

**T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİANİLİN VE TÜREVLERİ İLE PVC
NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ VE GAMA
RADYASYONUNUN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Emel COŞKUN

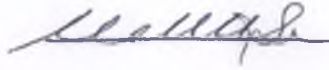
**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Uğur Adnan SEVİL**

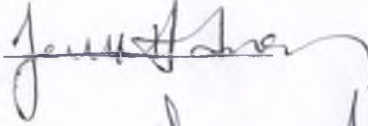
**HAZİRAN 2013
ÇORUM**

Emel COŞKUN tarafından hazırlanan “Polianilin ve türevleri ile PVC nanokompozitlerin sentezlenmesi ve Gama radyasyon etkisinin incelenmesi” adlı tez çalışması 12/06/2013 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/~~oy~~
~~çokluğu~~ ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

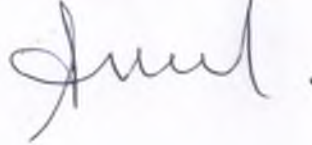
Prof. Dr. Murat ŞEN



Doç. Dr. Uğur Adnan SEVİL



Doç. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun ~~16.07/2013~~ tarih ve ~~2013/01~~.....sayılı kararı ile Emel COŞKUN’ un Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Emel COŞKUN



**POLİANİLİN VE TÜREVLERİ İLE PVC NANOKOMPOZİTLERİN
SENTEZLENMESİ VE GAMMA RADYASYONUNUN ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Emel COŞKUN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Haziran 2013

ÖZET

Bu çalışmada, PVC/PANİ filmlerin hazırlanması, PVC/PANİ-baz, 2-Cl-PANİ ve PVC/2-Cl-PANİ-baz kompozit küreler 2-Cl-PANİ/PANİ-baz kopolimerlerin yüksek enerjili radyasyonla etkileşmesi sonucunda, iletkenlik özelliğinde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir.

Polianilin; kolay sentezlenebilmesi, atmosfer koşullarına dayanıklılığı, iyi redoks özellikleri ve kullanım alanının genişliği (mikroelektronik, korozyon önleme vb.gibi), onu iletken polimerler arasında en önemlilerden biri haline getirmiştir. Polianilin (PANİ), kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenir. Leucoemeraldin (LB), emeraldin (EB) ve pernigrenalin (PB) olmak üzere değişik oksidasyon formları vardır. LB ve PB formu sırası ile tamamen indirgenmiş ve tamamen yükseltgenmiş formlarıdır. EB formunda ise indirgenmiş ve yükseltgenmiş birimlerin sayısı eşittir ve yalnızca emeraldin tuzu, PANİ'nin iletken formudur. Kullanılan asidin pH' ı, dopantın büyüklüğü, tipi, şekli ve konsantrasyonu, polianilin oluşmasında önemli rol oynarlar. Aynı şekilde, PANİ'nin iletkenliğini de etkileyen; doplanma derecesi, oksidasyon durumu ve polimerin morfolojisi gibi faktörler vardır.

PVC, γ ışınları ile etkileştiğinde radyoliz ürünü olan HCl gazı salmaktadır. Bu gazın kompozit ve karışım yapısında bulunan PANİ-baz yapısına katılması (dope) sonucunda iletken yapıya dönüşmüştür.

Yaptığımız çalışmada, yalıtkan yapıda PVC/PANİ-baz kompozit ve PVC/PANİ-baz karışımları hazırlanmış ve bu örnekler γ - ışınları ile değişik (50, 100, 150, 200 kGy) dozlarda ışınladığında iletken yapıya dönüşmüşlerdir.

PVC/PANİ-baz kompozit ve PVC/PANİ-baz karışım örnekler ile yapılan iletkenlik ölçüm çalışmaları sonucunda, başlangıçta 10^{-8} S/cm olan (yalıtkan) iletkenlik değerlerinin, ışınlama sonrasında 10^{-3} S/cm değerlerine ulaştığı gözlenmiştir. Ayrıca PVC/PANİ-tuz iletken yapının iletkenliğindeki değişim de incelenmiş ve radyasyon etkisi ile iletkenliğinde önemli değişimler olmadığı gözlenmiştir.

Bu örnekler üzerinde ışınlamanın yarattığı etkiler spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Bu çalışmalar, FT-IR, UV-Gör, SEM yöntemleri ile yapılmıştır. FT-IR yöntemi ile yapılan çalışmalarda, -1600, 1500, 1450, 1160 cm^{-1} deki bandlar ve diğer bandlar analiz edilmiş ve 1160 cm^{-1} de iletkenliği karakterize eden bandların şiddetlerinin ve alanlarının ışınlama dozu arttıkça arttığı gözlenmiştir. UV-Gör bölge spektroskopik yöntemi ile yapılan çalışmalarda ise, ışınlamadan önce yani yalıtkan halde iken 600 nm de gözlenen bandın, ışınlama dozuna bağlı olarak kaybolduğu ve aynı zamanda 800 nm de yeni bir bandın oluştuğu ve ışınlama dozunun artışı ile bu bandın şiddetinde artış olduğu belirlenmiştir.

Bütün bu sonuçlar PVC/PANİ-baz yalıtkan sistemlerinin yüksek enerjili ışınlarla ışınladığında PVC' nin saldığı HCl ile PANİ' de iletkenlik artışına yol açtığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: İletken polimerler, Polianilin ve türevleri, PVC, kompozit

**SYNTHESIS OF POLYANILINE AND ITS DERIVATIVES WITH PVC
NANOCOMPOSITES AND RESEARCH OF GAMMA RADIATION IMPACT**

Emel COSKUN

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2013

ABSTRACT

In this study, changes which were occurring in conduction property of the preparation of PVC/PANI films, PVC/PANI base, 2-CI-PANI and PVC/2-CI-PANI-base composite spheres, 2-CI-PANI/PANI – base copolymers were investigated as a result of interaction of high-energy radiation.

Polyaniline is a very important material in the class of conducting polymers because it is synthesized easily, it is environmental stable, it has good redox properties and very large usage field like as microelectronic, corrosion prevention. After this discovery, conducting polymers have generated much scientific interest. Polyaniline (PANI) is synthesized with electrochemical or chemical methods. It has different intrinsic oxidation states, leucoemeraldine (LB), emeraldine (EB) and pernigrenaline (PB). LB and PB form is fully reduced and oxidized form of the polyaniline, respectively. In the EB form, reduced and oxidized units are equal number. Emeraldine salt is the only conducting form of the PANI. Polymer growth of PANI is affected from the type, size and shape of the dopant, concentration of the dopant, pH of the acid in the same way, conductivity of the PANI depends on the degree of doping, oxidation state, and the particle morphology.

When PVC interacts with γ rays release HCl gas which is radiolysis product. As a result of this gas participates to composite and PANI-base structure which is mixture structure (dope) has become conductive.

In our study, non-conductive PVC/PANI-base composite structure and PVC/PANI – base blends were prepared. When these samples irradiated with γ rays at different doses (50-10-150-200 kGy), they turned into conductive structure.

As a result of the conductivity measurement studies with PVC/PANI-base composite and PVC/PANI-base blend samples, the studies showed that the initial 10^{-8} S/cm (non-conducting) conductivity values was observed 10^{-3} S/cm after irradiation. In addition, the change in conductivity of PVC/PANI-salt conductive structure were examined and no significant changes in conductance was observed with radiation effect.

The effects of irradiation on these samples were investigated by spectroscopic methods. These studies were done with FT-IR, UV-Gör, SEM methods. -1600, 1500, 1450, 1160 cm^{-1} and the other bands were analysed with FT-IR methods and intense and areas of the bands which characterized the conductivity at 1160 cm^{-1} was observed increasing with the increasing irradiation dose. With the spectroscopic studies by the method of UV-Gör determined that observed band before irradiation at 600 nm was lost depending on the irradiation dose and at the same time at 800 nm a new band occurred and intensity of this band increased with the increase of irradiation dose.

All these results showed that when PVC/PANI-base insulating systems were irradiated with high energy rays, HCl which was released from PVC has led to an increase in the conductivity of PANI.

Keywords: Conductive polymers, Polyaniline and derivatives, PVC, composite

TEŞEKKÜR

Çalışmamın ortaya konulmasında, çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, sınırsız desteklerini ve yardımlarını gördüğüm, azimle yaptığım çalışmalarda bana güvenerek laboratuvar imkânlarından sınırsız bir şekilde yararlanmama izin veren, çok kıymetli Hocam Doç. Dr. Sayın Uğur Adnan SEVİL'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bize her zaman fikir ve görüşleriyle destekte bulunan Sayın Prof. Dr. Olgun GÜVEN Hocama da teşekkürü bir borç bilirim.

Hitit Üniversitesi BAP komisyonuna desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Konya Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarı çalışanlarına SEM ve spektrokopik ölçümlerin yapılmasına yardımcı oldukları için başta FATİH ÖZCAN olmak üzere yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Işınlamaların yapılmasında gösterdikleri büyük özverilerden dolayı, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi personeline başta Erdal TAN olmak üzere katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Sevgili arkadaşım Cemile Uzman ADIYAMAN'a yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, yüksek lisans çalışmalarımı sundukları bölüm imkânları ile tamamlamama yardımcı ve destek oldukları için, hocalarıma ve asistan hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili aileme, eğitimim ve tez çalışmam süresince bugüne kadar göstermiş oldukları sonsuz desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
RESİMLER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	8
2.1. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması.....	8
2.1.1. İletken polimer oluşturmada doping işlemi.....	10
2.1.2. Atlama (hopping) olayı	13
2.2. Polianilin ve Türevlerinin Sentezi.....	14
2.2.1. Kimyasal polimerleşme	15
2.2.2. Elektrokimyasal polimerleşme	17
2.2.3. Diğer sentez yöntemleri	18
2.2.4. İletken kompozit, blend ve kopolimer sentezi	19
2.3. Kimyasal Yapı ve Özellikleri	19
2.3.1. Asit- baz davranışları	19
2.3.2. İletkenlik.....	20
2.4. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	23

2.4.1. Şarj olabilen pil yapımlarında	23
2.4.2. pH sensörleri	24
2.4.3. Gaz sensörleri	24
2.4.4. Biyosensörler.....	24
2.4.5. Elektronik cihazlarda.....	24
2.4.6. Fotoelektrokimyasal hücrelerde	24
2.4.7. Elektrokromik aletlerde	25
2.4.8. İyon seçici elektrot yapımlarında	25
2.4.9. Korozyon inhibitörü olarak	25
2.4.10. İyon değişim membran hazırlanmasında.....	25
2.4.11. Yapay kaslar	25
2.4.12. İletken lifler yapımında	26
2.5. Önceki Çalışmalar	26
2.6. Radyasyonun Madde ile Etkileşimi.....	28
2.6.1. Fotoelektrik etki	29
2.6.2. Compton etkisi	29
2.6.3. Çift oluşumu.....	30
2.7. Radyasyonun Polimerlere Etkileri	30
2.7.1. Zincir kesilmesi ve çapraz bağlanma	31
2.7.2. Gaz oluşumu.....	32
2.7.3. Çift bağ oluşumu	33
2.7.4. Oksijen etkisi.....	33
2.7.5. Tutuklanmış radikaller ve ışınlama sonrası etkiler	33
2.7.6. Katkı maddelerinin etkisi	34

2.7.7. Mekanik özelliklerin değişimi.....	34
2.8. Polianilin (PANİ)'in Radyasyon Kimyası.....	36
2.9. Poli(Vinil Klorür)'ün Radyasyon Kimyası	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Materyal.....	40
3.1.1. Kimyasal maddeler.....	40
3.1.2. Cihazlar	40
3.2. Metod.....	41
3.2.1. Fang Liu Metodu ile nano boyutta polianilin sentezi	41
3.2.2. Farklı PVC oranları kullanılarak PVC/PANİ kompozit kürelerin sentezi	41
3.2.3. Farklı PVC oranları kullanılarak PVC/2-Cl-PANİ kompozit küreciklerinin sentezi.....	42
3.2.4. Farklı oranlarda 2-Cl-PANİ/APS oranları kullanılarak 2-Cl-PANİ-PANİ kopolimer sentezi	42
3.2.5. Hazırlanan polimer, kopolimer ve kompozit kürelerin NaOH ile yalıtkan forma (undoping) dönüştürülmesi	43
3.2.6. Çözünürlük testleri	43
3.2.7. Hazırlanan polimerden filmlerin elde edilmesi.....	43
3.2.8. Deneysel teknikler.....	45
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	46
4.1. Çözünürlük Test Sonuçları.....	46
4.2. İletkenlik Ölçümleri	47
4.2.1. Nano boyutta sentezlenen polianilin- tuz yapısında hazırlanan örneklerin iletkenlik ölçümleri	47
4.2.2. Farklı PVC oranları kullanılarak hazırlanan PVC/PANİ kompozit küreler ve bunlardan elde edilen filmlerin iletkenlik ölçümleri	48

4.2.3. Farklı PVC oranları kullanılarak hazırlanan PVC/2-Cl-PANİ kompozit kürelerin iletkenlik ölçümleri	50
4.2.4. Farklı oranlarda 2-Cl-anilin monomeri kullanılarak hazırlanan 2-Cl-PANİ/PANİ kopolimerin iletkenlik ölçümleri	51
4.3. SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi	54
4.3.1. Nano boyutta sentezlenen polianilin- tuz yapısında hazırlanan örneklerin SEM görüntüleri.....	54
4.3.2. Farklı PVC oranları kullanılarak hazırlanan PVC/PANİ kompozit kürelerin SEM görüntüleri.....	56
4.3.3. Farklı oranlarda 2-Cl-anilin monomeri kullanılarak hazırlanan 2-Cl PANİ/PANİ kopolimer filmlerin SEM görüntüleri.....	57
4.4. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	59
4.4.1. Nano boyutta sentezlenen PANİ-tuz yapısında hazırlanan örneklerin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi.....	61
4.4.2. Farklı PVC oranları kullanılarak hazırlanan PVC/PANİ kompozit kürelerden THF çözeltilisinde hazırlanan filmlerin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi.....	64
4.4.3. Farklı PVC oranları kullanılarak hazırlanan PVC/ 2-Cl-PANİ kompozit kürelerin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi.....	67
4.4.4. Farklı oranlarda 2-Cl-anilin monomeri kullanılarak hazırlanan 2-Cl-PANİ/PANİ kopolimerin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi..	69
4.5. UV-Gör Bölge Spektrumlarının Değerlendirilmesi	72
4.5.1. PVC/PANİ kompozit kürelerden elde edilen filmlerin UV-Gör spektrumlarının değerlendirilmesi.....	72
4.5.2. PVC/2-Cl-PANİ kompozit kürelerden elde edilen filmlerin UV-Gör spektrumlarının değerlendirilmesi.....	73
4.5.3. 2-Cl-PANİ/PANİ kopolimerinden elde edilen filmlerin UV-Gör spektrumlarının değerlendirilmesi.....	75
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Farklı oranlarda 2-Cl-Anilin/APS.....	42
Çizelge 4.1. Çözünürlük test sonuçları	46
Çizelge 4.2. Polimer örneklerin oda sıcaklığında elektriksel iletkenlikleri.....	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Poli(asetilen)	3
Şekil 1.2. Poli(pirrol)	4
Şekil 1.3. Poli(tiyofen)	5
Şekil 1.4. Poli(anilin)	6
Şekil 1.5. Polianilin yükseltgenme basamakları	7
Şekil 2.1. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması, PAC:poliasetilen, PE:polietilen, PS:polistiren, PPP: poliparafenilen, PT:politiyofen, PANİ:polianilin, PPy:polipirol.....	9
Şekil 2.2. Doping mekanizmaları.....	11
Şekil 2.3. Polypiroldeki yük dağılımı ve enerji bandlarının görünümü.....	12
Şekil 2.4. Poliasetilen için polaron ve bipolaron yapıları	13
Şekil 4.1. Yalıtkan PVC/PANİ kompozit kürelerden elde edilen filmlerin iletkenliklerinin ışınlama ile değişimi	48
Şekil 4.2. Yalıtkan PVC/2-CI-PANİ kompozit kürelerden elde edilen filmlerin iletkenliklerinin ışınlama ile değişimi	50
Şekil 4.3. Yalıtkan PVC/2-CI-PANİ/PANİ kompozit kürelerden elde edilen filmlerin iletkenliklerinin ışınlama ile değişimi	52
Şekil 4.4. Yalıtkan PVC/PANİ, PVC/2-CI-PANİ ve PVC/2-CI-PANİ/PANİ kompozit kürelerden elde edilen filmlerin iletkenliklerinin ışınlama ile değişimi	53
Şekil 4.5. 4, 20, 40 ml alkol kullanılarak sentezlenen polianilin tuz yapılarının FT-IR spektrumları ve bu spektrumlara ait SEM (a: 40 ml alkol, b: 20 ml alkol, c: 4 ml alkol) görüntüleri.....	61
Şekil 4.6. 40 ml alkol kullanılarak sentezlenen polianilin tuz yapısının FT-IR spektrumu	62

Şekil 4.7. 4, 20, 40 ml alkol kullanılarak sentezlenen polianilin baz yapıların FT-IR spektrumları	63
Şekil 4.8. 40 ml alkol kullanılarak sentezlenen polianilin baz yapının FT-IR spektrumu	63
Şekil 4.9. Saf PANİ kompozit baz ve tuz kürelerin FT-IR spektrumları.....	64
Şekil 4.10. 0.1, 0.5, 1 g PVC oranlarında hazırlanan PANİ kompozit baz kürelerin FTIR spektrumları	65
Şekil 4.11. 0.1, 0.5, 1 g PVC oranlarında hazırlanan PANİ kompozit tuz kürelerin FT-IR spektrumları	65
Şekil 4.12. 1 g PVC oranlarında hazırlanan PANİ kompozit baz kürelerin THF de çözülerek hazırlanan filmlerin değişik dozlarda ışınlanmasına ait FT-IR spektrumları	66
Şekil 4.13. Saf 2-CI-PANİ kompozit tuz ve baz kürelerin FT-IR spektrumları	67
Şekil 4.14. PVC/2-CI-PANİ kompozit filmlerin değişik dozlarda ışınlanmasına ait FT-IR spektrumları	68
Şekil 4.15. Saf 2-CI-PANİ/PANİ kompozit tuz ve baz kürelerin FT-IR spectrumları	69
Şekil 4.16. PVC/2-CI-PANİ/PANİ kopolimer kompozit filmlerin değişik dozlarda ışınlanmasına ait FT-IR spektrumları	70
Şekil 4.17. PVC/2-CI-PANİ/PANİ kopolimer kompozit filmlerin değişik dozlarda ışınlanmasına ait FT-IR spektrumları	71
Şekil 4.18. PVC/2-CI-PANİ/PANİ - baz, 2-CI-PANİ/PANİ – tuz ve baz kopolimer kompozit filmlerin değişik dozlarda ışınlanmasına ait FT-IR spektrumları	71
Şekil 4.19. PVC/PANİ-tuz ve PVC/PANİ-baz kompozit filmlerine ait UV-Gör spektrumları	72
Şekil 4.20. PVC/2-CI-PANİ-tuz ve PVC/2-CI-PANİ-baz kompozit filmlerine ait UV-Gör spektrumları	74
Şekil 4.21. PVC-2-CI-PANİ/PANİ-baz kompozit filmlerine ait UV-Gör spektrumları	75

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. PANİ kaplanmış PVC küreler ((a) 2 ml anilin + 1 g PVC, (b) 2 ml anilin + 3 g PVC, (c) 2 ml anilin + 5 g PVC).....	44
Resim 4.1. 4 ml alkol – 2 ml anilin kullanılarak hazırlanan PANİ nanoçubuklarına ait SEM görüntüleri	54
Resim 4.2. 20 ml alkol – 2 ml anilin kullanılarak hazırlanan PANİ nanoçubuklarına ait SEM görüntüleri	55
Resim 4.3. 40 ml alkol – 2 ml anilin kullanılarak hazırlanan PANİ nanoparçacıklarına ait SEM görüntüleri.....	55
Resim 4.4. 0.1 g PVC kullanılarak hazırlanan PVC/PANİ-baza ait SEM görüntüleri	56
Resim 4.5. 0.5 g PVC kullanılarak hazırlanan PVC/PANİ-baza ait SEM görüntüleri	56
Resim 4.6. 1 g PVC kullanılarak hazırlanan PVC/PANİ-baza ait SEM görüntüleri	57
Resim 4.7. 2 ml anilin-2 ml 2-CI-anilin kullanılarak hazırlanan 2-CI-PANİ/PANİ kopolimerinden PVC elde edilen filmlerin SEM görüntüleri.....	58
Resim 4.8. 2 ml anilin – 5 ml 2-CI-anilin kullanılarak hazırlanan 2-CI-PANİ/PANİ kopolimerinden PVC elde edilen filmlerin SEM görüntüleri.....	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

μm

Mikrometre

Kısaltmalar

Açıklama

APS

Amonyum Persülfat

PANİ

Polianilin

PVC

Polivinil Klorür

THF

Tetrahidrofur

2-CI-PANİ

2-CI-Polianilin

1. GİRİŞ

Son yıllarda, polimerlerin kullanım alanlarının artması, polimer bilim ve teknolojisindeki çalışmalara hız kazandırmış ve bilim adamları yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Bunların içinde iletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardandır (Chiang ve MacDiarmid, 1986; Randriamahazaka ve ark., 2005). İletken polimerler, onların geniş elektriksel, optik ve kimyasal özellikleri nedeniyle malzemelerin yeni bir sınıfı olarak ortaya çıkmıştır (Raghavendra ve ark., 2003). Bu amaçla yapılan çalışmalarda, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle pek çok iletken polimer sentezlenmiştir (Huang ve ark., 1986; Randriamahazaka ve ark., 2005).

İletken polimerle ilgili çalışmalar 1960'lı yıllarda başlar. İletken özelliğe sahip oldukları bilinmeksizin bu maddeler uzun yıllar boyunca bazı endüstrilerde kullanılmıştır, örneğin PANİ, 1850'den beri bilinmektedir ve tekstil alanında boya maddesi olarak kullanılmaktadır fakat bu kadar kısa sürede (yaklaşık 30 yıl içinde) bu denli yoğun bir araştırma alanı oluşturması, 1977 yılında MacDiarmid ve Heeger'in yeni bir elektronik malzeme çeşidi olan polimerik poli(asetilen), $(CH)_x$, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları ile yalıtkan halden iletken hale dönüştürülmesini gerçekleştirmelerinden sonra başlar (McAndrew, 1997). Bu maddenin yalıtkan hali ile iletken hali arasındaki iletkenlik farkının yaklaşık 10^{+1} mertebesinde olması, herhangi bir metal atomu içermediği halde, iletkenlik açısından bir metalin gösterdiği iletkenlik tipi ve özelliklerini göstermesi, ayrıca, poli(asetilen)'in yük transfer reaksiyonları ile indirgen ve yükseltgen maddelerle dope (yüklenmesinin) edilmesinin belirlenmesinden sonra bu yepyeni bir araştırma alanı ve teknoloji olarak ortaya çıkmıştır (Patil ve ark., 1988; McAndrew, 1997).

İletken polimerlerin en cazip ve ilgi çekici özelliği metaller ile kıyaslanabilecek kadar iyi iletkenliğe sahip olmaları ve beraberlerinde korozyon diye bir sorun getirmemeleridir (Başbilen, 2006).

İletken polimerler günümüzde bilimsel çalışmalarda, şarj olabilen pil yapımında, sensör yapımlarında, diyot, transistör ve mikroelektronik aletlerde, modifiye elektrot yapımlarında, elektronik gösterge panolarında ve biyokimyasal analizlerde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Randriamahazaka ve ark., 2005).

İletken polimerlerin iletkenliklerini, mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için farklı yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden birisi iletken polimerlerin kopolimerlerini Hu ve ark. (2006) veya kompozitlerini Bliznyuk ve ark. (2005) hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği kimyasal yöntemdir. Başka bir yöntem ise plastikleştirici rolü oynayan uygun bir dopant ile iletken polimerlerin blendlerini Randriamahazaka ve ark. (2005) hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği fiziksel yöntemlerdir (Grupta ve Singh, 2005).

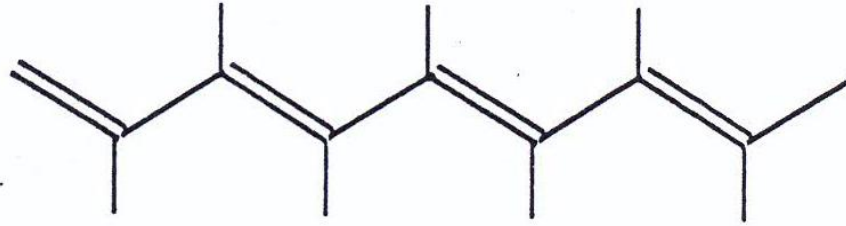
Son yıllarda iletken polimerlerin sayıca yetersiz olması nedeniyle anilin bazlı kopolimerlere de yoğun ilgi duyulmaktadır. Bu kopolimerler anilin ve diğer monomerin alternatif birimlerinden oluşan yeni polimerlerdir ve homopolimerlerinden tamamen farklı özellikler göstermektedirler.

Polimerlerin yükseltgenme-indirgenme davranışları homojen olmamaları ve iyonik geçirgenliklerinden dolayı çok karmaşıktır. Film içindeki yük taşınımı ve metal/polimer, polimer/elektrolit ara yüzeylerindeki yük transferi polimer kaplı metallerin redoks kinetikleri için anahtar rolü üstlenmektedir (Lang, 1999).

İletken polimerler arasında Polianilin (PANİ) kararlı elektriksel, optik, elektrokimyasal özelliklerinden dolayı en çok çalışılanlardan biridir (Hu ve ark., 2005; Wang ve Tan, 2006). PANİ kompozitlerinin sentezi birçok araştırmacı tarafından farklı maddeler (montmorillonit Ray ve Okamoto (2003), SiO₂ Ballav ve Biswas (2006), Al₂O₃, kil, kırmızı çamur Gök ve Oğuz (2006), Maity ve Biswas (2003; 2004) ve MnO₂ Biswas ve ark. (1999)) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

İletken polimerlerden en çok bilinen ve çalışılanlar şunlardır: Poli(asetilen), poli(p-fenilen), poli(p-fenilensülfat), poli(pirrol), poli(tiyofen), poli(anilin), poli(sülfünitrat), poli(vinilferrosan) vb. Bu polimerlerden bir kaçının temel özellikleri kısaca şöyledir;

Poli(asetilen): Poli(asetilen) konjugasyona sahip iletken polimerlerin en basit olanıdır.



Şekil 1.1. Poli(asetilen)

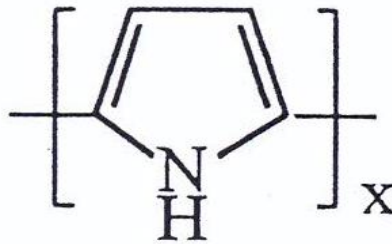
CH gruplarının tek yönlü olarak zayıf bağlarla örtüşmesiyle meydana gelmektedir. Cis ve trans izomerlerinin bir karışımı şeklinde hazırlanan bu polimerlerle elde edilen film kalınlıkları 10^{-5} ve 0,5 cm arasında değişmektedir (Patil ve ark., 1988). Düşük sıcaklıklarda; cis ve trans izomerleri herhangi bir oranda elde edilebilmesine rağmen, reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen ürün $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde bir sıcaklıkta birkaç dakika ya da daha uzun bir sürede tutularak cis yapının tamamen trans yapıya dönüşmesi gerçekleşebilmektedir. Trans izomer termodinamik bakımdan daha kararlıdır ve oda sıcaklığında tamamen trans yapıda polimer elde etmek de mümkündür.

Poli(asetilen)'in elektriksel iletkenliğini kimyasal ya da elektrokimyasal yöntemlerle doping (yükleme) yaparak kontrollü bir şekilde 10^{15} mertebesinde değiştirmek mümkündür. Yapılan bir başka çalışmada, Poli(asetilen)'in iletkenliği $1,5 \times 10^5$ S/cm olarak belirtilmiştir (Patil ve ark., 1988). Bu değer bakır metalinin iletkenliği ile karşılaştırılabilecek büyüklüktedir (Patil ve ark., 1987). Bu polimerin yapısında iletkenliği sağlayan yük taşıyıcı gruplar (radikal-kasyonlar ve vb), yük transfer maddelerinin katılması ile sağlanmaktadır. Yük transferi polimerden akseptör maddeye (A) doğru olursa, A^{-} anyonunun varlığında polimer zinciri polianyon gibi

davranır. D gibi bir donör maddenin varlığında ise polimer zincirleri polianyon gibi davranırken donör madde bir katyon (D^+) gibi davranır. A^- ya da D^+ iyonları polimer zincirleri arasında bulunur ve difüzyonla ilerler ve yükleme işlemi tersinir olarak gerçekleşir.

Tersinir yükleme işlemi elektrokimyasal yolla da gerçekleştirilebilir. Bu durumda polimer bir elektrot gibi çalışır, yükseltgenme ya da indirgenmeye bağlı olarak karşı iyon (counter ion) elektrolit ortamdan polimer zincirleri arasına girer. Bu işlemin tersinir olarak gerçekleşmesi, yükleme olayı sırasında $(CH)_x$ polimer zincirlerinin hiçbir bozulmaya uğramadan kaldıklarını ifade eder.

