POLİ(DİMETİLSİLOKSAN)/POLİİNDOL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

GÖKNUR ÜRKMEZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KASIM 2009
ANKARA

Göknur ÜRKMEZ tarafından hazırlanan POLİ(DİMETİLSİLOKSAN)/POLİİNDOL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Bekir SARI …….
Tez Danışmanı, Fizikokimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet SAÇAK …….
Fizikokimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. H.İbrahim ÜNAL …….
Fizikokimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Bekir SARI …….
Fizikokimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 10/11/2009

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nail ÜNSAL …….
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Göknur ÜRKMEZ

POLİ(DİMETİLSİLOKSAN)/POLİİNDOL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)

Göknur ÜRKMEZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Kasım 2009

ÖZET

Bu çalışmada, kimyasal polimerleşme yöntemi ile poliindol (PIN) ve poli(dimetilsiloksan)/poliindol (PDMS/PIN) kompozitleri sentezlendi ve yapıları çeşitli yöntem ve tekniklerle karakterize edildi. Deneylerde yükseltgen olarak demir (III) klorür ($FeCl_3$) kullanıldı ve yükseltgen/monomer mol oranı 5/2 olarak alındı. Önce, PIN sentezlendi ve %85 (m/m) verimle elde edildi. Daha sonra, değişik oranlarda PIN içeren PDMS/PIN kompozitleri sentezlendi. Sentezlenen PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin iletkenlikleri farklı sıcaklıklarda dört nokta tekniği ile ölçüldü. Sıcaklık arttıkça PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin iletkenliklerinin arttığı gözlendi. Poliindolün oda sıcaklığında iletkenliği $2{,}16 \times 10^{-3}$ Scm^{-1} değerinde bulundu. Kompozitler arasında en yüksek iletkenliği $9{,}61 \times 10^{-4}$ Scm^{-1} değeri ile %91 PIN içeren PDMS/PIN gösterdi. Gouy terazisi ile yapılan manyetik duyarlılık ölçümlerinden poliindolün, %91 ve %74 PIN içeren kompozitlerin polaron yapıda oldukları, buna karşılık %49, %35 ve %8 PIN içeren kompozitlerin bipolaron yapıda oldukları bulundu. FTIR ve UV-görünür bölge çalışmaları ile PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin oluşumu desteklendi. FTIR analizlerinden poliindolün 2,3 mekanizmasına göre polimerleştiği anlaşıldı. Çözünürlük testleri, PIN'in ve PDMS/PIN kompozitlerinin polar organik çözücülerde nispeten daha fazla çözündüklerini gösterdi. Yoğunluk ölçümleri sonuçları, kompozitlerdeki PDMS miktarı arttıkça yoğunluk değerlerinin arttığını gösterdi. Termogravimetrik analiz

(TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) çalışmaları ile PDMS/PIN kompozitlerinin ısıl özellikleri araştırıldı ve yeterli ısıl kararlılığa sahip oldukları bulundu. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları ile PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin yüzey yapıları aydınlatıldı. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları PIN ve PDMS/PIN kompozitlerin amorf yapıda oldukların gösterdi. Element analizi ile PIN, PDMS ve PDMS/PIN kompozitlerinin C, H ve N içerikleri bulundu. Teorik ve deneysel değerlerin birbirleri ile uyumlu oldukları bulundu. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ile PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin yapılarındaki Fe miktarı (mg/g) tayin edildi. Kompozit filmlerine germe-çekme deneyleri uygulandı ve PDMS/PIN(%8) kompozitinin diğer kompozit filmlerinden daha iyi mekanik dayanıma sahip olduğu belirlendi.

Bilim Kodu : 201.1.117
Anahtar Kelimeler : Poliindol, Poli(dimetilsiloksan), İletken kompozit, Kimyasal polimerleşme
Sayfa Adeti : 119
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Bekir SARI

SYNTHESIS OF POLY(DIMETHYLSILOXANE)/POLYINDOLE COMPOSITES AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES
(M. Sc. Thesis)

Göknur ÜRKMEZ

GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
November 2009

ABSTRACT

In this study, polyindole (PIN) and poly(dimethylsiloxane)/polyindole (PDMS/PIN) conducting composites were synthesized by chemical polymerization and their structures were characterized by various methods and techniques. In the experiments, iron (III) chloride ($FeCl_3$) was used as an oxidizing agent and the ratio of oxidant/monomer was 5/2. Firstly, PIN was synthesized and obtained with 85% yield. Then, PDMS/PIN composites containing various amounts of PIN were synthesized. The conductivities of PIN and PDMS/PIN composites at various temperatures were measured by using four-probe technique. It was observed that the conductivities of PIN and PDMS/PIN composites increased with increasing temperature. The conductivity of PIN was determined with a value of $2{,}16 \times 10^{-3}$ S cm^{-1} at the room temperature. Among the PDMS/PIN composites, 91% PIN containinig composite had the highest conductivity with a value of $9{,}61 \times 10^{-4}$ S cm^{-1}. From Gouy scale magnetic susceptibility measurements, it was revealed that PIN, having PDMS(9%)/PIN(91%) and PDMS(%26)/PIN(74%) of composites were found to have polaron nature whereas including PDMS(51%)/PIN(49%), PDMS(65%)/PIN(35%), and PDMS(92%)/PIN(8%) composites were found to have bipolaron nature. Formation of the polymer and composites were supported by FTIR and UV analyses. From FTIR analyses, it was suggested that the polymerization reaction occurred via 2,3-propagation mechanism. The

solubility tests showed that PIN and PDMS/PIN composites were relatively more soluble in polar organic solvents. The results of density measurements were demonstrated that the density increased with increasing amount of PDMS in the composites. The thermal properties of PIN and PDMS/PIN composites were investigated by using thermogravimetric (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses, and adequate thermal stabilities. Morphological structures of the PDMS/PIN composites were clarified by using scanning electron microscopy (SEM). The results of X-ray diffraction (XRD) showed the amorphous structure of the PIN and PDMS/PIN composites. C, H and N contents of PIN, PDMS and PDMS/PIN composites were determined by elemental analysis. It was found out that calculated and experimental values of the polymer and composites were compatible with each other. Amount of Fe (mg/g) in the PIN and PDMS/PIN composites structures were determined by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES). The highest mechanical strength was obtained for PDMS(92%)/PIN(8%) composite from the stress-strain experiments.

Science Code : **201.1.117**
Key Words : **Polyindole, Poly(dimethylsiloxane), Conducting composite, Chemical polymerization**
Number of Pages : **119**
Adviser : **Prof. Dr. Bekir SARI**

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Sayın Prof. Dr. Bekir SARI'ya, yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Hocam Sayın Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a, DSC, TGA analizlerinde Sayın Doç. Dr. Ayşegül UYGUN'a ve Araş. Gör. Ayşe Gül YAVUZ'a teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarımda gerekli analizler için yardımlarından dolayı Kimya Bölümü uzmanlarına ve Kimya Bölümü'ne teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarından ve manevi desteğinden dolayı kıymetli arkadaşım N.Bihter TAYLAN'a ve de arkadaşlarım Hatice ŞAHİN, Özlem EROL, Serkan GÜZEL, Ömer Y. GÜMÜŞ, Bekir ŞAHAN ve Gülen AKALIN'a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ÜRKMEZ ve KARTAL ailesine en derin sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez çalışmasına verdikleri maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkür ederim. (Bu tez çalışması Tübitak Hızlı Destek Programı kapsamında desteklenmiştir. Proje No: 108T990)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT vi

TEŞEKKÜR viii

İÇİNDEKİLER ix

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xiii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiv

RESİMLERİN LİSTESİ xvi

SİMGELER VE KISALTMALAR xvii

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 3

2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi 3

2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması 4

2.3. İletken Polimer Hazırlanmasında Doping İşlemi 6

2.3.1. Atlama (Hopping) olayı 9

2.3.2. Soliton, polaron ve bipolaron yapıları 10

2.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri 14

2.4.1. Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezi 14

2.4.2. Elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezi 14

2.4.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin birlikte kullanıldığı iletken polimer sentezi 16

2.4.4. Diğer polimerleşme yöntemleri 16

2.5. Poliindol ve Türevlerinin Sentezi 18

Sayfa

2.5.1. Kimyasal polimerleşme 18

2.5.2. Elektrokimyasal polimerleşme 19

2.6. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları 22

2.7. Silikonlar 23

2.7.1. Tanım 23

2.7.2. Üretim ve modifikasyon 25

2.7.3. Yapısal özellikleri 26

2.7.4. Kullanım alanları 28

3. MATERYAL VE METOT 30

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler 30

3.1.1. Kimyasal maddeler 30

3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler 31

3.2. Poliindol (PIN) Sentezi 36

3.3. Poli(dimetilsiloksan)/Polindol (PDMS/PIN) Kompozitlerinin Sentezi 36

3.4. Çözünürlük Testleri 37

3.5. PDMS/PIN Kompozitlerinin Filmlerinin Hazırlanması 39

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA 40

4.1. Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Tayini Sonuçları 40

4.2. Poliindol ve PDMS/PIN Kompozitlerinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümü Sonuçları 43

4.2.1. Poliindol'ün sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları 43

4.2.2. PDMS/PIN kompozitlerinin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları 44

Sayfa

4.3. FTIR Analizi 46

4.3.1. Poliindol'ün FTIR analiz sonuçları 46

4.3.2. PDMS/PIN kompozitlerinin FTIR analiz sonuçları 49

4.4. PIN'in Polimerleşme Mekanizması 52

4.5. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrum Sonuçları. 60

4.5.1. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumu 60

4.6. Isıl Analiz 64

4.6.1. PIN'in ve PDMS/PIN kompozitlerinin TGA analizi 64

4.6.2. PIN'in ve PDMS/PIN kompozitlerinin DSC analizi 69

4.7. Element Analizi Sonuçları 73

4.8. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emüsyon Spektrometresi (ICP-OES) Analizi Sonuçları 75

4.9. X-Işını Kırınımı Sonuçları 76

4.9.1. PIN'in XRD analizi sonuçları 76

4.9.2. PDMS/PIN kompozitlerinin XRD analizi sonuçları 77

4.10. PIN ve PDMS/PIN Kompozitlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğraflarının Değerlendirilmesi 79

4.10.1. PIN'in SEM sonuçları 79

4.10.2. PDMS/PIN kompozitlerinin SEM sonuçları 80

4.11. PDMS/PIN Kompozit Filmlerinin Fotoğrafları 84

4.12. PDMS/PIN Kompozit Filmlerinin SEM Fotoğrafları 85

4.13. PDMS/PIN Kompozit Filmlerinin Germe-Çekme Deneyi Sonuçları 87

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 91

KAYNAKLAR 94

Sayfa

EKLER 101

EK–1 Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafikleri 102
EK–2 Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin FTIR spektrumları……..... 105
EK–3 Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin UV-Görünür Bölge spektrumları 107
EK–4 PDMS/PIN(%91) kompozitinin TGA eğrisi 109
EK–5 PDMS/PIN(%74) kompozitinin TGA eğrisi 110
EK–6 PDMS/PIN(%49) kompozitinin TGA eğrisi 111
EK–7 PDMS/PIN(%35) kompozitinin TGA eğrisi 112
EK–8 PDMS/PIN(%91) kompozitinin DSC eğrisi 113
EK–9 PDMS/PIN(%74) kompozitinin DSC eğrisi 114
EK–10 PDMS/PIN(%49) kompozitinin DSC eğrisi 115
EK–11 PDMS/PIN(%35) kompozitinin DSC eğrisi 116
EK–12 Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin XRD desenleri 117

ÖZGEÇMİŞ 119

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri 8

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler 30

Çizelge 3.2. Kompozitlerde kullanılan indol, PDMS, PIN, $FeCl_3$ miktarları ve elde edilen kompozitlerin içerdiği yüzde PIN miktarları 37

Çizelge 3.3. İndol, poliindol ve PDMS/PIN kompozitlerinin çözünürlükleri 38

Çizelge 4.1. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri 40

Çizelge 4.2. PIN'in FTIR spektrum verileri 46

Çizelge 4.3. PDMS/PIN(%8) kompozitinin FTIR spektrum verileri 49

Çizelge 4.4. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin UV-Görünür bölge maksimum absorbans dalga boyları 61

Çizelge 4.5. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin TGA sonuçları 64

Çizelge 4.6. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin DSC analiz sonuçları 69

Çizelge 4.7. PIN, PDMS/PIN kompozitleri ve PDMS'in element analiz sonuçları 74

Çizelge 4.8. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin ICP-OES analiz sonuçları 75

Çizelge 4.9. PDMS/PIN kompozit filmlerinin Germe-Çekme analizi sonuçları 88

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. İletkenlik cetveli 5

Şekil 2.2. Polimer zincirinde elektronik yükün taşınması a) Zincirler arasında yükün taşınması, b) Partiküller arasında yükün taşınması 9

Şekil 2.3. Poli(p-fenilen)'de polaron, bipolaron yapıları ile yükseltgenmiş p-tipi polimer için band yapısının gösterilmesi 13

Şekil 2.4. a) İndol ve 1,3 yapısında polimerleşmiş PIN, b) PIN için 1,3 polimerleşme mekanizması 21

Şekil 2.5. Silikonların genel yapısı 23

Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü 32

Şekil 4.1. Oda sıcaklığında kompozitlerinin iletkenliğinin PIN içeriği ile değişim grafiği 43

Şekil 4.2. PIN'in iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi grafiği 44

Şekil 4.3. Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi 45

Şekil 4.4. FTIR spektrumları a) İndol'ün, b) PIN'in 48

Şekil 4.5. FTIR spektrumları a) İndol'ün, b) PIN'in, c) PDMS/PIN(%8) kompozitinin 51

Şekil 4.6. Polimerleşme yolları 52

Şekil 4.7. PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması 54

Şekil 4.8. PIN'in 2. ve 3. karbonlar üzerinden radikal-radikal momomer yolu ile polimerleşme mekanizması 57

Şekil 4.9. PIN'in UV-Görünür bölge spektrumu 62

Şekil 4.10. PDMS/PIN(%8) kompozitinin UV-Görünür bölge spektrumu 63

Şekil 4.11. PIN'in TGA eğrisi 67

Şekil 4.12. PDMS/PIN(%8) kompozitinin TGA eğrisi 68

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.13. PIN'in DSC eğrisi 71

Şekil 4.14. PDMS/PIN(%8) kompozitinin DSC eğrisi 72

Şekil 4.15. PIN'in XRD deseni 76

Şekil 4.16. PDMS/PIN(%8) kompozitinin XRD deseni 77

Şekil 4.17. PDMS/PIN(%49) kompozitinin XRD deseni 78

Şekil 4.18. PDMS/PIN(%8) kompozitinin Germe-Çekme grafiği..... 89

Şekil 4.19. PDMS/PIN(%35) kompozitinin Germe-Çekme grafiği..... 89

Şekil 4.20. PDMS/PIN(%49) kompozitinin Germe-Çekme grafiği..... 90

Şekil 4.21. PDMS/PIN(%74) kompozitinin Germe-Çekme grafiği..... 90

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. PIN'in SEM fotoğrafı (1500x)..... 79

Resim 4.2. PDMS/PIN(%91) kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)..... 81

Resim 4.3. PDMS/PIN(%74) kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)..... 81

Resim 4.4. PDMS/PIN(%49) kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)..... 82

Resim 4.5. PDMS/PIN(%35) kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)..... 82

Resim 4.6. PDMS/PIN(%8) kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)..... 83

Resim 4.7. Kompozit filmlerinin fotoğrafları
a) PDMS/PIN(%8), ... 84
b) PDMS/PIN(%35), ... 84
c) PDMS/PIN(%49), ... 84
d) PDMS/PIN(%74) kompozit filmlerinin..... 84

Resim 4.8. Kompozit filmlerinin SEM fotoğrafları
a) PDMS/PIN(%8), ... 85
b) PDMS/PIN(%35), ... 85
c) PDMS/PIN(%49), ... 85
d) PDMS/PIN(%74) kompozit filmlerinin (1500x) 85

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklama**
K	Boltzmann sabiti
E_a	Aktivasyon enerjisi
σ	İletkenlik
T	Mutlak Sıcaklık
μ_i	Taşıyıcının mobilitesi
n_i	Yük taşıyıcı türlerin sayısı
ε_i	Taşıyıcı üzerindeki yük
P_n	Polimer zincirinin bir kısmı
P_m	Polimer
CV	Dönüşümlü voltametri
μ_e	Etkin magnetik moment
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_b	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_m	Maksimum bozunma sıcaklığı
T_s	Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık
$T_{d(1/2)}$	Yarı ömür sıcaklığı
V	Potansiyel
Φ_m	Metalin iş fonksiyonu
Φ_s	Yarı iletkenin iş fonksiyonu
I	Akım
G	Kondüktans
C	Kapasitans

Kısaltmalar	Açıklama
AC	Alternatif Akım
BFEE	Bor triflorür dietil eter
DBSA	Dodesil benzen sülfonik asit
DC	Doğru Akım
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ER	Elektroreoloji
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
PAn	Polianilin
PE	Polietilen
PDMS	Poli(dimetilsiloksan)
PIN	Poliindol
(PIN)BF_4	Poliindol tetrafloroborat
PPP	Poli(para-fenilen)
PPy	Polipirol
PVC	Poli(vinil klorür)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEATFB	Tetraetilamonyum tetrafloroborat
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
UV-GB	Ultraviyole-Görünür Bölge
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Son yıllarda, polimerlerin kullanım alanlarının yaygınlaşması, polimerlerle ilgili çalışmaları hızlandırmıştır. Bundan dolayı, bilim adamları yeni polimerlerin sentezlenmesi ve özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmaktadırlar.

Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile birlikte polimerlerin yalıtkan özelliklerinin yanı sıra iletkenlik özelliklerinin de önemli duruma gelmesi ile polimerlerin iletken olabilme özellikleri araştırılmış ve anilin, pirol, tiyofen, indol, inden gibi konjuge π bağlarına sahip maddelerden iletken polimerler sentezlenmiştir.

Çok sayıda doğal ve yapay polimerlerin farklı özelliklerinin olması ve verdikleri kimyasal tepkimeleri inceleme ihtiyacı, yeni bir bilim dalının doğmasına neden olmuştur. Polimer kimyası XX. yüzyılın 20'li ve 30'lu yıllarında bağımsız bir kimya bilimi olarak ortaya çıkmıştır. Polimer kimyası çok kısa bir süre içinde büyük bir gelişim göstermiş XX. yüzyılda ve günümüzde en ileri giden ve günlük hayatta en fazla uygulama alanı bulan bilim dalı haline gelmiştir. Polimerler ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Fakat iletken polimerler günümüzde polimer kimyasının önemli ve yeni bir araştırma konusudur.

İletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardandır. İletken polimerlerin iletkenlik, çözünürlük ve işlenebilirlik gibi mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde sistematik değişiklikler yapmak için değişik yöntemler uygulanmaktadır. Bunlardan birisi iletken polimerlerin kopolimerlerini, kompozit ve blendlerini hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği kimyasal yöntemlerdir [1, 2]. Diğeri ise plastikleştirici rolü oynayan uygun bir dopant ile iletken polimerlerin blendlerini hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği fiziksel yöntemlerdir [3–5].

İletken polimerlerin en çok kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı [6], sensör yapımı [7-11], diyot, transistör [12, 13] ve mikro elektronik aletlerin bataryalarının

[14] yapımıdır. Ayrıca modifiye elektrot yapımı, biyokimyasal analizler, korozyon önleme, elektrokromik cihazlar ve elektroreolojik çalışmalarda kullanılmaktadır [15–17].

İletken polimerler arasında poliindol (PIN), iyi termal kararlılığı, yüksek redoks aktivitesi ve kimyasal kararlılık gibi bazı avantajları nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir [18]. PIN'in elektronik malzemelerde [14], elektrokataliz ve pillerde anot materyali olarak [14], korozyon önlemede [15] ve farmokoloji [16] gibi çeşitli alanlarda uygulamaları bulunmaktadır.

Bu çalışmada; kimyasal polimerleşme ile poliindol (PIN) homopolimeri ve farklı oranlarda poliindol ve poli(dimetilsiloksan) (PDMS) içeren poli(dimetilsiloksan)/poliindol (PDMS/PIN) kompozitleri hazırlanarak, PIN'in özelliklerinin iyileştirilmesi ve yapılarının karakterize edilmesi amaçlandı. Hazırlanan PIN ve PDMS/PIN kompozitleri farklı tekniklerde karakterize edilerek özellikleri incelendi. Ayrıca sentezlenen kompozitlerin film dökme işlemleri başarıyla gerçekleştirildi ve hazırlanan kompozit filmlerine germe-çekme testleri uygulanarak dayanımları belirlendi.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi

Polimerler, genellikle elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Polimerlerin bu özelliğinden yararlanılan geniş kullanım alanları vardır. Yalıtkan özelliğinden başka bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalar sonucu anlaşılmıştır.

H. Shirakawa, (1974), Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. H. Shirakawa, A.J. Hegeer ve A.G. MacDiarmid (1977) sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 Scm^{-1} düzeyine çıktığını gözlemişlerdir. Bunun sonucunda "İletken Polimer" terimi ortaya atılmıştır. Bu değer, gümüş bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 Scm^{-1} düzeyine yakındır. Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır [19].

İletken polimer terimi ortaya atılmadan 1862 yılında elektrokimyasal yöntemle anilinin sülfürik asit çözeltisinde yükseltgendiği ve oluşan mavi-siyah renkli katının Pt elektrotlarda birikerek oluştuğu ve suda çözünmediği belirtilmiştir. 1876 yılında anilinin elektrokimyasal yapısı incelenmiş ve anilinin şarj ve deşarj olabileceği gösterilmiştir [20].

Bir çalışmada, indol monomerinin anodik yükseltgenmesine dayanan poliindol sentezi hakkında bilgi vermişlerdir [7]. Poliindol üstün elektrokromik özellik göstermektedir. Fakat fiziksel özelliklerinin zayıf olduğu görülmüştür. Waltman ve ark. (1984) indol ve türevlerinin elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesi hakkında ayrıntılı araştırma yapmışlardır [21]. Bu polimer hakkında yapılan daha sonraki çalışmalar; sensör yapımında kullanılması, polimerizasyon mekanizması ve fizikokimyasal özelliklerini içermektedir. Maarouf ve ark. (1994) PIN'in elektrokimyasal ve kimyasal polimerleşmesini gerçekleştirmiştir [22, 23].

1994 yılından günümüze kadar iletken polimerlerle ilgili yapılan çalışmalarda iletken polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi, işlenebilme kolaylıklarının ve iletkenliklerinin arttırılabilmesi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi konularında yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar ışığında iletken polimerler pek çok yerde kullanılmaktadır.

2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

İletken polimerler keşfedilmeden önce polimerlerin yalıtkan olduğu düşünülmesinin nedeni, polimer zincirindeki atomların kovalent bağlarla bağlı olmasıdır. Metaller, elektron bulutu ile çevrili, değerlik elektronları delokalize olabilen ve metalik bağlar yapabilen iletkenlerdir. Karbon atomları ile doyurulmuş kovalent bağlı moleküllerde değerlik elektronlarının delokalizasyonu bile söz konusu değildir. Dolayısıyla yük taşıyıcı türlerin hareketi de olanaksızdır. Bir karbon atomlu konjuge molekülde π bağı elektronlarının etkileşimiyle elektron delokalizasyonu sağlanabilir ve uzun konjuge molekül iletken hale geçebilir [24].

Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmeleri gerekir. Buna göre elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler. Elektronların bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. İletken polimerlerin iletkenliği birçok faktöre bağlıdır. Bunlar, dopantın kimyasal aktifliği ve yapısı, doping işlemi, doping seviyesi ve polimerin kristalinitesidir [25].

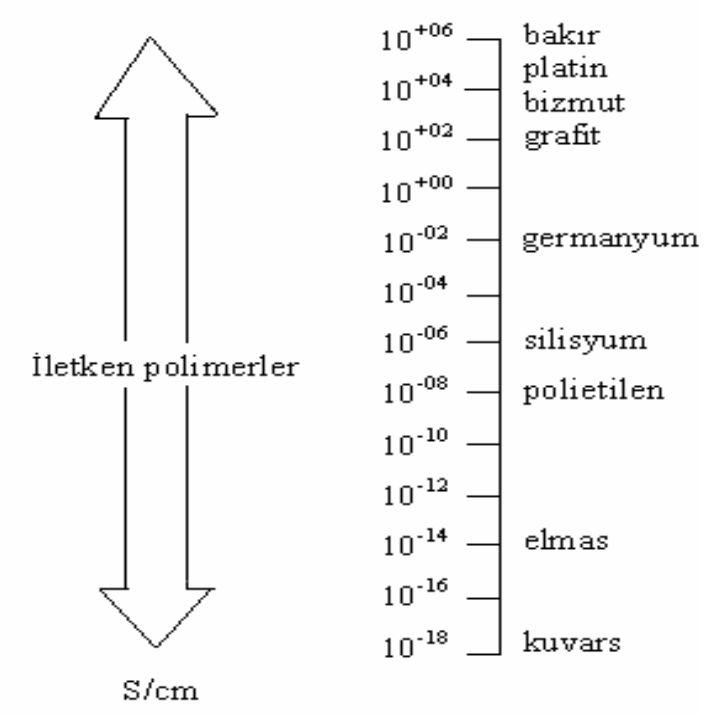
Her enerji düzeyinin kendine özgü elektron alabilme yeteneği vardır. Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için dolu ve boş bandların birbirine yakın olması gerekir.

Eğer bir maddede enerji bandlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtkandır.

Günümüzde bazı polimerlerin metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir. Bu polimerler iletken polimerler olarak adlandırılırlar.

Fotoiletken polimerlerde ise iletkenlik fotokimyasal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Normal hallerinde yalıtkan olan bazı polimerlerin yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlanır. Bu şekilde metallerle karşılaştırılabilecek düzeyde iletken polimerler elde edilir [26].

Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1{,}0x10^{-7}$ Scm^{-1} ile $1{,}0x10^{2}$ Scm^{-1} aralığında değişir [27]. Şekil 2.1'de iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. İletkenlik cetveli [28]

Yarı iletkenler ve konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, değiştirilebilen bir elektrik alanında, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir [27].

$$\sigma = \sigma_o \, e^{-Ea/kT} \qquad (2.1)$$

Bu eşitlikte, σ: İletkenlik (S cm^{-1}), σ_o: Sabit, E_a: Aktifleşme enerjisidir ve bu enerjideki değişiklikler polimerlerde halkalılar camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir. k: Boltzmann sabiti, T: Mutlak sıcaklıktır. Elektriksel iletkenlik (σ), aynı zamanda yük taşıyıcı türlerin sayısı (n_i), her bir taşıyıcının üzerindeki yük (ε_i) ve taşıyıcının mobilitesi (μ_i) ile de doğru orantılıdır. Bu ifade de;

$$\sigma = \Sigma \mu_i \, n_i \, \varepsilon_i \qquad (2.2)$$

eşitliği ile verilir.

2.3. İletken Polimer Hazırlanmasında Doping İşlemi

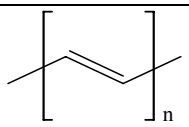
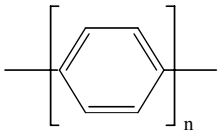
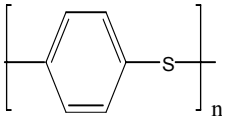
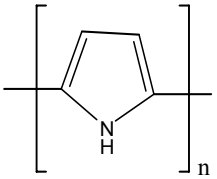
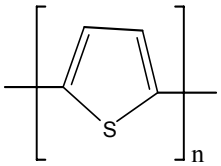
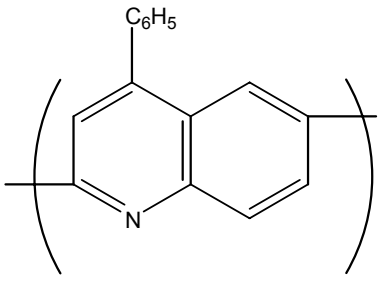
Polimerlerin elektronik yapısı, ya yalıtkan ya da yarı iletken özellik gösterir. İletken polimer hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltgemek gerekmektedir. Buna doping işlemi (katkılama) denir.

Doping yoluyla iletkenliğin sağlanabilmesi şu şekilde açıklanabilir: Polimerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü doping, indirgenmeye karşılık olamak üzere n-türü doping olarak isimlendirilir. Doping işlemi sırasında doping moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, doping molekülleri elektronların enerji kabuklarından geçişlerinde yardımcı olurlar.

Doping yapıcı maddeler veya dopantlar (katkılar) ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler [29]. Dopantların yapısı iletken kararlılığı açısından çok önemlidir. Örneğin, poliasetilen perklorik asitle doping edildiği zaman su ve oksijene karşı çok

dayanıklıdır. Benzer şekilde sodyum florürle doplu poliasetilenin elektrokimyasal dopingi oksijene karşı onu daha da dayanıklı yapar. Poli(3-metiltiyofen) $SO_3CF_3^-$ ile doplandığı zaman (katkılandığında) atmosferik şartlarda kararlılığı daha da artar. İletken polimerlerin kararlılığı benzokinon, azobisizobütironitril gibi antioksidantlarla veya iyon aşılama ile arttırılabilmektedir. Çizelgede 2.1'de çeşitli kimyasal maddelerle doping edilmiş bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir.

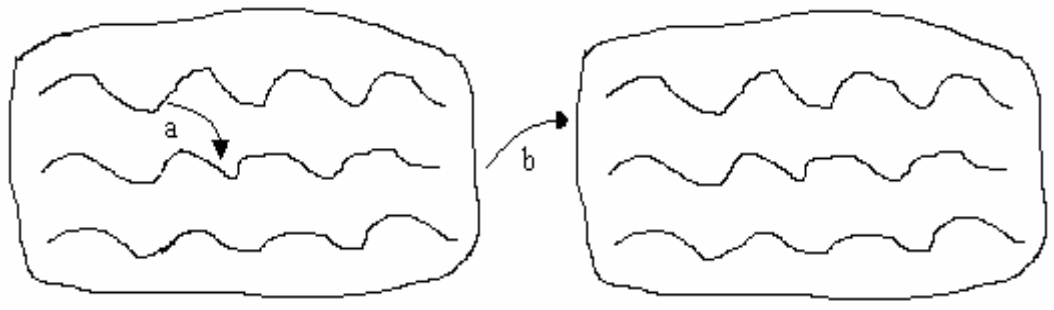
Çizelge 2.1. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri [26]

Polimer	Yapısı	Doping Yöntemi	İletkenliği (S cm^{-1})
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF_5, I_2, Li, K)	500–1,5x10^5
Poli (p-fenilen)		Kimyasal (AsF_5, Li, K)	500
Poli (p-fenilen sülfür)		Kimyasal (AsF_5)	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100
Poli(fenil-kinolin)		Elektrokimyasal Kimyasal (Sodyum naftalür)	50

Her doping yapılan molekülde doping yapan iyon başına 15 karbon atomu olduğu zaman yük odacıkları birbirine bağlanarak değerlik ve iletkenlik seviyeleri arasında yeni bir enerji tabakası oluşur. Böylece elektronların serbestçe hareketleri mümkün olur ve bunun sonucunda da iletkenlik sağlanmış olur. Bu durum yarı iletkenlerdeki doping yapan ve doping olan arasındaki ilişkiden farklıdır. Yarı iletkenlerde doping olanın örneğin, silisyumun atomları ile elektronları, elektron sayısı silisyuma göre az veya çok olan atomlarla yer değiştirir. Halbuki polimerlerde böyle bir atom değişimi söz konusu değildir. Bu atomlar sadece bir aracı rolü oynayarak, polimerlerde enerji seviyelerinde elektron alış verişi işlemine iştirak ederler. Doping olanın miktarı fazla olduğu zaman yük odacıklarının birbirine girmesinden dolayı yük kararsızlığı olur ve bu durum daha çok karbon atomlarının örtülmesine sebep olur. Polimer filminde sadece belirli boyda tek bir zincir olmadığı için iletkenliğin sağlanması güçleşir. Çünkü elektronların bir zincirden diğer bir zincire atlaması zorlaşır [29].

2.3.1. Atlama (hopping) olayı

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Bu olaya atlama (hopping) denilmektedir [27].



Şekil 2.2. Polimer zincirinde elektronik yükün taşınması a) Zincirler arasında yükün taşınması, b) Partiküller arasında yükün taşınması [28]

Şekil 2.2'de de görüldüğü gibi polimer zincirinde elektronik yükün hareketi iki şekilde olmaktadır. Bir kristal yapıda zincirden zincire ve amorf bir bölgede zincirden zincire şeklindedir.

Yapılan bir çalışmada tanecikli yapıdaki düzensiz polimer sistemlerinin hopping iletkenliğinin elektrik yüklü taneciklerin yüksüz taneciklere boşluk açması suretiyle bir tanecikten diğerine geçiş yapmaları sonucu oluştuğu ve sıcaklıkla değiştiği belirlenmiştir [30]. Diğer bir çalışmada ise HCl ile dopinglenmiş emeraldin tuz yapısına sahip bir polianilin iletken polimerinin iletkenlik özellikleri araştırılmıştır. Polimerik yapıda zincirler boyunca ve zincirler arasında elektrik yükünü taşıyan metalik özellik gösteren bölgelerin bulunduğu ve bu bölgelerin amorf bölgelerle çevrili olduğu tespit edilmiş ve iletkenliğin artırılması için zincirler arası etkileşimin de artırılması gerektiği öngörülmüştür [31].

Buradan yola çıkarak ve konjuge sistemlerden biraz taviz verilerek yukarıda bahsedilen hopping olgusunun artırılmasına çalışılmaktadır. Bu ise, son yıllarda aşı ve karışım türü polimerlerin ele alınmasına yol açmıştır.

2.3.2. Soliton, polaron ve bipolaron yapıları

Bir polimere doping olayı kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle yapılır. Yükseltgenme reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.

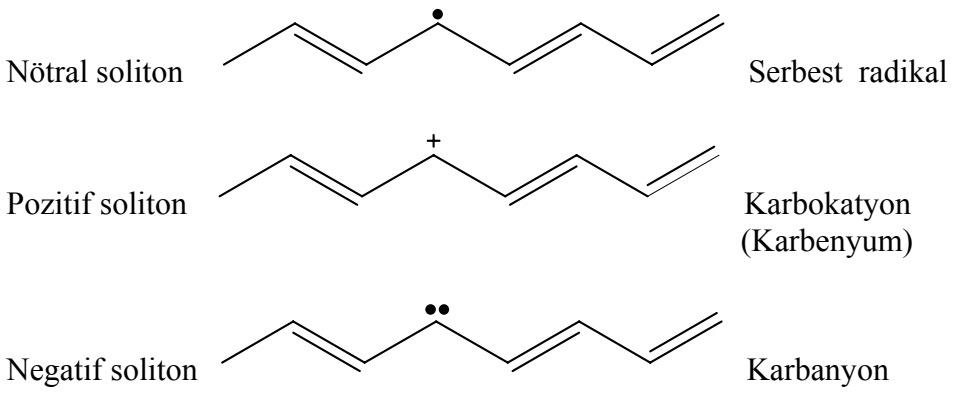
$$P_n \underset{\text{ind}}{\overset{\text{yük}/A^-}{\rightleftharpoons}} [P_n^+ A^-] \underset{\text{ind}}{\overset{\text{yük}/A^-}{\rightleftharpoons}} [P^{2+}2A^-]$$

Burada P_n, polimer zincirinin bir kısmını gösterir. İlk basamak polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu gösterir. İkinci basamak ise, ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon veya dianyonun oluştuğu bipolaron oluşumudur. Ayrıca ilk redoks reaksiyonundan sonra polimerin

yüklü ve nötral kısımları arasında bir transfer kompleksleri oluşabilir. (P_m polimeri gösterir.)

$$\left[P_n^{\bullet +} \; A^- \right] + P_m \longrightarrow \left[(P_n \; P_m)^{\bullet +} \; A^- \right]$$

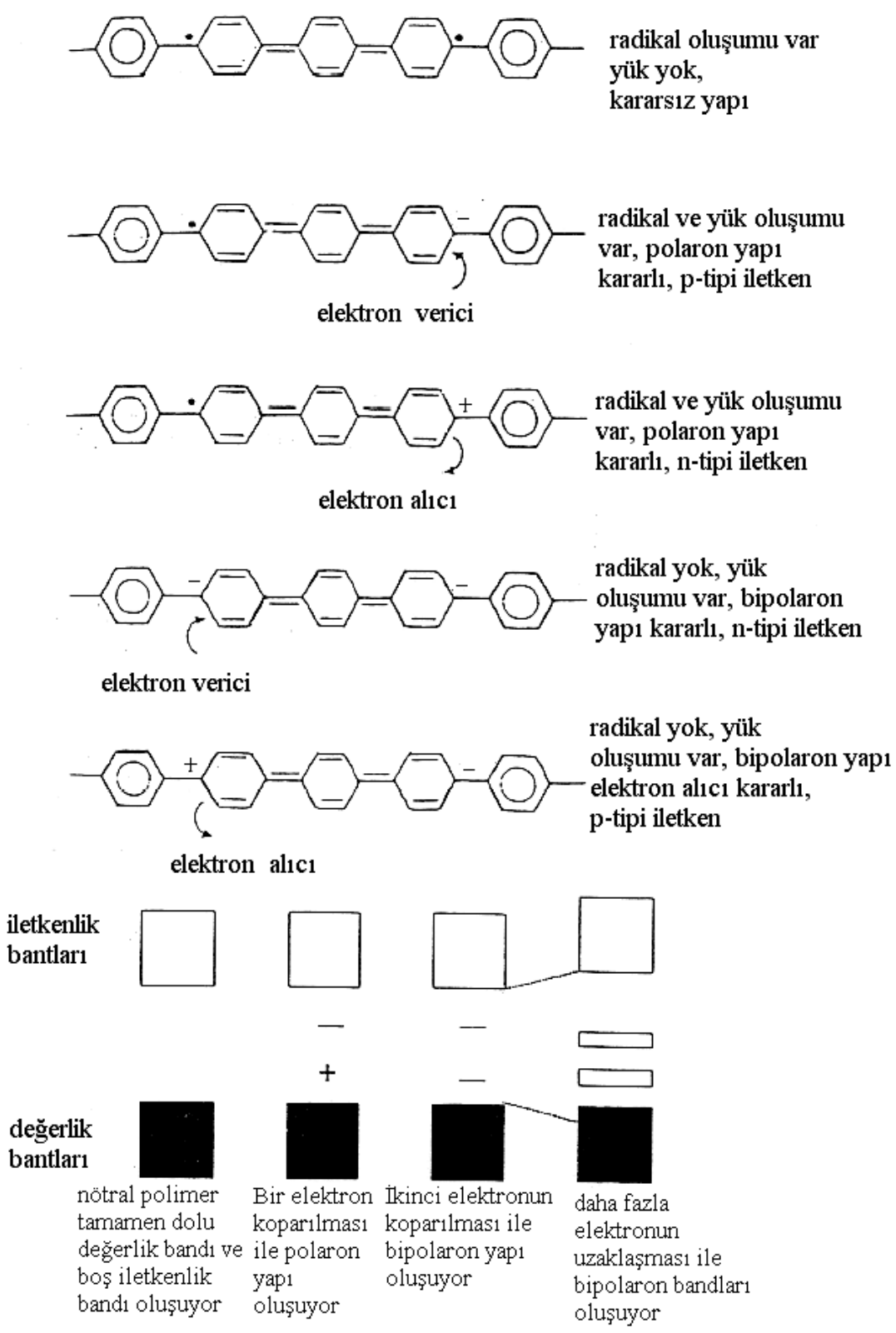
Soliton, polaron ve bipolaron yapılarını kısaca şöylece özetleyebiliriz. İletkenliğin doping yapmak suretiyle artırıldığını daha önceden söylemiştik. Amonyak gazına maruz bırakılan polimerik bir filmin iletkenliği yaklaşık $1{,}0 \times 10^3$ Scm^{-1} artırmıştır [29]. AsF_5, Br_2, I_2 ya da $HClO_4$ gibi p-doping maddelerini kontrollü ilave etmek suretiyle yapıdan bir elektron koparılır ve pozitif bir soliton veya nötral bir soliton oluşturulur.



Benzer bir şekilde negatif bir soliton da, polimeri verici bir molekül ile veya n-doping maddesi ile muamele ederek orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilave edilmesi ile oluşur. Oluşan soliton yapıları içinde, farklı monomer birimleri üzerindeki yük dağılımı karbenyumu (karbokatyon) kararlı kılar. Yüksek doping oranlarında soliton bölgeleri üst üste binme ve yeni orta enerji bandları oluşturma eğilimindedir. Bu yeni enerji bandları ile birleşerek yük odacıkları oluştururlar ve oldukça fazla bir elektron akışına izin verirler.

