



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NANOYAPILI İLETKEN POLİMERLERİN**  
**HAZIRLANMASI ve OPTİK ÖZELLİKLERİNİN**  
**İNCELENMESİ**

**Seda POLAT**  
**Fiziksel Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman**  
**Prof.Dr. Ayşe Z. AROĞUZ**

**Haziran, 2012**

**İSTANBUL**



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NANOYAPILI İLETKEN POLİMERLERİN  
HAZIRLANMASI ve OPTİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Seda POLAT**  
**Fiziksel Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman**  
**Prof.Dr. Ayşe Z. AROĞUZ**

**Haziran, 2012**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 15./06/ 2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Ayşe Zehra Aroğuz  
Danışman  
İ.Ü. Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ayben Killisoğlu  
Üye  
İ.Ü. Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Bahire Filiz Şenkal  
Üye  
İstanbul Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Ayfer Saraç  
Üye  
Yıldız Teknik Üniversitesi



Doç. Dr. Tuba Şişmanoğlu  
Üye  
İ.Ü. Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 10753 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## **1. ÖNSÖZ**

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca her türlü desteği sağlayan, yardım ve hoşgörüsünü esirgemeyen, yaptığı değerlendirilmelerle çalışmanın olgunlaşmasını sağlayan çok değerli hocam Prof.Dr.Ayşe Zehra AROĞUZ'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma, maddi, manevi destekte bulunan aileme ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

**Haziran, 2012**

**Seda POLAT**

# İÇİNDEKİLER

1. ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ .....	iv
TABLO LİSTESİ .....	vi
SEMBOL LİSTESİ .....	vii
ÖZET .....	viii
SUMMARY .....	ix
2. GİRİŞ .....	1
3. GENEL KISIMLAR.....	7
3.1. NANOMALZEME, NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ .....	7
3.2. POLİMERLER.....	9
3.2.1 Tanımlar .....	9
3.2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması .....	9
3.2.3 Polimerizasyon Yöntemleri .....	12
3.3. NANOYAPILI İLETKEN POLİMERLER (CPN) .....	14
3.3.1 Tanımlar .....	14
3.3.2 CPN'lerin Hazırlanma Yöntemleri .....	17
3.3.3 Nanopartikül Oluşum Mekanizması .....	26
3.3.4 CPN'lerin Yapısal Şekillendirilmesi.....	27
3.4. CPN'LERDE YÜK TAŞIYICILARI VE İLETKENLİK MEKANİZMASI.....	33
3.4.1 Katkılama ile Yük Taşıyıcıların Oluşumu.....	34
3.4.2 Fotouyarılma ile Yük Taşıyıcıların Oluşumu ve Optik Süreç .....	38
3.5. CPN'LERİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ VE UYGULAMA ALANLARI.....	43
3.5.1 CPN'lerin Uygulama Alanları .....	45
4. MALZEME VE YÖNTEM .....	48
4.1. CİHAZLAR .....	49
4.1.1 FT-IR Spektrofotometresi .....	49
4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	49
4.1.3 Optik Polarizan Mikroskop .....	50
4.1.4 UV-vis Spektrofotometresi.....	50
4.1.5 Floresans Spektrofluorometresi .....	50

4.1.6	Elektriksel İletkenlik Ölçümü .....	50
<b>4.2.</b>	<b>YÖNTEM.....</b>	<b>51</b>
4.2.1	Deneyin Yapılışı .....	51
<b>5.</b>	<b>BULGULAR .....</b>	<b>54</b>
5.1.	FT-IR SPEKTRUMLARI .....	54
5.2.	SEM MİKROGRAFLARI.....	56
5.3.	OPTİK POLARİZAN MİKROSKOP RESİMLERİ.....	58
5.4.	UV-VİS SPEKTRUMLARI .....	60
5.5.	FOTOLÜMİNESANS (PL) ÖLÇÜMLERİ.....	61
5.6.	ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ.....	62
<b>6.</b>	<b>TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>63</b>
6.1.	FT-IR ANALİZLERİ .....	65
6.2.	MORFOLOJİK ÖZELLİKLER.....	65
6.3.	OPTİK ÖZELLİKLER.....	67
6.3.1	UV-vis Analizleri.....	67
6.3.2	Fotoluminesans (PL) Analizleri.....	68
6.4.	ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ.....	69
<b>7.</b>	<b>KAYNAKÇA.....</b>	<b>69</b>
<b>8.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>73</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3-1: Bir polimer zincirinde taktik yapılar: a) ataktik b) izotaktik c) sindiyotaktik.....	11
Şekil 3-2: Elektriksel iletkenlik skalası üzerinde yalıtkan, yarıiletken, metalik iletkenler ve katkılanma derecesine bağlı olarak iletken polimerler .....	14
Şekil 3-3: En çok incelenen iletken polimerler ve kimyasal yapıları .....	15
Şekil 3-4: Elektropolimerizasyon ile dimer oluşum mekanizması .....	18
Şekil 3-5: a)Emülsiyon polimerizasyonu sırasında ortamda bulunan türler b) emülsiyon polimerizasyonu sonunda oluşan ürünler .....	20
Şekil 3-6: Misellerin ve polimer taneciklerinin oluşumu .....	20
Şekil 3-7: YAM ve misel yapı.....	21
Şekil 3-8: Miniemülsiyon yöntemi ile nanopartikül hazırlanması.....	24
Şekil 3-9: Postpolimerizasyon yöntemi ile nanopartiküllerin hazırlanması.....	26
Şekil 3-10: Emülsiyon yöntemi ile YAM kullanılarak hazırlanan kararlı nanopartiküllerin çözücü uzaklaştırma sürecinde oluşumu .....	27
Şekil 3-11: Kiritik Misel Konsantrasyonu (CMC) .....	29
Şekil 3-12: AOT yapı ve simgesel gösterimi .....	30
Şekil 3-13: Ters misel oluşumu .....	30
Şekil 3-14: Politiyofende (a) polaron (b) bipolaron gösterimi .....	33
Şekil 3-15: Poliasetilende soliton gösterimi .....	33
Şekil 3-17: Yarıiletken-yalıtkan-iletken.....	35
Şekil 3-16: Enerji aralığı (Eg) .....	35
Şekil 3-18: 6 C atomu üzerinde yayılmış delokalize soliton.....	36
Şekil 3-19: İletken polimerlerde katkılama derecesine göre bant yapıda oluşan yük taşıyıcı düzeyleri.....	37
Şekil 3-20: Uyarılma ile oluşan elekton ve boşluk .....	38
Şekil 3-21: Bant yapıda uyarılma ile VB'dan CB'na (a) doğrudan geçiş (b) dolaylı geçiş, (c) ve (d) absorpsiyon spektrumları.....	39
Şekil 3-22: Eksiton düzeyleri .....	40
Şekil 3-23: Güneş pillerinde elektron verici (polimer) ve elektron alıcı(fulleren) malzemelerin arayüzeyinde foton ile indüklenen yüklerin ayrışarak yük taşıyıcıların (polaronların) üretilmesi .....	41
Şekil 3-24: PTh zincirinde konformasyonel kusurlar ve konformasyonel alt birim gösterimi	43



<b>Şekil 3-25:</b> Enerji bandında absorpsiyon, floresans, fosforesans geçişleri .....	44
<b>Şekil 4-1:</b> Çalışmada kullanılan (a) sodyum dodesil sulfat (SDS) ve (b) Lineer alkil benzen sülfonik asit (LABSA).....	48
<b>Şekil 4-2:</b> Deney düzeneği.....	51
<b>Şekil 4-3:</b> NPTh sentezi için başlatıcılar eklendikten sonra karışım rengindeki değişimler ....	53
<b>Şekil 5-1:</b> a) Tiyofen b) YAM0 c) SDS1 d) LABSA1 e) PTh-1,25/PSt FT-IR spektrumları .	55
<b>Şekil 5-2:</b> YAM kullanılmayan örneklerin (YAM0) SEM mikrograftları a) X5000 b)X30 000 büyütme .....	56
<b>Şekil 5-3:</b> LABSA1 için X7 500 büyütme ile SEM görüntüleri.....	56
<b>Şekil 5-4:</b> SDS1 için a) X5000 b) X20 000 büyütme ile SEM görüntüleri c) EDS ile hedeflenen noktanın görüntüsü ve d) EDS ile hedeflenen noktada tayin edilen elementler .....	57
<b>Şekil 5-5:</b> PSt /PTh-1,25çekirdek/kabuk kompozit için a) X5 000 b)X30 000 büyütme ile SEM görüntüleri.....	57
<b>Şekil 5-6:</b> SDS-3 için optik polarizan mikroskopta a) polarize olmayan ışıkta b) polarize ışıkta görüntüleri.....	58
<b>Şekil 5-7:</b> LABSA-3 için optik polarizan mikroskopta polarize olmayan ışıkta görüntüsü ....	58
<b>Şekil 5-8:</b> Petri kaplarında kurutulan örneklerin optik polarizan mikroskop görüntüleri .....	58
<b>Şekil 5-9:</b> Daldırma kaplama ile ev-sahibi konuk kompozitlerin optik polarizan mikroskopik görüntüleri a) LABSA1- PSt blend b) LABSA3- PSt blend .....	59
<b>Şekil 5-10:</b> (a)-(e) DMSO çözücüsünde dispers edilen NPTh örneklerin (f) suda dispers edilen PSt/PTh çekirdek/kabuk nanokompozitlerin karşılaştırmalı UV-vis spektrumları.....	60
<b>Şekil 5-11:</b> (a)-(f) Sentezlenen nanopartikül ve nanokompozit tozlarının 350 nm uyarılma dalga boyu ile elde edilen PL spektrumları.....	61
<b>Şekil 6-1:</b> Politiyofen nanopartiküllerinin oksidatif polimerizasyon mekanizması.....	64
<b>Şekil 6-2:</b> Tiyofen miktarına göre renk farklılığı a) PSt/PTh-5 suda dispersiyonu b) PStPSt/PTh-1,25 suda dispersiyonu .....	66
<b>Şekil 6-3:</b> UV-vis grafik üzerinde $\lambda_1$ , $\lambda_2$ ve $\lambda_3$ bantları .....	67

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 3-1:</b> İletken polimerlerde yük taşıyıcılar .....	34
<b>Tablo 4-1:</b> Makro- ve miniemülsiyon yöntemi ile NPTh sentezi.....	52
<b>Tablo 4-2:</b> PTh/PS çekirdek/kabuk kompozit .....	53
<b>Tablo 5-1:</b> FT-IR spektrumu için titreşim kipleri ve dalga sayıları .....	54
<b>Tablo 5-2:</b> Elektriksel iletkenlik sonuçları.....	62

## SEMBOL LİSTESİ

<b>CP</b>	: İletken polimer
<b>CPN</b>	: Nanoyapılı iletken polimer
<b>PTh</b>	: Politiyofen
<b>PAni</b>	: Polianilin
<b>PPy</b>	: Polipirol
<b>PPV</b>	: Polifenilenvinilen
<b>PEDOT</b>	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
<b>NPTh</b>	: Nano yapılı politiyofen
<b>CMC</b>	: Kritik misel konsantrasyonu
<b>YAM</b>	: Yüzey aktif madde
<b>CB</b>	: İletkenlik bandı
<b>VB</b>	: Valans bandı
<b>MO</b>	: Moleküler orbital
<b>HOMO</b>	: En yüksek enerjili dolu orbital
<b>LUMO</b>	: En düşük enerjili boş orbital
<b>LED</b>	: Işık yayıcı diyot
<b>PLED</b>	: Polimer ışık yayıcı diyot
<b>FET</b>	: Alan etkili transistör
<b>NLO</b>	: Nonlineer optik
<b>PL</b>	: Fotoluminesans
<b>AAO</b>	: Anodik alüminyum oksit
<b>Th</b>	: Tiyofen
<b>St</b>	: Stiren
<b>PS</b>	: Polistiren
<b>SDS</b>	: Sodyum dodesil sülfat
<b>LABSA</b>	: Lineer alkil benzen sülfonik asit
<b>CTAB</b>	: Setil trimetilamonyum bromür
<b>NaSS</b>	: Sodyum <i>p</i> -stiren sülfonat
<b>EDS</b>	: Enerji dispersif spektroskopi

## ÖZET

### **NANOYAPILI İLETKEN POLİMERLERİN HAZIRLANMASI ve OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Bu çalışmada nanoyapılı politiyofen partiküllerin hazırlanması, klasik (makro)emülsiyon ve miniemülsiyon yöntemleri ile sodyum dodesil sulfat (SDS) ve lineer alkil benzen sülfonik asit (LABSA) gibi iki farklı moleküler yapıda anyonik yüzey aktif madde (YAM) kullanılarak yapılmıştır. Tiyofenin polimerizasyonunda kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır.

Nanoyapılı iletken polimerlerin yapısal farklılıklarının, optik özellikler üzerindeki sonuçları UV-vis absorpsiyon ve fotoluminesans spektrumları ile araştırılmıştır. Bu amaçla; YAM varlığında politiyofen nanopartikülleri, polistiren/politiyofen çekirdek/kabuk nanokompozitleri hazırlanmıştır. Politiyofen ile polistiren blendler iki ayrı teknikle hazırlanmıştır: bunlardan birincisi çözücü uzaklaştırma yöntemi, diğeri ise daldırma-kaplama (dip-coating) yöntemidir. Her iki yöntemle hazırlanan örnekler arasındaki yapısal farklılıklar optik polarizan mikroskobu ile belirlenmiştir. Hazırlanan örneklerin yapısal özellikleri FT-IR spektrofotometre ile, morfolojik özellikleri ise SEM ile analiz edilmiştir. Ayrıca örneklerin iletkenlik özelliklerini belirlemek için 4-nokta prob yöntemi kullanılmıştır.

Yapılan çalışma sonunda kullanılan YAM türüne, miktarına ve hazırlanma yöntemine bağlı olarak hazırlanan nanoyapılı politiyofenlerin optik özelliklerinde, iletkenliklerinde ve morfolojilerinde farklılıklar gösterdikleri bulunmuştur.

## **SUMMARY**

### **PREPARATION OF NANOSTRUCTURED CONDUCTIVE POLYMERS AND INVESTIGATION OF THEIR OPTICAL PROPERTIES**

In this study, the nanostructured polythiophene particles have been synthesized by classical (macro)emulsion and miniemulsion techniques using anionic surfactants as sodium dodecyl sulfate (SDS) and linear alkyl benzene sulfonic acid (LABSA) having two different molecular structures. Polythiophene has been prepared by the chemical oxidative polymerization technique.

The effect of structural differences of the nanostructured conductive polymers on their optical properties has been researched by using the UV-vis absorption and photoluminescence (PL) spectrum. For this purpose, polythiophene nanoparticles in the presence of anionic surfactants and polystyrene/polythiophene core/shell nanocomposites have been prepared. Polythiophene/polystyrene blends have been prepared in two different techniques: These are; solutions casting and dip-coating techniques. The structural differences of the samples prepared by these techniques were analyzed by optical polarizing microscope. The structural properties of the samples were analyzed by FT-IR spectrophotometer. Their morphological properties have been researched by SEM. Besides that, four point probe technique was used to investigate the conductivity properties of the samples.

In the results of this study some differences of the optical properties, conductivities and morphological properties of nanostructured polythiophene have been obtained depending on the kind and amount of YAM, and the preparing techniques.

## 2. GİRİŞ

İletken polimerler (CP) elektrik ve optik özelliklere sahip olmalarının yanı sıra inorganik malzemelere göre hafiflik, esneklik ve düşük maliyet gibi geleneksel polimerlerin pek çok üstünlüklerine sahiptirler. Ayrıca iletken polimerler, özgün iletkenlikleri sayesinde iletken karbon ya da metalik malzemeler ile katkılanan iletken plastiklerden farklıdır. Bu nedenle iletken polimerlerin elektro-optik cihazlardaki (güneş pilleri, ışık yayıcı diyotlar (LED), elektrokromik cihazlar, organik lazerler vb.) uygulamaları yoğun araştırma konularının başında gelmektedir [1, 2].

İletken polimerler üzerine ilk çalışmalar, 1973'te Heeger ve MacDiarmid'in bir inorganik polimer olan sülfür nitrit (SN)<sub>x</sub>'in ve daha sonra 1977'te Shirakawa'nın iyodür ile katkılanan poliasetilenin iletkenlik özelliğini bulmaları ile başlamıştır. Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa 2000 yılında bu çalışmalarını ile Nobel ödülü almışlardır [3, 4]. 1980'lerin başında yüksek elektriksel iletkenlik, teknolojik uygulama için önemli bir fiziksel özellik oluşturmaktaydı. Hafif polimerik iletken malzemelerin, özellikle bakırın yerini alarak elektronik çiplerde kullanılabilir olması önemli bir ticari uygulama alanı oluşturması bakımından önemliydi [5]. Konjuge polimerlerin işlenirliğinde görülen zorluklar nedeniyle konjuge polimerlerin nanopartikülleri ilk defa 1980'lerde araştırılmaya başlanmıştır. Poliasetilen, polipirol ve polianilin dispersiyonları, dispersiyon ya da emülsiyon polimerizasyonu ile yapılmaktaydı. Poli(etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve polielektrolit polistirensulfonat (PSS)'dan oluşan nanopartiküller sulu dispersiyonlar şeklinde ve katkılanmış PANi susuz dispersiyonu şeklinde ticari markalar haline getirildi. Bu tür dispersiyonlardan hazırlanan filmlerin iletkenliği 10<sup>3</sup> S/cm kadar bir iletkenlik göstermektedir [6].

Poli(fenilen vinilen) (PPV) için elektro-optik özelliğinin olduğunu gösterilmesinden sonra polimer LED'ler (PLED) geliştirilmiş ve 1990'larda iletken polimerler için ilgi optiksel özelliklere kaymıştır [5]. Elektro-optik cihazların işlevselliğini geliştirmede ve verimliliğinin artmasında nanoyapılı malzemelerin yığın malzemelere kıyasla daha etkin

olduğunun görülmesi son yıllarda ilginin özellikle lüminesans konjuge polimer nanopartikülleri konusuna çekilmesine neden olmuştur [6].

Politiyofen (PTh)'ler, diğer konjuge polimerlerde zor elde edilebilen kırmızı renge sahiptirler. Ancak PTh'nin işlenirliğinin zayıf olması pratik uygulamalarını kısıtlanmaktadır [7]. Bu nedenle PTh'lerin alkil, aril ya da alkilsülfonik gruplarla organik çözücülerde ve karboksilik ya da sülfonik asitlerle suda çözünürlüğü sağlanmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalarla kaydedilen ilerlemelere rağmen PTh verimi genellikle düşüktür ve işlenirliğin kendisi pahalıdır ya da toksik çözücülerin kullanımını gerektirmektedir. Ayrıca organik fotovoltaiik uygulamalarda aydınlatma koşulları altındaki malzemenin kararlılığı önemli olduğundan çözünebilir yan zincirler ışık toplama ve yük aktarımında yetersiz kalmasına, malzemelerin yumuşak olmasına neden olmaktadır. Tüm bu nedenlerden dolayı PTh'lerin nanoyapılar şeklinde sentezlenmeleri önem kazanmıştır.

PTh ve türevlerinin nanoyapılarının oksidatif polimerizasyonla uygun bir emülsifiye edicinin eklenmesi ile sentezlenebildiği gösterilmiştir. Yüzey aktif madde (YAM) kullanımı kararlı bir sistemin oluşması açısından önemlidir. Sulu ortamda YAM molekülleri amfifilik yapısının bir sonucu olarak küresel miseller şeklinde bir araya gelirler. Bu miseller monomerleri içinde barındırarak polimerizasyon için bir reaktör görevi görürler. Miseller elektrostatik itme (iyonik YAM) ya da sterik etki (noniyonik YAM) ile kararlılıklarını korurlar. Bu yolla iyi dispers olmuş polimer mikro- ya da nanopartiküller düzenli küresel yapılar şeklinde elde edilebilmektedir [8].

Gök ve diğ. farklı YAM'ler kullanarak farklı morfolojilerde nanoyapılı politiyofenler (NPTh) elde etmişlerdir. Anyonik YAM ile şerit yapılar, katyonik ve noniyonik YAM ile tabakalı yapılar elde etmişlerdir [9]. Kullanılan YAM'nin türü polimerizasyon verimi üzerinde de etkili olmaktadır. Yapılan çalışmalarda oksidan ile YAM'nin iyonik yükleri arasındaki elektrostatik çekimin polimerizasyon verimini etkilediği görülmüştür. Anyonik YAM ile hazırlanan polimerizasyon veriminin YAM'siz ile hazırlanandan daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca kullanılan çok uzun alifatik zincirli noniyonik YAM'lerin tiyofen radikal katyonlarının oligomerizasyonu için sterik engel oluşturması nedeniyle oksidan iyonlarının monomer ile temasının engelleyebileceği ve dolayısıyla

polimerizasyon verimini düşürebileceği düşünülmüştür. Sonuç olarak anyonik YAM'ler polimerizasyonu hızlandırırken katyonik YAM'ler tiyofen radikal katyonlarının oluşumunda istenmez ve polimerizasyonu yavaşlatırlar [9].

YAM/monomer ve oksidan/monomer molar oranları, monomer miktarı, polimerizasyon sıcaklığı, reaksiyon süresi olmak üzere 5 önemli parametreden oluşan sentez koşullarının polimerizasyon verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu sentez koşulları sentezlenen polimerlerin elektriksel iletkenlikleri üzerinde de etkilidir. Li ve diğ. asetonitrilde CTAB ile tiyofenin oksidatif polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. CTAB miktarının artırılmasının iletkenlik üzerinde olumsuz etkisi görülmüştür, çünkü yüksek molekül ağırlıklı ve/veya yüksek  $\pi$ -konjugasyonlu PTh sentezi gerçekleşmemiştir. CTAB/tiyofen molar oranının artması ile nanopartikül boyutunun küçüldüğü ve polimerizasyon veriminin azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni monomerin asetonitrilde CTAB ile sıkı bir şekilde çevrelenmesi dolayısıyla oksidan ile monomerin temasını azaltmasıdır. Oksidan/monomer oranının düşük olması ile polimerizasyon verimi düşmüştür. Polimerizasyonun başlangıç aşamasında oksidan hızlı bir şekilde harcanmakta ve dolayısıyla az miktarda oksidan yeterli olmadığından polimerizasyon verimi düşük olmaktadır. Sabit tiyofen miktarına karşın daha fazla oksidan ile polimerizasyon sisteminde daha fazla oksitleyici aktivasyon merkezi sağlanır ve buna paralel olarak zincir büyümesine katılması için daha çok monomer oksitlenebilir. Oksidan/monomer molar oranı 2:1'den 6:1'e artırıldığında iletkenlik  $5,2 \times 10^{-9}$  S/cm'den  $1,7 \times 10^{-7}$  S/cm'e yükselmiştir. Yüksek oksidan miktarı ile daha yüksek katkılama düzeyi ve daha iyi  $\pi$ -konjugasyonu sağlamıştır. İyodür buharı ile PTh doplanması ile bu iletkenlik  $10^5$ - $10^6$  kat artmıştır. Monomer miktarının artırılmasının polimerizasyon verimi için önemli olduğu bulunmuştur. Bu durumda monomer ile oksidan arasındaki temas olasılığı artacağından daha çok monomer zincir büyümesine katılabilmekte ve polimerizasyon verimi artmaktadır. Polimerizasyon sırasında zincir büyümesi aşama aşama sabit hale geldiğinden monomer derişiminin daha fazla artırılmasına rağmen polimerizasyon veriminin artış hızında bir düşüş gözlenmiştir. Çok yüksek tiyofen konsantrasyonu ise polimer zincirlerinin bozulmasına neden olacaktır ki bu durumda uzun  $\pi$ -konjugasyonlu PTh formasyonu açısından dezavantajlı olmaktadır. Yapılan denemelerde PTh sentezi için optimum tiyofen konsantrasyonunda (0.15 M) maksimum iletkenlik ( $8.9 \times 10^{-6}$  S/cm) sağlanmıştır. İyodür ile katkılama



yapıldığında PTh'nin iletkenliği  $10^5$  kat (0.12 S/cm) artış sağlamıştır [10]. Polimerizasyon verimi üzerinde sıcaklığın etkisinin zayıf olduğu ancak PTh'nin iletkenliği üzerindeki etkisinin yüksek olduğu bulunmuştur. 40 °C'de verim minimumdur. Polimerizasyon sıcaklığının 50 °C'den 0 °C'ye düşmesi ile iletkenlik  $8.2 \times 10^{-9}$  S/cm'den  $2.8 \times 10^{-5}$  S/cm'ye yükselmiştir. Düşük sıcaklıklarda polimerizasyon ve zincir sonlanma hızı yavaş olduğundan büyük  $\pi$ -konjugasyonun oluşumuna neden olur ki bu da yüksek iletkenlik sağlar. Tersine daha yüksek polimerizasyon sıcaklıklarında zincir örtüşmesi ya da zincir-düzlem bozulması oluşabileceğinden daha kısa konjugasyon uzunluklarına neden olur. Jeon ve diğ. de elektriksel iletkenliğin 0 °C'de maksimum olduğunu ve sıcaklık arttıkça iletkenliğin düştüğünü gözlemişlerdir. Sıcaklık yükseldikçe yükseltgenen tiyofen monomerler arasındaki radikal bağlanma olasılığı artar çünkü düşük viskoziteli polimerizasyon ortamında monomerlerin ve oksidanların termal mobiliteleri artmıştır. Ancak sıcaklık daha fazla arttıkça tiyofen halkalarının  $\alpha$ - $\beta$  ya da  $\alpha$ - $\alpha$  bağlanmalarının dönmelerine imkân sağlayacak zamanı bulamamalarından yapısal düzensizlikleri artar ve iletkenlik düşer. Çok düşük sıcaklıklarda (-10 °C'de) ise monomer reaktivitesindeki azalış ile polimerizasyon verimi düşmekte, dolayısıyla iletkenlik de düşmektedir [11].  $\pi$ -konjugasyon uzunluğu polimerizasyon süresinin 6 saat tutulması ile bir maksimuma ulaşır ve maksimum iletkenlik  $3.1 \times 10^{-4}$  S/cm ile bu polimerizasyon süresinde görülmüştür. Polimerizasyon süresinin uzaması ile kalan monomer ve oksidanların polimerizasyona katılımı zamanla yavaşladığından verim artış hızı düşmüş, ancak verim yüzdesi polimerizasyon süresinin artışı ile artmıştır [10, 11].