Poli(pirrol): İletken özelliğe sahip poliheterosiklik polimerler arasında en çok çalışılanları; poli(pirrol), poli(tiyofen) ve bunların türevleridir (Patil ve ark., 1988). Polipirolün kimyasal olarak ilk kez 1916 yılında pirolün hidrojenperoksit (H_2O_2) ile yükseltgenmesi sonucunda siyah renkli toz halinde sentezlendiği belirtilmiştir. 1937 yılında Pratsi tarafından, yine pirolün kimyasal yükseltgenmesi ile polipirol sentezlenmiştir. Poli(pirrol)'ün iletkenlik özelliğine sahip bir polimer olduğu 1968 yılında belirlenmiştir (Patil ve ark., 1988). Dall' Olio ve grubu monomeri, oda sıcaklığında, sülfürik asitli ortamda kimyasal oksidasyon yöntemiyle siyah toz halindeki polimerine dönüştürmüş ve iletkenliğinin 8 S/cm olduğunu belirlemişlerdir.

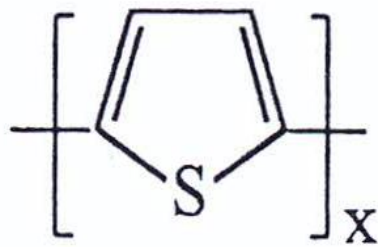


Şekil 1.2. Poli(pirrol)

Daha sonra IBM laboratuvarlarında pirrolün elektrokimyasal yöntemle de polimeri elde edilmiştir. Bu yöntemle elde edilen filmler yine elektrokimyasal yöntemle, iletken hal veya yalıtkan hale kolayca dönüştürülebilmektedir. Her iki yapı arasındaki iletkenlik farkının 10^{-10} den 100 S/cm ye kadar değiştiği belirtilmiştir

(Patil, 1988). Polipirrol oldukça kararlı bir polimer olup, elektrokimyasal yöntemle film kalınlığı ve homojenliği kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Polipirrol elektrokimyasal ve ya kimyasal yöntemle elde edildikten sonra, artık kolayca çözünebilir bir polimer değildir ve işlenebilirliğinde önemli sorunlar çıkmaktadır, fakat metalik karakter gösteren çok iyi iletken bir organik polimerdir (Diaz ve ark., 1981a,b). Uygulama alanları, yeniden doldurulabilir bataryaların, fotovoltajik hücrelerin yapımı ve sensörler olup özellikle kanda glikoz şekeri tayininde sensör elektrot olarak başarı ile kullanılmaktadır (Marijke, 1987). Yüksek iletkenliği, iyi çevresel kararlılığı ve sentezinin kolay olmasından dolayı ticari olarak özellikle umut vaat eden bir iletken polimerdir ancak çözülmez ve erimez. Bu özellikleri polipirrolün işlenmesini zorlaştırır. Polipirrol işlenebilirliğinin zayıf olması nedeniyle kullanım alanı oldukça sınırlıdır, daha farklı ürünler elde etmek amacıyla ve de yüksek enerjili radyasyonun elektriksel iletkenliğe etkisini belirlemek amacıyla, Güven ve grubu tarafından Polipirrol'e γ - ışınlarının etkisi araştırılmış ve 20 kGy ışınlandığında iletkenliğin 40 S/cm den 90 S/cm yükseldiğini belirtmişlerdir (Güven ve ark., 1986).

Poli(tiyofen): Poli(tiyofen) ve türevleri hem dope (yüklenmiş) edilmiş hem de undope (yüklenmemiş) edilmiş durumlarında çok kararlıdır.



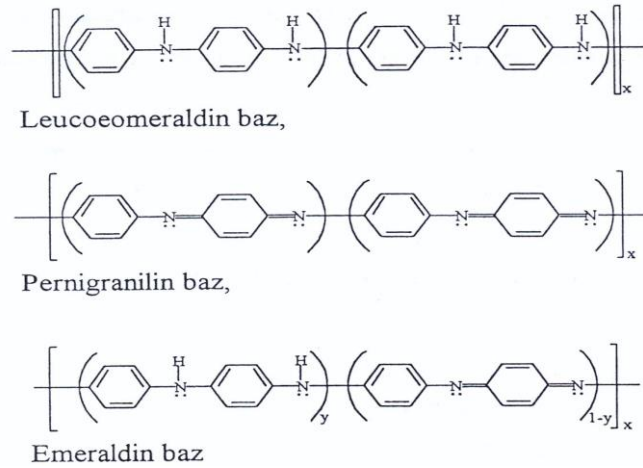
Şekil 1.3. Poli(tiyofen)

Halkada 3 pozisyonunda substitüenti bulunan monomerden elde edilen polimerde, siterik etkilerden dolayı esnek zincirler arasındaki etkileşimler daha zayıf olduğundan polimerin, çözünürlük ve işlenebilirlik açısından diğer türevlerinden daha iyi olduğu belirtilmiştir. 3 pozisyonunda substitüe olmuş politiyofenden, su

dahil bazı organik çözücülerde çözünebilen ve yüksek iletkenliğe sahip polimer elde edilmiştir. Örneğin, poli(3-hekziltiyofen) nin oda sıcaklığındaki iletkenlik değeri 30 S/cm olup, suda kolayca çözünebilmektedir. Poli(3-metiltiyofen) çok daha fazla iletkenliğe sahiptir ve iletkenlik değeri 500 S/cm olarak belirtilmiştir (Patil ve ark, 1987).

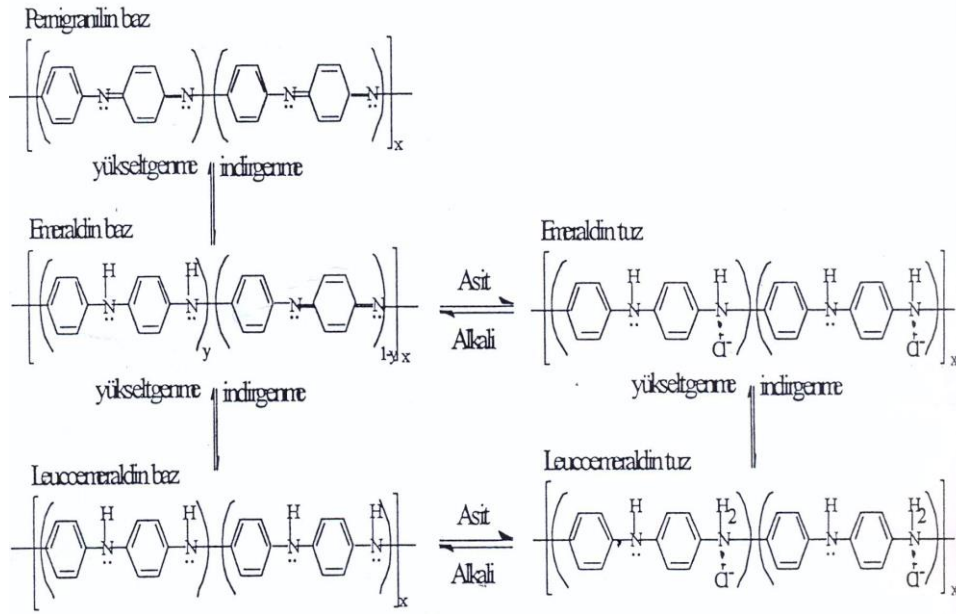
Moleküler tasarım bilgileri dahilinde politiyofen, poli(isotiyonaftalin)' le modifiye edilerek yeni bir polimer sentezlenmiş ve bilinen iletken konjüge yapıdaki polimerler arasında en küçük band (değerlik bandı-iletkenlik bantları arasındaki aralık) aralığına sahip polimer olduğu ve bandın aralığının 1eV olduğu (politiyofenin ise 2eV) belirtilmiştir (Patil ve ark, 1988).

Poli(anilin): Bu polimerlerden en ilgi çekici olanı, ucuz maliyetli, iletkenlik özelliğinin yüksek oluşu, kimyasal özelliklerinin iyi oluşu, uygulama alanlarının geniş olması nedeniyle poli(anilin) (PANİ) dir (Sevil, 1998). Polianilin (PANİ) ilk olarak 1862 yılında sentezlendi ve 1980'lerden beri iletken bir polimer olarak kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır (Yin ve Ruckenstein, 1999). Polianilin (PANİ) kimyasal ve fiziksel özelliklerinde farklılaşan çeşitli formlarında mevcuttur (Stejskal, 2002). Sentez koşullarına bağlı olarak tekrar eden birimin farklı yapıları ile birkaç formda elde edilebilir (Yin ve Ruckenstein, 1999). PANİ, üç farklı yükseltgenme Rahy ve Yang (2008) basamağına sahip oluşu nedeniyle diğer iletken polimerlerden ayrılır.



Şekil 1.4. Poli(anilin)

Pernigralin, emeraldin, luciaemeraldin olarak isimlendirilen bu yükseltgenme basamaklarından emeraldin yükseltgenme basamağı, iletkenlik özelliğine sahiptir ve ortamın pH'sına bağlı olarak tersinir bir mekanizma ile iletken-yalıtkan dönüşümler gerçekleştirilebilir. Bundan başka her bir yükseltgenme basamağı kimyasal yollarla birbirlerine dönüştürülebilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı, polimerin uygulama alanı son derece yaygındır.



Şekil 1.5. Polianilin yükseltgenme basamakları

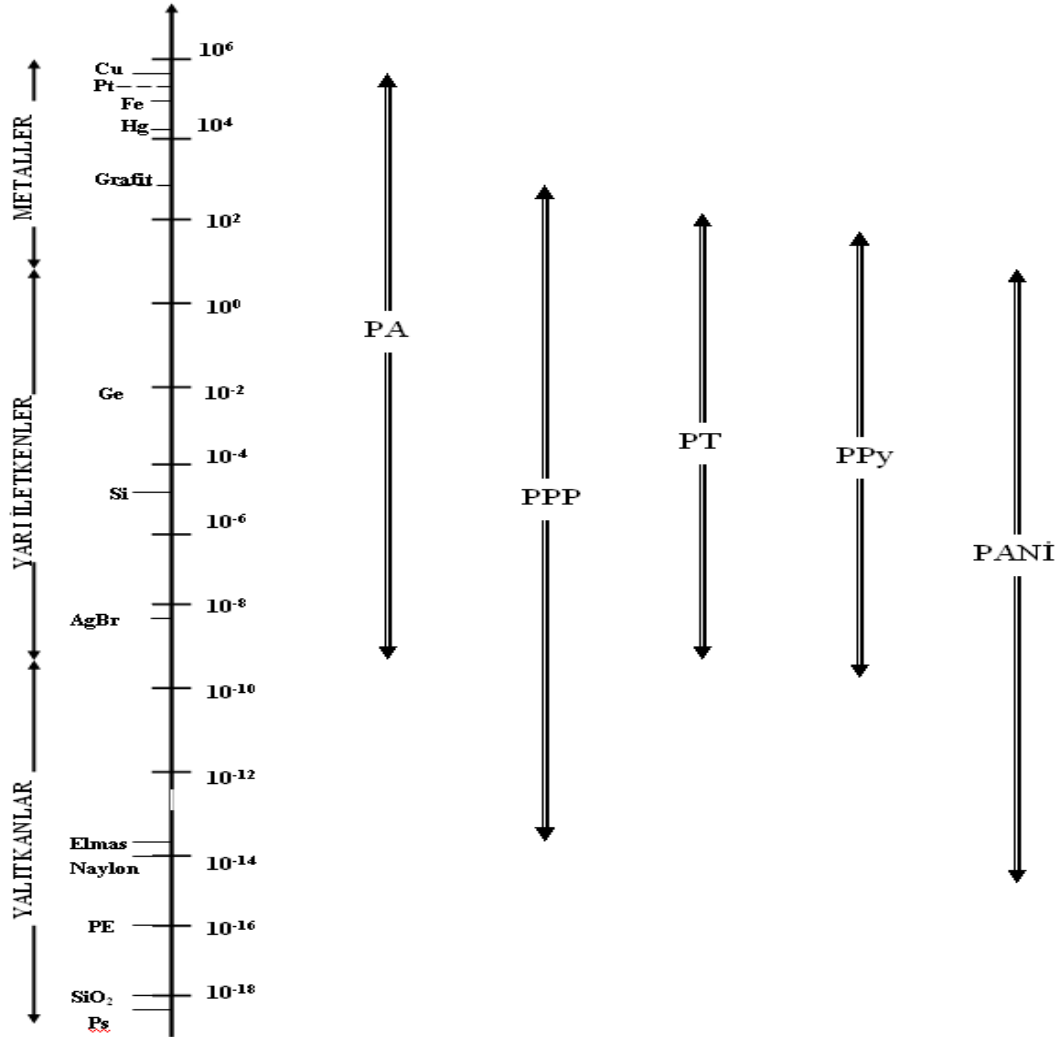
İletken polimerlerin uygulama alanları, hergün gerçekleşen yeni buluşlarla daha da yaygınlaşmaktadır. 1980'li yıllarda mevcut uygulama alanları genel olarak daha dar başlıklar altında toplanırken 90'lı yıllarda çok daha farklı uygulama alanları da ortaya çıkmıştır (Roth, 1993; Rahy ve Yang, 2008).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir. İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Buna göre elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler. Elektronların ise bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Her enerji düzeyinin 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 gözlenmektedir. Elektron içeren en yüksek enerji düzeyine değerlik (valans) düzeyi ve bunun üstündeki boş enerji düzeyine ise iletkenlik düzeyi denir. Bu iki enerji düzeyi arasındaki geçişi sağlamak için gerekli enerjiye band eşik enerjisi adı verilmektedir. Eğer bir maddede 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 yalıtkanlıdır. 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. Buna göre bazı polimerler metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptir. Bu polimerlere iletken polimerler denir. Fotokimyasal yöntemle elde edilen polimerlere fotoiletken polimerler denir ve bu polimerlerde iletkenlik fotokimyasal yöntemle gerçekleşmektedir. Polikonjuge polimerler normal hallerinde yalıtkanlıdır ve yükseltgen veya indirgen madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallerle yarışacak düzeyde iletken polimerler elde edilir (Randriamahazaka ve ark., 2005).

Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ile $1,0 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ aralığında değişir (Seanor, 1982). Şekil 2.1'deki iletkenlik cetvelinde çeşitli maddelerle birlikte iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması, PAc: poliasetilen, PE: polietilen, PS: polistiren, PPP: poliparafenilen, PT: politiyofen, PANİ: polianilin, PPy: polipirol (Roth ve Graupner, 1993; Wan, 2008)

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 verilir.

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

Bu eşitlikte, σ : İletkenlik (Scm^{-1}), σ_0 : Sabit, E_a : Aktifleşme enerjisidir ve bu enerjideki değişiklikler polimerlerde camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir. k : Boltzman sabiti, T : Mutlak sıcaklıktır.

Elektriksel iletkenlik (σ), aynı zamanda yük taşıyıcı türlerin sayısı (n_i), her bir taşıyıcının üzerindeki yük (e_i) ve taşıyıcının mobilitesi (μ_i) ile de doğru orantılıdır.

Bu ifade;

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

eşitliği ile verilir.

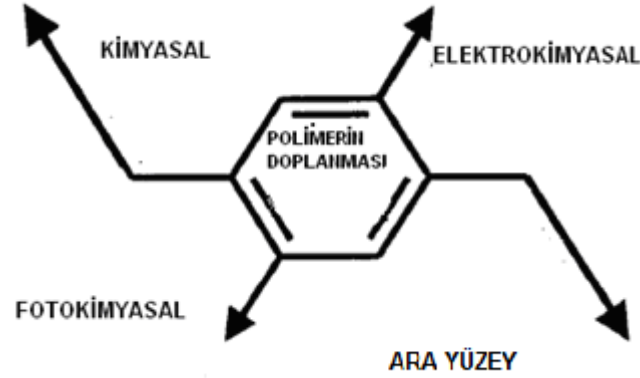
Kimyasal ya da elektrokimyasal yolla sentezlenen polianilinin iletkenliği, birçok parametreye bağlıdır. Örneğin; sıcaklık Travers ve Tsintavis (1985); Epstein ve ark. (1987), protonlama Macdiarmid ve ark. (1985a); Salaneck ve ark. (1986), nemlilik Focke ve Wnek (1988); Kitani ve ark. (1987) ve yükseltgenme basamağı Focke ve ark. (1987); Javadi ve ark. (1988). Polianilinin iletkenliği üzerinde temel etki, zıt yüklü iyondan gelmektedir. Bunun yanında, sentez sıcaklığı Gholamian ve Contractor (1988), basıncı ve polianilin tozunu presleme süresi de polianilinin iletkenliğini etkilemektedir.

2.1.1. İletken polimer oluşturmada doping işlemi

Polimerin yükseltgenme ya da indirgenme ile uygun bir molekül ya da atomla etkileştirilerek iletken hale getirilmesi işlemine dop etme denir. Kullanılan molekül ya da atoma ise dopant adı verilir. Shirakawa ve arkadaşları dop edilmemiş yarı iletken olan poliasetileni dop ederek iletkenliğini 107 ve 108 kat arttırarak metalik iletkenlerin düzeyine çıkarmışlardır (Shirakawa, 1977). Bir polimerin iletkenliğinin büyüklüğü, örgüsündeki yük taşıyıcıların sayısı (n) ve bunların hareket

yetenekleriyle (u) yakından ilişkilidir. Bu ilişki e elektronunun yükünü göstermek üzere aşağıdaki formülle gösterilir.

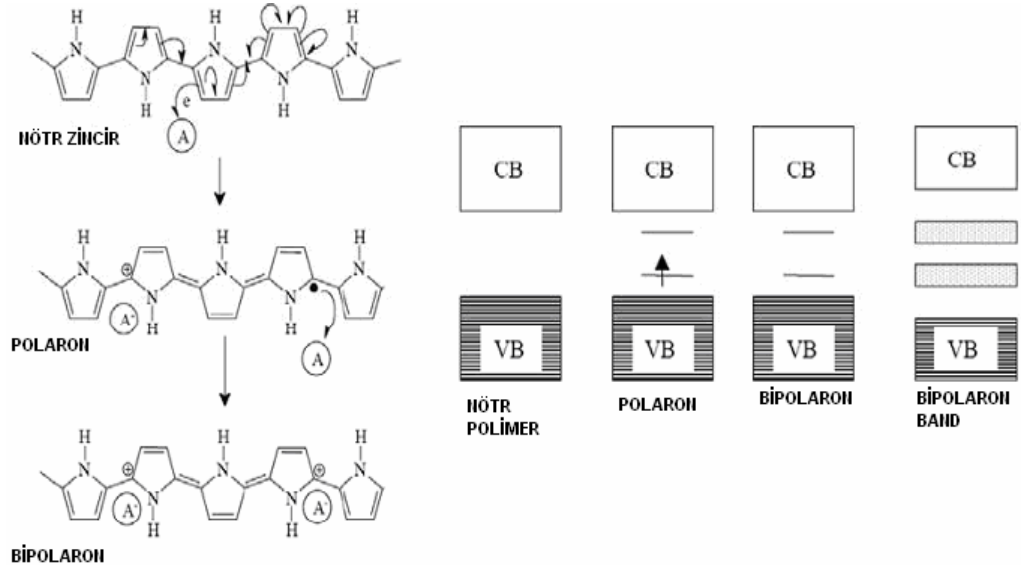
$$Q = n u e \quad (2.3)$$



Şekil 2.2. Doping mekanizmaları (Diaz ve ark., 1981a,b).

Düşük iletkenliğe sahip polimerleri elektriksel olarak iletken yapabilmek için hareketli yük taşıyıcılarının (dopant) eklenmesi gerekir. Böylece konjuge çift bağ içeren polimerler elektron alan ve elektron veren gruplarla yükseltgeme ve indirgeme işlemleri gerçekleşmektedir.

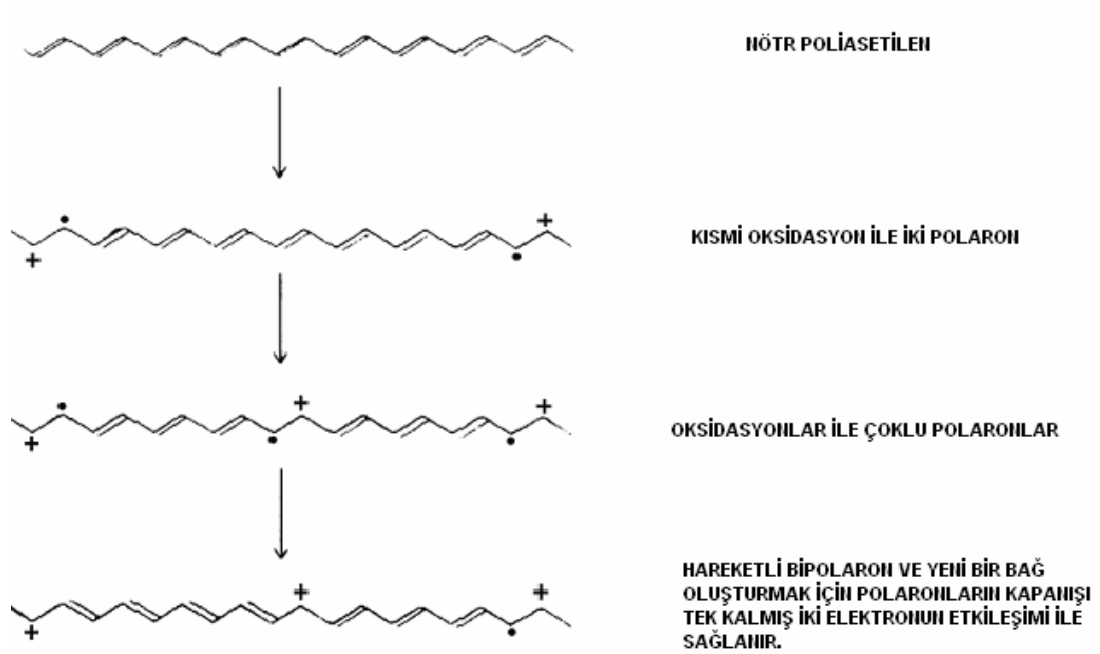
Örneğin; elektron çekici bir grubun polimerlerden bir elektron uzaklaştırması ile polimer yükseltgenir ve zincir üzerinde bir radikal katyon oluşur. Eğer radikal katyon yüksek dopant derişimlerinde anyonların yük perdelemesiyle veya ısı enerjisi yardımıyla anyon ile bağlanma enerjisini yenebilirse polimer zincirinde hareket ederek iletkenliğe katkıda bulunur. Bu işlem ‘doping’ olarak adlandırılmaktadır (Kutaniş, 2002).



Şekil 2.3. Polypirroldeki yük dağılımı ve enerji bandlarının görünümü (Mcquade, 2000).

Polaron ve bipolaronlar polimerin yükseltgenmesi ve dop olmasıyla oluşur. Bu durum yükseltgenme basamağında polimerden elektronların çıkarılması ve polimer içinde yer alan dopant iyonun, yapıyı pozitif yüklü yapması ile ilgilidir. Çünkü doping işleminde farklı spin yük konfigürasyonuna sahip hata merkezleri meydana gelmektedir (Kittel, 1986).

Polaron sayısı doping işlemi esnasında dopant miktarının artırılmasıyla artacaktır. Polaronlar birbirleriyle etkileşerek bipolaronları oluştururlar. Bipolaronlar iki radikalın birleşerek yeni bir pi bağı oluşturması ile meydana gelirler. Bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar.



Şekil 2.4. Poliasetilen için polaron ve bipolaron yapıları (Cihaner, 2004).

Polaronların radikal kısımları pi bağları oluşturur ve kalan katyonlar zincir boyunca oldukça fazla hareketliliğe sahiptir. Zincir boyunca bu hareketlilik ne kadar fazla olursa iletkenlik o kadar artmaktadır. Bu yüzden yükseltgenme seviyesi arttıkça iletkenlik de o kadar artmaktadır.

Polianilin'in yeniliği, bir organik polimer tuz oluşumunun yeni bir doping tipi sonucu, yoğun bir yük delokalizasyonuna ve simetrik konjuge yapıya sahip olmasıdır. Bu özellikten dolayı polianilin'in p-dopinginde oluşan yükseltgenme, diğer bütün iletken polimerlerden farklıdır. Polianilin, poliasetilen (PA) ve polipirol (PP) gibi iletken polimerlerden farklıdır. Bunun nedeni, polianilindeki elektronik halin tekrarlanan birim başına hem proton hem de elektron sayısını değiştirmekle kontrol edilebilir olmasıdır.

2.1.2. Atlama (hopping) olayı

Zincirler arası yük transferi ve yük taşıyıcılarının bir molekülden diğerine hareketine atlama olayı denilmektedir. Polimer zinciri üzerinde indirgenme ve yükseltgenme ile

iyonik halde yüklerin bir molekülden diğerine geçişi atlama olayı ile açıklanmaktadır.

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır.

- a) Zincir boyunca yük transferi
- b) Zincirler arası yük transferi
- c) Bloklar arası yük transferi

Bu hareketlere bağlı olarak iletkenlik zincir içi ya da zincirler arası etkileşim durumuna göre tespit edilir. Dop edilmiş PA'da iletkenliğin hopping mekanizmasıyla gerçekleştiğine inanılmaktadır. PA sistemindeki düzensizlik, zincirler arası geçişe olanak sağlar. Zincirler arası geçiş etkin taşıyıcı transferi ile daha kolay olduğu düşünülmektedir. Ancak PA'da sonlu bir zincir göz önüne alınırsa yüklü bir soliton diğer zincire atlayamaz. Bu atlama sonucunda bağ uzunluğunun tekrar düzenlenmesi için gerekli olan enerji oldukça fazladır ve soliton teorisi sonlu zincirler için uygun değildir. Fakat yapılan araştırmalardan bipolaronların sonlu zincir üzerinden diğer bir zincire atlayabilecekleri görülmüştür (Kutaniş, 2002).

2.2. Polianilin ve Türevlerinin Sentezi

Polianilin (PANİ) en yaygın formu yeşil renkli protonlanmış emeraldin tuz yapısı olup iletkenliği ortalama 1 S/cm^{-1} düzeyindedir. İletkenliği yaygın olarak kullanılan birçok polimerlerden ($<10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) daha yüksektir. Fakat metallere ($<10^4 \text{ S/cm}^{-1}$) daha düşüktür (Stejskal, 2002). Polianilin sentezinde iki temel yöntem kullanılmaktadır (Toshima, 1995; MacDiarmed, 1996). Bunlardan birincisi kimyasal oksidasyon yöntemi olup, uygun bir kimyasal oksidantın kullanılmasıyla sentez gerçekleştirilmektedir (MacDiarmed, 1996; Khanna ve ark., 2005). İkinci yöntem ise, elektrokimyasal yöntem olup, farklı tip elektrot malzemeler kullanılarak sentez gerçekleştirilmektedir (MacDiarmed, 1996; Randriamahazaka ve ark., 2005).

2.2.1. Kimyasal polimerleşme

Polianilin'in klasik kimyasal sentezinde anilin ile birlikte bir oksidant ve bir dopant (güçlü bir mineral asit) kullanılır. Polianilin nanoyapıların sentezi için ise (ince borular, fiberler, teller, rodlar) polimerizasyon ortamına bazı özel bileşiklerin (katalizör, alkol, metal kompleksler vb) eklenmesine gereksinim duyulmaktadır (Kaner ve ark., 2004).

Günümüze kadar süregelen araştırmalarda, kimyasal oksidasyon yöntemiyle yapılan sentezler için, birçok kimyasal oksidant (amonyum persülfat, potasyum bikromat, potasyum iyodat, demir-3 klorür, çeşitli bakır tuzları vb.) kullanılmıştır (MacDiarmid, 1998).

Polianilin, başta amonyum persülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) olmak üzere potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), seryum sülfat ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$), sodyum vanadat (NaVO_3), potasyum ferrisiyanür ($\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$), potasyum iyodat (KIO_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi yükseltgenlerin seyreltik asidik çözeltisi (hidroklorik asit (HCl_3), sülfürik asit (H_2SO_4), sitrik asit (HNO_3), perklorik asit (HClO_4), gibi) ile anilin seyreltik asidik çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla hazırlanır (Genies ve ark., 1990; Syed ve Dinesan, 1991; Toshima ve Hara, 1995). Bu yöntemle anilin monomeri, konjuge çift bağ içeren polianiline radikalik anyonik polimerizasyon yoluyla dönüşür. Syed ve Dinesan (1988), bu yöntemin dezavantajının, ortamın yüksek iyonik şiddeti ile yükseltgen maddenin aşırısının deney sonuçlarını olumsuz yönde etkilediğini belirtmektedir (Syed ve Dinesan, 1991).