Band modeline göre iletkenlik, bir yük taşıyıcının çok sayıda yük odacığı boyunca yol alması ve herhangi bir yük odacığı üzerinde kalma süresinin az olması ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte bir yük taşıyıcı engellenebilir ve yeni bir denge

durumu oluşturmak ve polarize olmak için belirli bir noktaya doğru ilerleyebilir. Bu deforme olmuş yapı ile yük taşıyıcıya polaron veya radikal katyon denilir. Solitonların aksine polaronlar ilk enerji engeli yenilmedikçe hareket edemezler. Bu sebeple atlama (hopping) hareketi yapabilirler. Bu nedenle izole edilmiş bir yük taşıyıcı bir polaron oluşturur. Bu yüklerin bir çiftine bipolaron denilir. Bipolaronlar iki radikalin birleşerek yeni bir π bağı oluşturması ile meydana gelirler. Polaronlara göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır. Poli(p-fenilen) ile diğer konjuge iletken polimerlerin çoğunda iletkenlik, polaron ve bipolaronların sayesinde oluşur [26].



Şekil 2.3. Poli(p-fenilen)'de polaron, bipolaron yapıları ile yükseltgenmiş p-tipi polimer için band yapısının gösterilmesi [26].

2.4.İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerleri sentezlemek için kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlardan en çok kullanılanları kimyasal polimerleşme, elektrokimyasal polimerleşme, kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme yöntemleridir. Diğer yöntemlerden bazıları ise polimer-metal kompleksleri (koordinasyon polimerleri), fotokimyasal polimerleşme, metatez (çifte bozunma) polimerleşme, piroliz yöntemleridir.

2.4.1. Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezi

Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücüde çözülerek, katalizör eşliğinde, bir yükseltgenme ve indirgenme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak iletken polimer sentezlenir. Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemin avantajı; istenilen miktarda ve ucuz bir maliyetle ürün elde edebilmek iken dezavantajları ise yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve saf ürün elde edememektir. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken hususlar; polimerleşme esnasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesi, uygun doping maddesi veya katalizör kullanılmasıdır.

Bir çalışmada, çözücü olarak metanol, doping maddesi olarak 2,5 M $FeCl_3$ kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle polimeri hazırlanmış, iletkenliği 190 Scm^{-1}'e ulaştığı belirlenmiştir [32].

2.4.2. Elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezi

Elektropolimerleşme yönteminde; monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan anyon, katyon veya radikal oluşumuna göre anyonik, katyonik veya radikalik bir polimerleşme sağlanmış olur.

Polimerleşme çözeltide olabileceği gibi elektrot üzerinde de olabilir. Elektrot üzerinde polimerleşme olduğunda elde edilen polimer iletken değilse polimerleşme

devam etmez ama iletken ise polimerleşme devam eder. Polimerleşme hücresi genellikle, çalışma, karşı ve referans elektrottan oluşan bir sistemdir. Önce hücre içine konulan monomer çözeltisinin uygun bir voltamogramı alınmakta, daha sonra sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilmektedir.

Elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmenin diğer yöntemlerden üstün yanları vardır. Bunları şöylece sıralayabiliriz: Elektrokimyasal yöntemle tek basamakta polimer elde edilebildiği gibi yüzeyde toplanan polimer destek materyaline ihtiyaç olmaksızın film halinde yüzeyden alınabilmektedir. Ayrıca farklı elektrolitlerde hazırlanan filmler farklı özelliklere sahip olmaktadır. Örneğin farklı karşı iyon içeren politiyofen polimerinin iletkenliklerinin büyüklükçe 5 kat fark ettiği yapılan deneylerde bulunmuştur [33]. Elektrokimyasal polimerleşmede sabit potansiyel ve akım uygulaması, polimerleşmenin başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilmesi mümkündür. Bu nedenle kimyasal yönteme göre daha saf ürünler elde etmek mümkündür [34].

Elektrokimyasal polimerleşmede karşı ve çalışma elektrotu olarak; karbon, altın ve platin elektrotlar, referans elektrot olarak; sulu ortamda çalışılıyorsa doymuş kalomel elektrot, susuz ortamda çalışılıyorsa Ag/AgCl elektrot kullanılmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşme için genellikle aprotik ve polimere uygun çözücüler kullanılır. Bunun yanında iletkenliği artırmak için destek elektrolit ilave edilir ve polimerleşme bu ortamda sağlanır. Örneğin; asetonitril çözücüsüne uygun tuzlar tetraetilamonyum tetrafloroborat (Et_4NF_4B), tetrabutilamonyum tetrafloroborat (Bt_4NF_4B), sodyum tetrafloroborat ($NaBF_4$), sodyum perklorat ($NaClO_4$), lityum perklorat ($LiClO_4$), tetrabütil iyodür (Bt_4I)'dür. Yapılan bir çalışmada; tiyofen asetonitrilde $AgClO_4$ tuzu kullanılarak elektropolimerleştirilmiş, iletkenliği 0,6 Scm^{-1} olarak bulunmuştur [35].

2.4.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin birlikte kullanıldığı iletken polimer sentezi

Bu yöntem aslında elektrokimyasal yöntemden pek farklı değildir. Ancak değişik amaçlar için kullanılan monomerler önce bir kimyasal işleme tabii tutularak dimer, trimer haline veya iki monomerin birbirine bağlanmasından oluşan yeni bir monomere dönüştürülür. Sonra elektrokimyasal işlem uygulanır. Monomere ön kimyasal işlemin uygulanması genelde ard arda kopolimerler eldesinde veya yüksek oksitlenme potansiyeline sahip olduğu zaman yapılır. Örneğin yapılan bir çalışmada önce kimyasal bir yöntem ile furan ve tiyofen halkaları içeren monomer sentezlenip sonra elektrokimyasal polimerleşme uygulanarak ard arda kopolimer elde edilmiştir. Tiyofen 2,07 V'da, furan ise 1,76 V'da polimerleştiği halde tiyofen ve furan halkası içeren birim 1,60 V'da polimerleştirilmiştir [36].

2.4.4. Diğer polimerleşme yöntemleri

İletken polimer sentezlemek için değişik yöntemler de kullanılmaktadır. Bunlardan birisi de gaz fazı yöntemi olup, genellikle monomer, yalıtkan bir polimer matriksi ve bir yükseltgen madde karışımına belli bir sıcaklıkta maruz bırakılarak buhar fazında polimerleştirilip çöktürülmekte ve bu şekilde iletken polimer veya kompozitler hazırlanmaktadır [37].

Fotokimyasal polimerleşme, güneş ışığı varlığında veya UV lambası gibi ortamlarda gerçekleşmektedir. Bu yöntemde polimerleşme fotobaşlatıcılarla başlatılır. Örneğin tiyofenin fotokimyasal polimerleşmesi için rutenyum (II) kompleksleri fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır [35]. Fotoışınlama ile rutenyum (II), rutenyum (III)'e yükseltgenmekte ve polimerleşme bir elektron aktarım ile başlamaktadır. Başka bir çalışmada, anilinin fotokimyasal polimerleşmesi CCl_4 ve tetrabütilamonyum bromür kullanılarak asetonitrilde yapılmıştır [38].

Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi yönteminde monomerdeki tüm çift bağların polimerde kalma özelliği ile diğer polimerleşme yöntemlerinden farklıdır. Kullanılan

katalizörler Ziegler-Natta polimerleşmesinde kullanılanlara benzer hatta aynı olabilir yani geçiş metali organometalik olarak alkillenmiş bileşiklerdir.

Piroliz yöntemin uzun aromatik yapılar oluşturmak için heteropolimerin ısıtılarak heteroatomun uzaklaştırılmasıyla iletken polimerin sentezlenme işlemidir Polimer hidroliz ürünü, piroliz şartlarını içeren kararlı polimerin doğasına ve şekline bağlı olarak bir film veya toz halinde olabilir.

Plazma polimerleşmesi oldukça ince düzgün tabakaların (50–100 A^o) hazırlanması için kullanılan bir tekniktir. Oda sıcaklığında, yüksek manyetik alanda ve istenilen kalınlıkta saf polimer sentezi için kullanılıp, düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için soğuk plazma polimerleşmesi de denilir. Yapılan bir çalışmada plazma polimerleşmesi tekniği ile tiyofenin cam, alüminyum ve NaCl kristalleri gibi çeşitli yüzeylerde filmleri hazırlanmıştır [39].

Başka bir yöntem, iki fazlı bir sistemin ara yüzeyinde iletken polimer sentezlenmesidir. Bu yöntemde; 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 [40].

Emülsiyon polimerleşmesi yönteminde ise monomer apolar veya zayıf bir polar çözücü ile asidik bir tuz, emülsiyon oluşturan dodesilbenzensülfonik asit (DBSA) gibi bir yüzey aktif bir madde ile eş zamanlı karıştırılmakta, belirli sıcaklık ve süre sonunda viskoz bir emülsiyon oluşmaktadır. Bu emülsiyon da çöktürülerek saflaştırılmakta ve iletken polimer elde edilmektedir [41].

2.5.Poliindol ve Türevlerinin Sentezi

Son zamanlarda heteroatomik iletken polimerler ile ilgili çalışmaların artmasının nedeni onların kimyasal kararlılıklarının, polaron ve bipolaron iletkenlik mekanizmalarının ilgi çekmesidir [42]. Literatürde poliindolün ve türevlerinin kapalı yapısının polipirol ve polianiline benzemesine karşın iletkenliğinin daha düşük olduğu ama termal kararlılığının daha iyi olduğu rapor edilmiştir [43]. Ayrıca poliindolün yüksek redoks aktivitesi ve kararlılığı, yavaş bozunma hızı, atmosferik koşullarda kararlılığı (air stability) üsün taraflarıdır [44]. Fakat poliindolün toz halindeyken fiziksel özellikleri iyi değildir.

Poliindol filmlerinin hazırlanması ve yapısal karakterizasyonu ile ilgili çok az çalışma vardır [43]. Makaleler incelendiğinde, indol ve türevlerinin kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle sentezlendiği görülmektedir.

2.5.1. Kimyasal polimerleşme

Kimyasal yöntemle PIN sentezinde, çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bir çalışmada, poliindol üç farklı tuz ve çeşitli çözeltiler kullanılarak azot atmosferinde kimyasal yöntem ile sentezlenmiştir [22]. Tuz olarak demir (III) klorür ($FeCl_3$) ve bakır (II) klorür ($CuCl_2$) tuzları kullanılmış, çözücü olarak da CH_3CN, CH_2Cl_2, CH_3NO_2, C_6H_5OH, C_2H_5OH ve CH_3OH kullanılmıştır. Sentezlenen polimerlerin oda sıcaklığında iletkenlikleri ölçülmüştür ve farklı deneysel koşullarda sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri farklılık gösterdiği gözlenmiştir. $FeCl_3$ kullanılarak sentezlenen PIN 10^{-3} S cm^{-1} iletkenlik gösterirken, $CuCl_2$ ile hazırlanan PIN'de 10^{-2} S cm^{-1} iletkenlik gözlenmiştir.

Bir diğer çalışmada, PIN, $FeCl_3$ tuzu kullanılarak kloroform, su karışımında sentezlenmiştir [45]. Elde edilen bu PIN'ün tiyol ile 1:1 oranında kompoziti hazırlanmıştır ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Sonuçta, hazırlanan kompozitin iletkenliği oda sıcaklığında 7,0 S cm^{-1} 'e kadar artmıştır.

Rajasudha ve ark. (2005), PIN ile PVA, PVAc ve sodyum dodesilsülfat kullanarak çeşitli kompozitler sentezlemiş ve sentezlenen kompozitleri kolloidal boyutta incelemişlerdir [46]. Farklı oranlarda tuz/monomer kullanarak sulu ve susuz ortamlarda sentezledikleri PIN'lerin karakterizasyonunu yapmışlardır. Yükseltgen olarak, demir (III) klorür ($FeCl_3$) ve amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$) tuzlarını kullanmışlardır. Hazırladıkları kompozitlerin tanecik boyutlarını ölçmüşler ve içlerinde en küçük tanecik boyutunu sodyum dodesilsülfat ile hazırlanan kompozitin gösterdiğini bulmuşlardır.

2.5.2. Elektrokimyasal polimerleşme

PIN'la ilgili elektrokimyasal polimerleşme ile sentezlenmesi çalışmaları, kimyasal yöntemin kullanıldığı çalışmalara göre daha fazladır.

Bir çalışmada [47], susuz ortamda, $LiClO_4$ ve $LiBF_4$ çözeltileri kullanılarak elektrokimyasal yöntem ile PIN sentezlenmiştir. Sentezlenen PIN'in kararlı olduğu ve elektrokromik özellikler gösteren iletken bir polimer olduğu görülmüştür. PIN'in oda sıcaklığındaki iletkenliği, $5x10^{-3}$ - $8x10^{-2}$ Scm^{-1} aralığında bulunmuştur.

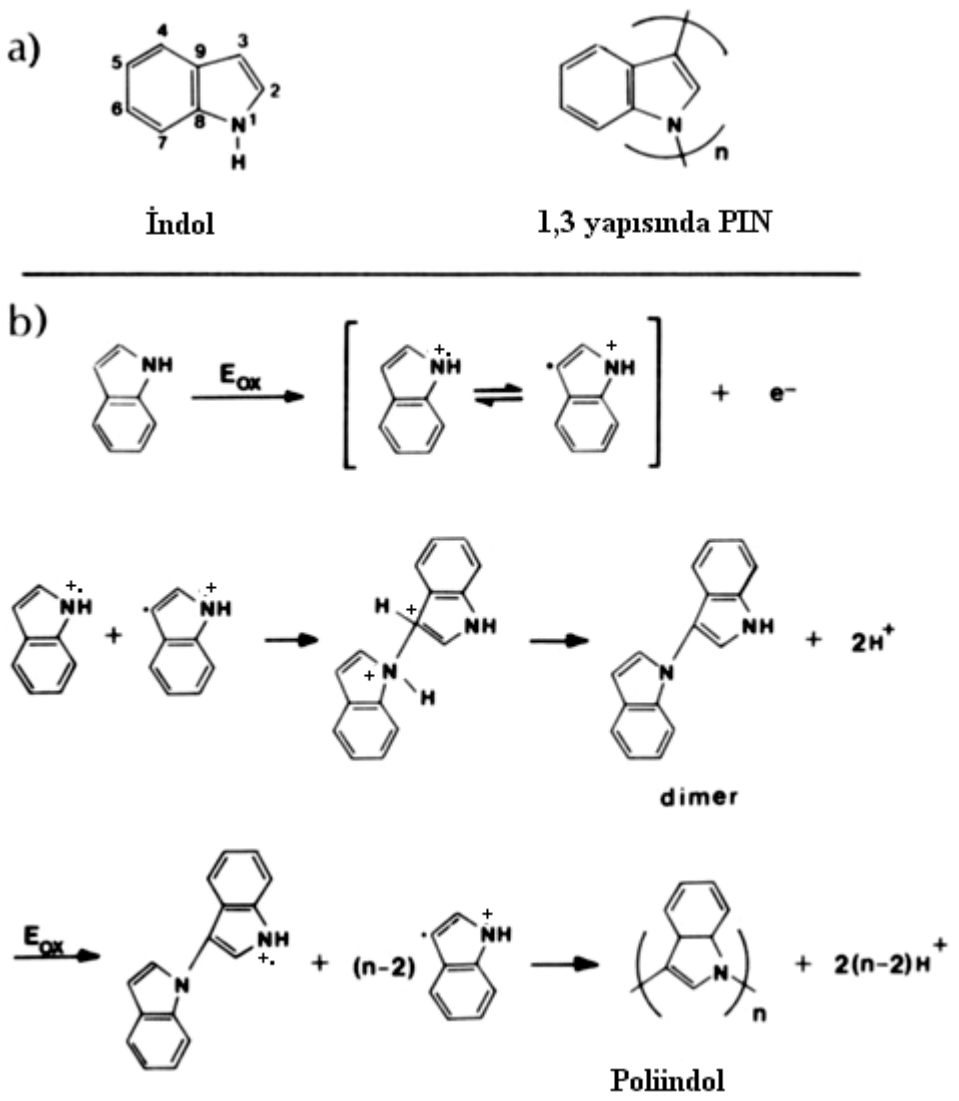
Waltman ve ark. (1984) bir çalışmalarında [21], elektrokimyasal yöntemle PIN ve bazı türevlerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada, referans elektrot olarak NaCl doymuş kalomel elektrot, karşı elektrot olarak altın ve çalışma elektrodu olarak Pt kullanılmıştır. İndol türevleri olarak 1-metilindol ile 7-metilindol arasındaki monomerleri, indol–2-karboksilik asit, 3-siyanoindol, 5-aminoindol gibi monomerler kullanılarak, elde edilen polimerlerin film haline gelip gelmedikleri ile ilgili geniş araştırmalar yapılmıştır. Ayrıca indol monomerlerinin polimerleşme sonunda olası yapıları araştırılmıştır. Sonuçlar poli(1,5-indol), poli(2,6-indol) ve poli(1,3-indol) üzerinde yoğunlaşmıştır. Sonuçta bu çalışmada olası poliindol yapısı poli(1,3-indol) kabul edilmiştir. Fakat indolün polimerleşmesinin genellikle 2,3 mekanizması üzerinden yürüdüğü kabul edilmektedir [48].

Elektrokimyasal çöktürme ile PIN filmlerinin elde edildiği bir çalışmada, 0,03 M indol içeren bortriflorür dietil eter (BFEE) içinde sentezlenmiştir [49]. Elde edilen PIN filminin 10^{-1} Scm^{-1} iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada FTIR ve ^{1}H NMR verilerinden 2. ve 3. karbon atomlarının polimerleşme mekanizmasında yer aldığı, polimerleşmenin 2,3 mekanizması üzerinden yürüdüğü belirtilmiştir.

PIN ve poli(5-siyanoindol)'ün elektrokimyasal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, $LiClO_4$ ve asetonitril kullanılarak sentezlenmiştir [50]. Bu çalışmada, sentezlenen polimerlerin aynı elektrokimyasal özellikleri gösterdikleri açıklanmıştır.

Pirol bazlı heterohalkalı konjuge polimerlerin optik özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, elektrokimyasal polimerleşme ile poliindol türevleri elde edilmiştir [51]. Araştırmalar sonucunda, polimerler sıvı fazda kloroformda maviden mavi-yeşile geçiş göstermiştir. İndol'ün polimerleşme ile modifikasyonu ve fenilen ile kopolimerleşmesi ile polimerlerin fotolüminesans özelliklerinin iyileştiği görülmüştür.

Elektrokimyasal yolla hazırlanan poliindol tetrafloroborat'ın polimerleşme mekanizması ve fizikokimyasal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, 0,7 V potansiyelde poliindol tetrafloroborat ($(PIN)BF_4$) film formunda elde edilmiş ve FTIR ve TGA gibi karakterizasyon çalışmaları ile PIN'in yüksek sıcaklıkta kararlı olduğu bulunmuştur [52]. PIN için türetilen polimerleşme mekanizması ise genellikle 2,3 mekanizması olmasına rağmen bu çalışmada 1,3 mekanizması önerilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. a) İndol ve 1,3 yapısında polimerleşmiş PIN, b) PIN için 1,3 polimerleşme mekanizması [52]

Elektrokimyasal yolla polimerler elde edilirken, dopant eşliğinde potansiyel uygulanarak polimerleşme gerçekleşir. Bir çalışmada, polimer elde edildikten sonra elektrokimyasal yolla aşırı yükseltgenmeye uğratılmıştır [49]. Aşırı yükseltgenme ile PIN'in bozunup elektroaktif özelliklerini kaybettiği görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada, sulu ortamda elde edilen PIN'in film kalınlığının kontrolünün susuz ortamda elde edilenden daha zor olduğu bulunmuştur.

2.6. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler üzerine yapılan çalışmaların amacı elektriksel iletkenliği metallerinkine yakın, üstün mekaniksel ve termal özelliklere sahip, hafif, ucuz, kolay şekillenebilen malzemeler oluşturabilmektir. Bu yaklaşımla sentezlenen iletken polimerler teknolojide birçok uygulama alanı bulmuştur. Çeyrek yüzyıl süresince sentezlenmiş iletken polimerler arasında poliindol ve onun türevleri de büyük ilgi görmektedirler.

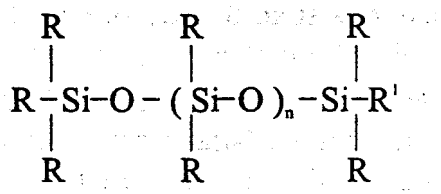
İletken polimerlerin başlıca kullanım alanları şunlardır:

- Şarj olabilen pil yapımında
- Diyot, transistör, kapasitör yapımında
- pH sensörlerinde
- Gaz sensörlerinde
- Biyosensörlerde
- Elektronik aletlerde
- Fotoelektrokimyasal hücrelerde
- Elektrokromik aletlerde
- İyon seçici elektrot yapımında
- Korozyon inhibitörü olarak
- Elektroreolojik çalışmalarda

2.7. SİLİKONLAR

2.7.1. Tanım

Silikonlar Şekil 2.5'de verilen genel formülle tanımlanan, silisyum-oksijen bağından oluşmuş bir ana zincir ve buna bağlı alifatik veya aromatik, çeşitli fonksiyonel gruplar veya elementler içerebilen yan (R. alkil grupları) ve uç gruplar (R^1: alkil grupları) taşıyan çok farklı özelliklerde çok geniş bir polimer ailesidir. Burada "n" tekrarlanan birim sayısını gösterir. R ve R^1 aynı tür alkil grubu olabilecekleri gibi farklı da olabilirler. Silikon terimi çok eski bir çalışmada araştırmacıların oksijenin silisyuma, ketonlarda olduğu gibi, çift bağ ile bağlandığını düşünmeleri sonucunda yanlışlıkla kullanılmış. Ancak daha sonra yapısı aydınlatılmasına karşın isim değişmeden kalmıştır. UIPAC silikonları poliorganosiloksan bileşikler olarak adlandırılmaktadır [53].



Şekil 2.5. Silikonların genel yapısı

"n" tekrarlanan birim sayısının 0-3 arasında olduğu monomerik veya oligomerik silikonlar sıvı haldedir. Son derece saf olan bu sıvılar çok düşük toksisiteleri inertlikleri ve çok düşük çözünürlükleri nedeniyle temizleme, parlatma, vb amacıyla kullanılır. Difenilmetilsilil uç gruplu oligomerler mükemmel ısıl, yükseltgenme ve kimyasal dirençleri nedeniyle difüzyon pompalarında vakum sıvısı olarak değerlendirilirler. Tekrarlanan birim "n"in daha büyük olduğu silikonlar ana zincir uzunluğunun artması ve dallanma ile sıvı bileşiklerde sakızımsı yapılara ve bunların çapraz bağlanmasıyla elastomerik malzemelere kadar çok farklı uygulamalarda kullanılan çok farklı özelliklerde ürünlerdir [54].

R ve R^1 gruplarının metil grubu (CH_3 -) olduğu poli(dimetilsiloksan)lar bu geniş polimer ailesinin en basit yapıdaki üyesidir. Bu polimerlerde ana zincirde Si-O ve silisyuma bağlı iki metil grubu "D' birimini trimetilsiloksi grubu (CH_3) SiO-, ise sırasıyla "D" ve "M" grubu olarak adlandırılır. Dolayısıyla poli(dimetilsiloksan)lar kısaca MD, M kapalı formülü ile gösterilir. Bu silikonlar yalnızca doğrusal polimerler değildir. Sırasıyla T ve Q grupları olarak anılan CH_3-$Si(O)_2O$-, ve $Si(O)_3O$- yapıdaki dallanma noktaları bulunan dallanmış veya çapraz bağlı polimerik yapılar da olabilirler. Dallamanın yapının esnekliğini azalttığı çapraz bağlamanın ise elastomerik ancak çözünmez ve erimez termoset yapılara yol açığı not edilmelidir [55].

Ticari olarak düşük ve orta mol kütlesinda farklı uç gruplar içeren poli(dimetilsiloksan) önpolimerleri bulmak mümkündür. Uç grupları silanol (-Si-OH) olan poli(dimetilsiloksan)lar reaktif bileşiklerdir. Asidik ve ılımlı bazik koşullarda bu hidroksil uç grupları oda sıcaklığında kondenzasyona uğrayıp çapraz bağ sağlarlar. Bu nedenle bu tür silikon "oda sıcaklığında vulkanize olabilen" polimer grubuna girer. Bu tür silikon polimerlerini diğer poliakoksisilanlar ve poliüretan, polikarbonatlar, vb. gibi polimer ile reaksiyona sokarak farklı özelliklerde blok kopolimerler sentezlemek mümkündür. Poli(dimetilsiloksan)ların uç gruplarına veya ana zincire belli aralıklarla vinil grupları (CH_2= CH- veya CH=CH takılabilir. Bu gruplar özellikle sıcakta, katalizör varlığında vulkanize edilerek çapraz bağlı çok farklı özelliklerde polimerik ürünlere dönüştürülebilir. Hidrit (Si-H) uç gruplu olanlar silonal uç gruplu olanlarla katalizör varlığında reaksiyona girerek yeni ürünler elde edilebilir. Aminopropil (Si-CH_2CH_2-CH_2-NH_2) uç gruplu olanlar poliimid, poliüretan ve polikarbonatlar ile blok kopolimerlerin hazırlanmasında kullanılır. Karbinol (Si-R-OCH_2 CH_2 OH_2) uç gruplu olanlar ekonomik açıdan daha ucuz ürünlerin üretimi için poliüretan, epoksil, polyesterler ve fenolik reçinelerle reaksiyona sokulur. Klorometil (Si-CH_2Cl) uç gruplu olanlar polieter-polisilioksan kopolimerlerinin üretiminde ara girdi olarak değerlendirilir [56].

2.7.2. Üretim ve modifikasyon

Günümüzde silikon polimerlerinin elde edilmesinde ham madde olarak en yaygın Rochow senteziyle üretilen organosilanlar kullanılır En çok kullanılan organosilan dimetildiklorosilandır. Bu silikon monomerinin üretildiği birçok proseste, aşağıdaki formüllerle ifade edilebilecek Rochow sentezi akışkan yataklı reaktörlerde sürekli sistemde gerçekleştirilir. Yaklaşık %97 saflıkta silikon metali akışkanlaştırılacak boyutta parçalanır, bakır katalizörler ile karıştırılır ve sıcaklığı ceketten kontrol edilen reaktörlere konur. Akışkanlaşma kolona buhar olarak beslenen ikinci reaktant, klorometan ile sağlanır. İstenilen sıcaklık ve alıkonma süresi sağlanarak dönüşüm gerçekleştirilir. Dönüşüm genellikle %50 civarındadır. Dönüşmeyen klorometan damıtma ile silan bileşiğinden ayrılır ve akışkan reaktöre geri beslenir. Klorosilanların reaksiyon sıcaklığında paslanmaz çelik dışında malzemelerle reaksiyona girdiği not edilmelidir. Dolayısıyla paslanmaz çelik malzeme kullanılmalıdır. Klorosilanlar havadaki nem ile hidroliz olabilir, bu korozif HCl çıkışına ve polimer jel oluşumuna yo açabilir, gerekli önlemler alınmalıdır.

$$nSi + 2NCH_2Cl \longrightarrow n(CH_3)SiCl_2$$

Silikon polimerlerin üretiminde ikinci adım hidrolizleme, alternatif olarak metanolleme ve halkalı dimetilsiloksan veya hidroksil (veya SiCl) uç gruplarına sahip doğrusal dimetilsiloksan oligomerlerin eldesidir [57].

Hidroliz prosesinin oluşan dimetilsiloksan veya hidroksil uç grubu taşıyan doğrusal dimetilsiloksanlar sırasıyla aşağıdaki reaksiyonları ifade edilebilir.

$$n(CH_3)_2\,SiCl_2 + n\,H_2O \longrightarrow ((CH_3)SiO)_3 + 2n\,HCl \qquad \text{ve}$$

$$m(CH_3)SiCl_2 + (m+1)H_2O \longrightarrow HO\,((CH_3)SiO)_2H + 2mHCl$$

Reaksiyonda fazla miktarda su kullanıldığında SiCl uç grubuna sahip doğrusal dimetilsiloksan yapıları oluşmaktadır.

$(n+1)\ (CH_3)_2\ SiCl_2 + (m+1)H_2O \rightarrow Cl\ (CH_3)_2\ SiO((CH_3)_2\ SiO)_2\ H+2(n+1)HCl$

Hidroliz işlemi sürekli sistemde %25 HCl çözeltisinin katalizörlüğünde gerçekleştirilir. Hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan üründe halkalı oligomer/ doğrusal oligomer oranı 1/1 veya 1/2 arasındadır. Bu oran hidroliz koşullarına ve kullanılan katalizör derişimine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin hidroklorik asitin ortamdan hemen uzaklaştırılması durumunda nötralleşme işlemi tam olarak gerçekleşemez ve bu bazik ortamda ürünlerin üçte ikisi halkalı yapıda açığa çıkar. Sonraki proses adımların kondenzasyon veya denge polimerizasyonunda elde edilecek sonuç ürünün mol kütlesi ve dolayısı ile birçok fiziksel özellikleri bu üründe halkalı ve doğrusal oligomer oranına bağlı olduğu için reaksiyonların istenilen yönde yönlendirilebilmesi için reaksiyon koşullarının hassasiyetle ayarlanması ve kontrolü gerekir [56-58].

Metanolleme prosesi hidroliz ile oligomer üretimine alternatif bir yöntemdir. Bu proseste oluşan temel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir. Hidroliz prosesinde olduğu gibi burada da hem halkalı hem de doğrusal oligomerler oluşur.

$n(CH_3)_2\ SiCl_2\ + 2n\ CH_3OH \rightarrow((CH_3)_2SiO)_n+2nCH_3Cl + H_2O$

$n(CH_3)_2\ SiCl_2\ + 2n\ CH_3OH \rightarrow HO\ ((CH_3)_2SiO)_nH+2nCH_3Cl + (n-1)H_2O$

Metanolleme reaksiyonlarını Rochow sentezi ile birlikte yapan prosesler vardır. Genellikle düşük kaynama noktalı halkalı yapılar ve klorometan reaktörün üs kısmından alınarak reaktöre tekrar yüklenir veya sonraki aşamalarda damıtma ile ortamdan ayrılır ve geri besleme yapılır [59].

2.7.3. Yapısal özellikleri

Silikonlar yüksek sıcaklıklardaki mükemmel dayanıklılıkları, UV radyasyonu ile bozunmamaları, yüzey özellikleri iyi dielektrik nitelikleri nedeniyle her geçen gün artan bir şekilde organik kaynaklı polimerlerin yerini almaktadır.

Polisiloksanlar düşük veya yüksek sıcaklıkta radyasyon ve kimyasal maddelerin birçoğu ile etkileştiklerinde son derece kararlı kalabilirler. Polisiloksanların kararlılıklarını arttırmak için bazı durumlarda organik polimerler ile birleştirilip kullanılırlar.

Polisiloksanların özellikle silikon akışkanların ısı kapasiteleri yüksektir. Elastomerler ve reçinelerin ısıl davranışları ise kullanılan dolgu malzemelerine göre de değişmektedir. Dolgu maddesi içermeyen silikon polimerlerin ısı1 iletkenlikleri $4x10^4$ $Calcm^{-1}sn^{-1}C$ civarındadır. Bu ısıl özelliklerinden dolayı difüzyon pompalarında akışkan olarak, fırın kaplarında conta olarak, düşük sıcaklık gresi ve ısı transfer akışkanı olarak kullanılırlar.

Silikon akışkanlardan en önemlisi poli(dimetilsiloksan) olup mol kütlesine bağlı olarak çok farklı viskozitelerde bulunurlar. Silikonlar sıvı halde iken Newtonian davranıştan önemli oranda sapma gösterirler. Viskoziteleri sıcaklık ile düşer ama düşüş miktarı çok küçüktür. Dolgu maddesi eklendiğinde Newtonian davranıştan sapmaları artar [60- 63].

Poli(dimetilsiloksan) polimeri çok iyi yalıtkandır. Dielektrik özellikleri sübstitüentler ile değiştirilebilir. Eğer yapıya geniş yan gruplu bir hidrokarbon (örneğin, n-oktil) yerleştirilirse direnç ve dielektrik sabiti hidrokarbon akışkanlarınkine yakın değerlere ulaşır. Yapıya çok sayıda polar grup takıldığında ise, dielektrik sabitleri, hidrokarbonlarınkinden tam 8 kat daha büyük olacaktır. Silikonlar ısıl bozunma veya yanmadan sonra elektriksel izolasyon özelliklerini kaybetmeyen yegane polimerlerdir [64].

Ticari silikonların ışık geçirgenlikleri düşüktür. Hatta bazıları hiç geçirgen değildir. Kullanılan katkı ve dolgu malzemeleri ile bu özellikleri çok faz değişmemektedir. Işık geçirgenliği diğer elastomerlere oranla daha geniş ve büyük dalga boylarındadır. UV radyasyonu bazı kopolimer yapılarında bulunan silikon karbon bağını kırar.

Silikonlar özellikle düşük difüzyon dirençleri nedeniyle yüksek geçirgenlik gösterirler. Dolgu ve katkı maddelerinin ilavesiyle geçirgenlikleri azalır. Geçirgenlik özellikleri sayesinde kan oksijenatörleri, kontrollü ilaç salımı, kumaş kaplama, kontakt lens, bitki terlemesini önleme ve radyoaktif gaz ayrımı gibi işlemlerde kullanılırlar.

Silikon elastomerler düşük camsı geçiş ve erime sıcaklıkları, zayıf moleküller arası bağları ve yüksek zincir hareketlilikleri ile tanımlanırlar. Silikonelastomerler 70°C'e kadar özelliklerini kaybetmezler yüksek sıcaklık ve oda sıcaklığında vulkanize edilebilen (çapraz bağlanabilen) silikon elastomerler mevcuttur. Çapraz bağ yoğunluğu elastomerik özelliklerini değiştirir [63].

2.7.4. Kullanım alanları

Yüksek sıcaklıklarda kararlı olan ve ısı transfer katsayıları yüksek olan silikon akışkanların en yaygın kullanım alanları ısı transfer ortamlarıdır. Organik bazlı yağlara oranla daha az uçucu bileşen içermeleri ve yüksek sıcaklıklarda yanmaya, kararmaya uğramaları tercih edilmelerinin nedenlerindendir. Birçok organik bileşik için absorband olarak kullanılırlar. Silikonlar, düşük viskoziteli akışkanlar olarak düşük sıcaklıklarda iyi performansları ve iyi ısı iletim özellikleri gösterdiklerinden genellikle difüzyon pompalarında veya yüksek sıcaklık gresi ve ısı transfer ortamı olarak yağ banyolarında kullanılırlar. Ayrıca, plastikleştirici ve yüzey yağlayıcı olarak değerlendirilirler.

Vinil cilalar ve parlatıcıları katkı olarak kalıp ayrıcalarında kullanırlar. Dielektrik özellikleri kapasitörlerde; yüzey özellikleri fermentörler ve köpük oluşumu sorununun görüldüğü her yerde kullanılmalarını sağlamaktadır. Boyalara koruyucu nitelikler kazandırırlar. Deri ile mükemmel uyumları sonucu el kremlerinde ve optik özellikleri ile fotokopi makinelerinde toner olarak karşımıza çıkarlar. Silikonların yüksek viskoziteli olanları ise; sayaç, saat, motor gibi elektro-mekanik cihazlarda yağlayıcı ve ısı iletici olarak değerlendirilirler.

Silikon elastomerlerin vücut ile mükemmel uyumları sayesinde medikal alanda kullanımları yaygındır. Kolay şekillendirilebilmeleri ve fiziksel özelliklerinin kolayca değiştirilebilmesi, kalıplanarak şekle sokulabilmelerini ve otomobil sayesinde kullanılmalarına olanak sağlar. Yüksek ve düşük sıcaklık performansları çok iyi olduğundan fırınlarda conta ve fırın kaplarında kaplayıcı olarak kullanılırlar. Gaz geçirgenliklerinin yüksek olması fermentörlerin yapımında yanık-yara tedavilerinde kullanım olanağı sağlamaktadır. Yanmamaları ve yalıtkan olmaları kullanım alanlarını (izolasyon, dolgu, vb) genişletmiştir [62].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler

3.1.1. Kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Temin Edilen Üretici Firma
İndol (M_A=117,15 g/mol, ≥ %99 saflıkta)	Merck
Demir (III) klorür (susuz, M_A=162,2 g/mol, ≥ %98 saflıkta)	Merck
Poli (dimetilsilokan) (d=0,97 g/mL, susuz)	Across Organics
Kloroform (d=1,479-1,489 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	Riedel-de Haën
Etanol (d=0,79 g/mL, susuz)	Carlo Erba
Metanol (d=0,791 g/mL, %99 saflıkta)	Lab-Scan
Dimetil sülfoksit (d=1,101 g/mL, %99,9 saflıkta)	DOP
Aseton (d=0,790 g/mL, %99 saflıkta)	Merck
Dimetilformamit (d=0,944 g/mL, > %99,8 saflıkta)	Carlo Erba
Benzen (d=0,878-0,879 g/mL, > %99,5 saflıkta)	Merck
1,4-dioksan (d=1,032-1,033 g/mL, > %99 saflıkta)	Merck
Asetonitril (d=0,786 g/mL, %99,5 saflıkta)	Carlo Erba
Etil asetat (d=0,901 g/mL, %99 saflıkta)	Lab-Scan
Karbon tetraklorür (d=1,594 g/mL, %99,95 saflıkta)	Kimetsan
HCl (d=1,19 g/mL, %37'lik)	Emir Kimya
Tetrahidrofuran (d=0,887-0,889 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	Merck
1,1,2,2-tetrakloroetan (d=1,586 g/mL, %98 saflıkta)	BDH Chemicals
Potasyum tiyosiyanat (M_A=97,18 g/mol, %98 saflıkta)	Merck

3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler

Vakum etüvü

Sentezlenen polimer ve kompozitler, 150 mbar'a kadar düşük basınçlara inebilen Heraeus D–6450 Hanau Model vakum etüvünde kurutuldu.

Dijital kumpas

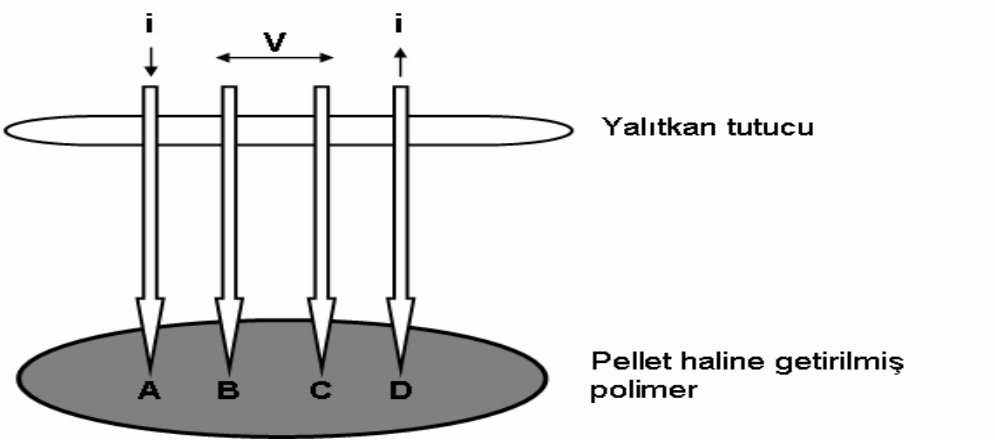
İletkenlik, yoğunluk ve dielektrik ölçümleri için pellet haline getirilen homopolimer ve kompozitlerin kalınlıkları Mitutoyo marka dijital kumpas ile ölçüldü.

Çözünürlük testi

Örneklerin çözünürlük testleri, çeşitli çözücüler kullanılarak oda sıcaklığında ve çözücülerin kendi kaynama sıcaklıklarında gerçekleştirildi. Bu işlem için örneklerden 0,015 g alınıp, 5 mL çözücü içerisine karıştırıldı ve çözünürlükleri gözlendi.

