



**T.C.  
MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL OLARAK  
SENTEZLENMİŞ 3,4-ETİLENDİOKSİPİROL/PİROL  
(EDOP/Py) KOPOLİMERLERİNİN  
ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

**Hamdi TEKELİOĞLU**

**BURDUR, 2015**

T.C.  
MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL OLARAK  
SENTEZLENMİŞ 3,4-ETİLENDİOKSİPİROL/PİROL  
(EDOP/Py) KOPOLİMERLERİNİN  
ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

**Hamdi TEKELİOĞLU**

**Danışman: Doç. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY**

**BURDUR, 2015**

## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

Hamdi TEKELİOĞLU tarafından Doç. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY yönetiminde hazırlanan “Kimyasal ve Elektrokimyasal Olarak Sentezlenmiş 3,4-Etilendioksipirrol/pirol (EDOP/Py) Kopolimerlerinin Özelliklerinin Karşılaştırılması” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 25/11/2015

**Doç. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY** (Başkan)

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü.....(İmza)

**Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI** (Jüri Üyesi)

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Polimer Mühendisliği.....(İmza)

**Doç. Dr. Fatih Mehmet EMEN** (Jüri Üyesi)

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü .....(İmza)

### ONAY

Bu Tez, Enstitü Yönetim Kurulu'nun \_\_\_\_\_ Tarih ve \_\_\_\_\_ Sayılı Kararı ile Kabul Edilmiştir.

(İmza)

.....  
**Yrd. Doç. Dr. İ. İskender SOYASLAN**

\_\_\_\_\_  
Müdür  
Fen Bilimleri Enstitüsü

## ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Kimyasal ve Elektrokimyasal Olarak Sentezlenmiş 3,4-Etilendioksipirrol/pirol (EDOP/Py) Kopolimerlerinin Özelliklerinin Karşılaştırılması**” başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı, bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

25 /11 / 2015

Hamdi TEKELİOĞLU

## **TEŞEKKÜR**

Tez çalıőmamda benden hiçbir bilgi ve deneyimini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY' a, deneylerimde yardımcı olan hocam Yrd. Doç. Dr. Sadık ÇOĞAL' a ve beni hayatım boyunca destekleyen aileme sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

**Kasım, 2015**

**Hamdi TEKELİOĞLU**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGE DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. İletken Polimerler.....	3
2.2. İletken Polimerlerin Sentez ve Yapısı.....	4
2.2.1. Kimyasal Polimerizasyon.....	6
2.2.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon.....	7
2.2.3. Piroliz.....	9
2.2.4. Fotokimyasal Polimerizasyon.....	9
2.2.5. Ara Yüzey Polimerizasyonu.....	10
2.2.6. Diğer Polimerleşme Yöntemleri.....	10
2.3. İletken Polimerlerde İletkenlik.....	11
2.3.1. İletken Polimerlerde İyonik İletkenlik.....	11
2.3.2. İletken Polimerlerde Elektronik İletkenlik.....	12
2.4. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması.....	13
2.4.1. Bant Kuramı.....	13
2.4.2. Yalıtkanlar.....	15
2.4.3. Yarı İletkenler.....	16
2.4.4. İletkenler ( Metaller ).....	17
2.5. İletken Polimer Hazırlanmasında Doping İşlemi.....	17
2.6. Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları.....	20
2.7. Atlama ( Hopping ) Olayı.....	23
2.8. İletken Polimerlerden Bazı Örnekler.....	24
2.8.1. Polipirol.....	24
2.8.2. Poli( 3,4-etilendioksipiról ).....	25
2.9. Literatür Özeti.....	25
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar.....	27
3.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	27
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Aletler.....	27
3.1.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	28
3.1.3.1. Manyetik Karıştırıcı.....	28
3.1.3.2. Vakum Pompası.....	28
3.1.3.3. Hassas Terazî.....	29
3.1.3.4. Pelet Hazırlama Cihazı.....	29
3.1.3.5. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi.....	29
3.1.3.6. Termogravimetrik Analiz.....	30
3.1.3.7. Four Probe İletkenlik Ölçümü.....	30
3.1.3.8. Taramalı Elektron Mikraokobu.....	31
3.2. Yöntem.....	31
3.2.1. Polimerlerin Kimyasal Sentezi.....	31

3.2.2. Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi.....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	34
4.1. FT-IR Sonuçları.....	34
4.2. TGA Sonuçları.....	41
4.3. SEM Sonuçları.....	50
4.4. Four Probe İletkenlik Sonuçları.....	57
5. SONUÇLAR.....	58
KAYNAKLAR.....	59
EKLER.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	62

## ŞEKİL DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Beş halkalı heterosiklik monomerlerin kimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma (X= NH, S, O).....	7
Şekil 2.2. Bir polipirol filminin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve yükseltgenmesine ait şematik gösterim.....	8
Şekil 2.3. Pirolün PVC içerisinde fotopolimerizasyon reaksiyon mekanizması.....	10
Şekil 2.4. Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) Sulu NaCl çözeltisi, b) Polimerde çözünmüş tuz.....	11
Şekil 2.5. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri.....	14
Şekil 2.6. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri.....	14
Şekil 2.7. Yalıtkan, yan-iletken ve iletken maddelerde bant aralığı.....	15
Şekil 2.8. Halka eksenini boyunca delokalize haldeki yüklerin hareketiyle ve zincirler arasındaki iyonik etkileşimle, polimer filminde yük taşınması.....	19
Şekil 2.9. Polipirolün yükseltgenmesiyle (dop etme) polaron ve bipolaron oluşumu.....	22
Şekil 2.10. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması.....	23
Şekil 2.11. Pirolün rezonans halleri.....	24
Şekil 2.12. Pirolün moleküler yapısı.....	24
Şekil 2.13. EDOP ( 3,4-etilendioksipirol)'ün moleküler yapısı.....	25
Şekil 2.14. PEDOP ( poli ( 3,4-etilendioksipirol ) ).....	25
Şekil 3.1. Manyetik Karıştırıcı.....	28
Şekil 3.2. Vakum Pompası.....	28
Şekil 3.3. Hassas Terazisi.....	29
Şekil 3.4. Pelet Hazırlama Cihazı.....	29
Şekil 3.5. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FT-IR).....	29
Şekil 3.6. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA).....	30
Şekil 3.7. Four Probe İletkenlik Ölçüm Cihazı.....	30
Şekil 3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu ( SEM ).....	31
Şekil 4.1. a) %20 Pirol-%80 EDOP b) %40 Pirol-%60 EDOP c) %60 Pirol-%40 EDOP d) %80 Pirol-%20 EDOP e) %100 Pirol	



içeren kimyasal olarak sentezlenen polimer örneklerine ait FTIR grafiği.....	37
<b>Şekil 4.2.</b> a) %20 Pirol-%80 EDOP b) %40 Pirol-%60 EDOP c) %60 Pirol-%40 EDOP d) %80 Pirol-%20 EDOP e) %100 Pirol içeren elektrokimyasal olarak sentezlenen polimer örneklerine ait FTIR grafiği.....	40
<b>Şekil 4.3.</b> %20 Pirol-%80 EDOP içeren kopolimere ait TGA grafiği.....	41
<b>Şekil 4.4.</b> %40 Pirol-%60 EDOP içeren kopolimere ait TGA grafiği.....	42
<b>Şekil 4.5.</b> %60 Pirol-%40 EDOP içeren kopolimere ait TGA grafiği.....	42
<b>Şekil 4.6.</b> %80 Pirol-%20 EDOP içeren kopolimere ait TGA grafiği.....	43
<b>Şekil 4.7.</b> %100 Pirol içeren polimere ait TGA grafiği.....	43
<b>Şekil 4.8.</b> %100 EDOP içeren polimere ait TGA grafiği.....	45
<b>Şekil 4.9.</b> %40 Pirol-%60 EDOP içeren kopolimere ait TGA grafiği.....	45
<b>Şekil 4.10.</b> %60 Pirol-%40 EDOP içeren kopolimere ait TGA grafiği.....	46
<b>Şekil 4.11.</b> %80 Pirol-%20 EDOP içeren kopolimere ait TGA grafiği.....	46
<b>Şekil 4.12.</b> %100 Pirol içeren polimere ait TGA grafiği.....	47
<b>Şekil 4.13.</b> %20 Pirol-%80 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi.....	50
<b>Şekil 4.14.</b> %40 Pirol-%60 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi.....	51
<b>Şekil 4.15.</b> %60 Pirol-%40 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi.....	51
<b>Şekil 4.16.</b> %80 Pirol-%20 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi.....	52
<b>Şekil 4.17.</b> %100 Pirol içeren homopolimere ait SEM mikrografi.....	52
<b>Şekil 4.18.</b> %100 EDOP içeren hopolimere ait SEM mikrografi.....	53
<b>Şekil 4.19.</b> %20 Pirol-%80 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi.....	54
<b>Şekil 4.20.</b> %40 Pirol-%60 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi.....	54
<b>Şekil 4.21.</b> %60 Pirol-%40 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi.....	55
<b>Şekil 4.22.</b> %80 Pirol-%20 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi.....	55
<b>Şekil 4.23.</b> %100 Pirol içeren hopolimere ait SEM mikrografi.....	56

## ÇİZELGE DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Çizelge 2.1.</b> Değişik asitlerle dop edilmiş polianilin'in iletkenlik değerleri.....	17
<b>Çizelge 2.2.</b> Doplanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri.....	18
<b>Çizelge 2.3.</b> Soliton, polaron ve bipolaronların özellikleri.....	21
<b>Çizelge 3.1.</b> Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve markaları.....	27
<b>Çizelge 3.2.</b> Deneylerde kullanılan aletler ve markaları.....	27
<b>Çizelge 3.3.</b> Kimyasal sentezde kullanılan madde miktarları.....	31
<b>Çizelge 3.4.</b> Elektrokimyasal sentezde kullanılan madde miktarları.....	33
<b>Çizelge 4.1.</b> Fonksiyonel gruplara ait FT-IR değerleri.....	34
<b>Çizelge 4.2.</b> Kimyasal yöntemle sentezlenen polimer örneklerine ait TGA değerleri.....	44
<b>Çizelge 4.3.</b> Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen polimer örneklerine ait TGA değerleri.....	48
<b>Çizelge 4.4.</b> Elektrokimyasal olarak sentezlenen polimerlere ait iletkenlik değerleri.....	57

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>ACN</b>	: Asetonitril
<b>EDOP</b>	: 3,4-Etilendioksirol
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	: Demir (III) klorür
<b>FTIR</b>	: Fouier Transform İnfrared Spektroskopisi
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	: Lityumperklorat
<b>PEDOP</b>	: Poli( 3,4-Etilendioksirol )
<b>PPy</b>	: Polipirol
<b>Py</b>	: Prol
<b>S</b>	: Siemens
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz

# ÖZET

## Yüksek Lisans Tezi

### KİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL OLARAK SENTEZLENMİŞ 3,4-ETİLENDİOKSİPİROL/PİROL (EDOP/Py) KOPOLİMERLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

**Hamdi TEKELİOĞLU**  
**Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Kimya Anabilim Dalı**  
**Danışman: Doç. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY**  
**Kasım, 2015**

Bu çalışmada polipirolün zayıf mekaniksel özelliklerini, termal ve iletkenlik özelliklerini iyileştirmek amacıyla, etilendioksirol (EDOP) ile pirolün (Py) kopolimerleri kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri ile hazırlanmış ve her iki yöntemle elde edilen polimerlerin özellikleri karşılaştırılmıştır. Etilendioksi gruplarının optik, elektrokimyasal ve elektronik özellikleri iyileştirdiği bilinmektedir. Elektrokimyasal sentez çalışmaları lityum perklorat elektroliti ve uygun oksidasyon potansiyel aralığında asetonitril ortamında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan tüm polimer örneklerinin yapısal özellikleri FTIR, morfolojik özellikleri SEM, termal özellikleri TGA, iletkenlik özellikleri ise four-probe iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak incelenmiştir. Kopolimer örneklerinde pirol miktarına ve polimerizasyon yöntemine bağlı olarak termal kararlılık, iletkenlik ve yüzey morfolojileri farklılık göstermiştir. FTIR sonuçları kopolimer oluşumlarını desteklemektedir. SEM mikrografları incelendiğinde %100 pirol içeren ve elektrokimyasal olarak sentezlenen homopolimerin daha düzgün istiflendiği görülmektedir. Yine %100 pirol içeren ve elektrokimyasal olarak sentezlenen pirol homopolimeri 900 °C’ de en yüksek kalıntı değerine sahiptir. %60 pirol içeren kopolimer örneği de  $30,4 \times 10^{-2}$  S ile en yüksek iletkenliğe sahiptir.

**Anahtar kelimeler:** pirol, etilendioksi pirol, kopolimer, kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 211-YL-13 proje numarası ile desteklenmiştir.

## SUMMARY

M. Sc. Thesis

### CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL SYNTHESIZED 3,4-ETHYLENEDIOXY PYRROLE / PYRROLE (EDOP / Py) COPOLYMERS COMPARISON OF PROPERTIES

**Hamdi TEKELİOĞLU**  
**Mehmet Akif Ersoy University**  
**Graduate School of Natural and Applied Sciences**  
**Department of Chemistry**  
**Supervisor: Doç. Dr. Songül ŞEN GÜRİSOY**  
**November, 2015**

In this study, copolymers of ethylenedioxy pyrrole (EDOP) and pyrrole (Py) was prepared by chemical and electrochemical polymerization methods. The properties of a polymers obtained by both methods was compared. It is known that the ethylenedioxy substitution served to enhance their optical, electrochemical and electronic properties of polymer. The electrochemical synthesis was carried out with lithium perchlorate (LiClO<sub>4</sub>) electrolyte and suitable oxidation potential range in acetonitrile environment. The structural properties of PPy copolymers were performed with FTIR, morphological properties with SEM, thermal properties with TGA, conductivity properties with four probe. Depending on the polymerization method and pyrrole amount in copolymer, thermal stability, conductivity and surface morphology were varied. SEM micrographs are analyzed containing the 100% pyrrole and homopolymer synthesized electrochemically is seen that properly stacked. Again containing the 100% pyrrole and electrochemically synthesized pyrrole homopolymer of 900 °C has the highest residual value. Copolymer sample containing 60% of pyrrole with the highest conductivity also  $30,4 \times 10^{-2}$  S.

**Key Words:** pyrrole, ethylenedioxy pyrrole, copolymer, chemical polymerization, electrochemical polymerization.

The present M.Sc. Thesis was supported by Mehmet Akif Ersoy University, Scientific Research Project Coordinatorship Under the Project number of 211-YL-1

# 1.GİRİŞ

Monomer denen küçük moleküllü yapıların polimerizasyon tepkimesi sonucu birleşerek oluşturdukları büyük mol kütleli, uzun zincirli yapılara polimer denir. Polimerler metallerle karşılaştırıldıklarında, polimerlerin genellikle metallerden daha hafif ve ucuz olduğu, kolay şekil alabildiği ancak iletken olmadıkları görülmektedir. Bununla birlikte metallerin ise zor işlenebilen, ağır ve pahalı olmalarının aksine iletkenlik değerleri yüksek olan maddeler olduğu bilinmektedir. Polimerler ile metallerin üstün özellikleri bir araya getirilerek iletkenlik özelliği taşıyan polimerlerin elde edilmesi mümkün olmuştur. Bu amaçla hazırlanan polimerler, iletken polimerler olarak isimlendirilmiştir (Coşkun, 2009).

“İletken polimerler” elektriği dağıtabilen veya iletebilen özel polimerler olarak geniş bir anlamla tanımlanmıştır. Bu terim gerçekte tamamıyla birbirinden farklı iki tür polimerleri içermektedir. Birinci tür polimerler karbon siyahı, metal tabakaları ve metal fiberleri gibi iletken dolgu maddeleri ile birleştirilmiş polimerleridir. İkinci tür polimerler ise kendiliğinden iletken polimerler (KİP) olup, kimyasal yapıları nedeniyle kendi molekül zincirleri boyunca elektriği dağıtabilen ya da iletebilen polimerlerdir (Kalaycı, 2008).

İletken polimerler son zamanlarda büyük oranda elektrokimyanın çalışma alanını oluşturmaktadırlar. İletken polimerlerin kimyasal, biosensor teknolojisi, enerji korunumu ve depolaması, ilaç ve enzim faaliyetlerinde yeri bulunmaktadır. İlk elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi 1900 yılında Szarvasy tarafından yapıldı. Fakat Szarvasy' in çalışmasıyla ilgili bir çalışma yapılmadı. 1947 de Rambold' un metilmetakrilatın elektrokimyasal polimerizasyonunu Ph. D. tezinde ele almasına kadar elektrokimyasal polimerizasyon hakkında önemli bir çalışma yapılmadı. Bu zamandan sonra 1950-1970 arasında bu alanda birçok çalışma yapıldı. İletken polimerlerin ön plana çıktığı ilk önemli çalışma 1970'lerde Chiang tarafından yapıldı. Chiang poliasetilenin iletkenliğini yükseltgen dopantlarla arttırmayı başardı (Shirakawa ve Ikeda, 1974).

Önemli bir çalışma da polipirol (Ppy) üzerine yapıldı. Pirolün ilk elektrokimyasal polimerizasyonu 1968 yılında Bocchi tarafından gerçekleştirildi (Varacca ve Bocchi, 1968). Bocchi “siyah pirol” adlı maddeyi 8 S/cm elektrik iletkenliğinde üretti. 1979 yılında havanın neminden etkilenmeyen ve iletkenliği 100 S/cm olan free standing filmler yapıldı (G.P.Gardini, 1979). Günümüzde ppy filmleri oda koşullarında 1000 S/cm iletkenliğine sahip olarak yapılabilmektedir. Polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesinin bir

diğer yolu da kopolimerizasyondur. Stanke polimetilmetakrilat üzerine pirolün grafitini yaptığını yayınladı (Toppare, 1993). Metilmetakrilat ve 2-(N-pirol) etilmetakrilat komonomerlerini pirol üzerine FeCl<sub>3</sub> yükseltgenini kullanarak graft kopolimerini sentezledi (Toppare, 1995).

Mc. Diarmid iletken polimerler konusunda önemli bir çalışmasıyla nobel ödülü almıştır. Bu ödülü 1977 yılında poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10<sup>9</sup> kat artarak 10<sup>5</sup> S/m düzeyine çıktığını gözlemleyerek almıştır (Saçak, 2006). Bu değer, yalıtkan özellikli teflonun iletkenliği olan 10<sup>-18</sup> S/m den çok yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10<sup>6</sup> S/m düzeyine yakındır.

Bu çalışmada iletken polimerlerden pirol ve 3,4-etilendioksipiolün belirli oranlarda karıştırılmasıyla ve farklı polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenen kopolimer örneklerinin özelliklerinin nasıl değiştii incelendi. Çalışmada bu iki monomerden daha önce kopolimer sentezinin yapılmaması bu çalışmaya orijinallik katmaktadır. Polimer örneklerinin TGA, SEM ve iletkenliklerine bakıldığında elektrokimyasal ve kimyasal olarak sentezlenen polimer örneklerinin farklı özellikler gösterdiği görülmüştür. TGA grafiklerine bakıldığında kimyasal olarak sentezlenen polimer örneklerinin geneli termal olarak daha kararlı olmalarına rağmen 900 °C'deki kalıntıları elektrokimyasal olarak sentezlenen polimer örneklerinde daha iyi durumdadır. SEM mikrograflarına bakıldığında ise elektrokimyasal olarak sentezlenen polimer örnekleri daha düzgün istiflenme göstermiştir. Bu da polimer örneklerinin iletkenlik değerlerinin farklılık göstermesine neden olmuştur. Bu sonuçlarda yeni bir iletken polimerin oluşturulduğunu göstermektedir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. İletken Polimerler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı alanlarda fazlaca kullanılmıştır. Kolay işlenebilmeleri, esneklikleri, estetik görünümleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer üstün özelliklerindedir. Fakat bazı polimerlerin metallerle yalıtkan maddeler arasında bir iletkenliğe sahip olduğu bilinmektedir ve bu polimerlere iletken polimer denilmektedir.

İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan konjuge zincir yapısına sahip olmalarıdır. Yapılarındaki uzun konjuge çift bağlı zincirlerden dolayı iletkenlik özelliğine sahiptirler yani sadece konjüge olmuş polimerler elektriği iletebilir.

Elektronların taşınması, redoks polimerleri üzerinde yer alan birbirine komşu redoks bölgeleri arasında elektron alışverişi şeklinde olur. Polimer zincirinin düzlemine dik olarak bulunan p orbitallerinin örtüşmesi ile oluşan  $\pi$  bağları elektronca zengin hale gelirler. Bu elektronlar delokalizedirler yani bağlardan herhangi birisine değil tüm zincire aittirler. Bu serbest elektronlar polimerin iletkenliğini sağlamaktadırlar. Ancak tek başına konjüge  $\pi$ -bağ sisteminin bulunması yeterli değildir. Dopingleme işlemi yapılarak iletkenliğin artırılması gerekmektedir. Dopingleme işleminin tersinir olması, polimerin yükseltilmiş ve indirgenmiş halleri arasında geçişi mümkün kılmaktadır. Bu özellik, iletken grubunda yer alan polimerlerin uygulama alanlarında çeşitliliği sağlamaktadır. Bu tersinir dönüşümün en önemli sonucu ise iletkenlik değerinin geniş bir aralıkta (iletkenlik ve yalıtkanlık için sınır değerler arasında) istenilen düzeye ayarlanabilmesidir.

Çoğunlukla, p-tipi yarı iletken olarak da düşünülen bu tür polimerler, yükseltgenerek, polaronları ve bipolaronları oluşturulur. Bu sırada ana zincir üzerinde "hol" yoğunluğu artırılır. Artı yüklü boşluğa atlayan bir elektronun yerinde oluşan boşluğa başka bir elektron atlayacaktır ve bu şekilde elektron-hol çiftinin yer değiştirmesi ile elektrik akımı iletilir. Polimerin yükseltgenmesi sırasında, gözenekli yapıya sahip polimer matris içerisinde, elektrostatik olarak tutunan anyonlar, genellikle dopant işlevi görürler. Bu nedenle anyonun (dopantın) türü iletkenliğe doğrudan etki eder. Dopingleme işlemi ile yük taşıyıcıların miktarı artırılır. Polimere elektron verilirse bu elektronlar band eşiğinde yeni



bir enerji düzeyine yerleşerek, bant eşik enerjisini azaltabilirler. Yarı iletkenlerle aynı bant yapısına sahip iletken polimer grubunda, valans bandı ile iletim bandı arasındaki enerji aralığı genellikle 1-2 eV civarındadır (Chandrasekhar, 1999).

Bu özellikleri nedeniyle sayısız uygulama alanında kendine yer bulan iletken polimer grubu elektronikte yoğun olarak çalışılan bir materyal durumuna gelmiştir. Daha hafif daha küçük devre elemanları üretimi, elektromanyetik radyasyon önleyici (EMI shielding) kaplamalar, fotoelektrokimyasal sistemler gibi alanlarda yoğun olarak araştırılan bir konu haline gelmiştir. Elektrokimyasal yöntemle yüksek saflıkta polimerler sentezlendikçe, yarı iletken polimerler elektronik devrelerin yapımında kullanılmaya başlanmıştır. Yakın bir zamanda elektronik devrelerin temel parçaları olan transistörler ve fotodiyotlar iletken polimerlerden yapılabilecektir. Elektriksel alanda, bant yapısının değiştirilebiliyor olması, görünür bölgede absorpsiyon davranışlarını da değiştirdiğinden, elektrokromik cihazların yapımında kullanılmalarını da mümkün kılmaktadır.

İlk kez, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla, bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği anlaşılmıştır. Shirakawa sentezlediği poliasetilenin iletkenliğini katkılama (doplama) yoluyla büyük ölçüde arttırarak iletken polimerlerin dikkat çekmesinde önemli bir araştırma olmuştur (İto ve Shirakawa, 1974; Shirakawa vd., 1977).

## **2.2. İletken Polimerlerin Sentez ve Yapısı**

Sentetik polimer kimyasının amacı; çeşitli kullanım alanlarına yönelik, istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip polimerlerin sentezlenmesi ve niteliklerinin geliştirilmesidir. İletken polimerlerin çoğunu kimyasal ya da elektrokimyasal tekniklerden herhangi birisiyle hazırlamak olanaklıdır. Redoks polimerlerin (indirgenme ve yükseltgenme özelliğine sahip) büyük çoğunluğu kimyasal yolla sentezlenirler. İster kimyasal isterse elektrokimyasal yolla elde edilsin, polimerlerin eldesi genellikle monomerin yükseltgenmesiyle başlayan ve zincirleme devam eden bir yükseltgenme polimerizasyonudur. Eğer polimerin bol miktarda elde edilmesi gerekiyorsa kimyasal polimerizasyon tercih edilen yöntemdir. Ancak bu yöntemde, işlem basamaklarının çokluğu, elde edilen polimerin büyük oranda safsızlık içermesi ve sonradan işlenmesinde yaşanan güçlükler önemli dezavantajlar olarak belirtilmektedir.

Elektrokimyasal sentezde yükseltgenme için uygulanan potansiyelin kontrol edilebilir olması, sentezin her aşamasında kontrol edilmesine olanak sağlar ve bu özellik kaliteli bir film elde etmenin ön koşuludur. Ayrıca elektrokimyasal sentezde, yükseltgenme anot olarak seçilen bölgede gerçekleşeceğinden, ürün de aynı bölgede birikir ve böylelikle ürünün istenilen noktada oluşması sağlanabilmektedir (Chandrasekhar, 1999).

