

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİİNDEN VE POLİPİROL/POLİİNDEN KOPOLİMERİNİN
ELEKTROKİMYASAL YOLLA ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEMİH DANIŞMAZ

TEMMUZ 2019

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİİNDEN VE POLİPİROL/POLİİNDEN KOPOLİMERİNİN
ELEKTROKİMYASAL YOLLA ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Semih DANIŞMAZ

DANIŞMAN: Prof. Dr. Şadi ŞEN

ZONGULDAK
Temmuz 2019

KABUL:

Semih DANIŞMAZ tarafından hazırlanan “Poliinden ve Polipirol/Poliinden Kopolimerinin Elektrokimyasal Yolla Eldesi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 12/07/2019

Danışman : Prof. Dr. Şadi ŞEN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Üye : Prof. Dr. Hülya ARSLAN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Elif BÖYÜKBAYRAM

Karabük Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./....../20....

Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Semih DANIŞMAZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİİNDEN VE POLİPİROL/POLİİNDEN KOPOLİMERİNİN ELEKTROKİMYASAL YOLLA ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Semih DANIŞMAZ

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şadi ŞEN

Temmuz 2019, 81 sayfa

Bu çalışmada iletken poliinden ve polipirol/poliinden kopolimeri elektrokimyasal yolla sabit potansiyel elektrolizi ve dönüşümlü voltametri kullanılarak sentezlendi. Farklı koşullarda elde edilen polimerlerin karakterizasyonu FT-IR Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve iletkenlik ölçümleri ile tanımlanmıştır. Polimer numunelerinin yapısal karakterizasyonunda $4000-500\text{ cm}^{-1}$ spektral aralığında FT-IR spektroskopisi kullanıldı. Polimer örneklerinin öziletkenlikleri dört nokta metodu ile ölçüldü. Poliinden örneklerinin öziletkenlik değerleri 10^{-5} S/cm mertebesinde, polipirol/poliinden kopolimerinin ise $4,68 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ ile $1,20 \times 10^3\text{ S/cm}$ aralığında olduğu bulundu. Sonuç olarak polipirolün varlığı nedeniyle kopolimerin, poliindenden daha iyi bir iletkenliğe sahip olduğu anlaşıldı. Poliinden numunelerinin termal kararlılığı, termal gravimetrik analiz ile incelendi. 20 °C ile 800 °C aralığındaki termogramlardan ısıl bozunma sıcaklığı ve kalıntı miktarı belirlendi. Poliinden örneklerinin SEM görüntüsü granül yapılar gösterirken, kopolimer örneklerinin SEM görüntüsü karnabahar yapısı göstermektedir. Yukarıda sözü edilen bazı polimer örneklerinin özellikleri sıcaklık, elektroliz süresi, derişim, uygulanan potansiyel gibi bazı parametrelere bağlı olarak incelenmiştir.

ÖZET (devam ediyor)

Anahtar Kelimeler : Poliinden, polipirol, elektrokimyasal polimerizasyon, iletken polimer, kopolimer.

Bilim Kodu : 405.04.02



ABSTRACT

M. Sc. Thesis

ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION AND CHARACTERIZATION OF POLYINDENE AND POLYPYRROLE/POLYINDENE COPOLYMER

Semih DANIŞMAZ

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Thesis Advisor: Prof. Dr. Şadi ŞEN

July 2019, 81 pages

This study covers the synthesis of conducting polyindene and polyindene/polypyrrole copolymer by electrochemical way of constant potential electrolysis and cyclic voltametry. The polymers obtained in various conditions have been characterized using FT-IR Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and Conductivity technique. FT-IR spectrum in the spectral range of 4000-500 cm^{-1} is used to characterize the structural organization of polymer samples. The conductivities of polymers were measured by four-probe technique. Specific conductivities of polyindene samples were found to be in the order of 10^{-5} Scm^{-1} , whereas specific conductivities of copolymer samples were found to be in the range of $4.68 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ with $1.20 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$. As a result, copolymer had a beter conductivity than polyindene, due to presence of polypyrrole. Thermal stability of polyindene polymer types was investigated by thermogravimetric analysis. Thermal degradation temperature and residue are observed from thermogravimetric curves, ranged from 20 °C to 800 °C. SEM images of polyindene samples show granular structures, while SEM images of copolymer samples show cauliflower structure. Some related properties of

ABSTRACT (continued)

polymer samples mentioned above were examined depending on some parameters such as temperature, electrolysis period, concentration, applied potential etc.

Keywords : Polyindene, polypyrrole, electrochemical polymerization, conductive polymer, copolymer.

Science Code : 405.04.02.



TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince ilgi, yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, sıkıntılarıma ortak olarak beni cesaretlendiren, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum tez danışmanım, sayın hocam Prof. Dr. Şadi ŞEN'e, sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına verdiği destek ve katkıyı eksik etmeyen sayın Prof. Dr. Ahmet Önal (ODTÜ) hocama teşekkür etmekten mutluluk duyarım.

Çalışmalarım süresince destek ve yardımlarını esirgemeyen ZBEÜ öğretim üyeleri; Prof. Dr. Özden Özel Güven, Prof. Dr. Abdurrahman Şengül, Doç. Dr. Hasan Çabuk, Dr. Öğr. Üyesi İzzet Koçak, Dr. Öğr. Üyesi Jülide Yener Dibek, Dr. Öğr. Üyesi Soner Çakar, Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Samet Kılıç, Dr. Fatih Pekdemir, Dr. Ufuk Yıldız, Dr. Ali Kemal Garip ve ZBEÜ Fen Edebiyat Fakültesi öğretim üyelerine, personellerine ve arkadaşlarıma katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, varlıklarını hiçbir zaman benden esirgemeyen canım annem, babam, ablam, dayım ve anneanneme minnet ve teşekkürlerimi, ayrıca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen akraba ve yakınlarıma da teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL:	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 İLETKEN POLİMERLER	2
1.1.1 İletken Polimerlerin Yapısı Ve İletkenlik Türleri	3
1.1.1.1 İyonik İletkenlik	5
1.1.1.2 Elektronik İletkenlik.....	6
1.1.1.3 İletken Materyal – Polimer Filmleri	6
1.1.2 İletkenlik Mekanizması.....	7
1.1.2.1 Band Teorisi	7
1.1.2.2 Doping Prosesi	8
1.1.2.3 Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları	10
1.2 İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ	12
1.2.1 Kimyasal Polimerizasyon	12
1.2.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon.....	12
1.3 ELEKTROKİMYASAL REAKSİYON MEKANİZMALARI.....	13
1.3.1 Serbest Radikalik Başlama.....	13
1.3.2 Katyonik Başlama	14
1.3.2.1 Doğrudan Katyonik Başlama	14
1.3.2.2 Dolaylı Katyonik Başlama	15

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
1.3.3 Anyonik Başlama	16
1.3.3.1 Doğrudan Anyonik Başlama	16
1.3.3.2 Dolaylı Anyonik Başlama	16
1.4 İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLER	17
1.5 İLETKEN POLİMERLERİN KULLANIM ALANLARI	17
BÖLÜM 2 POLİİNDEN VE POLİPİROL	19
2.1 İNDEN VE POLİİNDEN	19
2.1.1 Poliinden Oluşum Mekanizması	21
2.2 PİROL VE POLİPİROL	22
2.2.1 Polipirol Oluşum Mekanizması	23
2.3 İNDEN VE PİROLÜN KOPOLİMERLEŞME MEKANİZMASI	27
BÖLÜM 3 DENEYSEL KISIM	29
3.1 KİMYASAL MALZEMELER	29
3.2 KULLANILAN CİHAZ VE YÖNTEMLER	29
3.2.1 Potansiyostat	29
3.2.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) Yöntemi	29
3.2.3 Elektroliz Yöntemi	30
3.2.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	31
3.2.5 Fourier Transform Infrared Spektrometre (FTIR)	31
3.2.6 İletkenlik Ölçüm Sistemi	31
3.2.7 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	31
3.3 DENEYSEL ÇALIŞMA	32
3.3.1 Dönüşümlü Voltametri (CV) İncelemeleri	32
3.3.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon	32
3.3.3 Poliindenlerin Hazırlanması	32
3.3.3.1 Farklı Potansiyellerde Poliinden Hazırlanması	33
3.3.3.2 Farklı Sürelerde Poliinden Hazırlanması	33
3.3.3.3 Farklı Monomer Derişimleri İle Poliinden Hazırlanması	34
3.3.3.4 Farklı Elektrolit Derişimleri İle Poliinden Hazırlanması	34
3.3.3.5 Farklı Sıcaklıklarda Poliinden Hazırlanması	35
3.3.4 Kopolimerlerin Hazırlanması	35
3.3.4.1 Farklı Sürelerde Kopolimer Eldesi	35
3.3.4.2 Farklı Monomer Oranları İle Kopolimer Eldesi	36

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.3.4.3 Potansiyodinamik Yöntemle Kopolimer Eldesi ve Sabit Potansiyel Elektroliz Yöntemiyle Karşılaştırılması.....	37
3.3.5 Öziletkenlik Ölçümleri.....	37
3.3.6 Çözünürlük Testleri.....	38
BÖLÜM 4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
4.1 POLİMER ÖRNEKLERİNİN KARAKTERİZASYONU	39
4.1.1 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR)	39
4.1.2 Öziletkenlik Ölçümleri.....	40
4.1.2.1 Poliindenin Öziletkenlik Ölçümleri.....	40
4.1.2.2 Polipirol/Poliinden Kopolimerinin Öziletkenlik Ölçümleri	44
4.1.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	47
4.1.3.1 Poliindenin SEM Görüntüleri.....	47
4.1.3.2 Polipirol/Poliinden Kopolimerlerinin SEM Görüntüleri.....	48
4.1.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	52
4.1.5 Dönüşümlü Voltametri (CV) Ölçümü.....	57
4.1.6 Çözünürlük Testi.....	57
BÖLÜM 5 SONUÇLAR.....	59
KAYNAKLAR.....	63
YAYINLAR VE ESERLER	73
EK AÇIKLAMALAR	75
POLİMERLERİN FTIR SPEKTRUMLARI	75
ÖZGEÇMİŞ.....	81



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Bazı iletken polimerler.....	3
Şekil 1.2 Konjuge çift bağ yapısı.....	4
Şekil 1.3 İletken polimerlerin iletkenliklerinin (S/cm) metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlarla karşılaştırılması.....	4
Şekil 1.4 Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin, polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması.....	5
Şekil 1.5 Polimer zinciri üzerindeki yüklerin elektronik hareketi.....	6
Şekil 1.6 Polimer moleküllerinde bağ ve karşı bağ orbitallerinin oluşumu.....	7
Şekil 1.7 İletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerin elektronik davranışları.....	8
Şekil 1.8 Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri.....	11
Şekil 1.9 Serbest radikalik başlama reaksiyon mekanizması.....	14
Şekil 1.10 Doğrudan katyonik başlama reaksiyon mekanizması.....	15
Şekil 1.11 Dolaylı katyonik başlama reaksiyon mekanizması.....	15
Şekil 1.12 Doğrudan anyonik başlama reaksiyon mekanizması.....	16
Şekil 1.13 Dolaylı anyonik başlama reaksiyon mekanizması.....	16
Şekil 2.1 İndenin kimyasal yapısı.....	19
Şekil 2.2 İndenin polimerleşme mekanizması.....	21
Şekil 2.3 Pirelün kimyasal yapısı ve rezonans formları.....	22
Şekil 2.4 Pirelün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması.....	24
Şekil 2.5 Polipirol filminin kimyasal yapısındaki zincir içi veya zincirler içinde 2-3 konumlarından bağlanma şeklinin şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.6 Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı.....	25
Şekil 2.7 Pirel halkasının $\alpha - \alpha'$ ve $\alpha - \beta'$ birleşmesi.....	26
Şekil 2.8 Polipirolün yükseltgenmiş yapısı (bipolaron).....	26
Şekil 2.9 Dop edilmiş polipirol yapısı.....	27
Şekil 2.10 İnden ve pirelün kopolimerleşme mekanizması.....	27
Şekil 3.1 CV Hücresi.....	30
Şekil 3.2 Üç elektrotlu elektroliz hücresi.....	30
Şekil 3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazının fotoğrafı.....	32
Şekil 3.4 Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü.....	38
Şekil 4.1 a) PIn (A-1) ve b) PPy/PIn kopolimerinin (I-2) FTIR spektrumları.....	40
Şekil 4.2 E-1 polimerinin SEM fotoğrafı. (0,05 M inden).....	47
Şekil 4.3 E-3 polimerinin SEM fotoğrafı. (0,20 M inden).....	48
Şekil 4.4 E-4 polimerinin SEM fotoğrafı. (0,40 M inden).....	48
Şekil 4.5 I-1 kopolimerinin SEM fotoğrafı. (hacimsel: pirel/inden: 1/1, 2 saat).....	49

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.6 I-3 kopolimerinin SEM fotoğrafı. (hacimsel: pirol/inden: 1/1, 6 saat)	49
Şekil 4.7 J-1 kopolimerinin SEM fotoğrafı. (hacimsel: pirol/inden: 4/1, 1 saat).....	50
Şekil 4.8 J-2 kopolimerinin SEM fotoğrafı. (hacimsel: pirol/inden: 4/1, 3 saat).....	50
Şekil 4.9 K-2 kopolimerinin SEM fotoğrafları. (hacimsel: pirol/inden: 3/2, 3 saat)	51
Şekil 4.10 K-3 kopolimerinin SEM fotoğrafları. (hacimsel: pirol/inden: 4/1, 3 saat)	51
Şekil 4.11 L-1 kopolimerinin SEM fotoğrafı. (hacimsel: pirol/inden: 1/1, CV, 3 saat).....	52
Şekil 4.12 M-1 kopolimerinin SEM fotoğrafı. (hacimsel: pirol/inden: 1/1, 3 saat).....	52
Şekil 4.13 C-2 polimerinin TGA termogramı.	54
Şekil 4.14 D-2 polimerinin TGA termogramı.	55
Şekil 4.15 D-1 polimerinin TGA termogramı.	55
Şekil 4.16 F-1 polimerinin TGA termogramı.....	56
Şekil 4.17 F-2 polimerinin TGA termogramı.....	56
Şekil 4.18 İnden monomerinin voltamogramı.....	57
Şekil A.1 a) A-1 (+2,00 V), b) A-2 (+2,50 V) polimerlerinin FTIR spektrumları.....	75
Şekil A.2 a) B-1 (3 saat), b) B-2 (6 saat) polimerlerinin FTIR spektrumları.....	75
Şekil A.3 a) C-1 (3 saat), b) C-2 (6 saat) polimerlerinin FTIR spektrumları.....	76
Şekil A.4 a) D-1 (3 saat), b) D-2 (6 saat) polimerlerinin FTIR spektrumları.....	76
Şekil A.5 a) E-1 (0,05 M In), b) E-2 (0,15 M In), c) E-3 (0,20 M In), d) E-4 (0,40 M In) polimerlerinin FTIR spektrumları.....	77
Şekil A.6 a) F-1 (0,05 M In), b) F-2 (0,40 M In) polimerlerinin FTIR spektrumları.....	77
Şekil A.7 a) G-1 (0,05 M TBAFB), b) G-2 (0,10 M TBAFB), c) G-3 (0,20 M TBAFB) polimerlerinin FTIR spektrumları.....	78
Şekil A.8 a) H-1 (25 °C), b) H-2 (30 °C), c) H-3 (50 °C) polimerlerinin FTIR spektrumları...78	
Şekil A.9 a) I-2 (3 saat), b) I-3 (6 saat) kopolimerlerinin FTIR spektrumları.....	79
Şekil A.10 a) L-1 (CV: -1.0 V <> +2,00 V), b) M-1 (+2,00 V) kopolimerlerinin FTIR spektrumları.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Bazı organik iletken polimerlerin moleküler yapısı, katkılayıcı ve iletkenlik değerleri.....	10
Çizelge 2.1 İndenin kimyasal özellikleri.....	19
Çizelge 2.2 Pirlün kimyasal özellikleri.....	22
Çizelge 4.1 Farklı potansiyelerde elde edilen PIn örneklerinin öziletkenlik değerleri.....	41
Çizelge 4.2 Farklı elektroliz sürelerinde elde edilen PIn örneklerinin öziletkenlik değerleri..	41
Çizelge 4.3 Farklı monomer derişimlerinde elde edilen PIn örneklerinin öziletkenlik değerleri.....	42
Çizelge 4.4 Farklı elektrolit derişimlerine sahip PIn örneklerinin öziletkenlik değerleri.....	43
Çizelge 4.5 Farklı sıcaklıklarda elde edilen PIn örneklerinin öziletkenlik değerleri.....	43
Çizelge 4.6 Farklı sürelerde elde edilen PPy/PIn kopolimerlerinin öziletkenlik değerleri.....	44
Çizelge 4.7 Farklı monomer oranlarına sahip PPy/PIn kopolimerlerine ait öziletkenlik değerleri.....	45
Çizelge 4.8 Farklı gerilimlerde elde edilen PIn'in kütle kaybı.....	53
Çizelge 4.9 Farklı elektroliz sürelerinde elde edilen PIn'in kütle kaybı.....	53
Çizelge 4.10 Farklı monomer derişimlerinde elde edilen PIn'in kütle kaybı.....	54
Çizelge 4.11 Çözünme testi ve sonuçları.....	57



EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
EK A – Polimerlerin FTIR Spektrumları.....	75





SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

π	: Pi
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
σ	: İletkenlik (S/cm)
S	: Siemens
cm	: santimetre
N ₂	: Azot
°C	: Santigrat derece
dk	: Dakika
V	: Ölçülen potansiyel (volt)
mV	: mili volt
s	: saniye
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit

KISALTMALAR

CE	: Karşı (Counter) Elektrot
CV	: Dönüşümlü (Cyclic) Voltametri
DB	: Değerlik Bandı
ER	: Electro-Rheological
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrometre
H	: Hacim
IB	: İletkenlik Bandı
In	: İnden
M	: Molarite
NaCl	: Sodyum Klorür
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

ODTÜ	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
PIn	: Poliinden
ppm	: Parts per million
PPy	: Polipirol
Pt	: Platin
Py	: Pirol
RE	: Referans Elektrot
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TBAFB	: Tetrabütülamonyum tetrafloroborat
WE	: Çalışma (Working) Elektrotu
ZBEÜ	: Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerler, monomer adı verilen çok sayıdaki küçük molekülün birbirine kovalent bağlarla bağlandığı makromolekül yapıdaki maddelerdir. Gün geçtikçe azalan doğal organik ve anorganik maddelerin yerini hızla almaktadır ve hayatımızın birçok alanında kullanıma sunulmuştur. Polimerlerin hafif olmaları, işlenebilme kolaylığı sağlaması, esnek yapıları, düşük yoğunlukta olmaları, korozyona karşı dirençli olmaları, maliyetlerinin düşük olması bu ürünlerin çok yönlü olarak kullanımını sağlamaktadır. Bu nedenle bilim adamlarının çalışmaları, yeni polimer madde sentezlerinin yanı sıra, polimerlerin kullanım amacına uygun şekilde termal ve mekaniksel özelliklere sahip, istenilen optik veya iletkenlik özellikte, fiziksel ve kimyasal özellikleri daha iyi olan polimerler geliştirilmesi şeklinde artmaktadır.

Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile polimerlerin kullanım alanlarının artması ve bu alanların bazılarında polimerlerin yalıtkan özelliklerinin yanı sıra iletken özelliklerinin de önemli hale gelmesi sonucunda polimerlerin iletken olabilme özellikleri de araştırılmıştır. Bunun sonucunda konjuge π bağlarına sahip olan başta anilin, asetilen, pirol, tiyofen olmak üzere sınırlı sayıdaki organik maddelerden farklı koşullarda iletken polimerler elde edilmiştir. İletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak, elde edilen materyalin fonksiyonu açısından önem taşımaktadır.

Polimerler homopolimer, kopolimer, kompozit olarak üç farklı şekilde elde edilebilir. Bu çalışmada polimerler homopolimer ve kopolimer olarak elde edilmiştir. İki ya da daha çok monomerin çoğunlukla uzun bir zincir boyunca birbirine bağlanmasıyla oluşan yüksek molekül ağırlıklı maddelere *kopolimer* denir. Birbirlerinin zayıf taraflarını perdeleyerek daha üstün özellikte yeni maddeler elde etmek amacıyla bir araya getirilen farklı türdeki malzemelerden veya fazlardan oluşan sisteme *kompozit* denir. Otomobil lastikleri, çelik donatılı beton elemanlar kompozit malzemelere örnek olarak verilebilir. Bu çalışmada

elektrokimyasal yöntem ile iletken poliinden ve polipirol/poliinden kopolimerinin eldesi ve karakterizasyonu ele alınmıştır.

1.1 İLETKEN POLİMERLER

Polimerler ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi olan maddeler olarak bilinmekteydi ve kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım alanına sahiptiler. İletken polimerler hakkındaki ilk bulgular 1835 yılında anilinin yükseltgenmesi ile ortaya çıktı (Syed ve Dinesan 1991). İletken polimerler günümüzde ise akademik ve endüstriyel alanların birçoğunda kullanılmaktadır. Bu alanlardan bazıları şarj olabilen pil yapımı, yapay dokular, elektrokromik cihazlar, sensörler, güneş pilleri v.s. olarak sıralanabilir. İletken polimerlerin kullanım alanlarına Bölüm 1.5’de değinilmiştir.

1862 yılında yapılan bir çalışmada H_2SO_4 ’lü ortamda Pt elektrot üzerinde anilinin anodik yükseltgenmesi ile oligomerler elde edilmiştir. 1968 yılında yapılan çalışmada ise kırılğan haldeki polipirol elde edilmiştir. Başka bir çalışmada da polipirol elektrokimyasal yolla elde edilmiştir (Heinze vd. 1990).

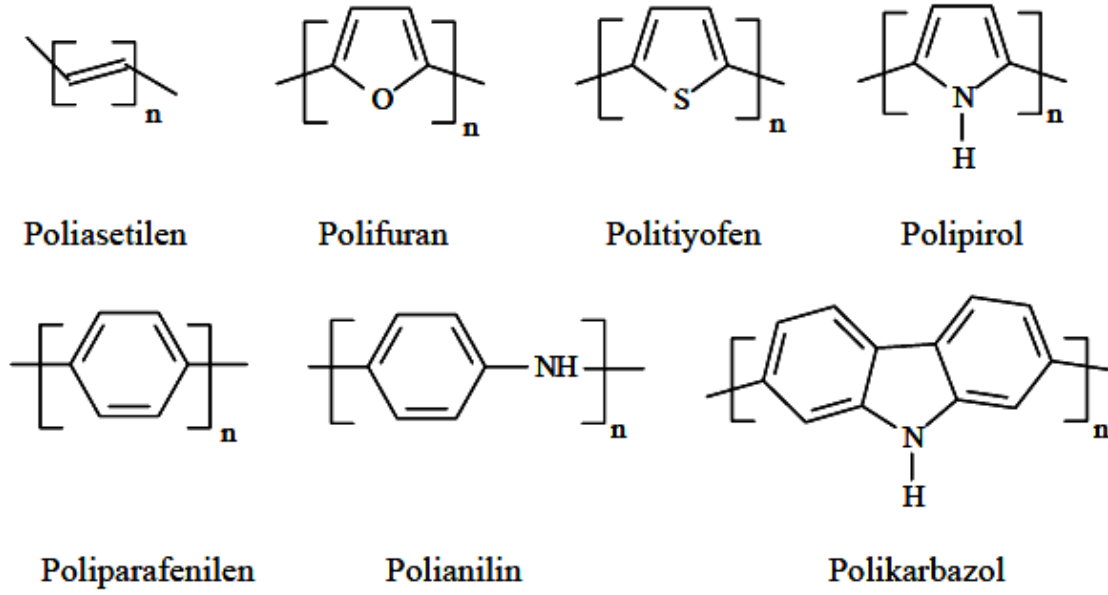
1963 yılında yapılan bir çalışmada polimerin iletken özellikte olabilmesi için yapısında çift bağ içeren zincirin bulunması gerektiği açıklanmıştır (Glarum vd. 1963). 1964 yılında yapılan bir çalışmada ise poliasetilen ile yapılan araştırmada polimerlerin iletken olabileceğini belirtilmiştir (Bernier vd. 1999).

1970’li yıllardan sonraki çalışmalarda polimerlerin iletkenlikleri fark edildi ve bu alana yönelik olan araştırmalarda yoğunluk arttı. Polimerin kendisinin doğrudan elektriği iletebileceği ilk defa poliasetilen üzerinde yapılan çalışmalar ile ortaya çıkarıldı (URL-1).

1974 yılında Ziegler-Natta katalizörü kullanılarak yeterince iletken olmayan fakat metalik gümüş renkte poliasetilen filmler elde edilmiştir (Diamant vd. 2003). Yapılan analizlerde poliasetilenin iletkenliğindeki düşük değerler bu çalışmalardaki yoğunlaşmayı azaltmış olsa da, polimer zinciri üzerindeki konjuge çift bağlarda oluşturulan hata merkezleri ile istenilen düzeyde iletkenlik elde edilmiştir.

İletken polimerlerin yarı yükseltgenmiş haldeki iletkenliklerinin indirgenmiş haline göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır (Panero vd. 1989).

Günümüzde polimerlerin iletkenliğinin artması, mekanik ve termal özelliklerinin geliştirilmesi gibi konularda farklı monomerler kullanılarak, elektrokimyasal ve kimyasal metotlarla polimerler üretilmektedir. Bilinen bazı iletken polimerler Şekil 1.1'de görülmektedir.



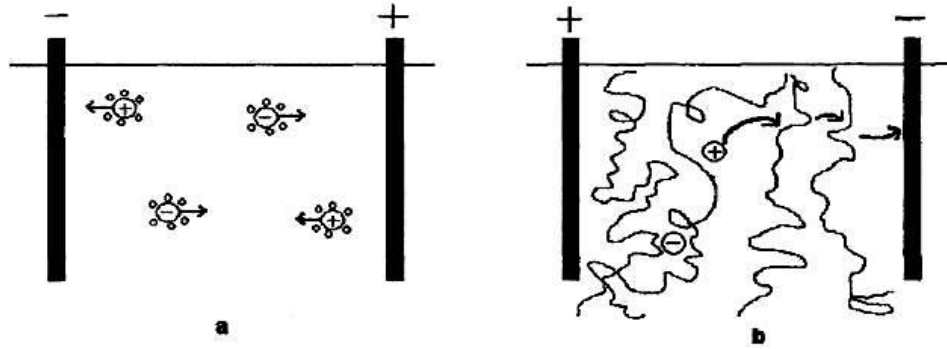
Şekil 1.1 Bazı iletken polimerler (Kızıldağ 2010).

1.1.1 İletken Polimerlerin Yapısı Ve İletkenlik Türleri

İletken polimer tanımı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenlik sağlayan polimerler şeklindedir. Polimerlerin elektriksel iletkenlik sağlayabilmesi için elektronların polimer zinciri boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerinin bulunması gerekmektedir. Bu şartı ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. İletken polimerlerin temel özelliği, polimer zincirinde sırayla değişen tek ve çift bağ yapısına sahip olmalarıdır. Bu bağ yapısına *konjugasyon* denir. Bu nedenle iletken polimerlere *konjuge polimerler* de denilmektedir.

1.1.1.1 İyonik İletkenlik

Bazı polimer molekülleri tuzlar için katı çözücü özellik gösterirler. Bu durumdan yararlanılarak iyonik iletkenlik mekanizması üzerinden elektrik iletimi sağlayan polimerler üretilebilmektedir. İyonik iletkenliği, suda çözülmüş NaCl'ün elektriği iletme mekanizmasından faydalanarak, iyonik iletkenlik sağlayan polimerlerin iletkenlik mekanizmasını açıklamak mümkün olabilir. Uygulanan elektrik potansiyeli ile NaCl çözeltisindeki Na^+ ve Cl^- iyonları uygun elektrota doğru göç eder ve elektrik iletimi sağlanır (Şekil 1.4a). Kullanılan çözücünün solvasyon özelliğine bağlı olarak iyon çiftlerinin birbirinden ayrılması kolaylaşır. İyonlar birbirinden yeterince uzaklaşmadığı sürece iyon çifti olarak kalmayı tercih edecekleri için yük taşıyıcı olarak görev yapmayacaklardır. İyonların yük taşımını sağlayabilmesi için birbirlerinden yeterli uzaklıkta ve mümkün mertebede hareketliliğe sahip olmaları gerekmektedir. Bu nedenle bu türdeki polimerin özellikleri, iyon taşınmasına olanak sağlayacak şekilde serbest hacim, düşük camsı geçiş sıcaklığı, düşük kristallik derecesi ve yeterince esnek yapıda olmasıdır. Polimerlerdeki iyonik iletkenlik mekanizması tam olarak aydınlatılamamasına rağmen şu şekilde bir açıklama yapılabilir; kullanılan elektrolitin anyon veya katyonlarının her ikisi veya sadece bir tanesi polimer zinciri üzerindeki gruplara zayıfça bağlanırsa, bu gruplar ısı etkisi ile polimerin yapacağı eğilip bükülme hareketleri ile beraber zincirler arasında taşınacaklardır. Bu taşınma polimer zincirleri üzerindeki benzer gruplara iyon transferi şeklindedir. Fakat ortamda elektriksel potansiyel uygulanırsa iyon difüzyonu tek yönlü olacaktır. Örneğin katyon, bir polimer zincirinden diğerine atlayarak katoda doğru göç edecektir (Şekil 1.4b) (Aydın 2012).



