

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİANİLİN-POLİFOSFAZEN İLETKEN
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**NAZMIYE KILIÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2015**

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİANİLİN-POLİFOSFAZEN İLETKEN
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

NAZMIYE KILIÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ADEM KILIÇ

GEBZE
2015

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF CONDUCTIVE
POLYANILINE-POLYPHOSPHAZENE
COMPOSITES

NAZMIYE KILIÇ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ADEM KILIÇ

GEBZE
2015

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/06/2015 tarih ve 2015/41 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09/07/15 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Nazmiye KILIÇ'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE

: Doç.Dr. Ferda HACİVELİOĞLU

ÜYE

: Doç.Dr. Coşkun AYDINER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında, kimyasal oksidatif polimerizasyon metodu kullanılarak asit süstitüe polifosfazenler (PF) ile polianilin (PANI) kompozitleri hazırlandı. Polianilin'in, mekanik ve çözünürlük özellikleri geliştirilerek iletkenlik özelliğinin korunabilmesi amacıyla farklı oranlarda PANI/PF kompozitleri ile çalışıldı.

Birinci basamakta poli(diklorofosfazen) ve 4-hidroksifenil dietilfosfonat sentezlendi. Poli(diklorofosfazen)'in nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile polibis(4-dietilfosfonatofenoksi)fosfazen ve polibis(3-metilfenoksi)fosfazen hazırlandı. Hazırlanan bu polimerler hidroliz/sülfolama yöntemleriyle polibis(4-fosfonikasitfenoksi)fosfazen ve polibis[sülfonikasit(3-metilfenoksi)]fosfazen polimerlerine dönüştürüldü.

İkinci basamakta polibis(4-fosfonikasitfenoksi)fosfazen ve polibis[sülfonikasit(3-metilfenoksi)]fosfazen polimerleri ile farklı oranlarda anilin monomeri kullanılarak her bir asit süstitüe polimer için üç farklı kompozit elde edildi. Bu kompozitlerin yapıları ^{31}P , ^1H NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) ve UV-Vis (Mor ötesi ve Görünür bölge Absorpsiyon) spektroskopik teknikleriyle aydınlatıldı. Hazırlanan kompozitlerin termal davranışları, yüzey özellikleri, DC iletkenlik özellikleri ve elektrokimyasal özellikleri sırasıyla DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) ve TGA (Termogravimetrik Analiz), taramalı elektron mikroskobu (SEM), 4-nokta prop akım/gerilim ölçümü ve döngüsel voltametri (CV) yöntemleri ile incelendi.

Bu çalışma sonucunda; suda çözünebilir, ince film haline gelerek yüzey üzerine kaplanabilen, iletken özellikte PANI/PF kompozitleri (7a-c, 8a-c) hazırlandı. Elde edilen bu malzemeler özellikle esnek ekran teknolojisi, organik ışık yayan diotlar (OLED) ve elektronik devreler gibi birçok teknolojik uygulama alanında kullanılabilmesi mümkündür.

Anahtar Kelimeler: İletken polimerler, Kompozit, Poli(diklorofosfazen) Polianilin(PANI).

SUMMARY

In this study, polyphosphazene(PF) and polyaniline(PANI) composites were synthesized, using chemical oxidative polymerization method. Different composition ratio of PANI/PF were prepared to conserve the conductivity by improving the mechanical and solubility properties of polyaniline.

First step poly(dichlorophosphazene) were prepared from the ring opening polymerisation method of hexachlorocyclotriphosphazene and 4-hydroxyphenyl diethylphosphanate were synthesized by catalytic Arbusov reaction of triethylphosphite and 4-bromophenol with the aid of NiBr_2 as catalyst. Polybis(4-ethylphosphanatephenoxy)phosphazene and polybis(3-methylphenoxy)-phosphazene were prepared by nucleophilic reaction of corresponding reagent. The isolated polymers are hydrolysed or sulfonated with appropriate reactions of polybis(4-phosphonicacidphenoxy)phosphazene and polybis[sulfonicacid(3-methylphenoxy)]-phosphazene.

In the second step, three different ratio composites were obtained for each acid substituted polymer (polybis(4-phosphonicacidphenoxy)phosphazene, polybis[sulfonicacid(3-methylphenoxy)]phosphazene) by using different ratios of aniline monomer. The composite structures are characterized by ^{31}P , ^1H NMR, FT-IR and UV-Vis spectroscopy. Thermal behaviour, surface morphology, DC conductivity and electrochemical properties are investigated by DSC and TGA, scanning electron microscope (SEM), four probe current/voltage measurement method and cyclic voltammetry respectively.

The result of this study; water-soluble, thin film coatable on surface and conductive PANI/PF composites (7a-c, 8a-c) were prepared. The synthesized materials, can be used in many technological applications especially in flexible display technology, organic light emitting diodes (OLED) and electronic circuits.

Key Words: Conductive polymers, Composite, Poly(dichlorophosphazene), Polyaniline(PANI).

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım bana öncü olan, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana rehberlik eden danışman hocam, sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığımız, geniş tecrübesiyle bizlere yön veren, değerli hocamız sayın Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT'a teşekkür ederim.

Bilgi ve önerilerinden sıkça faydalandığım, değerli fikirleri ile beni yönlendiren, deneysel çalışmalarım süresince ilgi ve yardımını esirgemeyen değerli hocam, Doç. Dr. Ferda HACIVELİOĞLU' na saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuardaki deneysel çalışmalarım süresince samimiyetiyle, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Elif Büşra ÇELEBİ' ye teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca hem laboratuvarında deneysel çalışmalarım hemde okul dışında ilgi ve yardımını esirgemeyen, manevi olarak destek veren değerli arkadaşım, Gürkan SAYAN ve diğer arkadaşlarıma teşekkür ederim

Her zaman yanımda olan ilgisini ve anlayışını esirgemeyen, desteğini her an hissettiğim kıymetli hayat arkadaşım Mehmet KILIÇ'a ve bugünlere gelmemde büyük emeği olan sevgili annem ve babama tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ayrıca 113Z314 numaralı COST Projesi ile çalışmalarına sağladığı maddi destek için TÜBİTAK'a ve European Smart Inorganic Polymers (EuSIPs) aksiyonuna teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. İletken Polimerler	3
2.1.1. Tarihsel Gelişim	3
2.1.2. Sentez Yöntemleri	4
2.1.3. Yapı ve Özellikler	5
2.1.4. Polianilin	11
2.1.4.1. Yapı ve Özellikler	11
2.1.4.2. Polianilin Sentez yöntemleri	13
2.1.4.3. Polimerizasyon Mekanizması	16
2.1.5. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	18
2.2. Polifosfazenler	20
2.2.1. Tarihsel Gelişim	20
2.2.2. Yapı ve Özellikler	22
2.2.2.1. Elektronik Yapı	24
2.2.3. Sentez Yöntemleri	25
2.2.4. Uygulama Alanları	29
2.3. Konu ile ilgili çalışmalar	30
3. MALZEME ve YÖNTEM	32
3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler	32
3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	33

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	34
4.1. Genel İşlemler	34
4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Saflaştırılması	34
4.1.2. Kuru THF Hazırlanması	34
4.1.3. İyon Değişim Kapasitesinin Bulunması	34
4.1.4. Polianilin Hazırlanması	35
4.1.5. Döngüsel Voltametri (CV) Yöntemi	35
4.2. Sentez Çalışmaları	36
4.2.1. Poli(diklorofosfazen) (1) Sentezi	36
4.2.2. 4-hidroksifenil dietilfosfonat (2) Sentezi	37
4.2.3. Polibis(4-dietilfosfonatofenoksi)fosfazen (3) Sentezi	37
4.2.4. Polibis(3-metilfenoksi)fosfazen (4) Sentezi	38
4.2.5. Polibis(4-fosfonikasitfenoksi)fosfazen (5) Sentezi	39
4.2.6. Polibis[sülfonikasit(3-metilfenoksi)]fosfazen (6) Sentezi	40
4.2.7. PANI-Polibis(4-fosfonikasitfenoksi)fosfazen Kompozitlerinin (7a-c) Hazırlanması	41
4.2.8. PANI-Polibis[sülfonikasit(3-metilfenoksi)]fosfazen Kompozitlerin (8a-c) Hazırlanması	42
4.3. Yapısal Özellikleri Belirlenme Çalışmaları	43
4.3.1. Polidiklorofosfazen (1) Yapı Analizi	43
4.3.2. 4-hidroksifenil dietilfosfonat (2) bileşiğinin Yapı Analizi	43
4.3.3. Polibis(4-dietilfosfonatofenoksi)fosfazen (3) Yapı Analizi	45
4.3.4. Polibis(3-metilfenoksi)fosfazen (4) Yapı Analizi	48
4.3.5. Polibis(4-fosfonikasitfenoksi)fosfazen (5) Yapı Analizi	50
4.3.6. Polibis[sülfonikasit(3-metilfenoksi)]fosfazen (6) Yapı Analizi	52
4.3.7. PANI-PPA Kompozitlerinin (7a-c) Yapı Analizi	55
4.3.8. PANI-PSA Kompozitlerinin (8a-c) Yapı Analizi	62
5. SONUÇLAR	69
5.1. Asit Sübstitüe Polifosfazenlerin Termal Kararlılığa Etkisi	69
5.2. Asit Sübstitüe Polifosfazenlerin Camsı Geçiş Sıcaklığı Üzerine Etkisi	71
5.3. PANI-Polifosfazen Kompozitlerinin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi	72

5.4. PANI-Polifosfazen Kompozitlerinin UV-Vis Spektrumlarının İncelenmesi	74
5.5. PANI-Polifosfazen Kompozitlerinin İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi	77
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	86

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

APS	: Amonyumpersülfat
CV	: Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)
DCE	: Dikloretan
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
HI	: Heterojenlik İndisi
HOMO	: Highest occupied molecular orbital.
EB	: Emeraldin base
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
MALDI	: Matrix Assisted Laser Ionization
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PANI	: Polianilin
PF	: Polidiklorofosfazen
PPA	: Polibis(4-fosfonikasitfenoksi)fosfazen
PPV	: Polifenilenvinilen
PPy	: Polipirol
PSA	: Polibis[sülfonikasit(3-metilfenoksi)]fosfazen
PT	: Politiyofen
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
Td	: Bozunma sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı
UV-Vis	: Ultra viole-Görünür Bölge spektroskopisi
XRD	: X-Işımları Difraksiyonu(Kırınımı)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: İletken polimer sentez yöntemleri.	5
2.2: Dop edilmiş polimerlerin iletkenlik değerleri.	6
2.3: Band teorisine göre iletkenlik.	7
2.4: Poliasetilende polaron ve bipolaron oluşumu.	7
2.5: Spinsiz iletkenlik kavramında göre polimerlerde iletkenlik oluşumu.	8
2.6: Polimer zincirleri arasında iletkenlik gösterimi.	8
2.7: İki nokta tekniği.	9
2.8: Dört nokta tekniği.	10
2.9: İletken polimerler.	10
2.10: Polianilin genel yapısı ve redoks formları.	11
2.11: Polianilin redoks formları arasındaki dönüşüm mekanizması.	12
2.12: Polianilin polimer zincirinde monomer bağlanma çeşitleri.	12
2.13: Polianilin polimerizasyonunda olası yan ürünleri.	14
2.14: Kimyasal oksidasyon metodu.	14
2.15: Elektrokimyasal oksidasyon metodu.	15
2.16: Anilinin rezonans yapıları.	16
2.17: Polianilin polimerizasyon mekanizması.	17
2.18: $(N\text{PCl}_2)_n$ ($n=3-7$) yapıları.	21
2.19: Hekzaklorosiklotrifosfazen' in halka açılma polimerizasyonu.	21
2.20: Lineer polifosfazenlerin genel gösterimi.	22
2.21: Polifosfazen çeşitleri.	23
2.22: Ana zincir üzerindeki düzenlenmeye göre polifosfazen çeşitleri.	23
2.23: a) İkili-blok polimerler, b) Üçlü-blok polimerler, c) Tarak polimerler, d) Yıldız polimerler, e) Dendrimerik polimerler.	23
2.24: a) Siklolineer polimer, b) Siklomatris polimer.	24
2.25: Polifosfazen sentez yöntemleri.	26
2.26: Halka açılma polimerizasyon mekanizması.	28
2.27: Polidiklorofosfazen'in nükleofilik reaksiyonları.	28
2.28: N-Sililfosforanimin' in yaşayan katyonik polimerizasyon mekanizması.	29
4.1: Poli(diklorofosfazen) sentezi.	36

4.2:	4-hidroksifenil dietilfosfonat sentezi.	37
4.3:	Polibis(4-dietilfosfonatofenoksi)fosfazen sentezi.	37
4.4:	Polibis(3-metilfenoksi)fosfazen sentezi.	38
4.5:	Polibis(4-fosfonikasitfenoksi)fosfazen sentezi	39
4.6:	Polibis(3-metilfenoksi)fosfazen sentezi	40
4.7:	PANI-PPA kompozitlerinin sentezi.	41
4.8:	PANI-PSA kompozitlerinin sentezi.	42
4.9:	1 polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.	43
4.10:	2 bileşiminin kütle spektrumu.	44
4.11:	2 bileşiminin ¹ H NMR spektrumu.	44
4.12:	2 bileşiminin ³¹ P NMR spektrumu.	45
4.13:	3 polimerinin ¹ H NMR spektrumu.	46
4.14:	3 polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.	46
4.15:	3 polimerinin DSC termogramı.	47
4.16:	3 polimerinin TGA Termogramı.	47
4.17:	4 polimerinin ¹ H NMR spektrumu.	48
4.18:	4 polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.	49
4.19:	4 polimerinin DSC termogramı.	49
4.20:	4 polimerinin TGA termogramı.	50
4.21:	5 polimerinin ¹ H NMR spektrumu.	50
4.22:	5 polimerinin ³¹ P NMR spektrumu	51
4.23:	5 polimerinin DSC termogramı.	51
4.24:	5 polimerinin TGA termogramı.	52
4.25:	6 polimerinin ¹ H NMR spektrumu.	53
4.26:	6 polimerinin ³¹ P NMR spektrumu.	53
4.27:	6 polimerinin DSC termogramı.	54
4.28:	6 polimerinin TGA termogramı.	54
4.29:	PANI-PPA ¹ H NMR spektrumları. a) 7a, b) 7b, c) 7c.	55
4.30:	PANI-PPA ³¹ P NMR spektrumları. a) 7a, b) 7b, c) 7c.	56
4.31:	PANI-PPA UV-Vis spektrumları.	57
4.32:	PANI-PPA FT-IR spektrumları.	58
4.33:	PANI-PPA DSC termogramları.	58
4.34:	PANI-PPA TGA termogramları.	59
4.35:	PANI-PPA CV grafiği.	60

4.36:	PANI-PPA XRD spektrumları.	61
4.37:	PANI- PSA ^1H NMR spektrumları. a) 8a, b) 8b, c) 8c.	62
4.38:	PANI- PSA ^{31}P NMR spektrumları. a) 8a, b) 8b, c) 8c.	63
4.39:	PANI-PSA UV-Vis spektrumları.	64
4.40:	PANI-PSA FT-IR spektrumları.	65
4.41:	PANI-PSA DSC termogramları.	65
4.42:	PANI-PSA TGA termogramları.	66
4.43:	PANI-PSA CV grafiği.	67
4.44:	PANI-PSA XRD spektrumları.	68
5.1:	PANI-PPA TGA termogram karşılaştırması.	70
5.2:	PANI-PSA TGA termogram karşılaştırması.	70
5.3:	PANI-PPA DSC termogram karşılaştırması.	71
5.4:	PANI-PSA DSC termogram karşılaştırması.	72
5.5:	PANI-PPA SEM mikro fotoğrafları. a) 7a, b) 7b, c) 7c.	73
5.6:	PANI-PSA SEM mikro fotoğrafları. a) 8a, b) 8b, c) 8c.	73
5.7:	Kompozitlerin NH_3 ve HCl ilavesi ile renk değişimi.	75
5.8:	7c kompozitinin UV-Vis spektrumun NH_3 ve HCl ilavesi ile değişimi.	75
5.9:	8c kompozitinin UV-Vis spektrumun NH_3 ve HCl ilavesi ile değişimi.	76
5.10:	Kompozitlerin üzerinde NH_3 ve HCl etkisi.	76

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.	32
3.2: Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.	33
4.1: PANI-PPA (7a-c) hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları.	41
4.2: PANI-PSA (8a-c) hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları.	42
4.3: PANI-PPA Eg (optik) değerleri.	57
4.4: PANI-PPA için HOMO değerleri.	60
4.5: PANI-PPA XRD analiz verileri.	61
4.6: PANI-PSA Eg (optik) değerleri.	64
4.7: PANI-PSA için HOMO değerleri.	67
4.8: PANI-PSA XRD analiz verileri.	68
5.1: PANI-PPA ve PANI-PSA bozunma sıcaklıkları ve % kalan değerleri.	69
5.2: PANI-PPA ve PANI-PSA Tg değerleri.	71
5.3: Kompozitlerin DC iletkenlik ölçümleri.	77

1. GİRİŞ

Maddeler elektriksel iletkenlik özelliklerine göre sınıflandırıldığında iletken, yalıtkan ve yarı iletken olmak üzere üç ana grupta incelenebilir ve elektrik enerjisinin taşınması, başka enerji türlerine dönüştürülmesinde kullanılabilir. Bu anlamda metalik iletkenlik günlük hayatımızda oldukça büyük bir öneme sahiptir. Gelişen teknoloji ve artan enerji ihtiyacı elektriksel iletkenlik bakımından iletken veya yarı iletken yeni malzemelerin geliştirilmesi ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. Elektriksel iletkenlik sağlayabilen polimerler sadece metalik iletkenlik derecesinde iyi iletken olmak durumunda değildir. Çünkü yarı iletkenlik gösterebilen organik maddeler transistör, sensör, elektrokromik ayna, radar kamuflaj, elektrostatik ambalaj malzemesi gibi bir çok teknolojik uygulama alanı açısından oldukça önemlidir.

Günümüz teknolojisinde yarı iletken malzemeler genellikle silikon esaslı olup yüksek saflıkta silikon'un temiz odalarda özel üretim yöntemleri ile işlenmesi sonucu hazırlanır. Dolayısıyla maliyetleri yüksektir. Bu duruma alternatif olarak geliştirilen elektriksel iletken polimerlerin üretim süreçleri kısmen daha kolaydır. Bu anlamda iletken polimerlerin en başlıcaları; politiyofen (PT), polipirol (PPy), polianilin (PANI), polifenilenvinilen (PPV) olarak sıralanabilir. Bu polimerler içerisinde PANI nispeten ucuz olması, hava ortamında kararlı olması, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması ve kolay sentezlenebilmesi bakımından hem bilimsel çevrelerce oldukça çok çalışılmış hem de teknolojik uygulamada yerini alabilmesi için birçok çalışma büyük bir hızla devam etmektedir. Ayrıca PANI, kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolaylıkla sentezlenebilme, protonik asitlerle kolaylıkla katkılanabilme ve ayrıca oda sıcaklığında kimyasal olarak kararlı olmalarından dolayı tercih edilen polimer gruplarından biridir. Yüksek elektriksel iletkenlik sağlayabilen bu polimerin ileri teknoloji uygulamalarında karşılaşılan temel sorun ise düşük mekanik özellikleri ile organik çözücülerde ve sudaki çözünürlüklerinin düşük olması nedeniyle işlenebilmeleri için yüksek maliyetli sistemlere ihtiyaç duyulmasıdır. PANI polimerlerinde iletkenlik konjugasyon ile sağlandığından bu polimerler üzerine çözünürlüğü artırmak için yapılan süstitüsyonlar genellikle iletkenlikte azalmaya neden olmakta veya sentetik anlamda başka problemlere neden olmakta dolayısıyla da kullanışlı özelliği kaybolmaktadır. Bu açıdan bakıldığında PANI gibi yüksek elektriksel iletkenlik sağlayabilen polimerlerin yeterli mekanik özelliklere sahip, kolay

işlenebilir türlerinin geliştirilmesi teknolojik uygulama sırasında karşılaşılan problemlerin giderilmesi açısından çok önemlidir. İletken polimerlerin kolay uygulanabilir olması bakımından hem mekanik özelliklerini geliştirmek hem de çözünebilir hale getirilirken iletkenlik özelliklerinin korunabilmesi için bu polimerlerin başka organik polimerler ile kopolimerleştirilmesi veya yeterli mekanik özelliklere sahip olduğu bilinen polimerler ile kompozitlerinin hazırlanması, çözüme yönelik bir yaklaşım olarak düşünülebilir.