Elektropolimerizasyonun kinetiği ve mekanizması özellikle polianilin ve polipirol için birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Çalışılan bileşiklerin çok çeşitli olması nedeniyle genel bir şema verilememektedir. Bununla birlikte hemen hepsi için ilk basamak bir katyon radikalının oluşmasıdır. Oldukça reaktif olan bu radikallerin davranışları, çalışma koşullarına, sıcaklığa, potansiyel değişim hızına, akım yoğunluğuna, elektrodun cinsine ve yüzeyin yapısına bağlı olarak değişir. Radikal oluşumundan sonra; iki radikal iyonun birleşmesi ya da bir katyon radikali ile nötral bir monomerin birleşmesi üzerinden polimer zinciri oluşturmaya başlar. Bu aşamada, farklı ürünlere ya da bozuk yapıda zincir oluşumuna neden olan paralel dimerizasyon reaksiyonları da gerçekleşir. Çözeltideki inaktif iyonlar radikal iyonların stabilizasyonu için önemli rol oynarlar (Iwao, 2001). Elektrot çevresinde katyon radikali konsantrasyonunun her an yüksek olması sağlanmalıdır. Radikal katyon ve dimerler elektrot yüzeyinden difüzyon yoluyla uzaklaşabilirler. Genellikle şiddetli karıştırma yapmak polimer üretimi verimini düşürür. Radikal katyonlar elektrot ile ya da çözücü molekülleri gibi nükleofilik moleküllerle yan reaksiyonlar vererek verimliliğin düşmesine yol açabilir (Imanishi, 1988). Genellikle monomerin oksidasyonu tersinmez bir proses olup polimerin tersinir redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği potansiyellerden çok daha pozitif (anodik) potansiyellerde meydana gelir (Inzelt, 2000).

Genellikle galvanostatik (sabit akım yoğunluğu uygulanarak) yöntemle gerçekleştirilen polipirol sentezi sırasında akım yoğunluğu çok önemlidir ve düşük akım yoğunluğunda iki boyutlu mikroskobik yapılar meydana gelir. Polimerin yapısı iletkenliğine etki eder, iki boyutlu yapının iletkenliği daha yüksektir ve sıcaklık değişimlerinden pek etkilenmez. İletkenliğin sıcaklıktan etkilenmemesi özellikle pratik amaçlı uygulamalarda istenilen bir özelliktir. Bu yapı üzerine yapılan çalışmalar göstermiştir ki, iletken iki boyutlu yapının odacıkları kısa ve tek boyutlu zincirler ile birbirine bağlanmıştır (Bazzaoui, 2002).

İletken polimerlerin, redoks davranışları nedeniyle, korozyona karşı uygulanan klasik kaplamalara kıyasla önemli avantaj oluşturacakları öngörülmüştür. Bu doğrultuda ilk ticari formülasyonda, polianilin bir pigment olarak reçine içerisine dahil edilmiş ve

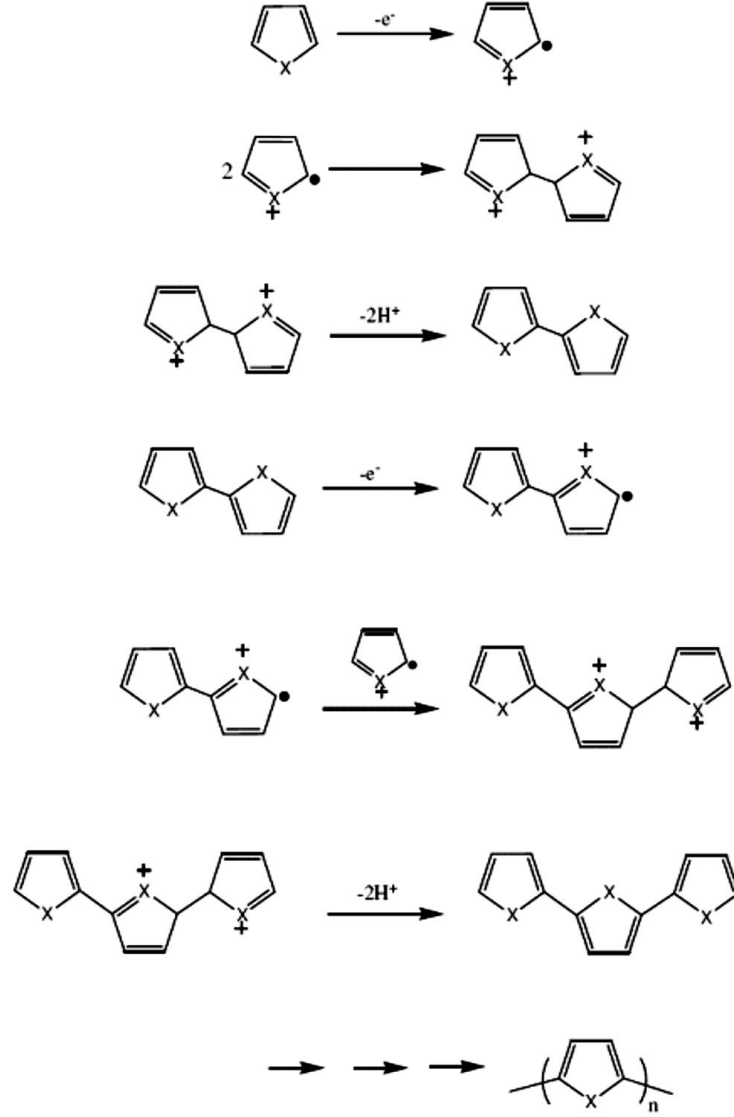
kaplamanın etkinliğini arttırdığı ortaya konmuştur (Wessling, 1995). Bu özellikleri ile bir metal üzerinde film olarak sentezlenmeleri elektrokimyasal yolla kolayca gerçekleştirilebilmektedir. Bu konuda özellikle oksitlenebilen metaller üzerinde yapılan ilk çalışmalardan (Lacaze, 1996) sonra, elektrokimyasal sentezlenen polimer filmleri üzerine ilgi daha da artmıştır. Doğrudan bir polimer filminin oksitlenen metaller üzerinde sentezlenmesi ve koruyucu özelliklerinin incelenmesini konu alan sayısız çalışma mevcuttur. Kaplanacak malzemenin oksitlenebilen teknik bir metal olması durumunda, monomer oksidasyonun potansiyeli genellikle metalin oksidasyon potansiyelinden daha pozitif bölgede kalmaktadır. Bu nedenle, sentez sırasında metalin türüne uygun bir elektrolit seçilmesi, uygulanacak elektrokimyasal yöntem ve en uygun parametrelerin belirlenmesine yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır. Polimerlerle yapılan tek tabaka kaplamaların korozyonu önlemede etkili oldukları ancak ikili polimer kaplamaların tek tabakalı kaplamalara göre korozyonu önlemede daha etkin oldukları bilinmektedir. (Cruz, 2004; Martinez ve Štagljar, 2003; Popova, 2004).

### **2.2.1 Kimyasal Polimerizasyon**

Kimyasal polimerizasyon yöntemiyle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücüde çözülerek, katalizör eşliğinde, bir yükseltgeme veya indirgeme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak polimerleştirilir (Şekil 2.1). Kimyasal polimerizasyonun fazla miktarda ve düşük maliyetle polimer elde etmek gibi avantajları vardır. Fakat yükseltgenme basamağını kontrol edilememesi ve elde edilen polimer ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları bulunmaktadır. Ayrıca, kuvvetli yükseltgenlerin kullanılması durumunda aşırı yükseltgenmeden dolayı polimer parçalanabilmektedir.

Kimyasal polimerizasyonda, kullanılacak olan doping maddesi ve katalizörün elde edilecek iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır (Toshima ve Hara, 1995).

Konjuge polimerlerin tümü kimyasal polimerizasyon ile sentezlenebilmektedir. Bir çalışmada, çözücü olarak metanol, doping maddesi olarak 2,5 M FeCl<sub>3</sub> kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle polimeri hazırlanmış ve iletkenliğinin 190 S/cm'e ulaştığı bulunmuştur (Galal vd. 1989).



**Şekil 2.1.** Beş halkalı heterosiklik monomerlerin kimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma (X= NH, S, O)

### 2.2.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

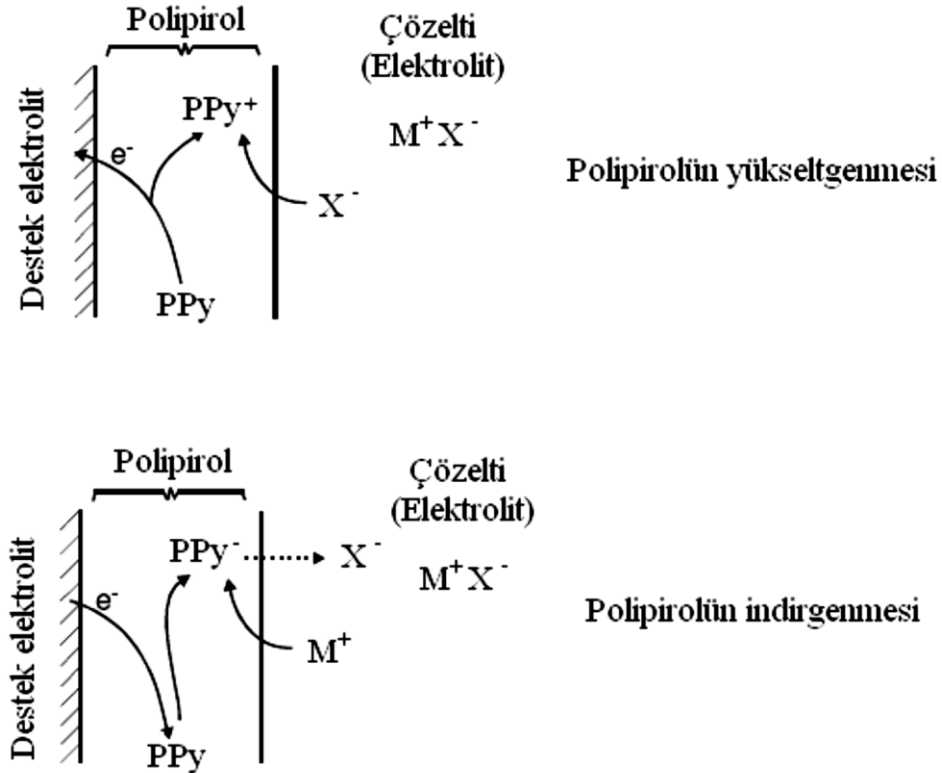
Elektrokimyasal polimerizasyonun en önemli avantajı, reaksiyon hızının ve doping yönteminin kontrol edilebilir olmasıdır. Bunun yanında; basit, seçici, tekrarlanabilir bir metottur. Ayrıca film kalınlığının ve mol kütlelerinin kontrolü kolaydır. Başlıca dezavantajı ise bu şekilde elde edilen polimerlerin çözülmemeyen polimerler olmasıdır.

Elektrokimyasal polimerizasyon, destek elektrolit çözeltisindeki monomerin yükseltgenmesiyle meydana gelir (Şekil 2.2). Dış potansiyel uygulanmasıyla, reaktif radikal katyon üretilir. İlk yükseltgenme işleminden sonra, polimerin oluşması için iki yöntem mümkündür. İlk yöntemde, monomerin radikal katyonu, nötral monomerle dimer

oluşturmak için birleşebilir. İkinci yöntemde ise, iki radikal katyonu birleşerek dimer oluşturabilir. Sonra, dimer tekrar yükseltgenir ve elektroaktif polimer oluşmasını başlatır (Arslan, 2006).

Elektrokimyasal yöntemle başlatılmış katılma polimerleşmesinde, aktif türlerden biri katyon, anyon ya da serbest radikal vermek üzere elektrot yüzeyinde tepkimeye girer. Elektrot yüzeyinde başlatılan polimerleşme reaksiyonu, çözelti içerisinde devam eder ve genellikle elektrot yüzeyi yalıtkan bir polimer tabakası çökeltisiyle kaplanarak, reaksiyon bitinceye kadar polimerleşme devam eder. Fakat, çözelti içinde meydana gelen polimerlerin, elektrot yüzeyi tamamen kaplanıncaya kadar çözelti içine dağılmadığı kabul edilir.

Anodik aktif aromatik monomerlerden pirol ve tiyofenin polimerleştirilmesinde, monomer katyon radikale yükseltgenmektedir. Meydana gelen rezonans yapı, radikalın kararlılığını artırmaktadır. Monomer radikalleri, dimeri oluşturur; oluşan dimerin yükseltgenme potansiyeli monomerinkine göre daha düşük olduğundan dimer büyür, sürekli katılmalarla polimerleşme gerçekleşir. Bu polimerler elektrot yüzeyine birikir. Diğer polimerleşme türlerinden farklı olarak polimerin mol kütlesi elektrot üzerinde birikme ile tespit edilemez.



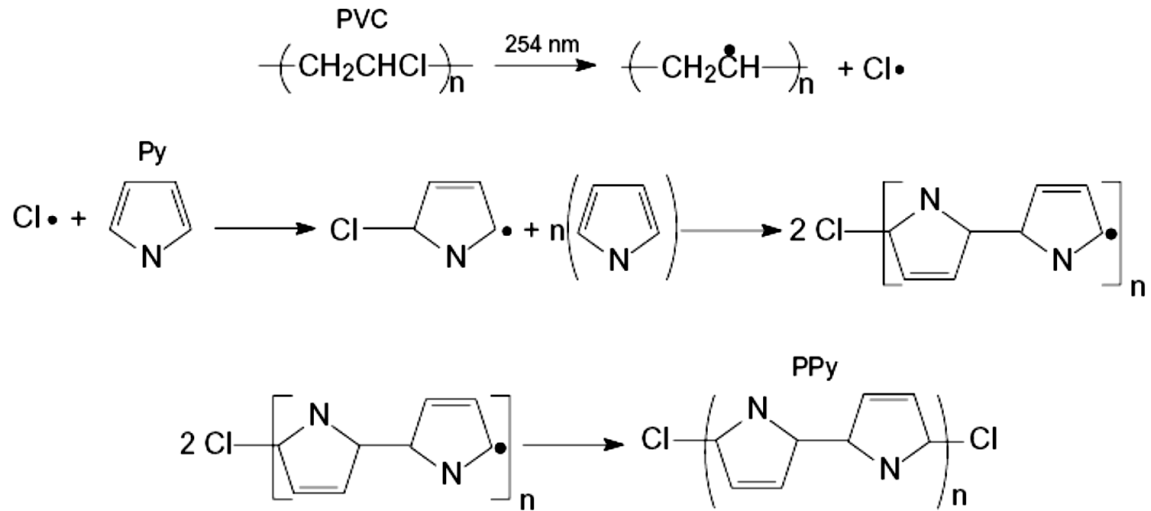
Genellikle, iletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi, potansiyostatik ve galvonastatik elektrolizlerle gerçekleştirilir. Sabit akım elektrolizi (CCE/Galvanostatik), akımın kontrol edildiği elektroliz yöntemidir. Sabit potansiyel elektrolizi (CPE/Potansiyostatik) ise potansiyel sabitken akım değişimine izin verir (Arslan, 2006).

### **2.2.3. Piroliz**

Piroliz, iletken organik materyaller elde etmek için bilinen en eski metottur (Winslow vd., 1955). Bu metotta uzun bir aromatik yapı oluşturmak için ısıtma ile polimerden heteroatomlar (halojenler, oksijen ve azot gibi) ayrılmaktadır (Manassen vd., 1965). Bu aşamada yapıda meydana gelen küçük değişimler karbon atomları üzerinde zincir boyunca devam eder. Böylece taşıyıcı yük hareketliliği artar ve serbest radikalleri oluşturarak yük taşıyıcıların sayısını da arttırır. Polimer pirolizi sonucunda oluşan ürün, başlangıç polimerinin yapısı ve piroliz şartlarına bağlı olarak toz, film veya lif halinde oluşabilmektedir (Macdiarmid vd., 1987).

### **2.2.4. Fotokimyasal Yöntem**

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



Şekil 2.3. Prolün PVC içerisinde fotopolimerizasyon reaksiyon mekanizması

### 2.2.5. Ara Yüzey Polimerizasyonu

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

### 2.2.6. Diğer Polimerleşme Yöntemleri

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

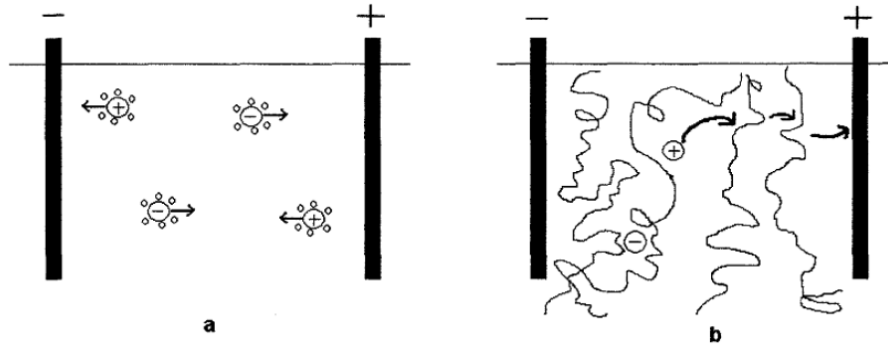
Uzun süre, bir organik maddenin bir polimerleşme tepkimesinde monomer olarak kullanılabilmesi için ya en az iki fonksiyonel gruba ya da bir çift bağa sahip olması gerektiğine inanılmıştır. Polimer kimyasında yapılan monomer tanımlarında da bu iki husus kriter olarak kullanılmıştır. Bu inanç, yüksek sıcaklıklarda kuvvetli bir elektromanyetik alanda verilen yüksek enerji ile moleküller parçalanarak önce atomlar, iyonlar ve serbest elektronlara dönüştürülmek suretiyle yeni bir polimerleşme ortamı elde edilinceye kadar sürmüştür. Uyarılmış atomlar, iyonlar ve serbest elektronlardan oluşan bu

ortama kısaca plazma denir. Plazma polimerleşmesi çok yüksek enerjiye sahip olduğu için polimerde küçük deliklerin oluşmasına, çapraz bağlanmalara ve düşük molekül ağırlığına sahip polimerler sentezlenmesi açısından bazı dezavantajları olan bir tekniktir. Ancak bu teknikle, ılıman koşullarda monomerin plazma yığına direkt enjeksiyonu ile bu dezavantajlar azaltılabilir ve oldukça ince, düzgün tabakaların (50-100 Å) hazırlanması için kullanılabilir. Oda sıcaklığında, yüksek manyetik alanda ve istenilen kalınlıkta saf polimer sentezi için kullanılıp, düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için soğuk plazma polimerleşmesi de denilir. Yapılan bir çalışmada pirol ve pirolle birlikte ferrosenin sürekli, homojen leri elde edilmiştir. Filmlerin karakterizasyonları, FTIR, Raman ve AFM ile yapılmış ve elde edilen sonuçlar çok ilginç bir organik-inorganik kopolimer vermek ferrosen birimlerinin pirol birimleri arasına gömüldüğünü göstermiştir (Nastasea vd., 2005).

## 2.3. İletken Polimerlerde İletkenlik

### 2.3.1. İletken Polimerlerde İyonik İletkenlik

Bazı polimer molekülleri tuzlar için katı çözücüdürler. Bu özellikten yararlanarak elektriği iyonik mekanizma üzerinden ileten polimerler hazırlanabilmektedir. Suda çözünen NaCl' nin elektliği iletilme mekanizmasına dayanarak bu tür polimerlerdeki iyonik iletkenlik açıklanabilmektedir.



**Şekil 2.4.** Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) Sulu NaCl çözeltisi, b) Polimerde çözünmüş tuz

NaCl çözeltisinde Na<sup>+</sup> ve Cl<sup>-</sup> iyonlarının elektrik potansiyeli altında zıt elektrotlara göçü ile elektrik iletilir (Şekil 2.4a). Ortamdaki çözücü moleküllerin çözünen iki iyonu solvatize etme yeteneğine bağlı olarak iyonların birbirinden ayrılması kolaylaşır. Genelde



iyonik iletkenlik gösteren polimerlerin yapısında elektron verici bir grup bulunmaktadır. Polimerin yapısında yer alan bu gruplar tuzun katyonik bileşiği ile zayıf bağlar oluştururlar. Böylece polimer, tuzun her iki iyonunu veya birini solvatize eder ve iyonların ayrılmasını kolaylaştırır. İyonlar birbirinden yeterince uzaklaşmadığı sürece iyon çifti olarak kalmayı tercih edeceklerinden yük taşıyıcı olarak görev yapmayacaklardır.

Ancak solvatizasyon ile iyonlar yeterince birbirinden ayrılırsa da uygun elektroda göç etmek için yeterli hareketliliğe sahip değilseler, böyle bir sistem zayıf iletendir. Bu nedenle polimerlerin yeterince esnek olması ve iyon göçüne izin verecek yeterli serbest hacme sahip olması gerekir kısaca, polimerin camsı geçiş sıcaklığı ve kristallik derecesi düşük olmalıdır.

Polimerlerde iyonik iletkenliğin mekanizması tam olarak aydınlatılmamış olmasına rağmen şu şekilde açıklama getirilebilir. Ortamda kullanılan elektrolitin anyon veya katyonlarının her ikisi veya biri polimer zinciri üzerindeki gruplara zayıfça bağlanırsa, bu gruplar polimerin ısı etkisi ile yapacağı eğilip bükülme hareketi ile zincirler arasında taşınacaklardır. Bu taşınma polimer üzerindeki bir grubun bir başka polimer zincirindeki benzer gruba iyon transferi şeklindedir. Eğer ortama elektriksel potansiyel uygulanırsa iyon difüzyonu tek yönde olacaktır. Örneğin, katyon, bir polimer molekülünden diğerine atlayarak katoda doğru göç edecektir (Şekil 2.4b).

Burada iyon difüzyonuna olanak sağlayan serbest hacmin, iyon taşınmasındaki önemi ortaya çıkmaktadır. Bu mekanizma, amorf polimerin, elektriksel iletkenliğini açıklamada niçin daha uygun olduğunu ve sıcaklığın yükselmesiyle iletkenliğin niçin arttığını açıklamaktadır (Şahmetlioğlu, 2004).

### **2.3.2. İletken Polimerlerde Elektronik İletkenlik**

Elektriği, elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılmamıştır. Elektronik iletkenliğin açıklanmasına yönelik kuramsal yaklaşımlardan birisi band kuramıdır. Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin ( $H_2$ ), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron düzeyleridir (Batır, 2009). Polimerlerde delokalize elektronlar tarafından sağlanan elektriksel iletkenlik metallerde ve yarı iletken sistemlerde olduğu gibi Band Teorisi ile açıklanır. Bu teoriye göre organik maddeler yüksek enerjili elektronlar ile iletkenlik bandı arasında geniş enerji aralığına sahip delokalize elektronlara sahiptirler ve bu nedenle yalıtıcıdır (Kittel, 1986).

Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmesi gerekir. Bu da dolu ve boş bantların birbirine bitişik olması ile sağlanabilir. Eğer bir maddede enerji bantlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtkandır. Metallerde ise bant boşluğu olmadığı için elektronlar kolayca hareket edebilecek ve böylece iletkenlik sağlanmış olacaktır. Buna göre bazı polimerler, metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptir. Bu polimerlere iletken polimerler denir. Bir polimerin iletkenliğinin büyüklüğü, örgüsündeki yük taşıyıcıların sayısı ( $n$ ) ve bunların hareket yetenekleriyle ( $\mu$ ) yakından ilişkilidir. Bu ilişki,  $e$  elektron yükünü göstermek üzere,  $\sigma = n \cdot \mu \cdot e$  şeklindedir. Artı yük taşıyıcıların (katyon veya artı yüklü boşluklar) bulunduğu tuz çözeltilerinde ve yarı iletkenlerde, artı yük taşıyıcıların iletkenliğe olan katkısı yukarıdaki bağıntıya eklenmelidir (Saçak, 2004).

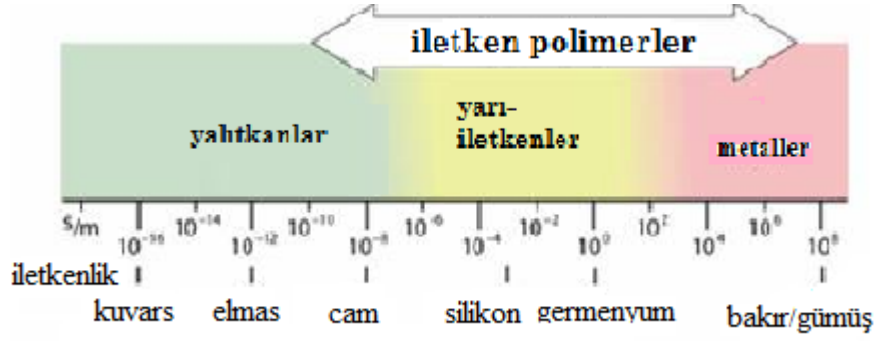
## **2.4. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması**

Burada, elektronik iletkenliğin açıklanmasına yönelik kuramsal yaklaşımlardan birisi olan bant kuramından söz edilecektir.

### **2.4.1. Bant kuramı**

Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin ( $H_2$ ), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri Şekil 2.5' de gösterilmektedir.

