

**POLİ(PİROL-ko-N-p-TOLUENPİROL) İLETKEN  
POLİMERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve  
BİYOSENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Şevki ÖZKAN**

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

**Mayıs, 2012  
BURDUR**



## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

ŞEVKİ ÖZKAN tarafından DOÇ.DR. SONGÜL ŞEN GÜRİSOY yönetiminde hazırlanan "POLİ(PİROL-ko-N-p-TOLUENPİROL) İLETKEN POLİMERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve BİYOSENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi 22/06/2012

Prof. Dr. Ayşegül UYGUN  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
Başkan

Doç. Dr. Songül ŞEN GÜRİSOY  
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi,

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI  
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Jüri Üyesi

### ONAY

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun ..... tarih ve ..... sayılı kararı ile kabul edilmiştir

(İmza)

Doç. Dr. Oğuz GÜRİSOY  
Müdür V.  
Fen Bilimleri Enstitüsü

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1. 1. Tarihçe	3
1. 2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması	6
1. 2. 1. İletken Polimer Hazırlanmasında Doping İşlemi	9
1. 2. 2. Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları	13
1. 2. 3. Atlama (hopping) Olayı	16
1. 3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	17
1. 4. Polipirolun Kimyasal ve Elektrokimyasal Sentezi	18
1. 4. 1. Polipirolun Kimyasal Sentezi	18
1. 4. 2. Polipirolun Elektropolimerizasyonu	24
1. 5. Kopolimer ve Türleri	25
1. 6. Polimer Kompozitleri	26
1. 7. Polipirol Kopolimer ve Kompozitleri	28
1. 8. Polipirolerin Uygulama Alanları	31
1. 8. 1. Enerji Depolama Sistemlerinde	31
1. 8. 2. Elektrokromik Cihazlarda	31
1. 8. 3. Membran Elektrotlarda	32
1. 8. 4. Korozyon İnhibitörlerinde	33
1. 8. 5. Sensör Uygulamaları	34
1. 8. 5. 1. Nem Sensörlerinde	34

1. 8. 5. 2. Gaz Sensörlerinde	35
1. 8. 5. 3. Biyosensörlerde	36
2. MATERYAL ve YÖNTEM	41
2. 1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar	41
2. 1. 1. Kimyasal Maddeler	41
2. 1. 2. Aletler ve Cihazlar	42
2. 1. 2. 1. Manyetik Karıştırıcı	42
2. 1. 2. 2. Vakum Pompası	42
2. 1. 2. 3. Vakum Etüvü	43
2. 1. 2. 4. Ultrasonik Banyo	43
2. 1. 2. 5. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi	43
2. 1. 2. 6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	43
2. 1. 2. 7. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)	43
2. 1. 2. 8. Dört Nokta İletkenlik Ölçüm Cihazı (Four Probe) ve İletkenlik Ölçümleri	43
2. 1. 2. 9. Elektronik Dijital Kalınlık Ölçer (Mikrometre)	45
2. 1. 2. 10. a. Potansiyostat ve Elektrokimyasal Ölçümler	45
2. 1. 2. 10. b. Dönüşümlü Voltametri (CV)	47
2. 1. 2. 11. Deneyde Kullanılan Elektrotlar	49
2. 2. Deneysel Kısım	49
2. 2. 1. N-(p-toluen)pirol Monomerinin Sentezi	49
2. 2. 2. Homopolimerlerin Sentezi	50
2. 2. 2. 1. Polipirolün (PPy) Kimyasal Sentezi	50
2. 2. 2. 2. Poli(N-p-toluenpirol)'ün (PNptPy) Kimyasal Sentezi	51
2. 2. 3. Poli(pirol-ko-N-p-toluenpirol) (PPy-ko-PNptPy) İletken Polimerinin Kimyasal Sentezi	51
2. 2. 3. 1. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Demir(III)klorür (FeCl <sub>3</sub> ) Ortamında Kimyasal Sentezi	51
2. 2. 3. 2. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Amonyumpersülfat (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ortamında Kimyasal Sentezi	52
2. 2. 3. 3. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Hidroklorik Asit (HCl) Ortamında Kimyasal Sentezi	52

2. 2. 3. 4. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Asetik Asit (CH <sub>3</sub> COOH) Ortamında Kimyasal Sentezi	53
2. 2. 3. 5. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Asetonitril (ACN) Ortamında Kimyasal Sentezi	53
2. 2. 3.6. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Sodyumdodesil Benzensülfonat (NaDBS) Ortamında Kimyasal Sentezi	53
2. 2. 3. 7. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Tetradesiltrimetil Amonyumbromür (TTAB) Ortamında Kimyasal Sentezi	54
2. 2. 3. 8. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Tween-20 (T-20) Ortamında Kimyasal Sentezi	54
2. 2. 4. Tampon Çözeltinin Hazırlanması	55
2. 2. 5. Enzim Çözeltisinin Hazırlanması	55
2. 2. 6. Glukoz Çözeltisinin Hazırlanması	55
2. 2. 7. Çapraz Bağlayıcı Çözeltisinin Hazırlanması	55
2. 2. 8. Serbest Enzim Aktivitesinin Belirlenmesi	55
2. 2. 9. Çapraz Bağlı Enzim Çözeltisinin Hazırlanması	56
2. 2. 10. Enzim Elektrodun Hazırlanması	56
2. 2. 11. Enzim Elektrot Aktivitesinin Belirlenmesi	57
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	58
3. 1. Verim, İletkenlik ve Çözünürlük Sonuçları	58
3. 2. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR) Sonuçları	61
3. 2. 1. Sulu Ortamda FeCl <sub>3</sub> Oksidantı ile Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy, PNptPy ve PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin FTIR Analiz Sonuçları	61
3. 2. 2. Farklı Asit Ortamları ve Asetonitril'de Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin FTIR Sonuçları	63
3. 2. 3. Farklı Yüzey Aktif Maddelerde Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin FTIR Sonuçları	64
3. 3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları	66
3. 3. 1. Sulu Ortamda FeCl <sub>3</sub> Oksidantı ile Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy, NptPPy ve PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin	66

TGA Sonuçları	
3. 3. 2. Farklı Asit Ortamlarında ve Asetonitril’de Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin TGA Sonuçları	69
3. 3. 3. Farklı Yüzey Aktif Maddelerle Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin FTIR Sonuçları	71
3. 4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	74
3. 4. 1. Sulu Ortamda FeCl <sub>3</sub> Oksidantı ile Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy, NptPPy ve PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin SEM Sonuçları	74
3. 4. 2. Farklı Asit Ortamlarında ve Asetonitril’de Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin SEM Sonuçları	76
3. 4. 3. Farklı Yüzey Aktif Maddelerle Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin SEM Sonuçları	78
3. 5. Biyosensör Uygulama Sonuçları	80
3.5.1. Substrat (glukoz) Derişiminin Etkisi	80
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	84
5. KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	97

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

## POLİ(PİROL-ko-N-p-TOLUENPİROL) İLETKEN POLİMERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve BİYOSENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Şevki ÖZKAN**  
**Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Kimya Anabilim Dalı**

Bu çalışmada, poli(pirrol-ko-N-p-toluenpirrol) (PPy-ko-PPNptPy) iletken polimeri kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. PPy-ko-PPNptPy polimerlerinin kimyasal polimerizasyonuna oksidant türünün etkisi, asidik ortam etkisi, sulu ortam ve susuz ortamın etkisi, farklı tipteki (anyonik, kationik ve non iyonik) yüzey aktif maddelerin etkisi incelendi. Hazırlanan tüm kopolimerlerin, yapısal özellikleri FTIR, morfolojik özellikleri SEM, termal özellikleri TGA, iletkenlik özellikleri ise four-probe iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak incelendi. FTIR analizlerinden değişik ortamlarda sentezlenen kopolimer örneklerinin tamamında kopolimer oluşumunu destekleyen spektrumlar elde edildi. SEM sonuçları ile yüzey aktif maddelerin kullanıldığı kopolimer örneklerinde, yüzey morfolijilerinin PPy homopolimerine göre daha homojen yapıda olduğu ve tanecik boyutunun küçüldüğü tespit edildi. TGA sonuçlarından PPy-ko-PPNptPy polimerlerinin termal kararlılıklarının, poli(N-p-toluenpirrol) (PNptPy) homopolimerine göre arttığı belirlendi. İletkenlik ölçümü sonuçlarından kopolimerlerin iletkenliklerinin, poli(N-p-toluenpirrol) homopolimerine göre arttığı belirlendi. Tetradesiltrimetilamonyumbromür (TTAB) ortamında sentezlenen kopolimer örneğinin glukoz sensörü özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile incelendi.

**Anahtar kelimeler:** Polipirrol, kopolimer, yüzey aktif madde

**Danışman:** Doç Dr. Songül ŞEN GÜRSOY, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 154-YL-12 no'lu projeden desteklenmiştir

## ABSTRACT

M. Sc. Thesis

### SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF BIOSENSOR PROPERTIES OF POLY(PYRROLE-ko-N- PARATOLUENPYRROLE) CONDUCTIVE POLYMER

Şevki ÖZKAN  
Mehmet Akif Ersoy University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

In this study, poly(pyrrole-ko-N-para-toluenpyrrole) (PPy-ko-PNptPy) were synthesized by chemical polymerization method. The effects of oxidant type, acidic media, aqueous and non-aqueous media, different kind of (anionic, cationic and non-ionic) surfactants on chemical polymerization were investigated. The structural morphological, thermal and conductivity properties of the copolymers were investigated by using fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and the four-probe measurement device respectively. FTIR spectra of copolymers synthesized in different environments that support the formation of copolymer. SEM results shows that the morphologies of copolymers synthesized in the presence of surfactant are more homogeneous and the particle sizes are more smaller than that of polypyrrole (PPy). TGA results revealed that the thermal stabilities of PPy-ko-PNptPy copolymers were increased according to that of poly(N-p-toluenpyrrole) (PNptPy) homopolymer. It was determined that the conductivity values of copolymers were higher than PNptPy. Glucose sensor properties of copolymer synthesized in the presence of tetradecylthreemethyl ammonium bromide (TTAB) were investigated with cyclic voltammetry (CV) method.

**Keywords:** Polypyrrole, copolymer, surfactant

**Advisor:** Assoc. Prof. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY, Mehmet Akif Ersoy University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry

The present M. Sc. thesis was supported by Management Unit of Scientific Research Projects of Mehmet Akif Ersoy University under the Project no of 154-YL-12.



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı değerli hocam Doç. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY' a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Öğrenimim sırasında sabrı ve sevgisiyle her zaman yanımda olan aileme, sevgili eşim Zübeyde ÖZKAN ve oğlum Ali Arda ÖZKAN' a çok teşekkür ederim.

Deneysel cihazlar ve malzemeler konusunda desteğini gördüğüm Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne, Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne ve Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Polimer Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına teşekkürü borç bilirim.

Biyosensör uygulamaları ve bazı karakterizasyon deneyleri için Araştırma Laboratuvarını kullanımına sunan Sayın Prof. Dr. Ayşegül UYGUN'a da en içten dileklerle teşekkür ederim.

Şevki ÖZKAN  
BURDUR, 2012

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 1.1. İletken polimerlerin moleküler yapıları: a) poliasetilen, b) polipirol,.....4 c) politiyofen d) polifenilen vinilen ve e) polianilin.	4
Şekil 1.2. Molekül yapısına göre enerji seviyeleri.....6	6
Şekil 1.3. Maddelerin band aralığı.....7	7
Şekil 1.4. İletkenlik çetveli ( Roth ve Graupner, 1993).....8	8
Şekil 1.5. Halka eksenine boyunca delokalize haldeki yüklerin hareketiyle ve.....11 zincirler arasındaki iyonik etkileşimle, polimer filminde yük taşınması.	11
Şekil 1.6. Bir polipirol filminin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve.....12 yükseltgenmesine ait şematik gösterimi.	12
Şekil 1.7. İletken polimerlerde polaron ve bipolaron yapıların oluşumu.....13	13
Şekil 1.8. Polimerin yüklü veya nötral kısımları arasındaki yük transfer kompleksi....13	13
Şekil 1.9. Polipirolün yükseltgenmesiyle (dop etme) polaron ve bipolaron oluşumu...15	15
Şekil 1.10. Soliton oluşumu.....15	15
Şekil 1.11. a) Zincirler üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün.....17 taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması.	17
Şekil 1.12. Pirolün polimerizasyon prosesi.....19	19
Şekil 1.13. Pirolün FeCl <sub>3</sub> ile kimyasal polimerizasyon reaksiyonu.....21	21
Şekil 1.14. Pirolün CuCl-AlCl <sub>3</sub> -O <sub>2</sub> ile polimerizasyon reaksiyonu.....23	23
Şekil 1.15. Kil ile oluşturulan nanokompozit yapılar.....27	27
Şekil 1.16. Polipirol/kitosan kompozitinin reaksiyon şeması.....29	29
Şekil 1.17. Py/DMAPy kopolimerinin yapısı.....36	36
Şekil 1.18. GO <sub>x</sub> tutuklanmış iletken polimer elektrotun yapısı.....38	38
Şekil 2.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümü şeması.....44	44
Şekil 2.2. Elektrokimyasal potansiyostat sisteminin görünüşü.....46	46
Şekil 2.3. Dönüşümlü voltamograma karşılık gelen gerilim-zaman grafiği.....49 (Yıldız, 1993).	49
Şekil 2.4. N-(p-toluen)pirol monomerinin sentez reaksiyonu.....50	50
Şekil 3.1. Sulu ortamda FeCl <sub>3</sub> oksidantı ile kimyasal olarak sentezlenen.....62 PPy, PNptPy ve PPy-ko-PNptPy polimerlerinin FTIR spektrumları.	62

<b>Şekil 3.2.</b> Farklı asit ortamlarında ve asetonitril’de kimyasal olarak sentezlenen.....	64
PPy-ko-PNptPy polimerlerinin FTIR spektrumları.	
<b>Şekil 3.3.</b> Farklı yüzey aktif maddelerle kimyasal olarak sentezlenen.....	65
PPy-ko-PNptPy polimerlerinin FTIR spektrumları.	
<b>Şekil 3.4.</b> PPy’e ait TGA eğrisi.....	66
<b>Şekil 3.5.</b> PNptPy’e ait TGA eğrisi.....	67
<b>Şekil 3.6.</b> PPy-ko-PNptPy’e ait TGA eğrisi.....	67
<b>Şekil 3.7.</b> PPy-ko-PNptPy-HCl’e ait TGA eğrisi.....	69
<b>Şekil 3.8.</b> PPy-ko-PNptPy-CH <sub>3</sub> COOH’e ait TGA eğrisi.....	70
<b>Şekil 3.9.</b> PPy-ko-PNptPy-ACN’ e ait TGA eğrisi.....	70
<b>Şekil 3.10.</b> PPy-ko-PNptPy-NaDBS’e ait TGA eğrisi.....	72
<b>Şekil 3.11.</b> PPy-ko-PNptPy-TTAB’ e ait TGA eğrisi.....	72
<b>Şekil 3.12.</b> PPy-ko-PNptPy-Tween-20’e ait TGA eğrisi.....	73
<b>Şekil 3.13.</b> PPy’e ait SEM mikrografi.....	74
<b>Şekil 3.14.</b> PNptPy’e ait SEM mikrografi.....	75
<b>Şekil 3.15.</b> PPy-ko-PNptPy’e ait SEM mikrografi.....	75
<b>Şekil 3.16.</b> PPy-ko-PNptPy-HCl’e ait SEM mikrografi.....	76
<b>Şekil 3.17.</b> PPy-ko-PNptPy-CH <sub>3</sub> COOH’e ait SEM mikrografi.....	77
<b>Şekil 3.18.</b> PPy-ko-PNptPy-ACN’e ait SEM mikrografi.....	77
<b>Şekil 3.19.</b> PPy-ko-PNptPy-NaDBS’e ait SEM mikrografi.....	78
<b>Şekil 3.20.</b> PPy-ko-PNptPy-TTAB’e ait SEM mikrografi.....	79
<b>Şekil 3.21.</b> PPy-ko-PNptPy-Tween-20’e ait SEM mikrografi.....	79
<b>Şekil 3.22.</b> Enzim elektrot cevabı üzerine substrat miktarının etkisi.....	81
<b>Şekil 3.23.</b> Enzim elektrot aktivitesinin glukoz derişimi ile değişimi.....	82
<b>Şekil 3.24.</b> Enzim elektrot için Line-Weaver Burk grafiği.....	83

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

<b>Çizelge 1.1.</b> Bazı iletken polimerlerin kararlılık ve işlenebilirlikleri.....	5
<b>Çizelge 1.2.</b> Doplanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri..... ( Cowie, 1991).	10
<b>Çizelge 1.3.</b> Soliton, polaron ve bipolaronların özellikleri.....	14
<b>Çizelge 1.4.</b> Sulu ve organik çözücü ortamlarında polimerleştirilen pirol için..... kullanılan farklı yükseltgeyici türler.	20
<b>Çizelge 1.5.</b> Polipirol filmlerin 25°C’ deki iletkenlik değerleri ve fiziksel..... özellikleri ( Kassım ve diğ., 2002).	22
<b>Çizelge 2.1.</b> Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler.....	41
<b>Çizelge 2.2.</b> Deneyleerde kullanılan yüzey aktif maddelerin açık formülleri.....	42
<b>Çizelge 3.1.</b> Farklı ortamlarda sentezlenen polipirollerin yüzde verim ve..... iletkenlik değerleri.	58
<b>Çizelge 3.2.</b> Sulu ortamda FeCl <sub>3</sub> oksidantı ile TTAB yüzey aktif madde..... ortamında sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerinin çözünürlükleri.	61
<b>Çizelge 3.3.</b> Sulu ortamda FeCl <sub>3</sub> oksidantı kullanılarak sentezlenen polimerlerin..... termal bozunma sıcaklıkları.	68
<b>Çizelge 3.4.</b> HCl, CH <sub>3</sub> COOH ve ACN ortamlarında sentezlenen..... PPy-ko-PNptPy polimerlerinin termal bozunma sıcaklıkları.	71
<b>Çizelge 3.5.</b> NaDBS, TTAB ve Tween-20 ortamlarında sentezlenen..... PPy-ko-PNptPy polimerlerinin termal bozunma sıcaklıkları.	73

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b>PPy</b>	Polipirol
<b>PNptPy</b>	Poli(N-p-toluenpirol)
<b>PPy-ko-PNptPy</b>	Poli(pirol-ko-N-p-toluenpirol)
<b>PT</b>	Politiyofen
<b>PFu</b>	Polifuran
<b>PANİ</b>	Polianilin
<b><math>\sigma</math></b>	İletkenlik
<b><math>E_a</math></b>	Aktifleşme enerjisi
<b>k</b>	Boltzman sabiti
<b>T</b>	Mutlak sıcaklık
<b><math>T_g</math></b>	Camsı geçiş sıcaklığı
<b><math>n_i</math></b>	Yük taşıyıcı türlerin sayısı
<b><math>\epsilon_i</math></b>	Taşıyıcı üzerindeki yük
<b><math>\mu_i</math></b>	Taşıyıcı mobilitesi
<b>XPS</b>	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
<b>SEM</b>	Taramalı elektron mikroskobu
<b>CV</b>	Dönüşümlü voltametri
<b>FTIR</b>	Fourier transform infrared spektroskopisi
<b>TG-DTA</b>	Termogravimetrik/ Diferansiyel termal analiz
<b>DMF</b>	Dimetilformamit
<b>MeOH</b>	Metanol

# 1. GİRİŞ

Son yıllarda, polimerlerin kullanım alanlarının artması, polimer bilim ve teknolojisindeki çalışmalara hız kazandırmış ve bilim insanları yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Bunlar içerisinde iletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardan olmuştur. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle pek çok iletken polimer sentezlenmiştir (Randriamahazaka ve diğ., 2005).

İletken polimerlerin kompozitleri veya blendleri hazırlanarak daha işlenebilir polimerler elde edilmektedir. İletken polimerler günümüzde, şarj olabilen pil yapımında (Rahmanifar ve diğ., 2004; Hasoun ve diğ., 2011), sensör yapımında (Luo ve diğ., 2005; Pirsä ve diğ., 2010), diyot (Pan ve diğ., 2005; Liao ve diğ., 2010), transistör ve mikroelektronik aletlerde (Chen ve diğ., 1996; Topart ve Hourquebie, 1999; Athawale ve diğ., 2005), modifiye elektrot yapımında, elektronik gösterge panolarında (Athawale ve diğ., 2005) ve biyokimyasal analizlerde (Ayad ve diğ., 2003) oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

PPy (Polipirol), iletken polimerler arasında katı faz cihazlar ve elektronikler gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilmesi nedeniyle en çok çalışılanıdır (Wise ve diğ., 1998)

PPy gibi iletken polimerler işlenebilirlik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilebilmesi için oldukça fazla çalışmaya konu olmuştur (Mravcakova ve diğ., 2006). Son yirmi yıl boyunca polipirol ile ilgili çalışmalar özellikle işlenebilirlik ve kararlılık gibi fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi üzerine olmuştur. Bu konudaki birçok çalışma polipirol türevleri, blendleri ve kompozitleri üzerinedir (Yang ve diğ., 1996; Omastova ve diğ., 1998; Papathananassiou ve diğ., 2002). Polipirol en çok şarj edilebilir piller (Cui ve diğ., 2010), iletken tekstiller (Cucchi ve diğ., 2009), gaz ayırma proseslerinde membran olarak (Tandon ve diğ., 2006), non-lineer optik cihazlar (Taouil ve diğ., 2010), hafif ışık yayan diyotlar (Özdemir ve diğ., 2011), elektrokimyasal sensörler (Ramanavičius ve diğ., 2006), moleküler mıknatıslar (Fang ve diğ., 2009), ince film transistörleri (Mir ve diğ., 2010) ve kimyasal tepkime katalizörlerinde kullanılmaktadır (Yuan ve diğ., 2010).

Polimer kompozit materyaller hazırlanırken, polimerin mekaniksel özelliklerinin iyileştirilmesi yanında iletkenlik özellikleri de korunmalıdır. Yani, iki polimer matriksin kombinasyonu, ilginç elektriksel ve mekaniksel özellikleri olan yeni bir polimerin oluşturulmasına izin vermelidir. İletken polimerlerin mekaniksel özelliklerini iyileştirmek için ticari yalıtkan polimerlerle kompozitleri hazırlanmaktadır. Polipirol (PPy) gibi iletken polimerlerle, poli (vinil klorür) (DePaoli ve diğ., 1984), poli (vinil alkol) (Lindsey ve Street, 1984), poliüretan (Chiu ve diğ., 1992) ve polikarbonat (Wang ve diğ., 1990) ya da poli (etilen-vinil alkol) (Migahed ve diğ., 2004) ile kompozitleri hazırlanarak, bu materyallerin yapısal ve elektriksel özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır.

Polipirol (Cosnier and Lepellec, 1999), polianilin (Trojanowics et al., 1995) ve bunların türevleri monomerlerinin sudaki çözünürlüklerinden dolayı sensör çalışmalarında uygun materyallerdir.

Bu çalışmada, poli(N-p-toluenpirol)'ün elektriksel ve çözünürlük özellikleri polipirol polimeri kullanılarak iyileştirilmeye çalışıldı. Poli(pirol-ko-N-p-toluenpirol) (PPy-ko-PNptPy) iletken polimerinin özellikleri üzerine sentez ortamının etkisi; oksidant türü, asidik ortam, sulu ve susuz ortam ve farklı türde (anyonik, katyonik ve non iyonik) yüzey aktif maddeler kullanılarak araştırıldı. Pirol ve N-p-toluenpirol monomerlerinin kopolimerizasyonu kimyasal polimerizasyon yöntemiyle gerçekleştirildi ve elde edilen polimerin glukoz biyosensörü olarak geliştirilmesi amaçlandı. Hazırlanan kopolimerlerin, yapısal özellikleri fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskopisi (SEM), termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA), iletkenlik özellikleri ise four-probe iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak karakterize edildi. Glukoz oksidaz enzimi, polimer kaplı elektrot üzerine çapraz bağlayıcı (gluteraldahit) ile tutuklandı ve ortamdaki glukoz derişimi glukoz oksidaz enzimi yardımıyla dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile tespit edildi.

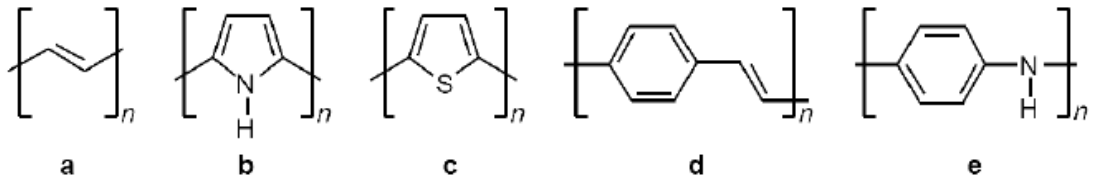
## 1.1. Tarihçe

Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküle polimer denir. Monomerlerden polimerik maddelerin elde edilmesini sağlayan reaksiyonlara da polimerleşme reaksiyonları denir. Geçen yüzyılın başından beri hayatımıza girmeye başlayan yapay polimerler, çeşitli amaçlar için yaygın biçimde kullanılmaktadır. “Polimerler yalıtkan malzemelerdir” fikri 70’li yıllarda son bulmaya başlamıştır; zira daha önce sentezlenmiş olan fakat iletkenlik özelliğinden bahsedilmeyen bazı polimerlerin, şartlara bağlı olarak, elektrik akımını iletmediği gözlenmiştir. Sonrasında, iletken polimerlere artan ilgiyle beraber, hakkında yapılan çalışma sayısı artmış, sağlanan gelişmeler neticesinde “organik metaller” adı altında bir çalışma sahası doğmuştur (Saçak, 2006).

İletken polimer terimi ortaya çıkmadan bir asırdan fazla bir süre önce, 1862 yılında elektrokimyasal yöntemle anilinün sülfürik asit çözeltisinde yükseltildiği, mavi-siyah renkli bir katının Pt elektrotlarda biriktiği ve suda çözünmediği belirtilmiştir. 1876 yılında anilinün elektrokimyasal yapısı incelenmiş ve anilinün şarj ve deşarj olabileceği gösterilmiştir. Poliasetilen 1958’ de ilk kez Natta ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Natta ve diğ., 1958). Bu bileşik 1967’ ye kadar bilimsel bir merak olarak kalmıştır. Tokyo Teknoloji Enstitüsü öğrencisi olan Hideki Shirakawa, bir hata sonucu gümüş renkli bir film olarak poliasetileni sentezlemiştir. Bu sentezde Ziegler Natta katalizörü olan  $Ti(O-n-But)_4-Et_3Al$ ’ nin 1000 kat daha fazla kullanıldığı belirlenmiştir. 1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger; daha sonraki çalışmalarında Ziegler-Natta katalizörü kullanılarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmlerinin; klor, brom ve iyot buharlarıyla reaksiyonu sonucu mekanik özelliklerinin iyileştiğini ve ilk hallerinden  $10^9$  kat daha fazla iletken olabildiklerini görmüşlerdir (Shirakawa ve diğ., 1977). Bu metotla dop edilmiş poliasetilenin iletkenliğini  $10^5 S/m^2$  ’ ye kadar çıkarmışlardır. Bu değer en iyi yalıtkan materyallerden biri olan teflonun iletkenliği ( $10^{-18} S/cm$ )’ den çok yüksektir ve metallerin iletkenlik değerine yakındır. Bu gelişmeler sonucunda “İletken Polimer” terimi ortaya atılmıştır (Heinze, 1991). Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger iletken polimerler konusunda yaptıkları çalışmalardan dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülünü kazanmışlardır.



Poliasetilenin işlenebilirliğinin zayıf olması ve iletkenliğinin açık hava koşullarında çok hızlı azalması uygulama alanlarında sınırlamalar getirmiştir. Bu yüzden, çevresel kararlılığı daha iyi ve hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemlerle kolaylıkla sentezlenebilen diğer iletken polimerler ilgi çekmeye başlamıştır. Böylece PPy (polipirol) (Diaz ve diğ., 1979), PT (politiyofen) (Tourillon ve Garnier, 1982), polifenilen vinilen (Capistran ve diğ., 1984) ve polianilin (Diaz ve Logan, 1980) gibi yeni iletken polimerler sentezlenmiştir (Şekil 1.1. ).



**Şekil 1.1.** İletken polimerlerin moleküler yapıları: a) poliasetilen, b) polipirol, c) politiyofen, d) polifenilen vinilen ve e) polianilin.

Bu polimerlerden bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. İletken polimerler içerisinde polipirol ve polianilin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer organik metal olarak adlandırılırlar. Çizelge 1.1. bazı iletken polimerlerin kararlılık ve işlenebilirliklerini göstermektedir.

**Çizelge 1.1.** Bazı iletken polimerlerin kararlılık ve işlenebilirlikleri.

<b>Polimer</b>	<b>İletkenlik (Scm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Kararlılık (Doplanmış hal)</b>	<b>İşlenebilirlik</b>
Poliasetilen	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>5</sup>	Zayıf	Sınırlı
Polifenilen	1000	Zayıf	Sınırlı
Polifenilen Sulfid	10	Zayıf	Çok iyi
Poli (parafenilen vinilen)	1000	Zayıf	Sınırlı
Polipirol	100	İyi	İyi
Politiyofen	100	İyi	Çok iyi
Polianilin	10	İyi	İyi

Polipirol yirmi yıldan fazla süredir iletken polimerler içerisinde en çok çalışılanıdır. Pirol ilk kez 1916' da (Angeli, 1916; Angeli ve Alessandri, 1916) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile yükseltgenerek, pirol siyahı olarak bilinen amorf bir toz olarak polimerleştirilmiştir. Polipirol, elektrokimyasal olarak ince film halinde sentezlendiğinde bu konuya olan ilgi daha da artmıştır. Polipirol siyahı platin elektrot üzerinde sülfirik asitli ortamda elektrokimyasal olarak ilk kez Dall'Ollio (Dall'Ollio ve diğ., 1968) tarafından sentezlenmiştir. 1979' da (Diaz ve diğ., 1979) elektrokimyasal teknikler, yüksek iletkenlik özelliği gösteren polipirol sentezlemek için oldukça kullanışlı metotlar haline gelmiştir. Polipirol sentezinde kullanılan kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler bu materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek için geliştirilmeye çalışılmaktadır.

İletken polimerlerin kompozit veya blendleri hazırlanarak daha işlenebilir polimerler elde edilebilmektedir. 1994 yılından günümüze kadar iletken polimerlerle ilgili yapılan çalışmalar iletken polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilebilmesi, işlenebilirlik kolaylıklarının ve iletkenliklerinin artırılabilmesi, fiziksel ve kimyasal

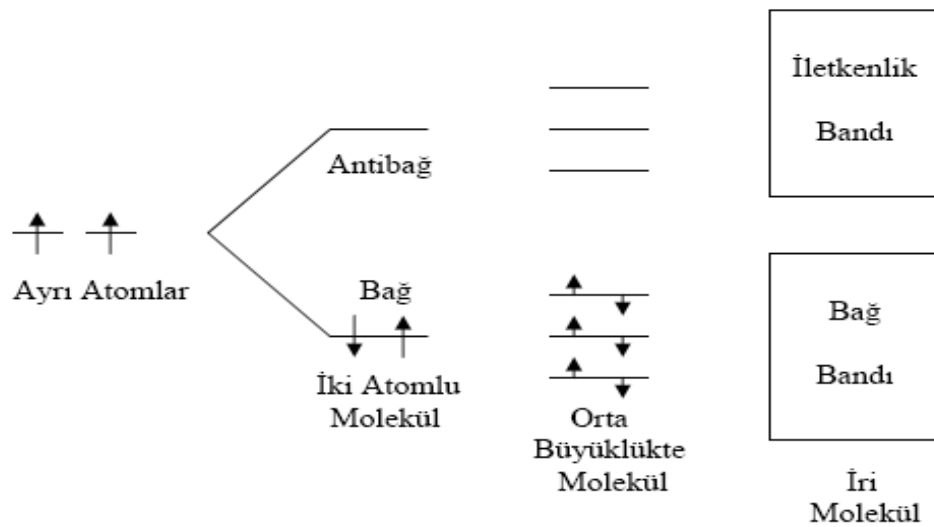
özelliklerinin iyileştirilebilmesi konularında yoğunlaşmıştır (Sukumar, 1994). Bu çalışmalar ışığında iletken polimerler pek çok yerde kullanılmaktadır.

## 1.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan materyallerdir.

İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Buna göre elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler. Elektronların ise bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir.

