ile tiyofenin cam, alüminyum ve NaCl kristalleri gibi çeşitli yüzeylerde filmleri hazırlanmıştır [34].

Başka bir yöntem, iki fazlı bir sistemin ara yüzeyinde iletken polimer sentezlenmesidir. Bu yöntemde; bir tuzun sulu çözeltisi ve bir asit çözeltisinin karışımından oluşan polar bir faz ile monomer ve benzen, toluen gibi çözücülerin karıştırılmasıyla oluşan apolar bir faz arasındaki ara yüzeyde iletken polimer sentezlenmektedir [35].

Emülsiyon polimerleşmesi yöntemi ile iletken polimer sentezlenebilir [36]. Bu yöntemde monomer apolar veya zayıf bir polar çözücü ile asidik bir tuz, emülsiyon oluşturan dodesilbensensülfonik asit (DBSA) gibi bir yüzey aktif bir madde ile eş zamanlı karıştırılmakta, belirli sıcaklık ve süre sonunda viskoz bir emülsiyon oluşmaktadır. Bu emülsiyon da çöktürülerek saflaştırılmakta ve iletken polimer elde edilmektedir.

2.8. Poliinden ile Yapılan Çalışmalar

İnden petrokimyasal endüstrinin bir yan ürünüdür; kömürün kuru distilasyonu ile elde edilir ve çok değerli özelliklerdeki polimerik maddelerin hazırlanması için ucuz bir hammadde kaynağıdır [37, 38]. Poliindenin halkalı yapısından dolayı fenil halkaları ana zincir boyunca yatay olarak dizilmiştir; bu nedenle poliindenin tekrarlanan birimi yaklaşık olarak bir düzlemsel yapı oluşturur. Bu eşsiz yapı poliindene yüksek bir camsı-geçiş sıcaklığı sağlar. Bu nedenle poliinden çok uzun zamandır iyi bilinen bir madde olmakla beraber son yıllarda daha fazla ilgi odağı olmuştur [39].

İlk kez Kramer ve Spilker'in yaptığı bir çalışma ile indenin polimerleşebilir bir olefin olduğu gösterilmiştir. Daha önceki çalışmalarda sadece düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edilmesine rağmen polimerleşme sülfirik asit, ısı, antimon pentaklorür, gibi çeşitli katalizörlerin kullanımıyla daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler sentezlenmiştir.

Başka bir çalışmada ise SbCl_6 başlatıcı kullanılarak 15 inden molekülü içeren ürün sentezlenirken, SnCl_4 kullanımıyla da yirmi inden molekülü içeren çeşitli düşük mol kütleli birimler elde edilmiştir. Bu çalışmaların hiçbirinde indenin polimerleşme mekanizması aydınlatılamamıştır. İnden ve inden türlerinin katyonik polimerleşmesi daha sonraki yıllarda tartışılmış, ve karmaşık çalışmalara da rastlanmıştır [40, 41].

Metilen diklorürde indenin katyonik polimerleşmesi tropilyum heksakloroantimon ve ksantilyum perklorat başlatıcıları ile 10^{-2} M derişimli çözeltide gerçekleştirilmiştir. Tropilyum heksakloroantimon başlatıcısı kullanıldığında polimerleşme reaksiyonu daha hızlı olmuştur. Mol kütlesi yaklaşık 10 000 olarak bulunmuştur [41].

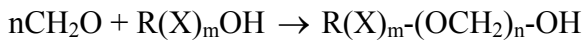
İnden daha sonraki yıllarda çeşitli başlatıcıların kullanımıyla kimyasal yöntemle polimerleştirilmiştir [42, 43]. 1970'li yıllarda vinil, halkalı ve diğer monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleşmesi hakkında çalışmalar yayınlanmaya başlanmıştır. Bununla birlikte indenin elektrokimyasal polimerleşmesi Kikuchi adlı bilim adamı dışında çalışılmamıştır. Yapılan çalışmalarda, LiClO_4 , asetonitril, asetikanhidrit çözelti ortamında polimerleşmeyi sağlamıştır. %20 gibi düşük bir verimle ürün elde etmiştir. Yüksek yüzdeli ürünler elde etmek için, indenin elektrokimyasal polimerleştirilmesinde farklı destek elektrolit ve çözücüler kullanılmıştır [44, 45].

Bu amaç doğrultusunda poliindenin polipirol ile iki farklı metotla elektrokimyasal yöntemle iletken kompozitleri sentezlenmiştir [46, 47]. Birinci metotta inden Ag/Ag^+ elektrotu karşı 2,0 V asetonitril ortamında polimerleştirilmiştir. Daha sonra poliinden kaplı elektrot Ag/Ag^+ elektrotu karşı 1,0 V'da polipirol kaplanmıştır. İkinci metotta ise birinci metodun tersine polipirol kaplı elektrot üzerine yine aynı ortamda inden

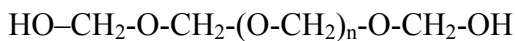
polimerleştirilmiştir. Elektrot yüzeyinden kolayca soyulabilen elektrot ve çözelti kısmının aynı iletkenliğe sahip olduğu siyah filmler elde edilmiştir. Farklı derişimlerde tuzun (TBATFB), uygulanması sonucunda 1-0,01 Scm⁻¹ arasında değişen iletken filmler hazırlanmıştır.

2.9. Poli(oksümetilen) (POM) ve Özellikleri

Tekrarlayan oksümetilen gruplarına sahip poli(oksümetilen) (POM); poliasetal reçinesi olarak adlandırılmakta ve metalik yapılara katılmak için kullanılan, mekanik ve ısısal özellikleri iyi olan bir mühendislik plastiğidir. POM'un camsı geçiş sıcaklığı (T_g) -13 °C iken, kristal erime sıcaklığı (T_m) 175 °C'dır. Çeşitli yöntemler ile poliasetal reçinesi elde etmek mümkündür. Bunlardan ilki; formaldehitin polimerleşmesi ile elde edilirken, ikincisi; trioksan ve etilenoksitin kopolimerleşmesi ile elde edilen asetal kopolimeridir. Üçüncü bir yöntem ise; uygun zincir transferini sağlayabilecek bir yapının bulunduğu formaldehitin polimerleştirilmesidir. Zincir transferini sağlayacak yapı olarak aktif hidrojenli fonksiyonel bir polimer kullanılmıştır:



Elde edilen asetal kopolimeri, ısısal olarak kararlı R(X)_m ve kararsız olan –OH grupları ile sonlanmıştır. –OH grubunun asetik anhidrit ile asetillenmesiyle her iki ucu da kararlı hale getirilebilir. Bu bakış açısından yararlanılarak yapılan bir çalışmada stearil (C₈H₇₇) gibi uzun zincirli bir alkil grubu ile sonlanan POM, trioksanın polimerleşmesi ile elde edilerek çeşitli özellikleri incelenmiştir. Polar POM ile apolar polietilen (PE) bloklarından oluşan blok kopolimerler hazırlanarak termal özellikleri incelenmiştir. 95 °C'de stearil grubunun kristallenme sıcaklığı gözlenirken, POM 170-174 °C'de bozunmuştur [48]. Genel olarak POM'un açık zincir yapısı aşağıdaki gibidir:



POM'un ısısal özelliklerinin incelendiği bir başka çalışmada ise, üç aşamada gerçekleşen bozunma reaksiyonlarında öncelikle yapıdan formaldehit yapılarının ayrıldığı, daha sonra ise formaldehit, asetaldehit, etilen oksit, propan, etan ve karbon dioksit gibi küçük mol kütleli birimlerin ayrıldığı tespit edilmiştir. Formaldehit gruplarının polimerin kristallliğini etkilediği ve ısısal analiz sonunda polimerin yaklaşık %90'ının bozunduğu belirlenmiştir [49].

POM yapısına bazı modifiye ediciler katılarak mekanik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Zn atomları (Surlyn) ve vinil asetat (Elvax) ile iyonlaştırılan merlerin iki etilen kopolimeri modifiye edici olarak kullanılmıştır. %70 oranında lifimsi kristal yapıya sahip POM'un yapısına modifiye ediciler katıldığında polimerin homojenliğinin azaldığı ve bunun sebebinin de modifiye edicilerin esas polimere zayıf adezyon kuvvetiyle bağlandığı tespit edilmiştir. Mekanik özellikleri incelendiğinde ise modifiye edicilerin polimerin elastik modülünü pek fazla değiştirmedeği belirlenmiş ve dolayısıyla POM'un kullanıldığı alanlarda kullanılabileceği önerilmiştir [50].

POM ve poliamit (PA6), Surlyn ile modifiye edilip mikro yapılarına plastikleştiriciler katıldığında kristal yapılarının farklılaştığı tespit edilmiştir. Plastikleştirici oranı arttıkça yüzey yapısı küreselleşmiştir. Plastikleştiriciler sayesinde bükülebilir ve kaydırılabilir POM elde edilirken, plastikleştiriciler POM'un kopma noktasındaki uzama değerini pek fazla değiştirmemiştir [51].

Bir diğer çalışmada ise POM'un modifiye edicilerle birlikte karışımları hazırlanmıştır. Etilen-metakrilik asit kopolimerlerinin Na ve Zn katyonları ile iyonlaştırılmasıyla elde edilen modifiye edici monomerler ile metil metakrilat-stiren-bütadien kopolimeri de kullanılarak sentezlenen POM'lu karışımların yapıları incelenmiştir. Modifiye ediciler sayesinde POM'un elastikliği artmış, kristallliği azalmış, katyonik monomerler ve POM arasındaki iyonik etkileşimler sonucunda ergime akış indeksi ölçülürken viskozitesinde bir artış gözlenmiş ve yüzey yapıları

incelendiğinde ise modifiye edicilerin fazlar arasında bir geçiş bölgesi oluşturdıkları tespit edilmiştir [52].

2.10. İletken Polimerlerin Zincir Yapısına Göre Sınıflandırılması

İletken polimerler genellikle üç ayrı kısımda incelenir:

- Homopolimerler
- Kopolimerler
- Kompozitler ve blendler (karışımlar)

2.10.1. Homopolimerler

Tek tür merden oluşan polimerler olup polianilin, politiyofen, polipirol ve polifuran iletken polimerlere örnek olarak gösterilebilir. Elektrokimyasal bir çalışmada; o-kloranilin, p-bromanilin ve N-metilanilin monomerlerinin perklorik asit içerisinde polimerleştirilmesiyle hazırlanan homopolimerlerin özellikleri incelenmiştir [53].

2.10.2. Kopolimerler

İki ayrı merden oluşan polimerlere “kopolimer” denir. İki ayrı tür monomer içeren çözeltiden polimerleştirme yöntemi uygulanarak elde edilen kopolimere ise “rastgele kopolimer” denir. Yapılan bir çalışmada 3-metil-tiyofen ve 3-dodesiltiyofen monomeri içeren çözelti polimerleştirilmiş, değişik reaktivite oranlarında kopolimer sentezlenerek mer oranının değişimiyle kopolimerlerin iletkenliğinin değiştiği görülmüştür [54].

2.10.3. Kompozit ve blendler

İletken polimerler, oldukça yüksek bir iletkenliğe sahip oldukları halde, mekanik ve işlenebilme özellikleri bakımından pek uygun değildir. Bu kusurlarını iyileştirmek veya tümünden yok etmek için, iletken polimerlerle kompozitler hazırlanır. Kompozit

hazırlanırken iletken bir polimer filmi diğer bir iletken veya yalıtkan polimer üzerine kaplanır. Ancak bu iki polimer tabakası üst üste değişik şekillerde yerleşebilir. Bunlardan birincisinde yüzeyler arasında herhangi bir kimyasal bağ yoktur. Bu tür yerleşmeye “bilayer” veya “ikili tabaka” denir. İkincisinde polimer tabakaları arasında kimyasal bağlanma olur. Bu türe de “blok kopolimer” denir. Üçüncü halde ise iç tabaka içine dış tabaka difüzlenererek kompozit oluşur.

Bu konuda yapılan bir çalışmada polifuran (PFu) ve poli(2-kloranilin) (P2ClAn) homopolimerlerinden oluşan kompozitler sulu ve susuz ortamda kimyasal yöntem ile sentezlenmiştir. PFu/P2ClAn kompozitinin P2ClAn/PFu kompozitinden ve homopolimerlerden ısısal olarak daha kararlı olduğu ve kompozitlerin homopolimerlerden daha yüksek iletkenliğe sahip oldukları tespit edilmiştir [55].

İki homopolimerden oluşan blendlerle ilgili bir çalışmada da, düşük yoğunluklu polietilen (PE) ile nötral ve doplu poli(3-dodesiltiyofen) (P3DDT) karıştırılarak çeşitli blendleri hazırlanmış ve bu blendlerin yapısı incelenmiştir [56]. Blendin özelliklerini, blenddeki iletken polimer miktarının etkilediği tespit edilmiştir.

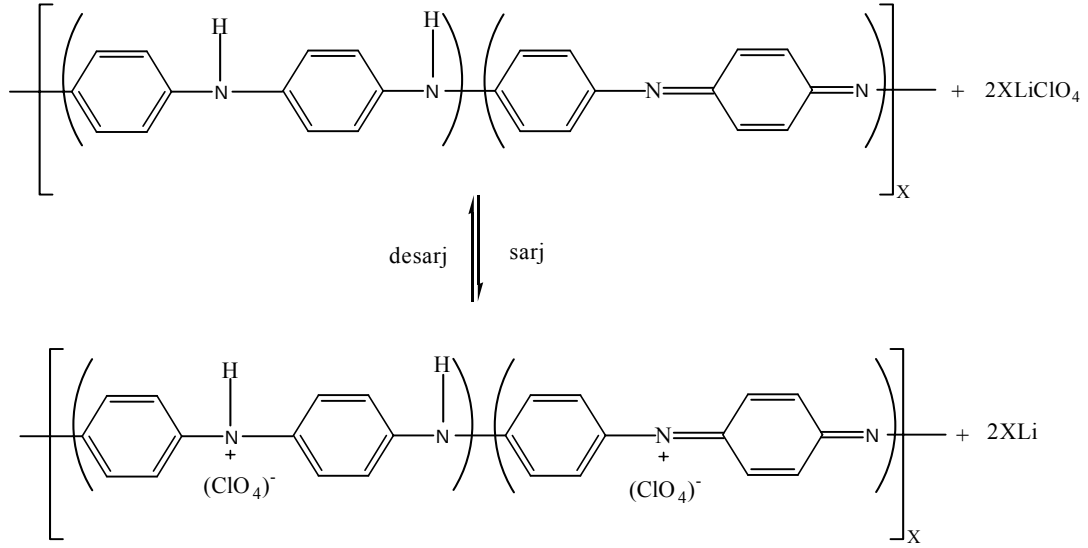
2.11. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler konusunda yapılan çalışmalar modern bilim çalışmalarının önemli bir parçasını oluşturmaktadır. İletken polimerler yalıtkan polimerlerle birlikte kullanılarak teknolojiye birçok uygulama alanı bulmuştur. Bunlardan başlıcaları şunlardır:

2.11.1. Şarj olabilen pil yapımında

Şarj olabilen Lityum pilleri yerine çoğunlukla iletken polianilin blend ve kompozitleri kullanılmaktadır. Susuz çözücülerle ve düşük sıcaklıklarda hazırlanmaları tercih edilme sebebidir. İletken polimer, pil hücresinde katı elektrolit ile elektrotlar arasındaki etkileşimi sağlayarak devamlı bir dönüşümün oluşmasını sağlar. Bir çalışmada PAn'nin emeraldin yapısı kullanılarak şarj olabilen bir pil

yapılmıştır. Bu çalışmada PAn katot, Lityum anot olarak kullanılacak şekilde elektrotlar elde edilmiştir. Bu pil reaksiyonunun aşağıdaki gibi şarj-deşarj reaksiyonlarına göre yürüdüğü gösterilmiştir [57]:

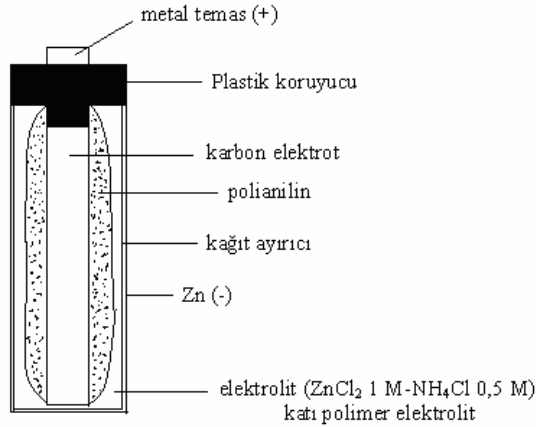


Pilin şarj/deşarj olması, seçilen anyonlara ve katyonlara bağlıdır. Polianilin yapısından ortama katyonların verilmesi ve alınması sonucu polimerik yapının redoks reaksiyonu gerçekleşir. Pilin dayanıklılığı doğru bir elektrolit katyonunun seçimine bağlıdır.

Polipirol (PPy) iletken polimeri kullanılarak hazırlanan bir pil performansının incelendiği başka bir çalışmada, önce PPy elektrokimyasal yöntemle Pt üzerinde sentezlenerek Pt/PPy elektrodu katot olarak hazırlanmıştır [58]. Sonra Li/Ni'in anot, LiClO₄, LiBF₄ vb. lityum tuzlarının destek elektrolit, propilen karbonatın da çözücü olarak kullanıldığı bir pil ortamı hazırlanarak pilin şarj-deşarj olayları sabit akımda incelenmiş, potansiyel +2,0 V'a ulaştığında hücrenin tamamendeşarj olduğu gözlenmiştir. Li/ LiClO₄/PPy pilinin şarj-deşarj özelliklerinin PPy filmi hazırlanırken kullanılan anyonların türlerine bağlılığı gösterilmiştir.

Bir başka çalışmada poliakrilamit/polianilin kompoziti hazırlanmış ve yapılan analizler sonucunda sulu ortamda şarj olabilen pil yapımına uygun olduğu bulunmuştur [59].

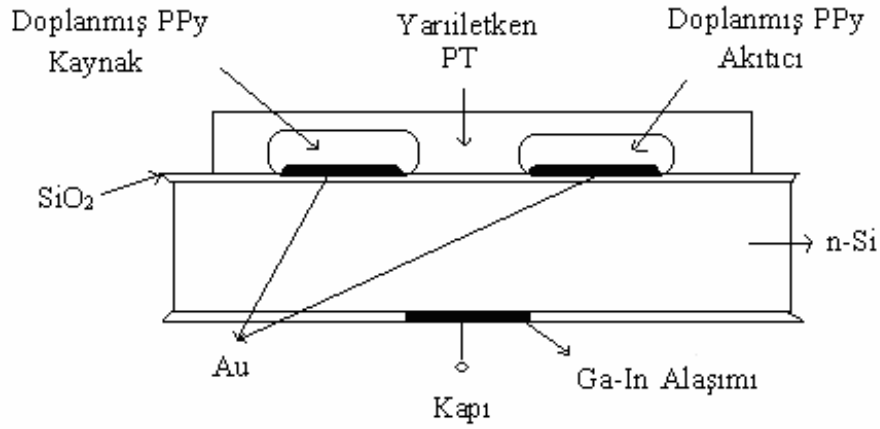
Yapılan bir patentli çalışmada ise Zn/katı polimer/polianilin yapısında kuru pil hücresi hazırlanmıştır. Bu sistem diğer sistemlere göre 50 kat daha fazla şarj edilebilmesi, enerji yoğunluğunun fazla olması ve kuru pil sisteminde herhangi bir değişiklik yapılmadan kullanılabilmesi gibi avantajlara sahip olduğundan oldukça kullanışlıdır. Bu pil, Şekil 2.4.'de şematik olarak gösterilmiştir [60].



Şekil 2.4. Polianilin kuru pil hücresinin şematik gösterimi

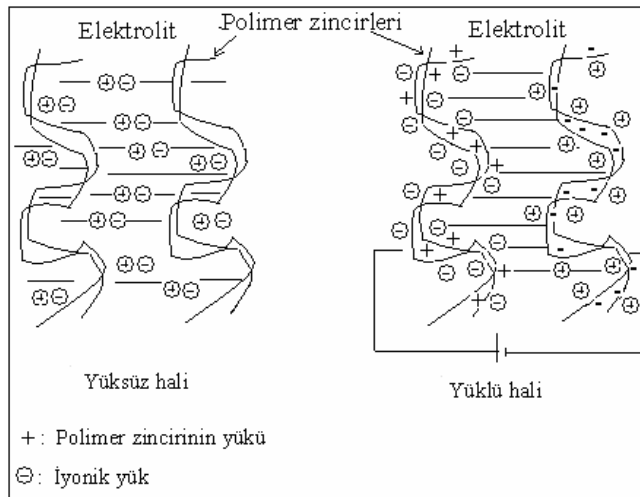
2.11.2. Diyot, transistör ve kapasitör yapımında

İletken polimerler kullanılarak diyot, transistör ve kapasitör gibi elektronik alet ve cihazlar da yapılmıştır. Bu cihazlarda polimerin indirgenmesi ve yükseltgenmesine bağlı olan kimyasal sinyaller, elektrik sinyaline çevrilerek okunabilmektedir. Eğer üç mikroeletrot (akıtcı, kapı, kaynak), bir elektrolit içine uygun bir şekilde yerleştirilirse kimyasal transistör yapılmış olur. Bu amaçla; Au elektrotlar üzerinde p-toluen sülfonat ile doplanmış ince bir polipirol tabakası üzerine PT yarı iletken tabakası kaplanarak polimer alan etkili bir transistör yapılmıştır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Polimer alan etkili bir transistör [61]

Süperkapasitör şarj olduğunda yani yüklü hale geçtiğinde pozitif polimer elektrotu yükseltgenmekte (p-doping) iken negatif polimer elektrotu indirgenmektedir (n-doping). Deşarj olması her iki polimerin undopinglenmesine bağlıdır. Şekil 2.6'da polimer esaslı bir süperkapasitörün çalışma prensibi görülmektedir.



Şekil 2.6. Polimer esaslı bir süperkapasitörün çalışma prensibi

2.11.3. pH sensörleri yapımında

Bu amaçla kullanılan polimerlerin elektronik iletkenliği, elektrokimyasal yapılarına kuvvetlice bağlıdır. Örneğin; polianilinin iletkenliği düşük pH'larda ve +0,5 V ile

+0,9 V potansiyel aralığında yüksektir. İletkenlik, verilen potansiyelde pH artışıyla hızla düşmektedir. Bazı iletken polimer çözeltilerinin iletkenliğine pH etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş ve bu sistemin bir pH sensörü olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [62].