Kimyasal polimerleşmede yükseltgenme çözelti içindeki kimyasal bir tuz ile sağlanır. Ayrıca çözücünün özellikleri dışında polimerleşme sıcaklığının da polianilin'in fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisi vardır (Trchova ve ark., 2005). Sentez için tercih edilen yükseltgen genellikle amonyum persülfattır. Anilin'in amonyumperoksidisülfat, potasyum iyodat, potasyum dikromat, demir-III klorür gibi yükseltgenlerle ve hidroklorik, sülfürik asit, nitrit ve perklorik asit gibi sulu asitlerle reaksiyonu sonucunda iletkenlikleri 20 S/cm^{-1} 'e kadar çıkan pek çok PANİ

sentezlenmiştir (Khanna ve ark., 2006). Yapılan çalışmalar sonucunda anilinin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürün para pozisyonunda kinon-imin türünde, doğrusal oktamerik bir yapıda olduğu görülmüştür (Ayad ve ark., 2003; Bernasik ve ark., 2005). Temel tetramerik yapı lökemeraldin olup, dört ayrı yükseltgenme yapısı göstermektedir (Krishna ve ark., 2005). Bunlardan protoemeraldin, emeraldin ve nigranilin yarı yükseltgenmiş halleri karakterize eder. Lökemeraldin tamamen indirgenmiş PANİ'yi pernigranilin ise tamamen yükseltgenmiş PANİ'yi temsil eder (Ayad ve ark., 2003; Wang ve Tan, 2006).

Anilin asidik şartlar altında (pH=1-3) farklı tuzlar kullanılarak, kimyasal yöntemle polimerleştirilebilirler (Krishna ve ark., 2005).

Amonyum persülfat gibi basit tuzlarla, metal iyonlarının (Ce, Fe, Mn, Co) tuzlarından daha iyi kalitede polimer elde edilmektedir. Yükseltgen tuzun görevi, ortamda bulunan ürünlerle güçlü bir koordinasyon bağı oluşturmadan, molekülünden bir proton koparmaktır (Li ve ark., 2006). Ortamın pH'nın düşüklüğü polianilin oluşumu lehinedir.

PANİ sentezinde elde edilen ürünlerden tamamen indirgenmiş yapıdaki amin ve tamamen yükseltgenmiş yapıdaki imin türlerinin yalıtkan özellik gösterdiği belirtilmiştir (Trychova ve ark., 2006).

Matveeva tarafından da kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle sentezlenen PANİ'in üç temel yapısından olan lökemeraldin ve pernigranilin dope olmamış, temel yapılarının yalıtkan olduğu belirtilmiştir (Trychova ve ark., 2006). Başka bir çalışmada analitik saflıkta sentezlenen ve yalıtkan özellik gösteren emeraldin baz yapısındaki PANİ ($\sigma=10^{-10}$ S/cm⁻¹), sulu asitlerle muamele edilmiş ve iletken emeraldin tuzları sentezlenmiş, iletkenliğinin de 10 S/cm⁻¹ e kadar arttığı görülmüştür (Epstein ve ark., 1987). Polianilin en büyük dezavantajı, organik çözücülerdeki çözünürlüğünün az olması nedeniyle uygulama alanlarının sınırlı olmasıdır (Ballav ve Biswas, 2006; Khanna ve ark., 2006). Polianilin çözünürlüğünü arttırmak için kullanılan bir yöntem, anilin çekirdeğindeki bir veya

daha fazla hidrojenin, bir alkil, alkoksi veya bir amino grubu ile süstitüsyonunu gerçekleştirmektedir.

Anilinin polimerizasyonu esnasında, kimyasal oksidant ile anilin monomerinin karışmasına ve zaman, sıcaklık ve aktif türlerin konsantrasyonu bağlı olarak, çözeltide derece derece renklenmenin olduğu gözlenmekte ve en sonunda da siyah bir çökelek elde edilmektedir (Genies ve ark., 1990). Çözeltinin renklenmesi olasılıkla çözünebilir oligomerlerin oluşmasındandır. Genies ve grubu yaptıkları çalışmalarda, belli orandaki amonyak ve hidrofolik asit çözeltisinde renklenme olayının gözlenmediğini, ancak diğer çözücülerde renklenmenin gözlendiğini belirtmişlerdir (Genies ve ark., 1990). Fakat aynı sentez yöntemini kullanarak yapılan diğer çalışmaların hiç birisinde bu durumu kanıtlayan bir bilgiye rastlanmamıştır.

2.2.2. Elektrokimyasal polimerleşme

Elektrokimyasal yöntemle PANİ sentezlemek için çalışma, karşı ve referans elektrod olmak üzere üç elektrodlu sistemlerden yararlanılmış; anilinin anodik yükseltgenmesi ile Pt, Au, Cu, Pd, karbon ve grafit gibi maddelerden yapılmış olan inert elektrodlar üzerinde polimeri elde edilmiştir (Tsakova ve ark., 2001; Trung ve ark., 2005). Anilinin elektrokimyasal polimerleşmesi daha düzenli ve ince bir film halinde polimer elde etmek için tercih edilen bir metottür (Travas ve ark., 2006). Anilinin iletken polimeri güçlü asidik ortamlarda elde edilmektedir. Çünkü anilinin monomeri yalnız asidik şartlarda çözünür ve polianilinin iletken şekli sadece asidik şartlar altında oluşmaktadır (Pan ve ark., 2005). Anilinin elektrokimyasal polimerleşme mekanizmasında ilk basamak radikal katyon oluşumudur ve pH'dan bağımsız olarak gerçekleşir (Genies ve ark., 1990).

Oluşan radikal katyonda hızlı bir elektrokimyasal-kimyasal reaksiyonlarla para pozisyonundan büyüyen zincirlerle polimeri oluşturur (Ma ve ark., 2006).

Monomerin yükseltgenme basamağının kontrol edilebilmesi ve daha saf ürün elde etme gibi üstünlükleri dolayısıyla elektrokimyasal sistem daha çok tercih edilmektedir (Duic ve ark., 1994). Yapılan son çalışmalar polianilin yapısında absorblanmış suyun, polimer zincirleri arasında hidrojen bağı ile bağlanan su, proton transferinde önemli bir rol oynamakla birlikte, doldurulabilir pil yapımlarında yükseltgenme ve indirgenme sırasında, kinon-imin türünde ürünler vererek polimer yapısının bozunmasına sebep olmaktadır (Lubenstov ve ark., 1991; Syed ve Dinesan, 1991). Elektrokimyasal yöntemle tek basamakta polimer elde edilebildiği gibi yüzeyde toplanan polimer destek materyaline ihtiyaç olmaksızın film halinde yüzeyden alınabilmektedir (Bereket ve ark., 2005). Ayrıca farklı elektrolitlerde hazırlanan filmler farklı özelliklere sahip olmaktadır. Kimyasal yöntemle PANİ sentezi daha kolay bir yöntem gibi gözükse de iletkenlik ve elektrokimyasal aktivite açısından elektrokimyasal yöntemle sentez daha uygun görülmektedir (Akbal, 2005). Elektro-spinning ve mekanik esneme gibi bazı elektrokimyasal polimerizasyon ve bazı fiziksel metodlar iletken polimer nanofiberler üretebilirler, fakat bu malzemeler sadece çok kısıtlı bir ölçekte yapılabilir (Kaner ve ark., 2004).

2.2.3. Diğer sentez yöntemleri

Millard ve Shen, gaz fazında plazma yöntemiyle anilinin polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir (Genies ve ark., 1990). Diaz ve grubu ise, bu yöntemi değişik iletken polimerlerin sentezinde kullanmıştır. Bu yöntem esas olarak anilinin ve onun türevlerinin oksidasyonunda kullanılmaktadır. Bu yöntemin avantajı; monomerin başlatıcı ve çözücü olmaksızın polimerine dönüştürülebilmesindedir. Elde edilen son ürün kusursuz derece temiz olup, kimyasal olarak da herhangi bir yüklemeye (doped Cl^- , SO_4^{2-}) olmamaktadır, yani son ürün diğer yöntemlerde olduğundan tamamen farklı olup undoped (yüklenmemiş) yapıdadır. Ayrıca herhangi bir safsızlığın temizlenmesi durumu da söz konusu değildir ve polimerin iletken olması için herhangi katkı ya da destek maddesine gerek yoktur. Bütün bu avantajlarına rağmen bu yöntemin bir dezavantajı vardır; plazma halinde katılma enerjisinin çok yüksek oluşu nedeniyle polimerin degradasyonu söz konusu olmaktadır (Genies ve ark., 1990).

2.2.4. İletken kompozit, blend ve kopolimer sentezi

Genellikle iki veya daha fazla polimer mekanik olarak süspanse edilerek veya bir çözücü içinde karıştırılarak blendler (Hu ve ark., 2006) oluşturulur. Yapılan bir çalışmada PANİ/PPy blendleri hazırlanarak iletken yapılar oluştuğu gözlenmiştir (Vitorators, 2005).

PANİ'nin PVC/PANİ kompozitleri hazırlanarak saf PANİ ile karşılaştırıldığında kompozit yapılarının oluşumu ile iletkenliğin azaldığı gözlenmiştir (Gupta ve Singh, 2005).

2.3. Kimyasal Yapı ve Özellikleri

İletken polianilin (PANİ) polimeri yüksek elektriksel iletkenliği, çevresel kararlılığı, kolay hazırlanması ve dopinginden dolayı gelecek vaad eden bir süperkapasitör elektrot malzemesi olmuştur (Li ve Qin, 2010).

Anilinin polimerizasyonu ekzotermik bir reaksiyondur (Qiang ve ark., 2008). Çeşitli sentez metotları arasında, Huang ve ark. PANİ nanofiberleri hazırlamak için genel ve kolay bir yol olan arayüzey polimerizasyonunu uygulamışlardır. Buna göre; anilin organik faz ve amonyum peroksidisülfat (APS) sulu asidik çözeltide çözülür ve polimerizasyon birbirine karışmayan iki çözelti arasındaki arayüzey oluşumunda gerçekleştirilir (Wang ve ark., 2007).

2.3.1. Asit- baz davranışları

De Surville tarafından anilinin, H₂SO₄ içinde amonyum persülfatla oksidasyonu sonucu elde edilen polianilinin asitlik sabitinin belirlenmesi çalışmaları esnasında, kuvvetli ve zayıf olmak üzere iki asitlik fonksiyonu olduğunu ortaya çıkarmıştır. Ayrıca bu çalışmalarda, bu iki asitlik fonksiyonun polimerizasyon sıcaklığına ve oksidant konsantrasyonuna bağlı olmadığı belirlenmiştir. İki asitlik fonksiyonunun varlığı, sülfat ve klorür komplekslerinin oluşması ile ispatlanmıştır. Özellikle zayıf

asitlik fonksiyonu, anyonun türüne göre değişmektedir. pK asitlik sabitinde meydana gelen bu değişikliklerin muhtelemen polimer ve dopant anyonlar arasında meydana gelen elektrostatik etkileşmelerden kaynaklandığı açıklanmaktadır (Genies ve ark., 1990).

MacDiarmid tarafından yapılan XPS çalışmalarında, protonik asitlerle poli(emeraldin) bazın protonlanmasının azot atomları üzerinden gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu duruma, polimer zincirlerinde lokal geometrik değişikliklerin oluşması ile elektronik yüklerin azot atomları üzerine lokalize olmasının neden olduğu belirtilmiştir (Chiang ve Macdiarmid, 1986).

2.3.2. İletkenlik

Anilinin oksidasyonu ile elde edilen ürünlerde ilk iletkenlik ölçüm çalışmalarını yapan Pohl ve Engelhardt, Parini ve Laleev, iletkenlik değerlerinin 10^{-13} den 10^{-1} S/cm'e kadar değiştiğini belirlemişlerdir. Fakat bu konuda karşılaşılan en önemli problem, elde edilen sonuçların tekrarlanabilir olmaması olmuştur. Bu problemleri aydınlatmak üzere yapılan sonraki çalışmalarda, iletkenlik değerlerinin sentez farklılıklarından kaynaklandığı belirlenmiş ve anilinin 1 M H₂SO₄ içinde, amonyum persülfat ile oksidasyonundan elde edilen PANİ için iletkenlik değerinin 100 S/cm'e kadar ulaştığı tespit edilmiştir (Genies ve ark., 1990).

Daha sonra yapılan çalışmalar göstermiştir ki, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen PANİ'nin iletkenliği çok yüksek değerlere ulaşmaktadır. İletkenlik, polimerin hazırlanış yöntemine, polimerizasyon sonrası protonasyon amacı ile kullanılan protonik asitin pH' sına, polimerin içerdiği nem miktarına, ortamın sıcaklığına ve diğer çevresel koşullara bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Örneğin pH' nın 4'den büyük olması durumunda, PANİ'nin iletkenlik göstermediği fakat, pH'nın 1 ve daha düşük olduğu durumlarda iletkenliğin $5 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (S/cm) değerlerine ulaştığı MacDiarmid ve grubu tarafından açıklanmıştır (Chiang ve Macdiarmid, 1986; Asturias ve ark., 1989).

İletkenlik mekanizması

Polianilin'in iletkenlik mekanizmasını açıklamak için bir çok araştırmacının yaptığı çalışmalar göstermiştir ki, PANİ, polianilin-tuz (emeraldin-tuz) ve polianilin-baz (emeraldin-baz) şeklinde pH' ya duyarlı iki farklı kimyasal yapıya sahip bir polimerdir ve bu polimerin iletken olan tipinde (emeraldin-tuz yapısı) iletkenlik, konjuge π bağlarda bulunan π elektronlarının üzerinden sağlanmaktadır (Monkman ve ark., 1989).

Wnek elektrokimyasal yöntemle hazırlanmış PANİ için önerdiği iletkenlik mekanizmasında, polimerin protonlanması esnasında katyonların gelişi güzel reaksiyonlarla yarı kinon radikal-katyonlara (polaron) dönüştüğünü ve gerçekteşen bu reaksiyonlar sonucu oluşan bu polaron yapıların tüm zincir boyunca taşınması sonucunda iletkenliğin sağlandığını belirtmiştir.

MacDiarmid ve grubu yaptıkları bir çalışmada, ideal emeraldin-baz (PANİ-baz) yapısının 1:1 diamine ve dimine birimlerini tekrarlanmasıyla elde edilen kopolimer olduğunu belirtmişler ve bu yapının Brönsted asitleri ile etkileştirildiklerinde, imine grubunda bulunan azot atomları protonlanarak redoks reaksiyonları ile radikal katyonları oluşturduklarını tespit etmişlerdir. Bu olay, daimine ve diprotone dimine yapılarının kararsızlığı olarak bilinmekte ve elektronik yapının yeniden düzenlenmesiyle semikinon radikal katyonlar oluşmaktadır, yani polaron yapı ortaya çıkmaktadır. Bu açıklamalara göre, protonlanma derecesi ve bunun sonucu olarak iletkenlik, protonlanma amacı için kullanılan Brönsted asitlerinin pH'larının değişimi ile kontrol edilmektedir (Yue ve Epstein, 1991). Eğer polimerle etkileştirilen asitin pH'sı 4'den büyük olursa, emeraldin polimer kesinlikle protonlanmamış (undoped) olur ve yalıtkan olarak davranır. Çünkü protonlanmamış (undoped) imine azot atomları ve bağlı olduğu kinonoid grupların, zincir boyunca ve zincirler arasında gerçekteşen elektron iletimi için bir engel oluşturdukları kabul edilmektedir. pH 4'den düşük olduğunda ise iletken olarak davranmaya başlar ve pH 1'den düşük olursa kinon dimine birimleri tamamen protone olur ve iletkenlik maksimum değerine ulaşır (Sevil, 1998).

İletkenlik ölçüm teknikleri

Dört nokta (four probe) tekniği

İletkenlik ya da elektriksel direnç ölçümleri için dört nokta tekniği en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde göre birbirinden belirli uzaklıkta olan dört uç, iletkenliği ölçülecek olan örneğin yüzeyine yerleştirilir ve alternatif akım veya doğru akım uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnci ile orantılı olarak gerilim düşmesine neden olur ve içteki iki uç arasında gerilim farkı bulunur (Toptaş, 2006).

İki nokta tekniği (two probe)

Dört uçlu teknikte bilinen direnç değerlerinde örneğin ve referansın potansiyeli ölçülür. Buradan örneğin direnci hesaplanır. İki uçlu teknikte ise elektrotların ve örneğin boyutları önemlidir.

Polianilin'in iletkenliğine etki eden faktörler

PANI' nin iletkenliğini etkileyen faktörler şunlardır:

Sıcaklık; Sıcaklık artışı ile iletkenliğin azaldığı görülmüştür (Bhadani, 1993; Matveeva ve ark., 1994; Palanaippan ve Narayana, 1994; Lux, 1994).

Nem; Polimerin yapısındaki nem iletkenliği artırıcı özellik göstermektedir (Nechtschein ve ark., 1987; Syed ve Dinesan, 1991).

Dopant etkisi; Polimerin oluşma hızı ve iletkenliği anyonun kuvvetliliğine bağlı olarak artar (Angelopoulos, 1988; Duice ve ark., 1992; Matveeva, 1996).

pH etkisi; Ortamın pH'ı arttıkça iletkenlik azalmaktadır (Chiang, 1986; Asturias, 1989; Ray, 1989; MacDiarmid ve ark., 1987; Syed ve Dinesan, 1991; Lux, 1994).

Isısal özellikler: Polianilin, yumuşama sıcaklığı ya da erime sıcaklığına ulaşmadan bozunmaya başlamaktadır ve kimyasal yapısı değişmektedir. Polianilinin kimyasal yapısında herhangi bir değişimin olmadığı ısısal kararlılık bölgesi; havada yapılan işlemlerde yaklaşık 200 °C'ye kadar olan bölge olarak belirtilmiştir (Heeger, 1995).

2.4. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

PANİ'nin çok çeşitli uygulamaları arasında (mikroelektronik, optik ekranlar, antistatik kaplama, vs.), en önemli rolünü radyasyon proses kontrolünde oynayabilmiştir. Son zamanlarda radyasyon prosesi farklı alanlarda (sterilizasyon, polimer prosesi, gıda ışınlama, çevresel koruma vs.) artan öneme sahiptir. Bir yandan yeni radyasyon proses teknolojilerinin tanıtımı ile farklı güvenilir performanslı dozimetre sistemlerine talepler artarken, diğer taraftan yeni, güvenilir, kullanımı kolay ve ucuz dozimetrelerin tanıtımı ve araştırılmasına gereksinim duyulmaktadır (Sevil ve ark., 2003).

Ayrıca polianilin (PANİ) elektronik devrelerin elektromanyetik korumalarında olduğu gibi korozyon inhibitörü olarak iletken ve antistatik malzemelerin çeşitli uygulamalarında yer bulan, en çok çalışılan konjuge polimerler arasındadır. Ayrıca potansiyel uygulamaları arasında güneş pilleri, şarj edilebilir piller, kapasitörler, elektrokromik ekranlar, akıllı kartlar, gaz ayırma membranları, sensörler vs. yer almaktadır (Ivanov ve ark., 2003; Raghavendra ve ark., 2003).

2.4.1. Şarj olabilen pil yapımlarında

İletken polimerlerin önemli uygulama alanlarından biri tersinir doping özelliklerinden dolayı şarj olabilen pillerde elektrot olarak kullanılmalarıdır (MacDiarmid ve ark., 1987; Genie ve ark., 1988; Nakajima ve Kawagoe, 1989; Rahmanifar ve ark., 2004, 2005).

2.4.2. pH sensörleri

Bazı iletken polimer çözeltilerinin iletkenliğine pH etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş ve bu sistemin bir pH sensörü olarak kullanılabilmesi ve asidik/bazik ortamlardaki akım, direnç vb. iletkenlik özellikleri incelenerek bu maddelerin pH sensörü olarak kullanılacakları gösterilmiştir (Alva ve Phadle, 1994; Talaie, 1997; Kaempfen ve Roth, 2006).

2.4.3. Gaz sensörleri

Gazlar kuvvetli yükseltgen ve indirgen özellik gösterebildiklerinden, doğal olarak polimer filmlerinin iletkenliklerini etkiler. İletken polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır (Virji ve ark., 2004).

2.4.4. Biyosensörler

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 (Raffa ve ark., 2003; Forzani ve ark., 2004). Polianilin ve türevleri alkol buharları için sensör olarak kullanılmaktadır (Xian ve ark., 2005).

2.4.5. Elektronik cihazlarda

İletken polimerler kullanılarak, diyot, transistör gibi elektronik alet ve cihazlar da yapılmıştır (Akhtar ve ark., 1988; Maiti, 1994; Randriamahazaka ve ark., 2005).

2.4.6. Fotoelektrokimyasal hücrelerde

Son yıllarda, güneş enerjisinin fotoelektrokimyasal hücreler tarafından kimyasal ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgi çekici uygulama alanlarından birisi olmuştur (Skotheim ve ark., 1982).

2.4.7. Elektrokromik aletlerde

Elektrokromik cihazlar, şarj ve deşarjin elektrokimyasal işlemleri esnasında tersinir renk değiştiren materyaller olarak adlandırılırlar (Ivanov ve ark., 1996).

2.4.8. İyon seçici elektrot yapımlarında

İyon seçici elektrot yapımlarının gerçekleştirildiği bir çalışmada anilin, nitrik asitli ortamda platin elektrot üzerinde elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmiş ve elde edilen PANİ elektrot da değişik derişimlerdeki NaNO₃ çözeltisine daldırılarak, karşı elektrot potansiyelleri ölçülmüş, NO₃'e karşı duyarlı bir PANİ elektrodu yapılmıştır (Malinauskas ve Mazeikene, 1997).

2.4.9. Korozyon inhibitörü olarak

Anilin farklı derişimlerdeki hidroklorik asit çözeltilerinde yumuşak çeliği önemli oranda korozyondan koruduğu anlaşılmıştır (Sazou ve Kosseoglou, 2006).

2.4.10. İyon değişim membran hazırlanmasında

İletken polimerler gözenekli bir yapıya sahip olmalarından dolayı membran çalışmalarında da kullanılmaktadır (Görçay, 2010).

2.4.11. Yapay kaslar

İletken polimerler oksidasyon sırasında şişme özeliği gösterirler. Farklı iyonların polimerlerin yapısına dahil olması ile polimerin iskeletinde yapısal değişiklikler meydana gelebilir ve bazı durumlarda hacmi %30' lara kadar artabilir. Böyle elektromekaniksel özellikler polimer esaslı yapay kasların üretilmesine olanak sağlar. PPy esaslı bir yapay kas üretilmiştir (Inzelt, 2012).

2.4.12. İletken lifler yapımında

İletken lifler, endüstriyel aletlerin elektronik aletlerin aksaklıklarını önlemekle beraber, insanları zararlı radyasyon ışınlarından korumak amacıyla da kullanılmaktadır (Toptaş, 2006).

2.5. Önceki Çalışmalar

Macdiarmid ve ark. (1985a,b), polianilini, sulu ortamda hem kimyasal hem de elektrokimyasal yolla sentezlemişlerdir. Ayrıca polimerin doping edilmiş ve edilmemiş halinin su ve hava ortamında kararlı olduğunu bildirmişlerdir.

Macdiarmid ve Epstein (1989), polianilini, asidik ortamda anilinin amonyum persülfat ile kimyasal yükseltgenmesi sonucu elde etmişlerdir,

Wnek (1986), polianilini kimyasal olarak sentezleyip, HCl gibi sıradan bir Brönsted asidi ile muamele ederek iletkenliğinin $\sim 10 \text{ S cm}^{-1}$ olduğunu ileri sürmüştür. Bu çalışmada, polianilinin iletkenlik mekanizmasının smikinon radikal katyon üzerinden yürüdüğü ileri sürülmüştür.

Focke ve ark. (1987), polianilin filmlerini, sulu asidik ortamda FeSO_4 katalizörlüğünde anilinin elektrokimyasal veya kimyasal senteziyle elde etmişlerdir.

Hagiwara ve ark. (1988), amonyum persülfatın HCl'teki çözeltisi ile anilinin HCl'teki çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla hazırlanan iletken polianilinin termal kararlılığını, 150°C 'de ısısız yaşlandırma testi ile incelemişlerdir.

Pron ve ark. (1988), anilinin kimyasal polimerizasyonunu, HCl çözeltisinde; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ ve KIO_3 (potasyum iyodat) olmak üzere dört farklı yükseltgenme maddesi ile çalıştılar.

Cao ve ark. (1989), sulu polianilinin kimyasal polimerizasyonunu, pH, reaksiyona girenlerin derişimi, polimerleşme sıcaklığı ve süresi gibi sentez koşullarına bağlı olarak çalışmışlardır.

Cao (1990), polianilinin yükseltgenmiş hali olan emeraldin formunu ve tamamen yükseltgenmiş pernigranilin formunu, kimyasal olarak amonyum persülfat ile sentezlemişlerdir.

Chan ve ark. (1989), polianilini, bilinen kimyasal yöntemle Macdiarmid ve ark. (1985) sentezleyerek HCl, HF, HBr asitlerinin ikili karışımlarıyla doping yapmışlardır.

Park ve ark. (1989), polianilini, 1 M HCl çözeltisi ile amonyum persülfat ve anilinin kimyasal polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir.

Ray ve ark (1989), 1 M HCl çözeltisinde amonyum persülfat ile anilini polimerleştirerek emeraldin hidroklorid tuzunu sentezlemişlerdir.

Jiang ve Epstein (1990), sübtitüye polianilini, HCl, amonyum persülfat ve anilinin sulu çözeltisinde kimyasal yolla sentezlemişlerdir.

Neoh ve ark. (1990), polianilinin HCl, H₂SO₄, HBr, HNO₃ ve CH₃COOH olmak üzere beş farklı protonik asitte kimyasal polimerizasyonunu çalışmışlardır.

Tan ve ark. (1991), anilinin kimyasal polimerizasyonunu, farklı sentez koşulları altında yapmışlardır.

Wang ve ark. (1991), polianilin (PANİ) ve poli-o-metil-anilini (PMAñ) sentezlemişlerdir.

Sevil ve ark. (1998), PVC/PANİ kompozit filmlerini γ -ışınlarına ya da UV radyasyonuna maruz bıraktıklarında, polivinilklorürün (PVC)

dehidrokloranizasyonunun (HCl kaybı) sonucu olarak elektriksel iletkenliğinde şiddetli bir artış olduğunu ispatlamışlardır.

Sevil ve ark. (1999), PVC/2-CI-PANİ kompozit filmlerini çeşitli enerji yüklü parçacıklara maruz bırakmış ve değişiklikler spektroskopik tekniklerle incelenmiştir.

Şentürk ve Güven, (2009), iletken özellik göstermeyen PANİ' yi güçlü bir asit olan HCl ile dope etmek amacıyla geleneksel olmayan bir method izlediler ve klor içeren polimerlerden ve yalıtkan PANİ içinde bulunan bileşiklerden HCl' in yerinde üretimi için radyasyonu kullandılar.

Güven (2007), PVDC/PANİ kopolimer blendlerini hazırlamış ve gama ışınları kullanarak iletkenliğini geliştirmiştir. Bu amaçla polyvinil klorür co vinil asetat ve polvinil klorür- co vinil klorür ile PANİ-baz blendlerini hazırlamış gama ışınlarına maruz bırakmıştır (Bodugöz ve Güven, 2005).

Şu ana kadar özetlenen kimyasal yolla sentezlenmiş polianilin dışında, elektrokimyasal yolla da büyük oranda çalışmalar yapılmıştır. Burada, konunun spesifikliği ve sadece bu çalışma açısından önemli görülen kimyasal yolla sentezlenen polianilin ilgili makalelerin özetlerine yer verildi.

2.6. Radyasyonun Madde ile Etkileşimi

Yüksek enerjili radyasyonlar, içinden geçtikleri ortamlarda bulunan atom ya da moleküllerle etkileşerek enerjilerinin bu yapılara aktarırlar. γ - ve x - ışınlarının madde tarafından soğurulması üç temel şekilde gerçekleşir.

Bu etkileşimlerin olabilmesi, γ – fotonlarının enerjisine, ışınlanacak çekirdeğin atom numarasına ve elektron yoğunluğuna bağlıdır. Herhangi bir soğurma mekanizmasında, bu etkileşmelerin sonucu olarak moleküllerde bulunan elektronlar, ya uyarılırlar ya da yeterli enerjiye sahip olurlarsa iyonlaşırlar.

2.6.1. Fotoelektrik etki

Bir γ - fotonu herhangi bir atom ya da molekül ile elastik olmayan bir çarpışma yaptığı zaman, enerjisinin tamamını iç yörüngedeki bir elektrona aktarır. Bu çarpışmada, fotonun enerjisi küçükse elektron kopması olmaz. Yine fotonun enerjisine bağlı olarak, kopan elektron belli bir kinetik enerjiye sahip olur. Atom ya da molekülden fırlatılan elektronun kinetik enerjisi, (E_k) fotonun enerjisi ($h\nu$) ile elektronun bağ enerjisi (E_b) farkına eşittir.

$$E_k = (h\nu) - (E_b) \quad (3.1)$$

2.6.2. Compton etkisi

Yüksek enerjili fotonlar (γ , x- ışını) bir atom ya da moleküldeki en gevşek bağlı elektron ile elastik bir çarpışma yaparsa, enerjilerinin bir kısmını atom ya da molekülün en dış yörüngesinde bulunan gevşek bağlı bir elektrona aktarılır ve elektron fırlatılır. Bu arada fotonlar elektron tarafından saçılmaya uğratılır ve daha küçük bir enerji ile hareketlerine devam ederler. Buna Compton olayı ya da saçılması denir. Bu tür bir çarpışmada fotonun enerjisi ve elektronun kinetik enerjisi

$$h\nu = E_k + h\nu' + E_b \quad (3.2)$$

eşitliği ile ifade edilir.