Lee ve diğ. anyonik YAM'li sulu ortamda yan dalsız düz zincirli PTh nanopartiküllerinin oluşması için bir mekanizma göstermişlerdir. Yıgın ve çözelti polimerizasyonlarında yüksek molar konsantrasyonlarda  $\text{FeCl}_3$  kullanılması sonucu elde edilen üründe  $\text{FeCl}_3$ 'ün sönümlenme etkisinden dolayı yeterli fotoluminesans (PL) görülmez. Bu yöntemde  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (katalizör/oksidan) sistemi ile çok az miktardaki  $\text{FeCl}_3$  kullanılarak daha yüksek PL yoğunluğu ve polimerizasyon verimi ( $\sim$  %99) sağlanmıştır. Ayrıca bu yöntem ile  $\text{FeCl}_3$ 'ün eser miktarda kullanılmasından dolayı polimerizasyon sonrasında  $\text{FeCl}_3$ 'ün uzaklaştırılmasına gerek kalmamaktadır [12].

Wang ve diğ. aynı katalizör/oksidan sistemini küresel PTh nanopartikülleri demir(III) yerine bir seri bakır(II) tuzlarıyla katalizleyerek diğer oksidanların etkisini

araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar ile oksidan olarak kullanılan farklı bakır (II) tuzlarının sentezlenen PTh'nin yapısını ve ayrıca polimerizasyon hızını etkilediğini göstermişlerdir [8].

Pek çok durumda tiyofenin oksidatif polimerizasyonu kloroform ve asetonitril gibi organik çözücülerde yapılmaktadır. Ancak bu klasik yöntem ile düzensiz yapılar oluşmaktadır. Ayrıca kullanılan kloroform ve asetonitril gibi organik çözücüler toksiktirler. Bu nedenle çevre dostu suyun kullanımı daha avantajlı olsa da tiyofenin oksidatif polimerizasyonu monomerin sudaki zayıf çözünürlüğünden dolayı düşük polimerizasyon verimine neden olmaktadır. Jeon ve diğ. ikili çözücüde, asetonitrilde ve suda PTh oksidatif polimerizasyonunun sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Farklı çözücülerde sentezlenen PTh'lerin yapıları, elektriksel ve termal özellikleri de farklıdır: ikili organik çözücü (DCM'da tiyofen ve asetonitrilde  $FeCl_3$ ) ile sentezlenen nanopartiküller 50-200 nm büyüklüğünde kümelenmiş elipsoidal şekildedir. Asetonitril ortamında sentez ile yığın ve şekilsiz mikroyapılar oluşmuştur. Suda anyonik YAM (DBSA) ve  $FeCl_3$ /APS (katalizör/oksidan) sistemi kullanılarak yapılan sentezde 30-70 nm büyüklüğünde küresel partiküller elde edilmiştir. Sulu ortamda hazırlanan örneklerin XRD verileri amorf yapı gösterirken asetonitrilde hazırlanan örnekler küçük bir pik göstermiştir. Amorf yapı ise UPTH ana zincirlerine rastgele karbonil gruplarının katılmasıyla düzenli yapının bozulmasından kaynaklanmıştır [11].

Son yıllarda çekirdek-kabuk morfolojilerdeki CP kompozit partiküller çeşitli elektriksel ve elektro-optik cihazlarda özellikle de polimer ışık yayıcı diyotlarda (PLED) potansiyel uygulamaları açısından önem kazanmıştır. Jung ve diğ. katı haldeki PTh'lerin PL yoğunluğunu arttırmak için monodispers PSt lateks partiküllerinin yüzeyi üzerine ince bir film tabakası halinde PTh kaplayarak çekirdek-kabuk kompozit partiküller sentezlemişlerdir. Bu partiküller tiyofen monomerin oksidatif polimerizasyonu ile stiren monomerinin emülsifiyesiz emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Emülsiyon durumuna göre katı haldeki PL yoğunlukları 4 kat artmıştır. PL verimindeki bu artış, ince kabuk tabakalarının kümelenme etkisinin ortadan kaldırılmasıyla lüminesans sönümlenmesinin azalmasından dolayıdır [13]. Aynı grup anyonik YAM (SDS) kullanarak uniform PSt çekirdek partikülleri hazırlamışlar ve monodispers PTh kaplı nanopartiküllerin hazırlanması için kalıp olarak kullanmışlardır. Çekirdek-kabuk oluşum mekanizması tiyofen monomerin PSt nanopartiküllere difüzyonundan sonra

anyonik YAM'ın sulfonat grupları ile  $Fe^{3+}$  iyonları arasındaki elektrostatik çekimle indüklenmiş arayüzey polimerizasyonu ile açıklanmıştır. PSt nanopartikülleri küresel ve monodispersitler. Dolayısıyla oluşan PSt/PTh nanopartiküllerinin de PSt kalıplar nedeniyle monodispers ve küresel oldukları görülmüştür [7].

### 3. GENEL KISIMLAR

#### 3.1. NANOMALZEME, NANOİLİM VE NANOTEKNOLOJİ

Nano kelimesi ile  $10^{-9}$  ölçeğindeki büyüklükler ifade edilir. Örneğin 1 nanosaniye, 1 saniyenin milyarda biri ya da 1 nanometre metrenin milyarda biridir. 1 nm moleküler dünyada çok büyük bir büyüklük iken  $1\mu\text{m}$  bile malzemenin fiziksel özellikleri açısından çok küçük bir büyüklüktür. Bu nedenle "nanobilim" en büyük moleküllerle en küçük yapılar arasındaki yapıların bilimidir.

Nanomalzeme, en az bir boyutu 1nm ( $10^{-9}$  m) ile 1000 nm ( $10^{-6}\text{m}=1\mu\text{m}$ ) arasında olan malzemelerdir [14]. Nanomalzemeler, nano-demetler (nanoclusters), nano-teller (nanowires), nano-tüpler (nanotubes), nano-noktalar (nanodots), nano-kompozitler gibi yapısal özelliklerine göre adlandırılırlar [15].

Kimyada nanobilim birkaç nm ile 100 nm boyut aralığı kolloidler, miseller, polimer moleküller, blok kopolimerlerde ayrılmış faz bölgeleri ve benzer yapılar - tipik olarak çok büyük moleküller ya da pek çok moleküllerin kümeleri ve ilgili çalışmaları içermektedir. Buckytube, fulleren, nanotüpler ve yarıiletken kuantum noktalar yeni ortaya çıkan nanoyapılar sınıfına giren yapılardır. Fizikte ve elektrik mühendisliğinde nanobilim genellikle kuantum davranışı ile nano-ölçekli yapılarda elektronların ve fotonların davranışının birleşmesidir. Biyoloji ve biyokimya hücrenin bileşenleri olarak nanoyapılar ile ilgilenir; biyolojide en çok ilgilenilen yapıların çoğu -DNA'dan ve virüslerden hücrealtı organellere kadar- nanoyapı sayılırlar [16].

Nanoteknoloji ise nano ölçekli sistemlerin ve bileşenlerinin tasarlanması, karakterizasyonu, üretimi ve uygulamasını kapsamaktadır. Nanomalzeme bilimcilerinin hedefi malzemelerin morfolojisi (nanodemetler, nanoteller, nanotüpler gibi), yapısı, kompozisyonu ve boyutu gibi fiziksel özelliklerini kontrol edebilmektir [14]. Örneğin yarıiletken endüstrisindeki teknik gelişmeler 100 nm'ye yakın yarıiletken cihaz bileşenlerinin geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır. Mikroelektronik cihazlar nanoelektronik cihazlara dönüşürken bu evrilmenin bir kısmı da 100 nm'den küçük malzemelerin davranışlarının anlaşılmasını gerektirmektedir. Bugünkü nanoteknoloji 70

nm altı tellerle ve bileşenlerle yeni sistemler, mikroelektronik cihazlar oluşturmak için kullanılmaktadır.

Nanomalzemelerin özellikleri alışılmışın dışında ve üstün özelliklerdir. Malzeme boyutunun belli bir sınır altına düşmesi ile yeni ya da değişmiş özellikleri olan malzemeler ortaya çıkmaktadır. Örneğin 3 nm çapındaki küresel taneciklerden oluşan bir malzeme tanecik yüzeylerinde yaklaşık olarak atomlarının yarısı bulunur ki bu sistemin reaktivitesini çok daha fazla etkiler. Fiziksel büyüklüğün belli sınırlara azalmasıyla elektronik özelliklerden kaynaklanan kuantum etkiler ortaya çıkar. Bu durumda kuantum etkiler yüzey etkilerine göre üstündür. Böylece kuantum sınırlama etkileri (bir kutunun içindeki bir partikül gibi) elektron enerji düzeylerini etkiler. Temel bileşenlerinin nanoboyuta indirilmesi ile çözünmeyen malzemelerin çözündüğü ya da yalıtkan bileşiklerin iletken hale geldiği gözlenmiştir. Örneğin altın, tepkime vermeyen inert bir malzeme iken nanobüyükte oldukça etkin katalizör hale gelir; gümüş nanopartikülleri ise biyoaktif özellikler gösterir ki bu durum büyük partiküllerinde yoktur; grafit, çelikten daha sert hale gelir ve alüminyum roket yakıtı olarak kullanılabilir [14].

Nanoyapılı malzemeler kimyasal yöntemlerle aşağıdan yukarıya (bottom-up) ya da fiziksel yöntemlerle yukarıdan aşağıya (top-down) nanomalzemeler olarak biçimlendirilebilirler [15]. "Aşağıdan yukarıya" yaklaşımda "hard-tech" ve "soft-tech" olmak üzere iki yöntem vardır. "Hard-tech" yaklaşımı büyük ve kompleks cihazların kullanımını atom atoma ya da molekül moleküle manipülasyonlar ile basit yapı taşlarının uygulanabilir nanoyapısal ürünler şeklinde düzenlenmesi ile ilgilidir. "Soft-tech" yaklaşımı yapı taşlarının kendiliğinden bir araya gelmesi yoluyla olur. Bu yöntem "hard-tech" yöntemine göre daha ucuz olan bir yöntemdir [14]. Yeni nanoyapıları ve morfolojileri üretmek amacıyla deneysel sonuçları öngörmek ise oldukça zordur ve aslında nanobilimde en iyi sonuçlar deneme yanılma yönteminden elde edilir. Nanopartikül sentez denemelerindeki koşullarda ufak bir değişim sonuçları önemli ölçüde etkiler. Örneğin çinko demir sentezinde manganez iyonları kullanıldığında küresel partiküller elde edilir, nikel iyonları kullanıldığında ise iğnemsî partiküller elde edilir. Ters misellerde organik nanopartiküllerin sentezinde manyetik karıştırıcı ile

karıştırılma yerine ultrasonikasyon kullanıldığında daha büyük nanopartiküller sentezlenir [14].

## 3.2. POLİMERLER

### 3.2.1 Tanımlar

Polimerler çok sayıda küçük moleküllerin birbirlerine kovalan bağlarla bağlı olduğu makromoleküllerdir. Polimer moleküllerini oluşturan küçük moleküllere **monomer** denir. Monomerlerin polimerleri oluşturduğu reaksiyonlara ise **polimerizasyon** denir. Yüzlerce, binlerce, onbinlerce veya daha fazla sayıda monomer molekülü bir polimer molekülünde birbirlerine bağlı durumda bulunur [17].

Polimerlerin özellikleri:

- Çok az sayıda tekrarlanan belli birimlerden oluşur. Genel olarak bir zincirde bir ya da iki tekrarlanan birim bulunur.
- Laboratuvarlarda sentezlenebilirler.
- Esnek zincirlerden oluşurlar, genellikle de rijit değildir [5].

### 3.2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

#### 1) Sentez Reaksiyonlarına Göre Sınıflandırma

1929'da Carothers sentetik polimerleri sentez yöntemine göre iki sınıfa ayırmıştır:

- a) Kondenzasyon polimerleri
- b) Katılma polimerleri

Kondenzasyon (ya da adım reaksiyon) polimerlerinde reaksiyon iki polifonksiyonel molekül arasında küçük bir molekülün örneğin suyun uzaklaştırılmasıdır. Bu polimerlere örnek olarak polyester, poliüretan, poliüre verilebilir. Katılma (ya da zincir reaksiyon) polimerleri çift bağlı monomerlerin zincir reaksiyonu ile olurlar. Bu polimerlere örnek olarak polietilen, polipropilen, poli(vinil klorür), polistiren, poliasetilen, politiyofen, polipirol, polianilin, poli(metil metakrilat), poli(vinil alkol) verilebilir [5].

## 2) Doğal Oluşlarına Göre Sınıflandırma

Doğal ve sentetik olarak ikiye ayrılır: Doğada bulunan selüloz, nişasta, zambak, doğal kauçuk, protein gibi polimerler doğal polimerlerdir. Termoplastikler, termosetler, elastikler gibi polimerler sentetik polimerlerdir.

## 3) Organik ve İnorganik Yapısına Göre Sınıflandırma

İnorganik polimerler ana zincirde karbon içermeyen polimerlerdir ve organik polimerlere göre daha yüksek ısı dayanımlı ve serttirler.

## 4) Zincirin Yapısına Göre Sınıflandırma

Polimerler yapısal olarak,

- a) Düz, lineer ve doğrusal yapıda polimerler
- b) Dallanmış veya az sayıda dallanmış yapıda polimerler
- c) Çapraz bağlı polimerler

şeklinde sınıflandırılırlar.

## 5) Tekrarlanan Birime Göre Sınıflandırma

Polimerleri zincirde tekrarlanan birime göre farklı biçimde sınıflandırmak mümkündür. Bir homopolimer tek bir tür monomerden oluşur; örneğin polistiren ve poli(metil metakrilat). İki ya da daha çok monomer türünden oluşan polimerler kopolimerlerdir. Bunlar diblok kopolimerler ve random ya da statik kopolimer olabilir. Örnek olarak polistiren-poli(metil metakrilat) kopolimeri verilebilir.

## 6) Isıya Karşı Gösterdiği Davranışa Göre Sınıflandırma

- a) Uzun bağımsız zincirler halinde bulunan lineer ve/veya dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine aynı zamanda *termoplastik* adı verilir. Bu termoplastik polimer ısıtıldığında belli bir sıcaklıkta akışkan sıvı haline geçebilir. Gerekliğinde aynı malzemenin tekrar ısıtılarak eritilmesi ve kalıplanması mümkündür.
- b) Yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemler ise *termoset polimerler* olarak isimlendirilir. Yüksek çapraz bağlı termoset polimerik bir malzeme ısıtıldığında eriyerek sıvı hale geçmez. Ancak çok yüksek sıcaklıklarda bağların bozulması nedeniyle parçalanır ve bozular.

### 7) Endüstride Kullanımına Göre Sınıflandırılma

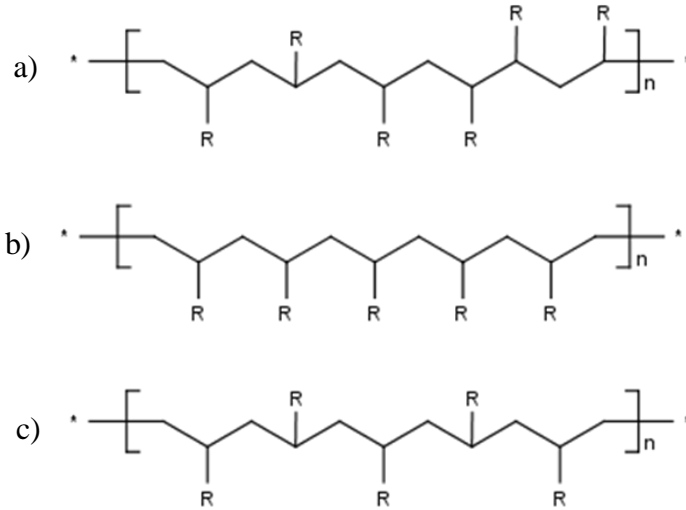
Sentetik polimerler çok büyük miktarlarda ticarî amaçlarla üretilirler. Bu polimerler 3 sınıfa ayrılır:

- Plastikler, termoset reçineler (örneğin üre reçineler, polyesterler, epoksitler) ve termoplastik reçineler (düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polistiren, polipropilen gibi)
- Sentetik fiberler, sellüloikler (yapay ipek ve asetat) ve selüloik olmayanlar (polyester, naylon)
- Sentetik kauçuk (stiren-bütadiyen kopolimer, polibütadiyen, etilen-propilen kopolimer) [5].

### 8) Polimerlerin Stereo-regulatiyesine Göre Sınıflandırma

Zincirdeki yan dalların konumları nedeniyle zincir yapının heterojenliği üç şekilde olabilir (Şekil 3-1):

- Ataktik polimerler, R (alkil zincir) grupları düzenli değildir.
- İzotaktik polimerler, R grupları düzenlidir.
- Sindiyotaktik polimerler, trans ve gauche formlar aynı bir biçimde düzenlidir.



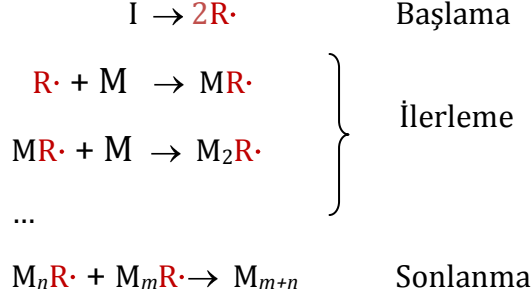
Şekil 3-1: Bir polimer zincirinde taktik yapılar: a) ataktik b) izotaktik c) sindiyotaktik



### 3.2.3 Polimerizasyon Yöntemleri

#### 3.2.3.1 Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonunun genel reaksiyonları şu şekildedir:



I, başlatıcı, M, monomer, R· ise serbest radikali gösterir. En çok kullanılan başlatıcılar peroksitler (potasyum persulfat, benzoil peroksit, kümen hidroksit gibi) ve azo bileşenlerdir (azobisizobütironitril gibi). Beş tip serbest-radikal polimerizasyon yöntemi vardır:

- **Kütle polimerizasyonu** (çözücüsüz)
- **Çözelti polimerizasyonu** (çözücülü)
- **Çökelti polimerizasyonu** (polimer çökeltisi için metanol gibi bir çözücü kullanılır).
- **Süspansiyon polimerizasyonu** (sulu çözeltideki süspansiyona bir başlatıcı eklenir).
- **Emülsiyon polimerizasyonu** (yüzey aktif madde çözeltisinde suda çözünmeyen bir monomerin emülsiyonuna başlatıcı eklenir).

#### 3.2.3.2 Adım Polimerizasyonu

Adım polimerizasyonunda, zincir polimerizasyonunda olduğu gibi başlama, ilerleme ve sonlanma yoktur. Polimerizasyon monomerlerin fonksiyonel gruplarının tek tek reaksiyonları ile olur. Dört tip adım polimerizasyonu vardır:

- **Polyester**, bir diasit ve bir diolün yüksek sıcaklıklarda doğrudan reaksiyonu ile sentezlenir. Örnek Dacron (polyester giysilerde ve lastik ipinde kullanılır).

- **Poliamid**, iki difonksiyonel monomerin kullanılması ile sentezlenir. Örnek naylon66.
- **Poliüretanlar**, polikarbamatlar olarak da adlandırılırlar. Bir diol ile bir diizosiyanatın reaksiyonu ile sentezlenir. Poliüretan kauçuk (vulkanize), elastik fiberler, sert ya da elastik formlar, koyulaştırıcı kimyasal madde (stain), zemin döşemesi, ağaç ve kumaş kaplama.
- **Polikarbonat**, bir diasitklorür, fosfenin bisfenol-A ile bir bazın varlığında sentezlenir [5].

#### 3.2.3.3 İyonik Polimerizasyon

İyonik polimerizasyon **anyonik** ve **katyonik** olmak üzere iki tiptir. Anyonik polimerizasyon  $C^-$  iyonlarını, katyonik polimerizasyon  $C^+$  iyonlarını gerektirir. İyonik polimerizasyonda katalizör gereklidir. Anyonik polimerizasyon için katalizörler alkali metallere, alkali metal amitlere, alkoksilere ve siyanürlere sahiptir. Anyonik polimerizasyon büyüyen iki türle sonlanmaz, ancak sistemdeki safsızlık ya da çözücüye zincir transferiyle sonlanır. Tetrahidrofurana ya da dioksan gibi inaktif bir çözücü seçilirse ve safsızlıklar uzaklaştırılırsa polimerizasyon durmaz ve tüm monomerler tükeninceye kadar devam eder. Bu tür bir polimer uygun koşullarda tutulursa daima reaktif bir sona sahip olabilir. Sisteme ilave monomerler katılırsa polimerler büyümeye devam eder. Polimer bu nedenle *canlı polimer* olarak adlandırılır. Bu gereksinimleri karşılamak için sentezler genellikle yüksek vakum altında yapılır.

#### 3.2.3.4 Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonu, stereospesifik ya da stereoregular polimerizasyon olarak da adlandırılır. Koordinasyon polimerizasyonu Ziegler-Natta katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilir [5].

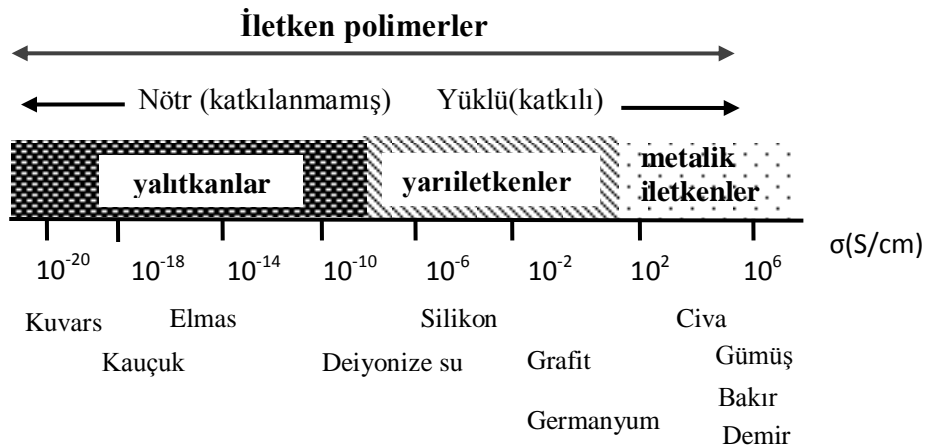
### 3.3. NANOYAPILI İLETKEN POLİMERLER (CPN)

#### 3.3.1 Tanımlar

İletken polimerler konjuge zincir yapılı (polimerik zincirinde alternatif olarak değişen tekli ve çiftli bağlar bulunan) polimerlerdir; katkılanmamış durumlarında yalıtıcılar ve **konjuge polimerler** olarak adlandırılırlar. Katkılanmış (doplanmış) durumda ise konjuge polimer zinciri elektriksel iletkenidir [1, 18].

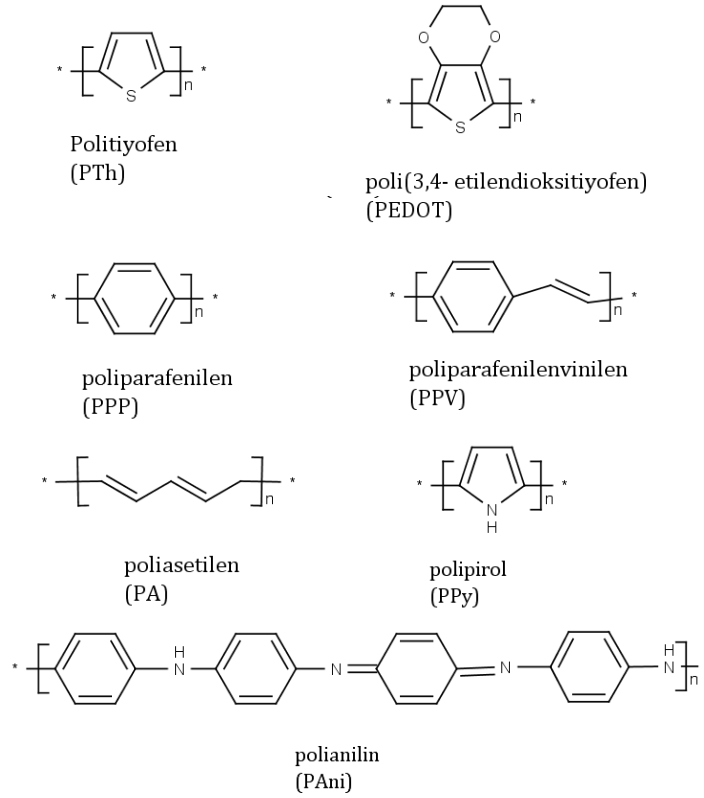
İletken polimerlerin konjugasyon uzunlukları oldukça rijit ve uzundur. Ancak zincirdeki burulmalar, bükülmeler gibi kusurlar bu konjugasyonu bozar [1]. Ayrıca  $\pi$ -konjuge zinciri çözünmezliğe ve iletken polimerlerin zayıf mekaniksel özelliklere sahip olmasına neden olur ki bu da teknoloji alanındaki potansiyel kullanımını sınırlar [3].

Polimerin iletken hale gelmesi polimerlerdeki elektronların serbestçe hareket ettikleri ve atomlara bağlı olmadıkları anlamına gelir [18]. Konjuge polimer zincirdeki  $\pi$ -bağlı elektronların delokalizasyonu bir boyutumsu elektriksel iletkenliğe yol açar [2]. Katkılanmamış konjuge polimerlerde iletkenlik  $10^{-10}$ - $10^{-5}$  S/cm iken katkılanmış durumda  $1$ - $10^4$  S/cm aralığında olabilmektedir. Son 30 yılda yeni iletken polimerler ve iletkenliğin artırılması sağlanmıştır. 1987'de Naarmann, katkılı poliasetilen (PA) için iletkenliği  $10^4$  S/cm, Tsukamoto daha sonra  $10^5$  S/cm olarak bulmuştur [3].



Şekil 3-2: Elektriksel iletkenlik skalası üzerinde yalıtkan, yarıiletken, metalik iletkenler ve katkılanma derecesine bağlı olarak iletken polimerler

İletken polimerlerin en önemlileri ve en çok araştırılanları özgün iletkenlik özelliklerinden dolayı polianilin, polipirol ve poliasetilen ve türevleri iken elektro-optiksel özelliklerinden dolayı politiyofen, polifenilenler, polifluorenler, poli(arilenvinilen)ler ve poli(fenilen etilen)lerdir [6] (Şekil 3-3).



Şekil 3-3: En çok incelenen iletken polimerler ve kimyasal yapıları

İletken polimerlerle ilgili ilk çalışmalarda, iletken polimerlerin organik çözücülerde çözünürlüğünü sağlamak için uygun bir yan zincirle substitusyonu yapılmaktaydı. Organik çözücülerdeki yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin çözeltileri düşük polimer konsantrasyonlarında bile yüksek vizkositeye sahip olurlar ve bu da polimerin işlenirliğini güçleştirir. Bu nedenle özellikle PPy, PAni, PA, PTh ve türevlerinin dispersiyonları, dispersiyon ya da emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Partikül dispersiyonları ile yüksek polimer katı içerikli olsalar dahi düşük viskozite sahiptirler. Bu ise prosesde önemli kolaylıklar sağlar [6].

