GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

POLİ(VİNİL KLORÜR)/POLİİZOPREN/POLİPİROL ÜÇLÜ KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE DEDOPİNG-REDOPİNG ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sedanur ARSLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARALIK 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Sedanur ARSLAN

12/12/2024

POLİ(VİNİL KLORÜR)/POLİİZOPREN/POLİPİROL ÜÇLÜ KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE DEDOPİNG-REDOPİNG ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Sedanur ARSLAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2024

ÖZET

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, sulu ortamda önce kimyasal polimerleşme yöntemiyle, yükseltgen olarak demir(III) klorür ($FeCl_3$) kullanılarak %94 verimle polipirol (PPy) sentezlendi. Sonra, farklı kütle oranlarında; poli(vinil klorür) (PVC) ve poli(cis-1,4 izopren) (PI) kullanılarak PVC/PI/PPy özgün üçlü kompozitleri hazırlandı. Deneylerde, demir (III) klorür yükseltgen olarak kullanıldı ve monomer/yükseltgen mol oranı 2/5 olarak alındı. Polipirol (PPy) ve üçlü kompozitlerin FTIR analizi ile yapısal özellikleri incelendi, PPy ve kompozit oluşumunu destekleyen bandlar elde edildi. PPy ve üçlü kompozitlerin manyetik özellikleri Gouy terazisi ile ölçüldü ve iletkenlik mekanizmalarının polaron yapıda oldukları belirlendi. Peleti hazırlanan örneklerin oda sıcaklığında ve farklı sıcaklıklarda dört nokta tekniği ile iletkenlikleri ölçüldü. PPy'nin oda sıcaklığındaki iletkenliği $3{,}69 \times 10^{-4}$ S cm^{-1} olarak bulundu. Kompozitler içinde en yüksek iletkenlik ise, $1{,}84 \times 10^{-4}$ S cm^{-1} değeri ile %66 PPy içeren PVC/PI/PPy kompozitinde elde edildi. Sıcaklık arttıkça kompozitlerin iletkenliklerinin arttığı belirlendi. PPy'nin yığın yoğunluk değeri 0,71 g cm^{-3} olarak bulundu. Hazırlanan PPy ve üçlü kompozitlerin yapıları; FTIR, Termogravimetrik Analiz (TGA), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-Işını Kırınımı (XRD) ile incelendi. Ayrıca PPy ve üçlü kompozitler, 3 farklı derişimde NH_3 (suda) ve HCl (suda) çözeltilerine belirli sürelerde maruz bırakılarak dedoping-redoping özellikleri incelendi. Böylece, PPy ve üçlü kompozitlerin iletkenliklerinde periyodik olarak değişen tersinir azalmalar-artmalar belirlendi.

Bilim Kodu : 20115
Anahtar Kelimeler : Polipirol, iletken polimer, dedoping- redoping, kompozit
Sayfa Adedi : 84
Danışman : Prof. Dr. Bekir SARI

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF POLY(VINYL CHLORIDE)/POLYISOPRENE/POLYPYRROLE TERNARY COMPOSITES AND INVESTIGATION OF THEIR DEDOPING-REDOPING PROPERTIES

(M. Sc. Thesis)

Sedanur ARSLAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2024

ABSTRACT

In this M.Sc thesis, polypyrrole (PPy) was first synthesized by chemical polymerization in aqueous media using iron(III) chloride ($FeCl_3$) as oxidant, resulting in a 94% yield. Subsequently, unique ternary composites (PVC/PI/PPy) were prepared using poly(vinyl chloride) (PVC) and poly(cis-1,4 isoprene) (PI) in varying mass ratios. In the experimental procedure, iron (III) chloride was employed as the oxidizing agent, with a monomer/oxidizing agent ratio of 2:5. The structural properties of polypyrrole (PPy) and ternary composites were analyzed by FTIR spectroscopy, and bands were obtained that support the formation of PPy and the composites. The magnetic properties of PPy and ternary composites were quantified using a Gouy balance, and the conductivity mechanisms were identified as polaron. The conductivities of the pelletized samples were determined at room temperature and at various temperatures by the four-point technique. The conductivity of PPy at room temperature was determined to be 3.69×10^{-4} S cm^{-1}. The highest conductivity was observed in the PVC/PI/PPy composite, comprising 66% PPy, with a value of 1.84×10^{-4} S cm^{-1}. It was established that the conductivity of the composites increased in accordance with the rise in temperature. The bulk density value of PPy was determined to be 0.71 g cm^{-3}. The structures of the prepared PPy and ternary composites were characterized by FTIR, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). In addition, PPy and ternary composites were exposed to 3 different concentrations of NH_3 (aq) and HCl (aq) solutions for certain periods of time and their dedoping-redoping properties were investigated. Periodically varying reversible decreases-increases in the conductivity of PPy and ternary composites were determined.

Science Code : 20115
Key Words : Polypyrrole, conductive polymer, dedoping-redoping, composite
Page Number : 84
Supervisor : Prof. Dr. Bekir SARI

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca engin bilgisi ve destekleyici rehberliği ile bana yol gösteren, akademik katkıları, özverili yaklaşımı ve her aşamada gösterdiği anlayış ile çalışmalarımı yönlendiren, her zaman örnek alacağım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Bekir SARI'ya en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmam süresince vakit ayırarak deneyimlerini benimle paylaşan ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Gökçe ÇALIŞ İSMETOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, bu tez kapsamında sentezlediğim polimer ve kompozitlerin termal analizleri için verdiği destekten dolayı Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Haluk KORALAY'a ve analizleri gerçekleştiren Sayın Arş. Gör. Pınar ORUÇ'a şükranlarımı sunuyorum.

Tez çalışmamda toz örneklerimin SEM ve XRD analizlerini gerçekleştirdiğim ODTÜ MERLAB'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca en büyük destekçim olan ve beni sürekli motive eden sevgili annem Kezban ARSLAN'a ve kıymetli babam Şevket ARSLAN'a en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca tez çalışmamın başından sonuna kadar yanımda olan tüm arkadaşlarıma manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

RESİMLERİN LİSTESİ xiv

SİMGELER VE KISALTMALAR xv

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 3

2.1. İletken Polimerler 3

2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması 4

2.2.1. Band teorisi 5

2.2.2. İletken polimerlerde doping işlemi 6

2.2.3. Polaron, bipolaron ve soliton yapıları 9

2.2.4. Atlama (hopping) olayı 10

2.3. Dedoping- Redoping 12

2.4. İletken polimerlerin kullanım alanları 12

2.5. İletken polimerlerin sentez yöntemleri 13

2.6. Pirol ve Polipirol 13

2.6.1. Pirol 13

2.6.2. Polipirol 15

2.7. Cis-1,4-Poliizopren 18

2.8. Poli (vinil klorür) 19

Sayfa

2.9. Kompozit Malzemeler 20

3. MATERYAL VE METOT 23

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler 23

3.1.1. Kimyasal maddeler 23

3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler 23

3.2. Polipirol Sentezi 28

3.3. PVC/PI/PPy Üçlü Kompozitlerin Sentezi 29

3.4. PPy ve PVC/PI/PPy Üçlü Kompozit Peletlerin Hazırlanması 30

3.5. Dedoping–Redoping Çalışmaları 30

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA 33

4.1. PPy ve PVC/PI/PPy Üçlü Kompozitlerin, İletkenlik, Verim, Manyetik Duyarlılık ve Yığın Yoğunluk Tayini Sonuçları 33

4.2. FTIR Analizi Sonuçları 35

4.2.1. Pirol ve PPy'nin FTIR analizi sonuçları 35

4.2.2. PVC, PI ve %66 PPy içeren üçlü kompozitin FTIR analizi sonuçları 36

4.3. PPy'nin ve PVC/PI/PPy Üçlü Kompozitlerinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümü Sonuçları 37

4.4. PPy'nin ve PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerin dedoping-redoping sonuçları 39

4.5. Pelet Formundaki PPy, PI, PVC ve PVC/PI/PPy Üçlü Kompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları 47

4.6. Toz Formundaki PVC, PPy ve PVC/PI/PPy Üçlü Kompozitlerin SEM Analizi Sonuçları 51

4.7. PVC, PI, PPy ve Üçlü Kompozitlerin Termogravimetrik Analizi (TGA) Sonuçları 53

4.8. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları 57

4.8.1. PVC, PI ve PPy'nin XRD Analizi sonuçları 57

4.8.2. PVC/PI/PPy Üçlü Kompozitlerin XRD Analizi sonuçları 58

Sayfa

5. SONUÇ VE ÖNERİLER..... 61

KAYNAKLAR..... 65

EKLER..... 79

ÖZGEÇMİŞ..... 84

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Dopinglenmiş bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri..... 7

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler..... 23

Çizelge 4.1. PPy ve PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yığın yoğunluk değerleri 33

Çizelge 4.2. Dedoping-redoping işlemi sonunda PPy'nin iletkenlik değerleri..... 39

Çizelge 4.3. Dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%60)/PI(%32)/PPy(%8) kompozitin iletkenlik değerleri. 41

Çizelge 4.4. Dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%39)/PI(%33)/PPy(%28) kompozitin iletkenlik değerleri. 42

Çizelge 4.5. Dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%22)/PI(%32)/PPy(%46) kompozitin iletkenlik değerleri. 43

Çizelge 4.6. Dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%12)/PI(%22)/PPy(%66) kompozitin iletkenlik değerleri. 45

Çizelge 4.7. PVC, PI, PPy ve üçlü kompozitlerin TGA analizi sonuçları..... 53

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Band Teorisi 6

Şekil 2.2. İletkenlik cetveli 6

Şekil 2.3. Polipirolün dop etme (yükseltgenme) ile bipolaron ve polaron oluşumu 10

Şekil 2.4. Polimer zincirinde elektronik yükün taşınması, a) zincir üzerinde, b) zincirler arasında, c) partiküller arasında 11

Şekil 2.5. Pirol ve rezonans formlarının yapısı 14

Şekil 2.6. Pirolün polimerleşme mekanizması 16

Şekil 2.7. Pirolün $FeCl_3$ ile polimerleşme tepkimesi 17

Şekil 2.8. PI'nın molekül yapısı 18

Şekil 2.9. PVC'nin molekül yapısı 19

Şekil 2.10. Vinil klorürürün polimerizasyonu 20

Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümü şematik görünüşü Polimerin iletkenliği Eş. 3.1 ile hesaplanabilir: 25

Şekil 3.2. Polipirolün sentez düzeneği 28

Şekil 3.3. PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerin sentez düzeneği 29

Şekil 3.4. Deneyler de kullanılan polimerler, a) PVC, b) PI ve c) PPy 30

Şekil 4.1. Pirolün ve PPy' nin FTIR spektrumları 35

Şekil 4.2. PVC, PI ve PVC (%12)/ PI (%22)/ PPy (%66) kompozitin FTIR spektrumları 36

Şekil 4.3. PPy'nin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi 37

Şekil 4.4. a) PVC (%60)/ PI (%32)/ PPy (%8), b) PVC (%39)/PI (%33)/PPy (%28), c) PVC (%22)/PI (%32)/PPy (%46), d) PVC (%12)/PI (%22)/PPy (%66) üçlü kompozitlerin sıcaklık-iletkenlik eğrileri 38

Şekil 4.5. 1,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PPy'nin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 40

Şekil 4.6. 3,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PPy'nin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 40

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.7. 5,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PPy'nin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 40

Şekil 4.8. 1,0 M NH3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%60)/PI(%32)/PPy(%8) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 41

Şekil 4.9. 3,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%60)/PI(%32)/PPy(%8) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 41

Şekil 4.10. 5,0 M NH3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%60)/PI(%32)/PPy(%8) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 42

Şekil 4.11. 1,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%39)/PI(%33)/PPy(%28) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 42

Şekil 4.12. 3,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%39)/PI(%33)/PPy(%28) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 43

Şekil 4.13. 5,0 M NH3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%39)/PI(%33)/PPy(%28) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 43

Şekil 4.14. 1,0 M NH3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%22)/PI(%32)/PPy(%46) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 44

Şekil 4.15. 3,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%22)/PI(%32)/PPy(%46) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 44

Şekil 4.16. 5,0 M NH3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%22)/PI(%32)/PPy(%46) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 45

Şekil 4.17. 1,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%12)/PI(%22)/PPy(%66) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 45

Şekil 4.18. 3,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%12)/PI(%22)/PPy(%66) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 46

Şekil 4.19. 5,0 M NH3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%12)/PI(%22)/PPy(%66) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği. 46

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.20. PVC, PI ve PPy'nin TGA eğrileri 54

Şekil 4.21. PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerinin TGA eğrileri..... 54

Şekil 4.22. PVC, PI ve PPy'nin karşılaştırmalı XRD spektrumları 57

Şekil 4.23. PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerinin karşılaştırmalı XRD spektrumları 58

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 3.1. Dört nokta iletkenlik cihazı 31

Resim 4.1. PPy'e ait SEM Fotoğrafı (500X ve 2000X) 48

Resim 4.2. PI'e ait SEM Fotoğrafı (500X ve 2000X) 48

Resim 4.3. PVC'e ait SEM Fotoğrafı (500X ve 2000X) 49

Resim 4.4. %8 PPy içeren PVC/PI/PPy üçlü kompozitin SEM fotoğrafı (1000X ve 2000X) 49

Resim 4.5 %28 PPy içeren PVC/PI/PPy üçlü kompozitin SEM fotoğrafı (1000X ve 2000X) 50

Resim 4.6. %46 PPy içeren PVC/PI/PPy üçlü kompozitin SEM fotoğrafı (1000X ve 2000X) 50

Resim 4.7. %66 PPy içeren PVC/PI/PPy üçlü kompozitin SEM fotoğrafı (1000X ve 2000X) 51

Resim 4.8. PVC ve PPy homopolimerleri ile PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerinin SEM fotoğrafı (200X) 52

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklamalar**
AC	Altarnatif akım
DC	Doğru akım
E	Elektrik alan
J	Akım yoğunluğu
k	Boltzmann sabiti
M	Molarite
ni	Yük taşıyıcı türlerin sayısı
ºC	Derece Celsius
S	Siemens
T	Mutlak sıcaklık
Tb	Başlangıç bozunma sıcaklığı
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
Tmak	Maksimum bozunma sıcaklığı
Ts	Bozunmanın sonlandığı sıcaklık
V	Potansiyel, gerilim
Xg	Gram manyetik duyarlılık
εi	Taşıyıcı üzerindeki yük
μi	Taşıyıcı mobilitesi
σ	İletkenlik
σo	İletkenlik sabiti

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
BKM	Bozunmadan kalan madde miktarı
CSA	Kamforsülfonik asit
DBSA	Dodesilbenzen sülfonik asit
DMSO	Dimetilsülfoksit

Kısaltmalar	Açıklamalar
EPR	Elektron paramanyetik rezonans
FeCl3	Demir (III) klorür
FTIR	Fourier transform infrared spektrometresi
NMP	N-metilpirolidon
PA	Poliasetilen
PAn	Polianilin
PAN	Poliakrilonitril
PI	Cis-1,4-poliizopren
PP	Polipropilen
PPy	Polipirol
PT	Politiyofen
PVC	Poli (vinil klorür)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışını kırını kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde, polimer alanında çalışan araştırmacıların ilgisi, yeni polimerlerin sentezinden daha çok, polimerlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, ısıl kararlılıklarının ve çözücülere karşı direncinin artırılması, işlenebilme kolaylığının sağlanabilmesi gibi bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi yönündedir. Mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri zayıf olan iletken polimerlerin bu kusurlarını iyileştirmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Yalıtkan polimer matrikslerle iletken polimerlerin karıştırılmasıyla iletken kompozitler ve blendler elde edilebilir. Bu şekilde iki veya daha fazla polimerin birleştirilmesi, arzu edilen özelliklere sahip polimer malzemelerin üretimi için ekonomik ve esnek bir çözüm sunar ve yaygın olarak tercih edilmektedir [1-3].

Teknolojinin ilerlemesi, polipirol (PPy) gibi iletken polimerlerin optik ve elektronik uygulama alanlarını genişletirken, PPy'nin çözünme ve işlenme zorlukları potansiyel kullanımını kısıtlamaktadır [4-6].

Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Bir çalışmada [7], çözücü olarak metanol, doping maddesi olarak 2,5 M $FeCl_3$ kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle polimeri hazırlanmış ve iletkenliğinin 190 S cm^{-1}'e ulaştığı belirlenmiştir.

Genel olarak iletken polimerler, kimyasal ya da elektrokimyasal yollarla sentezlenmektedir [8,9]. Kimyasal sentez sırasında monomerler, uygun bir sıcaklık ve basınç koşullarında yükseltgen reaktiflerle [$(NH_4)_2S_2O_8$, $FeCl_3$ vb.] reaksiyona girerek polimerleşir [10,11]. Polipirol, kimyasal ve mekanik dayanıklılığı, kolay üretilebilirliği ve biyolojik uyumluluğu nedeniyle en yaygın kullanılan iletken polimerlerden biridir.