Şekil 1.4 Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin, polimerde çözülmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması. a) Sulu NaCl çözeltisi, b) Polimerde çözülmüş tuz (Aydın 2012).

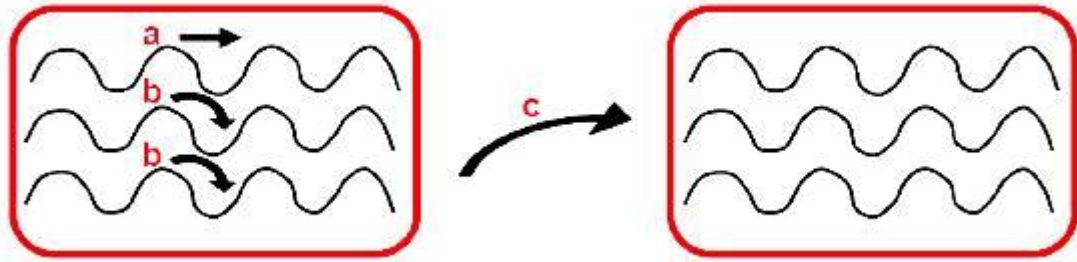
Burada polimerdeki serbest hacmin iyon taşınmasındaki önemi ortaya çıkmaktadır. Bu durum amorf polimerin iletkenlik mekanizmasını açıklamadaki uygunluğunu ve sıcaklık artışıyla artan iletkenliğin de nedenini belirtmektedir (Şahmetlioğlu 2004).

1.1.1.2 Elektronik İletkenlik

İletken polimerlerde iletkenlik sadece konjuge zincir yapısı ve delokalize olmuş çift bağlar üzerinden gerçekleşmediği ve polimerde elektronik yük hareketini ifade eden bir faktörün olduğu belirtilmiştir. Bu durum atlama (hopping) olarak adlandırılmaktadır (Wang vd. 1991, 1992).

Bu tanımda elektronik yükün hareketi şekil 1.5’de gösterildiği gibi kristal bir yapıda zincir boyunca, zincirler arasında ve amorf bir bölgede zincirden zincire olmak üzere üç şekilde gerçekleşir (Sarı 1998).

- Kristal bir yapıda zincir üzerinde,
- Kristal bir yapıda zincirden zincire,
- Amorf bir bölgede zincirden zincire.



Şekil 1.5 Polimer zinciri üzerindeki yüklerin elektronik hareketi (Türkaslan 2006).

1.1.1.3 İletken Materyal – Polimer Filmleri

Metal ve grafit gibi iletken özellikteki materyallerin, fiziksel karışım ile yalıtkan polimerlere eklenmesiyle polimere iletkenlik kazandırılabilir. Bu tür malzemelerde iletkenliği etkileyen en önemli etken, iletken parçacıklar arasındaki temastır (Karakışla 1998).

1.1.2 İletkenlik Mekanizması

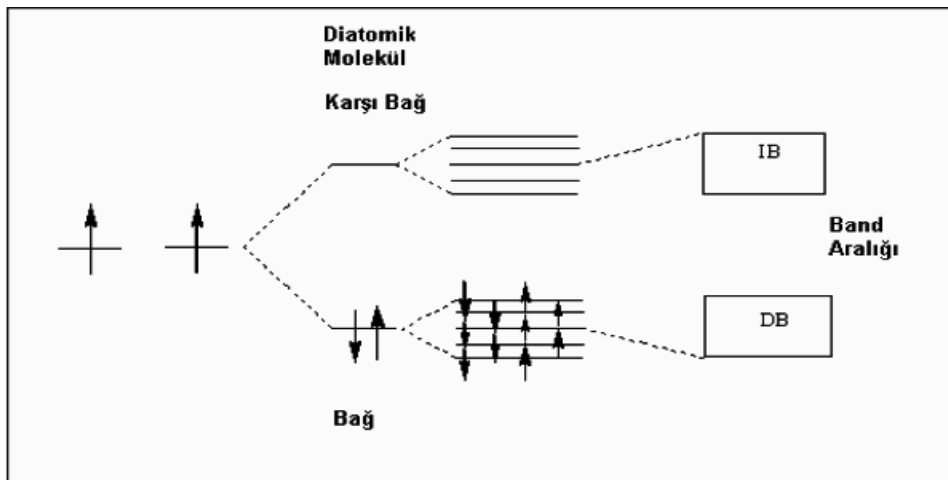
Maddelerin elektriksel özelliğini ve elektronik yapılarını anlatan teorilerden biri de band teorisidir. İletken, yarı iletken ve yalıtkanlarda elektronik iletkenlik mekanizması band teorisile açıklanabilir.

1.1.2.1 Band Teorisi

Polimerler çok sayıda atomdan oluştuğu için bağ ve karşı bağların sayısı nedeniyle oluşan molekül orbital sayısı da fazladır. Bağ orbitallerinin kaynaşması değerlik bandını, karşı bağ orbitallerinin kaynaşması da iletkenlik bandını oluşturur. Organik polimerlerdeki iletkenlik delokalize olan elektronlarla band teorisi ile açıklanabilir (Kittel 1986).

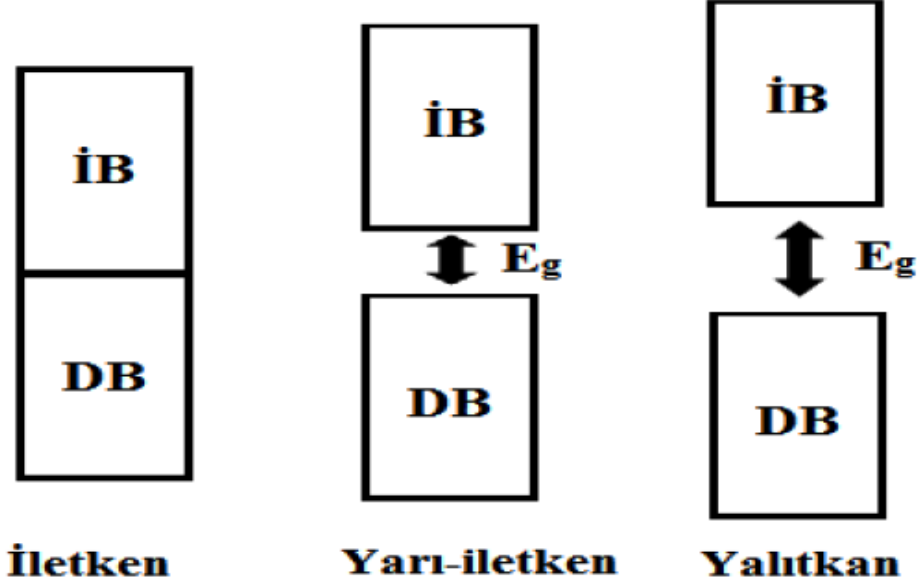
Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan boşluğa *band aralığı* denir (Şekil 1.6). Band teorisine göre maddeler yalıtkanlar, yarı iletkenler ve iletkenler olmak üzere üç ayrı sınıfta değerlendirilir. Bir maddenin iletkenliği, değerlik bandı ve iletkenlik bandı aralığındaki enerji farkının en az veya sıfıra yakın olmasına bağlıdır. Bu enerji düzeyleri arasındaki geçişi sağlamak için gerekli olan enerjiye de *band eşik enerjisi* denir.

İletkenlerde band aralığı neredeyse sıfırdır, yalıtkanlarda ise band aralığındaki enerji farkı elektronların geçişine izin vermeyecek kadar büyüktür ve bu nedenle elektriksel iletkenlikten bahsedilemez. Yarı iletkenlerde ise band aralığındaki enerji farkı elektron transferine olanak sağlar. Şekil 1.7’de yalıtkan, yarı iletken ve iletkenlerde band aralığının gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.6 Polimer moleküllerinde bağ ve karşı bağ orbitallerinin oluşumu (Saçak 2002).

Yarı iletken polimerlerin elektriksel iletkenliği ortama yapılan elektron takviyesi veya elektronların uzaklaştırılması ile sağlanır. Bu nedenle bir polimerin iletkenliğini arttırmak için doplama (katkılama) işlemi gerçekleştirilmesi gerekir.



Şekil 1.7 İletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerin elektronik davranışları.

1.1.2.2 Doping Prosesi

Bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesi veya elektron uzaklaştırılmasına *katkılama* (*doplama* veya *dop etme*) denir. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere de *dopant* adı verilir. Polimer sentezinde kullanılan dopantın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler. Yapıdan elektron koparılmasıyla polimer zincirinde oluşan pozitif yüklü boşluklar, yükseltgenmeye karşılık gelen *p-tipi dopingi*, yapıya elektron verilmesiyle polimer zincirinde oluşturulan negatif yüklü bölgeler *n-tipi dopingi* ifade eder. İletkenliğin mekanizmasında ifade edilen tanımlarla elektron ve boşlukların hareketi sonucunda iletkenliğin artması sağlanır. Dopant olarak kullanılan madde, polimerin iletkenlik bandına elektron katkısı sağlarsa *verici* (*donör*), değerlik bandından elektron alırsa *alıcı* (*akseptör*) olarak ifade edilir.

İletken polimerler hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgeyerek veya yükseltgeyerek doplama işlemi yapılır (Trung vd. 2005).

Doping işlemi sırasında dopant moleküllerinin hiçbiri polimer atomları ile yer değiştirmez. Doping molekülleri, elektronun enerji kabuğundan geçişine yardımcı olur (Mazeikene ve Malinauskas 2000).

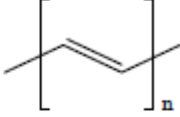
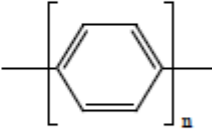
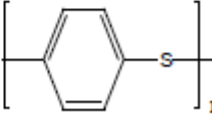
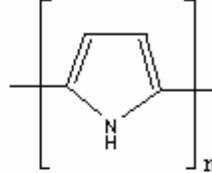
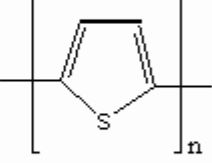
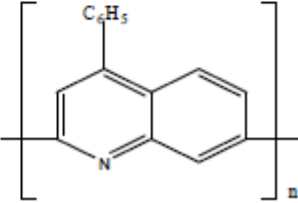
Dopantlar güçlü indirgen veya yükseltgen maddelerdir. Bunlar, kolaylıkla iyon oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik veya polimerik dopantlar olabilir (Randriamahazaka vd. 2005).

Doping prosesinde polimer zincirinde kolaylıkla hareket edebilecek, zayıf bağlarla bağlanmış yük taşıyıcıları eklenebilmekte ve eklenen dopant, polimere istenilen mekaniksel ve termal özellikleri ile yüksek iletkenlik de kazandırabilmektedir (Matveea 1996).

Anorganik maddeleri yarı iletken yapabilmek için kütlece %10 - %50 seviyesinde dopant ilave etmek gerekirken, polimeri iletken hale getirmek için ppm seviyesinde dopant ilavesi yeterlidir. Polimer için dopant miktarının arttırılmasıyla yüksek iyonik yapı oluşurken, işlenebilme güçlüğü ile karşılaşılr (Syed ve Dinesan 1991).

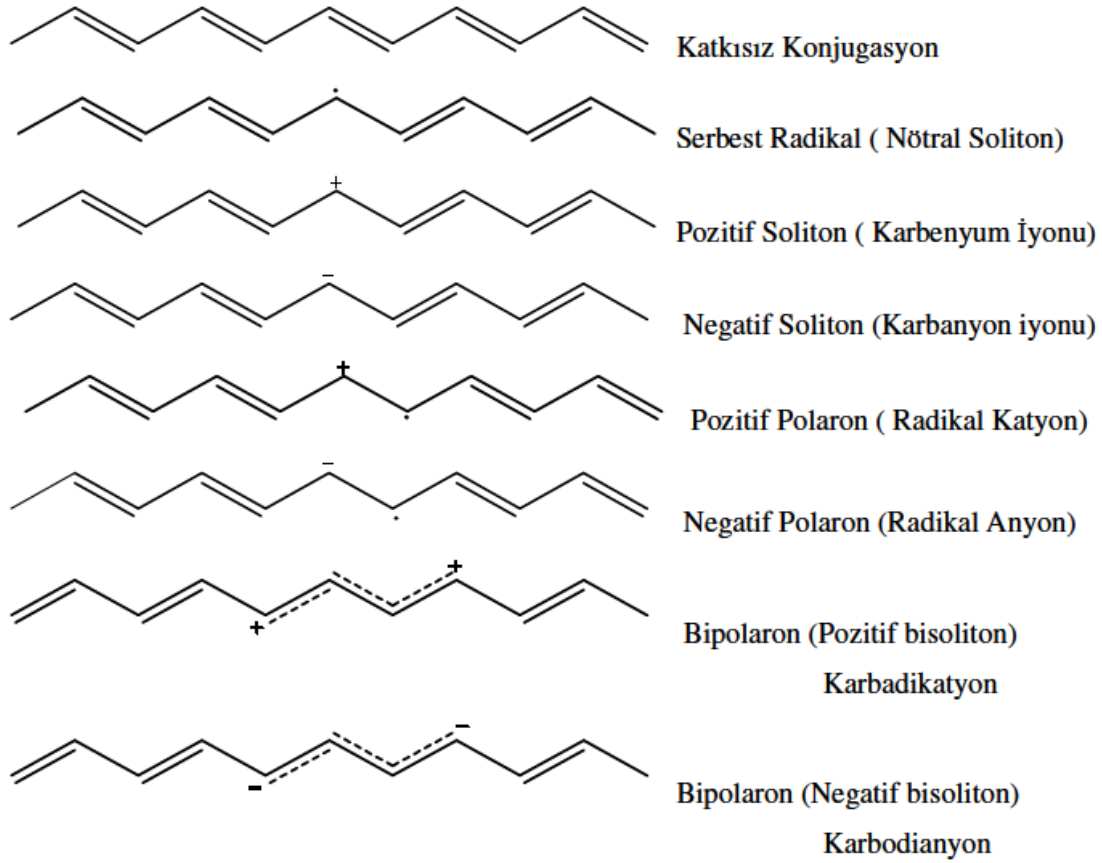
Dopant, içinde bulunduğu polimerin iletkenlik değeri yanında zincirin geometrisini de belirler. Bu durumda, elektron konjugasyonu yanında dopant derişimi içeren polimerlere *iletken organik polimer* denir (Abd - Elwahed ve Holze 2002).

Çizelge 1.1 Bazı organik iletken polimerlerin moleküler yapısı, katkılayıcı ve iletkenlik değerleri (Cowie 1991).

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

1.1.2.3 Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları

Konjuge zincirler ve zincirler arasındaki yük transferleri konjugasyon hatalarını da beraberinde getirir. Bunlar polaron, bipolaron ve soliton olarak adlandırılır (Rajapakse vd. 2005). Şekil 1.8'de poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri gözlenmektedir.



Şekil 1.8 Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri.

İletkenlik kavramına göre polimerlerde elektriksel iletkenlik bu hata merkezleri üzerinden ilerler (Saçak 2002). Bu tanıma göre, örneğin poliasetilene aktarılan elektron iletkenlik bandına değil, band aralığındaki ara enerji düzeyine yerleşerek radikal-anyon oluşturur ve *polaron* veya *negatif polaron* olarak adlandırılır. Polaronda π bağının iki elektronu ile birlikte dışarıdan verilen elektron bulunur. İkinci bir elektronun polarona katılmasıyla *bipolaron* veya *dianyon* olarak adlandırılan yapı meydana gelir. Bipolaron çiftleşmemiş elektron içermez fakat band aralığında bulunan elektronlar iletkenlik bandıyla aralarındaki düşük enerji seviyesini aşarak iletkenlik bandına geçiş yapabilirler. Böylece iletkenlik serbest elektronlara gereksinim duymadan sağlanmış olur. Ayrıca poliasetilenden bir elektron koparılmasıyla pozitif polaron, ikinci elektronun koparılmasıyla da pozitif bipolaron meydana gelir (Aydın 2007).

İki radikal katyonun birleşmesiyle oluşan bipolaronlar ile π bağı meydana gelir. Oluşan bu bağ enerji olarak diğer iki radikal katyonun bağlarından daha kararludur ve iletkenliğe katkıda bulunan yapıların bipolaronlar olduğu bilinmektedir. Nedeni ise bipolaronlardaki pozitif yük

hareketliliğinin daha fazla olmasıdır (Kulikov vd. 2002). Nötral bir soliton ise zincirde hareket edebilse de tek başlarına yük taşımada görev almaz (Saçak 2004).

1.2 İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ

Yüksek iletkenlik vermesi için doplanan konjuge polimerler, konjuge π bağlarının yükseltgenmesi veya indirgenmesi ile sentezlenir. Bu nedenle monomerin yapısında π bağı bulundurması önemli bir husustur (Winslow vd. 1955). İletken polimerlerin elde edilmesinde birçok farklı yöntem uygulanmaktadır. Bu tekniklerdeki ortak nokta monomerden gelen π bağlarının sentezlenen polimerde de korunmuş olmasıdır. İletken polimer sentezinde en yaygın kullanılan iki yöntem, kimyasal veya elektrokimyasal yolla yapılan iletken polimer sentezi yöntemleridir.

1.2.1 Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyonla iletken polimer sentezinde monomer, uygun bir çözücüde çözülerek, katalizör ile birlikte yükseltgenme veya indirgenme aracı kullanılarak polimerleştirilir. Bu yöntemin düşük maliyet, istenilen miktarda polimer eldesi gibi avantajları bulunsa da, yükseltgenme basamağını kontrol edememek, elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Kimyasal polimerizasyonda, kullanılacak doping ve katalizör ürünlerinin elde edilen polimerin elektriksel iletkenliğinde önemli rolü bulunmaktadır (Toshima ve Hara 1995). Konjuge polimerler kimyasal olarak sentezlenebilir. Yapılan bir çalışmada da çözücüsü metanol, doping maddesi $FeCl_3$ olan bir kimyasal polimerizasyonda pirol polimerleştirilmiş ve iletkenliği $190 S/cm$ 'ye ulaştığı belirlenmiştir (Galal vd. 1989).

1.2.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyonla ilgili literatürde yüzlerce çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları şu şekilde sunulmuştur. Elektrokimyasal polimerleşme monomerlerin yükseltgenme-indirgenme basamaklarına bağlıdır (Özkara vd. 2004). Bu yöntemde, uygun bir çözücü veya destek elektrolitle beraber yapılan elektrolizle, elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilebilmektedir. Polimerleşmenin yapıldığı sistem genellikle çalışma, karşı ve

referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir. Sulu veya susuz ortamdaki monomerin CV yöntemi ile voltamogramı alınır ve sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleştirilmesi yapılır. Burada dikkat edilmesi gereken husus, çözücü ve destek elektrolit sisteminin, monomerin yükseltgenme veya indirgenme gerilimlerinde tepkimeye katılmamasıdır (Batır 2009).

Elektrokimyasal polimerizasyon, monomerin destek elektrolit çözeltilisinde yükseltgenmesi veya indirgenmesi ile olur. Elektrokimyasal yükseltgenme işleminde uygulanan potansiyel ile reaktif radikal katyon meydana gelir. İlk yükseltgenme basamağından sonra polimerin oluşması için iki yöntem esas alınır. Bir tanesinde monomerin radikal katyonu nötral monomerle dimer oluşturmak üzere birleşebilirken diğesinde ise iki radikal katyonun birleşerek dimer oluşturması işlemidir. Daha sonraki basamaklarda da dimerler tekrar yükseltgenerek elektroaktif polimer oluşmasını başlatırlar (Arslan 2006).

Elektrokimyasal polimerizasyon, çözücü, monomer derişimi, elektrolit türü, pH, sıcaklık, elektrot malzemesi ve uygulanan potansiyel gibi birçok deneysel değışkene bağılıdır (Sönmez ve Saraç 2002).

Elektrokimyasal yöntem film kalınlığının kontrol edilebilmesi, iletkenliğı ve seçilen iyonların daha kontrollü etkileştirilmesi, daha saf ve homojen bir film tabakası elde edilebilmesi açısından avantajlıdır (Scrosati 1995).

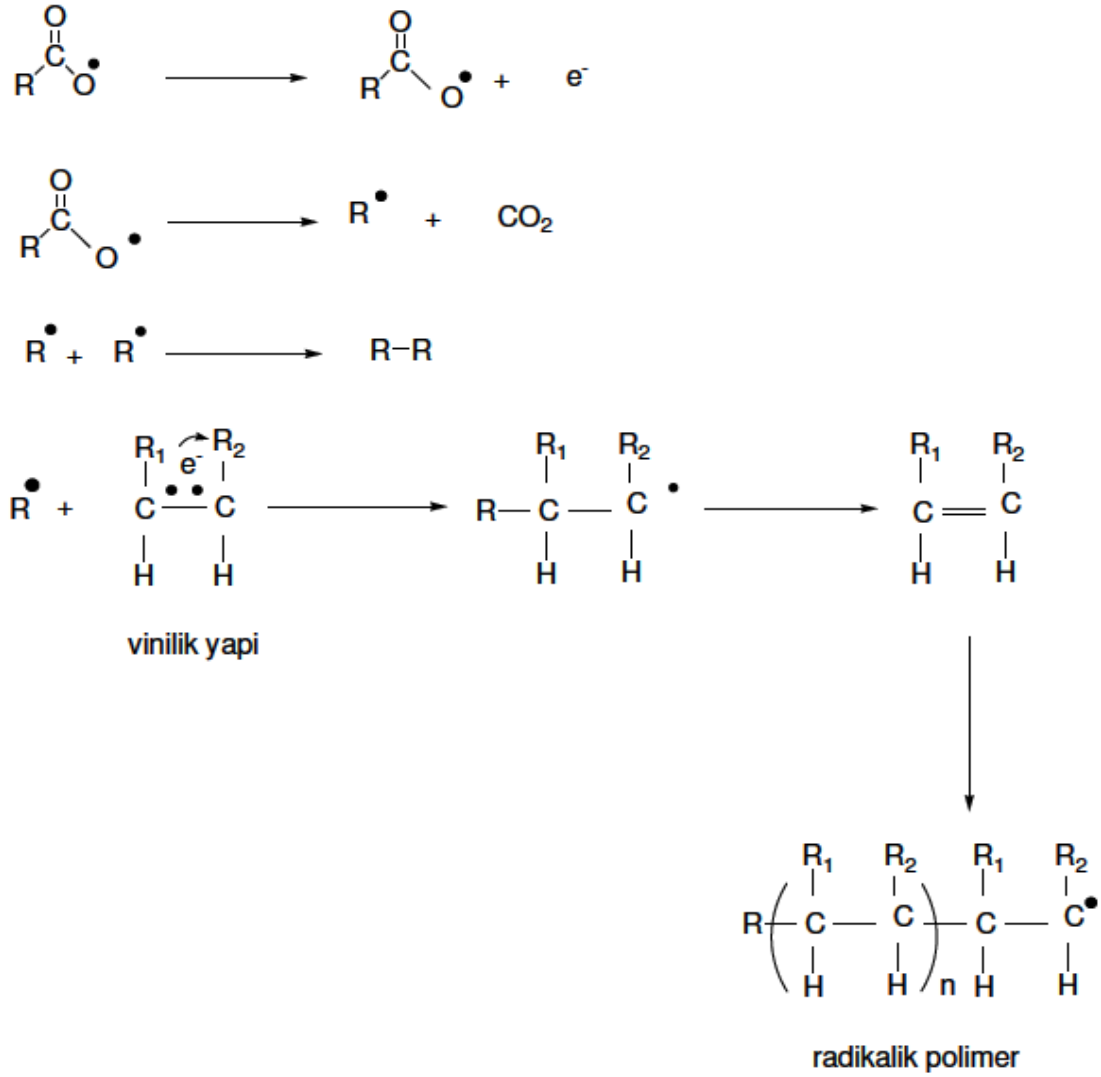
1.3 ELEKTROKİMYASAL REAKSİYON MEKANİZMALARI

Elektrokimyasal polimerizasyon serbest radikalik başlama, katyonik başlama ve anyonik başlama olmak üzere üç farklı mekanizma üzerinden ilerlemektedir.

1.3.1 Serbest Radikalik Başlama

Radikalik polimerizasyona uygun bir monomer, kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak serbest radikaller üretmesi sağlanır. Bu tepkimede oluşan radikaller karboksilat anyonlarının elektrolizi ile hücrenin anot kısmında meydana gelir. Meydana gelen açıl oksid radikali karbondioksit kaybederek alkil radikalini verir. Bu alkil

radikallerde dimerik ürünler oluşturur. Serbest radikalik başlama reaksiyon mekanizması Şekil 1.9’da gözlenmektedir.



Şekil 1.9 Serbest radikalik başlama reaksiyon mekanizması.

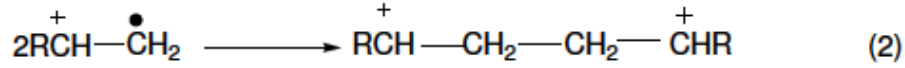
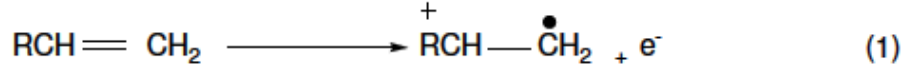
1.3.2 Katyonik Başlama

Katyonik başlama doğrudan veya dolaylı başlama olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilir.

1.3.2.1 Doğrudan Katyonik Başlama

Doğrudan katyonik başlama, elektroliz hücresinin anot kısmında ve monomerin en dış katmanında bulunan molekül orbitalinden doğrudan elektron transferi ile gerçekleşir. Bu

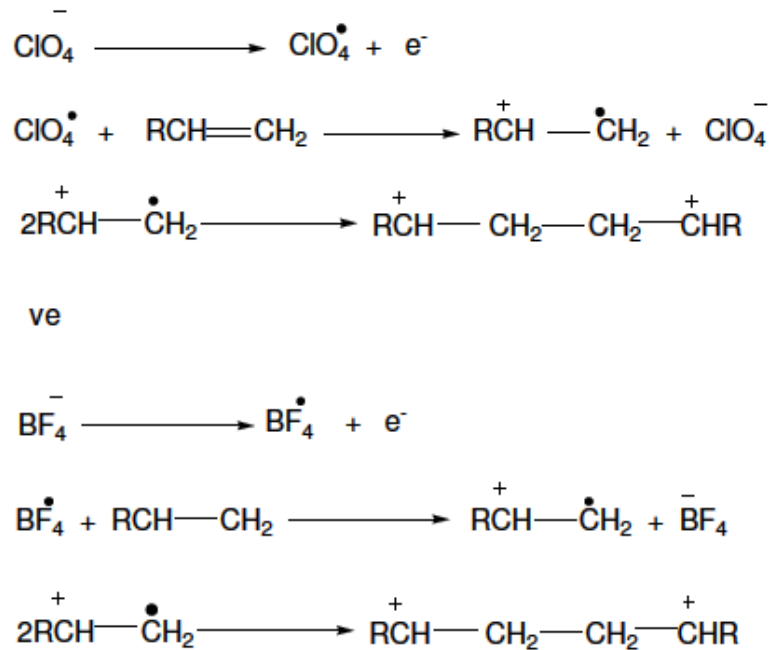
polimerizasyonda elektrolit ve çözücünün yükseltgenme basamağı monomerin yükseltgenme potansiyelinden yüksek olmalıdır. Şekil 1.10'da görüldüğü gibi monomer elektron vererek radikal katyona (1), daha sonra ikinci elektronunu vererek dikatyon (2) durumuna geçerek polimerizasyonu başlatır.



Şekil 1.10 Doğrudan katyonik başlama reaksiyon mekanizması.

1.3.2.2 Dolaylı Katyonik Başlama

Dolaylı katyonik başlama polimerizasyonunda monomerin yükseltgenme potansiyeli, elektrolitin yükseltgenme potansiyelinden yüksek olmalıdır. Bu şekilde önce radikal katyonların oluşacak ve devamında dikatyonların büyümesiyle de zincir büyümesi gerçekleşecektir. Bu polimerizasyon mekanizması Şekil 1.11'de gözlenmektedir.



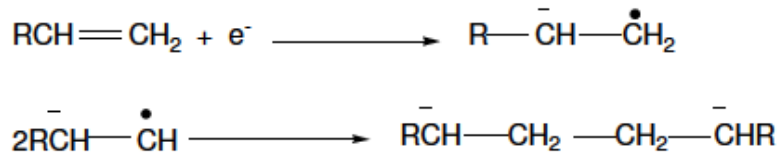
Şekil 1.11 Dolaylı katyonik başlama reaksiyon mekanizması.

1.3.3 Anyonik Başlama

Anyonik başlama doğrudan veya dolaylı başlama olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilir.