Polifosfazenler inorganik polimerlerin önemli bir sınıfını oluşturur. Ana zincirlerinde birbirini takip eden P ve N atomları bulunduran polifosfazenler üzerindeki fosfor atomları ile birçok reaktifin basit nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarından termosetlerden elastomere, suda çözünen polimerlerden hidrofobik polimerlere kadar değişen, fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe edilen gruba göre ayarlanabilen birçok türevi kolaylıkla hazırlanabilir [Allcock, 2003]. Bunun yanında fenol ve etilenglikol türevi polifosfazenler yüksek termal kararlılık, oksidatif koşullara dayanıklılık, organik çözücülerde çözünebilirlik ve kolay film oluşturabilme özelliğine sahip polimerler olarak sınıflandırılabilir [Allcock, 2012].

Bu nedenle tez çalışmasında termal ve oksidatif olarak kararlı olduğu bilinen, fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe edilen gruba ve süstitüsyon derecesine göre kolaylıkla ayarlanabilen, inorganik polimerlerin önemli bir sınıfını oluşturan polifosfazenler ile polianilin (PANI) kompozitleri hazırlanarak, organik çözücülerden çözünebilir, kolaylıkla film oluşturabilen, iletken yeni kompozitler hazırlaması amaçlandı. Elde edilen kompozitlerin yapıları standart spektroskopik teknikler (^{31}P , ^1H NMR, FT-IR ve UV-Vis) ile aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC, TGA yöntemleriyle, elektrokimyasal özellikleri CV yöntemiyle, yüzey özellikleri SEM teknikleriyle ve iletkenlik özellikleri, 4-nokta prop akım/gerilim ölçümü metodu ile incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. İletken Polimerler

2.1.1. Tarihsel Gelişim

İletken polimerler arasında bilinen en eski polimer polianilindir ve keşfi yaklaşık 180 yıl öncesine dayanmaktadır. Polianilin ilk kez 1834 yılında Runge tarafından anilin hidrat ve Cu(II) klorür ile hazırlanmıştır [Runge, 1834]. Daha sonra 1840-1843 Fritzsche tarafından yapılan çalışmalar, aromatik aminlerin asit varlığında kimyasal olarak yükseltgenmesi sonucunda oluşan ürünlerinin analizi yapılmıştır [Fritzsche, 1840], [Fritzsche, 1843]. 1862 yılında Letherby yaptığı çalışmalar, anilinin asit ortamında gerçekleştirilen yükseltgenme reaksiyonu sonucunda koyu mavi ürün elde etmiştir [Letherby, 1862]. 19.yy boyunca anilinin kimyasal/elektrokimyasal oluşumu ile ilgili çalışmalara Runge, Fritzsche ve Letherby tarafından öncülük edilmiş, özellikle endüstride boyama ve baskı ürünleri için kullanılan anilinin yükseltgenmesi sonucu elde edilen (rengi yeşil/ koyu mavi/ mor /siyah) tüm ürünler için “Anilin Siyahı” terimi kullanılmıştır. Anilin siyahının molekül ağırlığı tam olarak bilinmeksizin, elementel bileşiminde çeşitli oligomerik yapılar bulundurduğu ve yükseltgenme reaksiyonu sonucunda “emeraldine”, “nigraniline” olarak iki formun oluşabildiği ve bu formların birbirine dönüşebilir olduğu 19.yy ikinci yarısında ortaya konmuştur [Noelting, 1889]. Willstatter ve Green detaylı çalışma konusu sonucunda iki sınıf anilin siyahı belirlenmiştir: Asidik çözeltilerde “yeşilimsi” ve “yeşilimsi-olmayan” olarak sınıflandırılmıştır [Green and Woodhead, 1910]. 1862 yılında da polianilinin elektrokimyasal polimerizasyonu yapılmıştır. Seyreltik H₂SO₄ çözeltisinde anilinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesiyle, platin elektrot üzerinde koyu kahverengi bir çökelek şeklinde polianilin elde edilmiştir [Cowie, 1991].

20.yy başlarında diğer redoks formları olan “leucoemeraldine”, “protoemeraldine” ve “pernigraniline” bulunmuştur [Green and Woodhead, 1910], [Willstatter and Moore, 1907]. Bu yapılan araştırmalardan çıkarılan sonuçlar ve yorumlar kesin olmadığı için yıllarca tartışma konusu olmuştur. Jozefowicz ve ark.’ın 1970’li yıllarda yaptığı çalışmalar ile polianilin’in yapısı hakkında daha ayrıntılı

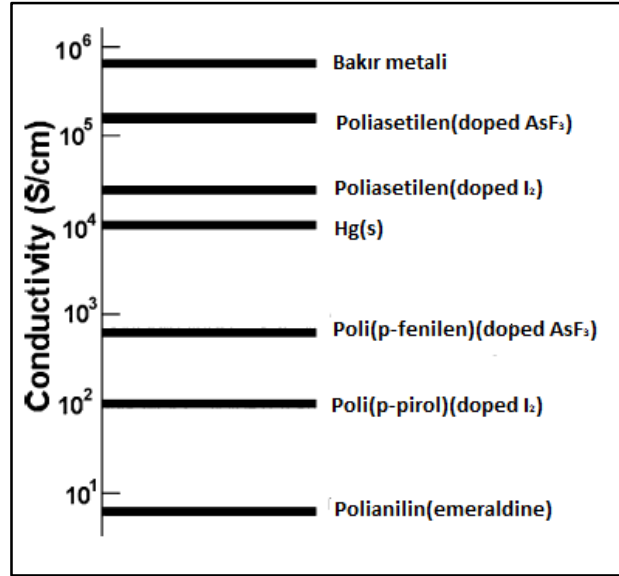
bilgiler elde edilmiştir [Josefowicz et al., 1969]. Polianilin mavi-yeşil renginin keşfinden 100 yıl sonra ise MacDiarmid ve Travers tarafından redoks formları arasındaki bu dönüşü açıklanmıştır [MacDiarmid et al., 1985, 1987], [Travers et al., 1985]. İletkenlik özelliği olan anorganik polimerin ilk örneği polimerik kükürt nitrür ise 1910 yılında Burt tarafından yapılan çalışmalar sonucunda keşfedilmiştir. Politiyazil olarak da adlandırılan polimer, metalik özelliği kanıtlanan ilk polimer olmasının yanında düşük sıcaklıklarda süper iletken özellik de göstermektedir [Labeş et al., 1997], [Allcock, 2011]. 1958 yılında iletken polimerlerden poliasetilen, Natta tarafından keşfedilmiştir. Elde edilen polimer katı toz formunda, yarı iletken (7×10^{-11} - 7×10^{-3} S/m) özellikle olduğu bulunmuştur. 1967 yılında Shirakawa tarafından poliasetilen sentezi tekrar denenmiş ve işlemler sırasında yapılan deneysel bir hata sonucunda gümüş renkli, ince film formunda poliasetilen elde edilmiştir. Elde edilen polimer işlem sırasında halojene maruz kalmasından dolayı daha önce Natta tarafından elde edilen formuna göre iletkenliği 1000 kat arttığı görülmüştür [Shirakawa and Ikeda, 1971]. Daha sonraki çalışmalar sonucunda dopant ilave edilmeksizin elde edilen poliasetilenin yarı iletken özellikte gümüşü renkte ve çözünmeyen yapıda olduğu dopant ilavesiyle iletkenliğinin arttığı ve renginin de altın rengine dönüştüğü gözlenmiştir. 1977 yılında MacDiarmid, Heeger ve Shirakawa tarafından yapılan çalışmalarda poliasetilenin çeşitli dopantlar etkisiyle iletkenliğinin arttırabildiği kanıtlanmıştır. Çalışmalar iletkenliği yaklaşık olarak 10^{-9} S/cm olan poliasetilenin AgF₅, NOPF₆, I₂ gibi dopantların etkisiyle 10^{-5} -500 S/cm kadar ulaşabildiği kanıtlanmıştır [Shirakawa et al., 1977], [Chiang et al., 1977]. MacDiarmid, Heeger ve Shirakawa 2000 yılında Nobel Kimya ödülünü “for the discovery and development of conductive organic polymer” çalışmaları ile kazanmıştır. Bu çalışmalar iletken polimerlere olan ilgiliyi arttırmıştır.

2.1.2. Sentez Yöntemleri

İletken polimerler; kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, emülsiyon polimerizasyonu, gaz fazı yöntemi, metal bileşikleri ile yapılan polimerizasyon, piroliz, kondenzasyon polimerizasyonu, Ziegler-natta katalizörlü gibi teknikler kullanılarak sentezlenebilir [Cao et al., 1989]. Bu metodlardan en yaygın kullanılan elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyon türleri Şekil 2.1’de özetlenmiştir.

düşünülür. Bu polimerlerin iletkenlikleri dopant etkisiyle π elektron sayılarını değiştirilerek arttırılabilir [Dağ, 2010].

Polimerin yükseltgenme veya indirgenme yoluyla bir atom veya molekülle etkileştirilmesi işlemine “dop etme” , kullanılan molekül ve atoma “dopant ”, oluşan yapıya “dop edilmiş polimer” denir.

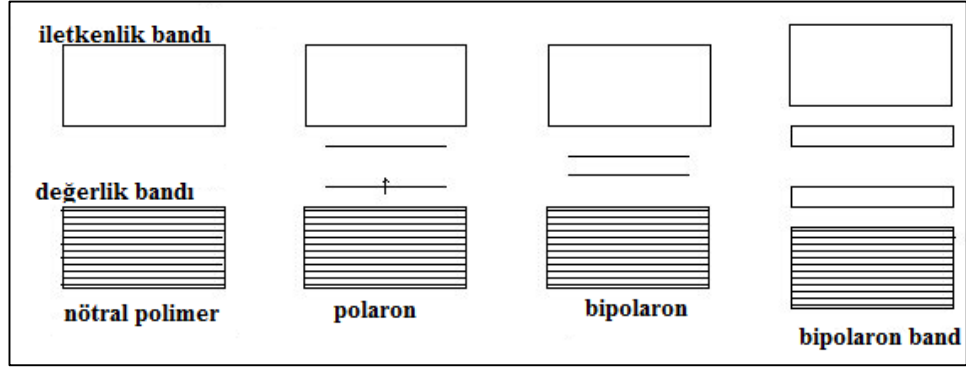


Şekil 2.2: Dop edilmiş polimerlerin iletkenlik değerleri.

Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Dop edici maddeler (dopantlar) güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Şekil 2.2’de gösterilen türler, kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler [Mazeikene and Malinauskas, 2000]. Dop edilmiş polimerlerin iletkenlik özelliği , Şekil 2.3’de gösterildiği üzere band teorisi ile açıklanabilmektedir. Band teorisine göre yarı dolu değerlik bandı, delokalize π sisteminden oluşur. Delokalize sistemde enerji boşluğu bulunduğundan, polimer (n-tipi, p-tipi) dopant yoluyla iletken hale gelebilmektedir.

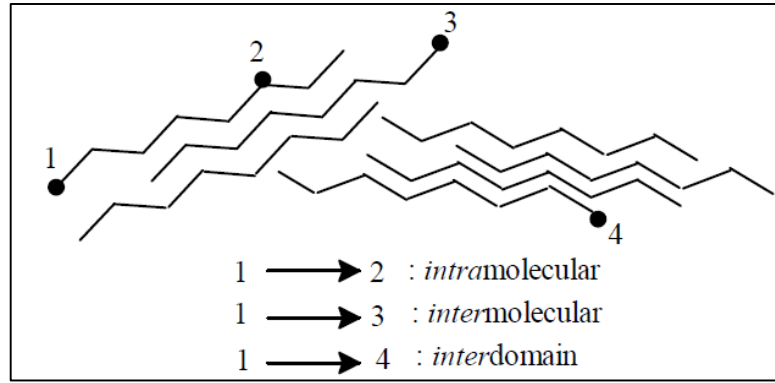
Polimerik sistemlerde iletkenlik polimer zincirinde yükseltgenme veya indirgenme ile değiştirilir. Yükseltgen/indirgenler polimerik sistemde yer alırlar ve ortamda bulunan karşı iyonlar dopant olarak adlandırılırlar. Yükseltgenme sonucunda polimer zinciri üzerinde pozitif yükler oluştuğu için p-tipi dop olma gerçekleşirken, eğer polimer zinciri indirgenirse, negatif yüklü zincirden dolayı n-tipi dop olma görülebilir.

enerji düzeyini kolaylıkla geçerek iletkenlik bandına atlayabilirler. Böylece iletkenlik serbest elektronlara gerek kalmaksızın sağlanmış olur [Saçak 2004].



Şekil 2.5: Spinsiz iletkenlik kavramında göre polimerlerde iletkenlik oluşumu.

Polimer zinciri dışında, bir polimerin yığın halinde elektriksel iletkenlik göstermesi için zincirler arası da iletimin sağlanması gerekir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımı, Şekil 2.6'de gösterilen hopping (atlatma) mekanizması ile açıklanmaktadır [Saçak, 2004].



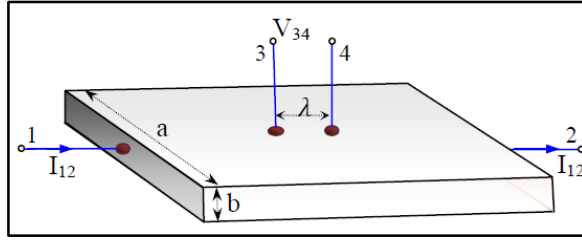
Şekil 2.6: Polimer zincirleri arasında iletkenlik gösterimi.

İletken polimerler hem yarıiletken hemde iletken malzeme sınıfında yer aldıklarından iletkenlik değerleri farklı yöntemlerle ölçülebilmektedir. Bu amaçla en çok bilinen iki yöntem:

İki nokta tekniği (two-probe): İki uçlu teknikte elektrotların ve örneğin boyutları önemlidir [Schroder, 1990]. Şekil 2.7'de gösterildiği üzere bu teknikte, örneğin direnci ve iletkenliği arasındaki ilişki eşitlik (2.1) ile verilmektedir.

$$\frac{S.V_{34}}{I_{12}.\lambda} \text{ (Ohm. cm)} \quad (2.1)$$

- I_{12} : 1 ve 2 nolu kontaklardan geçen sabit akım
- V_{34} : 3 ve 4 nolu kontaklar (problar) arasında oluşan gerilim,
- λ : 3 ve 4 nolu kontakları arasındaki uzaklıktır.
- ρ : ohm cm cinsinden örneğin spesifik direncini göstermektedir.



Şekil 2.7: İki nokta tekniği.

Dört nokta tekniği (four probe): Şekil 2.8’de gösterilen teknikte, genellikle ince film malzemelerin veya yarıiletken maddelerin iletkenlik ve öz dirençlerinin ölçülmesinde kullanılır. Bu yöntemle göre birbirinden belirli uzaklıkta olan eşit dört uç, iletkenliği ölçülecek olan örneğin yüzeyine yerleştirilir ve alternatif /doğru akım uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnç ile orantılı olarak gerilim düşmesine neden olur ve içteki iki uç arasında gerilim farkı bulunur [Wenner, 1915]. Birbirinden eşit uzaklıkta (λ) yerleşen dört temas sistemi kullanıldığında, örneğin öz direnci eşitlik (2.2) kullanılarak

$$\rho = G \cdot \frac{V}{I} \text{ (}\Omega\text{cm.)} \quad (2.2)$$

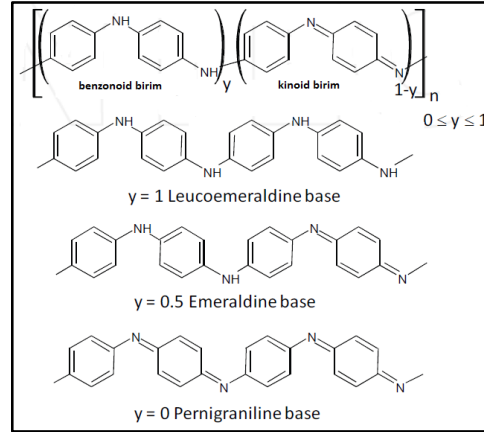
- I : A ve D isimli kontaklardan geçen akımı
- V : B ve C isimli kontaklar (problar) arasında oluşan gerilimi
- G : düzeltme faktörü ile hesaplanır.

2.1.4. Polianilin

2.1.4.1. Yapı ve Özellikler

Polianilin farklı benzonoid ve kinoid yapıları içeren 1000 veya daha fazla tekrarlanan birimden oluşan ana zinciri fenilen halkası ve azot atomlarından oluşan polimer sınıfıdır. Polianilinın temelde, Şekil 2.10'de gösterilen üç yükseltgenme basamağı mevcuttur. MacDiarmid ve Travers tarafından polianilinın redoks formları arasındaki dönüşümü açıklanmıştır [MacDiarmid et al., 1985, 1987], [Travers et al., 1985]. Tekrarlanan birimde bulunan yükseltgenmiş ve indirgenmiş formlara göre polianilin;

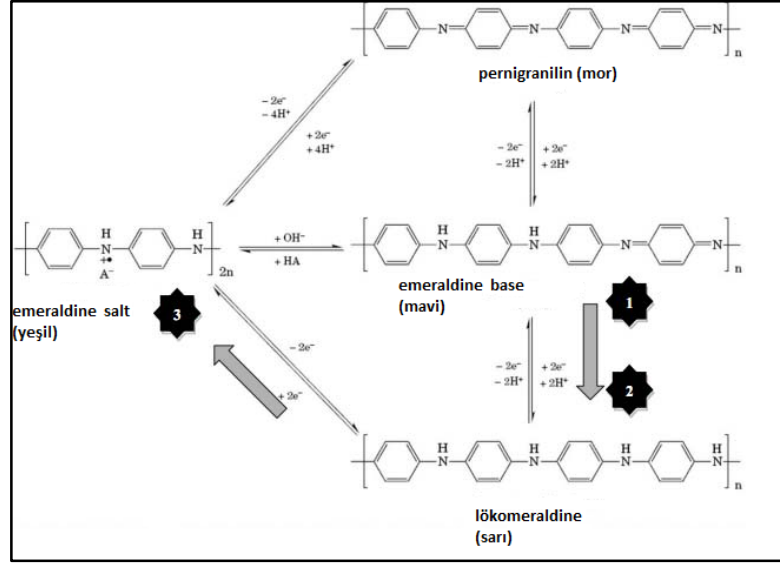
- Tamamen yükseltgenmiş formuna “ pernigranilin”
- Tamamen indirgenmiş formuna “lökomeraldin”
- Yarı yarıya yükseltgenmiş formu ise “emeraldin” olarak adlandırılır.



Şekil 2.10: Polianilin genel yapısı ve redoks formları.