Nanoyapılı iletken polimerler (CPN), metalimsi iletkenlikleri ile özellikle nanoteller ya da nanocihazlar olarak nanobilim ve nanoteknoloji alanlarında ilgi çekse de çözülmesi gereken bazı sorunlar vardır. Bunlar genel olarak:

1. CPN'lerin hazırlanmasında basit ve verimli yöntemlerin bulunması, bu yöntemlerin oluşum mekanizmalarının anlaşılması,
2. CPN'lerin moleküler yapılarının ve fiziksel özelliklerinin anlaşılması, yığın malzeme ile aralarındaki farklar ve bunların nedenleri,
3. Nano yapının fiziksel özellikleri nasıl etkiledikleri,
4. Fabrikasyon teknolojisinin ve CPN'lerden oluşan nanocihazların özelliklerinin geliştirilmesi ve teknolojide CP esaslı nanocihazların ticarî uygulamalarının gerçekleştirilmesi [3].

Kompozit malzemelerde yapıyı oluşturan malzemeler kendi özelliklerini korumakta ve ayrıca aralarındaki sinerjik etkiden dolayı kompozit malzeme yeni özellikler göstermektedir [19]. CP'lerin çözünmez ve karışmaz oluşları geleneksel teknikler ile kompozitlerinin hazırlanmasını zorlaştırır. Ancak nanokompozitler şeklinde bir ya da daha fazla bileşenli CP kompozitler hazırlanabilir. Bu durumda pek çok üstün özellikler elde edilebilir; örneğin iletken polimerlerin yalıtkan polimerlerle hazırlanan kompozitleri sayesinde CP'lerin elektriksel, redoks ya da optiksel özelliklerine yalıtkan polimerin mekaniksel özellikleri eklenebilir [5].

Organik fotovoltaiik cihazlarda genellikle fulleren türevleri ile konjuge polimerin blendleri kullanılmıştır ancak verim düşüktür. İki konjuge polimerin blendi ile oluşturulan LED'lerde ise renk emisyonunun ve elektriksel özelliklerin kontrol edilebilmesi mümkün olduğundan çok kullanılmaktadır [20].

Polimerlerin blendleri, fiziksel özellikleri ayarlamak için kullanılan etkin bir yöntemdir. Moleküler düzeyde iyi karışım sağlanırken, daha büyük ölçeklerde termodinamik olarak mikroyapılar şeklinde ayrılmaya meyillidirler. Eğer film oluşum süreci dikkatlice kontrol edilirse blend yapımı nanometre ölçeğinde yapıların birleşmesi/biraraya gelmesi için etkin bir yöntemdir. Ancak yine de yarıiletkenler arasındaki arayüzeyde temiz bir heterokavşak oluşturmak çok zordur [20].

### 3.3.2 CPN'lerin Hazırlanma Yöntemleri

Konjuge polimerlerin nanoyapıları ve yapısal özellikleri hazırlanma yöntemine bağlı olduğundan, CPN'lerin hazırlanması için basit ve verimli sentetik yöntemlerin araştırılması önemli bir konudur [3, 21]. CPN'ler elektropolimerizasyon ve kimyasal polimerizasyon yöntemleriyle oluşturulabilir.

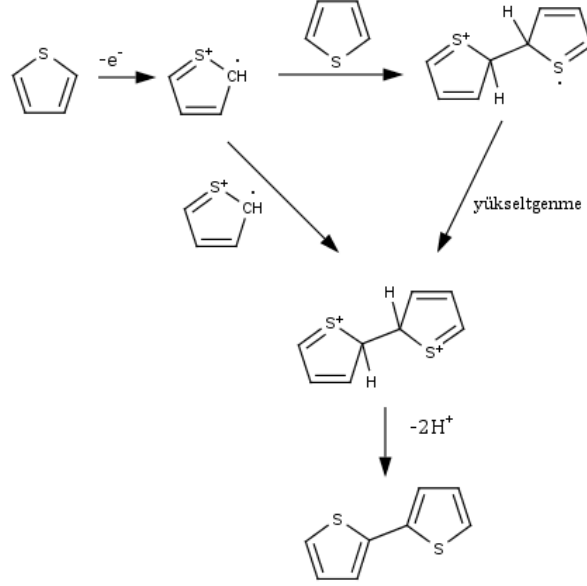
#### 3.3.2.1 Elektropolimerizasyon Yöntemi ile CPN Hazırlama

Elektrokimyasal reaksiyon genellikle 3 elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede gerçekleşir. Hücre, bir çalışma elektrodu, bir karşıt elektrot ve bir referans elektrodu ile elektrolit çözeltisi içerir. Çalışma elektrodundaki polimerizasyon bir yarım redoks reaksiyonudur. Diğer yarım reaksiyon karşıt elektrotta hidrojen gazına protonların indirgenmesi ile olur. Bu nedenle elektrokimyasal polimerizasyon boyunca karşıt elektrot yüzeyinden gaz baloncuklarının çıktığı görülür. Bu baloncuklar CP nanokürelerin ve mikrokonteynırların elektrosentezi için yumuşak kalıp olarak kullanılır. Elektropolimerizasyon ile reaksiyonlar elektrotların yüzeyi ile sınırlı olur ve CPN elektrot yüzey üzerinde film olarak yerleşir ve pekçok durumda nanoyapılar elektrik alan doğrultusunda yönlendirilmiş yapılar şeklinde büyür. Elektrokimyasal polimerizasyon ile reaksiyon hızı, uygulanan potansiyel ya da akım yoğunluğuna ve ürün miktarı, katılan yüklere bağlı olduğundan CPN morfolojisi ve özellikleri elektropolimerizasyon koşulları ile kontrol edilebilir; nanoteller, nanotüpler, nano-ağlar, nanotabakalar ve nanoküreler ya da mikro-konteynırlar gibi nanoyapıların sentezi yapılabilir [5].

CP'lerin elektrosentezi için kullanılan monomerler benzen, tiyofen, pirol, anilin, furan gibi aromatik bileşenlerdir. Bu bileşenler görece kararlı katyon radikallere yükseltgenbildikleri için kullanılır. Aromatik monomerlerde genellikle ikiden fazla elektrokimyasal olarak aktif bölge vardır. Elektrokimyasal olarak sentezlenmiş CP'ler çapraz bağlı yapı oluşturduklarından CP'ler çözünmez hale gelir ve elektrot yüzeyine çökerler.

Elektrosentez ile iki katyon radikalın ya da bir radikal ve bir monomerin bağlanması ve iki protonun uzaklaştırılması ile bir dimer oluşur (Şekil 3-4). Oluşan dimerlerin

yükseltgenmesi ve bağlanmaları ile oligomerler, ve oligomerler ile devam eden benzer reaksiyonlar sonucunda polimerler ortaya çıkar. Polimer zincirlerinin yükseltgenmesi ile elektriksel iletkenlik sağlanır [5].



Şekil 3-4: Elektropolimerizasyon ile dimer oluşum mekanizması

### 3.3.2.2 Kimyasal Polimerizasyon Yöntemi ile CPN Hazırlama

Kimyasal polimerizasyon yöntemi ile genellikle toz halinde ve bol miktarda malzeme üretilebilir. Kimyasal yöntemle konjuge polimerlerin nanopartikülleri iki yolla hazırlanabilmektedir: a) monomerden emülsiyon polimerizasyonu veya dispers polimerizasyonu ile doğrudan polimerizasyon ile ya da b) ayrı ayrı olarak hazırlanmış polimerlerin postpolimerizasyonu ile hazırlanabilir. Doğrudan polimerizasyon yönteminde nanopartikülün boyut ve partikül yapısı kontrol edilebilirken, postpolimerizasyon yönteminde hazır polimerler kullanılır, ayrıca bir ekipman gerektirmez [6].

#### a) Doğrudan Polimerizasyon

Bir polimerin monomerlerinden sentezi boyunca nanopartiküllerinin doğrudan üretimi polimer için çözücüsü olmadığı bir dispers ortamındaki polimerizasyon ile gerçekleşir. Bu yöntem partikül yapısının ve boyutunun kontrolü açısından önemlidir. Polimer nanopartiküllerinin doğrudan polimerleşme ile eldesi iki yolla sağlanabilir: 1)

Dispersiyon polimerizasyonu 2) Emülsiyon polimerizasyonu. Dispersiyon polimerizasyonu, bir reaksiyon ortamında monomerin tamamen çözüldüğü ancak elde edilen polimerin çözünmez olduğu polimerizasyondur. Bu polimerizasyon çöktelti (precipitation) polimerizasyonuna yakındır. Oluşan partiküller, partikül yüzeyinde adsorplanan ya da kovalan bağlanan sterik stabilizörler tarafından kümelenmeye ve makroskobik çökmeye karşı korunabilir [6]. Emülsiyon polimerizasyonu ise klasik emülsiyon tipi olan (makro)emülsiyon, miniemülsiyon ve mikroemülsiyon olmak üzere üç şekildedir:

*i. (Makro)emülsiyon Polimerizasyonu*

Emülsiyon polimerizasyonunda monomerlerin dispers ortamındaki sınırlı ve düşük çözünürlüğünden yararlanılır, böylece monomerlerin dispers ortamında ayrı fazlar oluşturması sağlanır. Polimerizasyon genellikle dağılma fazı su olan bir ortamda gerçekleşir [6]. Suda az çözünen ya da çözünmeyen bir monomer, sisteme katıldığında monomerin pek az bir bölümü suda moleküler halde çözünür. Monomerin az bir bölümü ise misellerin içine girerek hidrokarbon grupların bulunduğu bölgeye yerleşir, büyük bir kısmı ise monomer damlaları halinde dağılır [22].

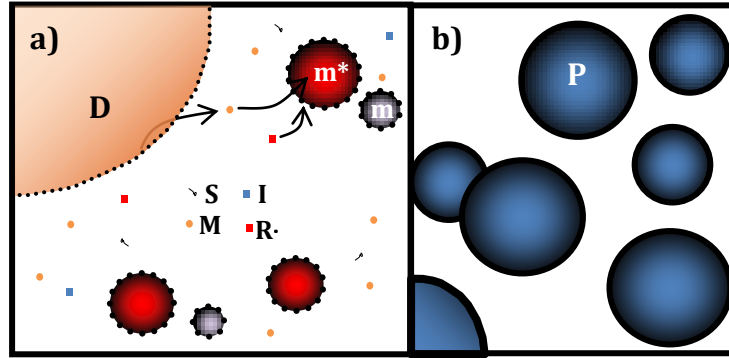
Bir serbest radikalın (başlatıcının) misel içine difüzyonu ile polimerleşme başlar ve misel aktiflenmiş olur. Bu durumda sistemde üç çeşit tanecik bulunur (Şekil 3-5):

- monomer damlacıkları
- aktiflenmemiş miseller
- polimerleşmenin sürdürüldüğü aktif miseller

Emülsiyon sisteminde polimerizasyon misellerin içinde ilerler. Miseller, monomer molekülleri ile radikallerin buluşma yeridir. Misel içinde polimerizasyon başladığında sulu fazda çözünmüş monomer molekülleri misel içine girer [22]. İncelenen polimerizasyon sistemine bağlı olarak dönüşüm % 2-15 ilerlediğinde aktif misellerin başlangıçtaki misellere göre çok fazla büyüdükleri görülür. Bu tanecikler misel olmaktan çıkarak birer polimer taneciği oluştururlar. Gerçekte bu tanecikler monomerle şişmiş bulunan polimer tanecikleridir. Çünkü polimerin oluşturduğu ortamda daha çok monomer molekülü rahatça barınabilir. Polimerizasyonu başlatan serbest radikallerin akınına uğramayan bütün miseller çözünüp kaybolur ve sonuç olarak sistemdeki

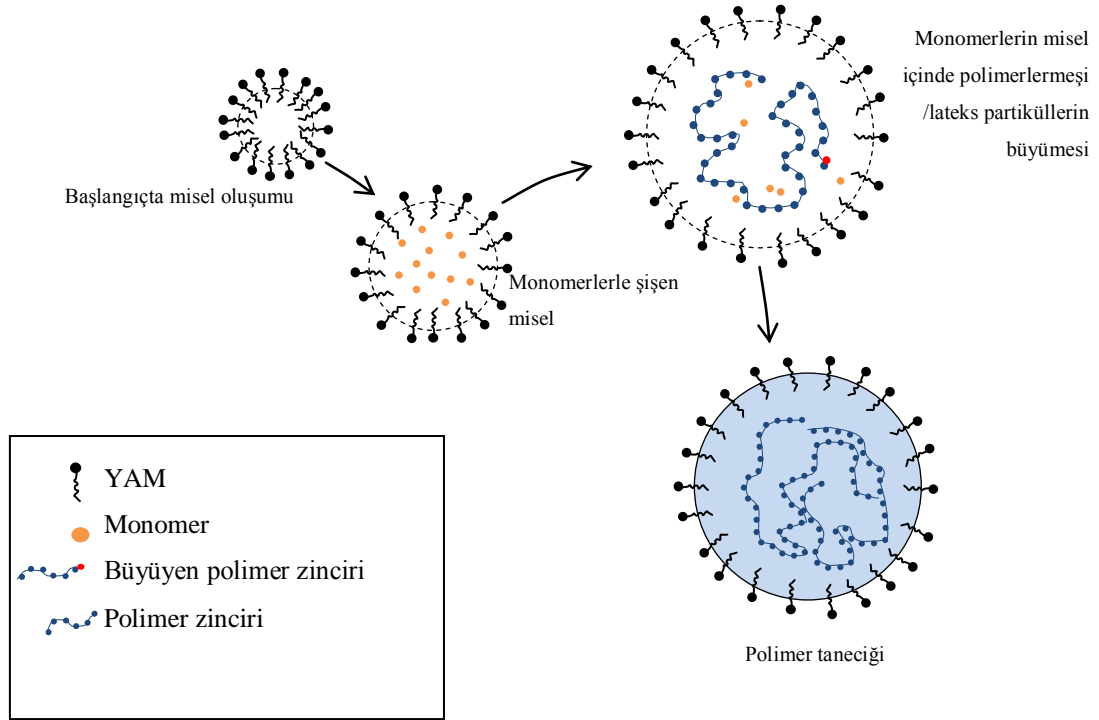


emülsiyon yapıcı maddenin tümü polimer taneciklerinin yüzeylerinde adsorplanmış olur. Polimerizasyon, polimer taneciklerinin içinde sürdürülür. Bu tanecikler içinde, monomer konsantrasyonu sabit kalır. Polimer tanecikleri büyürken monomer damlacıkları küçülür. Monomer damlacıklarındaki monomerler, dispers ortamından geçerek difüzenir. Bu monomer damlacıkları bir depo gibidirler ancak polimerizasyonun başladığı bölgeler değildir [6] (Şekil 3-5 ve Şekil 3-6).



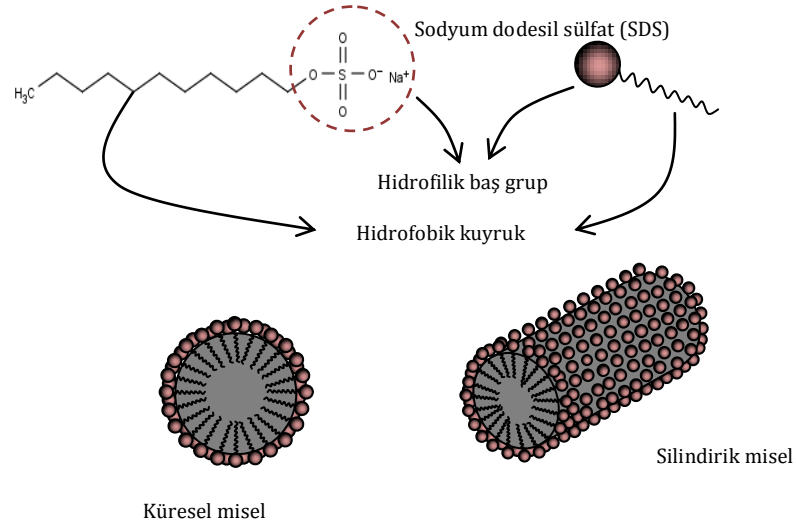
D: monomer damla, M: Monomer, S: YAM, I: Başlatıcı, R·:Radikal, m: Aktiflenmemiş misel, m\*: Aktiflenmiş misel, P: Polimer taneciği

Şekil 3-5: a)Emülsiyon polimerizasyonu sırasında ortamda bulunan türler b) emülsiyon polimerizasyonu sonunda oluşan ürünler



Şekil 3-6: Misellerin ve polimer taneciklerinin oluşumu

Emülsiyon yapıcı, yüzey aktif bir madde olup molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir [22]. Hidrofobik kuyruk kısmı hidrokarbonlarda ve diğer non-polar çözücülerde çözünür, hidrofilik baş grup polar çözücülerde (suda) çözünür [5]. Emülsiyon yapıcı moleküllerin büyük bir kısmı misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere biraraya gelirler. Küçük bir bölümü ise suda moleküler halde çözünürler.



Şekil 3-7: YAM ve misel yapı

Miseli oluşturan bu moleküllerin hidrofobik kuyrukları miselin içine, iyonik uçları ise suya doğru dönmek üzere düzenlenmişlerdir. Dolayısıyla miselin iç kısmında hareketli hidrokarbon zincirler (bir “yağ damlası”) vardır ve yaklaşık 3 nm çapındaki bu hidrokarbon çekirdek misafir moleküllerin yerleşmesine olanak verir. Dış kısım (hidrofilik kısım) ise iyonik kısımlardan (SDS molekülü için  $\text{OSO}_3^-$  iyonları) oluşur (Şekil 3-7). İyonik yüzey, Stern tabakası olarak adlandırılır ve bu tabaka yönlendirilmiş su molekülleri ile karşıt iyonlar tarafından çevrelenir [22]. Dolayısıyla emülsiyon yapıcı maddenin etkisi polimerizasyonda üç yönlüdür:

- Miseller içindeki hidrofobik yapı nedeni ile su fazındaki monomerlerin misel içine çekilmelerini sağlar.
- Monomer ve su fazları arasında kararlı bir emülsiyonun oluşmasını sağlar.

- c. Reaksiyon süresince oluşan polimer tanecikleri (lateks) emülsiyon yapıcı ile sarıldığından polimerizasyon sırasında ve polimerizasyondan sonra çökmeleri önler [5, 22].

Elde edilen polimer taneciklerinin büyüklüğü başlangıçtaki misellerin sayısına dolayısıyla emülsiyon yapıcı maddenin konsantrasyonuna, türüne, sisteme katılma şekline ve ayrıca radikal üretimi hızına bağlıdır [2, 22]. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre arttırılırsa daha küçük boyutlarda ama çok daha fazla sayıda misel tanecikleri oluşur, yani misellerin yüzey alanı artar. Ancak emülsiyon polimerizasyonlarında tanecik büyüklükleri genellikle eşit (monodispers) değildir [22].

Emülsiyon sisteminde polimerizasyon başlatıcısı olarak suda çözünen serbest radikal üretici bileşikler kullanılır. Serbest radikallerin üretimi için iki yol bulunur: (1) başlatıcının termal olarak parçalanması ya da (2) bir redoks sisteminde serbest radikal oluşması. Organik peroksitler ve bazı azo bileşikleri termal parçalanma ile serbest radikal verirler. Öte yandan peroksit bileşikleri kuvvetli yükseltgen maddelerdir ve indirgen maddeler ile parçalanmaları hızlandırılabilir.  $H_2O_2/FeCl_3$  gibi "redoks" sistemlerinin emülsiyon polimerizasyonunda kullanılması ile emülsiyon yönteminde önemli gelişmeler sağlanmıştır [19, 22]. Redoks sistemleri ile düşük sıcaklıklarda serbest radikal üretimi sağlanır. Peroksidisülfatlarla  $50^\circ C$ 'de yapılan emülsiyon polimerizasyonu, demir-hidroperoksit redoks sistemlerinin kullanılması ile polimerizasyon hızını düşürmeksizin  $5^\circ C$ 'de yapılabilmiştir. Bu proses ile polimer yapısı ve molekül ağırlığı dağılımı bakımından daha elverişli ve üstün özellikli polimerler elde edilebilmektedir [22].

Emülsiyon polimerizasyonunda çeşitli faktörler polimerizasyonu etkiler:

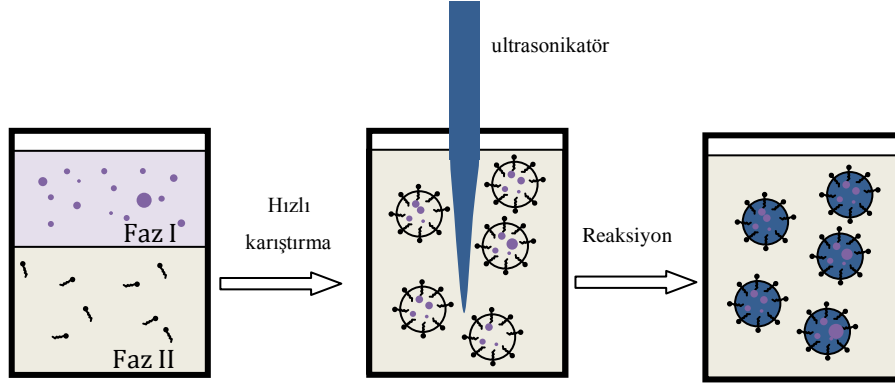
1. Emülsiyonda monomer:su oranı sistemin davranışını önemli ölçüde değiştirir. Bazı monomeler için monomer oranının arttırılması ile daha büyük taneciklerin oluştuğu gözlenmiştir.
2. Emülsiyon polimerizasyon reaksiyonu ekzotermiktir. Sıcaklığın arttırılması polimerizasyon hızını artırır ancak molekül büyüklüğünü azaltır.

3. Katalizör konsantrasyonu yüksek ise molekül ağırlığı düşer, çünkü pek çok noktada aktivasyon aynı anda başlar. Zincirin büyümesi büyük bir hızla olur, birkaç saniyede yüzlerce molekül reaksiyona girer.
4. Polimer ve monomer içeren aktiflenmiş miseller büyürken çözeltideki emülsiyon yapıcı maddenin konsantrasyonu kısa sürede kritik misel konsantrasyonu (CMC)'nin altına düşer. Emülsiyon sisteminde misellerin oluşması ve sürekli kalabilmesi için CMC'nun korunması gereklidir. Emülsiyon yapıcı maddenin sudaki konsantrasyonu bu kritik değerin altına düşerse aktiflenmemiş miseller kararsız hale geçer ve dağılarak suda çözünürler. Birçok emülsiyon sistemlerinde CMC'nun altında önemli bir polimerleşme görülmez. Emülsiyon yapıcı maddenin konsantrasyonu düşürülürse sistemde oluşan polimer taneciklerinin sayısı azalır, öte yandan polimerizasyon mekanizmasında öngörüldüğü gibi daha büyük polimer tanecikleri elde edilir. Ancak bu durumda polimerizasyon hızı düşeceği gibi polimerizasyon sisteminin kararlılığı da bozulur.
5. Polimer taneciklerinin sayısı fazla ise, monomer damlacıkları da kararlılığını yitirebileceği için karıştırma durdurulursa topaklanma başlayabilir.
6. Yüksek voltajlı elektrik akımı, düşük frekanslı ultrason dalgaları gibi fiziksel etkiler emülsiyonları bozar.
7. Bir emülsiyon sisteminde emülsiyon yapıcı maddenin seçimi polimerizasyonu etkilemesi bakımından büyük önem taşır. Örneğin, başlatıcının işlevini bozmamalı ve çoğalma reaksiyonunu ters yönde etkilememeli, emülsiyon yapıcı maddenin kalıntısı polimerizasyon ürününden ayırlamadığı için polimerin özelliklerini bozmamalıdır [6, 22].

#### *ii. Miniemülsiyon Polimerizasyonu*

Miniemülsiyon polimerizasyonu çok sayıda polimer tipi ve sınırlanmış geometrilere malzemeler için kullanılan çok verimli bir yöntemdir. Genelde miniemülsiyonlar sürekli bir fazda küçük, kararlı ve monodispers damlalar içerir. Ultrasonikasyon ya da yüksek basınçlı homojenizörler ile elde edilir. Böylece küçük, homojen ve monodispers nanodamlalar oluşur. Reaksiyon sürecinde damlaların değişmediği/bozulmadığı gözlemlenmiştir [23].

Damlaların yüksek kararlılıkları amfifilik bileşen, YAM, co-stabilizörün kombinasyonu ile sağlanır. Bunlar damla fazında homojen olarak dağılmış ve çözülmüşlerdir. Co-stabilizörün sürekli fazdaki çözünürlüğü damla fazının kalanından çok düşüktür, bu nedenle damlalardaki bir ozmotik basınç meydana gelir (dolayısıyla bu bir ozmotik basınç ajanı olarak adlandırılır). Bazı küçük damlalar, damlaların içinde ya da arayüzeylerinde reaksiyonların gerçekleştiği nanokonteynırlar gibi davranabilirler [23].



Şekil 3-8: Miniemülsiyon yöntemi ile nanopartikül hazırlanması

Miniemülsiyon prosesi sadece radikal polimerizasyonu ile sınırlanmaz; diğer polimerizasyon tipleri de (anyonik, katyonik polimerizasyon, adım polimerizasyonu) mümkündür [23].

Emülsiyon polimerizasyonunda monomer damlaları karıştırma ile sürekli olarak kaynaşır ve ayrılır ancak miniemülsiyonlar bir kere oluştuğundan sonra uzunca bir süre kararlı kalabilir. Polimerizasyon, 50-500 nm boyutlarındaki damlalarda olur ve oluşan partikül dispersiyonu başlangıçtaki miniemülsiyonun bir kopyasıdır [6].

### iii. Mikroemülsiyon Polimerizasyonu

Mikroemülsiyon polimerizasyonu monomerlerin mikroemülsiyonlarında başlar. Bir mikroemülsiyon miniemülsiyondaki gibi bir hızlı karıştırma olmadan şeffaf bir karışım şekline aşama aşama geçer. Mikroemülsiyonların dinamik yapısı miniemülsiyon polimerizasyonuna kıyasla partikül oluşum süreci bakımından daha karmaşıktır. Yüksek dispersiyon derecesinden dolayı mikroemülsiyon sistemi ile sentezlenen partiküller 10

nm kadar küçük partiküllerdir bu nedenle boyutları 20 nm'den küçük partiküllerin sentezi için uygun bir yöntemdir [6].