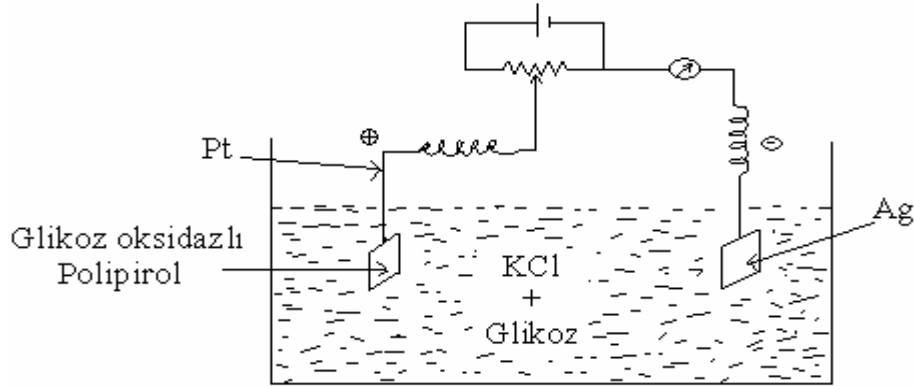
2.11.4. Gaz sensörleri yapımında

Organik madde buharına tutulan iletken polimer filmlerinin iletkenliğinin azaldığı, hava ile temas ettiklerinde iletkenliğin eski değerine ulaştığı gösterilmiştir. Bu değişime, polimer filminin içerdği nemin yanında, polimerin tersinir bir şekilde indirgenmesi neden olmaktadır. Bu özellikten yararlanılarak gaz sensörleri yapılmıştır [21]. Örneğin; 3-metoksietoksitiyofenin anilin, tiyofen ve pirol ile kopolimerleri sentezlenmiş ve bir gaz sensörü hazırlanarak bazı gazlara karşı kararlılıkları incelenmiştir [9].

Başka bir çalışmada, PPy ve PMMA ile hazırlanan kompozit filmlerinin amonyak gazına maruz bırakıldıklarında iletkenliklerinin zamanla azaldığı ve amonyak giderildiği zaman iletkenliklerinin arttığı gözlenmiştir [63].

2.11.5. Biyosensörler yapımında

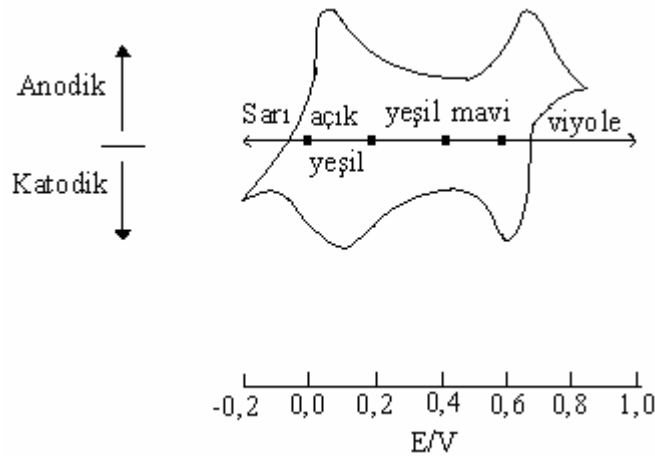
Analitik, biyokimya ve mikroelettronik bilim dallarının birlikte uyumlu bir şekilde kullanılması ile oluşturulan cihazlardır. Bir biyosensör, uygun bir enerji iletim cihazı ile yakın temasta olan bir biyolojik bileşenin birlikte kullanılması ile oluşur. Analiz çözeltisi ile biyolojik bileşenin biyokimyasal reaksiyonu sonucunda oluşan sinyaller, dedektörde elektrik sinyaline çevrilerek okunur. Biyolojik çözeltinin pH'sındaki değişime cevap olarak ölçülen iletken polimerin elektronik iletkenliğindeki değişiklik, biyolojik moleküller için sensör amaçlı kullanılabilir [21]. Şekil 2.7'de görülen bir biyosensör ile şeker hastalığı gibi birçok hastalık hakkında bilgi sahibi olunabilir.



Şekil 2.7. Bir biyosensörün şematik gösterimi [7]

2.11.6. Elektrokromik cihaz yapımında

Şarj ve deşarjın elektrokimyasal işlemi sırasında tersinir renk değiştiren materyaller elektrokromik cihazlar olarak adlandırılır. PAn filmlerinin optik karakterleri iletkenlik değiştikçe değişir. Yükseltgenmiş durumda, PAn filmleri renklidir ve iletkenliği yüksektir. İndirgenmiş durumda ise optikçe saydamdırlar ve düşük iletkenlik gösterirler.



Şekil 2.8. Polianilinde değişik potansiyellerde görülen renkler [64]

PAn filmlerinin rengi indirgeme ile $[(-0,2 \text{ V})-(+0,6 \text{ V})]$ potansiyel aralığında, 1M HCl asit içerisinde] sarıya, yükseltgenme ile yeşile tersinir olarak değişmektedir. Bu renk

değişimleri 100 ms'den daha az aralıklarla bir kaydedici tarafından izlendiğinde 10^6 defadan daha fazla gözlenebilmektedir. Bu tür polimerler havaalanlarındaki dijital panolarda, renk ve şekil değiştiren reklam şebekelerinde, bilgisayarlarda, hesap makinelerinde kullanılabilir.

2.11.7. Fotoelektrokimyasal hücrelerde

Son yıllarda, güneş enerjisinin fotoelektrokimyasal hücreler tarafından kimyasal enerjiye ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgi çekici uygulama alanlarından birisi olmuştur. Çünkü bu tür hücrelerin üretilmesi basit ve maliyeti de düşük olmaktadır. Ancak, bu hücrelerde kullanılan yarı iletkenlerin band boşluklarının dar oluşu, bunların fotokimyasal bozunmalarına sebep olup, uygulama alanlarına sınırlama getirmektedir. Bu hücrelerde kullanılan yarı iletken fotoanotların korunması amacıyla da, bu elektrotların üzeri PAn, PPy gibi iletken polimerlerle kaplanarak, fotokimyasal bozunmaları en az seviyeye indirilmiş ve kararlılıkları arttırılmıştır. Bu tür bir çalışmada, ince platin film tabakası ile modifiye edilmiş olan silisyum fotoanodunun üzeri PPy ile kaplanmış, bu işlemin elektrodu daha dayanıklı ve daha kararlı hale getirdiği gösterilmiştir [65]. PPy kaplanmış olan bu elektrodun, platin kaplı silisyum elektroda göre daha yüksek fotovoltaj özelliğine sahip olduğu da belirtilmiştir.

2.11.8. İyon seçici elektrot yapımlarında

İletken polimerlerin, elektrokimyasal yöntemle çeşitli elektrotlar üzerinde sentezlenmelerinin yanında, inert elektrotlar üzerinde film halinde kaplanarak çeşitli organik, inorganik ve biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları, çok sayıda modifiye elektrot yapımına imkan sağlamıştır.

İyon seçici elektrot yapımlarının gerçekleştirildiği bir çalışmada; anilin, nitrik asitli ortamda platin elektrot üzerinde elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmiş ve elde edilen PAn elektrot da değişik derişimlerdeki NaNO_3 çözeltisine daldırılarak, karşı

elektrot potansiyelleri ölçülmüş, NO_3^- 'e karşı duyarlı bir PAn elektrodu yapılmıştır [66].

2.11.9. Plastiklerin birleştirilmesinde

İletken polimerlerin termoplastik polimerlerle kompozit ve blendleri hazırlanarak ısıya dayanıklı ve işlenebilir yapılar elde etmek mümkündür. İletken polimerler mikrodalga ışınları ile işinlanabilirler. Bir plastik malzeme ile iletken bir polimer karışımı sıkıştırılıp kalıplanarak birleştirilmek istenen parçalar arasına yerleştirilip mikrodalga fırına konulduğunda iki parçayı birbirine yapıştırdığı tespit edilmiştir [67].

2.11.10. Korozyon inhibitörü olarak

Korozyon elektrokimyasal bir olaydır ve elektrik akımının etkisiyle olur. İç yüzeylerde akım olmadığında uygun çevre sağlanarak korozyon azaltılabilir. Korozyon iki reaksiyon içerir: Anodik yarı hücre ve katodik yarı hücre, korozyon hücresini oluşturur. En iyi korozyon koruması, çevresinden metali ayıran bir bariyer yapmaktır. Korozyon öncelikle inhibitörlerin kullanımını veya katodik korumayı içeren, farklı tekniklerle korozyon kontrolünün çalışıldığı demir endüstrilerinde önemlidir. En etkili ve verimli inhibitörler, yapılarında π -bağlarına sahip olan organik bileşiklerdir. İnhibitör olarak bir organik bileşiğin verimliliği metal yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon özelliklerine bağlıdır. Bu materyallerin adsorpsiyonu inhibitörler olarak kullanılacak moleküllerin yapısı içerisindeki $-\text{NH}$, $-\text{N}=\text{N}$, CHO , R-OH , $\text{R-C}=\text{C-R}$ vb. gibi fonksiyonel grupların girmesinden etkilenir.

Pirol ve türevleri hem hidroklorik asit hem de sülfürik asit çözeltilerinde alüminyum ve çelik için etkin bir korozyon inhibitörüdür [68]. Ayrıca yapılan bir çalışmada; bir pil PAn kaplanarak kir, toz ve diğer çevresel etkilerden pilin korunduğu ve korozyonun önlendiği tespit edilmiştir [67].

2.11.11. Elektoreolojik çalışmalarda

Polimerlerin tanecik boyutları küçültülerek çeşitli çözücülerde hazırlanan süspansiyonlarının çökelme kararlılıkları ve uygulanan elektrik alanına karşı gösterdikleri elektoreolojik özellikleri incelenmektedir. Elektoreoloji bir ER süspansiyonun bir elektrik alan kuvveti altında mm başına çeşitli kV elektrik alan kuvveti uygulanmasıyla tersinir olarak elektriksel özelliklerinin değişim göstermesidir. ER akışkanların mekanik özellikleri, geniş bir aralıkta kolayca kontrol edilebildiği için, ER akışkanlar, çeşitli endüstriyel alanlarda elektrik ve mekanik ara birimler olarak kullanılabilirler. Uygun özellikteki polimerler otomotiv sektöründe, robotlarda ve sağlık sektöründe protez yapımında kullanılmaktadır [69, 70].

3. MATERYAL VE METOT

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

3.1.1. Kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Temin Edilen Üretici Firma
İnden (%99 saflıkta)	Across Organics
Demir (III) klorür (Susuz, %97 saflıkta)	Aldrich
Poli(oksimetilen) ($d=1,420 \text{ g/cm}^3$, $T_g:-13^\circ\text{C}$, $T_m:175^\circ\text{C}$, asetat ile sonlanmış)	Aldrich
Kloroform ($d=1,49 \text{ g/mL}$, %99,9 saflıkta)	Merck
N,N-Dimetilformamit ($d:0,949 \text{ g/mL}$, % 99 saflıkta)	Lab Scan A. Sci.
Etanol ($d=0,789 \text{ g/mL}$, %99,9 saflıkta)	Merck
Metanol ($d=0,791 \text{ g/mL}$, % 99,8 saflıkta)	DOP
Dimetil sülfoksit ($d=1,10 \text{ g/mL}$, % 99 saflıkta)	DOP
Aseton ($d=0,790 \text{ g/mL}$, % 99 saflıkta)	Merck
Dietil eter ($d=0,714 \text{ g/mL}$, % 99 saflıkta)	Fluka
Benzen ($d=0,878 \text{ g/mL}$, % 99,5 saflıkta)	Merck
Diklormetan ($d=1,325 \text{ g/mL}$, %99,8 saflıkta)	Riedel-de Haën
1,4-dioksan ($d=1,032 \text{ g/mL}$, % 99 saflıkta)	Merck
Asetonitril (%99,9 saflıkta)	Merck
Etil asetat (%99,5 saflıkta)	DOP
Karbon tetraklorür ($d=1,5 \text{ g/mL}$, % 99,9 saflıkta)	Aldrich
H_2SO_4 ($d=1,84 \text{ g/mL}$)	Emir Kimya
HCl ($d=1,19 \text{ g/mL}$)	Emir Kimya
Asetikasit ($d=1,05 \text{ g/mL}$, %99,9 saflıkta,)	J.T. Baker

3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler

Vakum etüvü

Sentezlenen polimerler ve blendler 100 mbar'a kadar düşük basınçlara inebilen Heraeus D-6450 Hanau model vakum etüvünde kurutuldu.

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

Perkin Elmer marka ICP-OES 5300 DV cihazı ile poliinden (PIn) homopolimerinde demir analizi yapıldı. PIn numunesini analize hazır hale getirebilmek için öncelikle Berghoff speedvawe mws-3⁺ marka temassız sıcaklık ve basınç kontrollü numune parçalama sisteminde çözme işlemi yapıldı. Bu işlem sırasında 75 mg lık iki ayrı poliinden numunesi tartıldı. Her bir numunenin üzerine 1,5 mL %65'lik HNO₃ ve 1,5 mL %95-97'lik H₂SO₄ ilave edildi. Bu ilavelerden sonra 20 dakika beklendi ve çözme işlemi gerçekleştirildi. Çözünen numunelerin hacmi saf su ile 10 mL'ye tamamlanarak demir analizi yapıldı.

Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Sentezlenen polimer ve blendlerin saf KBr içinde diskleri hazırlanarak ATI UNICAM Model spektrometre ile FTIR'ları alındı.

Gouy terazisi

Sentezlenen maddelerin magnetik suseptibilite ölçümleri Sherwood Scientific, MKI model Gouy terazisi ile yapıldı. İnce toz halindeki polimer örnekleri boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan pyreks camdan yapılmış suseptibilite tüpü içine, numune boyu 2,5 cm'den az olmayacak şekilde konularak ölçüm yapıldı. Ölçümlerde sabit değerler okunana dek beklendi.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Yüzeyleri altın ile kaplanan numunelerin yüzey yapılarının fotoğrafları değişik büyütmelerde JEOL JSM 6360LV Model taramalı elektron mikroskobu ile alındı.

Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)

Örneklerin termal bozunma ve kütle kayıpları, 30-800°C sıcaklık aralığında ve $N_2(g)$ atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında SETERAM ET 8 Y8 Evolution 1760 model termal analiz cihazı ile yapıldı.

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Örneklerin termal geçişleri, $N_2(g)$ atmosferinde ve 10 °C/dk ısıtma hızında, 30-800 °C sıcaklık aralığında SETERAM ET 8 Y8 Evolution 1760 model analiz cihazı kullanılarak incelendi.

Yoğunluk ölçümleri

Sentezlenen homopolimer ve karışımların yoğunlukları, hazırlanan numunelerin kütleleri ve hacimleri belirlenerek hesaplandı. Numuneleri 0,065 standart kütlede tartıldı ve 5 ton/cm⁻² basınç altında sıkıştırılarak çapı 1,3 cm çapında pelletler haline getirildi. Pellet haline getirilen homopolimer ve blendlerin kalınlıkları, 1 oküler aralığı 0,025 mm olan Prior marka binoküler mikroskop ile 40 defa büyütülerek ölçüldü. Silindirin hacmini hesaplamak için kullanılan $V = \pi \times r^2 \times d$ formülünden pelletin hacmi g/cm³ cinsinden hesaplandı. Pelletler tartılarak kütleleri belirlendi. $d = m/V$ formülü kullanılarak polimerlerin yoğunlukları hesaplandı.

Binoküler mikroskop

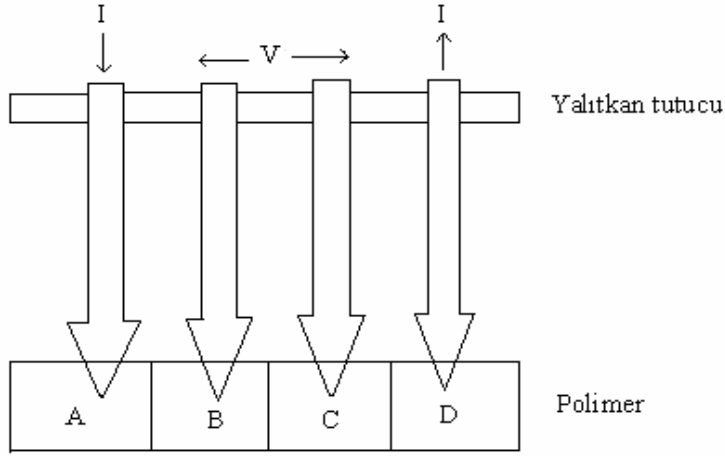
İletkenlik ölçümleri için pellet haline getirilen homopolimer ve karışımların kalınlıkları, 1 oküler aralığı 0,025 mm olan Prior marka binoküler mikroskop ile 40 defa büyütülerek ölçüldü.

Dijital multimetre

Pellet haline getirilen homopolimer ve karışımların iletkenlik ölçümlerinde, iletkenlik ölçüm aletine bağlanan, potansiyel ve akım ölçüm aralıkları sırasıyla 2,0-20 V ve $2,0 \times 10^{-3}$ -10 A olan Nippon-NP 900 model iki adet dijital multimetre kullanıldı.

Dört nokta iletkenlik ölçer (Four Probe) ve iletkenlik ölçümü

İletkenlik ölçümleri için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Pellet haline getirilen homopolimer ve karışımların iletkenlik ölçümleri doğru (DC) veya alternatif akım (AC) kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile ölçülebilir. Doğru akım (DC) iletkenlik ölçümlerinde, polimerin içinden geçen net yük ölçülürken, alternatif akım (AC) iletkenlik ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişen elektrik alanının frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. En sık kullanılan teknik Van Der Pauw tarafından geliştirilen Dört Nokta Tekniğidir. Bu teknikte sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere dört adet elektrot yerleştirilir. İkisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür [29]. Four Probe aletinin görünümü Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1. Four Probe aletinin şematik görünümü

Polimerin iletkenliği de şu eşitlikten hesaplanabilir [29].

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi \times d} \times \frac{I}{V}$$

Bu eşitlikte;

σ : İletkenlik (Scm^{-1}),

d: Numunenin kalınlığı,

i: Numuneden geçen akım

V: Polimere uygulanan potansiyeldir.

Sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri dört nokta tekniği ile ölçüldü. Belli kütledeki numuneler basınç altında sıkıştırılıp 1,3 cm çapında pelletleri hazırlandı. Pelletlerin kalınlıkları binoküler mikroskopta ölçülerek dört nokta aleti ile oda sıcaklığında iletkenlik ölçümü yapıldı ve yukarıdaki formülden iletkenlikler hesaplandı.

İletkenlik ve dielektrik sabitleri tayini

Örneklerin iletkenlikleri HP 4192 A LF Impedance Analyzer cihazında Ohm yasasına uygun olarak potansiyel taraması yapılarak ölçüldü. 20 °C sıcaklıkta ara

yüzey katkısını azaltmak için 1 MHz'de çalışıldı. Yapılan ölçümlerden elde edilen verilerden yararlanılarak hazırlanan homopolimer ve karışımların dielektrik sabitleri şu eşitlikten hesaplandı.

$$C = \epsilon_o \epsilon \frac{d}{A} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;

C : kapasitans

ϵ_o : boşluğun dielektrik sabiti

ϵ : örneğin dielektrik sabiti

d : kalınlık

A: yüzey alanını ifade etmektedir.

3.2. PIn Homopolimerinin Sentezi

Monomer;

İnden: 15 mmHg basınç ve 25 °C sıcaklıkta vakumda distillendi ve kullanılıncaya kadar derin dondurucuda saklandı.

Kimyasal yöntemle, susuz ortamda, FeCl₃ yükseltgeni kullanılarak gerçekleştirilen poliinden sentezinde $n_{\text{yükseltgen}}/n_{\text{monomer}} = 4$ olarak alındı. 0,00682 mol (11,080 g) FeCl₃ tuzu 3 boyunlu balon içerisine konularak kloroformda çözüldü. Sıcaklık 15-20 °C aralığında tutularak, geri soğutucu altında karışımın içinden 20 dakika süreyle N₂ gazı geçirildi. Bu esnada karışım manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı. Daha sonra 0,01704 mol (1,98 g, 2 mL) distillenmiş inden damlatma hunisinden karışımın üzerine damla damla ilave edildi. Bu sırada karışımdan N₂ gazı geçirilmeye devam edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra 1 saat daha azot gazı geçirilmeye devam edildi. 1 saatin sonunda azot gazı kesilerek 1 saat daha polimerleşme tepkimesi sürdürüldü. Bu sürenin sonunda tepkime durduruldu. Polimerleşme tepkimesinin sonuna kadar karıştırma işlemine devam edildi. Elde edilen ürün süzüldü ve

tepkimeye girmeyen maddeleri, monomeri, dimerleri ve oligomerleri uzaklaştırmak için sırasıyla sıcak su ve eter ile çözeltinin rengi berraklaşmaya kadar yıkandı. Daha sonra elde edilen polimer 24 saat 70 °C’de vakum etüvünde kurutuldu. Kütlece verim: %94 olarak hesaplandı.

3.3. Poliinden/Poli(oksimetilen) (PIn/POM) Karışımlarının Hazırlanması

POM için yaygın çözücüler kullanılarak yapılan çözünürlük testleri sonucunda POM’un, sadece kaynama sıcaklığındaki DMF içinde çözündüğü belirlendi. Fakat POM’un DMF içindeki süspansiyonunda uygun şartlar altında inden polimerleştirilemedi. Bu yüzden POM/PIn kompozitleri sentezlenemedi. İnden kloroform çözücüsü kullanılarak polimerleştirildi ve POM’un DMF içindeki süspansiyonunda değişik yüzdelerde PIn içeren PIn/POM karışımları hazırlandı. PIn sentezi ile ilgili yapılan bir çalışmada; Sigwalt tarafından, CH_2Cl_2 gibi yüksek dielektrik sabitine sahip çözücülerde Lewis asidi katalizörlerinin kullanılmasıyla yüksek mol kütleli poliindenin elde edildiği gösterilmiştir [71].

PIn/POM karışımları hazırlanırken kütlece %15, %30, %45, %60, %75 ve %90 PIn içeren PIn/POM karışımlarının hazırlanması amaçlandı. Fakat gravimetrik yöntemle verim hesabı sonucunda deneysel olarak sırasıyla; kütlece %16, %33, %48, %60, %80 ve %92 PIn içeren PIn/POM karışımlarının elde edildiği görüldü.

