POLİ(VİNİL ASETAT)/POLİSTİREN/POLİPİROL ÜÇLÜ KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Serpil EŞSİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAYIS 2013
ANKARA

Serpil EŞSİZ tarafından hazırlanan "POLİ(VİNİL ASETAT)/POLİSTİREN/POLİPİROL ÜÇLÜ KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

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

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

Prof. Dr. Teoman TİNÇER …….
Kimya Anabilim Dalı, ODTÜ

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

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

Tez Savunma Tarihi: 15/05/2013

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

Prof.Dr. Şeref SAĞIROĞLU …….
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.

Serpil EŞSİZ

POLİ(VİNİL ASETAT)/POLİSTİREN/POLİPİROL ÜÇLÜ KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Serpil EŞSİZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mayıs 2013

ÖZET

Bu çalışmada, kimyasal polimerleşme yöntemi ile polipirol (PPy) ve poli(vinil asetat)/polistiren/polipirol (PVAc/PS/PPy) üçlü kompozitleri sentezlendi ve yapıları çeşitli yöntem ve tekniklerle karakterize edildi. Deneylerde yükseltgen olarak demir (III) klorür ($FeCl_3$) kullanıldı ve yükseltgen/monomer mol oranı 2/1 olarak alındı. Önce, PPy sentezlendi ve %93 (m/m) verimle elde edildi. Daha sonra, değişik oranlarda PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitleri sentezlendi. Ayrıca, sıcaklık duyarlı katlanabilir PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin filmleri hazırlandı. Filmlerin yüzey yapıları, yüzey pürüzlülüğü ve mekanik özellikleri sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve çekme-germe testleriyle incelendi. Polimer ve üçlü kompozitlerin iletkenlikleri oda sıcaklıklığında ve farklı sıcaklıklarda dört nokta tekniği ile ölçüldü. Polipirolün oda sıcaklığında iletkenliği $2{,}45 \times 10^{-3}$ Scm^{-1} değerinde bulundu. Üçlü kompozitler arasında en yüksek iletkenliği $2{,}37 \times 10^{-3}$ Scm^{-1} değeri ile %90 PPy içeren PVAc/PS/PPy gösterdi. Sıcaklık arttıkça üçlü kompozitlerin iletkenliklerinin arttığı gözlendi. FTIR ve ^{1}H-NMR çalışmaları ile PPy ve üçlü kompozitlerinin oluşumu desteklendi. Polimerlerin elektronik geçişleri UV-GB spektroskopisi ile belirlendi. Gouy ölçümlerinden elde edilen değerler tüm polimerlerin iletkenlik mekanizmalarının polaron yapıda olduğunu gösterdi. Polimer ve üçlü kompozitlerin ısıl özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ile incelendi ve ısıl kararlılıklarının oldukça iyi

olduğu belirlendi. Polimerlerin ve üçlü kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile belirlendi. PPy ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin; C, N, H içerikleri elementel analiz ile bulundu. Polimerlerin yapılarındaki Fe miktarı (mg/g) indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile belirlendi. X-Işını kırınımı (XRD) sonuçları polimerlerin amorf yapıda olduklarını gösterdi.

Bilim Kodu : **201.1.117**
Anahtar Kelimeler : **Polipirol, üçlü kompozit, akıllı kompozit, iletken kompozit**
Sayfa Adeti : **94**
Tez Yöneticisi : **Prof. Dr. Bekir SARI**

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(VINYL ACETATE)/POLYSTYRENE/POLYPYRROLE TERNARY COMPOSITES

(M. Sc. Thesis)

Serpil EŞSİZ

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

May 2013

ABSTRACT

In this study, polypyrrole (PPy) and poly(vinyl acetate)/polystyrene/polypyrrole (PVAc/PS/PPy) ternary 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 2/1. Firstly, PPy was synthesized and obtained with 93% yield. Then, PVAc/PS/PPy ternary composites containing various amounts of PPy were synthesized. Moreover, temperature-sensitive folding films of PVAc/PS/PPy ternary composites were prepared. Morphological properties, surface roughness and mechanical properties of films were examined by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and stress-strain experiments, respectively. The conductivities of polymer and ternary composites at the room temperature and different temperatures were measured by four probe technique. The conductivity of PPy was determined with a value of $2.45x10^{-3}$ Scm^{-1} at the room temperature. Among the PVAc/PS/PPy ternary composites, 90% PPy containinig composite had the highest conductivity with a value of $2.37x10^{-3}$ Scm^{-1}. It was observed that the conductivities of ternary composites increased with increasing temperature. Formations of PPy and ternary composites were supported by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and proton

nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{1}H-NMR) analyses. Electronic transitions of polymers were determined by UV-vis spectroscopy. The values obtained from the gouy measurements showed that the conducting mechanisms of all the polymers showed a polaron nature. The thermal properties of the polymer and ternary composites were investigated by using thermogravimetric analysis (TGA) and found that they have quite good thermal stability. The glass transition temperatures of polymers and ternary composites were determined by differential scanning calorimetry (DSC). C, N, H contents of PPy and PVAc/PS/PPy ternary composites were determined by elemental analysis. Amount of Fe (mg/g) in polymer structures were determined by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). X-ray diffraction (XRD) spectra showed the amorphous nature of the polymers.

Science Code : **201.1.117**
Key Words : **Polypyrrole, ternary composite, smart composite, conducting composite**
Page Numbers : **94**
Supervisor : **Prof. Dr. Bekir SARI**

TEŞEKKÜR

Lisans döneminde tanıdığımdan bu yana hayatımdaki her anımda her türlü desteğini esirgemeyen, bana daima yol gösteren engin bilgi ve tecrübeleriyle farklı bir bakış açısı kazandıran çok değerli Hocam Prof. Dr. Bekir SARI'ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarımda gerekli analizler için yardımlarından dolayı Kimya Bölümü uzmanlarına ve Kimya Bölümü'ne, çekme-germe analizleri için Sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye teşekkür ederim.

Yardımlarından ve manevi desteklerinden dolayı aynı laboratuvarı paylaştığımız tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde yaptığım bütün işlerde bana büyük moral ve destek veren ve her zaman bana güvenleriyle gurur duyduğum aileme en derin sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca bu tez çalışmasına verdikleri maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Bu tez çalışması Tübitak Hızlı Destek Programı kapsamında desteklenmiştir (Proje No: 211T136).

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT vi

TEŞEKKÜR viii

İÇİNDEKİLER ix

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiii

RESİMLERİN LİSTESİ xv

SİMGELER VE KISALTMALAR xvi

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 3

2.1. Polimer Kimyasının Tarihçesi 3

2.2. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması 4

2.2.1. İletken polimerlerin hazırlanmasında doping işlemi 6

2.2.2. Polaron ve bipolaron yapıları 8

2.2.3. Atlama (hopping) olayı 9

2.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri 10

2.4. Polipirol 13

2.5. Polipirolün Kimyasal ve Elektrokimyasal Sentezi 14

2.5.1. Polipirolün Kimyasal Sentezi 14

2.5.2. Polipirolün Elektrokimyasal Sentezi 16

2.6. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları 17

2.7. Poli(vinil asetat) 17

Sayfa

2.8. Polistiren 18

2.9. Kompozit Malzemeler 19

3. MATERYAL VE METOT 21

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler 21

3.1.1. Kimyasal maddeler 21

3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler 21

3.2. Polipirol Sentezi 27

3.3. PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozitlerinin Sentezi 27

3.4. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozit Filmlerinin Hazırlanması 28

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA 29

4.1. PPy'nin ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozitlerinin Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Tayini Sonuçları 29

4.2. PPy'nin ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozitlerinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümü Sonuçları 32

4.3. PPy ve Üçlü Kompozitlerin FTIR Analizi Sonuçları 33

4.4. PVAc, PS, PPy ve PVAc/PS/PPy(%46) Üçlü Kompozitin ^{1}H-NMR Sonuçları 35

4.5. PPy ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozitlerin UV-GB Spektrumu Sonuçları 37

4.6. Isıl Analiz Sonuçları 39

4.6.1. PVAc, PS, PPy ve üçlü kompozitlerin TGA analizi 40

4.6.2. PVAc, PS, PPy ve üçlü kompozitlerin DSC analizi 43

4.7. PPy ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozitlerin Elementel Analiz Sonuçları 45

Sayfa

4.8. PPy ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozitlerin İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) Sonuçları 46

4.9. PPy ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozitlerin XRD Analizi Sonuçları 47

4.10. PVAc, PS ve Üçlü Kompozitlerin Film Fotoğrafları ve Bu Filmlerin 25-30°C Sıcaklık Aralığında Katlanabilirliği 49

4.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları 51

4.11.1. PVAc, PS ve PPy'nin SEM sonuçları 51

4.11.2. PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin SEM sonuçları 53

4.11.3. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozit filmlerinin SEM sonuçları 55

4.12. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy(%8, %26, %46) Üçlü Kompozitlerinin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Sonuçları 56

4.13. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozit Filmlerinin Çekme-Germe Deneyi Sonuçları 60

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 62

KAYNAKLAR 65

EKLER 73

EK-1 Kütlece farklı yüzdelerde PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin iletkenliklerinin sıcaklık ile değişim grafikleri 74

EK-2 Kütlece farklı yüzdelerde PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin FTIR spektrumları 76

EK-3 Pirol, PPy, PVAc, PS, ve %46 PPy içeren üçlü kompozitin ^{1}H-NMR spektrumları 79

EK-4 PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin TGA eğrileri 82

EK-5 PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin DSC eğrileri 86

EK-6 PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin XRD spektrumları 90

ÖZGEÇMİŞ 94

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri 7

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler 21

Çizelge 4.1. PPy'nin ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri 29

Çizelge 4.2. PVAc/PS/PPy (%46) kompozitinin FTIR spektrum verileri 34

Çizelge 4.3. PPy ve üçlü kompozitlerin UV-GB spektrumunda görülen maksimum soğurma dalga boyları 37

Çizelge 4.4. PVAc, PS, PPy ve üçlü kompozitlerin TGA analiz sonuçları 40

Çizelge 4.5. PVAc, PS, PPy ve üçlü kompozitlerin DSC analizi sonuçları 44

Çizelge 4.6. PPy'nin, PVAc'nin, PS'nin ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin elementel analiz sonuçları 46

Çizelge 4.7. PPy'nin ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin ICP-OES analizi sonuçları 47

Çizelge 4.8. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozit filmlerinin RMS değerleri 59

Çizelge 4.9. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozit filmlerinin Çekme-Germe deneylerinin sonuçları 61

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. İletkenlik cetveli 5

Şekil 2.2. Polipirolün yükseltgenmesiyle (dop etme) polaron ve bipolaron oluşumu 9

Şekil 2.3. Polimer zincirinde elektronik yükün taşınması a) zincir üzerinde, b) zincirler arasında, c) partiküller arasında 10

Şekil 2.4. Pirolün $FeCl_3$ ile polimerleşme tepkimesi 15

Şekil 2.5. Pirolün polimerleşme tepkimesi 15

Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü 22

Şekil 4.1. Oda sıcaklığında kompozitlerin iletkenliğinin PPy içeriği (%, m/m) ile değişim grafiği 31

Şekil 4.2. PPy'nin iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafiği 32

Şekil 4.3. %46 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi 33

Şekil 4.4. Pirol'ün ve PPy'nin FTIR spektrumları 33

Şekil 4.5. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy (%46) üçlü kompozitinin FTIR spektrumları 34

Şekil 4.6. PVAc, PS, PPy ve PVAc/PS/PPy(%46) üçlü kompozitin ^{1}HNMR spektrumları 36

Şekil 4.7. PPy'nin UV-GB Spektrumu 38

Şekil 4.8. %46, %68, ve %90 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerin UV-GB Spektrumu 38

Şekil 4.9. %8 ve %26 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinUV-GB Spektrumu 39

Şekil 4.10. PVAc, PS ve PPy'nin TGA eğrileri 41

Şekil 4.11. PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin TGA eğrileri 41

Şekil 4.12. PVAc, PS ve PPy'nin DSC eğrileri 44

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.13. PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerin DSC eğrileri.....45

Şekil 4.14. PPy'nin, PVAc'nin ve PS'nin karşılaştırmalı XRD spektrumları.....48

Şekil 4.15. PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin karşılaştırmalı XRD spektrumları.....48

Şekil 4.16. PVAc filminin (20X20 μm^2) (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri 57

Şekil 4.17. PS filminin (20X20 μm^2) (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri 57

Şekil 4.18. %8 PPy içeren PVAc/PS/PPy filminin (20X20 μm^2) (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.....58

Şekil 4.19. %26 PPy içeren PVAc/PS/PPy filminin (20X20 μm^2) (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.....58

Şekil 4.20. %46 PPy içeren PVAc/PS/PPy filminin (20X20 μm^2) (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.....59

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. PVAc/PS/PPy(%46) üçlü kompozitin çözünürlük fotoğrafı 48

Resim 4.2. a) PVAc/PS/PPy(%8), b) PVAc/PS/PPy(%26),
c) PVAc/PS/PPy(%46), d) PVAc/PS/PPy(%68),
e) PVAc/PS/PPy(%90), üçlü kompozit film fotoğrafları 49

Resim 4.3. PVAc/PS/PPy(%8) üçlü kompozit filminin sıcaklık duyarlı
katlanabilir fotografları.....50

Resim 4.4. PVAc'nin SEM fotoğrafı (5000X) 51

Resim 4.5. PS'nin SEM fotoğrafı (5000X).....51

Resim 4.6. PPy'nin SEM fotoğrafı (5000X).....52

Resim 4.7. SEM fotoğrafları: a) PVAc/PS/PPy(%8),
b) PVAc/PS/PPy(%26), c) PVAc/PS/PPy(%46),
d) PVAc/PS/PPy(%68), e) PVAc/PS/PPy(%90) 53

Resim 4.8. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy filmlerinin SEM fotoğrafları(1500X) 54

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
Å	Angstrom
E_a	Aktifleşme enerjisi
k	Boltzmann sabiti
m/m	Kütlece
M_A	Mol kütlesi
n_i	Yük taşıyıcı türlerin sayısı
^oC	Derece Celsius
P_m	Polimer
P_n	Polimer zincirinin bir kısmı
S	Siemens
T	Mutlak sıcaklık
T_b	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_{mak}	Maksimum bozunma sıcaklığı
T_s	Bozunmanın sonlandığı sıcaklık
V	Potansiyel, gerilim
X_g	Gram manyetik duyarlılık
ε_i	Taşıyıcı üzerindeki yük
θ	Yansıyan ışının tabaka ile yaptığı açı (teta)
λ	Dalga boyu
μ_e	Manyetik duyarlılık
μ_i	Taşıyıcı mobilitesi
σ	İletkenlik
σ_o	İletkenlik sabiti

Kısaltmala	Açıklama
^{1}H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
AC	Alternatif Akım
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
BKM	Bozunmadan Kalan Madde
CV	Dönüşümlü Voltametri
DBSA	Dodesil Benzen Sülfonik Asit
DC	Doğru Akım
DMSO-d_6	Dötero Dimetil Sülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
NSA	Naftalin Sülfonik Asit
PAn	Polianilin
PF	Polifuran
PPP	Poli(p-fenilen)
PPy	Polipirol
PS	Polistiren
PT	Politiyofen
PVAc	Poli(vinil asetat)
RMS	Yüzey Pürüzlülük Değeri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
UV-GB	Ultraviyole-Görünür Bölge
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

İletken polimerler, son otuz yıldır oldukça dikkat çeken araştırma konularından olmuştur ve bunlar üzerine ilgi gittikçe artmaktadır. Çalışmalar iletken polimerlerin işlenebilirlik, kararlılık veya mekanik özellikleri gibi fiziksel özellikleri üzerinde yoğunlaşmakta ve polimerlerin kullanım alanlarının artması da, polimer bilim ve teknolojisindeki çalışmalara hız kazandırmaktadır.

İletken polimerlerin iletkenliklerini; sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak, önde gelen çalışmalardandır. İletken polimerlerin, bilinen çözücülerin çoğunda çözünürlüğünün olmaması, kırılma, dökülme ve ufalanma gibi temel mekanik ve fiziksel özelliklerinin zayıflığı, araştırmacıları yeni arayışlara itmiştir. İletken polimerlerin bu kusurlarını iyileştirmek için de yeni teknik ve yöntemler bulunmuştur. Bunlardan birisi iki monomerli iletken polimerik sistemler hazırlamaktır [Sarı ve Talu, 1998; Talu ve ark., 2001; Gök ve ark., 2005]. Diğer bir yöntem de yalıtkan polimer matriksleri ile iletken polimer karışımlarından iletken kompozit, blend ve kopolimerler hazırlamaktır [Ray ve ark., 2009; Demets ve ark., 2002; Sarı ve ark., 2003]. Bu şekilde sentezlenen iletken polimerler çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılabilmektedirler. Özellikle şarj olabilen pil yapımlarında [Baibarac ve ark., 2007], diyot [Roth ve Groupner, 1993] ve transistörlerde [Okabayashi ve ark., 1987], elektronik gösterge panolarında [Venkatachalam ve Krisnamurthy, 1994], iyon seçici elektrot [Aytaç ve ark., 2004] ve sensör yapımlarında [Sukeerthi ve Contractor, 1994], korozyon hızını azaltmada [Stupnisek-Lisac ve ark., 1992] ve elektroreolojik çalışmalarda [Erol ve ark., 2010] kullanılmaktadır.

İletken polimerler, elektriksel özelliklerinden dolayı da çok dikkat çekmektedirler. Tüm iletken polimerler içinde PPy; kararlı, iletkenliği yüksek, sentezi kolay olan ve ticari uygulamalarda en çok kullanılan iletken polimer olmuştur. PPy, biyosensörlerde [Chen ve ark., 2006], gaz sensörlerinde [Song ve ark., 2011; Weng ve ark., 2010], korozyon önleyici olarak [Subathira ve Meyyappan, 2010] potansiyel kullanım alanlarına sahiptir.

İletken polimerlerle ilgili en önemli araştırma alanı iletken polimerlerin uygulanabilir hale getirilmesidir. Bu yaklaşımla, çözünebilir türevlerinin sentezlenmesi ve/veya diğer polimerlerle kopolimer, kompozit veya blendlerinin hazırlanması ile ilginç kombinasyonlarına sahip yeni malzemelerin hazırlanması mümkündür.

Bu tez çalışmasında; yüksek iletkenlik ve iyi çevresel kararlılığı yanında zayıf fiziksel özelliklere sahip olan PPy'nin sentezlenmesi ve iyi mekanik özellikleri olan PVAc ve PS yalıtkan polimerleri ile üçlü kompozitlerinin hazırlanması amaçlandı. Üçlü kompozit bileşimindeki PVAc; filmi kolay dökülebilen ve yapışma özellikleri iyi olan bir polimer olması, PS de T_g'si (100^oC) bağıl olarak yüksek, oda sıcaklığında dökülen filmi iyi mekanik özellikler gösteren bir termoplastik olması nedeniyle seçilmiştir. Ayrıca hazırlanan bu üçlü kompozitler için film dökme çalışmaları da yapıldı. Sentezlenen PPy, PVAc/PS/PPy üçlü kompozitleri ve hazırlanan üçlü kompozit filmleri farklı tekniklerle karakterize edilerek özellikleri incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Kimyasının Tarihçesi

İletken polimerler özellikleri bakımından yeni malzemeler olarak bilinmesine rağmen, iletken polimer sentezini açıklayan ilk çalışma XIX. yüzyılda yayınlanmıştır. 1862 yılında Henry Letheby elektrokimyasal yöntemle anilinin sülfürik asit çözeltisinde yükseltgendiğini, oluşan mavi-siyah renkli katının Pt elektrotlarda birikerek oluştuğu ve suda çözünmediğini belirtmiştir. "Anilin siyahı" olarak bilinen polianilin (PAn), bilinen en eski iletken polimerlerden birisidir. 1876 yılında polianilinin elektrokimyasal yapısı incelenmiş ve polianilinin şarj ve deşarj olabileceği gösterilmiştir.

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 [Shirakawa ve ark., 1977]. 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.

İletken polimerlerin yüksek iletkenlik göstermesi ve diğer özellikleri bakımından yeni bir malzeme olarak ortaya çıkması, iletken polimerler üzerine olan ilgiyi artırmıştır. Poliasetilen başlangıçta pratik ve bilimsel uygulamalarından dolayı çok çalışılmıştır. Ancak poliasetilen katkılanmış halde çok yüksek bir iletkenlik gösterse de oksijen ve neme karşı dayanıklı değildir ve kolaylıkla bozunmaktadır. Bu nedenle, çevresel kararlılığı daha iyi ve hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemlerle kolaylıkla sentezlenebilen diğer iletken polimerler ilgi çekmiştir. Böylece polipirol (PPy) [Diaz ve ark., 1979], politiyofen (PT), polifuran (PF) [Tourillon ve Garnier, 1982], poli-p-fenilen (PPP) [Grem ve ark., 1992], ve polianilin (PAn) [MacDiarmid ve ark., 1987] gibi yeni iletken polimerler sentezlenmiştir.

Bunların hiçbiri poliasetilenden daha yüksek iletkenlik göstermese de bu polimerler çözünebilen ve kararlı yeni yapıların sentezinde faydalı olmaktadır. Politiyofen (PT) ve polipirol (PPy) gibi elektronca zengin heterosiklik polimerlerin p-tipi katkılama ile çok kararlı oluşu bu polimerleri en çok çalışılan polimerler grubunda yer almasını sağlamıştır.

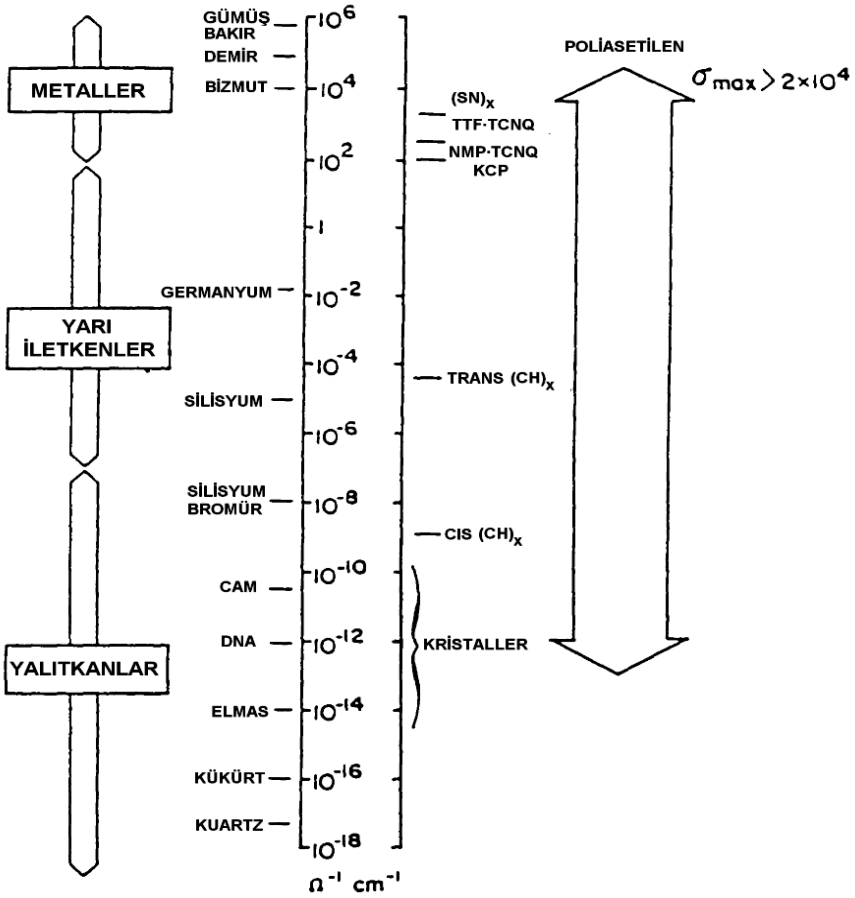
Son yıllarda çalışmalar iletken polimerlerin işlenebilirlik, kararlılık veya mekanik özellikleri gibi fiziksel özelliklerinin gelişimi üzerinde yoğunlaşmaktadır. İletken polimerlerin kompozit ve karışımları hazırlanarak daha işlenebilir polimerler elde edilmektedir. Bu gelişmeler iletken polimerleri teknolojik uygulamalarda kullanımları için daha elverişli hale getirmektedir.

2.2. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

İletken polimerler keşfedilmeden önce polimerlerin yalıtkan olduğunun 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. Karbon atomlu konjuge bir molekülde, π bağı elektronlarının etkileşimiyle elektron delokalizasyonu sağlanabilir ve uzun konjuge molekül iletken hale geçebilir [Sukumar, 1994].

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. Ancak konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir [Saçak, 2012]. Polikonjuge polimerler normal hallerinde yalıtkandırlar ve yükseltgen veya indirgen madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallerle yarışacak düzeyde iletken polimerler elde edilir [Randriamahazaka ve ark., 2005]. İletken polimerlerde iletkenlik; polaron, bipolaron oluşumları ve atlama (hopping) olayı ile açıklanmaktadır.

Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0x10^{-7}$-$1,0x10^{2}$ Scm^{-1} aralığında değişmektedir [Skotheim ve ark., 1998]. Şekil 2.1'de bazı iletken polimerlerin metaller ve yalıtkanlarla iletkenlikleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.1. İletkenlik cetveli [Skotheim ve ark., 1998]

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 (2.1).

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

Bu eşitlikte, σ: İletkenlik (Scm^{-1}), σ_o: Sabit, E_a: Aktifleşme enerjisidir ve bu enerjideki değişiklikler polimerlerde sıklıkla 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;

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

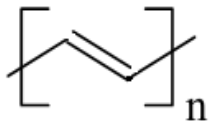
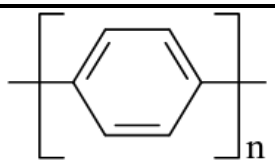
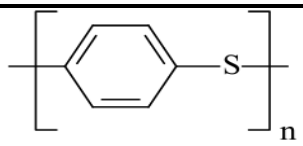
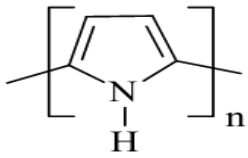
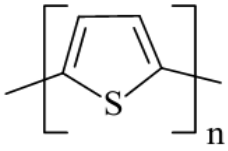
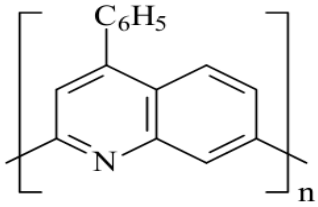
eşitliği ile verilir.

2.2.1. İletken polimerlerin hazırlanmasında doping işlemi

Polimerlerin elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan konjuge çift bağlar gibi uygun bölgelerin bulunması gerekir. Ancak yüksek düzeyde iletkenlik için konjugasyon yeterli değildir ve polimere uygun bir yöntemle elektron verilmesi ya da elektron uzaklaştırılması anlamına gelen '*katkılama (doplama, doping)*' işleminin uygulanması gerekir. Doping yapıcı maddeler veya dopantlar, ya güçlü indirgen ya da güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler [Mazeikiene ve Malinauskas, 2000]. Çizelge 2.1'de çeşitli kimyasal maddelerle doping edilmiş bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir.

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 olmak 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.

Çizelge 2.1. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri [Cowie, 1991]

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

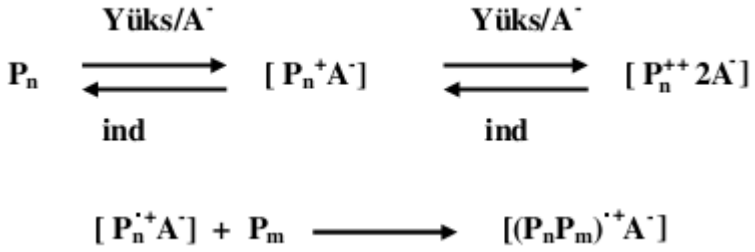
İletken polimerlerde katkılama işlemi farklı şekillerde olabilir:

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

Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında katkılama işleminde, polimerler vakum altında katkı maddesinin buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında katkılama işlemi ise; katkı maddesinin çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir [Bernasik ve ark., 2005].

2.2.2. Polaron ve bipolaron yapıları

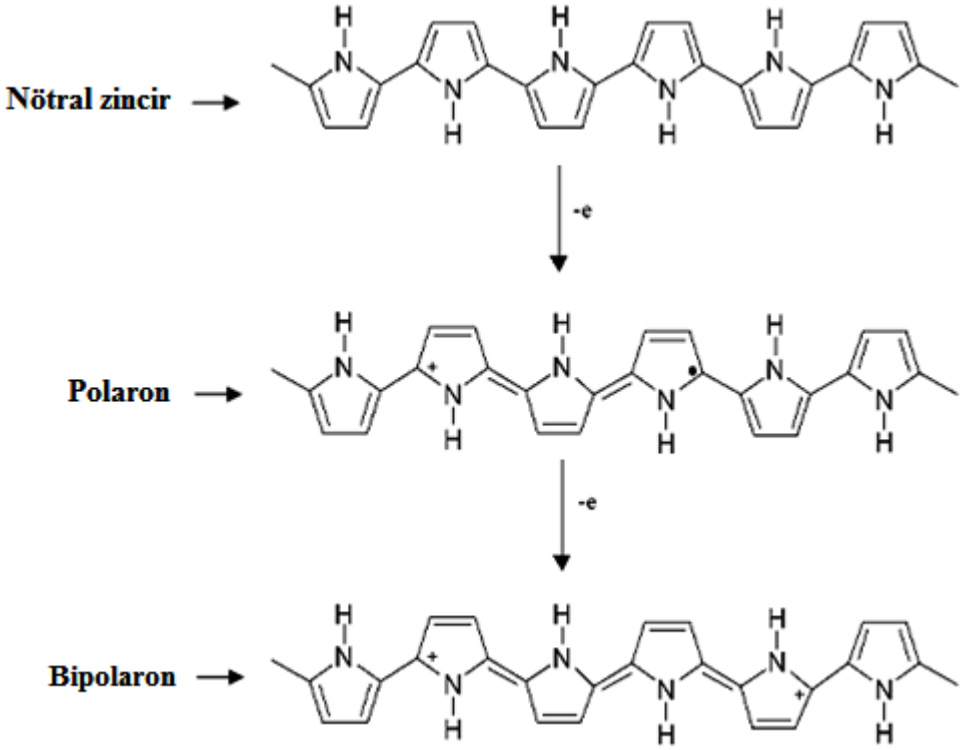
Bir polimerin doping edilmesi, polimeri uygun bir reaktif kullanarak tuzunu hazırlamak şeklinde kimyasal yöntemle ya da bir potansiyel uygulayarak radikalik anyon ve katyonları oluşturmak suretiyle olur. Yükseltgenme tepkimesi genellikle şu şekilde gösterilebilir.



Burada P_n: Polimer zincirinin bir kısmını, P_m: polimeri gösterir. Buna göre ilk basamak, polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu, ikinci basamak ise, ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon veya dianyonun oluşturduğu bipolaron oluşumu gösterir. Bu olayların yanı sıra ilk redoks tepkimesinden sonra polimerin nötral ve yüklü kısımları arasında bir yük transferi kompleksleri oluşabilir.

Polimerlerde katkılama işlemi sonucunda değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanarak, iletkenliği arttırılabilir [Khanna ve ark., 2005]. Polimerin iskelet yapısına katkı yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda bir değişme sağlar. Bu değişme ile üç yük boşluklarından birisi ortaya çıkar.

Bunlar tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak söylenir [Rajapakse ve ark., 2006]. Şekil 2.2' de polipirolün yükseltgenmesiyle polaron ve bipolaron oluşumları gösterilmektedir.



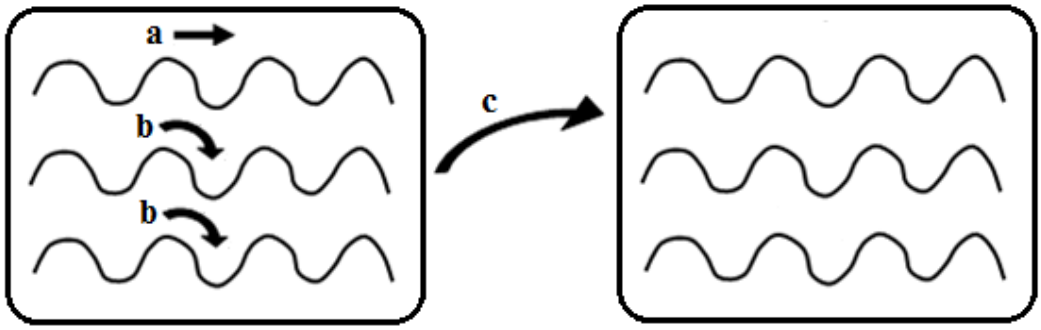
Şekil 2.2. Polipirolün yükseltgenmesiyle (dop etme) polaron ve bipolaron oluşumu

2.2.3. Atlama (hopping) olayı

İletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Bu olaya '*atlama (hopping)*' denilmektedir [Wang ve ark., 1992].

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır (Şekil 2.3):

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



Şekil 2.3 Polimer zincirinde elektronik yükün taşınması: a) zincir üzerinde, b) zincirler arasında, c) partiküller arasında [Walton, 1990].

2.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerlerin sentezlenmesinde yararlanılan birçok yöntem bulunmaktadır.

1. Kimyasal polimerleşme,
2. Elektrokimyasal polimerleşme,
3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin birlikte kullanıldığı polimerleşme,
4. Fotokimyasal polimerleşme,
5. Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme (Koordinasyon polimerleri),
6. Emülsiyon polimerleşmesi,
7. Plazma polimerleşmesi,
8. Gaz fazı yöntemi,
9. Piroliz yöntemi,
10. Ara yüzey polimerleşmesi bunlardan sadece birkaçıdır.