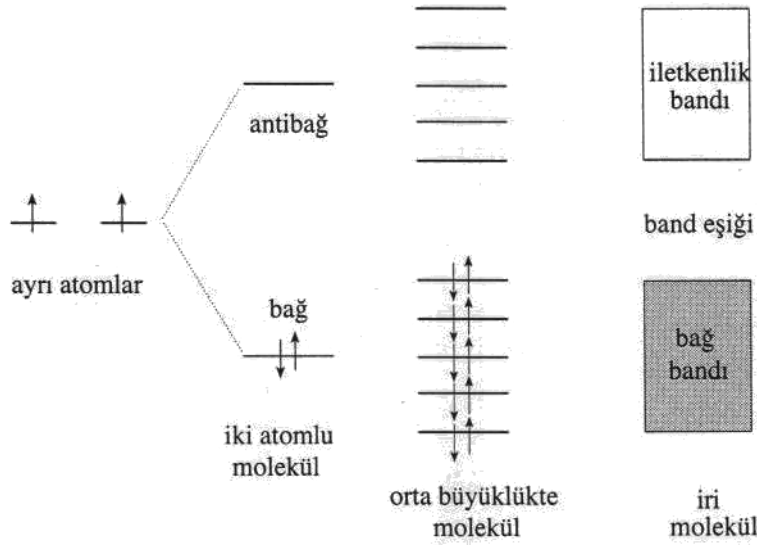
Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi meydana gelmiştir. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine yükselebilirler.



Şekil 2.5. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri

Daha karmaşık moleküller (birden fazla elektronu olan moleküller) arasındaki bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi ilave edilir. Bu durum, yine Şekil 2.6' de orta büyüklükteki bir molekül için gösterilmiştir.

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark küçülür. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, bağ bandı veya değerlik bandı denilir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler.



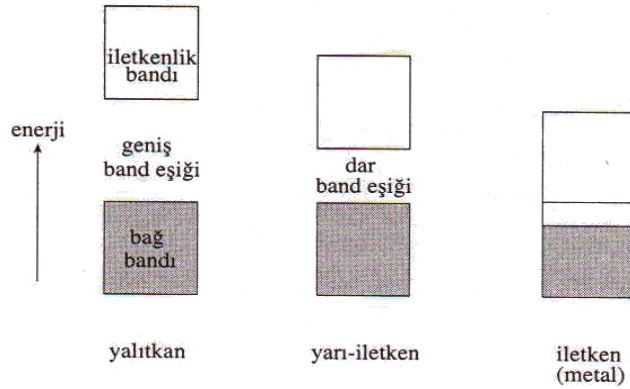
Şekil 2.6. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri

Değerlik bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluştururlar (*iletkenlik bandı*). Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır.

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa *band eşiği* (veya *band aralığı*), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise *band eşik enerjisi* denir. Maddelerin yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında bant eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir (Şekil 2.7).

## 2.4.2. Yalıtkanlar

Elektriksel iletkenlikten; iletkenlik bandında, değerlik bandında veya band eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Bu tür serbest elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket ederler.



Şekil 2.7. Yalıtkan, yan-iletken ve iletken maddelerde bant aralığı

Değerlik bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, bant eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine ulaşır. Yalıtkanlarda bant eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdiklerinden dolayı yalıtkanlardır.

Bazı yalıtkan maddelerin iletkenlikleri üzerine sıcaklık veya voltajın etkisi bant eşiği kavramıyla açıklanamaz. Bu nedenle maddelerin yalıtkan ve yarı-iletken şeklinde

ayırımında bant eşik enerjisinin büyüklüğü yeterli değildir. Yalıtkanlarda bant aralığının yüksek olması, yalıtkanlar ve yarı-iletkenler arasındaki farklardan sadece birisidir. Kesin ayırım için başka özelliklerin de incelenmesi gerekmektedir.

### 2.4.3. Yarı-iletkenler

Yarı-iletkenlerde bant eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçüktür ve iletkenlikleri  $10^{-6}$ - $10^2$  S/cm aralığında değişmektedir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak seviyededir. Ana zinciri üzerinde ard arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı-iletkenlik gösterebilirler.

Yarı-iletken polimerlerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine çıkabilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönelir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu, polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektrik bu yolla ileten maddelere *içsel yarı-iletkenler* denir ve iletkenlikleri sıcaklık ya da ışık yoğunluğunun artışıyla artar. Serbest elektron oluşturma yollarından ikincisi, dıştan yapılan bir etkiyle polimerden elektron almak veya polimere elektron katmaktır. İndirgen ya da yükseltgen kimyasallar veya elektrokimyasal yöntem bu nedenle kullanılabilir. Önceden tanımlandığı gibi, bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesine veya elektron uzaklaştırılmasına *doplama* veya *dop etme* denir. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere *dopant* denilir. Polimer sentezinde kullanılan dopandın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler (Çizelge 2.1). Dop işlemiyle yük taşıyıcıların sayısı artırılır. Polimere elektron verilmiş ise, bu elektronlar bant eşikinde yeni bir enerji düzeyine yerleşebilir ve bant eşik enerjisini düşürür. İletken polimerler dop edilmiş halinden *andop* edilerek yeniden yalıtkan şekline dönüştürülebilir. Örneğin, sentezinde HCl kullanılarak klor iyonlarıyla (*dopant*) dop edilmiş iletken haldeki polianilin, 2 M NaOH içerisinde bekletildiğinde dopant uzaklaşır ve polimer iletkenliğini kaybeder.

**Çizelge 2.1.** Değişik asitlerle dop edilmiş polianilin'in iletkenlik değerleri

Asit	İletkenlik (S/cm)
Hidroklorik Asit	$1,7 \times 10^{-1}$
Fosforik Asit	$4,5 \times 10^{-2}$
Formik Asit	$3,3 \times 10^{-4}$
p-toluen sülfonoik Asit	$4,6 \times 10^{-6}$

#### 2.4.4. İletkenler (metaller)

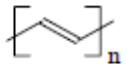
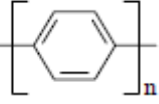
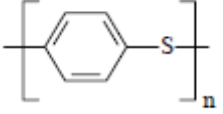
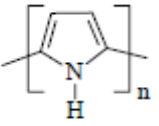
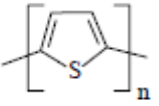
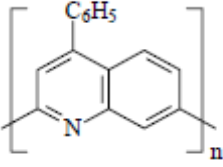
Metal atomları elektron vermeye yatkındırlar, komşuluğundaki bir başka metal atomuyla da kovalent bağ yapmaz. Bu nedenle Şekil 1.8'den görülebileceği gibi metallerin değerlik bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Ayrıca, elektron hareketi için engel oluşturan bir band eşiği de söz konusu değildir. Metal elektronları, değerlik bandın düşük enerjili orbitallerinde yüksek olasılıkla bulunurlar ve aynı band içerisinde veya aynı band ile örtüşmüş iletkenlik bandında geçebilecekleri daha üst enerji düzeyli boş yerler her zaman vardır. Elektron iletimini kısmen dolu değerlik ya da iletkenlik bandı üzerinden veya band eşiği geçişiyle kolayca sağlarlar.

Sodyum atomlarının 3s yörüngesinde tek elektron bulunur ve değerlik bandı dolu değildir. Metalik sodyumda molekül orbitali söz konusu olmadığı için, 3s yörüngesindeki tek elektron, aynı değerlik band içindeki daha yüksek enerjili boş yerlere kolayca hareket ederek elektrik iletimini sağlar.

#### 2.5. İletken Polimer Hazırlanmasında Doping İşlemi

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

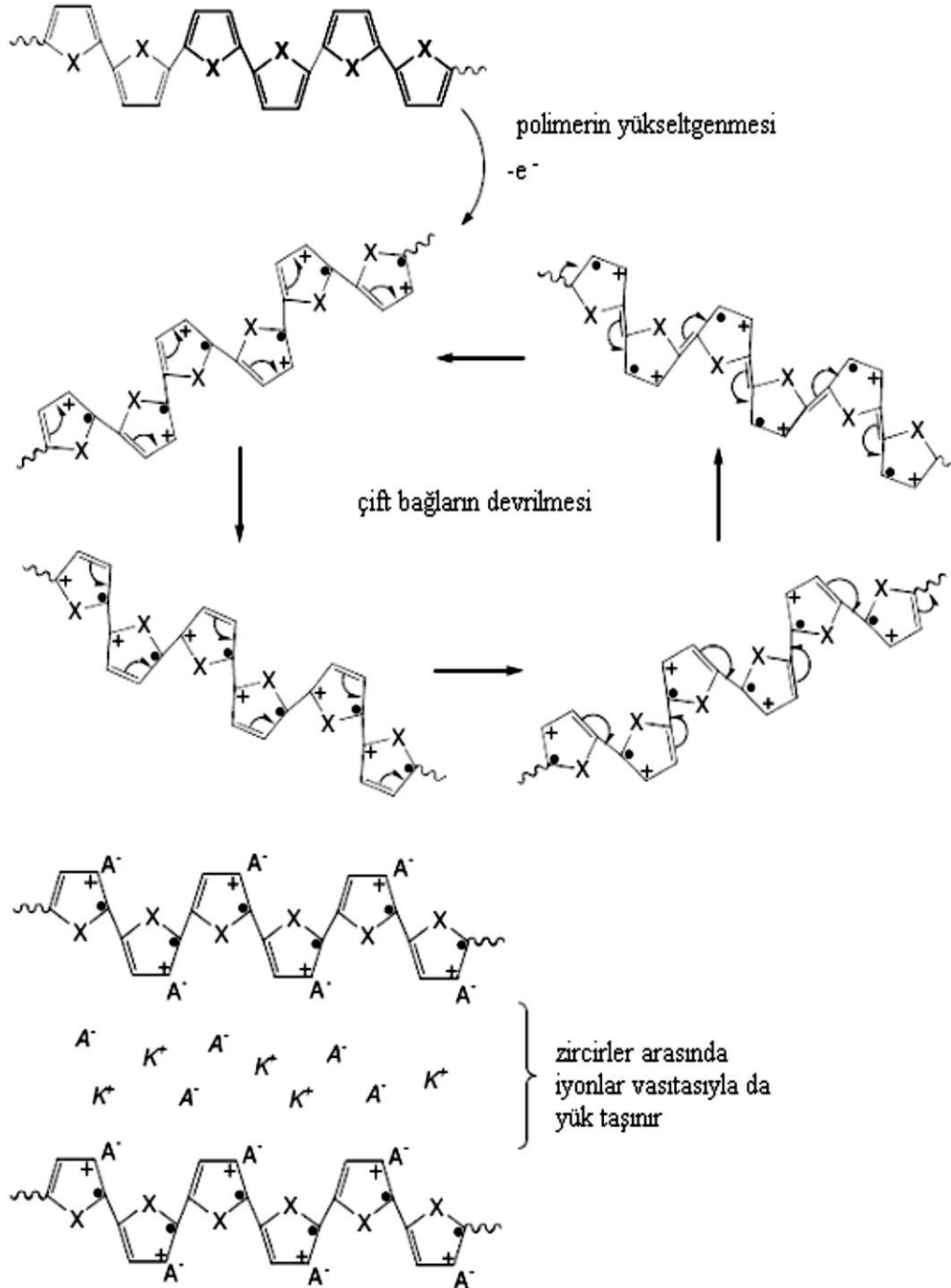
**Çizelge 2.2.** Doplanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri

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

Doping olayını anlamak için polipirol örneği göz önüne alındığında; X' ile gösterilen anyonların (örneğin ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) polipirolün içine doğru olan hareketi elektronötrallite prensibi ile gösterilebilir. Buna göre, polimerin yükseltgenmesi neticesinde meydana gelen pozitif yüklere eşlenik olarak, negatif yüklü anyon polimer zincirine doğru hareket eder. Polimerin tek başına yüklü kalması mümkün olmadığından meydana gelen bu hareket, difüzyon şeklinde gerçekleşir. Meydana gelen olay "doping" hadisesidir. Bunun tersi olayda, polimer pozitif yük kaybettiğinde, negatif yüklü iyonlar da polimer zincirinin yapısından uzaklaşmaktadır. Anyonun yapıdan ayrılması olayı "undoping" olarak adlandırılmaktadır.

Doping olayı neticesinde polimerin iletkenliği artar. Yük taşıma mekanizması teorilerine göre bunun nedeni, bir çizgi boyunca delokalize haldeki yüklerdir (Şekil 2.7).

Yükseltgenmiş haldeki polimer pozitif yük kazanmıştır ve bu durumda monomer birimleri arasındaki yük taşınımı (elektron hareketi) çok daha kolay olmaktadır. Doping sonrası kendine yer edinmiş negatif yüklü iyonlar, zincirler arası yük taşınmasına da yardım etmektedir (iyonik iletkenlik).



**Şekil 2.8.** Halka eksenli boyunca delokalize haldeki yüklerin hareketiyle ve zincirler arasındaki iyonik etkileşimle, polimer filmde yük taşınması



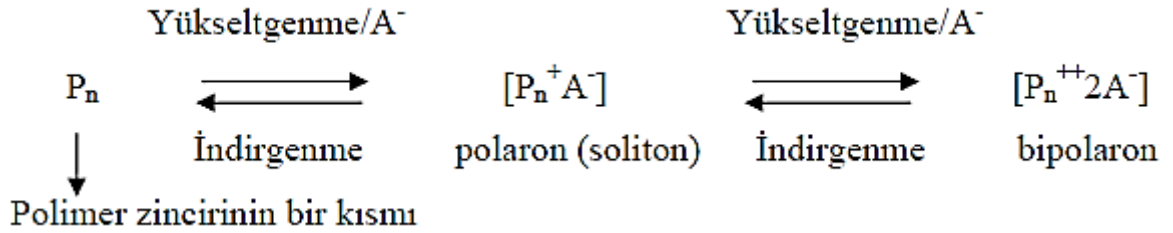
Polimerlere aşağıdaki tekniklerle doping işlemi uygulanabilir:

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

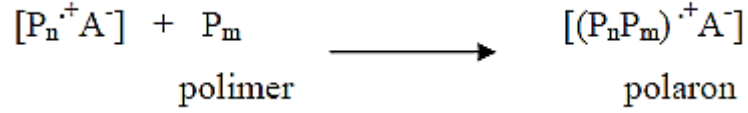
Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında doping işleminde, polimerler vakum altında dopantın buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında doping işlemi ise; doping maddesinin çözünmediği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir.

## 2.6. Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları

Polimerlerin iletkenlikleri yükseltgen/indirgen sübstitüentlerle veya elektron alıcı/verici radikallerle doplanarak birkaç kat artırılabilir (Cataldo ve Maltese, 2002; Anunziata vd., 2005 ). Bir polimerin doplanması, polimerin kimyasal yöntemle uygun bir reaktif kullanılarak tuzunun hazırlanması ile veya elektrokimyasal yöntemle potansiyel uygulayarak katyon ve anyonlarını oluşturmak suretiyle olur. Yükseltgenme reaksiyonu genellikle şu şekilde gösterilebilir (Sarı, 1998);



Buna göre ilk basamak, polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu, ikinci basamak ise ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon veya dianyonun oluşturduğu bipolaron oluşumunu gösterir. Ayrıca; ilk redoks reaksiyonundan sonra polimerin yüklü veya nötral kısımları arasında bir yük transfer komplekslerini oluşturabilir.

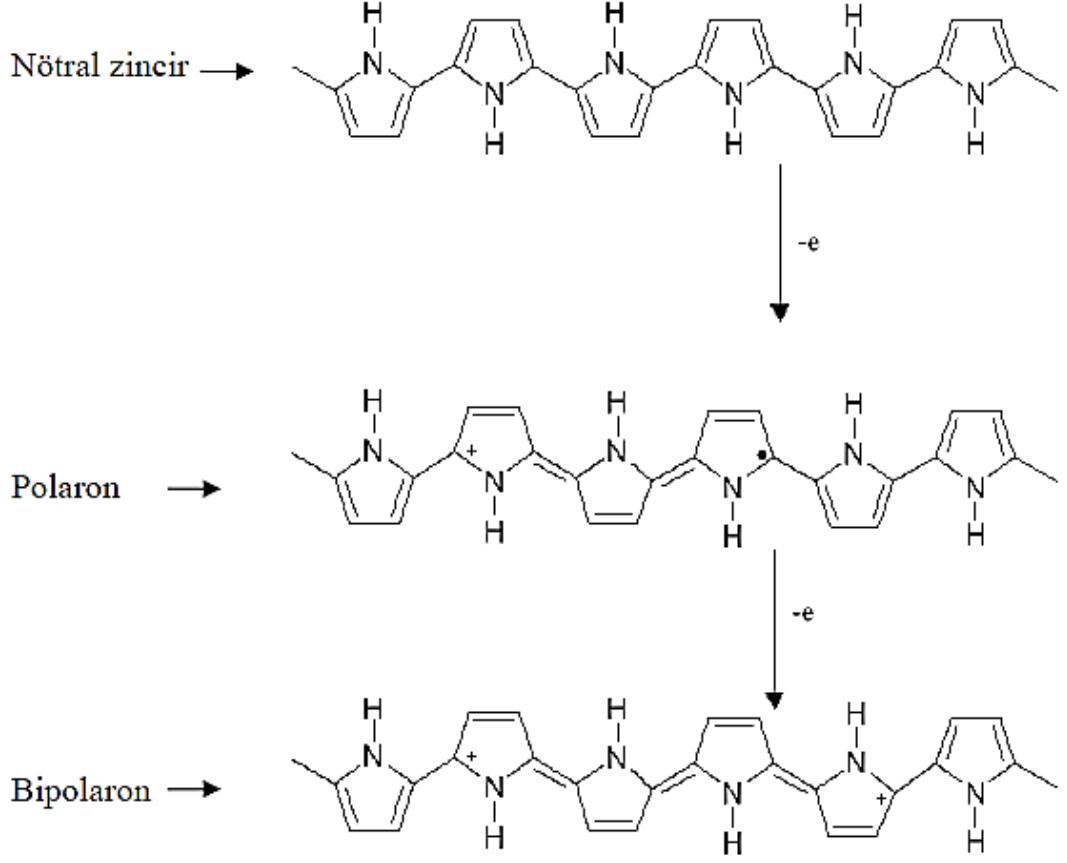


Polimerlerde doping sonucu değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanarak, polimerin doplanma yoluyla iletkenliği artırılabilir (Khanna vd., 2005). Amonyak gazına maruz bırakılan polimerik bir filmin iletkenliği yaklaşık  $1,0 \times 10^3$  S artmıştır. Polimerin iskelet yapısına doping yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda bir değişme sağlar. Bu değişme ile üç yük boşluklarından birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak söylenir (Rajapakse vd., 2005). Çizelge 2.3'de soliton, polaron ve bipolaronların yük ve spin özellikleri verilmektedir.

**Çizelge 2.3.** Soliton, polaron ve bipolaronların özellikleri

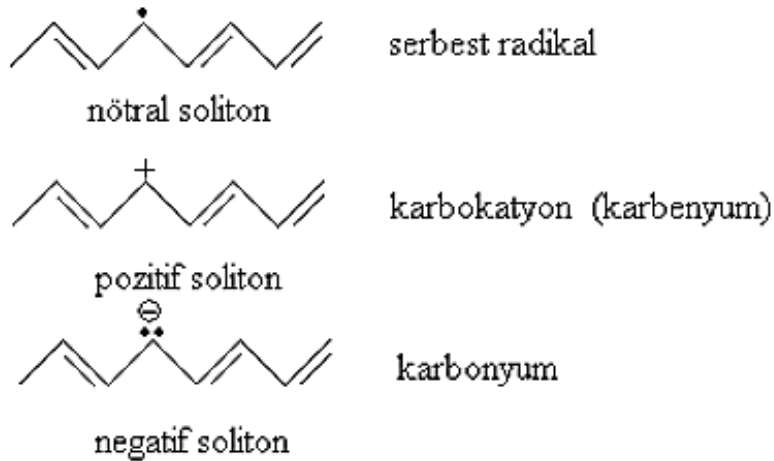
Yapı	Spin	Yük
Soliton	Nötral 1/2	0
Soliton	Yüklü 0	+e veya -e
Polaron	Yüklü 1/2	+e veya -e
Bipolaron	Yüklü 0	+2e veya -2e

Şekil 2.9'de polipirolün yükseltgenmesiyle polaron ve bipolaron oluşumları gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Polipirolün yükseltgenmesiyle (dop etme) polaron ve bipolaron oluşumu

Soliton, polaron ve bipolaron yapıları dop edilmiş poliasetileninde daha kolay açıklanabilir. Poliasetilenin kontrollü doping işlemi ile yapıdan bir elektron koparılır ve nötral veya yüklü bir soliton oluşturulur. Oluşan soliton yapılar içinde, farklı monomer birimleri üzerindeki yük dağılımı karbenyum (karbokatyon) kararlı kılar. Benzer şekilde negatif bir solitonda polimeri verici bir molekül ile veya n-doping maddesi ile muamele ederek orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilave edilmesi ile oluşur.



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

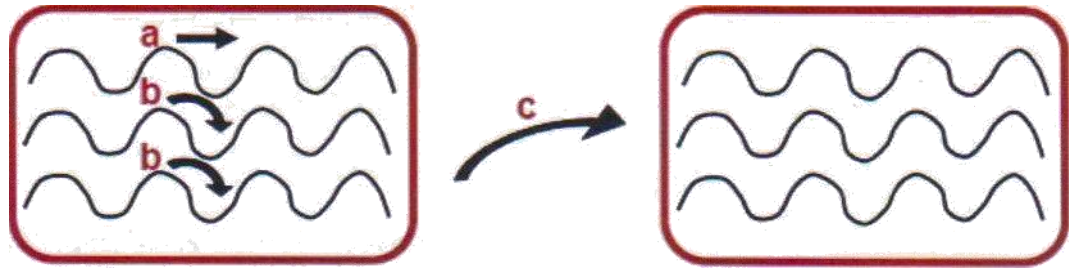
Bant modeline göre iletkenlik, bir yük taşıyıcının çok sayıda yük odacığı boyunca yol alması ve herhangi bir yük odacığı üzerinde kalma süresinin az olması ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte bir yük taşıyıcı engellenebilir ve yeni bir denge durumu oluşturmak ve polarize olmak için belli bir noktaya doğru ilerleyebilir. Bu deforme olmuş yapı ile yük taşıyıcıya "polaron" veya "radikal katyon" denilir. Solitonların aksine polaronlar ilk enerji engeli yenilmedikçe hareket edemezler. Bu sebeple atlama (hopping) hareketi yapabilirler. Bu durumda izole edilmiş bir yük taşıyıcı polaron oluşturulur. Bu yüklerin bir çiftine "bipolaron" denilir. Bipolaronlar iki radikalın birleşerek yeni bir  $n$  bağı oluşturması ile meydana gelirler. Polaronlara göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır.

## 2.7. Atlama (hopping) Olayı

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

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır:

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



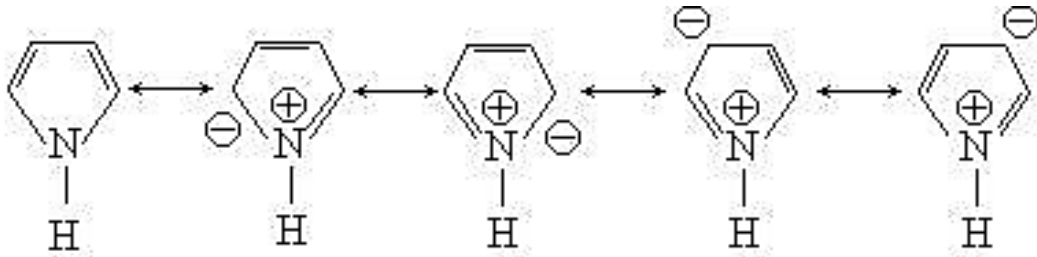
**Şekil 2.10.** a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması

Yapılan bir çalışmada tanecikli yapıdaki düzensiz polimer sistemlerinin hopping iletkenliğinin elektrik yüklü taneciklerin yüksüz taneciklere boşluk açması suretiyle bir tanecikten diğerine geçiş yapmaları sonucu oluştuğu ve sıcaklıkla değiştiği belirlenmiştir (Sheng ve Klafter, 1983). Buradan yola çıkılarak ve konjuge sistemlerden biraz taviz verilerek yukarıda bahsedilen hopping olgusunun artırılmasına çalışılmaktadır. Bu ise, son yıllarda aşırı ve karışım türü polimerlerin ele alınmasına yol açmıştır.

## 2.8. İletken Polimerlerden Bazı Örnekler

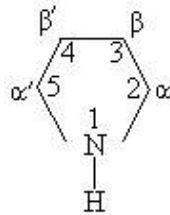
### 2.8.1. Polipirol

Pirol kaynama noktası 130 °C yoğunluğu 0,948 g/mL olan kokulu renksiz sıvıdır. Mineral asitleri ile çabucak polimerleşir. Pirol aromatik bileşiktir ve deneysel rezonans enerjisi 22-27 kcal/mol'dür.



Şekil 2.11. Pirolün rezonans halleri

Pirol 2 veya 5 pozisyonuna gruplar atak edebilir. Pirolün heterosiklik azot grubu zayıf bazik özelliindedir.



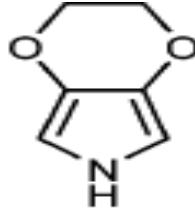
Şekil 2.12. Pirolün moleküler yapısı

Pirol sistemi yeşil lif pigmentlerinde, klorofil, kırmızı kan pigment hemoglobin ve mavi boya da bulunur.

Pirol suda az çözünür, ( 8g pirol, 100g suda ) fakat organik çözücülerde çok miktarda çözünür. Pirol alkali iyonlarla çözünmez. Polimerizasyonla birlikte asit içinde yavaş çözünür. Runge 1834 yılında ilk defa proteinlerde, kemik yağlarından elde edilen ürünlerde pirolün varlığından bahsetti.