3.3.1. %16 PIn (m/m) içeren PIn/POM karışımının hazırlanması

0,6 g POM tartıldı ve üç boyunlu balona konuldu. Üzerine 45 mL DMF eklendi ve 130-140 °C sıcaklık aralığında geri soğutucu altında çözüldü. Daha sonra çözelti 15-20 °C sıcaklık aralığına kadar soğutularak çözeltinin süspansiyon haline gelmesi sağlandı. Üzerine 10 mL DMF ve 3,4 g PIn ilave edildi. Sistem 15-20 °C sıcaklık aralığındaki su banyosunda yaklaşık 17 saat karıştırıldı. Süre sonunda elde edilen katı saf su ile yıkanıp saflaştırılarak vakum etüvünde 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Kahve renkli karışımdaki POM yüzdesi %16 olarak hesaplandı. Benzer şekilde

değişik yüzdelerde PIn içeren 5 adet karışım daha hazırlanmış ve bunlar için kullanılan PIn, POM ve çözücü (DMF) miktarları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. PIn/POM karışımları hazırlanırken kullanılan PIn, POM ve çözücü (DMF) değerleri

Karışım	PIn Miktarı (g)	POM Miktarı (g)	Çözücü (DMF) Miktarı (mL)
PIn(%92)/POM	3,6	0,4	40
PIn(%80)/POM	3,0	1,0	40
PIn(%60)/POM	2,4	1,6	45
PIn(%48)/POM	1,8	2,2	45
PIn(%33)/POM	1,2	2,8	50
PIn(%16)/POM	0,6	3,4	55

3.4. Çözünürlük Testleri

Homopolimer (PIn) ve karışımların (PIn/POM) çözünürlük testleri, oda sıcaklığında ve çözücünün kaynama sıcaklığında farklı çözücüler kullanılarak yapıldı. Örneklerden 0.005 g alınıp, 2 mL çözücü içerisinde karıştırıldı. Bu çalışmada kullanılan çözücüler sırasıyla şunlardır: C_2H_5OH , CH_3OH , DMSO, H_2O , $(C_2H_5)_2O$, H_2SO_4 , HCl, CH_3COOH , CCl_4 , DMF, $CH_3COC_2H_5$, $(CH_3)_2CO$. Sentezlenen PIn ve karışımları tamamen çözebilen bir çözücü tespit edilememekle beraber karışımların kaynama sıcaklığındaki $(C_2H_5)_2O$ ile DMF içerisinde kısmen çözündüğü gözlemlendi.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. Poliinden ve PIn/POM Karışımlarının Verim, İletkenlik, Dielektrik Sabiti, Manyetik Suseptibilite ve Yoğunluk Tayini Sonuçları

4.1.1. Poliinden'in verim, iletkenlik, dielektrik sabiti, manyetik suseptibilite ve yoğunluk tayini sonuçları

FeCl₃ ile kimyasal yöntemle sentezlenen PIn'in yüzde verim, iletkenlik, dielektrik sabiti, manyetik suseptibilite ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir:

Çizelge 4.1. PIn'in yüzde verim, iletkenlik, manyetik suseptibilite, yoğunluk ve dielektrik sabiti değerleri

Homopolimer	% Verim (m/m)	İletkenlik (S cm ⁻¹)	Kütle Manyetik Suseptibilite (X _g)	Yoğunluk (g/cm ³)	Dielektrik Sabit
PIn	94	1,16x10 ⁻⁵	+4,8x10 ⁻⁵	0,63	3,8

Çizelge 4.1'de kimyasal yöntemle susuz ortamda $n_{\text{monomer}}/n_{\text{tuz}}$ oranı 1/4 alınarak sentezlenen PIn'in oda sıcaklığında 1,16x10⁻⁵ Scm⁻¹ iletkenliğe sahip olduğu, kütlece %94 verimle elde edildiği ve yoğunluğunun 0,63 g/cm³ olarak bulunduğu görülmektedir. Polimerlerle ilgili bir çalışmada yükseltgen/monomer oranı arttıkça polimerin kimyasal, fiziksel ve optik özelliklerinin değiştiği belirtilmiştir [72]. Kimyasal yöntemle PIn sentezi üzerine yapılan bazı çalışmalarda, FeCl₃'den başka kumil metileter/titanyum tetraklorür (CUOMe/TiCl₄), tropilyum hegzakloroantimon (C₇H₇⁺SbCl₅⁻), triklor asetik asit/kalay tetraklorür (CCl₃COOH/SnCl₄) gibi çeşitli başlatıcı sistemleri ile metanol (CH₃OH), metilen diklorür (CH₂Cl₂) gibi değişik organik çözücüler içinde, -75 °C ile 22 °C aralığındaki sıcaklıklarda, 6 - 45 dk

aralığındaki sürelerde, %95-100 verim aralıklarında PIn sentezleri gerçekleştirilmiştir [39, 71, 73-75].

İletken polimerlerin kütle manyetik suseptibilite değerlerini hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$X_g = \frac{C_{kal} l (R - R_0)}{m 10^9} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte;

C_{kal} : Kalibrasyon sabiti ($t = 20^0C$, $R_{standart} = 959$, $R_0 = -31$)

$C_{kal} = 1002 / (R_{standart} - R_0)$

X_g : Kütle Manyetik Suseptibilite

l : Örnek boyutu (cm)

R : Örnek tüpteyken alınan ölçüm

R_0 : Tüp boşken alınan ölçüm

m : Örneğin kütlesi (g)

Çizelge 4.1'e bakıldığında Gouy terazisinde yapılan ölçümler sonucunda PIn'ın magnetik suseptibilite değerinin $+4,8 \times 10^{-5}$ olarak bulunduğu görülmektedir. Magnetik suseptibilite değerinin pozitif çıkması PIn'ın polaron yapıda olduğunu ve iletkenliğin polaronlar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir [76].

Literatürde dielektrik sabiti $2 \cdot 10^4$ aralığında olan polimerlerin elektoreolojik çalışmalar için uygun olduğu belirtilmiştir [77]. PIn'ın dielektrik sabiti 1 MHz'lik frekansa 3,8 olarak bulundu. Buna bağlı olarak PIn'ın elektoreolojik çalışmalar için uygun olduğu sonucuna varıldı.

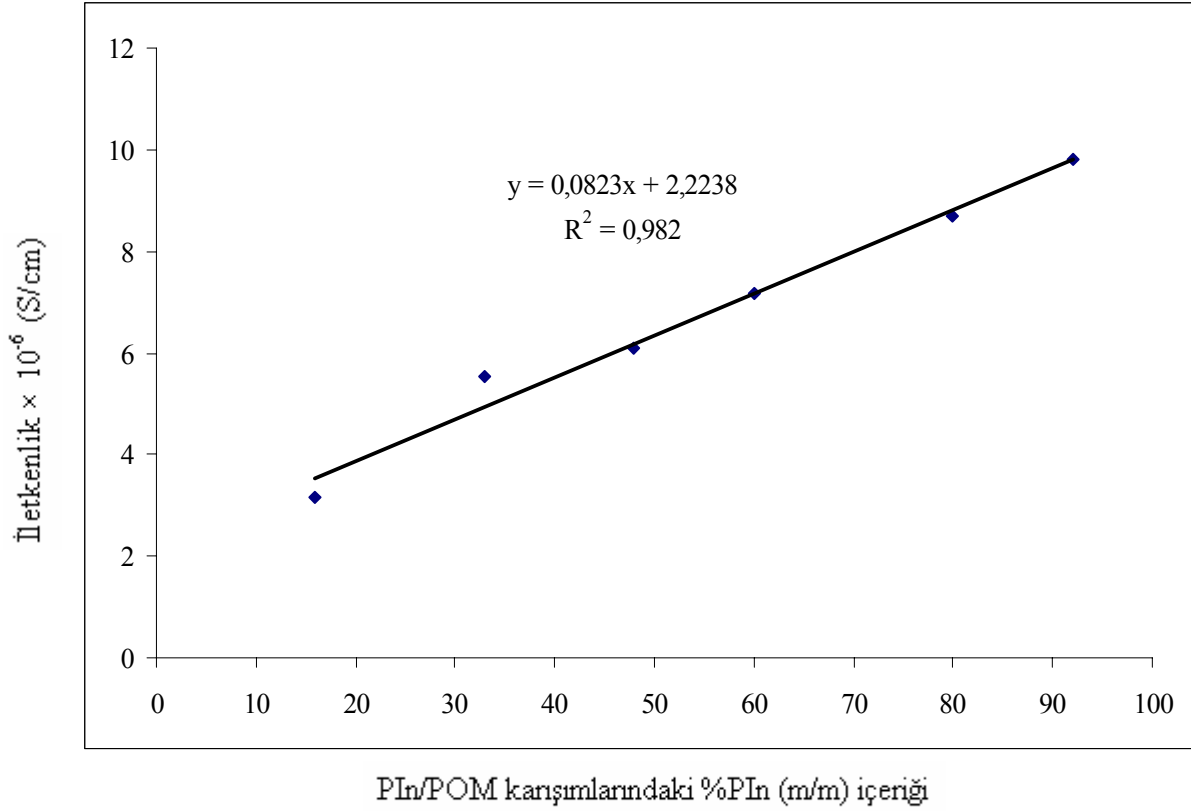
4.1.2. PIn/POM karışımlarının verim, iletkenlik, dielektrik sabiti, manyetik suseptibilite ve yoğunluk tayini sonuçları

PIn/POM karışımlarının verim, iletkenlik, dielektrik sabiti, manyetik suseptibilite ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. PIn/POM karışımlarının verim, iletkenlik, manyetik suseptibilite, yoğunluk ve dielektrik sabiti değerleri

Karışım	% Verim (m/m)	İletkenlik (Scm^{-1})	Kütle Manyetik Suseptibilite (X_g)	Yoğunluk (g/cm^3)	Dielektrik Sabiti
PIn(%92)/POM	97,5	$9,8 \times 10^{-6}$	$+6,1 \times 10^{-6}$	0,65	9,0
PIn(%80)/POM	93,75	$8,69 \times 10^{-6}$	$+9,6 \times 10^{-6}$	0,68	8,1
PIn(%60)/POM	100	$7,17 \times 10^{-6}$	$+1,6 \times 10^{-5}$	0,71	6,6
PIn(%48)/POM	92,5	$6,08 \times 10^{-6}$	$+9,8 \times 10^{-6}$	0,75	7,1
PIn(%33)/POM	90	$5,52 \times 10^{-6}$	$+4,1 \times 10^{-6}$	0,78	2,8
PIn(%16)/POM	90	$3,16 \times 10^{-6}$	$+2,9 \times 10^{-6}$	0,99	2,3

Farklı yüzdelerde PIn içeren PIn/POM karışımlarının oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri incelendiğinde %92 PIn (m/m) içeren PIn/POM karışımının $9,8 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ ile en yüksek iletkenlik değerine, %16 PIn (m/m) içeren PIn/POM karışımının ise $3,16 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ ile en düşük iletkenlik değerine sahip olduğu görülmektedir. Karışım içeriğindeki iletken polimer oranı arttıkça iletkenlik artmaktadır. Bu durum Şekil 4.1’deki grafik ile gösterilmektedir.



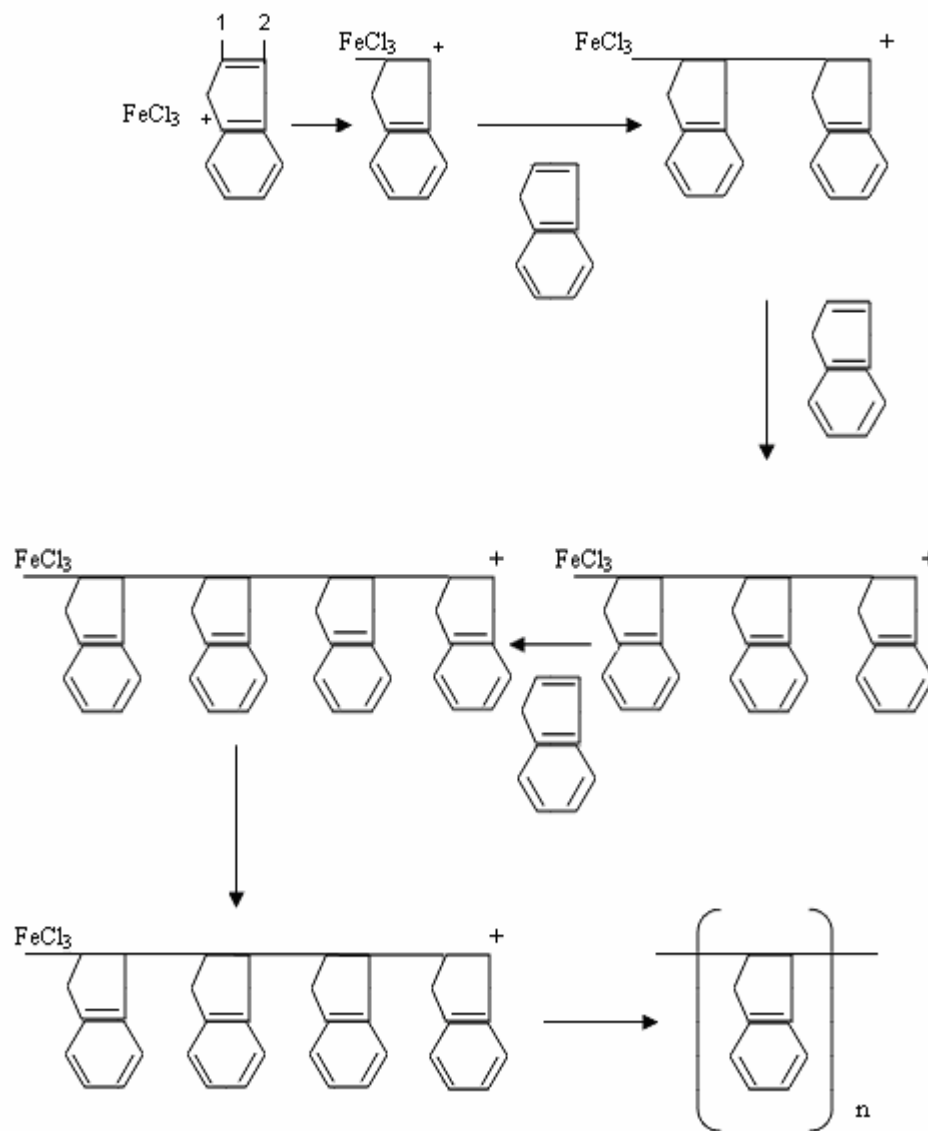
Şekil 4.1. PIn/POM karışımlarındaki % PIn (m/m) miktarı ile iletkenliğin değişimi

Çizelge 4.2'ye bakıldığında karışımların manyetik suseptibilite değerlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre karışımlar paramanyetik özellik göstermekte ve iletkenlik mekanizması polaronlar üzerinden yürümektedir. Karışımların yoğunluk değerleri incelendiğinde karışım içeriğindeki kütlece (m/m) POM miktarı arttıkça karışımların yoğunluk değerlerinin de arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.2'de PIn/POM karışımlarının 1 MHz frekanstaki dielektrik sabitleri görülmektedir. Karışımların dielektrik sabiti değerleri incelendiğinde karışım içeriğindeki PIn miktarı (m/m) arttıkça dielektrik sabiti değerlerinin de arttığı ve bununla birlikte bütün değerlerin 2'nin üzerinde olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre, PIn homopolimeri gibi karışımlar da elektoreolojik çalışmalar için uygundur.

4.2. PIn'ın Polimerleşme Mekanizması

Araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda, PIn'ın NMR spektrumundan elde edilen sonuçlardan yararlanarak merlerin 1-2 bağlanması sonucu polimer zincirlerini oluşturduğunu belirlemişlerdir [71, 78]. PIn'ın polimerleşme mekanizması ile ilgili yapılan çalışmalarda PIn'da katyonik polimerizasyonun gerçekleştiği ve benzen halkasının polimerleşme sırasında oluşan bağlarda yer almadığı belirtilmiştir. Araştırmacılar ayrıca beş üyeli halkanın niteliğinden dolayı büyüme basamağının başlama basamağından daha hızlı olabileceğini belirtmişlerdir. Yapılan değerlendirmeler ışığında, bu çalışmada elde edilen PIn'ın polimerleşmesinin 1,2 mekanizması üzerinden katyonik polimerleşmeyle yürüdüğü önerilmektedir. Buna göre polimerleşme için önerilen mekanizma Şekil 4.2'de verildiği gibidir.



Şekil 4.2. PIn'ın polimerleşme mekanizması

4.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) Analizi Sonuçları

İki ayrı poliinden numunesi hazırlanarak ICP-OES cihazı ile poliinden numunelerinde demir analizi yapıldı. Analiz sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. PIn homopolimerinin ICP-OES analizi sonuçları

Poliinden numunesi no	Fe Miktarı (mg/g)
1	11,10
2	11,64

Çizelge 4.3 incelendiğinde ilk poliinden numunesinin %1,11 ve ikinci poliinden numunesinin %1,16 oranında Fe içerdiği görülmektedir.

Elde edilen ICP-OES analiz sonuçları, poliinden yapısında bulunan Fe’nin, polimer yapısında absorplanmış veya polimerle kompleks yapmış olabileceğini ve iletkenliğin de polaronların yanı sıra absorplanmış veya kompleks yapmış Fe’den kaynaklanabileceğini göstermektedir.

4.4. FTIR Analizi Sonuçları

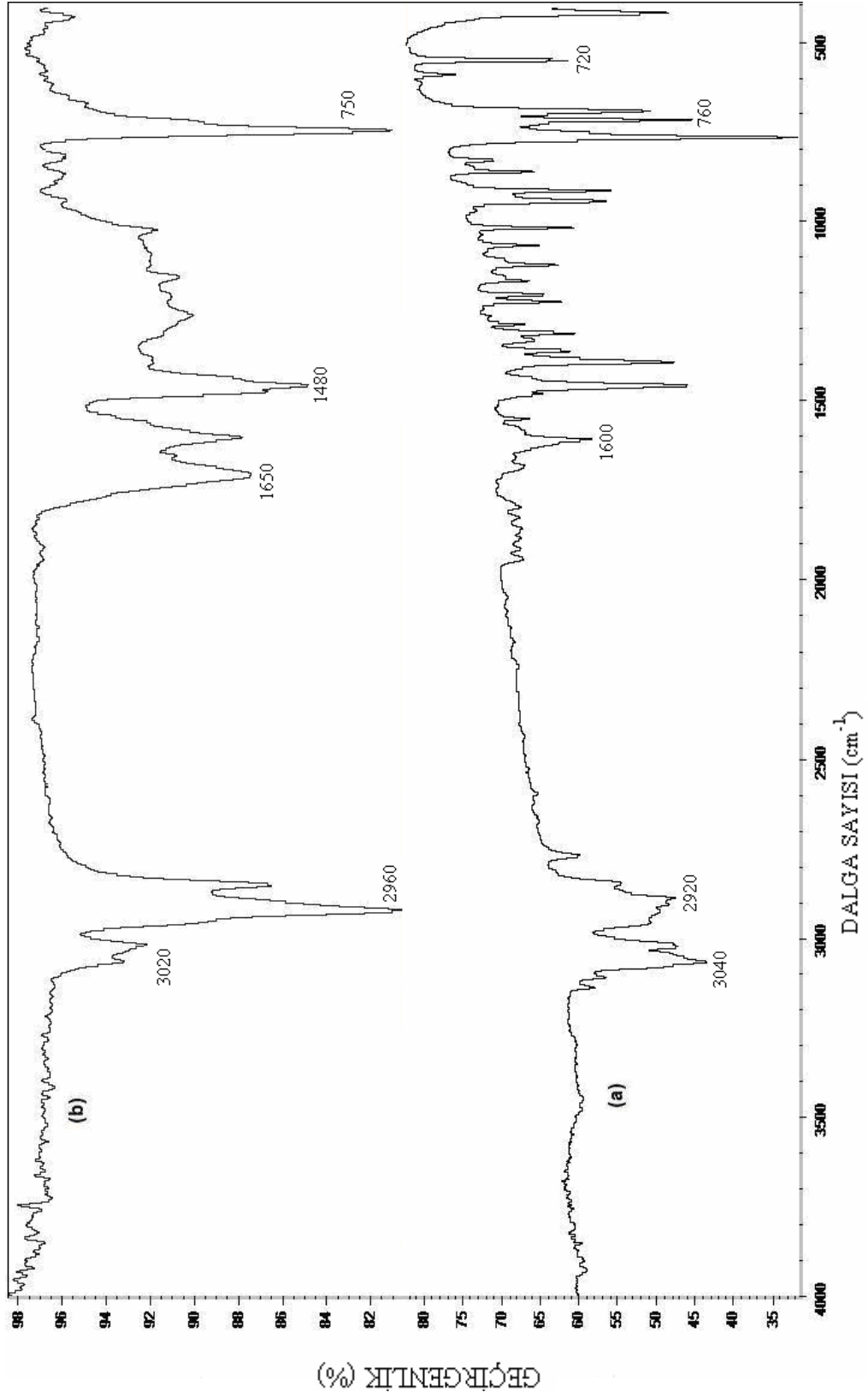
4.4.1. Poliindenin FTIR analizi sonuçları

İnden ve PIn’ın FTIR spektrumları Şekil 4.3’de görülmektedir. İndenin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3040 cm^{-1} ’de aromatik C-H gerilme bandı, 2920-2850 cm^{-1} aralığında alifatik C-H gerilme bandları, 1600-1450 cm^{-1} ’de aromatik C=C gerilme bandları, 760-720 cm^{-1} ’de o-disüstitüe benzene ait C-H düzlem dışı eğilme bandları görülmektedir. Spektrumda 760-720 cm^{-1} ’de gözlenen

bandlar PIn sentezi ile ilgili yapılan bir çalışmada, indenin FTIR spektrumunda da gözlenmiştir [79].

PIn'ın FTIR spektrumu incelendiğinde spektrumdaki piklerin konjugasyondan dolayı kaydığı görülmektedir. Spektruma bakıldığında 3020 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme bandı, $2960\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme bandları, $1650\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik C=C gerilme bandları, 1480 cm^{-1} 'de $C_1\text{-}C_2$ atomları arasındaki gerilmeye karşılık gelen C-C gerilme bandı ve $750\text{-}735\text{ cm}^{-1}$ 'de o-disüstitüe benzene ait C-H düzlem dışı eğilme bandları görülmektedir.

FTIR analizi sonucunda indenin polimerleşmesini destekleyen bandlar görülmüştür. Elde edilen verilere göre; homopolimerin spektrumunda $1650\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen bandlar, polimer oluşumu esnasında benzen halkasında herhangi bir bağlanma olmadığını ve 1480 cm^{-1} 'de gözlenen ve $C_1\text{-}C_2$ atomları arasındaki gerilmeye karşılık gelen C-C gerilme bandı ise polimerleşmenin 1,2 mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermektedir [71, 78].