Kimyasal polimerleşme; diğer iletken polimer sentez yöntemleri arasında daha fazla ve daha ucuz polimer elde edildiği için kullanışlı bir yöntemdir. Ancak yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi olumsuz yönleri de bulunmaktadır. Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücüde çözülerek, katalizör eşliğinde, bir yükseltgenme veya indirgenme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak iletken polimer sentezlenir. Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir.

Bu yöntemin istenilen miktarda ve ucuz bir maliyetle ürün elde edebilmesi gibi üstünlüklerinin yanı sıra, yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve yüksek saflıkta ürün elde etme güçlükleri gibi zayıf yönleri de vardır. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken hususlar; polimerleşme esnasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesi, uygun doping maddesi veya katalizör kullanılmasıdır.

Elektrokimyasal polimerleşme yöntemi ile polimer sentezi yapılırken, monomer uygun bir çözücü ve destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda elektrolit yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilmektedir. Polimerleşme hücresi genellikle, çalışma, karşı ve referans elektrotdan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir. Hücre içine konulan sulu ve susuz ortamdaki monomer çözeltisinin dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile uygun bir voltamagramı alınarak sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşmesi gerçekleştirilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü olarak, destek elektrolit veya elektrotların tepkime vermemesidir.

Elektrokimyasal polimerleşmede sabit potansiyel ve akım uygulanması, polimerleşmenin başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilmesi mümkündür. Bu nedenle kimyasal yönteme göre daha saf ürünler elde edilebilmektedir [Syed ve Dinesan, 1991].

Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin birlikte kullanıldığı polimerleşme 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 [Galal ve ark., 1989].

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 [Kaneto ve ark., 1982]. Fotoışınlama ile rutenyum (II), rutenyum (III)'e yükseltgenmekte ve polimerleşme bir elektron aktarım ile başlamaktadır.

Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme ile ilgili ilk çalışma; 1950'lerde vinilferrosen'in radikalik olarak polimerleştirilmesidir [Arimoto ve Haven, 1955]. Koordinasyon polimerlerinde merkezdeki metal iyonları polimerik ligandlarla çevrilmiştir. Polimer-metal kompleksleri düşük molekül kütleli metal komplekslerinden farklı katalitik aktiflik ve değişik özellik gösterirler.

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 [Osterhalm ve ark., 1994].

Plazma polimerleşmesi oldukça ince ve düzgün tabakaların (50-100 A^o) hazırlanması için kullanılan bir tekniktir. Elektrik deşarjı düşük sıcaklıkta "soğuk" plazma yaratmak için kullanılmaktadır. Bu tekniğin avantajı dönüşümlü kaplama için farklı adımların elimine edilmesidir. Yapılan bir çalışmada plazma polimerleşmesi tekniği ile tiyofenin cam, alüminyum ve NaCl kristalleri gibi çeşitli yüzeylerde filmleri hazırlanmıştır [Bhat ve Wavhal, 1998].

Gaz fazı yönteminde, 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 [Ojio ve Miyata, 1986].

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

İki fazlı bir sistemin ara yüzeyinde iletken polimer sentezlenmesine *ara yüzey polimerleşmesi* denir. 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 [Geniès ve ark., 1990].

2.4. Polipirol

1937 yılında Pratsi, pirolü kimyasal olarak yükseltgeyerek siyah renkli bir bileşik elde etmiştir. Yapısını aydınlatamadığı bu bileşiğe pirol siyahı adını vermiştir. 1968 yılında Dall'olio sülfürik asit ortamında ilk defa elektrokimyasal yolla, pirolü yükseltgeyerek 8 Scm^{-1} iletkenliğe sahip polipirol (PPy) elde etmiştir.

1979 yılında Diaz ve arkadaşları tetraetilamonyumtetrafloroborat destek elektrolit içerisinde %1'lik sulu asetonitril çözeltisinde pirol'ü yükseltgeyerek iletkenliği 10-100 Scm^{-1} arasında değişen iletken PPy filmi elde etmişlerdir. Bu çalışmadan sonra pirol'ün polimerleşme koşullarının optimizasyonu için birçok çalışma yapılmıştır. Elektrolit anyonları, elektrolit çözücüleri, çözeltinin pH'sı, polimerizasyon sıcaklığı, potansiyel-akım miktarları gibi birçok parametrenin optimizasyonu için hala çalışmalar devam etmektedir. Çeşitli heterosiklik bileşikler arasında pirol sulu ortamda, 3-9 gibi geniş bir pH aralığında polimerleşen tek maddedir. Yükseltgenme potansiyeli nispeten düşüktür. Başka bir özelliği de yükseltgenmiş halde oldukça dayanıklıdır. Bu da başka bir malzeme üzerinde daha kolay birikmesini sağlar.

PPy, iyi çevresel kararlılık, kolay sentezlenmesi ve diğer iletken polimerlerden daha yüksek iletkenliğe sahip olması ve zehirleyici etkilerinin az olmasından dolayı ticari uygulamalarda umut vaat eden bir polimerdir. Elektrokimyasal ya da kimyasal polimerizasyonla elde edilen PPy'nin erimez ve eritilemez olduğu bilinir.

Bunun nedeni, sadece güçlü molekül içi etkileşimler ya da PPy zincirinde mümkün olan çapraz bağlar değildir aynı zamanda çözücü molekülleriyle PPy'nin zayıf etkileşimidir. Bu yüzden, uygulama alanları kısıtlanmaktadır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için kapsamlı çalışmalar sürdürülmektedir [Li ve ark., 1996].

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

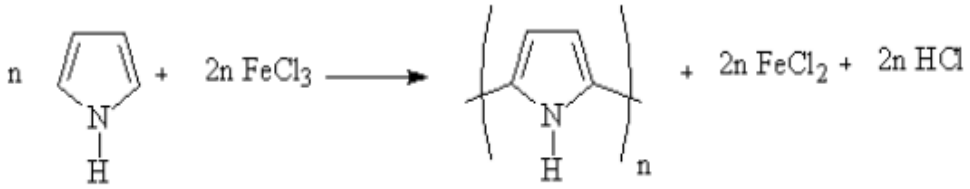
2.5. Polipirolün Kimyasal ve Elektrokimyasal Sentezi

2.5.1. Polipirolün Kimyasal Sentezi

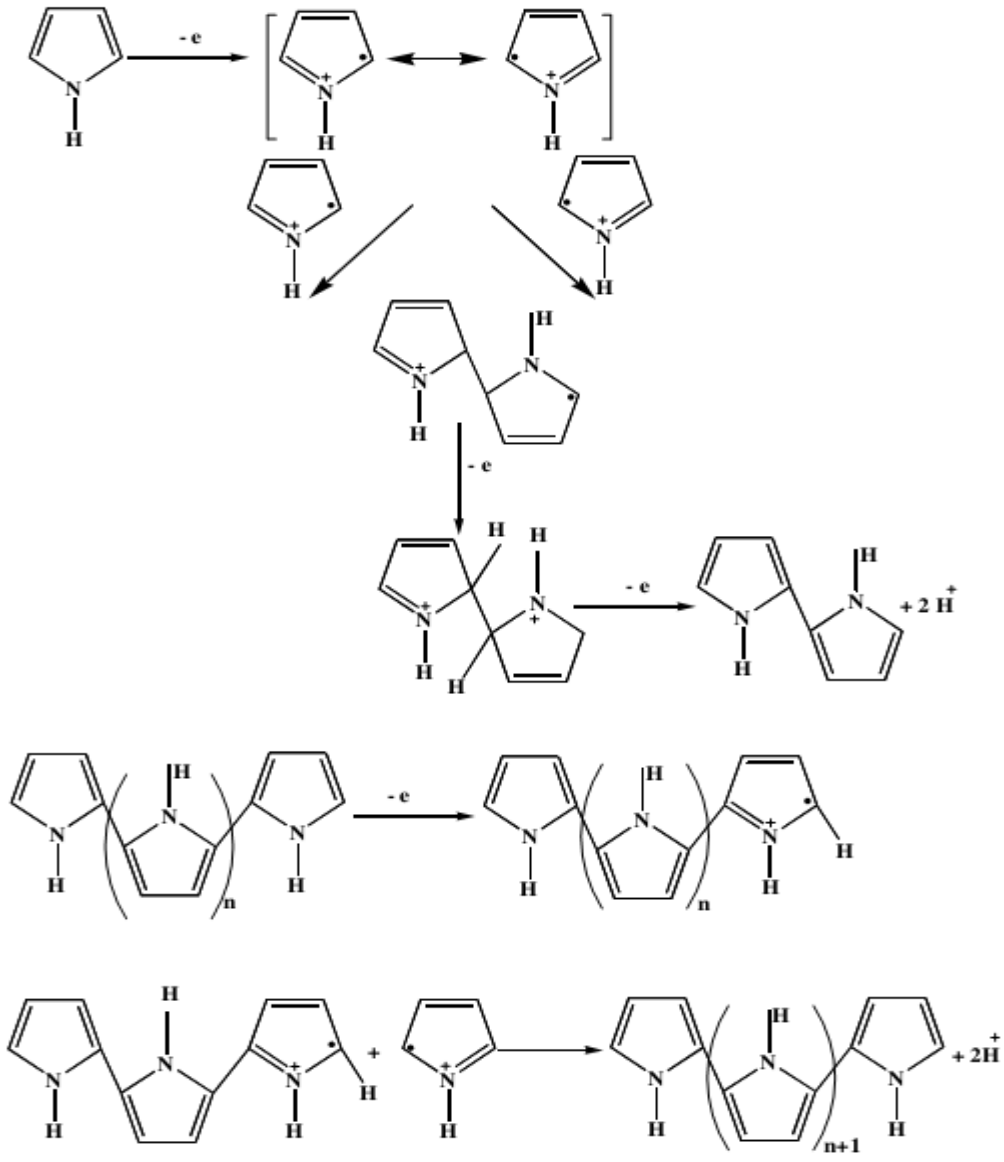
Pirol ilk olarak 1937'de, pirol siyahı olarak bilinen amorf toz ürünü, pirolün H_2O_2 ile yükseltgenmesiyle elde edilmiştir. Bunun da organik çözücülerde çözünmediği tespit edilmiştir. Pirol siyahları genellikle hidrojen peroksit içeren asetik asit, demir klorürler, nitrik asit, kinonlar ya da ozon ortamında hazırlanırlar. Asitle ya da peroksit başlatıcılarla kimyasal olarak hazırlanan materyallerin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri 10^{-10} Scm^{-1} ile 10^{-11} Scm^{-1} arasındadır [Gardini, 1973; Salmon ve ark., 1982; Nalwa ve ark., 1985]. Bu başlatıcılarla hazırlanmış polipiroller bromür ve iyodür gibi halojenik elektron vericilerle doplanarak, iletkenlikleri 10^{-5} Scm^{-1}'e kadar kararlılığını koruyabilmektedir [Salmon ve ark., 1982].

Pirol en kolay yükseltgenebilen monomerlerden biridir ve bu nedenle PPy hazırlamada kullanılabilecek çok sayıda yükseltgen madde vardır. Pirol polimerizasyonu için en çok kullanılan yükseltgeyici madde gruplarından biri, literatürde de çok sık rastlanan yükseltgeyici geçiş metal iyonlarıdır. İletkenlik değerleri 10^{-5} ve 200 S cm^{-1} arasında değişen $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe(ClO_4)_3$, $FeBr_3$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, vb. demir tuzları yüksek iletkenliğe sahip PPy kompleksleri hazırlamak için en çok kullanılan tuzlardır [Calvo ve ark., 2002; Kudoh ve ark., 1998; Bleha ve ark., 1999; Wang ve ark. 2001; Hawkins ve Ratcliffe, 2000].

Polimerizasyonda en sık kullanılan $FeCl_3$'tür ve polimerleşme prosesi Şekil 2.4' de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.4. Pirolün $FeCl_3$ ile polimerleşme tepkimesi



Şekil 2.5. Pirolün polimerleşme tepkimesi

Metalik tuzlardan başka, çeşitli çözücüler içerisinde bromür ve iyodür gibi halojenik elektron vericilerle pirolün kimyasal sentezi ve dopingi yapılabilmektedir. PPy-I_2 ve PPy-Br_2 komplekslerinin iletkenlikleri 1 ile 30 Scm^{-1} arasında değişmektedir [Kang, 1986]. PPy-Cl_2 polimerlerinin iletkenlikleri de 10^{-7} ile 0,5 Scm^{-1}arasındadır [Neoh ve ark., 1988]. PPy-I_2 ve PPy-Br_2'de görülen iletkenlik kayıpları pirol halkasının klorlanması ve böylece konjugasyon kayıplarının yaşanmasındandır.

2.5.2. Polipirolün Elektrokimyasal Sentezi

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

Polipirolün elektrot materyali olarak birçok uygulaması arasında en önemli ölçütlerden biri ard arda devam eden redoks çevrimleri sırasındaki kararlılığıdır. Çok iyi bilinir ki, elektrokimyasal tersinirlik, yüksek potansiyellerdeki tersinememe davranışıyla sonlanır [Rosseinsky ve ark., 1991]. Tersinmez yükseltgenme, tersinebilir yükseltgenmeye göre temelde daha fazla yük harcadığı için elektriksel iletkenlikte bozulmaya sebep olur [Haimerl ve Merz, 1987].

Elektrokimyasal metotla polimer elde etmenin diğer metotlardan üstün yanları bulunmaktadır. Elektrokimyasal metotla 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 [Bereket ve ark., 2005].

2.6. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

Yüksek çevresel kararlılıkları ve ilginç elektriksel özellikleri ile bunların türevlerinden elde edilen iletken polimerler metallerin yerini alarak elektrik ve elektronik endüstrisinde oldukça çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır.

İletken polimerlerin bazı kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

- Diyot, transistör, kapasitör yapımında,
- pH sensörlerinde,
- Biyosensörlerde,
- Şarj olabilen pil yapımında,
- Fotoelektrokimyasal hücrelerde,
- Gaz sensörlerinde,
- Elektrokromik aletlerde,
- Elektronik aletlerde,
- İyon seçici elektrot yapımında,
- Korozyon inhibitörü olarak,
- Elektroreolojik çalışmalarda,
- Antistatik elemanlarda,
- Elektromanyetik kalkan olarak,
- Askeri malzeme ve kaplamada,
- Membranlarda kullanılabilir.

2.7. Poli(vinil asetat)

Vinil asetat monomeri 1912 yılında Almanya'da bulundu. Ticari gelişmeler 1925 yılında Almanya'da başladı. Ticari polimerizasyon olarak 1929 yılında ilerlemeler başladı. 1930 yılında Emil Lumbeck, "Double-Fan" kanunuyla bu gelişmelere öncülük etti. Bu Avrupa da "Lumbeck Sistem" olarak bilinmektedir. Poli(vinil asetat)'ın özel formulasyonuyla iyi bir stabilite sağlanmıştır.

Poli(vinil asetat) renksiz ve kokusuzdur. Suda, benzinde, yağlarda çözünmez. Düşük moleküllü alkollerde, esterlerde, benzende, klorlu hidrokarbonlarda çözünür. Polivinil asetat; kâğıt, ağaç, porselen, metal, cam yapıştırıcılarının imalinde, kâğıt kaplamada, tekstilde, polivinil alkol ve asetallerin eldesinde kullanılır.

Polivinil asetat;

- Vinil asetattan çözelti polimerizasyonu yöntemiyle,
- Vinil asetattan süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle,
- Vinil asetatın emülsiyon polimerizasyonu yöntemleriyle üretilir.

2.8. Polistiren

Çok geniş kullanım alanına sahip olan polistiren ucuz ve sert bir termoplastik polimerdir. Aromatik bir polimer zincirine sahip olan polistiren, aromatik stiren monomerinden sentezlenir. Stiren monomeri ise petrokimya endüstrisince üretilen sıvı bir hidrokarbon molekülüdür. Stiren, 145°C'de kaynayan ve bu sıcaklıkta başlatıcı kullanmadan hızla polimerleşen bir sıvıdır. Polistiren zinciri 750-1300 monomer biriminden oluşan, 100°C'nin üzerinde yumuşayıp akışkan hale dönüşen ve kolayca kalıplanıp şekillendirilebilen bir plastiktir. Ticari olarak ilk polistiren üretimi Amerika'da 1938 yılında Dow firması tarafından gerçekleştirilmiştir.

Polistirenin çözünürlüğünü yapısındaki karbon atomlarının çözünürlüğü etkiler. Bundan dolayı polistiren aromatik hidrokarbonlarda (toluen, etilbenzen), alifatik eterlerde (tetrahidrafuran), halojen eklenmiş hidrokarbonlarda, esterlerde (etil asetat) ve ketonlarda (bütanon) çözünürken alifatik hidrokarbonlar (hekzan) ve alkollerde (metanol) çözünmez. Belirli koşullarda oksitleyici asitler polistirenin yapısında parçalanmaya neden olur. Ancak polistiren seyreltik asitlere, alkali ve tuz çözeltilerine direnç gösterir.

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 100°C dolaylarında olan PS oda sıcaklığında katı halde olduğu için gündelik hayatımızda çok sık kullanılır. Özellikle köpük halinde paketleme endüstrisinde yaygındır. Daha önce de belirttiğimiz gibi işlenmesi çok kolay bir plastiktir.

Kararlılığı ve uygun akışkanlığı sayesinde enjeksiyon kalıplama için ideal bir plastiktir. Kolay renklendirilmesi, şeffaflığı ve berraklığı gibi mükemmel optik özelliklere sahip olan PS, yüksek kırınım indisiyle (1,60) optik plastik parça yapımında sıklıkla kullanılır. Optik ve üretim özelliklerine ek olarak, ortalama bir mukavemete sahiptir. Mekanik özellikleri açısından çok tercih edilen bir plastik değildir çünkü kırılgandır ve yük altında eğilme sıcaklığı (Heat Deflection Temperature-HDT) diğer malzemelerle karşılaştırıldığında göreceli olarak düşüktür (82-88°C); bu da polistiren ürünlerinin sterilize edilemeyeceğini bu sebeple de sağlık endüstrisinde kullanılamayacağını gösterir.

2.9. Kompozit Malzemeler

Kompozit, en genel anlamıyla, iki veya daha fazla farklı maddenin (veya malzemenin) kullanım amacına yönelik karıştırılması veya belli bir düzende bir araya getirilmesiyle hazırlanan sistemler için kullanılır. Kompozitlerin hazırlanmasında temel amaç, farklı maddelerin iyi özelliklerini bir malzeme altında toplayabilmektir [Saçak, 2012]. Yalıtkan polimer matriksi kullanılarak iletken kompozit hazırlanmasındaki temel amaç ise, hem yalıtkan polimer matriksinin mekanik özelliklerini taşıyan hem de iletken polimerlere yakın iletkenlik gösteren kompozitler oluşturmaktır. Polimer kompozitlerinin kullanımındaki artışın sebebi, yeni polimer sentezlemeye ihtiyaç duyulmadan polimer özelliklerinin modifikasyonu için metot sağlamasıdır. Kompozit materyallerden beklenen gelişmeler, polimer matriksi mekanik özellikleri kuvvetlendirirken, gerekli iletme davranışının sağlandığı iletken polimerden oluşmasıdır. Diğer bir değişle, yaygın kullanımı olan polimerlerin iletken polimerlerle kombinasyonu belirli elektriksel özellikli yeni polimerik malzemelerin ortaya çıkmasına izin vermiştir [Migahed ve ark., 2004].

Plastikleştirici rolü oynayan uygun bir katkı ile iletken polimerlerin blendlerini hazırlayarak [Randrıamazaka ve ark., 2005] özelliklerinin iyileştirildiği fiziksel yöntemler de bulunmaktadır [Gupta ve Singh, 2005]. Fiziksel, kimyasal, mekanik, ısısal, işlenebilme, çözünürlük özellikleri iyi olmayan iletken polimerlerin bu kusurlarını iyileştirmek veya yeni iletken polimerik sistemler elde etmek için çeşitli modifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır.

Bu işlemler daha çok kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle yapılmakta ve bir iletken polimerin bir yalıtkan matriksi veya başka bir iletken polimer ile kombinasyonu şeklinde gerçekleştirilmektedir

Kompozit malzeme kullanımı ile iyileştirilebilecek özellikler:

- Mukavemet
- Isıl kararlılık
- Korozyona karşı direnç
- Estetik uygunluk
- Hafiflik
- Yorulma ömrü
- Yüksek iletkenlik

Yukarıda sayılan özelliklere sahip birçok kompozit malzeme hazırlanabilir. Ancak bu özelliklerin hepsinin aynı anda sağlanması oldukça zordur. Kullanım yerine göre uygun kompozit malzeme seçimi ve üretimi gerçekleştirilir.

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
Pirol (M_A=67,09 g/mol, ≥ %99 saflıkta)	Merck
Demir (III) klorür (susuz, M_A=162,21 g/mol, ≥ %98 saflıkta)	Merck
Poli(vinil asetat) ($\bar{M}_w$: 83,000, d: 1,19 g/cm^3))	Aldrich
Polistiren ($\bar{M}_w$: 280,000, d: 1,05 g/cm^3)	Aldrich
Kloroform (d=1,479-1,489 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	Riedel-de Haën
Diklormetan (1,33 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	Riedel-de Haën
Tetrahidrofuran (d=0,887-0,889 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	Fluka Analytical
Potasyum tiyosiyanat (M_A=97,18 g/mol, %98 saflıkta)	Merck

3.1.2. Aletler cihazlar ve teknikler

Vakum etüvü

Sentezlenen polimerler ve kompozitler, 150 mbar' a kadar inebilen Heraeus Marka D-6450 Model (Hanau, Germany) vakum etüvünde kurutuldu.

Terazi

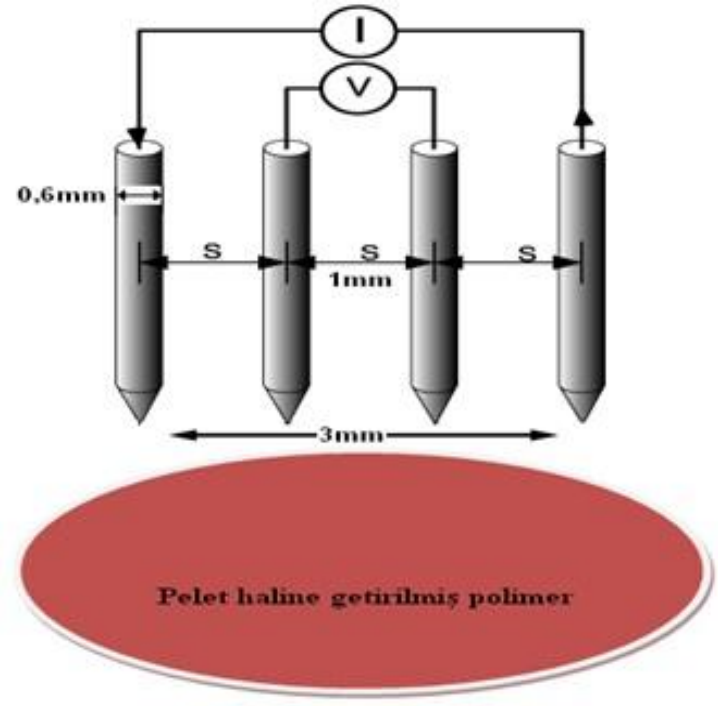
Deneyde 0,01 g duyarlılıkta 220 g kapasiteli tartım yapabilen Precisa Marka 320XB 220A Model (Dietikon, Switzerland) terazi kullanıldı.

Dijital kumpas

İletkenlik ve yoğunluk ölçümleri için pelet haline getirilen örneklerin kalınlıkları milimetre cinsinden Black&Decker Marka (Towson, Maryland, United States) dijital kumpas ile ölçüldü.

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

Pelet haline getirilen polimerlerin iletkenlik ölçümleri; doğru (DC) veya alternatif akım (AC) kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile gerçekleştirilebilir. DC ölçümlerinde net yük sadece 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 pelet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere dört adet elektrot yerleştirilir. İkisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden akım ölçülür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü

Polimerin iletkenliği Eş. 3.1 ile hesaplanabilir [Syed ve Dinesan, 1991]

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi \times d} \times \frac{i}{V} \qquad (3.1)$$

σ: İletkenlik (S/cm) V: Polimere uygulanan potansiyel

d: Pelet kalınlığı (cm) i: Pelet içinden geçen akım

Sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri dört nokta tekniği kullanılarak ölçüldü. Peletlerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü. 0,065 g standart kütledeki numunelerin 5 ton cm^{-2} basınç altında sıkıştırılıp 1,3 cm çapında, 0,65-0,83 mm kalınlıklarında peletleri hazırlandı. Hazırlanan örneklerin 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 iletkenlik ölçümü yapıldı. Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri de dört nokta tekniği kullanılarak yapıldı. 0℃' dan 50℃'a kadar ısıtma yapabilen ve 50℃' dan 0℃'a sıcaklık düşüşü ile soğutma yapabilen bilgisayar kontrollü cihaz ile sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimleri belirlendi.

Yoğunluk ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin yoğunlukları; polimerlerin kütleleri ve hacimleri belirlenerek hesaplandı. Polimer numuneleri 0,065 g standart kütlede tartıldı ve 5 ton cm^{-2} basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında peletler haline getirildi. Pelet haline getirilen örneklerin kalınlıkları (h) dijital kumpas ile ölçüldü. Silindirin hacmini veren $V = \pi r^2 \mathrm{h}$ formülünden peletlerin hacmi g cm^{-3} cinsinden hesaplandı. Peletler tartılarak kütleleri belirlendi. $d = \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{v}}$ formülü kullanılarak örneklerin yoğunlukları hesaplandı.

Gouy terazisi

Örneklerin manyetik duyarlılık (gram manyetik suseptibilite) ölçümleri Sherwood Marka, Scientific MKI Model (St Louis, UK) Gouy Terazisi ile oda sıcaklığında yapıldı. İnce toz haline getirilen örnekler, boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan cam tüp içine 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 (χ_g) Eş.3.2 ile hesaplandı.

$$X_g = \frac{C_{kal} l(R - R_0)}{m 10^9} \tag{3.2}$$

Bu eşitlikte,

χ_g: gram manyetik duyarlık ($cm^3\ g^{-1}$),

C_{kal}: kalibrasyon sabiti 1002/ ($R_{standart} - R_0$)

l: cam tüpteki numune boyu (cm),

R: numunenin ölçüm değeri,

R_0: boş tüpün ölçüm değeri,

m: numune kütlesi (g)'ni ifade etmektedir.

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Örneklerin FTIR spektrumları Nicolet 6700 FTIR (USA) spektrometre kullanılarak 525–4000 cm^{-1} aralığında alınmıştır.

Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^{1}H-NMR)

Elde edilen polimerlerin ve üçlü kompozitin ^{1}H-NMR spektrumları Bruker 300 (300 MHz) NMR spektrometresi ile çözücü olarak DMSO-d_6 ve $CDCl_3$ kullanılarak oda sıcaklığında alındı.

Ultraviyole-görünür bölge (UV-GB) spektrometresi

Örneklerin UV-GB ölçümleri Shimadzu Marka UV-1800 Model (Japan) spektrometre kullanılarak 250-800 nm dalga boyları aralığında alındı.

Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

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

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı

Örneklerin ısıl geçişleri; $N_{2(g)}$ atmosferinde, 10°C dk^{-1} ısıtma hızında, 55-200°C sıcaklık aralığında, Perkin Elmer Diamond model DSC cihazı ile incelendi.

Elementel analiz cihazı

PPy, PVAc ve PS homopolimerleri ile PVAc/PS/PPy 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; ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda Perkin Elmer Optima 4300DV marka ICP-OES cihazı ile tayin edildi.

X-ışını kırınımı cihazı (XRD)

Polimerlerin XRD spektrumları ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda, Rigaku Marka Ultima-IV Model (Japan) X-Işını Kırınım Cihazı ile dalga boyu 1,54018 Å olan Cu K_α ışınları ile 2°/dakika tarama hızında 10-60° aralığında alındı.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üçlü kompozit filmlerinin yüzeyleri altın kaplanarak SEM fotoğrafları, JEOL JSM 6060 LV model SEM cihazı ile Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde; yine altın kaplanmış PPy, PVAc, PS ve üçlü kompozitlerin yüzey fotoğrafları ise ODTÜ Merkezi Laboratuvarda QUANTA 400F model SEM cihazı ile alındı.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

PVAc, PS ve düzgün bir film halinde elde edilebilen kompozit filmlerine ait AFM görüntüleri, Vecoo MultiMode V model Atomik Kuvvet Mikroskobuyla tapping modunda, 241-336 kHz frekans aralığında Vecoo marka RTESP7 model Si uç ile elde edildi.

Çekme-germe cihazı

SHIMADZU AG-I Model 5 kN çekme-germe cihazı ile 1 mm/dak hızla çekme-germe testleri yapıldı.

3.2. Polipirol Sentezi

Polipirol sentezinde, yükseltgen olarak $FeCl_3$, çözücü olarak su kullanıldı. $n_{monomer}/n_{yükseltgen}$ oranı 1/2 olacak şekilde 3 mL (0,04 mol) pirol ve 13 g (0,08 mol) $FeCl_3$ alındı. Önce $FeCl_3$ üç boyunlu balona konulup üzerine 70 mL su ilave edildi ve $N_{2(g)}$ atmosferinde 20 dakika karıştırıldı. Daha sonra 70 mL su+pirol karışımı damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Karışım ilavesi bittikten sonra, ortam sıcaklığı 25-30^oC aralığında tutularak 40 dakika daha karıştırıldı. Bu süre sonunda $N_{2(g)}$ kapatılarak 24 saat boyunca aynı şartlarda karıştırma işlemine devam edildi. Elde edilen PPy, gouch krozesinde, su trompuyla, 90^oC daki sıcak su ile yıkandı. Süzüntü berrak oluncaya kadar yıkama işlemine devam edildi. Süzüntüdeki $FeCl_3$ varlığı KSCN ile test edildi ve $[FeSCN]^{2+}$ (Demir-3-tiyosiyanat) kompleksinin kırmızı rengi görülmeyinceye kadar yıkama sürdürüldü. Fe^{3+} ile tiyosiyanat $[SCN]^-$ iyonları arasında meydana gelen kompleksin oluşum tepkimesi şöyledir:

$$Fe^{3+} + [SCN]^- \rightleftharpoons [FeSCN]^{2+}$$

Elde edilen ürün vakum etüvünde, 70^oC'daki etüvde 24 saat kurutuldu. Bu işlemler sonucunda %93 verimle PPy elde edildi.

3.3. PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozitlerinin Sentezi

PVAc/PS/PPy iletken üçlü kompozitlerinin sentezinde, yükseltgen olarak $FeCl_3$, çözücü olarak su kullanıldı. PPy sentezinde olduğu gibi üçlü kompozit sentezlerinde de $n_{monomer}/n_{yükseltgen}$ oranı 1/2 olarak alındı. 5 farklı yüzdede PPy içeren kompozitler sentezlendi. Öncelikle her bir yüzdeden 10 g hazırlamak üzere hesaplamalar yapıldı. Çizelge 1.1'de sentezlerde kullanılan PVAc, PS, $FeCl_3$, pirol miktarları ve elde edilen kompozitlerin yüzde PPy içerikleri görülmektedir. Kompozitlerin sentezinde önce $FeCl_3$ tartılarak üç boyunlu balona konuldu, üzerlerine su ilave edilerek 10 dakika karıştırıldı. Sonra üzerine kloroform içinde çözünmüş PVAc ve PS ilave edildi ve 10 dakika $N_{2(g)}$ geçirilerek karıştırıldı. Daha sonra su+pirol karışımı damla damla ilave edildi. Pirol çözeltisi ilavesi bittikten sonra N_2 gazı ortamdan kaldırılarak elde edilen karışım 25-30^oC sıcaklık aralığında tutulup 24 saat karıştırıldı.

Tepkime sonunda elde edilen kompozitten kloroform buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Ardından PPy de olduğu gibi süzme, yıkama ve kurutma işlemleri gerçekleştirildi. Kompozitin gerçek (deneysel) PPy içeriği (%, m/m) gravimetrik olarak tayin edildi.

3.4. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozit Filmlerinin Hazırlanması

PPy'nin zayıf mekanik özellikleri sebebiyle kırılgan ve dayanıksız filmleri elde edilebilmiştir. PPy'nin ısıl, mekanik ve bazı fiziksel özelliklerini geliştirerek iletken ve dayanıklı filmler elde etmek amacıyla PVAc/PS/PPy üçlü kompozit filmleri hazırlandı. Kompozit bileşenlerinin çözündüğü çözücüler bir araya getirilerek kompoziti çözen çözücü karışımı elde edildi. Bu amaçla her bir kompozitten 1,5 g alınarak üzerlerine 7 mL kloroform, 7 mL tetrahidrofuran ve 7 mL diklormetan içeren çözücü karışımı eklendi. Kompozitin çözünmesi için 3 gün manyetik karıştırıcıda bekletildi. Çözme işlemi gerçekleştirildikten sonra çözünen kompozitler 6 cm çapında petri kaplarına dökülerek kontrollü buharlaştırma işlemi gerçekleştirildi. %8, %26 ve %46 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerin tek parça halinde filmleri elde edildi. Kompozitlerde iletken bileşen olan PPy yüzdesinin artmasıyla kırılgan hale gelen ve %68 ve %90 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin ise tek parça halinde homojen filmleri elde edilemedi. Elde edilebilen filmler önce oda sıcaklığında daha sonra 70°C'de vakum etüvünde 24 saat kurutuldu.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. PPy'nin ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozitlerinin Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Tayini Sonuçları

Sentezlenen PPy ve üçlü kompozitlerin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir:

Çizelge 4.1. PPy'nin ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri

Kompozit, Polimer (%, m/m)	**PPy'nin polimerleşme verimi (%, m/m)**	**İletkenlik (Scm^{-1})**	**Kütle Manyetik Duyarlılık ($X_g, cm^3/g)x10^7$**	**Yığın Yoğunluk (g/cm^3)**
PVAc/PS/PPy (%46/%46/%8)	90	$1,25x10^{-4}$	8,7	0,92
PVAc/PS/PPy (%37/%37/%26)	92	$9,30x10^{-4}$	16	0,71
PVAc/PS/PPy (%27/%27/%46)	95	$1,02x10^{-3}$	40	0,70
PVAc/PS/PPy (%16/%16/%68)	96	$1,94x10^{-3}$	71	0,68
PVAc/PS/PPy (%5/%5/%90)	98	$2,37x10^{-3}$	132	0,66
PPy	93	$2,45x10^{-3}$	28	0,58
PVAc	-	-	-	1,19
PS	-	-	-	1,05

Kimyasal yöntemle sulu ortamda $n_{monomer}/n_{yükseltgen}$ oranı 1/2 alınarak sentezlenen PPy'nin oda sıcaklığında $2,45x10^{-3}$ S cm^{-1} iletkenliğe sahip olduğu görüldü. Çizelge 4.1'de PPy'nin kütlece %93 verimle elde edildiği ve yoğunluğunun 0,58 g cm^{-3} olarak bulunduğu görülmektedir.