İletken polimerler, metal oksitlerle kıyaslandığında, şarj-deşarj sürecinde hızlı doping-dedoping, yüksek iletkenlik ve kolay sentezleme gibi avantajlara sahiptir [12]. Polipirol (PPy), polianilin (PAn), politiyofen (PT) ve bunların türevleri, iyi elektriksel iletkenlik, yüksek kapasitans ve düşük maliyet sunarlar [13-15].

İletken polimerlerin iletkenlik özelliklerini kontrol edebilmek için dedoping ve redoping işlemleri iletken polimerler üzerinde kullanılabilir [16, 17].

Dedoping, iletken polimerden dopant anyonunu uzaklaştırmak iken redoping de bu dedop edilmiş polimere tekrar anyon sağlayıp, iletken mertebeye geri getirme işlemidir. Yapılan çalışmalarda genellikle dedoping işlemi için bazlar kullanılırken, redoping işlemi için asitler kullanılmıştır [9].

Bir çalışmada [18], Polipirol (PPy) nanopartikülleri mikroemülsiyon polimerizasyon prosesleri kullanılarak 3℃' ta hazırlanmıştır. %10'luk bir NaOH çözeltisi ile dedoplanmış, ardından bir sülfonat grubuna sahip nükleer kırmızı kernechtrot boyası ($C_{14}H_8NNaO_7S$) kullanılarak bir redoplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Başka bir çalışmada ise [19], poliakrilonitril (PAN) ve kamforsülfonik asit (CSA) katkılı polianilin (PAn) üzerine farklı çözücülerin dimetilsülfoksit (DMSO), N-metilpirolidon (NMP) ve çözücü karışımlarının etkisi ve redoping işlemiyle dispersiyon ve karıştırma tekniklerinin uygulanmasını incelemek amacıyla yapılmıştır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, polipirol (PPy) ile değişik kütle oranlarında PPy içeren poli (vinil klorür)/cis-1,4-poliizopren/polipirol (PVC/PI/PPy) özgün üçlü kompozitleri hazırlandı. PPy kimyasal polimerleşme yöntemiyle 0-5 ºC sıcaklık koşullarında ve sulu ortamda sentezlendi. Sentezlenen polimer ve kompozitler çeşitli yöntemlerle karakterize edildi. Bu kompozitler ve sentezlenen PPy daha sonra üç farklı derişimde NH_3 ve HCl ile dedoping ve redoping yapılarak iletkenlikleri dört nokta iletkenlik cihazı ile ölçüldü. Bu şekilde dedoping ile kompozit ve polimerlerin iletkenliğinin azaldığı, redoping çalışması ile ise iletkenliğinin arttığı gözlemlendi.

Bu çalışmada, PPy yüksek iletkenlik, üstün elektriksel özellikler ve çevresel kararlılığı nedeniyle; PI ise doğal kauçuk benzeri elastomerik yapısı sayesinde kompozite esneklik kazandırmak amacıyla, sağlam, hafif, güçlü, yangına dayanıklı bir malzeme olan PVC ise PPy ve PI ile birlikte kullanılmasıyla yapıya dayanıklılık, sertlik, özellikleri katarak yapının temel mukavemet elemanı olarak tercih edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerler

İletken polimerler, genellikle organik bileşiklerden oluşan ve elektriksel iletkenlik özellikleri gösteren polimerik malzemelerdir. Bu malzemeler, geleneksel metallerin veya yarı iletkenlerin yerine elektrik akımını taşıyabilme özelliğiyle dikkat çekmiştir. İletken polimerler, özellikle moleküler yapısındaki elektronların hareketliliği ve taşıyıcıların hareket edebilirliği sayesinde elektrik iletkenliği göstermişlerdir.

Konjuge sistem, polimer zinciri boyunca tekli ve çiftli bağların belirli bir düzen içinde sıralandığı yapıya işaret eder [20, 21]. Bu düzen, elektronların hareket etmesine ve böylece elektrik akımının oluşmasına izin verir. Yüksek oranda tersinir redoks davranışı sergileyen ve metal ile plastik özelliklerinin alışılmadık bir kombinasyonunu oluşturan yeni bir malzeme sınıfı olan iletken polimerler büyüyen biyomoleküler çalışmalarda da güçlü bir uygulamaya sahiptir [22].

İletken polimerler, elektronik cihazlar, organik güneş pilleri, sensörler, elektrokromik cihazlar gibi birçok alanda kullanım potansiyeline sahiptir [23]. Esnek ve işlenebilir yapıları, elektronik cihazların, enerji depolama sistemlerinin ve biyosensörlerin daha hafif, daha küçük boyutta ve daha esnek olmasını sağlama potansiyeline sahiptirler. İletken polimerler, inorganik yarı iletken metallere kıyasla daha hafif olmaları ve farklı elektrokimyasal özellikler sergilemeleri nedeniyle sentetik metaller arasında öne çıkmaktadır. Araştırmacılar, bu polimerlerin özelliklerini ve kullanım alanlarını genişletmek için sürekli olarak çalışmalarını sürdürmektedirler.

İletken polimerlerin tarihsel gelişimi 1970'lerde başlamış olup, önemli bir ilerleme, Shirakawa'nın poliasetileni sentezleyip katkılama yöntemiyle iletkenliğini büyük ölçüde artırmasıyla gerçekleşmiştir [24]. Heeger, Mac Diarmid ve Shirakawa iletken polimerin keşfine ve geliştirilmesine yaptıkları eş katkılarından dolayı 2000 yılında Nobel kimya ödülüne layık görülmüşlerdir [25-27].

Bu gelişmeler, organik malzemelerin elektriksel iletim özellikleri üzerine yoğun araştırmaların başlamasına yol açmıştır. Sonraki yıllarda, polianilin, polipirol, politiyofen gibi çeşitli yapı ve bileşenlere sahip iletken polimerler keşfedilmiş ve geliştirilmiştir.

İletkenlik, serbest elektronların hareket etme kabiliyetiyle tanımlanır ve polimerlerde bu özellik iyonik ve elektriksel olmak üzere iki farklı şekilde ortaya çıkmaktadır. İyonik iletkenlik, polimer matriksine dahil edilen elektrolitlerin çözünmesi sonucu oluşan serbest iyonların polimer yapısı içinde hareket etmesiyle sağlanmaktadır; bu iyonlar, polimer zincirleri boyunca taşınarak iletkenliği sağlar. Diğer yandan, elektriksel iletkenlik, iletken polimerlerin yapısında yer alan delokalize π elektronlarının, elektriksel bir potansiyel uygulandığında akış yönünde hareket ederek elektrik akımını iletmesi ile gerçekleşmektedir.

Elektriksel iletkenlik; sıcaklık, akım, zaman, potansiyel ve dış atmosfere bağlı olarak değişen bir özelliktir. Bu bağlamda yarı iletkenler, metaller ve konjuge polimerler elektriksel iletkenler olarak örnek verilebilir. Elektriksel iletkenlik, sıcaklıkla birlikte üstel bir değişim sergiler (Eş.2.1).

$$\sigma = \sigma_o e^{-Ea/kT} \tag{2.1}$$

Bu enerjideki değişiklikler polimerlerde sıklıkla camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir. Arrhenius tipindeki bu eşitlikte,

σ: İletkenlik (S cm^{-1}), σ_o: Sabit,
E_a: Aktifleşme enerjisi, k: Boltzmann sabiti,
T: Mutlak sıcaklıktır.

2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

Konjuge polimerlerin π elektronu sistemi ve doping (katkılama) ile yapılan müdahaleler, polimerlerin elektriksel iletkenlik özelliklerini şekillendirir. Bu teorik anlayış, polimerlerin elektronik ve diğer teknolojik uygulamalardaki rolünü anlamamıza yardımcı olur. Bu bağlamda, band teorisi de polimerlerde elektriksel iletkenliğin nasıl ortaya çıktığını açıklamada kullanılabilir. Band teorisi çerçevesinde, bir malzeme içinde bulunan enerji seviyeleri geniş bir enerji aralığında düzenlenmiş değerlik bandı ve iletkenlik bandı olarak

ayrılır. Değerlik bandı, elektronların bağlı olduğu enerji seviyelerini temsil ederken, iletkenlik bandı, elektronların serbestçe hareket edebildiği enerji seviyelerini içerir.

Konjuge polimerlerde, π elektronları uzun zincirler boyunca düzenli bir şekilde yayılır ve bu, bir π-π bağ sistemi oluşturur. Bu sistem, band teorisi kapsamında, değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasında daha dar bir band (enerji boşluğu) oluşturur. Bu dar band, elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçişini kolaylaştırır ve böylece polimerin elektriksel iletkenliğini artırır.

Doping ile yarı iletken bir malzemenin elektriksel özelliklerini değiştirmek mümkündür. Polimerler söz konusu olduğunda, doping işlemi, polimer matriksine dışarıdan belirli katkı maddeleri ekleyerek polimerin band yapısında değişiklikler yapmayı içerir. Doping işlemi, yarı iletkenlerde genellikle iki şekilde gerçekleşir: n-tipi doping ve p-tipi doping. N-tipi doping, eklenen katkı maddeleriyle serbest elektron sayısını artırırken, p-tipi doping, elektron eksiklikleri oluşturarak elektriksel iletkenliği artırır.

Konjuge polimerlerde doping, band boşluklarını daraltarak, elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçişini kolaylaştırır. Bu daralma, serbest taşıyıcıların sayısını artırarak polimerin iletkenliğini önemli ölçüde iyileştirir. Örneğin, polianilin (PAn) gibi konjuge polimerler, doping işlemleriyle yüksek elektriksel iletkenlik gösterir [28].

2.2.1. Band teorisi

Band Teorisi, katı hal fiziğinde kullanılan bir teoridir ve katı maddelerin elektriksel iletkenlik gibi özelliklerini açıklamak için kullanılır. Bu teori, atomların veya moleküllerin değerlik elektronlarının davranışlarını anlamak için geliştirilmiştir. Temel prensip, bir malzemenin içindeki atomların veya moleküllerin, elektronların bulunduğu enerji seviyelerinin belirlenmesidir. Bu enerji seviyeleri, değerlik bandı ve iletkenlik bandı olarak adlandırılır.

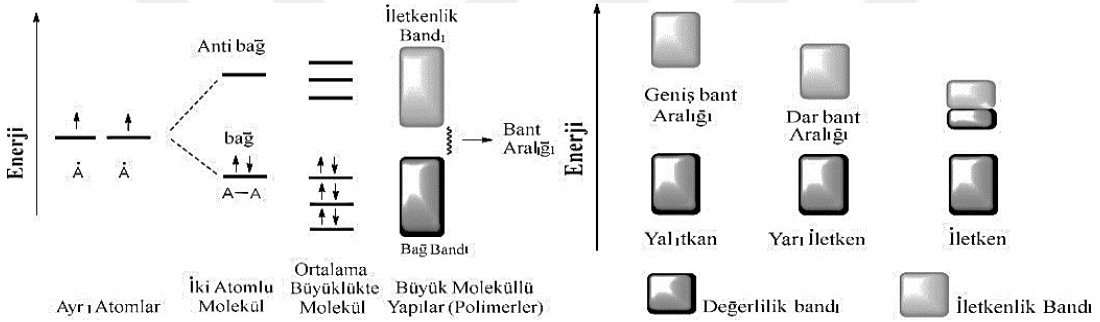
Değerlik Bandı: Atomların veya moleküllerin değerlik elektronlarının bulunduğu enerji seviyelerini temsil eder. Yalıtkan maddelerde, bu bant tamamen dolu olabilir.

İletkenlik Bandı: Değerlik bandının hemen üstünde yer alan ve elektronların serbestçe hareket edebileceği boş enerji seviyelerini temsil eder. Metallerde bu bant, değerlik bandı ile

örtüşür veya üzerine gelir, bu da elektronların serbestçe hareket edebilmesini sağlar ve bu maddelerin iletken olmasını mümkün kılar.

Bir maddenin iletkenlik özelliği, bu enerji bantlarının durumu ve elektronların bantlar arasındaki geçişleriyle ilişkilidir. Örneğin, yarı iletkenlerde iletkenlik bandın da enerji, değerlik bandının biraz üstündedir ve sıcaklık veya dış etkilerle elektronlar bu banttaki boş yerlere geçebilir, böylece iletkenlik artabilir [29].

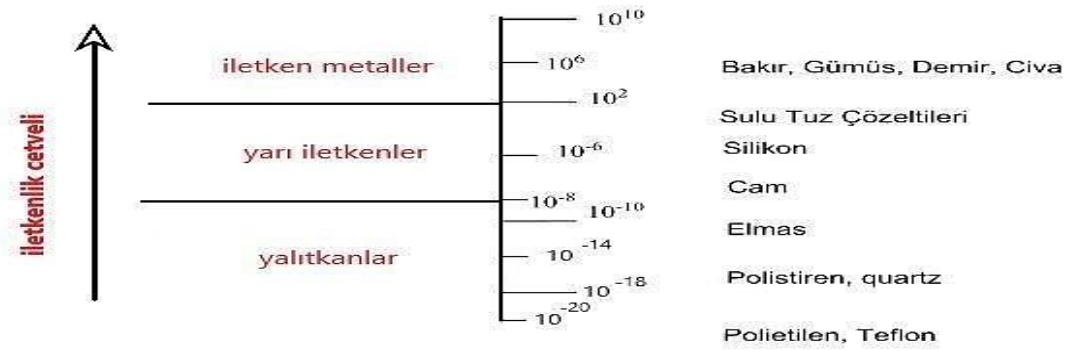
Band Teorisi, katı maddelerin elektriksel iletkenlik, yarı iletkenlik veya yalıtkanlık gibi özelliklerini açıklamak için temel bir model sunar ve birçok elektronik cihazın tasarımında ve malzeme mühendisliğinde önemli bir role sahiptir [30,31].



Şekil 2.1. Band Teorisi [29]

2.2.2. İletken polimerlerde doping işlemi

Yarı iletkenlerin nötr durumlarda ki iletkenliği tipik olarak 10^{-6} ile 10^{-10} S cm^{-1} arasında değişir, ancak katkılı olduklarında 10^5'e kadar değerlere ulaşabilir [32]. İletken polimerlerin iletkenlik değerleri ise $1{,}0x10^{-6}$ ile $1{,}0x10^{2}$ S cm^{-1} aralığında değişmektedir (Şekil 2.2).



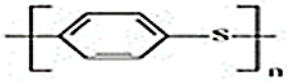
Şekil 2.2. İletkenlik cetveli [33]

Konjuge π bağlarına sahip polimerlerin doğası, iletkenlik özellikleri açısından önceden belirlenmiştir, ancak bu özelliklerin istenen seviyeye getirilmesi için ek adımlar gereklidir. Konjuge π bağları elektronların kolayca hareket etmelerine izin verir, ancak polimerin iletkenliğini artırmak için doping adı verilen özel işlemlere ihtiyaç duyulur. Doping süreci, konjuge polimerlerin değerlik kabuğundaki elektronların çıkarılması veya eklenmesiyle gerçekleştirilir [34-36].

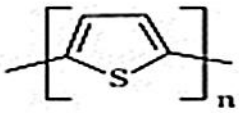
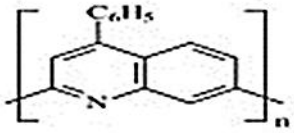
Doping, iki temel yöntemle uygulanabilir: yükseltgenme ve indirgenme. Yükseltme, konjuge polimerin değerlik kabuğundaki elektronların bir yükseltgenme reaktifi tarafından çıkarılmasıyla gerçekleşir, bu da polimerin pozitif bir yük kazanmasına neden olur. Bu işlem p-doping olarak adlandırılır. Diğer bir yöntem ise indirgenme işlemidir. Bu durumda, konjuge polimer bir indirgenme reaktifi tarafından elektron alır, bu da polimerin negatif bir yük kazanmasına ve n-doping olarak adlandırılmasına yol açar.

Doping aynı zamanda, polimerik malzemenin elektronları iletebilme kapasitesini artırmak için alıcı (akseptör) veya verici (donör) maddelerin eklenmesiyle de gerçekleştirilebilir. Bu yöntem, polimerin iletken özelliklerini özelleştirmek ve optimize etmek için kullanılır [37]. Sonuç olarak, konjuge polimerlerin doğasındaki π bağları iletkenliği sağlamak için bir temel oluşturur, ancak bu özellikleri istenen seviyeye getirmek ve kontrol etmek için doping yöntemleri kaçınılmazdır. Bu, polimerik malzemelerin çeşitli uygulamalarda daha etkili bir şekilde kullanılmasına olanak tanır.