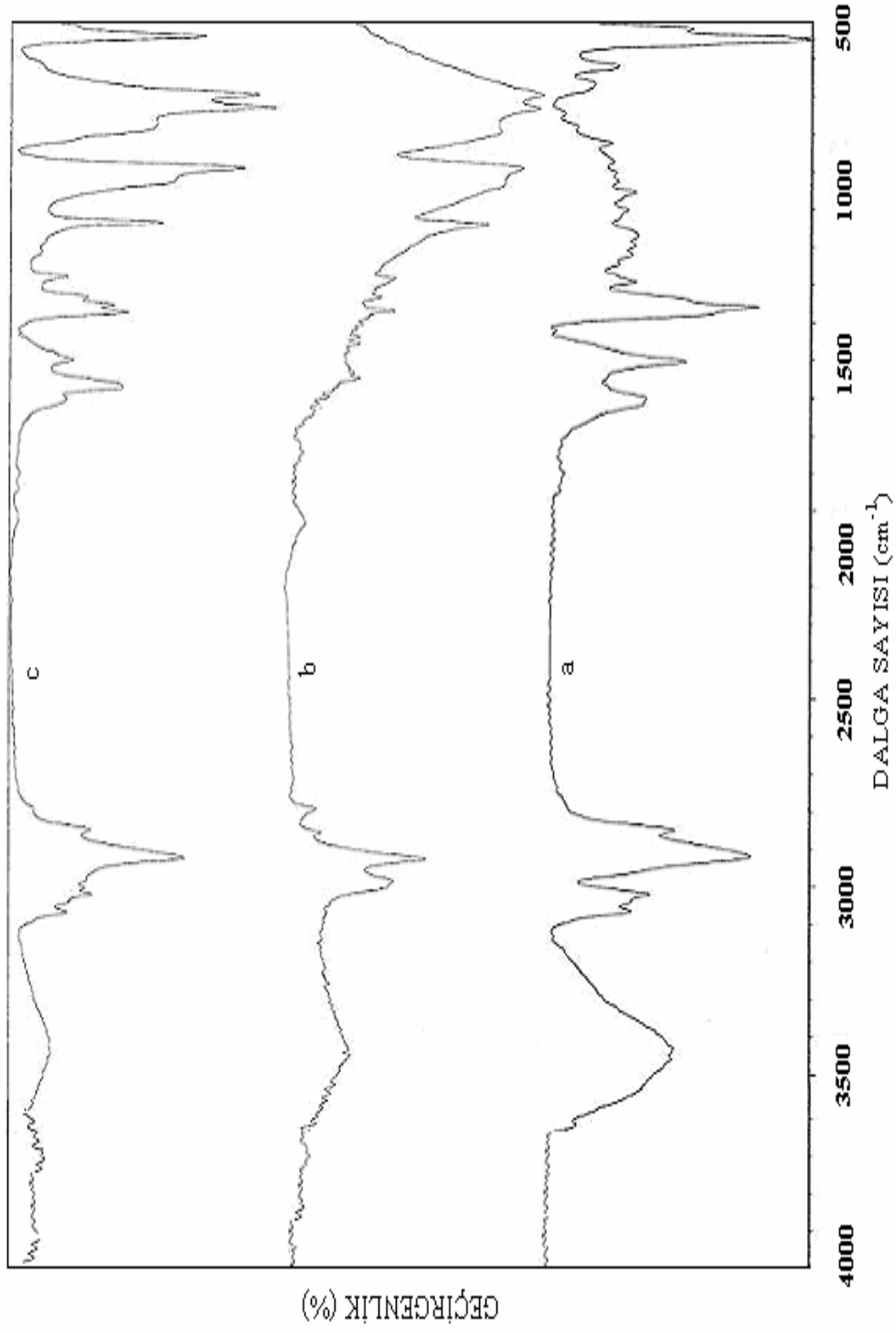


Şekil 4.3. (a) indenin FTIR Spektrumu, (b) polüindenin FTIR Spektrumu

4.4.2. PIn/POM karışımlarının FTIR analizi sonuçları

PIn/POM karışımının FTIR spektrumu Şekil 4.4'de görülmektedir. Spektruma bakıldığında 3010 cm^{-1} civarında aromatik C-H gerilme bandı, $2960\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme bandları, $1620\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik C=C gerilme bandları, 1460 cm^{-1} 'de $\text{C}_1\text{-C}_2$ atomları arasındaki gerilmeye karşılık gelen C-C gerilme bandı, 1099 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme bandı ve 750 cm^{-1} 'de C-H düzlem dışı eğilme bandları görülmektedir. Karışım için elde edilen FTIR spektrumunda blenddeki POM gruplarının etkisiyle bazı kaymalar gözlenmektedir.

Spektrum incelendiğinde PIn'ın spektrumuna benzediği ve POM'a ait yeni bandların oluştuğu gözlenmektedir. Spektrumlarda hem POM'a hem de PIn'a ait bandların gözlenmesi, karışımların amaca uygun bir şekilde hazırlandığını göstermektedir.



Şekil 4.4. (a) PIn'in FTIR Spektrumu, (b) POM'un FTIR Spektrumu, (c) PIn/POM Karışımının FTIR Spektrumu

4.5. Isısal Analiz

4.5.1. Homopolimerlerin ısısal analiz sonuçları

PIn ve POM homopolimerlerinin termogravimetrik analizi

PIn homopolimerinin TGA eğrisi Şekil 4.5’de görülmektedir. Yapılan bir çalışmada POM homopolimerinin de TGA analizi yapılmıştır ve elde edilen TGA eğrisi Şekil 4.6’da görülmektedir [80]. Polimerlerin TGA analizi sonucu elde edilen termal bozunma sıcaklıkları ve bozunmadan kalan madde miktarları Çizelge 4.4’de verilmektedir.

Çizelge 4.4. Homopolimerlerin termogravimetrik analiz sonuçları

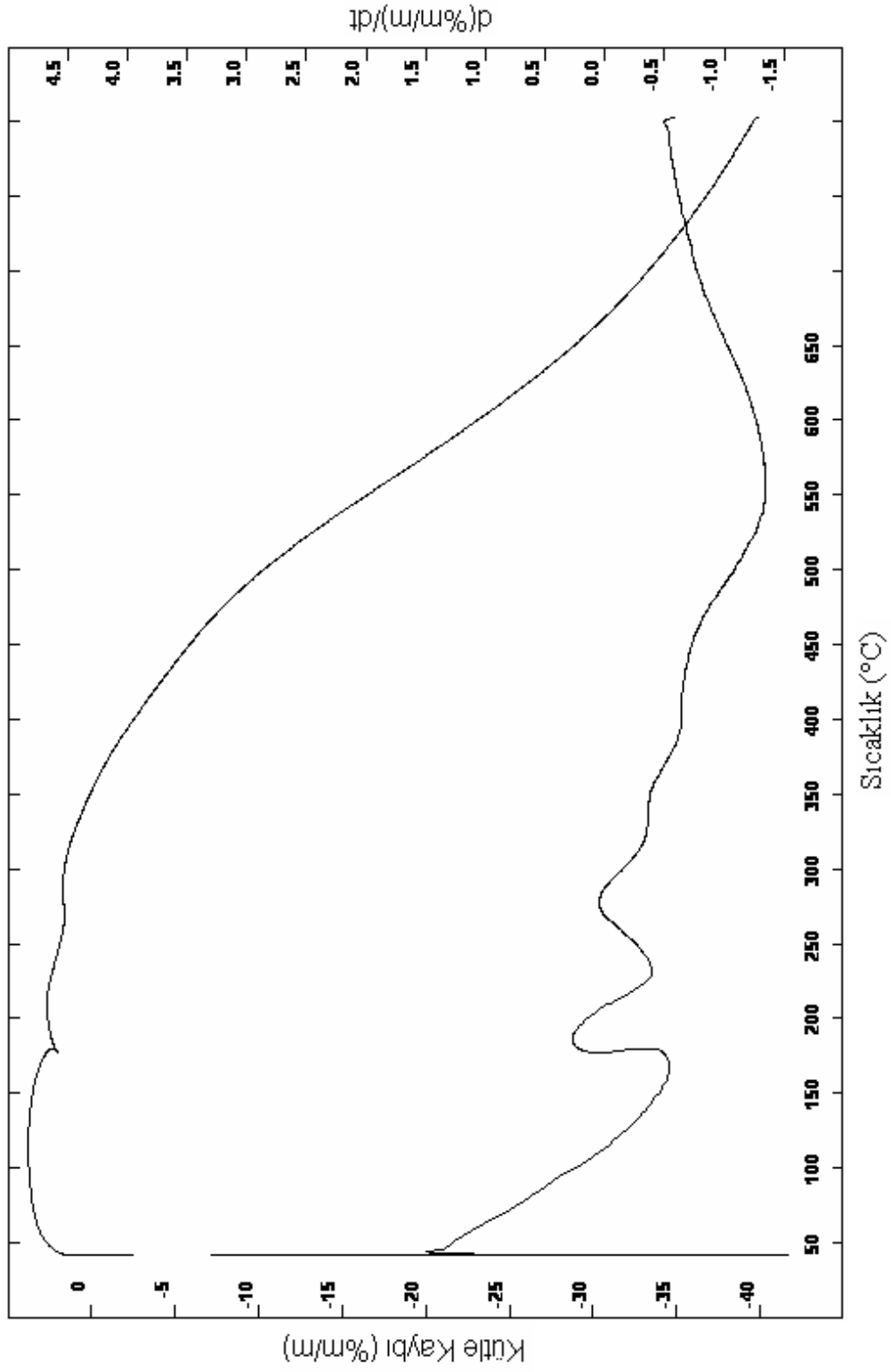
Homopolimerler	*T _b (°C)	*T _m (°C)	*T _s (°C)	*T _{d(1/2)} (°C)	800 °C’de bozunmadan kalan madde miktarı (%)
PIn	199	232	250	584	60
	450	563	674		
POM	323	334	368	346	11

*T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı, *T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı,

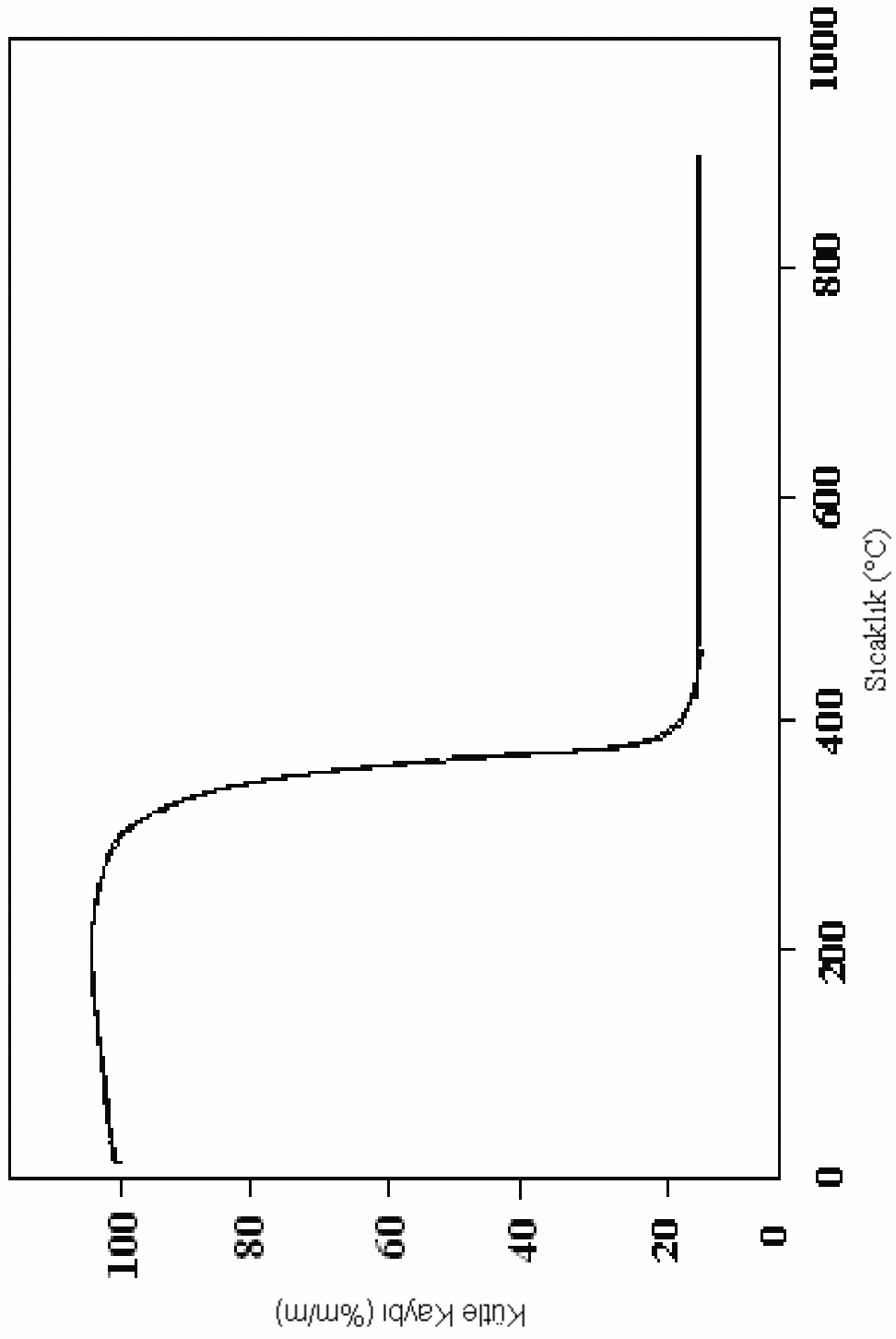
*T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık, *T_{d(1/2)}: Yarı ömür sıcaklığı

Çizelge 4.4’de PIn ve POM’un bozunma hızları karşılaştırıldığında; PIn’in 199-674 °C sıcaklık aralığında kütlesinin yaklaşık %40’ını kaybettiği, POM’un ise 323-368 °C sıcaklık aralığında kütlesinin yaklaşık %89’unu kaybettiği görülmektedir. Bu durum POM’un PIn’a göre daha hızlı bozunduğunu göstermektedir. Çizelge 4.4’de homopolimerlerin bozunma sıcaklıkları incelendiğinde POM’un tek aşamada, PIn’ın iki aşamada bozunduğu görülmektedir. 199-250 °C sıcaklık aralığındaki ilk aşamada dopant anyonları ortamdan uzaklaşmakta, 450-674 °C sıcaklık aralığındaki ikinci aşamada ise polimerik yapı

bozunmaktadır. Tek aşamada bozunan POM'un 323-368 °C sıcaklık aralığında polimerik yapısı bozunmaktadır [81]. Elde edilen veriler polimerlerin yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğradıklarını göstermiştir.



Şekil 4.5. PI'nin TGA Eğrisi

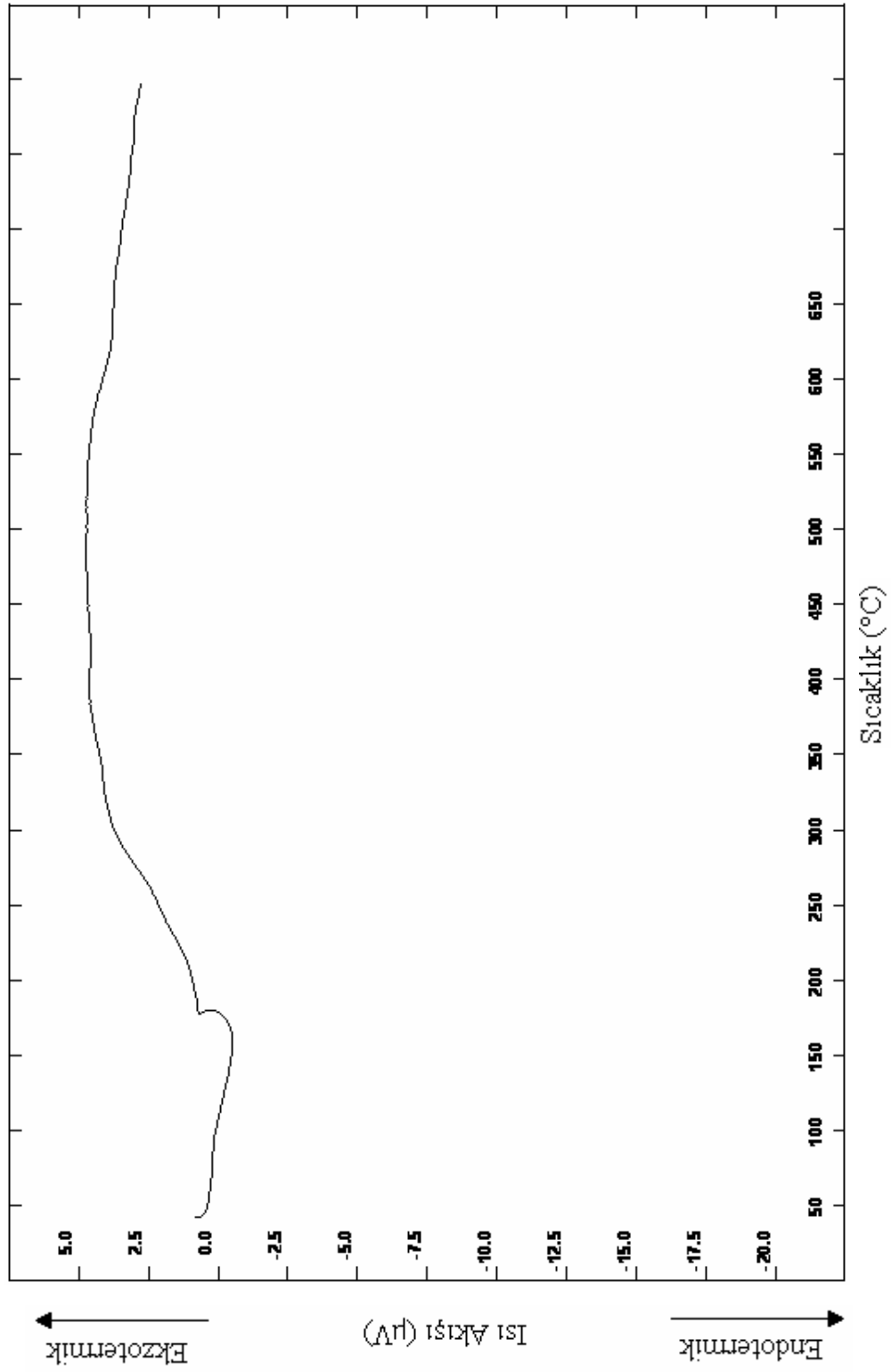


Şekil 4.6. POM'un TGA Eğrisi

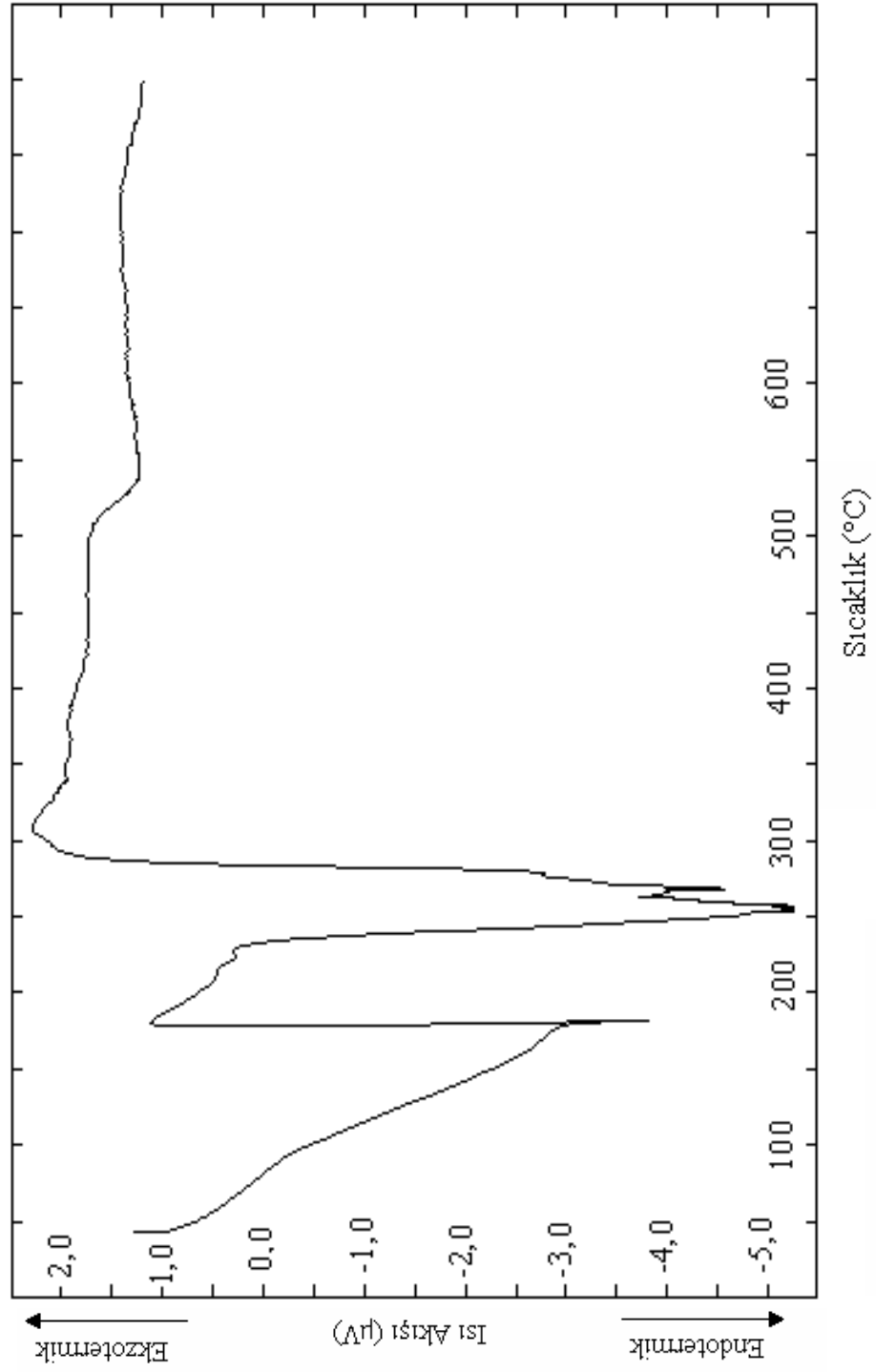
PIn ve POM homopolimerlerinin diferansiyel taramalı kalorimetre ile analizi

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_e), çapraz bağlanma reaksiyonları ve bozunmaları gibi ısısal geçiş sıcaklıkları DSC yöntemi kullanılarak belirlenebilmektedir. DSC yöntemi polimerlerin toplam ısı akışının ölçülmesinde kullanılmaktadır [82]. PIn'a ait DSC eğrisi Şekil 4.7'de görülmektedir. Ayrıca yapılan bir çalışmada POM homopolimerinin DSC analizi yapılmıştır ve elde edilen DSC eğrisi Şekil 4.8'de görülmektedir [80].

PIn'ın DSC eğrisi incelendiğinde 177 °C'de endotermik geçiş gözlenmektedir. Literatüre bakıldığında PIn ile ilgili yapılan bir çalışmada PIn'ın camsı geçiş sıcaklığının (T_g) 160–220 °C sıcaklık aralığında olabileceği belirtilmiştir [71]. Buna dayanarak 177 °C'de gözlenen endotermik geçişin PIn'ın camsı geçiş sıcaklığını gösterdiğini söyleyebiliriz. POM'un DSC eğrisi incelendiğinde 175 °C, 255 °C ve 270 °C sıcaklıklarında üç tane endotermik geçiş görülmektedir. 175 °C'de gözlenen endotermik geçiş POM'un erime sıcaklığını (T_e), 225 °C ve 270 °C sıcaklıklarındaki geçişler polimerik yapının bozunduğunu göstermektedir [83].



Şekil 4.7. PI'nin DSC Eğrisi



Şekil 4.8. POM'un DSC Eğrisi

4.5.2. PIn/POM karışımlarının ısısal analizi

PIn/POM karışımlarının termogravimetrik analizi

Farklı yüzdelerde PIn içeren PIn/POM karışımlarının TGA eğrileri Şekil (4.9-14)'de görülmektedir. TGA analizi sonucunda elde edilen bozunma sıcaklıkları ve bozunmadan kalan madde miktarları Çizelge 4.5'de verilmektedir.