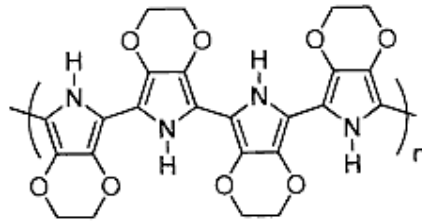
## 2.8.2. Poli ( 3,4-etilendioksirol )

EDOP monomeri ilk olarak Merz ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. 3,4-alkilendioksi sübstitüentleriyle elektron açısından zengin pirol heterosiklik kombinasyonunu oluşturan EDOP kararlı bir iletken polimerdir. Elektrokromik özelliklerinden dolayı elektrokromik uygulamalar için uygundur.



Şekil 2.13. EDOP ( 3,4-etilendioksirol)'ün moleküler yapısı

EDOP polimerleri ile sağlanan birçok potansiyel olarak yararlı özellikler ( yüksek iletkenlik, mekanik tahrik, kimyasal algılama vs. ) nedeniyle, moleküler mühendislikteki konjuge sistemlerde bir renk aralığında, yüksek derecedeki geçiş dengelerinde, emici ve geçirgen formlar arasındaki çarpıcı renk konsantrasyonlarından dolayı elektrokromik malzeme sağlamak için kullanılabilir. PEDOP hali suya uyumlu biyomalzeme özelliğinde elektroaktif bir polimerdir.



Şekil 2.14. PEDOP ( poli (3,4-etilendioksirol ) )

## 2.9. Literatür Özeti

PEDOP filmlerinin şarj taşıma ve elektrokimyasal tepkisinin soymetal nanopartikülleri ile geliştirilmesi çalışmasında, Ag ve Au nanopartikülleri yerleştirilmiş PEDOP filmlerinin şarj taşınım olayları ve redoks geçişleri incelenmiştir. PEDOP içindeki Au ve Ag nanopartiküllerinin varlığı X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu ile teyit edilmiştir. Değerlik bant spektrumları ve optik çalışmalar, nanopartiküllerin bant aralığını daralttığını ve PEDOP emilim katsayısının arttığını PEDOP un elektrokromik geçiş yeteneğinin gelişmesiyle ortaya

koymuştur. Renk verimliliğindeki artış büyüklüğü, daha yüksek elektrokimyasal şarj kapasitesi ve daha yüksek difüzyon oranları, soy metal nanopartiküllerin PEDOP daki iletkenliğin ve elektrokimyasal aktivitenin gelişmesindeki rolünü yansıtmıştır (Deepa ve Kharkwal, 2011).

EDOP ve terthiophene ile oluşturulan kopolimerin optoelektrokimyasal özellikleri çalışmasında, 2,2':5',2''-terthiophene ve 3,4-etilendioksipirrol kopolimeri, yeni bir elektrokromik polimer olarak sentezlenmiştir ve spektroelektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu kopolimer koyu mavi, açık kahverengi ve turuncu-kırmızı arasındaki geçişlerle, çok renkli elektrokromizm göstermiştir. Çift potansiyel adım kronoamperometri deneyleri bu kopolimer filminin iyi bir istikrar, zamanında açılıp kapanma ve yüksek optik kontrasta sahip olduğunu göstermiştir (Seol, 2009).

Norepinefrini belirlemek için poli(etilen dioksipirrol dikarboksilik asit) nanofiberleriyle modifiye edilmiş camsı karbon elektrot seçicisi çalışmasında, biyomoleküller arasındaki norepinefrin, merkezi sinir sistemindeki en önemli katekolamin neurotransmitterlerden biridir. Çoğu hastalık norepinefrinin konsantrasyonunun değişmesine bağlıdır. Bunun için norepinefrin konsantrasyonunun bilinmesi önemlidir. Norepinefrini belirlemek için fosfat tampon tuzunda PEDOPA-NFs ( poli( 3,4-etilendioksipirrol-2,5-dikarboksilik asit ) nanofiberleri ) ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot hazırlanmıştır. Modifiye elektrot norepinefrinin elektrokimyasal olarak gözlenebilmesinde iyi bir hassasiyet ve seçicilik göstermiştir. Askorbik asit, ürik asit ve norepinefrin bulunan karışımdan norepinefrin ayrı olarak gözlenmiştir. PEDOPA-NFs lerle, negatif yüklü askorbik asit ve ürik asidin sebep olduğu elektrostatik itmeden dolayı oluşan elektrokimyasal tepki ölçülmüştür. Sonuçta, modifiye edilmiş elektrodun katekolamin karışımında askorbik asit ve ürik asitin girişimi olmadan, seçici olarak norepinefrini belirlemek için kullanılabileceği anlaşılmıştır (Seol, 2009 ).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

##### 3.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve bunların temin edildikleri firmalar Çizelge 3.1' de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve markaları

Kullanılan Kimyasal Madde Adı	Kimyasal Maddenin Markası
Pirol	Sigma Aldrich
3,4-Etilendioksipirrol ( EDOP )	Sigma Aldrich
FeCl <sub>3</sub>	Sigma Aldrich
LiClO <sub>4</sub>	Sigma Aldrich
Asetonitril ( ACN )	Sigma Aldrich

##### 3.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Aletler

Deneylerde kullanılan aletler ve bunların temin edildikleri firmalar Çizelge 3.2' de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Deneylerde kullanılan aletler ve markaları

Kullanılan Aletler	Aletlerin Markası
Ag/AgCl Elektrot	Chi
ITO Elektrot	Chi
Pt Tel	Chi

##### 3.1.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

###### 3.1.3.1. Manyetik Karıştırıcı

Polimerler WishStir MSH 20A model manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak sentezlendi.



**Şekil 3.1.** Manyetik Karıştırıcı



### 3.1.3.2. Vakum Pompası

Sentezlenen polimerler düşük basınçlara inebilen KNF N022AN.18 model vakum pompası ile süzüldü.



Şekil 3.2. Vakum Pompası

### 3.1.3.3. Hassas Terazi

Kullanılan kimyasal maddeler ve sentezlenen polimerler KERN ABS 220-4 model hassas terazi ile tartıldı.



Şekil 3.3. Hassas Terazi

### 3.1.3.4. Pelet Hazırlama Cihazı

Polimerler, potasyum bromür (KBr) ile %1 oranında karıştırılarak pelet hazırlama cihazında polimer peletleri hazırlandı.



Şekil 3.4. Pelet Hazırlama Cihazı

### 3.1.3.5. Fourier Transform İnfared Spektrometresi (FT-IR)

Polimer peletlerinin FTIR spektrumları, Perkin Elmer model spektrometre kullanılarak alındı.



Şekil 3.5. Fourier Transform İnfared Spektrometresi (FT-IR)

### 3.1.3.6. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Polimerlerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları 25-900°C sıcaklık değerleri aralığında ve N<sub>2</sub> atmosferinde, 10°C/dk ısıtma hızında Perkin Elmer Diamond TG/DTA model termal analiz cihazı ile izlendi.



Şekil 3.6. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

### 3.1.3.7. Four Probe İletkenlik Ölçümü

Sentezlenen polimer örneklerinin iletkenlik değerleri KEITHLEY 2450 SourceMeter marka iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçüldü.



Şekil 3.7. Four Probe İletkenlik Ölçüm Cihazı

### 3.1.3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu ( SEM )

Altın ile kaplanan polimerlerin yüzey mikrografları değişik büyütme kullanılarak Phillips (XL-30S FEG) Model taramalı elektron mikroskobunda alındı.



Şekil 3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu ( SEM )

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Polimerlerin Kimyasal Sentezi

Çizelge 3.3’ de kullanılan kimyasal maddeler ve oranları yer almaktadır.  $n_{\text{monomer}}/n_{\text{oksidant}}=1$  olmak üzere, toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde, 0,1 M oksidant ile tepkime gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3. Kimyasal sentezde kullanılan madde miktarları

Pirol Miktarı (mol sayısı)	EDOP Miktarı (mol sayısı)	FeCl <sub>3</sub> Miktarı (mol sayısı)	ACN Miktarı
$2 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	10 mL
$4 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	10 mL
$6 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	10 mL
$8 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	10 mL
$1 \times 10^{-3}$	-	$5 \times 10^{-4}$	10 mL

### PEDOP sentezi

5 mL ACN de çözülerek hazırlanan 0,1 M EDOP çözeltisi üç boyunlu reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine 5 mL ACN de çözülmüş 0,1 M FeCl<sub>3</sub> çözeltisi ilave edildi. Polimerleşme reaksiyonu 24 saat boyunca devam etti. Reaksiyon sonunda polimer örnekleri asetonitril ile yıkandı ve madde oda sıcaklığında 3 gün bekletilerek kurutuldu.

### EDOP/Pirol kopolimerinin sentezi

Farklı oranlardaki EDOP ve pirol maddeleri 5 mL ACN çözülerek üç boyunlu reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine 5 mL ACN de çözünmüş 0,1 M FeCl<sub>3</sub> çözeltisi ilave edildi. Polimerleşme reaksiyonu 24 saat boyunca devam etti. Reaksiyon sonunda polimer örnekleri asetonitril ile yıkandı ve madde oda sıcaklığında 3 gün bekletilerek kurutuldu.

### Polipirol sentezi

5 mL ACN de çözülerek hazırlanan 0,1 M pirol çözeltisi üç boyunlu reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine 5 mL ACN de çözünmüş 0,1 M FeCl<sub>3</sub> çözeltisi ilave edildi. Polimerleşme reaksiyonu 24 saat boyunca devam etti. Reaksiyon sonunda polimer örnekleri asetonitril ile yıkandı ve madde oda sıcaklığında 3 gün bekletilerek kurutuldu..

### 3.2.2. Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi

Çizelge 3.4' de kullanılan kimyasal maddeler ve oranları yer almaktadır.  $n_{\text{monomer}}/n_{\text{oksidant}} = 1$  olmak üzere, toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde, 0,1 M oksidant ile tepkime gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.4. Elektrokimyasal sentezde kullanılan madde miktarları

Pirol Miktarı (mol sayısı)	EDOP Miktarı (mol sayısı)	LiClO <sub>4</sub> Miktarı	ACN Miktarı
-	$1 \times 10^{-3}$	0,1064 g	10 mL
$2 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-4}$	0,1064 g	10 mL
$4 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-4}$	0,1064 g	10 mL
$6 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	0,1064 g	10 mL
$8 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	0,1064 g	10 mL
$1 \times 10^{-3}$	-	0,1064 g	10 mL

### PEDOP sentezi

5 mL ACN de çözülerek hazırlanan 0,1 M EDOP çözeltisi bir beher içine konuldu. Üzerine 5 mL ACN de çözünmüş 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisi ilave edildi. Sonra beher içine referans elektrot ( Ag/AgCl ), karşıt elektrot ( Pt tel ) ve çalışma elektrodu ( ITO ) daldırıldı. Polimer örnekleri ITO elektrot üzerine, -0,30 V ile 1,20 V voltaj aralığında ve tarama hızı 50 mV/s olan 50 döngüde ITO elektrot yüzeyinde biriktirildi.

### **EDOP/Pirol kopolimerinin sentezi**

Farklı oranlardaki EDOP ve pirol maddeleri 5 mL ACN çözülerek bir beher içine konuldu. Üzerine 5 mL ACN de çözülmüş 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisi ilave edildi. . Sonra beher içine referans elektrot ( Ag/AgCl ), karşıt elektrot ( Pt tel ) ve çalışma elektrodu ( ITO ) daldırıldı. Polimer örnekleri ITO elektrot üzerine -0,30 V ile 1,20 V voltaj aralığında ve tarama hızı 50 mV/s olan 50 döngüde ITO elektrot yüzeyinde biriktirildi.

### **Polipirol sentezi**

5 mL ACN de çözülerek hazırlanan 0,1 M pirol çözeltisi bir beher içine konuldu. Üzerine 5 mL ACN de çözülmüş 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisi ilave edildi. . Sonra beher içine referans elektrot ( Ag/AgCl ), karşıt elektrot ( Pt tel ) ve çalışma elektrodu ( ITO ) daldırıldı. Polimer örnekleri ITO elektrot üzerine -0,30 V ile 1,20 V voltaj aralığında ve tarama hızı 50 mV/s olan 50 döngüde ITO elektrot yüzeyinde biriktirildi.

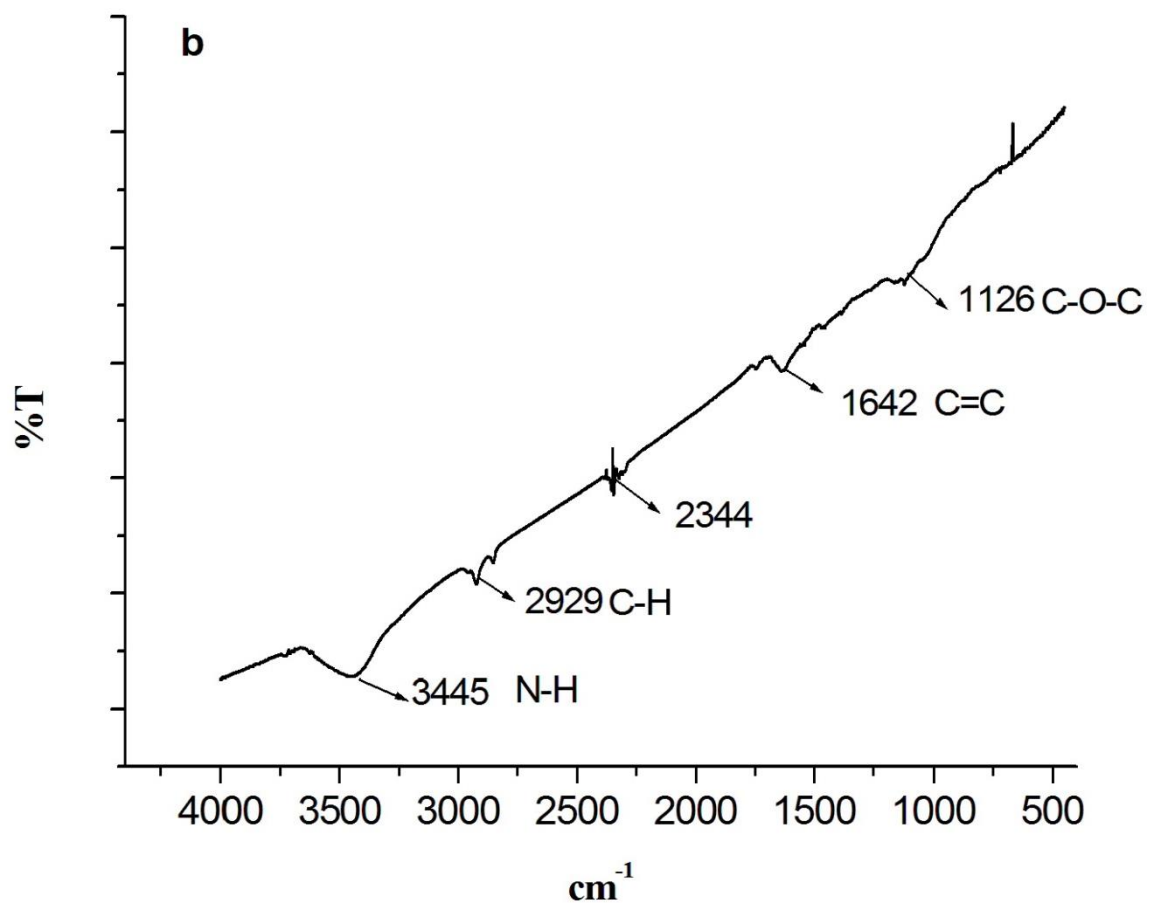
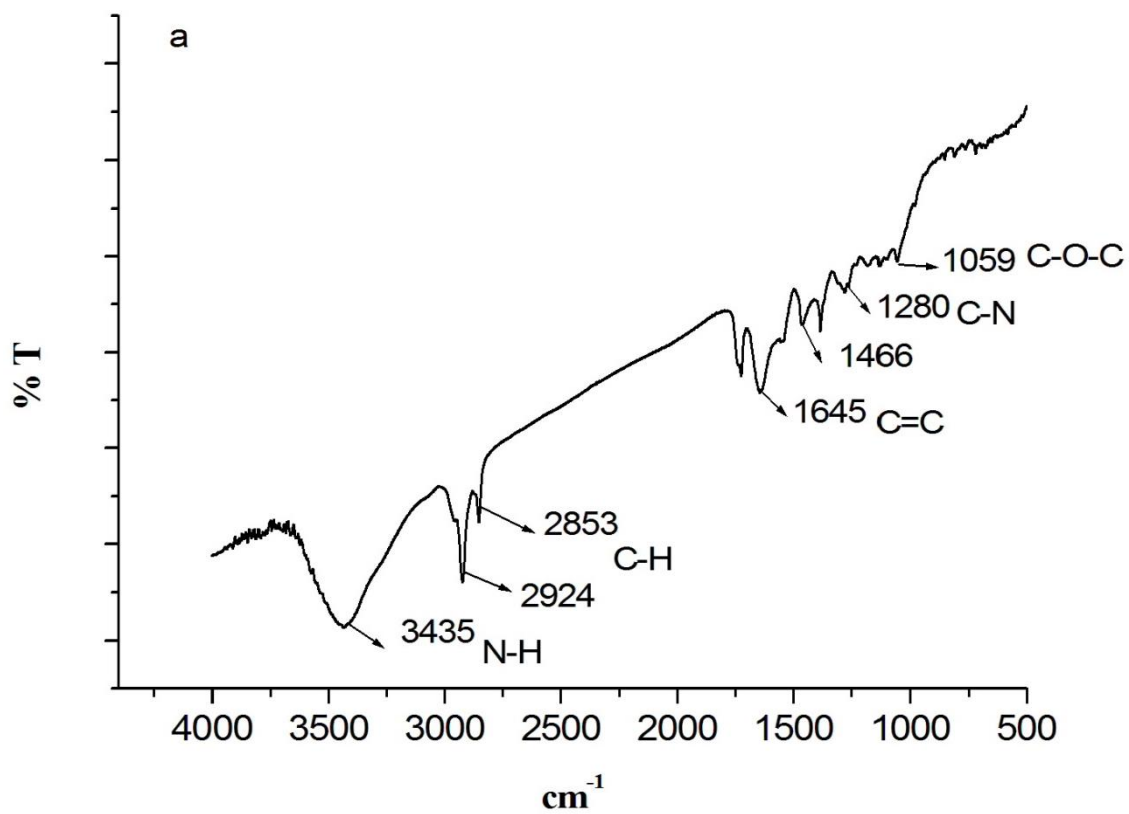
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

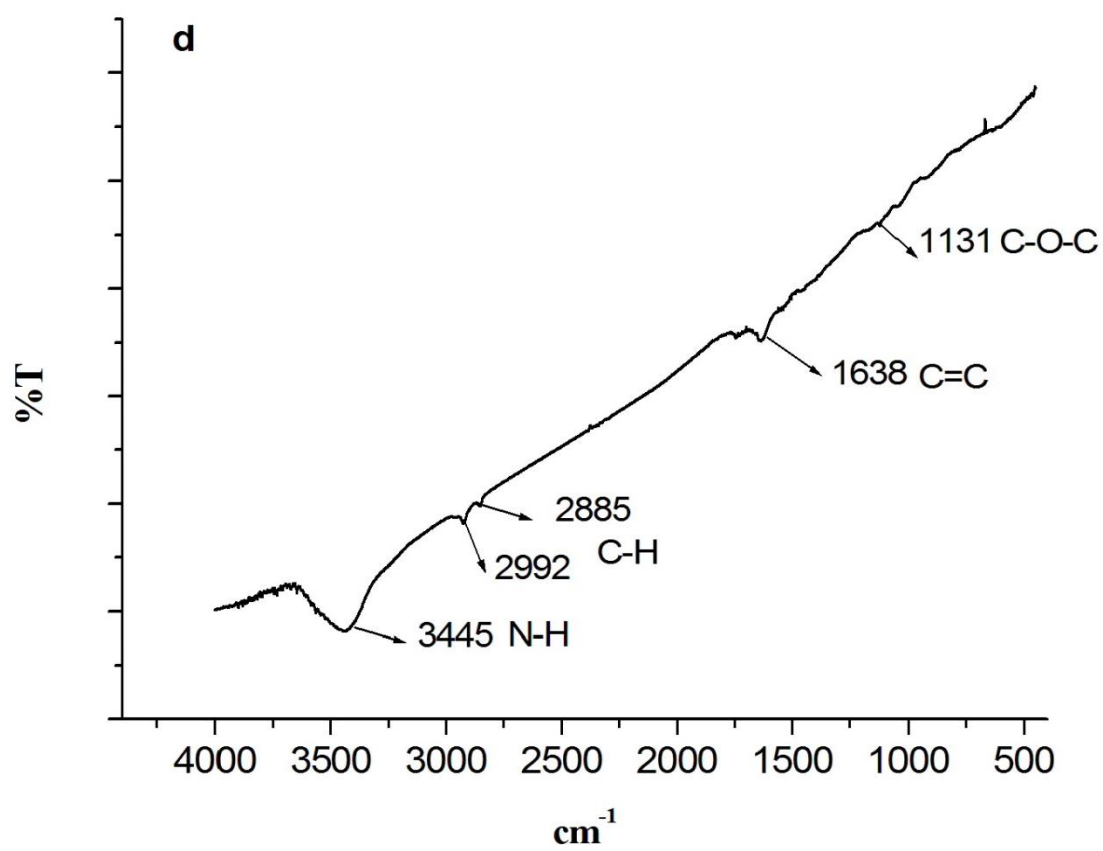
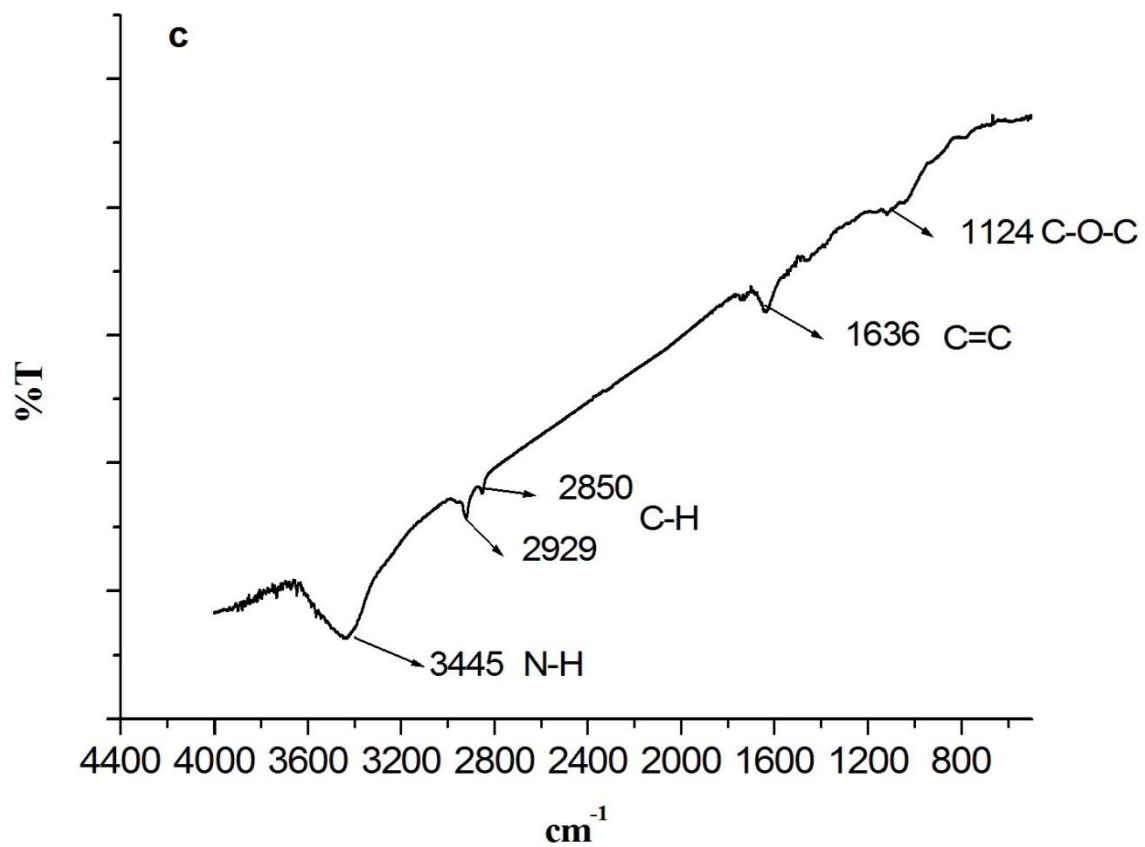
### 4.1. FT-IR Sonuçları

Çizelge 4.1. Fonksiyonel gruplara ait FT-IR değerleri ( URL-2 )

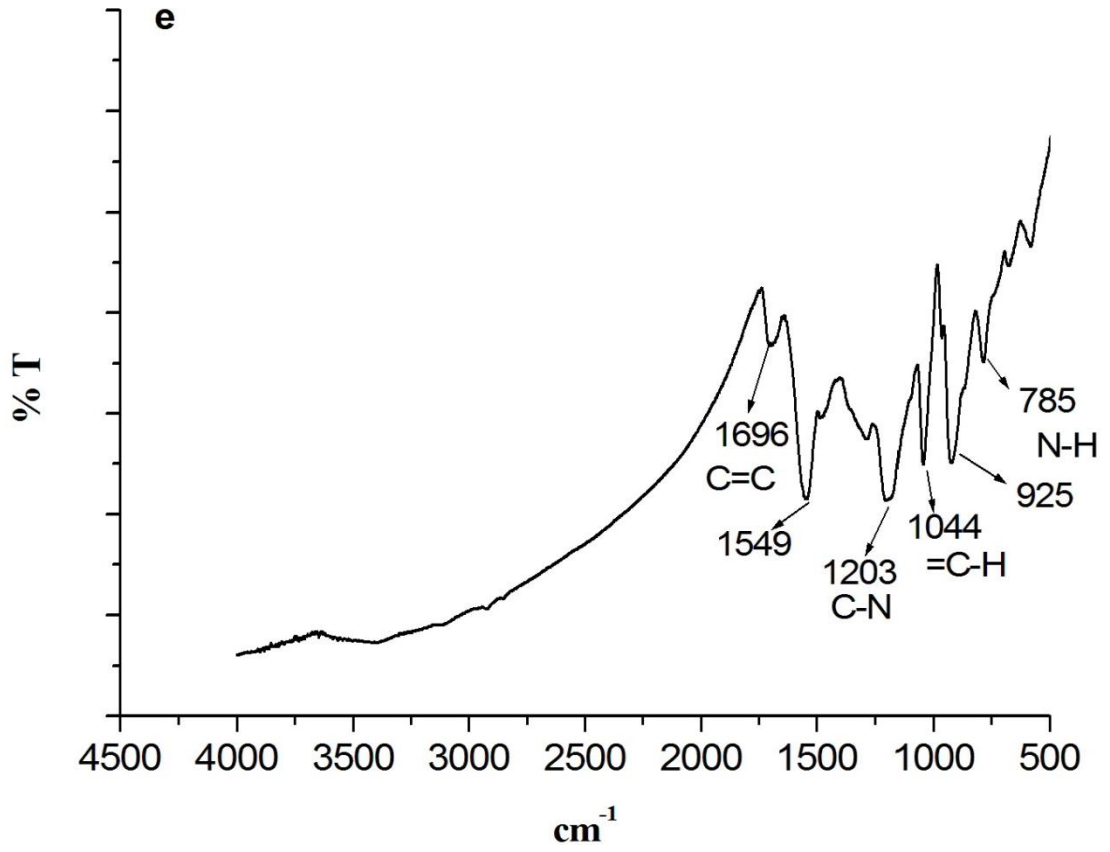
Fonksiyonel Grup	Absorpsiyon Frekans Değeri
O-H	3650-3590
N-H	3500-3300 1650-1590 900-650
=CH-H	3100-3070 1420-1410 900-880
=C-H	3100-3000 2000-1600
C-H	2900-2700 1440-1320
-CH <sub>3</sub>	2880-2860 2970-2950 1380-1370 1470-1430
O-H	2700-2500 1320-1210 950-900
C=C	2140-2100
C=O	1750-1700
C=C	1600-1500
C-N	1340-1250
C-O-C	1200-1180
-C-H	770-730

Polipirol ve kopolimerlerinin FTIR spektrumlarında  $1540\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen geniş pik, pirol halkasına aittir (George, 2000).  $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen pik N-H titreşim pikleridir.  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen pik C=C bağına ait piklerdir.  $2700\text{-}2900$  aralığında görülen pik C-H bağlarına ait piklerdir.  $1034\text{-}1044\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen pik, =CH düzlem dışı titreşimi ve  $1458\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen pik ise pirol halkalarındaki =CH gerilim pikleridir.  $1034\text{-}1309\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pikler, pirol halkasına ait karakteristik piklerdir.  $1040\text{-}1082\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen keskin pik, EDOP yapısında bulunan C-O-C grubuna ait karakteristik piktir ( URL-1 ). Bu pikler ortamda bulunan madde ve gürültüye bağlı olarak sapmaya uğrayabilmektedir. Spektrumlarda pirole ait karakteristik piklerin ve EDOP' a ait karakteristik piklerin bir arada bulunması pirol yapısına EDOP' un katıldığını ve kopolimer yapısının oluştuğunu desteklemektedir (Gürsoy, 2010). Kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenen polimerlerin FTIR analiz sonuçları benzerlik göstermektedir. Her iki yöntemle de kopolimerin oluştuğu söylenebilir.