Çizelge 2.1. Dopinglenmiş bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri [7]

Polimer	Yapısı	Doping Yöntemi	İletkenlik (S cm^{-1}) değeri
Poliasetilen		• Kimyasal • Elektrokimyasal	500–$1,5x10^5$
Poli(p-fenilen)		• Kimyasal	500
Poli(p-fenilen sülfür)		• Kimyasal	1

Çizelge 2.1. (devam) Dopinglenmiş bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri [7]

Polipirol		• Elektrokimyasal	600
Politiyofen		• Elektrokimyasal	100
Poli(fenil-kinolin)		• Elektrokimyasal • Kimyasal	50

Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerlerini artırmak için doping işlemi kullanılır. Bu süreçte doping maddeleri, polimer zincirindeki kimyasal yapıyı değiştirmeden, elektronların enerji seviyelerinde değişiklik yaparak elektriksel özellikleri etkilerler. Doping maddeleri, güçlü yükseltgenme veya indirgenme özellikleriyle iletken polimerlerin elektriksel iletkenliğini artırarak uygulama alanlarını genişletmektedir. İletken polimerlerin doping işlemi, çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir; Doping yöntemleri arasında gaz ortamında katkılama, çözelti içinde doping, elektrokimyasal işlemle doping, radyasyon kaynaklı doping ve iyon değişimi ile yapılan doping yer almaktadır. Bu farklı yöntemler, polimerik yapıdaki iletkenliği etkilemek ve istenen elektriksel özellikleri sağlamak amacıyla kullanılır.

Gaz ortamında yapılan katkılama, polimerlere belirli gazların eklenmesini içerir. Bu süreçte, polimer örnekleri, belirli bir gaz atmosferine maruz bırakılır. Bu gazlar genellikle polimerin elektronik yapısını etkileyebilen doping maddelerini içerir.

Gaz ortamında yapılan katkılama, polimerin yapısında bulunan elektronları etkileyerek iletkenliği artırır. Bu işlem sırasında, polimer örnekleri seçilen gaz atmosferine maruz kaldığında, gaz molekülleri polimerin yüzeyine nüfuz eder ve polimerin elektron dağılımını değiştirir. Bu değişiklik, polimerin iletkenliğini artırmak için gereken elektron transferini sağlar. Gaz ortamında yapılan katkılama, iletken polimerlerin elektriksel performansını kontrol etmek ve optimize etmek için kullanılan bir tekniktir. Bir çalışmada [38], İletken polimerlerin tepkisi, gaz derişimi, tepki süresi ve geri kazanım süresi gibi sensör performansını etkileyen farklı parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Farklı iletken polimerler

karşılaştırılmış ve spesifik gazlara afiniteleri belirlenmiştir. İletken polimerlerin anlaşılması, bu polimerlerin kompozit formda daha fazla araştırılmasına yardımcı olur. Çözelti içinde doping ise, polimerlerin elektriksel performansını iyileştirmek ve istenen iletkenlik özelliklerini sağlamak amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Polimer örnekleri çözelti içine yerleştirildiğinde, çözelti içerisindeki doping maddeleri polimerin yüzeyine veya iç yapısına nüfuz eder. Bu doping maddeleri, polimerin elektron dağılımını değiştirir ve böylece iletkenliği artırmak için gerekli olan elektron transferini kolaylaştırır.

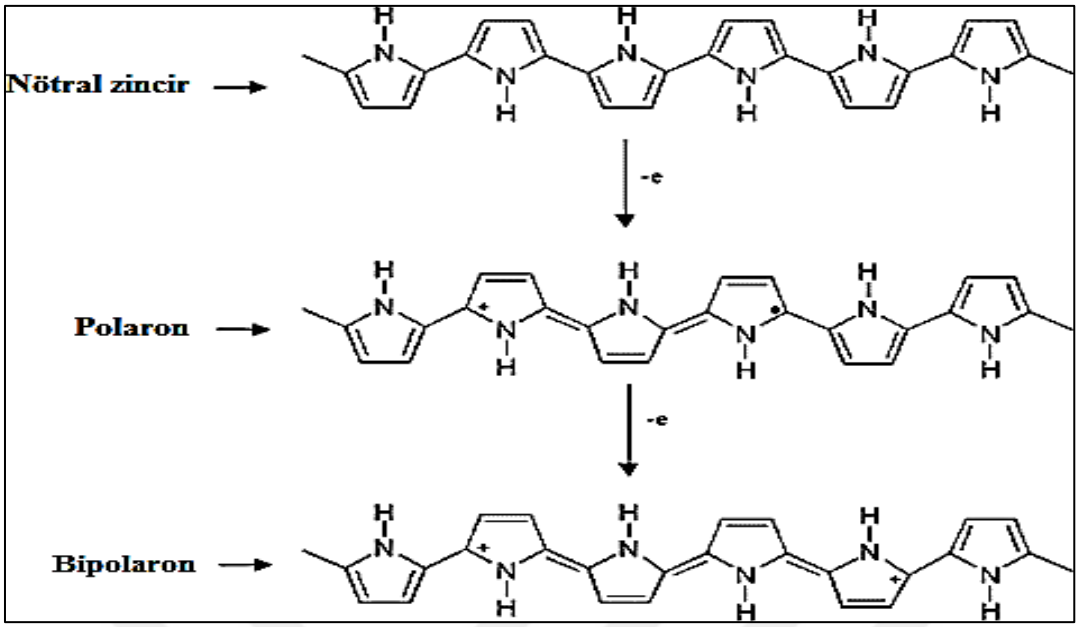
Elektrokimyasal işlemle dopingde, polimer örnekleri elektrokimyasal hücreye yerleştirildiğinde, elektrotlardan birine potansiyel uygulanır. Bu potansiyel, polimerin yapısal özelliklerini değiştiren ve elektron transferini kolaylaştıran bir reaksiyona neden olur. Elektrokimyasal işlem sırasında, elektrot yüzeyindeki kimyasal reaksiyonlar polimerin elektron dağılımını etkiler ve böylece iletkenliği artırır. Daha düşük maliyetleri nedeniyle bu üç yöntem daha yaygın olarak tercih edilmektedir [39].

2.2.3. Polaron, bipolaron ve soliton yapıları

Polimerin doping işlemi, kimyasal bir yöntemle uygun bir reaktif kullanarak veya bir potansiyel uygulayarak gerçekleştirilir [40]. Bu süreçte, polimer zinciri belirli bir reaktif ile reaksiyona girer ve polaron veya soliton adı verilen katyon veya anyon radikallerinin oluşumunu başlatır [41]. İkinci aşamada ise, bu oluşan katyon veya anyon radikalleri ikinci bir elektron transferiyle dikatyon veya dianyon adı verilen yapıları oluşturur, bu da bipolaronları meydana getirir.

Bu redoks tepkimeleri sonucunda, polimerde nötral bölgeler ile yüklü bölgeler arasında yük transferi kompleksleri oluşabilir. Bu kompleksler, polimerin elektronik yapısını etkileyerek, iletkenlik özelliklerini değiştirebilir. Bu süreç, polimerin elektriksel davranışını yönlendiren

ve iletkenlik özelliklerini kontrol eden bir mekanizmadır. Bununla birlikte, poliasetilen gibi lineer konjuge polimerlerde soliton adı verilen özel bir tip yük kusuru da oluşabilir; birbirinden bağımsız olarak polimerik zincir boyunca serbestçe hareket edebilir. Ayrılmış yüklü iyonların kombinasyonuna soliton denir. Doping tipine göre pozitif veya negatif olabilir [42].



Şekil 2.3. Polipirolün dop etme (yükseltgenme) ile bipolaron ve polaron oluşumu [43]

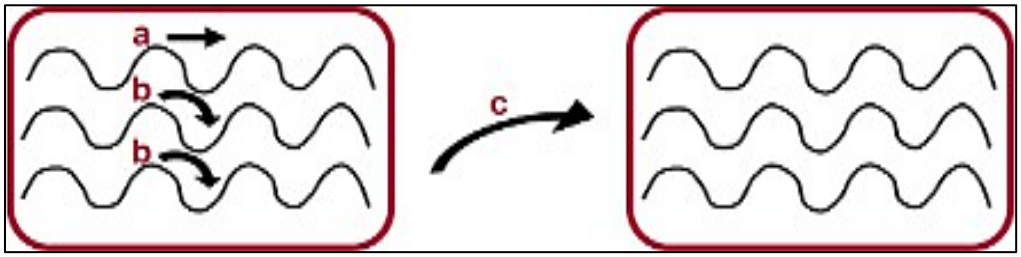
Polaronlar, enerji engelini aşmadan hareket edemeyen yük taşıyıcılarıdır, bu nedenle atlama hareketi yapma yeteneğine sahiptirler. Bu durum, izole edilmiş bir yük taşıyıcısının polaron oluşturmasına yol açar. Polaronlar bir araya gelerek bipolaronları oluşturabilir; bu, iki radikalin birleşerek yeni bir π bağı oluşturmasıyla gerçekleşir. Bipolaronlar, polaronlara kıyasla daha kararlı bağlar oluşturur ve yüksek mobiliteye sahip oldukları düşünülür. Dolayısıyla, bipolaronlar iletkenliğe önemli katkılarda bulunan unsurlardır [44].

2.2.4. Atlama (hopping) olayı

Doping, elektrik yüklerinin taşınmasında önemli rol oynayan polaron, bipolaron ve soliton yapılarının oluşumuna yol açar. Bu yapılar, yarı iletken polimerlerin iletkenlik özelliklerini artırarak, elektron hareketliliğini ve zincirler arası elektron aktarımını (hopping) artırır. Bu artış, elektronların zincirler arasında geçiş yapma yeteneğini güçlendirir. Yarı iletken polimerlerin doping ile artan iletkenlikleri, bazı durumlarda metalik iletkenlik seviyesine ulaşmalarını sağlayabilir. Bu sayede, doping yöntemiyle işlenen polimerler, metallerin iletkenlik özelliklerine yaklaşabilir veya onları aşabilir [45].

Bir polimerin elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için zincirler arasında da iletimin sağlanması gerekir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımı atlama (hopping)

mekanizması ile açıklanır [45]. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır (Şekil 2.4.)



Şekil 2.4. Polimer zincirinde elektronik yükün taşınması, a) zincir üzerinde, b) zincirler arasında, c) partiküller arasında [46]

Elektrik alanın etkisiyle, iletken polipirol (PPy) zincirlerindeki yük taşıyıcıları olan polaron ve bipolaronlar, zincir boyunca hareket etmeye başlar. Ancak, polimer zincirleri arasında yük taşınması, zincir boyunca hareket etmekten daha fazla enerji gerektirir. Yük taşıyıcıları, zincirler arasındaki hatalı bölgelere ulaştıklarında, yükleri taşımak için karşı zincirlere atlamak zorundadır. Bu nedenle, iletken PPy'nin toplam iletkenliği, zincir boyunca aktarım ve zincirler arası atlamaların birleşimiyle belirlenir. Polimer zinciri boyunca hareketlilik, PPy zincir yapısındaki konformasyonel ve kimyasal hatalar nedeniyle sınırlıdır. PPy zincirleri, doğal olarak düzlemsel ve doğrusal olmasına rağmen, polimerizasyon sürecinde birçok konformasyonel ve yapısal hata meydana gelebilir. Bu hatalar, PPy zincirinin doğrusallığını ve düzgünlüğünü etkileyerek yük taşınmasını etkiler. İletken polimerlerdeki yüklerin zincirler arası hareketliliği, genellikle yapısal düzenliliğe bağlı olarak değişir [47, 48].

Hopping olayı, kristal yapının düzenli ve düzgün olması durumunda, elektronların sabit bir yönde hareket etmesini sağlar. Ancak, kristaldeki düzensizlikler, kusurlar veya termal titreşimler, elektronların belirli bir konumdan diğerine geçmesini etkileyebilir. Bu nedenle, hopping olayı, katılardaki elektron taşınmasının temel bir mekanizmasıdır ve malzemenin iletkenlik özelliklerini etkileyen faktörlerden biridir [49].

Bu süreç, malzemenin elektriksel özelliklerini anlamak ve iletkenliği kontrol etmek amacıyla yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Elektronların malzeme içinde bu farklı yollarla hareket etmesi, iletkenlik mekanizmalarının çeşitliliğine ve malzemenin elektriksel davranışının daha iyi anlaşılmasına katkı sağlamaktadır [50, 51].

2.3. Dedoping- Redoping

Yarı iletken malzemeler, doğal olarak bir miktar doping ile iletken hale getirilir. Dedoping süreci, bu doping miktarını azaltarak, malzemenin iletkenliğini düşürmeyi amaçlar. Dedoping genellikle malzemenin yük taşıyıcı konsantrasyonunu azaltarak veya doping maddelerini çıkartarak gerçekleştirilebilir. Redoping ise, bir malzemeye ek doping maddeleri ekleyerek veya mevcut doping miktarını artırarak iletkenliği artırma işlemidir. Yarı iletken malzemelerde redoping, malzemenin elektriksel özelliklerini istenen düzeye getirmek veya belirli bir uygulama için optimize etmek amacıyla yapılabilir. Redoping genellikle malzemenin yarı iletken özelliklerini iyileştirme, özellikle transistörler gibi cihazlarda daha iyi performans elde etme veya sensör uygulamalarında hassasiyeti artırma amacıyla kullanılır. Bu süreçler, yarı iletken teknolojilerinde önemli bir rol oynar ve malzemelerin elektriksel özelliklerini kontrol etmek, optimize etmek ve belirli uygulamalara uyarlamak için kullanılır.

Bir malzeme dedoping olduğunda, genellikle onun iletkenlik özellikleri azalır veya tamamen kaybolur. Bu süreç, taşıyıcıların (örneğin, elektronlar) nötralize edilmesi veya etkisiz hale getirilmesi sonucunda gerçekleşebilir. Redoping, bir malzemenin üzerindeki taşıyıcı yoğunluğunun artırılmasıyla ilişkilendirilebilir. Bir malzeme redoping olduğunda, iletkenlik özellikleri genellikle artar. Redoping işlemi, çeşitli kimyasal reaksiyonlar, katkı maddelerin eklenmesi veya diğer yöntemlerle gerçekleştirilebilir.

2.4. İletken polimerlerin kullanım alanları

Elektriksel özellikleri sayesinde çeşitli uygulama alanlarında iletken polimerler kullanılmaktadır. Esnek ve hafif yapısı, bu polimerleri esnek elektronik cihazlar için ideal kılar. Organik güneş hücreleri, elektrokromik malzemeler, biyosensörler, tıbbi cihazlar, piller, kablolar ve antistatik kaplamalar gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Bu geniş uygulama yelpazesi, iletken polimerlerin elektronik, enerji depolama, sağlık ve malzeme bilimi alanlarında çeşitli endüstrilerde önemli bir rol oynadığını göstermektedir [51].

Polipirol, oldukça iletken olması, çevresel açıdan stabil olması ve sentezlenmesi nispeten kolay olması nedeniyle özellikle ümit vericidir. Son zamanlarda kimyasal ve biyolojik sensörler de [52, 53], ışık yayan diyotlarda [54, 55], elektromanyetik girişim koruma

[56, 57] ve gelişmiş pil sistemleri [58, 59], gibi geniş bir uygulama yelpazesinde kullanım alanı bulmuştur ve bu ve diğer kendiliğinden iletken polimerlere olan yaygın ilgi, bu alandaki kapsamlı yayınlara yansımaktadır [60, 61]. Elektroaktif polimerler ve özellikle polipirol alanındaki en heyecan verici son gelişmelerden biri, polimere küçük bir potansiyel uygulanmasıyla bükülmesinin ve düzleştirilmesinin yapılabildiği elektromekanik aktüatörlerin üretimidir [62]. Bu, elektroaktif polimerlerin çeşitli protez ve terapötik kullanımlar için yapay kaslar olarak araştırıldığı tıp alanında özel bir öneme sahiptir.

2.5. İletken polimerlerin sentez yöntemleri

İletken polimerler pek çok yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bunlardan bazıları; kimyasal polimerizasyon [50, 51], elektrokimyasal polimerizasyon [63], fotokimyasal polimerizasyon [64, 65], emülsiyon polimerizasyonu [66], katılma polimerizasyonu [67, 68] ve piroliz [69-72] yöntemidir. Bu yöntemler içerisinde en sık kullanılan yöntemler ise; elektrokimyasal polimerizasyon, kimyasal polimerizasyon ve piroliz yöntemleridir.

2.6. Pirol ve Polipirol

2.6.1. Pirol

Pirol heterosiklik bir aromatik organik bileşiktir ve moleküler formülü C_4H_4NH olan beş üyeli bir halka yapısına sahiptir. Pirol, organik kimyada önemli bir yer tutar ve çeşitli biyolojik moleküllerin, ilaçların ve polimerlerin yapısında bulunur.

Pirolün kimyasal yapısı ve özellikleri ilk olarak 19. yüzyılda araştırılmaya başlanmıştır. 1834 yılında, Friedrich Ferdinand Runge, pirolü kömür katranından izole ederek keşfetmiştir. Bu keşif, pirolün yapısının ve reaktivitesinin anlaşılmasında önemli bir adım olmuştur. 19. yüzyılın sonlarına doğru, pirolün kimyasal sentezi ve türevlerinin araştırılması hız kazanmıştır.