#### b) Postpolimerizasyon

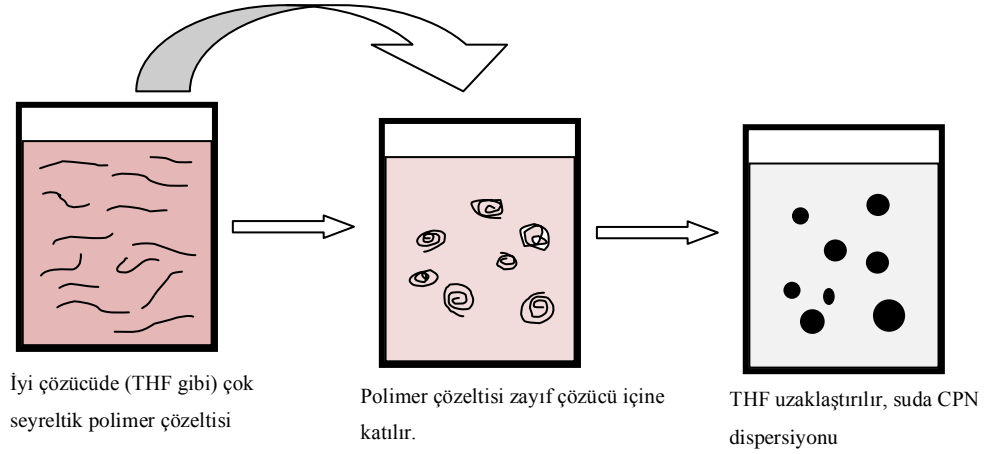
Bu yöneme ikincil dispersiyon da denir. Postpolimerizasyon yönteminde seyreltik polimer çözeltisinin karışmadığı bir çözeltiliye eklenmesi ile polimer partikülleri oluşturacak şekilde bir polimer çökeltisi ile olur. Bunun için polimer bir organik çözücüde çözünür ve çok seyreltik bir çözeltisi hazırlandıktan sonra bol miktarda zayıf çözücüsünde hızlı bir şekilde karıştırılır. Postpolimerizasyon için iki yöntem kullanılmaktadır:

##### *i. Emülsiyon Yöntemi*

Bir polimer çözeltisinin emülsifikasyonu ile nanopartikül dispersiyonların hazırlanması ve sonra oluşan damlalardan çözücünün uzaklaştırılması sağlanır. Bu durumda küçük damlaların başlangıçta yeterince üretilmiş olması gerekir. Bu damlalar, çözücü uzaklaştırılması sırasında damlaların yapışmaması ve yapıyı bozmaması için koloidal olarak kararlı olmalıdırlar. Nanodamlar ultrasonikasyon ile sağlanabilir. Emülsiyonlar genellikle miniemülsiyonlar şeklinde hazırlanır böylece damla/su arayüzeyinde stabilizörün adsorplanmasıyla damla yapışmalarının önüne geçilir. Emülsiyondan organik çözücünün buharlaştırılmasından sonra konjuge polimer partiküllerin sulu bir dispersiyonu elde edilebilir.

##### *ii. Çökelti Yöntemi*

Çok seyreltik bir polimer çözeltisinin, çözünmediği bir çözücüye (genellikle su) hızlıca katılıp çökelti oluşturma (precipitation) ile nanopartiküller hazırlanır. Hızlı karıştırma işlemi ultrasonikasyon yardımı ile gerçekleştirilebilir.



Şekil 3-9: Postpolimerizasyon yöntemi ile nanopartiküllerin hazırlanması

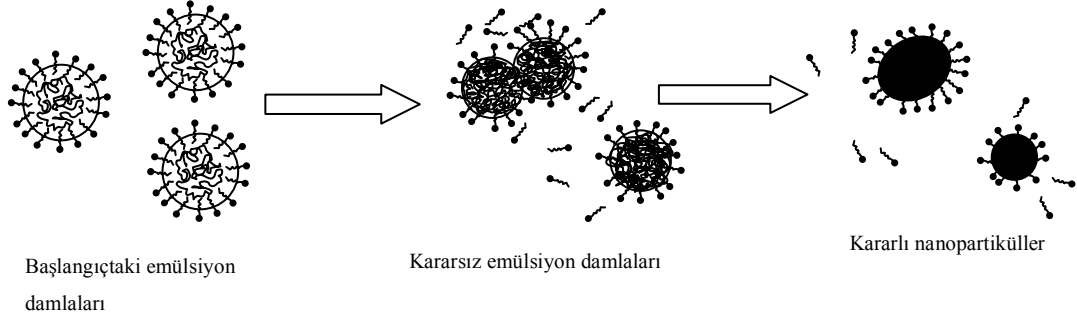
Hızlı karıştırma sırasında moleküller zayıf çözücü ile çok kısa bir sürede çevrelenir, moleküllerin nanopartikülleri oluşturan çekirdeklerin oluşması ve büyümeleri sağlanır. Partikül oluşumu emülsifiye çözelti damlalarından çözücünün uzaklaştırılması ile gerçekleşir. Bu yöntem kolay bir yöntem olsa da nanopartikül dispersiyonları kararlı olamamaktadır. Ayrıca çok miktarda sentezlenmeleri iyi çözücünde hedeflenen bileşenin çözünürlüğü ile sınırlıdır [6, 19].

### 3.3.3 Nanopartikül Oluşum Mekanizması

Pekçok organik malzeme belli çözücülerde çözünür ve çözücü buharlaştırıldığında ise biraraya gelerek kümeler oluşturur ve böylece makroskopik monokristaller elde edilebilir. Ancak boyut, morfoloji ve bir biçimlilik özellikle nanometre ölçeğinde kolay kontrol edilemez [19]. Emülsiyon çözücü buharlaştırma yöntemiyle nanopartikül hazırlanması oldukça yaygın olan bir yöntemdir.

Desgouilles ve diğ. etilselüloz (EC), poli(laktik asit) (PLA) nanopartikülleri bu yöntemle hazırlamışlardır. Nanopartiküllerin yüzey yükü ve çözücü buharlaştırma işlemi sırasındaki boyutu ölçülerek nanopartikül oluşumu ile ilgili olarak iki farklı model geliştirmişlerdir. EC örneğinde çözücü buharlaştırmanın doğrudan bir sonucu olarak emülsiyon damlalarının çektiği (boyutunun küçüldüğü), çözücüsüz ve stabil nanopartiküllerin oluşumundan önce bu damlaların birbirleriyle yapışması ile; PLA

örneğinde ise emülsiyon damlalarının yapışmasının sınırlı düzeyde olması (ya da hiç olmaması) ile nanopartiküllerin meydana geldiği ileri sürülmüştür [24].



Şekil 3-10: Emülsiyon yöntemi ile YAM kullanılarak hazırlanan kararlı nanopartiküllerin çözücü uzaklaştırma sürecinde oluşumu

### 3.3.4 CPN'lerin Yapısal Şekillendirilmesi

Moleküllerin kendiliğinden biraraya gelmesi (self-assembly) nanofabrikasyon için iyi bir yöntemdir. Bu yöntemle moleküler yapılar tasarlanabilir ve supramoleküler birimler oluşturulabilir, nano- ve mikrometre ölçekte partiküller yeni yapılar olarak sentezlenebilir. Bu yeni yapıların optik, elektrik ve mekanik özellikleri makromoleküler yapı taşlarının hem bileşimine ve hem de organizasyonuna bağlıdır [19, 25].

Nanoyapıların oluşturulmasında kalıpla ve kalıpsız sentez olmak üzere iki yöntemden bahsedilmektedir.

#### 3.3.4.1 Kalıpla Sentez

CPN'ler zeolitler ya da yüzey aktif maddeler gibi çeşitli kalıp (template) malzemeler kullanılarak sentezlenebilir [26].

##### 1. Sert Kalıplar (Hard Templates)

Belli boyutlardaki gözenekli bir zar içinde malzemenin büyümesi, bir boyutlu (1-B) nanoyapıların sentezi için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Bunun için gözenekli zar monomer ile doldurulur ve gözenekler içinde monomer polimerleştirilir. Monomerin gözeneklere doldurulması için negatif basınç, likit enjeksiyonu, buhar çökelti yöntemleri kullanılır ya da doğrudan kalıbın monomer çözeltisine batırılır. Polimerizasyon için kimyasal yükseltgen madde eklenir ya da elektrokimyasal



polimerizasyon yapılır. Uygulanan potansiyelin, reaksiyon süresinin ve monomer konsantrasyonunun değiştirilmesi ile nanoçubuklar ya da nanotüpler elde edilebilir. Saf polimer eldesi için daha sonra kalıp uzaklaştırılır [26]. Nanotüplerin ve nanotellerin elektrosentezinde genellikle anodize alüminyum oksit (AAO) ve izli aşındırılmış (track etched) polikarbonat (PC) zarlar kullanılan kalıplardır. Büyüme sürecinde polimerler zarın gözenekli duvarları üzerinde çekirdeklenirler ve böylece polimer tüpler şekillenir [5].

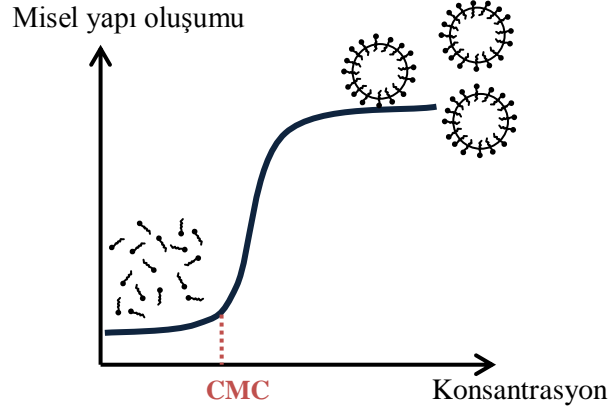
Cheng ve diğ. geniş yüzey alanına sahip, uniform ve düzenli polipirol nanotelleri ve nanotüp dizilerini kimyasal oksidatif polimerizasyon ile gözenekli AAO kalıplar yardımıyla sentezlemişlerdir. Nanotellerin ve nanotüplerin uzunluk, çap ve yoğunluğu AAO kalıbın parametreleriyle kontrol edilebilmiştir [27].

Yüksek monomer konsantrasyonu ve düşük elektrokimyasal polimerizasyon potansiyeli ile nanoteller oluşurken, nanotüpler bunun aksine düşük monomer konsantrasyonlarında ve yüksek potansiyel ile oluşur. Bunun nedeni monomer difüzyon ile elektrokimyasal polimerizasyon rekabet hızından olduğu düşünülmektedir AAO ile sentezlenen PEDOT nanotüplerde renk değişim hızı 10 ms'nin altındadır [5].

## 2. Yumuşak Kalıplar (Soft Templates)

Bu yöntemde van der Waals ve elektrostatik kuvvetler nano yapıların büyümesinde sürücü kuvvetler olup bunlar sert kalıp yöntemindeki gözenekler yerine yönlendirme işini yapan kuvvetlerdir. Yumuşak kalıp olarak YAM'ler, kolloidal partiküller, yapı yönlendirici moleküller kullanılmaktadır.

Miseller en basit kendiliğinden birleşmiş (self-assembly) yapılardır. Bir miseler çözelti, organize YAM moleküllerinin bir kolloidal dispersiyonudur [5]. Çözeltide YAM'lerin kümelenmelerinin deneysel ve kuramsal olarak araştırılması mikron-, nano-ölçekli yapıların kontrollü sentezi için önemlidir [3]. YAM'ler CMC'nin üstünde biraraya gelerek miselleri oluştururlar. CMC'nin altında ise serbest şekilde bulunurlar ve kümelenme yapmazlar [5].



Şekil 3-11: Kiritik Misel Konsantrasyonu (CMC)

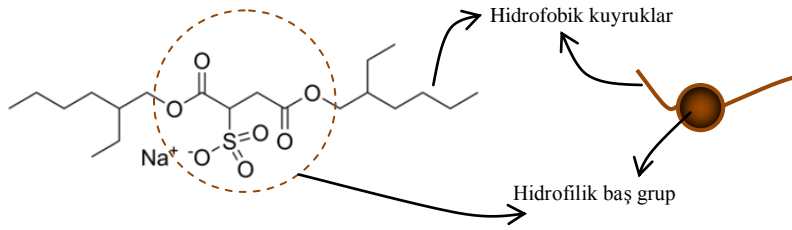
YAM ile oluşturulan küresel ya da çubuğumsu gibi farklı şekillerdeki miseller CMC'na ulaşıldığında oluşur. Bunlar daha sonra nanoyapıların fabrikasyonu için yumuşak kalıplar olarak kullanılırlar. YAM monomer molar oranının değiştirilmesi ile nanoyapıların şekli ve boyutu kontrol edilebilir. Düşük YAM monomer molar oranlarında küresel miseller oluşurken, YAM monomer oranı arttırıldığında küreden çubuk şekline geçiş olur [19].

YAM'lerin kullanılması ile sentezlenen iletken polimer nanoyapılara örnek olarak Zhang ve diğ.'lerinin çalışmalarındaki tel-, şerit-, ve küresel PPy nanoyapılar verilebilir. Burada YAM'lerin ve oksidanların sentezlenen nanoyapılar üzerinde önemli etkileri vardır ve morfolojileri monomer ile YAM konsantrasyonuna ve YAM'nin zincir uzunluğuna bağlıdır. Zhang ve diğ. YAM ve aynı zamanda katkılayıcı olarak amfifilik moleküller (örneğin  $\beta$ -naftalen sulfonik asit ( $\beta$ -NSA)) kullanarak PAni ve PPy nanotüpler ve nanofiberleri sentezlemişlerdir [3].

Hidrofilik grupların etkilerine göre anyonik, katyonik, amfoter ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler kullanılabilir. YAM'ler, hidrofobik ve hidrofilik kısımlarından oluşan amfifilik moleküllerdir [5]. Anyonik YAM'ler arasında alkil sülfatlar, alkilaryl sülfonatlar ve fosfatlar bulunur. Bunların çoğu sodyum lauril sülfat gibi sabunlardır. İyonik olmayan YAM'ler polialkollerin esterleri olup PVA, PEO türevleridir. Katyonik emülsiyon yapıcılarının birçok başlatıcı sistemini ters yönde etkilediği görülmüştür. İyonik olmayan YAM molekülleri ile oluşan bir miselde 1000 veya daha çok sayıda

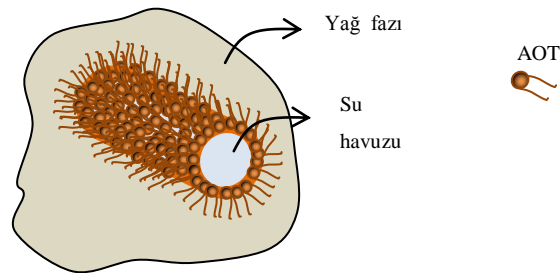
molekül vardır. Ancak baş gruplar arasında elektrostatik itmeden iyonik türde 10-100 molekül vardır [22].

Mikro- ya da nano-yapılı iletken polimerler, ters mikro-emülsiyon ile de sentezlenebilmektedir. Ters misel, yağ fazında nanometre boyuttaki bir su havuzu içeren YAM molekülleri şeklindeki kümelenmeler olarak tanımlanır. Ters misel oluşturmak için kullanılan en yaygın YAM sodyum bis (2-etilhekzil)sulfosüksinat (AOT, Aerosol OT)'dir. AOT, iki hidrofobik kuyruk grubu içeren anyonik YAM'dir.



Şekil 3-12: AOT yapı ve simgesel gösterimi

Ters miseller, 1-B nanoyapılı iletken polimer sentezinde kullanılmaktadır. Yüzey aktif maddelerin oluşturduğu ters miselin iç kısmında nano boyutlu su havuzları oluşur. Ortama örneğin FeCl<sub>3</sub> sulu çözeltisi katıldığında Fe<sup>+</sup> iyonları ters misellerin içinde çözünür. Pirel ya da EDOT gibi bir monomer eklendiğinde polimerizasyon çubuk şekilli misellerin dış tarafında meydana gelir [28].



Şekil 3-13: Ters misel oluşumu

Örneğin AOT ters silindirik miseller ile PPy nanotüpler sentezlenebilmiştir [29]. Burada demir katyonları AOT baş-grupları üzerinde adsorplanırlar ve ters silindirik misel yüzeyleri üzerinde monomere bağlı olarak kimyasal oksidasyon

polimerizasyonuna neden olurlar. Ayrıca  $\text{FeCl}_3$  sulu çözeltisi iyonik gerilmeyi arttırmada rol oynar ve AOT'nin ikincil CMC'nu düşürür. Bu şekilde AOT ters silindirik misel faz  $\text{FeCl}_3$  sulu çözeltisinin AOT'ye ağırlıkça oranı, çözücü tipi ve sıcaklık ile kontrol edilebilir. Nanotüp çapı ise polar çözücülerin hidrokarbon zincir uzunluğu arttığında ve polimerizasyon sıcaklığı yükseldiğinde artar. Bu sistemle PPy ile nanoçubuklar, PEDOT ile nanotüpler meydana gelir.

Silindirik miseller gibi anizotropik miseller ikinci kritik misel konsantrasyonunda oluşur. Oluşan polimerin yapısı monomer, YAM ve oksidan konsantrasyonlarına bağlıdır [3].

Yumuşak kalıplar olarak YAM'lerden başka moleküler yapılar da kullanılmaktadır. Örneğin, iletken polimerlerin kolloidleri genellikle iletken polimerden oluşan bir iç çekirdek ve adsorplanmış stabilizör dış tabakadan oluşur. Dispersiyonların kararlılığı stabilize edici moleküller arasındaki itme kuvvetinin artması ile artar. Polimerin oluşumu sırasında stabilizör, büyüyen polimer partiküllerin yüzeyinde adsorplanır, böylece partiküllerin kümelenmeleri ve makroskobik çökmeleri önlenir. Bu sayede suda dispers olabilen kolloidler iletken polimerlerin işlenirlik sorununu çözümler. Ancak bu avantajlara karşın kolloidlerin bazı dezavantajları vardır. Dializ ile kolloidlerin yıkanması birkaç gün sürer. Polimer partiküllerinin katı halde kalması gerektiğinden su ortamında kolloid dispersiyonu uygulamalar için uygun olmaz.

Sert kalıplar ile yumuşak kalıpların birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları şunlardır:

- 1) Sert kalıp yönteminde nanoyapılar gözenekli bir zar ile büyüme evresinde şekillendirilir. Ancak bu yöntemin önemli bir dezavantajı polimerizasyondan sonra kullanılan kalıpların nanoyapıdan uzaklaştırılması sırasında yapının bozulma riskidir [3, 26]. Yumuşak kalıp malzemeler sentezin ardından kolayca, örneğin uygun bir çözücü ile yıkanarak uzaklaştırılabilir [26].
- 2) Yumuşak kalıp yöntemi sert kalıp yönteminden daha basit ve ucuz bir yöntemdir. Yumuşak kalıp ile nanomalzemenin morfolojisi ve oluşması reaksiyon koşullarından etkilenir ve morfolojinin ve partikül büyüklüğünün kontrolü zordur, bu noktada sert kalıp yöntemine göre bir dezavantaj sözkonusudur.

- 3) Yumuşak kalıp yönteminin daha az kontrol edilebilir oluşuna karşın 3-B yapılardan 1-B yapılara kadar çeşitli kendiliğinden biraraya gelen yapılar elde edilebilir [3].

#### 3.3.4.2 Kalıpsız Sentez

Kalıpsız sentez yönteminde elektro-spinning ve mekaniksel çekme, gamma ışınları kullanma, ultrasonikasyon gibi fiziksel yöntemler ile arayüzey polimerizasyonu gibi kimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

Elektro-spinning yönteminde, kapiler uçlu bir enjektör ucunda asılı duran polimer damlasının uygulanan bir elektrik alan ile yüzey gerilimi düşürülür ve bir jet oluşturur. Elektriksel olarak yüklü olan jet, toplanma ekranına geçerken yüksek gerilme uygulanarak fiberlerin oluşması sağlanır. Kuru fiberler toplama ekranının yüzeyinden toplanır ve sonuçla nm'den  $\mu\text{m}$ 'ye değişen çaplarda fiberlerden oluşan bir yapı elde edilir. Fiberlerin morfoloji ve çapları uygulanan gerilim, çözelti konsantrasyonu, polimer molekül ağırlığı, çözelti yüzey gerilimi, çözücünün dielektrik sabiti ve çözelti iletkenliği gibi parametlerden etkilenir. Bu yöntem ile diğer yöntemlerden farklı olarak uzun fiberler elde etmek mümkündür. Ancak çözünen polimerin viskozitesinin yüksek olması gerekir [3].

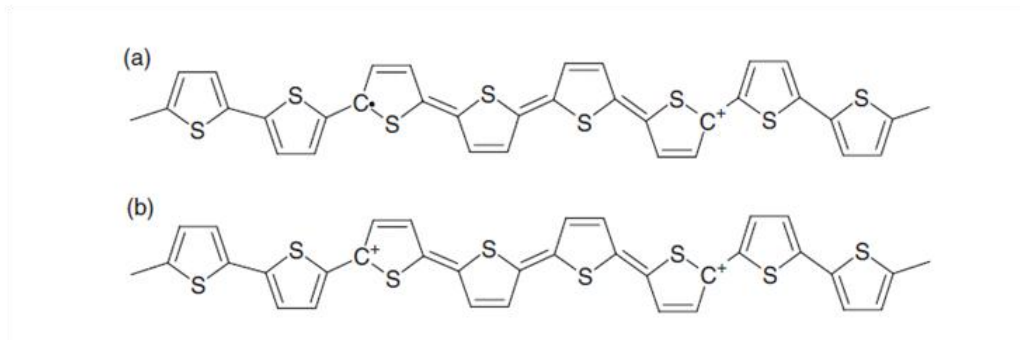
Ultrasonik radyasyon 20 kHz'den 1 MHz'e değişen bir frekans aralığındadır ve pek çok kimyasal sentezde kimyasal reaksiyon hızını arttırdığından kullanılmaktadır. Ultrasonikasyon ile elde edilen monomer-çözücü emülsiyonuna oksidan çok yavaş olarak damla damla damlatılır ve reaksiyon ultrasonik karıştırıcıda 0°C'de 20 saat tutularak devam eder. Ancak bu yöntemle sentezlenen polimerlerin iletkenliği geleneksel yöntemle sentezlenenlerden daha düşüktür. Bunun nedeni ultrasonikasyon sonucu polimer zincirindeki konjugasyonun bozulmasıdır [3].

İletken polimerlerin bir boyutlu nanoyapıları arayüzey polimerizasyonu ile su/organik çözücü arayüzeyinde oksidatif polimerizasyon ile sentezlenir. Su fazında oksidan ve organik fazda monomerler vardır. Arayüzey polimerizasyon yönteminin üstünlükleri şunlardır: sentez ve saflaştırma kalıp kullanmadan vokalıp uzaklaştırma adımları olmadan gerçekleştiğinden basit bir yöntemdir. Verim %95 civarındadır; nanofiberler kolayca suda dispers olabilir. Dolayısıyla bu yöntem oldukça çevre dostudur ve biyolojik uygulamalar için elverişlidir. Nanoiğneler ve pirinç benzeri nanoyapılar,

arayüzey polimerizasyonu ile sentezlenir [5]. Bahsedilen bu yöntemler ile nanofiber, nanotüpler ve yönlenmiş iletken polimerin nanoyapıları sentezlenebilmektedir [3].

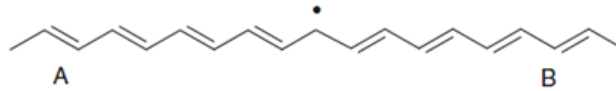
### 3.4. CPN'LERDE YÜK TAŞIYICILARI VE İLETKENLİK MEKANİZMASI

İletken polimerlerde yük taşıyıcılar metaldeki serbest elektron ya da bir inorganik yarıiletkendeki elektron/boşluktan farklıdır. Polimer zincir segmenti boyunca elektronik hareket soliton, polaron ve bipolaron denilen delokalize kusurlar ile sağlanır [3].



Şekil 3-14: Politiyofende (a) polaron (b) bipolaron gösterimi

Katıhal fiziğinde bir polaron örgü kusuruna güçlü şekilde bağlı bir serbest yük (elektron ya da boşluk olarak) düşünülebilir [1]. Kimyasal terminolojide ise polaron, örgü kusuru ile birleşen 1/2 spinli bir radikal katyon ya da anyondur [4]. Polaronlar zincirler arası atlama yapabilirler. Atlamaların gerçekleşmesi için polimer zincirin elektron verici kısmında, elektron alıcı gibi bir örgü kusuru olmalıdır [1].



Şekil 3-15: Poliasetilende soliton gösterimi

Elektron ve boşluk aralarındaki Coulomb etkileşmesi ile tıpkı hidrojen atomundaki elektron ve proton gibi bağlı duruma geçebilir. Bu bağlı elektron-boşluk çiftine eksiton denir [30]. Eksiton nötr olduğundan elektrik yükü iletmez ve nötr haldeki uyarılmış bir partikül biçiminde tanımlanır [30, 31].

Bir bipolaron örgü kusuru ile birleşen yükümsü bir çift yani bir dikasyon ya da dianyondur. Bipolaronlar örgü noktalarına kuvvetli şekilde bağlıdır ve polaronlara göre aynı bölgede tutulmuş iki yük tarafından sergilenen elektronik itme ile güçlü örgü distorsiyonundan (bozulmasından) dolayı daha kararlıdır [1].

Fizikte bir sınır ya da alan duvarı olarak kabul edilen solitonlar polimerin farklı alternatif bağdaki iki fazını birbirinden ayıran sınır gibi davranırlar ve sistemin uyarılması olarak da görülebilir [1, 4].

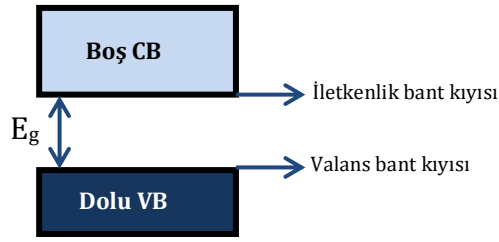
Tablo 3-1: İletken polimerlerde yük taşıyıcılar

Yük taşıyıcı	Kimyasal terim	Yük	Spin
Pozitif soliton	Kasyon	+e	0
Negatif soliton	Anyon	-e	0
Nötr soliton	Nötr radikal	0	1/2
Pozitif polaron (deşik polaron)	Radikal kasyon	+e	1/2
Negatif polaron (elektron polaron)	Radikal anyon	-e	1/2
Pozitif bipolaron	Dikasyon	+2e	0
Negatif bipolaron	Dianyon	-2e	0

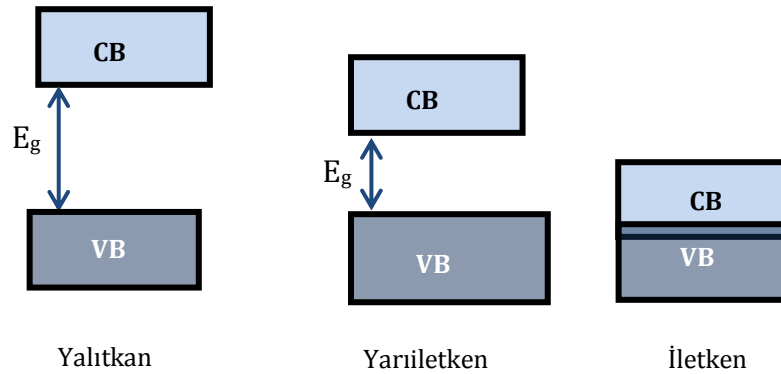
Yük taşıyıcılar katkılama (yük enjeksiyonu) ya da fotouyarılma olmak üzere iki şekilde üretilebilir.