ν : ışının ilk enerjisi (ya da etkileşmeden önceki dalga sayısı)

ν' : ışının son enerjisi (ya da etkileşmeden sonraki dalga sayısı)

Compton saçılmasına uğrayan fotonların enerjileri azalmaktadır. Fotoelektrik olayı ile Compton saçılmasındaki temel fark; fotoelektrik olayında fotonun enerjisini tamamen kaybetmesi, Compton saçılmasında ise enerjisinin bir kısmını kaybetmesidir.

2.6.3. Çift oluşumu

Bu olayda γ - fotonunun madde ile etkileşmesi sonucu (e^- , e^+) çifti oluşmaktadır. Gama fotonunun enerjisi, iki elektron verebilecek kadar ve ya daha fazla ise yani $E=(mc^2) >1.02$ MeV olduğu zaman (e^- , e^+) çifti oluşabilir. Gama fotonu, çekirdeğin elektriksel alanında $h\nu = mc^2$ eşitliği gereği bir elektron ve bir pozitrona dönüşebilir. Eğer gama fotonunun enerjisi $h\nu > 1.02$ MeV ise enerji fazlası (e^- , e^+) çiftine kinetik enerji olarak aktarılır.

$$E_k(e^-, e^+) = h\nu - 1.02 \text{ MeV} - \text{Nükleer geritepilme enerjisi} \quad (3.3)$$

Yüksek enerjili radyasyonun, atom ve moleküllerle etkileşmeleri, radyasyonun enerjisine ve maddenin elektronik yapısına doğrudan bağlıdır. Radyasyon türüne bağlı olarak, radyasyonun maddeye giriciliğini ve enerjisini taşıyabilme yeteneğini bilmek gerekir. Çünkü radyasyon kimyasında, radyasyonun atomik ve moleküler düzeyde net etkisini açıklayabilmek, herhangi bir radyasyonun bu özelliklerini bilmekle mümkündür. Bu amaçla, radyasyonun madde içinde birim uzaklığa taşıyabildiği ya da birim uzaklıkta kaybettiği enerji (linear energy transfer, LET) değerinin bilinmesi gereklidir. Bu parametre (LET); atom sayısına (nA), kütle (m), ve yüke (z) bağlıdır. nA , ve z arttıkça LET artar. LET' in birimi eV/A^0 olarak ifade edilir.

Radyasyonun madde ile etkileşmesi sonucu oluşan kararsız ara ürünler, uyarılmış ve iyonlaşmış moleküllerdir. Oluşan bu ara ürünlerin bir kısmı serbest radikallere dönüşebilir. Bu kararsız ara ürünler, radyasyonla etkileşme süresi içinde çeşitli reaksiyonlara girerek kararlı radyoliz ürünleri oluştururlar.

2.7. Radyasyonun Polimerlere Etkileri

Polimerlerin iyonlaştırıcı etkileşimleri sonucu, yüksek enerjili ışınları absorblayan moleküllerde önce bir takım uyarılmalar ve iyonlaşmalar sebebiyle kararsız ara ürünler oluşur. Bu ara ürünler, daha sonra bir dizi tepkimeye girerek kararlı radyoliz

ürünlerine dönüşürler. Bu süreç sonunda, polimerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde bir takım değişiklikler meydana gelir. Bu değişikliklerin niteliği ve niceliği; polimerin kimyasal ve fiziksel yapısına, kullanılan iyonlaştırıcı ışının türüne, ışınlama ortamına atmosferine ve sıcaklığına bağlı olarak değişiklikler gösterir. Endüstriyel olarak polimerler katı halde üretilip tüketildiklerinden, radyasyonun katı hal özelliklerine olan etkilerin araştırılması çok daha yaygındır. Katı haldeki polimerin radyasyonla etkileşmesi sonucu yapılarında meydana gelen değişiklikler şu alt başlıklar altında sıralanabilir.

A. Kimyasal Değişiklikler

1. Zincir kesilmesi ve çapraz bağlanma
2. Gaz oluşumu
3. Çift bağ oluşumu
4. Oksijen etkisi
5. Tutuklanmış radikaller ve ışınlama sonrası etkiler
6. Katkı maddelerinin etkisi

B. Fiziksel değişiklikler

1. Mekanik özelliklerin değişimi
2. Renk oluşumu
3. Kristalinite değişimi
4. Isısal geçişler

2.7.1. Zincir kesilmesi ve çapraz bağlanma

Polimerlerin yüksek enerjili radyasyon ışınlanması sonucu meydana gelen kimyasal değişimler arasında en etkin olanı zincir kesilmesi ve / veya çapraz bağlanmadır. Çapraz bağlanma ve zincir kesilmesinin polimer yapısına bağlılığı hakkında çeşitli ampirik kuramlar ileri sürülmüştür. Miller, ana zincirdeki her karbon atomunda en az bir alfa hidrojeni içeren vinil polimerlerinin ışınlandığı zaman çapraz bağ yapacağını,

alfa hidrojen içermeyip 4 farklı karbon takısı olan polimerlerin ise zincir kesilmesine uğrayacağını ileri sürmüştür. Bu kurala göre $-(CH_2-CH_2)-$ veya $-(CH_2-CHR)-$ türü polimerler çapraz bağlanma, $-(CH_2-CR_1-R_2)-$ yapısındakiler ise zincir kesilmesine uğrarlar. Bu durum, ana zincirdeki takıların sterik itmelerinden ötürü zincirdeki C-C bağının zayıflaması şeklinde açıklanabilir.

Charlesby, bir karbon atomuna bağlı iki yan zincir içeren polimerin, zincir kesilmesine uğrayacağını, bir yan zincir içeren veya hiç yan zincir içermeyen polimerin çapraz bağ yapacağını ileri sürmüştür. Bu kural uygulanırken hidrojen dışındaki tüm atom ve gruplar (örneğin klor ve flor atomları gibi) yan zincir olarak düşünülmüştür. Bu görüş, Miller'in vinil polimerleri için yaptığı sınıflandırmanın genelleştirilmiş şeklidir (Charlesby, 1960).

Polimerlerin iyonlaştırıcı radyasyonla ışınlanması sonunda, tamamen zincir kesilmesinin veya tamamen çapraz bağlanmanın olduğu durum çok azdır. Birçok polimerde, her ikisi birden meydana gelir. Çapraz bağlanmanın etkin olduğu polimerlerde, doz arttıkça polimerin molekül kütlesi de artar. Önce dallanma ve giderek üç boyutlu ağ yapısı oluşur. Ağ yapısı meydana geldiği zaman polimerin birçok fiziksel özelliği değişir, çözünürlük azalır. Zincir kesilmesinde ise doz arttıkça polimerin molekül kütlesi azalır. Daha düşük molekül kütleli polimer, oligomer veya monomer oluşur.

2.7.2. Gaz oluşumu

İyonlaştırıcı radyasyonla etkileştirilen polimerlerin tümünde radyoliz ürünü olarak gaz çıkışı mutlaka gözlenmiştir. Meydana gelen gaz ürünlerin türü ana zincire bağlı asılı grupların dallanmış grupların yapısına, gaz oluşum hızı ise sıcaklığa ve doza bağlıdır.

2.7.3. Çift bağ oluşumu

Işınlanma ile polimerlerde radikaller oluşmaktadır. Radikallerin sönümü ortama bağlı olarak değişik şekillerde olabilir. Radikaller çift bağ oluşturarak da kararlı radyoliz ürünleri oluştururlar. Bu türden radikal sönümleri polimerin zincir yapısına, kristalinitesine, oksijen varlığına, radyasyon dozuna ve başka radikal söndürücü maddelerin varlığına bağlıdır. Oluşan çift bağ miktarı bir takım analitik ve spektroskopik yöntemlerle tespit edilebilir. Kimyasal olarak halojenleme, spektroskopik olarak tespit edilebilir. Çift bağ oluşumu konjuge çift bağ şeklinde ise polimerde renklenmeler gözlenir. Işınlama ile polimerin renklenmesinin çapraz bağlanma ile birlikte olduğu durumlarda, Güven ve arkadaşları, jelleşme dozunun spektroskopik olarak tayin edildiği yeni bir yöntem geliştirmişlerdir (Güven, 1982; Güven, 1986).

2.7.4. Oksijen etkisi

Bir polimerin oksijen varlığında ışınlanması, o polimerin oksidatif radyoliz ürünleri oluşturarak bozunmasını sağlar. Radyasyon etkisiyle başlayan tepkimelerin çoğu radikalik tepkimelerdir. Oksijen ise güçlü bir radikal süpürücüdür. Oluşan radikalik merkezlere katılarak yükseltgenmelerine neden olur. Oksijenle radikalik oksidasyon mekanizması diğer radikalik reaksiyonlara benzer, oluşan ürünler karbonil türevleridir. Bu yükseltgenme ürünlerinin oluşumunun tespiti zincir kesilmesi veriminin de tespiti demektir. Oksijen varlığında bir polimer ışınlanırsa genellikle çapraz bağlanma ve renklenme olmaz, zincir kesilmesi olur. Molekül ağırlığının bu sebeple azalması sonucu polimerin mekanik özelliklerinde bir kötüleşme gözlenir.

2.7.5. Tutuklanmış radikaller ve ışınlama sonrası etkiler

Polimerlerde ışınlama ile oluşturulan radikallerin bir kısmı hemen oluştukları anda reaksiyona girerek yok olurken, bir kısmı da herhangi bir reaksiyona girmeden yaşarlar. Radikallerin bu şekilde kalmaları polimerin zincir yapısına, yoğunluğuna ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Zincir hareketliliğini ortamın viskozluğuna bağlı olarak

düşünürsek radikallerin çok viskoz ortamlarda daha uzun süreli yaşayacaklarını düşünmek doğru bir yargı olur. Radikalik zincir segmentlerinin hareketliliği ne kadar yüksek olursa radikallerin birbirlerine yaklaşma olasılığı artar ve oksijensiz ortamda çapraz bağlanma söz konusu olacaktır. Çünkü radikalik zincir segmentlerinin hareketliliği çok fazla sınırlanmıştır. Polimerin kristalinitesi ve amorfluğu bu olayı önemli ölçüde etkiler. Amorf bölgelerde radikaller, zincir hareketlerinin kolay olması nedeniyle birleşerek veya oksijenle reaksiyona girerek kolayca yok olurken, kristalin bölgelerde bu olay mümkün olmamaktadır. Ayrıca amorf bölgelerde oksijenin difüzyonunun kolay olması nedeniyle bu yörelerde meydana gelecek radikal tüketimi kristalin yörelere göre çok yüksek olacaktır. Amorf yörelerde oksijenin süpürücü etkisiyle radikal sönümleri zincir kesilmesi ile son bulur. Işınlama vakumda veya azot atmosferinde gerçekleştirilirse, ışınlama sonrası etkilerin gözlenmesi daha belirgin olacaktır.

2.7.6. Katkı maddelerinin etkisi

Katkı maddelerinin kullanımı, polimerin kullanım amacına göre belirlenmekte olup, bunların varlığında radyasyonun polimere olan etkilerin nasıl değiştiği tam olarak belirlenmiş değildir. Kimi katkıları radyasyonun etkisini azaltmak için kullanılırlar. Özellikle aromatik halka içeren benzokinon, anilin vb. antirad adı verilen maddeler bozunmayı engellerler, dolayısı ile radyasyonun dolaylı etkisini azaltmış olurlar (Chapiro, 1962).

2.7.7. Mekanik özelliklerin değişimi

Polimerin mekanik özellikleri genellikle molekül ağırlıklarının artması ile artar. Fakat bu artıştaki ilişki, polimerin cinsine göre farklılıklar gösterir. Kimi polimerlerde (vinil türü polimerler) aynı bir mekanik dirence çok yüksek molekül ağırlıklarında ulaşırken hetero atom içeren polimerlerde ve kopolimerlerde aynı mekanik dirence daha düşük molekül ağırlıklarında ulaşılır. Molekül ağırlığının belli bir değerden sonra mekanik dirence etkisi değişmez.

Radyasyonun polimerlere en önemli etkisi, molekül ağırlığını çapraz bağlanma ile arttırmak veya zincir kesilmesiyle azaltmak şeklinde olmaktadır. Çapraz bağlanmanın gerçekleşmesiyle polimerin sertliği, sürtünme direnci, kırılabilirliği ve esneklik modülü artar. Zincir kesilmesi oluşursa, polimerin gerilme kuvveti ve esneklik modülü azalır ve sonuçta mekanik özelliklerinde genel olarak azalma gözlenir. Yarı kristalin polimerlerde radyasyonun mekanik özelliklere etkisi, kristalin erime sıcaklığının altındaki veya üstündeki sıcaklıklarda yapılan ışınlamalara göre farklı olur.

Renk değişimi

Renk oluşumu, genellikle ışınlama sonucu ana zincirlerde konjuge çift bağların oluşması sonucudur. Renk oluşumu polimerin yapısına, ışınlama sıcaklığına, katkı maddelerinin varlığına, iyonlaştırıcı ışının türüne bağlıdır. Polimerlerin radyasyonla renklenmeleri ve çeşitli boyalar içeren plastiklerin renk değişimi bunların dozimetre olarak kullanılmasına olanak sağlar (Charlesby, 1960; Chapiro, 1962).

Kristalinite değişimi

Kullanılan iyonlaştırıcı radyasyonun cinsine göre kristalinitedeki değişimler farklı olmaktadır. Işınlama ile polimerin kristalinitelerinin değişiminin incelendiği birçok çalışmalarda, kristalinitenin ışınlama ile azaldığı belirlenmiştir (Schnabel, 1981).

Isısal geçişler

Polimerler için erime noktası ve donma noktası gibi net bir faz dönüşümünün olduğu sıcaklıklardan bahsetmek mümkün değildir. Çünkü küçük moleküllerde olduğu gibi tam bir kristallenme göstermezler, ancak yarı kristaliniteden söz edilebilir. Kristalin yörelerde zincirler düzenli olarak istiflenmesine rağmen, amorf yörelerde zincirler gelişmiş bulunurlar. Bu nedenle bir polimerin erime sıcaklığını tespit ederken, erime sıcaklığı olarak tek bir sıcaklık vermek mümkün değildir, bir sıcaklık aralığından bahsetmek gereklidir. Polimerlerde ısısal geçişler, esnek bir hal alırlar.

Bu geçiş, belli bir sıcaklıkta kesin bir hal değişiminin söz konusu olduğu erime değildir. Bu geçişe camsılaşma geçişi ve bu sıcaklığa da camsılaşma sıcaklığı denir. Camsılaşma sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda moleküldeki bazı hareketler engellenmiştir. Kristalin yapıda ise molekül belli bir ksrital düzen içinde bulunacağından hareketler çok daha sınırlıdır. Bunun sonucu olarak tamamen kristalin polimerlerde camsılaşma geçişinden söz edilemez. Kısmen kristalin polimerlerde ise hem camsılaşma hem de erime geçişleri gözlenir.

Radyasyonun polimerler üzerindeki temel etkileri, çapraz bağlanma ve zincir kesilmesidir. Bu türden bozunmaların sonucunda kristalin polimerlerin erime sıcaklıklarında bir düşme gözlenir. Radyasyonun camsılaşma sıcaklığına etkisi ise; eğer çapraz bağlanma oluyorsa Tg artar, zincir kesilmesi oluyorsa Tg düşer.

2.8. Polianilin (PANİ) in Radyasyon Kimyası

Polianilin (PANİ) ve diğer iletken polimerlerle ilgili araştırmalar, çoğunlukla, bu polimerlerin kimyasal, fizikokimyasal ve elektronik özelliklerinin araştırılmasına yönelik olup, yüksek enerjili radyasyonun, iletken polimerlerde ve kompozitlerinde yarattığı etkileri araştıran çalışmalar oldukça azdır. Bu konuda yapılan çalışmaların azlığı nedeniyle, iletken polimerlerin ve kompozitlerinin radyasyon kimyası hakkında aydınlatılmamış birçok husus mevcuttur.

İletken polimerlerin radyasyon kimyasının araştırılmasına yönelik çalışmalardan biri de, Güven ve grubunun yapmış olduğu, polipirole gama radyasyonun etkisinin araştırılmasına yönelik çalışma olup bu konuda yapılan ilk çalışmalardan biridir (Güven ve ark., 1986).

Son yıllarda, Wolszczak ve grubunun polianilin, polipirrol ve politiyofen gibi iletken polimerlere yüksek enerjili radyasyonun etkisini araştıran çalışmaları, radyasyonun bu polimerlerin kimyasal, fiziksel ve iletkenlik özelliklerinde yarattığı değişikliklerin aydınlatılmasında faydalı olmuştur (Wolszczak, 1995).

Wolszczak ve grubunun PANİ' ye, yüksek enerjili radyasyonun etkisini araştıran çalışmalarında, toz halde ve pellet halde hazırladıkları örnekleri, vakum altında gama ışınları ve/veya elektron demetleriyle ışınlamışlar ve daha sonra iletkenlik değişimini incelemişlerdir. Pellet halde ışınlanan katı iletken PANİ-tuzun iletkenliğinin, artan radyasyon dozuna bağlı olarak (düşük doz bölgesi) azaldığı belirtilmiştir. Radyasyon etkisi ile iletkenlikte meydana gelen azalmanın, ışınlama sonucu ortaya çıkan yapısal kusurlardan kaynaklandığı belirtilmiştir.

Işınlamayla ortaya çıkan bu kusurların, ışınlamadan önce polimerin yapısında bulunan yük aktarım merkezlerinin hareketlerini engellediği ve bunun sonucu olarak da iletkenlikte azalmaya neden olduğu belirtilmiştir. Yao ve grubu da Wolszczak (1995), yüksek enerjili proton bombardımanı sonucunda polianilin yapısında yeni engelleyici grupların ortaya çıktığını belirtmiş ve proton radyasyonu sonucunda emeraldin tuz (ES) polimer zincirinde kesilmeler olduğunu ve iletkenlikte de azalma olduğunu belirtmiştir. Wolszczak ve grubu aynı çalışmada, gama ışınları ile ışınlanan polianilin etkinliğinde meydana gelen şiddetli azalmanın, radyasyon etkisiyle ES polimer zincirleri arasında homojen olmayan çapraz bağlanmalardan kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Sonuç olarak, polimer zincirleri arasında gerçekleşen geliş güzel etkileşimlerden dolayı, aynı bir zincir üzerinde olması gereken polaron (radikal iyon) göçünün engellenmesi ve buna bağlı olarak da iletkenliğin şiddetle azalması söz konusu olmaktadır.

Sevil, Güven ve Süzer tarafından yapılan bir çalışmada, PVC/PANİ kompozit ve karışımlarının radyasyon ile etkileşmesi incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada, ışınlamadan önce yalıtkan halde bulunan kompozit ve karışımların ışınlama etkisi ile iletken hale geçtiği ve iletkenlik değerinin ışınlama dozuna bağlı olarak önemli ölçüde arttığı yapılan iletkenlik ölçümleri ile tespit edilmiştir. Spektroskopik yöntemlerle yapılan incelemelerde ise ESCA yöntemiyle PVC' den radyasyon etkisi ile kopan HCI gazının, molekül olarak, bazik yapıdaki PANİ zincirlerine katıldığı belirlenmiştir. FT-IR ve UV-Gör tekniklerinde de yine aynı kimyasal değişimler belirlenmiştir.

2.9. Poli(Vinil Klorür)' ün Radyasyon Kimyası

Polivinil klorür, PVC, yüksek enerjili ışınlarla ışınlandığında, hidrojen klorür çıkışını takiben bir renklenme oluşturarak bozunmaya uğrar. PVC'nin ışınlanması sonucunda ortaya çıkan en önemli ürün hidrojen klorürdür. Işınlama esnasında hidrojen klorür oluşumunu etkileyen en önemli faktör ışınlama ortamının sıcaklığıdır. Sıcaklığa bağlı olarak radyasyon verim değeri, $G(\text{HCl})$, -145 ve -90 °C sıcaklıkları arasında $G=5,4$ ve 70 °C da ise $G= 23$ olarak tespit edilmiştir. 30 °C sıcaklıkta ise bu değer $G=13$ olarak verilmiştir.

PVC'nin ışınlanması sırasında klor çıkışını takip eden en önemli kimyasal oluşumlardan biri de ana zincirde polien yapısının oluşumu olup, oluşan bu ikili bağların konjugasyona girerek renklenmeye neden olmasıdır. Polien oluşumu ve buna bağlı olarak renklenmenin şiddeti, ışınlamanın hangi ortamda yapıldığına çok bağlıdır. Eğer ışınlama vakumlu ortamda yapılmakta ise, zincirden koparılmış Cl atomunun komşu pozisyonundaki H' i koparması kolaylaşmakta ve daha yüksek verimle ikili bağların oluşmasına ve ana zincir üzerinde uzun konjugasyonların oluşmasına neden olmaktadır. Oysa ışınlama oksijenli ortamda yapıldığında oksijenin radikal süpürücü etkisinden dolayı oluşan kimyasal olayların seyri farklı, polien oluşumu da daha az olmaktadır (Güven ve ark., 1982).

PVC' nin ışınlanması sonucunda oluşan renklenme oksijen varlığına son derece duyarlı olup, serbest radikal oluşumuna bağlı bir süreçtir. Yapılan ESR çalışmaları sonucunda, oluşan radikallerden birinde polienil radikalleri olduğu tespit edilmiş ve ortaklanmamış bir elektronun doymamış konjuge yapı üzerinde bulunduğu belirlenmiştir. Vakumlu ortamda ışınlama sonrasında, bu radikallerin miktarında bir değişme gözlenmezken, oksijen varlığında bu radikallerin çok süratli bir şekilde sönmüldüğü ve renk oluşumunun engellendiği bilinmektedir. Çünkü oksijenin oluşan serbest radikalleri söndürücü etkisi nedeniyle, bu radikallerin kendi aralarında birleşerek çift bağ oluşturmasını engellediği, ana zincir üzerinde yeni oksijenli bileşiklerin oluşmasını sağlayarak kimyasal degradasyon kolaylaştırıcı bir etki yarattığı belirtilmiştir.

PVC'nin ışınlanmasıyla oluşan bir diğer radikal ise, $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ESR ölçümleri ile tespit edilen radikalleri olup, bunlar da yine karbon-klor ve karbon-hidrojen bağlarının kopması sonucunda ortaya çıkmaktadır. $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan ölçümlerde bu radikallerin kararlı bir yapıda olmadıkları ve hemen polienil radikallerine dönüştükleri belirlenmiştir.

PVC'de gözlenen hidrojen klorür oluşumu, renklenme ve serbest radikallerin oluşumu gibi bozunma olayları, termal ve UV ve γ -ışınlama süreçlerinde benzerlik göstermektedir. Hidrojen klorür oluşumunun kinetiği, hem termal bozunmada hem de ışınlama ile meydana gelen bozunmada aynıdır.

Bununla birlikte, pek çok polimerde ışınlama süreci sonucunda zincir kesilmesi ya da çapraz bağlanma etkin olmaktadır. PVC'de ise ana reaksiyon hidrojen klorür oluşumudur. Vakumda yapılan ışınlamalarda düşük verimde çapraz bağlanma söz konusu olmaktadır ve çapraz bağlanmış üründe de bir renklenme gözlenmektedir. Zincir kesilmesi ise oksijen varlığında yapılan ışınlamalarda çok daha fazla gözlenmektedir (Charlesby, 1960; Chapiro, 1962).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal maddeler

Anilin ($C_6H_5NH_2$)

2-Cl-anilin ($C_{13}H_{12}Cl_2N_2$)

Amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$)

Tetrahidrofur (THF)

Poli (vinilklorür) (PVC)

Deneysel çalışmaların tümünde kullanılan monomer oksidant, çözücüler ve diğer kimyasallar Carlo Erba firmasından, polivinil klorür (PVC) ise PETKİM firmasından temin edilmiştir. Anilin monomeri kullanılmadan önce iki kez destile edilmiş ve taze olarak kullanılmıştır. Oksidant (başlatıcı) olarak kullanılan APS, tetrahidrofur (THF) ve diğer kimyasallar kullanılmadan önce hiçbir işleme tabi tutulmamıştır.

3.1.2. Cihazlar

Magnetik karıştırıcı: Nüve MK 318 Model Hızı: 100-1200 devir/dak

Mekanik karıştırıcı: Lektromag M 12 Model Hızı: 1500 devir/dak. 50 Hz 220 V

İletkenlik ölçüm cihazı: Keithley 196 Digital Multimeter (DMM) ve Keithley 220 Programmable Current Source ile C++ programıyla tamamen bilgisayar kontrollü, digital olarak yapılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Fang Liu Metodu ile nano boyutta polianilin sentezi

Bu çalışmada aynı miktar anilin (2 ml) ve başlatıcı (her biri için 80 ml saf su + 6,4 g APS) ile farklı hacimlerde etanol kullanılarak, polianilin sentezlenmeye çalışılmıştır (etanolün polianilin boyutuna etkisi belirlenmeye çalışılmıştır).

Sentez:

Fang Liu yöntemine göre yapılan sentezde, anilin ve başlatıcı miktarları sabit tutulmuş sadece etanol hacmi değiştirilmiştir.

Kimyasal oksidasyon yöntemine göre PANİ, 0,022 mol anilin ile 4, 20 ve 40 ml alkol ayrı ayrı çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir çözelti için karışıma 80 ml saf suda çözülmüş 6,4 g amonyum persülfat (başlatıcı) damla damla ilave edilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonunun tamamlanması için oda sıcaklığında 3 saat beklenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu tamamlandıktan sonra oluşan yeşil renkli çözelti süzülerek saf su ile renksiz çözelti elde edilene kadar bir kaç defa yıkanmış ve daha sonra 45 - 50 °C'lik etüvde 1 gece kurutulmuştur.

3.2.2. Farklı PVC oranları kullanılarak PVC/PANİ kompozit kürelerin sentezi

Bu yöntemde; 0,022 mol anilin 1 M 200 ml HCl'de çözülmüş ve çözelti ortamına farklı miktarlarda (0,1, 0,5, 1, 3 ve 5 g) PVC ilave edilmiştir (10'ar dk karıştırılmıştır). Her bir çözelti için karışıma 1 M hidroklorik asitte çözülmüş amonyum persülfat (başlatıcı) damla damla ilave edilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonunun tamamlanması için oda sıcaklığında 3 saat beklenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu tamamlandıktan sonra oluşan yeşil renkli çözelti süzülerek 1 M HCl ile renksiz çözelti elde edilene kadar bir kaç defa yıkanmış ve daha sonra 45 - 50 °C'lik etüvde 1 gece kurutulmuştur.

3.2.3. Farklı PVC oranları kullanılarak PVC/2-Cl-PANİ kompozit küreciklerinin sentezi

Bu yöntemde; 0,010 mol 2-Cl-anilin 1 M 200 ml HCl'de çözülmüş ve çözelti ortamına farklı miktarlarda (0,1, 0,5, 1, 3 ve 5 g) PVC ilave edilmiştir. Her bir çözelti için karışıma 5 M hidroklorik asitte çözülmüş amonyum persülfat (başlatıcı) damla damla ilave edilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonunun tamamlanması için oda sıcaklığında 5 saat beklenmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan yeşil renkli çözelti süzülerek 1 M HCl ile renksiz çözelti elde edilene kadar bir kaç defa yıkanmış ve daha sonra 45 - 50 °C'lik etüvde 1 gece kurutulmuştur.

3.2.4. Farklı oranlarda 2-Cl-PANİ/APS oranları kullanılarak 2-Cl-PANİ/PANİ kopolimer sentezi

Bu çalışmada anilin miktarı sabit tutulup (0,022 mol) 2-Cl-anilin miktarları değiştirilmek suretiyle (1.01×10^{-3} , 2.03×10^{-3} , 0.01, 0.03 mol) kopolimer sentezlenmiştir. Kullanılan madde miktarları Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Farklı oranlarda 2-Cl-Anilin/APS

Anilin	2Cl-Anilin	APS	HCl(5 M)
2 ml	0,2 ml	1 g	200 ml
2 ml	0,4 ml	2 g	200 ml
2 ml	2 ml	10 g	200 ml
2 ml	5 ml	25 g	200 ml

Kopolimerizasyon reaksiyonu değişik oranlarda hazırlanan monomer karışımlarına başlatıcının damla damla ilave edilmesi ile kontrollü bir şekilde sürdürülmüştür. Polimerleşmenin tamamlanması için yaklaşık 5 saat beklenmiştir.

3.2.5. Hazırlanan polimer, kopolimer ve kompozit kürelerin NaOH ile yalıtkan forma (undoping) dönüştürülmesi

Yukarıda açıklanan yöntemle elde edilen PANİ, PVC/PANİ, PVC/2-Cl-PANİ ve 2-Cl-PANİ/PANİ kopolimer-tuz yapılarındaki polimerlerden 1'er g alınarak 0,1 M NaOH çözeltisi ile karıştırılmış ve 1 gece bekletilmiştir (undoping). Bu süre sonunda bu NaOH ile undopingi yapılan emeraldin bazı saf su ile yıkanarak vakumda süzümüştür ve 45-50 °C'lik etüvde 3 gün bekletilmiştir. Elde edilen yalıtkan formdaki emeraldin baz PANİ-Baz' dır.