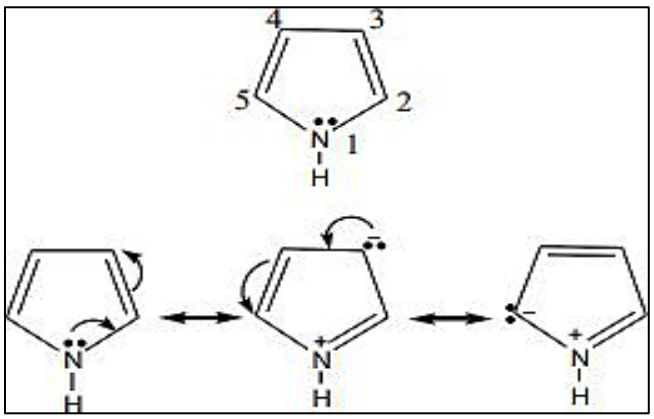
Pirol, tarihsel olarak çeşitli yollarla elde edilerek, incelenmektedir. İlk olarak kömür katranından izole edilen pirol, daha sonra çeşitli sentez yöntemleriyle laboratuvar ortamında üretilmiştir. Bu süreçler, organik kimya alanında pirolün önemini ve uygulama alanlarını genişletmiştir.

Sonraki yıllarda, pirol ve pirol türevleri üzerine daha fazla araştırma yapılmış ve bu bileşiklerin çeşitli kimyasal reaksiyonları ve uygulamaları anlaşılmıştır. Özellikle polimer kimyasında, pirol türevlerinin elektriksel iletkenlik gösteren polimerler olarak keşfedilmesi dikkat çekmiştir. Bu tür polimerlerin özellikle organik elektronik ve sensör uygulamalarında kullanımı, günümüzdeki araştırmaların odak noktalarından biridir.

Pirol, aromatik bir bileşiktir ve bu özelliği, π-elektronlarının halkanın çevresinde delokalize olmasıyla açıklanır. Pirol, azot atomu içeren bir halka yapısına sahip olduğu için hem bazik hem de asidik özellikler gösterebilir. Geniş bir pH aralığında (3 ila 9) sulu ortamda polimerleşebilen nadir heterosiklik bileşiklerden biridir. Pirol halkası, proton kabul edebilen veya verebilen bir azot atomu içerir, bu da ona çeşitli kimyasal reaksiyonlarda esneklik kazandırır.

Pirol, biyolojik sistemlerde de önemli bir rol oynar. Hemoglobin ve klorofil gibi biyomoleküllerin yapısında bulunur. Bu bileşikler, pirol halkasının metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilme yeteneği sayesinde işlevlerini yerine getirirler.

Piroldeki azot atomundaki eşleşmemiş elektronlar, halkadaki dört π elektronu ile birleşerek benzen benzeri bir düzlemsel 6 π elektron sistemi oluşturur. Pirol ve türevleri, yüksek elektron yoğunluğu nedeniyle elektrofilik ekleme ve yer değiştirme reaksiyonlarına duyarlıdır; ancak nükleofilik reaksiyonlara karşı daha az hassastır. Azot atomundaki elektronlar, halkaya katkı yaparak reaktivitesini artırır. Pirol, elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarını genellikle 2 ve 5 konumlarından gerçekleştirir. Pirol monomerinin yapısı ve rezonans formları Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Pirol ve rezonans formlarının yapısı [73]

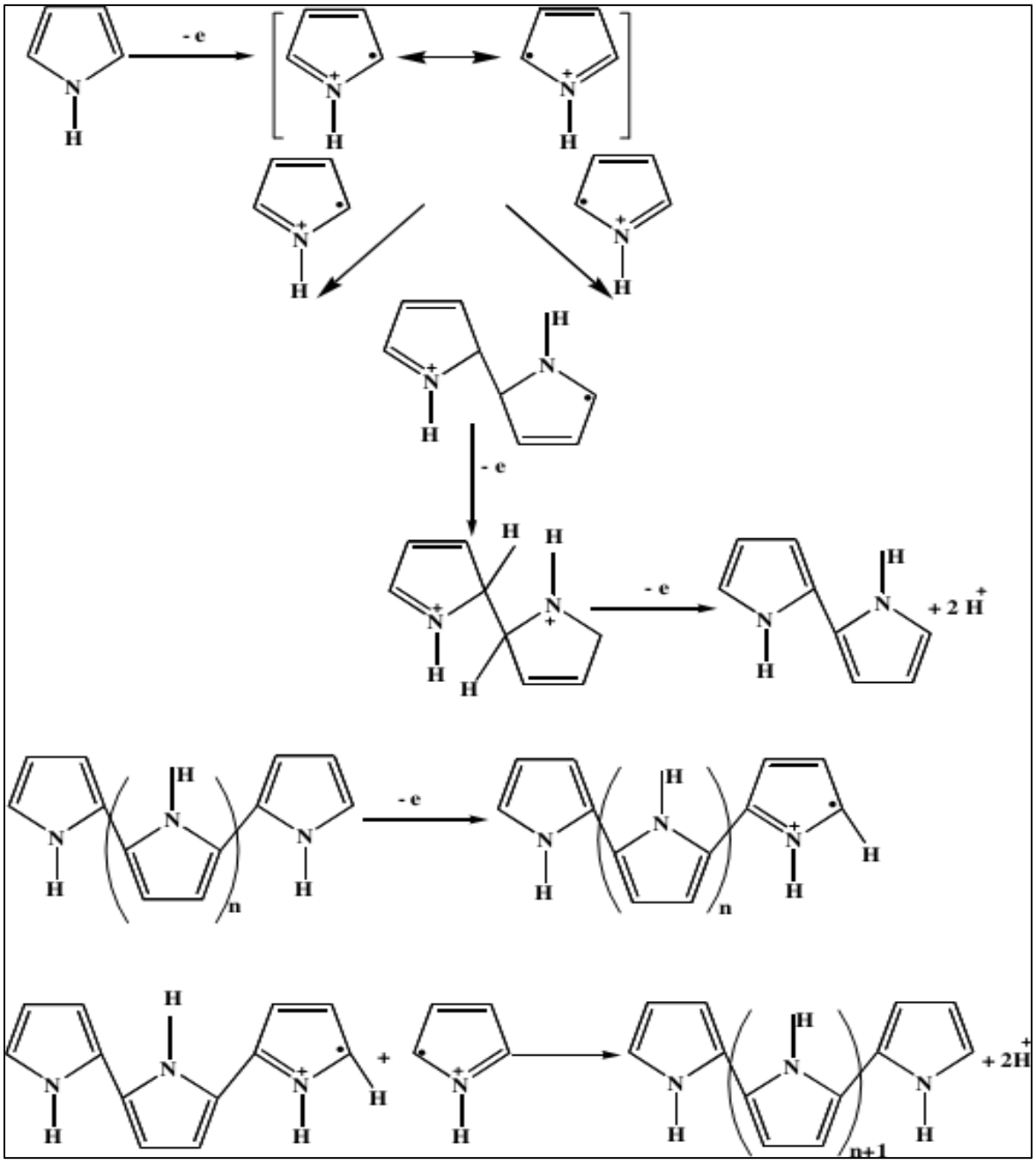
Pirolün yükseltgenme potansiyeli düşük olsa da, yükseltgenmiş hali son derece dayanıklıdır. Bu özellik, diğer malzemelere daha kolay birikmesine olanak tanır. Bu sebeple, pirolün özellikleri ve polimerizasyon koşullarının detaylı anlaşılması, farklı endüstriyel ve bilimsel alanlarda geniş bir kullanım potansiyeli sunmaktadır. Araştırmalar, bu benzersiz özelliklerin daha iyi anlaşılması ve kontrol edilmesi yönünde devam etmektedir.

2.6.2. Polipirol

1937 yılında Pratsi, pirolü kimyasal yöntemle yükseltgeyerek koyu siyah renkte bir madde elde etmiş, bu maddeye "pirol siyahı" ismini vermiştir. Ardından, 1968'de Dall'olio, pirolü sülfürik asit ile elektrokimyasal yöntemle yükseltgeyerek, ilk kez 10^{-8} S cm^{-1}'den yüksek iletkenliğe sahip PPy sentezlemiştir [74].

1979'da Diaz ve ekibi, tetraetilamonyumtetrafloroborat destekli bir elektrolit içinde %1 sulu asetonitril çözeltisiyle pirolü oksitleyerek, iletkenliği 10-100 S cm^{-1} aralığında olan PPy filmler elde ettiler [75]. Bu çalışma, pirolün polimerleşme şartlarının optimize edilmesi için bir dönüm noktası oldu ve bu alanda birçok araştırma başlatıldı. Elektrolit anyonları, çözücü bileşimi, çözeltinin asitlik derecesi, polimerizasyon sıcaklığı ve akım-potansiyel miktarları gibi çeşitli parametrelerin optimizasyonu üzerine çalışmalar hâlâ devam etmektedir.

PPy, çevresel stabilitesi yüksek, kolay sentezlenebilir ve diğer iletken polimerlerden daha fazla iletkenliğe sahip olmasıyla dikkat çeken bir polimer olarak öne çıkar. Ticari kullanım açısından da umut vaat eden özellikleri yer alır. Elektrokimyasal veya kimyasal yollarla sentezlenen PPy, erimez ve çözünmez bir yapıya sahiptir. Bu durum, sadece molekül içi güçlü etkileşimlerden veya zincirdeki çapraz bağlardan değil, aynı zamanda çözücülerle olan zayıf etkileşimlerinden de kaynaklanmaktadır. Polipirolün çözünürlüğünün araştırılması üzerine gerçekleştirilen çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalardan birinde [76], kimyasal olarak polimerize edilmiş PPy, çözünürlük sağlamak amacıyla m-krezol, kloroform, diklorometan ve 1,1,2,2-tetrakloroetan içinde çözündürülmüş; ayrıca zayıf polariteye sahip polimere eşit miktarda dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA) eklenerek polipirol tozunun çözünürlüğü artırılmıştır.



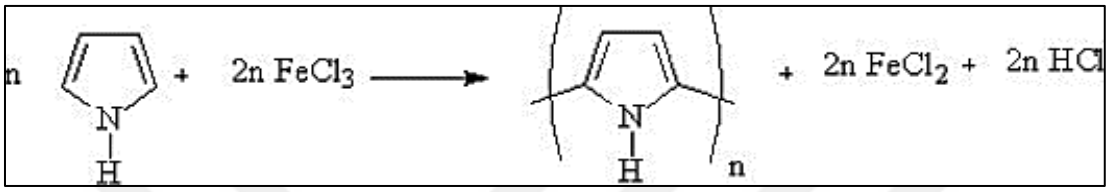
Şekil 2.6. Pirolün polimerleşme mekanizması [77]

Pirolün kimyasal polimerleşme mekanizması Şekil 2.6'de görülmektedir. Yapılan bir çalışmada [78], farklı katalizörlerin pirolün polimerizasyonundaki etkisi incelenmiştir. Özellikle, $FeCl_3$ kullanıldığında pirolün hızlı bir oksidasyon reaksiyonu ile tüketildiği ve oksitlenmiş oligomerlerle daha hızlı reaksiyona girdiği belirtilmiştir. Bu mekanizma, pirol monomerinin radikal bir katyon tarafından saldırıya uğraması ve oksitlenmiş oligomerle doğrudan reaksiyona girmesiyle tanımlanmıştır. Farklı katalizörlerin kullanımının polimerin iletkenlik ve yapısal özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğu gösterilmiştir. Çalışmada

ayrıca sıcaklık, pH, monomer derişimi gibi reaksiyon koşullarının polipirol oluşumuna etkisi de incelenmiştir.

Polipirolün kimyasal sentezi

Pirol, kolay yükseltgenme eğilimine sahip bir monomer olduğundan, PPy sentezinde çeşitli yükseltgeyici ajanlar kullanılabilir.



Şekil 2.7. Pirolün $FeCl_3$ ile polimerleşme tepkimesi

Pirol polimerizasyonu için kullanılan oksidasyon maddelerinden biri oksidatif geçiş metal iyonlarıdır [67]. Bunlara örnek olarak $FeCI_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe(CIO_4)_3$, $Fe(SO_4)_3$, $K_3Fe(CN)_6$, $FeBr_3$, $CuCI_2$, $CuBr_2$ gibi maddeler verilebilir. Demir tuzları yüksek iletken polipirol komplekslerinin kimyasal sentezi için kullanılan en genel yükseltgenlerdir. Polipirolün kimyasal sentezi, pirol monomerlerinin geçiş metal iyonları veya oksidant maddeler ile reaksiyona girmesiyle gerçekleştirilir. Bu süreçte, oksidant pirolün elektronlarını alarak polimerizasyonu başlatır. Kullanılan yükseltgenler genellikle $FeCl_3$ gibi maddelerdir. Sentezin sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözücü türü ve oksidantın konsantrasyonu polipirolün iletkenlik ve yapısal özelliklerini etkiler. Bu yöntem, polipirolün büyük ölçekli üretimi için uygundur, ancak polimer özelliklerinin kontrol edilmesi gibi zorluklar içerebilir. Genelde polimer iletkenliği sentezin sıcaklığı, reaksiyon zamanı, çözücü, oksidant maddenin konsantrasyonu ve monomerin bir fonksiyonu olarak değişiklik gösterir [68].

Polipirolün elektrokimyasal sentezi

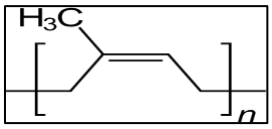
Elektrokimyasal polimerizasyon, monomerin yükseltenmesiyle başlar ve yükseltgenme sonucunda reaktif radikal katyonlar oluşturur. Bu katyonlar, nötral monomerle birleşip dimer oluşturabilir ya da radikal katyonlar birbirleriyle birleşir ve bunun sonucunda yine dimer oluşumu gerçekleşir. Dimer daha sonra tekrar yükseltgenerek elektroaktif polimer oluşumunu başlatır. Elektrokimyasal polimerizasyon, düşük sıcaklıkta çalışabilen, hızlı bir

yöntemdir. Bu sayede elde edilen polimerlerin özellikleri kontrol edilebilir. Ayrıca, tekrarlanabilir olması, film kalınlığının kontrol edilebilir olması, seçici olması gibi üstünlükleri vardır.

Sensörler ve enerji depolama gibi birçok alanda kullanılabilir ve yüksek verimlilik sunar. Polipirol gibi doğası gereği iletken olan polimerlerin elektrokimyasal sentezi geleneksel olarak moleküler bir ortamda gerçekleştirilir. Asetonitril/lityum perklorat gibi solvent/elektrolit sistemli iyonik sıvı olarak 1-bütil-3-metilimidazolyumun kullanımını temel aldığımızda, önemli ölçüde değişen film morfolojileri ve gelişmiş elektrokimyasal aktivitelerle sonuçlanır [79].

Polipirolün yüksek iletkenliğe sahip formlarını elde etmek için elektrokimyasal yöntemler en kullanışlı olanlardır. Bu yöntem, politiyofen veya polifuran gibi diğer iletken polimerlerin sentezine benzer. Basit bir elektrokimyasal hücrede, çözücü, elektrolit ve pirol içeren bir çözeltiden anodik akım geçirilir. Bu işlem sırasında kısa sürede elektrot üzerinde polipirol tabakası oluşur. Elektrokimyasal sentez, oda sıcaklığında ve su gibi basit çözücülerle gerçekleştirilebilir, katalizör gerektirmez ve doğrudan elektrot yüzeyinde polimer oluşturur. Ancak, polipirolün elektrokimyasal sentezi sırasında iki temel zorluk ortaya çıkar. Birincisi, büyük miktarlarda polipirol üretmek zordur çünkü bu süreç genellikle laboratuvar ölçeğinde yapılan bir işlemdir ve endüstriyel ölçeğe taşınması karmaşıktır. İkincisi, polimerin özelliklerini kontrol etmek güçtür. Elektrokimyasal sentez koşulları, sıcaklık, basınç ve çözücü türü gibi değişkenler, polipirolün iletkenlik, esneklik ve stabilite gibi özelliklerini etkiler. Bu nedenle, istenen özelliklere sahip polimer üretmek için hassas kontrol gereklidir. Ek olarak blend elektrotlar, süper kapasitörlerde kullanıldığında enerji depolama uygulamalarında yüksek verimlilik sunarak uzun süreli kullanım sağlarlar. Böylece, süper kapasitörler daha etkili bir şekilde enerji depolayıp serbest bırakabilir [80].