Çizelge 4.5'e bakıldığında karışımların iki aşamada bozunduğu görülmektedir. Bozunmanın ilk aşamasında dopant anyonları ortamdan uzaklaşmakta, ikinci aşamasında ise karışımın yapısında ve karışımı oluşturan her iki polimerin yapısında bozunmalar meydana gelmektedir [3]. Çizelge 4.5 incelendiğinde karışımlardaki kütlece (m/m) POM miktarı arttıkça karışımların bozunma hızlarının arttığı ve buna bağlı olarak karışımlardaki PIn miktarı arttıkça bozunmadan kalan madde miktarlarının da arttığı görülmektedir. Bu durum yüksek sıcaklıklarda PIn'ın daha yavaş, POM'un ise hızlı bir şekilde bozunmasından kaynaklanmaktadır. PIn/POM karışımlarının yarı ömür sıcaklıkları ($T_{d(1/2)}$) incelendiğinde en yüksek yarı ömür sıcaklığına 354 °C ile %92 PIn (m/m) içeren karışımın sahip olması da bu durumu desteklemektedir.

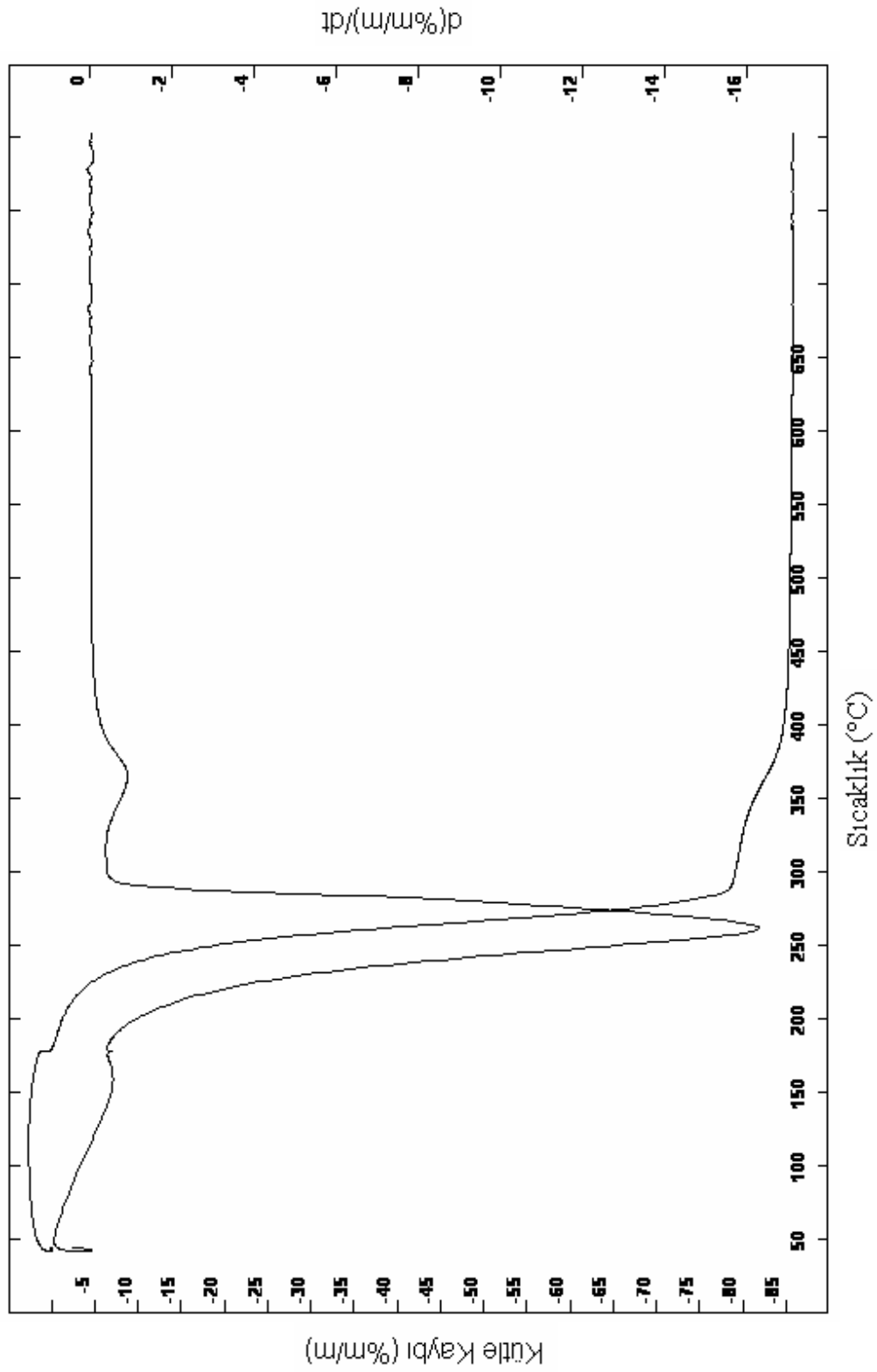
Karışımların başlangıç bozunma sıcaklıkları (T_b) incelendiğinde, en yüksek başlangıç bozunma sıcaklığı 244 °C ile %16 PIn (m/m) içeren karışımda gözlenirken, en düşük başlangıç bozunma sıcaklığı 171°C ile %92 ve %80 PIn (m/m) içeren karışımlarda gözlenmektedir. Elde edilen verilere göre; hazırlanan karışımlar, PIn ve POM'un termal özelliklerini göstermektedir. Karışımların TGA analizi sonuçları karışımların yeterli ısısal kararlılığa sahip olduklarını göstermektedir.

Çizelge 4.5. PIn/POM karışımlarının termogravimetrik analiz sonuçları

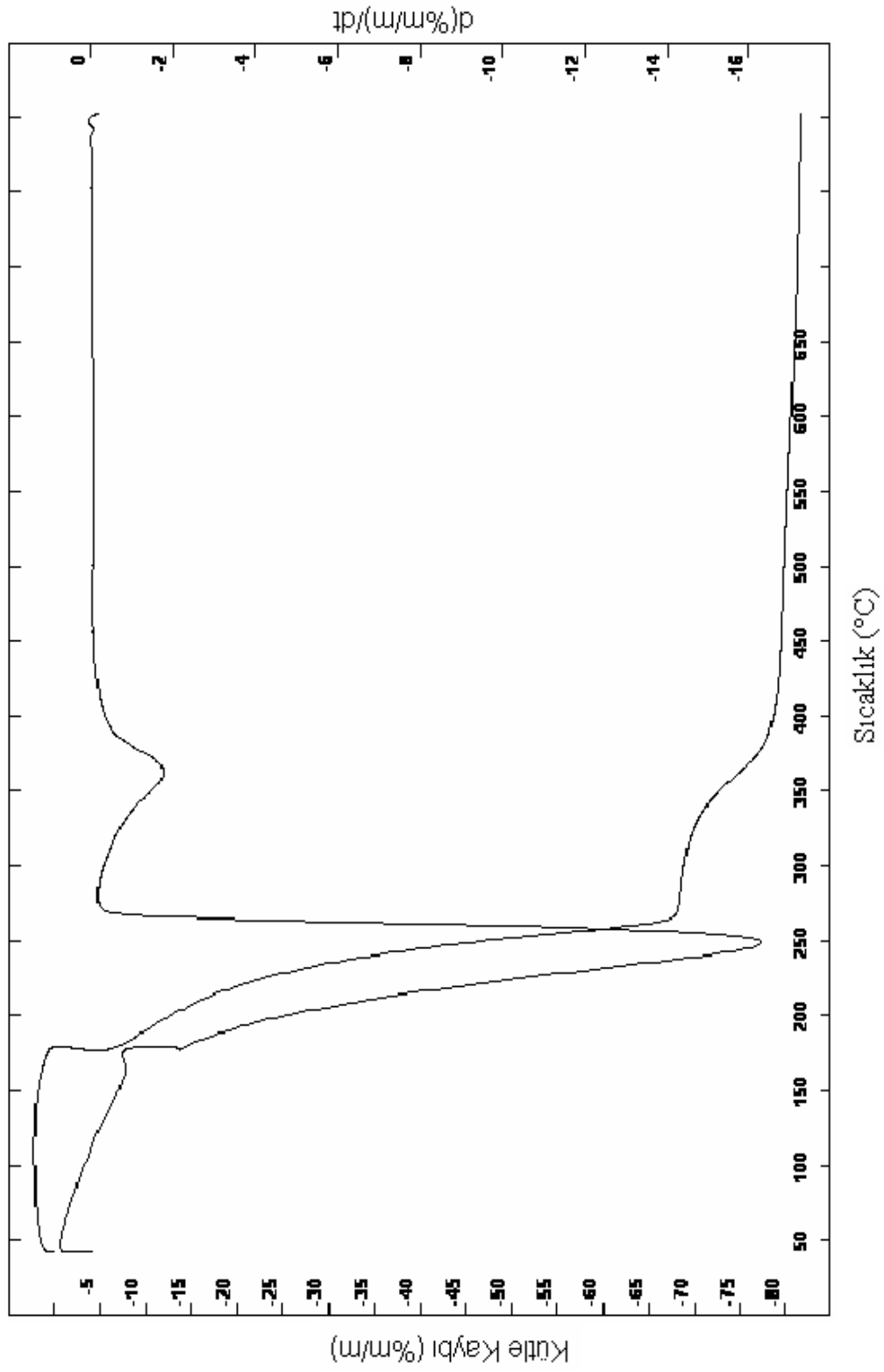
Karışım	* T _b (°C)	* T _m (°C)	* T _s (°C)	*T _{d(1/2)} (°C)	Bozunmadan kalan madde miktarı (%)
PIn(%92)/POM	171	179	192	354	50
	338	371	392		
PIn(%80)/POM	171	179	192	321	39
	344	375	396		
PIn(%60)/POM	183	199	221	200	33
	350	388	408		
PIn(%48)/POM	191	238	258	242	20
	354	383	400		
PIn(%33)/POM	213	250	263	250	17
	342	367	383		
PIn(%16)/POM	244	262	282	265	14
	336	362	386		

* T_b : Başlangıç bozunma sıcaklığı, * T_m : Maksimum bozunma sıcaklığı,

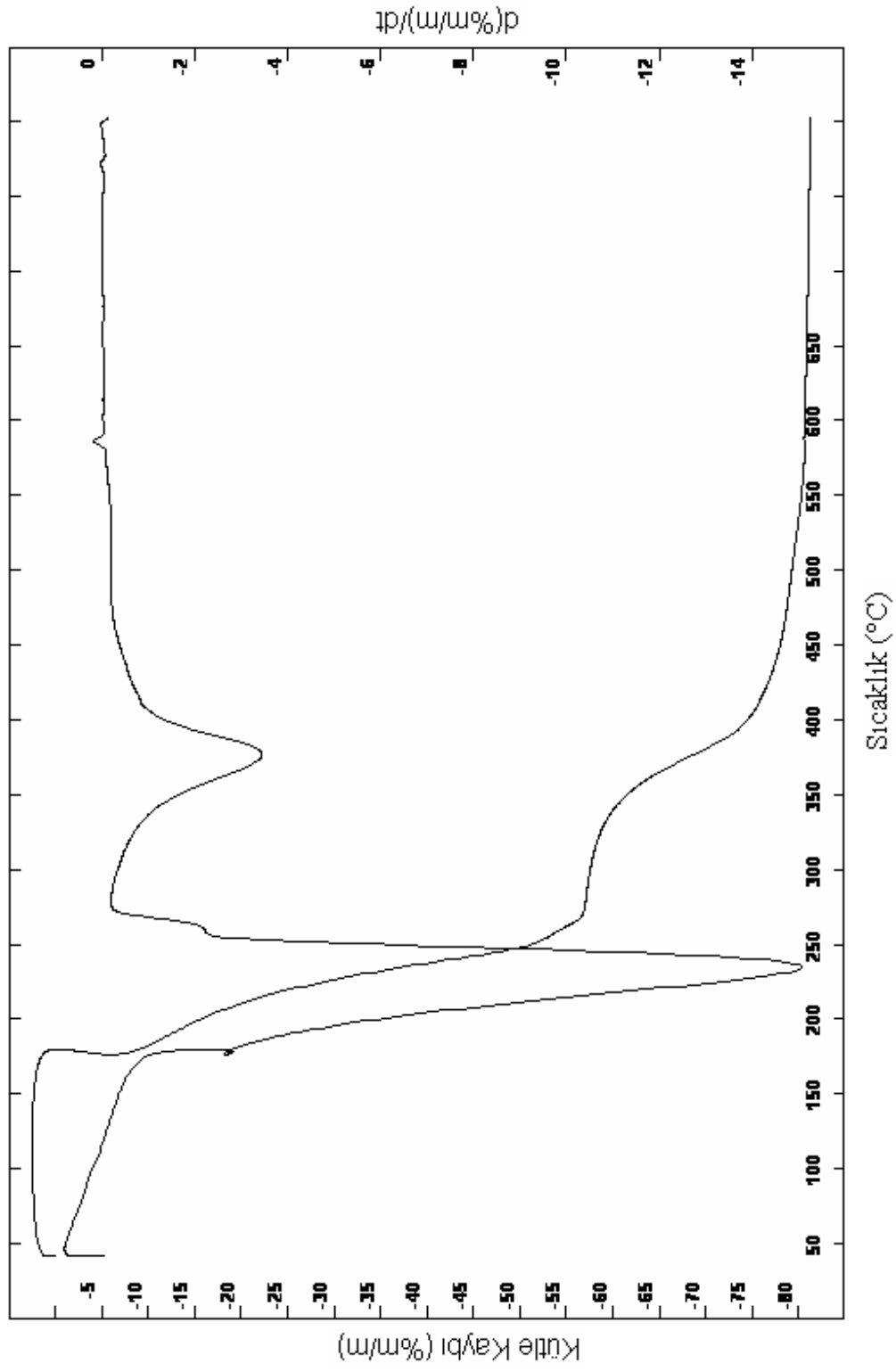
* T_s : Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık, * T_{d(1/2)} : Yarı ömür sıcaklığı



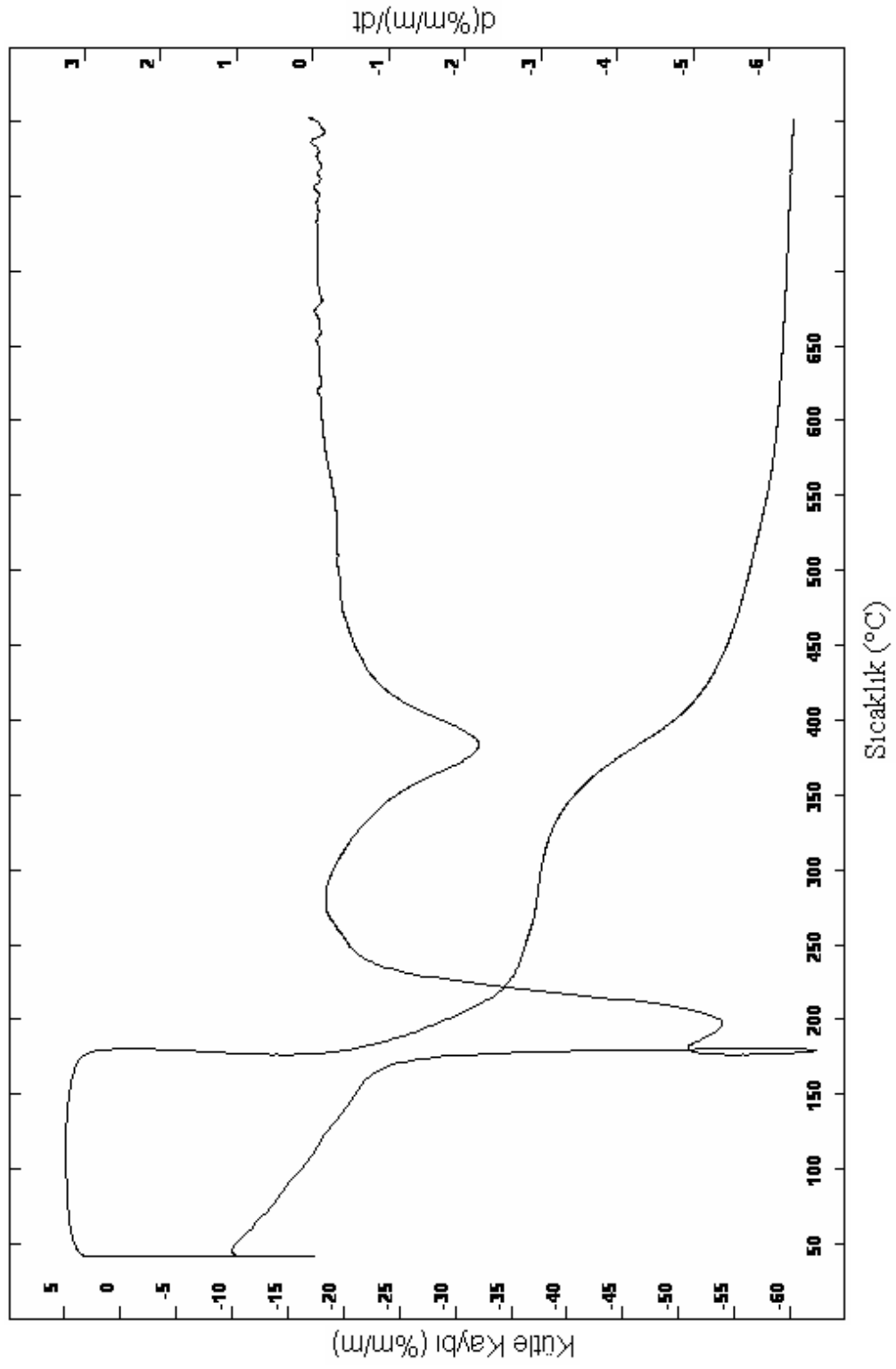
Şekil 4.9. PIn((%16)/POM karışımının TGA eğrisi



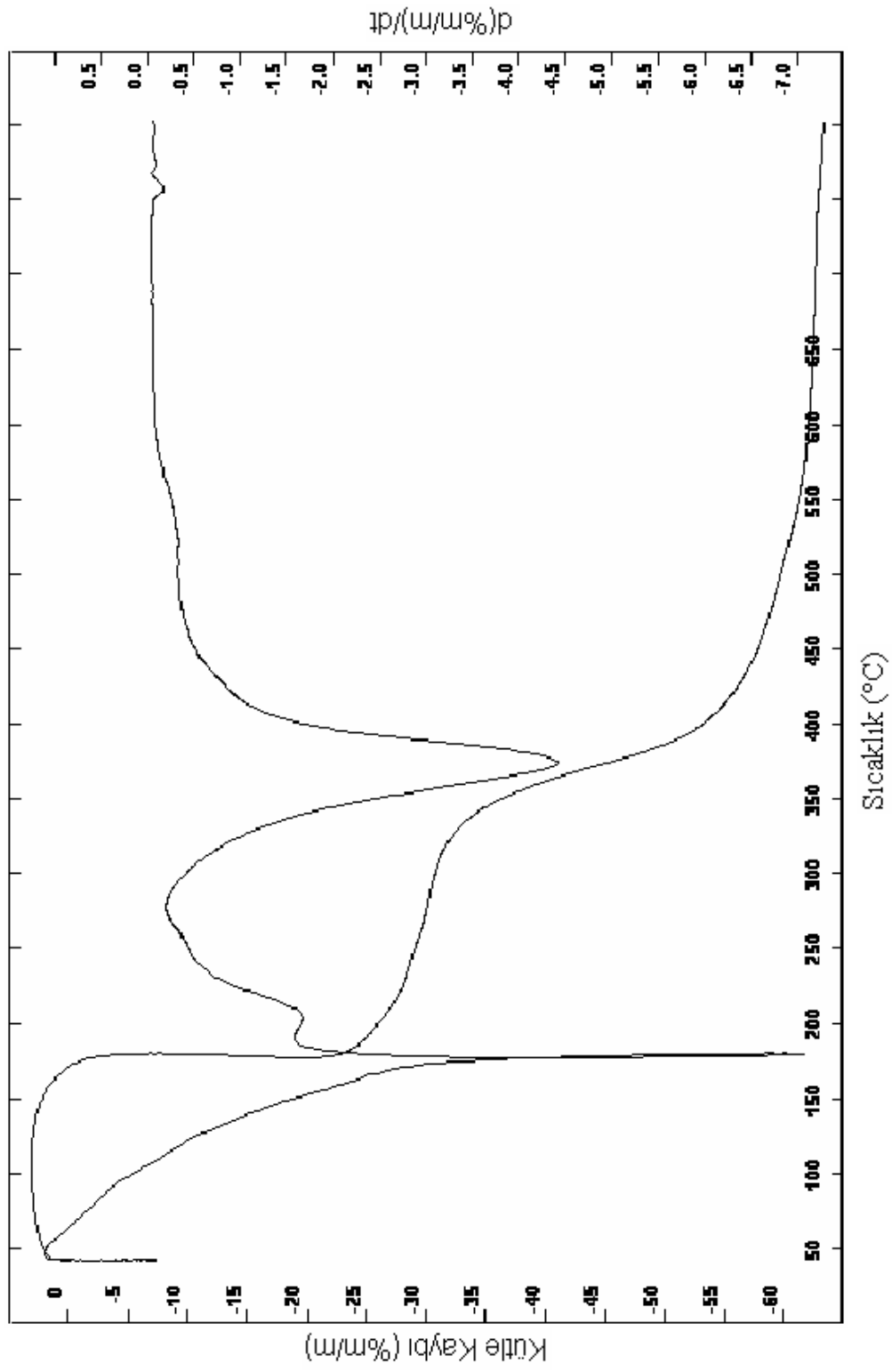
Şekil 4.10. PIIn(33)/POM karışımının TGA eğrisi