PPy üzerine yapılan bazı çalışmalarda, kimyasal yöntemle $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, vb. dopantlarla, değişen monomer/yükseltgen oranları (1:1, 1:2, 1:3) kullanılarak, sulu veya susuz ortamlarda, çeşitli organik çözücüler içinde (C_2H_5OH, CH_3OH ve $CHCl_3$), 0°C ile 25°C aralığındaki sıcaklıklarda, 3-24 saat aralığındaki sürelerde polimerleşme ile PPy elde edilmiştir [Vishnuvardhan ve ark., 2006; Gu ve ark., 2009]. Yapılan bu çalışmalarda elde edilen PPy'lerin iletkenlikleri $10\text{-}10^{-4}$ S cm^{-1} aralığında bulunmuştur. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda; sentezlenen PPy'nin iletkenliğinin, literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

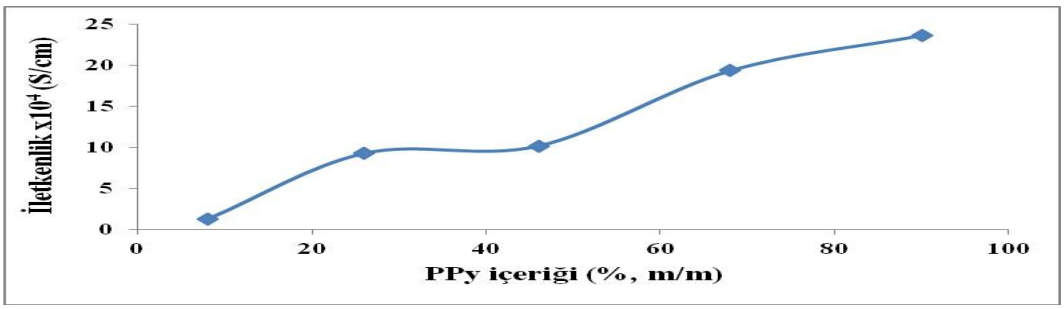
Yapılan bir çalışmada [Han ve ark., 2001]; kompozitin elektriksel iletkenliğinin genellikle doping düzeyine bağlı olduğu tespit edilmiştir. Belirli dereceye kadar doping düzeyinin yükselmesiyle, kompozitin elektriksel iletkenliğinin de yükseldiği belirlenmiştir.

Çakmak ve ark (2004) tarafından sentezlenen PDMS/CF/PPy kompozitin iletkenliğinin kompozit bileşenlerinin kütle oranlarına göre değiştiği görülmektedir. PDMS yalıtkan bir polimer olduğu için PDMS içeriği arttıkça, kompozitin iletkenliği azalmaktadır. Fakat sistem iki tane iletken polimer içerir ve iletkenliğe asıl katkı da PPy'den gelir. Bunun nedeni, saf PPy'nin iletkenliğinin saf karbon lif (CF)' den daha yüksek olmasıdır [Çakmak ve ark., 2004]. Buna bağlı olarak kimyasal polimerleşme ile elde edilen PPy'nin iletkenliğinin çözücü, sentez yöntemi, dopant miktarı ve yapısı, nem, pH, tepkime süresi ve tepkime sıcaklığından etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır [Han ve ark., 2001; Lee ve ark., 2001; Aguilar-Hernández ve ark., 1998; de la Plaza ve Izquierdo, 2006].

Sentezlediğimiz PPy'nin $+28x10^{-7}$ değerinde manyetik duyarlılık değerine sahip olduğu bulundu. Buradan PPy'nin polaron yapıda olduğu sonucuna ulaşıldı. Bu sonuç, PPy'nin paramanyetik özellikte olduğunu ve iletkenlik mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.

PVAc/PS/PPy kompozitlerindeki PPy'nin polimerleşme verimi sonuçlarına bakıldığında, kompozitteki PVAc ve PS miktarlarının artışıyla genellikle PPy'nin polimerleşme veriminin düştüğü görülmektedir. Bu durum, PVAc ve PS miktarlarının artışıyla sentez ortamının yoğunluğunun artması ve yalıtkan PVAc ve PS matriksinin, pirol monomerlerinin ve oluşturduğu makroradikallerin polimerleşmek üzere bir araya gelmelerini difüzyon bariyeri oluşturarak zorlaştırmasından kaynaklanabilir. Bilindiği üzere PVAc ve PS yalıtkan polimerlerdir. Buna bağlı olarak PVAc/PS/PPy iletken kompozitlerinin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri kompozit içindeki yalıtkan miktarı arttıkça azalma göstermektedir (Şekil 4.1).

En yüksek iletkenlik $2{,}37 \times 10^{-3}$ S cm^{-1} ile %90 PPy içeren PVAc/PS/PPy kompozitinde, en düşük iletkenlik $1{,}25 \times 10^{-4}$ S cm^{-1} ile %8 PPy içeren PVAc/PS/PPy kompozitinde bulunmuştur.



Şekil 4.1. Oda sıcaklığında kompozitlerin iletkenliğinin PPy içeriği (%, m/m) ile değişim grafiği

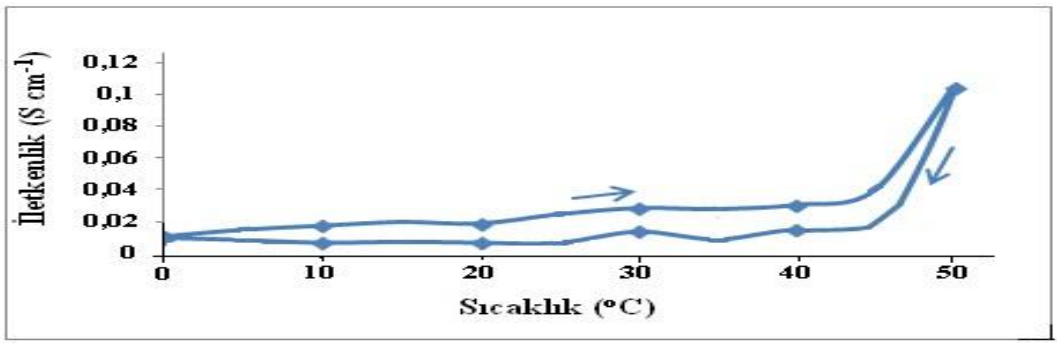
İletken polimerlerin iletkenlik aralığının genellikle 10^{-6}-10^{2} S cm^{-1} aralığında olduğu göz önünde bulundurulduğunda, PVAc ve PS gibi yalıtkan polimerin varlığında dahi kompozitlerin oldukça yüksek iletkenlik gösterdiği görülmektedir [Skotheim ve ark., 1998]. Kompozit içindeki PPy miktarının artmasıyla elektroaktif merkezlerin sayısı artmakta dolayısıyla iletkenlikte de artma gözlenmektedir [Sarı ve ark., 2002].

Manyetik duyarlılık değerleri PVAc/PS/PPy kompozitlerinde pozitif değer bulunduğundan bu kompozitlerin paramanyetik özellikte olduğu ve iletkenlik mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğü anlaşıldı [Gök ve ark., 2004].

Çizelge 4.1'de PVAc/PS/PPy kompozitlerinin yoğunluk değerleri görülmektedir. PVAc ve PS içeriği en fazla olan PVAc/PS/PPy(%46/%46/%8) kompozitinin en yüksek yoğunluğa sahip olduğu, PVAc ve PS içeriği en az olan PVAc/PS/PPy(%5/%5/%90) kompozitinin de en düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir. PVAc ve PS'nin yoğunlukları sırasıyla 1,19 ve 1,05 g cm^{-3} olup bu değer PPy'nin yoğunluğundan fazla olduğundan (0,58 g cm^{-3}) kompozitlerdeki PPy yüzdesi arttıkça yoğunluk azalmaktadır.

4.2. PPy'nin ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozitlerinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümü Sonuçları

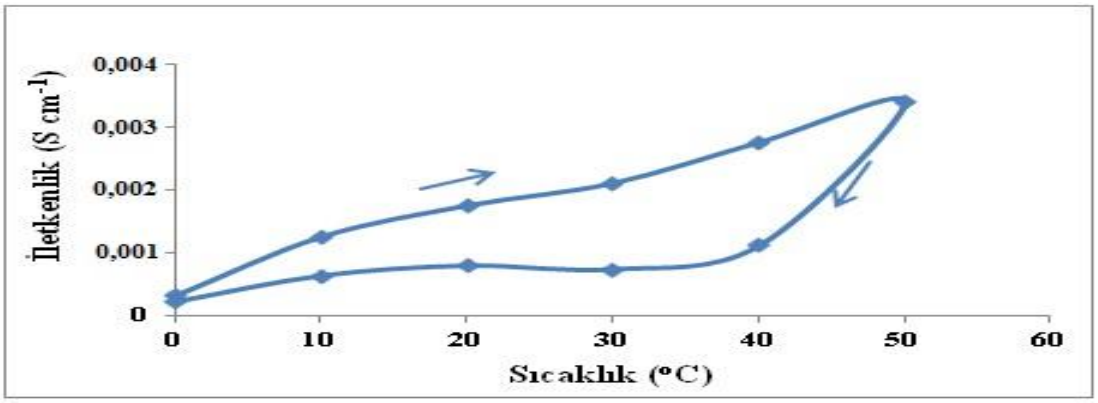
PPy'nin 0°C'dan 50°C'a 10'ar derece artacak ve daha sonra tekrar 50°C'dan 10'ar derece azalarak 0°C'a düşecek şekilde programlanan bilgisayar kontrollü cihaz ile sıcaklığa bağlı iletkenliği ölçüldü. Şekil 4.2'de PPy'in 0-50°C sıcaklık aralığındaki döngüsünde, iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı görülmektedir. PPy'in iletkenliği sıcaklık artışı ile artmış ve azalması ile azalmıştır. İletkenlik değerlerindeki artışlar; artan sıcaklık ile polimer yapısında moleküler hareketliliğin artması, zincir içi ve zincirlerarası yük transferlerinin (hopping) ve iletkenlikten sorumlu yüklerin aktif hale gelmesiyle açıklanabilir [Omastova ve ark., 2003].



Şekil 4.2. PPy'nin iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafiği

PPy'dekine benzer şekilde sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri farklı yüzdelerde PPy içeren PVAc/PS/PPy kompozitleri için de gerçekleştirildi.

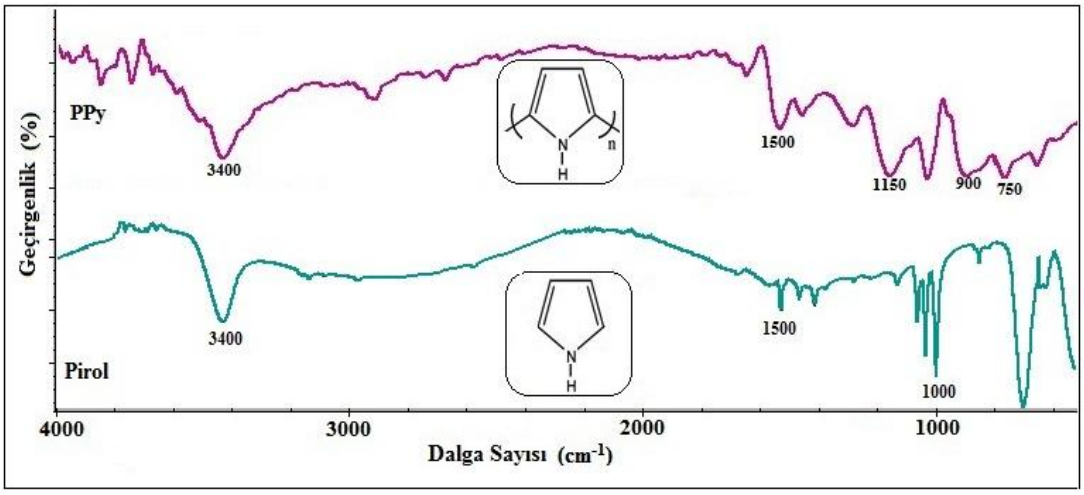
Şekil 4.3' de %46 PPy içeren kompozite ait grafikte kompozitin iletkenliğinin PPy de olduğu gibi sıcaklığın artmasıyla arttığı, sıcaklığın azalmasıyla da düzenli olarak azaldığı gözlenmiştir. Benzer sonuçlar diğer yüzdelerdeki kompozitlerde de gözlendi ve EK-1'de iletkenlik-sıcaklık grafikleri verildi.



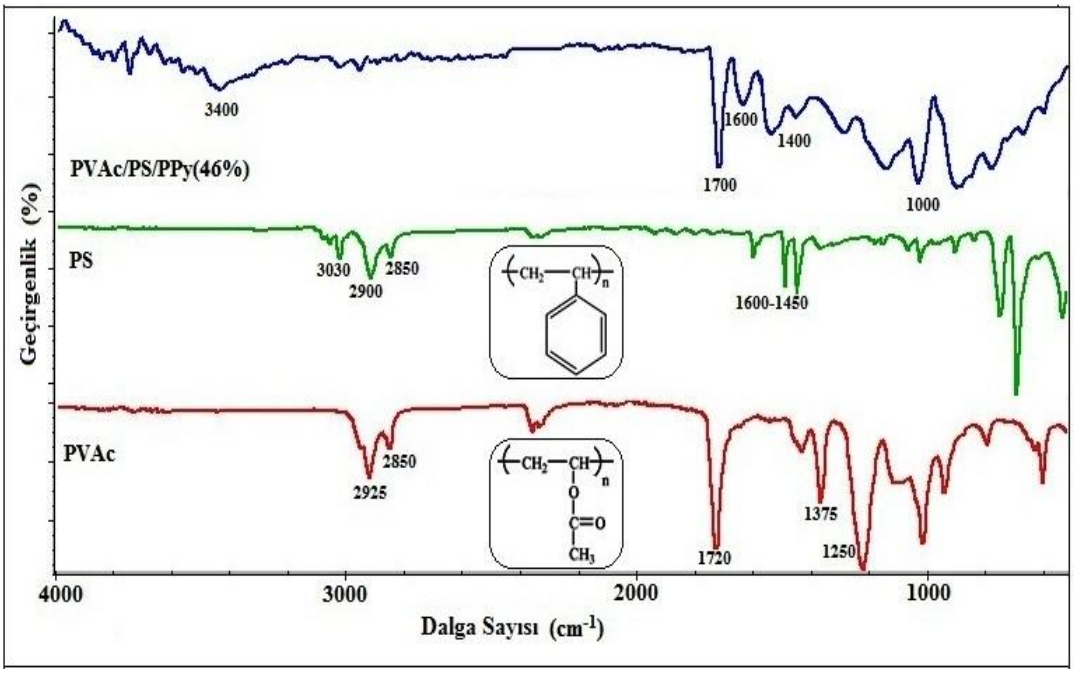
Şekil 4.3. %46 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

4.3. PPy ve Üçlü Kompozitlerin FTIR Analizi Sonuçları

Şekil 4.4 ve 4.5'de pirol, PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy(%27/%27/%46) üçlü kompozitinin başarıyla elde edildiğine dair FTIR spektrumları görülmektedir. Ayrıca PVAc/PS/PPy(%27/%27/%46) üçlü kompozitinin FTIR spektrum verileri Çizelge 4.2'de mevcuttur.



Şekil 4.4. Pirol'ün ve PPy'nin FTIR spektrumları



Şekil 4.5. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy(%27/%27/%46) üçlü kompozitinin FTIR spektrumları

Çizelge 4.2. PVAc/PS/PPy(%27/%27/%46) kompozitinin FTIR spektrum verileri

Dalga sayısı (cm^{-1})	**Titreşim**
3400	N-H
1700	C=O
1600	C_6H_6
1400	CH_3
1250	C-O (simetrik gerilme)
1000	C-O (asimetrik gerilme)

Pirol ve PPy'e ait FTIR spektrumları karşılaştırıldığında polimerleşmeyi destekleyen bandlar görülmektedir. Pirolün spektrumunda 3400 cm^{-1} de N-H gerilmesine karşılık gelen dar ve şiddetli bir pik görülmektedir. PPy'de bu pik konjugasyonun etkisiyle yayvanlaşmıştır. Bu sonuç polimer zincirinde N-H bağının korunduğunu, polimerleşmenin azot atomu üzerinden gerçekleşmediğini göstermektedir [Nicho ve Hu, 2000; Sarı ve ark., 2006]. 1500 cm^{-1} deki benzen halka gerilmesine ve 750 cm^{-1} deki aromatik C-H eğilme titreşimine karşılık gelen pikler benzenin pirolün polimerleşmesinden etkilenmediğini göstermektedir.

Ayrıca 1400-1500 cm^{-1} de aromatik C=C gerilmesine, 3000 cm^{-1}'in hemen üzerinde aromatik C-H gerilme titreşimine karşılık gelen piklerde mevcuttur. Tüm bu veriler ışığında, benzen halkasının polimerleşme sırasında oluşan bağlarda yer almadığı, N-H grubunun korunduğu sonucuna ulaşılmıştır.

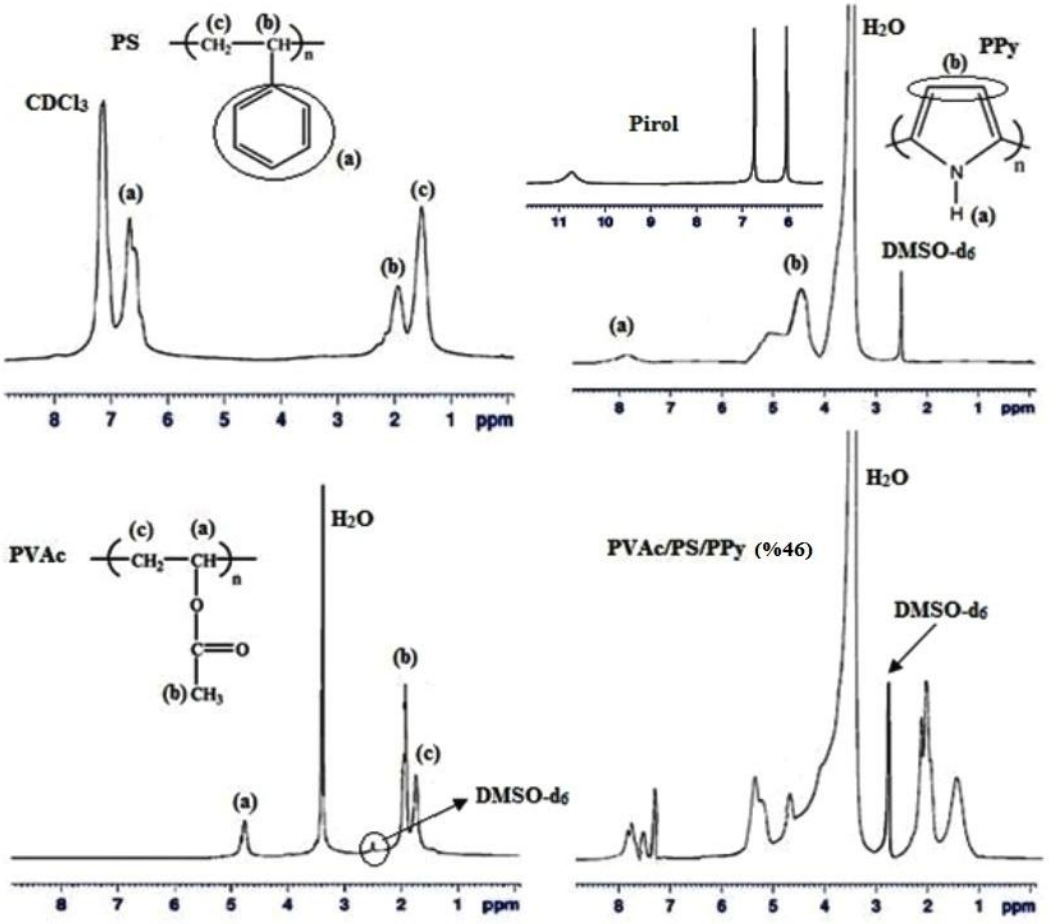
Şekil 4.5'da PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy(%27/%27/%46) üçlü kompozitine ait karşılaştırmalı FTIR spektrumu görülmektedir. Diğer kompozitlere ait FTIR spektrumları da bu sonuçlarla benzerlik göstermektedir.

PVAc'nin ve PS'nin spektrumunda olup PPy'de bulunmayan 2925 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} deki alifatik C-H gerilmelerine karşılık gelen pikler, 1720 cm^{-1}'deki C=O gerilmesi (RCOOR′ için), aromatik C=C gerilmesine karşılık gelen 1600-1450 arasındaki pikler, 3025 cm^{-1}'deki aromatik C-H gerilmesi ve C-O gerilmesine karşılık gelen 1250 cm^{-1}'deki pik yine kompozit oluşumunu desteklemektedir [Elashmawi ve ark., 2008; Selvasekarapandian ve ark., 2006].

Sonuç olarak, kompozit için elde edilen FTIR spektrumunda polipirolle benzerlikler olmakla birlikte, kompozitteki PVAc ve PS gruplarının etkisiyle bazı kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar neticesinde, bazı piklerin yerleri değişmiştir ama sonuçta yapıda hem PVAc ve PS'nin hem de PPy'nin olduğunu kanıtlayan pikler yer almaktadır. Bu sonuçlara bakarak PPy, PVAc ve PS'nin homojen bir karışım oluşturduğunu söyleyebiliriz. Benzer sonuçlar diğer üçlü kompozitlerde de gözlendi ve EK-2'de verildi.

4.4. PVAc, PS, PPy ve PVAc/PS/PPy(%46) Üçlü Kompozitin ^{1}H-NMR Sonuçları

Polimer ve kompozitlerin farklı kimyasal çeyreye sahip protonlarının kimyasal kayma değerlerini belirlemek, polimer ve kompozit oluşumunu desteklemek için ^{1}H-NMR spektrumları alındı. Dötero kloroform ($CDCl_3$) çözücüsü içinde alınmış PS'nin ve dötero DMSO (DMSO-d_6) çözücüsü içinde alınmış pirol, PVAc, PPy, %46 PPy içeren üçlü kompozitin ^{1}H-NMR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.6'da ve her birinin ayrı ^{1}H-NMR spektrumları da EK-3'te verilmiştir.



Şekil 4.6. PVAc, PS, PPy ve PVAc/PS/PPy(%46) üçlü kompozitin ^{1}HNMR spektrumları

Sentezlerde kullanılan yalıtkan polimerler olan PVAc ve PS hazır olarak alınmış olup belirtilen çözücülerde ^{1}H-NMR spektrumları alınmıştır. PS'ye ait spektrum incelendiğinde metil protonlarına ait kimyasal kayma değerinin 1,5-2 ppm aralığında, fenil halkası protonlarına ait kimyasal kayma değerlerinin 6,5-7 ppm aralığında olduğu görülmektedir [Deveci ve ark., 2012]. PVAc'de ise metil protonlarına ait kimyasal kayma değerleri spektrumda da belirtildiği gibi 4,75 ppm ve 1,5-2 ppm aralığındadır [Teodorescua ve ark., 2004].

PPy'nin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde yaklaşık 8 ppm'de gözlenen kimyasal kayma pirol halkasındaki azota bağlı protona aittir. 4,5 ppm'de gözlenen zayıf kimyasal kayma ise heteroatomun β pozisyonundaki protonlarını göstermektedir.

Pirolün ^{1}H-NMR spektrumunda yaklaşık 7 ppm'de gözlenen heteroatomun(azotun) α pozisyonundaki protonlara ait kimyasal kaymanın PPy'nin ^{1}H-NMR spektrumunda gözlenmemesi polimerleşmenin α karbonları üzerinden yürümüş olabileceğini göstermektedir [Wanga ve ark., 2008]. %46 PPy içeren üçlü kompozitin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde ise her üç bileşene ait kimyasal kaymaların spektrumda gözlenmesi PVAc/PS/PPy üçlü kompozit oluşumunu desteklemektedir.

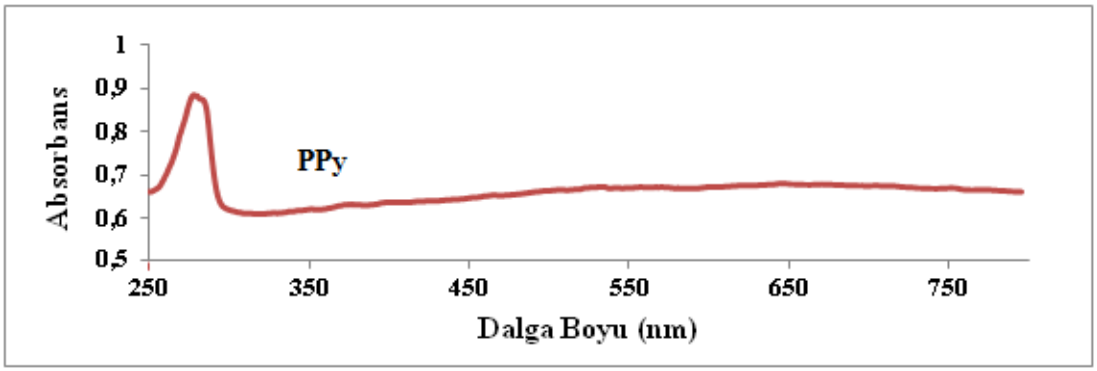
4.5. PPy ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozitlerin UV-GB Spektrumu Sonuçları

PPy ve Üçlü kompozitlerin kloroform, diklormetan ve tetrahidrofuran karışımı içinde 2,25x10^{-4} g/mL derişimde çözeltileri hazırlanarak UV-GB spektrumları alındı ve elektronik geçişleri incelendi. Çizelge 4.3'de PPy ve üçlü kompozitlerin UV-GB spektrumunda görülen maksimum soğurma dalga boyları listelenmiştir.

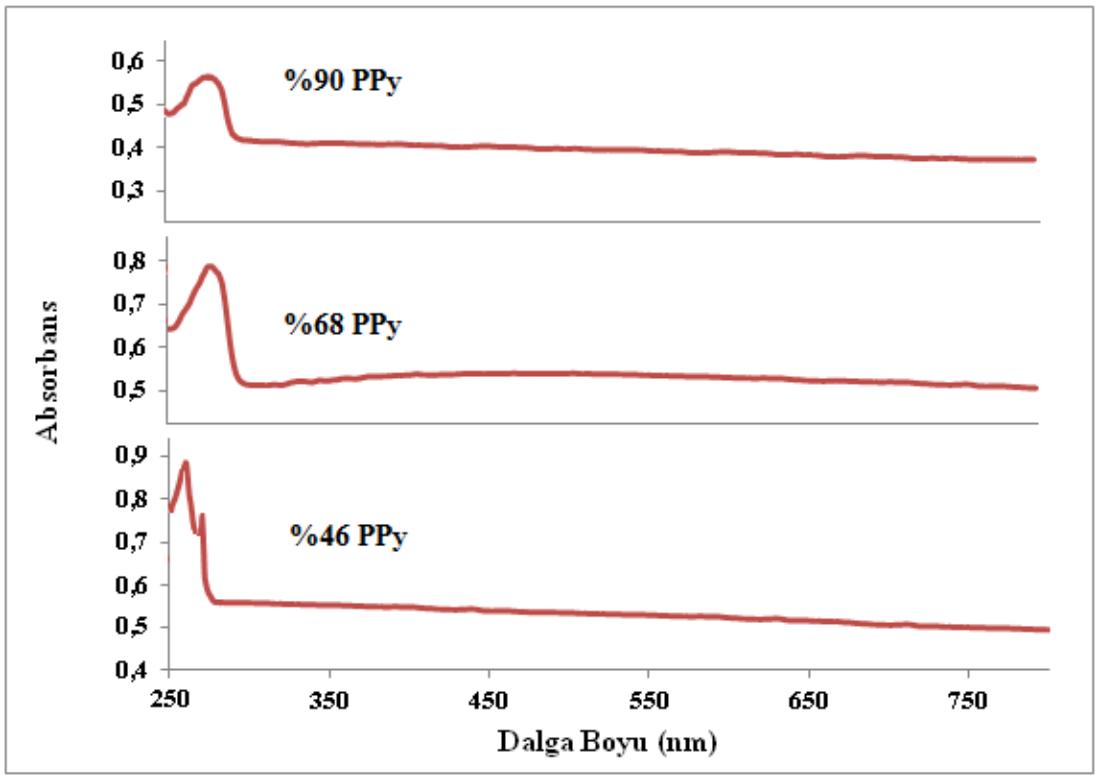
Çizelge 4.3. PPy ve üçlü kompozitlerin UV-GB spektrumunda görülen maksimum soğurma dalga boyları

%PPy İçeriği	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)
8	259	269	285
26	259	269	285
46	262	269	-
68	277	-	-
90	277		
PPy	280	-	-

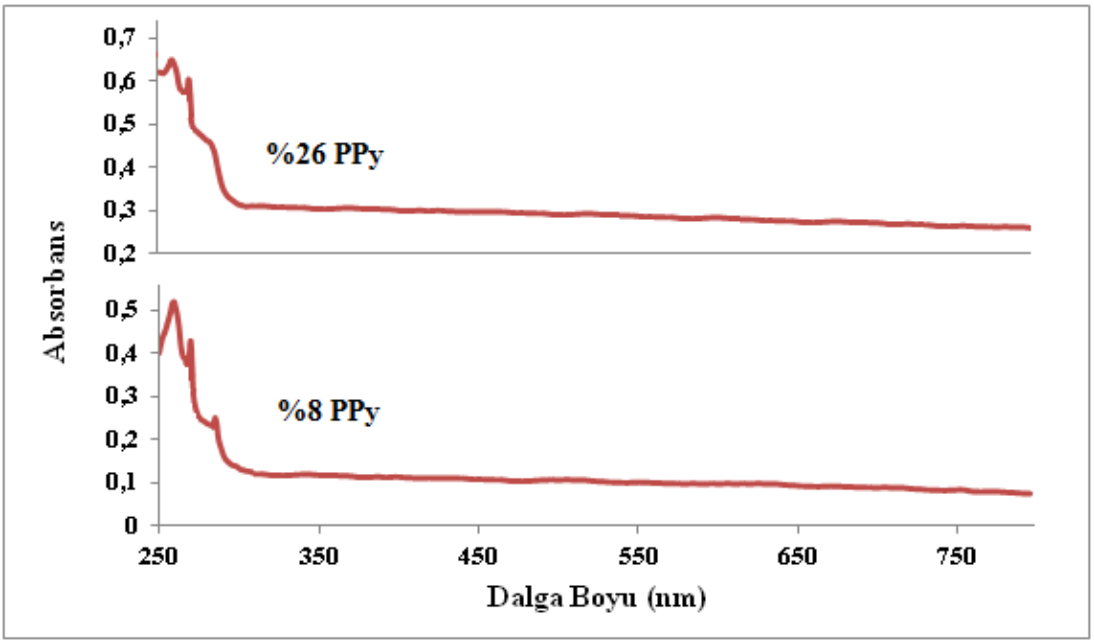
Pirol monomerinin UV-GB spektrumunda tek bir karakteristik soğurma dalga boyu vardır. Bu 235 nm'de görülür [Erdik, 2008]. PPy'nin UV-GB spektrumunda ise 280 nm'de geniş tek bir band gözlendi (Şekil 4.7). %90 ve 68 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerin UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.8) da gözlenen bu band, polimer zincirinde bulunan çift bağların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmekte ve polimer zincirindeki birbirine komşu merlerdeki konjugasyonu göstermektedir [Eraldemir ve ark., 2008].



Şekil 4.7. PPy'nin UV-GB spektrumu



Şekil 4.8. %46, %68, ve %90 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerin UV-GB spektrumu



Şekil 4.9. %8 ve %26 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerin UV-GB spektrumu

%46 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerin UV-görünür bölge spektrumunda 262 ve 269 nm'de iki band gözlendi. İlk band, polimer zincirinde bulunan fenil grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini göstermektedir. İkinci band, yapıda bulunan karbonil grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir [Elashmawi ve ark., 2008; Gantchev ve Mihailov, 1998]. %26 ve 8 PPy içeren üçlü kompozitlerin UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.9) ise diğer kompozitlerden farklı olarak 285 nm'de polimer zincirindeki radikalik katyonların varlığından kaynaklanabilecek zayıf bir pik daha görüldü [Gangopadhyay ve ark., 2001]. %8'lik kompozitte bu pik oldukça belirgin olmasına rağmen, kompozitteki PPy yüzdesinin artışıyla kaybolmaya başlamıştır. Bu durum, yüksek oranda PVAc ve PS varlığından dolayı radikalik katyonların polimer oluşturmak üzere birbirlerine yaklaşımının engellenmesinden kaynaklanabilir.

4.6. Isıl Analiz Sonuçları

İletken polimerlerin bazı uygulamalarda kullanımı ısıl kararlılıklarına bağlıdır. Bu nedenle sentezlenen polimerlerin TGA ve DSC analizleri yapılarak ısıl özellikleri incelenmiştir.

