

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLETKEN POLİ(ETİLEN TERAFTALAT)/POLİPİROL KOMPOZİT LİFLERİNİN
KİMYASAL POLİMERİZASYONLA HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

Zeynep AYDIN

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2007

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Zeynep AYDIN tarafından hazırlanan “**İletken Poli(etilen teraftalat)/Polipirol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlaması ve Karakterizasyonu**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Meral ŞAHİN

Jüri Üyeleri :

Başkan: Prof.Dr.Mehmet SAÇAK

Ankara Ün. Fen Fak. Kimya Anabilim Dalı

Üye: Doç.Dr.Ali KARADUMAN

Ankara Ün. Fen Fak. Kimya Müh. Anabilim Dalı

Üye: Doç.Dr.Meral ŞAHİN

Ankara Ün. Fen Fak. Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Prof.Dr.Ülkü MEHMETOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İLETKEN POLİ(ETİLEN TERAFTALAT)/POLİPİROL KOMPOZİT LİFLERİNİN KİMYASAL POLİMERİZASYONLA HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Zeynep AYDIN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Meral ŞAHİN

Bu çalışmada, poli(etilenteraftalat) lif üzerinde pirolün potasyum persülfat kullanarak kimyasal polimerizasyonu ile iletken lif sentezlendi. Sentezlenen PET/PPy kompozit lifinin içerdiği polipirolün miktarı ve kompozit liflerin yüzey direnci üzerine yükseltgen türü, asit türü, sıcaklık, polimerizasyon zamanı, şişirme süresi, monomer, yükseltgen ve asit derişimi gibi polimerizasyon koşullarının etkisi araştırıldı.

En düşük yüzey direnci PET lifin yapısına en fazla polipirolün girdiği; çözücü türü: sulu ortam, [Pirol] : 0.04 M, [HCl]: 0.4 M ve [K₂S₂O₈]:0.04 M koşullarında bulundu. Kimyasal Polimerizasyon için en uygun sıcaklığın 40 °C zamanın ise 2 saat olduğu belirlendi. Sıcaklığın 40 °C'den 60 °C'ye kadar artırılması veya 40 °C'den 20 °C'ye kadar düşürülmesi ile PET/PPy liflerin veriminin azaldığı gözlemlendi.

Hazırlanan kompozit liflerin içerdikleri polipirol miktarı gravimetrik yolla belirlendi, PET/PPy kompozit liflerin karakterizasyonu yoğunluk ve yüzey dirençleri ölçümü, FTIR spektroskopisi, TGA ve SEM teknikleri ile yapıldı.

2007, 126 sayfa

Anahtar Kelimeler: İletken lif, kimyasal polimerizasyon, polipirol, poli(etilenteraftalat) lif

ABSTRACT

Master Thesis

THE PREPARATION OF CONDUCTIVE POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)/POLYPYRROLE COMPOSITE FIBERS BY CHEMICAL POLYMERIZATION AND THEIR CHARACTERIZATION

Zeynep AYDIN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Meral ŞAHİN

In this study, the chemical polymerization of pyrrole was carried out using potassium persulfate oxidant upon poly(ethylene terephthalate) fiber. The change of the yield and conductivity of PET/PPy synthesized was investigated with parameters such as species of solvent, species of oxidant, temperature, polymerization time, the concentrations of pyrrole, oxidant and acids.

The optimum conditions for the highest amount of polypyrrole impregnated into PET fiber and conductivity of PET/PPy were found as; [Pyrrole] : 0.04 M, [HCl] : 0,4 M, [K₂S₂O₈]:0.04 M, polymerization time: 2 hours. The optimum temperature was 40 °C for the chemical reaction. It was observed that the yield of PET/PPy decreased with temperature increase in the range of 40 °C- 60 °C and 20°C- 40 °C.

The properties of the PET/PPy such as density and diameter were examined and the conducting fiber was characterised by the use of thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy.

2007, 126 pages

Key Words: Conducting fiber, chemical polymerization, polypyrrole, poly(ethylene terephthalate) fiber

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımı yönlendiren, araőtırmalarımın her aőamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek her konuda yardımcı olan hocam Sayın Mehmet SAÇAK'a, her zaman engin fikirleriyle yetişmeme ve gelişmeme katkıda bulunan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bana her konuda yardımcı olan değerli danışman Sayın Hocam Doç. Dr. Meral ŞAHİN'e, çalıőmalarım süresince birçok fedakarlık göstererek beni destekleyen arkadaşlarıma ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

Zeynep AYDIN

Ankara, Ekim 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Kompozit Malzemeler.....	3
2.1.1 Kompozit teknolojisinin gelişimi	3
2.1.2 Kompozit malzemelerin avantajları ve dezavantajları	4
2.1.3 Kompozit türleri ve sınıflandırılması.....	5
2.1.3.1 Polimerik kompozitler	5
2.1.3.2 Metal matrisli kompozitler.....	7
2.1.3.3 Seramik kompozitler.....	7
2.2 İletken Polimerler	7
2.2.1 İletken polimerlerin yapısı (Polimerlerde iletkenlik).....	11
2.2.2 Polimerlerde iletkenlik mekanizması	12
2.2.2.1 Band teorisi.....	16
2.2.3 Doping	24
2.2.3.1 Polaron ve bipolaron Oluşumu.....	30
2.2.3.2 Atlama (Hopping) olayı	35
2.3 İletken Polimer Sentezi.....	37
2.3.1 Kimyasal polimerizasyon	38
2.3.2 Elektrokimyasal polimerizasyon	40
2.3.2.1 Elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilebilen monomerler	41
2.3.3 Piroliz	42
2.3.4 Ziegler-Natta katalizörlü polimerizasyon.....	42
2.3.5 Kondenzasyon polimerizasyonu	43
2.3.6 Fotokimyasal yöntem.....	44
2.3.7 Emülsiyon polimerizasyonu	44
2.3.8 Gaz fazı yöntemi.....	45
2.3.9 Ara-yüzey polimerizasyonu.....	45
2.4 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	45
2.4.1 Sensör kullanımında iletken polimerler.....	46
2.4.2 Şarj olabilen pil yapımında	48
2.4.3 İyon seçici elektrot olarak	48
2.4.4 Elektronik aletlerde	49
2.4.5 Fotokimyasal hücrelerde	49
2.4.6 Korozyon önleyici.....	50
2.4.7 İletken lifler yapımında kullanımı.....	50
2.4.8 Diğer kullanım alanları	51
2.5 İletkenlik Ölçüm Teknikleri.....	53
2.5.1 İki nokta tekniği (two-probe).....	53
2.5.2 Dört nokta tekniği (four-probe).....	53

2.6 Bazı İletken Polimerler	54
2.6.1 Poliasetilen	54
2.6.2 Polianilin	55
2.6.3 Politiyofen	57
2.6.4 Poli(p-fenilen)	57
2.6.5 Poli(p-fenilen sülfür)	58
2.6.6 Polipirol.....	58
2.7 Poliester Lifler	62
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	65
3.1 Polipirol.....	65
3.2 Polipirolün Sentez Yöntemleri.....	66
3.2.1 Polipirolün kimyasal yolla sentezi	67
3.2.2 Polipirolün elektrokimyasal yolla sentezi	68
3.3 Polipirolün İletkenlik Mekanizması	69
3.3.1 Polipirolün iletkenliğine etki eden faktörler.....	70
3.3.1.1 Sıcaklık.....	70
3.3.1.2 Nem.....	71
3.3.1.3 pH etkisi	72
3.3.1.4 Dopant türü, dopant ve yükseltgen derişiminin etkisi.....	72
3.3.1.5 Pirol derişiminin ve PPy içeriğinin etkisi.....	74
3.3.1.6 Polimerizasyon süresinin etkisi.....	76
3.4. İletken Lif ve Dokumaların Hazırlanması.....	77
4. MATERYAL VE METOD.....	80
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	80
4.2 Kimyasal Polimerizasyon	80
4.2.1 Kompozit hazırlama koşullarının kompozitin içerdiği PPy miktarı ve kompozitin yüzey direnci üzerine etkisi.....	81
4.2.1.1 Yükseltgen türünün etkisi	81
4.2.1.2 Asit türünün etkisi	82
4.2.1.3 Asit derişiminin etkisi	82
4.2.1.4 Yükseltgen derişiminin etkisi.....	82
4.2.1.5 Pirol derişiminin etkisi.....	82
4.2.1.6 Polimerizasyon sıcaklığının ve süresinin etkisi	83
4.2.1.7 Şişirme süresinin etkisi	83
4.2.2 Kompozit hazırlama koşullarının kompozitin içerdiği HomoPPy miktarı üzerine etkisi	83
4.3 Karakterizasyon	83
4.3.1 Direnç ölçümleri.....	83
4.3.2 Yoğunlukların belirlenmesi.....	84
4.3.3 Lif çaplarının belirlenmesi	84
4.3.4 Fourier transform infrared spektrometre (FTIR)	84
4.3.5 Termal gravimetrik analiz (TGA).....	84
4.3.6 Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	85
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	86
5.1 PET/PPy Kompozit Lif Yapısına Katılan PPy Miktarı ve Kompozit Lifin Yüzey Direnci Üzerine Polimerizasyon Koşullarının Etkisinin İncelenmesi ...	86
5.1.1 Yükseltgen türünün etkisi	86
5.1.2 Asit türünün etkisi	87

5.1.3 Asit derişiminin etkisi	89
5.1.4 Yükseltgen derişiminin etkisi.....	91
5.1.5 Polimerizasyon sıcaklığının etkisi.....	94
5.1.6 Polimerizasyon süresinin etkisi.....	97
5.1.7 Pirol derişiminin etkisi	100
5.1.8 Şişirme süresinin etkisi	103
5.2 İletken PET/PPy Kompozit Liflerin Karakterizasyonu	105
5.2.1 Yoğunluk ölçümleri	105
5.2.2 FTIR spektrumları	106
5.2.3 Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları	109
5.2.4 SEM ile yüzey incelemeleri.....	111
6.SONUÇ.....	114
KAYNAKLAR	117
ÖZGEÇMİŞ.....	126

SİMGELER DİZİNİ

PPy	Polipirol
PET	Poli(etilen teraftalat)
PAn	Polianilin
PA	Poliasetilen
PP	Polipropilen
PE	Poli(etilen)
PMMA	Polimetilmetakrilat
POT	Poli(<i>o</i> -toluidin)
PTh	Politiyofen
NİPAAm	<i>N</i> -izopropil akrilamid
PDMS	Poli(dimetilsilioksan)
<i>p</i> -TSA	<i>p</i> -toluensulfonik asit monohidrat
CF	Karbon lif
HCl	Hidroklorik asit
HNO ₃	Nitrik asit
HClO ₄	Perklorik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
CH ₃ COOH	Asetik asit
K ₂ S ₂ O ₈	Potasyum persülfat
K ₂ Cr ₂ O ₇	Potasyum bikromat
FeCl ₃	Demir klorür
KMnO ₄	Potasyum permanganat
CrO ₃	Krom trioksit
KIO ₃	Potasyum iyodat
CCl ₄	Karbontetraklorür
DBSA	Dedosilbenzen-sülfonik asit
HomoPPy	Homo polipirol
DMF	Dimetilformamid
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
TGA	Termal gravimetrik analiz
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
R	Direnç

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Polimer örneği.....	1
Şekil 1.2 Poliasetilen	1
Şekil 2.1 Konjuge çift bağ.....	11
Şekil 2.2 Poliasetilen zinciri boyunca elektron hareketi	12
Şekil 2.3 Heteroatomik bileşiklerin elektrot yüzeyinde elektroaktif iletken polimer filmini oluşturma mekanizması.....	14
Şekil 2.4 Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı.....	16
Şekil 2.5 Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri.....	18
Şekil 2.6 Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri.....	19
Şekil 2.7 Hareketli bir silisyum atomunda bir elektron boşluğunun oluşumu a. Enerji diyagramı, b. Bağ diyagramı.....	21
Şekil 2.8 N tipi yarıiletken maddenin oluşturulması.....	22
Şekil 2.9 Silisyum kristaline 3 bağlı katkı atomu	23
Şekil 2.10 Polimerleşmiş aromatik hidrokarbonların doping reaksiyonları.....	25
Şekil 2.11 Poliemergaldinin oluşum mekanizması	27
Şekil 2.12 Poliasetilenin soliton, polaron ve bipolaron yapılarının gösterimi	31
Şekil 2.13 Polaron, bipolaron ve bipolaron bantların şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.14 Soliton ve soliton bantların şematik gösterimi.....	34
Şekil 2.15 Poliasetilenin polaron ve bipolaron şekli.....	34
Şekil 2.16 Polipirol filminin yükseltgenmesi ve sonrasında aşırı yükseltgenmesi	35
Şekil 2.17 Solitonlar arası hopping	35
Şekil 2.18 a) Zincir üzerinde yükün taşınması b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Partiküller arasında yükün taşınmasının şematik gösterimi.....	36
Şekil 2.19 PA yapısında zincirler arası geçişin şematik gösterimi	37
Şekil 2.20 Beş halkalı heterosiklik monomerlerin kimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma	39
Şekil 2.21 Bir polipirol filminin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve yükseltgenmesine ait şematik gösterim.....	41
Şekil 2.22 Film halinde polimer kaplaması veren aromatik bileşikler.....	41
Şekil 2.23 Dörtlü uçlu aletin şekli.....	53
Şekil 2.24 cis-poliasetilen gösterimi	55
Şekil 2.25 trans-poliasetilen gösterimi	55
Şekil 2.26 İletken polianilin olan emeraldin tuzu, bazlarla işlemden geçirildiğinde iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına dönüşür	56
Şekil 2.27 Politiyofen gösterimi.....	57
Şekil 2.28 Poli(p-fenilen) gösterimi	57
Şekil 2.29 Poli(p-fenilen sülfür).....	58
Şekil 2.30 Pirelün genel yapısının gösterimi	59
Şekil 2.31 Pirelün kararlı rezonans sınır formülleri.....	60
Şekil 2.32 Pirel için alfa ve beta pozisyonlarından gerçekleşen polimerleşme	60
Şekil 2.33 Pirelün indirgenme ürünleri.....	60
Şekil 2.34 Şekil 2.33. Halka eksenini boyunca delokalize haldeki yüklerin hareketiyle ve zincirler arasındaki iyonik etkileşimle, polimer filmde yük taşınması ..	61
Şekil 3.1 PPy'nin kimyasal polimerizasyon reaksiyonu	69

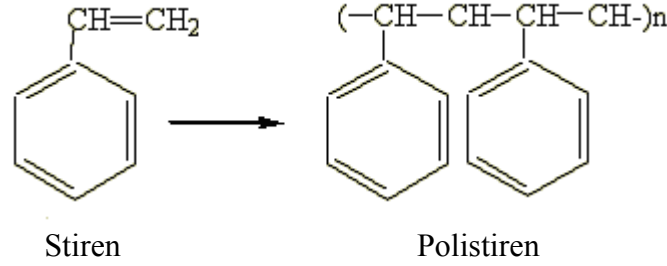
Şekil 5.1 Şekil 5.1. HCl derişimi ile PET lif kaplanan PPy miktarı (%); PET/PPy kompozit lifin yüzey direnci değerlerinin değişimi (b)	90
Şekil 5.2 HCl derişimi ile polimerizasyon çözeltisinde oluşan yüzde homoPPy veriminin değişimi	91
Şekil 5.3 Yükseltgen derişimi ile PET/PPy kompozit lif yapısına katılan PPy miktarının yüzde verimi değişimi	92
Şekil 5.4 Yükseltgen derişimi ile PET/PPy kompozit lifin yüzey direncinin değişimi ..	93
Şekil 5.5 Yükseltgen derişimi ile çözeltide oluşan homoPPy yüzde veriminin değişimi	94
Şekil 5.6 Polimerizasyon sıcaklığı ile PET/PPy kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı değişimi	95
Şekil 5.7 Polimerizasyon sıcaklığı ile PET/PPy yüzey direnci değerlerinin değişimi....	96
Şekil 5.8 Polimerizasyon sıcaklığı ile çözeltide oluşan homoPPy miktarının (%) değişimi	97
Şekil 5.9 Polimerizasyon süresi ile PET/PPy kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı (%) değişimi	98
Şekil 5.10 Polimerizasyon süresi ile PET/PPy kompozit lifinin yüzey direnci değerlerinin değişimi.....	99
Şekil 5.11 Polimerizasyon sıcaklığı ve süresi ile çözeltide oluşan homoPPy miktarının yüzde verimi değişimi	100
Şekil 5.12 Yükseltgen derişimi ile PET/PPy kompozit lif yapısına katılan PPy miktarının yüzde verimi	101
Şekil 5.13 Yükseltgen derişimi ile PET/PPy kompozit lifin yüzey direncinin değişimi	102
Şekil 5.14 Pirok derişimi ile çözeltide oluşan homoPPy miktarının yüzde verimi değişimi	103
Şekil 5.15 Polimerizasyon şişirme süresi ile PET/PPy kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı değişimi	104
Şekil 5.16 Polimerizasyon şişirme süresi ile PET/PPy kompozit lifinin ve yüzey direnci değerlerinin değişimi.....	105
Şekil 5.17 Saf PET lif (Şekil 8a), HCl dop edilmiş toz PPy polimeri (Şekil 8b)ve PET/PPy kompozit lif (Şekil 8c) FTIR spektrumları.....	108
Şekil 5.18 Saf PET lif (a), HCl dop edilmiş PPy polimerinin (b) ve %2,7 PPy içeren PET/PPy kompozit lifin (c) TGA termogramları.....	110
Şekil 5.19 Taramalı elektron mikroskopunda (a) Saf PET lifin 1500, (b) Saf PET lifin 4000, (c) PPy içeren PET/PAn kompozit lifin 1500, (d) PPy içeren PET/PPy kompozit lifin 4000 büyütmede çekilen mikrografikleri.....	113

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Konjüge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri	9
Çizelge 2.2 Bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri	10
Çizelge 2.3 Doping edilmiş bazı konjüge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri	29
Çizelge 5.1 Farklı yükseltgen türlerinde hazırlanan PET/PPy kompozit liflerin içerdikleri PPy miktarı ve ölçülen direnç değerleri.....	87
Çizelge 5.2 Farklı asidik ortamlarda hazırlanan PET/PPy kompozit liflerin içerdikleri PPy miktarı ve ölçülen direnç değerleri	88
Çizelge 5.3 Farklı asidik ortamlarda hazırlanan PET/PPy kompozit liflerin hazırlandığı polimerizasyon ortamında elde edilen homoPPy miktarı	89
Çizelge 5.4 Farklı yüzdelerde PPy içeren PPy/PET liflerin yoğunluk değerleri	106

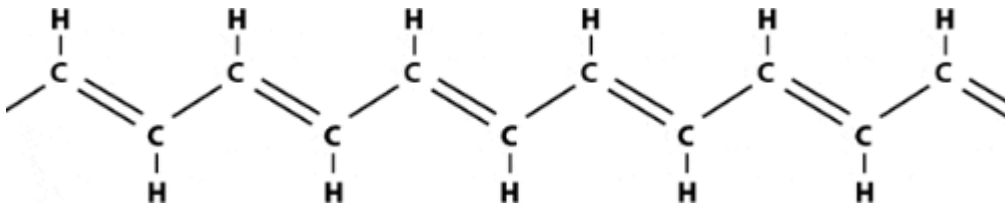
1. GİRİŞ

Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek mol kütleli bileşiklerdir.



Şekil 1.1 Polimer örneği

Polimerlerin, bakteri vs gibi faktörlerle parçalanmamak gibi olumsuz yönlerine rağmen, bir de iyi özellikleri vardır: Elektriğe karşı yalıtıcıdır. Hatta elektrik tellerini kısa devrelerden korumak için, kablolar polimerlerle kaplanarak kullanılırlar. Polimer kullanımının sebebi, yalıtkan olmalarının yanı sıra, esneme özelliğine de sahip olmalarıdır. Ancak Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa adlı bilimadamları yaptıkları buluşla bir polimerin (poliasetilen) hemen hemen bir metal kadar iletken hâle getirilebileceğini keşfettiler (Şekil 1.2). Bu keşiflerinden ve daha sonra bu konuda yaptıkları çalışmalardan dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülünü kazandılar.



Şekil 1.2 Poliasetilen

1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger; poliasetilen filmlerinin; klor, brom ve iyot buharlarıyla etkileştirilmesi sonucu, bu filmlerin ilk hallerinden 10^9 kat daha fazla iletken olabildiklerini bir keşifle gördüler. Bu metotla dop edilmiş poliasetilenin iletkenliğini 10^5 S/cm'ye kadar çıkardılar. Karşılaştırırsak, iyi bir yalıtkan olan teflonun iletkenliği 10^{-18} S/cm, metallerden gümüş ve bakırın iletkenliği ise, 10^6 S/cm civarındadır.

Polimerlerin hafif olması ve iyi olan mekanik özelliklerine iletken özelliğinin de katılmasına yönelik yapılan çalışmalar iletken polimerlerin endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır (Kobayashi *et al.* 1984). İletken polimerler elektrik iletim ve dağıtım malzemelerinde; elektronik devrelerde resistör, kapasitör ve diod olarak, pillerde, mikro elektronikte, elektromanyetik girişim kalkanlarını kaplamada, mikromakinalarda kullanılabilir (Pandey *et al.* 1993). Örneğin polipirol katı hal transistörü olarak kullanılmıştır. Benzer şekilde elektriksel iletkenliğe sahip PAN'ın yakıt hücreleri doldurulabilir pillerde uygulamaları teknolojiye yer almaktadır.

Bu çalışmada, pirol ve poli(etilenteraftalat) kullanarak kimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken kompozit lif hazırlanması ve karakterizasyonun yapılması amaçlanmıştır. Poli(etilenteraftalat) lif üzerinde, pirolün potasyum persülfat kullanarak kimyasal polimerizasyonu ile iletken kompozit lif sentezlendi. Sentezlenen PET/PPy kompozit lifinin içerdiği polipirolün miktarı ve kompozit liflerin yüzey direnci üzerine yükseltgen türü, asit türü, sıcaklık, polimerizasyon zamanı, şişirme süresi, monomer, yükseltgen ve asit derişimi gibi polimerizasyon koşullarının etkisi araştırıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kompozit Malzemeler

İstenen amaç için tek başlarına uygun olmayan farklı iki veya daha fazla malzemeyi istenen özellikleri sağlayacak şekilde belirli şartlar ve oranlarda fiziksel olarak, makro yapıda bir araya getirilerek elde edilen malzemeye kompozit malzeme denir.

Kompozit malzemelerde yapıyı oluşturan bileşenler birbiri içinde çözünmezler, kimyasal olarak inert davranırlar. Ancak, özellikle metalik sistemlerde düşük oranlarda bile olsa, bir miktar çözünme ile bileşenler arasında kompozit özelliklerini etkileyebilen ara yüzey reaksiyonları görülebilir.

2.1.1 Kompozit teknolojisinin gelişimi

Kompozit malzemelerin bilinen en eski ve en geniş kullanım alanı inşaat sektörüdür. Saman ile takviye edilmiş çamurdan yapılan duvarlar ilk kompozit malzeme örneklerindendir. Bugün taş, kum, kireç, demir ve çimento ile oluşturulan kompozit malzeme evlerimizi oluşturmaktadır. Kompozit malzemeye en güncel örneklerden biri de selüloz ve reçineden oluşan kâğıttır.

Günümüzde kompozit malzemelerin kullanım alanı çok geniş boyutlara ulaşmıştır. Kompozit malzemelerin başlıca kullanım alanları ve bu alanlarda sağlanan avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

Ev aletleri: Masa, sandalye, televizyon kabinleri, dikiş makinesi parçaları, saç kurutma makinesi gibi çok kullanılan ev aletlerinde ve dekoratif ev eşyalarında kullanılmaktadır. Elektrik ve elektronik sanayi: Başta elektriksel izolasyon olmak üzere her tür elektrik ve elektronik malzemenin yapımında kullanılmaktadır.

Havacılık sanayi: Planör gövdesi, uçak modelleri, uçak gövde ve iç dekorasyonu, helikopter parçaları ve uzay araçlarında başarıyla kullanılmaktadır.

Otomotiv sanayi: Otomobil kaportası parçaları, iç donanımı, bazı motor parçaları, tamponlar ve oto lastiklerinde kullanılmaktadır.

İş makinaları: İş makinalarının kapakları ve çalışma kabinleri yapımında da kullanılmaktadır.

İnşaat sektörü: Cephe korumaları, tatil evleri, büfeler, otobüs durakları, soğuk hava depoları, inşaat kalıpları birer kompozit malzeme uygulamalarıdır.

2.1.2 Kompozit malzemelerin avantajları ve dezavantajları

Kompozit malzemelerin birçok özelliklerinin metallerinkine göre çok farklılıklar göstermesinden dolayı, metal malzemelere göre önem kazanmışlardır. Kompozitlerin avantajları şöyledir:

Yüksek mukavemet: Kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemeti birçok metalik malzemeye göre çok daha yüksektir. Ayrıca kalıplama özelliklerinden dolayı kompozitlere istenen yönde ve bölgede gerekli mukavemet verilebilir.

Kolay şekillendirebilme: Büyük ve kompleks parçalar tek işlemle bir parça halinde kalıplanabilir. Bu da malzeme ve işçilikten kazanç sağlar.

Elektriksel özellikler: Uygun malzemelerin seçilmesiyle çok üstün elektriksel özelliklere sahip kompozit ürünler elde edilebilir. Bugün büyük enerji nakil hatlarında kompozitler iyi bir iletken malzemesi olarak kullanılabilirler.

Korozyona ve kimyasal etkilere karşı mukavemet: Kompozitler, hava etkilerinden, korozyondan ve çoğu kimyasal etkilere zarar görmezler. Bu özellikleri nedeniyle kompozit malzemeler kimyevi madde tankları, boru ve aspiratörler, tekne ve diğer deniz araçları yapımında güvenle kullanılmaktadır.

Isıya ve ateşe dayanıklılığı: Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşabilen kompozitlerin ısıya dayanıklılık özelliği, yüksek ısı altında kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır.

Bütün bu olumlu yanların dışında kompozit malzemelerin uygun olmayan yanları da şu şekilde sıralanabilir:

- Kompozit malzemelerdeki hava zerrecikleri malzemenin yorulma özelliklerini olumsuz etkilemektedir.
- Kompozit malzemeler değişik doğrultularda değişik mekanik özellikler gösterirler.
- Aynı kompozit malzeme için çekme, basma, kesme ve eğilme mukavemet değerleri farklılıklar gösterir.
- Kompozit malzemelerin delik delme, kesme türü operasyonları liflerde açılmaya neden olduğundan, bu tür malzemelerde hassas imalattan söz edilemez.

2.1.3 Kompozit türleri ve sınıflandırılması

Fiber ve matris olarak kullanılabilen malzemeler amaca uygun olarak çok çeşitli olabilmektedirler. Fakat genellikle seramik, polimer ve metaller kullanılmaktadır.

2.1.3.1 Polimerik kompozitler

Polimerik kompozitler; korozyona dirençli, uzun süreli kullanımlara yatkın, işlenmeleri kolay, hafif, karmaşık geometrilerde biçimlendirilebilen, birim kütle başına yük taşıma özellikleri yüksek malzemelerdir.

Fiber olarak kullanılan plastik, yük taşıyıcı bir özelliğe sahip iken, matris olarak kullanılan plastik, esneklik verici, darbe emici ya da istenen amaca göre kullanılan plastiğin özelliğine sahip olmaktadır. Kullanılabilecek plastik türleri de iki ayrı grupta incelenebilir:

Termoplastikler: Bu tür plastikler ısıtıldığında yumuşar ve şekillendirildikten sonra soğutulduğunda sertleşir. Bu gruba giren plastikler naylon, polietilen, polistiren, karbonflorür akrilikler, selülozikler, viniller sayılabilir.

Termoset plastikler: Bu tür plastikler ise ısıtılıp şekillendirildikten sonra soğutulduklarında artık mikro yapıda oluşan değişim nedeniyle eski yapıya dönüşüm mümkün olmamaktadır. Bu grubun belli başlı plastikleri ise polyesterler, epoksiler, alkitler, aminler olarak verilebilir.

Doymamış poliesterler (UPE): Poliester yapısındaki termoset matrisler, ana zincirindeki karbon çift bağları bulunan UPE den hazırlanırlar. UPE ise maleik anhidrit gibi anhidritler ve etilen glikol ya da propilen glikol gibi glikollerden sentezlenir. UPE reçineleri pahalı değildir. Ayrıca girdiler ve polimerizasyon koşulları ayarlanarak sert, kırılğan, esnek veya yumuşak özelliklerde poliester kompozitler hazırlanabilir (Saçak 2005).

Mekanik özellikler açısından matrisden yüksek germe modülü, yüksek kopma dayanımı vb. özellikler beklenir. Bu özellikleri belli uygulamalarda standart polimerler olarak bilinen polietilen, polistiren vb. termoplastikler bir dereceye kadar karşılarlar, ancak yetersizdirler. Termosetlerin, bazı yüksek performanslı termoplastiklerin ve mühendislik plastiklerinin mekanik özellikleri iyidir (Saçak 2005).

Termosetler, termoplastiklerden daha iyi matris malzemeleridir ve endüstride, lif takviyeli kompozitlerin hazırlanmasında daha çok termoset polimerlerden yararlanılır (Saçak 2005).

Polimerik kompozitler, havacılık ve askeri amaçlı, uzay uygulamaları, otomobil sanayi, spor malzemeleri, deniz araçları gibi değişik alanlarda kullanılırlar (Saçak 2005).

Polimerleri kendi içlerinde özel gruplara ayırmak olasıdır. Polimer ve liften hazırlanmış ise kompozite, *lif takviyeli polimerik kompozit* adı verilir. Lif takviyeli polimerik kompozitlerde, dışarıdan yapılan yüklemeleri karşılayan ana bileşen liftir, polimer matris ise lifleri istenilen geometride bir arada tutan çevreyi oluşturur. Bu nedenle takviye amaçlı kullanılan lifin mekanik dayanımı matristen belirgin yüksek olmalıdır.

Liflerin en önemli özelliklerinden birisi, kompozit yapı içerisindeki yönlendirmelerinin kontrol edilebilmesidir (Saçak 2005).

2.1.3.2 Metal matrisli kompozitler

Metallerin ve metal alaşımlarının birçoğu yüksek sıcaklıkta bazı özellikleri sağlamalarına rağmen kırılabilirler. Fakat metalik fiberler ile takviye edilmiş metal matrisli kompozitler her iki fazın uyumlu çalışması ile yüksek sıcaklıkta da yüksek mukavemet özelliklerini vermektedir. Bakır ve alüminyum matrisli, Wolfram ve Molibden fiberli kompozitler ve Al-Cu kompoziti bize bu kompozisyonu en iyi veren örneklerdir. Bu tip kompozitler, matrisin özelliklerini iyileştirdiği gibi bu özelliklere daha ekonomik ulaşılmasını sağlar.

Fiberlerin malzemeyi kuvvetlendirme derecesi, yüzeysel boşlukların olmayışına bağlıdır. Böylece teorik duruma yaklaşılabılır. Fiberlerin çaplarına ve matrisle olan adezyon kuvvetinin niteliğine bağlı olarak belli bir kritik uzunluktan daha kısa olmalıdır. Bu kompozitlerde metal matris içine gömülen ikinci faz, sürekli lifler şeklinde olabildiği gibi gelişi güzel olarak dağıtılmış küçük parçalar halinde de olabilmektedir.

2.1.3.3 Seramik kompozitler

Metal veya metal olmayan malzemelerin bileşiminden oluşan seramik kompozitler, yüksek sıcaklıklara karşı çok iyi dayanım göstermekle birlikte rijit ve gevrek bir yapıya sahiptirler. Ayrıca elektriksel olarak çok iyi bir yalıtkanlık özelliği gösterirler.

2.2 İletken Polimerler

İletken polimerler metaller ve yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip polimerlerdir. Metaller ve yarı iletkenlerde doğal olarak var olmayan bazı malzeme özellikleri iletken polimerlerle kazanıldığı için iletken polimerler genellikle sentetik metal veya organik

metal olarak da isimlendirilmektedir. Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer üstün özellikleridir.

İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan konjuge zincir yapısına sahip olmaları ve yapılarındaki uzun konjuge çift bağlı zincirler nedeniyle iletkenlik özelliğine sahiptirler. Dolayısıyla sadece konjuge olmuş polimerler elektriği iletir. Bu polimerler çok önceleri değişik metotlarla sentezlenmişler fakat iletkenliklerinin farkına varılamadığı için önemsenmemiştir.



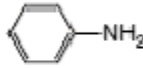
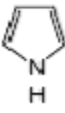
İlk kez, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla, bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletilebileceği anlaşılmıştır. Shirakawa sentezlediği poliasetilenin iletkenliğini katkılama (doplama) yoluyla büyük ölçüde arttırarak iletken polimerlerin dikkat çekmesinde önemli bir araştırma olmuştur (İto and Shirakawa 1974, Shirakawa *et al.* 1977). Çizelge 2.1'de bazı iletken polimer zincirlerinin kimyasal yapıları gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Konjüge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri (Huheey 1972)

Polimer	Yapısı
Poliasetilen	
Polipirol	
Politiyofen	
Poli-parafenilen	
Polianilin	$\left[\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH} \right]_y \left[\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{C}_6\text{H}_4\text{=N} \right]_{1-y} \right]_n$

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bunların toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. İletken polimerler içerisinde polipirol ve polianilinin özel bir yeri vardır. Aşağıdaki Çizelge 2.2.'de çok bilinen iletken polimerlerin monomer ve polimer yapıları verilmiştir.

Çizelge 2.2 Bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri

Monomer formülü	Polimer adı	Polimer yapısı
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Poliasetilen	$\left(\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$
	Poli(p-ferilen)	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$
	Politiofen	$\left[\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \right]_n$
	Polianilin	$\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \right]_n$
	Polipirol	$\left[\text{C}_4\text{H}_3\text{N} \right]_n$

Metaller; elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluşturur. Ancak metaller polimerlerden daha ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimer gibi kolayca şekillendirilemezler.

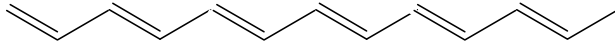
Metallerin elektriksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek tek bir malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur.

Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşımdır. Bu iki yöntem polimerlere belli bir düzeyde iletkenlik kazandırır. Bu yaklaşımla hazırlanan sistemlerin iletkenlik değeri metallere göre çok düşük düzeyde kalır.

2.2.1 İletken polimerlerin yapısı (Polimerlerde iletkenlik)

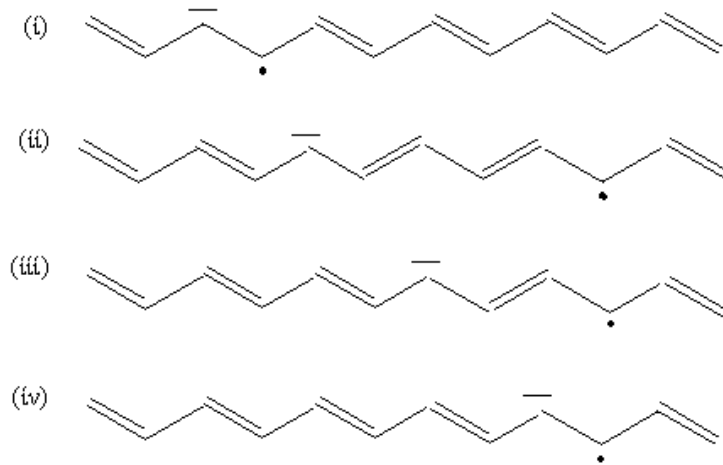
İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır.

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar (Şekil 2.1). Bu koşul tek başına yeterli değildir bu nedenledir ki polikonjüge polimerler normal hallerinde yalıtkanlık düzeyine yakın iletkenlik gösterirler, ancak yükseltgen ya da indirgen maddeler ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallere yarışacak düzeyde iletken polimerler elde edilebilir (Cowie 1991).



Şekil 2.1 Konjuge çift bağ

Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Dop işlemiyle (Doping) polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde eksi yüklü boşluklar oluşturur (Şekil 2.2). Sentezlenen polimer, doping yardımıyla daha büyük bir iletkenliğe ulaşır. Bu iletkenlik, metallerin gösterdiği iletkenliğe yakındır. İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl sağlandığı çok basit bir yaklaşımla bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Eksi yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de eksi yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler zincir boyunca yenilenecek elektrik iletilir.



Şekil 2.2 Poliasetilen zinciri boyunca elektron hareketi

Konjuge polimerlerdeki (polipirol gibi) doping işlevi ise aslında polimerin kısmen yükseltgenmesiyle (nadiren indirgenmesiyle) meydana gelen bir yük değişimi reaksiyonudur.

C-C tek bağına sahip yapıda sp^3 hibritleşmesi yapan karbon atomunun değerlik elektronları dört hibrit orbitaline yerleşir, bu yapılar yalıtıcıdır. Çünkü C-C bağındaki elektronları uyararak oldukça yüksek enerji gerektirir ve bu bileşikler oldukça geniş band aralığına sahiptirler (Huheey 1972). Oysa sp^2 ve sp hibritleşmesinin görüldüğü C=C, C≡C bağlı bileşiklerde, hibrit orbitallerinden başka hibritleşmeye katılmayan elektron içeren p orbitalleri de bulunur. Uzun konjugasyona sahip polimerlerde p orbitallerinin düşey örtüşmeyle π bağları meydana gelir. π bağındaki π elektronları metalik iletkenliğe neden olur.

