

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİVİNİLFERROSEN/POLİPİROL KOMPOZİTLERİNİN
SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

SONGÜL ŞEN

Danışman: Prof. Dr. Handan GÜLCE

II. Danışman: Doç. Dr. Ayşegül GÖK

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİMDALI
ISPARTA – 2007**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
TEŞEKKÜR.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
2.1. Tarihçe.....	4
2.2. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması.....	7
2.2.1. İletkenliğin Ölçümü.....	7
2.3. İletken Polimerlerde Doping İşlemi.....	11
2.3.1. Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıları.....	16
2.3.2. Atlama (Hopping) Olayı.....	19
2.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri.....	21
2.4.1. Kimyasal Yöntemle İletken Polimer Sentezi.....	21
2.4.2. Elektrokimyasal Yöntemle İletken Polimer Sentezi.....	21
2.4.3. Elektrokimyasal ve Kimyasal Yöntem Birlikte Kullanılarak İletken Polimer Sentezi.....	23
2.4.4. Polimer-Metal Kompleksleri (Koordinasyon Polimerleri).....	24
2.4.5. Fotokimyasal Polimerleşme Yöntemi.....	24
2.4.6. Metatez (Çifte Bozunma) Polimerleşmesi Yöntemi.....	25
2.4.7. Piroliz Yöntemi.....	25
2.4.8. Diğer Polimerleşme Yöntemleri.....	26
2.5. Polipirolün Kimyasal ve Elektrokimyasal Sentezi.....	27
2.5.1. Polipirolün Kimyasal Sentezi.....	27
2.5.2. Polipirolün Elektropolimerizasyonu.....	34
2.5.2.1. Diaz'ın Mekanizması.....	35
2.5.2.2. Reaksiyonun Farklı Basamakları.....	36

2.6. Vinilferrosenin Polimerizasyonu.....	42
2.7. Polipirol Kompozit, Blend ve Nanokompozitlerinin Sentezi.....	44
2.7.1. Polipirol Kompozit ve Blendlerinin Sentezi.....	44
2.7.2. Polipirol Nanokompozitlerinin Sentezi.....	49
2.8. Polipirolerin Uygulama Alanları.....	51
2.8.1. Antistatiklerde.....	52
2.8.2. Elektromagnetik Kaplamacılık	53
2.8.3. İletken Tekstiller ve Kumaşlar.....	54
2.8.4. Sensör ve Erişim Uygulamaları.....	55
2.8.5. Kapasitörler.....	56
2.8.6. Şarj Edilebilir Piller.....	57
2.8.7. Elektro-Metal Kaplamacılık.....	58
2.8.8. Katalizörler.....	58
2.8.9. Membranlar.....	58
2.8.10. Yakıt Hücreleri.....	60
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	62
3.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar.....	62
3.1.1. Kimyasal Maddeler.....	62
3.1.2. Aletler ve Cihazlar.....	63
3.1.2.1. Ultrasonik Banyo.....	63
3.1.2.2. Manyetik Karıştırıcı.....	63
3.1.2.3. Vakum Pompası.....	63
3.1.2.4. Vakum Etüvü	63
3.1.2.5. Gouy Terazisi.....	63
3.1.2.6. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR).....	64
3.1.2.7. Altın Kaplama Cihazı	64
3.1.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	64
3.1.2.9. Enerji Dağıtımı X-ray Spektroskopisi.....	64
3.1.2.10. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA).....	65
3.1.2.11. Elektronik Dijital Kalınlık Ölçer.....	65
3.1.2.12. Dört Nokta İletkenlik Ölçer (Four Probe) ve İletkenlik Ölçümü ...	65
3.2. Homopolimerlerin Sentezi	67

3.2.1. Polipirolün (PPy) Farklı Ortamlarda Kimyasal Sentezi.....	67
3.2.1.1. Polipirolün Asitsiz Ortamda Kimyasal Sentezi.....	68
3.2.1.2. Polipirolün Hidroklorik Asit (HCl) Ortamında Sentezi.....	68
3.2.1.3. Polipirolün Perklorik asit (HClO ₄) Ortamında Sentezi.....	68
3.2.1.4. Polipirolün Sülfürik asit (H ₂ SO ₄) Ortamında Sentezi.....	68
3.2.1.5. Polipirolün Fosforik asit (H ₃ PO ₄) Ortamında Sentezi.....	69
3.2.1.6. Polipirolün Formik asit (HCOOH) Ortamında Sentezi.....	69
3.2.1.7. Polipirolün Asetik Asit (CH ₃ COOH) Ortamında Sentezi.....	69
3.2.1.8. Polipirolün Borik Asit (H ₃ BO ₃) Ortamında Sentezi.....	69
3.2.1.9. Polipirolün Okzalik Asit (H ₂ C ₂ O ₄) Ortamında Sentezi.....	70
3.2.1.10. Polipirolün ACN (Asetonitril) Ortamında Sentezi.....	70
3.2.1.11. Polipirolün Kloroform (CHCl ₃) Ortamında Sentezi	70
3.2.1.12. Polipirolün Tetrahidrofuran (THF) Ortamında Sentezi.....	70
3.2.2. Vinilferrosenin Kimyasal Polimerizasyonu.....	71
3.2.3. Metal Tuzlarının İndirgenmesi ile Cu ve Ni Metallerinin Hazırlanması.....	71
3.2.3.1. Cu (0) Metalinin Hazırlanması.....	71
3.2.3.2. Ni (0) Metalinin Hazırlanması.....	72
3.2.4. Metal/Polipirol Kompozitlerinin Sentezi	72
3.2.4.1. Cu/PPy Kompozitinin Fosforik Asit (H ₃ PO ₄) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	72
3.2.4.2. Cu/PPy Kompozitinin Formik Asit (HCOOH) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	73
3.2.4.3. Cu/PPy Kompozitinin Asetik Asit (CH ₃ COOH) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	73
3.2.4.4. Cu/PPy Kompozitinin Borik Asit (H ₃ BO ₃) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	73
3.2.4.5. Cu/PPy Kompozitinin Okzalik Asit (H ₂ C ₂ O ₄) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	74
3.2.4.6. Ni/PPy Kompozitinin Fosforik Asit (H ₃ PO ₄) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	74

3.2.4.7. Ni/PPy Kompozitinin Formik Asit (HCOOH) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	75
3.2.4.8. Ni/PPy Kompozitinin Asetik Asit (CH ₃ COOH) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	75
3.2.4.9. Ni/PPy Kompozitinin Borik Asit (H ₃ BO ₃) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	75
3.2.4.10. Ni/PPy Kompozitinin Okzalik Asit (H ₂ C ₂ O ₄) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	76
3.2.5. PVF/PPy Kompozitlerinin Sentezi	76
3.2.5.1. PVF/PPy Kompozitinin Hidroklorik Asit (HCl) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	76
3.2.5.2. PVF/PPy Kompozitinin Fosforik Asit (H ₃ PO ₄) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	77
3.2.5.3. PVF/PPy Kompozitinin Asetik Asit (CH ₃ COOH) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	77
3.2.5.4. PVF/PPy Kompozitinin Borik Asit (H ₃ BO ₃) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	77
3.2.6. PVF/PPy Mekanik Karışımının Asetik Asit (CH ₃ COOH) Ortamında Hazırlanan Polipirol ile Hazırlanması.....	78
3.2.7. PVF/PPy Mekanik Karışımının Borik Asit (H ₃ BO ₃) Ortamında Hazırlanan Polipirol ile Hazırlanması.....	78
3.2.8. PVF/Cu/PPy Kompozitlerinin Sentezi	78
3.2.8.1. PVF/Cu/PPy Kompozitinin CH ₃ COOH (Asetik Asit) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	78
3.2.8.2. PVF/Cu/PPy Kompozitinin Borik Asit (H ₃ BO ₃) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	79
3.2.9. PVF/Ni/PPy Kompozitlerinin Sentezi	79
3.2.9.1. PVF/Ni/PPy Kompozitinin CH ₃ COOH (Asetik Asit) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	79
3.2.9.2. PVF/Ni/PPy Kompozitinin H ₃ BO ₃ (Borik Asit) Ortamında Kimyasal Sentezi.....	80
3.2.10. PVF/Metal Kompozitlerinin Sentezi	80

3.2.10.1. PVF/Cu (0) Kompozitinin Hazırlanması.....	80
3.2.10.2. PVF/Ni (0) Kompozitinin Hazırlanması.....	81
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	82
4.1. Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları.....	82
4.1.1. Farklı Ortamlarda Hazırlanan PPy'lerin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları.....	82
4.1.2. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Metal/PPy Kompozitlerinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları.....	85
4.1.2.1. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Cu/PPy Kompozitlerinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları.....	85
4.1.2.2. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Ni/PPy Kompozitlerinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları.....	86
4.1.3. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan PVF/PPy Kompozitlerinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları.....	88
4.1.4. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan PVF/Metal/PPy Kompozitlerinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları.....	90
4.1.4.1. Asetik Asit (CH ₃ COOH) Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy Kompozitinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları..	90
4.1.4.2. Asetik Asit (CH ₃ COOH) Ortamında Hazırlanan PVF/Ni/PPy Kompozitinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları..	91
4.1.4.3. Borik Asit (H ₃ BO ₃) Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy Kompozitinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları..	92
4.1.4.4. Borik Asit (H ₃ BO ₃) Ortamında Hazırlanan PVF/Ni/PPy Kompozitinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları..	93
4.2. FTIR Sonuçları.....	94
4.2.1. Asitsiz ve Farklı Kuvvetli Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin FTIR Analiz Sonuçları.....	94
4.2.2. Farklı Zayıf Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin FTIR Analiz Sonuçları.....	96
4.2.3. Farklı Susuz Ortamlarda Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin FTIR Analiz Sonuçları.....	98

4.2.4. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Metal/PPy Kompozitlerinin FTIR Sonuçları.....	99
4.2.4.1 Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Cu/PPy Kompozitlerinin FTIR Sonuçları.....	99
4.2.4.2 Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Ni/PPy Kompozitlerinin FTIR Sonuçları.....	100
4.2.5. Farklı Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PVF/PPy Kompozitlerinin FTIR Analiz Sonuçları.....	101
4.2.6. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan PVF/Metal/PPy Kompozitlerinin FTIR sonuçları.....	104
4.2.6.1 Asetik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy-CH ₃ COOH Kompozitinin FTIR Sonuçları.....	104
4.2.6.2. Asetik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Ni/PPy-CH ₃ COOH Kompozitinin FTIR Sonuçları.....	105
4.2.6.3. Borik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy-H ₃ BO ₃ Kompozitinin FTIR Sonuçları.....	106
4.2.6.4. Borik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Ni/PPy-H ₃ BO ₃ Kompozitinin FTIR Sonuçları.....	106
4.3. Termogavimetric analiz (TGA) Sonuçları.....	108
4.3.1. Farklı Kuvvetli Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin TGA Sonuçları.....	108
4.3.2. Farklı Zayıf Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin Termal Analiz Sonuçları.....	110
4.3.3. Farklı Susuz Ortamlarda Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin Termal Analiz Sonuçları	112
4.3.4. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Metal/PPy Kompozitlerinin Termal Analiz Sonuçları.....	113
4.3.4.1. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Cu/PPy Kompozitlerinin Termal Analiz Sonuçları.....	113
4.3.4.2. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Ni/PPy Kompozitlerinin Termal Analiz Sonuçları.....	115

4.3.5. Farklı Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PVF/PPy Kompozitlerinin Termal Analiz Sonuçları.....	117
4.3.6. Asetik ve Borik Asit Ortamlarında Hazırlanan PVF/Cu/PPy ve PVF/Ni/PPy Kompozitlerinin Termal Analiz Sonuçları.....	121
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları.....	123
4.4.1. Farklı Kuvvetli Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin SEM Sonuçları.....	123
4.4.2. Farklı Zayıf Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin SEM Sonuçları.....	125
4.4.3. Farklı Susuz Ortamlarda Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin SEM Sonuçları.....	127
4.4.4. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Metal/PPy Kompozitlerinin SEM Sonuçları.....	129
4.4.4.1 Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Cu/PPy Kompozitlerinin SEM Sonuçları.....	129
4.4.4.2 Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Ni/PPy Kompozitlerinin SEM Sonuçları.....	131
4.4.5. Farklı Zayıf Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PVF/PPy Kompozitlerinin SEM Sonuçları.....	134
4.4.6. Asetik ve Borik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy ve PVF/Ni/PPy Kompozitlerinin SEM Sonuçları.....	135
4.5. Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) Sonuçları.....	139
4.5.1. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Metal/PPy Kompozitlerinin EDS Sonuçları.....	139
4.5.1.1. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Cu/PPy Kompozitlerinin EDS Sonuçları.....	139
4.5.1.2 Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Ni/PPy Kompozitlerinin EDS Sonuçları	142
4.5.2. Asetik ve Borik Asit ortamlarında sentezlenmiş PVF/PPy kompozitlerinin EDS sonuçları.....	145
4.5.3. Asetik ve Borik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy ve PVF/Ni/PPy Kompozitlerinin EDS Sonuçları.....	147

4.6. İletkenliğin Termal Kararlılığına Ait Sonuçlar.....	150
4.6.1. Asitsiz Ortamda Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin İletkenlik Sonuçları.....	150
4.6.2. Farklı Zayıf Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin İletkenlik Sonuçları.....	151
4.6.3. Farklı Susuz Ortamlarda Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin İletkenlik Sonuçları.....	153
4.6.4. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Cu/PPy Kompozitlerinin İletkenlik Sonuçları.....	156
4.6.5. Ni (0) ve Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Ni/PPy Kompozitlerinin İletkenlik Sonuçları.....	164
4.6.6. Farklı Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PVF/PPy Kompozitlerinin İletkenlik Sonuçları.....	168
4.6.7. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan PVF/Metal/PPy kompozitlerinin İletkenlik Sonuçları.....	175
5. SONUÇLAR.....	183
6. KAYNAKLAR.....	188
ÖZGEÇMİŞ.....	202

ÖZET

Doktora Tezi

POLİVİNİLFERROSEN/POLİPİROL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Songül ŞEN

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Juri: Prof.Dr. Erol PEHLİVAN
Prof.Dr. Handan GÜLCE (Danışman)
Prof.Dr. Mustafa CENGİZ
Doç.Dr. Ayşegül GÖK (II. Danışman)
Doç.Dr. Nevin AYTEMİZ
Yrd.Doç.Dr. Mustafa YAVUZ
Yrd.Doç.Dr. Fethiye GÖDE

Bu çalışmada, polivinilferrosen/polipirol kompozitleri (PVF/PPy) farklı ortamlarda FeCl_3 tuzu kullanılarak sentezlendi ve farklı yöntemlerle özellikleri incelendi. Polipirol (PPy) homopolimerleri sulu (asidik) ve susuz ortamlarda elde edildi ve sentez ortamının polipirolün özelliklerine etkisi incelendi. Polivinilferrosen susuz ortamda azo bis izobutironitril tuzu ile kimyasal olarak polimerleştirildi. Öncelikle, polipirolün farklı asit ve farklı susuz ortamlarda iletken polimerleri sentezlendi. Sekiz farklı asit (HCl , HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, HCOOH , H_3BO_3) ve üç farklı susuz (ACN, THF, CHCl_3) ortamda sentezlenen polipiroler arasında en yüksek iletkenlik 1 M H_3BO_3 ortamında sentezlenen PPy- H_3BO_3 'de $2,29 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ olarak elde edildi. İletkenlik açısından polipirol için en uygun ortamlarda hazırlanan Cu/polipirol (Cu/PPy) ve Ni/polipirol (Ni/PPy) ikili kompozitlerinde, iletkenliğin ve termal kararlılıklarının arttığı belirlendi. İkili kompozitler arasında, en yüksek iletkenlik ($1,42 \text{ S cm}^{-1}$) ve $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de % kalıntı (%57) değeri açısından Ni/PPy- H_3BO_3 'de görüldü. Farklı asidik ortamlarda PVF/PPy kompozitleri hazırlandı. Tüm PVF/PPy kompozitlerinde PPy homopolimerlerinden daha yüksek iletkenlikler elde edildi. En yüksek iletkenlik değerlerine sahip PVF/PPy- H_3BO_3 ve PVF/PPy- CH_3COOH kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıklarının homopolimerlerinden daha yüksek olduğu belirlendi. PVF/PPy kompozitlerine Cu (0) ve Ni (0) biriktirilerek hazırlanan üçlü kompozitlerden PVF/Ni/PPy- CH_3COOH 'nin iletkenliğinin hem PVF/PPy hem de Ni/PPy kompozitinden daha yüksek olduğu görüldü. Polimerlerin değişen sıcaklıklarda ve sabit sıcaklıkta iletkenlik davranışları incelendi. Tüm homopolimer, ikili ve üçlü kompozitlerin yapısal özellikleri FTIR analizleri ile aydınlatılarak polimerleşme ve kompozit oluşumunu destekleyen spektrumlar elde edildi. Gouy terazisi ile yapılan ölçümlerden polipirol ve kompozitlerin polaron ve bipolaron yapıda iletme mekanizmalarına sahip oldukları belirlendi. Polimerlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile aydınlatıldı.

Anahtar kelimeler: Polivinilferrosen, polipirol, Cu(0), Ni(0), kompozit, iletkenlik

2007, 203 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYVINYLFERROCENE/POLYPYRROLE COMPOSITES

Songül ŞEN

Süleyman Demirel University Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry

Juri: Prof.Dr. Erol PEHLİVAN
Prof.Dr. Handan GÜLCE (Danışman)
Prof.Dr. Mustafa CENGİZ
Assoc.Prof. Ayşegül GÖK (II. Danışman)
Assoc.Prof. Nevin AYTEMİZ
Asst. Prof. Mustafa YAVUZ
Asst. Prof. Fethiye GÖDE

In this study, polyvinylferrocene ve polypyrrole composites were synthesized in different medium using with FeCl₃ and properties of these composites were investigated with different methods. Polypyrrole was observed in aqueous (acidic) and anhydrous medium. Effect of synthesis media on propertis of polypyrrole were also investigated. Polyvinylferrocene was polymerized chemically in anhydrous media with azo bis isobutyronitril salt. Firstly, conducting homopolymers of polypyrrole were synthesized in different acid and anhydrous medium. Among polypyrroles, which are synthesized in eight different acid (HCl, HClO₄, H₂SO₄, H₃PO₄, CH₃COOH, C₂H₂O₄, HCOOH, H₃BO₃) and three different anhydrous medium (ACN, THF, CHCl₃). The most conducting polypyrrole is PPy-H₃BO₃ with $2,29 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ conductivity value. In binary composites of Cu/polypyrrole (Cu/PPy) and Ni/polypyrrole (Ni/PPy), which are synthesized in the most suitable condition in terms of conductivity, there was an increase in conductivity and thermal stability. Among binary composites the most conducting ($1,42 \text{ Scm}^{-1}$) and the most durable one at 900 °C (%57) is Ni/PPy-H₃BO₃. Composites of polypyrroles and polyvinylferrocene were prepared in different acidic medium. Higher conductivity values were observed with PVF/PPy composites than that of PPy homopolymers. Thermal decomposition temperatures of PVF/PPy-H₃BO₃ and PVF/PPy-CH₃COOH, which are the most conducting composites, were higher than that of their homopolymers. Conductivity value of PVF/Ni/PPy-CH₃COOH, which was one of the composites synthesized with Cu (0) and Ni (0) decomposition on PVF/PPy-CH₃COOH, was observed higher than that of either PVF/PPy-CH₃COOH or Ni/PPy-CH₃COOH. Conductivity behaviour of polymers were investigated with changeable and isothermal conditions. Structural properties of all homopolymers and binary and ternary composites were investigated by FTIR analysis. Spectrum of fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis, confirm polymerization and formation of composites. Measurements of gouy balance showed that polypyrrole and composites belonging polaron and bipolaron conduction mechanism. Surface morphologies of polymers clarified with scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS).

Key words: Polyvinylferrocene, polypyrrole, Cu(0), Ni(0), composite, conductivity.

2007, 203 pages

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarım boyunca, değerli tecrübe ve destekleriyle bana yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Handan GÜLCE'ye, çalışmalarım sırasında kıymetli bilgi ve katkılarıyla her zaman beni destekleyen ve yönlendiren değerli ikinci danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ayşegül GÖK'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Ahmet GÜLCE'ye de teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca beni sürekli destekleyen ve fedakarlıklarını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezinin imkanlarını kullanmam konusunda desteklerini esirgemeyen sayın müdürümüz Prof. Dr. Nilgün Göktürk Baydar'a ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen ve her zaman yanımda olan mesai arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (Proje no: 1003-d-05) ve Tübitak (Proje no: TBAG-HD/42 (105T055)) tarafından desteklenmiştir.

Songül ŞEN
ISPARTA, 2007

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. İletken polimerler: (a) poliasetilen, (b) polipirol, (c) politiyofen, (d) polifenilen vinilen ve (e) polianilin.....	5
Şekil 2.2. Dört noktalı iletkenlik ölçümü için kullanılan elektrik devresi	8
Şekil 2.3. Dört nokta iletkenlik ölçümünün şematik gösterimi	9
Şekil 2.4. İletkenlik Cetveli	10
Şekil 2.5. Halka eksenini boyunca delokalize haldeki yüklerin hareketiyle ve zincirler arasındaki iyonik etkileşimle, polimer filminde yük taşınması	14
Şekil 2.6. Bir polipirol filminin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve yükseltgenmesine ait şematik gösterim.....	15
Şekil 2.7. Polipirolün yükseltgenmesiyle (dop etme) polaron ve bipolaron oluşumu.....	17
Şekil 2.8. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi	20
Şekil 2.9. Pirolün PVC içerisinde fotopolimerizasyon reaksiyon mekanizması.....	25
Şekil 2.10. Pirol monomerinin polimerizasyon prosesi	28
Şekil 2.11. Pirolün FeCl ₃ ile polimerizasyon prosesi.....	31
Şekil 2.12. Pirolün CuCl-AlCl ₃ -O ₂ ile polimerizasyon prosesi	33
Şekil 2.13. R monomerinin, elektrot yüzeyinde yükseltgenerek katyon radikali olan R ^{+•} formuna (1) dönüşmesi reaksiyonu.....	36
Şekil 2.14. Katyon radikalinin (R ^{+•}) çeşitli rezonans formları.....	36
Şekil 2.15. İki katyon radikalinin α pozisyonları arasındaki çiftlenmesi ile dihidromer formu (5)'nin oluşması reaksiyonu.....	37
Şekil 2.16. Dihidromerin iki proton kaybederek aromatik dimer (6)'ya dönüşmesi reaksiyonu.....	37
Şekil 2.17. Polimerizasyon reaksiyonu dimer (6)'nın oksidasyona uğrayarak katyon radikal (7)'nin oluşması reaksiyonu.....	38

Şekil 2.18.	Rezonans form 9 'un, 5-5' pozisyonlarından monomer katyon radikali 3 ile trimer (11) hale gelmesi ve deprotonasyona uğrayarak nötral trimere (12) Şekil 2.18'de dönüşmesi reaksiyonu.....	39
Şekil 2.19.	(12)'nin elektro-oksidasyonu ile radikal katyon 13'ün oluşması reaksiyonu.....	40
Şekil 2.20.	Oluşan polimerin moleküler yapısı.....	41
Şekil 2.21.	Doplanmış polimer yapısı.....	41
Şekil 2.22.	MnZn ferrite ve polimer partiküllerin metal kaplamak için kullanılan elektrokimyasal düzenek.....	54
Şekil 2.23.	(a) poliaramit ve (b) polipirol kaplı poliaramitin mikroskopik resimleri (Gasana vd., 2006).....	55
Şekil 2.24.	İletken polimer kullanılan katı faz şarj edilebilir bir pilin konfigürasyonu.....	57
Şekil 2.25.	MWCNT/Ppy kompoziti ile hazırlanmış bir gaz sensörünün yapısı (Chen vd., 2007).....	59
Şekil 2.26.	Yakıt hücrelerinde kullanılan Si temelli membran–elektrot-şematik diyagramı.....	61
Şekil 3.1.	Termogravimetrik analiz cihazı.....	65
Şekil 3.2.	(a) Dört nokta cihazının genel görünümü, (b) dört noktanın örnek analiz kısmı, (c) dört noktanın şematik görünüşü	66
Şekil 4.1.	Polipirolün polaron (a) ve bipolaron (b) yapıları	84
Şekil 4.2.	1M HCl ortamında farklı sıcaklıklarda sentezlenen PPy'nin FTIR spektrumu.....	94
Şekil 4.3.	Farklı kuvvetli asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenen PPy'lerin FTIR spektrumları.....	96
Şekil 4.4.	Farklı organik asitli ortamlarda kimyasal olarak sentezlenen PPy'lerin spektrumları	97
Şekil 4.5.	Farklı susuz ortamlarda kimyasal olarak sentezlenmiş Polipirolün FTIR spektrumları.....	98
Şekil 4.6.	Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Cu/PPy Kompozitlerinin FTIR Spektrumları.....	100

Şekil 4.7.	Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Ni/PPy Kompozitlerinin FTIR Spektrumları.....	101
Şekil 4.8.	Asetik asit ortamında sentezlenmiş PVF/PPy-CH ₃ COOH kompozitinin FTIR spektrumu.....	103
Şekil 4.9.	Borik asit ortamında sentezlenmiş PVF/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitinin FTIR spektrumu.....	103
Şekil 4.10.	Asetik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy-CH ₃ COOH Kompozitinin FTIR Spektrumu.....	104
Şekil 4.11.	Asetik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Ni/PPy-CH ₃ COOH Kompozitinin FTIR Spektrumu.....	105
Şekil 4.12.	Borik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy-H ₃ BO ₃ Kompozitinin FTIR Spektrumu.....	106
Şekil 4.13.	Borik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Ni/PPy-H ₃ BO ₃ Kompozitinin FTIR Spektrumu.....	107
Şekil 4.14.	Farklı kuvvetli asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş polipirollerin TGA eğrileri.....	108
Şekil 4.15.	Farklı zayıf asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş polipirollerin TGA eğrileri.....	110
Şekil 4.16.	Farklı susuz ortamlarda kimyasal olarak sentezlenmiş polipirollerin TGA eğrileri.....	112
Şekil 4.17.	Farklı asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş Cu/PPy kompozitlerinin TGA eğrileri.....	113
Şekil 4.18.	Farklı asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş Ni/PPy kompozitlerinin TGA eğrileri.....	115
Şekil 4.19.	PVF/PPy-H ₃ BO ₃ kompoziti ve PVF:PPy-H ₃ BO ₃ mekanik karışımının TGA eğrileri.....	117
Şekil 4.20.	PVF/PPy-CH ₃ COOH kompoziti ve PVF:PPy-CH ₃ COOH mekanik karışımının TGA eğrileri.....	118
Şekil 4.21.	PVF/PPy-H ₃ PO ₄ ve PVF/PPy-HCl kompozitlerinin TGA eğrileri.....	118
Şekil 4.22.	İki farklı zayıf asit ortamında kimyasal olarak sentezlenmiş PVF/metal/PPy kompozitlerinin termogramları.....	121

Şekil 4.23.	Asitsiz ortamda sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi.....	123
Şekil 4.24.	HCl ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi.....	124
Şekil 4.25.	H ₂ SO ₄ ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi..	124
Şekil 4.26.	H ₃ PO ₄ ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi..	124
Şekil 4.27.	HClO ₄ ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi..	125
Şekil 4.28.	HCOOH ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi.....	126
Şekil 4.29.	CH ₃ COOH ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi.....	126
Şekil 4.30.	H ₃ BO ₃ ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi..	126
Şekil 4.31.	H ₂ C ₂ O ₄ ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi	127
Şekil 4.32.	ACN ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi...	128
Şekil 4.33.	CHCl ₃ ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi...	128
Şekil 4.34.	THF ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi	128
Şekil 4.35.	Cu metaline ait SEM mikrografi	129
Şekil 4.36.	Cu/PPy-H ₃ PO ₄ kompozitine ait SEM mikrografi	130
Şekil 4.37.	Cu/PPy-HCOOH kompozitine ait SEM mikrografi.....	130
Şekil 4.38.	Cu/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait SEM mikrografi.....	130
Şekil 4.39.	Cu/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait SEM mikrografi.....	131
Şekil 4.40.	Cu/PPy-H ₂ C ₂ O ₄ kompozitine ait SEM mikrografi.....	131
Şekil 4.41.	Ni(0) metaline ait SEM mikrografi.....	132
Şekil 4.42.	Ni/PPy-HCOOH kompozitine ait SEM mikrografi.....	132
Şekil 4.43.	Ni/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait SEM mikrografi.....	133
Şekil 4.44.	Ni/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait SEM mikrografi.....	133
Şekil 4.45.	Ni/PPy-H ₂ C ₂ O ₄ kompozitine ait SEM mikrografi	133
Şekil 4.46.	PVF'ye ait SEM mikrografi.....	134
Şekil 4.47.	PVF/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait SEM mikrografi	135
Şekil 4.48.	PVF/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait SEM mikrografi	135
Şekil 4.49.	Cu/PVF kompozitine ait SEM mikrografi.....	136
Şekil 4.50.	Ni/PVF kompozitine ait SEM mikrografi.....	136
Şekil 4.51.	PVF/Cu/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait SEM mikrografi...	137
Şekil 4.52.	PVF/Ni/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait SEM mikrografi....	137

Şekil 4.53.	PVF/Cu/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait SEM mikrografı.....	137
Şekil 4.54.	PVF/Ni/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait SEM mikrografı.....	138
Şekil 4.55.	Cu (0)'ın EDS histogramı.....	139
Şekil 4.56.	Cu/PPy-HCOOH kompozitinin EDS histogramı.....	140
Şekil 4.57.	Cu/PPy-CH ₃ COOH kompozitinin EDS histogramı.....	141
Şekil 4.58.	Cu/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitinin EDS histogramı.....	141
Şekil 4.59.	Ni(0)'ın EDS histogramı.....	142
Şekil 4.60.	Ni/PPy-HCOOH kompozitinin EDS histogramı.....	143
Şekil 4.61.	Ni/PPy-CH ₃ COOH kompozitinin EDS histogramı.....	143
Şekil 4.62.	Ni/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitinin EDS histogramı.....	144
Şekil 4.63.	Ni/PPy-H ₂ C ₂ O ₄ kompozitinin EDS histogramı.....	144
Şekil 4.64.	PVF'nin EDS histogramı.....	145
Şekil 4.65.	PVF/PPy-CH ₃ COOH kompozitinin EDS histogramı.....	146
Şekil 4.66.	PVF/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitinin EDS histogramı.....	146
Şekil 4.67.	PVF/Cu/PPy-CH ₃ COOH kompozitinin EDS histogramı.....	147
Şekil 4.68.	PVF/Ni/PPy-CH ₃ COOH kompozitinin EDS histogramı.....	148
Şekil 4.69.	PVF/Cu/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitinin EDS histogramı.....	148
Şekil 4.70.	PVF/Ni/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitinin EDS histogramı.....	149
Şekil 4.71.	Asitsiz ortamda kimyasal olarak sentezlenmiş polipirolün iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi.....	151
Şekil 4.72.	Asitsiz ortamda kimyasal olarak sentezlenmiş polipirolün iletkenliğinin Arrhenius grafiğine uyumu.....	151
Şekil 4.73.	PPy-HCOOH'ün iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi.....	152
Şekil 4.74.	PPy-CH ₃ COOH'ün iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi.....	152
Şekil 4.75.	PPy-H ₃ BO ₃ 'ün iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi.....	153
Şekil 4.76.	PPy-HCOOH'ün iletkenliğinin Arrhenius grafiğine uyumu.	153
Şekil 4.77.	PPy-CH ₃ COOH'ün iletkenliğinin Arrhenius grafiğine uyumu	154
Şekil 4.78.	PPy-H ₃ BO ₃ 'ün iletkenliğinin Arrhenius grafiğine uyumu...	154
Şekil 4.79.	ACN ortamında sentezlenmiş polipirolün iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi.....	155
Şekil 4.80.	ACN ortamında sentezlenmiş polipirolün iletkenliğinin Arrhenius grafiğine uyumu.....	155

Şekil 4.81.	Cu(0)'ın iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi.....	157
Şekil 4.82.	Cu(0)'ın iletkenliğinin Arrhenius grafiğine uyumu.....	157
Şekil 4.83.	Cu/PPy-H ₃ PO ₄ kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	158
Şekil 4.84.	Cu/PPy-H ₃ PO ₄ kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu.....	158
Şekil 4.85.	Cu/PPy-H ₃ PO ₄ kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı.....	159
Şekil 4.86.	Cu/PPy-HCOOH kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	159
Şekil 4.87.	Cu/PPy-HCOOH kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu.....	160
Şekil 4.88.	Cu/PPy-HCOOH kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı.....	160
Şekil 4.89.	Cu/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	161
Şekil 4.90.	Cu/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu.....	161
Şekil 4.91.	Cu/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı.....	162
Şekil 4.92.	Cu/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	162
Şekil 4.93.	Cu/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu.....	163
Şekil 4.94.	Cu/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı.....	163
Şekil 4.95.	Ni(0)'ın iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi.....	165
Şekil 4.96.	Ni(0)'ın iletkenliğinin Arrhenius grafiğine uyumu.....	165
Şekil 4.97.	Ni/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	166
Şekil 4.98.	Ni/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu.....	166

Şekil 4.99.	Ni/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı.....	167
Şekil 4.100.	Ni/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	167
Şekil 4.101.	Ni/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu.....	168
Şekil 4.102.	Ni/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı.....	168
Şekil 4.103.	PVF/PPy-HCl kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	170
Şekil 4.104.	PVF/PPy-HCl kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu.....	170
Şekil 4.105.	PVF/PPy-H ₃ PO ₄ kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	171
Şekil 4.106.	PVF/PPy-H ₃ PO ₄ kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu.....	171
Şekil 4.107.	PVF/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	172
Şekil 4.108.	PVF/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu.....	172
Şekil 4.109.	PVF/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı.....	173
Şekil 4.110.	PVF:PPy-CH ₃ COOH mekanik karışımına ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	173
Şekil 4.111.	PVF/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	174
Şekil 4.112.	PVF/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu.....	174
Şekil 4.113.	PVF/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı.....	175
Şekil 4.114.	PVF:PPy-H ₃ BO ₃ mekanik karışımına ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	175

Şekil 4.115.	PVF/Cu/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	176
Şekil 4.116.	PVF/Cu/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu.....	177
Şekil 4.117.	PVF/Cu/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı.....	177
Şekil 4.118.	PVF/Ni/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	178
Şekil 4.119.	PVF/Ni/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu.....	178
Şekil 4.120.	PVF/Ni/PPy-CH ₃ COOH kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı.....	179
Şekil 4.121.	PVF/Cu/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	179
Şekil 4.122.	PVF/Cu/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu.....	180
Şekil 4.123.	PVF/Cu/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı.....	180
Şekil 4.124.	PVF/Ni/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	181
Şekil 4.125.	PVF/Ni/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu.....	181
Şekil 4.126.	PVF/Ni/PPy-H ₃ BO ₃ kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı.....	182

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı iletken polimerlerin kararlılık ve işlenebilirlikleri.....	6
Çizelge 2.2. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri (Cowie, 1991).....	12
Çizelge 2.3. Sulu ve organik çözücü ortamlarında polimerleştirilen pirol için kullanılan farklı yükseltgeyici türler.....	30
Çizelge 2.4. Polipirol filmlerin 25°C'deki iletkenlik ve fiziksel özellikleri (Kassım vd., 2002).....	32
Çizelge 2.5. İletken polimerlerin kullanım alanlarının amaca göre gruplanması.....	52
Çizelge 3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	62
Çizelge 4.1. Farklı ortamlarda kimyasal olarak sentezlenen polipirolerin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri.....	82
Çizelge 4.2. Farklı asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenen Cu/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri.....	85
Çizelge 4.3. Farklı asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenen Ni/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri.....	86
Çizelge 4.4. Farklı asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenen PVF/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri.....	88
Çizelge 4.5. Asetik asit ortamında kimyasal olarak sentezlenen PVF/Cu/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri.....	90
Çizelge 4.6. Asetik asit ortamında kimyasal olarak sentezlenen PVF/Ni/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri.....	91

Çizelge 4.7.	Borik asit ortamında kimyasal olarak sentezlenen PVF/Cu/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri.....	92
Çizelge 4.8.	Borik asit ortamında kimyasal olarak sentezlenen PVF/Ni/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri.....	93
Çizelge 4.9.	Farklı kuvvetli asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş polipirollerin termal bozunma sıcaklıkları.....	109
Çizelge 4.10.	Farklı zayıf asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş polipirollerin termal bozunma sıcaklıkları.....	111
Çizelge 4.11.	Farklı susuz ortamlarda kimyasal olarak sentezlenmiş polipirollerin termal bozunma sıcaklıkları.....	112
Çizelge 4.12.	Farklı asit ortamlarında sentezlenen Cu/PPy kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları.....	114
Çizelge 4.13.	Farklı asit ortamlarında sentezlenen Ni/PPy kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları.....	116
Çizelge 4.14.	Farklı asit ortamlarında sentezlenen PVF/PPy kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları.....	119
Çizelge 4.15.	Asetik ve Borik Asit Ortamlarında Hazırlanan PVF/Cu/PPy ve PVF/Ni/PPy Kompozitlerinin Termal Bozunma Sıcaklıkları.....	122

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PPy	Polipirol
PVF	Polivinilferrosen
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fouier Transform İnfrared Spektroskopisi
EDS	Enerji Dağılımı Spektrometresi
TGA	Termogravimetrik Analiz
TEM	Geçirgenlik Elektron Mikroskopisi
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopisi
S	Siemens
I	Akım
A	Alan
V	Potansiyel
d	Pellet kalınlığı
σ	İletkenlik
E_a	Aktifleşme Enerjisi
T_g	Camsı geçiş sıcaklıkları
k	Boltzman sabiti
T	Mutlak sıcaklık
ϵ_i	yük
μ_i	mobilité
SCE	Doymuş kalomel elektrot
UV	Ultraviyole
Å	Angström
ITO	İndiyum-kalay oksit
AIBN	Azo bis izobutironitril
Ka	Asitlik sabiti

1. GİRİŞ

İletken polimerler, son yıllarda kimyacı ve fizikçiler tarafından en çok çalışılan materyaller olmuştur. Polipirol (PPy), bu iletken polimerler arasında katı faz cihazlar ve elektronikler gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilmesi nedeniyle en çok çalışılanıdır (Tourillon., 1986).

Diğer taraftan, ferrosen gibi organometalik materyaller, organik türler ve metallerin kombinasyonu ile oluşmaları nedeniyle, gelecekte kullanılacak elektronikler ve optik cihazlar gibi alanlarda organometalik polimer sistemlerini kullanışlı hale getirmektedir (Nalwa., 1997). Organometalik bileşikler, doğrusal olmayan optik cihazlar (Whittal vd., 1998), ışık emisyon diyotları (Grenier vd., 1996), elektrokimyasal sensörler (Sen vd., 2004), moleküler magnetler (Miller vd., 1996), ince film transistörleri (Dodabalapur vd., 1995), ve kimyasal reaksiyonlar için katalizör olarak kullanılabilirler. Metallosen özellikleri ile elektroaktif polimerlerin özelliklerinin birleşmesi oldukça ilgi çeken bir konu olmuştur.

Polipirol (PPy) gibi iletken polimerlerin işlenebilirlik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilebilmesi için oldukça fazla çalışmaya konu olmuştur (Mravcakova vd., 2006). Son yirmi yıl boyunca polipirol ile çalışmalar özellikle işlenebilirlik ve kararlılık gibi fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi üzerine olmuştur. Bu konudaki birçok çalışma polipirol türevleri, blendleri ve kompozitleri üzerinedir (Yang vd., 1996; Omastova vd., 1998; Papathananassiou vd., 2002). Polipirol en çok şarj edilebilir piller (Sanchez vd., 1997), iletken tekstiller (Kuhn vd., 1995) ve gaz ayırma proseslerinde membran olarak (Lin vd., 1998) kullanılabilir. Kompozit materyaller hazırlandığı zaman, polimerin mekaniksel özellikleri iyileştirilirken iletkenlik özellikleri de korunmalıdır. Yani, iki polimer matriksin kombinasyonu, ilginç elektriksel ve mekaniksel özellikleri olan yeni bir polimerin oluşturulmasına izin vermelidir. İletken polimerlerin mekaniksel özelliklerini iyileştirmek için ticari yalıtkan polimerlerle kompozitleri hazırlanmaktadır. Polipirol (PPy) gibi iletken polimerlerle, poli (vinil klorür) (DePaoli vd., 1984), poli (vinil alkol) (Lindsey ve Street., 1984), poliüretan (Chiu vd., 1992) ve polikarbonat (Wang

vd., 1990) ya da poli (etilen-vinil alkol) (Migahed vd., 2004) ile kompozitleri hazırlanarak, bu materyallerin yapısal ve elektriksel özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır.

Bir redoks polimeri olan poli(vinilferrosenyum) perklorat ($PVF^+ClO_4^-$) Pt yüzeyde kaplanarak kullanıldığı zaman bazı ilginç elektrokimyasal sonuçlar vermektedir. Bu elektroaktif film substrat ve reaktant arasında elektron transferini sağlayan modifiye bir yüzey olarak davranmaktadır. Bu film ile kaplanmış yüzeyde bazı reaktantların indirgenmesi ve yükseltgenmesi ile ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur (Gülce vd., 1994; Gülce vd., 1995). Yaptığımız çalışmada PPy kompoziti hazırlamak üzere yalıtkan materyal olarak PVF ilk kez kullanılmıştır.

Son yıllarda π -konjuge polimerler (polianilin, polipirol ve politiyofen) ve inorganik partiküllerin nanokompozitleri birçok alanda oldukça kullanışlı olmaları nedeniyle oldukça ilgi çeken konular arasındadır. Polimerlerin elektriksel iletkenlikleri ve termal kararlılıkları, yapılarına metalik dolgu maddeleri eklenmesiyle geliştirilebilmektedir (Narkis vd., 2000). Metal parçacıkların ve iletken polimerlerin optik özellikleri heterojen katalizörler (Kent vd., 1988), çevre bilimi (Hepel ve Dentrone., 1996), mikroelektronikler (White vd., 1984), ve manyetizma (Langlais vd., 2001) gibi teknolojik uygulamalarda kullanılabilirler. Literatürde, metal parçacıkların sentezlenmesi konusunda çok çeşitli metotlar mevcuttur (Mayer., 1998). Bununla birlikte, bu materyalleri hazırlamak için en çok kabul gören metot, bakır (Aitout vd., 2006) ve nikel (Hepel vd., 1996) nanopartikülleri ile polipirolün kompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan elektrokimyasal metottur. Fakat bu kompozitlerin karakterizasyonu konusunda bu güne kadar detaylı bir çalışma yapılmamıştır.

Son birkaç yılda, Ni/PPy ve Cu/PPy kompozitlerinin sentezlenmesi konusunda farklı metotlar literatürde mevcuttur. Haseko ve arkadaşları bakır substrat üzerinde nikel ve polipirol kompozitini dönüşümlü puls potansiyel tekniği ile hazırlamışlardır (Haseko vd., 2005). Zouaoui ve arkadaşları karbon elektrot üzerine kaplanmış poli(pirol-alkilamonyum) filmleri içerisine bakır metalini, anyonik bakır(II)-okzalat

komplekslerinden elektrokimyasal indirgenme yoluyla biriktirmişlerdir (Zouaoui vd., 1999).

Bu çalışmada, polipirolün elektriksel ve termal kararlılığı gibi fiziksel özellikleri PVF homopolimeri kullanılarak iyileştirilmeye çalışılmıştır. Sentez ortamında farklı kuvvetlerde asitler kullanılarak PVF/PPy kompozitlerinin özellikleri üzerine, sentez ortamının etkisi araştırılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla PPy homopolimerleri aynı asidik şartlar altında sentezlenmiştir. Bununla birlikte, farklı sentez ortamları kullanılarak kimyasal oksidasyon polimerizasyon yöntemiyle Ni/PPy ve Cu/PPy kompozitlerinin sentezi ilk kez bu çalışmada yapılmıştır. Ayrıca, PVF/Ni/PPy ve PVF/Cu/PPy üçlü kompozitleri hazırlanarak özellikleri karakterize edilmiştir.

Hazırlanan homopolimer ve kompozitler taramalı elektron mikroskopisi (SEM), fouier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve enerji dağılımı spektrometresi (EDS) ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin termal kararlılığı termogravimetrik analiz (TGA), iletkenlik değerlerinin kararlılıkları ise, 25-70 °C, 25-85 °C ve 25-100 °C aralıklarında ısıtma-soğutma uygulamaları ve 70, 85 ve 100 °C' lerde sabit sıcaklık uygulamaları ile kontrol edildi.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

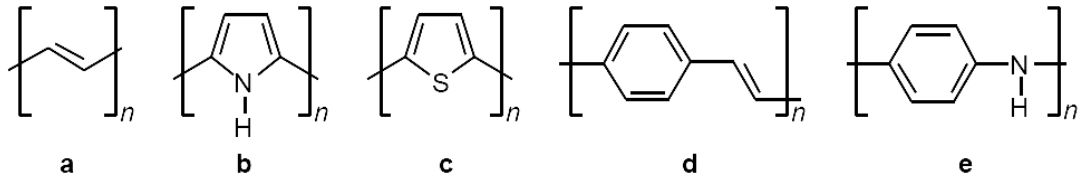
2.1. Tarihçe

Tekrarlanan birimlerden (monomerlerden) oluşan büyük moleküllerin bir araya gelmesiyle polimerik maddeler oluşur. Monomerlerden polimerik maddelerin elde edilmesini sağlayan reaksiyonlara da polimerleşme reaksiyonları denir. Geçen yüzyılın başından beri hayatımıza girmeye başlayan yapay polimerler, çeşitli amaçlar için yaygın biçimde kullanılmaktadır. “Polimerler yalıtkan malzemelerdir” fikri 70’li yıllarda son bulmaya başlamıştır; zira daha önce sentezlenmiş olan fakat iletkenlik özelliğinden bahsedilmeyen bazı polimerlerin, şartlara bağlı olarak, elektrik akımını iletmediği gözlenmiştir. Sonrasında, iletken polimerlere artan ilgiyle beraber, hakkında yapılan çalışma sayısı artmış, sağlanan gelişmeler neticesinde “organik metaller” adı altında bir çalışma sahası doğmuştur.

İletken polimer terimi ortaya çıkmadan bir asırdan fazla bir süre önce, 1862 yılında elektrokimyasal yöntemle anilinün sülfürik asit çözeltisinde yükseltildiği, mavimsiyah renkli bir katının Pt elektrotlarda biriktiği ve suda çözünmediği belirtilmiştir. 1876 yılında anilinün elektrokimyasal yapısı incelenmiş ve anilinün şarj ve deşarj olabileceği gösterilmiştir. Poliasetilen 1958’de ilk kez Natta ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Natta vd., 1958). Bu bileşik 1967’ ye kadar bilimsel bir merak olarak kalmıştır. Tokyo Teknoloji Enstitüsü öğrencisi olan Hideki Shirakawa, bir hata sonucu gümüş renkli bir film olarak poliasetileni sentezlemiştir. Bu sentezde Ziegler Natta katalizörü olan $Ti(O-n-Bu)_4-Et_3Al$ ’nin 1000 kat daha fazla kullanıldığı belirlenmiştir. 1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger; daha sonraki çalışmalarında Ziegler-Natta katalizörü kullanılarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmlerinin; klor, brom ve iyot buharlarıyla reaksiyonu sonucu mekanik özelliklerinin iyileştiğini ve ilk hallerinden 10^9 kat daha fazla iletken olabildiklerini görmüşlerdir (Shirakawa vd., 1977). Bu metotla dop edilmiş poliasetilenin iletkenliğini 10^5 S/m²’ye kadar çıkarmışlardır. Bu değer en iyi yalıtkan materyallerden biri olan teflonun iletkenliği (10^{-18} S/cm)’den çok yüksektir ve metallerin iletkenlik değerine yakındır. Bu gelişmeler sonucunda

“İletken Polimer” terimi ortaya atılmıştır (Heinze, 1991). Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger iletken polimerler konusunda yaptıkları çalışmalardan dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülünü kazanmışlardır.

Poliasetilenin işlenebilirliğinin zayıf olması ve iletkenliğinin açık hava koşullarında çok hızlı azalması uygulama alanlarında sınırlamalar getirmiştir. Bu yüzden, çevresel kararlılığı daha iyi ve hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemlerle kolaylıkla sentezlenebilen diğer iletken polimerler ilgi çekmiştir. Böylece polipirol (PPy) (Diaz vd., 1979), politiyofen (PT) (Tourillon ve Garnier, 1982), polifenilen vinilen (Capistran vd., 1984) ve polianilin (Diaz ve Logan, 1980) (Şekil 2.1) gibi yeni iletken polimerler sentezlenmiştir.



Şekil 2.1. İletken polimerler: (a) poliasetilen, (b) polipirol, (c) politiyofen, (d) polifenilen vinilen ve (e) polianilin

Bu polimerlerden bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. İletken polimerler içerisinde polipirol ve polianilin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer organik metal olarak adlandırılırlar. Çizelge 2.1. bazı iletken polimerlerin kararlılık ve işlenebilirliklerini göstermektedir.

Çizelge 2.1. Bazı iletken polimerlerin kararlılık ve işlenebilirlikleri

Polimer	İletkenlik (S cm⁻¹)	Kararlılık (Doplanmış Hal)	İşlenebilirlik
Poliasetilen	10 ³ -10 ⁵	Zayıf	Sınırlı
Polifenilen	1000	Zayıf	Sınırlı
PPS	10	Zayıf	Çok iyi
PPV	1000	Zayıf	Sınırlı
Polipirol	100	İyi	İyi
Politiyofen	100	İyi	Çok iyi
Polianilin	10	İyi	İyi

Polipirol yirmi yıldan fazla süredir iletken polimerler içerisinde en çok çalışılanıdır. Pirol ilk kez 1916'da (Angeli, 1916; Angeli ve Alessandri, 1916) H₂O₂ ile yükseltgenerek, pirol siyahı olarak bilinen amorf bir toz olarak polimerleştirilmiştir. Polipirol, elektrokimyasal olarak ince film halinde sentezlendiğinde bu konuya olan ilgi daha da artmıştır. Polipirol siyahı platin elektrot üzerinde sülfirik asitli ortamda elektrokimyasal olarak ilk kez Dall'Ollio (Dall'Ollio vd., 1968) tarafından sentezlenmiştir. 1979'da (Diaz vd., 1979) elektrokimyasal teknikler, yüksek iletkenlik özelliği gösteren polipirol sentezlemek için oldukça kullanışlı metotlar haline gelmiştir. Polipirol sentezinde kullanılan kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler bu materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek için geliştirilmeye çalışılmaktadır.

İletken polimerlerin kompozit veya blendleri hazırlanarak daha işlenebilir polimerler elde edilebilmektedir. 1994 yılından günümüze kadar iletken polimerlerle ilgili yapılan çalışmalar iletken polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi, işlenebilirlik kolaylıklarının ve iletkenliklerinin artırılabilmesi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi konularında yoğunlaşmıştır (Sukumar, 1994). Bu çalışmalar ışığında iletken polimerler pek çok yerde kullanılmaktadır.

2.2. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Bunun sebebi, polimer zincirindeki atomların kovalent bağlarla bağlı olmasıdır. Metaller ise, elektron bulutu ile çevrili, değerlik elektronları delokalize olabilen ve metalik bağlar yapabilen iletkenlerdir. Karbon atomları ile doyurulmuş kovalent bağlı moleküllerde değerlik elektronlarının delokalizasyonu söz konusu değildir. İletkenlik, elektronların serbestçe hareket edebilme yeteneği olarak bilinir. Elektriksel iletkenlikten; iletkenlik bandında, valens bandında ya da band eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Bu elektronların uygun yönde hareketini ise sisteme uygulanan potansiyel sağlar.

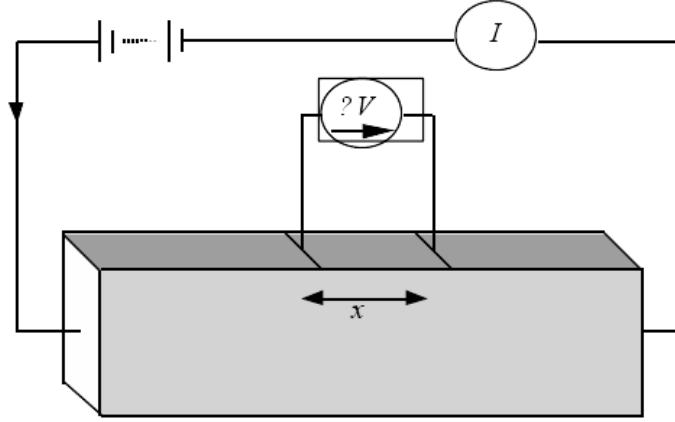
Valens bandı enerji düzeyleri tamamen dolu olduğunda elektronların bir yöne akışını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla bazı elektronların bir üst enerji seviyesine geçmesi sağlanabilir. Yeterli enerjiye ulaşan elektronlar iletkenlik bandının en alt seviyesine yerleşerek iletkenliği sağlar. Ancak yalıtkanlarda bu eşik elektronların geçişine izin vermeyecek kadar geniştir. Yarı-iletkenlerde ise band eşik enerjisi, iletkenlerden büyük yalıtkanlardan ise küçüktür ve iletkenlik değerleri 10^{-6} - 10^2 S/cm arasında değişir. Günümüzde bazı polimerlerin metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir. Bu polimerler iletken polimerlerdir.

2.2.1. İletkenliğin Ölçümü

Literatürde, iletken polimerlerde yük transfer etkinliğini tanımlamak için çok çeşitli birimler kullanılmaktadır. İletken polimerlerin hem iletkenliği hem de direnci söz konusudur. Bunlardan herhangi biri kullanılabilir. Çünkü ikisi birbiri ile bağıntılıdır, iletkenliğin birimi Ohm^{-1} (O^{-1}) olan Siemens (S)'dir.

İletkenliği doğru bir biçimde ölçerken karşılaşılabilecek problemlerden biri ölçüm yapılan elektrotlar ile numune arasındaki kontakt iletkenliğidir. Bu problemi çözümede dört nokta iletkenlik ölçüm (Four Probe) tekniği kullanılır. Kontakt iletkenliği, hem vakumda hem de iletken gümüş boya kullanılarak metal elektrotların

yüzeye doğrudan biriktirilmesiyle, azaltılabilir. Dört nokta iletkenlik ölçüm metodu elektrik devresi Şekil 2.2’de gösterilmektedir.

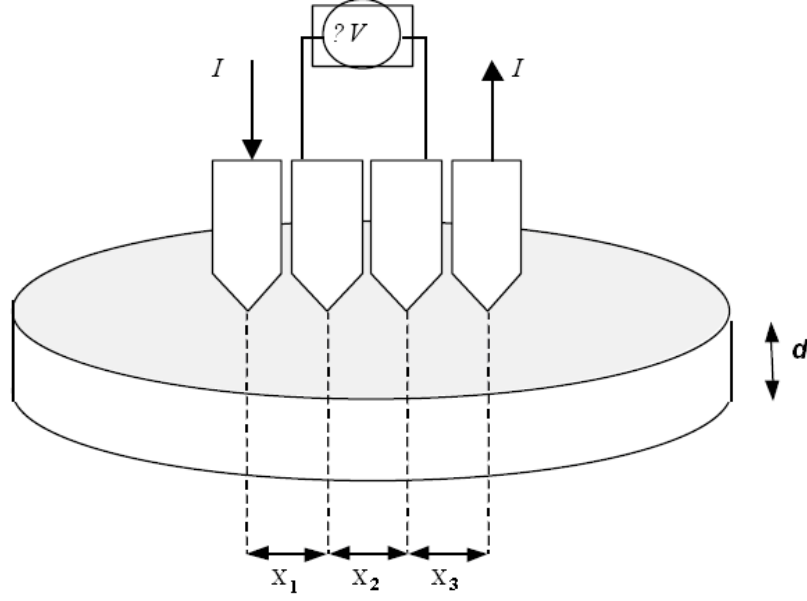


Şekil 2.2. Dört noktalı iletkenlik ölçümü için kullanılan elektrik devresi

Numunenin iletkenliği aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir.

$$\sigma = \frac{\Delta V \times x}{I/A} \quad (2.1)$$

Eşitlik (2.1)’de kullanılan I, akım (A); A, alan (m²), ΔV, içteki iki elektrot arasına uygulanan potansiyel farkı (V) ve x, her bir elektrot arasındaki mesafedir. Pratikte, iletkenlik ölçümünde tekrarlanabilir ölçümler alabilmek için, dört nokta iletkenlik ölçümü metodunda bazı düzenekler geliştirilmiştir (Blythe., 1979). En sık kullanılan düzeneklerden biri Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Dört nokta iletkenlik ölçümünün şematik gösterimi

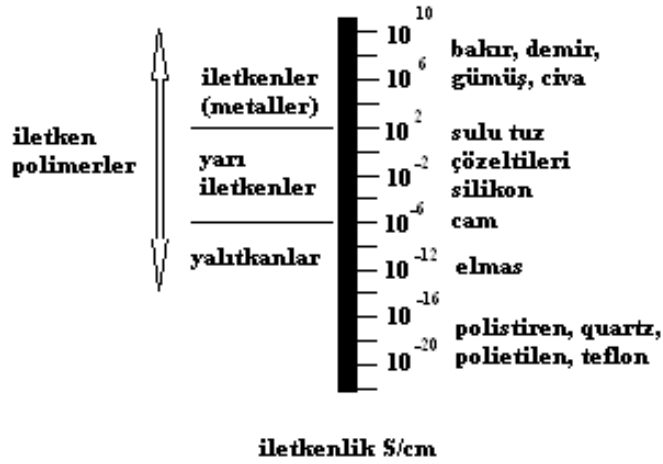
Bu sistemde iletkenlik ölçümlerinin güvenilir bir şekilde yapılabilmesi için;

- (i) Numune kalınlığının x_1 , x_2 ve x_3 'den küçük olması
- (ii) Elektrotlar arası uzaklığın ($x_1 = x_2 = x_3$) birbirine eşit olması
- (iii) Numunenin iletken olmayan bir materyal üzerine yerleştirilmesi
- (iv) Elektrotların numuneyle temas ettiği bölgenin çapının elektrotlar arası mesafe ile karşılaştırıldığında, çok daha küçük olması gerekmektedir.

Bu koşullar sağlandığı zaman materyalin iletkenliği aşağıda verilen Van Der Pauw eşitliği (2.2) ile hesaplanabilir.

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \times \frac{I}{V} \quad (2.2)$$

Eşitlik (2.2)'de kullanılan I, akım (A); V, içteki iki elektrot arasına uygulanan potansiyel (V); d, pellet kalınlığı (cm)'dir. Polikonjuge polimerlerin bir çoğunun iletkenliği $1,0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ile $1,0 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ aralığında değişir (Seanor, 1982). İletken polimerlerin iletkenlik aralığı Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. İletkenlik Cetveli

Ayrıca, yarı iletkenler ve polikonjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, değiştirilebilen bir elektrik alanda, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilmektedir (Seanor, 1982).

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (2.3)$$

Eşitlik (2.3)'de, σ : İletkenlik (Scm^{-1}), σ_0 : Sabit, E_a : Aktifleşme Enerjisi'dir. Bu enerjideki değişiklikler polimerlerde sıklıkla camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir. k : Boltzman sabiti, T : Mutlak sıcaklıktır. Elektriksel iletkenlik (σ), aynı zamanda yük taşıyıcı türlerin sayısı (n_i), her bir taşıyıcının üzerindeki yük (ϵ_i) ve taşıyıcının mobilitesi (μ_i) ile de doğru orantılıdır. Bu ifade de;

$$\sigma = \sum \mu_i n_i \epsilon_i \quad (2.4)$$

eşitliği (2.4) ile verilir.

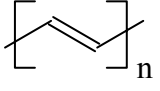
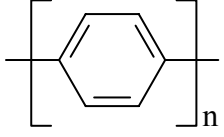
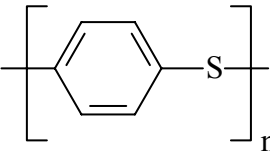
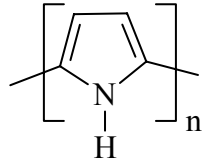
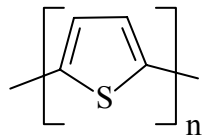
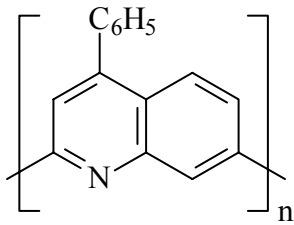
2.3. İletken Polimerlerde Doping İşlemi

Polimerler yalıtkan materyaller olduklarından dolayı elektriksel yalıtkanlığın sağlanmak istendiği elektrik kablolarının kaplanması gibi alanlarda kullanılırlar. Kolay işlenebilmeleri, esnek ve estetik olmaları, hafiflik ve kimyasal açıdan inert olmaları nedeniyle de diğer materyallere göre üstünlükleri vardır. Elektriksel iletkenliğin istendiği uygulamalarda ise metaller tercih edilir. Fakat metaller ağır, pahalı ve korozyona çabuk uğrayabilen materyallerdir. Bu yüzden bu iki materyalin özelliklerini birleştirip tek bir materyalde toparlamak ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur.

Polimerleri iletken hale getirmek için, polimere metal tozu katılarak ya da polimer içerisinde uygun bir tuz çözün iletkenlik sağlamak mümkündür. Ancak her iki yöntemde de polimer kendi yalıtkanlığını korur iletkenliği ise diğer bileşen sağlar. Bir polimerin kendisinin iletkenliği doğrudan elektronlar üzerinden iletebileceği ilk kez, poliasetilenin klor, brom ve iyot buharlarıyla doplanarak iletkenliğinin artırıldığı gösterilmesiyle anlaşılmıştır. Çizelge 2.2’de çeşitli kimyasal maddelerle doping edilmiş bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir.

Sentezlenen polimer, doping yardımıyla daha büyük bir iletkenliğe ulaşır. Bu iletkenlik, metallerin gösterdiği iletkenliğe yakındır. Yarı-iletken fiziğinde “doping” terimi, küçük miktardaki dopant türlerinin taşıyıcı madde içerisinde bir yer işgal ettiğinde (yani doping halinde), dopant türleri içermediği hale göre daha fazla iletken olduğu işlevini ifade eder. Konjuge polimerlerdeki (polipirol gibi) doping işlemi ise aslında polimerin kısmen yükseltgenmesiyle (nadiren indirgenmesiyle) meydana gelen bir yük değişimi reaksiyonudur. Yani, polimerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya bir yükseltgen reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif yüklü hale gelir ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına elektron verilebilir. Bu işlemler sırasıyla yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-tipi doping, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-tipi doping olarak isimlendirilir. Polimerik bir maddeye verici (donör) veya alıcı (akseptör) bir maddenin ilave edilmesi de doping yapmanın başka bir tanımıdır.

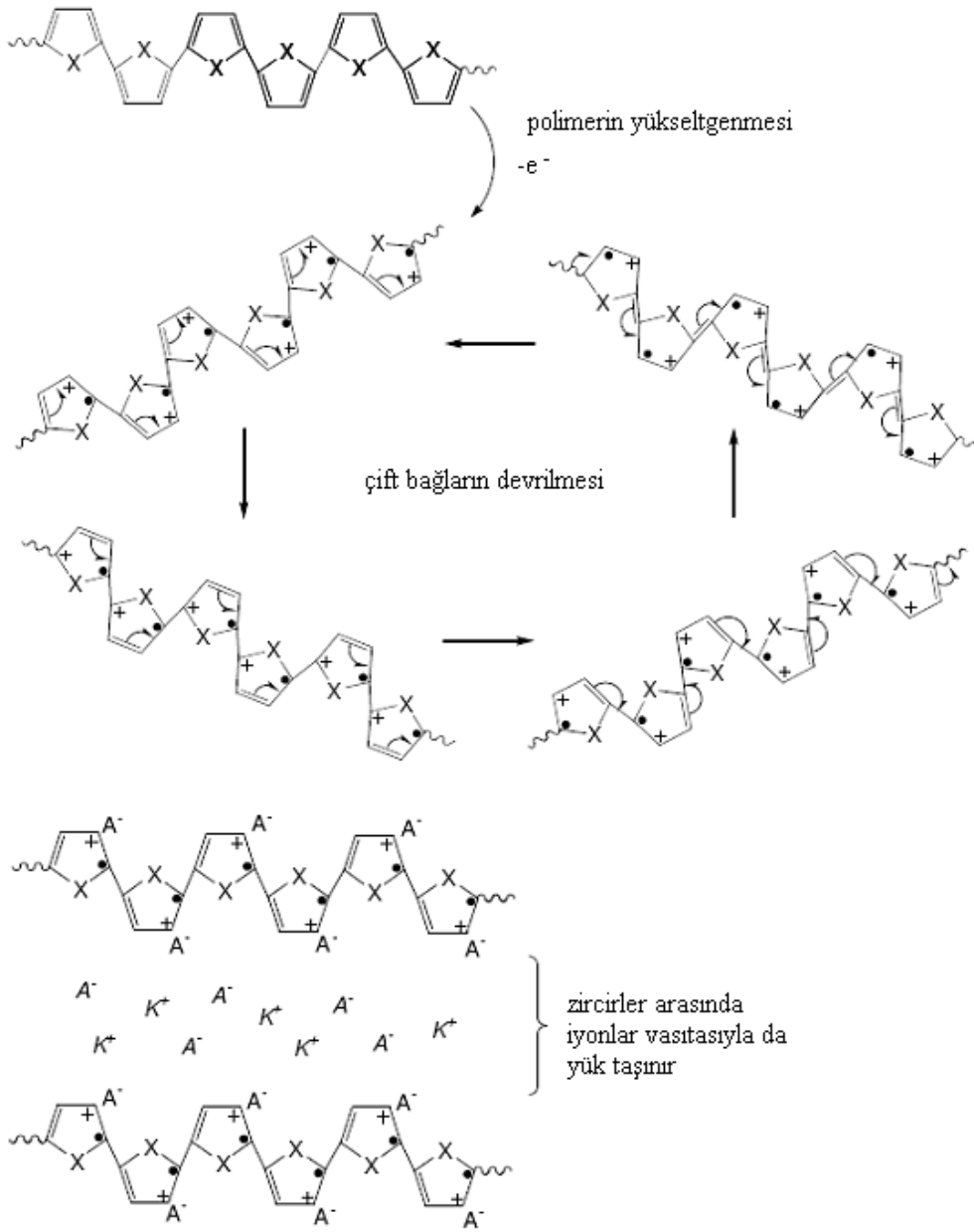
Çizelge 2.2. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri (Cowie, 1991)

Polimer	Yapısı	Doping Yöntemi	İletkenliği (S cm ⁻¹)
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF ₅ , I ₂ , Li, K)	500-1,5x10 ⁵
Poli (p-fenilen)		Kimyasal (AsF ₅ , Li, K)	500
Poli (p-fenilen sülfür)		Kimyasal (AsF ₅)	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100
Poli(fenil- kinolin)		Elektrokimyasal Kimyasal (Sodyum naftalür)	50

Doping olayını anlamak için polipirol örneği göz önüne alındığında; X⁻ ile gösterilen anyonların (örneğin ClO₄⁻) polipirolün içine doğru olan hareketi elektronötrallite

prensibi ile gösterilebilir. Buna göre, polimerin yükseltgenmesi neticesinde meydana gelen pozitif yüklere eşlenik olarak, negatif yüklü anyon polimer zincirine doğru hareket eder. Polimerin tek başına yüklü kalması mümkün olmadığından meydana gelen bu hareket, difüzyon şeklinde gerçekleşir. Meydana gelen olay “doping” hadisesidir. Bunun tersi olayda, polimer pozitif yük kaybettiğinde, negatif yüklü iyonlar da polimer zincirinin yapısından uzaklaşmaktadır. Anyonun yapıdan ayrılması olayı “undoping” olarak adlandırılmaktadır.

Doping olayı neticesinde polimerin iletkenliği artar. Yük taşıma mekanizması teorilerine göre bunun nedeni, bir çizgi boyunca delokalize haldeki yüklerdir (Şekil 2.5). Yükseltgenmiş haldeki polimer pozitif yük kazanmıştır ve bu durumda monomer birimleri arasındaki yük taşınımı (elektron hareketi) çok daha kolay olmaktadır. Doping sonrası kendine yer edinmiş negatif yüklü iyonlar, zincirler arası yük taşınmasına da yardım etmektedir (iyonik iletkenlik).

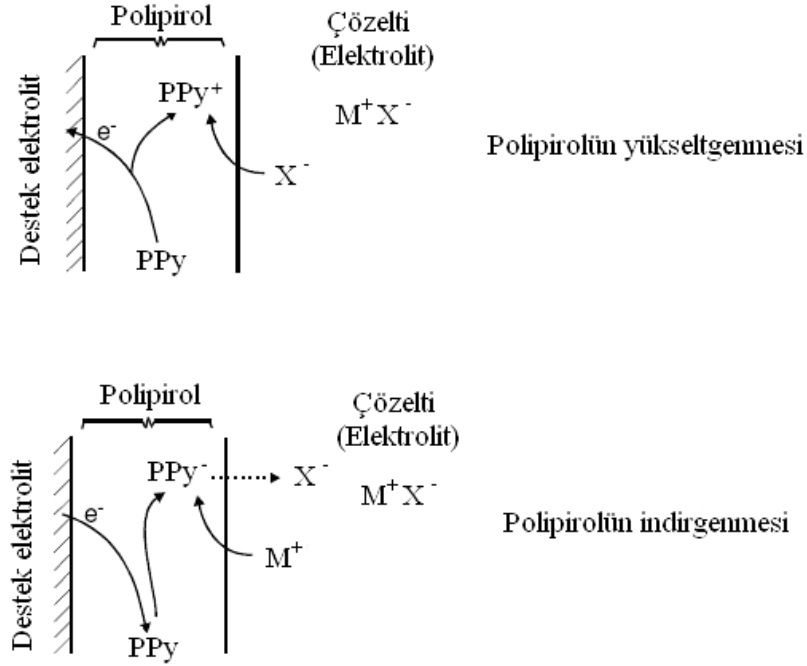


Şekil 2.5. Halka eksenini boyunca delokalize haldeki yüklerin hareketiyle ve zincirler arasındaki iyonik etkileşimle, polimer filmde yük taşınması

Polimerlere aşağıdaki tekniklerle doping işlemi uygulanabilir:

1. Gaz fazında doping,
2. Çözelti ortamında doping,
3. Elektrokimyasal doping,
4. Radyasyon kaynaklı doping,
5. İyon değişimi dopingi.

Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında doping işleminde, polimerler vakum altında dopantın buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında doping işlemi ise; doping maddesinin çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Elektrokimyasal doping ise Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmiştir.

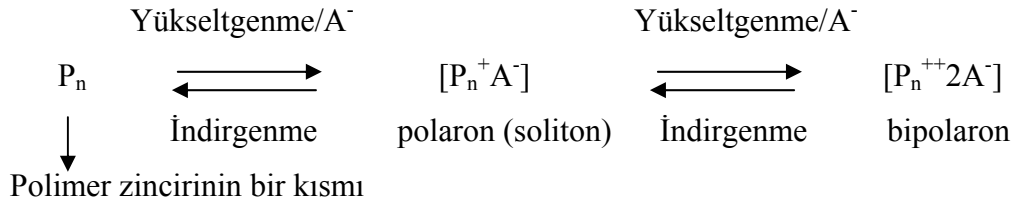


Şekil 2.6. Bir polipirol filminin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve yükseltgenmesine ait şematik gösterim

Polimerin iskelet yapısına doping yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda küçük ama önemli bir değişme sağlar. Bu değişme ile üç yük boşlukları (odacıkları)'ndan birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak adlandırılır.