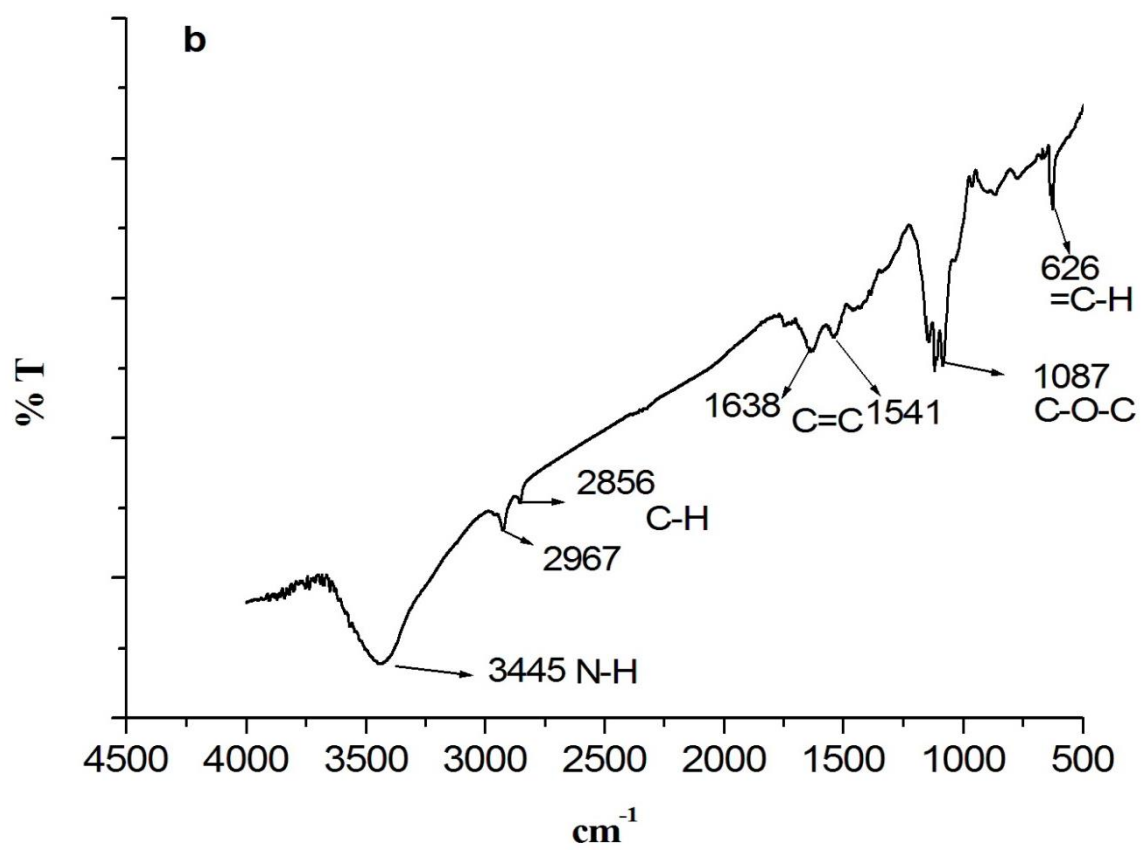
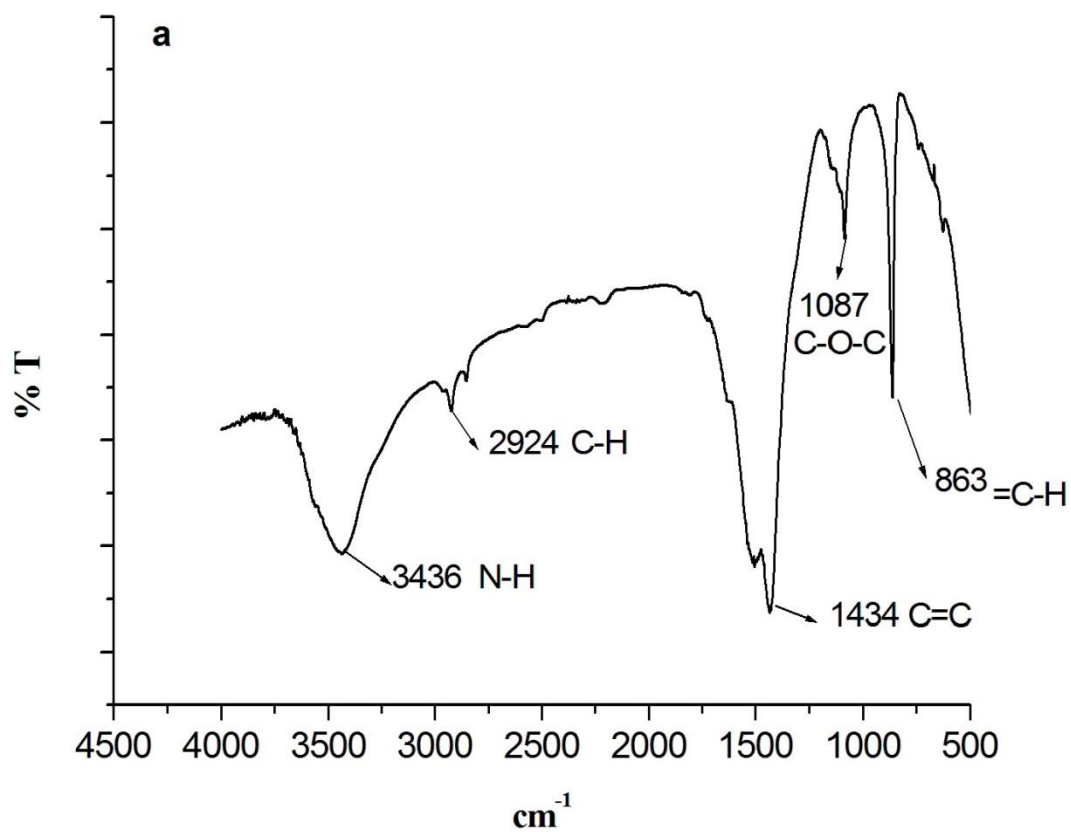


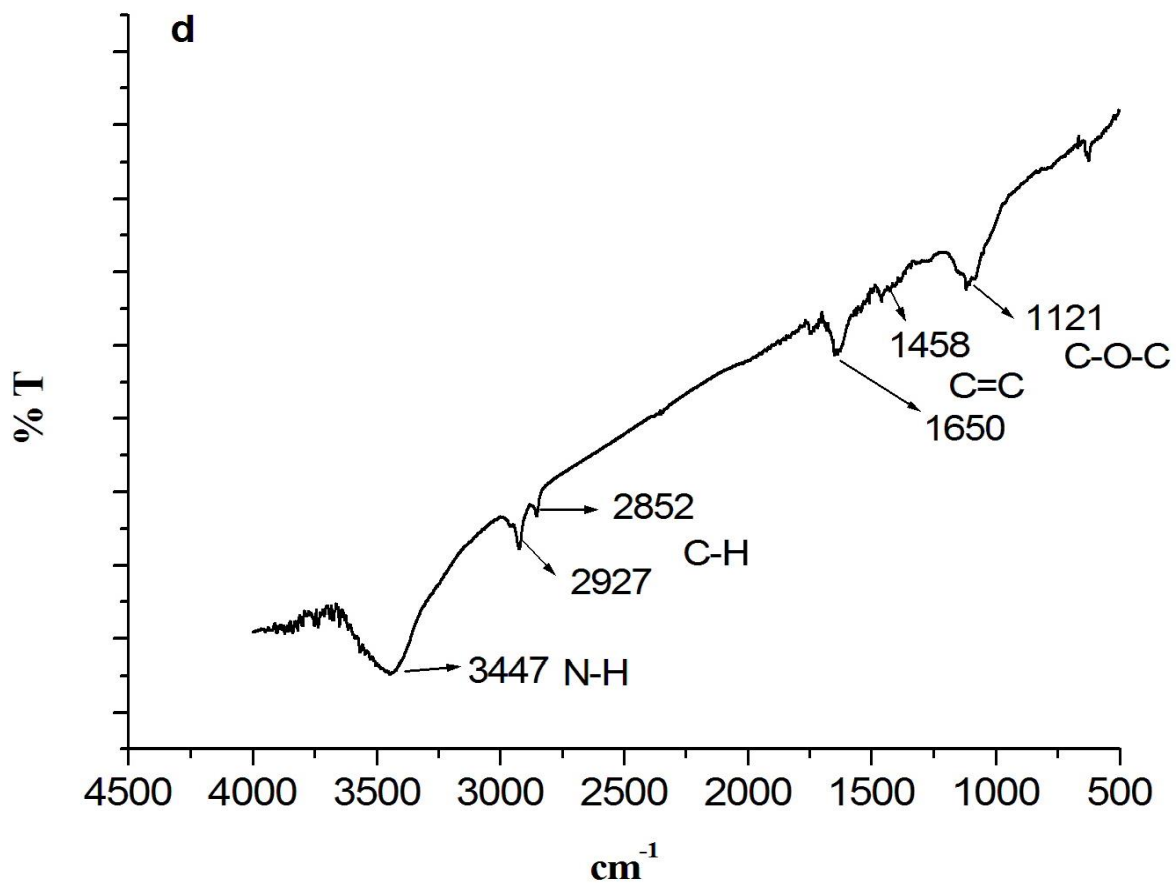
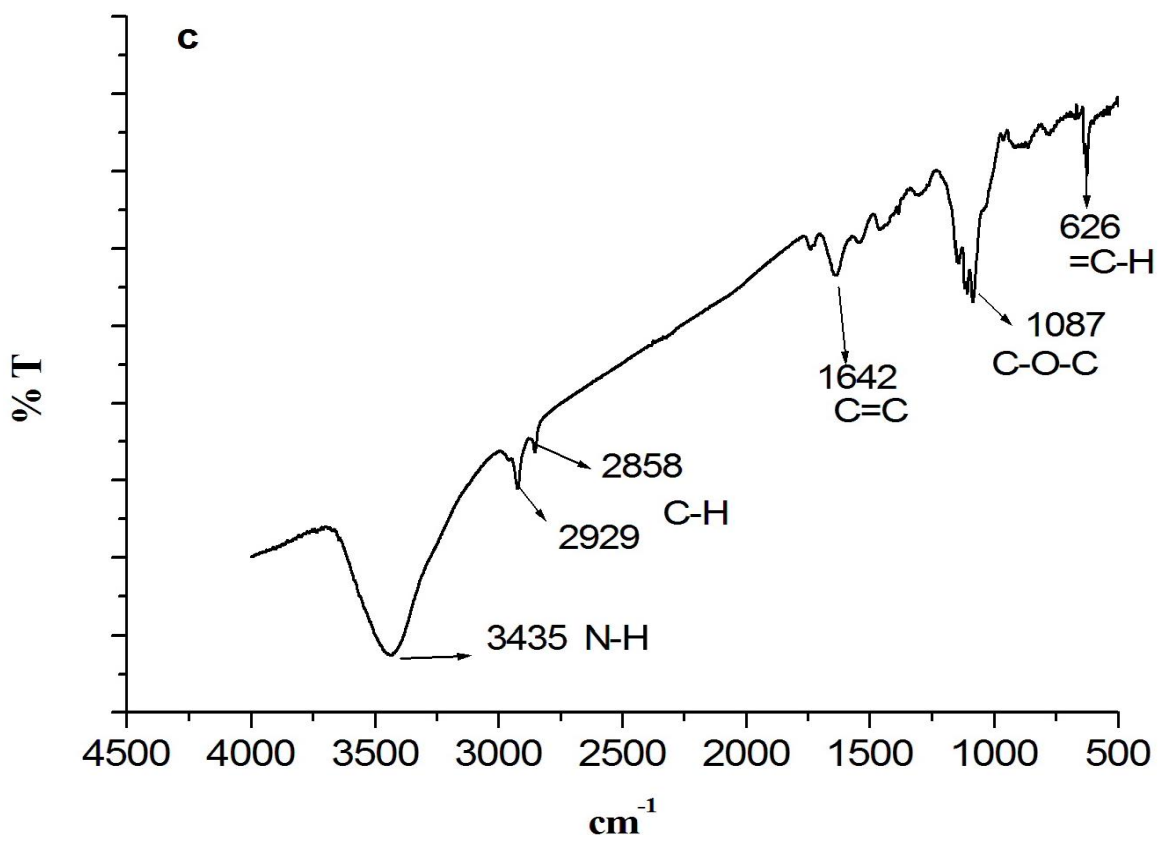


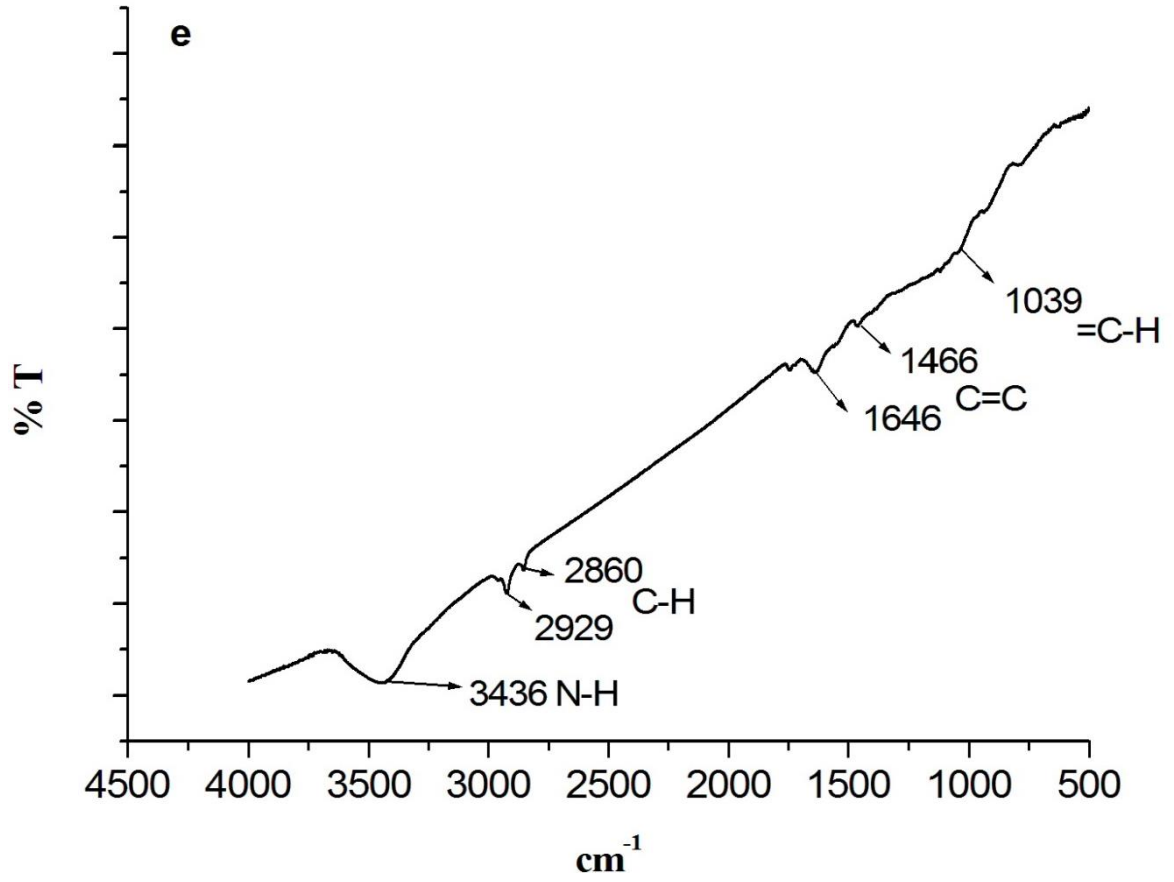




**Şekil 4.1.** a) %20 PiroI-%80 EDOP b) %40 PiroI-%60 EDOP c) %60 PiroI-%40 EDOP d) %80 PiroI-%20 EDOP e) %100 PiroI içeren kimyasal olarak sentezlenen polimer rnelerine ait FTIR grafiği



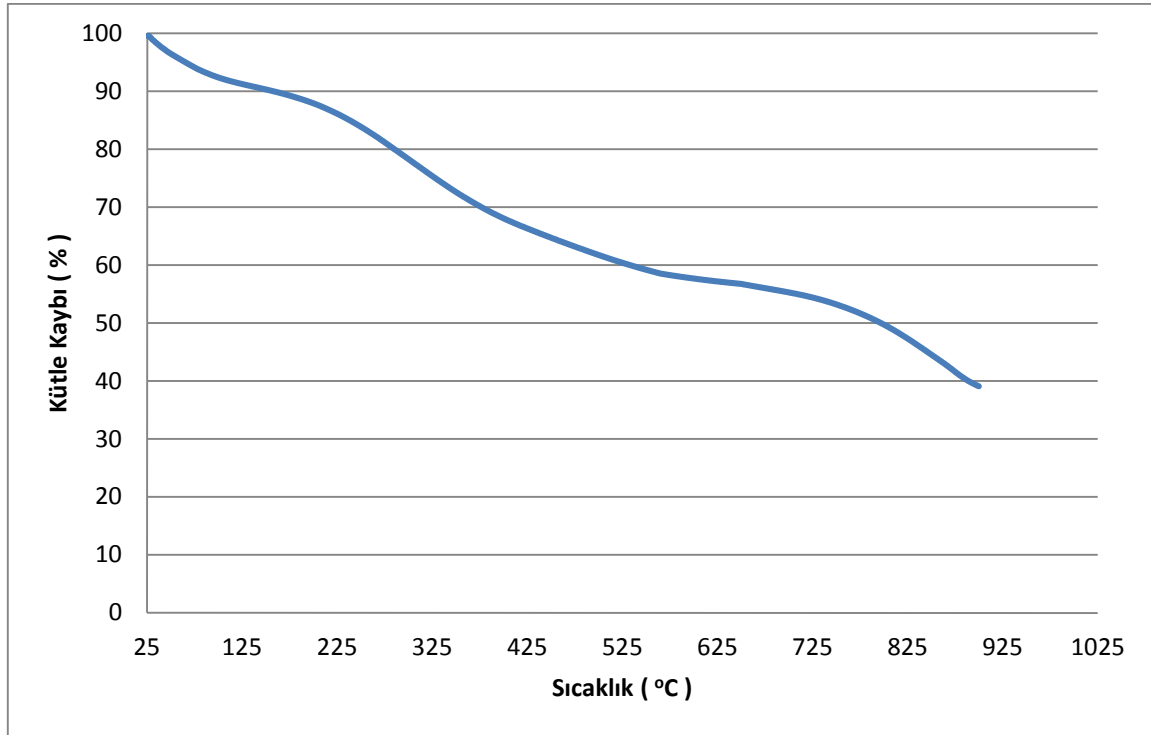




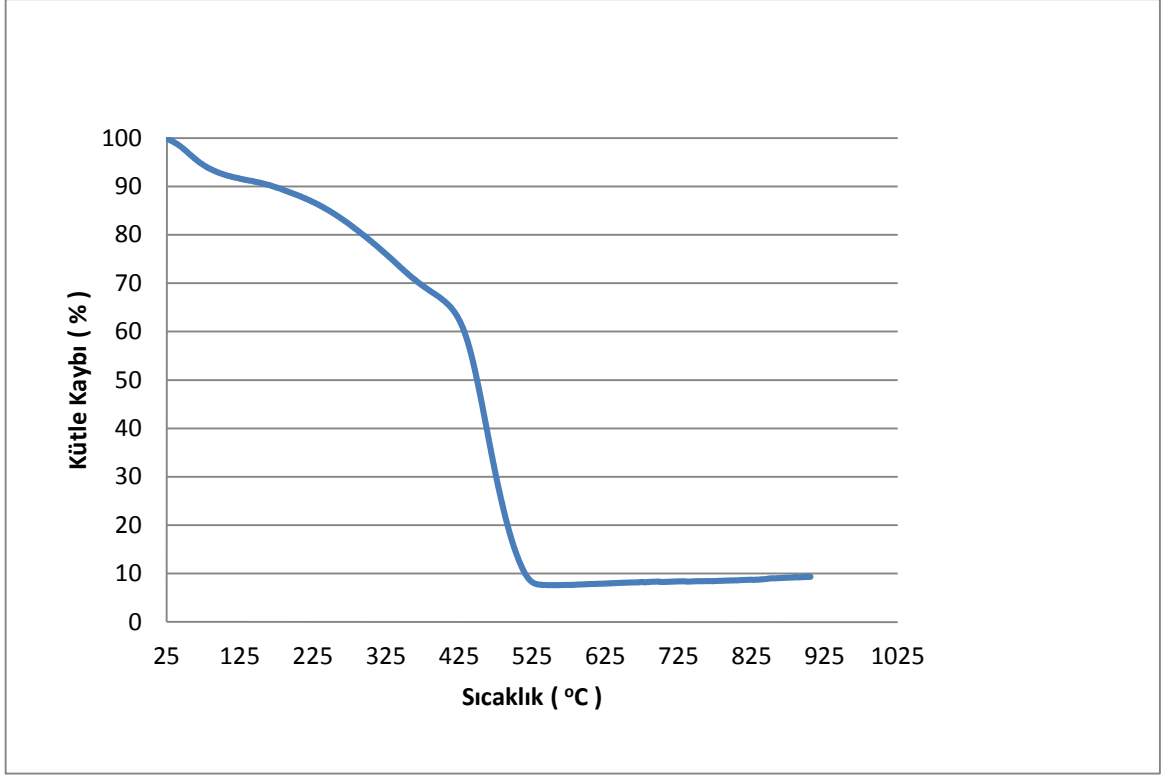
**Şekil 4.2.** a) %20 Piro1-%80 EDOP b) %40 Piro1-%60 EDOP c) %60 Piro1-%40 EDOP d) %80 Piro1-%20 EDOP e) %100 Piro1 içeren elektrokimyasal olarak sentezlenen polimer örneklerine ait FTIR grafiği