### 3.4.1 Katkılama ile Yük Taşıyıcıların Oluşumu

İletken polimerlerde yük taşınması ya da iletkenlik mekanizması yarıiletken bant teorisi ile açıklanabilir. Metalik iletkenler valans bandı (VB) ile iletkenlik bandı (CB)'nın örtüşmesi şeklinde gösterilir [18]. Bir metalik iletkene bir potansiyel fark uygulandığında VB'daki elektronlar sürüklenir ve bir elektrik akımı oluşur.

Şekil 3-16: Enerji aralığı ( $E_g$ )

Enerji bantları arasındaki aralıklar elektronların sahip olamayacakları enerjileri temsil eder. Bu aralığa **yasak bant** ya da **enerji aralığı ( $E_g$ )** denir (Şekil 3-16). Bir yarıiletkendeki valans ve iletim bantları bir yalıtkandakine göre küçük bir yasak bant ile ayrılmıştır. VB'nın üst kısmına yakın az sayıda elektron yasak bandı atlayıp CB'na geçmeye yetecek kadar enerji kazanabilir.



Şekil 3-17: Yarıiletken-yalıtkan-iletken

Küçük bir iletkenliğe sahip ( $10^{-10}$ - $10^{-5}$  S/cm) nötr konjuge polimerler kimyasal ya da elektrokimyasal redoks reaksiyonları ile yarıiletken ya da iletken hale ( $1$ - $10^4$  S/cm) dönüştürülebilirler. Bu işlem "katkılama" (doping) olarak adlandırılır. İletken polimerde katkılama yükseltgenme (p-tipi katkılanma) ya da indirgenme (n-tipi katkılanma) şeklindedir.  $\pi$ - konjuge polimerler genel olarak p-tipi malzemeler sınıfına girerler. Yüksek elektron afinitesine sahip poli(benzobisimidazo benzofenantrolin)ler gibi polimerler ise n-tipi yarıiletkenler olarak kullanılabilirler [3]. Burada inorganik yarıiletkenlerin katkılanması ile yük taşıyıcıların üretilmesi mekanizmasına benzer olarak elektronların VB'nın üstünden CB'nın altına hareket etmeleri sağlanır [4]. Ancak

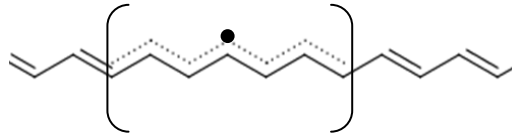


bu polimerlerde  $\pi$ -konjuge zincirinde katkılanmadan dolayı zıt iyonlar bulunur. Zıt iyonlar ise inorganik yarıiletkenlerde yoktur.

İletken polimerlerde iletkenlik, katkılayıcının (dopant) türüne, monomerin türüne, molekül kütlesi, dallanmışlık gibi polimer karakteristiklerine ve polimerin hazırlanışına bağlıdır [3].

İnorganik yarıiletkenlerde katkılama derecesi çok düşüktür (% 0,1) ancak iletken polimerlerde katkılama derecesi %50'ye kadar çıkabilir. Dolayısıyla elektron yoğunluğu daha fazladır. Ancak yük taşıyıcıların hareketliliği zayıf kristalite ya da kusurlar dolayısıyla inorganik yarıiletkenlere göre daha düşüktür. İletken polimerler katkılama derecesinin yüksek oluşu dolayısıyla çok sayıda yük taşıyıcı içerir ancak yapısal kusurlar nedeniyle mobiliteleri düşüktür.

Nötr soliton, *trans*-PA'deki konjuge karbon zincirinde bulunan eşleşmemiş bir  $\pi$ -elektronu yani bir radikal olarak bulunur. Polimer zincirlerinin katkılanmasıyla ya da elektron transferiyle yüklü solitonlar oluşurlar [32]. Solitonun etrafındaki kısmın dejenerasyonu ise solitonların zincir boyunca serbest hareketine izin verir. Örneğin *trans*-PA katkılandığında soliton yüklü hale gelir. Yüklü solitonlar bir karbon atomu üzerinde delokalizedir ve birkaç karbon üzerinde yayılır (Şekil 3-18), bu ise yüksek iletkenlik sağlar [1, 4].

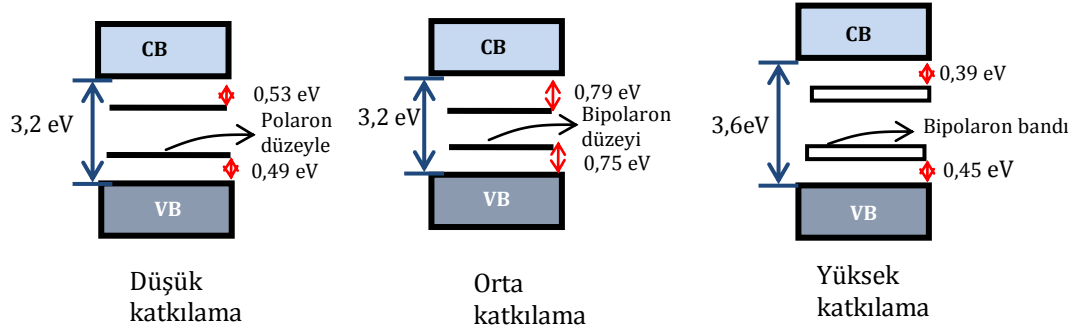


Şekil 3-18: 6 C atomu üzerinde yayılmış delokalize soliton

PPy, PTh, PANi gibi iletken polimerlerde delokalize  $\pi$ -bağlı elektronlar zincire eklenir ya da çıkarılır ve polaronlar oluşturulur. Polaronlar daha sonra dianyon, dikasyon şekline (spinsiz bipolaronlar) dönüşür [32]. Kimyasal veya elektrokimyasal katkılama (oksidasyon ve karşıt iyonların katılımı) sonucunda  $E_g$ 'nin ortasında polaron enerji bantları, daha ileri oksidasyon (post-oksidasyon/postdoping) ile  $E_g$ 'de bipolaron enerji bantları oluşur. Elektronik iletkenlik, bipolaron atlaması ile olur, çünkü polimer sınırlı

uzunluktadır ve elektronik iletkenliğin olması için zincirler arası etkileşim olmalıdır. Polimerin zincir içi iletkenliği ise polimer zinciri uzun ve kusur içermiyorsa çok yüksek olacaktır. Dolayısıyla zincirler arası iletkenlik iyi kalite bir polimerde hız belirleyicidir [18].

Polaron bağlanma enerjisi polimerler için farklılıklar gösterir. PPy için polaron düzeyleri VB'dan yaklaşık 0,5 eV yukarıdadır. Bipolaron durumunda 0,75 eV olur. Polaronlar, bipolaron formuna daha kolay gelirler. Orta derecede bir katkılama ile 1/2 spinli polaronlar birleşerek spinsiz bipolaronları meydana getirir. p-/n- tipi katkılama durumunda enerji aralığındaki bipolaron düzeyleri boşalır/dolar [4].



Şekil 3-19: İletken polimerlerde katkılama derecesine göre bant yapıda oluşan yük taşıyıcı düzeyleri

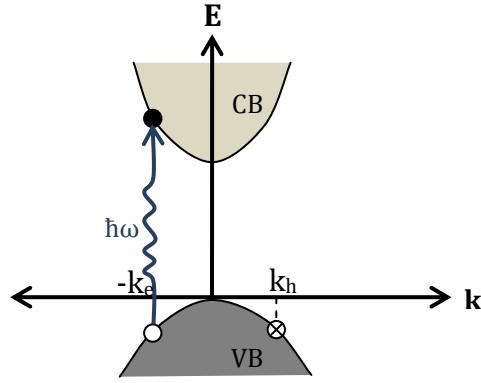
Şekil 3-19, PPy perkloratın optiksel spektrumu ile bant yapısının katkılanmış durumunu gösterir. Yüksek katkılama dolayı optiksel geçişler  $E_g \approx 0,5$  eV'dur. Polimerin tekrarlanan birimi başına molce %33'lük katkılama düzeyi için bant yapısında bipolaron durumları arasındaki örtüşme yaklaşık 0,4 eV'luk geniş bipolaron bandına yol açar. Bu durumda  $E_g \approx 3,6$  eV olur. Bir elektrik alan uygulandığında spinsiz bipolaronlar yüksek katkılayıcı konsantrasyonlarında hareketli hale gelirler [32].

Nötr konjuge polimerlerle ilgili olarak absorpsiyon bantlarının genişliği daralır ve yük taşıyıcılarla birleşen daha uzun dalga boylarında yeni absorpsiyon bantları ortaya çıkar [5]. Katkılama sırasındaki, öncesindeki ve sonrasındaki görünür bölgede spektrumların alınması elektronik prosesi karakterize eder [32].

### 3.4.2 Fotouyarılma ile Yük Taşıyıcıların Oluşumu ve Optik Süreç

Organik yarıiletkenlerde fotouyarılma inorganik yarıiletkenlerdeki elektronik bantlar arası geçişe çok benzer. Bu nedenle yarıiletken bant diyagramları organik yarıiletken ışık absorpsiyonu için de kullanılmaktadır [18]. VB ve CB bantlarının her birinin enerjisi dalga vektörü  $\mathbf{k}$ 'ya karşı çizilir [31].

Fotouyarılma ile serbest yüklerin oluşması için gereken minimum enerji bant aralığına ( $E_g$ ) eşit olmalıdır [31]. Bir polimerde ya da herhangi bir katıda fotouyarılma ile CB'da bir elektron oluşurken VB'nin üstünde bir boşluk olur. Elektron ile boşluk arasındaki etkileşim ihmal edilirse bunlar serbest yük taşıyıcılardır [31]. Oluşan boşluklar bir dış elektrik alan ve manyetik alanda pozitif bir yük gibi davranırlar [30].



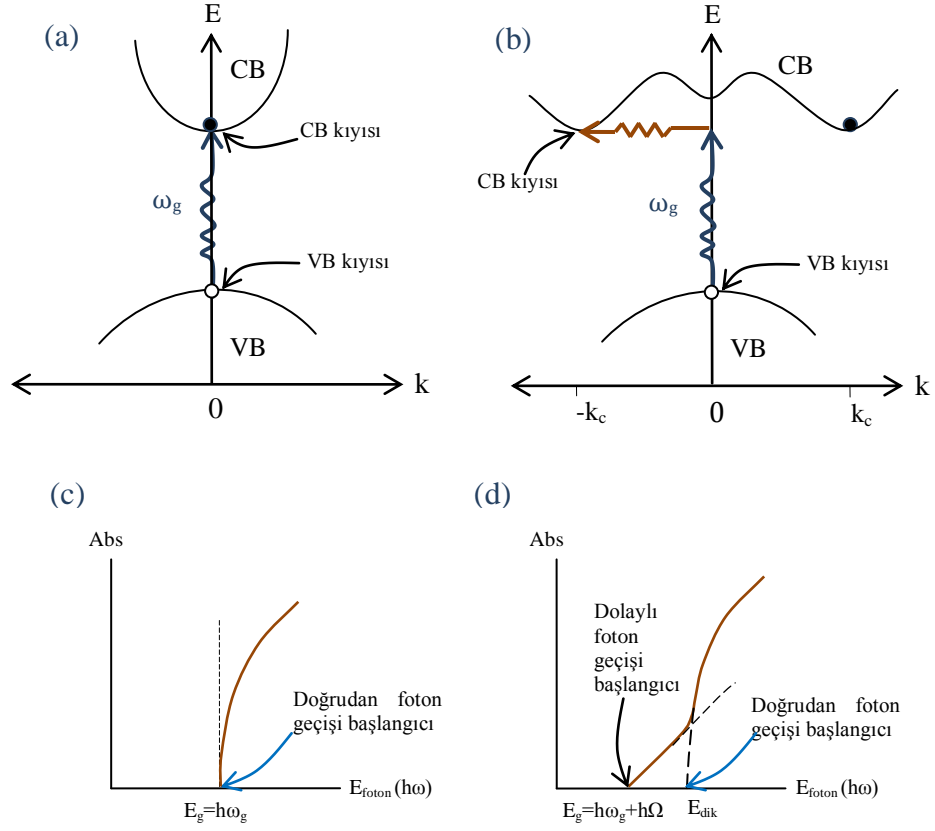
Şekil 3-20: Uyarılma ile oluşan elektron ve boşluk

Optik ölçümler ile VB'dan CB'ye geçişlerin doğrudan veya dolaylı olup olmadığı belirlenebilir. Doğrudan geçişte bir foton absorplanırken bir elektron ve bir boşluk olur. ( $\omega_g$ , eşik frekansı)

$$E_g = \hbar\omega_g \quad (3.1)$$

Dolaylı geçiş hem foton hem de fononla olur. Dolaylı geçişin eşik enerjisi gerçek bant aralığından ( $E_g$ ) büyük olur. Fonon enerjisi ( $\hbar\Omega$ ) genellikle  $E_g$  bant aralığından çok küçüktür. ( $\Omega$ , fonon frekansı)

$$E_g + \hbar\Omega = \hbar\omega \quad (3.2)$$



Şekil 3-21: Bant yapıda uyarılma ile VB'dan CB'na (a) doğrudan geçiş (b) dolaylı geçiş, (c) ve (d) absorpsiyon spektrumları

Şekil 3-21 d'de görülen  $E_{dik}$ , fonon olmadan bir elektron ve bir boşluk oluşturmak için gereken enerjidir. Bu tür geçişlere dikey geçiş denir ve doğrudan geçişe benzer. Dolayısıyla  $\hbar\omega_g$ 'nin altında oluşan absorpsiyon geçişlerinin nedeni elektron-boşluk çifti (eksiton) oluşumudur [30].

Fotouyarılma ile oluşan eksitonlar yük taşıyıcı forma (polaronlara) bozunurlar. Bu olayın tersine olarak karşıt yüklü polaronların birleşmesiyle de bir eksiton oluşur ve bunun ışıma yapması ile fotoluminesans (PL) meydana gelir. Bu nedenle konjuge polimer eksitonları elektrolüminesans ve fotovoltaik cihazlarda önemli rol oynarlar [1].

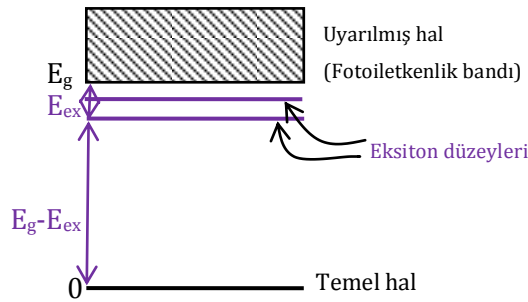
İletken polimerler için zincir içi ve zincirler arası eksitonlar olmak üzere iki temel eksiton tanımlanmıştır. İlki polimer zincir segmentleri boyunca  $\pi$ -konjugasyon üzerinde oluşurken, ikincisi iki zincir segmentinin birbirine yakınlığı zaman oluşur [21]. Böyle

zincirler arası eksitonlar bir filmde ya da kendi üzerine katlanmış bir zincirin parçaları arasında olduğu gibi komşu polimer zincirleri arasında oluşabilirler [2].

Nanoyapılı malzemelerdeki eksitonlar, yığın malzemedekilerden farklıdır ve eksitonun farklı bir sınıfını oluştururlar. Nanoölçekli sistemlerdeki eksitonlar ışık absorpsiyonu ile meydana gelirler. Dolayısıyla nanoölçekli sistemlerdeki eksiton büyüklüğü ve özellikleri üzerinde, elektron-boşluk Coulomb etkileşimi değil malzemenin fiziksel boyutları ya da yapı taşlarının düzenlenişi belirleyici olur [31].

Konjuge polimerlerde  $\pi$ -elektron sistemi konformasyonel düzensizliklerle daha kısa uzunluklar üzerinde dağılmıştır. Bu düzensizliklerin spektroskopiyi etkilediği düşünülür. Kromoforlar, konformasyonel alt birimlerdir. Dolayısıyla konjuge polimerlerin optiksel özellikleri polimer zincir konformasyonuna bağlıdır. Konjuge polimerlerin çok geniş, homojen olmayan absorpsiyon spektrumu, spektroskopik birimlerin ya da kromoforların uzunluklarının geniş dağılımından kaynaklanır [1]. Kromoforlar ile konjuge polimer eksitonları arasındaki ilişki şu şekildedir: Dipol-dipol etkileşmesi için konformasyonel altbirimlerin (kromoforların) elektronik olarak eşleşmiş olması gerekir. Kromoforlar, UV-vis bölgesindeki ışık ile uyarıldığından delokalize eksiton fotouyarılma ile oluşur [31].

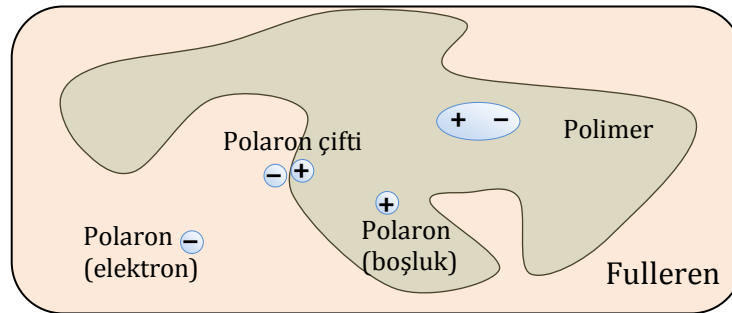
Bir eksitonu, polaronlara (serbest yüklere) ayırmak için gerekli enerjiye eksiton bağlanma enerjisi( $E_{ex}$ ) denir [1]. Eksiton bağlanma enerjisi güçlüdür ve yük çiftlerine  $\approx 1$  eV'dan büyük foton enerjisi uygulanıncaya kadar da kırılmaz. Bu tür eksitonlar PLED'ler için iyi bir malzemedir. Bu polimere bir dış elektrik alan uygulanması bağlanma enerjisini düşürür ancak yük çifti formasyonu değişmez ve dolayısıyla polimerin uyarılmış haldeki durumu devam eder [21].



Şekil 3-22: Eksiton düzeyleri

Kuantum sınırlı bir sistemde eksiton bağlanma enerjisi, eksiton geçiş enerjisi (optiksel aralık) ile elektronik bant aralığı arasındaki enerji farkı olarak alınabilir. Elektronik bant aralığı iyonizasyon potansiyeli ile elektron afinitesi arasındaki fark olarak yazılabilir. Bu nedenle, elektron-boşluk arasındaki bu Coulomb enerjisi nanoölçekli malzemelerde çok farklıdır. Dielektrik sabiti yüksek bir yarıiletken malzemede eksiton bağlanma enerjisi küçüktür. Örneğin eksiton bağlanma enerjisi CdS için 27 meV, GaAs için 4,9 meV'dur. Dolayısıyla bu eksitonlar oda sıcaklığındaki malzemelerin spektroskopisinde belirgin bir fark göstermez ve bu da onları fotovoltaik uygulamalar için ideal malzemeler yapar. Nanoölçekli malzemelerde ise eksiton bağlanma enerjileri belli bir noktada belirgin biçimde artmaktadır. Örneğin birkaç 100 meV kadar olur, yani sıkı bağlıdır. Dolayısıyla güneş pillerinde kullanılacak konjuge polimerlerin yük ayrışmasını sağlamak için elektron alıcılarla katkılanmaları gerekmektedir (Şekil 3-23). Delokalize bir eksitonda serbest yükler konjuge polimerin fotouyarılmasıyla doğrudan üretilebilir. Konjuge polimerle yapılan deneysel ve teorik çalışmalarda eksiton bağlanma enerjileri 300-600 meV arasında değişmektedir [31].

İletken polimerin optiksel özellikleri polimerin topaklanmış durumuna bağlıdır. Işık absorpsiyonu ile bir eksitonun oluşmasını takiben bu eksiton polimer zinciri boyunca hareket edebilir. Polimer zincirleri birbirine yakın ise eksiton komşu zincire atlayabilir veya birden fazla zincirle paylaşılabilir [21]. Bu durumda polaron çiftleri, eksimerler ve agregatlar oluşur [1].



Şekil 3-23: Güneş pillerinde elektron verici (polimer) ve elektron alıcı (fulleren) malzemelerin arayüzeyinde foton ile indüklenen yüklerin ayrışarak yük taşıyıcıların (polaronların) üretilmesi

Polaron çiftleri, komşu polimer zincirlerindeki ya da aynı zincirin komşu kısımlarındaki pozitif veya negatif yüklü polaronların elektrostatik çekimi ile olur. Polaron çifti bağlarının, fotoindüklenmiş absorpsiyondan kaynaklandığı düşünülür. Bu durum, polimer filmlerde oluşurken çözeltide ya da kompozit karışımlarda görülmez [31]. Elektron ve boşluk farklı zincirlerde olsalar da polaron çiftleri bağlıdır. Bunlar oluşan eksitonların kopmalarının bir sonucu olarak üretilmiş ya da doğrudan fotoüretilmiş olabilirler ancak düşük verimdedir [1].

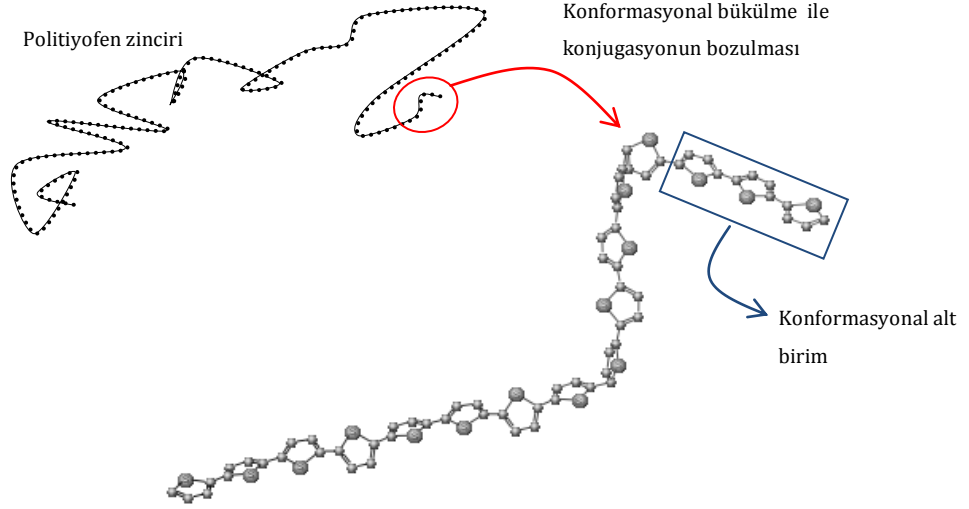
Konjuge polimerlerdeki düzensizlik dinamiktir ve konjugasyon uzunluğu değişkendir. Polimer zincirindeki bükülme ve burulmalar gibi yapısal kusurlardan kaynaklanan  $\pi$ -konjugasyondaki kırılmalar, polimerin elektronik ve optiksel özelliklerini doğrudan etkilemesi açısından son derece önemlidir. Konjugasyon uzunluğunun kontrolü lüminesans verimini ve yük transportunu önemli derecede etkiler ve böylece bütünüyle etkin elektro-optik cihazların yapımı gerçekleştirilebilir [6].

"Efektif konjugasyon uzunluğu" terimi  $\pi$ -konjuge sistemin uzunluğunun yeterince büyük olduğundaki zincir uzunluğunu ifade eder. Bu uzunluk yaklaşık olarak polimerin kesintisiz zincir uzunluğudur [2]. PTh'nin emisyon rengi efektif konjugasyon uzunluğu ile doğrudan ilgilidir. Büyük moleküller bir kere şekillenirse elektronlar komşu konjuge moleküllere daha kolay aktarılırlar [12]. Konjugasyon artarken bant aralığı enerjisi ( $E_g$ ) azalır [31].

Organik malzemeler yapısal düzensizlik gösterirler ve bükülme durumları vardır. Elektron-fonon birleşmesi ve yapısal düzensizliğin bir sonucu olarak eksiton delokalizasyonu bozular. Bunun sonucunda ise polimer zincirlerin ve tekrarlanan birimlerdeki büyük yapısal çeşitlilik için alış-verişi devre dışı bırakır [31]. Düzensizlik derecesinin büyük olması eksitonların daha küçük zincir segmentlerinde hapsolmesine neden olur [2]. Konjuge polimerler için eksiton difüzyon uzunluğu 5-20 nm düzeyinde olduğu kabul edilir [6].

Tiyofen tekrarlanan birimler üzerinde yayılmış  $\pi$ -bağları konjugasyon kırılması için yeterli açı rotasyonlarıyla belirli aralıklar şeklinde dağılım gösterir. Sonuçta konformasyonel altbirimlerin bir dizisi şeklinde olur (Şekil 3-24).

Coulomb etkileşimleriyle konformasyonel alt birimler etkileşirler. Işık absorpsiyonu ile enerji konformasyonel alt birimlere aktarılır [31].



Şekil 3-24:PTh zincirinde konformasyonel kusurlar ve konformasyonel alt birim gösterimi

Konjuge polimerlerde hem zincir içi hem de zincirler arası enerji transferinin olduğu düşünülmektedir. Yüzey kısımlarının birleşmeleri  $\pi$ - $\pi$  etkileşmelerinin artması ile zincirler arası enerji transferi zincir içi enerji transferine göre daha etkin olur. Zincirler arası enerji transferi ayrılmış zincirler üzerindeki kromoforlar arasında ya da katlanmış olan bir zincirin üzerindeki kromoforlar arasında olur [2].