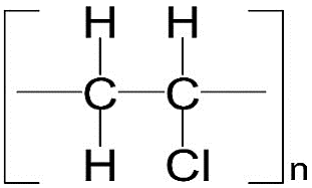
2.7. Cis-1,4-Poliizopren



Şekil 2.8. PI’nın molekül yapısı

Doğal kauçuğun (cis-1,4-poliizopren) en önemli kaynağı Hevea brasiliensis adı ile bilinen kauçuk ağacıdır. Doğal kauçuk elde etmek için lateksin kurutulması veya topaklaştırılması gerekmektedir [81-84]. Şekil 2.8'de kimyasal yapısı görülen cis-1,4-poliizopren genellikle amorf bir yapıya sahiptir. Amorf yapılar, atom veya moleküllerin düzensiz bir şekilde yerleştiği ve belirli bir düzenin olmadığı malzemelerdir. Bu tür bir yapı, kauçuksu bir malzeme elde edilmesine olanak tanır. Yani, cis-1,4-poliizoprenin amorf yapısı, onun elastik ve esnek özellikler göstermesine yardımcı olur, bu da doğal kauçuğun temel özelliklerinden biridir. [82]. Michael Faraday doğal kauçuğun ampirik formülünün C_5H_8 olduğunu belirlemiştir. Doğal kauçuk, her bir izopren biriminin çift bağları sayesinde kükürt ile çapraz bağlanabilir, ancak bu çift bağlar ozon ve oksijene karşı dirençsiz olmasına yol açar; ayrıca kükürt, peroksitler ve izosiyanatlar ile vulkanize edilebilir ve -60°C ile 90°C arasında kullanılabilir. Doğal kauçuğun camsı geçiş sıcaklığı (Tg) -70°C civarında olduğu için, düşük sıcaklıklarda iyi performans gösterir [85]. Doğal kauçuk, yüksek kristallenme kapasitesi sayesinde yüksek elastiklik, yırtılma ve çekme dayanımı gibi üstün özelliklere sahiptir. Ancak, ısı, ozon, hidrokarbonlar ve yağlara karşı dayanıksızdır, polar sıvılara ise daha dayanıklıdır. Zayıf yönleri, uygun vulkanizasyon sistemleri ve koruyucularla iyileştirilebilir [84]. Doğal kauçuk, esneme, elastiklik, aşınma ve darbe dayanımı gibi üstün özelliklere sahiptir, bu nedenle birçok sentetik alternatifi olmasına rağmen önemli uygulama alanlarında kullanılmaya devam etmektedir [81-83].

2.8. Poli (vinil klorür)



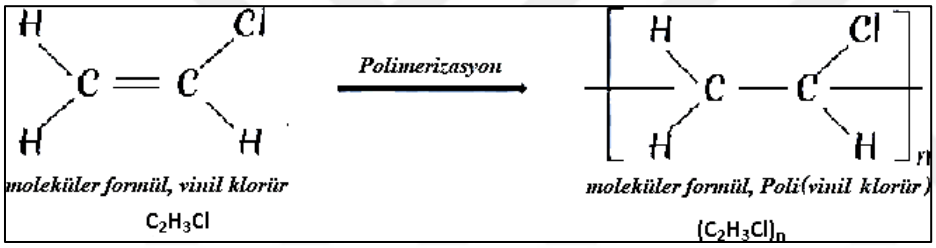
Şekil 2.9. PVC'nin molekül yapısı

1930'ların başında PVC'nin endüstriyel prosesi Almanya ve ABD'de geliştirildi. 1940'lardan 1960'lara kadar yeni bir malzeme ve tipik bir plastik olan PVC'nin ticari üretimi ABD, Avrupa ve Japonya'da başladı [86].

Daha sonra sanayileşmiş ülkelerdeki hızlı ekonomik gelişme, enerji ve ham madde kaynaklarının kömürden petrole dönüştürülmesi, petrol fiyatlarının yükselmesinin neden

olduğu petrol şoku ve çevre sorunları gibi toplumsal koşullarda pek çok büyük değişiklik yaşandı. Bu değişimlerin ardından PVC'nin üretim teknolojileri de bu yıllarda geliştirildi. PVC üretim teknolojileri üzerine birçok inceleme makalesi bulunmaktadır [87, 88]. PVC, yaygın bir plastik türüdür. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi vinil klorür monomerinin polimerizasyonuyla elde edilir. PVC'nin özellikleri, esnekliği, dayanıklılığı ve işlenebilirliği nedeniyle geniş bir endüstriyel kullanım alanına sahiptir.

PVC, üretim sürecinde katkı maddeleri ile çeşitlendirilebilir. Yumuşaklık, şeffaflık, renklendirme gibi özellikler katkı maddeleriyle kontrol edilebilir. Aynı zamanda dayanıklıdır ve kimyasallara karşı direnç gösterir. PVC, borular, pencere profilleri, kapılar, elektrik kabloları, ambalaj malzemeleri, sağlık sektöründe kullanılan medikal malzemeler gibi geniş bir yelpazede kullanılır [89, 90].



Şekil 2.10. Vinil klorürürün polimerizasyonu [91]

2.9. Kompozit Malzemeler

Kompozit, iki veya daha fazla parçanın bir araya gelerek oluşturduğu malzemelerdir. Bu malzemeler, farklı bileşenlerin bir ara yüzeyde birleşmesiyle oluşur ve genellikle bu bileşenler özelliklerini korur [92]. Kompozit malzemeler, malzeme bilimi açısından yeni ve ileri teknoloji ürünleri olarak değerlendirilir. En önemli özelliği mikro düzeyde homojen olmalarıdır. Kompozitler, seramik, metal ve organik malzemeler gibi üç ana grupta sınıflandırılır ve her grubun kendine özgü avantajları ve dezavantajları vardır. Kompozitler, geleneksel malzemelerin mukavemet, korozyon dayanımı, termal dayanım gibi bazı özelliklerini iyileştirmek amacıyla üretilir. Ayrıca elektrik iletkenliği, akustik iletkenlik, ağırlık, estetik görünüm ve maliyet gibi faktörler de dikkate alınır. Kompozit malzemeler, bir ana matriks fazı ile bu fazın içine dağılmış cam, seramik, plastik ve metaller gibi takviye elemanlarından oluşur [93]. Ayrıca kompozit malzemeler, lifler gibi farklı geometrik parçalar ile bu parçaları bir arada tutan polimerik, metal veya seramik matrikslerden

meydana gelir. Matriks, uygulanan kuvveti takviye elemanına ileterek dağıtır ve bu süreçte mekanik özellikleri kompozitin dayanıklılığı için kritik öneme sahiptir. Matriks, takviye elemanlarını yerinde tutarak tahribatı önler, üretim sırasında takviye fazın tane büyüklüğünü kontrol eder ve yükleri paylaşarak karşı koyar.

Takviye elemanı, kompozit malzemelerde yükü taşıyan ana elemandır ve mekanik dayanım ile mukavemet sağlar; bu eleman lif, partikül veya pul gibi çeşitli geometrik şekillerde bulunabilir. Takviye elemanlarının etkinliği için matriks malzemesinin mekanik özellikleri büyük önem taşır.

Ara yüzey bağı, matriks ile takviye elemanı arasında bağlayıcılık sağlar ve kompozit malzemenin dayanıklılığı bu bağın durumuna bağlıdır [94]. Genellikle kırılgan özellik göstermesine rağmen, oluşan herhangi bir kuvveti çözülmeye ve kırılmaya uğramadan takviye fazına iletir. Bu bölge, malzemenin elastikiyet modülünü etkileyen en önemli bölgedir ve kompozit malzemenin dayanıklılığı, ara yüzey bağının istenilen şekilde olmasına bağlıdır.

Kompozit malzemelerin sınıflandırılması, yapısında bulunan matriks ve takviye malzemelerine göre yapılır. Bu sınıflandırma, kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini ve performanslarını belirlemek açısından önemlidir. Böylece, kompozit malzemeler mekanik dayanımını yerine getiren farklı geometrik parçalardan ve bu parçaları bir arada tutan matriks malzemelerden oluşur.

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 ≥ %98 saflıkta, d= 0,967 g/cm^3)	Sigma Aldrich
Demir (III) klorür (susuz, M_A=162,21 g/mol, ≥ %98 saflıkta)	Merck
Cis-1,4-poliizopren [$\bar{M}_W$ = 38,000, %97'lik, T_g= -67°C, T_e= 36 °C, d= 0,91 g/cm^3, n^{20}= 1,516 (refraktif indeks), levha/yığın şeklinde]	Sigma Aldrich
Poli (vinil klorür) [$\bar{M}_W$ = ~48000 d= 1.4 g/mL , 25 °C]	Sigma Aldrich
Hidroklorik asit ACS reaktifi, [M_A = 36.46 g/mol, %37'lik, d= 1,18 g/cm^3,	Sigma Aldrich
Amonyak (M_A = 17.03 g/mol, ≥ %99.98 saflıkta)	Sigma Aldrich
Kloroform (d=1,479-1,489 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	Riedel-de Haën

3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler

Terazi

Deneyde, Precisa (Model: 320XB 220A, Dietikon, İsviçre) tarafından üretilen, 220 g maksimum kapasiteye ve 0,01 g hassasiyete sahip analitik terazi kullanıldı.

Pelet pres aleti

Sentezlenen polimer ve kompozit örneklerinin FTIR, SEM, iletkenlik ve yığın yoğunluk analizlerinde kullanılan peletlerin hazırlanmasında, maksimum 25 ton basma gücüne sahip, 13 mm çapında "Die" ataçmanı bulunan, Alman malı Retsch marka PP 25 model pelet pres cihazı kullanıldı.

Dijital kumpas

İletkenlik ve yoğunluk ölçümleri amacıyla peletleştirilen örneklerin kalınlıkları, Black&Decker (Towson, Maryland, ABD) üretimi dijital kumpas ile milimetre cinsinden belirlendi.

Vakum etüvü

Sentezlenen polimerler ve kompozitler, 5-110 mbar'a kadar vakum kontrollü Memmert Marka vakum etüvünde kurutuldu.

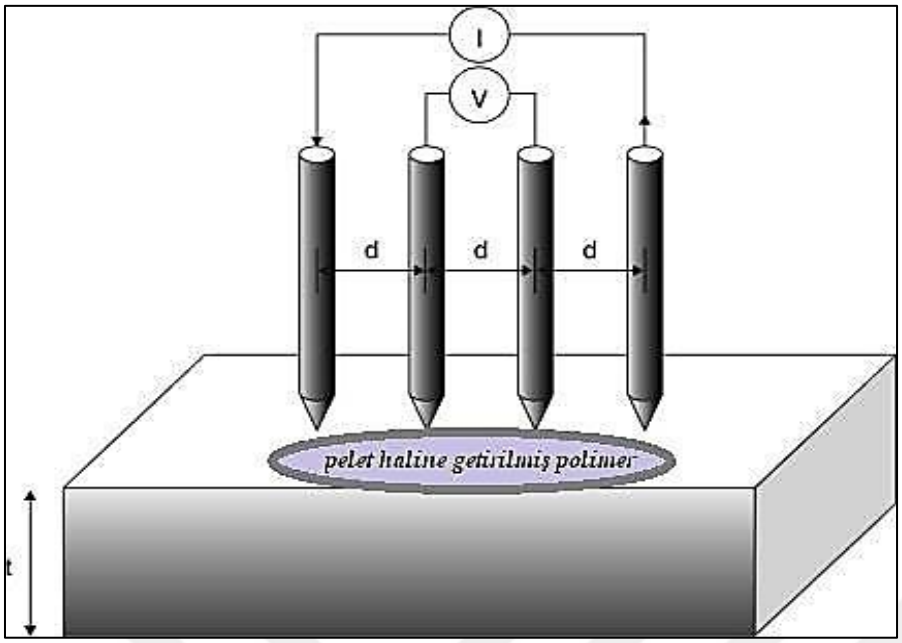
Etüv

Sentezlenen polimer ve kompozitler, sıcaklık aralığı 10-260°C olan dijital göstergeli Memmert marka UNE 400 model etüvde kurutuldu.

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

Pelet haline getirilmiş polimerlerin iletkenlik ölçümleri, iki nokta veya dört nokta yöntemi kullanılarak gerçekleştirilir ve bu ölçümler doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) ile yapılabilir. DC ölçümlerinde, yük doğrudan polimerin içinden geçerken, AC ölçümlerinde elektriksel iletkenlik, değişken bir elektrik alan frekansına bağlı olarak değerlendirilir.

Dört nokta yöntemi, Van Der Pauw tarafından geliştirilmiş ve yaygın bir uygulama alanı bulmuştur. Bu teknikte, belirli kalınlık ve alana sahip pelet halindeki polimer üzerine dört adet elektrot yerleştirilir. Bu elektrotlardan ikisine belirli potansiyeller uygulanırken, diğer ikisinden geçen akım miktarı ölçülmektedir. Bu yöntem, polimerlerin iletkenlik özelliklerini hassas bir şekilde belirlemeye olanak tanır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümü şematik görünüşü Polimerin iletkenliği Eş. 3.1 ile hesaplanabilir

$$\sigma = \frac{1}{(\frac{\pi}{ln2}).(\frac{V}{I}).d.k} \quad (3.1)$$

σ: İletkenlik (S cm^{-1}),

V: Polimere uygulanan potansiyel,

d: Pelet kalınlığı (mm),

I: Pelet içinden geçen akım,

k: Düzeltme katsayısı (k=0,01)

Sentezlenen polimerlerin iletkenlik ölçümleri, ENTEK ELEKTRONİK FPP 470 model dijital dört nokta iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Bu cihaz, oda sıcaklığı ve 0-80°C aralığında ölçüm yapabilme kapasitesine sahiptir. Standart kütlesi 0,065 g olan örnekler, 15 ton/cm^2 basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında ve 0,40-0,50 mm kalınlığında peletler elde edildi. Hazırlanan bu peletlerin doğru akım (DC) iletkenlik ölçümleri, 1 mm prop aralığı ve 0,1 mm çapına sahip dört nokta iletkenlik ölçer ile oda sıcaklığında yapıldı. Ayrıca, sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri de aynı dört nokta tekniği kullanılarak gerçekleştirildi ve sıcaklık ile iletkenlik arasındaki ilişki belirlendi.

Gouy terazisi

Örneklerin manyetik duyarlılık ölçümleri, oda sıcaklığında Sherwood marka Scientific MKI model (St Louis, UK) Gouy terazisi kullanılarak gerçekleştirildi. İnce toz haline getirilen örnekler, boyu 7 cm ve çapı 0,3 cm olan bir pyreks tüpe yerleştirildi. Örneklerin doğru bir şekilde ölçülebilmesi için tüplerin içinde en az 1,5 cm'lik bir yükseklikle konulmasına dikkat edildi.

Daha sonra, bu tüpler manyetik alandan uzak bir konumda bulunan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi. Ölçüm süreci sırasında, sabit bir değerin okunabilmesi için belirli bir süre beklenildi. Bu aşamada, manyetik alanın etkisi altındaki örneklerin davranışları dikkatle gözlemlendi. Sonuç olarak, gram manyetik duyarlılık (χg) Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplandı.

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

Bu eşitlikte,

χ_g : gram manyetik duyarlık ($cm^3\ g^{-1}$),
C : cihazın kalibrasyon sabiti ($1002/R_{std}$-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.

Yığın yoğunluk ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin kütleleri ve hacimleri belirlenerek yoğunlukları hesaplandı. Yaklaşık 0,06 g ağırlığındaki polimer numuneleri, 15 ton/cm² basınç altında sıkıştırıldı. Pelet haline getirilen numunelerin kalınlıkları (h), dijital kumpas ile ölçülerek tespit edildi. Silindirin hacmi, $V=\pi r^2 h$ formülü kullanılarak g/cm³ cinsinden hesaplandı. Örneklerin yığınyoğunlukları ise $d = \frac{m}{v}$ formülü ile belirlendi.

X-ışını kırınımı cihazı (XRD)

Polimerlerin XRD spektrumları, ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda, Rigaku marka Ultima-IV model (Japonya) X-ışını kırınım cihazı kullanılarak elde edildi. Bu ölçümlerde, dalga boyu 1,54018 Å olan Cu Kα ışınları kullanılarak ve 2°/dakika tarama hızında 10-60° aralığında tarama gerçekleştirildi.

Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

Hazırlanan polimer ve kompozitlerin termal bozunma ve kütle kaybı özellikleri, 10°C/dakika ısıtma hızında ve azot (N_2) gazı atmosferinde, 30-800°C sıcaklık aralığında Perkin Elmer-Pyris model TGA cihazı kullanılarak incelendi.