1.3.3.1 Doğrudan Anyonik Başlama

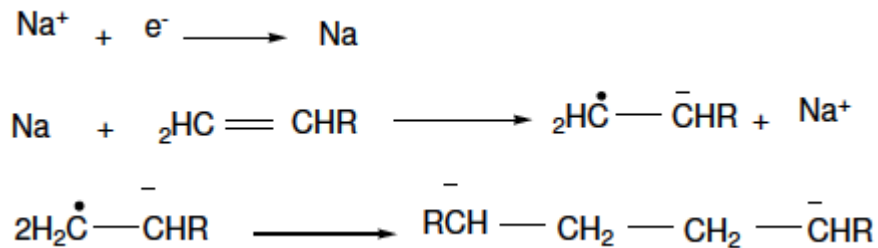
Doğrudan anyonik başlamada radikalik anyon oluşumu için, katottan monomerin en düşük seviyedeki boş molekül orbitaline doğrudan elektron transferi gerçekleşir. Kullanılan elektrolit kararlı ise polimerizasyon doğrudan başlar.



Şekil 1.12 Doğrudan anyonik başlama reaksiyon mekanizması.

1.3.3.2 Dolaylı Anyonik Başlama

Sodyum tuzlarının elektrolit olarak kullanıldığı polimerizasyonda monomerlerin birçoğu indirgenebilir. Şekil 1.13’de görüldüğü gibi polimerizasyonun ilk basamağında oluşabilecek sodyum metali polimerleşmeyi başlatır. Polimerleşme sırasında oluşan anyon ve dianyonlarla polimer zinciri büyür. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken nokta, kullanılan elektrolitin metal iyonlarının monomerden daha düşük indirgenme potansiyeline sahip olmasıdır. Aksi halde öncelikle monomerin radikalik anyon oluşumu ile polimerizasyon doğrudan anyonik polimerizasyon mekanizması ile gerçekleşmiş olacaktır.



Şekil 1.13 Dolaylı anyonik başlama reaksiyon mekanizması.

1.4 İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLER

Endüstriyel uygulamalardaki ihtiyaçlardan ötürü iletken polimer kompozitler üzerinde yapılan çalışmalar da artmaktadır (Ramos vd. 2005). Polimerlerin dayanıklılık, esneklik özelliklerini arttırmak ve işlenebilir hale getirmek gibi birçok amaçla çeşitli ticari polimerler karıştırılarak, karışımları veya kompozitleri oluşturulmaktadır. Örneğin polipirol kompozitleri doğrudan mekanik karıştırma ile hazırlanabilir. Fakat bu kompozit türü düşük iletkenlik göstermektedir. İletkenliği ve mekanik özelliği yüksek polipirol kompozitleri hazırlamak için elektrokimyasal yöntem tercih edilir (Pramila vd. 2013). Polipirol ve poli(vinil alkol)'ün kullanıldığı bir çalışmada, iletken polimer kompozitini hazırlamadaki en uygun tekniğin, anot elektrotu üzerine monomerlerin elektrokimyasal yöntemle kaplanmasından söz etmektedir (Gangopadhyay ve Amitabha 2001).

Kompozit malzemelerin optik, elektriksel ve manyetik özellikleri geniş bir aralığa yayılır (Kryszewski ve Jeszka 1998). Kompozit malzemenin elektriksel teması, mekanik, ısısal ve elektriksel özelliklerini etkilemektedir (Mpler ve Reinchenbach 1999). Kompozit filmlerin iletkenliğine dopant konsantrasyonu da etki eder (Kassım vd. 2006).

Polipirol yüksek kararlılık ve iletkenliğe sahip olmasına rağmen, yeterli mekanik yapıda değildir. Polipirol filminin, polivinil alkol gibi yalıtkan özellikteki polimerlerle oluşturduğu kompozitlerle mekanik yapısı iyileştirilmiştir (Wang vd. 2001). Polipirolün mekaniksel özelliğini geliştirmek adına farklı dopantlar da kullanılmıştır (Dressman vd. 2002).

Ticari polimerlerin birçoğu polipirol ile kompozit üretiminde kullanılmıştır. Bu çalışmalara, poli(etilen glikol) (Armes vd. 1991, Pirvu vd. 2011), poli(vinil klorür) (Hosseini ve Entezami 2003), poli(vinil alkol) (Bai vd. 2007), poliakrilonitril (Acar vd. 2012) gibi birçok örnek verilebilir.

1.5 İLETKEN POLİMERLERİN KULLANIM ALANLARI

1980'ler sonrasında iletken polimerlerin özellikle kararlılıkları ve işlenmeleri konusundaki gelişmelerle beraber, akademik ve endüstriyel alanların bu konuya yönelimleri artmıştır. İletken polimerler mekaniksel dayanım, korozyona direnci, kimyasal ve elektrokimyasal

olarak sentezlenebilmeleri ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle birçok alanda kullanılabilir.

İletken polimerler yaygın olarak; metallerde korozyon önleyici olarak (Anand vd. 1998, Idla vd. 1999, Tietje–Girault vd. 2007), şarj olabilen pil yapımında (Stenger-Smith 1998, Guo vd. 2005), diyot, transistör ve kapasitörlerde (Paul vd. 1985, Takamatsu ve Taketani1999), kimyasal ve biyolojik sensörlerde (Alva ve Phadle 1994, Navale vd. 2014), güneş pillerinde (Kim vd. 2004), yapay dokularda (Spinks vd. 2004, Zheng vd. 2013), iletken kumaşlarda (Wang ve Jing 2005, Gasana vd. 2006), katalizör olarak (Lixin vd. 2011), elektrokromik cihazlarda (Da Silva vd. 2011), iyon seçici elektrot yapımlarında (Malinauskas ve Mazeikene 1997) kullanılmaktadır.

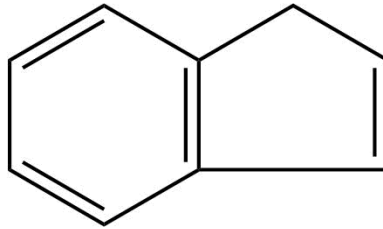


BÖLÜM 2

POLİİNDEN VE POLİPİROL

2.1 İNDEN VE POLİİNDEN

İnden, petrokimyasal endüstrinin bir yan ürünüdür, kömürün kuru distilasyonundan elde edilir ve değerli özelliklere sahip polimerik maddelerin hazırlanmasında kullanılan ucuz bir hammadde kaynağıdır (Cheshchevoi 1988, Shim Jung 2000). Poliindenin halkalı yapısından dolayı fenil halkaları ana zincir boyunca yatay olarak dizilmiştir. Bu nedenle tekrarlanan birim yaklaşık olarak düzlemsel bir yapı meydana getirmektedir. Bu özellik poliindene yüksek bir camsı geçiş sıcaklığı sağlar. Bu özellikler poliindene olan ilgiyi arttırmıştır (Kanaoka vd. 2002). İndenin kimyasal yapısı Şekil 2.1’de ve kimyasal özellikleri de Çizelge 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 İndenin kimyasal yapısı.

Çizelge 2.1 İndenin kimyasal özellikleri.

Kimyasal Adı	İnden
Kimyasal Formülü	C ₉ H ₈
Molekül Ağırlığı	116.16 g/mol
Yoğunluk	0.99 g/cm ³ (20 °C)
Alevlenme Noktası	58 °C
Donma Noktası	-2 °C

İndenin hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirilebildiği belirtilmiştir (Akbulut vd. 1984, Thomas vd. 1993). Elektrokimyasal olarak düşük verimle sentezlenmiş olan poliindenin, farklı elektrolitler kullanarak veriminin artırıldığı bildirilmiştir (Kulich vd. 1985). Poliindenin elektrokimyasal olarak sentezlenen kompozitleri de literatürde belirtilmektedir (Bozkurt vd. 1996, Bozkurt vd. 1997).

İlk kez Kramer ve Spilker'in yaptığı çalışmalar ile indenin polimerleşebilir bir olefin olduğu anlaşılmıştır. Daha önceki çalışmalarda daha düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edilmiş, fakat polimerleşmede daha farklı katalizörler kullanarak yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmiştir. İlerleyen süreçte inden ve türevlerinin polimerizasyonu daha detaylı inceleme konusu olmuştur (Eckard vd. 1971).

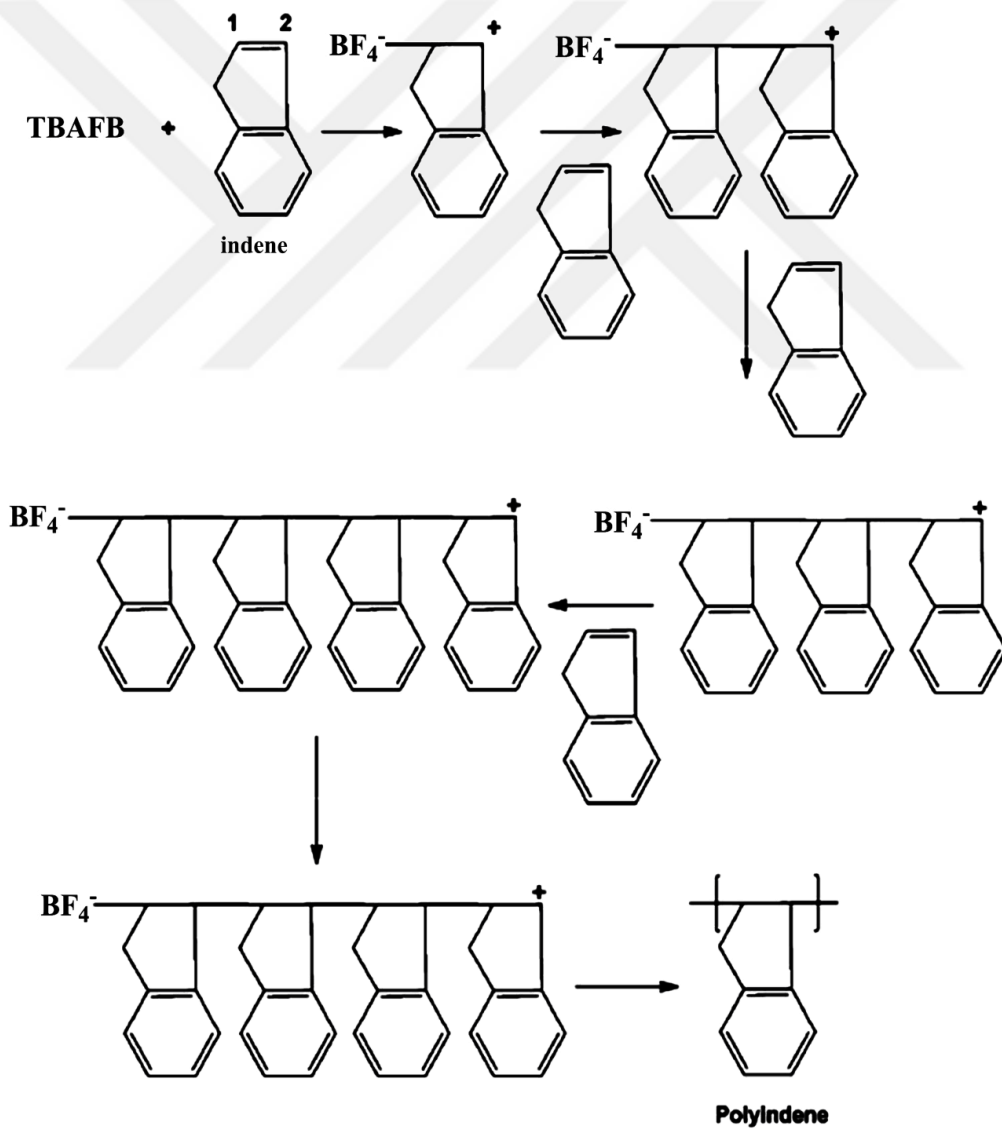
Yapılan bir başka çalışmada ise $SbCl_6$ başlatıcısı kullanılarak polimerleşme derecesi 15 olan poliinden sentezlenmiş, $SnCl_4$ başlatıcısı kullanılması ile polimerleşme derecesi 20 olan düşük mol kütlelerine sahip birimler elde edilmiştir. Bu çalışmalarda indenin polimerleşme mekanizması aydınlatılamamış fakat ilerleyen yıllarda inden ve türevlerinin katyonik polimerleşmesine yönelik çalışmalar tartışma konusu olmuş ve bu konuda karmaşık çalışmalara da rastlanmıştır (Prosser ve Young 1975, Akbulut vd. 1984). İndenin farklı başlatıcılar kullanılarak kimyasal yöntemle polimerleştirilmesi ile ilgili çalışmalar da mevcuttur (Whitby ve Katz 1928, Hung vd. 1973).

1970'li yıllardan sonra vinil, siklik ve diğer monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleşmesi ile ilgili çalışmalar yayımlamaya başlanmıştır. İlgili çalışmalarda asetonitril, $LiClO_4$ gibi çözücü ortamlarında düşük verimde polimerleşme sağlanmış fakat yüksek verimli sonuçlar elde edebilmek için farklı destek elektrolit ve çözücüler kullanılarak farklı verimler elde edilmiştir (Kulich vd. 1985, Kikuchi ve Fukuda 1973).

Yapılan bir çalışmada poliinden ve polipirol kopolimeri nanofiber yapıda elde edilmiş ve iletkenlik değeri $2,4 \times 10^{-3}$ S/cm olarak ölçülmüştür (Goel vd. 2010). Wang bir çalışmasında indeni farklı monomerlerle elektrokimyasal yolla polimerleştirerek, farklı kompozitler elde etmiş ve poliindenin en yüksek iletkenlik değerinin $7,86 \times 10^{-4}$ S/cm olarak ölçüldüğünü belirtmiştir (Wang 2014). Talu ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada Pt elektrot ve asetonitril ortamında elektrokimyasal olarak polietilen/poliinden ve polistiren/poliinden kompozitlerini elde etmişlerdir (Talu 2013).

2.1.1 Poliinden Oluşum Mekanizması

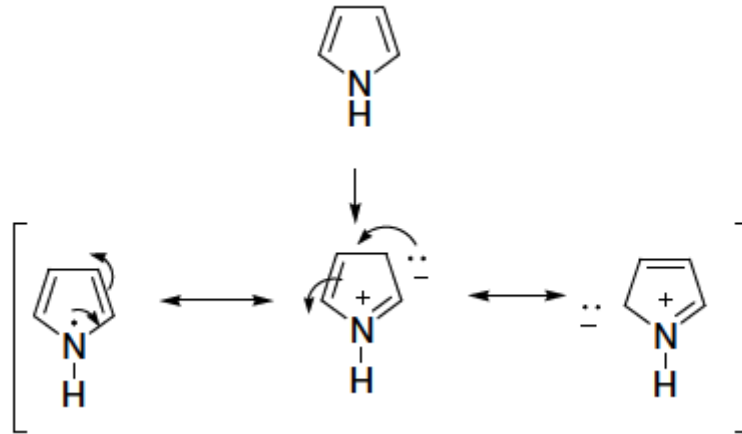
Poliinden'in NMR spektrumundan elde edilen verilerden yararlanılarak merlerin 1-2 bağlanması ile polimer zincirlerini meydana getirdiği araştırmacılar tarafından ortaya konulmuştur (Thomas vd. 1993, Kennedy vd. 1993). Yapılan çalışmalarla araştırmacılar indenin katyonik mekanizma üzerinden polimerleştiğini ve benzen halkasının oluşan bağlarda yer almadığını bildirmiştir. Halkalı yapıdaki beş üyeli yapının niteliğinden dolayı büyüme basamağının başlama basamağından daha hızlı olabileceği de belirtilmiştir. Bu çalışmada da indenin katyonik mekanizma üzerinden polimerleştiği önerilmektedir. İndenin polimerleşme mekanizması Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 İndenin polimerleşme mekanizması.

2.2 PİROL VE POLİPİROL

Pirol bünyesinde azot atomu bulunduran beş üyeli heterosiklik bir yapıdır ve birçok farklı biyolojik aktiviteye sahiptir (Ates ve Saraç 2009). Pirol taş kömürü katranı, kemik ve boynuz gibi hayvansal atıkların distilasyonundan elde edilen katranlarda bulunan renksiz bir sıvıdır (Dede ve Gülce 2006). Polipirol kolay sentezlenebilmesi, yüksek iletkenliği ve çevresel kararlılığının da iyi olması nedeniyle en çok araştırma konusu olan iletken polimerlerden birisidir (Lesueur ve Alberola 1997, Naoi vd. 2000, Akundy ve Iroh 2001, Redondo ve Breslin 2007). Pirolün polimerleşmesi azot atomuna bitişik olan karbon atomu üzerinden gerçekleşmektedir (Clayden vd. 2001). Polipirolün oksidasyon ve polimerizasyonu bir arada gerçekleşir. Pozitif yük π elektron sistemi üzerinde delocalize olur (Lynne ve Mark 1985). Pirolün kimyasal yapısı ve rezonans formları Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3 Pirolün kimyasal yapısı ve rezonans formları (Karayünlü 2002).

Çizelge 2.2 Pirolün kimyasal özellikleri.

Kimyasal Adı	Pirol
Kimyasal Formülü	C ₄ H ₅ N
Molekül Ağırlığı	67.09 g/mol
Yoğunluk	0.967 g/cm ³
Kaynama Noktası	130 °C
Donma Noktası	-24 °C

Polipirol ile bilinen ilk çalışmada asit, pirol ve H₂O₂ içeren bir çözeltide çözünmeyen siyah bir katı olarak elde edilmiş ve pirol siyahı olarak adlandırılmıştır (Angeli 1916). Elektrokimyasal yöntemle polipirol sentezi ilk olarak 1968 yılında sülfürik asit ortamında yapılmış ve elde

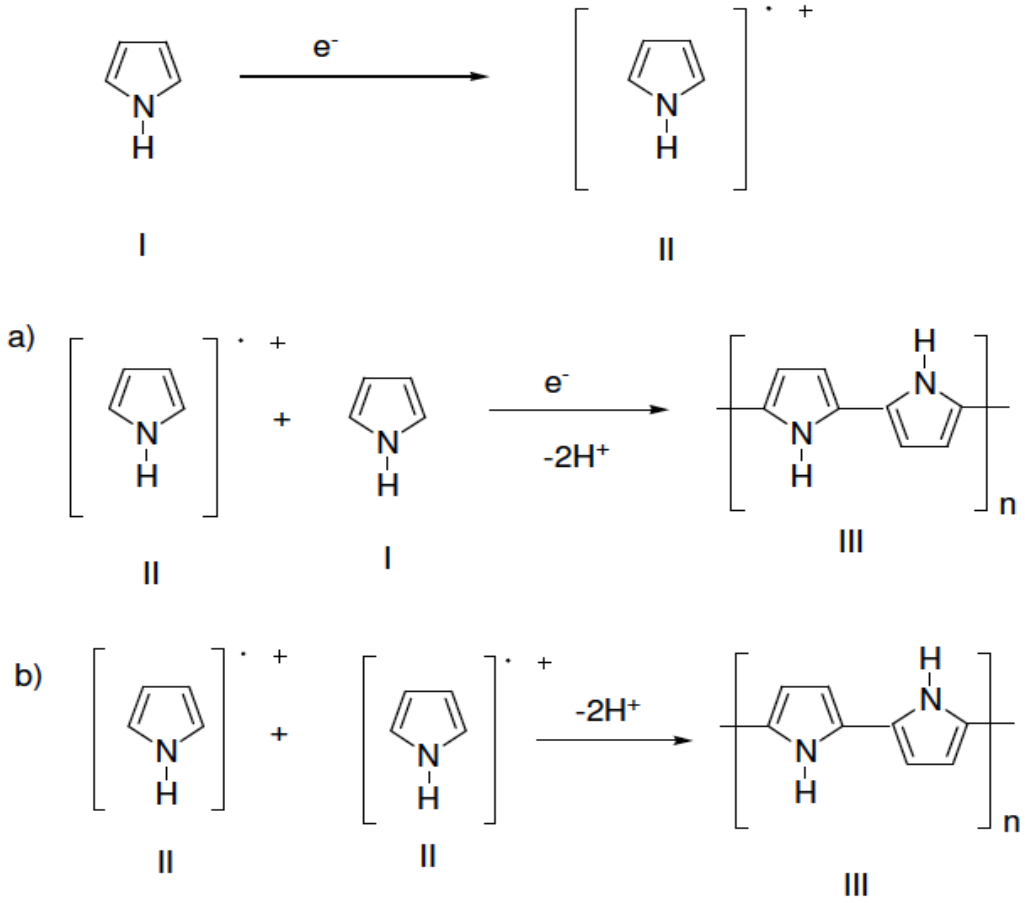
edilen polimer filmin iletkenliği 8 S/cm olarak ölçülmüştür (Dall'Olio vd. 1968). İlerleyen yıllarda yapılan çalışmalarda da elektrokimyasal yöntemle elde edilmiş ve yüksek iletkenliğe sahip polimer filmleri elde edilmiş ve bu durum pirole olan ilgiyi daha da arttırmıştır (Diaz vd. 1979). Polipirolün elektrokimyasal sentezinde uygulanan potansiyel, sıcaklık, destek elektrolit ve monomer konsantrasyonu polimerin iletkenliğini, morfoloji ve yapısını etkilemektedir (Lemon vd. 1998). Elektrokimyasal sentezin en önemli avantajı, iletkenliğin ve iletkenlik özelliklerinin uzun süreli kararlılığının daha iyi olmasıdır (Liu vd. 2004). Elektrokimyasal yolla elde edilen polipirol filmlerinin elektriksel iletkenlik değerleri, kimyasal olarak hazırlanan polipirol filmlerinkinden çoğunlukla daha fazladır (Pomposo vd. 2006).

Polipirol çoğu çözücüde çözünmez ve bu nedenle farklı kimyasal ortamlarda kullanılabilir (Prissanaroon vd. 2004). Bu durumun sebebi, sadece molekül içi güçlü etkileşimler ya da polimer zincirindeki olası çapraz bağlar değil, polipirolün çözücü molekülleriyle olan zayıf etkileşimidir (Li vd. 1996).

Metallerde ve metalik iletkenlik gösteren maddelerde sıcaklık artışı ile iletkenlik azalmasına karşın, yarı iletkenlerde iletkenliğin artış gösterdiği belirtilmiştir (Matveeva vd. 1994). Polipirol konsantrasyonunun yüksek olması örnek yüzeyinin higroskopik özelliklerini yükselterek ek bir yüzeyel iletkenlik katkısı sağlar (Omastova vd. 1996). Çözelti pH'ı ile PPy miktarının değişimi ve elektroliz boyunca yük geçişinin incelendiği bir çalışmada, çözelti pH'ının düşürülmesiyle PPy içeriğinin arttığı belirlenmiştir (Wood ve Iroh 1996). Yapılan bir çalışmada da dopant düzeyinin elektriksel iletkenliğe etkisi incelenmiş ve belirli bir dereceye kadar doping miktarının artışıyla, kompozitin elektriksel iletkenliğinin de arttığı belirlenmiştir (Han vd. 2001). Bir PPy kompozit çalışmasında yükseltgen olarak FeCl₃ kullanıldığında iletkenlik değeri 4,3 S/cm, amonyum persülfat kullanıldığında ise 3,5 S/cm değerinde iletkenlik verisi elde edilmiştir (Richardson vd. 2005).

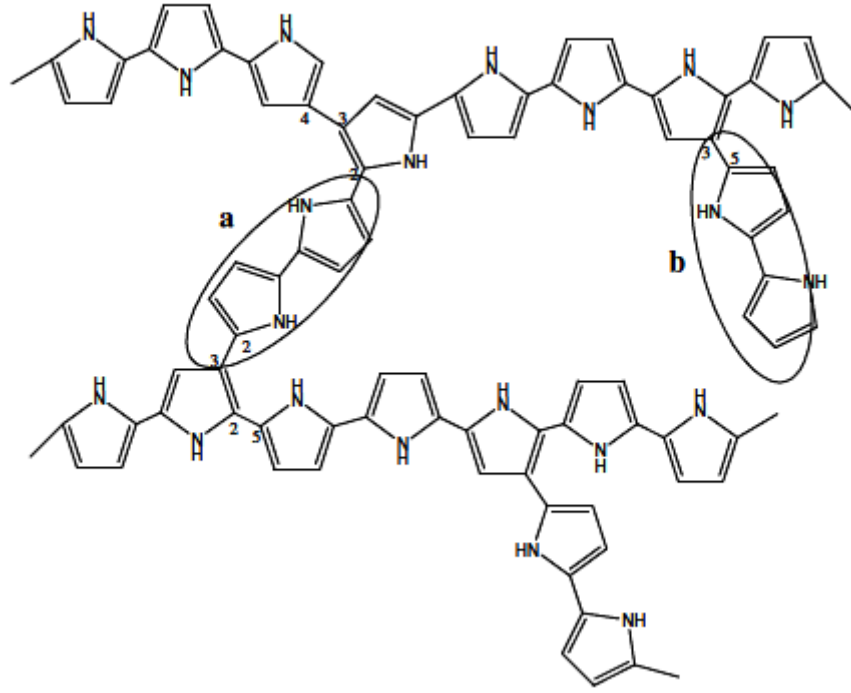
2.2.1 Polipirol Oluşum Mekanizması

Pirolün elektrokimyasal polimerleşme mekanizması genellikle elektrotta oluşan radikal katyon formu ve bu türlerin birleşmesiyle oluşur (Schmeiber vd. 1999). Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4 Prolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması. a) Elektrofilik aromatik süstitüsyon, b) Radikal birleşmesi (Genies ve Bidan 1983).

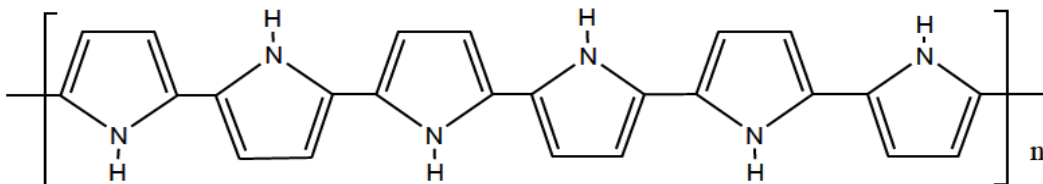
Yapılan bir çalışmada, çoğu prol birimlerinin düz zincir oluşumunda 2 ve 5 pozisyonlarından birleştiğini, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemiyle belirlenen elektrokimyasal yöntemle elde edilmiş poliprol örneklerinde yapının yaklaşık %33 oranında zincir içi veya yan zincir ile 2 ve 3 pozisyonlarından bağ oluşturduğu belirtilmiştir (Şekil 2.5) (Joo vd. 2000).



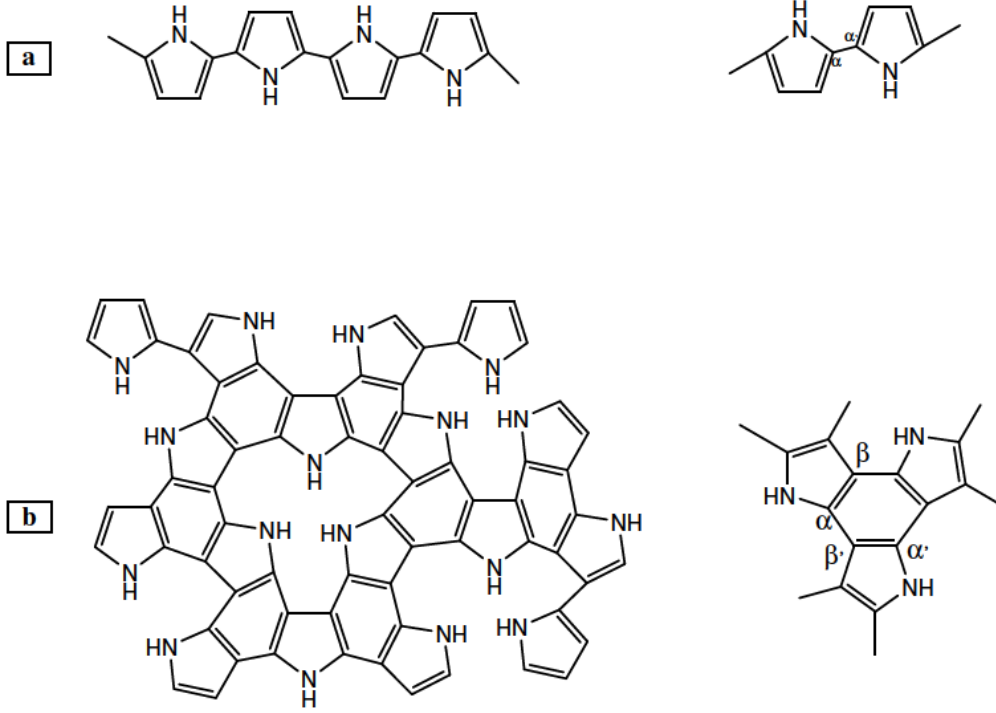
Şekil 2.5 a) Polipirol filminin kimyasal yapısındaki zincir içi bağlanmaları, b) veya zincirler içinde 2-3 konumlarından bağlanma şeklinin şematik gösterimi (Joo vd. 2000).