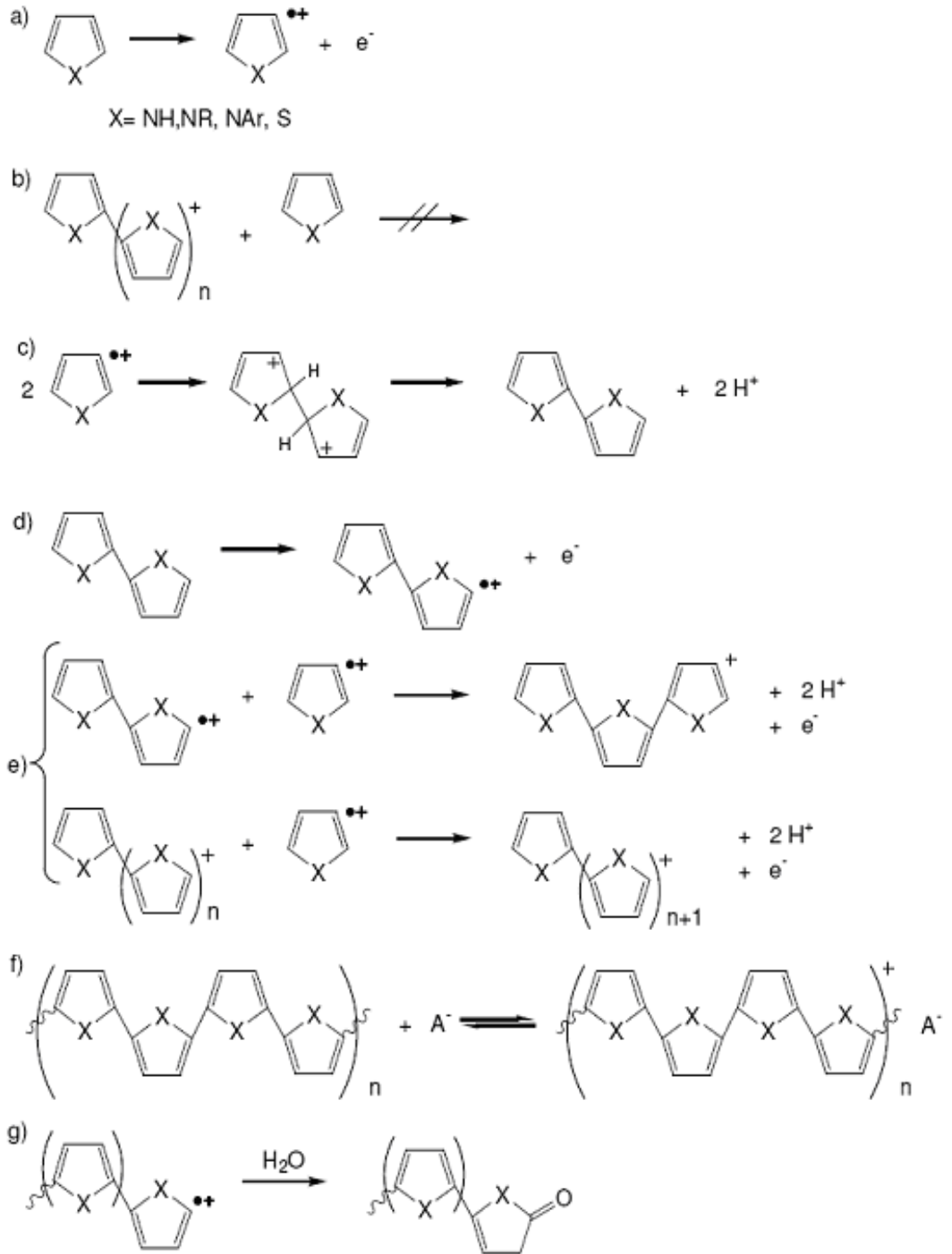
2.2.2 Polimerlerde iletkenlik mekanizması

İletken polimerlerin sentezi, polimerlerin sentezi gibi gerçekleşmektedir. Başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarını içermektedir. Bilindiği üzere, bir tek elektron transferiyle başlatılmış bir zincirde, binlerce monomer biriminin reaksiyonu söz konusudur. Polimerleştirildiğinde iletkenlik gösteren pirol monomeri ele alınacak

olursa; yükseltgenme, monomer-radikal çiftleşmesi ve deprotonlanma reaksiyonlarının bir sonucu polipirol oluşmaktadır (Şekil 2.3).

Başlangıç basamağı, monomerin yükseltgenmesi sonucu radikal katyonunun oluşması şeklindedir (a). Reaksiyon sırasında monomerler sürekli yükseltgenmelidirler (b). Eğer çalışılan yükseltgenme potansiyelinde, anot üzerindeki monomer ve oligomerlere ait radikal katyonları konsantrasyonu yüksek, nötral türlerinki düşükse, radikal katyonlarının dimerleşmesi işlemi favori olacaktır. İki radikal katyonunun birleşmesi protonunu kaybettiğinde, aromatik dimeri üretecek olan dihidromer dikatyonunu oluşturur (c). Dimer sonra yükseltgenir, tekrar çiftlenir ve deprotonlanır (d,e). Polimerin yükseltgenmesi ve karşıt anyonların yapıya katılması polimer-anyon kompozit filmini oluşturur (f).

Sonlanma basamağı tam aydınlatılamamış olsa da birkaç fikir ileri sürülmektedir. Buna göre, sonlanma basamağında zincir halindeki iki radikalik merkezin çiftlenmesi gerçekleşebilir. Bu takdirde sonuçlanan her zincir için iki tane elektrona ihtiyaç duyulur. Sonlanma basamağında disproporsinasyon varsa her bir zincir için bir tane elektron gereksinimi doğacaktır. Çoğu zaman her iki işlem eş zamanlı olarak meydana gelebilir.



Şekil 2.3 Heteroatomik bileşiklerin elektrot yüzeyinde elektroaktif iletken polimer filmini oluşturma mekanizması

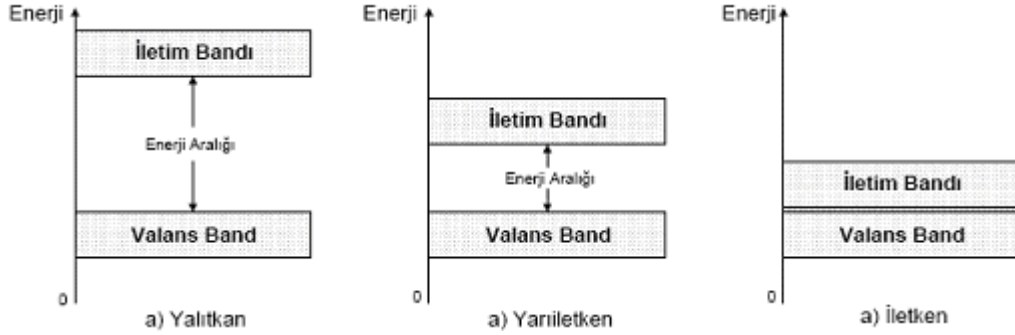
Bir polimerin iletken özellik gösterebilmesi için yapısında konjuge çift bağ içeren zincir bulundurması gerektiği Glarum *et al.* (1963), tarafından belirtilmiştir. Konjuge polimerlerde elektriksel iletkenliğin yapıda yer alan konjuge π bağları ile sağlandığı ise Berets *et al.* (1968), tarafından ileri sürülmüştür. Bu sebepten dolayı çıkış maddesi olarak kullanılacak polimer zincirinde korunabilen aromatik veya konjuge karbon-karbon çift bağları bulunduracak yapıda olması gerekmektedir.

Polimerlerde elektrik yüklerinin nasıl iletildiği, hâlâ tam olarak anlaşılammıştır. Ancak ileri sürülen bir mekanizmaya göre: Dopant, polimerden elektron kopararak artı bir yük ve radikal bir karbon atomu oluşturur. Daha sonra, radikalın yanındaki çift bağların radikale doğru açılmasıyla radikal zincirin sol tarafından, sağ tarafına doğru hareket eder. Çift bağların sola doğru açılmasıyla, zincir üzerinde iki adet artı yük kalır. Eğer dopant miktarını artırırsak, artı yükün diğer dopantların elektrostatik çekimleri sayesinde bir taraftan diğer bir tarafa kolayca iletildiğini görürüz. Böylece, elektrik yükleri zincir üzerinde taşınmış olur. Dopantın konsantrasyonu arttıkça iletkenlik artar. Bundan dolayı polimerin iletkenliğinin artırılmasında, dop etme miktarı çok önemli bir rol oynar.

Polimerde, iletkenliğin sağlanabilmesi için; yük taşıyıcılarının hem konsantrasyonları, hem de hareket etme kabiliyetleri yüksek olmalıdır. Bunu sağlayabilmek için; yukarıda bahsettiğimiz gibi dopantlar kullanılmaktadır. Eğer, dopant kullanılmazsa, sadece termal uyarılmayla, yeni yük taşıyıcıları oluşmaktadır. Ancak bu sefer de, bu yük taşıyıcılarının konsantrasyonu çok düşük olmaktadır ve bu tür polimerlerin iletkenliği yalıtkanlardakine yakın olmaktadır. Bundan dolayı konjüge polimerlerin iletkenliği 10^{-10} S/cm'den, 10^7 S/cm'ye kadar geniş bir aralıkta değişebilmektedir.

Elektriği, elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerdeki iletkenlik mekanizması da henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. İletken polimerlerde elektronik iletkenlik kuramsal yaklaşımlardan biri olan band teorisi ile açıklanmaktadır. Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmesi gerekir. Buna göre belli enerji düzeylerinde hareket eden elektronların belli bir enerji düzeyinde

bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Her enerji düzeyinin kendine özgü elektron alabilme yeteneği vardır. Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için dolu ve boş bandların birbirine bitişik olması gerekir (Şekil 2.4), (Saçak 2004).



Şekil 2.4 Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı

Elektron yükseltgenme ile valens bandının en üst katmanından ayrılarak yer değiştirdiğinde (örneğin polipirol) boşluk ya da radikal katyon meydana gelir, fakat tamamen delokalize değildir. Radikal katyon polaron olarak adlandırılan bazı polimer kısımlarında kısmen delokalize olur. Polaron 1/2 spine sahiptir. Dikatyon ya da bipolaron polimerin belirli kısımlarında iki yükü birleştirir. Düşük yükseltgenme seviyelerinde polaronlar, yüksek yükseltgenme seviyelerinde bipolaronlar oluşur.

Hem polaronlar hem de bipolaronlar hareketli ve elektrik alan olan iletken sistemlerde çift ya da tek bağların yeniden düzenlenmesiyle polimer zinciri boyunca hareket edebilir. İletken polimerlerde yük taşınmasında başlıca mekanizma polaronlar ve bipolaronlardır (Smyrl and Lien 1993).

2.2.2.1 Band teorisi

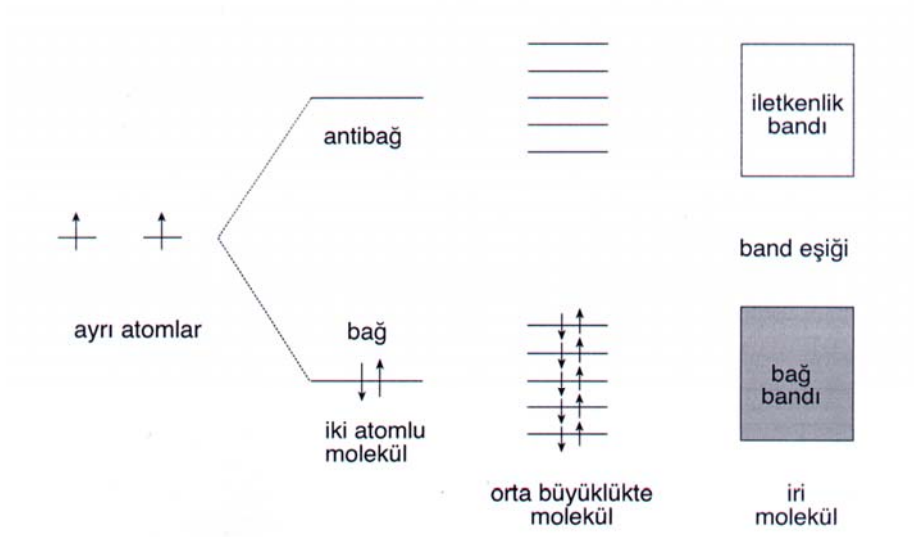
Bant teorisi, bir katıdaki elektronların davranışını tanımlar. Bu teoriye göre katıda elektronlar tarafından doldurulacak sürekli enerji bantları ve elektronların

bulunamayacağı enerji aralıkları bulunur. Teori, elektriksel direnç ve optik absorpsiyon gibi birçok olayı açıklamada büyük yarar sağlar.

Belirli sayıda atomdan oluşmuş bir katı oluştuğunda, genel olarak her bir atom tek başına düşünülerek hata yapılır. Bunun yerine katının tüm yapısını düşünmek gerekir. Bu özellikleri tam olarak anlayabilmemiz için moleküler orbital teorisi ile işe başlamamız gerekir. Bu teoriye göre eğer iki atom bir araya gelirse farklı enerjilerdeki bağ ve anti-bağ orbitalleri oluşur. Bu teorideki en önemli nokta moleküldeki N atomik orbitalden dolayı N tane moleküler orbitalin oluşacağıdır.

İki atomik orbital içeren bir molekülü düşünürsek, Şekil 2.5’de görüldüğü gibi bu atomik orbitallerden biri bağ ve diğeri anti-bağ olmak üzere 2 farklı enerji düzeyindeki orbitaller oluşur.

10 atomdan oluşan bir molekülü ele alırsak, 5 bağ ve 5 anti-bağdan oluşan 10 moleküler orbital oluşur. Her bir orbital kümesi arasındaki dağılıma yakından bakarsak; moleküler orbital sayısı yükselirken, en düşük antibağ ile en yüksek bağ orbitalleri arasındaki boşluk azalır. Moleküler orbital sayısı moleküldeki atom sayısı ile artacağından, bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki boşluk azalarak minimuma ulaşacaktır.



Şekil 2.5 Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri (Saçak 2004)

Daha karmaşık moleküller (birden fazla elektronu olan moleküller) arasında bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir. Bu durum, yine Şekil 2.5’de orta büyüklükte bir molekül için gösterilmiştir (Saçak 2004).

Sonlu sayıda atomdan oluşmuş bir metali düşünürsek, sonuç olarak sonlu sayıda moleküler orbital oluşacak ve bunlar birbirine o kadar yakın olacak ki bir bant oluşturacaklardır (Şekil 2.5).

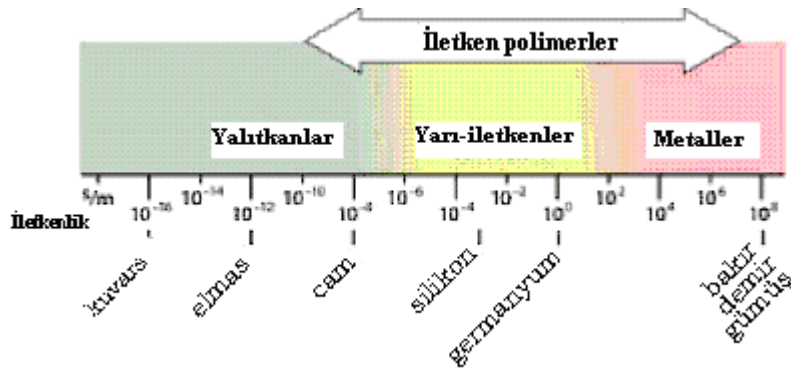
Moleküler orbital sayısı arttıkça bağ ve anti-bağ orbitalleri birbirine çok yaklaşarak ortayı doldurur. Açıkça anlaşılacağı gibi moleküler orbitaller ayırt edilemez bir hal alarak bir birine karışır ve elektronlar metallerde olduğu gibi yer değiştirerek elektron bulutları oluştururlar.

Değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği (veya band aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin

yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir (Saçak 2004).

Sıcaklığın değişmesiyle birlikte termal etkiyle iletkenlik bandın geçen elektronların sayısı değişir. Sonuç olarak yalıtkan ve yarı iletkenlerin elektriksel iletkenliği sıcaklık ile artar, tam tersine metallerin iletkenlikleri artan sıcaklık ile düşer (Riande and Diaz-Callega 2004). İletken polimerlerde ise metallerden farklı olarak iletkenlik sıcaklık ile üstel olarak artar.

Şekil 2.6'da polimer, metal, cam ve elmas gibi bazı malzemelerin iletkenliklerinin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 2.6 Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri

Yalıtkanlar:

Maddelerin elektriksel özellikleri elektronik band kuramına ve bandlardaki elektron dağılımına bağlıdır. Bandlar tamamen dolu ya da boş olduğunda, hiçbir iletim meydana gelmez (Şekil 2.4). Eğer band aralığı termal harekete geçme enerjisine (band eşik enerjisi) ($i.e.kT$) göre darsa, elektronlar iletkenlik bandına geçerler ve iletkenlik yükselir. Band aralığı çok geniş olduğunda termal hareketlilik elektronların iletkenlik

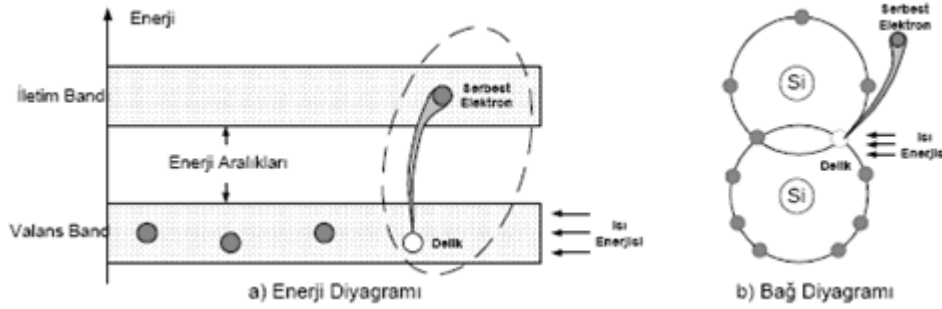
bandına geçmesi için yeterli olmaz ve madde yalıtkan özellikte olur (Smyrl and Lien 1993).

Yalıtkan maddelere bir örnek elmadır. Elmasta karbon atomları birbirlerine tetrahedral olarak bağlıdır. Karbon atomlarının değerlik orbitallerinin birbirleri ile etkileşimi sonucu, elmasta tamamen dolu bir band ile tamamen boş bir band oluşur. Karbonun bağ yapan orbitalleri dolu bandı oluştururken, antibağ orbitalleri boş bandı oluşturur. Dolu band ile boş band arasındaki enerji farkı $E_g = 6\text{eV} = 579 \text{ kJ/mol}$ 'dür. Normal sıcaklıklarda termal enerji düşük bandaki elektronları üstteki banda uyardırmaya yetmeyeceğinden, elmas bir yalıtandır (Tunalı ve Özkar 1999).

Yarı-iletkenler:

Elektrik iletkenliği, **iletkenler** ile **yalıtkanlar** arasında kalan maddelerdir. Band teorisi, yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlik özelliklerini büyük bir başarı ile açıklar. Metallerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı aynı olduğu halde, yarıiletkenlerde bu iki band, band eşik enerjisi ile ayrılır. Yarı iletkenlerin, düşük sıcaklıklarda değerlik elektronlarının enerji düzeyleri dolmuş durumdadır. Bu nedenle de elektriği iletcek serbest elektronlar yoktur ve normal durumda yalıtandırlar. Ancak, sıcaklık yeteri kadar artınca, **ışık**, **manyetik etki** veya **elektriksel gerilim** gibi dış etkiler uygulandığında bazı elektronlar buldukları düzeylerden iletkenlik bandına sıçrayacak kadar enerji kazanırlar (Şekil 2.7.b) ve değerlik bandındaki eski yerlerinde delik adını alan (+) yüklü bir elektron boşluğu bırakırlar ve iletken duruma gelirler yani oluşan eşit sayıdaki hareketli elektron ile delik, elektrik akımını iletkebilmektedir (Şekil 2.7. a,b). Genel olarak band eşik enerjisi E_g , 2 eV'dan daha küçük olduğunda, oda sıcaklığında uyarılan elektronların sayısı yeterli düzeye çıkmaktadır ve cisim yarıiletken olmaktadır (Dikici 1993). Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler. Bu özellik **elektronik** alanında yoğun olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Elektronik elemanlarda en yaygın olarak kullanılan yarı iletkenler **germanyum**, **silisyum**, **selenyum** gibi elementler olabildiği gibi **bakır oksit**, **galyum arsenid**, **indiyum fosfür**, **kurşun sülfür** gibi bileşikler de olabilir.

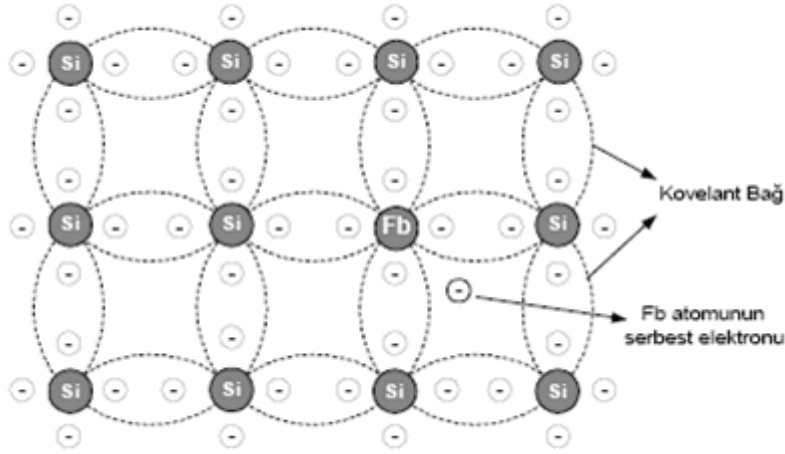
Silisyum ve germanyum devre elemanı üretiminde saf olarak kullanılmaz. Bu maddelere katkı katılarak değerlik bandı enerji seviyesi yukarıya veya iletkenlik bandı enerji seviyesi aşağıya çekilir. Değerlik bandının yukarı çekildiği yarı iletkenlere P tipi yarı iletken, iletkenlik bandının aşağıya çekildiği yarı iletkenlere ise N tipi yarı iletken denir. P tipi yarı iletkende yüklü boşluk derişimi, N tipi yarı iletkende ise elektron derişimi daha yüksektir.



Şekil 2.7 Hareketli bir silisyum atomunda bir elektron boşluğunun oluşumu a. Enerji diyagramı, b. Bağ diyagramı

N-Tipi yarı-iletken

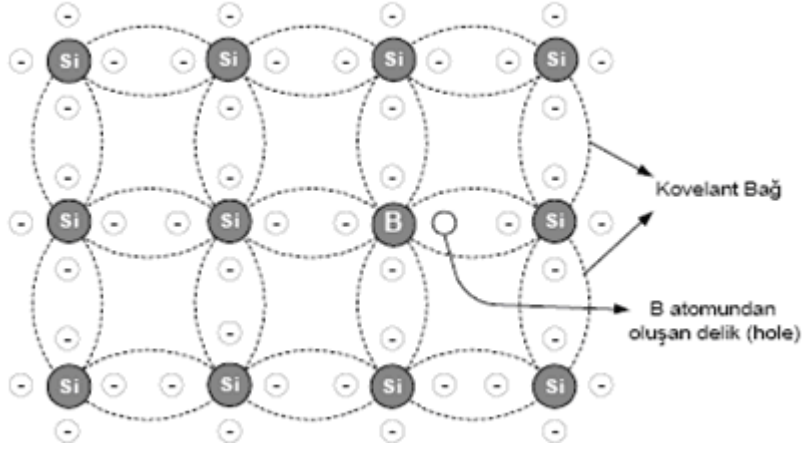
Akım taşıyıcılarının çoğunluğu elektron olan, silisyum veya germanyum maddesine N-tipi yarıiletken malzeme denir. N-tipi malzemede elektronlar, akım taşıyıcıları diye adlandırılır. Saf silisyumun iletkenlik bandındaki deliklerinin artırılması atomlara katkı maddesi ekleyerek yapılır. Bu atomlar, 5-değerli valens elektronları olan arsenik (As), fosfor (P), bizmut (Bi) veya antimon'dur. Silisyuma katkı maddesi olarak 5 valens elektrona sahip fosfor belli bir oranda eklendiğinde, diğer silisyum atomları ile nasıl bir kovalent bağ oluşturulduğu gösterilmiştir. Fosfor atomunun dört valens elektronu, silisyumun 4 valens elektronu ile kovalent bağ oluşturur. Fosfor'un bir valens elektronu açıkta kalır ve ayrılır (Şekil 2.8). Bu açıkta kalan elektron iletkenliği artırır. Çünkü herhangi bir atoma bağlı değildir. İletkenlik elektron sayıları ile kontrol edilebilir. Bu ise silisyuma eklenen atomların sayısı ile olur. Katkı sonucu oluşturulan bu iletkenlik elektronu, valens bandında bir boşluk oluşturmaz.



Şekil 2.8 N tipi yarıiletken maddenin oluşturulması

P-Tipi yarı-iletken

Saf silisyum atomu içerisine, 3 valens elektrona sahip (3-değerli) atomların belli bir oranda eklenmesi ile yeni bir kristal yapı oluşur. Bu yeni kristal yapıda delik (boşluk) sayısı artırılmış olur. 3 valens elektrona sahip atomlara örnek olarak; alüminyum (Al), Bor (B) ve Galyum (Ga) elementlerini verebiliriz. Örneğin; saf silisyum içerisine belli bir oranda bor katılırsa; bor elementinin 3 valens elektronu, silisyumun 3 valens elektronu ile ortak kovalent bağ oluşturur (Şekil 2.9). Fakat silisyumun 1 valens elektronu ortak valens bağı oluşturamaz. Bu durumda 1 elektron noksanlığı meydana gelir. Buna “boşluk” veya “delik” denir. Bu yöntemle elde edilen yeni malzemeye P tipi yarıiletken malzeme denir. Çünkü boşluklar pozitif yüklüdür. Dolayısı ile P-tipi malzemede çoğunluk akım taşıyıcıları boşluklardır. Elektronlar ise P tipi malzemede azınlık akım taşıyıcılarıdır.



Şekil 2.9 Silisyum kristaline 3 bağı katkı atomu (Bohr katkı atomu merkezde gösterilmiştir)

İntrinsik yarı-iletken

Yarı-iletken polimerlerde valens bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. İntrinsik yarı iletkenlerde iletkenlik bandındaki elektronların sayısı, valens bandındaki boşlukların sayısına eşittir. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönelir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu, polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektriği bu yolla ileten maddelere intrinsik yarı iletken denir ve iletkenlikleri sıcaklık ya da ışık yoğunluğunun artışıyla yükselir (Saçak 2004). İntrinsik yarı iletkenler genellikle dop edilmemiş yarı iletken ya da i-tipi yarı iletken olarak adlandırılır.

Ekstrinsik yarı-iletkenlik

Hata yarı iletkenliği de denir ve dolu valens bandından elektron çıkarılması veya boş iletkenlik bandına elektron getirilmesi sonucunda, yabancı element atomları ile gerçekleştirilen hatalarla sağlanır. Bu durumda, termal uyarma ile yabancı madde düzeyleri elektron almaktadırlar. Böylece alıcı atomunda negatif yüklü, vericide ise

pozitif yüklü boşluk olur. Bu boşluk dış alanın etkisi altında net bir akıma neden olur. Akım pozitif taşıyıcı tarafından taşındığından, bu tip iletkenliğe *p-tipi yarı iletkenliği* denir. Eğer yabancı madde elektron verirse, kendisi pozitif yüklü olurken, alıcı atomu negatif yüklü olacaktır. Böylece *n-tipi yarı iletkenlik* görülecektir.

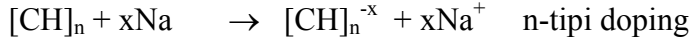
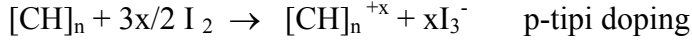
Polimerik sistemlerde iletkenlik polimer zincirinde yükseltgenme veya indirgenme ile değiştirilir. Yükseltgen ve indirgenler polimerik sistemde yer alırlar ve ortamda bulunan karşı iyonlar dopant olarak adlandırılırlar. Yükseltgenme ile polimer zinciri üzerinde pozitif yükler oluştuğu için *p-tipi dop olma* gerçekleşir, eğer polimer zinciri indirgenirse, negatif yüklü zincirden dolayı *n-tipi dop olma* görülebilir.

İletkenler

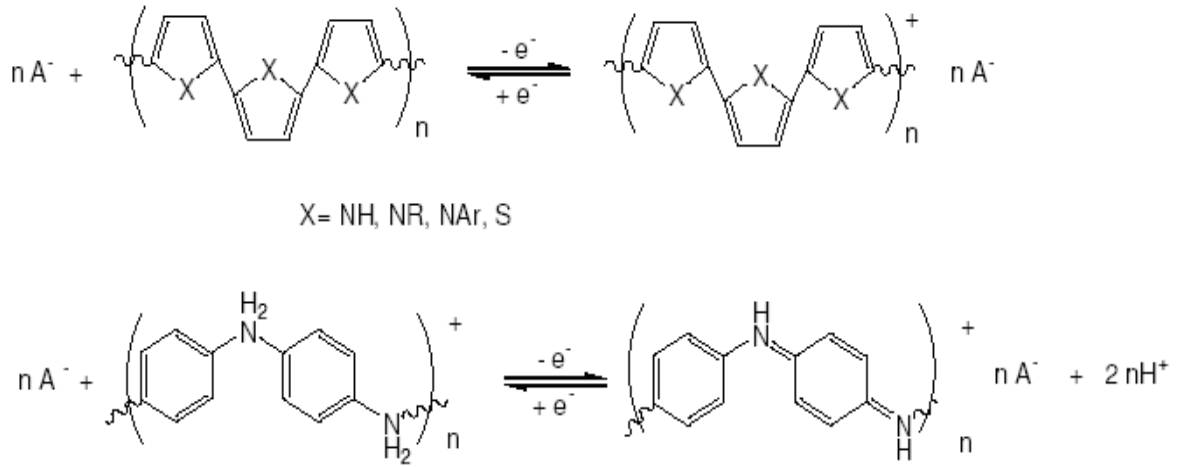
Metaller, yüksek elektrik iletkenliği özelliği ile tanınırlar. Çoğu metal atomu tek elektrona sahiptir, komşuluğundaki bir başka metal atomuyla kovalent bağ yapmaz. Bu nedenle Şekil 2.5’de görülebileceği gibi metallerin bağ bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Ayrıca, elektron hareketi için engel oluşturan bir band eşiği de söz konusu değildir. Elektron iletimini kısmen dolu valens ya da iletkenlik bandı üzerinden veya band eşiği geçişiyle kolayca sağlarlar (Saçak 2004).

2.2.3 Doping

Polimerin yükseltgenme ya da indirgenme ile uygun bir molekül ya da atomla etkileştirilerek iletken hale getirilmesine dop etme denir. Bu iş için kullanılan atom ya da moleküle ise dopant adı verilir. Doping sonucu iletken hale getirilen polimere dop edilmiş polimer denir. Poliasetilen, halojen dopantı ile yükseltgenme sonucu (p-tipi doping) iyi bir elektriksel iletkenliğe dönüştürülmüştür. İndirgenme ile doping de mümkündür. Buna n-tipi doping adı verilir ve genelde alkali metaller için kullanılır.



Böylece polimerler dop edilerek tuza dönüşür. Fakat, I_3^- ya da Na^+ iyonları yok edilmez. Bu iyonlar polimerde hareketli yük taşıyıcılar olur.



Şekil 2.10 Polimerleşmiş aromatik hidrokarbonların doping reaksiyonları

Poliparafenilen, polianilin, polipirol, politiyofen gibi değişik özellikteki başka polimerler de keşfedilmiştir. Bu polimerler genellikle poliasetilenden daha düşük iletkenlik göstermiştir (10^{-2} - 10^{-4} S/m) yine de birçok amaç için yeterli bir iletkenliktir. Ayrıca yüksek kararlılık ve işlenebilirlik açısından avantajlıdır (http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/public.html).

Konjuge π elektronunun genel özellikleri düşük iyonizasyon potansiyeli, yüksek elektron afinitesi, polimere transfer enerjisinin düşük olmasıdır. Genellikle polimerler çoğu saf haliyle bu özellikleri gösterir. Bu özellikleri gösteren polimerlerin iletkenlikleri yaklaşık 10^{-12} S/cm ya da daha düşüktür ve yalıtkan özellik gösterirler. İletkenlik (σ), taşıyıcı konsantrasyonuna (n) ve taşıyıcının mobilitesine (μ) bağlıdır. $\sigma=n.e.\mu$ ifadesinde e elektronik yüklü kısmı ifade eder. Bu ifadeye bağlı olarak taşıyıcı

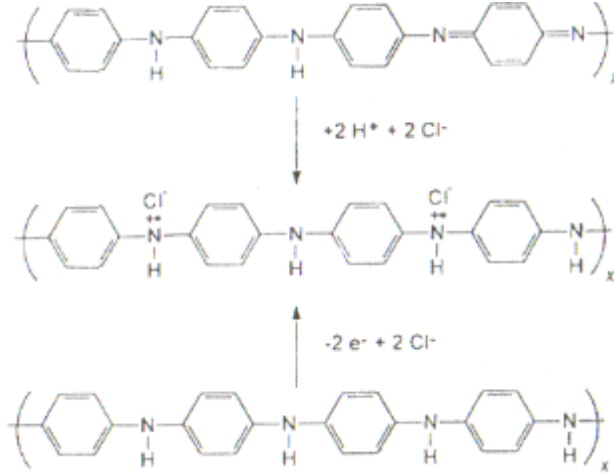
mobilitésinin yüksek olmasına rağmen çift bağlı konjuge polimerler, taşıyıcıların konsantrasyonu düşük olduğu için yalıtkan özellik gösterirler.

Konjuge polimerlerde taşıyıcıların konsantrasyonun yükselmesi doping ile sağlanabilir. Doping yöntemi, ya elektron alıcı (akseptör) kullanarak yükseltgenme ya da elektron verici (donör) kullanarak indirgenme gerektirir. İlk olarak polimerden bir elektron uzaklaşır ve katyon ya da boşluk oluşur. Karşıt anyon, termal enerji ile boşluğu geçebilirse polimere doğru hareket eder ve iletkenliğe katkıda bulunur.

Doping yöntemi, polimer filmlerin ya da polimer tozların, gaz veya çözelti dopantlara ya da elektrokimyasal etkiye maruz kalmasını gerektirir. Elektron alıcılarının çoğu (I_2 , AsF_5 , SbF_5 , $AlCl_3$, $FeCl_3$, Br_2 , IF_5 v.b.) konjuge polimerlerin yükseltgenmesinde kullanılabilir.

Dopantlar güçlü indirgen veya yükseltgen maddelerdir. Kolaylıkla iyon oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik ve polimerik dopant olabilirler (Mazeikene and Malinauskas 2000). İletken polimerlerin kararlılığında dopantların yapısı önemli bir etkidir. Örneğin, poliasetilen, perklorik asitle doplandığı zaman su ve oksijene karşı dayanıklıdır. Yine benzer şekilde sodyum florürle doplanmış poliasetilenin elektrokimyasal dopingi onu oksijene karşı daha dayanıklı yapar. Poli(3-metiltiyofen) $SO_3CF_3^-$ ile doplandığı zaman atmosferik şartlarda kararlılığı artar (Cowie 1991).

Bazı polimerlerde elektron eklenmeden ya da uzaklaştırılmadan protonlama ile doping olabilir. Örneğin, emeraldine bazı (Şekil 2.11) yalıtandır. Protonlama ile iletken emeraldine tuzu oluşur. Emeraldine tuzu, leucoemeraldine bazının yükseltgenmesiyle de oluşabilir (Riande and Diaz-Calleja 2004).



Şekil 2.11 Polimeraldinin oluşum mekanizması

Dopingin özet olarak açıklaması şöyledir: polimer zincirine elektron eklenir ya da kopartılır. Bu işlemden sonra kullanılan dopant iyonlarının etkisi ihmal edilebilir. Hem yüksek derecede iletken olan metaller hem de zayıf dopant türlerinde bu hipotez güvenilirdir. Bu varsayım, yüksek yoğunluğa sahip π elektron modellerinin ideal dopantlar olduğunu gösterir (Kiess 1992).

Poli(3-alkiltiyofen) maddesini ele alacak olursak; genelde iletken polimerler doping edilmeden iletken olamazlar. Doping yönteminde konjuge sistemde taşıyıcı yükler, polaronlar ve bipolaronlar ortaya çıkar. Doping için üç metot önerilir. Bunlar: elektrokimyasal doping, gaz fazı dopingi ve Lewis asitleri ve nitrosil bileşikleriyle yapılan çözelti dopingidir.

Elektrokimyasal doping işleminde ise, polimerin yükseltgenmesi veya indirgenmesine elektrik akımı neden olur ve karşıt iyon elektrik alanı ile elektrolit çözeltisinden sisteme geçilir. Elektron alıcı bir grubun dopingi için yani yükseltgenmeyi oluşturmak için uygulanan voltaj pozitif potansiyeldedir. Yükseltgenmiş polimeri daha fazla yükseltgemek için uygulanan voltaj yeterli olmadığı zaman elektrokimyasal doping işlemi durur. Bu metot çok sayıda doping iyonu içeren maddeler için uygulanabilir. Protonik asitlerin anyonları bile kullanılabilir.


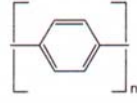
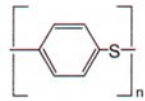
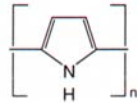
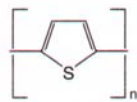
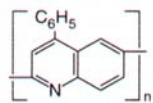
Polimerlerde yük transfer reaksiyonlarını yönetmenin başka bir yolu da Lewis asitleriyle dopingdir. Örneğin, FeCl_3 ile dopingdir. Bu doping yönetiminde FeCl_4^- iyonları, polimer zincirindeki pozitif yükler için karşıt iyondur. Reaksiyonun dengesi FeCl_3 ile korunur. Hidrat ya da anhidrat ferroklorit kullanılabilir. Anhidrat ferrokloritler güçlü çözeltilerdir ve doping süresi çok uzundur. Oysa hidrat ferroklorit $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bir mol çözelti içinde kullanılabilir ve doping süresi 24 saat civarındadır. Ayrıca polimerde büyük değişiklikler meydana gelmez.

Gaz-fazı dopingde, polimer gaz halindeki dopantlara maruz bırakılır. Bu, yük iletim mekanizmasının bir parçasıdır. Örneğin, I_2 için, I_3^- ve I_5^- iyonları dopingde kullanılır. Elde edilen iletkenlik, gaz basıncına ve doping zamanına bağlıdır. Gaz-fazı dopingde, BF_3 , AsF_5 ve SbF_5 gibi başka dopantlarda kullanılmıştır ve iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Doping nitrosil bileşikleri kullanılarak da yapılabilir. Bu doping yönteminde NO^+ katyonu polimerden elektron yakalar. Molekülün anyonik kısmı negatif karşıt elektron (counterion) gibi davranır ve gaz NO çözeltilerden ayrılır (Bredas and Silbey 1991).

Çizelge 2.3'de çeşitli metotlar ile dop edilmiş bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir (Cowie 1991).