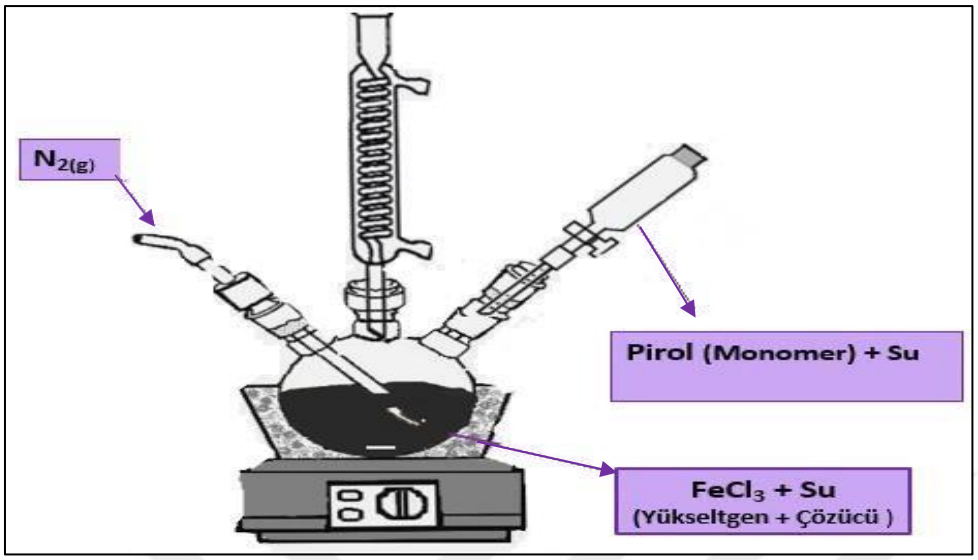
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üçlü kompozit peletlerin yüzeyleri, altın kaplama işlemi uygulandıktan sonra SEM fotoğrafları elde edildi. Bu fotoğraflar, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde JEOL JSM 6060 LV model SEM cihazı kullanılarak çekildi. Ayrıca, altın kaplanmış polipirol (PPy) ve üçlü kompozitlerin yüzey fotoğrafları ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda QUANTA 400F model SEM cihazı ile alındı.

Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Örneklerin FTIR spektrumları, 500–4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında analiz edilmek üzere Nicolet 6700 FTIR (ABD) spektrometre cihazı kullanılarak kaydedildi.

3.2. Polipirol Sentezi



Şekil 3.2. Polipirolün sentez düzeneği

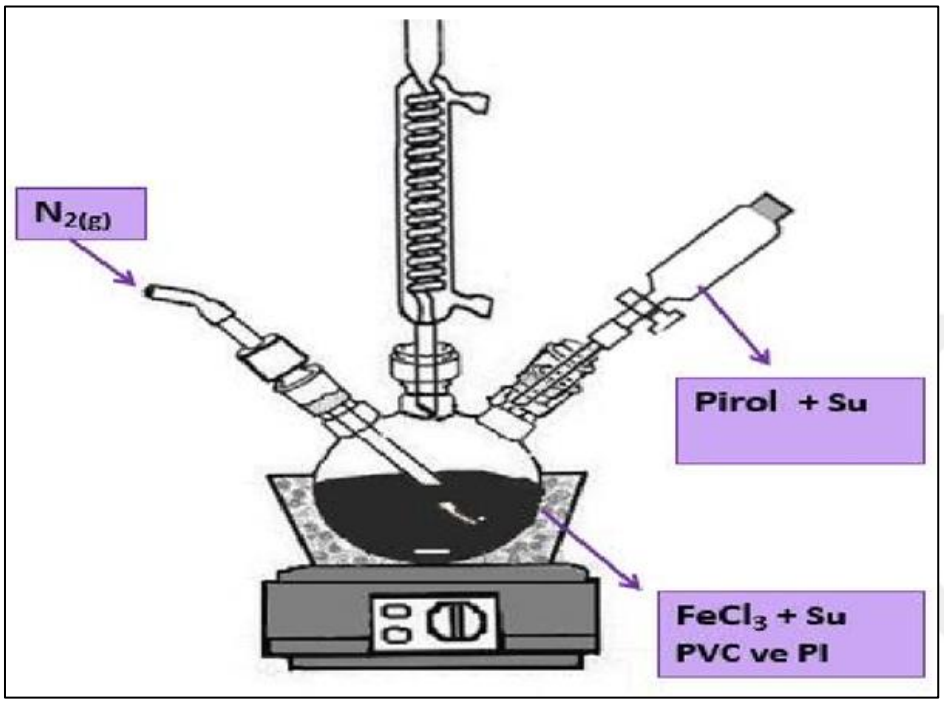
Şekil 3.2'de polipirol sentezinde kullanılan yöntem gösterilmiştir. Sentezde, yükseltgen olarak $FeCl_3$ ve çözücü olarak su kullanıldı. Monomer ve yükseltgen oranı 2/5 olacak şekilde, 2,79 mL (0,04 mol) pirol ve 16,22 g (0,1 mol) $FeCl_3$ kullanıldı. Öncelikle ortam sıcaklığı 0-5 ºC'ye düşürülerek, $FeCl_3$ üç boyunlu bir balona konuldu ve üzerine 70 mL su eklendi. Daha sonra, $N_2(g)$ atmosferi altında 20 dakika boyunca karıştırma işlemi gerçekleştirildi.

Karıştırmanın ardından, 35 mL su+pirol karışımı damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Tüm karışım eklendikten sonra, ortam sıcaklığı 0-5 ºC arasında tutularak, 40 dakika daha karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda $N_2(g)$ kapatılarak, karışım 24 saat boyunca aynı koşullarda karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen PPy, gouch krozesinde, su trompuyla 90 ºC'daki sıcak su ile yıkandı. Yıkama işlemi, süzüntü berrak hale gelinceye kadar sürdürüldü. Süzüntüdeki $FeCl_3$ varlığı, KSCN ile test edilerek kontrol edildi. $[FeSCN]^{2+}$ (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, 75ºC'daki etüvde 24 saat kurutuldu. Bu işlemler sonucunda %94 verimle PPy elde edildi.

3.3. PVC/PI/PPy Üçlü Kompozitlerin Sentezi

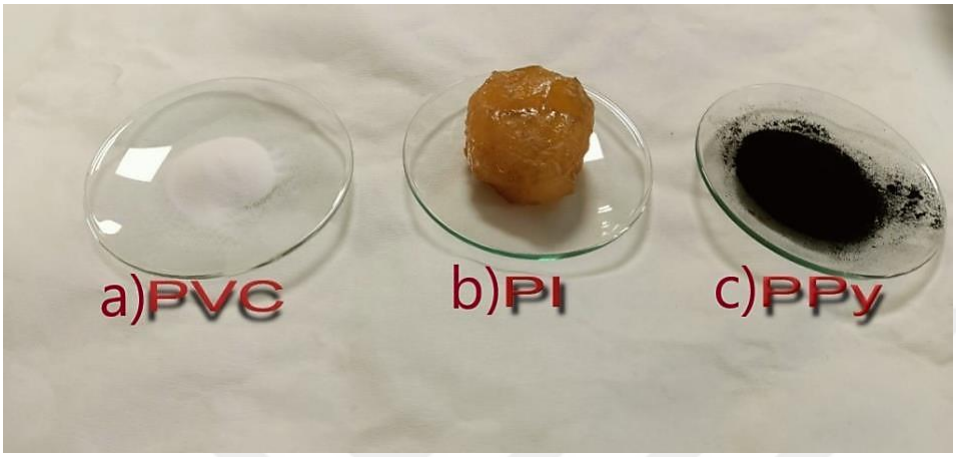


Şekil 3.3. PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerin sentez düzeneği

PVC/PI/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 2/5 olarak alındı. 4 farklı yüzdede PPy içeren kompozitler sentezlendi. Sentez sürecinin başında, her bir yüzdeden 15 g miktarında kompozit elde etmek amacıyla gerekli hesaplamalar yapıldı. İlk adım olarak, $FeCl_3$ tartıldı ve üç boyunlu bir balona konuldu. Üzerine belirli miktarda su ilave edilerek, 10 dakika boyunca karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Ardından, kloroform içerisinde çözünmüş PVC ve PI eklendi ve bu karışım, 10 dakika boyunca $N_2(g)$ atmosferinde karıştırıldı.

Daha sonra, pirol+su çözeltisi damla damla karışıma eklendi. Pirol ilavesinin ardından, N_2 gazı kapatılarak elde edilen karışımın sıcaklığı 0-5 ºC aralığında tutuldu ve 24 saat karıştırma işlemine devam edildi.

Tepkimenin sonunda, elde edilen kompozitten kloroform buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Bu işlem sonrasında, PPy'de olduğu gibi süzme, yıkama ve kurutma adımları gerçekleştirildi. Son olarak, kompozitin gerçek (deneysel) PPy içeriği (%m/m) gravimetrik yöntem ile tayin edildi.



Şekil 3.4. Deneyler de kullanılan polimerler, a) PVC, b) PI ve c) PPy

3.4. PPy ve PVC/PI/PPy Üçlü Kompozit Peletlerin Hazırlanması

PPy ve değişik kütle oranlarındaki PVC/PI/PPy kompozitlerinden 0,065g standart kütlede toz numuneler 15 ton cm^{-2} (292,74 bar) basınç altında sıkıştırılıp 1,3 cm çapında, 0,40-0,50 mm kalınlıklarında peletleri hazırlandı. PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerin tek parça halinde, dayanıklı peletleri elde edildi.

3.5. Dedoping–Redoping Çalışmaları

Dedoping, bir malzemenin dopantlarının (katkı maddelerinin) çıkarılması veya azaltılması sürecidir. Bu süreç, malzemenin iletkenlik özelliklerini azaltabilir. Genellikle bir malzemenin elektriksel özelliklerini kontrol etmek veya istenen bir iletkenlik seviyesine geri dönmek için kullanılır.

Redoping ise, bir malzemenin yeniden dopantlarla (katkı maddeleriyle) işlenmesi veya yeniden doldurulması anlamına gelir. Bu işlem genellikle bir malzemenin iletkenlik özelliklerini artırmak veya değiştirmek için yapılır. Redoping, malzemenin özelliklerini belirli uygulamalara göre optimize etmek amacıyla veya malzemenin elektriksel, optik ve manyetik özelliklerini iyileştirmek için kullanılabilir.

Dedoping ve redoping çalışmasında 1,0 M, 3,0 M ve 5,0 M olmak üzere 3 farklı derişimde NH_3 ve HCl çözeltilerinde çalışıldı. Dedoping için NH_3, redoping için ise HCl kullanıldı. Sentezlenen PPy polimeri başta olmak üzere 4 farklı yüzde de sentezlenen PVC/PI/PPy kompozitleri içinde dedoping ve redoping çalışmaları gerçekleştirildi.

Öncelikle 50 mL behere 0,05 g PPy alınarak, üzerine 25 mL 1,0 M NH_3 çözeltisi ilave edildi ve 30 dakika manyetik karıştıcıda oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. 30 dakika karıştıktan sonra gouch krozesinden süzülerek 75 ºC' ta etüvde 24 saat kurutuldu ve iletkenliği Şekil

3.5' te ki dört nokta iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçüldü. Dedoplama işleminden sonraki çözelti için aynı işlem 25 mL 1,0 M HCl çözeltisi içinde tekrarlandı. Bu şekilde 3,0 M ve 5,0 M sırasıyla NH_3 çözeltisi ve HCl çözeltisi ile de 30 dakika aynı şekilde PPy polimeri ve PVC/PI/PPy üçlü kompozitleri için dedoping-redoping üç farklı derişimde gerçekleştirildi.

Resim 3.1. Dört nokta iletkenlik cihazı

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. PPy ve PVC/PI/PPy Üçlü Kompozitlerin, İletkenlik, Verim, Manyetik Duyarlılık ve Yığın Yoğunluk Tayini Sonuçları

$FeCl_3$ tuzu kullanılarak sentezlenen polipirolün, %8, %28, %46 ve %66 PPy içeren PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerinin verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yığın yoğunluk değerleri Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. PPy ve PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yığın yoğunluk değerleri

Kompozit, Polimer (%m/m)	PPy'nin polimerleşme verimi (%m/m)	İletkenlik (S cm^{-1})	Kütle Manyetik Duyarlılık (X_g, cm^3/g)x10^7	Yığın Yoğunluk (g/cm^3)
PVC/PI/PPy (%60/%32/%8)	92	$2,15x10^{-5}$	25	0,87
PVC/PI/PPy (%39/%33/%28)	98	$2,52x10^{-5}$	41	0,86
PVC/PI/PPy (%22/%32/%46)	96	$5,43x10^{-5}$	69	0,81
PVC/PI/PPy (%12/%22/%66)	97	$1,84x10^{-4}$	72	0,76
PPy	94	$3,69x10^{-4}$	29	0,71

Çizelge 4.1'de, $n_{monomer}/n_{yükseltgen}$ oranı 2/5 kullanılarak kimyasal yöntemle sentezlenen polipirolün %94 verimle elde edildiği, oda sıcaklığındaki iletkenliğinin $3,69x10^{-4}$ S cm^{-1} ve yığın yoğunluğunun 0,71 g cm^{-3} olduğu kaydedilmiştir. Başka bir çalışmada ise [95], $FeCl_3$ kullanılarak sentezlenen polipirolün aynı verimde (%94) elde edildiği ve iletkenlik değerinin $2,45x10^{-3}$ S cm^{-1} olarak ölçüldüğü görülmüştür.

Yapılan başka bir çalışmada da PPy ile ilgili iletkenlik değeri 10^{-6}-10^{-4} S cm^{-1} aralığında bulunmuş ve yarı iletkenlik seviyesinde bir iletkenlik değeri gözlemlenmiştir [96]. Bu sonuçlar, sentezlenen polipirolün iletkenlik değerlerinin literatürdeki verilerle tutarlı olduğunu ortaya koymaktadır.

Dopant miktarının artırılmasıyla da iletkenliği artırmak mümkündür. Sentezlenen polimer kompozitlerinde PPy miktarındaki artışa bağlı olarak iletkenlik değerlerinin arttığı görülmektedir. Polipropilen/Polipirol (PP/PPy) kompoziti üzerinde yapılan bir çalışmada [97], kompozitteki PPy içeriğinin iletkenliğe etkisini ölçmek için, aynı reaksiyon koşulları altında, monomer derişimi %1 ile %10 arasında değiştirilmiş ve PPy miktarındaki artış ile iletkenlikte önemli ölçüde yükselme görülmüştür. Saf PP'nin iletkenliği yaklaşık 10^{-}

^{16} S cm^{-1} olarak hesaplanmış iken, PP/PPy kompozitinde, PPy miktarının %1'den %8,9'a çıkmasıyla iletkenlikte büyük bir artış gözlenmiş ve kompozitin iletkenliği 10^{-10} S cm^{-1}' den 10^{-2} S cm^{-1}'e çıkmıştır. PPy/etilen-vinilalkol iletken kopolimerinin kimyasal yükseltgenme polimerizasyonuyla sentezlendiği bir çalışmada [78], kopolimer kompozit filmin iletkenliğinin, içerdiği PPy oranına bağlı olarak 10^{-2} S cm^{-1} ile 1,0 S cm^{-1} arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu şekilde örneklerin elektriksel iletkenliğinin PPy'nin derişimine bağlı olduğu belirlenmişdir.

Çizelge 4.1'de PVC/PI/PPy kompozitlerin iletkenlik değeri, PPy'nin saf iletkenlik değerine göre daha düşüktür. Bu durum, kompozit yapıdaki PI gibi yalıtkan bileşenlerin iletkenliği azaltmasından kaynaklanmaktadır. %8, %28, %46 ve %66 PPy içeren kompozitlerin iletkenliği sırasıyla 2,15x10^{-5} S cm^{-1}, 2,52x10^{-5} S cm^{-1}', 5,43x10^{-5} S cm^{-1} ve 1,84x10^{-4} S cm^{-1}' dir. Kompozit yapısında PPy oranı arttıkça, iletkenlikte de artış gözlemlenmiştir. %66 PPy içeren kompozitin iletkenliği 3,69x10^{-4} S cm^{-1} olarak ölçülmüştür. Bu kompozitin diğerlerine kıyasla daha yüksek iletkenliğe sahip olmasının nedeni, içerdiği iletken PPy miktarının daha fazla olmasıdır.