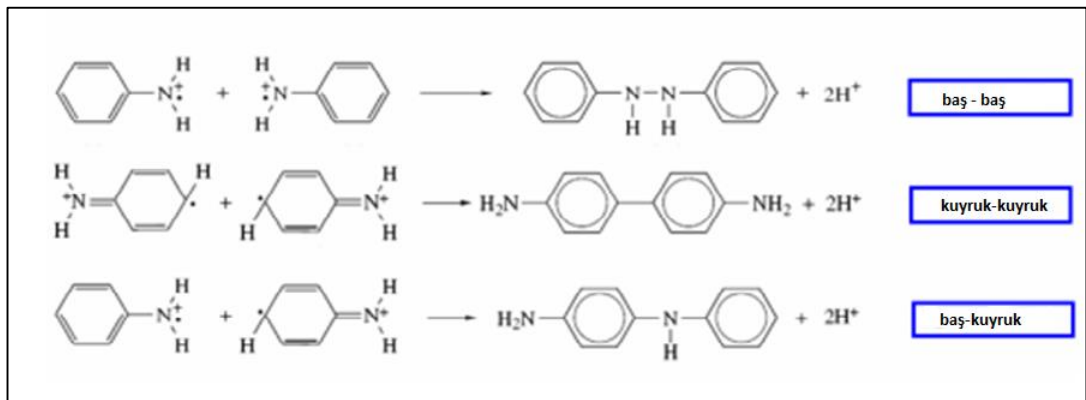
Polianilin farklı redoks formları Şekil 2.11'de gösterildiği gibi yükseltgenme ve indirgenme etkisiyle kolaylıkla birbirlerine dönüşebilirler. Bu formlar oksidasyon ve protonasyon derecesi değiştiğinden farklı özellikler göstermektedir. Değişken forma göre iletkenlik, optik, manyetik özellikleri değiştiği gibi buna benzer birçok fiziksel özelliğinde de farklılaşma gözlenir. Polianilin yapısında indirgenmiş formların iletkenliği 10^{-8} - 10^{-10} S/cm olarak değişir. Farklı formlar arasında en yüksek iletkenlik

ise “emeraldin” formunda 10^0 - 10^2 S/cm arasında değiştiği görülmüştür. Oksitlenmiş veya protonlanmış emeraldin hem proton hemde elektron iletkenliği gösterir.



Şekil 2.11: Polianilin redoks formları arasındaki dönüşüm mekanizması.

Polianilin yapısındaki düzenlenme polikonjugasyon sağladığı gibi, ana yapıda zincir form ile beraber zigzag form oluşumuna da yardımcı olur. Yapıda polikonjugasyon, azot atomu üzerinde elektron çiftinden kaynaklanmaktadır ve bu durum yük taşınmasını sağlar. İletken polianilin polimer zincirleri % 95 fazla oranda para konumda baş-kuyruk yapısında anilin monomerlerinin birleşmesiyle oluşmasına rağmen polimerizasyon koşullarının değişmesine bağlı olarak Şekil 2.12’de gösterildiği gibi farklı monomer bağlanmaları da gözlenmektedir.



Şekil 2.12: Polianilin polimer zincirinde monomer bağlanma çeşitleri.

İletken polimerler arasında Polianilin (PANI);

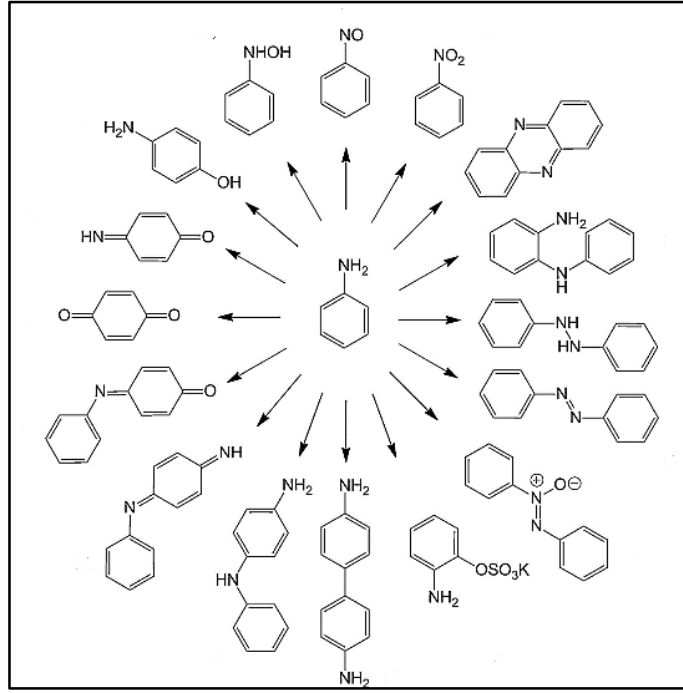
- Elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerini kontrol edilebilir olması
- Ucuz olması
- Hava ortamında kararlı olması
- Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması
- Kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolaylıkla sentezlenebilme
- Protonik asitlerle kolaylıkla katkılanabilme
- Oda sıcaklığında kimyasal olarak kararlı olmasından dolayı hem akademik çalışmalarda hemde teknolojik uygulamalarda tercih edilir.

2.1.4.2. Polianilin Sentez yöntemleri

İletken polimerler birçok farklı metot ile sentezlenebilmektedir. Polianilin sentezinde ise kullanılan en yaygın metot oksidatif polimerizasyon yöntemidir. Kimyasal ve elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilen bu yöntem, temelde asidik ortam koşullarında, kimyasal oksidant varlığında katyonik radikal form oluşumu sağlanarak oksidatif monomer ile radikal formun bağlanması ve işlemin tekrar etmesi yoluyla polimer elde edilmesine dayanır. Oksidatif polimerizasyon yönteminin avantajları:

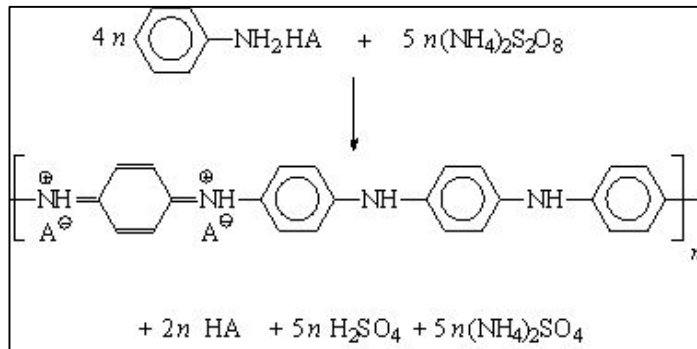
- Basit yapılı
- Ucuz oksidant kullanımı
- Tek basamaklı
- Oda koşullarında gerçekleştirilebilir olması
- Yüksek termal kararlılığa sahip ve çözünebilen polimer elde edilebilmesidir.

Teknik olarak oksidatif polimerizasyonda monomer molekülleri arasında kovalent bağ oluşur. Monomer birimleri arasında çeşitli bağlanmalar görülebilir. Bu da monomer biriminin çeşitliliğine göre Şekil 2.13'de özetlendiği üzere farklı polimerizasyon ürünlerini oluşumuna neden olmaktadır.



Şekil 2.13: Polianilin polimerizasyonunda olası yan ürünleri.

Şekil 2.14’de gösterilen kimyasal yöntemde, sulu veya organik çözeltide çözünen yükseltgen ve tuz varlığında monomerin yükseltgenmesi ile kimyasal polimerizasyon gerçekleşir. Bu yöntemle sentezlenen polianilinin fizikokimyasal özellikleri; kullanılan asidin türü ve derişimi, polimerleşme sıcaklığı ile değişebilmektedir [Sayed and Salem, 2000].



Şekil 2.14: Kimyasal oksidasyon metodu.

Polianilinin kimyasal sentezinde yükseltgen olarak genellikle yükseltgenme potansiyeli 2.01V olan persülfatlar kullanılır. Ancak yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, 1V veya daha düşük potansiyele sahip yükseltgenlerle de polimerizasyonun gerçekleştiği kanıtlanmıştır [Stejskal et al., 2010].

reaksiyon duruncaya kadar polimerleşme devam eder. Ancak, çözelti içinde meydana gelen polimerlerin, elektrot yüzeyi tamamen kaplanıncaya kadar çözelti içine dağılmadığı kabul edilir. Elektrokimyasal sentezde;

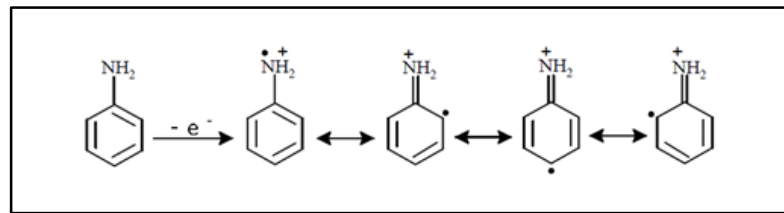
- Sabit akımlı elektroliz (Galvonostatik)
- Sabit potansiyel elektrolizi (Potansiyostatik)
- Dönüşümlü potansiyel tarama yöntemi (CV) olmak üzere üç yöntem kullanılır.

Elektrokimyasal yöntemin avantajları:

- Film kalınlığı kontrolü
- Homojen film hazırlayabilme olanağı
- Polimerizasyon basamaklarının kontrolü
- Polimerizasyon hızının belirlenebilmesi
- Kimyasal yöntem ile aktivasyonu mümkün olmayan monomerleri polimerleştirebilme
- Oluşan ürünün monomer, oksidant veya çözücü karışımından ayrılmasına gerek bulunmaması
- Aşırı kopolimer veya kopolimer sentezlenebilmesi olarak sayılabilir.

2.1.4.3. Polimerizasyon Mekanizması

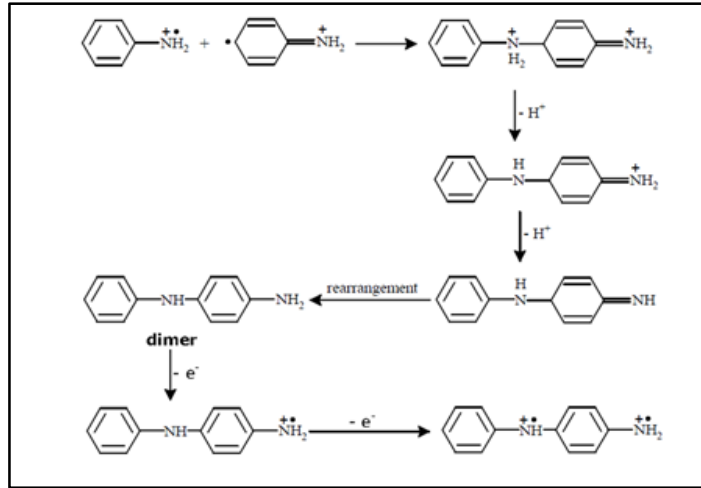
Polianilin'in oluşumu temel anlamda anilin'in yükseltgenmesi reaksiyonudur ve reaksiyonun ilk basamağı, anilin moleküllerinin yükseltgenerek radikal katyon oluşturması şeklinde başlar. Bu radikal katyonun oluşumu, ortamın pH'ından bağımsızdır. İlk basamakta anilin üzerindeki azot atomu elektron transferi ile radikal katyon oluşturur. Bu basamakta Şekil 2.16'de gösterildiği üzere farklı rezonans yapılarında radikal oluşumu da gözlenebilmektedir.



Şekil 2.16: Anilin'in rezonans yapıları.

İkinci basamakta asidik ortamda rezonans formları ile radikal katyon arasında baş-kuyruk bağlanması gözlenir. Aktif azot ucu fenil halkasına saldırır ve dimer yapı oluşur. Daha sonra oluşan bu dimer formları oksitlenir ve yeni bağlanmalar sağlanır. Son basamakta radikal yapı, monomere veya radikal dimere bağlanır ve böylece sırasıyla trimer, tetramer yapı oluşur. Basamaklar ilerledikçe polimer zinciri büyür . Polimerizasyon mekanizması Şekil 2.17’de gösterilmiştir.

Polianilin zinciri oluşumunda farklı yapılar gözlenebilir. İkinci basamakta rezonans formlar ile katyonik radikal bağlanması baş-kuyruk yapısının dışında olması daha önce Şekil 2.12’de gösterilen bağlanmaların görülmesi de muhtemeldir. Ancak yapıda bulunan NH₂ grubu elektron verici grup olduğundan bağlanma orto ve para konumuna yönelmektedir. Genel kabullere bakılarak bağlanmanın orto pozisyonunda daha fazla olması beklenir çünkü fenil halkasında tek para konum varken, iki orto konumu vardır. Bu nedenle orto konumunda bağlanma olasılığının yüksek olması beklenir. Ancak orto konumundaki indüktif ve sterik etki nedeniyle bağlanmalar yüksek oranda para konumunda olur. Sonuç olarak düzenli polianilin zinciri elde edilebilmektedir.



Şekil 2.17: Polianilin polimerizasyon mekanizması.

2.1.5. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler son yıllarda en çok ilgi gören araştırma konularından biri olmuştur. Metallerdeki elektriksel iletkenliğe ve elektrokimyasal özelliklere, polimerlerdeki mekanik güce ve kolay işlenebilirliğe sahip olmalarından; kimyasal ve elektrokimyasal sentezin mümkün olmasından dolayı çok geniş uygulama alanları bulmuşlardır. Genel olarak;

- Batarya ve ekranlar için antistatik malzeme [Saraswathi et al., 1999], [Kawai et al., 1990], [Santhanam and Gupta, 1993].
- Biyolojik malzemeler [Otero et al., 1993]
- Kapasitör [Elschner et al., 2011]
- Korozyon önleyici malzemeler [DeBerry, 1985]
- Organik ışık yayan diotlar [Kraft et al., 1998]
- Elektrokromik malzemeler [Gazard, 1986]
- Kimyasal/biyosensör [Gerard et al., 2002]
- Esnek ekran teknolojisi
- İlaç salınım sistemleri [Zinger and Miller, 1984]
- Akıllı pencereler [G-Carlberg et al., 1995] başlıca kullanım alanları arasında sıralanabilir.

Yüksek elektriksel iletkenlik sağlayabilen bu polimerlerin ileri teknoloji uygulamalarında karşılaşılan temel sorun ise düşük mekanik özellikleri ve çözünürlüklerinin düşük olması nedeniyle işlenebilmeleri için yüksek maliyetli sistemlere ihtiyaç duyulmasıdır. İletken polimerler arasında polianilin (PANI), havaya karşı karalılık göstermesi, maliyetinin düşük, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip, elektrokimyasal/kimyasal olarak sentezlenebilir, protonik asitlerle kolaylıkla katılabilir olması nedeniyle çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır [Joo and Lee, 2000], [Dhawan et al., 2002]. Ancak diğer konjuge polimerlere benzer olarak, kuvvetli π konjuge sisteme sahip olması, zincirler arasında olası hidrojen bağı etkileşimleri ve yük delokalizasyon etkisinden dolayı yeterli mekanik özelliklere sahip değilken aynı zamanda çözünür özellik göstermemektedir [Pud et al., 2003]. PANI özelliklerini geliştirmek için çeşitli metotlar kullanmak mümkündür. Kovalent

sübstitüsyon yoluyla halka sübstitüsyonu, N-alkilasyon ve fonksiyonel asitlerle katkılanma en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Bilinen yöntemler:

- Fonksiyonel asitler ile dop etme (katkılanma)
- Ana zincir üzerine polar fonksiyonel grup (uzun esnek alkil zincirleri) sübstitüsyonu
- Termoplastik polimerler ile kompozit hazırlama (polimer blend-graft kopolimerizasyonu)
- İletken polimer türevlerinin homopolimerizasyon yöntemleri kullanılarak mekanik özelliklerinin geliştirilmesi mümkündür.

İletkenlik konjugasyon ile sağlandığından polimer üzerine çözünürlüğü artırmak için yapılan sübstitüsyonlar genellikle iletkenlikte azalmaya neden olmakta veya sentetik anlamda başka problemlerle neden olmakta dolayısıyla da kullanışlı özelliği kaybolmaktadır. Bir diğer yöntem olan fonksiyonel asitlerle katkılama, çözünürlüğü arttırmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. PANI zincirinin dodesil sülfonik asit, kamfor sülfonik asit, fosfonik asit esteri ve fosfonik asitle katkılanması ile ilgili birçok çalışma mevcut olduğu gibi kimya endüstrisinde sülfonik asit ve fosfonik asitler ile katkılanma yaygın olarak kullanılmaktadır [Saroop et al., 2002], [Levon et al., 1995], [Athawale et al., 2002], [Kulkarni, 1993]. Bu yönteme ek olarak iletken polimerin sülfonik yada fosfonik asit sübstitüe yalıtkan polimerlerle katkılanarak elektiksel olarak iletken kompozitler hazırlanırken, PANI zincirinin polimer matriks üzerindeki asit grupları ile protonlanması yoluyla işlevselliği artırılabilir. Ancak sülfonik asit gruplarının, 100°C üzerinde desülfonasyona uğradıkları bilinirken, fosfonik asitler uçucu olmayan, termal olarak kararlı ve kolay iyonize olan hidrojen içeren yapıdadırlar. Bu nedenle fosfonik asit sübstitüe polimer matriksler teknolojik uygulamalar için daha kullanışlı malzemelerdir. Polimer matriks olarak ise poliariloksifosfazenler, sübstitüsyon derecesinin kontrol edilebilir olması, yüksek termal kararlılıkları, oksidasyona karşı yüksek direnç göstermelerinden dolayı bu alanda kullanılabilir polimer gruplarındandır. Tamamen fosfonik asitler ile sübstitüe edilmiş poliariloksifosfazenler, dimetilformamit, dimetilsülfoksit ve suda çözünebildiklerinden mekanik özellikleri oldukça gelişmiştir. Tüm bu nedenlerden dolayı inorganik-organik polimer grubundan olan polifosfazenlerin, bu uygulamalarda

kullanılması mümkündür. Polifosfazenler ana zincirleri P ve N atomlarının ardışık tek ve çift bağ ile gösterildiği yapılardır. Ancak bu bağlanma şekli, bilinen organik polimerlerin $p\pi-p\pi$ sistemlerinden oldukça farklıdır. Polifosfazen yapıları konjuge şekilde gösterilmesine rağmen neden iletken olmadığı ve elektronik yapısı Bölüm 2.2.2.1’de detaylı olarak açıklanmıştır. Polifosfazenler üstün mekanik özellikleri ve sentetik çeşitliliklerinden dolayı birçok teknolojik uygulamada kullanılırken iletken polimerle ilgili çalışma mevcut değildir. Bu nedenle PANI/PF kompozitleri, fosfazen kimyası için yenilik oluşturacağı gibi, PANI uygulamaları için de problemlere uygun bir çözüm yolu olarak düşünülebilir.

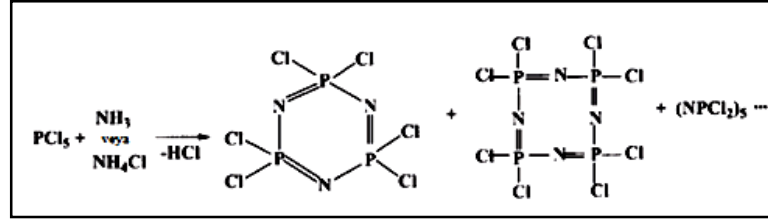
2.2. Polifosfazenler

2.2.1. Tarihsel Gelişim

İlk fosfazen bileşiği, 1834 yılında Rose, Wohler, Liebig tarafından elde edilen, amonyumklorür ve fosforpentaklorür arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan beyaz renkli kristal formda bulunan ve organik çözücülerde çözünebilen, heksaklorosiklotrifosfazendir [Liebig, 1834], [Rose, 1834]. Yapısı tam olarak aydınlatılmayan bu bileşik ile ilgili çalışmalar sonucunda 19.yy ortalarında Gerhardt ve Laurent, bu yapının kapalı formülünün $NPCl_2$ olduğunu açıklamışlardır [Gerhardt, 1846], [Laurent, 1850]. Takip eden yıllarda Gladstone- Holmes ve Wichelhaus, yapının buhar yoğunluk ölçümlerine dayanarak, trimeri $(NPCl_2)_3$ izole etmiş, yapısını açıklamış ve mol kütlelerini bulmuşlardır [Gladstone and Holmes, 1864], [Wichelhaus, 1870]. Daha sonra 1930 yıllarda Schenk ve Romer tarafından gerçekleştirilen PCl_5 ve amonyum klorür arasında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan $(NPCl_2)_3$ ürünün elde edilmiş metodu uzun yıllar hem akademik çalışmalarda hemde ticari olarak kullanılmıştır [Schenk and Romer, 1924].