Polimerizasyon sırasında oluşan akım, polimerin iletkenliğini etkilemektedir. Düşük akımlarda $\alpha - \alpha'$ monomer birimlerinin birleşmesiyle tek boyutlu polipirol oluşumunu içerir ve düşük iletkenlik verirken, yüksek akımlarda $\alpha - \beta'$ monomer birimleri birleşerek elde edilen polimer yüksek iletkenlik değerlerini vermektedir (Şekil 2.7) (Schmeiber vd. 1999).

Polimerizasyon sonucu oluşan katkılanmamış polipirol yalıtkan denilebilecek kadar düşük iletkenliğe sahiptir. Bu yapı Şekil 2.6'da verilmiştir.

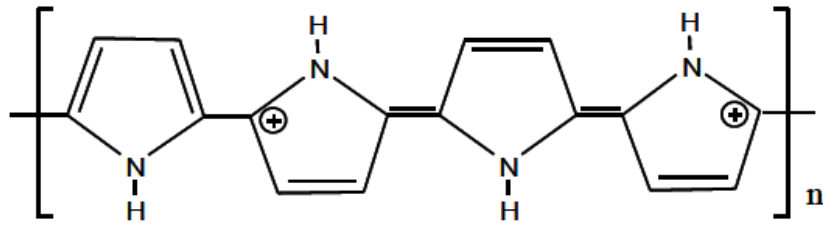


Şekil 2.6 Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı (Mizoguchi vd. 1997).



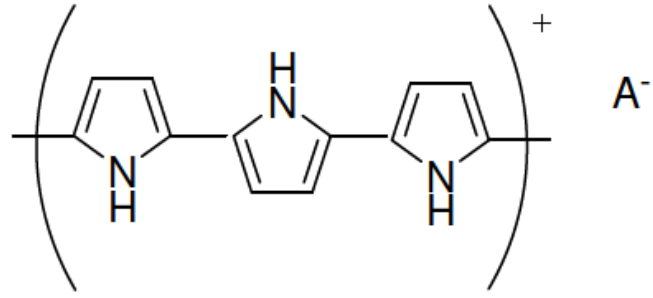
Şekil 2.7 a) Pirool halkasının $\alpha - \alpha'$ birleşmesi, b) Pirool halkasının $\alpha - \beta'$ birleşmesi (Schmeiber vd. 1999).

Polipiroolün elektronik olarak iletken hali Şekil 2.8'de verilmiştir (Samuelson ve Druy 1986).



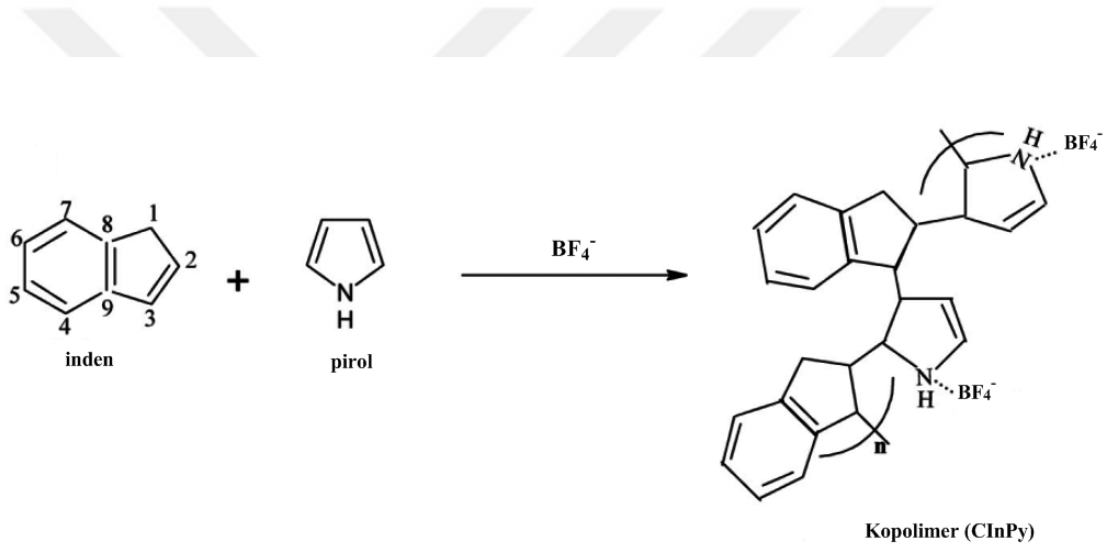
Şekil 2.8 Polipiroolün yükseltgenmiş yapısı (bipolaron).

Polimerler doplandığında, kendi sentez koşullarında anotta oluşan radikal katyonlar birleşerek, her üç pirool kalıntısına karşılık destek elektrolitten gelen dopant anyonunun bulunduğu iletken polimerlere dönüşürler (Şekil 2.9) (Saçak 2002).



Şekil 2.9 Dop edilmiş polipirol yapısı (A^- dopant anyonu).

2.3 İNDEN VE PİROLÜN KOPOLİMERLEŞME MEKANİZMASI



Şekil 2.10 İnden ve pirolün kopolimerleşme mekanizması.



BÖLÜM 3

DENEYSEL KISIM

3.1 KİMYASAL MALZEMELER

Asetonitril (merck, sigma-aldrich), inden (merck), pirol (merck), tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBAFB) (merck), kloroform (merck), hidroklorik asit (merck), nitrik asit (merck), toluen (sigma-aldrich), trietilamin (merck), formik asit (merck), diklorometan (merck), N-N dimetil formamid (aldrich), metil sülfoksit (aldrich), sülfirik asit (merck), aseton doğrudan kullanıldı.

3.2 KULLANILAN CİHAZ VE YÖNTEMLER

3.2.1 Potansiyostat

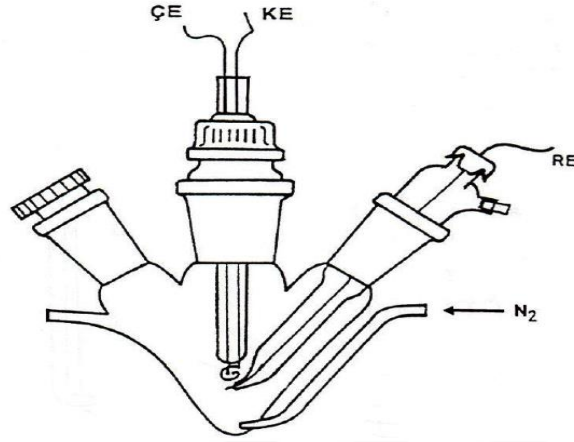
Dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri ve sabit potansiyel elektroliz tekniği ile yapılan elektrokimyasal polimerizasyon, ZBEÜ Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Gamry Interface 1000 F potansiyostatı kullanılarak gerçekleştirildi.

3.2.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) Yöntemi

Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan maddelerin (çözücü, elektrolit, monomer) elektrokimyasal davranışları CV ile incelendi. İnden monomerinin ve çözücü-destek elektrolit sisteminin yükseltgenme ve indirgenme tepe gerilimleri Şekil 3.1'de görülen 10 cm³ hacimli CV hücresi kullanılarak alınan voltamogramlarla belirlendi.

Dönüşümlü voltametri elektrot sisteminde, çalışma elektrotu olarak 1 cm uzunluğunda Pt tel ve bu telin çevresinde spiral şeklinde sarılmış olan 3 cm uzunluğundaki Pt tel karşıt elektrot, ince gümüş tel de referans elektrot olarak kullanıldı.

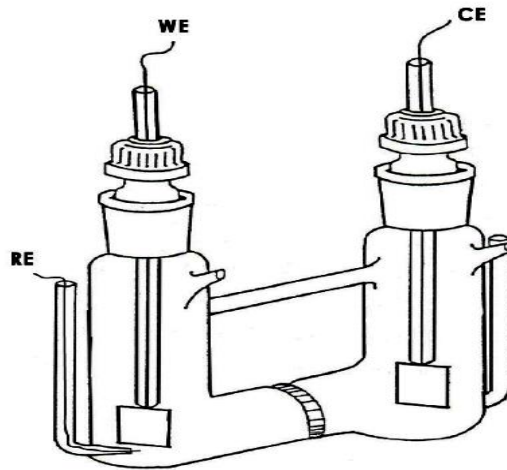
Dönüşümlü voltamogramların elde edilmesinde çözücü olarak asetonitril, elektrolit olarak TBAFB kullanıldı.



Şekil 3.1 CV Hücresi (Karban 2005).

3.2.3 Elektroliz Yöntemi

Elektrokimyasal polimerizasyon işlemleri için üç elektrotlu 50 cm³ hacimli H-tipi elektroliz hücresi kullanıldı. Çalışma ve karşı elektrot olarak 1×2 boyutlarında iki platin levha ve referans elektrot olarak da gümüş levha kullanıldı.



Şekil 3.2 Üç elektrotlu elektroliz hücresi (Karban 2005).

3.2.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Sabit potansiyel elektrolizi kullanılarak elde edilen polimer örneklerinin termal davranışlarının incelenmesinde, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (ZBEÜ ARTMER) Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Seiko SII 6000 TG/DTA sistemine sahip termal gravimetrik analiz cihazı kullanıldı. Analizler N₂ gazı ortamında, 25 °C – 850 °C aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızında ölçülerek yapılmıştır.

3.2.5 Fourier Transform Infrared Spektrometre (FTIR)

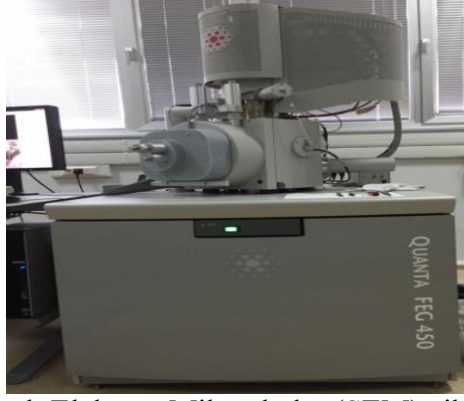
Elde edilen polimer örneklerinin FTIR spektrumları, ZBEÜ Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 model cihaz kullanılarak alındı ve polimer örneklerinin yapıları incelendi.

3.2.6 İletkenlik Ölçüm Sistemi

İletkenlik ölçümleri için öğütme işlemi ile birlikte toz haline getirilen polimerlere 12 ton basınç uygulanarak diskler hazırlandı. Elde edilen polimer örneklerinin öziletkenlikleri dört nokta yöntemi kullanılarak, ZBEÜ Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Kiethley entegre devresine sahip, Entek Elektronik yapımı, sıcaklık kontrollü Four Point Probe Measuring System FPP 470 model iletkenlik ölçüm cihazıyla ölçüldü.

3.2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elde edilen polimer örneklerinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan SEM fotoğrafları, ZBEÜ ARTMER Merkez Laboratuvarı'nda bulunan FEI QUANTA FEG 450 model SEM cihazı ile çekildi (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazının fotoğrafı.

3.3 DENEYSEL ÇALIŞMA

3.3.1 Dönüşümlü Voltametri (CV) İncelemeleri

Şekil 3.1'deki CV hücresi kullanılarak inden monomerinin 0 V ile +2,7 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltamogramı alındı. Çözücü olarak asetonitril, elektrolit olarak TBAFB kullanıldı.

3.3.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon işlemi Şekil 3.2'de gösterilen üç elektrotlu elektroliz hücresinde gerçekleştirildi. Elektroliz işlemine başlamadan önce çalışma ve karşıt elektrot olarak kullanılan Pt levha elektrotlar yakılarak temizlendi. Monomer olarak inden ve pirol, çözücü olarak asetonitril, elektrolit olarak TBAFB kullanıldı. İnden monomerinin polimerizasyonunda monomer derişimi, elektrolit derişimi, elektroliz potansiyeli, elektroliz süresi, elektroliz sıcaklığının etkileri, kopolimerlerin elektrolizinde de monomer oranları, elektroliz süresi, elektroliz yönteminin etkileri incelendi. Elektroliz işlemi sonunda çalışma elektrotu üzerinde biriken polimer filmler sıyrılarak izole edildi.

3.3.3 Poliindenlerin Hazırlanması

Poliinden örnekleri farklı potansiyel, süre, derişim, sıcaklık değerlerinde elde edilmiştir.

3.3.3.1 Farklı Potansiyelerde Poliinden Hazırlanması

Hazırlanışı: Elektroliz öncesi sistemden 30 dakika boyunca argon gazı geçirildi. İnden çözeltisine ilgili potansiyelerde 3 saat elektroliz uygulanarak, 1×2 cm boyuta sahip platin çalışma elektrot üzerine poliinden kaplandı. Poliinden asetonitrille yıkandıktan sonra bir gece 100 °C'deki etüvde kurutuldu. Elde edilen ürünler izole edildi.

- Asetonitrilde hazırlanan çözelti:

İnden çözeltisi: 0,05 M inden + 0,05 M TBAFB

A-1) +2,00 V sabit gerilimde,

A-2) +2,50 V sabit gerilimde elektroliz uygulandı.

3.3.3.2 Farklı Sürelerde Poliinden Hazırlanması

Hazırlanışı: Elektroliz öncesi sistemden 30 dakika boyunca argon gazı geçirildi. İnden çözeltisine ilgili potansiyel ve sürelerde elektroliz uygulanarak, 1×2 cm boyuta sahip platin çalışma elektrot üzerine poliinden kaplandı. Poliinden asetonitrille yıkandıktan sonra bir gece 100 °C'deki etüvde kurutuldu. Elde edilen ürünler izole edildi.

- Asetonitrilde hazırlanan çözelti:

İnden çözeltisi: 0,20 M inden + 0,05 M TFAFB

B-1) +2,00 V sabit gerilimde 3 saat,

B-2) +2,00 V sabit gerilimde 6 saat,

C-1) +2,25 V sabit gerilimde 3 saat,

C-2) +2,25 V sabit gerilimde 6 saat,

D-1) +2,50 V sabit gerilimde 3 saat,

D-2) +2,50 V sabit gerilimde 6 saat elektroliz uygulandı.

3.3.3.3 Farklı Monomer Derişimleri İle Poliinden Hazırlanması

Hazırlanışı: Elektroliz öncesi sistemden 30 dakika boyunca argon gazı geçirildi. İnden çözeltisi E-1, E-2, E-3, E-4 örnekleri için +2,50 V, F-1 ve F-2 örnekleri için +2,25 V sabit gerilimde 3 saat elektroliz uygulanarak, 1×2 cm boyuta sahip platin çalışma elektrot üzerine poliinden kaplandı. Poliinden asetonitrille yıkandıktan sonra bir gece 100 °C'deki etüvde kurutuldu. Elde edilen ürünler izole edildi.

- Asetonitrilde hazırlanan çözelti:

E-1) İnden çözeltisi: 0,05 M inden + 0,05 M TBAFB

E-2) İnden çözeltisi: 0,15 M inden + 0,05 M TBAFB

E-3) İnden çözeltisi: 0,20 M inden + 0,05 M TBAFB

E-4) İnden çözeltisi: 0,40 M inden + 0,05 M TBAFB

F-1) İnden çözeltisi: 0,05 M inden + 0,05 M TBAFB

F-2) İnden çözeltisi: 0,40 M inden + 0,05 M TBAFB

3.3.3.4 Farklı Elektrolit Derişimleri İle Poliinden Hazırlanması

Hazırlanışı: Elektroliz öncesi sistemden 30 dakika boyunca argon gazı geçirildi. İnden çözeltisi +2,25 V sabit gerilimde 3 saat elektroliz uygulanarak, 1×2 cm boyuta sahip platin çalışma elektrot üzerine poliinden kaplandı. Poliinden asetonitrille yıkandıktan sonra bir gece 100 °C'deki etüvde kurutuldu. Elde edilen ürünler izole edildi.

- Asetonitrilde hazırlanan çözelti:

G-1) İnden çözeltisi: 0,05 M inden + 0,05 M TBAFB

G-2) İnden çözeltisi: 0,05 M inden + 0,10 M TBAFB

G-3) İnden çözeltisi: 0,05 M inden + 0,20 M TBAFB

3.3.3.5 Farklı Sıcaklıklarda Poliinden Hazırlanması

Hazırlanışı: Elektroliz öncesi sistemden 30 dakika boyunca argon gazı geçirildi. İnden çözeltisi +2,25 V sabit gerilimde, ilgili sıcaklıkta, 3 saat elektroliz uygulanarak, 1×2 cm boyuta sahip platin çalışma elektrot üzerine poliinden kaplandı. Poliinden asetonitrille yıkandıktan sonra bir gece 100 °C'deki etüvde kurutuldu. Elde edilen ürünler izole edildi.

- Asetonitrilde hazırlanan çözelti:

İnden çözeltisi: 0,05 M inden + 0,10 M TBAFB

H-1) 25 °C sıcaklıkta,

H-2) 30 °C sıcaklıkta,

H-3) 50 °C sıcaklıkta elektroliz uygulandı.

3.3.4 Kopolimerlerin Hazırlanması

Farklı parametreler kullanılarak polipirol/poliinden kopolimerleri elde edilmiştir.

3.3.4.1 Farklı Sürelerde Kopolimer Eldesi

Hazırlanışı: Elektroliz öncesi sistemden 30 dakika boyunca argon gazı geçirildi. Birbirine eklenip karıştırılan pirol ve inden çözeltileri, +2,00 V sabit gerilimde, ilgili süre kadar elektroliz uygulanarak, 1×2 cm boyuta sahip platin çalışma elektrot üzerine polipirol/poliinden kopolimeri kaplandı. Polipirol/poliinden kopolimeri asetonitrille yıkandıktan sonra bir gece 100 °C'deki etüvde kurutuldu. Elde edilen ürünler izole edildi.

- Asetonitrilde hazırlanan çözelti:

Pirol çözeltisi: 25 ml (0,05 M pirol + 0,05 M TBAFB)

İnden çözeltisi: 25 ml (0,05 M inden + 0,05 M TBAFB)

I-1) 2 saat,

I-2) 3 saat,

I-3) 6 saat elektroliz uygulandı.

- Asetonitrilde hazırlanan çözelti:

Pirol çözeltisi: 40 ml (0,05 M pirol + 0,05 M TBAFB)

İnden çözeltisi: 10 ml (0,05 M inden + 0,05 M TBAFB)

J-1) 1 saat,

J-2) 3 saat elektroliz uygulandı.

3.3.4.2 Farklı Monomer Oranları İle Kopolimer Eldesi

Hazırlanışı: Elektroliz öncesi sistemden 30 dakika boyunca argon gazı geçirildi. Hacimce ilgili oranlarda birbirine eklenip karıştırılan pirol ve inden çözeltileri, +2,00 V sabit gerilimde, 3 saat elektroliz uygulanarak, 1×2 cm boyuta sahip platin çalışma elektrot üzerine polipirol/poliinden kopolimeri kaplandı. Polipirol/poliinden kopolimeri asetonitrille yıkandıktan sonra bir gece 100 °C'deki etüvde kurutuldu. Elde edilen ürünler izole edildi.

- Asetonitrilde hazırlanan çözelti:

K-1) Pirol çözeltisi: 25 ml (0,05 M pirol + 0,05 M TBAFB)

İnden çözeltisi: 25 ml (0,05 M inden + 0,05 M TBAFB),

K-2) Pirol çözeltisi: 30 ml (0,05 M pirol + 0,05 M TBAFB)

İnden çözeltisi: 20 ml (0,05 M inden + 0,05 M TBAFB),

K-3) Pirol çözeltisi: 40 ml (0,05 M pirol + 0,05 M TBAFB)

İnden çözeltisi: 10 ml (0,05 M inden + 0,05 M TBAFB) oranlarında hazırlanarak elektroliz uygulandı.

3.3.4.3 Potansiyodinamik Yöntemle Kopolimer Eldesi ve Sabit Potansiyel Elektroliz Yöntemiyle Karşılaştırılması

- Asetonitrilde hazırlanan çözelti L-1 ve M-1:

Pirol çözeltisi: 25 ml (0,05 M pirol + 0,05 M TBAFB)

İnden çözeltisi: 25 ml (0,05 M inden + 0,05 M TBAFB)

L-1'in hazırlanışı: Hacimce 1-1 oranda birbirine eklenip karıştırılan pirol ve inden çözeltileri, -1,0 V ve +2,00 V aralığında potansiyodinamik yöntemle, 3 saat elektroliz uygulanarak, 1×2 cm boyuta sahip platin çalışma elektrot üzerine polipirol/poliinden kopolimeri kaplandı. Polipirol/poliinden kopolimeri asetonitrille yıkandıktan sonra bir gece 100 °C'deki etüvde kurutuldu. Elde edilen ürün izole edildi. (Tarama hızı: 50 mV/s)

M-1'in hazırlanışı: Hacimce 1-1 oranda birbirine eklenip karıştırılan pirol ve inden çözeltileri, +2,00 V sabit gerilimde, 3 saat elektroliz uygulanarak, 1×2 cm boyuta sahip platin çalışma elektrot üzerine polipirol/poliinden kopolimeri kaplandı. Polipirol/poliinden kopolimeri asetonitrille yıkandıktan sonra bir gece 100 °C'deki etüvde kurutuldu. Elde edilen ürünler izole edildi.

3.3.5 Öziletkenlik Ölçümleri

Sabit potansiyel elektrolizi ile hazırlanan polimer örneklerinin öziletkenlik ölçümleri 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80 °C'de dört nokta tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Örnekler üzerine yerleştirilen 4 adet Pt elektrottan dıştaki ikisine uygulanan farklı akım değerlerine karşılık gelen potansiyel farkları içteki iki elektrottan okundu (Şekil 3.4). Pellet haline getirilen polimer örneklerinin kalınlıkları mikrometre ile ölçüldü.

Polimer örneklerimizin öziletkenlik değerleri hesaplamalarında eşitlik 3.1 kullanılmıştır (Syed ve Dinesan 1991).

$$\sigma = \frac{\ln 2 I}{\pi d V} \quad (3.1)$$

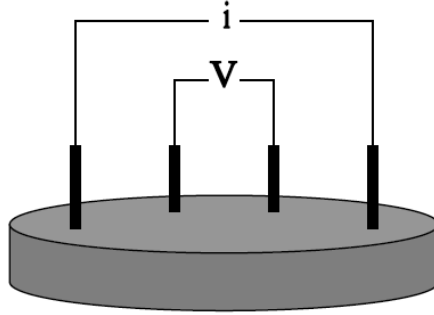
Bu eşitlikte;

σ : Öziletkenlik (S/cm)

d : Numunenin kalınlığı (cm)

i : Uygulanan akım (Amper)

V : Ölçülen potansiyel farkı (Volt) değerleridir.



Şekil 3.4 Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü.

3.3.6 Çözünürlük Testleri

Çözünürlük testleri için kullanılacak polimerlerden 5 mg alınarak 5 ml çözelti içerisinde ara sıra karıştırılmak suretiyle 2 hafta süresince bekletildi. Çözücü olarak aseton, asetonitril, kloroform, hidroklorik asit, nitrik asit, toluen, trietilamin, formik asit, diklorometan, N-N dimetil formamid, metil sülfoksit ve sülfürik asit kullanıldı.

BÖLÜM 4

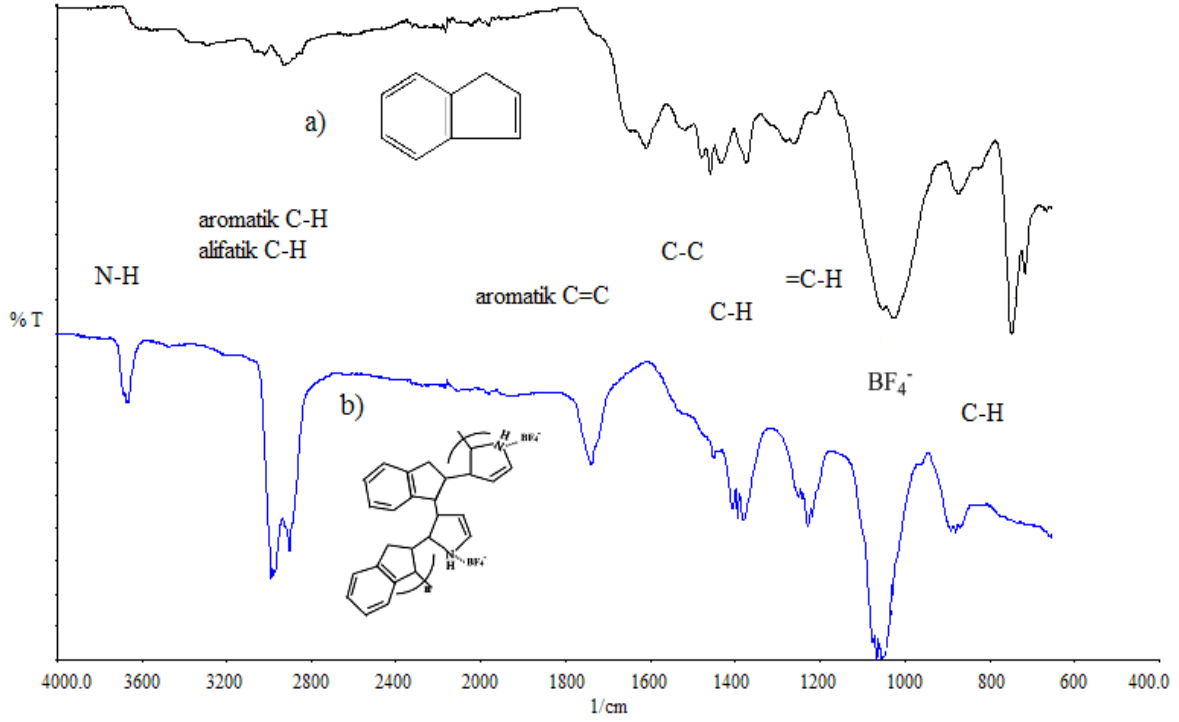
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 POLİMER ÖRNEKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

4.1.1 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR)

Asetonitril ortamında sentezlenen PIn ve PPy/PIn kopolimerlerine ait numunelerin yapı analizleri FTIR spektrometresi ile yapıldı. PIn ve PPy/PIn kopolimerinin FTIR spektrumları Şekil 4.1'de ve Ek A'da ayrıntılı olarak verilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde, 3020 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme bandı, 2920-2850 cm^{-1} aralığında ve 1375 cm^{-1} civarında alifatik C-H gerilme bandları, 1640-1450 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme bandları (Mano ve Calafate 1981, Eristi vd. 2007), 1464 cm^{-1} civarında C-C gerilme banları, 740-710 cm^{-1} 'de benzen halkasına ait düzlem dışı C-H eğilme bandları (Talu 2013), 1290 ve 1054 cm^{-1} 'de düzlem içi =C-H titreşim bandları (Shen vd. 2013), 1080 cm^{-1} civarında BF_4^- dopant iyonu piki, (Cattarin vd. 1988, Selampinar vd. 1997), 800-880 cm^{-1} civarında substitüe benzen halkasına ait pikler (Saraç vd. 1997) görülmektedir. Poliindende görülen pikler PPy/PIn kopolimerinde de gözlenmektedir. PPy/PIn kopolimerinin FTIR analizinde farklı olarak, 3400-3500 cm^{-1} 'de N-H titreşim bandı (Fusalba ve Belanger 1999, Hess vd. 2014), konjugasyondan dolayı 3600 cm^{-1} 'de gözlenmekte, 1600-1700 cm^{-1} civarındaki PPy ait karakteristik titreşim pikleri (Yavuz vd. 2005), 1718-1739 cm^{-1} aralığında görülmektedir.

Farklı elektroliz koşullarında elde edilen PIn, PPy/PIn kopolimerinin FTIR spektrumlarında karakteristik pikler gözlenmekte ve spektrumların benzer olduğu görülmektedir. Fakat piklerin büyüklüğüne bağlı olarak, ilgili fonksiyonel grupların kısmen az ya da çok olduğu gözlenmektedir. Elektroliz koşullarının polimer yapısını etkilemediği anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir, PIn ve PPy/PIn kopolimerinin uyumlu şekilde elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.1 a) PIn (A-1) ve b) PPy/PIn kopolimerinin (I-2) FTIR spektrumları.

4.1.2 Öziletkenlik Ölçümleri

Asetonitril ortamında, sabit potansiyel veya potansiyodinamik yöntemlerle elde edilen polimer örneklerinin öziletkenlik değerleri dört nokta tekniği ile ölçülerek, farklı sıcaklıklardaki öziletkenlik verileri alınmıştır. PIn ve PPy/PIn kopolimerinin öziletkenlik verileri, örneklerin dört farklı noktasından alınan ölçüm sonuçlarıdır. Bu öziletkenlik sonuçları, PIn örneklerinde her dört ölçümdeki sonuçların ortalama değerleri alınarak, PPy/PIn kopolimer örneklerinde ise veriler direkt olarak aktarılmıştır. Bu durumun nedeni, PIn örneklerinin farklı noktalarından alınan değerlerin birbirine çok yakın çıkması, PPy/PIn kopolimerinde ise ölçülen değerlerin birbirinden farklı olmasıdır. Bu durum PIn örneklerinin izotropik, PPy/PIn kopolimer örneklerinin ise anizotropik özellikte olduğunu belirtmektedir.