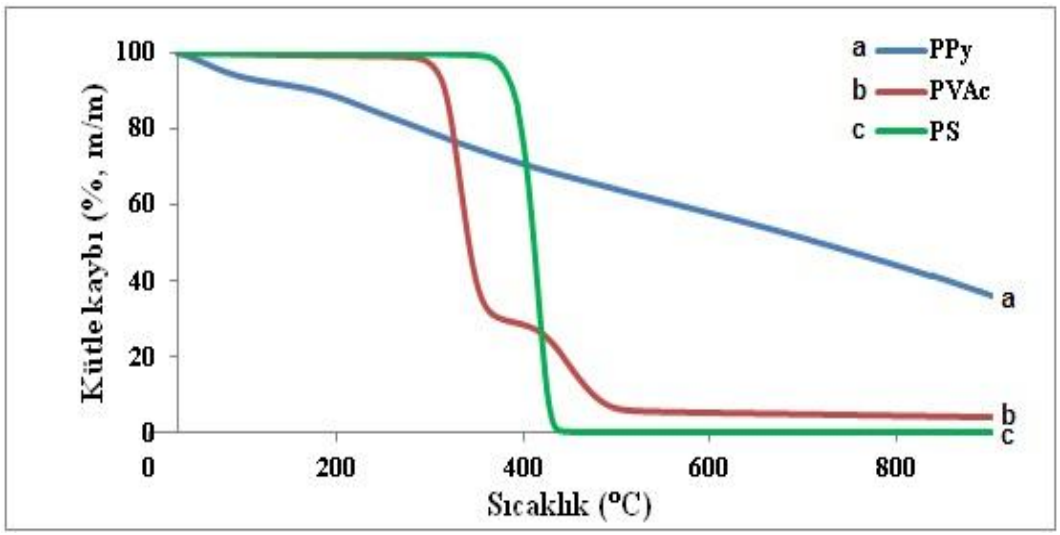
4.6.1. PVAc, PS, PPy ve üçlü kompozitlerin TGA analizi

PVAc, PS ve PPy'nin termogravimetrik analizi sonuçları Şekil 4.10'da, üçlü kompozitlerin termogravimetrik analizi sonuçları Şekil 4.11'de ve her birinin ayrı TGA spektrumları da EK-4'te verilmiştir. Gözlenen bozunma sıcaklıkları (T_b, T_{mak}, T_s), bozunmadan sonra kalan madde miktarları (BKM) Çizelge 4.4'de görülmektedir. Çizelge'den görüldüğü gibi PS ve PPy hariç diğer tüm kompozitler Bozunma I ve Bozunma II olarak verilen iki basamakta ısıl bozunma göstermiştir.

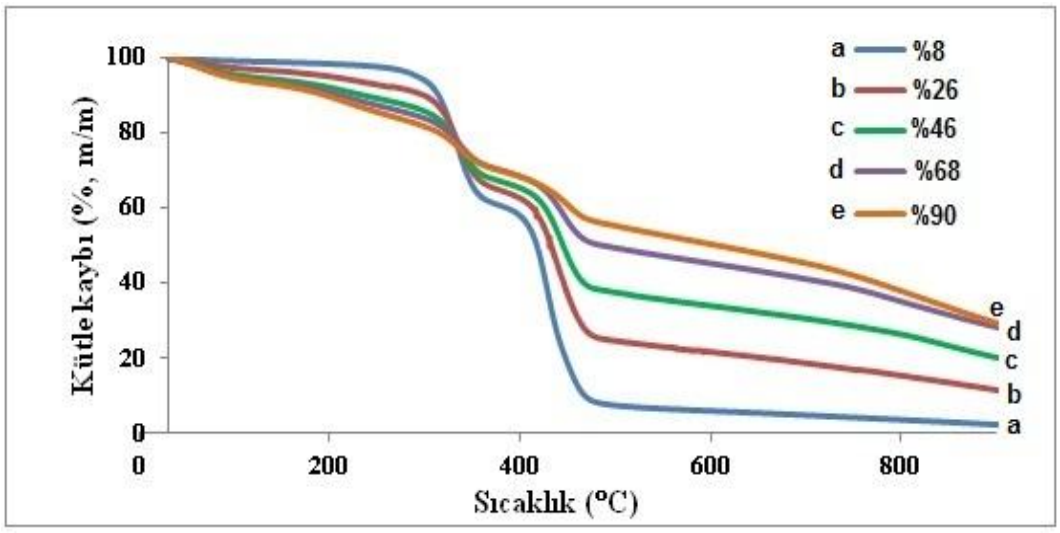
Çizelge 4.4. PVAc, PS, PPy ve üçlü kompozitlerin TGA analiz sonuçları

Polimer, Kompozit	**Bozunma (I)**			**Bozunma(II)**			**900°C'da BKM (%, m)**
	T_b (°C)	T_{mak} (°C)	T_s (°C)	T_b (°C)	T_{mak} (°C)	T_s (°C)	
PVAc	312	332	352	424	456	488	4
PS	388	406	424	-	-	-	0
PVAc/PS/PPy(%8)	306	330	354	412	435	458	2
PVAc/PS/PPy (%26)	310	334	358	418	441	464	11
PVAc/PS/PPy (%46)	312	335	358	424	444	465	20
PVAc/PS/PPy (%68)	314	336	358	428	446	465	28
PVAc/PS/PPy (%90)	318	339	360	430	448	465	29
PPy	176	-	-	-	-	-	35

T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_{mak}: Maksimum bozunma sıcaklığı
T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık
BKM: Bozunmadan kalan madde miktarı



Şekil 4.10. PVAc, PS ve PPy'nin TGA eğrileri



Şekil 4.11. PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin TGA eğrileri

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.10 incelendiğinde PPy'nin tek basamakta bozunduğu görülmektedir. Bununla birlikte 100°C'nin altında polimer yapısında absorplanmış çözücü, nem, monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kayıpları da mevcuttur. Bilindiği gibi PPy higroskopik bir maddedir ve 100°C'e ısıtma sırasında absorplanmış su buharlaşmakta ve bu aşamada kütlece %7 oranında bir kütle kaybı görülmektedir [Omastova ve ark, 2003]. PPy'nin 176°C'da başlayan keskin bozunma basamağı polimer yapısından dopant anyonlarının uzaklaşarak PPy zincirlerinin bozunmasının oluştuğunu göstermektedir.

176°C'dan sonra bozunma daha yavaş bir şekilde devam etmekte ve 900°C'da polimerin %35'i ortamda bulunmaktadır.

PPy üzerine gerçekleştirilen başka bir çalışmada da 110°C ve 220°C sıcaklığında benzer bozunmaların gözlendiği rapor edilmiştir [Batool ve ark., 2012].

Kompozitin diğer bileşenleri olan PS ve PVAc'nin TGA analizi sonucu elde edilen termogramları Şekil 4.10'da verilmiştir. PS; 388-424°C sıcaklıkları arasında PPy'de olduğu gibi tek basamaklı bir bozunma göstererek kütlesinin tamamını kaybetmektedir [Tai ve ark., 2010]. PVAc ise 312-352°C ve 424-488°C olmak üzere iki aşamalı bozunma göstermiştir ve bozunmadan kalan madde miktarı %4 olarak bulunmuştur [Eraldemir ve ark., 2008].

PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin TGA analizi sonucu elde edilen termogramlar Şekil 4.11.'de verilmiştir. PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin iki basamakta bozunduğu gözlenmiştir. 200°C'ye kadar olan bozunmada polimer yapısında absorplanmış olan küçük mol kütleli monomer, çözücü ve oligomer gibi bileşenler uzaklaşmaktadır. PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin T_b sıcaklıkları, polimerlerin T_b sıcaklıkları aralığındadır.

Başlangıç bozunma sıcaklıklarına göre (T_b); üçlü kompozitler içinde en yüksek bozunma sıcaklığı 318°C ile %90 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitinde, en düşük bozunma sıcaklığı ise 306°C ile %8 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitinde gözlendi. Üçlü kompozitlerde başlangıç bozunma sıcaklıklarının PPy miktarındaki artışla arttığı görülmektedir.

PPy'daki -NH gruplarının varlığı, kompozite katılan diğer bileşenler ile aralarında hidrojen bağları ve dağılma kuvvetleri gibi ikincil kuvvetlerin etkin olmasına sebep olur. Bu etkileşimler, PPy ile hazırlanan kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinde iyileşme sağlar. PPy'deki -NH grupları ile hazırlanan üçlü kompozitlerin bileşenlerinden biri olan PVAc'deki -COOR grupları arasında hidrojen bağlarının olması bozunma sıcaklığını artıracaktır [Chakraborty ve ark., 1999].

Ayrıca yüksek sıcaklıklarda polimer zincirlerinin bozunması ile oluşan makroradikallerin tekrar birleşmesi ile yeniden düzenlenmelerin oluşması da bozunma sıcaklığını artırabileceği şeklinde açıklanabilir. Bu şekilde PPy'nin T_b sıcaklığı 176^oC iken üçlü kompozitlerinin hazırlanması ile T_b sıcaklığı 306-318^oC aralığında bulunmuştur. Bu da PPy'nin ısıl kararlığının arttığının bir göstergesidir.

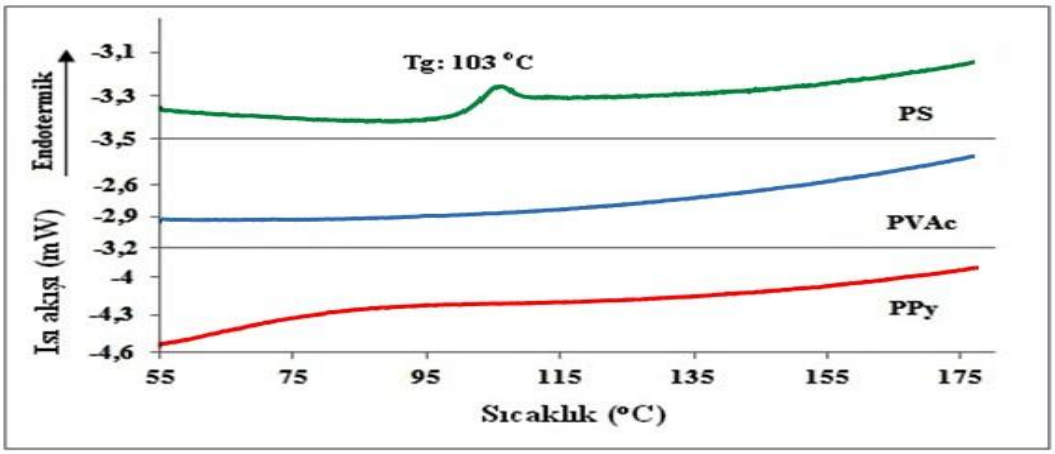
Çizelge 4.4 incelendiğinde, kompozitlerdeki PPy yüzdesi azaldıkça maksimum ve son bozunma sıcaklıklarında azalma gözlendi. 900^oC'da bozunmadan kalan madde miktarları da kompozitteki PPy artışına paralel olarak artmaktadır. Kimyasal yöntem ile PPy sentezinin yapıldığı yüksek yoğunluklu polietilen/montmorillonit/maleik anhidrit aşılanmış yüksek yoğunluklu polietilen/polipirol (HDPE/MMT/HDPE-aşı-MAH/PPy) nanokompozitlerinin hazırlandığı benzer bir çalışmada [Abron ve ark., 2011]; bozunmadan kalan madde miktarlarının da kompozitteki PPy miktarındaki artış ile arttığı belirtilmiş ve nanokompozitlerin ısıl kararlılıkları iyileştirilmiştir. Bu veriler ışığında; çeşitli yüzdelerde PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin senteziyle, PPy'nin ısıl kararlılığının artırıldığı söylenebilir.

4.6.2. PVAc, PS, PPy ve üçlü kompozitlerin DSC analizi

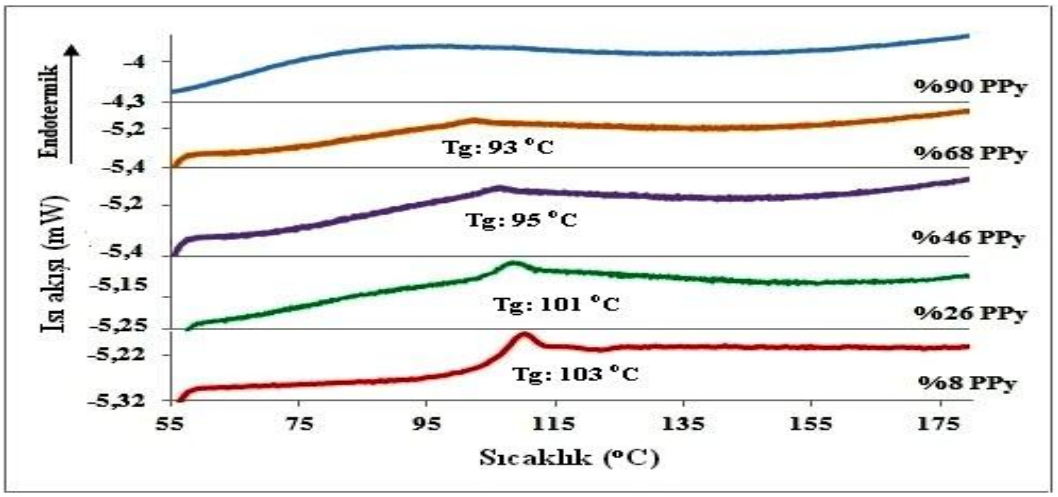
Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını, kristal erime sıcaklıklarını ve faz geçişlerini belirlemek için çok kullanılan bir tekniktir. PVAc, PS, PPy ve üçlü kompozitlerin DSC analizi sonucu elde edilen eğriler karşılaştırmalı olarak Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de ve her birinin ayrı DSC eğrileri de EK-5'te verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen endotermik geçişlerin gözlendiği sıcaklıklar Çizelge 4.5'de görülmektedir. 93-103°C arasında gözlenen bu endotermik geçişler polimer ve üçlü kompozitlerdeki PS'nin camsı geçiş sıcaklığına (T_g) karşılık gelmektedir. DSC analizlerinde ısıl tarama 55^oC'dan başlatıldığı için PVAc'nin T_g değeri olan 28^oC DSC eğrisinde gözlenemedi.

Çizelge 4.5. PVAc, PS, PPy ve üçlü kompozitlerin DSC analizi sonuçları

Kompozit, Polimer	T_g (°C)
PVAc/PS/PPy(%8)	103
PVAc/PS/PPy(%26)	101
PVAc/PS/PPy(%46)	95
PVAc/PS/PPy(%68)	93
PVAc/PS/PPy(%90)	-
PPy	-
PVAc	-
PS	103



Şekil 4.12. PVAc, PS ve PPy'nin DSC eğrileri



Şekil 4.13. PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerin DSC eğrileri

Şekil 4.12 incelendiğinde PPy ve PVAc'nin ekzotermik ve endotermik geçişler göstermedikleri, PS'nin ise 103°C'da bir endotermik geçiş gösterdiği görülmektedir. 103°C'da gözlenen bu endotermik geçiş PS'nin camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelmektedir [Nassar ve ark., 2009]. PPy'nin DSC eğrilerinde T_g ve T_m değerlerinin gözlenemediği literatürdeki çalışmalarda da belirtilmektedir [Kang ve ark., 1991]. Çizelge 4.5 incelendiğinde PVAc/PS/PPy(%90) üçlü kompoziti hariç PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin PS'ye benzer şekilde bir endotermik geçiş gösterdiği görülmektedir. Bu geçişin PS'ye ait olduğu; PS oranının yüksek olduğu kompozitlerde T_g açıkça gözlenebilirken, PS oranının düşük olduğu %90 PPy içeren kompozitte ise T_g'ye ait omuzun kaybolduğu görülmektedir. Bu nedenle %90 PPy içeren PVAc/PS/PPy (%5/%5/%90) üçlü kompozit yüksek oranda PPy içerdiği için DCS eğrisi saf PPy'ye benzemekte ve herhangi bir endotermik geçiş görülmemektedir.

4.7. PPy ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozitlerin Elementel Analiz Sonuçları

Sentezlenen PPy ve üçlü kompozitlerin bileşimini aydınlatmak amacıyla elementel analizleri yapıldı. PPy'nin teorik olarak hesaplanan %C, %H ve %N içerikleri ve elementel analiz sonucu bulunan veriler Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi elde edilen deneysel veriler ve hesaplanan sonuçlar birbirine yakındır. Bu sonuç pirol monomerinden başarılı bir şekilde PPy sentezlendiğini gösterir.

Çizelge 4.6. PPy'nin, PVAc'nin, PS'nin ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin elementel analiz sonuçları

		%C	%N	%H
PVAc/PS/PPy(%8)	Deneysel	74,34	1,35	6,42
	Hesaplanan	73,75	1,66	7,32
PVAc/PS/PPy(%26)	Deneysel	73,05	6,67	7,00
	Hesaplanan	73,32	5,42	7,33
PVAc/PS/PPy(%46)	Deneysel	72,89	8,52	7,08
	Hesaplanan	72,83	9,20	7,39
PVAc/PS/PPy(%68)	Deneysel	72,71	12,00	7,40
	Hesaplanan	72,30	13,60	7,43
PVAc/PS/PPy(%90)	Deneysel	71,12	16,98	7,86
	Hesaplanan	71,76	18,00	7,48
PPy	Deneysel	70,05	18,32	7,90
	Hesaplanan	71,54	20,86	7,45
PVAc	Deneysel	51,82	-	7,36
	Hesaplanan	55,75	-	7,00
PS	Deneysel	89,68	-	6,51
	Hesaplanan	92,17	-	7,68

PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin element analizi sonuçları da Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi, üçlü kompozitlerin içerdiği %C, %N ve %H'nin deneysel verileri ve hesaplanan değerleri birbirine yakın bulunmuştur. Bu sonuçlar PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir.

4.8. PPy ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozitlerin İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) Sonuçları

PPy'nin ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin Fe içeriğini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen ICP-OES analizi sonuçları Çizelge 4.7'da verilmiştir.

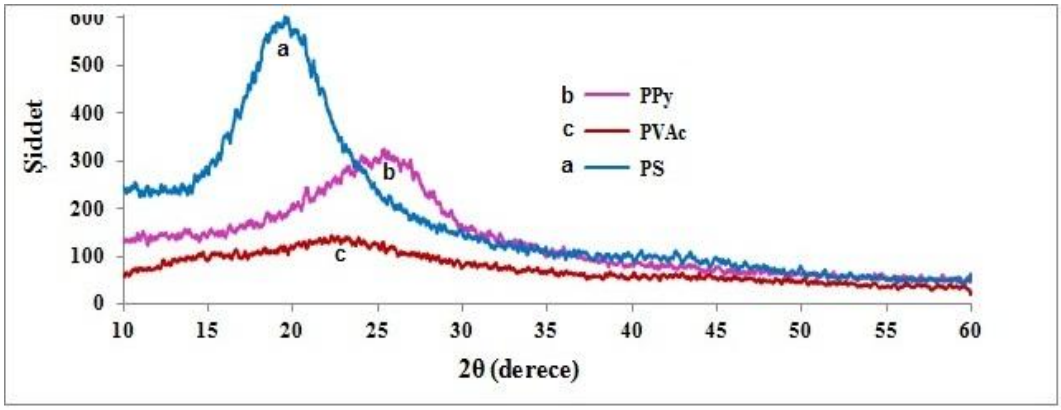
Çizelge 4.7. PPy'nin ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin ICP-OES analizi sonuçları

Kompozit, Polimer	Fe içeriği (mg/g)
PVAc/PS/PPy(%8)	0,039
PVAc/PS/PPy(%26)	0,45
PVAc/PS/PPy(%46)	3,6
PVAc/PS/PPy(%68)	4,5
PVAc/PS/PPy(%90)	6,4
PPy	9,7

PPy'nin ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin sentezinde dopant olarak $FeCl_3$ kullanılmıştır. Sentez sonrasında elde edilen ürünler; KSCN ile yapılan Fe testinden negatif sonuç alınana kadar sıcak su ile yıkanarak $FeCl_3$ uzaklaştırılmıştır. Ancak; Çizelge 4.7 incelendiğinde yapıda PPy yüzdesinin artışına paralel olarak artan Fe gözlenmektedir. Bu sonuçlar, küçük oranda demirin (mg/g mertebesinde) PPy zincirleri tarafından absorplanabileceğini ya da PPy ile kompleks oluşturabileceğini ve iletkenliğin de polaron ve bipolaronların yanı sıra PPy yapısındaki demirden kaynaklanabileceğini göstermektedir [Çabuk ve ark., 2010].

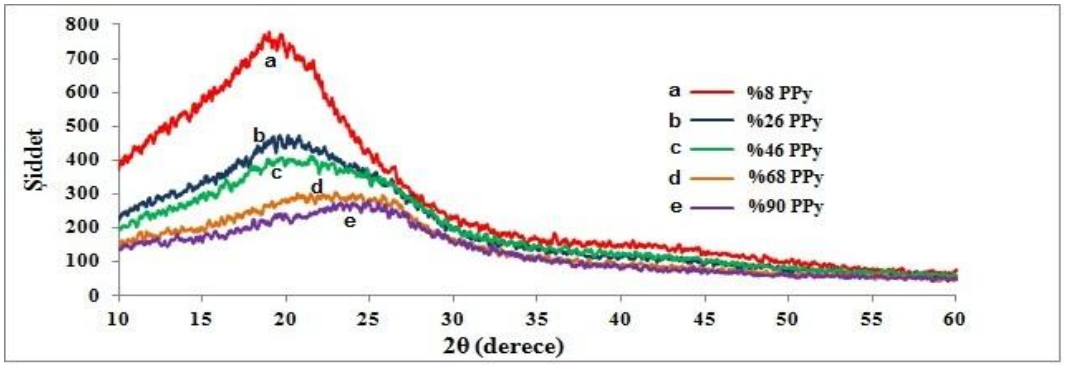
4.9. PPy ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozitlerin XRD Analizi Sonuçları

PPy, PVAc ve PS'nin 2θ=10-60° aralığında karşılaştırmalı X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.14' de ve üçlü kompozitler de dahil her birinin ayrı X-ışınları kırınım desenleri de EK-6'te verilmiştir.



Şekil 4.14. PPy'nin, PVAc'nin ve PS'nin karşılaştırmalı XRD spektrumları

PPy'nin XRD analizi sonucu incelendiğinde amorf bir yapıya sahip olduğu görüldü. 2θ=25°'de yayvan pik görülmektedir. Literatürde de PPy'e ait XRD desenlerine bakıldığında amorf yapıya sahip olduğu görülmüştür [Waghuley ve ark., 2008; Jayamurugan ve ark., 2010; Karim ve ark., 2007]. PVAc ve PS, saydam ve amorf yapılı polimerler olarak bilinir. Şekil 4.14. incelendiğinde sırasıyla 2θ=15°-30° arasında oldukça yayvan bir pik ve 2θ=20°'de yayvan pik bulunmakta ve yapının yüksek oranda amorf olduğu görülmektedir. Elashmawi ve ark. (2008) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada da, PVAc ve PS'nin benzer yayvan pikleri görülmüş ve amorf bir yapı gösterdiği belirtilmiştir.

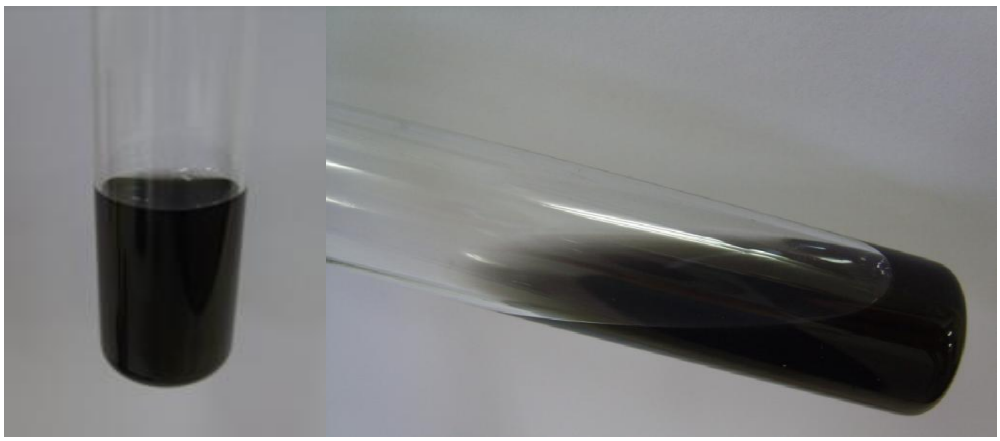


Şekil 4.15. PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin karşılaştırmalı XRD spektrumları

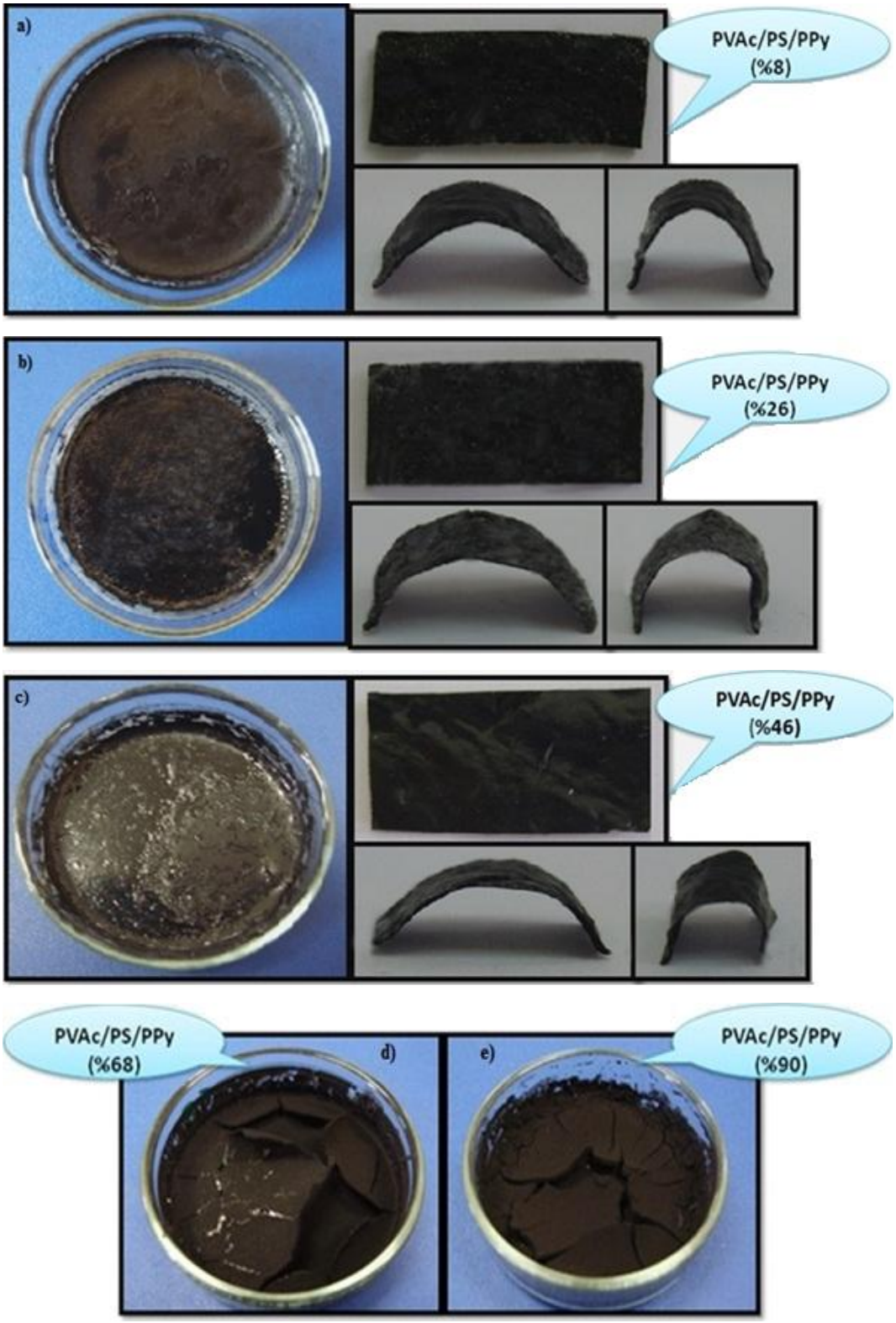
PVAc, PS ve PPy'nin amorf yapıda olmasının bir sonucu olarak PVAc/PS/PPy üçlü kompozitleri de amorf bir yapı göstermiş ve yaklaşık aynı bölgelerde pikler vermiştir (Şekil 4.15). Ayrıca kompozitteki PVAc ve PS yüzdesinin artışına paralel olarak piklerin düşük açılara kaydığı görülmektedir.

4.10. PVAc, PS ve Üçlü Kompozitlerin Film Fotoğrafları ve Bu Filmlerin 25-30°C Sıcaklık Aralığında Katlanabilirliği

Kompozit bileşenlerinin çözündüğü çözücüler bir araya getirilerek kompoziti çözen uygun bir çözücü karışımı elde edildi. Çözme işlemi gerçekleştirildikten sonra çözünen kompozitler (Resim 4.1) 6 cm çapında petri kaplarına dökülerek kontrollü buharlaştırma işlemi gerçekleştirildi. Bu şekilde hazırlanan ve filmleri dökülebilen %8, %26, %46 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozit filmlerine ait fotoğraflar Resim 4.2 (a,b,c)'de görülmektedir. PPy yüzdesinin artmasıyla %68 ve %90 PPy içeren üçlü kompozitlerinin filmleri kırılgan bir hale geldiği için tek bir parça halinde homojen filmleri dökülememiştir (Resim 4.2 (d,e)). Petri kaplarına filmleri dökülebilen ve yukarıda belirtilen yüzdelerde PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin ilk gözlem ve elle yapılan kontrollerinde dayanıklı filmler oluşturdukları anlaşılmıştır.

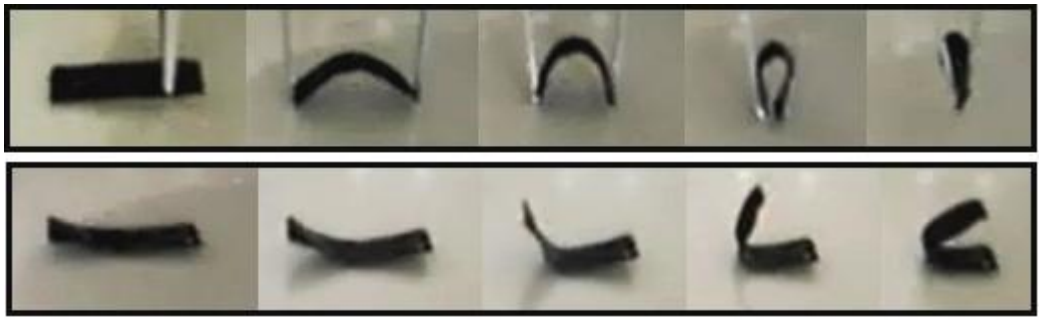


Resim 4.1. PVAc/PS/PPy(%46) üçlü kompozitin çözünürlük fotoğrafı



Resim 4.2. a) PVAc/PS/PPy(%8), b) PVAc/PS/PPy(%26), c) PVAc/PS/PPy(%46), d) PVAc/PS/PPy(%68), e) PVAc/PS/PPy(%90), üçlü kompozit film fotoğrafları

Kompozit filmlerinin 25-30°C sıcaklık aralığında bir pens yardımıyla ikiye katlanabildiğini ve serbest bırakıldığında tersinir olarak açılıp eski haline dönebildiği gözlendi (Resim 4.3).



Resim 4.3. PVAc/PS/PPy(%8) üçlü kompozit filminin sıcaklık duyarlı katlanabilir fotografları

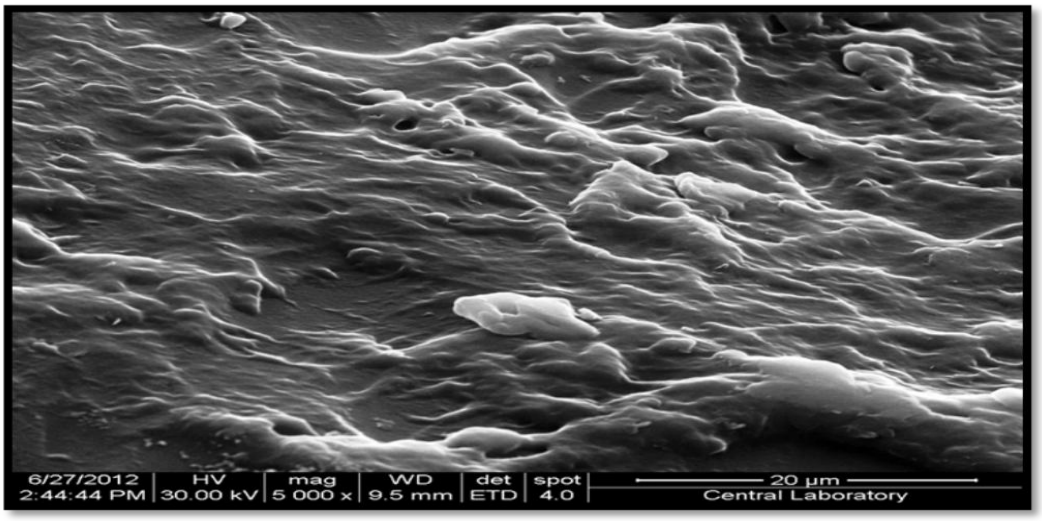
Sonuç olarak yapıya PVAc ve PS'nin girmesiyle, iletken olan ancak kimyasal yöntemle filmi hazırlanamayan PPy ile sentezlenen üçlü kompozitlerin filmleri elde edilmiştir. Böylece PPy'nin iletkenliği, PVAc ve PS'nin üstün olan mekanik özellikleriyle birleştirilmiş, hem iletken, hem dayanıklı hem de sıcaklık uygulandığında katlanabilen filmler elde edilebilmiştir.