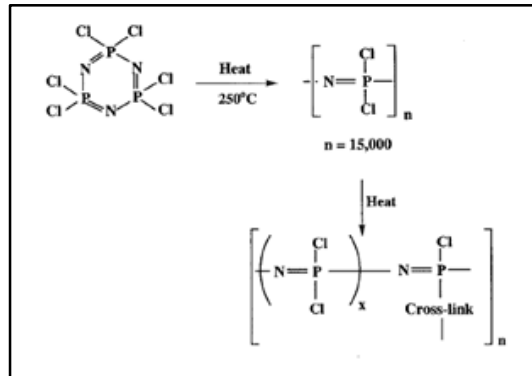
Fosfazen polimerleriyle ilgili ilk çalışma ise 1895-1898 yılları arasında H.N Stokes tarafından gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.18’de gösterilen ve Stokes tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda, öncelikle $(NPCl_2)_n$ ($n=3-7$) olabilen türlerini tanımlamış ve halkalı yapıda bulunan klorofosfazenlerin ısıtılmasıyla oluşan elastomerik malzeme olarak bilinen inorganik kauçuğa dönüştüğünü bulmuştur. Stokes ayrıca yüksek

sıcaklıkta ve basınç altında inorganik kauçuğun nasıl bozunarak trimer ve tetramer yapıya dönüştüğünü açıklamıştır [Stokes, 1895a, 1895b, 1896, 1897].



Şekil 2.18: $(\text{NPCl}_2)_n$ ($n=3-7$) yapıları.

1920-1930 yılları arasında Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılan çalışmalar sonucunda inorganik kauçuğun, X-ışınları difraksiyonu deneyleri sonucunda lineer polimerik zincirler içerdiğini önerilmiştir [Meyer et al., 1936]. 1948 yılında ise Goldschmidt ve Dishon inorganik kauçuk yapısındaki klor atomları ile organik grupların yer değiştirmeyi denemişlerdir ancak bu polimerlerin bilinen çözücülerde çözünmemesi ve atmosferdeki hidrolitik kararsızlığı nedeniyle sonuç alınamamıştır [Goldschmidt and Dishon, 1948]. Şekil 2.19’de gösterilen, Allcock, Kugel ve Valan tarafından 1960’lı yılların ortalarında yapılan çalışmalar sonucunda, heksaklorosiklotrifosfazen’ in halka açılma polimerizasyonu sırasında, sıcaklık/zaman kontrolü ve halkalı trimerin yüksek saflığı ile polimer dönüşümünün yaklaşık % 70’e ulaşmadan reaksiyonun sonlandırılmasıyla benzen, toluen veya tetrahidrafuran gibi organik çözücülerde çözünebilen yüksek molekül ağırlıklı lineer polimerler elde edilmiştir. Fakat bu polimerlerin daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması çapraz bağlı türevlerin oluşumuna neden olabilmektedir [Allcock and Kugel, 1965, 1966], [Allcock et al., 1966].

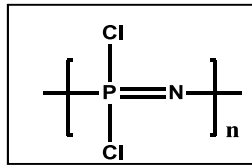


Şekil 2.19: Heksaklorosiklotrifosfazen’ in halka açılma polimerizasyonu.

Çapraz bağı olmayan polidiklorofosfazenin sentezi polifosfazen kimyasının gelişmesindeki en önemli ilk gelişmedir. Polifosfazen yapısındaki P-Cl bağı, organik polimerlerdeki C-C ve C-Cl bağına göre nükleofilik ataklar için daha reaktiftir. Bu özellik çeşitli süstitüsyon reaksiyonları kullanılarak farklı yapıda ve özellikle polimerin hazırlanabilmesini mümkün kıldığından bu konuya olan ilgi artmıştır. Endüstri alanınında ise özellikle ilaç, iletişim, ulaşım sektöründe kullanılmıştır. 2000’li yıllara gelindiğinde ise polifosfazenlerle ilgili olarak 6000 den fazla yayın ve patent ortaya atılmış ve farklı alanlarda birçok bilim adamı tarafından çalışılmıştır

2.2.2. Yapı ve Özellikler

Genel anlamda bilinen polimerler, ya organik temelli veya yan gruplarında organik grup bulunduran yapılardır (polietilen, polistiren, naylon, poliimit). Polifosfazenler ise bilinen polimerlerin aksine ana zincirinde inorganik birimler bulundurabildikleri gibi yan gruplarında organik, inorganik, organometalik birimler bulundurabilirler. Bu özelliklerinden dolayı da inorganik-organik makromolekül grubunda yer alırlar [Mark et al., 1998]. Ana zincirlerinde birbirini takip eden P ve N atomları bulunduran polifosfazenler üzerindeki fosfor atomları ile birçok reaktifin basit nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarını kolaylıkla verebilir. Bilinen çoğu polifosfazen sistemi Şekil 2.20’de gösterildiği gibi açık uçlu zincir sistemler şeklindedir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe edilen gruba göre ayarlanabilen birçok türevi kolaylıkla hazırlanabilir [Allcock, 2012]. Şekil 2.21’de gösterildiği üzere polifosfazenler, zincir üzerinde düzenlenmeleri ve oluşan yapı çeşitlerine göre iki farklı gruba ayrılırlar.

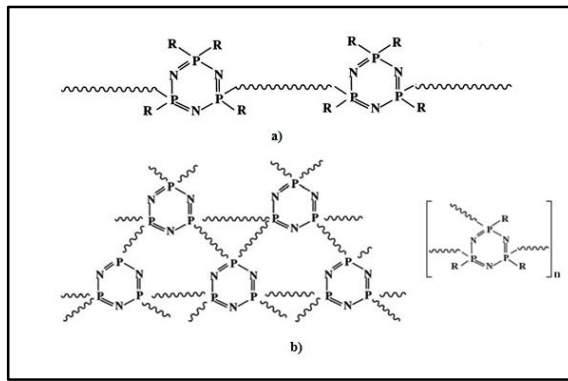


Şekil 2.20: Lineer polifosfazenlerin genel gösterimi.

Polifosfazenler, ana zincire bağı klor atomlarının iki veya ikiden farklı (R_1 , R_2) yan gruplar ile yer değıştirmesiyle bağılanan yan grubun ana zincir üzerinde düzenlenme şekline göre; Şekil 2.22a), Şekil 2.22b) ve Şekil 2.22c)’de gösterildiği gibi rastgele, düzenli ve ikili-blok dağılım olmak üzere üç farklı gruba ayrılırlar.

Polifosfazenlerin, organik makromoleküller ile farklı metotlar kullanılarak oluşturulan ikili-blok, üçlü-blok kopolimer ve tarak (comb) , yıldız ve dendrimerik polimer yapılar Şekil 2.23’de gösterilmiştir.

Şekil 2.24a)’da gösterilen siklolineer yapılar genellikle iki fonksiyonel yan grup bulduran halkalı trimer/tetramer fosfazenlerinin, difonksiyonlu organik birimlerle olan reaksiyonuyla elde edilir. Eğer siklofosfazen molekülü iki veya daha fazla reaktif klor atomu bulunduruyorsa, diamin/dialkoksitlerle reaksiyonu sonucunda Şekil 2.24b)’de gösterilen siklomatris yapı olarak bilinen üç boyutlu yapılar elde edilir [Allcock, 2003].



Şekil 2.24: a) Siklolineer polimer, b) Siklomatris polimer.

2.2.2.1. Elektronik Yapı

Genel olarak fosfazen yapıları, fosfor ve azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile σ ve π bağlı iskelet yapısına sahiptir. Tekrarlanan birimde her bir fosfor sp^3 hibriti yaparken bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronunu diğer atomlar ile σ bağı yapmakta kullanır. Azot atomları ise, sp^2 hibrit orbitallerinin ikisini fosfor atomları ile σ bağı yapmakta kullanırken diğer sp^2 hibrit orbitalini üzerinde tutar. Fosforun d orbitallerindeki bir elektron ile azotun sp^2 hibrit orbitali üzerindeki elektronlar π bağlarını oluşturur.

Bu konuyla ilgi olarak ilk çalışma Craig ve Paddock tarafından gerçekleştirilmiş ve sonucunda fosforların dxz orbitalleri ile azot atomlarının pz orbitallerinin fosfazenin halka düzleminde örtüşüklerini ve bu örtüşme sonucu $d\pi-p\pi$ sistemi oluşturdukları önerilmiştir [Craig and Paddock, 1958]. Daha sonra Dewar tarafından önerilen teoride ise fosforun dxz ve dyz atomik orbitallerinin ikisi birden azotun pz

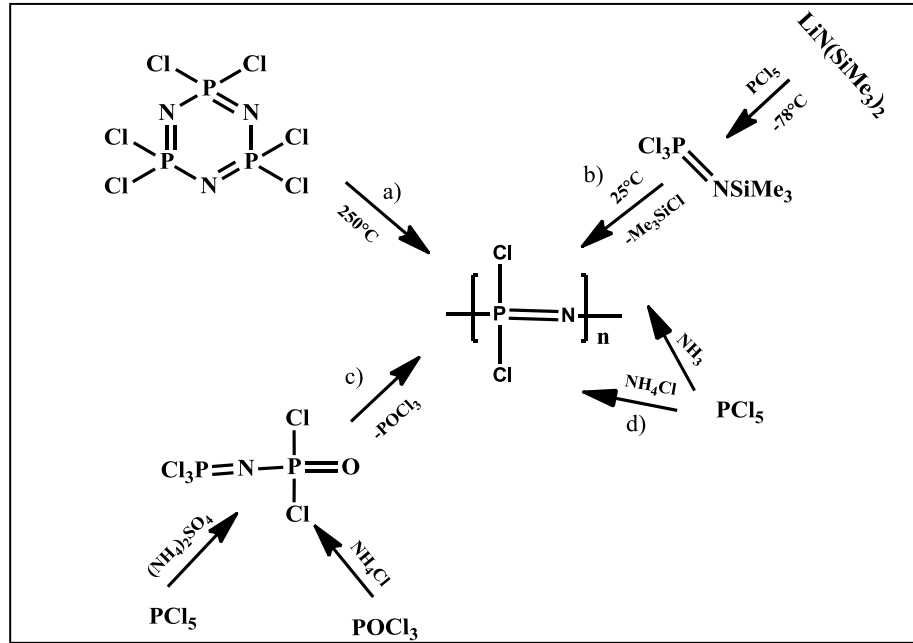
orbitalleri ile örtüşerek, üç merkezli P-N-P sistemini oluşturdukları ileri sürülmüştür. Ayrıca, azot atomunun sp^2 hibrit orbitallerinin, fosfor atomunun dx_y ve dx_2-y_2 orbitalleri ile örtüşmesi sonucu düzlem içinde π etkileşimlerinin oluşması ile fosfazen yapısının “ada” modelinde olduğunu belirtmiştir [Dewar et al., 1960]. Bu modele göre, π bağları azot atomuna doğru kuvvetli bir şekilde polarize olmuş, bunun sonucu fosfor üzerindeki π elektron yoğunluğu düşmüştür. Bu model deneysel [Cameron et al., 1994] ve teorik [Breza, 2000] çalışmalar ile desteklenmiştir. Doggett ise teorik çalışmaları sonucu Craig ve Paddock’un delokalize modelinin ve Dewar’ın üç merkezli P-N-P modelinin temelde aynı fakat parametre seçimlerinin farklı olduğunu belirtmiştir [Doggett, 1972]. Sonuç olarak organik yapılardaki $p\pi-p\pi$ etkileşiminde orbitallerin uygun simetride örtüşmesinden dolayı elektron delokalizasyonu sağlanır. Ancak fosfazen yapılarında $d\pi-p\pi$ sisteminde d-p atomik orbitalleri uygun simetride örtüşmediği için elektron delokalizasyonu yeterince sağlanamaz. $d\pi-p\pi$ sistemi (island model) polifosfazenlerin neden renksiz olduğunu ve elektriksel olarak yalıtkan özelliğini açıklamaktadır. Ayrıca d-p atomik orbitallerinin örtüşmesi P-N bağları arasında dönmelere sebep olur. Polifosfazen bağların dönme eşiği, $p\pi-p\pi$ çift bağ bulunduran organik polimerlere göre oldukça düşüktür. Deneysel ölçümlere göre bu değer bağ başına 0.1 kcal’ den azdır [Mark et al., 2005].

2.2.3. Sentez Yöntemleri

Polifosfazenler çeşitli yöntemler kullanılarak farklı özellikte ve yapıda elde edilebilmektedir. Polifosfazen sentezinde en yaygın kullanılan yöntemler Şekil 2.25 özetlenmiştir Lineer polifosfazenler genel olarak:

- $(N\text{PCl}_2)_3$ ’ün halka açılma reaksiyonu ve makromoleküllerin süstitüsüyonu reaksiyonları
- Organofosforazidlerin ($R_2\text{PN}_3$) bozunma reaksiyonları
- Kondenzasyon reaksiyonları ile poliorganofosfazelerin sentezi ve blok /graft hibrit kopolimerleri içeren makromoleküllerin süstitüsüyonu reaksiyonları
- Organik grup bulunduran siklofosfazatrien’in halka açılma polimerizasyonu makromoleküllerin süstitüsüyonu reaksiyonları
- $\text{OCl}_2\text{PN}=\text{PCl}_3$ monomeri üzerinden kondenzasyon reaksiyonu

- Organosübstitüe N-sililfosforanimin'in ($\text{Me}_3\text{SiN-PR}_2\text{Cl}$) organosübstitüe polimerler vermek üzere kondenzasyon polimerizasyonu
- Polifosfazen zincirlerinde var olan organik yan gruplar üzerinden yürütülen ikincil reaksiyonlar ile elde edilebilmektedir [Mark et al, 2005].



Şekil 2.25: Polifosfazen sentez yöntemleri.

• PCl_5 ile NH_3 Kondenzasyonu

Şekil 2.25a)'da gösterildiği gibi reaksiyon, fosforpentaklorür ile amonyak (veya amonyum klorür) arasındaki reaksiyon basamaklı bir biçimde ilerler ve hidrojen klorür'ün ortamdan elimine edilmesiyle monomer oluşur. Lineer dimer, trimer, tetramer oluşarak reaksiyon ilerler [Allen et al., 1970]. Pratikte belirli bir zincir uzunluğundan sonra zincirlerin daha fazla büyümesi daha düşük bir ihtimal olduğundan bu metot düşük moleküler ağırlıklı poli(diklorofosfazen) eldesi için kullanılabilir.

• $\text{OCl}_2\text{PN}=\text{PCl}_3$ 'ün kondenzasyonu

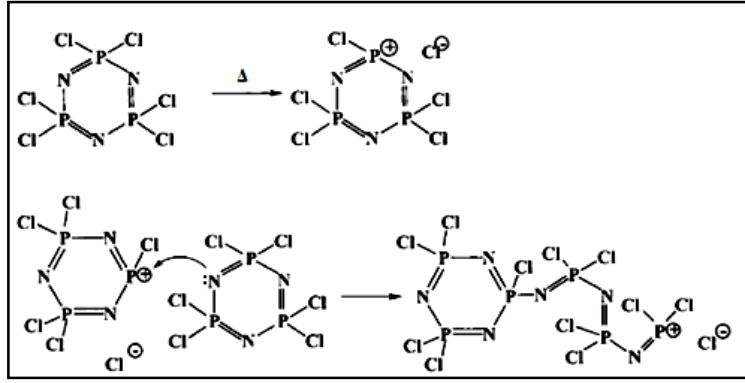
Şekil 2.25b)'de gösterildiği gibi bu metotta, temel olarak monomer olan $\text{OCl}_2\text{PN}=\text{PCl}_3$, PCl_5 -amonyumsülfat veya POCl_3 (fosforil klorür)-amonyum klorürden elde edilir. $240\text{-}290^\circ\text{C}$ atmosferik basınç altında oluşan monomer biriminden POCl_3 (fosforil klorür) ayrılmasıyla poli(diklorofosfazen) sentezlenebilir [De Jaeger et

al., 1983], [De Jaeger and Potin, 1993], [De Jaeger, 2003], [Helioui et al., 1982]. Maliyetinin düşük olmasından dolayı oldukça avantajlı bir yöntem olmasına rağmen, oluşan ürünün molekül ağırlık dağılımının (Heterojenlik indeksi/polidispersite indeksi HI/PDI= 4-12) geniş bir aralıkta yer alır. Genellikle düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edilmektedir.

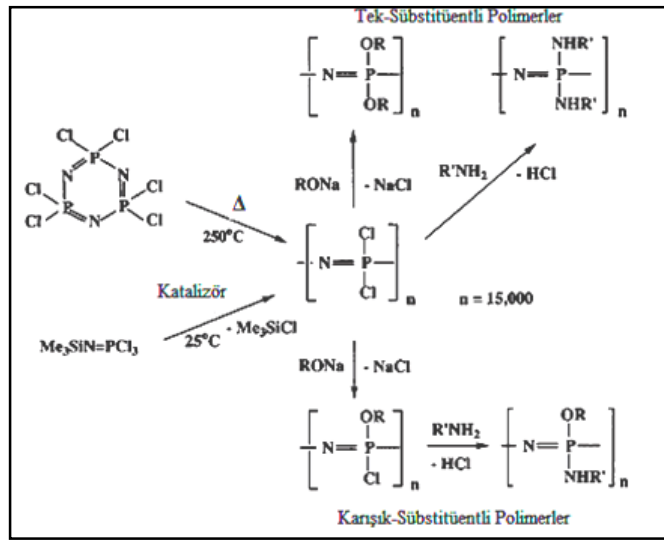
- Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Halka Açılma Polimerizasyonu

Hekzaklorosiklotrifosfazen, fosfor pentaklorür ile amonyum klorürün klorobenzen gibi organik çözücüdeki reaksiyonuyla elde edilir. Bu bileşik dikkatlice saflaştırılarak atmosferik korozyondan iyice izole edilir ve eriyik fazda 210-250 °C aralığında polimerizasyona bırakılır [Allcock, 1966a, 1966b]. Polimerleşme işleminde halkalı yapının ısıtılmaya başlanmasıyla, P-Cl bağı arasındaki iyonlaşma sonucunda fosfazenium iyonu oluşur. Bu iyon katyonik başlatıcı olarak bir başka $(N\text{PCl}_2)_3$ molekülü üzerindeki azot atomuna saldırır. Bağlanma sonucunda halka açılması gerçekleşir ve Şekil 2.26'da gösterildiği üzere katyonik mekanizma üzerinden zincir büyümesi devam eder [Allcock and Turner 1993].

Makromolekül süstitüsyon reaksiyonları polidiklorofosfazenlerin polimer ana zincirine bağlı klor atomlarının farklı nükleofiller ile yer değiştirmesiyle gerçekleşen reaksiyonlardır. Eğer klor grupları ile yer değiştirecek grup küçük yapılar ise her bir zincir boyunca bütün halojen atomlarının bu gruplar ile tamamen süstitüsyonu gerçekleşerek tek-süstitüentli polimerler elde edilir. Fakat nükleofil dietilamin, sodyum-2-feniloksit gibi büyük gruplar ise sterik engelden dolayı bütün halojen atomlarının bu nükleofiller ile tamamen yer değiştiremezler. Bu nedenle sterik engelli grupların yer değiştirebilmesi için zorlu reaksiyon şartları gerekmektedir. Bu gruplar genellikle bir halojen atomunun yerine geçebilir, diğer halojen atomları küçük ve daha reaktif olan alkoksit veya amin grupları ile yer değiştirirler sonuçta karışık süstitüentli polimerler elde edilir. Oluşabilecek polimer türleri Şekil 2.27'de gösterilmiştir. Makromoleküler süstitüsyon reaksiyonlarında ise iki veya daha fazla yan grupla bağlanma ile rastgele veya düzenli dağılım sağlanabilir. Ancak ana zincir üzerine bağlanacak grupların konumları kontrol edilemediğinden genellikle karışık süstitüentli polimerler elde edilir [Mark et al., 2005].