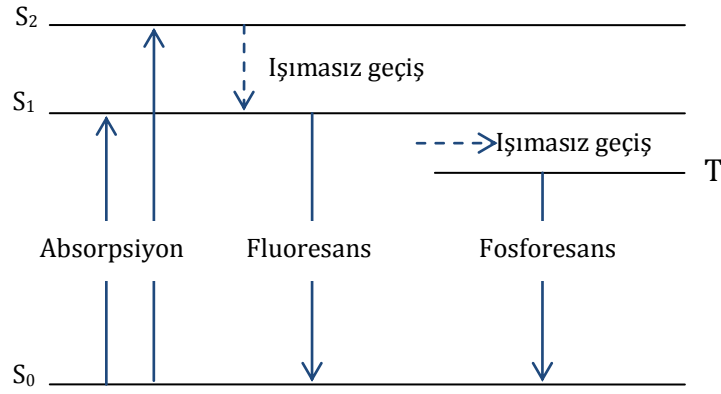
### 3.5. CPN'LERİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ ve UYGULAMA ALANLARI

Başta politiyofen, polifenilen, polifluoren, poli(arilenvinilen) olmak üzere konjuge polimerlerin optik özellikleri en çok LED'lerde ve fotovoltaik cihazlardaki kullanım alanları nedeniyle araştırılmaktadır [6]. Malzemenin temel elektronik yapısının geliştirilmesi bakımından optiksel özelliklerinin anlaşılması önemlidir.  $\pi$ -konjuge polimerlerin elektronik yapısı polimerin rengini ve spektrumunu etkilemektedir [32].

Spektrum, elektromanyetik ışığa ile madde arasındaki enerji değişiminin bir etkileşmesi sonucu gözlenir [33]. Morötesi (UV) ve görünür (vis), floresans ve kızılötesi (IR) en önemli üç tip optiksel spektroskopidir. UV bölgesi 180-400 nm ve görünür bölgesi 400-760 nm arasındadır. UV-vis ve floresans spektrumlarının her ikisi de



elektron uyarılması sonucu oluşur. Kızılötesi spektrum, atomların bir kimyasal bağ etrafındaki titreşimleri sonucu ortaya çıkar. Gelen ışığın frekansı bir kimyasal bağın karakteristik titreşim frekansı ile örtüştüğünde bir bant (ya da bir pik) görülür [33]. Floresans, eşleşmiş elektronun daha düşük orbitale dönüşü sonucu oluşan emisyondur. Moleküller temel enerji halinde elektron spinleri eşleşmiş olarak bulunur. İki elektron da daha yüksek bir enerji durumuna uyarılırsa elektron singlet uyarılmış durumdadır denir. Moleküldeki bir elektron uyarıldığında ise elektron triplet durumdadır. Uyarılan eşleşmemiş elektronun daha düşük orbitale dönüşü sonucu yayınlanan ışımaya fosforesans denir [33] (Şekil 3-25). Floresans emisyon spektrumu, floresans şiddeti ile dalga boyu arasında çizilen grafik şeklindedir. Uyarılma spektrumunda uyarılma boyunca değişen dalga boyları ile yapılır ancak emisyon şiddeti sabit bir dalga boyunda kaydedilir.



Şekil 3-25: Enerji bandında absorpsiyon, floresans, fosforesans geçişleri

Belli bir frekanstaki elektromanyetik radyasyon absorplandığında bu orbitallerin birinden boş olan bir orbitale (genellikle de bir antibağ orbitaline) geçiş meydana gelir. Bazı absorpsiyonlar yük transfer prosesinden kaynaklanır yani elektronlar sistemin bir kısmından diğerine görünür ışıkla sağlanan enerjiyle taşınır.

CP'ler konjuge yapıları sayesinde güçlü UV-vis absorpsiyon sağlarlar. Bir fotoğraf makinasının flash ışığı ile aydınlatılan nanoyapılı polimerde güçlü atımlı (pulsed) ışık absorplanacağından bu fototermal etki daha fazla artacaktır. PANi nanofibelere flash ışık uygulandığından fiber yapının ağ yapıya değiştiği gözlenmiştir [26].

Polimer nanopartiküller için ise polimer çözeltisine göre absorpsiyon spektrumu maviye ya da kırmızıya kayabilir. Genel olarak verilen bir polimer için zincir içi ve zincirler arası etkileşimlerin artması ile absorpsiyon spektrumu kırmızıya kayar. Absorpsiyon spektrumunda kırmızıya kayma çok düzenli yapıların oluşumundan dolayıdır. Bu kırmızıya kayma nanopartikül boyutunun artması ile lineer olarak artar. Bu durumda düşük enerjili kromoforlara enerji aktarımı vardır ve zincir-zincir etkileşiminin artması ile artarmaktadır [6].

### 3.5.1 CPN'lerin Uygulama Alanları

Genel olarak iletken polimerlerin elektro-optik uygulamaları fotovoltaiik cihazlarda olduğu şekliyle ışığı toplama ve LED'lerde olduğu gibi ışık yayma özelliklerine göre iki gruba ayrılabilir. Bu açıdan iletken polimerlerde polimer LED'ler ve güneş pilleri önemli uygulama alanlarıdır.

Bir polimer LED (PLED) 3 tabakadan oluşur: İletken şeffaf ITO (boşluk enjeksiyon anot), elektrolüminesan polimer tabakası, elektron enjeksiyonu katot (Ca, Mg, Al) [34]. ITO tabakası şeffaf elektrot olarak işlev görür ve üretilen ışığın cihazdan geçmesine izin verir. Üstteki elektrot bir metalin termal buharlaştırılması ile geleneksel olarak çöktürülmüştür. LED'in çalışması pozitif ve negatif yük taşıyıcıların karşıt elektrotlardan enjeksiyonu ile gerçekleşir. Polimer tabakada karşıt yüklü taşıyıcıların yakalanması sonucu foton emisyonu gerçekleşir [36]. Elektrik enerjisi-ışık enerjisi dönüşümünün verimi tabaka kalınlığı ile ters orantılı olduğundan ince polimer film tabakalarının kullanımı sayesinde LED'lerin ısınma sorunu ve çalışma ömrü problemi çözülür. Ultra ince tabakalar ayrıca enerji tüketimini azaltıp ve verimi arttırlar. PLED'ler için plastik altlıkların kullanımı ile hafif ve en önemlisi de düşük maliyetle üretilebilen, esnek ya da yuvarlanıp sarılabilen, tümü plastik optoelektronik cihazların geliştirilmesine imkân verir [34].

Elektrolüminesans polimerlerin emisyon karakteristikleri kimyasal yapı ve moleküllerin uzunluğu ve kusurlar (dizilimin bozulması ve konjuge yapının kırılması) tarafından etkilenir [3]. Polimerde yük taşınımı mobilitesinin artması LED'lerin uygulamasında önemlidir. İletken polimerlerde özgün yük taşıyıcı konsantrasyonu,  $\pi$ -konjuge uzunluğu ve katkılama derecesiyle ilgilidir oysa enjekte edilen taşıyıcı polimer/metal arayüzey özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle özellikle yük taşıyıcının mobilitesinin arttırılması

yüksek performans LED'ler için çok önemlidir [26]. Bunun dışında yüksek verimli PLED hazırlamak için elektronların ve boşlukların yüksek konsantrasyonu, elektron ve boşluk akımları arasında denge, yüklerin birleşme hızı ve eksitonların yüksek verimle oluşturulması, sürekli çalışma altında kimyasal stabilite koşullarının sağlanması gerekir [34].

PPV ve türevleri yeşil PLED'ler için önde gelen malzemeler iken, PF'ler mavi PLEDlerdir. LED'lerin bu her iki sınıfı da son yıllarda geniş biçimde ele alınmıştır. Genellikle PT'ler turuncu-kırmızı ışık yayarlar ve bant aralıkları yaklaşık 2 eV'dur. PT'ler için hem kimyasal ve hem de elektrokimyasal sentezde yüksek verim ile sentezlenirken kolay fonksiyonelize olurlar. Tiyofen halkasının elektronca zengin karakterinden dolayı kolayca ve tersinir olarak p-katkılı forma kimyasal ya da elektrokimyasal yolla oksitlenebilirler. Spektrumun görünür bölgesinde güçlü luminesans sergileyen katkısız PT'lere kıyasla katkılı PT'ler luminesans özellik göstermezler. Katı haldeki PT'lerin luminesans verimi PPV ve PF'den çok daha düşüktür. Bu durum güçlü zincirler arası etkileşimlerden kaynaklanabilir. Ancak bu özellik PT'ler için alan etkili transistörler (FET) gibi bazı elektronik uygulamalar bakımından üstünlük sağlar. Polialkiltiyofenlerin çözelti halinde fotoluminesans verimi ise yaklaşık %30-40 iken katı halde zincirler arası etkileşim ve sülfürün ağır atom etkisiyle sistem içi çakışması yoluyla ışımsız düşüşün artmasından dolayı %1-4 arasında olur [35].

Verimli ve düşük maliyetli fotovoltaik cihazlar için yenilenebilir ucuz enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır [35]. Güneş pilleri güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine çevirebilen ucuz ve çevre dostu enerji kaynaklarıdır. İnorganik yarıiletken bazlı güneş pilleri yaygın biçimde kullanılmaktadır, ancak yüksek verim bakımından avantaj sağlasalar da uygulaması karmaşık fabrikasyon ve yüksek maliyet nedeniyle sınırlıdır [3].

Güneş pili, güneş ışığından absorplanan her bir fotonun bir eksiton (bağlı elektron-boşluk çifti) oluşturması ve bu eksitonların bir arayüzeyde ayrışması ilkesine dayanarak geliştirilmiştir [5]. Delokalize  $\pi$ -elektron sistemine sahip malzemeler güneş ışığını absorplayabilirler ve fotoüretmiş yük taşıyıcıları üretebilirler ve bu yükleri taşıyabilirler. Organik güneş pilleri için kullanılan genel yapı PLED'lerinkine benzer.

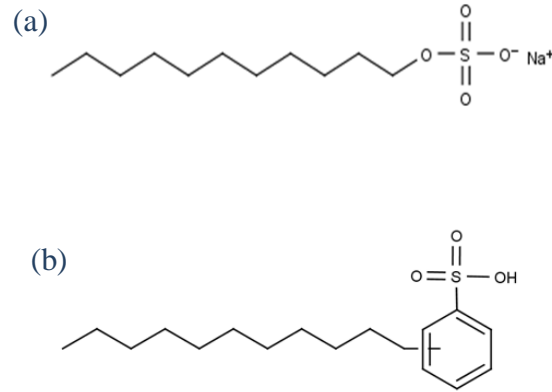
Altlık (substrat) olarak ITO kaplı cam ya da plastik şeffaf bir iletken elektrot kullanılır. PEDOT: PSS, polistiren sülfonik asit katkılı poli(etilen-dioksitiyofen) tabaka ITO elektrodun boşluk enjeksiyonunu/ekstraksiyonunu kolaylaştırır [35]. Polimer esaslı fotovoltaiik cihazların dönüşüm verimi hâlâ inorganik fotovoltaiik cihazlarınkinden düşüktür. Bunun nedeni yük taşıyıcıların düşük fotojenerasyon verimi ve polimer malzemelerin yüksek elektriksel direncinden (düşük mobilite ve düşük serbest yük yoğunluğu) kaynaklandığı düşünülür [36].

Yük ayrışma süreci polimer esaslı güneş pillerinin verimi açısından çok önemlidir. Blendler LED'lerde elektrot/film arayüzeylerinde yükün enjeksiyonuna yardımcı olmak ve emisyon rengini ayarlamak için kullanılır. Ayrıca blend arayüzeyinde elektron-boşluk yakalanması ve ardından eksiton üretimi, cihaz verimliliğini arttırmak için kullanılan bir mekanizmadır. Fotovoltaiik cihazlarda blendler eksiton bozunmasını ve yük ayrışmasını kolaylaştırmak için kullanılır. Polimer/fulleren blendlere kıyasla polimer/polimer blendlerde daha düşük verim bulunmuş olmasına karşın yüksek elektron mobilitesi olan konjuge polimerlerin üretimi için araştırmalar devam etmektedir [20].

#### 4. MALZEME VE YÖNTEM

- Tiyofen ( $\geq$  %99 saflıkta), Merck
- Sodyum dodesil sülfat (SDS), Merck
- Lineer alkil benzen sülfonik asit (LABSA), (R=10,12) Alfa Aesar
- Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), %35'lik, Merck
- Demir(III) klorür ( $FeCl_3$ ), Merck
- Stiren, ( $\geq$  %99 saflıkta), Sigma
- Sodyum *p*-stiren sülfonat (NSS), Aldrich
- Sodyum bikarbonat ( $NaHCO_3$ ), Merck
- Potasyum persülfat, Merck
- Tetrahidrofuran (THF), Merck
- Dimetilsulfoksit (DMSO), Merck

Bu çalışmada kullanılan yüzey aktif maddelerin kimyasal formülleri Şekil 4-1'de gösterilmiştir.



Şekil 4-1: Çalışmada kullanılan (a) sodyum dodesil sulfat (SDS) ve (b) Lineer alkil benzen sülfonik asit (LABSA)

Lineer alkil benzen sülfonik asit (LABSA) anyonik yüzey aktif madde olup tüketim hacmi yüksektir. LABSA, ekonomik ve iyi performansa sahip biyobozunur madde

olduğundan endüstride özellikle toz ve sıvı deterjanlarda, ve ayrıca emülsiyon polimerizasyonunda fazla miktarda kullanılmaktadır.

#### 4.1. CİHAZLAR

Bu çalışmada örneklerin hazırlanmasında ve karakterizasyonunda kullanılan cihazlar:

- Destile su için Nüve NS103 markalı saf su cihazı,
- Precise 205 A SCS hassas terazi, ölçüm aralığı 0-200 g (0,1 mg)
- Termal kontak termometreli termokupl,Wise Stir Feed Control Digital Timer Function Wisd Laboratory Ins. MSH-20D
- Hazırlanan örnekleri sabit tartıma getirmek için ve diğer kurutma işlemlerinde Nüve EV018 markalı vakumlu etüv kullanılmıştır.
- Mikroemülsiyon dispersiyonların hazırlanmasında ve hazırlanan örneklerin kurutulduktan sonra yeniden dispersiyonunu sağlamak için Ultraschall Bandelin Electronic marka ultrasonikatör kullanılmıştır. Mikro uç titanyum alaşım malzemedir.

##### 4.1.1 FT-IR Spektrofotometresi

Bu çalışmada, KBr pellet metodu uygulanarak Perkin Elmer Precisely Spectrum One FT-IR spektrum cihazı kullanılmıştır. Katı numune agat havanda KBr ile öğütülerek 200 bar basınç altında preslenip tablet haline getirilmiştir. KBr görünür bölge dışında kaldığından alınan spektrum sadece numuneye aittir. Analiz sonucu 3 taramanın ortalamasının alınmasıyla  $4000-450\text{ cm}^{-1}$  aralığında verilir.

##### 4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan örneklerin morfolojilerini incelemek amacıyla örneklerin SEM (Jeol JSM-6335F) görüntüleri alınmıştır. SEM görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Bir cismi yaklaşık bir milyon defa büyütürük ekranda göstermek ve buradan görüntüsünü almak mümkündür. En iyi optik mikroskoplarda

bile ancak birkaç bin büyütme yapılabilmektedir. Optik mikroskoplarda görüntünün elde edilmesinde ışık kullanılırken elektron mikroskoplarında ışık yerine elektron kullanılır. Taramalı elektron mikroskop analizinden önce hazırlanan polimerik filmlerin altın kaplama işlemleri yapılır.

#### **4.1.3 Optik Polarizan Mikroskop**

Hazırlanan blendlerin mikron ölçekte görüntülerinin saptanması amacıyla Leitz orthoplan polarizan mikroskop ve LAS görüntü analiz sistemi kullanılmıştır.

#### **4.1.4 UV-vis Spektrofotometresi**

Çalışmada, hazırlanan nanopartiküllerin adsorpsiyon spektrumlarını ölçmek amacıyla UV-vis spektrofotometre (T80 Double Beam UV Visible Spectrophotometer PG Instruments) kullanılmıştır ve kuvars küvetlerde ölçüm alınmıştır.

#### **4.1.5 Floresans Spektrofluorometresi**

Sentezlenen bileşiklerin tozları Scinco marka Fluormate FS/2 model Floresans Spektrofluorometre cihazı ile analiz edilerek lüminesans özellikleri tespit edilmiştir. Toz numuneler cihazın numune tutucu aparatına konularak 300-400 nm dalga boyu aralığında tarama yapılmıştır.

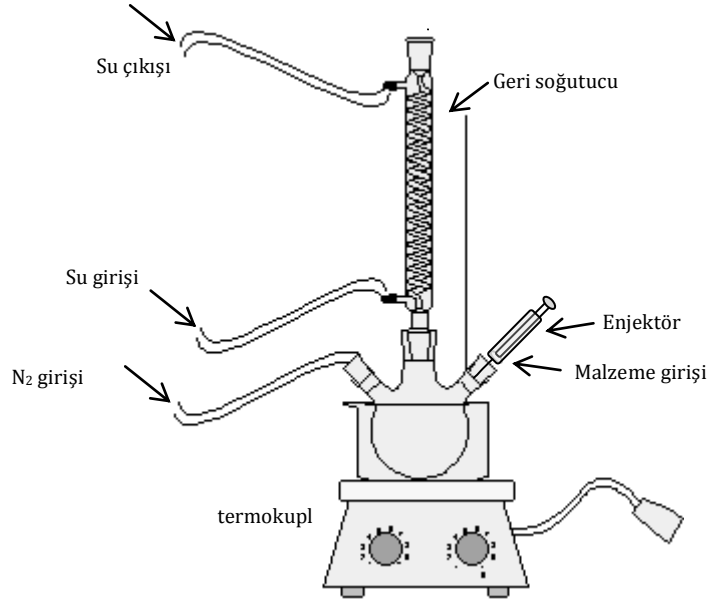
#### **4.1.6 Elektriksel İletkenlik Ölçümü**

Hazırlanan malzemelerin iletkenlik ölçümleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan dört-nokta tekniği ile çalışan kondüktometri ile alınmıştır.

## 4.2. YÖNTEM

### 4.2.1 Deneyin Yapılışı

Örneklerin hazırlanmasında 3-boyunlu reaktör, geri soğutucu ve termokupl, teflon kaplı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 4-2’de gösterilmektedir.



Şekil 4-2: Deney düzeneği

#### 4.2.1.1 YAM Kullanılmadan NPT<sub>h</sub> Hazırlanması

1,9 mL tiyofen monomeri 3-boyunlu reaktör içerisinde 40 mL su ile karıştırıldı. Reaktörden N<sub>2</sub> gazı geçirildi ve 20 dakika sonra sırasıyla 3,5 mL %35’lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve susuz 8 mg FeCl<sub>3</sub> 2 mL suda çözünerek enjektör ile reaktöre ilave edildi. Reaktör içerisindeki karışımın toplam hacmi 50 mL olacak şekilde destile su eklendi. FeCl<sub>3</sub>’ün katılması ile karışımın rengi giderek koyulaşan kahverengiye dönüştü. Karışım oda sıcaklığında 300 rpm karıştırma hızı ile 24 saat karıştırılarak polimerizasyon gerçekleşti. Hazırlanan karışımlar oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Karışımda kullanılan molar derişimler tiyofen için 0,475 mol/L; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için 2,4 mol/L ve FeCl<sub>3</sub> için 1x10<sup>-3</sup> mol/L’dir.

#### 4.2.1.2 YAM ile NPT<sub>h</sub> Hazırlanması

Tablo 4-1’de verilen miktarlarda YAM 40 mL suda çözüldükten sonra 3-boyunlu reaksiyon kabına kondu. 1,9 mL tiyofen monomeri enjektör ile damla damla ilave



edildi. Daha sonra karıştırılarak ortamdaki  $N_2$  gazı geçirildi ve 20 dakika sonra sırasıyla 3,5 mL %35'lik  $H_2O_2$  ve susuz 8 mg  $FeCl_3$  2 mL suda çözünerek enjektör ile reaktöre ilave edildi. Reaktör içerisindeki karışımın toplam hacmi 50 mL olacak şekilde destile su eklendi.  $FeCl_3$ 'ün katılması ile karışımın rengi giderek koyulaşan kahverengiye dönüştü (Şekil 4-3). Karışım oda sıcaklığında 300 rpm karıştırma hızı ile 24 saat polimerleşmesi için karıştırıldı. Hazırlanan karışımlar oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

#### 4.2.1.3 Miniemülsiyon Polimerizasyonu ile NPTh Hazırlanması

Tablo 4-1'de verilen miktarlarda YAM 40 mL suda çözüldükten sonra üzerine 1,9 mL tiyofen monomeri ilave edildi. 10 dakika ultrasonikasyon yapıldı. Beyaz renkteki karışım 3-boyunlu reaksiyon kabına konuldu ve içerisinde  $N_2$  gazı geçirildi ve 20 dakika sonra sırasıyla 3,5 mL %35'lik  $H_2O_2$  ve susuz 8 mg  $FeCl_3$  2 mL suda çözünerek enjektör ile reaktöre ilave edildi. Reaktör kabı içerisindeki karışımın toplam hacmi 50 mL olacak şekilde destile su eklendi. Karışımın rengi  $FeCl_3$ 'ün katılması ile giderek koyulaşan kahverengiye dönüştü. Karıştırma işlemine 24 saat, 300 rpm hız ile devam edildi. Hazırlanan karışımlar oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

Tablo 4-1: Makro- ve miniemülsiyon yöntemi ile NPTh sentezi

YAM	NPTh KOD	YAM (g)	[YAM] (mol/L)	[YAM]/[[Th] (mol oranı)
SDS	SDS-1	1	0,07	1/7
	SDS-1,5	1,5	0,1	2/9
	SDS-3	3	0,2	2/5
LABSA	LABSA-0,125	0,125	0,0077	1/62
	LABSA-1	1	0,06	1/7
	LABSA-3	3	0,18	2/9
SDS*	SDS-1-mini	1	0,07	1/7
	SDS-1,5-mini	1,5	0,1	2/9
	SDS-3-mini	3	0,2	2/5

\*Miniemülsiyon polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan örnekler



Şekil 4-3: NPTH sentezi için başlatıcılar eklendikten sonra karışım rengindeki değişimler

#### 4.2.1.4 PSt /PTh Çekirdek/Kabuk Kompozit Hazırlanması

Stiren monomeri inhibitörlerin uzaklaştırılması için cam yünü ve bazik  $Al_2O_3$ 'ten geçirildi, kullanılmaya kadar  $-5\text{ }^\circ C$ 'de bekletildi. 150 mg NaSS ve 125 mg  $NaHCO_3$ , 40 mL suda çözüldü ve 3-boyunlu cam reaktöre kondu. Sırasıyla 2,5 mL stiren ve tiyofen monomerleri ilave edildi. Ortamdan yarım saat  $N_2$  gazı geçirildi ve sıcaklık  $70\text{ }^\circ C$ 'ye çıkarıldı. %35'lik  $H_2O_2$  (3 mL, 2 mol/L),  $FeCl_3$  (8 mg) ve 30 mg potasyum persulfat eklendi. Daha sonra reaktördeki karışımın toplam hacmi 50 mL olacak şekilde destile su ilave edildi.  $FeCl_3$ 'ün eklenmesi ile şeffaf olan karışımın rengi açık kahverengine dönüştü. Karışım 300 rpm hızda ve  $70\text{ }^\circ C$ 'de 24 saat karıştırıldı. Hazırlanan karışımlar oda sıcaklığında kurutuldu (Tablo 4-2).

Tablo 4-2: PTh/PS çekirdek/kabuk kompozit

KOD	Monomer	
	Th (mL)	St (mL)
PSt /PTh-1,25	1,25	2,5
PSt /PTh-5	5	2,5

#### 4.2.1.5 NPSt/PTh Blendlerin (Ev Sahibi/Konuk Kompozitlerin) Hazırlanması

100 mg PSt ve Tablo 4-1'de belirtilen NPTh'lerden 100'er mg alınarak ayrı ayrı 2 mL THF'de çözüldükten sonra karıştırıldı. Daha sonra hazırlanan karışımlar oda sıcaklığında kurutuldu.

#### 4.2.1.6 NPSt/PTh Blendlerin Filmlerinin Hazırlanması

Tablo 4-1'de SDS-1,5 ve SDS-1,5-mini ile LABSA-1 ve LABSA-3 kod numaraları ile belirtilen örnekler daldırma kaplama (dip-coating) yöntemi ile mikroskop camı üzerine

ince filmleri oluşturuldu. Camlar üzerine kaplama işleminden önce camlar sırasıyla su, aseton, su ve son olarak izopropil alkole daldırılarak yüzeyleri temizlendi. Her daldırma işleminden sonra N<sub>2</sub> gazı kullanılarak camların yüzeyleri kurutuldu. Daha sonra camlar hazırlanan blendlere daldırılıp 6 mm/s hızlarla çıkarıldı, yaklaşık 1 dakika beklendi ve aynı işlemler tekrarlanarak daldırma ile kaplama 8 kez tekrarlandı. Kaplanan camların bir yüzeyi temizlendikten sonra 150 °C sıcaklıkta kurutulup oda sıcaklığına soğutularak tavlama yapıldı.