Çizelge 2.3 Doping edilmiş bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri

Polimer	Yapısı	Doping Metodu	İletkenliği (Scm ⁻¹)
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF ₅ , I ₂ , Li, K)	500 – 1,5 x 10 ⁵
Polifenilen		Kimyasal (AsF ₅ , Li, K)	500
Poli(fenilen sülfür)		Kimyasal (AsF ₅)	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100
Poli(fenil-kinolin)		Elektrokimyasal, Kimyasal (sodyumnaftalür)	50

Doping olayı neticesinde polimerin iletkenliği artar. Doping edilmeden önce bir yarı iletken gibi davranan polimer, doping sonrasında metallerinkine yakın bir iletkenlik gösterir. Yük taşıma mekanizması teorilerine göre bunun nedeni bir çizgi boyunca delokalize haldeki yüklerdir. 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).

Doping moleküllerinin hiçbiri doping işlemi sırasında polimer atomları ile yer değiştirmez sadece elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar (Mazeikene and Malinauskas 2000).

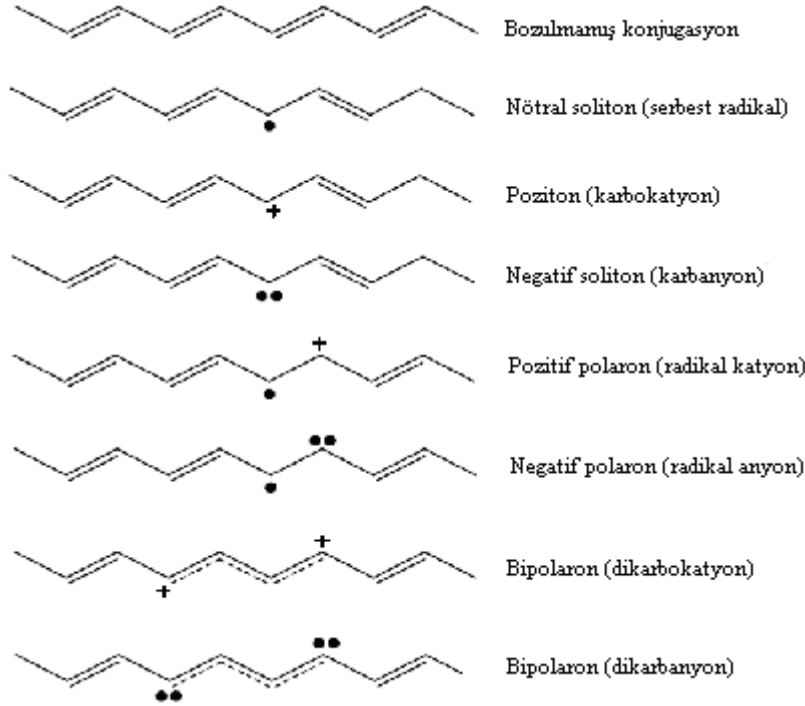
Dopant derişimi, dop edilmiş inorganik yarı iletkenlerdekine göre oldukça yüksektir. İnorganik maddeleri yarı iletken hale getirmek için ilave edilen dopantlar ppm seviyesindedir. Ancak iletken polimerlerde dopant, polimer birleşiminin %50'sini oluşturmaktadır. Böyle bir sistem dop edilmiş polimerlerden daha çok iletken yük transfer kompleksi olarak tanımlanabilir.

Kimyasal olarak doping işleminde literatürde en çok yayınlanan dopant molekülleri; AsF_5 , I_2 , $AlCl_3$, $ZrCl_4$, $FeCl_3$, Br_2 , IF_5 , O_2 , NO_2SbF_6 , $(FSO_3)_2$, $MoCl_5$, WCl_6 verilmektedir. Bunlardan AsF_5 ve I_2 ilk kullanılan yükseltgeyici dopantlardır. Son yıllarda perklorik asit, sülfürik asit veya triflorometansülfonik asit gibi güçlü protonik asitlerin "proton dopantlar" olarak kullanıldığı bulunmuştur.

2.2.3.1 Polaron ve bipolaron oluşumu

İletken polimerlerde yük taşıma mekanizmasını açıklamak için birbirinden farklı iki tip model geliştirilmiştir. Bunlardan birinci tip yaklaşımı savunan araştırmacılar, polimer zinciri üzerindeki yükler ve çiftleşmemiş elektronlar, büyük oranda monomer birimleri üzerinde delokalize halde bulunduğundan delokalize band modelinin elektronik iletkenliği sağlamada asıl işlevci olduğunu kabul etmişlerdir. Diğer araştırmacılar ise ikinci tip yaklaşımda polimer zinciri üzerindeki yüklerin lokalize halde bulunduğu bir kimyasal modeli tercih etmektedirler. İletken polimerlerin iletkenlik özelliğini aydınlatmak amacıyla geliştirilen modeller, yukarıdaki yaklaşım tarzlarından bir tanesi üzerine inşa edilir.

Genelde yük taşıyıcılar: Nötral noktacıklar halindeki solitonlar, kimyacıların radikal kationlar olarak adlandırdığı aynı zincirdeki bir nötral ve bir yüklü soliton (yani polaron) ve yükseltgendikten sonra çiftleşmiş iki yüklü nokta halindeki bir dikasyon formu (bipolaron) olmak üzere üç tanedir.



Şekil 2.12 Poliasetilenin soliton, polaron ve bipolaron yapılarının gösterimi

Soliton, polaron ve bipolaron kavramları, iletken polimerlerin iletkenlik mekanizmasını daha iyi anlamamızı sağlar. Yükseltgenme ya da indirgenme reaksiyonları, iletken polimerlerin bağlarında değişikliklere neden olur. Bunlar, solitonlar, polaronlar ve bipolaronlardır (Şekil 2.12).

Elektriksel iletkenliğin polimer zinciri içerisindeki kusurlu yerler üzerinden ilerlediğini öngören “spinsiz iletkenlik” kavramıyla yapılır. Bu kavrama göre, poliasetilene dop işlemiyle verilen elektron iletkenlik bandına değil, band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir ve radikal-anyon oluşur. Bu radikal-anyona polaron veya eksi polaron denir. Polaronun band aralığındaki enerji düzeyinde, pi-bağının iki elektronuyla birlikte dışarıdan verilen tek elektron bulunur. İkinci bir elektronun polaronu vermesiyle bipolaron olarak adlandırılan dianyon oluşur. Bipolaron çiftleşmemiş elektron içermez, ancak band aralığında bulunan elektronlar, iletkenlik bandıyla kendileri arasındaki düşük enerji düzeyini kolayca geçerek iletkenlik bandına atlayabilirler. Böylece iletkenlik, serbest elektronlara gereksinim kalmadan sağlanır. Poliasetilenden bir

elektron koparıldığında bir radikal-katyon (artı polaron), ikinci elektronun koparılmasıyla dikatyon (artı bipolaron) oluşur.

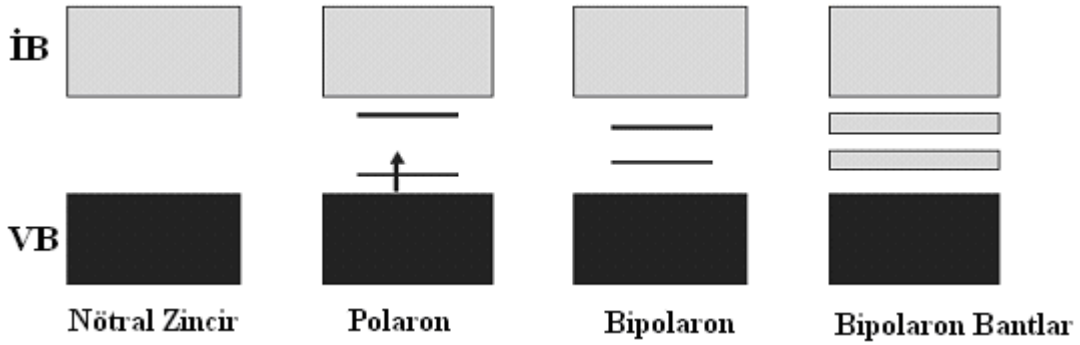
Polaron ve bipolaronlar poliasetilen zinciri boyunca hareket edebilirler. Bu hareketler, karşı iyonların hareket yeteneğine yakından bağlıdır. Çoğu kez karşı iyonlar yeterince hareketli değildirler ve polaron veya bipolaron hareketlerini yavaşlatırlar. Polaron veya bipolaronun, karşı iyonlarına yakın olduğu bir alanda hızla hareket edebilmeleri için yeterli bollukta karşı iyon sağlanmalıdır. Bu da dop düzeyinin yüksek tutulmasıyla karşılanabilir (Saçak 2004). Bipolaronlardaki pozitif yüklerin akışkanlığının yüksek olması nedeniyle iletkenliğe asıl katkıda bulunanların bipolaronlar olduğu açıklanmıştır.

Poliasetilen, doymamış zincirler arasında iki farklı ve eşit enerjili rezonans seviyelerine sahip tek polimerdir. Cis-trans poliasetilenin, trans-trans poliasetilene izomerleşmesi sırasında oluşan konformasyonel değişikliklerden ortaya çıkan yapı hatasına soliton denir. Solitonlar iletkenlik olayında alternatif bir mekanizma sağlamaktadırlar. Solitonun enerji seviyesi band aralığının ortasında yer almaktadır. Örneğin, sistemde bir elektronun değerlik bandından iletme bandına sıçraması için 0,7 eV enerji gerekiyken bir soliton oluşturmak için yalnızca 0,4 eV enerji gereklidir.

Dopantın fazla olması halinde veya elektrokimyasal olarak doping miktarının dolayısıyla polaronların sayısı daha da arttırılırsa polaronlar birbirleri ile etkileşerek bipolaronları oluştururlar. Böyle iki radikal birleşmesiyle yeni bir π bağı meydana gelir. Bu bağlar iki radikal katyon bağından daha karardır. Böylece polimer zinciri üzerinde meydana gelen soliton, polaron ve bipolaronlar yasak enerji aralığındaki enerji düzeylerine yerleşerek polimerlere iletkenlik kazandırmaktadır. Nötral bir soliton, zincirin herhangi bir yönüne doğru hareket edebilse de tek başlarına yük taşıyıcı işlevi yapamazlar (Saçak 2004).

Polipirolün yükseltgenme ile dopinginde şu yol izlenir: Polimerde bir elektron yer değiştirdiğinde serbest radikaller ve pozitif yük oluşur. Yüklerin ve radikalın lokal rezonansı ile radikalle katyon birleşir. Bu değişiklik zincirin yüksek enerjiye sahip

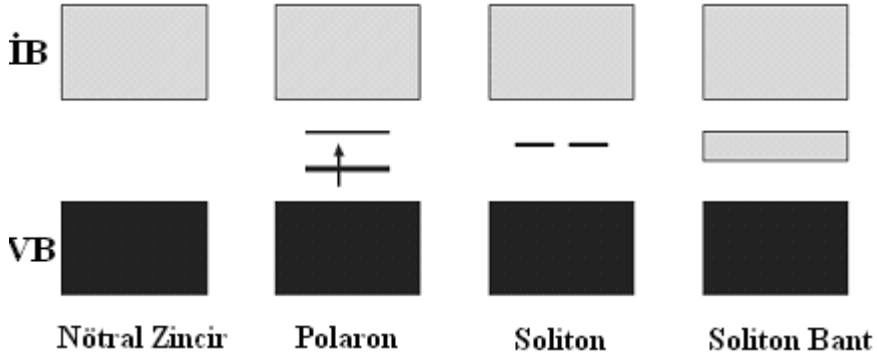
olmayan kısımlarında gerçekleşir. Yükün ve radikalın bu şekli polaron olarak adlandırılır. Bu radikal katyon ya da radikal anyon olabilir. Bunlar band aralığında yeni bir elektrik alan yaratırlar. Düşük enerjiye sahip bu bölge de eşlenmemiş elektronlar bulunur. Yükseltgenmeyle, polarondaki serbest radikaller yer değiştirir ve bipolaron adı verilen hata merkezi oluşur. Bipolaron iki ayrı polaronun oluşumundan daha düşük enerjilerde oluşur. Bu yüzden, yüksek doping düzeylerinde polaronlar yerine bipolaronlar olur. Polipirol için 0,75 eV olduğunda bipolaronlar oluşur. Dopingin devam etmesiyle, sonunda sürekli bipolaron bantları oluşur. Çok şiddetli dop edilmiş polimerler için, en düşük ve en yüksek bipolaron bantları(valens bandı ve iletkenlik bandı) birleşir. Kısmen dolu bantlar ve metallerininki gibi iletkenlik oluşur. Şekil 2.13’de polaron, bipolaron ve bipolaron bantları görülmektedir.



Şekil 2.13 Polaron, bipolaron ve bipolaron bantlarının şematik gösterimi

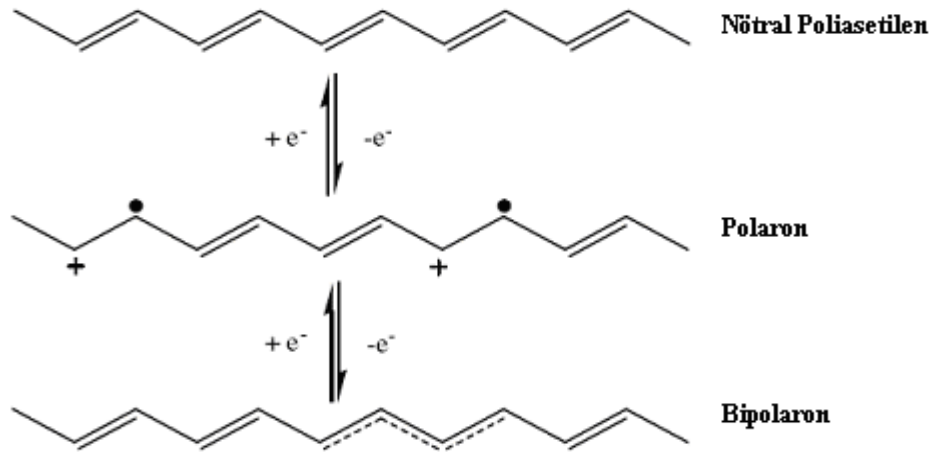
Dejenere olan iletken polimerlerin biraz farklı mekanizması vardır. Polipirol’de yükseltgenmeyle polaron ve bipolaronlar oluşur. Bu gibi polimerlerin yapısından dolayı, yüksek enerjili yükü katyonlar birlikte olmak zorunda değildir, zincir boyunca serbestçe yayılabilirler. Bunun sonucunda birbirinden ayrı yük hata merkezleri oluşur. Bu hata merkezleri soliton olarak adlandırılır ve nötral, pozitif ve negatif soliton olmak üzere 3 şekilde sınıflandırılır. Soliton oluşumuyla, band aralığının ortasında yeni bir lokalize elektrik alan oluşur. Yüksek doping düzeylerinde, yüklü solitonlar birbirini etkiler ve soliton bandı oluşur (Şekil 2.14).

Nötral soliton olduğu gibi, pozitif ve negatif yüklü solitonlarda vardır. Kimyacılar, nötral solitonu radikal olarak, pozitif solitonu karbokatyon olarak ve negatif solitonu karbanyon olarak tanımlar.



Şekil 2.14 Soliton ve soliton bantlarının şematik gösterimi

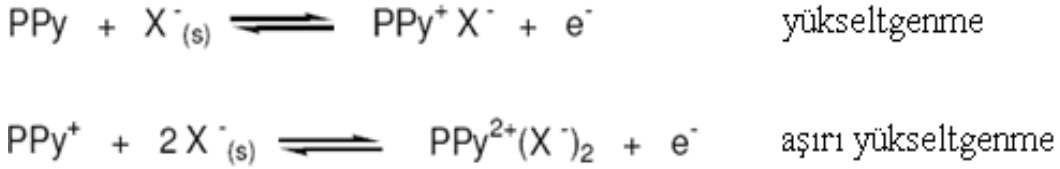
Poliasetilen için yükseltgenme ile doping sonucunda oluşan polaron ve bipolaron yapıları Şekil 2.15’de görülmektedir (Pratt 1996, Arslan 2006).



Şekil 2.15 Poliasetilenin polaron ve bipolaron şekli (Pratt 1996, Arslan 2006)

Yükseltgenmiş elektron ikinci kere tekrar yükseltgenirse (Şekil 2.16), ikinci polaron oluşabilir ya da ilk oluşan polaronun elektronu çiftlenmemiş olursa bipolaron oluşur. Polaronun iki pozitif yükü serbest değildir fakat bir çift olarak hareket edebilirler.

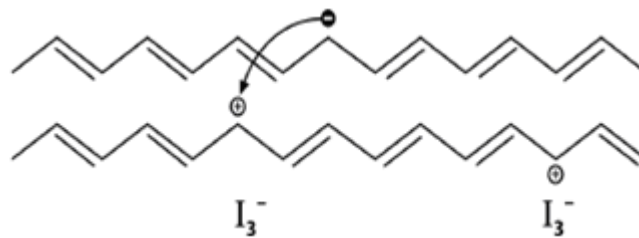
Polaron, radikal katyon halindeyken $\frac{1}{2}$ spine sahiptir, bipolaronların ise toplam $S=0$ dır. Polimer zincirinde diğer bir önemli hata solitonlardır. Kendi kendine zincirde hiçbir yük taşıyamaz. Sadece zincirler arasında yük transferi görülebilir.



Şekil 2.16 Polipirol filminin yükseltgenmesi ve sonrasında aşırı yükseltgenmesi

2.2.3.2 Atlama (hopping) olayı

İletken polimerlerde iletkenliğin sadece uzun konjuge zincirler sayesinde değil, polimer zincirinde elektron yükünün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynaması ile de gerçekleştiği belirlenmiştir. Buna atlama (hopping) adı verilmektedir (Wang *et al.* 1992). Farklı polimer zincirlerinde yük atlama ile iletkenlik oluşturmak için önerilen mekanizma hopping mekanizmasıdır (Şekil 2.17). Burada, elektron bitişik polimer zincirindeki lokalize yerlere atlar; solitonun görevi, etrafta hareket etmek ve elektronlarla, yüklü solitonun değiş tokuşunu sağlamaktır. İletken polimerlerin hepsi solitonları taşıyamaz fakat polaronlar iletken polimerlerin çoğunda bulunur.



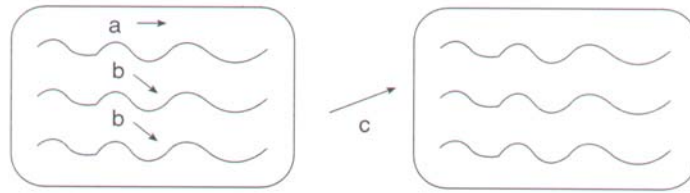
Şekil 2.17 Solitonlar arası hopping

Nötral solitonlar (üstteki) serbestçe hareket ederken, yüklü solitonlar (alttaki) dopant iyonlar tarafından tutulurlar. Zincirdeki nötral soliton, yakındaki bir tane yüklü solitonla etkileşir: elektron bir hatadan diğerine atlar

Zincirler arası yük transferi ve bir molekülden diğerine yük taşıyıcılarının hareketi hopping yardımıyla açıklanmaktadır. Hopping kuralında, polimerlerin iletkenliğini belirleyen bir kriter olan yüklerin zincirler arasındaki hareketi göz önünde bulundurulur. İndirgenme ve yükseltgenme ile polimer zinciri üzerinde meydana gelen iyonik halde yüklerin bir molekülden diğerine geçişini bu mekanizma açıklamaktadır. Hopping mekanizması bir diğer zincirdeki nötral solitondan bir elektronun alınmasını gerektirmektedir (Gorman and Grubbs 1991). Bir polimerin yığın halinde elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için zincirler arasında da iletimin sağlanması gerekir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımı hopping mekanizmasıyla açıklanır. Bir nötral soliton kendisinin bulunduğu polimer zincirine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonun elektronu, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar (Şekil 2.17).

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır:

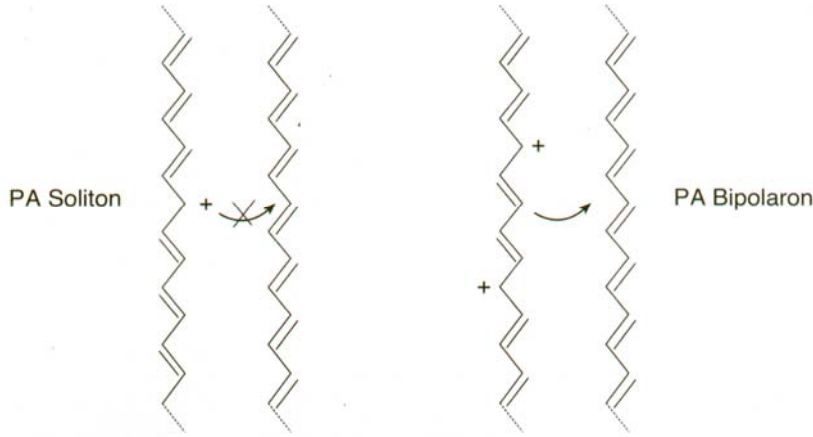
- 1) Kristal bir yapıda zincir üzerinde,
- 2) Kristal bir yapıda zincirden zincire,
- 3) Amorf bir bölgede zincirden zincire



Şekil 2.18 a. Zincir üzerinde yükün taşınması b. Zincirler arasında yükün taşınması c. Partiküller arasında yükün taşınmasının şematik gösterimi (Cao *et al.* 1989)

Şekil 2.19'da PA yapısında zincirler arasındaki yük transferi ile zincir üzerinde bipolaron oluşumu görülmektedir. Böylece, dop edilmiş PA'da iletkenliğin hopping mekanizmasıyla gerçekleştiğine inanılır. PA sisteminde düzensizlik, zincirler arası geçişe olanak sağlar. Zincirle arası geçişin, etkin taşıyıcı transferi ile daha kolay olduğu

düşünülmektedir. Ancak PA'da sonlu bir zincir göz önüne alınırsa yüklü bir soliton diğer zincire atlayamaz. Bu atlama sonucunda bağ uzunluğunun tekrar düzenlenmesi için gerekli olan enerji oldukça fazladır ve soliton teorisi sonlu zincirler için uygun değildir. Fakat yapılan araştırmalardan bipolaronların sonlu zincir üzerinden diğer bir zincire atlayabilecekleri görülmüştür.



Şekil 2.19 PA yapısında zincirler arası geçişin şematik gösterimi (Gorman and Grubbs 1991)

2.3 İletken Polimer Sentezi

Kimyacılar, farklı iletkenlik değerlerine sahip 100ün üzerinde iletken polimer sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu polimerler, dop edilmeye uygundur ve kimyasal yöntemlerle metalik iletkenlik düzeyinde iletkenlik göstermeyi başarmışlardır. Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyon yöntemleri en sıklıkla kullanılan kimyasal yöntemlerdir.

İletken polimerler, π sisteminin yükseltgenmesi ya da indirgenmesiyle yüksek iletkenlik vermek üzere dop edildiği için iletken polimerin sentezinde kullanılan monomerlerin yapısında π elektronları içermesi önemli bir noktadır (Winslow *et al.* 1955).

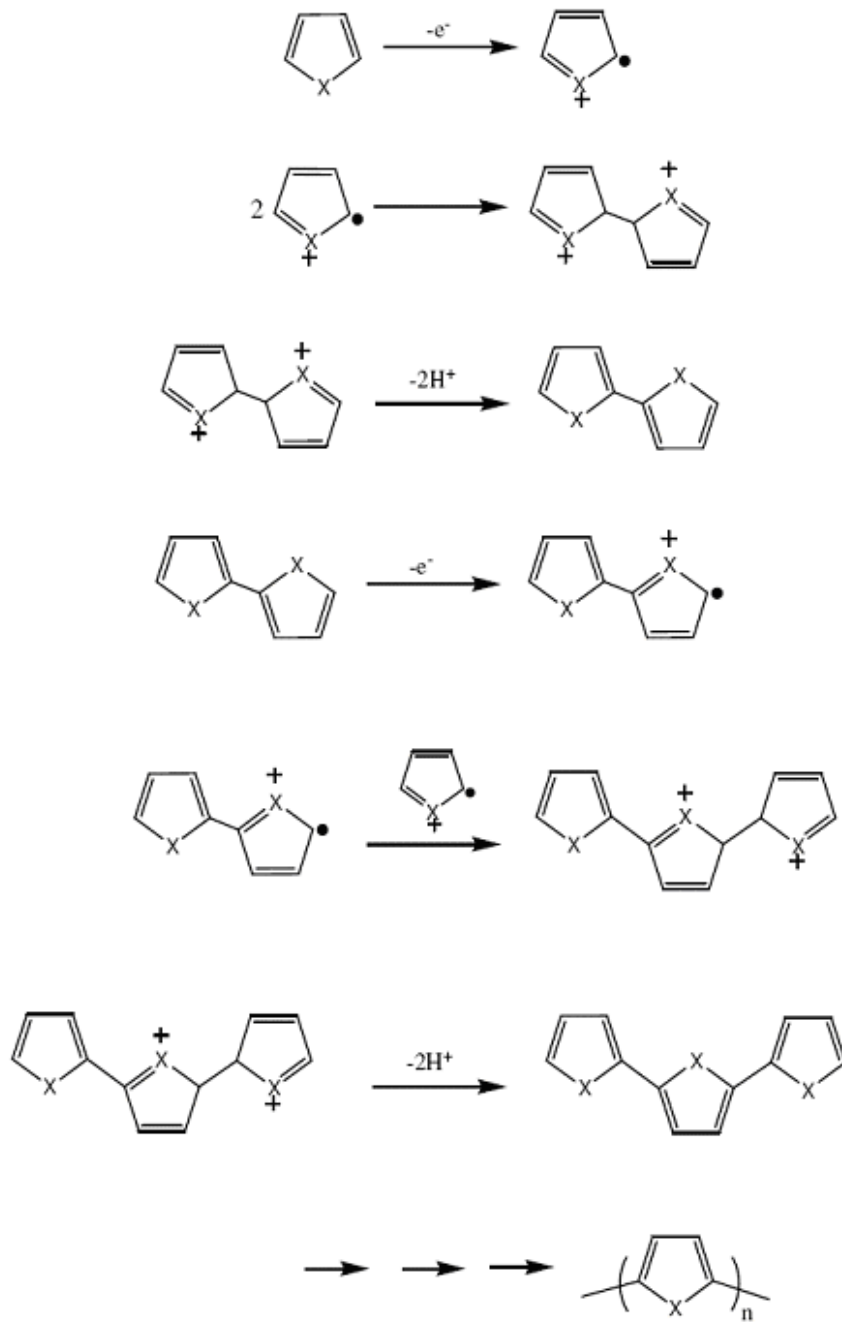
İletken polimerler, kimyasal polimerizasyon yönteminden başka elektrokimyasal polimerizasyon, fotokimyasal polimerleşme, emülsiyon polimerizasyonu gaz fazı yöntemi, metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme, piroliz gibi teknikler kullanılarak da sentezlenebilir (Cao *et al.* 1989).

2.3.1 Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken polimer sentezinde, monomer uygun çözücüde çözülerek, katalizör eşliğinde, bir yükseltgeme veya indirgeme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak polimerleştirilir (Şekil 2.20). Kimyasal polimerizasyon yönteminin çok miktarda ve düşük maliyetle ürün elde etmek gibi avantajları vardır. Ancak yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Ayrıca, kuvvetli yükseltgenlerin kullanılması durumunda aşırı yükseltgenme nedeni ile polimerin parçalanmasına neden olabilir.

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

Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Başka bir çalışmada, çözücü olarak metanol, doping maddesi olarak 2,5 M FeCl₃ kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle polimeri hazırlanmış ve iletkenliğinin 190 S/cm'e ulaştığı belirlenmiştir (Galal *et al.* 1989).



Şekil 2.20 Beş halkalı heterosiklik monomerlerin kimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma (X= NH, S, O)

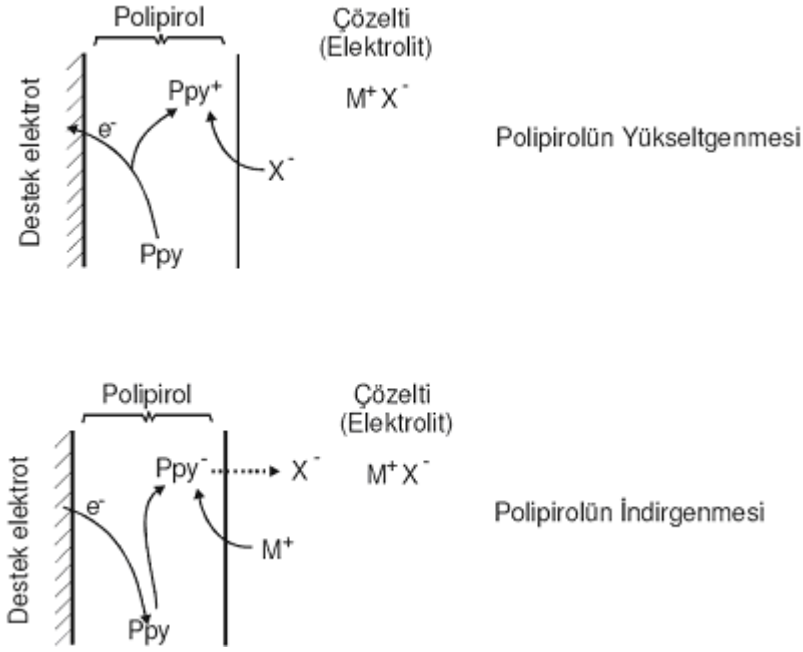
2.3.2 Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyonun başlıca avantajı, reaksiyon hızının ve doping yönteminin kontrol edilebilmesidir. Bunun yanı sıra, basit, seçici, tekrarlanabilir bir metottur ve film kalınlığının, mol kütlesinin kontrolü kolaydır. Başlıca olumsuzluğu ise bu metotla elde edilen ürünler çözölemeyen polimerlerdir.

Elektrokimyasal reaksiyon, destek elektrolit çözötesindeki monomerin yükseltgenmesiyle meydana gelir (Şekil 2.21). Dış potansiyel uygulanmasıyla, reaktif radikal katyon üretilir. İlk yükseltgenme basamağından sonra, polimerin oluşması için iki yöntem mümkündür. İlkinde, monomerin radikal katyonu, nötral monomerle dimer oluşturmak için birleşebilir. İkinci yöntemde ise, iki radikal katyonu birleşerek dimer oluşturabilir. Sonra, dimer tekrar yükseltgenir ve elektroaktif polimer oluşmasını başlatır (Arslan 2006).

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

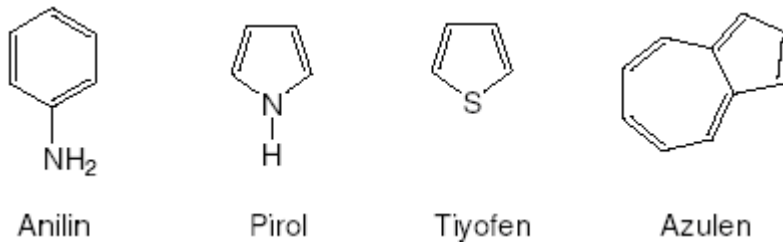
Anodik aktif aromatik monomerlerden pirol ve tiyofenin polimerleştirilmesinde, monomer katyon radikale yükseltgenmektedir. Meydana gelen rezonans yapı, radikalın kararlılığını artırır. Monomer radikalleri, dimeri oluşturur; oluşan dimerin yükseltgenme potansiyeli monomerinkine göre daha düşük olduğundan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



Şekil 2.21 Bir polipirol filminin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve yükseltgenmesine ait şematik gösterim

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

2.3.2.1 Elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilebilen monomerler



Şekil 2.22 Film halinde polimer kaplaması veren aromatik bileşikler

Pirol, tiyofen, azulen ve anilin gibi polimer film kaplaması veren aromatik bileşiklerin elektropolimerleştirme reaksiyonları, modifiye elektrotların eldesi için uygun bir yoldur. Bu reaksiyonlar sonucunda elektroaktif ve elektriksel olarak iletken polimerler meydana gelir. Elektrot üzerinde başarılı biçimde elektroaktif-iletken filmler veren aromatik bileşikler (monomerler) için iki tane özellikten bahsedilir: Emsallerine göre daha düşük potansiyellerde yükseltgenirler ve elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarına yatkındırlar. Bu özellikler aromatik bileşiğin elektroaktif filmler verecek şekilde elektropolimerleşip polimerleşmeyeceğini belirlemektedir. Bu tip film kaplamaları elektroaktiftir ve nötral, yalıtkan ve yükseltgenmiş (veya indirgenmiş) hal arasında geçiş yapabilirler.

Pirol ve tiyofen en tipik heterosiklik bileşiklerdir. Heterosiklik monomerlerin, önerilmiş elektropolimerizasyon mekanizmasında, monomer yükseltgenmesinin ilk basamağı, radikal katyon oluşumu içindir. İkinci basamak, iki radikal katyonun birleşerek dimer oluşturmasıdır (Roncali 1992, Yagci and Toppare 2003).

2.3.3 Piroliz

Piroliz, iletken organik materyaller elde etmek için bilinene en eski yöntemdir (Winslow *et al.* 1955). Bu yöntemde uzun bir aromatik yapı oluşturmak için ısıtma ile polimerden heteroatomlar (halojenler, oksijen ve azot gibi) ayrılmaktadır (Manassen *et al.* 1965). Bu aşamada yapıda meydana gelen küçük değişimler karbon atomları üzerinde zincir boyunca devam eder. Böylece taşıyıcı yük hareketliliği artar ve serbest radikalleri oluşturarak yük taşıyıcıların sayısını da artırır. Polimer pirolizinin ürünü, başlangıç polimerinin yapısı ve piroliz şartlarına bağlı olarak toz, film veya lif halinde olabilmektedir (Macdiarmid *et al.* 1987).

2.3.4 Ziegler-Natta katalizörlü polimerizasyon

Genelde Ziegler-Natta katalizörleri, periyodik sistemde I. ve III. sıradaki metallerin organometalik bileşikleriyle IV. ve VIII. periyottaki geçiş metallerinin bileşiklerinin

birlikte kullanıldığı katalizörlerdir. Bu katalizörlerde geçiş metali bileşiği katalizör ($TiCl_4$, VCl_4 gibi) olarak, organometal bileşik (dietil alüminyum klorür gibi) ise kokatalizör olarak tanımlanmıştır. Bu tür koordinasyon katalizörleri polimerizasyonu başlatmak yanında koordinasyon yetenekleri sayesinde monomer birimlerinin polimer zincirine hep aynı düzende katılmalarını sağlarlar.

Poliasetilen, uzun yıllardır bilinen ve normalde siyah toz halinde iletken olmayan bir polimerdir. Ziegler-Natta katalizörü kullanılarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharına tutularak yükseltildiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/cm düzeyinde çıktığı gözlenmiştir. Bu değer, yalıtkan karakterli teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/cm düzeyinden çok yüksektir ve bakır, gümüş gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır.

Ziegler-Natta katalizörlerinde, geçiş metaline bağlanan moleküllerde bazı bağlar zayıflar ve molekülün o bağlar üzerinden yürüyen tepkimelere yatkınlığı artar. Böylece tepkimenin hızı artar. Tepkimenin geçiş metal bileşiği tarafından katalizlendiği söylenir. Ziegler-Natta katalizörü ile toz, film ya da kompozit olarak elde edilen polimerin, cis ya da trans yönlendirilmeleri deney şartlarına bağlıdır.

2.3.5 Kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH_2 gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme vb. gibi reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

İletken polimerlerden poliparafenilen (PPP), kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir (Speight 1971). Bu tip polimerizasyonda polimer zincirinin tekrar eden

biriminin molekül formülü, polimerin oluşumunda yer alan monomerde bulunan atomlardan yoksundur. Elde edilen PPP'nin iletkenlik değeri 10^{-4} S/cm olarak ölçülmüştür. Bu değer I_2 , AsF_5 , $SbCl_6$, IF_5 ve SO_3F gibi uygun dopantlarla 10^2 S/cm arttırılmıştır (Shackette *et al.* 1981).

2.3.6 Fotokimyasal yöntem

Fotokimyasal polimerleşme, güneş ışığı olan bir ortamda, foto başlatıcılarla polimerleşme reaksiyonunun başlatılmasına dayanır. Son zamanlarda foto başlatıcılar olarak rutenyum(II) kompleksleri kullanılarak pirol, fotokimyasal olarak polimerleştirilebilmiştir (Österholm *et al.* 1994). Foto başlatıcılar altında, Ru(II) Ru(III)'e yükseltgenmektedir ve polimerleşme bir elektron transferi ile başlamaktadır.

2.3.7 Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Monomer fazı, dağıtma fazı içinde emülsiyon halinde dağıtılmıştır. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak, monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halde kararlı olarak tutulur. Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı olarak genellikle su kullanılır. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağıtılır. Polimerizasyon başlatıcısı suda çözünen bir maddedir ve serbest radikalleri üretir. Emülsiyon yapıcı aktif bir madde olup, hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Monomerin az bir kısmı misellerin içine girer, büyük bir kısmı ise monomer damlaları halinde dağılır. Polimerizasyon bir serbest radikalın misel içinde difüzyonu ile başlar ve misel aktiflenmiş olur. Damlacıklardan difüzyon yoluyla geçen monomer, polimer taneciklerini sürekli olarak besler. Polimer tanecikleri büyürken monomer damlacıkları küçülür. Polimerleşme %50-80 ilerlediğinde monomer damlacıkları tükenir. Genellikle %100 polimerleşmeye erişilir.

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile de iletken polimerler sentezlemek mümkündür (Österholm *et al.* 1994). Bu yöntemde monomer, apolar veya zayıf polar bir çözücü ve

asidik bir tuz, emülsiyon oluşturan dedosilbensülfonik asit (DBSA) gibi bir yüzey aktif madde ile eş zamanlı olarak karıştırılmakta, belli sıcaklık ve süre sonunda viskoz bir emülsiyon oluşmaktadır. Bu emülsiyon da çöktürülerek saflaştırılmakta ve böylece iletken olabilen polimerler elde edilmektedir.

2.3.8 Gaz fazı yöntemi

Gaz fazı polimerizasyonunda, polimerizasyon reaksiyonları genellikle fotokimyasal olarak monomer buharında başlatılır. Yüksek mol kütleli polimer uçucu olmadığından büyümekte olan polimer tanecikleri bir sis oluşturur. Monomer molekülleri, gaz fazından büyümekte olan tanecik içine difüzenir.

Bu yöntemle, genellikle yalıtkan bir polimer matriksi ve bir yükseltgen madde karışımına belli bir sıcaklıkta maruz bırakılan monomer, buhar fazında polimerleştirilerek çöktürülmekte ve bu şekilde iletken polimer veya kompozitler hazırlanmaktadır.