## 4.2. TGA Sonuçları

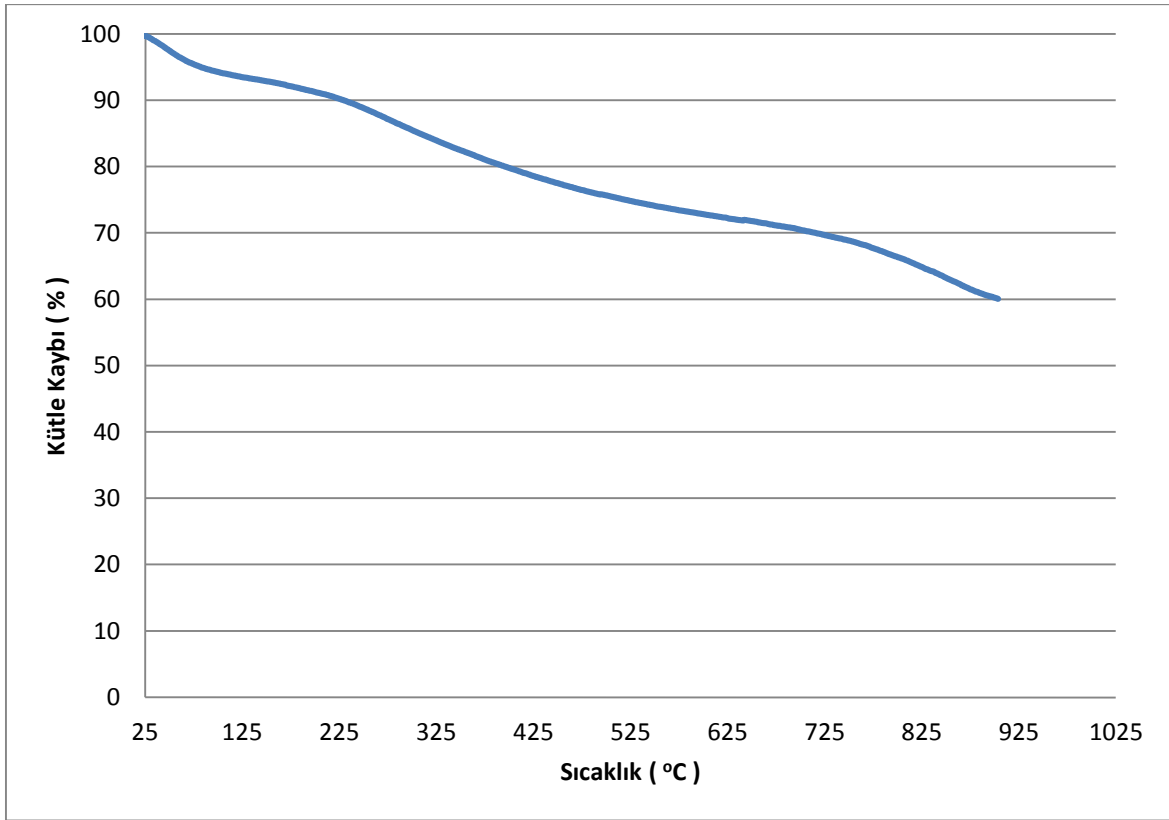
Kimyasal olarak sentezlenen polimer örneklerinde yaklaşık 25 °C ile 100 °C arasında kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu ilk kütle kaybında polimer matriksi içindeki havadaki nemden absorplanmış su ve küçük mol kütleli bileşenler uzaklaşmaktadır (Şen, 2007). Polimer örneklerinin birinci bozunma basamaklarında ise yapıdaki dopant anyonlar (Cl<sup>-</sup>) ortamdan uzaklaşmaktadır. İkinci bozunma basamağında ise artık polimer zincirleri kırılmaya başlamakta ve polimer yapısı bozulmaktadır. Polimer ana zincirlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları incelendiğinde %60 pirol içeren kopolimerin 250 °C ile termal kararlılığı en yüksek kopolimer olduğu görülmektedir. Pirol miktarına bağlı olarak 900 °C'deki kopolimer yapısındaki % kalıntı değerleri değişmektedir. Kopolimerler içinde en yüksek kalıntı değeri ise %60 pirol içeren kopolimere aittir.



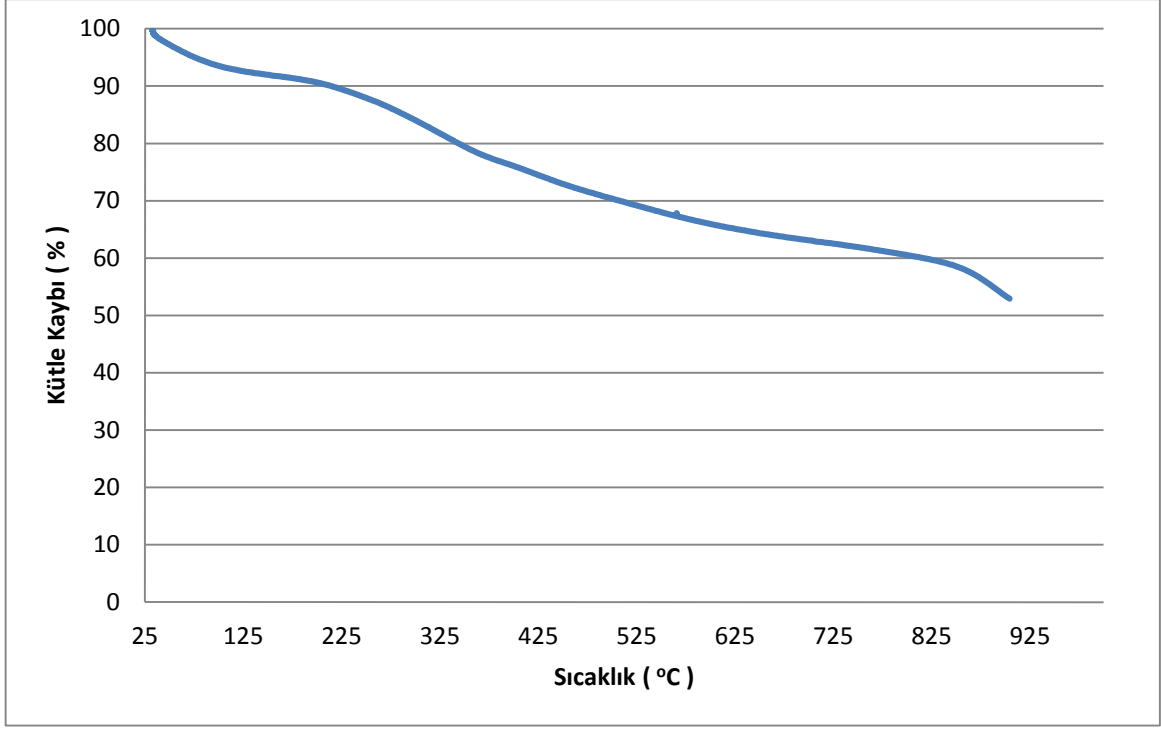
Şekil 4.3. %20 Pirol-%80 EDOP içeren kopolimere ait TGA grafiği



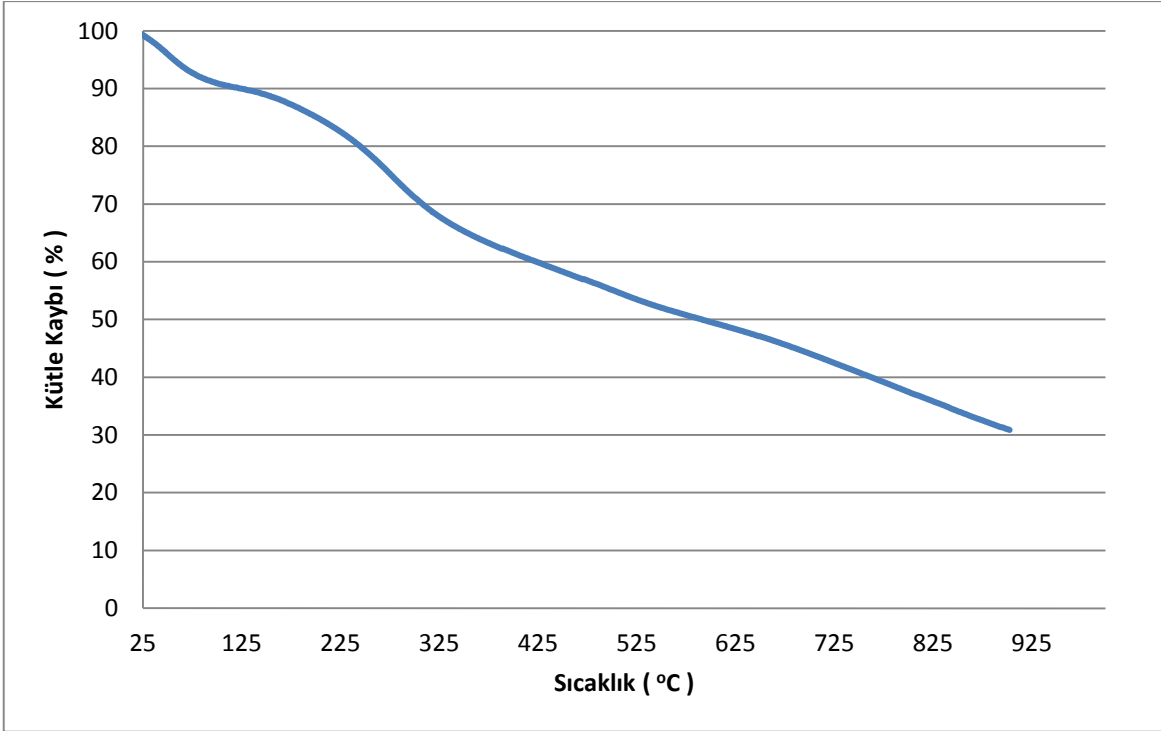
**Şekil 4.4.** %40 Pirol-%60 EDOP içeren kopolimere ait TGA grafiği



**Şekil 4.5.** %60 Pirol-%40 EDOP içeren kopolimere ait TGA grafiği



Şekil 4.6. %80 Pirol-%20 EDOP içeren kopolimere ait TGA grafiği



Şekil 4.7. %100 Pirol içeren polimere ait TGA grafiği

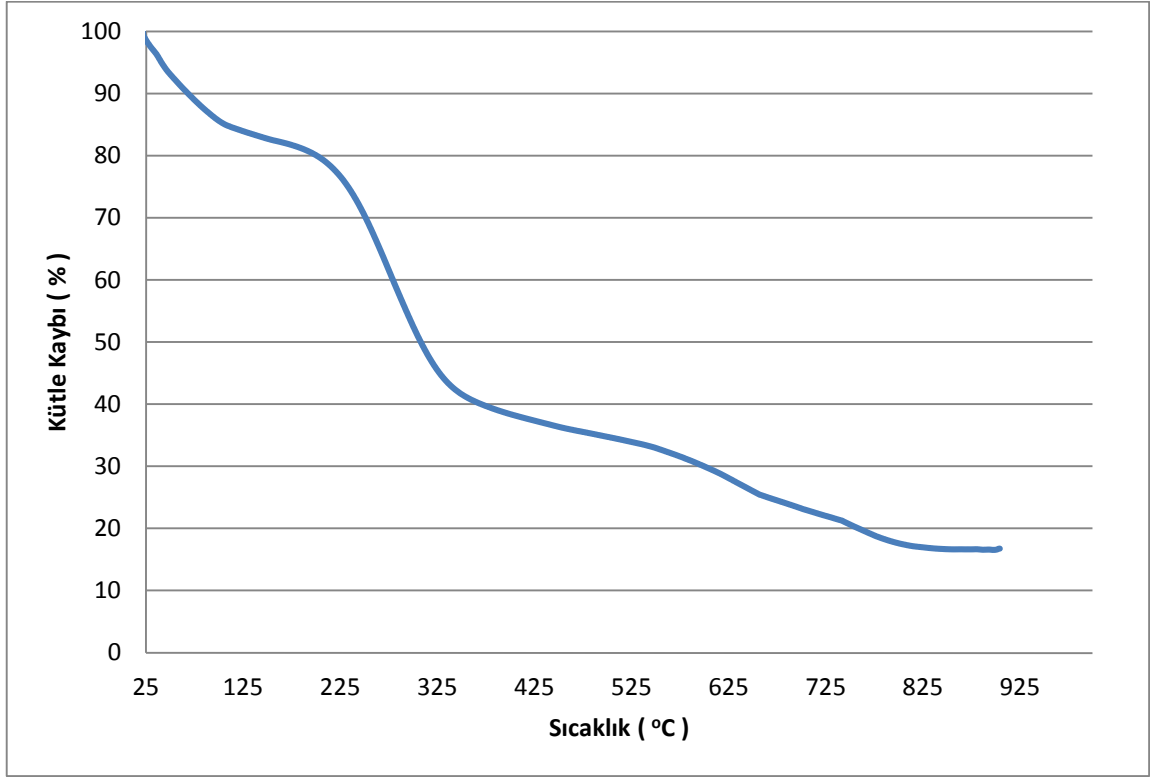
**Çizelge 4.2.** Kimyasal yöntemle sentezlenen polimer örneklerine ait TGA değerleri

	<b>T<sub>i</sub> ( °C )</b>	<b>T<sub>m</sub> ( °C )</b>	<b>T<sub>s</sub> ( °C )</b>	<b>900°C' deki kalıntı ( % )</b>
<b>EDOP/Py Kopolimeri</b> (%(80/20))	<b>25</b>	<b>112,5</b>	<b>100</b>	<b>37</b>
	<b>240</b>	<b>340</b>	<b>440</b>	
	<b>550</b>	<b>655</b>	<b>760</b>	
<b>EDOP/Py Kopolimeri</b> (%(60/40))	<b>25</b>	<b>60</b>	<b>95</b>	<b>9</b>
	<b>230</b>	<b>300</b>	<b>370</b>	
	<b>440</b>	<b>475</b>	<b>510</b>	
<b>EDOP/Py Kopolimeri</b> (%(40/60))	<b>25</b>	<b>57,5</b>	<b>90</b>	<b>60</b>
	<b>250</b>	<b>365</b>	<b>480</b>	
	<b>480</b>	<b>685</b>	<b>890</b>	
<b>EDOP/Py Kopolimeri</b> (%(20/80))	<b>25</b>	<b>60</b>	<b>95</b>	<b>53</b>
	<b>220</b>	<b>300</b>	<b>380</b>	
	<b>580</b>	<b>715</b>	<b>850</b>	
<b>PPy</b>	<b>25</b>	<b>112,5</b>	<b>100</b>	<b>32</b>
	<b>220</b>	<b>280</b>	<b>340</b>	
	<b>540</b>	<b>610</b>	<b>680</b>	

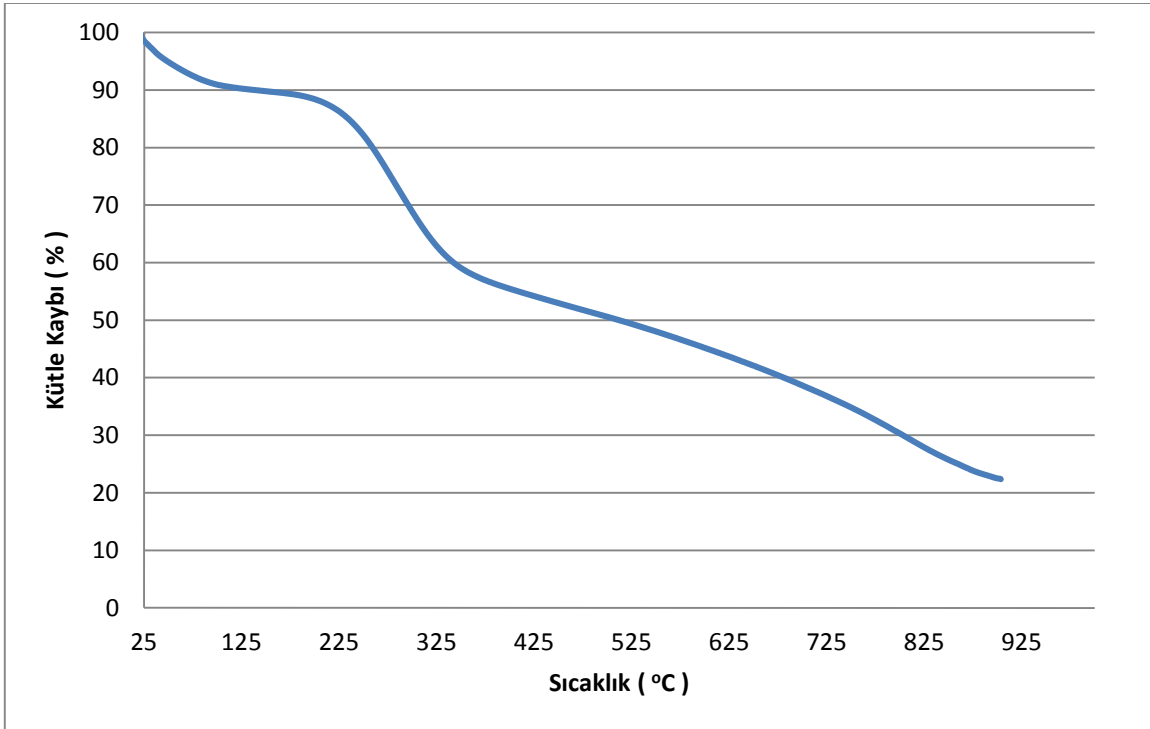
Elektrokimyasal olarak sentezlenen polimer örneklerinde ilk olarak yaklaşık 25 °C ile 110 °C arasında kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu ilk kütle kaybında polimer matriksi içindeki absorplanmış su ve küçük mol kütleli bileşenler uzaklaşmaktadır. Polimer örneklerinin birinci bozunma basamaklarında ise yapıdaki dopant anyonlar ortamdan uzaklaşmaktadır (Şen, 2007). İkinci bozunma basamağında ise artık polimer zincirleri kırılmaya başlamakta ve polimer yapısı bozulmaktadır. Polimer ana zincirlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları incelendiğinde %60 ve %100 pirol içeren polimer örneklerinin 250 °C ile termal kararlılığı en yüksek polimerler olduğu görülmektedir. Pirol miktarına bağlı olarak 900 °C'deki kopolimer yapısındaki % kalıntı değerleri değişmektedir. Polimerler içinde en yüksek kalıntı değeri ise %100 pirol içeren polimere aittir. Kopolimerleri kendi



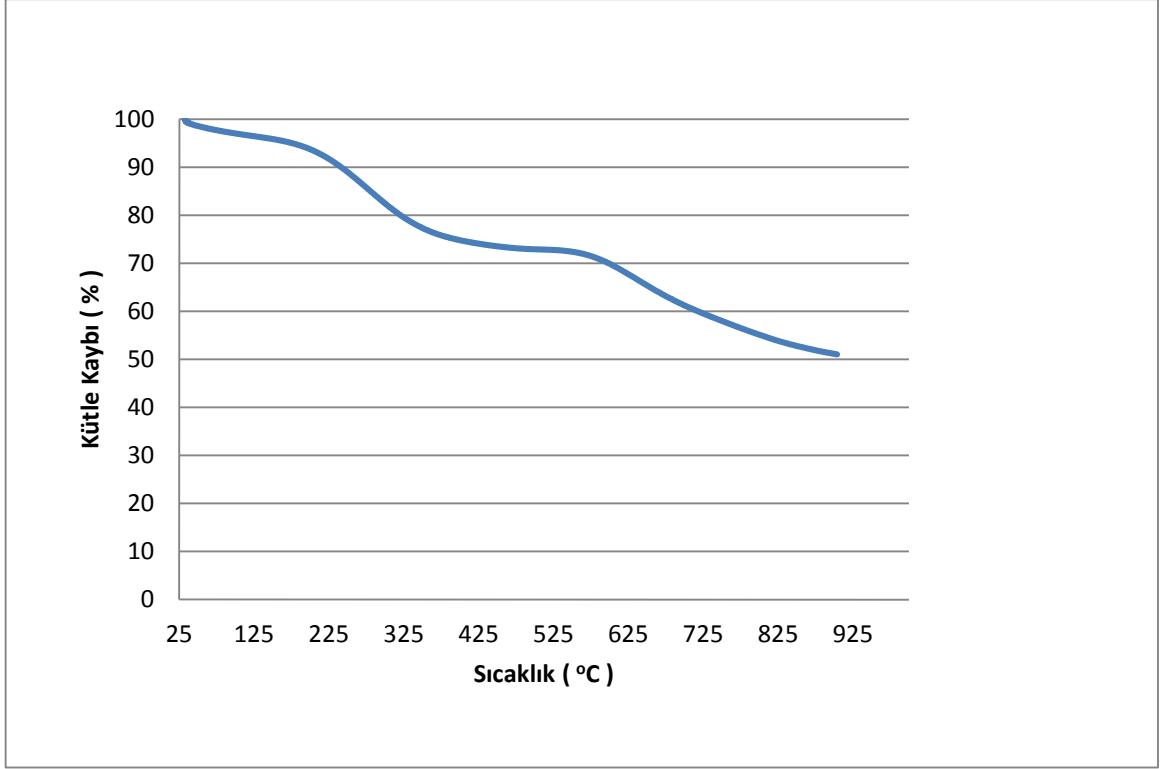
aralarında değerlendiğimizde yapıda polipirol miktarı arttıkça 900 °C'deki kalıntı değerlerinin artış gösterdiği görölmektedir.



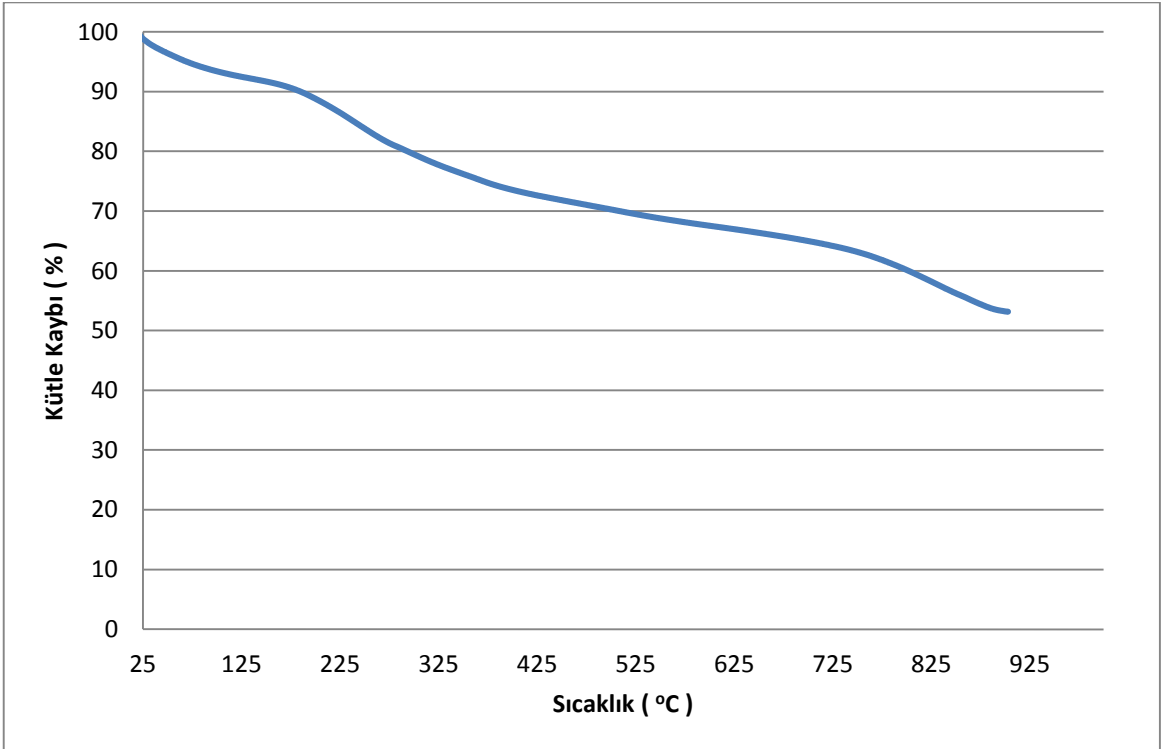
Şekil 4.8. %100 EDOP içeren polimere ait TGA grafiği



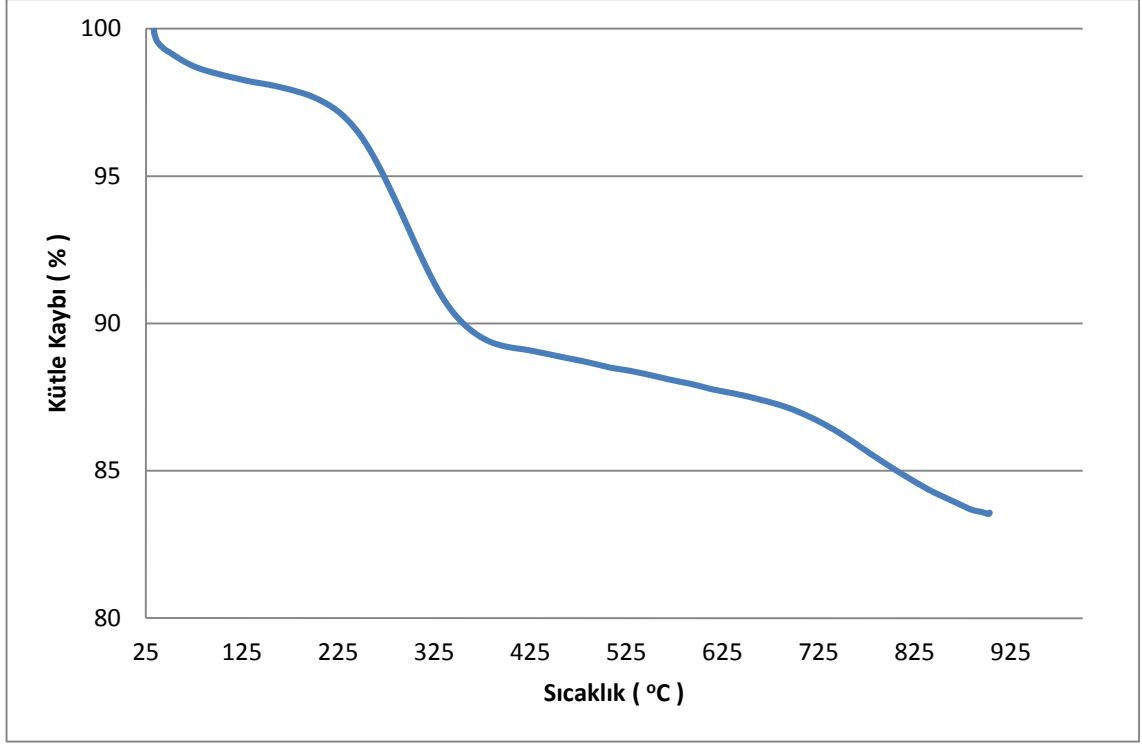
Şekil 4.9. %40 Pirol-%60 EDOP içeren kopolimere ait TGA grafiği



**Şekil 4.10.** %60 Pirol-%40 EDOP içeren kopolimere ait TGA grafiği



**Şekil 4.11.** %80 Pirol-%20 EDOP içeren kopolimere ait TGA grafiği



**Şekil 4.12.** %100 Prol içeren polimere ait TGA grafiği

**Çizelge 4.3.** Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen polimer örneklerine ait TGA değerleri

	<b>T<sub>i</sub> ( °C )</b>	<b>T<sub>m</sub> ( °C )</b>	<b>T<sub>s</sub> ( °C )</b>	<b>900°C’ deki kalıntı ( % )</b>
<b>PEDOP</b>	<b>25</b>	<b>112,5</b>	<b>100</b>	<b>18</b>
	<b>230</b>	<b>285</b>	<b>340</b>	
	<b>600</b>	<b>695</b>	<b>790</b>	
<b>EDOP/Py Kopolimeri (%(60/40))</b>	<b>25</b>	<b>57,5</b>	<b>90</b>	<b>22</b>
	<b>220</b>	<b>285</b>	<b>350</b>	
	<b>780</b>	<b>825</b>	<b>870</b>	
<b>EDOP/Py Kopolimeri (%(40/60))</b>	<b>25</b>	<b>67,5</b>	<b>110</b>	<b>51</b>
	<b>250</b>	<b>310</b>	<b>370</b>	
	<b>610</b>	<b>710</b>	<b>810</b>	
<b>EDOP/Py Kopolimeri (%(20/80))</b>	<b>25</b>	<b>112,5</b>	<b>100</b>	<b>52</b>
	<b>200</b>	<b>290</b>	<b>380</b>	
	<b>380</b>	<b>580</b>	<b>780</b>	
<b>PPy</b>	<b>25</b>	<b>57,5</b>	<b>90</b>	<b>83</b>
	<b>250</b>	<b>315</b>	<b>380</b>	
	<b>380</b>	<b>560</b>	<b>740</b>	

%40 pirol içeren kopolimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıklarına bakıldığında kimyasal olarak sentezlenen kopolimer örneğinin termal kararlılığı elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimer örneğine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Fakat 900 °C’ deki kalıntı değerlerine bakıldığında elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimer örneğinin kalıntı değerinin kimyasal olarak sentezlenen kopolimer örneğine göre daha fazla olduğu görülmektedir.