4.1.2.1 Poliindenin Öziletkenlik Ölçümleri

Poliinden örneklerinin öziletkenlik değerleri, iletken polimerler için genel sınır olarak kabul edilen $\sigma = 10^{-7} - 10^2$ S/cm aralığında bulunmuştur (Seanor 1982). Şekil 2.2’de görüldüğü gibi PIn’in omurgasında konjuge bağlantı bulunmamaktadır. Konjugasyonun bir polimeri iletken

yapabilmek için tek başına yeterli olmadığı bilinmektedir, bu nedenle polimerin yapısına ek olarak ekstra elektron yük taşıyıcısı olarak görev yapacak yapılar katılmak durumundadır. Bu nedenle PIn'in iletkenlik değerinin, diğer konjuge polimerlerden daha düşük olduğu belirlenmiştir (Talu vd. 2013).

Çizelge 4.1'de farklı potansiyellerde elde edilen PIn örneklerinin öziletkenlik değerleri verilmiştir. İletkenlik sonuçları incelendiğinde değerlerin birbirine yakın olduğu görülmekle beraber en yüksek değerlere +2,50 V gerilimde elde edilen polimerin ulaştığı görülmektedir. Uygulanan potansiyelin artmasıyla birlikte yapıya katılan dopant miktarı artmakta ve bu durum da iletkenliğe etki etmektedir.

Çizelge 4.1 Farklı potansiyellerde elde edilen PIn örneklerinin öziletkenlik değerleri.

Polimerlerin Öziletkenlik Değerleri (S/cm)		
Sıcaklık (°C)	A-1 (+2,00 V)	A-2 (+2,50 V)
25	$2,28 \times 10^{-5}$	$3,69 \times 10^{-5}$
30	$2,29 \times 10^{-5}$	$3,70 \times 10^{-5}$
40	$2,28 \times 10^{-5}$	$3,71 \times 10^{-5}$
50	$2,26 \times 10^{-5}$	$3,69 \times 10^{-5}$
60	$2,26 \times 10^{-5}$	$3,66 \times 10^{-5}$
70	$2,25 \times 10^{-5}$	$3,61 \times 10^{-5}$
80	$2,24 \times 10^{-5}$	$3,56 \times 10^{-5}$

Çizelge 4.2'de elektroliz süresinin iletkenliğe olan etkisi gösterilmektedir. Artan polimerizasyon süresi iletkenlik değerlerini çok fazla değiştirmemektedir. Artan polimerizasyon süresi ile iletkenlik değerlerinde oluşan küçük azalma ise, "Polimerizasyon sırasında oluşan ara ürünler çok kararlı ise çözeltiye difüzenerek polimer veriminde azalmaya sebep olur (Karayünlü 2002)." ifadesiyle açıklanabilir.

Çizelge 4.2 Farklı elektroliz sürelerinde elde edilen PIn örneklerinin öziletkenlik değerleri.

Polimerlerin Öziletkenlik Değerleri (S/cm)		
Sıcaklık (°C)	D-1 (3 saat)	D-2 (6 saat)
25	$1,28 \times 10^{-5}$	$1,15 \times 10^{-5}$
30	$1,26 \times 10^{-5}$	$1,16 \times 10^{-5}$
40	$1,28 \times 10^{-5}$	$1,16 \times 10^{-5}$

Çizelge 4.2 (devam ediyor)

50	$1,29 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-5}$
60	$1,29 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^{-5}$
70	$1,28 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^{-5}$
80	$1,25 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-5}$

Çizelge 4.3’de farklı monomer derişimlerine sahip PIn örneklerinin öziletkenlik değerleri verilmektedir. PIn yapısındaki yüksek düzlemsellik daha kolay bir şekilde yük taşınımına olanak sağlar ve bu durum da PIn’in iletkenliğini açıklamada yardımcı olur. Bununla birlikte PIn’in yapısındaki siklopentan halka sisteminin polimere dahil olmasına bağlı olarak, delokalize π elektronlarının hareketinin kısıtlanmasıyla, yükün zincir uçları boyunca yer değiştirmesini engeller. Bu durum konjugasyon uzunluğunu azaltır ve yükün serbest hareketini sınırlar (Hahn ve Hillmyer 2003, Goel 2010a).

Çizelge 4.3 Farklı monomer derişimlerinde elde edilen PIn örneklerinin öziletkenlik değerleri.

Polimerlerin Öziletkenlik Değerleri (S/cm)				
Sıcaklık (°C)	E-1 (0,05 M inden)	E-2 (0,15 M inden)	E-3 (0,20 M inden)	E-4 (0,40 M inden)
25	$3,69 \times 10^{-5}$	$2,03 \times 10^{-5}$	$1,98 \times 10^{-5}$	$1,92 \times 10^{-5}$
30	$3,70 \times 10^{-5}$	$2,04 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-5}$	$1,92 \times 10^{-5}$
40	$3,71 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-5}$	$1,98 \times 10^{-5}$	$1,91 \times 10^{-5}$
50	$3,69 \times 10^{-5}$	$2,02 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-5}$	$1,90 \times 10^{-5}$
60	$3,66 \times 10^{-5}$	$1,90 \times 10^{-5}$	$1,96 \times 10^{-5}$	$1,88 \times 10^{-5}$
70	$3,61 \times 10^{-5}$	$1,80 \times 10^{-5}$	$1,92 \times 10^{-5}$	$1,85 \times 10^{-5}$
80	$3,56 \times 10^{-5}$	$1,71 \times 10^{-5}$	$1,86 \times 10^{-5}$	$1,69 \times 10^{-5}$

Polimerlerin Öziletkenlik Değerleri (S/cm)		
Sıcaklık (°C)	F-1 (0,05 M inden)	F-2 (0,40 M inden)
25	$1,88 \times 10^{-5}$	$1,48 \times 10^{-5}$
30	$1,88 \times 10^{-5}$	$1,48 \times 10^{-5}$
40	$1,89 \times 10^{-5}$	$1,47 \times 10^{-5}$
50	$1,90 \times 10^{-5}$	$1,46 \times 10^{-5}$
60	$1,89 \times 10^{-5}$	$1,46 \times 10^{-5}$
70	$1,88 \times 10^{-5}$	$1,46 \times 10^{-5}$
80	$1,87 \times 10^{-5}$	$1,46 \times 10^{-5}$

Çizelge 4.4’de farklı elektrolit derişimlerine sahip PIn örneklerinin öziletkenlik değerleri verilmiştir. Elektrolit konsantrasyonu yükseltgenme esnasında oluşan katyonik ürünün kararlılığına etki eder. Konsantrasyonun azaltılması radikal katyonların daha yüksek aktivitede olmasına neden olur. Bu durumda, sentezlenen polimer kusurlu bir konjuge yapıda oluşmakta ve iletkenlik değerinin de düşmesine sebep olmaktadır (Rodriguez vd. 1996). Yapılan bir çalışmada, elektrokimyasal polimerizasyonda elektrolit konsantrasyonu arttıkça, iletkenlik değerlerinde de artış olduğu belirtilmiştir (Satoh vd. 1986). Artan elektrolit derişimi ile birlikte PIn’in de öziletkenliğinin arttığı gözlenmektedir.

Çizelge 4.5’de farklı sıcaklıklarda elde edilen PIn örneklerinin öziletkenlik değerleri verilmiştir. Diğerlerine göre en yüksek öziletkenlik değerleri 50 °C’de yapılan elektrolizde elde edilen H-4 örneğine ait olduğu görülmektedir. Bu duruma rağmen elektroliz sıcaklığı, PIn’in iletkenliğine etkisinin çok az olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.4 Farklı elektrolit derişimlerine sahip PIn örneklerinin öziletkenlik değerleri.

Polimerlerin Öziletkenlik Değerleri (S/cm)			
Sıcaklık (°C)	G-1 (0,05 M TBAFB)	G-2 (0,10 M TBAFB)	G-3 (0,20 M TBAFB)
25	$1,88 \times 10^{-5}$	$2,46 \times 10^{-5}$	$3,09 \times 10^{-5}$
30	$1,88 \times 10^{-5}$	$2,48 \times 10^{-5}$	$3,08 \times 10^{-5}$
40	$1,89 \times 10^{-5}$	$2,53 \times 10^{-5}$	$3,10 \times 10^{-5}$
50	$1,90 \times 10^{-5}$	$2,58 \times 10^{-5}$	$3,07 \times 10^{-5}$
60	$1,89 \times 10^{-5}$	$2,58 \times 10^{-5}$	$2,97 \times 10^{-5}$
70	$1,88 \times 10^{-5}$	$2,57 \times 10^{-5}$	$2,63 \times 10^{-5}$
80	$1,87 \times 10^{-5}$	$2,57 \times 10^{-5}$	$2,14 \times 10^{-5}$

Çizelge 4.5 Farklı sıcaklıklarda elde edilen PIn örneklerinin öziletkenlik değerleri.

Polimerlerin Öziletkenlik Değerleri (S/cm)			
Sıcaklık (°C)	H-1 (25 °C)	H-2 (30 °C)	H-3 (50 °C)
25	$2,46 \times 10^{-5}$	$2,98 \times 10^{-5}$	$3,91 \times 10^{-5}$
30	$2,48 \times 10^{-5}$	$2,98 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$
40	$2,53 \times 10^{-5}$	$3,14 \times 10^{-5}$	$4,17 \times 10^{-5}$
50	$2,58 \times 10^{-5}$	$3,15 \times 10^{-5}$	$4,16 \times 10^{-5}$
60	$2,58 \times 10^{-5}$	$3,13 \times 10^{-5}$	$4,24 \times 10^{-5}$
70	$2,57 \times 10^{-5}$	$3,12 \times 10^{-5}$	$4,28 \times 10^{-5}$

Çizelge 4.5 (devam ediyor)

80	$2,57 \times 10^{-5}$	$2,96 \times 10^{-5}$	$4,25 \times 10^{-5}$
----	-----------------------	-----------------------	-----------------------

4.1.2.2 Polipirol/Poliinden Kopolimerinin Öziletkenlik Ölçümleri

İndenin pirol ile olan kopolimerizasyonu, iletkenliğini önemli ölçüde artırır (Goel vd. 2010). Kopolimerin iletkenliğinde oluşan bu gelişme ancak şu nedenlerle açıklanabilir: a) konjugasyon uzunluğunun katkısı (Carrasco vd. 2006); inden ve pirol aromatik halkalarının kopolimer zinciri boyunca daha kolay yük taşınımını sağlaması, b) Bipolaronların yapıya eklenmesi (Turcu vd. 2001); özellikle okside olmuş piroldeki bipolaronların kopolimer matriksine dahil olması, c) kopolimer zincirlerinde daha iyi moleküler düzen olması (Chen vd. 2003).

Çizelge 4.6'da farklı elektroliz sürelerine sahip PPy/PIn kopolimerlerine ait öziletkenlik değerleri verilmiştir. Artan elektroliz süresi ile birlikte öziletkenlik değerlerinde azalma olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumu Kang ve arkadaşları (2001) şu şekilde açıklamıştır: "İletkenlikte azalma daha az verimli bir yük transferi ile ilişkilendirilebilir. Farklı elektronik yapıların bir araya gelmesiyle konjugasyon yapı etkilenmekte, polaron katmanının derecesinin kesilmesi ile birlikte yük taşınımını azalmaktadır (Kang vd. 2001)." Bunun yanı sıra, öziletkenlik ölçümlerinde artan sıcaklıkla beraber değerlerin de yükseldiğini görmekteyiz. Bu öziletkenlik durumu, PPy/PIn kopolimerinin iyonik iletken özellik gösterdiği şekilde değerlendirilebilir.

Çizelge 4.6 Farklı sürelerde elde edilen PPy/PIn kopolimerlerinin öziletkenlik değerleri.

Kopolimerlerin Öziletkenlik Değerleri (S/cm)		
	I-2 (3 saat)	I-3 (6 saat)
Sıcaklık (°C)	1. ölçüm	
25	$4,05 \times 10^{-1}$	$3,84 \times 10^{-2}$
30	$4,41 \times 10^{-1}$	$3,97 \times 10^{-2}$
40	$5,06 \times 10^{-1}$	$4,45 \times 10^{-2}$
50	$5,56 \times 10^{-1}$	$5,07 \times 10^{-2}$
60	$6,80 \times 10^{-1}$	$5,73 \times 10^{-2}$
70	$7,07 \times 10^{-1}$	$6,39 \times 10^{-2}$
80	$7,85 \times 10^{-1}$	$6,94 \times 10^{-2}$

Çizelge 4.6 (devam ediyor)

Sıcaklık (°C)	2. ölçüm	
25	$2,01 \times 10^2$	$2,19 \times 10^1$
30	$2,22 \times 10^2$	$2,28 \times 10^1$
40	$2,36 \times 10^2$	$3,36 \times 10^1$
50	$2,42 \times 10^2$	$3,83 \times 10^1$
60	$2,74 \times 10^2$	$4,98 \times 10^1$
70	$5,43 \times 10^2$	$6,05 \times 10^1$
80	$6,18 \times 10^2$	$2,01 \times 10^2$

Sıcaklık (°C)	3. ölçüm	
25	$1,92 \times 10^{-1}$	$2,43 \times 10^1$
30	$1,91 \times 10^{-1}$	$3,53 \times 10^1$
40	$1,80 \times 10^{-1}$	$3,83 \times 10^1$
50	$1,86 \times 10^{-1}$	$4,01 \times 10^1$
60	$1,96 \times 10^{-1}$	$4,12 \times 10^1$
70	$2,25 \times 10^{-1}$	$5,43 \times 10^1$
80	$4,24 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^2$

Sıcaklık (°C)	4. ölçüm	
25	$3,28 \times 10^2$	$5,14 \times 10^{-3}$
30	$2,79 \times 10^2$	$4,68 \times 10^{-3}$
40	$3,16 \times 10^2$	$4,99 \times 10^{-3}$
50	$3,36 \times 10^2$	$7,35 \times 10^{-3}$
60	$3,50 \times 10^2$	$9,12 \times 10^{-3}$
70	$3,18 \times 10^2$	$8,39 \times 10^{-3}$
80	$4,73 \times 10^2$	$8,55 \times 10^{-3}$

Çizelge 4.7’de farklı monomer oranlarına sahip PPy/PIn kopolimerlerine ait öziletkenlik verileri gözlenmektedir. Pirol monomerinin daha fazla olduğu K-2 örneğinde öziletkenlik değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7 Farklı monomer oranlarına sahip PPy/PIn kopolimerlerine ait öziletkenlik değerleri.

Kopolimerlerin Öziletkenlik Değerleri (S/cm)		
K-1 (hacimsel: pirol/inden: 1/1)		K-2 (hacimsel: pirol/inden: 3/2)
Sıcaklık (°C)	1. ölçüm	
25	$4,05 \times 10^{-1}$	1,60
30	$4,41 \times 10^{-1}$	1,77

Çizelge 4.7 (devam ediyor)

40	$5,06 \times 10^{-1}$	2,14
50	$5,56 \times 10^{-1}$	2,39
60	$6,80 \times 10^{-1}$	2,59
70	$7,07 \times 10^{-1}$	2,84
80	$7,85 \times 10^{-1}$	3,06
<hr/>		
Sıcaklık (°C)	2. ölçüm	
25	$2,01 \times 10^2$	$9,29 \times 10^{-1}$
30	$2,22 \times 10^2$	$9,89 \times 10^{-1}$
40	$2,36 \times 10^2$	1,21
50	$2,42 \times 10^2$	1,35
60	$2,74 \times 10^2$	1,43
70	$5,43 \times 10^2$	1,56
80	$6,18 \times 10^2$	1,63
<hr/>		
Sıcaklık (°C)	3. ölçüm	
25	$1,92 \times 10^{-1}$	$5,49 \times 10^2$
30	$1,91 \times 10^{-1}$	$6,59 \times 10^2$
40	$1,80 \times 10^{-1}$	$7,79 \times 10^2$
50	$1,86 \times 10^{-1}$	$7,16 \times 10^2$
60	$1,96 \times 10^{-1}$	$2,05 \times 10^3$
70	$2,25 \times 10^{-1}$	$1,13 \times 10^3$
80	$4,24 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^3$
<hr/>		
Sıcaklık (°C)	4. ölçüm	
25	$3,28 \times 10^2$	$5,92 \times 10^2$
30	$2,79 \times 10^2$	$5,22 \times 10^2$
40	$3,16 \times 10^2$	$5,36 \times 10^2$
50	$3,36 \times 10^2$	$5,65 \times 10^2$
60	$3,50 \times 10^2$	$5,61 \times 10^2$
70	$3,18 \times 10^2$	$5,66 \times 10^2$
80	$4,73 \times 10^2$	$7,20 \times 10^2$

Çözeltide pirolün daha fazla olmasıyla birlikte, polimer zincirinde konjugasyon uzamış ve yapıya daha fazla dopant katılmış olduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte artan pirol miktarıyla kopolimerin daha kırılkan yapıda, elektrottan film halinde çıkarılamayan ve pellet haline getirilmesinin de zorlaştığı görülmüştür. Bu durum, “Dopant miktarının artırılmasıyla yüksek iyonik kuvvetler oluşmakta ve bu durum polimerlerde işlenebilme zorluklarını da

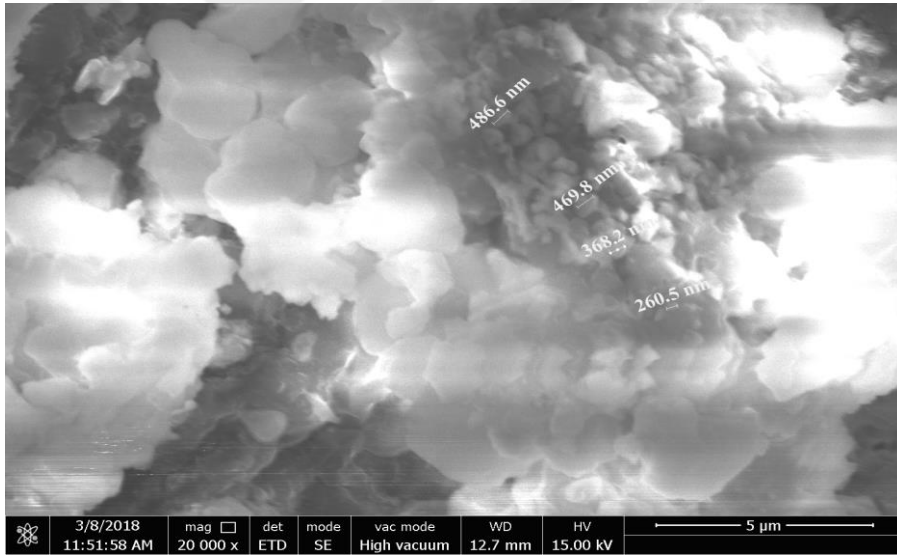
beraberinde getirmektedir (Syed ve Dinesan 1991).” ifadesiyle açıklanabilir. Monomer oranlarının, polimer filmin yapısına ve fiziksel özelliklerine etki ettiği anlaşılmaktadır.

4.1.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

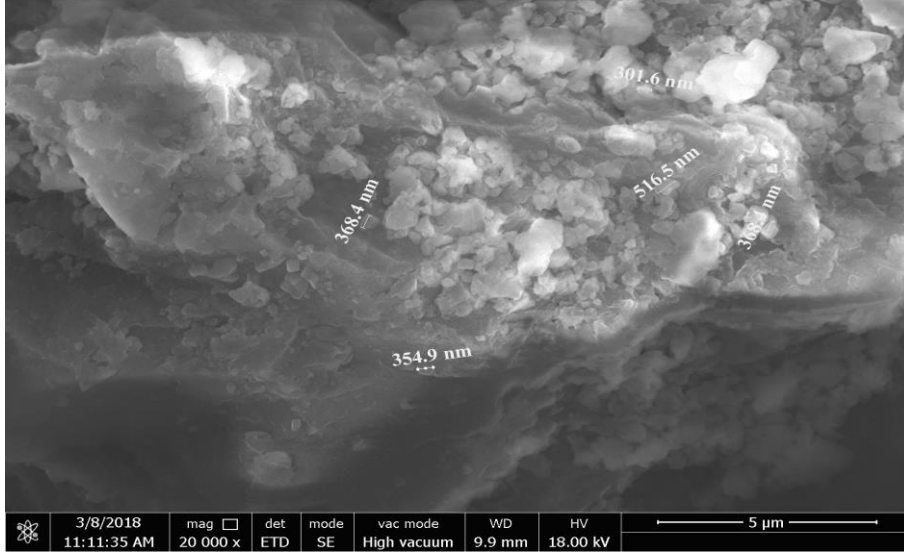
Polimer örneklerimizin morfolojileri SEM görüntüleri ile incelendi.

4.1.3.1 Poliindenin SEM Görüntüleri

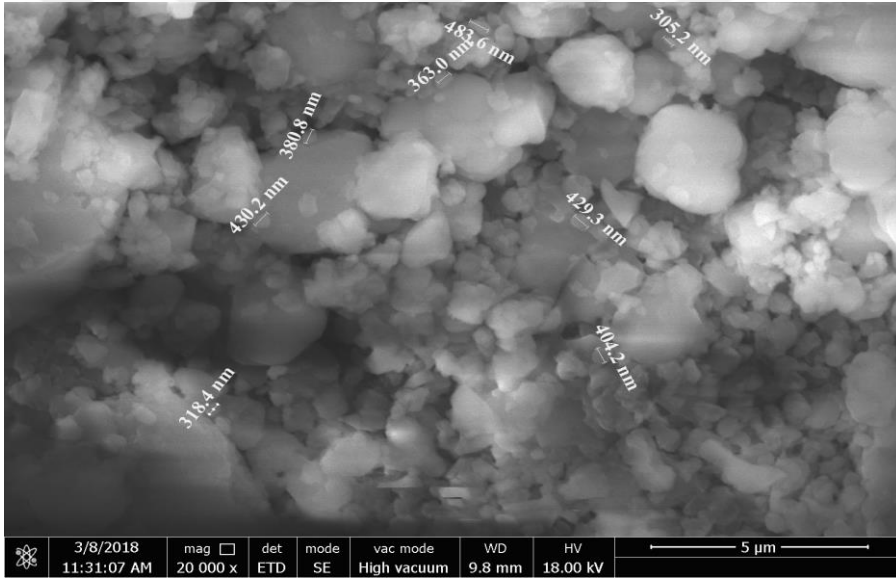
PIn’in elektrot tarafının SEM mikrografisi granüler ve gözenekli bir yapı gösterir (Eristi vd. 2007, Sarikaya vd. 2009 Cabuk vd. 2010). PIn’in SEM mikrografından yüzey yapısı incelendiğinde, polimerler benzer görüntüler sergilemektedir. Polimerler amaçlandığı gibi nano boyutta elde edilmiştir. PIn’in SEM sonuçları literatürle uyum içerisindedir.



Şekil 4.2 E-1 polimerinin SEM fotoğrafı. (0,05 M inden)



Şekil 4.3 E-3 polimerinin SEM fotoğrafı. (0,20 M inden)

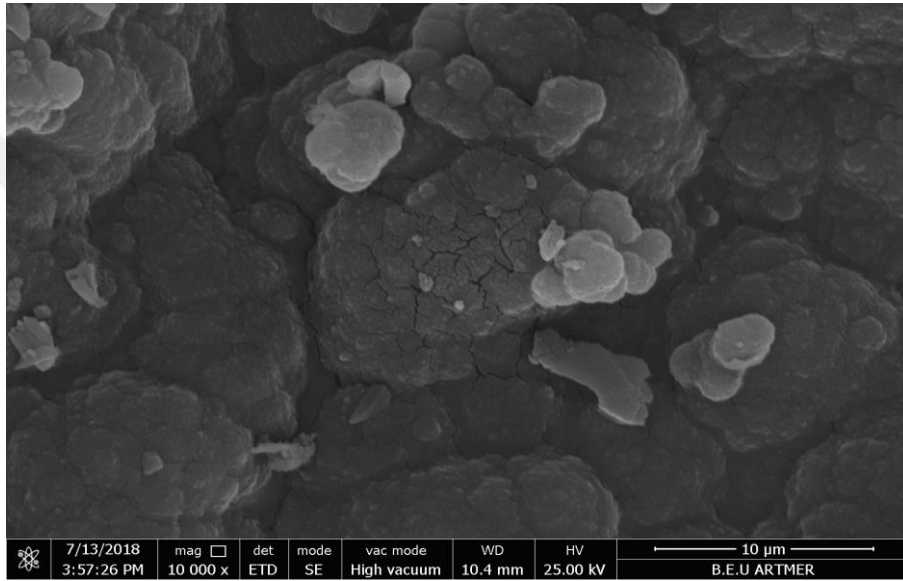


Şekil 4.4 E-4 polimerinin SEM fotoğrafı. (0,40 M inden)

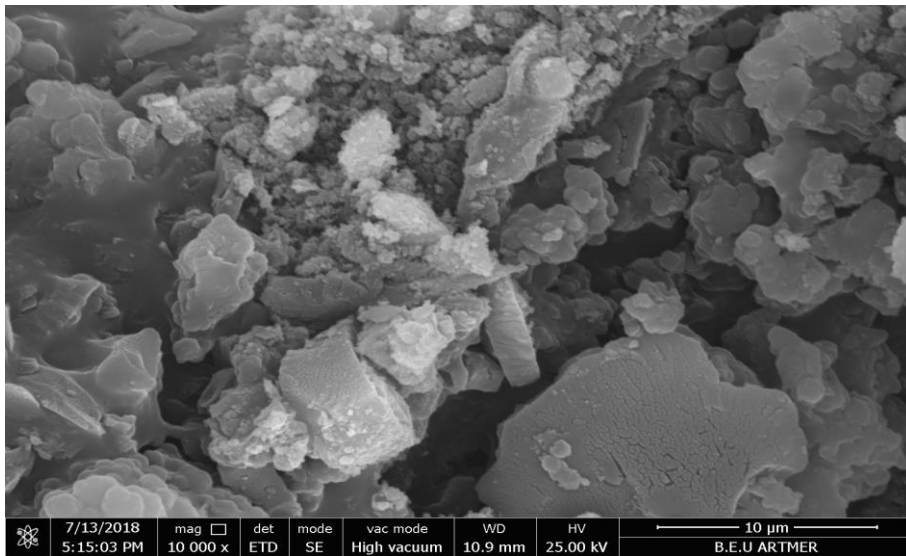
4.1.3.2 Polipirol/Poliinden Kopolimerlerinin SEM Görüntüleri

PPy/PIn kopolimerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.5-12’de verilmiştir. SEM fotoğraflarından anlaşılacağı üzere kopolimerler de amaçlandığı gibi nano boyutta elde edilmiştir. Polipirol karnabahar yapısı gibi kümelenmiş ve alt yüzeyde bulunmaktadır (Sezer vd. 1999). Yapılan çalışmalarda polipirolün SEM mikrografisi karnabahara benzetilmiştir (Bozkurt vd. 1996, Kizilyar vd. 1999, Goel vd. 2010b). Bu polimerlerin morfolojilerindeki farklılığın ana nedeni,

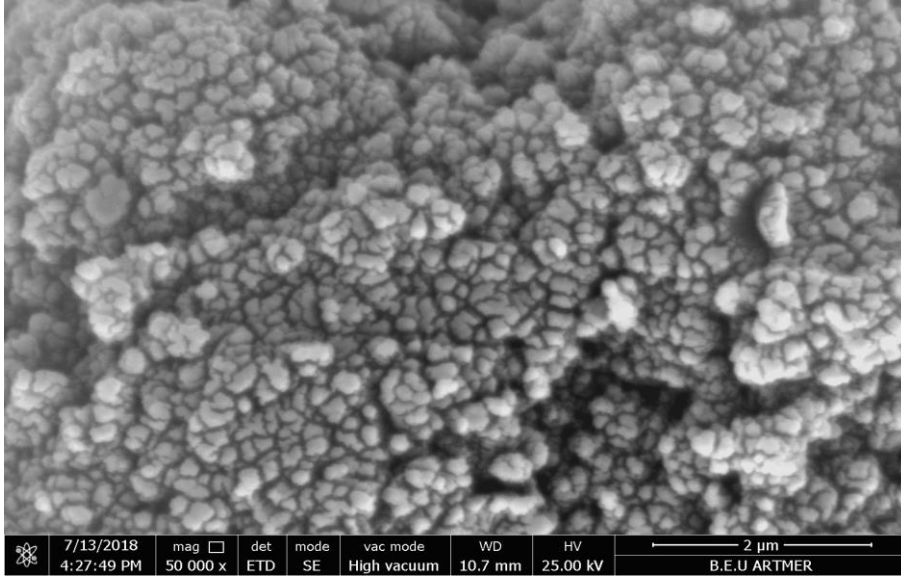
polimer zincirinin büyüme düzenindeki ve polimerizasyon derecesindeki değişikliklere atfedilebilir. PPy zincirinde daha fazla aktif alan bulunması karnabahar benzeri yapılar üreten polimerizasyonunun farklı yönlerde ilerlemesine sebep olabilir. Bununla birlikte PIn zincirinin büyümesinden sorumlu tek merkez olan indanil katyonu, polimerizasyon süresinin kısa bir anında düzlemsel biçimde yayılarak reaksiyona girer. Kopolimerde inden ve pirol monomerlerinin kolektif etkileşimi gerçekleşir (Goel vd. 2010b). Uygulanan süre, monomer oranları ve elektroliz için seçilen yöntem kopolimerin morfolojisini etkilemektedir. Bu durum PPy/PIn kopolimerinin farklı ortamlarda morfolojisinin değişebileceğini göstermektedir.