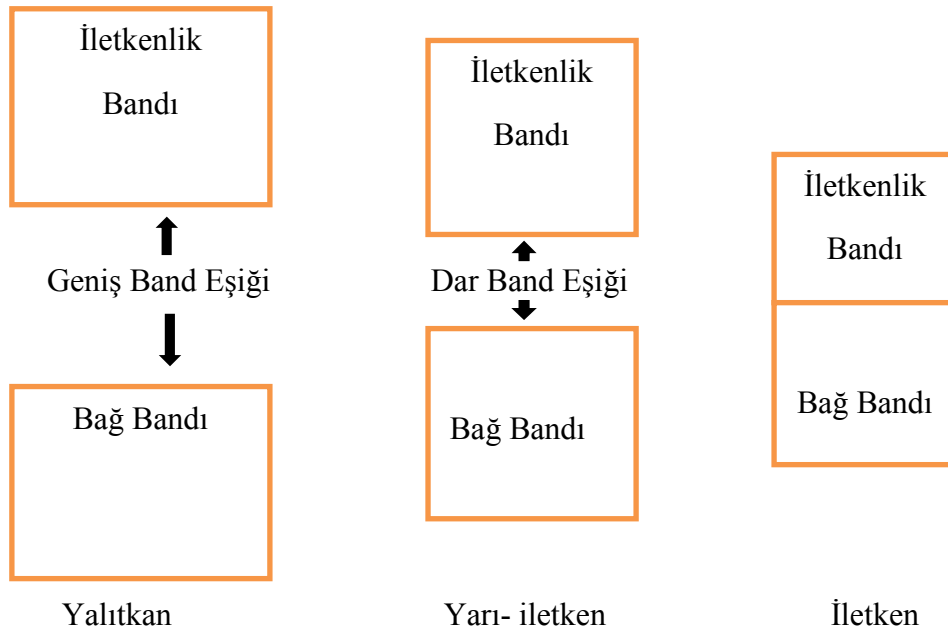
Her enerji düzeyinin kendine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Yalıtkanlarda bu enerji düzeyleri tam boş veya tam dolu olduğundan iletkenlik sağlanamazken, metallerde bu seviyeler tam boş veya tam dolu olmadığı için iletkenlik gözlenmektedir. Elektron içeren en yüksek enerji düzeyine değerlik (valans) düzeyi ve bunun üstündeki boş enerji düzeyine ise iletkenlik düzeyi denir. Bu iki enerji düzeyi arasındaki geçişi sağlamak için gerekli enerjiye band eşik enerjisi adı verilmektedir (Şekil 1.2.).



Şekil 1.2. Molekül yapısına göre enerji seviyeleri.

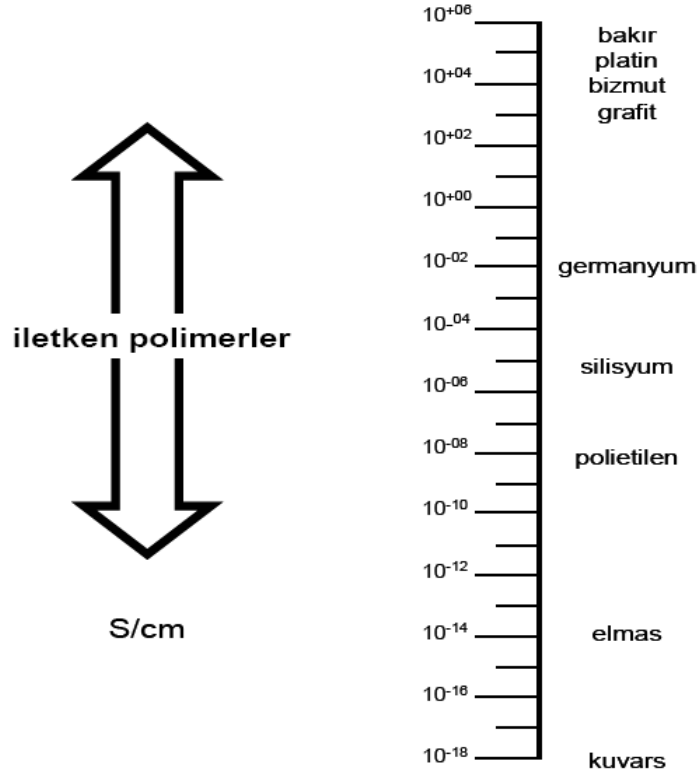
Eğer bir maddede enerji bandlarının biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise elektronlar iletkenlik bandına geçebilmek için yeterli enerjiye sahip olamadıklarından madde yalıtkandır. Yarı iletkenlerde ise band eşik enerjisi yalıtkanlardan daha küçük olduğundan, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik düzeyine geçebilirler ve band içerisinde hareket ederek iletkenliği sağlarlar.

Metallerde ise değerlik düzeyi ile bunun üstündeki boş enerji düzeyi üst üste gelip elektronlar kolayca hareket edebileceğinden iletkenlik sağlanmış olur. Buna göre bazı polimerler metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptir. Bu polimerlere iletken polimerler denir. Fotokimyasal yöntemle elde edilen polimerlere fotoiletken polimerler denir ve bu polimerlerde iletkenlik fotokimyasal yöntemle gerçekleşmektedir. Polikonjuge polimerler normal hallerinde yalıtkandırlar ve yükseltgen veya indirgen madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallerle yarışacak düzeyde iletken polimerler elde edilir (Randriamahazaka ve diğ., 2005) (Şekil 1. 3.).



Şekil 1.3. Maddelerin band aralığı.

Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik  $1,0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  ile  $1,0 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$  aralığında değişir (Seanor, 1982). Şekil 1.4.'deki iletkenlik cetvelinde çeşitli maddelerle birlikte iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir.



Şekil 1.4. İletkenlik cetveli (Roth ve Graupner, 1993).

Yarı iletkenler ile konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, akımın; zamana, sıcaklığa, dış atmosfere ve potansiyele bağlı bir fonksiyonu olarak verilir. Elektriksel iletkenlik, sıcaklıkla üstel olarak değişimin gözlemlendiği Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir (Seanor, 1982).

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte,  $\sigma$ : İletkenlik ( $\text{Scm}^{-1}$ ),  $\sigma_0$ : Sabit,  $k$ : Boltzman sabiti,  $T$ : Mutlak sıcaklık,  $E_a$ : Aktifleşme enerjisidir ve bu enerjideki değişiklikler polimerlerde camı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) civarında gözlenir.

Elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ), aynı zamanda yük taşıyıcı türlerin sayısı ( $n_i$ ), her bir taşıyıcının üzerindeki yük ( $e_i$ ) ve taşıyıcının mobilitesi ( $\mu_i$ ) ile de doğru orantılıdır. Bu ifade; (1.2) eşitliği ile verilir.

$$\sigma = \sum \mu_i \cdot n_i \cdot e_i \quad (1.2)$$

Yarı iletkenlerde, değerlik elektronları ile boş enerji düzeyleri arasındaki aralığın (veya eşiğin) yüksek düzeyde iletkenliğe engel olduğu görüldüğünden konjuge çift bağlı polimerlere doplama işlemi uygulanır. Uygun yöntemlerle (ya indirgen veya yükseltgen kimyasal maddeler ya da elektrokimyasal yöntem) bir polimere elektron verilmesine veya polimerden elektron uzaklaştırılmasına doplama veya dop etme denir. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere de dopant denir (Saçak, 2002).

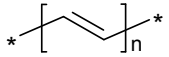
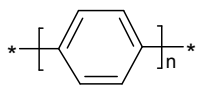
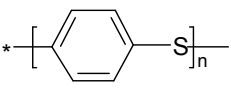
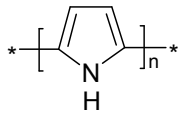
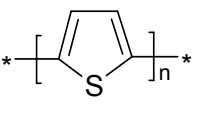
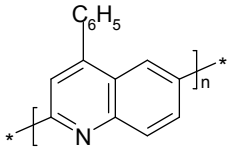
### 1.2.1. İletken Polimer Hazırlanmasında Doping İşlemi

Polimerler yalıtkan materyaller olduklarından dolayı elektriksel yalıtkanlığın sağlanmak istendiği elektrik kablolarının kaplanması gibi alanlarda sıklıkla kullanılırlar. Kolay işlenebilmeleri, esnek ve estetik olmaları, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları nedeniyle de diğer materyallere göre üstünlükleri vardır. Elektriksel iletkenliğin istendiği uygulamalarda ise metaller tercih edilir. Fakat metaller ağır, pahalı ve korozyona çabuk uğrayabilen materyallerdir. Bu yüzden bu iki materyalin

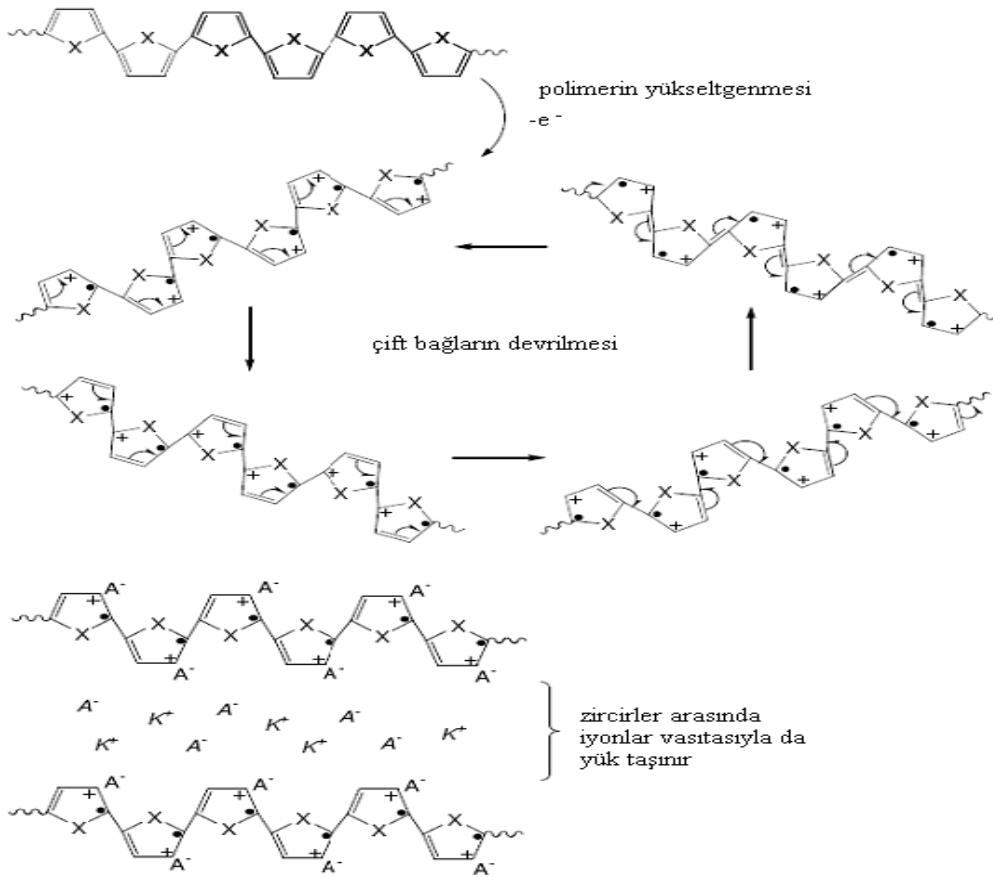
özelliklerini birleştirip tek bir materyalde toplamak ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur.

Polimerleri iletken hale getirmek için, ya polimere metal tuzu katılır ya da polimer içerisinde uygun bir tuz çözülerek iletkenlik sağlanmaya çalışılır. 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 1.2.'de çeşitli kimyasal maddelerle doplanmış bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir.

**Çizelge 1.2.** Doplanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri (Cowie, 1991).

Polimer	Yapısal Formülü	Doping	İletkenliği (Scm <sup>-1</sup> )
Poliasetilen		(I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , Li, AsF <sub>5</sub> , Na)	10 <sup>4</sup>
Poli-p-fenilen		(AsF <sub>5</sub> , Li, K)	10 <sup>3</sup>
Poli-fenilensülfür		(AsF <sub>5</sub> )	1
Polipirol		(BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	500-7,5.10 <sup>3</sup>
Politiyofen		(BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	10 <sup>3</sup>
Poli(fenil-kinon)		(Sodyum naftalür)	50

Doping olayını anlamak için polipirol örneği göz önüne alındığında;  $X^-$  ile gösterilen anyonların (örneğin  $ClO_4^-$ ) 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 1.5.).



**Şekil 1.5.** Halka eksenı boyunca delokalize haldeki yüklerin hareketiyle ve zincirler arasındaki iyonik etkileşimle, polimer filminde yük taşınması

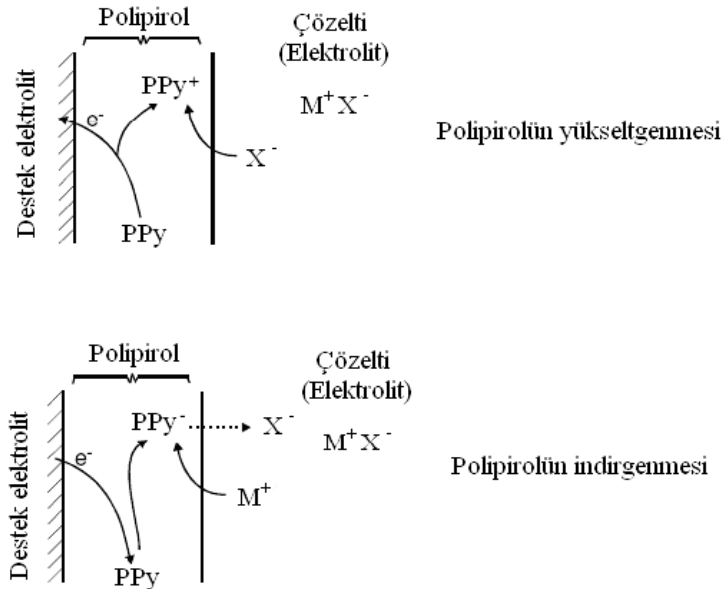


Yükseltgenmiş haldeki polimer pozitif yük kazanmıştır ve bu durumda monomer birimleri arasındaki yük taşınımı (elektron hareketi) çok daha kolay olmaktadır. Doping sonrası kendine yer edinmiş negatif yüklü iyonlar, zincirler arası yük taşınmasına da yardım etmektedir (iyonik iletkenlik).

Polimerlere aşağıdaki tekniklerle doping işlemi uygulanabilir:

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

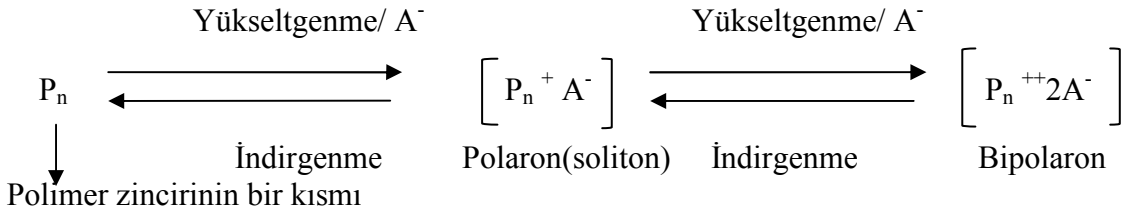
Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında doping işleminde, polimerler vakum altında dopantın buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında doping işlemi ise; doping maddesinin çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Elektrokimyasal doping Şekil 1.6.'daki gibi şematik olarak gösterilebilir.



**Şekil 1.6.** Bir polipirol filminin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve yükseltgenmesine ait şematik gösterimi.

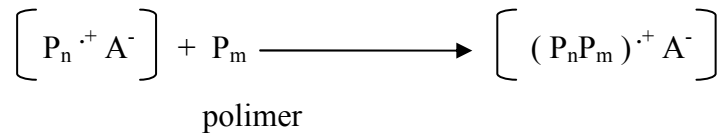
### 1.2.2. Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları

Polimerlerin iletkenlikleri yükseltgen/indirgen sübstitüentlerle veya elektron alıcı/verici radikallerle doplanarak birkaç kat artırılabilir (Cataldo ve Maltese, 2002; Anunziata ve diğ., 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 B., 1998).



Şekil 1.7. İletken polimerlerde polaron ve bipolaron yapıların oluşumu.

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 oluşumu gösterir. Ayrıca; ilk redoks reaksiyonundan sonra polimerin yüklü veya nötral kısımları arasında yük transfer komplekslerini oluşturabilir.



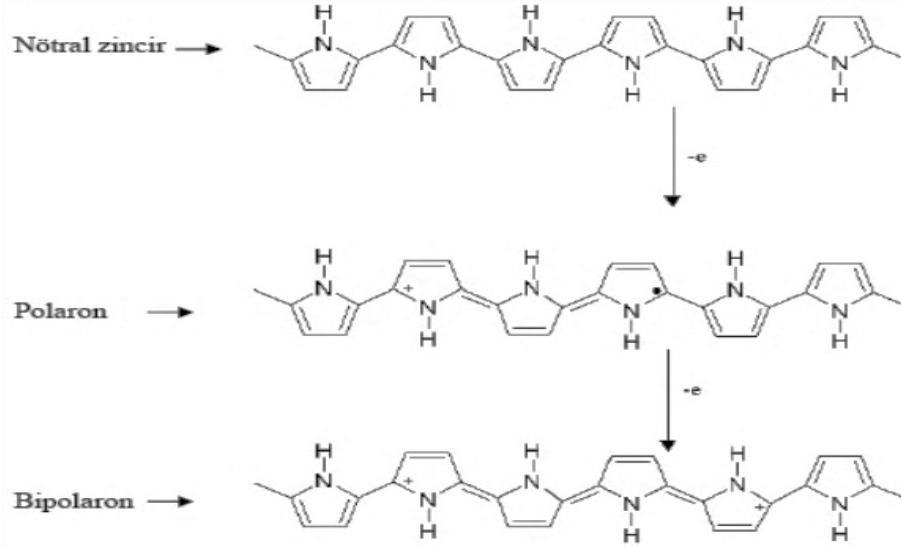
Şekil 1.8. Polimerin yüklü veya nötral kısımları arasındaki yük transfer kompleksi.

Polimerlerde doping sonucu değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanarak, polimerin doplanma yoluyla iletkenliği artırılabilir (Khanna ve diğ., 2005). Amonyak gazına maruz bırakılan polimerik bir filmin iletkenliği yaklaşık  $1,0 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$  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 ve diğ., 2005). Çizelge 1.3.'de soliton, polaron ve bipolaronların yük ve spin özellikleri verilmektedir.

**Çizelge 1.3.** Soliton, polaron ve bipolaronların özellikleri.

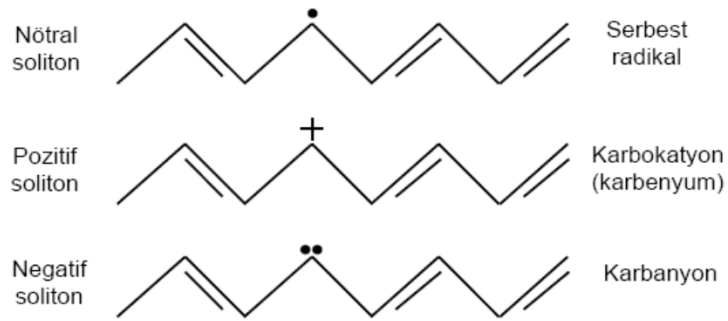
<b>Yapı</b>	<b>Spin</b>	<b>Yük</b>
Soliton	Nötral 1/2	0
Soliton	Yüklü 0	+e veya -e
Polaron	Yüklü 1/2	+e veya -e
Bipolaron	Yüklü 0	+2e veya -2e

Şekil 1.9.'de polipirolün yükseltgenmesiyle polaron ve bipolaron oluşumları gösterilmektedir.



Şekil 1. 9. Polipirolün yükseltgenmesiyle (dop etme) polaron ve bipolaron oluşumu.

Soliton, polaron ve bipolaron yapılar dop edilmiş poliasetilenle daha kolay açıklanabilir. Poliasetilenin kontrollü dopingi 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 soliton, polimeri verici bir molekül ile veya n-doping maddesi ile muamele ederek orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilave edilmesi ile oluşur (Şekil 1.10.).



Şekil 1.10. Soliton oluşumu.

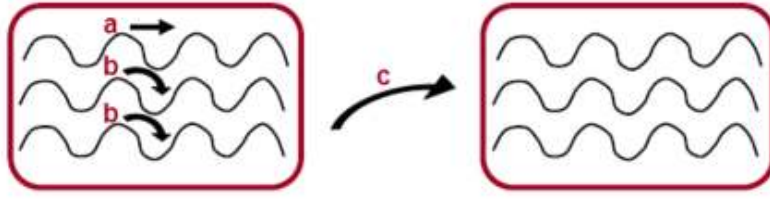
Yüksek doping oranlarında soliton bölgeleri üst üste binme ve yeni orta enerji bandları oluşturma eğilimindedir. Bu yeni enerji bandları, değerlik ve iletkenlik bandları ile birleşerek yük odacıkları oluştururlar ve oldukça fazla elektron akışına izin verirler.

Band modeline göre iletkenlik, bir yük taşıyıcının çok sayıda yük odacığ boyunca yol alması ve herhangi bir yük odacığ üzerinde kalma süresinin az olması ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte bir yük taşıyıcı engellenebilir ve yeni bir denge durumu oluşturmak ve polarize olmak üzere 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 radikalin birleşerek yeni bir  $\pi$  bağı oluşturmaları ile meydana gelirler. Polaronlara göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır.

### 1.2.3. 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 (Şekil 1.11.).

- a) Kristal bir yapıda zincir üzerinde
- b) Kristal bir yapıda zincirden zincire
- c) Amorf bir bölgede zincirden zincire



**Şekil 1.11.** 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 aşı ve karışım türü polimerlerin ele alınmasına yol açmıştır.

### 1.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler aşağıdaki tekniklerle sentezlenebilirler:

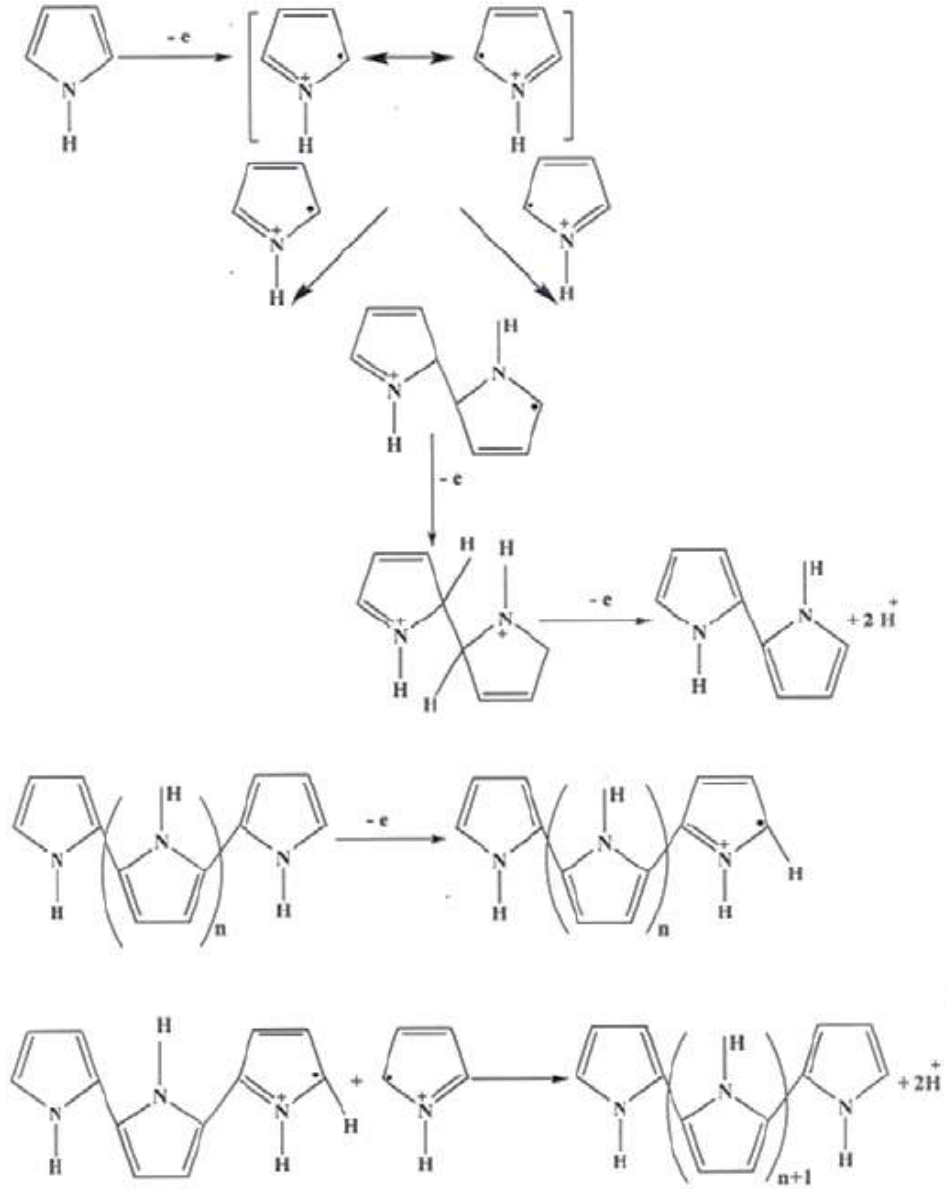
1. Kimyasal polimerleşme yöntemi
2. Elektrokimyasal polimerleşme yöntemi
3. Elektrokimyasal ve kimyasal yöntem birlikte kullanılarak iletken polimer sentezi
4. Polimer-metal kompleksleri (Koordinasyon polimerleri)'nin hazırlanması
5. Fotokimyasal polimerleşme yöntemi
6. Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi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

## **1.4. Polipirolün Kimyasal ve Elektrokimyasal Sentezi**

Polipirolün sentezinde kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki ana metod kullanılmaktadır. Kimyasal yöntem çok miktarda ürün elde edilebilmesi ve ucuz olması açısından avantajlıdır. Bunları elektrokimyasal metodla sağlamak zor olmasına rağmen pirolün sürekli polimerleştirilmesi için elektrokimyasal metodlar geliştirilmiştir (Naarman, 1987; 1990). Diğer taraftan elektrokimyasal metodlar iletkenliği daha iyi polipirolerin sentezi ve elektronik cihazların yapımında istenilen bölgede polipirol sentezine imkan tanıdığı için tercih edilmektedir.

### **1.4.1. Polipirolün Kimyasal Sentezi**

Polipirol kimyasal olarak ilk kez 1916'da pirolün  $H_2O_2$  ile yükseltgenmesiyle pirol siyahı olarak bilinen amorf bir katı olarak sentezlenmiştir (Angeli,1916) (Şekil 1.12.).



Şekil 1.12. Pirolün polimerizasyon prosesi.

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



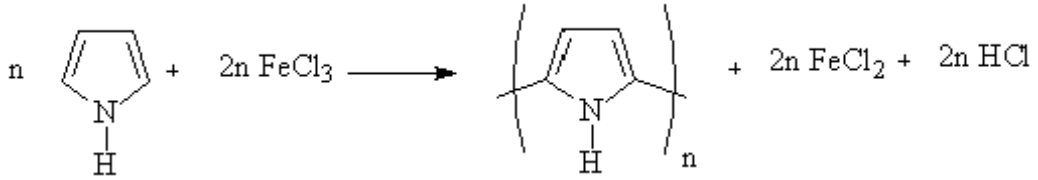
vericilerle doplanarak, iletkenlikleri  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  'e kadar kararlılığını koruyabilmektedir (Salmon ve diğ., 1982). Düşük iletkenliğe sahip polipiroller polimer halkası içinde yüksek yüzdeye sahip pirol halkaları içerisine hem oksijenin hem de hidrojenin dağılmasıyla asit ya da peroksit başlatıcılarla elde edilmektedir.

Kimyasal metotlar, oksidasyonla polimer üretirken pirolün aromatik özelliklerinin geliştirilmesini duraklatır. Polipirolün burada avantajı, düşük oksidasyon potansiyeline sahip olmasıdır (Chen ve diğ., 2005; Zhou ve diğ., 2005). Pirol en kolay yükseltgenen monomerlerden biridir ve yükseltgenme için çok çeşitli yükseltgenler kullanılabilir (Çizelge 1.4.). Ayrıca polipiroller iletken basamakta direkt olarak elde edilebilirler. Çünkü oksidant tuzlar dopant olarak etki eder ve aynı anda polimer oksidasyonu meydana gelir.

**Çizelge 1.4.** Sulu ve organik çözücü ortamlarında polimerleştirilen pirol için kullanılan farklı yükseltgeyici türler.

Yükseltgeyici tür	Çözücü	İletkenlik ( $\text{Scm}^{-1}$ )
$\text{FeCl}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	110
$\text{FeCl}_3$	$\text{MeOH}$	190
$\text{FeCl}_3$	$\text{C}_4\text{H}_4$	20
$\text{FeCl}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	> 200
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{H}_2\text{O}$	36
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$	$\text{H}_2\text{O}$	33
$\text{FeBr}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	44
$\text{CuCl}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	8
$\text{CuBr}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	45
$\text{I}_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$	8
$\text{Br}_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$	5
$\text{Cl}_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$	0,5

Pirol polimerizasyonu için en çok kullanılan yükseltgeyici madde gruplarından biri, literatürde de çok sık rastlanan yükseltgeyici geçiş metal iyonlarıdır. Pirolü polimerize etmek için çeşitli metal tuzları kullanılmaktadır: İletkenlik değerleri  $10^{-5}$  ve  $200 \text{ Scm}^{-1}$  arasında değişen  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ , vb demir tuzları yüksek iletkenliğe sahip PPy kompleksleri hazırlamak için en çok kullanılan tuzlardır (Calvo ve diğ., 2002; Kudoh, 1996; Kudoh ve diğ., 1998; Ustamehmetoglu ve diğ., 1999; Bleha ve diğ., 1999; Wang ve diğ., 2001; Hawkins ve Ratcliffe, 2000). Kimyasal polimerizasyonda en sık kullanılan oksidant  $\text{FeCl}_3$  tür ve polimerizasyon prosesi Şekil 1.13.' de gösterildiği gibidir.



Şekil 1.13. Pirolün  $\text{FeCl}_3$  ile kimyasal polimerizasyon reaksiyonu.

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

Polimer iletkenliği, genellikle, monomer ve oksidant maddenin derişimi, çözücü, reaksiyon zamanı ve sentez sıcaklığına bağlı olarak değişir. Pirolün  $\text{FeCl}_3$  ile polimerleşme reaksiyonunda optimum Fe(III)/monomer oranı yaklaşık olarak 2,5 olarak belirlenmiştir (Chehimi ve Abdeljalil, 2004).

Su-etanol karışımlarında Fe(III)/pirol oranı 2,25 bulunmuş ve bu oranda çalışılmıştır. Bu ortamda sentezlenen polipirolün iletkenliği de en az metanolde sentezlenmiş polipirolün iletkenliği ( $190 \text{ Scm}^{-1}$ ) kadar yüksektir (Pron ve diğ., 1985). Demir tuzunun derişiminde

meydana gelen artış elde edilen polipirolün iletkenliğinde küçük bir sıçrama meydana getirir. Benzer davranış reaksiyon zamanı artırılarak da elde edilebilir. Bu durum, kopolimerizasyon sırasında pirolle aynı oksidasyon potansiyeline sahip bazı ikincil ürünlerin varlığı nedeniyle bu türlerin derişiminin artması olarak açıklanabilir. Burada en önemli reaksiyonlardan biri pirolün protonasyonu ve pirolün asitle katalizlenmiş kondenzasyonudur (Joes ve Bean, 1977). Bu reaksiyon, polikonjuge bölgeler arasında istenmeyen doygun zincirlerin artmasına neden olur. Su içerisinde demir klorür, nitrat, perklorat veya sülfatın çözünmesiyle asidik bir ortam elde edilmiş olur. Eğer ortama çok küçük bir miktarda üre tamponu ilave edilecek olursa, elde edilen polipirolün iletkenliği arttırılmış olur (Zagorska ve Pron, 1987).

Demir tuzlarının sulu çözeltilerinde en iyi iletkenliği elde edebilmek için düşük sıcaklıklar (0-5 °C) oldukça uygundur (Çizelge 1.5.) (Kassım ve diğ., 2002). Pirolün kimyasal oksidasyonuna ait benzer davranış organik çözücülerde çalışıldığında da elde edilmiştir. Organik çözücü ortamlarında reaksiyon hızı düşmekle beraber polimerin iletkenliği artmaktadır. Oksidant olarak FeCl<sub>3</sub> kullanılarak elde edilen polipirol üzerine yapılan dönüşümlü voltametrik çalışmalarda, tekrarlanan döngülerden sonra herhangi bir deformasyonun olmadığı görülmüştür (Sak-Bosnar d., 1992). Voltamogram aynı zamanda göstermiştir ki; oksidasyon reaksiyonundan sonra yüksek kapasitede bir akım ortamda kalmıştır. CuCl<sub>3</sub> oksidasyonuyla sentezlenen polipirolün dönüşümlü voltamogramında, muhtemelen Cu iyonlarının polimer içerisine girmesiyle, farklı ve düzensiz şekiller ortaya çıkmıştır.