2.3.9 Ara-yüzey polimerizasyonu

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

2.4 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılabilirler. Özellikle, sensörler, şarj olabilen piller, fotokimyasal hücreler, elektrokromik aletler ve iyon seçici elektrotların yapımında kullanım potansiyeline sahip oldukları bilinmektedir.

2.4.1 Sensör kullanımında iletken polimerler

Mikro elektronik teknolojisindeki inanılmaz hızlı gelişmeler, bu konuda her gün yeni bir buluş ya da yeni bir uygulama tipi geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Teknik terminolojide Sensör ve Transducer terimleri birbirlerinin yerine sık sık kullanılan terimlerdir. Transducer genel olarak enerji dönüştürücü olarak tanımlanır. Sensör ise çeşitli enerji biçimlerini elektriksel enerjiye dönüştüren cihazlardır.

İnsan ve çevrenin korunması günümüzde her şeyden önemli olduğu için, sıcaklık, basınç, nem ve kimyasal maddeler gibi fiziksel ve kimyasal değişiklikleri önlemek için yeni ve gelişmiş sensörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple, sensör olarak iletken polimerlerin kullanımı son yıllarda büyük ilgi toplamaktadır. Bunlar pH sensörleri, gaz sensörleri ve biyosensörler olmak üzere üç grupta toplanmıştır.

pH sensörleri

Bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç gibi iletken özellikleri takip edilmiş, ayrıca bazı iletken polimer çözeltilerinin iletkenliğine pH'ın etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş ve bu sistemin bir pH sensörü olarak kullanılabilmesi gösterilmiştir (Alva and Phadle 1994). Örneğin, PAN'ın iletkenliği, düşük pH'larda ve +0,5V ile +0,9V aralığında yüksektir. İletkenlik, pH artışı ile verilen potansiyelde, hızlıca düşmektedir (Talaie 1997).

Gaz sensörleri

Bazı iletken filmlerin organik madde buharına maruz bırakılması ile iletkenliklerinde azalmalar görülmüştür. Örneğin, süzgeç kâğıdına emdirilen polipirol, oda sıcaklığında amonyak gazına karşı duyarlıdır. Gazlar kuvvetli indirgen ve yükseltgen özellik gösterebildiklerinden polimer filmlerin iletkenliklerini etkilerler. İletken polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır. Doğan *et al.* (1993), tarafından yapılan bir çalışmada polbisfenol-A-karbonat (PC)/PAN filminin ve Karakışla

et al. çalışmasında poli(metil metakrilat)/PAN filminin iletkenliğinin çeşitli NH₃ buharı karşısındaki değişimi incelemiştir. NH₃ buharının iletken filmlerin direncini arttırdığı, HCl buharının ise direnci azalttığı görülmüştür. PAN, PPy dışında politiyofen filmlerin iletkenliği de incelenmiştir. NO gazına maruz bırakılan politiyofen filmlerin iletkenliğinin arttığı, CO ve NO₂ gazlarına maruz bırakıldığında ise iletkenliğinde az bir azalma tespit edilmiştir (Sukeerthi and Contractor 1994).

Biyosensörler

İletken polimerlerin iletkenliklerinin biyolojik çözeltinin pH'ı ile değişmesinden yararlanarak bu polimerlerin biyolojik kökenli moleküller için sensör amaçlı kullanılabileceğini ortaya çıkarmıştır (Alva and Phadle 1994).

Biyosensörler (biyoalgılayıcılar), bünyesinde biyolojik bir duyargacı bulunan ve bir fizikokimyasal çevirici ile birleştirilmiş analitik cihazlar olarak tanımlanmaktadır. Bir biyosensörün amacı, bir veya bir grup analitin (analiz edilecek madde) miktarı ile orantılı olarak sürekli sayısal elektrik sinyali üretmektir. Biyosensör sistemi üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar, seçici tanıma mekanizmasına sahip “biyomolekül, biyoajan” bu biyoajanın incelenen madde ile etkileşimi sonucu oluşan fizikokimyasal sinyalleri elektronik sinyaller dönüştürülebilir “çevirici” ve “elektronik” bölümlerdir. Bu bileşenlerden en önemlisi, tayin edilecek maddeye karşı son derece seçimli fakat tersinir bir şekilde etkileşime giren, duyarlı biyolojikajandır.

Şu anda ticarî olarak piyasada olan kimyasal ve biyolojik analiz âletleri gözden geçirildiğinde, kimyasal dedektörlerin biyolojik olanlardan daha fazla gelişmiş oldukları görülecektir. Kimyasal dedektörler neredeyse saniyeler ve dakikalar içinde kimyasal maddeler hakkında bilgi verirlerken, biyolojik dedektörler için bu süre genellikle daha uzundur; çünkü daha kompleks ve yavaş çalışan mekanizmaları vardır. Problemlerden biri de, büyük ve ağır olmalarıdır. Bu sorunların çözülmesi gerekmektedir; çünkü artık, kimyasal silahların tespitinde olduğu gibi, biyo-silahların tespiti için de küçük boyuttaki robotlar ya da uçaklar kullanılmak istenmektedir.

2.4.2 Şarj olabilen pil yapımında

En önemli iletken polimerler arasında yer alan PAN'ın diğer polimerlere göre hızlı ve kolay hazırlanabilmesi, neme ve yükseltgenmeye karşı kararlı oluşu gibi sahip olduğu avantajlarından dolayı kuru ve nemli pil yapımında kullanılabilceği önerilmiştir (MacDiarmid *et al.* 1987).

LiClO₄/propilen karbonat elektrotu içindeki PAN pozitif elektrodunun şarj,deşarj olayı süresince kütle değişimi elektrogravimetrik teknikle gözlenmiştir. Elektrolit içindeki PAN'ın kütlesinin şarj sırasında doğrusal olarak arttığı vedeşarj sırasında da azaldığı belirtilmiştir. Polipirol (PPy) iletken polimeri kullanılarak hazırlanan bir pil performansının incelendiği çalışmada (Osaka *et al.* 1988), önce PPy elektrokimyasal yöntemle Pt üzerinde sentezlenerek Pt/PPy elektrodu katot olarak hazırlanmıştır. Bu işlem sonunda Li/Ni'un anot, LiClO₄, LiBF₄ vb. lityum tuzlarının destek elektrolit, propilen karbonatın da çözücü olarak kullanıldığı bir pil ortamı hazırlanarak pilin şarj-deşarj olayları sabit akımda incelenmiş, potansiyel +0,2 V'a ulaştığında hücrenin tamamendeşarj olduğu gözlenmiştir. Li/LiClO₄/PPy pilinin şarj-deşarj özelliklerinin PPy filmi hazırlanırken kullanılan anyonların türlerine bağlılığı gösterilmiştir.

Doldurulabilir piller için elektrot malzemesi olarak polipirol, politiyofen ve polianilin havada daha kararlı olduklarından poliasetilene tercih edilmektedirler. Polipirolten yapılmış doldurulabilen pil Almanya'da BASF firması tarafından imal edilmiş olup halen denenmektedir.

2.4.3 İyon seçici elektrot olarak

İletken polimerler, çeşitli organik, inorganik ve biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları dolayısıyla inert elektrotlar üzerine film halinde kaplanarak, çok sayıda modifiye elektrot yapımında kullanılmaktadırlar. Modifiye elektrot özelliklerinin incelendiği çalışmalardan birinde CF₃COONa, Na₂SO₄ gibi destek elektrolit içeren asidik ve bazik ortamlarda, anilin ve türevlerinin elektrokimyasal olarak

polimerleştirilmesi ile sentezlenen PAN filminin çözelti pH'ından bağımsız iyon seçici elektrot karakter taşıdığı gösterilmiştir (Oyama *et al.* 1985).

2.4.4 Elektronik aletlerde

Dopant ile etkileştirilen iletken polimerlerin optik spektrumlarının değişim gösterdiği gözlenmiştir. Bu özelliğinden dolayı gösterge (display) aletlerinde elektronik materyal olarak kullanımı teklif edilmiştir (Akhtar *et al.* 1988). Son yıllarda iletken polimerlerin diyot, transistör, rezistör ve kapasitör gibi elektronik alet ve cihazların yapımında kullanıldıklarından ticari uygulama alanları bulunduğu bilinmektedir. Bu cihazlarda, kullanılan polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine bağlı olarak oluşan kimyasal sinyaller elektrik sinyaline çevrilerek okunabilmektedir. Bu konuyla ilgili olarak Paul *et al.* (1985), PAN ve mikroelektronik aletlerden yararlanarak bir kimyasal transistör elde etmiştir.

İletken polimerler, elektronik iletkenliklerinin bir sonucu olarak düşük frekanslardaki enerjiyi absorplayabilirler. Bu nedenle düşük frekanslı elektromagnetik radyasyonu absorplayarak elektromagnetik girişime karşı koruyucu bir kılıf görevi yapmaktadır.

Elektriksel devrelerde diğer metaller veya bakır teller yerine hafif oldukları için poliasetilen lifleri kullanmak mümkün olmaktadır. Ayrıca, bataryalarda ve yakıt hücrelerinde de hafif elektrotlar olarak poliasetilenin kullanılması uygundur.

2.4.5 Fotokimyasal hücrelerde

Fotokimyasal hücreler tarafından güneş enerjisinin kimyasal ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgi çeken uygulama alanlarından birisi olmuştur. Bu alanda yapılan bir çalışmada, ince Pt film tabakası ile modifiye edilmiş olan silisyum fotoanodun yüzeyi PPy ile kaplanmıştır. Bu işlemin elektrodu daha dayanıklı ve kararlı hale getirdiği gösterilmiştir. PPy kaplanmış bu elektrodun Pt kaplı silisyum elektroda göre daha yüksek fotovoltaj özelliğine sahip olduğu da belirtilmiştir (Skotheim *et al.* 1982).

2.4.6 Korozyon önleyici

Korozyon, metallerde görülen ve önlenmesi oldukça zor olan doğal bir olaydır. Fakat bazı çözümlerle belirli oranlarda yavaşlatılabilir. Korozyon; malzeme yüzeyinden başlayan ve malzeme derinliklerine doğru kimyasal ve elektrokimyasal bir reaksiyonla tesir oluşturarak bir malzemenin değişikliğe uğraması ya da aşınması olayıdır. Kontak potansiyeli farklı olan iki metal arasında nemli bir ortam olduğu zaman meydana gelen elektroliz olayından doğan çok süratli bir aşınma (korozyon) tipi, elektrokimyasal korozyondur. Demir-Bakır, Alüminyum-Bakır, Alüminyum-Paslanmaz Çelik korozyonunu önlemek çok zordur. Bu nedenle korozyondan korunmak veya korozyonu önlemek için; uygun metal seçimi, yüzey kaplaması, boyama, kurutma uygulamaları, katodik ve anodik koruma yöntemleri vb. birtakım yöntemler uygulanmaktadır.

İletken polimerlerin korozyona karşı korumada kullanılabileceğine yönelik ilk çalışmalarda, pirol ve türevleri ile anilin ve türevlerinin monomerlerinden hazırlanan polimerlerin çelik ve alüminyum gibi soy olmayan metallerin yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplandığında bu metalleri korozyondan koruduğu rapor edilmiştir.

2.4.7 İletken lifler yapımında kullanımı

İletken lifler, NASA tarafından astronomik ekipmanların elektromagnetik dalgalardan zarar görmesini engellemek amacıyla geliştirilmiştir. İletken lifler, endüstriyel aletlerin elektronik aletlerin aksaklıklarını önlemekle beraber, insanları zararlı radyasyon ışınlarından korumak amacıyla da kullanılmaktadır.

Çok küçük milimetrik kalınlıktaki keyboardlar minik iletken liflerden örülmüş dokumalardan yapılmıştır. Tuşlara basılması ile birlikte dokuma yüzeyine uygulanan baskı, elektronik ilettilere çevrilir. Bu ilettiler yazılım tarafından e-mail mesajlarının harfleri ve kelimeleri haline gelen dijital komutlara çevrilir.

Cep telefonlarının yaymış olduğu zararlı elektromagnetik dalgalardan insanların özellikle çocukların ve kalp rahatsızlığı olanların etkilenmemesi için telefonların elektromagnetik dalgaları yaydıkları bölgelerde iletken lifler kullanılmıştır. Birçok endüstriyel amaçlı malzemenin yapımında da iletken liflerin ve yalıtkan polimerlerin birlikte kullanılmasıyla oluşturulan küçük eklem parçaları yer almaktadır.

Sürekli elektronik aletlerle çalışmak durumunda kalan personelin bulunduğu bölümlerde; ana örgü arasına iletken liflerin dokunması ile elde edilen halılar sıklıkla kullanılmaktadır. Bu halılar sayesinde personelin üzerinde toplanan elektrostatik yük sifıra indirilmektedir. Bu tür halılar, telefon santrallerinde, uzay ve elektronik ekipmanların üretildiği fabrikalarda ve telekomünikasyon merkezlerinde kullanılmaktadır. Çok kullanışlı, rahat, elektrostatik yükü absorbe ettiğinden dolayı sağlıklı olmalarına karşın, 5–10 yıl aralığında değiştirilmeleri dezavantajdır. Hareket halindeki bir personelin üzerinde toplanan elektrostatik yük, 12.000 ile 35.000 V arasında değişmektedir. Bu yükü sifıra indirmek amacıyla zemin ile hareketli personel arasına iletken liflerden dokunmuş malzemeler yerleştirilebilmektedir.

İletken lifler, askeri mühimmatlarda özellikle denizaltında kullanım yeri bulan bu malzemeler askeri harekât sırasında iletişim noktalarının, askeri operasyon merkezlerinin imhasında önemli bir rol oynamaktadır. İki teneke kutu arasına yerleştirilen iletken lifler bir patlatıcı yardımı ile dağılarak değdiği tüm elektronik aletlerin kısa devre yapmasına neden olmaktadır.

2.4.8 Diğer kullanım alanları

Polipirol "stealth" adlı radara görünmeyen uçakların, dış yüzeylerinin kaplamasında kullanılmak üzere test edilmiştir. İleride mümkün görülen, başlıca uygulama alanlarından bazıları ise; süperkapasitör ve elektrolitik tipi kapasitör yapımıdır. Ayrıca bazı iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri, bu polimerlerin; yazın, güneş ışığı altında karararı "akıllı pencereler" de kullanımına imkân sağlamaktadır.

Bu elektronik devrelerin arasında; transistörler, fotodiyotlar ve LED'ler bulunmaktadır. Özellikle polimerik LED'ler, düşük maliyet ve hızlı üretimlerinden dolayı endüstriyel olarak çok cazip özellikler göstermektedir. Askerî sahada ve uzay teknolojisinde kullanılan araçların hafif olması çok önemlidir. Eğer elektronik devreler ve bataryalar polimerlerden yapılabilirse, kullanılan bu araçların ağırlığı yaklaşık % 90 nispetinde azalacaktır.

Günümüzün elektronik teknolojisi, moleküler boyutlara oranla, büyük ve tek parçadan oluşan kristaller üzerine kurulmuştur. Bu kristaller birleştirilerek dop edildikten sonra, diyot ve transistör vs. yapımı için büyük elektrotlara bağlanır. Bilim dünyasının şu anki hayali, elektronik devrelerin özelliklerini tek bir molekülün içine koymaktır. Eğer bu gerçekleştirilebilirse, büyük bir ihtimalle bu moleküller iletken polimer telleri ile birbirine bağlanacak ve bu devrelerin boyutlarını 200 nm'den 0,2 nm'ye indirmek mümkün olabilecektir. Boyutlardaki bu düşüş, bilgisayarların hızını ve hafızasını 108 kat artırabilir. Böyle bir gelişme, günümüze kadar devam eden, kırk yıllık bilgisayar teknolojisindeki gelişmeye eşit olacaktır.

İletken plastikler, verilerin kalıcı olarak saklanması için etkili yöntemler de sağlar. Uygun dalga boyundaki bir lazerle, ışının değdiği yüzeydeki elektrik iletkenlik yok edilerek, bilgiler plastiğin üzerine yazılabilir.

İletken ve yarı iletken polimerlerin en yaygın kullanım alanlarından biri de fotonik devre elemanlarından LED'lerin yapımında kullanımıdır (Light Emitting diyote-Işık yayan diyot). Kısa ve orta mesafeli fiber iletişimde kullanılan LED'ler de, yüksek elektroşıma (elektrik alan uygulanması sonucunda ışık yayma) kapasitesi ve prosese kolay girebilme özellikleri nedeniyle poli(fenilen vinilen) polimerinden yararlanılmaktadır.

2.5 İletkenlik Ölçüm Teknikleri

2.5.1 İki nokta tekniği (two-probe)

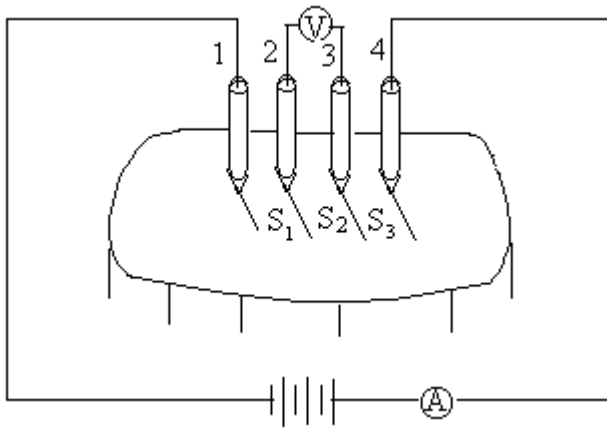
İki uçlu teknikte elektrotların ve örneğin boyutları önemlidir. Örneğin direnci ve iletkenliği arasındaki ilişki aşağıdaki denklemde verilmektedir.

$$R_s = P * l / A \quad \sigma = 1 / P$$

Eşitlikte P ohm cm cinsinden örneğin spesifik direncini, l örnek üzerine sabitleştirilen iki elektrot arasındaki uzaklığı, A kalınlığı, σ ise S/cm yada $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ cinsinden iletkenliği göstermektedir.

2.5.2 Dört nokta tekniği (four probe)

İletkenlik ya da elektriksel direnç ölçümleri için dört nokta tekniği en çok kullanılan yöntemlerden biridir. (Şekil 2.23). Bu yöntemde göre birbirinden belirli uzaklıkta olan dört uç, iletkenliği ölçülecek olan örneğin yüzeyine yerleştirilir ve alternatif akım veya doğru akım uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnci ile orantılı olarak gerilim düşmesine neden olur ve içteki iki uç arasında gerilim farkı bulunur.



Şekil 2.23 Dörtlü uçlu aletin şekli

Şekil 2.23'de S problemleri arasındaki uzaklığı, A devredeki akımı, V potansiyeli ve 1-2-3-4 problemleri göstermektedir.

Ohm yasasına göre potansiyel (V) ve akım (I) arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir. $V=IR$ Eşitlikte yer alan potansiyel, volt; akım, amper birimindedir. Orantı katsayısı olan R ise ohm biriminden direnci gösterir, direncin tersi iletkenlik olarak bilinir. Ohm yasasına uygun şekilde elektriği ileten maddelerin dirençleri örnek uzunluğu (l) ile doğru, kesit alanı (A) ile ters orantılı olarak değişir. $\rho/l = R/A$ bağıntısındaki ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$ biriminden öz dirençtir; öz direncin tersine iletkenlik (σ) denir. $\sigma = 1/\rho$ ise, iletkenlik birimi bu durumda $1/\Omega \cdot \text{cm}$ 'dir. $1/\Omega$ birimi için ayrıca Siemens (S) tanımı kullanılır ve iletkenlik birimi S türünden S/cm olur.

$$V = I.R \quad (I = \text{Sabit})$$

$$V_s / R_s = V_r / R_r \quad R_s = V_s.R_r / V_r$$

$$\sigma = \frac{\ln 2}{(\pi \cdot d)} \frac{1}{R_s}$$

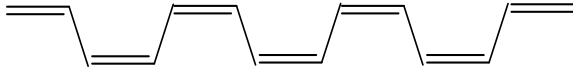
Denklemlerde yer alan R_s denklemden hesaplanan örneğin direncini, V_s örneğin potansiyelini, V_r referansın potansiyelini, R_r referansın direncini, σ S/cm cinsinden iletkenlik değerini ve d cm cinsinden örneğin kalınlığını ifade etmektedir.

2.6 Bazı İletken Polimerler

2.6.1 Poliasetilen

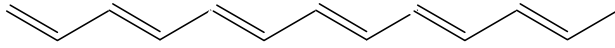
Poliasetilen ilk araştırılan iletken polimerlerden biridir ve değişik yollarla sentezlenebilir. Natta 1958 yılında, Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen katalizörleri, poliasetilen sentezinde kullanmıştır. Polimerizasyonu $\text{Ti}[\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)]_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ katalizör sistemiyle heksan içerisinde gerçekleştirmiş ve oldukça kristalin, çözünmez, erimez, siyah toz halinde poliasetilen elde etmiştir.

Shirakawa, 1970'li yılların başında aynı katalizörü kullanarak farklı bir uygulamayla poliasetilen filmler hazırlamıştır. Shirakawa yönteminde, polimerizasyon katalizör bileşenleri olan $Ti[O(C_4H_9)]_4$ ve $Al(C_2H_5)_3$ karışımı az miktarda toluen içerisinde konulduktan sonra, $20^\circ C$ 'de 45 dakika kadar karıştırılır ve $-78^\circ C$ 'a soğutulur. Kap boşaltılır ve sonra içerisinde asetilen gazı gönderilir. Polimerizasyon, kabın iç yüzeyinde film halinde kalan katalizör üzerinde ilerleyerek bakır renkli cis-poliasetilen oluşur (Şekil 2.24).



Şekil 2.24 cis-poliasetilen gösterimi

Yukarıdaki işlemler, n-hekzadekan kullanılarak uygulanırsa oluşan ürün, gümüş rengindeki trans-poliasetilendir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25 trans-poliasetilen gösterimi

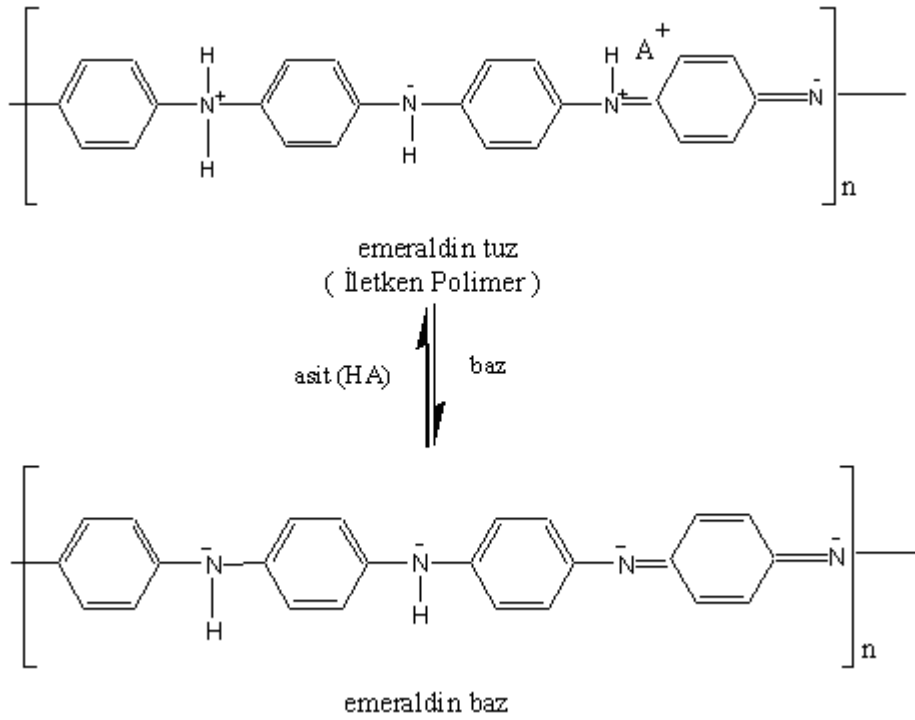
Saf poliasetilenin (dop edilmemiş) iletkenliği düşüktür. Cis-poliasetilenin iletkenliği 10^{-9} S/cm'dir ve trans-yapıda bu değer 10^{-5} S/cm düzeyine çıkar. Bu iletkenlik değerleri, yalıtkan ve yarı iletken maddelerin iletkenlik sınırları içerisinde yer almaktadır.

2.6.2 Polianilin

Polianilin, anilinin siyahı veya emeraldin adlarında yapısı tam olarak aydınlatılmamış bir madde olarak yaklaşık 100 yıldır bilinmektedir. Çoğu iletken polimer gibi polianilini de kimyasal ya da elektrokimyasal yolla sentezlemek olasıdır.

Anilinin asidik sulu çözeltilerdeki yükseltgenme potansiyeli 1,0 V dolayındadır. Bu potansiyelde yapılacak elektroliz sırasında, anot olarak kullanılan elektrodun yüzeyi yeşil renkli polianilinle kaplanır. Ancak, bu kaplama polipirolda olduğu gibi iyi bir film halinde alınamaz, kazındığı zaman toz haline dönüşür. Elektroliz sırasında çözeltilerde de toz halinde polianilin oluşur. Bir dereceye kadar mekanik özellikleri iyileştirilmiş polianilin filmler, -0,2 V ve 0,8 V arasında yapılacak çok taramalı elektrolizler elde edilir.

Polianilin kimyasal polimerizasyonunda dopant olarak hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit, okzalik asit, p-toluen sülfonik asit gibi değişik asitler; yükseltgen olarak ise demir(III) klorür, hidrojen peroksit, potasyum bikromat, potasyum permanganat gibi kimyasallar kullanılır. Polianilin erimez ve çözünmez karakterdedir.

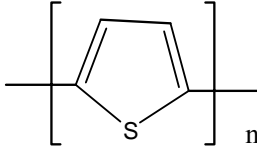


Şekil 2.26 İletken polianilin olan emeraldin tuzu, bazlarla işlemden geçirildiğinde iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına dönüşür (A; dopant anyonunu gösterir)

İletken polianiline, emeraldin tuzu adı verilir. Emeraldin tuzu uygun bir bazla andop edildiğinde, iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına (nigranilin) dönüşür. Emeraldin tuzu ve bazı için Şekil 2.26'deki yapılar önerilmiştir.

2.6.3 Politiyofen

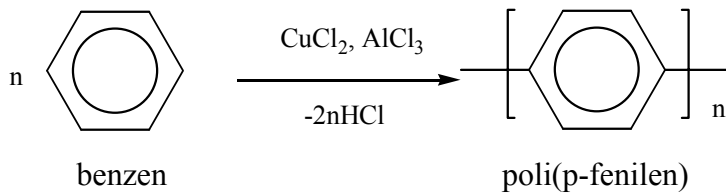
Politiyofen, tiyofenden hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemle sentezlenen bir diğer iletken polimerdir. Ancak, iletkenliği diğer polimerlere göre daha düşüktür. (10^{-3} - 10^{-4} S/cm) ve atmosfer koşullarında kararsızdır.



Şekil 2.27 Politiyofen gösterimi

2.6.4 Poli(p-fenilen)

Poli(p-fenilen) yoğun delokalize π -elektronları taşıdığı için iletken polimer hazırlanması açısından her zaman ilgi çekmiştir. Poli(p-fenilen) sentez yöntemlerinden birisi, benzenin Kovacık yöntemiyle polimerizasyonudur. Katalizör olarak $AlCl_3$ ve $CuCl_2$ kullanılır.



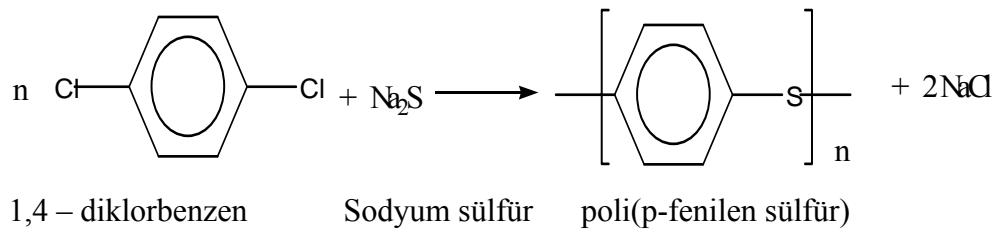
Şekil 2.28 Poli(p-fenilen) gösterimi

Polimerizasyon oldukça hızlıdır ve toz halinde kısa zincirli, kahve renkli poli(p-fenilen) elde edilir. İletkenliği 10^{-4} S/cm düzeyinde olan doplanmamış oligofenilenlerin iletkenliği AsF_5 ile dop edildikten sonra 5×10^{-2} S/cm değerine kadar yükselir.

2.6.5 Poli(p-fenilen sülfür)

İletken polimerler genellikle erimez ve çözünmezler. Poli(p-fenilen sülfür) çözünebilir bir iletken polimerdir. Camsı geçiş sıcaklığı $85^\circ C$, erime noktası $280^\circ C$ 'dir. Difenil eter, klorbenzen gibi çözücülerde çözünür.

Sentez yollarından birisi 1,4-diklorbenzen ve sodyum sülfürün polikondensasyonudur (Şekil 2.29). Polimerizasyon N-metil pirolidon gibi polar bir organik çözücüde $200-300^\circ C$ dolayında yürütülür.



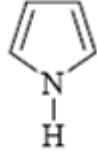
Şekil 2.29 Poli(p-fenilen sülfür)

AsF_5 ile dop edilmiş poli(p-fenilen sülfür) iletkenliği 1-10 S/cm arasında değişir. Ryton ticari adıyla üretimi yapılmaktadır.

2.6.6 Polipirol

Pirol, kaynama noktası $131^\circ C$ olan bir sıvıdır; kendine özgü ve hoş olmayan bir kokusu vardır; havada kararır; suda az, organik çözücülerde çok çözünür. Pirol, ilk kez, kemiklerin havasız ortamda ısıtılarak damıtılmasıyla oluşan kırmızı renkli katrandan yalıtılmıştır. Taş kömürü katranında ve kemik, boynuz vb. gibi hayvansal artıkların

destilasyonundan elde edilen katranlarda bulunur. Prolün kemik yağındaki varlığı buharlarının, mineral asitleri ile ıslatılmış çam yongalarını kırmızıya boyaması ile saptanır.

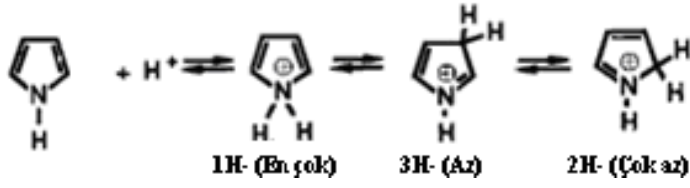


Şekil 2.30 Prolün genel yapısının gösterimi

Prolün kimyasal yükseltgenmesi sonucu özellikleri tanımlanmamış polimerik bir madde olan “pirol siyahı” oluşumu uzun süreden beri bilinmektedir. Bu polimer iletken değildir ve bol miktarda oksijen içermektedir. Poliprolün elektrokimyasal sentezi ilk olarak 1968’de gerçekleştirilmiştir.

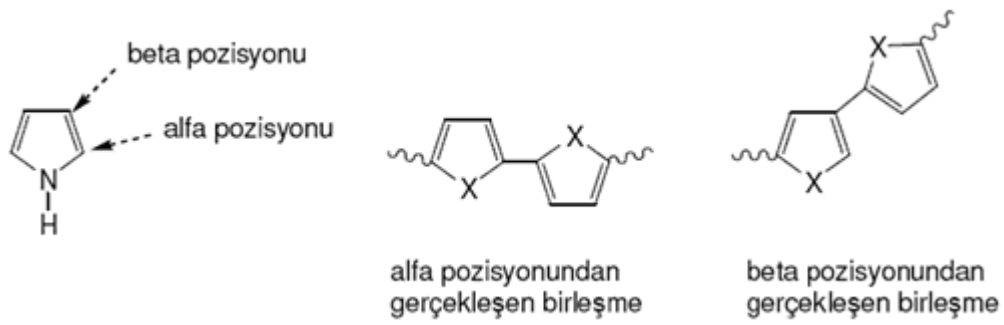
Elektrokimyasal sentez esnasında oluşan poliprol, elektrot yüzeyinde çözünmeyen bir çökelti verir; diğer polimerlerden farklı olarak çökelmeyle polimerin molekül kütlesi sınırlanmaz. Poliprolün morfolojisi çözücüye, elektrolitin doğasına, elektrolit konsantrasyonuna ve akım yoğunluğuna bağlıdır. Poliprol filmindeki elektronik ve iyonik yük taşıma özellikleri de bunlar tarafından belirlenir. Genelde, uygun bir poliprol filminin yoğunluğu 1,48 g/cm³ tür. Sentezlenen poliprol, pirolde daha düşük bir potansiyelde yükseltgenebilmektedir.

Prolün N-, 2- ve 3- yerlerine proton bağlanabilir; her üçünde de pozitif yük “N” üzerinde bulunur; bunlardan NH₂⁺ türü (1H-türü), 2H- ve 3H- türlerinden daha fazladır (Şekil 2.31).



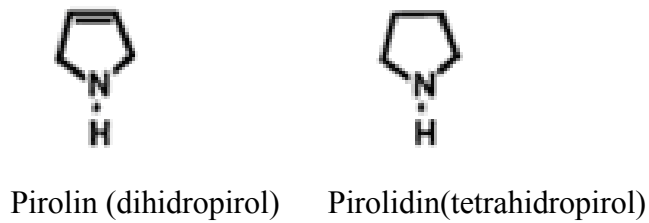
Şekil 2.31 Prolün kararlı rezonans sınır formülleri

Pirol, değişik asitlerle veya ısıtılınca polimerleşir (Şekil 2.32).

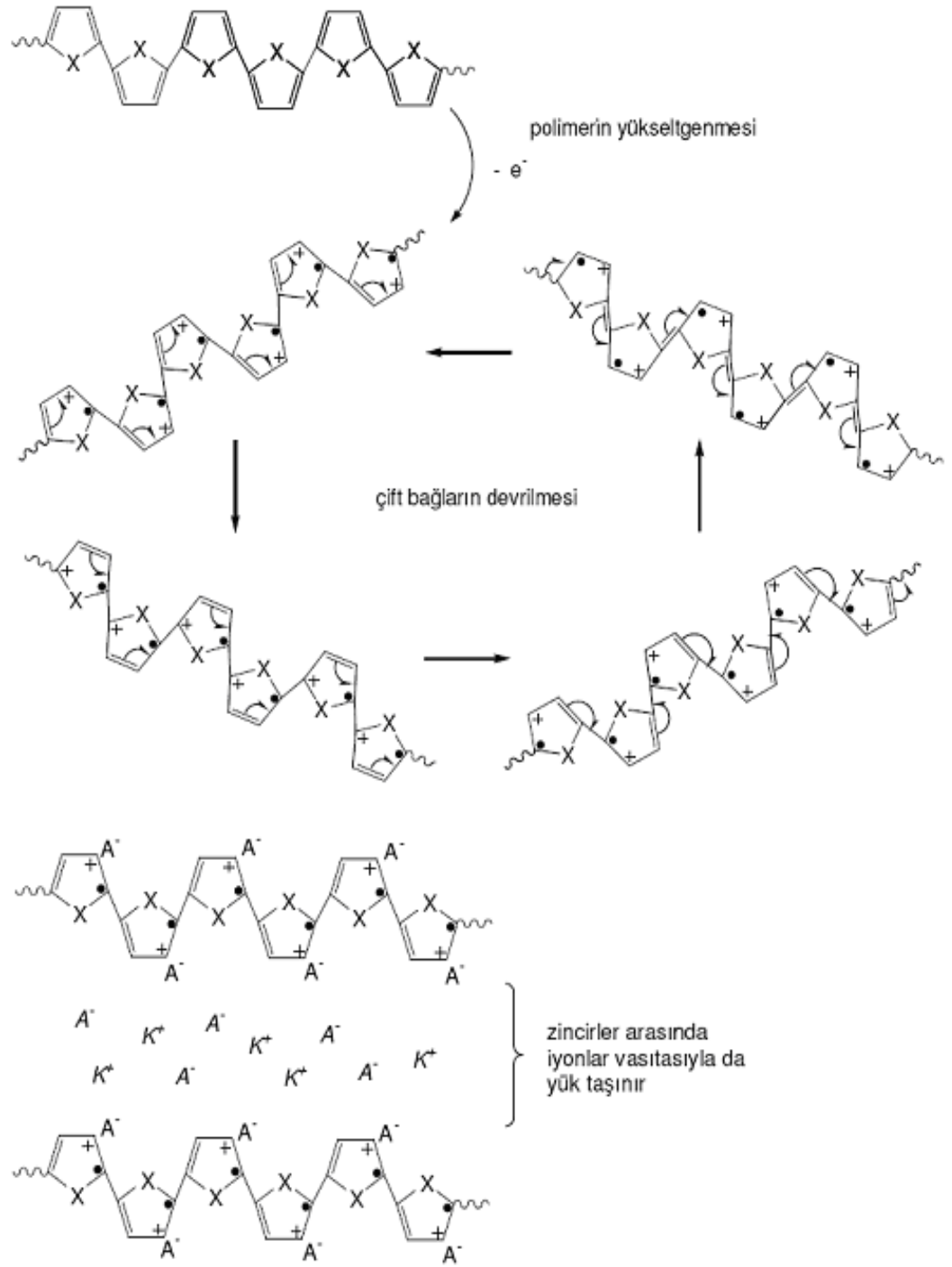


Şekil 2.32 Prol için alfa, beta pozisyonlarından gerçekleşen polimerleşme

Pirolün indirgenme ürünleri, pirolin (dihidropirol) ve pirolidin (tetrahidropirol)'dir (Şekil 2.33). Bunların her ikisi de halkalı birer sekonder amindir; kararlıdır, polimerleşmezler, pirol reaksiyonlarını vermezler; bazik çözücü olarak veya kimyasal sentezlerde kullanılırlar.



Şekil 2.33 Prolün indirgenme ürünleri



Şekil 2.34 Halka eksenini boyunca delocalize haldeki yüklerin hareketiyle ve zincirler arasındaki iyonik etkileşimle, polimer filmde yük taşınması

2.7 Poliester Lifler

PET plastikleri kristaldir ve normal sıcaklıklarda cam geçiş noktasının oldukça altındadır. Erimiş haldeki plastik, cam geçiş noktasının altına hızla soğutulduğunda amorf bir malzeme elde edilir. Bu amorf plastik, cam geçiş noktasının üzerine ısıtıldığında tekrar kristalleşir. Polietilen tereftalat fiber halinde çok kullanılır. Fiber erimiş plastiğin ekstrüzyonu ile elde edilir. Maksimum kristal yönlendirmesi elde etmek için fiberler cam geçiş noktasının üzerindeki sıcaklıklarda çekilirler. Fiber malzeme halat ve filtre gibi özel uygulamalarla kumaş yapılmasında kullanılır.