Dört nokta iletkenlik ölçer (Four Probe) cihazı ve iletkenlik ölçümü

Pellet haline getirilen homopolimer ve kompozitlerin iletkenlik ölçümleri; doğru (DC) veya alternatif akım (AC) kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile gerçekleştirilebilir. DC ölçümlerinde net yük sedece polimerin içinden geçtiği halde, AC ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişebilen bir elektrik alan frekansının fonksiyonu olarak ölçülür. En sık kullanılan teknik Van Der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniğidir. Bu teknikte sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere dört adet elektrot yerleştirilir. İkisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü [32]

Polimerin iletkenliği Eş.3.1 ile hesaplanabilir [32].

$$\sigma = \frac{ln2}{\pi d}\frac{I}{V} \qquad (3.1)$$

Bu eşitlikte;

σ: İletkenlik (Scm^{-1}) i: Numuneden geçen akım

d: Numunenin kalınlığı V: Polimere uygulanan potansiyeldir.

Sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin iletkenlikleri dört nokta tekniği kullanılarak ölçüldü. Sentezlenen polimer numuneleri 0,065 g standart kütlede alınarak tartıldı ve 3 ton/cm^2 basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında pelletler haline getirildi. Daha sonra numunelerin kalınlıkları dijital kumpasla ölçüldü. Bu şekilde hazırlanan numunelerin DC iletkenlikleri prop aralığı 1 mm, prop çapı 0,1 mm olan PC CARD 1716, PCLD 8710 model, bilgisayar destekli dört nokta iletkenlik ölçer cihazı ile oda sıcaklığında ölçüldü.

Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri de dört nokta tekniği kullanılarak yapıldı. Pelletlerin yerleştirildiği numune hücresi 0-50^oC arasında ısıtma-soğutma yapabilmektedir. Bilgisayar kontrollü cihaz; sıcaklık, 0^oC'dan 50^oC'a 10'ar derece artacak ve daha sonra tekrar 50^oC'dan 10'ar derece azalarak 0^oC'a düşecek şekilde programlamlanarak iletkenlikler ölçüldü.

Gouy terazisi

PIN ve kompozitlerin gram manyetik duyarlılık (gram manyetik duyarlılık) ölçümleri Sherwood Scientific, MKI model Gouy terazisi ile 21°C sıcaklıkta yapıldı. İnce toz haline getirilen örnekler, boyu 7 cm çapı 0,3 cm olan pyreks tüp içersine 1,5 cm'den az olmamak üzere konuldu. Sonra bu tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana kadar beklenerek ölçümler alındı. Gram manyetik duyarlılık (X_g) Eş.3.2 ile hesaplandı.

$$X_g = \frac{C_{kal} l(R - R_0)}{m10^9} \tag{3.2}$$

Bu eşitlikte;

C_{kal}: Kalibrasyon sabiti (T = 21°C, $R_{standart}$ = 956, R_0= -28)

C_{kal} = 1002/ ($R_{standart} - R_0$)

X_g: Kütle Manyetik Duyarlılık

l : Örnek boyutu (cm)

R: Örnek tüpteyken alınan ölçüm

R_0: Tüp boşken alınan ölçüm

m: Örneğin kütlesi (g)

Yoğunluk ölçümleri

Sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin yoğunlukları; polimerlerin kütleleri ve hacimleri belirlenerek hesaplandı. Sentezlenen polimer numuneleri 0,065 g standart kütlede tartıldı ve 5 ton/cm^2 basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında pelletler haline getirildi. Pellet haline getirilen homopolimer ve kompozitlerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü. Silindirin hacmini veren V = π x r^2 x h formülünden pelletlerin hacmi g/cm^3 cinsinden hesaplandı. Pelletler tartılarak kütleleri belirlendi. d = m/V formülü kullanılarak polimerlerin yoğunlukları hesaplandı.

Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Susuz KBr içerisine karıştırılarak pelletleri hazırlanan örneklerin FTIR spektrumları, ATI UNICAM model spektrometre kullanılarak alındı.

Ultraviyole-görünür bölge (UV-GB) spektrometresi

Örneklerin UV-GB spektrumları, ATI UNICAM UV 2 model spektrometre ile 250–800 nm dalga boyları aralığında alındı.

Termogravimetrik analiz-Diferansiyel taramalı kalorimetre (TGA-DSC) cihazı:

Örneklerin ısıl geçişleri, ısıl bozunmaları ve kütle kayıpları; $N_{2(g)}$ atmosferinde, 10^oC dk^{-1} ısıtma hızında, 30-900^oC sıcaklık aralığında, Perkin Elmer-Pyris Diamond model TGA-DSC cihazı ile incelendi.

Elementel analiz cihazı

PIN ve PDMS homopolimerleri ile PDMS/PIN kompozitlerinin %C, %H ve %N içerikleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarda, LECO CHNS-932 model elementel analiz cihazı ile tayin edildi.

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

Numunelerdeki demir miktarı; Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, Perkin Elmer marka ICP-OES 5300 DV cihazı ile tayin edildi.

X-ışını toz difraksiyon cihazı (XRD)

Toz halindeki PIN ve kompozitlerin XRD spektrumları Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü SNTG (Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji Grubu) Laboratuvarında, dalga boyu 1,54018 A° olan Cu K_α radyasyonuyla, 0,02°/dakika

tarama hızında, 10-60° aralığında Rigaku D-Max B X-ışını toz difraksiyon cihazı ile alındı.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Kompozit filmlerinin yüzeyleri altın kaplanarak SEM fotoğrafları, JEOL JSM 6060 LV model SEM cihazı ile Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde; yine altın kaplanmış PIN ve kompozitlerin yüzey fotoğrafları ise ODTÜ Merkezi Laboratuvarda QUANTA 400F model SEM cihazı ile alındı.

Sürünme Test Cihazı

Düzgün, dayanıklı bir film halinde elde edilebilen kompozitlerin germe-çekme analizleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarın'da, oda sıcaklığında, Instron 3367 model sürünme test cihazı ile yapıldı. Bu amaçla 1,5 cm x 4 cm boyutunda kesilen filmlerin kalınlıkları dijital kumpasla ölçüldü. İki çene arası mesafe 1 cm olacak şekilde filmler yerleştirildi. Sabit çekme altındaki örneklerin uzama-yük eğrileri elde edildi.

3.2.Poliindol (PIN) Sentezi

Poliindol sentezinde, yükseltgen olarak $FeCl_3$ ve çözücü olarak kloroform alındı. Polimerleşme için $n_{monomer}$ /$n_{yükseltgen}$ oranı 2/5 olacak şekilde 1,82 g (0,016 mol) indol ve 6,28 g (0,039 mol) susuz $FeCl_3$ kullanıldı. Önce $FeCl_3$ üç boyunlu balona konulup, üzerine 35 mL kloroform eklendi. Bu karışım geri soğutucu altında karışırken N_2 gazı geçirilmeye başlandı. 5 dakika N_2 gazı geçirildikten sonra, 10 mL kloroform içinde çözünerek hazırlanan indol çözeltisi damlatma hunisinden damla damla eklendi. İndol çözeltisi eklendikten itibaren 5 saat süreyle ortam sıcaklığı 10–15°C aralığında tutularak karıştırıldı. Süre sonunda oluşan poliindol Gouch krozesi kullanılarak su trompunda 90°C'daki sıcak su ile süzüntü berrak ve renksiz oluncaya kadar yıkandı. Sonra vakum etüvünde 70°C'da 24 saat kurutuldu. Haki yeşil renkte 1,55 g ürün elde edildi. Kütlece % 85 verimle PIN sentezlendi.

3.3. Poli(dimetilsiloksan)/ Poliindol (PDMS/PIN) Kompozitlerinin Sentezi

PDMS/PIN iletken kompozitinin hazırlanması sırasında, yükseltgen olarak $FeCl_3$ çözücü olarak kloroform kullanıldı. Sentezlenen her kompozit için $n_{monomer}/n_{yükseltgen}$ oranı 2/5 olarak alındı. 5 farklı yüzde de PIN içeren kompozit sentezlendi ve her bir yüzdeden 4 g hazırlamak için hesaplamalar yapıldı. Çizelge 3.2'de sentezler sırasında kullanılan indol, PDMS, $FeCl_3$ miktarları ve elde edilen kompozit miktarı ile kompozitlerin yüzde PIN içerikleri verilmiştir. Kompozitlerin sentezinde önce PDMS üç boyunlu balona alındı, üzerine 40 mL kloroform ilave edildi, geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu çözelti karıştırılmaya devam edilerek sıcaklığının oda sıcaklığına düşmesi beklendi. Kloroform içerisinde çözünen PDMS üzerine $FeCl_3$ ve 10 mL kloroform ilave edildi. Bu karışımdan 5 dk N_2 gazı geçirilerek karıştırıldıktan sonra, üzerine 10 mL kloroform içinde çözünmüş indol damla damla ilave edildi. Elde edilen karışım N_2 gazı atmosferinde, 10–15^oC sıcaklık aralığında tutulup, karıştırılarak 5 saat bekletildi. Reaksiyon sonunda elde edilen kompozitten kloroform uzaklaştırıldı. Kalan madde 1 gün bekledikten sonra 70^oC'daki sıcak su ile süzüntü berrak ve renksiz olana kadar yıkandı. Sonra elde edilen kompozit 70^oC'da vakum

etüvünde 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün tartılarak kompozitin % PIN içeriği hesaplandı.

Çizelge 3.2. Kompozitlerde kullanılan indol, PDMS, PIN, $FeCl_3$ miktarları ve elde edilen kompozitlerin içerdiği yüzde PIN miktarları

Kompozitlerdeki PIN içeriği (%)	Kullanılan indol miktarı		Kullanılan $FeCl_3$ miktarı		Kullanılan PDMS miktarı (mL)	Elde edilen kompozit miktarı (g)
	g	mol	g	mol		
91	4,24	0,036	14,68	0,09	0,41	4,05
74	3,30	0,028	11,42	0,07	1,25	4,12
49	2,35	0,020	8,13	0,05	2,00	3,92
35	1,41	0,012	4,88	0,03	2,86	4,15
8	0,47	0,004	1,63	0,01	3,70	3,91

3.4.Çözünürlük Testleri

Sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin çözünürlük testleri, oda sıcaklığında ve kaynama sıcaklığında farklı çözücüler kullanılarak yapıldı. Örneklerden 0,015g alınıp, 1 mL çözücü içerisinde karıştırıldı. Kullanılan çözücülerin özellikleri Bölüm 3.1.1'de verildi. Çözünürlük testlerinin sonuçları Çizelge 3.3'de verilmiştir. Kompozitin içerdiği PIN miktarı arttıkça çözünürlüğünün arttığı ve kompozitin DMF ve H_2SO_4 içinde tam çözündüğü diğer çözücülerde kısmen çözündüğü görülmüştür. Çizelgede çözünenler için (+), çözünmeyenler için (-) ve kısmen çözünenler için (δ) işareti kullanıldı.

Çizelge 3.3. İndol, poliindol ve PDMS/PIN kompozitlerinin çözünürlükleri

Çözücü		İndol	Poliindol	Kompozit
Etanol	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Etilasetat	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Aseton	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Metanol	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Asetonitril	Oda Sıc.	+	-	δ
	K.N.	+	-	-
Su	Oda Sıc.	-	-	-
	K.N.	-	-	-
CCl_4	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
H_2SO_4	Oda Sıc.	+	+	+
	K.N.	+	+	+
DMF	Oda Sıc.	+	δ	+
	K.N.	+	δ	+
DMSO	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
1,4-dioksan	Oda Sıc.	+	-	δ
	K.N.	+	δ	δ
Benzen	Oda Sıc.	+	-	-
	K.N.	+	-	-
HCl	Oda Sıc.	-	δ	δ
	K.N.	-	δ	δ
1,1,2,2-tetrakloretan	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ

3.5. PDMS/PIN Kompozitlerinin Filmlerinin Hazırlanması

PIN'in ısıl, mekanik ve bazı fiziksel özelliklerini geliştirerek, esnek, iletken ve dayanıklı filmler elde etmek amacıyla PDMS/PIN kompozit filmleri hazırlandı. Değişik yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitleri hazırlamak için seçilen oranlar, aynı zamanda film oluşturmaya elverişli en uygun kompozit yüzdeleri olarak deneylerle belirlendi. PIN'in kırılganlık ve topaklanma gibi fiziksel özellikleri sebebiyle film dökme işlemi başarılı olmamıştır.

Saflaştırılıp toz haline getirilen her bir kompozitten 0,85 g alınıp, 10 mL DMF, 9 mL DMSO ve 8 mL 1,1,2,2- tetrakloretan karışımında çözüldü. Kompozitin çözünmesi için 2 saat geri soğutucu altında bekletildi. 9 cm çapındaki cam petri kabına döküldü. Beherde madde kalmışsa 3 mL DMF ve 3 mL DMSO behere eklenip, kalan madde petri kabına aktarıldı. Petri kabına dökülen çözelti 48 saat oda sıcaklığında kuruması için bekletildi. Kuruduktan sonra 5 mL sıcak su ile yumuşayan filmler pens yardımıyla petri kaplarından alındı. Çekme-germe deneyleri için 1,5 cm x 4,0 cm, SEM ölçümleri için 1 cm x 1 cm boyutlarında filmler kesilip, düz bir zemin üzerinde oda sıcaklığında kurutuldu.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Tayini Sonuçları

Sentezlenen PIN'in ve PDMS/PIN kompozitlerinin, yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir:

Çizelge 4.1. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin, yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri

Polimer ve Kompozit	PIN'in Polimerleşme Verimi (%)	İletkenlik (S cm^{-1})	Kütle Manyetik Duyarlılık (X_g, cm/g)	Yoğunluk (g cm^{-3})
PIN	85	$2,16 \times 10^{-3}$	$+8,39 \times 10^{-7}$	0,70
PDMS/PIN(%91)	96	$9,61 \times 10^{-4}$	$+6,36 \times 10^{-7}$	0,74
PDMS/PIN(%74)	93	$8,72 \times 10^{-4}$	$+3,78 \times 10^{-7}$	0,76
PDMS/PIN(%49)	92	$7,21 \times 10^{-4}$	$-2,19 \times 10^{-7}$	0,77
PDMS/PIN(%35)	86	$5,95 \times 10^{-4}$	$-1,32 \times 10^{-7}$	0,80
PDMS/PIN(%8)	78	$4,24 \times 10^{-4}$	$-2,22 \times 10^{-7}$	0,81

Kimyasal yöntemle susuz ortamda $n_{monomer}/n_{yükseltgen}$ oranı 2/5 alınarak sentezlenen PIN'in oda sıcaklığında $2,16 \times 10^{-3}$ Scm^{-1} iletkenliğe sahip olduğu görüldü. Çizelge 4.1'de PIN kütlece %85 verimle elde edildiği ve yoğunluğu 0,70 gcm^{-3} olarak bulunduğu görülmektedir. PIN üzerine yapılan bazı çalışmalarda, kimyasal yöntem

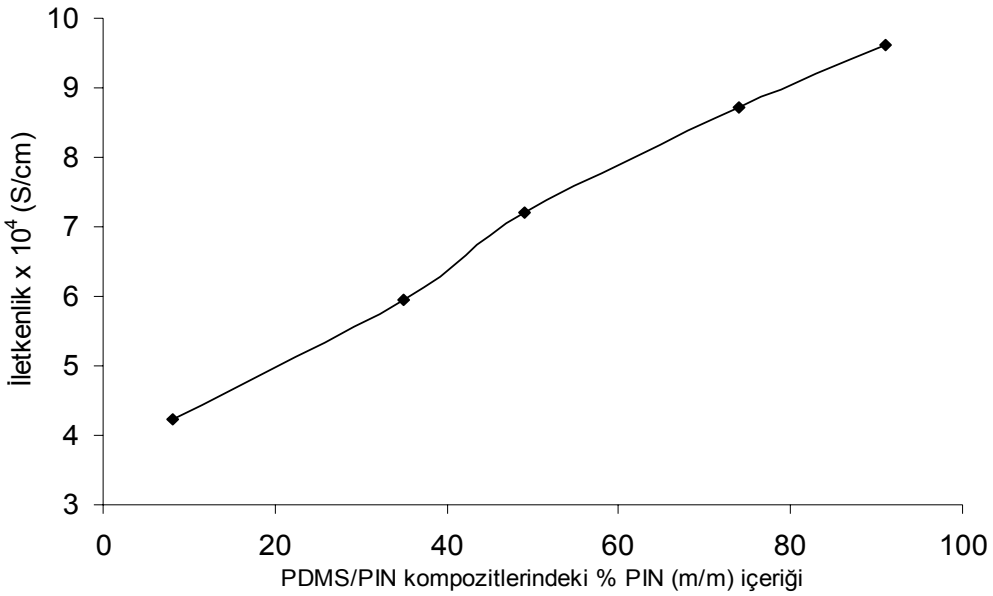
kullanlarak $FeCl_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $CuCl_2$ gibi dopantlarla, değişen monomer/tuz oranları (1:1, 1:5) kullanılarak sulu veya susuz ortamlarda çeşitli organik çözücüler içinde (CH_3CN, CH_2Cl_2, CH_3NO_2, C_6H_5OH, C_2H_5OH ve CH_3OH) -7°C ile 25°C aralığındaki sıcaklıklarda 4–24 saat aralığındaki sürelerde polimerleşme ile %11- 90 aralığında verimlerle PIN elde edilmiştir [9, 65]. Yapılan çalışmalarda elde edilen PIN'lerin iletkenlikleri 10^{-1}–10^{-4} Scm^{-1} aralığında bulunmuştur. Buna bağlı olarak kimyasal polimerleşmenin ve elde edilen PIN'in iletkenliğinin çözücü, dopant miktarı ve yapısı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığından etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır [66–68].

PIN'in +8,39 x 10^{-7} cm/g değerinde manyetik duyarlılık değerine sahip olduğu bulundu. Buradan PIN'in polaron yapıda olduğu sonucuna ulaşıldı. Polaron yapıdaki PIN'da paramanyetizma olduğu yani iletkenliğin polaronlar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir [69]. PIN üzerine yapılan bir çalışmada, tetraetilamonyum tetrafloroborat ile doplanmış PIN'in iletkenliği için zincirden zincire atlayan elektron alıcı özelliğindeki polaronların, akım taşıyıcı olarak görev yaptığı vurgulanmıştır [52].

PDMS/PIN kompozitleri kütlece PIN içeriği %8–91 aralığında olacak şekilde hazırlandı. Çizelgeden görüldüğü gibi PDMS/PIN iletken kompozitlerinin oda sıcaklığında ölçülen iletkenlikleri kompozit içindeki PIN içeriği arttıkça artmaktadır. En yüksek iletkenlik 9,61 x 10^{-4} S cm^{-1} ile %91 PIN içeren PDMS/PIN kompozitinde, en düşük iletkenlik 4,24x10^{-4} S cm^{-1} ile %8 PIN içeren PDMS/PIN kompozitinde bulunmuştur.

Manyetik duyarlılık değerleri %91 PIN ve %74 PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinde pozitif değer bulunduğundan bu kompozitlerin paramanyetik özellikte olup ve iletkenlik mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğü anlaşıldı [69]. %49 PIN, %35 PIN ve %8 PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinde ise manyetik duyarlılık değerleri negatif bulunduğundan bu kompozitler diyamanyetik özellikte olduğu ve iletkenlik mekanizması bipolaronlar üzerinden yürüdüğü belirlendi [26].

Çizelge 4.1'de PDMS/PIN kompozitlerinin yoğunluk değerleri görülmektedir. PDMS içeriği en fazla olan PDMS/PIN(%8) kompozitinin en yüksek yoğunluğa sahip olduğu, PDMS içeriği en az olan PDMS/PIN(%91) kompozitinin de en düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir. PDMS'in yoğunluğu 0,97 gcm^{-3} olup bu değer PIN'in yoğunluğundan fazla olduğundan (0,70 gcm^{-3}) kompozitlerdeki PIN yüzdesi arttıkça yoğunluk azalmaktadır.



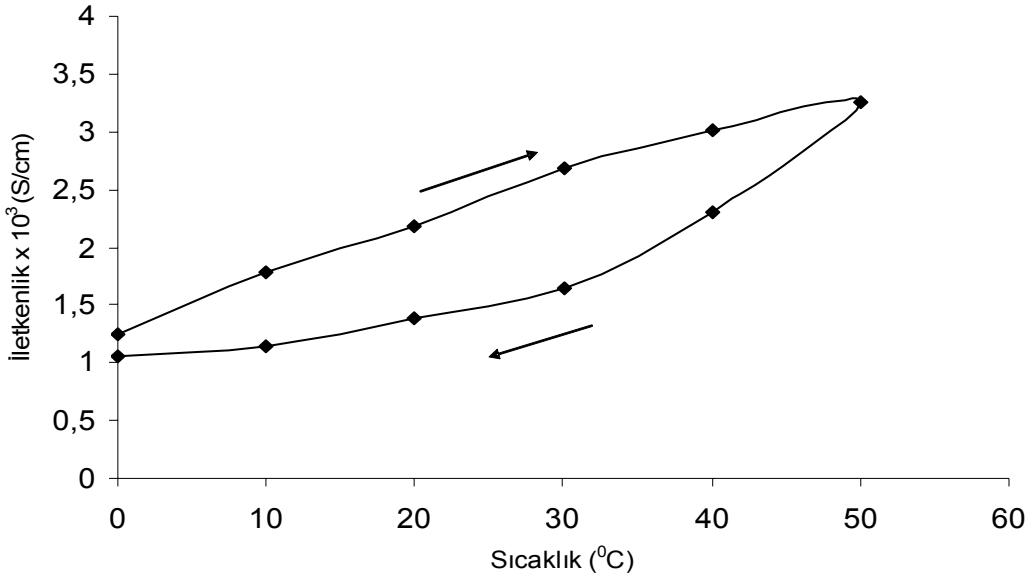
Şekil 4.1. Oda sıcaklığında kompozitlerin iletkenliğinin PIN içeriği ile değişim grafiği

4.2. Poliindol ve PDMS/PIN Kompozitlerinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümü Sonuçları

4.2.1.Poliindol' ün sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları

Poliindolün 0-50°C ve 50-0°C sıcaklıkları arasında her 10°C'luk artış ve 10°C'luk azalmalar ile değişen iletkenlik değerleri ölçüldü.

Şekil 4.2'de PIN'in 0-50 ^{o}C sıcaklık aralığındaki iletkenlik döngüsünde iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı görülmektedir. PIN'in iletkenliği sıcaklık artışı ile artmış ve sıcaklığın azalması ile azalmıştır. Artan ve azalan sıcaklıkla iletkenlik değerlerinin çok fazla değişmediği görüldü. İletkenlik değerlerindeki artışlar artan sıcaklık ile polimer yapısında yeniden düzenlenmelerin gerçekleşmesi ve iletkenlikten sorumlu taşıyıcı yüklerin aktif hale gelmesiyle açıklanabilir [70]. Benzer sonuçlar kompozitlerde de gözlendi ve EK-1'de iletkenlik-sıcaklık grafikleri verildi.



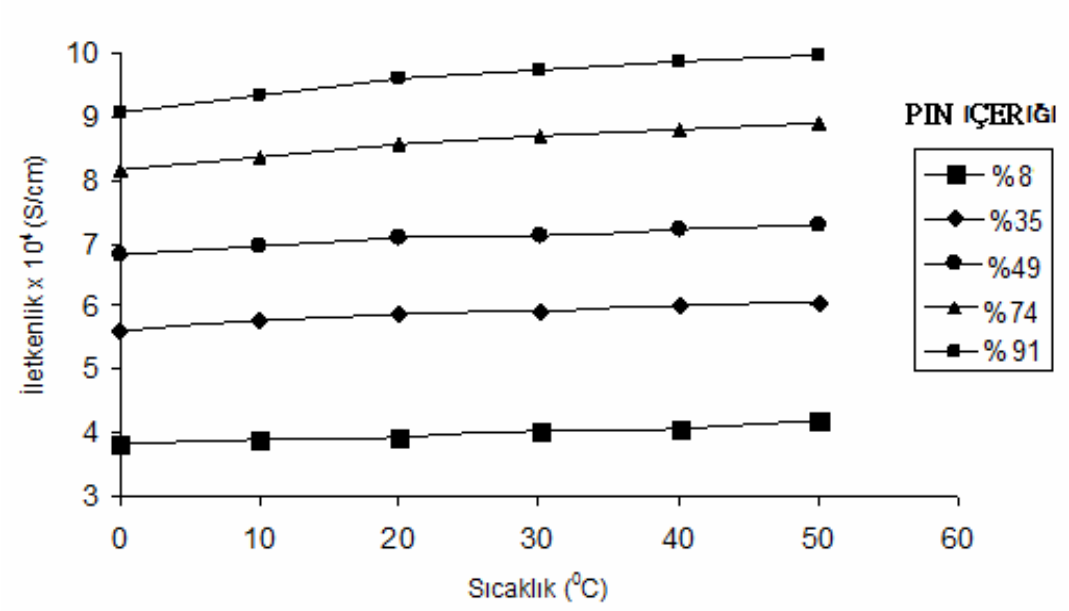
Şekil 4.2. PIN'in iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafiği

4.2.2.PDMS/PIN kompozitlerinin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları

Farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin sıcaklığı 0^oC'dan 50^oC'ye kadar çıkarılmış ve sıcaklıktaki her 10^oC'lık artışta bir iletkenlik değeri ölçülmüştür.

Şekil 4.3'den görüldüğü gibi, kütlece farklı miktarlarda PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin iletkenliklerinin sıcaklık artışı ile arttığı fakat iletkenlik değerlerindeki artışın çok fazla olmadığı görülmektedir. Ayrıca, kompozitlerin içerdiği yalıtkan matriks olan PDMS miktarı arttıkça iletkenliği azalmaktadır.

Sıcaklığın 0^oC'dan 50^oC'ye çıkarılması ile kütlece %91, %74, %49, %35, %8 PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin iletkenliklerindeki artış sırasıyla %20; %10; %6; %5,7; %5'dir. Kompozitlerin içerdiği PDMS miktarı arttıkça iletkenlikteki artışın azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni kompozitteki yalıtkan polimer matriksinin artması sonucu iletkenliği sağlayan aktif yüklerin hareketlerinin engellenmesi olabilir [70].



Şekil 4.3. Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

4.3. FTIR Analizi

4.3.1. Poliindol'ün FTIR analiz sonuçları

PIN'in FTIR spektrumundaki veriler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. PIN'in FTIR spektrum verileri

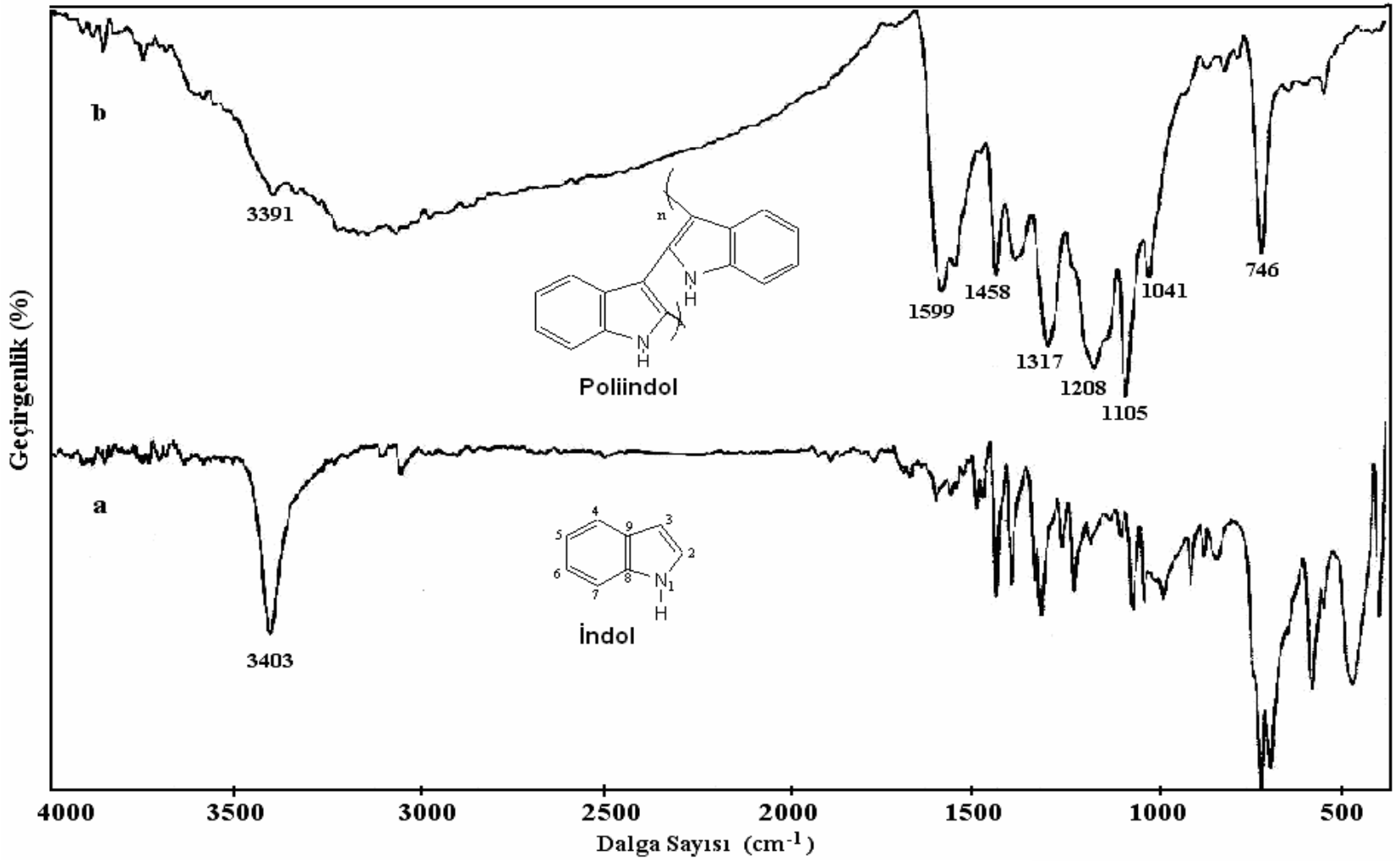
Titreşim	N-H	C=C	C_6H_6	C_2-C_3 ve N-H	C_2-C_3	C-N	C-N	C-H
Dalga sayısı (cm^{-1})	3391	1599	1458	1406	1317	1208	1105	746

İndol ve PIN'a ait FTIR spektrumları karşılaştırıldığında polimerleşmenin gerçekleştiği anlaşılmaktadır. İlk olarak 3391-3000 cm^{-1} aralığında yayvan bir band görülmektedir. Bunun sebebi indolde görülen tekli bandın polimerleşme sonucu konjugasyon etkisiyle yayvanlaşmasıdır. Bu band N-H gerilme bandını göstermekte olup, indoldeki N-H grubunun polimerleşme sırasında monomerler arasındaki bağlara katılmadığının bir kanıtıdır. 1599 cm^{-1}'deki bandın PIN yapısındaki 2 ve 3 nolu C atomları arasındaki C=C gerilmesine karşılık geldiği gözlenmektedir. İndol için elde edilen spektrumda 1503 cm^{-1}'de C_2 ve C_3 atomlarının hidrojen ile bağ yaptığını göstermektektedir.

Elektrokimyasal polimerleşme ile PIN sentezlenen bir çalışmada [65], indol için elde edilen FTIR spektrumunda aynı şekilde ikili band gözlenmiştir. PIN'da ise 1540 cm^{-1}'de elde edilen spektrum C_2 ve C_3 atomlarının diğer bir C atomu ile bağ yaptığını gösterir. 1406 cm^{-1}'deki band C_2-C_3 uzamasından etkilenen N-H deformasyonunun olduğunu göstermektedir. 1323 cm^{-1}'deki band ise C_2-C_3 gerilmesini ifade etmektedir. 1458 cm^{-1}'deki band benzen halkasının gerilmesine karşılık gelmektedir, 1208 cm^{-1}'deki band ise aromatik yapıyı işaret eder. 1458 cm^{-1}'deki band monomerlerin bağlanması sırasında benzen halkasından herhangi bir bağlanma

olmadığını göstermektedir. 746 cm^{-1}'deki band zincir sonundaki C-H bağını göstermektedir. Yapılan araştırmalarda, C_3 atomunun C_2'den daha aktif olduğu bulunmuş ve polimerleşmede bütün C_3 atomlarının diğer karbon atomuyla bağ yaptığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçla polimer zinciri sonundaki karbon atomunun C_2 olabileceği ve zincir ucunun C_2-H ile bitebileceği söylenebilir [43, 65, 69, 71].

Sonuç olarak, benzen halkasının polimerleşme sırasında oluşan bağlarda yer almadığı, N-H grubunun korunduğu ve C_2, C_3 atomlarının diğer C atomu ile bağ yaptığı söyleyenebilir. C_2-C_3 gerilmesinden dolayı polimerleşmenin 2,3 mekanizması üzerinden yürüyebileceği sonucuna ulaşıldı.



Şekil 4.4. FTIR spektrumları: a) İndol'ün b) PIN'in

4.3.2. PDMS/PIN kompozitlerinin FTIR analiz sonuçları

PDMS/PIN kompozitlerinin FTIR spektrumundan elde edilen veriler Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. PDMS/PIN(%8) kompozitinin FTIR spektrum verileri

Titreşim	Dalga sayısı (cm^{-1})
N-H	3400
C-H (CH_3 grubu)	2960
N-H ve C_2=C_3	1610
C_6H_6	1450
C_2-C_3	1327
Si-CH_3	1260
C-N	1205
Si-O-Si	1100-1015
Si-CH_3	805
C-H	746

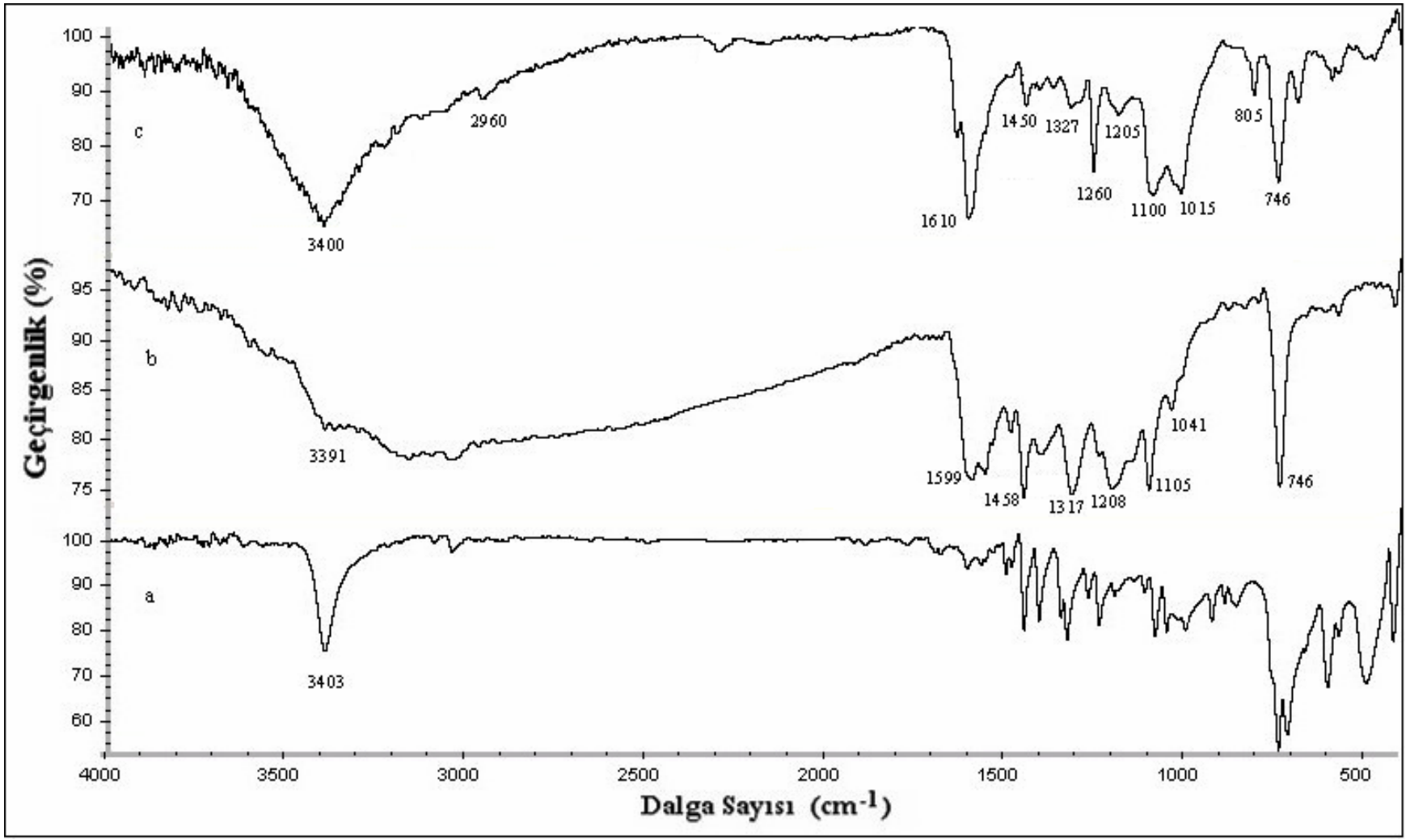
PDMS/PIN(%8) kompoziti için elde edilen FTIR spektrumunda, PIN'de olduğu gibi 3400 cm^{-1}'de N-H gerilme bandının varlığı söz konusudur. Fakat bu band PIN'de olduğu gibi 3400-3000 cm^{-1} arasında yayvan değildir. Çünkü yapıda PDMS olduğu için, PDMS'den gelen 2960 cm^{-1}'deki alifatik C-H gerilmesine ait bandın ortaya çıkmasıyla, yayvanlığı azalmıştır. Kompozit içindeki PDMS varlığını ispatlayan bandlar 2960, 1260, 1100-1015 ve 805 cm^{-1}'de gözlenen piklerdir [63].

PIN kısmında ise yapıda bulunan PDMS'den dolayı, bazı kaymalar gözlenmiştir. PIN'de bulunan 1105 cm^{-1}'deki C-N gerilme bandı PDMS'den gelen bandların etkisiyle kaymıştır. 3400 cm^{-1}'deki band ile N-H'ın korunduğu anlaşılmıştır.

746 cm^{-1}'deki band da homopolimerde olduğu gibi monomerlerin polimerleşme esnasında benzen halkası ile bağ yapmadığı anlaşıldı. Benzenin monomerler arası

bağa katılmadığını, aromatik C=C gerilmesine karşılık gelen 1610 ve 1450 cm^{-1}'deki piklerde kanıtlamaktadır.

Sonuç olarak, kompozitler için elde edilen FTIR spektrumunda poliindole benzerlikler olmakla birlikte, kompozitteki PDMS gruplarının etkisiyle bazı kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar sonucunda, bazı piklerin yerleri değişmiştir ama sonuçta yapıda hem PDMS hem de PIN olduğunu kanıtlayan pikler oluşmuştur. Bu sonuçlara göre PIN ve PDMS'ın uyumlu karışımlar oluşturdukları tespit edildi. Benzer sonuçlar diğer kompozitlerde de gözlendi ve EK-2'de verildi.



Şekil 4.5. FTIR spektrumları: a) İndol'ün, b) PIN'in, c) PDMS/PIN(%8) kompozitinin

4.4. PIN'in Polimerleşme Mekanizması

PIN'in FTIR spektrumundan elde edilen sonuçlardan yararlanarak, merlerin 2,3 bağlanması sonucu polimer zincirlerinin oluşabileceği araştırmacılar tarafından belirlenmiştir [65]. PIN'in polimerleşmesi sadece 2,3 bağlanması ile değil 1-3, 2-4, 2-5, 2-6, 2-7 gibi bağlanmaların olabileceği bilinmektedir. Fakat polimerin genellikle 2-3 bağlanması üzerinden oluştuğu kabul edilmektedir [72]. Polimerleşme meydana gelirken C-N ve N-N bağlarını içeren yapılar oluşmakla birlikte bunların yüksek enerjiye sahip oldukları bulunmuştur. FTIR çalışmalarının yanı sıra termodinamik ve kinetik çalışmalar polimerleşmede monomerler arası bağların azot atomunu içermediğini göstermiştir. Kinetik çalışmalara dayanarak C_2-C_3 arasındaki bağın da uygun olduğu önerilmiştir [48]. Araştırmacıların, PIN'in polimerleşme mekanizması üzerine yaptıkları çalışmalarda PIN'in polimerleşme mekanizması ile ilgili iki ana mekanizmayı teorik çalışmalar neticesinde önermişlerdir. Bu mekanizmalardan ilki, polimerleşmenin radikal–nötral monomer büyümesi ile oluştuğu, diğeri ise radikal-radikal monomer büyümesi ile meydana geldiğidir. Her iki mekanizmada Şekil 4.6'de görülmektedir.