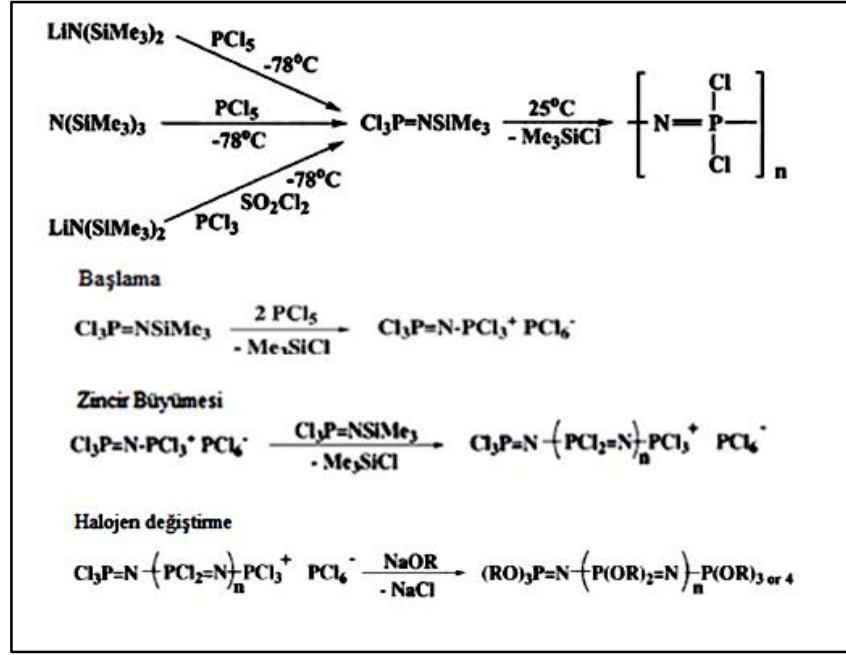
Şekil 2.26: Halka açılma polimerizasyon mekanizması.



Şekil 2.27: Polidiklorofosfazen'in nükleofilik reaksiyonları.

• (Me₃SiN=PCl₃) Yaşayan Katyonik Polimerizasyonu

Şekil 2.28'de gösterilen yöntem, N-sililfosforaninin (Me₃SiN=PCl₃) monomeri, az miktarda Lewis asidi başlatıcı varlığında yığın(bulk) veya çözelti(solution-phase) polimerizasyonudur. Bu metotta elde edilen ürünler, oldukça dar molekül ağırlık dağılımına (HI=1.2-1.8) sahip olurken, monomer/başlatıcı oranının değişmesine bağlı olarak polimerin molekül ağırlığı kontrol edilebilir. Böylece organik polimerler yada silikonlar ile polifosfazenin blok yada tarak (comb) kopolimer türevleri elde edilebilir [Manners et al., 1995, 1996, 1997].



Şekil 2.28: N-Sililfosforanimin' in yaşayan katyonik polimerizasyon mekanizması.

2.2.4. Uygulama Alanları

Polifosfazenler, inorganik polimerlerin önemli bir sınıfını oluşturur. Bu polimerlerin ana zinciri üzerindeki fosfor atomları ile birçok reaktifin basit nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarından fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe edilen gruba göre ayarlanabilen birçok türevi kolaylıkla hazırlanabilmektedir. Yüksek termal kararlılık, kuvvetli kimyasallara, asit/baz ve oksidasyona karşı yüksek direnç, alev geciktiricilik ve esnekliklerinden dolayı yaygın kullanım alanlarına sahiptir. Genel olarak kullanım alanları;

- Organometalik kimya [Allcock et al., 1987], [Chandrasekhar and Thomas, 1993]
- Sıvı kristal [Moriya et al., 1995], [Nakagawa et al., 1995]
- Fotokimya [Gleria et al., 1992], [Bortolus and Gleria, 1994a, 1994b, 1994c]
- Optik [Allcock et al., 1991]
- Seramik [Allcock, 1988], [Allcock et al., 1992]
- İlaç endüstrisi [Gresha et al., 2005]
- Pasif membran [McCaffrey et al., 1986], [Kajiwara and Kimura, 1994]

- Proton iletken membran [Hacıvelioğlu vd., 2011]
- Katalizör [Allcock et al., 1983], [Bonsignore et al., 1991], [Valter et al., 1991]
- Biyolojik uygulamalar [Allcock, 1990] şeklinde sıralanabilir.

2.3. Konu ile ilgili alışmalar

İşlenebilir iletken polianilin hazırlanması için birçok farklı yöntem kullanılması mümkündür. Bu konu ile ilgili yapılan alışmalar:

- Farklı oranlarda sülfolanmış polianilin türevlerinin hazırlanması

Polianilin zinciri üzerine sülfonik asit gruplarının bağlanmasına dayanan bu metotta, bağlanan asit gruplarıyla başta çözünürlük olmak üzere termal kararlılık ve iletkenlik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Ancak yapılan çalışmalar sonucunda polianilin zincirinin slfolanmasından sonra, iletkenlik özelliğinin azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni ise polianilin zincirindeki benzen halkası üzerindeki elektronların, negatif rezonansa sebep olan sülfonik asit grupları tarafından çekilmesinden dolayı halka üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasına bağlı olarak iletkenlikte azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir [Atkinson et al., 2000], [Chan et al., 1995].

Bu konuyla ilgili olarak Yue ve Epstein tarafından yapılan çalışmada emeraldin baz formundaki polianilin, dumanlı sülfirik asitle oda şartlarında sülfolanmış ve % 50 sülfolanmış polianilin (SPANI) elde edilmiştir. Hazırlanan polimerin çözünürlüğünde artış gözlenirken (23 mg/ml), iletkenlik değeri 0.1 S/cm olarak bulunmuştur. Ayrıca iletkenlik değerinin de pH değişiminden bağımsız olduğu bulunmuştur [Yue and Epstein, 1990].

Daha sonra Wei ve Epstein %75 oranında sülfolanmış polianilin elde edilmiş, çözünürlük arttırılmıştır (38 mg/ml). İletkenlik değeri 1 S/cm olarak ölçülmüştür [Wei and Epstein, 1995].

- Termoplastik polimerle polianilin kompozitlerinin hazırlanması

Polianilin'in işlenebilirliğinin sağlanması için geçerli olan en etkin metottur. Bilinen diğer yöntemlere göre elde edilecek polimerin özelliğini kontrol edilebilir

olması, polimerizasyon yönteminin seçimli gerçekleşmesinden dolayı tercih edilmektedir. Ahmad ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada polianilin-polidihidroksimetilsiloksan (PDMS) nanokompozitleri farklı oranlarında soy alkil(SA)-bütil melamin formaldehit (BMF) içinde dispers(dağılmış) olarak hazırlanmış ve sonuç olarak 0,25-1wt% oranında hazırlanan matriksin kompozit içerisinde hidrojen bağ oluşumunu sağlamasından dolayı, kompozitin fizikokimyasal ve termal özelliklerinde gelişme gözlenmiştir. Hazırlanan polimerin korozyon koruyucu malzeme olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır [Ahmad et al., 2012]. Bir diğer çalışmada polianilin–poli(2-metoksianilin-5-sülfonik asit) (PMAS) nanokompozitleri oksidatif polimerizasyon yöntemi ile Masdarolomoor ve ark. tarafından hazırlanmıştır. Hazırlanan PANI-PMAS kompoziti her bir dimer yapısındaki sülfonik asit nedeniyle suda çözünebilir özellikte olduğu gösterilmiştir [Masdarolomoor et al., 2006].

3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 3.1: Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Phosphonitrilic chloride (trimer)	S.Aldrich	230286	Sentez için, ≥ 98.0 %
Tetrahyrofuran (THF)	Merck	1.08114	Sentez için, > 99.0 %
Ammonium persulfate	S.Aldrich	A3678-25G	Sentez için, ≥ 99.0 %
Aniline	S. Aldrich	242284-1L	Sentez için, ≥ 99.0 %
Dialysis membrane	VWR	2004859-78	Saflaştırma (cut off: 2000)
n-Hexane	Merck	104368	Sentez için, > 99.0 %
Mesitylene	S. Aldrich	M7200-500ML	Sentez için, > 99.0 %
Sodium hydride dry	S.Aldrich	223441	Sentez için, 60 %
N-methyl pirolidone	Merck	806072.2500 2L	Sentez için, > 99.0 %
Chloroform-D1	Merck	1.03420	NMR Analizi için, 99.0 %
DMSO-D6	S. Aldrich	113364	NMR Analizi için, 99.0 %
D ₂ O	Merck	103428	NMR Analizi için, 99.9 %
Bromotrimethylsilane	S.Aldrich	2857-97-8	Sentez için, > 97.0 %
Sulfuric acid fuming %65	Merck	8014-95-7	Sentez için, > 65.0 %

3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Tablo 3.2: Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR Spektrometresi	Varian 500 MHz	GTÜ
FT-IR	Bio-Rad FTS 175C	GTÜ
Döngüsel Voltametri	IVIUM-XR ^e	GTÜ
DSC	Mettler Toledo DSC822 ^e	GTÜ
TGA	Mettler Toledo TGA851	GTÜ
Sinyal Jeneratörlü Güç kaynağı	MT-9701	GTÜ
SEM	Philips XL 30 SFEG	GTÜ
UV-VIS	Oceanview	GTÜ
XRD	Rigaku Smartlab	GTÜ

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Genel İşlemler

Polifosfazen ve türevlerinin sentezinde, kullanılan maddelerin havanın oksijeninden ve neminden etkilenmesini önlemek amacıyla kuru argon (inert ortam) atmosferinde ve eldivenli kabin içerisinde çalışıldı.

Sentezlenen bileşikler, ekstraksiyon, çöktürme, diyaliz membran ayırma tekniklerinden uygun olanlar kullanılarak ayrılıp saflaştırıldı.

Bileşiklerin ^{31}P ve ^1H NMR ölçümlerinde çözücü olarak CDCl_3 (dış standart olarak H_3PO_4 , iç standart olarak TMS), D_2O , DMSO- D_6 kullanıldı.

4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer), vakum süblimasyonu yöntemi ile kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonlarda kullanıldı.

4.1.2. Kuru THF Hazırlanması

Reaksiyonlar sırasında çözücü olarak kullanılan THF'a H_2 gazı çıkışı sona erene kadar NaH eklendi. Vakum altında ve argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

4.1.3. İyon Değişim Kapasitesinin Bulunması

Elde edilen asit süstitüe polimerler üzerinde ne kadar asit grubu olduğu yüksek elektriksel iletkenliğe sahip aş polimerleri ve kompozitlerin hazırlanması açısından önemlidir. Bu işlem için volumetrik titrasyon yöntemi kullanıldı. Bu amaçla, kurutulan polimerin bilinen miktarı ~20mL 0.1N NaOH çözeltisi içerisine alınarak oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda elde edilen karışım 0.1N ayarlı HCl çözeltisi ile otomatik titratör kullanılarak geri titre edildi. Asit süstitüsyon derecesi (% Å) eşitliğinden (4.1) yararlanılarak hesaplandı.

$$\dot{A} = [(n_B - n_{HCl})/n_{dry}] * 100 \quad (4.1)$$

- n_B : K r titrasyon için kullanılan NaOH miktarı (mol)
- n_{HCl} : Geri titrasyon için kullanılan HCl miktarı (mol)
- n_p : Kurutulmuş polimer miktarı (mol/monomer)

4.1.4. Polianilin Hazırlanması

10,9 mL anilin (120 mmol) 50 mL 1M HCl içerisinde sulu çözeltisi hazırlanır. Bir beher içerisinde 28.5 g $(NH_4)_2S_2O_8$ (125 mmol) 50 mL 1M HCl içerisinde hazırlanan çözeltisi anilin çözeltisi üzerine oda sıcaklığında yavaş yavaş eklenir. Ekleme sırasında anilin çözeltisinin rengine giderek koyulaşma gözlenirken, reaksiyon sonucunda koyu yeşil renkte heterojen çözelti elde edilir. Yaklaşık olarak 1 saat sonucunda elde edilen çözelti öncelikle süzülür. Katı kısım su ve etanol ile yıkandıktan sonra elde edilen katı vakum etüvünde kurutulur.

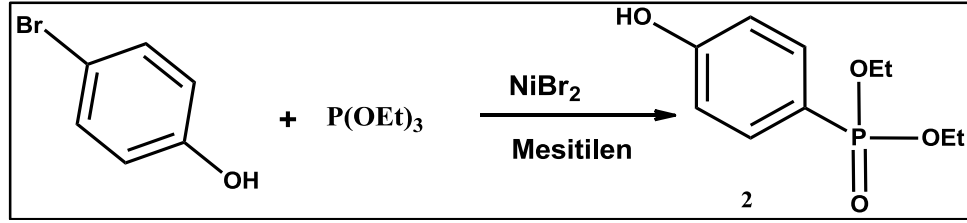
4.1.5. Döngüsel Voltametri (CV) Yöntemi

Bir indikatör yada çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen elektroanalitik metotlardan en yaygını döngüsel voltametri (CV) tekniğidir.

Dönüşümlü voltametri tekniğinde çalışma elektrodu, referans elektrodu, counter (karşıt) elektrot kullanılır. Referans elektrodu sabit potansiyel üretirken, çalışma elektrodunun potansiyeli zamanla lineer olarak değişir. Counter elektrodu elektriği sinyal kaynağından çalışma elektroduna aktarır. Elektrolitik  zelti yükseltgenme-indirgenme sırasında elektrotlara iyon sağlar.

Yapılan çalışmalarda, çalışma elektrodu; Au elektrot, referans elektrodu; Ag/Ag⁺, counter elektrot olarak Pt tel kullanıldı.

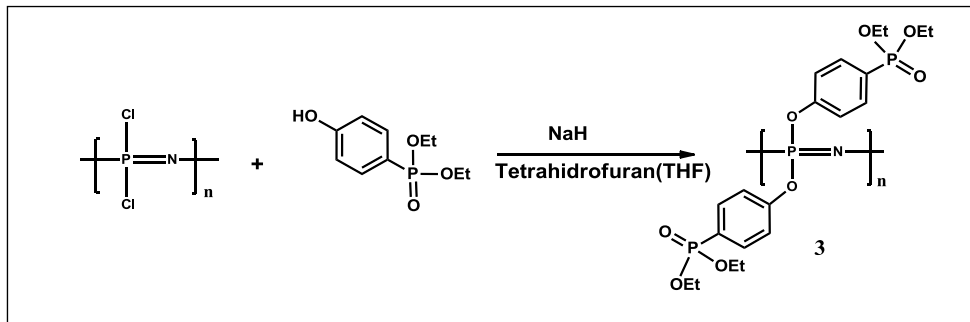
4.2.2. 4-hidroksifenil dietilfosfonat (2) Sentezi



Şekil 4.2: 4-hidroksifenil dietilfosfonat sentezi.

100 mL iki boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferi altında 10 mL 1,3,5-trimetilbenzen (mesitilen) içerisinde, 4-bromfenol (10 g, 58 mmol, 1 eq) ve NiBr₂ (1 g, 4.6 mmol, 0.08 eq) mesitilenin kaynama noktasına ısıtılarak 30 dakika karıştırıldı. Trietilfosfit (14.4 g, 87 mmol, 1.5 eq) damlatma hunisi yardımıyla karışıma ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı mesitilenin kaynama noktasında 2 saat karıştırıldı ve bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden süzülerek 50 mL dietileter içerisinde çözüldü ve %10'luk NaOH çözeltisi ile üç defa ekstrakte edildi. Sulu faz 100 mL dietileter ile iki defa yıkandı ve konsantre hidroklorik asit (% 37) ile muamele edilerek tekrar 100 mL dietileter ile üç defa ekstrakte edildi. Eter fazları birleştirilerek sodyum sülfat üzerinden kurutuldu ve ham ürünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. 4-hidroksifenil dietilfosfonat yağimsı sıvı olarak elde edildi ve oda sıcaklığında kristallendi (9.9 g, %74).

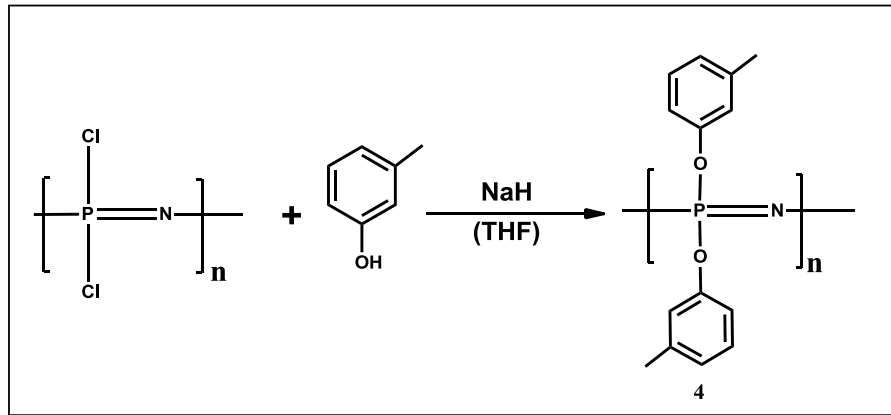
4.2.3. Polibis(4-dietilfosfonatofenoksi)fosfazen (3) Sentezi



Şekil 4.3: Polibis(4-dietilfosfonatofenoksi)fosfazen sentezi.

4-hidroksifenil dietilfosfonat (8.33 g, 36.2 mmol, 2.1 eq) ve NaH (1.45 g, 36.2 mmol, 2.1 eq) 50 mL kuru THF içerisinde 250 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda oda sıcaklığında 3 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen 4-(dietilfosfonat)fenoksi sodyum, 100 mL kuru THF de çözülmüş polidiklorofosfazen (2g, 17.2 mmol/monomer, 1 eq) çözeltisi üzerine eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabin içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra eldivenli kabinden çıkarılarak 5 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak ~50mL'ye konsantre edildi ve 250 mL saf su ilave edilerek çöktürüldü. Elde edilen sakız kıvamındaki ham polimer sırasıyla; 250 mL n-hekzan, su (500 mL), etanol (2*250 mL) ve n-hekzan (100 mL) ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde 60°C' de 48 saat kurutuldu ve polibis[4-(dietilfosfonat)fenoksi]fosfazen elde edildi (4.9 g, %56.5).

4.2.4. Polibis(3-metilfenoksi)fosfazen (4) Sentezi

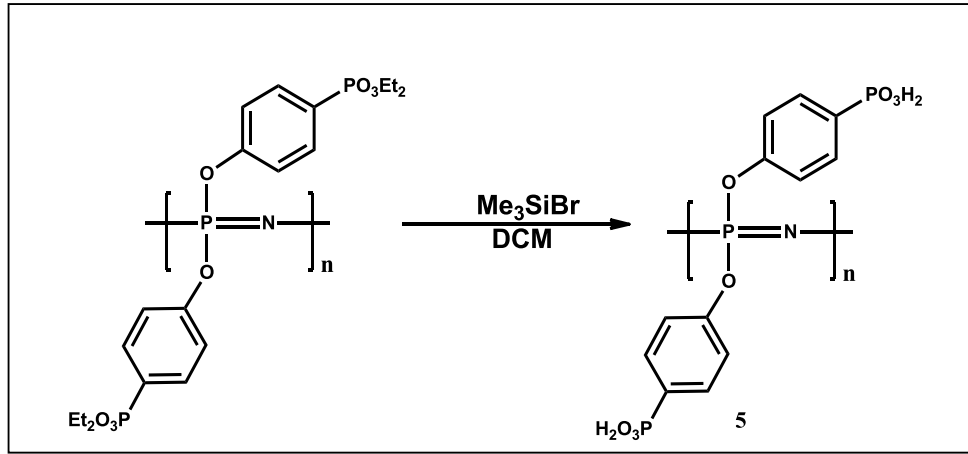


Şekil 4.4: Polibis(3-metilfenoksi)fosfazen sentezi.