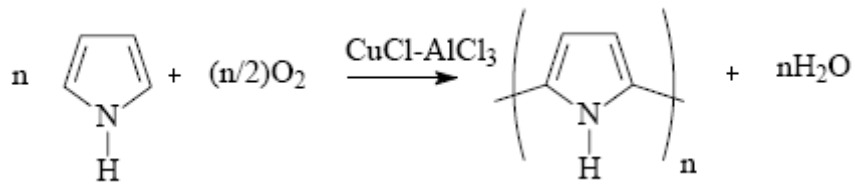
**Çizelge 1.5.** Polipirol filmlerin 25°C'deki iletkenlik değerleri ve fiziksel özellikleri (Kassım ve diğ., 2002).

Sıcaklık (°C)	İletkenlik (Scm <sup>-1</sup> )	Fiziksel Özellikler
1,2	26,26	Pürüzsüz , Kırılgan değil
9,8	16,65	Pürüzsüz ya da kırışik
16,8	12,96	Pürüzsüz ya da kırışik
35,4	2,81	Pürüzlü, Kırışik
45,9	0,22	Pürüzlü, Kırışik
59,8	0,04	Pürüzlü, Kırışik

Metalik tuzlardan başka, çeşitli çözücüler içerisinde bromür ve iyodür gibi halojenik elektron vericilerle pirolün kimyasal sentezi ve dopingi yapılabilmektedir (Neoh ve diğ., 1988 ; Kang ve diğ., 1986 ; Kang ve diğ., 1987; Kang ve diğ., 1986; Neoh ve diğ., 1988). PPy-I<sub>2</sub> ve PPy-Br<sub>2</sub> komplekslerinin iletkenlikleri 1 ile 30 Scm<sup>-1</sup> arasında değişmektedir (Kang ve diğ., 1986). PPy-Cl<sub>2</sub> polimerlerinin iletkenlikleri de 10<sup>-7</sup> ile 0,5 Scm<sup>-1</sup> arasındadır (Neoh ve diğ., 1988). PPy-Cl<sub>2</sub> ve PPy-Br<sub>2</sub>'de görülen iletkenlik kayıpları pirol halkasının klorlanması ve böylece konjugasyon kayıplarının yaşanmasındandır.

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

Etkili katalitik prosesi ve ucuz olması nedeniyle kimyasal polimerizasyon polipirol sentezinde tercih edilmektedir. CuCl-AlCl<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> polipirolü kimyasal olarak sentezlemek için tipik sistemlerden biridir (Toshima ve Tayanagi, 1990; Toshima, 1992) (Şekil 1.14.). CuCl yerine bis(asetilasetonato)(okso)vanadyum (IV) da kullanılabilir.



Şekil 1.14. Pirolün CuCl-AlCl<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> ile polimerizasyon reaksiyonu.

Çözücü olarak asetonitril kullanıldığı zaman iletkenlikleri  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  civarındadır (Izami ve Toshima, 1994). Bu iletkenlik değerleri, çözücüye pridin ilave edilerek arttırılabilir. Pridin bakır iyonları ile koordinasyon yaparak aktif siteler oluşturmaktadır.

#### 1.4.2. Polipirolün Elektropolimerizasyonu

Elektrokimyasal polimerizasyonda, monomer, anyonik doping tuzu içeren uygun bir çözücüde, anodik potansiyel (oksidasyon) uygulanarak elektrot yüzeyinde yükseltgenir. Burada çözücü ve elektrolit seçimi elektrokimyasal açıdan önemlidir. Çünkü monomerin yükselttiği potansiyelde kararlı olmalı ve iyonik iletken bir ortam sağlamalıdır. Asetonitril ya da propilen karbonat gibi organik çözücülerin çok geniş bir potansiyel aralığı ve yüksek stabilitesi vardır. Bu özellikleri elektrolitin iyi çözünmesini böylece iletkenliğin iyi olmasını sağlar.

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

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

Elektropolimerizasyon mekanizması hakkında günümüze kadar birçok mekanizma önerilmiştir. Reaksiyonu açıklamanın en zor tarafı polimerizasyonun çok

hızlı gerçekleşmesidir. Ayrıca polipirrolün çözünürlüğün olmaması, yapısal karakterizasyonun ve fiziksel özelliklerinin analizini oldukça zorlaştırmaktadır. Sonuç olarak araştırmacılar mekanizma hakkında ortak bir noktada buluşmamıştır.

### 1.5. Kopolimer ve Türleri

Genel olarak, kimyasal bileşimi farklı iki monomerin birlikte polimerleşmesine kopolimerleşme, elde edilen polimere ise kopolimer denir. Kopolimer zincirlerindeki tekrarlanan birim diziliş biçimi sentez yönteminden ve polimerizasyon mekanizmasından etkilenir (Saçak, 2006). Kopolimerlerin hazırlanmasında A ve B gibi iki farklı monomer kullanılmış ise elde edilecek polimerin ana zincirinde aşağıda verilen üç farklı düzen beklenir.

#### a) Rastgele Kopolimer

Bu tip kopolimerlerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmasında belli bir düzen yoktur. Rastgele kopolimerlerin özellikleri çoğu kez kendilerini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır. Şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.



#### b) Ardışık Kopolimer

Ardışık kopolimerlerde, A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Ardışık kopolimerlerin özellikleri homopolimerinin özelliklerinden farklıdır. Şematik olarak aşağıdaki gibidir.



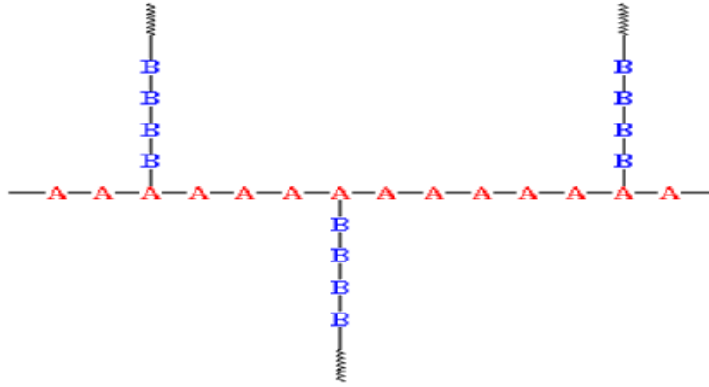
#### c) Blok kopolimer

Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerlerde, aşağıda gösterildiği gibi, zincirin parçalanmasında A monomer bloğu,

diğer kısmında ise B monomer bloğu bulunur. Zinciri yeniden A monomerinden oluşan blok izlerse üç bloklu kopolimere geçilir. Benzer işlemlerle blok sayısı arttırılabilir. Blok kopolimerlerin çoğu fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerinin tersine, kendisini oluşturan homopolimer özellikleri arasındadır (Saçak, 2006). Aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Blok kopolimerleşmenin özel bir şekli de aşı polimerizasyonudur. A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılanmasıdır;

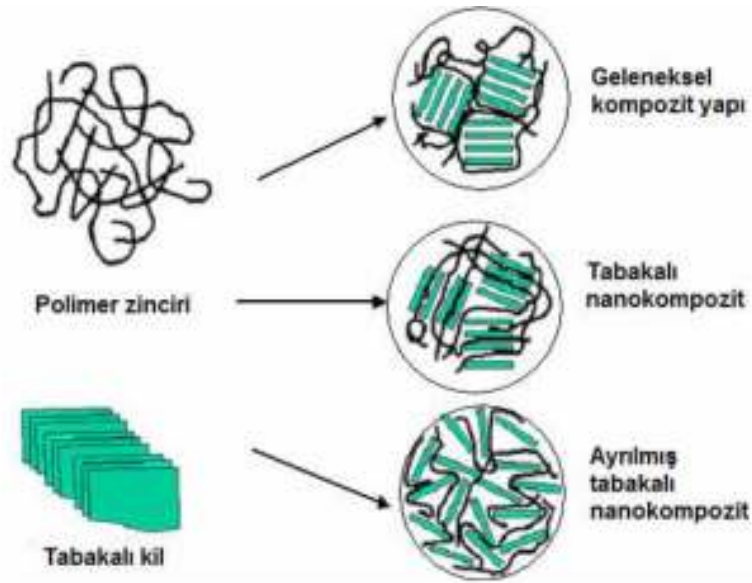


## 1.6. Polimer Kompozitleri

Polimerlerin iletkenlik ve diğer özelliklerinin geliştirilmesinin veya bunlardan yararlanarak başka maddeleri kullanılabilmenin bir yolu da kompozitlerini oluşturmaaktır. Kompozitler iki veya daha fazla katının iyi özelliklerini bir araya getirerek makro ya da mikro seviyede oluşturulan yeni karışımlara denilmektedir.

İletken polimerlerin zayıf çözünürlük ve mekaniksel özellikleri kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Bu özellikleri modifiye etmek amacıyla iletken polimerlerin diğer konuk materyaller ile kompozit ve blendleri hazırlanmaktadır. Konuk materyal bir polimer ise, oluşan yapı polimer blendi veya kompoziti olarak; polimer olmayan bir materyal ise (metal oksitleri, silika gibi.) kompozit olarak adlandırılır (Anand ve diğer., 1998; Gök ve diğer., 2003; 2004; Sarı ve diğer., 2003). Bu kompozit sınıfı içerisinde iletken

polimer nanokompozitleri avantajlı özellikleri ile materyallerin yeni bir sınıfı olarak karşımıza çıkmaktadır. Polimer nanokompozitler; nanometre boyutundaki bir yapı ile polimer matriksi birleştiren yapılar olarak tanımlanır (Krishnamoorti ve diğ., 2001). PAn, PPy, PT, PFu gibi iletken polimerlerle nano-yapılar içeren iletken polimer nanokompozitler daha iyi mekanik, termal ve yapısal özelliklere sahip olabilmektedir. SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> gibi nano-boyutlu inorganik oksitler ve montmorillonit yapısındaki killer, nanokompozitlerin sentezinde yoğun olarak kullanılmaktadır (Biswas ve diğ., 1999; Su ve Kuramoto, 2000; Kim ve diğ., 2001; Sinha Ray, 2002; Yang ve Chen, 2003; Anaissi ve diğ.,2003; Yeh ve Chin, 2003; Azevedo ve diğ.,2004; Maity ve Biswas, 2005) (Şekil 1.15.).



Şekil 1.15. Kil ile oluşturulan nanokompozit yapılar.



## 1.7. Polipirol Kopolimer ve Kompozitleri

PPy, yüksek iletkenlik ve iyi çevresel kararlılığı yanında zayıf mekaniksel özelliklere sahip bir polimerdir. Bu özellikleri PPy'yi bir kompozit yapısında kullanarak mesela, iyi mekaniksel özellikleri olan poli-N vinil karbazol (Biswas ve Roy, 1993; Sacak ve diğ., 1998), polistiren (PS) (Rubenstein ve Park, 1991), polivinilimidazol (PVI) (Küçükyavuz ve diğ., 1999), polivinil fosfat (PVP) (Davey ve diğ., 1999), polivinil alkol (PVA) (Makhlouki ve diğ., 1992; Campomanes ve diğ., 1999; Chen ve diğ., 1999), polivinil metil keton (PVMK) (Wang ve Fernandez, 1992) ve bunun gibi yalıtkan polimerlerle kompozitlerinin hazırlanmasıyla kullanım alanı genişletilebilir.

İletken kompozit filmler, yüzeyi düzgün yalıtkan polimer film kaplı elektrot üzerinde pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu (Marchant ve diğ., 1998) ya da demir veya bakır klorür oksidantlarını içeren polimerin pirol buharına maruz bırakılmasıyla hazırlanmıştır (Chakraborty ve diğ., 1998; Bleha ve diğ., 1999). Her durumda iletken kompozit filmlerin mekaniksel özellikleri kırılğan bir yapıya sahip PPy'den çok daha iyidir.

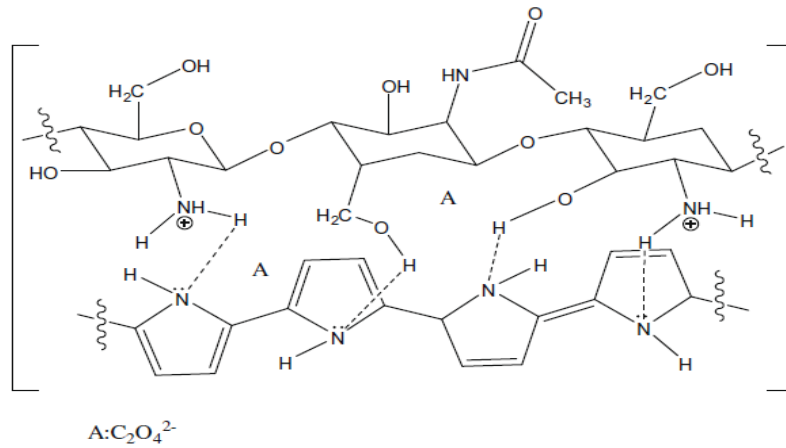
Polipirol kompozit ve kopolimerler ile ilgili yapılan farklı çalışma örnekleri literatürde mevcuttur, bunlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir:

Yapılan bir çalışmada, Ni(0) ve Cu(0) nanopartikülleri varlığında, polipirolün kimyasal sentezinden yeni bir organik/inorganik hibrit malzeme hazırlanmıştır. Ni(0) ve Cu(0) nanopartikülleri, metal tuzu çözeltilerinin sodyum borhidrür ile indirgenmesi sonucu elde edilmiştir. Farklı asit ortamlarında hazırlanan PPy/Ni(0) ve PPy/Cu(0) kompozitlerinin, homopolimer örneklerinden termal olarak daha kararlı ve iletkenlik değerlerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ni/PPy-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kompoziti en yüksek iletkenlik (1,42 Scm<sup>-1</sup>) değerini göstermiştir. Elde edilen PPy kompozitlerin hem yapısal hem de iletkenlik termal kararlılıkları nedeniyle bu malzemeleri iletken polimerlerin uygulamalarında kullanmak mümkün olabilir (Sen ve diğ., 2007).

Gülce ve arkadaşları PPy kompoziti hazırlamak üzere yalıtkan materyal olarak PVF'yi (polivinilferrosen) ilk defa kullanmışlardır. Redoks polimeri olan pol(vinilferrosenyum)perklorat (PVF<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), Pt elektrot yüzeyinde kaplanarak kullanıldığı zaman bazı ilginç elektrokimyasal sonuçlar vermektedir. Bu elektroaktif film, substrat ve reaktant arasında elektron transferini sağlayan modifiye bir yüzey

olarak davranmaktadır. Bu film ile kaplanmış yüzeyde bazı reaktantların indirgenmesi ve yükseltgenmesi ile ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur (Gülce ve diğ.,1994; 1995). Bu çalışmada polipirolun elektriksel ve termal kararlılığı gibi fiziksel özellikleri PVF homopolimeri kullanılarak iyileştirilmeye çalışılmıştır. Sentez ortamında pKa değerleri farklı (borik ve asetik) asitler kullanılarak PVF/PPy kompozitlerinin özellikleri üzerine sentez ortamının etkisi araştırılmıştır. PVF/PPy kompozitlerinin, polipirol homopolimerine göre termal açıdan daha kararlı oldukları ve iletkenlik değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir ( $1,194 - 4,5 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ ) ( Sen ve diğ., 2008).

Metal yüzeyinde bir film halinde hazırlanan iletken polimerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu basit ve uygun bir yöntemdir. Yalçınkaya ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Polipirol/Kitosan kompozit filmi platin elektrotta dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir (Yalçınkaya ve diğ., 2009). Taramalı elektron mikroskopi sonuçları metal yüzeyinde kaplanan kompozit filmde herhangi bir çatlak ya da önemli bir kusur olmadan homojen olarak kaplandığını göstermiştir. Sentezlenen kompozit filmlerin morfolojilerinin kitosan ile polipirolde farklı olduğu bulunmuştur. TG-DTA sonuçlarına göre kompozit film kitosana göre daha iyi termal kararlılık göstermiştir. Elektrokimyasal ölçümler kompozit filmlerin çok sağlam ve elektroaktif olduğunu göstermiştir. Sentezlenen kompozit filmlerin yüksek kararlılıkları, bu filmlerin elektrokataliz, biyosensör, korozyon önleyici kaplama vb. uygulamalarda kullanılabilmesi açısından umut verici olduğunu göstermiştir (Şekil 1.16.).



Şekil 1.16. Polipirol/kitosan kompozitinin reaksiyon şeması.

Yapılan başka bir çalışmada ise, poli(propilenimin) (PPI) ile Polipirolün (PPy) yıldız kopolimeri hazırlanmıştır. Sentez prosedüründe öncelikle 2-pirol aldehit ile Poli(propilenimin) (PPI) arasındaki kondenzasyon polimerizasyonu ile pirol fonksiyonel gruplarına sahip PPI dendrimeri (PPI-2Py) elde edilmiştir. Daha sonra bu dendrimer üzerindeki pirol grupları, ortamdaki pirol monomeri ile amonyumpersülfatla kimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Ayrıca PPI-2Py elektrokimyasal olarak Platin elektrot üzerine biriktirilerek pirol burada da polimerleştirilmiştir. Bu çalışmalarda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Poli(propilenimin)-ko-Polipirol (PPI-ko-PPy) olarak adlandırılan yıldız kopolimer, Magnetik rezonans spektroskopisi (NMR), Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR), Termogravimetrik analiz (TGA), Taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışını kırınımı (X-RD), Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. PPI-2Py nin NMR sonuçlarından elde edilen 8,1 ppm' lik kaymanın N=CH bağına ait olduğu görüldüğünden yeni bir kimyasal yapının ortaya çıktığı ve bu yapının da 2-pirol aldehit dendrimeri olduğu anlaşılmıştır. FT-IR bandlarından elde edilen sonuçlara göre dendrimer parçalarından  $\nu$  (N=C) bağına ait  $1634\text{ cm}^{-1}$  de kuvvetli bir pik görülmüştür.  $\nu$  (N-H) bağına ait  $729\text{ cm}^{-1}$  deki pik bu grubun pirol halkasına  $\alpha$ - pozisyonundan bağlandığını göstermektedir. TGA ve EIS sonuçlarına göre PPI-ko-PPy profillerinin bozulmadığı ayrıca iyonik iletkenliğin daha gelişmiş termal kararlılık sergilediği görülmüştür. Yıldız kopolimerin iletkenlik ölçümlerinden  $0,7\text{ Scm}^{-1}$  lik elektronik iletkenliğe sahip bir yarı iletken olduğu bulunmuştur. PPI-ko-PPy, PPy-2Py den termal olarak daha kararlı yapı göstermiştir. TGA ve EIS sonuçlarına göre de daha iletken bir yapı gözlenmiştir (Abd Almonam ve diğ., 2010).

Pirol ailesinin yeni serisi N-süstitüe fenil orto, meta ve para pozisyonu ile bağlı alkil gruplarını içeren piroller, elektroaktif polimerler olarak sentezlenebildiklerinden yenilikçi monomerlerdir. Yapılan bir çalışmada, N-(metil)fenil polipirolleri elde etmek için bu monomerler iyonik sıvılar içinde elektropolimerize edilmiştir. N-süstitüe polipiroller, benzen halkasındaki metil grubunun konumuna ve sentez ortamına göre farklı morfoloji ve iletkenlikler göstermiştir. Elektriksel iletkenlik değeri metil grubunun pozisyonuna göre değişir ve ticari olarak elde edilen ortamlarda sentezlenenlere göre bu iletkenlik değerleri daha yüksektir. ( $>10^{-5}\text{ Scm}^{-1}$ , dir.). Oluşan polimer filmler FTIR, UV-Vis spektroskopisi, kontak açılı ölçümleri, dönüşümlü

voltametri ve elektrokromik davranışları ile birlikte taramalı prob mikroskopik tekniği ile karakterize edilmiştir. Orto, meta ve para-metil(fenil)pirol, hidrofobik iyonik sıvı içinde anodik oksidasyon yöntemiyle kolayca sentezlenerek elektropolimerize edilmiş ve polipirol ailesinin yeni bir dizi serisi oluşturulmuştur. FTIR ve UV-Vis'den elde edilen optik sonuçlara göre N-(metil)fenil polipirolerin spektrumları metil grubunun pozisyonundan etkilenmiştir. N-(metil)fenil polipiroler benzen halkasındaki metil grubunun pozisyonuna göre değişik morfolojiler ve iletkenlik göstermiştir. Bu polimerlerin iletkenlik değerleri yarı iletken materyallerin iletkenlik değerleri arasındadır. ( $10^{-5}$  S/cm'dir.) Bu yeni seri N-(metil)fenil polipiroler aynı zamanda anahtarlama özelliği sergilemiştir. Örneğin düşük voltaj uygulaması ile renkleri altın kahverengiden griye dönüşmüştür. Kompakt ve yapışık ince filmler iyi elektrokatalitik aktivite ve kararlılık sergilemiştir (Ahmad ve diğ., 2011).

## **1.8. Polipirolerin Uygulama Alanları**

Polipirolerin bazı uygulama alanları aşağıdaki gibi verilebilir;

### **1.8.1. Enerji Depolama Sistemlerinde**

Enerji depolama sistemlerinde polipirol nanokompozitler kullanılabilir. Yapılan bir çalışmada koaksiyonel haloysit/polipirol tübüler nanokompozit hazırlanmış ve değişik tekniklerle karakterize edilmiştir. Burada haloysit nanotüpler yalıtkan bir malzemedir sadece polipirolün kaplanabilmesi için destek materyali olarak kullanılmıştır. Bu çalışma göstermiştir ki nanokompozitler geniş iletkenlik değerine sahiptir ( $40 \text{ Scm}^{-1}$ 'den büyük) ve düşük sıcaklıklarda dahi elektriksel iletkenlik gösterdikleri için elektrokimyasal enerji depolama uygulamalarında kullanılabilirler (Yang ve diğ., 2010).

### **1.8.2. Elektrokromik Cihazlarda**

Polipirol kopolimerleri kullanılarak hazırlanan elektrotlar ile elektrokromik cihazlar hazırlanabilir. Da Silva ve arkadaşları, İki yönlü elektrokromik cihazda optik saydam elektrotları poli[R-(-)-3-(1-pirol)propil-N-(3,5-dinitrobenzil)- $\alpha$ -fenilglisin]

(poli(DNBP) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ince filmler ile modifiye etmişler. Montaj işleminden sonra cihazı spektroeletrokimyasal tekniklerle karakterize etmişlerdir. Bu cihazın en iyi performans ve potansiyel çalışma aralığını elde etmek için filmlerin kalınlığı göreceli olarak ayarlanmıştır. Bu cihaz atmosferik koşullar altında 350 şarj/deşarj sırasında renk değişimi göstermiştir. Cihazda poli(DNBP) filmler için  $45 \text{ mCcm}^{-2}$  yük ile biriktirildiğinde en iyi performans elde edilmiştir. Şarj vedeşarjdaki stabiliteyi sağlamak için poli(DNBP) ve PEDOT elektrotların yükleri dengede tutulmalıdır. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki ITO elektrotların teknolojik uygulamalarında poli(DNBP) filmlere dayalı cihazların kullanımı ilginç sonuçlar göstermiştir. Bu cihazın atmosferik koşullar altında üretilmesi ve çalışması bir avantajdır. Polimer sentezi sırasında ayrıca Etilenoksit ve Epiklorhidrin rastgele kopolimerinin P(EPI-EO), polimer elektrolit kullanılmasından dolayı sıvı gerekli olan sızdırmazlık özelliği ortaya çıkmıştır (Da Silva ve diğ., 2011).

### **1.8.3. Membran Elektrotlarda**

Yapılan bir çalışmada ise organik-inorganik kompozit katyon değiştiricisi olan Polipirol Sn(IV)fosfat, Sn(IV)fosfat matrisi içine polipirolün sol-jel oluşturmak üzere karıştırılması ile sentezlenmiştir. Bu materyallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), Element analizi (CHN), İndüklenmiş eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA-DTA) ve X-ışını kırınımı (XRD) yöntemleri ile karakterize edildiğinde iyon değişimi davranışı gözlenmiştir. Hazırlanan materyalin toksik ve ağır bir metal olan Mn(II)'nin seçici olarak tespit edilmesinde kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bu materyallerin seçici doğası nedeniyle iyon seçici membran elektrot yapımında elektroaktif bileşen olarak kullanılmaktadır. Bu önerilen membran elektrotların inorganik iyonlar içinde civa iyonunu en iyi ayırdığını göstermektedir. Bu elektrodun analitik uygulaması su içerisindeki Mn(II)nin elektrometrik titrasyonu sırasında indikatör elektrot olarak kullanılmalıdır (Khan ve diğ., 2011).

#### 1. 8. 4. Korozyon İnhibitörlerinde

En iyi korozyon koruması, metali çevresinden ayıran bir bariyer yapmaktır(Bereket ve diğ., 2005). Korozyon öncelikle inhibitörlerin kullanımını veya katodik korumayı içeren, farklı tekniklerle korozyon kontrolünün çalışıldığı demir endüstrilerinde önemlidir. En etkili ve verimli inhibitörler yapılarında  $\pi$ - bağlarına sahip olan organik bileşiklerdir. İlk çalışmalar pirol, tiyofen, anilin ve bunların türevleri olan bileşiklerin inert olan altın, platin, grafit, camsı karbon gibi elektrotlar üzerinde anodik yükseltgenme ile polimerleşmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Yapılan bir çalışmada, Poli(N-metilanilin) (PNMA) ve polipirol dodesilsülfat homopolimerlerin çift katlı kaplamaları potansiyometrik yöntem ile hafif çelik (MS) yüzeyi üzerinde sulu oksalik asit çözeltisinde elektrokimyasal olarak hazırlanmıştır. Polipirolde dodesilsülfat iyonunu dopant iyon olarak kullanmak üzere polipirolün polimerizasyonu sırasında ortama sodyumdodesilsülfat ilave edilmiştir. Bu kaplamaların karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve Alan etkili taramalı elektron mikroskopisi (FESEM) ile karakterize edilmiştir. Polimer kaplı MS elektrotların korozyon davranışı 0,5 M HCl çözeltisinde Tafel testi ve Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile incelenmiştir. PNMA/Polipirol-DS çift katlı kaplamaların korozyon testinden sonra koruyucu kaplamalar arasında olduğu ve tüm zamanların en iyi korozyon direnci sergilediği görülmüştür. PNMA/Polipirol-DS çift katlı kaplamalar ve polipirol-DS homopolimerlerin koruma verimliliği son derece yüksektir. Çünkü polimerlerin anyonik geçirgenliği yüksek korozif çözeltilerde bile dodesilsülfat iyonları nedeniyle çok düşüktür. Bu sonuca göre PNMA/Polipirol-DS çift katlı kaplamalar korozyona karşı en iyi koruma sergilerler. Sonuç olarak iletken polimerlerin koruyucu özellikleri geliştirilebilir ve çift katlı kaplamaları hazırlanabilir ve polimer filmlerin sentezinde anyonik yüzey aktif madde olarak SDS gibi maddeler kullanılabilir (Zeybek ve diğ., 2011).

### **1.8.5. Sensör Uygulamaları**

İletken polimerlerin kullanıldığı sensörlerin birçok türü hem kimyasal hem de biyolojik amaçlı olarak kullanılmaktadır. Biyolojik sensörler, analitik, biyokimya ve mikroelektronik bilim dallarının birlikte uyumlu kullanılması ile oluşturulan cihazlardır. Bu cihazlar, bulanık biyolojik çözeltiler için kullanışlı olup, basit bir görünüme sahiptirler. Bir biyosensör, genel olarak, uygun bir enerji iletim cihazı ile yakın temasta olan bir biyolojik bileşenin kullanılması ile oluşur. Analit çözeltisi ile biyolojik bileşenin biyokimyasal reaksiyonu sonucunda oluşan sinyaller, dedektörde elektrik sinyaline çevrilerek okunur. Biyolojik çözeltinin pH'sındaki değişime cevap olarak ölçülen iletken polimerin elektronik iletkenliğindeki değişiklik, biyolojik moleküller için sensör amaçlı kullanılabilir. İstenilen molekül tayini için polimer matrisi içine enzimin immobilize edilmesi gereklidir (Raffa ve diğ., 2003; Forzani ve diğ., 2004). Çözeltideki spesifik bir gaz veya iyonu tayin etmek için sensör olarak polipirolün uygulanması önemlidir. Polianilin ve türevleri alkol buharları için sensör olarak kullanılmaktadır (Xian ve diğ., 2005). İletken polimer ile oluşturulan sensör cihazları farmakoloji ve tıp alanında kullanılmaktadır. Polipirol kopolimer ve kompozitleri kullanılarak oluşturulan nem sensörleri, gaz sensörleri, pH sensörleri, enzim ve biyosensörleri ile ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur.

#### **1.8.5.1. Nem Sensörlerinde**

Nem kontrolününün izlenmesi önemlidir. Çünkü nem, hem yaşam aktivitesini hem de sağlığımızı etkileyebilir (Traversa, 1995; Corres ve diğ., 2008). Şimdiye kadar polimer esaslı rezistif ve kapasitif sensörler nem tayininde büyük ölçüde kullanılmıştır. Bu sensörler düşük maliyetli, kolay imal edilen yüksek hassasiyetli sensörlerdir (Sakai ve diğ.,1996; Li ve diğ.,2005) Ancak bu sensörler yüksek empedans nedeniyle düşük bağıl nemi algılayamazlar (Caliendo ve diğ., 2002; Li ve diğ.,2005). Düşük nemi tespit etmek için birçok yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler arasında, sensör yapımında iletken polimerlerin kullanılmasıyla, kendi içsel yüksek iletkenlikleri sayesinde daha hassas ölçümler yapılmıştır. Malzemelerin içine nem algılayan polimer matris ilave edildiğinde sensörlerin empedansı düşük nem oranlarında azalma göstermiştir (Li ve

diğ., 2007). Bu konuda Chen ve arkadaşlarının (Chen ve diğ., 2005) yaptığı çalışmada, nem ölçmede algılama malzemesi olarak karbonnanotüp/Nafyon (CNT/Nafyon) kompoziti kullanılmıştır. Karbonnanotüp ve karbon siyahı neme yüksek duyarlılık ve doğrusallık sergileyen sensörlerdir ( $R^2=0,995$ ). Yine Li ve arkadaşları polimer malzemelerin, düşük nemi algılamada kullanılan karbonnanotüp ve karbon siyahı kompozitindeki karbon içeriğinin duyarlılık özelliklerini etkilediğini belirtmişlerdir (Li ve diğ., 2005; 2007). Aynı çalışma grubu, son zamanlarda polipirol kompozit filmlerin düşük nem iletkenlik düzeylerini algılama özelliklerini geliştirmişlerdir (Li ve diğ., 2008).

Yapılan bir çalışmada neme çok hassas hale getirmek için polipirolün, 1,4-bromobütan ile kuarternize edilmiş yüzeyde, buhar fazı polimerizasyonu ile çapraz bağlı poli(4-vinil piridin) film biriktirilerek kompozitini hazırlamışlardır. Polipirol kompozit oda sıcaklığında kimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilmiştir. Sensörün elektriksel özellikleri ölçülmüş, elde edilen sonuçlara göre polipirol kuarternize kompozit film çok düşük nemde düşük empedans sergilemiştir. Kompozit sensör % 0 bağıl nem (BN) de dahi düşük empedans göstermiştir. Neme karşı iyi duyarlılık ve hızlı tepki verdiği bulunmuştur. Daha önce yapılan çalışmalara göre (Wilson, 2007; Waghuley ve diğ., 2008) polipirolün mükemmel elektrik, mekanik ve termal özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sentez kolaylığı açısından da dikkate değerdir (Sun, 2009).

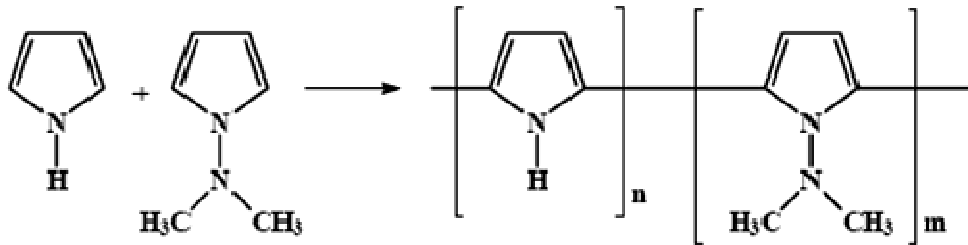
#### **1.8.5.2. Gaz Sensörlerinde**

Joshi ve arkadaşları polipirol ince filmlerin gaz sensörü özelliklerini araştırmışlardır. Polipirolün ince filmlerini kimyasal polimerizasyon tekniği ile hazırlamışlardır. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) sonuçlarından polipirolün oluştuğu görülmüştür. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile morfolojik yapılarına bakıldığında taneciklerin düzgün yapıda ve 0,6  $\mu\text{m}$  büyüklüğünde olduğu bulunmuştur. Polipirol film kompozisyonu X-ray fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Bu filmlerin oda sıcaklığında  $\text{NH}_3$  ve  $\text{NO}$  gazlarına karşı algılama davranışları incelenmiştir. Bu filmlerin  $\text{NH}_3$ ' ü 4-80 ppm aralığında  $\text{NO}$ ' ya göre 5 kat daha seçici olarak algıladığı görülmüştür (Joshi ve diğ., 2011).