%80 pirol içeren kopolimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıklarına bakıldığında kimyasal olarak sentezlenen kopolimer örneğinin termal kararlılığı elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimer örneğine göre daha yüksek olmakla birlikte 900 °C’ deki kalıntı

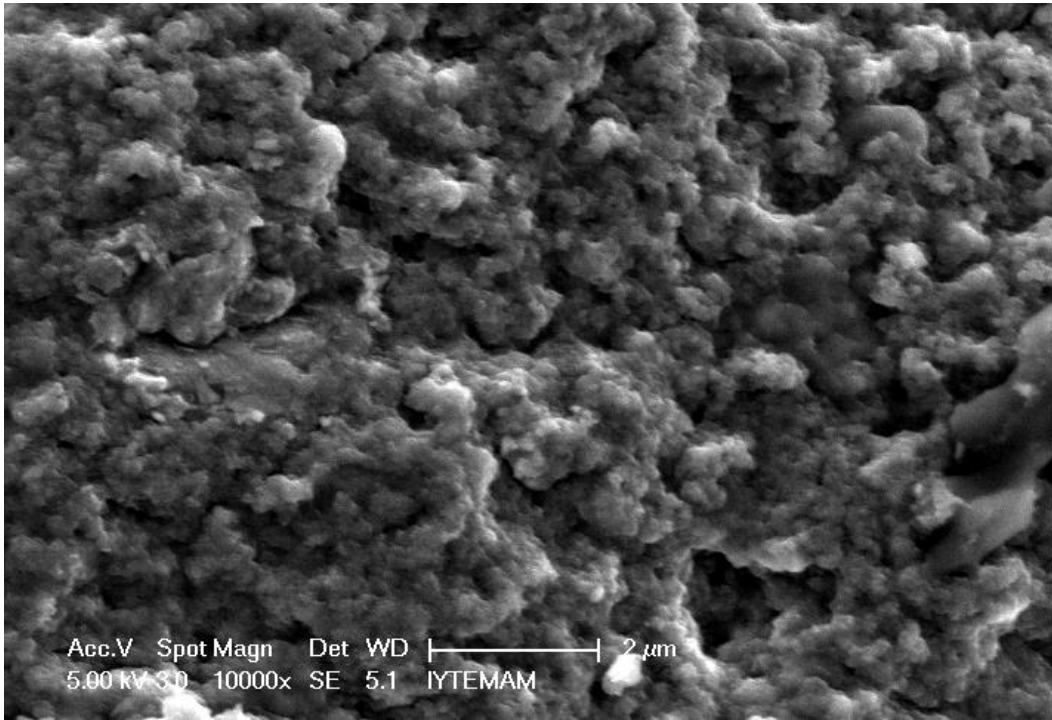
değerleri de elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimer örneğinden fazla olduğu görülmektedir.

Bununla birlikte %60 pirol içeren kopolimer örneklerinden kimyasal olarak sentezlenen kopolimer örneğinin hem başlangıç bozunma sıcaklığının hem de 900 °C' deki kalıntı değerlerinin elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimer örneğinden daha fazla olduğu görülmektedir.

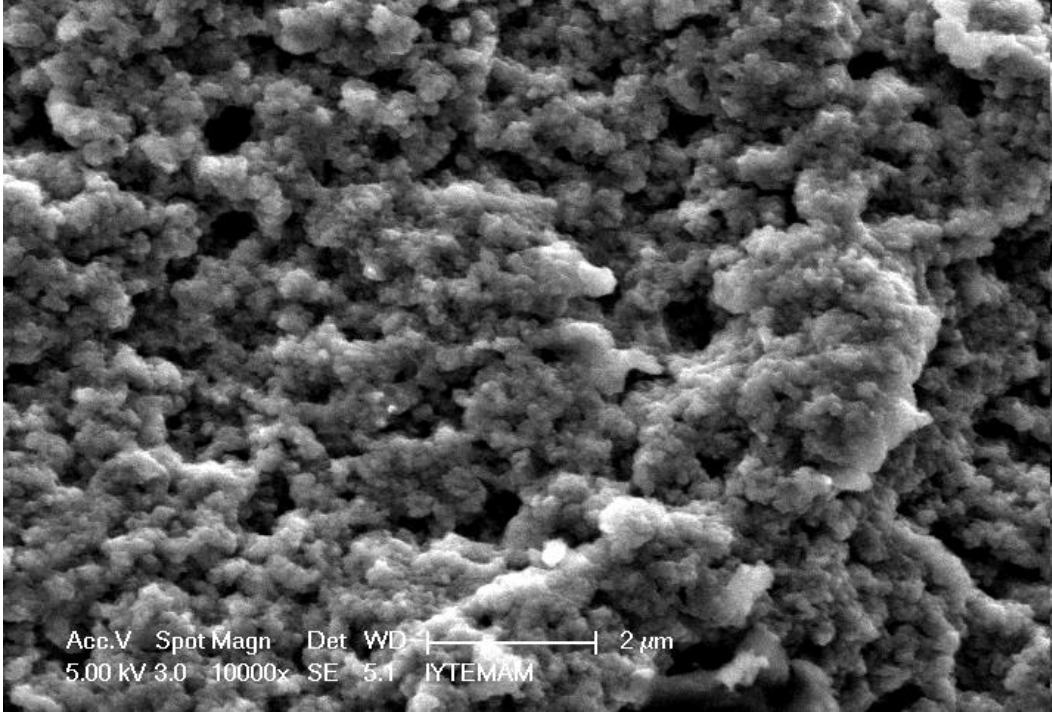
Aynı orana sahip kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenen polimer örnekleri karşılaştırıldığında başlangıç bozunma sıcaklıkları ve 900 °C' deki kalıntı değerleri farklılık göstermektedir. Sonuç olarak kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenen polimer örnekleri arasında termal farklılıklar gözlenmektedir. Kimyasal olarak sentezlenen kopolimerlerin kalıntı değerleri kopolimer yapısındaki polipirol miktarına bağlı olarak herhangi bir sistematik sonuç vermemekle birlikte elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimerlerde polipirol miktarının artışıyla birlikte kalıntı değerlerinin de orantılı bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Başlangıç bozunma sıcaklıkları ve % kalıntı değerlerine göre, kopolimerlerin kullanım alanları göz önüne alınarak bu kopolimer örneklerinden herhangi bir tanesi seçilebilir.

### 4.3. SEM Sonuçları

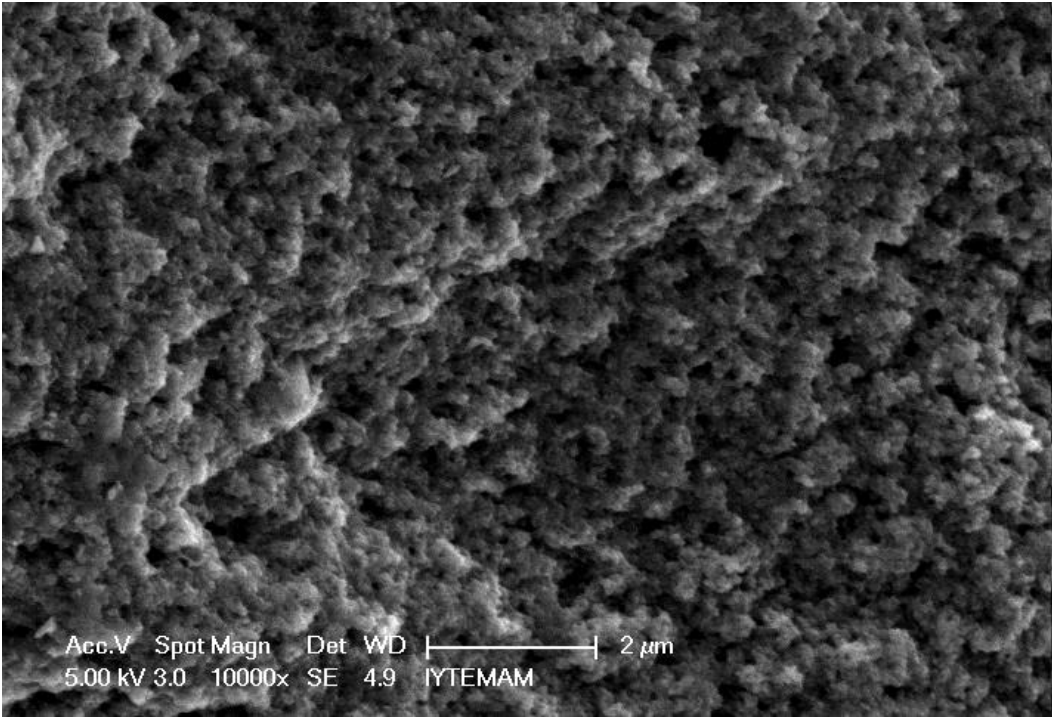
Şekil 4.(11-15) kimyasal olarak sentezlenen polipirol ve kopolimer örneklerine ait SEM mikrograflarını göstermektedir. Kimyasal olarak sentezlenen homopolimer ve kopolimer örneklerinin SEM mikrafları incelendiğinde, yapıda bulunan pirol miktarının artması ile tanecik boyutunun giderek küçüldüğü görülmektedir. Tanecik boyutunun da küçülmesi daha düzenli istiflenmeye olanak sağlamaktadır. Kimyasal olarak sentezlenen polimer örneklerinden %100 pirol içeren homopolimerin en düzenli istiflenmeye sahip olduğu görülmektedir. Asetonitril ortamında sentezlenen polipirolün sulu ortamda sentezlenen polipirole göre daha küçük tanecik boyutuna sahip olduğu daha önce yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Şen, 2007).



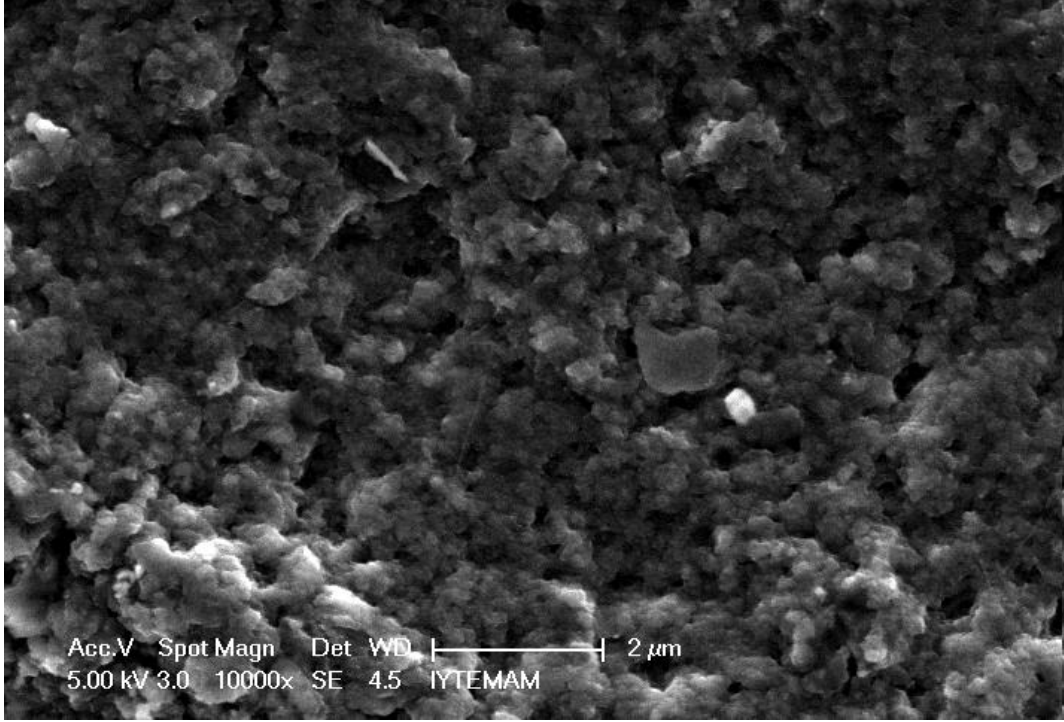
**Şekil 4.13.** %20 Pirol-%80 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi



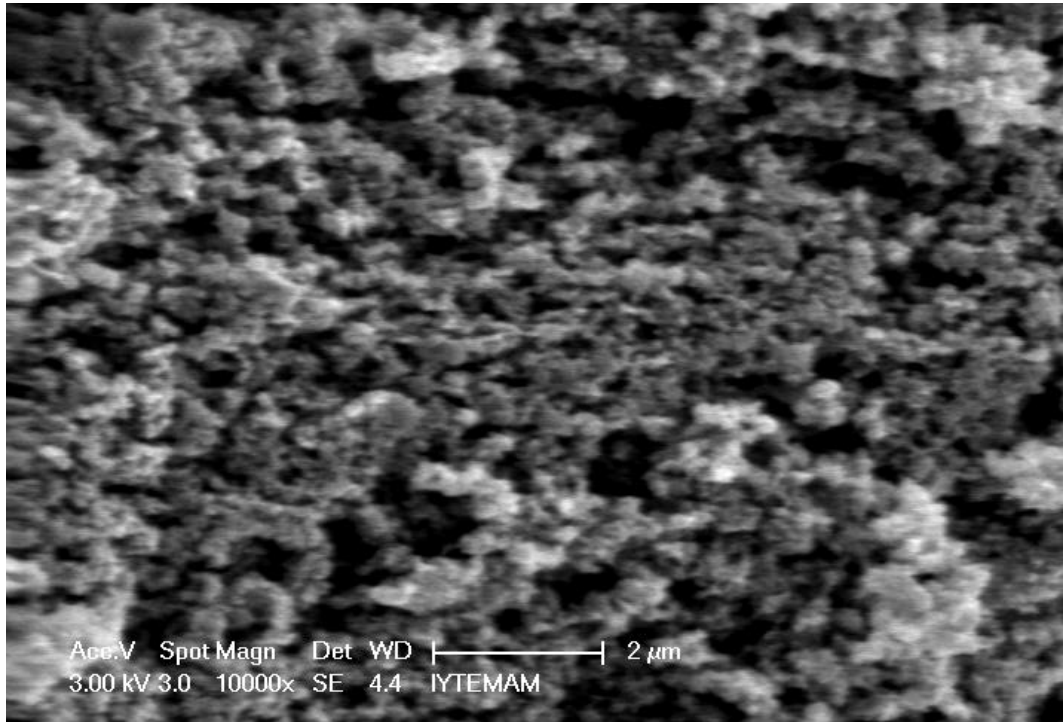
**Şekil 4.14.** %40 PiroI-%60 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi



**Şekil 4.15.** %60 PiroI-%40 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi



**Şekil 4.16.** %80 PiroI-%20 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi

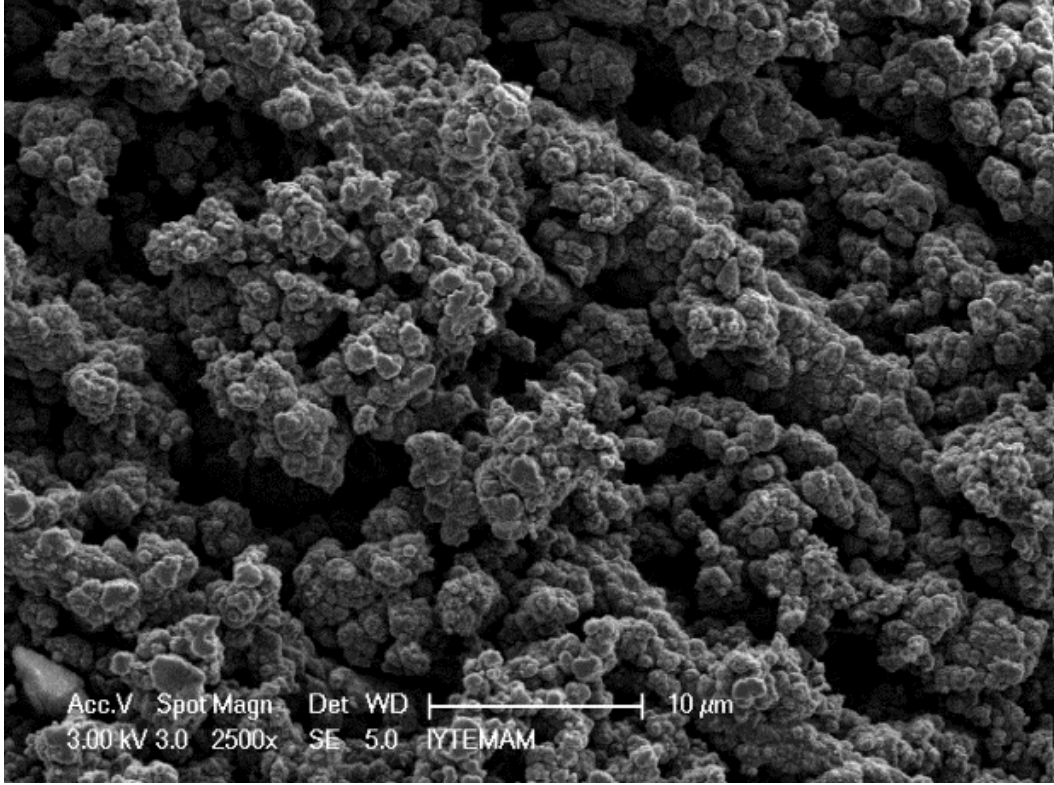


**Şekil 4.17.** %100 PiroI içeren homopolimere ait SEM mikrografi

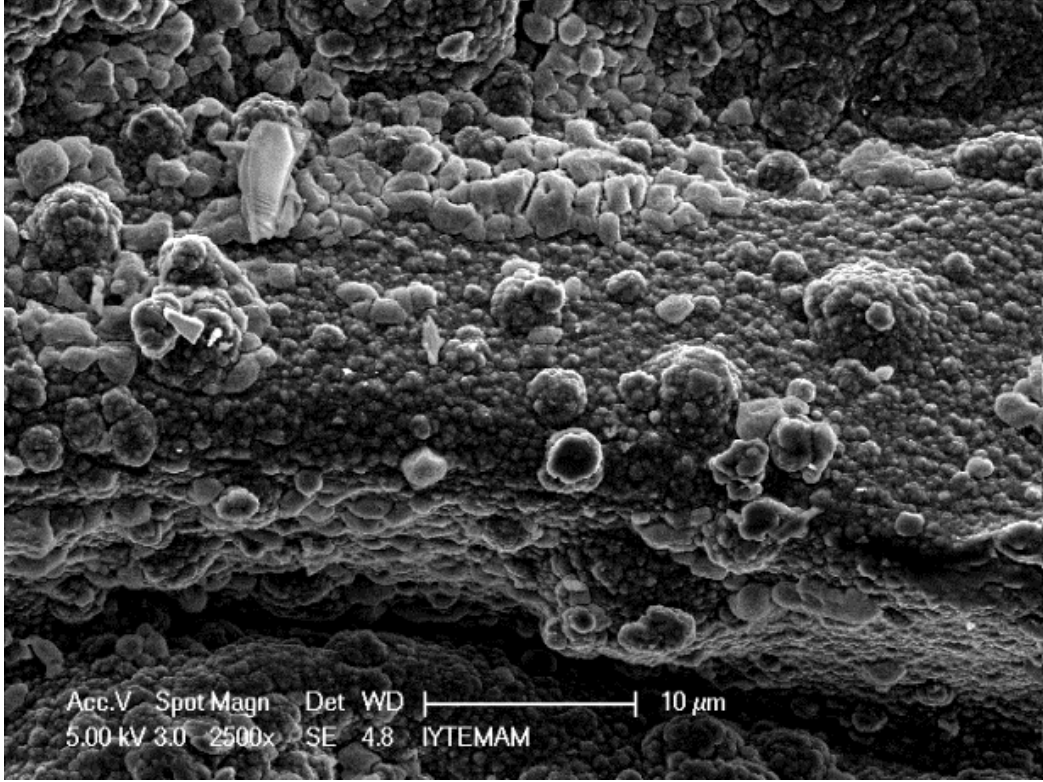
Şekil 4. (16-21) elektrokimyasal olarak sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin SEM mikrograflarını göstermektedir. SEM mikrografları incelendiğinde, piroI miktarının artması ile yüzey morfolojisi değişmektedir. PiroI miktarı arttıkça polipiroIün karnı bahar görünümlü morfolojisi daha fazla dikkat çekmektedir. Ancak yine de polipirole doğru



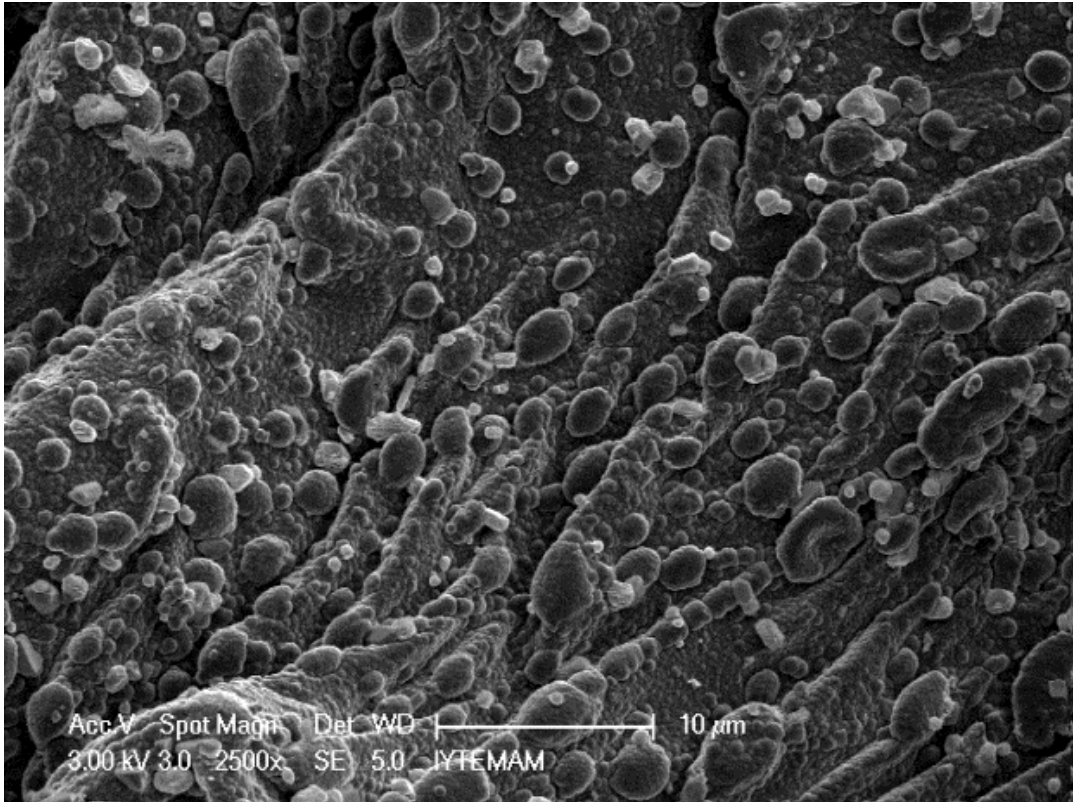
gidildikçe sistematik bir değişiklik gözlenmemiş aksine birbirinden oldukça farklı morfolojik yapılar gözlenmiştir. En düzenli istiflenmenin %100 pirol içeren homopolimere ait olduğu görülmektedir.