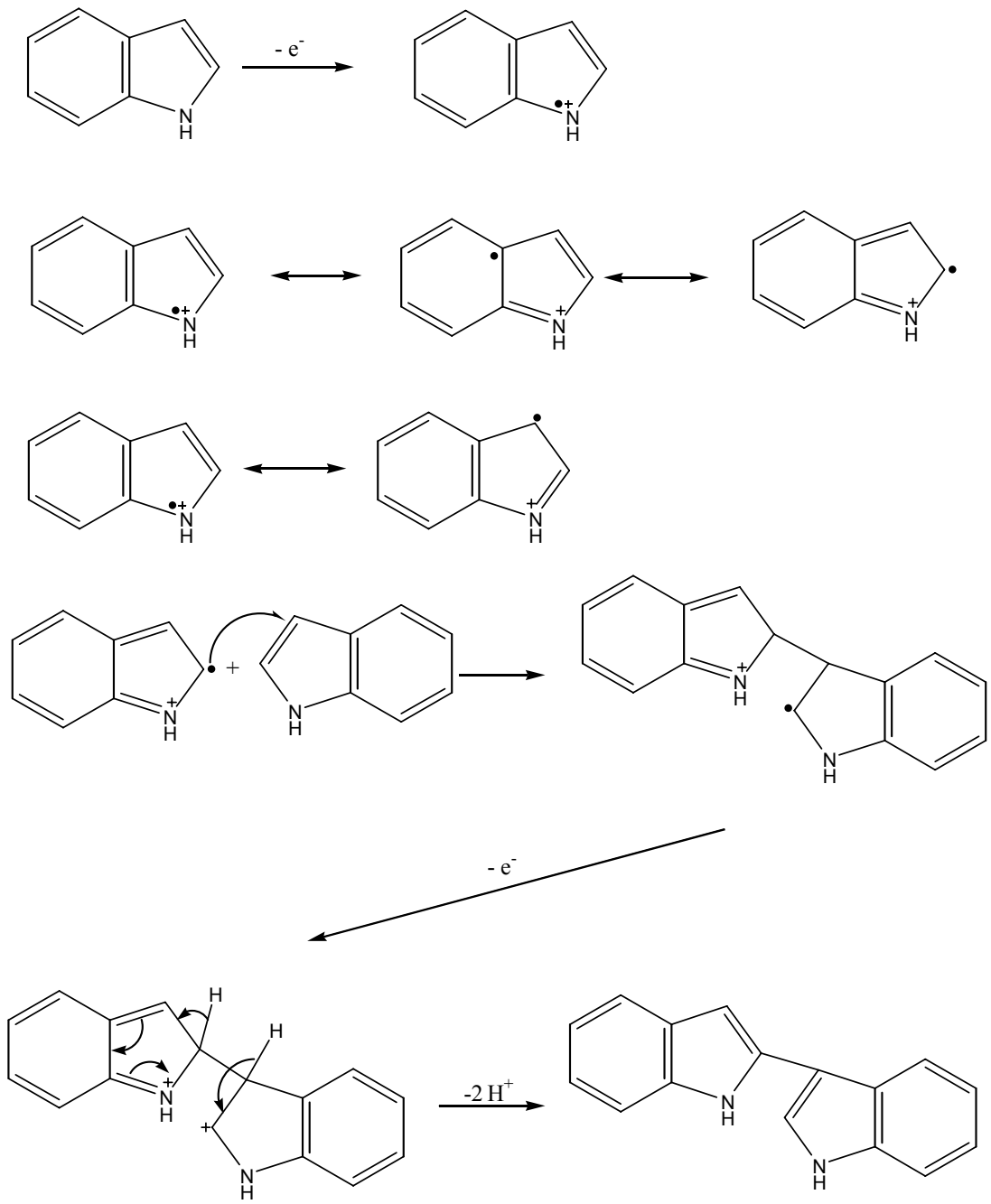
1. yol	2. yol
$M \rightarrow M^{+\bullet} + e^-$	
$M^{+\bullet} + M \rightarrow M_2^{+\bullet}$	$M \rightarrow M^{+\bullet} + e^-$
$M_2^{+\bullet} \rightarrow M_2^{+2} + e^-$	$M^{+\bullet} + M^{+\bullet} \rightarrow M_2^{++}$
$M_2^{+2} \rightarrow M_2 + 2\,H^+$	$M_2^{++} \rightarrow M_2 + 2\,H^+$

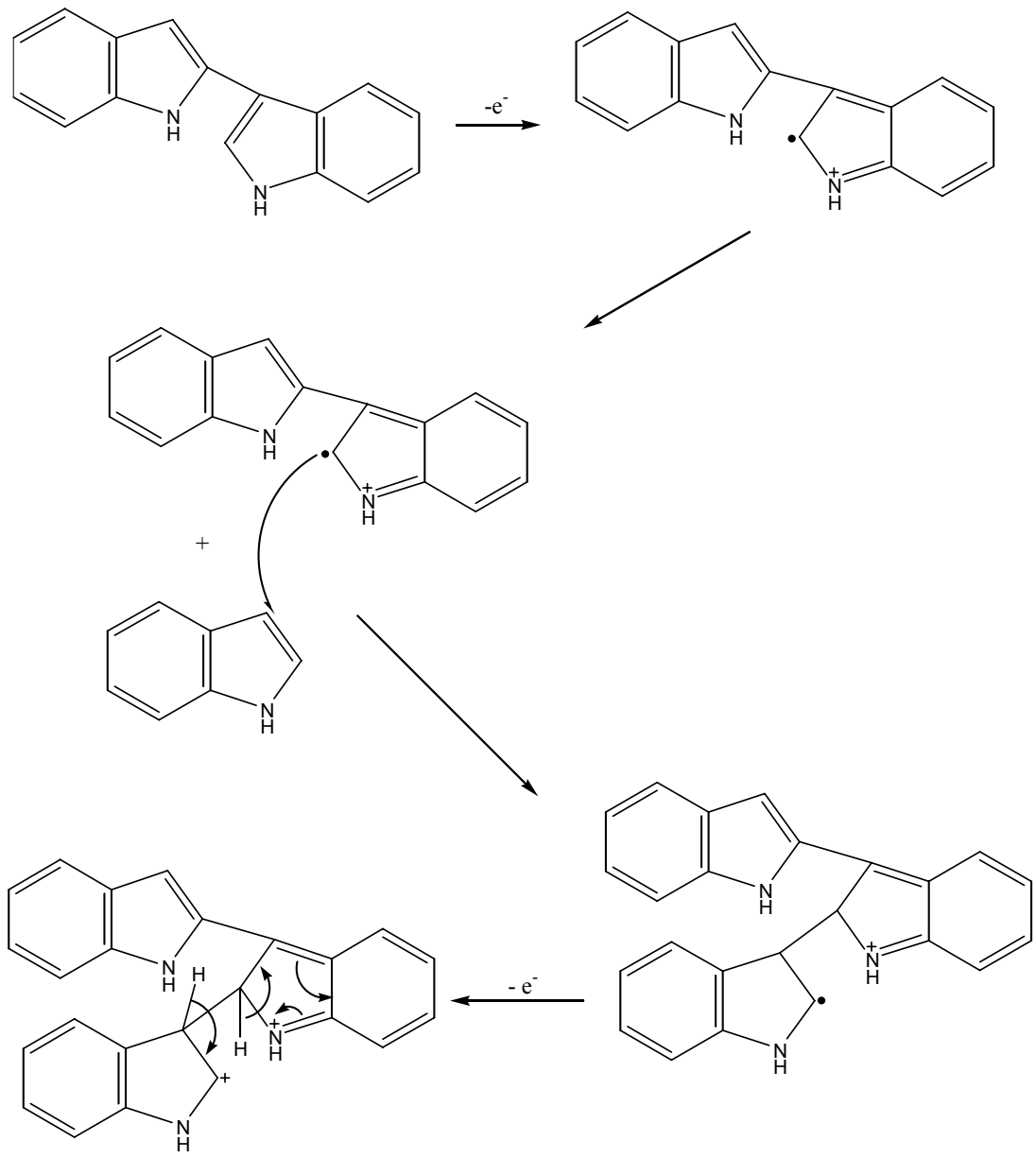
Şekil 4.6. Polimerleşme yolları.
M: monomer, $M^{+\bullet}$: radikal katyon

Bir çalışmada, PIN'in 2,3 polimerleşme mekanizması ve radikal-radikal yolu ile polimerleştiğini önerilmiştir [72]. Buna sebep olarak radikal monomer ile ekzotermik reaksiyon verirken, radikal-radikale atak yaptığında endotermik reaksiyon verdiği gösterilmiştir.

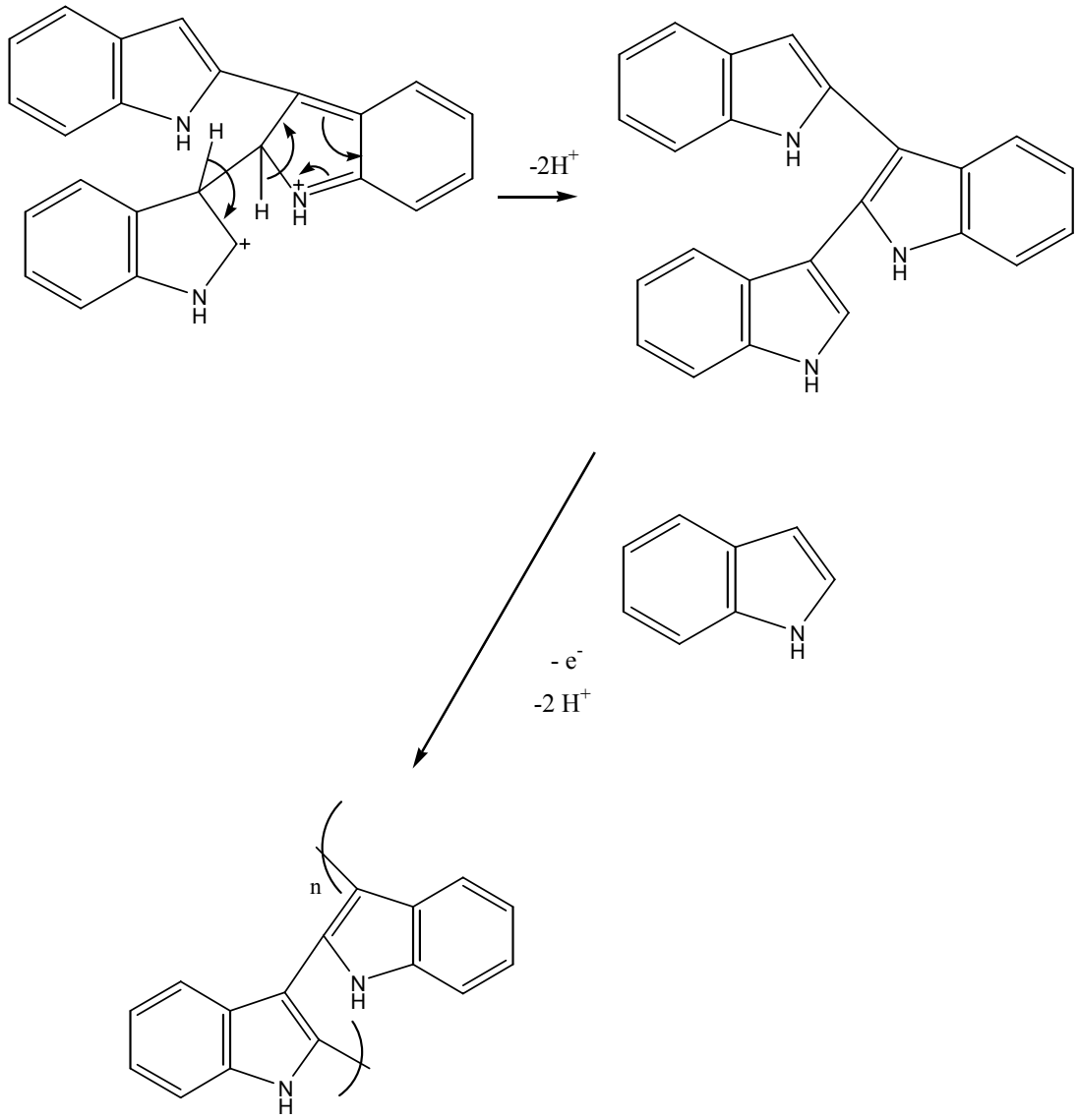
Talbi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda [48, 73], büyüme reaksiyonunun radikal katyonlarla nötral monomerler arasında olduğunda polimer zincirindeki monomer bağlantılarının kontrol edilebildiğini, daha düzenli yapıların oluşabileceğini belirtmişlerdir. Buna dayanarak polimerleşmenin radikal-nötral monomer üzerinden yürüdüğü önerilmiştir. Aynı çalışmalarda, polimerleşmenin sonlanmasının ise aktif merkezlerin deaktive olması ile meydana geldiği belirtilmiştir.

Yapılan çalışmalar ışığında, PIN'in polimerleşmesinin 2,3 mekanizması üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile yürüyebileceği sonucuna ulaşıldı. Buna göre önerilen polimerleşme mekanizması Şekil 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.

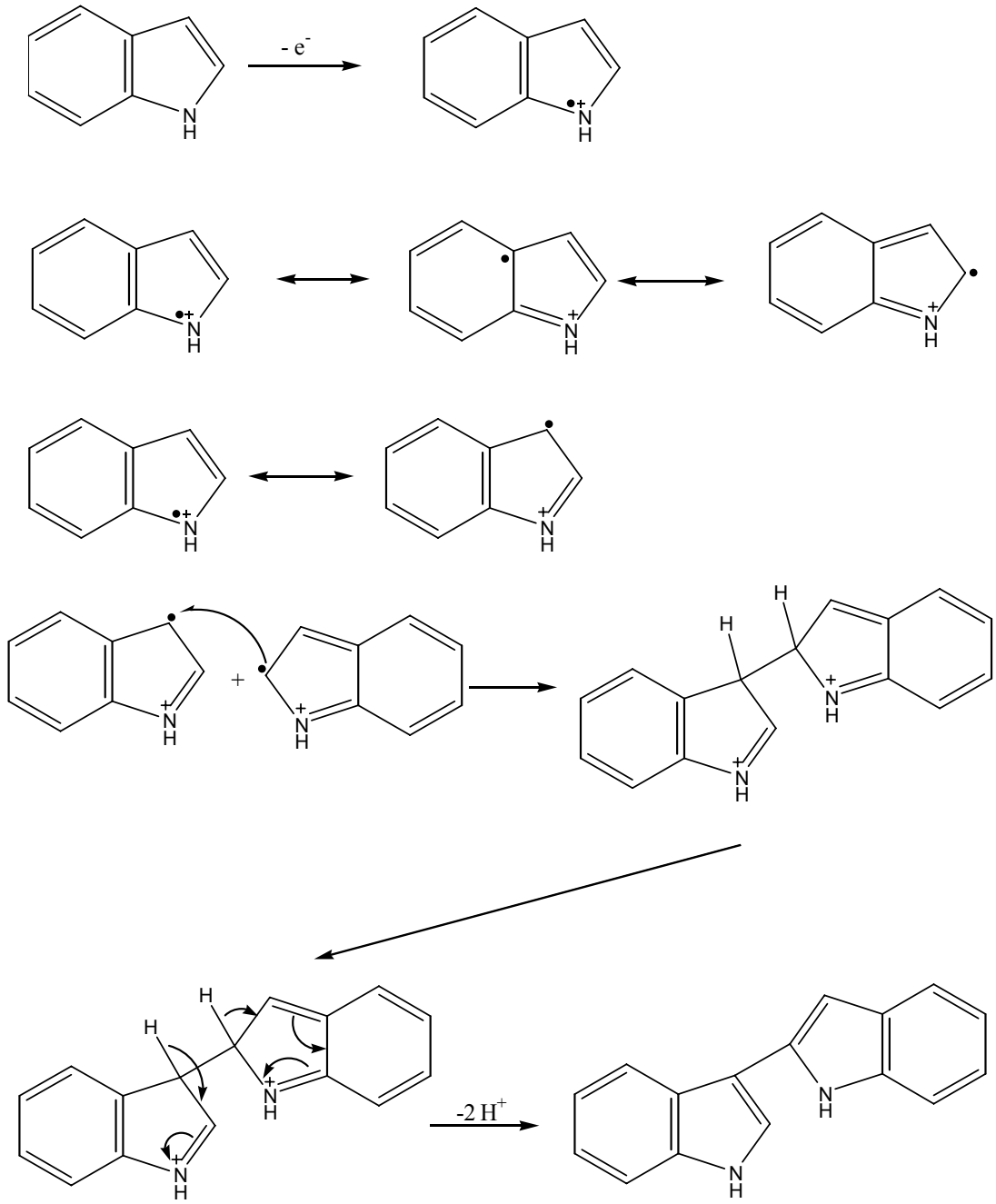

- e-
N
H
+
+
+



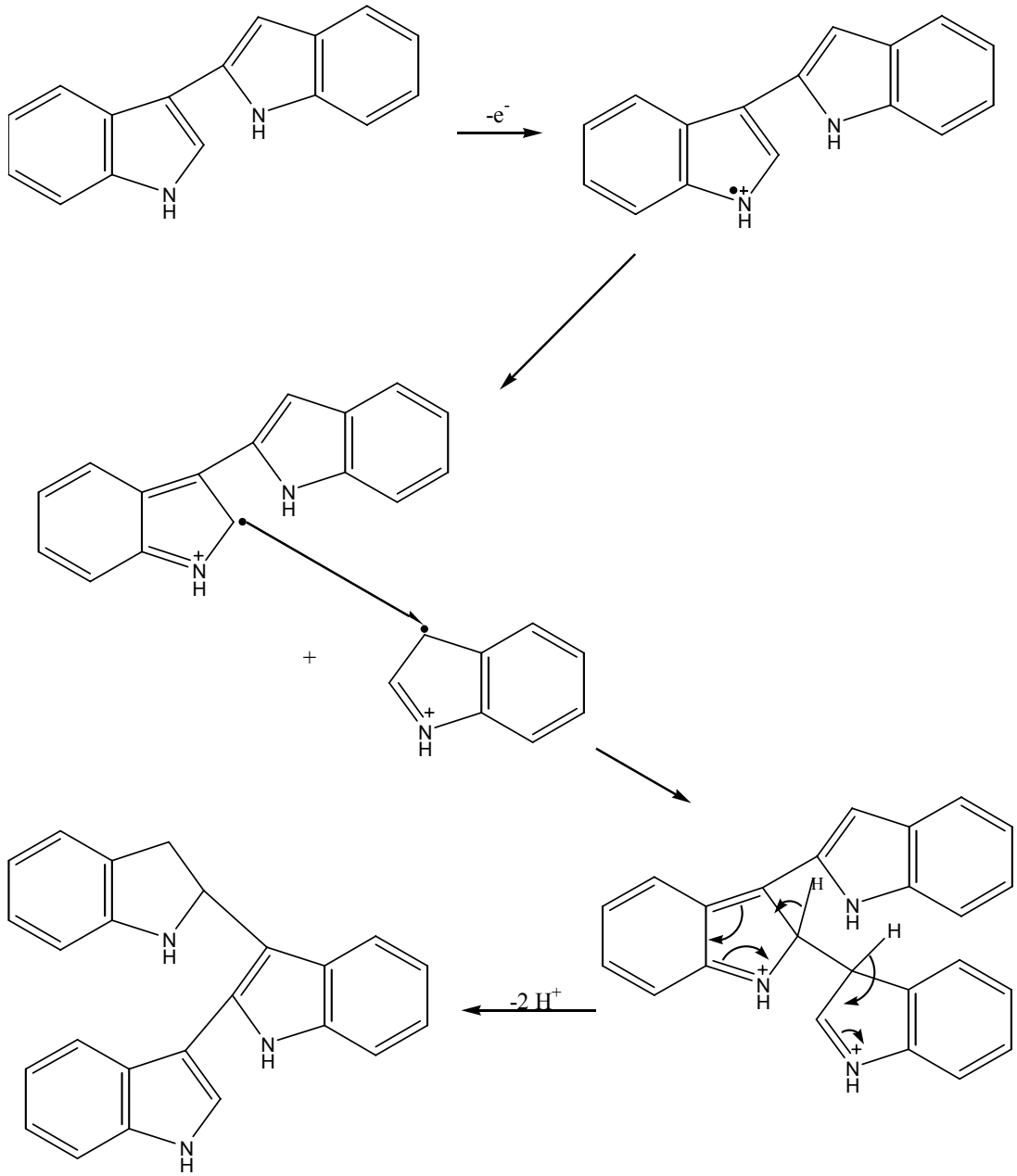
Şekil 4.7. (Devam) PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması [74]



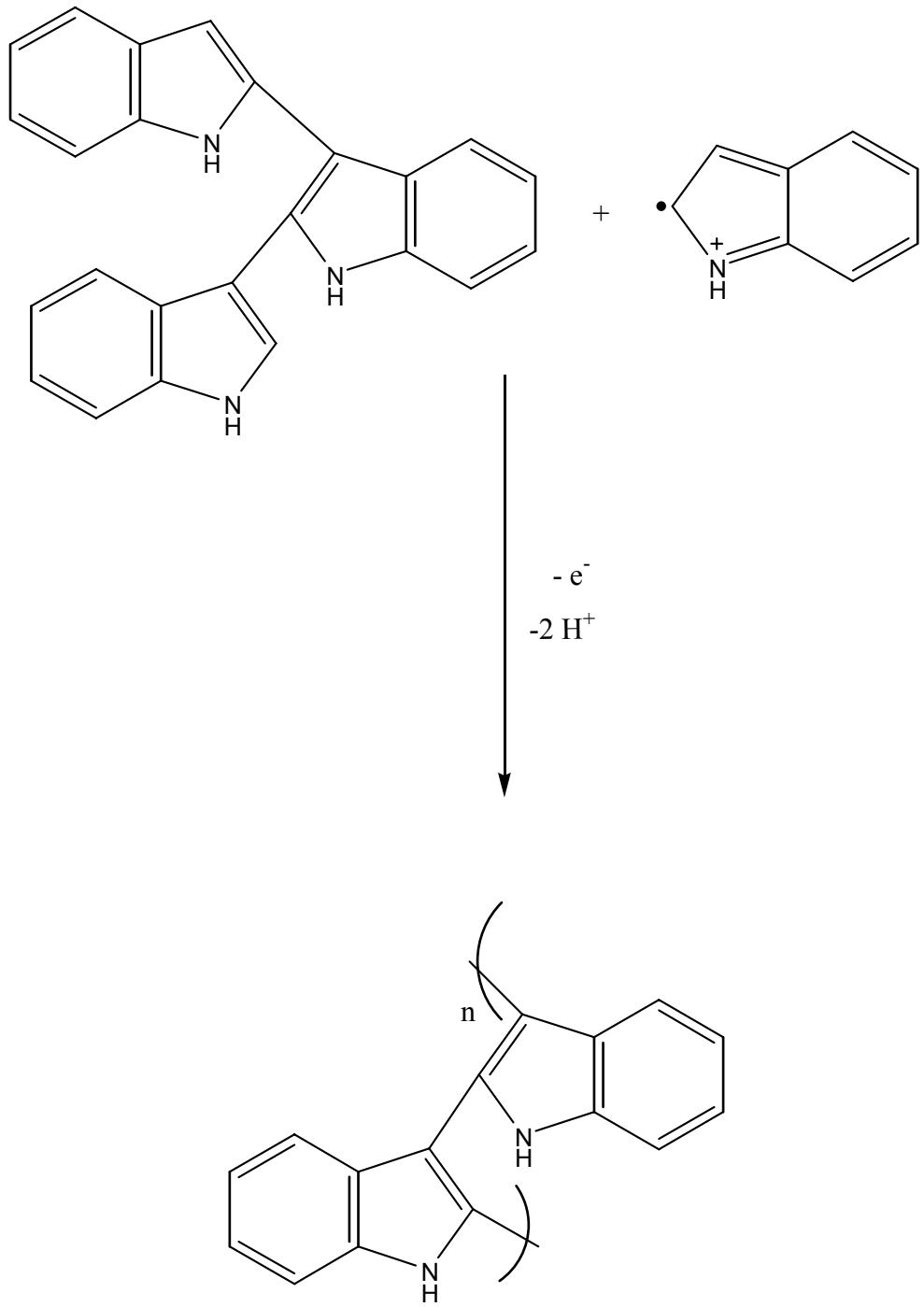
Şekil 4.7. (Devam) PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması [74]



Şekil 4.8. PIN'in 2. ve 3. karbonlar üzerinden radikal-radikal momomer yolu ile polimerleşme mekanizması [74]



Şekil 4.8. (Devam) PIN'in 2. ve 3. karbonlar üzerinden radikal-radikal momomer yolu ile polimerleşme mekanizması [74]



Şekil 4.8. (Devam) PIN'in 2. ve 3. karbonlar üzerinden radikal-radikal momomer yolu ile polimerleşme mekanizması [74]

4.5. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrum Sonuçları

4.5.1. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin UV-Görünür bölge spektrumu

Poliindol'ün ve kompozitlerin, dimetilsülfoksit içerisinde $2{,}5x10^{-4}$ gmL^{-1} derişimde çözeltisi hazırlanarak UV-görünür bölge spektrumu alındı, PIN'in ve kompozitlerin elektronik geçişleri incelendi.

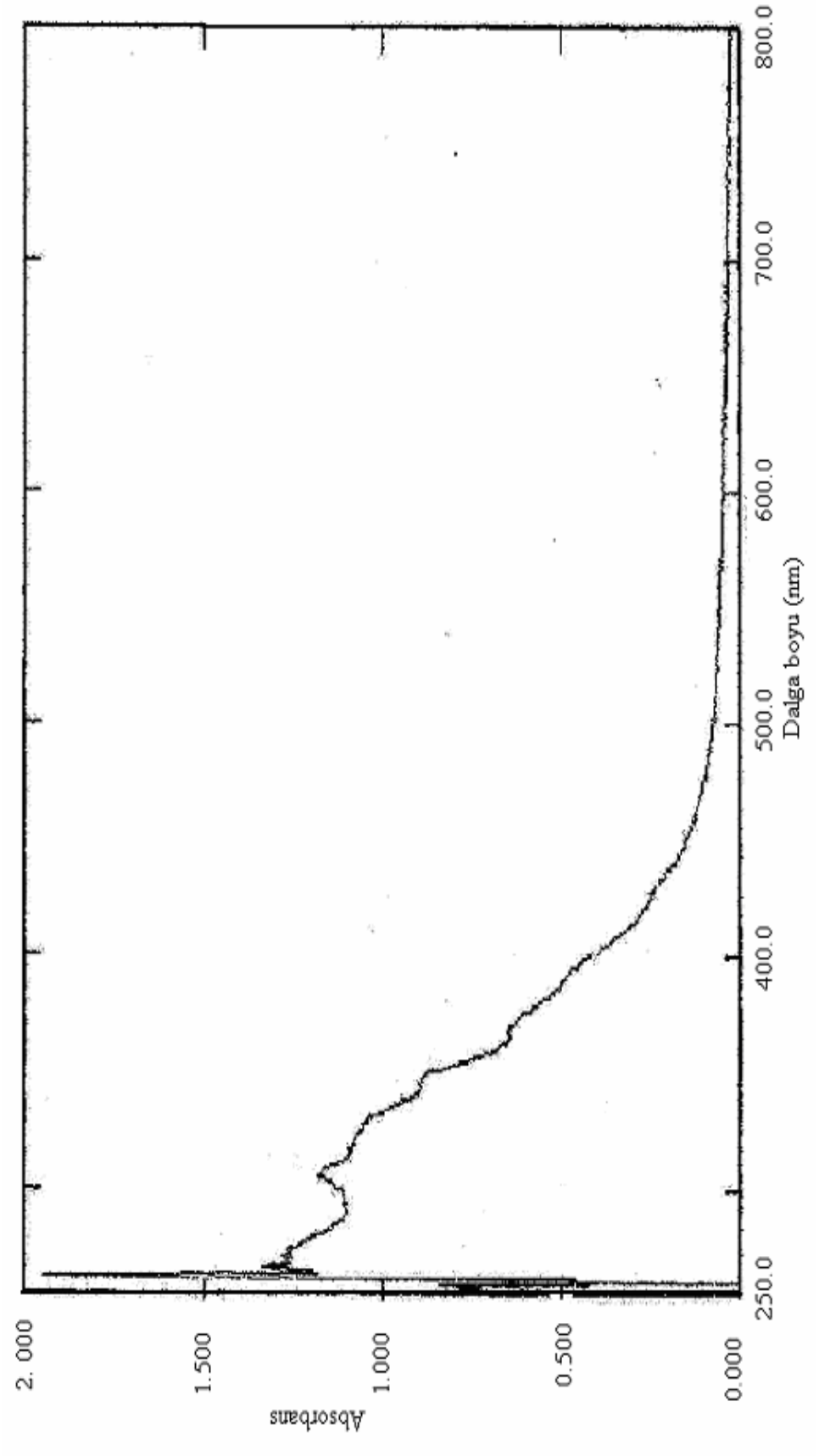
İndol monomerinin UV-görünür bölge spektrumunda bir kaç karakteristik absorbans dalga boyu vardır. Bunlar 290, 254 ve 232 nm'de görülür [49]. Poliindol'ün UV-görünür bölge spektrumunda 268 ve 308 nm'de iki band gözlendi (Şekil 4.9). İlk band, polimer zincirinde bulunan çift bağların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. Bu band polimer zincirindeki birbirine komşu merlerdeki konjugasyonu göstermektedir. İkinci band yapıda bulunan benzen halkalarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini göstermektedir [74]. Bu bandlar 268 ile 500 nm arasında geniş dalga boyları şeklinde görülmektedir. Bu spektral sonuç, geniş mol kütle dağılımına sahip konjuge polimer oluşumunu göstermektedir [44].

PDMS/PIN kompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumunda absorbans dalga boyu 268–500 nm'ye kadar uzanan geniş tek bir band şeklinde görülmektedir. Homopolimerde de gözlenen bu band polimer zincirinde bulunan çift bağların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. Bu band polimer zincirindeki birbirine komşu merlerdeki konjugasyonu göstermektedir [74]. Ayrıca geniş bir dalga boyunda gözlenmesi geniş bir mol kütle dağılımına sahip bir polimer elde edildiğini göstermektedir [44]. Benzer sonuçlar diğer kompozitlerde de gözlendi ve EK-3'de verildi.

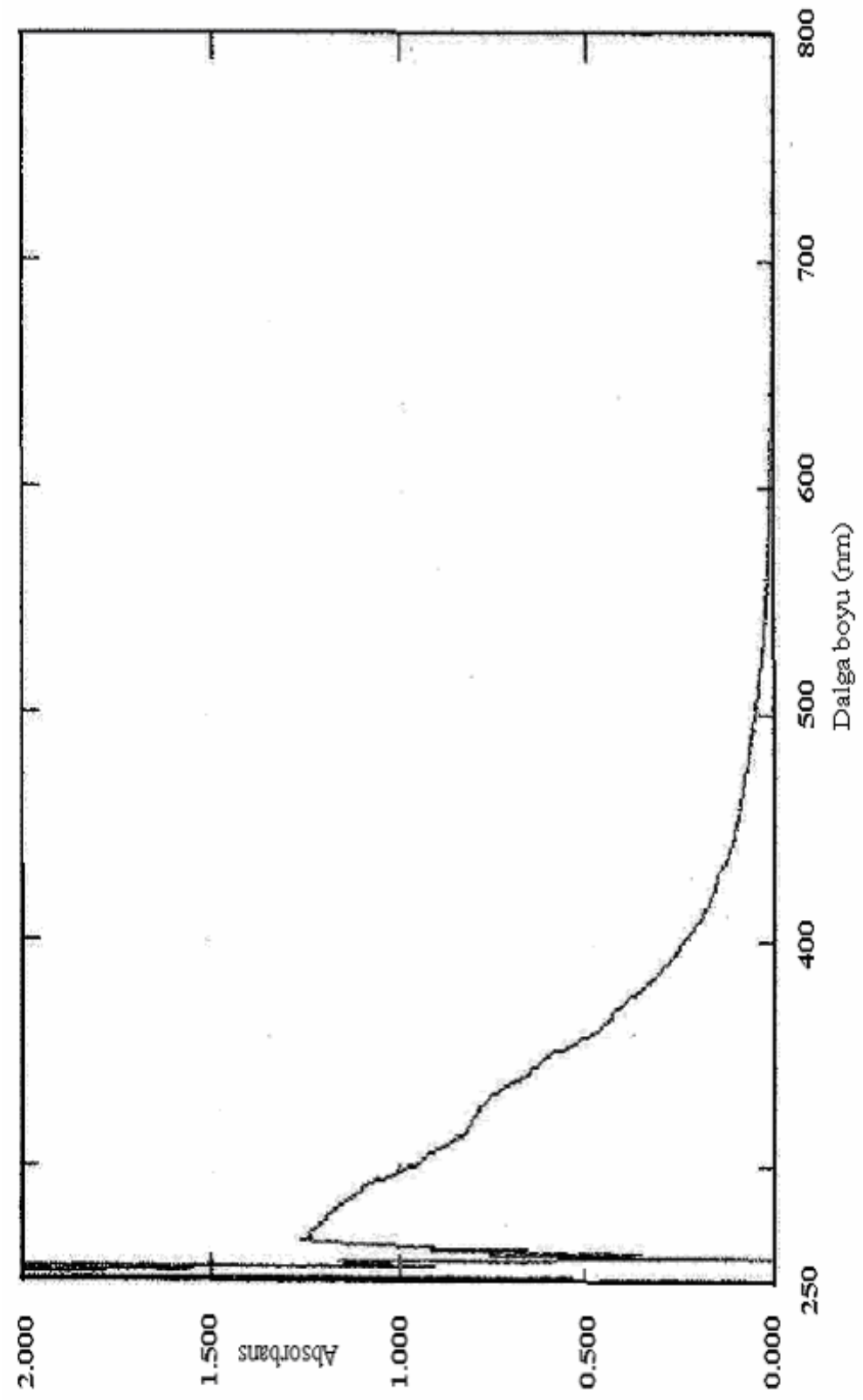
Çizelge 4.4'de PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumundan elde edilen maksimum absorbans dalga boyları görülmektedir.

Çizelge 4.4. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin UV-Görünür bölge spektrumunda görülen maksimum absorbans dalga boyları

Polimer ve Kompozit	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
PIN	268	308
PDMS/PIN(%91)	268	-
PDMS/PIN(%74)	268	-
PDMS/PIN(%49)	268	-
PDMS/PIN(%35)	268	-
PDMS/PIN(%8)	268	-



Şekil 4.9. PIN'in UV- görünür bölge spektrumu



Şekil 4.10. PDMS/PIN(%8) kompozitinin UV- görünür bölge spektrumu

4.6. Isıl Analiz

İletken polimerlerin bazı uygulamalarda kullanımı ısıl kararlılığına bağlıdır. Bu nedenle sentezlenen PIN ve kompozitlerin TGA ve DSC analizleri yapılarak ısıl özellikleri incelendi.

4.6.1. PIN'in ve PDMS/PIN kompozitlerinin TGA analizi

PIN ve PDMS/PIN(%8) kompozitinin termogravimetrik analizi (TGA) sonucu elde edilen termogramlar Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir. Gözlenen bozunma sıcaklıkları ve kalan madde miktarı Çizelge 4.5'de görülmektedir.

Çizelge 4.5. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin TGA analiz sonuçları

Polimer ve Kompozit	$^{*}T_b$ (°C)	$^{*}T_m$ (°C)	$^{*}T_s$ (°C)	Bozunmadan kalan madde miktarı (%)
PIN	150	185	210	65
	640	700	750	
PDMS/PIN(%91)	600	650	680	40
PDMS/PIN(%74)	565	610	660	39
PDMS/PIN(%49)	570	590	630	38
PDMS/PIN(%35)	570	625	670	36
PDMS/PIN(%8)	560	620	680	32
PDMS [63]	550	600	650	18

$^{*}T_b$: Başlangıç bozunma sıcaklığı, $^{*}T_{mak}$: Maksimum bozunma sıcaklığı,
$^{*}T_s$: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

Termogramlardan elde edilen bozunma sıcaklıkları (T_b, T_{max}, T_s) ve bozunma sonunda kalan madde miktarı Çizelge 4.5'de verilmiştir. Bozunma sıcaklıkları incelendiğinde (Şekil 4.11) , PIN'in iki basamakta bozunduğu görülmektedir. Ancak belirgin olmamakla birlikte 0-100°C aralığındaki kütle kaybı polimer yapısında

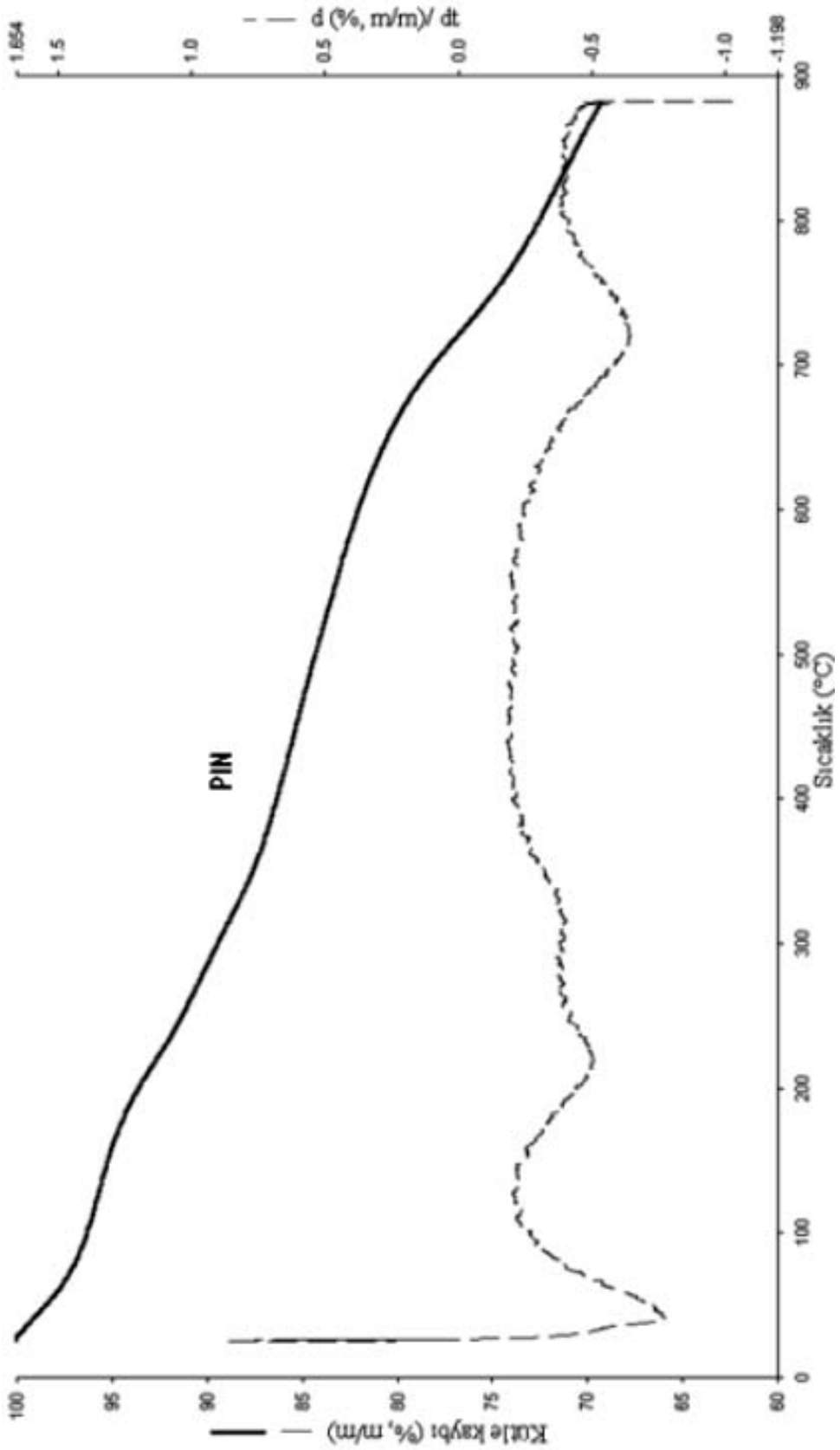
absorplanmış çözücü ve monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [75]. 150–210°C aralığındaki ilk bozunma aşamasında polimer yapısındaki dopant anyonlarının uzaklaştığını gösterir [25, 74]. 640–750°C aralığındaki son bozunma aşaması ise polimer zincirlerinin bozunmasına karşılık gelir [73, 74]. İşlem sonunda bozunmadan kalan madde miktarı ise %65 (m/m) olarak bulundu. Bir çalışmada [76], elektrokimyasal yöntem ile sentezlenmiş PIN için TGA analizi yapılmıştır. Elde edilen verilere göre PIN'in ilk bozunma sıcaklığının 70°C olduğu ve 400–650°C sıcaklıkları arasında kütle kaybı olduğu göze çarpmıştır. TGA sonuçlarından; PIN'in yeterli ısıl kararlılığa sahip olduğu anlaşıldı.