3.2.6. Çözünürlük testleri

Yalıtkan forma döndürülmüş PANİ, PVC/PANİ, PVC/2-Cl-PANİ ve 2-Cl-PANİ/PANİ kopolimer-baz yapılarındaki polimerlerin THF içindeki çözünürlükleri incelenmiştir.

Bu çalışmada; polimer bazların herbirinden 0,5 g alınmış 100 ml THF içerisinde çözülmüştür. Çözeltiler santrifüjlenerek (5000 devir/dk) çözünmeyen kısım ayrılmıştır. Katı kısım 100 °C'de kurutulmuş ve tartılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

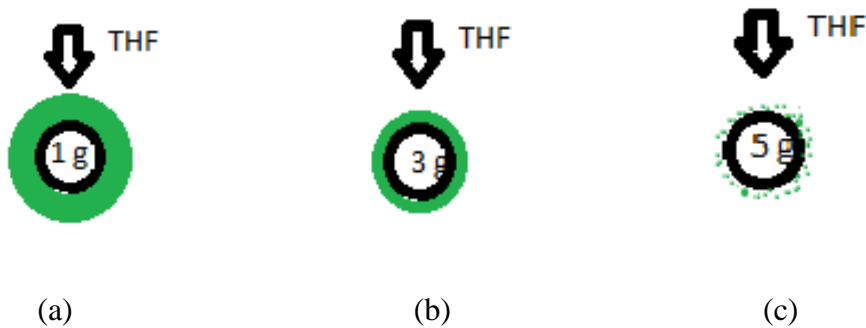
3.2.7. Hazırlanan polimerden filmlerin elde edilmesi

PVC/PANİ filmlerin hazırlanması: 0,1 g PANİ-baz ve 0,5 g PVC 50 ml THF'de oda sıcaklığında ayrı ayrı çözülmüştür. Çözünen kısım bir başka kaba transfer edilmiş, daha sonra bu iki çözelti karıştırılmış ve sprey yöntemi ile cam yüzeyde filmler elde edilmiştir (150- 200 mikrometre).

PVC/PANİ-baz: Sprey yöntemi ile film elde etmek için değişik oranlarda PANİ kaplanmış PVC kürelerden (2 m anilin + 1 g PVC, 2 m anilin + 3 g PVC ve 2 ml anilin + 5 g PVC oranlarında hazırlanan PVC/PANİ-bazdan) 0,1'er g alınıp 50'şer

ml THF de çözülmüştür. Polimer çözeltisi sprej yöntemi ile cam yüzeyinde film haline getirilmiştir (150-200 mikrometre).

Resim 3.1'de gösterildiği gibi PVC küreler farklı kalınlıklarda PANİ ile kaplanmıştır. PVC miktarı arttıkça PVC yüzeyini kaplayan PANİ kalınlığı incelmektedir. Daha ince kaplanmış PVC/PANİ küreler THF'de daha kolay çözülmüştür. Bunun nedeni olarak PANİ tabakaları arasındaki etkileşimin kalınlıktan dolayı daha az olması düşünülmüştür.



Resim 3.1. PANİ kaplanmış PVC küreler ((a) 2 ml anilin+1 g PVC, (b) 2 ml anilin+3 g PVC, (c) 2 ml anilin + 5 g PVC).

Film hazırlamak için genellikle PVC ayrı PANİ-baz ayrı olarak çözülp daha sonra karıştırılıp petri kabına dökülerek film elde edilmiştir (Sevil, 1998). Bizim yöntemimizde ise zaten ortamda PANİ kaplanmış PVC bulunduğundan THF'de kolay ve tamamen çözülmüş (5 g PVC/ PANİ) ve bundan sonra sprej yöntemiyle film elde edilmiştir. Hem çözücü, hem zaman, hem enerji bakımından daha verimli sonuç elde edilmiştir.

2-CI-PANİ ve PVC/2-CI-PANİ-baz kompozit küreler: Hem 2-CI-PANİ hem de PVC/2-CI-PANİ küreciklerinden ayrı ayrı çözeltiler hazırlanmıştır. Öncelikle 0,1 g 2-CI-PANİ ve 0,1 g PVC ayrı ayrı THF' de çözülmüş, daha sonra bu iki çözelti birleştirilerek sprej yöntemi ile cam yüzeyinde film haline getirilmiştir (150-200 mikrometre).

İkinci olarak 0,1 g 2-CI-PANİ kaplanmış PVC küreler 50 ml THF' de çözülmüş ve tamamen çözünen polimer kompozit cam yüzeyinde film haline getirilmiştir (150-200 mikrometre).

2-CI-PANİ/PANİ kopolimer-baz: 0,1 g 2-CI-PANİ/PANİ kopolimer-baz ve 0,1 g PVC yine 50 ml THF' de ayrı ayrı çözülmüştür. Homojen çözelti sprej yöntemi ile cam yüzeyinde film haline getirilmiştir (150-200 mikrometre).

3.2.8. Deneysel teknikler

Işınlamalar

Hazırlanan filmler TAEK-SANAEM yerleşkesinde bulunan gama ışınlama tesisinde mevcut araştırma tipi (isolev) gama kaynağında (0.17 kGy/saat) çeşitli dozlarda (50, 100, 150 ve 200 kGy) ışınlanmıştır.

İletkenlik Ölçümleri

Hazırlanan filmler ışınlanmadan önce ve sonra TAEK-SANAEM yerleşkesinde bulunan ARGE LAB da Keithley 2100 model I-V sisteminde dirençleri ölçülmüştür.

Spektroskopik Çalışmalar

Hazırlanan filmlerin spektrumları ışınlanmadan önce ve sonra TAEK-SANAEM yerleşkesinde bulunan ARGE LAB'da bulunan Thermo instrument marka FT-IR spektrometresinde ve Varian marka UV-Vis spektrometresinde alınmıştır.

SEM

Hazırlanan örneklerin (film ya da toz halde) ışınlanmadan önce ve sonra SEM görüntüleri Konya Selçuk Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan SEM cihazından alınmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneysel sonuçlar hazırlanan malzemelerin çeşitliliği nedeniyle karışıklığın önüne geçmek için, malzeme bazında değil uygulanan deneysel yöntemlere göre iletkenlik, spektroskopik ve yüzey morfolojisi gibi başlıklar altında tasnif edilmiştir.

Bu çalışmada hazırlanan örnekleri şu şekilde sıralayabiliriz.

- 1- Nano boyutta polianilin sentezi
- 2- Farklı PVC oranları kullanılarak PVC/PANİ kompozit kürelerin sentezi
- 3- Farklı PVC oranları kullanılarak PVC/2-CI-PANİ kompozit küreciklerinin sentezi
- 4- Farklı oranlarda 2-CI-PANİ monomeri kullanılarak 2-CI-PANİ-PANİ kopolimer sentezi

Yukarıda belirtilen örneklerin her birinin ışınlama işlemine tabi tutulmadan ve ışınıldıktan sonra iletkenlikleri ölçülmüş, FT-IR, UV-Gör spektrumları ve SEM görüntüleri alınmıştır.

4.1. Çözünürlük Test Sonuçları

Yapılan çözünürlük denemeleri sonuçları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Çözünürlük test sonuçları

Polimer	Çözünürlük (g/dL)
PANİ-baz	0,03
2-CI-PANİ/PANİ-baz	0,12
2-CI-PANİ-baz	0,3

Çizelge 4.1’den de gözlemlendiği gibi çözünürlük sıralaması şu şekildedir; 2-CI-PANİ-baz >2-CI-PANİ/PANİ-baz> PANİ-baz

4.2. İletkenlik Ölçümleri

İletkenlik ölçümleri four-probe I-V yöntemi kullanılarak hem toz haldeki örneklerde hem de film olarak hazırlanmış örneklerde direnç ölçülerek yapılmıştır.

Çizelge 4.2. Polimer örneklerin oda sıcaklığında elektriksel iletkenlikleri

Polimer/kopolimer	İletkenlik S/cm (ışınlanmamış)	İletkenlik S/cm (ışınlanmış)	Doz(kGy)
Homopolimer/kopolimer			
PANİ	1	-	-
2-Cl-PANİ	10^{-2}	-	-
2-Cl-PANİ-co-PANİ	10^{-4}	-	-
Karışımlar			
PVC/PANİ-baz	10^{-8}	10^{-2}	200
PVC/2-Cl-PANİ-baz	10^{-8}	10^{-3}	200
PVC/(2-Cl-PANİ-coPANİ)- baz	10^{-8}	10^{-5}	200

4.2.1. Nano boyutta sentezlenen polianilin- tuz yapısında hazırlanan örneklerin iletkenlik ölçümleri

İletken tuz formda hazırlanan polimer örnekleri 10 tonluk hidrolik pres kullanılarak, 1 cm çapında ve 1-2 mm arası kalınlığında diskler oluşturularak ölçülmüştür. Ölçülen iletkenlik değerleri 10^{-1} S/cm mertebesinde bulunmuştur. Bu örnekler ışınlanmamıştır.

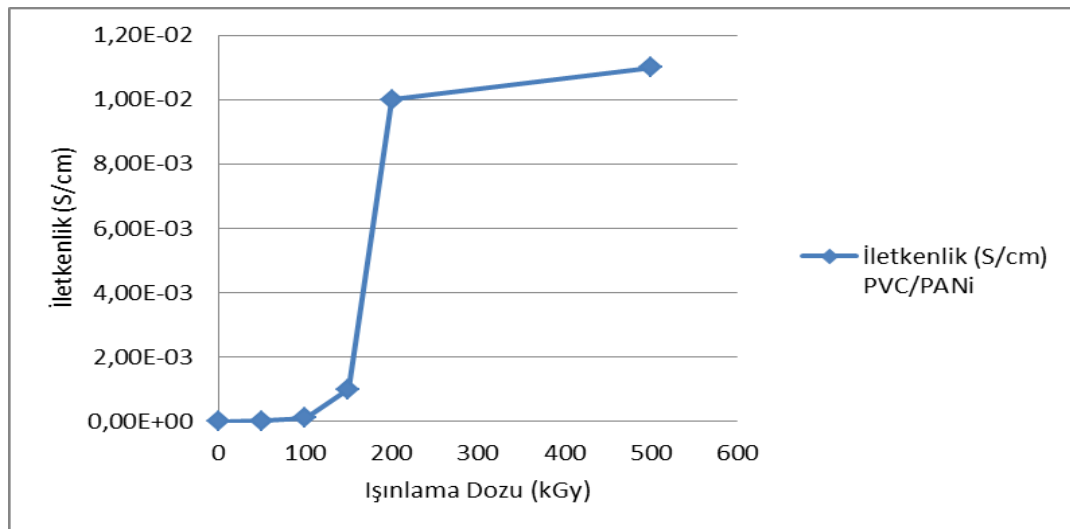
4.2.2. Farklı PVC oranları kullanılarak hazırlanan yalıtkan PVC/PANİ kompozit küreler ve bunlardan elde edilen filmlerin iletkenlik ölçümleri

Yalıtkan PVC/PANİ kompozit kürelerin iletkenliklerinin ışınlamayla değişimi

İletken tuz formda hazırlanan örnekler yalıtkan forma dönüştürüldükten sonra 10 tonluk hidrolik pres kullanılarak, 1 cm çapında ve 1-2 mm kalınlığında diskler hazırlanmıştır. Bu örnekler 200 kGy ışlandıktan sonra sonra iletkenlik değeri 5×10^{-1} S/cm olarak ölçülmüştür.

Yalıtkan PVC/PANİ kompozit kürelerden elde edilen filmlerin iletkenliklerinin ışınlama ile değişimi

Bu çalışmada Bölüm 3.2.7’de belirtildiği gibi PANİ kaplanmış yalıtkan kürelerden elde edilen filmler hava ortamında farklı dozlarda (50, 100, 150, 200 kGy) ışınlanmıştır. İletkenlik değerindeki değişim ışınlama dozlarına bağlı olarak incelenmiştir. Filmler, 5 g PVC/PANİ kompozitinden 1 g alınarak 100 ml THF’de çözünmesi sonucunda elde edilen çözeltinin spreyi ile hazırlanmıştır. Işınlama dozlarına bağlı iletkenlik ölçüm değerleri aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Yalıtkan PVC/PANİ kompozit kürelerden elde edilen filmlerin iletkenliklerinin ışınlama ile değişimi

Başlangıçta iletkenliği 10^{-8} S/cm olan bazik formdaki filmlerin iletkenliklerinin ışınlama dozuna bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. 200 kGy ışınlama dozundaki iletkenlik değeri 10^{-2} S/cm olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada 200 kGy ışınlama dozu üzerinde yapılan ölçümlerde iletkenliğin önemli miktarda değişmediği, 500 kGy ışınlama dozunda ölçülen $1,2 \times 10^{-2}$ S/cm iletkenlik değeri ile belirlenmiştir.

Işınlamayla birlikte PVC' nin bozunarak HCl gazı vermesi, oluşan HCl gazının PANİ-baz yapısında bulunan qinonoid =N- ve benzenoid -NH- gruplarıyla etkileşmesi (protonasyon ve dopant), PANİ-bazın zincirinde bulunan π elektronlarının delokalizasyonunu sağlandığından, elektronik iletkenlik gerçekleşmektedir (Sevil, 1998).

PANİ-baz yapısının PANİ-tuz yapısına yani yalıtkan polimerin iletken polimere dönüşmesi mekanizmalarını ve iletkenlik özelliklerini inceleyen bir çok araştırmacı, çözelti ortamında ve HCl derişiminin kontrollü olarak ayarlandığı şartlarda gerçekleşen ve ayrıca saf polimerle çalışılan ve dışarıdan herhangi bir etkinin olmadığı (ışınlama, sıcaklık vb.) ortamlarda çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda maksimum iletkenlik artışlarını gözlemlemişlerdir. Fakat bizim yaptığımız çalışmalarda, katı malzeme ile çalışılıyor olunması ve radyasyon etkisi ile ortaya çıkacak birçok reaksiyonun doğrudan ya da dolaylı etkileri ile stokiyometrik oranlarda -NH- ve =N- ile aynı oranda Cl iyonunun bağlanmasını beklemek mümkün değildir.

Saf PANİ-baz'ın iletken yapıya dönüştürülmesini inceleyen bir çok araştırma sonucunda, dopant maddelerin iletkenliğe olan etkisinin nasıl olduğu belirlenmiştir. Buna göre iyonun yükü, iyonluk şiddeti, iyon çapı iletkenlik mekanizmasını etkileyen faktörler olarak bilinmektedir (Dannetum, 1991; Yue, 1991; Reghu, 1993; Neoh, 1994).

Yapılan spektroskopik incelemeler sonucunda, PVC'nin deklorinasyonun sonucu oluşan HCl'nin PANİ-baz yapısına bağlanarak iletken yapıyı oluşturduğu FT-IR ve UV-Gör spektroskopik yöntemleri ile belirlenmiştir.

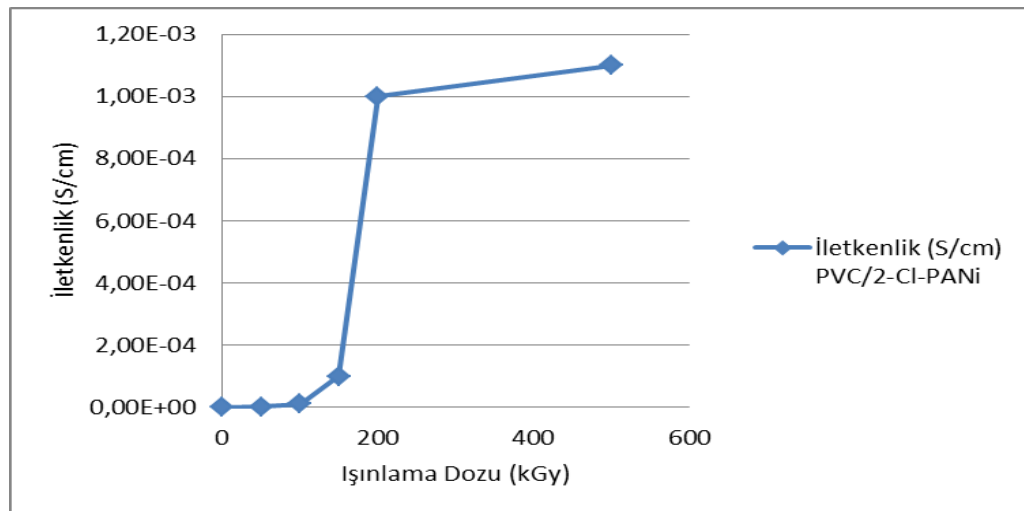
4.2.3. Farklı PVC oranları kullanılarak hazırlanan PVC/2-Cl-PANİ kompozit kürelerin iletkenlik ölçümleri

Yalıtkan PVC/2-Cl-PANİ kompozit kürelerin iletkenliklerinin ışınlamayla değişimi

İletken tuz formda hazırlanan örnekler yalıtkan forma dönüştürüldükten sonra 10 tonluk hidrolik pres kullanılarak, 1 cm çapında ve 1-2 mm kalınlığında diskler hazırlanmıştır. Bu örnekler 200 kGy ışınılandıktan sonra sonra iletkenlik değeri 5×10^{-1} S/cm olarak ölçülmüştür.

Yalıtkan PVC/2-Cl-PANİ kompozit kürelerden elde edilen filmlerin iletkenliklerinin ışınlama ile değişimi

Bu çalışmada Bölüm 3.2.7’de belirtildiği gibi 2-Cl-PANİ kaplanmış yalıtkan kürelerden elde edilen filmler hava ortamında farklı dozlarda (50, 100, 150, 200 kGy) ışınlanmıştır. İletkenlik değerindeki değişim ışınlama dozlarına bağlı olarak incelenmiştir. Filmler, 5 g PVC/2-Cl-PANİ kompozitinden 1 g alınarak 100 ml THF’de çözülmesi sonucunda elde edilen çözeltinin spreyi ile hazırlanmıştır. Işınlama dozlarına bağlı iletkenlik ölçüm değerleri aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Yalıtkan PVC/2-Cl-PANİ kompozit kürelerden elde edilen filmlerin iletkenliklerinin ışınlama ile değişimi

Başlangıçta iletkenliği 10^{-8} S/cm olan bazik formdaki filmlerin iletkenliklerinin ışınlama dozuna bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. 200 kGy ışınlama dozundaki iletkenlik değeri yaklaşık olarak 10^{-3} S/cm olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada 200 kGy ışınlama dozu üzerinde yapılan ölçümlerde iletkenliğin önemli miktarda değişmediği, 500 kGy ışınlama dozunda ölçülen iletkenlik değerinin yaklaşık 1×10^{-3} S/cm mertebesinde olduğu belirlenmiştir.

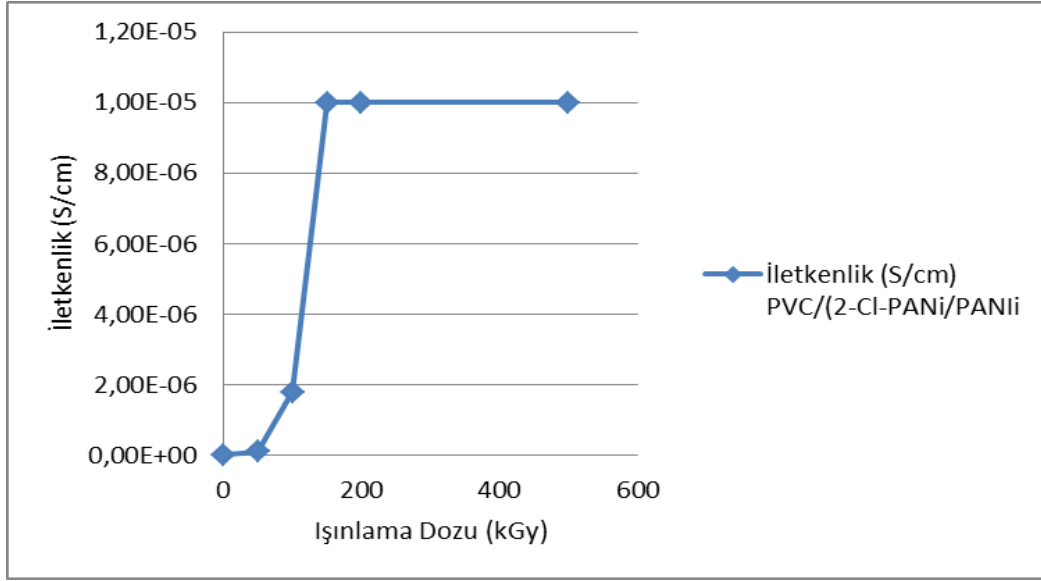
Bu kompozit için önerilen radyasyon kimyası davranışları PANİ için yukarıda önerilmiş olan ile aynıdır. Çünkü PVC'nin radyasyonla bozunma mekanizması içinde bulunduğu kompozit, blend veya küre gibi ortamlara bağlı değildir. Radyasyon sonucunda HCl çıkışı radyoliz ürünü olarak her zaman gözlenmektedir (Schnabel, 1985). Bu HCl moleküllerinin yalıtkan formdaki PANİ zincirlerine dop olması ve yapıyı iletken forma dönüştürmesi daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir (Sevil, 2003; Güven, 2007).

4.2.4. Farklı oranlarda 2-Cl-anilin monomeri kullanılarak hazırlanan 2-Cl-PANİ/PANİ kopolimerin iletkenlik ölçümleri

İletken tuz formda hazırlanan polimer örnekleri 10 tonluk hidrolik pres kullanılarak, 1 cm çapında ve 1-2 mm kalınlığında diskler oluşturularak ölçülmüştür. Kürelerin iletkenlik değerleri 1×10^{-4} S/cm mertebesinde.

PANİ/2-Cl-PANİ kopolimerinden elde edilen filmlerin iletkenlik ölçümleri

Hazırlanan çözeltinin spreyi sonucunda elde edilen yalıtkan filmler değişik dozlarda ışınlanmış (50, 100, 150, 200 kGy) ve ışınlama dozuna bağlı olarak iletkenlikleri ölçülmüştür. 200 kGy ışınlama dozunda iletkenlik değerlerinin 10^{-8} S/cm'den 10^{-5} S/cm'ye yükseldiği belirlenmiştir. Işınlama dozlarına bağlı iletkenlik ölçüm değerleri aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Yalıtkan PVC/2-Cl-PANI/PANI kompozit kürelerden elde edilen filmlerin iletkenliklerinin ışınlama ile değişimi

4.2.2 ve 4.2.3 Bölümlerinde ifade edildiği gibi homopolimerlerin kompozitlerinde PVC'nin radyasyon kimyasından kaynaklanan reaksiyonlar bu kompozit türü için de geçerlidir. Fakat kopolimer olması sebebiyle iletkenliğinde homopolimerlerine oranla doğal bir azalma söz konusudur (Borkar, 2012).

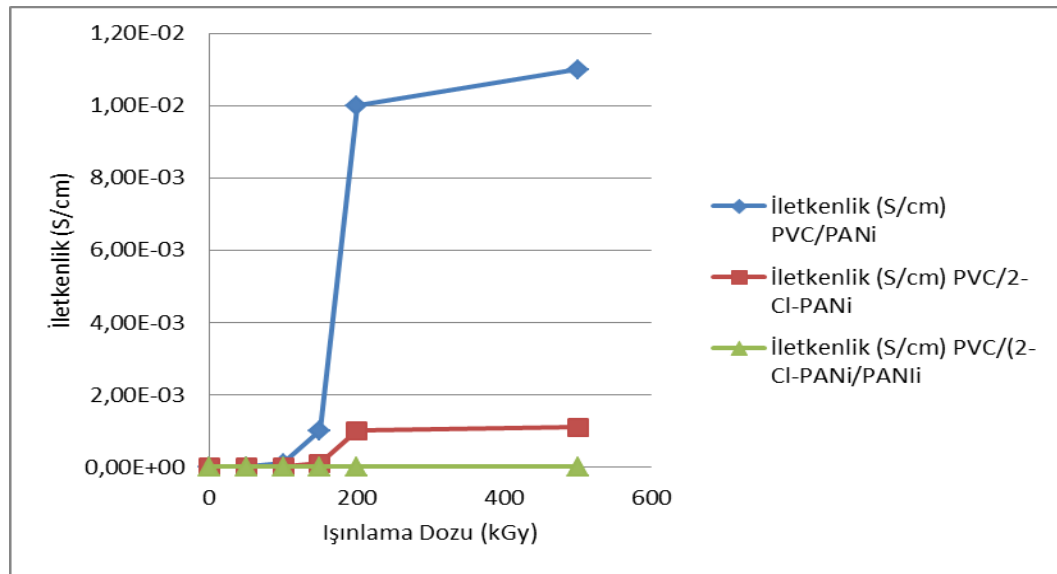
Bilindiği gibi homopolimerlerin ana zincirleri birbirini tekrarlayan simetrik yapılardan kurulmuştur. Ana zincir üzerinde bulunan konjuge yapılar ve π bağları düzenlidir, fiziksel ve kimyasal çevre olarak birbirinin aynıdır. Her ne kadar konjugasyon esnasında π bağlarındaki elektronların zincir boyunca taşınmasında PANİ ve 2-Cl-PANI kıyasladığımızda bir zorlamanın olduğu söz konusu ise de zaten yapısında düzensizlik bulunan kopolimerin ana zincirinde π elektronlarının zincir boyunca taşınmasında bu zorlama doğal olarak çok daha fazla görülmektedir. Bu nedenle de hem saf halinde hem de kompozitlerinde kopolimerin iletkenliği homopolimerlerine göre daha düşük gözlenmektedir (Borkar, 2012).

PVC'nin ışınlanması ile oluşan HCl moleküllerinin kopolimer yapıya katılması ve yapıya aktardığı elektronların kopolimer ana zinciri üzerinde taşınması yukarıda açıklanan kimyasal yapının getirdiği sterik engelleri de göz önüne aldığımızda

iletkenliğin düşük çıkmasını açıklamaktadır. İletkenliği etkileyen diğer hususlar ise yukarıda ifade edilen etkilerin yanında iyonun yükü, iyonluk şiddeti, iyon çapı iletkenlik mekanizmasını etkileyen faktörler olarak bilinmektedir (Dannetum, 1991; Yue, 1991; Reghu, 1993; Neoh, 1994).

Genel Değerlendirme:

PVC/PANİ-baz, PVC/2-CI-PANİ-baz ve 2-CI-PANİ/PANİ-baz kompozit ve karışımlar ışınlama etkisi ile iletkenlik davranışı göstermiş, iletkenliklerinde artışlar gözlenmiştir. Sonuç olarak başlangıçta yalıtkan olan kompozit ve karışımlar radyasyon etkisiyle iletken hale dönüştürülmüştür. Şekil 4.4'de PVC/PANİ, PVC/2-CI-PANİ ve PVC/2-CI-PANİ/PANİ'ye ait iletkenliklerin ışınlama dozuna bağlı olarak gösterimi verilmiştir.



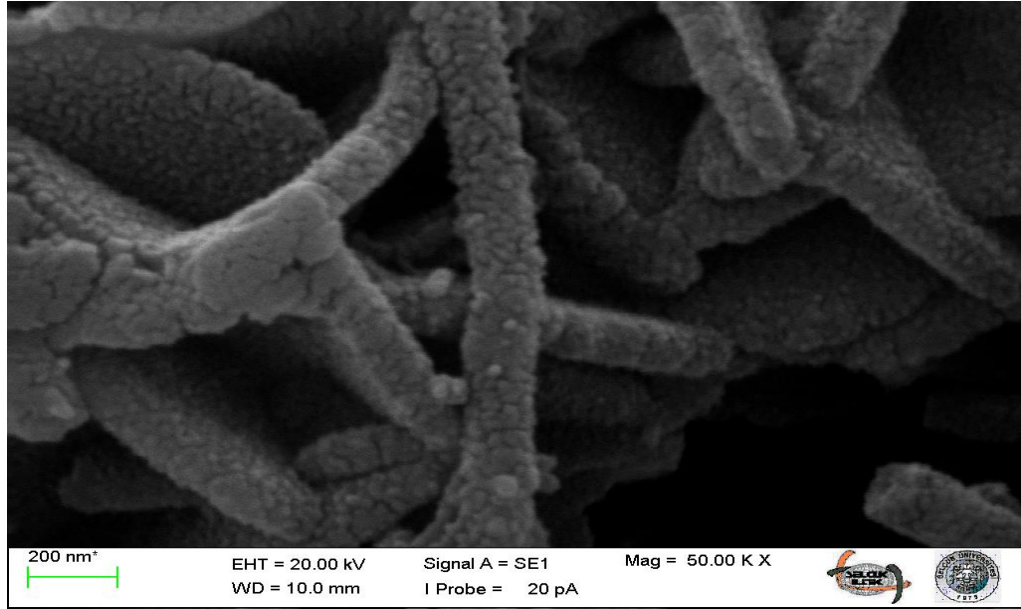
Şekil 4.4. Yalıtkan PVC/PANİ, PVC/2-CI-PANİ ve PVC/2-CI-PANİ/PANİ kompozit kürelerden elde edilen filmlerin iletkenliklerinin ışınlama ile değişimi

4.3. SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi

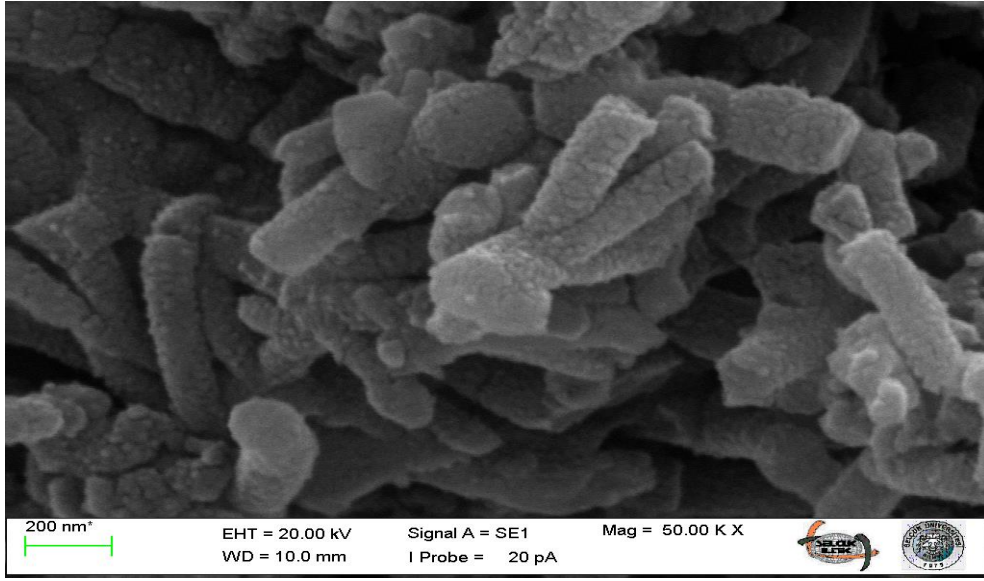
SEM görüntüleri toz ya da film olarak hazırlanan örneklerden alınmıştır.