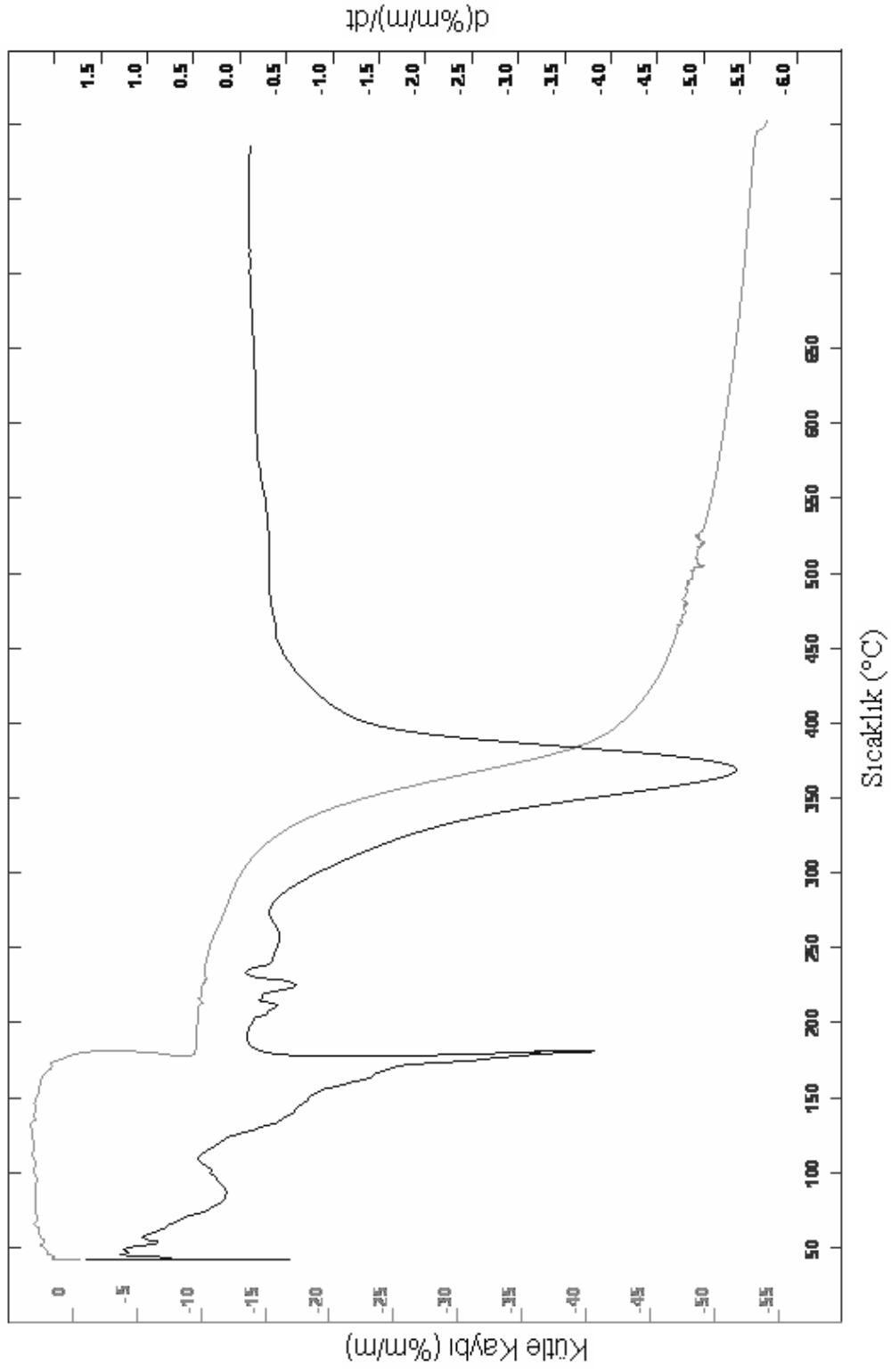
Şekil 4.11. PIn((%48)/POM) karışımının TGA eğrisi



Şekil 4.12. PIn(60)/POM karışımının TGA eğrisi



Şekil 4.13. PIn(80)/POM karışımının TGA eğrisi



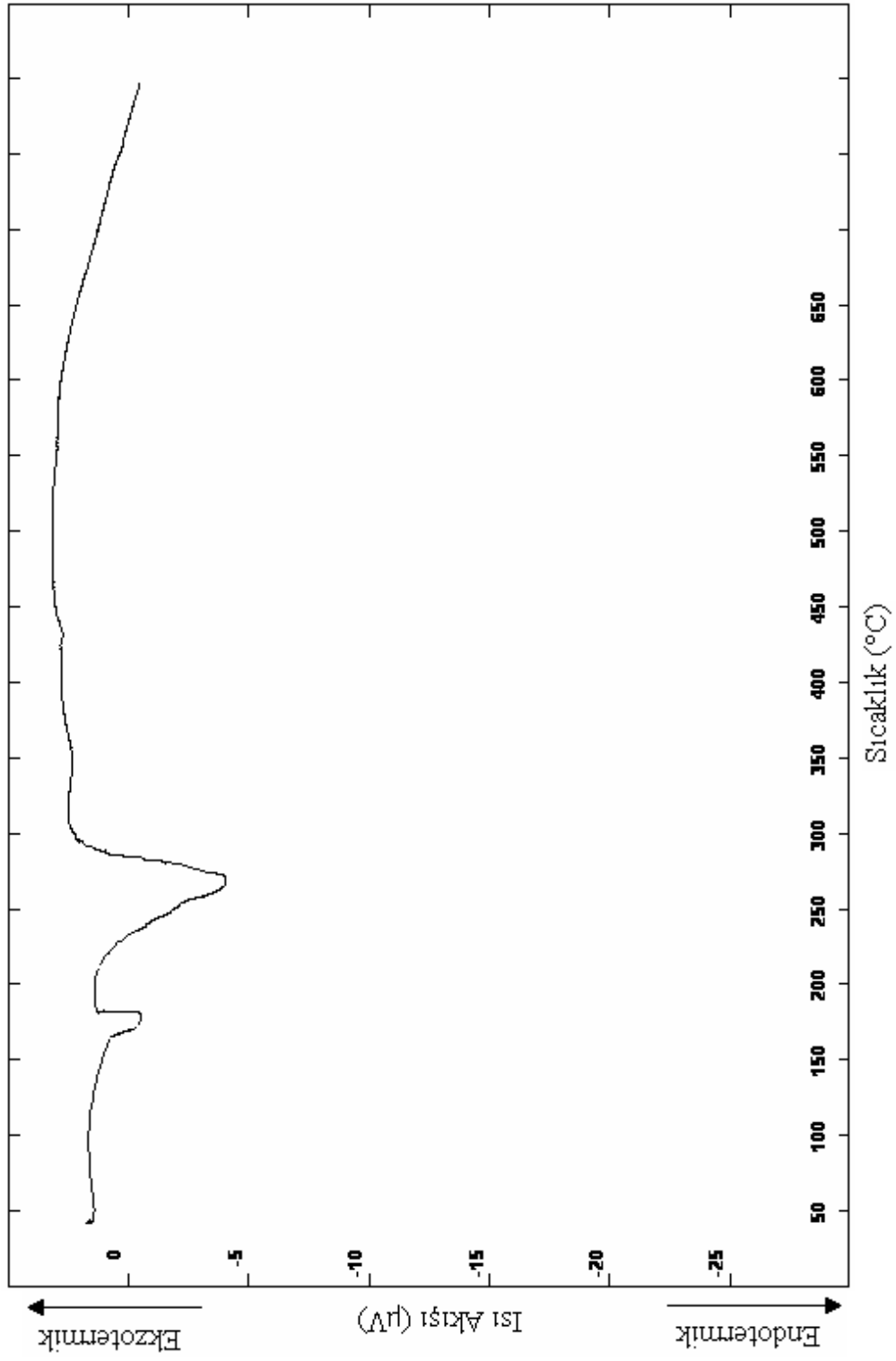
Şekil 4.14. PIn((%92)/POM karışımının TGA eğrisi

PIn/POM karışımlarının diferansiyel taramalı kalorimetre ile analizi

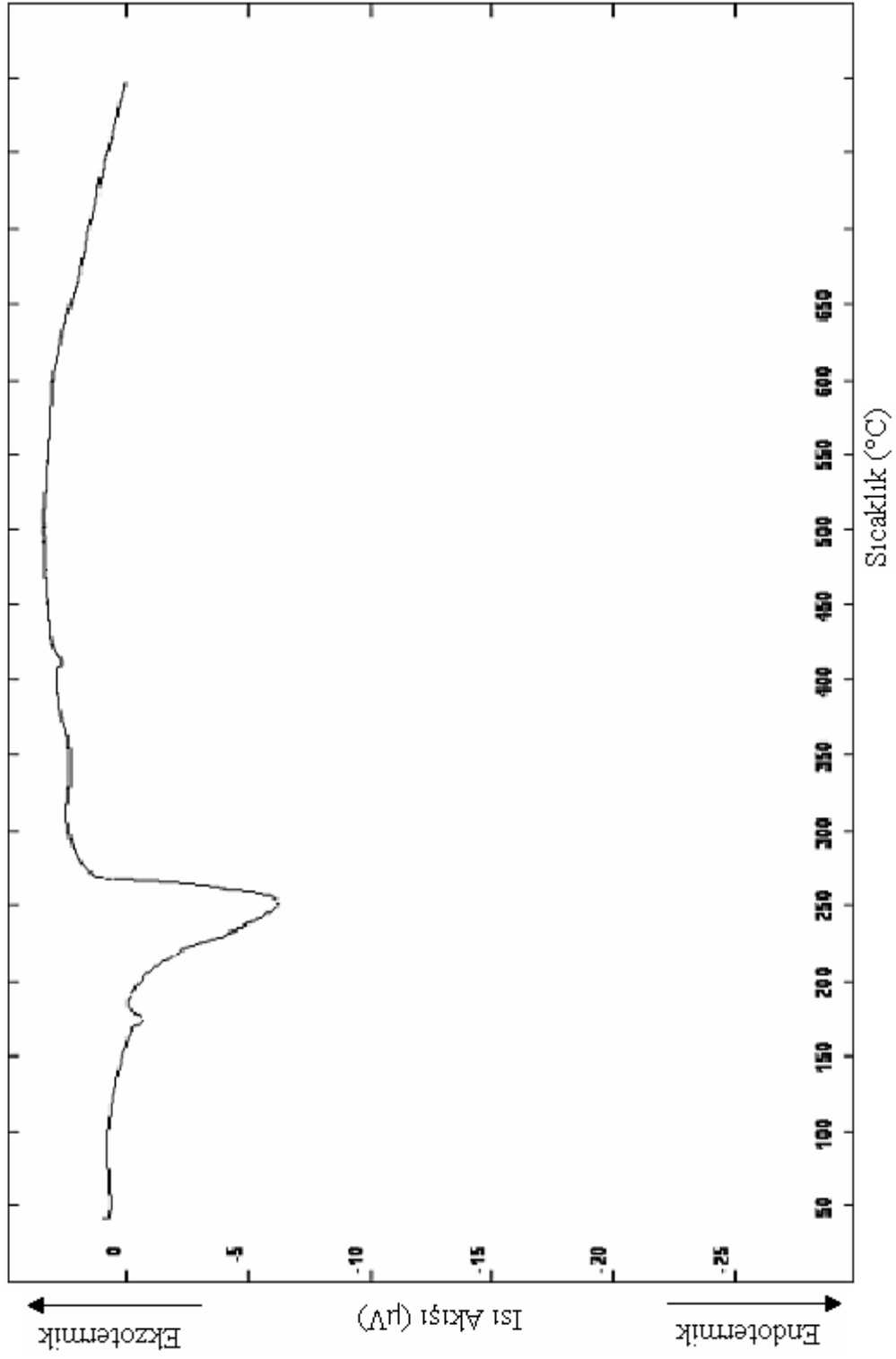
PIn/POM karışımlarının DSC eğrileri Şekil 4.15-20’de görülmektedir. DSC eğrileri incelendiğinde endotermik geçişler gözlenmektedir. %92, %80, %60, %48, %33 ve %16 PIn içeren (m/m) PIn/POM karışımlarına ait DSC eğrilerinde sırasıyla; 181 °C, 181 °C, 178 °C, 179 °C, 179 °C ve 177 °C’de gözlenen ilk endotermik pikler PIn’in DSC eğrisinde 177 °C’de gözlenen endotermik pikle örtüşmektedir. Gözlenen bu endotermik geçişin PIn’in camsı geçiş sıcaklığını gösterdiğini söyleyebiliriz. %80, %60, %48, %33 ve %16 PIn içeren (m/m) PIn/POM karışımlarına ait DSC eğrilerinde sırasıyla; 270 °C, 266 °C, 238 °C, 253 °C ve 264 °C’de gözlenen ikinci endotermik pikler ise karışım yapısındaki polimerlerin bozunma sıcaklıklarını göstermektedir. Elde edilen verilere göre karışımların bozunma sıcaklıkları birbirine yakın değerlerdedir ve homopolimerlerin DSC analizi sonuçlarıyla uyumludur. Bu durum polimerlerin homojen bir şekilde karıştığını göstermektedir.

Çizelge 4.6. PIn/POM karışımlarının diferansiyel taramalı kalorimetre analiz sonuçları

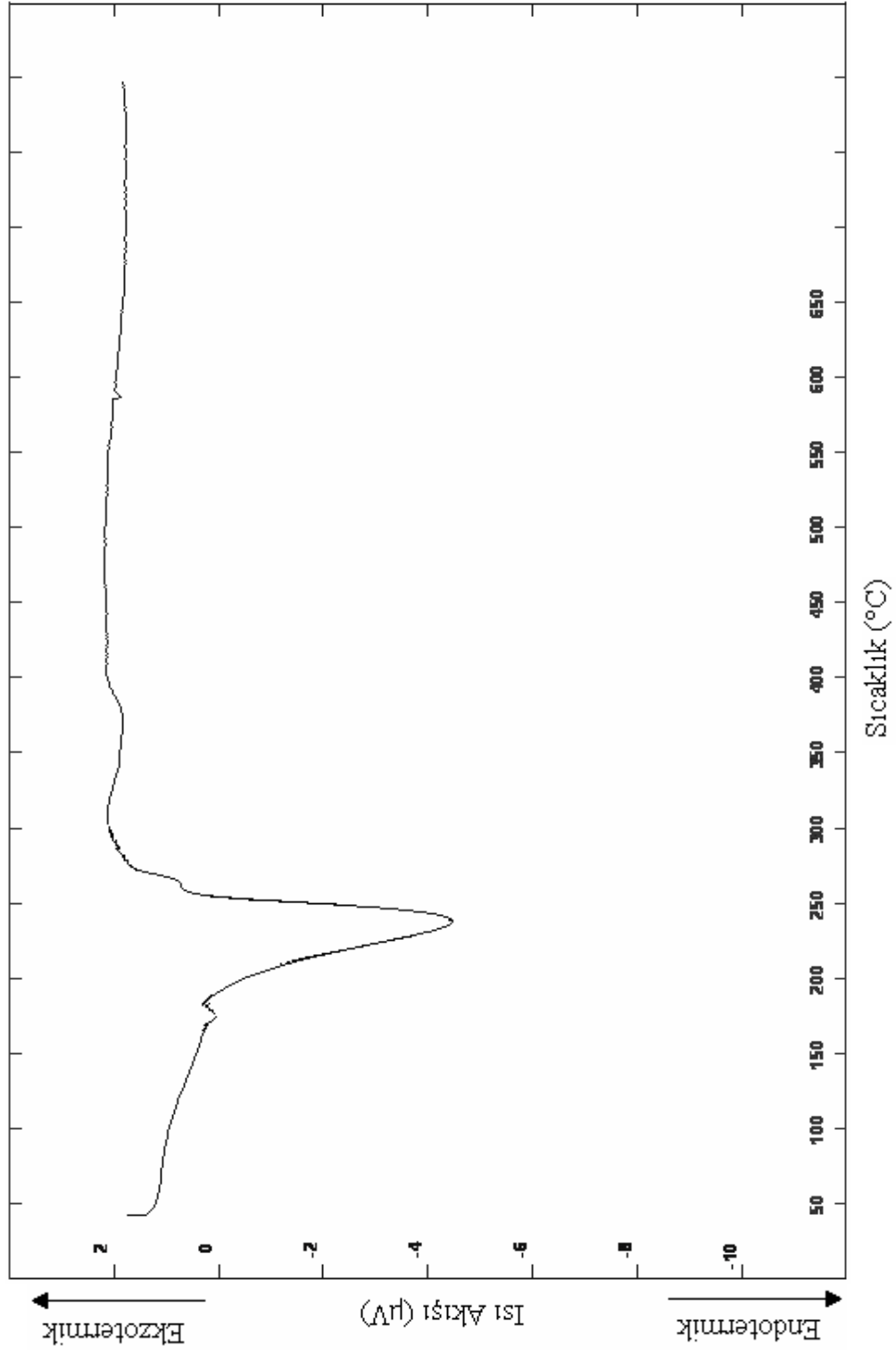
Karışım	Endotermik (T _g) (°C)	Endotermik (t _{bozunma}) (°C)
PIn(%92)/POM	181	---
PIn(%80)/POM	181	270
PIn(%60)/POM	178	266
PIn(%48)/POM	179	238
PIn(%33)/POM	179	253
PIn(%16)/POM	177	264



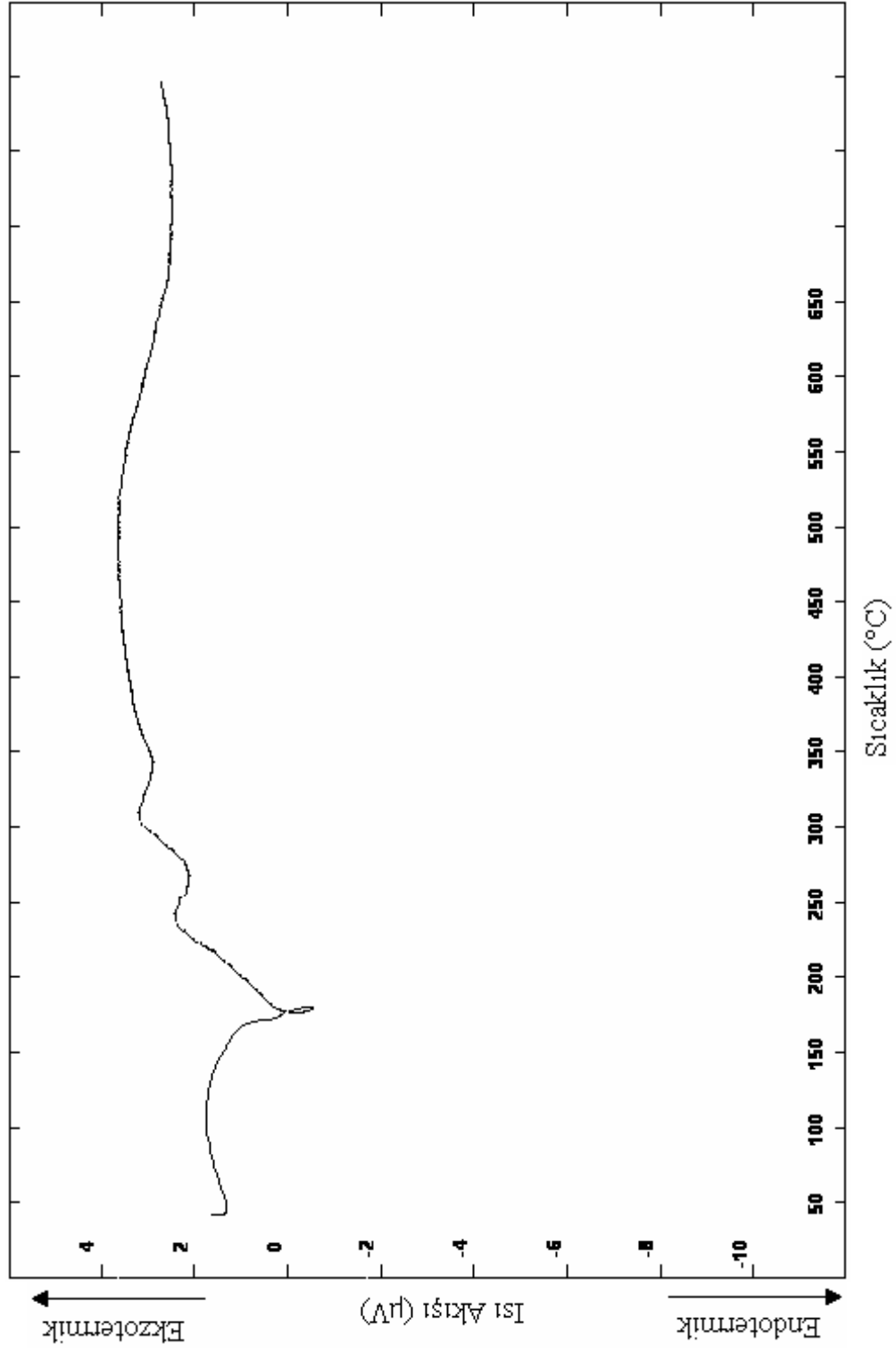
Şekil 4.15. PIn(16)/POM karışımının DSC eğrisi



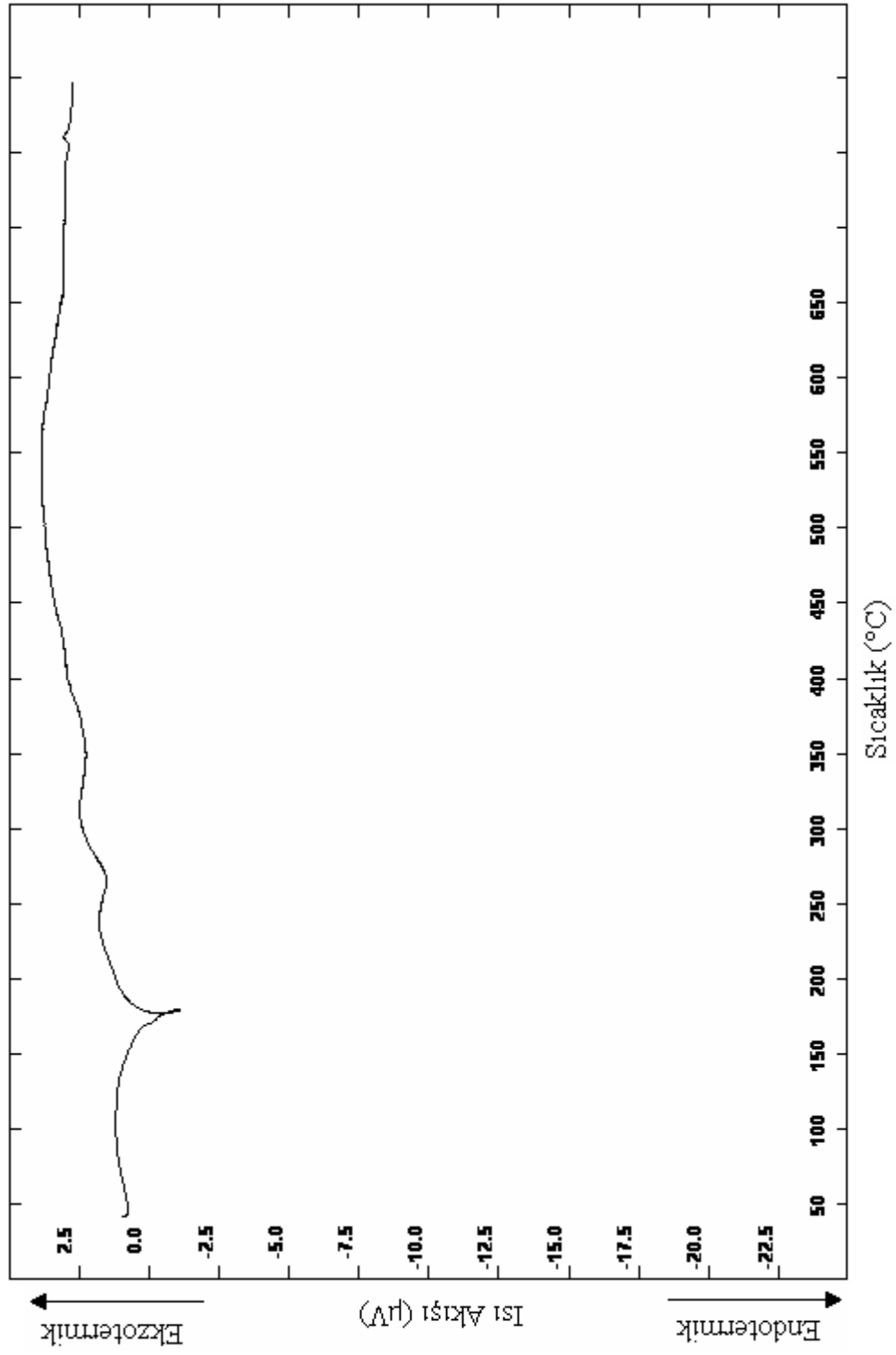
Şekil 4.16. PIn(33)/POM karışımının DSC eğrisi