Poliesterlerden lif yapmaya yönelik ilk araştırmalar 1930larda Carothers tarafından yapılmıştır. Ancak Carothers'in sentezlediği alifatik polyesterler düşük mol kütleleri ve düşük erime noktalarından dolayı lif üretimi için yetersiz kalmışlardır. Daha sonraları İngiltere 'de J.Rwhinfield ve J.T.Dickson 1941'de ilk defa etilen glikol ve dimetil tereftalattan yola çıkarak lif eldesi için uygun olan poli(etilen tereftalat)ı sentezlemişlerdir (terylene). Amerika'da ise 1953'de etilen glikol ve tereftalik asitten Dacron adı verilen poliester lif üretilmiştir.

Çıkış maddeleri ayrı olsa da Dacron ve Terylene temelde aynı yapıya sahiptir ve her ikisinin de polimeri poli(etilen tereftalat)tır. Genel olarak poliester lifler kütlice en az %85 oranında diol ve diasidin esterini içeren lifler olarak tanımlanırlar ve ana zincir üzerinden yinelenen ester bağları bulundurulur.

Dacron, etilen glikol ve tereftalik asit arasındaki kondenzasyon tepkimesinden elde edilir. Dimetil tereftalatın saflaştırılması tereftalik aside göre çok daha kolaydır. Bu nedenle uzun yıllar poliester üretiminde tercih edilmiştir. Son yıllarda tereftalik asidin saflaştırılması için yeni yöntemler geliştirilmiştir ve dimetil tereftalata üstünlük sağlanmıştır. Bugün için her iki madde de polietilen tereftalat üretiminde kullanılmaktadır.

Polietilen teraftalatda son gruplar $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ yapısındadır, az miktarda da karboksil grupları bulunur.

Terylene üretimi için gerekli polietilen teraftalat, kesikli polimerizasyon yönteminde iki adım üzerinden üretilir. İlk adımda dimetil teraftalat ve biraz fazla alınan etilen glikol öncelikle atmosfer basıncında dimetil teraftalatın erime sıcaklığı üzerine ısıtılır. Erimesinden sonra sıcaklık $180-210^\circ\text{C}$ üzerine çıkartılarak ester değişim tepkimesi yürütülür. Etilen glikol fazla alındığı için polimerizasyon ilerlemez ve polimerizasyon ortamında yalnızca b-hidroksietil teraftalat monomeri, düşük mol kütleli poliester ve metanol karışımı oluşur. Ester değişim tepkimesi denge üzerinden yürüdüğü için polimerizasyon yan ürünü olan metanol ortamdan sürekli uzaklaştırılmalıdır.

İkinci adımda monomerin ve düşük mol kütleli poliesterin yüksek molekül ağırlıklı poliestere dönüşümü sağlanır. Sıcaklık 270°C üzerine çıkarılır ve sistem erimiş halde tutularak ester değişim tepkimesi ilerletilir. Genelde antimon türü katalizörler ve TiO_2 gibi matlık verici katkı maddeleri de bu adımda katılır. Daha sonra kontrollü olarak sistem karıştırılır ve basınç yavaş yavaş $1,5 \text{ mmHg}$ değerlerine kadar düşürülerek açığa çıkan etilen glikol sistemden uzaklaştırılır. Isıtmaya istenilen mol kütleline ulaşılan kadar devam edilir. Mol kütle kontrolü genelde karıştırıcının çektiği elektrik gücü izlenerek yapılır. Sürekli poliester lif üretim sistemlerinde reaktörde erimiş halde bulunan polimer doğrudan düzelerle basılır. Ancak genelde üretimde kesikli sistem kullanılır ve taşıma kolaylığı amacı ile polimer granül haline getirilir. Daha sonra eriyikten çekme yöntemiyle poliester lifler elde edilir.

Poliester lifler, zayıf asitlere kaynama noktasında bile dayanıklıdır. Kuvvetli asitlere oda sıcaklığında dayanımı iyi iken kuvvetli bazlara karşı dayanımı zayıftır. Cam arkasında güneş ışığına direnci iyi olduğu için perde yapımında kullanılabilir. Halı, mayo, ip, kord bezi, döşeme, halat, ince iç çamaşırları, aside dayanıklı dokumaların yapımında kullanılır. Uzun süreli kullanımda naylon lifler sararırken poliester lifler beyazlığını korur.

Pamuk, yün gibi diğler liflerle karıştırılarak çeşitli dokumaların üretimi poliestler liflerin en önemli kullanım yerlerinden birisidir. Pamuk polyester oranı 1/2 olan lifler gömlek, bluz gibi giyim eşyaları ve kumaş yapımı için çok uygundur. Polyesterin düşük nem tutuculuğı pamukla giderilirken, pamuk aynı zamanda life matlık verir.

Poliester liflerin zayıf yönlerinden birisi boyamalarındaki güçlüktür. Yapısında boya molekülleri ile etkileşecek gruplar bulunmadığı için, boya moleküllerinin lif yapısına fiziksel olarak uygun yöntemlerle yerleşmeleri sağlanır. Polyester lifler dispers boyalarla boyanırlar ve dispers boyaların lif yapısına yerleşmeleri tamamen fizikseldir. Bu tür bir boyama yöntemi ise fazladan işlem adımları (yüksek sıcaklık ve basınç uygulama, taşıyıcı adı verilen kimyasal maddelerin kullanılması gibi) gerektirdiğı için ekonomik açıdan istenmez.

Dacron type 62 ticari adı altında üretilen polyester türü lif bazik boyalarla da boyanabilme özelliğine sahiptir. Dacron type 62 temelde polietilen teraftalat olmakla birlikte zincir boyunca sodyum-3,5-di(karbometoksi)benzen sülfonat grupları içerir. Dacron type 62 nin terylene ve dacrondan farklı diğler bir yönü de filament kesit görüntülerinin dairesel değil üçgen şeklinde olmasıdır.

Ticari açıdan önemli olan bir diğler homopoliester, üretiminde diol olarak etilen glikol yerine 1,4-siklohekzan dimetanolun kullanıldığı poli(1,4siklohekzandimetilen teraftalat)dır.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1 Polipirol

Son yıllarda, iletken polimerler çok büyük ilgi çekmektedirler. İletken polimerlerle ilgili en önemli araştırma alanı iletken polimerlerin uygulanabilir hale getirilmesidir. Bu yaklaşımla çalışmalar 2 ana gruba ayrılmıştır:

- 1) Çözülebilir türevlerinin sentezlenmesi
- 2) Diğer polimerlerle kompozit hazırlama

İletken polimerler, elektriksel özelliklerinden dolayı çok dikkat çekmektedirler. Tüm iletken polimerler içinde, PPy ticari uygulamalarda en çok kullanılandır. PPy, biyosensörlerde, gaz sensörlerinde, tellerde, antistatik kaplamalarda, katı elektrolit kondansatörlerde elektrokromik pencerelerde ve vitrinlerde, ambalajlamada, polimer bataryalarda, elektronik cihazlarda ve fonksiyonel membranlarda potansiyel kullanıma sahiptir (Liu *et al.* 2004).

1937 yılında Pratsi, pirolü kimyasal olarak yükseltgeyerek siyah renkli bir bileşik elde etmiştir. Yapısını aydınlatamadığı bu bileşiğe pirol siyahı adını vermiştir. 1968 yılında Dall'olio sülfürik asit ortamında ilk defa elektrokimyasal yolla, pirolü yükseltgeyerek 8 S/cm iletkenliğe sahip polipirol (PPy) elde etmiştir. 1979 yılında Diaz ve arkadaşları tetraetilamonyumtetrafloroborat destek elektrolit içerisinde %1'lik sulu asetonitril çözeltisinde pirolü yükseltgeyerek iletkenliği 10-100 S/cm arasında değişen iletken PPy filmi elde etmişlerdir. Bu çalışmadan sonra pirolün polimerleşme koşullarının optimizasyonu için birçok çalışma yapılmıştır. Elektrolit anyonları, elektrolit çözücüleri, çözeltinin pH'sı, polimerizasyon sıcaklığı, potansiyel-akım miktarları gibi birçok parametrenin optimizasyonu için hala çalışmalar devam etmektedir.

Çeşitli heterosiklik bileşikler arasında pirol sulu ortamda, 3-9 gibi geniş bir pH aralığında polimerleşen tek maddedir. Yükseltgenme potansiyeli nispeten düşüktür. Başka bir özelliği de yükseltgenmiş halde oldukça dayanıklıdır. Bu da başka bir malzeme üzerinde daha kolay birikmesini sağlar (Asan 2002).

PPy, iyi çevresel kararlılık, kolay sentezlenmesi ve diğer iletken polimerlerden daha yüksek iletkenliğe sahip olması, kolay sentezlenmesi ve zehirleyici etkilerinin az olmasından dolayı ticari uygulamalarda umut vaat eden bir polimerdir. Elektrokimyasal ya da kimyasal polimerizasyonla elde edilen PPy'nin erimez ve eritilemez olduğu bilinir. Bunun nedeni, sadece güçlü molekül içi etkileşimler ya da PPy zincirinde mümkün olan çapraz bağlar değildir aynı zamanda çözücü molekülleriyle PPy'nin zayıf etkileşimidir. Bu yüzden, uygulama alanları kısıtlanmaktadır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için kapsamlı çalışmalar sürdürülmektedir (Li *et al.* 1996).

Kimyasal polimerizasyon ile yapılan son çalışmalarda farklı dopantlar ve organik çözücüler kullanılarak çözünebilen PPy elde edilmiştir. Örneğin, dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA) ya da naftalin sülfonik asit (NSA) gibi birçok dopant PPy zincirlerinin birbirleriyle etkileşimini azaltmıştır, çeşitli organik çözücülerde, çözülebilen PPy oluşmasını sağlamıştır (Han *et al.* 2001).

3.2 Polipirolün Sentez Yöntemleri

PPy, elektrokimyasal polimerizasyon ile ve yükseltgen kullanarak oksidatif kimyasal polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenebilir (Han *et al.* 2001). Elektrokimyasal yöntemin başlıca avantajı, iletkenlik özelliklerinin ve iletkenliğin uzun dönem kararlılığının daha iyi olmasıdır (Liu *et al.* 2004).

Kim *et al.* (2001), makalelerinde elektrokimyasal polimerizasyon ile kompozitin iletkenliğinin daha fazla arttığını bulmuştur. İletkenliğin yükselmesi için, elektrokimyasal

polimerizasyonla elde edilen yüksek iletkenlikle PPy içeren katmanların daha sıkı ve daha düzenli olması gerekir.

3.2.1 Polipirolün kimyasal yolla sentezi

Son zamanlarda, daha kolay ve daha etkin olan kimyasal oksidatif polimerizasyonla iletken kompozitler elde edilmiştir. PPy kompozitinin hazırlanmasında, pirol monomeri polimer çözeltisi içerisinde FeCl₃ yükseltgeni ile kimyasal oksidatif polimerizasyonla polimerleştirilmiştir (Lee *et al.* 2001).

Elektriksel iletken PET/PPy kompoziti PET ile PPy'nin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu ile elde edilir. Kimyasal polimerizasyonda, her yükseltgenme çeşidinde ve polimerizasyon sıcaklığında, monomerin ve yükseltgenme çözeltisinin konsantrasyonu değiştirilir. Tipik kimyasal polimerizasyon yöntemi bu yolu izler (Kim *et al.* 2001).

PET kumaş/ PPy kompoziti hazırlamak için kullanılan kimyasal polimerizasyonda, pirol sulu çözelti de ya da PET kumaşına yüzey aktif madde olarak püskürtülmüş polivinil alkolde çözülür ve yükseltgenin sulu çözeltisi püskürtülerek hazırlanmıştır (Kim *et al.* 2001).

PE/PPy, PP/PPy, polimetilmetakrilat(PMMA)/PPy iletken kompozitleri kimyasal polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Basınçla sıkıştırılan örneklerin elektriksel iletkenliği PPy'nin konsantrasyonuna bağlıdır ve 1×10^{-11} S/cm'den 1 S/cm'e kadar değişen iletkenliğe sahip kompozitler hazırlanmıştır (Omastava *et al.* 1996).

Wang *et al.* (2000), tarafından PPy, Fe₂(SO₄)₃ içeren sulu çözeltide kimyasal polimerizasyon ile hazırlandı. Çalışmada sodyumdodesilbensülfonat (NADBS), sodyumalkilnaftalensülfonat (NaANS) ve sodyumalkilsülfonat (NaAS) gibi yüzey-aktif maddeler kullanılmıştır. Bunların, iletkenliği yükselttiği gibi PPy'nin veriminin de yükseldiği rapor edilmiştir.

Hafif PPy/karbon lif den, kimyasal oksidatif polimerizasyon tekniğiyle, yüksek elektriksel yük kapasiteli kompozit film hazırlanabilmiştir. Bu kompozit filmlerin 120 mm kalınlıkta ve yüksek özgül kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir (Li *et al.* 1996).

Lee *et al.* (2001), tarafından yapılan çalışmada, PPy/polikarbonat (PC) ile PPy /sülfonlanmış polikarbonat (SPC) iletken kompozitleri kimyasal oksidatif polimerizasyon kullanılarak kloroformda hazırlanmıştır. Pirol, FeCl₃ kullanılarak polimerleştirilmiştir. Kompozitlerin her fazı arasındaki coulomb etkileşimlerini geliştirmek için PC, sülfonik grupla etkileştirilmiştir. Elektriksel iletkenlik ve morfolojinin PPy'nin miktarına bağlı olduğu gözlenmiştir. PPy'nin miktarındaki artışla kompozitin elektriksel iletkenliği 0,82 S/cm olarak gözlenmiştir.

3.2.2 Polipirolün elektrokimyasal yolla sentezi

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu, bir elektronun serbest bırakılmasıyla, monomerin yükseltgenmesini içerir. Pirolün yükseltgenmesiyle iki radikal katyon birleşerek dimer oluşturur. Radikal katyonun dimerizasyonu, pirol halkasının 2,5-pozisyonundan 2 hidrojen iyonunun ayrılmasıyla olur. Dimer, monomerden daha düşük yarı-dalga potansiyeline sahiptir. Bu yüzden, dimerin ileri yükseltgenmesi tercih edilir. PPy'nin ileri yükseltgenmesiyle pirol halkasında kısmi pozitif yük oluşur. Bunun sonucunda, polimer, nötral yükleri korumak için anyonik yüklerle birleşir (Wood and Iroh 1996).

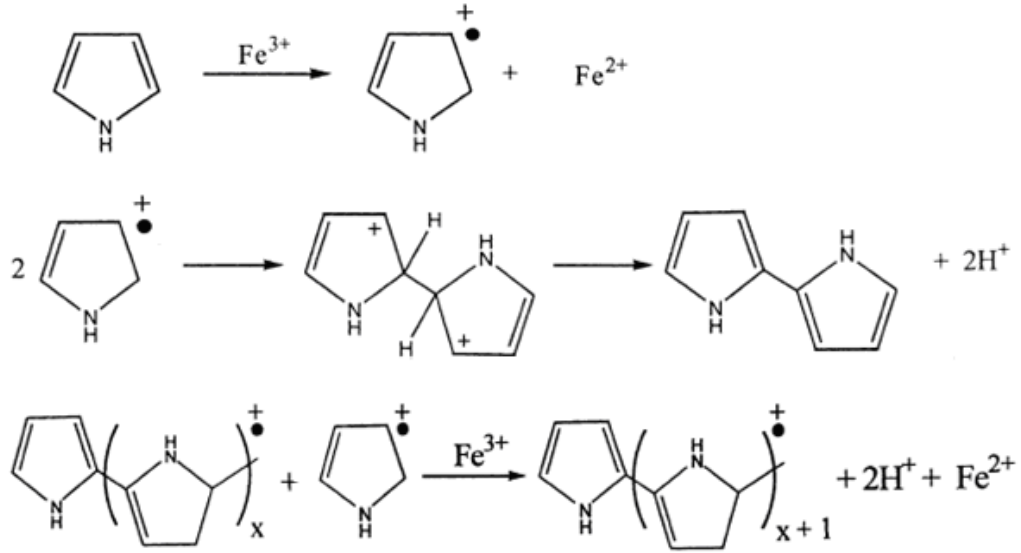
Iroh ve Levine (2002), PPy/PI kompoziti, PI matrisinde elektrokimyasal yöntemle sentezledi. Sonuçta, yüksek düzeyde homojen, daha iyi işlenebilirlik özelliğine sahip, yüksek kararlılık ve daha iyi mekaniksel özellikli kompozitler üretilmiştir.

İletken ve esnek karbon lif, (polidimetilsiloksan)PDMS/PPy kompoziti elektrokimyasal olarak sentezlenerek sağlamlaştırıldı. Elektrokimyasal sentez +1.1 V'da p-toluensülfonik asit destek elektrolit olarak kullanılarak ve su çözücü olarak kullanılarak

yapıldı. Kompozitin iletkenliğinin 2,2-4 S/cm aralığında olduğu gözlemlendi (Çakmak *et al.* 2003).

3.3 Polipirolün İletkenlik Mekanizması

PPy'nin kimyasal polimerizasyon ile sentezinde ilk adım radikal kation oluşturmak için yapılan yükseltgenmedir. Bunu izleyen bağlanma reaksiyonları sırasında H^+ ayrılması da gerçekleşir. Oluşan oligomerik yapıdaki aromatik sistemden yeniden elektron ayrılarak aktif hale gelen yapı ile polimer zincirleri oluşur (Khan and Alam 2003). Reaksiyon şöyle gösterilebilir:



Şekil 3.1 PPy'nin kimyasal polimerizasyon reaksiyonu

Kloroformda, PPy/poli(2,6-dimetil-1,4-fenil oksit) (PPy/PPO) ya da PPy/sülfanat-poli(2,6-dimetil-1,4-fenil oksit) (PPy/SPPO) kompozitleri $FeCl_3$ ile kimyasal oksidatif polimerizasyonla elde edildi. PPy/SPPO kompozitinin iletkenliği, PPy/PPO kompozitinin iletkenliğiyle karşılaştırıldığında 1 derece daha fazla olduğu görüldü. İletkenliğin yükselmesi her faz arasındaki karışılabilirlik etkilerine bağlı olabilir.

PPy/SPPO kompozitinin iletkenliği %25 PPy içeriğiyle 2,14 S/cm'e yükselmiştir (Lee *et al.* 2003).

3.3.1 Polipirolün iletkenliğine etki eden faktörler

PPy'nin kimyasal polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmesi üzerine yapılan çalışmalardan PPy'nin iletkenliğini etkileyen faktörlerin sıcaklık, nem, pH, dopant türü ve derişimi, yükseltgen derişimi, monomer derişimi olduğu belirlenmiştir.

3.3.1.1 Sıcaklık

Metallerde ve metalik iletkenlik gösteren maddelerde sıcaklık artışı ile iletkenlik azalırken, yarı iletkenlerde keskin bir artış gözlenmiştir (Matveeva *et al.* 1994).

Zeolit/PPy iletken kompozitinde sıcaklık artışı ile iletkenliğin arttığı görülmüştür. 75 K'de kompozitin iletkenliği 10^{-6} S/cm dolaylarında iken, 300 K'de 10^{-5} S/cm dolaylarında olduğu belirlenmiştir (Papathanassiou *et al.* 2005).

Lee *et al.* (2003), PPy/SPPO kompozitin iletkenliğinde oda sıcaklığından 120°C'e kadar neredeyse hiçbir değişiklik olmadığı gözlemlemişlerdir. Bunun anlamı, artan elektron sayısıyla, SPPO matrisinin termal titreşiminden dolayı azalan elektron mobilitesinin eşit olduğudur. 120°C-160°C arasında iletkenlikte hafifçe düşüş görülür. Bunun nedeni ise, direncin artmasıyla SPPO matrisinin termal titreşiminden dolayı PPy tanecikleri arasındaki alan genişler. Termal titreşim elektronları dağıtır ve elektron sayısı nedeniyle iletkenlik düşer.

PPy'nin -196°C ile oda sıcaklığı arasında iletkenlik değişimi incelendiğinde, sıcaklığın yükselmesiyle kompozitin elektriksel iletkenliği de yükselmiştir. Bu, değişken hopping terimi ile açıklanabilir. -196°C ile 160°C arasındaki elektriksel iletkenliğin sıcaklığa

bağlılığı, değişken alan hopping modeli ve matrisin termal titreşimi ile açıklanır (Lee *et al.* 2001).

PAn/PP ve PPy/PP kompozitlerinin 1,5°C-50°C sıcaklık aralığında iletkenlik değerlerinin değişimi arasında gözlenen farklılık iki örnek arasındaki atom yapılarının farklı olması ile açıklanmıştır. PAn/PP kompozitinin tanecikleri sıkıyken, PPy/PP kompoziti çok gözenekli ve gevşektir. Bu gözenekli yapı düşük sıcaklıklarda bile devamlı polimerizasyon sağlar. 1,5°C de PPy/PP kompozitinin iletkenlik değeri 6,7 S/cm iken 10°C de 5,7 S/cm, 30°C de 3,8 S/cm ve 50°C de 0,6 S/cm olarak belirlenmiştir (Yang *et al.* 1996).

%6.3 PPy içeren PP/PPy kompoziti yaklaşık 182 K'e kadar artan sıcaklıkla iletkenlikte az bir yükselme gösterirken, 182 K'de 1×10^{-4} S/cm'nin altında olan iletkenlik, 350 K'de 5×10^{-4} S/cm'e yükselmiştir (Omastava *et al.* 1996).

3.3.1.2 Nem

Han *et al.* (2001), tarafından yapılan çalışmalara göre, nem elektriksel iletkenliğe katkıda bulunabilir. DBSA dop edilmiş PPy'nin iletkenliğinin kuru havadaki nem oranı 0,09 kg olduğunda % 6, ve poli(NİPAAm-ko-AMPS) polimeri kullanıldığında ise %33 yükselmiştir. Kompozitteki NİPAAm içeriği arttıkça daha çok nem absorbladığı görülmüştür. NİPAAm içeriği %1.8 mol den %26,7 e yükseldiğinde, elektriksel iletkenlik 50 kat artmıştır. Buna göre, NİPAAm daha fazla nem absorplar. Bu yüzden, kompozitin elektriksel iletkenliği yükselmiştir.

Omastova *et al.* (1996), yaptıkları çalışmalara göre, yüksek PPy konsantrasyonu, örnek yüzeyinin higroskopik özelliklerini yükseltir. Bunun sonucunda ek bir yüzeysel iletkenlik katkısı sağlanır.

3.3.1.3 pH etkisi

PPy sulu ya da susuz çözültide sentezlenebilir. PPy'nin morfolojisi ve fiziksel özellikleri, elektrolit pH'ına, uygulanan potansiyele ve destek elektrolite bağlıdır (Hernandez *et al.* 1998).

Pei ve Quin, pH'ın 11'e eşit olması ya da yüksek olması durumunda PPy molekülünde deprotonasyona sebep olduğunu ve bununla elektronik yapıda hafif bir değişikliğe neden olduğunu, ayrıca, polimerden dopantın uzaklaştırmasıyla iletkenlikte düşüş olduğunu rapor etmişlerdir (Hernandez *et al.* 1998).

Karbon liflerde pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu çalışmasında çözeltinin pH'ı ile PPy'nin miktarının değişimi, elektropolimerizasyon boyunca yüklerin geçişi incelenmiş ve çözeltinin pH'ının düşmesiyle PPy içeriğinin arttığı gözlenmiştir (Wood and Iroh 1996).

3.3.1.4 Dopant türü, dopant ve yükseltgen derişiminin etkisi

Han *et al.* (2001), kompozitin elektriksel iletkenliğinin genellikle doping düzeyine bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Belirli dereceye kadar doping düzeyinin yükselmesiyle, kompozitin elektriksel iletkenliğinin de yükseldiğini belirlemişlerdir.

Ni içeren PPy kompozitinin iletkenliğinin dopant konsantrasyonuyla değişimi incelenmiştir. Dopant olarak p-TSA kullanılmıştır. Aynı koşullarda, dopant miktarı azaldıkça iletkenliğin arttığı görülmüştür. 0,2 M p-TSA dopingi uygulandığında iletkenliğin 0,21 S/cm iken 0,1 M p-TSA ile dopinginde iletkenliğin 1,47 S/cm'e ulaştığı görülmüştür (Yavuz *et al.* 2005).

PPy'nin iletkenliğine dopant anyonlarının etkisi, dopant anyonunun nükleofilik karakterine bağlı olduğu belirtilmiştir. Genelde, elektropolimerizasyonda zayıf nükleofilik anyon kullanıldığında, yüksek iletkenlikte polimer filmin oluştuğu kabul

edilir. Bu hipotez, anyonların PPy'nin iletkenliğine etkisini açıklar. Fakat, Cl⁻'nin nükleofilik karakteri ClO₄⁻ den yüksek olmasına rağmen PPy(Cl⁻)'nin iletkenliği PPy(ClO₄⁻)'nin iletkenliğinden daha yüksektir. Benzer bir sonuç Warren ve Anderson tarafından sulu elektrolitlerde yapılan bir çalışmada da bulunmuştur (Cong *et al.* 2004).

Cong *et al.* (2004), karbon elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yapılan PPy'ye dopant anyonlarının etkisi incelemiştir. Çeşitli dopantlar kullanılarak yapılan deneyler sonucunda iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Cl⁻(155 S/cm)>ClO₄⁻(134 S/cm)>PF₆⁻(81 S/cm)>NO₃⁻(60 S/cm)>SO₄²⁻(38 S/cm) olarak ölçülmüştür. Dopant anyonu Cl⁻'nin konsantrasyonu 0 iken iletkenliğin 150 S/cm, 3 mol/L iken iletkenliğin 250 S/cm, 4 mol/L iken iletkenliğin 200 S/cm olduğu görüldü. Bu değerden sonra iletkenlikte bir değişiklik olmamıştır.

Richardson *et al.* (2005), PPy-selüloz esaslı kompozitlerin elektronik özelliklerini incelemiştir. PPy içeren kompozitte, yükseltgen olarak FeCl₃ kullanıldığında, doping yapılsa iletkenlik değeri 4,3 S/cm, doping yapılmazsa 3,5 S/cm olarak ölçülür. Bu değer amonyum persülfat yükseltgen olarak kullanıldığında dopingli 3,5 S/cm ve dopingsiz <0,01S/cm olarak ölçülür. Buna göre, doping uygulanmasıyla birlikte iletkenlik artmış ve örneklerin iletkenliğinin doping düzeyine bağlı olduğu belirlenmiştir.

PPy içeren kompozitte demir(III) klorit yükseltgen olarak kullanıldığında 4,3 S/cm, amonyum persülfat kullanıldığında 3,5 S/cm iletkenlik değeri ölçülmüştür (Richardson *et al.* 2005).

PPy ve PPy/poli(parafenilen) (PPP) kompozitinin iletkenlik özellikleri karşılaştırılmıştır. PPy filminin iletkenlik özellikleriyle I₂ ile dop edilmiş PPP/PPy kompozit filminin iletkenlik özelliklerinin birbirinden farklı olduğu görülmüştür (Golovtsov 2007).

PPy ile kaplı liflerde para toluen-2 sülfonik asit dopant olarak kullanıldığında, dopant konsantrasyonu ve polimerizasyon süresi arttıkça direnç değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu liflerin yüzey direncinin 180–1300 Ω değerleri arasında olduğu belirlenmiştir. Dopant konsantrasyonu 0,015 mol/l'den 0,0165 mol/L'e hafifçe yükselince, kısa süre içinde dirençte büyük bir düşüş görülmüştür (Hakansson *et al.* 2006).

PPy/PCPS kompozitinin hazırlanmasında FeCl₃ yükseltgen olarak kullanılmıştır. FeCl₃ konsantrasyonu 0,06 M ile 1 M arasında değiştirilmiştir. FeCl₃ konsantrasyonu arttıkça iletkenlik değerlerinin de arttığı görülmüştür. İletkenlik değerlerinin en düşük 10⁻⁹ S/cm ve en yüksek 10⁻² S/cm olduğu belirlenmiştir (Kurosawa *et al.* 2005).

PPy/Polipropilen kompozitinin hazırlanmasında yükseltgen olarak kullanılan FeCl₃ konsantrasyonunun yükselmesiyle iletkenlik yükselmiştir. FeCl₃ çözeltisinin konsantrasyonu 0,05M'dan büyük olduğunda kompozitin iletkenliği 10⁻¹ S/cm'nin üstüne çıkmıştır. FeCl₃ konsantrasyonu 0,5 M'dan büyük olduğunda ise kompozitin iletkenliği 2 S/cm'e kadar artmış ve daha yüksek derişimlerde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir (Yang *et al.* 1996).

Aramid/PPy kompozitinin iletkenliğine FeCl₃ konsantrasyonunun etkileri 0°C ve 20°C de yapılan deneylerle belirlendi. Sonuç olarak her iki sıcaklıkta da, kompozitteki FeCl₃ konsantrasyonunun yükselmesiyle kompozitin iletkenliğinde yükselme görülmüştür. Fakat, FeCl₃ konsantrasyonu %15 e ulaştıktan sonra, iletkenlik daha fazla yükselmemiştir. Kompozitin iletkenliğinde görülen yükselme 0 °C'de 20°C'e göre daha fazladır (Cho and Yung 1997).

3.3.1.5 Pirol derişiminin ve PPy içeriğinin etkisi

Karbit/PPy (SiC/PPy) iletken kompozitinin hazırlanmasında silikon karbit inorganik substrat olarak, FeCl₃ yükseltgen olarak kullanıldı. SiC/PPy kompozitinin iletkenliğinin

yüzeydeki PPy içeriğine bağlı olduğu belirtilmiştir. Kompozitin %35'i PPy ise iletkenliğin 2 S/cm civarında olduğu görülmüştür. Bu değerin, aynı koşullarda, aynı yükseltgen kullanılarak hazırlanan saf PPy'nin iletkenliği ile aynı aralıkta olduğu gözlenmiştir (Omastova *et al.* 2005).

PPy/etilen-vinilalkol kopolimerinin iletken polimer kompozit filmi kimyasal oksidatif polimerizasyonla sentezlendi. Kompozitinin iletkenliğinin, içerdiği PPy miktarına bağlı olarak 10^{-2} S/cm'den 1 S/cm'e kadar değiştiği görülmüştür (Migahed *et al.* 2003).

Kompozitin iletkenliği PDMS/CF/PPy kompozitinin bileşenlerinin kütle oranlarına göre değişir. PDMS yalıtkan bir polimer olduğu için PDMS içeriği arttıkça, kompozitin iletkenliği azalır. Fakat sistem iki tane de iletken polimer içerir ve iletkenliğe asıl katkı PPy'den gelir. Bunun nedeni, saf PPy'nin iletkenliğinin saf CF'inkinden daha yüksek olmasıdır (Çakmak *et al.* 2003).

Çakmak *et al.* (2005), yaptığı çalışmalarda, PAn/PPy, poli(dimetilsiloksan) (PDMS)/PAn/PPy, PPy/PAn, PDMS/PPy/PAn iletken kompozit filmleri farklı bileşimlerde sentezlenmiştir ve özellikleri karşılaştırılmıştır. Hem PPy hem PAn içeren filmlerde iletkenliğe başlıca katkının PPy bileşeninden geldiği belirlenmiştir. PDMS/PPy/PAn kompozit filmlerinin PDMS/PAn/PPy kompozit filmlerinden daha iletken olduğu görülmüştür.

PDMS miktarı yükseldikçe, iletkenlikte hafifçe düşüş görülmüştür. PPy/PAn kompoziti iki tane iletken bileşen içermesine rağmen, iletkenlik PPy oranı arttıkça daha çok artar. Bunun nedeni saf PPy'nin iletkenliği (1,90 S/cm) saf PAn'ın iletkenliğinden (0,25 S/cm) daha yüksektir (Çakmak *et al.* 2005).

Yang *et al.* (1996), yaptığı çalışmada iletkenliğin ulaştığı maksimum değer ise 6,8 S/cm'dir. Pirok konsantrasyonunun artışıyla birlikte iletkenlik değerinin düştüğü görülmüştür.

Omastova *et al.* (1996), örneklerin elektriksel iletkenliği PPy'nin konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirlemiştir.

PP/PPy kompoziti, kompozitteki PPy içeriğinin iletkenliğe etkisi ölçmek için, aynı reaksiyon koşulları altında, monomer konsantrasyonu %1 ile %10 arasında değiştirilmiş ve PPy miktarında çok az artış ile iletkenlikte önemli ölçüde yükselme görülmüştür. Saf PP'nin iletkenliği yaklaşık 10^{-16} S/cm olarak hesaplanmıştır. PP/PPy kompozitinde, PPy miktarının %1'den %8,9'a çıkmasıyla iletkenlikte çok büyük bir artış gözlenmiştir. Kompozitin iletkenliği 10^{-10} S/cm den 10^{-2} S/cm'e çıkmıştır (Omastova *et al.* 1996).

PPy/Poliimit filmlerinin iletkenliğinin PPy miktarına bağlı olduğunu ve kompozitteki PPy miktarının artması ile iletkenlikte artış görülmüştür. %40 PPy içeren kompozit 2 S/cm iletkenlik gösterirken %90 PPy içeriğinde iletkenlik 6 S/cm'e çıkmıştır (Selampinar *et al.* 1997).

Omastova *et al.* (1998), kompozitte PPy miktarı arttıkça kompozitin iletkenliğinin de arttığı görülmüştür. Saf PMMA'nın iletkenliği yaklaşık 10^{-13} S/cm'dir. PMMA partiküllerinden hazırlanan ve %1,12 PPy içeren PPy/PMMA kompozitinin iletkenliği $8,8 \times 10^{-9}$ S/cm olarak ölçülmüştür. Kompozitteki PPy miktarı %1,12'den %9,9'a yükseldiğinde iletkenlik 10^{-1} S/cm'e artarak çok fazla artış göstermiştir.

3.3.1.6 Polimerizasyon süresinin etkisi

PPy/toluensülfonikası(TSO) ve poli[bis(fenoksifosfazen)](PBPP)-PPy/TSO ile hazırlanan kompozitlerinin morfolojisi, iletkenliğine polimerizasyon süresinin etkisi incelenmiştir. Kompozitlerin iletkenliği, polimerizasyon süresinin artmasıyla artmaya başlamıştır. 15 dakika sonunda iletkenlik maksimuma ulaşmıştır. 15. dakikadan sonra ise iletkenlikte hızlı bir düşüş görülmüştür. Kompozitlerin başlangıçtaki iletkenliği polimerizasyon süresi ilerledikçe düşmüştür. Kompozitin başlangıçtaki iletkenliği, PPy'nin iletkenliğinden 26 kat daha fazladır (De la Plaza and Izquierdo 2005).

Yang *et al.* (1996), tarafından yapılan çalışmada, 20. dakikadan 60. dakikaya kadar kompozitin içerdiği PPy kütlesi %30'dan %80'e yükselmiştir. İletkenlik ise pirolün kimyasal yükseltgenmesi ile elde edilen saf PPy taneciklerinin iletkenliği olan 4,5 S/cm ile aynıdır. 60. dakikadan sonra iletkenlikte düşme görülür.120. dakikada iletkenlik değeri yaklaşık 2 S/cm'dir. Bu dakikadan sonra ise iletkenlikte çok az düşüş gözlenmiştir.

3.4 İletken Lif ve Dokumaların Hazırlanması

İletken kompozit lif veya dokuma hazırlamak için kullanılan kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlere ait çalışmalara bakıldığında, bu tür kumaşları hazırlamak için birçok araştırmacı kimyasal yükseltgen polimerizasyon üzerinde yoğunlaşmıştır. Li *et al.* (1996), tarafından yayımlandığı gibi karbon liflere PPy kaplanarak PPy-karbon tekstil kompozit hazırlanmıştır (Kim *et al.* 2002).

Bir başka çalışmada akrilik kumaş, nonwoven kumaş, naylon 6 kumaş gibi iletken olmayan matris yanında pirolün kimyasal yükseltgen polimerizasyonu ile iletken kompozit kumaş hazırlanmıştır (Kim *et al.* 2002).

Bilinen elektrokimyasal polimerizasyon yöntemini kullanarak iletken filmler oluşturmak için iletken kumaşlar hazırlanmasına yönelik çalışmalar bulunmaktadır. İletken PPy-naylon 6 kompozit kumaşlarını hazırlarken elektrokimyasal yöntemlerin kullanmışlardır (Kim *et al.* 2002).

Gregory *et al.* (1989,1992), PET ve naylon 6 elyaf üzerine PAn aşılamaşlardır. Bu tip iletken polimer aşılı tekstil elyafların biyoalgılayıcı sensör, sekonder batarya ve EMI şiltlemesi olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Anbarasan *et al.* (2000), PET/POT aşı kopolimer liflerinin iletkenliğinin sentez koşullarına bağlılığı incelenmiş ve deneysel sonuçlara dayanarak muhtemel oluşum mekanizmasını önermişlerdir.

Anilin monomeri uygun yükseltgenler kullanılarak çözeltide (Gregory *et al.* 1989, Forveille *et al.* 1994, Byun *et al.* 1994) veya buhar fazında çeşitli dokumalar üzerinde polimerleştirilmiştir. Dokumanın iletkenliğinin yüzey üzerindeki iletken polimerin miktarına veya dokuma içindeki boşluklara bağlı olduğu rapor edilmiştir (Gregory *et al.* 1989).

Polianilin; sert zincirli bir polimer olan poli(fenilen teratalamit) (PPTA) ile karıştırılması sonucunda; fiziksel özellikleri artırılmış ve iletken elyaf hazırladıklarını rapor etmişlerdir (Andreatta *et al.* 1989).

Sulu hidroklorik asit ortamında peroksidisülfat kullanılarak PET lif üzerine POT ve PAn aşırı kopolimerizasyonu çalışılmış ve iletken polimer aşılansız lifin davranışları incelenmiştir (Ambarasan *et al.* 1999).

Chiu *et al.* (1992), grafit lifler üzerinde pirolün elektrokimyasal polimerizasyonunu incelemişlerdir. Elde edilen iletken kompozit liflerin büzülme dirençlerinin artmış olduğunu gözlemişlerdir.