4.3.1. Nano boyutta sentezlenen polianilin-tuz yapısında hazırlanan örneklerin SEM görüntüleri

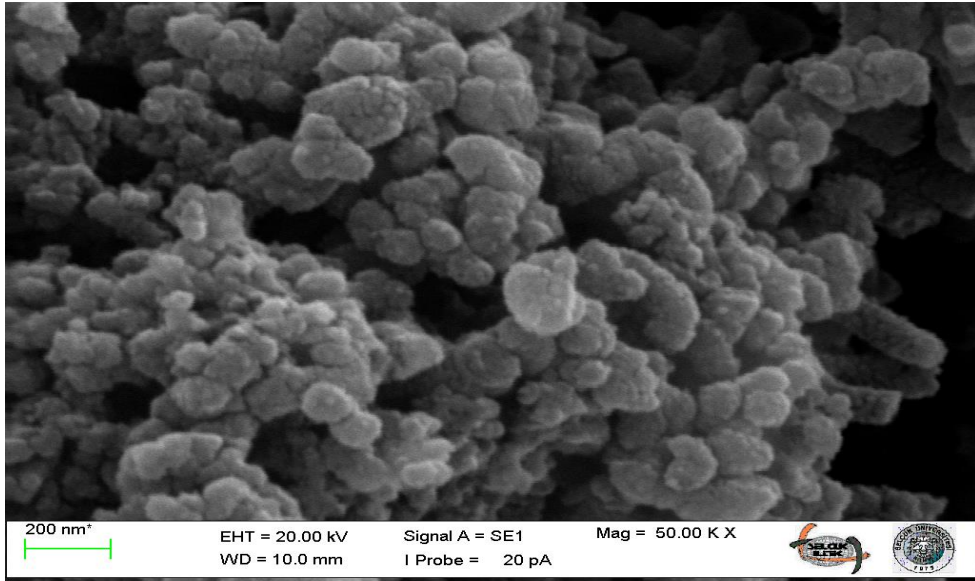
Aşağıdaki resimlerde alkol miktarına bağlı olarak nanoçubuk miktarının oluşumu gözlenmiştir.



Resim 4.1. 4 ml alkol – 2 ml anilin kullanılarak hazırlanan PANİ nanoçubuklarına ait SEM görüntüleri



Resim 4.2. 20 ml alkol – 2 ml anilin kullanılarak hazırlanan PANİ nanoçubuklarına ait SEM görüntüleri

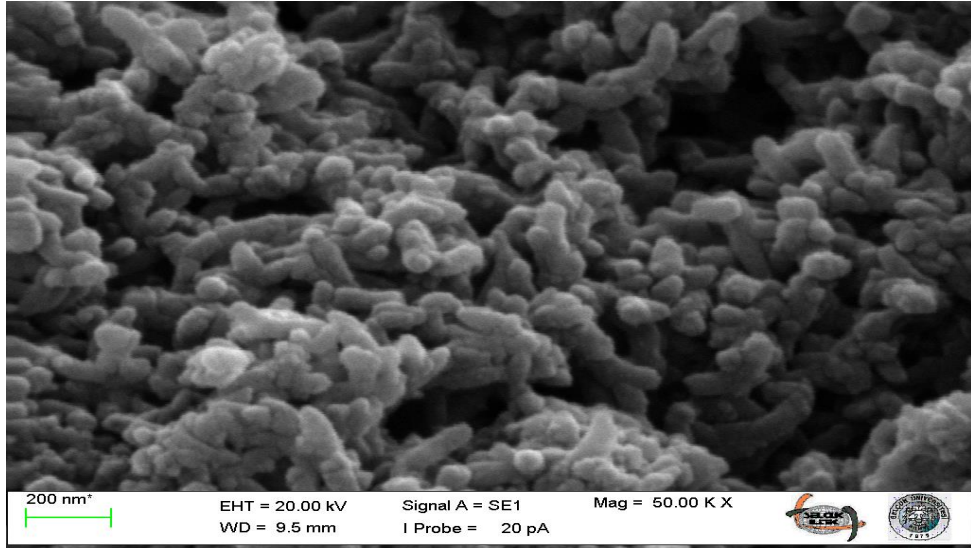


Resim 4.3. 40 ml alkol – 2 ml anilin kullanılarak hazırlanan PANİ nanoparçacıklarına ait SEM görüntüleri

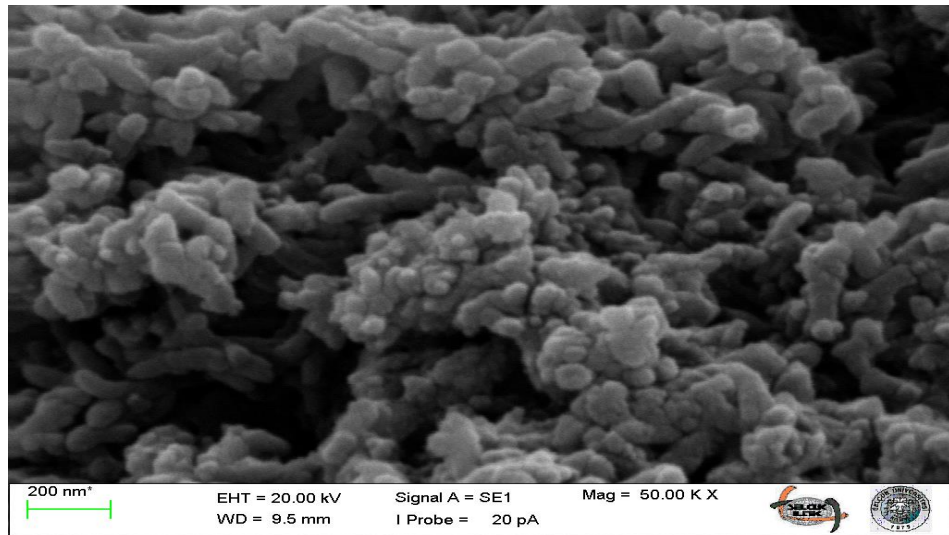
Resim 4.1, 4.2 ve 4.3’de görüldüğü gibi nanoçubukların oluşumu alkol miktarı azaldıkça artıyor. Alkol miktarı arttıkça nanoçubuklar yerine nanokürecikler oluşmaktadır.

4.3.2. Farklı PVC oranları kullanılarak hazırlanan PVC/PANİ kompozit kürelerin SEM görüntüleri

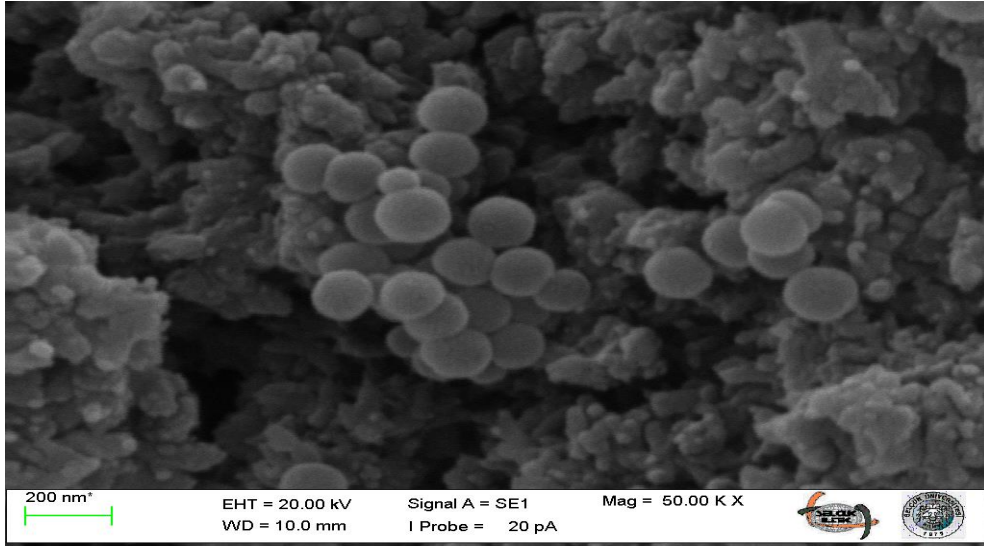
Aşağıdaki resimlerde farklı miktarlarda PVC kullanılarak hazırlanan PANİ kaplanmış PVC kürelerine ait SEM resimleri görülmektedir.



Resim 4.4. 0.1 g PVC kullanılarak hazırlanan PVC/PANİ-baza ait SEM görüntüleri



Resim 4.5. 0.5 g PVC kullanılarak hazırlanan PVC/PANİ-baza ait SEM görüntüleri

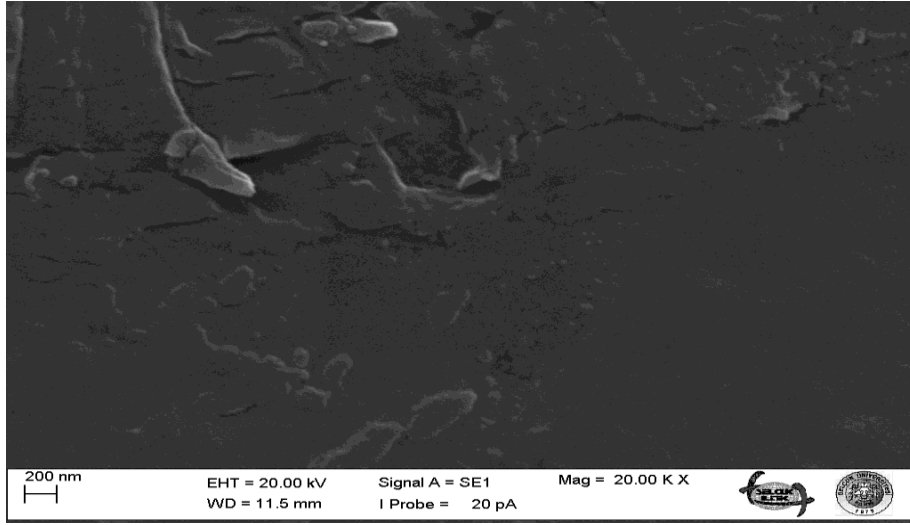


Resim 4.6. 1 g PVC kullanılarak hazırlanan PVC/PANİ-baza ait SEM görüntüleri

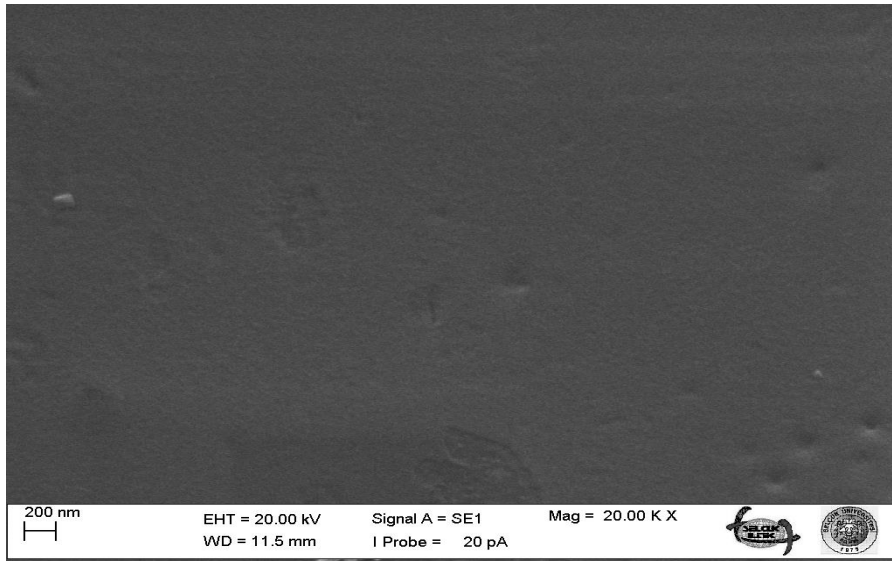
Resim 4.4, 4.5 ve 4.6’de görüldüğü gibi nanoçubukların oluşumu PVC miktarı azaldıkça artıyor. PVC miktarı azaldıkça birden çok PVC küresi aynı polianilin kapsülü ile kaplanmıştır. PVC miktarı arttıkça nanoçubuklar yerine nanokürecikler oluşmuştur.

4.3.3. Farklı oranlarda 2-Cl-anilin monomeri kullanılarak hazırlanan 2-Cl-PANİ/PANİ kopolimerinden PVC kullanılarak hazırlanan filmlerin SEM görüntüleri

Aşağıdaki resimlerden görüldüğü gibi sprej yöntemi ile hazırlanan filmlerde genellikle düzgün yüzeyler elde edilebilmektedir fakat bazen sprej basıncı, yüzey eğimi, viskozite gibi sebeplerden dolayı filmlerde katlanmalar ve yığılmalar kusur olarak ortaya çıkmaktadır.



Resim 4.7. 2 ml anilin-2 ml 2-CI-anilin kullanılarak hazırlanan 2-CI-PANİ/PANİ kopolimerinden PVC elde edilen filmlerin SEM görüntüleri



Resim 4.8. 2 ml anilin – 5 ml 2-CI-anilin kullanılarak hazırlanan 2-CI-PANİ/PANİ kopolimerinden PVC elde edilen filmlerin SEM görüntüleri

Resimlerden görüldüğü gibi farklı oranlarda hazırlanan kopolimerden elde edilen filmlerde film kalitesi açısından monomer oranlarının bir etkisi söz konusu değildir. Film kalitesi çözelti viskozitesi, sprey basıncı, kurutma sıcaklığı ve yüzey eğimi gibi etkilere bağlı olarak değişmektedir.

4.4. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Yapılan spektroskopik incelemeler sonucunda, PVC'nin deklorasyonun sonucu oluşan HCl'nin PANİ-baz, 2-CI-PANİ-baz ve 2-CI-PANİ/PANİ-baz yapısına bağlanarak iletken yapıyı oluşturduğu FT-IR ile belirlenmiştir. FT-IR spektrumları ATR modülü kullanılarak doğrudan toz ya da film olarak hazırlanan numunelerden çekilmiştir.

Spektrumların değerlendirilmesinde aşağıdaki verilerden yararlanılmıştır. Saf PANİ tuz ve baz yapıdaki örneklerin orijinal spektrumlarında gözlenen pikler aşağıdaki gibidir;

Saf PANİ-tuza ait pikler (Tang ve ark., 1988):

- 1558 cm⁻¹ N=Q=N azot bağlı kinonoid halka gerilme piki
- 1478 cm⁻¹ N-B-N zincir üzerindeki benzenoid halkanın gerilme piki
- 1296 cm⁻¹ C-N, QBtQ grubundaki C-N gerilme piki
- 1240 cm⁻¹ C-N, BBB grubu içindeki C-N gerilme piki
- 1140 cm⁻¹ Q=NH+-B yada B-NH+-B
- 810 cm⁻¹ C-CI 1,4 sübtüü halkaya bağlı C-CI gerilme piki

Saf PANİ-baza ait pikler (Tang ve ark., 1988):

- 1587 cm⁻¹ N=Q=N azot bağlı kinonoid halka gerilme piki
- 1492 cm⁻¹ N-B-N zincir üzerindeki benzenoid halkanın gerilme piki
- 1377 cm⁻¹ C-N, QBtQ grubundaki C-N gerilme piki
- 1293 cm⁻¹ C-N, QBcQ grubundaki C-N gerilme piki
- 1159 cm⁻¹ N=Q=N kinonoid yapıdaki azot çift bağı
- 824 cm⁻¹ 1,4 sübtitüü halkada düzlem dışı C-H bükülmesi

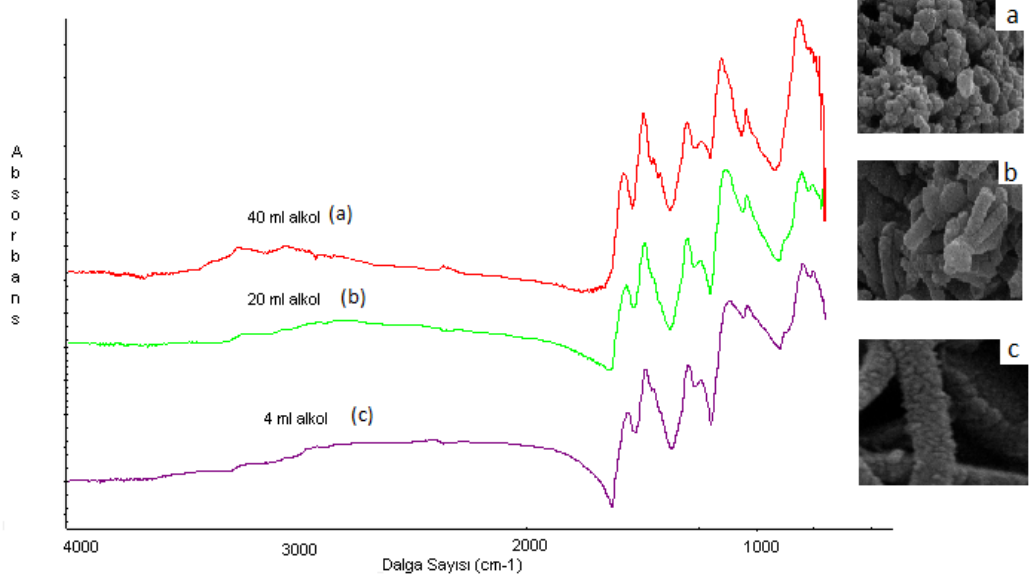
B: Benzenoid yapı; Q: Kinonoid yapı; Bt: Trans benzenoid yapı; Bc: Cis benzenoid yapı

PANI-tuz ve baz/PVC kompozit ve karışımlara ait pikler (Tang ve ark., 1988; Harada ve ark., 1989);

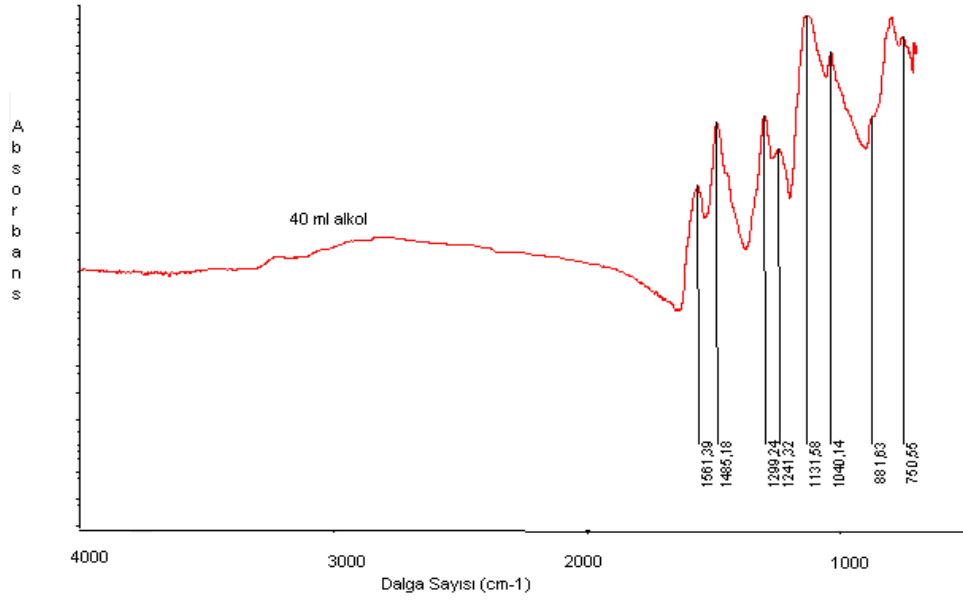
- 3460 cm⁻¹ NH₂ asimetric gerilme piki (tuz yapı şiddeti > baz yapı)
- 3380 cm⁻¹ NH₂ simetric gerilme piki (tuz yapı şiddeti > baz yapı)
- 3310 cm⁻¹ H bağlı NH gerilme piki (şiddeti çok düşük)
- 3170 cm⁻¹ =NH gerilme piki (şiddeti çok düşük)
- 2585 cm⁻¹ N⁺H₂ grubuna ait pik
- 1620 cm⁻¹ Aromatik halka gerilme piki (tuz yapı şiddeti > baz yapı)
- 1587 cm⁻¹ N=Q=N azot bağlı kinonoid halka gerilme piki (şiddetli)
- 1510 cm⁻¹ N-B-N benzonoid halkanın gerilme piki (şiddetli)
- 1450 cm⁻¹ Benzen halkasının gerilme piki
- 1380 cm⁻¹ C-N, QBtQ grubundaki C-N gerilme piki (şiddeti çok düşük)
- 1315 cm⁻¹ C-N, QBcQ grubundaki C-N gerilme piki (şiddeti çok düşük)
- 1240 cm⁻¹ C-N, BBB grubu içindeki C-N gerilme piki
- 1160 cm⁻¹ N=Q=N (bazik yapıdaki şiddeti > tuz yapıdaki)
- 1140 cm⁻¹ Q=N+H-B ya da B-N+H-B (tuz yapıdaki şiddeti > baz yapı)
- 810 cm⁻¹ C-CI 1,4 sübtitüe halkaya bağlı C-CI gerilme piki

4.4.1. Nano boyutta sentezlenen PANİ - tuz yapısında hazırlanan örneklerin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

İletken tuz formda hazırlanan polimer örneklerin spektrumları doğrudan ATR spektrumları kullanılarak incelenmiştir. Spektrumlar şekilde görüldüğü gibidir.

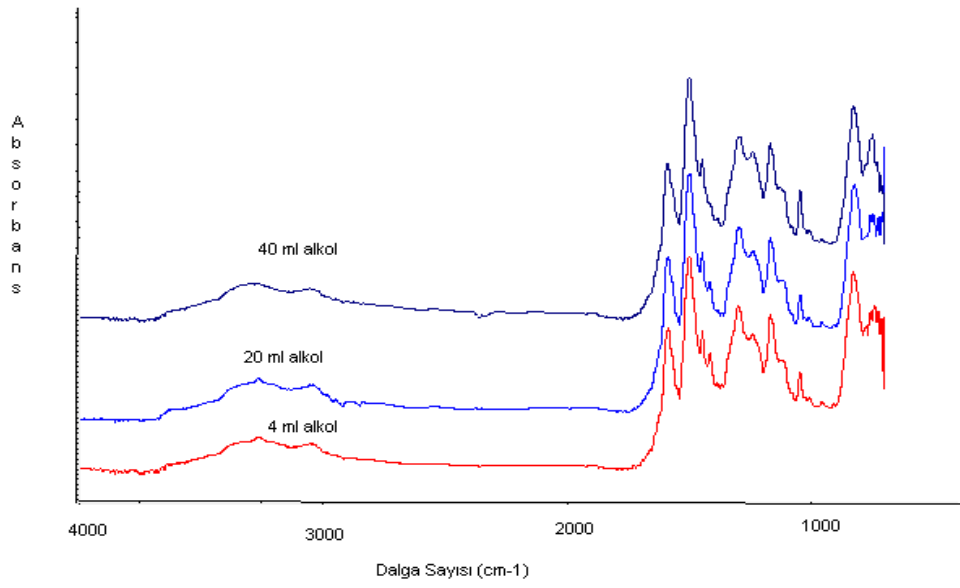


Şekil 4.5. 4, 20, 40 ml alkol kullanılarak sentezlenen polianilin tuz yapılarının FT-IR spektrumları ve bu spektrumlara ait SEM (a: 40 ml alkol, b: 20 ml alkol, c: 4 ml alkol) görüntüleri

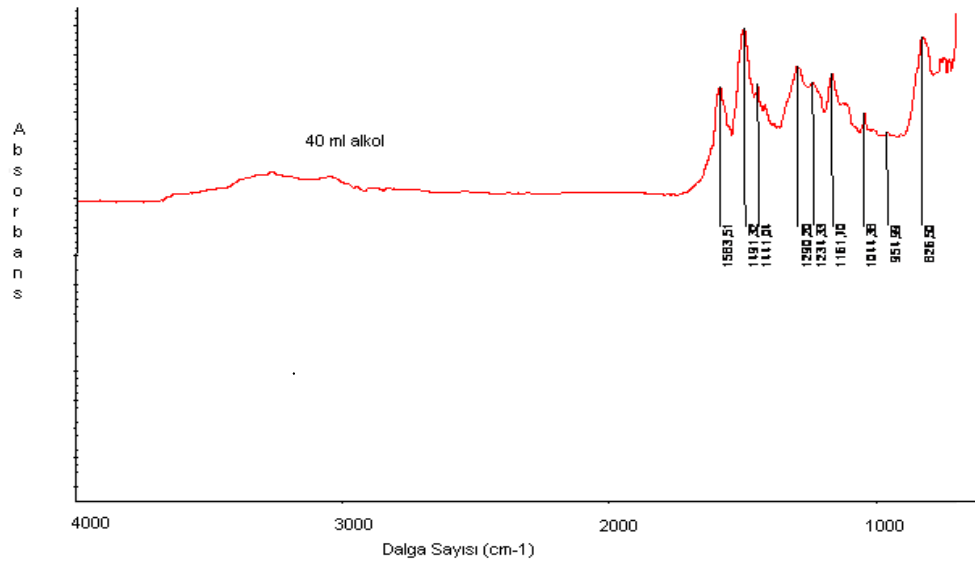


Şekil 4.6. 40 ml alkol kullanılarak sentezlenen polianilin tuz yapının FT-IR spektrumu

Şekil 4.5 (farklı alkol miktarları) ve Şekil 4.6 (40 ml alkol miktarı)' den görüldüğü üzere, nanoçubukların boyutu arttıkça 1200-900 cm^{-1} aralığında gözlenen N=Q=N ve B-N⁺H-B titreşimlerine ait band genişliği artmaktadır. Buradan iki sonuç çıkarmak mümkündür. 1. Nanoçubuk (Şekil 4.5b ve c) boyutu titreşim frekansının simetrisini bozmaktadır. 2. Nanoküreler (Şekil 4.5a) daha simetrik ve homojen titreşimler yapmaktadır. Burada nanoçubukların yönlü büyümesi homojenliğin azalmasının bir göstergesidir.



Şekil 4.7. 4, 20, 40 ml alkol kullanılarak sentezlenen polianilin baz yapıların FT-IR spektrumları



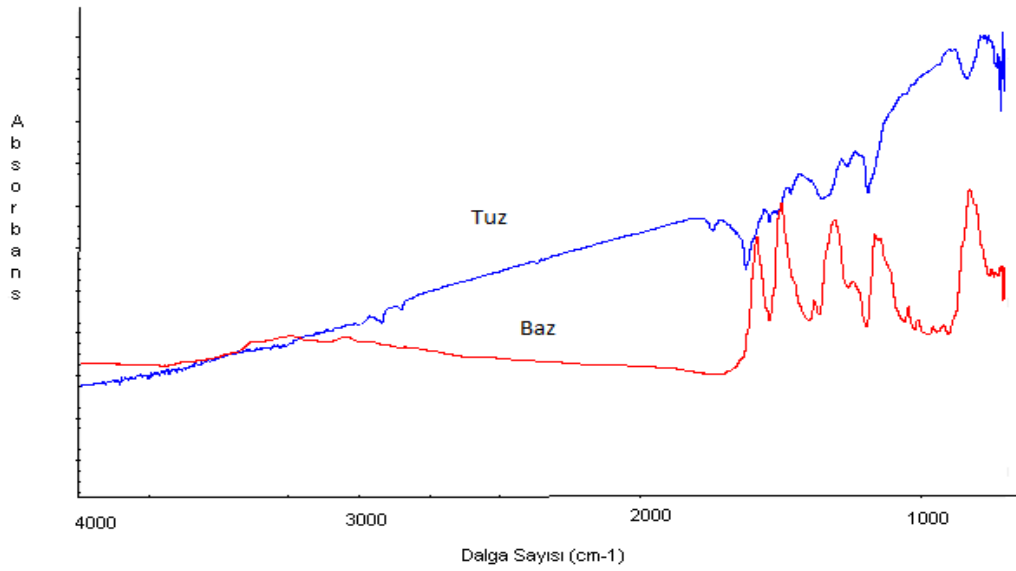
Şekil 4.8. 40 ml alkol kullanılarak sentezlenen polianilin baz yapının FT-IR spektrumu

Şekil 4.8’de 40 ml alkol kullanılarak sentezlenen PANİ-baz yapının FT-IR spektrumunda bulunan bandların karşılığı olan dalga sayıları detaylı bir şekilde gösterilmiştir.