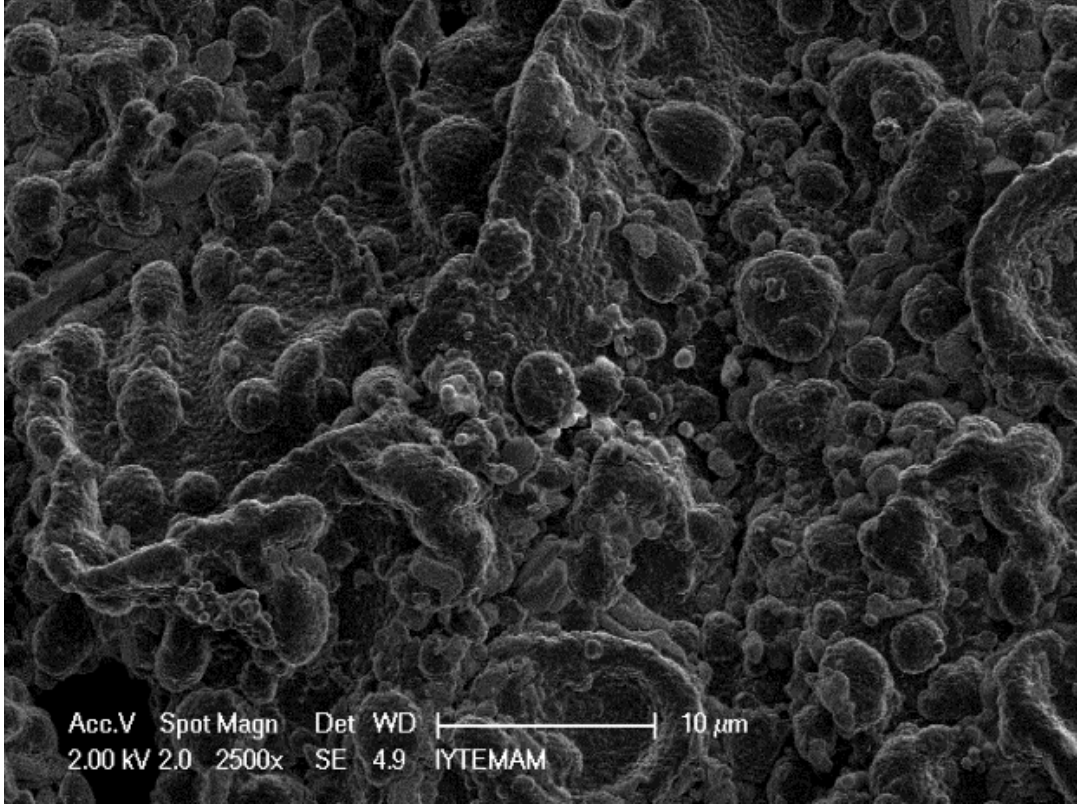
**Şekil 4.18.** %100 EDOP içeren hopolimere ait SEM mikrografi



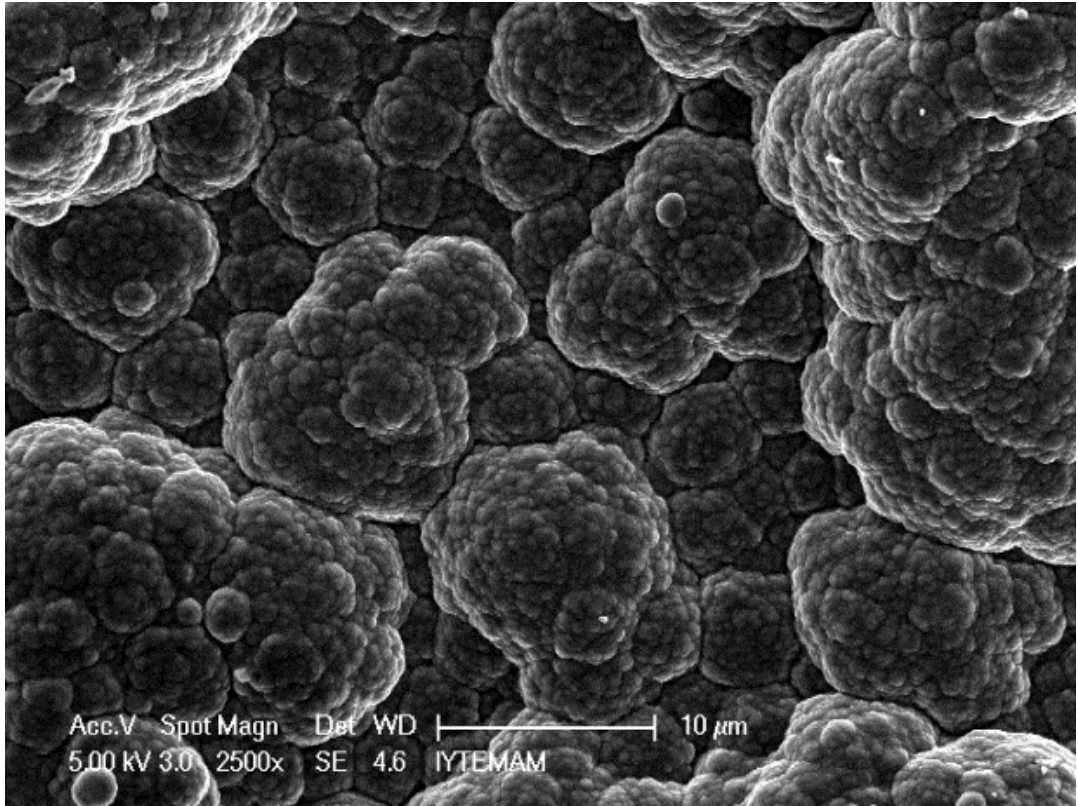
Şekil 4.19. %20 PiroI-%80 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi



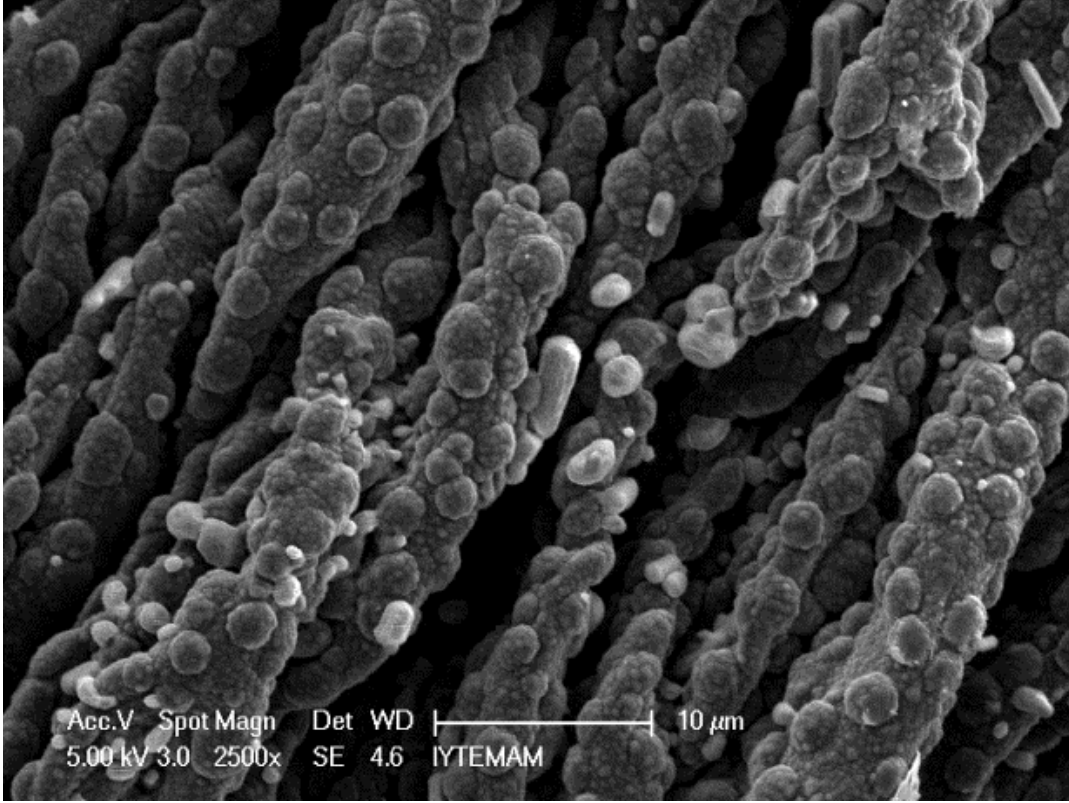
Şekil 4.20. %40 PiroI-%60 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi



Şekil 4.21. %60 Piriol-%40 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi



Şekil 4.22. %80 Piriol-%20 EDOP içeren kopolimere ait SEM mikrografi



**Şekil 4.23.** %100 Pirol içeren hopolimere ait SEM mikrografı

Kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenen polimer örneklerinin SEM mikrografları karşılaştırıldığında elektrokimyasal olarak sentezlenen polimer örneklerinin daha düzenli istiflendiği görülmektedir. Bu düzenli istiflenme polimerin iletkenlik değerlerini ve termal kararlılığını etkilemektedir.

%100 pirol içeren polimer örneklerine bakıldığında elektrokimyasal olarak sentezlenen polimer örneğinin daha düzgün istiflenmesinden dolayı iletkenliği daha kimyasal olarak sentezlenen polimer örneğine göre daha fazladır. İletkenliklerinin farklı olması morfolojik özelliklerindeki değişikliklere de büyük ölçüde bağlıdır. %40 pirol içeren kopolimer örneklerinde de elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimer daha düzgün istiflenmiştir. Düzgün istiflenme polimerin 900 °C’ deki kalıntı değerini arttırmaktadır.

#### 4.4. Four Probe İletkenlik Sonuçları

Çizelge 4.3.' de kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenen polimer örneklerine ait iletkenlik değerleri yer almaktadır. Kimyasal olarak sentezlenen kopolimerlerin iletkenlik ölçümleri, düzgün pellet hazırlanamamasından dolayı alınamamıştır. Elektrokimyasal olarak sentezlenen polimerlerin iletkenlik değerlerine bakıldığında pirol miktarının artmasıyla iletkenlik değerlerinin arttığı görülmektedir. %40 ve %60 pirol içeren elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimerler  $29,9 \times 10^{-2}$  S/cm ve  $30,4 \times 10^{-2}$  S/cm değerleriyle en yüksek iletkenlik değerlerine sahiptirler.

%100 pirol içeren elektrokimyasal ve kimyasal olarak sentezlenen homopolimerler karşılaştırıldığında, elektrokimyasal olarak sentezlenen homopolimerin iletkenlik değeri, kimyasal olarak sentezlenen homopolimere göre yaklaşık iki katı kadar daha yüksektir ( $18,4 \times 10^{-2}$  S/cm). Elde edilen iletkenlik değerleri elektrokimyasal olarak sentezlenen polimerin morfolojik olarak daha düzenli olmasından kaynaklanmaktadır denilebilir. Polipirolün iletkenlik değerleri farklı makalelerle karşılaştırıldığında bulunan iletkenlik değerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur (Şen, 2007). Sonucun bu şekilde olması ortam koşullarının ve sentez yönteminin iletkenlik değerini etkilediğini göstermektedir. Sonuç olarak pirolün, EDOP ile kopolimerinin hazırlanması iletkenlik açısından faydalı olmuştur. Ayrıca sentez yöntemi olarak elektrokimyasal yöntemin kullanılması iletkenlik özelliklerini olumlu yönde etkilemiştir.

**Çizelge 4.4.** Elektrokimyasal olarak sentezlenen polimerlere ait iletkenlik değerleri

	<b>İletkenlik Değeri ( S/cm<sup>2</sup> )</b>
%20 Pirol-%80 EDOP	$19,9 \times 10^{-2}$
%40 Pirol-%60 EDOP	$29,9 \times 10^{-2}$
%60 Pirol-%40 EDOP	$30,4 \times 10^{-2}$
%80 Pirol-%20 EDOP	$25,5 \times 10^{-2}$
%100 Pirol	$18,4 \times 10^{-2}$
%100 Pirol *	$10,1 \times 10^{-2}$

(\* kimyasal olarak sentezlenen polimer örneği)

## 5. SONUÇLAR

Elde edilen homopolimer ve kopolimer örneklerinin FTIR sonuçlarına bakıldığında kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenen polimer örneklerinin FTIR grafiklerinin benzer olması her iki yöntemin kopolimer oluşması için uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca FTIR grafiklerinde PPy' ye ve PEDOP' a ait karakteristik piklerin varlığı bunların kopolimer yapısına katıldıklarını göstermektedir. Kopolimer yapısına katılma ile birlikte artık yeni bir iletken polimer elde edilmiş olmaktadır.

Elde edilen homopolimer ve kopolimerlerin TGA grafikleri incelendiğinde, homopolimer ile kopolimerin termal kararlılıkları ve 900 °C' deki kalıntı değerleri farklılık göstermektedir. Bu durumun polimerin hangi yöntemle sentezlendiğinin ve içerisinde bulunan monomer türünün miktarının değişkenlik göstermesinden kaynaklanmaktadır.

SEM mikrografları incelendiğinde yapıdaki monomer türlerinin miktarının değişmesi yüzey morfolojilerini etkilemiştir. Pirol miktarının artması ile tanecik boyutu azalma göstermektedir. Bununla birlikte polimer sentezi için uygulanan yöntemde polimerin istiflenmesini etkilediği görülmektedir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen homopolimer ve kopolimerler daha düzgün istiflenmeye sahiptir.

Monomer miktarlarındaki değişim iletkenlik değerlerini de etkilemektedir. Pirol miktarının artması iletkenlik değerlerini genellikle arttırmaktadır. İletkenlik değerlerine polimerlerin istiflenmesinde etkisi bulunmaktadır. Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen polimerlerin iletkenlik değerleri kimyasal olarak sentezlenen polimerlerin iletkenlik değerlerinden daha fazla olduğu görülmektedir. İletkenlik değerlerine bakıldığında yarı iletken seviyede kullanılabilecek yeni bir iletken polimer bulunmuştur.

## KAYNAKLAR

- Anunziata O.A., Costa M.B.G. and Sanchez R.D., 2005. Preparation and characterization of polyaniline containing Na-aimcm-41 as composite material with semiconductor behaviour. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 509-516.
- Arslan, A. 2006. Immobilization of tyrosinase in polysiloxane/polypyrrole copolymer matrices. Yüksek lisans tezi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Batır, G.G., 2009. 3-[ (2,5-Dimetil-4-Brom)Fenil ] Tiyofenin Elektrokimyasal Polimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Glikoz Biyosensörü Olarak Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tez. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye.
- Bazzaoui, M., Martins, L., Bazzaoui, E.A., ve Martins, J.I., 2002, New single-step electrosynthesis process of homogenous and strongly adherent polypyrrole films on iron electrodes in aqueous medium. *Electrochimica Acta*, 47,2953-2962.
- Cataldo P. and Maltese P., 2002. Synthesis of alkyl and N-alkyl-substituted polyanilines a study on their spectral properties and thermal stability. *European Polymer Journal*, 38, 1791-1803.
- Chandrasekhar, P., 1999. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, vol. 5.2, Kluwer Academic Publishers, 115 p., London.
- Coşkun, K., 2009. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle İletken polimerlerin sentezi ve Membran Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye.
- Dall'Ollio, A., Dascola, Y., Varacca, V and Bocchi, V., 1968. Resonance paramagnetique electronique et conductivité d'un noir d'oxypyrrol electrolytique. *Comptes Rendus C*, 267, 433.
- Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., Gadrini, G.P., 1979. Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 635-636.
- Ferreira, C. A., Aeyachs., Aaron, J. J., Lacey, P. C., 1996. Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media. *Electrochimica Acta*, 41,(11-12), 1801-1809

- Galal, A., Lewis, E. T., Ataman, O. Y., Zimmer, H., Mark, H. B., 1989. Electrochemical synthesis of conducting polymers from oligomers containing thiophene and furan rings. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 27, 1891-1896.
- Genies, E. M., Boyle, A., Lopkowski, M. and Tsintavis, C., 1990. Polyaniline: A Historical Survey. *Synthetic Metals*, 36, 139-182.
- George, S., 2000. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts*, Third ed., Wiley, New York.
- Heejin, S., Haesang, J., Seungwon, J., 2009. A selective determination of norepinephrine on the glassy carbon electrode modified with poly(ethylenedioxyppyrole dicarboxylic acid) nanofibers. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13,1881–1887.
- Heejin, S., Haesang, J., Seungwon, J., 2009. Optoelectrochemical properties of copolymer of terthiophene with 3,4-ethylenedioxyppyrole. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 636, 107–112.
- Imanishi, K., 1988. Solvent Effect on Electrochemical Polymerization of Aromatic Compounds. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 245,203-208.
- Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J. Ve Vorotyntsev, W., 2000. Electron and Proton Conducting Polymers: Recent Developments and Prospects. *Electrochimica Acta* 45, 2403-2121.
- Ito, T., Shirakawa, H., 1974. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. *Journal of Polymer Science*, 12, 11-20.
- Iwao, M., Watanabe, K., Motokawa, M., 2001. Bulky cation effects on magnetoelectropolymerized polypyryrole. *Journal of Organometallic Chemistry*, 507, 198-201.
- Kaiser, A. B., Subramaniam, C. K., Gilberd, P. W., Wessling B., 1995. Electronic transport properties of conducting polymers and polymer blends. *Synthetic Metals*, 69, (1-3), 197-200.
- Kalaycı, G., 2008. Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve İletken Film Yapımı, Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye.
- MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F., Epstein, A.J., 1987. Polyaniline: A new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18, 285-290.



- Manassen, J., Wallach, J., 1965. Organic polymers, Correlation between their structure and catalytic activity in heterogeneous systems, I. Pyrolyzed Polyacrylonitrile Polycyanoacetylene. *Journal of the American Chemical Society*, 87, 2671-2677.
- Martinez, S., Štagljar, I., 2003. Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibition efficiency of chestnut tannin in acidic solutions. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 640, 167–174.
- Melepurath, D., Aneeta, K., Amish, G. J., Avanish, K. S., 2011. Charge Transport and Electrochemical Response of Poly(3,4-ethylenedioxyppyrole) Films Improved by Noble-Metal Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115, 7321–7331.
- Nastasea, F., Mihaiescub, D., Nastasea, C., Mireac, C., Burzob, I., Stamatina, I., 2005. Plasma polymerized ferrocene–pyrrole copolymer films. *Composites: Part A*, 36, 503–507.
- Popova, A., Christov, M., Raicheva, S., Sokolova, E., 2004. Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion. *Corrosion Science*, 46, 1333–1350.
- Saçak, M., 2006. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara, 525s.
- Sarı B., 1998. Anilin ve Türevlerinin Elektrokimyasal Polimerleşmesi, Bazı Kompozitlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Şahmetlioğlu, E., 2004. İletken Aşı Kopolimerlerin Sentezi ve Bunların Enzim Tutuklama Matrisleri Olarak Kullanımları, Doktora Tezi. Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, Türkiye.
- Şen Gürsoy S., Uygun A., Tilki H., 2010. Synthesis and characterization of some n-substituted polypyrrole derivatives: towards glucose sensing electrodes, *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 47, 681-688.
- Şen S., 2007. Polivinilferrosen/polipirol kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye.
- Stanke, D., Hallensleben, M.L., Toppare, L., 1995. Graft copolymers and composites of poly(methyl methacrylate) and polypyrrole Part II. *Synthetic Metals*, 73, 261- 266.
- Stanke, D., Hallensleben, M.L., Toppare, L., 1993. Electrically conductive poly(methyl methacrylate-g-pyrrole) via chemical oxidative polymerization. *Synthetic Metals*, 55, 1108-1113.

Toshima, N. ve Hara, S., 1995. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Progress in Polymer Science*, 20, 155-183.

URL-1 <http://cool.conservation-us.org/jaic/articles/jaic43-01-004.html>, (Erişim Tarihi: 02.11.2015)

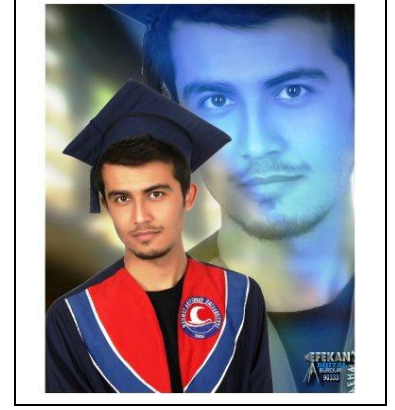
URL-2 [www.chromatographytechniques.com](http://www.chromatographytechniques.com), (Erişim Tarihi: 02.11.2015)

Winslow, F.H., Baker, W.O., Yager, W.A., 1955. Odd Electrons in Polymer Molecules. *Journal of the American Chemical Society, Chemical Communications*, 77, 4751-4756.

## EKLER

### ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Hamdi TEKELİOĞLU  
Doğum Yeri ve Yılı : MUĞLA 28.01.1990



#### Eğitim Durumu

Lise : Yatağan Yabancı Dil Ağırlıklı Lise  
Lisans : Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Yıl

2008

2012

#### Çalıştığı Kurum / Kurumlar

1- Avşar Temel Lisesi

Yıl

2015-

## TEZ TESLİM KONTROL LİSTESİ

1. Tez metni 21x29,7cm boyutlarında standart, birinci hamur beyaz A4 kağıdına (80-120 gram) hazırlandı mı?
2. Tezin dış kapağı **Ek-1**'e göre hazırlandı mı?
3. Tez dış kapağına 2,5 cm ölçülerinde üniversitenin amblemi yerleştirildi mi?
4. Tez sayfaları lazer yazıcı kullanılarak yalnızca kağıdın tek yüzüne basıldı mı?
5. Tez metninin yazılmasında yazı karakteri olarak **Times New Roman** kullanıldı mı?
6. Yazımda her sayfanın sol kenarında 3cm, diğer kenarlarda 2,5cm boşluk bırakıldı mı?
7. Yazım kurallarında belirtilen satır ve paragraf aralıklarına uyuldu mu?
8. Ana ve ara başlıklar uygun puntoda ve belirtilen özelliklerde yazıldı mı?
9. Sayfa numaralandırılması belirtilen şekilde yapıldı mı?
10. Tezin dış kapağı sonrası boş sayfa konuldu mu?
11. Tezin iç kapağı **Ek-2**'ye göre hazırlandı mı?
12. Jüri onay sayfası **Ek-3**'e uygun olarak yazıldı mı?
13. Etik kurallara uygunluk beyanı **Ek-4**'e uygun olarak hazırlandı mı?
14. Önsöz ve/veya Teşekkür sayfası **Ek-5**'e uygun olarak yazıldı mı?
15. İçindekiler sayfası **Ek-6**'ya uygun olarak hazırlandı mı?
16. Şekil ve Çizelge dizinleri **Ek-7**'ye uygun olarak hazırlandı mı?
17. Simgeler ve kısaltmalar **Ek-8**'e uygun olarak yazıldı mı?
18. Türkçe özet tezin içeriğini yansıtıyor mu?
19. Türkçe özet sayfası **Ek-9**'a göre hazırlandı mı?
20. Türkçe özete önerilen şekilde anahtar kelimeler konuldu mu?
21. Türkçe ve İngilizce özet birbiri ile uyumlu mu?
22. İngilizce özet sayfası **Ek-10**'a göre hazırlandı mı?
23. İngilizce özete anahtar kelimeler konuldu mu?
24. Şekil ve çizelgeler uygun şekilde hazırlandı mı?
25. Şekil ve çizelgelerin üst, alt başlık ve açıklamaları uygun şekilde yazıldı mı?
26. Tez içinde varsa, alıntılar belirtilen şekilde yazıldı mı?
27. Tez içinde varsa, dipnotlar belirtilen şekilde yazıldı mı?
28. Kaynaklar metin içinde doğru şekilde kullanıldı mı?
29. Metin içerisinde kullanılan kaynakların tamamı kaynaklar listesine yazıldı mı?
30. Kaynaklar **Ek-11**'de belirtilen şekilde yazıldı mı?
31. Ekler uygun başlık seçilerek, tez içindeki sunuş sırasına göre ve her biri ayrı sayfadan başlamak üzere, tez arkasında verildi mi?
32. Özgeçmiş sayfası **Ek-12**'ye göre hazırlandı mı?
33. Tez çalışmasından yayın yapıldı mı?

Tez Enstitü'ye teslim için UYGUNDUR.

**Öğrenci**

**Hamdi**

**TEKELİOĞLU**

**Danışman**

**Doç. Dr. Songül**

**ŞEN GÜRSOY**