Polianilin/polietilen karışımının elektrostatik spinning tekniğinden yararlanarak süper iletken lifler hazırlandığı rapor edilmiştir (Norris *et al.* 2000). Poli(dimetil siloksan) (PDMS)/PPy kompozitlerin mekaniksel ve elektriksel özelliklerinin güçlendirilmesi çalışmalarında, elektrokimyasal sentezle PDMS/PPy kompozitler hazırlanmıştır. İki iletken komponentten oluşmasına rağmen iletkenlik PPy'ye bağlı olmaktadır. PDMS bileşeninin kauçuğumsu özelliğinden dolayı PDMS/CF/PPy kompoziti esnek davranış sergilemektedir. Kompozitlerin iletkenliği 2.2-4 S/cm aralığında elde edilmiştir (Çakmak *et al.* 2003).

Polietilen (PE) yüzey üzerine politiyofenin (PTh) aşılansız çalışmasında, PTh, PE filmlere 3 adımda aşılansızdır. İlk adımda gaz fazda PE filmler bromlanmıştır. Ürün PE-Br, ikinci adımda PE-Br'in 2-tiyofen tiolat anyonu ile sübtütüsyon reaksiyonuyla tiyofen fonksiyonlu PE, sonuncu adımda ise kimyasal yükseltgen polimerizasyon

kullanılarak PE yüzeyinde PTh aşılantmıştır ve PE-PTh oluşmuştur. SEM ve AFM'de, 120-150 nm kalınlık ile PE yüzeyinde aşı PTh adacıkları olduğu bulunmuştur. Bu filmlerin iletkenliğinin 10^{-6} S/cm mertebesinde olduğu belirtilmiştir (Chanunpanich *et al.* 2003).

Anilinin kimyasal redoks polimerizasyonundan hazırlanan iletken PAn/PET kompozit filmler bisfenol A polikarbonat (PC), poliimit (PI), poli(vinilidenflorür) (PVDF), polivinil klorür (PVC) karşılaştırma filmleri olarak kullanılmıştır. Asit çeşidi olarak kullanılan türlerden sadece HCl ve HBr'de sonuç elde edilmiştir (Pud *et al.* 1998).

Poliüretan/PAn iletken aşı kopolimerinin mekanik ve elektriksel özelliklerine çapraz bağlanmanın etkileri araştırılmıştır (Abbati *et al.* 2003).

İletken PAn/poli- ω -aminoundekanol blend liflerinin hazırlanması ile ilgili çalışmada, iletken lifler H_2SO_4 çözeltisinde poli- ω -aminoundekanol ile PAn karışımından yaş çekme yöntemiyle hazırlanmıştır (Zhang *et al.* 1999).

4. MATERYAL VE METOD

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Pirol (Merck) vakum destilasyonu ile destillendikten sonra kullanıldı.

Poli(etilen terafatalat) (PET) lif ADVANSA (Adana, Türkiye) Anonim Şirketinden temin edildi ve Soxhlet de aseton ile 6 saat yıkandıktan sonra kullanıldı.

Hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H₂SO₄), perklorik asit (HClO₄), asetik asit (CH₃COOH), nitrik asit (HNO₃) gibi protonik asitler Merck firmasından temin edildi. Daha ileri bir saflaştırma yapılmaksızın kullanıldı.

Polimerizasyonda yükseltgen olarak kullanılan potasyum persülfat (K₂S₂O₈) Merck firmasından temin edildi. Potasyum persülfat beyaz renkli, şeffaf, kokusuz bir tuzdur. Monomerlerin redoks polimerizasyonunda ya da birçok uygulamada güçlü yükseltgen madde olarak kullanılabilir. En önemli özelliği, higroskopik olmamasıdır ve iyi depolama kararlılığının olmasıdır. Bunların sonucunda, kullanımını kolay ve güvenlidir.

Yükseltgen türünün etkisinin incelendiği çalışmada kullanılan, potasyum bikromat (K₂Cr₂O₇), demir (III) klorür (FeCl₃), potasyum permanganat (KMnO₄), krom trioksit (CrO₃), potasyum iyodat (KIO₃) maddeleri Merck firmasından temin edildiği gibi kullanıldı.

4.2 Kimyasal Polimerizasyon

İletken PET/PPy kompozit lifler, PET lif üzerinde potasyum persülfat ile pirolün sulu asidik çözeltisinde kimyasal polimerizasyonu ile hazırlandı. Polimerizasyon, 100 mL hacimli rodajlı cam tüpler içerisinde sıcaklığı ayarlanabilen su banyosunda gerçekleştirildi. İlk olarak uygun derişimde hazırlanan HCl çözeltisinden belli hacimde (12 mL) tüp içerisine konuldu. Uygun miktarlarda pirol ilave edilerek istenilen

derişimde hazırlanan pirol çözeltisi içine 0,2 g'lık çileler halinde kesilen PET lif örnekleri kondu. Oluşan karışımı içeren tüp belli sıcaklığa ayarlı termostatlı su banyosuna yerleştirildi. Son olarak çözelti üzerine, 3 mL asit çözeltisinde çözünmüş $K_2S_2O_8$ 'dan damla damla ilave edilerek ve karıştırılarak polimerizasyon başlatıldı. Belirlenen sıcaklık ve sürelerde tamamlanan polimerizasyon sonunda oluşan koyu yeşil-siyah renkli kompozit lifler tüp içerisinden alındı. Daha sonra 10 kat seyreltilmiş derişik HCl çözeltisi ile ardından da o setteki derişimdeki HCl çözeltisi ile yıkandı ve 50 °C'de vakum altında 12 saat süre ile kurutuldu. PPy/PET kompozit liflerin içerdikleri PPy miktarları ve kompozitin hazırlandığı çözeltilerde oluşan homoPPy miktarı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$PET/PPy \text{ komp. PPy miktarı (\% PPy verim)} = 100 \times \frac{m_{PET/PPy} - m_{PET}}{m_{PET}}$$

$$HomoPPy \text{ miktarı (\% HomoPPy verimi)} = 100 \times \frac{m_{homoPPy}}{m_{Pirol}}$$

Bu çalışmada kimyasal polimerizasyonla hazırlanan PET/PPy kompozit lifin içerdği iletken PPy miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine yükseltgen türü ve derişimi, asit türü ve asit derişimi, pirol derişimi, polimerizasyon sıcaklığı ve süresi, şişirme süresi gibi sentez parametrelerinin etkisi incelendi.

4.2.1 Kompozit hazırlama koşullarının kompozitin içerdği PPy miktarı ve kompozitin yüzey direnci üzerine etkisi

4.2.1.1 Yükseltgen türünün etkisi

Çalışmada, ilk olarak, kullanılacak yükseltgen türünün belirlenmesine çalışıldı. Aynı sentez koşullarında $K_2S_2O_8$, $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, $KMnO_4$, CrO_3 , KIO_3 gibi farklı yükseltgenler 3 ml HCl çözeltisi içinde çözülerek kullanıldı. Kompozitlerin içerdği PPy

miktarı ve kompozitlerin yüzey direnci dikkate alınarak uygun yükseltgene karar verildi.

4.2.1.2 Asit türünün etkisi

Deneyde kullanılacak yükseltgen belirlendikten sonra yalnızca asit türü değiştirilerek, diğer parametreler aynı kalmak koşuluyla PET lifler polimerizasyon işleminden geçirildi. Asit türünün belirlenmesinde HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, HCl ve CH₃COOH gibi inorganik ve organik asitler kullanıldı. Benzer şekilde yıkama ve kurutma işleminden geçirilen kompozit liflerdeki PPy miktarı ve yüzey dirençleri ölçüldü.

4.2.1.3 Asit derişiminin etkisi

Yapılan çalışmalarda, yükseltgen türü ve asit türü belirlendikten sonra, uygun asidin derişimi 0,1-0,6 M aralığında değiştirilerek polimerizasyonlar gerçekleştirildi.

4.2.1.4 Yükseltgen derişiminin etkisi

0,005-0,32 M aralığında belirlenen 8 farklı derişimde hazırlanan K₂S₂O₈ çözeltisi ile polimerizasyonlar başlatıldı ve en yüksek verim ve en düşük yüzey direncinin elde edildiği derişim belirlendi.

4.2.1.5 Pirol derişiminin etkisi

Kompozite kaplanan PPy miktarı ve yüzey direnci açısından şu ana kadar belirlenen en uygun hazırlama koşulları (0,4 M HCl, 0,04 M K₂S₂O₈) kullanılarak, 0,02 M, 0,03 M, 0,04 M, 0,05 M, 0,06 M, 0,07 M, 0,08 M pirol derişimlerinde 40 °C'de 2 saatlik polimerizasyon ile kompozitler hazırlandı.

4.2.1.6 Polimerizasyon sıcaklığının ve süresinin etkisi

Polimerizasyon karışımları 0°C-70°C aralığındaki sıcaklıklarda belirlenen süre tutularak polimerizasyon sıcaklığının kompozitin içerdiği PPy miktarı ve kompozitin yüzey direnci üzerine etkisi incelendi. En uygun sıcaklığın belirlenmesinden sonra, farklı sürelerde gerçekleştirilen polimerizasyonlarla polimerizasyon süresine karar verildi.

4.2.1.7 Şişirme süresinin etkisi

Bu amaçla PET için iyi bir çözücü olan DMF de kaynama sıcaklığının altında bir sıcaklıkta farklı sürelerde Soxhlet de bekletilerek şişirildi ve şişmiş lifler polimerizasyon işleminden geçirildi.

4.2.2 Kompozit hazırlama koşullarının çözeltinin içerdiği HomoPPy miktarı üzerine etkisi

Bu amaçla, çalışma süresince, belirlenen parametrelerin (asit türü, asit derişimi, yükseltgen derişimi, sıcaklık, süre, pirol derişimi) çözeltilerdeki homoppy miktarı üzerine etkisi incelendi.

4.3 Karakterizasyon

4.3.1 Direnç ölçümleri

Kimyasal polimerizasyon sonunda hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci değerleri, iki nokta (two probe) tekniğı kullanılarak ölçüldü. İki nokta yönteminin ayrıntıları “iletkenlik ölçüm teknikleri”nin açıklandığı bölüm 2.5’de anlatılmıştır. Her örnek için 10 farklı bölgeden ölçülen dirençlerin ortalaması alındı.

4.3.2 Yoğunlukların belirlenmesi

Polimer örneklerinin yoğunlukları, ksilen ($d=0,86 \text{ g/cm}^3$) ve karbontetraklorürden ($d=1,59 \text{ g/cm}^3$) hazırlanan yoğunluk kolonu (yüksekliği 40 cm, çapı 5 cm) yardımı ile belirlendi. Kolona önce, CCl_4 daha sonra iki sıvı karışmayacak şekilde aynı hacimde ksilen ilave edildi. Kolon boyunca yoğunluk değişiminin sağlanması için, $23 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4-5 gün bekletildi. Kolonun çeşitli seviyelerindeki yoğunluk değerinin bulunmasında, $23 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de yoğunlukları 1/10000 hassasiyetle bilinen orijinal bilyelerden (Davenport Ltd., İngiltere) yararlanıldı. Polimer örneklerinden kesilen yaklaşık 5 mm uzunluğundaki parçalar kolona atılarak denge seviyeleri okundu. Hem bilyelerin yoğunluk değerleri hem de bilye denge seviyeleri ve örneklerin denge seviyelerinden yararlanarak lif örneklerinin yoğunlukları hesaplandı. Okuma işlemi katedometre yardımıyla $\pm 0,01$ duyarlılıkla yapıldı.

4.3.3 Lif çaplarının belirlenmesi

Saf PET lifin ve farklı yüzdelerde PPy içeren kompozit liflerin çapları, taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden ölçüldü.

4.3.4 Fourier transform infrared spektrometre (FTIR)

KBr ile pellet yapılan örneklerin FTIR spektrumları Mattson-1000 Model FTIR spektrometresi ile alındı.

4.3.5 Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termogramlar, Shimadzu DT 50 model termal analiz cihazı ile elde edildi. Örnekler, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve $100 \text{ mL}/\text{dk}$ akış hızı ile, N_2 atmosferi altında $20 \text{ }^\circ\text{C}$ - $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında kaydedildi.

4.3.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Saf PET ve PPy/PET kompozit liflerin mikrografikleri JEOL JMS 5600 Model taramalı elektron mikroskobu ile alındı.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada PET lif varlığında pirolün kimyasal polimerizasyonu ile PPy kaplı PET (PET/PPy) iletken kompozit lifler hazırlandı. PET/PPy kompozit liflerin içerdikleri PPy miktarı ve bu kompozit liflerin yüzey dirençleri üzerine yükseltgen türü, asit türü, asit(HCl) derişiminin, şişirme süresinin, pirol derişiminin, sıcaklığın, polimerizasyon süresinin ve yükseltgen derişiminin etkileri incelendi. Hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci, çap ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerindeki değişimler incelendi. Ayrıca PET/PPy kompozit liflerinin karakterizasyonu FTIR, TGA ve SEM teknikleri ile yapıldı.

5.1 PET/PPy Kompozit Lif Yapısına Katılan PPy Miktarı ve Kompozit Lifin Yüzey Direnci Üzerine Polimerizasyon Koşullarının Etkisinin İncelenmesi

5.1.1 Yükseltgen türünün etkisi

Yükseltgen türünün iletken PET/PPy kompozit lifinin içerdığı PPy miktarı ve kompozit lifin yüzey direnci üzerine etkisi incelendi (Çizelge 5.1). Yükseltgen olarak $K_2S_2O_8$, $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, $KMnO_4$, CrO_3 , KIO_3 gibi altı farklı yükseltgen seçildi. Bu incelemede kullanılan yükseltgenlerin mol miktarları, redoks reaksiyonlarında verdikleri elektron sayılarının pirol mol sayısına oranlanması ile hesaplandı. Örneğin, $K_2S_2O_8$ pirolün mol sayısının ikide biri mol sayısında, $K_2Cr_2O_7$ altıda biri mol sayısında, $FeCl_3$ aynı mol sayısında, $KMnO_4$ beşte biri mol sayısında, CrO_3 üçte biri mol sayısında, KIO_3 altıda biri mol sayısında kullanıldı.

En yüksek PPy veriminin $K_2S_2O_8$ ile elde edildiği Çizelge 5.1'den görülmektedir. Ayrıca yükseltgen türüne göre yüzey direnci değerleri incelendiğinde, en düşük yüzey direncine sahip kompozit liflerin yine $K_2S_2O_8$ yükseltgeni ile hazırlanabildiği gözlemlendi.

Çizelge 5.1 Farklı yükseltgen türlerinde hazırlanan PET/PPy kompozit liflerin içerdikleri PPy miktarı ve ölçülen direnç değerleri

Yükseltgen Türü	$n_{PPy}/n_{yükseltgen}$	PPy (%)	R (Kohm)
CrO ₃	3	--	*
K ₂ Cr ₂ O ₇	6	0,6	*
KMnO ₄	5	0,8	*
KIO ₃	6	2,8	9,79
FeCl ₃	1	5,0	21,38
K ₂ S ₂ O ₈	2	11,2	5,26

[Piról] : 0,04 mol/L; [HCl] : 0,4 mol/L; [Yükseltgen] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 15 mL; sıcaklık: 40 °C; polimerizasyon süresi: 2 saat

* 32 Mohm dan yüksek

5.1.2 Asit türünün etkisi

Asit türünün iletken PET/PPy kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı ve lifin yüzey direnci üzerine etkisi incelendi (Çizelge 5.2). PET liflerin polimerizasyonu 40 °C'de 2 saat süre ile gerçekleştirildi. Polimerizasyon, kullanılan pirol mol sayısının (0,00166 mol) yarısı kadar mol miktarda K₂S₂O₈ yükseltgeni kullanılarak başlatıldı. Ortamda kullanılan asitlerin derişimi ise pirol mol sayısının 10 katı (0,4 M) olarak seçildi. Hem en yüksek miktarda PPy içeren hem de en düşük yüzey direnci (yüksek iletkenlik) gösteren kompozit lifler hazırlanmasında polimerizasyon ortamı ve PPy için dopant olarak kullanılabilen HCl, H₂SO₄, HClO₄, HNO₃, CH₃COOH gibi farklı inorganik asitler denendi.

Çizelge 5.2 Farklı asidik ortamlarda hazırlanan PET/PPy kompozit liflerin içerdikleri PPy miktarı ve ölçülen direnç değerleri

Asit (dopant) Türü	PPy (%)	R (Kohm)
HCl	2,70	2,0
HNO ₃	30,80	15,1
HClO ₄	27,20	5,9
H ₂ SO ₄	0,95	*
CH ₃ COOH	1,50	*

[Piról] : 0,04 mol/L; [asit] : 0,4 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 15 mL; sıcaklık: 40 °C; polimerizasyon süresi: 2 saat

⁼Kurutma işlemi sonrası liflerin parçalandığını gösterir

* 32 Mohm dan yüksek

Kullanılan asitler arasında, CH₃COOH ortamında hazırlanan lifler kahverengi renkliydi. Ölçümün alındığı şartlarda direnç değeri okunamadı. Diğer asidik ortamlarda hazırlanan kompozit lifler açık yeşilden koyu yeşile değişen renklere sahipti. HNO₃ ve HClO₄ ortamında hazırlanan kompozit liflerin parçalandığı görüldü. Bu yüzden PPy verimi ve yüzey direnci açısından istenilen özelliklere sahip olsalar da mekanik özelliklerinin zayıflaması nedeniyle ortam olarak tercih edilmedi. Formik asit ve sülfürik asit ortamında hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci ölçüm sınırlarımızın dışında kalmıştır. HCl çözeltisi ile hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci, PPy verimi ve lifin mekanik dayanımı özellikleri birlikte değerlendirildiğinde en uygun asidin HCl olduğuna karar verildi.

Asit türünün PET/PPy kompozitinin hazırlandığı polimerizasyon koşullarında çözeltide oluşan homoPPy verimine etkileri ise Çizelge 5.3'de verilmiştir. Farklı asit türlerinde yapılan deneylerde, elde edilen çözeltide homoPPy verimi en yüksek HNO₃'de gözlemlendi, CH₃COOH ortamında ise çözelti ortamında PPy oluşumuna rastlanmadı. HNO₃ ve HClO₄ ortamında yüksek verimde PPy oluşmakta ancak yüzey direnci değerlerinin oldukça yüksek olduğu gözlemlendi.

Çizelge 5.3 Farklı asidik ortamlarda hazırlanan PET/PPy kompozit liflerin hazırlandığı polimerizasyon ortamında elde edilen homoPPy miktarı

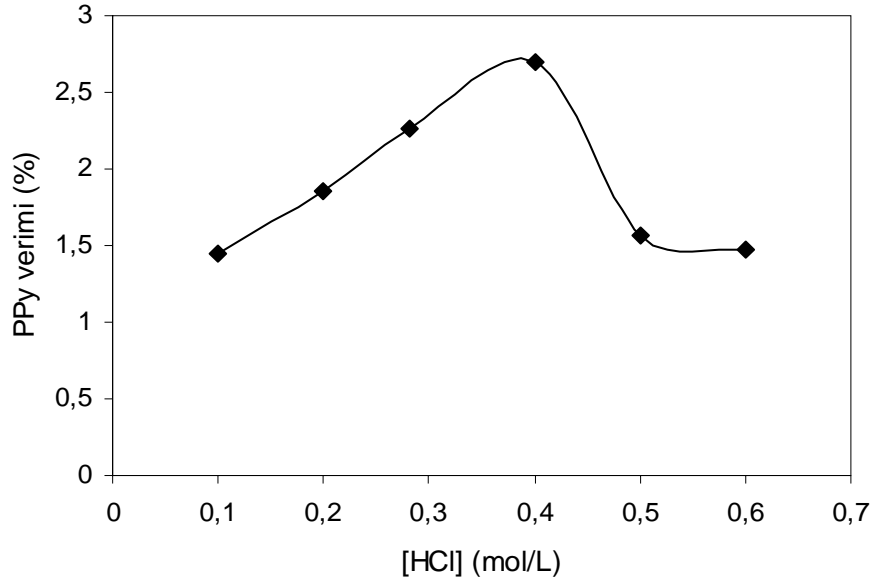
Asit (dopant) Türü	HomoPPy (%)
HCl	22,4
HNO ₃	39,2
HClO ₄	45,7
H ₂ SO ₄	5,5
CH ₃ COOH	--

[Piról] : 0,04 mol/L; [asit] : 0,4 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 15 mL; sıcaklık: 40 °C; polimerizasyon süresi: 2 saat

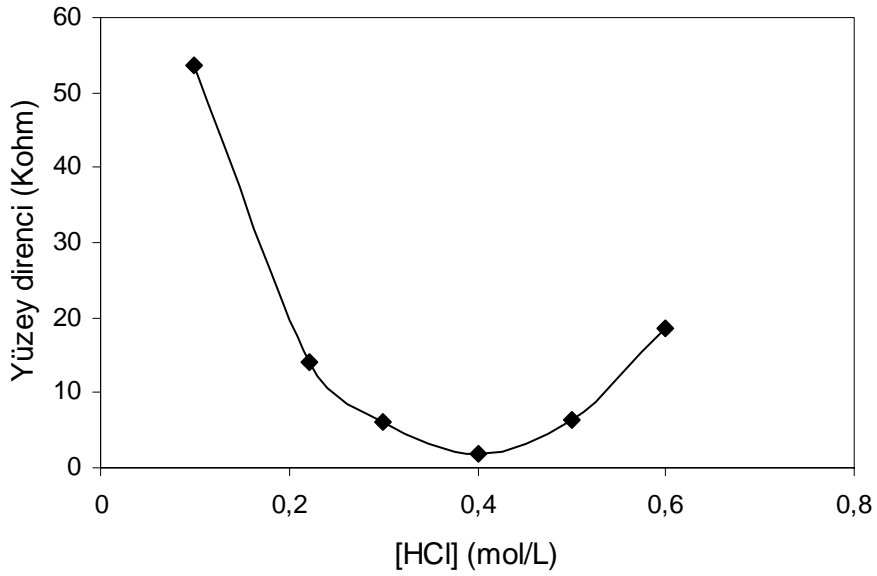
5.1.3 Asit derişiminin etkisi

Asit türü incelemelerinde en yüksek verim ve iletkenliğin HCl ile elde edildiği gözlemlendi. Daha sonraki deneylerde polimerizasyon ortamı olarak seçilen HCl'nin derişiminin life kaplanan PPy miktarı ve PET/PPy kompozit lifinin yüzey direnci üzerine etkisi incelendi ve sonuçlar Şekil 5.1 de verildi. Burada kullanılan HCl derişim aralığı ortamdaki piról mol sayısına göre oluşturuldu ve bu değerin 2,5 katı ile 15 katı arasında değişen mollerde HCl içeren çözeltiler kullanıldı.

Bu durumda, polimerizasyon ortamının toplam hacmi içindeki HCl derişimleri 0,1 M, 0,2 M, 0,3 M, 0,4 M, 0,5 M, 0,6 M olarak belirlendi. Bu asit derişimlerinde yapılan polimerizasyon deneyleri sonucunda, PET lif yüzeyine kaplanan PPy miktarının 0,4 M HCl derişiminde en yüksek (%2,7) olduğu gözlemlendi. Bu değerdan daha yüksek asit derişimlerinde kaplanan PPy miktarı belirgin bir şekilde düşmüştür (Şekil 5.1.a). Örneğin, 0,6 M HCl derişimde kaplanan PPy miktarı % 1.47 olarak belirlenmiştir. Asit derişimi ile değişen PPy miktarı ve buna bağılı olarak bu koşullarda hazırlanan PET/PPy kompozit liflerin yüzey direnci değerlerindeki değişimler izlendi (Şekil 5.1.b). Şekil 5.1.b'den görüldüğü gibi kompozit liflerin yüzey direnci değerlerindeki değişimin PPy miktarı ile ters orantılı olduğu gözlemlendi. Life kaplanan PPy miktarı arttıkça yüzey direnci düştü, başka bir deyişle ortamın asitliğinin 0,4 M'a kadar arttırılması ile kompozit liflerin iletkenliği de arttı.



(a)

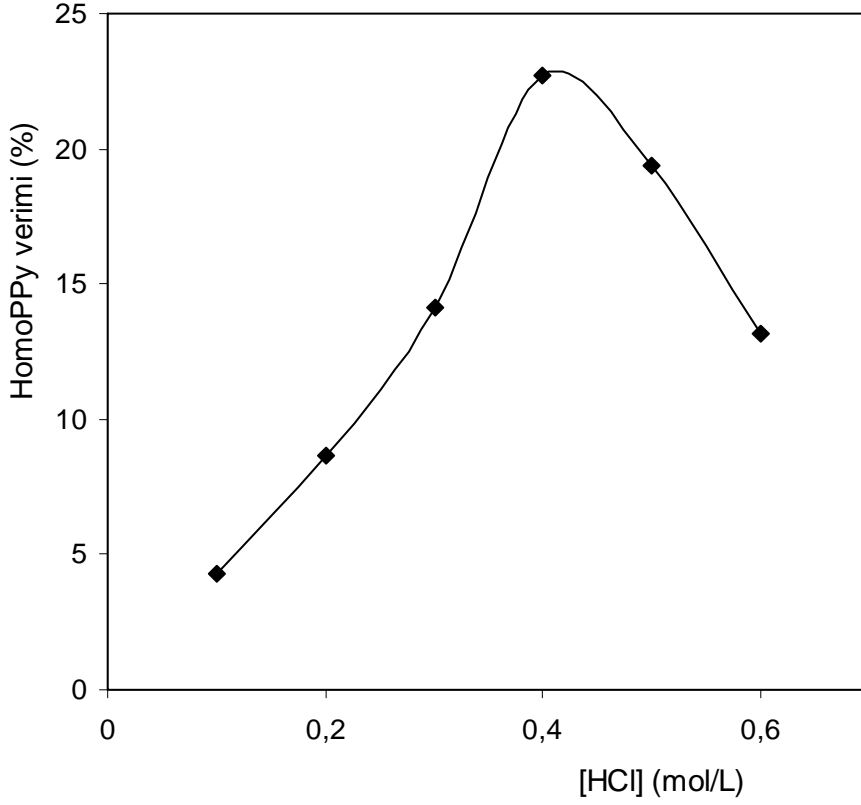


(b)

Şekil 5.1 HCl derişimi ile PET life kaplanan PPy miktarı (%) (a); PET/PPy kompozit lifin yüzey direnci değerlerinin değişimi (b) ([Pirol] : 0,04 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 15 mL; sıcaklık: 40 °C; polimerizasyon süresi: 2 saat)

HCl derişiminin PET/PPy kompozitinin hazırlandığı polimerizasyon koşullarında çözeltide oluşan homoPPy verimine etkisi de incelenmiştir. Şekil 5.2'den görüldüğü gibi farklı HCl derişimlerinde yapılan deneylerde elde edilen çözeltideki homoPPy

verimi en yüksek 0,4 M HCl derişiminde gözlemlendi. Bu değerden yüksek derişimlerde çözeltideki homoPPy veriminin düştüğü gözlemlendi.



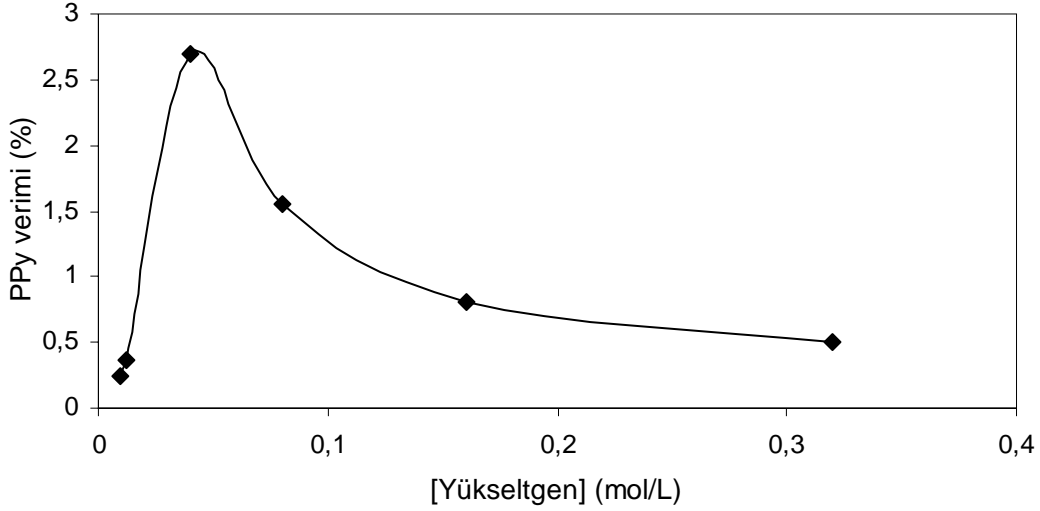
Şekil 5.2 HCl derişimi ile polimerizasyon çözeltisinde oluşan yüzde homoPPy veriminin değişimi ([Piról] : 0,04 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 15 mL; sıcaklık: 40 °C; polimerizasyon süresi: 2 saat)

5.1.4 Yükseltgen derişiminin etkisi

İletken kompozit lif yapısına katılan PPy'nin ve kompozit lifin yüzey direncinin K₂S₂O₈ derişimi ile değişimi incelendi. Diğer polimerizasyon parametreleri aynı tutularak, derişim 0,005-0,32 M aralığında değiştirilerek polimerizasyon gerçekleştirildi.

Şekil 5.3'de de görüldüğü gibi incelenen aralıkta yükseltgen miktarı arttıkça life kaplanan PPy miktarının, 0,04 M K₂S₂O₈ derişim değerine kadar hızla arttığı, bu değerden yüksek yükseltgen derişiminde hızla azaldığı gözlemlendi. En yüksek PPy verimi

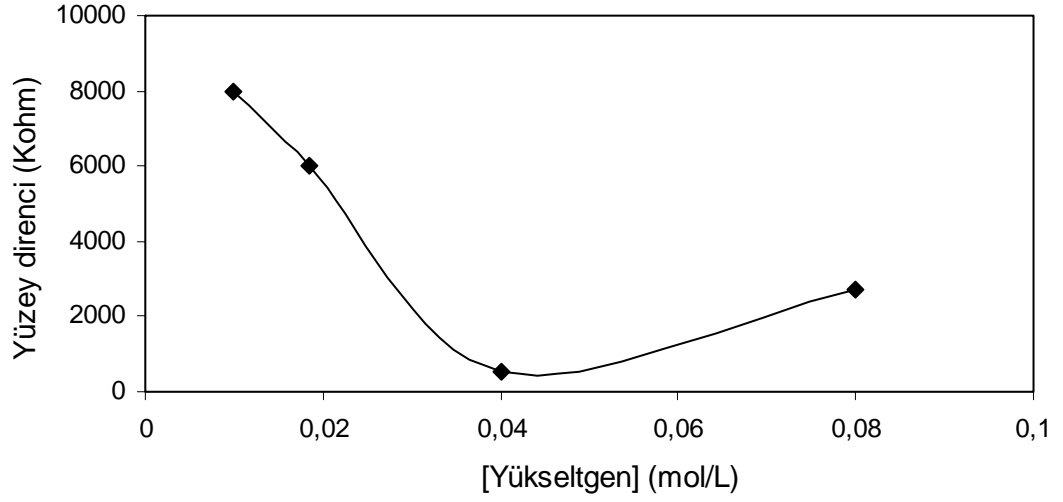
0,04 M $K_2S_2O_8$ değerinde elde edildi. Yükseltgen derişiminin artması ile polimerizasyon ortamında oluşabilecek monomerik radikal katyonlarının sayısının artması ile çözeltide çözünme olasılığı yüksek kısa zincirli oligomerlerin oluşması beklenebilir. Bu da kaplanan PPy veriminde düşme gözlenmesine neden olabilir.



Şekil 5.3 Yükseltgen derişimi ile PET/PPy kompozit lif yapısına katılan PPy miktarının yüzde verimi değişimi ([Piról] : 0,04 mol/L; [HCl] : 0,4 mol/L; toplam hacim: 15 mL; sıcaklık: 40 °C; polimerizasyon süresi: 2 saat)

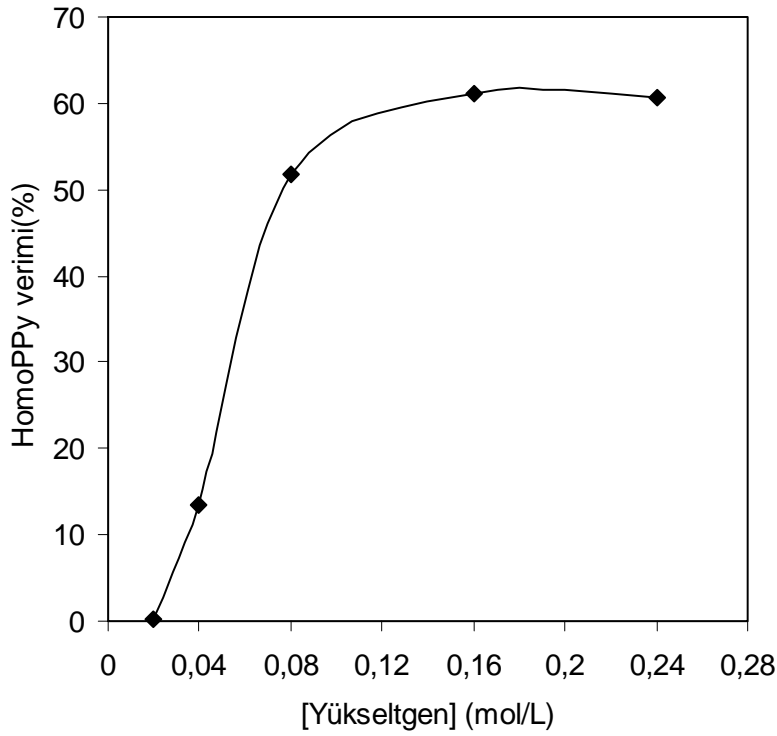
Farklı yükseltgen derişimlerinde hazırlanan kompozit liflerin PPy'nin verim değerleri ölçüldükten sonra örneklerin yüzey dirençleri ölçüldü ve Şekil 5.4'de grafiğe geçirildi.

Farklı yükseltgen derişimlerinde polimerizasyon çözeltisinde oluşan PPy'nin verim değerleri ölçüldükten sonra örneklerin yüzey dirençleri ölçüldü. 0,04 M $K_2S_2O_8$ değerine kadar iletkenlik artarken daha yüksek derişimlerde düştüğü gözlendi (Şekil 5.4). $K_2S_2O_8$ konsantrasyonunun artışı ile 0,04 M derişimden sonra yüzey direnci değerlerinin artmasının sebebi, polimerin kısa zincirli olması ve buna bağlı olarak konjugasyonun kesilmesi ile açıklanabilir (MacDiarmid and Chiang 1987).



Şekil 5.4 Yükseltgen derişimi ile PET/PPy kompozit lifin yüzey direncinin değişimi ([Piról] : 0,04 mol/L; [HCl] : 0,4 mol/L; toplam hacim: 15 mL; sıcaklık: 40 °C; polimerizasyon süresi: 2 saat)

Çözeltide oluşan homoPPy miktarı, yükseltgen derişimine bağlı olarak da incelenmiştir. Şekil 5.5’de görüldüğü gibi farklı $K_2S_2O_8$ derişimlerinde yapılan deneylerde elde edilen çözeltideki homoPPy veriminin 0,16 M $K_2S_2O_8$ derişimine kadar arttığı ancak daha yüksek derişimlerde fazlaca değişmediği gözlemlendi (Şekil 5.5).

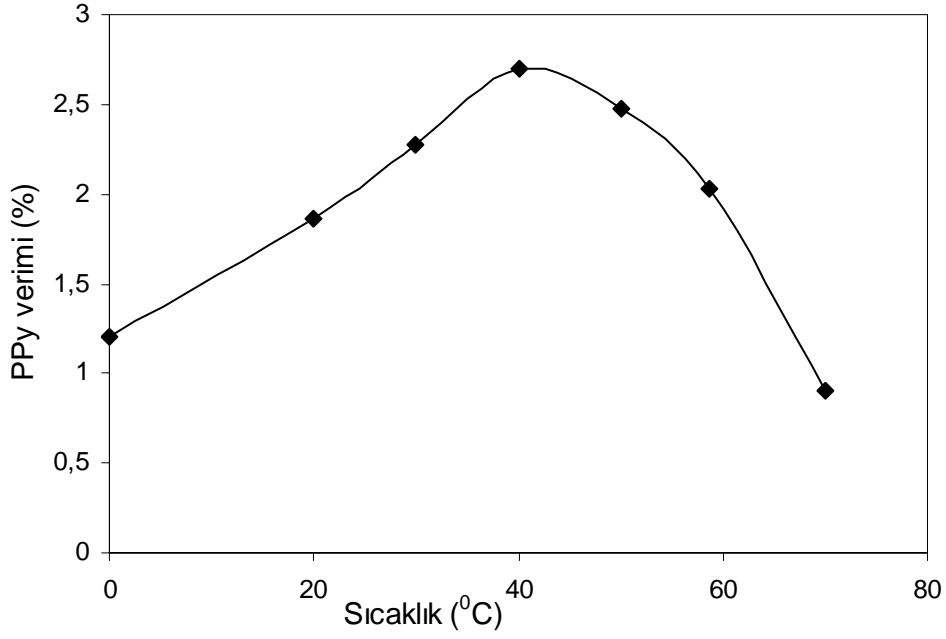


Şekil 5.5 Yükseltgen derişimi ile çözeltide oluşan homoPPy yüzde veriminin değişimi ([Piról] : 0,04 mol/L; [HCl] : 0,4 mol/L; toplam hacim: 15 mL; sıcaklık: 40 °C; polimerizasyon süresi: 2 saat)

5.1.5 Polimerizasyon sıcaklığının etkisi

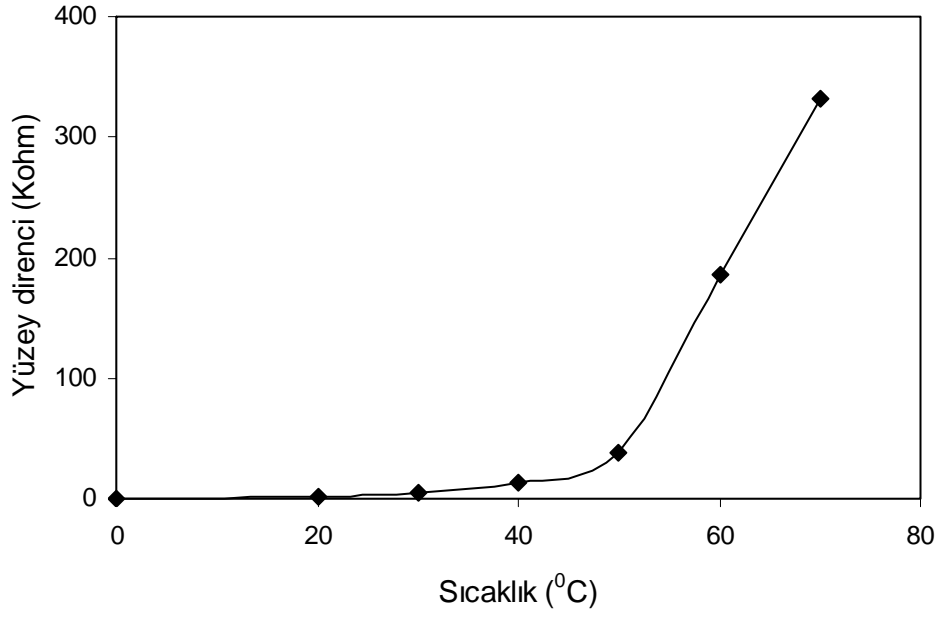
Sıcaklığın PET lif yapısına katılan PPy miktarına etkisi incelendi, elde edilen sonuçlar Şekil 5.6'da grafiğe geçirildi. Şekilden görüldüğü gibi polimerizasyon 0 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C ve 70°C'de sıcaklıklarda gerçekleştirildi. En yüksek PPy verimi 40 °C' de gözlemlendi. 40 °C'den sonra kompozit yapısındaki PPy veriminde düşüş gözlemlendi. 0 °C' den 40 °C'e kadar sıcaklığın artması ile PPy veriminde gözlenen artış, sıcaklığın daha fazla arttırılması ile (50-70 °C) belirgin bir şekilde düşüş gösterdi.