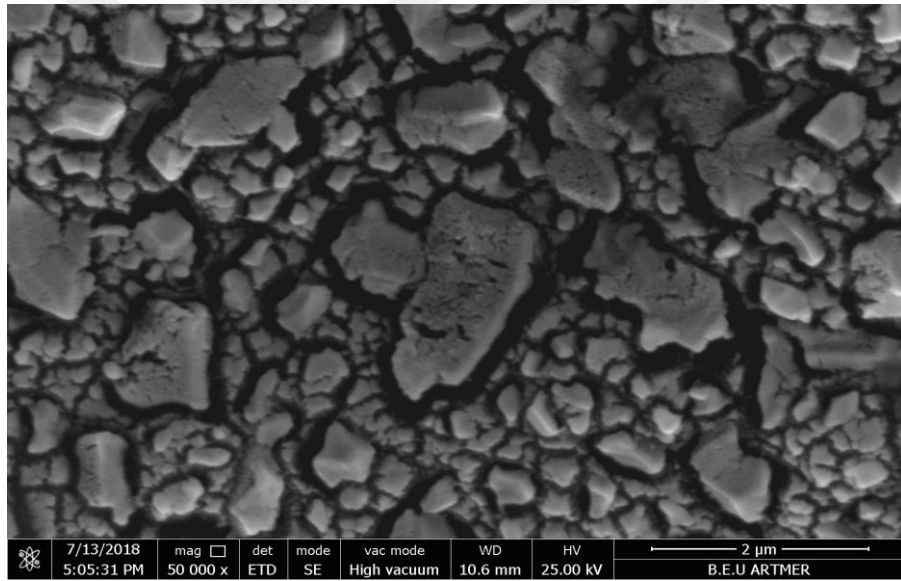
Şekil 4.5 I-1 kopolimerinin SEM fotoğrafı. (hacimsel: pirol/inden: 1/1, 2 saat)



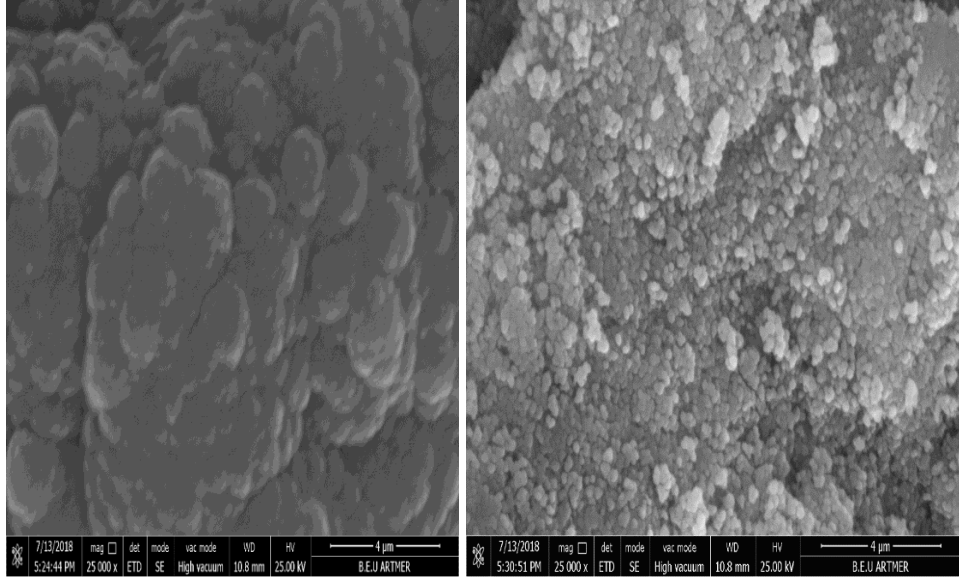
Şekil 4.6 I-3 kopolimerinin SEM fotoğrafı. (hacimsel: pirol/inden: 1/1, 6 saat)



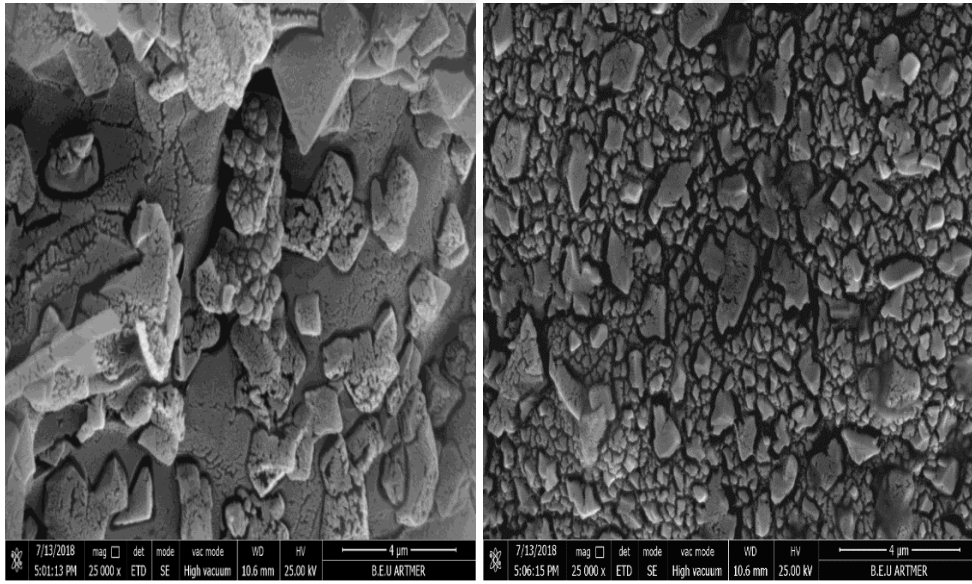
Şekil 4.7 J-1 kopolimerinin SEM fotoğrafı. (hacimsel: pirol/inden: 4/1, 1 saat)



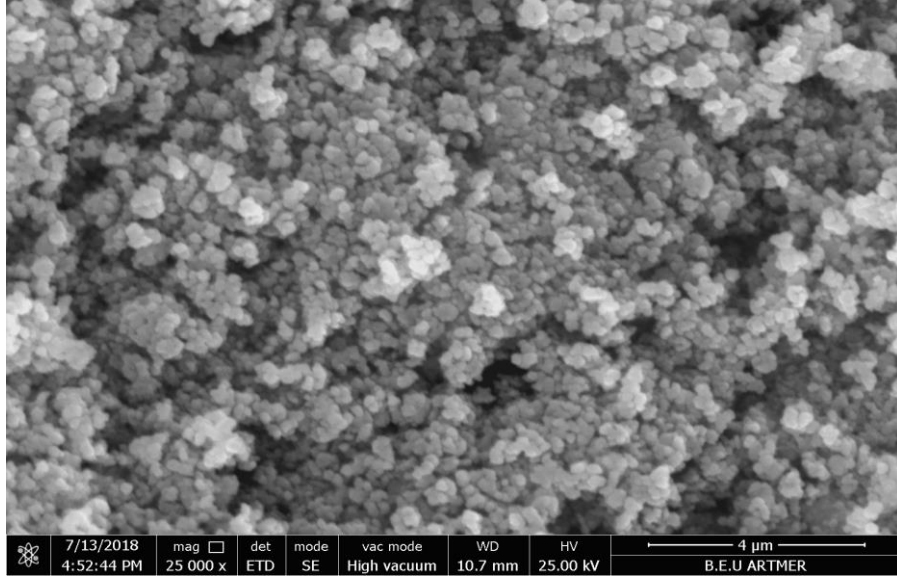
Şekil 4.8 J-2 kopolimerinin SEM fotoğrafı. (hacimsel: pirol/inden: 4/1, 3 saat)



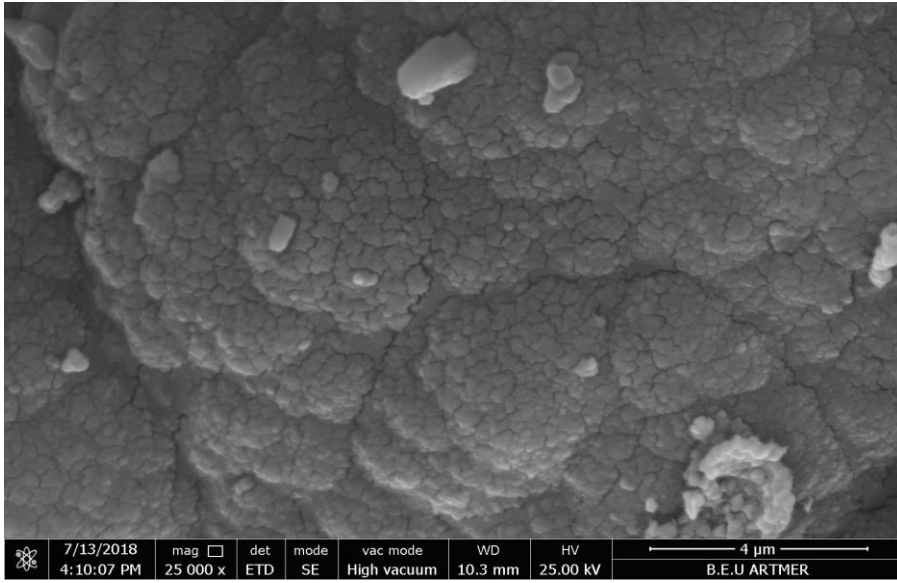
Şekil 4.9 K-2 kopolimerinin SEM fotoğrafları. (hacimsel: pirol/inden: 3/2, 3 saat)



Şekil 4.10 K-3 kopolimerinin SEM fotoğrafları. (hacimsel: pirol/inden: 4/1, 3 saat)



Şekil 4.11 L-1 kopolimerinin SEM fotoğrafı. (hacimsel: pirol/inden: 1/1, CV, 3 saat)



Şekil 4.12 M-1 kopolimerinin SEM fotoğrafı. (hacimsel: pirol/inden: 1/1, 3 saat)

4.1.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Sabit potansiyel yöntemi ile elde edilen PIn örneklerinin TGA'i alınarak, örneklerin ısısal dönüşümü ve termal kararlılıkları incelenmiştir. Belirtilen sıcaklık aralıklarında kaybedilen kütlelerin yüzdesi Çizelge 4.8-10'da ve TGA termogramları da Şekil 4.13-17'de verilmiştir.

Nanoyapılı polimerler için üç aşamalı bozunma modeli belirtilmiştir. TGA termogramlarında (Şekil 4.13-17) görüldüğü gibi ilk basamakta tüm nanoyapılarda %4-10 aralığındaki kütle kaybı 100-180 °C civarında meydana gelir. Bu aşamada polimer matrikslerinden adsorbe olmuş su molekülleri, dopant kaybı, düşük moleküler ağırlıklı oligomerler ayrılır. İkinci faz olan 200-400 °C civarı, ilgili polimerik omurga zincirlerinin parçalanmasına karşılık gelir (Han vd. 2006). Bu aralıktaki bozunma yüzdesinin polimerin yapısına göre değiştiği belirtilmiştir. 400 °C üzerinde nanoboyutlu polimerden, karbon içeren tortuların ayrışmasından dolayı, sıcaklıktaki hızlı artış ile sabit bir bozunma modeli gösterir (Goel vd. 2010a, 2010b). PIn'deki yüksek kütle kaybı, indenin pirol ile kopolimerizasyonu ile telafi edilerek, termal özelliği geliştirilmiş nano yapılar elde edilebilir (Goel vd. 2010b). Goel ve arkadaşlarının bir diğer çalışmasında da, sentezlenen nano fiber PIn'in 200-400 °C'de %53 oranında kütle kaybettiği, PIn ana zincir yapısının bozunmasından dolayı bu kütle kaybının olduğu ve 500 °C'den sonra kalan madde oranının %24 civarında olduğu belirtilmiştir (Goel vd. 2010a). Yapılan bir çalışmada da nano boyutlu PIn yapılarının 380 °C'de %80'lik bir kütle kaybına uğradığı belirtilmiştir (Bozkurt vd. 1996).

Çizelge 4.8'de uygulanan gerilimin, PIn'in termal kararlılığına etkisi ve Çizelge 4.9'da da elektroliz süresindeki değişimin, PIn'in termal kararlılığına etkisi incelenmiştir. Polimere uygulanan gerilim ve elektroliz süresi, TGA sonuçlarını etkilememektedir. TGA sonuçlarının yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.8 Farklı gerilimlerde elde edilen PIn'in kütle kaybı.

Polimer	Uygulanan Gerilim (V)	Kütle Kaybı (%m/m) 800 °C'ye Kadar				
		0-100 °C	100-250 °C	250-400 °C	400-500 °C	500-800 °C
C-2	+2,25	2,54	9,22	50,14	7,90	3,68
D-2	+2,50	3,46	9,08	47,83	7,34	3,84

Çizelge 4.9 Farklı elektroliz sürelerinde elde edilen PIn'in kütle kaybı.

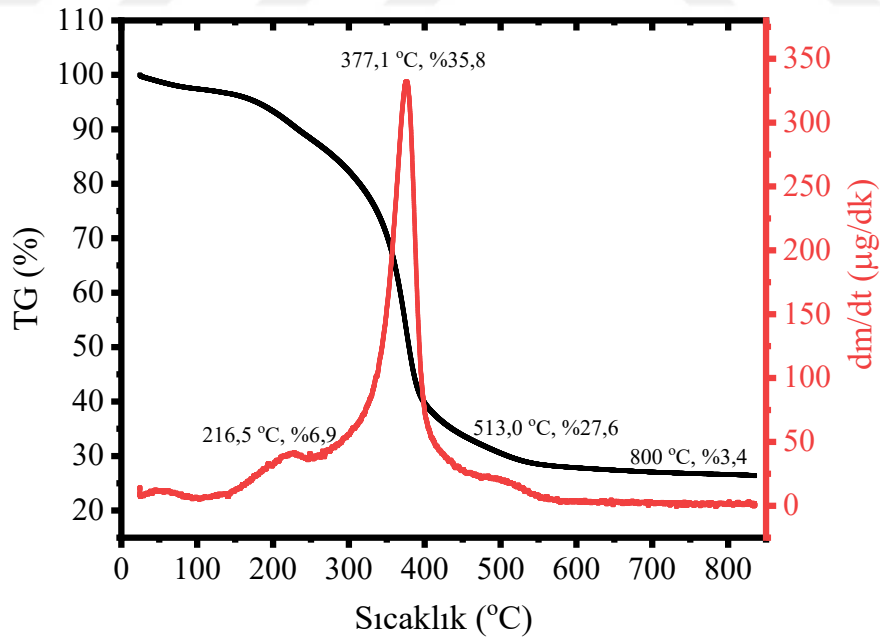
Polimer	Elektroliz Süresi (saat)	Kütle Kaybı (%m/m) 800 °C'ye Kadar				
		0-100 °C	100-250 °C	250-400 °C	400-500 °C	500-800 °C
D-1	3	2,76	7,44	53,59	6,58	3,68
D-2	6	3,46	9,08	47,83	7,34	3,84

Çizelge 4.10’da monomer derişimindeki değişimin, PIn yapısının termal kararlılığına etkisi incelenmiştir. Monomer derişiminin artmasıyla elde edilen polimerdeki kütle kaybı da artmaktadır. Yapılan bir çalışmada da bileşikteki PIn içeriğinin artmasıyla, kalan kütle miktarının azaldığı belirtilmiştir (Eristi vd. 2007).

Çizelge 4.10 Farklı monomer derişimlerinde elde edilen PIn’in kütle kaybı.

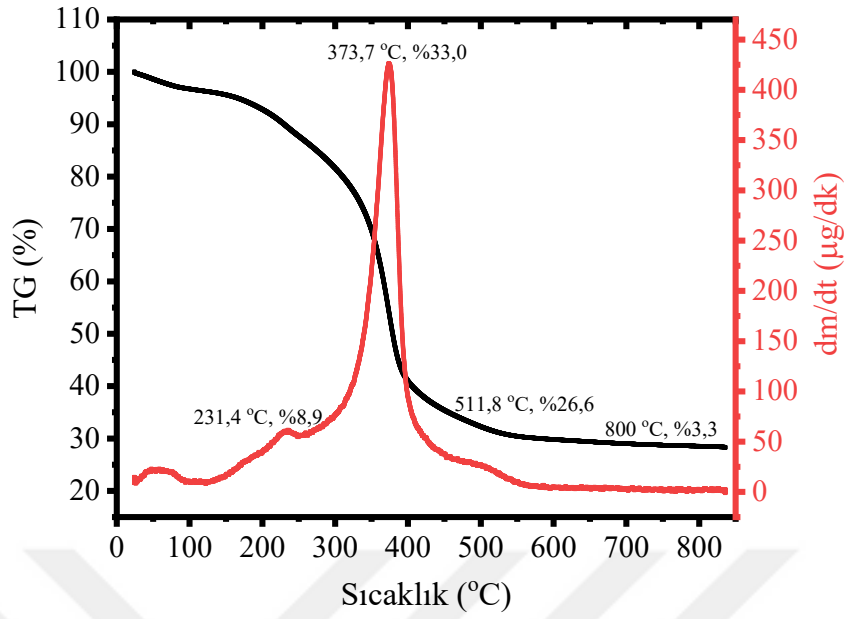
Polimer	Monomer Derişimi (M)	Kütle Kaybı (%m/m) 800 °C’ye Kadar				
		0-100 °C	100-250 °C	250-400 °C	400-500 °C	500-800 °C
F-1	0,05	4,04	8,82	22,33	12,13	6,89
F-2	0,40	1,26	1,62	75,2	6,47	2,42

TGA analizi sonucunda elde edilen veriler ile öziletkenlik değerleri birbirini desteklemektedir. Ayrıca ER aktif malzemelerin ısıl kararsızlığı üstesinden gelinmesi gereken bir problem olduğundan, polimerlerin bu ısıl kararlılık sonuçları ER sıvılarının potansiyel endüstri uygulamaları için çok önemlidir (Eristi vd. 2007).



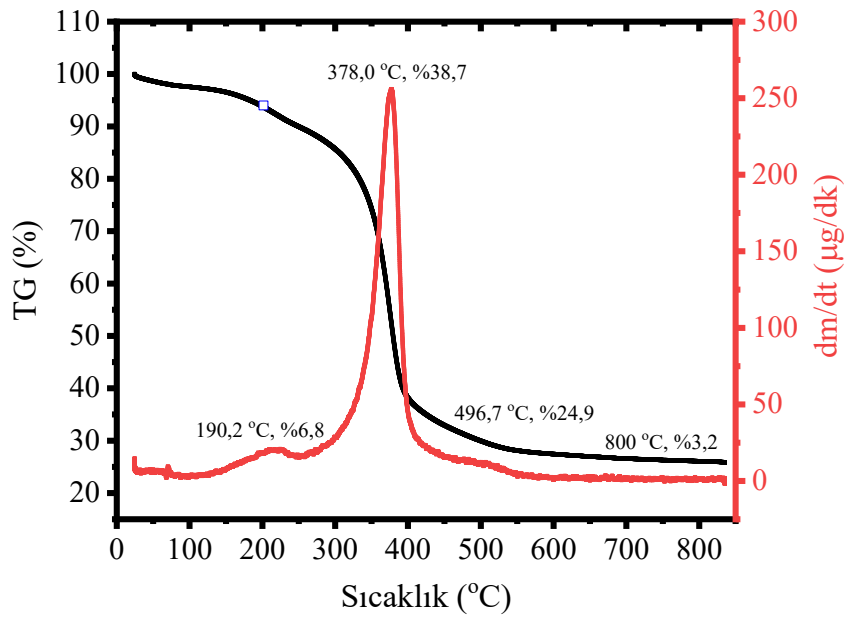
Şekil 4.13 C-2 polimerinin TGA termogramı.

(0,20 M inden + 0,05 M TBAFB, +2,25 V, 6 saat)



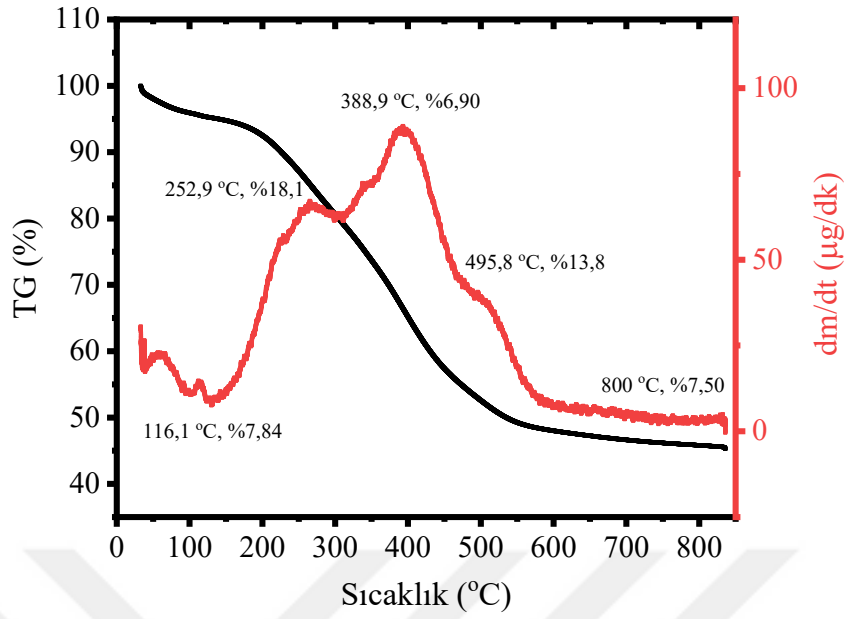
Şekil 4.14 D-2 polimerinin TGA termogramı.

(0,20 M inden + 0,05 M TBAFB, +2,50 V, 6 saat)



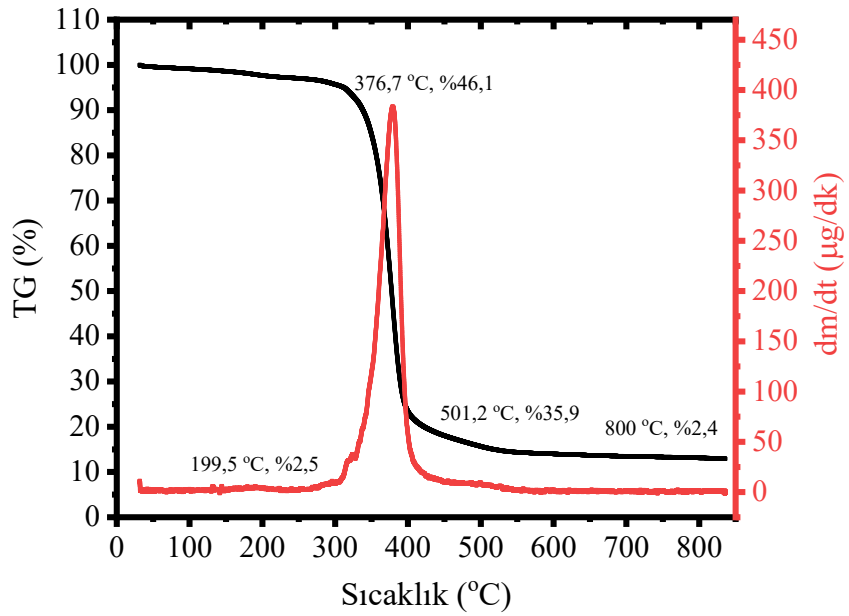
Şekil 4.15 D-1 polimerinin TGA termogramı.

(0,20 M inden + 0,05 M TBAFB, +2,50 V, 3 saat)



Şekil 4.16 F-1 polimerinin TGA termogramı.

(0,05 M inden + 0,05 M TBAFB, +2,25 V, 3 saat)

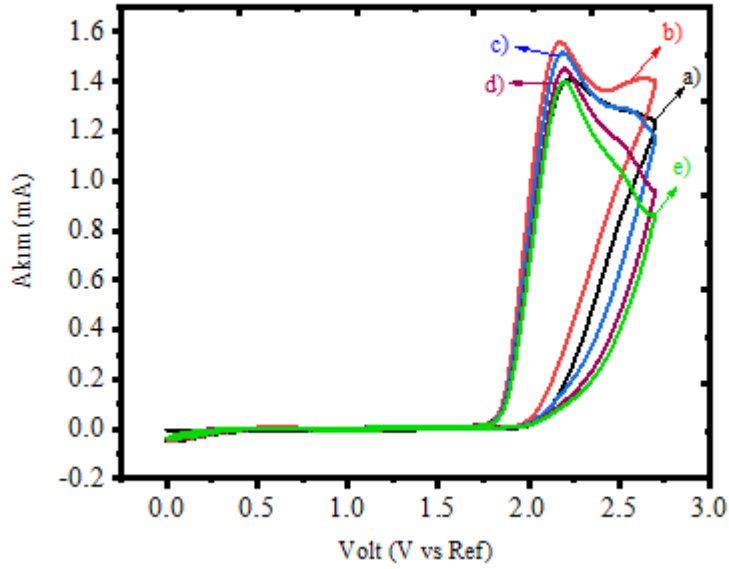


Şekil 4.17 F-2 polimerinin TGA termogramı.

(0,40 M inden + 0,05 M TBAFB, +2,25 V, 3 saat)

4.1.5 Dönüşümlü Voltametri (CV) Ölçümü

Elektrokimyasal polimerizasyonda kullandığımız inden monomerinin elektrokimyasal davranışlarını CV tekniği ile inceledik. Şekil 4.18'de inden monomerinin voltamogramı verilmiştir. İnden monomerinin voltamogramında +2,1 V'da bir pik ve yanında omuz piki olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18 İnden monomerinin 50 mV/s tarama hızı ve 0 V ile +2,7 V aralığındaki voltamogramı. (Sırasıyla a-e: 1-5. döngüleri göstermektedir.)

4.1.6 Çözünürlük Testi

PIn ve PPy/PIn kopolimerlerine çözünürlük testi uygulamak için farklı çözücüler kullanıldı. Numunelerde çözünürlük özelliği gözlenmedi. Polimer örneklerinin çözünmemesi, yapılarının yoğun çapraz bağlar içerdiğinin göstergesidir.

Çizelge 4.11 Çözünme testi ve sonuçları.

Çözücü	Çözünme
Aseton	-
Asetonitril	-
Kloroform	-

Çizelge 4.11 (devam ediyor)

Hidroklorik asit	-
Nitrik asit	-
Toluen	-
Trietilamin	-
Formik asit	-
Diklorometan	-
N-N dimetil formamid	-
Metil sülfoksit	-
Sülfürik asit	-



BÖLÜM 5

SONUÇLAR

İnden ve pirol monomerleri asetonitril ortamında, TBAFB elektroliti ile sabit potansiyel elektrolizi ve potansiyodinamik yöntemler kullanılarak polimerleştirildi. Amaçlandığı gibi nano boyutta PIn polimerleri ve PPy/PIn kopolimerleri elde edildi. Polimerlerimiz p-tipi doping ile elde edildi. Elde edilen kopolimerin, rastgele (random) kopolimer olduğu önerilmektedir.

Farklı koşullarda elde edilen polimer örnekleri, FTIR, DT-TGA, SEM ve öziletkenlik ölçümleri ile karakterize edildi.

Farklı elektroliz koşullarında elde edilen PIn ve PPy/PIn kopolimerlerinde karakteristik pikler gözlenmiş ve FTIR spektrumlarının benzer olduğu görülmüştür. Elektroliz koşullarının polimerlerin kimyasal yapısını değiştirmedeği görülmüştür. Literatürle uyumlu olan sonuçlar, PIn ve PPy/PIn kopolimerinin elde edildiğini göstermektedir.

İletkenlik ölçümleri için dört nokta ölçüm metodu kullanıldı. Polimer örneklerinin 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80 °C'deki öziletkenlik değerleri, dört farklı noktadan alınan ölçümlerle belirlendi. PIn örnekleri dört farklı noktadaki ölçümde de birbirine yakın değerler verirken, PPy/PIn kopolimerlerinde birbirinden farklı değerler ölçüldü. Bu durum PIn örneklerinin izotropik, PPy/PIn kopolimer örneklerinin ise anizotropik özellikte olduğunu belirtti. Ayrıca, iletkenlik ölçümlerinde artan sıcaklıkla beraber PPy/PIn kopolimer örneklerinin öziletkenlik değerlerinde artma olduğu gözlemlendi. Bu durum PPy/PIn kopolimerinin iletkenliği iyonik iletken özellik gösteriyor şeklinde yorumlandı.

Pirol ile yapılan çalışmalarda düşük akımlar α - α' monomer birimlerinin birleşmesini içerir ve iletkenliği 0,20 S/cm civarında olan tek boyutlu polipirol, yüksek akımda ise α - β' monomer birimlerinin birleşmesini içerdiği için iletkenliği 100 S/cm civarına ulaşan polipirol filmleri

olduğu belirtilmiştir (Schmeiber vd. 1999). PIn ve PPy'ün kopolimer olarak eldesi PIn'nin de ziletkenliğini arttırmıştır. Elektrokimyasal olarak elde edilen PIn rneklerinin uygulanan potansiyel, elektroliz süresi, monomer derişimi, elektrolit derişimi, elektroliz sıcaklığına bağlı ziletkenlik değerlerinin 10^{-5} S/cm mertebesinde olduğu belirlendi. Polipirol/poliinden kopolimerinin ise elektroliz süresi, monomer oranları ve polimeri elde etme yöntemine bağlı ziletkenlik değerleri $4,68 \times 10^{-3}$ S/cm ile $1,20 \times 10^3$ S/cm aralığında olduğu belirlendi.