PDMS/PIN(%8) kompozitinin TGA analizi sonucu elde edilen termogram Şekil 4.12'de verilmiştir. PDMS/PIN kompozitlerinin tek basamakta bozunduğu gözlenmiştir. Ancak, bozunma belirgin olmamakla birlikte 30-150°C aralığındaki kütle kaybı polimer yapısında absorplanmış çözücü ve monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanan bozunma eğrisi de gözlendi [75]. 560-680°C aralığında değişen değerler ile polimerin tamamen bozunduğu gözlenmektedir [74]. Başlangıç bozunma sıcaklıklarına göre (T_b); kompozitler içinde en yüksek bozunma sıcaklığı 600^0C ile %91 PIN içeren PDMS/PIN kompozitinde, en düşük bozunma sıcaklığı ise 560^0C ile %8 PIN içeren PDMS/PIN kompozitinde gözlendi. Kompozitlerde başlangıç bozunma sıcaklıklarının PIN miktarındaki artışla arttığı görülmektedir. Çizelge 4.5 incelendiğinde, kompozitlerdeki PIN yüzdesi azaldıkça maksimum ve son bozunma sıcaklıklarında azalma gözlendi. Ancak %35 ve %8 PIN içeren kompozitlerde bozunma sıcaklıklarının arttığı görüldü. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda (590-680^0C) polimer zincirlerinin bozunması ile oluşan makroradikallerin tekrar birleşmesi ile yeniden düzenlenmelerin oluşması, bunun da bozunma sıcaklığını 30-50^0C artırabileceği şeklinde açıklanabilir. Çizelge 4.5'de de görüldüğü gibi bozunmadan kalan madde miktarları ise %40–32 (m/m) aralığındadır.

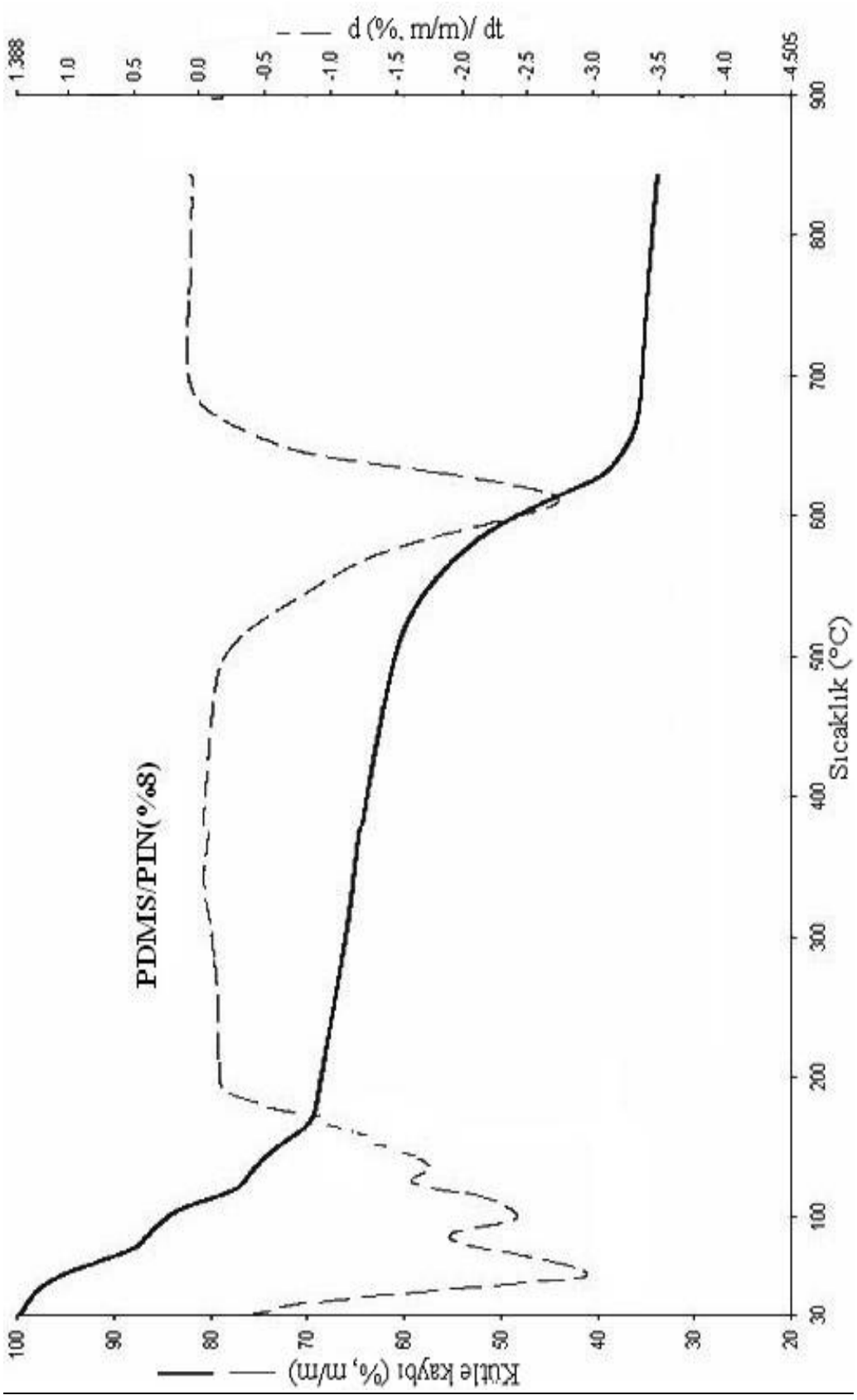
Kimyasal yöntem ile PIN sentezi yapıldığı ve PIN/PVAc kompozitlerinin hazırlandığı benzer bir çalışmada, PIN ve PVAc ile karşılaştırıldığında başlangıç bozunma sıcaklıklarının PIN miktarındaki artış ile arttığı belirtilmiştir [74].

PIN sentezi ile PIN/PE kompozitlerinin hazırlandığı başka bir çalışmada, PIN/PE kompozitlerinin iki basamakta bozunduğu; ilk basamakta dopantların uzaklaştığı, ikinci basamakta ise zincir kırılmaları sonucu polimerin bozunduğu belirtilmiştir [77].

Kompozitlerin TGA analizi sonucu elde edilen değerler literatür ile uyumlu olup, sentezlenen kompozitlerin yeterli termal kararlılığa sahip oldukları anlaşıldı. Benzer sonuçlar diğer kompozitlerde de gözlendi ve EK 4-7'de verildi.



Şekil 4.11. PIN'in TGA eğrisi



Şekil 4.12. PDMS/PIN(%8) kompozitinin TGA eğrisi

4.6.2. PIN'in ve PDMS/PIN kompozitlerinin DSC analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını ve faz geçişlerini belirlemek için çok kullanılan bir tekniktir. PIN ve PDMS/PIN(%8) kompozitinin DSC analizi sonucu elde edilen termogramlar Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de verilmiştir. Bu termogramlardan elde edilen endotermik geçişlerin gözlendiği sıcaklıklar Çizelge 4.6'da görülmektedir.

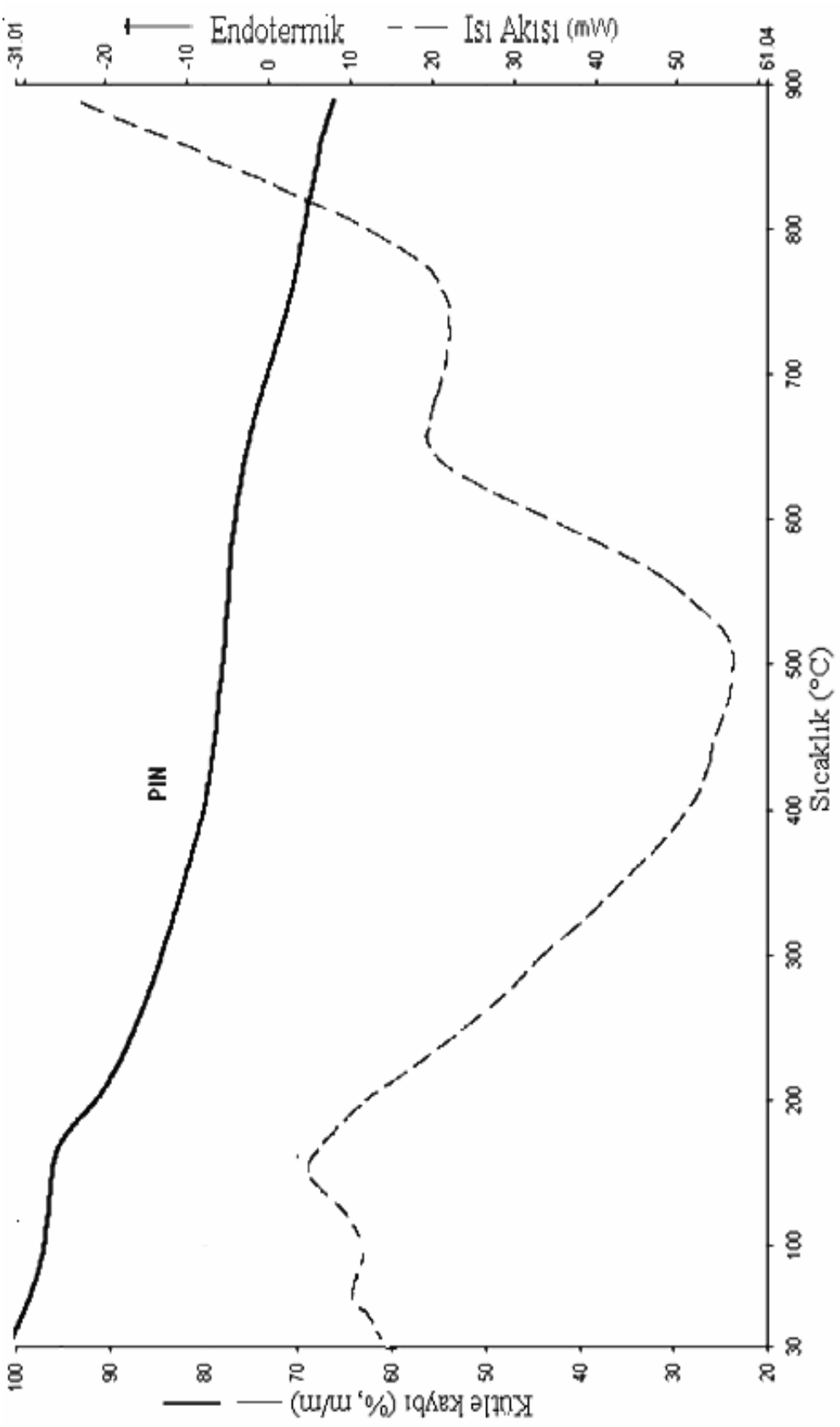
Çizelge 4.6. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin DSC analizi sonuçları

Polimer ve Kompozit,	T_g (°C)	Endotermik I (°C)	Endotermik II (°C)
PIN	65	150	640
PDMS/PIN(%91)	-	620	-
PDMS/PIN(%74)	-	610	-
PDMS/PIN(%49)	-	600	-
PDMS/PIN(%35)	-	605	-
PDMS/PIN(%8)	-	620	-

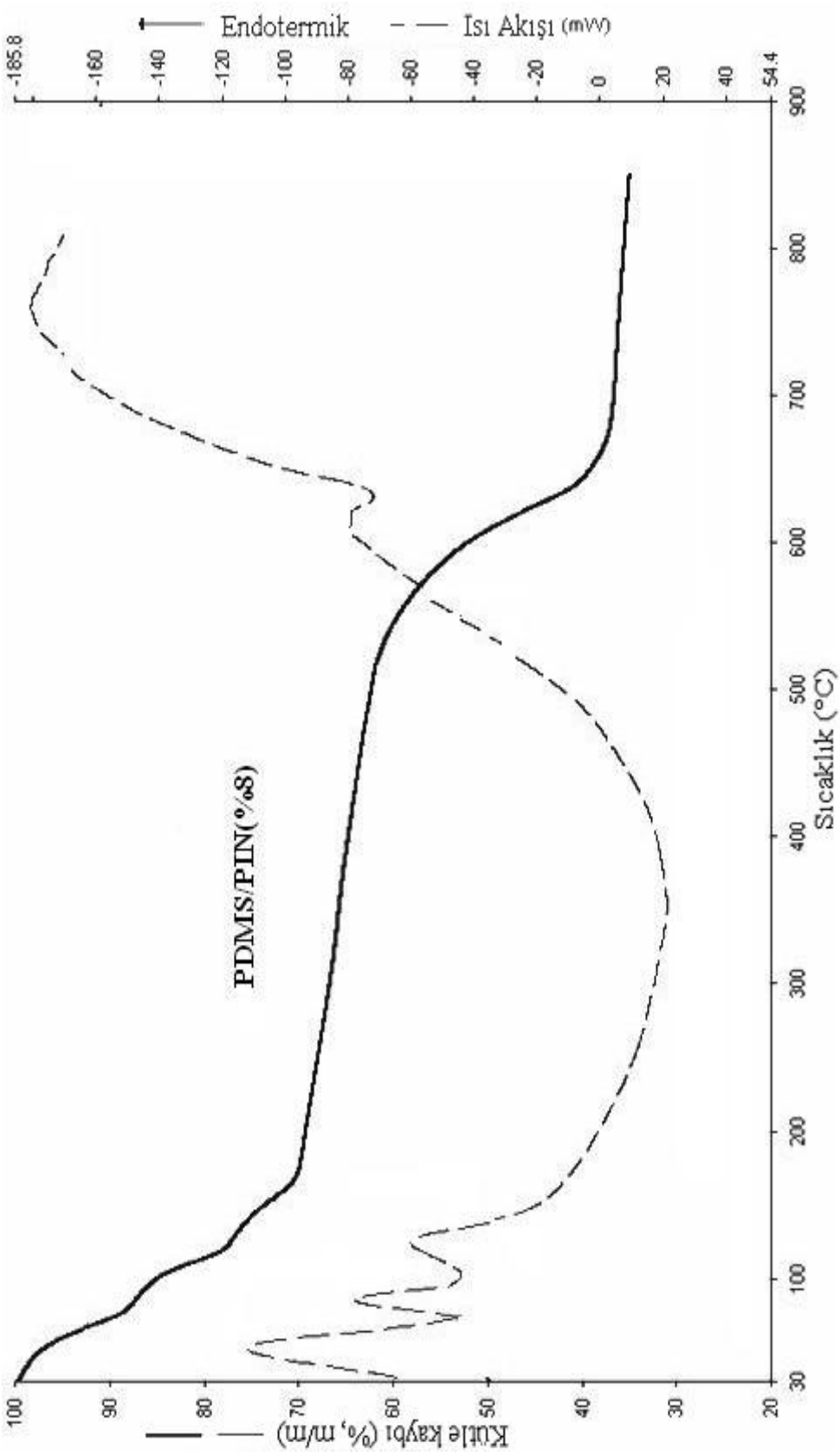
Şekil 4.13'de PIN'a ait DSC eğrisi görülmektedir. PIN'in DSC eğrisinde 65°C, 150°C ve 640°C'de olmak üzere üç endotermik geçiş gözlendi. 65°C'de gözlenen endotermik geçiş polimerin camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelmektedir [78]. 150°C'de gözlenen endotermik geçiş yapıdan dopant anyonlarının uzaklaşmasına karşılık gelir. 640°C'deki endotermik geçiş ise zincir kırılmaları ile polimer yapısının bozulduğunu gösterir [75]. DSC eğrisinde gözlenen endotermik geçiş sıcaklıkları TGA eğrisinden elde edilen bozunma sıcaklıkları ile uyumludur.

Şekil 4.14'de PDMS/PIN(%8) kompozitine ait DSC eğrisi görülmektedir. PDMS/PIN kompozitlerinin DSC eğrileri incelendiğinde kompozitlerin TGA'daki bozunma sıcaklıkları ile endotermik geçişlerin gözlendiği sıcaklıklar örtüşmektedir. %8 PIN içeren PDMS/PIN kompozitine ait DSC eğrisinde 50°C, 75°C, 105°C ve 620°C'de endotermik geçişler gözlenmiştir. PDMS/PIN kompozitleri için 50-150°C arasındaki ısıl geçişler, yapıda absorplanmış çözücü ve monomer gibi küçük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasını göstermektedir [75]. 600-620°C arasında gözlenen endotermik geçiş polimerin bozunduğunu gösterir [73, 74]. Değerlere baktığımızda PIN yüzdesi azaldıkça endotermik geçişlerde azalmaktadır. Ancak %8 PIN içeren kompozitte tekrar bir artış görüldü. Bunun sebebi, yüksek sıcaklıklarda polimer zincirlerinin bozunması ile oluşan makroradikallerin tekrar birleşmesi ile yeniden düzenlenmelerin oluşması, bunun da bozunma sıcaklığını artırabileceği şeklinde açıklanabilir. Benzer sonuçlar diğer kompozitlerde de gözlendi ve EK 8-11'de verildi.

Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren kompozitlerin DSC analizi sonucu elde edilen endotermik geçişlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Homopolimere ait DSC eğrisinde polimer yapısının bozunmasına ait endotermik geçiş 640°C'de gözlenirken kompozitler için de bu değer ortalama 610°C'de gözlenmiştir. DSC analizi sonuçları kompozitlerin yeterli termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.13. PIN'in DSC eğrisi



Şekil 4.14. PDMS/PIN(%8) kompozitinin DSC eğrisi

4.7. Element Analizi Sonuçları

Sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin element analizi sonuçları aşağıda verildi.

PIN'in CHN element analizi sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi elde edilen deneysel ve hesaplanan sonuçlar birbiri ile uyum içerisindedir. Bu sonuç indol monomerinden başarılı bir şekilde PIN sentezlendiğini gösterir.

PDMS/PIN kompozitlerinin ve PDMS'in CHN element analizi sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi, kompozitlerin içerdiği %C, %N ve %H'in deneysel ve hesaplanan değerleri birbirine yakın bulunmuştur. Bu sonuçlardan, PDMS ve PIN'in uyumlu bir kompozit oluşturdukları söylenebilir.

Çizelge 4.7. PIN, PDMS/PIN kompozitleri ve PDMS'in element analizi sonuçları

PIN	Element	%C	%N	%H
	Deneysel	82,94	11,89	4,75
	Hesaplanan	82,05	11,97	5,98
PDMS/PIN(%91)	Element	%C	%N	%H
	Deneysel	74,93	10,77	5,98
	Hesaplanan	77,64	10,89	6,18
PDMS/PIN(%74)	Element	%C	%N	%H
	Deneysel	66,78	8,58	6,12
	Hesaplanan	69,15	8,86	6,54
PDMS/PIN(%49)	Element	%C	%N	%H
	Deneysel	55,38	5,78	6,87
	Hesaplanan	56,75	5,86	7,08
PDMS/PIN(%35)	Element	%C	%N	%H
	Deneysel	45,17	3,95	6,94
	Hesaplanan	49,81	4,19	7,38
PDMS/PIN(%8)	Element	%C	%N	%H
	Deneysel	34,86	1,11	7,21
	Hesaplanan	36,41	0,98	7,94
PDMS	Element	%C	%N	%H
	Deneysel	32,86	-	8,12
	Hesaplanan	32,43	-	8,12

4.8. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emüsyon Spektrometresi (ICP-OES) Analizi Sonuçları

ICP-OES cihazı ile PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin demir analizi yapıldı. Analiz sonuçları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin ICP-OES analizi sonuçları

Polimer ve Kompozit	Fe Oranı (mg/g)
PIN	18,96
PDMS/PIN(%91)	17,41
PDMS/PIN(%74)	18,76
PDMS/PIN(%49)	15,88
PDMS/PIN(%35)	12,67
PDMS/PIN(%8)	10,21

Elde edilen ICP-OES analiz sonuçları, poliindol yapısında bulunan Fe'nin, polimer yapısında absorplanmış veya polimerle kompleks yapmış olabileceğini ve iletkenliğin de polaronların yanı sıra absorplanmış veya kompleks yapmış Fe'den kaynaklanabileceğini göstermektedir [79].

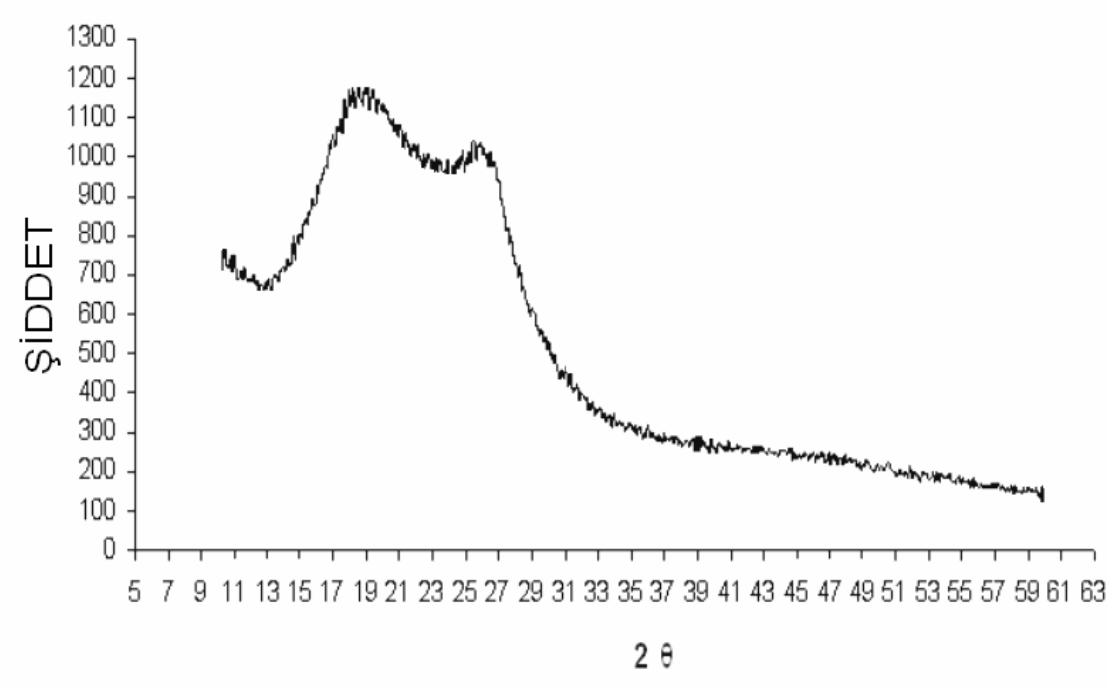
PDMS/PIN kompozitlerinde ise yapıda bulunan poliindol miktarının artmasıyla kompozitlerdeki Fe miktarınında arttığı görülmektedir. Polimer yapısında absorplanmış veya polimerle kompleks yapmış olabileceğini ve iletkenliğin de Fe'den kaynaklanabileceğini göstermektedir. %1,74 ile %1,02 aralığında değişen oranda yapıda hapsolmuş Fe içerdiği görülmektedir. Bu konjugasyonla birlikte iletkenliğe yardımcı bir unsurdur [79].

4.9. X-Işını Kırınımı Sonuçları

X-ışını kırınımı (XRD) analizlerinden, uygun polimerlerin tabakalı silikatlar ile oluşturduğu nanokompozitlerde tabakalı yapıyı karakterize etmek için yararlanılır. XRD verileri kristalin büyüklüğü, kristallenme derecesi, tabakalar arası uzaklık gibi parametreleri hesaplamada kullanmaktadır [80, 81].

4.9.1. PIN'in XRD Analizi sonuçları

PIN'in 2θ = 5-63° aralığında X-ışınları kırınım deseni Şekil 4.15'de verilmiştir.

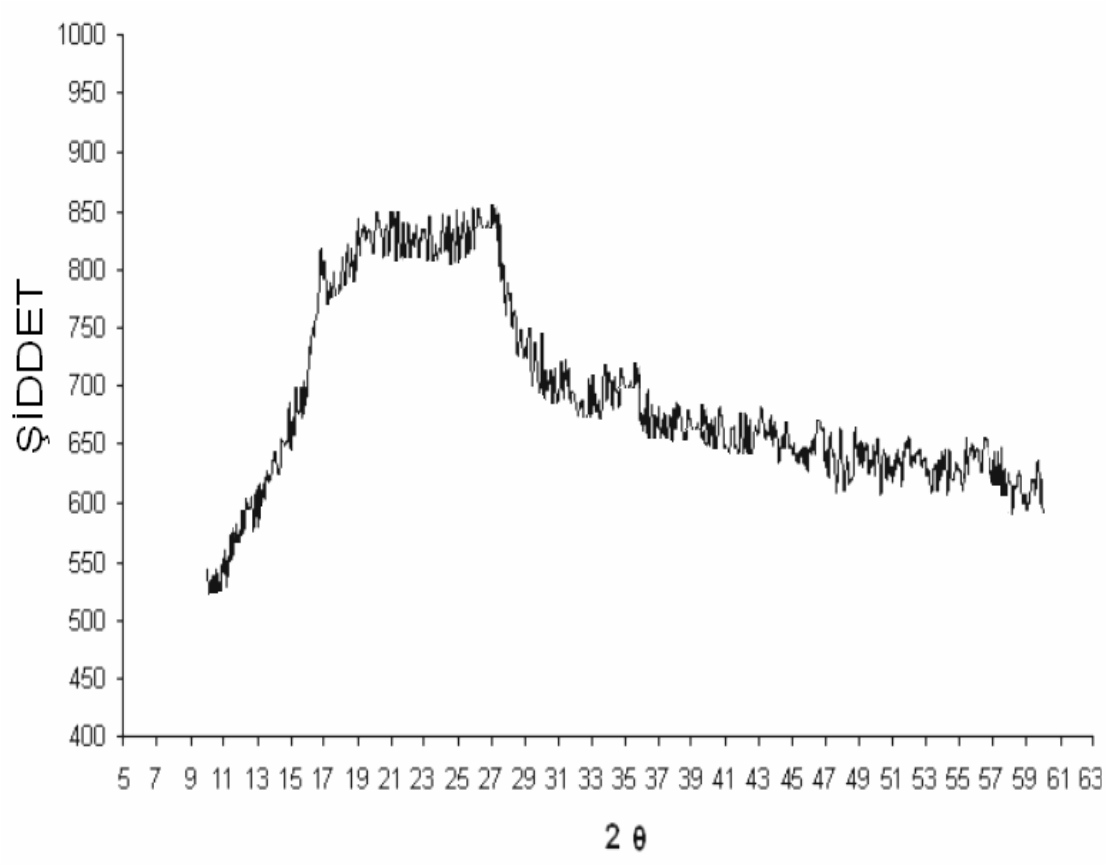


Şekil 4.15. PIN'in XRD deseni

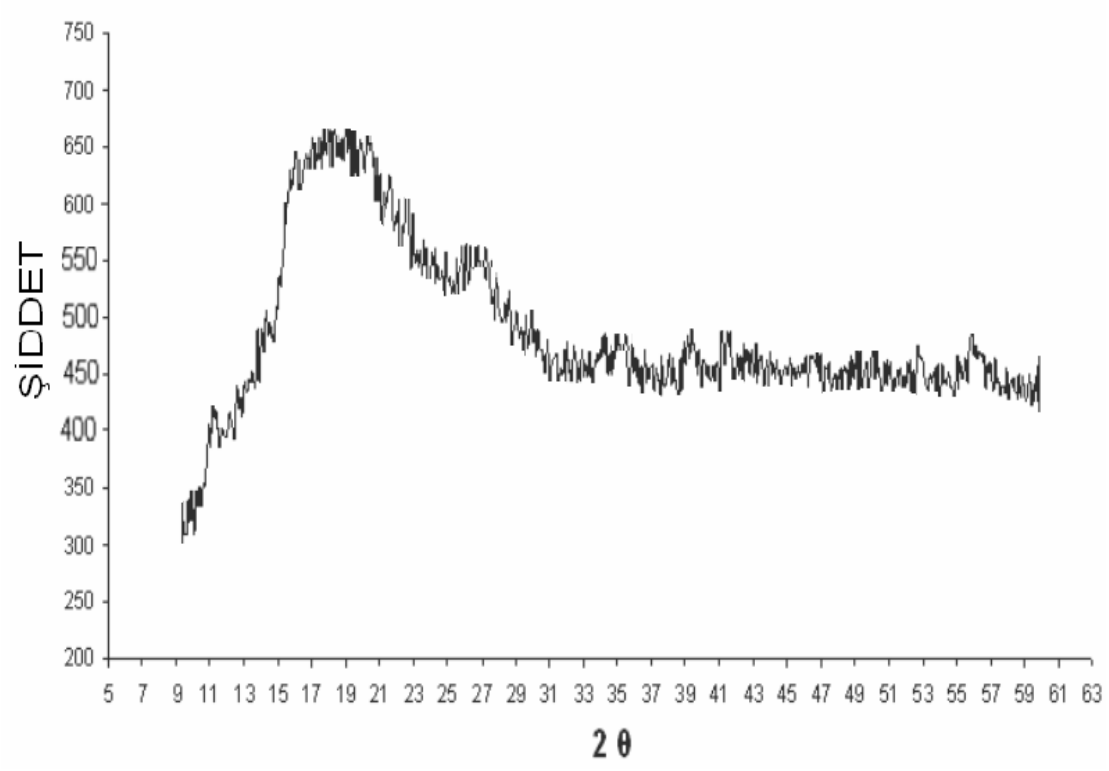
Poliindolün XRD analizi sonucu incelendiğinde amorf bir yapıya sahip olduğu görüldü. 2θ = 18° ve 2θ = 25°'de yayvan pikler görülmektedir. Literatürde de PIN'a ait XRD desenlerine bakıldığında amorf yapıya sahip olduğu görülmüştür [82].

4.9.2. PDMS/PIN kompozitlerinin XRD analizi sonuçları

PDMS/PIN(%8) ve PDMS/PIN(%49) kompozitlerine ait 2θ = 5-63° aralığında X-ışınları kırınım deseni Şekil 4.16-17'de verilmiştir.



Şekil 4.16. PDMS/PIN(%8) kompozitinin XRD deseni



Şekil 4.17. PDMS/PIN(%49) kompozitinin XRD deseni

PDMS/PIN(%8) ve PDMS/PIN(%49) kompozitlerine ait XRD desenleri incelendiğinde PIN'daki gibi amorf bir yapıyla karşılaşmaktayız. PDMS homopolimeri amorf özellik gösteren bir polimerdir. PDMS/PIN(%8) kompozitinde PDMS miktarı fazla olduğu için amorf özellik daha baskın hale gelmiştir. 2θ = 13°–30° arasındaki daha yayvan bir pik gözlenmiştir. Bu veriler ışığında PDMS/PIN kompozlerinin XRD analizlerinden; PIN ve PDMS'nin birbirleri arasına girdiğini, bir miktar ayrılmış yapının oluştuğunu ve kompozit oluşumunun gerçekleştiğini ancak büyük oranda dağılmış yapının hakim olduğunu söylemek mümkündür [80]. Benzer sonuçlar diğer kompozitlerde de gözlendi ve EK-12'de verildi.

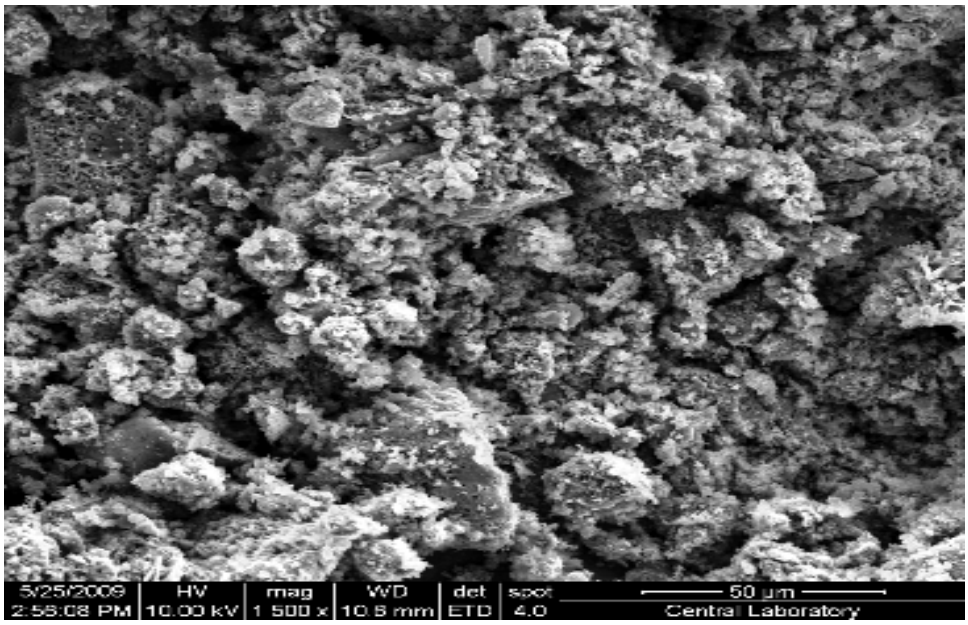
Litaratürde, içeriği poliüretan (PU) ve poli(dimetilsiloksan)dan oluşan filmler elde edilmiş ve XRD analizi incelenmiştir. Sonuçta film içeriğindeki PDMS miktarı arttıkça amorf yapının daha belirgin şekilde arttığı görülmüştür [64].

4.10. PIN ve PDMS/PIN Kompozitlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğraflarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları alınarak yüzey yapıları incelenmiştir.

4.10.1. PIN' in SEM sonuçları

PIN'in SEM fotografı Resim 4.1'de verilmiştir. Yüzey yapısı incelendiğinde, farklı tanecik boyutlarında, yer yer istiflenmiş, gözenekli ve süngerimsi bir yapı gösterdiği görülmektedir. Benzer bir çalışmada [23], dopant tuzu olarak $FeCl_3$ kullanılarak kimyasal polimerleşme yöntemi ile sentezlenen PIN'in morfolojik yapısının tanecikli olduğu görülmüştür. Aynı çalışmada elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen PIN'in morfolojik yapısının çok düzensiz olduğu, çeşitli şekil ve boyutlarda tanecikler içerdiği görülmüştür. PIN'in morfolojisinin deney koşullarına bağlı olduğu da belirtilmiştir. Başka bir çalışmada [43], elektrokimyasal yöntem ile sentezlene PIN'in morfolojik yapısının az gözenekli düzgün bir film halinde olduğu görülmüştür.



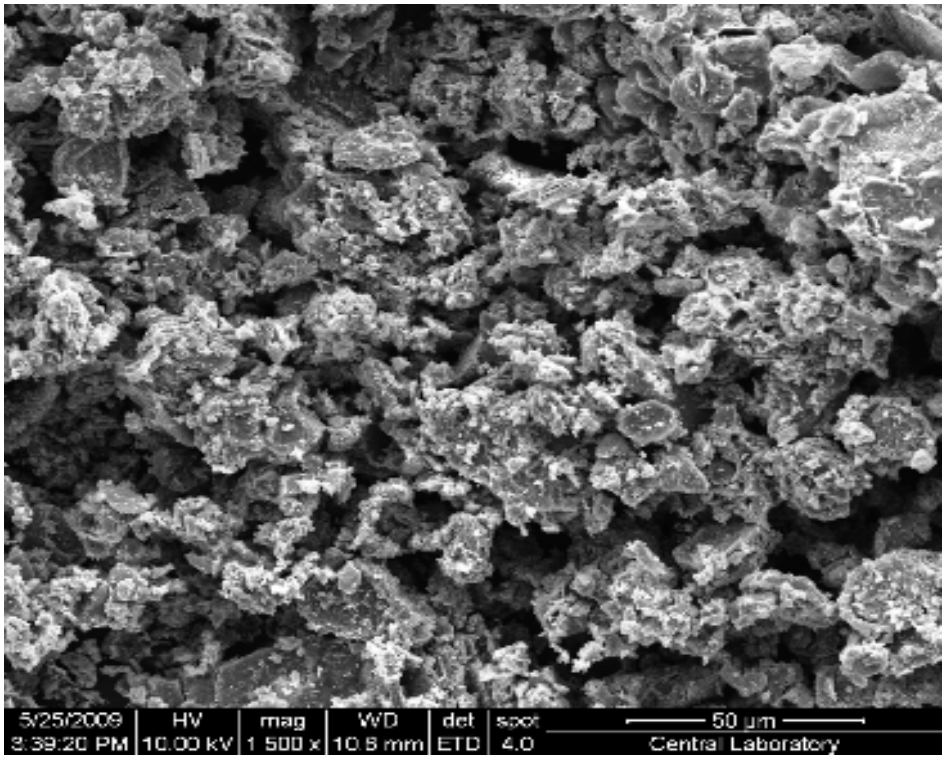
Resim 4.1. PIN'in SEM fotoğrafı (1500X)

4.10.2. PDMS/PIN kompozitlerinin SEM sonuçları

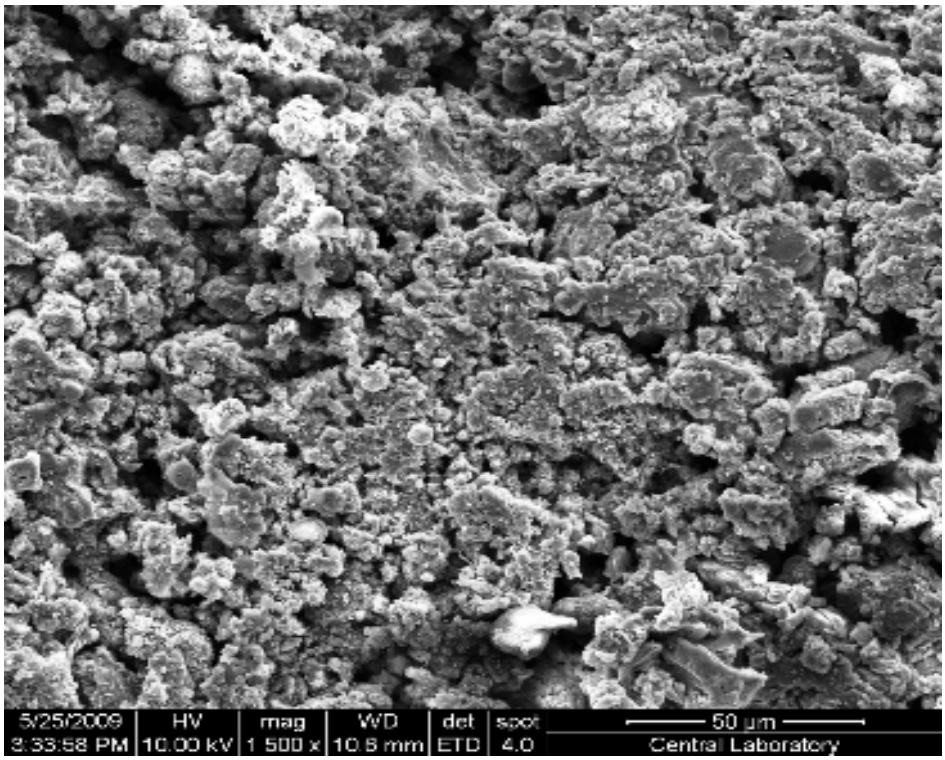
Değişik miktarda PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin SEM fotoğrafları Resim 4.2–4.6'da verilmiştir. SEM fotoğraflarından kompozitlerin morfolojik yapılarının PIN'den farklı olduğu, ayrıca kütlece farklı miktarlarda PIN içeren kompozitlerin morfolojik özelliklerinin de birbirinden farklı olduğu görüldü.

Kompozitlerin SEM fotoğrafları incelendiğinde, %91 PIN içeren PDMS/PIN kompozitinin (Resim 4.2) kümeleşmiş iri tanecikli ve gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir. %74 PIN içeren kompozit ise (Resim 4.3) daha sık istiflenmiş, gözenekli ve süngerimsi yapıdadır. %49 ve %35 PIN içeren kompozitlerin (Resim 4.4–4.5) ise PIN'e göre daha farklı boyutta taneciklerden oluşmuş ve gözenekli yapıda olduğu görülmektedir. %8 PIN içeren kompozit de ise yer yer gözenekli ve dağınık morfolojik yapıların yanısıra sık istiflenmiş süngerimsi yapılar da görülmektedir (Resim 4.6).