4.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

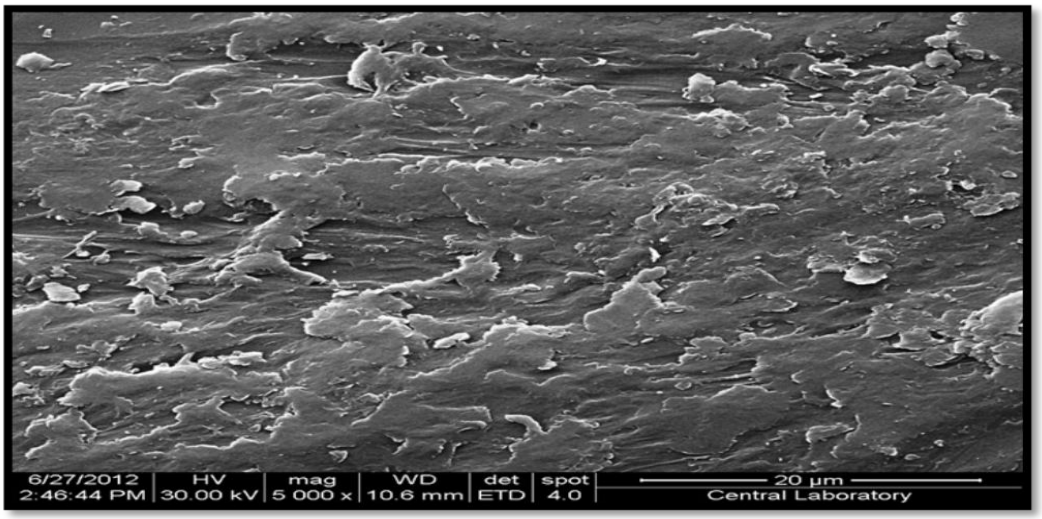
4.11.1. PVAc, PS ve PPy'nin SEM sonuçları

İletken polimerlerin özellikleri aynı zamanda yüzey yapılarına da bağlıdır. Bu amaçla sentezlenen polimerlerin SEM fotoğrafları alınarak yüzey morfolojileri incelenmiştir. Sentezlerde kullanılan yalıtkan polimerler olan PVAc ve PS iri tanecikli olup SEM fotoğrafları Resim 4.4 ve 4.5'de sırasıyla verilmiştir. Yüzey yapıları incelendiğinde, her ikisinin de yekpare, damarlı ve tabakalı bir yapı gösterdiği görülmektedir.

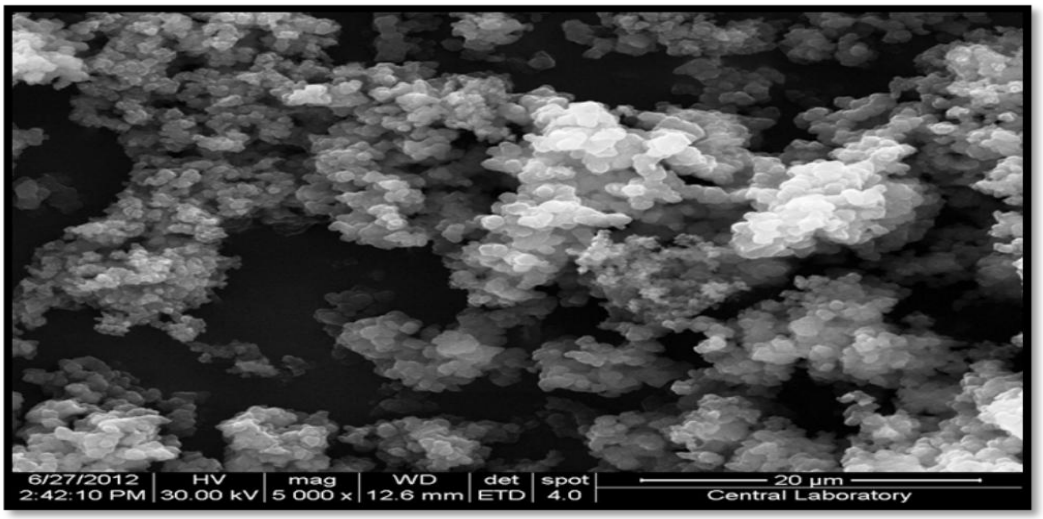
PPy'nin SEM fotoğrafı incelendiğinde (Resim 4.6), farklı tanecik boyutlarında yer yer kümeleşmiş yapıda oldukları görülmektedir. PPy üzerine benzer koşullarda yapılan diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar rapor edilmiştir [Mavinakuli ve ark., 2010; Basavaraja ve ark., 2011].



Resim 4.4. PVAc'nin SEM fotoğrafi (5000X)



Resim 4.5. PS'nin SEM fotoğrafi (5000X)



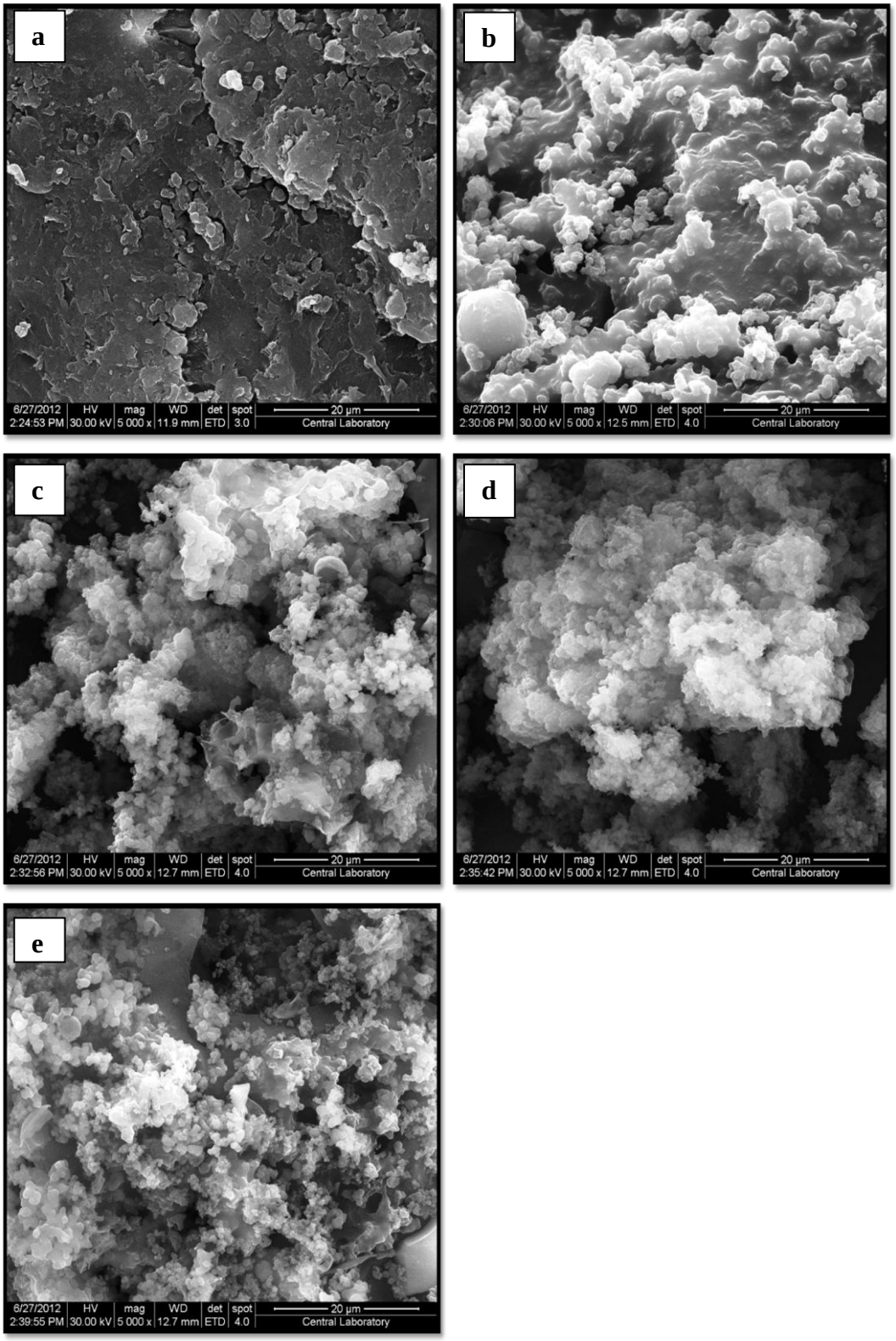
Resim 4.6. PPy'nin SEM fotoğrafı (5000X)

4.11.2. PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin SEM sonuçları

Değişik miktarda PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin SEM fotoğrafları Resim 4.7'de verilmiştir. SEM fotoğraflarından kompozitlerin morfolojik yapılarının PPy'e benzer olduğu ancak PPy'nin tanecikler halinde dağıldığı görülmektedir.

% 8 PPy içeren üçlü kompozite ait SEM fotoğrafı incelendiğinde yalıtkan polimerlerin SEM fotoğraflarında olduğu gibi tabakalı bir yapı görülmekte ve üzerinde yer yer tanecikler halinde dağılmış PPy bulunmaktadır. %26, 46, 68 ve 90 PPy içeren üçlü kompozitlere ait SEM fotoğrafları incelendiğinde ise PPy yüzdesinin artışına paralel olarak, daha sık istiflenmiş PPy tanecikleri içeren bir morfolojik yapıya dönüşmektedir.

Bu durum kompozitlerdeki PPy yüzdesi arttıkça yer yer süngerimsi bir yapı gösterdiği ve genellikle daha homojen bir dağılıma ulaşıldığı görülmektedir. Sonuç olarak SEM fotoğraflarından PVAc, PS ve PPy'nin birbiri içinde homojen ve uyumlu bir şekilde karıştıkları söylenebilir.

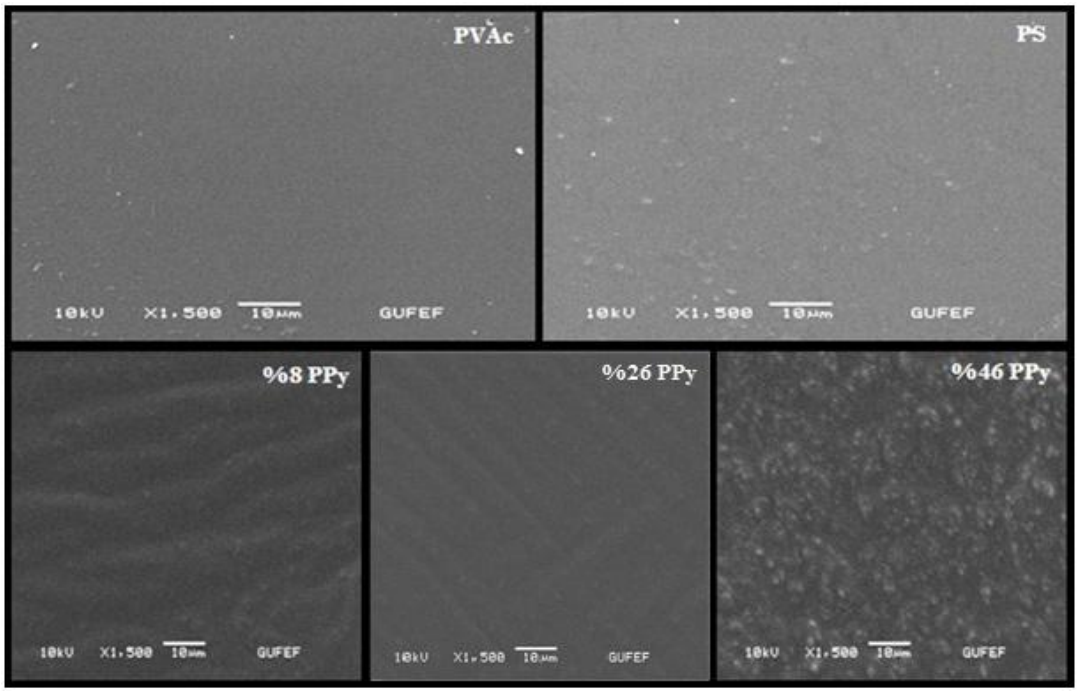


Resim 4.7. SEM fotoğrafları: a) PVAc/PS/PPy(%8), b) PVAc/PS/PPy(%26), c) PVAc/PS/PPy(%46), d) PVAc/PS/PPy(%68), e) PVAc/PS/PPy(%90)

4.11.3. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozit filmlerinin SEM sonuçları

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

Üçlü kompozit bileşimindeki PVAc; filmi kolay dökülebilen ve yapışma özellikleri iyi olan bir polimer olması, PS de T_g değeri bağıl olarak yüksek, oda sıcaklığında dökülen filmi iyi mekanik özellikler gösteren bir termoplastiktir. Ayrıca PVAc ve PS'nin $CHCl_3$'deki çözünürlüğü de yüksektir, bu nedenle oldukça homojen filmler hazırlanabilmiştir. Resim 4.8'de PVAc ve PS'nin $CHCl_3$'de hazırlanan filmlerinin SEM fotoğrafları görülmektedir.



Resim 4.8. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy filmlerinin SEM fotoğrafları(1500X)

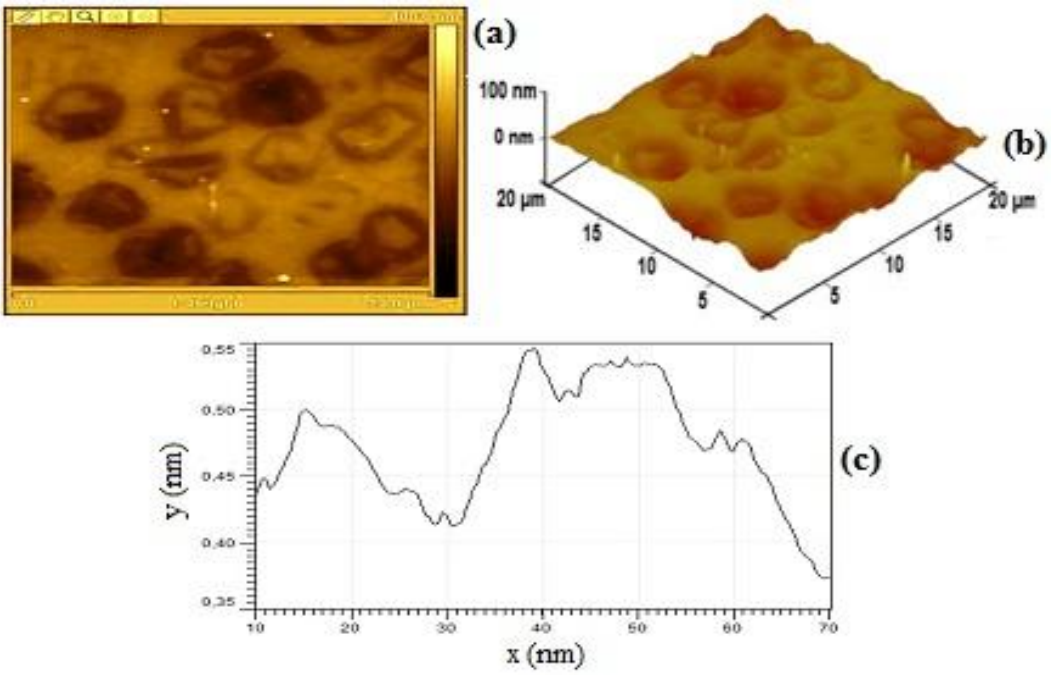
Kompozitler için en uygun çözücü karışımı olan kloroform+tetrahidrofuran+diklorometan da elde edilen %8, %26 ve %46 PPy içeren üçlü kompozit filmlerinin SEM fotoğrafları Resim 4.8'de görülmektedir. %68 ve %90 PPy içeren üçlü kompozitlerin filmleri elde edilemediği için SEM fotoğrafları alınamamıştır. Elde edilen üçlü kompozitlerin SEM fotoğraflarında genellikle homojen yapılar gözlenmiştir.

Fakat %46 PPy içeren üçlü kompozit filmindeki tanecikli ve pürüzlü yapının PPy'nin tanecikli yapısından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. PPy tek başına kırılgan ve kimyasal yöntemle film oluşturabilme yeteneği oldukça düşük olan bir polimerdir. Buna rağmen PVAc ve PS ile hazırlanan kompozit filmleri oldukça dayanıklıdır. Genellikle üçlü kompozitteki PPy yüzdesinin artışıyla filmler daha kırılgan bir hale gelmektedir. Sonuç olarak PVAc, PS ve PPy'nin birbiri içinde homojen ve uyumlu bir şekilde dağıldıkları belirlendi.

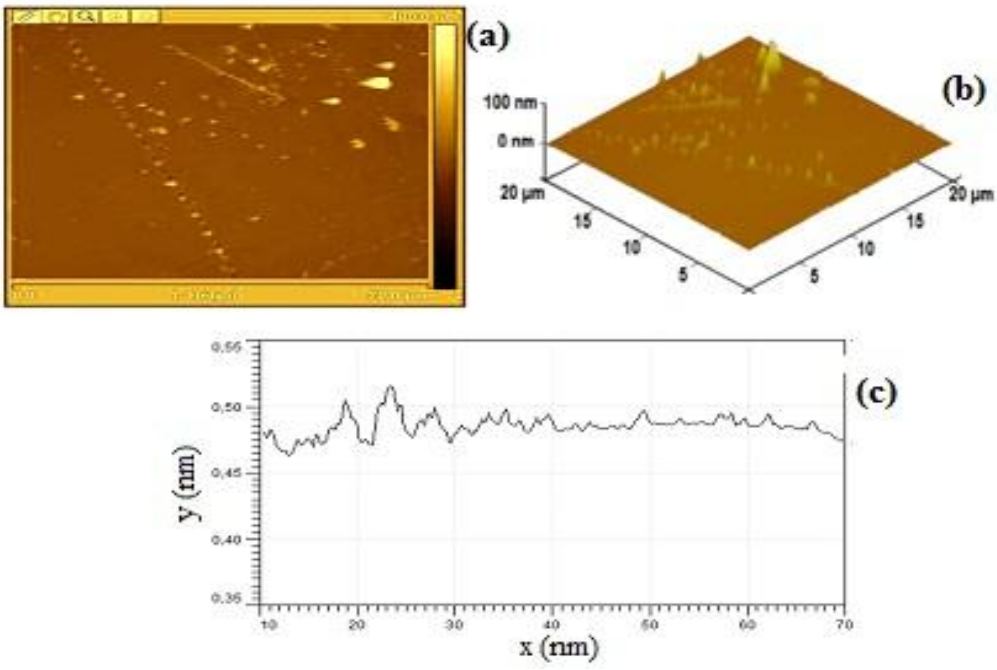
4.12. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy(%8, %26, %46) Üçlü Kompozitlerinin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Sonuçları

AFM filmlerin yüzeyleri üzerindeki pürüzlülüğü ve kusurları değerlendirme açısından yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. AFM ölçümleri için 5 ve 20 μm^2 tarama alanları tercih edildi. Bunun nedeni AFM ölçümlerinden, küçük tarama alanlarında (5 μm^2) yüzey üzerindeki kusur çeşitlerinin ve morfolojinin daha iyi belirlenebilmesi, büyük tarama alanlarının da (20 μm^2) ölçülen yüzey pürüzlülüğü değerinin numuneyi daha iyi temsil etmesidir. Numunelerin AFM görüntülerinde açık renk yükseltiyi, koyu renk ise derinliği göstermektedir. Yüzey pürüzlülüğünün bir göstergesi olan yüzey pürüzlülük değerleri (RMS), filmlerin AFM ölçümleri sonucunda elde edilen 5 μm^2 ve 20 μm^2 tarama alanlı görüntülerde verilmiştir.

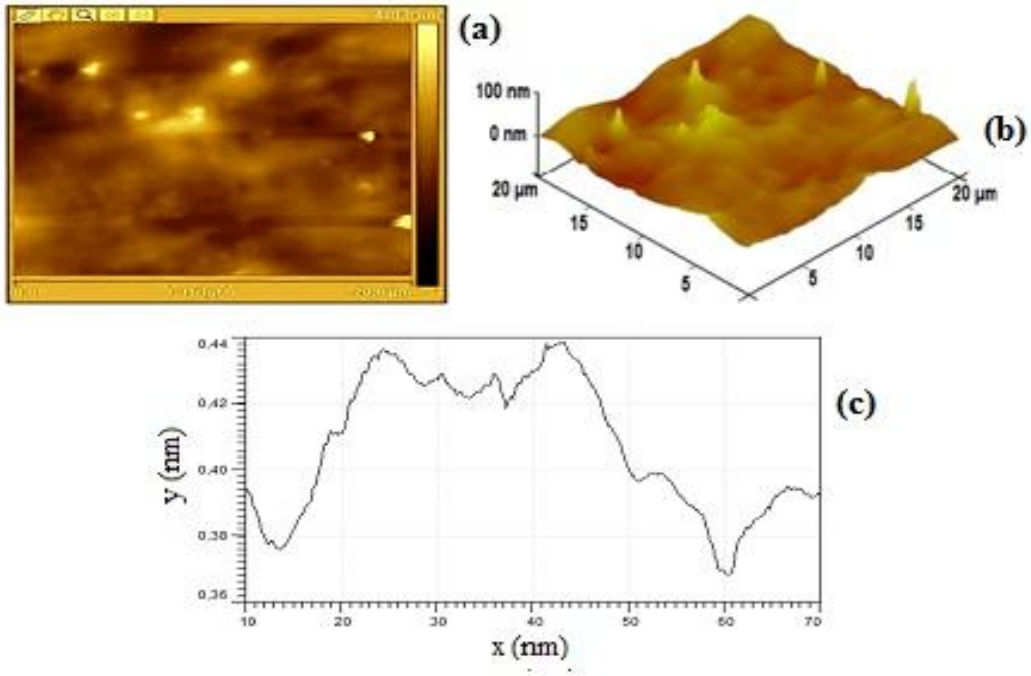
Hazırlanan filmlerin AFM tekniği kullanılarak elde edilen (a) 2-boyutlu ve (b) 3-boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım grafikleri PVAc filmi, PS filmi ve %8, %26, %46 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozit filmleri için sırasıyla Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmiştir. %68 ve %90 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerin filmleri elde edilemediği için AFM tekniği ile karakterize edilememiştir. RMS değerleri ise 5 μm^2 ve 20 μm^2 tarama alanları için Çizelge 4.8'de verilmiştir.



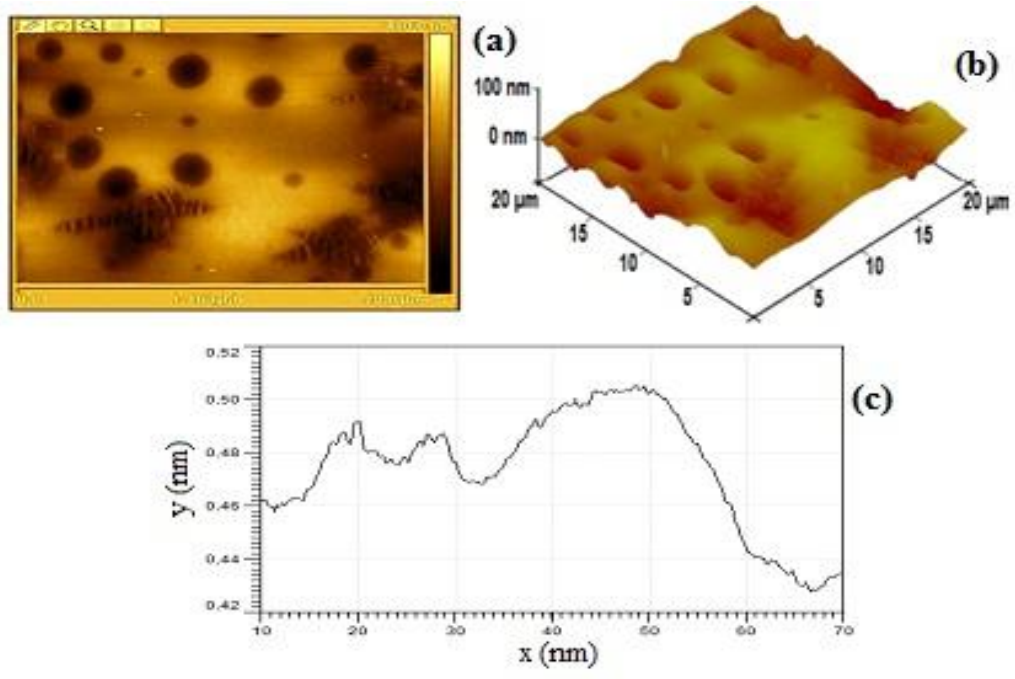
Şekil 4.16. PVAc filminin (20X20 µm^2) (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri



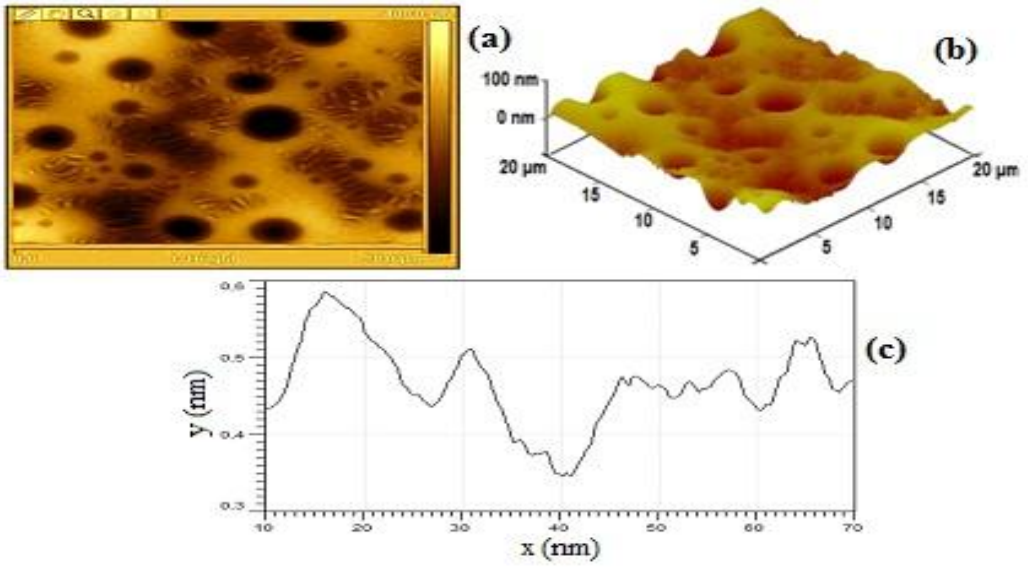
Şekil 4.17. PS filminin (20X20 µm^2) (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri



Şekil 4.18. %8 PPy içeren PVAc/PS/PPy filminin (20X20 µm^2) (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri



Şekil 4.19. %26 PPy içeren PVAc/PS/PPy filminin (20X20 µm^2) (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri



Şekil 4.20. %46 PPy içeren PVAc/PS/PPy filminin (20X20 µm^2) (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri

Çizelge 4.8. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozit filmlerinin RMS değerleri

	RMS(nm)	
Polimer Filmleri	**5x5 µm^2**	**20x20 µm^2**
PVAc/PS/PPy(%8)	0,144	0,165
PVAc/PS/PPy(%26)	0,150	0,198
PVAc/PS/PPy(%46)	0,175	0,212
PS	0,140	0,145
PVAc	0,150	0,165

Şekil 4.16, 4.17 ve Çizelge 4.8 incelendiğinde PVAc ve PS filmlerinin daha homojen bir morfoloji sergilediği RMS değerlerinin ise sırasıyla 0,165 ve 0,145 nm olduğu görülmektedir. PVAc iyi yapışma özelliği gösterdiği için petri kabından film halinde çıkarılması sırasında güçlükler yaşandı. Bu nedenle buz-su banyosunda bekletildikten sonra petri kabından alındı. PVAc'nin AFM görüntüsünde PS'ye kıyasla yüzey pürüzlülüğünün fazla oluşu bu mekaniksel işlemlerden kaynaklanmaktadır.

Kompozit filmlerinin görüntüleri incelendiğinde ise PVAc ve PS filmlerine göre üçlü kompozit filmlerindeki PPy yüzdesi arttıkça heterojen bölgeler çoğalmakta buna paralel olarak RMS değerleri artmaktadır bu da yüzey pürüzlülüğünün artışını göstermektedir [Sowwan ve ark., 2008].

4.13. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozit Filmlerinin Çekme-Germe Deneyi Sonuçları

Hazırlanan polimer ve üçlü kompozit filmlerinin mekanik özellikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla çekme-germe testleri yapıldı. PVAc/PS/PPy üçlü kompozit filmlerinin çekme-germe deneyleri için yekpare ve dayanıklı film oluşturabilen %8, %26 ve %46 PPy (m/m) içeren kompozitler kullanıldı. %68 ve %90 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerin filmleri dökülemediği için çekme-germe deneyleri yapılamadı. PVAc, PS ve filmi dökülebilen PVAc/PS/PPy üçlü kompozit filmleri için çekme-germe deneyleri sonucu elde edilen veriler incelendiğinde (Çizelge 4.9), filmlerin dayanıklılıklarının PVAc ve PS miktarlarının artışı ile arttığı görülmektedir. Kompozit filmlerinde artan PVAc ve PS içeriği ile uygulanan maksimum kuvvet, meydana gelen maksimum uzama, maksimum gerinim ve absorplanan enerji değerleri artmıştır. Elde edilen bu sonuçlardan, kompozit içindeki PVAc ve PS içeriği arttıkça kompozit filmlerinin özelliklerinin iyileştiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.9'de verilen filmlerin deformasyonu için uygulanan kuvvetler karşılaştırıldığında; PVAc filmi esnek olduğundan boyut değişimi için küçük çekme kuvveti yeterli olmakta, PS'nin ve PPy içeren kompozit filmlerin deformasyonu için ise daha büyük kuvvetler gerekmektedir. Deformasyon için gereken maksimum kuvvetteki bu artış; yapıda bulunan, dayanıklı ve homojen filmler oluşturan PS'den kaynaklanmaktadır.

Kompozit filmleri içinde PVAc/PS/PPy (%8); 3 mm'lik maksimum uzama değeri, 40,55 N'luk maksimum kuvvete karşılık 0,64 J'luk absorpladığı enerji ile en dayanıklı film olarak bulunmuştur. Benzer sonuçlar literatürde de rapor edilmiştir [Eraldemir ve ark., 2008].

Sonuç olarak toz halinde işlenmesi zor olan PPy'nin, PVAc ve PS ile üçlü kompoziti hazırlandığında PPy'nin mekanik özelliklerinin iyileştiği görülmüştür.

Çizelge 4.9. PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozit filmlerinin Çekme-Germe deneylerinin sonuçları

Filmlerin Bazı Parametreleri ve İncelenen Özellikleri	**PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy Üçlü Kompozit Filmleri**				
	PVAc	**PS**	**%8 PPy**	**%26 PPy**	**%46 PPy**
Filmin Kalınlığı (mm)	0,43	0,70	0,70	0,70	1,40
Filmin Eni (mm)	10,30	12,70	11,70	9,20	9,70
İki Çene Arasındaki Uzaklık (mm)	12,00	10,00	10,00	9,55	12,80
Maksimum Kuvvet (N)	5,05	219,70	40,55	27,58	13,15
Maksimum Uzama (mm)	27,9	1,40	3,00	2,83	1,43
Maksimum Gerilim(N/mm^2)	1,89	24,71	1,60	6,30	2,03
Maksimum Gerinim (%)	173,6	14,00	30,00	11,18	8,71
Absorplanan Enerji (J)	0,08	1,12	0,64	0,23	0,18

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada, PPy homopolimerleri ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitleri kimyasal polimerleşme yöntemi ile $FeCl_3$ kullanılarak sentezlendi. PPy ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinde $n_{monomer}/n_{yükseltgen}$ oranı 1/2 alınarak 5 farklı yüzdede PPy içeren üçlü kompozitler elde edildi. Elde edilen bu üçlü kompozitlerin sıcaklık duyarlı katlanabilir filmleri hazırlandı.

2. Dört nokta tekniğiyle oda sıcaklığında yapılan iletkenlik ölçümleri sonucunda; PPy için iletkenlik değeri $2,45x10^{-3}$ Scm^{-1} iken, üçlü kompozitler için iletkenlik değerleri $1,25x10^{-4}$- $2,37x10^{-3}$ Scm^{-1} aralığında bulundu. Bu sonuçlar göz önüne alındığında üçlü kompozitlerdeki PPy miktarının (%, m/m) artışıyla iletkenliğin arttığı ve iletken polimerler için önerilen iletkenlik aralığı içerisinde olduğu tespit edildi.

3. Sentezlenen PPy ve üçlü kompozitlerin 0°C'dan 50°C'a kadar 10'ar derece artacak şekilde ve daha sonra tekrar 50°C'dan 0°C'a düşecek şekilde programlanan bilgisayar kontrollü cihaz ile sıcaklığa bağlı iletkenlikleri ölçüldü. 0-50°C sıcaklık aralığındaki döngülerinden iletkenliğin sıcaklık artışı ile arttığı ve sıcaklığın azalması ile azaldığı görüldü.

4. Gouy terazisi ölçümlerinden, PPy ve üçlü kompozitlerin pozitif manyetik duyarlılık değerlerine sahip oldukları, paramanyetik özellik gösterdikleri ve iletkenlik mekanizmalarının polaronlar üzerinden yürüdüğü tespit edildi.

5. FTIR ve ^{1}H-NMR analizi sonucunda, polimerleşmeyi ve kompozit oluşumunu destekleyen bandlar görüldü.

6. PPy ve üçlü kompozitlerinin UV-GB spektrumlarında, polimer zincirinde bulunan çift bağların ve benzen halkalarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen bandlar ve karbonil gruplarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen bandlar görüldü.