### 1.8.5.3. Biyosensörlerde

Polipirol kopolimerleri enzim sensörlerinde iletim mekanizması olarak da kullanılabilir. Yapılan bir çalışmada, glukoz oksidaz enzimi (GOx), elektrokimyasal olarak sentezlenen Piro (Py)/N,N-dimetilaminopiro kopolimeri ile modifiye edilmiş elektrotlarda tutularak glukoz için yeni bir enzim sensörü hazırlanmıştır (Sen, 2009) (Şekil 1.17.).



Şekil 1.17. Py/DMA Py kopolimerinin yapısı.

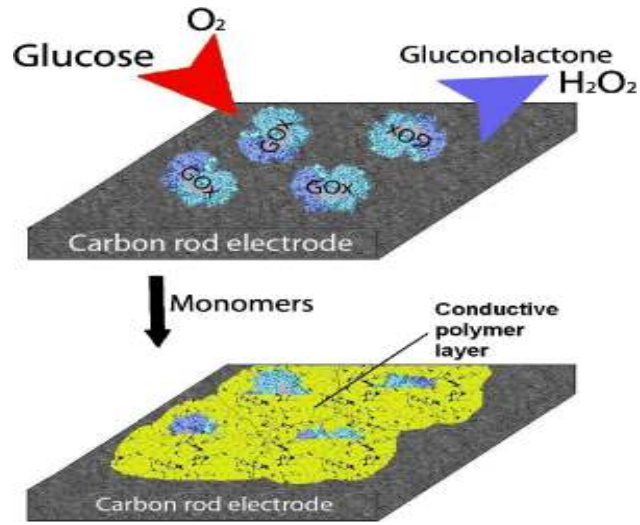
Sentezlenen polimerik film, dönüşümlü voltametri (CV) ve fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Enzim elektrodun amperometrik cevabı,  $H_2O_2$ 'in enzimatik olarak elektrooksidasyonu sonucu, Ag/AgCl referans elektroduna karşı +0,70 V'da ölçülmüştür. Enzim elektrotların cevabına, kopolimer bileşimi, pH, sıcaklık ve substrat derişiminin etkileri araştırılmıştır. Optimum pH 25 °C'de 7,4 olarak bulunmuştur ve elektrodun cevap süresi 45 s olarak ölçülmüştür. Bu elektrodun lineer çalışma aralığı 10 mM'dan  $5 \times 10^{-6}$  M' a kadardır. İmmobilize sistemdeki Michaelis Menten sabitinin ( $K_{Mapp}$ ) değeri 3,70 mM ve serbest enzimdeki değeri 3,19 mM dır. Bu sonuç enzim elektrot hazırlandığında enzimin yapısında hiçbir denatürasyon olmadığını göstermiştir. Bu immobilize enzim sisteminin aktivasyon enerjisi de  $30,25 \text{ kJmol}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu değer literatürde kabul edilebilir aralıktadır. Bu çalışma gösteriyor ki sentezlenen Py/DMA Py kopolimeri, glukoz için kararlı ve duyarlı bir biyosensör hazırlamak için iletim mekanizması olarak

kullanılabilir. Py/DMAPy kopolimer esaslı biyosensörler bir çok avantaj sağlar. Bu avantajlar: sıcaklık kararlılığı, basitlik, tepki süresinin kısalığı, enzim-substrat arasındaki yüksek etkileşim, glukozu hızlı tespit etmedeki düşük maliyet olarak sıralanabilir.

Palomera ve arkadaşları, pirol ve ferrosen karboksilat modifiye pirol kopolimeri (P(Py-FcPy)), indiyum tin oksit (ITO) kaplı cam yüzey üzerinde elektrokimyasal polimerizasyon ile hazırlamışlar. Glukoz oksidazı, polimer elektrokimyasal olarak biriktirilirken polimer içerisinde tutuklamışlardır. Kopolimerizasyonda kullanılan 4-(1H-Pirol-1-yl) fenil ferrosenkarboksilat kimyasal olarak sentezlenmiş ve <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Ferrosen P(Py-FcPy) kopolimerinin redoks aktivitesini kesin olarak takip edebilmek için elektron hareketliliğini sağlayan gruptur. İmal edilen GO<sub>x</sub>-P(Py-FcPy)/ITO elektrot, dönüşümlü voltametri (CV) ile karakterize edilerek, glukoz derişimini tayin etmek üzere CV ve amperometrik teknikleri kullanılarak standart çözeltiler varlığında optimize edilmiştir. Elde edilen biyo-elektrot 16,8 mM'a kadar lineer cevap göstermiştir. Tayin limiti 0.17 mM ve Michaelis-Menten sabiti ise 1,6 mM'dır. Elektrodun hassasiyeti ise 19,21 µA mM<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Sonuçlar ferrosen modifiye edilmiş polipirol filmin elektrokimyasal biyosensör yapımında hassas olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Palomera ve diğ., 2011).

Yapılan bir başka çalışmada, enzimatik olarak sentezlenmiş polianilin ve polipirolun amperometrik glukoz biyosensörü yapımına uygun olup olmadığı değerlendirilmiştir. Pirol ve anilinin polimerizasyonu grafit disk elektrot üzerine gluteraldehit ile çapraz bağlanarak tutturulan GO<sub>x</sub> in katalitik aktivitesi sayesinde başlatılmıştır. Polimerizasyon reaksiyonunu başlatan ana gösterge polimerizasyon reaksiyonun başlatıcısı olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve ortam olarak da β-d-glukonik asitin kullanılmasıdır. Glukonik asit burada Polianilin (PANI) ve Polipirolun (PPy) nin oluşması için en uygun pH ortamını sağlamaktadır. Polimerizasyon reaksiyonu sırasında GO<sub>x</sub>/PANI ve GO<sub>x</sub>/PPy elektrotlarını oluşturmak üzere GO<sub>x</sub> , PANI ve PPy nin içerisinde kendi kendine kapsülленerek immobilize edilmiştir. GO<sub>x</sub>/PANI ve GO<sub>x</sub>/PPy elektrotları içinde biyokatalizör olarak davranan GO<sub>x</sub> in kinetik özellikleri araştırılmış ve sonuçları GO<sub>x</sub> elektrotlar ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki hem GO<sub>x</sub>/PANI ve hem de GO<sub>x</sub>/PPy elektrotlar kendi kendine kapsülленmiştir. GO<sub>x</sub> katalitik

reaksiyon kinetiğinde PANI ve PPy için farklı parametreler sergilemiştir. Bu elektrotlar,  $GO_x$  elektrotlar ile karşılaştırıldığında daha geniş bir konsantrasyon aralığında glukoz algılamıştır. Ayrıca  $GO_x/PANI$  ve  $GO_x/PPy$  elektrotların analitik sinyalleri iyi bir operasyonel kararlılık ve tekrarlanabilirlik sergilemiştir (Şekil 1.18.) (Kausaite ve diğ.,2011).



Şekil 1. 18.  $GO_x$  tutuklanmış iletken polimer elektrotun yapısı.

Şenel yaptığı çalışmada Glukoz oksidazı ( $GO_x$ ) kovalent bağ ile ferrosen dallı polipirol kopolimer üzerinde elektrokimyasal olarak immobilize ederek amperometrik glukoz biyosensörü yapmıştır. Ferrosen-pirol monomerler olan; ferrosen etanol ve 3-(1H-pirol-1-il)propanoik asit, ferrosen pirolün, pirol monomerlerinin arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Bu monomerler elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntem ile polimerleştirilmiştir.  $GO_x$ , kovalent amin bağlarını oluşturmak için bağlayıcı maddeler kullanılarak kopolimer kaplı elektrot yüzeyinde immobilize edilmiştir.  $GO_x$  immobilizasyonu ile hazırlanan kopolimer filmler glukozun amperometrik algılanması için kullanılmıştır. Elektrodun glukozu karşı amperometrik cevabı pH sı 7 olan fosfat tamponunda Ag/AgCl elektroduna karşı sabit +0,38 V'da

ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar açıkça gösteriyor ki kopolimerdeki ferrosen gruplar,  $GO_x$  redoks merkezi ile elektrodun yüzeyi arasında elektron transferi aracısı olarak önemli rol oynarlar. Ayrıca bu biyosensörün pH, sıcaklık etkileri, depolama, yeniden kullanılabilirliği ve amperometrik glukoz biyosensör girişimi incelenmiştir. Py/Py-CO<sub>2</sub>H/Py-Fc kopolimer ve redoks enzimleri pratik fabrikasyon ile enzim elektrot olarak kullanılabilir. Bu yeni glukoz enzim elektrotlar, hızlı, hassas ve ucuzdur (Şenel., 2011).

Yapılan bir çalışmada sakkarit tayini için N-Fenilboronik asit substitue polipirol temelli sensör geliştirilmeye çalışılmıştır. 3-(1H-pirol-1-il)fenilboronik asit ilk kez platin elektrot yüzeyi için algılama yüzeyi olarak kullanılmak üzere elektrokimyasal döngüsel voltametri (CV) tekniği ile sentezlenmiştir. Monomer ve polimer karakterizasyonu NMR, FTIR, TOF-MS, SEM ve AFM teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Bu sensörün uygulanabilirliği sakkaritlerin (D-glukoz, D-fruktoz, D-galaktoz, D-laktoz ve D-sakkaroz) potansiyometrik tespitinde test edilmiştir. Polipirol-fenilboronik asit ve sakkaritler arasında bağlayıcı etkileşim D-fruktoz> D-glukoz> D-galaktoz> D-laktoz>D-sakkaroz sırasını izlemiştir. Fenilboronik asitin D-glukoz ve D-fruktoz arasındaki bağlayıcı etkileşimine pH'nın etkisi araştırılmıştır. En iyi etkileşim pH 12' de elde edilmiştir. Sensörün tekrar kullanılabilirliği test edilmiş ve 10 kullanıma kadar sensörde herhangi bir yanıt değişikliği gözlenmemiştir. Bu orijinal sensörün özellikleri şunlardır; biyoalgılayıcı yüzeyin kolay ve hızlı hazırlanması, tekrarlanabilirliği, farklı sakkaritlerle etkileşmesi, sakkaritlerde doğrusal bir yanıt göstermesi, ölçümlerde geniş bir konsantrasyon aralığına sahip olması, sakkaritlerle kolay tepkime vermesidir. Bu sonuçlar polipirol tipi sensörlerin tekrar kullanılabilir biyosensör tasarımı için geliştirilebileceğini göstermiştir (Aytaç ve diğ., 2011).

Bourigua ve arkadaşları balık tazeliğini tespit etmek için iyi bir parametre olan Trimetilaminin (TMA) algılanması için amperometrik ve impedimetrik biyosensör geliştirmiştir. Bu biyosensörde Ferrosen ve Flavin içeren monooksijenaz (FMO<sub>3</sub>) enzimler ileten polipirol ile kovalent bağ ile bağlanmıştır. FMO<sub>3</sub> enzimi monooksijenli TMA'yı Trimetilamin-N-Okside katalizlemiştir. FMO<sub>3</sub> un katalizlenmesi için prostetik grup olarak Flavin adenin (FAD), ko faktör olarak NADPH ve kosubstrat olarak da moleküler oksijene ihtiyaç duyar. Polipirol matrisine substituent olarak bağlı Ferrosen gruplar TMA'nın algılanması için redoks propu olarak kullanılabilir. Biyosensörün yapımı Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR), Klinik voltametri ve

empedans ölçümleri ile karakterize edildi. TMA'nın tayini, polimer tabakalarının elektriksel özellikleri ile ilgili olan impedans ölçümleri ile karşılaştırılarak ferrosen gruplarının oksidasyon sinyallerine karşı alınan akım analizi ile yapılmıştır. Amperometrik ve impektometrik veriler TMA'nın  $0,4 \mu\text{g mL}^{-1}$ - $80 \mu\text{g mL}^{-1}$  derişim aralığında ölçülmüştür. Amperometrik ölçümler impedans tarafından gösterilen yük transfer direncindeki artış ile bağlantılı olan akım cevabında düşme olduğunu göstermiştir. Empedans spektroskopisi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi ( $0,4 \mu\text{g mL}^{-1}$ - $80 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) aralığında yüksek hassasiyet göstermiştir. Bu sonuçlar göstermiştir ki Ferrosenin FMO<sub>3</sub> katalitik reaksiyonunda redoks probu olarak kullanılmasında yüksek hassasiyet ve dinamik aralık elde edilmesini sağlamıştır. Bu biyosensör 16 gün boyunca kararlı kalmıştır. Biyosensör yüksek hassasiyet göstermiş ve gerçek numunelerde TMA'ya karşı seçiciliği, depolama sonrasında balıkta oluşan TMA'nın ölçülmesiyle test edilmiştir (Bourigua ve diğ., 2011).

Yapılan bir çalışmada polipirol(PPy) filmler içerisine fitazın (PhyA) fiziksel immobilizasyonuna dayanan amperometrik biyosensörler sulu ortamda hazırlanmıştır. PPy/PhyA filmler dönüşümlü voltametri ve yüzey ve yapısal karakterizasyon teknikleri olan Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) ile karakterize edilmiştir. Fitik asiti, pH sı 5,5 olan asetat tamponunda tespit etmek için oda sıcaklığında hem voltametrik hem de amperometrik yöntemler kullanılmıştır.


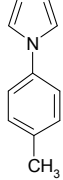
Biyosensörün tespit sınırı  $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$  dir. Hazırlanan biyosensör tohum, tahıl ve sebzelerde fitik asitin tipik analizi için yeterli değerler olan  $0,5$ - $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$  derişim aralığında doğrusal bir yelpaze sergilemiştir. Bu sonuçlar nispeten düşük maliyetli ve düşük işletme potansiyelleri ile PPy/PhyA biyosensörlerin fitik asitin tespit için alternatif çözüm olduğunu göstermiştir (Rodrigues ve diğ., 2011).

## 2. MATERYAL ve YÖNTEM

### 2.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

#### 2.1.1. Kimyasal Maddeler

Çizelge 2.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Kimyasal Maddeler	Temin Edilen Firma
Pirol 	Merck
N-p-toluenpirol 	
Demir(III)klorür (susuz) (FeCl <sub>3</sub> )	Riedel-de-Haen
Amonyumpersulfat ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Fluka
Hidroklorik asit (HCl) (% 35, d=1,190 g/mL)	Merck
Asetik asit (CH <sub>3</sub> COOH) (% 100, d=1,050 g/mL)	Merck
Asetonitril (ACN) (% 99,9)	Riedel-de-Haen
Sodyumdodesilbensensulfonat (NADBS)	Merck
Tetradesiltrimetilamonyumbromür (TTAB)	Merck
Tween-20	Merck
Sodyumdihidrojenfosfatmonohidrat (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O)	Fluka
Glukoz Oksidaz (GO <sub>x</sub> )	Sigma
D-(+)-Glukoz (susuz)	Fluka
Glutaraldehit (% 25)	Aldrich
Sodyumhidroksit (NaOH)	Fluka

**Çizelge 2.2.** Deneylerde kullanılan yüzey aktif maddelerin açık formülleri.

Sodyumdodesilbenzensülfonat (NADBS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{SO}_3\text{Na}^+$
Tetradesiltrimetilamonyumbromür (TTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{---}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
Tween-20	<p>Sum of <math>w+x+y+z=20</math></p>

## 2.1.2. Aletler ve Cihazlar

### 2.1.2.1. Manyetik Karıştırıcı

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

### 2.1.2.2. Vakum Pompası

Sentezlenen polimer örnekleri düşük basınçlara inebilen Heidolph model vakum pompası ile süzüldü.

### **2.1.2.3. Vakum Etüvü**

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

### **2.1.2.4. Ultrasonik Banyo**

Polimerleşme ve enzim çalışmasında kullanılan çözeltiler Bandelin Sonarex RK100 model ultrasonik banyo kullanılarak dispers edildi.

### **2.1.2.5. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR)**

Polimerlerin FTIR spektrumları Perkin Elmer model spektrometre kullanılarak alındı.

### **2.1.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Polimerlerin yüzey morfolojileri JEOL JSM-5600 LV model taramalı elektron mikroskobunda incelendi.

### **2.1.2.7. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)**

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

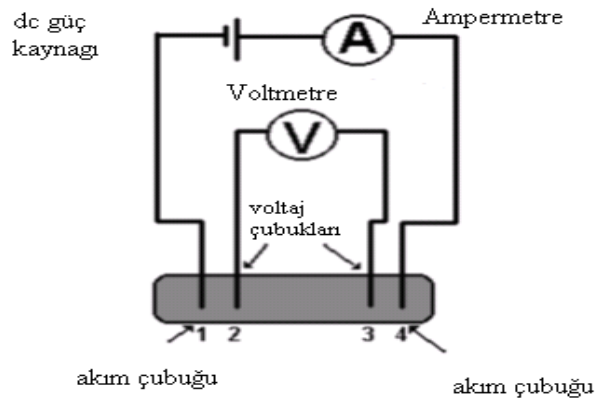
### **2.1.2.8. Dört Nokta İletkenlik Ölçüm Cihazı (Four Probe) ve İletkenlik Ölçümleri**

Bir polimerin elektriksel iletkenliği akım yoğunluğunun (J) elektrik alanına (E) oranı şeklinde tanımlanır.



$$\sigma = J/E \quad (2.1)$$

İletken polimerler yaygın çözücülerde zayıf çözüldüğü için katı halde iletkenlik ölçümlerinin alınması daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu nedenle iletkenlik ölçümleri katı halde yapılmaktadır. Polimerlerin iletkenliği hem DC (doğru akım) hem de AC (alternatif akım) kullanılarak dört nokta (four probe) veya iki nokta (two probe) teknikleri kullanılarak ölçülebilmektedir. DC (doğru akım) iletkenlik ölçümlerinde yalnız polimerin içinden geçen net yük ölçülürken, AC (alternatif akım) iletkenlik ölçümlerinde, elektriksel iletkenlik değişen elektrik alanının frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülür. Dört nokta tekniğinde iletkenlik ölçümü yapılırken; belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan veya sıkıştırılarak pellet haline getirilen polimerlere dört adet elektrot yerleştirilir. Elektrotların ikisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür. Bu teknik Van der Pauw tarafından geliştirilmiştir. Bu çalışmada sentezlenen polimer örneklerinin iletkenliklerinin ölçümünde bilgisayar destekli dört nokta cihazı ile kullanıldı (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümü şeması.

Polimerlerin iletkenlikleri, Van der Pauw tarafından geliştirilen eşitlik ile hesaplanır (Eşitlik 2.2).

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

$\sigma$  = İletkenlik ( $\text{Scm}^{-1}$ )

V= Polimere uygulanan potansiyel (Volt)

I= Pellet içinden geçen akım (Amper)

d= Pellet kalınlığı (cm)

Polimer örnekleri basınç altında sıkıştırılıp pelletleri hazırlandı. Pelletlerin kalınlıkları elektronik dijital mikrometreler ile ölçülerek dört nokta cihazı ile 25°C sabit sıcaklıkta 5 Volt potansiyel uygulanarak 5 dakikada bir üç ölçüm yapıldı. Van der Pauw eşitliğinden iletkenlikleri hesaplandı.

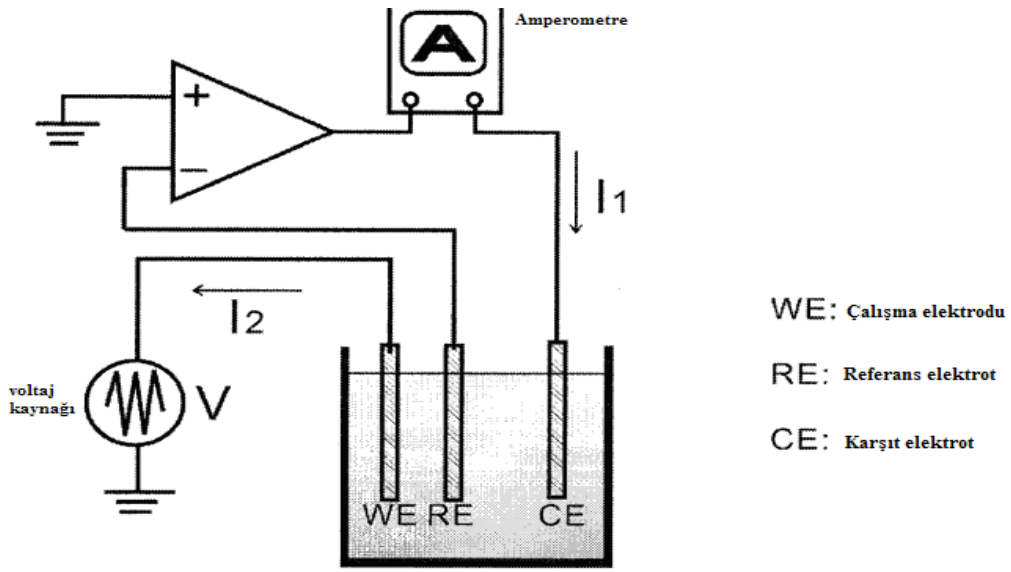
#### **2.1.2.9. Elektronik Dijital Kalınlık Ölçer (Mikrometre)**

İletkenlik ölçümü yapılacak polimer pelletlerinin kalınlıkları 0,001mm hassasiyete sahip 0-25 mm arası kalınlık ölçebilen elektronik dijital mikrometre ile yapılmıştır.

#### **2.1.2.10. a. Potansiyostat ve Elektrokimyasal Ölçümler**

Pek çok elektrokimyasal ölçüm metodu vardır ve bunların hepsi potansiyostata dayanır. Amperometrik bir ölçümde potansiyostat önceden belirlenen bir gerilimde biyosensöre uygulanır ve akım cevabına bakılır. Elektrokimyasal alanda tipik bir potansiyostat Şekil 2.2.'deki gibi gösterilebilir. Elektrotlar metallerle veya yarı

iletkenlerle inşa edilmiş katı bağlantılardır. Elektrotlar kimyasal reaksiyonla elektrik sistemi arasında bağlantıyı sağlayan ara birimlerdir. Elektrotlar fonksiyonlarına göre çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot olarak sınıflandırılır. Potansiyostat uygulanan gerilim ile akımın cevabını ölçer. Çalışma ve referans elektrotları arasında gerilim uygulanır ve çalışma ve karşıt elektrotlar arasındaki akım değerleri ölçülür (Yang, 2008).



Şekil 2.2. Elektrokimyasal potansiyostat sisteminin görünüşü.

Deneyde Gamry 300 Model potansiyostat cihazı kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak glassy karbon elektrot kullanıldı. Karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılırken, referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanıldı. Deneylerde elektrodu kaplamak için damla kurutma yöntemi uygulandı. Dönüşümlü voltametri (CV) ile glukoz cevabına bakıldı.

### 2.1.2.10. b. Dönüşümlü Voltametri (CV)

CV, dönüşümlü voltametri bütünü elektrokimyasal metotları arasında en çok uygulanan metoddur. CV'de potansiyel; ilk olarak ileri yönde taranan, istenen potansiyelde duran ve sonra ters yönde taranan üçgensel bir dalga şeklinde uygulanır. Filmlerdeki elektroaktif türlerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerini belirlemek için voltamogram potansiyel aralığı seçilir. Potansiyele karşı akım grafiğindeki pik elektrodun altında ve filmdeki elektroaktif örnek arasındaki elektronların akışını gösterir. İdeal tersinir voltamogram biçimsel yüzey redoks reaksiyonunda simetrik indirgenme ve yükseltgenme piklerinin aynı pik potansiyelleriyle eşit yükseklikte olduğunu gösterir (So, 2008). Voltametik yöntemlerde kullanılan elektrokimyasal hücreler, genellikle üç elektrotludur. Çalışma elektrodu olarak mikro, yarı mikro elektrotlar tercih edilir. Karşılaştırma elektrodu sulu ortamda kalomel, susuz ortamda Ag/AgCl elektrodudur. Karşıt elektrot olarak alanı büyük Pt levha ya da tel kullanılır. Dönüşümlü voltametri yönteminde zamanla artan potansiyel programı uygulanır ve istenilen gerilim değerine ulaşıncaya kadar uygulanan gerilim zamanla doğrusal olarak azalacak şekilde ters çevrilir. Kütle sadece difüzyon ile aktarılır. Bu yüzden pik şeklinde eğriler elde edilir ve bu eğrilere dönüşümlü voltamogram adı verilir.

Gerilim tarama yönü ters çevrildiğinde başlangıçta indirgenen tür yükseltgenir ve buna ait yükseltgenme piki gözlenir. Anodik ve katodik pik gerilimlerinin tam ortası o sistemin  $E^0$  (formal gerilim) değerine eşittir. Tersinir sistemler için ileri yöndeki pik akımı geri yöndeki pik akımına eşit olmalıdır. Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı bir şekilde incelenmesi ile bir sistemin kaç adımda ve hangi gerilimlerde indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrot tepkimesinin tersinir olup olmadığını, tepkime ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile elele gidip gitmediğini, yüzeye tutunma olup olmadığını anlamak mümkündür.

Tersinir bir sistem için pik akımı,  $\dot{I}_p$ , (2.3) eşitliği ile verilir (Bard and Faulkner, 1980).

$$\dot{I}_p = kn^{3/2} AD^{1/2} C_V^{1/2} \quad (2.3)$$

$I_p$ : Pik akımı (amper)

n: Elektrot tepkimesinde aktarılan mol elektron sayısı

A: Çalışma elektrodunun alanı ( $cm^2$ )

D: Difüzyon katsayısı ( $cm^2/s$ )

C: Elektroaktif maddenin derişimi ( $mol/cm^3$ )

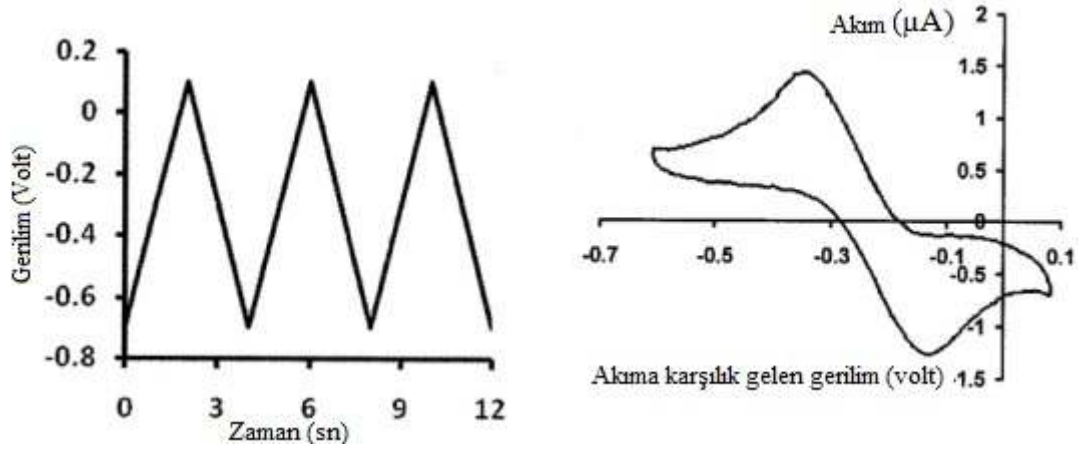
v: Gerilim tarama hızı (Volt/s)

k: Randles-Sevcik sabiti ( $2,69 \times 10^5$ )

Gerilim tarama programı bir kez uygulanabileceği gibi ard arda istenilen sayıda da uygulanabilir. Tek program uygulandı ise bu voltamograma tek döngülü voltamogram denir. Voltamogramda geri pik gözleniyor ve pik akımı tarama hızının karekökü, ile artıyorsa elektrot tepkimesinin tersinir olduğuna karar verilir. Akım-potansiyel eğrileri, hem katodik hem de anodik olayları gösterir. Tepkime tersinir olduğunda taramanın bir yönünde indirgenme ve diğer yönünde de yükseltgenme olacağı için, her iki olaya karşın gelen katodik ve anodik pikler elde edilir. Bu piklerin yükseklikleri birbirine eşit olur ve pik potansiyelleri arasında da;

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,0591 / n \quad (2.4)$$

kadarlık fark oluşur. Olayın tersinirliği azaldıkça tersinmez olaya ilişkin pikin yüksekliği giderek azalır ve pik potansiyelleri arasındaki fark da artar. Tamamen tersinmez durumlarda tersinmez olaya karşı pik kaybolur. Böylelikle yöntem bu özelliğinden yararlanılarak elektrot tepkimesinin tersinir olup olmadığını belirlemek amacıyla kullanılır (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Dönüşümlü voltamograma karşılık gelen gerilim-zaman grafiği (Yıldız, 1993).

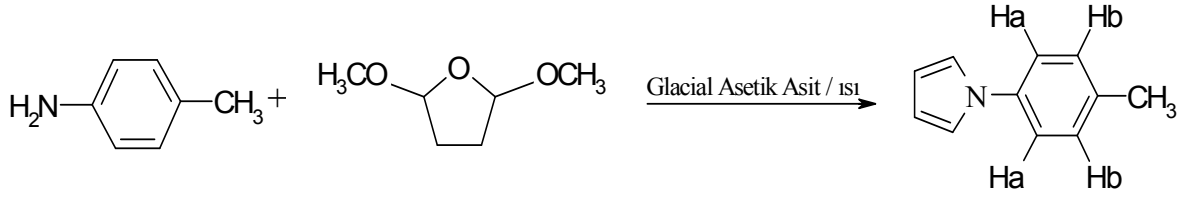
### 2.1.2.11. Deneyde Kullanılan Elektrotlar

Deneyde çalışma elektrodu olarak 3 mm çapında Glassy Karbon disk elektrot ( $0,0314 \text{ cm}^2$ ), karşılaştırma elektrodu olarak Ag/AgCl elektrodu ve karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot kullanıldı. Glassy Karbon disk elektrot her çalışmadan önce 0,05 mikronluk Alumina ile düzgün bir yüzey oluşturmak üzere parlatıldı. Bu elektrot daha sonra sırasıyla distile su ve çalışılacak çözücü ile yıkanıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

## 2.2. Deneysel Kısım

### 2.2.1. N-(p-toluen)pirol Monomerinin Sentezi

26,5 ml glacial asetik asit ve 0,059 mol p-toluidin 100 ml' lik iki boyunlu balona konularak mantolu ısıtıcıya yerleştirildi ve karıştırma işlemi başlatıldı. Karışıma 10-15 dakika süresince 0,059 mol 2,5-dimetoksitetrahydrofuran damlatma hunisi yardımıyla eklendi. Çözelti bir saat boyunca sıcaklık altında reflaks edildi. Daha sonra mikro damıtma düzeneği yardımıyla asetik asit çözülden uzaklaştırıldı. Geriye kalan koyu renkli çökelek kristallendirildi ve N-(p-toluen)pirol monomeri elde edilmiştir (EN:74°C, Verim: % 66) (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. N-(p-toluen)pirol monomerinin sentez reaksiyonu.

[ IR (Vmax KBr): 718  $\text{cm}^{-1}$  (C-H eğilmesi), 1013  $\text{cm}^{-1}$  (benzen), 1072  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C-H eğilmesi), 1323  $\text{cm}^{-1}$  (C-H eğilmesi), 1474  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  eğilmesi), 1523  $\text{cm}^{-1}$  (aromatiklik), 1599  $\text{cm}^{-1}$  (C=C gerilmesi), 2859  $\text{cm}^{-1}$  (alifatik C-H gerilmesi), 3036  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C-H gerilmesi), 3141  $\text{cm}^{-1}$  (C-H gerilmesi(alken)),  $^1\text{H-NMR}$ : JHa-Hb: orto 7,36 Hz, Ha:6,41 ppm, JHb-Ha: meta 2,04 Hz, Hb: 7,45 ppm; Metil: 2,25 ppm spesifik dublet pik, Ha : 7,1 ppm spesifik triplet pik; H $\beta$  : 6,35 ppm spesifik triplet pik]

## 2.2.2. Homopolimerlerin Sentezi

Pirol ve N-p-toluenpirol monomerleri kimyasal olarak polimerleştirildi.