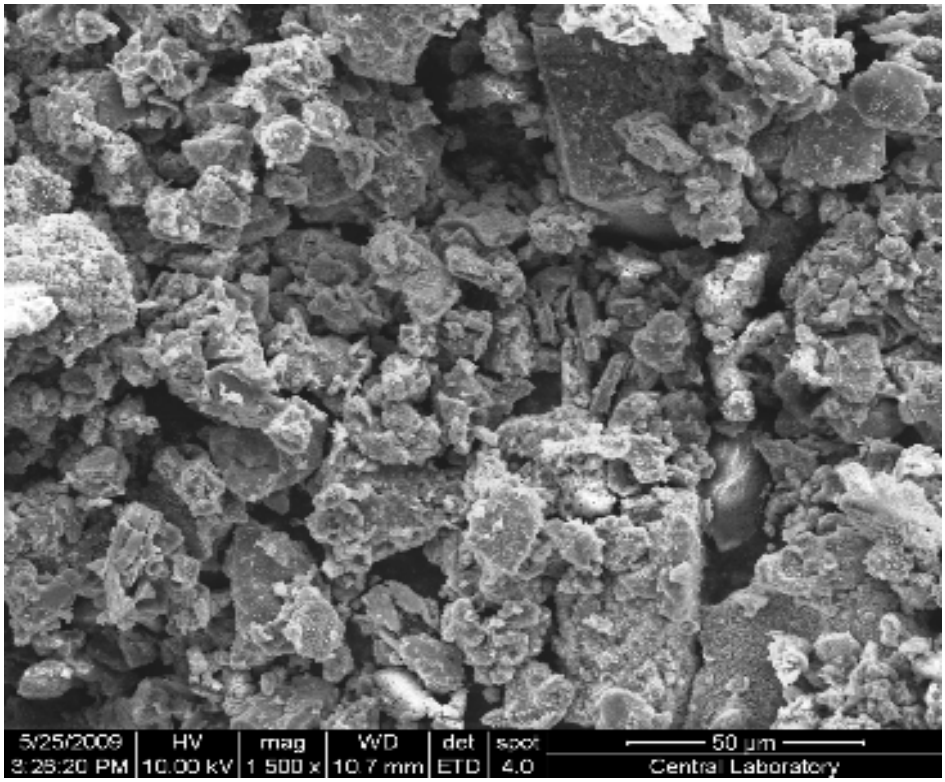
Bu durum kompozitlerdeki PIN yüzdesi arttıkça genellikle daha homojen bir yapıya ulaşıldığını ve daha uyumlu kompozitlerin elde edildiğini göstermektedir. Sonuç olarak SEM fotoğraflarından PDMS ve PIN'in birbiri içinde homojen ve uyumlu bir şekilde karıştıkları söylenebilir.



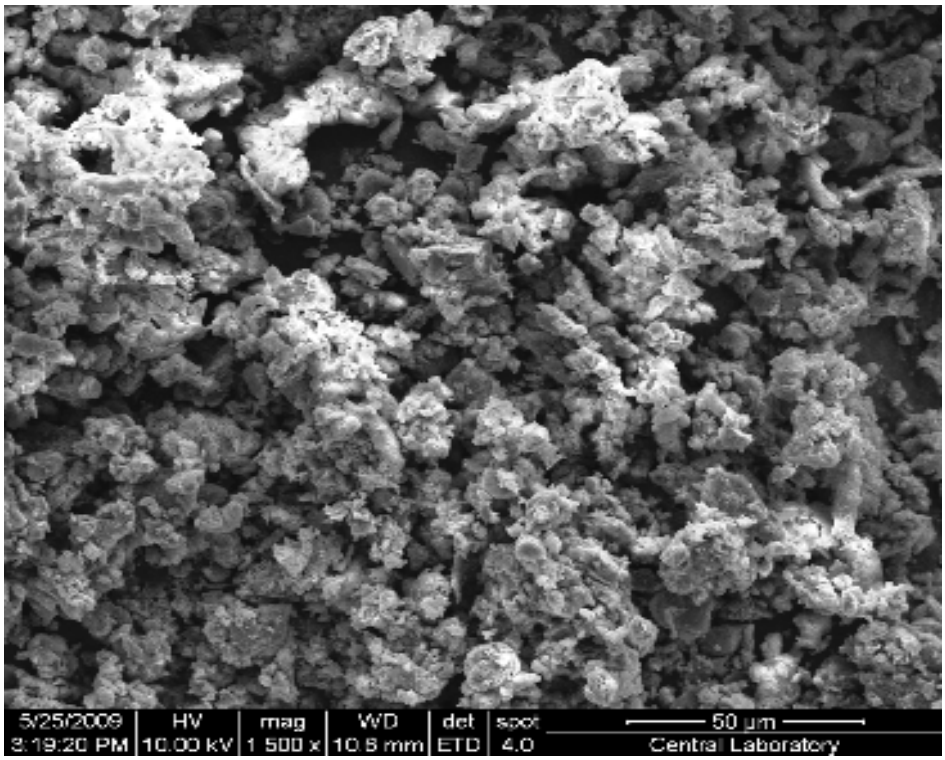
Resim 4.2. PDMS/PIN(%91) kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)



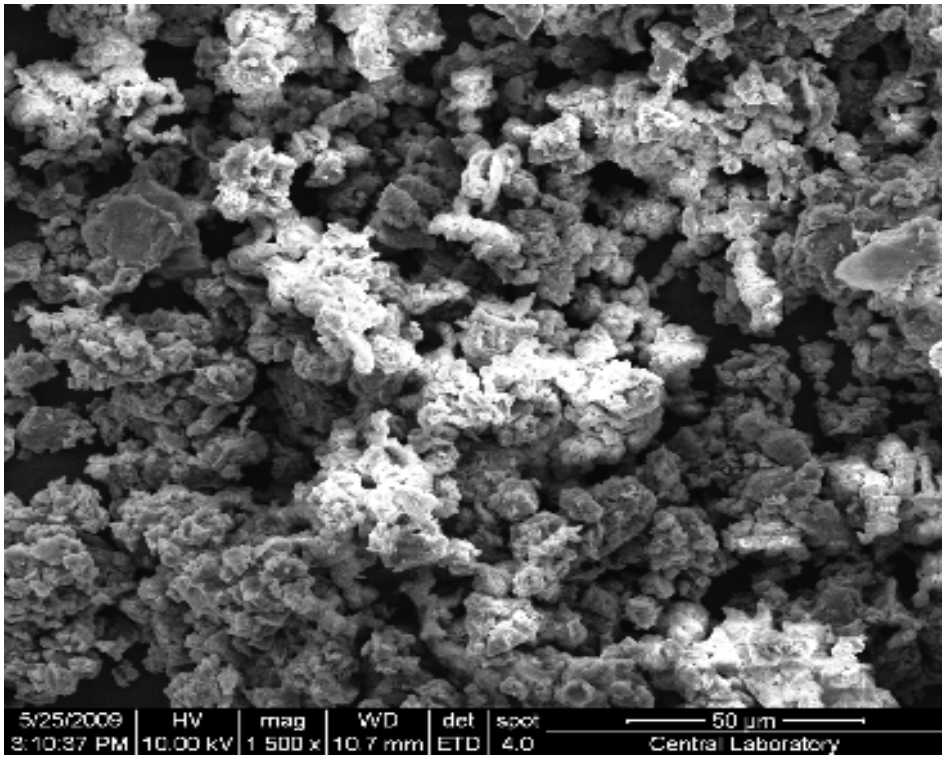
Resim 4.3. PDMS/PIN(%74) kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)



Resim 4.4. PDMS/PIN(%49) kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)

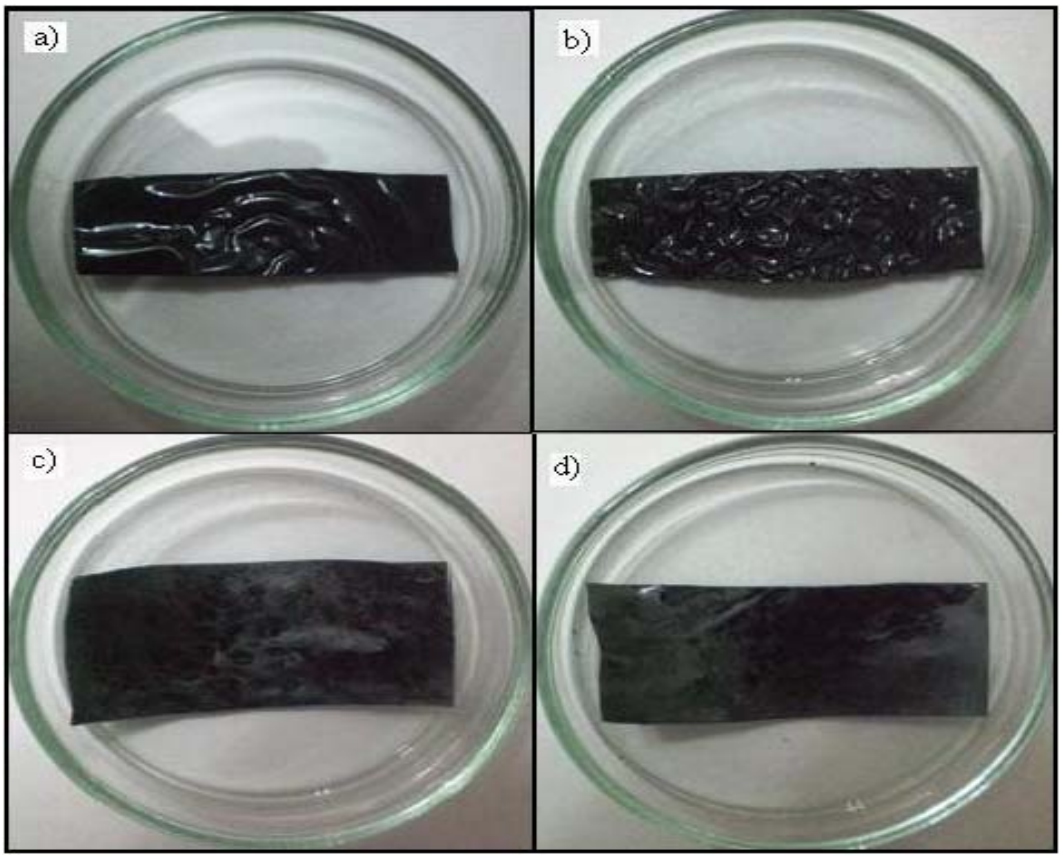


Resim 4.5. PDMS/PIN(%35) kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)



Resim 4.6. PDMS/PIN(%8) kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)

4.11. PDMS/PIN Kompozit Filmlerinin Fotoğrafları

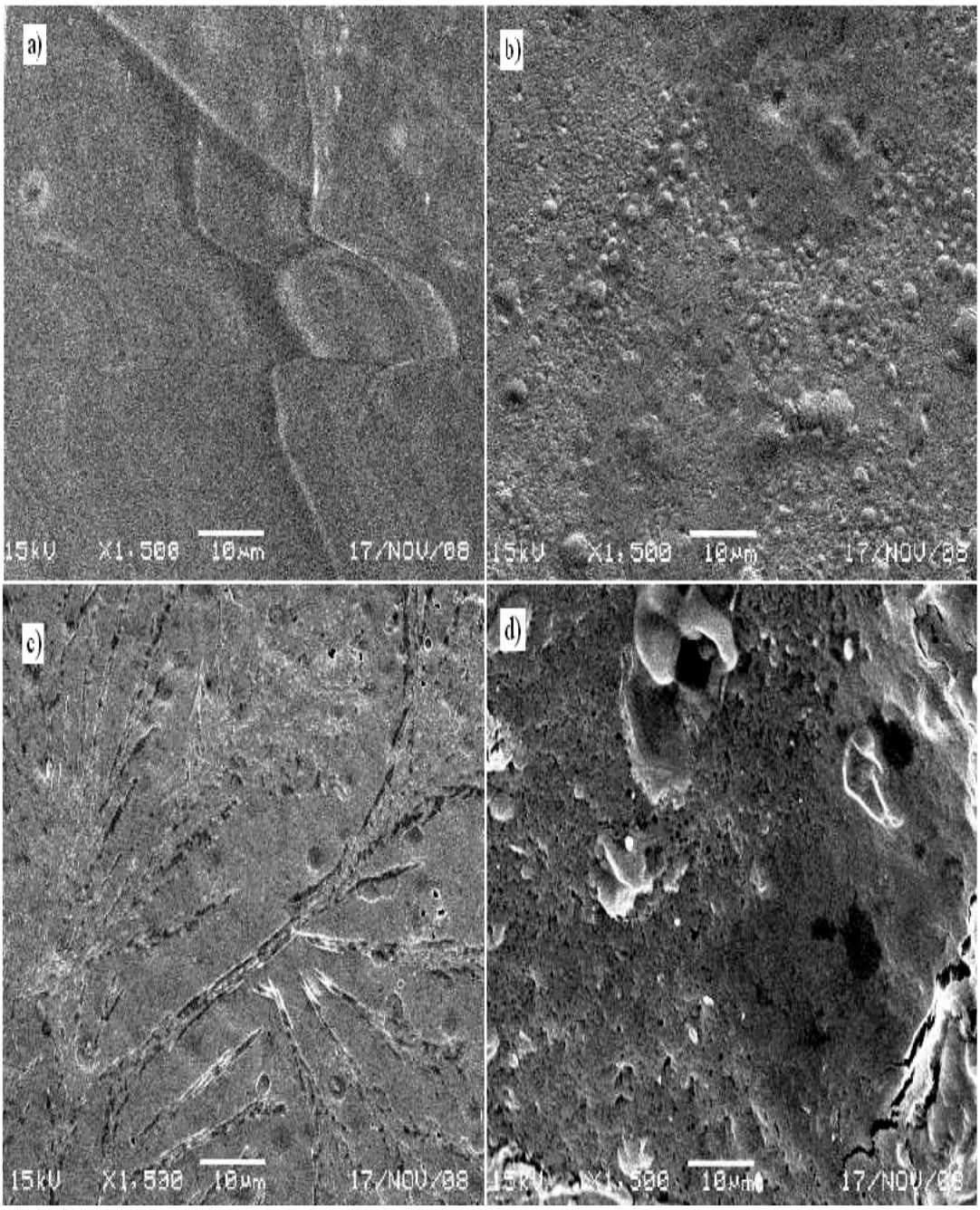


Resim 4.7. Kompozit filmlerinin fotoğrafları
a) PDMS/PIN(%8),
b) PDMS/PIN(%35),
c) PDMS/PIN(%49)
d) PDMS/PIN(%74) kompozit filmlerinin

Laboratuvar koşullarında PDMS/PIN kompozit filmlerine elle uygulanan mukavemet ve esneklik testleri sonucunda, PIN yüzdesinin artışına paralel olarak filmlerin dayanıklılığının azaldığı belirlendi. En homojen ve dayanıklı filmlerin; %8, %35 ve %49 PIN içeren kompozitlere ait olduğu anlaşıldı.

Yapıya PDMS'in girmesiyle, iletken olan ancak kimyasal yöntemle filmi hazırlanamayan PIN'den hazırlanan kompozitlerin film haline getirilebilmesi sağlandı. PIN'in iletkenliği, PDMS'in üstün olan mekanik özellikleriyle birleştirildi, böylece hem iletken hem de dayanıklı filmler elde edildi.

4.12. PDMS/PIN Kompozit Filmlerinin SEM Fotoğrafları



Resim 4.8. Kompozit filmlerinin SEM fotoğrafları
a) PDMS/PIN(%8),
b) PDMS/PIN(%35),
c) PDMS/PIN(%49),
d) PDMS/PIN(%74) kompozit filmlerinin (1500X)

Kompozit filmlerine ait SEM fotoğrafları incelendiğinde (Resim 4.8) toz halindeki görüntülerinden oldukça değişik morfolojik yapılarda oldukları görülmektedir.

PDMS film oluşturma kabiliyeti oldukça yüksek bir polimer olup elde edilen kompozit filmleri kıvrılma eğilimi göstermiştir. Yapıya PIN girişiyle birlikte elde edilen filmlerin daha düzgün olduğu görülmüştür. Çözücü karışımında alınan film görüntülerinde farklı çözücülerin farklı buharlaşma özelliklerinden kaynaklanabilecek krater oluşumları görülmektedir. %74 PIN içeren kompozitteki gözeneklilik PDMS'in DMSO ve 1,1,2,2-tetrakloroetan'da oda sıcaklığındaki çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle buharlaştırma işlemi esnasında meydana gelen faz oluşumundan kaynaklanmış olabilir.

PIN tek başına kırılgan ve kimyasal yöntemle film oluşturabilme kabiliyeti oldukça düşük olan bir polimerdir. Buna rağmen PDMS ile oldukça dayanıklı kompozit filmleri elde edilmiştir. Elde edilen PDMS/PIN kompozit filmlerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde PDMS/PIN(%8) kompozitinin (Resim 4.8.a), diğerlerine göre daha homojen ve yekpare film oluşturduğu görüldü.

4.13. PDMS/PIN Kompozit Filmlerinin Germe-Çekme Deneyi Sonuçları

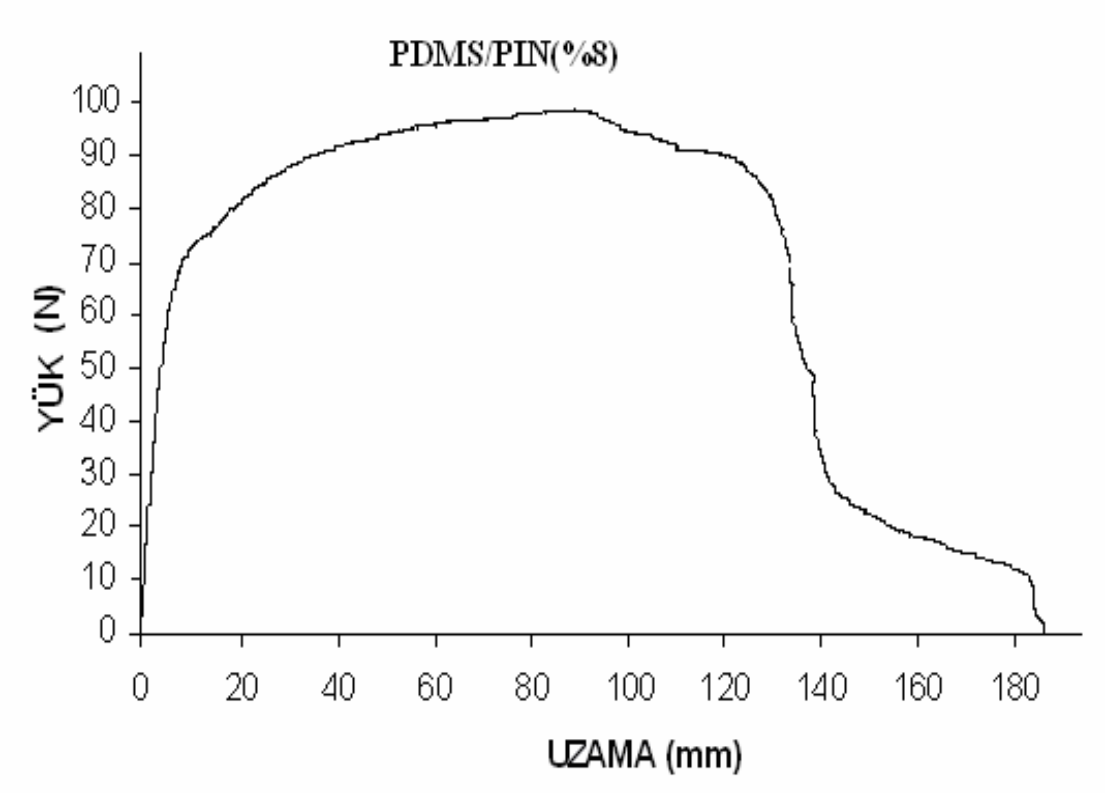
PDMS/PIN kompozit fimlerinin germe-çekme deneyleri için %8, %35, %49 ve %74 PIN içeren kompozitler kullanıldı. PIN homopolimerinin ve %91 PIN içeren kompozitin film dökme işlemi başarılı sonuçlanmadığı için germe-çekme testi yapılamadı. Kompozit filmleri için germe-çekme deneyleri sonucunda elde edilen eğriler Şekil 4.18-21'de verilmiştir. Kompozit filmleri için germe-çekme deneyleri sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde (Çizelge 4.9) filmlerin dayanıklılıklarının PDMS miktarının artışıyla arttığı görülmüştür. Kompozit filmlerinde artan PDMS içeriği ile kopma noktalasındaki uzama (mm), uygulanan maksimum yük, meydana gelen maksimum uzama ve absorplanan enerji değerleri artmıştır. Elde edilen bu sonuçlardan, kompozit içindeki PDMS içeriği arttıkça kompozitin özelliklerinin iyileştiği anlaşılmaktadır. Filmlerin deformasyonu için uygulanan kuvvetlere bakıldığında; meydana gelen bu artışın nedeni yapıda bulunan PIN'in kompoziti sertleştirici yönde etkilemesidir. Sonuç olarak toz halinde işlenmesi zor olan PIN'in PDMS ile kompoziti hazırlandığında özelliklerininin iyileştiği görülmüştür.

Kompozit filmleri içinde PDMS/PIN(%8); kopma noktasındaki 185 mm'lik uzama değeri, 98N'luk maksimum yüke karşılık 9,27 J'luk absorpladığı enerji ile en dayanıklı film olarak bulunmuştur.

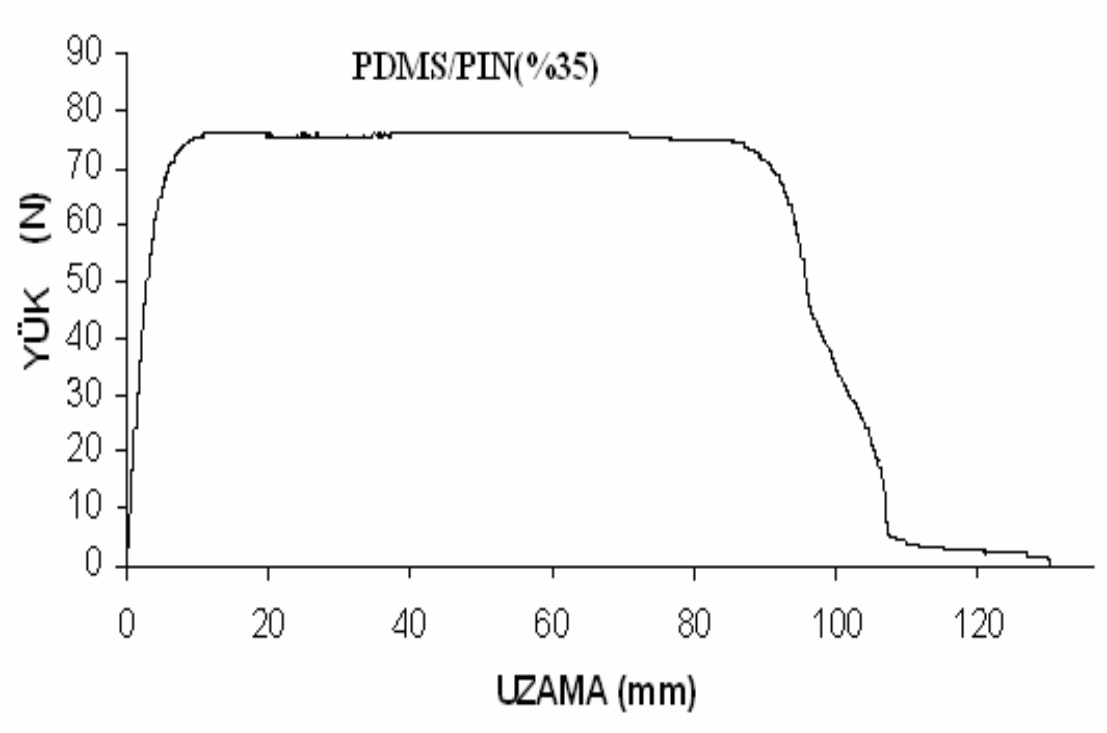
Çizelge 4.9'dan görüldüğü gibi, absorplanan enerjilere bakıldığında PDMS miktarının fazla olduğu filmler daha dayanıklı olup, PIN miktarının artmasıyla absorplanan enerji değerlerinde düşme gözlenmiştir. Bu sebeple de PIN yüzdesi fazla olan filmler daha dayanıksızdır ve daha çok kırılgan özelliğe sahiptir. Böylece kompozit içeriğindeki PDMS'in, filmlere dayanıklılık ve esneklik kazandırdığı gözlendi.

Çizelge 4.9. PDMS/PIN kompozit filmlerinin Germe-Çekme deneylerinin sonuçları

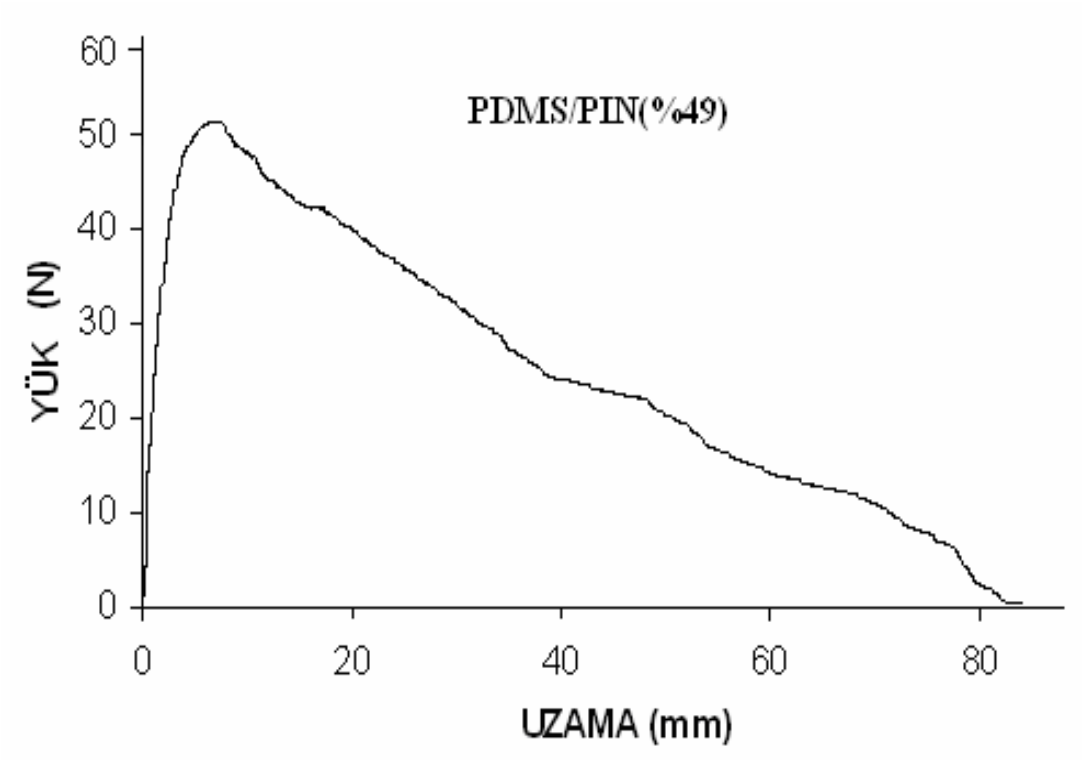
Polimer	Uzama (mm)	Yük (N)	Maksimum Yük (N)	Kopma noktasında uzama (mm)	Absorplanan enerji (J)
PDMS/PIN(%8)	20	75	98	185	9,27
	60	92			
	100	98			
	120	85			
	180	12			
PDMS/PIN(%35)	10	75	76	130	7,40
	20	76			
	60	76			
	90	72			
	120	5			
PDMS/PIN(%49)	10	52	52	85	2,05
	20	40			
	40	25			
	60	15			
	80	4			
PDMS/PIN(%74)	10	26	26	155	1,71
	20	25			
	60	17			
	80	12			
	100	8			



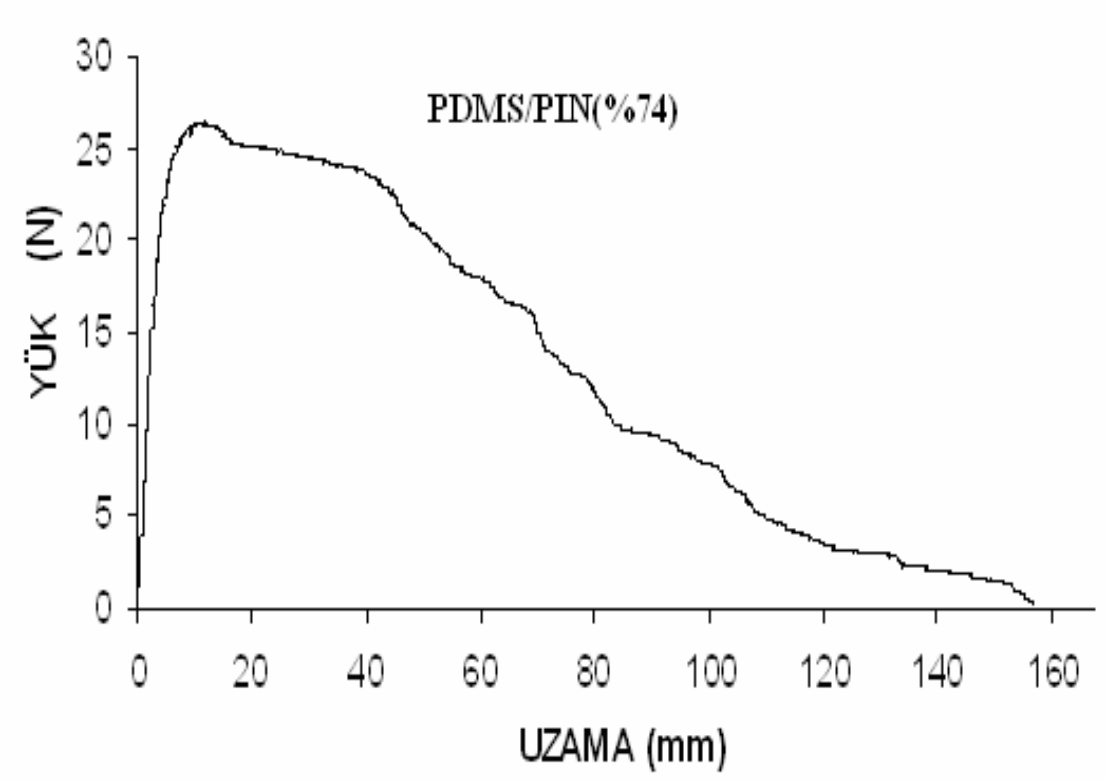
Şekil 4.18. PDMS/PIN(%8) kompozitinin Germe-Çekme grafiği



Şekil 4.19. PDMS/PIN(%35) kompozitinin Germe-Çekme grafiği



Şekil 4.20. PDMS/PIN(%49) kompozitinin Germe-Çekme grafiği



Şekil 4.21. PDMS/PIN(%74) kompozitinin Germe-Çekme grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada PIN homopolimeri ve PDMS/PIN kompozitleri kimyasal polimerleşme yöntemi ile $FeCl_3$ yükseltgeni kullanılarak sentezlendi. Homopolimerin ve kompozitlerin yapıları, manyetik, iletkenlik, spektral, ısıl yöntemler kullanılarak karakterize edildi.

2. Spektroskopik analizler sonucunda indolün 2,3 karbonlar üzerinden polimerleştiği ve 2,3 mekanizmasının diğer mekanizmalardan daha baskın olduğu belirlendi.

3. PIN için iletkenlik değeri 2,16 x 10^{-3} Scm^{-1} iken, kompozitler için iletkenlik değerleri $9{,}61x10^{-4}$- $4{,}24x10^{-4}$ Scm^{-1} aralığında bulundu. Kompozit yapısındaki PDMS'ın, PIN'ün iletkenliğini 50 kat azalttığı belirlendi.

4. Sentezlenen poliindol ve kompozitlerin farklı sıcaklıklardaki iletkenlikleri dört nokta tekniği ile ölçüldü. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinde sıcaklık arttıkça iletkenliğin arttığı görüldü. Ayrıca kompozitlerdeki PDMS miktarı arttıkça iletkenliğin azaldığı gözlendi.

5. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin manyetik duyarlılık ölçümlerinden, PIN'in polaron yapıda olduğu bulundu. Polaron yapıdaki PIN'in paramanyetik özellik gösterdiği yani iletkenliğin polaronlar üzerinden yürüdüğü belirlendi. Kompozitlerin manyetik duyarlılık değerleri %91 PIN içeren ve %74 PIN içeren PDMS/PIN kompozitleri paramanyetik özellikte olup ve iletkenlik mekanizması polaronlar üzerinden yürüdüğü, %49 PIN, %35 PIN ve %8 PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin ise diyamanyetik özellikte olduğu ve iletkenlik mekanizmasının bipolaronlar üzerinden yürüdüğü belirlendi.

6. PDMS/PIN kompozlerinin FTIR spektrumunda hem PIN hem de PDMS'nin karakteristik bandları gözlendi.

7. PIN'in UV-görünür bölge spektrumunda 268 ve 308 nm'de iki band gözlendi. Kompozitlerde ise 268–500 nm'ye kadar uzanan geniş tek bir absorpsiyon bandı gözlendi.

8. PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin ısısal karakterizasyonları TGA ve DSC analizleri yapılarak incelendi. Analiz sonuçları kompozitlerin yeterli ısıl kararlılığa sahip olduğunu gösterdi.

9. Taramalı elektron mikroskobu ile mikro düzeyde yapılan fotoğrafik çalışmalarda PIN'in tanecikli yapılardan oluştuğu ve kompozitler için de PDMS ve PIN'in birbiri içinde homojen ve uyumlu bir şekilde dağıldıkları tespit edildi.

10. XRD sonuçlarından, PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin amorf yapıda olduğu belirlendi. PDMS homopolimeri yapısal olarak daha amorf özellik gösterdiğinden; PDMS miktarı fazla olan kompozitlerde band aralıklarının daha yayvan olduğu görüldü.

11. Element analizi sonuçlarından, PDMS ve PIN'in uyumlu kompozitler oluşturdukları sonucuna ulaşıldı.

12. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emüsyon Spektrometresi (ICP-OES) analizi sonucunda PIN ve kompozitlerin Fe içerdiği bulundu. PIN yapısında bulunan Fe'nin, polimer yapısında absorplanmış veya polimerle kompleks yapmış olabileceği ve iletkenliğin de polaronların yanı sıra absorplanmış veya kompleks yapmış Fe'den kaynaklanabileceği önerildi. Ayrıca, kompozitlerde bulunan poliindol miktarının artmasıyla kompozitlerdeki Fe miktarınında arttığı görüldü.

13. PDMS/PIN kompozit filmlerine uygulanan germe-çekme deneyleri sonucunda; PDMS'in esnek yapıda olduğu ve kompozit yapısındaki PIN'in kompoziti PDMS'ye göre sertleştirdiği ve deforme olmaları için daha fazla kuvvet gerektiği belirlendi. PDMS miktarının fazla olduğu filmlerin ise daha dayanıklı olduğu, buna karşılık PIN

miktarının artmasıyla deformasyonun arttığı anlaşıldı. Sonuç olarak, PDMS'in kompozit filmlerine dayanıklılık ve esneklik kazandırdığı anlaşıldı.

14. Sentezlenen PDMS/PIN kompozitlerinin dayanıklılığının fazla olması, iletkenliklerinin uygun olması, termal olarak kararlı olmaları ve yüzey yapısı özellikleri bakımından iyi olmaları nedeni ile transistör, diyot, korozyon inhibitörü, elektroreoloji, vb. çalışmalarda kullanılabileceklerini öneriyoruz.

KAYNAKLAR

1. Li, X.G., Huang, M.R., Wang, L.X., Zhu, M.F., Manner, . and Spring, J., "Synthesis and characterization of pyrrole and m-toluidine copolymers"**,** ***Synthetic Metals,*** 123: 435-441 (2001).

2. Gangopadyay, R., De, A. and Ghosh, G., "Polyaniline-poly(vinyl alcohol) conducting composite: material with easy processability and novel application potential", ***Synthetic Metals***, 123: 21-31 (2001).

3. Talu, M., Yıldırım, F. and Sarı, B., "Electrochemical synthesis and characterization of homopolymers of polyfuran polythiophene and bipolymer films polyfuran / polythiophene and polythiophene/polyfuran", ***Applied Surface Science,*** 81: 51-60 (2001).

4. Yang, C.Y., Cao, Y., Smith, P. and Heeger, A.J., "Morphology of conductive, solution-processed blends of polyaniline and poly(methylmethacrylate)", ***Synthetic Metals,*** 53: 293-301 (1993).

5. Saadeh, H., Goodson, T. and Yu, L., "Synthesis of polyphenylene-co-furan and polyphenylene-co-thiopene and comparison their electroluminescent properties", ***Macromolecules,*** 30: 4608-4612 (1997).

6. Pandey, P.C., Prakash, R., "Electrochemical synthesis of polyindole and its evaluation for rechargeable battery applications", ***Journal of The Electrochemical Society***, 145 (3): 999-1003 (1998).

7. Bhat, N.V., Gadre, A.P., Bambole, V.A., "Investigation of electropolymerization polyindole composite film: characterization and application to gas sensors", ***Journal of Applied Polymer Science***, 88: 22-29 (2003).

8. Sarı, B., Talu, M., "Conducting polyaniline sensors of some organic and inorganic solvents" ***International Journal of Polymer Analysis Chracterization,*** 11: 1-12, (2006).

9. Pandey, P.C., Prakash, R., "Polyindole modified potassium ion-sensor using dibenzo-18-crown-6 mediated PVC matrix membrane", ***Sensors and Actuators B***, 46: 61-65 (1998).

10. Pandey, P.C., "Copper (II) ion sensor based on electropolymerized undoped-polyindole modified electrode" , ***Sensors and Actuators B***, 54: 210-214 (1999).

11. Pandey, P.C., Upadhyay, S., Singh, G., Prakash, R., Srivastava, R.C., Seth, P.K., "A new solid-State pH sensor and its application in the construction of all solid-State urea biosensor" , ***Electroanalysis***, 12 (7): 517-521 (2000).

12. Saxena, V., Shirodkar, V., Prakash, R., "A comparative study of a polyindole-based microelectrochemical transistor in aqueous and non-aqueous electrolytes" , ***Journal of Solid State Electrochemistry***, 4 (4): 231-233 (2000).

13. Abthagir, P.S., Saraswathi, R., "Electronic properties of polyindole and polycarbazole Schottky diyotes" , ***Organic Electronics***, 5: 299-308 (2004).

14. Cai, Z., Geng, M., Tang, Z., "Novel battery using conducting polymers: Polyindole and polyaniline as active materials" , ***Journal of Materials Science*** , 39: 4001-4003 (2004).

15. Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., "Electrochemical synthesis of polyindole on nickel-coated mild steel and its corrosion performance" , ***Surface & Coatings Technology,*** 200: 2301– 2309 (2005).

16. Ivanov, V.F., Nekrasov, A.A., Gribkova, O.L. and Vannikov, A.V., "Electrochromic properties of vacum-evaporated polyaniline films", ***Synthetic Metals,*** 83: 249-251 (1996).

17. Yılmaz, H., Ünal, H.İ., and Sarı, B., "Synthesis, chracterization and electrorheological properties of poly(o-toluidine)/Zn conducting composites", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 103(2): 1058-1065 (2007).

18. Nie, G., Han, X., Hou, J., Zhang, S., "Low-potential electrochemical polymerization of 5-fluoroindole and characterization of its polymers", ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 604: 125-132 (2007).

19. Saçak, M., "İletken polimerler" Polimer Kimyası, ***Gazi Kitabevi***, Ankara, 424, (2004).

20. Heinze, J., "Electrochemistry of conducting polymers", ***Synthetic Metals***, 41-43: 2805-2823 (1991).

21. Waltman, R.C., Diaz, A.F., Bargon, J., "Substituent effects in the electropolimerization of aromatic heterocyclic compounds" , ***The Journal of Physical Chemistry***, 88: 4343-4346 (1984).

22. Maarouf, E. B., Billaud, D., Hannecart, E., "Electrochemical cycling and electrochromic properities of polyindole", ***Materals Research Bulletin,*** 29 (6): 637-643 (1994).