7. PPy ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin ısıl karakterizasyonları TGA analizi yapılarak incelendi. Analiz sonuçları PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin yeterli ısıl kararlılığa sahip olduğunu ve başlangıç bozunma sıcaklıklarının (T_b), polimerlerin T_b sıcaklıkları aralığında olduğunu gösterdi. Ayrıca kompozitlerdeki PPy yüzdesi azaldıkça maksimum ve son bozunma sıcaklıklarında azalmanın gözlendiği, 900^0C'da bozunmadan kalan madde miktarlarının da kompozitteki PPy artışına paralel olarak arttığı tespit edildi.

8. Polimer ve üçlü kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC analizi yapılarak belirlendi. Analiz sonucu 93-103°C arasında endotermik geçişlerin gözlendiği ve bu endotermik geçişlerin, polimer ve üçlü kompozitlerdeki PS'nin camsı geçiş sıcaklığına (T_g) karşılık geldiği tespit edildi.

9. PPy ve üçlü kompozitlerinin gravimetrik yüzdelerinden çıkılarak hesaplanan %C, %H ve %N içeriklerinin elementel analiz sonucu bulunan verilerle uyum içinde olduğu, böylece PPy ve üçlü kompozitlerinin başarıyla sentezlendiği sonucuna ulaşıldı.

10. ICP-OES analizinde, PPy ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin yapısında, PPy yüzdesinin artışına parelel olarak artan Fe gözlendi. Küçük oranda demirin (mg/g mertebesinde), polimer yapısında absorplanmış veya polimerle kompleks yapmış olabileceği ve iletkenliğin de polaronların yanı sıra Fe'den kaynaklanabileceği önerildi.

11. PPy'nin XRD spektrumunda 2θ~25°, PVAc ve PS'nin XRD spektrumunda ise sırasıyla 2θ~15°-30° arasında ve 2θ~20°'de yayvan pik gözlendi. PVAc, PS ve PPy'nin amorf yapıda olmasının bir sonucu olarak PVAc/PS/PPy üçlü kompozitleri de amorf bir yapı gösterdi.

12. SEM analizi sonucunda, PPy'nin farklı tanecik boyutlarında yer yer kümeleşmiş yapıda olduğu, PVAc ve PS'nin yekpare, damarlı ve tabakalı bir yapı gösterdiği, üçlü kompozitlerinin morfolojik yapılarının ise PPy'e benzer olduğu ancak PPy'nin tanecikler halinde dağıldığı görüldü.

Kompozit filmlerinin ise toz halindeki görüntülerinden oldukça farklı morfolojik yapılarda oldukları görüldü. Genel olarak kompozitteki PPy miktarının artışıyla filmler daha kırılgan bir hale geldi ancak SEM fotoğrafları, elde edilen bu filmlerin oldukça homojen özellikte olduğunu gösterdi.

13. AFM ölçümleri ile hazırlanan üçlü kompozit filmlerin 2-boyutlu, 3-boyutlu yüzey morfolojileri, yükseklik dağılım grafikleri ve yüzey pürüzlülüğünün bir göstergesi olan yüzey pürüzlülük değerleri (RMS) elde edildi. Kompozit filmlerinde PPy yüzdesinin artışına paralel olarak PVAc ve PS filmlerine göre heterojen bölgelerin çoğaldığı görüldü. Heterojen bölgelerin çoğalması ile RMS değerinin yani yüzey pürüzlülüğünün arttığı görüldü.

14. PVAc, PS ve üçlü kompozit filmlerinin mekanik özellikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla yapılan çekme-germe testlerinden, en dayanıklı filmin PVAc/PS/PPy(%8); üçlü kompozitinden elde edildiği ve genellikle PPy içeriğinin artışıyla filmlerin dayanıklılığının azaldığı tespit edildi. Sonuç olarak toz halinde işlenmesi zor olan PPy'nin, PVAc ve PS ile üçlü kompoziti hazırlandığında PPy'nin mekanik özelliklerinin iyileştiği görüldü.

15. Sentezlenen PPy ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitleri ile kompozit filmlerinin, sahip oldukları iletkenlik, ısıl ve mekanik özelliklerinden dolayı iletkenliğin ve yüksek sıcaklığın gerekli olduğu antistatik malzemeler ve korozyon önleyici kaplamalar gibi birçok alanlarda kullanılabileceğini öneriyoruz.

KAYNAKLAR

Abron, K., Wahit, M. U. B. and Bahraeian, S., "A study on thermal and electrical properties of high density polyethylene/high density polyethylene grafted maleic anhydride/montmorillonite/polypyrrole blend", ***Scientific Research and Essays***, 6: 6285-6292 (2011).

Aguilar-Hernández, J., Skarda, J., Potje-Kamloth, K., "Insulator-semiconductor composite polyoxyphenylene-polypyrrole: electrochemical synthesis, characterization and chemical sensing properties", ***Synthetic Metals***, 95: 197-209 (1998).

Arimoto, F. S., Haven, A. C., "Derivatives of Dicyclopentadienyliron", ***Journal of the American Chemical Society***, 77: 6295-6297 (1955).

Aytaç, A., Kabasakaloğlu, M., Sarı, B., Talu, M., "Ion-Selective Electrodes Prepared with Polyaniline Membranes", ***Russian Journal of Electrochemistry***, 40: 732-735 (2004).

Baibarac, M., Lira-Cantu, M., Oró Sol, J., Baltog, I., Casan-Pastor, N., Gomez-Romero, P., "Poly(N-vinyl carbazole) and carbon nanotubes based composites and their application to rechargeable lithium batteries", ***Composites Science and Technology***, 67: 2556–2563 (2007).

Basavaraja, C., Kim, W. J., Thinh, P. X., Huh, D. S., "Electrical Conductivity Studies on Water-Soluble Polypyrrole–Graphene Oxide Composites", ***Polymer Composites***, 32: 2076–2083 (2011).

Batool, A., Kanwal, F., Imran, M., Jamil, T., Siddiqi, S. A., "Synthesis of polypyrrole/zinc oxide composites and study of their structural, thermal and electrical properties", ***Synthetic Metals***, 161: 2753–2758 (2012).

Bereket, G., Hür, E., Şahin, Y., "Electrodeposition of polyaniline, poly(2-iodoaniline), and poly(aniline-co-2-iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel", ***Applied Surface Science***, 252: 1233-1244 (2005).

Bernasik, A., Haberko, J., Wlodarczyk-Miskievicz, J., Raczkowska, J., Luzny, W., Budkowski, A., Kowalski, K., Rysz, J., "Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline-polystyren thin films", ***Synthetic Metals***, 53: 516-522 (2005).

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

Bleha, M., Kudela, V., Rosova, E. Y., Polotskaya, G. A., Kozlov, A. G., Elyashevich, G. K., "Synthesis and characterization of thin polypyrrole layers on polyethylene microporous films", ***European Polymer Journal***, 35: 613-620 (1999).

Calvo, P. A., Rodriguez, J., Grande, H., Mecerreyes, D., Pomposo, J. A., "Chemical oxidation polymerizationofpyrrole in the presenceofm-hdyroxybenzoic acid and m-hydroxycinnamic acid-related compounds", ***Synthetic Metals***, 126: 111-116 (2002).

Chakraborty, M., Mukherjee, D. C., Mandal, B. M., "Interpenetrating polymer network composites of polypyrrole and poly(vinyl acetate)", ***Synthetic Metals***, 98: 193–200 (1999).

Chen, C., Jiang, Y., Kan, J., "A noninterference polypyrrole glucose biosensor", ***Biosensors and Bioelectronics***, 22: 639–643 (2006).

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

Çabuk, T. Z., Sarı, B., Ünal, H. İ., "Preparation of Novel Polyindene/Polyoxymethylene Blends and Investigation of Their Properties", ***Journal of Applied Polymer Science***, 117: 3659–3664 (2010).

Çakmak, G., Küçükyavuz, Z., Küçükyavuz, S., Çakmak, H., "Mechanical, electrical and thermal properties of carbon fiber reinforced poly(dimethylsiloxane)/polypyrrole composites", ***Composites: Part A***, 35: 417–421 (2004).

de la Plaza, M. A., Izquierdo, M. C., "Influence of polymerization time on the properties of polypyrrole poly[bis(phenoxyphosphazene)] composites electrogenerated at constant current density", ***European Polymer Journal***, 42: 1446–1454 (2006).

Demets, G. J. F., Anaissi, F. J., Toma, H. E., Fontes, M. B. A., "Preparation and properties of polypyrrole/bentonite/vanadium (V) oxide ternary composites", ***Materials Research Bulletin***, 37: 683-695 (2002).

Deveci, H., Ahmetli, G., Ersöz, M., Kurbanlı, R., "Modified polystyrenes: Corrosion, physicomechanical and thermal properties evaluation", ***Progress in Organic Coatings***, 73: 1–7 (2012).

Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., Gardini, G. P., "Electrochemical polymerization of pyrrole". ***Journal of Chemical Society, Chemical Communications***, 14: 635-636 (1979).

Elashmawi, I. S., Hakeem, N. A., Abdelrazek, E. M., "Spectroscopic and thermal studies of PS/PVAc blends", ***Physica B***, 403: 3547–3552 (2008).

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: 205-211 (2008).

Erdik, E., "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", ***Gazi Kitabevi***, Baran Ofset, Ankara, 40 (2008),

Erol, Ö., Ünal, H. İ., Sarı, B., "Synthesis, Electrorheology and Creep Behaviors of in-situ Intercalated Polyindole/Organo-Montmorillonite Conducting Nanocomposite", ***Polymer Composites***, 31: 471-481 (2010).

Galal, A., Lewis, E. T., Ataman, O. Y., Zimmer, H. 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).

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

Gantchev, B., Mihailov, M., "Electronic absorption spectroscopy of liquid systems containing polystyrene and polyacrylonitrile", ***Polymer Bulletin***, 41: 207–213 (1998).

Gardini, G. P., "The oxidation monocyclic pyrrole", ***Advances in Heterocyclic Chemistry***, 15: 67-98 (1973).

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

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

Gök, A., Sarı, B., Talu, M., "Polymers, composites and characterization of conducting polyfuran and poly(2-bromoaniline)", ***Journal of Applied Polymer Science***, 98: 2048-2057 (2005).

Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B., Leising, G., "Realization of a blue-light-emitting device using poly(p-phenylene)", ***Advanced Materials***, 4: 36-37 (1992).

Gu, Z., Zhang, L., Li, C., "Preparation of Highly Conductive Polypyrrole/Graphite Oxide Composites via in situ Polymerization", ***Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics***, 48: 1093–1102 (2009).

Gupta, R. K., Singh, R. A., "Preparation and characterization of polymer composites of polyanyline with poly(vinylchloride) and polystyrene", ***Journal of Non-Crystalline Solides***, 351: 2022-2028 (2005).

Haimerl, A., Merz, A., "Catalysis of quinone-hydroquinone redox reactions at polypyrrole benzenesulfonate-coated platinum-electrodes", ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 220: 55-65 (1987).

Han, J. S., Lee, J. Y., Lee, D. S., "A novel thermosensitive soluble polypyrrole composite", ***Synthetic Metals***, 124: 301-306 (2001).

Hawkins, S. J. and Ratcliffe, N. M., "A study of the effects of acid on the polymerisation of pyrrole, on the oxidative polymerisation of pyrrole and on polypyrrole", ***Journal of Materials Chemistry***, 10: 2057-2062 (2000).

Jayamurugan, P., Ponnuswamy, V., Deivanayaki, S., Maadeswaran, P., Chandrasekaran, J., "Synthesis and characterization of NLO active polypyrrole for optoelectronic applications", ***Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications***, 4: 553-555 (2010).

Kaneto, K., Yoshino, K. and Yoshio, I., "Electrical properties of conducting polymer, polythiophene, prepared by electrochemical polymerization", ***Japanese Journal of Applied Physics***, 21: 567-568 (1982).

Kang, E., "Electrical properties of chemically synthesized polypyrrole-halogen charge transfer complexes", ***Solid State Communications***, 60: 457-459 (1986).

Kang, E. T., Neoh, K. G., Ong, Y. K., "Thermal stability and degradation of some chemically synthesized polypyrrole complexes", ***Thermochimica Acta***, 181: 57–70 (1991).

Karim, M. R., Lee, C. J. and Lee, M. S., "Synthesis of conducting polypyrrole by radiolysis polymerization method", ***Polymers for Advanced Technologies***, 18: 916–920 (2007).

Khanna, P. K., Singh, N., Charan, S., Subbarao, V.V.V.S., Gokhale, R., Mulik, U. P., "Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method", ***Materials Chemistry and Physics***, 93: 117-121 (2005).

Kudoh, Y., Akami, K., Matssuya, Y., "Properties of chemically prepared polypyrrole with an aqueous solution containing $Fe_2(SO_4)_3$, a sulfonic surfactant and a phenol derivative", ***Synthetic Metals***, 95: 191-196 (1998).

Lee, W. J., Jung, Y. J., Kim, D. H., Cho, D. L., Kaang, S., "Preparation and properties of conducting polypyrrole-sulfonated polycarbonate composites", ***Synthetic Metals***, 123: 327-333 (2001).

Li, H., Shı, G., Ye, W., Li, C. and Liang, Y., "Polypyrrole-Carbon fiber composite film prepared by chemical oxidative polymerization of pyrrole", ***Journal of Applied Polymer Science***, 64: 2149-2154 (1996).

Macdiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F. and Epstein, A. J. "Polyaniline: A new concept in conducting polymers", ***Synthetic Metals***, 18: 285-290 (1987).

Mavinakuli, P., Wei, S., Wang, Q., Karki, A. B., Dhage, S., Wang, Z., Young, D. P. and Guo, Z., "Polypyrrole/Silicon Carbide Nanocomposites with Tunable Electrical Conductivity", ***The Journal of Physical Chemistry C***, 114: 3874–3882 (2010).

Mazeikiene, R., Malinauskas, A., "Doping of polyaniline by some redox active organic anions", ***European Polymer Journal***, 36: 1347-1353 (2000).

Migahed, M. D., Fahmy, T., Ishra, M., Barakat, A., "Preparation, characterization, and electrical conductivity of polypyrrole composite films", ***Polymer Testing***, 23: 361-365 (2004).

Nalwa, H. S., Dalton, L. R., Schmidt, W. F and Rabe, J. G., "Electrical and optical studies of chemically synthesized polypyrrole", ***Polymer Communications***, 27: 240-242 (1985).

Nassar, M. A., Abdelwahab, N. A., Elhalawany, N. R., "Contributions of polystyrene to the mechanical properties of blended mixture of old newspaper and wood pulp", ***Carbohydrate Polymers***, 76: 417–421 (2009).

Neoh, K. G.,Tan, T. C and Kang, E. T., "Chemical synthesis and characterization of polypyrrole-chlorine complex", ***Polymer***, 29: 553-558 (1988).

Nicho, M. E., Hu, H., "Fourier transform infrared spectroscopy studies of polypyrrole composite coatings", ***Solar Energy Materials & Solar Cells***, 63: 423-435 (2000).

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

Okabayashi, K., Goto, F., Abe, K. , Yoshida, T., "Electrochemical studies of polyaniline and its application", ***Synthetic Metals***, 18: 365-370 (1987).

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

Omastova, M., Trchova, M., Kovarova, J., Stejskal, J., "Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants", ***Synthetic Metals***, 138: 447–455 (2003).

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

Rajapakse, R. M. G., Krishantha, D. M. M., Tennakoon, D. T. B., Dias, H. R., "Mixed-conducting polyaniline-fuller's earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation", ***Electrochimica Acta***, 51: 2483-2490 (2006).

Randriamahazaka, H., Noel, V., Guillerez, S., Chevrot, C., "Interpenetrating organicconducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization", ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 585: 157-166 (2005).

Ray, S., Easteal, A. J., Cooney, R. P., Edmonds, N. R., "Structure and properties of melt processed PVDF/PMMA/polyaniline blends", ***Materials Chemistry and Physics***, 113: 829–838 (2009).

Rosseinsky, D. R., Morse, N. J., Slade, R. C. T., Hix, G. B., Mortimer, R. J., Walton, D. J., "Mechanisms of the chemical and electrochemical polymerizations of pyrrole compared by product spectrometry and conductivity loss effected by pyridine inhibition or by over oxidation", ***Electrochimica Acta***, 36: 733-738 (1991).

Roth, S., Groupner, W., "Conductive polymers-evaluation of industrial applications", ***Synthetic Metals***, 28: 629-638 (1993).

Saçak, M., Polimer Kimyası, 6. Baskı, ***Gazi Kitabevi***, Ankara, 55 (2012).

Salmon, M., Kanazawa, K. K., Diaz, A. F and Krounbi, M., "A chemical route to pyrrole polymer films", ***Journal of Polymer Science-Polymer Letters Edition***, 20: 187-193 (1982).

Sarı, B., Gök, A. ve Şahin, D., "Synthesis and Properties of Conducting Polypyrrole, Poly(alkylanilines) and Composites of Polypyrrole/Poly(2-Ethylaniline)", ***Journal of Applied Polymer Science***, 101: 241-249 (2006).

Sarı, B., Talu, M., "Electrochemical copolymerization of pyrrole and aniline", ***Synthetic Metals***, 94: 221-227 (1998).

Sarı, B., Talu, M., Yıldırım, F., Balcı, E. K., "Synthesis and Characterization of Polyurethane/Polythiophene Conducting Copolymer by Electrochemical Method", ***Applied Surface Science***, 205: 27-38, (2003).

Sarı, B., Talu, M., Yıldırım, F., "Electrochemical polymerization of aniline at low supporting-electrolyte concentrations and characterization of obtained films", ***Russian Journal of Electrochemistry***, 38: 707-713 (2002).

Selvasekarapandian, S., Baskaran, R., Kamishima, O., Kawamura, J., Hattori, T., "Laser Raman and FTIR studies on Li^+ interaction in PVAc–$LiClO_4$ polymer electrolytes", ***Spectrochimica Acta, Part A***, 65: 1234–1240 (2006).

Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$" ***Journal of Chemical Society, Chemical Communications***, 16: 578-580 (1977).

Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., Reynolds, J. R., "Handbook of conducting polymers", Marcel Dekker, Second Edition, ***INC***., New York, 29 (1998).

Song, P., Wang, Q., Yang, Z., "Ammonia gas sensor based on PPy/ZnSnO3 nanocomposites", ***Materials Letters***, 65: 430–432 (2011).

Sowwan, M., Faroun, M., Musa, I., Ibrahim, I., Makharza, S., Sultan, W. and Dweik, H., "Study on the morphology of polyacrylamide–silica fumed nanocomposite thin films", ***International Journal of Physical Sciences***, 3: 144-147 (2008).

Stupnisek-Lisac, E., Metikos-Hukovic, M., Lencic, D., Norkapic-Furac, J. and Berkovic, K., "Structural investigation of N-arylpyrroles as iron corrosion inhibitors in hydrochloric acid", ***Corrosion***, 48: 924-929 (1992).

Subathira, A., Meyyappan, R., "Electrodeposition and Anti-Corrosive Properties of Polypyrrole Coatings Stainless Steel", ***Recent Research in Science and Technology***, 2: 124-12 (2010).

Sukeerthi, S. and Contractor, A. Q., "Applications of conducting polymers as sensors", ***Indian Journal of Chemistry***, 33: 565-571 (1994).

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

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

Tai, Q., Kan, Y., Chen, L., Xing, W., Hu, Y., Song, L., "Morphologies and thermal properties of flame-retardant polystyrene/a-zirconium phosphate nanocomposites", ***Reactive & Functional Polymers***, 70: 340–345 (2010).

Talu, M., Kabasakaloğlu, M., Yıldırım, F., Sarı, B., "Electrochemical synthesis and characterization homopolymers of polyfuran, polythiophene and bipolymer films polyfuran/polythiophene and polythiophene/polyfuran", ***Applied Surface Science***, 181: 51-60 (2001).

Teodorescua, M., Dimonie, M., Draghici, C., Serban, S., Vasilievici, G., Colesa, M., "Grafting styrene onto poly(vinyl acetate) by free radical chain transfer reactions", ***Reactive & Functional Polymers***, 61: 387–395 (2004).

Tourillon, G., Garnier, F., "New electrochemically generated organic conducting polymers", ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 135: 173-178 (1982).

Venkatachalam, S., Krisnamurthy, V. N., "Polymeric phthalocyanines and other electrically conducting polymers for electronic and photonic applications-A review", ***Indian Journal of Chemistry***, 33: 506-523 (1994).

Vishnuvardhan, T. K., Kulkarni, V. R., Basavaraja, C. and Raghavendra, S. C., "Synthesis, characterization and ac conductivity of polypyrrole/Y_2O_3 composites", ***Bulletin of Materials Science***, 29: 77-83 (2006).

Waghuley, S. A., Yenorkar, S. M., Yawale, S. S., Yawale, S. P., "Application of chemically synthesized conducting polymer-polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor", ***Sensors and Actuators B***, 128: 366–373 (2008).

Walton, D. J., "Electrically conducting polymers", ***Materials & Design***, 11: 142-152 (1990).

Wang, L. X., Li, X. G., Yang, Y. L., "Preparation, properties and applications of polypyrroles", ***Reactive & Functional Polymers***, 47: 125–139 (2001).

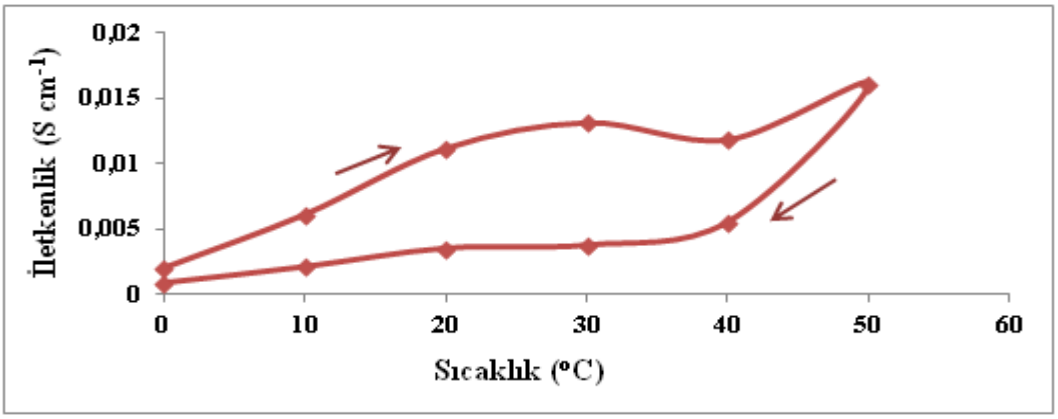
Wang, Z. H., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J., "Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional metallic states", ***Physical Review B***., 45: 4190-4202 (1992).

Wanga, W., Yu, D., Tian, F., "Synthesis and characterization of a new polypyrrole based on N-vinyl pyrrole", ***Synthetic Metals***, 158: 717–721 (2008).

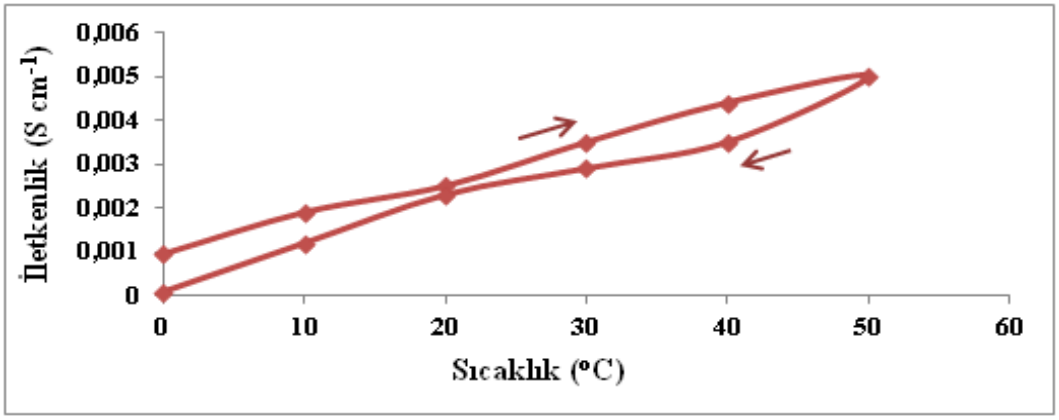
Weng, S., Zhoua, J., Lin, Z., "Preparation of one-dimensional (1D) polyaniline–polypyrrole coaxial nanofibers and their application in gas sensor", ***Synthetic Metals***, 160: 1136–1142 (2010).

EKLER

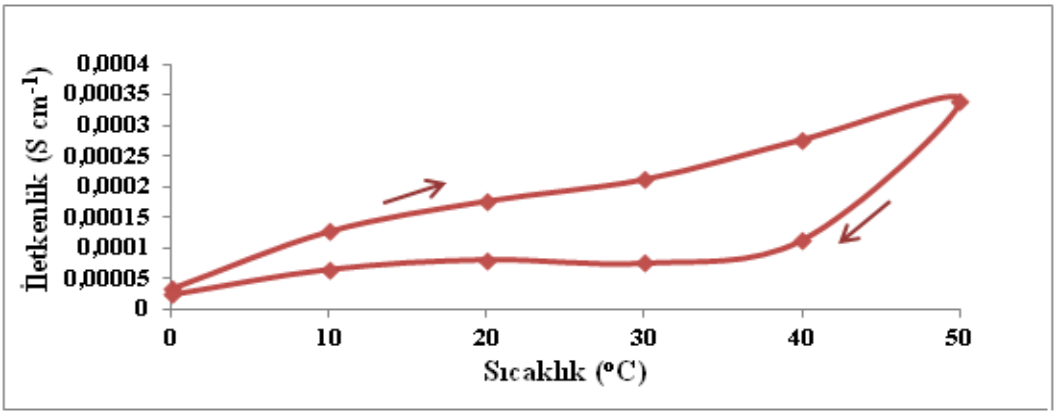
EK-1. Kütlece farklı yüzdelerde PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin iletkenliklerinin sıcaklık ile değişim grafikleri



Şekil 1.1. PVAc/PS/PPy(%8) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

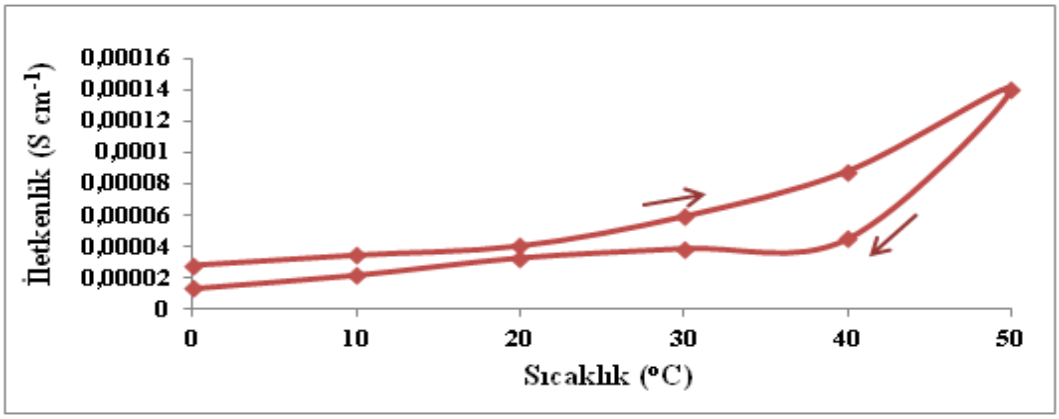


Şekil 1.2. PVAc/PS/PPy(%26) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

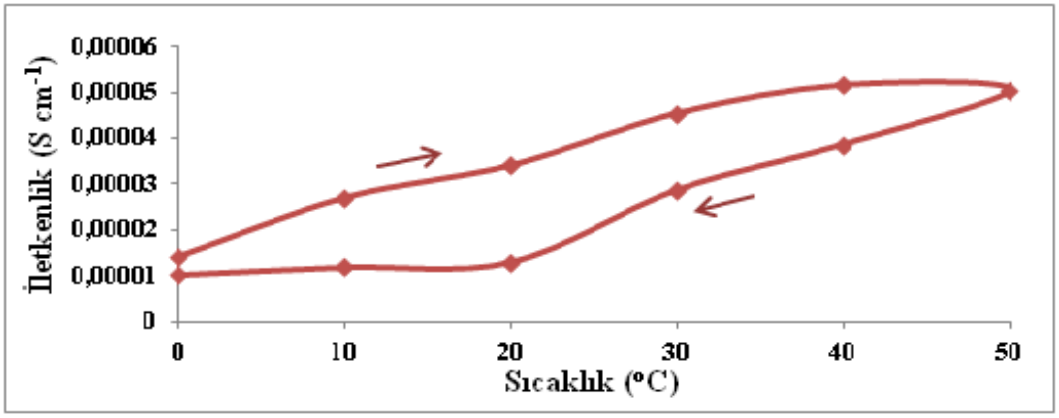


Şekil 1.3. PVAc/PS/PPy(%46) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

EK-1. (Devam) Kütlece farklı yüzdelerde PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafikleri.

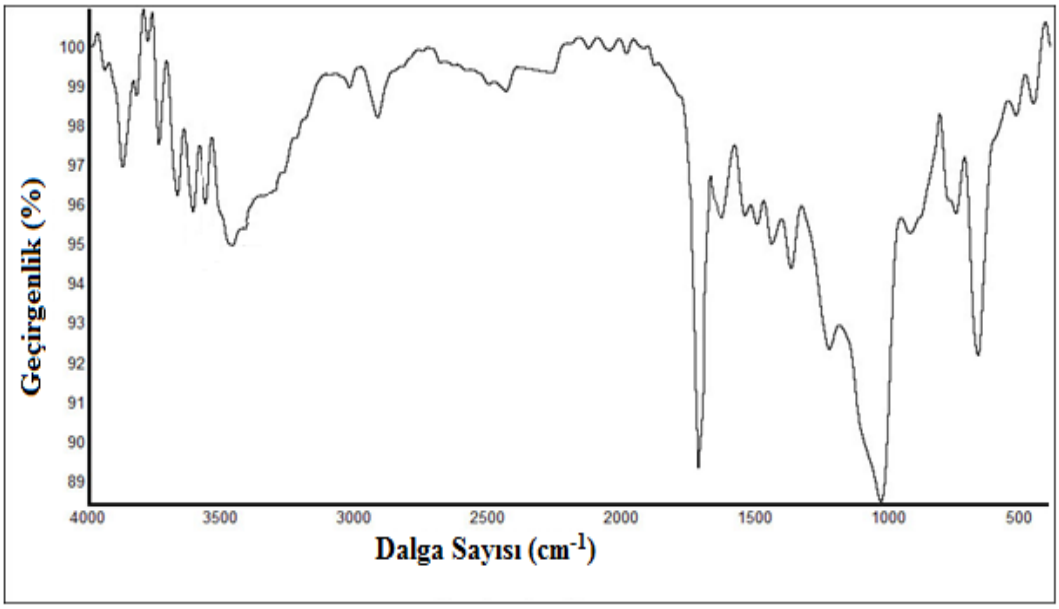


Şekil 1.4. PVAc/PS/PPy(%68) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

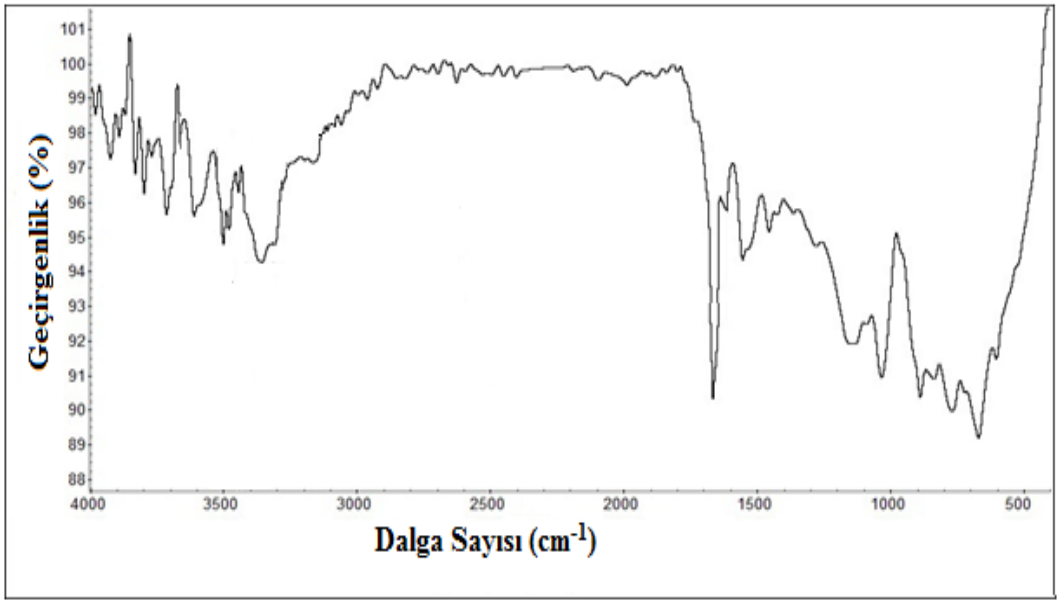


Şekil 1.5. PVAc/PS/PPy(%90) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

EK-2. Kütlece farklı yüzdelerde PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin FTIR spektrumları