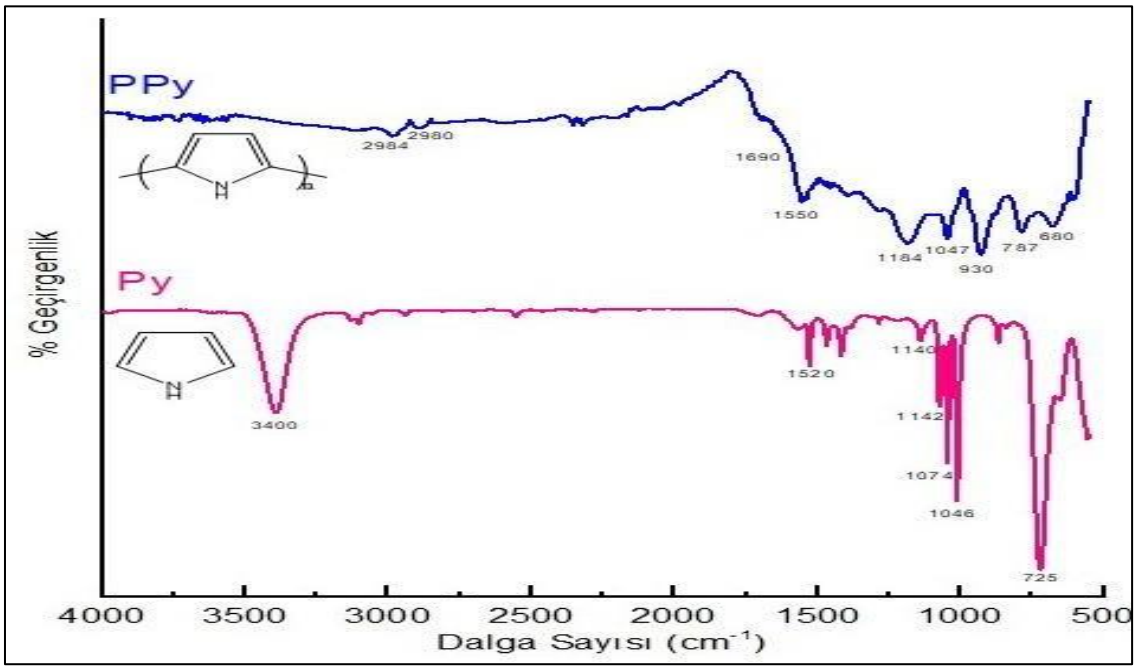
Üçlü kompozitlerdeki PPy'nin polimerleşme verimi Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Bu sonuçlar, kompozit içerisindeki PVC ve PI miktarlarının değişmesiyle birlikte PPy'nin polimerleşme veriminde de farklılıklar olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.1'deki kütle manyetik duyarlılık değerleri incelendiğinde Sentezlenen PPy'nin manyetik duyarlılık değeri +29 x10^{-7} cm^3/g olarak bulundu. PPy ve tüm kompozit yüzdelerinin pozitif (+) manyetik duyarlılık değerlerine sahip olduğu da Çizelge 4.1'de görülmektedir. PI ve PVC yalıtkan özellikte polimerler olduğu bilindiğinden manyetik duyarlılık ölçümleri alınmamıştır. Kütle manyetik duyarlılık değerlerinin negatif (-) olması, polimerin diamagnetik özellikte olduğunu göstermektedir. Pozitif (+) olması ise polimerin paramagnetik özellikte olduğunu ve iletme mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir [98, 99]. Polipirolün paramagnetik özelliği dolayısıyla polaron bir yapıya sahip olduğu görüldü. PVC/PI/PPy kompozitlerinin manyetik duyarlılık değerleri pozitif sonuçlar vermiştir; bu durum, PPy'nin kompozit yapısına tamamen karıştığını ve kompozitlerin polaron iletme mekanizmasına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Çizelge

4.1'de PPy ve PVC/PI/PPy kompozitlerin yığın yoğunluk sonuçlarına göre kompozitlerdeki PPy yüzdesi arttıkça yoğunluk azalmaktadır. Çizelgeye göre, PVC ve PI içeriği en yüksek olan PVC(%60)/PI(%32)/PPy(%8) kompozitinin en yüksek yoğunluğa sahip olduğu, PVC ve PI içeriği en düşük olan PVC(%12)/PI(%22)/PPy(%66) kompozitinin ise en düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir.

4.2. FTIR Analizi Sonuçları

4.2.1. Pirol ve PPy'nin FTIR analizi sonuçları



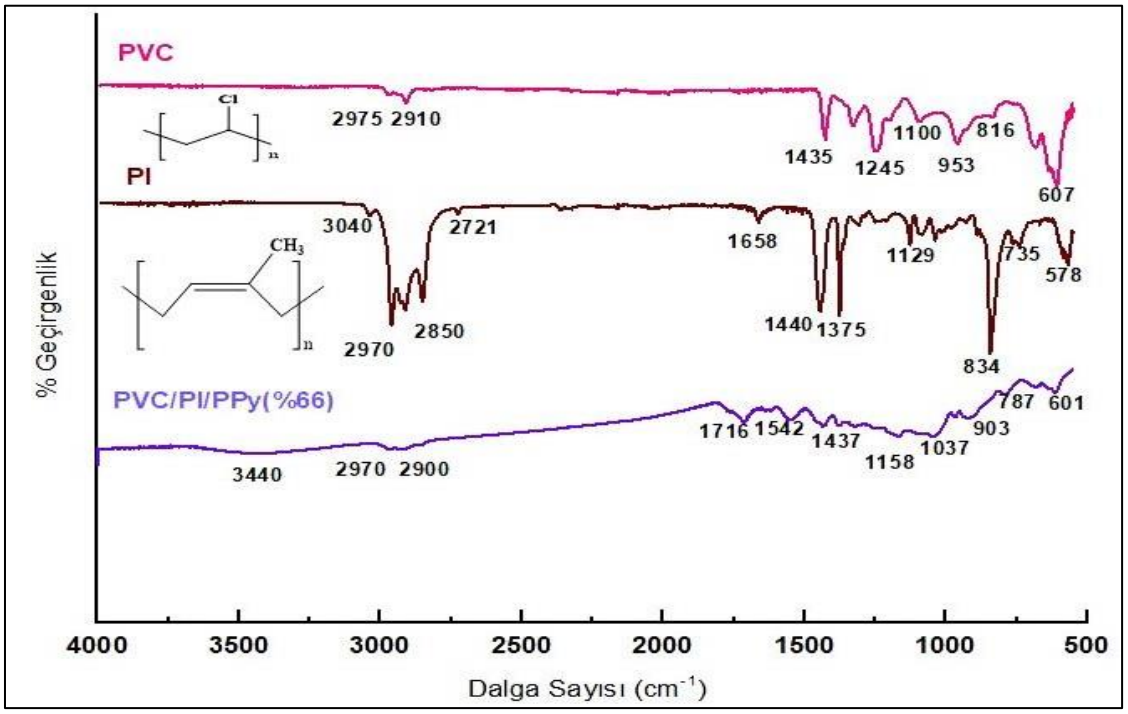
Şekil 4.1. Pirolün ve PPy' nin FTIR spektrumları

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de, pirol, PPy, PVC, PI ve PVC(%12)/PI(%22)/PPy(%66) üçlü kompozitinin FTIR spektrumları yer almaktadır. Pirol monomerine ait FTIR spektrumunda 3400 cm^{-1}'deki bant, N-H bağlarına atfedilmektedir [100, 101]. Ayrıca, 2900 ve 2980 cm^{-1}'de gözlemlenen bantlar alifatik C-H gerilmeleriyle ilişkilendirilmektedir.

1520 cm^{-1}'deki bantlar ise simetrik C=C gerilme bantları olarak tanımlanmaktadır. PPy polimerinde bu C=C gerilme bandları, 1690 cm^{-1} civarında yer almaktadır. 725 cm^{-1}'de gözlemlenen aromatik C-H eğilme titreşimi ve benzen halka gerilmesi pikleri, pirolün polimerleşme sürecinin halka yapısını etkilemediğini göstermektedir [102-105].

1294 cm^{-1}'deki aromatik C-N bandları, pirolün polimer yapısında da gözlemlenmektedir. 1690 ve 1470 cm^{-1} civarında gözlenen pikler, polipirol yapısındaki C=N ve C-N titreşimlerini göstermektedir [106].

4.2.2. PVC, PI ve %66 PPy içeren üçlü kompozitin FTIR analizi sonuçları



Şekil 4.2. PVC, PI ve PVC (%12)/ PI (%22)/ PPy (%66) kompozitin FTIR spektrumları

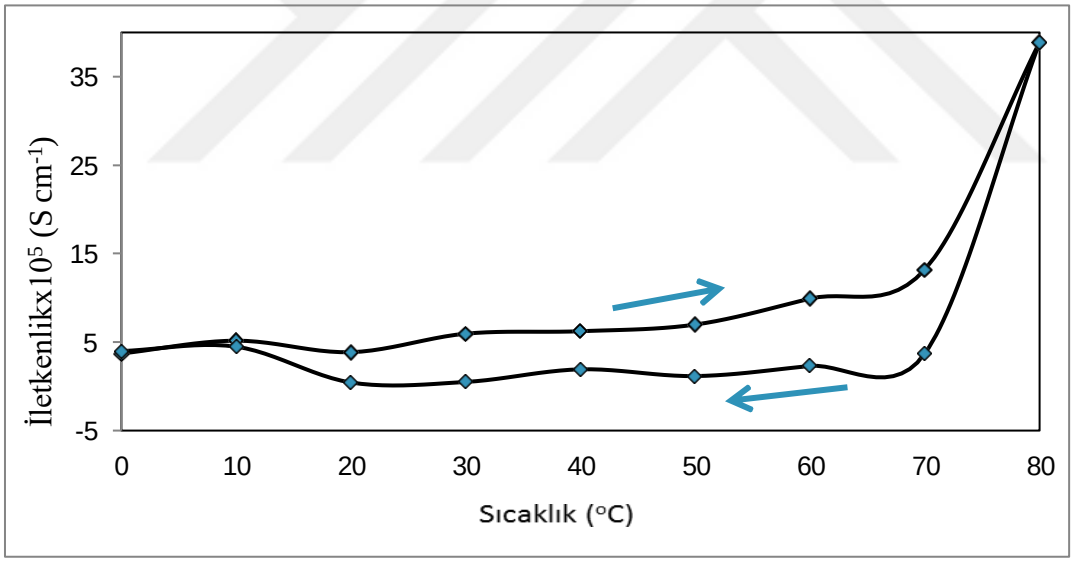
PVC'nin FTIR spektrumunda, 2975 ve 2910 cm^{-1}'de belirgin alifatik C-H gerilme pikleri gözlenmektedir. 1435 cm^{-1} ve 1245 cm^{-1} aralığındaki bandlar ise $–CH_2$ ve C-H eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 607 cm^{-1}' deki pik C-Cl bağına ait gerilme bandına atfedilir [107-111]. Cis-1,4-poliizopren'in FTIR spektrumunda 3040-2721 cm^{-1} bandı alkan yapısındaki C-H gerilmesine, 1658-1375 cm^{-1} aralığı metilen ($-CH_2$) grubunun C-H gerilmesine karşılık gelir. 735 ve 834 cm^{-1} bandları ise cis alkenlerdeki C=C gerilme titreşimlerini yansıtır [112-115]. %66 PPy içeren PVC/PI/PPy kompozitinin FTIR spektrumunda, 3440 cm^{-1}'deki bant, PPy'deki –NH gerilme bandına aittir ve konjugasyon etkisiyle oldukça genişlemiştir. 1542-1437 cm^{-1} civarındaki bantlar ise aromatik C=C gerilme bantlarını temsil eder. 903 cm^{-1} civarındaki bandlar disübstitüe C-H gerilmelerine atfedilir. 1542 cm^{-1}' deki pik benzen halka gerilmesine ve 787 cm^{-1}' deki aromatik C-H

eğilme titreşimine karşılık gelen pikler benzenin pirolün polimerleşmesinden etkilenmediğini göstermektedir.

Sonuç olarak, kompozit için elde edilen FTIR spektrumunda polipirol ile benzer özellikler gözlenmiştir. Ayrıca, kompozit yapısında PVC ve PI polimerlerine ait bandlar da gözlemlenmiştir. PVC ve PI'nin PPy ile birleşmesi, spektrumda bu polimerlere ait bandların kaymasına neden olmuştur.

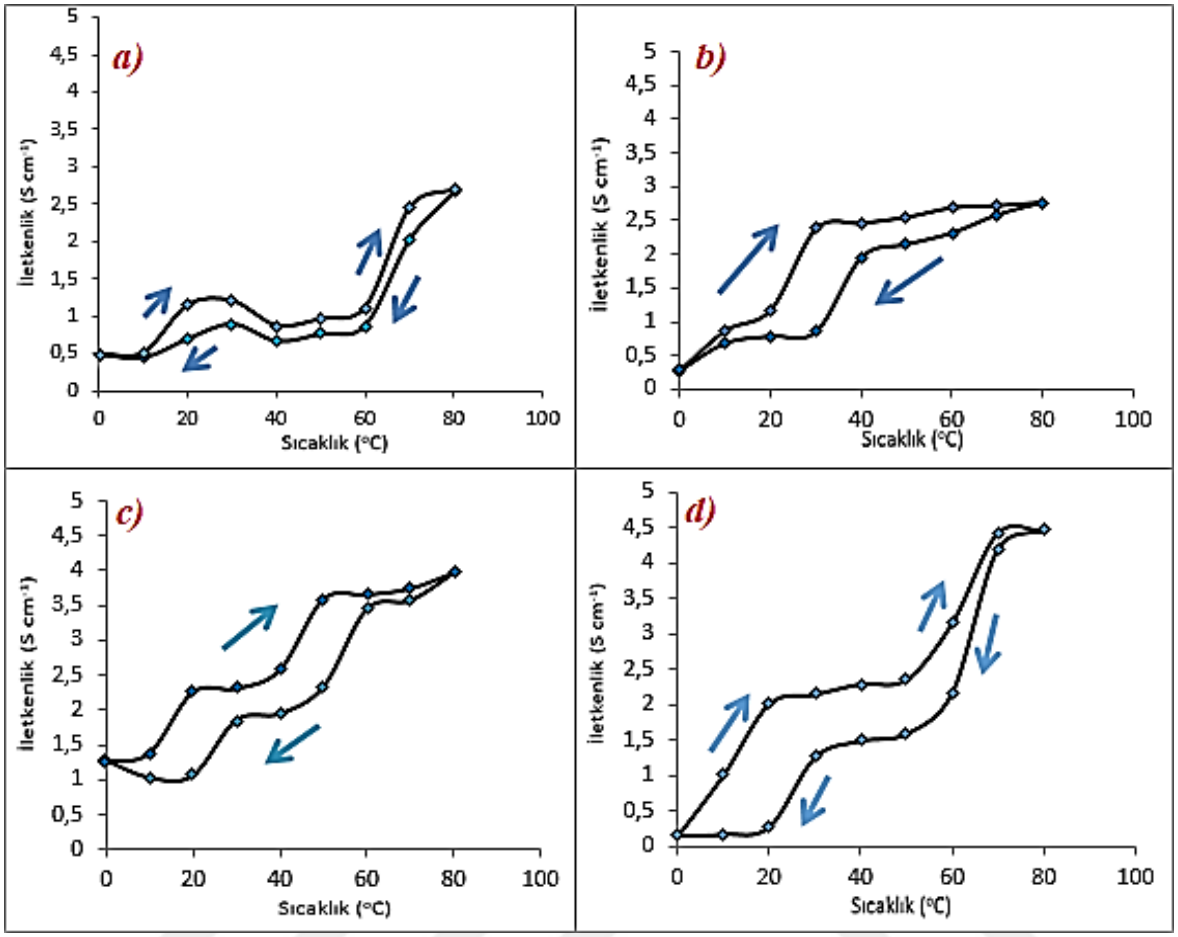
Bu kaymalar, yapıda hem PI ve PVC'nin hem de PPy'nin bulunduğunu göstermektedir. FTIR spektrumlarından, PVC, PI ve PPy'nin homojen bir karışım oluşturduğu sonucuna ulaşılmıştır.

4.3. PPy'nin ve PVC/PI/PPy Üçlü Kompozitlerinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümü Sonuçları



Şekil 4.3. PPy'nin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

PPy'nin iletkenliği, 0°C'dan 80°C'ye kadar 10'ar derece artırılarak, ardından tekrar 80°C'dan 0°C'ye kadar 10'ar derece azaltılarak ölçülmüştür. Şekil 4.3'te, PPy'nin 0-80°C sıcaklık aralığındaki döngüsünde iletkenliğinin sıcaklıkla olan ilişkisi gösterilmektedir. İletkenlik, sıcaklığın artışıyla birlikte yükselmiş ve düşüşüyle birlikte azalmıştır. Bu değişim, sıcaklık artışıyla polimer yapısındaki moleküler hareketliliğin artması, zincir içi ve zincirler arası yük transferlerinin (hopping) hızlanması ve iletkenlikten sorumlu yüklerin aktif hale gelmesiyle açıklanabilir [116].



Şekil 4.4. a) PVC (%60)/ PI (%32)/ PPy (%8), b) PVC (%39)/PI (%33)/PPy (%28), c) PVC (%22)/PI (%32)/PPy (%46), d) PVC (%12)/PI (%22)/PPy (%66) üçlü kompozitlerin sıcaklık-iletkenlik eğrileri

Farklı kütle yüzdelerine sahip PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerin iletkenlikleri, 0-80°C sıcaklık aralığında artan ve azalan sıcaklık değerleri altında incelenmiştir. Şekil 4.4'te, 30°C'ye kadar PPy'nin kompozit yapısındaki varlığının iletkenliği artırdığı gözlemlenmektedir. Sıcaklık yükseldikçe polimer zincirlerinde hareketlilik artar ve bu da yüklerin daha kolay transfer edilmesiyle iletkenliğin yükselmesine yol açar [117]. İletkenlikteki bu artış, polimerin konjugasyon uzunluğuna, dopant içeriğine ve yük taşıyıcı sayısına göre değişkenlik gösterebilir. Kompozit yapıdaki PPy'nin katkısı artırıldığında iletkenlik yüksek katsayıda artmıştır. Artan sıcaklık, polimer yapısında moleküler hareketliliği artırmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe kompozit içerisindeki PI, yumuşayarak farklı konformasyonel hareketler sergilemekte, bu durum da iyonların mobilitesini azaltmakta ve iletkenlikteki artışın yavaşlamasına neden olmaktadır. PVC (%22)/PI (%32)/PPy (%46) üçlü kompozitin 0-80°C sıcaklık aralığında artan ve azalan sıcaklık değerlerine bağlı olarak iletkenlikleri incelenmiştir. 0°C'dan 30°C'ye kadar, iletkenlik artan sıcaklıkla birlikte polimer yapısındaki

moleküler hareketliliğin artmasından etkilenmektedir. 50°C'den itibaren, iletkenlikte sürekli bir artış gözlemlenmiştir. Sıcaklığın düşmesiyle birlikte, 80°C'den 0°C'ye kadar ters yönde bir iletkenlik azalması yaşanmıştır.