PIn'de artan polimerizasyon gerilimi ile ziletkenliğin arttığı, artan polimerizasyon süresi ile ziletkenliğin az da olsa azaldığı, monomer oranının artmasıyla beraber ziletkenliğin azaldığı, artan elektrolit derişimi ile beraber ziletkenliğin arttığı belirlendi. Ayrıca elektroliz sıcaklığının da ziletkenliği pek etkilememekle beraber 50 C'de elde edilen polimerin ziletkenliğinin diğerlerine göre daha yüksek ziletkenliğe sahip olduğu belirlendi.

PPy/PIn kopolimerinde ise artan polimerizasyon süresi ile ziletkenliğin azaldığı, pirol monomeri oranının artışıyla ziletkenliğin de arttığı belirlendi.

SEM fotoğraflarının incelenmesi sonucunda PIn ve PPy/PIn kopolimerinin amaçlandığı gibi nano boyutta elde edildiği belirlendi. PIn yapılarının granül, gözenekli şekilde ve kopolimerlerin ise yapıya pirolün katılması ile karnabahar şeklinde kümelenmiş olduğu belirlendi. Farklı elektroliz koşullarının kopolimerlerin morfolojisini etkilediği görüldü. Bu durum PPy/PIn kopolimerinin farklı ortamlarda morfolojisinin değişebileceğini göstermektedir.

PIn'in TGA analizleri incelendiğinde polimere uygulanan gerilim ve elektroliz süresi, TGA sonuçlarını etkilememektedir. Fakat monomer derişiminin artmasıyla elde edilen polimerdeki kütle kaybı da artmaktadır. Çünkü yapıya katılan dopant miktarı artmakta ve ısının artmasıyla birlikte bu yapılar polimerden kolayca uzaklaşmaktadır.

İnden monomerinin dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile voltamogramı alınarak yükseltgenme potansiyeli belirlendi.

Kopolimerin elektrolizinde potansiyodinamik ve sabit potansiyel elektroliz yöntemi karşılaştırıldı. Potansiyodinamik yöntem ile elde edilen polimerin yapısı ile sabit potansiyel elektroliz yöntemi ile elde edilen polimerin yapısı arasında FTIR sonucuna göre fark görüldü.

Potansiyodinamik yöntemde N-H bandının kaybolduğu ve polimer zincirinin azot üzerinden de gidebileceği düşünölmüştür.

Farklı çözücüler içerisinde iki hafta bekletilen poliinden ve polipirol/poliinden kopolimerlerinde çözüne gözlenmedi. Bu durum polimer yapılarının yoğun çapraz bağlar içerdiği şeklinde yorumlandı.





KAYNAKLAR

- Acar H., Karakışla M. ve Saçak M.** (2012). Potassium persulfate-mediated preparation of conducting polypyrrole/polyacrylonitrile composite fibers: Humidity and temperature-sensing properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 3977–3985.
- Abd-Elwahed A. ve Holze R.** (2002). Ion size and ion size memory effects with electropolymerized polyaniline. *Synthetic Metals*, 131, p. 61-70.
- Akbulut U., Eren S., Toppare L.K.** (1984). Electroinitiated cationic polymerization of indene. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 21(3), 335-342.
- Akundy G.S. ve Iroh J.O.** (2001). Polypyrrole coatings on aluminum synthesis and characterization. *Polymer*, 42, 9665-9669.
- Alva S. ve Phadle R.S.** (1994). Conducting polymers in the fabrication of effect biosensors. *Ind. J. Chem.*, 33(A); 561-564.
- Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayana D.N.** (1998). Conducting polyaniline blends and composites. *Prog. Polym. Sci.*, 23: 993-1018.
- Angeli A.** (1916). The electrochemistry of conducting polymers. *Gazz. Chim. Ital.*, 46, 279-285.
- Armes S.P., Aldissi M., Idzorek G.C., Keaton P.W., Rowton, L.J., Stradling G.L., Collopy M.T. ve McColl D.B.** (1991). Particle size distributions of polypyrrole colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 141 (1), 119–126.
- Arslan A.** (2006). Immobilization of tyrosinase in polysiloxane/polypyrrole copolymermatrices. *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara.
- Ates M. ve Saraç A.S.** (2009). Conducting polymer coated carbon surface and biosensor applications. *Progress in Organic Coating*, 65, 281-287.
- Aydın Y.** (2012). İletken polimerlerin içerisinde enzim tutuklamasıyla yapılan biyosensörler. *Yüksek Lisans Tezi*, T.C. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Karaman, 66 s.
- Aydın Z.** (2007). İletken poli(etilen teraftalat)/polipirol kompozit liflerinin kimyasal polimerizasyonla hazırlanması ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 126 s.
- Bai H., Li C., Chen F. ve Shi G.** (2007). Aligned three-dimensional microstructures of conducting polymer composites. *Polymer*, 48, 5259–5267.
- Batır G.G.** (2009). 3-[(2,5-Dimetil-4-Brom)Fenil] tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu, karakterizasyonu ve glikoz biyosensörü olarak geliştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İsparta.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Bernier P., Lefrant S. ve Bidan G.** (1999). Advances in Synthetic Metals. *Twenty Years of Progress in Science and Technology*. 1.Ed., Elsevier Science S.A., Lausanne, Switzerland, p. 56-57.
- Bozkurt A., Ercelebi C., ve Toppare L.** (1997). Electronic properties of polypyrrole/polyindene composite/metal junctions. *Synthetic Metals*, 87(3), 219-223.
- Cabuk T.Z., Sari B., ve Unal H.I.** (2010). Preparation of novel polyindene/polyoxymethylene blends and investigation of their properties. *Journal of Applied Polymer Science*, n/a-n/a.
- Carrasco P.M., Grande H.J., Cortazar M., Alberdi J.M., Areizaga J., Pomposo J.A.** (2006). *Synth. Met.*, 156, 420.
- Cattarin S., Mengoli G., Musiani M.M. ve Schreck B.** (1988). Electropolymerization. *J. Elektroanal. Chem.*, 246:87-100.
- Chen W., Wan X., Xu N., Xue G.** (2003). *Macromolecules*. 36, 276.
- Cheshchevoi V.N., Diner V.A., Polushkin V.A.** (1988). Electron spectroscopic study of cationic polymerization of indene. *Polymer Science*, 30(7): 1494-1500.
- Clayden J., Greeves N., Warren S. ve Wothers P.** (2001). Organic Chemistry. *Oxford University Press Inc*; New York.
- Cowie J.M.G.** (1991). Polymers: Chemistry and physics of modern materials. Second Edition, *Chapman and Hall*, New York, USA, 410-420.
- Dall'Olio A., Dascola G., Varacca V. ve Bocche V.,** (1968). Resonance paramagnetique electronique et conductivité d'un noir d'oxypyrrol electrolytique. *Comptes. Rendus de l'Académie des Sciences Serié*, C267, 433.
- Da Silva A.J.C., Ribeiro Nogueira F.A., Tonholo J. ve Ribeiro A.S.** (2011). Dual-type electrochromic device based on polypyrrole and polythiophene derivatives, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 2255–2259.
- Dede B. ve Gülce A.** (2006). 3,4-dietilpirolün sentezi ve karakterizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, *Fen bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10-1, s. 21-24.
- Diamant Y., Furmanovich E., Landau A., Lellouche J.P. ve Zaban A.** (2003). Electrochemical polymerization and characterization of functional dicarbazole conducting polymer. *Electrochimia Act*, 507-512.
- Diaz A.F., Kanazawa K.K. ve Gardini G.P.** (1979). Electrochemical polymerization of pyrrole. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (14), 635–636.
- Dressman S.F., Peters J.L. ve Michael A.C.** (2002). Carbon fiber microelectrodes with multiple sensing elements elements for in vivo voltammetry. *J. Neuro. Meth*, 119, 75-81.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Eckard A.D., Ledwith A. ve Sherrington D.C.** (1971). Cationic polymerization of indene. *Donan Laboratories*, University of Liverpool, 444 - 451.
- Eristi C., Yavuz M., Yilmaz H., Sari B., ve Unal H.I.** (2007). Synthesis, characterization and electrorheological properties of polyindene/kaolinite composites. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 44(7), 759-767.
- Fusalba F. ve Belanger D.** (1999). Electropolymerization of polypyrrole and polyaniline-polypyrrole from organic acidic medium. *J.Phys.Chem.*, 103, pp. 9044-9054.
- Galal A., Lewis E.T., Ataman O.Y., Zimmer H., Jr. ve Mark H.B.** (1989). Electrochemical synthesis of conducting polymers from oligomers containing thiophene and furan rings. *J. Polym. Sci: Part A, Polym. Chem.*, 27; 1891-1896.
- Gangopadhyay R., Amitabha D.** (2001). Conducting polymer composite; novel material for gas sensing. *Sensor and Actuators B*, 77, 326-329.
- Gasana E., Westbroek P., Hakuzimana J., Clerck K.D., Priniotakis G., Kiekens P. ve Tseles D.**, (2006). Electroconductive textile structures through electroless deposition of polypyrrole and copper at polyaramide surfaces. *Surface & Coatings Technology*, 201, 3547-3551.
- Genies E.M., Bidan G.** (1983). Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *J.Electroanal. Chem.*, 149, s.101-113.5.
- Glarum S.H.** (1963). Solids. *J. Phys. Chem.* 24: 1577.
- Goel S., Mazumdar N.A. ve Gupta A.** (2010a). One-dimensional nanofibers of polyindene: synthesis and characterization. *Journal of Polymer Research*, 17(5), 639-645.
- Goel S., Mazumdar N.A. ve Gupta A.** (2010b). Synthesis and characterization of poly(indene-co-pyrrole) nanofibers. *Polymers for Advanced Technologies*, 21(12), 888-895.
- Guo Z.P., Wang J.Z., Liu H.K. ve Dou S.X.** (2005). Study of silicon/polypyrrole composite as anode materials for li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 146 (1-2), 448-451.
- Hahn S.F. ve Hillmyer M.A.** (2003). High glass transition temperature polyolefins obtained by the catalytic hydrogenation of polyindene. *Macromolecules*, 36(1), 71-76.
- Han J.S., Lee J.Y. ve Lee D.S.** (2001), A novel thermosensitive soluble polypyrrole composite. *Synthetic Metals*, 124; 301-306.
- Han M., Chu Y., Han D., Liu Y.J.** (2006). *Colloid Interface Sci.* 296, 110.
- Heinze., Merz A. ve Schafer H.J.** (1990). Electronically conducting polymers. *Topics in Current Chemistry*, 152, 1-90.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Hess E.H., Waryo T., Sadik O.A., Iwuoha E.I. ve Baker P.G.L.** (2014). Constitution of novel polyamic acid/polypyrrole composite films by in-situ electropolymerization. *Electrochimica Acta*, 128, 439-447.
- Hosseini S.H. ve Entezami A.A.** (2003). Conducting polymer blends of polypyrrole with polyvinyl acetate, polystyrene, and polyvinyl chloride based toxic gas sensors. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 49–62.
- Idla K., Reut J. ve Öpik A.** (1999). Corrosion behaviour of polypyrrole coated mild steel. *Synthetic Metals*, 102, 1392-1393.
- Joo J., Lee J.K., Lee S.Y., Jang K.S., Oh E.J. ve Epstein A.J.** (2000). Physical characterization of electrochemically and chemically synthesiz polypyrroles. *Macromolecules*, 33, pp. 5131-5136.
- Kanaoka S., Ikeda N., Tanaka A., Yamaoka H. ve Higashimura T.** (2002). Cationic copolymerization of indene with styrene derivatives: Synthesis of random copolymers of indene with high molecular weight. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40(14), 2449-2457.
- Kang E.T. Lim V.W.L., Neoh K.G., Ma Z.H. ve Tan K.L.** (2001). Determination of pyrroleaniline copolymer composition by X-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Surface Science* 181, 317-326.
- Karakışla M.** (1998). Polimer kaplı elektrotlar üzerine anilin elektrokimyasal polimerizasyonu. *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 110 s.
- Karayünlü S.** (2002). Polipirol/sülfolanmış melamin formaldehit filmlerin elektrokimyasal olarak eldesi ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kocaeli, 85 s.
- Karban Ö.** (2005). Anilin farklı elektrolit ve çözücü sistemleri içerisindeki elektrokimyasal polimerizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, 86 s.
- Kassım A., Mahmut E., Yee L.M. ve Hanipah N.** (2006). Electrochemical preparation and characterization of polypyrrole-polyethylene glycol conducting polymer composite films. *The Pasific Journal of Science and Technology*, Vol 7, Number 2.
- Kennedy J.P., Midha S., Keszler B.** (1993). Living carbocationic polymerization. Living Polymerization of Indene. *Macromolecules*, 26: 424-428.
- Kızıldağ T.** (2010). Dioksan esaslı tiyofen ve pirol birimleri içeren yeni monomerlerin sentezi ve iletken polimer özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 139 s.
- Kikuchi Y., Fukuda H.** (1973). Electrochemical polymerization of indene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 11(10), 2709–2710.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kim P., Kwon J. ve Kim J.S.** (2004). The impregnated synthesis of polypyrrole into carbon aerogel and its applications to photovoltaic materials. *Synthetic Metals*, 142, 153–160.
- Kittel** (1986). Polarons, introduction of solid state physics. 6.Ed. *John Wiley&Sons Inc.*, Montreal, Canada. 193-214.
- Kizilyar N., Toppare L. ve Yağci Y.** (1999). Synthesis of conducting PPy/pTHF copolymers. *Journal of applied polymer science*, 71(5), 713–720.
- Kulich D.M., Kelly P.D., Pace J.E.** (1985). Electrochemical polymerization of indene. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. *John Wiley and Sons*, New York. 1: 338.
- Kulikov A.V., Bogatyrenko V.R., Belenogova L.S., Fokeeva L.S., Lebedev A.V., Echnaheva T.A. ve Shunina I.G.** (2002). ESR study polyaniline conductivity. *Russian Chem. Bulletin, Int. Ed.*, 51:12, 2216-2223.
- Kryszewski M., Jeszka J.K.** (1998). Nanostructured conducting polymer composites. Superparamagnetic particles in conducting polymers. *Synthesis Metals*, 99-104.
- Lemon P., Szczur N. ve Haigh J.** (1998). On a novel polypyrrole morphology. *Metaterials Research Bulletin*, 33, 909-914.
- Lesueur D. ve Alberola N.D.** (1997). Dynamic mechanical behaviour of electrochemically synthesised polypyrrole films. *Synthetic Metals*, 88, 133-138.
- Lı H., Shi G., Ye W., Lı C. ve Liang Y.** (1996). Polypyrrole-carbon fiber composite film prepared by chemical oxidative polymerization of pyrrole. *J. Appl. Polym. Sci.*, 64(11); 2149-2154.
- Liu Y.C., Huang J.M., Tsai C.E., Chuang T.C. ve Wang C.C.** (2004). Effect of TiO₂ nanoparticles on the electropolymerization of polypyrrole. *Chemical Physics Letters*, 387; 155-159.
- Lixin X., Guangye L., Jingfu L. ve Mengtao S.** (2011). Synthesis of hollow polypyrrole platinum complex spheres and their successful application as a catalyst for decomposition of hydrogen peroxide. *Kinetics and Catalysis*, 52 (5), 716–722.
- Lynne A.S., Mark A.D.** (1985). Kinetics of the degradation of electrical conductivity in polypyrrole.”, *Macromolecules*, 824-828.
- Mano E.B. ve Calafate B.A.L.** (1981). Electroinitiated polymerization of indene and acenaphthylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19: 3325-3331.
- Malinauskas A. ve Mazeikene R.** (1997). Potentiometric response of polyaniline electrode to dissolved nitrate. *Synthetic Metals*, 89: 77-79.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Matveeva E.S., Calleja R.D. ve Martinez E.S.** (1994). AC conductivity of thermally dedoped polyaniline. *Synth. Met.*, 67; 207-210.
- Matveeva E.S.** (1996). Could the acid doping of polyaniline represent the charge transfer interaction. *Synthetic Metals* 83, 89-96.
- Mazeikene R. ve Malinauskas A.** (2000). Doping of polyaniline by some redox active organic anions. *Euro. Polym. J.*, 36; 1347-1353.
- Mpler S.R. ve Reichenbach G.** (1999). Conducting polymer composites. *Journal of Electroceramics* 3, 329-346.
- Hung N.A., Cheradame H., Sigwalt P.** (1973). Cationic Copolymerization of Indene. *Eur. Polym. J.*, 9:385.
- Naoi K., Takeda M., Kano H., Sakakura M., Shimada A.** (2000). Simultaneous electrochemical formation of Al₂O₃/ polypyrrole layers (I): effect of electrolyte anion in formation process. *Electrochimica Acta*, 45, 3413-3421.
- Navale S.T., Mane A.T., Chougule M.A., Sakhare R.D., Nalage S.R. ve Patil V.B.**, (2014). Highly selective and sensitive room temperature NO₂ gas sensor based on polypyrrole thin films. *Synthetic Metals*, 189, 94–99.
- Omastova M., Kosina S., Pionteck J., Janke A. ve Pavlinec J.** (1996). Electrical properties and stability of polypyrrole containing conducting polymer composites. *Synth. Met.*, 81; 49-57.
- Özkara S., Saraç S. ve Sezen E.** (2004). İndolün tiyofen ile elektrokimyasal kopolimerizasyonu. *İTÜ Fen Bilimleri Dergisi*, Cilt:2, Sayı:1, 55-60.
- Panero S., Prospero P., Passerini S., Scrosati B. ve Perinutter D.D.** (1989). Characteristics of electrochemically synthesized polymer electrodes. *J. Electrochemical Soc.*, 136 (12), 3729-3734.
- Paul E.W., Ricco A.J. ve Wrighton M.S.** (1985). Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices. *J. Phys. Chem.* 89; 1441-1447.
- Pirvu C., Manole C.C., Stoian A.B. ve Demetrescu I.** (2011). Understanding of electrochemical and structural changes of polypyrrole/polyethylene glycol composite films in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 56, 9893–9903.
- Pomposo J.A., Ochoteco E., Pozo C., Carrasco P.M. Grande H.J. ve Rodriguez F.J.** (2006). Conductivity enhancement in raw polypyrrole and polypyrrole nanoparticle dispersions. *Polym. Adv. Technol.*, 17, 26–29.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Pramila Devi D.S., Bipinbal P.K., Jabin T. ve Kutty S.K.N.** (2013). Enhanced electrical conductivity of polypyrrole/polypyrrole coated short nylon fiber/natural rubber composites prepared by in situ polymerization in latex. *Materials and Design*, 43, 337–347.
- Prissanaroon W., Brack N., Pigram P.J., Liesegang J.** (2004). Electropolymerisation of pyrrole on copper in aqueous media. *Synthetic Metals*, 142, 25-34.
- Prosser H.J. ve Young R.N.** (1975). Cationic polymerization of indene and acenaphthylene. *Eur. Polym. J.*, 11: 403.
- Rajapakse R.G.M., Krishantha D.M.M., Tennakoon D.T.B. ve Dias H.V.R.** (2005). Mixed conducting polyaniline-fuller's earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation. *Electrochimica Acta*, 51 2483-2490.
- Ramos M.V., Jumaily A. ve Puli V.S.** (2005). Conductive polymer-composite sensor for gas detection. *International Conference on Sensing Technology*, New Zealand, page 54-55.
- Randriamahazaka H., Noel V., Guillerez S. ve Chevrot C.** (2005). Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4 ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 157-166.
- Redondo M.I. ve Breslin C.B.** (2007). Polypyrrole electrodeposited on copper from an aqueous phosphate solution: Corrosion protection properties. *Corrosion Science*, 49, 1765-1776.
- Richardson M.J., Johnston J.H. ve Borrmann T.** (2005). Electronic properties of intrinsically conducting polymer-cellulose based composites. *Current Applied Physics*, 6; 462-465.
- Rodriguez J., Otero T.F., Grande H., Moliton J.P., Moliton A. ve Trigaud T.** (1996). Optimization of the electrical conductivity of polypyrrole films electrogenerated on aluminium electrodes. *Synthetic Met.*, 76,pp. 1-3.
- Saçak M.** (2002). *Polimer Kimyası*. 2. Basım, Gazi Kitabevi Yayınları, Fersa Matbaacılık, Ankara, 525.
- Saçak M.** (2004). *Polimer Kimyası*. Gazi Büro Kitabevi, 423-441, Ankara.
- Samuelson L.A. ve Druy M.A.** (1986). Kinetics of degradation of electrical conductivity in polypyrrole. *Macromolecules*, 19, 824-828.
- Saraç A.S., Sezer E., Ustamehmetoglu B.** (1997). Oxidative polymerization of N-substituted carbazoles. *Polymers for Advanced Technologies*, Vol 8, 556-562.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Sarı B.** (1998). Anilin ve türevlerinin elektrokimyasal polimerleşmesi, bazı kompozitlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi. *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi FenBilimleriEnstitüsü, Ankara, 120 s.
- Sarikaya S., Yavuz M., Yilmaz H., Unal H.I. ve Sari B.** (2009). Synthesis, characterization, and electrorheological properties of polyindene/calcium carbonate composites. *Polymer Composites*, 30(5), 583-590.
- Satoh M., Kaneto K. ve Yoshiono K.** (1986). Dependences of electrical and mechanical properties of conducting polypyrrole films of conduction of electrochemical polymerization in an aqueous medium. *Synthetic Met.*, 14, pp. 289-296.
- SchmeiBer D., Apel G., Bauer J., Bauer M., Egelhaaf H.J. ve Oelkrug D.** (1999). The formation of oligomers in the electrolyte upon polymerization of pyrrole. *Synthetic Metals*, 99, 69-77.
- Scrosati B.** (1995). *Polymer Electrodes*. Solid State Electrochemistry Edited By Peter G.Bruce, 229-263.
- Seanor D.A.** (1982). Electrical properties of polymers. *Academic Press Inc.*, New York, 3.
- Selampinar F., Akbulut U. ve Toppare L.** (1997). Conducting polymer composites of polypyrrole and polyimide. *Synthetic metals*, 84(1-3), 185-186.
- Sezer E., Ustamehmetoglu B.A. ve Saraç S.** (1999). Chemical and electrochemical polymerisation of pyrrole in the presence of N-substituted carbazoles. *Synth. Met*, 107: 7-17.
- Shen M., Han Y., Lin X., Ding B., Zhang L. ve Zhang X.** (2013). Preparation and electrochemical performances of porous polypyrrole film by interfacial polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(4), 2938-2944.
- Shim J.S., Kennedy J.P.** (2000). Novel thermoplastic elastomers. III. synthesis, characterization, and properties of star-block copolymers. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38: 279-290.
- Sönmez G. ve Saraç A.S.** (2002). Akrilamid varlığında pirol oligomerlerin spektroeletro kimyası. *İTÜ Dergisi*, 1: 23-24.
- Spinks G.M., Xi B., Zhou D., Truong V.T. ve Wallace G.G.** (2004). Enhanced control and stability of polypyrrole electromechanical actuators. *Synth. Met.*, 140, 273-280.
- Stenger-Smith, J.D.** (1998). Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization and their applications. *Progress in Polymer Science*, 23, 57-79.
- Syed A.A. ve Dinesan M.K.** (1991). Review polyaniline-a novel polymeric material. *Talanta*, 38,8, pp. 815-837.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Şahmetlioğlu E.** (2004). İletken aşırı kopolimerlerin sentezi ve bunların enzim tutuklama matrisleri olarak kullanımları. *Doktora Tezi*, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Takamatsu T., Taketani Y.,** (1999). *Jpn. Kokai*. Tokyo Koho. JP11, 121, 279.
- Talu M., Uzluk E., Sarı B. ve Selam L.** (2013). Electrochemical preparation and characterization of novel polyethylene/polyindene and polystyrene/polyindene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(2), 1237-1244.
- Thomas L., Tradi M., Polton A., Sigwalt P.,** (1993). Living cationic polymerization of indene 2. polymerization initiated with cumyl chloride/titanium tetrachloride and cumyl chloride/n-butoxytrichlorotitanium initiating systems. *Macromolecules*, 26 (16): 4075-4082.
- Tietje-Girauld J., Ponce de Leon C., Walsh F.C.** (2007). Electrochemical deposited polypyrrole films and their characterization. *Surface & Coatings Technology* 201, 6025-6034.
- Turcu R., Grecu R., Brie M., Peter I., Bot A., Graupner W.** (2001). Studia universitatis babes-bolyai. *Physica, special issue*, 216.
- Türktaş B.E.** (2006). İletken polimer - kil kompozitlerinin sentezi ve bu kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 3 - 27.
- Trung T., Trung T.H. ve Ha C.** (2005). Preparation of cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures. *Electrochimica Acta*, 51, 984-990.
- URL-1** <https://slideplayer.biz.tr/slide/9827463/>, Ziyaret tarihi: 05.05.2019
- Wang L-X., Li X-G. ve Yang Y-L.** (2001). Preparation, properties and applications of polypyrrole. *Reactive and Functional Polymers*, 47,125-139.
- Wang Y. ve Jing X.** (2005). Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding. *Polym. Adv. Technol.*, 16, 344–351.
- Wang Z.H., Li C., Scherr E.M., MacDiarmid A.G. ve Epstein A.J.** (1991). Three dimensionality of metallic states in conducting polymers: polyaniline. *Phy. Rev. Lett.*, 66, 13, 1745-1748.
- Wang Z.H., Scherr E.M., MacDiarmid A.G. ve Epstein A.J.** (1992). Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional metallic states. *Phys. Rev. B.*, 45, 8, 4190-4202.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Wang X.H.** (2014). Electrochemical properties and characterisation of novel polyurethane/polyindene, poly(ethylene terephthalate)/polyindene and poly(vinyl chloride)/polyindene conducting composites. *Materials Research Innovations*, 18(2), 125-133.
- Whitby G.S. ve Katz M.** (1928). The chemistry of cationic polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 50:1160.
- Winslow F.H., Baker W.O. ve Yager W.A.** (1955). Odd Electrons in Polymer Molecules. *J. Am. Chem. Soc. Commun*, 77; 4751-4756.
- Wood G.A. ve Iroh J.O.** (1996). Efficiency of electropolymerization of pyrrole on to carbon fibers. *Synthetic Metals*, 80; 73-82.
- Yavuz Ö., Ram M.K., Aldissi M., Pottar P. ve Srikanth H.** (2005). Polypyrrole composite for shielding applications. *Synthetic Metals* 151, 211-217.
- Zheng W., Alici G., Clingan P.R., Munro B.J., Spinks G.M., Steele J.R. ve Wallace G.G.** (2013). Polypyrrole stretchable actuators. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51, 57-63.

YAYINLAR VE ESERLER

- Uluslararası bilimsel toplantı kitabında özeti yayımlanan ve poster olarak sunulmuş bildiri:

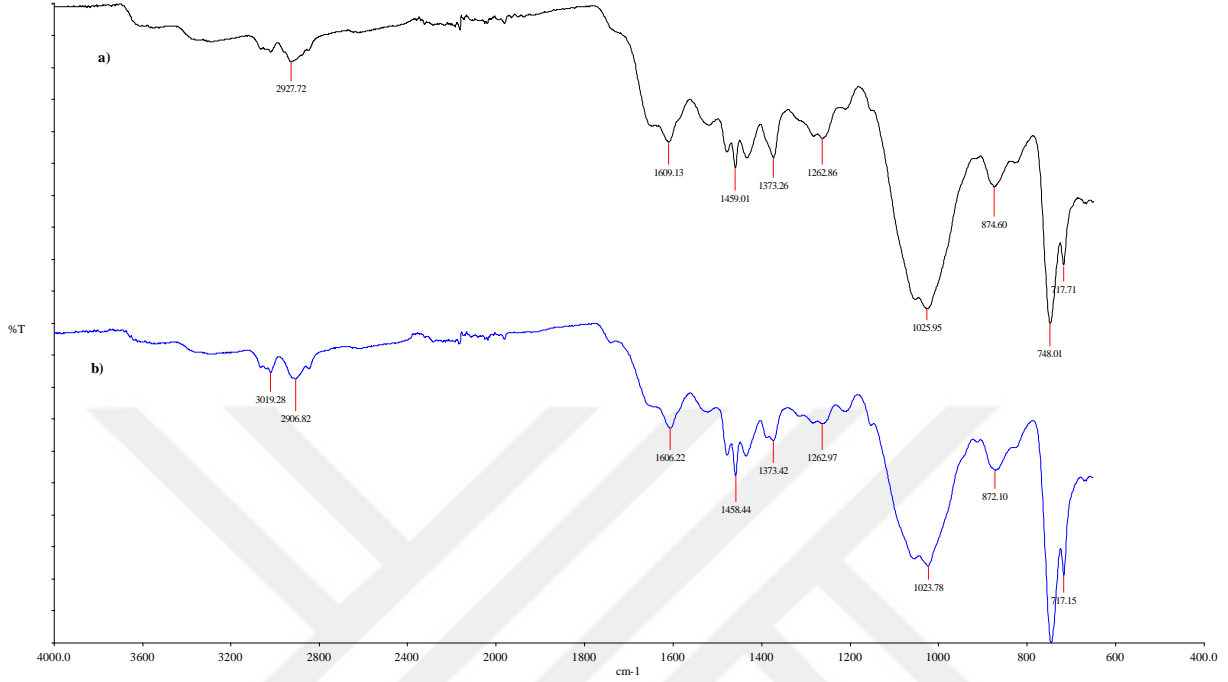
Danışmaz S., Şen Ş. (2018), “Electrochemical Polymerization And Characterization Of Polyindene And Polypyrrole/Polyindene Copolymer”, 12th Chemical Physics Congress 12-13 October 2018, Safranbolu.