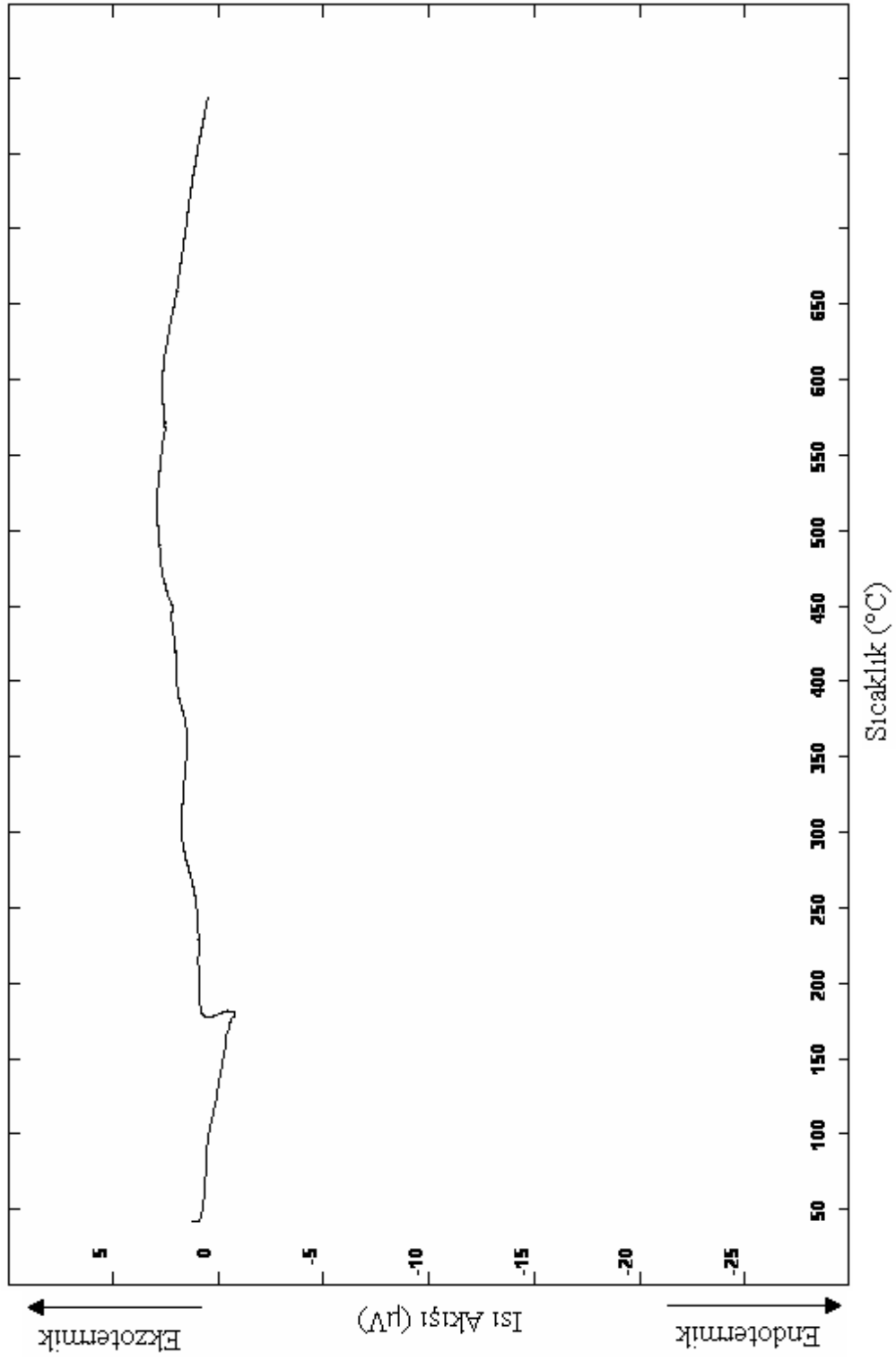
Şekil 4.17. PIn(%48)/POM karışımının DSC eğrisi



Şekil 4.18. PIn(60)/POM karışımının DSC eğrisi



Şekil 4.19. PIn(%80)/POM karışımının DSC eğrisi



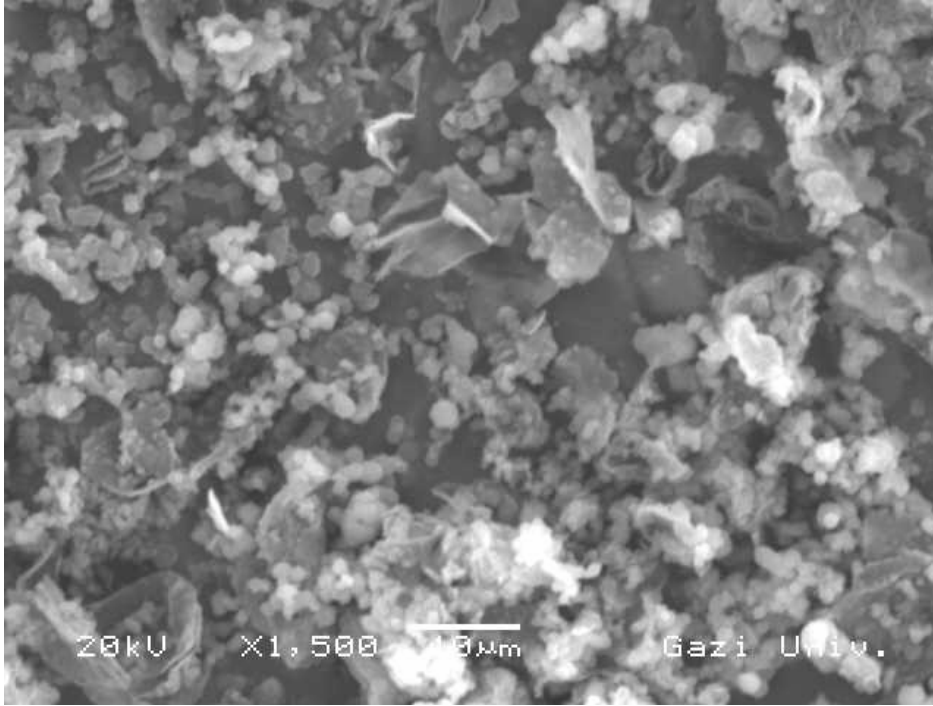
Şekil 4.20. PIn(92)/POM karışımının DSC eğrisi

4.6. PIn ve POM Homopolimerleri İle PIn/POM Karışımlarının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

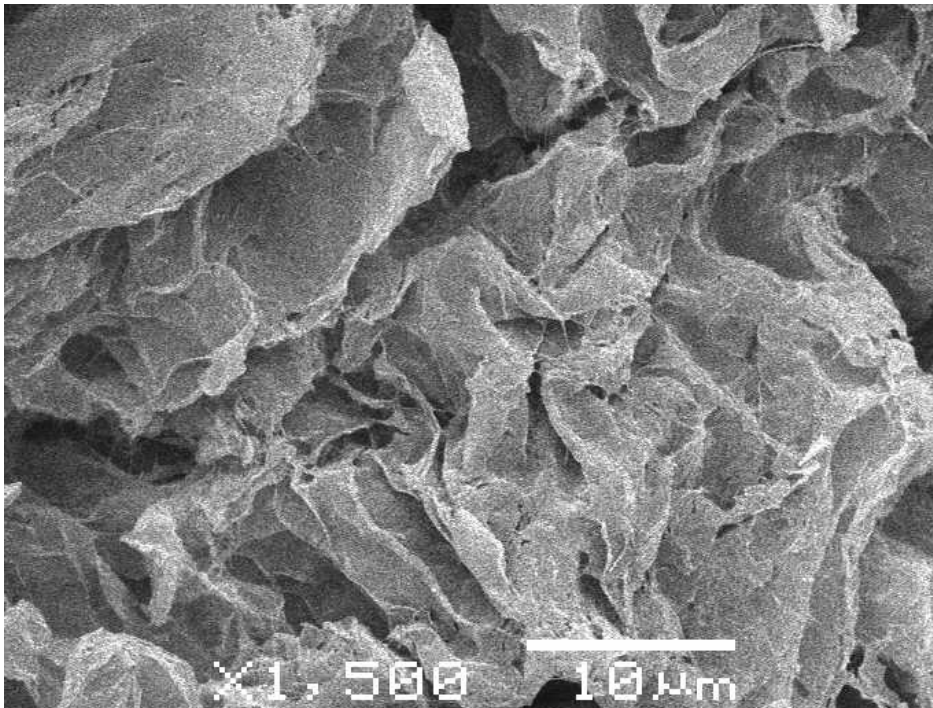
4.6.1. Homopolimerlerin SEM sonuçları

,0

PIn'ın SEM fotoğrafı Resim 4.1'de görülmektedir. Fotoğraf incelendiğinde PIn'ın yüzey yapısının tanecikli ve sık istiflenmiş olduğu görülmektedir. Sık istiflenme sonucu poliinden zincirleri arasındaki yük transferlerinin daha kolay gerçekleşmesi beklenmektedir. POM'un SEM fotoğrafı ise Resim 4.2'de görülmektedir. Fotoğrafa bakıldığında POM'un yüzey morfolojisinin süngerimsi ve gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir.



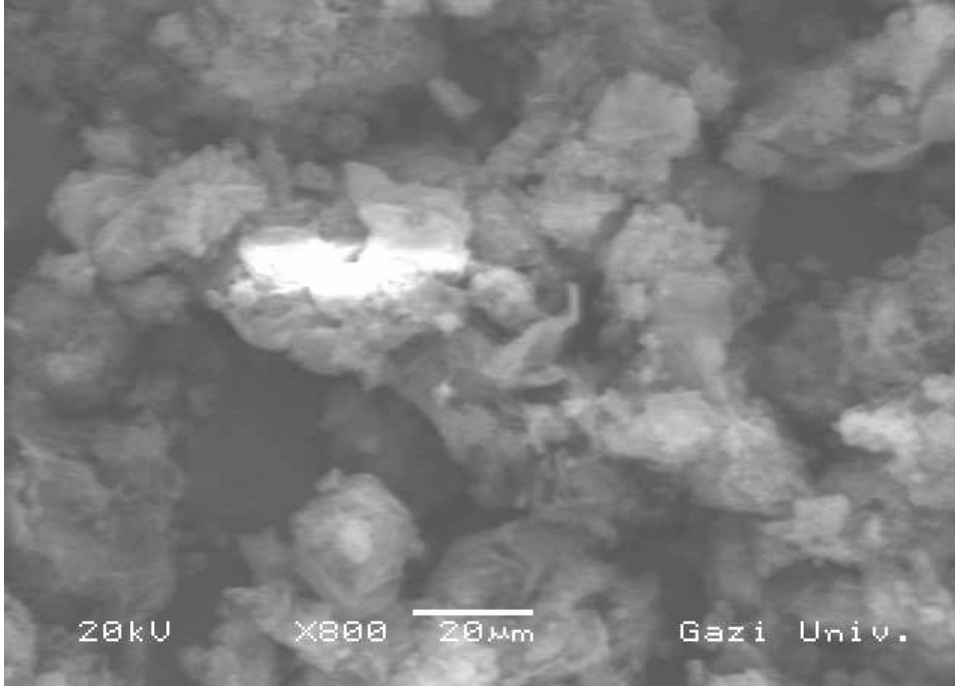
Resim 4.1. PIIn'in SEM fotoğrafi (1500x)



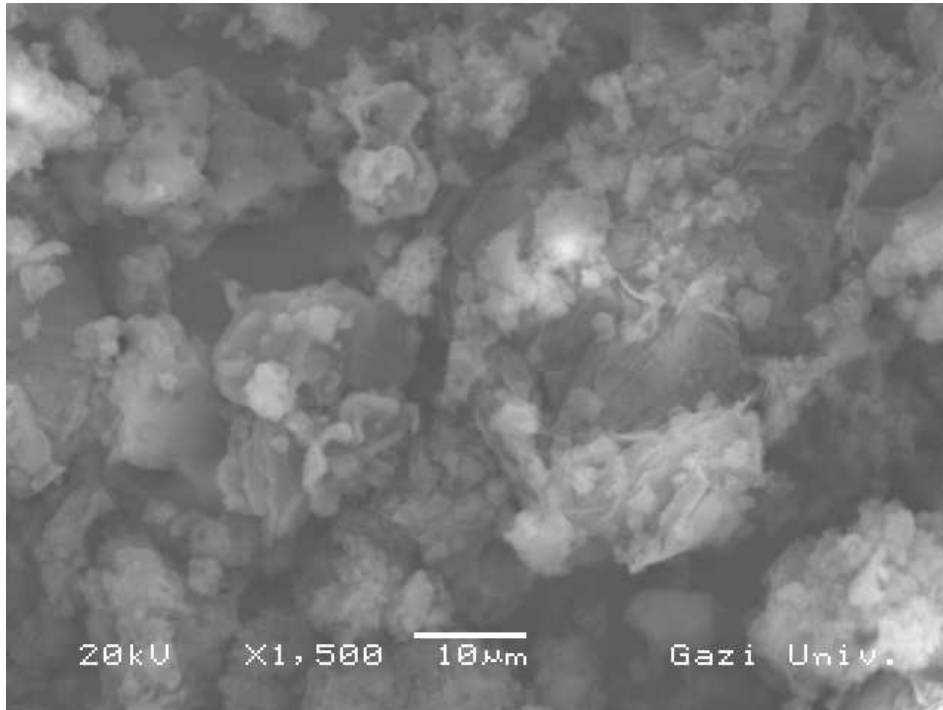
Resim 4.2. POM'un SEM fotoğrafi (1500x)

4.6.2. PIn/POM karışımlarının SEM sonuçları

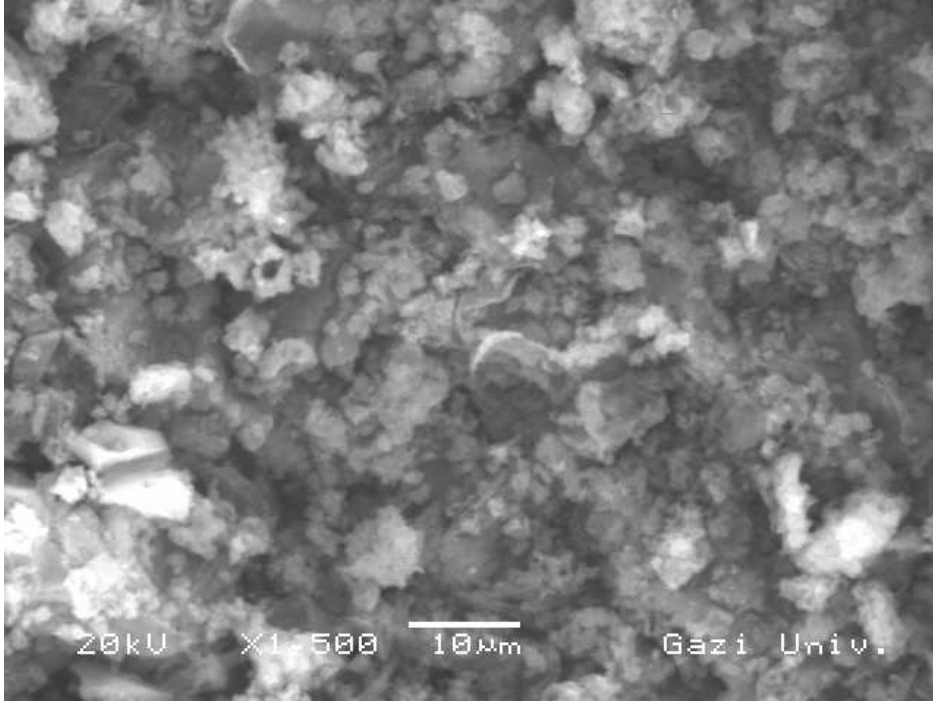
Farklı yüzdelerde PIn içeren PIn/POM karışımlarının SEM fotoğrafları Resim 4.3-8’de verilmektedir. SEM fotoğrafları incelendiğinde; karışımların yüzey morfolojilerinin her iki homopolimerin morfolojik özelliklerini taşımakla beraber, karışım içerisindeki kütlece (m/m) PIn miktarı arttıkça karışımların yüzey morfolojilerinin PIn’ın yüzey morfolojisine ve karışım içerisindeki kütlece (m/m) POM miktarı arttıkça karışımların yüzey morfolojilerinin POM’un yüzey morfolojisine benzediği görülmektedir. %92 ve %80 PIn içeren (m/m) PIn/POM karışımların yüzey yapılarının tanecikli ve sık istiflenmiş olduğu, %60 ve %48 PIn içeren (m/m) PIn/POM karışımların yüzey yapılarının süngerimsi ve tanecikli olduğu, %33 ve %16 PIn içeren (m/m) PIn/POM karışımların yüzey yapılarının ise gözenekli ve süngerimsi olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre PIn ve POM’un birbiri içinde homojen bir şekilde dağıldıkları tespit edildi. Bunların yanı sıra polimerlerle ilgili yapılan bazı çalışmalarda; sentez esnasında kullanılan çözücü ve dopant tuzlarının sentezlenen polimerin morfolojik, fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerine etki ettikleri belirtilmiştir [83, 84].



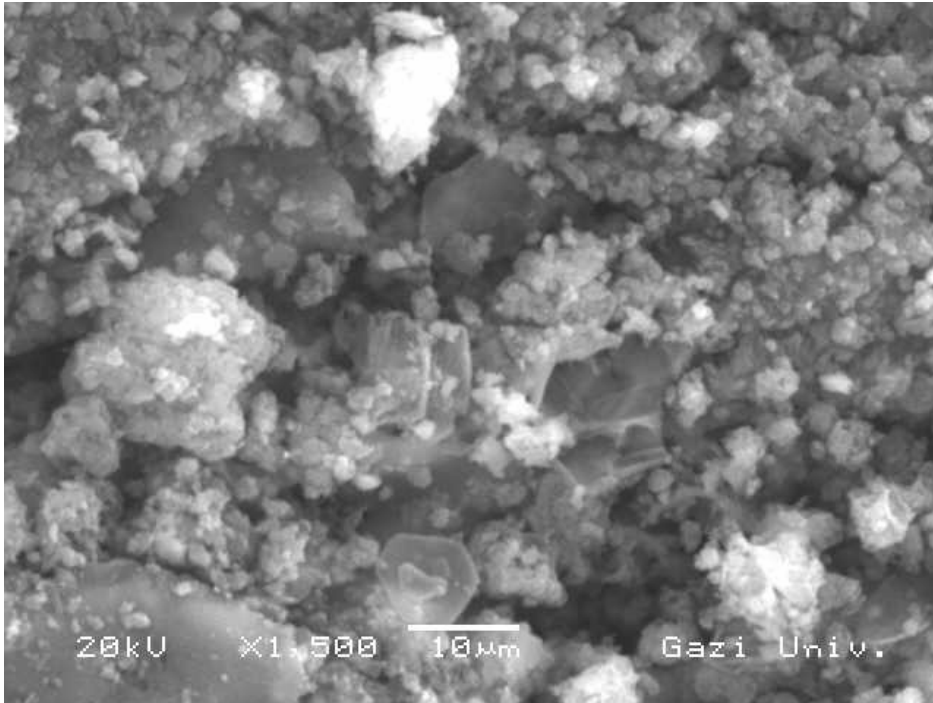
Resim 4.3. PIn(%16)/POM karışımının SEM fotoğrafı (800x)



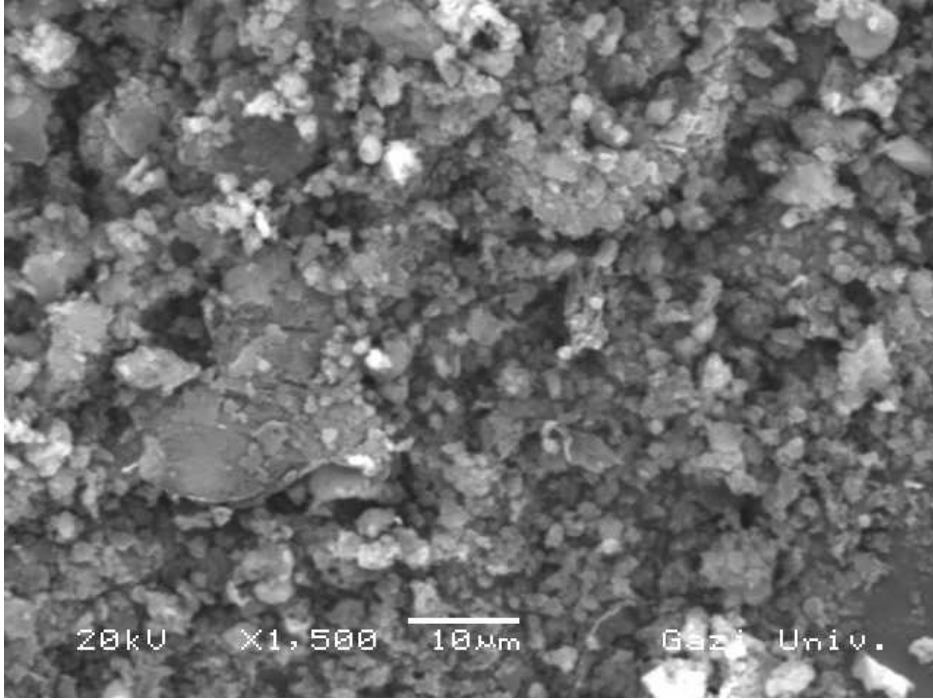
Resim 4.4. PIn(%33)/POM karışımının SEM fotoğrafı (1500x)