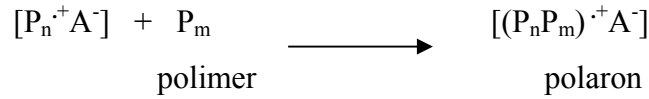
2.3.1. Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıları

Bir polimerin doping edilmesi, polimeri uygun bir reaktif kullanarak tuzunu hazırlamak şeklinde kimyasal yöntemle ya da bir potansiyel uygulayarak radikalik anyon ve katyonları oluşturmak suretiyle olur. Yükseltgenme reaksiyonu genellikle şu şekilde gösterilebilir.

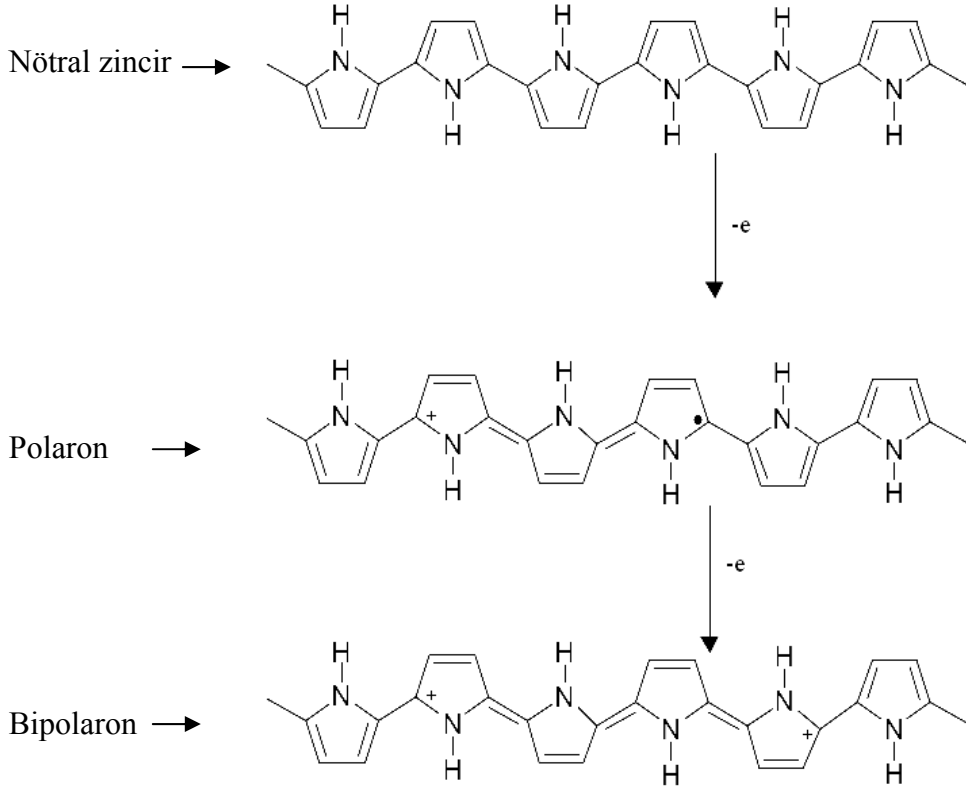


İlk basamakta polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu gösterir. İkinci basamakta ise e^- transferini gerçekleştirdiği dikatyon veya dianyonun olduğu bipolaron oluşumudur.

Bu olayların yanı sıra ilk redoks reaksiyonundan sonra polimerin nötral ve yüklü kısımları arasında bir yük transferi kompleksleri oluşabilir.



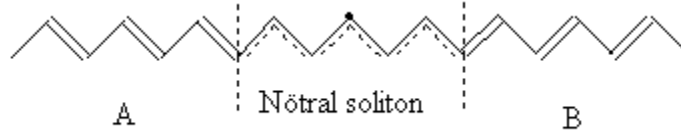
Şekil 2.7' de polipirolün yükseltgenmesiyle polaron ve bipolaron oluşumları gösterilmektedir.



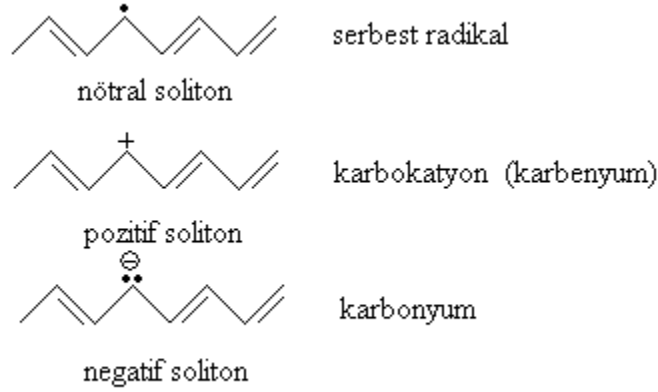
Şekil 2.7. Polipirolün yükseltgenmesiyle (dop etme) polaron ve bipolaron oluşumu

Soliton, polaron ve bipolaron yapıları dop edilmiş poliasetilende daha kolay açıklanabilir. Band teorisine göre polikonjuge bir sistemde π elektronlarının üst üste gelmesi sonucunda bir değerlik ve bir de iletkenlik bandı oluşur. Polimerik yapıda bütün bağ uzunlukları eşit ise; konjuge bağlarda (benzendeki gibi) zincir boyunca tüm π elektronlarının delokalize olduğu varsayılır ve eşit kısmi çift bağ karakterinden bahsedilir.

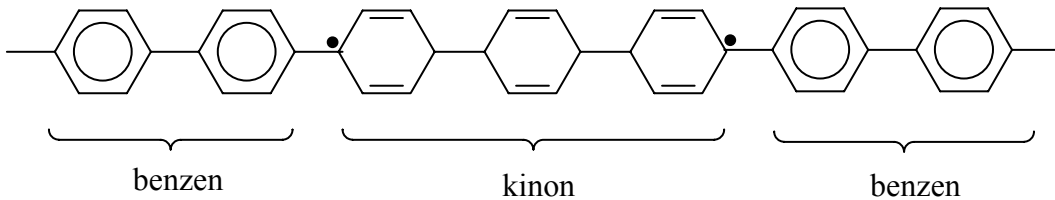
Zincir boyunca devam eden tek ve çift bağ değişimi değerlik ve iletkenlik bağı arasında bir enerji boşluğu oluşmasına yol açar. Poliasetilendeki trans yapı A ve B birbirinin ayna görüntüsü olmak üzere iki katlı bozulmuş temel bir yapı gösterir. Aynı zamanda tek ve çift bağlar enerji değişimi olmadan yer değiştirebilirler.



Bu yüzden cis yapısı tek bir zincirdeki farklı bölgelerden trans yapıya dönüşmeye başlarsa, A yapısı yukarıda gösterildiği gibi B yapısına dönüşebilir ve sonuçta serbest bir radikal üretebilir. Bu bağl olarak kararlı bir yapıdır ve zincirdeki bu kusur “nötral soliton” olarak adlandırılır.



Poliparafenilen gibi bir polimerde ise dejenere olmuş bir yapı bulunmadığından iletkenliği açıklamak için soliton yapıdan yararlanılamaz. Bunun yerine poliparafenilen için benzen ve kinon olmak üzere birbirine oldukça yakın benzerlikte fakat farklı enerjilere sahip iki yapı formülünden bahsetmek gerekir.



Kinon kısımlarının enerjisi, benzen kısımlarının enerjisinden daha yüksektir. Bu yüzden band boşluklarının enerjileri 3,5 V'dur. Bu da poliasetilenin enerjisinden daha yüksektir.

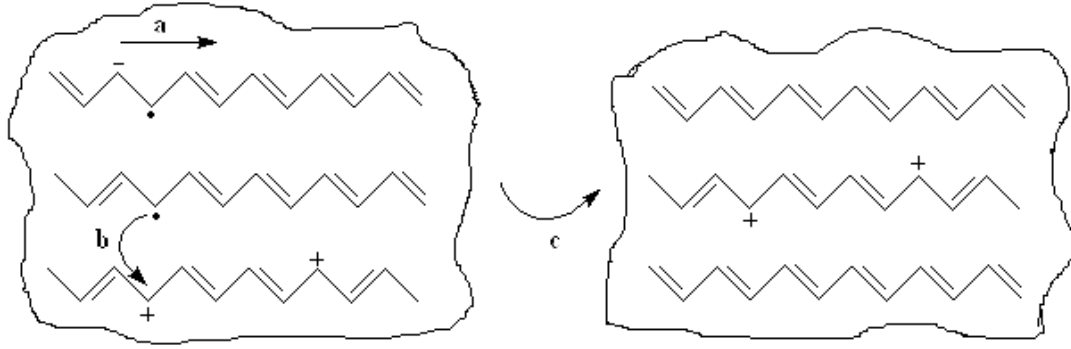
Band modeline göre iletkenlik, bir yük taşıyıcının çok sayıda yük odacığı boyunca yol alması ve herhangi bir yük odacığı üzerinde kalma süresi ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte bir yük taşıyıcı engellenebilir ve yeni bir denge durumu oluşturmak ve polarize olmak için belirli bir noktaya ilerleyebilir. Bu deforme olmuş yapı ile yük taşıyıcılarına polaron veya radikal katyon denir. Solitonların aksine polaronlar ilk enerji engeli aşılmadıkça hareket edemezler. Bu sebeple hopping hareketi yapabilirler.

İzole edilmiş bir yük taşıyıcı bir polaron oluşturur. Bu yüklerin bir çiftine bipolaron denir. Bipolaronlar iki radikalin birleşerek yeni bir π bağı oluşturması ile meydana gelirler. Polaronlara göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır. Poli (p-fenilen) gibi diğer konjuge iletken polimerlerin dışında iletkenlik polaron veya bipolaronlar sayesinde olur.

2.3.2. Atlama (Hopping) Olayı

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı anlaşılmıştır. Aynı zamanda, iletkenlik üzerine polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün de rol oynadığı belirlenmiştir. Bu olaya atlama (hopping) denilmektedir (Wang vd., 1992). Bir nötral soliton kendisinin bulunduğu polimer zincirine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonun elektronu, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar.

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır (Şekil 2.8):



Şekil 2.8. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi

- a) Zincir üzerinde yükün taşınması
- b) Zincirler arasında yükün taşınması
- c) Partiküller arasında yükün taşınması

Yapılan bir çalışmada tanecikli yapıdaki düzensiz polimer sistemlerinin hopping iletkenliğinin elektrik yüklü taneciklerin yüksüz taneciklere boşluk açması suretiyle bir tanecikten diğerine geçiş yapmaları sonucu oluştuğu ve sıcaklıkla değiştiği belirlenmiştir (Sheng ve Klafter 1983). Diğer bir çalışmada ise HCl ile dopinglenmiş emeraldin tuz yapısına sahip bir polianilin iletken polimerinin iletkenlik özellikleri araştırılmıştır. Polimerik yapıda zincirler boyunca ve zincirler arasında elektrik yükünü taşıyan metalik özellik gösteren bölgelerin bulunduğu ve bu bölgelerin amorf bölgelerle çevrili olduğu tespit edilmiş ve iletkenliğin artırılması için zincirler arası etkileşimin de artırılması gerektiği öngörülmüştür (Wang vd., 1992).

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

2.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler aşağıdaki yöntemlerle sentezlenebilirler:

1. Kimyasal polimerleşme yöntemi
2. Elektrokimyasal polimerleşme yöntemi
3. Elektrokimyasal ve kimyasal yöntem birlikte kullanılarak iletken polimer sentezi
4. Polimer-metal kompleksleri (Koordinasyon polimerleri)'nin hazırlanması
5. Fotokimyasal polimerleşme yöntemi
6. Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi yöntemi
7. Piroliz yoluyla polimerleşme yöntemi
8. Diğer polimerleşme yöntemleri

2.4.1. Kimyasal Yöntemle İletken Polimer Sentezi

Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde monomer uygun bir çözücüde çözülüp, bir yükseltgen, indirgen madde veya katalizör kullanılarak polimerleştirilir. Yükseltgen veya indirgen madde genellikle bir asit, baz veya tuzdur. Bu yöntemde; istenilen miktarda ve ucuz bir maliyetle ürün elde edilebilmesinin yanında yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları da vardır. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken noktalar ise polimerleşme sırasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesi, uygun doping maddesi veya katalizör kullanılmasıdır.

Bu yöntemle yapılan bir çalışmada 1,5 naftelen disülfonik asit dopant anyon olarak kullanıldığı ortamda, amonyum persülfat oksidantı ile polipirol sentezlenmiştir. İletkenlik değeri de yaklaşık 1 S cm^{-1} olarak belirlenmiştir (Liu ve Wan, 2001).

2.4.2. Elektrokimyasal Yöntemle İletken Polimer Sentezi

Elektrokimyasal polimerleşme aslında daha önce denenmiş fakat üzerinde fazla durulmamış bir tekniktir. Bu yöntemde; monomerin indirgenmesi veya

yükseltgenmesi ile oluşan anyon, katyon veya radikal oluşumuna göre anyonik, katyonik veya radikalik bir polimerleşme sağlanmış olur. Polimerleşme çözeltide olabileceği gibi elektrot üzerinde de olabilir. Elektrot üzerinde polimerleşme olduğunda elde edilen polimer iletken değilse polimerleşme devam etmez ama iletken ise polimerleşme devam eder.

Elektrokimyasal polimerleşme sistemi elektroliz hücresi, elektrotlar, elektrolit, monomer ve çözücünden oluşur. Sistemde çalışma elektrodu, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç tür elektrot vardır. Elektrot akımı verilmeye başlandığında elektrotta tepkime başlar. Tepkime hızını ve elde edilen polimerin mol kütlelerini etkilediği için, burada difüzyon çok önemlidir. Elektrokimyasal polimerleşmede karıştırma, polimer zincirlerinin yeteri kadar büyümeden elektrottan uzaklaşmasına, hatta polimerleşmenin tamamen durmasına neden olabilir. Bu teknikte öncelikle hücre içine konulan monomer çözeltisinin uygun bir voltamogramı alınır ve daha sonra sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilir.

Elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmenin diğer yöntemlere göre bazı avantajları vardır. Bunları şöyle sıralayabiliriz: Elektrokimyasal yöntemle tek basamakta polimer elde edilebildiği gibi yüzeyde toplanan polimer destek materyaline ihtiyaç olmaksızın film halinde yüzeyden alınabilmektedir. Ayrıca farklı elektrolitlerde hazırlanan filmler farklı özelliklere sahip olmaktadır. Örneğin farklı jel elektrolitler kullanılarak elektrokimyasal redoks süperkapasitörler üretilmiş ve bu kapasitörlerin kulombik etkinliklerinin yaklaşık %100 olduğu ve bu değerlerin sıvı elektrolit kullanılan kapasitörlere oranla çok iyi olduğu belirlenmiştir (Tripathi vd., 2006).

Elektrokimyasal polimerleşmede sabit potansiyel ve akım uygulaması, polimerleşmenin başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilmesi mümkündür. Bu nedenle kimyasal yöntemle göre daha saf ürünler elde etmek mümkündür (Syed ve Dinesan, 1991). Bu tür polimerleşmede dikkat edilmesi gereken unsurlar şunlardır:

- * Elektrot, monomerin indirgenme veya yükseltgenme potansiyeline kadar, yani çalışma potansiyeli aralığında reaksiyon vermemeli ve bozunmamalıdır.
- * Eğer ortam organikse, iletkenliği sağlamak için kullanılan destek elektrolit monomerin indirgenme veya yükseltgenme potansiyel aralığında reaksiyon vermemelidir.
- * Kullanılan elektrolit (çözücü) yine bu aralıkta reaksiyon vermemeli ve bozulmamalıdır.

Elektrokimyasal polimerleşmede çalışma elektrodu olarak; karbon, altın ve platin elektrotlar kullanılır. Referans elektrotlar olarak ise; sulu ortam için doymuş kalomel elektrot (SCE), susuz ortam için de Ag/AgCl elektrot kullanılmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşme için genellikle aprotik ve polimere uygun çözücüler kullanılır. Bunun yanında iletkenliği artırmak için destek elektrolit ilave edilir ve polimerleşme bu ortamda sağlanır. Örneğin; asetonitril çözücüsüne uygun tuzlar tetraetilamonyum tetrafloroborat ($\text{Et}_4\text{NF}_4\text{B}$), tetrabutylamonyum tetrafloroborat ($\text{Bt}_4\text{NF}_4\text{B}$), sodyum tetrafloroborat (NaBF_4), sodyum perklorat (NaClO_4), lityum perklorat (LiClO_4), tetrabutyl iyodür (Bt_4I)'dür. Yapılan bir çalışmada; polipirol ve PPy-TiO₂ kompoziti, 1M LiClO₄ tuz çözeltisi sulu ortamda hazırlanarak elektropolimerleştirilmiş ve iletkenliği 16,0 S cm⁻¹ olarak bulunmuştur (He ve Shi, 2006).

2.4.3. Elektrokimyasal ve Kimyasal Yöntem Birlikte Kullanılarak İletken Polimer Sentezi

Bu yöntemin aslında elektrokimyasal yöntemden pek farkı yoktur. Ancak kullanılan monomer önce bir kimyasal işleme tabii tutularak dimer, trimer haline veya iki monomerin birbirine bağlanmasından oluşan yeni bir monomere dönüştürülür. Sonra elektrokimyasal işlem uygulanır. Monomere ön kimyasal işlem eğer monomer yüksek oksitlenme potansiyeline sahipse ya da ardışık kopolimer elde etmek için yapılır. Örneğin yapılan bir çalışmada önce kimyasal bir yöntem ile hazırlanan oligopirol ve tiyofen-pirol-tiyofen oligomerlerinin, elektropolimerizasyon prosesinin anahtar basamakları olan elektrokimyasal özelliklerini hızlı elektrokimya, flaş fotolizi

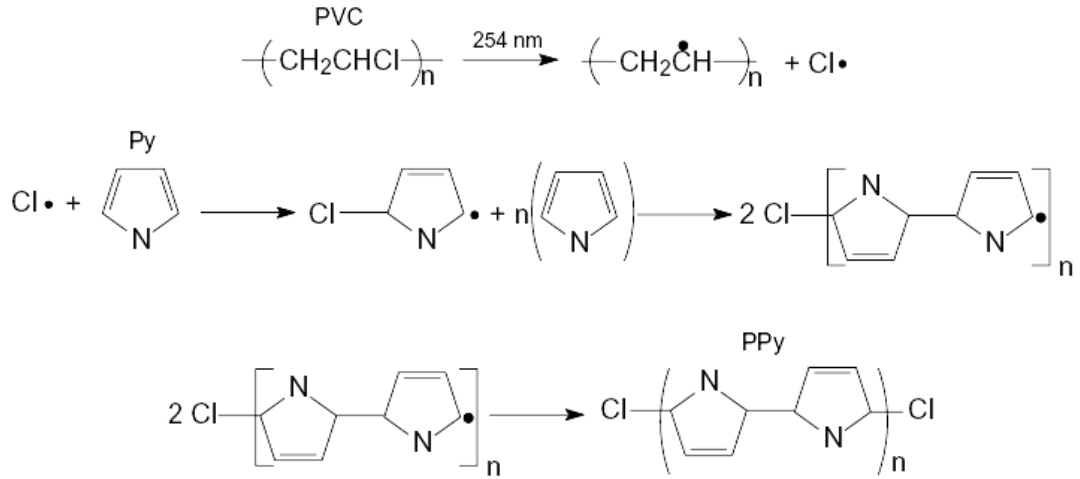
ve puls radyolizi teknikleri ile incelemişlerdir. Bu çalışmaların sonucu olarak, polimer formasyonundaki reaksiyonlar, x-dimerizasyonu, karbon-karbon polimer formasyonu ve çiftlenme pozisyonlarının doğası üzerine tartışılmıştır (Audebert vd., 1999).

2.4.4. Polimer-Metal Kompleksleri (Koordinasyon Polimerleri)

Metal içeren polimer sentezleri ile ilgili ilk çalışma; 1950'lerde vinilferrosen'in radikalik olarak polimerleştirilmesidir (Arimoto ve Haven, 1955). Koordinasyon polimerlerinde merkezdeki metal iyonları polimerik ligandlarla çevrilmiştir. Polimer-metal kompleksleri düşük molekül kütleli metal komplekslerinden farklı katalitik aktiflik ve değişik özellik gösterirler. Elektronik olarak iletken polimer yüzeylere metal partiküllerinin biriktirilmesi, metal/polimer kompozitlerin, katalitik materyaller (Raouf vd., 2004), mikroelektronik cihazlarda ve kimyasal sensörlerde aktif yüzeyler (Lindfors vd., 1998), korozyona karşı koruma (Hammache vd., 2003) gibi uygulamalarından dolayı son yıllarda oldukça fazla ilgi çekmektedir.

2.4.5. Fotokimyasal Polimerleşme Yöntemi

Fotokimyasal polimerleşme, güneş ışığı veya UV ışığı varlığında gerçekleşmektedir. Polimerleşme foto başlatıcılar kullanılarak başlatılır. Örneğin pirolün polivinilklorürde katı faz fotopolimerizasyonu ile elektriksel olarak iletken polimer filmleri elde edilmiştir. Polipirol/PVC blendlerinin yapısal karakterizasyonları yapılmış, elektrokimyasal ve termal özellikleri ve morfolojileri incelenmiştir. Bu sistemde, yalıtkan bir yüzeye iletken polimerin kaplanması katalizör olarak kullanılan ferrosen varlığında başarıyla gerçekleştirilmiştir. Fotoışınlama ile polipirol sentezi Şekil 2.9'da gösterilmektedir (Rinaldi vd., 2005).



Şekil 2.9. Pirolün PVC içerisinde fotopolimerizasyon reaksiyon mekanizması

2.4.6. Metatez (Çifte Bozunma) Polimerleşmesi Yöntemi

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

- Halkalı olefinlerin halka açılması metatez polimerleşmesi,
- Alkinlerin metatez polimerleşmesi (halka açılması veya halka oluşumu),
- Diolefinlerin metatez polimerleşmesi.

2.4.7. Piroliz Yöntemi

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

2.4.8. Diğer Polimerleşme Yöntemleri

İletken polimer sentezlemek için daha farklı yöntemler de kullanılmaktadır. Bunlardan birisi de gaz fazı yöntemi olup, genellikle monomer, yalıtkan bir polimer matriksi ve bir yükseltgen madde karışımına belli bir sıcaklıkta maruz bırakılarak buhar fazında polimerleştirilip çöktürülmekte ve bu şekilde iletken polimer veya kompozitler hazırlanmaktadır (Dall'Acqua vd., 2006).

Uzun süre, bir organik maddenin bir polimerleşme tepkimesinde monomer olarak kullanılabilmesi için ya en az iki fonksiyonel gruba ya da bir çift bağa sahip olması gerektiğine inanılmıştır. Polimer kimyasında yapılan monomer tanımlarında da bu iki husus kriter olarak kullanılmıştır. Bu inanç, yüksek sıcaklıklarda kuvvetli bir elektromanyetik alanda verilen yüksek enerji ile moleküller parçalanarak önce atomlar, iyonlar ve serbest elektronlara dönüştürülmek suretiyle yeni bir polimerleşme ortamı elde edilinceye kadar sürmüştür. Uyarılmış atomlar, iyonlar ve serbest elektronlardan oluşan bu ortama kısaca plazma denir. Plazma polimerleşmesi çok yüksek enerjiye sahip olduğu için polimerde küçük deliklerin oluşmasına, çapraz bağlanmalara ve düşük molekül ağırlığına sahip polimerler sentezlenmesi açısından bazı dezavantajları olan bir tekniktir. Ancak bu teknikle, ılıman koşullarda monomerin plazma yığımına direkt enjeksiyonu ile bu dezavantajlar azaltılabilir ve oldukça ince, düzgün tabakaların (50-100 Å) hazırlanması için kullanılabilir. Oda sıcaklığında, yüksek manyetik alanda ve istenilen kalınlıkta saf polimer sentezi için kullanılıp, düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için soğuk plazma polimerleşmesi de denilir. Yapılan bir çalışmada pirol ve pirolle birlikte ferrosenin sürekli, homojen filmleri elde edilmiştir. Filmlerin karakterizasyonları, FTIR, Raman ve AFM ile yapılmış ve elde edilen sonuçlar çok ilginç bir organik-inorganik kopolimer vermek üzere, ferrosen birimlerinin pirol birimleri arasına gömüldüğünü göstermiştir (Nastasea vd., 2005). Yine bir başka çalışmada; uçucu organik bileşiklerinin tespiti için 4-etilbenzen sülfonik asitle doplanmış (EBSA) ve plazma polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiş yüksek iletkenlikteki ince polipirol filmlerin özellikleri incelenmiştir (Hosono vd., 2005).

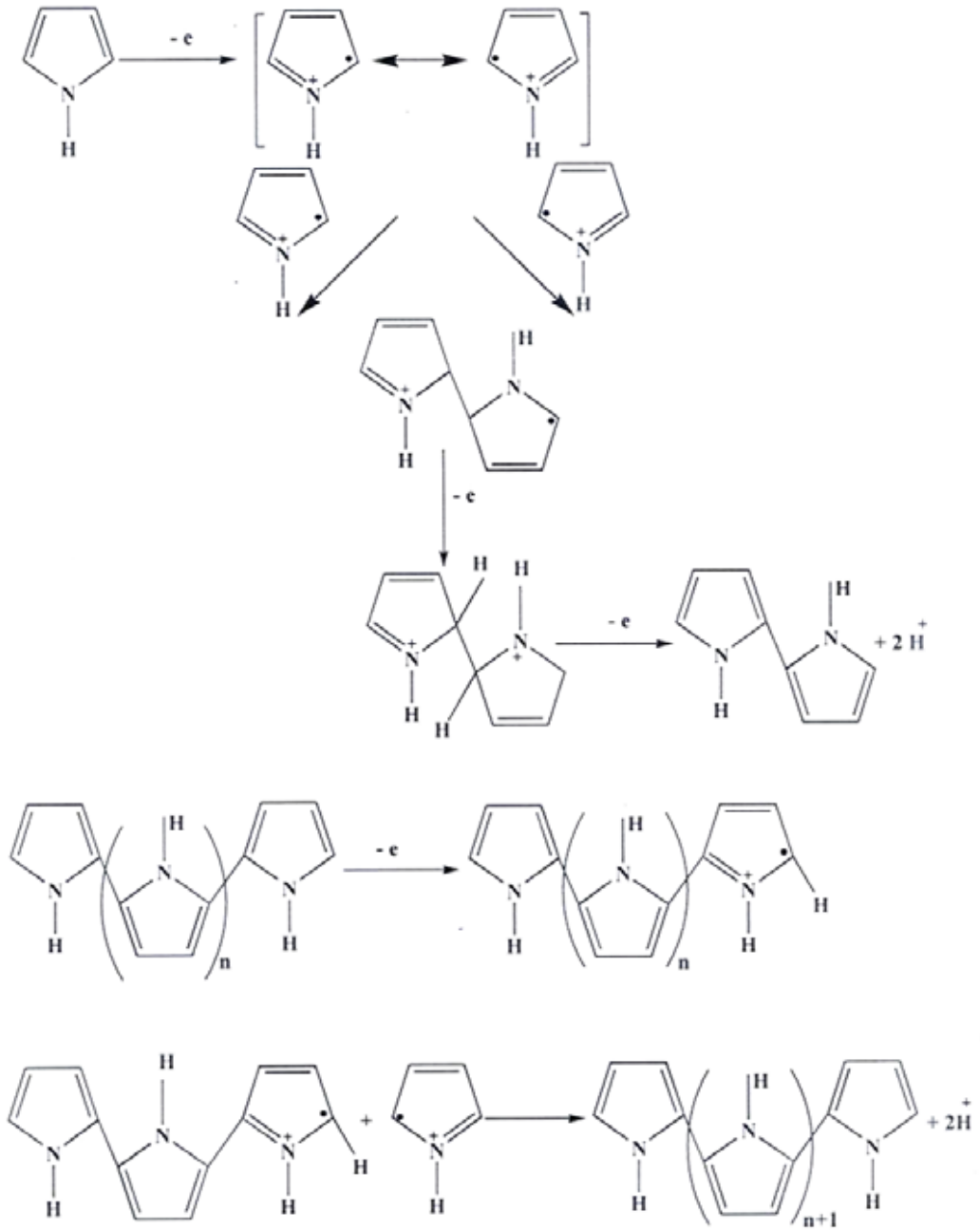
Başka bir yöntem, iki fazlı bir sistemin ara yüzeyinde iletken polimer sentezlenmesidir. Bu yöntemde; bir tuzun sulu çözeltisi ve bir asit çözeltisinin karışımından oluşan polar bir faz ile monomer ve benzen, toluen gibi çözücülerin karıştırılmasıyla oluşan apolar bir faz arasındaki ara yüzeyde iletken polimer sentezlenmektedir (Genies vd., 1990).

Emülsiyon polimerleşmesi yönteminde ise monomer apolar veya zayıf bir polar çözücü ile asidik bir tuz, emülsiyon oluşturan dodesilbenzensülfonik asit (DBSA) gibi bir yüzey aktif bir madde ile eş zamanlı karıştırılmakta, belirli sıcaklık ve süre sonunda viskoz bir emülsiyon oluşmaktadır. Bu emülsiyon da çöktürülerek saflaştırılmakta ve iletken polimer elde edilmektedir (Kim vd., 2007).

2.5. Polipirolün Kimyasal ve Elektrokimyasal Sentezi

2.5.1. Polipirolün Kimyasal Sentezi

Son yıllarda, iletken polimerler kimyacılar ve fizikçiler tarafından en sık çalışılan materyaller olmuşlardır. PPy, katı faz cihazları ve elektronikler gibi çok sayıda alanda kullanılabilmesine olanak sağlayan fiziksel ve elektriksel özelliklerinden dolayı en çok çalışılan polimerlerden biridir (Wise vd., 1998). PPy ile ilgili son yirmi yıldır özellikle, işlenebilirliği ve kararlılığı gibi fiziksel özelliklerini geliştirmek üzere çalışmalar yapılmıştır. İletken polimerlerden beklenen gelişmeler, iyi mekaniksel özelliklerinin yanı sıra iyi iletkenlik davranışıdır.



Şekil 2.10. Pirol monomerinin polimerizasyon prosesi

Pirol siyahları genellikle hidrojen peroksit içeren asetik asit, demir klorür, nitrik asit, kinonlar ya da ozon ortamında hazırlanırlar. Asitle ya da peroksit başlatıcılarla kimyasal olarak hazırlanan materyallerin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ ile $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ arasındadır (Gardini, 1973; Salmon vd., 1982; Nalwa vd., 1985). Bu başlatıcılarla hazırlanmış polipiroller bromür ve iyodür gibi halojenik elektron

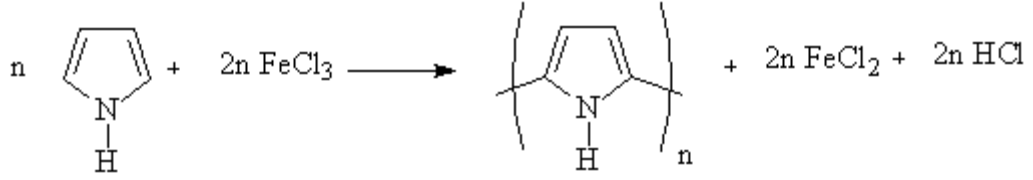
vericilerle doplanarak, iletkenlikleri 10^{-5} Scm^{-1} 'e kadar kararlılığını koruyabilmektedir (Salmon vd., 1982). Düşük iletkenliğe sahip polipiroller polimer halkası içinde yüksek yüzdeye sahip pirol halkaları içerisine hem oksijenin hem de hidrojenin dağılmasıyla asit ya da peroksit başlatıcılarla elde edilmektedir. Kimyasal metotlar, oksidasyonla polimer üretirken pirolün aromatik özelliklerinin geliştirilmesini duraklatır. Polipirolün burada avantajı düşük oksidasyon potansiyeline sahip olmasıdır (Chen vd., 2005; Zhou vd., 2005). Pirol en kolay yükseltgenen monomerlerden biridir ve yükseltgenme için çok çeşitli yükseltgenler kullanılabilir (Çizelge 2.3). Ayrıca polipiroller iletken basamakta direkt olarak elde edilebilirler çünkü oksidant tuzlar dopant olarak etki eder ve aynı anda polimer oksidasyonu meydana gelir.

Çizelge 2.3. Sulu ve organik çözücü ortamlarında polimerleştirilen pirol için kullanılan farklı yükseltgeyici türler

Yükseltgeyici tür	Çözücü	İletkenlik (S cm ⁻¹)
FeCl ₃	H ₂ O	110
FeCl ₃	MeOH	190
FeCl ₃	C ₄ H ₄	20
FeCl ₃	H ₂ O	3
FeCl ₃	H ₂ O	>200
FeCl ₃	H ₂ O	>100
Fe(BF ₄) ₃	H ₂ O	90
Fe(NO ₃) ₃	H ₂ O	36
Fe(ClO ₄) ₃	H ₂ O	33
FeBr ₃	H ₂ O	44
I ₂	CH ₃ CN	8
I ₂	CH ₃ CN	2
Br ₂	CH ₃ CN	5
Cl ₂	CH ₃ CN	0,5
CuCl ₂	H ₂ O	8
CuBr ₂	H ₂ O	45

Pirol polimerizasyonu için en çok kullanılan yükseltgeyici madde gruplarından biri, literatürde de çok sık ratlanan yükseltgeyici geçiş metal iyonlarıdır. Pirolü polimerize etmek için çeşitli metal tuzları kullanılmaktadır: İletkenlik değerleri 10⁻⁵ ve 200 S cm⁻¹ arasında değişen FeCl₃, Fe(NO₃)₃, Fe(ClO₄)₃, Fe₂(SO₄)₃, K₃Fe(CN)₆, FeBr₃, CuCl₂, CuBr₂, vb. demir tuzları yüksek iletkenliğe sahip PPy kompleksleri hazırlamak için en çok kullanılan tuzlardır (Calvo vd., 2002; Kudoh, 1996; Kudoh

vd., 1998; Ustamehmetoglu vd., 1999; Bleha vd., 1999; Wang vd., 2001; Hawkins ve Ratcliffe, 2000). Polimerizasyonda en sık kullanılan FeCl_3 'tür ve polimerizasyon prosesi Şekil 2.11' de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.11. Prolün FeCl_3 ile polimerizasyon reaksiyonu

FeCl_3 ve $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ gibi Fe(III) oksidantları ile pirolün kimyasal oksidatif polimerizasyonu ile hazırlanmış iletken polipirolerin XPS çalışmalarına göre, reaksiyon stokiyometrisine bakıldığında pirol birimlerinden %25'inin okside olduğu görülmektedir (Kang vd., 1991).

Genellikle, polimer iletkenliği, monomer ve oksidant maddenin derişimi, çözücü, reaksiyon zamanı ve sentez sıcaklığına bağlı olarak değişir. Bu yüzden, pirolün FeCl_3 ile polimerleşme reaksiyonunda optimum reaktant Fe(III)/monomer oranı yaklaşık olarak 2,5 olarak belirlenmiştir (Chehimi ve Abdeljalil, 2004).

Su-etanol karışımlarında Fe(III)/pirol oranı 2,25 bulunmuş ve bu oranda çalışılmıştır. Bu ortamda sentezlenen polipirolün iletkenliği de en az metanolde sentezlenmiş polipirolün iletkenliği (190 Scm^{-1}) kadar yüksektir (Pron vd., 1985). Demir tuzunun derişiminde meydana gelen artış elde edilen polipirolün iletkenliğinde küçük bir sıçrama meydana getirir. Benzer davranış reaksiyon zamanı arttırılarak da elde edilir. Bu durum, kopolimerizasyon sırasında pirolle aynı oksidasyon potansiyeline sahip bazı ikincil ürünlerin varlığı ve reaksiyon boyunca bu türlerin derişiminin artması olarak açıklanabilir. Burada en önemli reaksiyonlardan biri pirolün protonasyonu ve pirolün asitle katalizlenmiş kondenzasyonudur (Joes ve Bean, 1977). Bu reaksiyon, polikonjuge bölgeler arasında istenmeyen doygun zincirlerin artmasına neden olur. Su içerisinde demir klorür, nitrat, perklorat veya sülfatın çözünmesiyle asidik bir ortam elde edilmiş olur. Eğer ortama çok küçük bir miktarda üre tamponu ilave

edilecek olursa, elde edilen polipirolün iletkenliği arttırılmış olur (Zagorska ve Pron, 1987).

Demir tuzlarının sulu çözeltilerinde en iyi iletkenliği elde edebilmek için düşük sıcaklıklar (0-5°C) oldukça uygundur (Çizelge 2.4) (Kassım vd., 2002). Pirolün kimyasal oksidasyonuna ait benzer davranış organik çözücülerde çalışıldığında da elde edilmiştir. Organik çözücü ortamlarında reaksiyon hızı düşmekle beraber polimerin iletkenliği artmaktadır. Oksidant olarak FeCl₃ kullanılarak elde edilen polipirol üzerine yapılan dönüşümlü voltametrik çalışmalarda, tekrarlanan döngülerden sonra herhangi bir deformasyonun olmadığı görülmüştür (Sak-Bosnar vd., 1992). Voltamogram aynı zamanda göstermiştir ki; oksidasyon reaksiyonundan sonra yüksek kapasitede bir akım ortamda kalmıştır. CuCl₂ oksidasyonuyla sentezlenen polipirolün dönüşümlü voltamogramında, muhtemelen Cu iyonlarının polimer içerisine girmesiyle, farklı ve düzensiz şekiller ortaya çıkmıştır.

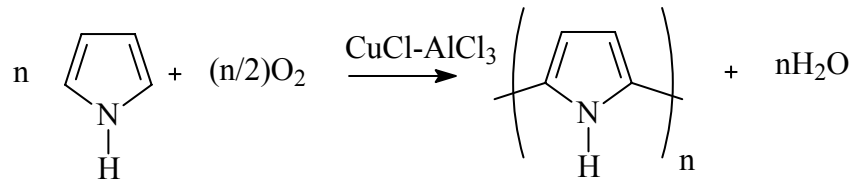
Çizelge 2.4. Polipirol filmlerin 25°C'deki iletkenlik ve fiziksel özellikleri (Kassım vd., 2002)

Sıcaklık (°C)	İletkenlik (S cm ⁻¹)	Fiziksel özellikler
1,2	26,26	Pürüzsüz Kırılgan değil
9,8	16,65	Pürüzsüz ya da kırışık
16,8	12,96	Pürüzsüz ya da kırışık
35,4	2,81	Pürüzlü Kırışık
45,9	0,22	Pürüzlü Kırışık
59,8	0,04	Pürüzlü Kırışık

Metalik tuzlardan başka, çeşitli çözücüler içerisinde bromür ve iyodür gibi halojenik elektron vericilerle pirolün kimyasal sentezi ve dopingi yapılabilmektedir (Neoh vd., 1988 ; Kang vd., 1986 ; Kang vd., 1987; Kang vd., 1986; Neoh vd., 1988). PPy-I₂ ve PPy-Br₂ komplekslerinin iletkenlikleri 1 ile 30 S cm⁻¹ arasında değişmektedir (Kang vd., 1986). PPy-Cl₂ polimerlerinin iletkenlikleri de 10⁻⁷ ile 0,5 S cm⁻¹ arasındadır (Neoh vd., 1988). PPy-I₂ ve PPy-Br₂'de görülen iletkenlik kayıpları pirol halkasının klorlanması ve böylece konjugasyon kayıplarının yaşanmasındandır.

Pirol, halobenzokinonlar olarak da oksidasyona uğrayabilir (Kang vd., 1987; Kang vd., 1989). PPy-[p-floranil] ve PPy-[σ-bromanil] komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri 10⁻³ ve 10⁻² arasında iken polipirol-kloranil kompleksinin 2 ile 10 S cm⁻¹ arasındadır. Polipirolün sentezi ve dopingi 2,3-dikloro-5,6-disiyano-*p*-benzokinon (DDQ) ve tetra kloro-*o*-benzokinon ile de yapılmıştır (Kang vd., 1987). Bu şekilde hazırlanmış polipirol kompleksleri yarı iletken ve granüler yapıdadır, elektriksel iletkenlikleri de 10⁻³ ve 10⁻¹ S cm⁻¹ arasındadır. Pirolün kimyasal polimerizasyonu için kullanılan metal tuzları, reaksiyon içinde stokiyometrik kayıplara neden olmaktadır.

Etkili katalitik prosesi, ve ucuz olması nedeniyle kimyasal polimerizasyon tercih edilmektedir. CuCl-AlCl₃-O₂ polipirolü kimyasal olarak sentezlemek için tipik sistemlerden biridir (Toshima ve Tayanagi, 1990; Toshima, 1992) (Şekil 2.12). CuCl yerine bis(asetilasetonato)(okso)vanadyum (IV) da kullanılabilir.



Şekil 2.12. Pirolün CuCl-AlCl₃-O₂ ile polimerizasyon reaksiyonu

Çözücü olarak asetonitril kullanıldığı zaman iletkenlikleri 10⁻² S cm⁻¹ civarındadır (Izami ve Toshima, 1994). Bu iletkenlik değerleri, çözücüye pridin ilave edilerek

arttırılabilir. Pridin bakır iyonları ile koordinasyon yaparak aktif siteler oluşturmaktadır.

Polipirolü sentezlemek üzere pirolün oksidasyonu üzerine birçok çalışma olmasına rağmen (Pouzet vd., 1993; Mansouri ve Burford., 1994; Beadle ve Armes., 1993), polimerizasyon üzerine asit etkisi çok az çalışılmıştır (Lamb ve Kovacic., 1980). Yüksek iletkenliğe sahip polipirolerin hazırlanmasında pH kontrolü önem taşımaktadır. Bu durum düşük pH'larda polipirolün iletkenliğinin düşmesinden anlaşılır. Çünkü polipirol zinciri içerisinde doymuş bağların oluşturduğu pirolidin halkaları oluşmakta ve böylece konjugasyon kesintiye uğramaktadır. Ayrıca demir tuzları sulu ortamda polipirolün oksidatif polimerizasyonunda oksidant olarak kullanılmaktadır. Böylece, zaten demir iyonlarının suda çözünmesinden dolayı ortamın pH'sı yaklaşık olarak 1,5 civarındadır.

Cl^- , Br^- , NO_3^- ve ClO_4^- anyonları ile doplanmış polipirol filmlerin voltametrik çalışmaları yapılmış ve bu çalışmalar polimerin redoks aktivitesinin elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan anyonlardan bağımsız olduğunu göstermiştir. Bu anyonların mobiliteleri birbirine çok yakın olmasına rağmen $ClO_4^- < Br^- < Cl^- < NO_3^-$ gibi bir sıralamaya uymaktadırlar. Bu çalışmada PPy filmlerin elektrokimyasal davranışı üzerine küçük anyonların özelliklerinin etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu anyonların kristalografik çapları birbirinden farklıdır; NO_3^- : 0,129 nm, Cl^- : 0,181 nm, Br^- : 0,196 nm ve ClO_4^- : 0,240 nm. Aynı zamanda bu anyonların şekli de birbirinden farklıdır. Halojenik olanlar küresel, nitrat düzlemsel ve perklorat tetrahedral yapıdadır. Bu farklılıklar polimer zinciri ile arasındaki etkileşimin gücünü etkilemektedir. Polipirol içindeki iyonların mobilitesi de polimerin yapısına bağlıdır (Johanson vd., 2005).

2.5.2. Polipirolün Elektropolimerizasyonu

Elektrokimyasal polimerizasyonda, monomer, anyonik doping tuzu içeren uygun bir çözücüde, anodik potansiyel (oksidasyon) uygulanarak elektrot yüzeyinde yükseltgenir. Burada çözücü ve elektrolit seçimi elektrokimyasal açıdan önemlidir.

Çünkü monomerin yükseltgendiği potansiyelde kararlı olmalı ve iyonik iletken bir ortam sağlamalıdır. Asetonitril ya da propilen karbonat gibi organik çözücülerin çok geniş bir potansiyel aralığı ve yüksek stabilitesi vardır. Bu özellikleri elektrolitin iyi çözünmesini böylece iletkenliğin iyi olmasını sağlar.

Pirolün diğerlerine oranla daha düşük yükseltgenme potansiyeline sahip olması (Rodriguez vd., 1997) elektropolimerizasyonun sulu ortamda da yapılabilmesini sağlamaktadır. Örneğin sulu ortamda elektropolimerizasyon, tiyofen ve benzen için mümkün değildir. Başlangıçta yükseltgenme akımının verilmesiyle pirolün radikal katyonu oluşur. Polimerde daha geniş konjugasyonun sağlanması için monomerin yükseltgenme potansiyelinden daha düşük potansiyel verilmelidir. Böylece polimerin sentezi ve doplanması simultane olarak yapılabilir. Polimer çözeltisine anyon ilave edilerek filmin elektriksel nötrallitesi sağlanır ve reaksiyonun sonunda anotta biriken polimerik filmin kalınlığı kontrol edilebilir. Pt, altın, camsı karbon ve kalay ya da indiyum-kalay oksit (ITO) kaplı cam gibi materyaller anot olarak kullanılabilir (Lyons, 1997).

Elektropolimerizasyon genellikle potansiyostatik ya da galvanostatik metotlarla yapılabilir. Bu teknikler kantitatif olarak tanımlama yapmada ve çekirdek mekanizmalarını ve makroskopik büyümeyi incelemede kullanışlıdır. Dönüşümlü voltametri gibi potansiyodinamik teknikler, elektrot yüzeyine tekrarlayan üçlü potansiyel dalgası uygulanarak yapılır. Ve daha çok polimerizasyon reaksiyonunun ilk basamaklarındaki redoks prosesi hakkında kalitatif bilgi almak için ve polimerin elektrokimyasal olarak biriktirilmesinden sonraki elektrokimyasal davranışını kontrol etmek için kullanılır.

Elektropolimerizasyon mekanizması hakkında günümüze kadar birçok mekanizma önerilmiştir. Reaksiyonu açıklamanın en zor tarafı polimerizasyonun çok hızlı gerçekleşmesidir. Ayrıca polipirolün çözünürlüğünün olmaması, yapısal karakterizasyonun ve fiziksel özelliklerinin analizini oldukça zorlaştırmaktadır. Sonuç olarak araştırmacılar mekanizma hakkında ortak bir noktada buluşmamıştır.

2.5.2.1. Diaz'ın Mekanizması

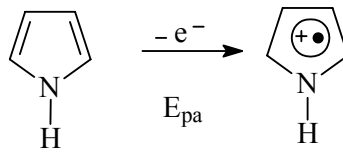
Diaz ve arkadaşları (Funt ve Diaz, 1991; Genies vd., 1983) tarafından önerilen bu mekanizma literatürde en çok kabul görenidir. Waltman ve Bargon (Waltman ve Bargon, 1985; Waltman ve Bargon, 1984) bu mekanizmayı, reaktivite ve radikal katyonların elektron yoğunluğu arasında korelasyon kurarak, teorik olarak yeniden yorumlamışlardır.

2.5.2.2. Reaksiyonun Farklı Basamakları

Bu mekanizma elektron transferi (E) ile başlar ve kimyasal reaksiyonlar (C) ve elektron transfer reaksiyonları ile devam eder. E(CE)*n* terimi ECE olarak da gösterilebilmekte ve sıklıkla film formasyonu içerisinde gelişen reaksiyonları göstermektedir (Lyons, 1997). Bu mekanizma aşağıda takip eden basamaklar ile anlatılabilir.

1. Basamak

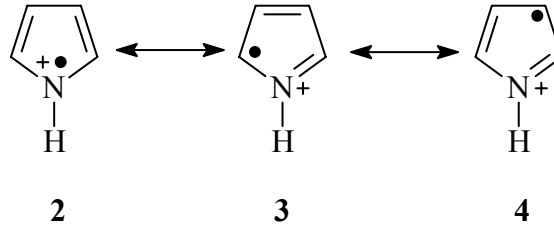
Şekil 2.13'de görüldüğü gibi R monomeri, elektrot yüzeyinde yükseltgenerek katyon radikali olan R^{+•} formuna (1) dönüşür.



(1)

Şekil 2.13. R monomerinin, elektrot yüzeyinde yükseltgenerek katyon radikali olan R^{+•} formuna (1) dönüşmesi reaksiyonu

Bu katyon radikalinin çeşitli rezonans formları Şekil 1.14'de görülmektedir.



Şekil 2.14. Katyon radikalinin ($R^{+\bullet}$) çeşitli rezonans formları

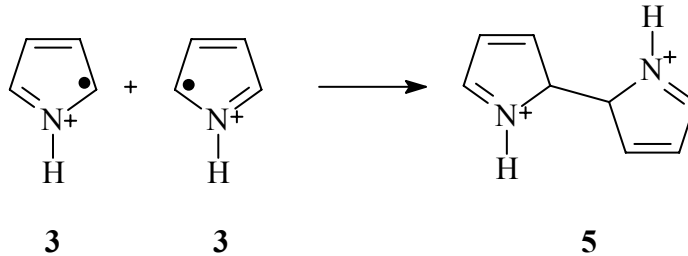
Monomer $R^{+\bullet}$ 'ya yükseltgenir, çünkü, elektron transfer reaksiyonu, elektrot yüzeyindeki çözeltide R 'nin difüzyonundan daha hızlıdır. Sonuç olarak, uygulanan potansiyelde, elektrot yakınında bulunan monomerik moleküller kendilerini yükseltgenmiş formları olan $R^{+\bullet}$ halinde bulurlar. Bu monomerik katyonlar reaktivasyonlarına bağlı olarak farklı reaksiyonlar gösterirler.

- $R^{+\bullet}$ bağıl olarak kararlı ise, çözelti içine difüzlenir ve düşük molekül ağırlığına sahip diğer çözünebilir ürünlerle reaksiyon verirler.
- $R^{+\bullet}$ çok kararsız bir yapıda ise, elektrot yakınlığında çözücü ya da düşük molekül ağırlığına sahip çözünebilir anyonlarla reaksiyon verir.
- Bu iki ihtimal arasında ise, $R^{+\bullet}$ dimerizasyon reaksiyonu verir.

2. Basamak

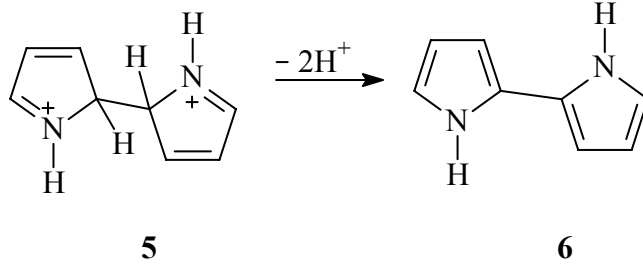
Bu katyon radikalinin $R^{+\bullet}$, paylaşılmamış elektron yoğunluğu vardır ve α pozisyonunda rezonans formunu (3) oluşturur (Şekil 2.15).

Bu iki radikalın α pozisyonları arasındaki çiftlenme dihidromer formu (5) ile sonuçlanır.



Şekil 2.15. İki katyon radikalinin α pozisyonları arasındaki çiftlenmesi ile dihidromer formu (5)'nin oluşması reaksiyonu.

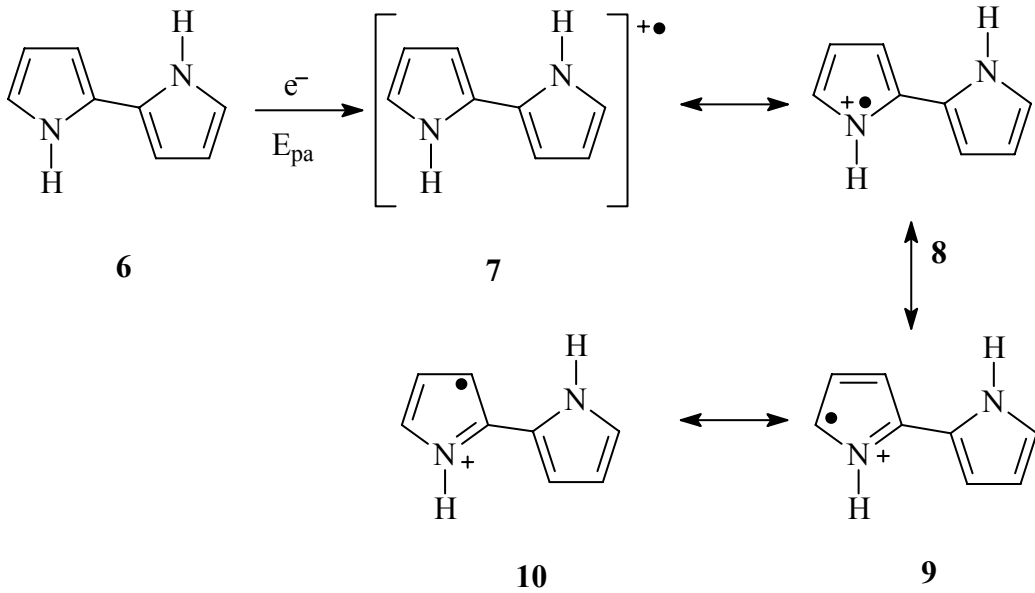
Dihidromer iki proton kaybederek Şekil 2.16’da gösterilen aromatik dimer (6)’ya dönüşür.



Şekil 2.16. Dihidromerin iki proton kaybederek aromatik dimer (6)’ya dönüşmesi reaksiyonu

3. Basamak

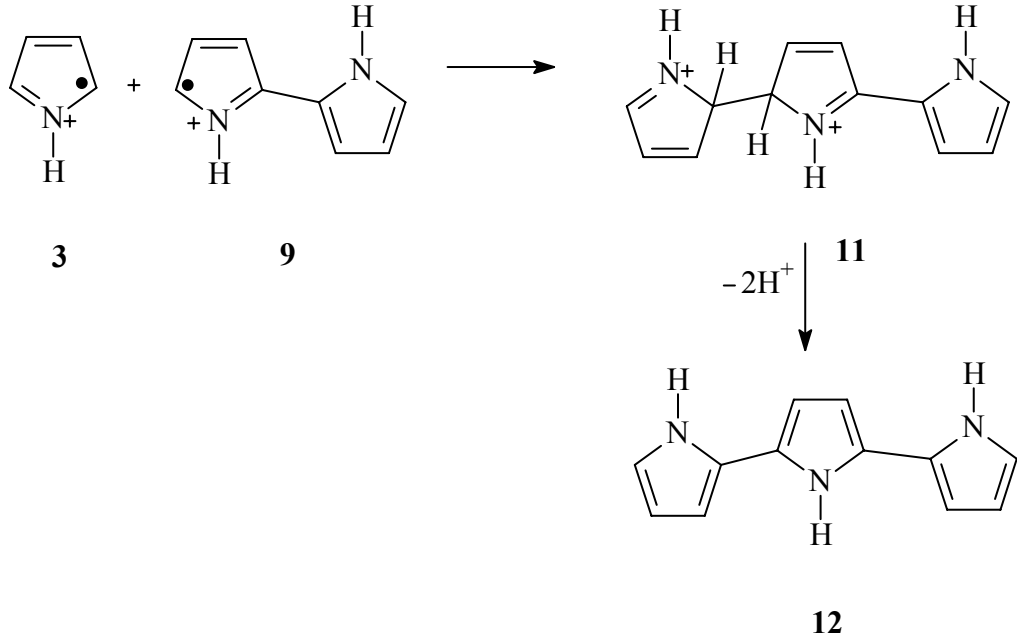
Polimerizasyon reaksiyonunda dimer (6)’nın oksidasyona uğrayarak katyon radikal (7)’nin oluşması Şekil 2.17’de gösterilmektedir. Paylaşılmamış elektron yoğunluğu artık iki halka üzerine delokalize olmuştur. 6’nın oksidasyon potansiyeli monomerden daha düşük olduğu için uygulanan potansiyelde monomerden daha kolay okside olmaktadır. Bu kararlılık basamağında dimer radikal katyon monomerden daha reaktif duruma gelmektedir. 5-5’ pozisyonları birbirine eşit en reaktif bölgelerdir ve rezonans formu (9) diğer formların yanında predominant tür olmaktadır.



Şekil 2.17. Polimerizasyon reaksiyonu dimer (6)’nın oksidasyona uğrayarak katyon radikal (7)’nin oluşması reaksiyonu

4. basamak

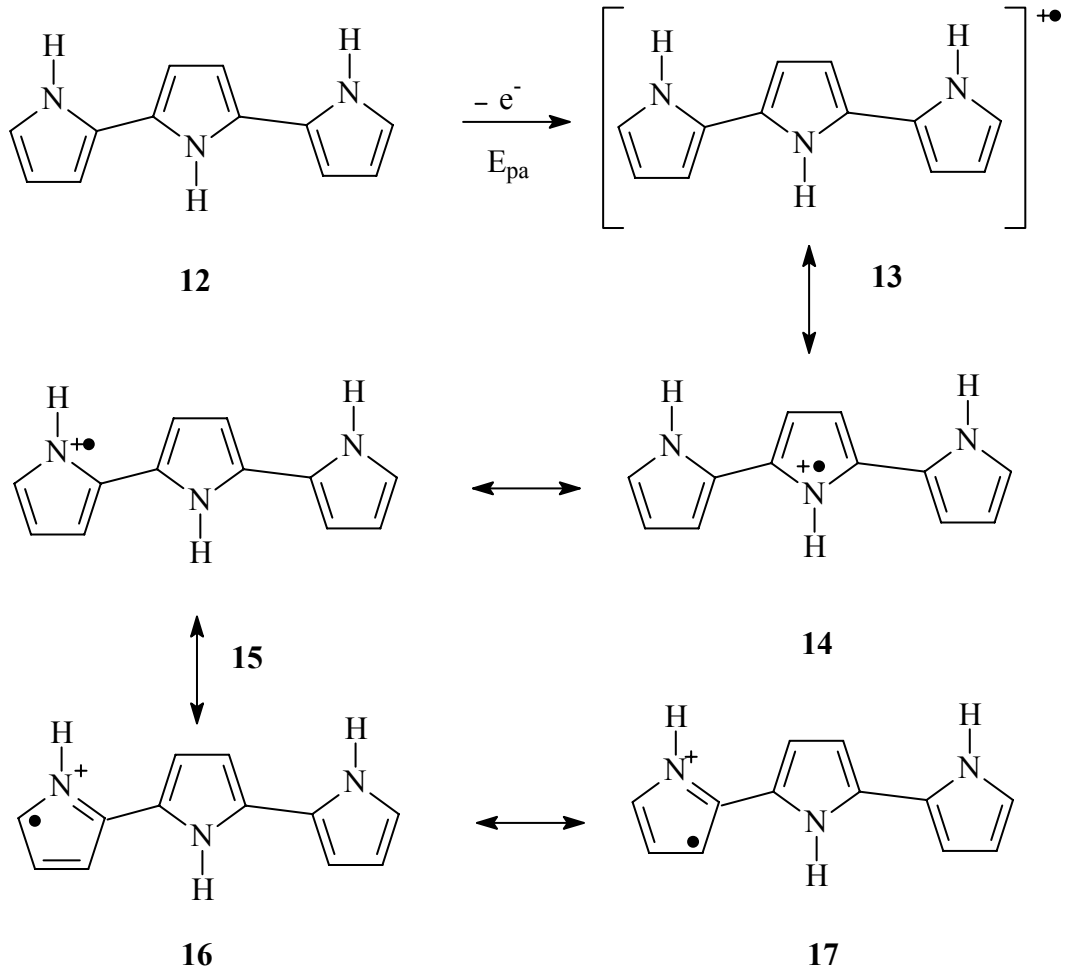
Rezonans form (9) 5-5' pozisyonlarından monomer katyon radikali (3) ile trimer (11) hale gelir ve deprotonasyona uğrayarak nötral trimere (12) Şekil 2.18'de gösterildiği gibi dönüşmektedir.



Şekil 2.18. Rezonans form 9'un, 5-5' pozisyonlarından monomer katyon radikali 3 ile trimer (11) hale gelmesi ve deprotonasyona uğrayarak nötral trimere (12) Şekil 2.18'de dönüşmesi reaksiyonu

5. basamak

12'nin elektro-oksidasyonu ile radikal katyon 13 oluşur (Şekil 2.19).

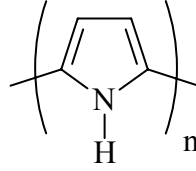


Şekil 2.19. 12'nin elektro-oksidasyonu ile radikal katyon 13'ün oluşması reaksiyonu.

Eğer β -pozisyonları sterik açıdan yaklaşılması imkansız durumda değil ise, trimer 5-5' (α -pozisyonu) ve 3-3' (β -pozisyonu) pozisyonları oligomerleri oluşturmak üzere çiftlenme reaksiyonuna girerler. α çiftlenmesi predominanttır. Oligomer zinciri, paylaşılmamış elektronlar delokalize olsa da yavaş yavaş büyür ve α çiftlenmesi, çiftlenme mümkün olduğu sürece devam eder. Zincir uzunluğunu attırmak için β -bağlı formların sayısı arttırılmalıdır. Street ve arkadaşları, XPS kullanarak üçlü yapı içerisindeki bir pirol biriminin yapısal düzensizlikten etkilendiğini belirlemişlerdir (Pfluger vd., 1983; Street, 1986; Pfluger ve Street, 1984). Bu β çiftlenmeleri PPy'nin kristalinitesinin az olmasına neden olur. Poly (3,4-dimetilpirol), β -pozisyonları bloke olduğu için sadece α -çiftlenme yapmak zorunda olan bir polimerdir ve gerçekten de kristalinitesi çok iyidir.

6. basamak

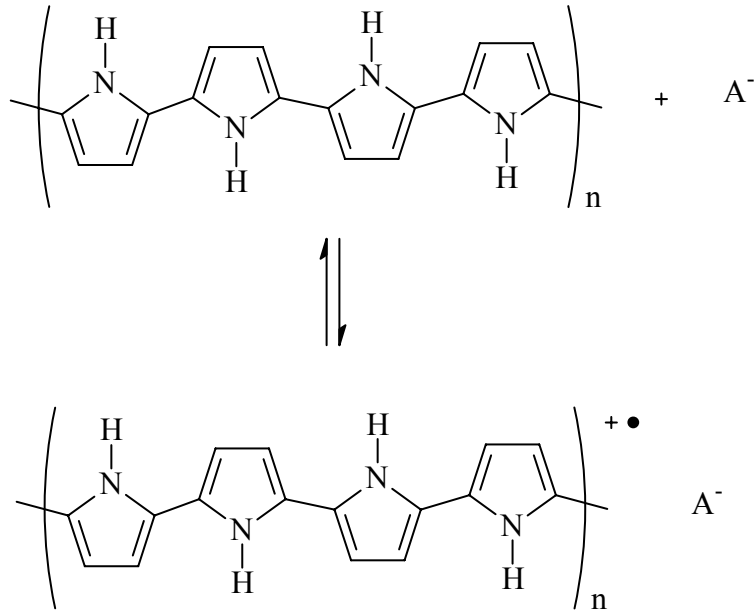
Polimerin büyümesi aynı yolla devam etmektedir: Sonuç polimer ürünü elde edilene kadar oksidasyon, çiftlenme, deprotonasyon devam eder (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Oluşan polimerin moleküler yapısı.

7. basamak

Elektropolimerizasyon nötral iletken olmayan polimer üretmez, oksidasyona uğramış, iletken formunu (doplanmış) üretir. Elde edilen polimer her 3 ya da 4 pirol biriminde bir pozitif yük içerir, ayrıca bu birimlerin üzerindeki yük bir anyonla dengelenmiş durumdadır. Doplanmış polimer Şekil 2.21’de gösterilmektedir. Buradaki A ise elektrolit anyondur. Oluşan film %65 polimer ve %35 anyon içerir (%w/w).



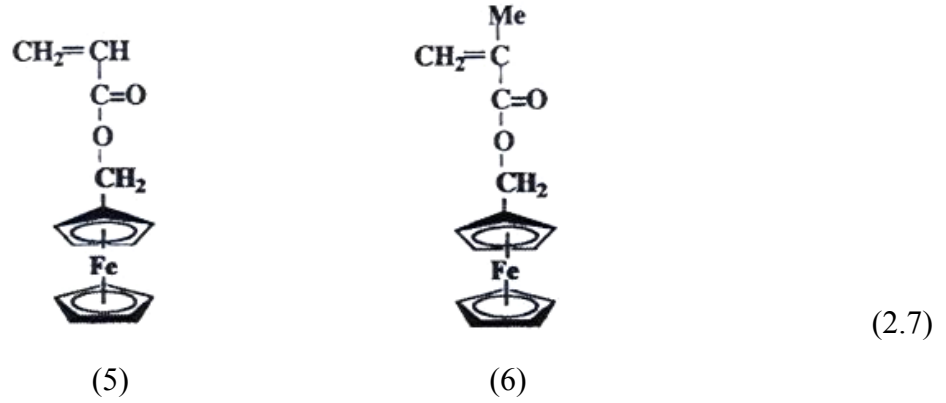
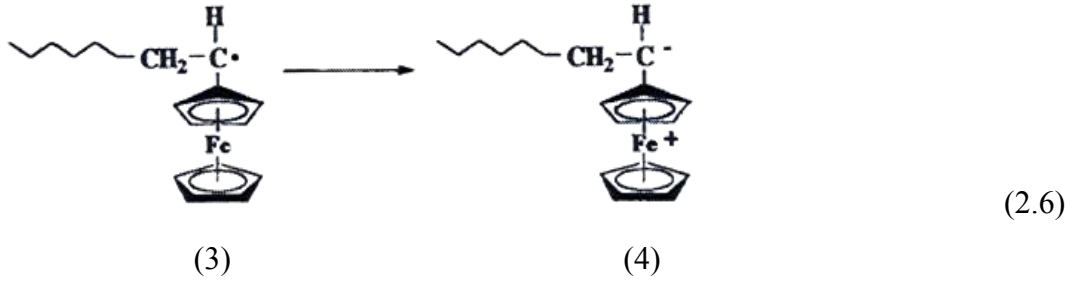
Şekil 2.21. Doplanmış polimer yapısı

2.6. Vinilferrosenin Polimerizasyonu

Ferrosen, ilginç ve tersinir elektrokimyasal özelliklere sahip olan kararlı bir moleküldür. Ferrosen, siklopentadienin sodyum ile metal-hidrojen değişimi reaksiyonundan elde edilen sodyum siklopentadienit anyonunun demir klorür ile muamelesi ile sentezlenir. Ferrosen yüksek kararlılığı ve elektroaktifliği gibi özelliklerinden dolayı polimer yapılarına katılarak çok fazla alanda kullanılmaktadır. 1970'lerde Pittman, George, Hayes, Korshak ve diğerlerinin çabaları ile vinilferrosenin (1) katılma polimerizasyonu üzerine çalışmışlardır (Patterson, 1974, Carraher, 1978, Hayes ve George, 1975).



Bu tip polimerizasyon reaksiyonu, serbest radikal, katyonik, anyonik ve Ziegler-Natta metotları ile başarılabilir. Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları için, radikallerin başlatılması azo-başlatıcılarla olmalıdır çünkü peroksit kullanılırsa metalin oksidasyonuna neden olur. Eşitlik (2.5)'de görüldüğü gibi polimerizasyonlarda yan grup ferrosen birimleri elde edilen polimerlerin hem termal kararlılığı hem de serbest radikal polimerizasyon prosesindeki komplikasyonların kaynağıdır. Örneğin, demir atomlarından, büyüyen radikal zincir sonlarına olan elektron aktarımı aktif radikallerin (3) anyona (4) dönüşümünü sağlar ve polimerizasyonu sonlandırır. Fe^+ merkezi paramanyetik form haline tekrar dönüşür. Bu durum, zincir transferine, zincir uzunluğunun sınırlanmasına ve dallanmış yapıların formasyonuna öncülük eder. (5) ya da (6) deki gibi bir vinil grubu tarafından ferrosen yalıtkan hale getirilirse bu meydana gelmez. Çünkü bu monomerler normal olarak polimerleşir. Örneğin; monomer (6) 250.000 kadar büyük Mn moleküler ağırlığa sahip polimerler verir.



Bununla birlikte, Eşitlik (2.5)'de görülen elektron transfer prosesi, (1)'in serbest radikal polimerizasyonu ile ilgili ciddi pratik bilgiler içermektedir. İlki, direkt ya da indirekt olarak, monomerin polimere dönüşümü %90 ya da daha fazlaysa büyüyen polimer zincirlerinin çökmesine neden olur. Polimerik ürünlerin hiçbiri birçok organik çözücüde çözünmez. Çapraz bağ oluşturan, düşük dönüşüm oranlarında oluşan bazı oligomerler kloroformda çözülür. Polimerizasyon derecesi 28 ile 160 arasında olan serbest radikalik polimerizasyon ile oluşan molekül ağırlığı 6000-35.000 arası olan polivinilferrosenler çözünür olarak bilinmektedir. Her iki vinilferrosen (1) ve ferrosenilmetakrilat (6) random serbest radikal kopolimerizasyon ile stiren ya da metil metakrilatla çözünebilir polimerler verirler. (6) ile hazırlanan kopolimerlerin molekül ağırlıkları (M_n) 250.000'e kadar yüksek olabilir.

Son yıllarda Nuyken ve çalışma arkadaşları (Nuyken vd., 1997) yüksek saflıktaki vinilferroseni anyonik başlatıcı ile polimerleştirmişlerdir. Polimerleşme prosesleri Eşitlik (2.6) ve Eşitlik (2.7)'de gösterilmiştir. Polimerizasyonun başlatılması n-bütillityum ya da disitirilsodyum ya da potasyum ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon, 6000'den 7000'e kadar moleküler ağırlık aralığında -70'den 0 °C'ye kadar sıcaklıkta

THF'de çözünebilen oligomerler verirler. Bu 28'den 30'a kadar polimerizasyon derecesini gösterir. 219°C Tg değerine sahip oligovinilferrosenler bu yolla sentezlenir. Vinilferrosenin homopolimerizasyonu ayrıca, anyonik yoldan üretilen polistiren ya da poli(metilmetakrilat)'ın aktif uçları tarafından başlatılabilir. Bu kopolimerler di ya da triblok halindedir. Bundan başka, poli(vinilferrosen) anyonu, diblok kopolimerler vermek üzere stirenin polimerizasyonunu başlatabilir.

Organometalik materyaller, özellikle ferrosen, organik türler ve metallerin kombinasyonu ile oluşur ve organometalik polimer sistemler geliştirilmesi ile gelecekte üretilebilecek elektronikler ve optik cihazlarda kullanılabileceklerdir (Simonet ve Berthelot, 1991). Organometalik bileşikler, non-lineer optik cihazlar (Rodriguez vd., 1997), ışık emisyon diyotları, elektrokimyasal sensörler (Narman., 1987), moleküler magnetler (Narman., 1990), ince film transistörleri (Gadrini., 1973), ve kimyasal reaksiyonlar için katalizör olarak uygulama alanı bulabilecek sistemlerdir. Elektroaktif polimerlerle metallosen özelliklerin kombine edilmesi gelecek için oldukça ilgi çeken konulardan biridir.

2.7. Polipirol Kompozit, Blend ve Nanokompozitlerinin Sentezi

2.7.1. Polipirol Kompozit ve Blendlerinin Sentezi

Polimer blendler ya da kompozitlerle, fiziksel özelliklerin ilginç kombinasyonlarına sahip yeni materyaller hazırlanır. Üç iletken polimer olan polianilin (PAN), politiyofen (PTP) ve polipirol PPy arasında bir karşılaştırma yapıldığında PAN temelli absorbantlar tekstil ürünleri üzerine biriktirilirken ve polialkil tiyofen çok iyi çözünürlük ve erime özelliklerine sahipken, polipirol yalıtkan polimerlerle çok kolay blend oluşturabilmektedir. PPy, yüksek iletkenlik ve iyi çevresel kararlılığı yanında zayıf mekaniksel özelliklere sahip bir polimerdir. Bu özellikleri PPy'yi bir kompozit yapısında kullanarak mesela, iyi mekaniksel özellikleri olan poli-N vinil karbazol (Biswas ve Roy, 1993; Sacak vd., 1998), polistiren (PS) (Rubenstein ve Park, 1991), polivinilimidazol (PVI) (Küçükyavuz vd., 1999), polivinil fosfat (PVP) (Davey vd., 1999), polivinil alkol (PVA) (Makhlouki vd., 1992; Campomanes vd., 1999; Chen

vd., 1999), polivinil metil keton (PVMK) (Wang ve Fernandez, 1992) ve bunun gibi yalıtkan polimerlerle kompozit hazırlanarak kullanım alanı genişletilebilir. İletken kompozit filmler, yüzeyi düzgün yalıtkan polimer film kaplı elektrot üzerinde pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu (Marchant vd., 1998) ya da demir ya da bakır klorür oksidantlarını içeren polimerin pirol buharına maruz bırakılmasıyla hazırlanmıştır (Chakraborty vd., 1998; Bleha vd., 1999). Her durumda iletken kompozit filmlerin mekaniksel özellikleri kırılğan bir yapıya sahip PPy'den çok daha iyidir. Bir başka çalışmada PPy-hekzaflorofosfat (PPy-PF₆)'nın elektrokimyasal polimerizasyonu üzerine sıcaklığın etkisi çalışılmıştır (Yoon vd., 1999).

Klasik iletken polimerler genellikle çözünmez ve eritilemez özelliktedir. Yukarıda bahsedilen metotların yanı sıra, ticari polimerlerle elde edilen blok ve graft kopolimerlerin çözünürlüğü arttığı için ticari ve iletken polimerleri içeren blok ve graft kopolimerlerin sentezlerini geliştirmek konusunda da çalışmalar da yapılmıştır (Nazal ve Street, 1985; Hallensleben ve Stanke, 1995; Stanke vd.,1993; Stanke vd., 1995; Kalaycioglu vd., 1998).

α , ω – diamin polidimetilsiloksan (DA-PDMS) ve polipirol blok kopolimeri Serik tuzu/DA-PDMS redoks sistemi kullanılarak pirolün polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Kopolimerlerin özellikleri DA-PDMS/Pirol/Ce₄(NH₄)₂ (NO₃)₆ oranları değiştirilerek optimize edilebilmektedir. Düşük iletkenliğe sahip kopolimerler DMF ve aseton gibi çözücülerde çözünebilmektedir. Fakat yüksek iletkenliğe sahip kopolimerler çözünebilir nitelikte değildir. Genellikle yüksek iletkenliğe sahip (4000 S/cm) bir blok kopolimer özel polimerizasyon şartlarında üretilebilir. Kopolimerin kimyasal yapısı ve yüzey morfolojisi yüksek iletkenlik elde etmede oldukça önemlidir (Kızılcın vd., 2006).

İnce yapraklar halindeki polipirol graft kopolimer/kil nanokompozitleri hazırlanmış suda çözünebilir poli(stirensülfonik asit-copirol) metil stiren (P(SSA-co-PMS)) kil nanokompoziti üzerinde pirolün yerinde polimerleştirilmesiyle ya da (PSSA-g-PPy)/kil blendleri halinde hazırlanmıştır. PSSA-g-PPy/kil nanokompozitindeki kil bileşimi arttıkça, kompozitin iletkenliğinin azaldığı belirlenmiştir. Termal dedoplama

sıcaklığının da, PSSA-g-PPY/kil nanokompoziti içerisindeki kil bileşimi arttıkça daha yüksek sıcaklığa kaydığı belirlenmiştir (Bae vd., 2005).

Yapılan bir çalışmada, multi-walled karbon nanotüpleri (MWCNTs) ve polipirol (PPy) kompozitleri, buhar fazı polimerizasyonu ile sentezlenmiş ve FTIR ve Raman spektroskopileri, termal gravimetrik analiz, X-ray kırınım çalışmaları ve taramalı elektron mikroskopisi ile karakterize edilmiştir. Kompozitin NH₃ buharına karşı gaz hassasiyeti oda sıcaklığında incelenmiştir. Kompozitin NH₃'e karşı hem MWCNTs ve PPy'den daha hassas davrandığı bulunmuştur. Ayrıca, NH₃ buharı 12500 ppm'e kadar yüksek derişimde iken bile kompozitin cevabının tersinir olduğu bulunmuştur. Kompozitin morfolojisi ve elektrotla bağlantısı ile ilişkili olan, kompozitin hazırlanmasında kullanılan yükseltgenme materyali ve dopantların gaz hassasiyeti karakteristikleri üzerine çok fazla etkisi olduğu belirlenmiştir (Chen vd., 2006).

Glukoz tayininde kullanılmak üzere yine PPy ile PVS (polivinilsülfanat)'ın kompoziti hazırlanmış ve glukoz oksidaz enzimi (GOD), polipirol-polivinilsülfanat (PPy-PVS) kompozit film üzerine glutaraldehit ile çapraz bağlama yöntemi ile immobilize edilmiştir. Kompozit film indiyum-kalay-oksit (ITO) kaplı cam tabakası üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen kompozit filmler galvanostatik elektrokimyasal teknik, elektriksel iletkenlik, UV-vis spektroskopisi, FTIR ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. Çapraz bağlı enzim ve polimer filmin gözenekli morfolojisi yüksek enzim yüklemesi ve kullanım süresinin yükselmesi, enzim elektrodun kararlılığı ve cevap süresinin hızlanmasını sağlamıştır. Glukozun farklı derişimlerinin fonksiyonu olarak amperometrik cevap ölçülmüştür. Glukozun 1-50 mM derişim aralığında, artan derişimle akımın arttığı gözlenmiştir (Gade vd., 2006).

Kim ve arkadaşları, nano kalınlıkta polipirol tabakalarını (~5 nm) yerinde kimyasal polimerizasyon yoluyla buharda büyümüş karbon fiberler (VGCF) üzerine biriktirmişlerdir. Pirolün farklı derişimleri kullanılarak biriktirilen PPy tabakalarının kalınlıkları kontrol edilmiştir. SEM ve STEM (taramalı transmisyon emisyon mikroskopisi) kullanılarak PPy tabakaların kalınlık ve yüzey morfolojileri

incelenmiştir. VGCF üzerine kaplanan PPy'nin pseudokapasitif davranışı dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Daha sonra PPy/VGCF kompozitleri aktif karbon (AC)'la çeşitli oranlarda karıştırılmıştır. PPy/VGCF/AC kompozit elektrotlar için yarı hücre testleri ile spesifik kapasitans ve güç kapasitesi karakteristikleri denenmiştir. Bu çalışmanın sonucu olarak, 10 nm altındaki kalınlıklarda PPy nano tabakaların yüksek pseudokapasiteye ve hızlı tersinirliğe sahip olduğu belirlenmiştir. %60 PPy/VGCF ile %25 AC karışımı ile oluşturulan PPy/VGCF/AC kompozit elektrodu en yüksek güç kapasitesini göstermiştir (Kim vd., 2006)

Bir başka çalışmada, polivinilklorür (PVC) matriks içerisinde pirolün katı faz fotopolimerizasyonu ile elektriksel olarak iletken filmler elde edilmiştir. Elde edilen polipirol/PVC blendlerinin yapı, elektrokimyasal ve termal özellikleri ve morfolojileri karakterize edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen blend, halojenizasyon yüzünden polipirolün konjugasyonunu kaybetmesi nedeniyle düşük iletkenlik ve zayıf elektroaktiviteye sahiptir. Soğuk yüzey mikrografları iki ayrı faz oluştuğunu ve termogravimetrik analiz, blendin düşük termal kararlılıkta olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar, deneysel çalışmaların UV ışığı kullanarak katı faz içerisindeki PPy formasyonunun reaksiyon mekanizmasını önermişlerdir (Rinaldi vd., 2005).

İletken polimerlerin toz dolgu maddeleri olarak hazırlanması ile polikarbonat-polipirol karışık matriks membranların gaz ayırım özelliklerinden yararlanılmıştır. Elektriksel olarak iletken dolgu maddeleri iki ana sentez yolu olan elektrokimyasal ve kimyasal metotlarla hazırlanmıştır. Polikarbonat-polipirol sistemlerinin geçirgenlik özellikleri büyük ölçüde sentez metoduna ve membran hazırlama şartlarına bağlıdır. Mağara tipi kanallardan oluşan polikarbonat matriks içerisine polipirolün elektrokimyasal olarak biriktirilmesi ile oluşan PPy/PC kompozitinin kimyasal olarak hazırlanmış saf PPy ve PC polimerlerinden ve PPy/PC kompozitinden daha yüksek oranda geçirgen olduğu bulunmuştur (Hacıoğlu vd., 2003).

İletken tekstil ürünleri olan pamuk, viskos gibi selüloz temelli fiberler polipirolün yapıya gömülmesiyle hazırlanmıştır. Polipirolün kimyasal buhar fazı biriktirilmesi,

elektro-iletken kompozitler üretilmesi için uygun bir prosestir. Gaz ve sıvı faz prosesleri ile hazırlanmış iletken viskoz üzerinde karşılaştırmalı morfolojik ve yapısal analizler yapılmıştır. Farklı metotlarla hazırlanan materyallerin yapılarında, kalorimetrik ve elektriksel özelliklerin önemli ölçüde farklı olduğu anlaşılmıştır. Gaz fazında hazırlanan kumaşlar fiber yapısı üzerinde yüksek derecede tek tip polipirol kaplaması göstermiştir. Polipirol-selüloz kaplanmış kompozit tekstil ürünleri ışık etkisi ve yıkama testlerinde iyi performans göstermiştir (Dall'Acqua vd., 2006).

Direkt metanol yakıt hücresinde kullanılmak üzere, nafyon/polipirol kompozit membranı yerinde kimyasal polimerizasyonla hazırlanmıştır. Kompozit membranın mekaniksel ve termal özellikleri, nafyonun polar fazı ve pirolün ikincil amonyum grupları arasındaki iletişimden dolayı artmıştır. Ayrıca kompozit membranın sorpsiyon özellikleri iki transport şekli olan proton iletkenliği ve metanol köprüsünden etkilenmektedir. Hücre performansının optimizasyonu polipirol partiküllerinin membranın karşı tarafı üzerine dağılımına bağlıdır. Polipirol partikülleri iç bölgelerden daha çok yüzeye yakın olduğunda relatif proton iletkenliği ve relatif metanol geçirgenliğindeki fark en büyüktür. Sonuç olarak N/P 003 özel şartlar altında nafyondan daha yüksek performansa sahiptir (Park vd., 2006)

Yine metanol yakıt hücresi için geliştirilen bir kompozit membran olan poli (eter eter keton)/polipirol kompozitleri sentezlenmiştir. Polipirol, poli (eter eter keton) içerisinde metanol direncini arttırmak için polimerleştirilmiştir. Kompozit membranın özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Kompozit membran çok iyi proton iletken kapasiteye (25 °C; 0,05-0,06 S/cm) ve iyi metanol direnci (25°C; $5.3 \cdot 10^{-7}$ - $1.1 \cdot 10^{-6}$ cm²s⁻¹)'e sahiptir. Metanol difüzyon katsayısı saf sülfatlanmış poli (eter eter keton) membrandan çok daha azdır. Kompozit membranlar, direkt metanol yakıt hücrelerinde çok iyi potansiyel kullanım göstermektedir (Li vd., 2006).

Yapılan bir çalışmada, PPy ve PAN gibi iletken polimerlerle modifiye edilmiş mikroporlu polietilen (PE) membranlar hazırlanmıştır. İletken polimerler, gaz fazında pirolün oksidatif polimerizasyonu ya da anilinin sulu ortamda polimerizasyonu ile PE membranlar üzerinde biriktirilmiştir. Kompozit membranlar,

porlar içerisine iletken polimerlerin kaplanmasıyla elektrolit çözeltisinde düşük dirence sahiptir. Modifiye membranların iletkenliğinin, hidroklorik asit ya da sodyum hidroksit çözeltilerinin derişimlerine bağılılığı alternatif ve direkt elektrik akımları kullanılarak çalışılmıştır. Kompozit membranların asit, tuz ve baz çözeltilerine karşı difüzyon geçirgenliği de çalışılmıştır (Tishchenko vd., 2002).

2.7.2. Polipirol Nanokompozitlerinin Sentezi

Yeni inorganik/organik nanokompozitleri geliştirilmesi konusundaki ilgi, bu materyallerin geniş bir alanda kullanılıyor olmasından dolayı son yıllarda oldukça büyümüşür (Asefa vd., 2000; Boury ve Corriu, 2000; Giannelis., 1996). Sıra dışı özellikleri ile tercih edilen bu kompozitler optikler, iyonikler, elektronikler ve mekanikler gibi birçok alanda kullanılırlar. Bu hibrit materyalleri sentezlemek üzere birçok yöntem literatürde mevcuttur.

Mravcakova ve çalışma arkadaşları, Montmorillonit/polipirol (MMT/PPy) nanokompozitlerini, %15 PPy kütle yüklemesiyle, oksidant ve anyonik yüzey aktif içeren sulu çözeltilerde Montmorillonit (MMT) ya da organo-modifiye Montmorillonit (oMMT) varlığında pirolün yerinde polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. SEM görüntüleri MMT/PPy kompozitlerinin morfolojilerinin MMT'den açıkça farklı olduğunu göstermiştir. X-Ray fotoelektron spektroskopisi oMMT/PPy nanokompozitlerin yüzeylerinin nispeten organik yapı gösterirken MMT-PPy nanokompozitlerinin MMT'ce zengin yüzeye sahip olduğunu göstermiştir. MMT'nin alkil amonyum klorür ile organik modifikasyonu nedeniyle polipirolün oMMT üzerinde birikmesi, oMMT/PPy ($1,1 \text{ S cm}^{-1}$) ve MMT/PPy ($3,1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)'nin iletkenlik değerlerine bakıldığında MMT'ye göre daha etkili olduğu belirlenmiştir (Mravcakova vd., 2006).

Yapılan bir başka çalışmada ise, polipirol/nano- Y_2O_3 iletken polimerlerini kimyasal polimerizasyon ile sentezlemişlerdir. Kompozit, TEM, X-ray difraksiyon, FTIR, UV-vis absorpsiyon spektroskopisi, X-ray fotoelektron spektroskopisi ve elektriksel iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki Y_2O_3

nanopartiküller polipirol tarafından kaplanmıştır. Ayrıca, Y_2O_3 nanopartiküller, kompozit iletkenliği ve yüzey yapısı içinde değişikliklere neden olmuştur. Termal analiz ise kompozitin, saf polipirolde daha iyi termal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir (Cheng vd., 2006).

Ballav ve Biswas yaptıkları bir çalışmada MoO_3 ile polianilin ve polipirol kompozitlerini, MoO_3 'ün sulu çözeltisinde amonyum vanadat (AV)/ H_2SO_4 oksidant sisteminde monomerin polimerizasyonu yoluyla hazırlamışlardır. PAN ve PPy'nin ve bunların PAN- MoO_3 ve PPy- MoO_3 kompozit sistemlerinin FTIR spektrumları analizleri incelenmiştir. Termogravimetrik analizler $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar takip edilmiş ve termal kararlılık $MoO_3 > PAN-MoO_3 > PAN$ ve $MoO_3 > PPy-MoO_3 > PPy$ şeklinde elde edilmiştir. PAN- MoO_3 ve PPy- MoO_3 kompozitlerinin diferansiyel termal analizleri (DTA) bu kompozitlerin oksidatif bozunma karakteristiklerinin meydana gelişini göstermiştir. Kompozitlerin XRD taramaları MoO_3 içerisine PAN ve PPy dağıldıktan sonra kalan MoO_3 'ün kristal yapısını desteklemektedir. Kompozitlerin iletkenlikleri 10^{-2} ve 10^{-3} S cm^{-1} olarak belirlenmiştir (Ballav ve Biswas, 2006).

Polipirole metal biriktirme çalışmaları da yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada, galvanostatik metotla, polipirol ve demirin birlikte biriktirilmesi ile elde edilen yeni bir kompozitin sentezi, yapısı ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Nanokompozitin manyetik özellikleri üzerine elektrokimyasal biriktirme şartlarının (voltaj ve elektrolitlerin derişimi) etkisi incelenmiştir (Chipara vd., 2006).

Altın nanopartiküller içeren polipirol filmler (PPy/Au) camsı karbon elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Au kolloidler elde etmek üzere, sitrat/tamir asit indirgenme/yükseltgenme sistemi ile kloraurat ortamı kullanılmıştır. PPy/Au filmler taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve Raman spektroskopisi ile incelenmişlerdir. Aynı zamanda, PPy/Au filmlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri (CV) ve AC impedans ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Deneysel sonuçlar PPy/Au kompozitinin PPy'den çok daha yüksek iletkenlik ve daha iyi kararlılığı olduğunu

göstermiştir. PPy matrisinde biriktirilmiş Au nanopartiküllerinin etkisi incelenmiştir. (Chen vd., 2006).

Trueba ve arkadaşları Pt, Ru ve Ir partikülleri içeren farklı kalınlıklardaki polipirol filmleri, paslanmaz çelik yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirmişlerdir. Bu işlemler esnasında iki farklı yaklaşım kullanılmıştır; (i) anyonik metal kompleksi içeren çözeltide polimerin elektrokimyasal biriktirilmesi ve ardından potansiyodinamik ve galvanostatik indirgenmesi, (ii) önceden sentezlenmiş polipirol filmlerine, metal kompleks çözeltilerinden metallerin galvanostatik olarak biriktirilmesidir. Elde edilen tabakaların yüzey morfolojisi ve kompozisyonu SEM ve XPS çalışmaları ile incelenmiştir. Modifiye elektrotların hidrojen değişimi reaksiyonu için aktivitesi potansiyodinamik teknikle ($0,5 \text{ mVs}^{-1}$) $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde test edilmiştir (Trueba vd., 2006).

Haseko ve arkadaşları dönüşümlü potansiyel puls tekniği ile bakır substratı herhangi bir kimyasal ve elektrokimyasal muameleye tabi tutmadan tek tip Ni/PPy kompozitini substrat üzerine biriktirmişlerdir. Tek tip kompozit filmin oluşumu üzerine puls potansiyelinin, puls frekansının ve elektroliz zamanının etkisi çalışılmıştır. Bu filmler çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında sentezlenmiş kompozit filmler substrata çok güçlü adhezyon gösterdiği ve nemli çevreye karşı polimer katılmamış saf nikelden çok daha iyi korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir (Haseko vd., 2005).

2.8. Polipirollerin Uygulama Alanları

Konjuge polimerlerin π -sistemleri, büyük ölçüde kimyasal ya da elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenmelerine bağlıdır. Bu durum, polimerlerin elektriksel ve optiksel özellikleri üzerinde etkilidir. Polimerlerin yükseltgenme ve indirgenmelerinin kontrol edilebiliyor olması bu özelliklerinin de kontrol edilebilmesini sağlar. Bu reaksiyonlar tersinir olduğu için, elektriksel ve optiksel özelliklerin yüksek doğrulukla ve sistematik olarak kontrol edilebilmesine imkan tanımaktadır. Bu yolla polimeri bir anda iletken ya da yalıtkan yapabilmek bile

mümkündür. Bu polimerler için iki ana uygulama grubu mevcuttur (Çizelge 2.5). İlk grup iletkenliğini ana özelliği olarak kullanır. İkinci grupta ise polimerin elektroaktivitesi kullanılır.

Çizelge 2.5. İletken polimerlerin kullanım alanlarının amaca göre gruplanması

Grup 1	Grup 2
Elektrostatik materyaller	Moleküler elektronikler
İletken yapışkanlar	Elektriksel gösterimler
Elektromanyetik kaplamacılık	Kimyasal biyokimyasal ve termal sensörler
Döngülü yazılı tabelalar	Şarj edilebilir piller ve katı elektrolitler
Yapay sinirler	İlaç dağıtım sistemleri
Antistatik kaplamalar	Optik bilgisayarlar
Piezoseramikler	İyon değişim membranları
Aktif elektronikler (diyot transistörler)	Elektromekaniksel hareketlendiriciler
Havacılık malzemeleri	Smart yapılar
	Açma kapama düğmeleri

Polipirollerin farklı kimyasal ve fiziksel görünüşleri için yapılan araştırmalar, onların potansiyel teknolojik uygulamalarını ortaya çıkarmıştır. Polipirol, polimer kimyası ve fiziğinde geniş bir aralıkta kullanılan tekniklerden kopolimerizasyon, blend ve kompozit ya da latex formu ve film oluşumunda elektrokimyasal metotların çok yönlülüğü, doplanmış halde bağlı olarak yüksek seviyedeki çevresel kararlılık, işlenebilirlik ve yüksek mekaniksel bütünlük gibi özellikleriyle, özel uygulamalar için kullanışlı materyallerin geliştirilmesi için oldukça uygun bir polimerdir. İletken polimerler son yıllarda artan beklentilere cevap verebilen bir sektör olmuştur. Polipirollerin bazı uygulama alanları aşağıda kısaca anlatılmaya çalışılmıştır.

2.8.1. Antistatiklerde

Antistatik davranış gösteren polimere ilgi oldukça fazladır. Örneğin; mikroelektronik endüstrisi paketleme için antistatik plastikleri kullanmaktadır (Kuhn, 1998). Çünkü mikroelektronik cihazlar elektrik deşarjlarına karşı hassastırlar. Aynı zamanda, elektronik bileşenler tersinmez zararlardan korunmalıdır. Tekstilde, kağıt ve fotoğraf

endüstrisinde elektrik şoklarının tehlikesinde, yangın ve patlamalara yol açabilen elektrostatik yüklenmelerden antistatik plastik kullanılarak korunulabilir. Bu plastikler öncelikle karbon siyahı ya da iyonik olarak etkide bulunan antistatik maddelerdir.

Karbon siyahının dezavantajı geçirgenliğinin olmaması ve yüksek süzme eşiğidir. Polipirol ve diğer iletken polimerler elektronik endüstrisinin antistatik ihtiyaçlarını karşılayabilir ve ayrıca geçirgen iletken kaplamalar üretilmesinde kullanılabilir (Hacarlioglu vd., 2003; Chen vd., 2006).

Antistatik uygulamalarda ihtiyaç duyulan elektiksel iletkenlik çok yüksek değildir. Bu amaçla birçok blend ve iletken kompozitler üretilmeye devam etmektedir. Bu uygulamalar için ihtiyaç duyulan yüzey iletkenliği 10^{-5} ve 10^{-3} S cm⁻¹ aralığındadır. İnce plastik yaprak üreten birçok kimyasal şirketleri iletken polimer kaplı filmler üretmektedirler.

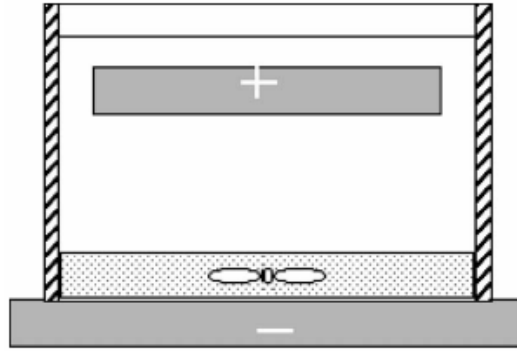
2.8.2. Elektromagnetik Kaplamacılık

Elektromanyetik radyasyon kaplamacılığı için gerek duyulan iletkenlik aralığı için antistatik uygulamalarda gerek duyulan iletkenlik aralığından daha zor şartlar gerekir (Kaynak, 1996). Bununla birlikte, polipirol ya da diğer iletken polimerler için yaklaşılabilir iletkenlik seviyesinde uygulamalar vardır. Bunlardan biri, radar dedeksiyonunu engellemek için mikrodalga radyasyonunun absorpsiyonudur. Doplanmış polipirol filmlerinin elektiksel iletkenliğinin mikrodalgaların geçişi, kırılması ve absorblanması üzerine önemli etkileri vardır. Düşük derecede doplanmış yarı iletken filmler yüksek geçirgenliğe sahipken yüksek derecede doplanmış iletken filmler yüksek kırma özelliğine sahiptir. Orta iletkenlikte olan polipirol numuneleri de yüksek absorpsiyon gösterirler (Kaynak, 1994).

İletken polipirolerin kullanımında, elektrik kablolarının alan düzeltici etkileri önemlidir (Ouyang ve Li, 1996). Yüksek gerilim güç kabloları yalıtkan yüzeyler ve iletken metallere arasında karbon yüklenmiş polimerlerdir. Bu iletken yüzeyin rolü

yalıtkan yüzeyde alan heterojenliğini sağlamaktır. Polipirol kompozit ve blendleri bu alanda karbon siyahı yüklü polimerlerin yerine kullanılabilir.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, karbon siyahı, karbon fiber, nikel kaplı grafit fiber, metal tozları ya da metalik partikül dolgularla hazırlanan iletken kompozitler hazırlanmaktadır. Yapılan bir çalışmada MnZn ferrite (MZF) ve Ni-MZF manyetik partiküller üzerine kaplanmış polipirol (PPy)'ün fiziksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla aşağıdaki sistem kullanılmıştır (Yavuz vd., 2005). Bu sistem Şekil 2.22'de göstermiştir.

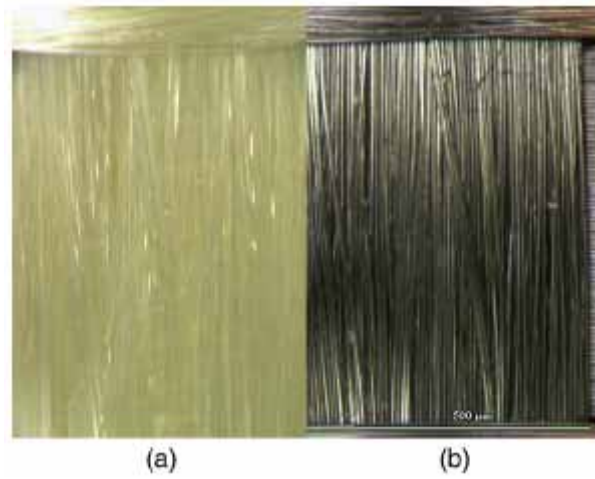


Şekil 2.22. MnZn ferrite ve polimer partiküllerin metal kaplamak için kullanılan elektrokimyasal düzenek

2.8.3. İletken Tekstiller ve Kumaşlar

Polipirollerin elektiksel ve kaplama özellikleri ile kombine edilmiş tekstil ürünlerinin fiziksel özelliklerinden faydalanılan birçok uygulama vardır (Hakansson, 2006). Polipirol kaplanmış kumaşlar mükemmel özellikler gösterirler. Bu yönde patlama şartlarına ve mikrodalgalara karşı kılıf gerektiren elbiselerin kullanıldığı alanlarda, statik yüklerin neden olabileceği yanıcı çözücülerin parlaması gibi durumlarda polipirol kaplanmış filtrelerin kullanımı oldukça önemlidir. Diğer önemli bir uygulama alanı da radar absorpsiyon levhaların kullanıldığı askeri cihazlardır. Bu kumaşların mikrodalgaya verdiği cevap yakın infrared ve radar tespitini bertaraf eden kamuflaj sahasında da oldukça idealdir. Tekstil ürünlerinin aynı zamanda farklı reçinelerin fiber katkılı kompozit yapıları üzerine de uygulamaları vardır.

Miliken şirketi polipirollerin bu alanda kullanımı naylon, pamuklu polyester ya da cam fiberler gibi kumaşlar üzerine polipirolün kimyasal biriktirilmesi konusunda metot geliştirmede öncü olmuştur (Gregory vd., 1989; Kuhn, 1992; Kuhn, 1995). Gasana ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada poliaramit, polipirol ile kaplanarak tekstil elektrotların uygulamaları için geliştirilmeye çalışılmıştır (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. (a) poliaramit ve (b) polipirol kaplı poliaramitin mikroskopik resimleri (Gasana vd., 2006)

2.8.4. Sensör ve Erişim Uygulamaları

Kimyasal ve biyolojik kullanımlar için iletken polimerler kullanılarak birçok sensör geliştirilmiştir. İmmobilizasyon prensipleri, spesifik gaz ya da çözeltilerdeki iyonların tespiti polipirollerin sensör olarak kullanımında önem taşımaktadır. Ardışık nükleiklerin virüs antibadileri ve ilaçlarının tutuklanması için sensörler medikal teşhiste kullanılabilir (Zhang vd., 2006; Cheng vd., 2006; Zanganeh, 2007). Nem ve gaz sensörleri de aynı zamanda çalışılmıştır (Su ve Huang, 2006; Jang ve Bae, 2006).

Biyosensörler, seçici cevap veren enzim kullanımını gerektirir. Pirolün polimerizasyonu pH değerlerini ılımlı şartlarda tutabilmek için sulu ortamda gerçekleştirilir. Bu şartlarda enzimler elektrot üzerinde şekillenen polimerin büyüyen filmi içinde tutuklanır. Bu şartlar özellikle glikoz sensörü oluşturulurken glukoz oksidaz enzimine uygulanır (Chen vd., 2006).

Mikroerişim düzeneklerinde kullanılan, bazı özel şartlarda polipirolün elektrokimyasal kaplanması boyunca hacimdeki değişiklikler de çalışılmıştır (Otero vd., 1995). Bu sistemler, elektrokemopozisyon cihazları gibi hareket ederler. Bunların hareketleri, uygulanan elektriksel potansiyel ile kontrol edilebilir (Beator vd., 1992).

2.8.5. Kapasitörler

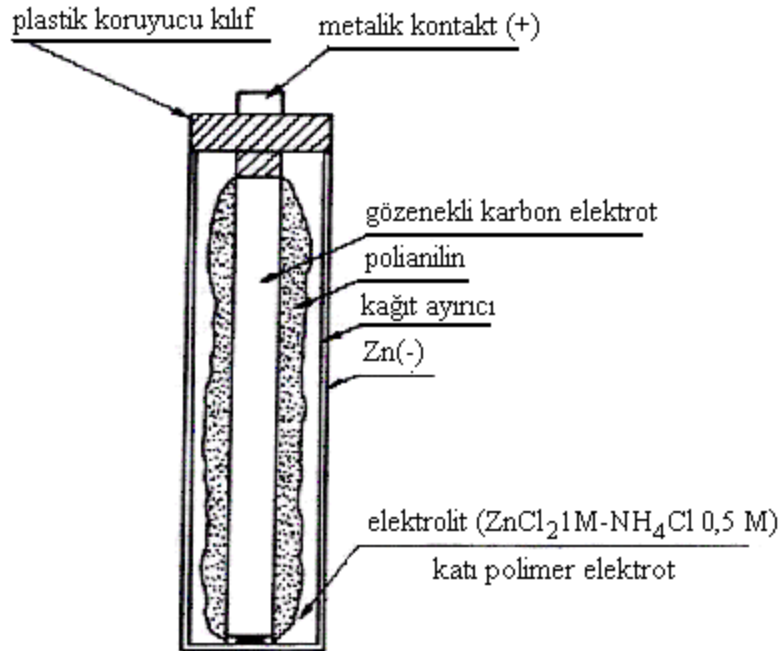
Kapasitörler, bir elektrolit içerisindeki iyon hareketi ile oluşan elektriksel iletkenliğe ihtiyaç duyar. Sıvılar mikroporlar içerisinde nüfuz etme ve elektrot yüzeyinin her tarafını kaplama eğilimi içerisindedir. Böylece elektrolitik kapasitörlerde sıvı iletkenler kullanılır fakat iyonik iletkenliğin sonucu olarak, kapasitör bileşenleri polarizasyon etkilerine maruz kalır. Bundan dolayı, sıvı iyonik iletkenler yerine katı elektronik iletkenleri kullanmak daha avantajlıdır. İletken polimerler bu uygulamalarda elektrolit olarak kullanılır ve çok daha yüksek iletkenlik sağlayarak çok daha az yüksek frekans kaybı olan cihazların üretilmesini sağlar.

Bu polipirolün porlarda in-situ olarak polimerleştirilmesi ile başarılabılır, böylece elektrotla sözü edilen iletişim, oksidantın varlığı ile sağlanır. Matsushita (Kdoh, 1993) bu cihazları piyasaya sürmüştür. Bunlar, manganez nitratın pirolizi ile alüminyum yaprak üzerine MnO_2 ' nin ince bir tabaka halinde kaplanması ile ve daha sonra PPy'nin kimyasal olarak oluşturulması ile üretilmiştir.

2.8.6. Şarj Edilebilir Piller

Polipirolün elektrokimyasal metotlarla tersinir olarak doplanması ve dedoplanması, polipirolü şarj edilebilir pillerin yapımı için elektroaktif materyal adayı yapmaktadır. Pil tasarımcılarının bir kısmı iletken polimerleri kullandıklarını açıklamışlardır (Wang vd., 2005). Aktif polimer elektrot, hücrenin hem anodu hem katodu olabilir. İletken polimerlerin anot olarak kullanılması poliheterosiklikle negatif yüklerin verilmesindeki zorluklardan dolayı çok kullanışlıdır.

Bir polipirol pil geliştirilmiş ve BASF ve VARTA Batterie AG tarafından test edilmiştir. Tetrafloroborat ile doplanmış polipirolün elektrokimyasal senteziyle pozitif elektrot yapılmıştır. PPy, lityum karşı elektrotu ile kullanıldığında 3,5 V hücre voltajı, 360 Wh/kg teorik enerji yoğunluğu (hazırlanan hücre yoğunluğu daha düşük olmasına rağmen) yakalanmıştır (Naarman ve Kunststoffe, 1986). İletken polimerle hazırlanmış pil sisteminin konfigürasyonu, kuru pillere benzer. Şekil 1.24'de Zn/katı polimer elektrolit/PAN pilinin konfigürasyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.24. İletken polimer kullanılan katı faz şarj edilebilir bir pilin konfigürasyonu

2.8.7. Elektro-Metal Kaplamacılık

Yalıtkan materyallerin metal filmler ile yüzey kaplaması elektronik cihazlar ve araba üretimi gibi endüstride oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Yalıtkanların metalle kaplanmasında iletken polimerlerin ön kaplayıcı olarak kullanılabilmesi ihtimali (Gotterfield vd., 1992), geleneksel metal katalizör kullanımının pahalı olması ya da toksik reaktiflerin kullanımı bu arada gerçek teknolojiler ile alakalı problemleri minimize edebilir. Elektronik endüstrisi için çok çeşitli iletken polimer filmlerin plastik yüzeylere kaplanması ile yazılı dönüşümlü tabelalarda hazırlanabilir. Kaplama monomerik pirolün oksidant ile doyurulmuş alt tabakaya direkt polimerizasyonu ile meydana gelir. Polipirol yüzey daha sonra bakırın elektro kaplanması için elektrot olarak kullanılır (Beator vd., 1992). PPy yüzeyin çok sağlam olmasından dolayı bakır polipirol yüzeye çok iyi yapışır. Alman şirketlerinden Schering ve Blarberf, ticari uygulamalar için bu uygulamayı birbirlerinden bağımsız olarak geliştirmişlerdir. Diğer taraftan, Toyota Şirketi otomobillerdeki plastik yüzeyleri elektrokaplama metodu ile metal kaplamayı tasarlamışlardır.

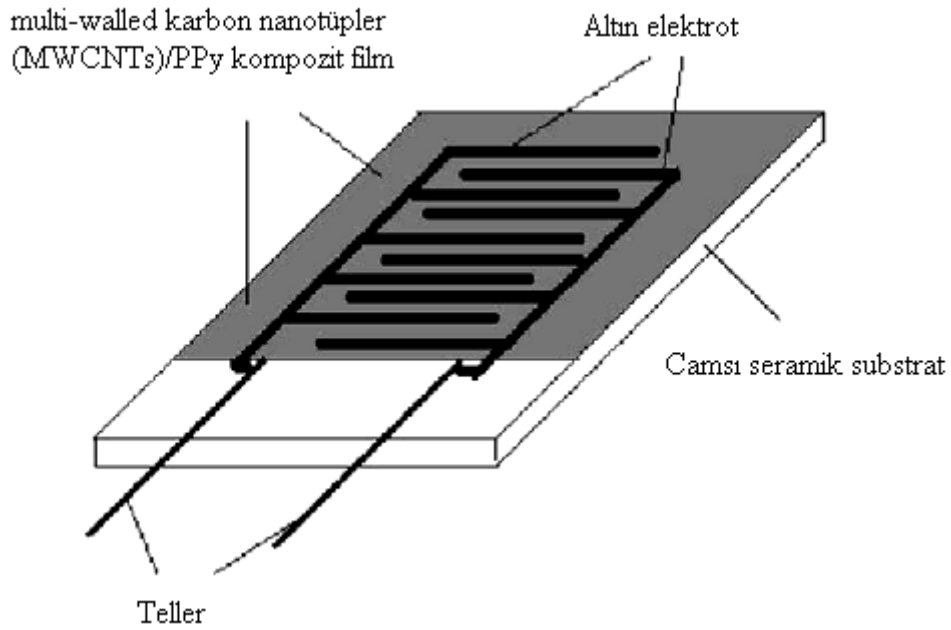
2.8.8. Katalizörler

Kimyasal endüstride polipirolerin kullanım alanı çok geniştir. Polipirollere metalik, oksit partiküller ve redoks merkezlerinin immobilizasyonu tanımlanmıştır ve alkoller gibi organik maddelerin katalitik yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarında kullanılmaktadırlar (Turek vd., 2005). Redoks merkezleri ya da moleküle takılı redoks gruplarının immobilizasyonu sonucu oluşan materyaller kimyada redoks ya da asit katalizörleri olarak oldukça kullanışlıdırlar.

2.8.9. Membranlar

Kimyasal ayırım alanında, gaz ayrımları çok geniş bir potansiyel uygulama alanını oluştururlar. Membranlardan, gaz transport prosesinde elektronik olarak iletken polimerler çok iyi seçicilik gösterirler (Park vd., 2006). Çünkü polimerler doping seviyeleri değiştirilerek çeşitlendirilebilirler. Doping seviyesi değiştirilen

membranların seçiciliği, dayanıklılığı ve akış performansı onun mikro yapısına bağlıdır. Yapılan bir çalışmada polipirollerle hazırlanmış membranların gaz ayırım sistemleri için oldukça ümit verici olduğunu göstermiştir (Şekil 2.25) (Chen vd., 2007). Oksijeni havadan ayırmak için kullanılan membranlar da üretilmiştir. Geçirgenlik, polimer matriks içindeki birkaç $^{\circ}$ A boyutundaki kanal ve çatlaklarla sağlanmaktadır.



Şekil 2.25. MWCNT/PPy kompoziti ile hazırlanmış bir gaz sensörünün yapısı (Chen vd., 2007)

Free standing filmler gaz-gaz ayrımları ve iyon elekleri olarak kullanılması için arzu edilen porositelerde hazırlanmışlardır (Sanches vd., 1990). Dopant anyonlar uygun bir şekilde seçildiği takdirde, elektrokimyasal olarak birleştirilmiş PPy filmler bazı iyonları diğer metotlara göre onlarca kat daha fazla iyi geçirirler. PPy temelli membran yapmak için bir diğer imkan ise ikinci bir ticari membran ile kombine ederek performansını arttırmaktır. Böylece PPy filmler, alumina ya da polikarbonat bir alt tabaka üzerine birleştirilerek gaz ve sıvı ayrımları için dayanıklı seçici geçirgen membranlar üretilebilir (Liang ve Martin, 1991; Feldheim ve Eliot, 1992).

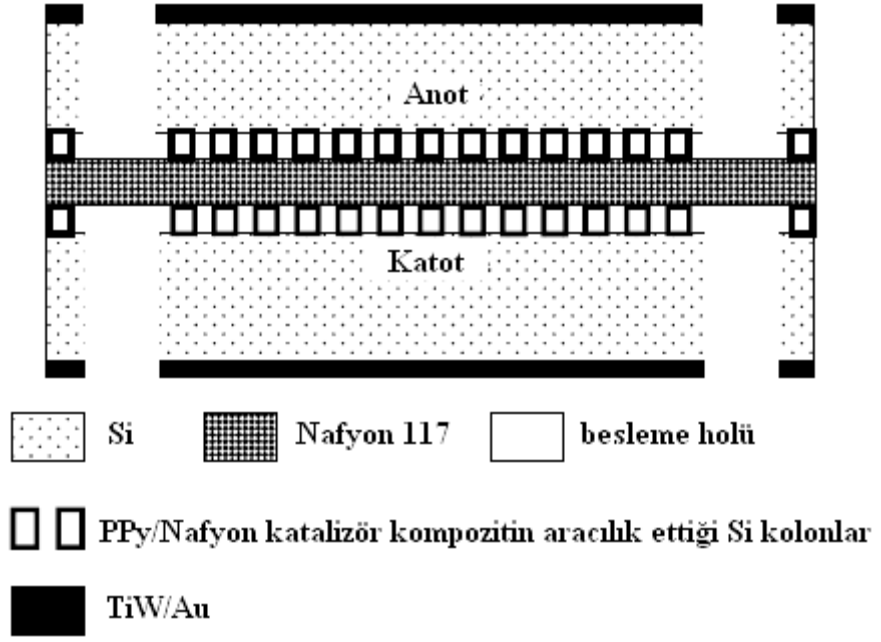
2.8.10. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücresi sistemlerinin sayısız avantajlarından dolayı (enerji yoğunluğu ve şarj edilebilme özellikleri) Silisyum (Si) temelli mikrofabrikasyon teknikleri son zamanlarda çalışılmıştır (Stanley vd., 2005; Hayase vd., 2004; Moore vd., 2005; Min vd., 2006). Maliyetinin ve boyutlarının düşmesini sağlayan diğer elektronik bileşenlerle (sensörler) integrasyon kapasitesine rağmen yakıt hücrelerinin mikrofabrikasyonu hala çalışılan bir konudur (Nguyen ve Chan, 2006).

Yapılan bir çalışmada Si temelli yakıt hücresi iletken polipirol (PPy) ve Nafyon kompozit filmi hazırlanmıştır ve katalizör nanopartiküllerine ev sahibi materyal olarak kullanılmıştır.

Katalizör destek tabakası olarak kullanılabilir iletken polimer filmler, polianilin (PAN) (Mascaro vd., 2004), polipirol (PPy) (Bouzek vd., 2001; Rajesh vd., 2003) ve politiyofen (PTh) (Giacomini vd., 2001)'dir. Bu polimerlerin porozlu yapısı, iyi elektron iletkenliği, yüksek termal kararlılık ve katı yapı üzerinde kolayca şekillenebilmesi bu materyalleri çok çekici ve elektrokimyasal olarak kaplanan soy metal katalizörleri için çok elverişli ev sahibi materyaller yapmaktadır. Ayrıca polistirensülfonat ile doplanmış PPy yüksek yüzey alanı ve iyi elektriksel iletkenliği ile proton transferinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Qi ve Pickup, 1998).

Başka bir çalışmada da nanokatalizör partikülleri ile desteklenmiş elektronik ve iyonik olarak iletken PPy ve Nafyon kompozit filmi PPy'nin iletkenliği ve nafyonun proton transfer özellikleri kullanılarak hazırlanmıştır (Feng vd., 2007) (Şekil 2.26).



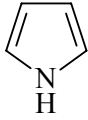

Şekil 2.26. Yakıt hücrelerinde kullanılan Si temelli membran-elektrot-şematik diyagramı

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal madde	Formül	Temin edilen firma
Pirol		Merck
Vinil ferrosen		Aldrich
Demir(III) klorür (susuz) (FeCl ₃)		Riedel de Haen
2,2'-Azobis(2-metilbütironitril)(C ₈ H ₁₂ N ₄)		Acros Organics
Bakır nitrat (Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O)		Fluka
Nikel asetat (Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O)		Fluka
Sodyum bor hidrür (NaHB ₄)		Fluka
Lityum perklorat (LiClO ₄)		Aldrich
Hidroklorik asit (HCl)(%35, d: 1,190 g/mL)		Merck
Sülfürik asit (H ₂ SO ₄)(%98, d: 1,84 g/mL)		Merck
Fosforik asit (H ₃ PO ₄)(%85, d: 1,710 g/mL)		Merck
Perklorik asit (HClO ₄)(%71, d: 1,670 g/mL)		Merck
Asetik asit (CH ₃ COOH)(%100, d: 1,050 g/mL)		Merck
Formik asit (HCOOH)(%100, d: 1,220 g/mL)		Merck
Borik asit (H ₃ BO ₃)(M _A : 61,83 g/mol)		Merck
Okzalik asit (H ₂ C ₂ O ₄)(M _A : 58 g/mol)		Merck
Asetonitril (ACN) (%99,9 Chromasol for HPLC, far UV)		Riedel-de-Haen
Tetrahidrofuran (THF, C ₄ H ₈ O >>%99)		Merck
Kloroform(CHCl ₃ , %99,8 Assay(GC) HPLC)		Lab Scan

3.1.2. Aletler ve Cihazlar

3.1.2.1. Ultrasonik Banyo

PVF ve metal kompozitleri hazırlanırken PVF ve metaller, Bandelin Sonorex RK100 model ultrasonik banyo kullanılarak dispers edildi.

3.1.2.2. Manyetik Karıştırıcı

Polimerler 100-1250 rpm arası karıştırma hızına sahip Heidolph MR3001K model manyetik karıştırıcı üzerinde 300 rpm karıştırma hızıyla sentezlendi.

3.1.2.3. Vakum Pompası

Sentezlenen polimerler düşük basınçlara inebilen Heidolph model vakum pompası ile süzüldü.

3.1.2.4. Vakum Etüvü

Sentezlenen polimerler 100 mBar'a kadar düşük basınçlara inebilen Heraeus Vacutherm model vakum etüvünde kurutuldu.

3.1.2.5. Gouy Terazisi

Polimerlerin magnetik suseptibilite ölçümleri Sherwood Scientific model Gouy terazisi ile alındı. Polimerler ince toz haline getirilerek boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan pyreks camdan yapılmış suseptibilite tüpü içine konuldu. Bu tüp Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildikten sonra sabit değerler okunarak kaydedildi. Kütle manyetik suseptibilite değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı.

$$x_g = \frac{C_{Bal} \times l \times (R - R_0)}{10^9 \times m}$$

l = numune uzunluğu (cm)

m = numune kütlesi (g)

R = numune ve tüp bir arada iken okunan değer

R_0 = tüp boşken okunan değer

C_{Bal} = terazi kalibrasyon sabiti

3.1.2.6. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR)

Polimerlerin FTIR spektrumları KBr ile pellet hazırlanarak Perkin Elmer model spektrometre kullanılarak alındı.

3.1.2.7. Altın Kaplama Cihazı

Polimerlerin taramalı elektron mikroskobunda yüzey yapılarının incelenebilmesi için, silindir şeklinde çelik disklere yerleştirilen karbon film üzerine yapıştırılan örneklerin yüzeyi Polaron SC 7620 Sputter Coater Model altın kaplama cihazında 15 dk süreyle altınla kaplandı.

3.1.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu

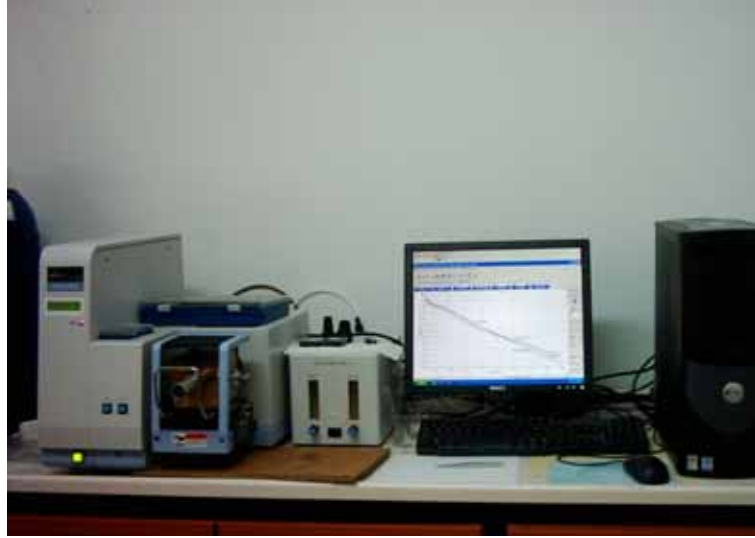
Altın ile kaplanan polimerlerin yüzey mikrografları değişik büyütmelemler kullanılarak JEOL JSM-5600LV Model taramalı elektron mikroskobunda alındı.

3.1.2.9. Enerji Dağıtımı X-ray Spektroskopisi

Kompozitlerin ve metal biriktirilmiş polimerlerin EDS ölçümleri JEOL JSM-5600LV model taramalı elektron mikroskobuna bağlı VOYAGER model enerji dağıtımı X-ray spektrometresi kullanılarak alınmıştır.

3.1.2.10. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

Polimerlerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları 50-900°C sıcaklık aralığında ve N₂ (20 mL/dk) atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında Perkin Elmer Diamond TG/DTA model termal analiz cihazı ile izlendi.



Şekil 3.1. Termogravimetrik analiz cihazı

3.1.2.11. Elektronik Dijital Kalınlık Ölçer

İletkenlik ölçümleri için hazırlanan pelletlerin kalınlıkları 0,001 mm hassasiyete sahip, 0-25 mm arası kalınlık ölçebilen elektronik dijital indikatör ile yapılmıştır.

3.1.2.12. Dört Nokta İletkenlik Ölçer (Four Probe) ve İletkenlik Ölçümü

Bir polimerin elektriksel iletkenliği; akım yoğunluğunun (J), elektrik alanına (E) oranı şeklinde tanımlanmaktadır.

$$\sigma = J/E$$

İletken polimerler yaygın çözücülerde zayıf çözünürlüğüne sahip olduğu için iletkenlik ölçümleri katı halde alınmaktadır. İletkenlik ölçümleri için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Polimerin iletkenliği hem doğru akım (DC) hem de alternatif akım

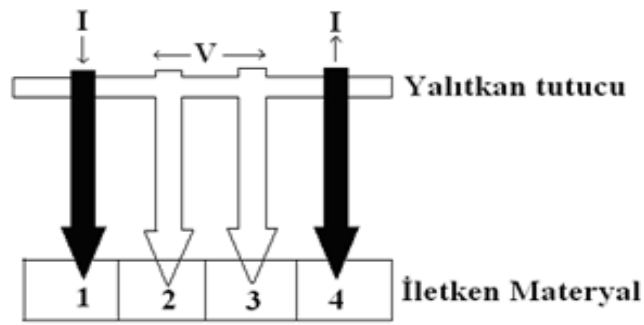
(AC) kullanılarak iki nokta (two probe) veya dört nokta (four probe) tekniği ile ölçülebilmektedir. Doğru akım (DC) iletkenlik ölçümlerinde, polimerin içinden geçen net yük ölçülürken, alternatif akım (AC) iletkenlik ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişen elektrik alanının frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Van der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniğinde; sıkıştırılarak pellet haline getirilen veya belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere dört adet elektrot yerleştirilir, elektrotların dışarıda kalan ikisine belirli potansiyeller uygulanırken ortada kalan diğer iki elektrottan da akım ölçülür (Şekil 3.2c). Sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri bilgisayar kontrollü laboratuvar yapımı dört nokta cihazı ile ölçüldü. Şekil 3.2a-b iletkenlik ölçümlerinde kullanılan four probe cihazını göstermektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.2. (a) Dört nokta cihazının genel görünümü, (b) dört noktanın örnek analiz kısmı, (c) dört noktanın şematik görünüşü

Polimerin iletkenliği; $\sigma = \frac{\ln 2}{\pi \times d} \times \frac{I}{V}$ eşitliğinden hesaplanır.

σ : iletkenlik (S cm⁻¹),

V: polimere uygulanan potansiyel (volt)

I: pellet içinden geçen akım (Amper)

d: pellet kalınlığı (cm)

Belli kütledeki numuneler basınç altında sıkıştırılıp 1,3 cm çapında pelletleri hazırlanmıştır. Pelletlerin kalınlıkları 0,001-25 mm arası kalınlık ölçebilen elektronik dijital mikrometre ile ölçülerek dört nokta iletkenlik cihazı ile 25-70 °C, 25-85 °C, 25-100 °C arasında taramalı iletkenlik ölçümleri alınarak, yukarıdaki formülden iletkenlikleri hesaplanmıştır. Ayrıca pelletlerin 70, 85 ve 100 °C sabit sıcaklıklarda 50 dakika boyunca, 5 dakikada bir ölçüm alınarak iletkenliklerinin termal kararlılıkları incelenmiştir.

3.2. Homopolimerlerin Sentezi

3.2.1. Polipirolün (PPy) Farklı Ortamlarda Kimyasal Sentezi

Pirol farklı ortamlarda FeCl₃ tuzu kullanılarak kimyasal olarak polimerleştirildi. Tüm deneyler üç boyunlu bir cam balon içerisinde ve geri soğutucu altında yapıldı. PPy sentezlerinde, 10 mmol (0,707 mL) pirol 100 mL suya ilave edilerek üç boyunlu bir cam balona alındı. Sistemin sıcaklığı 2-5 °C'ye buz banyosu ile ayarlandı. Ortamdan 10 dakika azot geçirildikten sonra 100 mL su içerisinde çözünmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) özeltisi damla damla ilave edildi. PPy homopolimer ve kompozit sentezlerinde $n_{\text{yükseltgen tuz}}/n_{\text{monomer}}$ oranı: 2,5 olarak alındı. Yükseltgen madde yarım saatlik sürede damlatıldıktan sonra sistemden 10 dakika daha azot geçirildi. Çözeltinin rengi koyu yeşile daha sonra da siyaha dönüştü. Çözelti 16 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,7482 g olarak tartıldı.

3.2.1.1. Polipirolün Asitsiz Ortamda Kimyasal Sentezi

10 mmol (0,707 mL) pirol 100 mL suya ilave edilerek üç boyunlu bir cam balona alındı. 100 mL suda çözülmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl_3) çözeltisi damla damla pirol çözeltisine ilave edildi. Yükseltgen madde yarım saatlik sürede damlatıldıktan sonra sistemden 10 dakika daha azot geçirildi. Sistem 16 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı saf su ile yıkandı. Polimer 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,5250 g olarak tartıldı.

3.2.1.2. Polipirolün Hidroklorik Asit (HCl) Ortamında Sentezi

10 mmol (0,707 mL) pirol 100 mL 1M HCl çözeltisine ilave edilerek, 100 mL 1 M HCl içerisinde çözülmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl_3) çözeltisi ile polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1 M HCl çözeltisi daha sonra süzüntü berraklaşana kadar saf su ile yıkandı. Polimer 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,5250 g olarak tartıldı.

3.2.1.3. Polipirolün Perklorik asit (HClO_4) Ortamında Sentezi

10 mmol (0,707 mL) pirol 2-5 °C’da 100 mL 1M HClO_4 çözeltisine ilave edildikten sonra, 100 mL 1 M HClO_4 içerisinde çözülmüş olan 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl_3) çözeltisi ile polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1 M HClO_4 çözeltisi daha sonra süzüntü berraklaşana kadar saf su ile yıkandı. Polimer 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,7200 g olarak tartıldı.

3.2.1.4. Polipirolün Sülfürik asit (H_2SO_4) Ortamında Sentezi

10 mmol (0,707 mL) pirol 2-5 °C’da 100 mL 1M H_2SO_4 çözeltisine ilave edildikten sonra, 100 mL 1 M H_2SO_4 içerisinde çözülmüş olan 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl_3) çözeltisi ile polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1 M H_2SO_4 çözeltisi daha sonra süzüntü berraklaşana kadar saf su ile yıkandı. Polimer 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 2,1800 g olarak tartıldı.

3.2.1.5. Polipirolün Fosforik asit (H₃PO₄) Ortamında Sentezi

10 mmol (0,707 mL) pirol 2-5 °C'da 100 mL 1M H₃PO₄ çözeltisine ilave edildikten sonra, 100 mL 1 M H₃PO₄ içerisinde çözünmüş olan 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi ile polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1 M H₃PO₄ çözeltisi daha sonra süzüntü berraklaşana kadar saf su ile yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,0505 g olarak tartıldı.

3.2.1.6. Polipirolün Formik asit (HCOOH) Ortamında Sentezi

10 mmol (0,707 mL) pirol 2-5 °C'da 100 mL 1M HCOOH çözeltisine ilave edildikten sonra, 100 mL 1 M HCOOH içerisinde çözünmüş olan 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi ilave edilerek polimerleştirildi. 16 saatlik polimerleşmeden sonra elde edilen polimer katısı önce 1 M HCOOH çözeltisi daha sonra süzüntü berraklaşana kadar saf su ile yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,6172 g olarak tartıldı.

3.2.1.7. Polipirolün Asetik Asit (CH₃COOH) Ortamında Sentezi

10 mmol (0,707 mL) pirol 100 mL 1 M CH₃COOH çözeltisine ilave edilerek, 10 dakikalık azot geçişinden sonra üzerine azot atmosferi altında 100 mL 1 M CH₃COOH içerisinde çözünmüş olan 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) ile polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1 M CH₃COOH çözeltisi daha sonra saf su ile yıkanarak saflaştırıldı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,7146 g olarak tartıldı.

3.2.1.8. Polipirolün Borik Asit (H₃BO₃) Ortamında Sentezi

10 mmol (0,707 mL) pirol 2-5 °C'da 100 mL 1M H₃BO₃ çözeltisine ilave edildikten sonra üzerine 100 mL 1 M H₃BO₃ içerisinde çözünmüş olan 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi ilave edildi. 16 saatlik polimerleşmeden sonra elde edilen polimer katısı önce 1 M H₃BO₃ çözeltisi daha sonra süzüntü berraklaşana

kadar saf su ile yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,7000 g olarak tartıldı.

3.2.1.9. Polipirolün Okzalik Asit (H₂C₂O₄) Ortamında Sentezi

10 mmol (0,707 mL) pirol 2-5 °C'da 100 mL 1M H₂C₂O₄ çözeltisine ilave edildikten sonra, üzerine azot atmosferi altında damla damla 100 mL 1 M H₂C₂O₄ içerisinde çözülmüş olan 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi ilave edildi. 16 saatlik polimerleşme reaksiyonundan sonra elde edilen polimer katısı önce 1 M H₂C₂O₄ çözeltisi daha sonra süzüntü berraklaşana kadar saf su kadar yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,1090 g olarak tartıldı.

3.2.1.10. Polipirolün ACN (Asetonitril) Ortamında Sentezi

10 mmol (0,707 mL) pirol 100 mL ACN'e ilave edilerek, 100 mL ACN içerisinde çözülmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi ile polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı ACN ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,4323 g olarak tartıldı.

3.2.1.11. Polipirolün Kloroform (CHCl₃) Ortamında Sentezi

10 mmol (0,707 mL) pirol 100 mL CHCl₃'a ilave edildikten sonra 100 mL CHCl₃ içerisinde çözülmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi damla damla ilave edildi. Sistem 16 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı CHCl₃ ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 2,4863 g olarak tartıldı.

3.2.1.12. Polipirolün Tetrahidrofuran (THF) Ortamında Sentezi

10 mmol (0,707 mL) pirol 2-5 °C'da 100 mL THF'ye ilave edildikten sonra, üzerine azot atmosferi altında damla damla 100 mL THF içerisinde çözülmüş olan 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi ilave edildi. Yükseltgen madde yarım

saatlik sürede damlatıldıktan sonra sistemden 10 dakika daha azot geçirildi. Sistem 16 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı THF ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 1,8800 g olarak tartıldı.

3.2.2. Vinilferrosenin Kimyasal Polimerizasyonu

Polimerizasyon için Carius tüpü kullanıldı. 4,24 g vinilferrosen, 5,00mL benzen ve katalizör olarak 0,0328 g AIBN (azo bis izobutironitril) azot atmosferinde Carius tüpüne konuldu. Elde edilen çözelti birkaç kez sıvı azotta dondurulup eritilerek gazsızlaştırıldı ve benzen ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra tüp vakumda kapatılarak 70°C'da 24 saat süre ile polimerizasyon yapıldı. Tüpün ağız kısmı kırıldı ve PVF destile benzende çözülerek dışarı alındı. Çözelti, içinde saf metil alkol bulunan behere aktarılarak PVF çöktürüldü. Birkaç kez benzende çözme ve metil alkolde çöktürme işlemleri tekrarlandı. Elde edilen çökelek süzülerek ayrıldı ve vakum etüvünde 24 saat 60°C'da kurutuldu (Smith vd., 1976). Elde edilen ürün 1,4890 g olarak tartıldı.

3.2.3. Metal Tuzlarının İndirgenmesi ile Cu ve Ni Metallerinin Hazırlanması

3.2.3.1. Cu (0) Metalinin Hazırlanması

0,23 g bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 40 mL suda manyetik karıştırıcıda çözüldü ve üzerine siyah Cu partikülleri görülene kadar sodyum borhidrür (NaHB_4) ilave edilerek karıştırma işlemine devam edildi. Sulu kısmın rengi maviden berrak hale dönünce NaHB_4 ilavesi durduruldu. Çözelti gouch krozesi ile süzüldü. Daha sonra su ile tekrar yıkanarak ortamdan NaHB_4 'nin fazlası uzaklaştırıldı. Toz halindeki Cu (0) katısı, 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,0727 g olarak tartıldı.

3.2.3.2. Ni (0) Metalinin Hazırlanması

0,25 g nikel asetat $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 40 mL suda manyetik karıştırıcıda çözüldü ve üzerine siyah Ni partikülleri görülene kadar sodyum borhidrür (NaHB_4) ilave edilerek karıştırma işlemine devam edildi. Sulu kısmın rengi yeşilden berrak hale dönünce NaHB_4 ilavesi durduruldu. Çözelti gouch krozesi ile süzülde. Daha sonra su ile tekrar yıkanarak ortamdan NaHB_4 'nin fazlası uzaklaştırıldı. Toz halindeki Ni (0) katısı, 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,0757 g olarak tartıldı.

3.2.4. Metal/Polipirol Kompozitlerinin Sentezi

Kimyasal polimerleşme ile farklı ortamlarda sentezlenen PPy'lerin iletkenlik özellikleri incelenmiş ve yüksek iletkenlik değerlerine sahip PPy'ler ile metal kompozitleri hazırlanmıştır. PPy- H_3PO_4 iletken olmamasına rağmen pKa değeri iletken PPy'lere yakın olduğu için PPy- H_3PO_4 ' ünde metallerle kompozitleri hazırlanmıştır.

3.2.4.1. Cu/PPy Kompozitinin Fosforik Asit (H_3PO_4) Ortamında Kimyasal Sentezi

0,23 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzu 10 mL suda manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine sodyum borhidrür (NaHB_4) ilave edilerek çözeltideki bakır kationlarının bakır metaline indirgenmesi sağlandı. Toplam asit derişimi 1M olacak şekilde 60 mL 1,67 M H_3PO_4 çözeltisi eklendi. Çözelti üç boyunlu bir cam balona alındı. 10 mmol (0,707 mL) pirol bu ortama ilave edilerek ultrasonik banyoda bakır ile pirol monomerlerinin 10 dakika süreyle etkileşmesi sağlandı. Sistemin sıcaklığı 2-5 °C'ye buz banyosu ile ayarlandı. Ortamdan 10 dakika azot geçirildikten sonra 100 mL 1M H_3PO_4 çözeltisi içerisinde çözülmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl_3) çözeltisi damla damla ilave edildi. Yükseltgen madde yarım saatlik sürede damlatıldıktan sonra sistemden 10 dakika daha azot geçirildi. Sistem 16 saat

karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı önce 1M H₃PO₄ çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,2450 g olarak tartıldı.

3.2.4.2. Cu/PPy Kompozitinin Formik Asit (HCOOH) Ortamında Kimyasal Sentezi

Hazırlanan Cu metali çözeltisine toplam asit derişimi 1M olacak şekilde 60 mL 1,67 M HCOOH çözeltisi eklendi. 10 mmol (0,707 mL) pirol bu ortama ilave edilerek ultrasonik banyoda bakır ile pirol monomerleri etkileştirildi. Bu çözelti üzerine 100 mL 1M HCOOH çözeltisi içerisinde çözünmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi damla damla ilave edilerek pirol polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1M HCOOH çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,646 g olarak tartıldı.

3.2.4.3. Cu/PPy Kompozitinin Asetik Asit (CH₃COOH) Ortamında Kimyasal Sentezi

İndirgenmiş Cu metal çözeltisi üzerine toplam asit derişimi 1M olacak şekilde 60 mL 1,67 M CH₃COOH çözeltisi eklendi. 10 mmol (0,707 mL) pirol bu ortama ilave edilerek ultrasonik banyoda bakır ile etkileştirilen pirol monomeri 100 mL 1M CH₃COOH çözeltisi içerisinde çözünmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi ile polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1M CH₃COOH çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,700 g olarak tartıldı.

3.2.4.4. Cu/PPy Kompozitinin Borik Asit (H₃BO₃) Ortamında Kimyasal Sentezi

Cu metal çözeltisi üzerine 60 mL 1,67 M H₃BO₃ çözeltisi ilave edilerek toplam asit derişiminin 1M olması sağlandı. 10 mmol (0,707 mL) pirol bu ortama ilave edilerek ultrasonik banyoda bakır ile pirol monomerlerinin 10 dakika süreyle etkileşmesi sağlandı. Ortama 100 mL 1M H₃BO₃ çözeltisi içerisinde çözünmüş 25 mmol (4,0625

g) demir (III) klorür (FeCl_3) çözeltisinin ilave edilmesiyle pirol polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1M H_3BO_3 çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer kurutulduktan sonra elde edilen ürün 0,6880 g olarak tartıldı.

3.2.4.5. Cu/PPy Kompozitinin Okzalik Asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) Ortamında Kimyasal Sentezi

Cu çözeltisi üzerine toplam asit derişimi 1M olacak şekilde 60 mL 1,67 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi eklendi. Metal çözeltisiyle etkileştirilen 10 mmol (0,707 mL) pirol 100 mL 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi içerisinde çözünmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl_3) ile polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Kurutulduktan sonra elde edilen ürün 0,2155 g olarak tartıldı.

3.2.4.6. Ni/PPy Kompozitinin Fosforik Asit (H_3PO_4) Ortamında Kimyasal Sentezi

0,25 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 40 mL su içerisinde çözülerek tuz çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti sodyum borhidrür (NaHB_4) ilave edilerek çözeltideki nikel katyonlarının nikel metaline dönüşmesi sağlandı. Toplam asit derişimi 1M olacak şekilde 60 mL 1,67 M H_3PO_4 çözeltisi eklendi. Çözelti üç boyunlu bir cam balona alındı. 10 mmol (0,707 mL) pirol bu ortama ilave edilerek ultrasonik banyoda nikel ile pirol monomerlerinin 10 dakika süreyle etkileşmesi sağlandı. Sistemin sıcaklığı 2-5 °C'ye buz banyosu ile ayarlandı. Ortamdan 10 dakika azot geçirildikten sonra 100 mL 1M H_3PO_4 çözeltisi içerisinde çözünmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl_3) çözeltisi damla damla ilave edildi. Yükseltgen madde yarım saatlik sürede damlatıldıktan sonra sistemden 10 dakika daha azot geçirildi. Sistem 16 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon hücresinde süzölemeyecek kadar ince tanecikli eser miktarda materyal elde edildi. Herhangi bir karakterizasyonda kullanılabilcek madde biriktirilememiştir.

3.2.4.7. Ni/PPy Kompozitinin Formik Asit (HCOOH) Ortamında Kimyasal Sentezi

Hazırlanan Ni metali çözeltisine toplam asit derişimi 1M olacak şekilde 60 mL 1,67 M HCOOH çözeltisi eklendi. 10 mmol (0,707 mL) pirol bu ortama ilave edilerek ultrasonik banyoda nikel ile pirol monomerleri etkileştirildi. Bu çözelti üzerine 100 mL 1M HCOOH çözeltisi içerisinde çözünmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi damla damla ilave edilerek pirol polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1M HCOOH çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,4775 g olarak tartıldı.

3.2.4.8. Ni/PPy Kompozitinin Asetik Asit (CH₃COOH) Ortamında Kimyasal Sentezi

İndirgenmiş Ni metal çözeltisi üzerine toplam asit derişimi 1M olacak şekilde 60 mL 1,67 M CH₃COOH çözeltisi eklendi. 10 mmol (0,707 mL) pirol bu ortama ilave edilerek ultrasonik banyoda nikel ile etkileştirilen pirol monomeri 100 mL 1M CH₃COOH çözeltisi içerisinde çözünmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi ile polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1M CH₃COOH çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,5880 g olarak tartıldı.

3.2.4.9. Ni/PPy Kompozitinin Borik Asit (H₃BO₃) Ortamında Kimyasal Sentezi

Ni metal çözeltisi üzerine 60 mL 1,67 M H₃BO₃ çözeltisi ilave edilerek toplam asit derişiminin 1M olması sağlandı. 10 mmol (0,707 mL) pirol bu ortama ilave edilerek ultrasonik banyoda nikel ile pirol monomerlerinin 10 dakika süreyle etkileşmesi sağlandı. Ortama 100 mL 1M H₃BO₃ çözeltisi içerisinde çözünmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisinin ilave edilmesiyle pirol polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1M H₃BO₃ çözeltisi daha sonra saf su ile

berraklaşana kadar yıkandı. Polimer kurutulduktan sonra elde edilen ürün 0,6538 g olarak tartıldı.

3.2.4.10. Ni/PPy Kompozitinin Okzalik Asit (H₂C₂O₄) Ortamında Kimyasal Sentezi

Ni çözeltisi üzerine toplam asit derişimi 1M olacak şekilde 60 mL 1,67 M H₂C₂O₄ çözeltisi eklendi. Metal çözeltisiyle etkileştirilen 10 mmol (0,707 mL) pirol 100 mL 1M H₂C₂O₄ çözeltisi içerisinde çözünmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) ile polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1M H₂C₂O₄ çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Kurutulduktan sonra elde edilen ürün 0,5087 g olarak tartıldı.

3.2.5. PVF/PPy Kompozitlerinin Sentezi

PVF/PPy kompozitleri hazırlanırken hem zayıf hemde kuvvetli asit ortamlarından ikişer farklı ortam seçilmiştir. PVF'nin her iki ortamda da PPy üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca, vinilferrosenin pahalı olması nedeniyle PVF/PPy kompozitlerinin sentezi için çok farklı ortamlar denenememiştir.

3.2.5.1. PVF/PPy Kompozitinin Hidroklorik Asit (HCl) Ortamında Kimyasal Sentezi

0,03 g PVF, 100 mL 1M HCl çözeltisi içerisinde ultrasonik banyoda 10 dakika muamele edilerek dağıtıldı. Karışım üzerine 10 mmol (0,707 mL) pirol ilave edildikten sonra 10 dakika daha utrasonik banyoda PVF ve pirol monomerlerinin etkileşmesi sağlandı. 2-5 °C'de üzerine azot atmosferi altında damla damla 100 mL 1M HCl içerisinde çözünmüş olan 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi ilave edildi. 16 saatlik polimerleşmeden sonra elde edilen polimer katısı önce 1 M HCl çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,0982 g olarak tartıldı.

3.2.5.2. PVF/PPy Kompozitinin Fosforik Asit (H₃PO₄) Ortamında Kimyasal Sentezi

0,03 g PVF 100 mL 1M H₃PO₄ çözeltisi içerisinde ultrasonik banyoda 10 dakika muamele edildi. Karışım üzerine 10 mmol (0,707 mL) pirol ilave edildikten sonra 10 dakika daha ultrasonik banyoda PVF ve pirol monomerlerinin etkileşmesi sağlandı. 100 mL 1 M H₃PO₄ içerisinde çözülmüş olan 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi ilave edildikten sonra sentezlenen polipirol önce 1 M H₃PO₄ çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,0700 g olarak tartıldı.

3.2.5.3. PVF/PPy Kompozitinin Asetik Asit (CH₃COOH) Ortamında Kimyasal Sentezi

0,03 g PVF, 100 mL 1M CH₃COOH çözeltisi içerisinde ultrasonik banyoda 10 dakika muamele edilerek dağıtıldıktan sonra üzerine 10 mmol (0,707 mL) pirol ilave edildi. PVF ve pirol etkileştirildikten sonra 100 mL 1 M CH₃COOH içerisinde çözülmüş olan 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi ile polimerizasyon başlatıldı. 16 saat süren polimerleşmeden sonra elde edilen polimer katısı önce 1 M CH₃COOH çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,5290 g olarak tartıldı.

3.2.5.4. PVF/PPy Kompozitinin Borik Asit (H₃BO₃) Ortamında Kimyasal Sentezi

100 mL 1M H₃BO₃ çözeltisi içerisinde 0,03 g PVF, ultrasonik banyoda 10 dakika muamele edilerek dağıtıldı. PVF tanecikleri ile 10 mmol (0,707 mL) pirol 10 dakika daha ultrasonik banyoda etkileştirildikten sonra üzerine 100 mL 1 M H₃BO₃ içerisinde çözülmüş olan 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi ilave edildi. Elde edilen polimer katısı önce 1 M H₃BO₃ çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer kurutulduktan sonra elde edilen ürün 0,8039 g olarak tartıldı.

3.2.6. PVF/PPy Mekanik Karışımının Asetik Asit (CH₃COOH) Ortamında Hazırlanan Polipirol ile Hazırlanması

Toplam ağırlık 0,1 g olacak şekilde 5,7 mg PVF tartıldı ve 0,0943 g asetik asit ortamında hazırlanmış polipirol ile mekanik olarak agat havanda karıştırıldı.

3.2.7. PVF/PPy Mekanik Karışımının Borik Asit (H₃BO₃) Ortamında Hazırlanan Polipirol ile Hazırlanması

Toplam ağırlık 0,1 g olacak şekilde 3,7 mg PVF tartıldı ve 0,0963 g borik asit ortamında hazırlanmış polipirol ile mekanik olarak agat havanda karıştırıldı.

3.2.8. PVF/Cu/PPy Kompozitlerinin Sentezi

PVF/Cu/PPy kompozitleri hazırlanırken hem polipiroller, hem de PVF/PPy kompozitleri içerisinde en iletken olanları seçilmiştir.

3.2.8.1. PVF/Cu/PPy Kompozitinin CH₃COOH (Asetik Asit) Ortamında Kimyasal Sentezi

0,03 g PVF üzerine 40 mL suda dağıtıldıktan sonra 0,23 g Cu(NO₃)₂.3H₂O tartılarak bu karışımın üzerine eklendi ve manyetik karıştırıcıda çözüldü. Bu çözelti üzerine sodyum borhidrür (NaHB₄) ilave edilerek çözeltideki bakır katyonlarının bakır metaline dönüşmesi sağlandı. Toplam asit derişimi 1M olacak şekilde 60 mL 1,67 M CH₃COOH çözeltisi eklendi. 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda PVF ve Cu(0)'ın etkileşmesi için muamele edildikten sonra çözelti üç boyunlu bir cam balona alındı. 10 mmol (0,707 mL) pirol bu ortama ilave edilerek ultrasonik banyoda PVF, Cu (0) ve pirol monomerlerinin 10 dakika süreyle etkileşmesi sağlandı. Sistemin sıcaklığı 2-5 °C'ye buz banyosu ile ayarlandı. Ortamdan 10 dakika azot geçirildikten sonra 100 mL 1M CH₃COOH çözeltisi içerisinde çözülmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi damla damla ilave edildi. Yükseltgen madde yarım saatlik sürede damlatıldıktan sonra sistemden 10 dakika daha azot geçirildi. Sistem 16 saat

karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı önce 1M CH₃COOH çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,6682 g olarak tartıldı.

3.2.8.2. PVF/Cu/PPy Kompozitinin Borik Asit (H₃BO₃) Ortamında Kimyasal Sentezi

0,03 g PVF üzerine 40 mL su ilave edildikten sonra bakır metal çözeltisi hazırlandı. Karışım üzerine toplam asit derişimi 1M olacak şekilde 60 mL 1,67 M H₃BO₃ çözeltisi eklendi. Çözelti 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda PVF ve Cu(0)’ın etkileşmesi için muamele edildi. Elde edilen çözelti üzerine 10 mmol (0,707 mL) pirol ilave edilerek ultrasonik banyoda PVF, Cu(0) ve pirol monomerlerinin 10 dakika daha etkileşmesi sağlandı. 100 mL 1M H₃BO₃ çözeltisi içerisinde çözülmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi ilave edilerek pirol polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1M H₃BO₃ çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C’de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,7250 g olarak tartıldı.

3.2.9. PVF/Ni/PPy Kompozitlerinin Sentezi

PVF/Ni/PPy kompozitleri hazırlanırken hem polipiroller, hem de PVF/PPy kompozitleri içerisinde en iletkenleri olan asetik asit ve borik asit ortamları seçilmiştir.

3.2.9.1. PVF/Ni/PPy Kompozitinin CH₃COOH (Asetik Asit) Ortamında Kimyasal Sentezi

0,03 g PVF üzerine 40 mL suda dağıtıldıktan sonra 0,25 g Ni(CH₃COO)₂.4H₂O tartılarak bu karışımın üzerine eklendi ve manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine sodyum borhidrür (NaHB₄) ilave edilerek çözeltideki nikel katyonlarının nikel metaline dönüşmesi sağlandı. Bu çözelti üzerine toplam asit derişimi 1M olacak şekilde 60 mL 1,67 M CH₃COOH çözeltisi eklendikten sonra

çözelti 10 dakika süreyle PVF ve Ni(0)'in etkileşmesi için ultrasonik banyoda muamele edildi. Çözelti üç boyunlu bir cam balona alındı. 10 mmol (0,707 mL) pirol bu ortama ilave edilerek ultrasonik banyoda PVF, Ni(0) ile pirol monomerlerinin 10 dakika daha etkileşmesi sağlandı. Sistemin sıcaklığı 2-5 °C'ye buz banyosu ile ayarlandı. Ortamdan 10 dakika azot geçirildikten sonra 100 mL 1M CH₃COOH çözeltisi içerisinde çözülmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi damla damla ilave edildi. Yükseltgen madde yarım saatlik sürede damlatıldıktan sonra sistemden 10 dakika daha azot geçirildi. Sistem 16 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı önce 1M CH₃COOH çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,6087 g olarak tartıldı.

3.2.9.2. PVF/Ni/PPy Kompozitinin H₃BO₃ (Borik Asit) Ortamında Kimyasal Sentezi

0,03 g PVF üzerine 40 mL suda dağıtıldıktan sonra nikel metal çözeltisi hazırlandı. Karışım üzerine toplam asit derişimi 1M olacak şekilde 60 mL 1,67 M H₃BO₃ çözeltisi eklendi. Çözelti 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda PVF ve Ni(0)'in etkileşmesi için muamele edildi. Elde edilen çözelti üzerine 10 mmol (0,707 mL) pirol ilave edilerek ultrasonik banyoda PVF, Ni(0) ve pirol monomerlerinin 10 dakika daha etkileşmesi sağlandı. 100 mL 1M H₃BO₃ çözeltisi içerisinde çözülmüş 25 mmol (4,0625 g) demir (III) klorür (FeCl₃) çözeltisi ilave edilerek pirol polimerleştirildi. Elde edilen polimer katısı önce 1M H₃BO₃ çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,6545 g olarak tartıldı.

3.2.10. PVF/Metal Kompozitlerinin Sentezi

3.2.10.1. PVF/Cu (0) Kompozitinin Hazırlanması

0,03 g PVF tartıldı ve üzerine 40 mL su ilave edildi. Ultrasonik banyoda 10 dakika muamele edildi. 0,23 g bakır nitrat (Cu(NO₃)₂.3H₂O) tartılarak bu karışım üzerine eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırılarak bakır nitratın çözünmesi sağlandı.

Sodyum borhidrür (NaHB_4) ilave edilerek karıştırma işlemine devam edildi. Sulu kısmın rengi maviden berrak hale dönünce NaHB_4 ilavesi durduruldu. Katı gouch krozesi ile süzöldü. Daha sonra su ile yıkanarak ortamdan NaHB_4 'nin fazlası uzaklaştırıldı. PVF/Cu (0), 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,0458 g olarak tartıldı.

3.2.10.2. PVF/Ni (0) Kompozitinin Hazırlanması

0,03 g PVF tartıldı ve üzerine 40 mL su ilave edildi. Ultrasonik banyoda 10 dakika muamele edildi. 0,25 g nikel asetat $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tartılarak bu karışım içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde çözüldü ve üzerine sodyum borhidrür (NaHB_4) ilave edilerek karıştırma işlemine devam edildi. Sulu kısmın rengi yeşilden berrak hale dönünce NaHB_4 ilavesi durduruldu. Çözelti gouch krozesi ile süzöldü. Daha sonra su ile tekrar yıkanarak ortamdan NaHB_4 'nin fazlası uzaklaştırıldı. Ni (0), 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,0960 g olarak tartıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları

4.1.1. Farklı Ortamlarda Hazırlanan PPy'lerin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları

Farklı ortamlarda kimyasal olarak sentezlenen polipirollerin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı ortamlarda kimyasal olarak sentezlenen polipirollerin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri

Polimer	Sentez ortamı	Ka Asitlik sabitleri (25°C)	Verim (%)	İletkenlik (25 °C, S cm ⁻¹)	Kütle magnetik suseptibilite (χg)
PPy-HCl	*HCl	∞	75	-	2,60x10 ⁻⁶
PPy-H ₂ SO ₄	*H ₂ SO ₄	Çok büyük	>100	-	1,40x10 ⁻⁶
PPy-H ₃ PO ₄	*H ₃ PO ₄	7,5x10 ⁻⁵	7,20	-	5,51x10 ⁻⁴
PPy-HClO ₄	*HClO ₄	Çok büyük	>100	-	2,70x10 ⁻⁶
PPy-HCOOH	*HCOOH	1,7x10 ⁻⁴	88	2,11 x10 ⁻³	6,40x10 ⁻⁶
PPy-CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	1,8x10 ⁻⁵	>100	1,21 x10 ⁻²	2,90x10 ⁻⁶
PPy-H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	6,0x10 ⁻¹⁰	99	2,29 x10 ⁻²	-1,50x10 ⁻⁶
PPy- H ₂ C ₂ O ₄	*H ₂ C ₂ O ₄	5,6x10 ⁻²	15	-	8,70x10 ⁻⁶
PPy	Asetonitril	-	62	5,40 x10 ⁻³	-1,50x10 ⁻⁶
PPy	THF	-	>100	-	1,76x10 ⁻⁵
PPy	Kloroform	-	>100	-	7,89x10 ⁻⁵
PPy	Asitsiz sulu	-	>100	6,90 x10 ⁻³	1,02x10 ⁻⁵

*1 M derişimde hazırlanmışlardır.

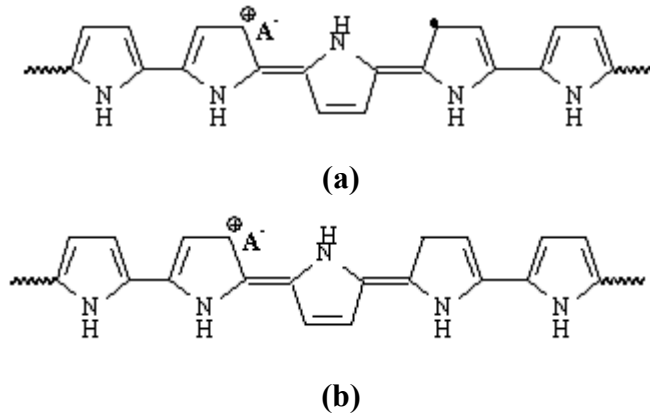
Polimerlerin iletkenlikleri kullanılan asitli ortamlar açısından karşılaştırılırsa; kuvvetli asit ortamlarında (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄, H₂C₂O₄) sentezlenen polipirollere iletkenlik özelliği göstermemiştir. Ortamın yüksek hidrojen iyonu derişimi, pirolün protonlanması ve asitle katalizlenerek aşırı yükseltgenmesine neden olmaktadır (Joes ve Bean, 1977).

Bu etki, polikonjuge bölgeler arasında istenmeyen doymun zincirlerin artmasına neden olur. Farklı asidik ortamlarda sentezlenen polipiroller içerisinde en yüksek iletkenliğin borik asit (H_3BO_3)'li ortamda sentezlenen polipirole ($2,29 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) ait olduğu görülmektedir. Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi, H_3BO_3 'ün K_a asitlik sabiti diğer asitlere göre çok daha düşüktür. Ortam pH'ının artması ile pirolün kısa zincirli birimler oluşturması engellenerek daha konjuge bir yapı oluşturması ve iletkenliğin artması sağlanmış olabilir. Polipirollerin sentezinde oksidant olarak kullanılan $FeCl_3$ asidik ortama ilave edildiğinde ortamın pH'ını biraz daha düşürdüğü için daha asidik ortam oluşmasına neden olmuştur. Böylece pirolün aşırı yükseltgenmesine neden olarak, polipirolden konjugasyonunu etkilemiş olabilir. Kuvvetli asit ortamlarında konjugasyon derecesi azaldığı için iletkenlik değerleri ölçülemedi. Burada da asitlik sabitlerine bakıldığı zaman (Çizelge 4.1) polipirollerin iletkenlik değerlerinin, sentez ortamında kullanılan asitlerin K_a değerleri ile ters orantılı olduğu görülmektedir. K_a asitlik sabiti azaldıkça iletkenlik değeri artmaktadır. Ancak formik asit ve fosforik asitli ortamlar karşılaştırıldığında fosforik asitin K_a 'sı formik asitin K_a 'sından daha küçük olmasına rağmen, fosforik asitli ortamda sentezlenen polipirolden iletkenlik özelliği göstermemektedir. Bunun nedeni olarak, formik asit ortamında sentezlenen polipirolden dopant etkisi gösteren $HCOO^-$ anyonlarının ortamda daha fazla bulunmasından dolayı, iletkenliği artırmış olabileceği düşünülebilir.

Farklı susuz ortamlarda sentezlenen polipirollerin iletkenlik değerlerine bakıldığında ise; sadece asetonitril ortamında sentezlenen polipirolden iletken ($5,40 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) olduğu belirlenmiştir. İletkenlik değeri açısından sulu ortama yakın olmasına rağmen, veriminin daha düşük olması ve hazırlama maliyetinin asetonitril çözücüsünün kullanılması açısından daha yüksek olması göz önüne alındığında bu ortam daha sonraki çalışmalarda tercih edilmemiştir. Asitsiz sulu ortamda hazırlanan polipirolden iletkenliği de oksidant olarak kullanılan $FeCl_3$ 'ün asidik etkisinden dolayı, asitli sentez ortamlarının pH'ına yakındır.

Polipirollerin iletme mekanizmaları hakkında bilgi edinebilmek için Gouy terazisi ile yapılan magnetik suseptibilite ölçümleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge

incelendiğinde sentezlenen polipirollerin, H_3BO_3 asit ortamı hariç, kütle magnetik suseptibilite değerlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Bu durum yapıda paramagnetizmanın olduğunu, yani iletme mekanizmalarının polaronlar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir (Raod, 1993). Borik asit ortamında sentezlenen PPy- H_3BO_3 ise negatif kütle magnetik suseptibiliteye sahiptir. Yani yapıda diamagnetizmanın olduğu ve iletme mekanizmasının bipolaronlar üzerinden yürüdüğü anlaşılmaktadır (Gupta ve Sindhimeshram, 1994). Polipiroller için polaron ve bipolaron yapılar Şekil 4.1’ de verilmektedir.



A: Dopant anyon; Cl^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, ClO_4^- , $HCOO^-$, CH_3COO^- , $H_2BO_3^-$, $HC_2O_4^-$,

Şekil 4.1. Polipirolün polaron (a) ve bipolaron (b) yapıları

Polipirollerin verim değerleri karşılaştırıldığı zaman en düşük verim değerleri H_3PO_4 (%7,2) ve $H_2C_2O_4$ (%15) asit ortamlarında hazırlanan polipirollerde elde edilmiştir. Diğer polipirollerin verim değerleri ise %62-%100 arasında değişmektedir. Bunun yanında, bazı polipirollerde verim değerlerinin %100’ün üzerinde çıkmasına sebep olarak, kimyasal polimerizasyonda oksidant olarak kullanılan $FeCl_3$ ’ün yıkama sırasında ortamdaki yeterince uzaklaştırılmaması düşünülmektedir.

4.1.2. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Metal/PPy Kompozitlerinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları

4.1.2.1 Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Cu/PPy Kompozitlerinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları

Farklı asidik ortamlarda kimyasal olarak sentezlenen Cu/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenen Cu/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri

Polimer	Sentez ortamı	Kompozitteki PPy Verimi (%)	İletkenlik (25 °C, S cm ⁻¹)	Kütle magnetik suseptibilite (χg)
Cu/PPy-H ₃ PO ₄	*H ₃ PO ₄	31	3,37x10 ⁻⁵	-1,47x10 ⁻⁶
Cu/PPy-HCOOH	*HCOOH	83	2,47x10 ⁻²	4,02x10 ⁻⁶
Cu/PPy-CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	90	2,08x10 ⁻¹	3,94x10 ⁻⁶
Cu/PPy-H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	88	1,08x10 ⁻¹	1,45x10 ⁻⁶
Cu/PPy- H ₂ C ₂ O ₄	*H ₂ C ₂ O ₄	28	-	5,49x10 ⁻⁶
Cu(0)	Sulu ortam	32	7,9x10 ⁻⁴	-1,22x10 ⁻⁷

*1 M derişimde hazırlanmışlardır.

Cu/PPy-H₃PO₄ kompoziti (3,37x10⁻⁵ Scm⁻¹), homopolimeri iletken olmamasına rağmen iletkenlik özelliği kazanmıştır. Cu/PPy-H₂C₂O₄ iletkenlik göstermemiştir. Cu/PPy-HCOOH ise verim ve iletkenlik açısından oldukça iyi olmasına rağmen, gerek iletkenlik gerekse verim değerleri açısından, Cu/PPy-CH₃COOH (2,08x10⁻¹ S cm⁻¹) ve Cu/PPy-H₃BO₃ (1,08x10⁻¹ Scm⁻¹) kompozitleri kadar yüksek verim ve iletkenlik değerine sahip değildir. Cu/PPy-CH₃COOH ve Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitleri yapılarında sadece yüzde ağırlık bakımından, sırasıyla, %10,4 ve %10,6 Cu(0) bulundurmalarına rağmen iletkenlikleri Cu(0) ve PPy’ler arasındaki sinerjik etkiden dolayı 10 kat artmıştır. Yapılan bir çalışmada Cu/polianilin nanokompoziti hazırlanmış ve nanokompozitin iletkenlik değerinin (7,4x10⁻² Scm⁻¹), homopolimerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir (3,9x10⁻² Scm⁻¹) (Athawale ve Bhagwat, 2003). Nanokompozitin iletkenlik değeri bu çalışmada homopolimerine göre yaklaşık iki kat artmasına rağmen bizim çalışmamızda hazırlanan Cu/PPy

kompozitlerinin iletkenlik değerleri yaklaşık on kat artmıştır. Yani kompozitlerin iletkenlik değerleri hem Cu(0)'dan hem de PPy'lerden çok daha fazladır. Buradan Cu(0) ve PPy'lerin kompozitleri hazırlandığında basit birer karışım gibi davranmadıkları anlaşılmıştır.

Manyetik suseptibilite değerleri incelendiğinde ise; Cu(0) ve Cu/PPy-H₃PO₄ kompoziti negatif kütle magnetik suseptibilite gösterirken, diğer Cu/PPy kompozitleri pozitif değer göstermiştir. Buradan Cu(0) ve Cu/PPy-H₃PO₄'nin yapısında diamanyetizmanın olduğu dolayısıyla da iletme mekanizmalarının bipolaronlar üzerinden yürüdüğü, diğer numunelerin yapısında da paramanyetizmanın olduğu ve iletme mekanizmalarının polaronlar üzerinden yürüdüğü anlaşılmıştır.

4.1.2.2. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Ni/PPy Kompozitlerinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları

Farklı asidik ortamlarda kimyasal olarak sentezlenen Ni/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenen Ni/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri

Polimer	Sentez ortamı	Kompozitteki PPy Verimi (%)	İletkenlik (25 °C, Scm ⁻¹)	Kütle magnetik suseptibilite (χg)
Ni/PPy-H ₃ PO ₄	*H ₃ PO ₄	-	-	-
Ni/PPy-HCOOH	*HCOOH	61	-	6,65x10 ⁻⁶
Ni/PPy-CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	75	2,05x10 ⁻¹	7,34x10 ⁻⁶
Ni/PPy-H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	84	1,42	-7,53x10 ⁻⁶
Ni/PPy-H ₂ C ₂ O ₄	*H ₂ C ₂ O ₄	65	-	5,07x10 ⁻⁵
Ni(0)	Sulu ortam	30	1,69	1,27 x10 ⁻⁶

*1 M derişimde hazırlanmışlardır.

Ni(0) ile hazırlanan Ni/PPy kompozitlerinden sadece Ni/PPy-CH₃COOH (2,05x10⁻¹ Scm⁻¹) ve Ni/PPy-H₃BO₃ (1,42 Scm⁻¹) kompozitleri iletkenlik özelliği göstermiştir. Bu kompozitlerin iletkenlik değerlerine bakıldığında Ni/PPy-H₃BO₃'nin en yüksek

iletkenlik değerine sahip olduğu görülmüştür. Ni/PPy-CH₃COOH'nin iletkenliği homopolimerine göre 10 kat artmasına rağmen Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitinin iletkenliği 100 kat artmıştır. Bu sonuçlara göre, hazırlanan bu kompozitlerin iletkenlikleri Ni(0)'nin iletkenlik değerine daha yakındır. Ancak kompozitler içerisindeki Ni(0) yüzdeleri göz önüne alındığında (Ni/PPy-H₃BO₃ için; %11,5, Ni/PPy-CH₃COOH için %12,8) iletkenlik değerlerinin oldukça fazla arttığı gözlenmiştir. Ayrıca kompozit yapısında nikel partiküllerinin PPy ile kapladığı, EDS sonuçlarında nikelde ait piklerin ŗiddetinin çok fazla azalması ile doğrulanmıştır (Bölüm 4.5.2.2). Yani Ni(0) PPy partikülleri ile kaplanarak nano boyutta tanecikler olarak iletkenliğin artmasına katkıda bulunmuşlardır (Duchet vd., 1998).

Kütle manyetik suseptibilite değerleri incelendiğinde ise; bütün numunelerin pozitif kütle manyetik suseptibilite değeri gösterdiği dolayısıyla numunelerin paramanyetik yapıda olduğu ve iletme mekanizmalarının polaronlar üzerinden yürüdüğü anlaşılmıştır.

4.1.3. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan PVF/PPy Kompozitlerinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları

Farklı asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenen PVF/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenen PVF/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri

Polimer	Sentez ortamı	Kompozitteki PPy Verimi (%)	İletkenlik (25 °C, Scm ⁻¹)	Kütle magnetik suseptibilite (χg)
PVF	Benzen	30	-	-1.3x10 ⁻⁶
PVF/PPy-HCl	*HCl	13	2,65x10 ⁻⁵	6,81x10 ⁻⁶
PVF/PPy-H ₃ PO ₄	*H ₃ PO ₄	10	2,98x10 ⁻⁶	1,25 x10 ⁻⁶
PVF/PPy-CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	72	4,5x10 ⁻¹	-2.23x10 ⁻⁶
PVF/PPy-H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	>100	1,194	2.37x10 ⁻⁵
PVF/PPy-CH ₃ COOH mekanik karışım	-	-	2.44x10 ⁻²	-2,09x10 ⁻⁷
PVF/PPy-H ₃ BO ₃ mekanik karışım	-	-	2.5x10 ⁻²	-8,50x10 ⁻⁶

*1 M derişimde hazırlanmışlardır.

Kompozitlerin iletkenlik değerlerini incelediğimizde; PVF ve homopolimerleri iletkenlik özelliği göstermeyen HCl ve H₃PO₄ asit ortamlarında sentezlenen PVF/PPy kompozitlerinin iletkenlik özelliği kazandığı görülmektedir. PVF/PPy-H₃BO₃ ve PVF/PPy-CH₃COOH kompozitlerinin de iletkenlik değerlerinin oldukça arttığı belirlenmiştir. PVF yalıtkan olmasına rağmen, Çizelge 4.4’de görüldüğü gibi PVF/PPy-H₃BO₃ (1.194 S cm⁻¹) ve PVF/PPy-CH₃COOH (4.5x10⁻¹ S cm⁻¹) kompozitleri homopolimerleri olan PPy-H₃BO₃ (2.1x10⁻² S cm⁻¹) ve (PPy-CH₃COOH) (1.2x10⁻² S cm⁻¹)’den daha iyi iletkenlik değerleri göstermiştir. İletkenlikteki bu artışın nedeni, PVF’nin yapıya girmesiyle PPy partiküllerinin yüzey alanının artması ve dolayısıyla yük transfer prosesinin daha kolay gerçekleşmesini sağlamış olabileceği düşünülmüştür. PVF:PPy-H₃BO₃ (5,56x10⁻² S cm⁻¹) ve PVF:PPy-CH₃COOH (2,44x10⁻² S cm⁻¹) mekanik karışımlarının iletkenlik değerleri homopolimerlerine oldukça yakındır. Bu sonuç PVF/PPy kompozitlerinin basit bir

karışım olmadığını göstermiştir. Kompozitlerde PVF ve PPy arasında kuvvetli etkileşimlerin olduğu belirlenmiştir. PVF/PPy-H₃BO₃ ve PVF/PPy-CH₃COOH kompozitleri sentez ortamlarının etkisiyle farklı iletkenlik değerleri göstermişlerdir. Kompozitlerde de homopolimerlerde olduğu gibi sentez ortamında kullanılan asit kompozitlerin özelliklerini etkilemiştir.

Kompozitlerin iletme mekanizmaları hakkında bilgi edinebilmek için kütle magnetik suseptibilite değerlerini incelediğimizde (Çizelge 4.4), PVF ve PVF/PPy-CH₃COOH'nin negatif değer gösterdiği belirlenmiştir. Yani yapıda diamagnetizmanın olduğu ve iletme mekanizmasının bipolaronlar üzerinden yürüdüğü anlaşılmaktadır.

PVF/PPy-H₃BO₃'nin magnetik suseptibilite balansının pozitif olduğu görülmektedir. Bu durum yapıda paramagnetizmanın olduğunu, yani iletme mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. Kompozitlerden PVF/PPy-HCl ve PVF/PPy-H₃PO₄, sırasıyla %13 ve %10 verim değerleriyle oldukça düşük ürün miktarlarına sahiptir. PVF/PPy-CH₃COOH, %72 verim değerine sahipken en iyi verim değerini PVF/PPy-H₃BO₃ (%109) kompoziti göstermiştir.

4.1.4. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan PVF/Metal/PPy Kompozitlerinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları

4.1.4.1. Asetik Asit (CH₃COOH) Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy Kompozitinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları

Asetik asit ortamında kimyasal olarak sentezlenen PVF/Cu/PPy kompozitinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Asetik asit ortamında kimyasal olarak sentezlenen PVF/Cu/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri

Polimer	Sentez ortamı	Kompozitteki PPy Verimi (%)	İletkenlik (25 °C, Scm ⁻¹)	Kütle magnetik suseptibilite (χg)
PVF	Benzen	30	-	-1.3x10 ⁻⁶
PPy-CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	102	1,21 x10 ⁻²	2,90x10 ⁻⁶
Cu(0)	Sulu ortam	32	7,9x10 ⁻⁴	-1.22x10 ⁻⁷
PVF/PPy-CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	72	4,5x10 ⁻¹	-2.23x10 ⁻⁶
Cu/PPy- CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	90	2,08x10 ⁻¹	3,94x10 ⁻⁶
PVF/Cu	Sulu ortam	45	2,04x10 ⁻⁴	-5,56x10 ⁻⁸
PVF/Cu/PPy-CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	83	1,88x10 ⁻¹	-1,07x10 ⁻⁶

*1 M derişimde hazırlanmışlardır.

PVF/Cu/PPy kompoziti asetik asit ortamında Cu(0)’ın tuzundan indirgenmesi ile hazırlanmıştır. İkili kompozitlerde en iyi iletkenlik özelliği veren asetik ve borik asit ortamları üçlü kompozitlerin hazırlanmasında en uygun ortamlar olarak belirlenmiştir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla PVF/Cu kompoziti de hazırlanmıştır. Yalıtkan olan PVF yapısına Cu(0)’ın girmesiyle iletkenlik (2,04x10⁻⁴ Scm⁻¹) kazanmıştır. Hazırlanan PVF/Cu/PPy-CH₃COOH üçlü kompozitinin iletkenlik değeri PVF/PPy-CH₃COOH ve Cu/PPy-CH₃COOH’nin iletkenlik değerine yakın olmakla birlikte daha küçüktür. Bu ortamda PVF/Cu/PPy-CH₃COOH kompozitinin hazırlanması iletkenlik açısından faydalı olamamıştır. Kütle manyetik suseptibilite ölçümleri karşılaştırılan numunelerden PPy-CH₃COOH

homopolimeri ve Cu/PPy-CH₃COOH ikili kompoziti pozitif kütle magnetik suseptibilite göstermiştir. İletkenlik mekanizmaları polaronlar üzerinden yürümektedir. Diğer polimerler negatif değer göstermiş ve iletkenlik mekanizmalarının bipolaronlar üzerinden yürüdüğü anlaşılmıştır. PVF/Cu/PPy-CH₃COOH üçlü kompoziti PVF/PPy-CH₃COOH ve Cu/PPy-CH₃COOH kompozitlerinin arasında bir verim değeri göstermiştir.

4.1.4.2 Asetik Asit (CH₃COOH) Ortamında Hazırlanan PVF/Ni/PPy Kompozitinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları

Asetik asit ortamında kimyasal olarak sentezlenen PVF/Ni/PPy kompozitinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.6'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Asetik asit ortamında kimyasal olarak sentezlenen PVF/Ni/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri

Polimer	Sentez ortamı	Kompozitteki PPy Verimi (%)	İletkenlik (25 °C, Scm ⁻¹)	Kütle magnetik suseptibilite (χg)
PVF	benzen	-	-	-1.3x10 ⁻⁶
PPy-CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	102	1,21 x10 ⁻²	2,90x10 ⁻⁶
Ni(0)	Sulu ortam	30	1,69	1,27x10 ⁻⁶
PVF/PPy-CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	72	4,5x10 ⁻¹	-2.23x10 ⁻⁶
Ni/PPy- CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	75	2,05x10 ⁻¹	7,34x10 ⁻⁶
PVF/Ni	Sulu ortam	90,8	-	4,04x10 ⁻⁵
PVF/Ni/PPy-CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	75	7,04x10 ⁻¹	2,53x10 ⁻⁶

*1 M derişimde hazırlanmışlardır.

PVF/PPy-CH₃COOH kompozitinin yapısına Ni(0) biriktirilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla PVF/Ni kompoziti de hazırlanmıştır. PVF/Ni'nin iletken olmadığı belirlenmiştir. Hazırlanan PVF/Ni/PPy-CH₃COOH kompozitinin iletkenlik değeri hem PVF/PPy-CH₃COOH'den hem de Ni/PPy-CH₃COOH' fazladır. Bu üç materyali bir arada kullanmak iletkenlik açısından kullanışlı olmuştur.

Hazırlanan PVF/Ni/PPy-CH₃COOH kompozitinin pozitif kütle magnetik suseptibilite gösterdiği belirlenmiştir. İletkenlik mekanizması polaronlar üzerinden yürümektedir.

4.1.4.3 Borik Asit (H₃BO₃) Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy Kompozitinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları

Borik asit ortamında kimyasal olarak sentezlenen PVF/Cu/PPy üçlü kompozitinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Borik asit ortamında kimyasal olarak sentezlenen PVF/Cu/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri

Polimer	Sentez ortamı	Kompozitteki PPy Verimi (%)	İletkenlik (25 °C, S cm ⁻¹)	Kütle magnetik suseptibilite (χg)
PVF	Benzen	-	-	-1.3x10 ⁻⁶
PPy-H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	99	2,29 x10 ⁻²	-1,50x10 ⁻⁶
Cu(0)	Sulu ortam	31,6	7,9x10 ⁻⁴	-1,22x10 ⁻⁷
PVF/PPy-H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	109	1,194	2,37x10 ⁻⁵
Cu/PPy- H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	88	1,08x10 ⁻¹	1,45x10 ⁻⁶
PVF/Cu	Sulu ortam	44,6	2,04x10 ⁻⁴	-5,56x10 ⁻⁸
PVF/Cu/PPy- H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	90	4,1x10 ⁻⁴	2,39x10 ⁻⁵

*1 M derişimde hazırlanmışlardır.

PVF/Cu/PPy-H₃BO₃ üçlü kompoziti hazırlanmış ve özellikleri diğer polimerlerle karşılaştırılmıştır. İletkenliği diğer polimerlere göre düşük fakat Cu(0) ve PVF/Cu kompozitinin iletkenlik değerine yakındır. PVF ve Cu(0) ile ayrı ayrı kompozitleri hazırlandığı zaman yüksek iletkenlik değerleri gösteren PPy-H₃BO₃ bu iki materyalle aynı anda üçlü kompozitinin hazırlanması iletkenlik açısından olumlu sonuç vermemiştir. Hazırlanan bu üçlü kompozitin magnetik suseptibilitesi pozitiftir. İletkenlik mekanizması polaronlar üzerinden yürümektedir.

4.1.4.4. Borik Asit (H_3BO_3) Ortamında Hazırlanan PVF/Ni/PPy Kompozitinin Verim, İletkenlik ve Kütle Magnetik Suseptibilite Sonuçları

Borik asit ortamında kimyasal olarak sentezlenen PVF/Ni/PPy kompozitinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Borik asit ortamında kimyasal olarak sentezlenen PVF/Ni/PPy kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik ve kütle magnetik suseptibilite değerleri

Polimer	Sentez ortamı	Kompozitteki PPy Verimi (%)	İletkenlik ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $S\text{ cm}^{-1}$)	Kütle magnetik suseptibilite (χ_g)
PVF	benzen	-	-	$-1,3 \times 10^{-6}$
PPy- H_3BO_3	* H_3BO_3	99	$2,29 \times 10^{-2}$	$-1,50 \times 10^{-6}$
Ni(0)	Sulu ortam	30	1,69	$1,27 \times 10^{-6}$
PVF/PPy- H_3BO_3	* H_3BO_3	109	1,194	$2,37 \times 10^{-5}$
Ni/PPy- H_3BO_3	* H_3BO_3	84	1,42	$-7,53 \times 10^{-6}$
PVF/Ni	Sulu ortam	90,8	-	$4,04 \times 10^{-5}$
PVF/Ni/PPy- H_3BO_3	* H_3BO_3	80,5	$4,5 \times 10^{-1}$	$-1,01 \times 10^{-6}$

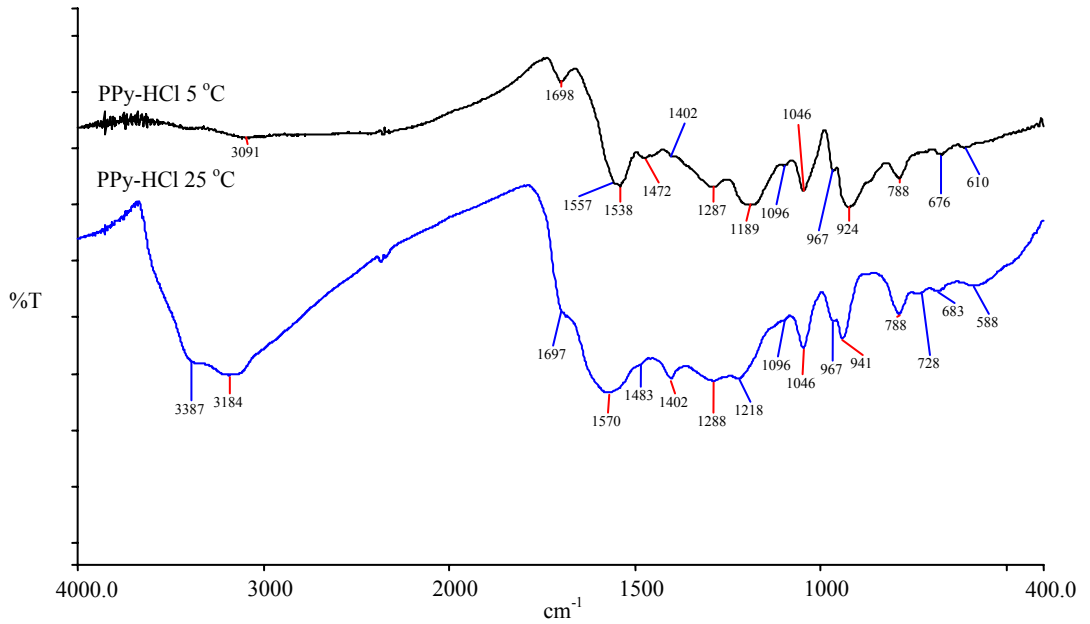
*1 M derişimde hazırlanmışlardır.

PVF ve Ni(0) ile hazırlanan PVF/Ni/PPy- H_3BO_3 kompozitinin iletkenlik değerinin ($4,5 \times 10^{-1}\text{ S cm}^{-1}$) PPy- H_3BO_3 kompozitinden ($2,29 \times 10^{-1}\text{ S cm}^{-1}$) daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Burada neden olarak, ortamda bulunan PVF partiküllerinin polimer yapısına girmesiyle PPy’nin yüzey alanının artması ve dolayısıyla iletkenlik prosesinin daha kolay gerçekleşmesi gösterilebilir. Üçlü kompozit verim açısından da oldukça elverişlidir. Hazırlanan PVF/Ni/PPy- H_3BO_3 üçlü kompozitinin kütle magnetik suseptibilite değeri negatiftir. İletkenlik mekanizması bipolaronlar üzerinden yürümektedir.

4.2. FTIR Sonuçları

4.2.1. Asitsiz ve Farklı Kuvvetli Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin FTIR Analiz Sonuçları

1M HCl ortamında farklı sıcaklıklarda sentezlenen PPy'nin FTIR spektrumu Şekil 4.2' de görülmektedir. Birçok araştırma grubu PPy için titreşim frekanslarını tanımlamışlardır (Omastova vd., 1994; Furukawa vd., 1988). 1 M HCl'li ortamda 25 °C'de hazırlanan PPy-HCl'nin FTIR spektrumu, 5 °C'de hazırlanan PPy-HCl'nin FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında 5 °C' de hazırlanan PPy-HCl'nin, karakteristik bandlarında kırmızıya kayma görülmektedir. Daha düşük enerjiye ve daha kararlı yapıya sahip PPy-HCl (5 °C) göz önüne alındığında bundan sonraki çalışmalarda 5 °C sentez sıcaklığı olarak belirlenmiştir.



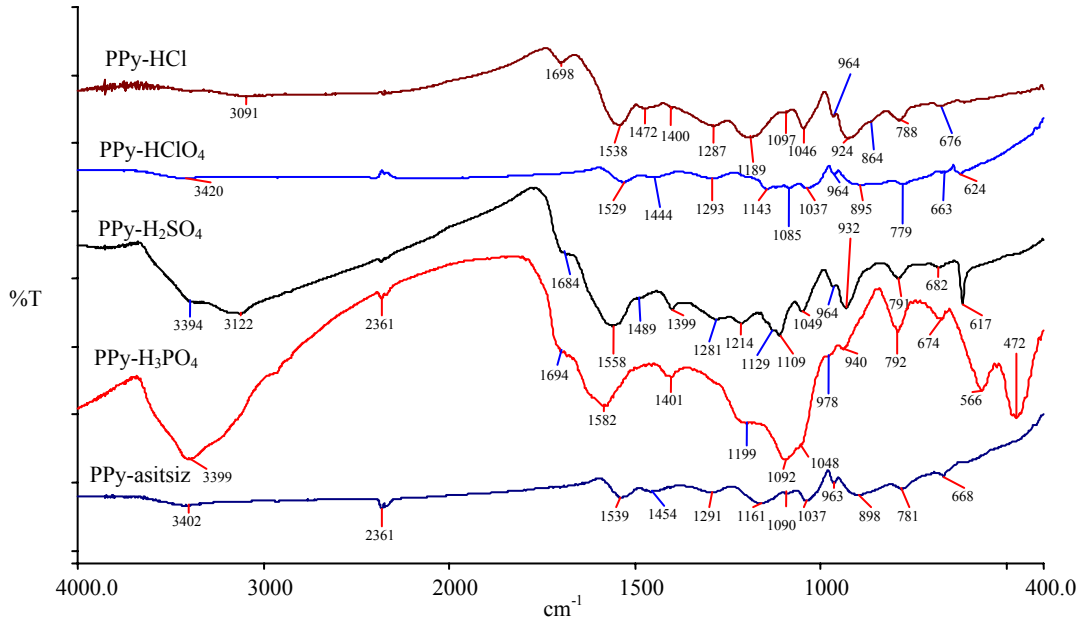
Şekil 4.2. 1M HCl ortamında farklı sıcaklıklarda sentezlenen PPy'nin FTIR spektrumu

Farklı kuvvetli asit ortamlarında hazırlanmış PPy'lerin FTIR spektrumları 4000-400 cm⁻¹ aralığında Şekil 4.3'de görülmektedir. Hem sentez ortamı hem de dopant anyonu olarak kullanılan asitler değiştiğinde spektroskopik özelliklerinin değiştiği

bulunmuştur (Colvin vd., 1994). PPy-HCl' nin spektrumunda 1538 cm^{-1} 'deki band pirol halkasındaki C-C gerilmesine karşılık gelmektedir. PPy-H₂SO₄ ve PPy-H₃PO₄'e ait spektrumlarında sırasıyla 1558 ve 1582 cm^{-1} deki bandlarda maviye kayma, PPy-HClO₄'de ise 1529 cm^{-1} deki bandta kırmızıya kayma gözlenmiştir (Omastova vd., 2003). Bilindiği gibi iskelet yapısındaki titreşimler, dopant anyonun değişmesiyle, π elektronlarının delokalizasyonlarındaki farklılıklardan etkilenmektedir (Maia vd., 1994). PPy-HCl' ye ait spektrumda 1472 cm^{-1} ' deki ve PPy-H₂SO₄' e ait spektrumda 1480 cm^{-1} ' deki bandlar pirol halkasındaki C-N gerilme titreşimini göstermektedir. 1400 ve 1250 cm^{-1} arasındaki geniş band, C-H ya da C-N bağlarına ait düzlem deformasyon modlarını göstermektedir. Bu band PPy-HCl' de 1287 cm^{-1} 'de, PPy-H₂SO₄' de 1281 cm^{-1} 'de, PPy-HClO₄'de 1293 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Spektrumdaki bu farklılıklara 1250-1100 cm^{-1} bölgesinde de rastlanmıştır. Bu bölgelerde maksimumlar PPy-HCl için 1189 cm^{-1} , PPy-H₂SO₄ için 1213 cm^{-1} , PPy-H₃PO₄ için 1199 cm^{-1} ve PPy-HClO₄ için 1143 cm^{-1} ' de gözlenmiştir.

PPy-H₃PO₄'e ait spektrumda 1092 cm^{-1} deki pik, PPy'nin protonasyonu sırasında meydana gelen NH₂⁺'ye ait düzlem içi deformasyon titreşimine ait piktir (Omastova vd., 2003). Bu pik PPy-H₃PO₄' de, diğer dopant anyonlarla doplanmış PPy' lerle karşılaştırıldığında daha fazla kaymaya neden olmuştur.

1050 cm^{-1} ' deki C-H ve N-H düzlem içi deformasyon titreşimini ve 965 cm^{-1} ' deki düzlem dışı halka deformasyonuna ait pikleri bütün numunelerde görmekteyiz. Halkaya ait C-H düzlem dışı deformasyon titreşimleri PPy-HCl için 924 cm^{-1} ; PPy-H₂SO₄ için 932 cm^{-1} ; PPy-H₃PO₄ için 940 cm^{-1} ve PPy-HClO₄ için 895 cm^{-1} ' de maksimum vermiştir. 790 cm^{-1} ve 675 cm^{-1} civarındaki C-C düzlemsiz halka deformasyonu ya da C-H sallanmasına ait bandlara bütün numunelerde rastlanmıştır. PPy-H₂SO₄'e ait spektrumda 617 cm^{-1} ' de gözlenen band N-H düzlem dışı titreşim bandıdır ve sülfat anyonu ile aynı yerde band vermektedir. Diğer ortamlarla karşılaştırıldığında en keskin bandı PPy-H₂SO₄ vermektedir. PPy-HCl ve PPy-HClO₄'e ait spektrumlarında bu pikin baskılandığı ve keskinliğinin azaldığı PPy-H₃PO₄'e ait spektrumda ise bu bandın 566 cm^{-1} ' deki bandtan dolayı kapandığını görmekteyiz.



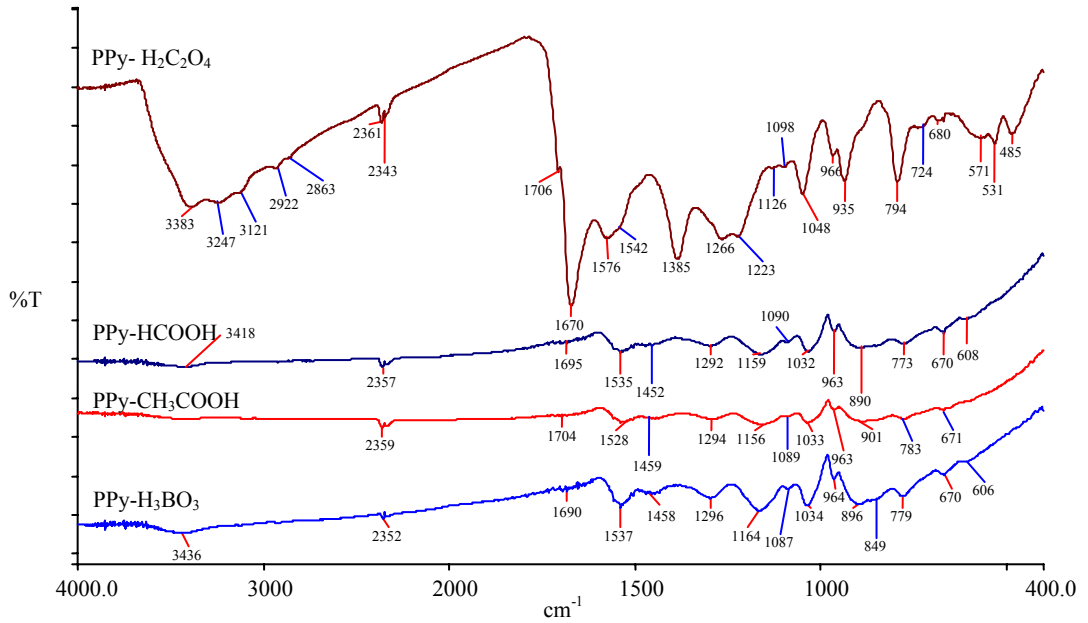
Şekil 4.3. Farklı kuvvetli asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenen PPy' lerin FTIR spektrumları

4.2.2. Farklı Zayıf Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin FTIR Analiz Sonuçları

Farklı zayıf asit ortamlarında hazırlanmış PPy'lerin spektrumları Şekil 4.4'de gösterilmektedir. PPy-CH₃COOH' a ait spektrumda 1528 cm⁻¹, deki band pirol halkasındaki C-C gerilmesine karşılık gelmektedir. PPy-HCOOH, PPy-H₂C₂O₄ ve PPy-H₃BO₃'e ait spektrumlarında sırasıyla 1535, 1576 ve 1537 cm⁻¹ deki bandlarda maviye kayma gözlenmiştir. Farklı organik asitli ortamlarda sentezlenmiş PPy' lerin iskelet yapısındaki titreşimler, dopant anyonun değişmesiyle, π-elektronlarının delokalizasyonlarındaki farklılıklardan etkilenmekte ve farklı frekanslarda pikler vermektedirler. PPy-CH₃COOH' a ait spektrumda 1459 cm⁻¹deki band halka esnemesi sırasında meydana gelen C-C gerilmesine ait titreşim bandıdır. PPy-HCOOH, PPy-H₂C₂O₄ ve PPy-H₃BO₃'e ait spektrumlarında sırasıyla 1452, 1385 ve 1458 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Bu frekanstaki en fazla kaymayı PPy-H₂C₂O₄ göstermiştir ve bu kayma kırmızıya doğru olmuştur. 1385 cm⁻¹, de görülen bu şiddetli band halka içi titreşim bandıdır ki; bu durumda PPy-H₂C₂O₄'de konjugasyonun az olduğu söylenebilir. İletkenlik değerlerine bakıldığında da bu

homopolimerin iletken olmadığı anlaşılmıştır. Homopolimerlere ait spektrumlarında, 1290 cm^{-1} civarındaki pikler, C-H ya da C-N bağlarına ait düzlem deformasyon modlarını göstermektedir. Bu band PPy-CH₃COOH'de 1294 cm^{-1} 'de, PPy-HCOOH'de 1292 cm^{-1} 'de, PPy- H₂C₂O₄'de 1266 cm^{-1} 'de ve PPy-H₃BO₃'de 1296 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. PPy-H₃BO₃ için 1165 cm^{-1} 'de, PPy- H₂C₂O₄'de 1226 cm^{-1} , PPy-HCOOH'de 1159 cm^{-1} 'de elde edilen dopant anyonlara ait pikler PPy-CH₃COOH için 1156 cm^{-1} 'de elde edilmiştir (Kulkarni vd., 2005).

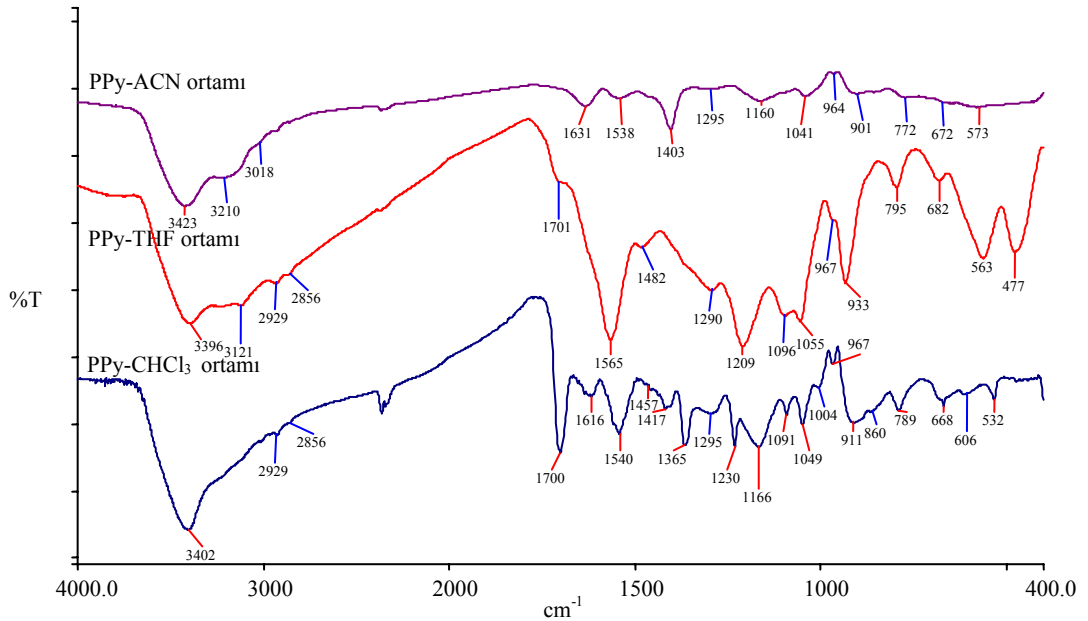
C-H ve N-H düzlem içi deformasyon titreşimine ait 1050 cm^{-1} deki karakteristik bandı en yakın 1048 cm^{-1} 'de PPy-H₂C₂O₄'de görmekteyiz. 790 cm^{-1} ve 675 cm^{-1} civarındaki C-C düzlem dışı halka deformasyonu ya da C-H sallanmasına ait bandlara bütün numunelerde rastlanmıştır.



Şekil 4.4. Farklı organik asitli ortamlarda kimyasal olarak sentezlenen PPy'lerin spektrumları

4.2.3. Farklı Susuz Ortamlarda Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin FTIR Analiz Sonuçları

Polipirol susuz ortamda sentezlenirken, çözücü olarak asetonitril, THF ve kloroform tercih edilmiştir. Farklı susuz ortamlarda hazırlanmış PPy'lerin spektrumları Şekil 4.5'de gösterilmektedir. Pirolün fonksiyonel gruplarına ait karakteristik pikler susuz ortamda sentezlenen polipirollerde de elde edilmiştir. PPy'lerin iskelet yapısındaki titreşim frekanslarının, çözücü polaritesinin değişmesinden dolayı farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Pirol yapısındaki 3450 cm^{-1} 'de, N-H gerilme titreşimine ait tipik pik ve 1530 cm^{-1} civarında gözlenen C=C ve C=N düzlem içi titreşimlerine ait pikler her üç ortamda da belirlenmiştir (George, 2000). THF ortamında hazırlanmış PPy'e ait spektrumda 1565 cm^{-1} 'deki, C-C gerilmesine karşılık gelen band kloroform ortamında hazırlanmış PPy'de 1540 cm^{-1} 'de asetonitril ortamında ise 1538 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu farklılıklar diğer karakteristik bandlarda da gözlenmiştir. Band frekansları, kloroform ve asetonitril ortamlarında sentezlenen PPy' de daha düşük frekanslara kaymaktadır. Bandların şiddetleri THF ve kloroform ortamlarında ACN ortamına göre daha yüksektir. Bu ortamlarda sentezlenen polipirollerden sadece ACN ortamında sentezlenen PPy ($5,40 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$) iletkenlik özelliğine sahiptir.

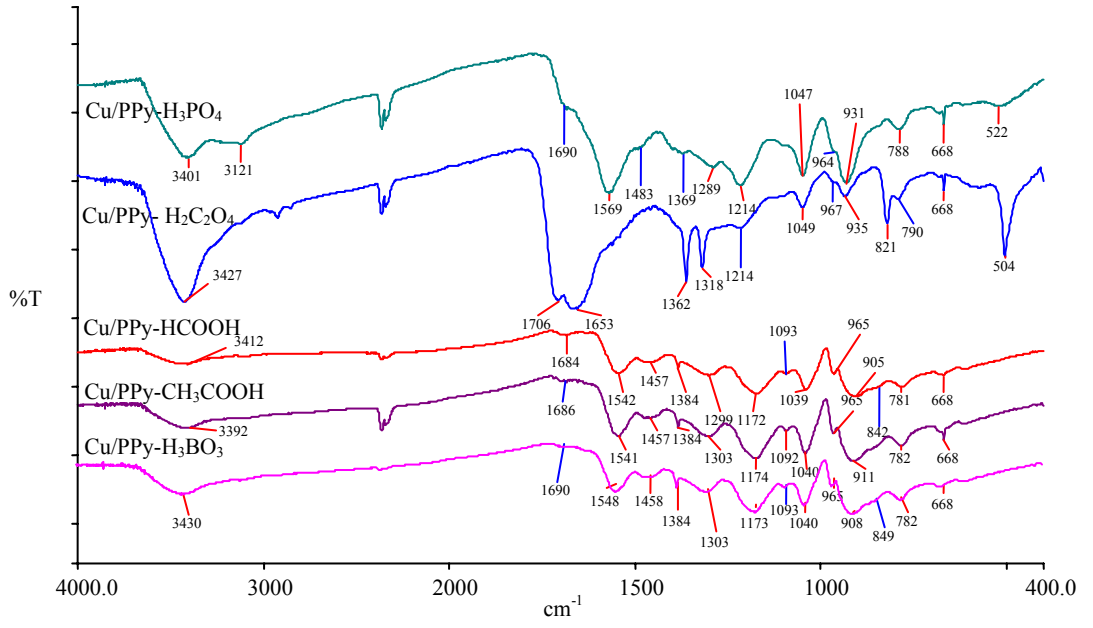


Şekil 4.5. Farklı susuz ortamlarda kimyasal olarak sentezlenmiş Polipirolün FTIR spektrumları

4.2.4. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Metal/PPy Kompozitlerinin FTIR Sonuçları

4.2.4.1 Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Cu/PPy Kompozitlerinin FTIR Sonuçları

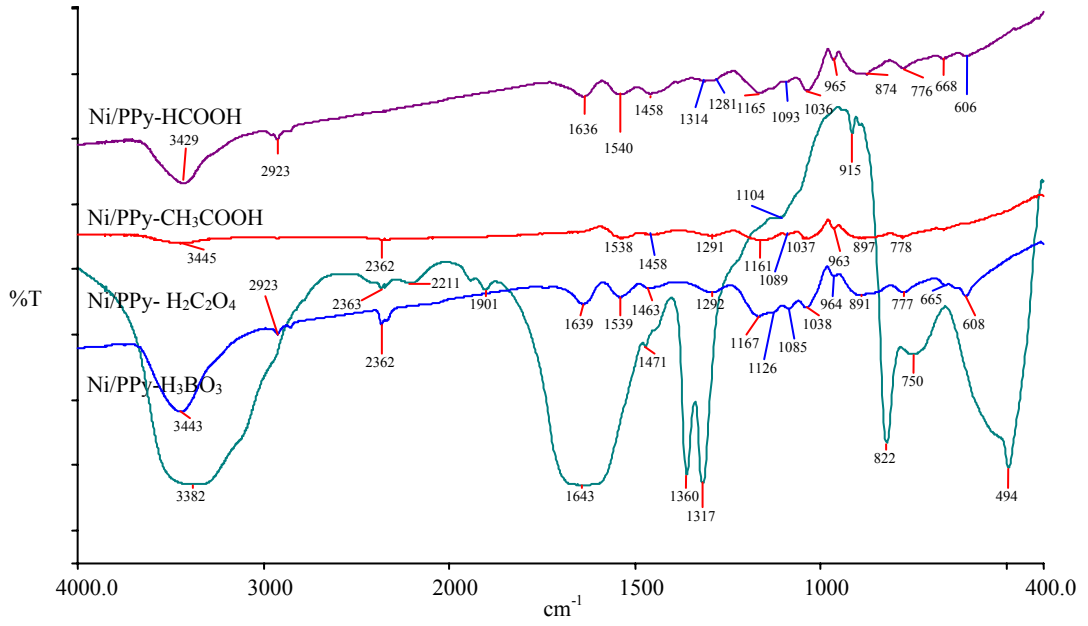
Şekil 4.6 farklı asit ortamlarında sentezlenen Cu/PPy ikili kompozitlerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Homopolimerlerde elde edilen karakteristik pikler Cu/PPy kompozitlerinde de elde edilmiştir. Kullanılan dopant anyonlarındaki farklılık polipirole ait karakteristik piklerde kaymalara neden olmuştur. Kompozitlerin spektrumları homopolimerlerin spektrumları ile benzerlik göstermektedir. Fakat piklerin şiddetleri daha yüksektir. Özellikle Cu/PPy kompozitlerine ait FTIR spektrumlarında 1457 cm^{-1} 'deki pikin şiddetinin yüksekliği 1540 cm^{-1} 'deki pikin şiddetinin düşük olması polipirol zincirindeki konjuge sistemin uzunluğunu göstermektedir (Henglein, 1989). İletkenlik değerlerine bakıldığı zaman Cu/PPy-HCOOH, Cu/PPy-CH₃COOH ve Cu/PPy-H₃BO₃ ($2,47 \times 10^{-2}$, $2,08 \times 10^{-1}$ ve $1,08 \times 10^{-1}\text{ S cm}^{-1}$) kompozitlerinin homopolimerlerinden 10 kat daha iletken olduğu belirlenmiştir. Cu/PPy-H₂C₂O₄ kompozitine ait FTIR spektrumu incelendiğinde konjugasyonun uzunluğunu gösteren 1450 ve 1540 cm^{-1} 'deki piklerin olmadığı gözlenmiştir. Cu/PPy-H₃PO₄ kompozitinde ise bu pikler mevcuttur fakat 1483 cm^{-1} 'deki pikin şiddeti oldukça düşük, 1569 cm^{-1} 'deki pikin şiddeti ise diğer kompozitlerden daha yüksektir. Bu kompozit, homopolimeri iletken olmamasına rağmen iletkenlik özelliği göstermiştir ($3,37 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$). Diğer kompozitlerin iletkenlik değerleriyle karşılaştırıldığında en düşük iletkenlik bu kompozitte elde edilmiştir.



Şekil 4.6. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Cu/PPy Kompozitlerinin FTIR Spektrumları

4.2.4.2 Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Ni/PPy Kompozitlerinin FTIR Sonuçları

Şekil 4.7 farklı asit ortamlarında hazırlanan Ni/PPy ikili kompozitlerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Homopolimerlerde elde edilen karakteristik pikler Ni/PPy kompozitlerinde de elde edilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi iskelet yapısındaki titreşimler, dopant anyonun değişmesiyle, π -elektronlarının delokalizasyonlarındaki farklılıklardan etkilenmektedir ve polipirolün karakteristik piklerinde kaymalara neden olmaktadır. Kompozitlerin spektrumları homopolimerlerin spektrumları ile benzerlik göstermektedir. Fakat Ni/PPy-H₂C₂O₄ kompoziti, polipirole ait karakteristik pikleri içermemektedir. Bu kompozitin iletkenlik özelliği de bulunmamaktadır.



Şekil 4.7. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Ni/PPy Kompozitlerinin FTIR Spektrumları

4.2.5. Farklı Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PVF/PPy Kompozitlerinin FTIR Analiz Sonuçları

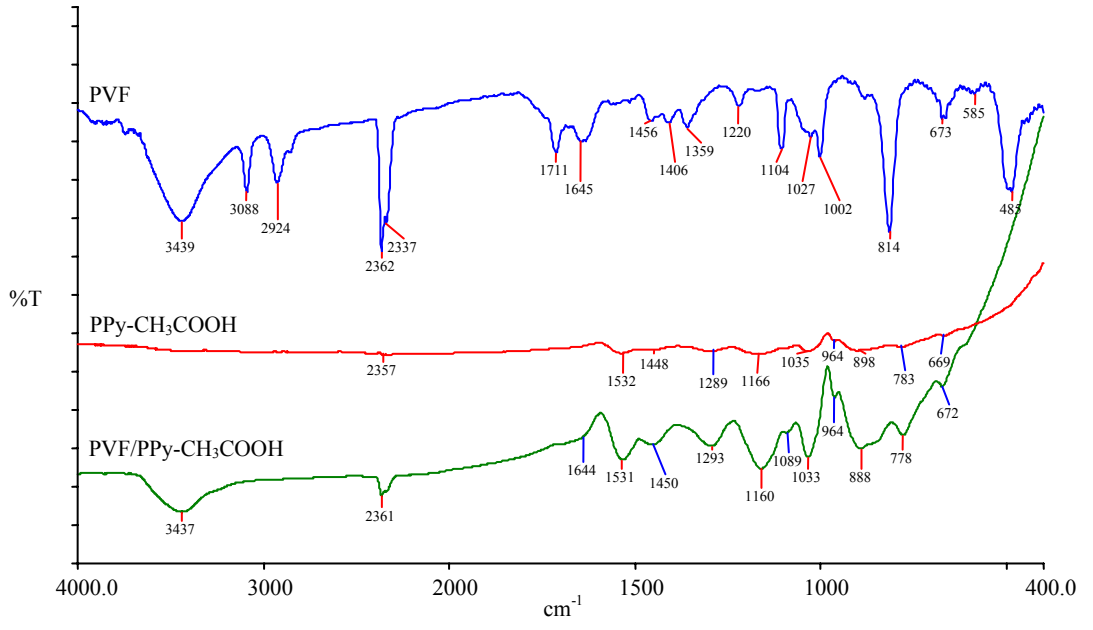
İki farklı pKa değerine sahip asit varlığında sentezlenmiş PVF/PPy kompozitlerinin infrared spektrumları Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verilmiştir. Homopolimerlere ait pikler PVF/PPy-CH₃COOH ve PVF/PPy-H₃BO₃ kompozitlerinde de elde edilmiştir. Bu sonuçlar, PVF/PPy-CH₃COOH ve PVF/PPy-H₃BO₃ kompozitlerindeki polipirol ana zincirlerinin, sırasıyla, PPy-CH₃COOH ve PPy-H₃BO₃ homopolimerlerinin ana zincirlerine benzediğini göstermektedir.

PVF’nin infrared spektrumunda, PVF yapısındaki C-H gerilme titreşimleri 3088 cm⁻¹’de maksimum göstermiştir. 1002 ve 1406 cm⁻¹’deki bandlar C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerini göstermektedir. PVF’nin spektrumunda 1104 cm⁻¹’deki band ise C-C gerilme modlarını gösterir. 814 cm⁻¹’deki band PVF/PPy-CH₃COOH (Şekil 4.8) ve PVF/PPy-H₃BO₃ (Şekil 4.9) kompozitlerinde 888 ve 895 cm⁻¹’ye kaymıştır. PVF/PPy-CH₃COOH ve PVF/PPy-H₃BO₃ kompozitleri için 1531 cm⁻¹, 1644 cm⁻¹ ve 1539 cm⁻¹, 1639 cm⁻¹’deki pikler PVF ve pirol arasındaki konjuge

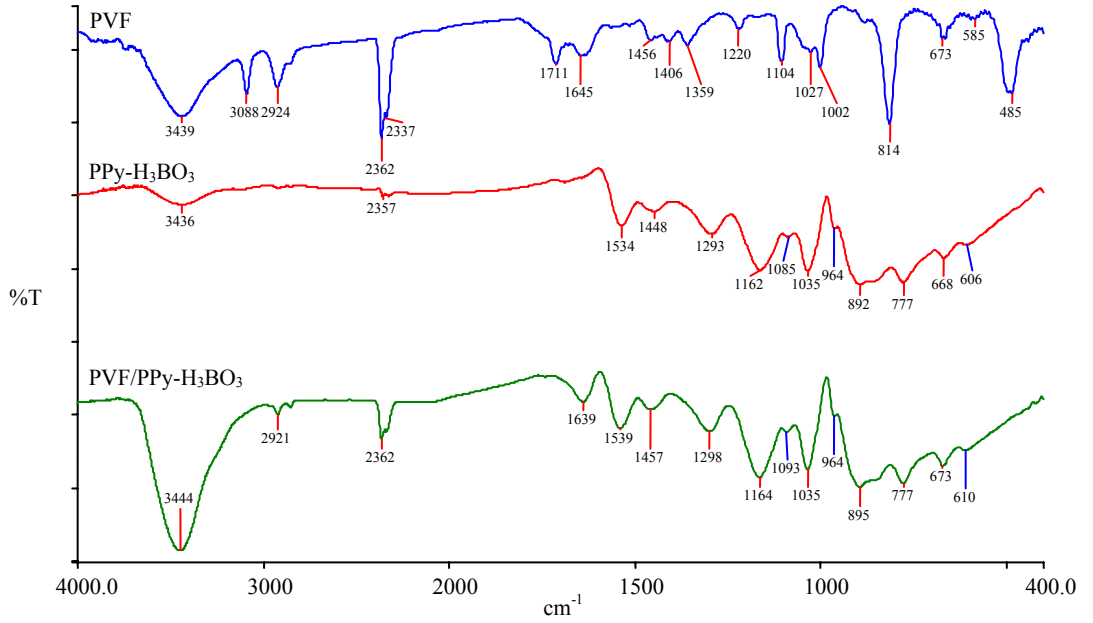
sistemin ne kadar uzun olduğunu göstermektedir (Nastase vd., 2005). Daha az iletken polimerler filmlerde 1540 ve 1640 cm^{-1} 'deki bu bandların şiddeti daha azdır ya da tamamen kaybolmuştur (Durrant vd., 1995).

FTIR ölçümlerinden, PPy'nin konjugasyon uzunluğunu bağıl olarak ölçmek üzere kalitatif bir metot olan "etkin konjugasyon koordinat" olarak adlandırılan bir parametre Menon ve arkadaşları tarafından bulunmuştur (Menon vd., 1996). Bu parametre ile ilgili çalışmalar Tian ve Zerbi'nin yaptığı çalışmalarla daha da ilerlemiştir (Tian ve Zerbi, 1990a; 1990b)

Bu teorik hesaplamalar konjugasyon uzunluğu arttıkça, 1535 cm^{-1} (A_{1535})'deki asimetrik halka gerilme modunun şiddetinin azaldığını ve 1445 cm^{-1} (A_{1445})'deki simetrik modun şiddetinin arttığını göstermektedir. PPy- H_3BO_3 ve PVF/PPy- H_3BO_3 'nin spektrumları karşılaştırıldığında PPy- H_3BO_3 'nin spektrumundaki 1534 cm^{-1} 'deki band kompozitte 1539 cm^{-1} 'ye kaymaktadır. Ve bu bandın şiddeti kompozit ve homopolimerde değişmemektedir. PPy- CH_3COOH ve PPy- H_3BO_3 'nin spektrumlarındaki 1448 cm^{-1} 'deki band, kompozitlerinde sırasıyla 1450 ve 1457 cm^{-1} 'ye kaymaktadır. Aynı zamanda, kompozitlerin spektrumlarında bu bandın şiddetinin homopolimerlerine göre bir miktar arttığı belirlenmiştir. Biliyoruz ki; iletkenlik konjugasyon uzunluğu ile bağıntılıdır. Konjugasyon uzunluğu arttıkça iletkenlik artar. PVF/PPy- CH_3COOH ($4,5 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$) ve PVF/PPy- H_3BO_3 ($1,194 \text{ Scm}^{-1}$) kompozitleri ve PPy- CH_3COOH ($1,21 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$) ve PPy- H_3BO_3 ($2,29 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$) homopolimerlerin iletkenlik değerleri FTIR sonuçlarını desteklemektedir.



Şekil 4.8. Asetik asit ortamında sentezlenmiş PVF/PPy- CH_3COOH kompozitinin FTIR spektrumu

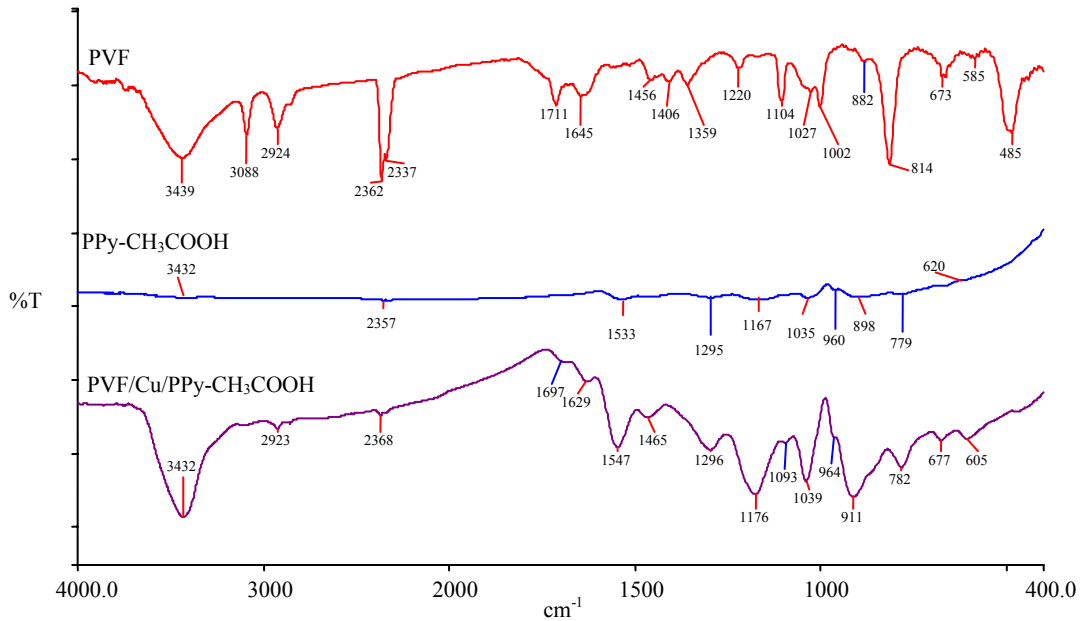


Şekil 4.9. Borik asit ortamında sentezlenmiş PVF/PPy- H_3BO_3 kompozitinin FTIR spektrumu

4.2.6. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan PVF/Metal/PPy Kompozitlerinin FTIR sonuçları

4.2.6.1 Asetik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy-CH₃COOH Kompozitinin FTIR Sonuçları

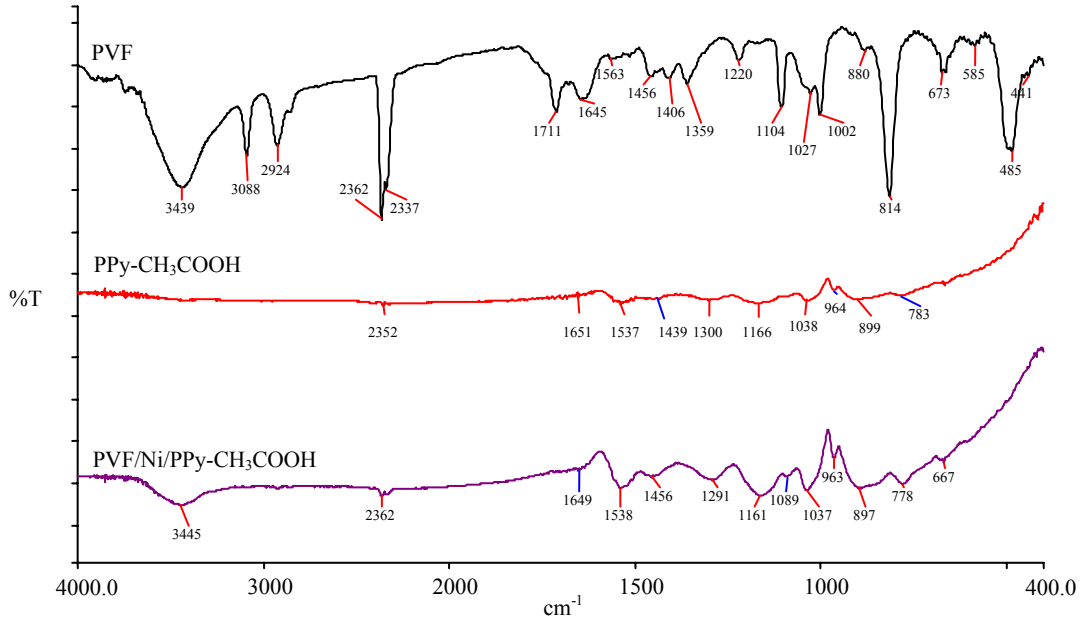
PVF/Cu/PPy-CH₃COOH kompozitine ait FTIR spektrumu, kendisini oluşturan PVF, Cu(0) ve PPy-CH₃COOH'un FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında PVF/Cu/PPy-CH₃COOH kompozitinin bileşenleri ile benzer bandlara sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.10). Böylece PPy-CH₃COOH'un yapısına PVF ve Cu(0)'ın katıldığı belirlenmiştir. PVF'ye ait spektrumda 2924 cm⁻¹'deki alifatik karbon zincirlerine ait band, üçlü kompozitte de görülmüştür. PVF'de 1711 cm⁻¹'de gözlenen band üçlü kompozitte 1693 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Kompozitin iletkenlik değeri de (1,88x10⁻¹ Scm⁻¹), PPy-CH₃COOH (1,21x10⁻² Scm⁻¹) ve Cu(0) (7,9x10⁻⁴ Scm⁻¹)'dan daha yüksektir. PVF ise zaten yalıtkan bir polimerdir. Burada PVF/Cu/PPy-CH₃COOH üçlü kompozitinin sentezlenmesi iletkenlik açısından kullanışlı olmuştur.



Şekil 4.10. Asetik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy-CH₃COOH Kompozitinin FTIR Spektrumu

4.2.6.2. Asetik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Ni/PPy-CH₃COOH Kompozitinin FTIR Sonuçları

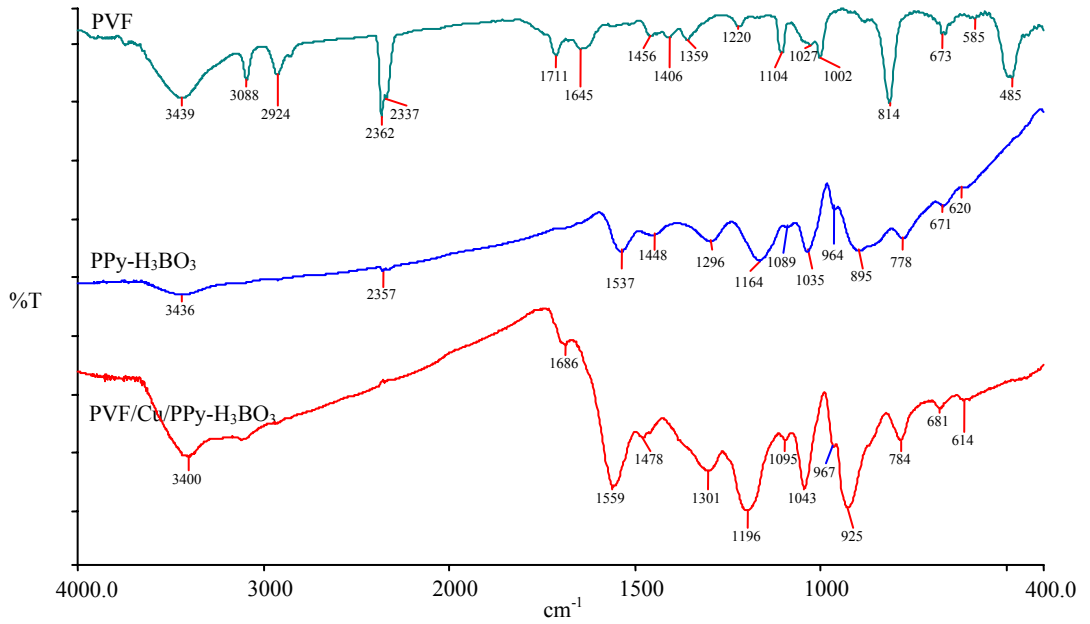
Şekil 4.11'den görüldüğü gibi, PVF/Ni/PPy-CH₃COOH kompozitine ait FTIR spektrumu, kendisini oluşturan PVF ve PPy-CH₃COOH' ün FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında PVF/Ni/PPy-CH₃COOH kompozitine ait spektrumun homopolimerine daha yakın olduğu belirlenmiştir. Fakat üçlü kompozitin spektrumundaki bandların şiddeti homopolimerinden daha yüksektir. Özellikle, homopolimerde 1439 ve 1651 cm⁻¹'deki konjugasyon uzunluğu hakkında bilgi veren bandlar, üçlü kompozitte daha şiddetlidir. Bilindiği gibi konjugasyon uzunluğu arttıkça iletkenlik artar. İletkenlik değerlerine bakıldığında da üçlü kompozitin iletkenlik değerinin (7,04x10⁻¹ Scm⁻¹), homopolimerinin (1,21 x10⁻² Scm⁻¹) iletkenlik değerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Yani, iletkenlik değerleri, FTIR sonuçlarını desteklemektedir. Dolayısıyla, hazırlanan PVF/Ni/PPy-CH₃COOH kompoziti iletkenlik açısından kullanışlı bir polimerdir.



Şekil 4.11. Asetik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Ni/PPy-CH₃COOH Kompozitinin FTIR Spektrumu

4.2.6.3. Borik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy-H₃BO₃ Kompozitinin FTIR Sonuçları

PVF/Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait spektrumun homopolimerin karakteristik piklerini içerdiği gözlenmiştir. Ayrıca, kompozitin bazı bandlarının homopolimerden daha şiddetli olduğu bulunmuştur (Şekil 4.12). Özellikle, kompozitte 1478 cm⁻¹'deki pikin şiddetinin, homopolimerde 1448 cm⁻¹'deki pikin daha düşük olması ve 1559 cm⁻¹'deki pikin homopolimerde 1537 cm⁻¹'deki pikten daha şiddetli olması PVF/Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitinin, homopolimerinden daha az iletken olmasını desteklemektedir. Homopolimer yapısına PVF ve Cu(0)'ın girmesiyle karakteristik piklerin dalga sayıları daha büyük bölgeye kaymaktadır.

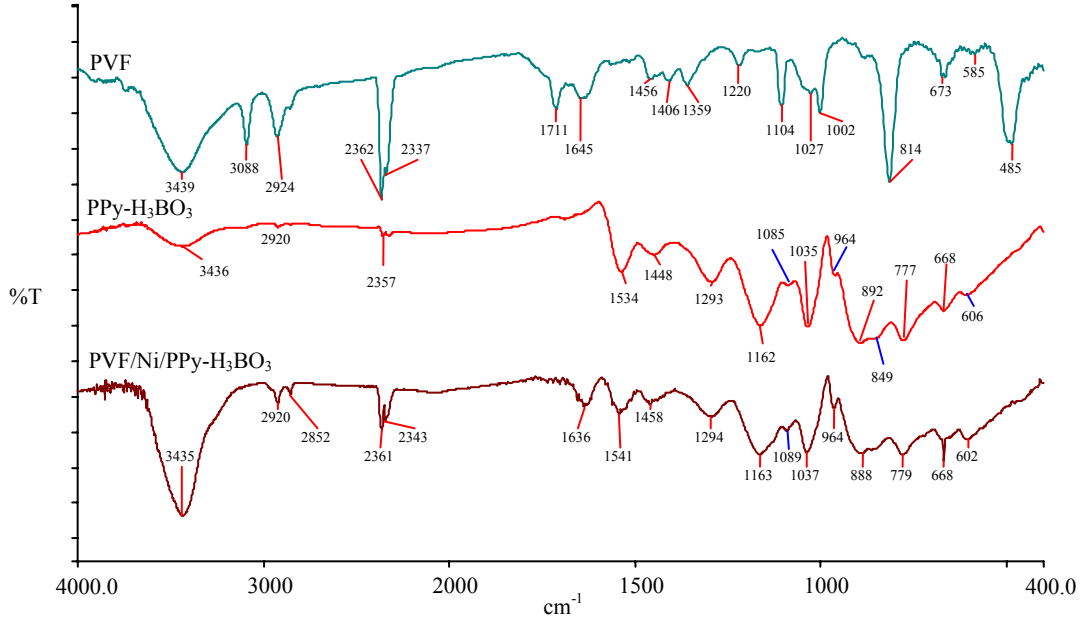


Şekil 4.12. Borik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy-H₃BO₃ Kompozitinin FTIR Spektrumu

4.2.6.4. Borik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Ni/PPy-H₃BO₃ Kompozitinin FTIR Sonuçları

Şekil 4.13'de PVF/Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait FTIR spektrumu verilmektedir. PVF/Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitinde PVF'de bulunan alifatik karbonlara ait titreşim

bandları görülmektedir. İletkenlik sonuçları ile FTIR sonuçları karşılaştırıldığında PVF'nin yapıya girmesinden dolayı konjugasyonu etkileyerek iletkenliği arttırdığı söylenebilir.

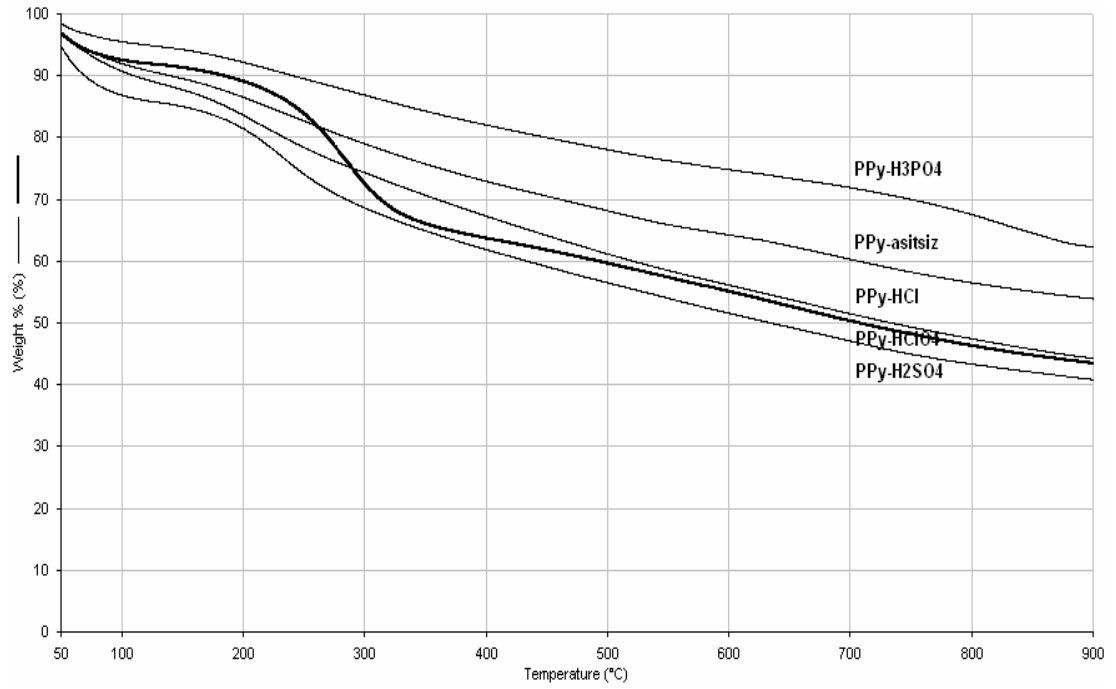


Şekil 4.13. Borik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Ni/PPy- H_3BO_3 Kompozitinin FTIR Spektrumu

4.3. Termogavimetric analiz (TGA) Sonuçları

4.3.1. Farklı Kuvvetli Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin TGA Sonuçları

Farklı kuvvetli asit ortamlarında sentezlenen PPy'lerin TGA eğrileri Şekil 4.14'de verilmektedir. Bütün numuneler, su moleküllerinin polimer matriksten uzaklaştığı düşük sıcaklıklarda (80°C civarında) düşük ağırlık kaybı göstermektedir (Kulkarni vd., 2006). Bu ilk kütle kaybında polimer matriksi içindeki absorplanmış su, serbest asitler vb. küçük mol kütleli bileşenler uzaklaşmaktadır (Şekil 4.14). Polimerlerin TGA termogramlarından elde edilen bozunma sıcaklıkları Çizelge 4.9'da verilmektedir. Çizelge 4.9'dan görüldüğü gibi PPy-HCl, PPy-H₂SO₄ ve PPy-H₃PO₄ tek aşamada PPy-HClO₄'nin ise iki aşamada bozunma gösterdikleri bulunmuştur.



Şekil 4.14. Farklı kuvvetli asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş polipirollerin TGA eğrileri

Çizelge 4.9. Farklı kuvvetli asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş polipirollerin termal bozunma sıcaklıkları

Polimer	Sentez ortamı	T _b (°C)	T _m (°C)	T _s (°C)	900 °C'de % bozunmadan kalan madde miktarı
PPy-HCl	*HCl	185	413	640	44
PPy-H ₂ SO ₄	*H ₂ SO ₄	190	475	760	41
PPy-H ₃ PO ₄	*H ₃ PO ₄	180	460	740	63
PPy-HClO ₄	*HClO ₄	230	280	330	44
		330	533	735	

T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı

T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı

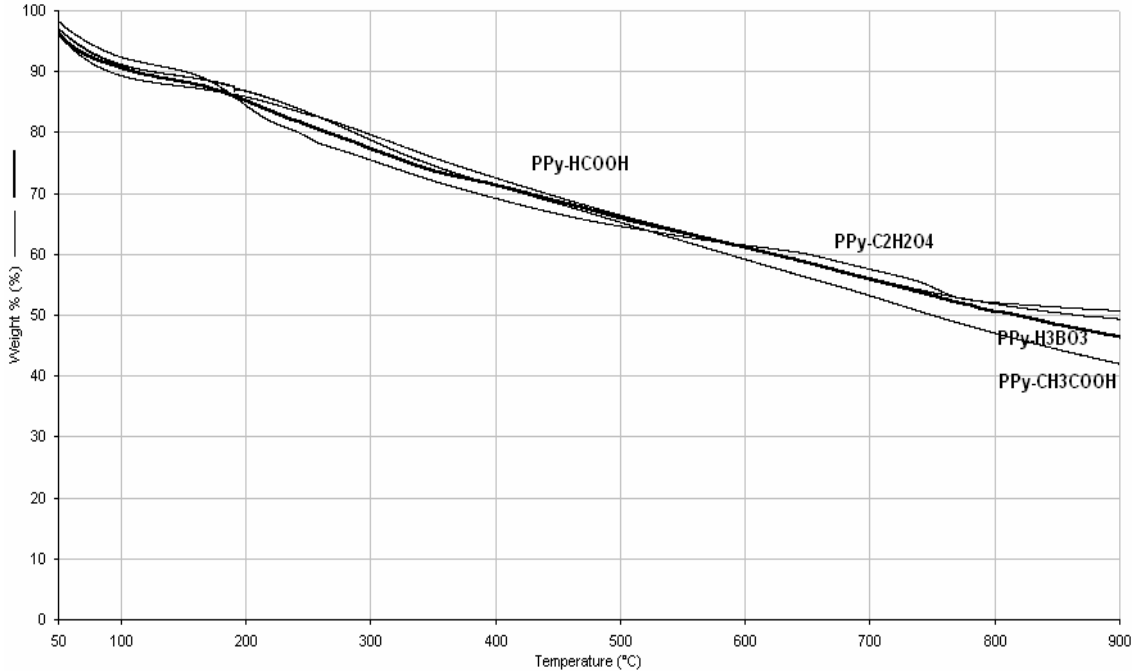
T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

*1 M derişimde hazırlanmışlardır

Tek aşamada bozunma gösteren polipirollerde bu bozunma basamağı polimer zincirlerinin termal bozunması ve dopant anyonların polimer yapısından uzaklaşmasının aynı anda olduğunu ifade eder (Gök ve Şen, 2006; Gupta ve Sindhimeshram, 1994). İki basamakta bozunma gösteren PPy-HClO₄' de ise 230-230 °C aralığında gerçekleşen ilk kütle kaybı, polipirol zincirine bağlı dopant asitlerin uzaklaştığını göstermektedir. İkinci bozunma sıcaklığında ise (330-735 °C) polimer yapısı tamamen bozunmaktadır (Palaniappan ve Narayana., 1994). Polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları incelendiğinde (T_b) PPy-HClO₄' nin 230 °C ile en yüksek bozunma sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir. 900 °C'de % kalıntı değerleri incelen polimerlerin bu sıcaklıkta kütle kaybı en az olanı ise PPy-H₃PO₄'dir.

4.3.2. Farklı Zayıf Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin Termal Analiz Sonuçları

Farklı zayıf asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş PPy'lerin TGA eğrileri Şekil 4.15'de verilmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde PPy-CH₃COOH'nin iki basamakta diğer PPy'lerin tek basamakta bozunma gösterdiği bulunmuştur (Şekil 4.15). Bu eğrilerden elde edilen termal bozunma sıcaklıkları Çizelge 4.10'da verilmektedir. PPy-HCOOH, PPy-H₂C₂O₄ ve PPy-H₃BO₃ 167-770 °C aralığında hem dopant anyonlarını kaybetmiş hem de zincir yapıları aynı anda bozunmuştur. PPy-CH₃COOH'de ise 180-290 °C aralığındaki ilk bozunma sıcaklığında polimer yapısından dopant anyonlar uzaklaşmaktadır. 590-850 °C aralığındaki ikinci bozunma sıcaklığı ise polimerin tamamen bozunduğunu göstermektedir. PPy-CH₃COOH'in (180 °C), PPy-H₃BO₃'den (167 °C) daha yüksek termal bozunma sıcaklığı vardır. Benzer sonuçlar Gök ve arkadaşları tarafından H₃BO₃ ve CH₃COOH ortamlarında sentezlenen poli(toluidin) benzer sonuçlar göstermiştir (Gök ve Sarı, 2002).



Şekil 4.15. Farklı zayıf asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş polipirollerin TGA eğrileri

Çizelge 4.10. Farklı zayıf asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş polipirollerin termal bozunma sıcaklıkları

Polimer	Sentez ortamı	T _b (°C)	T _m (°C)	T _s (°C)	900 °C'de % bozunmadan kalan madde miktarı
PPy-HCOOH	*HCOOH	220	485	750	50
PPy-CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	180	235	290	42
		590	720	850	
PPy-H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	167	256	345	47
PPy-C ₂ H ₂ O ₄	*C ₂ H ₂ O ₄	170	470	770	51

T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı

T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı

T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

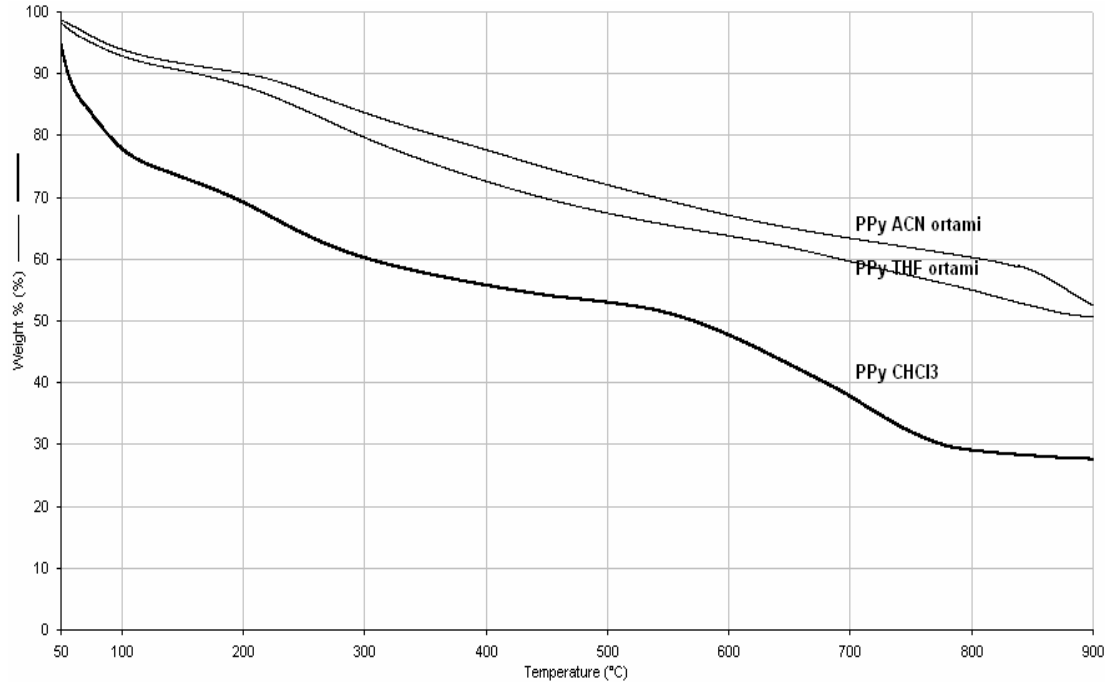
*1 M derişimde hazırlanmışlardır.

Çizelge 4.10'da verilen homopolimere ait, 900 °C'de % bozunmadan kalan madde miktarı değerleri karşılaştırıldığında literatürle uyumlu olan ve birbirine oldukça yakın değerler (%42 ve %47) elde edilmiştir (Omastova vd., 2005).

Farklı zayıf asitlerle sentezlenen polipirollerden iletken olan PPy-CH₃COOH (180 °C), PPy-HCOOH (220 °C) ve PPy-H₃BO₃'nin (167 °C) başlangıç bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında PPy-HCOOH en yüksek termal kararlılığa sahip olmasına rağmen en düşük iletkenlik değerine ($2,11 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) sahiptir. İncelenen literatürlerde de iletken polimerlerin iletkenlik değeri arttıkça termal kararlılıklarının azaldığı belirlenmiştir (Ding vd., 1999).

4.3.3. Farklı Susuz Ortamlarda Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin Termal Analiz Sonuçları

TGA eğrileri Şekil 4.16'da verilen farklı susuz ortamlarda sentezlenmiş PPy'lerin termal bozunma sıcaklıkları Çizelge 4.11'de verilmektedir.



Şekil 4.16. Farklı susuz ortamlarda kimyasal olarak sentezlenmiş polipirollerin TGA eğrileri

Çizelge 4.11. Farklı susuz ortamlarda kimyasal olarak sentezlenmiş polipirollerin termal bozunma sıcaklıkları

Polimer	Sentez ortamı	T _b (°C)	T _m (°C)	T _s (°C)	900 °C'de % bozunmadan kalan madde miktarı
PPy	ACN	220	535	850	53
PPy	THF	200	360	520	51
PPy	CHCl ₃	190	245	300	27
		580	682	785	

T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı

T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı

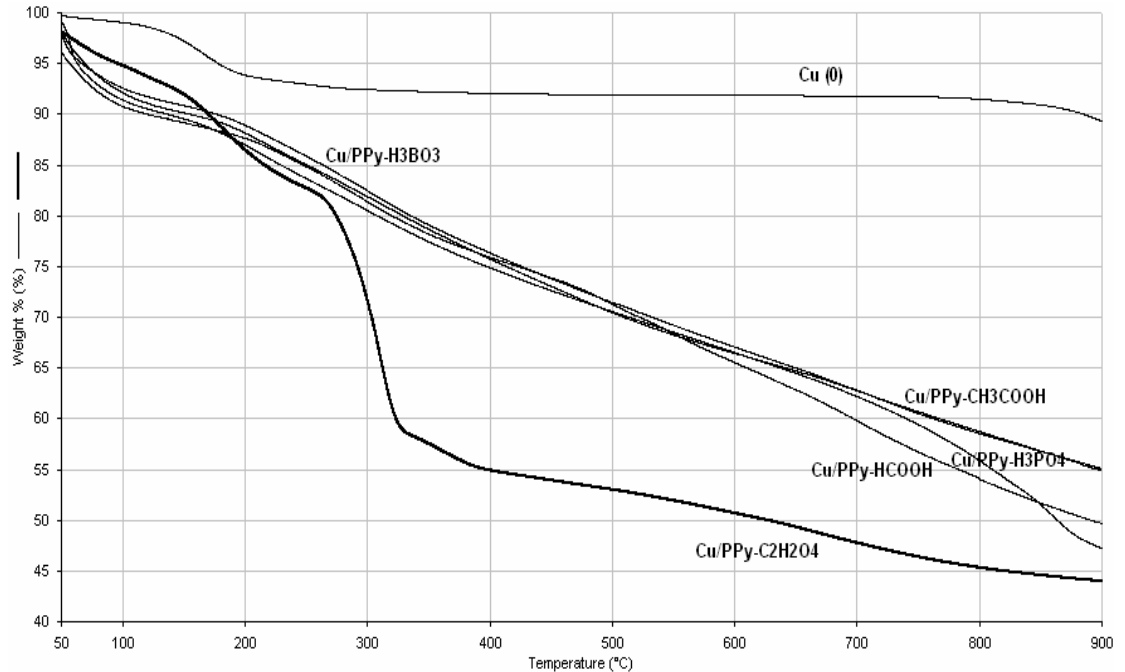
T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

Şekil 4.16'den görüldüğü gibi ACN ve THF çözücü ortamlarında sentezlenen PPy'ler tek basamakta bozunma gösterirken CHCl_3 çözücü ortamında sentezlenen PPy iki basamakta bozunma göstermektedir. ACN ve THF çözücü ortamlarında sentezlenen PPy'lerde 200-850 °C aralığında dopant anyon uzaklaşması ve zincir bozunması reaksiyonları aynı anda meydana gelirken, CHCl_3 çözücü ortamında sentezlenen PPy, 190-300 °C aralığında dopant anyonlarını kaybetmiştir. Polimer zinciri bozunma reaksiyonu ise 580-785 °C aralığında gerçekleşmiştir.

4.3.4. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Metal/PPy Kompozitlerinin Termal Analiz Sonuçları

4.3.4.1. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Cu/PPy Kompozitlerinin Termal Analiz Sonuçları

Farklı asit ortamlarında sentezlenmiş Cu/PPy ikili kompozitlerine ait TGA eğrileri Şekil 4.17'de verilmektedir.



Şekil 4.17. Farklı asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş Cu/PPy kompozitlerinin TGA eğrileri

Şekil 4.17' den görüldüğü gibi farklı asit ortamlarında sentezlenmiş Cu/PPy ikili kompozitleri, düşük sıcaklıklarda su ve küçük moleküllerin yapıdan uzaklaşmasını yaklaşık 80 °C'de göstermiştir. Çizelge 4.12'da farklı asit ortamlarında sentezlenen Cu/PPy kompozitlerinin TGA termogramlarından elde edilen bozunma sıcaklıkları verilmektedir.

Çizelge 4.12. Farklı asit ortamlarında sentezlenen Cu/PPy kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları

Polimer	Sentez ortamı	T _b (°C)	T _m (°C)	T _s (°C)	900 °C'de % bozunmadan kalan madde miktarı
Cu/PPy-H ₃ PO ₄	*H ₃ PO ₄	180	475	770	47
Cu/PPy-HCOOH	*HCOOH	220	515	810	49
Cu/PPy-CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	180	428	675	56
Cu/PPy-H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	195	318	440	56
Cu/PPy-C ₂ H ₄ O ₄	*H ₂ C ₂ O ₄	160	245	330	44
		330	553	775	

T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı

T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı

T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

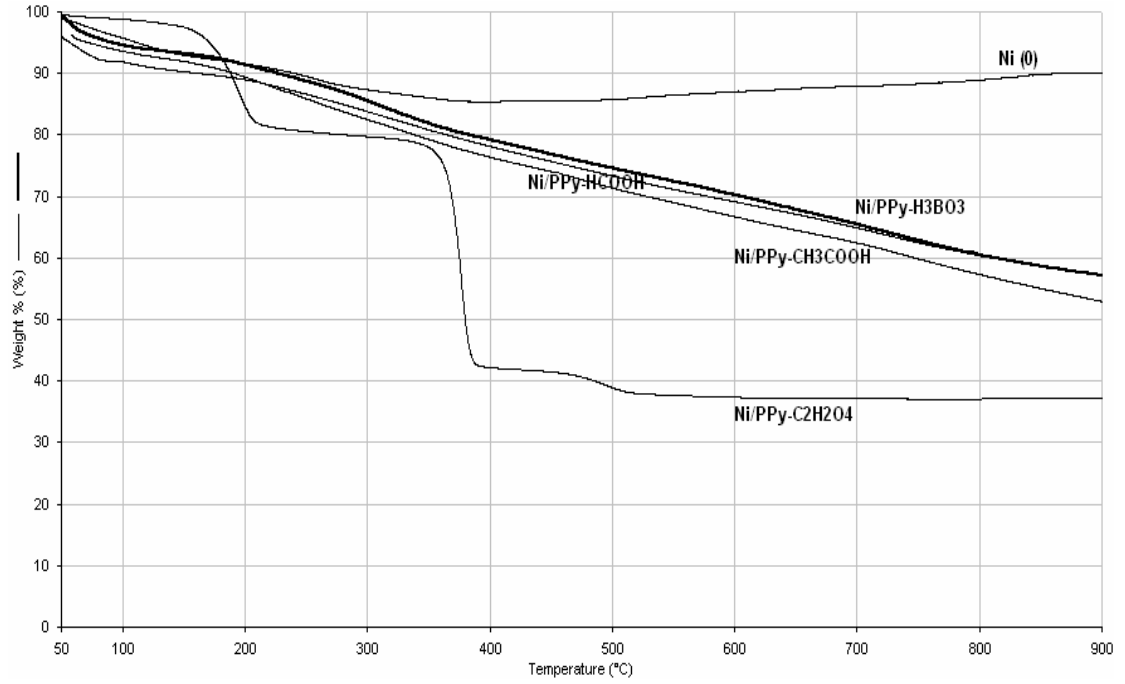
*1 M derişimde hazırlanmışlardır.

Çizelge 4.12'de gösterildiği gibi, Cu/PPy-H₂C₂O₄ dışında Cu/PPy kompozitleri tek basamaklı kütle kaybı göstermektedir. Tek basamakta kütle kaybı gösteren kompozitlerde bu bozunma basamağı, polimer zincirlerinin termal bozunmasının ve dopant anyonun yapıdan ayrılmasının aynı anda olduğunu göstermektedir. Başlangıç bozunma sıcaklıklarına bakıldığında Cu/PPy-HCOOH (220 °C) termal açıdan en kararlı olanıdır. Ayrıca, Cu/PPy-CH₃COOH ve Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitleri 900 °C'ye ısıtıldıktan sonra %44'lik kayıp gösterirken diğer kompozitler %56-51 arası kayıp göstermiştir. Bakır, yüzeyinde adsorbe olmuş uçucu bileşenlerin ısıtma ile yapıdan ayrılmasıyla küçük de olsa bir kütle kaybı göstermiştir. Nanokompozitlerde, homopolimerlere göre % kalıntıda artış miktarı Cu nanopartiküllerinin polipirol

yapısına girdiğini göstermektedir. Bu artış en iyi Cu/PPy-CH₃COOH ve Cu/PPy-H₃BO₃ gözlenmiştir. Bu kompozitlerdeki Cu miktarları sırasıyla % 10,6 ve % 10,4'tür. İletkenlik değerlerine bakıldığında da bu iki kompozitin iletkenlikleri diğerlerinden daha yüksektir.

4.3.4.2. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Ni/PPy Kompozitlerinin Termal Analiz Sonuçları

Şekil 4.18 farklı asit ortamlarında sentezlenmiş Ni/PPy kompozitlerinin TGA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.18. Farklı asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş Ni/PPy kompozitlerinin TGA eğrileri

Çizelge 4.13’de farklı asit ortamlarında sentezlenen Ni/PPy kompozitlerinin TGA eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklıkları verilmektedir.

Çizelge 4.13. Farklı asit ortamlarında sentezlenen Ni/PPy kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları

Polimer	Sentez ortamı	T _b (°C)	T _m (°C)	T _s (°C)	900 °C’de % bozunmadan kalan madde miktarı
Ni/PPy-HCOOH	*HCOOH	220	395	570	57
Ni/PPy-CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	170	350	530	54
Ni/PPy-H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	210	290	370	57
		370	583	795	
Ni/PPy-C ₂ H ₂ O ₄	* C ₂ H ₂ O ₄	170	190	210	37
		365	437,5	510	

T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı

T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı

T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

*1 M derişimde hazırlanmışlardır.

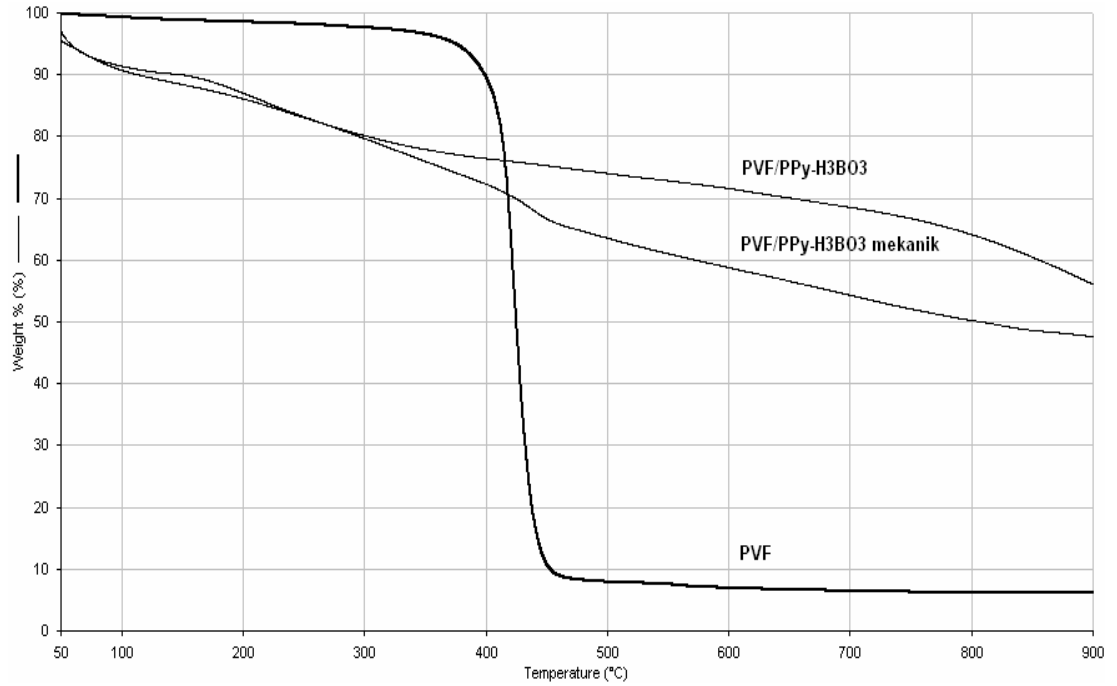
Farklı asitlerle doplanmış, Ni/PPy kompozitlerine ait TGA eğrileri Şekil 4.18’ de gösterilmiştir. Bütün kompozitler, 50-100 °C’de, su ve küçük moleküllerin yapıdan uzaklaşmasıyla bir miktar kütle kaybı göstermiştir. Çizelge 4.13 kompozitlerin termal bozunma sıcaklıklarını ve 900 °C’de, % bozunmadan kalan madde miktarını göstermektedir.

Ni/PPy-CH₃COOH ve Ni/PPy-HCOOH tek basamakta bozunma gösterirken, Ni/PPy-H₂C₂O₄ ve Ni/PPy-H₃BO₃ iki basamakta kütle kaybı göstermektedir. Tek basamakta kütle kaybı gösteren kompozitlerde bu bozunma basamağı, polimer zincirlerinin termal bozunmasının ve dopant anyonun yapıdan ayrılmasının aynı anda olduğunu göstermektedir. İki basamakta bozunma gösteren kompozitlerde bu olaylar ayrı ayrı gerçekleşmektedir. Başlangıç bozunma sıcaklıklarına bakıldığında Ni/PPy-HCOOH (220 °C) termal açıdan en kararlı olmasına rağmen iletken değildir. Ni/PPy- H₂C₂O₄ kompoziti düşük başlangıç bozunma sıcaklığına ve en yüksek kütle

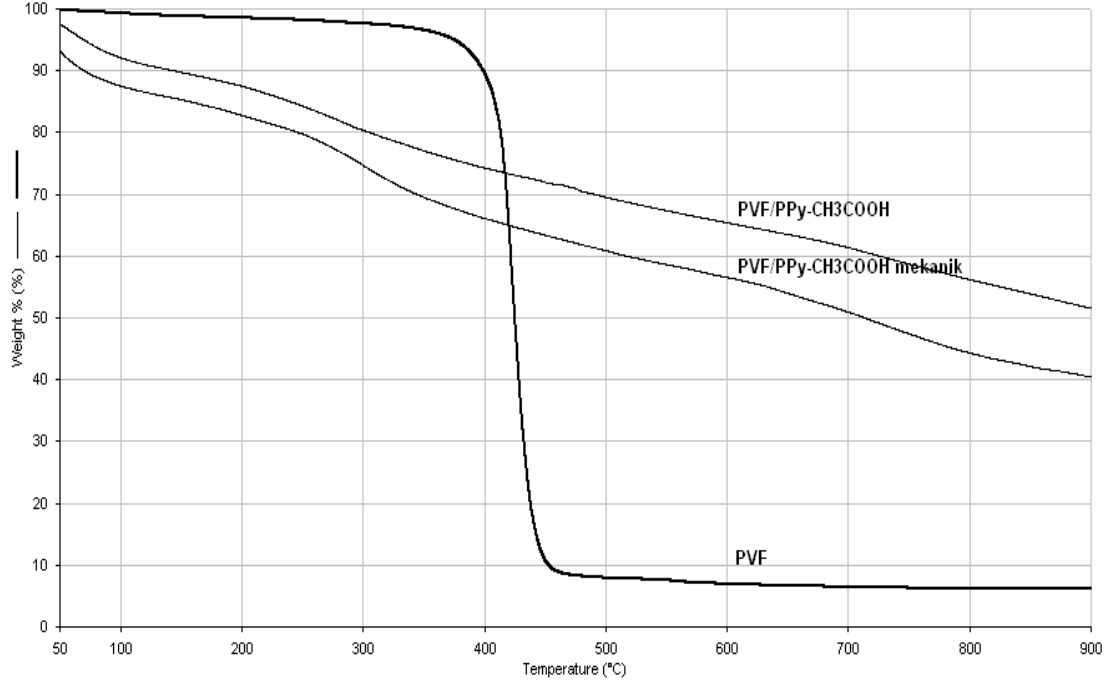
kaybına sahiptir. Ayrıca, bu kompozit iletken değildir. Bu kompozitler kendi aralarında karşılaştırıldığında Ni/PPy-H₃BO₃ başlangıç bozunma sıcaklığı (210 °C), 900 °C'ye ısıtıldıktan sonra % kayıp (43) ve iletkenlik (1,42 Scm⁻¹) açısından en iyi özelliklere sahip kompozittir. Ni yüzeyinde adsorbe olmuş uçucu bileşenlerin ısıtma ile yapıdan ayrılmasıyla az da olsa bir kütle kaybı göstermiştir. Nanokompozitlerde, homopolimerlere göre % kalıntıdaki artış miktarı Ni nanopartiküllerinin polipirol yapısına girdiğini göstermektedir. Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitindeki Ni miktarı % 11,5'tur.

4.3.5. Farklı Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PVF/PPy Kompozitlerinin Termal Analiz Sonuçları

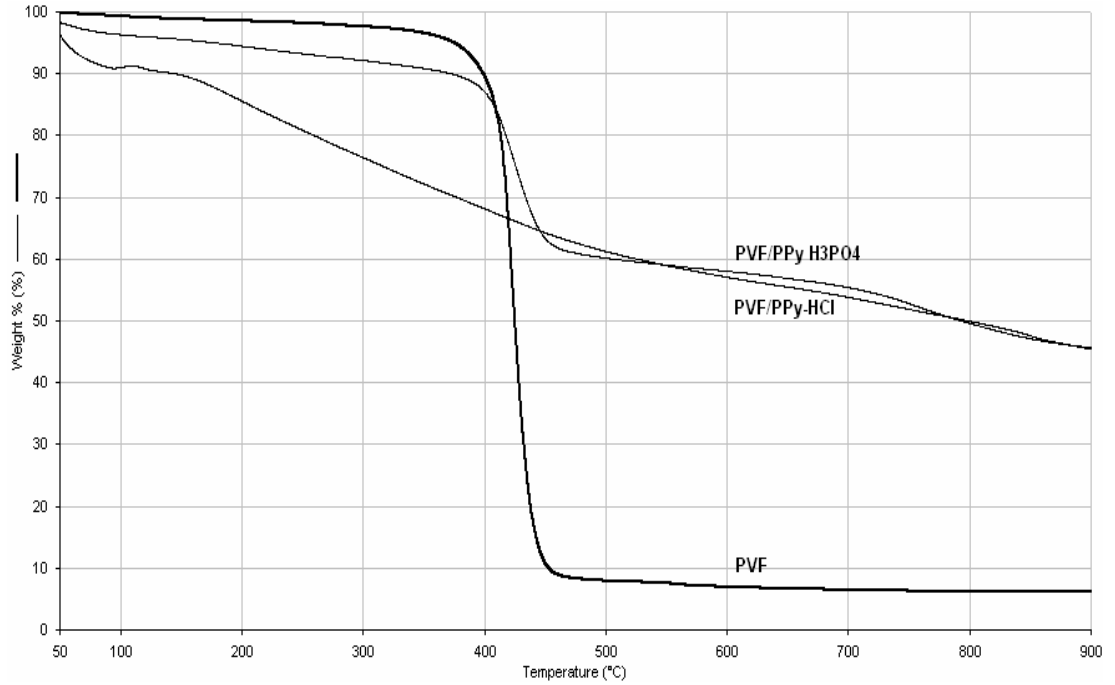
Farklı asit ortamlarında sentezlenmiş PVF/PPy kompozitleri ve mekanik karışımlarına ait TGA eğrileri Şekil 4.19-21'de gösterilmektedir.



Şekil 4.19. PVF/PPy-H₃BO₃ kompoziti ve PVF:PPy-H₃BO₃ mekanik karışımının TGA eğrileri



Şekil 4.20. PVF/PPy-CH₃COOH kompoziti ve PVF:PPy-CH₃COOH mekanik karışımının TGA eğrileri



Şekil 4.21. PVF/PPy-H₃PO₄ ve PVF/PPy-HCl kompozitlerinin TGA eğrileri

Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’den görüldüğü gibi, farklı kuvvetteki asit ortamlarında (HCl, H₃PO₄, CH₃COOH ve H₃BO₃) sentezlenmiş PVF/PPy kompozitlerine ait TGA eğrileri 70-100 °C aralığında su ve küçük moleküllerinin PPy ve PVF/PPy polimerlerinin yapısından ayrılmasıyla yaklaşık %8’lik bir ağırlık kaybı olduğunu göstermektedir (Bittih vd., 1987). Çizelge 4.14’da farklı asit ortamlarında sentezlenen PVF/PPy kompozitlerinin TGA eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklıkları verilmektedir.

Çizelge 4.14. Farklı asit ortamlarında sentezlenen PVF/PPy kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları

Polimer	Sentez ortamı	T _b (°C)	T _m (°C)	T _s (°C)	900 °C’de % bozunmadan kalan madde miktarı
PVF	Benzen	410	422,5	435	6,2
PPy-H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	167	256	345	47
PVF/PPy-H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	190	240	290	56
PVF:PPy-H ₃ BO ₃	-	168	289	410	47
Mekanik karışım		410	427,5	445	
PPy-CH ₃ COOH	* CH ₃ COOH	180	235	290	42
		590	720	850	
PVF/PPy-CH ₃ COOH	* CH ₃ COOH	235	270	305	51
		672	741	810	
PVF:PPy-CH ₃ COOH	-	250	310	370	40
		370	495	620	
Mekanik karışım					
PPy-HCl	*HCl	185	412,5	640	44
PVF/PPy-HCl	*HCl	150	310	470	46
PPy-H ₃ PO ₄	*H ₃ PO ₄	180	460	740	63
PVF/PPy-H ₃ PO ₄	*H ₃ PO ₄	400	425	450	46
		450	580	710	

T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı

T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı

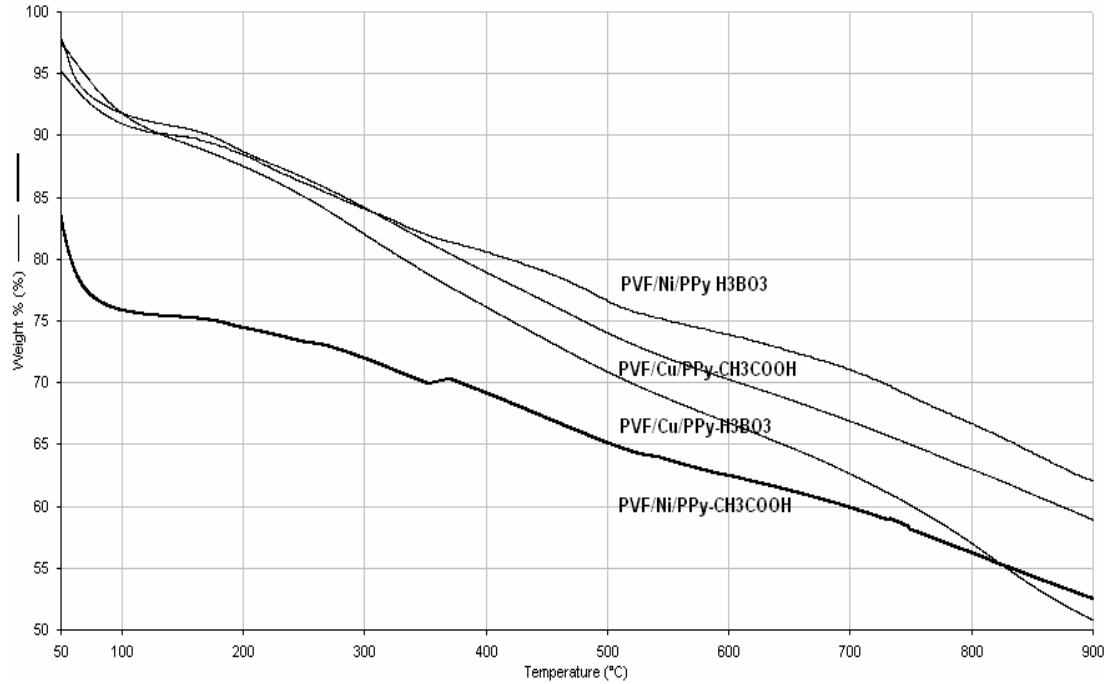
T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

PVF, 410-435 °C sıcaklık aralığında tek basamaklı bozunma göstermiştir. Kütle kaybı yaklaşık %94'tür. PPy-H₃BO₃, PVF/PPy-H₃BO₃, PPy-HCl, PVF/PPy-HCl ve PPy-H₃PO₄ tek basamaklı termal bozunma göstermiştir. Bu basamakta polimer yapısında bulunan dopant anyonların yapıdan uzaklaşması ve polimer zincirinin tamamen bozunması bu aralıkta gerçekleşmiştir. PPy-CH₃COOH, PVF/PPy-CH₃COOH ve PVF/PPy-H₃PO₄ kompozitleri ile PVF:PPy-H₃BO₃ ve PVF:PPy-CH₃COOH mekanik karışımları iki basamakta bozunma göstermektedir. PPy-CH₃COOH, PVF/PPy-CH₃COOH ve PVF/PPy-H₃PO₄ kompozitleri için gözlenen ilk kütle kaybı basamağı, sırasıyla, 180-290 °C, 235-305 °C ve 400-450 °C aralıklarında dopant anyonların polimer yapısından uzaklaştığını göstermektedir. PVF:PPy-H₃BO₃ ve PVF:PPy-CH₃COOH mekanik karışımlarında bu aralıklar sırasıyla, 168- 410 °C ve 250-370 °C'dir. Polimer zincirinin termal bozunmasını gösteren ikinci kütle kayıpları ise PPy-CH₃COOH, PVF/PPy-CH₃COOH ve PVF/PPy-H₃PO₄ kompozitleri için 590-850 °C, 672-810 °C ve 450-710 °C aralığında gerçekleşmiştir. PVF:PPy-H₃BO₃ ve PVF:PPy-CH₃COOH mekanik karışımlarında ikinci bozunma basamağı PVF'nin termal bozunması ile benzerlik göstermektedir. Kompozitlerde 900 °C'de ortamda kalan %madde miktarları homopolimerleri ile hemen hemen aynıdır. Hazırlanan PVF/PPy-H₃BO₃ ve PVF/PPy-CH₃COOH kompozitleri termal açıdan daha karardır. İletkenlik değerlerine de bakıldığında PVF/PPy-H₃BO₃ (1,194 Scm⁻¹) ve PVF/PPy-CH₃COOH (4,5x10⁻¹ Scm⁻¹) kompozitlerinin, PVF:PPy-H₃BO₃ (2.5x10⁻² Scm⁻¹) ve PVF:PPy-CH₃COOH (2.44x10⁻² Scm⁻¹) mekanik karışımları gibi düşük iletkenliğe sahip olmadıkları, basit birer karışım gibi davranmadıkları anlaşılmıştır. PVF/PPy-HCl kompozitinin hazırlanmasıyla, homopolimerine göre başlangıç bozunma sıcaklığı düşmüştür. PVF/PPy-H₃PO₄ kompozitinin ise homopolimerine göre termal kararlılığı artmıştır. Fakat bu iki kompozitin iletkenlik ve verim değerleri çok düşüktür (PVF/PPy-HCl için iletkenlik: 2,65x10⁻⁵ Scm⁻¹, verim: %13,3; PVF/PPy-H₃PO₄ için iletkenlik: 2,98x10⁻⁶ Scm⁻¹, verim: %9,5). 900 °C'de bozulmadan kalan madde miktarlarına baktığımızda PVF/PPy-H₃BO₃ ve PVF/PPy-CH₃COOH kompozitleri, homopolimerleri ve PVF'den daha iyi termal kararlılık göstermiştir. PPy-H₃BO₃'nin başlangıç bozunma sıcaklığı 167'den 190 °C'ye çıkmıştır. PPy-CH₃COOH'nin başlangıç bozunma sıcaklığı ise 180'den 235 °C'ye çıkmıştır. Bu durum, PVF'deki Fe atomları ile polipirol yapısındaki N

atomları üzerindeki çiftleşmemiş elektronların etkileşmesi nedeniyle daha kuvvetli bağların oluşması ile ortaya çıkmış olabilir. Ayrıca, polimerlerdeki kütle kayıpları karşılaştırıldığında kompozitlerin homopolimerlerden termal açıdan daha kararlı olduğu belirlenmiştir. PVF/PPy-H₃BO₃ ve PVF/PPy-CH₃COOH kompozitlerinde 900 °C’de ısıtıldıktan sonra kütle kayıpları sırasıyla, %44 ve %49 iken bu değerler homopolimerlerde sırasıyla %53 ve %58’dir. Burada, kompozitlerin bozunma eğrilerinin homopolimerlere benzemesi kompozitlerde termal bozunmanın yapıdaki polipirol tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.

4.3.6. Asetik ve Borik Asit Ortamlarında Hazırlanan PVF/Cu/PPy ve PVF/Ni/PPy Kompozitlerinin Termal Analiz Sonuçları

Şekil 4.22’de görüldüğü gibi asetik ve borik asit ortamlarında hazırlanan üçlü kompozitlerin hepsi de tek basamaklı kütle kaybı göstermektedir. Yani dopant anyonların polimer yapısından ayrılması ve polimer zincirinin tamamen bozunması aynı anda gerçekleşmektedir. Kompozitler termal açıdan karşılaştırıldığında PVF/Cu/PPy-CH₃COOH en yüksek başlangıç bozunma sıcaklığına sahiptir.



Şekil 4.22. İki farklı zayıf asit ortamında kimyasal olarak sentezlenmiş PVF/metal/PPy kompozitlerinin termogramları

PVF/Ni/PPy-CH₃COOH ve PVF/Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitleri düşük başlangıç bozunma sıcaklığı göstermelerine rağmen, iletkenlik değerlerine bakıldığında PVF/Ni/PPy-CH₃COOH ($7,04 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) ve PVF/Ni/PPy- H₃BO₃ ($4,5 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) diğer kompozitlerden daha yüksek iletkenlik değerlerine sahiptirler. Yapılan literatür incelemelerinde iletken polimerlerin iletkenlik değeri arttıkça termal kararlılıklarının azaldığı belirlenmiştir (Ding vd., 1999).

Çizelge 4.15’de asetik ve borik asit ortamlarında hazırlanan Ni/PPy kompozitlerinin TGA eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklıkları verilmektedir.

Çizelge 4.15. Asetik ve Borik Asit Ortamlarında Hazırlanan PVF/Cu/PPy ve PVF/Ni/PPy Kompozitlerinin Termal Bozunma Sıcaklıkları

Polimer	Sentez ortamı	T _b (°C)	T _m (°C)	T _s (°C)	900 °C’de % bozunmadan kalan madde miktarı
PVF/Cu/PPy- CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	265	482	700	59
PVF/Ni/PPy- CH ₃ COOH	*CH ₃ COOH	195	352	510	53
PVF/Cu/PPy- H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	230	482	720	51
PVF/Ni/PPy- H ₃ BO ₃	*H ₃ BO ₃	200	465	730	62

T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı

T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı

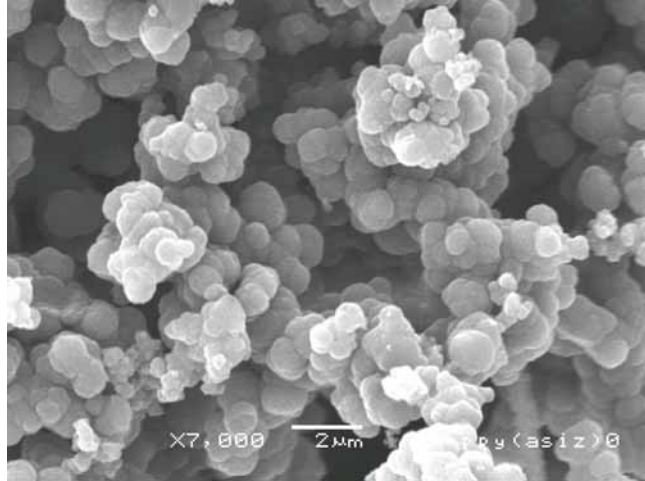
T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

*1 M derişimde hazırlanmışlardır.

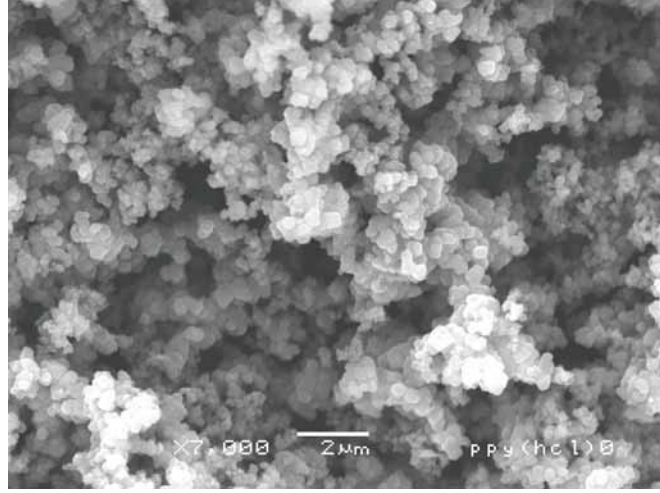
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

4.4.1. Farklı Kuvvetli Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin SEM Sonuçları

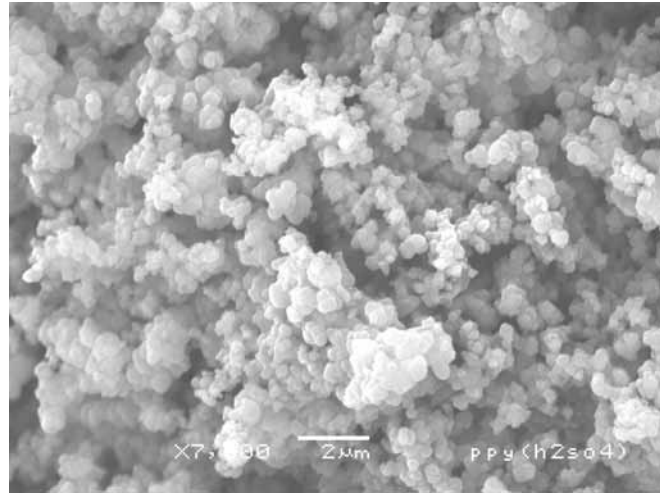
Şekil 4.23-27'de farklı kuvvetli asitlerle sentezlenen polipirollerin SEM mikrografları görülmektedir. Asitsiz ortamda sentezlenen polipirrolün morfolojik yapısı farklı kuvvetli asitlerin kullanılmasıyla değişmiştir. Polipirollerin yüzey morfolojileri incelendiğinde, PPy-HCl'nin tanecikli ve gözenekli bir yapıda olduğu (Şekil 4.24), PPy-H₂SO₄ (Şekil 4.25) ve PPy-HClO₄'de (Şekil 4.27) bu gözenekli yapının korunduğu fakat tanecik boyutunun PPy-HCl'ye göre, PPy-H₂SO₄'de biraz büyük PPy-HClO₄'de de daha büyük, olduğu görülmektedir. PPy-H₃PO₄'nin ise daha küçük tanecik boyutunda, daha sıkı istiflenmiş ve yer yer tabakalı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.26). Bu sonuca göre, polimerlerin sentezinde kullanılan ve dopant anyonu rolü oynayan türün, polipirrolün morfolojik yapısını etkilediği anlaşılmaktadır.



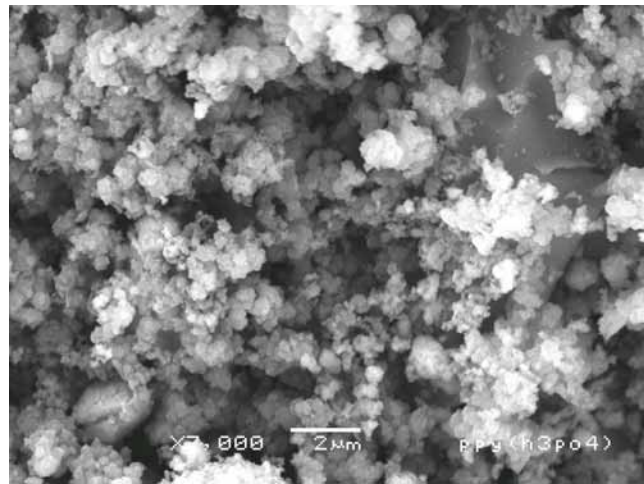
Şekil 4.23. Asitsiz ortamda sentezlenmiş polipirrolün SEM mikrografi



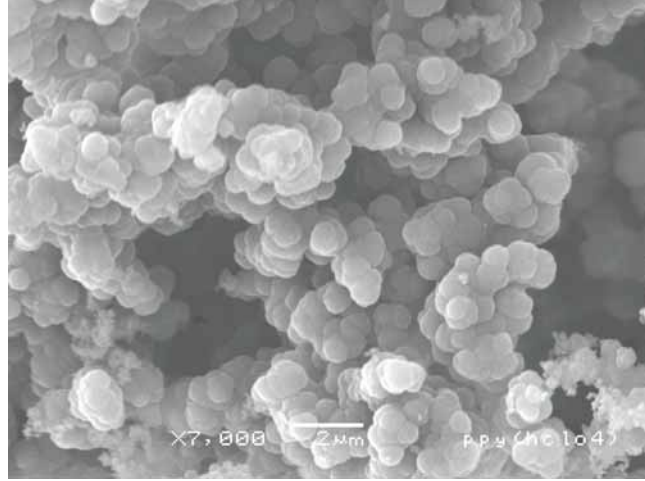
Şekil 4.24. HCl ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi



Şekil 4.25. H₂SO₄ ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi



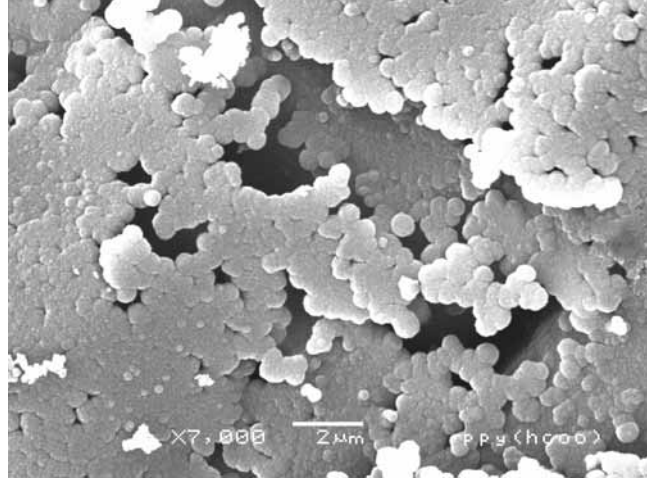
Şekil 4.26. H₃PO₄ ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografi



Şekil 4.27. HClO₄ ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografı

4.4.2. Farklı Zayıf Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin SEM Sonuçları

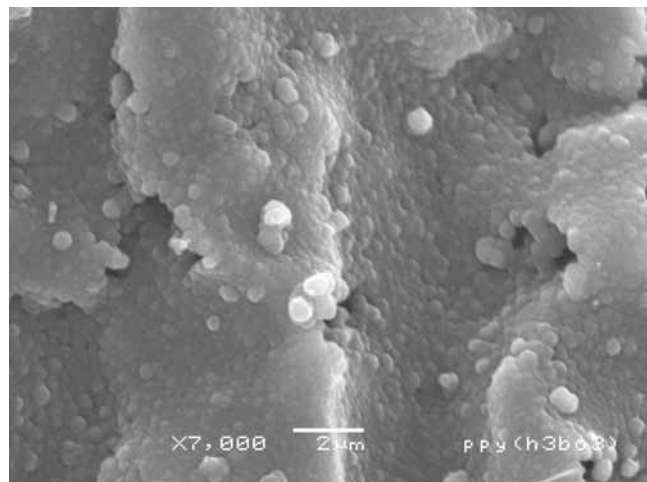
Farklı zayıf asitlerle sentezlenen polipirolerin morfolojik yapıları incelendiğinde (Şekil 4.28-31), birbirinden çok daha farklı yapılar göze çarpmaktadır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında farklı zayıf asitli ortamlarda sentezlenen polipirolerin farklı dopant anyonlar dolayısıyla morfolojilerinin değiştiği görülmektedir. PPy-CH₃COOH' nin (Şekil 4.29) morfolojisi incelendiğinde dağılmış iri taneciklere rastlanmıştır. PPy-H₂C₂O₄'nin SEM mikrografı incelendiğinde daha küçük tanecik boyutuna sahip olduğu ve taneciklerin çok sıkı istiflenmelerine rağmen yer yer gözenekli bir yapıya rastlanılmaktadır (Şekil 4.31). PPy-HCOOH ve PPy-H₃BO₃' nin morfolojilerini incelediğimizde ise; düzgün istiflenmiş, tabakalı bir yapı gözlenmektedir. PPy-HCOOH'nin mikrografında bu tabakalarda kısmen kırılmaların olduğu ve düzgün yapının bozulmaya uğradığı görülmektedir (Şekil 4.28). PPy-H₃BO₃' nin mikrografında bu tabakalı yapıda herhangi bir deformasyon gözlenmemiştir (Şekil 4.30). Fakat yüzeyin dalga dalga olduğu göze çarpmaktadır. İletken polimerlerde yüzey düzgünlüğü arttıkça iletkenlik değerinin de elektron hareketinin düzenli olması sebebiyle artması beklenir. Bu sonuçlardan da iletkenlik değeri en yüksek polimer olan PPy-H₃BO₃' nin en düzgün yüzeye sahip olduğu görülmektedir.



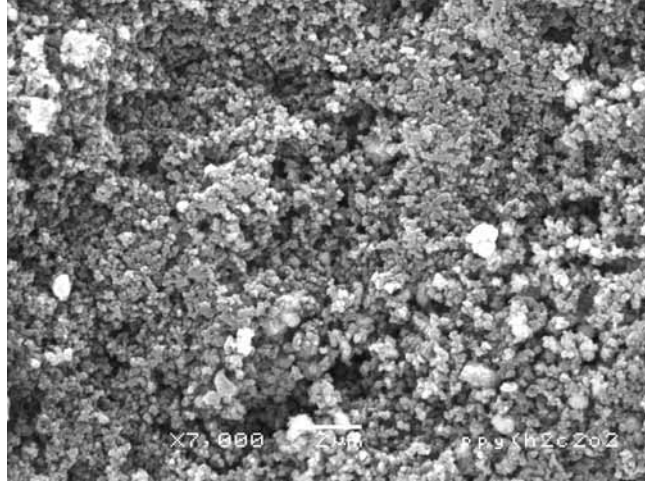
Şekil 4.28. HCOOH ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografı



Şekil 4.29. CH₃COOH ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografı



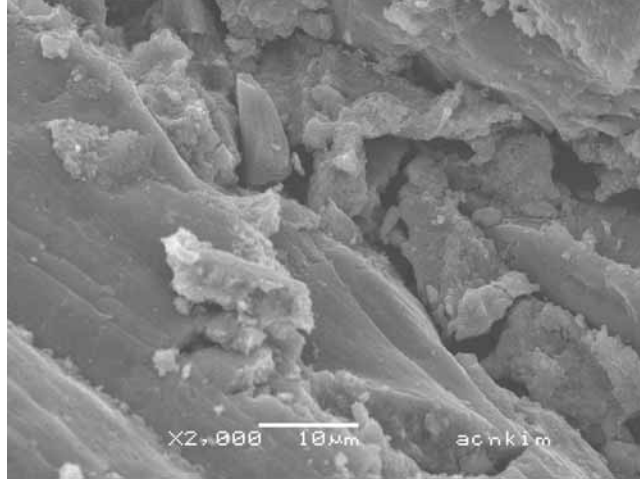
Şekil 4.30. H₃BO₃ ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografı



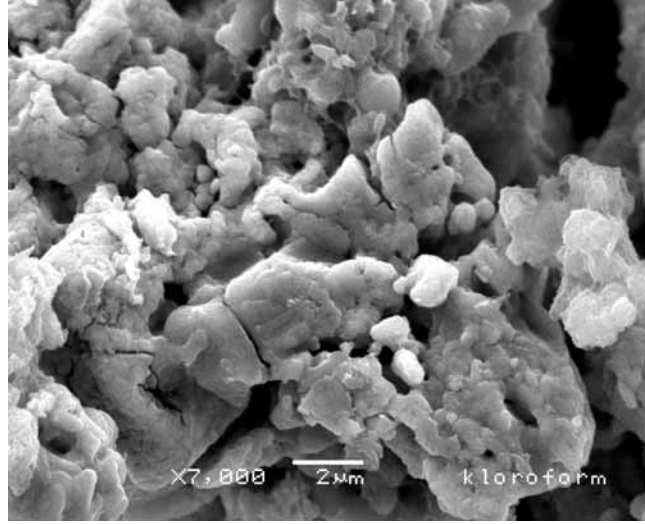
Şekil 4.31. H₂C₂O₄ ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografı

4.4.3. Farklı Susuz Ortamlarda Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin SEM Sonuçları

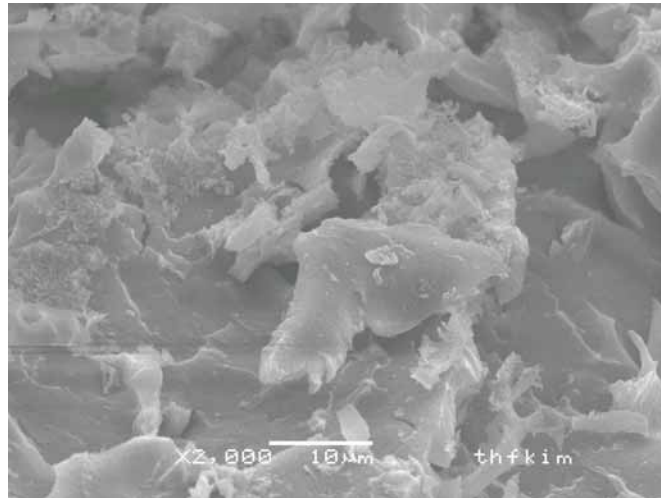
Susuz ortamlarda sentezlenen polipirolerin yüzey morfolojileri incelendiğinde yapıların birbirine çok benzediği görülmektedir (Şekil 4.32-34). Ancak kloroform ortamında sentezlenen polipirolün morfolojisinin diğer polipirolerin morfolojisine göre daha parça parça ve süngere benzer bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.33). Sulu ortamda sentezlenen polipirolerle karşılaştırıldığında yüzey morfolojilerin oldukça farklı olduğu görülmektedir. Kullanılan çözücünün değişmesi ile PPy'lerin yüzey morfolojilerinin etkilenmesi, çözücünün polipirolün zincir büyümesinde ne kadar etkili olduğunu göstermiştir (Ouyang ve Li, 1997).



Şekil 4.32. ACN ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografı



Şekil 4.33. CHCl₃ ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografı

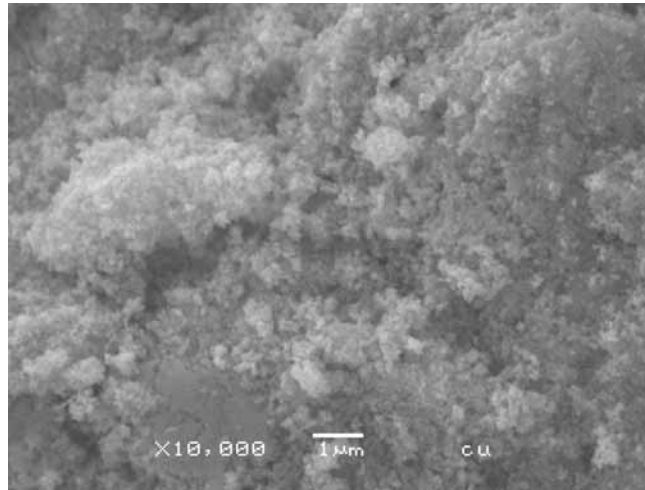


Şekil 4.34. THF ortamında sentezlenmiş polipirolün SEM mikrografı

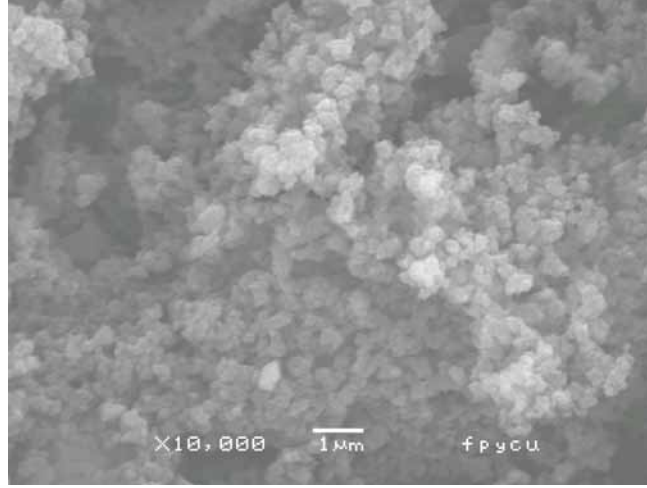
4.4.4. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Metal/PPy Kompozitlerinin SEM Sonuçları

4.4.4.1 Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Cu/PPy Kompozitlerinin SEM Sonuçları

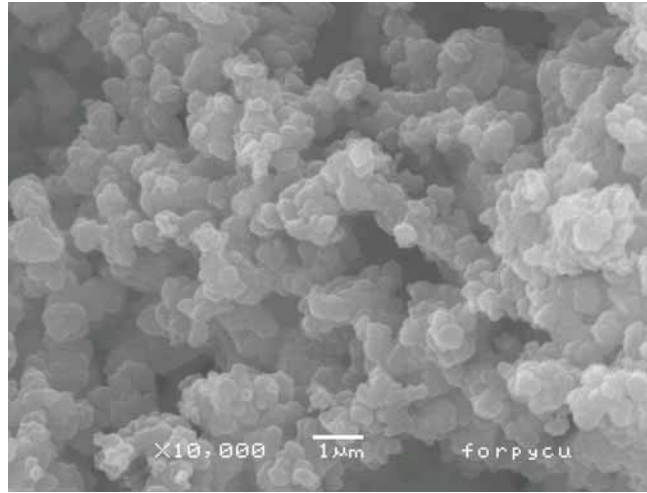
Şekil 4.35-40 Cu metali ve Cu/PPy kompozitlerinin SEM mikrograflarını göstermektedir. Toz haldeki Cu(0)'a ait SEM mikrografi incelendiğinde çok küçük tanecikler göze çarpmaktadır (Şekil 4.35). Farklı asit ortamlarında sentezlenmiş Cu/PPy kompozitlerinin morfolojisinin Cu birikiminden etkilendiği ve tanecik boyutunun düştüğü gözlenmiştir. Cu/PPy-H₂C₂O₄ (Şekil 4.40) kompozitinin morfolojisi yer yer tabakalı kısmen de küresel taneciklere sahiptir. Morfolojik yapının yeterince düzgün olmaması bu kompozitin iletken olmamasını desteklemektedir. SEM sonuçları Cu/PPy kompozit partiküllerinin farklı büyüklüklerde ve nanometre seviyesinde (1 µm'nin altında) olduğunu göstermektedir.



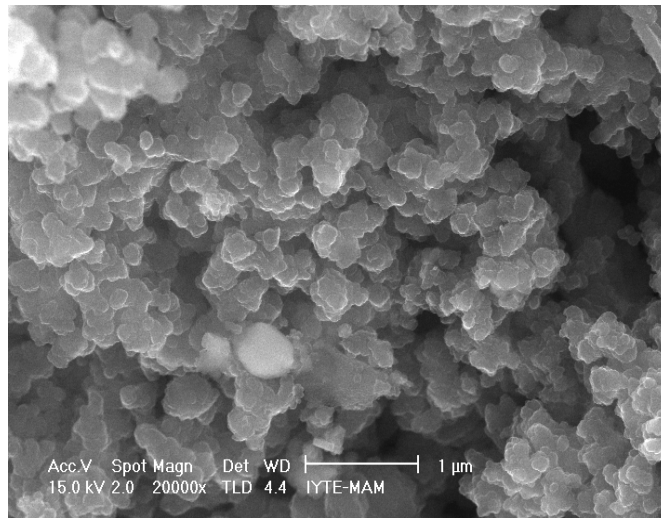
Şekil 4.35. Cu metaline ait SEM mikrografi



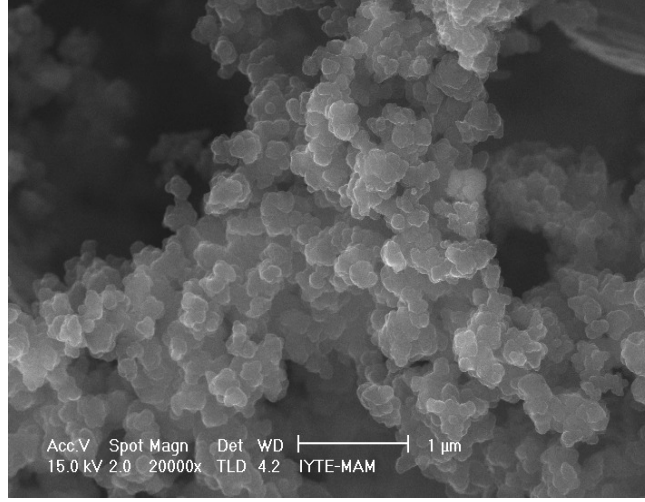
Şekil 4.36. Cu/PPy-H₃PO₄ kompozitine ait SEM mikrografi



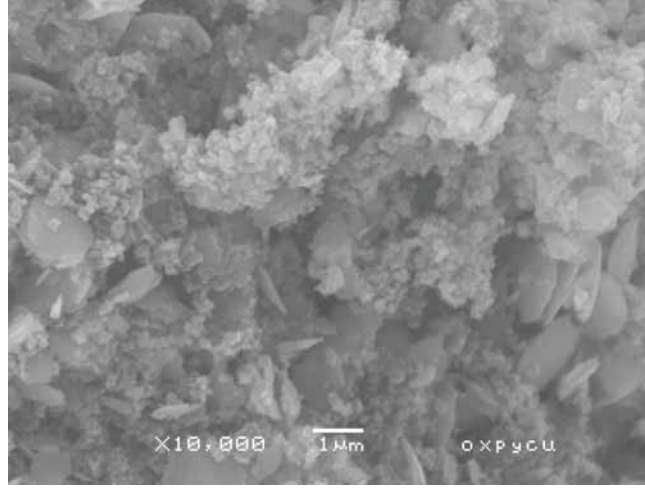
Şekil 4.37. Cu/PPy-HCOOH kompozitine ait SEM mikrografi



Şekil 4.38. Cu/PPy-CH₃COOH kompozitine ait SEM mikrografi



Şekil 4.39. Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait SEM mikrografi

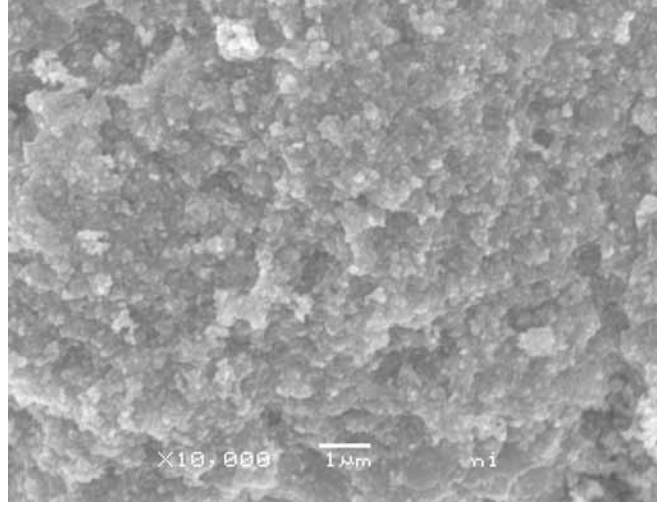


Şekil 4.40. Cu/PPy-H₂C₂O₄ kompozitine ait SEM mikrografi

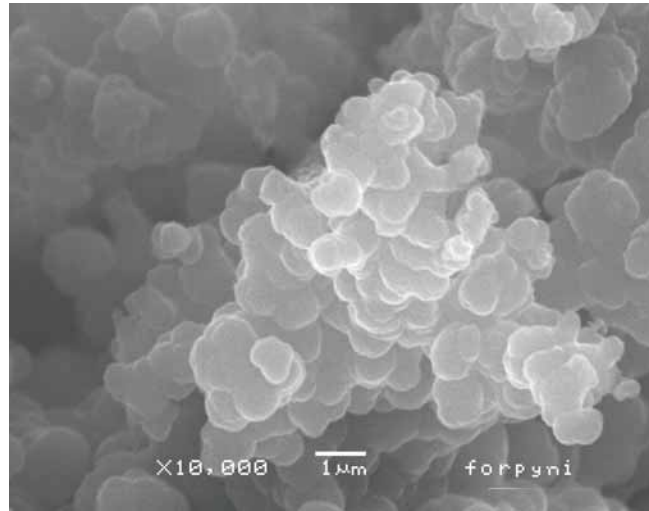
4.4.4.2 Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Ni/PPy Kompozitlerinin SEM Sonuçları

Şekil 4.41-45 Ni metali ve Ni/PPy kompozitlerinin SEM mikrograflarını göstermektedir. Ni(CH₃COO)₂.4H₂O tuzunun kimyasal olarak indirgenmesi ile hazırlanan Ni(0)'ın tanecik boyutunun 1 mikrometrenin çok altında olduğu görülmektedir (Şekil 4.41). Ni/PPy-HCOOH (Şekil 4.42) ve Ni/PPy-H₂C₂O₄ (Şekil 4.45) kompozitlerinin morfolojisinin Ni birikiminden etkilendiği ve tanecik boyutunun düştüğü gözlenmiştir. Ni/PPy-CH₃COOH (Şekil 4.43) daha büyük tanecikli bir yapı gösterirken Ni/PPy-H₃BO₃ (Şekil 4.44) kompoziti ise daha düzgün ve tabakalı bir yapı göstermektedir. İletkenlik değerleri incelenen kompozitler

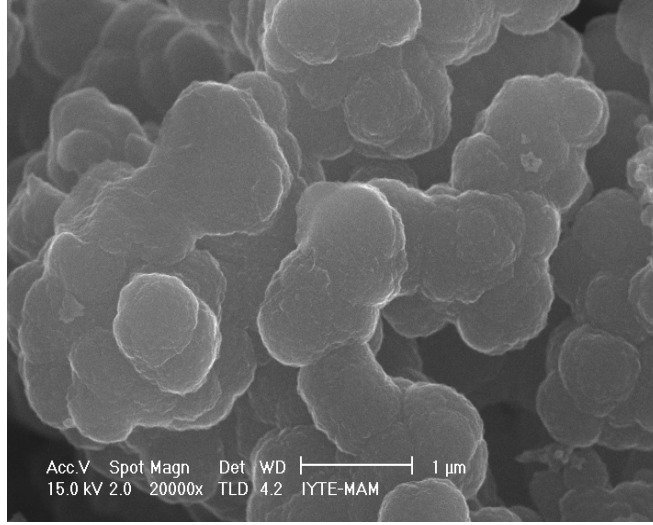
içerisinde Ni/PPy-H₃BO₃ kompoziti en yüksek iletkenlik değerine (1,42 S cm⁻¹) sahiptir. Bu ilginç morfolojik yapının iletkenliği olumlu yönde etkilediği görülmüştür. SEM sonuçları göstermektedir ki; Ni/PPy kompozitini oluşturan partikülleri farklı büyüklük ve şekillere sahiptir. Taneciklerin nanometre seviyesinde (1 µm' nin altında) olduğu görülmektedir.



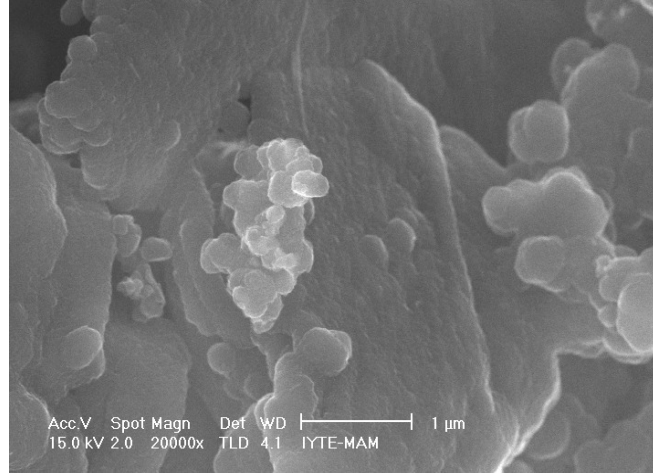
Şekil 4.41. Ni(0) metaline ait SEM mikrografi



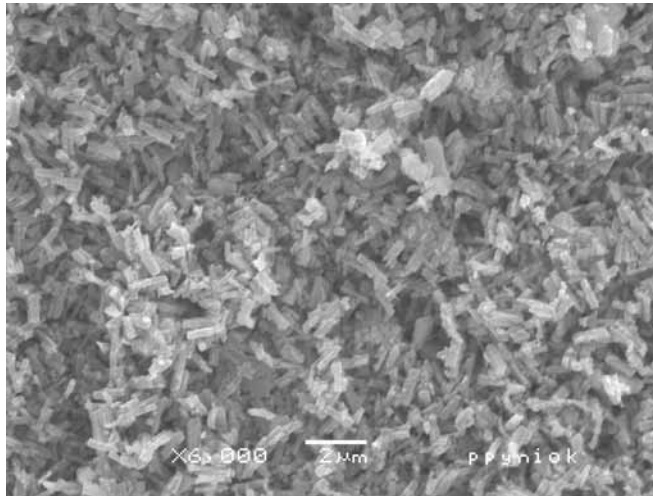
Şekil 4.42. Ni/PPy-HCOOH kompozitine ait SEM mikrografi



Şekil 4.43. Ni/PPy-CH₃COOH kompozitine ait SEM mikrografi



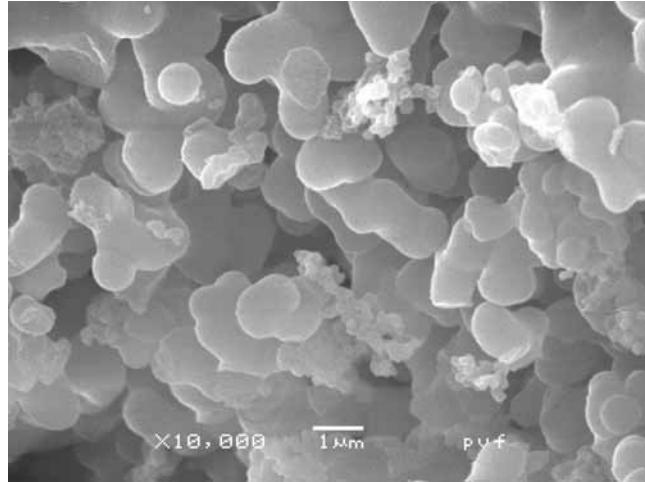
Şekil 4.44. Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait SEM mikrografi



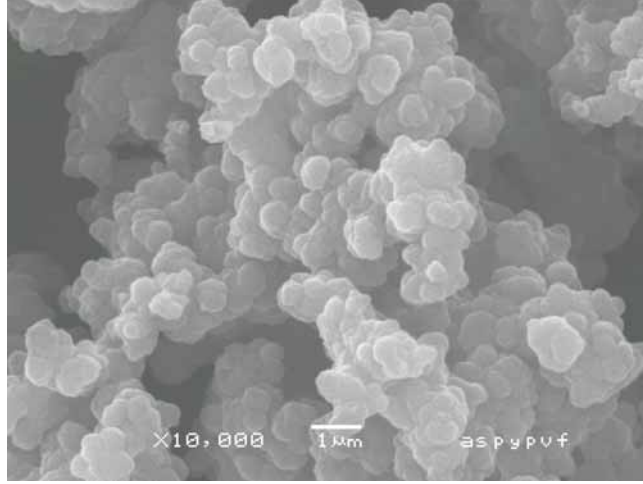
Şekil 4.45. Ni/PPy-H₂C₂O₄ kompozitine ait SEM mikrografi

4.4.5. Farklı Zayıf Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PVF/PPy Kompozitlerinin SEM Sonuçları

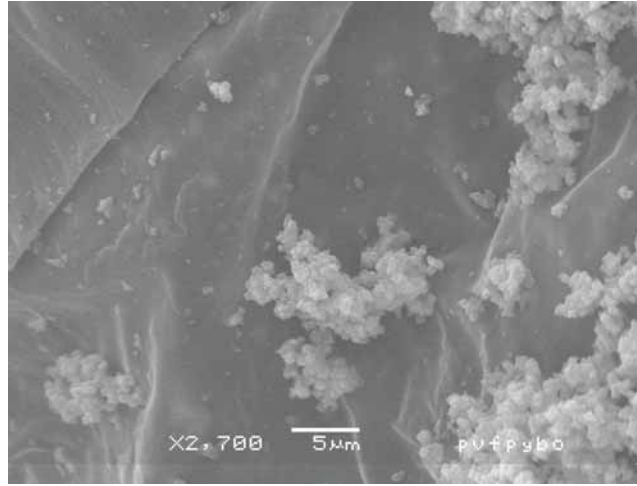
Şekil 4.46-48, PVF'nin ve CH_3COOH ve H_3BO_3 ortamlarında sentezlenmiş PVF/PPy kompozitlerinin SEM mikrograflarını göstermektedir. Şekil 4.47'den görüldüğü gibi PVF/PPy- CH_3COOH 'nin morfolojisi homopolimerine göre çok değişmemiştir. Ancak taneciklerin kısmen büyüdüğü ve PVF'nin yapıya katıldığı SEM mikrograflarından anlaşılmaktadır. PVF/PPy- H_3BO_3 'nin (Şekil 4.48) morfolojisi ise homopolimerine göre oldukça farklıdır. Homopolimer ve PVF'nin SEM mikrograflarında görülen tanecikler kompozit yapısında tamamen kaybolmuş ve düzlemsel bir yapı haline gelmiştir. Kompozitin iletkenlik değeri ($1,194 \text{ Scm}^{-1}$) homopolimeri ($2,29 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$) ile karşılaştırıldığında bu düzgün yapının, iletkenliği ne kadar çok etkilediği göze çarpmaktadır.



Şekil 4.46. PVF'ye ait SEM mikrografı



Şekil 4.47. PVF/PPy-CH₃COOH kompozitine ait SEM mikrografi

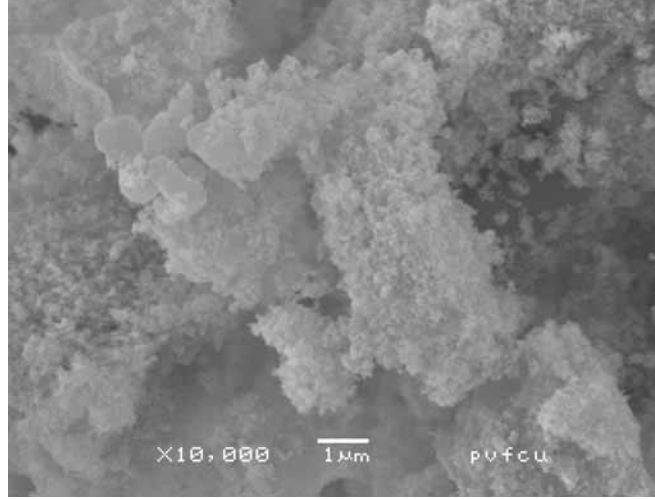


Şekil 4.48. PVF/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait SEM mikrografi

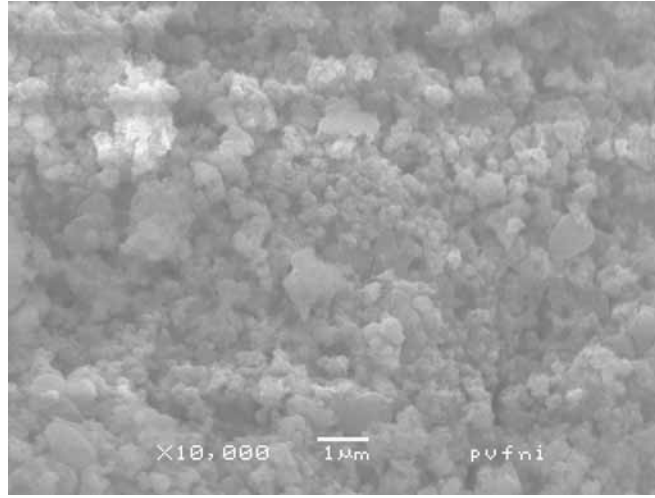
4.4.6. Asetik ve Borik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy ve PVF/Ni/PPy Kompozitlerinin SEM Sonuçları

PVF/Cu/PPy ve PVF/Ni/PPy kompozitlerinin SEM mikrografları incelendiği zaman, PVF/Cu/PPy-CH₃COOH (Şekil 4.51), PVF/Ni/PPy-CH₃COOH (Şekil 4.52) ve PVF/Cu/PPy-H₃BO₃ (Şekil 4.53) kompozitlerinin oldukça küçük tanecik yapısına sahip oldukları, buna karşılık PVF/Ni/PPy-H₃BO₃ (Şekil 4.54) kompozitinin daha büyük tanecik yapısına sahip olduğu gözlenmiştir. Cu/PVF (Şekil 4.49) kompozitinde ise bakırın PVF üzerine kaplanmasıyla PVF iletken ($2,04 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) hale gelmiştir. Tanecik boyutu küçülen ve daha düzgün istiflenme yapısına kavuşan diğer kompozitlerin iletkenlikleri on kat artmıştır. Ni/PVF (Şekil 4.50) kompozitinde

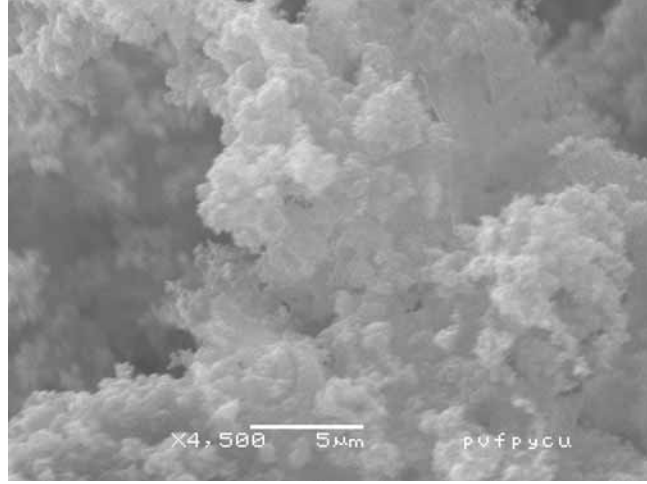
ise PVF yüzeyine Ni taneciklerinin kaplanması yalıtkan olan PVF ile hazırlanan kompozite iletkenlik özelliği kazandıramamıştır.



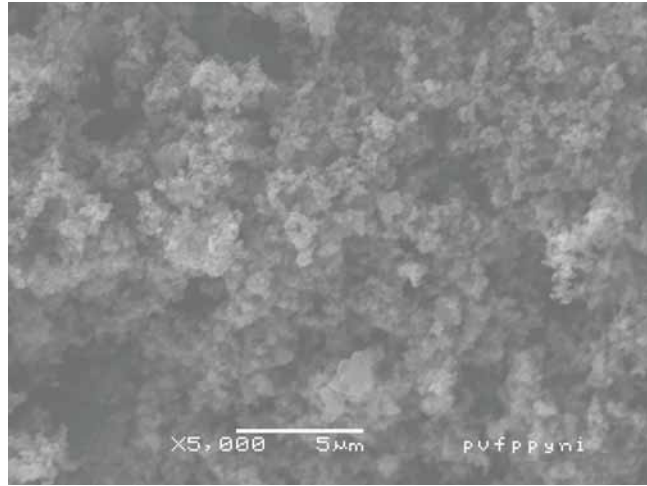
Şekil 4.49. Cu/PVF kompozitine ait SEM mikrografi



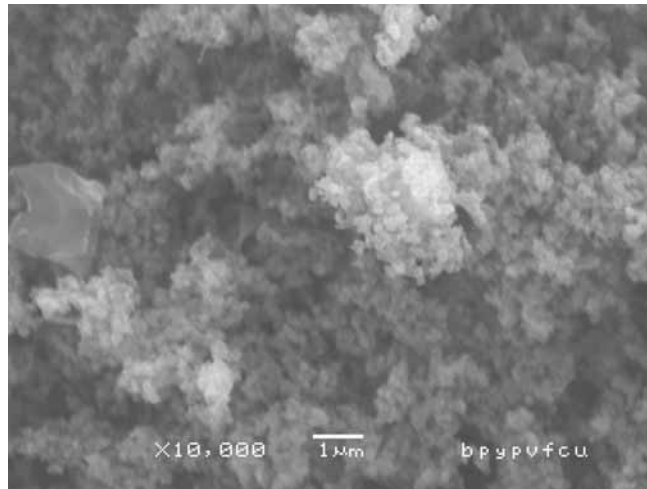
Şekil 4.50. Ni/PVF kompozitine ait SEM mikrografi



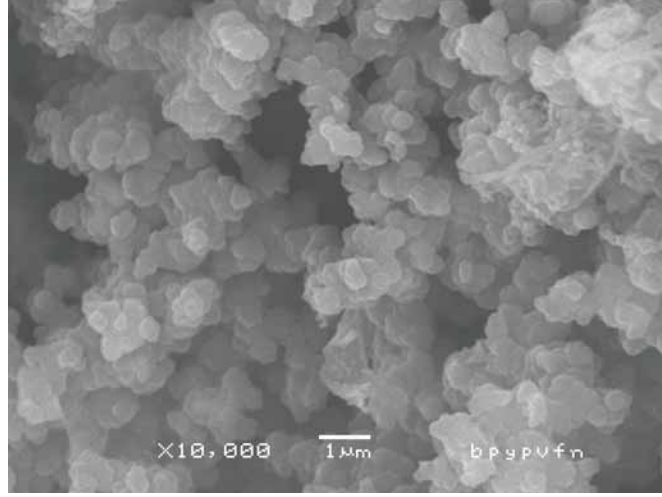
Şekil 4.51. PVF/Cu/PPy-CH₃COOH kompozitine ait SEM mikrografi



Şekil 4.52. PVF/Ni/PPy-CH₃COOH kompozitine ait SEM mikrografi



Şekil 4.53. PVF/Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait SEM mikrografi



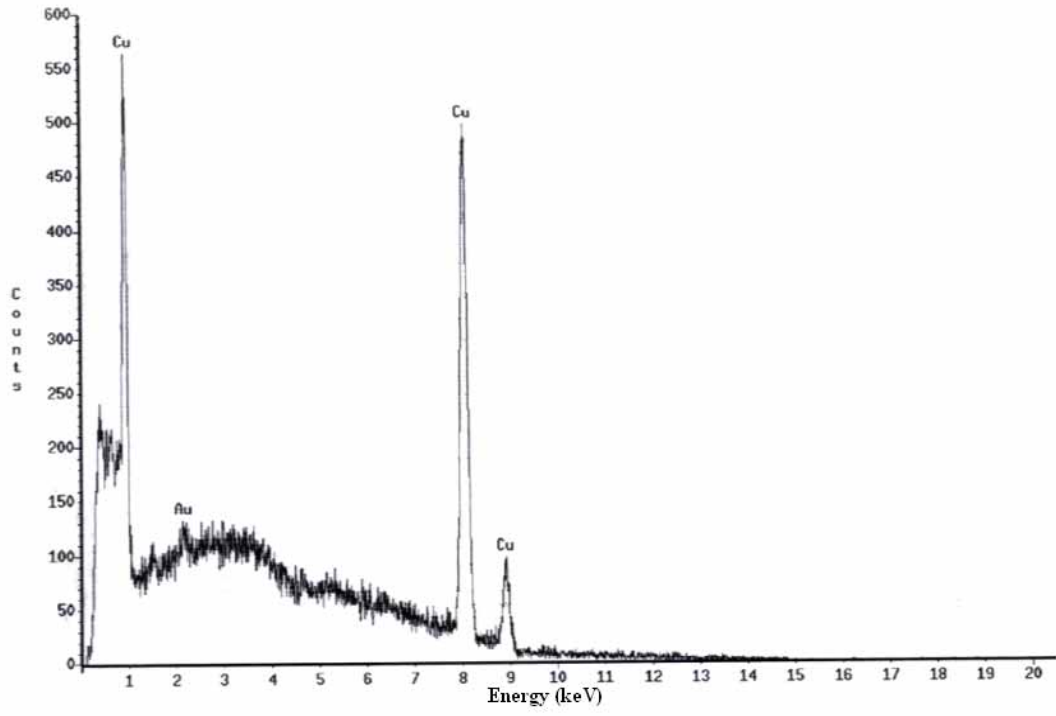
Şekil 4.54. PVF/Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait SEM mikrografı

4.5. Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) Sonuçları

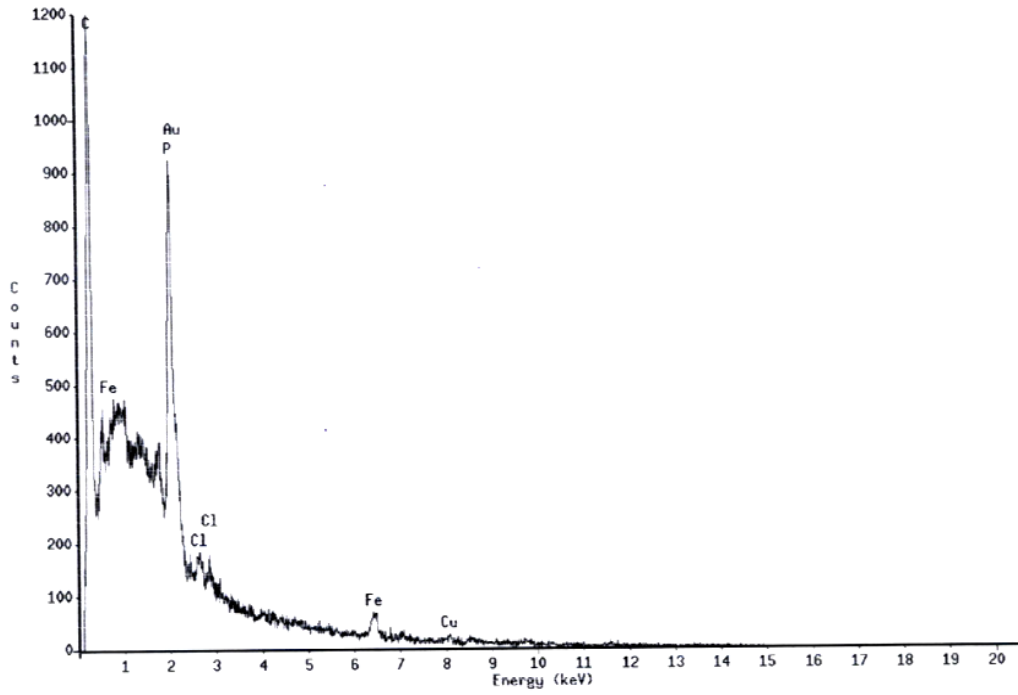
4.5.1. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Metal/PPy Kompozitlerinin EDS Sonuçları

4.5.1.1. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Cu/PPy Kompozitlerinin EDS Sonuçları

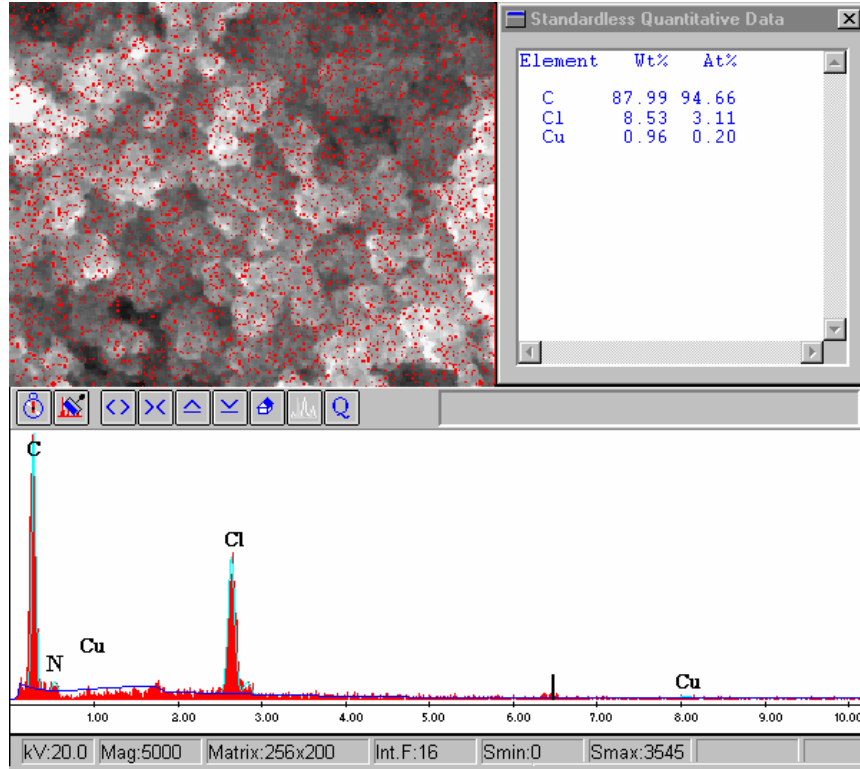
Şekil 4.56-58'de görüldüğü gibi asetik, formik ve borik asit ortamlarında hazırlanan Cu/PPy kompozitlerinde bakırın yüzeydeki varlığını anlamak için EDS ölçümleri, yüzeydeki bakır dağılımını incelemek için de yüzey haritaları alınmıştır. Cu/PPy kompozitlerinin EDS histogramları incelendiğinde Cu/PPy-CH₃COOH (Şekil 4.57), Cu/PPy-HCOOH (Şekil 4.56) ve Cu/PPy-H₃BO₃ (Şekil 4.58) kompozitlerinin yüzeyleri Cu (0)'a (Şekil 4.55) benzediği belirlenmiştir. Bununla birlikte kompozitlerde belirlenen Cu piklerinin şiddetinde önemli bir azalma elde edilmiştir (Kalyon ve Birinci, 2002). Cu/PPy-CH₃COOH, Cu/PPy-HCOOH ve Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitlerinde Cu piklerinin şiddetlerinin azalmasının nedeni olarak Cu(0)'ın yüzeyinin PPy tarafından kaplanmış olması olarak düşünülmüştür. Ayrıca iletkenlikleri en fazla olan Cu/PPy-CH₃COOH ve Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitlerinin Cu (0)'a ait harita çalışmaları da yapılmıştır. Şekil 4.57, 58'de görüldüğü gibi Cu(0)'ın polimer yüzeyine homojen olarak dağıldığı belirlenmiştir.



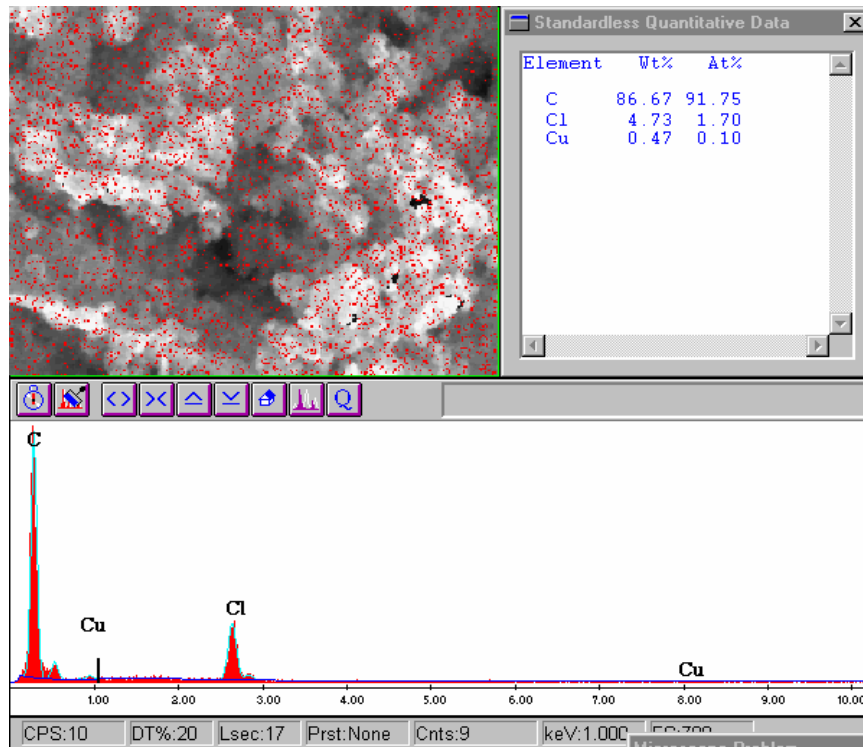
Şekil 4.55. Cu (0)'ın EDS histogramı



Şekil 4.56. Cu/PPy-HCOOH kompozitinin EDS histogramı



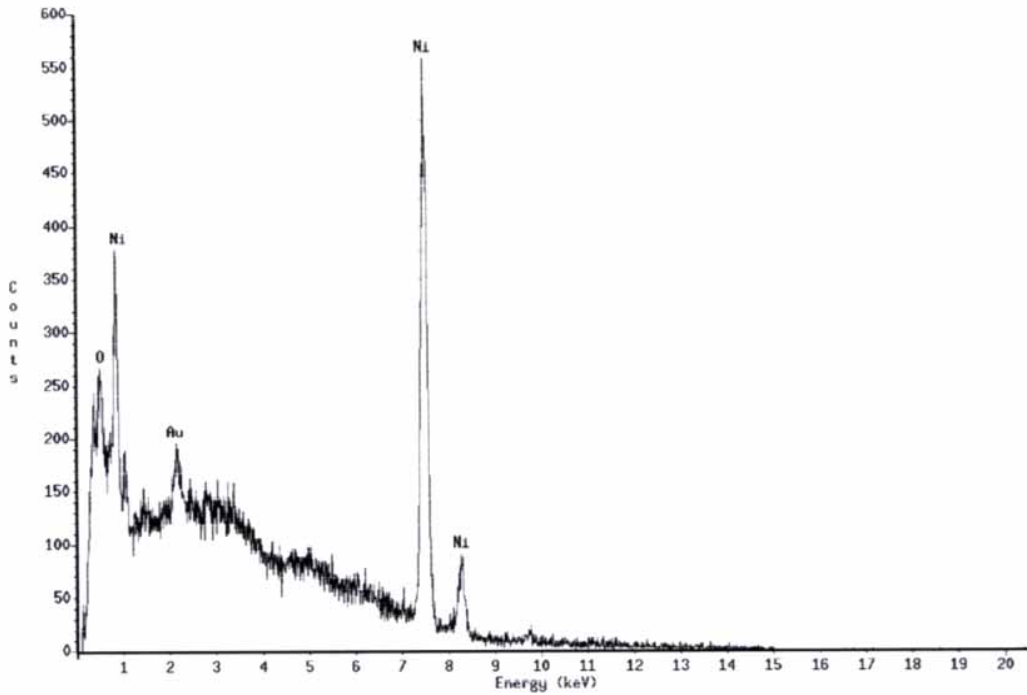
Şekil 4.57. Cu/PPy-CH₃COOH kompozitinin EDS histogramı



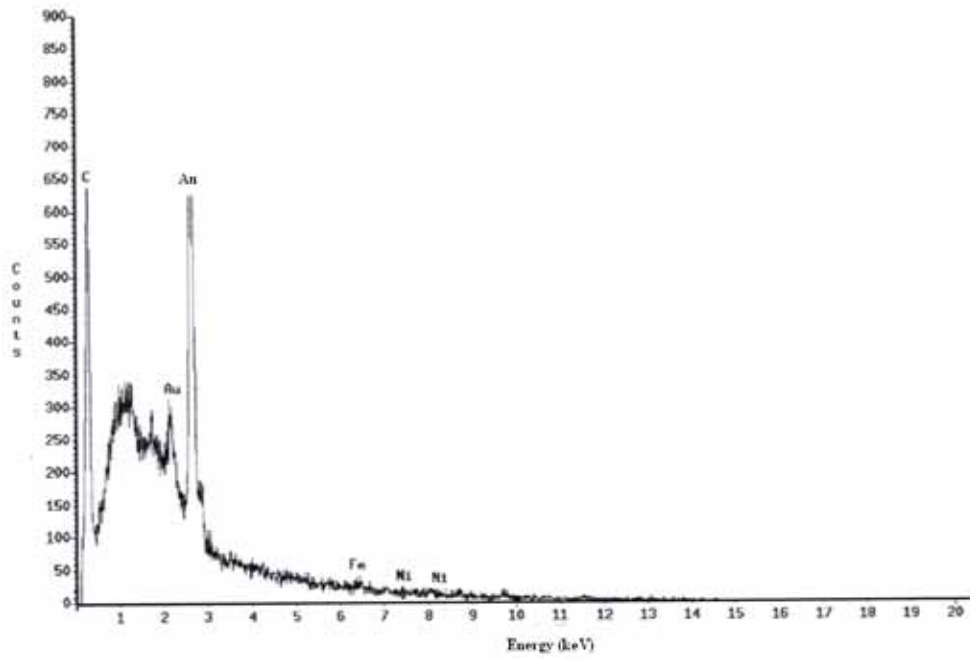
Şekil 4.58. Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitinin EDS histogramı

4.5.1.2 Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Ni/PPy Kompozitlerinin EDS Sonuçları

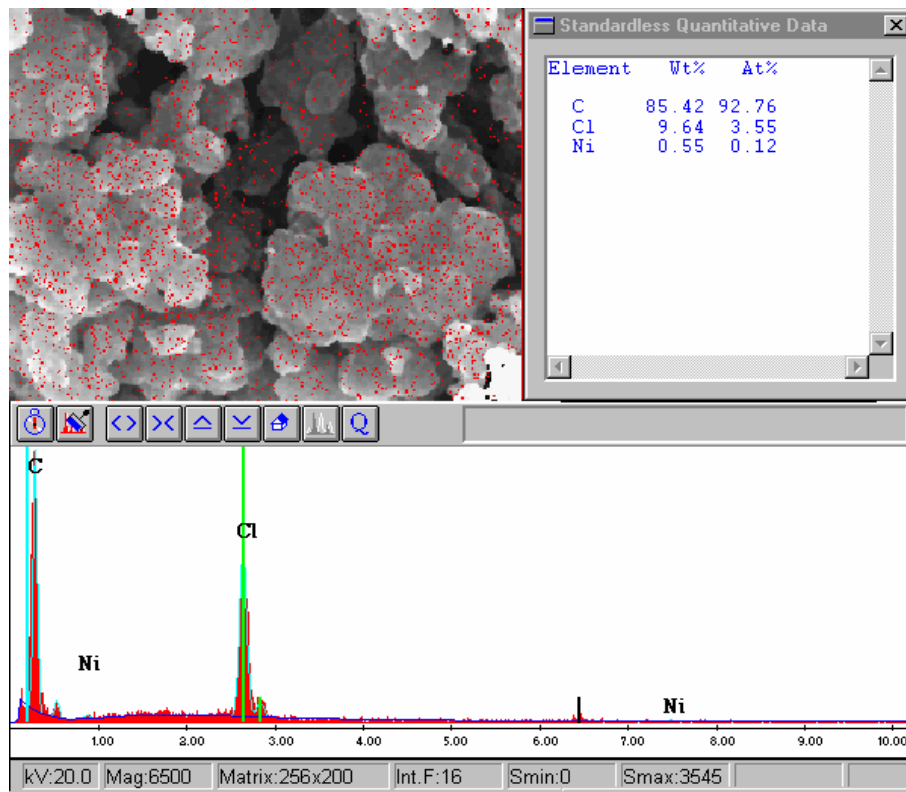
Nikelin yüzeydeki varlığını anlamak için EDS ölçümleri alınan Ni/PPy kompozitlerinden asetik ve borik asit ortamlarında sentezlenen Ni/PPy kompozitlerinde, yüzeydeki nikel dağılımını incelemek için de yüzey haritası alınmıştır. Şekil 4.59 Ni(0)'ın EDS histogramını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar Ni/PPy kompozitlerinde nikelin yüzeyinin PPy ile kaplandığı ve bu nedenle nikel piklerinin şiddetinin oldukça azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.60-63). Ayrıca iletkenlik değeri en fazla olan Ni/PPy kompozitlerinden Ni/PPy-CH₃COOH (Şekil 4.61) ve Ni/PPy-H₃BO₃ (Şekil 4.62) kompozitlerinin yapılarındaki Ni (0)'a ait harita çalışmaları nikelin polimer yüzeyine homojen olarak dağıldığını göstermiştir.



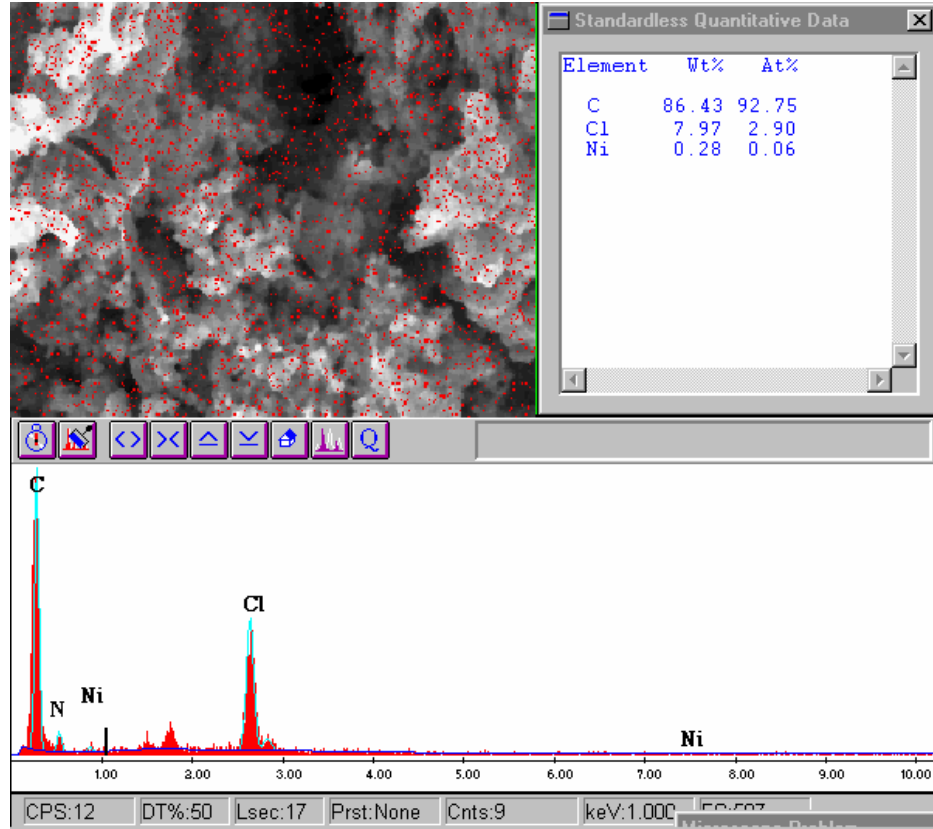
Şekil 4.59. Ni(0)'ın EDS histogramı



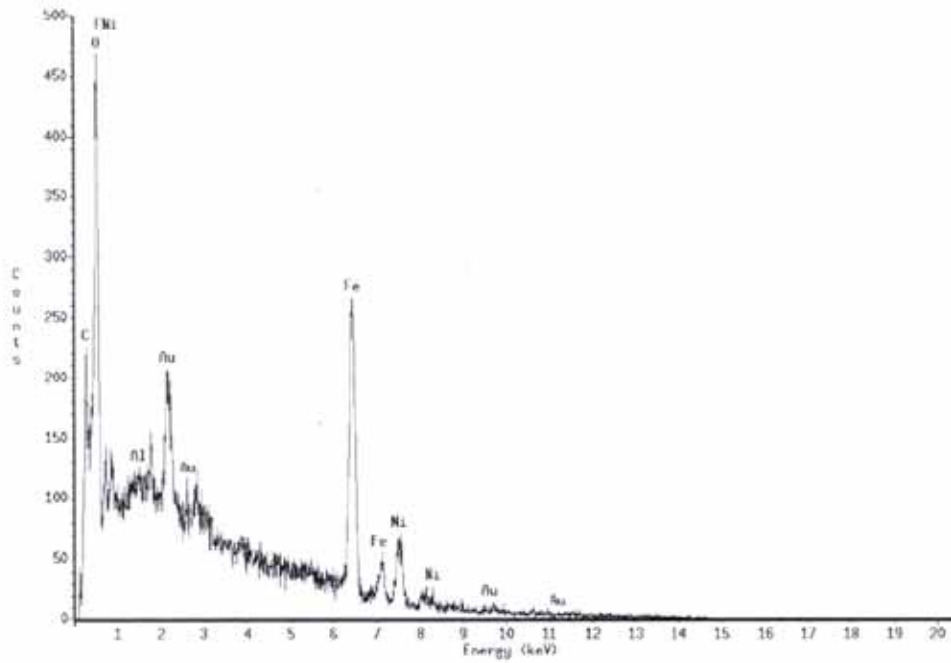
Şekil 4.60. Ni/PPy-HCOOH kompozitinin EDS histogramı



Şekil 4.61. Ni/PPy-CH₃COOH kompozitinin EDS histogramı



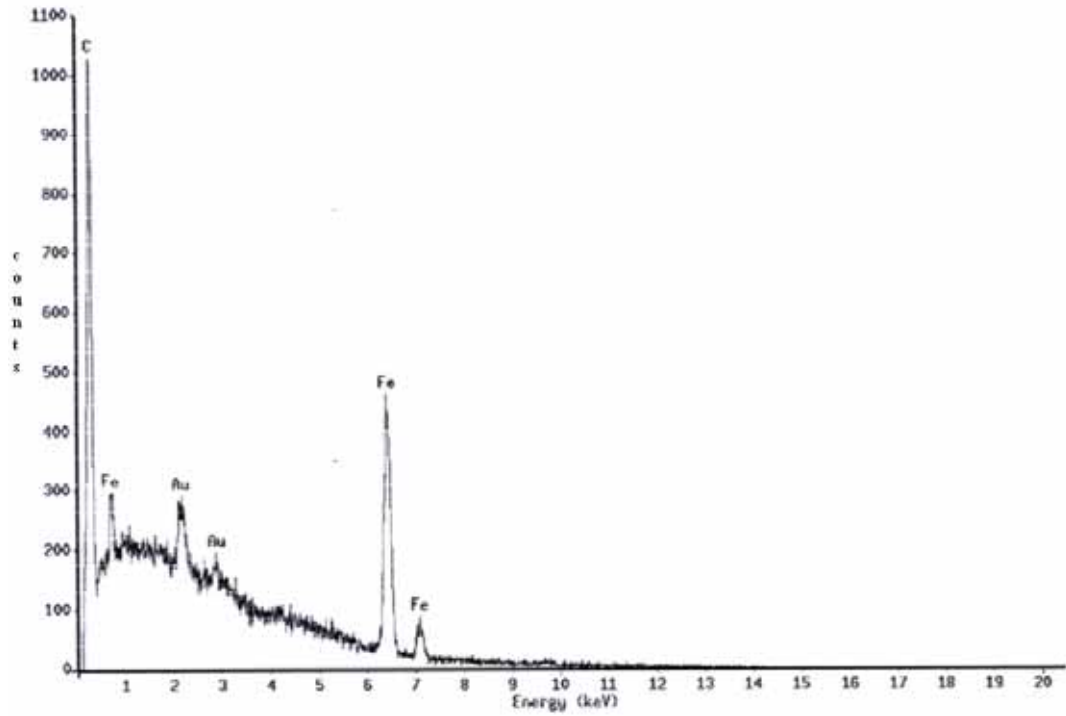
Şekil 4.62. Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitinin EDS histogramı



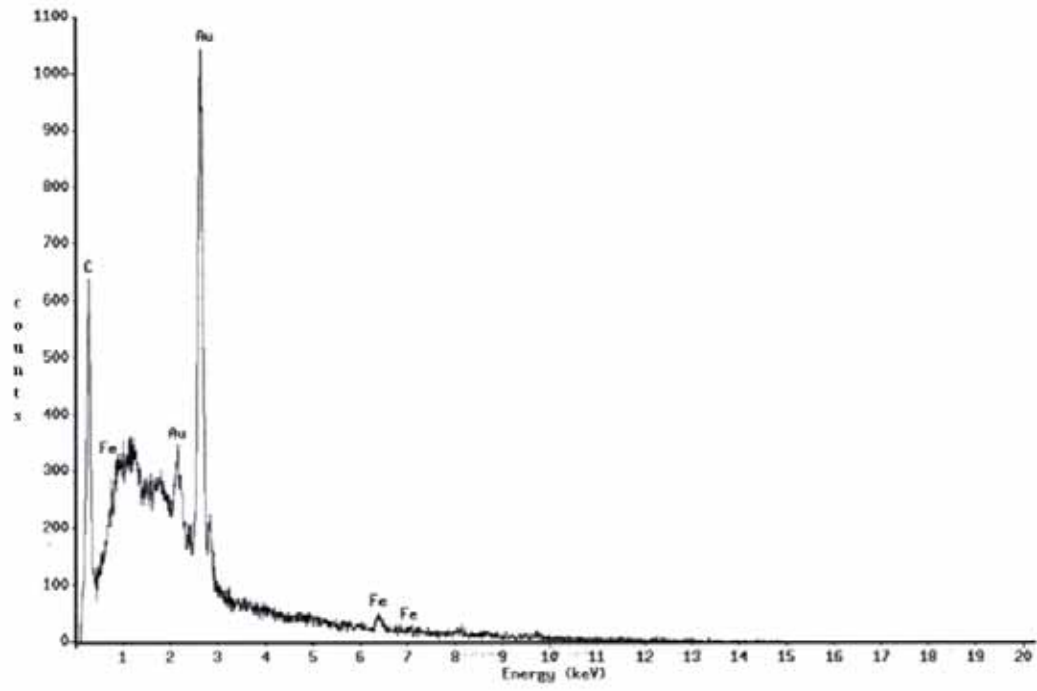
Şekil 4.63. Ni/PPy-H₂C₂O₄ kompozitinin EDS histogramı

4.5.2. Asetik ve Borik Asit ortamlarında sentezlenmiş PVF/PPy kompozitlerinin EDS sonuçları

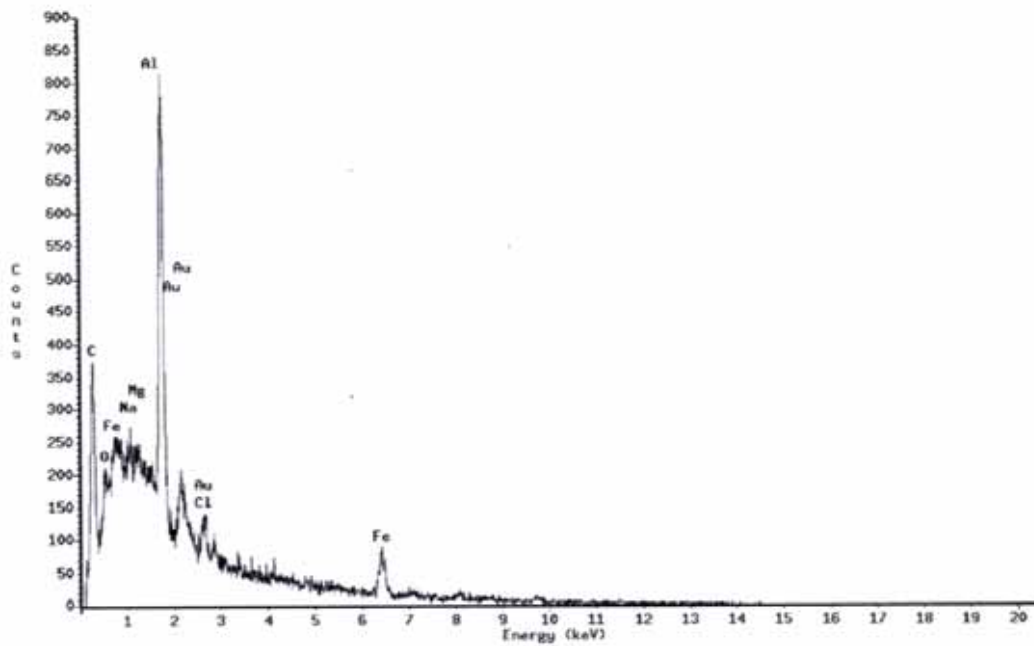
Şekil 4.64-66, sırasıyla, PVF, PVF/PPy-CH₃COOH ve PVF/PPy-H₃BO₃ polimerlerinin EDS histogramlarını göstermektedir. Bu polimerlere ait EDS histogramları incelendiğinde, PVF/PPy kompozitlerinde, PVF'nin polipirol yapısına girdiği görülmektedir (Şekil 4.65-66). Kompozit numunelerinde Fe iyonlarına ait pikler elde edilmiştir. EDS histogramları incelendiğinde, PVF/PPy kompozitlerinin yüzeyinin PVF'ye benzer yapıda olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, kompozitlerin EDS histogramlarında Fe pik şiddetinde önemli bir düşüş olduğu görülmektedir. Bu sonuç PVF/PPy kompozitlerinin yüzeylerinin PPy'ce zengin olduğunu gösterir denilebilir.



Şekil 4.64. PVF'nin EDS histogramı



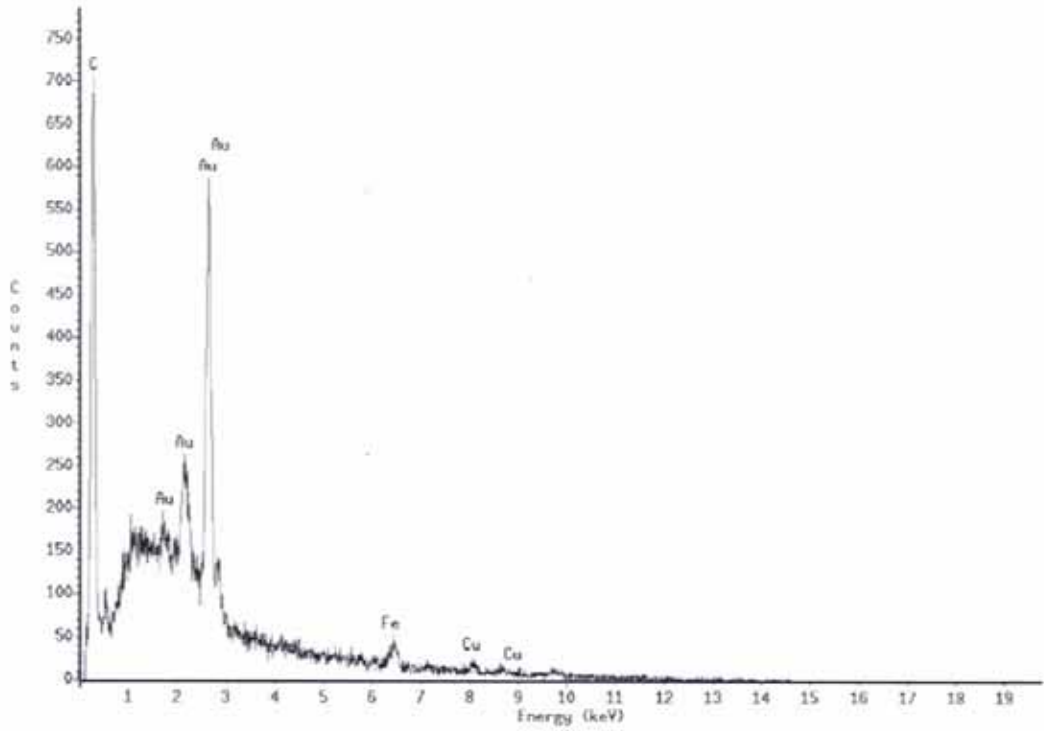
Şekil 4.65. PVF/PPy-CH₃COOH kompozitinin EDS histogramı



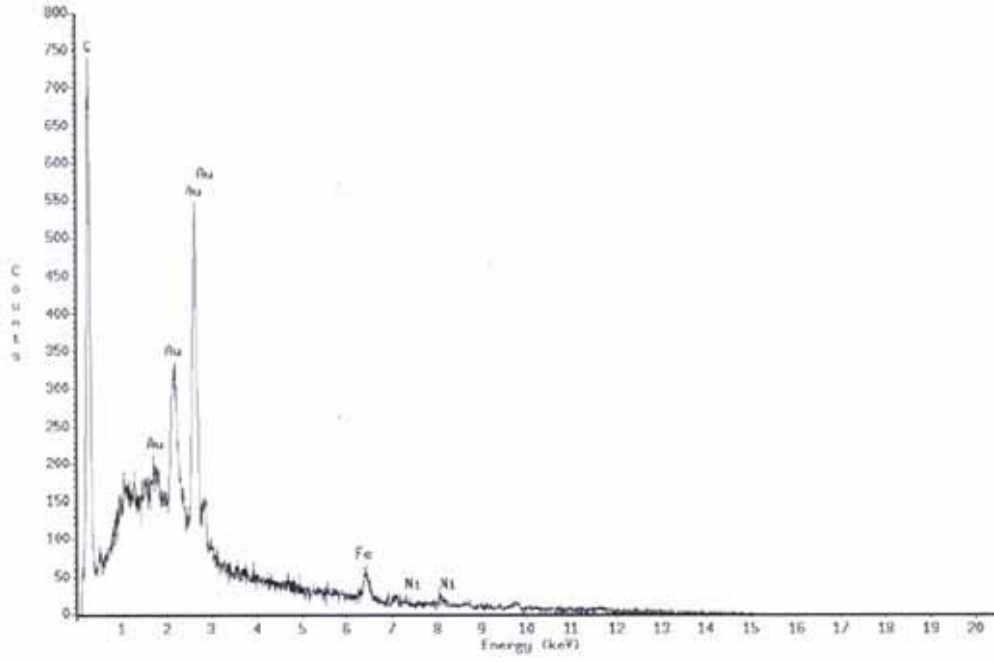
Şekil 4.66. PVF/PPy-H₃BO₃ kompozitinin EDS histogramı

4.5.3. Asetik ve Borik Asit Ortamında Hazırlanan PVF/Cu/PPy ve PVF/Ni/PPy Kompozitlerinin EDS Sonuçları

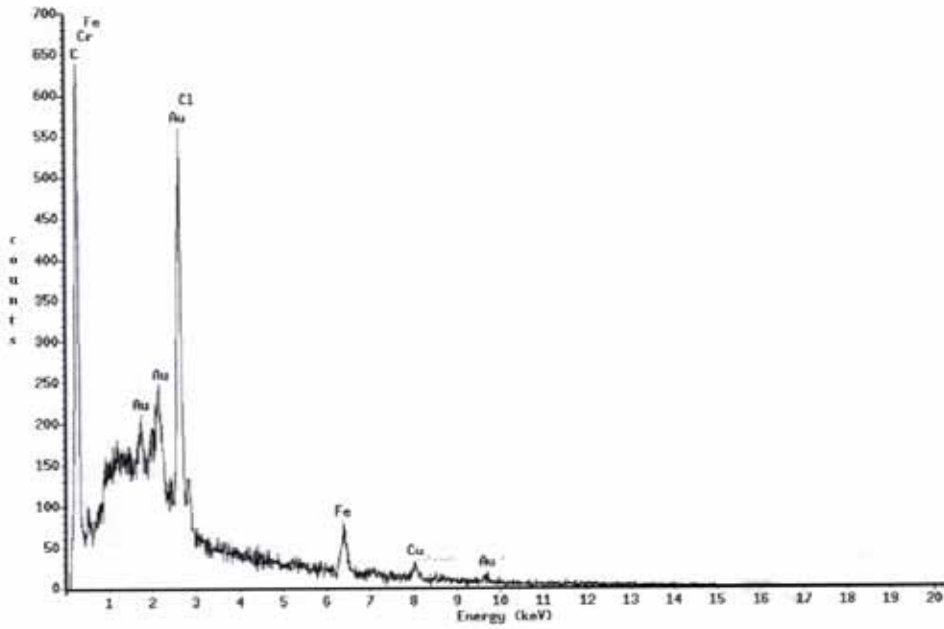
Asetik ve borik asit ortamlarında sentezlenen PVF/Cu/PPy ve PVF/Ni/PPy kompozitlerinin EDS histogramları Şekil 4.67-70'de verilmektedir. Üçlü kompozitlerde PVF ve metallerle ait pikler görülmektedir. Ancak PVF ve metallerin saf hallerinde görülen piklerin şiddetleri kompozitlerde azalmıştır. Bu azalma Ni kompozitlerinde daha fazladır. Üçlü kompozitlerin iletkenlik değerlerine bakıldığında Ni kompozitlerinin daha iletken olduğu görülmektedir. PPy ile kaplanan PVF ve nikelin yapıya daha iyi katıldığı ve elektron transferini kolaylaştırarak PPy'nin iletkenliğini arttırdığı söylenebilir.



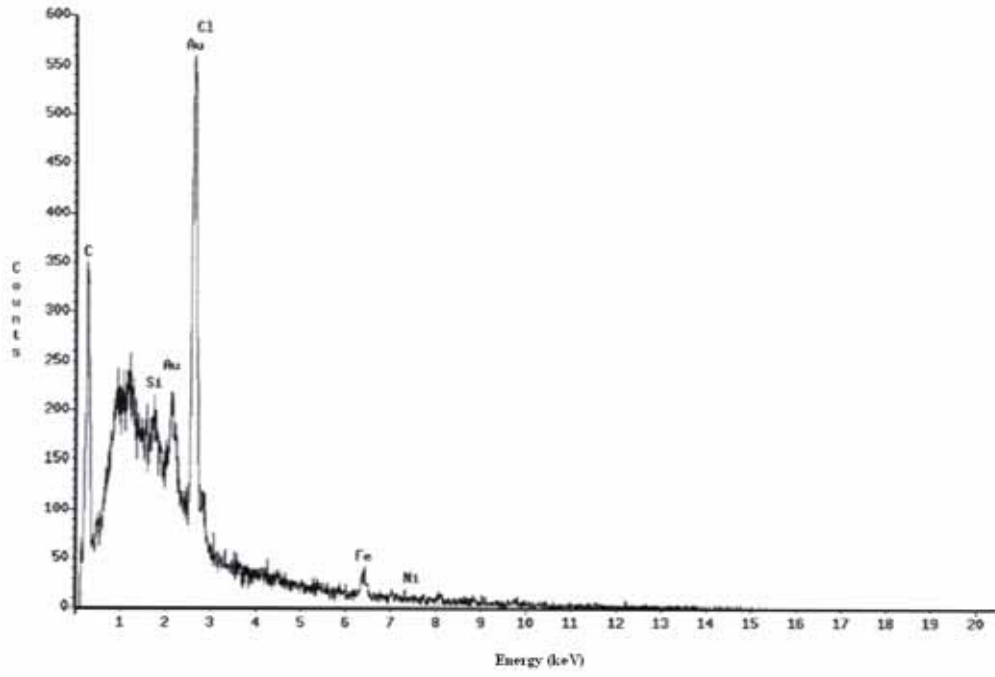
Şekil 4.67. PVF/Cu/PPy-CH₃COOH kompozitinin EDS histogramı



Şekil 4.68. PVF/Ni/PPy-CH₃COOH kompozitinin EDS histogramı



Şekil 4.69. PVF/Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitinin EDS histogramı

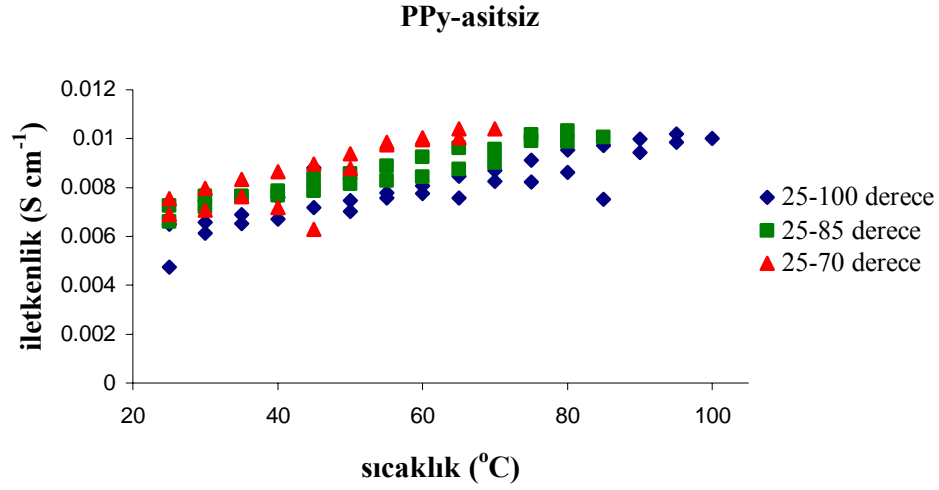


Şekil 4.70. PVF/Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitinin EDS histogramı

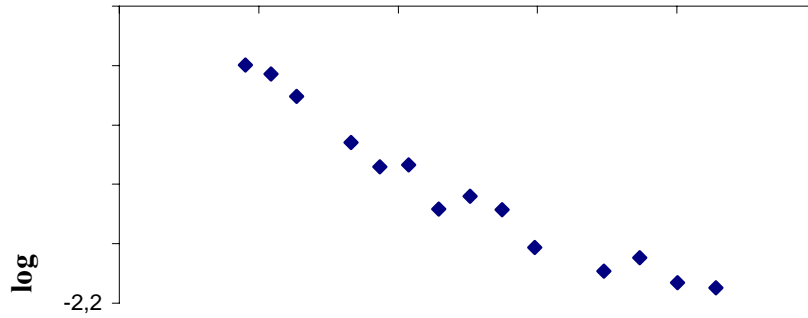
4.6. İletkenliğin Termal Kararlılığına Ait Sonuçlar

4.6.1. Asitsiz Ortamda Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin İletkenlik Sonuçları

Asitsiz ortamda kimyasal olarak sentezlenmiş polipirolün 25-70, 25-85 ve 25-100 °C aralığında iletkenlik değişimleri ve 70, 85 ve 100 °C'de termal yaşlanma çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalara ait grafikler Şekil 4.71, 72' de verilmektedir. Şekil 4.71'den görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça iletkenlik artmaktadır. Sıcaklığın 25 °C'den, sırasıyla 70, 85 ve 100 °C' lere kadar artırılmasıyla iletkenlikte elde edilen bu artış "termal olarak aktiflenmiş davranış" olarak bilinmektedir (Zuo vd., 1987). Aynı zamanda, burada polimer zincirlerinin düzgün bir şekilde sıralanmasına neden olan termal etki olabilir. Polimer zincirlerinin sıralanmasıyla konjugasyon uzunluğu artmakta ve böylece iletkenlikte artış gözlenmektedir. Yine ortamda, elektron delokalizasyonu için moleküler konformasyonu en iyi hale getiren moleküler düzenlenme, ısıtma etkisi ile sağlanmış olabilir (Han ve Im, 2000). 25-100 °C arası polimer kararlıdır. Polipirol üç sıcaklık aralığında da tersinir kararlı davranışlar göstermektedir. Şekil 4.72'den görüldüğü gibi polipirol için, 100 °C'deki iletkenlik değerleri için çizilen $\log\sigma-1/T$ grafiğinden, elektriksel iletkenliğin sıcaklık ile değişiminin termal açıdan Arrhenius eşitliğine uyduğu belirlenmiştir. Bu davranış polipirolün yarıiletkenler arasında yer aldığını göstermektedir.



Şekil 4.71. Asitsiz ortamda kimyasal olarak sentezlenmiş polipirolün iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

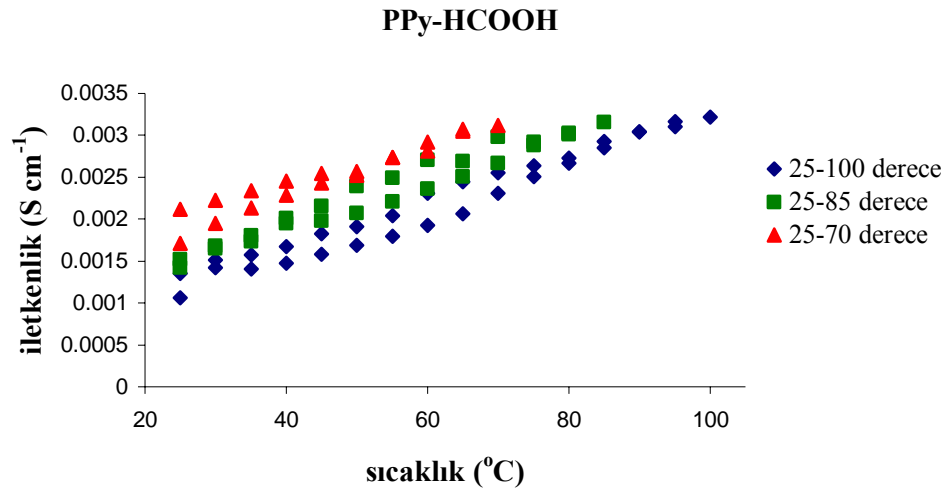


Şekil 4.72. Asitsiz ortamda kimyasal olarak sentezlenmiş polipirolün iletkenliğinin Arrhenius grafiğine uyumu

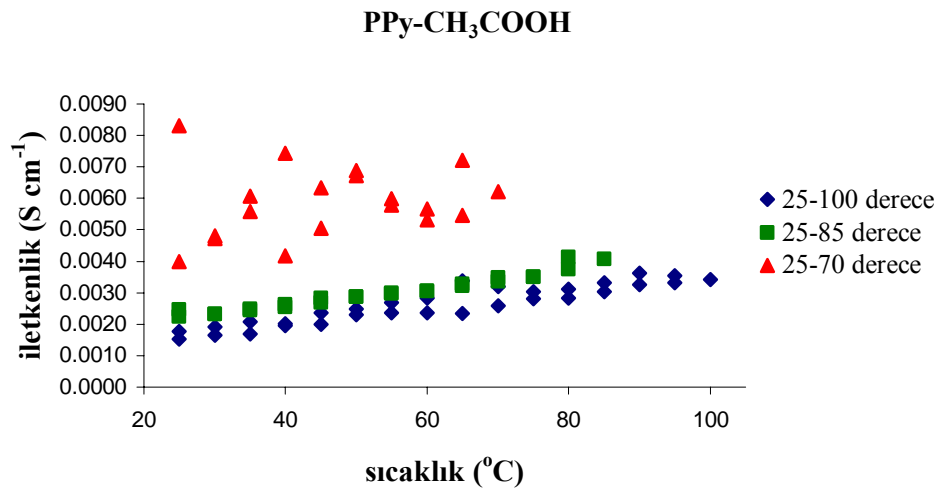
4.6.2. Farklı Zayıf Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin İletkenlik Sonuçları

Farklı zayıf asitli ortamlarda kimyasal olarak sentezlenmiş polipirolerin iletkenlikleri üzerine sıcaklığın etkisi incelendi ve bu çalışmalara ait grafikler Şekil 4.73-75'de verildi. Grafiklerden sıcaklık arttıkça iletkenliğin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışıyla meydana gelen iletkenlik artışının nedeni polimer zinciri ile dopant anyonlar arasındaki yük transfer etkinliğindeki artıştır (Kobayashi vd., 1993).

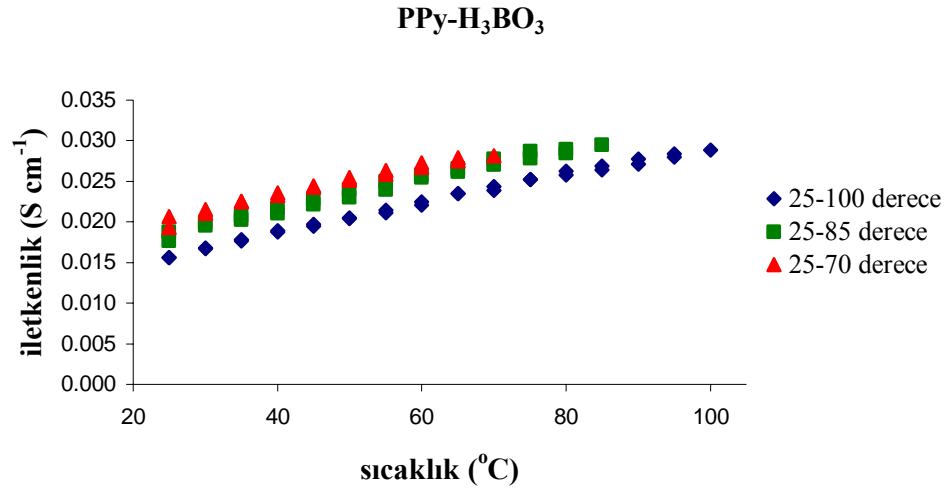
Polimer zincirlerinin yeniden düzenlenmesiyle, bu polimer zincirleri daha düzenli bir hal almakta ve böylece iletkenlikte artış gözlenmektedir. Şekil 4.74’de PPy-CH₃COOH’ın 25-70°C arasında kararsız davranış gösterdiği, daha sonraki 25-85°C ve 25-100°C döngülerinde ise iletkenlikteki artışın kararlı hale geçtiği gözlenmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 25-100°C arası polimer kararlıdır. Burada elektron delokalizasyonu için moleküler konformasyonu en iyi hale getiren moleküler düzenlenme, ısıtma etkisi ile sağlanmış olabilir diyebiliriz. Homopolimerlerin iletkenlik değerlerindeki artışlar sıcaklık aralıkları açısından karşılaştırıldığında 25-100°C aralığında en fazla arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.73. PPy-HCOOH’ün iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

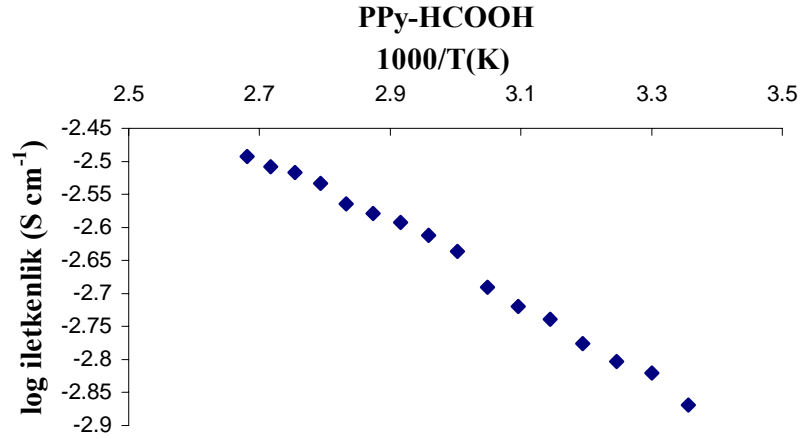


Şekil 4.74. PPy-CH₃COOH’ün iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

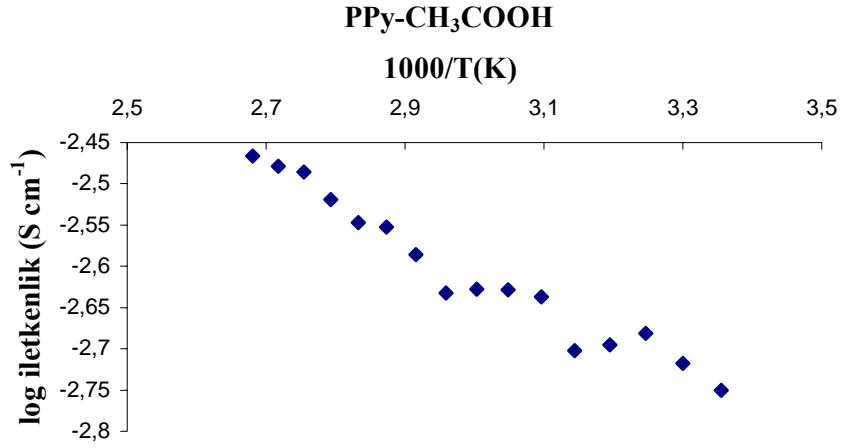


Şekil 4.75. PPy-H₃BO₃'ün iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

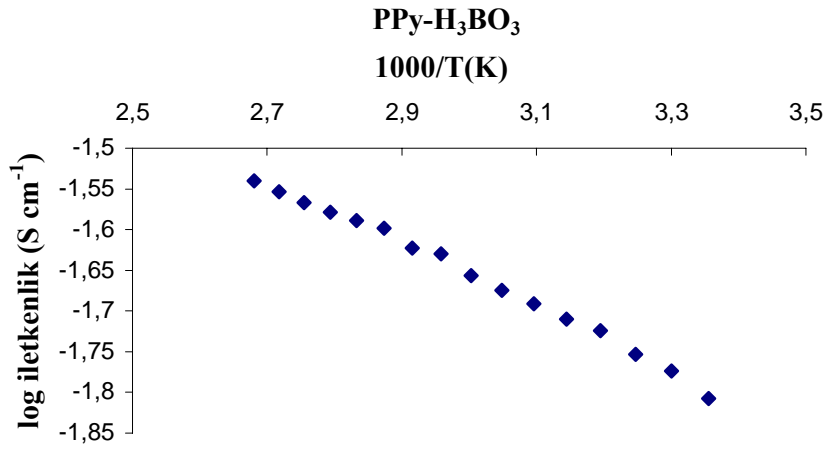
Farklı dopant anyonlarla hazırlanmış polipirollerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı açısından Arrhenius eşitliğine uydıkları görülmektedir (Şekil 4.76-78). Bu çalışma da homopolimerlerin yarıiletken olduğu görüşünü desteklemektedir.



Şekil 4.76. PPy-HCOOH'ün iletkenliğinin Arrhenius grafiğine uyumu



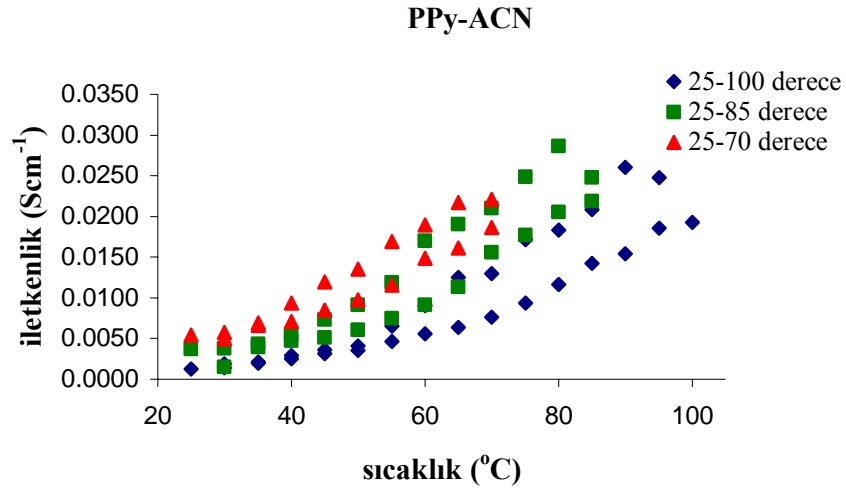
Şekil 4.77. PPy-CH₃COOH'ün iletkenliğinin Arrhenius grafiğine uyumu



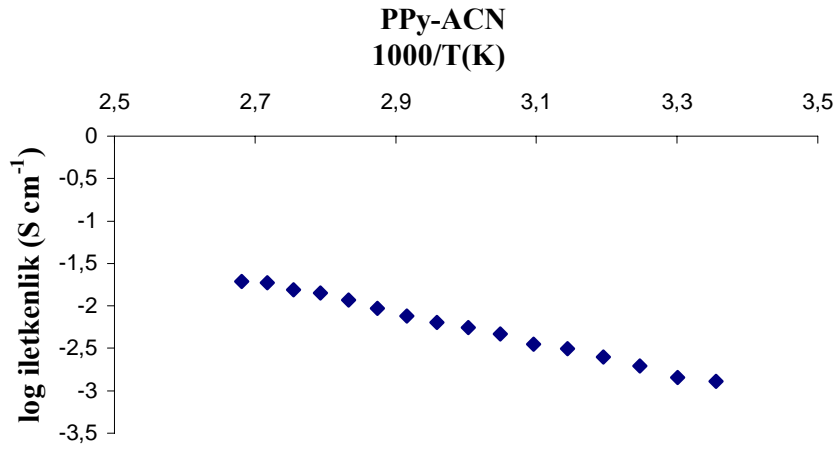
Şekil 4.78. PPy-H₃BO₃'ün iletkenliğinin Arrhenius grafiğine uyumu

4.6.3. Farklı Susuz Ortamlarda Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PPy'lerin İletkenlik Sonuçları

Susuz ortamlarda sentezlenen polipiroler içerisinde iletken olan sadece asetonitril ortamında sentezlenen PPy'dir. İletkenliğinin sıcaklıkla değişimi incelenen polipirolün iletkenliğinin yaklaşık dört kat arttığı belirlenmiştir. Sırasıyla 70, 85 ve 100°C' lere ısıtılıp soğutulan polipirolün iletkenliğinin, artan sıcaklıkla yükseldiği belirlenmiştir (Şekil 4.79). Asetonitril ortamında sentezlenen polipirolün Arrhenius eşitliğine uyduğu ve yarı iletken özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.80).



Şekil 4.79. ACN ortamında sentezlenmiş polipirolün iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

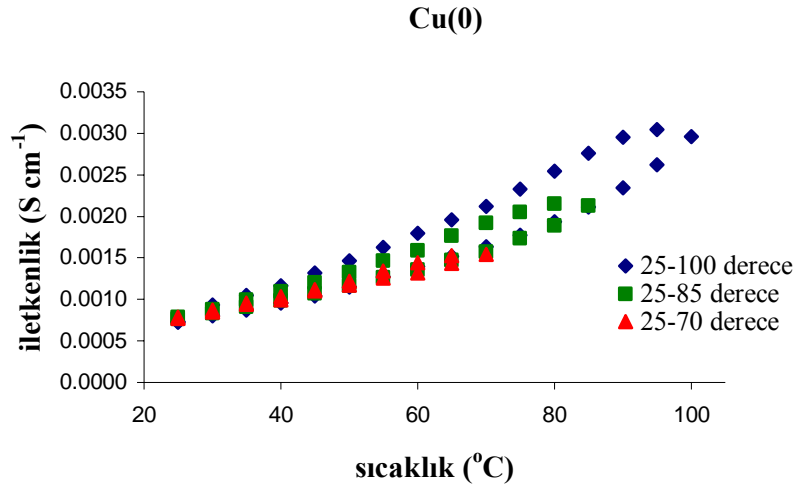


Şekil 4.80. ACN ortamında sentezlenmiş polipirolün iletkenliğinin Arrhenius grafiğine uyumu

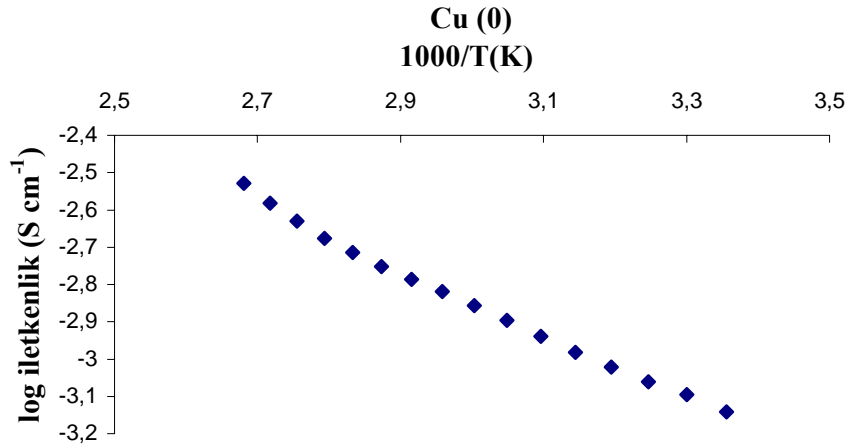
4.6.4. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Cu/PPy Kompozitlerinin İletkenlik Sonuçları

Farklı dopant anyonlar kullanılarak kimyasal olarak sentezlenmiş Cu/PPy kompozitlerinin ve Cu(0)'ın iletkenliklerine sıcaklığın etkisi çalışılmıştır. Bu çalışmalara ait grafikler Şekil 4.81-94'de verilmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça Cu(0) ve Cu/PPy kompozitlerinin iletkenlikleri artmaktadır. Farklı dopant anyonların etkisiyle iletkenlikteki artışların oranı her bir kompozitte farklı olmuştur. Cu(0), bu sıcaklıklarda iletkenlik değerini kaybetmemiş oldukça kararlı bir yapı sergilemiştir (Şekil 4.81, 82). Polimerlerde, sıcaklık artışıyla meydana gelen iletkenlik artışının nedeni polimer zinciri ile dopant anyonlar arasındaki yük transfer etkinliğindeki artıştır. Bütün numuneler sıcaklığın artmasıyla kararlı elektriksel davranış göstermektedir. İletkenlik değerleri en yüksek olan Cu/PPy-CH₃COOH ve Cu/PPy-H₃BO₃ ikili kompozitlerinde en yüksek iletkenlik artışlarının gözlemlendiği 25-100 °C aralığında iletkenlik değerleri yaklaşık iki kat artmıştır. Diğer Cu/PPy ikili kompozitlerinin bu aralıktaki iletkenlik artışları üç ile beş kat arasındadır. Şekil 4.82, Şekil 4.84, Şekil 4.87, Şekil 4.90 ve Şekil 4.93'den de görüldüğü gibi bütün numuneler elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağıllığı açısından Arrhenius eşitliğine uymaktadır. Bu, numunelerin yarıiletken olduğu görüşünü desteklemektedir.

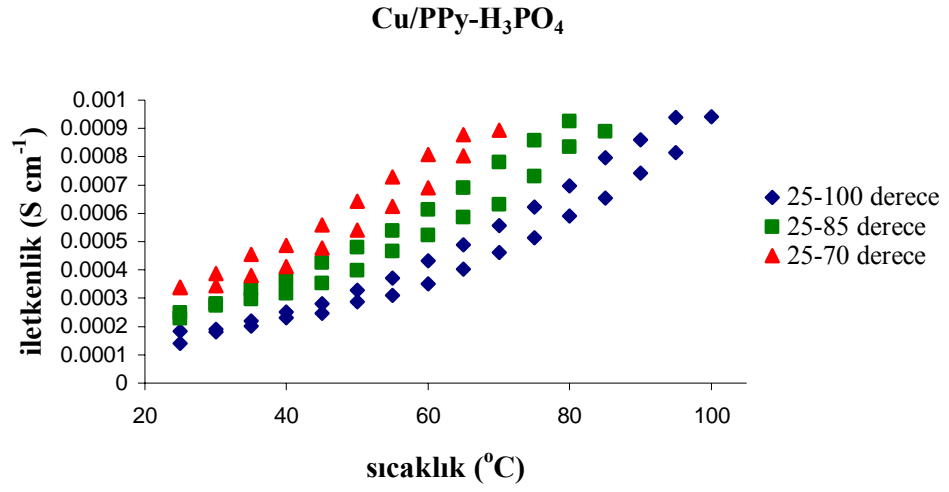
Numunelerin elektriksel iletkenliklerinin kararlılığı izotermal şartlar altında 70, 85 ve 100°C'de incelenmiştir (Şekil 4.85, 88, 91, 94). Kompozit filmlerin sıcaklığı bu çalışma sıcaklıklarına getirilerek iletkenlik değerleri (σ) 50 dakika boyunca, her 5 dakikada bir ölçülmüştür. σ_0 ise sabit sıcaklıkta $t=0$ anında okunan ilk iletkenlik değeridir. Bağıl iletkenlik değerleri (σ/σ_0), t anındaki iletkenlik değerinin $t=0$ anındaki iletkenlik değerine oranlanması ile hesaplanabilir. Termal yaşlanma deneyleri sonunda Cu/PPy-CH₃COOH (Şekil 4.91) ve Cu/PPy-H₃BO₃ (Şekil 4.94) bu işlemten sonra iletkenliklerinin yaklaşık % 25'ini kaybederken, diğer kompozitler iletkenliklerinin yaklaşık %45'ini kaybetmiştir. 25°C'deki iletkenlik değerlerine bakıldığında Cu/PPy-CH₃COOH ($2,08 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$) ve Cu/PPy-H₃BO₃'nin ($1,08 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$) iletkenlik değerlerinin de birbirine çok yakın olduğu belirlenmiştir.



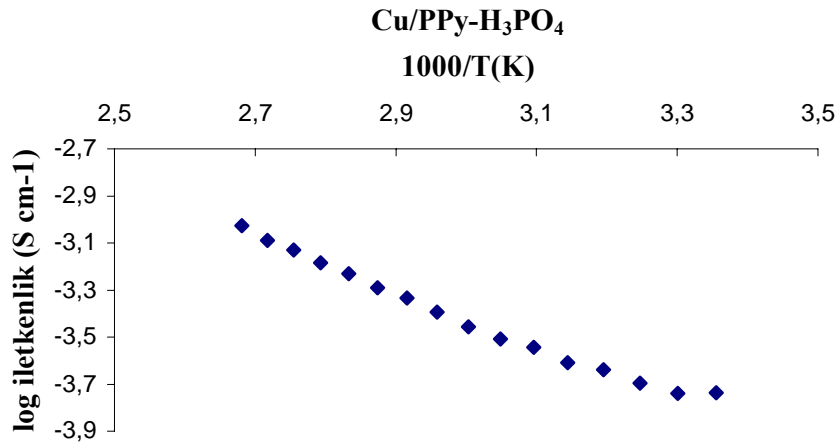
Şekil 4.81. Cu(0)'ın iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi



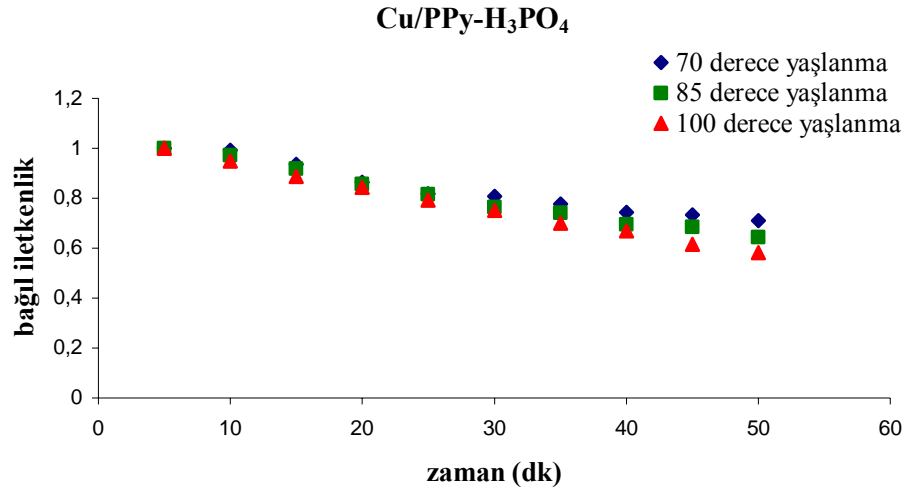
Şekil 4.82. Cu(0)'ın iletkenliğinin Arrhenius grafiğine uyumu



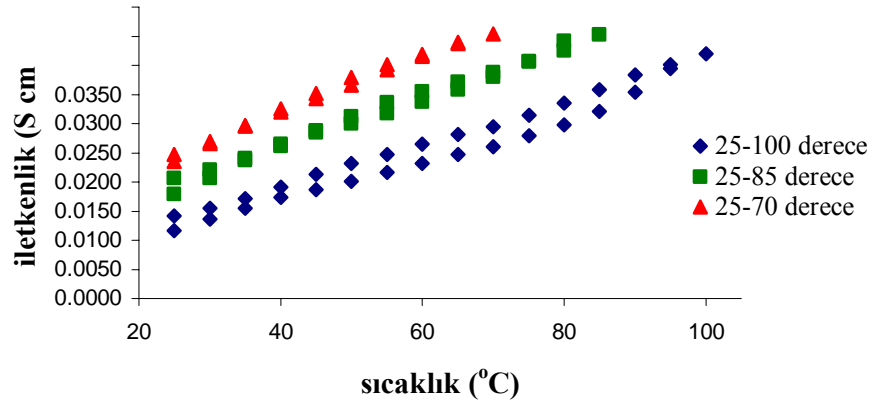
Şekil 4.83. Cu/PPy-H₃PO₄ kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



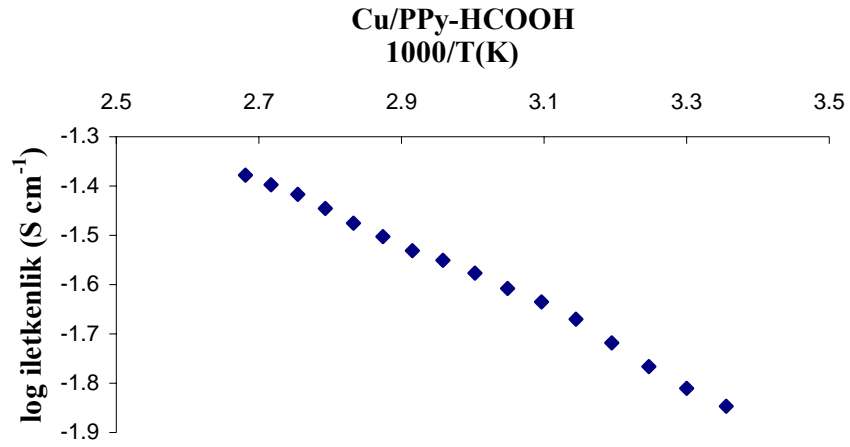
Şekil 4.84. Cu/PPy-H₃PO₄ kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu



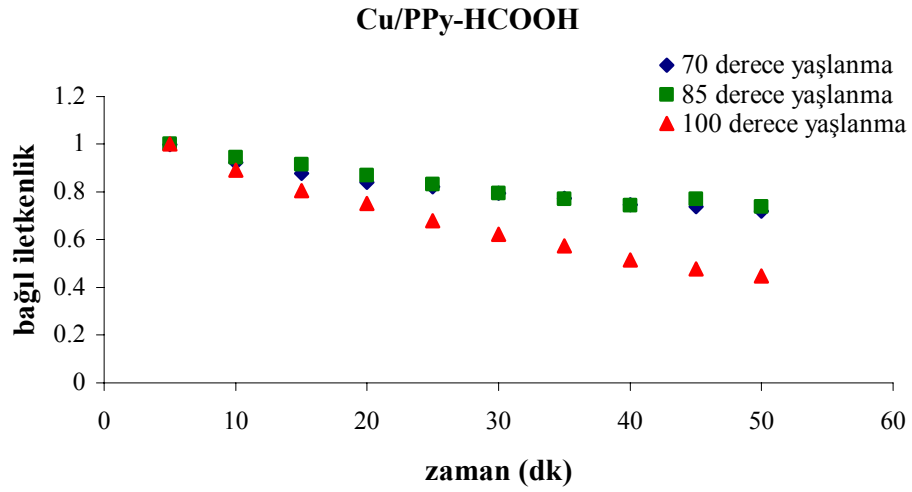
Şekil 4.85. Cu/PPy-H₃PO₄ kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı



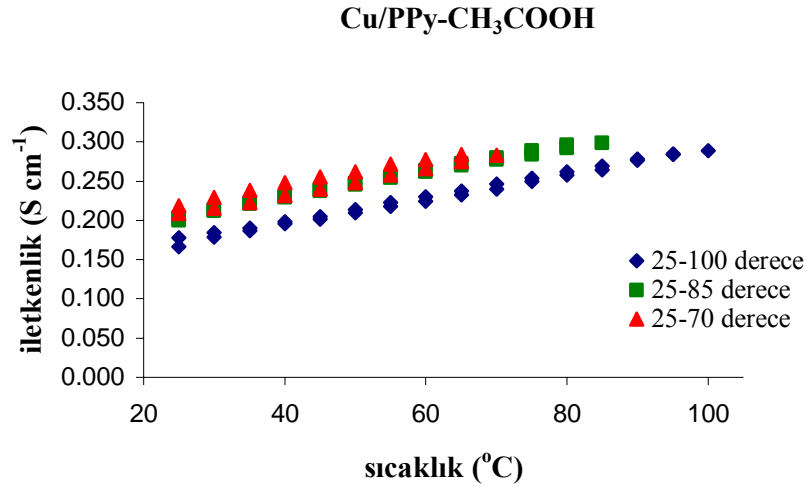
Şekil 4.86. Cu/PPy-HCOOH kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



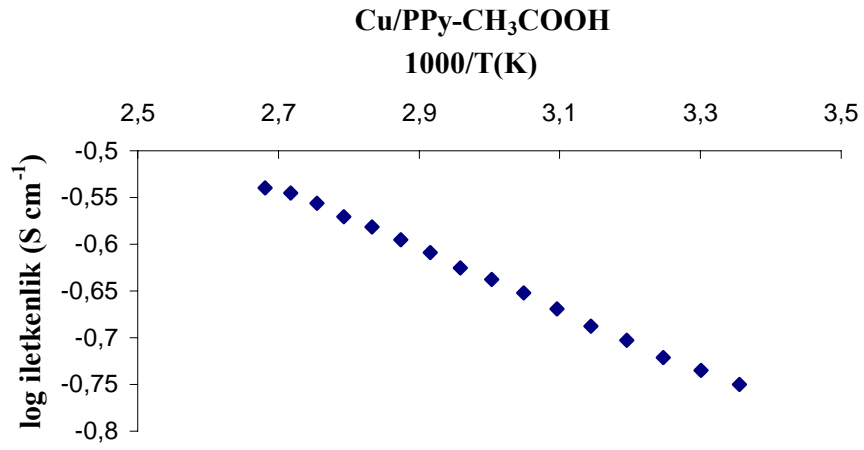
Şekil 4.87. Cu/PPy-HCOOH kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu



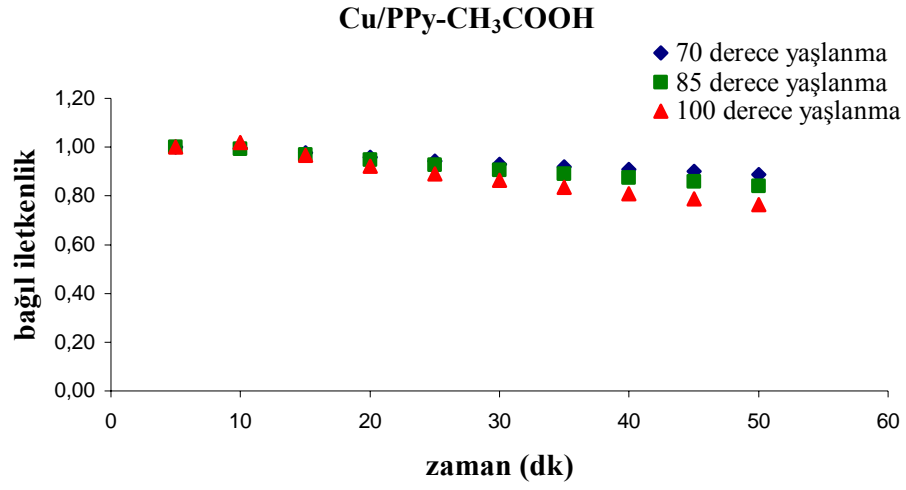
Şekil 4.88. Cu/PPy-HCOOH kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı



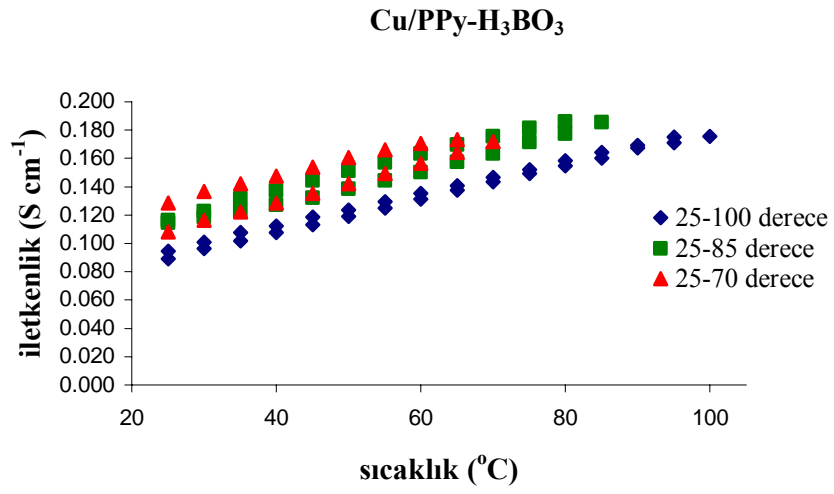
Şekil 4.89. Cu/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



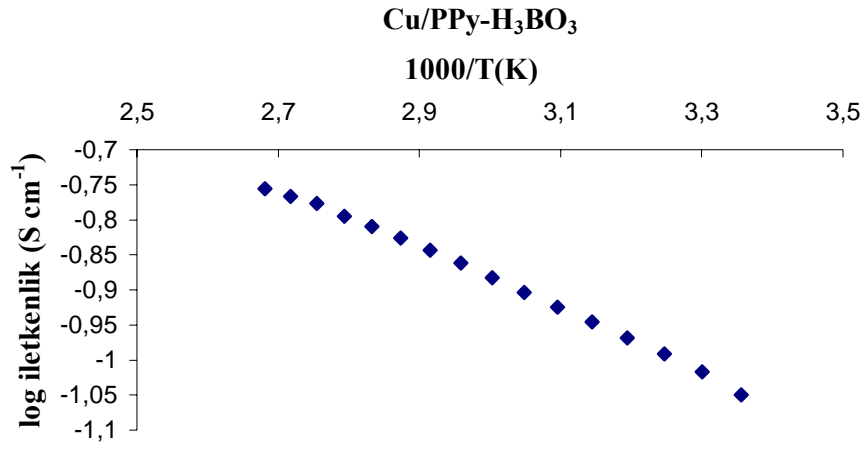
Şekil 4.90. Cu/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu



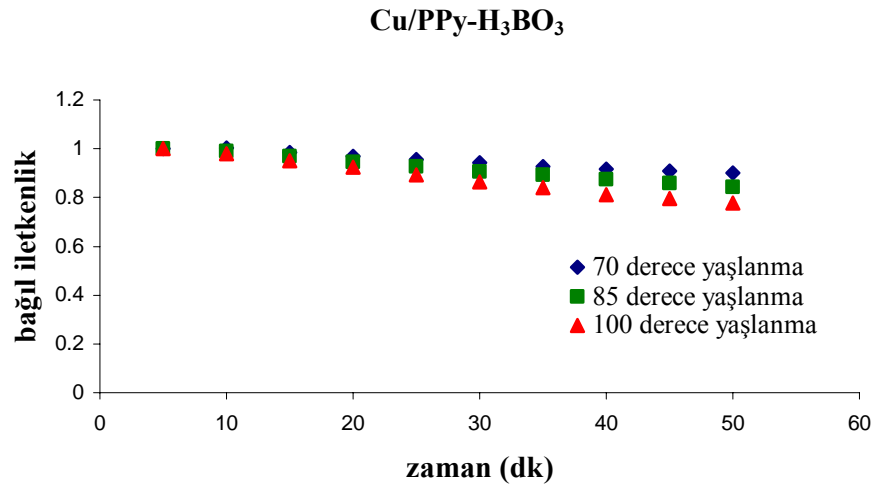
Şekil 4.91. Cu/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı



Şekil 4.92. Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.93. Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu



Şekil 4.94. Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı

4.6.5. Ni (0) ve Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan Ni/PPy Kompozitlerinin İletkenlik Sonuçları

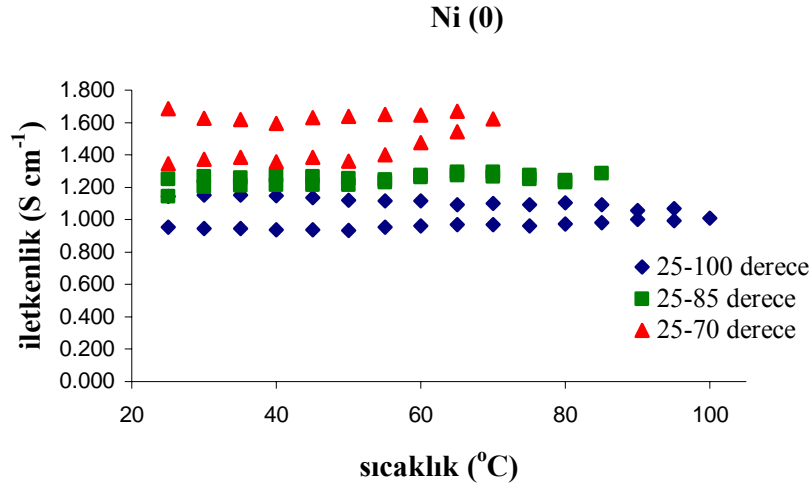
Dört farklı asit ortamında sentezlenen Ni/PPy kompozitlerinden iletken olan Ni/PPy-CH₃COOH ve Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitlerinin iletkenlik değerleri üzerine sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalara ait grafikler Şekil 4.95-102'de verilmektedir. Şekil 4.95'den görüldüğü gibi Ni(0)'nin 25°C'deki iletkenlik değeri (1,69 Scm⁻¹) sıcaklık arttıkça azalmaktadır yani nikel metalik davranış göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla elektron hareketlerindeki hızlanma nedeniyle elektriksel iletkenlik düşmektedir.

Ni/PPy kompozitlerinin iletkenlikleri sıcaklığın artmasıyla artmaktadır (Şekil 4.97, 100). Ni(0) hariç diğer kompozitlerin elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığını ifade eden Arrhenius aşitliğine uydukları yani yarı iletken oldukları söylenebilir (Şekil 4.98, 101).

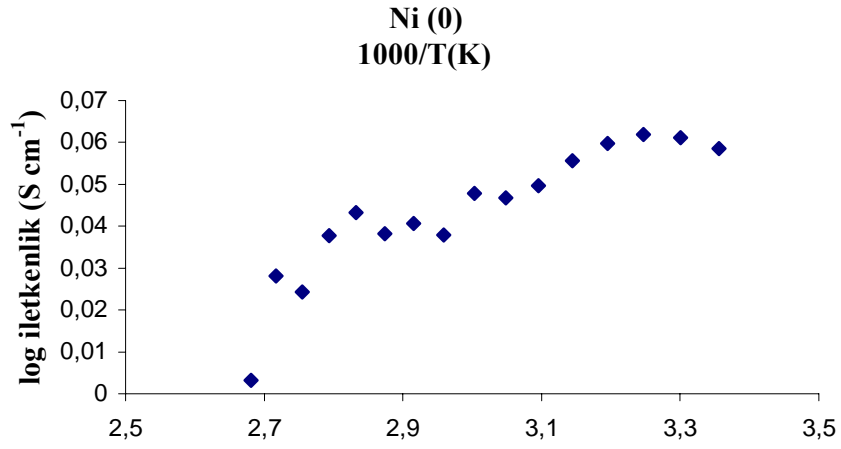
Kompozitlerin elektriksel iletkenliklerinin kararlılığı izotermal şartlar altında 70, 85 ve 100°C'de incelenmiştir (Şekil 4.99, 102). Kompozit filmlerin sıcaklıkları bu çalışma sıcaklıklarına getirilerek iletkenlik değeri (σ) 50 dakika boyunca, her 5 dakikada bir ölçülmüştür.

Asetik asit ve borik asit ortamlarında sentezlenen Ni/PPy kompozitleri için de 70, 85 ve 100°C'lerde elektriksel iletkenliğin oldukça kararlı olduğu ve termooksidadif atmosfer altında 100°C'den düşük sıcaklıklarda kompozitlerin elektriksel özelliklerinin kararlı olduğu fikrini desteklediği belirlenmiştir. Benzer davranış Polianilin/poliakrilonitril kompozit sistemlerinde de gözlenmiştir (Al-Ahmed vd., 2006). Termal yaşlanma boyunca kompozitlerin iletkenlikleri kısmen düşmektedir. Ni/PPy-CH₃COOH (Şekil 4.99) iletkenliğinin yaklaşık %24'ünü kaybederken Ni/PPy-H₃BO₃ (Şekil 4.102) iletkenliğinin yaklaşık %33'ünü kaybetmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçları termal yaşlanma sonuçlarını desteklemektedir. Ni/PPy-H₃BO₃'nin (1,42 Scm⁻¹) iletkenlik değeri Ni/PPy-CH₃COOH'nin iletkenlik değerinden (2,05x10⁻¹ Scm⁻¹) 10 kat daha yüksektir. İncelenen literatürlerde de

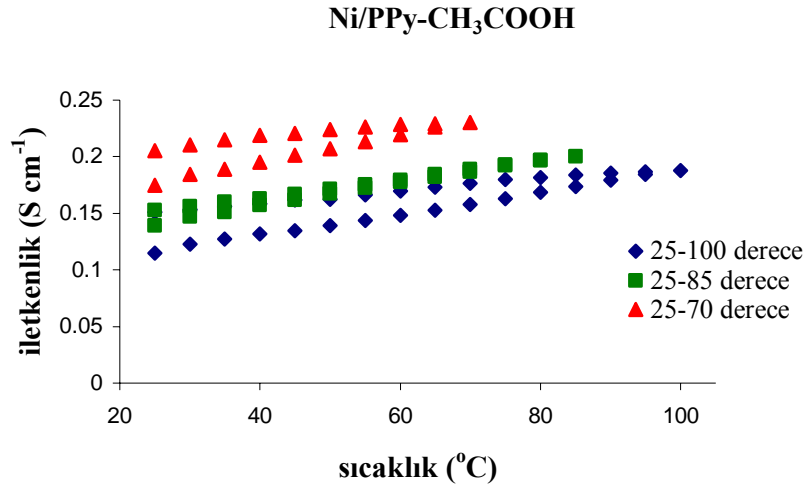
iletken polimerlerin iletkenlik değeri arttıkça termal kararlılıklarının azaldığı belirlenmiştir (Ding vd., 1999).



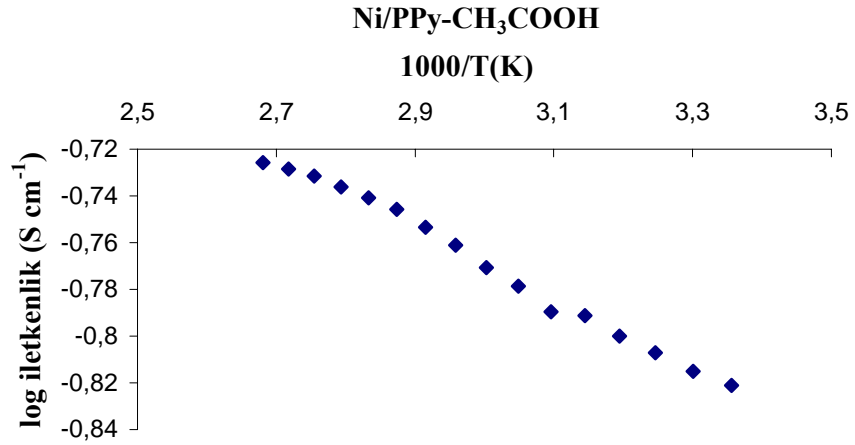
Şekil 4.95. Ni(0)'in iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi



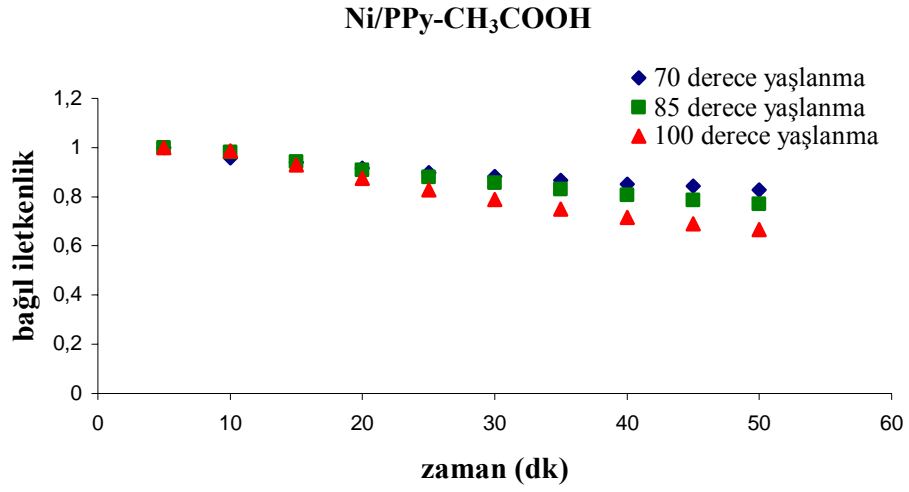
Şekil 4.96. Ni(0)'in iletkenliğinin Arrhenius grafiğine uyumu



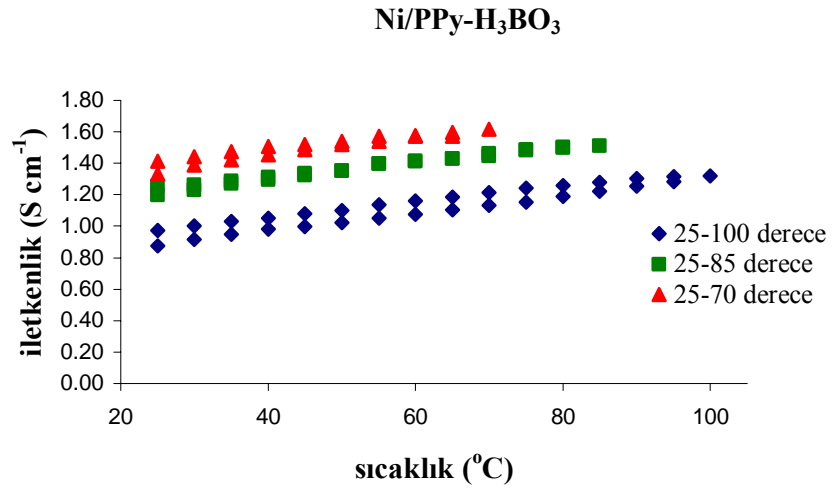
Şekil 4.97. Ni/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



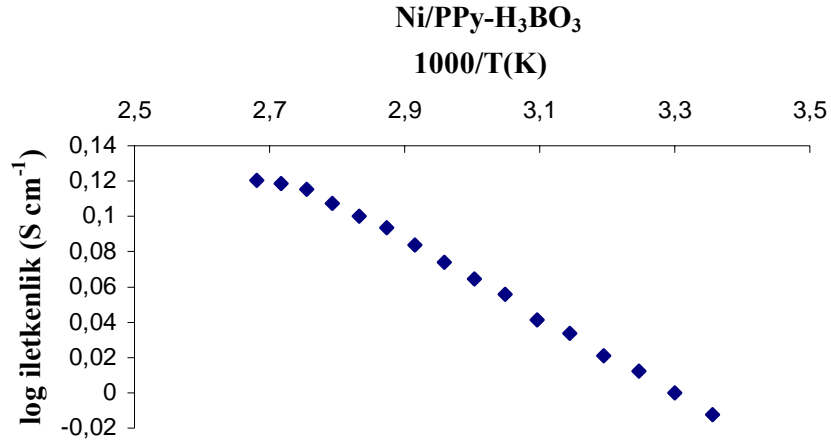
Şekil 4.98. Ni/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu



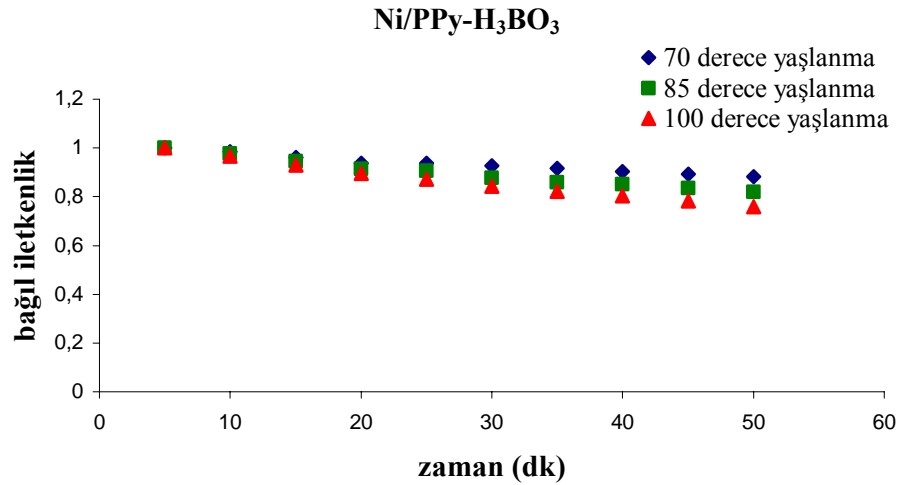
Şekil 4.99. Ni/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı



Şekil 4.100. Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.101. Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu



Şekil 4.102. Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı

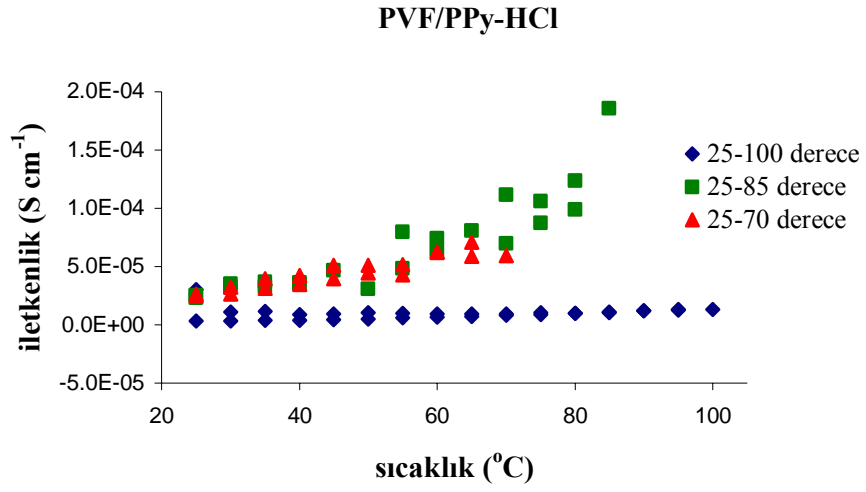
4.6.6. Farklı Asit Ortamlarında Kimyasal Olarak Sentezlenmiş PVF/PPy Kompozitlerinin İletkenlik Sonuçları

Farklı asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş PVF/PPy kompozitlerinin termal yaşlanma çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalara ait grafikler Şekil 4.103-114'de verilmektedir. Kompozitlerde sıcaklığın etkisiyle iletkenlikler artmaktadır. Ancak, PVF/PPy-HCl ve PVF/PPy-H₃PO₄ kompozitlerinin iletkenlik değerleri sıcaklığın artışıyla kararsız bir yapı sergilemiş (Şekil 4.103, 105) ve

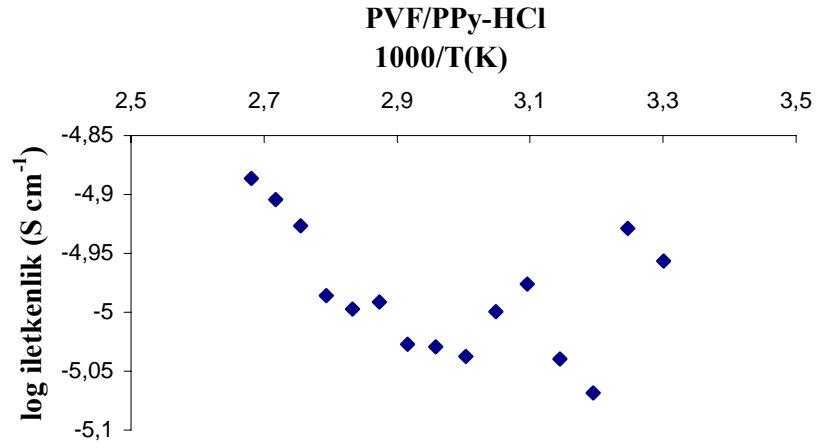
Arrhenius eşitliğine de çok fazla uyum sağlamadıkları (Şekil 4.104, 106) belirlenmiştir.

Şekil 4.107 ve Şekil 4.111'den görüldüğü gibi PVF/PPy-CH₃COOH ve PVF/PPy-H₃BO₃ kompozitleri iletkenlik değerlerinde 25-100°C arası kararlı bir yapı sergilemişlerdir. PVF/PPy-CH₃COOH ve PVF/PPy-H₃BO₃ kompozitlerinin iletkenlik değerleri sıcaklığın artmasıyla artmaktadır. Şekil 4.108 ve Şekil 4.112'den görüldüğü gibi bu kompozitler elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı açısından Arrhenius eşitliğine uymaktadır. Bu sonuç kompozitlerin yarıiletken olduğunu göstermektedir. Kompozitlerin mekanik karışımları ise sıcaklığa karşı iletkenlik grafikleri çizildiğinde kompozitlerden oldukça farklı bir yapı ve homopolimerlerine yakın iletkenlik değerleri göstermektedirler (Şekil 4.110 ve Şekil 4.114). Bu sonuçlardan da sentezlenen PVF/PPy kompozitlerinin basit birer karışım olmadıkları açıkça görülmektedir.

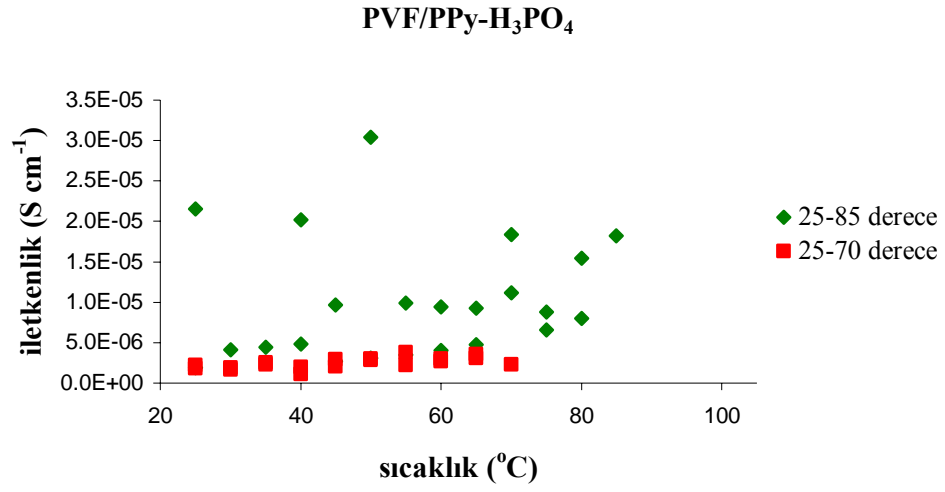
Asetik ve borik asit ortamlarında sentezlenen PVF/PPy kompozitleri için sabit sıcaklıklara karşı (70, 85 ve 100°C) elektriksel iletkenliğin değişimi grafikleri Şekil 4.109 ve Şekil 4.113' de gösterilmektedir. PVF/PPy-H₃BO₃ için dopant anyonların yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelen elektriksel iletkenlikteki azalma 70, 85 ve 100°C'de gözlenmiştir. PVF/PPy-H₃BO₃ bu işlemde sonra iletkenliğinin %35'ini kaybetmiştir (Şekil 4.113). PVF/PPy-CH₃COOH için elektriksel iletkenlik ilk 10 dakikada artmıştır. Daha sonra dopant anyonun ortamdaki uzaklaşmaya başlamasıyla, dopant anyon ve polimer arasındaki reaksiyon ve yarıiletken metale geçişi gösteren, iletkenlikte zamanla azalma gözlenmiştir. PVF/PPy-CH₃COOH iletkenlik değerinin sadece %10'unu kaybetmiştir (Şekil 4.109). Bu ölçümlerden sonra termal yaşlanma sürecinde PVF/PPy-CH₃COOH'nin PVF/PPy-H₃BO₃'den daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Bütün bu sonuçlar termogravimetrik analiz sonuçlarını desteklemektedir.



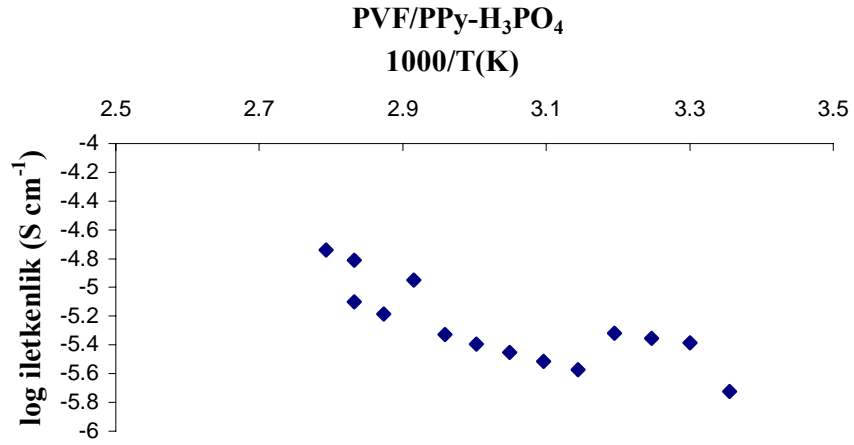
Şekil 4.103. PVF/PPy-HCl kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



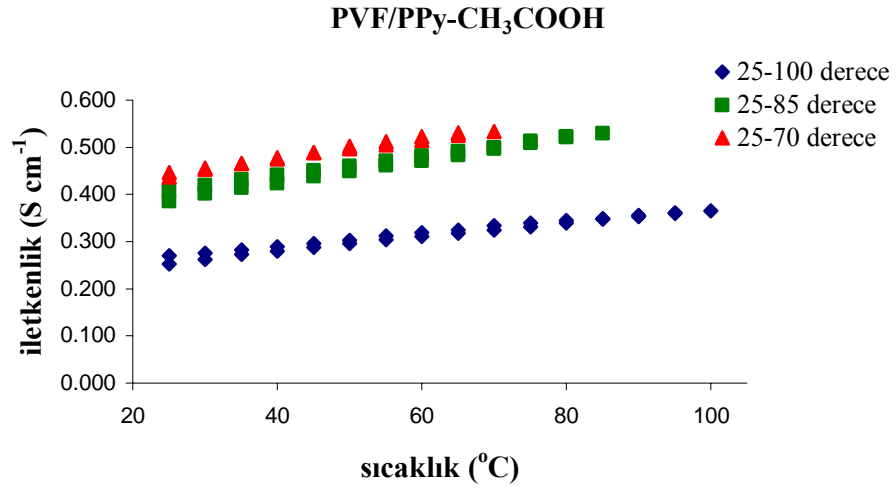
Şekil 4.104. PVF/PPy-HCl kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu



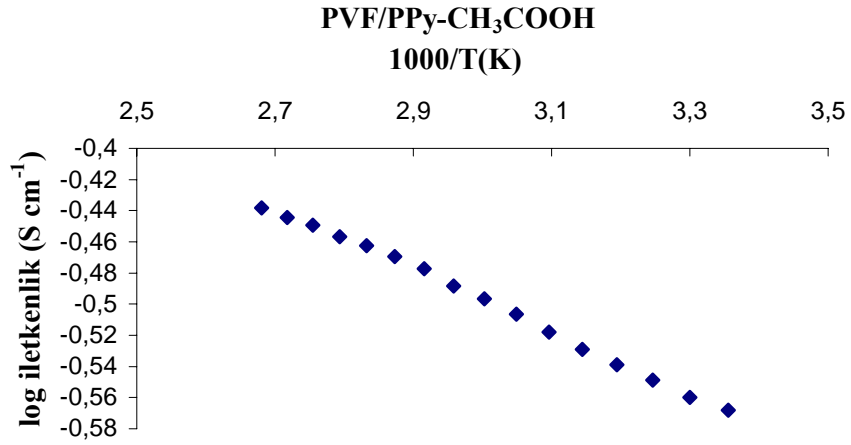
Şekil 4.105. PVF/PPy-H₃PO₄ kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



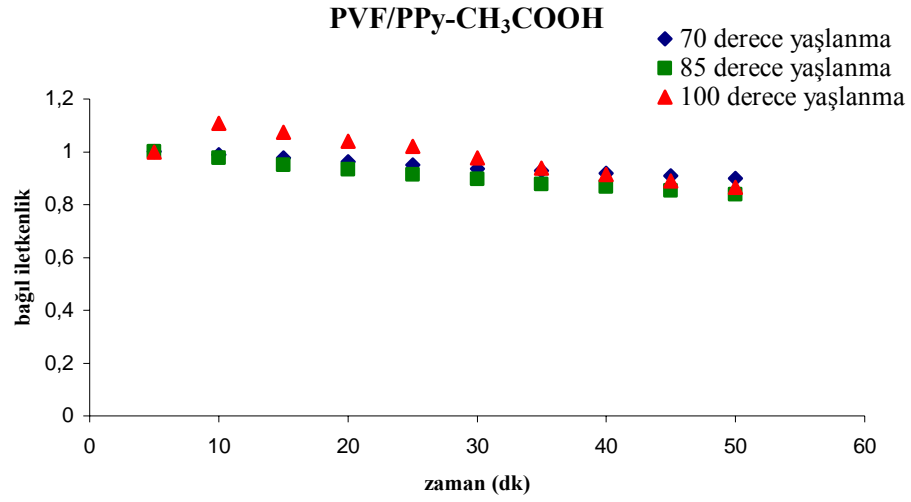
Şekil 4.106. PVF/PPy-H₃PO₄ kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu



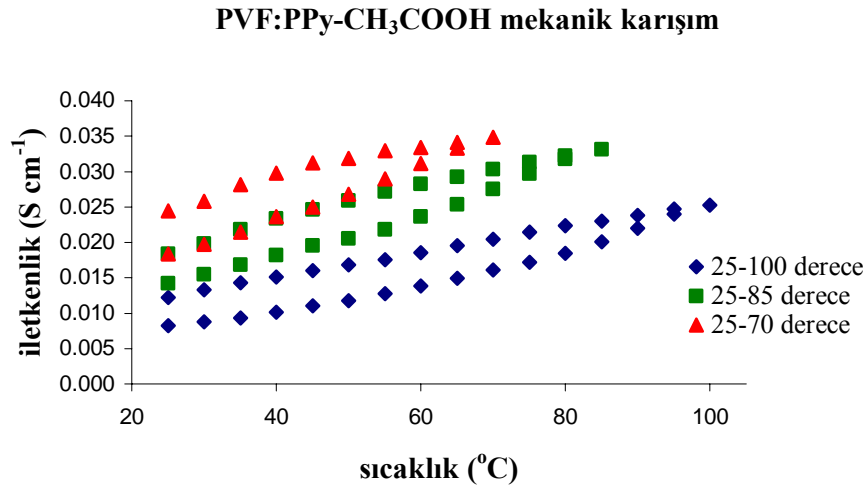
Şekil 4.107. PVF/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



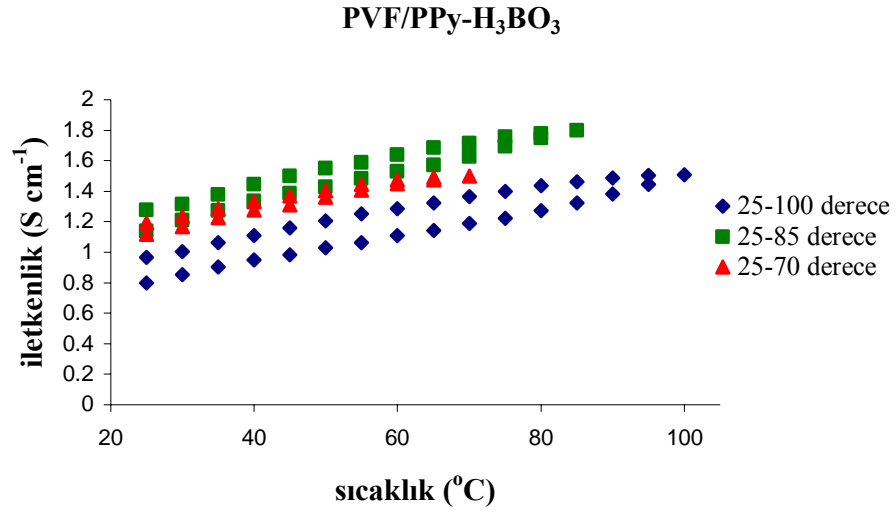
Şekil 4.108. PVF/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu



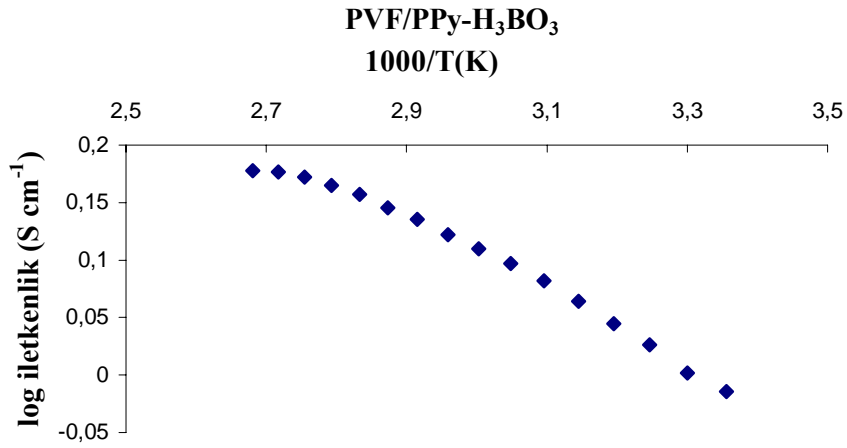
Şekil 4.109. PVF/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı



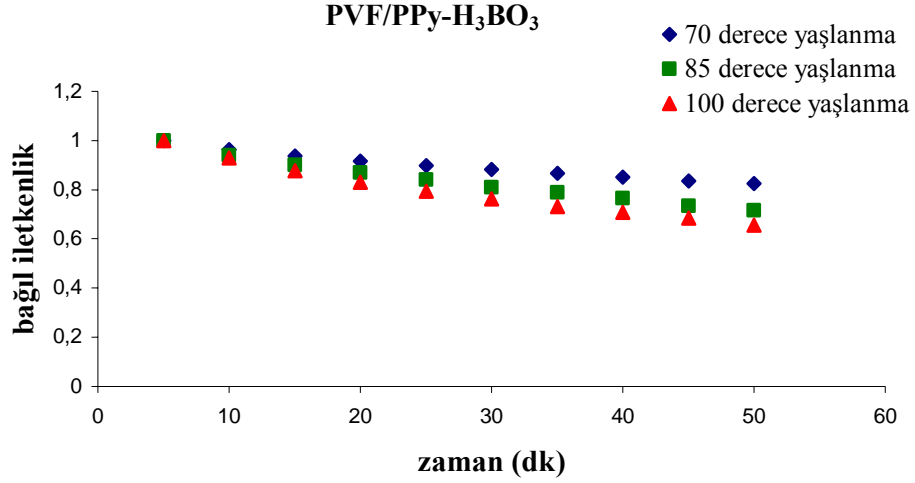
Şekil 4.110. PVF:PPy-CH₃COOH mekanik karışımına ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



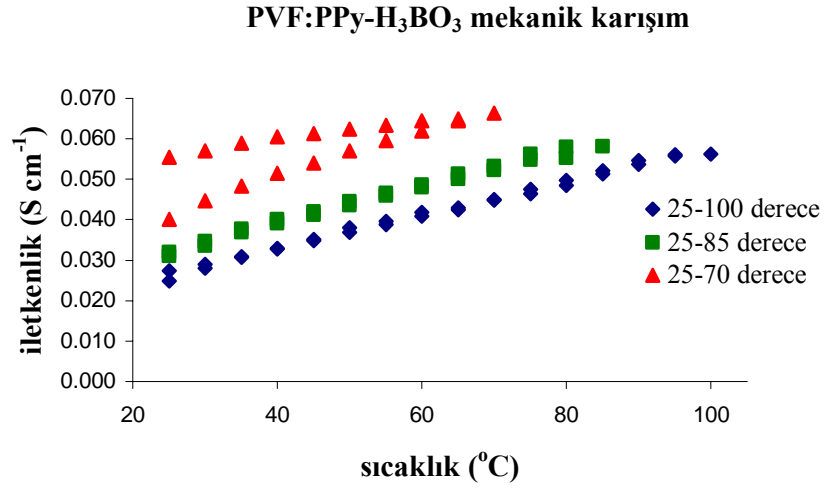
Şekil 4.111. PVF/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.112. PVF/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu



Şekil 4.113. PVF/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı



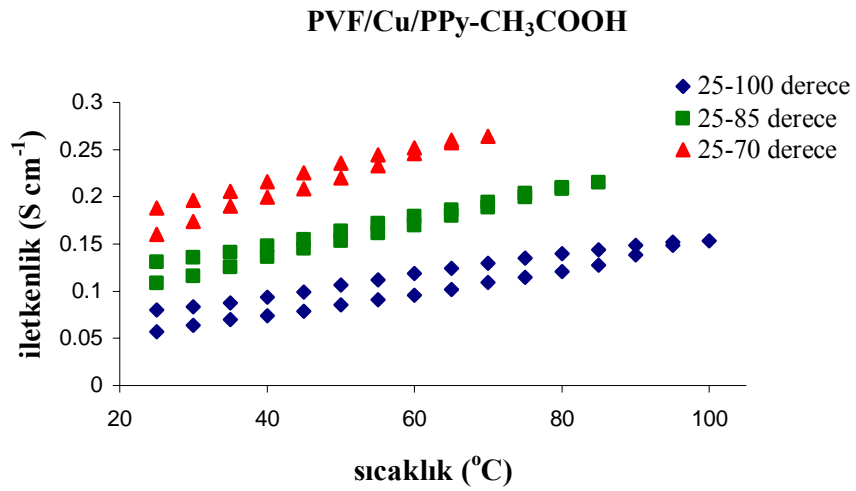
Şekil 4.114. PVF:PPy-H₃BO₃ mekanik karışımına ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi

4.6.7. Farklı Asit Ortamlarında Hazırlanan PVF/Metal/PPy kompozitlerinin İletkenlik Sonuçları

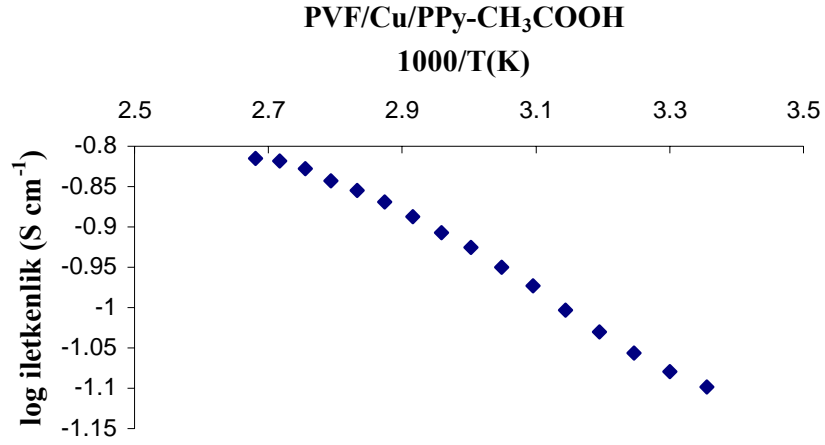
Asetik ve borik asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenmiş PVF/Metal/PPy kompozitlerinin iletkenlik-sıcaklık değişimi incelenmiş ve iletkenlik-sıcaklık grafikleri Şekil 4.115-126'da verilmektedir. Şekil 4.115, Şekil 4.118, Şekil 4.121 ve Şekil 4.124'den görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça iletkenlik değerleri artmaktadır. Ancak PVF/Metal/PPy-CH₃COOH kompozitlerinin ısıtma-soğutma eğrileri PVF/Metal/PPy-H₃BO₃ kompozitlerine göre daha kararsız bir yapı göstermiştir.

Şekil 4.116, Şekil 4.119, Şekil 4.122 ve Şekil 4.125'den görüldüğü gibi kompozitler Arrhenius eşitliği ile uyum içerisindedir.

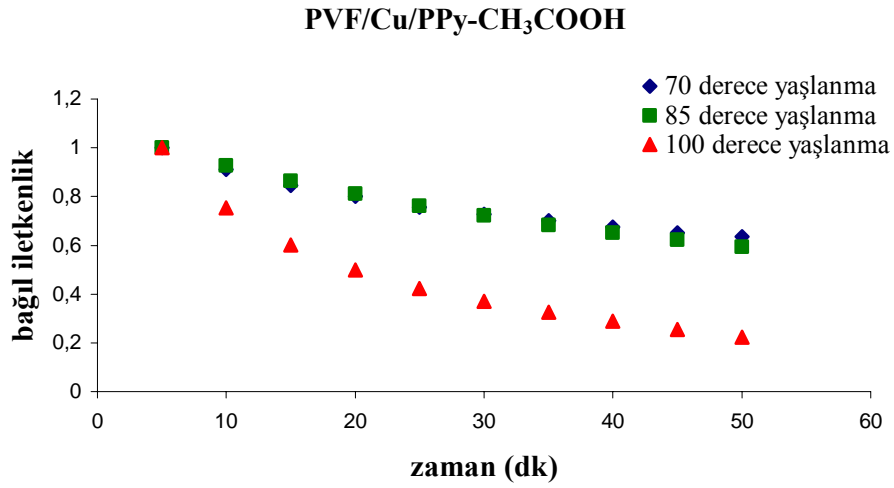
Kompozitlerin elektriksel iletkenliklerinin kararlılığı izotermal şartlar altında 70, 85 ve 100°C'de incelenmiştir. Termal yaşlanma boyunca zamana karşı ölçülen elektriksel iletkenlik grafikleri Şekil 4.117, Şekil 4.120, Şekil 4.123 ve Şekil 4.126' da gösterilmektedir. PVF/Metal/PPy-CH₃COOH kompozitleri termal yaşlanma prosesi sonunda iletkenliklerinin %80'ine yakın bir kısmını kaybederken, PVF/Metal/PPy-H₃BO₃ kompozitleri iletkenliklerinin sadece %20'sini kaybetmiştir. İletkenliğin termal kararlılığı açısından PVF/Metal/PPy-H₃BO₃ kompozitleri PVF/Metal/PPy-CH₃COOH kompozitlerinden daha kararlıdır.



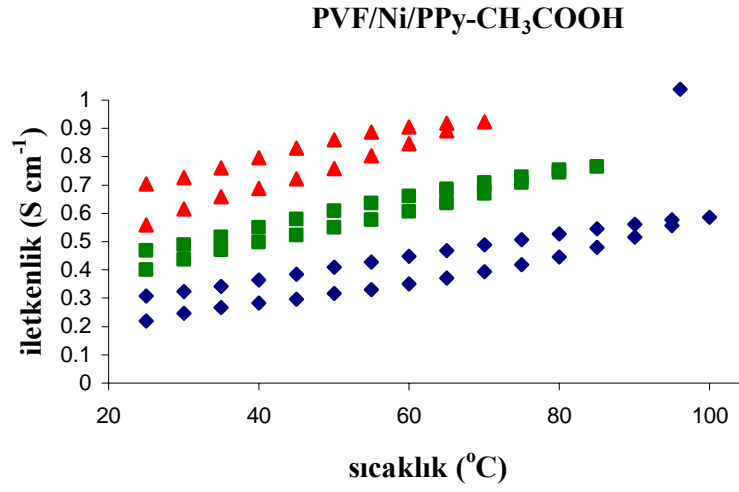
Şekil 4.115. PVF/Cu/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



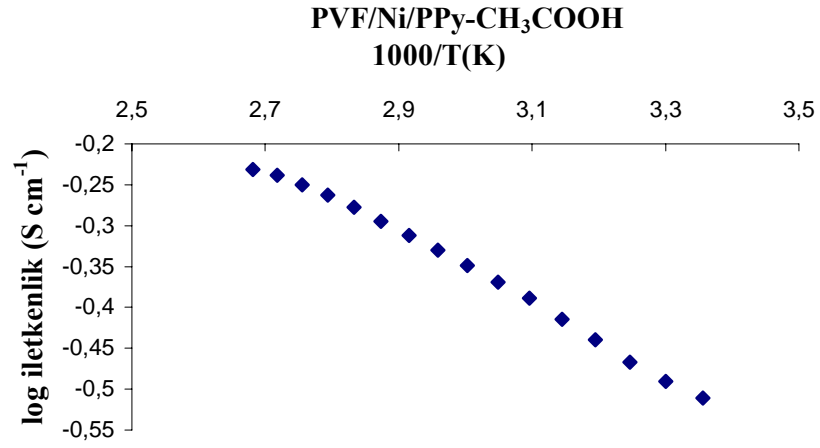
Şekil 4.116. PVF/Cu/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu



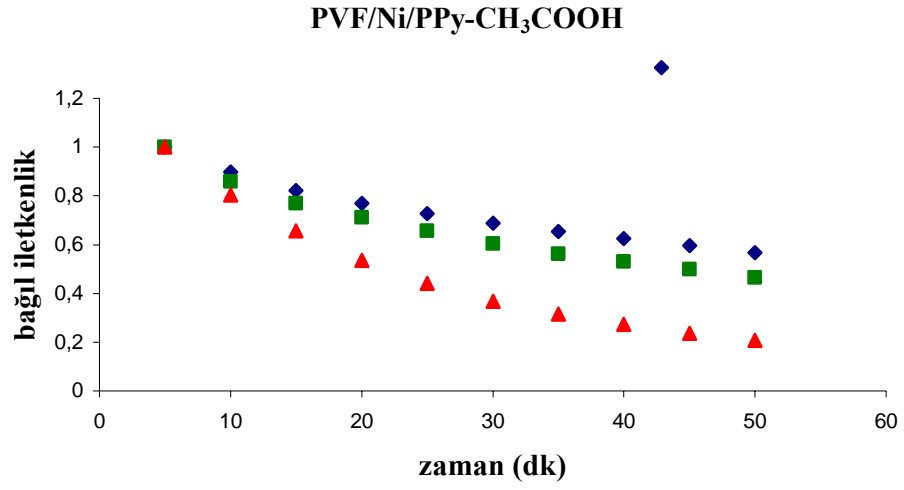
Şekil 4.117. PVF/Cu/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı



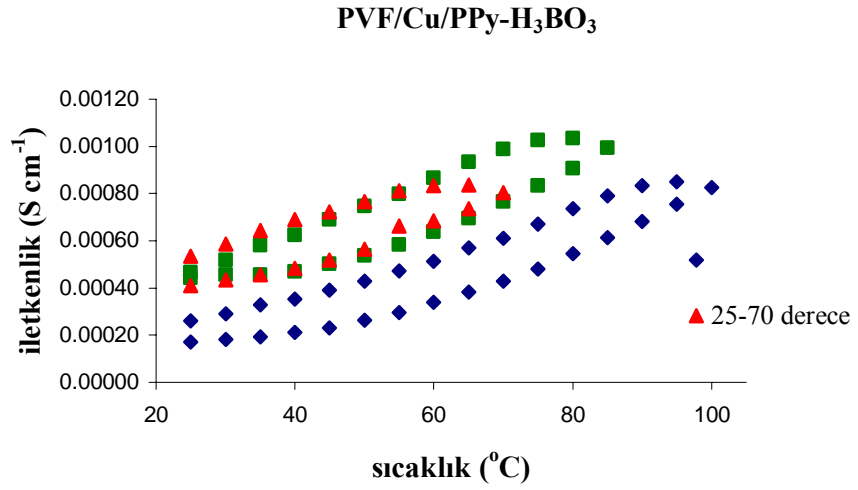
Şekil 4.118. PVF/Ni/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



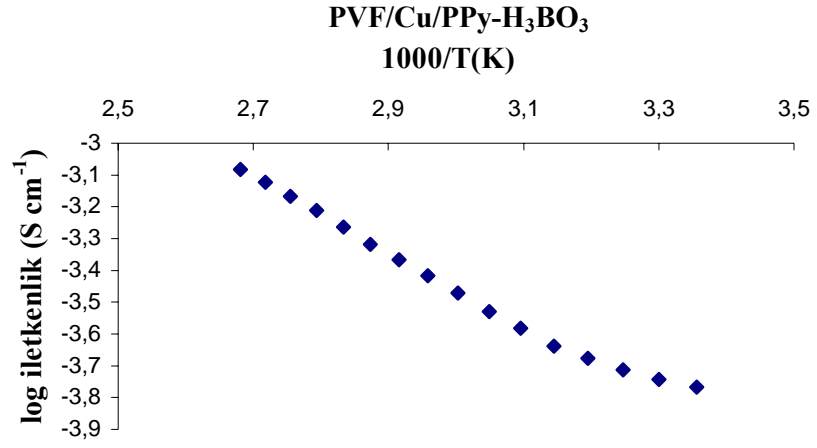
Şekil 4.119. PVF/Ni/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu



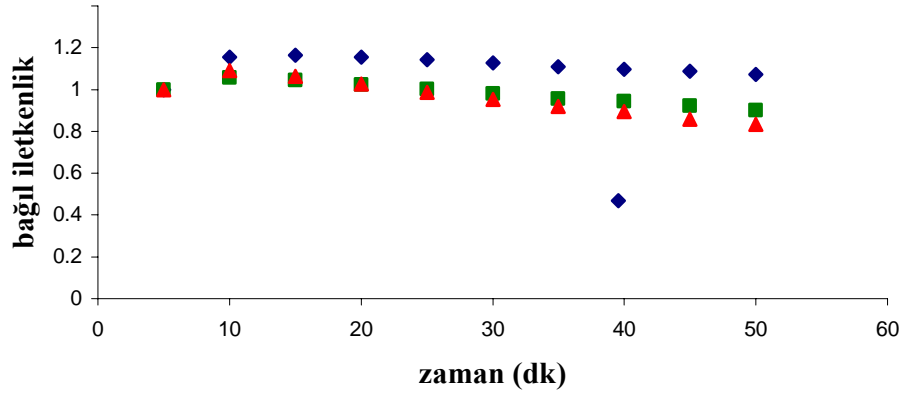
Şekil 4.120. PVF/Ni/PPy-CH₃COOH kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı



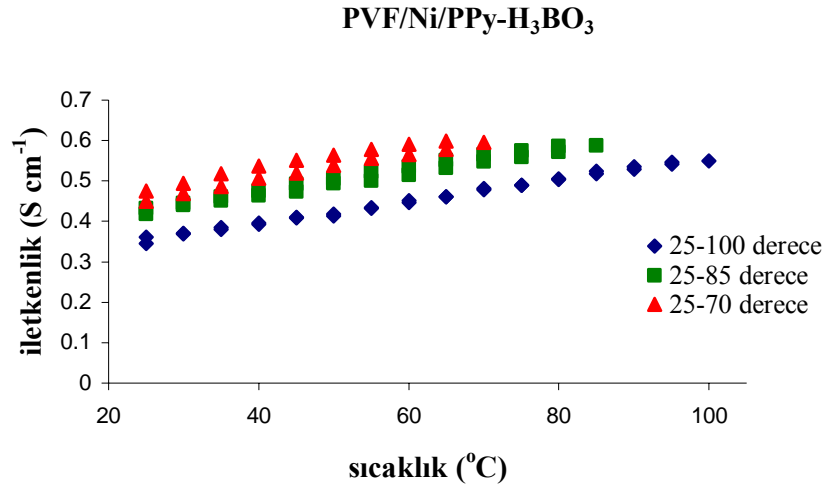
Şekil 4.121. PVF/Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



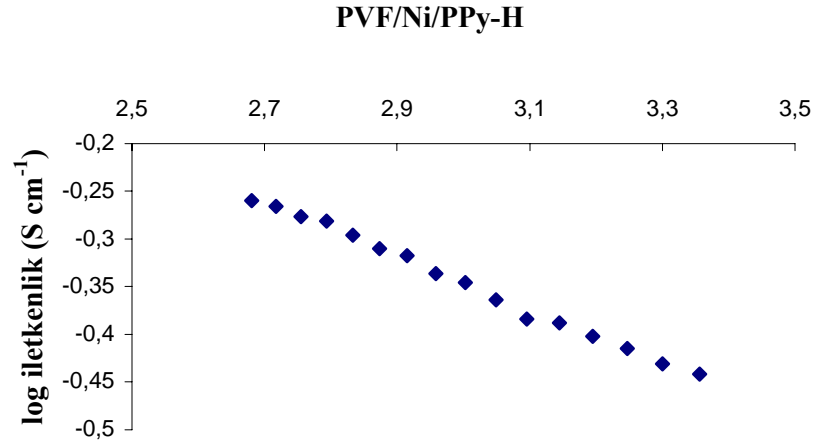
Şekil 4.122. PVF/Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu



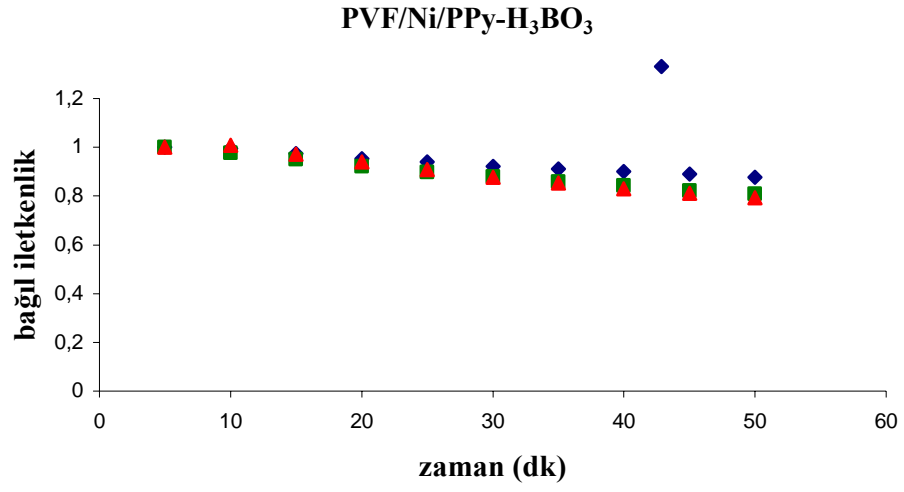
Şekil 4.123. PVF/Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı



Şekil 4.124. PVF/Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.125. PVF/Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin Arrhenius grafiğine uyumu



Şekil 4.126. PVF/Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitine ait iletkenliğin sabit sıcaklıkta kararlılığı

5. SONUÇLAR

1. Polimerlerin iletkenlikleri kullanılan asitli ortamlar açısından karşılaştırılırsa; kuvvetli asit ortamlarında (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄, H₂C₂O₄) sentezlenen polipiroller iletkenlik özelliği göstermemiştir.
2. Zayıf asit ortamlarında (CH₃COOH, HCOOH, H₃BO₃) sentezlenen polipiroller iletkenlik özelliğine sahiptir.
3. Susuz ortamda sentezlenen PPy'lerden sadece ACN ortamında sentezlenmiş PPy iletkenlik özelliği göstermiştir ($5,40 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$).
4. Homopolimerler içerisinde en iletken olanı PPy-H₃BO₃ ($2,29 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$)'tür.
5. Homopolimerlerden PPy-H₃BO₃ ve ACN ortamında sentezlenmiş PPy negatif kütle magnetik suseptibilite gösterirken, diğer homopolimerler pozitif kütle magnetik suseptibilite göstermiştir.
6. Farklı asit ortamlarında hazırlanan Cu/PPy ikili kompozitlerinden Cu/PPy-CH₃COOH en yüksek iletkenlik değerini ($2,08 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) göstermiştir ve bu değer homopolimerinden ($1,21 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) yaklaşık 17 kat fazladır.
7. Cu/PPy-H₃PO₄ negatif kütle magnetik suseptibilite değeri gösterirken, diğer Cu/PPy ikili kompozitleri pozitif kütle magnetik suseptibilite değeri göstermişlerdir.
8. Farklı asit ortamlarında hazırlanan Ni/PPy ikili kompozitlerinden Ni/PPy-H₃BO₃ en yüksek iletkenlik değerini ($1,42 \text{ S cm}^{-1}$) göstermiştir. Bu değer homopolimerinin iletkenlik değerinden yaklaşık 70 kat daha fazladır.
9. Farklı asit ortamlarında hazırlanan Ni/PPy ikili kompozitlerinden sadece Ni/PPy-H₃BO₃ negatif kütle magnetik suseptibilite değeri göstermiştir.
10. Farklı asit ortamlarında kimyasal olarak sentezlenen PVF/PPy ikili kompozitlerinde en yüksek iletkenlik değerini PVF/PPy-H₃BO₃ ($1,194 \text{ Scm}^{-1}$) göstermiştir. Hazırlanan PVF/PPy mekanik karışımları, sentezlenen PVF/PPy kompozitlerinin basit birer karışım olmadıklarını göstermiştir.
11. Asetik ve borik asit ortamlarında sentezlenen PVF/Metal/PPy üçlü kompozitleri arasında en yüksek iletkenlik değerini PVF/Ni/PPy-CH₃COOH ($7,04 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) göstermiştir.

12. Farklı kuvvetlerdeki asit ortamlarında sentezlenen polipirollerin FTIR spektroskopisi çalışmaları yapılmış ve iskelet yapısındaki titreşimlerin, dopant anyonun değişmesiyle, π -elektronlarının delokalizasyonlarındaki farklılıklardan etkilendiği ve farklı frekanslarda pikler verdiği belirlenmiştir.
13. Homopolimerlerde elde edilen karakteristik pikler Cu/PPy kompozitlerinde de elde edilmiştir. Kullanılan dopant anyonlarındaki farklılık ve ortamda kullanılan Cu(0), polipirole ait karakteristik piklerde kaymalara neden olmuştur.
14. Ni/PPy ikili kompozitlerin spektrumları homopolimerlerin spektrumları ile benzerlik göstermektedir. Ancak sentezde farklı asit ortamlarının kullanılması ve ortamda kullanılan Ni(0), polipirole ait karakteristik piklerde kaymalara neden olmuştur.
15. FTIR spektrumları, PVF/PPy-CH₃COOH ve PVF/PPy-H₃BO₃ ikili kompozitlerindeki polipirol ana zincirlerinin, homopolimerlerinin ana zincirlerine benzediğini göstermektedir.
16. Asetik asit ve borik asit ortamlarında sentezlenen PVF/Metal/PPy üçlü kompozitlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde iletkenlik özelliklerini destekleyen sonuçlar ortaya çıkmıştır.
17. Kuvvetli asit ortamlarında sentezlenen polipirollerin başlangıç bozunma sıcaklıkları incelendiğinde (T_b) PPy-HClO₄'nin 230°C ile en yüksek bozunma sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir. 900°C'de % kalan madde miktarları incelen polimerlerin bu sıcaklıkta kütle kaybı en az olanı ise PPy-H₃PO₄'dir.
18. Farklı zayıf asitlerle sentezlenen polipirollerden iletken olan PPy-CH₃COOH (180°C), PPy-HCOOH (220°C) ve PPy-H₃BO₃'nin (167°C) başlangıç bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında PPy-HCOOH en yüksek termal kararlılığa sahip olmasına rağmen en düşük iletkenlik değerine (2,11x10⁻³ Scm⁻¹) sahiptir. İncelenen literatürlerde de iletken polimerlerin iletkenlik değeri arttıkça termal kararlılıklarının azaldığı belirlenmiştir (Ding vd., 1999).

19. Farklı susuz ortamlarda kimyasal olarak sentezlenmiş polipirollerin termal bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında termal açıdan en kararlı olanın ACN ortamında sentezlenen PPy olduğu görüldü.
20. Cu/PPy ikili kompozitlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları incelendiğinde Cu/PPy-CHOOH (220°C)'nin termal açıdan en kararlı olanı olduğu belirlenmiştir. İletkenlik değeri ($2,47 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) ise TGA sonuçlarını desteklemektedir.
21. Ni/PPy kompozitleri kendi aralarında karşılaştırıldığında Ni/PPy-H₃BO₃ başlangıç bozunma sıcaklığı (210°C), 900 °C'ye ısıtıldıktan sonra % kayıp (43) ve iletkenlik ($1,42 \text{ S cm}^{-1}$) açısından en iyi özelliklere sahip kompozittir.
22. Farklı asit ortamlarında sentezlenen PVF/PPy kompozitlerinden PVF/PPy-H₃BO₃ ve PVF/PPy-CH₃COOH, termal açıdan daha karardır.
23. Başlangıç bozunma sıcaklıkları karşılaştırılan PVF/PPy-H₃BO₃ ve PVF/PPy-CH₃COOH kompozitleri, homopolimerleri ve PVF'den daha iyi termal kararlılık göstermiştir.
24. PVF/PPy ikili kompozitlerinin kütle kayıpları karşılaştırıldığında, kompozitlerin, homopolimerlerden termal açıdan daha kararlı olduğu belirlenmiştir.
25. PVF/Metal/PPy üçlü kompozitleri termal açıdan karşılaştırıldığında PVF/Cu/PPy-CH₃COOH en yüksek başlangıç bozunma sıcaklığına sahiptir.
26. SEM mikrografları incelenen polipirollerin, sentezde kullanılan ve dopant anyon rolü oynayan farklı asit ortamlarında, morfolojik yapısının etkilendiği anlaşılmaktadır.
27. Susuz ortamda sentezlenen PPy'lerin kullanılan farklı çözücülerin etkisiyle yüzey morfolojilerinin etkilenmesi, çözücünün polipirolün zincir büyümesinde ne kadar etkili olduğunu göstermiştir (Ouyang ve Li, 1997).
28. Farklı asit ortamlarında sentezlenmiş Cu/PPy kompozitlerinin morfolojisinin Cu birikiminden etkilendiği ve tanecik boyutunun düştüğü (1 µm'nin altında) gözlenmiştir.
29. SEM sonuçları; Ni/PPy ikili kompozitlerini oluşturan partiküllerin farklı büyüklük ve şekillere sahip olduğunu göstermekte ve iletkenlik değerlerini desteklemektedir.

30. PVF/PPy-H₃BO₃ ikili kompozitinde, homopolimer ve PVF'nin SEM mikrograflarında görülen taneciklerinin tamamen kaybolduğu ve düzlemsel bir yapı haline geldiği belirlenmiştir. Kompozitin iletkenlik değeri (1,194 Scm⁻¹) homopolimeri (2,29 x10⁻² Scm⁻¹) ile karşılaştırıldığında bu tamamen düzgün yapının, iletkenliği ne kadar çok etkilediği anlaşılmıştır.
31. Tanecik boyutu küçülen ve daha düzgün istiflenme yapısına kavuşan PVF/Metal/PPy üçlü kompozitlerinin iletkenlik değerleri on kat artmıştır.
32. Cu/PPy kompozitlerinin EDS histogramları incelendiğinde (Şekil 4.56-58) Cu/PPy-HCOOH, Cu/PPy-CH₃COOH ve Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitlerinde belirlenen Cu piklerinin şiddetinde önemli bir azalma elde edilmiştir.
33. Cu/PPy-CH₃COOH ve Cu/PPy-H₃BO₃ kompozitlerinin Cu (0)'a ait harita çalışmaları da yapılmıştır. (Şekil 4.57, 58)'de görüldüğü gibi Cu(0)'ın polimer yüzeyine homojen olarak dağıldığı belirlenmiştir.
34. Ni/PPy ikili kompozitlerinde nikelin yüzeyinin PPy ile kaplandığı ve bu nedenle nikel piklerinin şiddetinin oldukça azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.60-63).
35. Ni/PPy-CH₃COOH ve Ni/PPy-H₃BO₃ kompozitlerinin yapılarındaki Ni (0)'a ait harita çalışmaları nikelin polimer yüzeyine homojen olarak dağıldığını göstermiştir (Şekil 4.62-63).
36. PVF/PPy-CH₃COOH ve PVF/PPy-H₃BO₃ kompozitlerinin EDS histogramları incelendiğinde, PVF'nin polipirol yapısına girdiği görülmektedir (Şekil 4.65, 66).
37. Asetik ve borik asit ortamlarında sentezlenen PVF/Cu/PPy ve PVF/Ni/PPy kompozitlerinin EDS histogramlarında PVF ve metallerle ait pikler görülmekle birlikte şiddetleri azalmaktadır.
38. Farklı ortamlarda sentezlenmiş ve iletkenlik özelliğine sahip polipirollerin iletkenlik değerlerindeki artışlar sıcaklık aralıkları açısından karşılaştırıldığında 25-100 °C aralığında en fazla arttığı belirlenmiştir.
39. Cu/PPy kompozitleri arasında iletkenlik değerleri en yüksek olan Cu/PPy-CH₃COOH ve Cu/PPy-H₃BO₃ ikili kompozitlerinde en yüksek iletkenlik artışlarının gözlemlendiği 25-100 °C aralığında iletkenlik değerleri yaklaşık iki kat artmıştır.

40. Asetik asit ve borik asit ortamlarında sentezlenen Ni/PPy kompozitleri için de 70, 85 ve 100 °C’lerde elektriksel iletkenliğin oldukça kararlı olduğu ve termal yaşlanma boyunca kompozitlerin iletkenliklerinin kısmen düştüğü belirlenmiştir.
41. Termal yaşlanma prosesinde iletkenlik ölçümleri PVF/PPy-CH₃COOH’nin PVF/PPy-H₃BO₃’den daha kararlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca, sentezlenen PVF/PPy kompozitlerinin basit birer karışım olmadıkları mekanik karışımlarının iletkenlik ölçümlerinden açıkça görülmektedir.
42. İletkenliğin termal kararlılığı açısından PVF/Metal/PPy-H₃BO₃ kompozitleri PVF/Metal/PPy-CH₃COOH kompozitlerinden daha kararlıdır.

6. KAYNAKLAR

- Aitout, R., Makhloufi, L., Saidani, B., 2006. Kinetics of copper electrodeposition onto Polypyrrole films previously synthesised onto iron in oxalic aqueous solution. Application to electrocatalysis. *Thin solid Films*, 4, 1992-1997.
- Al-Ahmed, A., Mohammed, F and Rahman, M.Z.A., 2006. Preparation, characterization, thermooxidative degradation, and stability of polyaniline/polyacrylonitrile composites in terms of direct-current electrical conductivity retention. *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 437-448.
- Angeli, A., 1916. Sopra il nero del pirrolo. *Gazz. Chim. Ital*, 46, 279.
- Angeli, A and Alessandri, L. *Gazz. Chim. Ital*. 1916, 46, 283.
- Arimoto, F. S., Haven, A. C., 1955. Derivatives of Dicyclopentadienyliron. *J. Am. Chem. Soc*, 77 (23), 6295-6297.
- Athawale, A.A., Bhagwat, S.V., 2003. Synthesis and characterization of novel copper/polyaniline nanocomposite and application as a catalyst in the wacker oxidation reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2412-2417.
- Audebert, P., Catel, J.-M., Duchenet, V., Guyard, L., Hapiot, P., Le Coustume, P, G., 1999. Redox chemistry of thiophene, pyrrole and thiophene-pyrrole-thiophene oligomers. *Synthetic Metals*, 101, 642-645.
- Bae, W.J., Kim, K.H., Jo, W.H., Park, Y.H. 2005. Fully exfoliated nanocomposite from polypyrrole graft copolymer/clay. *Polymer*, 46, 10085-10091.
- Ballav, N., Biswas, M., 2006. Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with MoO₃. *Materials Letters*, 60, 514-517.
- Beadle, P. M. and Armes, S. P., 1993. Synthesis and characterization of novel polypyrrole colloids. *Synthetic Metals*, 55, 1114-1118.
- Beator, K., Brussel B., Grapentin, H.J., 1992. Direktgalvanisieren von Leiterplatten : Erfahrungen beim Anwender (Direct electroplating of PC boards). *Metalloberfläche*, 46, 384-389.
- Biswas, M., Roy, A., 1993. Thermal stability, morphological, dielectric, and conductivity characteristics of pyrrole modified poly-N-vinyl carbazole J. *Appl. Polym. Sci*, 49, 2189-2196.
- Bittihn, R., Ely, G., Woeffler, F., 1987. Polypyrrole as an electrode material for secondary. lithium cells. *Makromol. Chem., Macromol. Symp*, 8, 51-59.
- Bleha, M., Kudela, V., Rosova, E.Y., Polotskaya, G.A., Kozlov, A.G., Elyashevich, G.K., 1999. Synthesis and characterization of thin polypyrrole layers on polyethylene microporous films. *Eur. Polym. J*, 35(4), 613-620.
- Boury, B., Corriu, R.J.P., 2000. Adjusting the Porosity of a Silica-Based Hybrid Material. *Adv Mater*, 12, 989-992.
- Bouzek, K., Mangold, K.M., Jüttner, V., 2001. Electrocatalytic Activity of Platinum modified Polypyrrole Films for the Methanol Oxidation reaction. *J. Appl. Electrochem*, 31, 501-507.

- Calvo, P.A., Rodriguez, J., Grande, H., Mecerreyes, D., Pomposo, J.A., 2002. Chemical oxidation polymerization of pyrrole in the presence of m-hydroxybenzoic acid and m-hydroxycinnamic acid-related compounds. *Synthetic Metals*, 126, 111-116.
- Campomanes, R.S., Bittencourt, E., Gampos, J.S.G., 1999. Study of conductivity of polypyrrole-poly(vinyl alcohol) composites obtained photochemically. *Synth. Met.*, 102, 1230-1231.
- Capistran, J.D., Gagnon, D.R., Antoun, S., Lenz, R.W., Karasz, F.E., 1984. Synthesis and electrical conductivity of high molecular weight poly(arylene vinylenes). *Polym. Prep*, 25, 282.
- Carraher, C. E., Sheats, J.E., Pittman, C. U. (eds.), 1978. *Organometallic Polymers*. Academic Press: New York.
- Chakraborty, M., Mukherjee, D.C., Mandal, B.M., 1998. Interpenetrating polymer network composites of polypyrrole and poly(vinyl acetate). *Synth. Met.*, 98, 193-200.
- Chehimi, M.M., Abdeljalil, E., 2004. A study of the degradation and stability of polypyrrole by inverse gas chromatography, X-ray photoelectron spectroscopy, and conductivity measurements. *Synthetic Metals*, 145, 15–22.
- Chen, A.H., Kamata, K., Nakagama, M., 2005. Formation Process of Silver-Polypyrrole Coaxial Nanocables Synthesized by Redox Reaction between AgNO₃ and Pyrrole in the Presence of Poly(vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem. B.* 109, 18283- 18288.
- Chen, C., Jiang, Y., Kan, J. 2006. A noninterference polypyrrole glucose biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 639–643.
- Chen, W., Li, C.M., Chen, P., Sun, C.Q., 2006. Electrosynthesis and characterization of polypyrrole/Au nanocomposite. *Electrochimica Acta*, 52, 1082–1086.
- Chen, Y., Li, Y., Wang, H., Yang, M., 2007. Gas sensitivity of a composite of multi-walled carbon nanotubes and polypyrrole prepared by vapor phase polymerization. *Carbon*, 45, 357–363.
- Chen, Z., Okimoto, A., Kiyonaga, T., Nagaoka, T., 1999. Preparation of Soluble Polypyrrole Composites and Their Uptake Properties for Anionic Compounds. *Anal. Chem.* 71(9), 1834-1839.
- Cheng, Q., Pavlinek, V., Li, C., Lengalova, A., He, Y., Saha, P., 2006. Synthesis and structural properties of polypyrrole/nano-Y₂O₃ conducting composite. *Applied Surface Science*, 253, 1736–1740.
- Chipara, M., Skomski, R., Sellmyer, D. J., 2006. Electrosynthesis and characterization of polypyrrole/Au nanocomposite. *Electrochimica Acta*, 52, 1082–1086.
- Chiu, H.T., Lin, J.S and Huang, C.M., 1992. The morphology and conductivity of polypyrrole/polyurethane alloy films. *J. Appl. Electrochem*, 222, 358-363.

- Colvin, V.L.; Schlamp, M.C.; Alivisatos, A.P., 1994. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 370, 354-356.
- Cowie, J. M. G., 1991. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Second Edition. Chapman and Hall, New York, USA, 410-420.
- Dall'Acqua, L., Tonin, C., Varesano, A., Canetti, M., Porzio, W., Catellani, M., 2006. Vapour phase polymerisation of pyrrole on cellulose-based textile substrates. *Synthetic Metals*, 156, 379–386.
- Dall'Olio, A., Dascola, Y., Varacca, V and Bocchi, V., 1968. Resonance paramagnetique electronique et conductivité d'un noir d'oxypyrrol electrolytique. *Comptes Rendus C*, 267, 433.
- Davey, J.M., Ralph, S.F., Too, C.O., Wallace, G.G. 1999. Synthesis, characterisation and ion transport studies on polypyrrole/polyvinylphosphate conducting polymer materials, *Synth. Met*, 99, 191-199.
- DePaoli, M.A., Waltman, R.J., Diaz, A.F and Bargon, J., 1984. Conductive Composites from Poly(Vinyl Chloride) and Polypyrrole. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1015-1016.
- Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., Gadrini, G.P., 1979. Electrochemical polymerization of pyrrole. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 635-636.
- Diaz, A.F., Logan, J.A., 1980. Electroactive polyaniline films. *J. Electroanal. Chem*, 111, 111-114.
- Ding, L., Wang, X., Gregory, R.V., 1999. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder. *Synth. Met*, 104, 73-78.
- Dodabalapur, A., Torsi, L. and Katz, H.E., 1995. Organic Transistors - 2-Dimensional Transport and Improved Electrical Characteristics. *Science*, 268, 270-271.
- Duchet, J., Legras, R and Demoustier-Champagne, S., 1998. Chemical synthesis of polypyrrole: structure–properties relationship. *Synthetic Metals*, 98, 113-122.
- Durrant, Sf., Marcal, N., Castro, SG., Vinhas, R.C.G., de Moraes, M.A.B., Nicola, J.H., 1995. Mechanisms of polymer film deposition from r.f. discharges of acetylene, nitrogen and helium mixtures. *Thin Solid Films*, 59, 139-145.
- Feldheim, D.L., Eliot, M., 1992. Conducting Polymer Films. for the Selective Transport of Neutral Solution Species. *J. Membr. Sci* 70, 9.
- Feng, C., Chan, P.C.H. Hsing, I.-Ming., 2007. Catalyzed microelectrode mediated by polypyrrole/Nafion composite film for microfabricated fuel cell applications. *Electrochemistry Communications*, 9, 89–93.
- Funt, B. L. and Diaz, A. F., 1991. *Organic Electrochemistry: an Introduction and a Guide*. Marcel Dekker, New York, 1337.
- Furukawa, Y., Tazawa, S., Fujii, Y., Harada, I., 1988. Raman spectra of polypyrrole and its 2,5-[13]C-substituted and C-deuterated analogues in doped and undoped states. *Synth. Met*, 24, 329-341.

- Gade, V.K., Shirale, D.J., Gaikwad, P.D., Savale, P.A., Kakde, K.P., Kharat, H.J., Shirsat, M.D., 2006. Immobilization of GOD on electrochemically synthesized PPy–PVS composite film by cross-linking via glutaraldehyde for determination of glucose. *Reactive & Functional Polymers*, 66, 1420–1426.
- Gasana, E., Westbroek, P., Hakuzimana, J., Clerck, K.D., Priniotakis, G., Kiekens, P., Tseles, D., 2006. Electroconductive textile structures through electroless deposition of polypyrrole and copper at polyaramide surfaces. *Surface & Coatings Technology*, 201, 3547–3551.
- Gardini, G.P., 1973. The oxidation monocyclic pyrrole. *Adv. Heterocycl. Chem*, 15, 67-98.
- Genies, E. M., Bidan, G. and Diaz, A. F., 1983. Spectroelectrochemical study of polypyrrole film. *J. Electroanal. Chem.*, 149, 101.
- Genies, E. M., Boyle, A., Lopkowski, M. and Tsintavis, C., 1990. Polyaniline: A Historical Survey. *Synthetic Metals*, 36, 139-182.
- George, S., 2000. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts*, third ed., Wiley, New York,
- Giacomini, M.T., Tichianelli, E.A., McBreen, J., Balasubramanian, M., 2001. X-Ray Absorption Studies of Poly(vinylferrocene) Polymers for Anion Separation. *J. Electrochem. Soc.*, 148, A323.
- Giannelis, E.P., 1996. Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv Mater*, 8, 29.
- Gregory, R.V., Kimbrell W. C. and Kuhn, H.H., 1989. in *intrinsically Conducting Polymers* edited by M. Aldissi NATO ASI series. Kluwer Academic, Dordrecht, 1992, p.25., *J. Synth. Metals*. 28, 82383.
- Grenier, A., Bolle, B., Hesemann, P., Obeski, J.M. and Sander. R., 1996. Preparation and structure-property relationships of polymeric materials containing arylenevinylene segments-perspectives for new light-emitting materials. *Macromol. Chem. Phys*, 197, 113-134.
- Gotterfield, S., Uribe, R., Armes, S., 1992. The Application of a Polypyrrole Precoat for the Metallization of Printed Circuit Boards. *J. Electrochem. Soc.*, 139, L14-L15.
- Gök, A., Sarı, B., 2002. Chemical synthesis and characterization of some conducting polyaniline derivatives: Investigation of the effect of protonation medium. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 1993-2000.
- Gök, A., Şen, S., 2006. Preparation and characterization of poly(2-chloroaniline)/SiO₂ nanocomposite via oxidative polymerization: Comparative UV-vis studies into different solvents of poly(2-chloroaniline) and poly(2-chloroaniline)/SiO₂. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 935-943.
- Gupta, M. C., Sindhimeshram, D. C., 1994. *Ind J Chem, Sect A*. 33, 558.
- Gülce, H., Özyörük, H., Yıldız, A., 1994. Electrochemical reduction of anthracene on poly(vinylferrocenium) coated Pt electrodes in acetonitrile. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 98, 228.

- Gülce, H., Özyörük, H., Yıldız, A., 1995. Electrochemical response of the poly(vinylferrocenium) coated Pt electrode towards some anions in aqueous medium. *Electroanalysis*, 7, 178-183.
- Hacarlioglu, P., Toppare, L., Yilmaz L., 2003. Polycarbonate–polypyrrole mixed matrix gas separation membranes. *Journal of Membrane Science*, 225, 51–62.
- Hakansson, E., Amiet, A., Kaynak, A., 2006. Electromagnetic shielding properties of polypyrrole/polyester composites in the 1–18 GHz frequency range. *Synthetic Metals*, 156, 917–925.
- Hallensleben, M.L., Stanke, D., 1995. Poly(methyl methacrylate) containing pyrrole moieties in the side chains. *Macromol. Chem. Phys*, 196, 75-83.
- Hammache, H., Makhloufi, L., Saidani, B., 2003. Corrosion protection of iron by polypyrrole modified by copper using the cementation process. *Corros. Sci*, 45, 2031.
- Han, M.G. and Im S.S., 2000. X-ray photoelectron spectroscopy study of electrically conducting polyaniline/polyimide blends. *Polymer*, 41, 3253-3262.
- Haseko, Y.; Shrestha, N.K.; Teruyama, S.; Saji, T., 2005. Reversal pulsing electrodeposition of Ni/polypyrrole composite film. *Electrochimica Acta*, 51, 3652-3657.
- Hayes, G. F., George, M. H., 1975. Free-radical polymerization of vinylferrocene. I. Kinetics. *J. Polym. Sci, Polym. Ed*, 13, 1049-1070.
- Hayase, M., Kawase, T., Hatsuzawa, T., 2004. Miniature 250 μm Thick Fuel Cell with Monolithically Fabricated Silicon Electrodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, A231-A234.
- Hawkins, S. J. and Ratcliffe, N. M., 2000. A study of the effects of acid on the polymerisation of pyrrole, on the oxidative polymerisation of pyrrole and on polypyrrole. *J. Mater. Chem*, 10, 2057-2062.
- He, X., Shi, G., 2006. Electrochemical actuator based on monolithic polypyrrole–TiO₂ nanoparticle composite film. *Sensors and Actuators B*, 115, 488–493.
- Heinze, J., 1991. Electrochemistry of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 41-43: 2805-2823.
- Henglein, A., 1989. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem Rev*, 89, 1861-1873.
- Hepel, M., Chen, Y.M., Stephenson, R., 1996. Effect of the Composition of Polypyrrole Substrate on the Electrodeposition of Copper and Nickel. *J. Electrochem. Soc.* 143, 498-505.
- Hepel, M., Dentrone, L., 1996. Controlled incorporation of heavy metals from aqueous solutions and their electrorelease using composite polypyrrole films. *Electroanalysis*, 8, 996-1005.
- Hosono, K., Matsubara, I., Murayama, N., Shin, W., Izu, N., 2005. The sensitivity of 4-ethylbenzenesulfonic acid-doped plasma polymerized polypyrrole films to volatile organic compounds. *Thin Solid Films*, 484, 396 – 399.

- Izumi, S and Toshima, N., 1994. Preparation of Polypyrrole from Pyrrole by Using the Catalytic System of VO(acac)₂-AlCl₃-O₂. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 67, 539-545.
- Jang, J., Bae, J., 2006. Carbon nanofiber/polypyrrole nanocable as toxic gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 122, 7-13.
- Joes, R.A and Bean, G.P., 1977. in *The Chemistry of Pyrroles*. Academic Press, London.
- Johanson, U., Marandi, M., Tamm, T., Tamm., 2005. Comparative study of the behavior of anions in polypyrrole films, *Electrochimica Acta*, 50, 1523-1528.
- Kalaycioglu, E., Toppare, L., Yagci, Y., Harabagia, V., Pintela, M., Ardelean, R., Simionescu, B.C., 1998. Synthesis of conducting H-type polysiloxane-polypyrrole block copolymers. *Synth. Met*, 97, 7-12.
- Kalyon, D.M., Birinci, E., 2002. Society of Plastics Engineers ANTEC Technical Papers. 2, 1716.
- Kang, E.E., 1986. Electrical properties of chemically synthesized polypyrrole-halogen charge transfer complexes. *Solid State Commun*, 60, 457-459.
- Kang, E.T and Neoh, K.G., 1989. Chemical Polymerization and Oxidation of Pyrrole by Halobenzoquinones, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 173, 141-150.
- Kang, E.T., Neoh, K.G., Ong, Y.K., Tan, K.L and Tan, B.T.G., 1991. X-ray photoelectron spectroscopic studies of polypyrrole synthesized with oxidative iron(III) salts. *Macromolecules*, 24, 2822-2828.
- Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, T.C and Ong, Y.K., 1987. Polymerization and oxidation of pyrrole by organic electron acceptors. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed*, 25, 2143-2153.
- Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, T.C and Ong, Y.K., 1987. The polymerization and oxidation of pyrrole by halogens in organic solvents *J. Macromol. Sci. Chem*, A24, 631-644.
- Kang, E.T., Tan, T.C., Neoh, K.G and Ong, Y.K., 1986. Halogen-induced charge transfer polymerization of pyrrole in aqueous media. *Polymer*, 27, 1958-1962.
- Kassim, A., Basar, Z.B. and Ekramul Mahmud, H. N. M., 2002. Effects of preparation temperature on the conductivity of polypyrrole conducting polymer. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 114(2), 155-162.
- Kaynak, A., 1996. Electromagnetic shielding effectiveness of galvanostatically synthesized conducting polypyrrole films in the 300-2000 MHz frequency range. *Materials Research Bulletin* Volume 31, Issue 7, Pages 845-860.
- Kaynak, A., Unsowrth, J., Clout, R., Mohan, A.S., Bears, G.E., 1994. A study of microwave transmission, reflection, absorption, and shielding effectiveness of conducting polypyrrole films. *J. Appl. Pol. Sci*, 54, 269-278.
- Kdoh, Y., 1993. in *Intrinsically Conducting Polymers* edited by M.Aldissi, Kluwer Academic, London, p.191.

- Kızılcın, N., Öz, N.K., Ustamehmetoğlu, B., Akar, A., 2006. High conductive copolymers of polypyrrole- α,ω -diamine polydimethylsiloxane. *European Polymer Journal*, 42, 2361–2368
- Kim, J., Kwon, S., Ihm, D.W., 2007. Synthesis and characterization of organic soluble polyaniline prepared by one-step emulsion polymerization. *Current Applied Physics*, 7, 205–210.
- Kim, J.H., Lee, Y.S., Sharma, A.K. Liu, C.G., 2006. Polypyrrole/carbon composite electrode for high-power electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 52, 1727–1732.
- Kobayashi A, Ishikawa H, Amano K, Satoh M and Hasegawa E, 1993. Electrical conductivity of annealed polyaniline. *J. Appl. Phys*, 74 (1), 296-299.
- Kost, K.M., Bartak, D.E., Kazee, B and Kuwana, T., 1988. Electrodeposition of platinum microparticles into polyaniline films with electrocatalytic applications. *Anal. Chem*, 60, 2379-2384.
- Kudoh, Y., 1996. Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and anionic surfactant. *Synth. Met*, 79, 17-22.
- Kudoh, Y., Akami, K., Matssuya, Y., 1998. Properties of chemically prepared polypyrrole with an aqueous solution containing $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, a sulfonic surfactant and a phenol derivative. *Synth. Met*, 95, 191-196.
- Kuhn, H.H., 1992. in *intrinsically Conducting Polymers* edited by M. Aldissi NATO ASI series, Kluwer Academic, Dordrecht., p.25.
- Kuhn, H.H., Child A.D., Kimbrell, W.C., 1995. Toward real applications of conductive polymers. *Synth Metals*, 71, 2139-2142.
- Kulkarni, M. V., Viswanath, A. K., Khanna, P.K., 2006. Synthesis and humidity sensing properties of conducting poly(N-methyl aniline) doped with different acids. *Sensors and Actuators B*, 115, 140-149.
- Kulkarni, M. V., Viswanath, A.K., Mulik, U.P., 2005. Studies on chemically synthesized organic acid doped poly(o-toluidine). *Materials Chemistry and Physics*, 89, 1–5.
- Küçükyavuz, Z., Küçükyavuz, S., Özyalçın, M., 1999. Synthesis and characterization of conducting polypyrrole-poly(n-vinylimidazole) composites. *Synth. Met*, 101, 64-65.
- Langlais, V., Arrii, S., Pontonnier, L., Tourillon, G., 2001. Relationship between structural and magnetic properties of nanosized objects. *Scr. Mater*, 44, 1315-1319.
- Liang, W., Martin, C.R., 1991. Gas Transport in Electronically Conductive Polymers. *Chem. Matter*, 3, 390-391.
- Li, X., Liu, C., Xu, D., Zhao, C., Wang, Z., Zhang, G., Na, H., Xing, W., 2006. Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK)/polypyrrole composite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 162, 1–8.

- Lin, C.W., Hwang, B.J and Lee, C.R., 1998. Methanol sensors based on the conductive polymer composites from polypyrrole and poly (vinyl alcohol). *Mater. Chem. Phys*, 55, 139-144.
- Lindfors, T., Bobacka, J., Lewen Stam, A., Ivaska, A., 1998. Study on soluble polypyrrole as a component in all-solidstate ion-sensors. *Electrochim. Acta*, 43, 3503-3509.
- Lindsey, S.L and Street, G.B., 1984. Conductive composites from polyvinyl alcohol and polypyrrole. *Synth. Metals*, 10, 67-69.
- Liu, J., Wan, M., 2001. Polypyrrole doped with 1,5-naphthalenedisulfonic acid. *Synthetic metals*, 124, 317-321.
- Lu, X., Chao, D., Chen, J., Zhang, W., Wei, Y., 2006. Preparation and characterization of inorganic/organic hybrid nanocomposites based on Au nanoparticles and polypyrrole. *Materials Letters*, 60, 23, 2851-2854
- Lyons, M. E. G., 1997. in *Advances in Chemical Physics, Polymeric Systems*, ed. I. Prigogine and S. A. Rice, John Wiley & Sons, New York, vol. 94, 297.
- Maia, G., Ticianelli, E.A., Nart, F.C., 1994. *Zeitschrift Phys. Chem*, 186, 245.
- Makhlouki, M., Morsli, M., Bonnet, A., Conan, A., Lefrant, S., 1992. Transport properties in polypyrrole-PVA composites: Evidence for hopping conduction. *J Appl. Polym. Sci*, 44, 443-446.
- Mansouri, J. and Burford, R. P., 1994. Structural studies of polypyrroles with fibrillar morphology. *J. Mater. Sci*, 29, 2500-2506.
- Marchant, S., Jones, F.R., Wong, T.P.C., Wright, P.V., 1998. Free-space microwave characteristics of polypyrrole coated glass fibre. *Synth. Met*, 96, 35-41.
- Mascaro, L.H., Goncalves, D., Bulhoes, L.Q.S., 2004. Electrocatalytic properties and electrochemical stability of polyaniline and polyaniline modified with platinum nanoparticles in formaldehyde medium. *Thin Solid Films*, 461, 243-249.
- Mayer, A. B. R., 1998. Formation of noble metal nanoparticles within a polymeric matrix: nanoparticle features and overall morphologies. *Mater Sci Eng, C*, 6, 155-166.
- Menon, V., Lei, J and Martin, C., 1996. Investigation of Molecular and Supermolecular Structure in Template-Synthesized Polypyrrole Tubules and Fibrils. *Chem. Mater*, 8, 2382-2390.
- Migahed, M.D., Ishra, M., Fahmy, T and Barakat, A., 2004. Electric modulus and AC conductivity studies in conducting PPy composite films at low temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 1121-1125.
- Miller, J.S., Epstein, A.J and Reiff, W.M., 1996. Ferromagnetic molecular charge-transfer complexes. *Chem. Rev*, 88, 201-220.
- Min, K.B., Tanaka, S., Esashi, M., 2006. Fabrication of novel MEMS-based polymer electrolyte fuel architectures with catalytic electrodes supported on porous SiO₂. *J. Micromech. Microeng*, 16, 505-511.

- Moore, C.W., Li, J., Kohl, P.A., 2005. Microfabricated Fuel Cells with Thin-Film Silicon Dioxide Proton Exchange Membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 152, A1606-A1612.
- Mravcakova, M., Boukerma, K., Omastova, M., Chehimi, M.M., 2006. Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties. *Materials Science and Engineering C*, 26, 306–313.
- Naarman, H. 1990. in *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronic, Optoelectronics and Molecular Electronics* edited by J.L Bredas and R.R. Chance, NATO ASI Series, Kluwer Academic, Dordrecht. Vol 182, Pp. 11.
- Naarmann, H., 1986. *BASH Kunststoffe, Forschung und Entwicklung*, 40.
- Naarmann, H., 1987. *New Aspects on Intrinsically Conducting Organic Systems and their Synthesis. Macromol. Chem. Macromol. Symp*, 8, 1.
- Nalwa, H.S., 1997. *Handbook of organic conductive molecules and polymers*. 3rd ed *Conductive polymers: synthesis and electrical properties*, 3rd ed, vol. 2. Chichester: Wiley p. 457 (see also page 829).
- Nalwa, H.S., Dalton, L.R., Schmidt, W.F and Rabe, J.G., 1985. Electrical and optical studies of chemically synthesized polypyrrole. *Polym. Commun*, 27, 240-242.
- Narkis, M., Srivastava, S., Tchoudako, R., Breuer, O., 2000. Sensors for liquids based on conductive immiscible polymer blends. *Synthetic Metals*, 113, 29-34.
- Nastasea, F., Mihaiescub, D., Nastasea, C., Mireac, C., Burzob, I., Stamatina, I., 2005. Plasma polymerized ferrocene–pyrrole copolymer films. *Composites: Part A*, 36, 503–507.
- Natta, G., Mazzanti, G., Corradini P., 1958. *Atti. Acad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Rend*, 25, 8, 3.
- Nazzari, A, Street, G.B., 1985. Pyrrole–styrene graft copolymers. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 375.
- Neoh, K.G., Kang, E.T and Tan, T.C., 1988. Electrical and thermal stability of chemically synthesized conductive polypyrrole-halogen complexes. *Polym. Degrad. and Stabi*, 21, 93-103.
- Neoh, K.G., Tan, T.C and Kang, E.T., 1988. Chemical synthesis and characterization of polypyrrole-chlorine complex. *Polymer*, 29, 553-558.
- Nguyen, N.T., Chan, S.H., 2006. micromachined polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cells-a review. *J. Micromech. Microeng*, 16, R1-R12.
- Nuyken, O., Burkhardt, V., Hubsch, C., 1997. Anionic homo- and block copolymerization of vinylferrocene. *Macromol. Chem. Phys*, 198, 3353-3363.
- Omastova, M., Lazar, M., Kosina, S., 1994. Combined electrochemical and chemical synthesis of thick polypyrrole layers and their characterization. *Polym. Int*, 34, 151-156.

- Omastova, M., Pavlina, J., Pionteck, J., Simon, F and Kosina, S., 1998. Chemical preparation and characterization of conductive poly(methyl methacrylate)/polypyrrole composites. *Polymer*, 39, 6559.
- Omastova, M., Trchova, M., Kovarova, J., Stejskal., 2003. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. *Synth. Met*, 138, 447-455
- Otero, T.f., Grande, H., Rodriguez, J., 1995. A new model for electrochemical oxidation of polypyrrole under conformational relaxation control. *J. Electroanal. Chem*, 394, 211-216.
- Ouyang, J. and Li, Y., 1996. Influence of the doped counteranions on the penetration of H⁺ cations through poly(N-methylpyrrole). *J. Appl. Polym. Sci*, 59, 1827-1832.
- Ouyang, J and Li, Y., 1997. Effect of electrolyte solvent on the conductivity and structure of as-prepared polypyrrole films. *Polymer*, 38. 8, 1971-1976.
- Palaniappan, S., Narayana, B.H., 1994. Temperature effect on conducting polyaniline salts: Thermal and spectral studies. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, 32, 2431-2435.
- Papathananassiou, A.N., Sakellis, I., Grammatikakis, J., Sakkopoulos, S., Vitoratos, E and Dalas, E., 2002. Temperature effect on conducting polyaniline salts: Thermal and spectral studies. *J. Phys. D. Appl. Phys*, 35, 85.
- Park, H.S., Kim, Y.J., Hong, W.H., Lee, H.K., 2006. Physical and electrochemical properties of Nafion/polypyrrole composite membrane for DMFC. *Journal of Membrane Science*, 272, 28–36.
- Patterson, W. J., Mc Manus, S. P., Pittman, C. U., 1974. Organometallic polymers. XXIX. Synthesis and characterization of ferrocene-containing siloxane polymers from bis(dimethylamino)silane-disilanol condensation. *J. Polym. Sci*, 12, 837-850.
- Pfluger, P., Krounbi, M. and Street, G. B., 1983. The chemical and physical properties of pyrrole-based conducting polymers: The oxidation of neutral polypyrrole. *J. Chem. Phys*, 78, 3212-3218.
- Pfluger, P. and Street, G. B., 1984. Chemical, electronic, and structural properties of conducting heterocyclic polymers: A view by XPS. *J. Chem. Phys*, 80, 544-553.
- Pouzet, S., LeBoly, N., Ricard, A. and Jousse, F., 1993. Chemical synthesis and microwave properties of polypyrrole dispersed in a polycarbonate matrix. *Synth. Met*, 55, 1079-1084.
- Raod, A., 1993. *Magnetic Susceptibility Balance Instruction Manuel*, Christian Scientific Equipment Ltd. East Gateshead Industrial Estate, 6232, s8, London.
- Raof, J.-B., Ojani, R., Rashid-Nadimi, S., 2004. Preparation of polypyrrole/ferrocyanide films modified carbon paste electrode and its application on the electrocatalytic determination of ascorbic acid. *Electrochim. Acta*, 49, 271-280.

- Rodriguez, J., Grande, H. J. and Otero, T. F., 1997. in Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, ed. H. S. Nalwa, John Wiley & Sons, New York, 415.
- Rubenstein, E., Park, J.S., 1991. New method for the preparation of thick conducting polymer composites. *J. Appl. Polym. Sci*, 42, 925-934.
- Qi, Z., Pickup, P.G., 1998. Novel supported catalysts: platinum and platinum oxide nanoparticles dispersed on polypyrrole/polystyrenesulfonate particles. *Chem. Commun*, 1, 15-16.
- Sacak, M., Akbulut, U., Batchelarer, D.N., 1998. Characterization of electrochemically produced, two-component films of conducting polymers by Raman microscopy. *Polymer*, 39, 4735-4739.
- Sak-Bosnar, M., Budimir, M.V., Kovac, S., Kukulj, D and Duic, L., 1992. Chemical and electrochemical characterization of chemically synthesized conducting polypyrrole. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 30, 1609-1614.
- Salmon, M., Kanazawa, K.K., Diaz, A.F and Krounbi, M., 1982. A chemical route to pyrrole polymer films. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed*, 20, 187-193.
- Sanches, E., Pireaux, J.J., Kowalazyk, S.P. (eds.), 1990. Metallization of polymers. Am. Chem. Soc., Washington, Dc.
- Sanchez, M.I., Mishima, H.T and Lopez De Mishima, B.A., 1997. Polymers and copolymers of pyrrole and thiophene as electrodes in lithium cells. *J. Appl. Electrochem*, 27, 831-838.
- Seanor, D.A., 1982. Electrical Properties of Polymers. Academic Pres Inc, New York., p3, USA.
- Sen, S., Gülce, A. and Gülce, H., 2004. Polyvinylferrocenium modified Pt electrode for the design of amperometric choline and acetylcholine enzyme electrodes. *Biosensors&Bioelectronics*, 19, 1261-1268.
- Sheng, P., Klafter, J., 1983. Hopping Conductivity in Granular Disordered Systems. *Physical Review B*, 27 (4), 2583-2586.
- 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. *J.Chem.Soc., Chem.Commun*, 578-580.
- Simonet, J and Berthelot, J.R., 1991. Electrochemistry: A technique to form, to modify and to characterize organic conducting polymers. *Prog. Solid. State. Chem.* 21, 1-48.
- Smith T.W., Kuder J.E and Wychick D., 1976. Voltammetric behavior of poly(vinylferrocene). *J. Polym. Sci*, 14, 2433-2448.
- Stanke, D., Hallensleben, M.L., Toppare, L., 1993. Electrically conductive poly(methyl methacrylate-g-pyrrole) via chemical oxidative polymerization. *Synth. Met*, 55, 1108-1113.
- Stanke, D., Hallensleben, M.L., Toppare, L., 1995. Graft copolymers and composites of poly(methyl methacrylate) and polypyrrole Part II. *Synth. Met*, 73, 261-266.

- Stanley, K.G., Czyzewska, E.K., Vanderhoek, T.P.K., Fan, L.L.Y., Abel, K.A., Wu, Q.M.J., Parameswaran, M., 2005. A hybrid sequential deposition fabrication technique for micro fuel cells. *J. Micromech. Microeng.*, 15, 1979-1987.
- Street, G. B. 1986. in *Handbook of Conducting Polymers*, 1st Edn., ed. T. J. Skotheim, Marcel Dekker, New York, 188.
- Su, P.G., Huang, L.N., 2006. Humidity sensors based on TiO₂ nanoparticles/polypyrrole composite thin films. *Sensors and Actuators B*, in press.
- Sukumar, M., 1994. Recent trends in conducting polymers: problems and promises, *Indian Journal of Chemistry*, 33A, 524-539.
- Syed, A. A. and Dinesan, M. K., 1991. Review: Polyaniline-a novel Polymeric Material. *Talanta*, 38 (8), 815-837.
- Tian, B and Zerbi, G., 1990a. Lattice dynamics and vibrational spectra of polypyrrole. *J. Chem. Phys.*, 92, 3886-3891.
- Tian, B and Zerbi, G., 1990b. Lattice dynamics and vibrational spectra of pristine and doped polypyrrole: Effective conjugation coordinate. *J. Chem. Phys.*, 92, 3892-3898.
- Tishchenko, G.A., Dybal, J., Stejskal, J., Kudela, V., Bleha, M., Rosova, E.Y., Elyashevich, G.K., 2002. Electrical resistance and diffusion permeability of microporous polyethylene membranes modified with polypyrrole and polyaniline in solutions of electrolytes. *Journal of Membrane Science*, 196, 279-287.
- Toshima, N., 1992. Novel Synthesis of Electroconducting Polymer from Simple Monomer with Transition Metal Complex Catalysts. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* 59, 123-134.
- Toshima, N and Tayanagi, J., 1990. New Catalytic Polymerization of Pyrrole. *Chem. Lett*, 1369.
- Tourillon, G., 1986. in: T.A. Skotheim (Ed.), *Handbook of conducting polymers*. Marcel Dekker, New York p. 293.
- Tourillon, G., Garnier, F., 1982. New electrochemically generated organic conducting polymers. *J. Electroanal. Chem.*, 135, 173-178.
- Tripathi, S.K., Kumar, A., Hashmi, S.A., 2006. Electrochemical redox supercapacitors using PVdF-HFP based gel electrolytes and polypyrrole as conducting polymer electrode. *Solid State Ionics*, 177, 2979-2985.
- Trueba, M., Trasatti, S.P., Trasatti, S., 2006. Electrocatalytic activity for hydrogen evolution of polypyrrole films modified with noble metal particles. *Materials Chemistry and Physics*, 98, 165-171
- Turek, W., Lapkowski, M., Stolarczyk, A., Debiec, J., 2005. EPR and XPS measurements of polymeric catalysts doped with hereopolyacids in oxygen adsorption studies. *Applied Surface Science* 252, 801-806.

- Ustamehmetoglu, B., Bayalken, S., Ozkara, S., Sonnez, G., Sarac, A.S., 1999. Interaction of metal ions with polypyrrole on polyacrylic acid matrix. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, 37, 1115-1123.
- Waltman, R. J. and Bargon, J., 1984. Reactivity/structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: An INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations. *Tetrahedron*, 40, 3963-3970.
- Waltman, R. J. and Bargon, J. 1985. Electrically Conductive Polymers: a Review of the Electropolymerization Reaction, of the Effects of Chemical Structure on Polymer Film Properties. *Can. J. Chem*, 64, 76.
- Wang, Z. H., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J., 1992. Transport and EPR Studies of Polyaniline: A Quasi-one-dimensional Conductor with Three-dimensional "Metallic" States. *Physical Review B*, 45 (8), 4190-4202.
- Wang, H.L., Fernandez, J.E., 1992. Conducting polymer blends: polypyrrole and poly(vinyl methyl ketone). *Macromolecules*, 25, 6179-6184.
- Wang, H.L., Toppare, L and Fernandez, J.E., 1990. Conducting polymer blends: polythiophene and polypyrrole blends with polystyrene and poly(bisphenol A carbonate). *Macromolecules*, 23, 1053-1059.
- Wang, J., Too, C.O., Zhou, D., Wallace, G.G., 2005. Short communication Novel electrode substrates for rechargeable lithium/polypyrrole batteries. *Journal of Power Sources*, 140, 162–167.
- Wang, L-X., Li, X-G., Yang, Y-L., 2001. Preparation, properties and applications of polypyrroles. *Reactive & Functional Polymers*, 47, 125–139.
- White, H.S., Kittlesen, G.P., Wrighton, M.S., 1984. Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole: fabrication of a molecule-based transistor. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 5375-5377.
- Whittal, I.R., Mcdonagh, A.M and Humphrey, M.G., 1998. Organometallics in Nonlinear Optics I: Second-Order Nonlinearities *Adv. Organomet. Chem*, 42, 291-362.
- Wise, D.L., Winek, G.E., Trantolo, D.J., Cooper, T.M and Gresser, J.D., 1998. *Electrical and Optical Polymer Systems*. Vol 17, Marcel Dekker, New York.
- Yang, J., Yang, Y., Hou, J., Zhang, X., Zhu, W., Xu, M and Wan, M., 1996. Polypyrrole-polypropylene composite films: preparation and properties. *Polymer*, 37, 793-798.
- Yavuz, Ö., Ram, M.K., Aldissi, M., Poddar, P., Srikanth, H., 2005. Polypyrrole composites for shielding applications. *Synthetic Metals*, 151, 211–217.
- Yoon, C.O., Sung, H.K., Kim, J.H., Barsoukov, E., Kim, J.H., Lee, H., 1999. The effect of low-temperature conditions on the electrochemical polymerization of polypyrrole films with high density, high electrical conductivity and high stability. *Synth. Met*, 99, 201-212.
- Zagorska, M and Pron, A. 1987. Synthesis and spectroscopic characterization of polypyrrole containing ferrous cyanide anions. *Synth. Metals*, 18, 43-48.

- Zanganeh, A.R., Amini, M.K., 2007. A potentiometric and voltammetric sensor based on polypyrrole film with electrochemically induced recognition sites for detection of silver ion. *Electrochimica Acta*, 52, 3822-3830.
- Zhang, X., Bai, R., Tong, Y.W., 2006. Selective adsorption behaviors of proteins on polypyrrole-based adsorbents. *Separation and Purification Technology*, 52, 161-169
- Zhou, C.F., Kumar, S., Doyle, C.D. Tour, J. M., 2005. Functionalized Single Wall Carbon Nanotubes Treated with Pyrrole for Electrochemical Supercapacitor Membranes. *Chem. Mater*, 17, 1997-2002.
- Zouaoui, A., Stephan, O., Carrier M., Moutet, J.C., 1999. Electrodeposition of copper into functionalized polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 474, 113-122.
- Zuo, F., Angelopoulos, M., MacDiarmid, A.G. and Epstein, A. 1987. Transport studies of protonated emeraldine polymer: A granular polymeric metal system. *J. Phys. Rev. B*, 36, 3475-3478.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Songül ŞEN

Doğum Yeri ve Yılı: Burdur/1977

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Burdur Anadolu Öğretmen Lisesi, 1991–1995

Lisans: Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Bölümü, 1995–1999.

Yüksek Lisans: Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 1999–2002.

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl: Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezi, 2000–.....



Yayınları (SCI ve diğer makaleler)

- 1) Şen, S., Gülce, A., Gülce, H., 2004. Polyvinylferrocenium modified Pt electrode for the design of amperometric choline and acetylcholine enzyme electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*, 19, 1261-1268.
- 2) Kelen, M., Çubuk, E., Şen, S., and Özkan, G., 2004. Separation of Abscisic Acid, Indole-3-Acetic Acid, Gibberellic Acid in 99 R (*Vitis berlandieri* x *Vitis rupestris*) and Rose Oil (*Rosa damascena* Mill.). *Turkish Journal of Chemistry*, 28, 603-610.
- 3) Aktaş, A.H., Şen S., Yılmaz M., Çubuk E., 2005. Determination of Carboxylic Acids in Apple Juice by RPHPLC. *IJCCE*, 24(1), 1-6.
- 4) Gök, A., Şen, S., 2006. Preparation and Characterization of Poly(2-chloroaniline)/SiO₂ Nanocomposite via oxidative polymerization: Comparative UV-Vis Studies into Different Solvents of Poly (2-Chloroaniline) and Poly (2-Chloroaniline)/SiO₂. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 935-943.
- 5) Gök, A., Şen, S., Yavuz, A. G., 2007. Preparation and characterization of Poly(2-halogenaniline) composites with Al₂O₃, SiO₂ and Red Mud. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 12, 1-15.
- 6) Aktaş, A.H., Şen, S., Yılmaz, M., Çubuk, E., 2001. Elma suyunda organik asitlerin RPHPLC ile tayini. II. Ulusal Kromatografi Kongresi Bildiri Kitabı, Kırıkkale.
- 7) Şen, S., Gülce, A., Mavi, E., Gülce, H., 2003. Elektron Transfer Aracısı Olarak Ferrosenin Kullanıldığı Amperometrik Biyosensör. XIII. Biyoteknoloji Kongresi, Çanakkale.
- 8) Ulusoy, S., Şen, S., 2004. Serumda Tokoferol İzomerlerinin Tayini İçin Normal Faz Sıvı Kromatografi Yönteminin Geliştirilmesi. 2. Ulusal HPLC ve Diğer Separasyon Teknikleri Sempozyumu, GATA, Ankara.