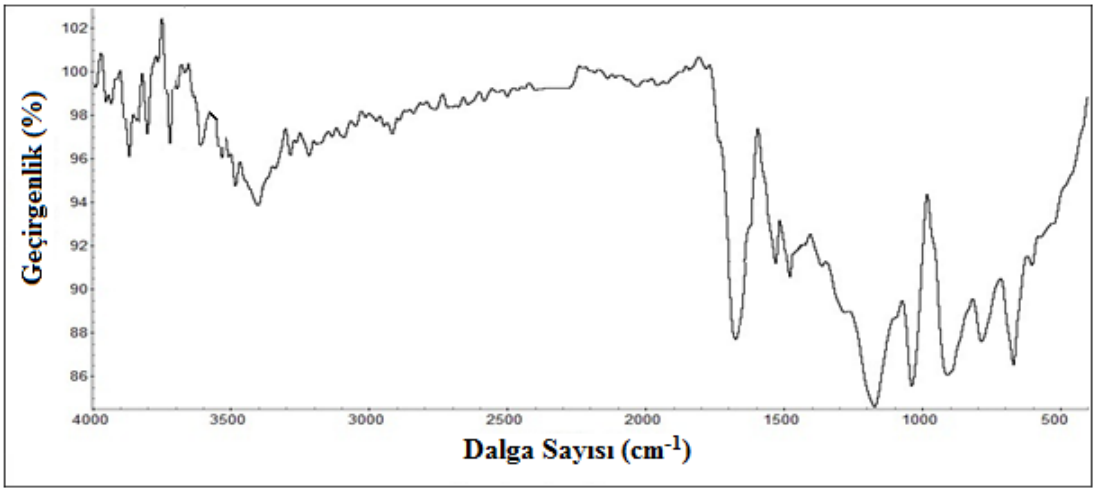


Şekil 2.1. PVAc/PS/PPy(%8) üçlü kompozitinin FTIR spektrumu

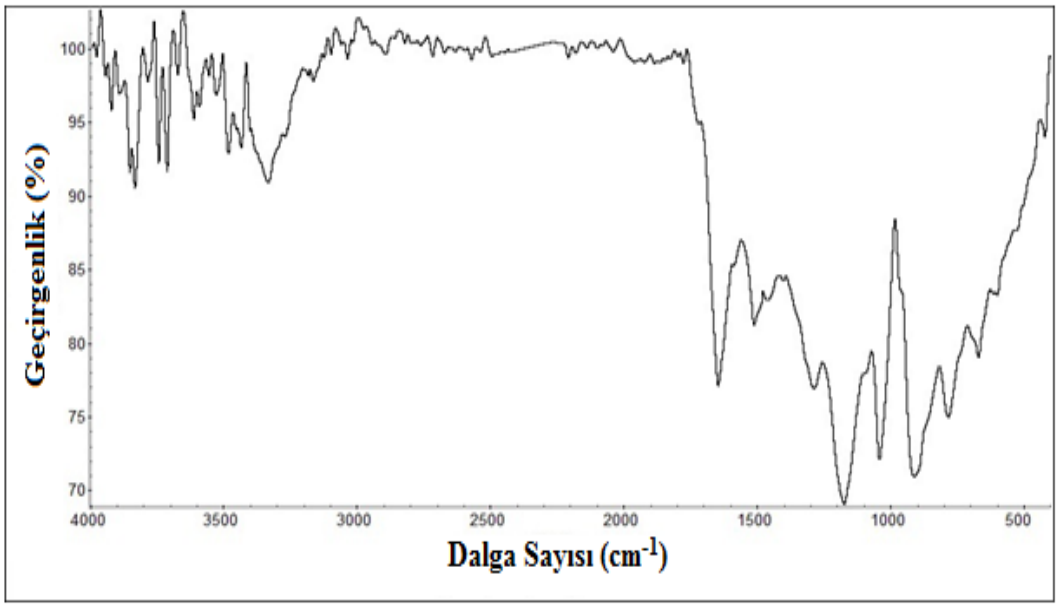


Şekil 2.2. PVAc/PS/PPy(%26) üçlü kompozitinin FTIR spektrumu

EK-2. (Devam) Kütlece farklı yüzdelerde PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin FTIR spektrumları

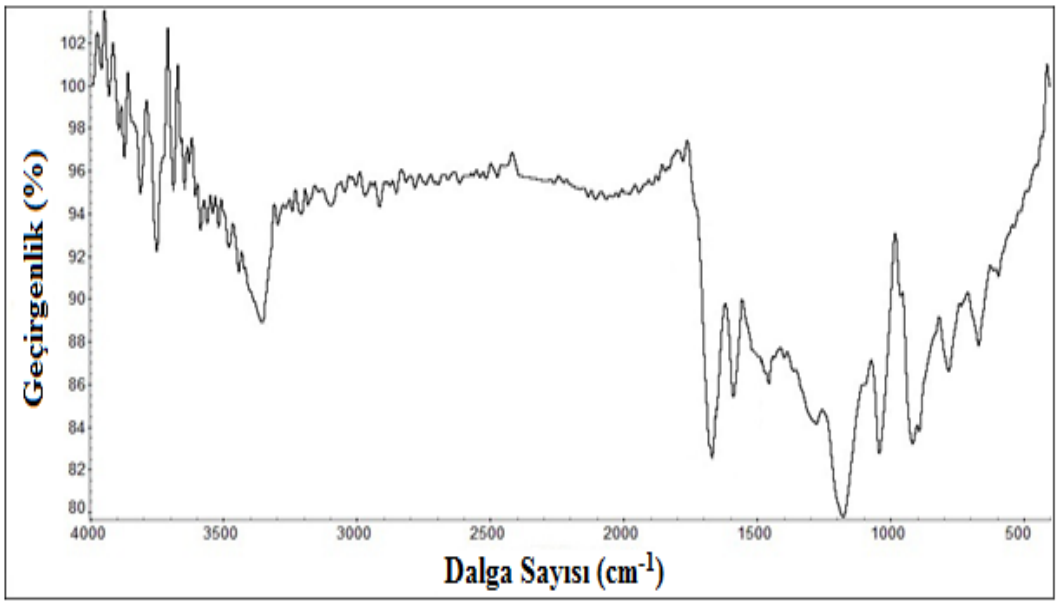


Şekil 2.3. PVAc/PS/PPy(%46) üçlü kompozitinin FTIR spektrumu



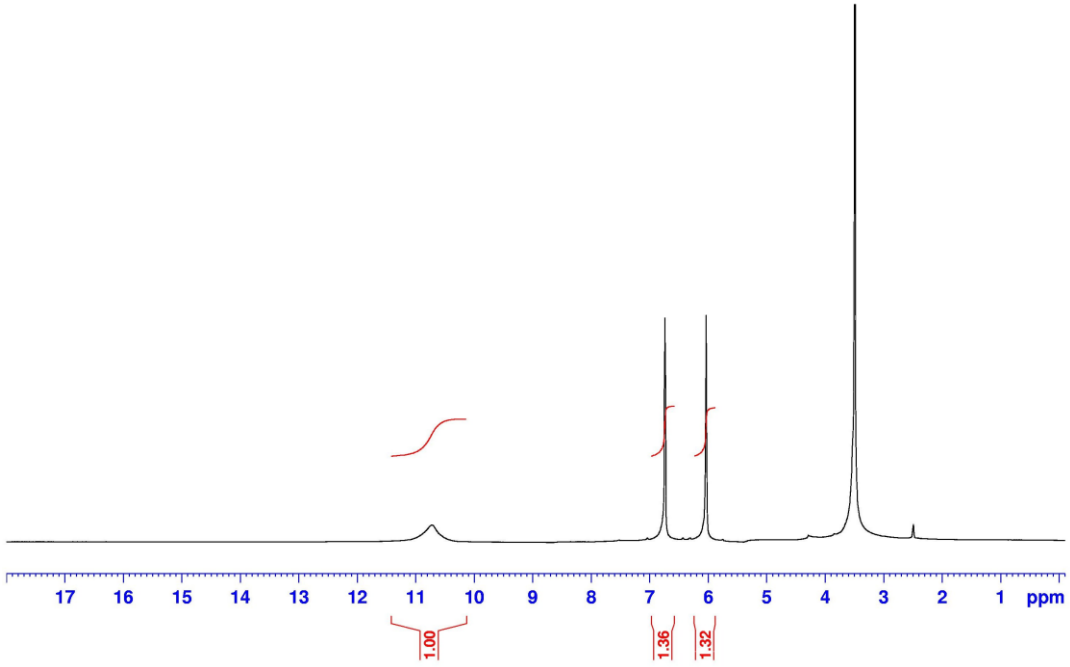
Şekil 2.4. PVAc/PS/PPy(%68) üçlü kompozitinin FTIR spektrumu

EK-2. (Devam) Kütlece farklı yüzdelerde PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin FTIR spektrumları

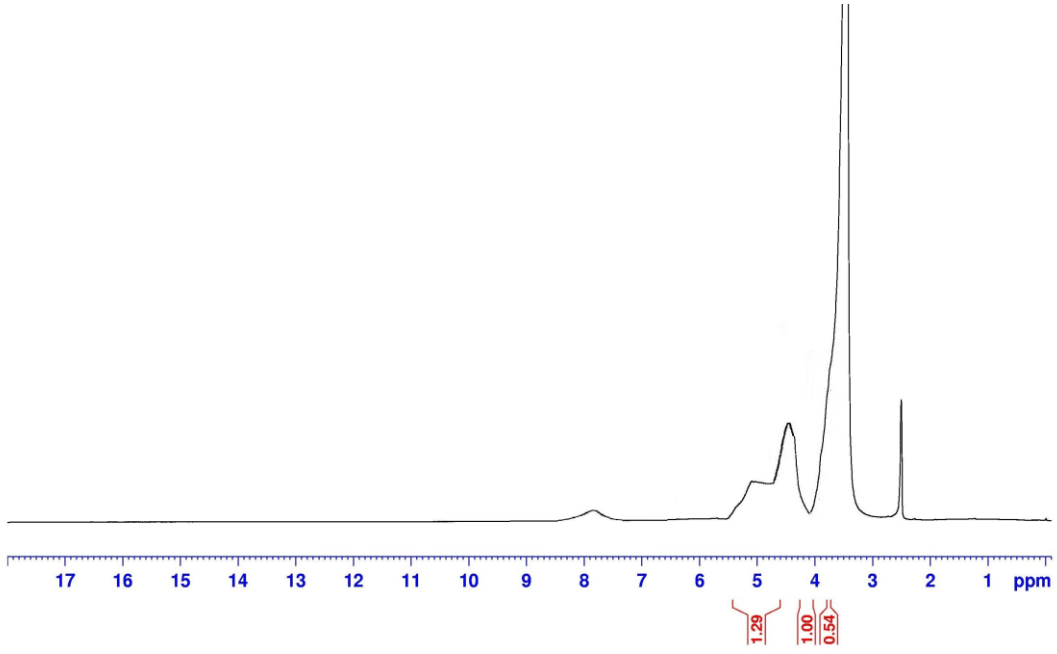


Şekil 2.5. PVAc/PS/PPy(%90) üçlü kompozitinin FTIR spektrumu

EK-3. Pirol, PPy, PVAc, PS, ve %46 PPy içeren üçlü kompozitin ^{1}H-NMR spektrumları

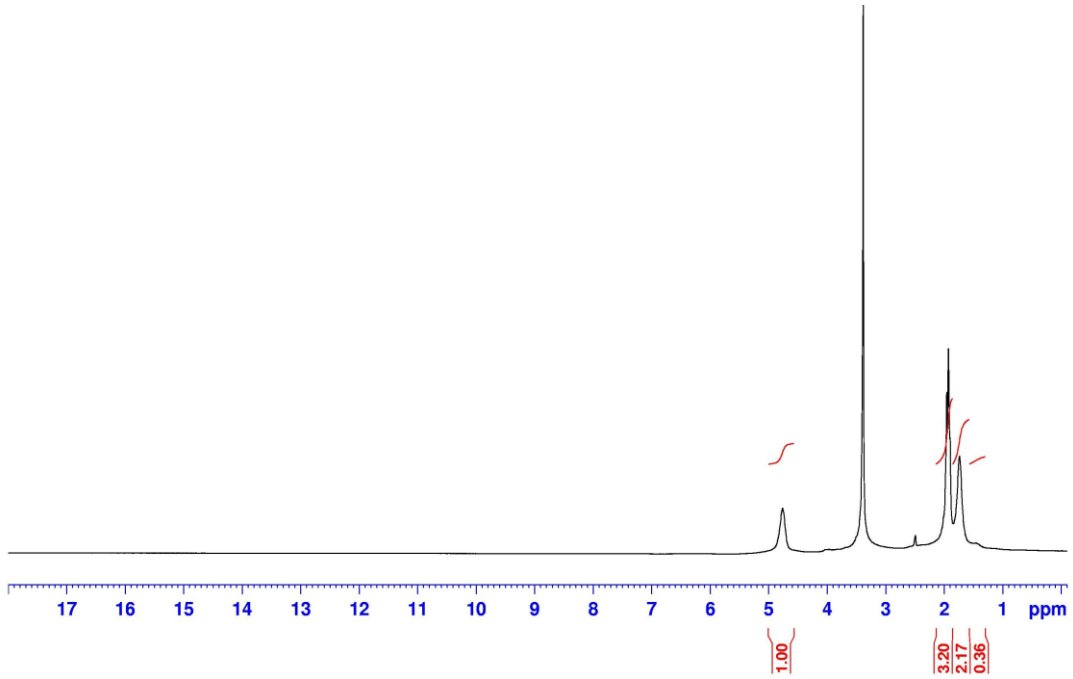


Şekil 3.1. Pirol'ün ^{1}H-NMR spektrumu

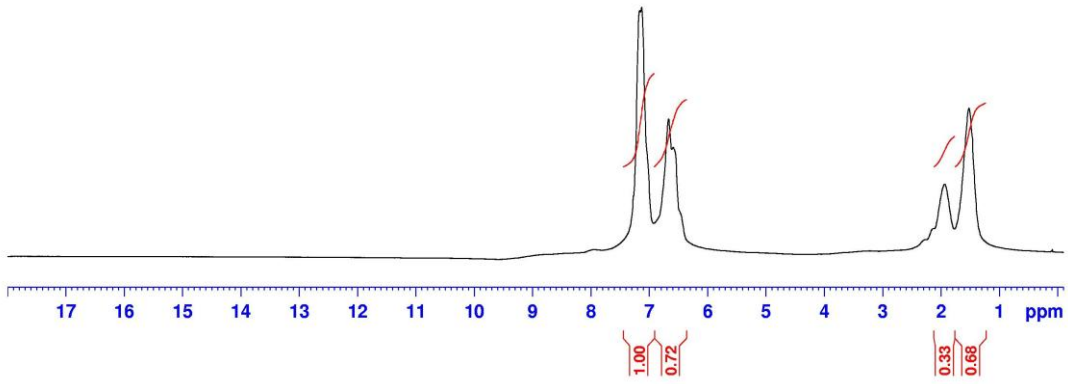


Şekil 3.2. PPy'nin ^{1}H-NMR spektrumu

EK-3. (Devam) Pirol, PPy, PVAc, PS, ve %46 PPy içeren üçlü kompozitin ^{1}H-NMR spektrumları

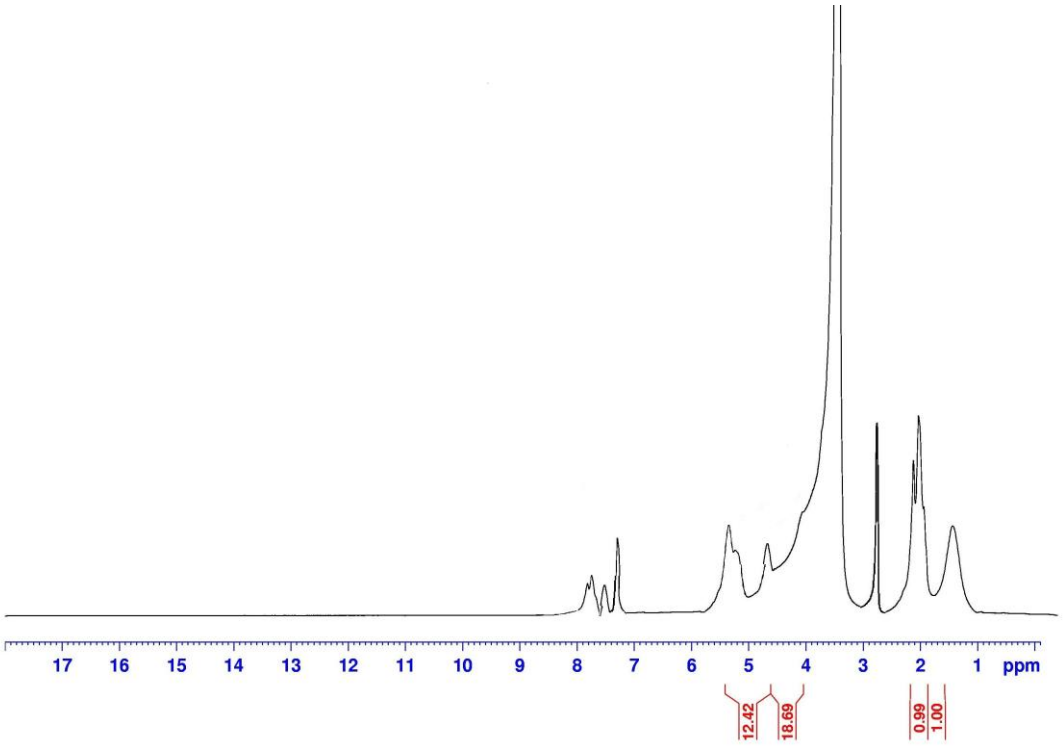


Şekil 3.3. PVAc'nin ^{1}H-NMR spektrumu



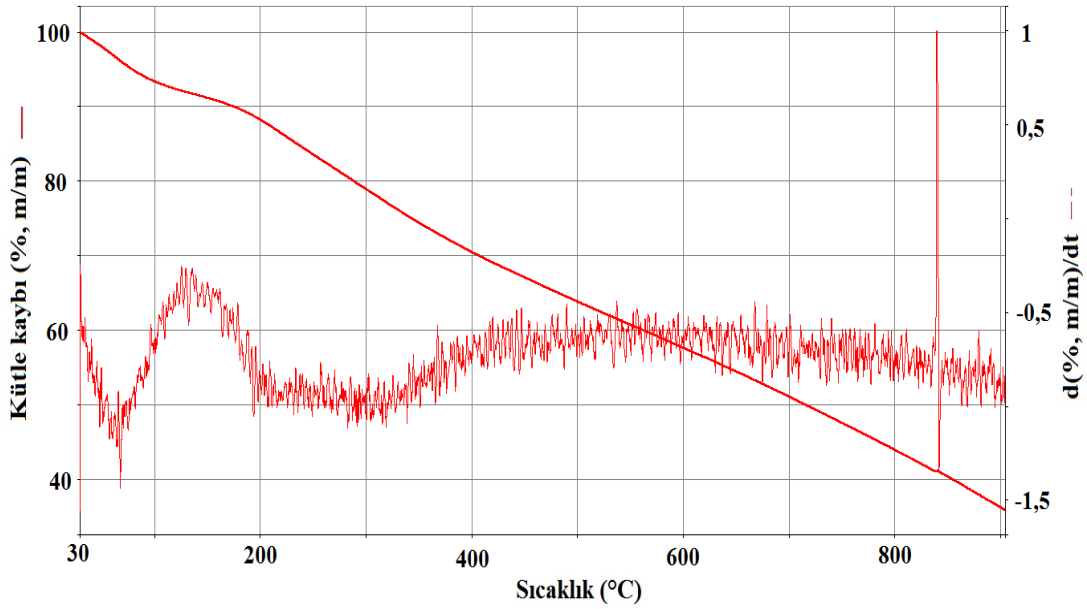
Şekil 3.4. PS'nin ^{1}H-NMR spektrumu

EK-3. (Devam) Pirol, PPy, PVAc, PS, ve %46 PPy içeren üçlü kompozitin ^{1}H-NMR spektrumları

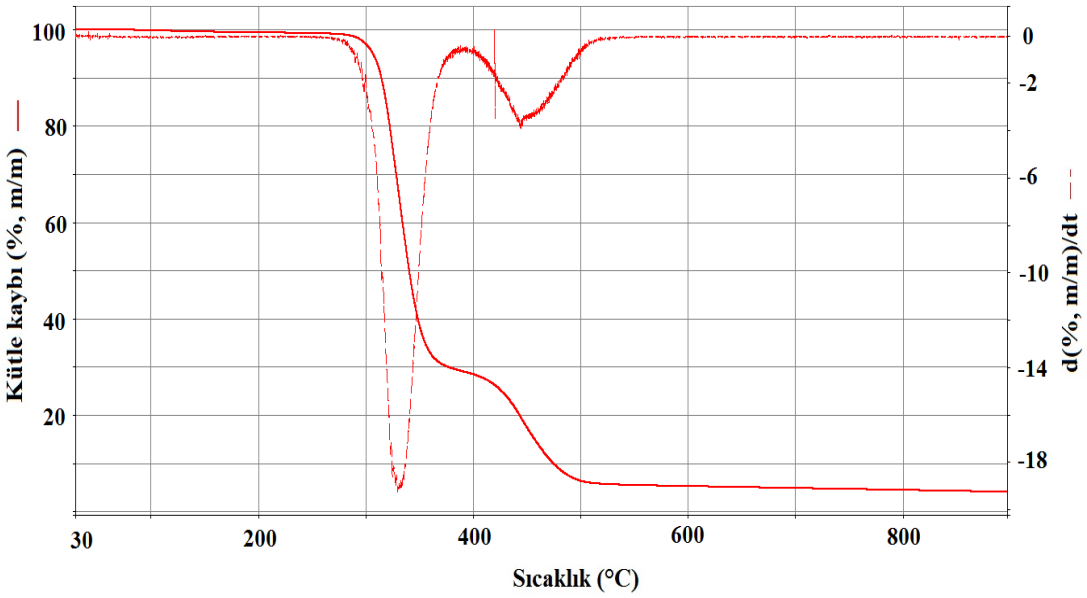


Şekil 3.5. %46 PPy içeren PVAc/PS/PPy üçlü kompozitin ^{1}H-NMR spektrumu

EK-4. PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin TGA eğrileri

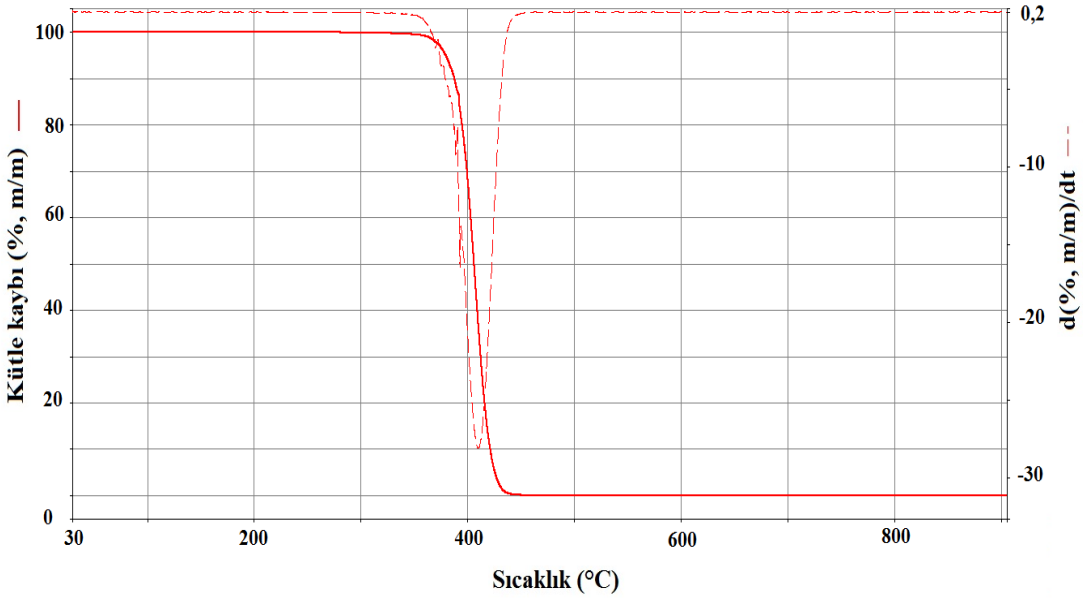


Şekil 4.1. PPy'nin TGA eğrisi

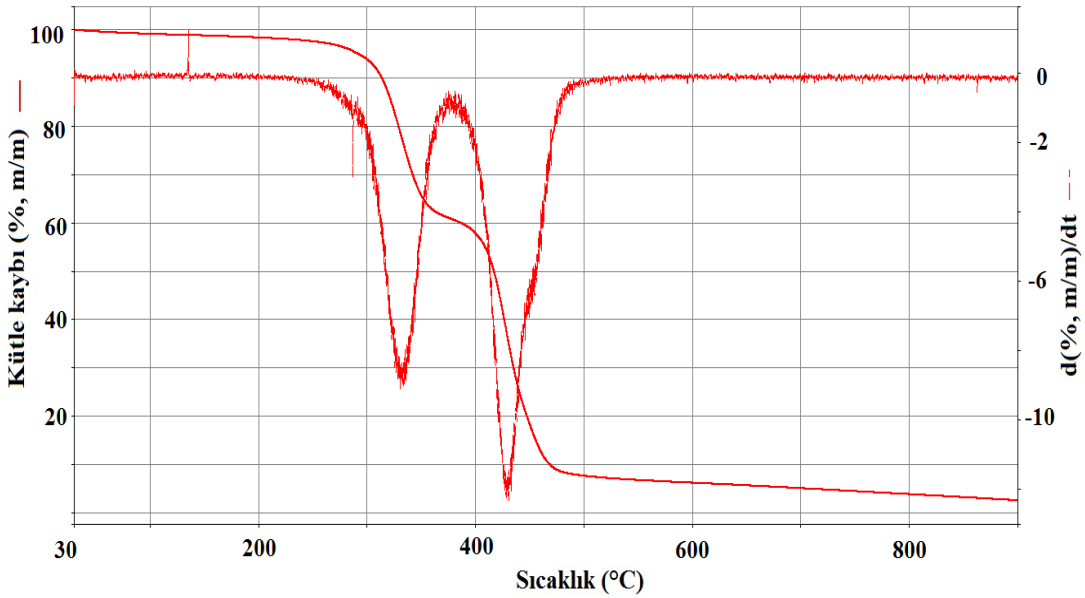


Şekil 4.2. PVAc'nin TGA eğrisi

EK-4. (Devam) PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin TGA eğrileri

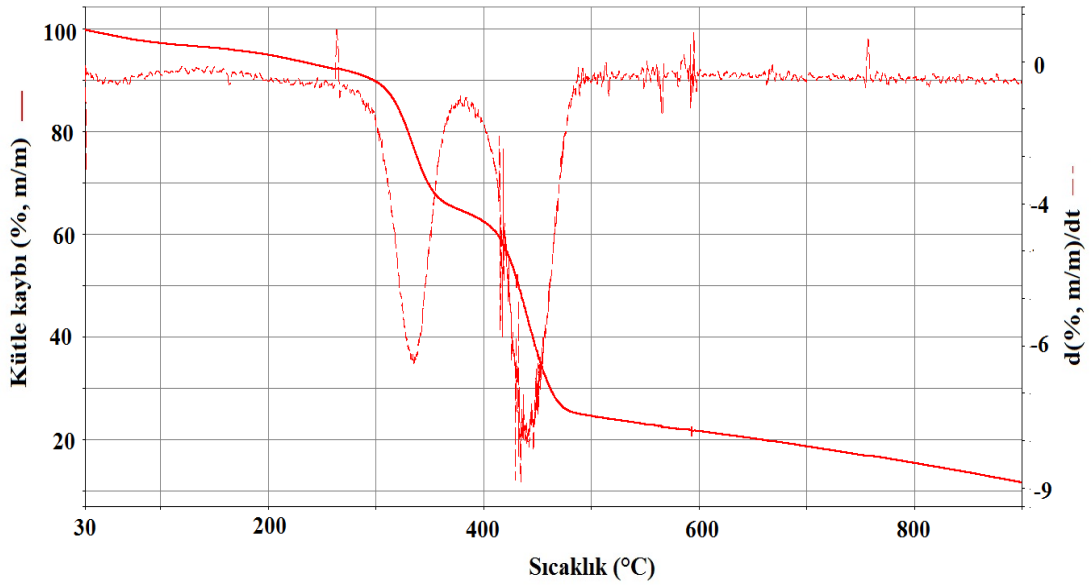


Şekil 4.3. PS'nin TGA eğrisi

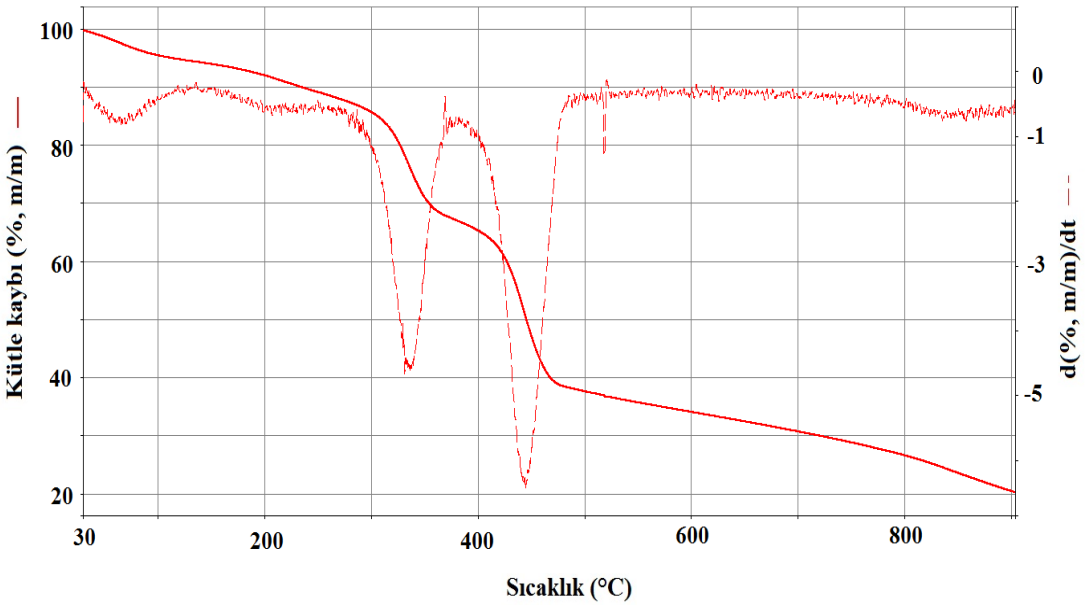


Şekil 4.4. PVAc/PS/PPy(%8) üçlü kompozitinin TGA eğrisi

EK-4. (Devam) PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin TGA eğrileri

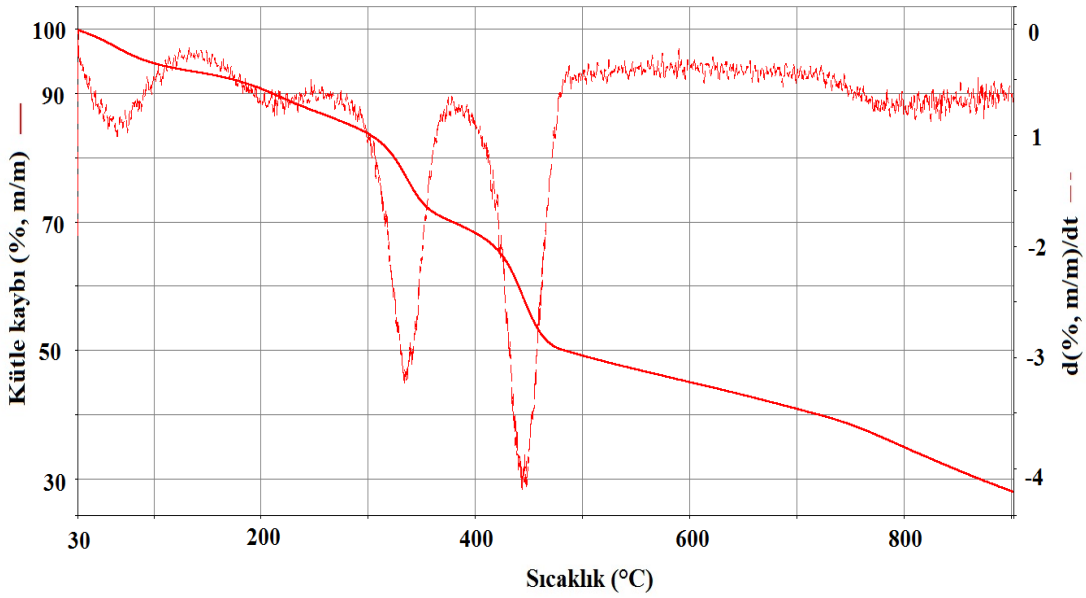


Şekil 4.5. PVAc/PS/PPy(%26) üçlü kompozitinin TGA eğrisi

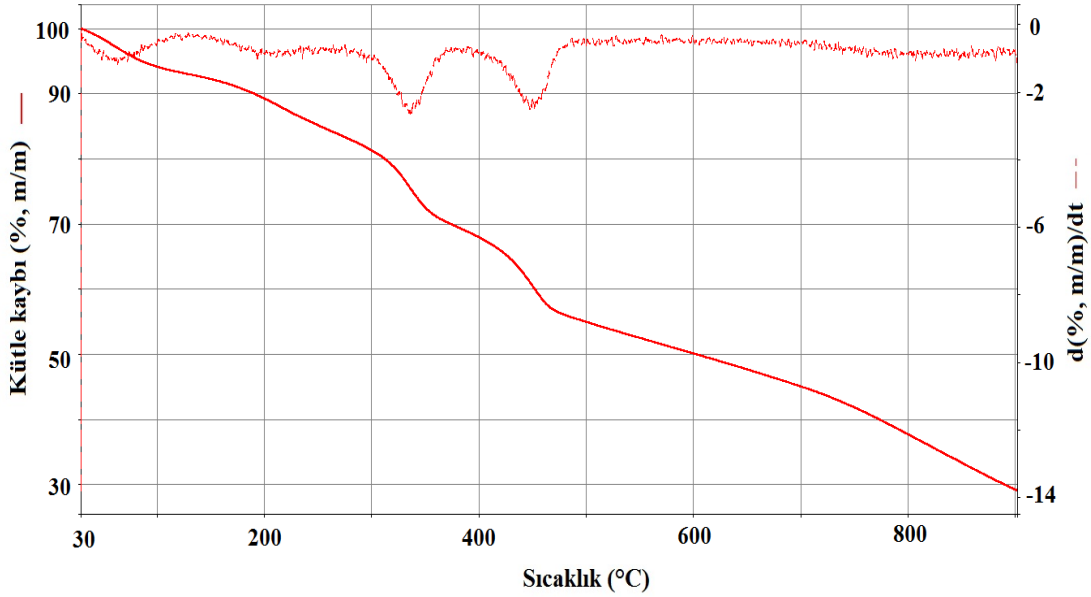


Şekil 4.6. PVAc/PS/PPy(%46) üçlü kompozitinin TGA eğrisi

EK-4. (Devam) PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin TGA eğrileri