3-metilfenol (3.7 g, 34.5 mmol) ve NaH (1.4 g, 35 mmol) 30mL kuru THF içerisinde 250 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 3 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen sodyum 3-metilfenolat üzerine 95mL kuru THF'de çözülen polidiklorofosfazen (2 g, 17.2 mmol/monomer) eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı eldivenli kabin içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra eldivenli kabinden çıkarılarak 4 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda

sıcaklığına soğutulmuş çözümü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak ~50mL ye konsantre edildi ve 250mL saf su ilave edilerek çöktürüldü. Elde edilen sakız kıvamındaki ham polimer sırasıyla; 250 mL n-hekzan, su (500 mL), etanol (2*250 mL) ve n-hekzan (100 mL) ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde 60°C’ de 24 saat kurutuldu ve polibis(3-metilfenoksi)fosfazen elde edildi (2.4 g, verim: %83).

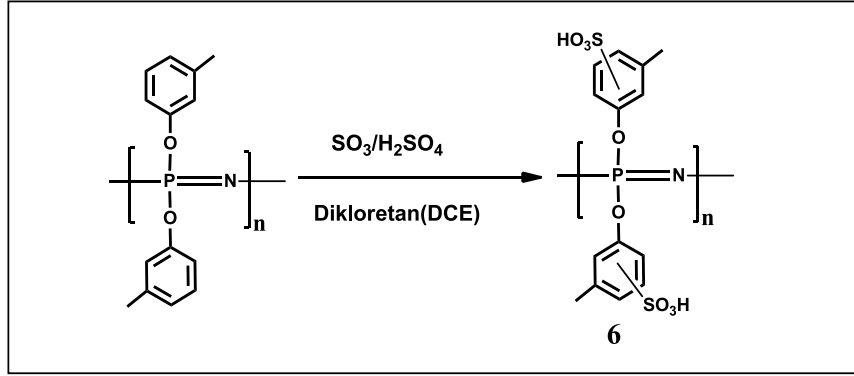
4.2.5. Polibis(4-fosfonikasitfenoksi)fosfazen (5) Sentezi



Şekil 4.5: Polibis(4-fosfonikasitfenoksi)fosfazen sentezi.

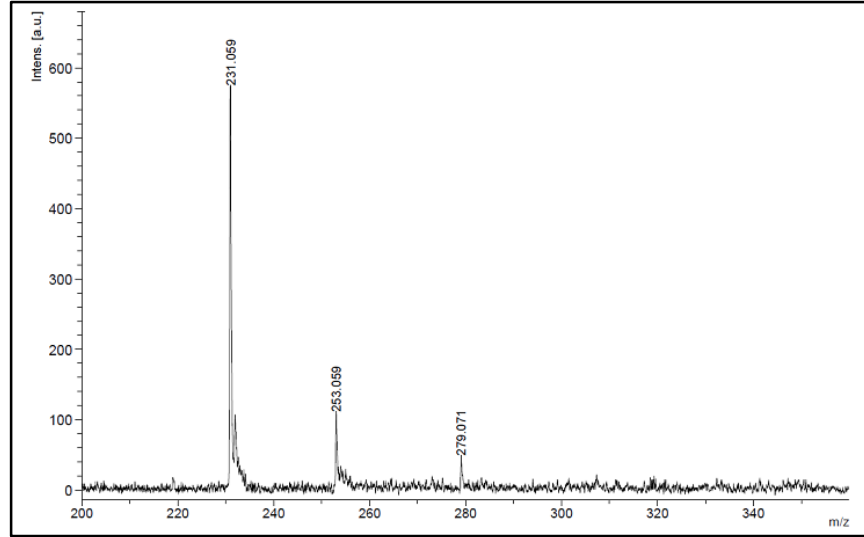
Polibis(4-dietilfosfonatofenoksi)fosfazen üzerindeki dietilfosfonat grupları trimetilbromosilan (Me_3SiBr) varlığında fosfonik asit gruplarına hidroliz edildi. Polibis[4-(dietilfosfonatofenoksi)fosfazen (2.57 g, 5.1 mmol/monomer, 1 eq) argon atmosferi altında 100mL iki boyunlu reaksiyon balonu içerisinde 20 mL diklorometan (DCM) içerisinde 1 saat karıştırılarak çözüldükten sonra Me_3SiBr (6.26 g, 40.9 mmol, 8 eq) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı ve bu süre sonunda 10mL metanol ilave edilerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 100 mL balona alınarak çözümü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ham polimer 50 mL n-hekzan ile üç defa yıkandıktan sonra vakum etüvünde 60°C’de 2 gün kurutuldu ve polibis(4-fosfonikasitfenoksi)fosfazen (5) elde edildi (1.96 g, % 98).

4.2.6. Polibis[sülfonikasit(3-metilfenoksi)]fosfazen (6) Sentezi



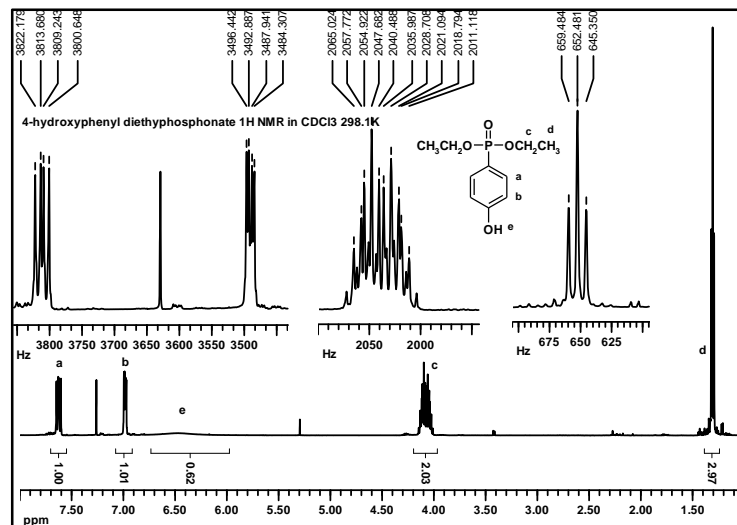
Şekil 4.6: Polibis(3-metilfenoksi)fosfazen sentezi.

Polibis(3-metilfenoksi)fosfazen (1.73 g, 6.68 mmol/monomer) 250 mL iki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 50 mL dikloroetan (DCE) içerisinde argon atmosferi altında 1 saat karıştırılarak çözüldü. Elde edilen polimer çözeltisi üzerine 10mL DCE içerisinde çözülen dumanlı sülfürik asit (0.8 mL, 13.36 mmol, %35 serbest SO₃) damlatma hunisi ile ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ham polimer sırasıyla 50 mL %10 NaOH çözeltisi ve 50 mL %10 HCl çözeltisi ile yıkandıktan sonra diyaliz membran (cut off 2000 Da) içerisinde alınarak 500 mL saf su ile (saf su ilk iki yıkamada her iki saatte bir sonra her 6-8 saatte bir değiştirildi) iki gün diyaliz edildi. Diyaliz membran içerisindeki polimer çözeltisi 250 mL yuvarlak dipli bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ham polimer teflon petri üzerine alınarak vakum etüvünde 60°C’de 2 gün kurutuldu ve polibis[sülfonikasit(3-metilfenoksi)]fosfazen elde edildi (2.65g, verim %65.3).



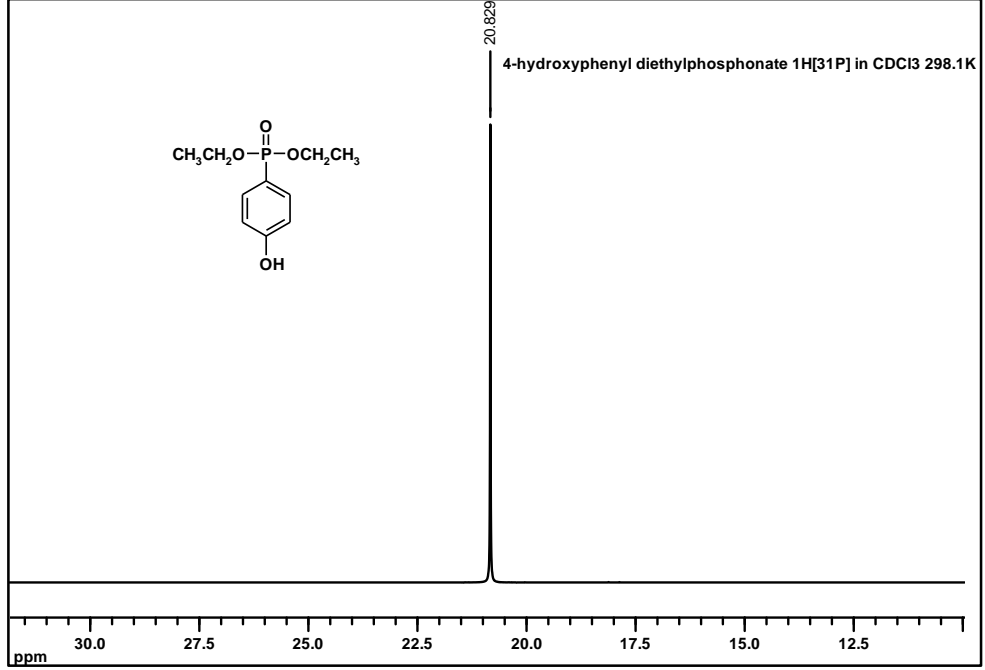
Şekil 4.10: 2 bileşiğinin kütle spektrumu.

Şekil 4.11’de verilen 4-hidroksifenil dietilfosfonat bileşiğinin oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde alınan fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, $\delta = 6.99$ ve 7.63 ppm’de görülen dörtlü pikler disübsitüe benzen halkasındaki aromatik protonlara aittir ($^2J_{\text{HaHb}} = 8.5\text{Hz}$, $^3J_{\text{HaP}} = 13\text{Hz}$, $^4J_{\text{HbP}} = 3.6\text{Hz}$). $\delta = 4.09$ ppm’de rezonansa gelen pik alifatik metilen protonlarına ait olup metil protonları ve fosfor atomu ile eşleşerek ($^2J_{\text{HcHd}} = 7.1\text{Hz}$, $^3J_{\text{HcP}} = 14\text{Hz}$) çoklu pik şeklinde gözlenmektedir. $\delta = 1.31$ ppm’de gözlenen üçlü pik alifatik metil protonlarına ($^2J_{\text{HcHd}} = 7.1\text{Hz}$) ve $\delta = 6.49$ ppm’deki pik ise $-\text{OH}$ protonuna aittir. İntegrasyon oranları sırası ile 1:1:2:3:1 protona karşılık gelmektedir.



Şekil 4.11: 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Şekil 4.12’de verilen 2 bileşiğinin dış referans olarak H_3PO_4 ’ün kullanıldığı $CDCl_3$ içerisinde alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde $\delta = 20.8\text{ppm}$ ’de $[Ar-P(OEt)_2]$ grubundaki fosfor atomu tekli pik olarak gözlenmektedir.

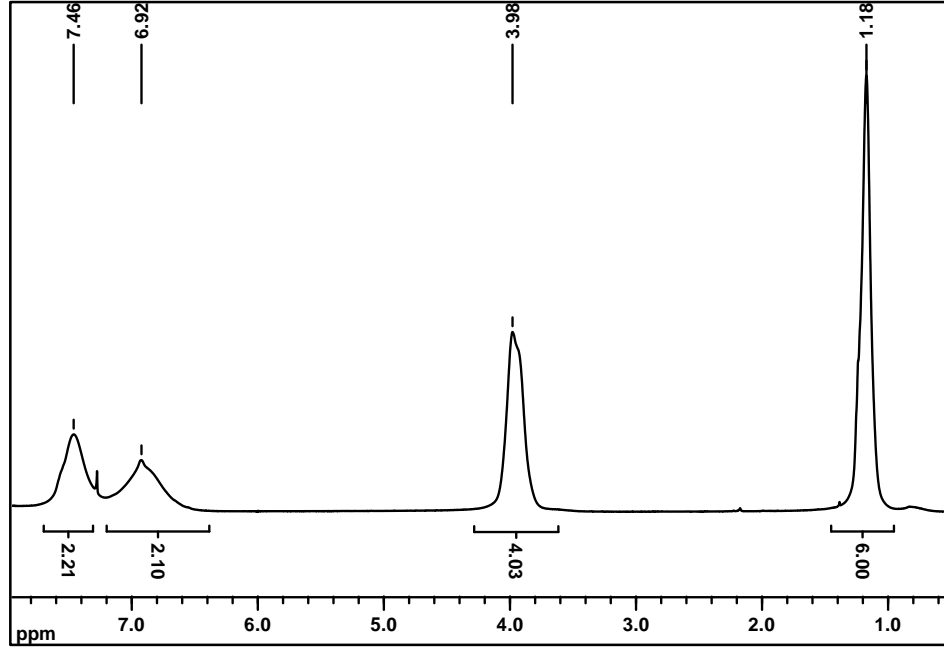


Şekil 4.12: 2 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.

4.3.3. Polibis(4-dietilfosfonatofenoksi)fosfazen (3) Yapı Analizi

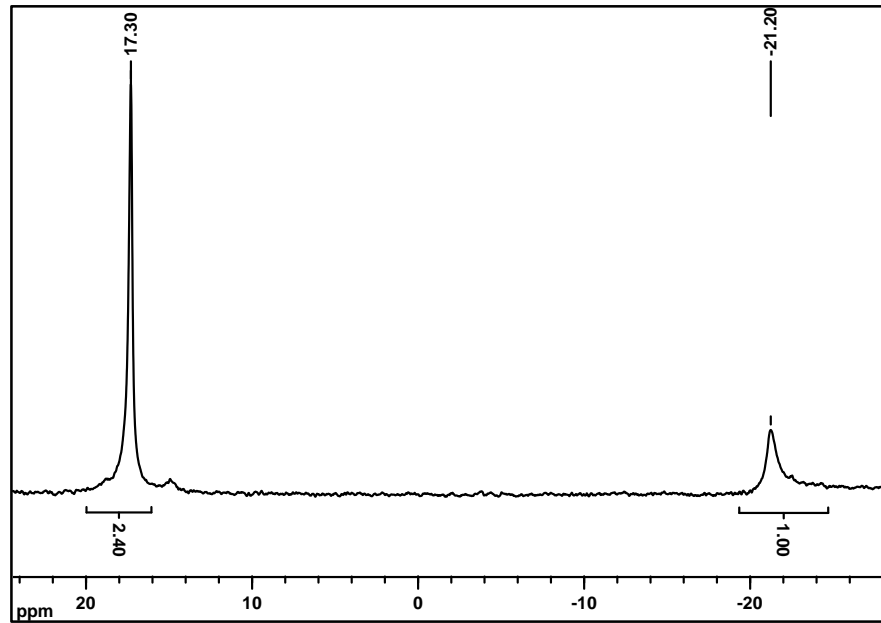
3 polimerinin yapısı 1H ve ^{31}P NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA teknikleri ile incelendi.

3 polimerin Şekil 4.13’de verilen oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki 1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 6.92$ ve 7.46 ppm’de aromatik protonlara, $\delta = 3.98$ ppm’de alifatik metilen protonlara ve $\delta = 1.18$ ppm’de alifatik metil protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir. İntegrasyon oranları sırasıyla, 2:2:4:6 protona karşılık gelmektedir.



Şekil 4.13: 3 polimerinin ^1H NMR spektrumu.

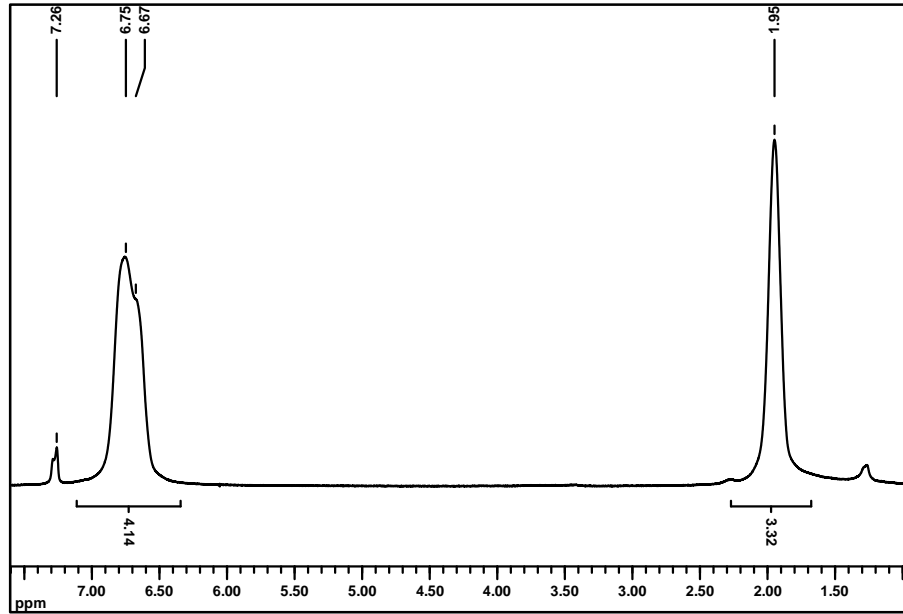
3 polimerinin Şekil 4.14'de verilen dış referans olarak H_3PO_4 'ün kullanıldığı CDCl_3 içerisinde alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; ana polimer zinciri üzerindeki fosfor atomları $\delta = -21.2$ ppm'de yayvan tek pik olarak gözlenmektedir. $\delta = 17.30$ ppm'de gözlenen yayvan tekli pik ise $[\text{Ar}-\text{P}(\text{OEt})_2]$ grubundaki fosfor atomlarına ait olup integrasyon oranları sırasıyla 1 ve 2 fosfor atomuna karşılık gelmektedir



Şekil 4.14: 3 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.

4.3.4. Polibis(3-metilfenoksi)fosfazen (4) Yapı Analizi

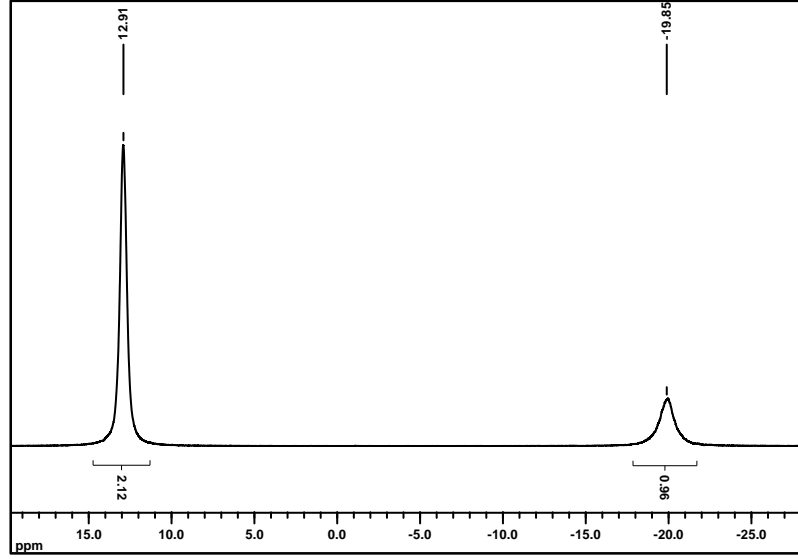
4 polimerinin yapısı ^1H ve ^{31}P NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA teknikleriyle incelendi. Şekil 4.17’de verilen 4 polimerinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrum incelendiğinde; $\delta=6.6-7.2$ ppm aralığında aromatik protonlar rezonansa gelerek çoklu pik olarak gözlenmektedir. Alifatik metil protonları ise beklendiği gibi $\delta=1.94$ ppm’de rezonansa gelmiştir. ^1H NMR spektrumunda aromatik/alifatik protonların integrasyon oranları 4:3 karşılık gelmektedir.