### 2.2.2.1. Polipirolün (PPy) Kimyasal Sentezi

PPy homopolimer ve kopolimerlerin sentezinde  $n_{\text{yükseletgen tuz}}/n_{\text{monomer}}$  oranı: 2,5 ve  $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yüzey aktif madde}}$  oranı: 7 alındı. Tüm kimyasal polimerleşme deneyleri, üç boyunlu cam balon içerisinde, geri soğutucu altında ve manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirildi. PPy sentezinde, 10 mmol (0,707 mL) pirol 100 mL saf suya ilave edilerek üç boyunlu cam balona alındı. Sistemin sıcaklığı 0-5°C' ye buz banyosu ile ayarlandı. Ortamdan 10 dakika boyunca  $\text{N}_2$  gazı geçirildikten sonra 100 mL saf suda çözülmüş 25 mmol (4,0625 g) demir(III)klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra çözeltinin rengi önce koyu yeşile daha sonra siyaha dönüştü. Çözelti 20 saat karıştırıldıktan sonra polimerleşme işlemi durduruldu. Elde edilen polimer süzülükten sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50°C' de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,650 g olarak belirlendi.

### 2.2.2.2. Poli(N-p-toluenpirol)'ün (PNptPy) Kimyasal Sentezi

2,5 mmol (0,37 g) N-p-toluenpirol 25 mL saf suda çözüldü ve üç boyunlu balona alındı. Çözeltinin bulunduğu ortamdan 10 dakika boyunca N<sub>2</sub> gazı geçirildikten sonra 25 mL saf suda çözülmüş 6,25 mmol (1,015 g) demir(III)klorür (FeCl<sub>3</sub>) çözeltisi N-p-toluenpirol çözeltisine damla damla ilave edildi. Bu işlemler sonunda çözeltinin renginde herhangi bir değişiklik olmadı. Sistem 20 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer katısı saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50°C' de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,2180 g olarak belirlendi.

### 2.2.3. Poli(pirol-ko-N-p-toluenpirol) (PPy-ko-PNptPy) İletken Polimerinin Kimyasal Sentezi

PPy-ko-PNptPy'nin sentezinde monomerlerin oranı  $n_{N-p-toluenpirol}/n_{pirol} = 1,5$  olarak alındı. Kopolimerler hazırlanırken sentez ortamında farklı oksidant türleri, farklı pK<sub>a</sub> değerlerine sahip asitler, farklı yüzey aktif maddeler ve asetonitril (ACN) kullanılarak kopolimerleşmeye etkileri incelendi.

#### 2.2.3.1. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Demir(III)klorür (FeCl<sub>3</sub>) Ortamında Kimyasal Sentezi

1,5 mmol (0,2355 g) N-p-toluenpirol 25 mL saf su içinde ultrasonik banyoda 10 dakika tutularak çözüldü. Karışım üzerine 1 mmol (0,0707 mL) pirol ilave edilerek 10 dakika daha ultrasonik banyoda N-(p-toluen)pirol ve pirol monomerlerinin etkileşmesi sağlandı. Karışım üç boyunlu balon içine alındı. 0-5°C' de üzerine azot gazı atmosferinde 25 mL saf suda çözülmüş 6,25 mmol (1,015 g) demir(III)klorür (FeCl<sub>3</sub>) çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu işlem sırasında çözeltinin rengi siyaha döndü. 20 saatlik polimerleşmeden sonra elde edilen polimer katısı saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50°C' de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,1589 g olarak belirlendi.



### **2.2.3.2. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Amonyumpersulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) Ortamında Kimyasal Sentezi**

1,5 mmol (0,2355 g) N-p-toluenpirol 25 mL saf su içinde ultrasonik banyoda 10 dakika tutularak çözüldü. Karışım üzerine 1 mmol (0,0707 mL) pirol ilave edilerek 10 dakika daha ultrasonik banyoda N-p-toluenpirol ve pirol monomerlerinin etkileşmesi sağlandı. Karışım üç boyunlu balon içine alındı. 0-5°C' de üzerine azot gazı atmosferinde 25 mL saf suda çözülmüş 6,25 mmol (1,426 g) amonyumpersulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu işlem sırasında çözeltinin rengi siyahlaştı. 20 saatlik polimerleşmeden sonra elde edilen polimer katısı saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50°C' de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,0915 g olarak belirlendi.

### **2.2.3.3. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Hidroklorik Asit (HCl) Ortamında Kimyasal Sentezi**

1,5 mmol (0,2355 g) N-p-toluenpirol, 25 mL 1 M HCl çözeltisi içerisinde ultrasonik banyoda 10 dakika tutularak çözüldü. Karışım üzerine 1 mmol (0,0707 mL) pirol ilave edilerek 10 dakika daha ultrasonik banyoda N-p-toluenpirol ve pirol monomerlerinin etkileşmesi sağlandı. Karışım üç boyunlu balon içine alındı. 0-5°C' de üzerine azot gazı atmosferinde 25 mL 1 M HCl içerisinde çözülmüş 6,25 mmol (1,015 g) demir(III)klorür (FeCl<sub>3</sub>) çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu işlem sırasında çözeltinin renginde herhangi bir değişiklik olmadı. 20 saatlik polimerleşmeden sonra elde edilen polimer katısı önce 1 M HCl çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50°C' de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,2437 g olarak belirlendi.

#### **2.2.3.4. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Asetik Asit (CH<sub>3</sub>COOH) Ortamında Kimyasal Sentezi**

1,5 mmol (0,2355 g) N-p-toluenpirol, 25 mL 1 M CH<sub>3</sub>COOH çözeltisi içerisinde ultrasonik banyoda 10 dakika tutularak çözüldü. Karışım üzerine 1 mmol (0,0707 mL) pirol ilave edilerek 10 dakika daha ultrasonik banyoda N-p-toluenpirol ve pirol monomerlerinin etkileşmesi sağlandı. Karışım üç boyunlu balon içine alındı. 0-5°C' de üzerine azot gazı atmosferinde 25 mL 1 M CH<sub>3</sub>COOH içerisinde çözülmüş 6,25 mmol (1,015 g) demir(III)klorür (FeCl<sub>3</sub>) çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu işlem sırasında çözeltinin rengi değişmedi. 20 saatlik polimerleşmeden sonra elde edilen polimer katısı önce 1 M CH<sub>3</sub>COOH çözeltisi daha sonra saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50°C' de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,2361 g olarak belirlendi.

#### **2.2.3.5. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Asetonitril (ACN) Ortamında Kimyasal Sentezi**

1,5 mmol (0,2355 g) N-p-toluenpirol 25 mL asetonitril içinde ultrasonik banyoda 10 dakika tutularak çözüldü. Karışım üzerine 1 mmol (0,0707 mL) pirol ilave edilerek 10 dakika daha ultrasonik banyoda N-p-toluenpirol ve pirol monomerlerinin etkileşmesi sağlandı. Karışım üç boyunlu balon içine alındı. 0-5°C' de üzerine azot gazı atmosferinde 25 mL asetonitril içerisinde çözülmüş 6,25 mmol (1,015 g) demir(III)klorür (FeCl<sub>3</sub>) çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu işlem sırasında çözeltinin rengi siyaha döndü. 20 saatlik polimerleşmeden sonra elde edilen polimer katısı saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50°C' de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,0948 g olarak belirlendi.

#### **2.2.3.6. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Sodyumdodesilbensülfonat (NaDBS) Ortamında Kimyasal Sentezi**

1,5 mmol (0,2355 g) N-p-toluenpirol 25 mL saf su içinde ultrasonik banyoda 10 dakika tutularak çözüldü. Karışım üzerine 1 mmol (0,0707 mL) pirol ilave edilerek 10 dakika daha ultrasonik banyoda N-p-toluenpirol ve pirol monomerlerinin etkileşmesi

sağlandı. Pirol ve N-p-toluenpirol karışımına 0,357 mmol (0,1244 g) NaDBS anyonik yüzey aktif maddesi ilave edildi ve 15 dakika karıştırıcıda karıştırıldı. Karışım üç boyunlu balon içine alındı. 0-5°C' de üzerine azot gazı atmosferinde 25 mL saf suda çözünmüş 6,25 mmol (1,015 g) demir(III)klorür (FeCl<sub>3</sub>) çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu işlem sırasında çözeltinin rengi griye döndü. 20 saatlik polimerleşmeden sonra elde edilen polimer katısı saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50°C' de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,0862 g olarak belirlendi.

#### **2.2.3.7. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Tetradesiltrimetilamonyumbromür (TTAB) Ortamında Kimyasal Sentezi**

1,5 mmol (0,2355 g) N-p-toluenpirol 25 mL saf su içinde ultrasonik banyoda 10 dakika tutularak çözüldü. Karışım üzerine 1 mmol (0,0707 mL) pirol ilave edilerek 10 dakika daha ultrasonik banyoda N-p-toluenpirol ve pirol monomerlerinin etkileşmesi sağlandı. Pirol ve N-p-toluenpirol karışımına 0,357 mmol (0,120 g) TTAB katyonik yüzey aktif maddesi ilave edildi ve 15 dakika karıştırıcıda karıştırıldı. Karışım üç boyunlu balon içine alındı. 0-5°C' de üzerine azot gazı atmosferinde 25 mL saf suda çözünmüş 6,25 mmol (1,015 g) demir(III)klorür (FeCl<sub>3</sub>) çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu işlem sırasında çözeltinin renginde herhangi bir değişiklik olmadı. 20 saatlik polimerleşmeden sonra elde edilen polimer katısı saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50°C' de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,1658 g olarak belirlendi.

#### **2.2.3.8. PPy-ko-PNptPy Polimerinin Tween-20 (T-20) Ortamında Kimyasal Sentezi**

1,5 mmol (0,2355 g) N-p-toluenpirol 25 mL saf su içinde ultrasonik banyoda 10 dakika tutularak çözüldü. Karışım üzerine 1 mmol (0,0707 mL) pirol ilave edilerek 10 dakika daha ultrasonik banyoda N-p-toluenpirol ve pirol monomerlerinin etkileşmesi sağlandı. Pirol ve N-p-toluenpirol karışımına 0,357 mmol (0,438 g) Tween-20 noniyonik yüzey aktif maddesi ilave edildi ve 15 dakika karıştırıcıda karıştırıldı. Karışım üç boyunlu balon içine alındı. 0-5°C' de üzerine azot gazı atmosferinde 25 mL saf suda çözünmüş 6,25 mmol (1,015 g) demir(III)klorür (FeCl<sub>3</sub>) çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu işlem sırasında çözeltinin renginde herhangi bir değişiklik olmadı. 20

saatlik polimerleşmeden sonra elde edilen polimer katısı saf su ile berraklaşana kadar yıkandı. Polimer 50°C’ de 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün 0,1775 g olarak belirlendi.

#### **2.2.4. Tampon Çözeltinin Hazırlanması**

Tampon çözeltinin hazırlanmasında sodyumdihidrojenfosfatmonohidrat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), sodyumhidroksit (NaOH) pelleti ve saf su kullanılmıştır. Fosfat tamponu 0,1 M ve pH’ sı 7,4 tür.

#### **2.2.5. Enzim Çözeltisinin Hazırlanması**

Enzim çözeltisi 2,5 mg Glukoz oksidaz ( $\text{GO}_x$ ) enziminin, 500  $\mu\text{L}$  pH’ sı 7,4 olan fosfat tamponunda çözülmesiyle hazırlandı.

#### **2.2.6. Glukoz Çözeltisinin Hazırlanması**

Glukoz çözeltisinin derişimi 0,05 M olacak şekilde, glukozdan 0,45 g tartıldı ve 50 mL fosfat tamponunda (0,1 M, pH=7,4) çözülerek hazırlandı.

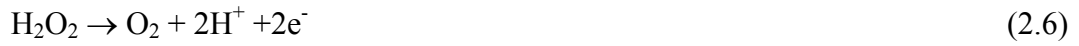
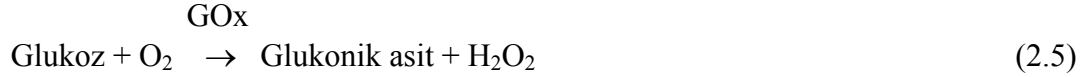
#### **2.2.7. Çapraz Bağlayıcı Çözeltisinin Hazırlanması**

% 25’ lik stok çözelti, 5 kat seyreltilerek % 5’ lik stok çözelti hazırlandı.

#### **2.2.8. Serbest Enzim Aktivitesinin Belirlenmesi**

Kaplanmamış çalışma elektrodu serbest enzimin aktivitesinin belirlenmesinde kullanıldı. pH’ı 7,4 olan 10 mL tampon çözeltisi elektroliz hücre sine konularak  $\text{O}_2$  ile doyuruldu. Daha sonra 10 mL fosfat tamponunda çözülmüş 10  $\mu\text{L}$   $\text{GO}_x$  enzimi hücre ye eklendi.  $\text{GO}_x$  enzimi eklendikten sonra boş çözelti kararlı hal akım değerine ulaşınca ya kadar beklendi ve sonra da her defasında 10  $\mu\text{L}$  glukoz eklenerek kararlı hal akım değerleri ölçüldü. Akım artışı gözlenmeyinceye kadar glukoz eklenmeye devam edildi.

Glukoz, çözültide çözülmüş halde bulunan GOx enzimi varlığında eşitlik 2.5' göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşturmaktadır. Serbest enzim aktivitesinin belirlenmesinde, enzimatik reaksiyonlar sonucunda oluşan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yükseltgenme akımları ölçüldü (Eşitlik 2.6).



### 2.2.9. Çapraz Bağlı Enzim Çözültisinin Hazırlanması

Glukoz oksidaz enzimini çalışma elektroduna tutuklamak için çapraz bağlayıcı (glutaraldehit) kullanıldı. % 5' lik stok çözültiden 2 µL glutaraldehit ve 10 µL enzim çözültisi (pH 7,4' de 2,5 mg/500 µL) karıştırılarak çapraz bağlayıcı içeren enzim çözültisi hazırlandı.

### 2.2.10. Enzim Elektrodun Hazırlanması

Sulu ortamda, FeCl<sub>3</sub> oksidantı ve TTAB yüzey aktif maddesi kullanılarak sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerinden 12 mg tartıldı ve üzerine 20 µL ACN ilave edilerek 5 dakika ultrasonik banyoda çözünmesi sağlandı. Hazırlanan çözültinin 10 µL' si glassy karbon elektrot yüzeyine damlatma kurutma yöntemiyle kaplandı. ACN tamamen ortamdan uzaklaştıktan sonra polimer kaplanmış elektrot üzerine çapraz bağlı enzim çözültisinden (glukoz oksidaz + glutaraldehit) 10 µL ilave edildi. 30 dakika kurumaya ve çapraz bağlanmaya bırakıldı. Hazırlanan enzim elektrot, çalışma elektrodu olarak kullanıldı.

### 2.2.11. Enzim Elektrot Aktivitesinin Belirlenmesi

Bu deneyde çalışma elektrodu olarak daha önce hazırlanan enzim elektrodu kullanıldı. Karşıt elektrot olarak Pt tel, karşılaştırma elektrodu olarak Ag/AgCl elektrot kullanıldı. Hücreye 10 mL tampon çözelti konularak oda sıcaklığında deney yapıldı. Deneye başlamadan önce çözeltiye sabit akış hızında oksijen gönderilerek, çözeltinin oksijenle doymuş hale gelmesi sağlandı. Sonra kısa oksijen giriş borusu takılarak çözelti üzerinden reaksiyon boyunca oksijen geçirilmesi ve çözeltinin oksijenle doymuşluk derişiminde tutulması sağlandı. 0-1,8 V arası dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile 1,8 V'daki maksimum akım değerleri belirlendi. Daha sonra ölçüm ortamına bilinen derişimlerdeki substrat (glukoz) çözeltisinden belli hacimde eklenerek, bu derişime karşılık gelen maksimum akım değeri (enzim elektrot aktivitesi) ölçüldü. Daha sonra glukoz çözeltisi ilavesi ile, ölçüm ortamındaki glukoz derişimi artırılarak maksimum akım değerinin eldesi için tekrar CV alındı. Deneyler kararlı hal akımına ulaşıncaya kadar devam etti.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. Verim, İletkenlik ve Çözünürlük Sonuçları

Farklı sentez ortamlarında hazırlanan polipirollerin yüzde verim ve iletkenlik değerleri Çizelge 3.1.' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Farklı ortamlarda sentezlenen polipirollerin yüzde verim ve iletkenlik değerleri.

Polimer	Sentez ortamı	Oksidant türü	Yüzey aktif madde	Verim (%)	İletkenlik (25°C, Scm <sup>-1</sup> )
PPy	Su	FeCl <sub>3</sub>	-	97	9,42x10 <sup>-3</sup>
PNptPy	Su	FeCl <sub>3</sub>	-	59	1,19x10 <sup>-5</sup>
PPy-ko-PNptPy	Su	FeCl <sub>3</sub>	-	52,5	3,23x10 <sup>-4</sup>
PPy-ko-PNptPy	Su	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-	30,2	1,86x10 <sup>-5</sup>
PPy-ko-PNptPy	1M HCl	FeCl <sub>3</sub>	-	80,6	5,70x10 <sup>-4</sup>
PPy-ko-PNptPy	1M CH <sub>3</sub> COOH	FeCl <sub>3</sub>	-	78	7,94x10 <sup>-4</sup>
PPy-ko-PNptPy	ACN	FeCl <sub>3</sub>	-	31,3	1,11x10 <sup>-3</sup>
PPy-ko-PNptPy	Su	FeCl <sub>3</sub>	NaDBS	28,5	6,89x10 <sup>-2</sup>
PPy-ko-PNptPy	Su	FeCl <sub>3</sub>	TTAB	55	1,06x10 <sup>-2</sup>
PPy-ko-PNptPy	Su	FeCl <sub>3</sub>	T-20	58,7	2,15x10 <sup>-4</sup>

Polipirollerin verim değerleri karşılaştırıldığında en düşük verim değeri sulu ortamda NaDBS varlığında FeCl<sub>3</sub> ile sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerinde (% 28,5) elde edilmiştir. Bunun yanında diğer ortamlarda hazırlanan polimerlerin verim değerleri ise % 30-% 97 arasında değişmektedir. Kopolimerlerde en yüksek verim değerleri ise HCl asit (% 80,6 ) ve CH<sub>3</sub>COOH asit (% 78) ortamlarında elde edilmiştir.

Polipirollerin iletkenlik değerleri incelendiğinde; PNptPy homopolimerinin iletkenlik değerinin  $1,19 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ , PPy'nin ise  $9,42 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  iletkenlik değerine sahip olduğu görüldü. PNptPy nin PPy ile farklı ortamlarda hazırlanan kopolimerlerinde iletkenlik değerlerinin homopolimerine göre artış gösterdiği tespit edildi. Bu sonuç PNptPy nin yapıya girmesiyle kopolimerde tanecik boyutunun küçülmesiyle yüzey alanının artması ve dolayısıyla yük transferinin daha kolay gerçekleşmesini sağlamış olabileceğini göstermiştir. İletkenlik değerlerinin yüksek olması, PPy-ko-PNptPy polimerinin basit bir karışım olmadığını, PNptPy ve PPy arasında kuvvetli etkileşimlerin olduğunu gösterir.

Polipirollerin iletkenlikleri oksidant türü açısından karşılaştırıldığında özellikle PPy-ko-PNptPy polimerinde FeCl<sub>3</sub> oksidantı kullanıldığında iletkenliğin homopolimerine göre 20 kat arttığı ( $3,24 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ) , (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oksidantı kullanıldığında ise homopolimerine göre 1,5 kat arttığı ( $1,86 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ) görüldü. Sonuç olarak farklı oksidant kullanılması kopolimerlerin özelliklerini etkilemiştir ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oksidantı kullanıldığında hem iletkenlik değeri hem verim FeCl<sub>3</sub> ortamına göre düşük olduğu için bu ortam daha sonraki çalışmalarda tercih edilmemiştir.

ACN ortamında sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerinin iletkenliğinin sulu ortamda sentezlenen polimerlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir ( $1,11 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ). İletkenlik değeri yüksek olmasına rağmen, veriminin daha düşük olması ve hazırlama maliyetinin ACN çözültisi kullanıldığında daha yüksek olması göz önüne alındığında ACN daha sonraki çalışmalarda sentez ortamı olarak kullanılmamıştır.

PPy-ko-PNptPy polimerlerinin iletkenlikleri asidik ortam açısından karşılaştırılırsa; kuvvetli asit HCl ortamında ( $5,70 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ) ve zayıf asit CH<sub>3</sub>COOH ortamında ( $7,94 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ) yarı iletken seviyesinde iletkenlik değerine sahip oldukları belirlenmiştir. Fakat iletkenlik değerlerinin diğer sulu ortamlardaki iletkenlik değerlerinden düşük olması nedeniyle daha sonraki çalışmalarımızda asidik ortamlar kullanılmamıştır.



Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerden gelen anyon ve katyonların polipireolün içine doğru hareketi ile doping olayı gerçekleşir. Doping olayı neticesinde polimerin iletkenliği artar. Yük taşıma mekanizması teorilerine göre bunun nedeni, çizgi boyunca delokalize haldeki yüklerdir. Böylelikle monomer birimleri arasındaki elektron hareketi daha kolay olur. Uygun ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada yüzey aktif maddeler varlığında sentezlenen PT/TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinde en yüksek iletkenlik değeri anyonik yüzey aktif madde varlığında sentezlenen PT/TiO<sub>2</sub> nanokompozitinde elde edilmiştir (Uygun vd., 2009). PPy-ko-PNptPy polimerlerinin iletkenlik sonuçlarına bakıldığında anyonik yüzey aktif madde NaDBS kullanılarak sentezlenen PPy-ko-PNptPy’de en yüksek iletkenlik değeri elde edilmiştir ( $6,89 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ). Sonuçlar literatür ile uyum içindedir. Sulu ortamda FeCl<sub>3</sub> oksidantı kullanılarak sentezlenen kopolimerde Cl<sup>-</sup> iyonu konjuge halkaya elektrostatik olarak çekildiğinden dopant anyon olarak davranır. Sulu ortamda FeCl<sub>3</sub> kullanılarak sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerinin iletkenlik değeri ( $3,23 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ), Tween-20’ nin ortama ilavesiyle birlikte ( $2,15 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ )’e düşmüştür. İletkenlik değerindeki bu düşme ortama noniyonik Tween-20 yüzey aktif maddesi ilave edildiğinde yüzey aktif maddeden gelen karmaşık kompleks yapı oksidanttan gelen Cl<sup>-</sup> anyonlarına sterik etki yaparak halkaya katılmasını engellemesinden kaynaklanmış olabilir.

Kopolimerlerin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri, sulu ortamda FeCl<sub>3</sub> oksidantı ve TTAB yüzey aktif madde kullanılarak sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimer örneği üzerinde incelendi. Çizelge 3.2.’de kopolimerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri verilmiştir.

**Çizelge 3. 2.** Sulu ortamda FeCl<sub>3</sub> oksidantı ile TTAB yüzey aktif madde ortamında sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerinin çözünürlükleri.

Çözücü	Çözünürlük
Asetonitril	İyi
Dimetilformamit	İyi
Metanol	Az
Aseton	Az
Toluen	Orta

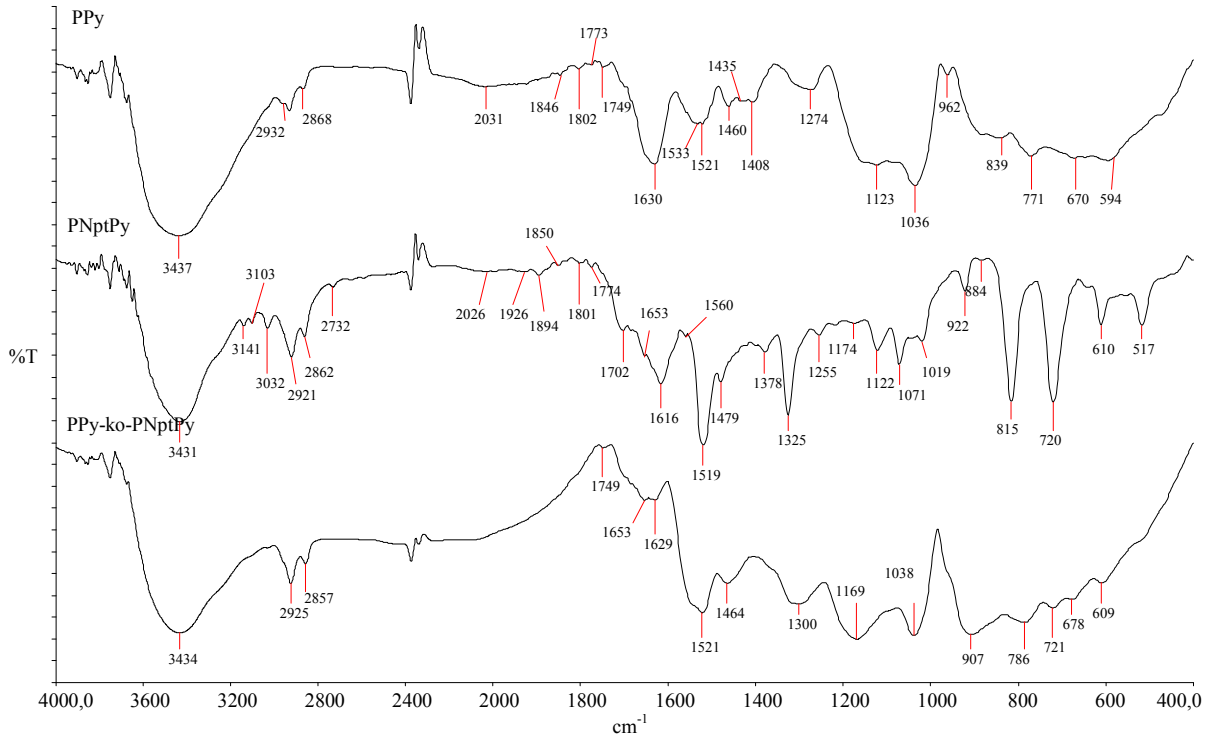
Çizelge 3.2.'deki çözünürlükleri incelendiğinde, PPy-ko-PNptPy polimerinin asetonitril (ACN) ve dimetilformamit'te (DMF) iyi çözündüğü, toluen'de orta düzeyde çözündüğü, metil alkol ve aseton'da ise az çözündüğü tespit edildi. Oysa polipirol homopolimeri bu çözücülerde çözünür değildir. Sonuç olarak polipirolün kopolimerinin hazırlanması çözünürlük özelliklerini arttırmıştır.

### 3.2. FTIR Sonuçları

#### 3.2.1. Sulu Ortamda FeCl<sub>3</sub> Oksidantı ile Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy, PNptPy ve PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin FTIR Analiz Sonuçları

PPy-ko-PNptPy'e ait FTIR spektrumu homopolimerlerin spektrumları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 3.1.'de verilmiştir. Bir çok araştırma grubu PPy için titreşim frekanslarını tanımlamıştır (Omastova vd., 1994; Sen vd., 2008). PPy spektrumundaki 1533 cm<sup>-1</sup> deki band pirol halkasındaki C-C gerilmesine karşılık gelmektedir. Bu band PPy-ko-PNptPy polimerinde 1521 cm<sup>-1</sup>'e kayma göstermiştir. 1460 cm<sup>-1</sup>'deki band pirol halkasındaki C-N gerilme titreşimini göstermektedir. Bu band PPy-ko-PNptPy polimerinde 1464 cm<sup>-1</sup>'de görülmüş ve bandın şiddeti azalmıştır. Bandın şiddetinin azalması konjugasyon uzunluğunun azaldığını göstermektedir. İletkenlik değeri konjugasyon uzunluğu ile orantılıdır (Menon vd., 1996). Polimerlerin iletkenlik değerlerine bakıldığında kopolimerin iletkenliğinin PPy homopolimerine göre azaldığı

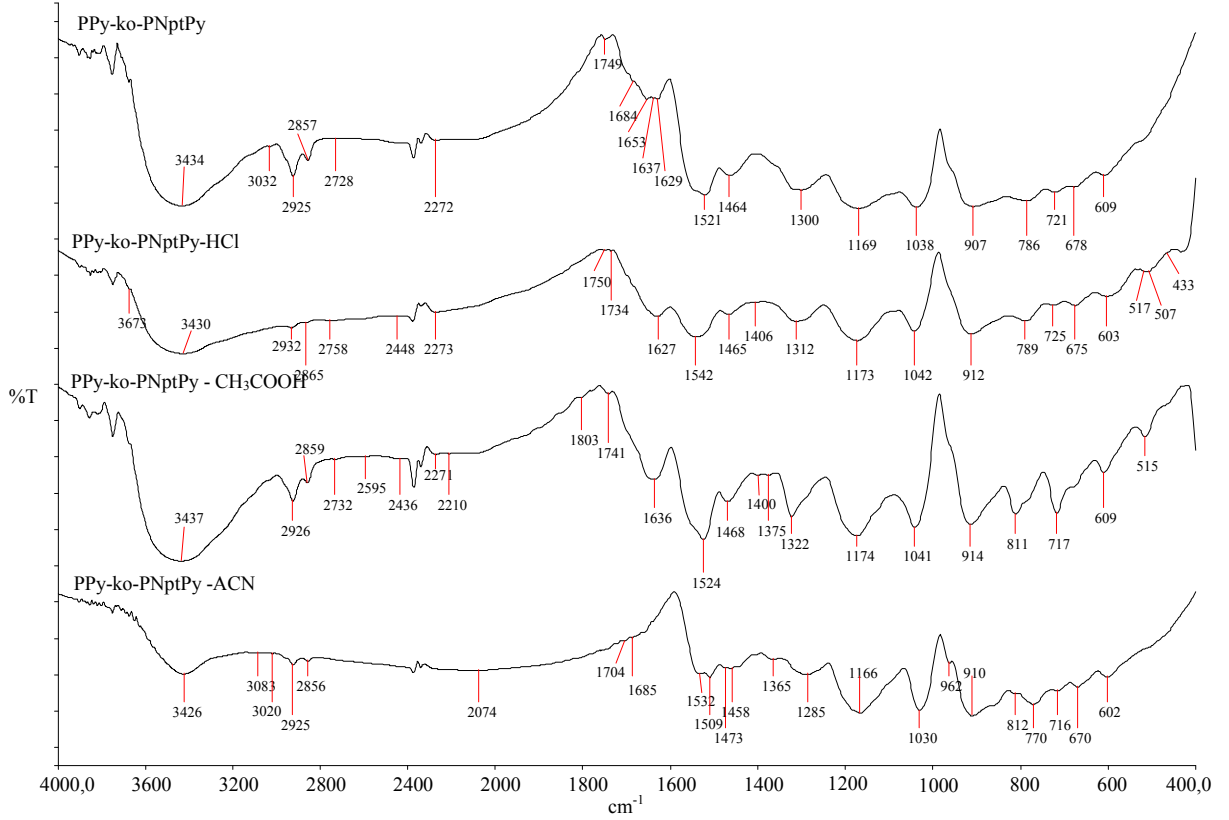
görülmektedir. PPy ( $9,42 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ) ve PPy-ko-PNptPy polimerinin ( $3,23 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ) iletkenlik değerleri FTIR sonuçlarını desteklemektedir.  $1274 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar C-H ya da C-N bağlarına ait düzlem deformasyon modlarını göstermektedir. Bu band PPy-ko-PNptPy polimerinde  $1300 \text{ cm}^{-1}$ 'e kayma göstermiştir.  $1036 \text{ cm}^{-1}$ 'deki band C-H ve N-H düzlem içi deformasyon titreşimini göstermektedir. Bu band kopolimerde  $1038 \text{ cm}^{-1}$  görülmektedir.  $670 \text{ cm}^{-1}$ 'deki band C-C düzlem dışı halka deformasyonuna ya da C-H sallanmasına aittir. Bu band PPy-ko-PNptPy polimerinde  $678 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Ayrıca, PNptPy homopolimerine ait  $1630$ ,  $1325$  ve  $720 \text{ cm}^{-1}$ 'deki görülen bantların kopolimer yapısında da küçük kaymalarla bulunduğu görülmektedir. Sonuç olarak PNptPy polimerinin pirol halkaları ile kovalent bağlarla bağlanarak kopolimer oluşturduğu FTIR sonuçları ile desteklenmektedir.



**Şekil 3.1.** Sulu ortamda  $\text{FeCl}_3$  oksidantı ile kimyasal olarak sentezlenen PPy, PNptPy ve PPy-ko-PNptPy polimerlerinin FTIR spektrumları.