Şekil 4.7 (farklı alkol miktarları kullanılarak) ve Şekil 4.8 (40 ml alkol miktarı kullanılarak)'de baz formuna ait spektrumlar incelendiğinde ise; aynı bölgede titreşim yapan bandlar için bu türden simetri bozulması görülmemektedir.

4.4.2. Farklı PVC oranları kullanılarak hazırlanan PVC/PANİ kompozit kürelerden THF çözeltisinde hazırlanan filmlerin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

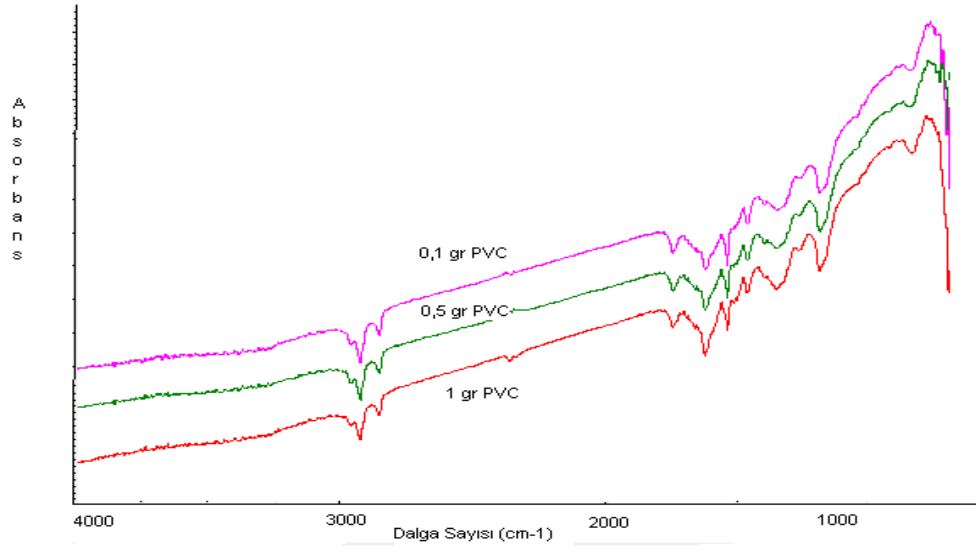
İletken ve yalıtkan formda hazırlanan örneklerin ATR modülü ile çekilen FT-IR spektrumları şekilde görüldüğü gibidir.



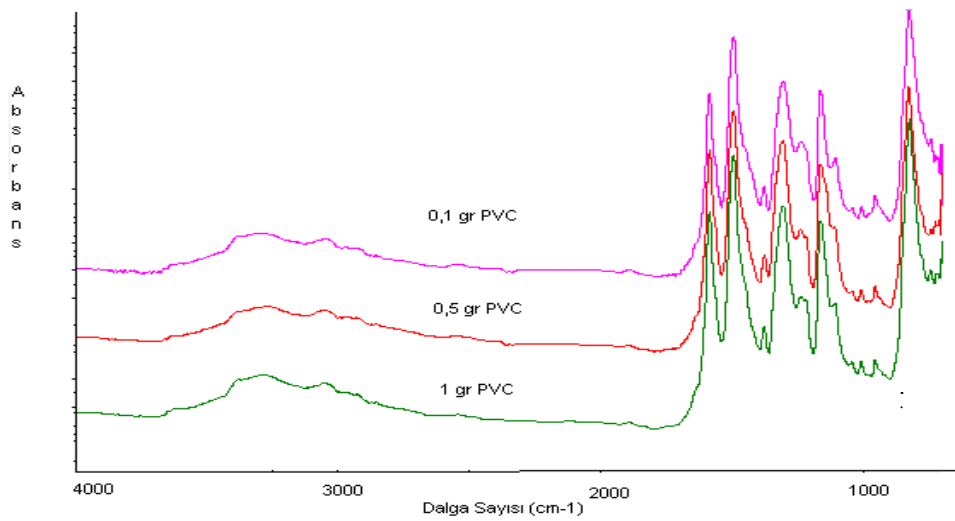
Şekil 4.9. Saf PANİ kompozit baz ve tuz kürelerin FT-IR spektrumları

PVC/PANİ kompozit kürelerden THF de çözülerek elde edilen filmlerin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

Hazırlanan çözeltinin buharlaştırılması sonucunda elde edilen iletken ve yalıtkan filmlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.10 ve 4.11’de gösterilmiştir.

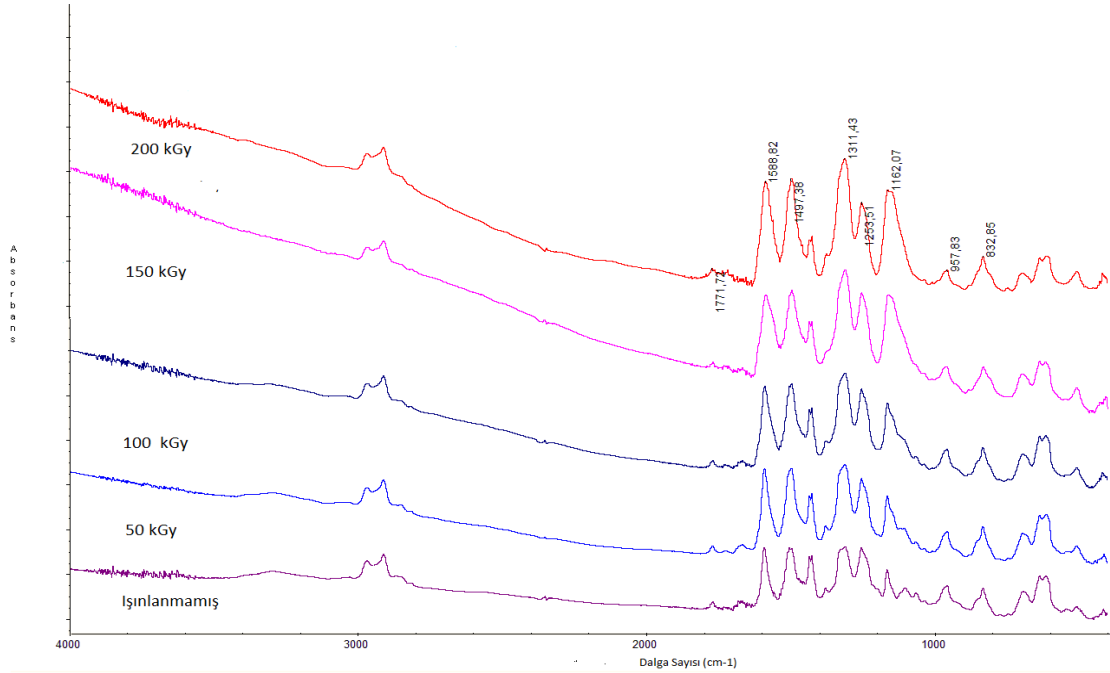


Şekil 4.10. 0.1, 0.5, 1 g PVC oranlarında hazırlanan PANİ kompozit baz kürelerin FTIR spektrumları



Şekil 4.11. 0.1, 0.5, 1 g PVC oranlarında hazırlanan PANİ kompozit tuz kürelerin FT-IR spektrumları

Hazırlanan çözeltinin buharlaştırılması sonucunda elde edilen yalıtkan filmler değişik dozlarda ışınlanmıştır (Şekil 4.12) (50, 100, 150, 200 kGy). Işınlama dozuna bağlı olarak FT-IR spektrumları alınmıştır.



Şekil 4.12. 1 g PVC oranlarında hazırlanan PANİ kompozit baz kürelerin THF de çözümlenerek hazırlanan filmlerin değişik dozlarda ışınlanmasına ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.12’de kompozit – baz örneğe ait spektrumda gözlenen en temel özellik, ışınlama sonucunda 2000 – 1000 cm^{-1} arasındaki temel çizginin yükselmiş olmasıdır. Saf PANİ-baz polimerine HCl katılması sonucunda gözlenen bu davranış, yalıtkan haldeki polimerin iletken yapıya dönüşmesi şeklinde açıklanmaktadır (Tang ve ark., 1988).

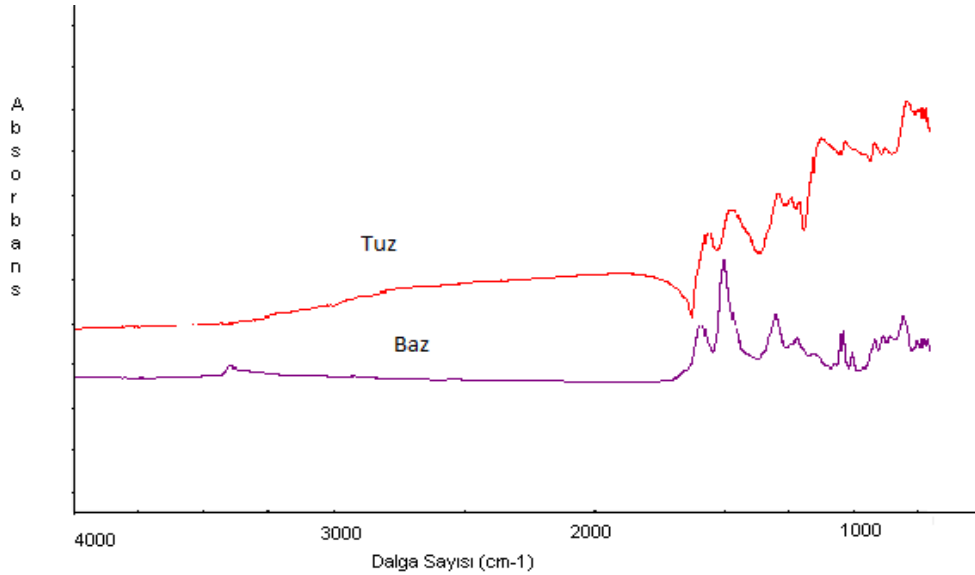
PVC/PANİ baz kompozit polimerinin kimyasal formüllerine bakıldığında, ana zincir üzerinde indirgenmiş benzenoid (NH-B-NH ; 1510 cm^{-1}) birimler ve yükseltgenmiş kinonoid (N=Q=N ; 1587 cm^{-1}) birimler görülmektedir. Benzenoid birimlerde, elektronların delokalizasyonu sağlandığı için zincir üzerinde elektron akışı gerçekleşmektedir. Kinonoid birimlerde ise, halkadaki elektronların delokalizasyonu

mümkün olmamakta, ancak yapıya dışardan bir elektron verici (CI) ya da grubun (SO_4^-) katılması ile halkada delokalizasyonun sağlanması mümkün olmaktadır.

Bu sonuçlardan anlaşılacağı gibi radyasyon etkisi ile yapısında bozunmalar gerçekleşmiştir. Fakat PVC/PANİ-baz örneğinde, ışınlama etkisi ile band alanlarının veya şiddetlerinin oranında ((NH-B-NH; 1510 cm^{-1})/(N=Q=N; 1587 cm^{-1})) gözlenen bu azalma, kinonoid halka bulunduran grubun miktarının hızla azaldığını, benzenoid halka bulunduran grubun ise daha az azaldığını göstermiştir. Bir başka deyişle, radyasyon etkisi ile her iki grubun miktarında azalma olurken, kinonoid grubu (N=Q=N) ışınlama etkisi ile benzenoid (N-B-N) grubuna dönüşerek azalmıştır.

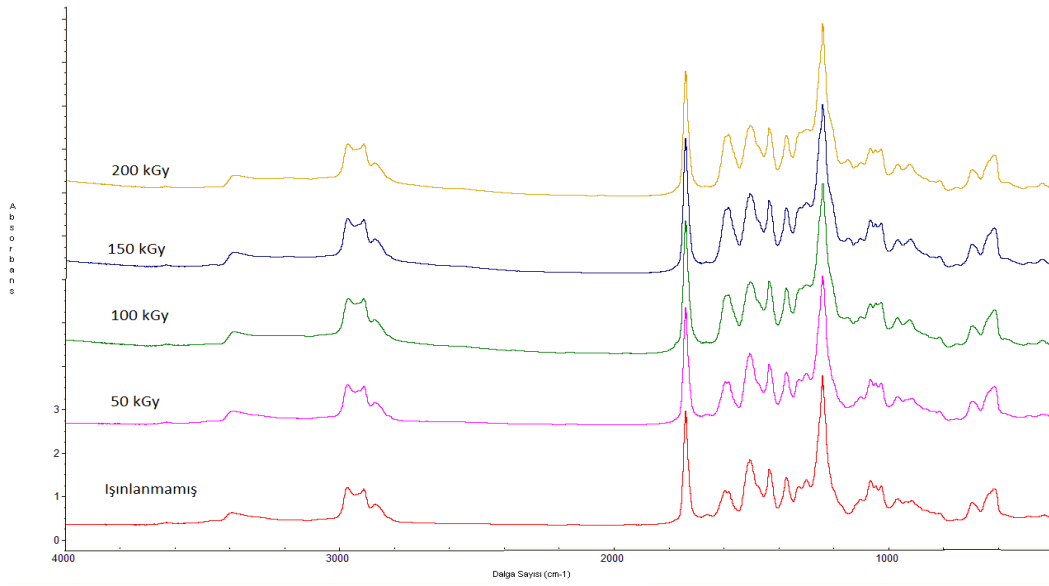
4.4.3. Farklı PVC oranları kullanılarak hazırlanan PVC/2-CI-PANİ kompozit kürelerin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

İletken ve yalıtkan formda hazırlanan örneklerin ATR modülü ile çekilen FT-IR spektrumları Şekil 4.13’de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.13. Saf 2-CI-PANİ kompozit tuz ve baz kürelerin FT-IR spektrumları

Hazırlanan çözeltinin buharlaştırılması sonucunda elde edilen yalıtkan filmler değişik dozlarda ışınlanmıştır (50, 100, 150, 200 kGy). Işınlama dozuna bağlı olarak FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.14’de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.14. PVC/2-CI-PANİ kompozit filmlerin değişik dozlarda ışınlanmasına ait FT-IR spektrumları

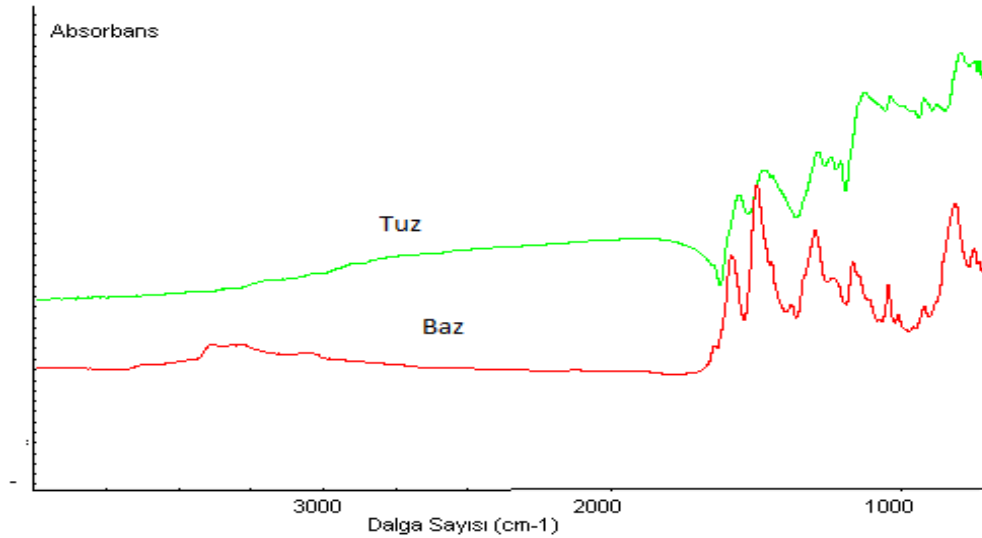
Şekil 4.14’de PVC/2-CI-PANİ kompozit – baz örneğe ait spektrumda gözlenen en temel özellikler PVC/PANİ kompozit filmler için yapılan yorumlarla çok benzerdir. 2-CI-PANİ kimyasal yapı ve polimer zincir yapısı itibari ile orto konumdaki CI atomunun farkı kadar PANİ’ den ayrılır. Bu durum elbette sentez sırasında etkisini gösterir (polimerizasyon reaksiyonu için 5 M HCl kullanılır) (Sevil, 2000). Yine bu farktan dolayı polimerin iletkenliği daha düşük, çözünürlüğü ise daha iyi olmaktadır (Barkar, 2012).

PVC/2-CI-PANİ baz kompozit polimerinin kimyasal formüllerine bakıldığında, ana zincir üzerinde indirgenmiş benzenoid (NH-B-NH ; 1510 cm^{-1}) birimler ve yükseltgenmiş kinonoid (N=Q=N ; 1587 cm^{-1}) birimler görülmektedir. Benzenoid birimlerde, elektronların delokalizasyonu sağlandığı için zincir üzerinde elektron akışı gerçekleşmektedir. Kinonoid birimlerde ise, halkadaki elektronların delokalizasyonu mümkün olmamakta, ancak yapıya dışardan bir elektron verici (CI) ya da grubun (SO_4^-) katılması ile halkada delokalizasyonun sağlanması mümkün olmaktadır.

Bu sonuçlardan anlaşılacağı gibi radyasyon etkisi ile yapısında bozunmalar gerçekleşmiştir. Fakat PVC/2-Cl-PANİ-baz örneğinde, ışınlama etkisi ile band alanlarının veya şiddetlerinin oranında ((NH-B-NH; 1510 cm⁻¹)/(N=Q=N; 1587 cm⁻¹)) gözlenen bu azalma, kinonoid halka bulunduran grubun miktarının hızla azaldığını, benzenoid halka bulunduran grubun ise daha az azaldığını göstermektedir. Bir başka deyişle, radyasyon etkisi ile her iki grubun miktarında azalma olurken, kinonoid grubu (N=Q=N) ışınlama etkisi ile benzenoid (N-B-N) grubuna dönüşerek azalmaktadır.

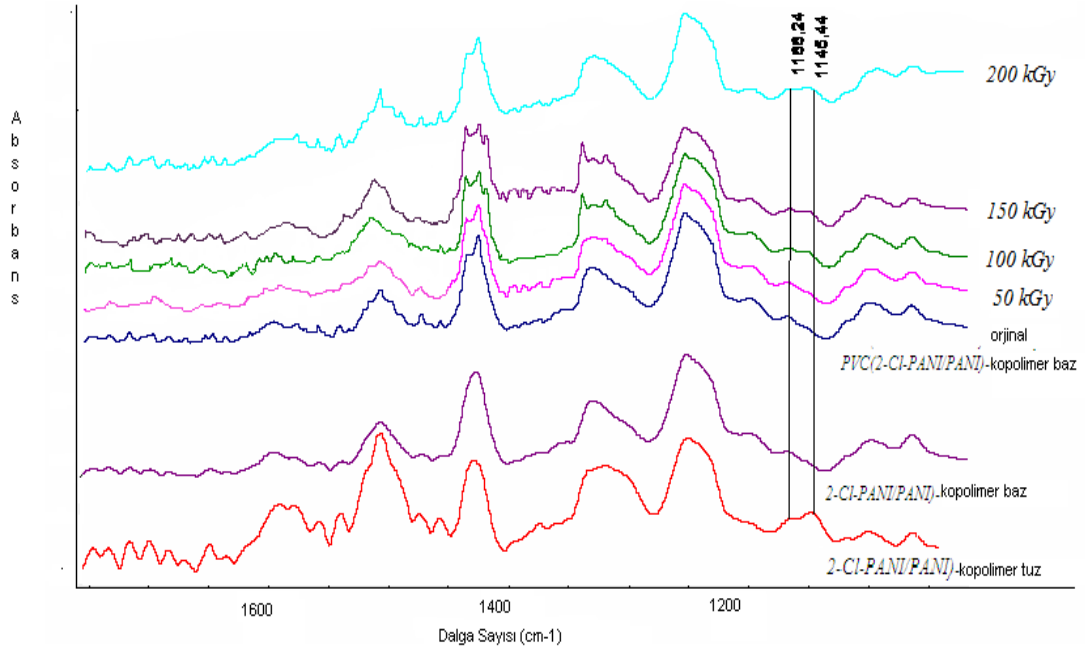
4.4.4. Farklı oranlarda 2-Cl-anilin monomeri kullanılarak hazırlanan 2-Cl-PANİ/PANİ kopolimerin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

İletken ve yalıtkan formda hazırlanan örneklerin ATR modülü ile çekilen FT-IR spektrumları Şekil 4.15’de görüldüğü gibidir.



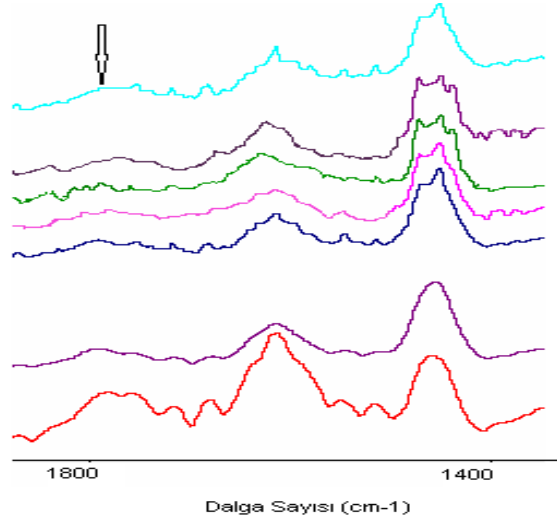
Şekil 4.15. Saf 2-Cl-PANİ/PANİ kompozit tuz ve baz kürelerin FT-IR spektrumları

Hazırlanan çözeltinin buharlaştırılması sonucunda elde edilen yalıtkan özellikli filmler değişik dozlarda ışınlanmıştır (50, 100, 150, 200 kGy). Işınlama dozuna bağlı olarak FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.16’da görüldüğü gibidir.



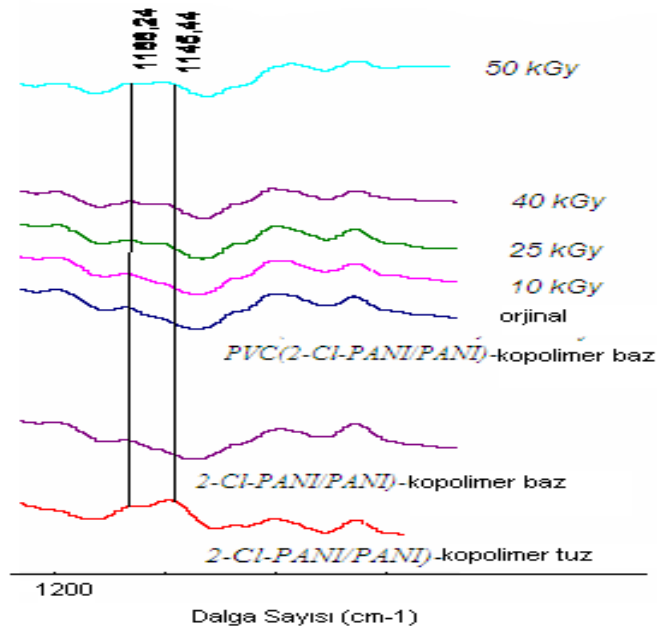
Şekil 4.16. PVC/2-Cl-PANİ/PANİ kopolimer kompozit filmlerin değişik dozlarda ışınlanmasına ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.16’da PVC/2-Cl-PANİ/PANİ kopolimer kompozit filmlerin değişik dozlarda ışınlanmasına ait FT-IR spektrumları 1800-1000 cm^{-1} arasındaki spektrumu görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi ışınlama sonucunda PVC/2-Cl PANİ/PANİ kopolimere ait titreşim bandlarında değişiklikler görülebilmektedir. Özellikle N=Q=N; 1587 cm^{-1} kinonoid grupları ve NH-B-NH; 1510 cm^{-1} benzenoid gruplarına ait band şiddetlerindeki değişim kolaylıkla görülmektedir. Radyasyon dozu arttıkça kinonoid grupların şiddeti azalıyor benzenoid grupların şiddeti artıyor (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. PVC/2-CI-PANI/PANI kopolimer kompozit filmlerin değişik dozlarda ışınlanmasına ait FT-IR spektrumları

Ayrıca iletkenliği karakterize eden 1160 cm^{-1} (kinonoid) ve 1145 cm^{-1} (benzonoid) de titreşim yapan gruplara ait bandların şiddetlerindeki değişim ışınlama dozuna bağlı olarak benzonoid grupların artışı şeklinde görülmektedir (Şekil 4.18).



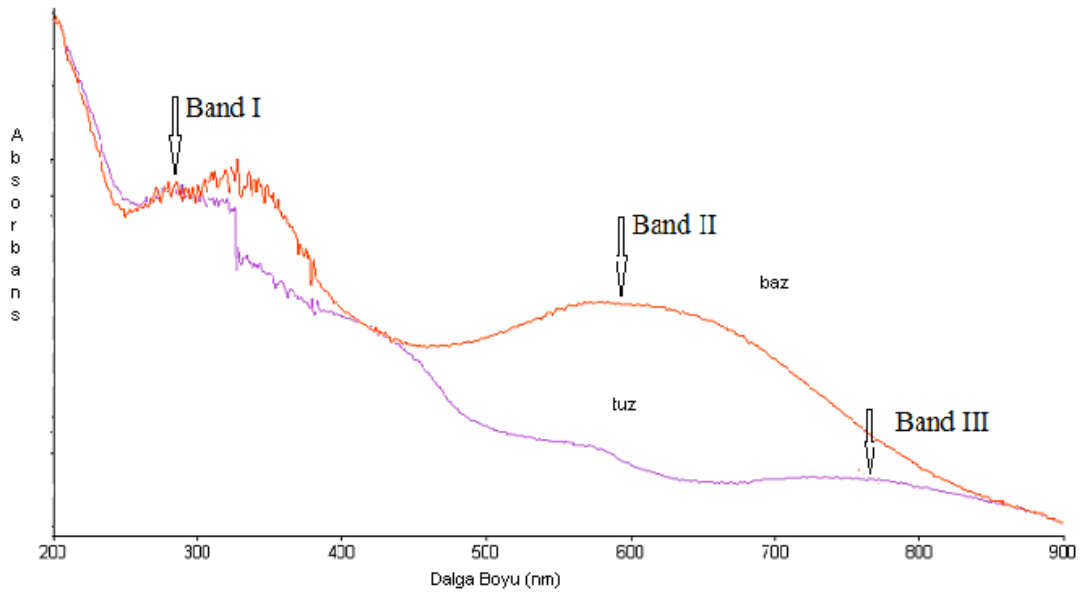
Şekil 4.18. PVC/2-CI-PANI/PANI - baz, 2-CI-PANI/PANI – tuz ve baz kopolimer kompozit filmlerin değişik dozlarda ışınlanmasına ait FT-IR spektrumları

4.5. UV-Gör Bölge Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu bölümde, kompozit ve karışım filmlerin, radyasyon etkisi ile kimyasal yapılarında meydana gelen değişiklikler UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir. UV-Gör spektroskopisi için örnekler, ince filmler şeklinde hazırlanmıştır. UV-Gör spektrumları film olarak hazırlanan numunelerden çekilmiştir.

4.5.1. PVC/PANİ kompozit kürelerden elde edilen filmlerin UV-Gör spektrumlarının değerlendirilmesi

Hazırlanan çözeltinin buharlaştırılması sonucunda elde edilen yalıtkan özellikli filmin 200 kGy' de ışınlanmış spektrumu Şekil 4.19'da görüldüğü gibidir.