40°C sıcaklıktan yüksek sıcaklıklarda verimin düşmesi radikal katyon oluşumu üzerinden yürüyen pirólün polimerizasyonunun ekzotermik olması ile açıklanabilir.



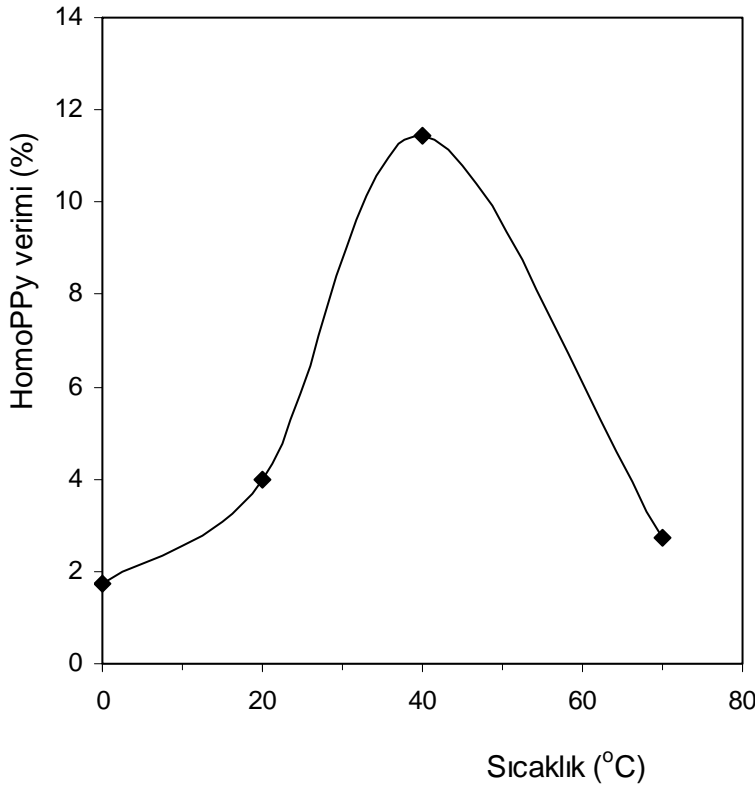
Şekil 5.6 Polimerizasyon sıcaklığı ile PET/PPy kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı değişimi ([Piról] : 0,04 mol/L; [HCl] : 0,4 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 15 mL; polimerizasyon süresi: 2 saat)

Farklı polimerizasyon sıcaklıklarında hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde Şekil 5.7'deki sonuçlar elde edildi. Artan polimerizasyon sıcaklığı ile kompozit lifin yüzey direncinin yükselmesinden iletkenliğinin düştüğü anlaşılmaktadır. 0 °C'de en düşük dirence sahip olan kompozit liflerin daha yüksek sıcaklıklarda yüzey direncinin arttığı Şekil 5.7'den görülmektedir. Ancak bu artış 40 °C'den yüksek sıcaklıklarda çok belirginleşmiştir. 40 °C'den düşük sıcaklıklarda ise yüzey direnci değerlerinin birbirine çok yakın olduğu ve sıcaklıkla artışın çok düşük olduğu gözlemlendi.



Şekil 5.7 Polimerizasyon sıcaklığı ile PET/PPy yüzey direnci değerlerinin değişimi ([Piról] : 0,04 mol/L; [HCl] : 0,4 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 15 mL; polimerizasyon süresi: 2 saat)

Şekil 5.8’de ise polimerizasyon sıcaklığına bağlı olarak çözelti ortamında oluşan homoPPy verimi belirlendi. Polimerizasyon sıcaklığındaki değişim, homoPPy verimi üzerine PPy kaplı PET life benzer etki yapmıştır (Şekil 5.6). Şekil 5.8’de görüldüğü gibi en yüksek homoPPy verimi 40 °C’de gözlemlendi. 40 °C’den yüksek sıcaklıklarda homoPPy veriminde de düşüş gözlemlendi.

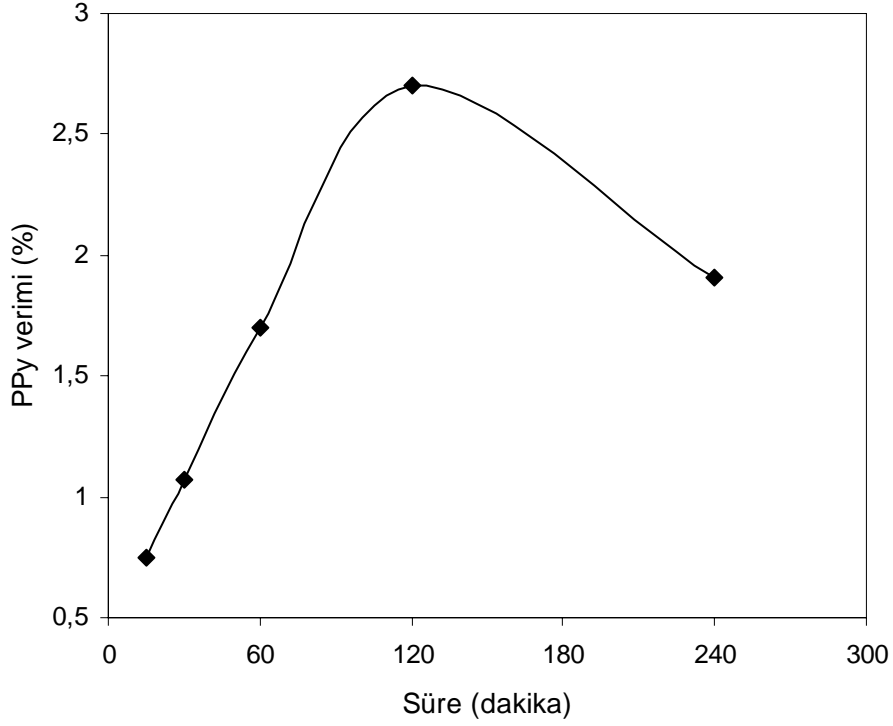


Şekil 5.8 Polimerizasyon sıcaklığı ile çözeltide oluşan homoPPy miktarının (%) değişimi ([Piról] : 0,04 mol/L; [HCl] : 0,4 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 15 mL; polimerizasyon süresi: 2 saat)

5.1.6 Polimerizasyon süresinin etkisi

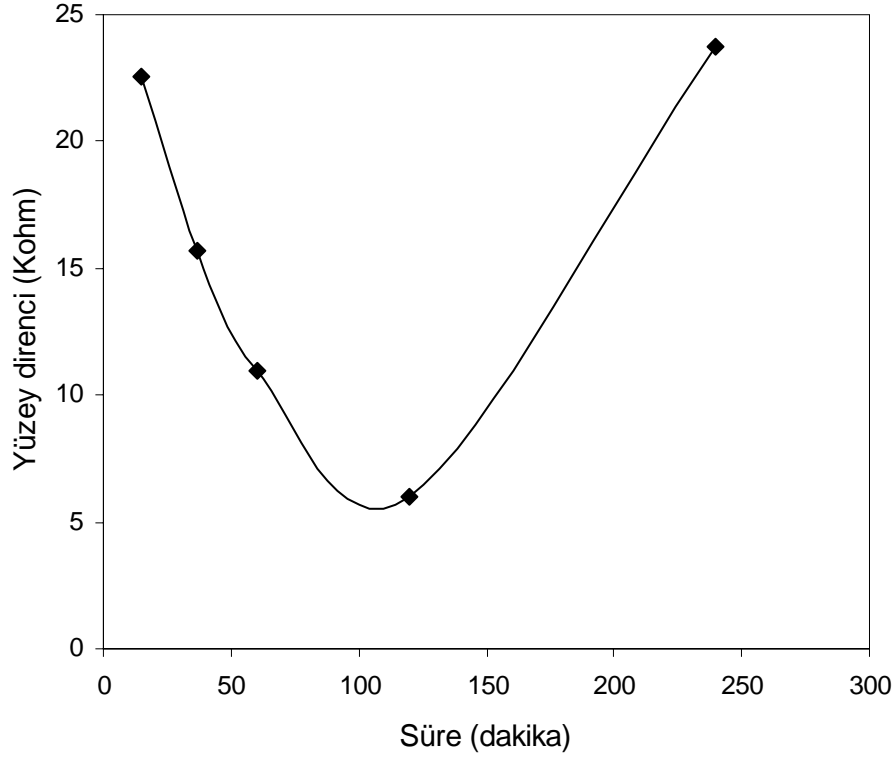
Şu ana kadar yapılan deneyler sonucunda en yüksek verim ve iletkenlik değerleri göz önünde bulundurularak belirlenen polimerizasyon şartları sabit tutularak (0,4 M [HCl], 0,04 M [Piról], 0,04 M [K₂S₂O₈]) 40°C sıcaklıkta, polimerizasyon süresi ile birlikte kompozit lif yapısına katılan PPy miktarının değişimi incelendi. Polimerizasyon süresi 0,25 saat ile 4 saat aralığında değiştirilerek çalışıldı. En yüksek PPy verimine 2 saatte ulaşıldığı ve polimerizasyon süresinin arttırılması ile 2 saatten sonra kompozitteki PPy veriminin düştüğü gözlemlendi. 40°C sıcaklık için yapılan incelemede 2 saatlik polimerizasyon süresinin kompozit yapısına katılan en yüksek PPy miktarı ve en düşük yüzey direnci açısından yeterli olduğu gözlemlendi. Çünkü bu süreden sonra PPy veriminin

azaldığı (Şekil 5.9) ve yüzey direnci değerlerinin de artış gösterdiği (Şekil 5.10) belirlendi.



Şekil 5.9 Polimerizasyon süresi ile PET/PPy kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı (%) değişimi ([Pirol] : 0,04 mol/L; [HCl] : 0,4 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 15 mL; sıcaklık: 40 °C)

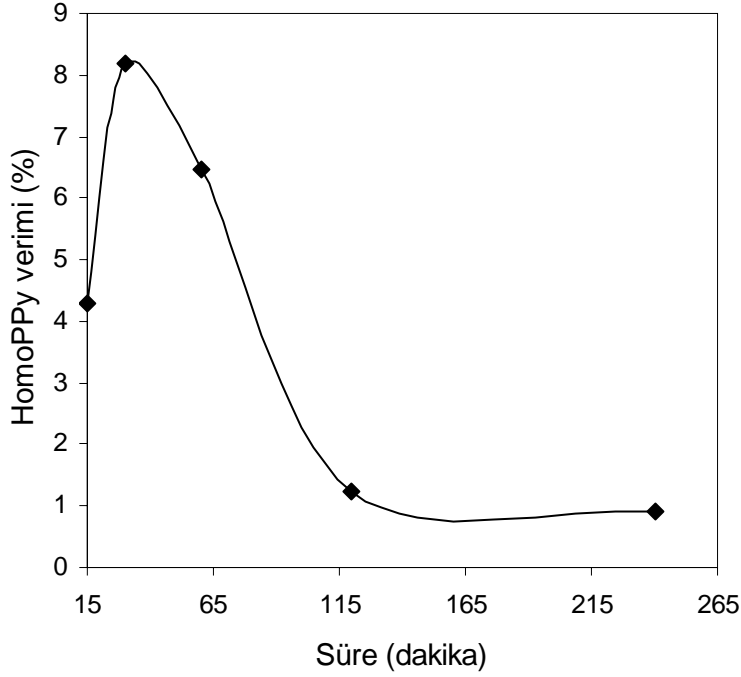
40°C'de yapılan deneyler sonucunda, en yüksek iletkenliğe sahip kompozit liflerin 2 saatlik polimerizasyon süresinde (Şekil 5.10) hazırlanabildiği gözlemlendi.



Şekil 5.10 Polimerizasyon süresi ile PET/PPy kompozit lifinin yüzey direnci değerlerinin değişimi ([Piról] : 0,04 mol/L; [HCl] : 0,4 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 15 mL; sıcaklık: 40 °C)

Polimerizasyonun başlangıcında hazırlanan kompozit liflerin yüzey direncinin yüksek olması, başlangıçta yüzeye kaplanan polimer zincirlerinin kısa olması ve konjugasyonun da kısa olması demektir. Bunun sonucunda yüzey direncinin de yüksek çıkması beklenen bir durumdur. 2 saatten daha yüksek polimerizasyon sürelerinde kompozitin yüzey direncinde gözlenen artış için, uzun süren polimerizasyonlarda hidroliz sonucu oluşabilecek zincir parçalanmaları ile zincir konjugasyonunun azaldığı ve yüzey direncinin arttığı söylenebilir.

Çözelti ortamında oluşan homoPPy verimi, polimerizasyon süresine bağlı olarak 40°C sıcaklıkta incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.11’de görülmektedir. Şekil 5.11’de görüldüğü gibi en yüksek homoPPy verimi 1/2 saatte gözlemlendi. 1/2 saatten yüksek sıcaklıklarda homoPPy veriminde de düşüş gözlemlendi.



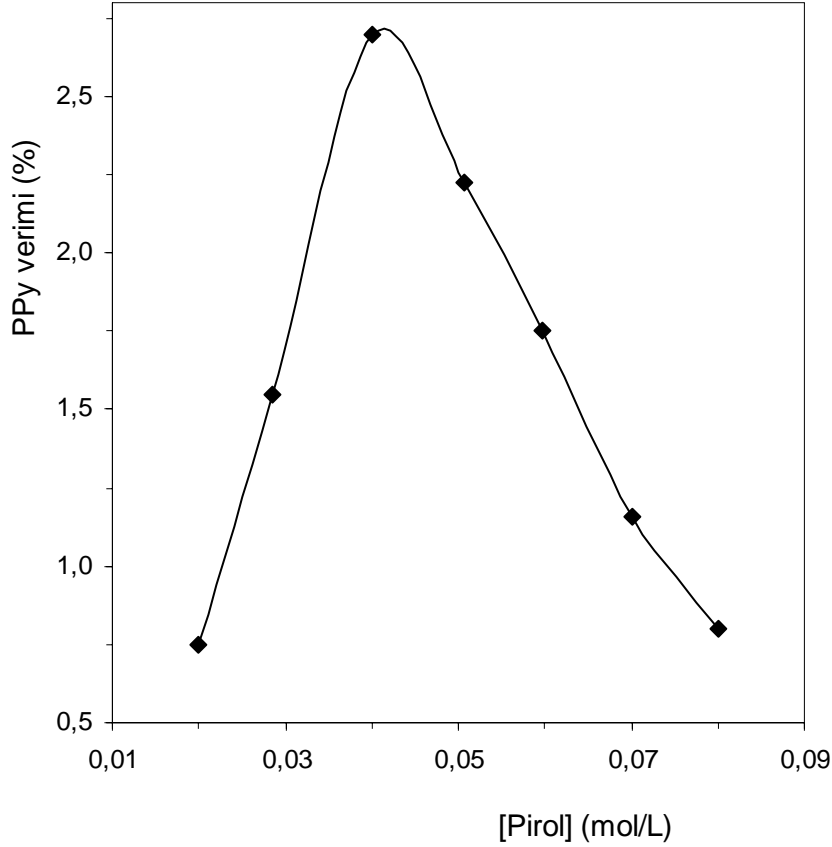
Şekil 5.11 Polimerizasyon sıcaklığı ve süresi ile çözültide oluşan homoPPy miktarının yüzde verimi değişimi([Pirol] : 0,04 mol/L; [HCl] : 0,4 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 15 mL; sıcaklık: 40 °C)

5.1.7 Pirol derişiminin etkisi

Monomer derişiminin kompozit lifin içerdiği PPy miktarı ve lifin yüzey direnci üzerine etkisinin incelendiği çalışmada; pirol derişim aralığı 0,02-0,08 M olarak seçildi. Polimerizasyon, şu ana kadar en yüksek verim ve iletkenlik değerlerinin elde edildiği yükseltgen derişimi, asit türü ve derişimi, sıcaklık, polimerizasyon süresi gibi polimerizasyon şartlar altında gerçekleştirildi.

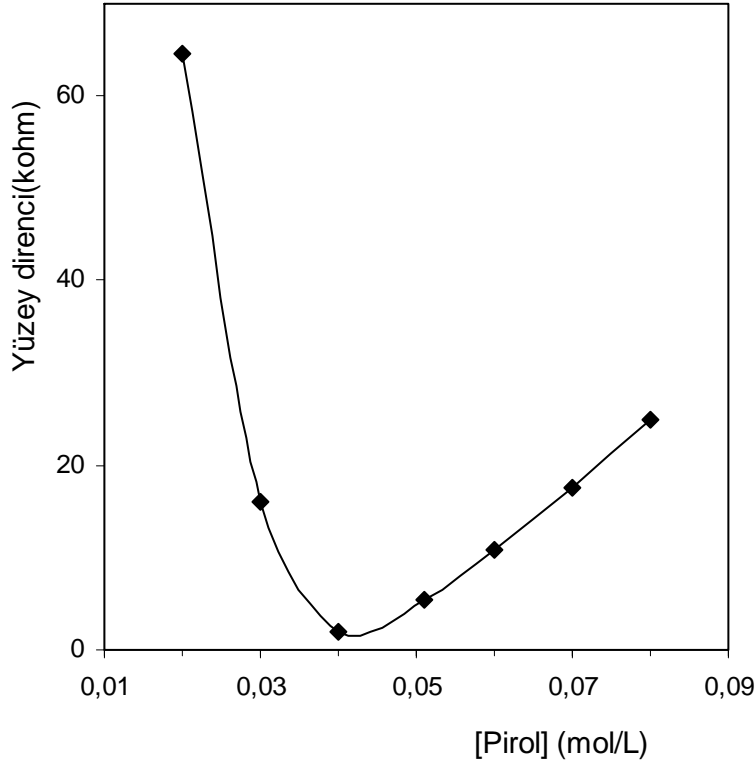
Farklı monomer derişimlerinde hazırlanan kompozit filmlerin içerdiği PPy'nin % verimi incelendiğinde; 0,02 M'da verim %0,75 iken, 0,04 M monomer derişimine kadar hızlı bir artış göstererek 0,04 M'da en yüksek değerine (%2,7) ulaştığı gözlemlendi. Bu derişimden yüksek derişimlerde ise % PPy verimin daha yavaş bir hızla düştüğü Şekil 5.12'den görülmektedir. Bu sonuç şu şekilde açıklanabilir. Ortamdaki monomer

derişiminin artmasıyla, çok sayıda monomerik aktif merkez oluşur. Her biri monomer katarak büyür ve kısa zincirler oluşur (MacDiarmid and Chiang 1987, Cao *et al.* 1989).



Şekil 5.12 Yükseltgen derişimi ile PET/PPy kompozit lif yapısına katılan PPy miktarının yüzde verimi ([HCl] : 0,4 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 15 mL; sıcaklık: 40 °C; polimerizasyon süresi: 2 saat)

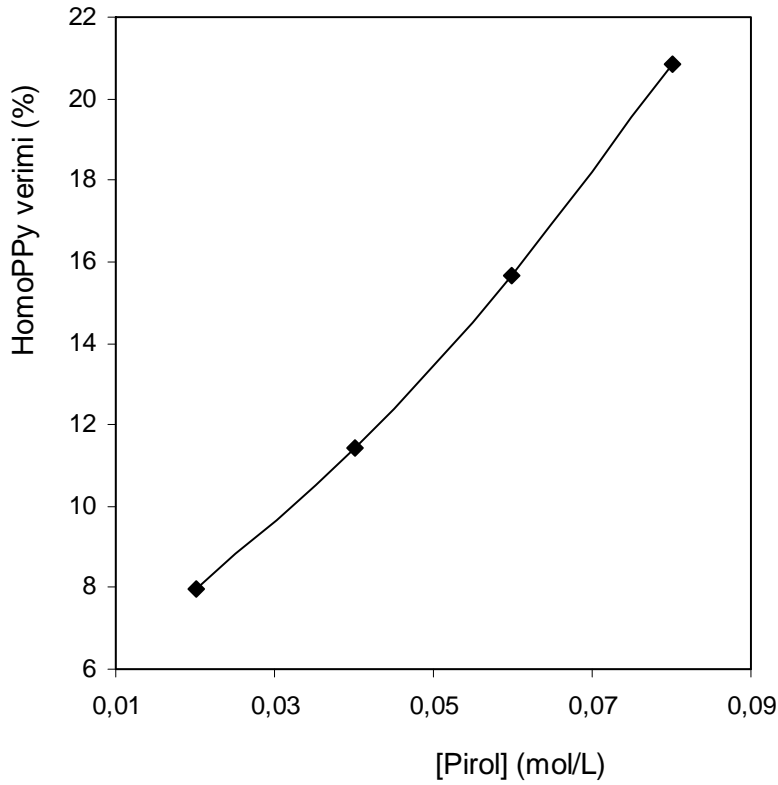
Bu ortamda hazırlanan PPy'nin yüzey direnci değerleri incelendiğinde ise; PPy veriminin en yüksek olduğu 0,04-0,05 M aralığında yüzey direncinin de en düşük olduğu gözlemlendi (Şekil 5.13). 0,02 M monomer derişiminde yüksek olan yüzey direncinde 0,04 M monomer derişimde bir düşüş gözlemlendi. 0,05 M'a kadar yüzey direncindeki bu düşmenin devam ettiği gözlemlendi. 0,05 M'dan daha yüksek piról derişimlerinde ise yüzey direncinin değerinde küçük miktarda artış gözlemlendi.



Şekil 5.13 Yükseltgen derişimi ile PET/PPy kompozit lifin yüzey direncinin değişimi ([HCl] : 0,4 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 15 mL; sıcaklık: 40°C; polimerizasyon süresi: 2 saat)

Piról derişiminin 0.04 M değerden yüksek değerlerinde kompozit yapısına katılan PPy veriminin düşmesi ve yüzey direncinin artması, yüksek monomer derişimlerinde polimerizasyon ortamında oluşabilecek çok sayıdaki monomerik aktif merkezlerin çözünebilir özellikteki oligomerik türlerin oluşumuna yol açması sonucunda lif yapısına katılan PPy veriminde düşme gözlenebilir. Artan piról derişimi ile gözlenen bu düşüş PET zincirler yüzeyine kaplanan PPy ün kısa zincirli olması ile ve bunun sonucunda kısa konjügasyon yüzey direncindeki artışı açıklayabilir.

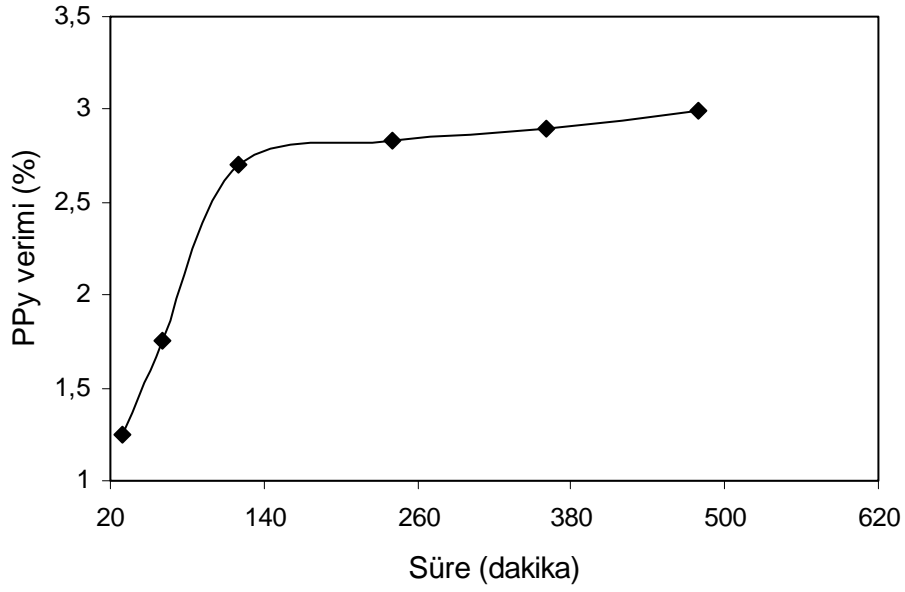
Şekil 5.14'de ise çözelti ortamında oluşan homoPPy verimi, piról konsantrasyonuna bağlı olarak verilmiştir. Farklı piról derişimlerinde yapılan deneylerde elde edilen çözeltideki homoPPy verimi 0,08 M piról derişiminde en yüksek olduğu gözlendi (Şekil 5.14). 0,02 M piról derişiminden, 0,08 M piról derişimine kadar homoPPy veriminde yükselme gözlendi.



Şekil 5.14 Pirol derişimi ile çözeltide oluşan homoPPy miktarının yüzde verimi değişimi ([HCl] : 0,4 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 15 mL; sıcaklık: 40 °C; polimerizasyon süresi: 2 saat)

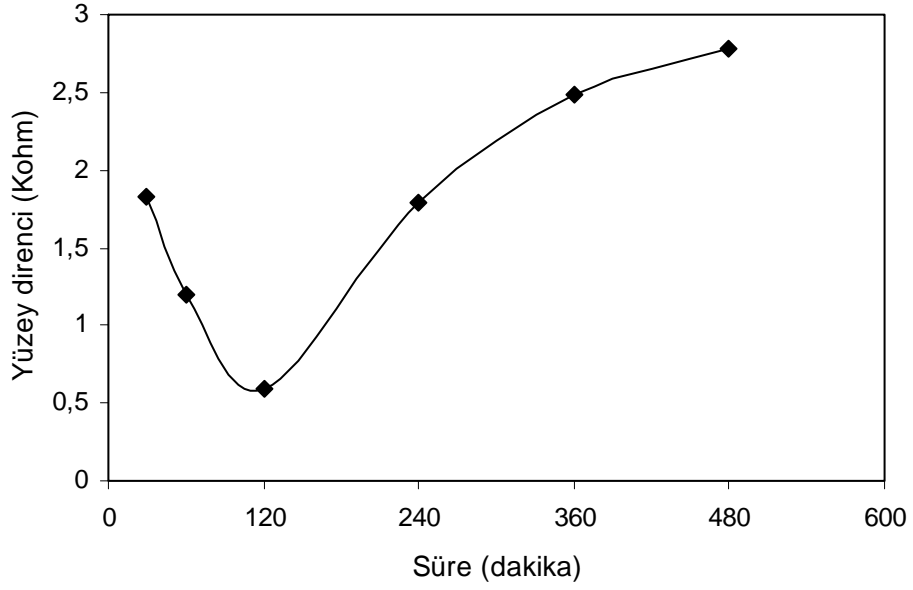
5.1.8 Şişirme süresinin etkisi

Kompozit yapısına katılan PPy miktarını arttırabilmek amacıyla PET lifler için şişirme çözücüsü olarak DMF seçildi. Bu amaçla, PET lifler 40 °C sıcaklıkta, farklı sürelerde (0,5-8 saat) DMF çözeltisinde bekletildikten sonra polimerizasyon gerçekleştirildi. Hazırlanan kompozitlerin yapısındaki PPy miktarı belirlendi ve yüzey dirençleri ölçüldü. Sonuçlar Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'da grafiğe geçirildi. Şekil 5.15'de görüldüğü gibi, şişirme süresinin arttırılması ile PET lif yüzeyine kaplanan PPy verimi 2 saate kadar hızlı bir şekilde artmıştır. 2 saatten sonra PET lif yüzeyine kaplanan PPy'de, 8 saate kadar az miktarda artış gözlemlendi. En yüksek PPy verimi, 40 °C sıcaklıkta 8 saat bekletilen liflerde gözlemlendi



Şekil 5.15 Polimerizasyon şişirme süresi ile PET/PPy kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı (%) değişimi ([Piról] : 0,04 mol/L; [HCl] : 0,4 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 65 mL; 50 mL DMF; sıcaklık: 40 °C; polimerizasyon süresi: 2 saat)

Şekil 5.16'da şişirme süresine bağlı olarak yüzey direncinin değişimi de incelenmiştir. Şekil 5.16'da görüldüğü gibi şişirme süresinin 2. saatinde en düşük yüzey direnci yani en yüksek iletkenliğe sahip kompozit lifler hazırlanabildi. İki saatten daha uzun süren şişirmelerde PPy veriminin artmasına rağmen yüzey direncinin de artması, şişirme sonucunda açılan PET zincirleri arasına difüzlenererek orada polimerleşen polipirol miktarının artmasına karşılık, yüzeye kaplanan PPy miktarının azalması ile açıklanabilir.



Şekil 5.16 Polimerizasyon şişirme süresi ile PET/PPy kompozit lifinin ve yüzey direnci değerlerinin değişimi ([Piról] : 0,04 mol/L; [HCl] : 0,4 mol/L; [K₂S₂O₈] : 0,04 mol/L; toplam hacim: 65 mL; 50 mL DMF; sıcaklık: 40 °C; polimerizasyon süresi: 2 saat)

5.2 İletken PET/PPy Kompozit Liflerin Karakterizasyonu

5.2.1 Yoğunluk ölçümleri

Farklı miktarlarda PPy içeren PET/PPy kompozit liflerinin yoğunluk değerleri ve çapları saf PET'inkilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.4'de verildi. PPy içeriğinin artması ile saf PET life göre, PET/PPy kompozit liflerin yoğunluk değerlerinin arttığı gözlemlendi. PPy veriminin artmasıyla PET yoğunluğundaki artmanın nedeni; PET lif yapısına giren PPy'nin, PET lifin kütlesine olan katkısının hacmine olan katkısından daha fazla olmasıdır. Özellikle de yüksek yüzdelerde PPy içeren liflerde bu gözlem geçerlidir.

Çizelge 5.4 Farklı yüzdelerde PPy içeren PPy/PET liflerin yoğunluk değerleri

PPy verimi (%)	Yoğunluk (g/cm ³)
Saf PET lif	1,3500
0,90	1,3560
1,70	1,3601

PET/PPy kompozit liflerin SEM görüntülerinden yararlanarak ölçülen çap değerleri incelendiğinde PPy içeriğine bağlı olarak artan PPy miktarı ile çap değerlerinde belirli bir değişiklik olmadığı gözlemlendi.

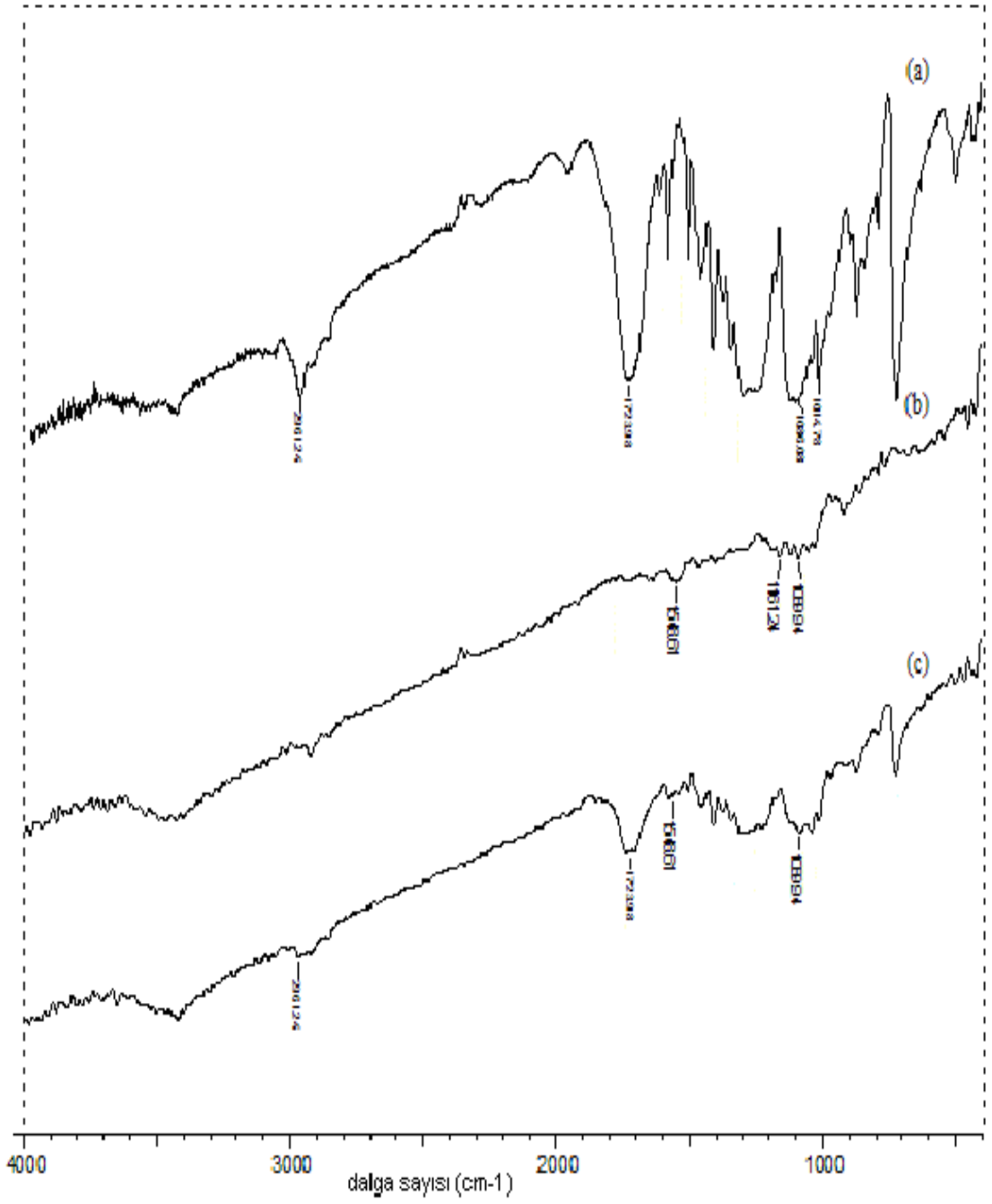
5.2.2 FTIR spektrumları

PET lif, HCl ile dop edilmiş PPy, % 2,7 PPy içeren PET/PPy kompozit lif örneklerinin KBr ile hazırlanan pelletlerinin FTIR spektrumları alındı. Şekil 5.17, saf PET lif (Şekil 5.17.a), HCl dop edilmiş PPy (Şekil 5.17.b) ve PET/PPy kompozit lif (Şekil 5.17.c) FTIR spektrumlarını gösterir. Şekil 5.17.a ile verilen saf PET lifin FTIR spektrumunda 1723 cm⁻¹ de gözlenen pik PET yapısındaki ester karbonil grubunun (C=O) karakteristik pikidir (Skoog *et al.* 1992). 2961 cm⁻¹ ve 1014 cm⁻¹ de gözlenen pikler ise sırasıyla alkan (C-H) ve ester (C-O) gruplarından kaynaklanır (Skoog *et al.* 1992). 1088 cm⁻¹ de gözlenen pik ise aromatik halkadaki =C-H titreşimi sebebiyledir (Chen *et al.* 2003).

Şekil 5.17.b'de HCl ile dop edilmiş PPy'nin FTIR spektrumu görülmektedir. Burada, 1548 cm⁻¹ de gözlenen pirol halkasındaki C-N titreşimlerine ait karakteristik bir piktir (Chen *et al.* 2003). 1089 cm⁻¹ de gözlenen pik ise (=C-H) titreşimi sebebiyledir (Chen *et al.* 2003).

PET/PPy kompozit lif de (Şekil 5.17.c) PET life ait karakteristik C=O grubunun piki 1723 cm⁻¹ de görülmektedir. 2961 cm⁻¹ de görülen pik alkan (C-H) grubundan kaynaklanır (Skoog *et al.* 1992). Burada, 1548 cm⁻¹ de gözlenen pik, pirol halkasındaki

C-N titreşimlerine ait karakteristik bir piktir. 1088 cm^{-1} de gözlenen pik ise (=C-H) titreşimi sebebiyledir (Chen *et al.* 2003).