## 5. BULGULAR

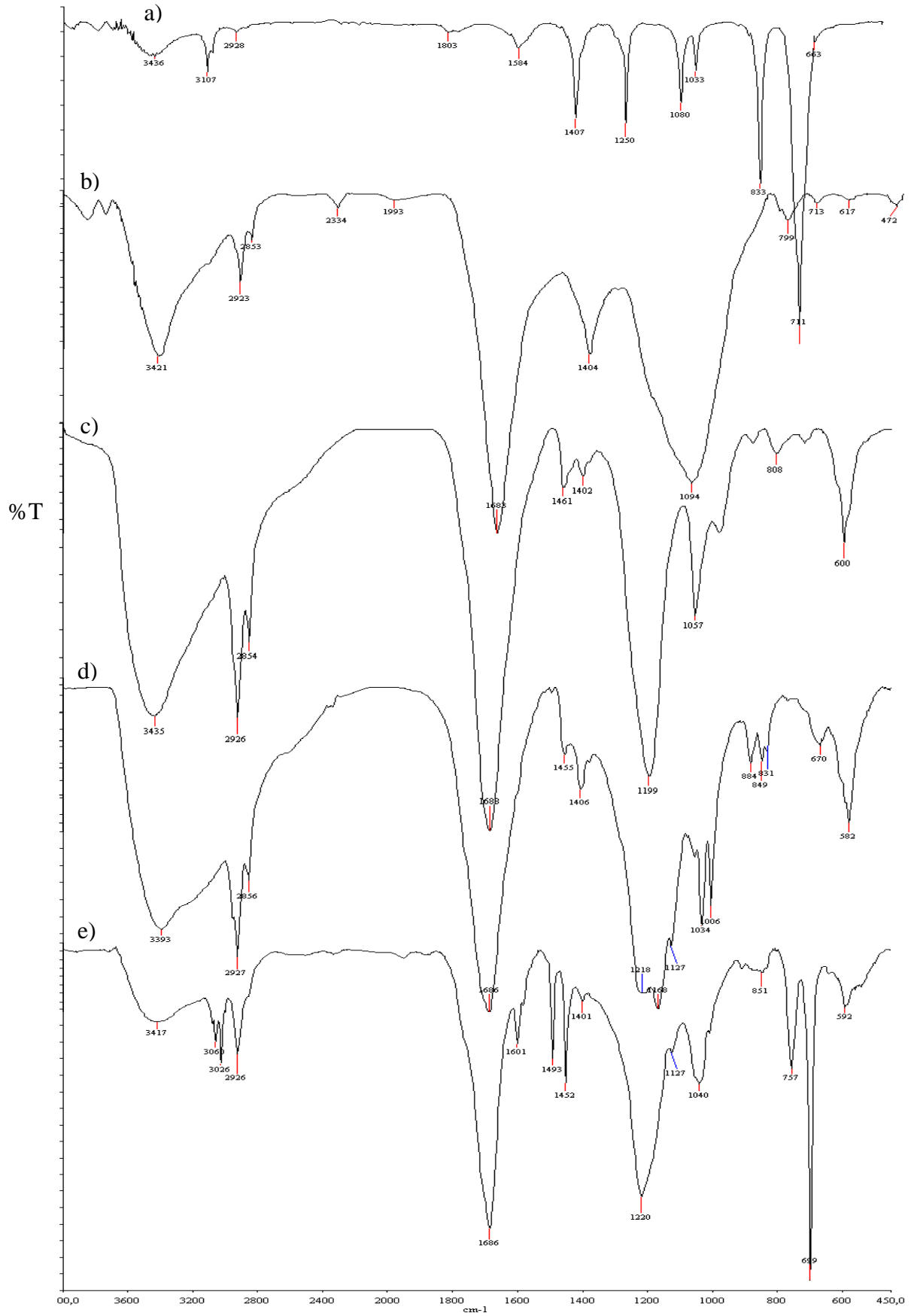
### 5.1. FT-IR SPEKTRUMLARI

Hazırlanan örneklerin yapısal analizleri için FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 5-1’de örneklerin spektrumları karşılaştırılmalı olarak görülmektedir. Tablo 5-1’de örneklere ait karakteristik pikler verilmiştir.

Tablo 5-1: FT-IR spektrumu için titreşim kipleri ve dalga sayıları

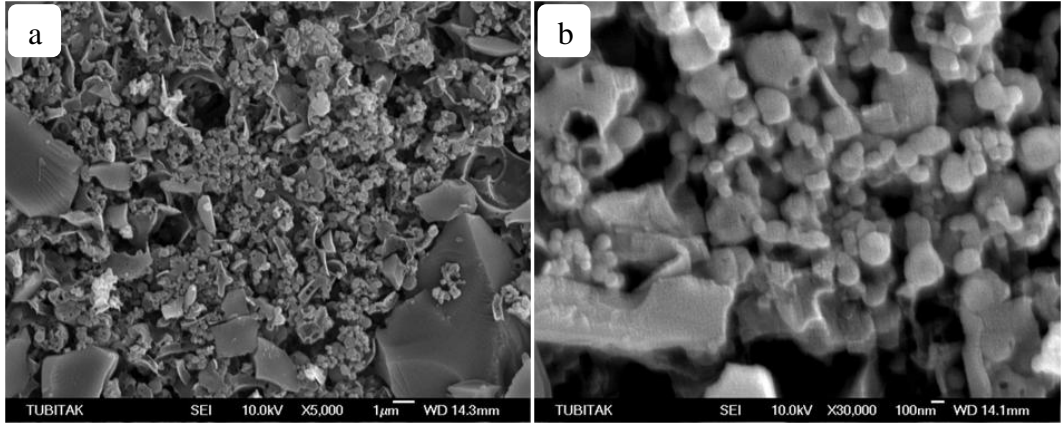
<b>Titreşim kipleri</b>	<b>Dalga sayısı (cm<sup>-1</sup>)</b>
Tiyofen halkasındaki zayıf bağlı C-H gerilme titreşimleri	3107-2928
C-H deformasyon piki	1197, 1090
Tiyofen halkasındaki kuvvetli bağlı C-H aromatik bağ titreşimleri	1033-1080
Tiyofen halkasındaki C-C gerilme titreşimleri	1329
Düzlem dışı C-H gerilme titreşimleri	784
Tiyofen halkasındaki C-S gerilme titreşimleri	831-833
Tiyofen halkasındaki zayıf bağlı C-H gerilme titreşimleri	2923-3107
YAM’deki S=O gerilme titreşimi	1037-1034
Politiyofen zincirindeki C=O gerilme piki	1683,1686,1688

Düzlem dışı C-H gerilme titreşimleri tiyofen halkalar arasındaki bağlanmalara işaret eder [10].



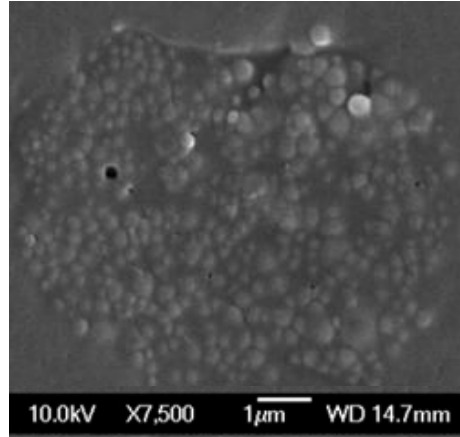
Şekil 5-1: a) Tiyofen b) YAM0 c) SDS1 d) LABSA1 e) PTh-1,25/PSSt FT-IR spektrumları

## 5.2. SEM MİKROGRAFTLARI



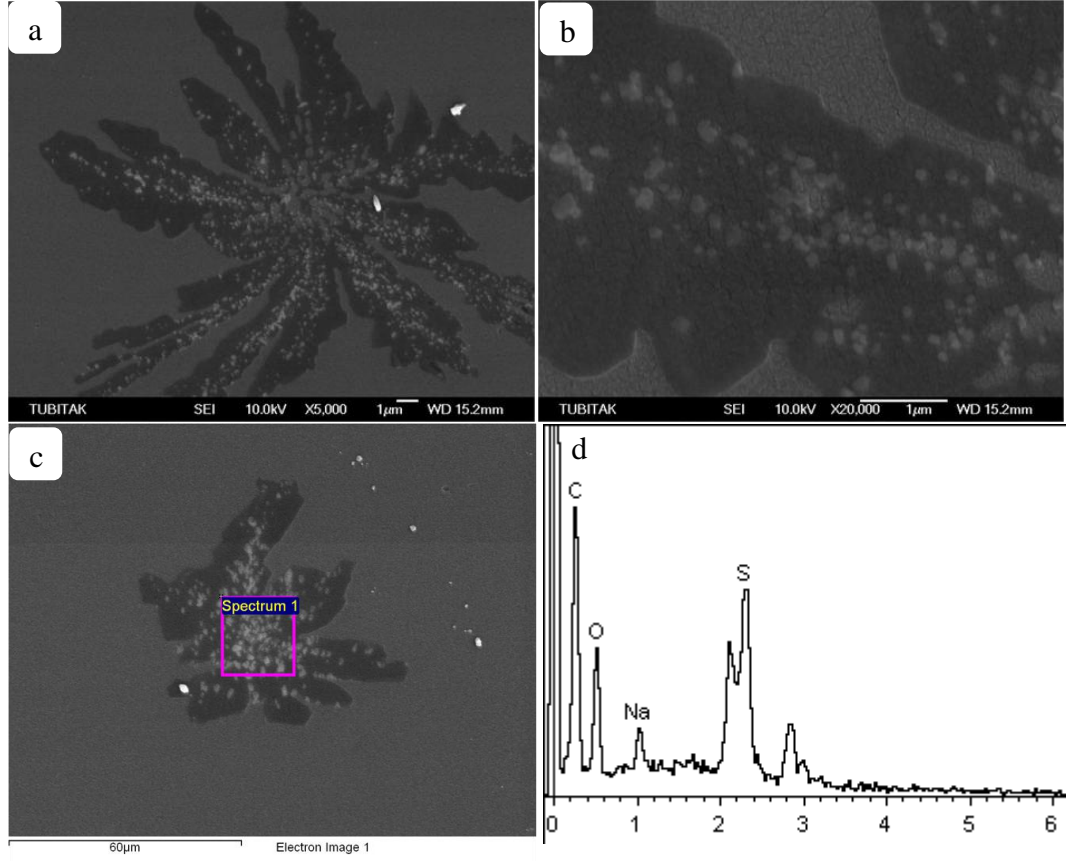
Şekil 5-2: YAM kullanılmayan örneklerin (YAM0) SEM mikrograftları a) X5000  
b)X30 000 büyütme

Şekil 5-2 a ve b’de iki farklı büyütmede YAM kullanılmadan hazırlanan örneklerin SEM mikrograftları görülmektedir. Örneğin yapısındaki S, Na, C, O gibi elementlerin varlığını incelemek için Şekil 5-2 c’deki işaretli bölgeden EDS grafiği oluşturulmuştur.



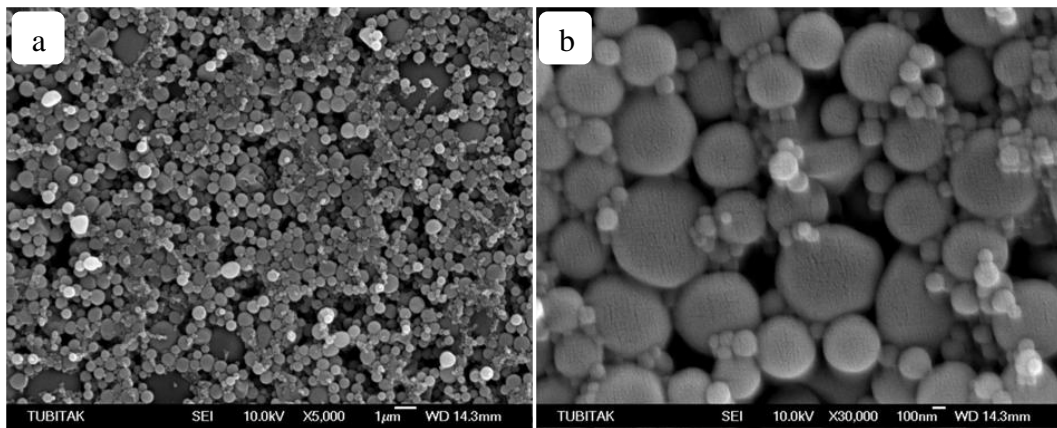
Şekil 5-3: LABSA1 için X7 500 büyütme ile SEM görüntüleri

Şekil 5-3’de LABSA-1 kod numaralı örneğin SEM görüntüsü verilmiştir. 1 g LABSA kullanılarak hazırlanan örneklerde sürekli fazın yanında kümelenmiş partiküller bulunmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi partikül kümelerinin boyutları yaklaşık 5-6 µm arasındadır.



Şekil 5-4: SDS1 için a) X5000 b) X20 000 büyütme ile SEM görüntüleri c) EDS ile hedeflenen noktanın görüntüsü ve d) EDS ile hedeflenen noktada tayin edilen elementler

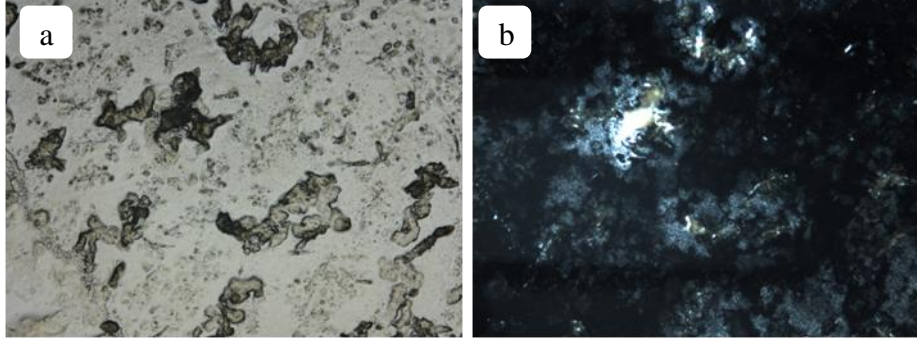
Şekil 5-7’de ise 1 g SDS kullanılarak hazırlanmış olan nanoyapılı politiyofen örneklerine ait SEM mikrografları gösterilmiştir.



Şekil 5-5: PSt /PTh-1,25çekirdek/kabuk kompozit için a) X5 000 b)X30 000 büyütme ile SEM görüntüleri

Şekil 5-5’de PSt/PTh çekirdek/kabuk kompozitin SEM mikrografları gösterilmiştir.

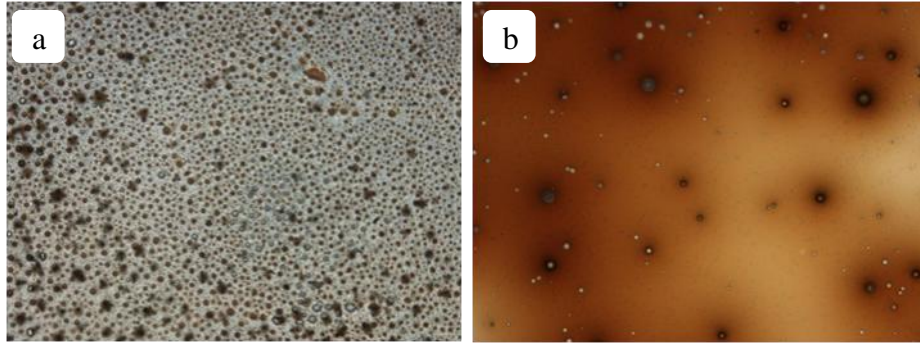
### 5.3. OPTİK POLARİZAN MİKROSKOP RESİMLERİ



Şekil 5-6: SDS-3 için optik polarizan mikroskopta a) polarize olmayan ışıkta b) polarize ışıkta görüntüleri

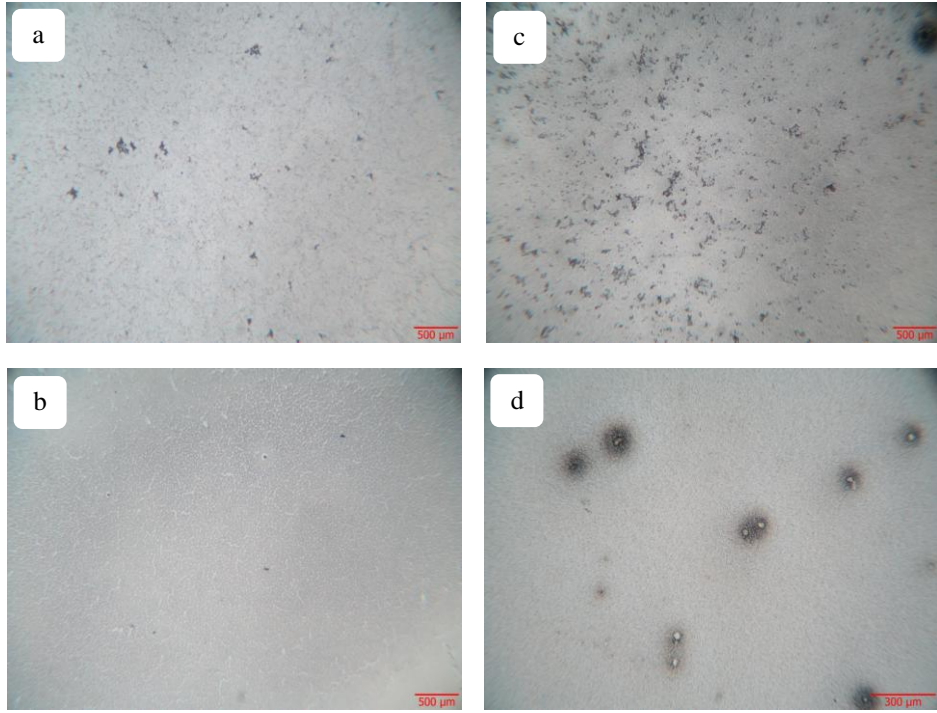


Şekil 5-7: LABSA-3 için optik polarizan mikroskopta polarize olmayan ışıkta görüntüsü



Şekil 5-8: Petri kaplarında kurutulan örneklerin optik polarizan mikroskop görüntüleri  
a) LABSA1-PSt blend, b) LABSA3-PSt blend

Şekil 5-6'da SDS-3 ve Şekil 5-7'de LABSA-3 örneklerinin, Şekil 5-8 LABSA-PSt blendinden oluşan ev sahibi/konuk (host-guest) kompozitlerin optik polarizan mikroskop resimleri görülmektedir. Şekil 5-8'deki örneklerde kullanılan LABSA miktarının etkisi incelenmiştir. Örnekler petri kaplarında film dökülerek hazırlanmıştır.



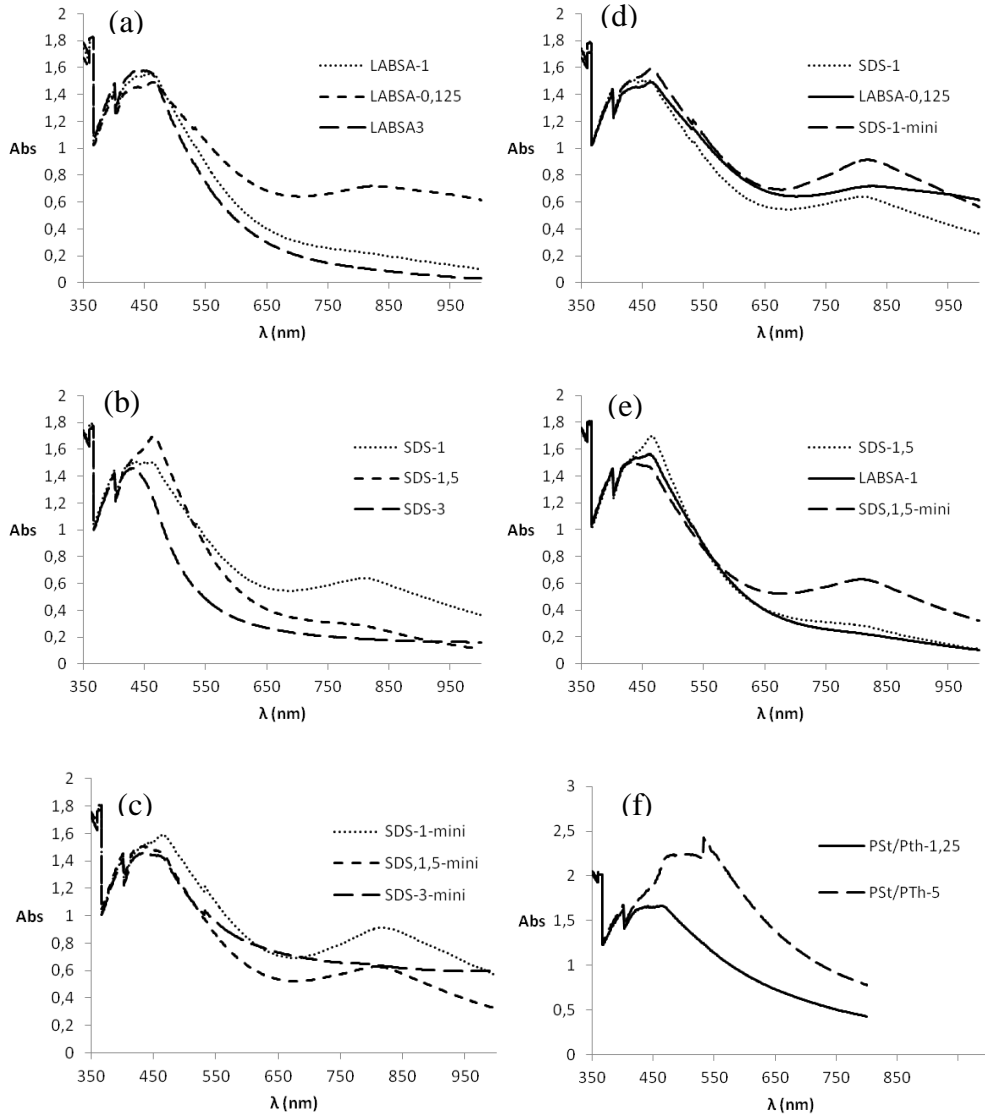
Şekil 5-9: Daldırma kaplama ile ev-sahibi konuk kompozitlerin optik polarizan mikroskopik görüntüleri a) LABSA1- PSt blend b) LABSA3- PSt blend c) SDS1,5 mini - PSt blend d) SDS1,5- PSt blend

Şekil 5-9’da ise daldırma kaplama ile ev sahibi-konuk (host-guest) kompozitlerin LABSA ve SDS yüzey aktif madde kullanılarak elde edilen yapıların karşılaştırılmalı polarizan mikroskopik görüntüleri bulunmaktadır. Bu örneklerin hepsi mikroskop camları üzerine daldırma kaplama (dip-coating) yöntemi ile hazırlanmıştır.



#### 5.4. UV-vis SPEKTRUMLARI

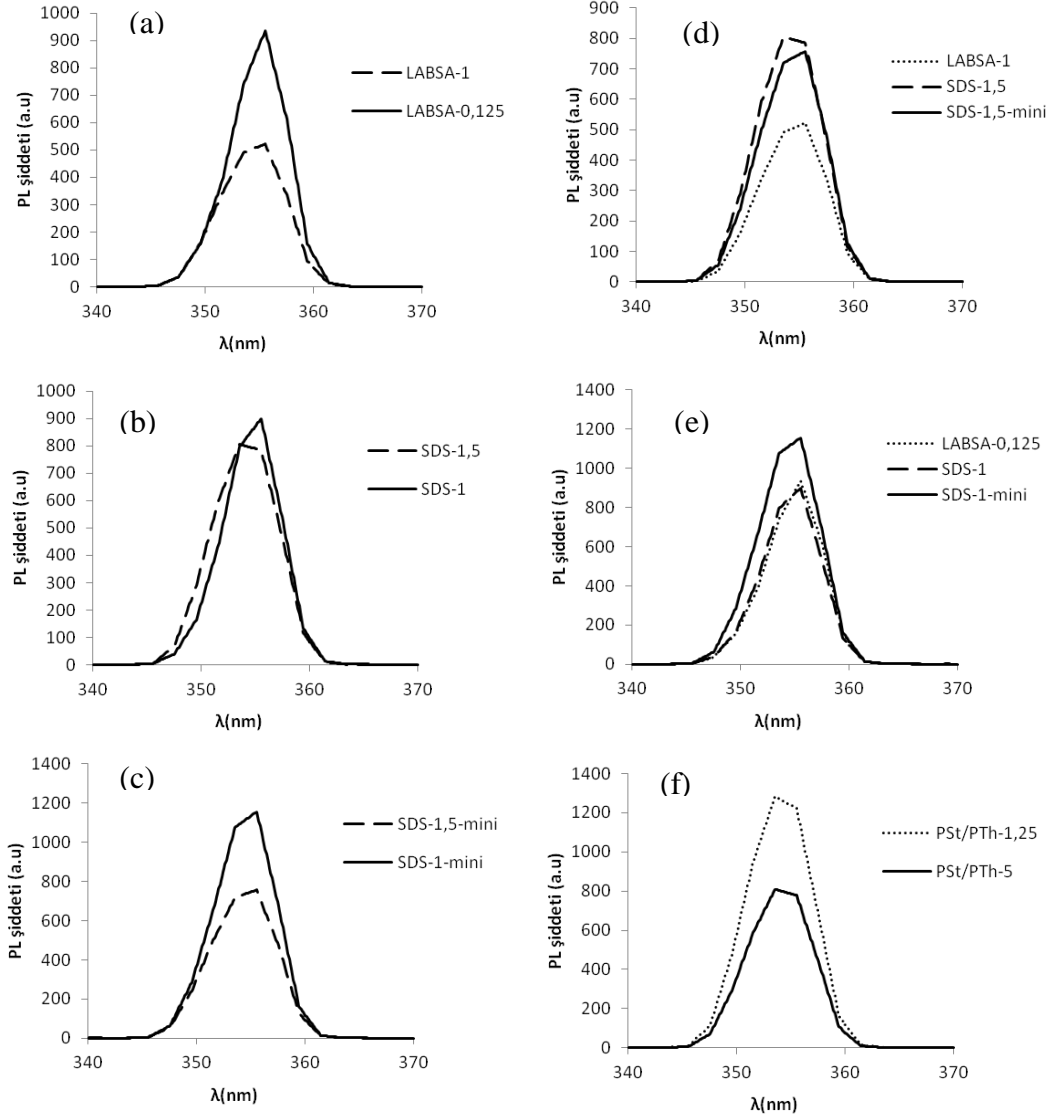
Oda sıcaklığında sabit tartıma gelene kadar kurutulmuş Tablo 4-1'deki örneklerin UV-vis spektrofotometri ölçümleri için DMSO'da dispersiyonları oluşturuldu. Bu amaçla NPTH örnekleri DMSO çözücüsü ile NPTH/DMSO (0,1g/2mL) oranında karıştırıldı. Homojen bir dispersiyon sağlamak için ultrasonikasyon işlemi uygulandı. Şekil 5-10'da hazırlanan örneklerin UV-vis spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5-10: (a)-(e) DMSO çözücüsünde dispers edilen NPTH örneklerin (f) suda dispers edilen PST/PTh çekirdek/kabuk nanokompozitlerin karşılaştırmalı UV-vis spektrumları

## 5.5. FOTOLÜMİNESANS (PL) ÖLÇÜMLERİ

Şekil 5-11'de hazırlanan kuru örneklerin PL grafikleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Toz numuneler cihazın numune tutucu aparatına konularak 300-400 nm dalga boyu aralığında tarama yapılmıştır.



Şekil 5-11: (a)-(f) Sentezlenen nanopartikül ve nanokompozit tozlarının 350 nm uyarılma dalga boyu ile elde edilen PL spektrumları

## 5.6. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ

Tablo 5-2’de bu çalışmada hazırlanan bazı örneklerin iletkenlik değerleri görülmektedir. Bu tabloda, dört nokta prob yöntemi ile elde edilen elektriksel iletkenlik ölçümleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 5-2: Elektriksel iletkenlik sonuçları

NPTh	İletkenlik (S/cm)
LABSA-1	$5,2 \times 10^{-7}$
LABSA-3	$3,7 \times 10^{-5}$
PSt /PTh -1,25	$4,9 \times 10^{-7}$
PSt/ PTh -5	$5,1 \times 10^{-7}$

Tabloda da görüldüğü gibi en yüksek iletkenlik değeri LABSA-3 kodlu örnekte görülmüştür.