Şekil 4.19. PVC/PANİ-tuz ve PVC/PANİ-baz kompozit filmlerine ait UV-Gör spektrumları

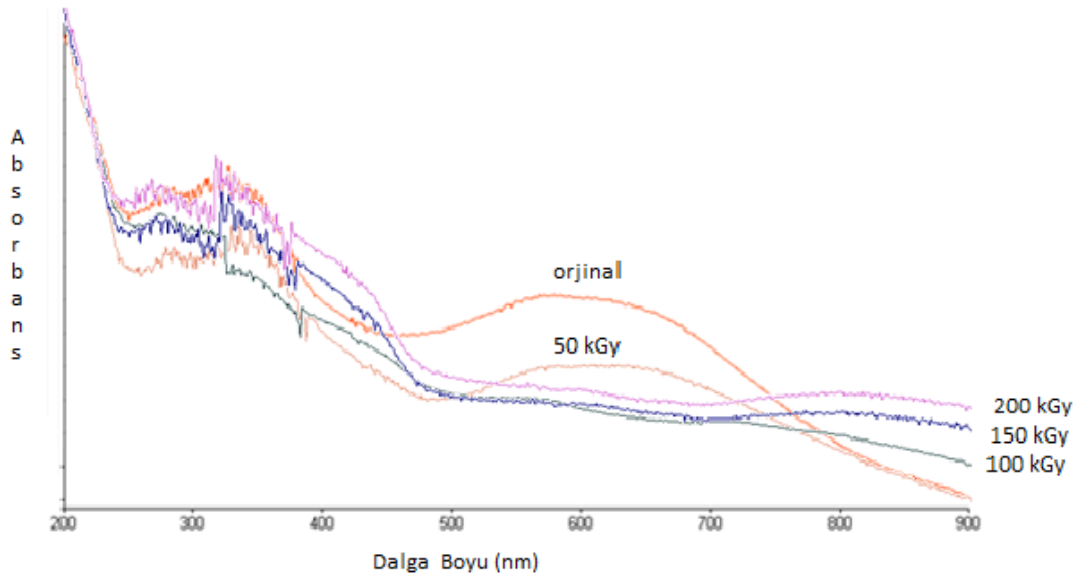
PVC/PANİ-tuz ve PVC/PANİ-baz kompozitleri kimyasal yapılarının farklı olması nedeniyle, farklı dalga boylarında absorpsiyon yapmaktadır. Baz formunda hazırlanmış kompozit malzemenin, 325 ve 630 nm de absorpsiyon yapan iki bandı bulunmaktadır. 325 nm'de absorpsiyon yapan band polimerin ana zincirinde benzoid (C_6H_4-NH) yapılarda gözlenen $\pi-\pi^*$ geçişlerini temsil eder. Yine kompozit baz

yapısının absorpsiyon spektrumunda gözlenen ve daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon yapan band (yaklaşık 350 nm); moleküler uyarılma bandı olup ana zincir üzerinde aromatik halkaya bağlı (+) yüklü komşu benzoid ve (-) yüklü komşu kinoid gruplara aittir. HCl ile etkileştirilerek protonlanmış olan kompozit tuz örneğinde, maksimum absorpsiyonlarının gözlemlendiği dalga boyları ise, 410 ve 780 nm'dir. Bu bandlar iletken yapıdaki polimerin metalik polaron yapısını karakterize eden optik absorpsiyon bandlarıdır (Furukawa ve ark., 1986; Harada ve ark., 1989; Monkman ve ark., 1989; Kim ve ark., 1989; Ray ve ark., 1989b).

Katı fazda, kimyasal işlemler sonucunda hazırlanan bu örneklerin, absorpsiyon dalga boylarında gözlenen kaymalar, diğer araştırmacıların çözelti ortamında saf polimerle yaptıkları çalışmalarla karşılaştırıldığında son derece uyumludur (Monkman ve ark., 1989; Ray ve ark., 1989a; Wolszack, 1996).

4.5.2. PVC/2-Cl-PANİ kompozit kürelerden elde edilen filmlerin UV-Gör spektrumlarının değerlendirilmesi

Hazırlanan çözeltinin buharlaştırılması sonucunda elde edilen yalıtkan özellikli filmler değişik dozlarda ışınlanmıştır (50, 100, 150, 200 kGy). Işınlama dozuna bağlı olarak UV-Gör spektrumları alınmıştır.



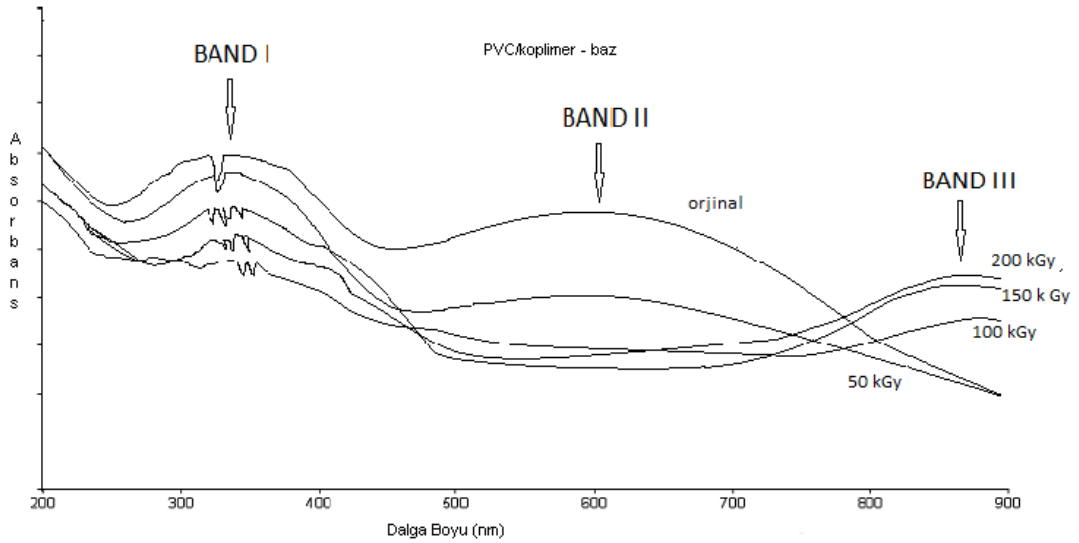
Şekil 4.20. PVC/2-CI-PANİ-tuz ve PVC/2-CI-PANİ-baz kompozit filmlerine ait UV-Gör spektrumları

PVC/2-CI-PANİ-tuz ve baz kompozitleri, radyasyon etkisiyle değişik dozlarda ışınlanmış tuz ve baz kompozitlerin UV-gör spektrumları Şekil 4.20’de verilmiştir.

PVC/2-CI-PANİ-tuz (800 nm) ve PVC/2-CI-PANİ-baz (600 nm) kompozitleri kimyasal yapılarının farklı olması nedeniyle, farklı dalga boylarında absorpsiyon yapmaktadır. Işınlama dozuna bağlı olarak PVC’ den ayrılan gaz fazındaki HCl molekülleri, yalıtkan formdaki 2-CI-PANİ ana zincirinde bulunan kinonoid yapıdaki azot atomuna bağlanarak bu grubu iletken benzenoid yapıya dönüştürmektedir. Şekil 4.20’de ışınlama dozuna bağlı olarak, yukarıda bahsi edilen kimyasal süreç UV-Gör spektrometresi ile izlenmiştir. Başlangıçta yalıtkan olan yapı (600 nm) ışınlama etkisiyle iletken forma dönüşerek yaklaşık 780 nm civarında absorpsiyon vermektedir (Sevil, 2000).

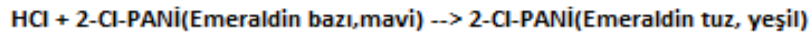
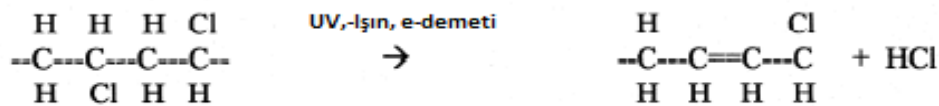
4.5.3. 2-Cl-PANİ/PANİ kopolimerinden elde edilen filmlerin UV-Gör spektrumlarının değerlendirilmesi

Hazırlanan çözeltinin buharlaştırılması sonucunda elde edilen yalıtkan filmler değişik dozlarda ışınlanmıştır (50, 100, 150, 200 kGy). Işınlama dozuna bağlı olarak UV-Gör spektrumları alınmıştır.



Şekil 4.21. PVC-2-Cl-PANİ/PANİ-baz kompozit filmlerine ait UV-Gör spektrumları

UV-Gör spektroskopisi ile iletken polimerlere özgü olan polaronik yapı bandının elektronik absorpsiyonu ışınlama dozuna bağlı olarak izlenmiş ve önerilen kimyasal sürecin gerçekleşmesine bağlı olarak bu bandın oluşumu belirlenmiştir. Aşağıda gama radyasyon etkisi ile PVC' nin bozunarak HCl gazı oluşumu ve bu gazın yalıtkan formdaki 2-Cl-PANİ yapısına katılarak iletken forma dönüşmesi şematik olarak gösterilmiştir (Sevil, 2000).



KAYNAKLAR

- Alva, S., Phadle, R.S., 1994. Conducting polymers in the fabrication of effect biosensors. *Indian Journal of Chemistry*, 33(A), 561-564.
- Akbal, F., 2005. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 455-458.
- Akbal, F., 2005. Sorption of phenol and chlorophenol onto pumice treated with cationic surfactant. *Journal of Environmental Management*, 74, 239-244.
- Akhtar, M., Weakliem, H.A., Paiste, M., Gaughan, K., 1988. Polyaniline thin film electrochromic devices. *Synthetic Metals*, 26, 203-208.
- Angeopoulos, M., Asturis, G.E., Ermer, S.P., Ray, A., Scherr, E.M., MacDiarmid, A.G., 1988. Polyaniline: solutions, films and oxidation state. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 160, 151-163.
- Asturias, G.E., Macdiarmid, A.G., McCall, R.P., Epstein, A.J., 1989. The oxidation state of "emeraldine" base. *Synthetic Metals*, 29, E157-E162.
- Ayad, M.M., Salahuddin N., Shenashin M.A., 2003. The optimum HCl concentration for the in situ polyaniline film formation. *Synthetic Metals*, 142, 101-106.
- Ballav, N., Biswas M., 2006. Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with MoO₃. *Materials Letters*, 60, 514-517.
- Başbilen, B., 2006. Yüzeyi Polianilinle Kaplanmış Pirincin Klorürlü Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Bereket, G., Hür E., Şahin 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, 1233-1244.
- Bernasik, A., Haberko J., Włodarczyk-Miskiewicz J., Raczowska J., Luzny W., Budkowski A., Kowalski K., Rysz J., 2005. Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline – polystyrene thin films. *Synthetic Metals*, 53, 516-522.
- Bhadini, S.N., Gupta M.K., Gupta S.K. 1993. Cyclic voltammetry and conductivity investigation of polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, 49, 397-403.
- Bodugöz, H., Güven, O., 2005. Radiation-induced dehydrochlorination as an in-situ doping technique for enhancement of the conductivity of polyaniline blends.

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 236, 153-159.

Borkar, A.D., 2012, Effect of copolymer composition on solubility and electrical conductivity of poly(aniline-co-o-chloroaniline), *Journal of Chemical and Pharmaceutical*, 4(7): 3526-3528.

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

Cao, Y., 1990. Spectroscopic studies of acceptor and donor doping of polyaniline in the emeraldine base and pernigraniline forms. *Synthetic Metals*, 35(3), 319-332.

Chan, H.S.O., Ho, P.K.H., Khor, E., Tan, M.M., 1989. Preparation of polyanilines doped in mixed protonic acids- their characterization by X-ray photoelectron spectroscopy and thermogravimetry. *Synthetic Metals*, 32 (1), 95-108.

Charlesby, A., 1960. *Comperative Effects of Radiation*. Wiley, New York.

Chapiro, A., 1962. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. Interscience, New York.

Chiang, J.C., MacDiarmid, A.G., 1986. Polyaniline protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals*, 13, 193-197.

Chiang, J., Macdiarmid, A.G., 1986. 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine from to the metallic regime. *Synthetic Metals*, 13, 193-205.

Cihaner, A., 2004. *Electrochemical Synthesis of Crowned Conducting Polymers: Nature of Radical Cations in Polymerization and Mechanism of Conductivity*. Doctoral Thesis, Middle East Technical University, Ankara.

Diaz, A., Vasquez Vallejo, J.M., Martinez Duran, A., 1981a. (Pt) Polypyrrole. A new organic electrode material. *IBM Journal of Research and Development*, 25, 1.

Diaz, A.F., Castillo, J.I., Logan, J.A., Lee, W.Y., 1981b. Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *Jornal of Electroanalytical Chemistry*, 129, 115-132.

Duic, L.J., Mandic, Z., 1992. Counter-ion and pH effect on the electrochemical synthesis of polyaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 335, 207-221.

Duic, L., Mandic, Z., Kovacicek, F., 1994. The effect of supporting electrolyte on the electrochemical synthesis, morphology and conductivity of polyaniline. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 32, 105.

- Epstein, A.J., Ginder, J.M., Zuo, F., Woo, H.S., Tanner, D.B., Richter, A.F., Angelopoulos, M., Huang, W.S., MacDiarmid, A.G., 1987. Insulator to metal transition in polyaniline: effect of protonation in emeraldine. *Synthetic Metals*, 21, 63.
- Epstein, A.J., Ginder J.M., Zuo F., Bigelow R.W., Woo H.S., Taner D.B., Richter A.F., Huang W.S., Mac Diarmid A.G., 1987. Insulator to metal transition in polyaniline. *Synthetic Metals*, 18, 303-309.
- Focke, W.W., Wnek, G.E., Wei, Y., 1987. Influence of oxidation state, pH and counterion on the conductivity of polyaniline. *Journal of Physical Chemistry*, 91, 5813-5818.
- Forzani, E.S., Zhang H.Q., Nagahara L.A., Amlani I., Tsui R., Tao N.G., 2004. A conducting polymer nanojunction sensor for glucose detection. *Nano Letter*, 4, 1785-1788.
- Genie, E.M., Hendy, P., Santier, P., 1988. A rechargeable battery of the type polyaniline carbonate – LiClO₄-Li-Al. *Journal of Applied Electrochemistry*, 18, 751- 756.
- Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis, C., 1990. Polyaniline: a historical survey. *Synthetic Metals*, 36, 139-182.
- Görçay, H., 2010. İyon Değişim Membranlarının Hazırlanmasında Polianilin ve Türevlerinin Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Gupta R.K., Singh R.A., 2005. Preparation and characterization of polymer composites of polyaniline with poly(vinyl chloride) and polystyrene. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2022-2028.
- Güven, O., Deniz, V., Basan, S., Tarhan, Ü., 1982. Spectrophotometric determination of gelation dose in the gamma irradiation of polyvinylchloride. 5th Symposium on Radiation Chemistry, IAEA, 853, Budapest, Hungary.
- Güven, O., Arca, M., Arca, E., Kaptan, Y., Yıldız, A., 1986. The effect of gamma rays on the conducting properties of polypyrrole, Sixth Tihany Symposium. On Radiation Chemistry, Balatonszeplak, Hungary, 647-651.
- Güven, O., 2007. Radiation-induced conductivity control in polyaniline blends/composites. *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1302-1307.
- Hagiwara, T., Yamaura, M., Iwata, K., 1988. Thermal – stability of polyaniline. *Synthetic Metals*, 25 (3), 243-252.
- Harada, I., Furukawa, Y. ve Ueda, F., 1989. Vibrational spectra and structure of polyaniline and related compounds. *Synthetic Metals*, 29, 303-312.

- Heeger, A.J., 1995. Self-assembled Networks of conducting polyaniline: A new class of conducting polymer blends. *Synthetic Metals*, TRIP, 3(2), 39-47.
- Huang, W.S., Humphrey, B.D., MacDiarmid, A.F., 1986. Polyaniline: doping structure and derivatives. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 82, 2385-2390.
- Hu Z., Shang X., Yang Y., Kong C. ve Wu H., 2006. The electrochemical synthesis of polyaniline/polysulfone composite films and electrocatalytic activity for ascorbic acid oxidation. *Electrochimica Acta*, 51(16), 3351-3355.
- Inzelt, G., 2012. *Conducting Polymers - A New Era in Electrochemistry*, Springer Press, Germany. 274 s.
- Ivanov, V.F., Nekrasov, A.A., Gribkova, O.L., Vannikov A.V., 1996. Electrochromic properties of vacuum – evaporated polyaniline films. *Synthetic Metals*, 83, 249-251.
- Ivanov, S., Mokreva, P., Tsakova, V., Terlemezyan, L., 2003. Electrochemical and surface structural characterization of chemically and electrochemically synthesized polyaniline coatings. *Science Direct*, 441, 44-49.
- Kaempgen, M., Roth, S., 2006. Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 586, 72-76.
- Kaner, R.B., Weiller, B.H., Shabnam, V., Jiaying, H., 2004. Nanostructured Polyaniline Sensors. *Chemistry A European Journal*, 10(6), 1314-1319.
- Khanna, P.K., Kulkarni, M.V., Singh, N., Lonkar, S.P., 2006. Synthesis of HCl doped polyaniline –CdS nanocomposite by use of organometallic cadmium precursor. *Materials Chemistry and Physics*, 95, 24-28.
- Kim, Y.H., Foster, C., Chiang, J. ve Heeger, A.J., 1989. Localized charged excitations in polyaniline: Infrared photoexcitation and protonation studies. *Synthetic Metals*, 29, 285-290.
- Kittel, C., 1986. *Polarons and the Electron. Introduction to Solid State Physics*, 6th edition. Wiley, New York, 193-214.
- Krishna, B.M.V., Karunasagar, D., Rao, S.V., Arunachalam, J., 2005. Preconcentration and speciation of inorganic and methyl mercury in waters using polyaniline and gold trap-CVAAS. *Talanta*, 68, 329-335.
- Li, F., Qin, X., 2010. Synthesis of polyaniline Nanoparticles. *Advanced Materials Research*, 96, 237-240.

- Li, G., Yan, S., Zhou, E., Chen, Y., 2006. Preparation of magnetic and conductive NiZn ferrite-polyaniline nanocomposites with core-shell structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 276(1-3), 40-44.
- Lubenstov, B.Z., Timofeeva, O.N., Khidekel, M.L., 1991. Conducting polymer interaction with gaseous substances II. PANI-H₂O, PANI-NH₃. *Synthetic Metals*, 45, 235.
- Lux, F. 1994. Properties of electronically conductive polyaniline: A comparison between well known literature data and some recent experimental findings. *Polymer*, 35(14), 2915-2936.
- Macdiarmid, A.G., Chiang, J., Halpern, M., Huang, W., Mu, S., M.L.D., Wu, W., Yaniger, S.I., 1985. "Polyaniline": Interconversion of metallic and insulating forms. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121, 173-180.
- Macdiarmid, A.G., Mu, S., Somasiri, N.L.D., Wu, W., 1985. Electrochemical Characteristic of "Polyaniline" cathodes and anodes in aqueous electrolytes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121, 187-190.
- Macdiarmid, A.G., Epstein, A.J., 1989. Polyanilines: A novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 88, 317-332.
- Malinauskas, A., Mazeikene, R., 1997. Potentiometric response of polyaniline electrode to dissolved nitrate. *Synthetic Metals*, 89, 77-79.
- Marijke, J., Sluijs, Van Der., Aljan, E. 1987. AC Impedance analysis of polypyrrole films. *Synthetic Metal*, 18, 105-110.
- McAndrew, T.P., 1997. Corrosion prevention with electrically conductive polymers. *Synthetic Metals*, TRIP, 5, 1.
- McQuade, D.T., Pullen, A.E., Swager, T.M., 2000. Conjugated polymer – Based chemical sensors. *Chemical Reviews*, 100, 2537-2574.
- Ma, X., Wang, M., Li, G., Chen, H., Bai, R., 2006. Preparation of polyaniline- TiO₂ composite film with in situ polymerization approach and its gas-sensitivity at room temperature. *Materials Chemistry and Physics*, 98, 141-147.
- MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Rihter, A.F., Epstein, A.J., 1987. Polyaniline: A new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18, 285-290.
- MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Halpern, M., Huang, V.S., Mu, S.L., Somasiri, M.L.D., Wu, W., Yaniger, S.I., 1987. Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries. *Synthetic Metals*, 18, 393-398.
- Maiti, S., 1994. Recent trends in conducting polymers: Problems and promises. *Journal Chemistry*, 33, 524-539.

- Matveeva, E.S., Calleja, R.D., Martinez, E.S., 1994. AC conductivity of thermally dedoped polyaniline. *Synthetic Metals*, 67, 207-210.
- Monkman, A.P., Bloor, D., Stevens, G.C., Stevens, J.C.H., Wilson, P., 1989. Electronic structure and charge transport mechanisms in polyaniline. *Synthetic Metals*, 29, E277-E284.
- Nakajima, T., Kawagoe, T., 1989. Polyaniline-structural-analysis and application for battery. *Synthetic Metal*, 28, 629-638.
- Nechtschein, M., Santier, C., Travers, J.P., Chrobuczek, J., Alix, A., Ripert, M., 1987. Water effects in polyaniline NMR and transport properties. *Synthetic Metals*, 18, 311-316.
- Palanaippan, S., Narayana, B.H., 1994. Temperature effect on conducting polyaniline salts. Thermal and spectral studies. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 32, 2431-2436.
- Pan, W., Yang S.L., Li G., Jiang J.M., 2005. Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites. *European Polymer Journal*, 41, 2127-2133.
- Park, Y.W., Moon, J.S., 1989. Electrical properties of polyaniline and substituted polyaniline derivatives. *Synthetic Metals*, 29 (1), E389-E394.
- Patil, A.O., Ikenoue, Y., Basescu, N., Colaneri, N., Chen, J., Wudl, F., Heeger, A.J. 1987. Self-Doped Conducting Polymers. *Synthetic Metals*, 20, 151-159.
- Patil, A.O., Heeger, A.J., Wudl, F., 1988. Optical properties of conducting polymers. *Chemical Reviews*, 88, 183-200.
- Pron, A., Genoud, F., Menardo, C., Nechtschein, M., 1988. The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline. *Synthetic Metals*, 24, 193-201.
- Qiang, J., Yu, Z., Wu, H., Yun, D., 2008. Polyaniline nanofibers synthesized by rapid mixing polymerization. *Synthetic Metals*, 158, 544-547.
- 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. *Analytic Chemistry*, 75(19), 4983-4987.
- Rahmanifar, M.S., Mousavi, M.S., Shamsipur, M., Ghaemi, M., 2004. What is the limiting factor of the cycle – life of Zn-polyaniline rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 132, 296-301.

- Rahmanifar, M.S., Mousavi, M.F., Shamsipur, M., Heli, H., 2005. A study on open circuit voltage reduction as a main drawback of Zn-polyaniline rechargeable batteries. *Synthetic Metals*, 155, 480-484.
- Raghavendra, S.C., Syed K., Revanasiddappa M., Ambika P. ve Kulkarni A.B., 2003. Synthesis, characterization and low frequency a.c. conduction of polyaniline/fly ash composites. *Bulletin of Material Science*, 26(7), 733-739.
- 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.
- Ray, A., Asturias, G.E., Kershner, D.L., Richter, A.F., Macdiarmid, A.G., Epstein, A.J., 1989a. Polyaniline: Doping, structure and derivatives. *Synthetic Metals*, 29, E141-E151.
- Ray, A., Richter, A.F., Macdiarmid, A.G., Epstein, A.J., 1989b. Polyaniline: Protonation/deprotonation of amine and imine sites. *Synthetic Metals*, 29, E151-E156.
- Roth, S., Graupner, W., 1993. Conductive polymers: evaluation of industrial applications. *Synthetic Metals*, 5-57, 3623-3631.
- Sazou, D., Koseoglou D., 2006. Corrosion inhibition by Nafion-polyaniline composite films deposited on stainless steel in a two – step process. *Electrochimica Acta*, 51(12), 2503-2511.
- Seanor, D.A., 1982. *Electrical properties of polymers*. Academic Press Inc., s3, New York, USA.
- Sevil, U.A., Güven, O., Süzer, S., 1998. Spectroscopic investigation of onset and enhancement of electrical conductivity in PVC/PANI composites and blends by gamma ray or UV irradiation. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 3902-3905.
- Sevil, U.A., 1998, *Poli(anilin) Esaslı Poli(vinilklorür) Kompozitlerin ve Karışımların Radyasyon Duyarlılığı*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Sevil, U.A., Güven, O., Birer, Ö. ve Süzer, Ş., 1999. Doping of 2-Cl-PANI/PVC films by exposure to UV, γ -rays and e-beams. *Synthetic Metals*, 110, 175-179.
- Sevil, U.A., Güven, O., Kovacs, A., Slezsak, I., 2003. Gamma and electron dose response of the electrical conductivity of polyaniline based polymer composites. *Radiation Physics and Chemistry*, 67, 575-580.
- Schnabel, W., 1985, *Polymer Degredation*, Macmillan, New York.

- Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$. *Journal of the Chemical Society*, 16, 578-580.
- Stejskal, J., Gilbert, R.G., 2002. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 857-867.
- Stokheim, T., Petersson, L.G., Inganas, O., Lundström, I., 1982. Photoelectrochemical behaviour of n-Si electrodes protected with Pt-polypyrrole. *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science And Technology*, 129(8), 1737-1741.
- Syed, A.A., Dinesan, M.K., 1990. Polyaniline: Reaction stoichiometry and use as an ion-exchange polymer and acid/base indicator. *Synthetic Metals*, 36, 209-215.
- Syed, A.A., Dinesan, M.K., 1991. Review: Polyaniline- a novel polymeric material. *Talanta*, 38(8), 815.
- Şentürk, B.H., Güven, O., 2009. Enhancement of conductivity in polyaniline-(poly(vinylidene chloride)-co-(vinyl acetate)) blends by irradiation, *Radiation Modification of Polymers*, 11th Pacific Polymer Conference, 6-10 December, Cairns, Australia.
- Tan, K.L., Tan, B.T.G., Khor, S.H., Neoh, K.G., Kang, E.T., 1991. The effects of synthesis conditions on the characteristics and chemical structures of polyaniline. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 52(5), 673- 680.
- Tang, J., Jing, X., Wang, B. Ve Wang, F., 1988. Infrared spectra of soluble polyaniline. *Synthetic Metals*, 24, 231-238.
- Talaie, A., 1997. Conducting polymer based pH detector: A new Outlook to pH sensing technology. *Polymer*, 38, 1145-1150.
- Toptaş, N., 2006. Anilin ve Poliakrilonitril Kullanarak Kimyasal Polimerizasyon Yöntemi ile İletken Kompozit Lif Hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Toshima, N., Hara, S., 1995. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Progress in Polymer Science*, 20, 155-183.
- 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, 96 - 102.
- Trchova, M., Sdenkova, I., Stejskal, J., 2005. In-situ polymerized polyaniline films 6. FTIR spectroscopic study of aniline polymerization. *Synthetic Metals*, 154, 1-4.

- Trung, T., Trung, T.H., Ha, C., 2005. Preparation of cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures. *Electrochimica Acta*, 51, 984-990.
- Trychova, M., Matejka, P., Brodinova, J., Kalendova, A., Prokes, J., Stejkal, J., 2006. Structural and conductivity changes during the pyrolysis of polyaniline base. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 114-121.
- Tsakova, V., Winkels, S., Schultze, J.W., 2001. Crystallization kinetics of Pd in composite films of PEDT. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500, 574-583.
- Virji, S., Huang, J.X., Kaner, R.B., Weiller, B.H., 2004. Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanism. *Nano Letters*, 4, 491-496.
- Vitoratos, E., 2005. An analysis of DC conductivity in terms of degradation mechanisms induced by thermal ageing in polypyrrole/polyaniline blends. *Current Applied Physics*, 5, 579-582.
- Wan, M., 2008. *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*. Tsinghua University Press, China, 170 p.
- Wang, L., Jing, X., Wang, F., 1991. The influence of protonic acids on the chemical polymerizations of ortho-methylaniline. *Synthetic Metals*, 41-43, 745-748.
- Wang, T., Tan, Y., 2006. Understanding electrodeposition of polyaniline coatings for corrosion prevention applications using the wire beam electrode method. *Corrosion Science*, 48, 2274-2290.
- Wang, Y., Jing, X., Kong, J., 2007. Polyaniline nanofibers prepared with hydrogen peroxide as oxidant. *Synthetic Metals*, 157, 269-275.
- Wnek, G.E., 1986. A proposal for the mechanism of conduction in polyaniline. *Synthetic Metals*, 15, E213-218.
- Wolszczak, M., Kroh, J., Abdel-Hamid, M.M., 1995. Some aspects of the radiation processing of conducting polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 45(1), 71-78.
- Yue, J., Epstein, A.J., 1991. XPS study of self-doped conducting polyaniline and parent systems. *Macromolecules*, 24, 4441-4445.
- Yue, J., Wang, Z.H., Cromack, K.R., Epstein, A.J., Macdiarmid, A.G., 1991. Effect of sulfonic acid group on polyaniline backbone. *Journal of the American Chemical Society*, 113, 2665-2671.

Xian, Y., Hu, Y., Wang, H., Jin, L., Xian, Y., 2006. Glucose biosensor based on Au nanoparticles – conductive polyaniline nanocomposite. *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 1996 - 2000.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı :COŞKUN, Emel
Uyruğu :T.C.
Doğum Tarihi ve yeri :05.04.1984 - Çorum
Medeni hali :Bekar
Telefon :0 (506) 472 02 21
e-mail :emel_coskun84@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Osmangazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Bölümü	2008
Lise	Çorum Anadolu Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-	EKMEKÇİOĞULLARI GRUBU/Çorum	İharacat Uzmanı

Yabancı Dil

İngilizce