23. Billaud, D., Maarouf, E.B., Hannecart, E., "An Investigation of electrochemically and chemically polymerized indole" , ***Materals Research Bulletin,*** 29 (12): 1239-1246 (1994).

24. Sukumar, M., "Recent trends in conducting polymers: problems and promises", ***Indian Journal of Chemistry***, 33A: 524-539 (1994).

25. Abthagir, P.S., Saraswathi, R., Charge transport and thermal properties of polyindole and polycarbazole and their derivatives" , ***Thermochimica Acta***, 424: 25-35 (2004).

26. Cowie, J.M.G., "Polymers: Chemistry and physics of modern materials", second edition, ***Chapman and Hall***, New York, USA, 410-420 (1991).

27. Seanor, D.A, "Electrical properties of polymers", ***Academic Pres Inc.***, New York, USA, 3 (1982).

28. Sarı B., "Anilin ve türevlerinin elektrokimyasal polimerleşmesi, bazı kompozitlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi". Doktora tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 3-48 (1998).

29. Taoromi, F.A. and Omidiyan, H., "Conductive polymer", ***Polymer Science and Technology of Iran***, 2: 1-122 (1989).

30. Sheng, P., Klafter, J., "Hopping conductivity in granular disordered systems", ***Physical Review B***, 27 (4): 2583-2586 (1983).

31. Wang, Z.H., Scherr, E.M., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., "Transport and EPR studies of polyaniline: A Quasi-one-dimensional conductor with three-dimensioal "Metallic" States", ***Physical Review B***, 45 (8): 4190-4202 (1992).

32. Machida, S., Miyata, S. and Techagumpuch, A., "Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole", ***Synthetic Metals,*** 31: 311-318 (1989).

33. Waltman, R.J. and Diaz, A.F., "Electrochemical studies of some conducting polythiophene films", ***Journal Physical Chemi*****stry**, 87: 1459-1463 (1983).

34. Mazeikene, R. and Malinauskas, A., "Doping of polyaniline by some redoks active organic anions" , ***Europoen Polymer Journal,*** 36: 1347-1353 (2000).

35. Kaneto, K., Yoshino, K. and Yoshio I., "Electrical properties of conducting polymer, polythiophene, prepared by electrochemical polymerization", ***Japanese Journal of Applied Physics***, 21 (9): L567-L568 (1982).

36. Galal, A., Lewis, E.T., Ataman, O.Y., Zimmer, H.Jr. and Mark, H.B., "Electrochemical synthesis of conducting polymers from oligomers containing thiophene and furan rings", ***Journal Polymer Science: Part A, Polymer Chemistry***, 27: 1891-1896 (1989).

37. Ojio, T. and Miyata S., "Highly transparent and conducting polypyrrole-poly(vinyl alcohol) composite films prepared by gas state polymerization", ***Polymer Journal***, 18 (1): 95-98 (1986).

38. Syed, A.A. and Dinesan, M.K., "Review: Polythiophene a novel polymeric material", ***Talanta***, 38 (8): 815-837 (1991).

39. Bhat, N.V., Wavhal, D.S., "Preparation and characterization of plasma-polymerized thiophene films", ***Journal of Applied Polymer Science***, 70: 203-209 (1998).

40. Genies, E.M., Boyle, A., Lopkowski, M. and Tsintavis, C., "Polyaniline: A historical survay", ***Synthetic Metals***, 36: 139-182 (1990).

41. Osterhalm, J.E., Cao, Y., Klavetter, F. and Smith, P., "Emulsion polymerization of aniline" , ***Polymer,*** 35 (13): 2902-2906 (1994).

42. Tüken, T., Düdükçü, M., Yazıcı, B. and Erbil, M., "The use of polyindole for mild steel protection" , ***Progress in Organic Coatings,*** 50: 273-282 (2004).

43. Saraji, M. and Bagheri A., "Electropolymerization of indole and study of electrochemical behavior of the polymer in aqueous solutions", ***Synthetic Metals,*** 98: 57-63 (1998).

44. Xu, J., Zhou, W., Hou, J., Pu, S., Yan, L., Wang, J., "Electrosyntheses of high quality poly(5-nitroindole) films", ***Materials Letters***, 5962-5968 (2005).

45. Ryu, K.S., Park, N.G., Kim, K.M., Lee, Y.G., Park, Y.J., Lee, S.J., Jeong, C.K., Joo, J. and Chang S.H., "The physicochemical properties of polyindole/thiol composites" , ***Synthetic Metals,*** 135-136: 397-398 (2003).

46. Rajasudha, G., Rjeswari, D., Lavanya, B., Saraswathi, R., Annapoorni, S. and Mehra, N. C., "Colloidal dispersions of polyindole" , ***Colloid Polymer Science,*** 283: 575-582 (2005).

47. Billaud, D., Maarouf, B., Hannecart, E., "Electrochemical polymerization of indole" , **Polymer,** 35:9, (1994)

48. Talbi, H., Monard, G., Loos, M. and Billaud, D., **"**Theoretical investigation of the monomer reactivity in polyindole derivatives" , ***Synthetic Metals,*** 101: 115-116 (1999).

49. Xu, J., Nie, G., Zhang, S., Han, X., Hou, J. and Pu, S., "Electrosyntheses of freestanding polyindole films in polyindole films in boron triflouride diethyl etherate" , ***Journal of Polymer Scinence: Part A: Polymer Chemistry,*** 43: 1444-1453 (2005).

50. Talbi, H. and Billaud, D., "Electrochemical properties of polyindole and poly(5-cyanoindole) in $LiClO_4$-acetonitrile and in HCl and $HClO_4$ Solutions" , ***Synthetic Metals,*** 93: 105-110 (1998).

51. Abe, S., Nagasaki, Y. and Kijima M., "Luminescent properties of pyrrole-based heterocyclic conjugated polymers" , ***Synthetic Metals,*** 135-136: 123-124 (2003).

52. Choi, K.M., Kim, C.Y. and Kim, K.H., "Polymerization mechanizm and physicochemical properties of electrochemically prepared polyindole tetrafluoroborate", ***Journal of Physical Chemistry,*** 96 (9): 3782-3788 (1992).

53. Ott, E., Spurlin, M., Gand, raflflin, " Interscience publications", ***M,W, High Polymers***, 121 (1964).

54. Schell,H., "Chemistry and physics of polysiloxanes", ***Interscience Oublications***, 54 (1964).

55. Becher G.W. and Braun, D., ***Encyclopedia of Polymer Science and Technology Wiley,*** 34 (1965).

56. Arkles, B., "Look what you can make out of silicones", ***Chemtechnique***, 13: 542 (1983).

57. Lubin, G., Handbook of Fiberglas and Advanced Plastics Siloxanes Composite, ***VanNostrand,*** 342 (1969).

58. Woods, G., The ICI Polysiloxanes Book, ***Wiley***, 23 (1986).

59. Woebcken, W., Saechtling: International Plastics Handbook for Technologisdt , ***Hanser Pubnlishers***, 454 (1995).

60. Salamone, J.C., Polmeric Materials Encylopedia, ***CRC Pres***, 213 (1996).

61. Baney, R.H., "The question of flexibility around the silicon-nitrogen bond in polysiloxanes. A comporasion with polysiloxanes" ***Journal of Organometallic Chemistry***, 5(4): 320-325 (1966)

62. Ispır, E., Serin, S., "Polysiloxanes and their applications", ***KSU. Jounal of Science and Engineering,*** 9(2), 46-50 (2006).

63. Patel M., Skiner A.R., Maxwell R.S., "Sensitivity of condensation cured polysiloxane rubbers to sealed and open-to air thermal ageing regimes", ***Polymer Testing***, 24,663-668 (2005)

64. Guiqiang, F., Yiding, S.,Haihua W.,Yue S., "Effects of polydimethylsiloxane concentration on properties of polyurethane/polydimethylsiloxane hybrid dispersions", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 102: 5538–5544 (2006).

65. Talbi, H., Ghanbaja, J. and Billaud, D., "Vibrational properties and structural studies of doped and dedoped polyindole by FTIR., Raman and EEL spectroscopies", ***Polymer,*** 38 (9): 2099-2106 (1997).

66. Zotti, G., Zecchin, S., Schiavon, G., Seraglia. R., Berlin, A., Canavesi, A., "Structure of polyindoles from doped of indoles: an chemical approach", ***Chemistry of Materials***, 6: 1742 (1994).

67. Maarouf, E. B., Billaud, D., Hannecart, E., "Textural study of chemically synthesized polyindole: infulence of the polymerization conditions" , ***Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique,*** 92 (4): 803-806 (1995).

68. Rajasudha, G., Lavanya, B., Saraswathi, R. and Mehra, N.C., "Properties of polyindole and comparative studies", ***Synthetic Metals,*** 283: 575-582 (2005).

69. Gök, A., Sarı, B. and Talu, M., "Synthesis and characterization of conducting substituted polyanilines", ***Synthetic Metals,*** 142: 41-48 (2004).

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

71. Talbi, H., Humbert, B. and Billaud, D., "Polyindole and poly(5-cyanoindole): electrochemical, thermal and FT-IR spectroscopic comparative studies", ***Synthetic Metals,*** 84: 875-876 (1997).

72. Yurtsever, M. and Yurtsever, E., "A DFT study of polymerization mechanisms indole", ***Polymer,*** 43: 6019-6025 (2002).

73. Talbi, H., Monard, G., Loos, M. and Billaud, D., "Theoretical study of indole polymerization", ***Journal of Molecular Structure (Theochem),*** 434: 129-134 (1998).

74. Eraldemir, Ö., Sarı. B., Gök, A., Ünal, H.İ., "Synthesis and characterization of polyindole/poly(vinyl acetate) conducting composites", ***Journal of Macromolecular Science., Part A: Pure and Applied Chemistry***, 45(3): 205-211 (2008).

75. Syed Abthagir, P., Dhanalakshmi, K., and Saraswathi, R., "Thermal studies on polyindole and polycarbazole", ***Synthetic Metals,*** 93: 1-7 (1998).

76. Sarı, B., Talu, M,. Yıldırım, F., Balci, E.,K., "Synthesis and characterization of polyurethane/polythiophene conducting copolymer by electrochemical method", ***Applied Surface Science,*** 205: 27-38 (2003)

77. Sari, B**.,** Yavas, N., Makulogullari, M., Erol, O., Unal, H.I., "Synthesis, electrorheology and creep behavior of polyindole/polyethylene composites", ***Reactive and Functional Polymers,*** 69(11): 808-815 (2009).

78. Saraç, A.S., Ozkara, S. and Sezer, E., "Electropolymerization of indole and thiophene: conductivity-peak current relationship and in situ spectroelectrochemical investigation of soluble co-oligomers", ***International Journal of Polymer Analysis and Characterization,*** 8: 395-409 (2003).

79. Yurdagül, Z.T., "Poliinden/Poli(oksimetilen) iletken karışımlarının sentezi ve özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Ankara, 48 (2007).

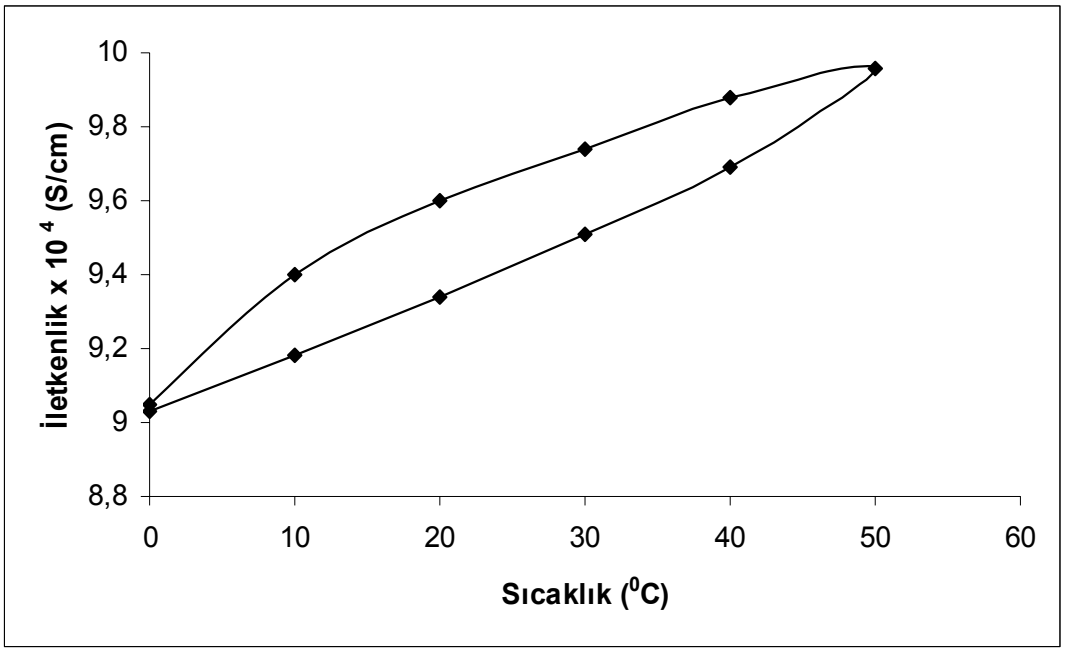
80. Erol, Ö., Ünal, H.İ., Sarı, B., "Synthesis, electrorheology and creep behaviors of in-situ intercalated polyindole/organo-montmorillonite conducting nanocomposite", ***Polymer Composites,*** *baskıda*, Article Identifier at Wiley (AID): PC-20827.

81. Özgün, A., Sarı, B., Uygun, A., Ünal, H.İ., Çakanyıldırım, Ç., "Conducting composites and blends of polythiophene and poly(oxymethylene)", ***International Journal of Polymer Analysis and Characterization,*** 14(6): 469-480 (2009).

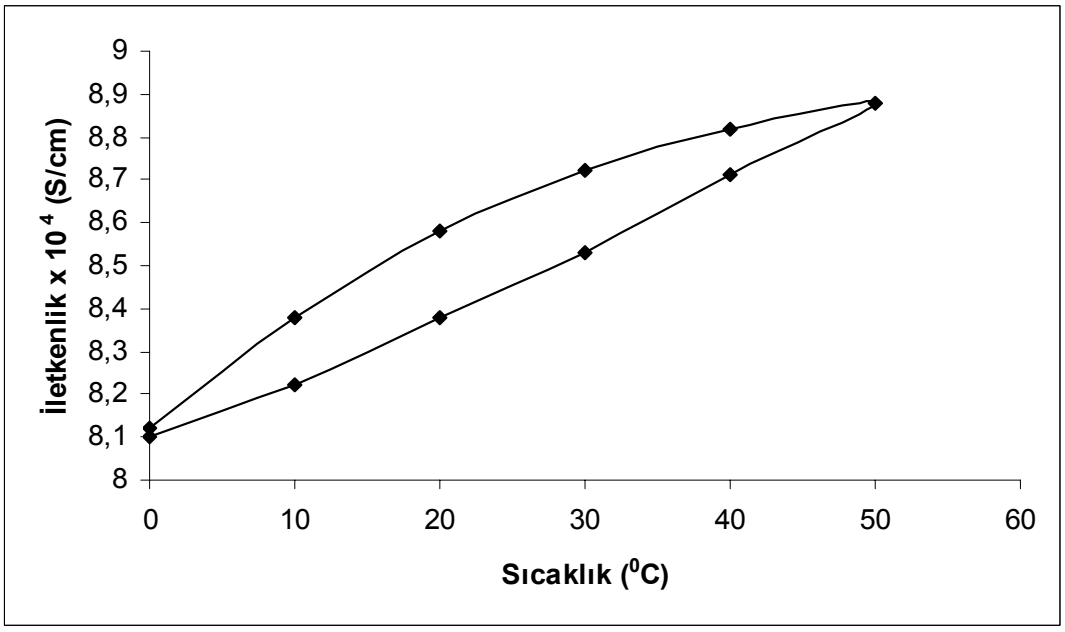
82. Palaniappan, S.,Amalraj, J., "Facile synthesis of bis(indolyl)methanes using polyindole salt as reusable catalyst", ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemica,*** 242: 168–172 (2005).

EKLER

EK-1 Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafikleri.

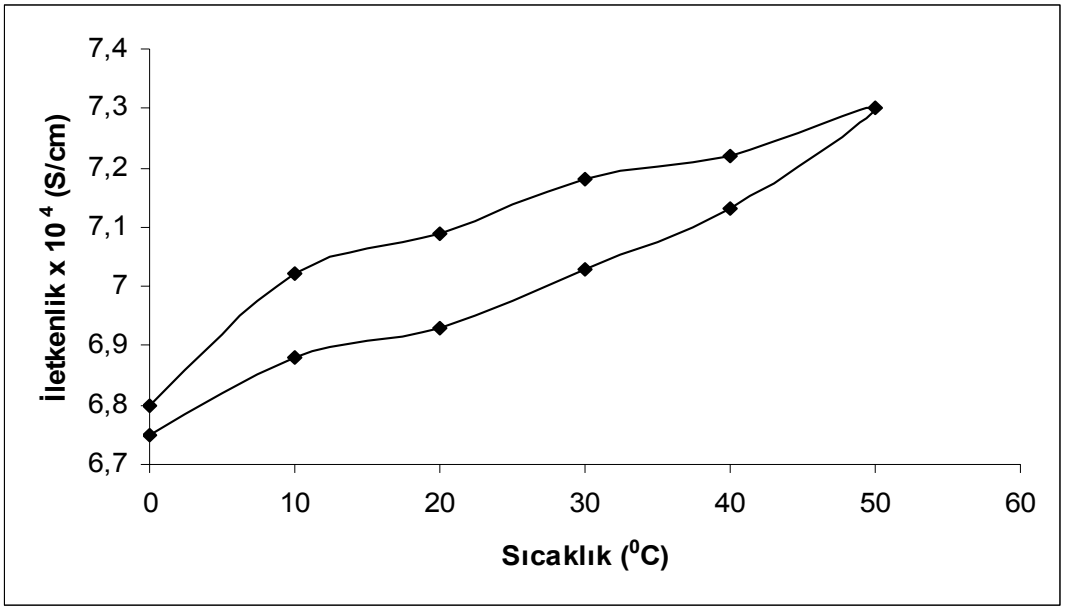


Şekil 1.1. PDMS/PIN(%91) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

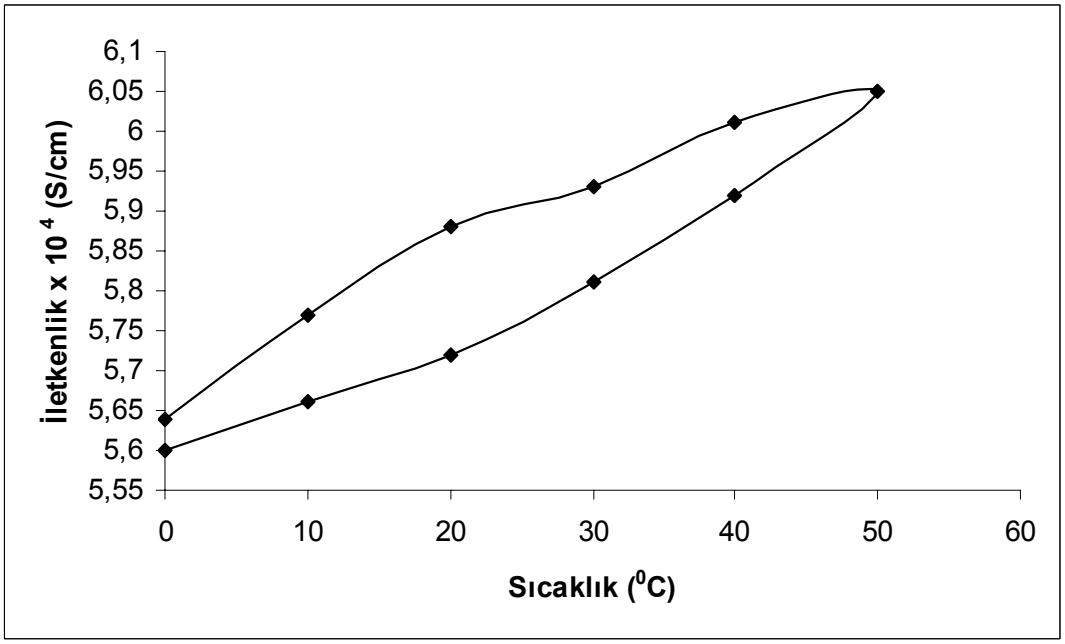


Şekil 1.2. PDMS/PIN(%74) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

EK-1 (Devam) Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

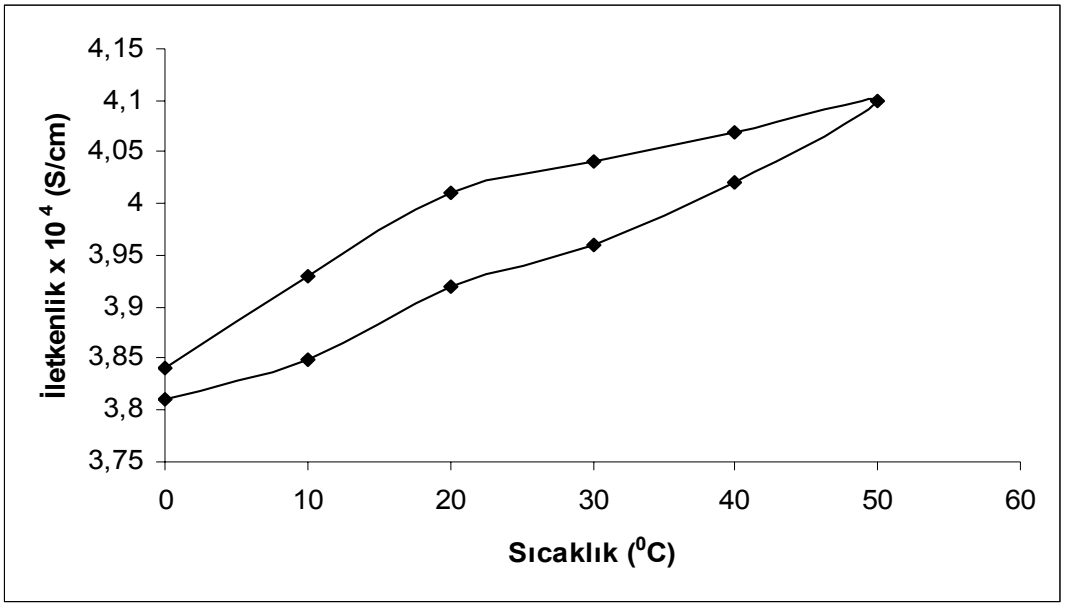


Şekil 1.3. PDMS/PIN(%49) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi



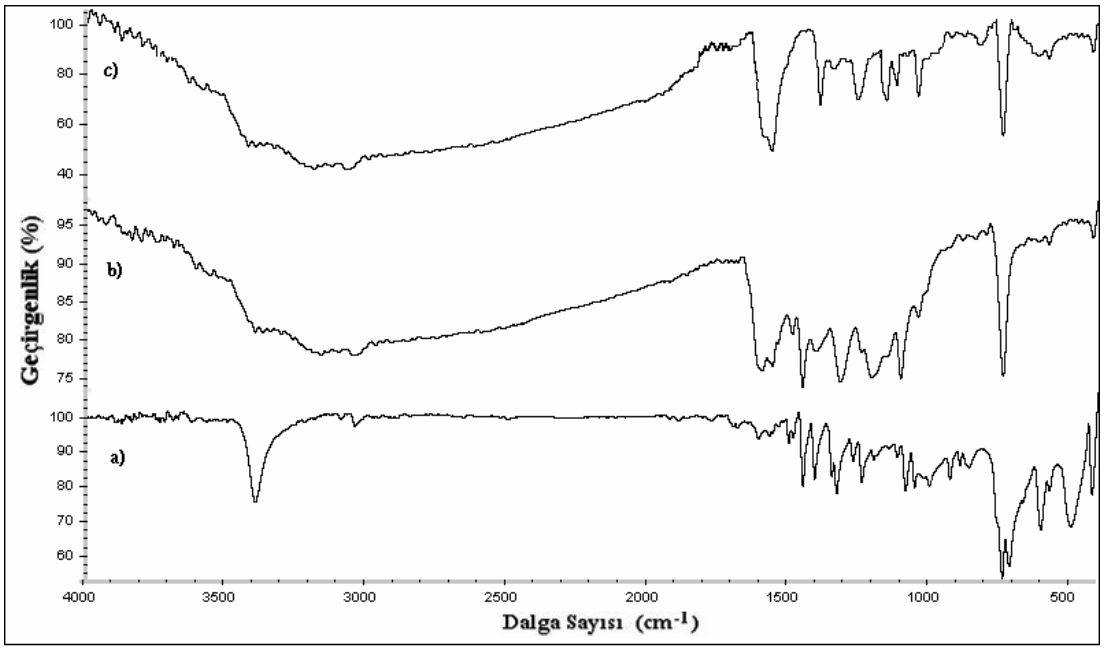
Şekil 1.4. PDMS/PIN(%35) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

EK-1 (Devam) Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

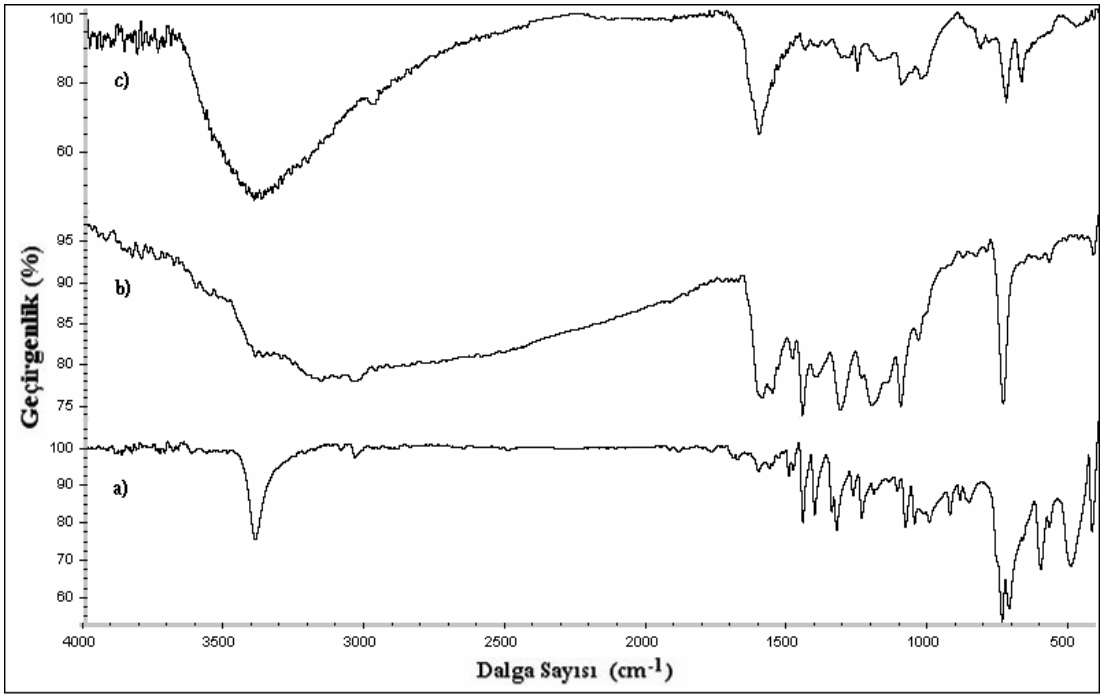


Şekil 1.5. PDMS/PIN(%8) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

EK-2 Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin FTIR spektrumları

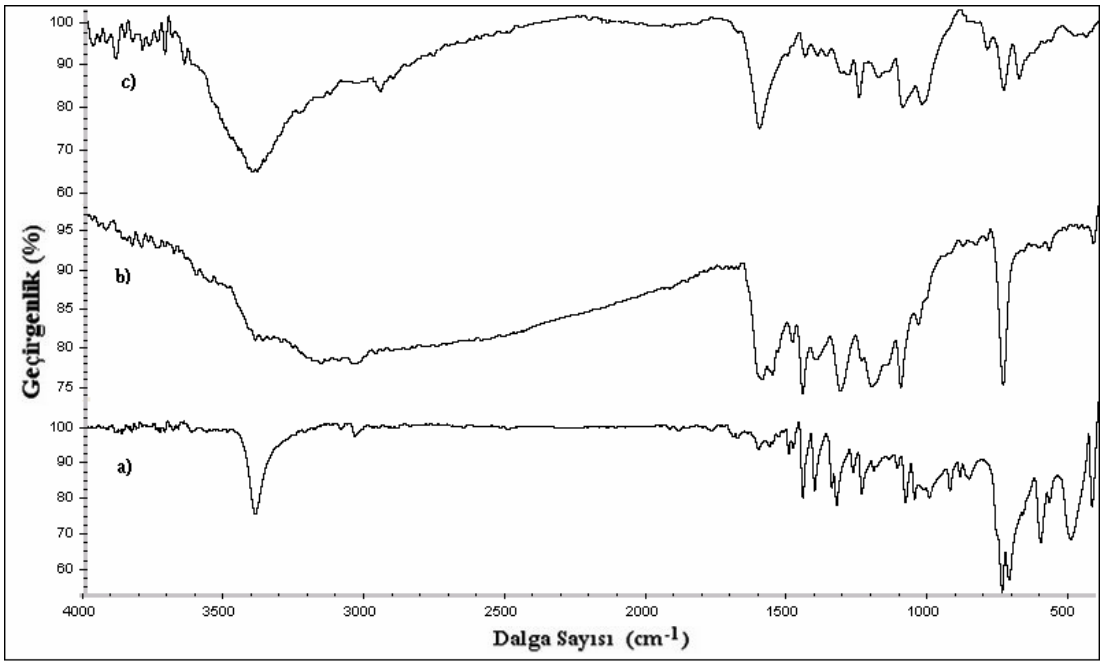


Şekil 2.1. PDMS/PIN(%91) kompozitinin FTIR spektrumu

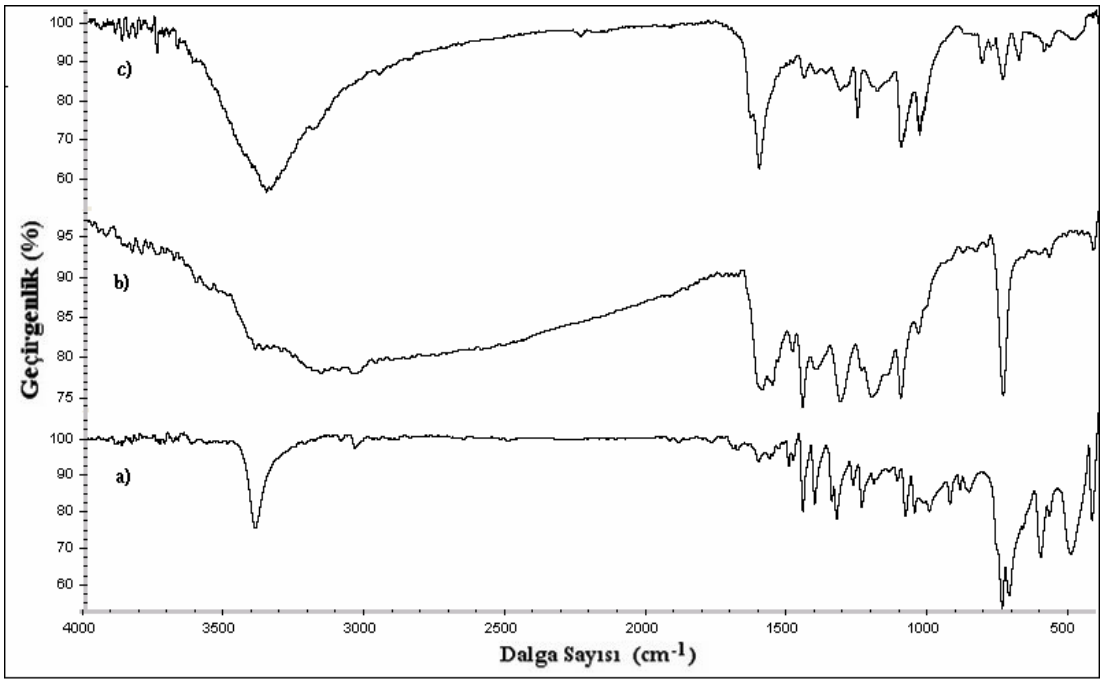


Şekil 2.2. PDMS/PIN(%74) kompozitinin FTIR spektrumu

EK-2 (Devam) Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin FTIR spektrumları

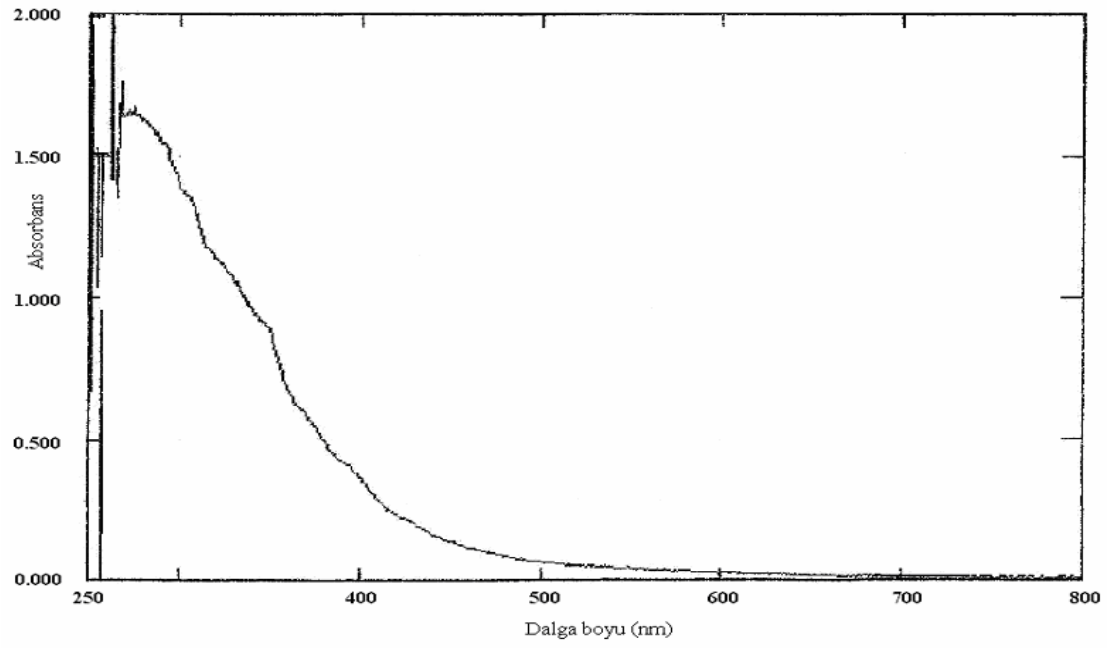


Şekil 2.3. PDMS/PIN(%49) kompozitinin FTIR spektrumu

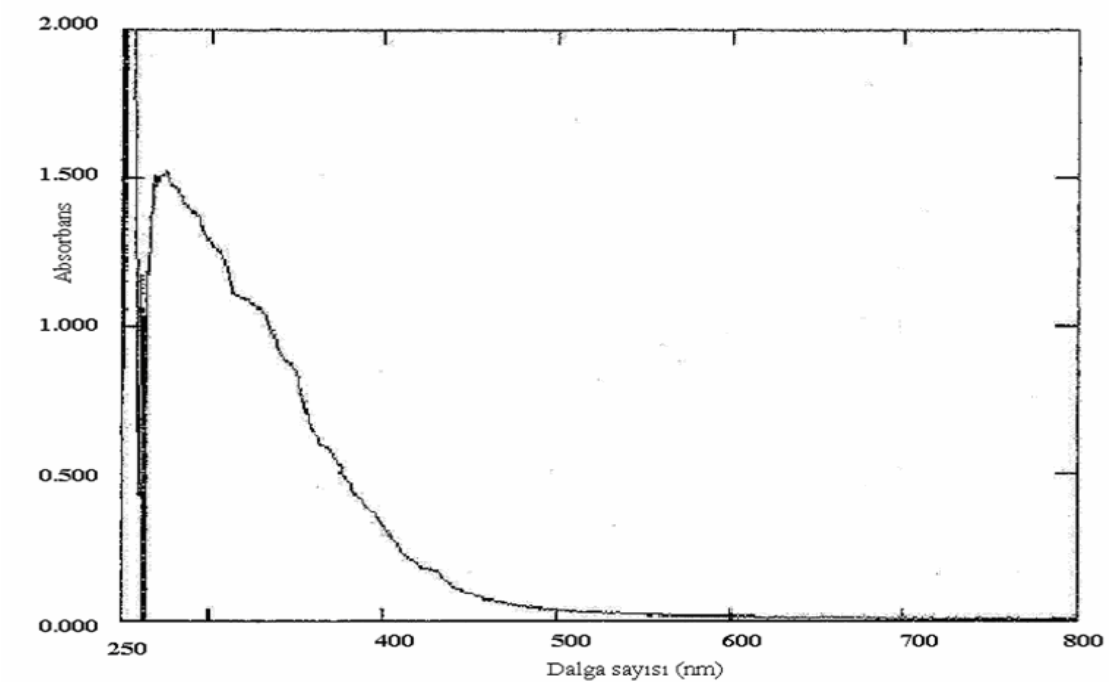


Şekil 2.4. PDMS/PIN(%35) kompozitinin FTIR spektrumu

EK-3 Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin UV- görünür bölge spektrumu

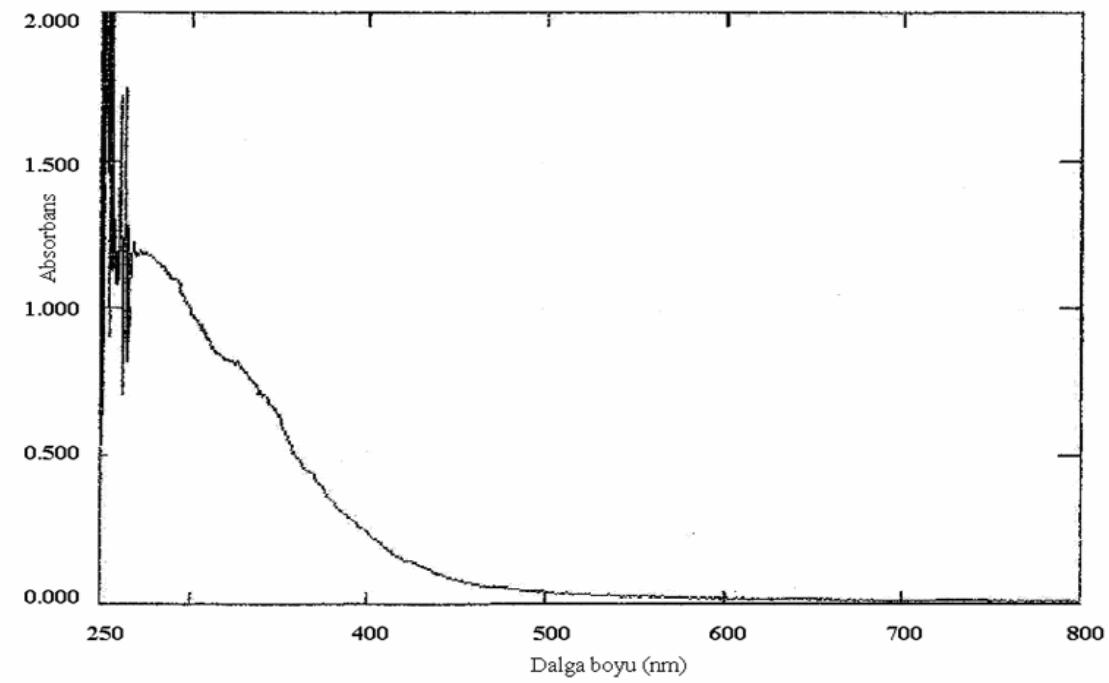


Şekil 3.1. PDMS/PIN(%91) kompozitinin UV- görünür bölge spektrumu

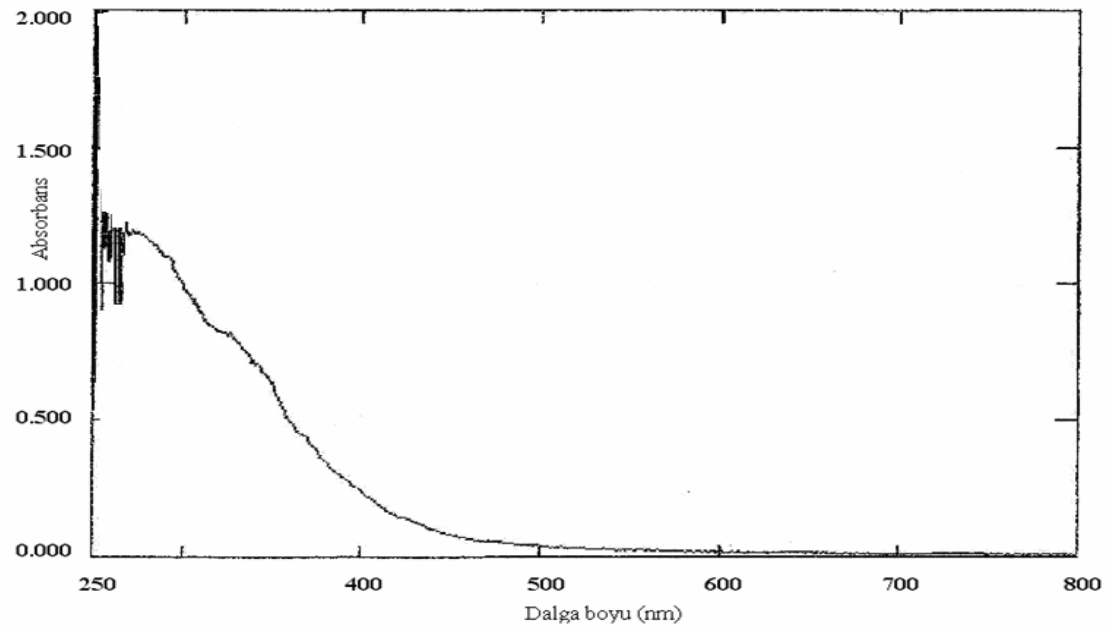


Şekil 3.2. PDMS/PIN(%74) kompozitinin UV- görünür bölge spektrumu

EK-3 (Devam) Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin UV- görünür bölge spektrumu