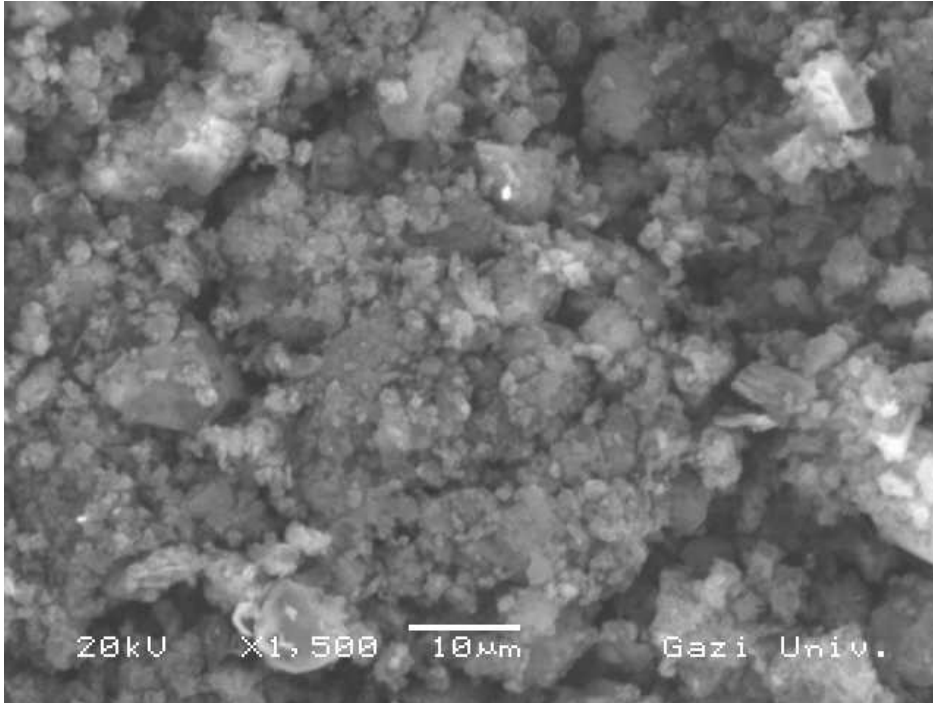
Resim 4.5. PIn(%48)/POM karışımının SEM fotoğrafı (1500x)



Resim 4.6. PIn(%60)/POM karışımının SEM fotoğrafı (1500x)



Resim 4.7. PIn(%80)/POM karışımının SEM fotoğrafı (1500x)



Resim 4.8. PIn(%92)/POM karışımının SEM fotoğrafı (1500x)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Yapılan çalışmada kimyasal yöntemle susuz ortamda $n_{\text{monomer}}/n_{\text{tuz}}$ oranı 1/4 alınarak PIn sentezlendi.
2. Sentezlenen PIn ile POM homopolimerleri kullanılarak %16-92 (m/m) aralığında PIn içeren PIn/POM karışımları elde edildi.
3. PIn ve PIn/POM karışımlarının fiziksel, ısısal, iletkenlik, spektral ve yüzey özellikleri incelenerek karşılaştırmalar yapıldı.
4. Four probe ile yapılan iletkenlik ölçümleri sonucunda PIn'ın $1,16 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ iletkenliğe sahip olduğu, sentezlenen karışımlar arasında ise en yüksek iletkenlik değerine $9,8 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ ile %92 PIn (m/m) içeren PIn/POM karışımının sahip olduğu bulundu. Karışım yapısındaki kütlece (m/m) PIn miktarı arttıkça iletkenliğin de arttığı belirlendi.
5. Manyetik suseptibilite ölçümleri sonucunda PIn'ın ve karışımların manyetik suseptibilite değerlerinin pozitif olduğu gözlemlendi. Magnetik suseptibilite değerlerinin pozitif çıkması nedeniyle PIn'ın ve karışımların polaron yapıda oldukları ve iletkenliğin polaronlar üzerinden yürüdüğü bulundu.
6. FTIR analizi sonucunda polimerleşmeyi ve uyumlu karışım oluşumunu destekleyen bandlar görüldü.
7. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emüsyon Spektrometresi (ICP-OES) analizi sonucunda PIn'ın Fe içerdiği bulundu. PIn yapısında bulunan Fe'nin, polimer yapısında absorplanmış veya polimerle kompleks yapmış olabileceği ve iletkenliğin de polaronların yanı sıra absorplanmış veya kompleks yapmış Fe'den kaynaklanabileceği önerildi.

8. Yapılan ısısal analizler sonucunda PIn'ın iki aşamada bozunduğu ve PIn'ın DSC eğrisinde 177 °C'de gözlenen endotermik geçişin PIn'ın camsı geçiş sıcaklığını gösterdiği belirlendi.
9. En yüksek başlangıç bozunma sıcaklığına 244 °C ile %16 PIn (m/m) içeren karışımın sahip olduğu bulundu. Karışımlardaki kütlece (m/m) POM miktarı arttıkça karışımların bozunma hızlarının arttığı, karışımların iletkenlik değerleri arttıkça başlangıç bozunma sıcaklıklarının da azaldığı görüldü.
10. SEM analizi sonucunda sentezlenen karışımların homojen yapıda oldukları ve karışım yapısındaki kütlece (m/m) PIn miktarı arttıkça karışımın yüzey morfolojisinin PIn'ın yüzey morfolojisine benzediği tespit edildi.
11. POM'un PIn ile değişik yüzdelerde karışımları hazırlanarak POM'un düşük olan iletkenlik özelliği iyileştirildi.
12. Elde edilen polimer ile karışımlar sahip oldukları iletkenlik ve ısısal özelliklerinden dolayı; transistör, kapasitör veya sensör yapımı gibi iletken polimerlerin kullanıldığı alanlarda ve elektroeolojik çalışmalarda kullanılabileceğini öneriyoruz.

KAYNAKLAR

1. Balcı, N., Bayramlı, E., Toppare, L., “Conducting Polymer Composites: Polypyrrole and Poly(vinyl chloride-vinyl acetate) Copolymer” , ***Journal of Applied Polymer Science***, 64: 667-671 (1997).
2. Wang, F., Li, L., Wan, X., Xue, G., “Modification of Polyindole by the Incorporation of Pyrrole Unit” , ***Journal of Applied Polymer Science***, 85: 814-820 (2002).
3. Sarı, B., Talu, M., Gök, A., “Sythesis and Characterization of Nylon 6/polyalkylaniline Conducting Composites”, ***Journal of Applied Polymer Science***, 87: 1693-1701 (2003).
4. Chwang, C. P., Liu, C. D., Huang, S. W., Chao, D. Y., Lee, S. N., “Synthesis and characterization of high dielectric constant polyaniline/polyurethane blends” , ***Synthetic Metals***, 142: 275-281 (2004).
5. Goh, S. H., Chan, H. S. O., Ong, C. H., “Miscibility of polyaniline/poly(vinyl acetate) blends” , ***Polymer***, 37 (13): 2675-2679 (1996).
6. Cai, Z., Geng, M., Tang, Z., “Novel battery using conducting polymers: Polyindole and polyaniline as active materials” , ***Journal of Materials Science*** , 39: 4001-4003 (2004).
7. Sukumar, M., “Recent trends in conducting polymers: problems and promises” , ***Indian Journal of Chemistry***, 33A: 524-539 (June 1994).
8. Scheinert, S., Schliecke, W., “Analyzes of field effect devices based on poly(3-octylthiophene)” , ***Synthetic Metals***, 139: 501-509 (2003).
9. Hosseini, S.H., Entezami, A.A., “Chemical and electrochemical synthesis of homopolymer and copolymers of 3-methoxyethoxythiophene with aniline, thiophene and pyrrole for studies of their gas and vapour sensing” , ***Polymers For Advanced Technologies***, 12:524-534 (2001).
10. Laforgue, A., Simon, P., Fauvarque, J.-F., “Chemical synthesis and characterization of fluorinated polyphenylthiophenes: application to energy storage” , ***Synthetic Metals***, 123: 311-319 (2001).
11. Atta, N.F., Galal, A., B., Harry, Jr., Mark, Yu, T., Bishop, L., Paul, “Conducting polymer ion sensor electrodes III. Potentiometric sulfide ion selective electrode” , ***Talanta***, 47: 987-999 (1998).

12. Khanna, P.K., Kulkarni, M. V., Singh, N., Lonkar, S. P. Subbarao, V.V.V.S. and Visvanath, A. K., “ Synthesis of HCl doped polyaniline-CdS nanocomposite by use of organometallic cadmium precursor”, *Metarial Chemistry and Physics*, 95: 24-28 (2006).
13. Pandey, P., C., Upadyay, S., Singh, G., Prakash., R., Srivastava, R., C. and Seth, P., K., “A New Solid-State pH sensor and Its Application in the Construction of all Solid-State Urea Bio sensor” , *Electroanalysis*, 12: 517-521 (2000).
14. Choi H.J., Park, S.J., Kim, S.T. and Jhon, M.S., “Electrorheological application of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites”, *Diamond & Related Materials*, 14: 766-769 (2005).
15. Cho, M.S., Choi, H.J. and Jhon, M.S., “Shear stress analysis of a semiconducting polymer based electrorheological fluid system”, *Polymer*, 46: 11484-11488 (2005).
16. Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., “Electrochemical synthesis of polyindole on nickel-coated mild steel and its corrosion performance” , *Surface & Coatings Technology*, 200: 2301– 2309 (2005).
17. Odin, C. and Nechtschein, M., “Memory effect in conducting polymers electrochemical and ESR studies on polyaniline”, *Synthetic Metals*, 41-43, 2943-2946 (1991).
18. Saçak, M., “İletken polimerler” Polimer Kimyası, *Gazi Kitapevi*, Ankara, 424, (2004).
19. Cowie, J. M G., “Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials”, Second Edition, *Chapman and Hall*, New York, USA, 410-420 (1991).
20. Seanor, D. A, “Electrical Properties of Polymers”, *Academic Pres Inc.*, New York, USA, 3 (1982).
21. Sarı B., “Anilin ve Türevlerinin Elektrokimyasal Polimerleşmesi, Bazı Kompozitlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”. Doktora tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3-48 (1998).
22. Taoromi, F. A. And Omidian, H., “Conductive Polymer”, *Polymer Science and Technology of Iran*, 2: 1-122 (1989).
23. Sheng, P., Klafter, J., “Hopping Conductivity in Granular Disordered Systems”, *Physical Review B*, 27 (4):2583-2586 (1983).
24. Wang, Z. H., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J., “Transport and EPR Studies of Polyaniline: A Quasi-one-dimensional Conductor with Three-dimensional “Metallic” States”, *Physical Review B*, 45 (8):4190-4202 (1992).

25. Runckenstein, E. and Yin, W., "Polyaniline co-doped with comphor sulfonic and hydrochloric acid by chemical oxidation in aqueous solution", *Journal of Applied Polymer Science*, 79: 80-85 (2001).
26. Ruckenstein, E., Park, J. S., "Polythiophene and Polythiophene-based Conducting Composites", *Synthetic Metals*, 44: 293-306 (1991).
27. Machida, S., Miyata, S. and Techagumpuch, A., "Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole", *Synthetic Metals*, 31: 311-318 (1989).
28. Waltman, R. J. and Diaz, A. F., "Electrochemical Studies of Some Conducting Polythiophene Films", *J. Phys. Chem.*, 87: 1459-1463 (1983).
29. Syed, A. A. and Dinesan, M. K., "Review: Polyaniline- a novel Polymeric Material", *Talanta*, 38 (8): 815-837 (1991).
30. Kaneto, K., Yoshino, K. and Yoshio I., "Electrical Properties of Conducting Poymer, Polythiophene, Prepared by Electrochemical Polymerization", *Japanese Journal of Applied Physics*, 21 (9): L567-L568 (1982).
31. Galal, A., Lewis, E. T., Ataman, O. Y., Zimmer, H. Jr. And Mark, H. B., "Electrochemical Synthesis of Conducting Polymers from Oligomers Containing Thiophene and Furan Rings", *J. Polym. Sci.: Part A, Polymer Chemistry*, 27: 1891-1896 (1989).
32. Arimoto, F. S., Haven, A. C., "Derivatives of Dicyclopentadienyliron", *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (23): 6295-6297 (1955).
33. Ojio, T. and Miyata S., "Highly Transparent and Conducting Polypyrrole-Poly(vinyl alcohol) Composite Films Prepared by Gas State Polymerization", *Polymer Journal*, 18 (1): 95-98 (1986).
34. Bhat, N. V., Wavhal, D. S., "Preparation and Characterization of Plasma-Polymerized Thiophene Films", *Journal of Applied Polymer Science*, 70: 203-209 (1998).
35. Genies, E. M., Boyle, A., Lopkowski, M. and Tsintavis, C., "Polyaniline: A Historical Survey", *Synthetic Metals*, 36: 139-182 (1990).
36. Österhalm, J.E., Cao, Y., Klavetter, F. and Smith, P., "Emulsion polymerization of aniline", *Polymer*, 35 (13): 2902-2906 (1994).
37. Cheshchevoi V. N., Diner V. A. and Polushkin V. A., "Electron spectroscopic study of cationic polymerization of indene", *Polymer Science*, 30(7): 1494-1500 (1988).

38. Shim Jung S., Kennedy Joseph P. “Novel thermoplastic elastomers. III. synthesis, characterization, and properties of star-block copolymers of poly(indene-b-isobutylene) arms emanating from cyclosiloxane cores” , *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38: 279-290 (2000).
39. Kanaoka, S., Ikeda, N., Tanaka, A., Yamaoka, H. And Higashimura, T. “Cationic Copolymerization of Indene with Styrene Derivatives: Synthesis of Random Copolymers of Indene with High Molecular Weight”, *Journal of Polymer Science: Part A: polymer Chemistry*, 40: 2449-2457 (2002).
40. H. J. Prosser and R. N. Young, “Cationic polymerization of indene and acenaphthylene”, *Eur. Polym. J.*, 11: 403 (1975).
41. Akbulut, U., Eren. S. and L. K. Toppare., “Electroinitiated Cationic Polymerization of Indene”, *J. Macromol. Sci-Chem.*, 21(23), pp. 335-342 (1984).
42. G.S. Whitby, M. Katz, “The Chemistry of Cationic Polymerization”, *J. Am. Chem. Soc.*, 50:1160, (1928).
43. N. A. Hung, H. Cheradame, P. Sigwalt, “Cationic Copolymerization of Indene”, *Eur. Polym. J.*, 9:385, (1973).
44. Y. Kikuchi, H. Fukuda, “Electrochemical polymerization of indene”, *J. Polym. Sci., Part A.*, 11: 2709 (1973).
45. Kulich, D. M., Kelly, P. D., Pace, J. E., “Electrochemical polymerization of indene”, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons, New York, 1: 338 (1985).
46. Bozkurt, A., Erçelebi. E., Toppare, L., “Electronic properties of polypyrrole/polyindene compsite/metal junctions”, *Synthetic Metals*, 87, 219-223 (1996).
47. Bozkurt, A., Akbulut. U., Toppare L., “Conducting polymer composites polypyrrole/polyindene”, *Synthetic Metals*, 82, 41-46 (1996).
48. Masamoto, J., Yajima, K., Sakurai, S., Aida, S., Ueda, M., Nomura, S., “Microphase Separation in Polyoxymethylene End-Capped With A Long- Chain Alkyl”, *Polymer*, 41:7283-7287 (2000).
49. Pan, G., Li, H., Cao, Y., “H-NMR Investigation of The Thermooxidation Degradation of Poly(oxymethylene) Copolymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 93:577-583 (2004).

50. Dziadur, W., "The Effect of Some Elastomers On The Structure and Mechanical Properties of Polyoxymethylene", *Materials Characterization*, 46:131-135 (2001).
51. Dziadur, W., "Fractographic Features of Modified Polyamide and Polyoxymethylene", *Materials Chemistry and Physics*, 81:356-359 (2003).
52. Wang, X., Cui, X., "Effects of Ionomers on Mechanical Properties, Morphology and Rheology of Polyoxymethylene and Its Blends With Methyl Methacrylate-Styrene-Butadiene Copolymer", *European Polymer Journal*, 41:871-880 (2005).
53. Sarı, B., Talu, M., "Electrochemical Polymerization and Analysis of Some Aniline Derivatives", *Turk J. Chem.*, 22:301-307 (1998).
54. Weinberg, N. L., "Technique of electroorganic synthesis", *John Wiley and Sons*, Vol. V, Part II, (1975).
55. Gök, A., Sarı, B., Talu, M., "Chemical Preparation of Conducting Polyfuran/Poly(2-chloroaniline) Composites and Their Properties: A Comparison of Their Components, Polyfuran and Poly(2-chloroaniline)", *Journal of Applied Polymer Science*, 88:2924-2931 (2003).
56. Xiuying, Q., Xianhong, W., Xianhong, Z., Yanju, W., Quingyong, C., Zhishen, M., "Characterization and properties of the neutral and doped blends of poly(3-dodecylthiophene) with low-density polyethylene", *Journal of Applied Polymer Science*, 84: 741-749 (2002).
57. Macdiarmid, A. G., Yang, L. S., Huang, W. S. and Humphrey, "Polyaniline: Electrochemistry and Application on Rechargeable Batteries", *Synthetic Metals*, 18:393-398 (1987).
58. Osaka, T., Naoi, K. and Ogano, S., "Effect of polymerization anion on electrochemical properties of polypyrrole and on Li/LiClO₄/Polypyrrole battery performance", *Journal of The Electrochemical Society; Electrochemical Science and Technology*, 135(5): 1071-1077 (1988).
59. Bhat, N.V., Joshi, N.V., "Investigation of the properties of polyacrylamide-polyaniline composite and its application as a battery electrode", *Journal of Applied Polymer Science*, 50: 1423-1427 (1993).
60. Trivedi, D. C., "Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties", *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, 2:506-566 (1997).
61. Okabayashi, K., Goto, F., Abe, K. and Yoshida, T., "Electrochemical studies of polyaniline and its application", *Synthetic Metals*, 18: 365-370 (1987).

62. Talaie, A., "Conducting Polymer Based pH Detector: A New Outlook to pH Sensing Technology", *Polymer*, 38(5): 1145-1150 (1997).
63. Bhat, N. V., Gadre, A. P., Bambole, V. A., "Investigation of Electropolymerization Polypyrrole Composite Film: Characterization and Application to Gas Sensors", *Journal of Applied Polymer Science*, 88: 22-29 (2003).
64. Huang, W.-S., Humphrey, B. D., Mc Diarmid, A. G., "Polyaniline, A Novel Conducting Polymer", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1(82):2380-2385 (1986).
65. Skotheim, T., Petersson, L.G., Iganas, O. and Lundström, I., "Photoelectrochemical behavior of n-Si electrodes portected with Pt-polypyrrole", *Journal of The Electrochemical Society; Electrochemical Scinence and Technology*, 129(8): 1737-1741 (1982).
66. Malinauskas, A. and Mazeikene, R., "Patentiometric responce of polyaniline electrode to dissolved nitrate", *Synthetic Metals*, 89: 77-79 (1997).
67. Anand, J., Palaniappan, S., Sathyanarayana, D.N., "Conducting polyaniline blends and composites", *Prog. Polym. Sci.*, 23: 993-1018 (1998).
68. Stupnisek-Lisac, E., Metikos-Hukovic, M., Lencic, D., Norkapic-Furac, J. and Berkovic, K., "Structural investigation of N-arylpyrroles as iron corrosion inhibitors in hydrochloric acid", *Corrosion*, 48: 924-929 (1992).
69. Noresson, V., Ohlson, N.G. and Nilsson M., "Design of electrorheological dampers by means of finite element analysis: theory and applications", *Materials and Design*, 23 : 361-369 (2002).
70. Bar-Cohen, Y., "Biologically Inspired Robots as Artificial Inspectors", *Proceedings of the SPIE Smart Structures and Materials Symposium, NDE Conference*, San Diego, CA, 4702-4705, (2002).
71. Hahn, S.F., Hillmyer M.A., "High Glass Transition Temperature Pololefins Obtained by the Catalytic Hydrogenation of Polyindene", *Macromolecules*, 36 7-76 (2003).
72. Lei, J., Cai, Z., Martin, C. R., "Effects of Reagent Concentrations Used to Synthesize and Optical and Electronic Properties of The Resulting Polymer", *Synthetic Metals*, 46: 53-69 (1992).
73. Eckard, A.D., Ledwith, A. and Sherrington, D.C., "Cationic polymerization of indene", *Donan Laboratories, University of Liverpool*, 444 - 451 (1971).

74. Thomas, L., Polton, A., Tradi, M. and Sigwalt P., "Living Cationic Polymerization of Indene. 1. Polymerization Initiated with Cumyl Methyl Ether/Titanium Tetrachloride and Cumyl Methyl Ether /n-Butoxytrichlorotitanium Initiating Systems", *Macromolecules*, 25 : 5886-5892 (1992).
75. Thomas, L., Tradi, M., Polton, A. and Sigwalt P., "Living Cationic Polymerization of Indene 2. Polymerization Initiated with Cumyl Chloride/Titanium Tetrachloride and Cumyl Chloride/n-Butoxytrichlorotitanium Initiating Systems", *Macromolecules*, 26 (16) : 4075-4082 (1993).
76. Gök, A., Sarı, B., Talu, M., "Chemical Preparatin of Conductin Polyfuran/Poly(2-chloroaniline) Composites and Their Properties: A Comparison of Their Components, Polyfuran and Poly(2-chloroaniline)" , *Journal of Applied Polymer Science*, 88:2924-2931 (2003).
77. Hao, Tian, "Electrorheological suspensions" , *Advances in Colloid and Interface Science*, 97: 1-35 (2002).
78. Kennedy, J.P., Midha, S. And Keszler, B., "Living Carbocationic polymerization. 55. Living Polymerization of Indene", *Macromolecules*, 26: 424-428 (1993).
79. Mano E.B., Calafate B.A.L., "Electroinitiated Polymerization of Indene and Acenaphthylene", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19 : 3325-3331 (1981).
80. Özgün A., "Tiyofenin Kimyasal Polimerleşmesi, Poli(oksümetilen) ile Kompozitlerinin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 61-74 (2005).
81. Sankır, M., Küçükyavuz, S., Küçükyavuz, Z., "Electrochemical Preaparation and Characterization of Carbon Reinforced Poly(dimethylsiloxane)/Polythiophene Composites: Electrical, Thermal and Mechanical Properties", *Synthetic Metals*, 128:247-251 (2002).
82. Ding, L., Wang, X., Gregory, R. V., "Thermal Properties of Chemically Synthesized Polyaniline (EB) Powder", *Synthetic Metals*, 104:73-78 (1999).
83. Sarı, B., Talu, M., Yıldırım, F., Balcı, E. K., "Synthesis and Characterization of Polyurethane/Polythiophene Conducting Copolymer by Electrochemical Method", *Applied Surface Science*, 205:27-38 (2003).
84. Şahin D., Sarı B., Ünal H.İ., "An Investigation of Some Parameters on Electrorheological Properties of Polypyrrole Suspensions", *Turk J. Chem*, 26:113-124 (2002).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YURDAGÜL, Tenzile ZİLHAN
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 23.07.1982 İzmir
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 555 260 48 95
e-mail : zilhany@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	G.Ü./Kimya Bölümü	2007
Tezsiz Yüksek Lisans	G.Ü./Kimya Öğretmenliği	2006
Lisans	G.Ü./Kimya Bölümü	2004
Lise	Fethiye Kemal Mumcu Anadolu Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006	Kayseri Kriminal Polis Laboratuvarı	Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce