

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

**POLİSTİREN/POLİPİROL (PS/PPy) KOMPOZİT SİSTEMLERİNDE
PARTİKÜL BOYUTUNUN KOMPOZİT ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Şeyda SÜZER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2006**

**POLİSTİREN/POLİPİROL (PS/PPy) KOMPOZİT SİSTEMLERİNDE
PARTİKÜL BOYUTUNUN KOMPOZİT ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Şeyda SÜZER

**Danışman
Doç.Dr. Ayşegül GÖK**

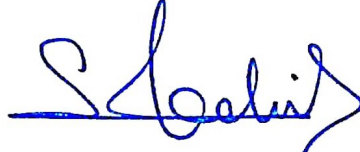
**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİMDALI**

ISPARTA - 2006

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma jürimiz tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

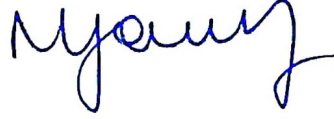
Başkan : Doç.Dr. Bekir SARI



Üye : Doç.Dr. Ayşegül GÖK



Üye : Yrd.Doç.Dr. Mustafa YAVUZ



Bu tez 04/08/2006 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

14.08./2006



Prof. Dr. Fatma GÖKTEPE
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
SİMGELER (KISALTMALAR) DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması	3
2.2. İletken Polimer Hazırlanmasında Katkılama (Doping).....	6
2.2.1. Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları	9
2.3. Atlama (hopping) olayı	12
2.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri.....	12
2.5. Polipirol ve Türevlerinin Sentezi.....	14
2.5.1. Kimyasal polimerleşme	14
2.5.2. Elektrokimyasal polimerleşme	16
2.6. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	16
2.6.1 Antistatik Elemanlarda	17
2.6.2. Elektromanyetik Kalkan Olarak	18
2.6.3. Askeri Malzeme ve Kaplamalarda.....	18
2.6.4. Sensörlerde	18
2.6.5. Şarj Olabilen Pil Yapımında.....	20
2.6.6. Membranlarda.....	21
2.6.7. Elektronik aletlerde	21
2.6.8. Fotoelektrokimyasal hücrelerde.....	22
2.6.9. İyon seçici elektrot yapımlarında.....	22
2.7. İletken Kompozit, Blend Sentezi	23
3. MATERYAL VE METOD	25
3.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar	25

3.1.1. Kimyasal Maddeler	25
3. MATERYAL VE METOD	26
3.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar	26
3.1.1. Kimyasal Maddeler	26
3.1.2. Aletler ve Cihazlar	28
3.1.2.1. Vakum Etüvü	28
3.1.2.2. Dijital Mikrometre	28
3.1.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	28
3.1.2.4. Altın Kaplama Cihazı	28
3.1.2.5. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)	28
3.1.2.6. Termogravimetrik Analiz Cihazı	29
3.1.2.7. Elemental Analiz Cihazı	29
3.1.2.8. Gouy Terazisi	29
3.1.2.9. İletkenlik Ölçümleri	29
3.2. Homopolimer Sentezi	31
3.2.1. FeCl ₃ Tuzu ile Polipirol (PPy) sentezi	31
3.3. Farklı Boyutlara Sahip Polistiren/Polipirol (PS/PPy) Kompozitlerinin Sentezleri	32
3.3.1. PS(2000nm)/PPy Kompozitinin Sentezi	32
3.3.2. PS(1794nm)/PPy Kompozitinin Sentezi	32
3.3.3. PS(300nm)/PPy Kompozitinin Sentezi	33
3.3.4. PS(166nm)/PPy Kompozitinin Sentezi	33
3.3.5. PS(114nm)/PPy Kompozitinin Sentezi	34
3.3.6. PS(96,6nm)/PPy Kompozitinin Sentezi	34
3.4. Farklı yüzdelerde PPy içeren PS(166nm)/PPy ve PS(114nm)/PPy Kompozitlerinin Sentezi	35
3.4.1. %25 PPy içeren PS(166nm)/PPy Kompozitinin Sentezi	35
3.4.2. %58 PPy içeren PS(166nm)/PPy Kompozitinin Sentezi	35
3.4.3. %25 PPy içeren PS(114nm)/PPy Kompozitinin Sentezi	36
3.4.4. %46 PPy içeren PS(114nm)/PPy Kompozitinin Sentezi	36
3.4.5. %58 PPy içeren PS(114nm)/PPy Kompozitinin Sentezi	36
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	36

4.1. Magnetik Suseptibilite, % Verimler ve İletkenlik Değerleri.....	36
4.2. FT-IR Analizleri	38
4.3. Elemental Analiz.....	43
4.4. İletkenlik Sonuçları	44
4.4.1. PPy Homopolimerinin İletkenlik Sonuçları	44
4.4.2. PS(2000nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları	46
4.4.3. PS(1794nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları	48
4.4.4. PS(300nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları	49
4.4.5. PS(166nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları	51
4.4.6. PS(114nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları	52
4.4.7. PS(96,6nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları	54
4.4.8. %25 ve %58 PPy içeren PS(166nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları	55
4.4.9. % 25, 46 ve 58 PPy içeren PS(114nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları	57
4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	59
4.6. Termal Analiz	64
5. SONUÇLAR.....	74
6. KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ.....	85

POLİSTİREN/POLİPİROL (PS/PPy) KOMPOZİT SİSTEMLERİNDE PARTİKÜL BOYUTUNUN KOMPOZİT ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Şeyda SÜZER

Bu çalışmada, farklı tanecik boyutlarına sahip PS'lerin PPy ile kaplanmış iletken kompozitleri kimyasal yükseltgenme metodu ile sulu ortamda sentezlendi. Homopolimer ve kompozitlerin sentezinde yükseltgen madde olarak demir (III) klorür, FeCl₃ kullanıldı. Polimerleşme ve kompozitlerin yapısı FT-IR analizleri ile desteklenmiştir. Elemental analizde, C, H ve N elementlerinin PPy'deki kütlece yüzdeleri ile karşılaştırıldığı zaman, kompozitteki C ve H elementlerinin kütlece yüzdesi artarken, N elementinin kütlece yüzdesinin azaldığı görülmüştür. Bu da kompozit yapısına PS'nin girdiğini desteklemektedir. Kütle magnetik suseptibilite ölçümlerinden, tüm kompozitlerin ve PPy homopolimerinin pozitif kütle magnetik suseptibilite değerlerine dolayısıyla polaron iletme mekanizmasına sahip olduğu belirlendi. Taneciklerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile aydınlatılmıştır. PS/PPy kompozitlerinin termal kararlılığı, termogravimetrik (TGA) analizi ile incelenirken, iletkenliğin termal kararlılığı ısıtma-soğutma döngüleri süresince ve sabit sıcaklık işlemlerinde alınan iletkenlik ölçümleri de dört nokta cihazı ile incelendi. Bütün kompozitler arasında en yüksek iletkenlik değerine (0,6043 S/cm) PS(166nm)/PPy kompoziti sahiptir. PS(114nm)/PPy kompoziti hariç diğer PS/PPy kompozitleri PPy ve PS'den daha iyi termal kararlılık göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Polipirol, Polistiren, Nano tanecikler, Kompozit.

INVESTIGATION OF EFFECT OF PARTICULE SIZE ON PROPERTIES OF COMPOSITES IN POLYSTYRENE /POLYPYRROLE (PS/PPy) COMPOSITES SYSTEMS

Şeyda SÜZER

In this study, conductive composites of polypyrrole-coated polystyrenes having different particle size were synthesized by chemical oxidative polymerization in aqueous medium. In synthesis of homopolymer and composites iron (III) chloride, FeCl₃, was used as an oxidant. Polymerization and structures of composites were supported by FT-IR analyses. From elemental analyses, it has been shown that weight percentages of C and H elements increase while weight percentage of N element decreases in composite when they are compared with those of PPy. This also confirms that PS was found in composite structure. From mass magnetic susceptibility measurements, due to positive mass magnetic susceptibility values of PPy and composites, it was detected that they have polaron conduction mechanism. The morphologies of the particles were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The thermal stability of PS/PPy composites was investigated by thermogravimetric (TGA) analyses, and thermal stability of conductivity during heating-cooling cycles and constant heating processes was investigated by four probe equipment. PS(166nm)/PPy composite has the highest conductivity value among all composites (0,6043 S/cm). PS/PPy composites had shown better thermal stability than PPy and PS by exception of PS(114nm)/PPy composite.

Key Words: Polypyrrole, Polystyrene, Nano particules, Composite.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın gerçekleşmesinde sonsuz yardım ve desteğiyle, değerli tecrübeleri ve bilgisiyle bana yol gösteren, destekleyen danışman Hocam Doç. Dr. Ayşegül GÖK'e; çalışmalarımda kullandığım polistirenleri sentezleyen Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Görevlisi Doç. Dr. Vural Bütün ve Arş.Gör. Rukiye Bengü Top'a; çalışmalarım sırasında benden desteklerini ve güvenlerini esirgemeyen aileme; ve çalışmamı proje ile destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Araştırma Fonuna teşekkür ederim. (1163-yl-05)



SİMGELER (KISALTMALAR) DİZİNİ

PS	Polistiren
PPy	Polipirol
PS/PPy	Polistiren/Polipirol Kompoziti
nm	nanometre
μm	mikrometre
DMA	2-(dimetilamino)etil metakrilat
MMA	Metil metakrilat
DPA	2-(dipropilamino)etil metakrilat
THF	Tetrahidrofuran
FeCl_3	Demir klorür
d	örneğin kalınlığı
i	pellet içinden geçen akım
V	polimere uygulanan potansiyel
χ_g	Kütle Magnetik Suseptibilite
C_{Bal}	Kalibrasyon sabiti
<i>l</i>	Örnek boyutu
R	Örnek tüpteyken alınan ölçüm
R_0	Tüp boşken alınan ölçüm
m	Örneğin kütlesi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
FT-IR	Fourier transform spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. İletkenliğin Band Modeline göre açıklanması.....	3
Şekil 2.2. İletkenlik cetveli (Roth ve Graupner, 1993).....	5
Şekil 2.3. Poliasetilenin iyot anyonuyla katkılama reaksiyonu	7
Şekil 2.4. Poliasetilenin nötral, pozitif ve negatif soliton yapıları	11
Şekil 2.5. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması	12
Şekil 2.6. Pirolün polimerleşme tepkimesi	15
Şekil 2.7. Şarj olabilen polimer pili.....	20
Şekil 2.8. Polimer alan etkili bir transistör	22
Şekil 3.1. PS sentezinde kullanılan yüzey aktif kopolimerler.	27
Şekil 3.2. Yüzey aktif kopolimerlerin varlığında sentezlenen PS'nin şematik gösterimi ..	27
Şekil 3.3. Dört nokta ile iletkenlik ölçme düzeneğinin şematik gösterimi	30
Şekil 4.1. PPy (a), PS(2000nm) (b), PS(2000nm)/PPy (c) FT-IR spektrumu	39
Şekil 4.2. PPy (a), PS(1794nm) (b), PS(1794nm)/PPy (c) FT-IR spektrumu	39
Şekil 4.3. PPy (a), PS(300nm) (b), PS(300nm)/PPy (c) FT-IR spektrumu	40
Şekil 4.4. PPy (a), PS(166nm) (b), PS(166nm)/PPy (c) FT-IR spektrumu	40
Şekil 4.5. PPy (a), PS(114nm) (b), PS(114nm)/PPy (c) FT-IR spektrumu	41
Şekil 4.6. PPy (a), PS(96,6nm) (b), PS(96,6nm)/PPy (c) FT-IR spektrumu	41
Şekil 4.7. PPy (a); PS(114nm)/PPy kompozitinde %58PPy (b), %46PPy (c), %40PPy (d), %25PPy (e); PS(114nm) (f) FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 4.8. PPy'nin iletkenlik-sıcaklık döngüleri; 25-50 °C, 25-75 °C, 25-100 °C	45
Şekil 4.9. PPy'nin sabit sıcaklıklardaki (50, 75, 100 °C) bağlı iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri.....	46
Şekil 4.10. PS(2000nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık döngüleri; 25-50 °C, 25-75 °C, 25-100 °C.....	47
Şekil 4.11. PS(2000nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıklardaki (50, 75, 100 °C) bağlı iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri.....	47
Şekil 4.12. PS(1794nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık döngüleri; 25-50 °C, 25-75 °C, 25-100 °C.....	48

Şekil 4.13. PS(1794nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıklardaki (50, 75, 100 °C) bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri	49
Şekil 4.14. PS(300nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık döngüleri; 25-50 °C, 25-75 °C, 25-100 °C.....	50
Şekil 4.15. PS(300nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıklardaki (50, 75, 100 °C) bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri	50
Şekil 4.16. PS(166nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık döngüleri; 25-50 °C, 25-75 °C, 25-100 °C.....	51
Şekil 4.17. PS(166nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıklardaki (50, 75, 100 °C) bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri	52
Şekil 4.18. PS(114nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık döngüleri; 25-50 °C, 25-75 °C, 25-100 °C.....	53
Şekil 4.19. PS(114nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıklardaki (50, 75, 100 °C) bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri	53
Şekil 4.20. PS(96,6nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık döngüleri; 25-50 °C, 25-75 °C, 25-100 °C.....	54
Şekil 4.21. PS(96,6nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıklardaki (50, 75, 100 °C) bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri	55
Şekil 4.22. %25 ve %58 PPy içeren PS(166nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık eğrileri (25-100 °C).....	56
Şekil 4.23. %25 ve %58 PPy içeren PS(166nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıktaki (100 °C) bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri	56
Şekil 4.24. % 25, 46 ve 58 PPy içeren PS(114nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık eğrileri (25-100 °C).....	57
Şekil 4.25. %25, 46 ve 58 PPy içeren PS(114nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıktaki (100 °C) bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri	58
Şekil 4.26. PPy (a), PS(2000nm) (b), PS(2000nm)/PPy (c) SEM mikrografları.....	60
Şekil 4.27. PPy (a), PS(1794nm) (b), PS(1794nm)/PPy (c) SEM mikrografları.....	60
Şekil 4.28. PPy (a), PS(300nm) (b), PS(300nm)/PPy (c) SEM mikrografları.....	60
Şekil 4.29. PPy (a), PS(166nm) (b), PS(166nm)/PPy (c) SEM mikrografları.....	61
Şekil 4.30. PPy (a), PS(114nm) (b), PS(114nm)/PPy (c) SEM mikrografları.....	61
Şekil 4.31. PPy (a), PS(96,6nm) (b), PS(96,6nm)/PPy (c) SEM mikrografları.....	61

Şekil 4.32. PS(166nm)/PPy kompozitinde %25 PPy (a), %40 PPy (b), %58 PPy (c) SEM mikrografları.....	62
Şekil 4.33. PS(114nm)/PPy kompozitinde %25 PPy (a), %40 PPy (b), %46 PPy (c), %58 PPy (d) SEM mikrografları	62
Şekil 4.34. PS/PPy çekirdek/kabuk taneciklerinin ve PPy kabuk küresinin oluşum mekanizması.....	63
Şekil 4.35. PS(2000nm)/PPy'nin çekirdek/kabuk(core/shell) kürelerinin SEM mikrografı (a). Boş PPy küreleri (hollow) SEM mikrografları (b), (c).....	64
Şekil 4.36. PS(1794nm)/PPy'nin çekirdek/kabuk(core/shell) kürelerinin SEM mikrografı (a). Boş PPy küreleri (hollow) SEM mikrografları (b), (c).....	64
Şekil 4.37. PPy homopolimerinin TGA eğrisi	67
Şekil 4.38. PS(2000nm)'nin TG-DTA eğrisi.....	67
Şekil 4.39. PS(2000nm)/PPy kompozitinin TGA eğrisi.....	68
Şekil 4.40. PS(1794nm)'nin TGA eğrisi	68
Şekil 4.41. PS(1794nm)/PPy kompozitinin TGA eğrisi.....	69
Şekil 4.42. PS(300nm)'nin TG- DTA eğrisi.....	69
Şekil 4.43. PS(300nm)/PPy kompozitinin TG-DTA eğrisi	70
Şekil 4.44. PS(300nm)/PPy kompozitinin TGA eğrisi.....	70
Şekil 4.45. PS(166nm)'nin TGA eğrisi	71
Şekil 4.46. PS(166nm)/PPy kompozitinin TGA eğrisi.....	71
Şekil 4.47. PS(114nm)'nin TGA eğrisi	72
Şekil 4.48. PS(114nm)/PPy kompozitinin TGA eğrisi.....	72
Şekil 4.49. PS(96,6nm)'nin TGA eğrisi	73
Şekil 4.50. PS(96,6nm)/PPy kompozitinin TGA eğrisi.....	73
Şekil 5.1. Polipirolün polaron (a) ve bipolaron (b) yapıları.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Katkılanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri	9
Çizelge 2.2. Soliton, polaron ve bipolaronların özellikleri	10
Çizelge 4.1. Magnetik suseptibilite, % verimler ve iletkenlik değerleri.....	36
Çizelge 4.2. Polistirenlerin kütle magnetik suseptibiliteleri değerleri.....	37
Çizelge 4.3. FT-IR absorpsiyon bandları	42
Çizelge 4.4. C, H, N elementlerinin kütlece % elemental analiz sonuçları	44
Çizelge 4.5. PS/PPy kompozitlerinin % bileşen-iletkenlik değişimi.....	59
Çizelge 4.6. Termal analiz sonuçları	66
Çizelge 5.1. 100 °C'daki bağıl iletkenlik %'leri.....	75

1. GİRİŞ

İletken organik polimerler, son otuz yıldır oldukça dikkat çeken materyallerdir ve bu materyaller üzerine yoğun ilgi gittikçe artmaktadır. Nano-bilim ve nano-teknolojideki yakın zamanda gerçekleşen gelişmelerle de mikro/nano-yapılı iletken polimerlere ilgi daha da artmıştır (Bajpai vd., 2006). İletken polimerler, metallerin ve yarı iletkenlerin elektronik özellikleri ile polimerlerin kimyasal ve mekanik özelliklerinin birleştiği sentetik metallerin yeni bir sınıfıdır. Son yıllarda çalışmalar iletken polimerlerin işlenebilirlik, kararlılık veya mekanik özellikleri gibi fiziksel özellikleri üzerinde yoğunlaşmakta ve polimerlerin kullanım alanlarının artması da, polimer bilim ve teknolojisindeki çalışmalara hız kazandırmıştır. Bilim adamları yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Bunlar içerisinde iletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardandır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle pek çok iletken polimer sentezlenmiştir (Randriamahazaka vd., 2005).

Polipirol, poliasetilen, politiyofen gibi iletken polimerler ileri uygulamalar için popüler temel materyal olmuşlardır, bunlar; elektrot yapımında (Gustafsson vd., 1992), statik elektrik boşalımı (Skotheim vd., 1998), metal anti-korozyon (Nalwa, 1997), membran yapımında (Scherer vd., 2001), şarj olabilen pil yapımında (Rahmanifar vd., 2004), ışık yayan diyotlarda (Andersson vd., 1999), transistorlerde (Bao, 2000), kas benzeri aktüvatör yapımında (Liu vd., 2000), duyu cihazlarında (Leclerc, 1999), elektrokromik cihazlarda (Rocco vd., 1996), yüksek voltaj katı faz pillerinde (Mastragostino vd., 1990), kapasitörlerde (Mastragostino vd., 1990; Rudge vd., 1994), oksijen ve nem sensörlerinde (Yiang vd., 1989) oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

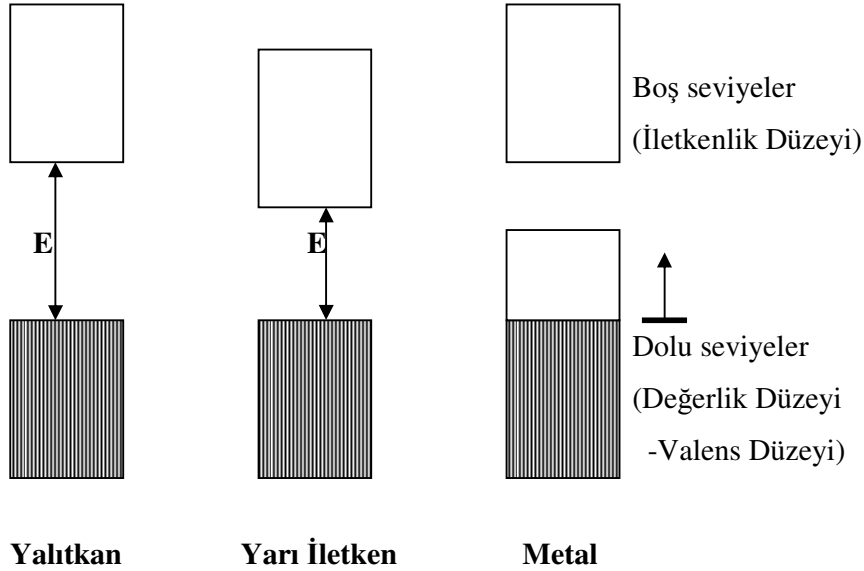
İletken polimerler arasında polipirol kararlı, iletkenliği yüksek ve sentezi kolay olan polimerlerden biridir. Bununla birlikte, polipirol çapraz bağlı yapılanmasından kaynaklanan zayıf çözünürlüğünden dolayı, uygulama proseslerinde hala problemlidir. Birkaç araştırma grubu ya saf polipirolü ya da yalıtkan partikülleri

kaplayan polipirolü kolloid ortamlarda sentezleyerek çözünürlüğünü artırmaya çalışmışlardır. Lascelles ve arnes mikrobeyutta polistireni polipirol ile kaplamış ve iletkenlik özelliklerini incelemiştir. Cho vd. nanometre boyutundaki polistireni polipirol ile kaplayarak iletkenlik ve morfolojik özelliklerini incelemiştir (Cho vd., 2005). Farklı boyutlardaki polistiren ile polipirol üzerine sistematik bir çalışma yapılmamış, yapılan çalışmalarda sayı ve karakterizasyon açısından oldukça sınırlıdır. Yapılan çalışmalarda nano boyutta polistiren sentezi için klasik yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Bu çalışmada polistiren/polipirol (PS/PPy) kompozitlerinde partikül boyutunun değişmesinin, elde edilen kompozitlerin iletkenlik, morfoloji, termal kararlılık ve çözünürlük üzerine etkisi sistematik olarak incelenmiştir. 90 nm'den 2µm'ye kadar farklı boyutlara ve katyonik ve betadein olmak üzere farklı özellikli serbest uçlara sahip olan polistirenler polipirol ile kimyasal yöntemle kaplanmıştır. Böylece nanometreden (nm) mikrometreye (µm) kadar farklı boyutlarda PS/PPy kompozitleri elde edilmiştir. Sentezlenen homopolimer ve kompozitler Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR), Termogravimetrik Analiz Cihazı, Elemental Analiz Cihazı, Gouy Terazisi, İletkenlik Ölçüm Cihazı ile karakterize edilmiş ve özellikleri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

İletkenlik, elektronların serbestçe hareket etme özelliği olarak açıklanır. Ancak elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler ve bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Her enerji düzeyinin ise kendine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Yalıtkanlarda bu enerji düzeyleri tam boş veya tam dolu olduğundan iletkenlik sağlanamazken, metallerde bu seviyeler tam boş veya tam dolu olmadığı için iletkenlik söz konusudur.



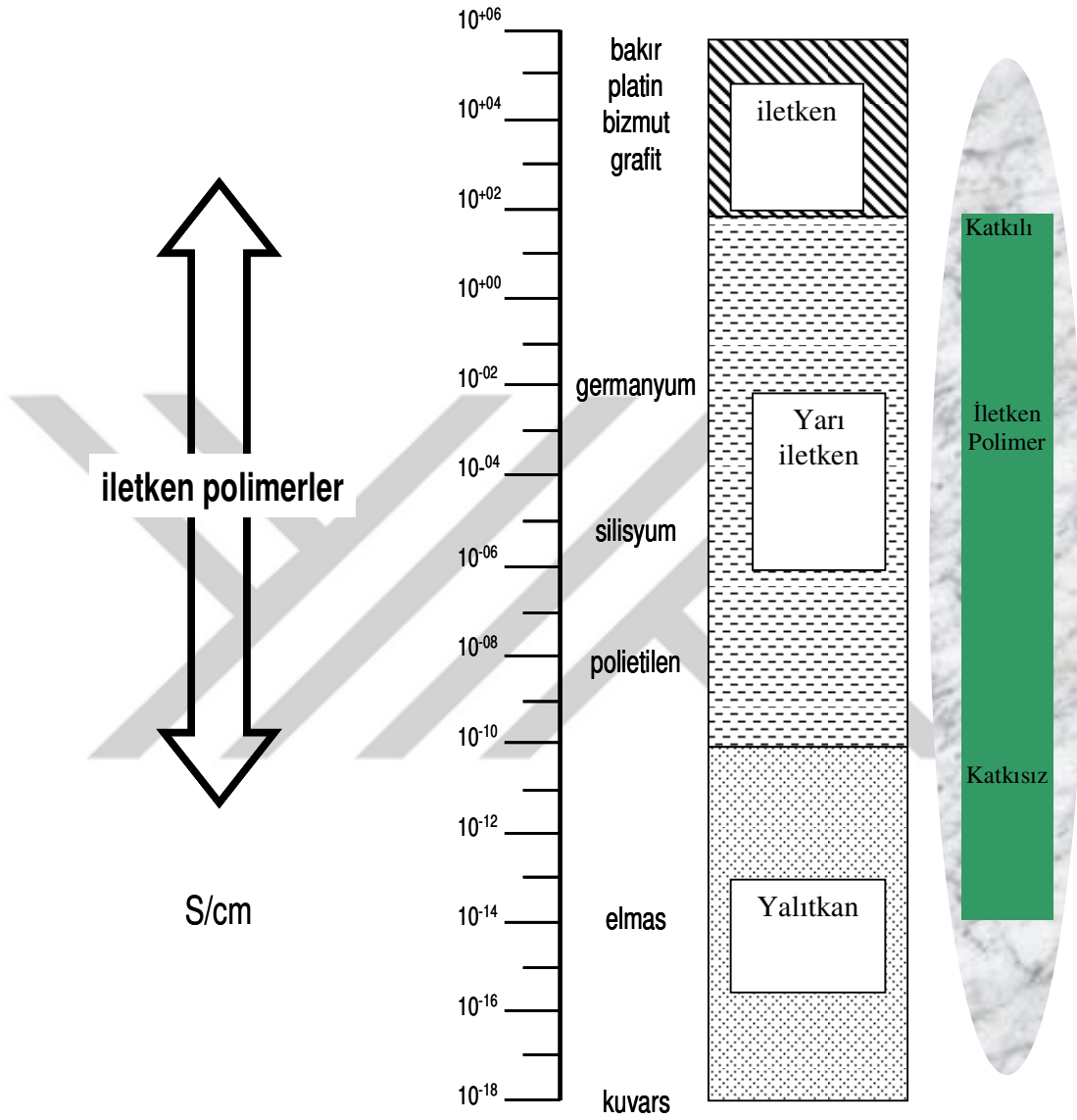
Şekil 2.1. İletkenliğin Band Modeline göre açıklanması

Bir veya daha çok elektron tarafından işgal edilen en yüksek enerji düzeyine valens (değerlik) düzeyi, komşu daha yüksek boş düzey de iletkenlik düzeyi olarak adlandırılır. Bu iki enerji düzeyi arasındaki geçişi sağlamak için gerekli enerjiye band eşik enerjisi adı verilmektedir. Eğer bir madde de enerji bandlarının biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise elektronlar iletkenlik bandına geçebilmek için yeterli enerjiye sahip olmadıklarından madde yalıtkandır. Yarı iletkenlerde ise band

eşik enerjisi yalıtkanlardan daha küçük olduğundan, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik düzeyine geçebilirler ve band içerisinde hareket ederek iletkenliği sağlarlar. Metallerde ise değerlik düzeyi ile bunun üstündeki boş enerji düzeyi üst üste gelip elektronlar kolayca hareket edebileceğinden iletkenlik sağlanmış olur (Şekil 2.1).

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir. Fotokimyasal yöntemle elde edilen polimerlere fotoiletken polimerler denir ve bu polimerlerde iletkenlik fotokimyasal yöntemle gerçekleşmektedir. Polikonjuge polimerler normal hallerinde yalıtkanlardır ve yükseltgen veya indirgen madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallerle yarışacak düzeyde iletken polimerler elde edilir (Randriamahazaka vd., 2005). Böyle özellikler sahip konjuge polimerlerin kompozitlerinin de ilgi çekmesinin nedeni her bir bileşenin tek başına elde etmesi zor olan bu özellikleri kombine edebilme potansiyelidir (Gemeay vd., 2005).

Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-7}$ S/cm ile $1,0 \times 10^2$ S/cm aralığında değişir. Şekil 2.2'deki iletkenlik cetvelinde çeşitli maddelerle birlikte iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir.



Şekil 2.2. İletkenlik cetveli (Roth ve Graupner, 1993).

Yarı iletkenler ile konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, akımın; zamana, sıcaklığa, dış atmosfere ve potansiyele bağlı bir fonksiyonu olarak verilir. Elektriksel iletkenlik, sıcaklıkla üstel olarak değişimin gözlendiği Arrhenius tipinde bir eşitlikle (2.1) verilir.

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

Bu eşitlikte; σ : İletkenlik (S/cm),

σ_0 : Sabit,

E_a : Aktifleşme enerjisidir ve bu bu enerjideki değişiklikler polimerlerde camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir.

k: Boltzman sabiti,

T: Mutlak sıcaklıktır (K).

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;

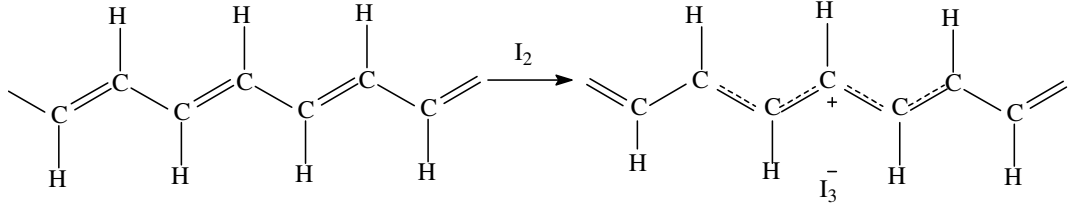
$$\sigma = \sum \mu_i \cdot n_i \cdot \epsilon_i \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir.

2.2. İletken Polimer Hazırlanmasında Katkılama (Doping)

Polimerin elektronik yapısı ya yalıtkan ya da yarı iletken özellik gösterir. Polimerlerde iletkenlik genelde çok düşüktür, ancak bazı polimerler konjugasyondan dolayı daha yüksek iletkenliğe sahiptir.

Katkılama işlemi de, iletken polimerler hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltmek ile gerçekleştirilir (Trung vd., 2005). Shirakawa ve Ikeda (1971) poliasetilenin iletkenliğini katkılama ile 9-13 kat artırmıştır.



Poliasetilen (PA)

$$\sigma = 10^{-9} \text{ S/cm}$$

$$\sigma = 38 \text{ S/cm}$$

σ : iletkenlik

Şekil 2.3. Poliasetilenin iyot anyonuyla katkılama reaksiyonu

Katkılama işlemi genellikle kantitatifdir. Taşıyıcı konsantrasyonu dopant konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. İletken polimerlerin katkılama işlemi, düzensiz yapıdaki karışık-dolaşık- zincir veya liflerin dağınık saçılmasını veya molar konsantrasyondaki dopantların kümeleşmesini içerir. Polimerde katkılama işlemi, polimer zincirinde konjugasyon bozukluklarının, yani soliton, polaron veya bipolaronların oluşumuna sebep olur. İyot doplu poliasetilenin x-ışını saçılımı çalışması poliasetilen zincirindeki C—C bağının uzunluğunun indirgenme katkılama ile arttığını, yükseltgenme ile ise azaldığını göstermektedir.

İletken polimerlerde katkılama işlemi farklı şekillerde olabilir:


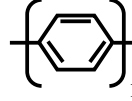
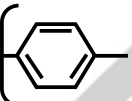
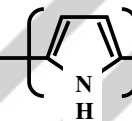
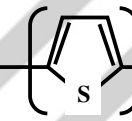
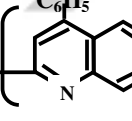
1. Gaz fazında katkılama,
2. Çözelti ortamında katkılama,
3. Elektrokimyasal katkılama,
4. Radyasyon kaynaklı katkılama,
5. Kendi kendine katkılama,
6. İyon-değişimi katkılama.

Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında katkılama işleminde, polimerler vakum altında katkı maddesinin buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında katkılama işlemi ise; katkı maddesinin çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir (Kumar vd., 1998).

Katkılama yoluyla iletkenlik şöyle özetlenebilir: Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü katkılama, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü katkılama olarak isimlendirilir. Bu işlemler sırasında katkılama moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, bu moleküller yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar.

Katkılama maddeleri ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik ve polimerik maddeler olabilir (Randriamahazaka vd., 2005). Katkılama maddelerinin yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Örnek olarak; poliasetilen perklorik asitle katkılандığı zaman su ve oksijene karşı dayanıklıdır. Benzer şekilde sodyum florürle katkılanmış poliasetilen oksijene karşı daha dayanıklıdır. Poli(3-metiltiyofen)'in $SO_3CF_3^-$ ile katkılama yapıldığı zaman atmosferik şartlarda kararlılığı daha da artar. İletken polimerlerin kararlılığı benzokinon, azobisizobütironitril gibi antioksidantlarla veya iyon aşılama ile arttırılabilmektedir. Çizelge 2.1'de çeşitli kimyasal maddelerle katkılanmış bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir.

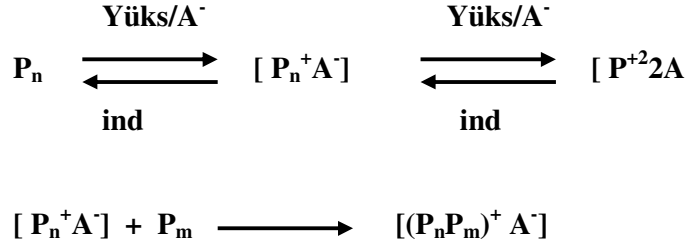
Çizelge 2.1. Katkılanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri

Polimer	Yapısal formülü	Katkı maddesi	İletkenliği (S/cm)
Poliasetilen		(I ₂ , Br ₂ Li, AsF ₅ , Na)	10 ⁴
Poli-p-fenilen		(AsF ₅ , Li, K)	10 ³
Poli-fenilen sülfür		(AsF ₅)	1
Polipirol		(BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻)	500-7,5x10 ³
Politiyofen		(BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , FeCl ₄ ⁻)	10 ³
Poli(fenil-kinolin)		(Sodyum naftalür)	50

2.2.1. Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları

Polimerlerin iletkenlikleri yükseltgen/indirgen süstitüentlerle veya elektron alıcı/verici radikallerle katkılama işlemi ile birkaç kat artırılabilir (Cataldo vd., 2002; Anunziata vd., 2005). Bir polimerin katkılanması, polimerin kimyasal yöntemle uygun bir reaktif kullanılarak tuzunun hazırlanması ile veya elektrokimyasal yöntemle potansiyel uygulayarak katyon ve anyonlarını oluşturmak suretiyle olur.

Yükseltgenme reaksiyonu genellikle şu şekilde gösterilebilir (Sarı, 1998),



Burada P_n : Polimer zincirinin bir kısmını, P_m : polimeri gösterir. Buna göre ilk basamak, polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu, ikinci basamak ise, ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikasyon veya dianyonun oluşturduğu bipolaron oluşumu gösterir. Ayrıca; ilk redoks reaksiyonundan sonra polimerin yüklü veya nötral kısımları arasında bir yük transfer kompleksleri oluşabilir.

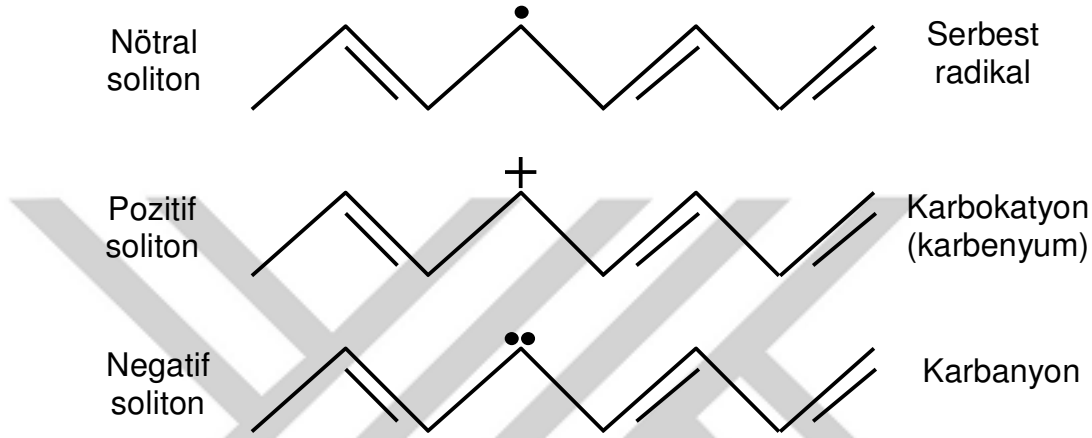
Polimerlerde katkılama işlemi sonucunda değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanarak, iletkenliği artırılabilir (Khanna vd., 2005). Polimerin iskelet yapısına katkı yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda bir değişme sağlar. Bu değişme ile üç yük boşluklarından birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak söylenir (Rajapakse vd., 2006). Çizelge 2.2'de soliton, polaron ve bipolaronların yük ve spin özellikleri verilmektedir.

Çizelge 2.2. Soliton, polaron ve bipolaronların özellikleri

Soliton	Spin	Yük
Soliton	nötral $\frac{1}{2}$	0
Soliton	yüklü 0	+e veya -e
Polaron	yüklü $\frac{1}{2}$	+e veya -e
Bipolaron	yüklü 0	+2e veya -2e

Poliasetilenin kontrollü katkılama işlemi ile yapıdan bir elektron koparılır ve nötral veya yüklü bir soliton oluşturulur. Oluşan soliton yapılar içinde, farklı monomer

birimleri üzerindeki yük dağılımı karbenyum (karbokasyon) kararlı kılar. Benzer şekilde negatif bir solitonda, polimeri verici bir molekül ile veya n-doping maddesi ile muamele ederek orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilave edilmesi ile oluşur.



Şekil 2.4. Poliasetilenin nötral, pozitif ve negatif soliton yapıları

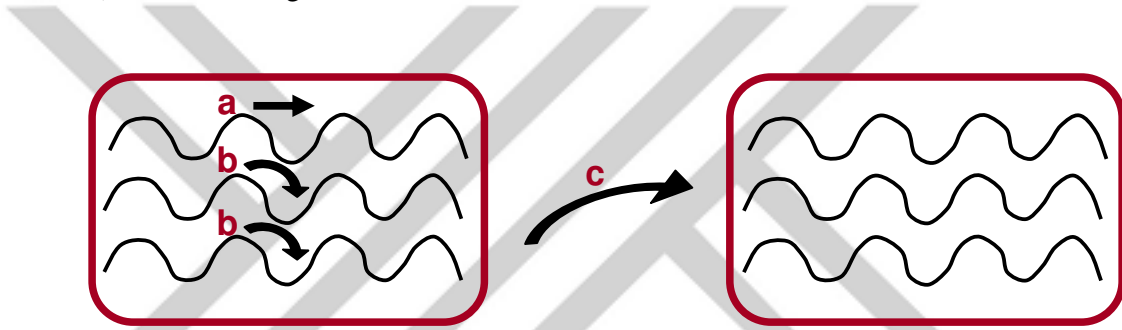
Yüksek katkı oranlarında soliton bölgeleri üst üste binme ve yeni orta enerji bandları oluşturma eğilimindedir. Bu yeni enerji bandları, değerlik ve iletkenlik bandları ile birleşerek yük odacıkları oluştururlar ve oldukça fazla bir elektron akışına izin verirler.

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

2.3. Atlama (hopping) olayı

İletken polimerlerde polimer zincirindeki elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktör daha vardır. Buna atlama “hopping“ olayı denilmektedir. Polimer zincirindeki elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır (Şekil 2.4):

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



Şekil 2.5. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması

2.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

Aşağıdaki tekniklerle iletken polimerler sentezlenmektedir.

1. Kimyasal polimerleşme
2. Elektrokimyasal polimerleşme
3. Fotokimyasal polimerleşme
4. Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme
5. Emülsiyon polimerleşmesi
6. Katı-hal polimerleşmesi
7. Plazma polimerleşmesi
8. Piroliz

Bu kategoriler arasında kimyasal polimerleşme çok miktarda iletken polimeri düşük maliyetle elde etmekte yararlı bir metottur. Bunu genellikle elektrokimyasal polimerleşmeyle yapmak pek mümkün değildir. Diğer taraftan elektrokimyasal polimerleşmeyle; daha iyi iletme özelliği olan ve elektronik cihazların yapımı için daha iyi materyallerin sentezlenmesi sağlanabilir (Narman, 1987).

Kimyasal polimerleşmede monomerlerin radikal katyonlar oluşturarak bunların birbirleri ile birleşmeleri gerçekleşmektedir. Kimyasal yöntemde uygun katkı maddesi ve katalizör kullanılması önemlidir. Örneğin polipirol birçok farklı metalik tuz (FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, CuBr_2 gibi) kullanılarak sentezlendiğinde iletkenlik değerleri 10^{-5} ile 200 S/cm arasında değişmiştir (Armes, 1987; Kang vd., 1991).

Elektrokimyasal polimerleşmede, monomer uygun bir çözücü ve destek elektrolitle beraber polimerleşme hücrelerine konularak yapılan elektroliz sonucunda, elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilebilmektedir. Elektrokimyasal polimerleşme uygun güç kaynağı kullanılarak yapılabilir. Polimerleşme uygulanan voltajla kontrol edilebilmektedir. Elektrokimyasal polimerleşmenin; hızlı, kolay ve temiz bir metot olması avantajdır.

Fotokimyasal polimerleşme, güneş ışığı varlığında gerçekleşmektedir. Bu teknik, fotobaşlatıcılara polimerleşme reaksiyonunun başlatılmasına dayanır. Son zamanlarda pirol, fotobaşlatıcı olarak Rutenyum(II) kompleksleri kullanılarak fotokimyasal yolla polimerleştirilmektedir. Rutenyum(II), Rutenyum(III)'e yükseltgenir ve polimerleşme bir elektron transferi oksidasyon işlemi ile başlamaktadır.

Plazma polimerleşmesi oldukça ince ve düzgün tabakaların ($50-100 \text{ \AA}$) hazırlanması için kullanılan bir tekniktir. Elektrik deşarjı düşük sıcaklıkta "soğuk" plazma yaratmak için kullanılmaktadır. Bu tekniğin avantajı dönüşümlü kaplama için farklı adımların elimine edilmesidir.

Bu yöntemlerin dışında iletken polimerlerin sentezinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Ancak bu tekniklerin çoğu fazla miktarda kimyasal kullanımını gerektirmesi ve uzun zaman alması nedenleri ile tercih edilmemektedir.

2.5. Polipirol ve Türevlerinin Sentezi

Polipirol sentezinde kullanılan iki temel metot vardır: kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme. Kimyasal yöntemin temel avantajı az maliyetle çok madde elde edilmesidir. Pirolün elektrokimyasal metotla kesintisiz polimerleşmesi geliştirilmiş olmasına rağmen elektrokimyasal metot çok madde elde etmek genellikle zordur (Naarman, 1987).

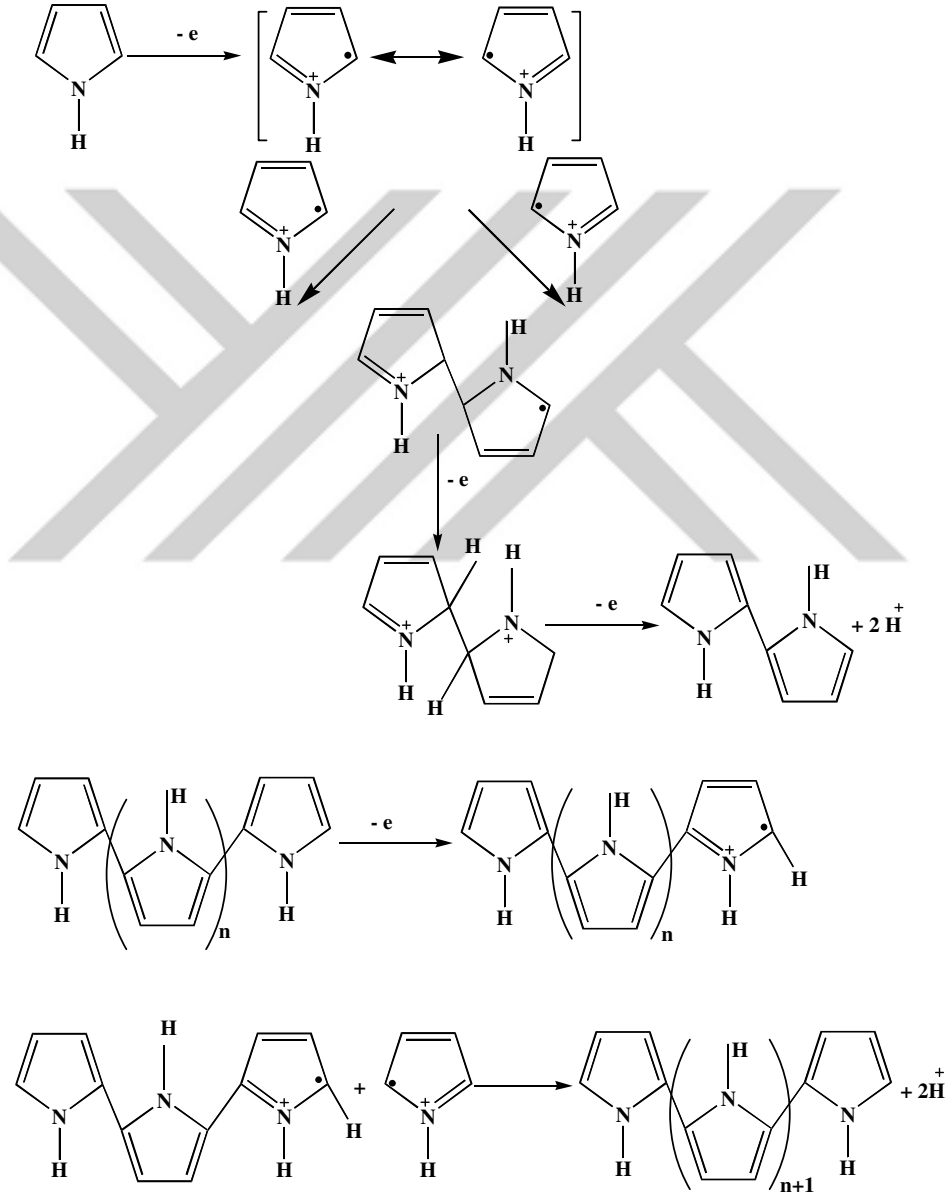
2.5.1. Kimyasal polimerleşme

Pirol ilk olarak 1916'da, pirol siyahı olarak bilinen amorf toz ürünü, pirolün H_2O_2 ile yükseltgenmesiyle elde edilmiştir. Bunun da organik çözücülerde çözünmediği tespit edilmiştir. Genel olarak birçok yükseltgen madde kullanılarak pirol siyahı hazırlanır; asetik asit, kurşun dioksit, demir klorür, nitrik asit, ozon (Naarman, 1987).

Pirol en kolay yükseltgenebilen monomerlerden biridir ve bu nedenle polipirol (PPy) hazırlamada kullanılabilecek çok sayıda yükseltgen madde vardır: $FeCl_3$, $Fe(BF_4)_3$, $Fe(NO_3)_3$, I_2 , Br_2 , Cl_2 , $CuCl_2$, $CuBr_2$. Buna ek olarak PPy doğrudan iletken fazda elde edilir, çünkü katkılama iyonu rolü oynayan yükseltgen tuzlarla polimerin yükseltgenmesi sağlanır.

Pirolün polimerleşmesinde en sık kullanılan yükseltgen maddeler, yükseltgen geçiş metali iyonlarıdır: $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe(ClO_4)_3$, $FeBr_3$, $CuCl_2$ vb. ve bunların sağladığı iletkenlik 10^{-5} ile 200 S/cm arasındadır. Polimer iletkenliği, monomer ve yükseltgen madde konsantrasyonları, çözücü, tepkime süresi ve sentez sıcaklığının fonksiyonudur (Armes, 1987). Demir tuzları, oldukça iletken PPy komplekslerinin kimyasal yolla sentezinde en yaygın olarak kullanılan yükseltgenlerdendir (Kang vd.;

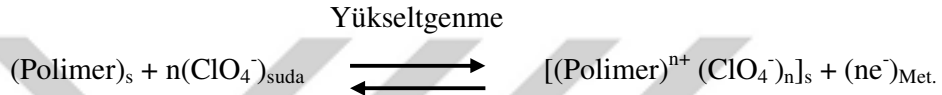
Dubitsky vd., 1991). Elektron alıcı olarak geçiş metali iyonu, zincir-başlatma basamağında pirolün π sisteminde alıcı-verici kompleks oluşturur (Hsing vd., 1983). Şekil 2.6'da pirolün elektrokimyasal metotla polimerleşme tepkimesi görülmektedir.



Şekil 2.6. Pirolün polimerleşme tepkimesi

2.5.2. Elektrokimyasal polimerleşme

Temel olarak iletken polimer maddelerin en ilginç özelliklerinden biri, indirgenmiş (elektronik olarak yalıtkan) ile yükseltgenmiş (elektronik olarak iletken) fazlar arasında tersinir olarak çevrilebilmesidir (Bredas vd., 1985). Elektrokimyasal polimerleşmede, tersinir redoks tepkimesi katı fazda oluşur. Aşağıda yükseltgenme/indirgenme dengesi özetlenmektedir:



Nötr polimer filme anodik potansiyel uygulamaları elektronların zincirden ayrılmasını sağlar. Zıt yüklü iyonlar elektronötrallite kazanarak, oluşan pozitif yükleri karşılamak için katı yoluyla çözültiden geçmek zorundadır (Hillman vd., 1990).

Polipirolün elektrot materyali olarak birçok uygulaması arasında en önemli ölçütlerden biri art arda devam eden redoks çevrimleri sırasındaki kararlılığıdır. Çok iyi bilinir ki, elektrokimyasal tersinirlik, yüksek potansiyellerdeki tersinememe davranışıyla sonlanır (Rosseinsky vd., 1991). Tersinmez yükseltgenme, tersinebilir yükseltgenmeye göre temelde daha fazla yük harcadığı için elektriksel iletkenlikte bozulmaya sebep olur (Haimerl ve Merz, 1987).

Elektrokimyasal metotla polimer elde etmenin diğer metotlardan üstün yanları bulunmaktadır. Elektrokimyasal metotla 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 (Bereket vd., 2005).

2.6. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

Yüksek çevresel kararlılıkları ve ilginç elektriksel özellikleri ile pirol, asetilen, tiyofen, anilin ve bunların türevlerinden elde edilen iletken polimerler metallerin

yerini alarak elektrik ve elektronik endüstrisinde oldukça çeşitli kullanım alanları bulmaktadır.

İletken polimerlerin bazı uygulama alanları aşağıda verilmiştir:

1. Antistatik elemanlarda
2. Elektromanyetik kalkan olarak
3. Askeri malzeme ve kaplamalarda
4. Sensörlerde- pH, gaz, biyosensörlerde
5. Şarj olabilen pil yapımında
6. Membranlarda
7. Elektronik aletlerde

2.6.1 Antistatik Elemanlarda

Antistatik davranış gösteren polimerlere son zamanlarda artan bir ihtiyaç vardır. Örneğin mikroelektronik endüstrisinde, mikroelektronik cihazlar elektrik deşarjlarına, tamiri mümkün olmayan hasarlanmalara karşı çok duyarlı olduklarında dolayı antistatik polimerlerle paketlenmektedir.

Tekstil, kağıt ve fotoğraf gibi endüstriler, elektrostatik yüklenme sebebiyle oluşan elektrik şoku, yangın ve patlama tehlikelerine karşı antistatik plastiklerin kullanımıyla korunabilmektedirler. Önceleri bu plastikler karbon siyahından yapılmaktaydı. Transparan olmayışı ve yüksek sızma özelliği nedeniyle dezavantajlıydılar. Şimdi polipirol ve diğer iletken polimerlerle, elektronik endüstrisinin antistatik ürün ihtiyaçları karşılanabilmekte ve buna ek olarak transparan iletken kaplama malzemesi üretilmektedir (Stanke vd., 1993; Bhat vd., 1994).

Antistatik materyaller, lubrikant olarak kullanılmaktadır ve bu da iletken kanallar oluşturmaktadır. Plastiklerin sürtünme katsayısını düşürerek yüzeyde yüklenen statik yükleri azaltırlar. Ama temel fonksiyonları iletken kanallar sunmalarıdır. İletken

kanallar, antistatik materyallerin yüzeyindeki buhar katmanı nedeniyle oluşan kesintisiz su tabakasıdır (Chen-Chi vd., 2005).

2.6.2. Elektromanyetik Kalkan Olarak

Katkı işlemi yapılmış iletken polimerlerin elektriksel iletkenliği mikrodalgaların geçirgenliği, yansımaları ve absorpsiyonu üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Bu özellikleri ile iletken polimerler radarla tespit edilmeyi önleme amacı ile mikrodalga radyasyon absorpsiyonunda elektromanyetik kalkan olarak kullanılmaktadırlar (Kaynak vd., 1994).

2.6.3. Askeri Malzeme ve Kaplamalarda

Yanmaya dayanıklı veya mikrodalga kalkanlı endüstriyel üniformalar, polipirol kaplamalı kumaşların mükemmel dağılma özelliği ile üretilebilmektedir. Bu kumaşlar, kamuflaj ağlarının; görülebilir, yakın infrared ve radar tespitinden korunması için çok ideal olarak görülmektedir (Kuhn vd., 1995).

2.6.4. Sensörlerde

İletken polimerlerin kullanıldığı birçok çeşit sensör hem kimyasal hem de biyolojik kullanım için üretilmektedir. Çözeltideki belirli gaz ya da iyonun tespiti için uygun türlerin immobilizasyonu ile iletken polimerler sensör olarak kullanılmaktadır (Hwang vd., 1993).

Çeşitli organik maddelerin buharlarına maruz bırakılan iletken polimer filmlerinin iletkenliklerinde azalmalar görülmüştür. Tekrar hava ile temas ettirilen filmlerin iletkenliklerinin tekrar eski değerlerine ulaştığı gösterilmiştir. İletkenlikteki değişim de muhtemelen polimer filminin içerdiği nem miktarındaki değişimden kaynaklanmaktadır. Nem ve gaz sensörleri bu şekilde tanımlanmıştır. Gazlar kuvvetli yükseltgen ve indirgen özellik gösterebildiklerinden, doğal olarak polimer filmlerinin

iletkenliklerini etkiler. İletken polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır (Virji vd., 2004).

Polipirol nörolojide, glutamit (Glu) ve ferrosiyonid gibi çeşitli anyonların kontrollü salınımında biyosensör olarak kullanılmaktadır.

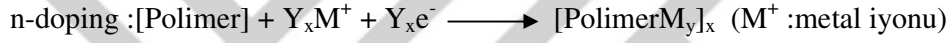
Bazı iletken polimer çözeltilerinde pH'nın iletkenliğine etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş, bu sistemin de bir pH sensörü olarak kullanılabilceği gösterilmiştir (Talaie, 1997). Polipirolklorür(PPy/Cl), polipirol-polivinilsülfonikasıit (PPy/PVS), polianilinklorür(PAn/Cl) gibi polimer tuzları ile PPy/PVS-PAn/Cl kompozitinin çeşitli çözeltilerde ve farklı pH'lardaki iletkenlik özellikleri periyodik olarak ölçülmüştür. Böylece bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç vb. iletkenlik özellikleri incelenerek bu maddelerin pH sensörü olarak kullanılabilcekleri gösterilmiştir (Kaempgen vd., 2006).

Biyolojik sensörler, analitik, biyokimya ve mikroelektronik bilim dallarının birlikte uyumlu kullanılması ile oluşturulan cihazlardır. Bu cihazlar, bulanık biyolojik akışkanlar için kullanışlı olup, basit bir görünüşe sahiptirler. Bir biyosensör, genel olarak, uygun bir enerji iletim cihazı ile yakın temasta olan bir biyolojik bileşenin kullanılması ile oluşur. Analiz çözeltisi ile biyolojik bileşenin biyokimyasal reaksiyonu sonucunda oluşan sinyaller, dedektörde elektrik sinyaline çevrilerek okunur. Biyolojik çözeltinin pH'sındaki değişime cevap olarak ölçülen iletken polimerin elektronik iletkenliğindeki değişiklik, biyolojik moleküller için sensör amaçlı kullanılabilir. İstenilen molekül tayini için polimer matrisi içine enzimin immobilize edilmesi gereklidir (Raffa vd., 2003; Forzani vd., 2004). Çözeltideki spesifik bir gaz veya iyonu tayin etmek için sensör olarak polipirolün uygulanması önemlidir. Polianilin ve türevleri alkol buharları için sensör olarak kullanılmaktadır (Xian vd., 2006). Yine iletken polimerler ilaç endüstrisinde ve tıp alanında da sensörler olarak kullanılmaktadır.

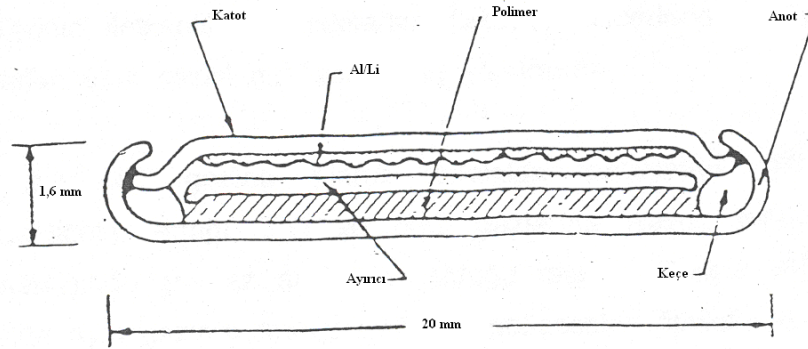
2.6.5. Şarj Olabilen Pil Yapımında

İletken polimerlerin elektrokimyasal metotla tersinir bir şekilde katkılanabilme yeteneği bu elektroaktif materyali şarj olabilen pil yapımına aday hale getirmektedir. Islak ve kuru olarak tanımlanan şarj olabilen piller iletken polimerlerden yapılmıştır. Aktif polimer yapıdaki elektrot, pilin anodu veya katodu olabilir. Ancak genellikle anotta bulunur. Tetrafloroborat ile katkılanan, elektrokimyasal olarak sentezlenen polipirol pozitif elektrotu oluşturur.

Bu olayı şöyle gösterebiliriz:



Başka bir çalışmada (Genies vd., 1988) katot olarak Li-Al ve elektrolit olarak LiClO₄ kullanılarak benzer bir pil sistemi gerçekleştirilmiştir. Fakat şarj olabilen pil yapımlarında sulu ortamdaki elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin susuz elektrolitlere göre daha büyük oluşu gibi avantajları vardır. Genel olarak sulu elektrolitlerle yapılan çalışmalarda, susuz elektrolitlere göre daha küçük potansiyel ve daha düşük enerji yoğunluğu gerektirmektedir.



Şekil 2.7. Şarj olabilen polimer pili

2.6.6. Membranlarda

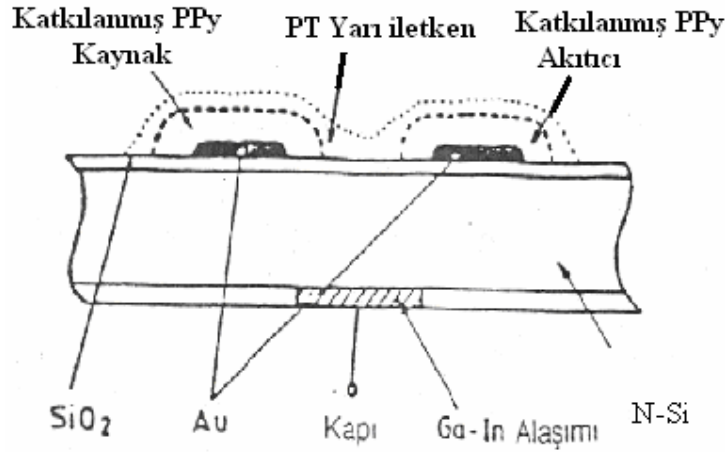
Membran teknolojisi geçtiğimiz yıllarda endüstride ve araştırma merkezlerinde çok dikkat uyandırmıştır. Biyoteknolojide veya atık su arıtımı alanlarında uygulanmak üzere kapsamlı ve ekonomik ayırma proseslerine duyulan artan bir ihtiyaç vardır. Elektrodializ, düşük işletim maliyeti gerektirmesinin yanı sıra, diğer işlemlerle kolayca kombine edilerek yapılan bir membran tabanlı ayırma prosesidir. İyon değişimli membranlarda yakınlarda bir gelişmeyle iyileştirilmiş termal, mekanik ve kimyasal özellikleri ve daha düşük elektrik rezistansı, ilaç, gıda ve kimyasal proses endüstrilerinin spesifik uygulamalar için membran yapımındaki ilgiyi ortaya çıkarmıştır (Scherer vd., 2001).

Gazların ayrılması, kimyasal ayırma uygulamalarında çok geniş potansiyele sahip bir uygulama alanıdır. Membranlar yoluyla gaz transport proseslerinde, elektronik olarak iletken polimerler, polimerin katkı seviyelerinin değişmesine bağlı olarak yüksek seçicilik gösterir, çünkü membranın performansı onun mikro yapısına bağlıdır.

2.6.7. Elektronik aletlerde

İletken polimerler kullanılarak, diyot, transistör gibi elektronik alet ve cihazlar da yapılmıştır (Randriamahazaka vd., 2005). Bu cihazlarda, polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine bağlı olan kimyasal sinyaller, elektrik sinyaline çevrilerek okunabilmektedir.

İki farklı veya aynı polimerin kontrollü katkılama yapılmasıyla üretilen bir transistörlerde (Maiti, 1994), politiyofen (PT) yarı iletken, p-toluen sülfonat katkılanmış polipirol kaynak ve akıtıcı elektrot olarak kullanılmıştır. Altın mikroelektrotlarının üzerine kontrollü katkılama işlemi ile önce ince bir PPy, sonra da PT tabakası kaplanmış ve böylece polimer alan etkili bir transistör yapılmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.8. Polimer alan etkili bir transistor

2.6.8. Fotoelektrokimyasal hücrelerde

Son yıllarda, güneş enerjisinin fotoelektrokimyasal hücreler tarafından kimyasal ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgi çekici uygulama alanlarından birisi olmuştur. Çünkü bu tür hücrelerin üretilmesi basit ve maliyeti de düşük olmaktadır. Ancak, bu hücrelerde kullanılan yarı iletkenlerin band boşluklarının dar oluşu, bunların fotokimyasal bozunmalarına sebep olup uygulama alanlarına sınırlama getirmektedir. Bu hücrelerde kullanılan yarı iletken fotoanotların korunması amacıyla da, bu elektrotların üzeri polipirrol, polianilin gibi iletken polimerlerle kaplanarak fotokimyasal bozunmaları en az seviyeye indirilmiş ve kararlılıkları arttırılmıştır. Bu tür bir çalışmada (Skotheim vd., 1982), ince platin film tabakası ile modifiye edilmiş olan silisyum fotoanodunun üzeri PPy ile kaplanmış, bu işlemin elektrodu daha dayanıklı ve kararlı hale getirdiği gösterilmiştir. PPy kaplanmış olan bu elektrodun, platin kaplı silisyum elektroda göre daha yüksek fotovoltaj özelliğine sahip olduğu da belirtilmiştir.

2.6.9. İyon seçici elektrot yapımlarında

İletken polimerlerin, elektrokimyasal yöntemle çeşitli elektrotlar üzerinde sentezlenmelerinin yanında, inert elektrotlar üzerinde film halinde kaplanarak çeşitli

organik, inorganik ve biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları, çok sayıda modifiye elektrot yapımlarına imkan vermiştir.

2.7. İletken Kompozit, Blend Sentezi

Kompozit terimi, iki veya daha fazla farklı maddenin karıştırılması veya belli bir düzende birleştirilmesi ile hazırlanan sistemler için kullanılır. Kompozit yapımında iki polimer matriksi birbiri içine difüzlenerak bir karışım oluşturulmaktadır. Bu yöntemde genellikle bir polimer süspanse edilmekte veya çözülmekte ve bu sistemin üzerinde başka bir monomer polimerleştirilerek kompozit elde edilmektedir.

Yalıtkan polimer matriksi kullanılarak iletken kompozit hazırlanmasındaki temel amaç, hem yalıtkan polimer matriksinin mekanik özelliklerini taşıyan hem de iletken polimerlere yakın iletkenlik gösteren kompozitler oluşturmaktır.

Polimer kompozitlerinin bileşenlerinin uygun oranlarda seçimiyle özelliklerinin iyileştirilmesinin verdiği imkanı sayesinde ticari olarak yoğun bir ilgi uyandırmıştır (Soares vd., 2006).

Polimer kompozitlerinin kullanımındaki artışın sebebi, yeni polimer sentezlemeye ihtiyaç duyulmadan polimer özelliklerinin modifikasyonu için metot sağlamasıdır. Bu özelliklerden kimyasal rezistans, termal kararlılık ve mekanik dayanım, var olan iki ya da daha fazla polimerin oluşturduğu kompozit ile artırılabilir (Meal, 2005). Kompozit materyallerden beklenen gelişmeler, polimer matriksi mekanik özellikleri kuvvetlendirirken, gerekli iletme davranışının sağlandığı iletken polimerden oluşmasıdır. Diğer bir deyişle konvansiyonel polimerin iletken polimerle kombinasyonu belirli elektriksel özellikli yeni polimerik materyallerin ortaya çıkmasına izin vermiştir (Migahed vd., 2004).

Plastikleştirici rolü oynayan uygun bir katkı ile iletken polimerlerin blendlerini hazırlayarak (Randriamahaza vd., 2005) özelliklerinin iyileştirildiği fiziksel yöntemler de bulunmaktadır (Gupta ve Singh, 2005).

Fiziksel, kimyasal, mekanik, ısısız, işlenebilir, çözünürlük özellikleri iyi olmayan iletken polimerlerin bu kusurlarını iyileştirmek veya yeni iletken polimerik sistemler elde etmek için çeşitli modifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bu işlemler daha çok kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle yapılmakta ve bir iletken polimerin bir yalıtkan matriksi veya başka bir iletken polimer ile kombinasyonu şeklinde gerçekleştirilmektedir (Randriamahazaka vd., 2005).



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasal Maddeler

<u>Kimyasal Madde</u>		<u>Temin Edilen Üretici Firma</u>
Piról (d= 0,967 g/ml, %99,9)		Merck
FeCl ₃ (susuz)		Riede-de Haën
THF		Merck
Polistiren		
<u>Boyut (nm)</u>	<u>Mol Kütle (g/mol)</u>	<u>Uç Grupları</u>
a) 2000	21900	(DMA) _{0,76} —(DPA) _{0,24}
b) 1794	22800	(DMA) _{0,75} —(MMA) _{0,19}
c) 300	21900	(DMA) _{0,76} —(DPA) _{0,24}
d) 166	22700	β-(DMA) _{0,74} —(MMA) _{0,19}
e) 114	10900	(DMA) _{0,36} —(MMA) _{0,09}
f) 96,6	22800	(DMA) _{0,75} —(MMA) _{0,19}

DMA: 2-(dimetilamino)etil metakrilat

DPA: 2-(dipropilamino)etil metakrilat

MMA: Metil metakrilat

Polistirenler Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Görevlisi Doç. Dr.

Vural Bütün ve Arş.Gör. Rukiye Bengü Top tarafından sentezlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasal Maddeler

<u>Kimyasal Madde</u>		<u>Temin Edilen Üretici Firma</u>
Piról (d= 0,967 g/ml, %99,9)		Merck
FeCl ₃ (susuz)		Riede-de Haën
THF		Merck
Polistiren		
<u>Boyut (nm)</u>	<u>Mol Kütlesi (g/mol)</u>	<u>Uç Grupları</u>
1) 2000	21900	(DMA) _{0,76} —(DPA) _{0,24}
2) 1794	22800	(DMA) _{0,75} —(MMA) _{0,19}
3) 300	21900	(DMA) _{0,76} —(DPA) _{0,24}
4) 166	22700	β-(DMA) _{0,74} —(MMA) _{0,19}
5) 114	10900	(DMA) _{0,36} —(MMA) _{0,09}
6) 96,6	22800	(DMA) _{0,75} —(MMA) _{0,19}

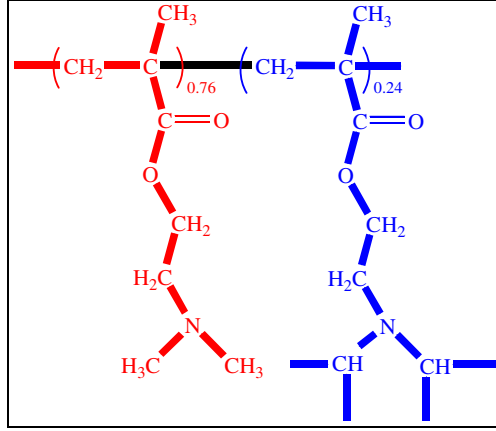
DMA: 2-(dimetilamino)etil metakrilat

DPA: 2-(dipropilamino)etil metakrilat

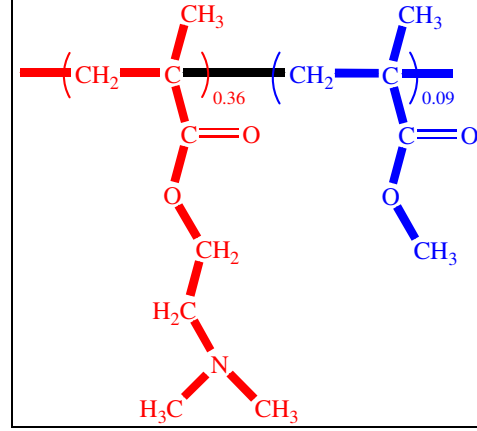
MMA: Metil metakrilat

Polistirenler Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Görevlisi Doç. Dr.

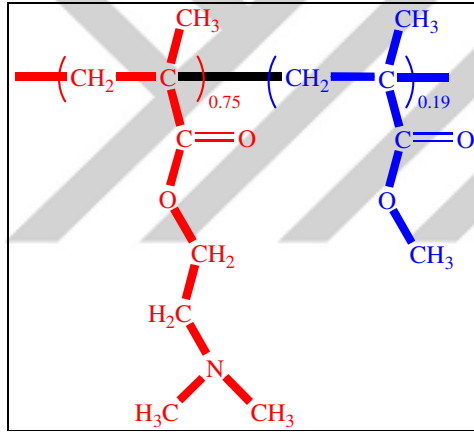
Vural Bütün ve Arş.Gör. Rukiye Bengü Top tarafından sentezlenmiştir.



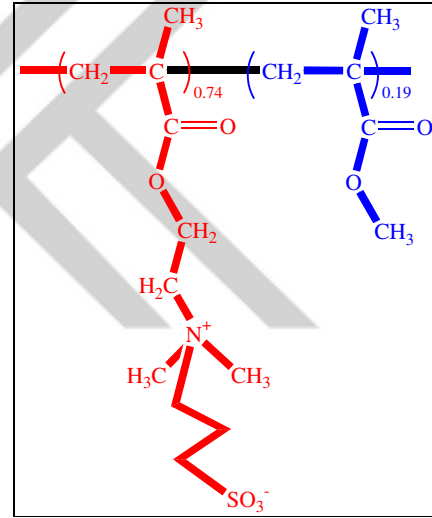
(1) ve (3)



(5)

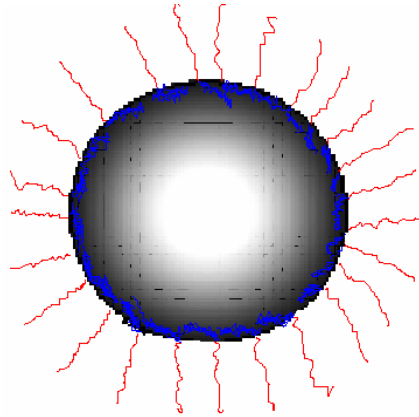


(2) ve (6)



(4)

Şekil 3.9. PS sentezinde kullanılan yüzey aktif kopolimerler.



Şekil 3.10. Yüzey aktif kopolimerlerin varlığında sentezlenen PS'nin şematik gösterimi

3.1.2. Aletler ve Cihazlar

3.1.2.1. Vakum Etüvü

Sentezlenen polimer ve kompozitler, D-63450 VT6060 Model vakum etüvünde kurutuldu.

3.1.2.2. Dijital Mikrometre

Sentezlenen polimer ve kompozitlerin kalınlıkları dijital mikrometre ile ölçüldü.

3.1.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Örneklerin yüzey mikrografları değişik büyütmelerde 75000 büyütmeli JEOL JSM 5600 LV Model ve 300000 büyütmeli JEOL JSM-6060 Model taramalı elektron mikroskobu ile alındı.

3.1.2.4. Altın Kaplama Cihazı

Örneklerin taramalı elektron mikroskobu ile morfolojik yapılarının incelenebilmesi için bakır levhalardan yapılmış olan staplara yapıştırılarak yüzeyleri Polaron Range marka SC 7620 Sputter Coater Model altın kaplama cihazında 120 saniye süreyle altın kaplama cihazında altın kaplandı.

3.1.2.5. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)

Örneklerin saf KBr içinde hazırlanan diskleri, 400-4000 cm^{-1} aralığında 4 cm^{-1} çözünürlüğe sahip Perkin Elmer BX Model spektrometre kullanılarak FT-IR'leri alındı.

3.1.2.6. Termogravimetrik Analiz Cihazı

Örneklerin termal bozunma ve kütle kaybı 0-950 °C sıcaklık aralığında ve N₂ atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında Perkin Elmer Pyris Model analiz cihazı ile incelendi.

3.1.2.7. Elemental Analiz Cihazı

Örnek analizleri LECO CHNS/932 Model Elemental analiz cihazı ile yapıldı.

3.1.2.8. Gouy Terazisi

Örneklerin magnetik süseptibilite ölçümleri Magway MSB Mk Model (Sherwood Scientific Ltd.) ile yapıldı.

Kütle magnetik süseptibilite değerleri hesaplanırken aşağıdaki eşitlik (3.1) kullanılmıştır.

$$\chi_g = C_{Bal} * l * (R-R_0)/(10^9 * m) \quad (3.1)$$

Burada;

χ_g : Kütle Magnetik Süseptibilite

C_{Bal} : Kalibrasyon sabiti

l : Örnek boyutu (cm)

R : Örnek tüpüyle alınan ölçüm

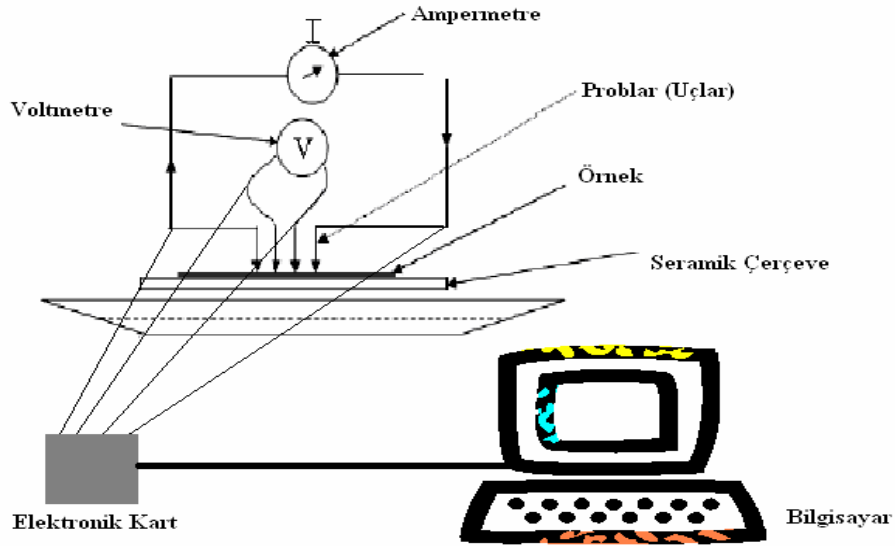
R_0 : Tüp boşken alınan ölçüm

m : Örneğin kütlesi (g)

3.1.2.9. İletkenlik Ölçümleri

Polimerlerin iletkenliği DC (doğru akım) dört nokta tekniği ve AC (alternatif akım) iki nokta tekniği ile ölçülmektedir. DC iletkenlik ölçümlerinde yalnız polimerin içinden geçen net yük ölçülür. AC iletkenlik ölçümlerinde ise elektriksel iletkenlik

değişen elektrik alanın frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülür. Pelletlerin veya polimer filmlerin katı halde iletkenliğini ölçen dört nokta tekniği (four-probe) Van der Pauw tarafından geliştirilmiştir. Bu teknik ile belirli kalınlık ve alanları olan pelletlere dört adet elektrot yerleştirilir. Dıştaki elektrotlarla belirli bir akım uygulanırken içteki elektrotlarla da oluşan potansiyel ölçülerek iletkenlik ölçümü gerçekleştirilir. Bu problemlerin çıkışları özel olarak programlanmış olan bir elektronik karta bağlanmıştır. Bu kart bağlı olduğu bilgisayara verileri aktararak istenilen sıcaklıkta iletkenlik ölçümü yapılmaktadır (Şekil 3.3). Sıcaklık, akım ve voltaj ölçüm enstrümanları verileri toplamak ve hesaplamak için bilgisayara bağlanmıştır. İletkenliğin sıcaklıkla bağlılığını ölçmek için örneğin yerleştirildiği ölçüm hücresini altına soğutmak için pervane veya ısıtmak için rezistans bağlanmıştır. Bu çalışmada sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin iletkenliği dört nokta (four-probe) tekniği ile ölçüldü. Örnekler 8-10 bar basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında pelletler hazırlandı. Hazırlanan pelletler sıcaklık-kontrollü hücreye yerleştirilerek, iletkenliğin sıcaklıkla değişimi 25 °C'tan başlayarak 50, 75 ve 100 °C aralığında ısıtma-soğutma döngüleri ile ölçülmüştür. Her bir çevrim üç kez tekrarlanmış ve ısıtma hızı 5 °C/5dak. olarak yapılmıştır. 50, 75 ve 100 °C Sabit sıcaklıklarda her 5 dakikada iletkenlik ölçümleri alınarak polimerin iletkenliğinin termal yaşlanmaları incelenmiştir.



Şekil 3.11. Dört nokta ile iletkenlik ölçme düzeneğinin şematik gösterimi

İletkenlik ölçümü hesaplamalarında kullanılan formül (3.1);

$$\sigma = (\ln 2 / \pi d) \times (i / V) \quad (3.1)$$

Burada; d: örneğin kalınlığı,
i: pellet içinden geçen akımı,
V: polimere uygulanan potansiyeli göstermektedir.

3.2. Homopolimer Sentezi

Pirolün homopolimerinin kimyasal yöntemle sentezinde tuz/monomer oranı için en uygun değer 2,2-2,3 olduğu daha önce tespit edilmiştir (Kaynak A. vd., 2003). Bu çalışmada homopolimerin kimyasal yöntemle sentezinde tuz/monomer oranı $n_{\text{tuz}}/n_{\text{monomer}}=2$ olacak şekilde hazırlandı.

Polipirol pirol monomerinin üzerine saf su eklendikten sonra manyetik karıştırıcıyla karıştırılırken damla damla FeCl_3 tuzunun sulu çözeltisi eklenerek sentezlendi.

3.2.1. FeCl_3 Tuzu ile Polipirol (PPy) sentezi

0,0144 mol (0,9670 g; 1 ml) pirol üç boyunlu cam balona konuldu ve üzerine 200 ml saf su ilave edildi. 25 °C'de su banyosunda geri soğutucu altında 15 dakika süreyle N_2 gazı oksijeni ortamdan süpürmek için geçirildi. $n_{\text{tuz}}/n_{\text{monomer}}=2$ olacak şekilde 0,0288 mol (4,6716 g) FeCl_3 tuzu 100 ml saf suda çözüldükten sonra hazırlanan çözelti damlatma hunisiyle 1 saat içinde monomer çözeltisine ilave edildi. Bu sırada 2 saat süreyle N_2 gazının geçirilmesine de devam edildi. Tuz çözeltisi damlatıldıkça monomer çözeltisinin rengi koyulaştı, koyu renkli oligomerlerin oluşmasıyla polimerleşmenin başladığı gözlemlendi. Sistem 96 saat sürekli karıştırılarak polimerleşme tamamlandı. Deney sonucunda açık yeşil renkli süspansiyon çözelti ve balonun duvarlarına sıvanmış katı taneciklerin oluştuğu gözlemlendi. 96 saat sonunda elde edilen polimer katısı vakum altında süzüldü ve safsızlıkları uzaklaştırmak için saf su ile süzütünün rengi berraklaşana kadar yıkandı. Daha sonra elde edilen

polimer 48 saat süreyle 50 °C de etüvde ve 24 saat süreyle vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,6732 g polimer elde edildi.

3.3. Farklı Boyutlara Sahip Polistiren/Polipirol (PS/PPy) Kompozitlerinin Sentezleri

FeCl₃ tuzu ile sentezlenen PPy iletken homopolimerinin farklı boyutlardaki PS ile sentez ortamında yerinde (in-situ) kompozitleri hazırlandı.

3.3.1. PS(2000nm)/PPy Kompozitinin Sentezi

2000 nm tanecik çapına sahip 1 g polistiren üç boyunlu cam balona konuldu. 200 ml saf su eklenerek, beyaz süspansiyon elde edildi. 25 °C'de su banyosunda geri soğutucu altında 15 dakika süreyle N₂ gazı oksijeni ortamdaki süpürmek için geçirildi. 0,0144 mol (0,9670 g; 1 ml) pirol süspanse çözeltiye ilave edilerek, PS tanecikleri üzerine pirol monomerinin adsorpsiyonu için sistem N₂ ortamında 2 saat karıştırıldı. $n_{\text{tuz}}/n_{\text{monomer}}=2$ olacak şekilde 0,0288 mol (4,6716 g) FeCl₃ tuzu 100 ml saf suda çözüldükten sonra hazırlanan çözelti damlatma hunisiyle 1 saat içinde süspansiyona damla damla ilave edildi. Tuz çözeltisi damlatıldıkça beyaz süspansiyonun rengi koyulaşmaya başladı, böylece polimerleşmenin başladığı anlaşıldı. Deney sonucunda koyu renkli süspansiyon çözelti ve balonun duvarlarına sıvanmış katı taneciklerin oluştuğu gözlemlendi. 96 saat sonunda elde edilen polimer katısı vakum altında süzüldü ve saf su ile süzütünün rengi berraklaşana kadar yıkandı. Daha sonra elde edilen polimer 48 saat süreyle 50 °C 'da etüvde ve 24 saat süreyle vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 1,7993 g elde edildi. Kompozitteki PPy miktarı %44 olarak belirlendi.

3.3.2. PS(1794nm)/PPy Kompozitinin Sentezi

1 g polistiren (1794 nm) üç boyunlu cam balona konuldu ve 200 ml saf su eklendi, tam bir süspansiyon oluşumu gözlenmedi. 25 °C'de su banyosunda, geri soğutucu altında 15 dakika süreyle N₂ gazı ortamdaki geçirildi. Ortama 0,0144 mol (0,9670 g; 1 ml) pirol ilave edildi. Pirolün eklenmesiyle açık sarı-beyaz renkte kütleler gözlemlendi.

Bu sırada 2 saat süreyle N_2 gazının geçirilmesine de devam edildi. $n_{\text{tuz}}/n_{\text{monomer}}=2$ olacak şekilde 0,0288 mol (4,6716 g) $FeCl_3$ tuzu 100 ml saf suda çözüldükten sonra hazırlanan çözelti damlatma hunisiyle 1 saat içinde süspansiyona ilave edildi. Tuz ilavesinden sonra koyu yeşil renkli süspansiyonda beyaz taneciklerle siyah pulcukların çözeltilde askıda döndüğü gözlemlendi. 96 saat sürekli karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı vakum altında süzüldü ve safsızlıkları uzaklaştırmak için saf su ile süzüntünün rengi berraklaşana kadar yıkandı. Elde edilen polimerde siyah yaprağımsı topraklar şeklinde görünümü gözlemlendi. Daha sonra elde edilen polimer 48 saat süreyle $50\text{ }^\circ\text{C}$ de etüvde ve 24 saat süreyle vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 1,7648 g elde edildi. Kompozitteki PPy miktarı %43 olarak belirlendi.

3.3.3. PS(300nm)/PPy Kompozitinin Sentezi

1 g polistiren (300 nm) üç boyunlu cam balona konuldu ve 200 ml saf su eklendi, oluşan beyaz süspansiyon çözeltisinden $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de geri soğutucu altında 15 dakika süreyle N_2 gazı geçirildi. 0,0144 mol (0,9670 g; 1 ml) pirol süspansiyon çözeltiye ilave edildikten sonra, çözelti 2 saat N_2 ortamında karıştırıldı. 0,0288 mol (4,6716 g) $FeCl_3$ tuzu 100 ml saf suda çözüldükten sonra hazırlanan çözelti damlatma hunisiyle süspansiyona ilave edildi. Deney sonucunda koyu renkli süspansiyon çözelti ve balonun duvarlarına sıvanmış katı taneciklerin oluştuğu gözlemlendi. 96 saat sürekli karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı vakum altında süzüldü ve safsızlıkları uzaklaştırmak için saf su ile süzüntünün rengi berraklaşana kadar yıkandı. Daha sonra elde edilen polimer etüvde ve vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 1,7316 g elde edildi. Kompozitteki PPy miktarı %42 olarak belirlendi.

3.3.4. PS(166nm)/PPy Kompozitinin Sentezi

0,25 g polistiren (166 nm) üç boyunlu cam balona konuldu, 100 ml saf su eklendi, beyaz süspansiyon oluştu. $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de geri soğutucu altında 15 dakika süreyle N_2 gazı geçirildi. Süspansiyon çözeltiye 0,0036 mol (0,2418 g; 0,25 ml) pirol ilave edildikten sonra, çözelti 2 saat N_2 gazı ortamında karıştırıldı. Beyaz süspansiyonun arasında

açık kahve renkli taneciklerin oluştuğu gözlemlendi. 0,0072 mol (1,1679 g) FeCl_3 tuzu 50 ml saf suda çözüldükten sonra hazırlanan çözelti damlatma hunisiyle süspansiyona ilave edildi. Tuz çözeltisi damlatıldıkça beyaz süspansiyonun rengi başlangıçta koyulaşarak önce açık maviden kirli koyu mavi renk oldu. Deney sonucunda koyu renkli süspansiyon çözelti ve katı taneciklerin oluştuğu gözlemlendi. 96 saat sürekli karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı vakum altında süzüldü ve yıkandı. Daha sonra elde edilen polimer kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,47 g elde edildi. Kompozitteki PPy miktarı %47 olarak belirlendi.

3.3.5. PS(114nm)/PPy Kompozitinin Sentezi

0,25 g polistiren (114 nm) üç boyunlu cam balona konuldu 100 ml saf su eklendi, güzel beyaz süspansiyon oluştu. 25 °C'de su banyosunda geri soğutucu altında 15 dakika süreyle N_2 gazı oksijeni geçirildi. 0,0036 mol (0,2418 g; 0,25 ml) pirol ilave edildi. Beyaz süspansiyonun arasında açık kahve renkli taneciklerin oluştuğu gözlemlendi. Bu sırada 2 saat süreyle N_2 gazının geçirilmesine de devam edildi. 0,0072 mol (1,1679 g) FeCl_3 tuzu 50 ml saf suda çözüldü ve süspansiyona ilave edildi. Deney sonucunda koyu turkuaz renkli süspansiyonda gözlemlendi. 96 saat sürekli karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı vakum altında süzüldü ve yıkandı. Daha sonra elde edilen polimer kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,6853 g elde edildi. Kompozitteki PPy miktarı %64 olarak belirlendi.

3.3.6. PS(96,6nm)/PPy Kompozitinin Sentezi

0,25 g polistiren (96,6 nm) üç boyunlu cam balona konuldu 100 ml saf su eklenerek, güzel beyaz süspansiyon çözelti elde edildi. 25 °C'de N_2 gazı ortamı ve geri soğutucu altında süspansiyon çözeltiye 0,0036 mol (0,2418 g; 0,25 ml) pirol ilave edildi. Renkte bir değişim gözlenmedi. Bu sırada 2 saat süreyle N_2 gazının geçirilmesine de devam edildi. 0,0072 mol (1,1679 g) FeCl_3 tuzu 50 ml saf suda çözüldükten sonra hazırlanan çözelti damlatma hunisiyle yarım saat içinde süspansiyona ilave edildi. Tuz çözeltisi damlatıldıkça beyaz süspansiyonun rengi başlangıçta koyulaşarak önce kirli yeşil renk oldu, renk değişiminin çok hızlı olduğu gözlemlendi. Sistem 96 saat

karıştırıldı, sonra da elde edilen katı süzüldü, yıkandı ve kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,3531 g elde edildi. Kompozitteki PPy miktarı %29 olarak belirlendi.

3.4. Farklı yüzdelerde PPy içeren PS(166nm)/PPy ve PS(114nm)/PPy Kompozitlerinin Sentezi

3.4.1. %25 PPy içeren PS(166nm)/PPy Kompozitinin Sentezi

1 g polistiren (166 nm) üç boyunlu cam balona konuldu 200 ml saf su eklendiğinde beyaz süspansiyon oluşumu gözlemlendi. 25 °C'de N₂ gazı ortamı ve geri soğutucu altında süspansiyon çözeltiye 0,0072 mol (0,4835 g; 0,5 ml) pirol ilavesiyle açık kahve renkte kütleler oluşumu gözlemlendi. Bu sırada 2 saat süreyle N₂ gazının geçirilmesine devam edildi. $n_{\text{tuz}}/n_{\text{monomer}}=2$ olacak şekilde 0,0144 mol (2,3358 g) FeCl₃ tuzu 50 ml saf suda çözüldükten sonra hazırlanan çözelti damlatma hunisiyle yarım saat içinde süspansiyona ilave edildi ve süspansiyona ilave edildi. 96 saat sürekli karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı vakum altında süzüldü ve saf su ile uzaklaştırmak için saf su ile süzüntünün rengi berraklaşana kadar yıkandı. Daha sonra elde edilen polimer 48 saat süreyle 50 °C de etüvde ve 24 saat süreyle vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 1,4110 g elde edildi. Kompozitteki PPy miktarı %25 olarak belirlendi.

3.4.2. %58 PPy içeren PS(166nm)/PPy Kompozitinin Sentezi

0,5 g polistiren (166 nm) üç boyunlu cam balona konuldu 150 ml saf su eklendi, beyaz süspansiyon oluşumu gözlemlendi. 25 °C'de N₂ gazı ortamı ve geri soğutucu altında süspansiyon çözeltiye 0,0144 mol (0,9670 g; 1 ml) pirol ilave edildi. Pirolün eklenmesiyle açık kahve renkte kütleler gözlemlendi. Bu sırada 2 saat süreyle N₂ gazının geçirildi. 0,0288 mol (4,6716 g) FeCl₃ tuzu 100 ml saf suda çözüldü ve süspansiyona ilave edildi. 96 saat sürekli karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı süzüldü, yıkandı ve kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 2,4725 g elde edildi. Kompozitteki PPy miktarı %58 olarak belirlendi.

3.4.3. %25 PPy içeren PS(114nm)/PPy Kompozitinin Sentezi

0,5 g polistiren (114 nm) üç boyunlu cam balona konuldu 150 ml saf su eklendi, beyaz süspansiyon oluşumu gözlemlendi. 25 °C'de banyosunda geri soğutucu altında 15 dakika N₂ gazı geçirildi. 0,0036 mol (0,2418 g; 0,25 ml) pirol eklenmesiyle açık kahve renkte kütleler gözlemlendi. Bu sırada 2 saat süreyle N₂ gazının geçirildi. 0,0072 mol (1,1679 g) FeCl₃ tuzu 50 ml saf suda çözüldü ve süspansiyona ilave edildi. 96 saat sürekli karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı süzülde, yıkandı ve kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,8094 g elde edildi. Kompozitteki PPy miktarı %25 olarak belirlendi.

3.4.4. %46 PPy içeren PS(114nm)/PPy Kompozitinin Sentezi

0,25 g polistiren (114 nm) üç boyunlu cam balona konuldu 100 ml saf su eklendi, çok güzel beyaz süspansiyon oluşumu gözlemlendi. 25 °C'de banyosunda geri soğutucu altında 15 dakika N₂ gazı geçirildi. 0,0045 mol (0,2998 g; 0,31 ml) pirol ilave edildi. Pirolün eklenmesiyle açık kahve renkte kütleler gözlemlendi. Bu sırada 2 saat süreyle N₂ gazının geçirildi. 0,0090 mol (1,4515 g) FeCl₃ tuzu 50 ml saf suda çözüldü ve süspansiyona ilave edildi. 96 saat sürekli karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı süzülde, yıkandı ve kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,4968 g elde edildi. Kompozitteki PPy miktarı %46 olarak belirlendi.

3.4.5. %58 PPy içeren PS(114nm)/PPy Kompozitinin Sentezi

1 g polistiren (114 nm) üç boyunlu cam balona konuldu 200 ml saf su eklendi, çok güzel beyaz süspansiyon oluşumu gözlemlendi. 25 °C'de banyosunda geri soğutucu altında 15 dakika N₂ gazı geçirildi. 0,0288 mol (1,9340 g; 2 ml) pirol ilave edildi. Bu sırada 2 saat süreyle N₂ gazının geçirildi. 0,0576 mol (9,3433 g) FeCl₃ tuzu 100 ml saf suda çözüldü ve süspansiyona ilave edildi. Tuz çözeltisi damlatıldıkça renk koyulaşarak karanlık-mavi oldu, süspansiyonun koyu kıvamlı olduğu gözlemlendi. 96 saat elde edilen polimer katısı süzülde, yıkandı ve kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 2,9549 g elde edildi. Kompozitteki PPy miktarı %58 olarak belirlendi.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. Magnetik Suseptibilite, % Verimler ve İletkenlik Değerleri

Sentezlenen kompozitlerin, polipirolün ve polistirenlerin kütle magnetik suseptibiliteleri, % verim ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.1 ve 4.2’de görülmektedir.

Kütle magnetik suseptibilite değerleri hesaplanırken aşağıdaki eşitlik (4.1) kullanılmıştır.

$$\chi_g = C_{Bal} * l * (R-R_0)/(10^9 * m) \quad (4.1)$$

Burada;

χ_g : Kütle Magnetik Suseptibilite

C_{Bal} : Kalibrasyon sabiti

l : Örnek boyutu (cm)

R : Örnek tüpüden alınan ölçüm

R_0 : Tüp boşken alınan ölçüm

m : Örneğin kütlesi (g)

Çizelge 4.3. Magnetik suseptibilite, % verimler ve iletkenlik değerleri

Örnek	Kütle Magnetik Suseptibilite*10 ⁻⁶	% PPy dönüşümü	Kompozitteki % PPy	İletkenlik (25 °C) S/cm
1)PS(2000nm)/PPy	1,4234	83	44	0,0016
2)PS(1794nm)/PPy	2,4181	79	43	0,0052
3)PS(300nm)/PPy	2,7396	76	42	0,0007
4)PS(166nm)/PPy	2,1014	91	47	0,6043
5)PS(114nm)/PPy	0,8706	180	64	0,3388
6)PS(96,6nm)/PPy	2,7378	43	29	0,0071
PPy	12,0202	70	100	0,0004

Çizelge 4.4. Polistirenlerin kütle magnetik suseptibiliteleri değerleri

Örnek	PS 2000 nm	PS 1794 nm	PS 300 nm	PS 166 nm	PS 114 nm	PS 96,6 nm
Kütle Magnetik Suseptibilite *10 ⁻⁶	(—)	-0,7695	(—)	-0,3222	-0,8135	-0,6474

Çizelge 4.1 ve 4.2'deki kütle magnetik suseptibilite değerleri incelendiğinde PS'lerin negatif (-), polipirol ve PS/PPy kompozitlerinin pozitif (+) değerlere sahip olduğu görülmektedir. PS'ler yalıtkan bir polimer olmakla birlikte sadece magnetik özelliklerini belirlemek için ölçümleri alınmıştır.

Kütle magnetik suseptibilite değerlerinin negatif (-) olması, polimerin diamagnetik özellikte olduğunu göstermektedir. Pozitif (+) olması ise polimerin paramagnetik özellikte olduğunu ve iletme mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir (Gök vd., 2004). Polipirolün paramagnetik özelliği dolayısıyla polaron bir yapıya sahip olduğu görüldü.

Negatif magnetik özelliğe sahip PS'lerin paramagnetik özellikteki PPy ile kaplanmasıyla elde edilen PS/PPy kompozitlerinin hepsinde pozitif değerler elde edildi. Bu sonuç, PS'lerin PPy ile tamamen kaplandığını ve PS/PPy kompozitlerinin polaron iletme mekanizmasına sahip olduğunu göstermektedir.

PS/PPy kompozitlerinde, % PPy dönüşümü ve kompozitteki % PPy miktarları Çizelge 4.1'de görülmektedir. 114 nm ve 96,6 nm boyutlarına sahip PS'lerinin kompozitleri hariç diğerlerinde yaklaşık aynı yüzde de PPy içeren PS/PPy kompozitleri elde edilmiştir.

PPy homopolimerinin oda sıcaklığında (25 °C) ölçülen iletkenlik değerleri 0,0004 S/cm olarak belirlenmiştir. Farklı boyutlara sahip PS'ler PPy ile kaplandığında polipirol ile aynı şartlarda farklı iletkenlik değerleri görüldü. En yüksek iletkenlik değeri PS(166nm)/PPy kompozitinde 0,6043 S/cm olarak ölçüldü. PS(166nm)'nin betain yapısında serbest bir uç gruba sahip olması iletkenlikte etkili olmuş olabilir.

Tanecik boyutunu dikkate aldığımızda nanometre boyutunda olması ve PS(114nm)/PPy kompozitinin de iletkenlik açısından ikinci sırada yer alması, iletkenlik üzerine tanecik boyutunun da etkisini göstermektedir. İletkenlik sonuçlarına dayanarak en elverişli kompozitlerin PS(166nm) ve PS(114nm)'leri ile elde edildiğini söyleyebiliriz.

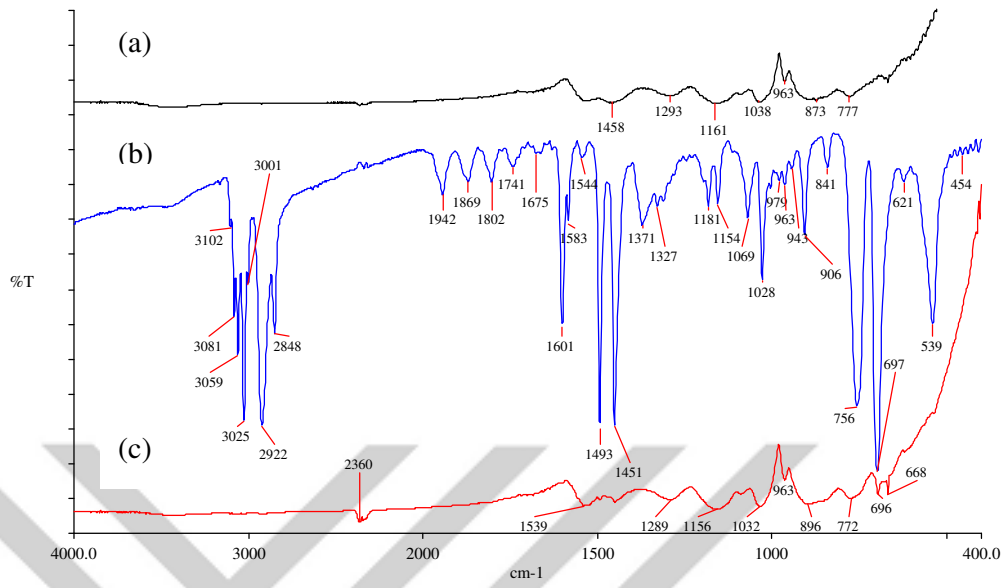
4.2. FT-IR Analizleri

Farklı boyutlara sahip PS/PPy kompozitlerinin FT-IR spektrumları, homopolimer ve kompozitleri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.1-6'da verilmektedir.

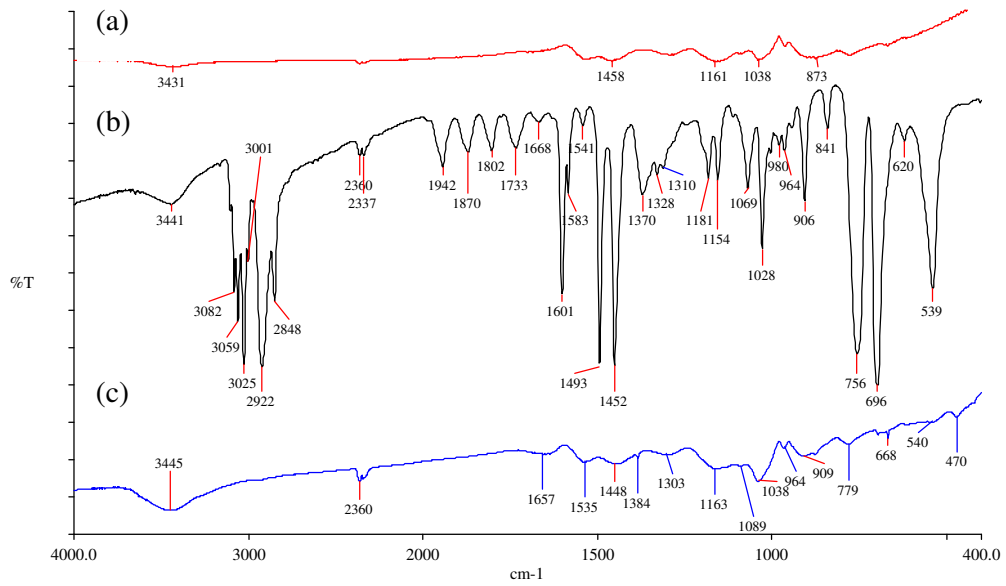
Bu spektrumlardan elde edilen, her bir bileşene ait karakteristik bandlar Çizelge 4.3'te listelenmiştir.

Farklı boyutlara sahip PS/PPy kompozitlerinin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 4.1-6c) hem PPy'ye hem de PS'ye ait bandlar görülmekle birlikte, bu bandların değerlerinde kaymalar görülmüştür. Polistirene ait 1310 cm^{-1} 'deki C=C gerilmesini gösteren band, kompozitlerde $1301-1303 \text{ cm}^{-1}$ 'e yine polistirene ait 756 cm^{-1} 'deki düzlem-dışı C—H bükülmesinin gösteren band, kompozitlerde $764-783 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır.

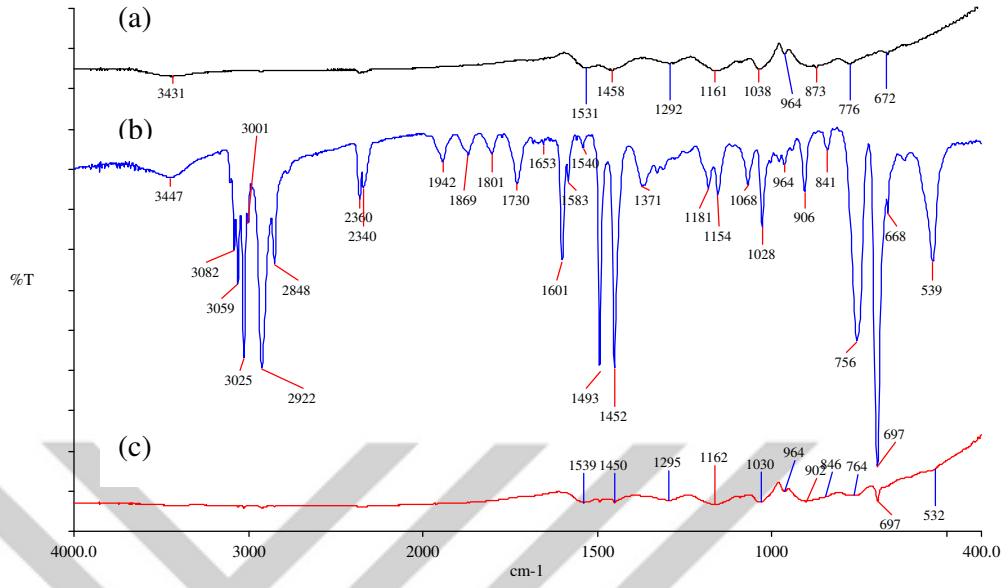
Polipirole ait 1545 ve 1038 cm^{-1} 'deki C=C gerilmesini gösteren bandlar, kompozitlerde sırasıyla $1539-1535 \text{ cm}^{-1}$ 'e ve $1030-1032 \text{ cm}^{-1}$ 'e; 873 cm^{-1} 'deki C—N gerilmesini gösteren band, kompozitlerde 896 cm^{-1} 'e kaymıştır. Piklerdeki kaymalar PS ile PPy arasındaki moleküller arası etkileşimi desteklemektedir (Cho vd., 2005; Nastase vd., 2005).



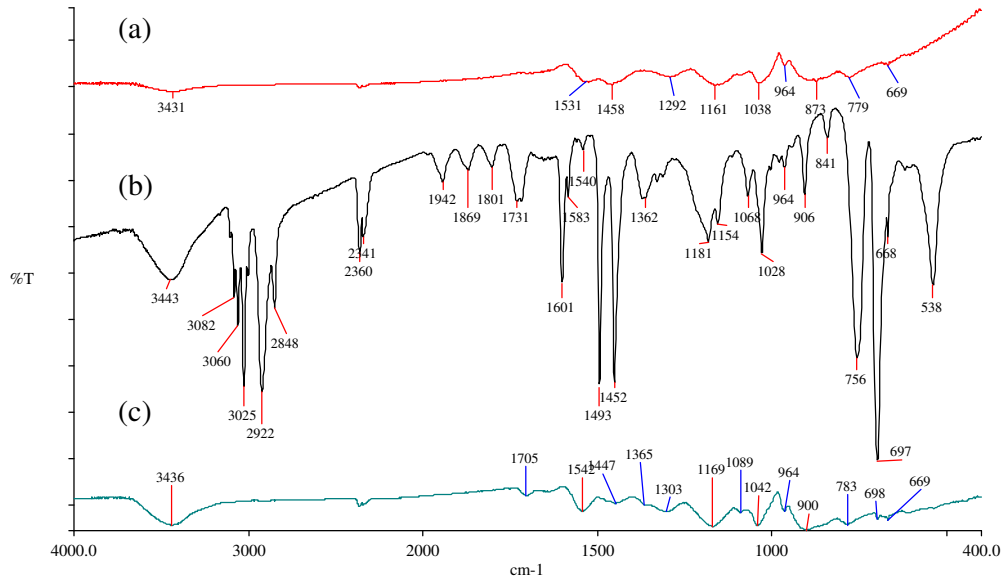
Şekil 4.12. PPy (a), PS(2000nm) (b), PS(2000nm)/PPy (c) FT-IR spektrumu



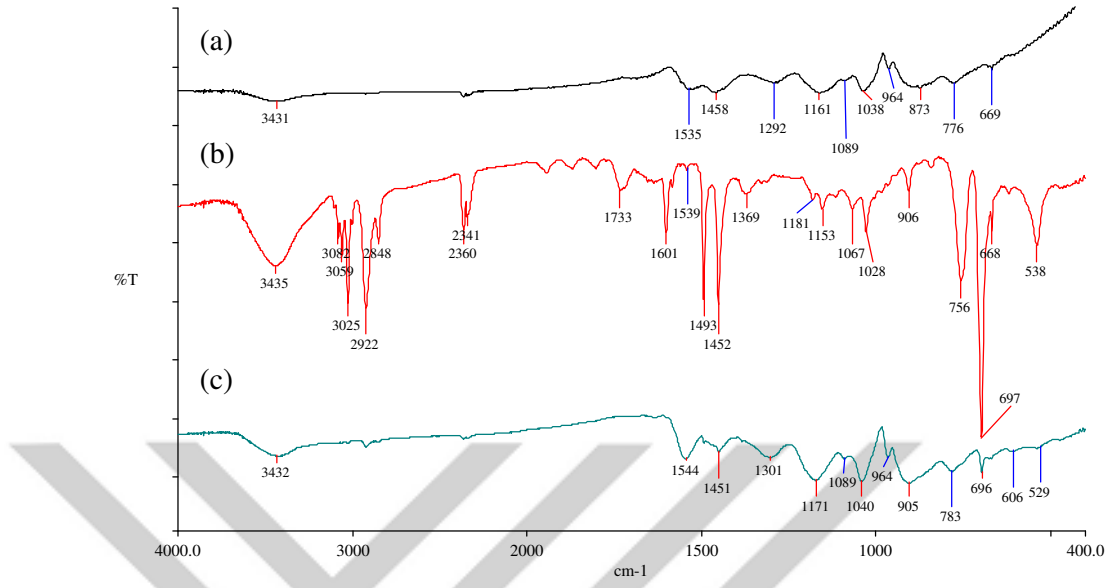
Şekil 4.13. PPy (a), PS(1794nm) (b), PS(1794nm)/PPy (c) FT-IR spektrumu



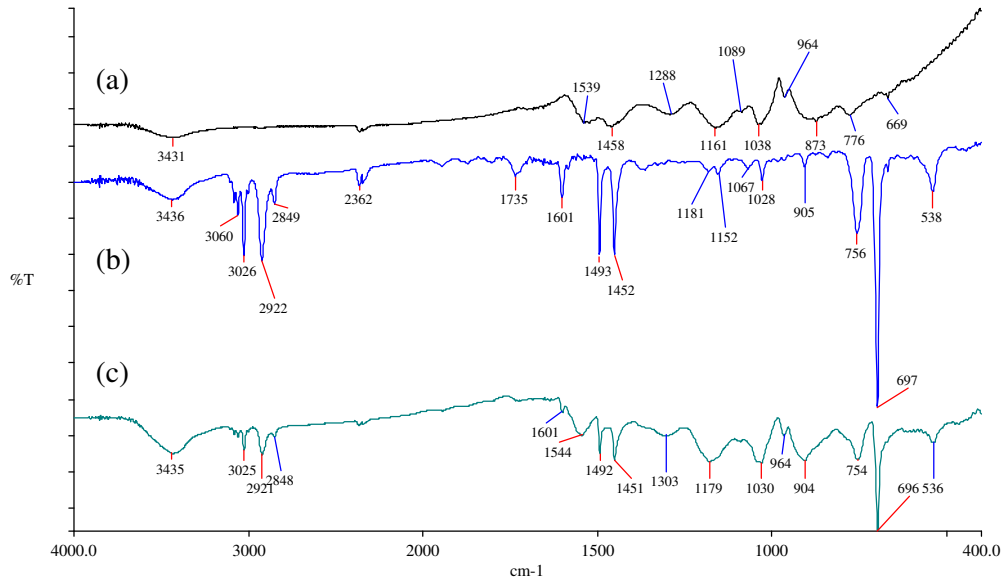
Şekil 4.14. PPy (a), PS(300nm) (b), PS(300nm)/PPy (c) FT-IR spektrumu



Şekil 4.15. PPy (a), PS(166nm) (b), PS(166nm)/PPy (c) FT-IR spektrumu



Şekil 4.16. PPy (a), PS(114nm) (b), PS(114nm)/PPy (c) FT-IR spektrumu

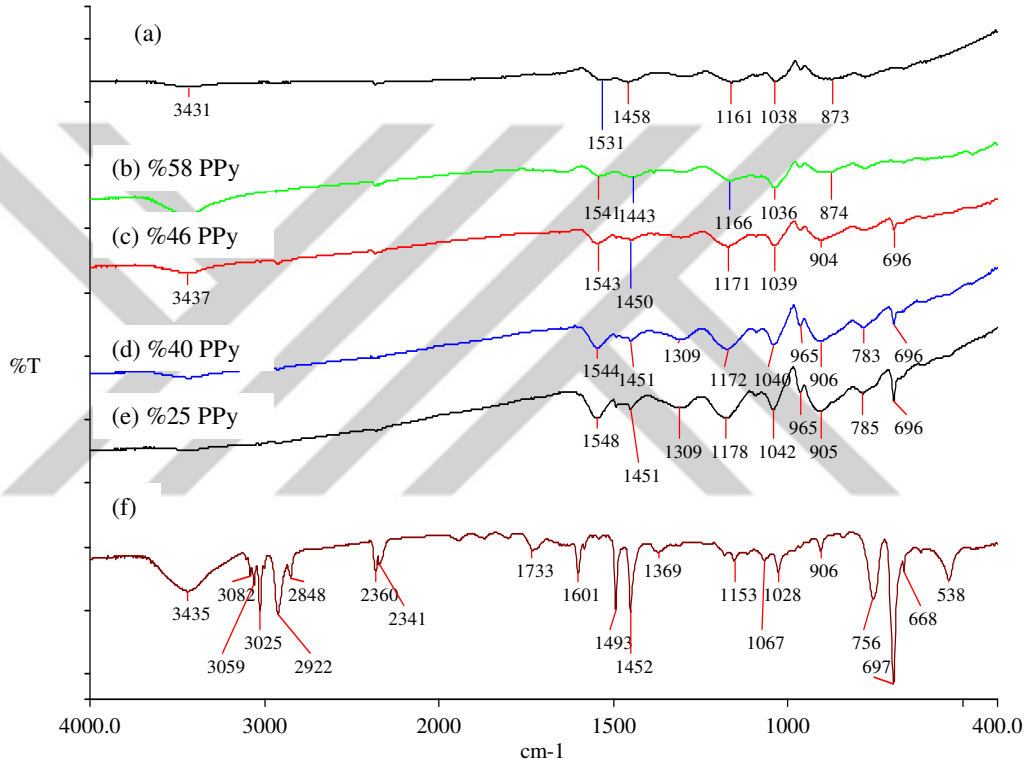


Şekil 4.17. PPy (a), PS(96,6nm) (b), PS(96,6nm)/PPy (c) FT-IR spektrumu

Çizelge 4.5. FT-IR absorpsiyon bandları

	<i>PS</i>	<i>PS(2000nm)/PPy</i>	<i>PS(1794nm)/PPy</i>	<i>PS(300nm)/PPy</i>	<i>PS(166nm)/PPy</i>	<i>PS(114nm)/PPy</i>	<i>PS(96,6nm)/PPy</i>
<i>C—H arom. gerilim titr.</i>	3081-2848						3025, 2921, 2848
<i>Aromatik yapı bandları</i>	2000-1650		1657				
	1601						1601
<i>C=C gerilmesi</i>	1493, 1451			1450			1492, 1451
	1310, 1362		1303*		1365, 1303*	1301*	1303*
<i>C=C titreşimi</i>	963	963	964	964	964	964	964
<i>düzlem-dışı C—H bükül.</i>	756, 697	697		764*, 697	783*, 698	783*, 696	754, 696
	<i>PPy</i>						
<i>C—C gerilmesi</i>	1500-1400		1448		1447	1451	
<i>C=C gerilmesi</i>	1545	1539*	1535*	1539*	1542	1544	1544
<i>C—N gerilmesi</i>	1292, 1288	1289		1295			
<i>C—N gerilmesi</i>	1161	1156*	1163	1162	1169*	1171*	1179*
<i>düzlem-dışı C—H bük.</i>	1089		1089		1089	1089	
<i>C=C gerilmesi</i>	1038	1032*	1038	1030*	1042	1040	1030*
<i>C—H gerilmesi</i>	873	896*					
<i>Halka bük.</i>	779, 777	772*	779				

Şekil 4.7(a-f), farklı yüzdelerde PPy içeren PS(114nm)/PPy kompozitlerinin ve PS, PPy homopolimerlerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Spektrumlarda görüldüğü gibi kompozitte PPy miktarı %25'ten %58'e doğru artırıldığında PS(114nm)'e ait bandların (696 cm^{-1}) şiddetleri azalarak kaybolmaktadır. %58 PPy içeren kompozit tamamıyla PPy'nin spektrumunu andırmaktadır.



Şekil 4.18. PPy (a); PS(114nm)/PPy kompozitinde %58PPy (b), %46PPy (c), %40PPy (d), %25PPy (e); PS(114nm) (f) FT-IR spektrumu

4.3. Elemental Analiz

Polipirol (PPy) homopolimeri ile PS(166nm)/PPy kompozitinin (% C, H, N) elemental analiz sonuçları Çizelge 4.4'te görülmektedir.

PPy homopolimerinin C ve H elementlerinin kütlece % elemental analiz değerleri, 166 nm boyutundaki PS kompozitinin C ve H elementlerinin kütlece % elemental analiz değerlerinden daha düşük, buna karşın N elementinin kütlece % elemental

analiz değeri daha yüksektir. C ve H elementlerinin kütlece yüzdesi kompozitte artarken, N elementinin kütlece yüzdesinin azalması yapıya PS'nin girdiğini desteklemektedir.

Çizelge 4.6. C, H, N elementlerinin kütlece % elemental analiz sonuçları

Örnek	% C	% H	% N
PPy	53,53	3,58	15,82
PS(166nm)/PPy	66,97	4,91	10,57

4.4. İletkenlik Sonuçları

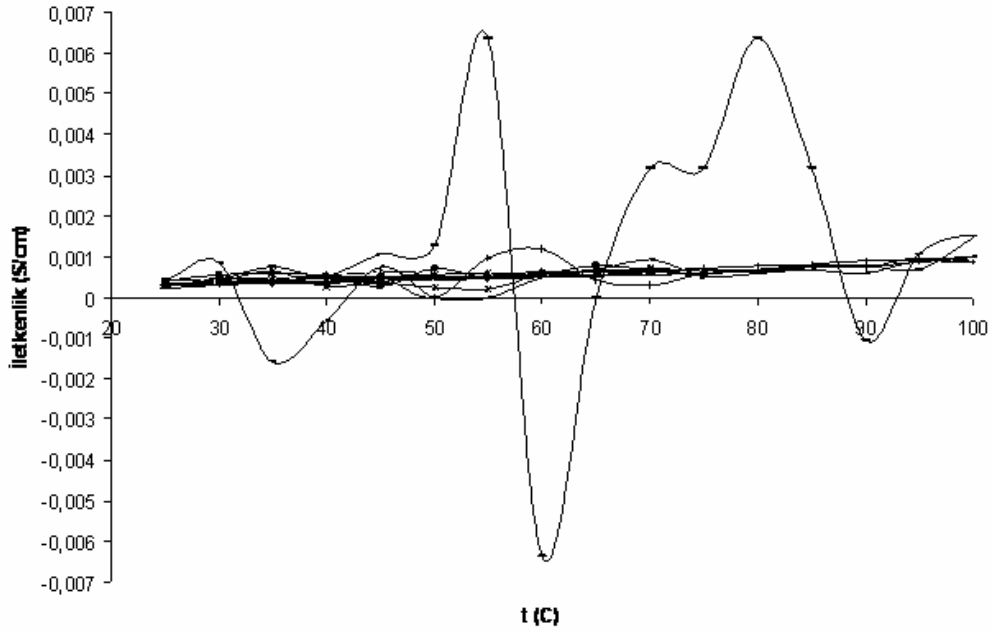
PPy homopolimerinin iletkenliği ile farklı boyutlardaki PS'lerin PPy ile hazırlanan PS/PPy kompozitlerinin iletkenlikleri ölçüldü.

Örneklerin iletkenlik-sıcaklık döngüleri ve sabit sıcaklıkta iletkenliğin termal yaşlanma eğrileri Şekil 4.8-25'te verildi.

Bağıl iletkenlik (σ/σ_0) değerleri, her bir sıcaklık (50, 75 ve 100 °C) ölçümü için ayrı ayrı 50 dakika süresinde 5'er dakika arayla alınan 10 değerinin her birinin deneyin ilk 5 dakikası sonunda alınan ilk değere (σ_0) bölünmesi ile elde edilmiştir.

4.4.1. PPy Homopolimerinin İletkenlik Sonuçları

PPy homopolimerinin üç farklı sıcaklık döngüsünde, iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı Şekil 4.8-9'da görülmektedir.



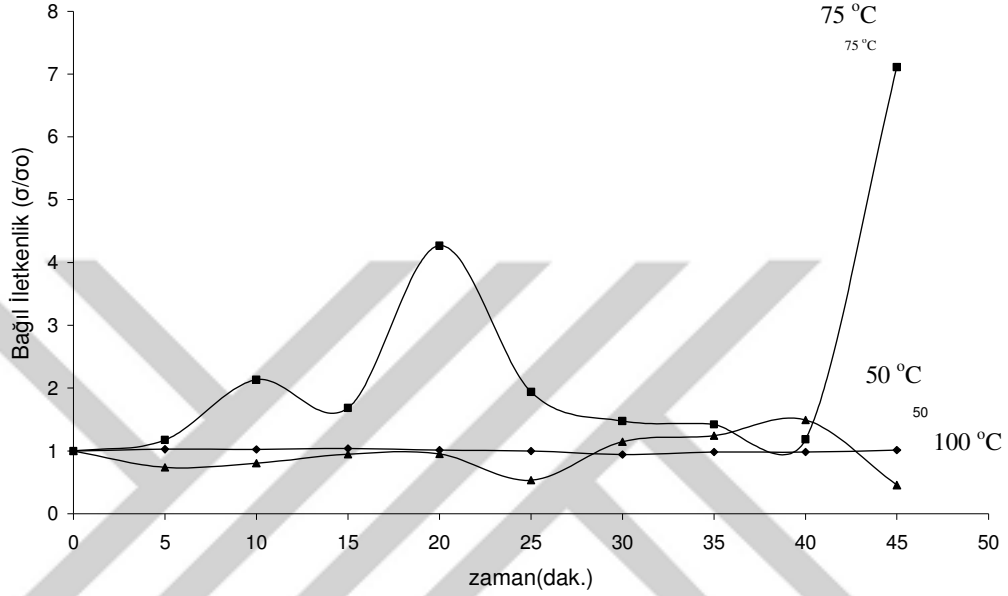
Şekil 4.19. PPy'nin iletkenlik-sıcaklık döngüleri; 25-50 °C, 25-75 °C, 25-100 °C

PPy'nin iletkenlik değerleri artan sıcaklıkla az bir değişim gösterdi (Şekil 4.8). PPy'de özellikle 25-100 °C aralığındaki döngülerde iletkenlik değerleri ani artış ve azalmalar gösterdi. Şekil 4.8'den PPy'nin her döngüdeki başlangıç iletkenlik değerleri karşılaştırıldığında, çok fazla iletkenlik kaybının olmadığı görülmektedir.

İletkenlikteki ani değişimler polipirolün düşük yoğunluğa sahip olması, hafif uçucu yapılardan meydana gelmesi ile açıklanabilir. Sıcaklıktaki artış, özellikle 25-100 °C aralığında polipirol pelletinde iletkenlik ölçüm noktalarında aşırı hareketliliğe yol açarak iletkenlikte artışlara neden olmuş olabilir. Ani hareketlenmeden dolayı bu noktalarda oluşan boşluklar da iletkenliğin okunamamasına yol açmış olabilir. Polipirolün iletkenliğindeki ani değişimler genel olarak artan sıcaklıkla görülmekle beraber, soğutma işlemi sırasında ölçülen iletkenlik değerlerinin daha düzgün olduğu görüldü.

Polipirolün iletkenlik değerleri sabit sıcaklıkta (50, 75 ve 100 °C) zamana karşı ölçüldü ve bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri Şekil 4.9'da verildi. PPy için elektriksel iletkenlik 50, 75 ve 100 °C'da oldukça kararlı olduğu görüldü. 75 ve

100 °C için yine ısıtma-soğutma döngülerinde olduğu gibi, moleküler hareketlilikten kaynaklanan ani değişimler gözlemlendi.



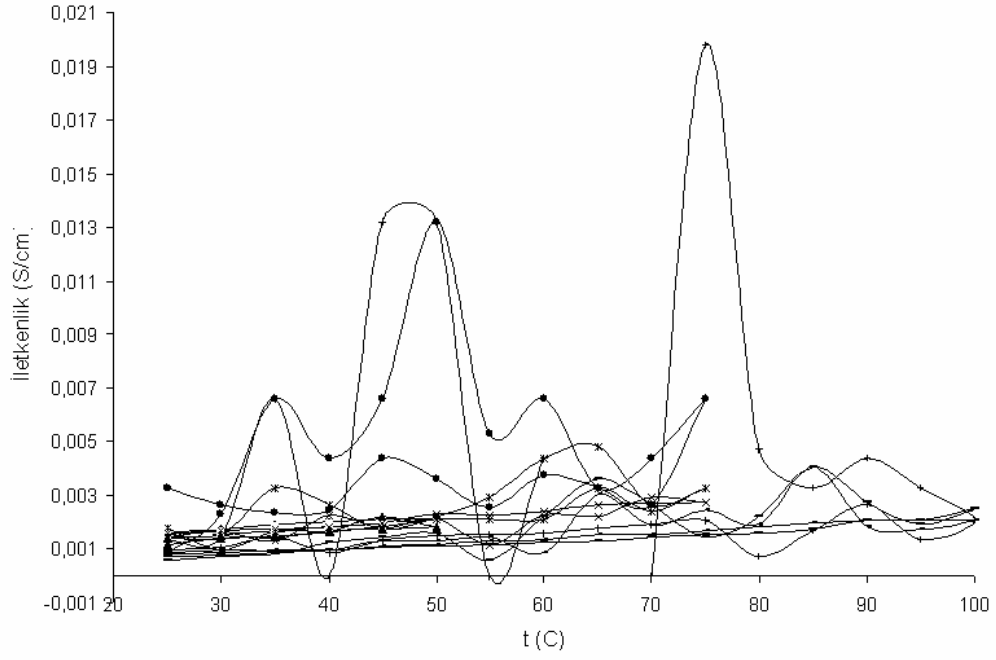
Şekil 4.20. PPy'nin sabit sıcaklıklardaki (50, 75, 100 °C) bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri

4.4.2. PS(2000nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları

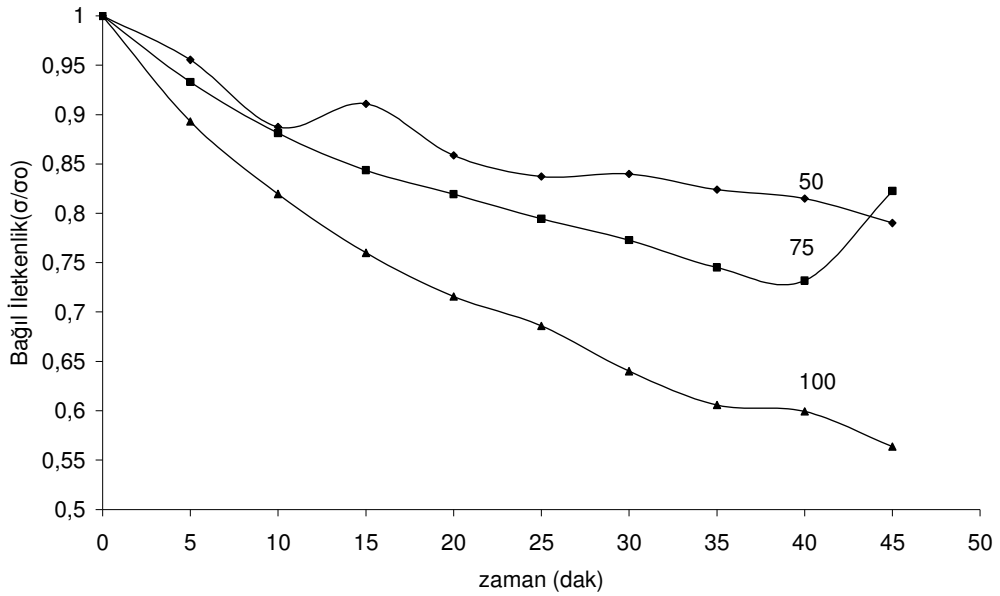
2000 nm boyutundaki PS'nin PPy ile hazırlanan PS(2000nm)/PPy kompozitinin iletkenlik grafikleri Şekil 4.10–11'de görülmektedir.

PS(2000nm)/PPy kompozitinin iletkenlik değerlerinde artan sıcaklıkla ani değişimler gözlemlendi. Bununla birlikte genel olarak iletkenlik değerlerinin artan sıcaklıkla çok fazla değişmediği görüldü (Şekil 4.10).

Sabit sıcaklıkta yapılan termal yaşlanma ölçümleri karşılaştırıldığında, zamanla iletkenlik değerlerinin azaldığı ve en fazla azalmanın 100 °C'ta olduğu görüldü. Tüm yaşlanma deneyleri sonunda iletkenliğin %56'sının korunduğu gözlemlendi (Şekil 4.11).



Şekil 4.21. PS(2000nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık döngüleri; 25-50 °C, 25-75 °C, 25-100 °C



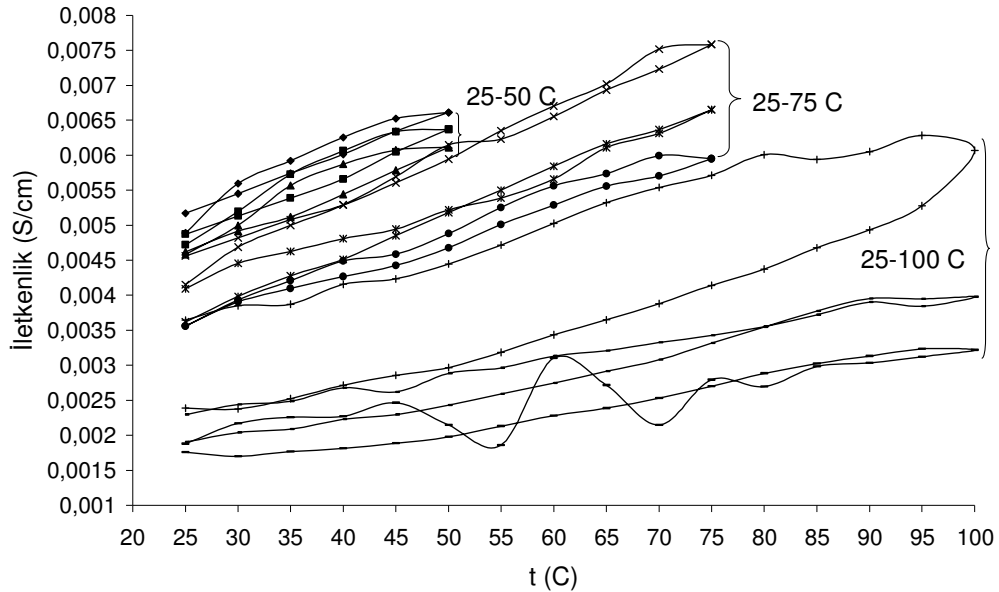
Şekil 4.22. PS(2000nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıklardaki (50, 75, 100 °C) bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri

4.4.3. PS(1794nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları

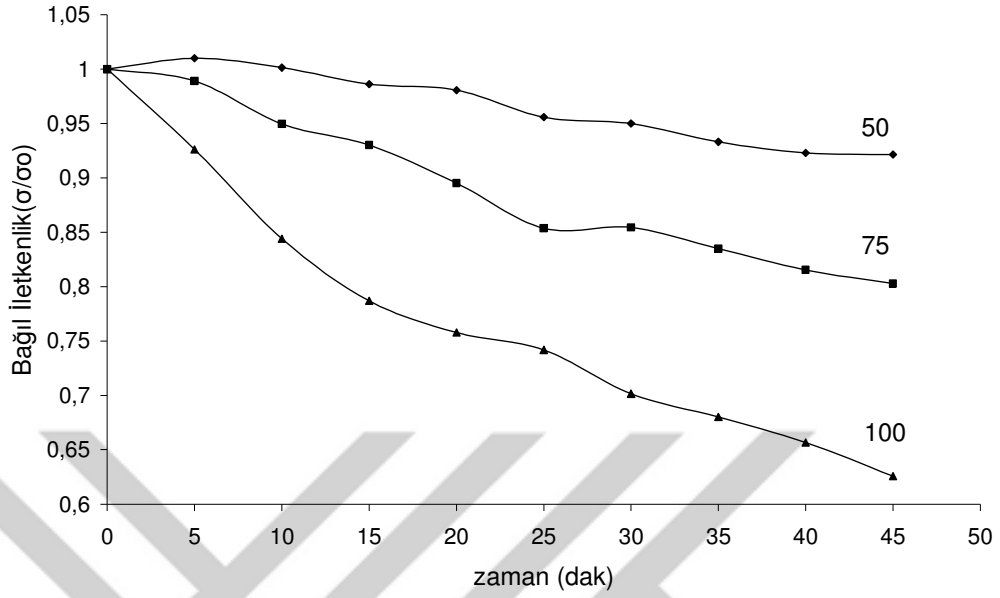
PS(1794nm)/PPy kompozitinin iletkenlik ölçümleri Şekil 4.12–13'te görülmektedir.

PS(1794nm)/PPy kompozitinin iletkenlik ölçümleri, PS(2000nm)/PPy kompozitinin iletkenlik ölçümleri ile karşılaştırıldığında; artan sıcaklıkla, iletkenlik eğrilerinde daha düzgün ve daha belirgin artışlar gözlenmiştir (Şekil 4.12). İletkenlik değerlerindeki bu artışlar artan sıcaklık ile polimer yapısında yeniden düzenlenmelerin gerçekleşmesi ve iletkenlikten sorumlu yüklerin aktif hale gelmesiyle açıklanabilir (Omastova vd., 2003).

Her bir döngüdeki başlangıç iletkenlik değerleri karşılaştırıldığında iletkenlik değerlerindeki 0,005 S/cm'den 0,002 S/cm'ye düşüş, yapıda termal yaşlanmanın olduğunu göstermektedir (Amir vd., 2006) ve bu sonuçlar sabit sıcaklıkta yapılan termal yaşlanma eğrisiyle de desteklenmektedir (Şekil 4.13). Sabit sıcaklıkta yapılan tüm termal yaşlanma ölçümleri sonunda iletkenlik değerinde %38'lik bir kayıp gözlemlendi.



Şekil 4.23. PS(1794nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık döngüleri; 25-50 °C, 25-75 °C, 25-100 °C



Şekil 4.24. PS(1794nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıklardaki (50, 75, 100 °C) bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri

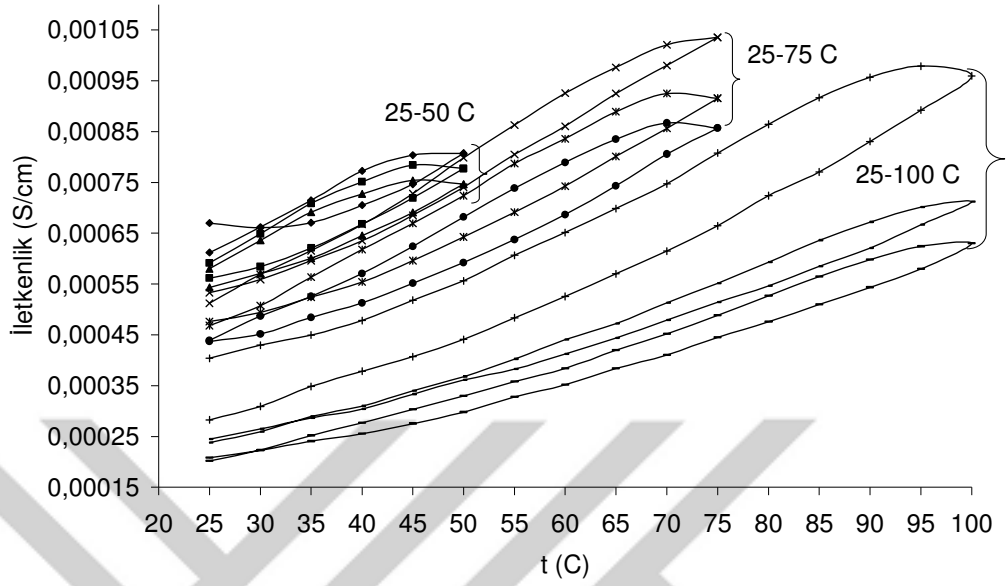
4.4.4. PS(300nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları

300 nm boyutundaki PS'nin PPy ile hazırlanan PS(300nm)/PPy kompozitinin iletkenlik değişimleri Şekil 4.14–15'te görülmektedir.

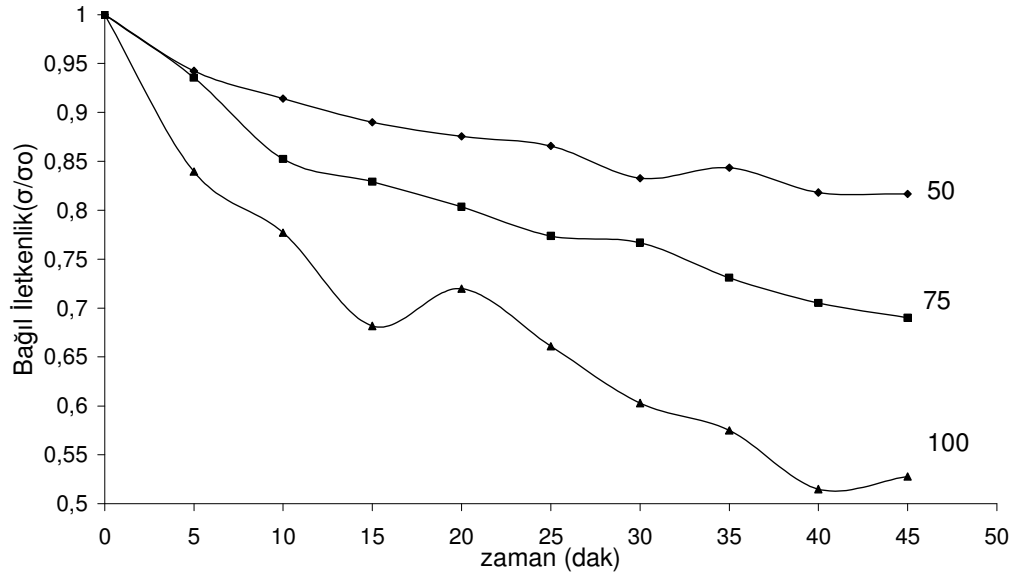
PS(300nm)/PPy kompozitinin iletkenlik değerlerinin her bir döngüde artan sıcaklıkla birlikte arttığı görülmektedir (Şekil 4.14). Döngüler oldukça düzgün ve her biri net bir biçimde seçilmektedir.

Sabit sıcaklıkta yapılan termal yaşlanma deneylerinde, 100 °C'ta yapılan deneyin sonundaki iletkenlik değeri, 50 °C'taki iletkenlik değerinin yaklaşık 2/3'ü kadardır (Şekil 4.15).

PS(300nm)/PPy kompoziti en düşük iletkenlik değerine sahiptir; ancak yine de iletkenliği PPy homopolimerinden daha yüksek olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.25. PS(300nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık döngüleri; 25-50 °C, 25-75 °C, 25-100 °C



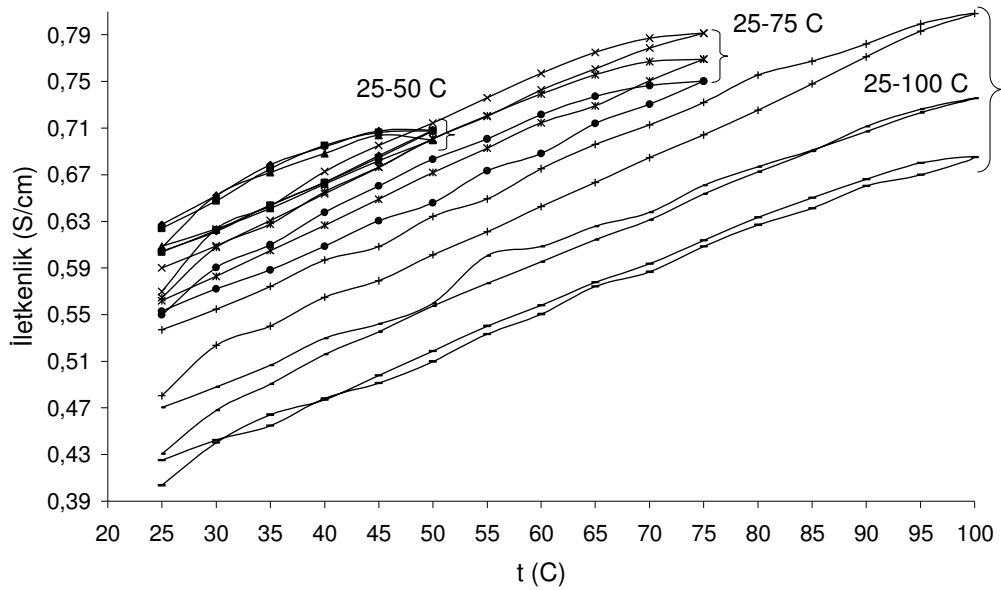
Şekil 4.26. PS(300nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıklardaki (50, 75, 100 °C) bağlı iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri

4.4.5. PS(166nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları

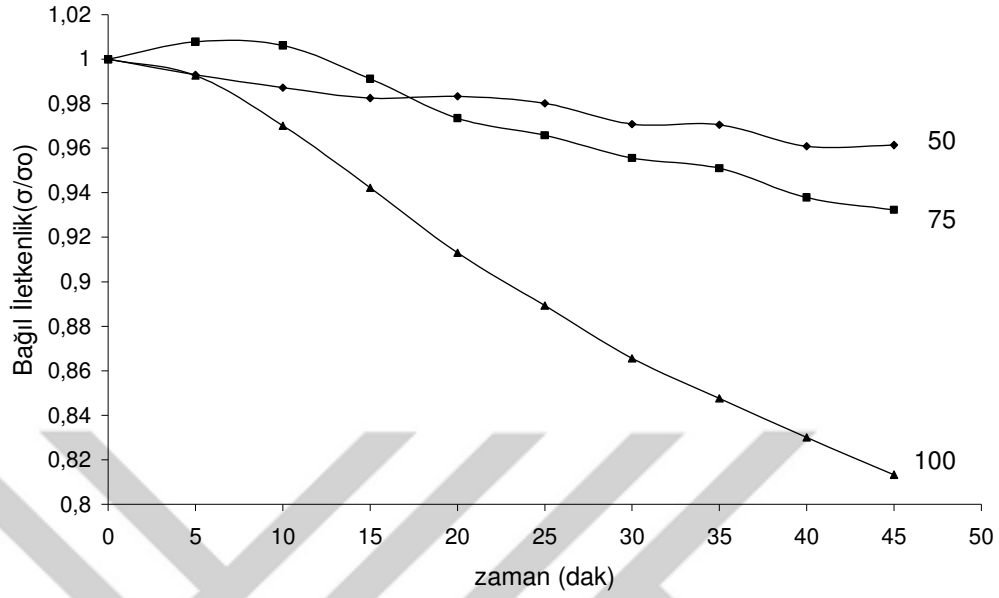
166 nm boyutundaki PS'nin PPy ile hazırlanan PS(166nm)/PPy kompozitinin sıcaklık-iletkenlik ve sabit sıcaklıkta zaman-iletkenlik eğrileri Şekil 4.16–17'de verildi.

PS(166nm)/PPy kompoziti de diğer kompozitlerde olduğu gibi her bir döngüde artan sıcaklıkla artan iletkenlik göstermekle birlikte özellikle 25-100 °C sıcaklık döngüsünün, aynı sıcaklıkta ısınma ve soğuma prosesindeki değerler birbirine oldukça yakındır (Şekil 4.16). Farklı sıcaklık aralıklarında yapılan döngüler sonunda başlangıç iletkenlik değerlerinde azalmalar görüldü.

Sabit sıcaklıkta yapılan termal yaşlanma deneylerinde, zamanla iletkenlik değerlerinin azaldığı, fakat bu azalmanın diğer PS/PPy kompozitlerine göre daha düşük (%19) olduğu görülmektedir. 100 °C'in sonunda PS(166nm)/PPy kompoziti hala iletkenlik değerinin %81'ini korumaktadır (Şekil 4.17). PS(166nm)/PPy kompoziti, iletkenlik değeri en yüksek olan kompozittir.



Şekil 4.27. PS(166nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık döngüleri; 25-50 °C, 25-75 °C, 25-100 °C

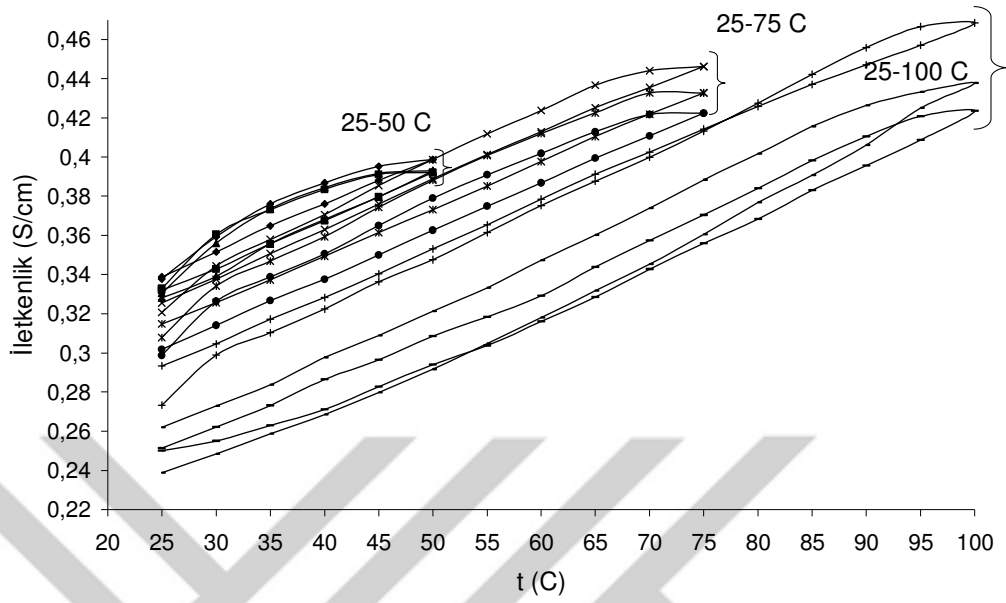


Şekil 4.28. PS(166nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıklardaki (50, 75, 100 °C) bağlı iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri

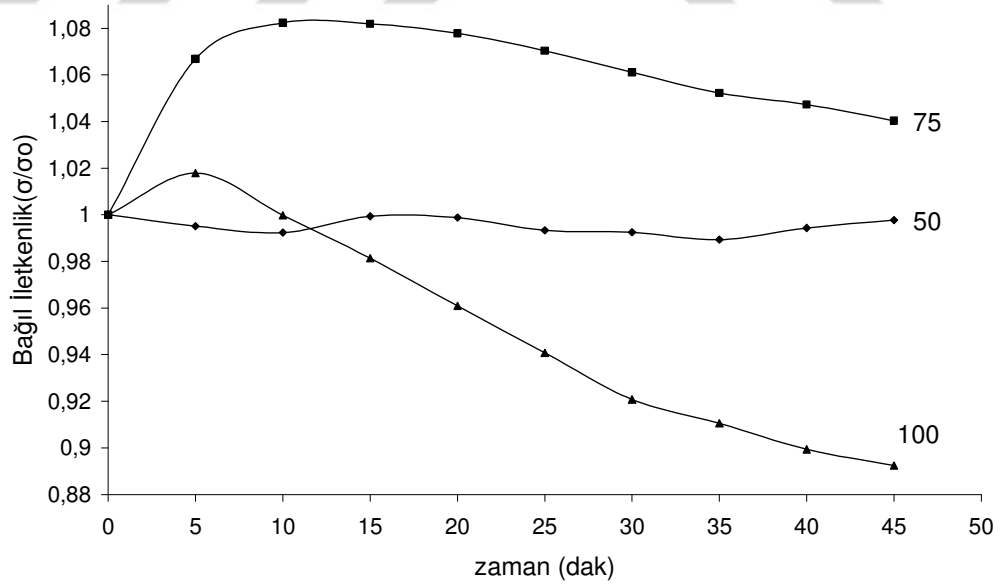
4.4.6. PS(114nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları

PS(114nm)/PPy kompozitinin iletkenlik ölçümlerinden elde edilen grafikler Şekil 4.18–19’da görülmektedir.

25-50, 25-75 ve 25-100 °C aralıklarında yapılan ve her bir ısıtma-soğutma döngüsünün üçer kez tekrarlandığı iletkenlik ölçümlerinin sonunda PS(114nm)/PPy kompozitinin iletkenlik değerinin 0,34 S/cm’den 0,24 S/cm’ye azaldığı görüldü (Şekil 4.18.). Sabit sıcaklıkta yapılan iletkenliğin termal yaşlanma ölçümleri ise en az iletkenlik kaybının %11 olarak PS(114nm)/PPy kompozitinde olduğunu gösterdi. İletkenlikteki bu kayıp yapıda absorplanmış nemin uzaklaşmasına karşılık gelmektedir.



Şekil 4.29. PS(114nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık döngüleri; 25-50 °C, 25-75 °C, 25-100 °C



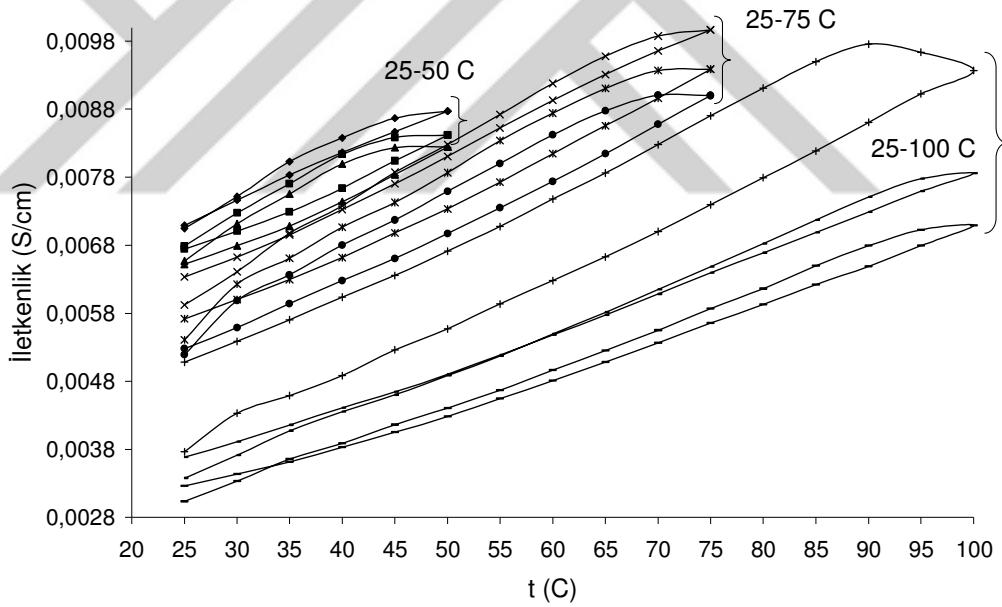
Şekil 4.30. PS(114nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıklardaki (50, 75, 100 °C) bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri

4.4.7. PS(96,6nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları

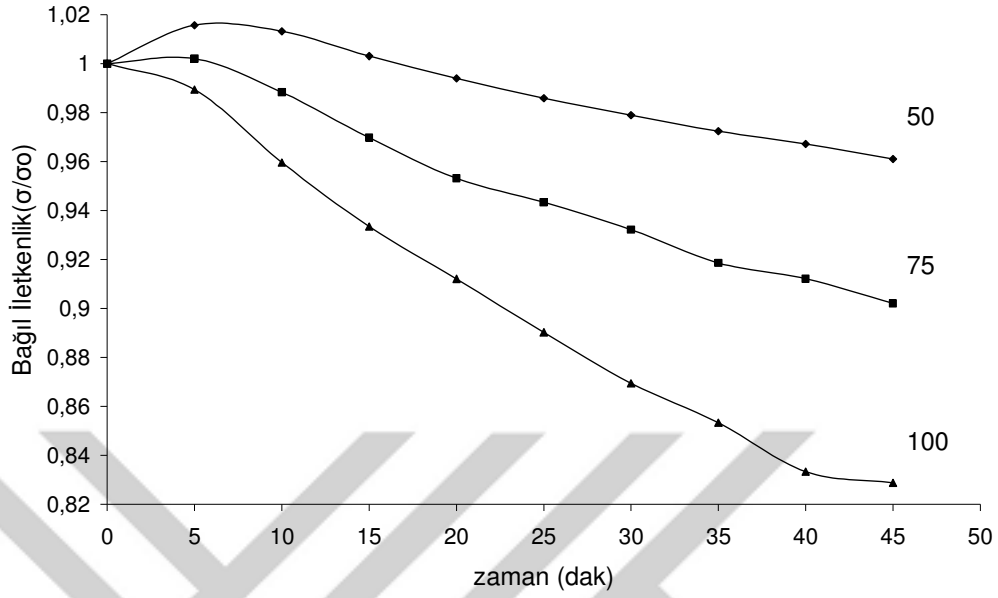
96,6 nm boyutundaki PS'nin PPy ile hazırlanan PS(96,6nm)/PPy kompozitinin iletkenlik ölçümleri Şekil 4.20–21'de görülmektedir.

Her bir döngüde artan sıcaklıkla birlikte artan iletkenlik değerleri ile birlikte başlangıç iletkenlik değerlerinin de azaldığı görülmektedir (Şekil 4.20).

Sabit sıcaklıkta yapılan termal yaşlanma deneylerinde, 100 °C'ta yapılan deneyin sonunda %83 iletkenlik devam etmektedir (Şekil 4.21).



Şekil 4.31. PS(96,6nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık döngüleri; 25-50 °C, 25-75 °C, 25-100 °C



Şekil 4.32. PS(96,6nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıklardaki (50, 75, 100 °C) bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri

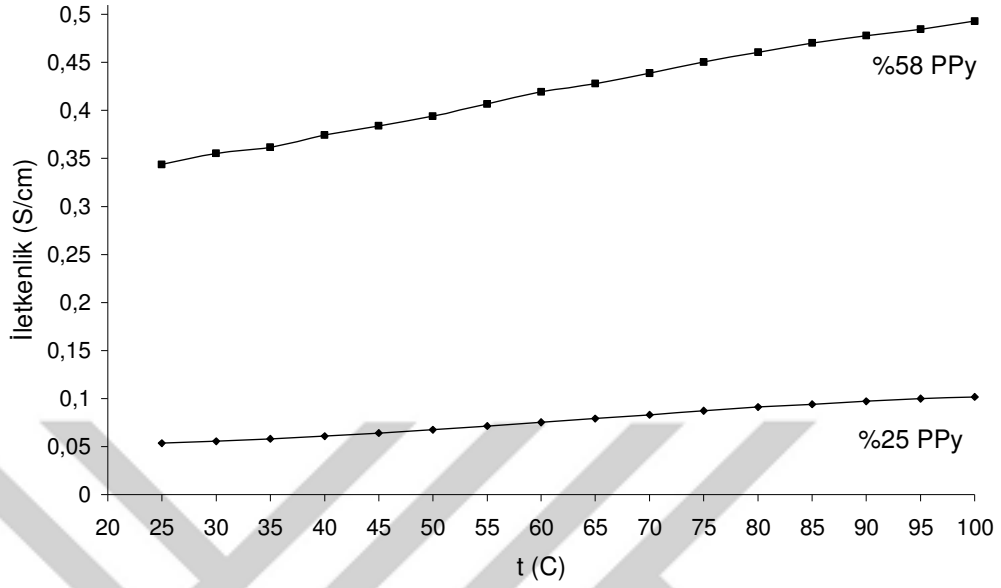
4.4.8. %25 ve %58 PPy içeren PS(166nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları

Tüm kompozitler içerisinde en iyi iletkenlik değeri gösteren PS(166nm)/PPy ve PS(114nm)/PPy kompozitlerinde, değişen PPy yüzdesi ile iletkenlik değişimleri ve bu kompozitlerde de iletkenliğin sıcaklıkla değişimi incelendi (Şekil 4.22-24).

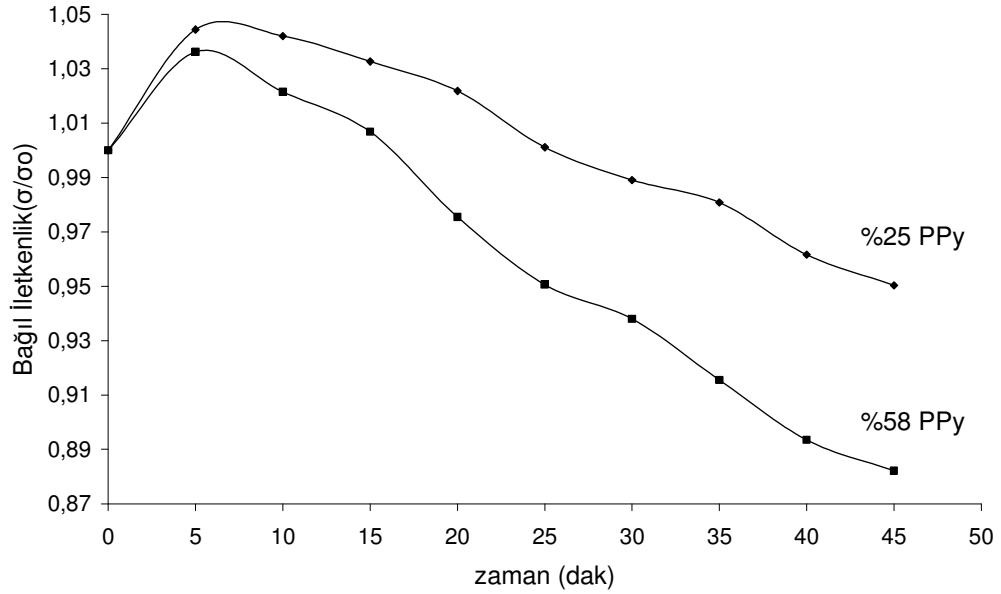
Kompozit yapısında PPy yüzdesi 25'ten 58'e arttığında iletkenlik değeri 25 °C'ta 0,05 S/cm'den 0,35 S/cm'ye yükseldi (Şekil 4.22).

Her iki kompozitte de artan sıcaklıkla iletkenlik değerlerinin yükselirken; sabit sıcaklıkta iletkenlikte, uzaklaşan neme bağlı olarak çok az bir azalma görüldü (Şekil 4.23-25).

%25 ve %58 PPy içeren PS(166nm)/PPy kompozitinin iletkenlikleri 25 °C'tan 100 °C'a artırılarak ölçüldü (Şekil 4.22).



Şekil 4.33. %25 ve %58 PPy içeren PS(166nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık eğrileri (25-100 °C)

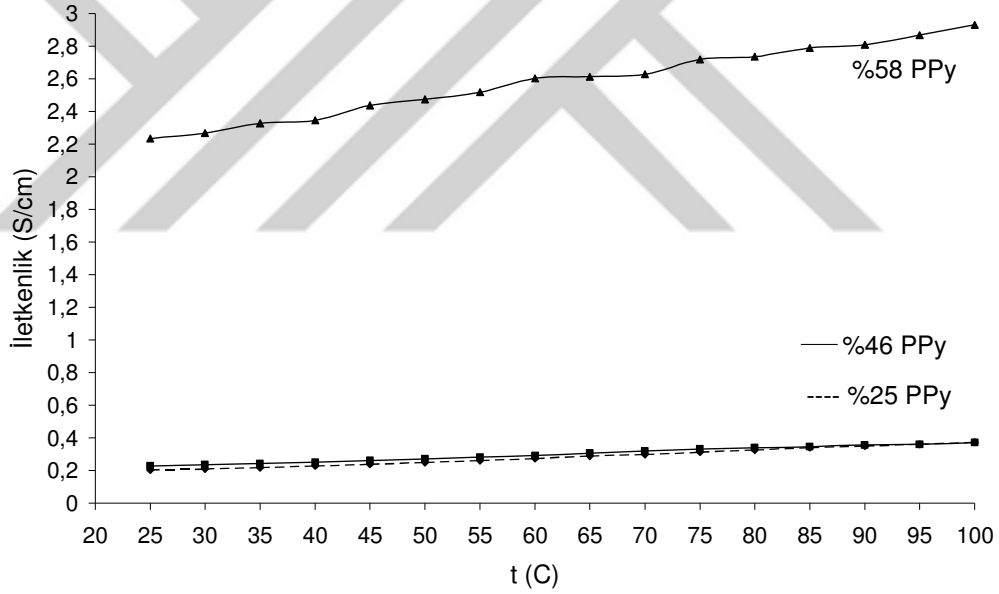


Şekil 4.34. %25 ve %58 PPy içeren PS(166nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıktaki (100 °C) bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri

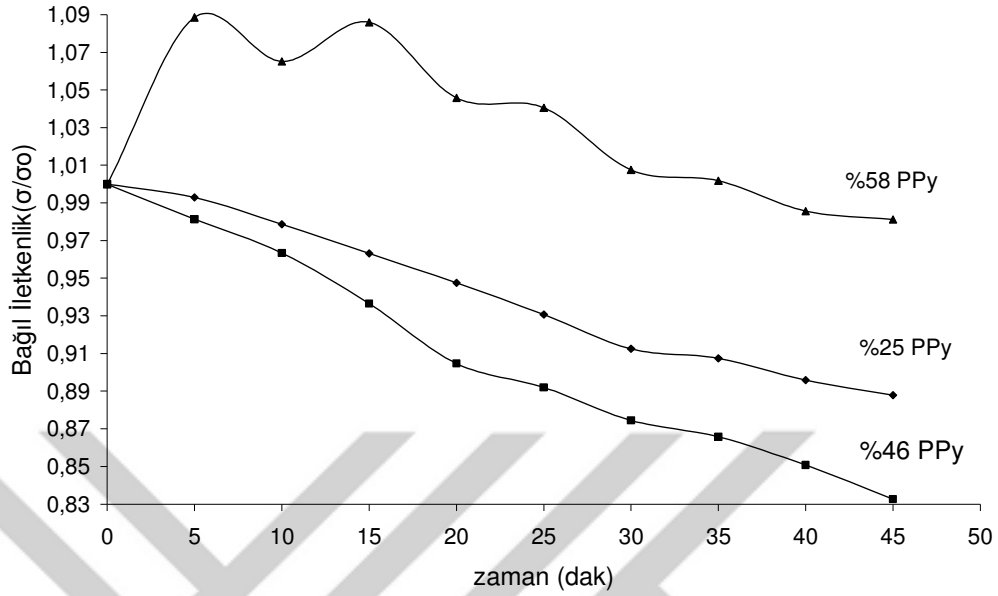
4.4.9. % 25, 46 ve 58 PPy içeren PS(114nm)/PPy Kompozitinin İletkenlik Sonuçları

%25, 46 ve 58 PPy içeren PS(114nm)/PPy kompozitinin iletkenlik ölçümleri Şekil 4.24–25'te görülmektedir.

Tüm kompozitler arasında %58 PPy içeren PS(114nm)/PPy kompoziti en yüksek iletkenlik değerine sahiptir. Bunun yanında %46 ve %25 PPy içeren PS(114nm)/PPy kompozitinin iletkenlik değerleri birbirine çok yakındır (Şekil 4.24).



Şekil 4.35. % 25, 46 ve 58 PPy içeren PS(114nm)/PPy kompozitinin iletkenlik-sıcaklık eğrileri (25-100 °C)



Şekil 4.36. %25, 46 ve 58 PPy içeren PS(114nm)/PPy kompozitinin sabit sıcaklıktaki (100 °C) bağıl iletkenlik-zaman termal yaşlanma eğrileri

Sabit sıcaklıkta yapılan termal yaşlanma deneylerinde en çok iletkenlik kaybı %46 PPy içeren PS/PPy kompoziti iken; en az iletkenlik kaybı ise %58 PPy içeren PS/PPy kompozitinde görüldü (Şekil 4.25).

Aynı serbest uç gruplarına ve moleküler kütleye sahip olan PS(1794nm)/PPy ve PS(96,6nm)/PPy kompozitlerinin iletkenlikleri karşılaştırıldığında, PS(96,6nm)/PPy kompozitinin iletkenliğinin boyutun küçülmesiyle arttığı gözlenmiştir. Yine aynı serbest uç grubuna sahip fakat daha küçük moleküler kütleye sahip olan PS(114nm)/PPy kompoziti ise daha yüksek iletkenlik göstermiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.7. PS/PPy kompozitlerinin % bileşen-iletkenlik değişimi

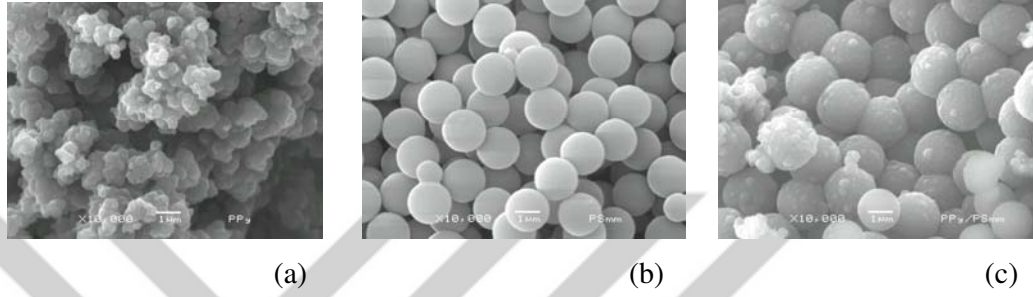
Örnek	%PPy (teorik)	%PPy (deneysel)	İletkenlik (25 °C) S/cm
<i>PS(2000nm)/PPy</i>	40	44	0,0016
<i>PS(1794nm)/PPy</i>	40	43	0,0052
<i>PS(300nm)/PPy</i>	40	42	0,0007
	25	29	0,0536
<i>PS(166nm)/PPy</i>	40	47	0,6043
	58	80	0,3438
	25	38	0,2033
<i>PS(114nm)/PPy</i>	40	64	0,3388
	46	50	0,2282
	58	60	2,2340
<i>PS(96,6nm)/PPy</i>	40	29	0,0071
<i>PPy</i>	100		0,0004

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

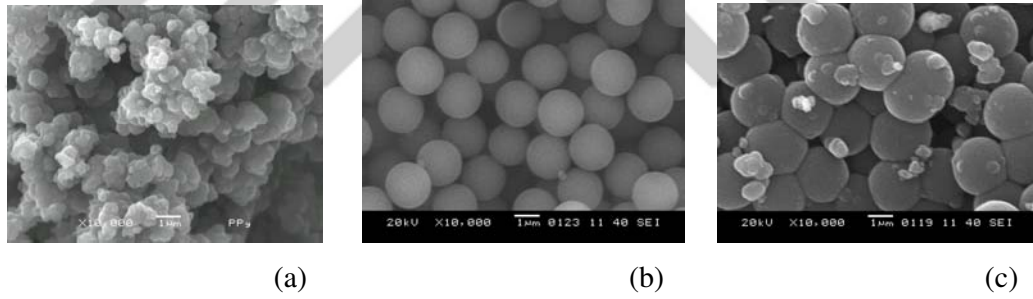
Farklı tanecik boyutlarına sahip PS'lerin ve PPy ile hazırlanan PS/PPy kompozitlerinin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile (SEM) incelendi ve SEM mikrografları Şekil 4.26-35'te verildi.

PPy karakteristik karnıbahar morfolojisine sahiptir (Şekil 4.26). PPy'nin ve farklı tanecik boyutlarına sahip PS'lerin PPy ile kaplanmadan önce ve sonraki SEM mikrografları Şekil 4.26-31(a-c)'de görülmektedir. SEM görüntülerinden düzgün yüzeye sahip PS'lerin PPy ile kaplandığı anlaşılmaktadır.

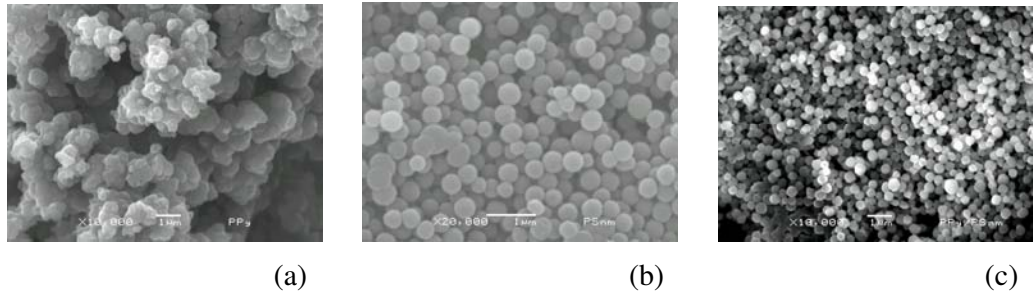
Tanecik boyutundaki artış da kompozit oluşumunu kanıtlamaktadır. Kompozitlerin SEM fotoğraflarını karşılaştırdığımızda nm boyutuna sahip PS'lerin PPy ile kaplanması ile daha homojen yapılar oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.26-31).



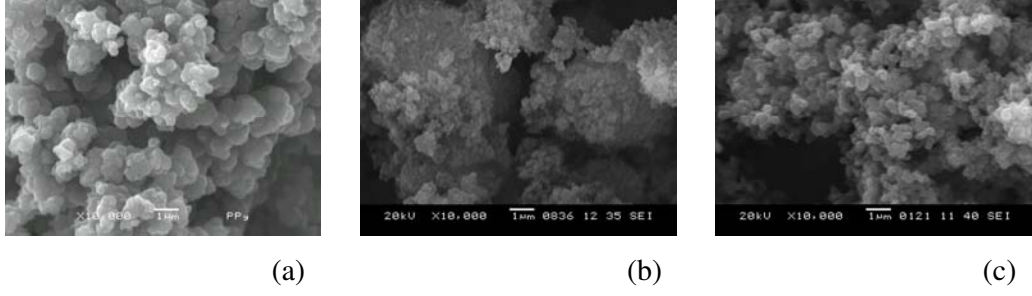
Şekil 4.37. PPy (a), PS(2000nm) (b), PS(2000nm)/PPy (c) SEM mikrographları



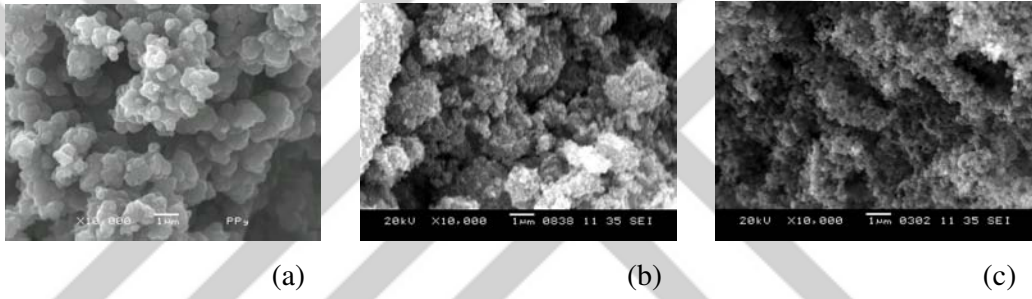
Şekil 4.38. PPy (a), PS(1794nm) (b), PS(1794nm)/PPy (c) SEM mikrographları



Şekil 4.39. PPy (a), PS(300nm) (b), PS(300nm)/PPy (c) SEM mikrographları

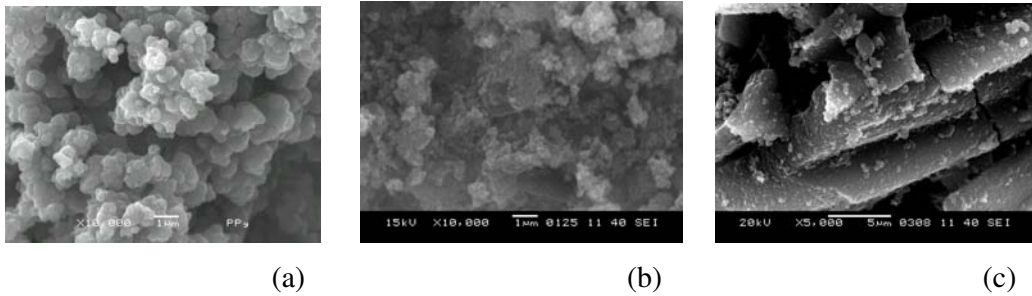


Şekil 4.40. PPy (a), PS(166nm) (b), PS(166nm)/PPy (c) SEM mikrografları



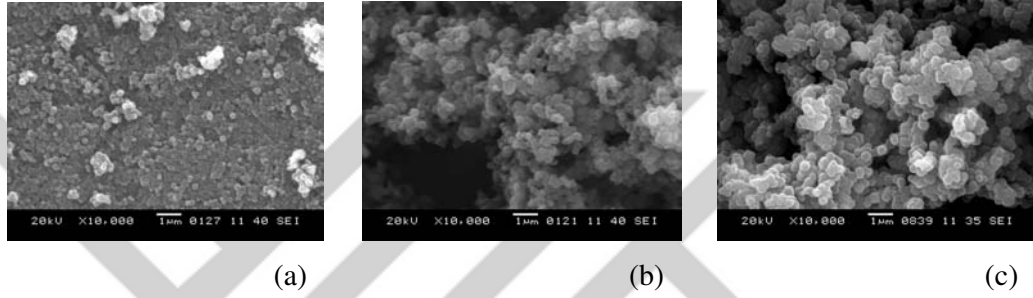
Şekil 4.41. PPy (a), PS(114nm) (b), PS(114nm)/PPy (c) SEM mikrografları

Şekil 4.31 (b) ve (c)'deki SEM mikrograflarında PS'nin tanecik boyutu küçüldükçe morfolojik yapıdaki değişim daha da belirgin hale gelmiştir. PS/PPy kompozitin SEM mikrografının ince tabakaların içi içe geçmiş görüntüsü de bunu kanıtlamaktadır.

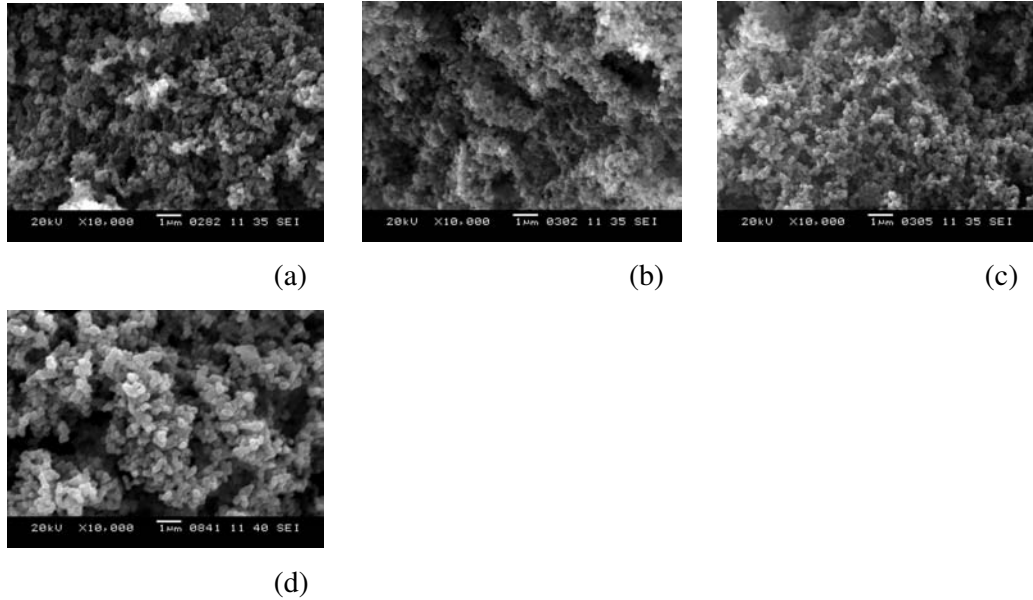


Şekil 4.42. PPy (a), PS(96,6nm) (b), PS(96,6nm)/PPy (c) SEM mikrografları

Şekil 4.32. ve 4.33'te farklı yüzdelerde PPy ihtiva eden PS(166nm)/PPy ve PS(114nm)/PPy kompozitlerinin SEM görüntüleri görülmektedir. Farklı yüzdelerde PPy'nin, PS/PPy kompozitinin morfolojik yapısına etkisi incelenmektedir. PPy kaplı PS'lerin büyüklüğü PPy miktarı arttıkça arttığı SEM mikrograflarından görülmektedir.



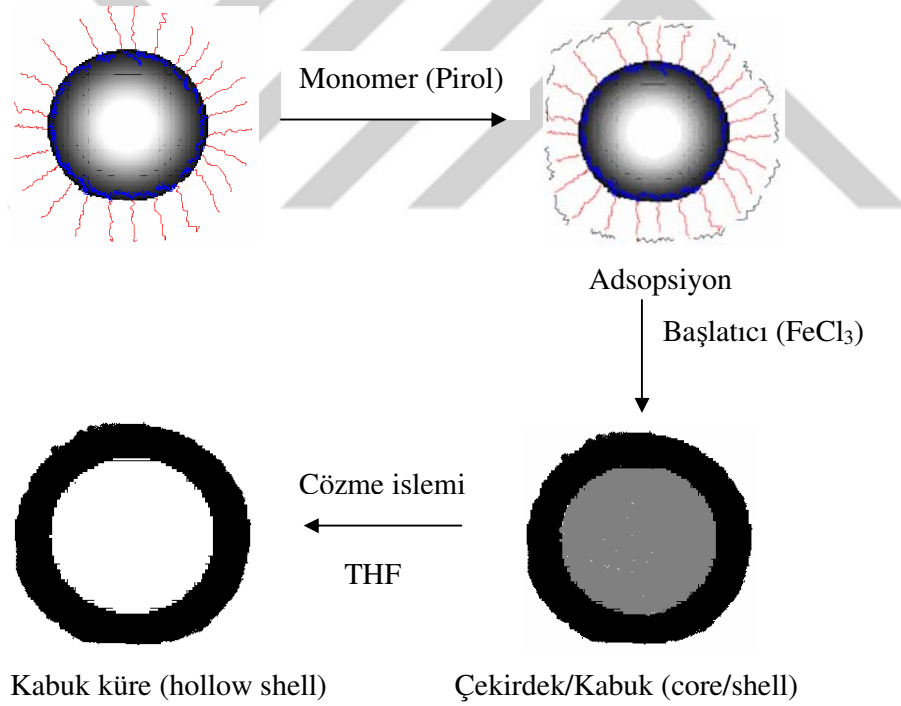
Şekil 4.43. PS(166nm)/PPy kompozitinde %25 PPy (a), %40 PPy (b), %58 PPy (c) SEM mikrografları



Şekil 4.44. PS(114nm)/PPy kompozitinde %25 PPy (a), %40 PPy (b), %46 PPy (c), %58 PPy (d) SEM mikrografları

PS THF çözücüsünde çözünmektedir, PPy ise çözünmez. Bu özellikten yararlanılarak, PS çekirdeğinin (cores) PPy ile kaplanmasıyla hazırlanan PS/PPy kompozitinin içinden PS taneciklerinin çıkartılmasıyla boş kalan PPy küreleri (hollow) hazırlanmıştır (Yang vd., 2005). Kürelerin oluşum mekanizması Şekil 4.34'te olduğu gibi gösterilebilir.

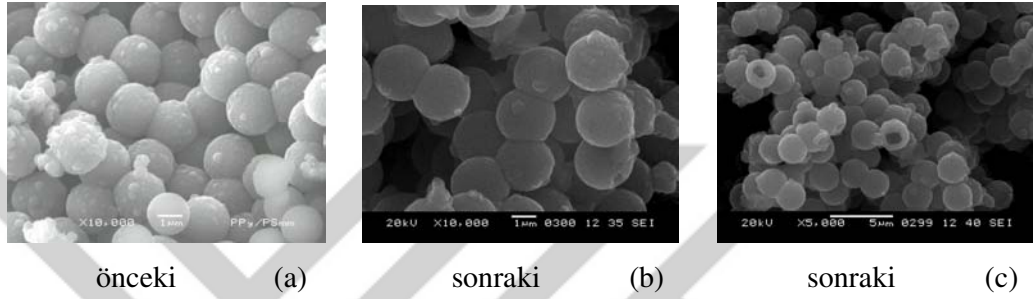
Şekil 4.35 ve 4.36 (b) ve (c)'de THF kullanılarak hazırlanan boş PPy kürelerinin (hollow) SEM mikrografları görülmektedir. Şekil 4.35 ve 4.36 (a)'da PPy ile kaplanmış PS'lerin PS/PPy kompozitlerinin THF ile içleri boşaltılmadan önceki halleri görülmektedir.



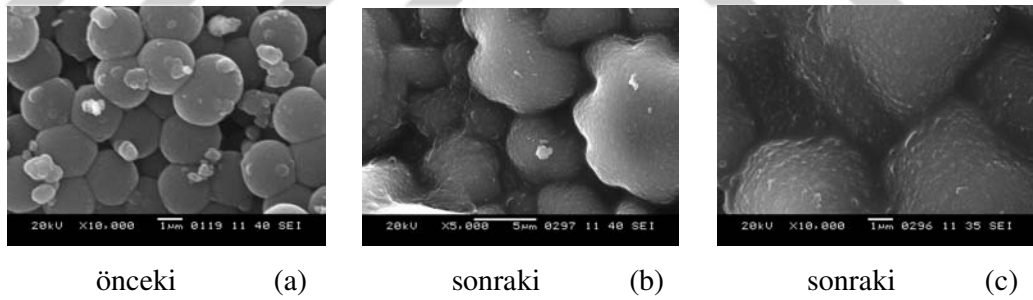
Şekil 4.45. PS/PPy çekirdek/kabuk taneciklerinin ve PPy kabuk küresinin oluşum mekanizması

Şekil 4.35 ve Şekil 4.36 (b ve c)'de PS(2000nm)/PPy ve PS(1794nm)/PPy kompozitlerinin boş kürelerini (hollow) karşılaştırdığımızda; PS(2000nm)/PPy kompozitinde daha düzgün küreler (hollow) elde edildiği görüldü. PS(1794nm)/PPy kompozitinin küreleri ise bozularak birleşmiş bir yapıya dönüştü.

Benzer sonuçlar Polianilin için yapılan çalışmalarda görülmüştür (Yang vd., 2005). Boş kürelerin (hollow) bozunmasının nedeni, ince bir tabaka olan PS yüzeyine kaplamasından ve reaksiyon sırasında PPy tabakalarının çok yakın oluşmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4.46. PS(2000nm)/PPy'nin çekirdek/kabuk(core/shell) kürelerinin SEM mikrosafı (a). Boş PPy küreleri (hollow) SEM mikrosafı (b), (c).



Şekil 4.47. PS(1794nm)/PPy'nin çekirdek/kabuk(core/shell) kürelerinin SEM mikrosafı (a). Boş PPy küreleri (hollow) SEM mikrosafı (b), (c).

4.6. Termal Analiz

PPy, PS'lerin ve kompozitlerin termal analiz termogramları Şekil 4.37-50'de görülmektedir. Bu termogramlardan elde edilen termal bozunma sıcaklıkları Çizelge 4.6'da verilmektedir.

Tüm polimerler tek aşamalı bozunma göstermektedir.

PPy ve kompozitlerin TGA termogramlarında, düşük sıcaklıklarda küçük bir kütle kaybı ile absorplanmış nemin uzaklaştığını gösteren basamak, bozunma basamağı olarak alınmamıştır. Çünkü PPy higroskopik bir maddedir ve bu sıcaklıkta absorplanmış su buharlaşmaktadır.

Tüm PS/PPy kompozitlerinde ve PPy homopolimerinde 250-407 °C aralığında başlayan keskin bozunma basamağı polimer yapısından katkı anyonlarının uzaklaşarak yapısal bozunmanın oluştuğunu göstermektedir (Gupta R.K. vd., 2005).

Çizelge 4.6'da verilen başlangıç bozunma sıcaklıkları (T_b) karşılaştırıldığında, PS(114nm)/PPy hariç tüm PS/PPy kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıklarının hem PPy hem de PS homopolimerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. PPy homopolimerinin termal kararlılığı tüm kompozitlerde artmıştır. TGA sonuçlarına dayanarak söyleyebiliriz ki; tanecik boyutunun değişmesi hem homopolimerin hem de kompozitin yapısının termal kararlılığını etkilemektedir.

Termal analizlere ilave olarak PS(2000nm) için TG-DTA termogramı Şekil 4.38'de verildi. Termogram incelendiğinde 2 adet endotermik pik gözlenmektedir (Şekil 4.38). Daha düşük sıcaklıkta görülen pik yapıda absorplanmış nemin uzaklaşmasına, daha yüksek sıcaklıkta görülen pik ise yapıdan katkı iyonlarının uzaklaşması ile oluşan bozunmayı göstermektedir.

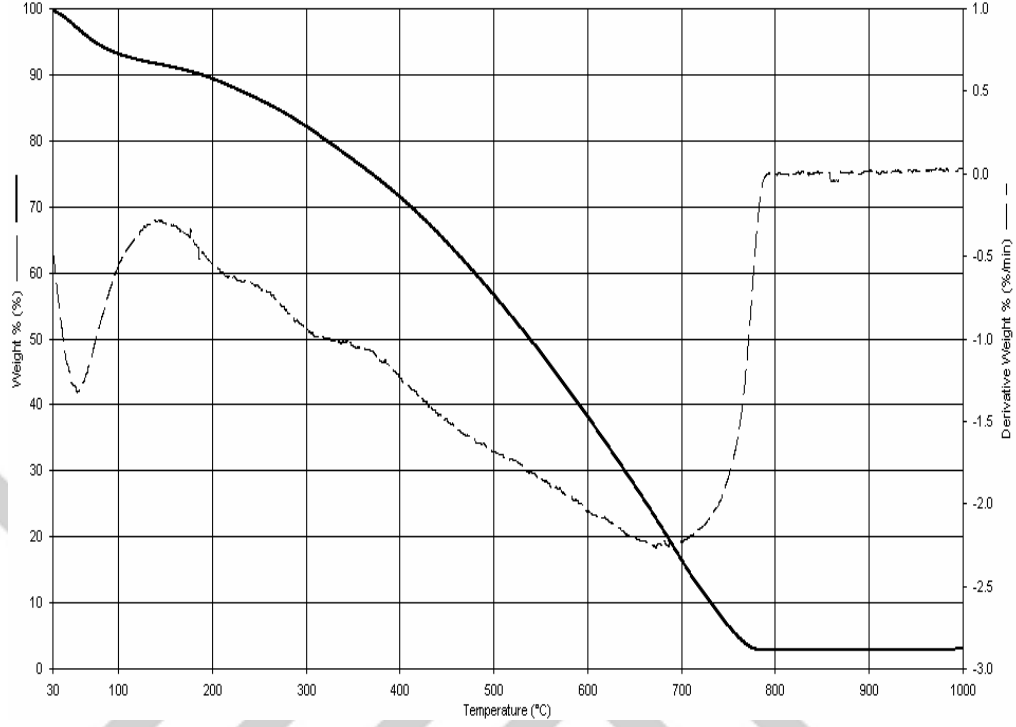
Çizelge 4.8. Termal analiz sonuçları

Örnek	*T _b (°C)	*T _m (°C)	*T _s (°C)
<i>PPy</i>	250	490	780
<i>PS(2000nm)/PPy</i>	392	422	783
<i>PS(2000nm)</i>	380	408	432
<i>PS(1794nm)/PPy</i>	407	429	748
<i>PS(1794 nm)</i>	376	414	448
<i>PS(300nm)/PPy</i>	386	432	717
<i>PS(300nm)</i>	383	409	433
<i>PS(166nm)/PPy</i>	404	429	735
<i>PS(166nm)</i>	352	393	445
<i>PS(114nm)/PPy</i>	376	418	728
<i>PS(114nm)</i>	397	421	441
<i>PS(96,6nm)/PPy</i>	383	432	762
<i>PS(96,6)nm</i>	359	400	435

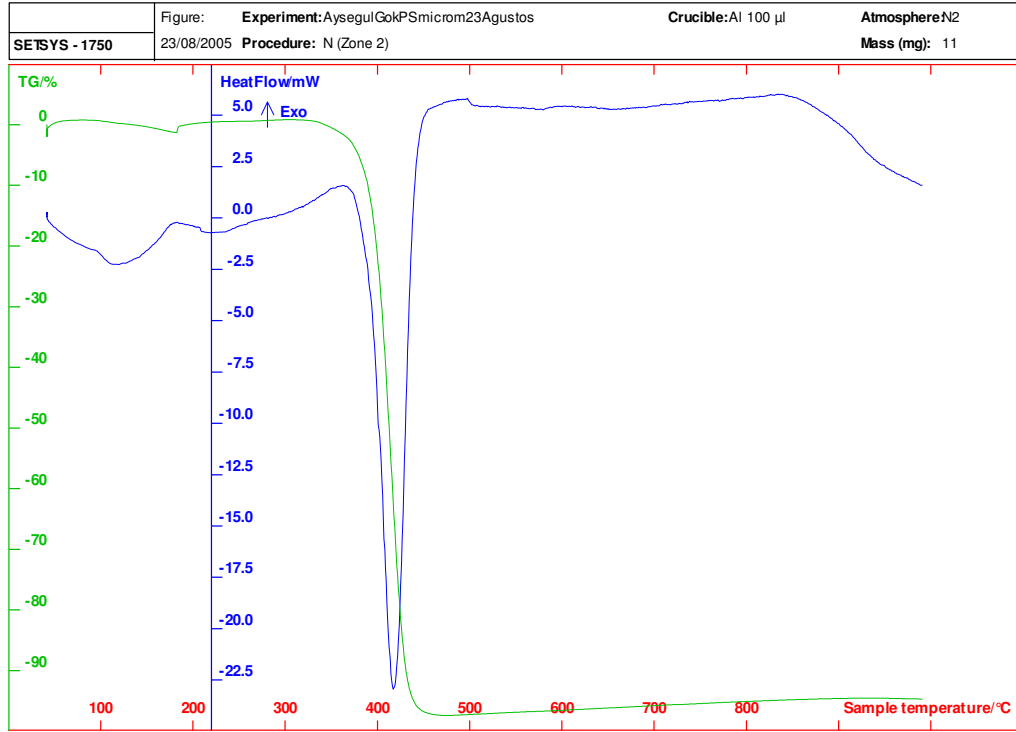
*T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı

*T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı

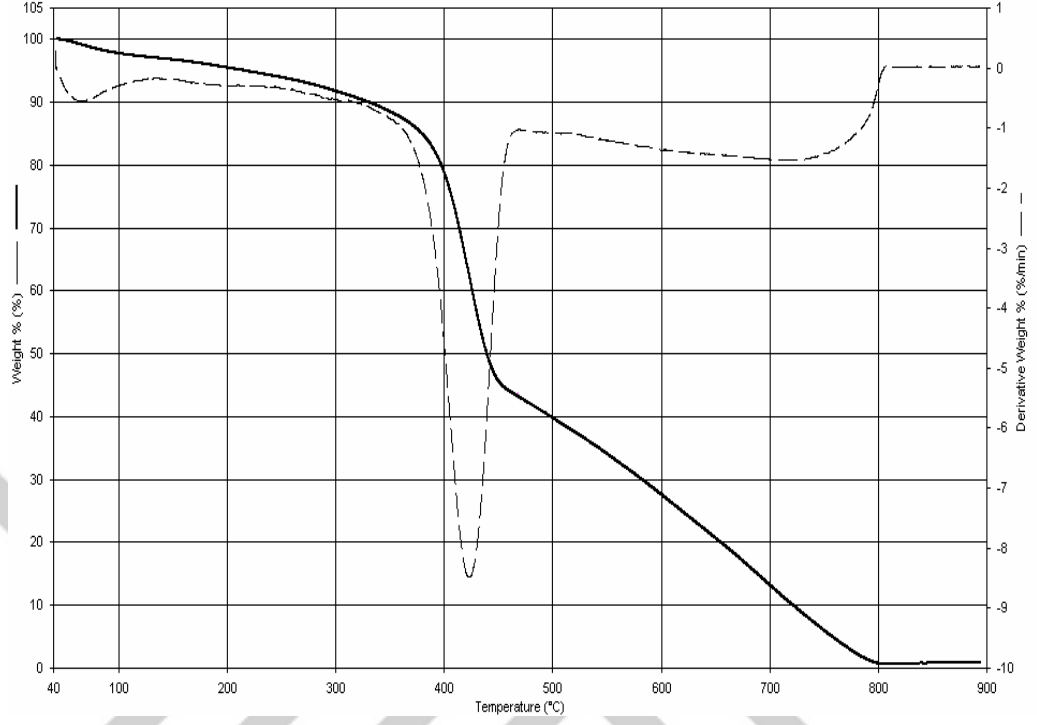
*T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık



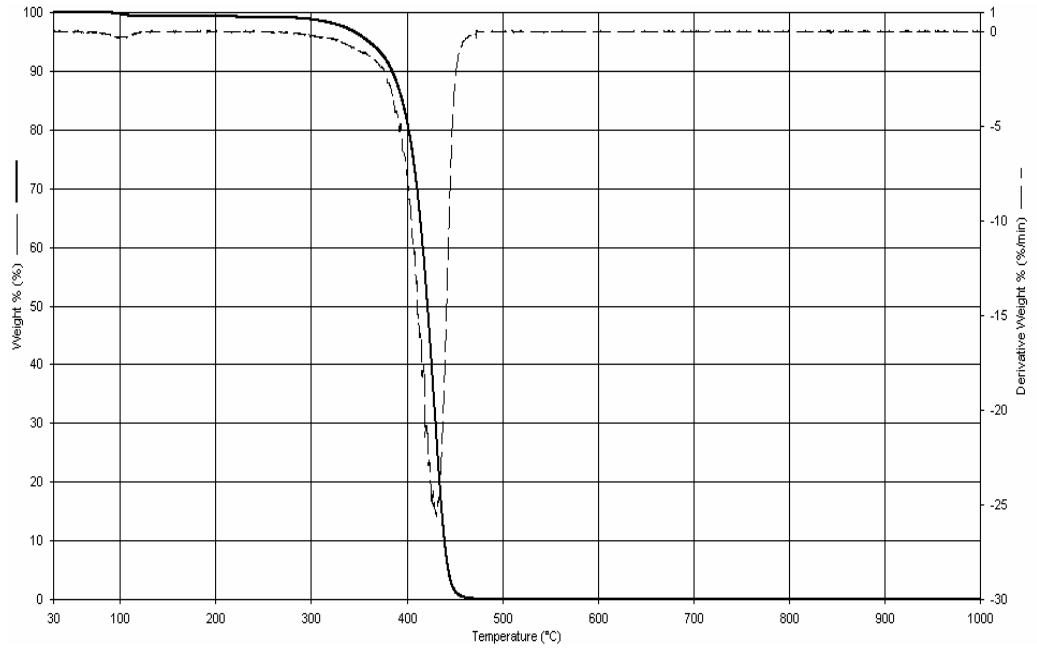
Şekil 4.48. PPy homopolimerinin TGA eğrisi



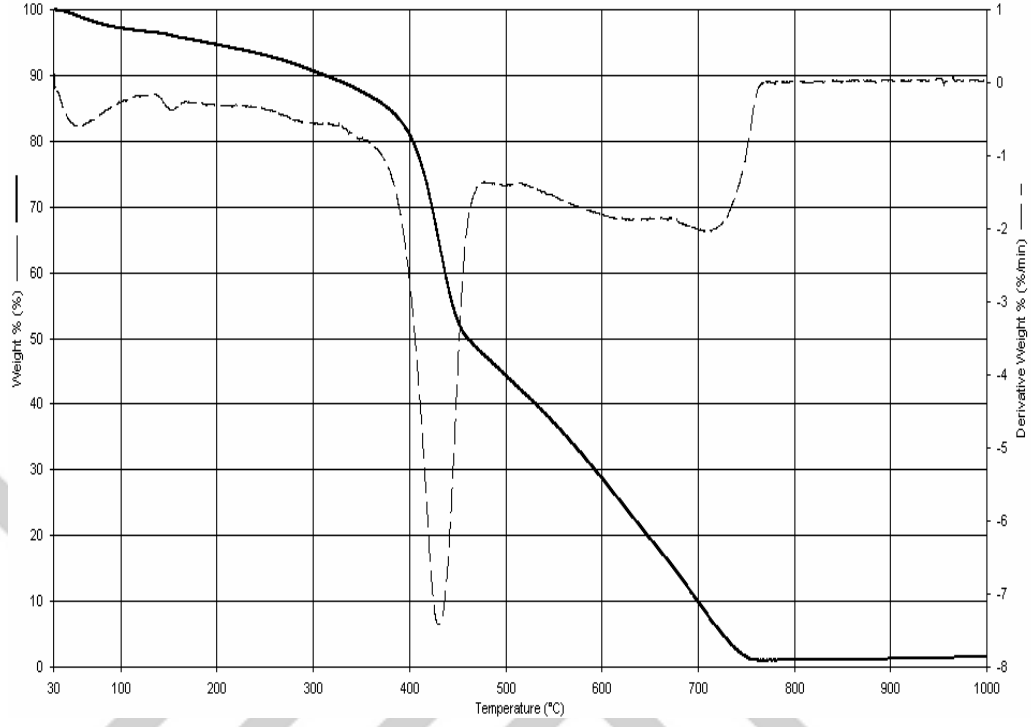
Şekil 4.49. PS(2000nm)'nin TG-DTA eğrisi



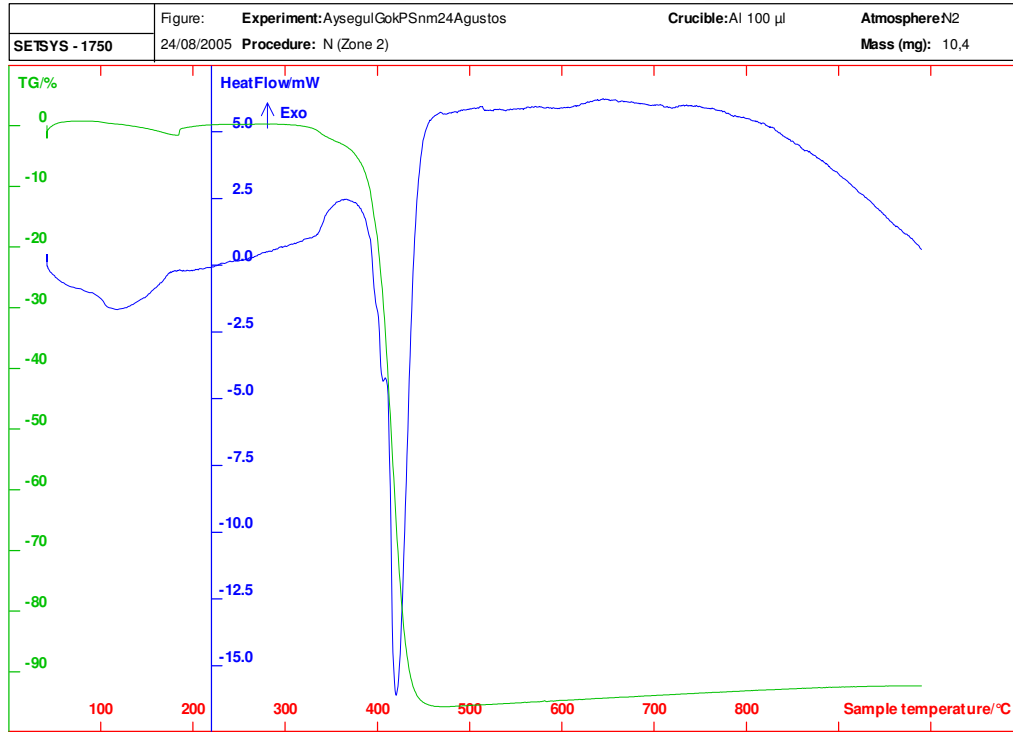
Şekil 4.50. PS(2000nm)/PPy kompozitinin TGA eğrisi



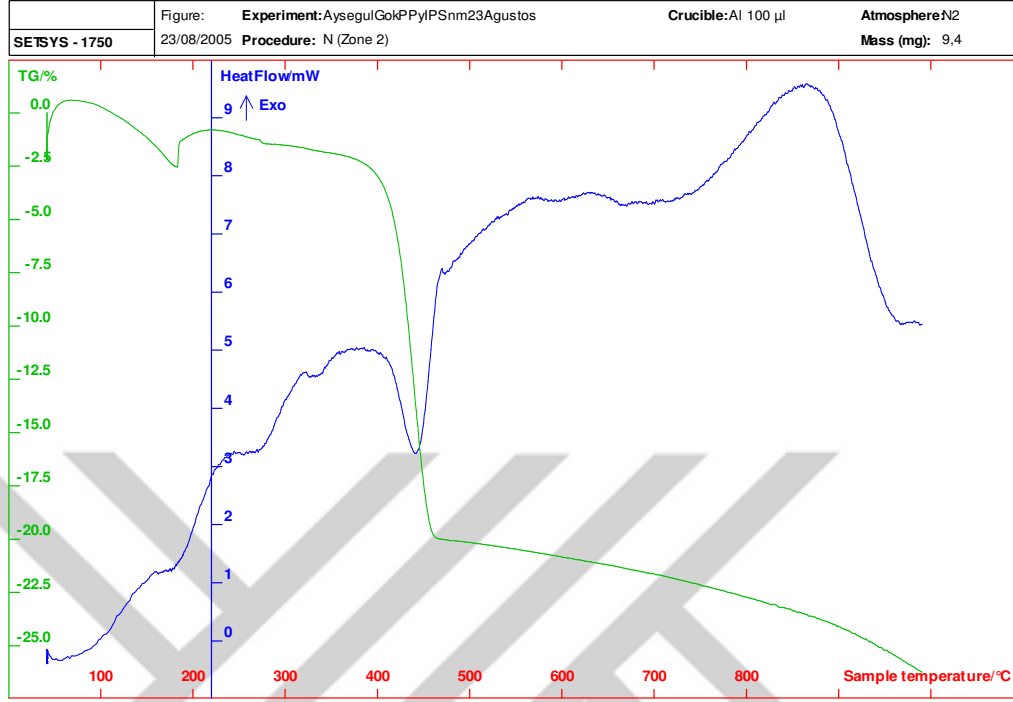
Şekil 4.51. PS(1794nm)'nin TGA eğrisi



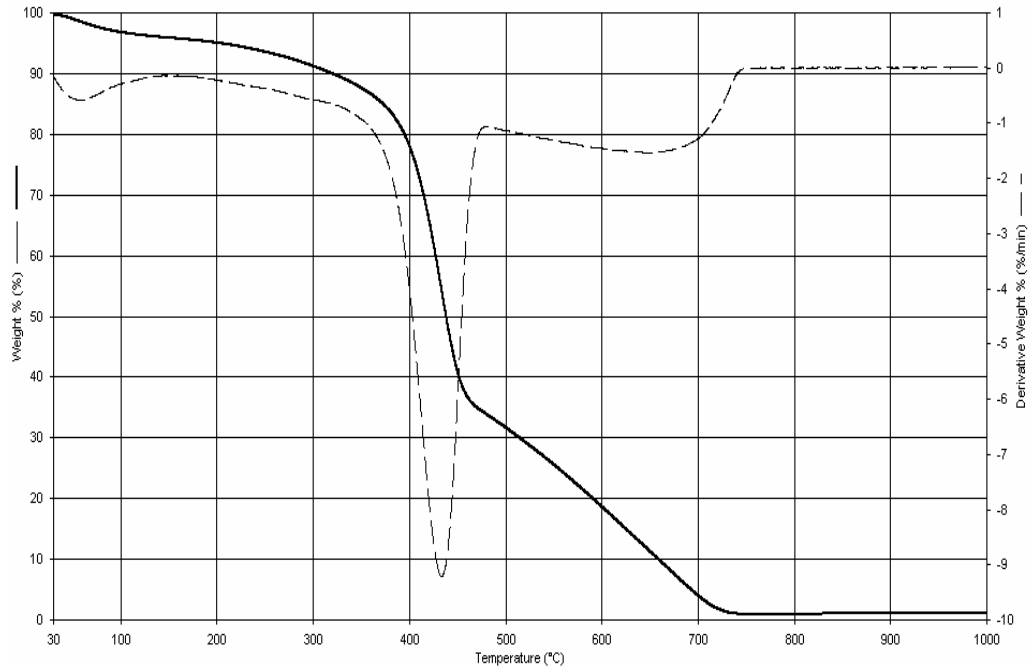
Şekil 4.52. PS(1794nm)/PPy kompozitinin TGA eğrisi



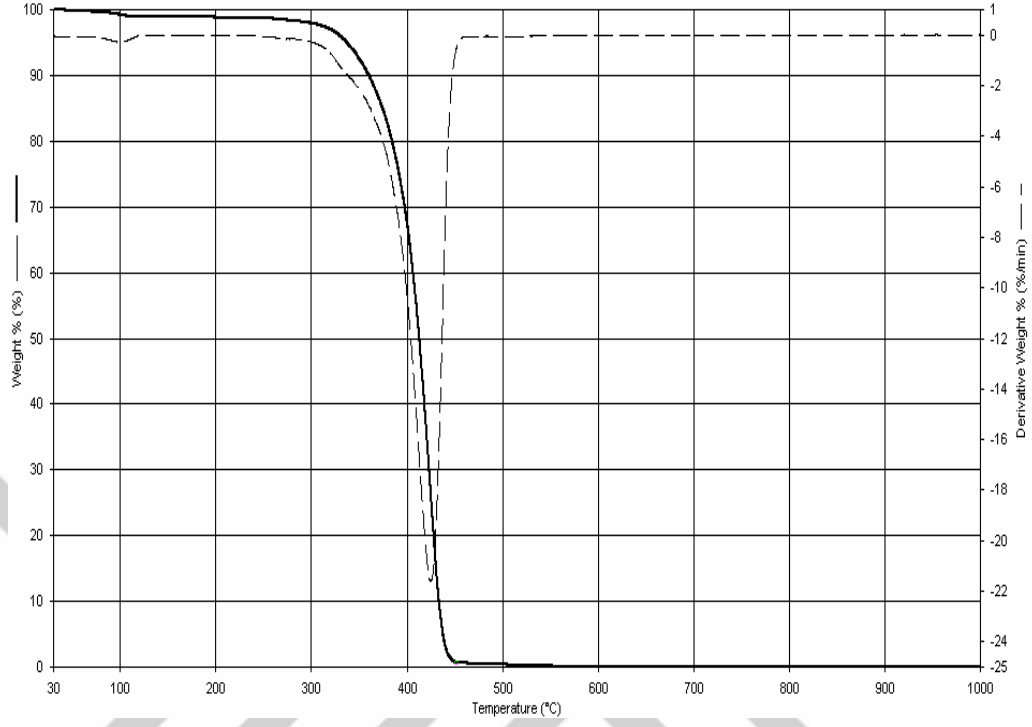
Şekil 4.53. PS(300nm)'nin TG- DTA eğrisi