Şekil 4.17: 4 polimerinin ^1H NMR spektrumu.

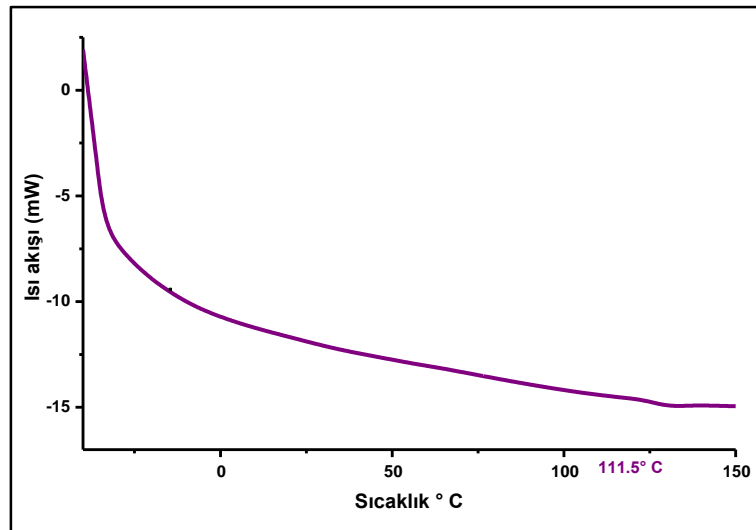
Şekil 4.18’de verilen 4 polimerinin CDCl_3 içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda, 3-metilfenol gruplarının süstitüe olduğu lineer polimer zincirindeki fosfor atomları $[\text{NP}(\text{OAr})_2]$ $\delta=-20.31$ ppm’de yayvan tek pik olarak gözlenmektedir.

Şekil 4.22’de verilen 5 polimerinin dış referans olarak H_3PO_4 ’ün kullanıldığı oda sıcaklığında $DMSO-D_6$ içerisinde alınan protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; ana polimer zinciri üzerindeki fosfor atomları $\delta = -19.85$ ppm’de yayvan tek pik olarak gözlenmektedir. $\delta = 12.91$ ppm’de gözlenen yayvan pik ise aromatik benzen halkasına süstitüe fosfonik asit gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup integrasyon oranları sırasıyla 1 ve 2 fosfor atomuna karşılık gelmektedir.

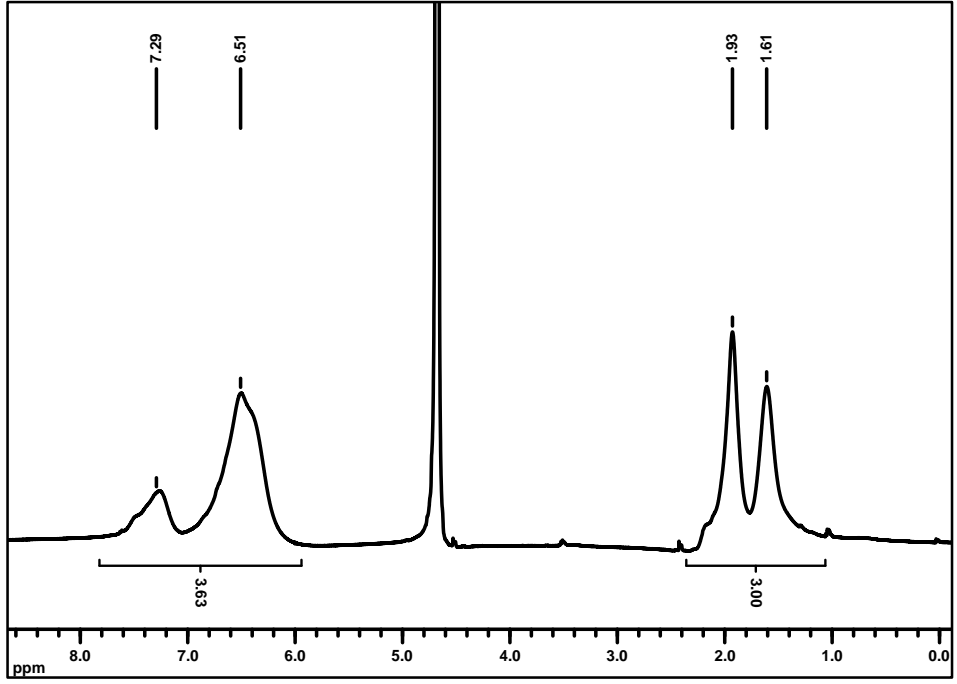


Şekil 4.22: 5 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.

Şekil 4.23’de verilen 5 polimerinin DSC analizinde cam geçiş sıcaklığı $111.5^\circ C$ olarak tespit edildi.

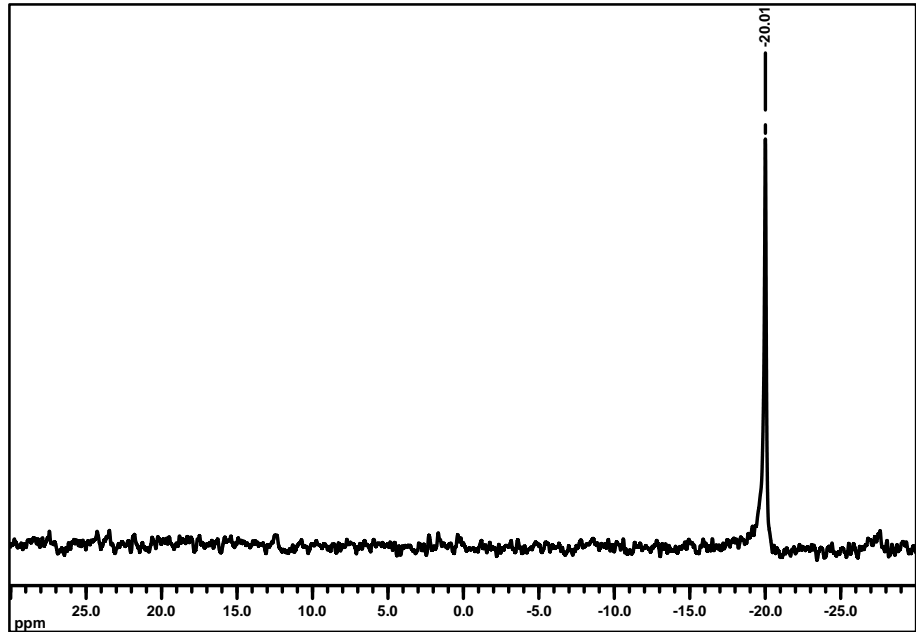


Şekil 4.23: 5 polimerinin DSC termogramı.



Şekil 4.25: 6 polimerinin ^1H NMR spektrumu.

Şekil 4.26’da verilen 6 polimerinin D_2O içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda, $-\text{OArSO}_3\text{H}$ gruplarının süstitüe olduğu lineer polimer zincirindeki fosfor atomları $[\text{NP}(\text{OArSO}_3\text{H})_2]$ $\delta = -20.01$ ppm’de tek pik olarak gözlenmektedir.

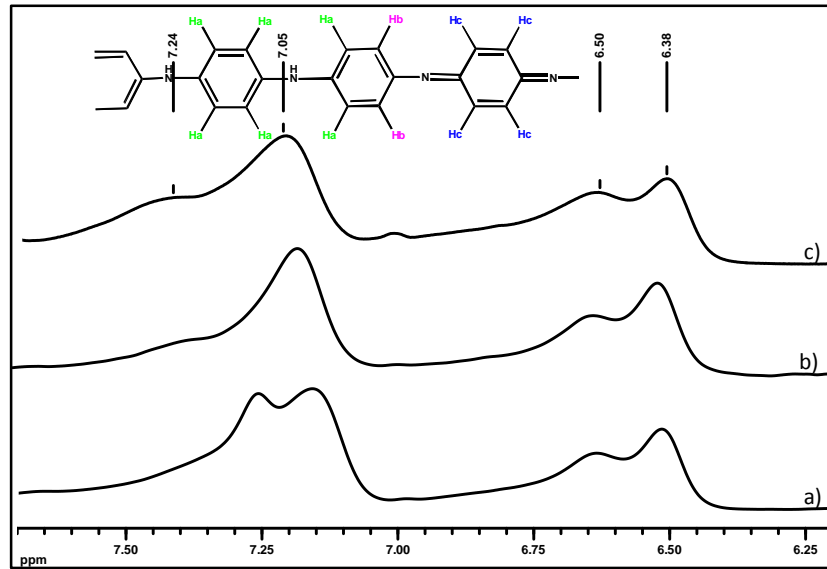


Şekil 4.26: 6 polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.

4.3.7. PANI-PPA Kompozitlerinin (7a-c) Yapı Analizi

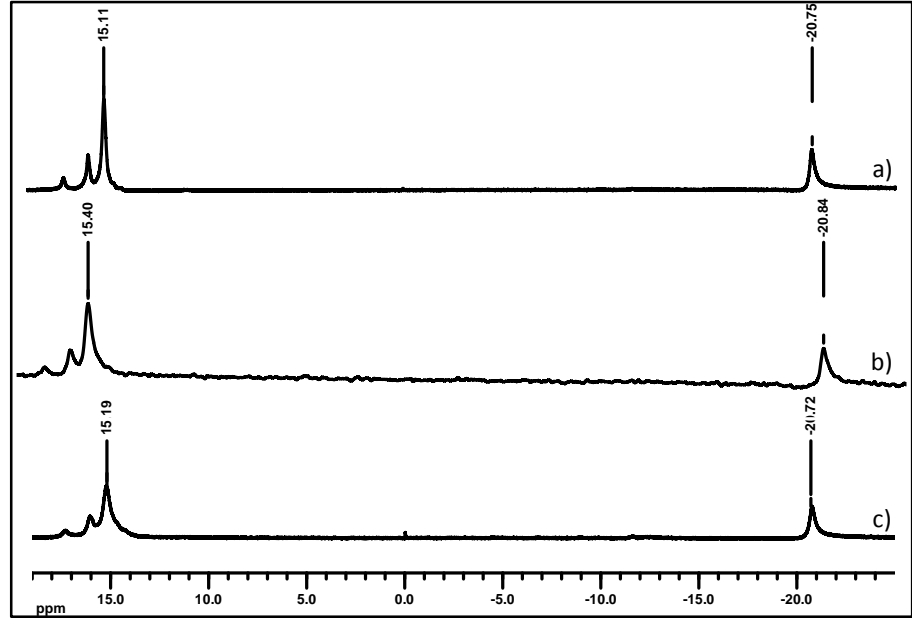
Hazırlanan kompozitlerin yapısı ^1H ve ^{31}P NMR, UV-Vis, FT-IR, XRD teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA, elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri (CV) yöntemiyle incelendi.

PANI-PPA kompozitlerinin D_2O içerisinde alınan ve Şekil 4.29’da verilen ^1H NMR spektrumları incelendiğinde $\delta=6.38-7.24$ aralığında aromatik protonlara ait pikler gözlenmektedir. Başlangıç polimerinin D_2O içerisinde alınan spektrumu ile karşılaştırıldığında $\delta= 6.50$ ve 7.24 ppm merkezli polianilin polimer zinciri üzerindeki aromatik protonlara ait yayvan piklerin oluştuğu gözlenmektedir. Kompozit oluşumu ile yapı üzerinde aromatik bölgede, polianilin’e ait halka protonlarına bağlı farklılaşma beklendiğinden ^1H spektrumunu 6-8 ppm aralığında verildi.



Şekil 4.29: PANI-PPA ^1H NMR spektrumları. a) 7a, b) 7b, c) 7c.

PANI-PPA kompozitlerinin D_2O içerisinde alınan Şekil 4.30’da verilen ^{31}P NMR spektrumları incelendiğinde polimer zinciri üzerindeki fosfor atomlarında bir değişim olmadığından polibis(4-fosfonikasitfenoksi)fosfazen polimerinin kimyasal kayma değerleri ($\delta=12.95$ ve -19.95 ppm) ile benzer olarak $\delta=-20.75$, -20.84 ve -20.72 ve $\delta=15.11$, 15.40 ve 15.19 ppm’de rezonansa geldiği görülmektedir.



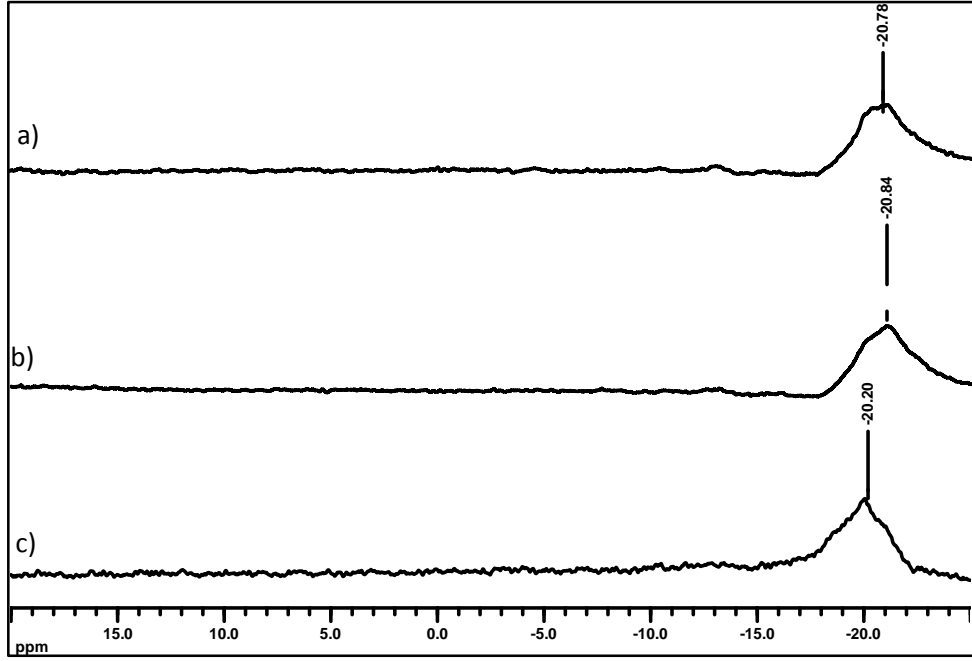
Şekil 4.30: PANI-PPA ^{31}P NMR spektrumları. a) 7a, b) 7b, c) 7c.

Şekil 4.31’de verilen PANI-PPA UV-Vis ölçümleri için; 7a-c kompozitlerinin ve 5 polimerinin 200 ppm derişimde sulu çözeltileri hazırlanırken aynı derişimde PANI’in N-metil piroldon (NMP) içerisinde çözeltisi hazırlandı ve ölçümler 220-1100 nm aralığında yapıldı. Spektrum incelendiğinde; 5 polimerinin $\lambda = 236$ ve 258 nm de birbirini takip eden iki absorpsiyona sahip iken, PANI’in ise $\lambda = 310$ nm benzenoid (B) ve $\lambda = 585$ nm de kinoid (Q) bandı absorpsiyonları gözlenmektedir. PANI-PPA kompozitlerinde ise B bandı maksimum absorpsansı $\lambda = 343$ ve 427 nm de birbirini takip eden iki omuz şeklinde gözlenirken Q bandı maksimum absorpsansı $\lambda = 780$ nm de gözlenmektedir. Band gap (E_g) değeri Band Teorisine göre iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki enerji farkı olarak tanımlanmaktadır. UV-Vis spektrumu üzerinden λ_{max} değerleri ile aşağıda verilen eşitlikler (4.2) ve (4.3) kullanılarak optik E_g değeri hesaplanabilmektedir.

$$E_g = h * c / \lambda \quad (4.2)$$

- h (J): 6.626×10^{-34}
- c (m/s): 3.0×10^8
- λ (nm): λ_{max}

$$E_g(\text{opt}) = 1239.95 / \lambda(\text{nm}) \quad (4.3)$$



Şekil 4.38: PANI- PSA ^{31}P NMR spektrumları. a) 8a, b) 8b, c) 8c.

Şekil 4.39’de verilen PANI-PSA UV-Vis ölçümleri için; 8a-c kompozitlerinin ve 6 polimerinin 200 ppm derişimde sulu çözeltileri hazırlanırken aynı derişimde PANI’in NMP içerisinde çözeltisi hazırlandı ve 220-1100 nm aralığında ölçüldü. PANI-PSA UV-Vis spektrumları incelendiğinde; 6 polimerinin $\lambda = 236$ ve 258 nm’de birbirini takip eden iki absorpsiyona sahip iken, PANI’in ise $\lambda = 310$ nm (B) bandı ve $\lambda = 585$ nm’de (Q) bandı absorpsiyonları gözlenmektedir. PANI -PSA kompozitlerinde ise B bandı maksimum absorpsansı $\lambda = 346$ ve 403 nm’de birbirini takip eden iki omuz şeklinde gözlenirken Q bandı maksimum absorpsansı $\lambda = 802$ nm’de gözlenmektedir.

PANI-PSA kompozitleri için enerji farkı (E_g), verilen eşitlik (4.3) kullanılarak hesaplandı ve değerler Tablo 4.6’da verildi. 1.26-1.29 eV arasında hesaplanan değerlerin PANI için hesaplanan değerle ve literatür ile uyumlu olduğu [Stafstrom et al., 1987] görüldü.

5.4. PANI-Polifosfazen Kompozitlerinin UV-Vis Spektrumlarının İncelenmesi

PANI-Polifosfazen kompozitlerinin UV-Vis ölçümlerinde kompozitlerin sulu çözeltileri 200 ppm derişimde, 200-1100 nm aralığında çalışıldı. Şekil 4.31'de gösterildiği üzere PPA polimeri $\lambda = 236$ ve 258 nm'de birbirini takip eden iki absorpsiyona sahip iken, PANI'nin ise $\lambda = 310$ nm benzenoid (B) ve $\lambda = 585$ nm de kinoid (Q) bandı absorpsiyonları gözlenmektedir. PANI-PPA kompozitlerinde ise maksimum absorbans $\lambda = 343$ ve 427 nm de birbirini takip eden iki omuz şeklinde B bandına ait $\pi-\pi^*$ geçişine ait pikler gözlenirken, Q bandına ait maksimum absorbansı $\lambda = 780$ nm olan geniş pik gözlenmektedir. UV-Vis spektrumlarında, kompozit oluşumuna bağlı olarak maksimum absorbans değerlerinde kırmızıya kayma gözlenirken, polianilin oranının artışı ile 7a-c kompozitlerinin absorbans şiddetinde artış gözlemlendi.

Şekil 5.9'de verilen 7c kompozitinin 1M NH_3 ile muamele edilerek alınan UV-Vis spektrumları incelendiğinde; kompozit üzerine sulu NH_3 çözeltisi ilavesine bağlı olarak ortamda oluşan OH^- iyonu nedeniyle PPA ile PANI arasındaki etkileşiminin bozulmasıyla, benzenoid veya kinoid halkasında indirgenme gözlenmesi olasıdır. Bu nedenle her NH_3 ilavesiyle emeraldin→lökoeemeraldin forma dönüşüme bağlı olarak çözelti renginde yeşil→mavi değişim gözlenirken, dalga boyunda maviye kayma görüldü ($\lambda = 780-556\text{nm}$). Aşırı NH_3 ilavesinde ise tamamen lökoeemeraldin forma dönüşümünün gerçekleştiği, oluşan mor renkli çözeltilerden ve absorbans değerinin B bandı bölgesinde $\lambda = 556$ nm kadar düşmesiyle doğrulanmaktadır.