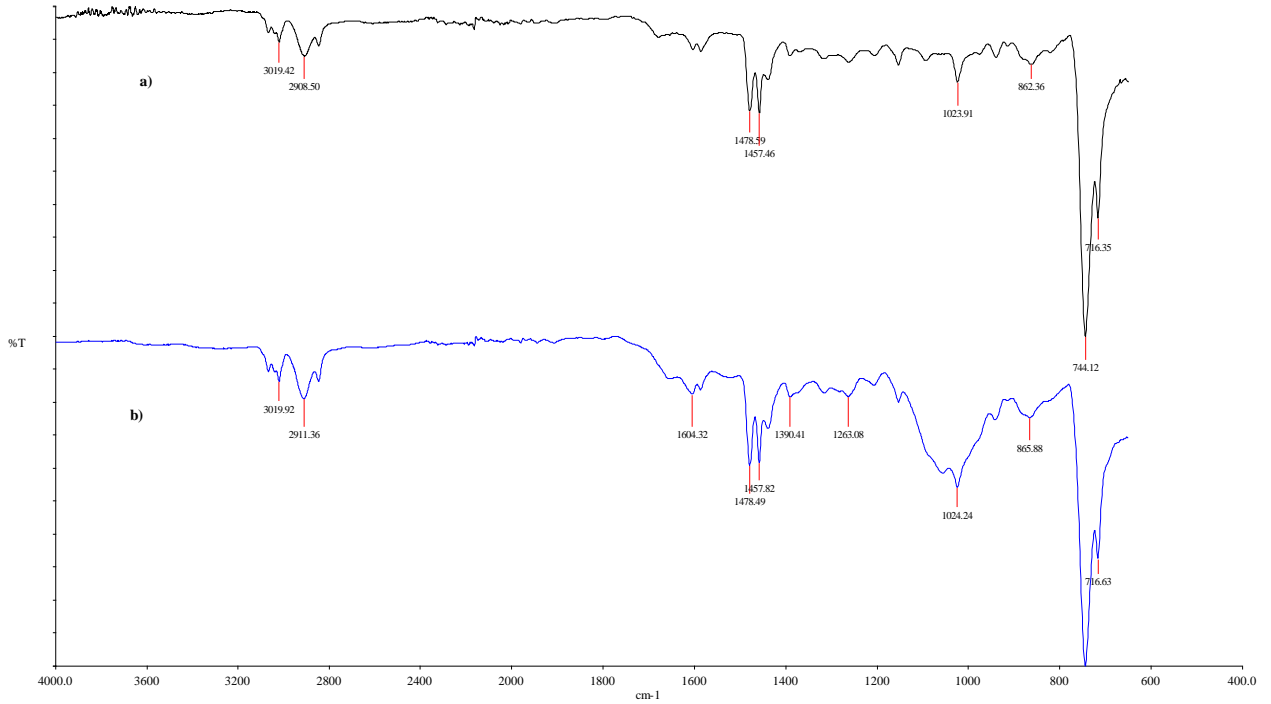


EK AÇIKLAMALAR

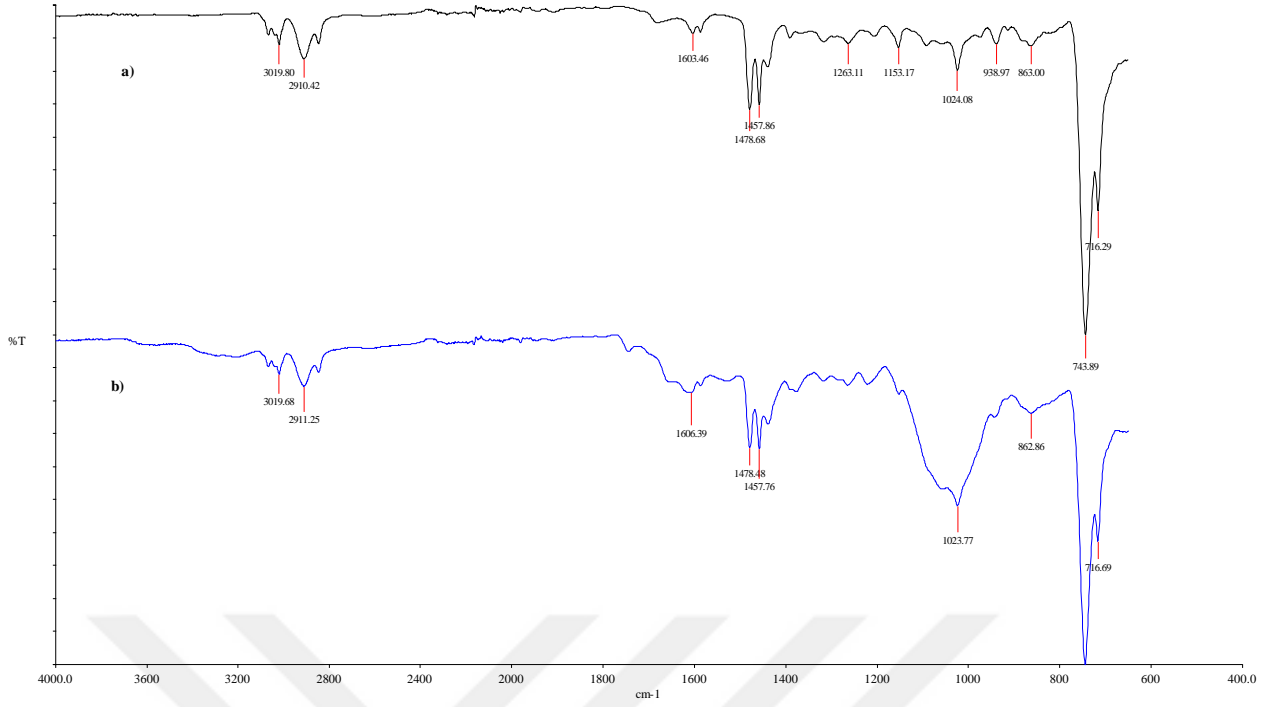
EK A: Polimerlerin FTIR Spektrumları



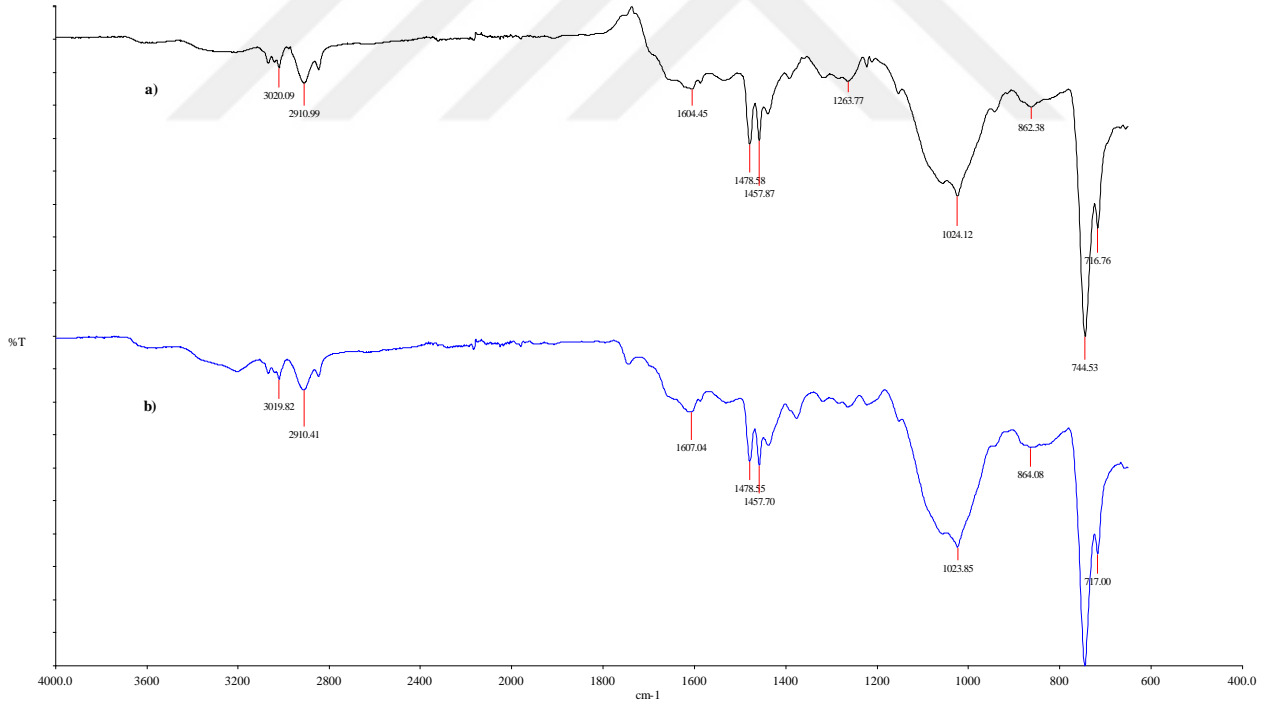
Şekil A.1 a) A-1 (+2,00 V), b) A-2 (+2,50 V) polimerlerinin FTIR spektrumları.



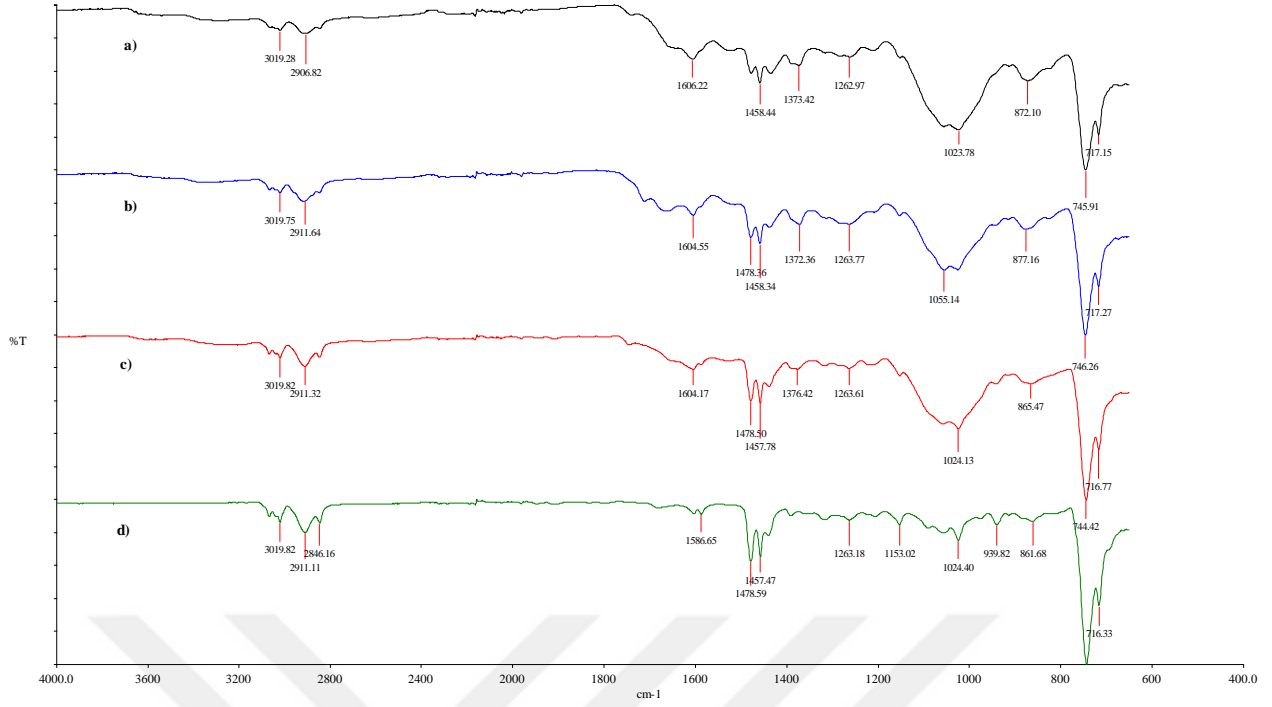
Şekil A.2 a) B-1 (3 saat), b) B-2 (6 saat) polimerlerinin FTIR spektrumları.



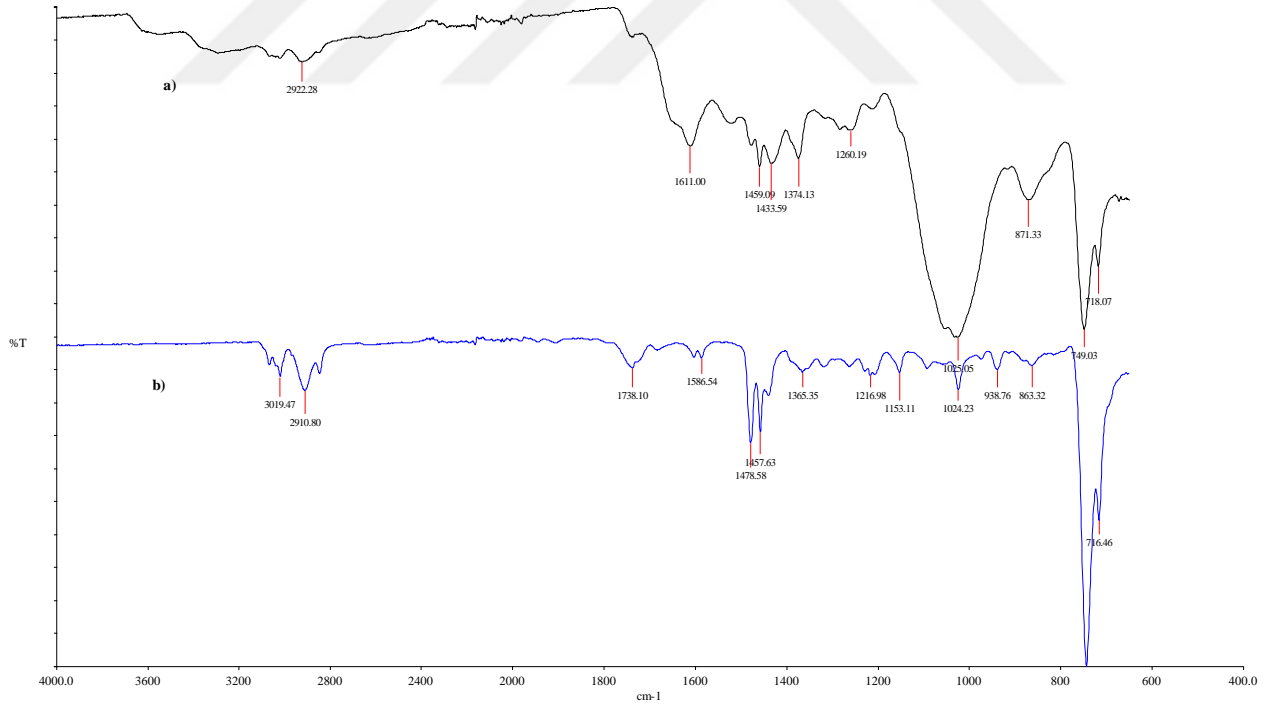
Şekil A.3 a) C-1 (3 saat), b) C-2 (6 saat) polimerlerinin FTIR spektrumları.



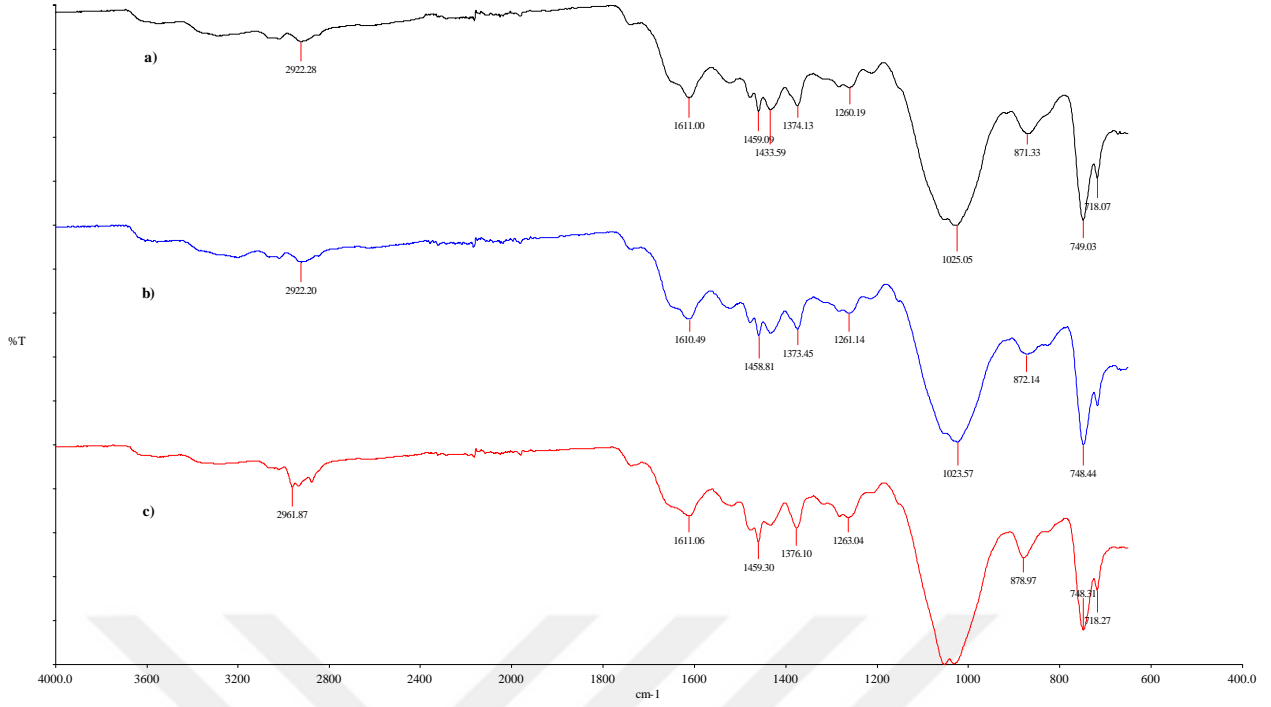
Şekil A.4 a) D-1 (3 saat), b) D-2 (6 saat) polimerlerinin FTIR spektrumları.



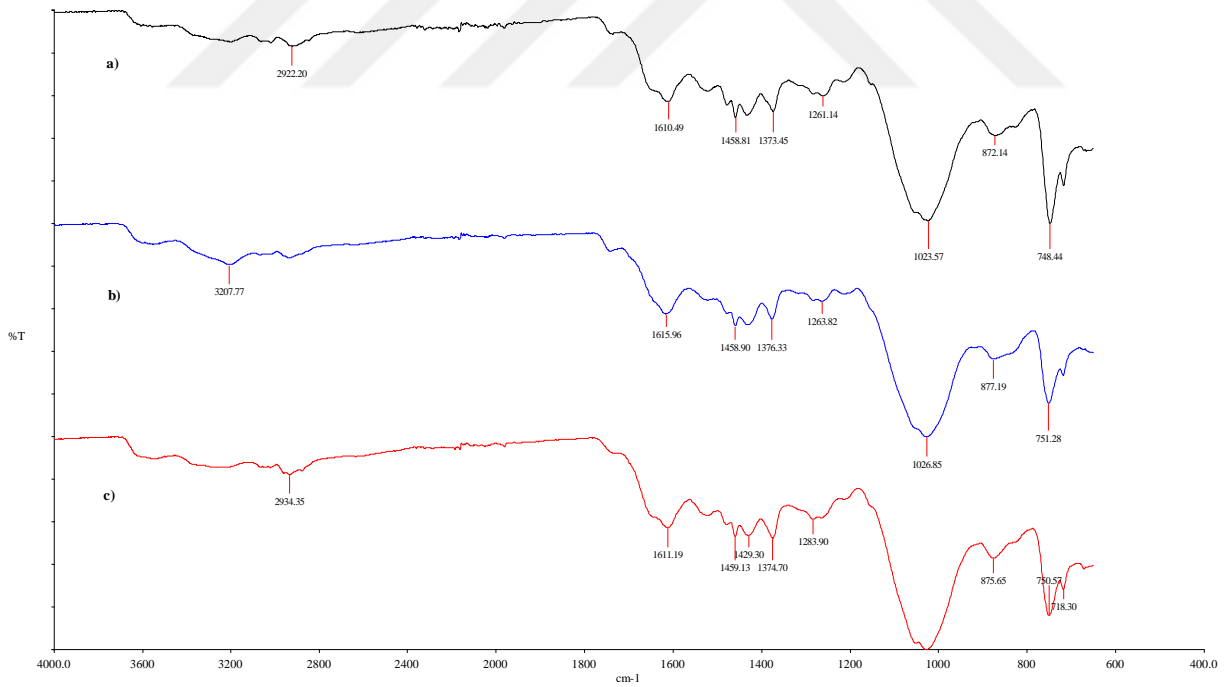
Şekil A.5 a) E-1 (0,05 M In), b) E-2 (0,15 M In), c) E-3 (0,20 M In), d) E-4 (0,40 M In) polimerlerinin FTIR spektrumları.



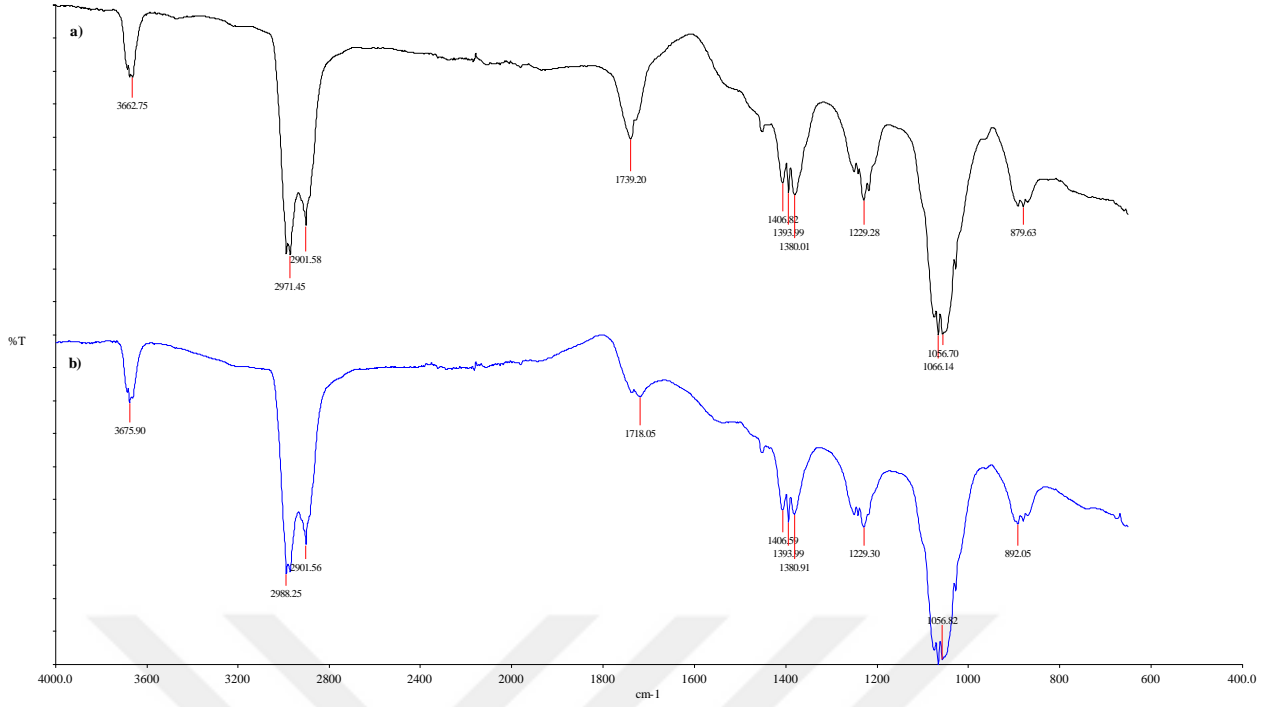
Şekil A.6 a) F-1 (0,05 M In), b) F-2 (0,40 M In) polimerlerinin FTIR spektrumları.



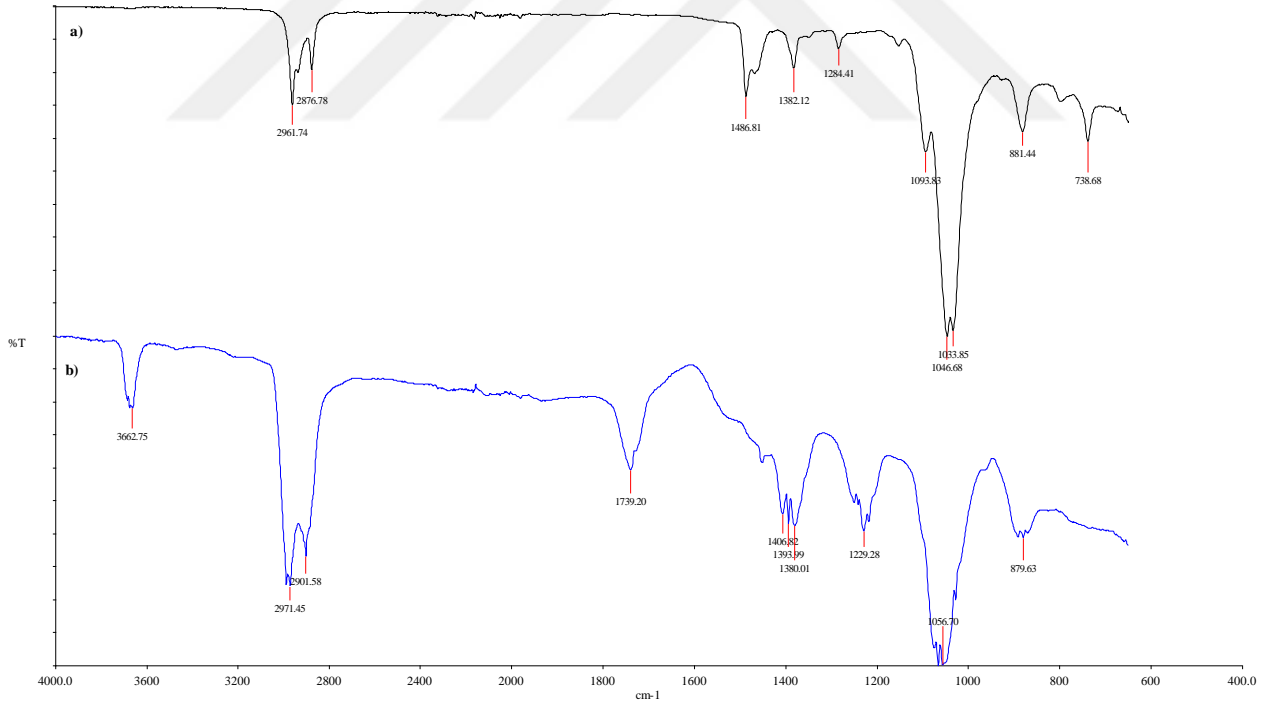
Şekil A.7 a) G-1 (0,05 M TBAFB), b) G-2 (0,10 M TBAFB), c) G-3 (0,20 M TBAFB) polimerlerinin FTIR spektrumları.



Şekil A.8 a) H-1 (25 °C), b) H-2 (30 °C), c) H-3 (50 °C) polimerlerinin FTIR spektrumları.



Şekil A.9 a) I-2 (3 saat), b) I-3 (6 saat) kopolimerlerinin FTIR spektrumları.



Şekil A.10 a) L-1 (CV: -1.0 V \diamond +2,00 V), b) M-1 (+2,00 V) kopolimerlerinin FTIR spektrumları.



ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Zonguldak ili, Karadeniz Ereğli ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Cumhuriyet İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Kdz. Ereğli Lisesi'nde tamamladı. Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde ve Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletme Bölümü'nde lisans eğitimini tamamladı. Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi'nde pedagojik formasyon eğitimi aldı. Özel bir şirkette sorumlu yönetici olarak görev yaptı. Eğitim hayatını devam ettirirken amatör takımlarda lisanslı olarak futbol ve voleybol branşlarında oynadı. Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda tezli yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ:

Kavaklık Mah. Akmanoğlu Raşit Sok. Başaran Apt. No: 27

Kdz. Ereğli / ZONGULDAK

Tel: (+90) 536 371 46 61

E-posta: semihdanismaz@hotmail.com