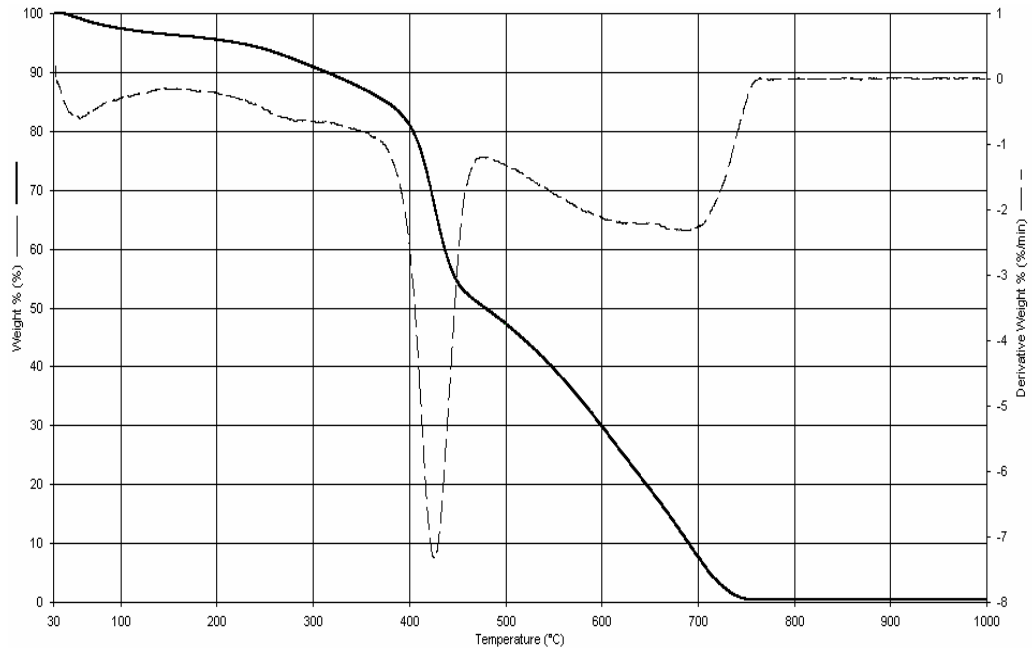
Şekil 4.54. PS(300nm)/PPy kompozitinin TG-DTA eğrisi



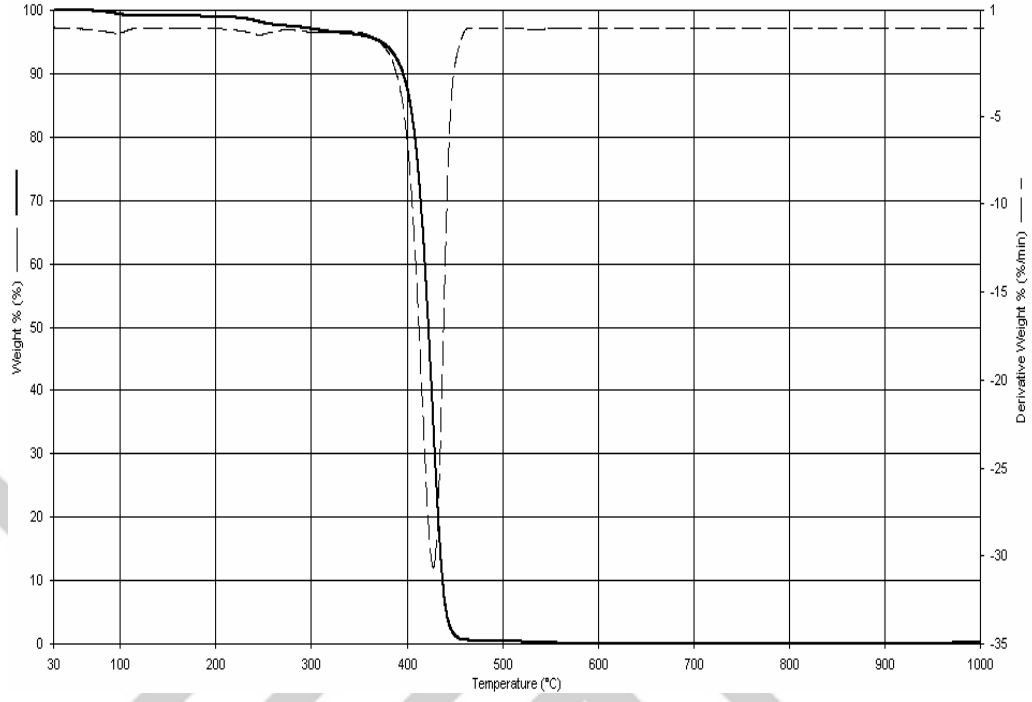
Şekil 4.55. PS(300nm)/PPy kompozitinin TGA eğrisi



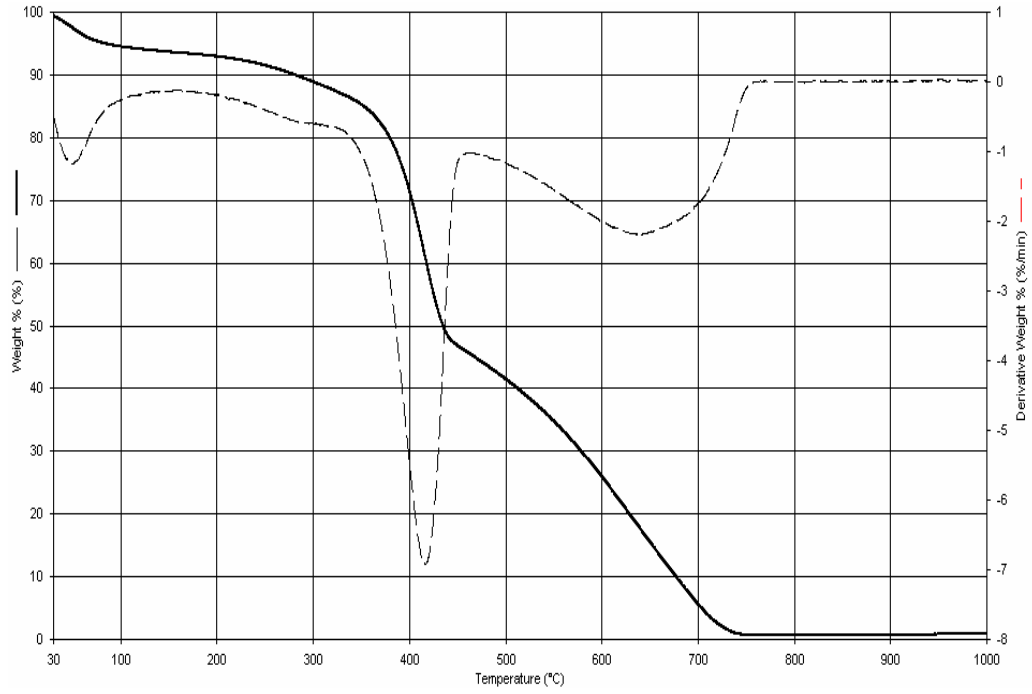
Şekil 4.56. PS(166nm)'nin TGA eğrisi



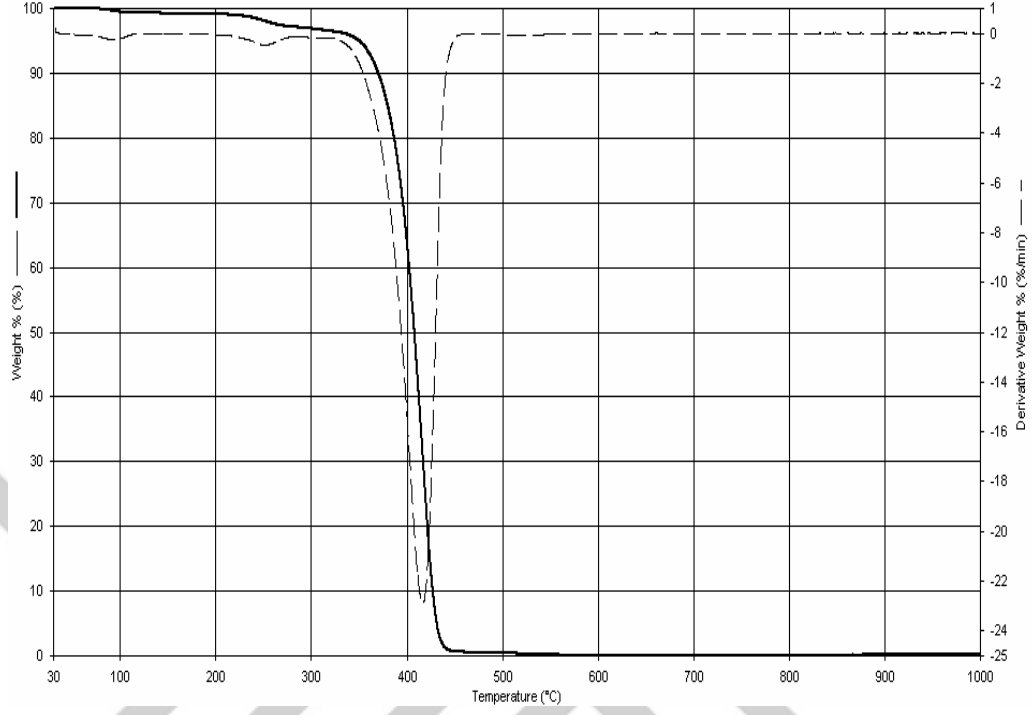
Şekil 4.57. PS(166nm)/PPy kompozitinin TGA eğrisi



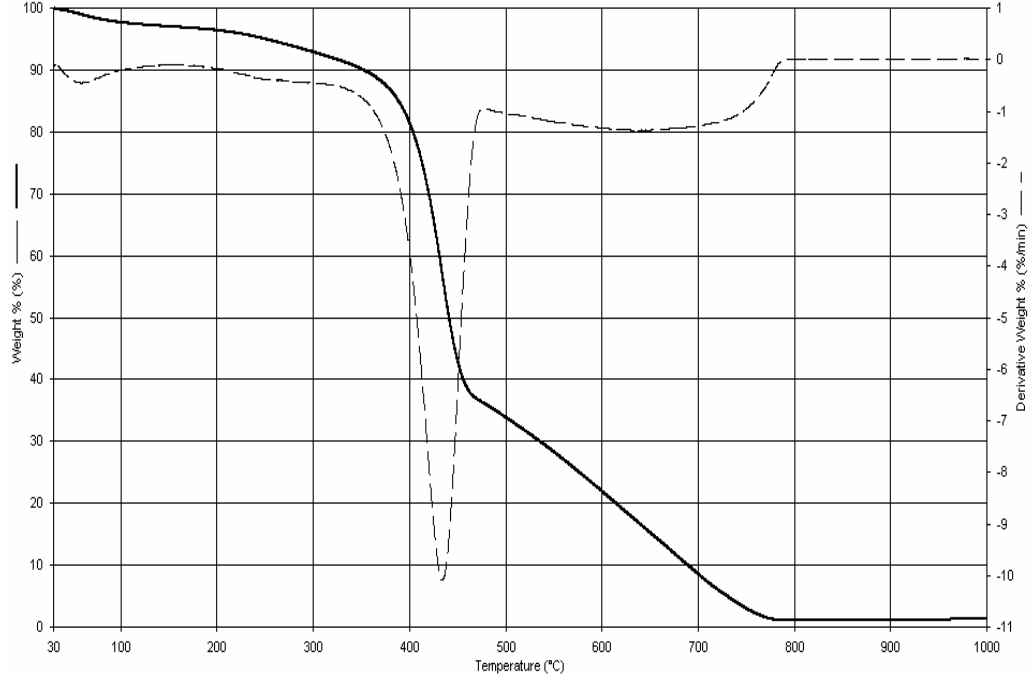
Şekil 4.58. PS(114nm)'nin TGA eğrisi



Şekil 4.59. PS(114nm)/PPy kompozitinin TGA eğrisi



Şekil 4.60. PS(96,6nm)'nin TGA eğrisi



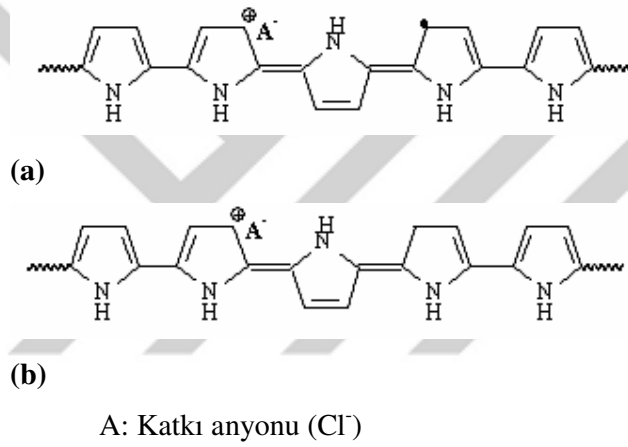
Şekil 4.61. PS(96,6nm)/PPy kompozitinin TGA eğrisi

5. SONUÇLAR

- Kütle magnetik suseptibilite değerlerinden;

PS latekslerin: negatif (-), diamagnetik özellikte oldukları belirlendi.

Polipirol ve PS/PPy kompozitlerinin: pozitif (+), paramagnetik özellikte olduğu ve iletme mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğü anlaşıldı.



Şekil 5.62. Polipirolün polaron (a) ve bipolaron (b) yapıları

- Kimyasal yöntemle sentezlenen PS/PPy kompozitlerinde, 114 nm ve 96,6 nm boyutlarına sahip PS latekslerinin kompozitleri hariç diğerlerinde yaklaşık aynı yüzde de PPy elde edilmiştir.

- Tüm kompozitlerin 25 °C'teki iletkenlik değerleri karşılaştırıldığında 114 nm ve 166 nm boyutlarındaki PS latekslerinin kompozitlerinin iletkenliklerinin sırasıyla 0,2282 S/cm ve 0,6043 S/cm oldukları ve diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür.

- Farklı boyutlara sahip PS/PPy kompozitlerinin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında hem PPy hem de PS'ye ait bandlar görülmekle birlikte, bu

bandların değerlerinde kaymalar görülmüştür. Piklerdeki kaymalar PS lateksi ile PPy arasındaki moleküllerarası etkileşimi desteklemektedir.

● 114 nm boyutundaki PS lateksinin PS/PPy kompozitindeki FT-IR spektrumunda görüldüğü gibi, yüzde PPy miktarı arttıkça polistirene ait bandların şiddeti azalmaktadır. %58 PPy içeren kompozitin FT-IR spektrumunda tamamen PPy'nin FT-IR bandları baskın olarak görülmektedir.

● Elemental analiz sonuçlarından kompozit yapısında C ve H elementlerinin kütlece yüzdesinin artması ve N elementinin kütlece yüzdesinin azalması yapıya PS lateksinin girdiğini desteklemektedir.

● 100 °C sabit sıcaklıkta yapılan termal yaşlanma deneylerinin sonucunda kompozitlerin devam eden iletkenlik yüzdeleri Çizelge 5.1'de görülmektedir. PS(114nm)/PPy, PS(96,6nm)/PPy ve PS(166nm)/PPy kompozitlerinin 100 °C'daki relatif iletkenlik değerleri (%89, 83, 81) diğer kompozitlerden daha yüksektir.

Çizelge 5.9. 100 °C'daki bağıl iletkenlik %'leri

Örnek	Relatif İletkenlik (100 °C)
<i>PS(2000nm)/PPy</i>	56
<i>PS(1794nm)/PPy</i>	63
<i>PS(300nm)/PPy</i>	53
<i>PS(166nm)/PPy</i>	81
<i>PS(114nm)/PPy</i>	89
<i>PS(96,6nm)/PPy</i>	83
<i>PPy</i>	46

● Taramalı elektron mikroskobu (SEM) migrografları, partikül boyuttaki artışın PS lateksler üzerinde PPy'nin birikerek PS/PPy kompozitlerinin oluşumunu göstermektedir. Kompozitlerin SEM fotoğraflarını karşılaştırdığımızda nm boyutuna sahip PS latekslerinin PPy ile kaplanması ile daha homojen yapıların elde edildiği görülmektedir.

● Sabit sıcaklıkta iletkenliğin termal olarak azalması, kompozitlerin partikül boyutuna bağlı olarak değişmektedir.

● Hazırlanan tüm PS/PPy kompozitleri PPy'den daha yüksek termal kararlılık göstermiştir.

● 114 nm boyutundaki PS lateksinin kompoziti hariç, diğerleri de kompozitin PS lateksinden daha yüksek termal kararlılık göstermiştir.

● Farklı boyutlara ve uç gruplara sahip PS/PPy kompozitleri iletkenlik, termal ve morfolojik özellikleri açısından PPy homopolimerine göre oldukça elverişli materyaller olarak elde edildi. Bu materyalleri belirli boyutlarda küreler elde edilebilmesi avantajından tıp alanında, damar cerahisinde, ilaç sanayinde, sensör ve membran yapımında kullanımını önerebiliriz.

6. KAYNAKLAR

Al-Ahmed A., Mohammad F., Zaki M., Rahman A., 2006. Preparation, characterization,

thermooxidative degradation, and stability of Polyaniline/Polyacrylonitrile composites in terms of direct-current electrical conductivity retention, Inc. J. Appl. Polym. Sci. 99: 437-448.

Andersson M.R., Thomas O., Mammo W., Svensson M., Theander M., Inganas O., 1999. Substituted polythiophenes designed for optoelectronic devices and conductors, Journal Of Materials Chemistry 9 (9): 1933-1940.

Anunziata O.A., Costa M.B.G., Sanchez R.D., 2005. Preparation and characterization of

polyaniline containing Na-aimcm-41 as composite material with semiconductor behaviour, Journal of Coloid and Interface Science, 292, 509-516.

Arbizzani C., Mastragostino M., Meneghello L., Paraventi R., 1996. Electronically conducting polymers and activated carbon: Electrode materials in supercapacitor technology, Advanced Materials 8 (4): 331-334.

Armes S.P., 1987. Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by Iron(III) Chloride in aqueous-solution, Synthetic Metals 20 (3): 365-371.

Bajpai V., He P., Goettler L., Dong J.H., Dai L., 2006. Controlled syntheses of conducting polymer micro- and nano-structures for potential applications, Synthetic Metals 156: 466-469.

Bao Z.N., 2000. Materials and fabrication needs for low-cost organic transistor circuits,

Advanced Materials 12 (3): 227.

Bereket G., Hur E., Sahin Y., 2005. [Electrodeposition of polyaniline, poly\(2-iodoaniline\), and poly\(aniline-co-2-iodoaniline\) on steel surfaces and corrosion protection of steel](#), Applied Surface Science 252 (5): 1233-1244.

Bhat N.V., Shaikh Y.B., 1994. Synthesis and structural investigation of conductive composites from cellophane and polypyrrole, Journal of Applied Polymer Science 53 (2): 187-191.

Bredas J.L., Street G.B., 1985. Polarons, [bipolarons, and solitons in conducting polymers](#), Accounts of Chemical Research 18 (10): 309-315.

Cataldo P., Maltese P. 2002. Synthesis of alkyl and N-alkyl-substituted polyanilines a study on their spectral properties and thermal stability, European Polymer Journal, 38, 1791-1803.

Chen-Chi M. Ma, Yi-Jie Chen, Hsu-Chiang Kuan, 2005. Polystyrene nanocomposite materials: preparation, morphology, and mechanical, electrical, and thermal properties, Journal of Applied Polymer Science 98: 2266–2273.

Cho S., Kim W., Jeong G., Lee Y., 2005. Synthesis of nano-sized polypyrrole-coated polystyrene latexes, colloids and surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects 255:79-83.

Dubitsky Y.A., Zhubanov B.A., Maresch G.G., 1991. Synthesis of polypyrroles in the presence of ferric tetrafluoro-borate, Synthetic Metals 41 (1-2): 373-37.

[Forzani E.S.](#), [Zhang H.Q.](#), [Nagahara L.A.](#), [Amlani I.](#), [Tsui R.](#), [Tao N.J.](#), 2004.

A conducting polymer nanojunction sensor for glucose detection, Nano Letters 4 (12): 2519-2519.

- Gemeay A.H., Mansour I.A., El-Sharkawy R.G., Zaki A.B., 2005. Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids, *European Polymer Journal* 41 (11): 2575-2583.
- Genies E.M., Hany P., Santier C., 1988. A [rechargeable battery of the type polyaniline propylene carbonate - LiClO₄ - Li-Al](#), *Journal of Applied Electrochemistry* 18 (5): 751-756.
- Gupta R.K., Singh R.A., 2005. Preparation and characterization of polymer composites of polyaniline with poly(vinylchloride) and polystyrene, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2022-2028.
- Gustafsson G, Cao Y, Treacy G.M., Klavetter F., Colaneri N., Heeger A.J., 1992. Flexible Light-Emitting-Diodes Made From Soluble Conducting Polymers, *Nature* 357:478.
- Haimerl A., Merz A., 1987. Catalysis of quinone-hydroquinone redox reactions at polypyrrole benzenesulfonate-coated platinum-electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 220 (1): 55-65.
- Hillman A.R., Swann M.J., Bruckstein, 1990. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 291: 147.
- Hsing C.F., Kovacic P., Khoury I.A., 1983. Oligomers from biphenyl, biphenyl-d10, or para-terphenyl with aluminum-chloride cupric chloride - mechanism, electron-spin-resonance, and conductivity, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* 21 (2): 457-466.

- Hu Z., Shang X., Yang Y., Kong C., Wu H., 2006. The electrochemical synthesis of polyaniline/polysulfone composite films and electrocatalytic activity for ascorbic acid oxidation, *Electrochimica Acta* 51 (6): 3351-3355.
- Hwang L.S., Ko J.M., Rhee H.W., Kim C.Y.A., 1993. Polymer humidity sensor, *Synthetic Metals* 57 (1): 3671-3676.
- Kaempgen M., Roth S., 2006. [Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors](#), *J. Electroanalytical Chemistry* 586 (1): 72-76.
- Kang E.T., Neoh K.G., Ong Y.K., Tan K.L., Tan B.T.G., 1991. X-Ray photoelectron spectroscopic studies of polypyrrole synthesized with oxidative Fe(III) salts, *Macromolecules* 24 (10): 2822-2828.
- Kaynak A., Unsworth J., Clout R., Mohan A.S., Beard G.E., 1994. A study of microwave transmission, reflection, absorption, and shielding effectiveness of conducting polypyrrole films, *J. Appl. Polym. Science* 54 (3): 269-278.
- Khanna P.K., Kulkarni M.V., Singh N., Lonkar S.P., Subbarao V.V.V.S., Viswanath A.K., 2006. [Synthesis of HCl doped polyaniline-CdS nanocomposite by use of organometallic cadmium precursor](#), *Materials Chemistry and Physics* 95: 24-28.
- Khanna P.K., Singh N., Charan S., Subbarao V.V.V.S., Gokhale R., Mulik U.P., 2005. [Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method](#), *Materials Chemistry and Physics* 93 (1): 117-121.
- Kuhn H.H., Child A.D., Kimbrell W.C., 1995. Toward real applications of conductive polymers, *Synthetic Metals* 71 (1-3): 2139-2142.

- Kumar D., Sharma R.C., 1998. Advances in conductive polymers, European Polymer Journal 34 (8): 1053-1060.
- Lascelles S.F., Armes S.P., 1997. Journal of Material Chemistry (7): 1339.
- Leclerc M., 1999. Optical and electrochemical transducers based on functionalized conjugated polymers, Advanced Materials 11 (18): 1491.
- Liu Z.S., Calvert P., 2000. Multilayer hydrogels as muscle-like actuators, Advanced Materials 12 (4): 288-291.
- Maiti S., 1994. [Recent trends in conducting polymers - problems and promises](#), Indian Journal of Chemistry Section A-Inorganic Bio-inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry 33 (6): 524-539.
- Mastragostino M., Soddu L., 1990. Electrochemical characterization of n doped polyheterocyclic conducting polymers .1. polybithiophene, Electrochimica Acta 35 (2): 463-466.
- Meal L., 2005. Use of fourier transform infrared and second derivative ultraviolet spectrometry in determining Polystyrene–Poly(4-vinylpyridine) blend composition, Inc. J Appl Polym Sci 98:2422–2426.
- Migahed M.D., Fahmy T., Ishra M., Barakat A., 2004. Preparation, characterization, and electrical conductivity of polypyrrole composite films, Polymer Testing 23, 361-365.
- Naarman H., 1987. Makromol. Chemistry Macromolecules Symp. 8,1. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Nalwa HS, editor, 1997.
- Nalwa H.S., 1997. Handbook of Organic Conductive Polymers: Vol. 2. Conduitive

Polymers: Synthesis and Electrical Properties, Chichester: Wiley 415-460.

Omastova M., Pavlinec J., 1997. Synthesis, electrical properties and stability of polypyrrole-containing conducting polymer composites, *Poly. Int.* 43: 109-116.

Omastova M., Podhradská S., Prokes J., Janigova I., Stejskal J., 2003. Thermal ageing of conducting polymeric composites, *Polymer Degradation and Stability* 82: 251-256.

Raffa D., Leung K.T., Battaglini F., 2003. [A microelectrochemical enzyme transistor based on an N-alkylated poly\(aniline\) and its application to determine hydrogen peroxide at neutral pH](#), *Analytical Chemistry* 75 (19): 4983-4987.

Rahmanifar M.S., Mousavi M.S., Shamsipur M., Heli H., 2005. A study on open circuit voltage reduction as a main drawback of Zn-polyaniline rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*, 132, 296-301.

Rajapakse R.M.G., Krishantha D.M.M., Tennakoon D.T.B., Dias H.R., 2006. Mixed-conducting polyaniline-fuller's earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation, *Electrochimica Acta* 51 (12): 2483-2490.

Randriamahazaka H., Noel V., Guillerez S., Chevrot C., 2005. Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization, *Journal of Electroanalytical chemistry*, 585, 157-166.

Rocco A.M., DePaoli M.A., Zanelli A., Mastragostino M., 1996. An electrochromic

device combining polypyrrole and WO_3 . Liquid electrolyte, *Electrochimica Acta* 41 (18): 2805-2816.

Rosseinsky D.R., Morse N.J., Slade R.C.T., Hix G.B., Mortimer R.J., Walton D.J., 1991.

[Mechanisms of the chemical and electrochemical polymerizations of pyrrole compared by product spectrometry and conductivity loss effected by pyridine inhibition or by over-oxidation](#), *Electrochimica Acta* 36 (3-4): 733-738.

Roth S., Graupner W., 1993. Conductive polymers - evaluation of industrial applications, *Synthetic Metals* 57 (1): 3623-3631.

Rudge A., Davey J., Raistrick I., Gottesfeld S., Ferraris J.P., 1994. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources* 47 (1-2): 89-107.

Sari B., 1998. Anilin ve türevlerinin elektrokimyasal polimerleşmesi, bazı kompozitlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara.

Scherer R., Bernardes A.M., Forte M.M.C., Ferreira J.Z., Ferreira C.A., 2001. Preparation and physical characterization of a sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) and polypyrrole composite membrane, *Materials Chemistry and Physics* 71, 131-136.

Shirakawa H., Ikeda S., 1971. Infrared spectra of poly(acetylene), *Poly. J.* 2 (2):231.

Skotheim T., Petersson L.G., Ingnas O., [Lundstrom I.](#), 1982. [Photo-electrochemical behavior of N-Si electrodes protected with Pt-Polypyrrole](#), *Journal of The Electrochemical Society* 129 (8): 1737-1741.

- Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.F., editors, 1998. Handbook of conducting polymers. 2nd ed. New York: Marcel Dekker.
- Soares B. G., Cario F. O., Jr., 2006. Reactive Compatibilization of polystyrene/Poly(Ethylene-co-Vinyl Acetate) (EVA) Blends, Inc. J. Appl. Polym. Sci. 99: 14-22.
- Stanke D., Hallensleben M.L., Toppare L., 1993. Electrically conductive poly(methyl methacrylate-g-pyrrole) via chemical oxidative polymerization, Synthetic Metals 55 (2-3): 1108-1113.
- Talaie A., 1997. [Conducting polymer based pH detector: A new outlook to pH sensing technology](#), Polymer 38 (5): 1145-1150.
- Travas-Sejdic J., Soman R., Peng H., 2006. [Self-assembled polyaniline thin films: Comparison of poly\(styrene sulphonate\) and oligonucleotide as a polyanion](#), Thin Solid Films 497 (1-2): 96-102.
- Trung T., Trung T.H., Ha C.S., 2005. Preparation and cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures, Electrochimica Acta 51 (5): 984-990.
- Virji S., Huang J.X., Kaner R.B., Weiller B.H., 2004. Polyaniline nanofiber gas sensors:
Examination of response mechanisms, Nano Letters 4 (3): 491-496.
- [Xian Y.Z.](#), [Hu Y.](#), [Liu F.](#), [Xian Y.](#), [Wang H.T.](#), [Jin L.T.](#), 2006. Glucose biosensor based
on Au nanoparticles-conductive polyaniline nanocomposite, Biosensors & Bioelectronics 21 (10): 1996-2000.
- Yang Y., Chu Y., Yang F., Zhang Y., 2005. Uniform hollow conductive polymer

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şeyda Süzer

Doğum Yeri : Isparta

Doğum Yılı : 1978

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve akademik Durumu :

Lise 1992-1995 Isparta Süleyman Demirel Fen Lisesi

Lisans 1995-2000 Boğaziçi Üniversitesi

Yabancı Dil : İngilizce

İş Deneyimi :

2001-2004 yılları arasında enerji ve tekstil kimyasalları sektörlerinde çalıştı.