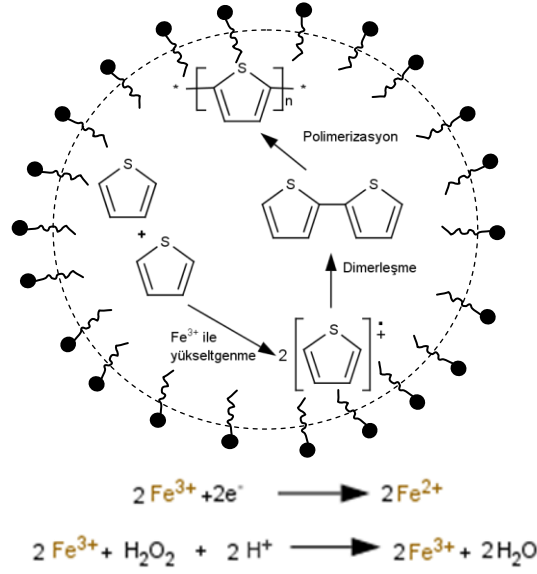
## 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Nanoyapılı iletken polimerlerin hazırlanması ve optik özelliklerinin incelenmesi isimli bu çalışmada beş ayrı şekilde nanomalzemeler elde edilmiştir.

*Nanopartikül sentezinde;* birinci grup örnekler *YAM kullanılmadan* emülsiyon yöntemi ile, ikinci ve üçüncü grup örnekler *YAM kullanılarak* emülsiyon ve miniemülsiyon yöntemleri ile hazırlanmıştır. Son iki grup örneklerde ise *çekirdek-kabuk ve evsahibi-konuk nanokompozitler* oluşturulmuştur.

Polimerizasyon işleminin mekanizması sulu ortamda *YAM* varlığında *PTh* nanopartiküllerinin oluşumu şematik olarak Şekil 6-1'de gösterilmiştir. Polimerizasyon mekanizmasının 5 aşamadan oluşmaktadır:

*1. aşama;* tiyofen monomerlerinin *YAM* ile karışması sonucu misellerin oluşmasıdır. Bu aşamaya stabilizasyon aşaması da denir. *2. aşama;*  $FeCl_3$ 'ün ilavesi ile  $Fe^{3+}$  iyonlarının yüklü misellerin arayüzeyine difüzyonu aşamasıdır. Oluşan miseller anyonik olduklarından  $Fe^{3+}$  iyonları misellerin arayüzeyine kolayca difüze edilir. İlk iki aşama polimerizasyon öncesi aşamalar olup bu aşamalarda uygun ve kararlı polimerizasyon koşulları sağlanmaktadır. *3. aşama;* polimerizasyonun başlangıç aşamasıdır. Bu aşamada monomerler yükseltgenerek katyonik radikaller haline dönüşürler. Burada ikili radikal çiftleri yani dimerler oluşur. Yükseltgenme olayı  $Fe^{3+}$  iyonlarının  $Fe^{2+}$ 'ye indirgenmesiyle gerçekleşir.  $Fe^{3+}$  iyonları ile tiyofen monomerleri arasında reaksiyon oluşur. *4. aşama;* polimerizasyonun ilerleme aşamasıdır. Polimerizasyon katyonik tiyofen radikalleri arasında gerçekleşir. Dimerler monomere kıyasla daha kolay yükseltgenerek katyonik  $Fe^{3+}$  iyonlarıyla katyonik radikallere dönüşür ve diğer bir monomere ya da oligomer haldeki katyonik radikale bağlanır. Böylece polimerizasyon gerçekleşmiş olur. *5. aşamada*  $Fe^{3+}$  iyonları geri kazanılır. Tepkime sırasında ortama eklenen  $H_2O_2$  varlığında  $Fe^{2+}$  iyonları yükseltgenerek  $Fe^{3+}$  iyonları oluşur. Bu olay polimerizasyon mekanizmasının devamlılığını sağlar. Böylece az miktarda  $FeCl_3$  kullanılarak yüksek polimerizasyon verimi elde edilir.



Şekil 6-1: Politiyofen nanopartiküllerinin oksidatif polimerizasyon mekanizması

Polimerizasyon sonucu elde edilen örneklerin kurutulması işleminde suyun buharlaştırılmasıyla misellerin hacminde düşüş gözlenmektedir. Suyun ayrılmasıyla misel yapıda polimer zincirler birbirine yaklaşır ve bunun sonucunda yapıda küçülme olur. Oluşan nanopartiküllerin YAM'lerle daha kararlı hale geldiği hipotezi öne sürülmüştür. Gerçekte bu oluşum mekanizması tam olarak bilinmemektedir.

*Nanokompozit sentezi* ile hazırlanan PSt/PTh nanokompozit örneğinde PTh'nin kabuk tabakasını oluşturmaktadır. Poli(St/NaSS) partiküllerinin yüzeyi üzerinde tiyofen monomerlerinin  $\text{Fe}^{3+}$  ile oksidatif polimerizasyonu gerçekleştiği bilinmektedir [13]. Oluşan PSt/PTh partiküllerinin lüminesan kabuk tabakası NaSS'de bulunan  $\text{SO}_3^-$  grupları ile  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları arasındaki elektrostatik çekimden dolayı çekilir [13].

Çekirdek-kabuk oluşum mekanizması şu şekildedir: Tiyofen monomerin eklenmesinden sonra PSt nanopartikülleri tiyofen monomerlerle hidrofobik yapısından dolayı şişer ve sonra tiyofen şişen PSt nanopartiküllerinin yüzeyi üzerinde suda çözünen  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları ile polimerize olur. Difüzyon yoluyla PSt nanopartiküllerin yüzeyine taşınan tiyofen arayüzeyde sürekli tüketilir ve sonuç olarak politiyofen kabuksız tabaka oluşur [7].

## 6.1. FT-IR ANALİZLERİ

Hazırlanan örneklerin FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 5-1’de topluca tüm örneklerin FT-IR spektrumları karşılaştırılmalı olarak görülmektedir. Şekilde tiyofene ait FT-IR spektrumu incelendiğinde  $3107\text{ cm}^{-1}$  ve  $2928\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde tiyofen halkasının zayıf bağlı C-H gerilme titreşim pikleri görülmektedir.  $1033\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde tiyofene ait halkadaki kuvvetli bağlı C-H aromatik bağ titreşimleri bulunmaktadır.  $831\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde tiyofen halkasındaki C-S gerilme titreşimleri görülmüştür. Saf tiyofenin FT-IR spektrumu YAM’sız ve SDS, LABSA kullanılarak YAM ile hazırlanan spektrumları ile karşılaştırıldığında spektrum piklerinde bazı kaymalar gözlenmiştir. C-S gerilme bandı LABSA’lı örnekte (LABSA-1)  $831\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde bulunurken, nanokompozitte (PSt/PTh-1,25)  $851\text{ cm}^{-1}$  bölgesine kaymıştır. Ayrıca LABSA’da  $1050\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde rastlanan  $\text{SO}_3^-$  anyonlarının FT-IR piki LABSA’lı örnekleri  $1034\text{ cm}^{-1}$  bölgesine kaymıştır.

Polimerizasyon sonucu elde edilen bütün örneklerde  $1683$ ,  $1680$  ve  $1688\text{ cm}^{-1}$ ’de kuvvetli C=O piki gözlenmiştir. Bu pik politiyofenin polimerizasyonu sonucu polimerizasyon ortamındaki su molekülleri etkisinden kaynaklanmaktadır. Bunun nedeni, su moleküllerinin pozitif yüklü politiyofen zincirine nükleofilik etkisi dolayısıyla karbonil gruplarının oluşmasıdır. Su molekülleri istenmeyen karbonil gruplarının oluşumuna neden olmaktadır [11].

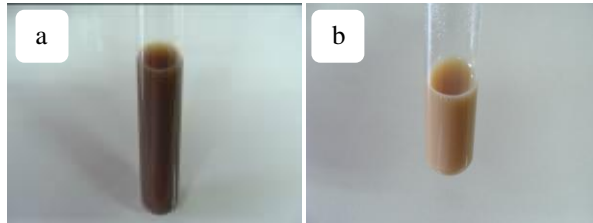
## 6.2. MORFOLOJİK ÖZELLİKLER

Hazırlanan örneklerin SEM mikrograftları incelendiğinde örneklerin morfolojisinde tanecikli yapılar gözlenmiştir. Şekil 5-2’de içerisinde YAM bulunmayan örneklerin elektron mikroskobu mikrograftları incelendiğinde düzensiz bir yapı görülmüştür. Yapıda yer yer küresel tanecikler de gözlenmiştir. YAM kullanılarak hazırlanmış olan Şekil 5-3 ve Şekil 5-4’deki örnekler YAM’sız örneklerle karşılaştırıldığında YAM’lı örneklerde daha muntazam küreler görülmektedir. LABSA nedeniyle nanopartiküller kararlı damlalar halinde gözlenmiştir. Şekil 5-3’de LABSA-1 kullanılarak hazırlanmış yapıda tanecikler daha homojen dağılım göstermişlerdir. Benzer homojen yapı SDS-1 kullanılarak da elde edilmiştir. Bu örneklerde de LABSA’lı örneklerde olduğu gibi tanecikli yapılar gözlenmiştir, ancak buradaki kümeleşme LABSA’lı örneklerde olduğu

gibi muntazam küreler halinde olmayıp daha dağınık bir yapı göstermektedir. YAM ilavesi ile düzensiz yapı düzenli tanecikli yapıya dönüşmüştür. Morfolojik yapının düzgün oluşu ve taneciklerin homojen dağılımı polimerin optik özelliğini olumlu yönde etkilediği bilinmektedir.

Optik polarizan mikroskop görüntülerinin incelendiğinde misel konsantrasyonun değişmesine bağlı olarak nanoyapı şekillerinin değişim gösterdiği anlaşılmaktadır. Şekil 5-6 a)'da SDS-3 örneğinin optik polarizan mikroskobundan elde edilen ve Şekil 5-6 b)'polarize ışık altında görüntüleri görülmektedir. Polarize ışıkta mavi ve haki yeşil renkler ile görülen kısımlar ile beyaz bölgeler görülmektedir. Polarize ışık altındaki bu beyaz bölgeler anizotropik bölgelerdir. YAM miktarının artışı ile nanoyapının küreselden (izotropik yapıdan), küresel olmayan (anizotropik yapıya) değiştiği sonucu çıkarılabilir. Şekil 5-7'de LABSA-3 örneğinin polarizon mikroskobu görüntüsü vardır. LABSA-3 için polarize ışıkta görüntü elde edilememiştir. Bu da yapının SDS-3'den farklı olarak izotropik olduğunu gösterir.

Şekil 5-5'de PSt/PTh çekirdek/kabuk kompozitin SEM resimleri incelendiğinde yapının muntazam küreler şeklinde ve homojen olduğu görülmüş ve bu kürelerin boyutları 0,1-1 µm arasında bulunmuştur. PSt/PTh çekirdek/kabuk nanokompozitin hazırlanmasında 2,5 mL stiren monomerinin sabit miktarına karşılık 1,25 mL ve 5 mL tiyofen monomer iki farklı miktarda kullanılarak hazırlanan örneklerin renkleri karşılaştırıldığı zaman tiyofen miktarı çok olanın daha koyu kahverengine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 6-2). Bu durum çekirdek/kabuk nanoyapıda kabuk kısmının tiyofenden oluştuğunu desteklemektedir.

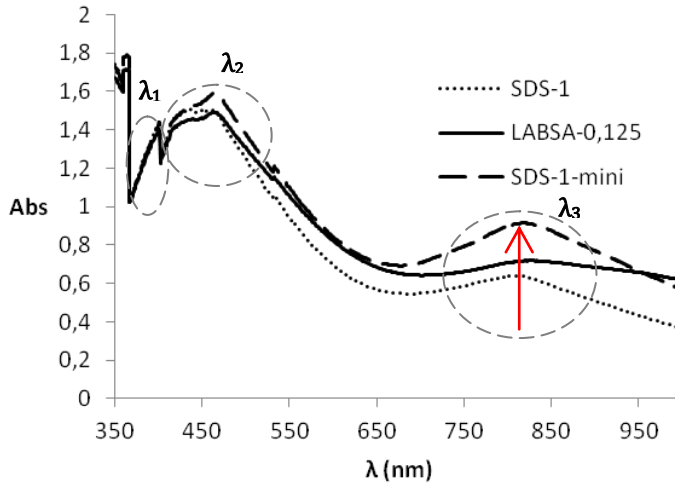


Şekil 6-2: Tiyofen miktarına göre renk farklılığı a) PSt/PTh-5 suda dispersiyonu b) PStPSt/PTh-1,25 suda dispersiyonu

Şekil 5-8 ve Şekil 5-9'da ev sahibi/konuk kompozitlerin optik mikroskop resimleri görülmektedir. Şekil 5-8'deki örnekler petri kaplarında film dökülerek hazırlanmıştır. Şekil 5-9'daki örnekler ise mikroskop camları üzerine daldırma kaplama (dip-coating) yöntemi ile hazırlanmıştır. Şekil 5-8 a) örneği 1 g LABSA kullanılarak hazırlanmış olup iki fazlı yapı gözlenmektedir. Ancak fazların dağılımı çok muntazam görünümündedir. Şekil 5-8 b)'de ise LABSA miktarı daha fazla olup Şekil 5-8 a)'ya göre dağılım heterojendir. Her iki örneğin optik mikroskop resimleri karşılaştırıldığında daldırma-kaplama yöntemi ile hazırlanan örneklerde nanoyapı açık olarak gözlenmiştir. Bu yapıda partiküllerin dağılımı diğerine göre daha homojendir.

### 6.3. OPTİK ÖZELLİKLER

#### 6.3.1 UV-vis Analizleri



Şekil 6-3: UV-vis grafik üzerinde  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  ve  $\lambda_3$  bantları

Şekil 5-10'da örneklerin UV-vis spektrumları toplu halde karşılaştırmalı olarak görülmektedir. 365-400 nm bant ( $\lambda_1$  bandı) küçük  $\pi$ -konjuge yapılardan (tiyofen birimlerinin  $\pi$ - $\pi^*$  geçişinden) ve 400-530 nm'deki büyük bant ( $\lambda_2$  bandı) büyük  $\pi$ -konjuge yapıdan (PTh zincirinin  $\pi$ - $\pi^*$  geçişinden) kaynaklanmaktadır. Çünkü tek bir tiyofen halkasındaki küçük  $\pi$ -konjugasyon tiyofenin oksidatif polimerizasyon ile büyük  $\pi$ -konjugasyona dönüşmüştür, dolayısıyla spektrumda kırmızıya kayma meydana gelmiştir. Tiyofen halkasındaki iç  $\pi$ -elektronları (küçük  $\pi$ -konjugasyon) için bant yapısı büyük  $\pi$ -konjugasyona kıyasla daha kararlıdır [10].



Geniş bant PTh zincirlerindeki hem uzun hem de kısa efektif konjugasyon yapılarının varlığına işaret eder [10]. Burada en yüksek konjugasyon uzunluğu SDS-1 örnekleri için makro- ve miniemülsiyon örneklerinde görülmektedir. Benzer durum LABSA-0,125 örneğinde de görülmektedir.

730-890 nm'deki absorpsiyon bantları ( $\lambda_3$  bandı) bipolaron durumları ile ilgilidir [37]. YAM miktarı azaldıkça tüm örnekler için 800 nm civarındaki piklerin arttığı görülmüştür. Bu da yine konjugasyon uzunluğunun artması ile ilgili olabilir.

YAM miktarı azaldıkça absorpsiyon kenarında kızıla kayma gözlenmektedir. Absorpsiyon kenarlarında gözlenen kızıla kaymalar yük transfer kompleksleri ile ilgilidir [38]. Buradan optik süreçte meydana gelen yük taşıyıcıların YAM miktarından etkilendiği görülmektedir.

Diğer yandan Şekil 5-10 (d) ve benzer şekilde Şekil 5-10(e)'de YAM türüne ve hazırlama şekline bağlı olarak görülen UV-vis spektrumlarında miniemülsiyon yöntemi ile hazırlanan örneklerde bipolaron pikinde artış gözlenmiştir. Yine SDS ile hazırlanan örneklerde ise LABSA ile hazırlananlara göre bipolaron pikinde artış vardır. Buradan yük taşıyıcıların aynı zamanda nanopartikül hazırlama yönteminden ve türünden etkilendiği anlaşılmaktadır.

Şekil 5-10 (f)'de suda yeniden dispers edilen PSt/PTh çekirdek/kabuk morfolojideki nanokompozitlerin UV-vis grafikleri görülmektedir. PSt/PTh-5 örneğinin PSt/PTh-1,25 örneğine göre absorpsiyon yoğunluğunun büyük olduğu görülmektedir. 800 nm civarında NPTTh'da gözlenen bipolaron bantlarının burada oluşmadığı görülmüştür.

### 6.3.2 Fotoluminesans (PL) Analizleri

YAM miktarı arttıkça PL şiddeti azalmaktadır. LABSA ile SDS karşılaştırıldığında LABSA ile hazırlanan örneklerin PL şiddetinde düşüş vardır. Mini emülsiyon ile hazırlanan örneklerde YAM miktarının artışına göre olan PL düşüşü daha hassastır (makroemülsiyon yöntemi ile hazırlandan daha fazla PL düşüşü var). Bu nedenle Şekil 5-11 (f)'de SDS miktarının artmasına karşın PL şiddeti SDS-1,5-mini için düşük olduğu görülmüştür. Literatür çalışmalarında partikül büyüklüklerinin azalması ile yüzey alanının küçülmesi dolayısıyla PL şiddetinin arttığı bildirilmiştir [12]. Şekil 5-11 (a)'da

sentezlenen çekirdek/kabuk yapıdaki kompozitlerin PL şiddetleri karşılaştırıldığında PTh kabuk kalınlığının fazla olduğu PSt/PTh-5'in PL şiddetinin daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum self-absorpsiyon durumu ile açıklanmaktadır [7].

#### 6.4. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ

Hazırlanan örneklerin elektriksel iletkenlik değerleri dört nokta prob yöntemi ile ölçülmüştür. Tablo 5-2'de görüldüğü gibi en yüksek iletkenlik değeri LABSA-3 kodlu örnekte görülmüştür. Diğer tüm örneklerde iletkenlik değeri oldukça düşük olup birbirine yakındır. PSt/PTh çekirdek/kabuk yapılarında PTh miktarının artması iletkenliği değiştirmemiştir. LABSA'lı örneklerde LABSA miktarının 3 katına çıkarılması iletkenliğini 100 misli arttırmıştır. SDS'li örneklerde iletkenlik özelliği görülmemiştir. Bunun nedeni polimerizasyon reaksiyonlarında katkılama ve oksidan olarak kullanılan  $FeCl_3$  miktarının azlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak LABSA'lı örneklerde iletkenliğin görülmesi LABSA'nın katkılama etkisinden kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan yüzey aktif maddenin türüne, miktarına ve hazırlanma yöntemine bağlı olarak nanoyapılı politiyofenler hazırlanmıştır. Hazırlanan maddelerin optik özellikleri, iletkenlikleri ve morfolojileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir ve farklılıklar gözlenmiştir. Politiyofen partikülleri YAM kullanılarak hazırlanan örneklerden LABSA ile hazırlanan örneğin iletkenlik özelliği taşıması çalışmanın amacına ulaştığını göstermektedir.

## 7. KAYNAKÇA

- [1] JACUBIAK, R., 2000, *Optical Properties of Conjugated Polymers*, Thesis (PhD), University of Rochester.
- [2] DYKSTRA, T.E., 2008, *Photophysics of Conjugated Polymers*, Thesis (Doctor of Philosophy), University of Toronto.

- [3] WAN, M., 2008, Springer, *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*, New York, 978-3-540-69322-2.
- [4] BREDAS, J. L., STREET, G. B., 1985, *Acc. Chem. Res.*, *Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers*, 18, 309-315.
- [5] LI, C., BAI, H., SHI, G., 2009, *Chem. Soc. Rev.*, *Conducting polymer nanomaterials: Electrosynthesis and applications*, 38, 2397–2409.
- [6] PECHER, J., MECKING, S., 2010, *Chem. Rev.*, *Nanoparticles of Conjugated Polymers*, 110, 6260–6279.
- [7] JUNG, Y.J., LEE, S.J., CHOI, S.W., KIM, J.H., 2008, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, *Fabrication of Monodisperse Luminescent Nanoparticles with Core/Shell Poly(styrene/thiophene) Structure*, 46, 5968–5975.
- [8] WANG, Z., WANG, Y., XU, D., KONG, E.S.W., 2010, *Synthetic Metals*, *Facile Synthesis Of Dispersible Spherical Polythiophene Nanoparticles By Copper(II) Catalyzed Oxidative Polymerization in Aqueous Medium*, 160, 921–926.
- [9] GOK, A., OMASTOVA, M., YAVUZ, A. G., 2007, *Synthetic Metals*, *Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants*, 157, 23–29.
- [10] LI, X.G., LI, J., HUANG, M.R., 2009, *Chem. Eur. J.*, *Facile Optimal Synthesis of Inherently Electroconductive Polythiophene Nanoparticles*, 15, 6446 – 6455.
- [11] JEON, S.S., YANG, S.J., LEE, K.J., IM, S.S., 2010, *Polymer*, *A Facile And Rapid Synthesis of Unsubstituted Polythiophene with High Electrical Conductivity Using Binary Organic Solvents*, 51, 4069-4076.
- [12] LEE, S.J., LEE, J.M., CHEONG, I.W., LEE, H., KIM, J.H., 2008, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, *A Facile Route of Polythiophene Nanoparticles via Fe<sup>3+</sup>- Catalyzed Oxidative Polymerization in Aqueous Medium*, 46, 2097–2107.
- [13] JUNG, Y.J., LEE, J.M., CHEONG, I.W., KIM, J.H., 2007, *Macromol. Symp.*, *Luminescent Polymer Latex Particles Prepared by Oxidative Polymerization in Emulsion Polymerization*, 249–250, 265–269.
- [14] USKOKOVIC, V., 2007, *Technology in Society*, *Nanotechnologies: What we do not know*, 29, 43–61.

- [15] RAY, P.C., 2010, Chem. Rev., *Size and Shape Dependent Second Order Nonlinear Optical Properties of Nanomaterials and Their Application in Biological and Chemical Sensing*, 110, 5332–5365.
- [16] WHITESIDES, G.M., 2005, Small, Nanoscience, *Nanotechnology, and Chemistry*, 1, 172–179.
- [17] ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., 0-471-27400-3.
- [18] INZELT, G., 2008, *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, Springer, Leipzig, 978-3-540-75929-4.
- [19] ZHAO, Y.S., PENG, A., MA, Y., XIAO, D., YAO, J., 2008, Adv. Mater., *Low-Dimensional Nanomaterials Based on Small Organic Molecules: Preparation and Optoelectronic Properties*, 9999, 1–18.
- [20] MCNEILL, C.R., GREENHAMS, N.C., 2009, Adv. Mater., *Conjugated-Polymer Blends for Optoelectronics*, 21, 3840–3850.
- [21] SCHEBLYKIN, I.G., YARTSEV, A., PULLERITS, T., GULBINAS, V., SUNDSTROM, V., 2007, J. Phys. Chem. B, *Excited State and Charge Photogeneration Dynamics in Conjugated Polymers*, 111, 6303-6321.
- [22] BAYSAL, B., 1994, *Polimer Kimyası*, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, 975-429-064-4.
- [23] LANDFESTER, K., 2009, Angew. Chem. Int. Ed., *Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles*, 48, 4488 – 4507.
- [24] DESGUILLES, S., VAUTHIER, C., BAZILE, D., VACUS, J., GROSSIORD, J.L., VEILLARD, M., COUVREUR, P., 2003, Langmuir, *The Design of Nanoparticles Obtained by Solvent Evaporation: A Comprehensive Study*, 19, 9504-951.
- [25] TRAN, H.D., LI, D., KANER, R.B., 2009, Adv. Mater., *One-Dimensional Conducting Polymer Nanostructures: Bulk Synthesis and Applications*, 21, 1487–1499.
- [26] DINSMORE, A.D., CROCHER, J.C., YODH, A.G., 1998, Current Opinion in Colloid & Interface Science, *Self-assembly of Colloidal Crystals*, 3, 5-11.
- [27] CHENG, F.L., ZHANG, M.L., 2005, Sensors, *Fabrication of Polypyrrole Nanowire and Nanotube Arrays*, 5, 245-249.

- [28] JANG, J., CHANG, M., YOON, H., 2005, *Adv. Mater.*, *Chemical Sensors Based on Highly Conductive Poly (3,4-ethylene-dioxythiophene) Nanorods*, 17, 1616-1620 .
- [29] J. Jang, H. Yoon, 2005, *Langmuir*, *Formation mechanism of conducting polypyrrole nanotubes in reverse micelle systems*, 21 (24), 11484–11489.
- [30] KITTEL, C., 1996, Güven, Katıhal Fiziğine Giriş .
- [31] SCHOLLES, G.D., RUMBLES, G., 2006, *Nature Materials*, *Excitons in nanoscale systems*, 5, 683-697 .
- [32] PATIL, A.O., J. HEEGER, A., WUDL, F., 1988, *Chem. Rev.*, *Optical Properties of Conducting Polymers*, 88, 183-200.
- [33] SUN, S.F., 2004, *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 0-471-28138-7.
- [34] VANNIKOV, A.V., 2009, *Polymer Science, Ser. A, Polymers with Electron Conductivity and Related Devices*, 51, 351–371.
- [35] PEREPICHKA, I.F., PEREPICHKA, D.F., MENG, H., WUDL, F., 2005, *Adv. Mater.*, *Light-Emitting Polythiophenes*, 17, 2281-2305.
- [36] SHIROTA, Y., 2000, *J. Mater. Chem.*, *Organic Materials For Electronic and Optoelectronic Devices*, 10, 1-25.
- [37] GNANAKAN, S.R.P., RAJASEKHAR, M., SUBRAMANIA, A., 2009, *Int. J. Electrochem. Sci.*, *Synthesis of Polythiophene Nanoparticles by Surfactant Assisted Dilute Polymerization Method for High Performance Redox Supercapacitors*, 4, 1289 – 1301.
- [38] BAKULIN, A.A., MARTYANOV, D.S., PARASCHUK, D.Y., PSHENICHNIKOV, M.S., LOOSDRECHT, P.H.M., 2008, *J. Phys. Chem. B*, *Ultrafast Charge Photogeneration Dynamics in Ground-State Charge-Transfer Complexes Based on Conjugated Polymers*, 112, 13730–13737.

## 8. ÖZGEÇMİŞ

Seda POLAT, 1975 yılında Elazığ'da doğdu. 1992'de Fatih Vatan Lisesinden ve 1998 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 2009 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilimdalında yüksek lisans öğrenimine başladı.