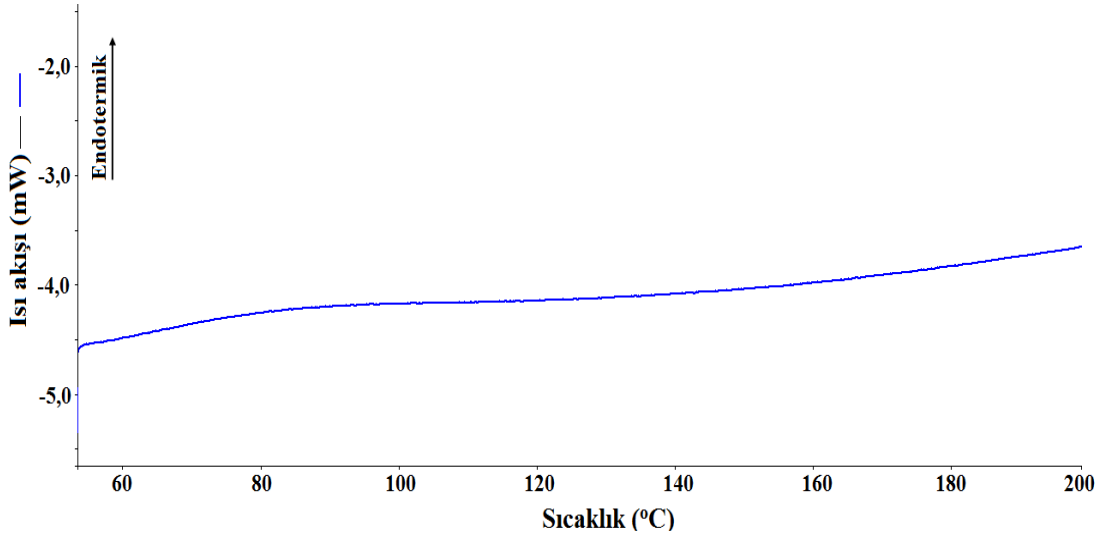


Şekil 4.7. PVAc/PS/PPy(%68) üçlü kompozitinin TGA eğrisi

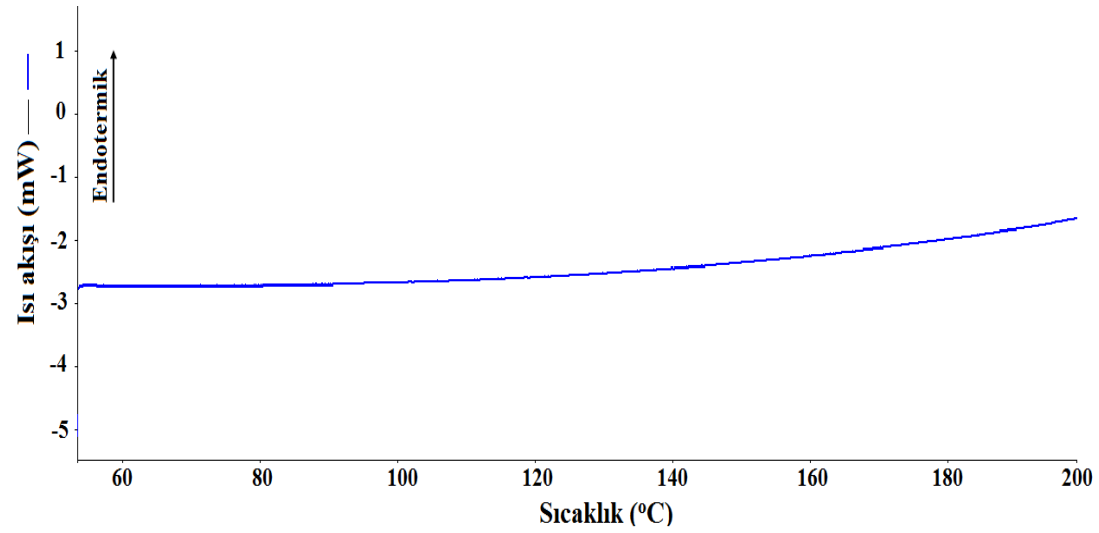


Şekil 4.8. PVAc/PS/PPy(%90) üçlü kompozitinin TGA eğrisi

EK-5. PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin DSC eğrileri

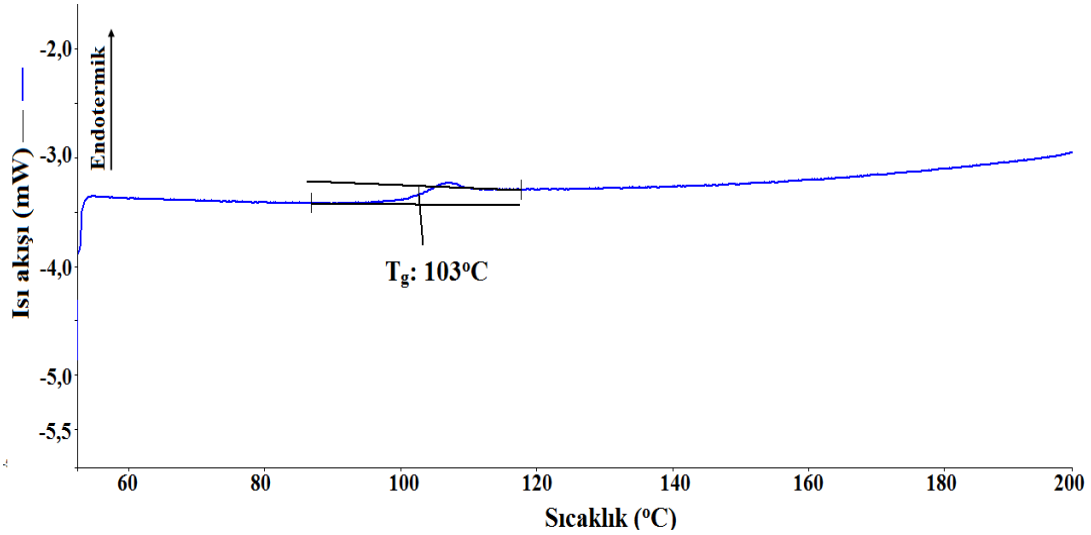


Şekil 5.1. PPy'nin DSC eğrisi

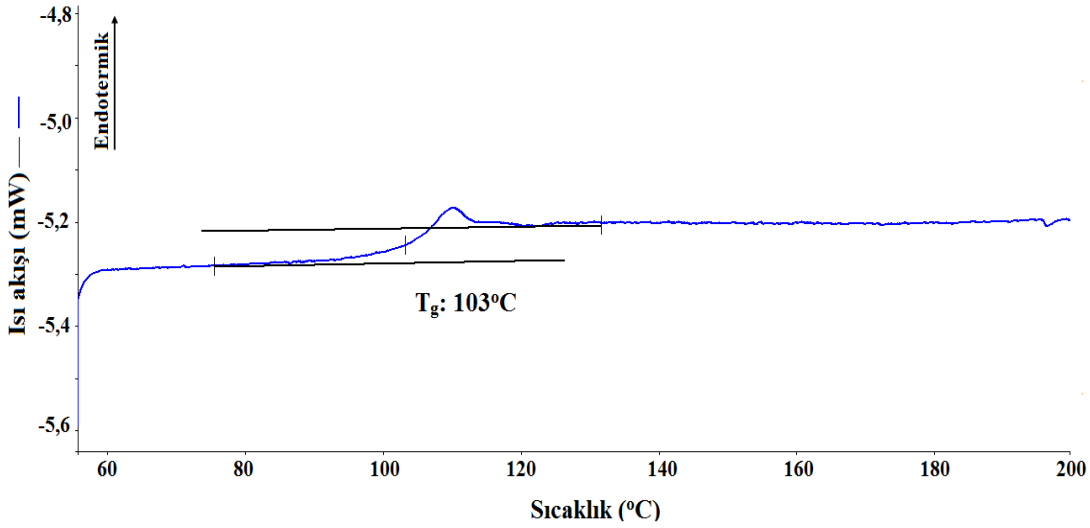


Şekil 5.2. PVAc'nin DSC eğrisi

EK-5. (Devam) PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin DSC eğrileri

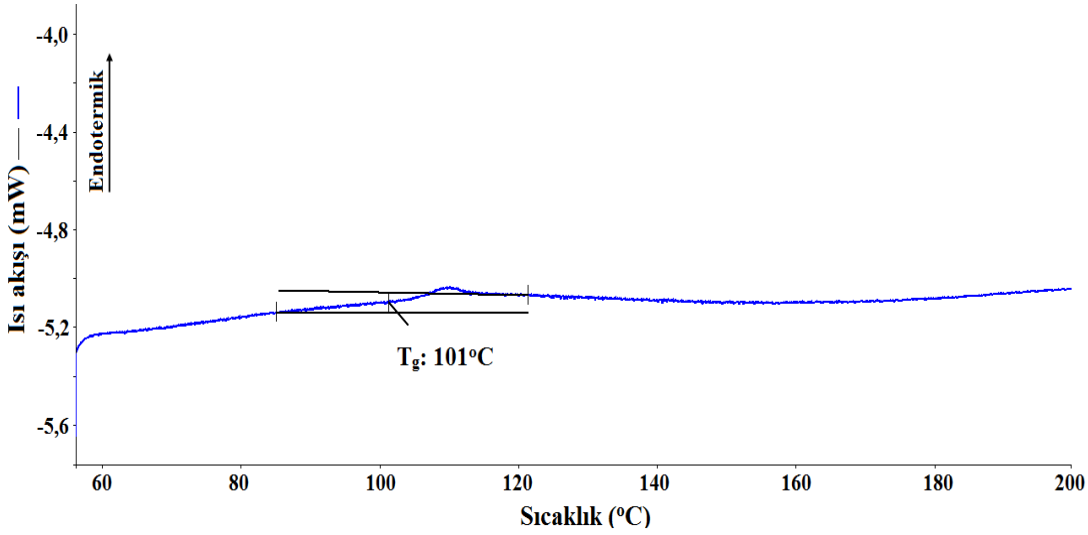


Şekil 5.3. PS'nin DSC eğrisi

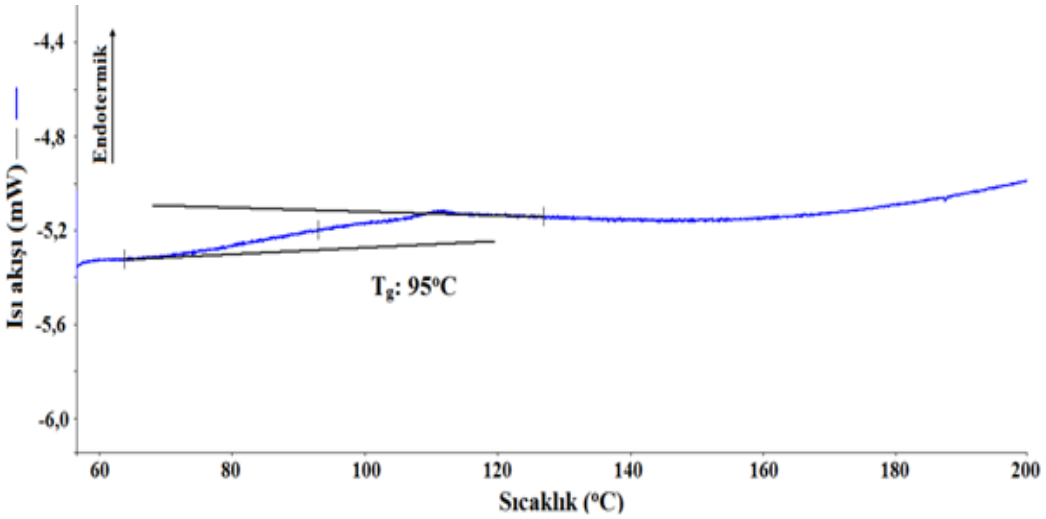


Şekil 5.4. PVAc/PS/PPy(%8) üçlü kompozitinin DSC eğrisi

EK-5. (Devam) PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin DSC eğrileri

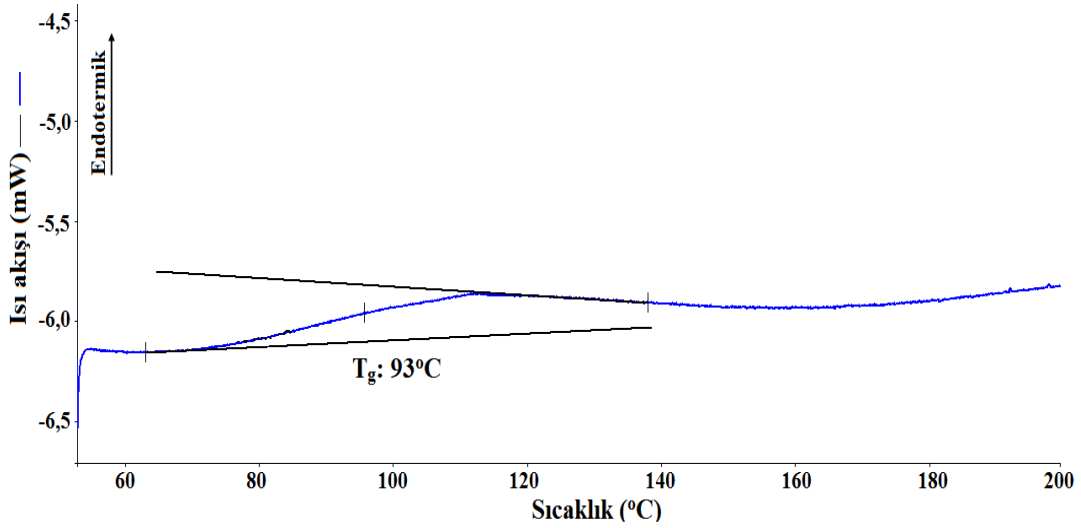


Şekil 5.5. PVAc/PS/PPy(%26) üçlü kompozitinin DSC eğrisi

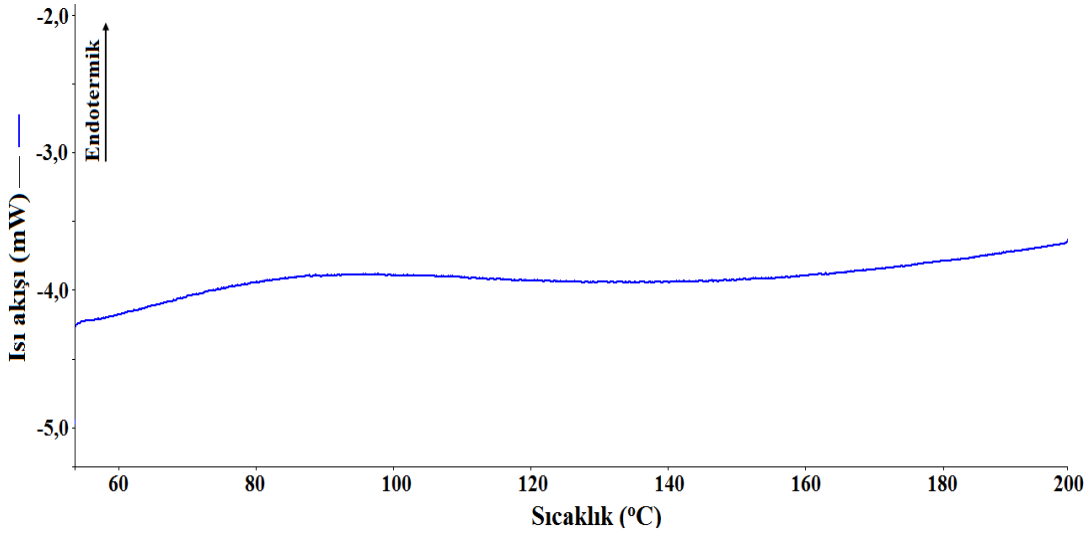


Şekil 5.6. PVAc/PS/PPy(%46) üçlü kompozitinin DSC eğrisi

EK-5. (Devam) PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin DSC eğrileri

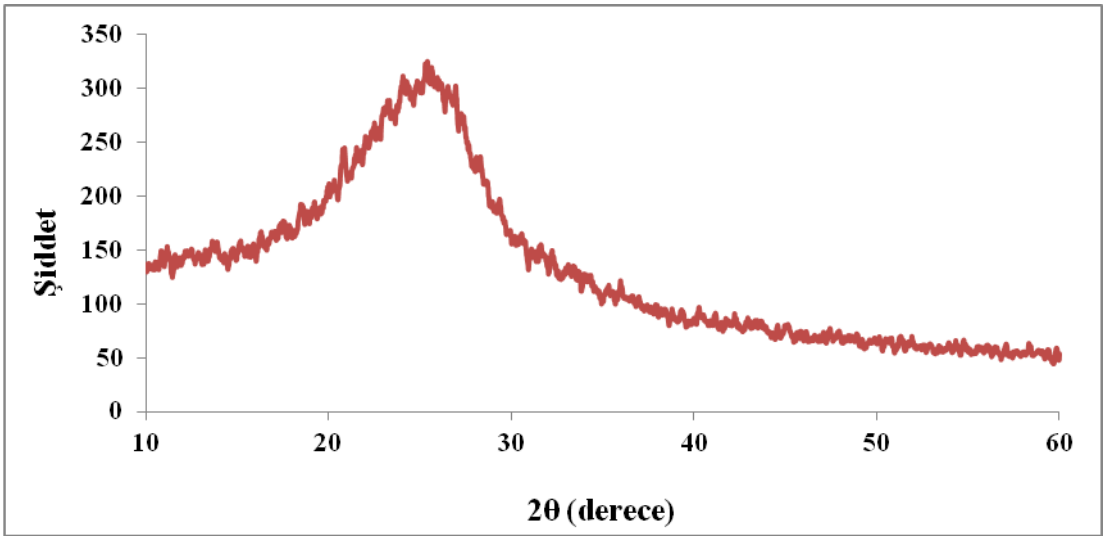


Şekil 5.7. PVAc/PS/PPy(%68) üçlü kompozitinin DSC eğrisi

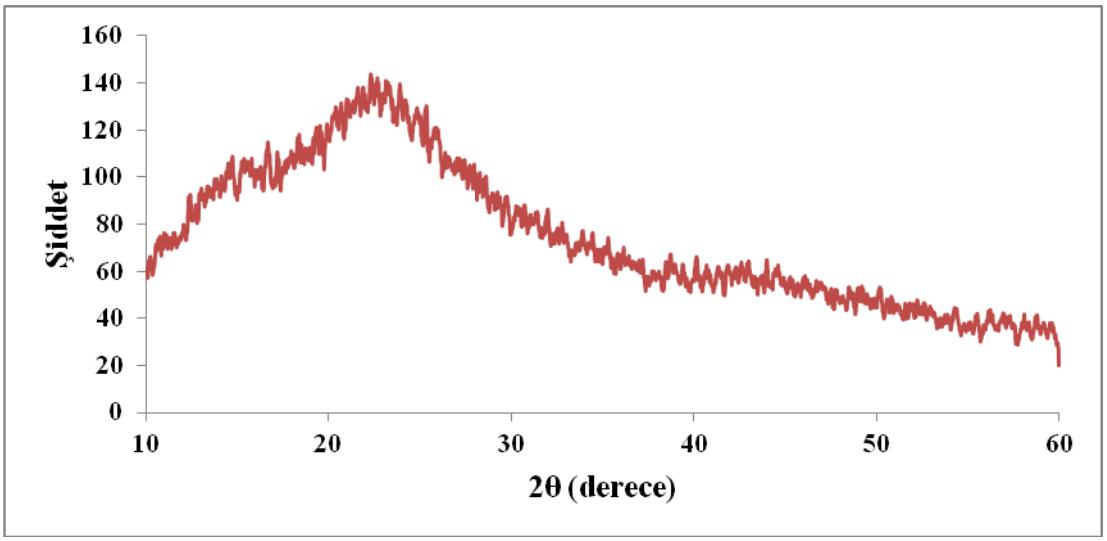


Şekil 5.8. PVAc/PS/PPy(%90) üçlü kompozitinin DSC eğrisi

EK-6. PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin XRD spektrumları

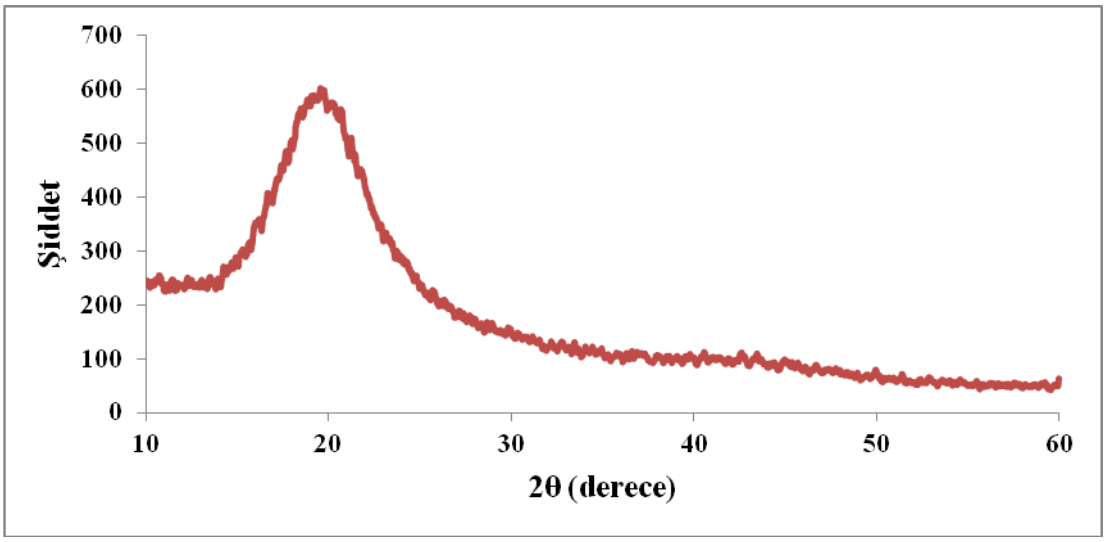


Şekil 6.1. PPy'nin XRD spektrumu

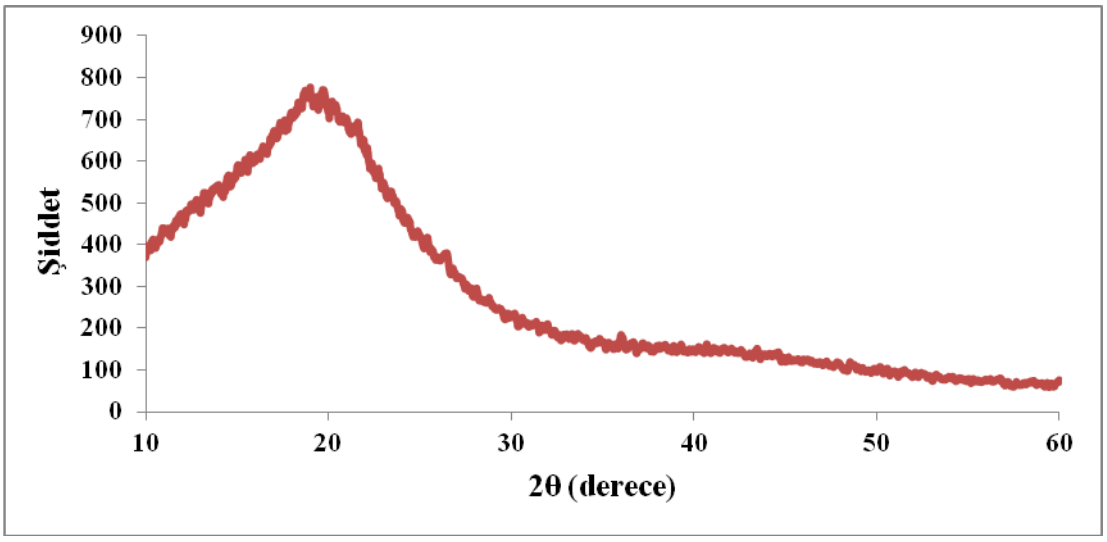


Şekil 6.2. PVAc'nin XRD spektrumu

EK-6. (Devam) PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin XRD spektrumları

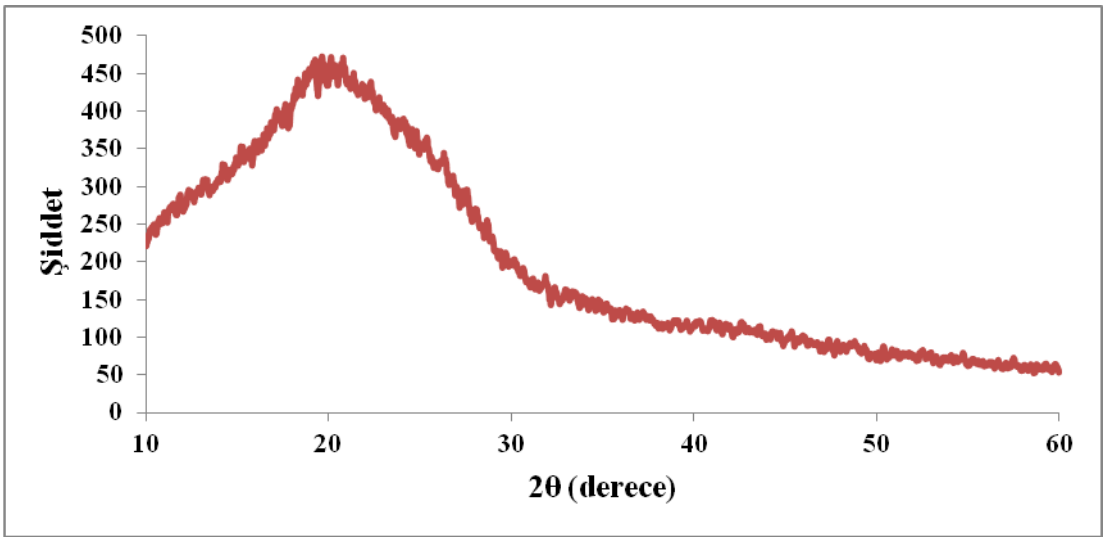


Şekil 6.3. PS'nin XRD spektrumu

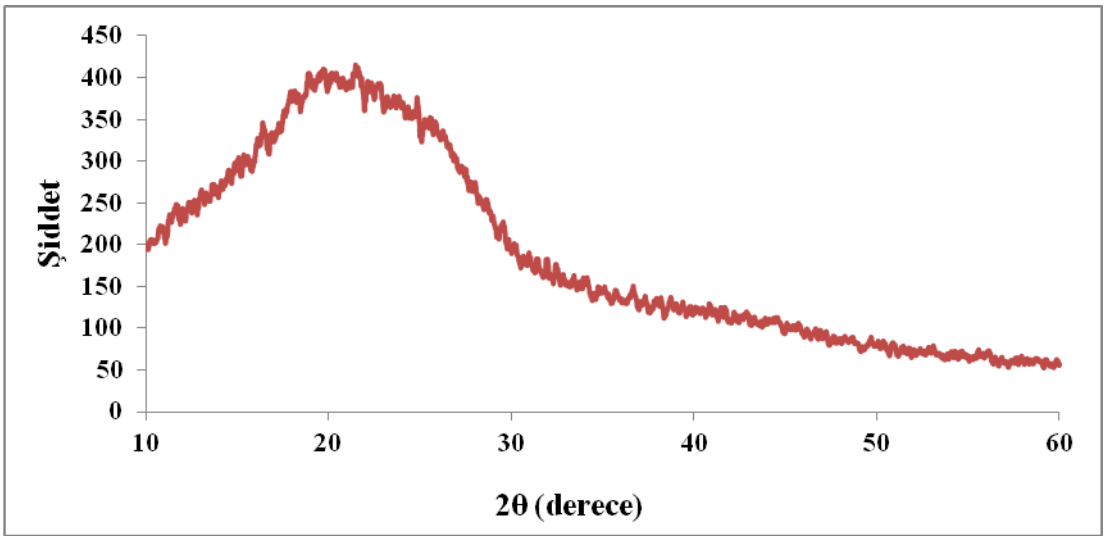


Şekil 6.4. PVAc/PS/PPy(%8) üçlü kompozitinin XRD spektrumu

EK-6. (Devam) PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin XRD spektrumları

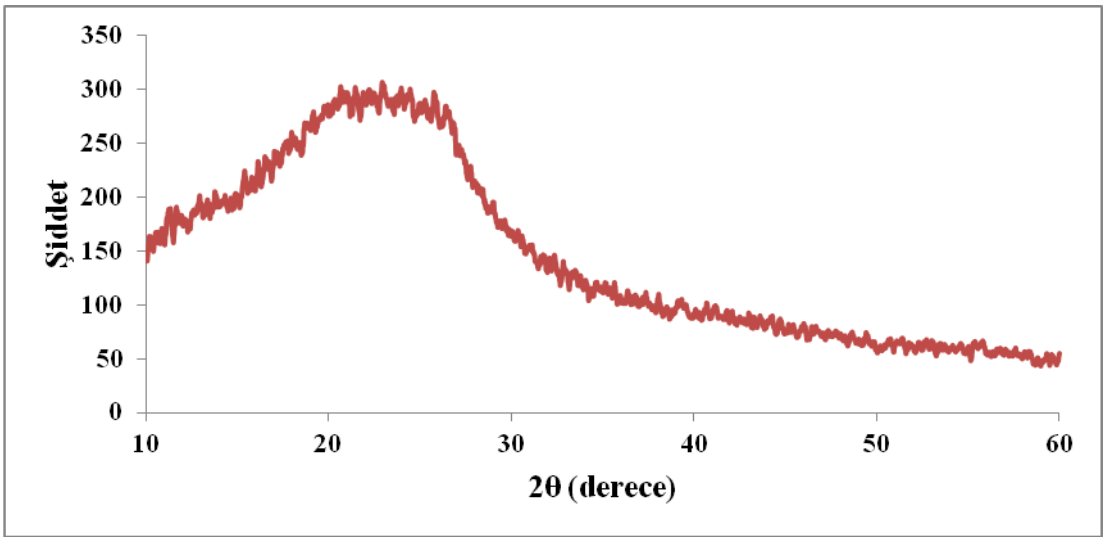


Şekil 6.5. PVAc/PS/PPy(%26) üçlü kompozitinin XRD spektrumu

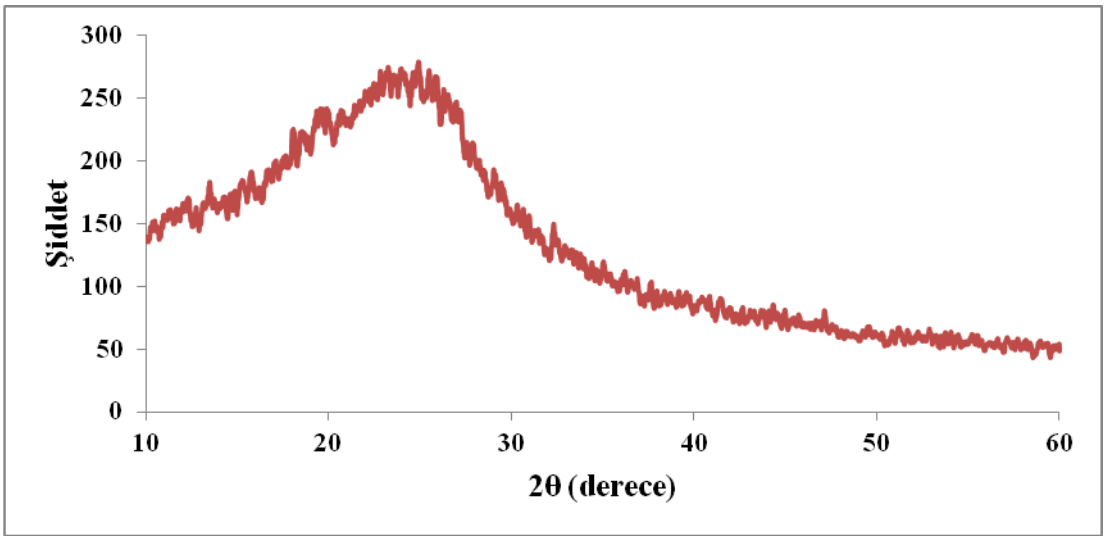


Şekil 6.6. PVAc/PS/PPy(%46) üçlü kompozitinin XRD spektrumu

EK-6. (Devam) PPy, PVAc, PS ve PVAc/PS/PPy üçlü kompozitlerinin XRD spektrumları



Şekil 6.7. PVAc/PS/PPy(%68) üçlü kompozitinin XRD spektrumu



Şekil 6.8. PVAc/PS/PPy(%90) üçlü kompozitinin XRD spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı	: Serpil EŞSİZ
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 01.04.1986 TOKAT
e-mail	: serpilessiz@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	**Eğitim Birimi**	**Mezuniyet tarihi**
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2013
Lisans	Gazi Üni. Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2009
Lise	Kocatepe Mimar Kemal Lisesi	2004

Yabancı Dil

İngilizce

Projeler

1. Poli(vinil asetat)/Polistiren/Polipirol Üçlü Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", **1002-Tübitak Hızlı Destek Projesi,** Kod No: 211T136, Bütçe: 24.955 TL. Başlama Tarihi: 01.03.2012 Bitiş Tarihi: 01.03.2013. Proje Süresi: 12 ay. **Bursiyer.**

Kongreler

1. Eşsiz S., Demir B., Sarı B., "Polistiren/Poliindol Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", *IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi,* PSK-136, Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale 2012.

2. Eşsiz S., Sarı B., "Poli(Vinil Asetat)/Polistiren/Polipirol Üçlü Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", *IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi,* SS-27, Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale 2012.

Hobiler

Kitap okumak, spor yapmak, resim yapmak.