Oluşan mor renkli çözelti üzerine 1M HCl çözeltisi ilave edilerek (H1/H2/H3) alınan UV-Vis ölçümlerinde kompozit çözeltisinde asit ilavesi ile yükseltgenme etkisine bağlı olarak mor→yeşil renge dönüşüm gözlenirken, maksimum absorbans değeri $\lambda = 720$ nm'de gözlenmektedir. Ancak aşırı HCl ilavesine rağmen PPA polimerinin PANI üzerindeki dopant seviyesinde maksimum absorbans değerine ulaşamadı. Kompozit üzerine eklenen asit ve baz ilavesine bağlı olarak oluşan renk değişimi ve PANI üzerindeki dopant değişimi Şekil 5.7 ve Şekil 5.10'da verildi.

KAYNAKLAR

Ahmad S., Riaz U., Kashif M., Khan M. S., (2012), "Development of polyaniline polydimethylsiloxane adduct nanoparticle dispersedbutylated melamine formaldehyde cured soy alkyd", *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 365–72.

Allcock H. R., Kugel R. L., (1965), "Synthesis of High Polymeric Alkoxy- and Aryloxyphosphonitriles", *Journal of American Chemical Society*, 87, 4216–4217.

Allcock H. R., Kugel R. L., Valan K. J., (1966), "Phosphonitrilic Compounds. VI. High Molecular Weight Poly(alkoxy- and aryloxyphosphazenes)", *Inorganic Chemistry*, 5, 1709–1715.

Allcock H. R., Kugel R. L., (1966), "Phosphonitrilic Compounds. VII. High Molecular Weight Poly(diaminophosphazenes)", *Inorganic Chemistry*, 5, 1716–1718.

Allcock H.R.,(2012), "Polyphosphazene elastomers, gels, and other soft materials", *Soft Matter*, 8, 7521–7532

Allcock H. R., (2003), "Chemistry and Applications of Polyphosphazenes", 978-0-471-44371-1, Wiley-Interscience.

Allcock H. R., Turner M.L., (1993), "Ring expansion and polymerization of transannular bridged cyclotriphosphazenes and their spirocyclic analogs", *Macromolecules*, 26, 3–10.

Allcock H. R., (2011), "Introduction to Materials Chemistry", 978-0-470-29333-1 John Wiley & Sons.

Allcock H. R., (1990), "Polyphosphazenes as New Biomedical and Bioactive Materials, Chapter in Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems", M. Chasin and R. Langer Editors, Marcel Dekker.

Allcock H. R., Dembek A. A., Kim C., Devine R. L. S., Shi Y., Steier W. H., Spangler C. W., (1991), "Second-order nonlinear optical poly(organophosphazenes): synthesis and nonlinear optical characterization", *Macromolecules*, 24, 1000.

Allcock H. R., Lavin K. D., Tollefson N. M. Evans T. L., (1983), "Phosphine-linked phosphazenes as carrier molecules for transition-metal complexes", *Organometallics*, 2, 267.

Allcock H. R., (1988), "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", N. M. Mark, C. G. Bikales, G. Overberger, J. I. Kroschwitz, Editors, Wiley & Sons Inc.

Allcock H. R., Welker M. F., Parvez, M., (1992), "Synthesis and structure of borazanyl-substituted small-molecule and high polymeric phosphazenes: ceramic precursors", *Chemical Material*, 4, 296.

Allcock H. R., Desorcie J. L., Riding, G. H., (1987), "The organometallic chemistry of phosphazenes", *Polyhedron*, 6, 119.

Allen G., Lewis C. J., Todd S. M., (1970), "Polyphosphazenes: Part 1 synthesis", *Polymer*, 11, 31–43.

Akhtar M., Weakliem H. A., Paiste R. M., Gaughan K., (1988), "Polyaniline thin film electrochromic devices", *Synthetic Metals*, 26, 203-208.

Athawale A. A., Kulkarni M.V., Chabukswar V. V., (2002) "Studies on chemically synthesized soluble acrylic acid doped polyaniline", *Materials Chemistry and Physics* 73, 106–10.

Atkinson S., Chan H. S. O., Neuendorf A. J., Ong T. T., Young D. J., (2000), "Synthesis of the water-soluble, electrically conducting poly(5-aminonaphthalene-2-sulfonic acid)", *Chemistry Letters*, 3, 276–7.

Bonsignore L., Corda L., Maccioni E., Podda G., Gleria M., (1991), "Synthesis and Catalytic activity of new polymeric Phosphazenes", *Gazzetta Chimica Italiana*, 121, 341.

Breza M., (2000), "The electronic structure of planar phosphazene rings", *Polyhedron*, 19, 389-397.

Boudreaux D. S., Chance R. R., Wolf J. F., Shacklette L.W., Bre'das J. L., Themans B., Andre J. M., Silbey R., (1986), "Theoretical studies on polyaniline", *The Journal of Chemical Physics*, 85, 4584.

Bortolus P., Gleria M., (1994a), "Photochemistry and photophysics of poly(organophosphazenes) and related compounds: A review. I. Monomolecular processes", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 4, 1.

Bortolus P., Gleria M., (1994b), "Photochemistry and photophysics of poly(organophosphazenes) and related compounds: A review. II. Bimolecular reactions", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 4, 95.

Bortolus P., Gleria, M., (1994c), "Photochemistry and photophysics of poly(organophosphazenes) and related compounds: A review. III. Applicative aspects", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 4, 205.

Cameron T. S., Borecka B., Kwiatkowski W., (1994), "Observed and Theoretical Deformation Density Studies of the Aziridiny, Benzene, and Phosphazene Rings in the Crystal Structure of the Benzene Solvate of Hexaaziridinylcyclotriphosphazene", *Journal of American Chemical Society*, 116, 1211-1219.

Cao Y., Andreatta A., Heeger A. J., Smith P., (1989), "Influence of chemical Polymerization on the properties of polyaniline", *Polymer*, 30, 2305-2311.

Chan H. S. O., Ho P. K. H., Ng S. C., Tan B. T. G., Tan K. L., (1995), "A new water-soluble, self-doping conducting polyaniline from poly(o-aminobenzylphosphonic acid) and its sodium salts: synthesis and characterization", *Journal of the American Chemical Society*, 117, 8517–23.

Chandrasekhar V., Thomas K. R., (1993), "Coordination and organometallic chemistry of cyclophosphazenes and polyphosphazenes", *Applied Organometallic Chemistry*, 7, 1.

Chiang C. K., Fincher C. R., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C., MacDiarmid A. G., (1977), "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene", *Physical Review Letters*, 39, 1098.

Craig D. P., Paddock, N. L., (1958), "Novel type of aromaticity", *Nature*, 181, 1052-1053.

Cowie J. M. G., (1991), "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials", 2nd Edition, Chapman and Hall.

Dağ. Ü., (2010), "Sodyumhipoklorit ile İletken Polianilin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

Dhawan S. K., Singh N., Venkatachalam S., (2002), "Shielding behaviour of conducting polymer-coated fabrics in X-band, W-band and radio frequency range", *Synthetic Metals*, 129, 261-267.

DeBerry D. W., (1985), "Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating", *Journal of The Electrochemical Society*, 132(5), 1022–6.

De Jaeger R., Helioui M., Puskaric E., (1983), "Novel polychlorophosphazenes and process for their preparation", U.S. Patent 4, 377, 558.

De Jaeger R., Potin Ph., (1993), "Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem", Taylor & Francis, 76, 483.

De Jaeger R., (2003), "In Phosphazenes: A Worldwide Insight Chapter 2", 9781590334232, NOVA Science Publishers.

Dewar M. J. S., Lucken E. A. C., Whitehead M. A., (1960), "The structure of the phosphonitrilic halid", *Journal of the Chemical Society*, 5, 2423-2429.

Doggett G., (1972), " π -Bonding in cyclic phosphonitrilic compounds", *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 2, 2075-2080.

Elschner A., Kirchmeyer S., Lövenich W., Merker U., Reuter K., (2011), "PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer", 978-1-4200-6911-2, CRC-Press-Taylor&Francis.

Fritzsche J., (1840), "Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungsproduct des Indigo", *Journal für praktische Chemie*, 20, 454.

Fritzsche J., (1843), "Vorläufige Notiz über einige neue Körper aus der Indigoreihe", *Journal für praktische Chemie*, 28, 202.

Gazard M., (1986), "Handbook of Conducting Polymers", 0824700503, Marcel Dekker.

Gerard M., Chaubey A., Malhotra B. D., (2002), "Application of conducting polymers to biosensors", *Biosensors & Bioelectronics*, 17, 345–359

Gerhardt C., (1846), "Considérations sur les Equivalents de Quelques Corps Simples et Composés", *Annales de Chimie et de Physique*, 18, 3, 188.

Gladstone J. H., Holmes J. D., (1864), "On chlorophosphures of nitrogen, and its products of decomposition", *Journal of the Chemical Society*, 17, 225.

Gleria M., Bortolus P., Flamigni L., Minto F., (1992), "Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties", *Nato ASI Series E: Applied Sciences*, 206, 375.

Green A. G., Woodhead A. E., (1910), "Aniline-black and allied compounds. Part I", *Journal of the Chemical Society Transactions*, 97, 2388-2403.

Greisha Y. E., Benderb J. D., Lakshmic S., Brown P. W., Allcock H. R., Laurencinc C. T., (2005), "Low temperature formation of hydroxyapatitepoly(alkyl oxybenzoate)phosphazene composites for biomedical applications", *Biomaterials*, 26, 1-9.

Goldschmidt F., Dishon B., (1948), "Polymeric phosphonitrilic esters: A new type of inorganic-organic plastics", *Journal of Polymer Science*, 3, 481-486.

G-Carlberg J. C., Andersson M. R., Booth C., Azens A., Granovist C. G., (1995), "Tuning the bandgap for polymeric smart windows and displays", *Electrochimica Acta*, 40, 2233-2235.

Hacıvelioğlu F., Özden Ş., Çelik S. U., Yeşilot S., Kılıç A., Bozkurt A., (2011), "Azole substituted polyphosphazenes as nonhumidified proton conducting membranes", *Journal of Material Chemistry*, 21, 1020–1027.

Helioui M., De Jaeger R., Puskaric E., Heubel J., (1982), "Nouvelle préparation de polychlorophosphazènes linéaires", *Makromolekulare Chemie*, 183, 1137.

Joo J., Lee C. Y., (2000), "High frequency electromagnetic interference shielding response of mixtures and multilayer films based on conducting polymers", *Journal of Applied Physics*, 88, 513.

Jozefowicz M., Yu L. T., Perichon J., Buvet R., (1969), "Propriétés Nouvelles des Polymères Semiconducteurs", *Journal of Polymer Science Part C.22*, 1187-1195.

Kajiwara M., Kimura T., (1994), "Oxygen Gas Permeability and the Mechanical Properties of Poly(n-butylamino)(di-n-hexylamino)phosphazene Membranes", ACS Symposium Series, 572, 268-278.

Kawai T., Kuwabara T., Wang S., Yoshino, K., (1990), "Secondary battery characteristics of poly(3-alkylthiophene)", Japanese Journal of Applied Physics, 29, 602-605.

Kraft A., Grimsdale A. C., Holmes A. B., (1998), "Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light", *Angewandte Chemie*, 37, 402-428.

Kulkarni V. G., Campbell J. C., Mathew W. R., (1993), "Transparent conductive coatings", *Synthetic Metals*, 57, 3780-3785.

Labes M. M., Love P., Nichols L. F., (1979), "Polysulfur Nitride-a Metallic, Superconducting Polymer", *Chemical Reviews*, 79, 1-15.

Laurent A., (1850), "Sur diverses combinaisons organiques", *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 31, 349-356.

Letheby H., (1862), "On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline", *Journal of the Chemical Society*, 15, 161-163.

Levon K., Ho K. H., Zheng W. Y., Karna T., Taka T., Osterholm J. E., (1995), "Thermal doping of polyaniline with dodecylbenzene sulfonic-acid without auxiliary solvents", *Polymer*, 36, 2733-8.

Liebig J., (1834), "Nachtrag der Redaction", *Annalen der Chemie*, 11, 139-150.

Libert J., Bre´das J. L., Epstein A. J., (1995), "Theoretical-study of p-type and n-type Doping of the Leucoemeraldine Base form of Polyaniline - Evolution of the Geometric and Electronic-structure", *Physical Review B* 51, 5711-5724.

MacDiarmid A. G., Chiang J. C., Richter A. F., Epstein A. J., (1987), "Polyaniline: A new concept in conducting polymers", *Synthetic Metals*, 18, 285-290.

MacDiarmid A. G., Chiang J. C., Halpern M., Huang W. S., Mu S. L., Somasiri N. L. D., Wu W., Yaniger S. I., (1985), "Polyaniline-interconversion of Metallic and Insulating Forms", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121, 173-180.

Manners I., Honeyman C. H., Morrissey C. T., Allcock H. R., (1995), "Ambient Temperature Synthesis of Poly(dichlorophosphazene) with Molecular Weight Control", *Journal of the Chemical Society*, 117, 7035.

Manners I., Allcock H. R., Crane C. A., Morrissey C. T., Nelson J. M., Reeves S. D., Honeyman, C. H., (1996), "Living Cationic Polymerization of Phosphoranimines as an Ambient Temperature Route to Polyphosphazenes with Controlled Molecular Weights", *Macromolecules*, 29, 7740-7747.

- Manners I., Allcock, H. R., Nelson J. M., Reeves S. D., Honeyman C. H., (1997), "Ambient-Temperature Direct Synthesis of Poly(organophosphazenes) via the "Living" Cationic Polymerization of Organo-Substituted Phosphoranimines", *Macromolecules*, 30, 50–56.
- Mark J. E., Allcock H. R., West R., (2005), "Inorganic Polymers", 2st Edition, Prentice-Hall, Engle-wood Cliffs.
- Mark J. E., Allcock H. R., West R., (1998), "Inorganic Polymers", 2st Edition, Prentice-Hall, Engle-wood Cliffs.
- Masdarolomoor F, Innis P. C., Ashraf S., Kaner R. B., Wallace G. G., (2006), "Nanocomposites of polyaniline/poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid)", *Macromolecular Rapid Communications*, 27, 1995–2000.
- Mazeikene R., Malinauskas A., (2000), "Doping of polyaniline by some redox active organic anions", *European Polymer Journal*, 36, 1347-1353.
- McCaffrey R. R., McAtee R. E., Grey A. E., Allen C. A., Cummings D. G., Appelhaus A. D., (1986), "Synthesis, Casting, and Diffusion Testing of Poly(Bis(Trifluoroethoxy)Phosphazene) Membranes", *Journal of Membrane Science*, 28, 47.
- Meyer K. H., Lotmar W., Pankow G. W., (1936), "Sur le chlorure de polyphosphornitrile, caoutchouc inorganique", *Helvetica Chimica Acta*, 19, 930-948.
- Moriya K., Mizusaki H., Kato M., Yano S., Kajiwara, M., (1995), "Liquid-crystalline Phase-transitions in Hexakis(4-(4'-heptyloxy)biphenoxy)cyclotriphosphazene", *Liquid Crystals*, 18, 5, 795-800.
- Nakagawa S., Moriya K., Yano S., Kajiwara, M., (1995), "Ferroelectric Liquid-Crystalline Phase-transition of (s)-hexakis(4-(4'-(6-methyl)octyloxy)biphenoxy)-cyclotriphosphazene", *Liquid Crystals*, 18, 6, 919-921.
- Noelting E., (1889), "Scientific and Industrial History of Aniline Black", 1141002167, Matheson & Co.
- Otero T. F., Rodriguez J., Angulo E., Santamaria C., (1993), "Artificial muscles from bilayer structures", *Synthetic metals*, 57, 3713-3717.
- Pouget J. P., Jozefowicz M. E., Epstein A. J., Tang X., MacDiarmid A. G., (1991), "X-ray structure of polyaniline", *Macromolecules*, 24, 779–789.
- Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval G., (2003), "Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers", *Progress in Polymer Science*, 28, 12, 1701-1753.
- Rose H., (1834), "Ueber eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff", *Annalen der Chemie*, 11, 129-139.

Runge F. F., (1834), "Ueber einige Produkte der Steinkohlendestillation (On some products of coal distillation)", *Annalen der Physik und Chemie*, 107, 65.

Saçak M., (2004), "Polimer Kimyası", 423-441, Gazi Büro Kitabevi.

Santhanam K. S. V., Gupta N., (1993) "Conducting polymer batteries: Present and future", *Trends in Polymer Science*, 1, 284.

Saraswathi R., Gerard M., Malhotra B., (1999), "Characteristics of aqueous polycarbazole batteries", *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 145.

Saroop M., Ghosh A. K., Mathur G. N., (2003) "Polyaniline based conductive polymers-an overview", *International Journal of Plastics Technology*, 7, 41-61.

Sayed W. M., Salem T. A., (2000), "Preparation of Polyaniline and Studying Its Electrical Conductivity", *Journal of Applied Polymer Science*, 5, 76,000-0000.

Schenk R., Romer G., (1924), "Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.)" *Chemische Berichte* 57B, 8, 1343-1355.

Schroder D.K., (1990), "Semiconductor Material and Device Characterization", 9780471739067, Wiley.

Shirakawa H., Ikeda S. (1971), "Electrochemical properties of polyaniline", *Polymer Journal*, 2, 31.

Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J., (1977), "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x", *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 16, 578-580.

Stafstrom S., Brédas J. L., Epstein A. J., Woo H. S., Tanner D. B., Huang W. S., MacDiarmid A. G., (1987), "Polaron lattice in highly conducting polyaniline: Theoretical and optical studies", *Physical Review Letters*, 59, 1464.

Stejskal J., Sapurina I., Trchová M., (2010), "Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation", *Progress in Polymer Science*, 35, 12, 1420.

Stokes H. N., (1895a), "On the chloronitrides of phosphorus", *American Chemical Society*, 17, 275.

Stokes H. N., (1895b), "Ueber Chlorphosphorstickstoff und zwei seiner homologen Verbindungen", *Chemische Berichte*, 28, 437.

Stokes H. N., (1896), "On Trimetaphosphimic acid and its decomposition products", *Journal of American Chemical Society*, 18, 8, 629.

Stokes H. N., (1897), "Chloronitrides of phosphorus", *Journal of American Chemical Society*, 19, 782.

Trchová M., Stejskal J., (2011), "Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes", *Pure and Applied Chemistry*, 83, 10, 1803–1817.

Travers J. P., Chroboczek J., Devreux F., Genoud F., Nechtschein M., Syed A., Genies E. M., Tsintavis C., (1985), "Transport and Magnetic-Resonance Studies of Polyaniline", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121, 195.

Valdes L. B., (1954), "Resistivity measurements on germanium for transistors", *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, 42, 420–427.

Valter B., Masar B., Janout V., Hrudkova H., Cefelin P., Tur D. R., Vinogradova C. V., (1991), "Polymers with sulfiniyl and oxyethylene constitutional units as catalysts of nucleophilic-substitution reaction", *Makromolekulare Chemie*, 7, 192, 1549-1554.

Wei X., Epstein A. J., (1995); "Synthesis of highly sulfonated polyaniline", *Synthetic Metals*", 74, 123–5.

Wenner F., (1915), "A method of measuring earth resistivity", *Bull of Bureau of Standards*, 12, 469–478.

Wichelhaus H., (1870), "Ueber Chlorphosphorstickstoff", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 3,163-166.

Willstatter R., Moore C. W., (1907), "Über Anilinschwarz. I" *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40, 2665-2689.

Yue J, Epstein A.J., (1990), "Synthesis of self-doped conducting polyaniline", *Journal of the American Chemical Society*, 112, 2800–1.

Zinger B., Miller L.L., (1984), "Timed release of chemicals from polypyrrole films", *Journal of American Chemical Society*, 106, 6861–6863.

ÖZGEÇMİŞ

Nazmiye Kılıç 1988 yılında Afyon Sandıklı' da doğdu. İlkokulu Kenan Evren İlköğretim Okulu'nda bitirdikten sonra, liseyi Marmaris Sabancı Lisesi'nde tamamladı. 2007 Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2007-2012 yılları arasında lisans öğrenimine Ankara Üniversitesi'nde tamamladıktan sonra 2012 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.