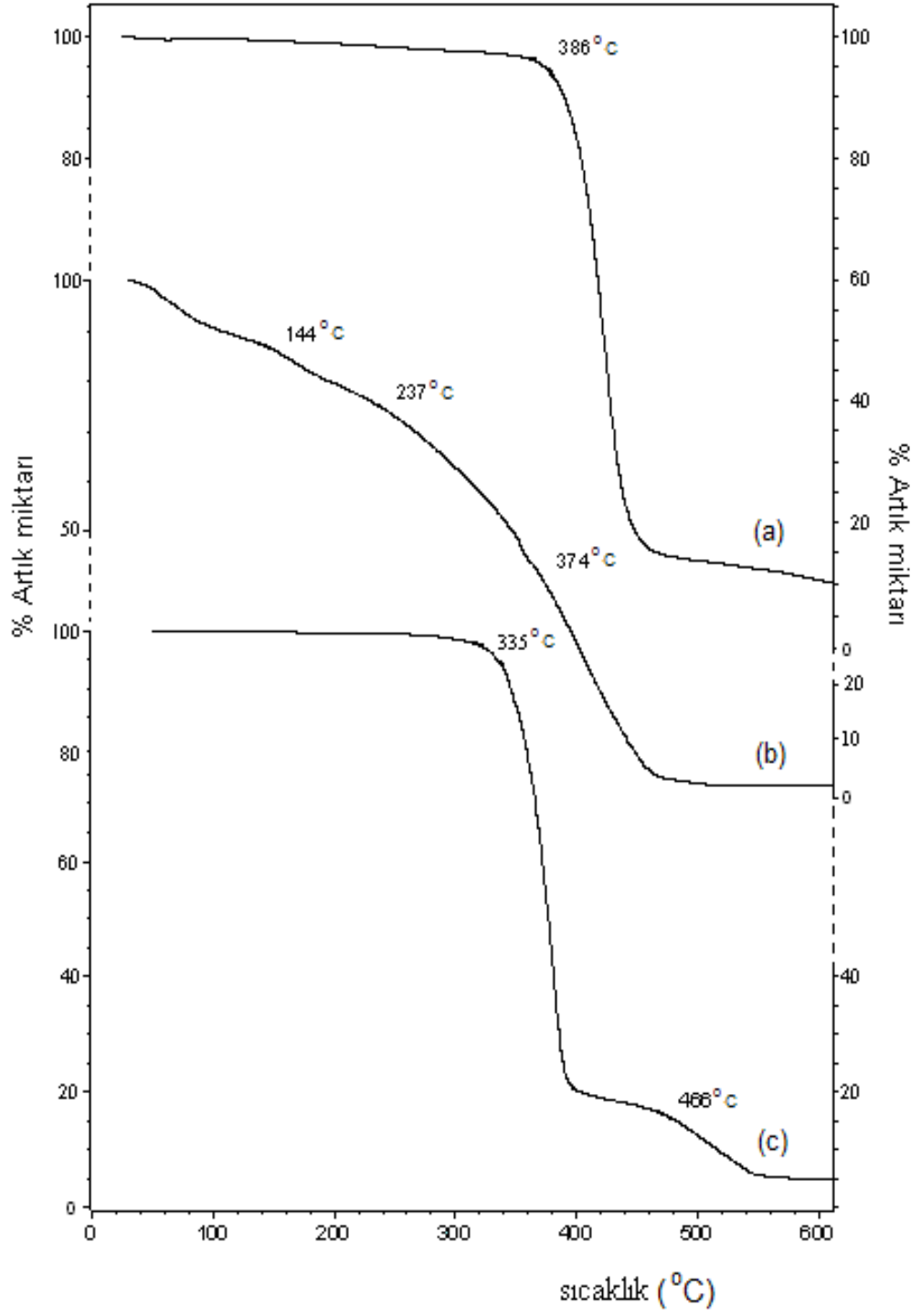


Şekil 5.17 a. Saf PET lif, b. HCl dop edilmiş toz PPy polimeri, c. PET/PPy kompozit lif FTIR spektrumları

5.2.3 Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

Saf PET lif, HCl doped PPy ve % 2,7 PPy içeren PET/PPy kompozit lifin TGA termogramları sırası ile Şekil 5.18.a, Şekil 5.18.b ve Şekil 5.18.c'de verilmiştir. Termogramlar incelendiğinde saf PET lifin 386 °C'de başlayan kütle kaybı 500 °C'de toplam kütesinin % 83,3 kaybetmiştir (Şekil 5.18.a). HCl doped PPy polimerinde (Şekil 5.18.b) ise 3 aşamalı kütle kaybı gözlenmektedir. 80-144 °C arasında gözlenen % 9'lük kütle kaybı, su moleküllerinin yapıdan uzaklaşmasıyla meydana gelmektedir. 144-237 °C arasında gözlenen %11'lik kütle kaybı ise polimer yapısından dopant anyonunun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 374 °C'de başlayan ve 500 °C ye kadar gözlenen % 42'lik kütle kaybı ise PPy ana zincirinin bozunmasından ileri gelmektedir (Şekil 5.18.b).

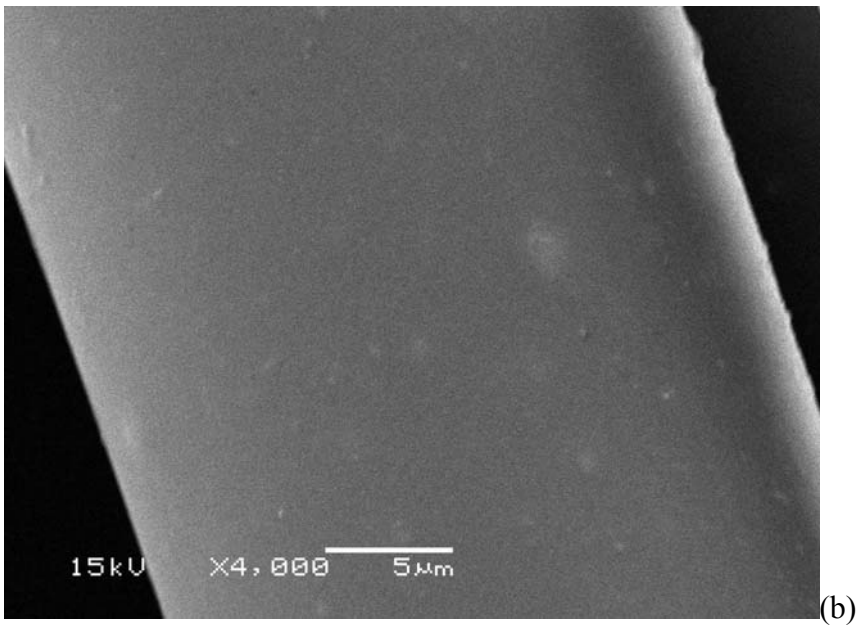
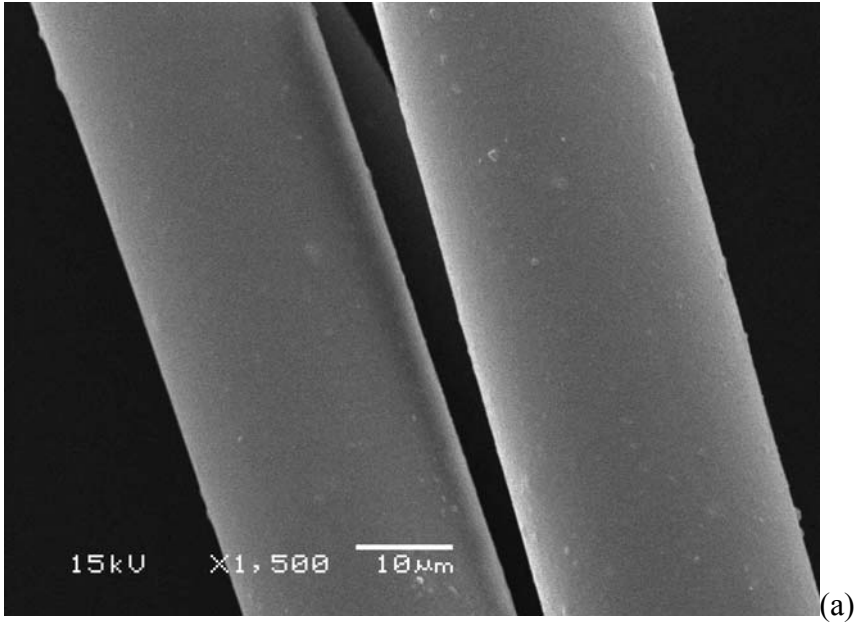
İki bileşeni birlikte içeren PET/PPy kompozit lif ise PET den daha düşük sıcaklıkta (335°C) bozunmaya başladı. Bu da kompozit lif yapısında, PPy'nin varlığının PET lifin termal kararlılığını azalttığını gösterir (Şekil 5.18.c). PET/PPy kompozit lifte 335-420 °C arasında %78 kütle kaybı, PET polimerinin ana zincirinin bozulmasına ait görünürken, 466-600 °C arasında gözlenen %6'luk kütle kaybı PPy ana zincirinin bozunmasına aittir.

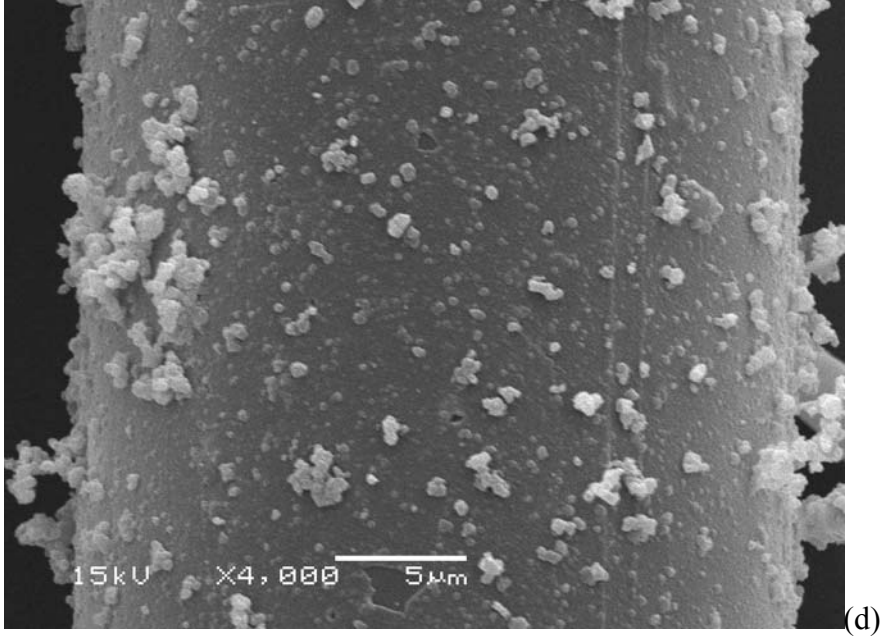
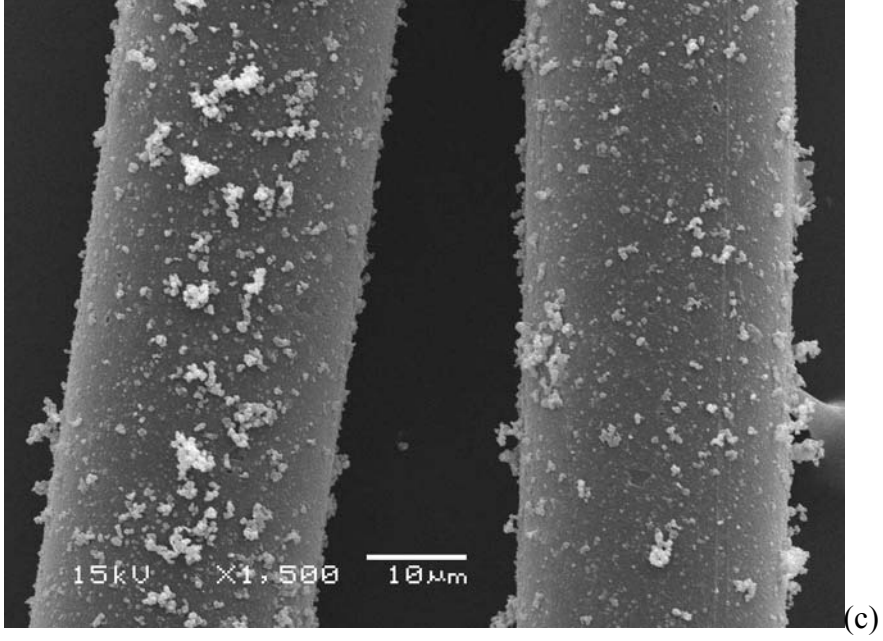


Şekil 5.18 a. Saf PET lif, b. HCl dop edilmiş PPy polimerinin, c. %2,7 PPy içeren PET/PPy kompozit lifin TGA termogramları

5.2.4. SEM ile yüzey incelemeleri

Saf PET lifin hem 1500 hem de 4000 büyütmede çekilen mikrografikleri Şekil 5.19.a ve 5.19.b'de gösterildi. Şekillerden görüldüğü gibi, PPy polimeri kaplanmadan önce lifin yüzeyinin kirlilikten dolayı görülen toz parçacıkları dışında pürüzsüz olduğu görülmektedir. PPy ile kaplamadan sonra (Şekil 5.19.c ve 5.19.d) PET lifinin tanecikli yapıya sahip ve bazı bölgelerde yığınlar oluşturan PPy ile kaplandığı, kompozit lifin 1500 ve 4000 büyütme SEM görüntülerinden görülmektedir.





Şekil 5.19 Taramalı elektron mikroskopunda: a. Saf PET lifin 1500, b. Saf PET lifin 4000, c. PPy içeren PET/PPy kompozit lifin 1500, d. PPy içeren PET/PPy kompozit lifin 4000 büyütmede çekilen mikrografikleri

6. SONUÇ

1. Yapılan çalışmalar, PET lif varlığında pirolün $K_2S_2O_8$ ile HCl ortamında polimerizasyonu ile PPy içeren iletken PET liflerin hazırlanabileceğini göstermiştir.
2. Yükseltgen türünün iletken PET/PPy kompozit lifinin içerdiği yüzde PPy miktarı ve lifin yüzey direnci üzerine etkisi incelendi. En yüksek PPy veriminin $K_2S_2O_8$ ile elde edildiği gözlemlendi. Ayrıca yükseltgen türüne göre iletkenlik karşılaştırıldığında en düşük yüzey direncinin yani en yüksek iletkenliğin de $K_2S_2O_8$ yükseltgeni ile elde edildiği gözlemlendi.
3. Kullanılan asit türünün PET/PPy kompozit lif yapısına katılan PPy miktarı ve yüzey direnci üzerine etkisi çalışmada lif yüzeyine kaplanan PPy miktarı, hazırlanan kompozitin yüzey direnci ve lifin mekanik dayanımı birlikte değerlendirildiğinde en uygun asidin HCl olduğuna karar verildi.
4. Asit derişiminin PET/PPy kompozit lif yapısına katılan PPy miktarı ve yüzey direnci üzerine etkisi çalışmada, asit derişimi incelemesine göre PET lif yüzeyine kaplanan en yüksek PPy verimi 0,4 M HCl derişimine kadar artış görülmüştür. 0,4 M HCl derişimde elde edilen en yüksek PPy verimi %2,7'dir. 0,4 M HCl derişiminden sonra ise belirgin bir düşüş gözlemlendi. Asit derişiminin değişmesiyle kompozit lifin yüzey direncinde de değişim gözlemlendi. Asit derişiminin değişmesiyle birlikte kompozitin lifin iletkenliğindeki değişimin PPy verimindeki değişimle orantılı olduğu belirlendi. En yüksek PPy verimi olan 0,4 M HCl derişimde iletkenliğinde en yüksek değer gözlemlendi.
5. Yükseltgen derişiminin PET/PPy kompozit lif yapısına katılan PPy miktarı ve lifin yüzey direncine etkisi çalışmada, 0,005-0,32 M aralığında yükseltgen miktarı arttıkça life kaplanan PPy miktarının, 0,04 M $K_2S_2O_8$ derişim değerine kadar hızla artarken bu değerden yüksek yükseltgen derişiminde 0,32 M değerine kadar hızla azaldı. En yüksek verim 0,04 M $K_2S_2O_8$ değerinde elde edilmiştir. Hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci değerleri ölçümünde 0,04 M $K_2S_2O_8$ derişim değerinin en yüksek iletkenlikli kompozit liflerin hazırlanması için uygun derişim olduğu gözlemlendi.

6. Polimerizasyon sıcaklığının PET/PPy kompozit lif yapısına katılan PPy miktarı ve lifin yüzey direncine etkisi çalışmasında, en yüksek PPy verimine 40 °C’de ulaşıldığı gözlemlendi. 40 °C’den yüksek sıcaklıklarda PPy veriminde düşüş gözlemlendi. Yapılan deneyler sonucunda 0 °C’de en düşük dirence sahip olan kompozit liflerin daha yüksek sıcaklıklarda yüzey direncinin arttığı görülmektedir. Ancak bu artış 40 °C’den yüksek sıcaklıklarda çok belirginleşmiştir. 40 °C’den düşük sıcaklıklarda ise yüzey direnci değerlerinin birbirine çok yakın olduğu ve sıcaklıkla artışın çok düşük olduğu gözlemlendi.

7. Polimerizasyon süresinin PET/PPy kompozit lif yapısına katılan PPy miktarı ve lifin yüzey direncine etkisi çalışmasında, en yüksek PPy verimine 2 saatte ulaşıldığı gözlemlendi. Polimerizasyon süresinin arttırılması ile 2 saatten sonra PPy veriminde düşüş gözlemlendi. En yüksek iletkenliğe sahip kompozit liflerin de 2 saatlik polimerizasyon süresinde hazırlanabildiği gözlemlendi. 40°C sıcaklık için yapılan incelemede 2 saatlik polimerizasyon süresinin kompozit yapısına katılan en yüksek PPy miktarı ve en düşük yüzey direnci açısından yeterli olduğu gözlemlendi. Çünkü bu süreden sonra PPy veriminin azaldığı ve yüzey direnci değerlerinin az da olsa artış gösterdiği belirlendi.

8. Pirol derişiminin PET/PPy kompozit liflerdeki PPy miktarının ve liflerin yüzey direncine etkisi çalışmasında, %2,7 olarak en yüksek PPy verimine 0.04 M pirol derişiminde ulaşıldı ve bu derişimde en düşük yüzey direncinin ölçüldüğü gözlemlendi.

9. Şişirme süresinin PET/PPy kompozit liflerdeki PPy miktarının ve liflerin yüzey direncine etkisi çalışmasında, şişirme süresinin arttırılması ile PET lif yüzeyine kaplanan PPy verimi 2 saate kadar hızlı bir şekilde artmıştır. 2 saatten sonra PET lif yüzeyine kaplanan PPy’de, 8 saate kadar az miktarda artış gözlemlendi. En yüksek PPy verimi, 40 °C sıcaklıkta 8 saat bekletilen liflerde gözlemlendi.

10. Farklı miktarlarda PPy içeren PET/ PPy kompozit liflerinin yoğunluk değerleri saf PET’inkilerle karşılaştırmasına bakıldığında, PPy içeriğinin artması ile PET/PPy kompozit liflerin yoğunluk değerlerinin arttığı gözlemlendi. Bu, PET lif yapısına giren PPy’nin, lifin kütlesine olan katkısının hacmine olan katkısından daha fazla olduğunu gösterir. PET/PPy kompozit liflerin SEM görüntülerinden yararlanarak ölçülen çap

değerleri incelendiğinde PPy içeriğine bağlı olarak artan PPy miktarı ile çap değerlerinin düştüğü gözlemlendi

11. FTIR spektrumlarına bakıldığında, saf PET lifin FTIR spektrumunda 1723 cm^{-1} de gözlenen pik PET yapısındaki ester karbonil grubunun (C=O) karakteristik pikidir. 2961 cm^{-1} ve 1014 cm^{-1} de gözlenen pikler ise sırasıyla alkan (C-H) ve ester (C-O) gruplarından kaynaklanır. 1088 cm^{-1} de gözlenen pik ise (=C-H) titreşimi sebebiyledir. HCl ile dop edilmiş PPy'nin FTIR spektrumunda, 1548 cm^{-1} de gözlenen pirol halkasındaki C-N titreşimlerine ait karakteristik bir piktir. 1089 cm^{-1} de gözlenen pik (=C-H) titreşimi sebebiyledir. PET/PPy kompozit lif de PET life ait karakteristik C=O grubunun piki 1723 cm^{-1} de görülmektedir. 2961 cm^{-1} de görülen pik alkan (C-H) grubundan kaynaklanır. Burada, 1548 cm^{-1} de gözlenen pik karakteristik pirol halkasını temsil eder. 1088 cm^{-1} de gözlenen pik ise (=C-H) titreşimi sebebiyledir.

12. Termogravimetrik analiz sonuçlarında ise, saf PET lifte $386\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de başlayan belirgin kütle kaybı $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de % 83,3 değerine ulaşmıştır. HCl doped PPy polimerinde ise 3 aşamalı kütle kaybı gözlenmektedir. $80\text{-}144\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında gözlenen % 9'lük kütle kaybı, $144\text{-}237\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında gözlenen %11'lik kütle kaybı, $374\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında % 42'lik kütle kaybı gözlenmiştir. İki bileşeni birlikte içeren PET/PPy kompozit lif ise PET'den daha düşük sıcaklıkta ($335\text{ }^{\circ}\text{C}$) bozunmaya başladı. Bu da kompozit lif yapısında PPy'nin varlığının PET lifin termal kararlılığını azalttığını gösterir.

13. SEM ile yüzey incelemeleri çalışmasında ise, Saf PET lifin hem 1500 hem de 4000 büyütmede çekilen mikrofotografiklerinde PPy polimeri kaplanmadan önce lif yüzeyinin çok pürüzsüz olduğu, PPy ile kaplamadan sonra PET lifin yüzeyinin irili ufaklı tanecikli PPy ile kaplandığı ve bazı bölgelerde yığınlar oluşturduğu, 1500 ve 4000 büyütme kompozit lifin yüzey görüntülerinden görüldü.

KAYNAKLAR

- Abbati, G., Corone, E., D'Ilario, L. and Martinelli, A. 2003. Polyüretane-polyaniline conducting graft copolymer with improved mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 89; 2516-2521.
- Aguilar-Hernandez, J., Skarda, J. and Potje-Kamloth, K. 1998. Insulator-semiconductor posite polyoxyphenylene-polypyrrole: electrochemical synthesis, characterization and chemical sensing properties. *Synthetic Metals*, 95; 197-209.
- Akhtar, M., Weakliem, H.A., Paiste, R.M. and Gaughan, K. 1988. Polianiline thin film ic devices. *Synth. Met.*, 26; 203-208.
- Alva, S. and Phadle, R.S. 1994. Conducting polymers in the fabrication of effect biosensors. *Ind. J. Chem.*, 33(A); 561-564.
- Anbarasan, R., Vasudevan, T. and Gopalan, A. 2000. Chemical grafting of poly(aniline) and poly(o-toluidine) onto PET fibre a comparative study. *European Polymer Journal*, 36(8); 1725-1733.
- Andreatta, A., Heeger, A.J. and Smith, P. 1989. Electrically conductive polyblend fibres of poltaniline and poly-(p-phenylene terephthalamide) polymer communications. *Synthetic Metals*, 31; 275-278.
- Arslan, A. 2006. Immobilization of tyrosinase in polysiloxane/polypyrrole copolymer matrices. Yüksek lisans tezi, Ankara.
- Asan A. 2002. Yumuşak çelikler üzerine polipirol kaplama koşullarının araştırılması ve korozyondan koruma etkinliğinin belirlenmesi. Doktora Tezi, Ankara.
- Berets, D.J., Smith, D.S. 1968. Electrically conducting polymer. *Trans. Faraday. Soc.*, 64; 823.
- Bredas, J.L. and Silbey, R. 1991. *Conjugated Polymers*. Kluwer Akademic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 337-339.

- Byun, S.W. and Im, S.S. 1994. Preparation and properties of transparent and conducting nylon 6-based composite films. *Journal of Applied Polymer Science*, 51(7); 1221-1229.
- Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A.J. and Smith, P. 1989. Influence of chemical polymerization on the properties of polyaniline. *Polymer*, 30; 2305-2311.
- Chanunpanich, N., Ulman, A., Strzhemechny, Y., Schwarz, S.A., Dormicik, J., Janke, A., Braun, H.G. and Kratzmüller, T. 2003. Grafting polythiophene on polyethylene surfaces. *Polym Int.*, 52; 172-178.
- Chen, W., Li, X., Xue, G., Wang, Z. and Zou W. 2003. Magnetic and conducting particles: preparation of polypyrrole layer on Fe₃O₄ nanospheres. *Applied surface science*, 218; 215-221.
- Chiu H.T. and Lin J.S.1992. Electrochemical deposition of polypyrrole on carbon fibres for improved adhesion to the epoxy resin matrix. *Journal of Materials Science*, 27(2); 319-327.
- Cho, J. W. and Jung, H. 1997. Electrically conducting high-strength aramid composite fibres prepared by vapour-phase polymerization of pyrrole. *Journal of materials science*, 32; 5371-5376.
- Cong, H. N., El Abbassia, K., Gautier, J.L. and Chartier, P. 2005. Oxygen reduction on oxide/polypyrrole composite electrodes: effect of doping anions. *Electrochimica Acta*, 50; 1369-1376.
- Cowie, J.M.G. 1991. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Second Edition. Chapman and Hall: New York, USA, 410-420.
- Çakmak, G., Küçükyavuz, Z., Küçükyavuz, S. and Çakmak, H. 2004. Mechanical, electrical and thermal properties of carbon fiber reinforced poly(dimethylsiloxane)/polypyrrole composites. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, Part A 35; 417-421.
- Çakmak, G., Küçükyavuz, Z. and Küçükyavuz S. 2005. Conductive copolymers of polyaniline, polypyrrole and poly(dimethylsiloxane). *Synthetic Metals*, 151; 10-18.

- De la Plaza M.A. and Izquierdo M.C. 2006. Influence of polymerization time on the properties of polypyrrole poly[bis(phenoxyphosphazene)] composites electrogenerated at constant current density. *European Poly. Journal*, 42; 1446-1454.
- Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., Geiss, R.H., Gill, William D.J., Kwak, F., Logan, J.A., Rabolt J.F. and Street G. B. 1997. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979;854 – 855.
- Dikici, M. 1993. Katıhal Fiziğine Giriş. *Ondokuz Mayıs Üni. Yayınları*, 191-214, Samsun.
- Doğan, S., Akbulut, U., Yalçın, T. and Süzer, Ş. 1993. Conducting polymers of aniline II. A composite as a gas sensor. *Synth. Met.*, 60; 27-30.
- Forveille, J.L., Delnaud, L., Jousse, F. and Pointurier, F. 1994. Chemical synthesis and aging study of polyaniline films deposited on glass fabrics. *Science and Technology of Synthetic Metals*, 1994. ICSM '94, 269.
- Galal, A., Lewis, E. T., Ataman, O. Y., Zimmer, H., Jr. and Mark H. B. 1989. Electrochemical synthesis of conducting polymers from oligomers containing thiophene and furan rings. *J. Polym. Sci: Part A, Polym. Chem.*, 27; 1891-1896.
- Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M. and Tsintavis, C. 1990. Polyaniline: A historical survey. *Synth. Met.*, 36; 139-182.
- Glarum, S.H. 1963. Conductive polymers, *J. Phys. Chem. Solid*, 24;1577.
- Gorman, C. B., and Grubbs, H. R. 1991. The Interplay Between Synthesis, Structure and Properties. *Conjugated Polymers*. *J. Am. Chem. Soc.*, 85; 1-48.
- Gregory, R.V. and Tzou, K. 1992. Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions. *Synth. Met.*, 47; 267.
- Gregory, R., Kuhn, H. and Kimbrell, W. Conductive polyaniline SBS composites from in situ emulsion polymerization. *SAMPE Electron Conf*, 1989.

- Hakansson, E., Amiet, A. and Kaynak, A. 2006. Electromagnetic shielding properties of polypyrrole/polyester composites in the 1–18 GHz frequency range. *Synt. Met.*, 156; 917–925.
- Han, J.S., Lee, J.Y. and Lee, D.S. 2001. A novel thermosensitive soluble polypyrrole composite. *Synthetic Metals*, 124; 301-306.
- Iroh, J.O. and Levine, K. 2002. Electrochemical synthesis of polypyrrole/polyimide conducting composite using a polyamic acid precursor. *European Polym. Journal*, 38; 1547-1550.
- Ito, T. and Shirakawa, H. 1974. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. *Journal of Polymer Science*, 12(1); 11-20.
- Roncali, J. 1992. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization and applications. *Chem. Rev.*, 92(4); 711-738.
- Karakışla, M. and Saçak, M. 2002. The chemical synthesis of conductive polyaniline by using benzoyl peroxide. *Journal of Macromolecular Science*, A39, 11; 1349-1359.
- Khan, A.A. and Alam, M.M. 2004. New and novel organic–inorganic type crystalline ‘polypyrrole/polyantimonic acid’ composite system: preparation, characterization and analytical applications as a cation-exchange material and Hg(II) ion-selective membrane electrode. *Analytica Chimica Acta*, 504; 253-264.
- Kiess, H. 1992. *Conjugated Conducting Polymers*. Springer-Verlag, Berlin, 185-420.
- Kim, S.H., Jang, S.H., Byun, S.W., Lee, J.Y., Joo, J.S., Jeong, S.H. and Park, M. 2002. Electrical properties and EMI shielding characteristics of polypyrrole-nylon 6 composite fabrics. *Journal of applied polymer science*, 87; 1969-1974.
- Kim, M.S., Kim, H.K., Byun, S.W., Jeong, S.H., Hong, Y.K., Joo, J.S., Song, K.T., Kim, J.K., Lee, C.J. and Lee, J.Y. 2002. PET fabric/polypyrrole composite with high electrical conductivity for EMI shielding. *Synthetic Metals*, 126; 233-239.

- Kobayashi, M., Tashiro, K., Takano, K., Chatani, Y. and Tadokoro, H. 1984. Structural study on ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers (III) dependence of transitional behavior on VDF molar content. *Ferroelectrics*, 57;297-326.
- Kobayashi, T., Watanabe, M., Togo, M., Sanui, K., Ogata, N. and Ohtaki, Z. 1984. Ionic Conductivity of Polymer Complexes Formed by Poly(α -propiolactone) and Lithium Perchlorate. American Chemical Society, 0024-9297; 2217-2908.
- Kurosawa, S., Teja, A.S., Kowalik, J. and Tolbert, L. 2006. Preparation and properties of conducting composites of polypyrrole and porous cross-linked polystyrene with and without supercritical carbon dioxide. *Synthetic Metals*, 156; 146–153.
- Lee, W.J., Jung, H.R., Kim, C., Lee, M.S., Kim, J.H. and Yang, K.S. 2004. Preparation of polypyrrole/sulfonated-poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) conducting composites and their electrical properties. *Synthetic Metals*, 143; 59-67.
- Lee, W.J., Kim, Y.J., Jung, M.K., Kim, D.H., Cho D.L. and Kaang, S. 2001. Preparation and properties of Conducting polypyrrole-sulfonated polycarbonate composites. *Synthetic Metals*, 123; 327-333.
- Li, H., Shi, G., Ye, W., Li, C. and Liang, Y. 1996. Polypyrrole-Carbon fiber composite film prepared by chemical oxidative polymerization of pyrrole. *J Appl Polym Sci*, 64(11); 2149-2154.
- Liu, Y.C., Huang, J.M., Tsai, C.E., Chuang, T.C. and Wang, C.C. 2004. Effect of TiO₂ nanoparticles on the electropolymerization of polypyrrole. *Chemical Physics Letters*, 387; 155-159.
- MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F. and Epstein, A.J. 1987. Polyaniline: A new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18; 285-290.
- Manassen, J. and Wallach, J. 1965. Organic polymers. Correlation between their structure and catalytic activity in heterogeneous systems. I. Pyrolyzed Polyacrylonitrile Polycyanoacetylene. *J. Am. Chem. Soc.*, 87; 2671-2677.
- Matveeva, E.S., Calleja, R.D. and Martinez, E.S. 1994. AC conductivity of thermally dedoped polyaniline. *Synth. Met.*, 67; 207-210.

- Mazeikene, R. and Malinauskas, A. 2000. Doping of polyaniline by some redox active organic anions. *Euro. Polym. J.*, 36; 1347-1353.
- Migahed, M.D., Fahmy, T., Ishra, M. and Barakat, A. 2004. Preparation, characterization, and electrical conductivity of polypyrrole composite films. *Polym. Testing*, 23; 361-365.
- Norris, I.D., Shaker, M.M., Ko, F.K. and MacDiarmid, A.G. 2000. Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends. *Synthetic Metals*, 114; 109-114.
- Omastova M., Boukerma K., Chehimi M.M. and Trchova, M. 2005. Novel silicon carbide/polypyrrole composites; preparation and physicochemical properties. *Materials Research Bulletin*, 40; 749-765.
- Omastova, M., Kosina, S., Pionteck, J., Janke, A. and Pavlinec, J. 1996. Electrical properties and stability of polypyrrole containing conducting polymer composites. *Synth. Met.*, 81; 49-57.
- Omastova, M., Pavlinec, J., Pionteck, J., Simon, F. and Stanislav, K. 1998. Chemical preparation and characterization of Conductive poly(methyl methacrylate)/polypyrrole composites. *Polymer*, 39(25); 6599-6566.
- Omastova, M., Pionteck J. and Kosina, S. 1996. Preparation and characterization of electrically conductive polypropylene/polypyrrole composites. *Eur. Polym. J.*, 32(6); 681-689.
- Osaka, T., Naoi, K. and Ogano, S. 1988. Effect of polymerization anion on electrochemical properties of polypyrrole and on Li/LiClO₄/Polypyrrole battery performance. *J. Electrochem. Soc.: Electrochem, Sci. and Tech.*, 135(5); 1071-1077.
- Oyama, N., Ohsaka, T. and Shimizu, T. 1985. Electrochemically polymerized N, N-dimethyl aniline film with ion-exchange properties as an electrode modifier. *Anal. chem.*, 57(8); 1526-1532.
- Österholm, J. E., Cao, Y., Klavetter, F. and Smith, P. 1994. Emulsion polymerization of aniline. *Polymer*, 35; 2902-2906.

- Pandey, S.S., Misra, S.C.K., Beladakere, N.N., Ram, M.K., Sharma, T.P., Malhotra, B.D. and Chandra, S. 1993. Optical and electrical characteristics of electrodeposited polypyrrole films. *Journal of Applied Polymer Science*, 50(3); 411 – 417.
- Papathanassiou, A.N., Grammatikakis, J., Sakellis, I., Sakkopoulos, S., Vitoratos, E. and Dalas, E. 2005. Thermal degradation of the dielectric relaxation of 10–90% (w/w) zeolite-conducting polypyrrole composites. *Synthetic Metals*, 150;145–151.
- Paul, E.W., Ricco, A.J. and Wrighton, M. S. 1985. Resistance of Polyaniline Films as a Function of Electrochemical Potential and the Fabrication of Polyaniline-Based Microelectronic Devices. *J. Phys. Chem.* 89; 1441-1447.
- Pratt, C.M., Foot, P.J.S. and Davis, R. 1996. Effects of CoCl_2 and Other Additives on Poly(3-alkylthiophene) Synthesis and Properties. *J. Mater. Chem.*
- Pud, A.A., Rogalsky, S.P., Shapoval, G.S. and Korzhenko, A.A. 1998. The polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite 1. peculiarities of the matrix aniline redox polymerization. *Synthetic metals*, 99;175-179.
- Rainde, E. and Diaz-Calleja, R. 2004. Electrical properties of polymers. Marcel-Dekker, Newyork, 575-613.
- Richardson, M.J., Johnston, J.H. and Borrmann, T. 2006. Electronic properties of intrinsically conducting polymer-cellulose based composites. *Current Applied Physics*, 6; 462-465.
- Saçak, M. 2004. Polimer Kimyası. Gazi Büro Kitabevi, 423-441, Ankara.
- Saçak, M. 2005. Polimer Teknolojisi. Gazi Büro Kitabevi, 275-297, Ankara.
- Selampinar, F., Akbulut, U. and Toppare, L. 1997. Conducting Polymer Composites of Polypyrrole and Polyimide. *Synthetic Metals*, 84; 185-186.
- Shackette, L.W., Eckhardt, H., Chance, R.R., Miller, G.C., Ivory, D.M. and Baughman, R.H. 1981. Highly Conducting poly(p-phenylene) via solid-state polymerization of oligomers. *Polym. Sci. and Tech.*, 15; 115-123.

- Shirakawa, H., Louis, E.M., Macdiarmid, A.G., Chiang, C.K. and Heeger, A.J. 1977. Synthesis of electrically Conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH}_2)_x$. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 578-580.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. 1992. Principle of Instrumental Analysis. Saunders Golden Publishing, 380-428, United States of America.
- Skotheim, T., Petersson, L.G., Inganas, O. and Lundström, I. 1982. Photoelectrochemical behavior of n-Si electrodes protected with Pt-polypyrrole. J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. and Tech., 129(8); 1737-1741.
- Smyrl, A., Lien, S. and Scrosati, B. 1993. Applications of Electroactive Polymers. Chapman and Hall, 29-60, London.
- Speight, J.G., Kovacic, P. and Koch, F.W. 1971. Synthesis and properties of polyphenyls and olyphenylenes. Reviews in Macromolecular Chemistry, 6; 295-387.
- Sukeerthi, S. and Contractor, A.Q. 1994. Applications of conducting polymers as sensors. Ind. J. Chem., 33 (A); 565-571.
- Talaie, A. 1997. Conducting polymer based pH detector: A new Outlook top H sensing technology. Polymer, 38(5); 1145–1150.
- The Nobel Prize in Chemistry, 2000. Web sitesi. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/public.html. Erişim tarihi: 28.01.2007.
- Tunalı, N.K. ve Özkar, S. 1999. Anorganik Kimya. Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 179-180.
- Toshima, N. and Hara, S. 1995. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. Prog. Polym. Sci., 20; 135-141.
- Wanga, L.X., Lia, X.G. and Yang, Y.L. 2001. Preparation, properties and applications of polypyrroles. Reactive & Functional Polymers, 47; 125-139.

- Wang, Z.H., Scherr, E.M., Mac Diarmid, A.G. and Epstein, A.J. 1992. Transport and EPR studies of polyaniline: Quasi-one-dimensional metallic states. *Phys. Rev. B.*, 45, 8, 4190-4202.
- Winslow, F.H., Baker, W.O. and Yager, W.A. 1955. Odd Electrons in Polymer Molecules. *J. Am. Chem. Soc. Commun*, 77; 4751-4756.
- Wood, G.A. and Iroh, J.O. 1996. Efficiency of electropolymerization of pyrrole onto carbon fibers. *Synthetic Metals*, 80; 73-82.
- Yagci, Y. and Toppare, L. 2003. Electroactive macromonomers based on pyrrole and thiophene: a versatile route to conducting block and graft polymers. *Polymer International*, 52(10); 1573-1578.
- Yang, J., Yang, Y., Hou, J., Zhang, X., Zhu W., Xu M. and Wan M. 1996. Polypyrrole-polypropylene composite films: preparation and properties. *Polym.*, 37(5); 793-798.
- Yavuz, Ö., Ram, M. K., Aldissi, M., Poddar, P. and Srikanth, H. 2005. Polypyrrole composites for shielding applications. *Synthetic Metals*, 151; 211-217.
- Zhang, Q.H., Sun, Z.C., Li, J., Wang, X.H., Jin, H.F. and Jing, X.B. 1999. Conductive polyaniline/poly- ω -aminoundecanoyle blending fiber. *Synt. Met.*, 102; 1198-1199.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Zeynep AYDIN

Doğum Yeri: Ankara

Doğum Tarihi: 07/06/1983

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Yabancı Dil Ağırlıklı İncirli Lisesi 1997-2001

Lisans : Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü 2001-2005

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü 2005-2007

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Yayınları (SCI ve diğer)