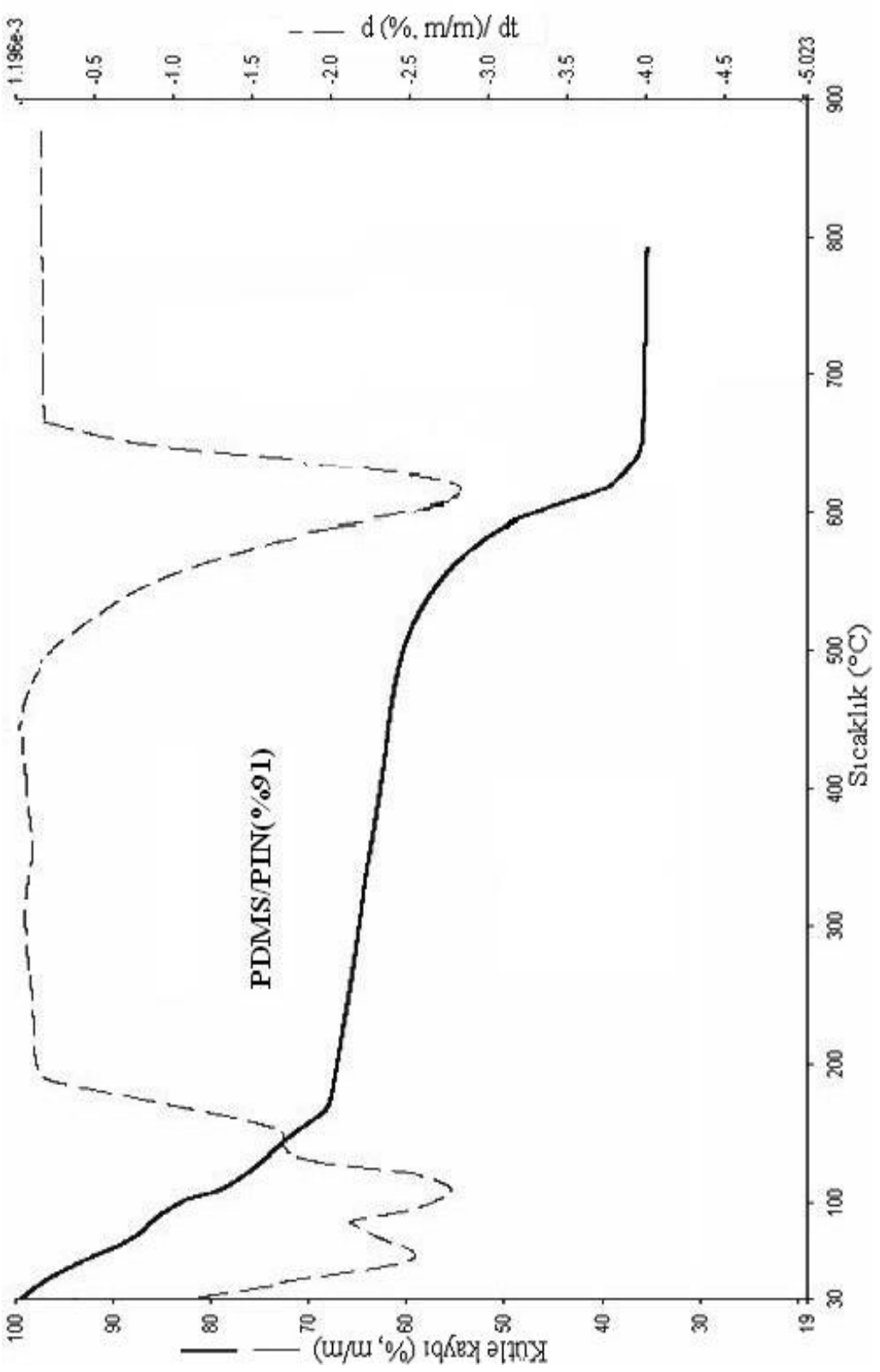


Şekil 3.3. PDMS/PIN(%49) kompozitinin UV- görünür bölge spektrumu

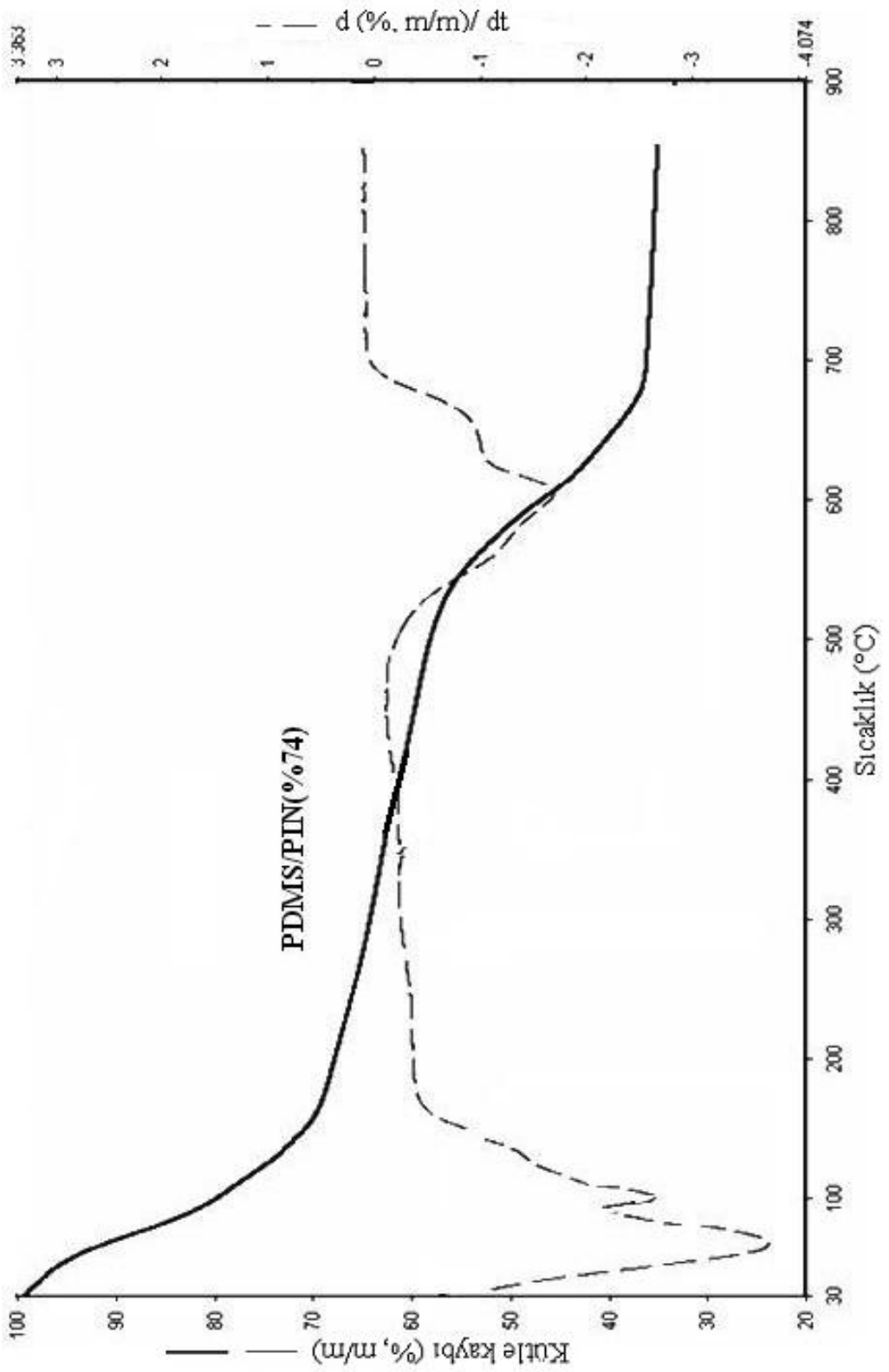


Şekil 3.4. PDMS/PIN(%35) kompozitinin UV- görünür bölge spektrumu

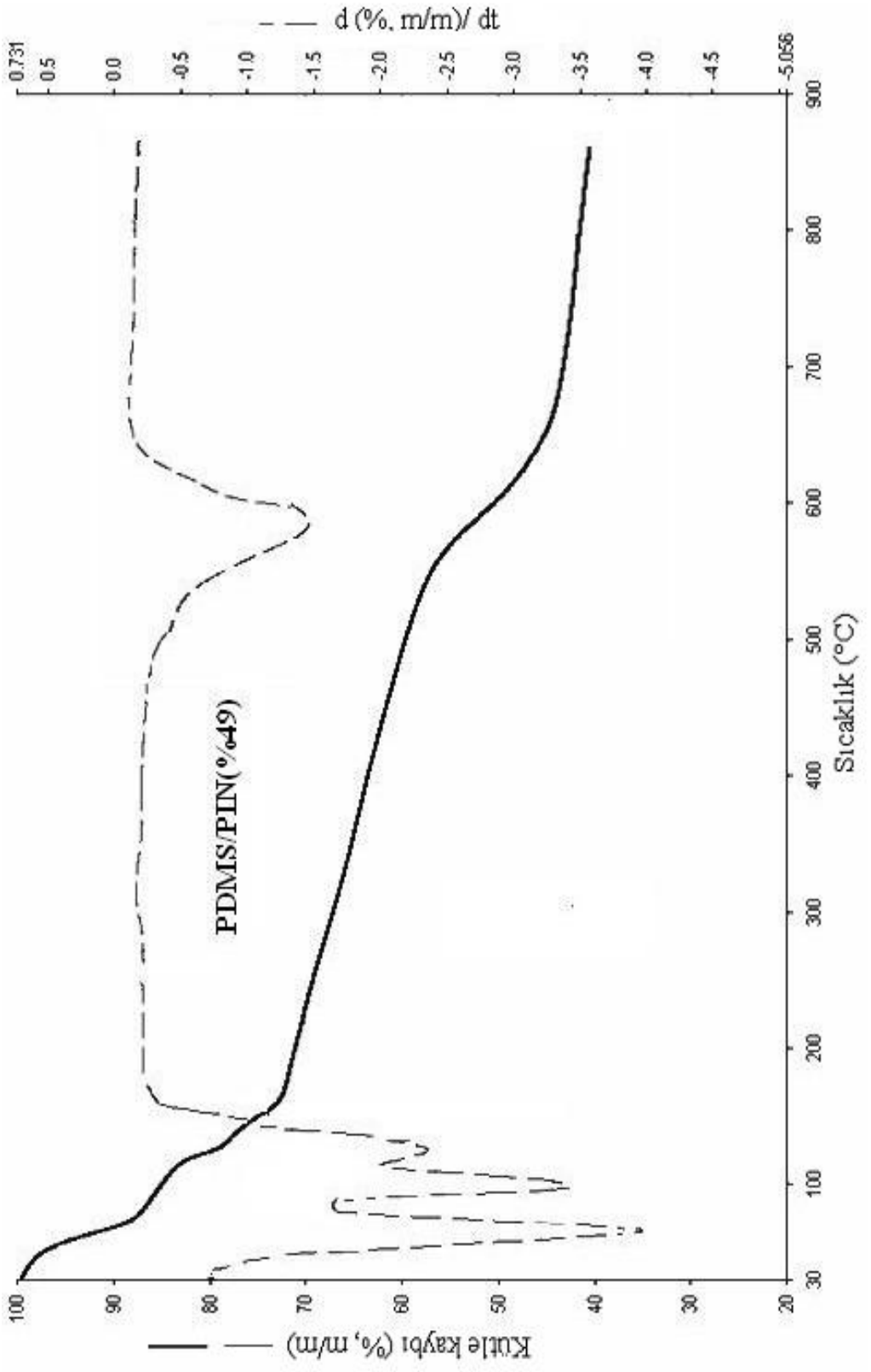
EK-4 PDMS/PIN(%91) kompozitinin TGA eğrisi



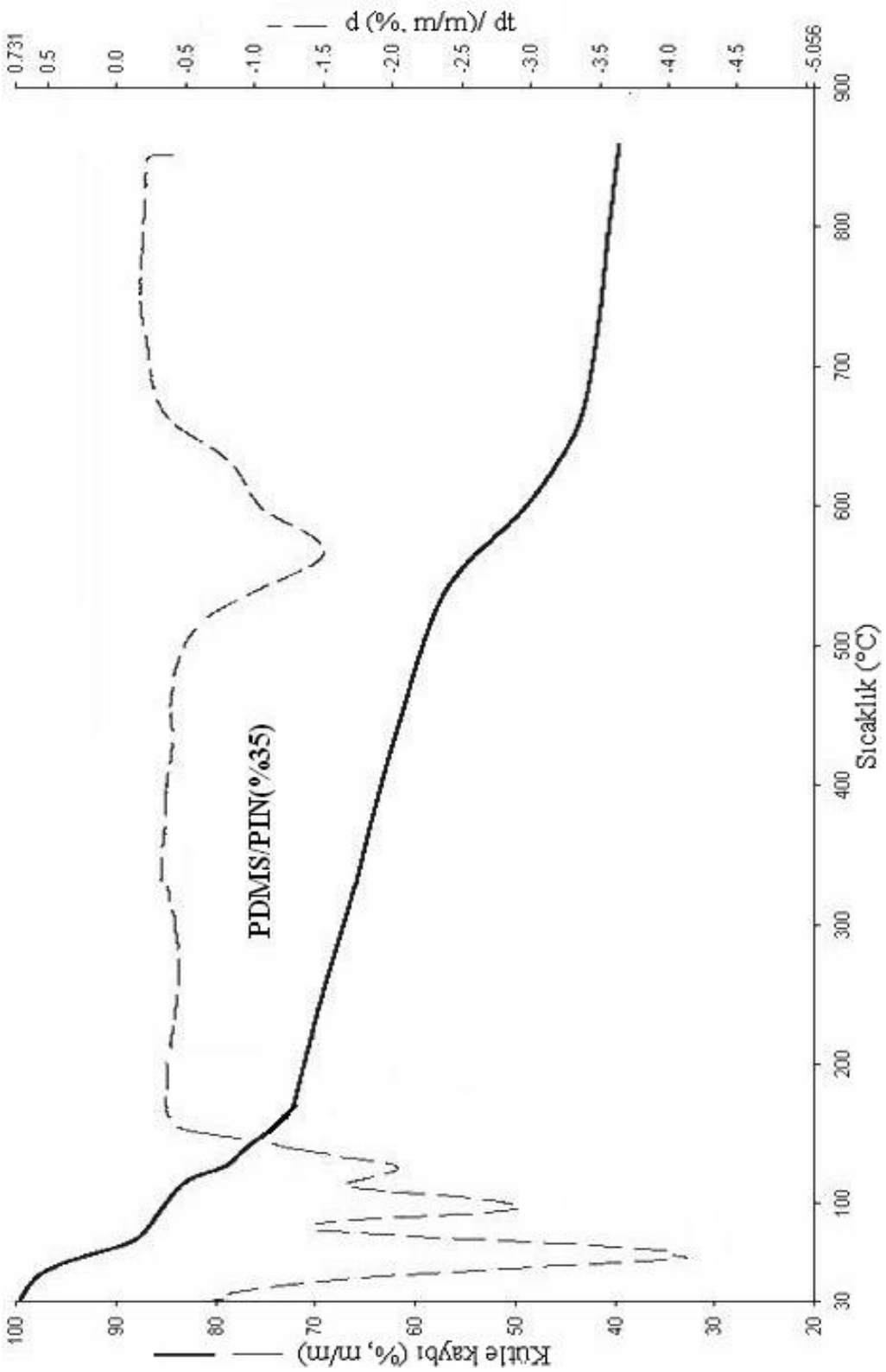
EK-5 PDMS/PIN(%74) kompozitinin TGA eğrisi



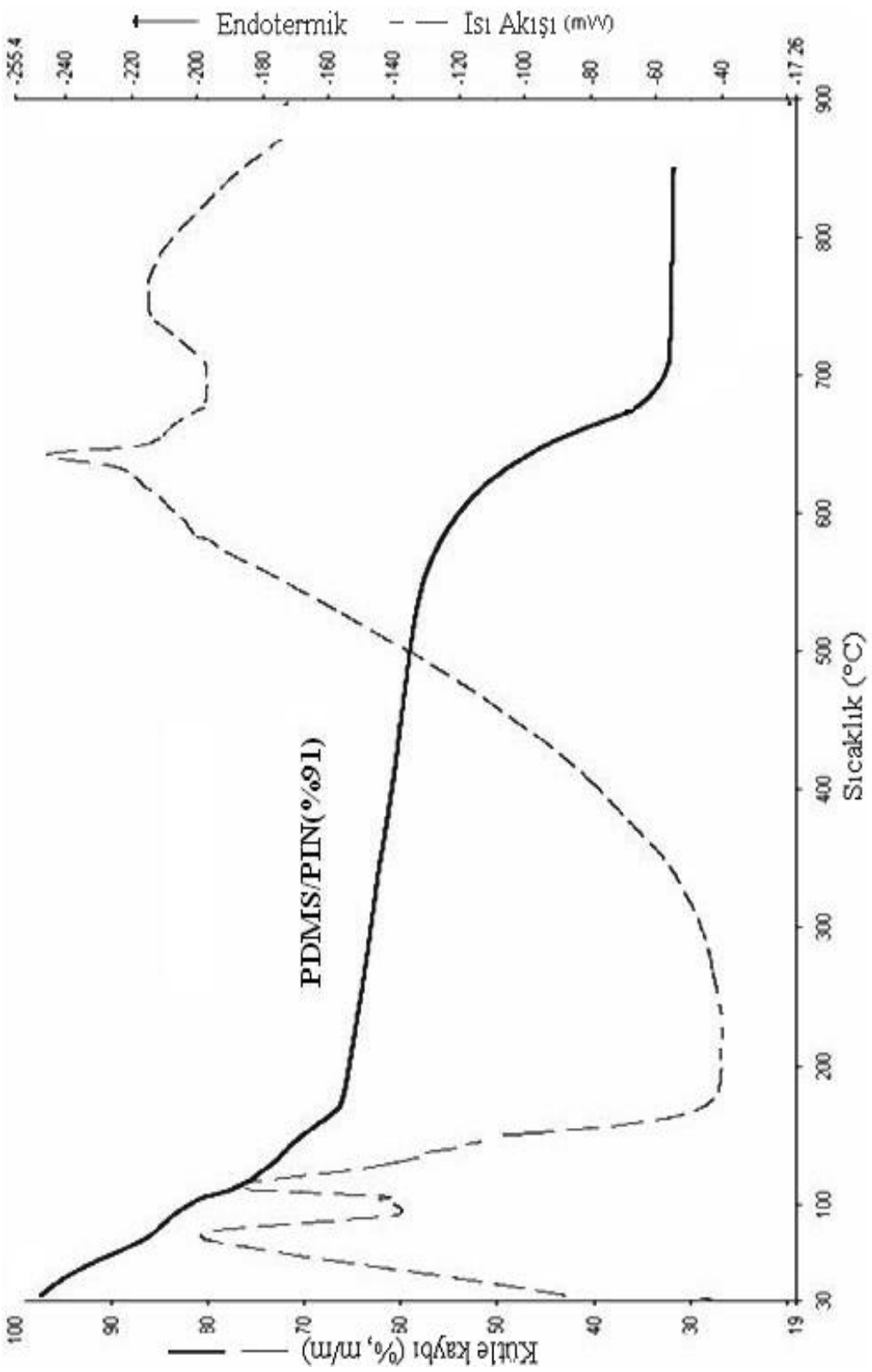
EK-6 PDMS/PIN(%49) kompozitinin TGA eğrisi



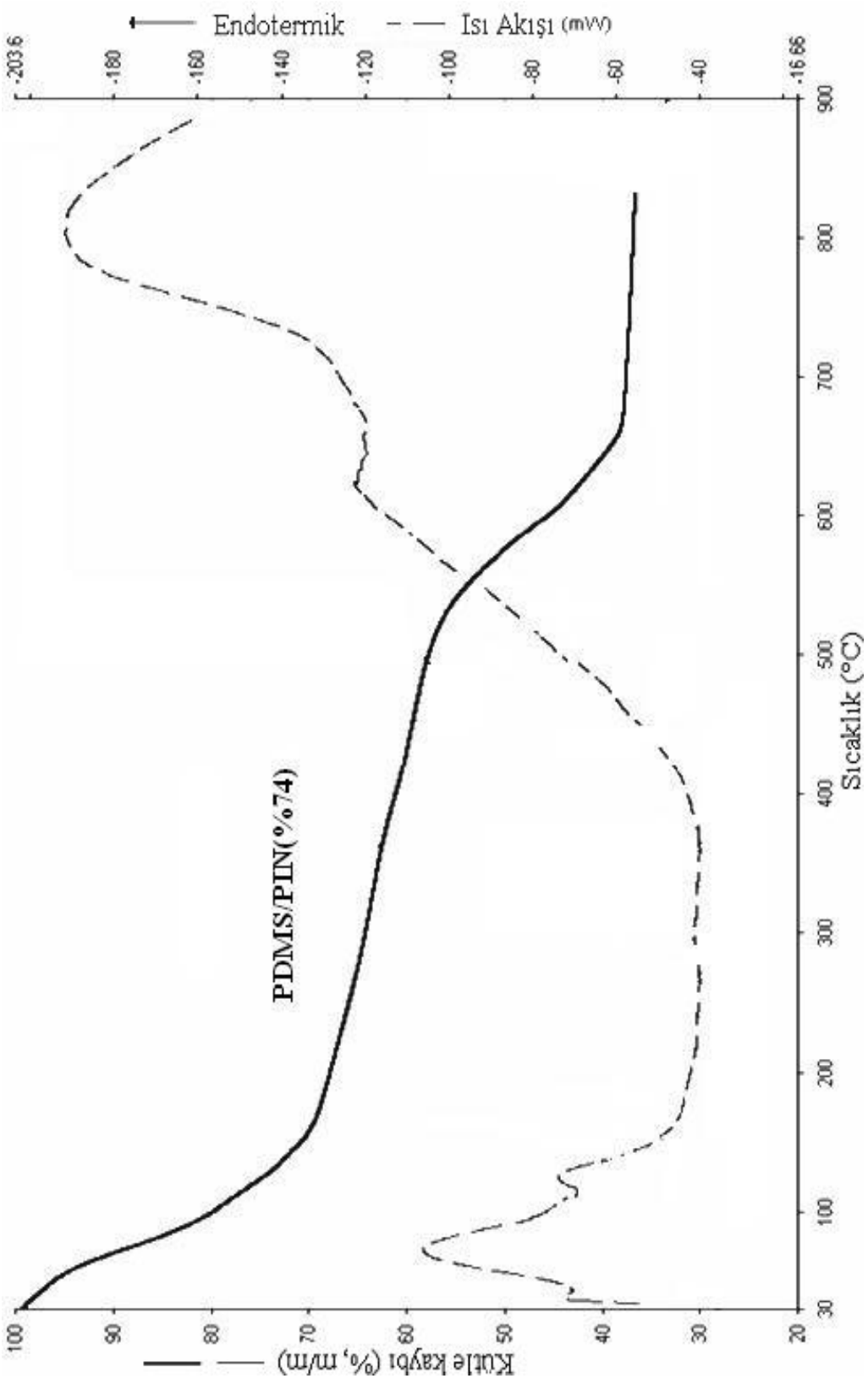
EK-7 PDMS/PIN(%35) kompozitinin TGA eğrisi



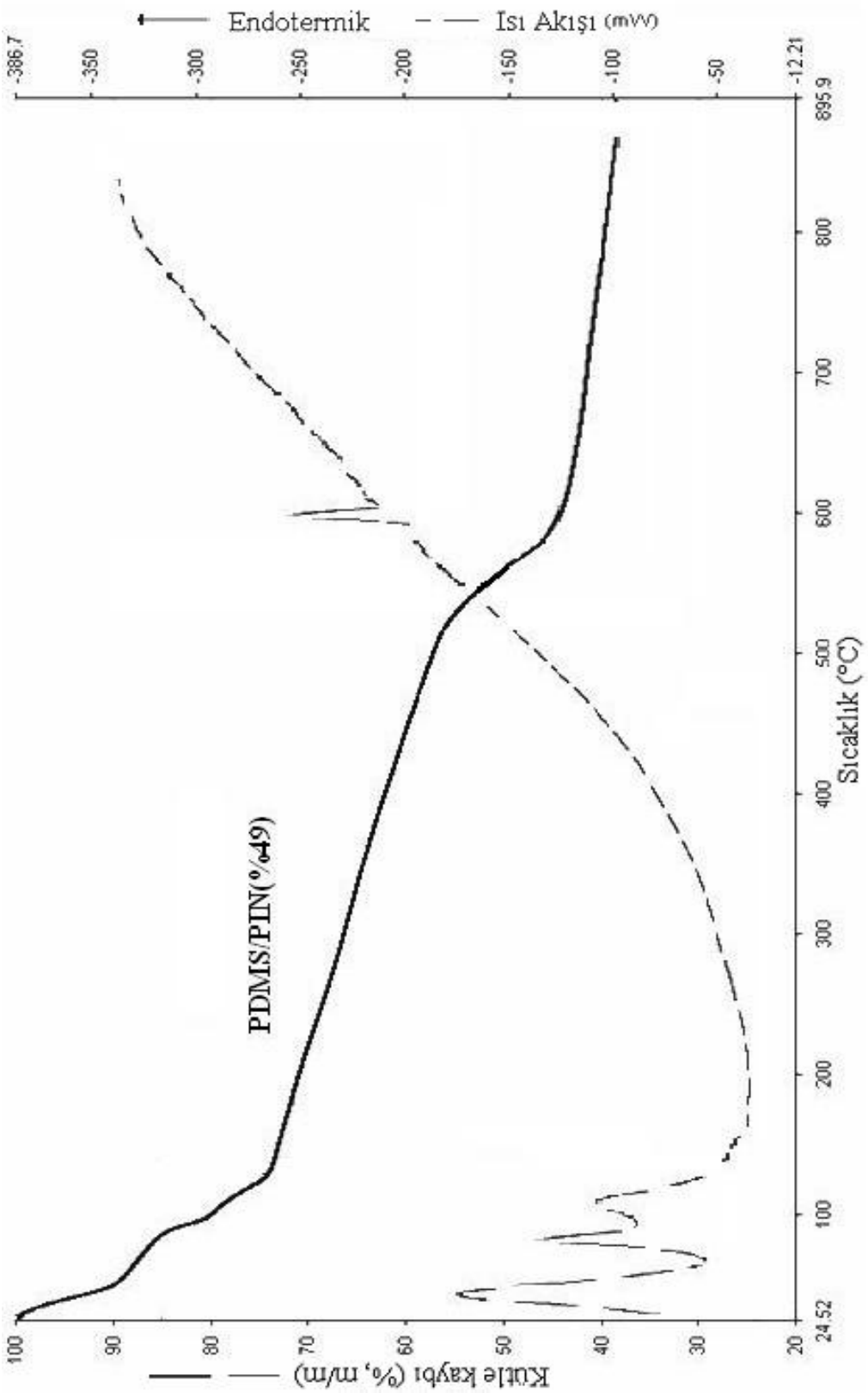
EK-8 PDMS/PIN(%91) kompozitinin DSC eğrisi



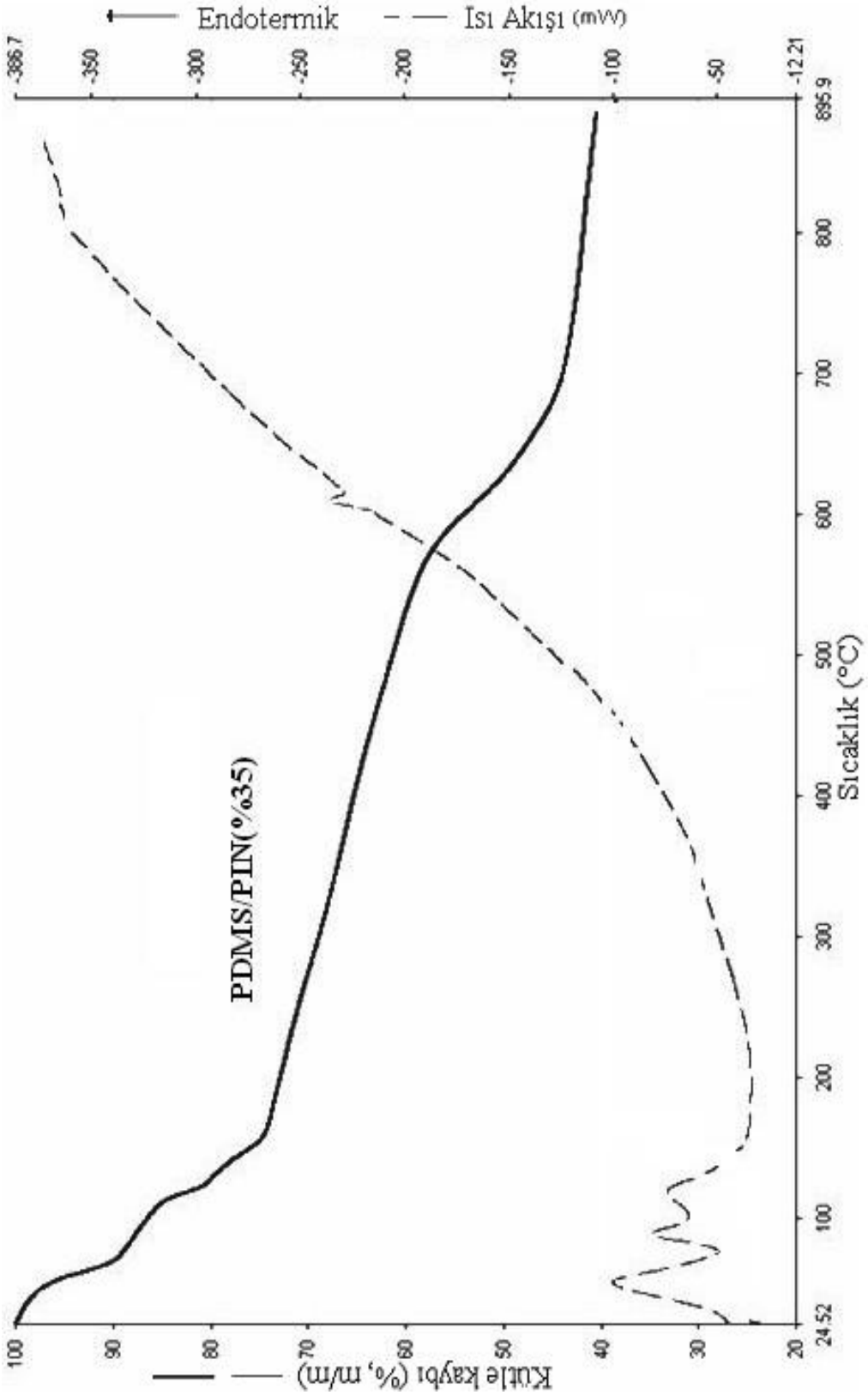
EK-9 PDMS/PIN(%74) kompozitinin DSC eğrisi



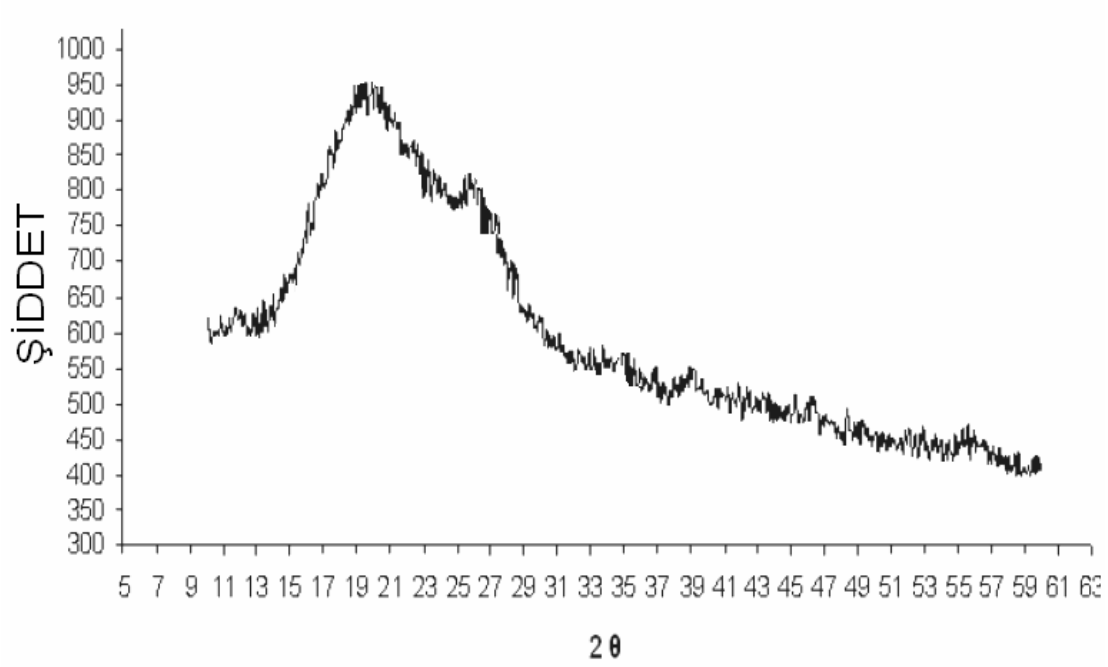
EK-10 PDMS/PIN(%49) kompozitinin DSC eğrisi



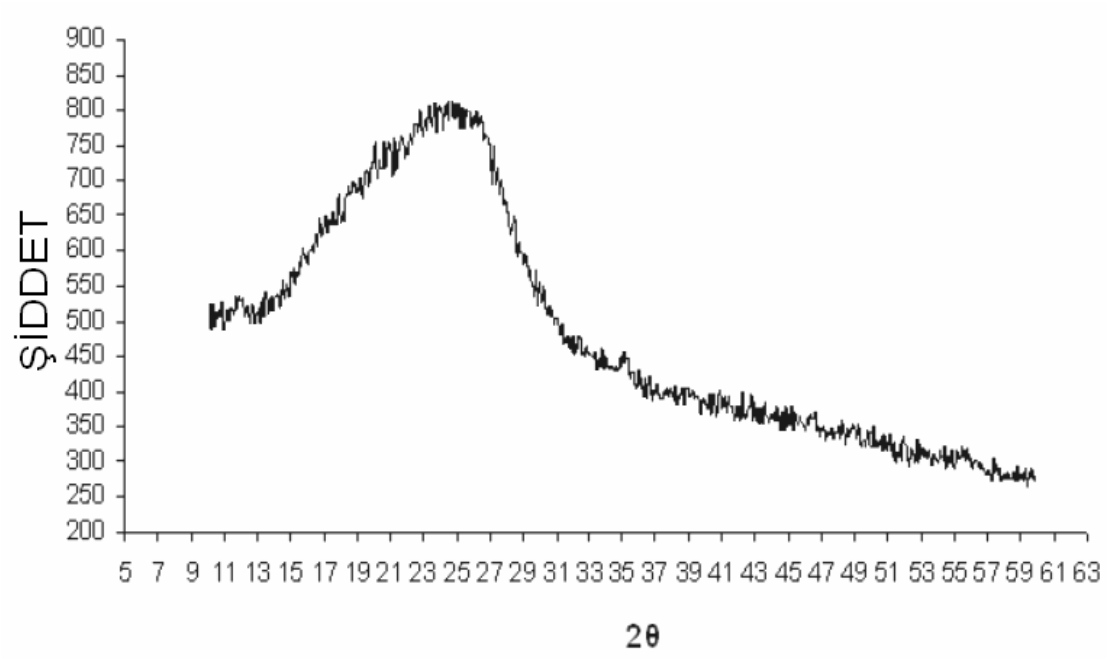
EK-11 PDMS/PIN(%35) kompozitinin DSC eğrisi



EK-12 Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin XRD desenleri

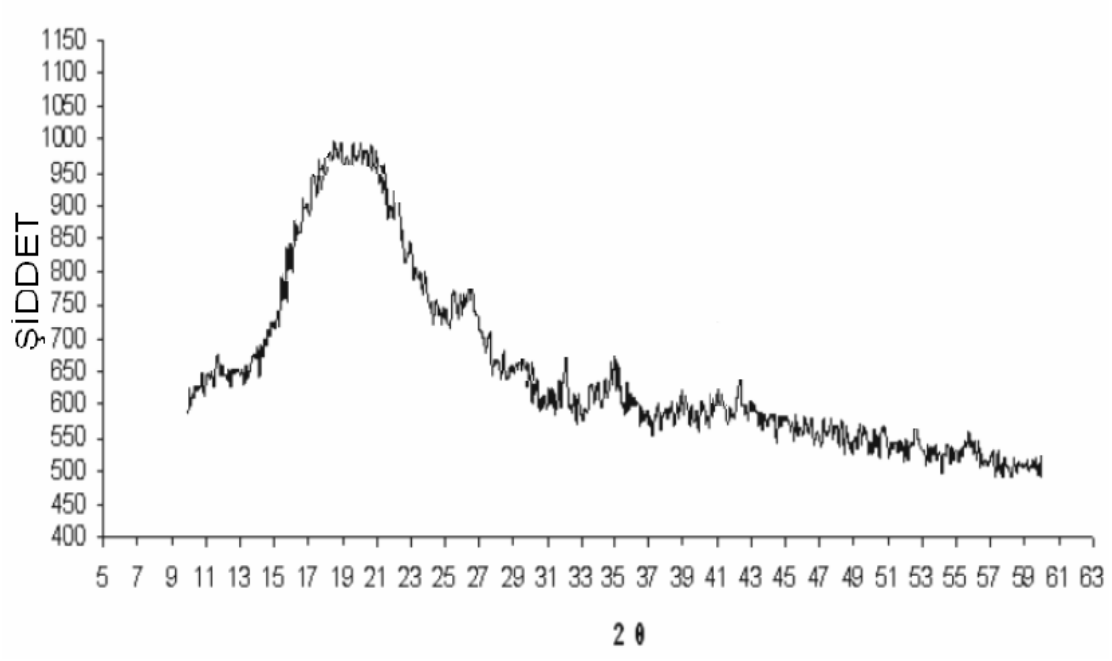


Şekil 12.1. PDMS/PIN(%91) kompozitinin XRD deseni



Şekil 12.2. PDMS/PIN(%74) kompozitinin XRD deseni

EK-12 (Devam) Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PDMS/PIN kompozitlerinin XRD desenleri



Şekil 12.3. PDMS/PIN(%35) kompozitinin XRD deseni

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÜRKMEZ Göknur
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 07.12.1984 Ankara
e-mail : g_urkmez07@mynet.com

Eğitim

Derece	**Eğitim Birimi**	**Mezuniyet tarihi**
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2009
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2007
Lise	Körfez Oruç Reis Anadolu Lisesi	2002

İş Deneyimi

Yıl	**Yer**	**Görev**
2008-2009	Gazi Üniversitesi	Öğrenci asistanlığı

Yabancı Dil

İngilizce