### 3.2.2. Farklı Asit Ortamları ve Asetonitril’de Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin FTIR Sonuçları

Farklı asit ve asetonitril ortamında kimyasal olarak sentezlenmiş PPy-ko-PNptPy polimerlerinin FTIR spektrumları Şekil 3.2.’de verilmiştir. Hem sentez ortamı hem de dopant anyonu olarak kullanılan asitler değişikçe spektroskopik özelliklerin değiştiği bulunmuştur (Colvin vd., 1994). Sulu ortamda FeCl<sub>3</sub> oksidantı kullanılarak sentezlenen PPy-ko-PNptPy’ de gözlenen bandlar, asidik (HCl, CH<sub>3</sub>COOH) ve ACN ortamlarında sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerlerinde de görülmüştür. 1038 cm<sup>-1</sup> deki band C-H ve N-H düzlem içi deformasyonunu göstermektedir ve bu band HCl asiti kullanılarak sentezlenen kopolimerde 1042 cm<sup>-1</sup>’e, CH<sub>3</sub>COOH asiti kullanılarak sentezlenen kopolimerde 1041 cm<sup>-1</sup>’e kayma göstermiştir. Bandın şiddeti, HCl’li ortamda sentezlenen kopolimerde asitsiz ortama göre artmıştır. Aynı şekilde HCl yerine CH<sub>3</sub>COOH kullanıldığında bu etkinin daha da arttığı gözlenmiştir. Bu bandın şiddetinin artması konjugasyon uzunluğunun arttığını göstermektedir. Konjugasyon uzunluğunun artması iletkenlik değeri ile kontrol edilebilir. Bu kopolimerlerin iletkenlik değerleri [PPy-ko-PNptPy (3,23x10<sup>-4</sup> Scm<sup>-1</sup>), PPy-ko-PNptPy-HCl (5,70x10<sup>-4</sup> Scm<sup>-1</sup>), PPy-ko-PNptPy-CH<sub>3</sub>COOH (7,94x10<sup>-4</sup> Scm<sup>-1</sup>)] FTIR sonuçlarını desteklemektedir. ACN ortamında sentezlenen kopolimerde ise bu band 1030 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir. İletkenlik değeri asidik ortamda sentezlenen kopolimerlerden daha iyidir (1,11x10<sup>-3</sup> Scm<sup>-1</sup>). Bandın şiddetine bakılırsa asitsiz ortama göre diğerlerinden daha fazla artış göstermiştir. İletkenlik sonuçlarına bakıldığında FTIR sonuçlarını destekler nitelikte değerler elde edilmiştir.

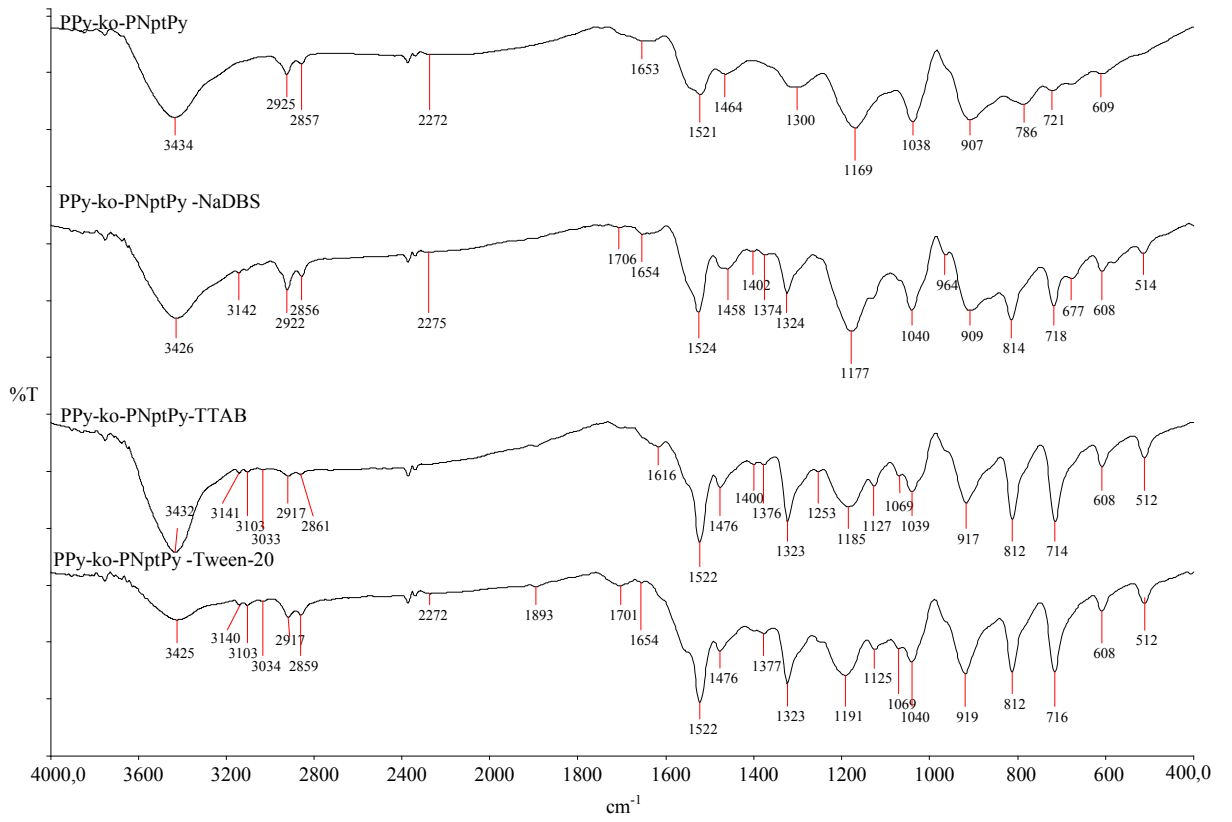


Şekil 3.2. Farklı asit ortamlarında ve asetonitril’de kimyasal olarak sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerlerinin FTIR spektrumları.

### 3.2.3. Farklı Yüzey Aktif Maddelerde Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin FTIR Sonuçları

Farklı yüzey aktif maddelerde kimyasal olarak sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerlerinin FTIR spektrumları Şekil 3.3.’ de verilmiştir. Sulu ortamda  $FeCl_3$  oksidantı kullanılarak sentezlenen PPy-ko-PNptPy’ e ait bandlar, anyonik yüzey aktif NaDBS, katyonik yüzey aktif TTAB ve noniyonik yüzey aktif Tween-20 maddeleri kullanılarak sentezlenen kopolimerlerinde de görülmüştür. Sulu ortamda  $FeCl_3$  oksidantı kullanılarak sentezlenen PPy-ko-PNptPy’nin FTIR spektrumundaki  $1521\text{ cm}^{-1}$ ’ de görülen bandı C-C gerilmesine karşılık gelmektedir. Bu band farklı yüzey aktif madde kullanılarak sentezlenen kopolimerlerde de görülmüştür ve fazla kayma göstermemiştir.

Yüzey aktif madde ilavesi ile elde edilen kopolimerlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, yüzey aktif madde eklenmeden sentezlenen kopolimere göre ilave bantlar elde edilmiştir (3140, 1400, 1374, 1125, 1069 ve 812  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar). Bu bantlar kopolimer yapısına yüzey aktif maddelerin katıldığını ve iletkenlik sonuçları da incelendiğinde, yüzey aktif madde ilavesinin iletkenlik değerlerini etkilediğini göstermektedir.

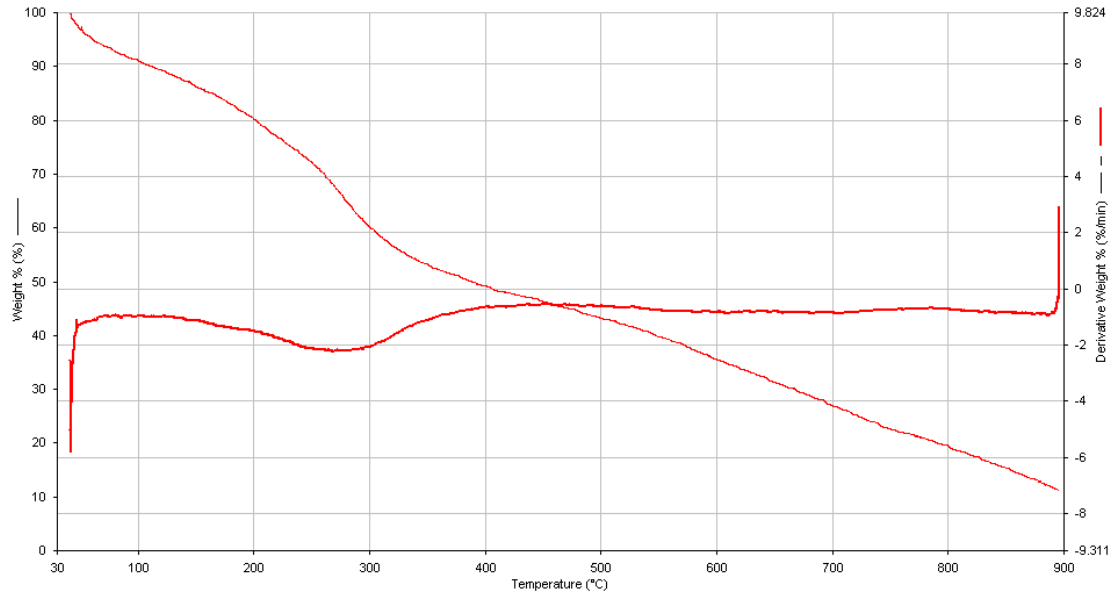


**Şekil 3.3.** Farklı yüzey aktif maddelerle kimyasal olarak sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerlerinin FTIR spektrumları.

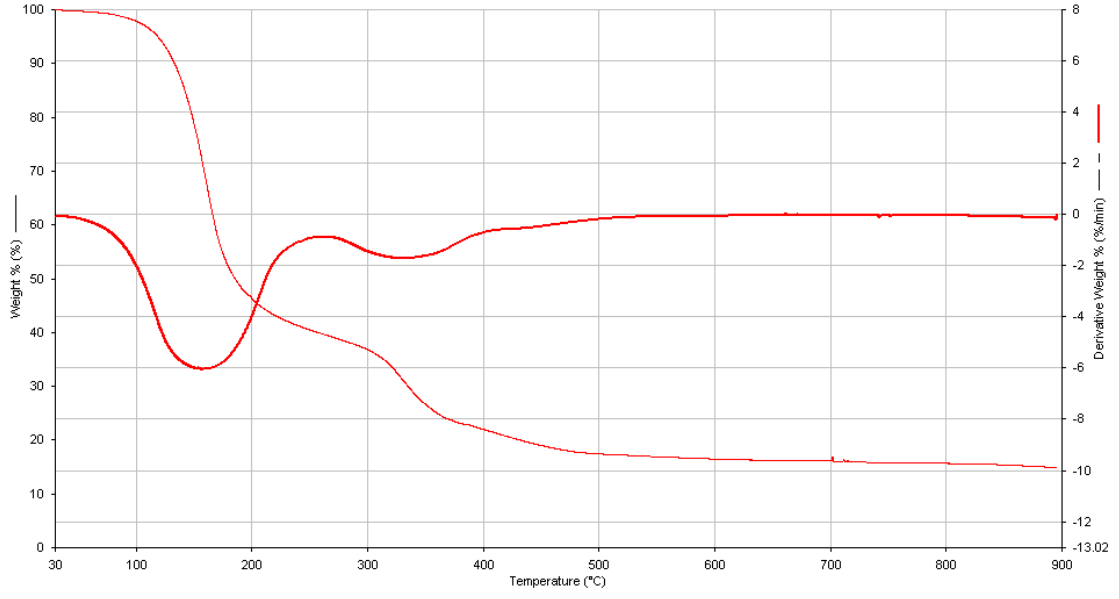
### 3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

#### 3.3.1. Sulu Ortamda FeCl<sub>3</sub> Oksidantı ile Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy, PNptPy ve PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin TGA Sonuçları

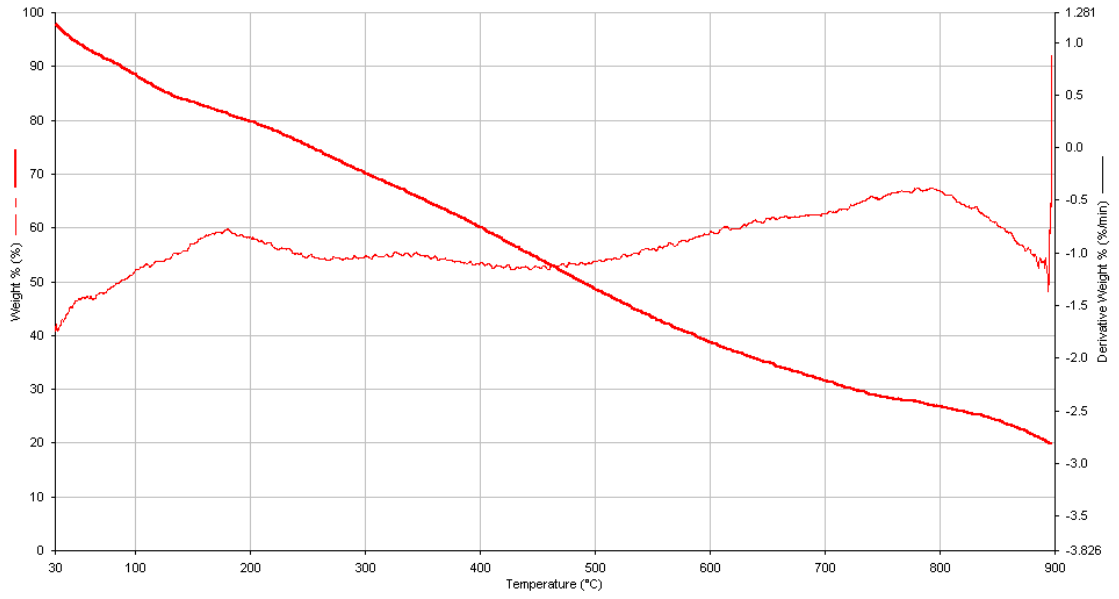
Sulu ortamda FeCl<sub>3</sub> oksidantı kullanılarak sentezlenen polimerlere ait TGA eğrileri Şekil 3.(4-6).’ da verilmektedir. Polimerlerde düşük sıcaklıklarda, düşük yüzdelere karşılık gelen kütle kayıpları göze çarpmaktadır. Bu ilk kütle kaybında polimer içinde adsorplanmış su ve FeCl<sub>3</sub>’ün indirgenme ürünü gibi düşük mol kütleli bileşenler uzaklaşmaktadır (Kulkarni vd., 2006). Polimerlerin TGA termogramlarından elde edilen bozunma sıcaklıkları ve 900 °C’ de bozunmadan kalan madde miktarları Çizelge 3.3.’ verilmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde PPy ve PPy-ko-PNptPy’nin tek aşamada, PNptPy’in ise iki aşamada bozunma gösterdiği bulunmuştur.



Şekil 3.4. PPy’e ait TGA eğrisi.



Şekil 3.5. PNptPy'e ait TGA eğrisi.



Şekil 3.6. PPy-ko-PNptPy'e ait TGA eğrisi.



**Çizelge 3.3.** Sulu ortamda FeCl<sub>3</sub> oksidantı kullanılarak sentezlenen polimerlerin termal bozunma Sıcaklıkları.

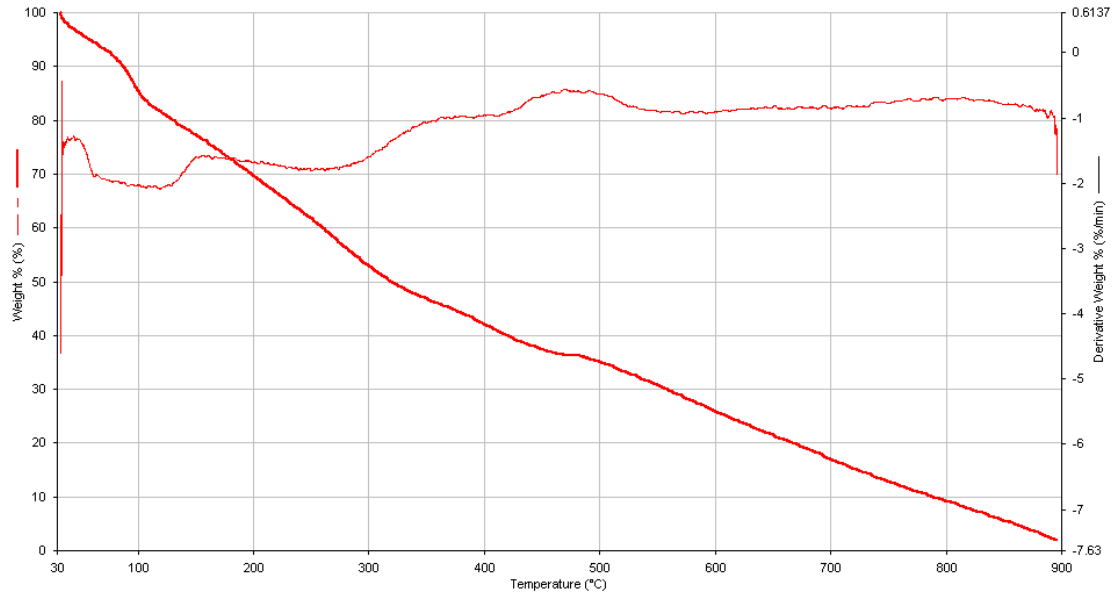
Polimer	Sentez ortamı	T <sub>b</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	900 °C' de % bozunmadan kalan madde miktarı
PPy	Su/ FeCl <sub>3</sub>	220	274	327	12
PNptPy	Su/ FeCl <sub>3</sub>	125	153	180	12
		314	337	360	
PPy-ko-PNptPy	Su/ FeCl <sub>3</sub>	180	420	660	20

(T<sub>b</sub>: Başlangıç bozunma sıcaklığı, T<sub>m</sub>: Maksimum bozunma sıcaklığı, T<sub>s</sub>: Bozunmanın bittiği sıcaklık)

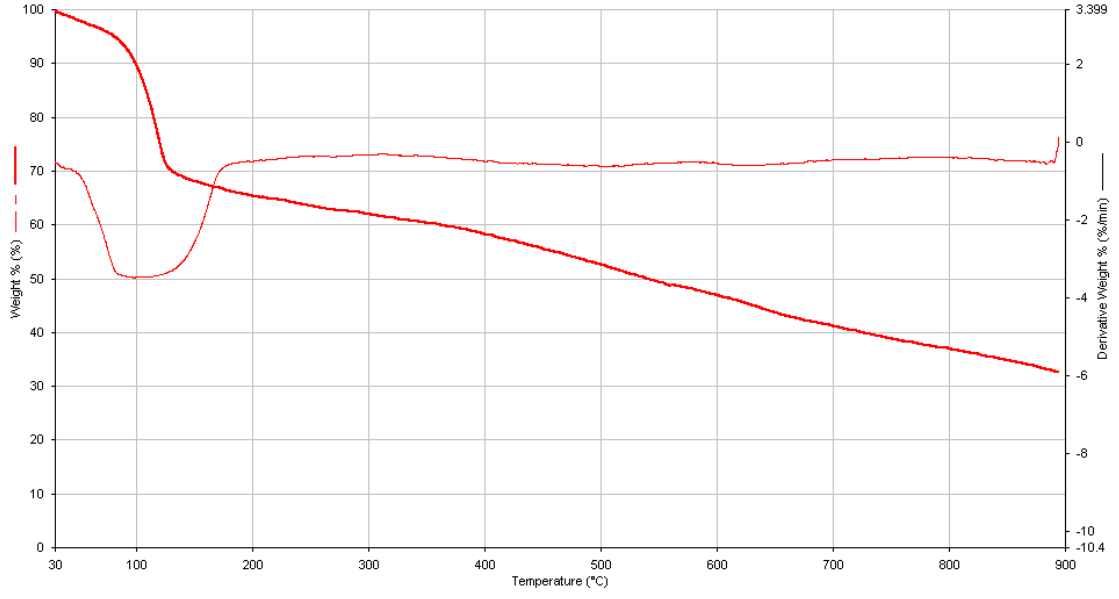
Tek aşamada bozunma gösteren polipirolerde bu bozunma aşamasında görülen kütle kayıpları, dopant anyonlarının polimer yapısından uzaklaşmasının ve polimer yapısının bozunmasının aynı anda olduğunu ifade eder (Gök ve Şen., 2006). İki basamakta bozunma gösteren PNptPy'de 125-180 °C aralığındaki ilk kütle kaybı, polipirol zincirine bağlı dopant anyonların uzaklaştığını göstermektedir. İkinci bozunma sıcaklığında ise (314-360 °C) polimer yapısı tamamen bozunmaktadır. Polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları incelendiğinde, PPy-ko-PNptPy polimerinin başlangıç bozunma sıcaklığı PNptPy homopolimerinden yüksektir (PNptPy' nin T<sub>b</sub>:125 °C, PPy-ko-PNptPy'nin T<sub>b</sub>:180 °C). Ayrıca 900 °C' ye ısıtıldıktan sonra kütle kayıplarına bakılınca PPy-ko-PNptPy'de daha az kütle kaybı görülmüştür (PPy-ko-PNptPy %80, PPy % 88 ve PNptPy % 88). PPy-ko-PNptPy' deki % kalıntıda artış miktarı PNptPy' nin pirol yapısına girdiğini ve daha sağlam bir yapı oluşturduklarını göstermektedir. PPy-ko-PNptPy polimerinin bozunma sıcaklığının yüksek ve bozunmadan kalan madde miktarının fazla olması nedeniyle PNptPy' ye göre termal açıdan daha kararlı olduğu görülmüştür.

### 3.3.2. Farklı Asit Ortamlarında ve Asetonitril’de Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin TGA Sonuçları

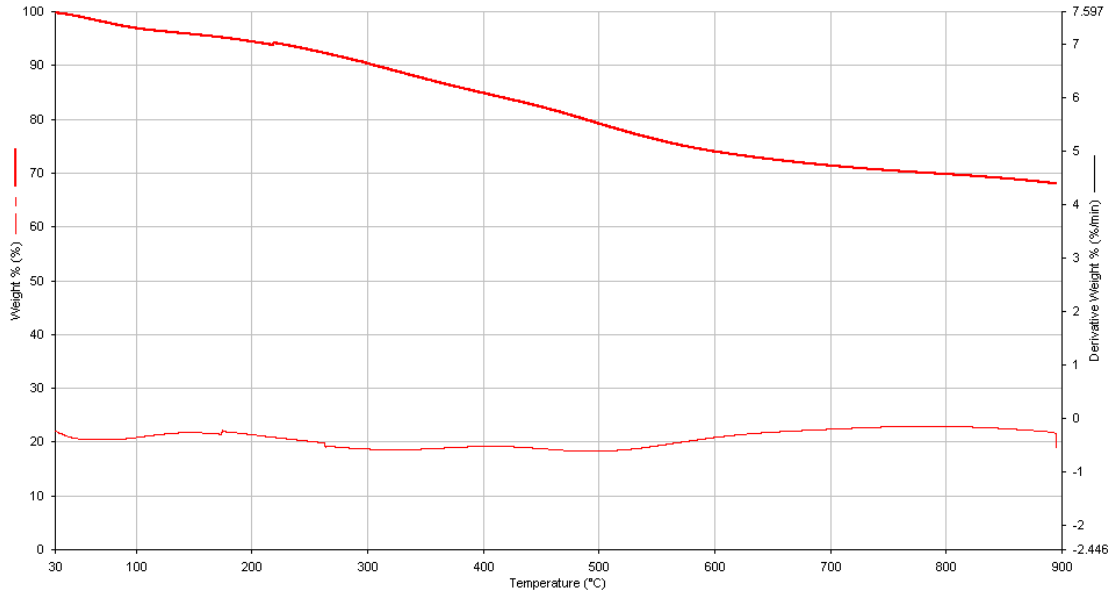
HCl ve CH<sub>3</sub>COOH asitleri ve ACN ortamlarında sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerlerinin TGA eğrileri Şekil 3.(7-9).’ da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde bütün polimerlerin tek basamakta bozunma gösterdiği bulunmuştur. Bu eğrilerden elde edilen bozunma sıcaklıkları Çizelge 3.4.’ de verilmektedir. Polimerlerin bu tek basamaklı bozunma basamağında, yapıdan hem dopant anyonlar uzaklaşmakta, hem de zincir yapıları aynı anda bozunmaktadır. Polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları incelendiğinde en yüksek başlangıç bozunma sıcaklığı PPy-ko-PNptPy-ACN polimerinde görülmüştür (220 °C). Kopolimerde 900 °C’ ye ısıtıldıktan sonra bozunmadan kalan madde miktarlarına göre değerlendirme yapıldığında PPy-ko-PNptPy-ACN’ de en az kütle kaybı görülmektedir.



Şekil 3.7. PPy-ko-PNptPy-HCl'e ait TGA eğrisi.



Şekil 3.8. PPy-ko-PNptPy-CH<sub>3</sub>COOH'e ait TGA eğrisi.



Şekil 3.9. PPy-ko-PNptPy-ACN' e ait TGA eğrisi.

**Çizelge 3.4.** HCl, CH<sub>3</sub>COOH ve ACN ortamlarında sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerlerinin termal bozunma sıcaklıkları.

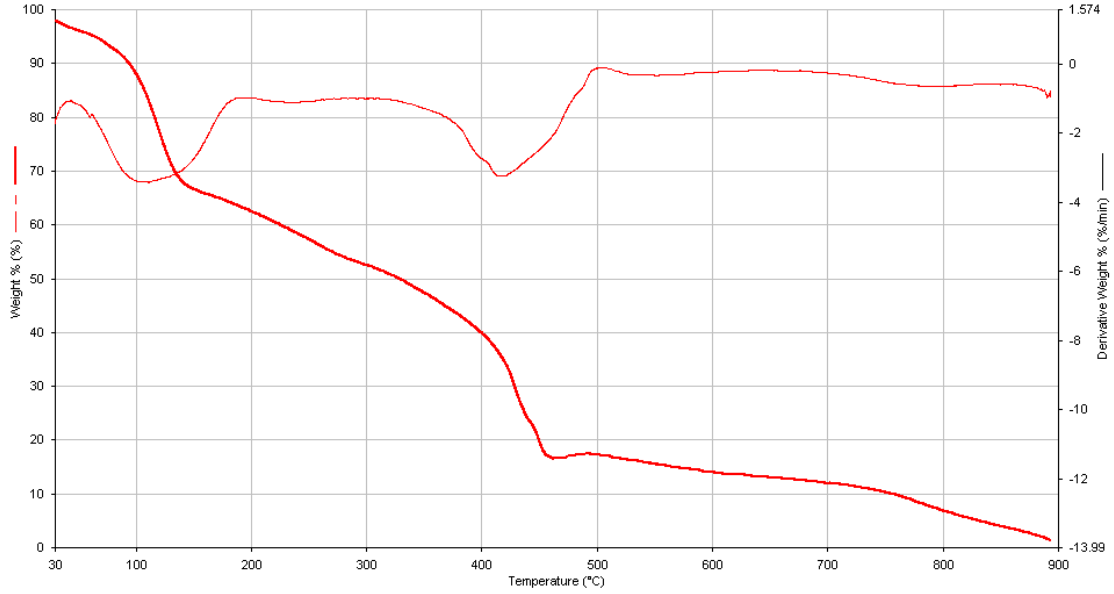
Polimer	Sentez ortamı	T <sub>b</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	900 °C' de % bozunmadan kalan madde miktarı
PPy-ko-PNptPy	*HCl	107	214	320	4
PPy-ko-PNptPy	*CH <sub>3</sub> COOH	130	250	370	33
PPy-ko-PNptPy	ACN	220	433	647	68

(\*1 M derişimde hazırlanmışlardır, T<sub>b</sub>: Başlangıç bozunma sıcaklığı, T<sub>m</sub>: Maksimum bozunma sıcaklığı, T<sub>s</sub>: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık)

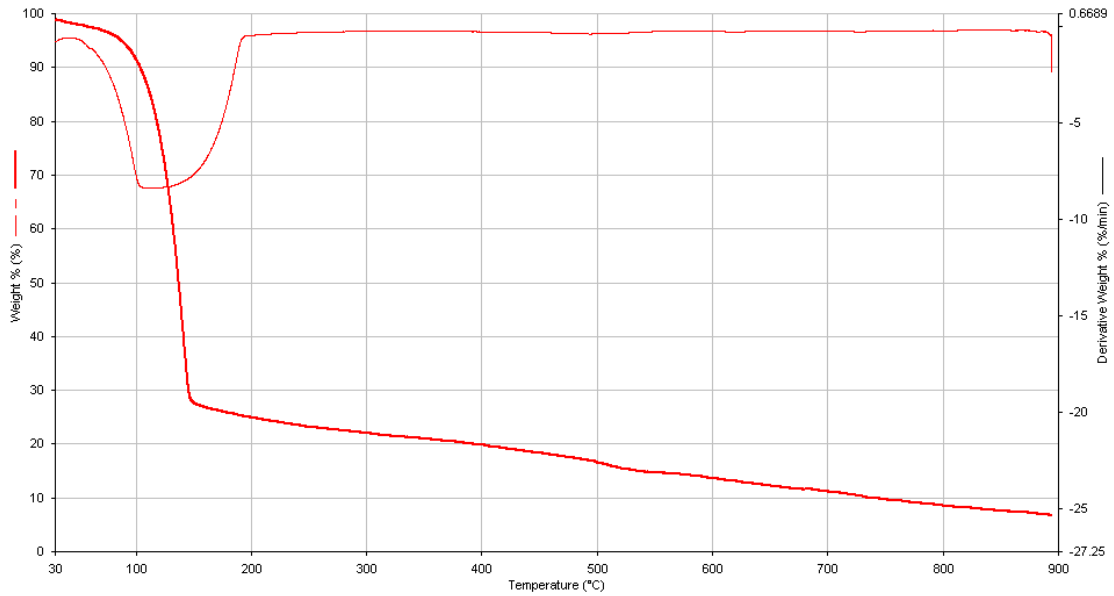
### 3.3.3. Farklı Yüzey Aktif Maddelerle Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin TGA Sonuçları

Şekil 3.(10-12).’ de farklı yüzey aktif madde ortamlarında sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerlerinin TGA eğrileri verilmektedir. Bu eğrilerden elde edilen termal bozunma sıcaklıkları Çizelge 3.5’ de verilmiştir. 70 °C civarında su ve küçük moleküllerin PPy-ko-PNptPy polimerlerinin yapısından ayrıldığı görülmektedir. TGA eğrileri incelendiğinde, bütün polimerlerin suyun ayrıldığı basamak sayılmaz ise tek basamakta bozunma gösterdiği bulunmuştur (Şekil 3.(10-12)). PPy-ko-PNptPy-TTAB’ nin 150-520 °C sıcaklık aralığında hem dopant anyonları uzaklaşmış, hem de zincir yapıları aynı anda bozunmuştur. PPy-ko-PNptPy-NaDBS ve PPy-ko-PNptPy-Tween-20 polimerlerinde ise 260-406 °C aralığında yapıda hem dopant iyonlar ayrılmakta, hem de polimer yapısı tamamen bozulmaktadır. Polimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları incelendiğinde en yüksek başlangıç bozunma sıcaklığı PPy-ko-PNptPy-NaDBS polimerinde görülmektedir (406 °C). Kopolimerlerin 900 °C’ ye ısıtıldıktan sonra kalan madde miktarlarına bakıldığında termal açıdan en kararlı kopolimer PPy-ko-PNptPy-Tween-20 polimeridir. Tween-20 ortamında sentezlenen kopolimer en az kütle kaybından dolayı termal açıdan kararlı olmasına rağmen yüzey aktif madde ortamlarında sentezlenen kopolimerler içinde en düşük iletkenlik değerini göstermiştir

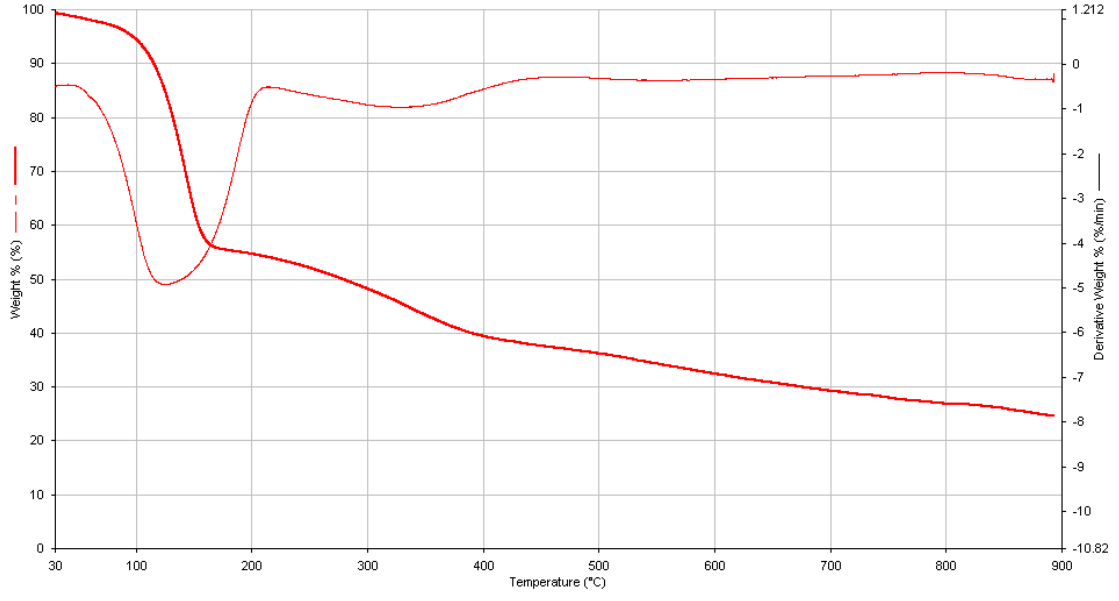
( $2,15 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ). İncelenen literatürlerde de iletken polimerlerin iletkenlik değeri arttıkça termal kararlılıklarının azaldığı belirlenmiştir (Uygun vd., 2009).



Şekil 3.10. PPy-ko-PNptPy-NaDBS'e ait TGA eğrisi.



Şekil 3.11. PPy-ko-PNptPy-TTAB'e ait TGA eğrisi



Şekil 3.12. PPy-ko-PNptPy-Tween-20'e ait TGA eğrisi.

**Çizelge 3.5.** NaDBS, TTAB ve Tween-20 ortamlarında sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerlerinin termal bozunma sıcaklıkları.

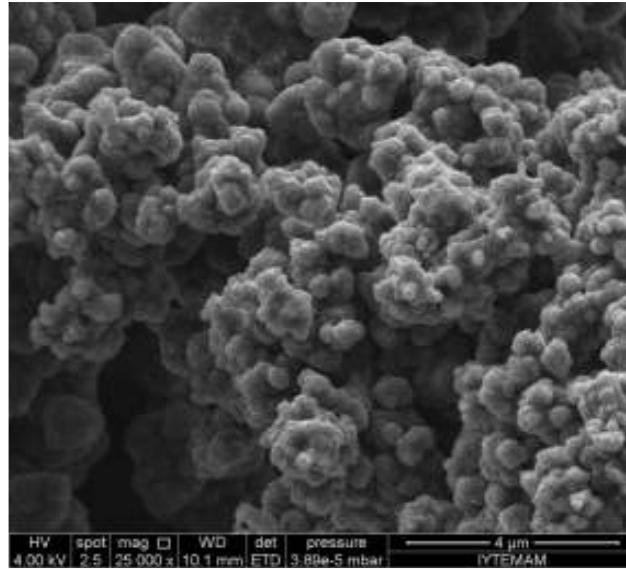
Polimer	Sentez ortamı	T <sub>b</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	900 °C' de % bozunmadan kalan madde miktarı
PPy-ko-PNptPy	Su/NaDBS yüzey aktif madde	406	428	450	4
PPy-ko-PNptPy	Su/TTAB yüzey aktif madde	150	335	520	8
PPy-ko-PNptPy	Su/Tween-20 yüzey aktif madde	260	330	400	25

( T<sub>b</sub>: Başlangıç bozunma sıcaklığı, T<sub>m</sub>: Maksimum bozunma sıcaklığı, T<sub>s</sub>: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık)

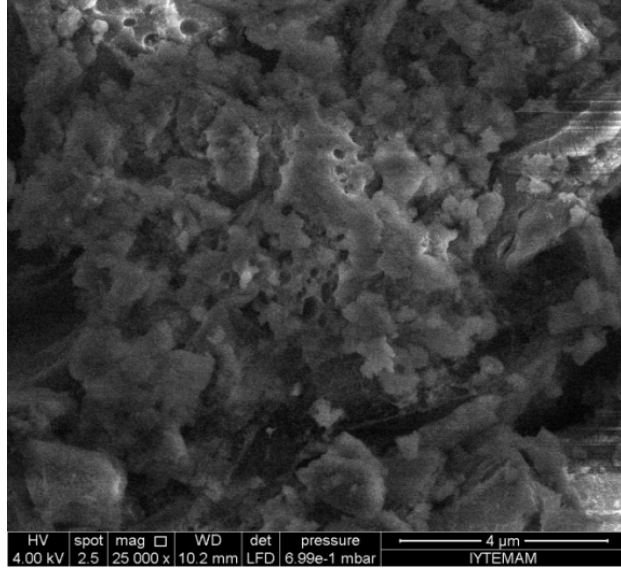
### 3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

#### 3.4.1. Sulu Ortamda $FeCl_3$ Oksidantı ile Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy, PNptPy ve PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin SEM Sonuçları

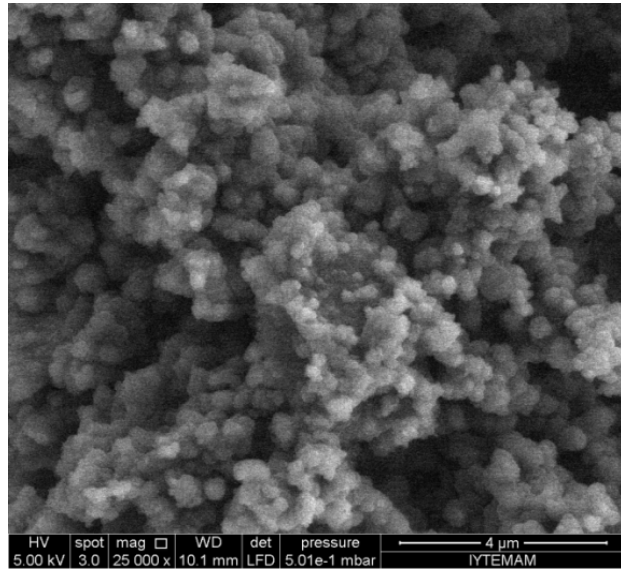
Şekil 3.(13-15).’ de sulu ortamda  $FeCl_3$  oksidantı kullanılarak kimyasal sentezle elde edilen polimerlerin SEM mikrografları görülmektedir. Polipirollerin yüzey morfolojileri incelendiğinde, PPy homopolimerinin tanecikli ve gözenekli yapıda olduğu, PNptPy homopolimerinde düzgün ve tanecikli yapının görülmediği, morfolojinin heterojen olduğu görülmüştür. PPy-ko-PNptPy polimerinde ise tanecikli ve düzgün yapının oluştuğu ve polipirole göre tanecik boyutunun küçüldüğü görülmektedir. SEM görüntüleri PNptPy polimerinin PPy yapısına girdiğini ve yeni bir morfolojiye sahip kopolimer oluştuğunu desteklemektedir.



Şekil 3.13. PPy’ e ait SEM mikrografi.



Şekil 3.14. PNptPy'e ait SEM mikrografi.

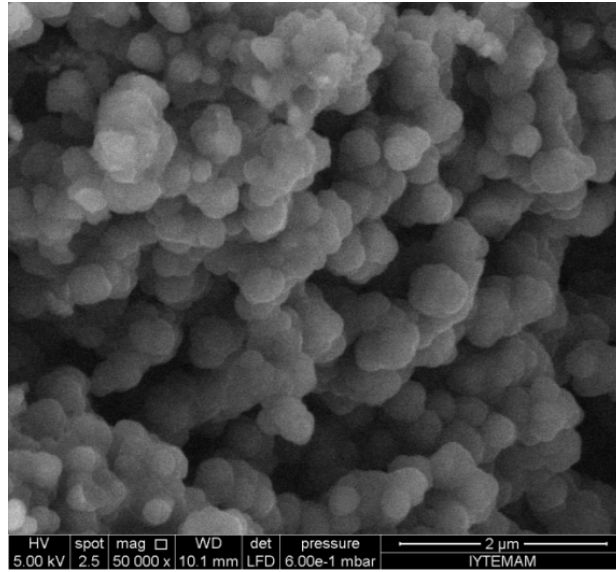


Şekil 3.15. PPy-ko-PNptPy'e ait SEM mikrografi.

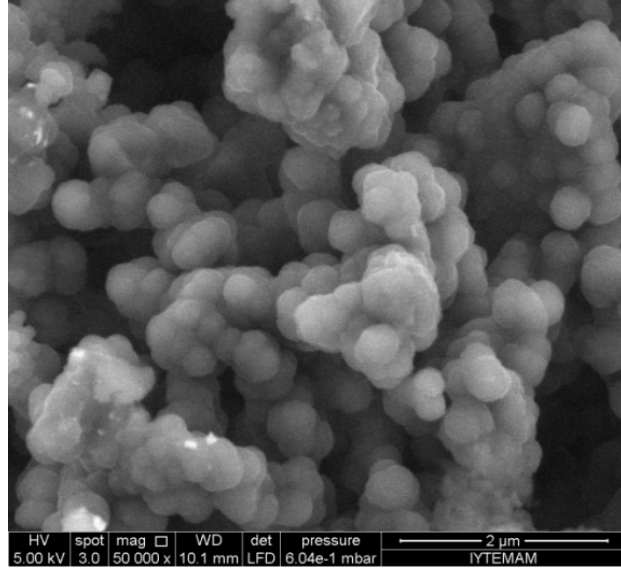


### 3.4.2. Farklı Asit Ortamlarında ve Asetonitril’de Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin SEM Sonuçları

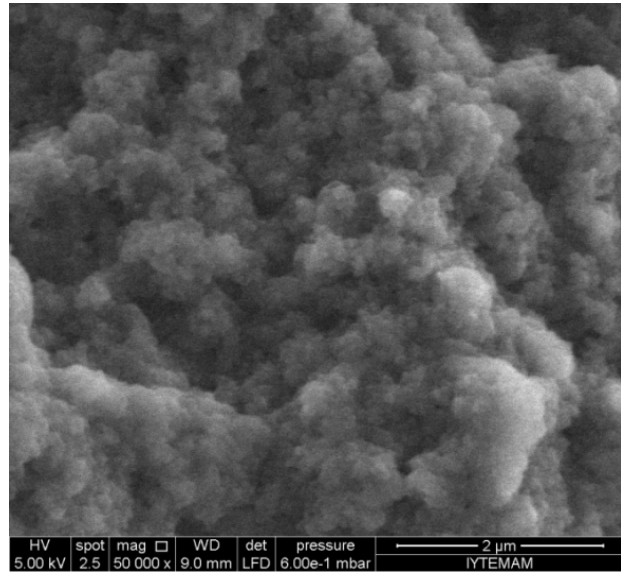
HCl asiti, CH<sub>3</sub>COOH asiti ve ACN ortamlarında sentezlenen kopolimerlerin morfolojik yapıları incelendiğinde (Şekil 3.(16-18).), tanecikli ve gözenekli yapılar üç kopolimerde de görülmüştür. Asidik ortamda sentezlenen kopolimerlerde yüzey morfolojileri birbirine benzemektedir. ACN ortamında sentezlenen kopolimerde tanecik boyutunun daha da küçüldüğü, sıkı istiflendiği ve düzenli bir yapının oluştuğu görülmektedir. İletkenlik sonuçları da tanecik boyutunun küçülmesini desteklemektedir. ACN ortamında sentezlenen kopolimerde iletkenliğin artması partiküller arası elektron atlaması olayının daha kolay olmasıyla açıklanabilir. Polipirollerde kullanılan çözücünün değişmesinden yüzey morfolojilerinin etkilenmesi, çözücünün polipirol zincir büyümesinde ne kadar etkili olduğunu göstermektedir (Ouyang ve Li., 1997).



Şekil 3.16. PPy-ko-PNptPy-HCl’e ait SEM mikrografı.



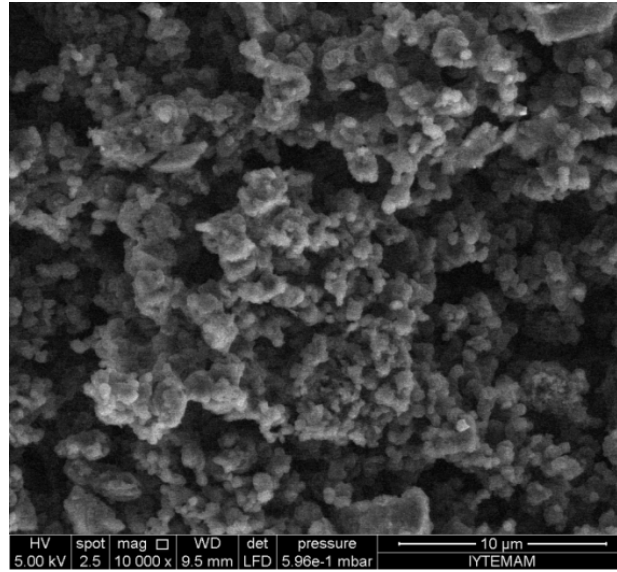
Şekil 3.17. PPy-ko-PNptPy-CH<sub>3</sub>COOH'e ait SEM mikrografi.



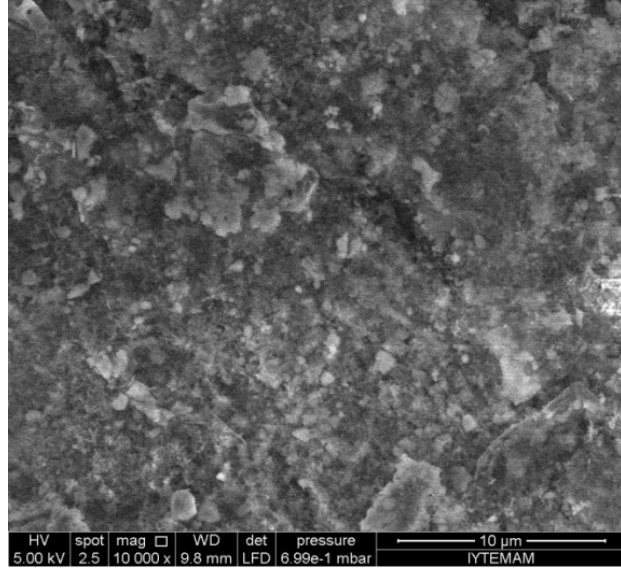
Şekil 3.18. PPy-ko-PNptPy-ACN'e ait SEM mikrografi.

### 3.4.3. Farklı Yüzey Aktif Maddelerle Kimyasal Olarak Sentezlenen PPy-ko-PNptPy Polimerlerinin SEM Sonuçları

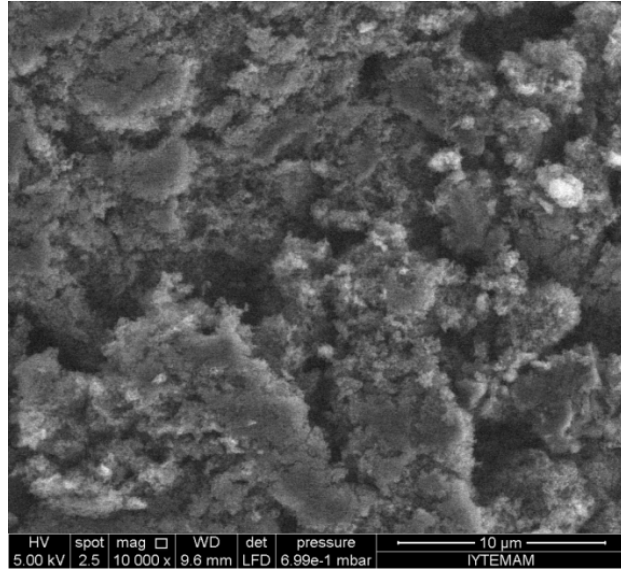
Şekil 3.(19-21).’ de farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak sentezlenen kopolimerlerin SEM mikrograflarını göstermektedir. NaDBS yüzey aktif madde kullanılarak sentezlenen kopolimerin yüzey morfolojisinde tanecikli, düzgün ve tabakalı bir yapının olduğu görülmektedir. TTAB yüzey aktif madde kullanılarak sentezlenen kopolimerde ise kısmen tabakalı bir yapı görülmektedir, boşlukların yok olduğu ve daha düzenli bir yapının olduğu göze çarpmaktadır. Tween-20 yüzey aktif madde kullanılarak sentezlenen kopolimerde de tabakalı yapı görülmektedir. İletken polimerlerde yüzey düzgünlüğü artıka iletkenlik değerininde elektron hareketinin düzenli olması nedeniyle artması beklenir. SEM mikrograflarına göre en düzgün yüzeyler NaBDS ve TTAB yüzey aktif maddeler kullanılarak sentezlenen kopolimerlerde görülmüştür. Bu kopolimerlerin iletkenlik sonuçları diğerkopolimerlere göre oldukça yüksektir ve iletkenlik değeri SEM sonuçlarını desteklemektedir ( PPy-ko-PNptPy-NaDBS  $6,89 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ , PPy-ko-PNptPy-TTAB  $1,06 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ).



Şekil 3.19. PPy-ko-PNptPy-NaDBS’e ait SEM mikrografi.



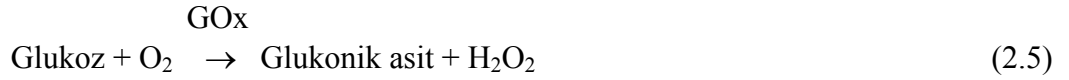
Şekil 3.20. PPy-ko-PNptPy-TTAB'e ait SEM mikrografi.



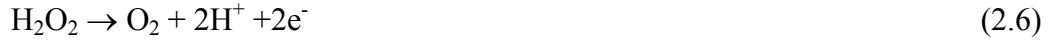
Şekil 3.21. PPy-ko-PNptPy-Tween-20'e ait SEM mikrografi.

### 3.5. Biyosensör Uygulama Sonuçları

Glukoz miktarı, hidrojen peroksitin anodik oksidasyon akımının ölçülmesiyle bulunabilir (Eşitlik 2.5).



Hidrojen peroksitin oluşumu ise elektrodun oksidasyonu boyunca dönüşümlü voltametrde maksimum akımın ölçülmesiyle bulunmaktadır ( Eşitlik 2.6).

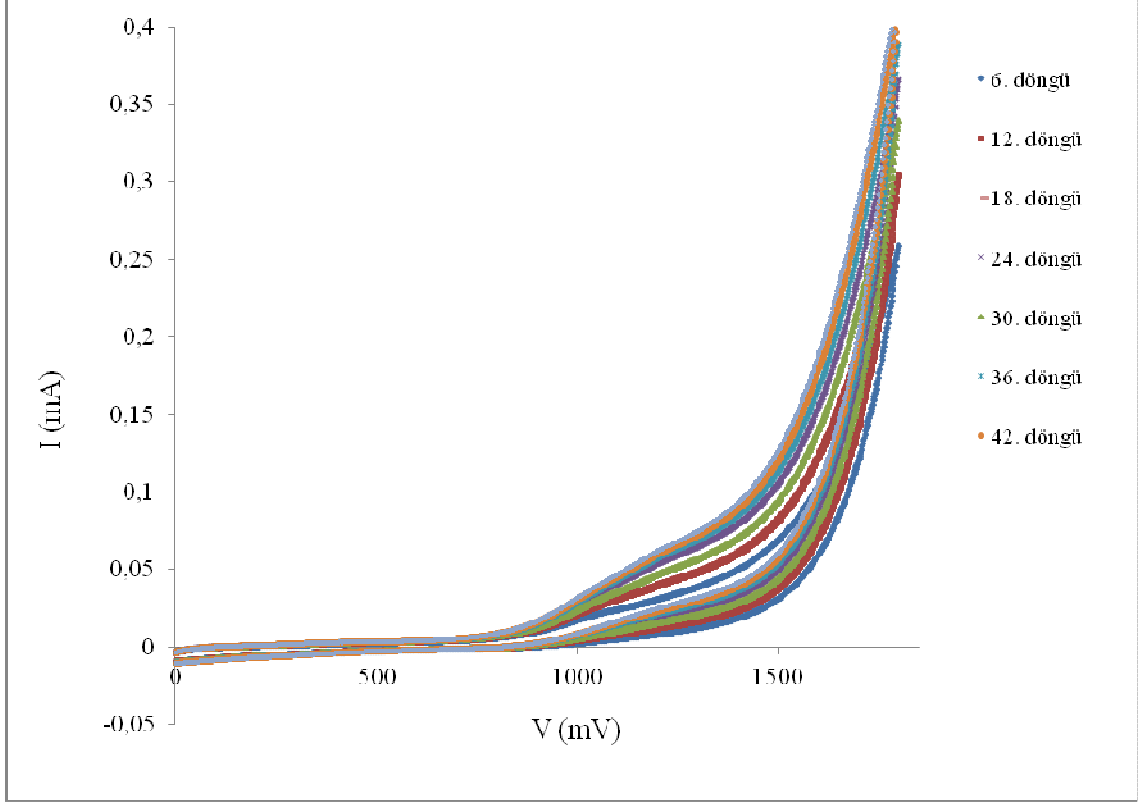


Enzim elektrodu dizayn edebilmek için, GOx redoks protein gibi davranmaktadır. GOx, oksijenin varlığında glukozun glukonik asit ve hidrojen peroksite yükseltgenmesinde öncülük etmektedir. Glukozun glukonik asite dönüşümü, iki proton ve iki elektronun substrattan enzimin flavin kısmına transferi ile gerçekleşmektedir (Haouz ve ark., 1998).

#### 3.5.1. Substrat (glukoz) Derişiminin Etkisi

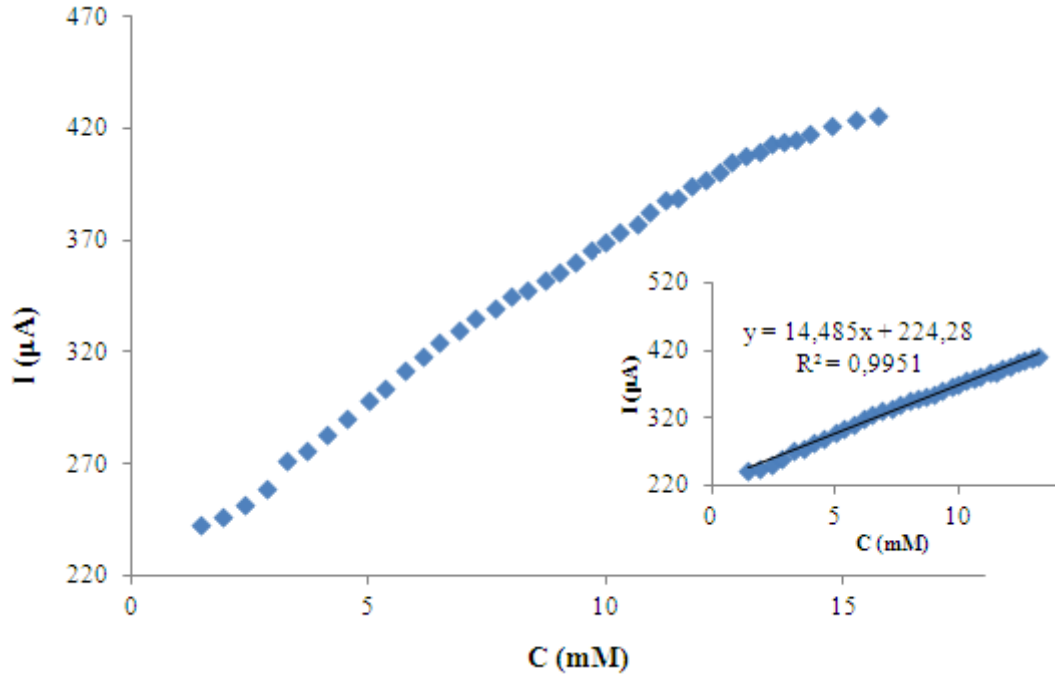
Şekil 3.22.' de enzim elektrodun glukozu verdiği cevap eğrisi görülmektedir. Her bir CV' de, reaksiyon ortamına bilinen miktarlarda glukoz ilave edilerek okunan maksimum akım değerlerine karşı kaydedilmiştir. Her glukoz ilavesinde akım artışı

gözlenmiştir. 1,8 V’ daki maksimum akım değerleri kullanılarak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.



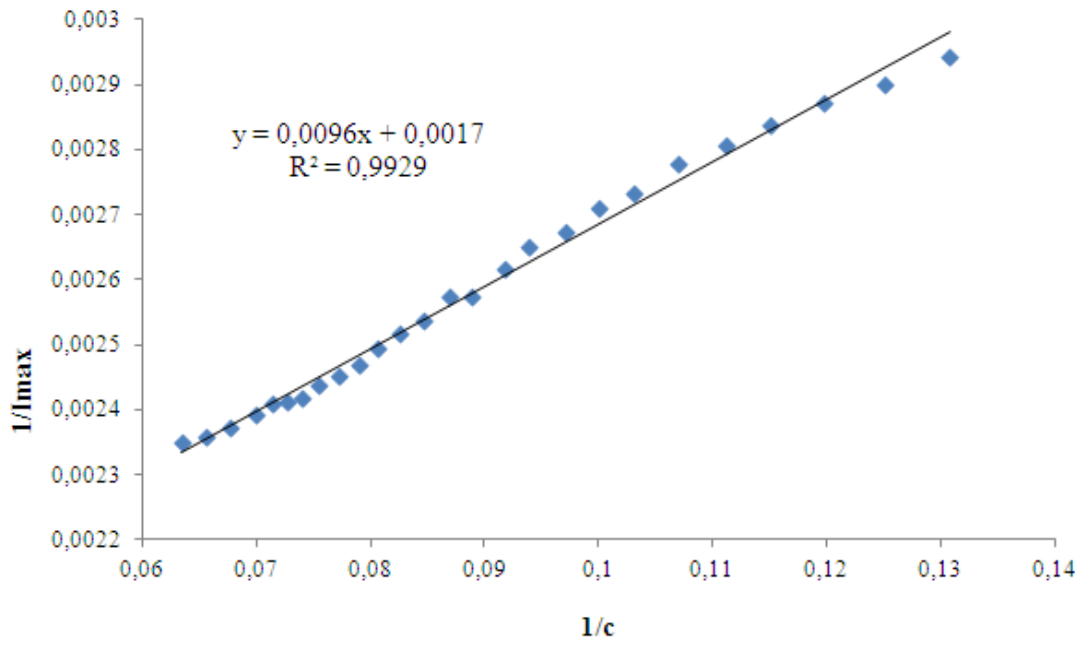
Şekil 3.22. Enzim elektrot cevabı üzerine substrat miktarının etkisi.

Şekil 3.23.’de hazırlanan enzim elektrodun cevabı glukoz miktarının bir fonksiyonu olarak görülmektedir. Kalibrasyon eğrisi optimum koşullarda hazırlanmıştır (pH 7,4, 25 °C). Enzim elektrodun lineer çalışma aralığının tepe noktası 13,3 mM olarak bulunmuştur.



**Şekil 3.23.** Enzim elektrot aktivitesinin glukoz derişimi ile değişimi.

Lineweaver-Burk grafiğine göre kullanılan Michaelis-Menten eşitliğinde cevap akımı ( $I^{-1}$ ) ile glukoz derişimi ( $C^{-1}$ ) kullanılarak Michaelis–Menten sabiti ( $K_{Mapp}$ ) hesaplanır (Shu ve Wilson., 1976). Eğim ve kesim noktaları kullanılarak glukoz için görünür Michaelis–Menten sabiti  $K_{Mapp}=5,64$  mM olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.24.). Serbest enzim için bu değer kaplanmamış camsı carbon (GC) elektrot için 5,09 mM glukoz derişimi olarak bulunmuştur. Her iki sistemden elde edilen  $K_{Mapp}$  değerleri enzimin elektrot yüzeyine immobilize edilmesi sırasında herhangi bir difüzyon kısıtlaması olmadığını göstermiştir (Şen ve ark., 2004).



Şekil 3.24. Enzim elektrot için Line-Weaver Burk grafiği.



#### 4. TARTIŞMA ve SONUÇ

1. Polipirollerde verim değerleri karşılaştırıldığında en yüksek verim değerleri asidik ortamda sentezlenen kopolimerlerde (% 78-80,6), en düşük verim değeri (% 28,5) sulu ortamda anyonik (NaDBS) yüzey aktif madde kullanılarak sentezlenen kopolimerde elde edilmiştir.
2. PPy'nin, PNptPy' ye göre daha iletken olduğu görülmüştür. (PPy  $9,42 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ , PNptPy  $1,19 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ).
3. Sulu ortamda PPy-ko-PNptPy'nin iletkenlik değeri PNptPy homopolimerine göre artış göstermiştir ( $3,23 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ).
4. PPy-ko-PNptPy polimerlerinin iletkenlikleri oksidant türü açısından karşılaştırıldığında en yüksek iletkenlik değeri  $\text{FeCl}_3$  oksidantı kullanıldığında elde edilmiştir ( $3,23 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ).
5. Kopolimerlerin iletkenlik değerleri kullanılan asitler (HCl,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ve ACN ortamları açısından karşılaştırılırsa; bu üç ortamda sentezlenen kopolimerlerin iletkenlik değerleri sulu ortama göre artış göstermiştir (PPy-ko-PNptPy-HCl  $5,70 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ , PPy-ko-PNptPy- $\text{CH}_3\text{COOH}$   $7,94 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ , PPy-ko-PNptPy-ACN  $1,11 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ).
6. Kopolimerlerin iletkenlik değerleri kullanılan yüzey aktif madde ortamları açısından karşılaştırılırsa; anyonik ve katyonik yüzey aktif madde ortamında sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerler yüksek iletkenlik değeri göstermiş fakat noniyonik yüzey aktif madde ortamında iletkenlik değeri düşmüştür (PPy-ko-PNptPy-NaDBS  $6,89 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ , PPy-ko-PNptPy-TTAB  $1,06 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ , PPy-ko-PNptPy-Tween-20  $2,15 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ).
7. Polipirol çözünür olmamasına rağmen PNptPy polimeri ile hazırlanan kopolimerinin çözünürlük özelliklerinin arttığı görülmüştür.
8. PPy homopolimerinde elde edilen karakteristik pikler PPy-ko-PNptPy polimerlerinde de elde edilmiştir. PNptPy polimerinin pirol halkaları ile kovalent bağlarla bağlanarak kopolimer oluşturduğu FTIR sonuçları ile desteklenmiştir.
9. HCl ve  $\text{CH}_3\text{COOH}$  asitleri ve ACN ortamında sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerlerin FTIR spektrumları incelendiğinde iletkenlik özelliklerini destekleyen sonuçlar ortaya çıkmıştır.
10. Sulu ortamda  $\text{FeCl}_3$  oksidantı kullanılarak sentezlenen PPy-ko-PNptPy'nin spektrumu, farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak sentezlenen PPy-ko-PNptPy

kopolimerleriyle benzer özellik göstermektedir. Yüzey aktif madde ortamında sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerlerin FTIR spektrumlarının, iletkenlik özelliklerini desteklediği görülmüştür.

**11.** PPy-ko-PNptPy'nin başlangıç bozunma sıcaklığının PNptPy homopolimerine göre yükseldiği ve daha az kütle kaybı gösterdiği için kopolimerin termal açıdan homopolimerine göre daha kararlı olduğu görülmüştür.

**12.** HCl ve CH<sub>3</sub>COOH asitleri ve ACN ortamında sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerlerinin termal bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında termal açıdan en kararlı olanın ACN ortamında sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimeri olduğu görüldü.

**13.** Anyonik (NaDBS), katyonik (TTAB) ve noniyonik (Tween-20) yüzey aktif madde ortamlarında sentezlenen PPy-ko-PNptPy kopolimerlerin termogramlarından termal açıdan en kararlı olan kopolimerin Tween-20 sentez ortamında elde edildiği görülmektedir.

**14.** Tween-20 ortamında sentezlenen PPy-ko-PNptPy termal açıdan kararlı olmasına rağmen, iletkenlik değeri diğer yüzey aktif madde kullanılarak sentezlenen kopolimerlerden düşüktür. İncelenen literatürde de iletken polimerlerin iletkenlik değeri arttıkça termal kararlılığın azaldığı belirlenmiştir. İletkenlik değerleri TGA sonuçlarını desteklemektedir.

**15.** Polipirollerin SEM mikrografları incelendiğinde PPy-ko-PNptPy'nin, PPy ve PNptPy homopolimerlerine göre tanecik boyutunun küçüldüğü ve daha düzgün yapının oluştuğu görülmektedir. PNptPy polimerinin PPy yapısına girdiği ve yeni bir morfolojiye sahip kopolimer oluştuğu SEM görüntülerinde gözlenmiştir.

**16.** Asidik ortamda sentezlenen PPy-ko-PNptPy polimerlerinin yüzey morfolojileri birbirine benzemektedir. ACN ortamında sentezlenen PPy-ko-PNptPy'nin tanecik boyutu küçülmüş ve tanecikler daha sıkı istiflenmiştir. İletken polimerlerde yüzey düzgünlüğü arttıkça iletkenlik değerinde de elektron hareketinin düzenli olması nedeniyle artış beklenir. ACN ortamında sentezlenen kopolimerin iletkenlik değerinin fazla olması SEM sonuçlarını desteklemektedir.

**17.** SEM mikrografları incelenen polipirollerin, sentezde kullanılan ve dopant anyon rolü oynayan farklı asit ortamlarında, morfolojik yapılarının değiştiği görülmüştür.

**18.** Asidik ortamda ve ACN ortamında sentezlenen kopolimerlerin, kullanılan farklı çözücülerin etkisiyle yüzey morfolojilerinin etkilenmesi, çözücünün polipirolün zincir büyümesinde ne kadar etkili olduğunu göstermiştir.

**19.** SEM mikrograflarından en düzgün yüzeye sahip kopolimerlerin NaBDS ve TTAB yüzey aktif maddeler varlığında sentezlenen kopolimerler olduğu görülmüştür. Bu kopolimerlerin iletkenlik değerleri SEM sonuçlarını desteklemektedir.

**20.** Polimerler içerisinde TTAB ortamında sentezlenen kopolimer, çalışma elektrodu yüzeyinde daha iyi tutunmuştur. Bu yüzden sensör çalışmalarında bu kopolimer kullanılmıştır.

**21.** Elektrot cevabı üzerine glukoz konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve tutuklanmış ve serbest enzim sistemleri için  $K_m$  değerleri hesaplanarak karşılaştırılmıştır.

**22.** Polimer filmin kalınlığı, sıcaklık ve enzim konsantrasyonu etkileri madde miktarı kısıtlı olduğu için araştırılmamıştır. İmmobilize enzimin  $K_m$  değeri 5,64 mM, serbest enzimin  $K_m$  değeri ise 5,09 mM olarak hesaplanmıştır. Enzim elektrodun lineer çalışma aralığı ise 0,98-13,3 mM olarak belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- A, A, Khan., A, Khan., U, Habiba., Leena, Paguiza., Sirajuddin, Ali., 2011. Preparation and characterization of electrically conducting polypyrrole Sn(IV)phosphate cation-exchanger and its application as Mn(II) ion selective membrane electrode. *Journal of Advanced Research*, 2, 341-349.
- Abd Almonam, A., Baleb, Nazeem M., Jahed, Omotayo A., Arotiba, Stephen N., Mailu, Nicolette R., Hendricks, Priscilla G., Baker, Emmanuel I., Iwuoha., 2010. Synthesis and characterization of Poly( propylene imine) dendrimer-polypyrrole conducting star copolymer. *Journal of Electro-Analytical Chemistry*, 652, 18-25.
- Aditee, Joshi., S.A, Gangal., S.K, Gupta., 2011. Ammonia sensing properties of polypyrrole thin films at room temperature. *Sensors and Actuators B*, 156, 938– 942.
- Anaissi, F. A., Demets, G. J.-F., Timm, R. A., Toma, H. E., 2003. Hybrid Polyaniline/ bentonite-vanadium (V) oxide Nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, A347, 374-381.
- Ana Julia C, da Silva., Fred, A., Ribeiro, Nogueira., Josealdo, Tonholo., Adriana S, Ribeiro., 2011. Dual - type electrochromic device based on polypyrrole and polythiophene derivatives. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 2255–2259.
- Anand, J., Palaniappan, S., Sathyanarayana, D. N., 1998. Conducting Polyaniline Blends and Composites. *Prog. Polym. Sci*, 23, 993-1018.
- Angeli, A., Alessandri, L. 1916. The structure of the oxidation product of pyrrole, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. *Gazz. Chim. Ital.* 46, 283.
- Anunziata, O. A., Costa, M.B.G., Sanchez, R.D., 2005. Preparation and characterization of polyaniline-containing Na-ALMCM-41 as composite material with semiconductor behaviour. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 509-516.
- Asta, Kausaite-Minkstimiene., Viktor, Mazeiko., Almira, Ramanaviciene., Arunas, Ramanavicius., 2011. Evaluation of amperometric glucose biosensors based on glucose oxidase encapsulated within enzymatically synthesized polyaniline and polypyrrole. *Sensors and Actuators B*, 158, 278– 285.
- Athawale A.A., Bhagwat S.V., Katre P.P., 2005. Nanocomposite of Pd-polyaniline as a selective methanol sensor. *Sensors and Actuators*, 263-267.
- Ayad M.M., Salahuddin N., Shenashin M.A., 2003. The optimum HCl concentration for the in situ polyaniline film formation. *Synthetic Metals*, 142, 101-106.
- Aytac, Sertan., Kuralay, Filiz., Boyacı, Ismail Hakkı., Unaleroglu, Canan., 2011. A novel polypyrrole–phenylboronic acid based electrochemical saccharide sensor. *Sensors and Actuators B*, doi:10, 1016/j. Snb. 2011. 07. 069.
- Azevedo, W.M., Schwartz, M. O. E., Nascimento, G.C., Jr.Silva, E.F., 2004. Synthesis and characterization of polyaniline/clay nanocomposite. *Phys. State. Sol*, 249-255.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 1980. Electrochemical methods (Fundamentals and Applications). *John Wiley & Sons, Inc.*, 5, 136-212.

- Bereket, G., Hür, E., Şahin, Y., 2005. Electrodeposition of polyaniline, poly(2-iodoaniline) and poly(aniline-co-2-iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel. *Applied Surface Science*, 252, 1233-1244.
- Biswas, M., Roy, A., 1993. Thermal stability, morphological, dielectric, and conductivity characteristics of pyrrole modified poly-N-vinyl carbazole. *J. Appl. Polym. Sci*, 49, 2189-2196.
- Biswas, M., Sinha, R.S., Liu, Y., 1999. Water dispersible conducting nanocomposites of poly(N-vinylcarbazole), polypyrrole and polianiline with nanodimensional manganese (IV) oxide. *Synthetic Metals*, 105, 99-105.
- Bleha, M., Kudela, V., Rosova, E.Y., Polotskaya, G.A., Kozlov, A.G., Elyashevich, G.K., 1999. Synthesis and characterization of thin polypyrrole layers on polyethylene microporous films. *Eur. Polym. J*, 35(4), 613-620.
- Caliendo, C., Fratoddi, I., Russo, M.V., 2002. Sensitivity of a platinum-polyene-based sensor to low relative humidity and chemical vapors. *Appl. Phys. Lett.* 80, 4849-4851.
- Calvo, P.A., Rodriguez, J., Grande, H., Mecerreyes, D., Pomposo, J.A., 2002. Chemical oxidation polymerization of pyrrole in the presence of m-hydroxybenzoic acid and m-hydroxycinnamic acid-related compounds. *Synthetic Metals*, 126, 111-116.
- Campomanes, R.S., Bittencourt, E., Gampos, J.S.G., 1999. Study of conductivity of polypyrrol-poly(vinyl alcohol) composites obtained photochemically. *Synthetic Metals*, 102, 1230-1231.
- Capistran, J.D., Gagnon, D.R., Antoun, S., Lenz, R.W., Karasz, F.E., 1984. Synthesis and electrical conductivity of high molecular weight poly(arylene vinylenes). *Polym. Prep*, 25, 282.
- Cataldo F., 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.
- Chakraborty, M., Mukherjee, D.C., Mandal, B.M., 1998. Interpenetrating polymer network composites of polypyrrole and poly(vinyl acetate). *Synthetic Metals*, 98, 193-200.
- Chehimini, M.M., Abdeljalil, E., 2004. A study of the degradation and stability of polypyrrole by inverse gas chromatography, X-ray photoelectron spectroscopy, and conductivity measurements. *Synthetic Metals*, 145, 15-22.
- Chen A.S., Chuang K.R., Chao, C.I., Lee H.T., 1996. White light emission from electroluminescence diode with polyaniline as the emitting layer. *Synthetic Metals*, 82, 207-210.
- Chen, H.W., Wu, R.J., Chan, K.H., Sun, Y.L., Su, P.G., 2005. The application of CNT/Nafion composite material to low humidity sensing measurement. *Sens. Actuator B*, 104, 80-84.
- Chen, Z., Okimoto, A., Kiyonaga, T., Nagaoka, T., 1999. Preparation of soluble polypyrrole composites and their uptake properties for anionic compounds. *Anal. Chem*, 71(9), 1834-1839.
- Chen, A.H., Kamata, K., Nakagama, M., 2005. Formation process of silver polypyrrole coaxial nanocables Synthesized by redox reaction between AgNO<sub>3</sub> and pyrrole in the presence of Poly(vinylpyrrolidone). *J. Chem*, B. 109, 18283- 18288.
- Chiu, H.T., Lin, J. S., Huang, C.M., 1992. The morphology and conductivity of polypyrrole/polyurethane alloy films. *J. Appl. Electrochem*, 222, 358-363.
- Colvin, V.L., Schlamp, M.C., Alivisatos, A.P., 1994. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 370, 354-356.
- Corres, J.M., Matias, I.R., Arregui, F.J., 2008. *Optical Fibre Humidity Sensors Using Nanofilms*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 153-177.

- Cosnier, S., Lepellec, A., 1999. Poly(pyrrole+biotin): A new polymer for biomoleculegrafting on electrode surfaces. *Electrochimica Acta*, 44, 1833.
- Cucchi, I., Boschi, A., Arosio, C., Bertini, F., Freddi, G., Catellani, M., 2009. Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole(PPy)-coated silk fabrics. *Synthetic Metals*, 159, 246-253.
- Cui, C., Wu, G., Yang, H., She, S., Shen, J., Zhou, B., Zhang, Z., 2010. A new high- performance cathode material for rechargeable lithium-ion batteries: polypyrrole/vanadium oxide nanotubes. *Electrochimica Acta*, 55, 8870-8875.
- Dall'Ollio, A., Dascola, Y., Varacca, V., Bocchi, V., 1968. Resonance paramagnetique electronique et conductivite d'un noir d' oxypyrrol electrolytique. *Comptes Rendus C*, 267, 433.
- Davey, J.M., Ralph, S.F., Too, C.O., Wallace, G.G. 1999. Synthesis, characterisation and ion transport studies on polypyrrole/polyvinylphosphate conducting polymer materials, *Synthetic Metals*, 99, 191-199.
- DePaoli, M.A., Waltman, R.J., Diaz, A.F and Bargon, J., 1984. Conductive composites from poly(Vinyl Chloride) and polypyrrole. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1015-1016.
- Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., Gadrini, G.P., 1979. Electrochemical polymerization of pyrrole. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 635-636.
- Diaz, A.F., Logan, J.A., 1980. Electroactive polyaniline films. *J. Electroanal. Chem*, 111, 111-114.
- Ding, L., Wang, X., Gregory, R.V., 1999. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder. *Synth. Met*, 104, 73-78.
- E. Traversa, E., 1995. Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments. *Sens. Actuator B*, 23, 135-156.
- Fang, L., Dai, T., Lu, Y., 2009. Electromagnetic composite films based on polypyrrole hydro-sponge and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ferrofluid. *Synthetic Metals*, 159, 2101-2107.
- Forzani, E.S., Vago, M., Campodall'Orto, V., Rezzano, I., Calvo, E.J., 2004. Metalloporphyrin electropolymerization: electrochemical quartz crystal microgravimetric studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 566, 177-185.
- Gardini, G.P., 1973. The oxidation monocyclic pyrrole. *Adv. Heterocycl. Chem*, 15, 67-98.
- Gök, A., Sarı, B., Talu, M., 2003. Synthesis and Characterization of Novel Polyfuran/Poly(2-iodoaniline) Conducting Composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2823-2830.
- Gök, A., Sarı, B., Talu, M., 2004. Preparation and Characterization of Polyfuran/Poly(2-fluoroaniline) Conducting Composites. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 42, 3359-3367.
- Gök, A., Şen, S., 2006. Preparation and characterization of poly(2-chloroaniline)/SiO<sub>2</sub> nanocomposite via oxidative polymerization: comparative UV- vis studies into different solvents of poly(2-chloroaniline) and poly((2-chloroaniline)/SiO<sub>2</sub> . *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 935-943.
- Gülce, H., Özyörük, H., Yıldız, A., 1994. Electrochemical reduction of anthracene on poly(vinylferrocenium) coated Pt electrodes in acetonitrile. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 98, 228.
- Gülce, H., Özyörük, H., Yıldız, A., 1995. Electrochemical response of the poly(vinylferrocenium) coated Pt electrode towards some anions in aqueous medium. *Electroanalysis*, 7, 178-183.

- Haouz, A., Twist, C., Zentz, C., Tauc, P., Alpert, B., 1998. Dynamic and structural properties of glucose oxidase enzyme. *European Biophysics Journal*, 27:19-25.
- Hassoun J., Sun Y.K., Scrosati B., 2011. Rechargeable lithium sulfide electrode for a polymer tin/sulfur lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 196, 343-348.
- Hawkins, S. J. and Ratcliffe, N. M., 2000. A study of the effects of acid on the polymerisation of pyrrole, on the oxidative polymerisation of pyrrole and on polypyrrole. *J. Mater. Chem*, 10, 2057-2062.
- Heinze, J., 1991. Electrochemistry of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 41-43: 2805-2823.
- Izumi, S., Toshima, N., 1994. Preparation of Polypyrrole from Pyrrole by Using the Catalytic System of VO(acac)<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 67, 539-545.
- Joes, R.A and Bean, G.P., 1977. in *The Chemistry of Pyrroles*. Academic Press, London.
- Kang, E.T and Neoh, K.G., 1989. Chemical Polymerization and Oxidation of Pyrrole by Halobenzoquinones, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 173, 141-150 Toshima, N and Tayanagi, J., 1990. New Catalytic Polymerization of Pyrrole. *Chem. Lett*, 1369.
- Kang, E.T., Neoh, K.G., Ong, Y.K., Tan, K. L., Tan, B.T.G., 1991. X-ray photoelectron spectroscopic studies of polypyrrole synthesized with oxidative iron(III) salts. *Macromolecules*, 24, 2822-2828.
- Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, T.C., Ong, Y.K., 1987. Polymerization and oxidation of pyrrole by organic electron acceptors. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed*, 25, 2143-2153.
- Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, T.C., Ong, Y.K., 1987. The polymerization and oxidation of pyrrole by halogens in organic solvents. *J. Macromol. Sci. Chem*, A24, 631-644.
- Kang, E.T., Tan, T.C., Neoh, K.G., Ong, Y.K., 1986. Halogen-induced charge transfer polymerization of pyrrole in aqueous media. *Polymer*, 27, 1958-1962.
- Kassim, A., Basar, Z.B., Ekramul Mahmud, H. N. M., 2002. Effects of preparation temperature on the conductivity of polypyrrole conducting polymer. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 114(2), 155-162.
- Khanna P.K., Singh N., Charan S., Viswanath A.K., 2005. Synthesis of Ag/polyaniline nanocomposite via an in situ photo-redox mechanism. *Materials Chemistry and Physics*, 92, 214-219.
- Kim, B.H., Jung, J. H., Kim, J.W., Choi, H.J., Joo, J., 2001. Effect of Dopant and Clay on Nanocomposites of Polyaniline (PAn) Intercalated into Na<sup>+</sup>-Montmorillonite (Na<sup>+</sup>-MMT). *Synthetic Metals*. 121, 1311-1312.
- Krishnamoorti, R., Vaia, R.A., 2001. *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Modeling*. *Acs Symposium Series*. 804. ISBN 0-8412-3768-9.
- Kudoh, Y., 1996. Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and anionic surfactant. *Synthetic Metals*, 79, 17-22.
- Kudoh, Y., Akami, K., Matssuya, Y., 1998. Properties of chemically prepared polypyrrole with an aqueous solution containing Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, a sulfonic surfactant and a phenol derivative. *Synthetic Metals*, 95, 191-196.
- Kulkarni, M. V., Viswanath, A. K., Khanna, P. K., 2006. Synthesis and humidity sensing properties of conducting poly(N-methyl aniline) doped with different acids. *Sensors and Actuators B*, 115, 140-149.

- Küçükyavuz, Z., Küçükyavuz, S., Özyalçın, M., 1999. Synthesis and characterization of conducting polypyrrole-poly(n-vinylimidazole) composites. *Synthetic Metals*, 101, 64-65.
- Li, Y., Hong, L., Chen, Y., Wang, H., Lu, X., Yang, M.J., 2007. Poly(4 vinylpyridine)/carbon black composite as a humidity sensor, *Sen. Actuator B*, 123, 554–559.
- Li, Y., Hong, L.J., Yang, M.J., 2008. Crosslinked and quaternized poly(4-vinylpyridine)/polypyrrole composite as a potential candidate for the detection of low humidity. *Talanta*, 75, 412–417.
- Li, Y., Yang, M.J., She, Y., 2005. Humidity sensitive properties of crosslinked and quaternized poly(4-vinylpyridine-co-butyl methacrylate). *Sens. Actuator B*, 107, 252–257.
- Liao S., Sun K., Dutta M., Stroschio M.A., 2010. Three-color photodetector based on quantum dots and resonant-tunneling diodes coupled with conductive polymers. *Solid-State Electronics*, 54, 1066-1070.
- Lindsey, S.L., Street, G.B., 1984. Conductive composites from polyvinyl alcohol and polypyrrole. *Synthetic Metals*, 10, 67-69.
- Luo K., Guo X., Shi N., Sun C., 2005. Synthesis and characterization of core-shell nanocomposites of polyaniline and carbon black. *Synthetic Metals*, 151,293-296.
- Lyons, M. E. G., 1997. in *Advances in Chemical Physics, Polymeric Systems*, ed. I. Prigogine and S. A. Rice, John Wiley & Sons, New York, vol. 94, 297.
- Maity, A., Biswas, M., 2005. Preparation and evaluation of polyaniline and polypyrrole modified water-dispersible conducting nanocomposites of polyacrylonitrile with silica. *Polymer International*, 54, 710-715.
- Makhlouki, M., Morsli, M., Bonnet, A., Conan, A., Lefrant, S., 1992. Transport properties in polypyrrole-PVA composites: Evidence for hopping conductive. *J Appl. Polym. Sci*, 44, 443-446.
- Marchant, S., Jones, F.R., Wong, T.P.C., Wright, P.V., 1998. Free-space microwave characteristics of polypyrrole coated glass fibre. *Synthetic Metals*, 96, 35-41.
- Menon, V., Lei, J., Martin, C., 1996. Investigation of Molecular and Supermolecular Structure in Template-Synthesized Polypyrrole Tubules and Fibrils. *Chem. Mater*, 8, 2382-2390.
- Migahed, M.D., Ishra, M., Fahmy, T., Barakat, A., 2004. Electric modulus and AC conductivity studies in conducting PPy composite films at low temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 1121-1125.
- Mir, İ.A., Ahuja, T., Kumar, D., Taguchi, D., Manaka, T., Iwamoto, M., 2010. Carrier injection from polypyrrole coated gold electrode in pentacene field effect transistors. *Synthetic Metals*, 160, 2116-2120.
- Mravcakova, M., Boukerma, K., Omastova, M., Chehimi, M.M., 2006. Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties. *Materials Science and Engineering*, 306-313.
- Naarman, H., 1987. Electrochemical generation of polythiophene films on platinum electrodes. *Polymer*, 1522-1527.
- Naarman, H., 1990. in *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronic, Optoelectronics and Molecular Electronics* edited by J.L Bredas and R.R. Chance, NATO ASI Series, Vol.182, Kluwer Academic, Dordrecht, pp. 11-51.



- Nalwa, H.S., Dalton, L.R., Schmidt, W.F and Rabe, J.G., 1985. Electrical and optical studies of chemically synthesized polypyrrole. *Polym. Commun*, 27, 240-242.
- Natta, G., Mazzanti, G., Corradini P., 1958. Polyacetylene electrodes for non-aqueous lithium batteries, *Journal of Power Sources*, 25-83.
- Neoh, K.G., Kang, E.T., Tan, T.C., 1988. Electrical and thermal stability of chemically synthesized conductive polypyrrole-halogen complexes. *Polym. Degrad. and Stabi*, 21, 93-103.
- Omastova, M., Lazar, M., Kosina, S., 1994. Combined electrochemical and chemical synthesis of thick polypyrrole layers and their characterization. *Polym. Int*, 34, 151-156.
- Omastova, M., Pavlina, J., Pionteck, J., Simon, F and Kosina, S., 1998. Chemical preparation and characterization of conductive poly(methyl methacrylate)/polypyrrole composites. *Polymer*, 39, 6559.
- Ouyang, J., Li, Y., 1997. Effect of electrolyte solvent on the conductivity and of as-prepared polypyrrole films. *Polymer*, 38, 8, 1971-1976.
- Özdemir, A.F., Aydın, S.G., Aldemir, D.A., Şen, S., 2011. Electrical and optical properties of p-type silicon based on polypyrrole-derivative polymer. *Synthetic Metals*, 161, 692-697.
- Palomera, N., Vera, J., Melendez, E., Ramirez, J.E., Maharaj, V., Tomar, S., Arya, S.K., Singh, S.P., 2011. Redox active Poly(pyrrole-N-ferrocene-pyrrole) copolymer based mediator-less biosensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, doi: 10.1016/j.jelechem.2011.04.019
- Pan W., Yang S.L., Li G., Jiang J.M., 2005. Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites. *European Polymer Journal*, 41, 2127-2133.
- Papathananassiou, A.N., Sakellis, I., Grammatikakis, J., Sakkopoulos, S., Vitoratos, E., Dalas, E., 2002. Temperature effect on conducting polyaniline salts: Thermal and spectral studies. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 35, 85. *Phys Chem*, 98, 228.
- Pirsa S., Alizadeh N., 2010. Design and fabrication of gas sensor based on nanostructure conductive polypyrrole for determination of volatile organic solvents. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147, 461-466.
- Pron, A., Kucharski, Z., Budrowski, C., Zanorska, M., Kirchene, S., Suwalski, J., Dehe, G and Lefrant, S., 1985. Synthesis and characterization of conducting cyclic polymers containing mössbauer nuclei, *J. Chem. Phys.*, 83, 5923.
- Rahmanifar M.S., Mousavi M.S., Shamsipur M., Ghaemi M., 2004. What is the limiting factor of the cycle-life of Zn-polyaniline rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 132, 296-301.
- Raffa, D., Leung, K.T., Battaglini, F., 2003. A microelectrochemical enzyme transistor based on an n-alkylated poly(aniline) and its application to determine hydrogen peroxide at neutral pH. *Analytic Chemistry*, 75, 493-4987.
- Rajapakse R.M.G., Krishantha D.M.M., Tennakoon D.T.B., Dias H.V.R., 2005. Mixed-conducting polyaniline-Fuller's Earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation. *Electrochimica Acta*, 51, 2483-2490.
- Ramanavičius, A., Ramanavičienė, A., Ramanavičienė, A., 2006. Electrochemical sensors based on conducting polymer-polypyrrole. *Electrochimica Acta*, 51, 6025-6037.
- Randriamahazaka, H., Noel V., Guillerez S., Chevrot C., 2005. Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 157-166.

- Rodriguez, J., Grande, H. J. and Otero, T. F., 1997. in Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, ed. H. S. Nalwa, John Wiley & Sons, New York, 415.
- Rubenstein, E., Park, J.S., 1991. New method for the preparation of thick conducting polymer composites. *J. Appl. Polym. Sci*, 42, 925-934.
- Sacak, M., Akbulut, U., Batchelarer, D.N., 1998. Characterization of electrochemically produced, two-component films of conducting polymers by raman microscopy. *Polymer*, 39, 4735-4739.
- Saçak, M., 2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, 975-8640-27-5, 483 s. Ankara.
- Saçak, M., 2006. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, 975-8640-27-5, 442 s. Ankara.
- Sakai, Y., Sadaoka, Y., Matsuguchi, M., 1996. Humidity sensors based on polymer thin films. *Sens. Actuator B*, 35-36, 85-90.
- Sak-Bosnar, M., Budimir, M.V., Kovac, S., Kukulj, D and Duic., 1992. Chemical and electrochemical characterization of chemically synthesized conducting polypyrrole. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 30, 1609-1614.
- Salmon, M., Kanazawa, K.K., Diaz, A.F and Krounbi, M., 1982. A chemical route to pyrrole polymer films. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed*, 20, 187-193.
- Sarı B., 1998. Anilin ve Türevlerinin Elektrokimyasal Polimerleşmesi, Bazı Kompozitlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara.
- Sarı, B., Talu, M., Gök, A., 2003. Synthesis and characterization of nylon 6/polykylaniline conducting composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1693-1701.
- Seanor D.A., 1982. Electrical properties of polymers, Academic Press Inc., p3, New York, USA.
- Sen, S., 2009. Amperometric glucose sensor based on the entrapment of glucose oxidase in electrochemically synthesized pyrrole/N,N-Dimethylaminopyrrole (Py/DMAPy) copolymer Film. *Asian Journal of Chemistry*, 21, 4063-4076.
- Sen, S., Gök, A., Gülce, H., Aldıssı, M., 2008. Synthesis and characterization of polyvinylferrocene/polypyrrole composites. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 45, 485-494.
- Sen, S., Gök, A., Gülce, H., 2007. Novel Ni/Polypyrrole and Cu/polypyrrole composites prepared in the presence of different acids: synthesis and investigation of thermal stability. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 3852-3860.
- Şen, S., Gülce, A., Gülce, H., Polyvinylferrocenium modified Pt electrode for the design of amperometric choline and acetylcholine enzyme electrodes. *Biosensors and Bioelectronics* 19 (2004) 1261-1268.
- Shahzada, Ahmad., Songul, Sen Gursoy., Samrana, Kazim ., Aysegul, Uygun., 2011. Growth of N-substituted polypyrrole layers in ionic liquids: Synthesis and its electrochromic properties. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, doi:10. 1016.
- Sheng, P., Klafter, J., 1983. Hopping conductivity in granular disordered systems. *Physical Review B*, 27 (4), 2583-2586.
- Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J.Chem.Soc., Chem. Commun*, 578-580.

- Shu, F.R., Wilson, G.S., 1976. Rotating ring-disk enzyme electrode for surface catalysis studies. *Anal. Chem.* 48, 1679-1686.
- Sinha R.S., 2002. Synthesis and evaluation of conducting polypyrrole/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites in aqueous and non-aqueous medium. *Materials Research Bulletin*, 37, 813-824.
- So, M., 2008. Electrochemical and electrochemiluminescent genotoxicity screening using DNA-enzyme based sensors. University of Connecticut, Ph. D. Thesis, 125p, America.
- Sondes, Bourigua., Sarra, El Ichi., Hafsa, Korri-Youssoufi., Abderrazak , Maaref., Serge, Dzyadevych., Nicole, Jaffrezic Renault., 2011. Electrochemical sensing of trimethylamine based on polypyrrole-flavin-containing monooxygenase (FMO3) and ferrocene as redox probe for evaluation of fish freshness. *Biosensors and Bioelectronics*, 28, 105– 111.
- Su, S., J., Kuramoto, N., 2000. Processable polyaniline-titanium dioxide nanocomposite: effect of titanium dioxide on the conductivity. *Synthetic Metals*, 114, 147-153.
- Sukumar, M., 1994. Recent trends in conducting polymers: problems and promises. *Indian Journal of Chemistry*, 33A, 524-539.
- Sun, A., Li, Z., Wei, T., Li, Y., Cui, P., 2009. Highly sensitive humidity sensor at low humidity based on the quaternized polypyrrole composite film. *Sensors and Actuators B*, 142, 197–203.
- Şenel, Mehmet., 2011. Construction of reagentless glucose biosensor based on ferrocene conjugated polypyrrole. *Synthetic Metals*. 161, 1861– 1868.
- Tandon, R.P., Tripathy, M.R., Arora, A.K., Hotchandani, S., 2006. Gas and humidity response of iron oxide-polypyrrole nanocomposites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114, 768-773.
- Taouil, A., Lallemand, F., Melot, J., Husson, J., Hihn, J., Lakard, B., 2010. Effects of polypyrrole modified electrode functionalization on potentiometric pH responses. *Synthetic Metals*, 160, 1073-1080.
- Topart P., Hourquebie P., 1999. Infrared switching electroemissive devices based on highly conducting polymers. *Thin Solid Films*, 352, 243-248.
- Toshima, N., 1992. Novel synthesis of electroconducting polymer from simple monomer with transition metal complex catalysts. *Chem. Macromol. Symp*, 59, 123-134.
- Tourillon, G., Garnier, F., 1982. New electrochemically generated organic conducting polymers. *J. Electroanal. Chem*, 135, 173-178.
- Trojanowics, M., Geschke, O., Krawczyk, T.K., Cammann, K., 1995. Biosensors based oxidases immobilized in various conducting polymers. *Sensors Actuators B*, 28, 191.
- Ustamehmetoğlu, B., Bayalken, S., Ozkara, S., Sonnez, G., Sarac, A.S., 1999. TInteraction of metal ions with polypyrrole on polyacrylic acid matrix. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, 37, 1115-1123.
- Uygun, A., Yavuz, A., Sen, S., Omastova, M., 2009. Polythiophene/  $\text{SiO}_2$  nanocomposites prepared in the presence of surfactants and their application to glucose biosensing. *Synthetic Metals*, 159- 2022-2028.
- Waghuley, S.A., Yenorkar, S.M., Yawale, S.M., Yawale, S.P., 2008. Application of chemically synthesized conducting polymer-polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor. *Sens. Actuator B*, 128, 366–373.

- Wang, H.L., Fernandez, J.E., 1992. Conducting polymer blends: polypyrrole and poly(vinyl methyl ketone). *Macromolecules*, 25, 6179-6184.
- Wang, H.L., Toppare, L., Fernandez, J.E., 1990. Conducting polymer blends: polythiophene and polypyrrole blends with polystyrene and poly(bisphenol A carbonate). *Macromolecules*, 23, 1053-1059.
- Wang, L-X., Li, X-G., Yang, Y-L., 2001. Preparation, properties and applications of polypyrroles. *Reactive & Functional Polymers*, 47, 125-139.
- Wilson, S. A., Jourdain, R.P.J., Zhang, Q., 2007. New materials for micro-scale sensors and actuators an engineering review. *Mater. Sci. Eng. R*, 56, 1-129.
- Wise, D.L., Winek, G.E., Trantolo, D.J., Cooper, T.M., Gresser, J.D., 1998. *Electrical and Optical Polymer Systems*. Vol 17, Marcel Dekker, New York.
- Xian, Y., Hu, Y., Xian, Y., Wang, H., Jin, L., 2005. Glucose biosensor based on Au nanoparticles-conductive polyaniline nanocomposite. *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 1996-2000.
- Yalçinkaya, S., Demetgül, C., Timur, M., Çolak, N., 2009. Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrole/chitosan composite on platinum electrode: Its electrochemical and thermal behaviors. *Carbohydrate polymers*, 79, 908-913.
- Yang, C., 2008. Impedance extraction microsystem for nanostructured electrochemical sensor arrays. Michigan State University, Ph. D. Thesis, 155p, America.
- Yang, C., Liu, P., Zhao, Y., 2010. Preparation and characterization of coaxial halloysite/polypyrrole tubular nanocomposites for electrochemical energy storage. *Electrochimica Acta*, 55, 6857-6864.
- Yang, J., Yang, Y., Hou, J., Zhang, X., Zhu, W., Xu, M and Wan, M., 1996. Polypyrrole-polypropylene composite films: preparation and properties. *Polymer*, 37, 793-798.
- Yang, S. M., Chen, K. H., 2003. Synthesis of polyaniline-modified montmorillonite nanocomposite. *Synthetic Metals*, 135-136, 51-52.
- Yeh, J.M., Chin C.P., 2003. Structure., properties of poly(o-methoxyaniline)-clay nanocomposite materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 1072-1080.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1993. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları No:64, 506s. Ankara.
- Yuan, Y., Zhou, S., Zhuang, L., 2010. Polypyrrole/carbon black composite as a novel oxygen reduction catalyst for microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195, 3490-3493.
- Valquíria, Cruz, Rodrigues., Marli, Leite de Moraes., André, Brisolari., Juliana, Coatrini Soares., Marystela, Ferreira., Débora ,Goncalves., 2011. Polypyrrole/phytase amperometric biosensors for the determination of phytic acid in standard solutions. *Sensors and Actuators B*, doi: 10.1016/j. Snb. 2011. 07. 038.
- Zagorska, M ., Pron, A., 1987. Synthesis., spectroscopic characterization of polypyrrole containing ferrous cyanide anions. *Synthetic Metals*, 18, 43-48.
- Zeybek, Bulent., Özçiçek, Pekmez, Nuran., Kılıç, Esmâ., 2011. Electrochemical synthesis of bilayer coatings of poly(N-methylaniline) and polypyrrole on mild steel and their corrosion protection performances. *Electrochimica Acta* , 56, 9277- 9286.

Zhou, C.F., Kumar, S., Doyle, C.D. Tour, J. M., 2005. Functionalized single wall carbon nanotubes treated with pyrrole for electrochemical supercapacitor membranes. *Chem. Mater*, 17, 1997-2002.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Şevki ÖZKAN

Doğum Yeri ve Yılı : Burdur/1976

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce



### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Burdur Lisesi, (1989-1991)

Lisans : Selçuk Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Bölümü,  
(1992-1996)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Beypazarı Lisesi, Ankara, (1997-2005)

Karamanlı Lisesi, Burdur, (2005-2008)

USO Anadolu Lisesi, ( 2008 – Devam)