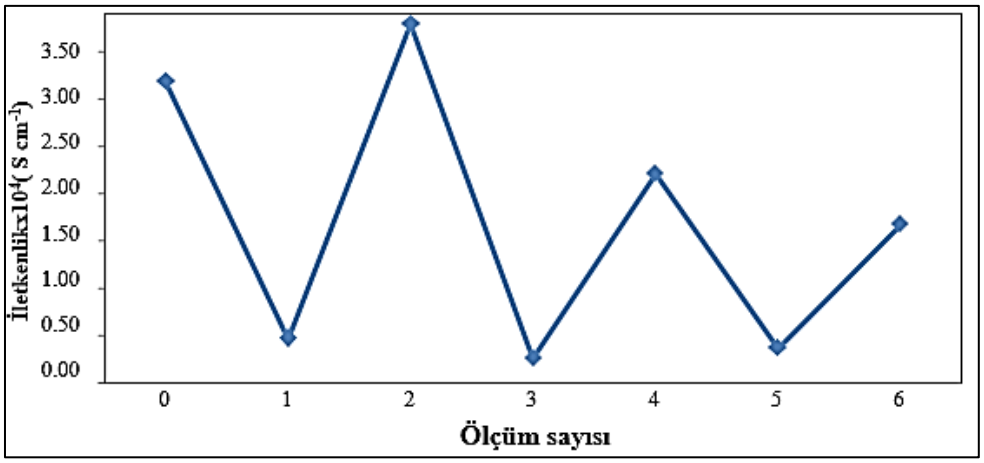
PVC(%12)/PI(%22)/PPy(%66) üçlü kompozitin 0-80°C sıcaklık aralığında sıcaklık artışı ve düşüşüne bağlı olarak iletkenliği de incelenmiştir. Belirli sıcaklık aralıklarında, özellikle PPy bileşeninin etkisiyle iletkenlikte hızlı artışlar görülürken, diğer sıcaklık aralıklarında PVC'nin termal bozunmasından kaynaklanan iletkenlik azalmaları veya kararlı iletkenlik seviyeleri olabilmektedir [118, 119].

4.4. PPy'nin ve PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerin dedoping-redoping sonuçları

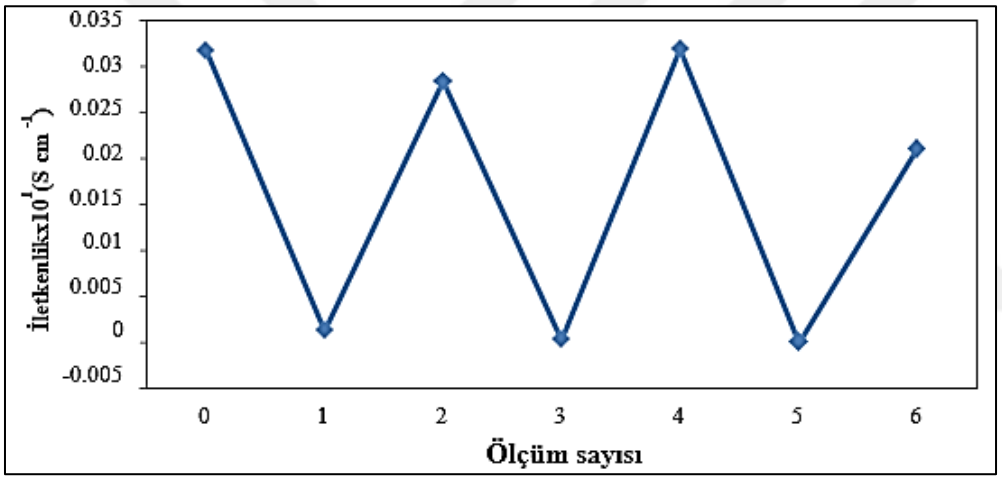
Dedoping ve redoping çalışmasında 1,0 M, 3,0 M ve 5,0 M olmak üzere 3 farklı derişimde NH_3 ve HCl çözeltilerinde çalışıldı. Dedoping çalışması 3 kere ardışık olarak NH_3 çözeltisiyle, redoping çalışması ise yine 3 tekrarlı olarak HCl çözeltisinde gerçekleştirildi. Sentezlenen PPy polimeri başta olmak üzere 4 farklı bileşimde sentezlenen PVC/PI/PPy üçlü kompozitleri içinde dedoping ve redoping çalışmaları gerçekleştirildi. Öncelikle sentezlenen PPy polimerinde dedoping-redoping çalışmaları denenmiş ve başarılı sonuçlar elde edildiğinden diğer kompozit yüzdelerinde de çalışılmıştır. 30' ar dakikalık periyotlarla, oda sıcaklığında dedoping-redoping işlemlerine maruz bırakılan PPy ile PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerin iletkenlikleri ölçülerek Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6' da verildi.

Çizelge 4.2. Dedoping-redoping işlemi sonunda PPy'nin iletkenlik değerleri

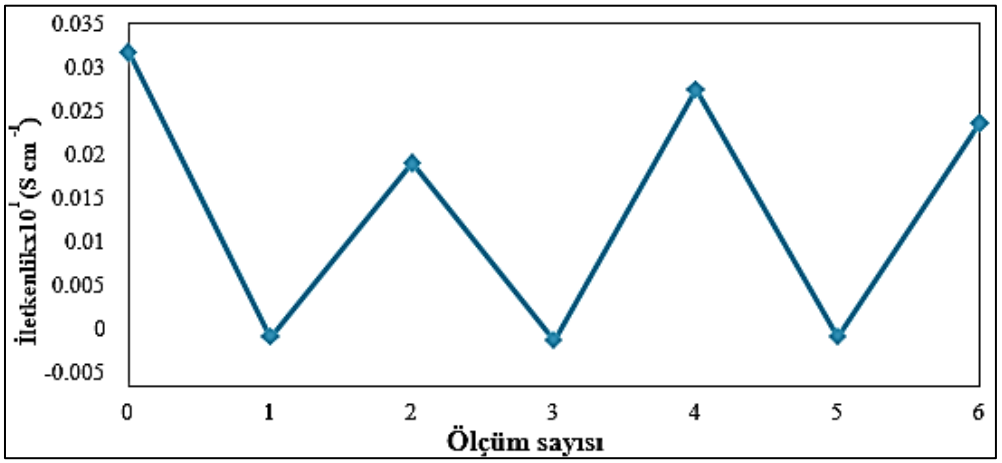
PPy için	1,0 M NH_3 ile dedoping	1,0 M HCl ile redoping	3,0 M NH3 ile dedoping	3,0 M HCl ile redoping	5,0 M NH_3 ile dedoping	5,0 M HCl ile redoping
İletkenlik (S cm^{-1}) 30 dk sonunda ilk ölçüm	4,65x10^{-5}	3,79x10^{-4}	1,35 x10^{-4}	2,84 x10^{-3}	3,66x10^{-5}	1,96 x10^{-3}
İletkenlik (S cm^{-1}) 30 dk sonunda ikinci ölçüm	2,61x10^{-5}	2,21x10^{-4}	3,41x10^{-5}	3,19x10^{-3}	2,24x10^{-6}	2,77x10^{-3}
İletkenlik (S cm^{-1}) 30 dk sonunda üçüncü ölçüm	3,66x10^{-5}	1,67x10^{-4}	4,85x10^{-6}	2,11x10^{-3}	4,47x10^{-5}	2,40x10^{-3}



Şekil 4.5. 1,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PPy'nin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği



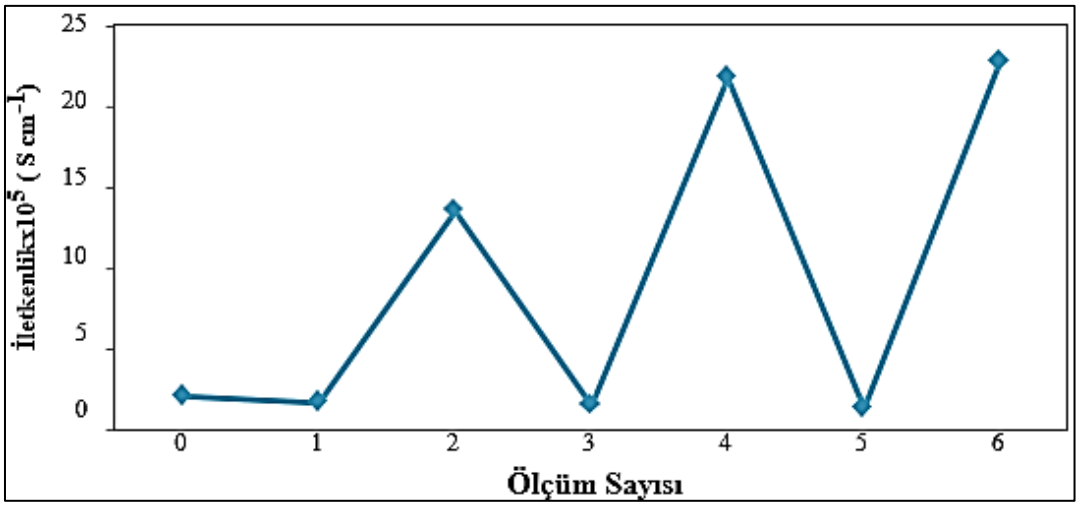
Şekil 4.6. 3,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PPy'nin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği



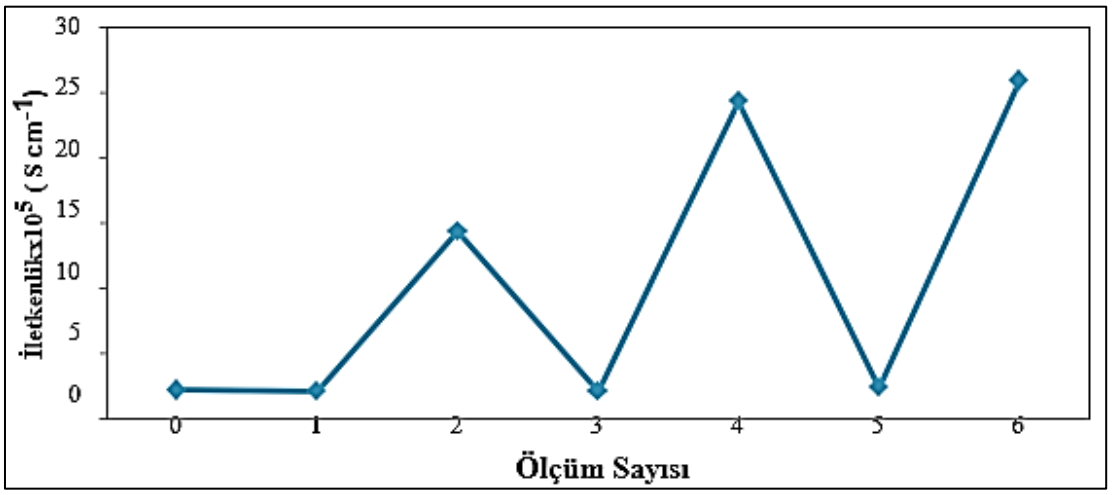
Şekil 4.7. 5,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PPy'nin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği

Çizelge 4.3. Dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%60)/PI(%32)/PPy(%8) kompozitin iletkenlik değerleri

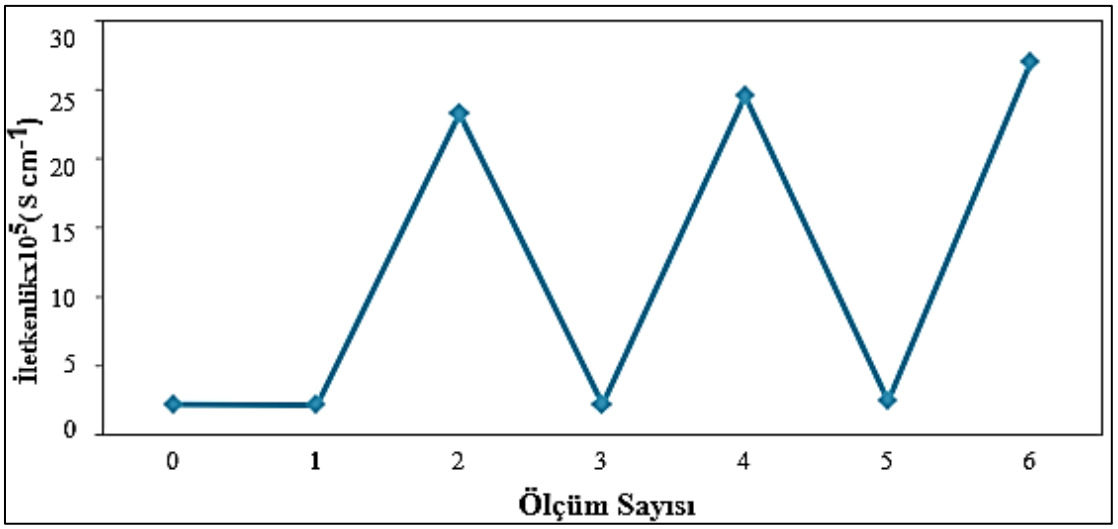
PVC(%60)/PI (%32)/PPy(%8)	1,0 M NH_3 ile dedoping	1,0 M HCl ile redoping	3,0 M NH3ile dedoping	3,0 M HClile redoping	5,0 M NH_3 ile dedoping	5,0 M HCl ile redoping
İletkenlik (S cm^{-1}) 30 dk sonunda ilk ölçüm	$1,78x10^{-5}$	$1,36x10^{-4}$	$2,07x10^{-5}$	$1,44x10^{-4}$	$2,10x10^{-5}$	$2,33x10^{-4}$
İletkenlik (S cm^{-1}) 30 dk sonunda ikinci ölçüm	$1,61x10^{-5}$	$2,18x10^{-4}$	$2,05x10^{-5}$	$2,44x10^{-4}$	$2,14x10^{-5}$	$2,46x10^{-4}$
İletkenlik (S cm^{-1}) 30 dk sonunda üçüncü ölçüm	$1,43x10^{-5}$	$2,28x10^{-4}$	$2,32x10^{-5}$	$2,60x10^{-4}$	$2,37x10^{-5}$	$2,70x10^{-4}$



Şekil 4.8. 1,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%60)/PI(%32)/PPy(%8) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği



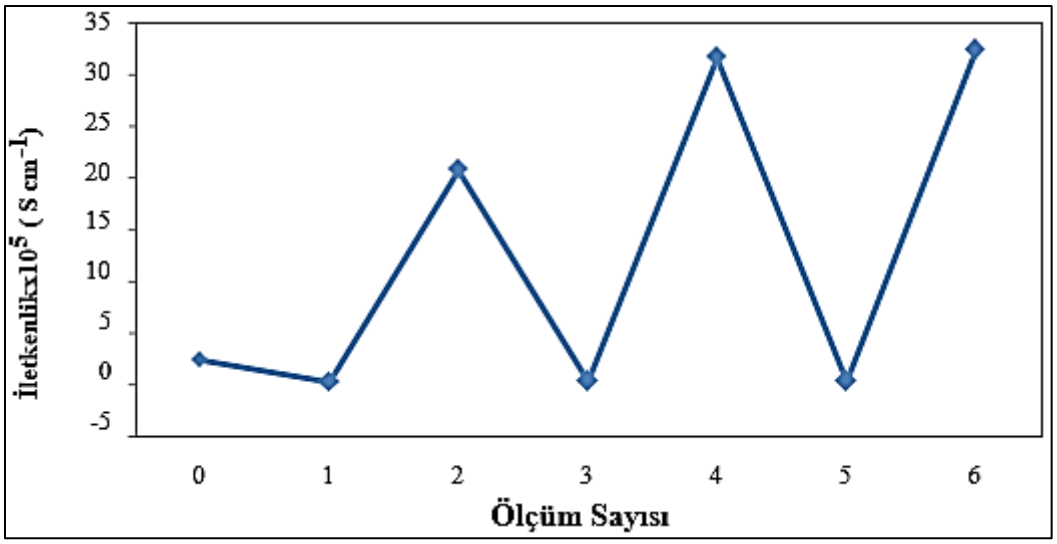
Şekil 4.9. 3,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%60)/PI(%32)/PPy(%8) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği



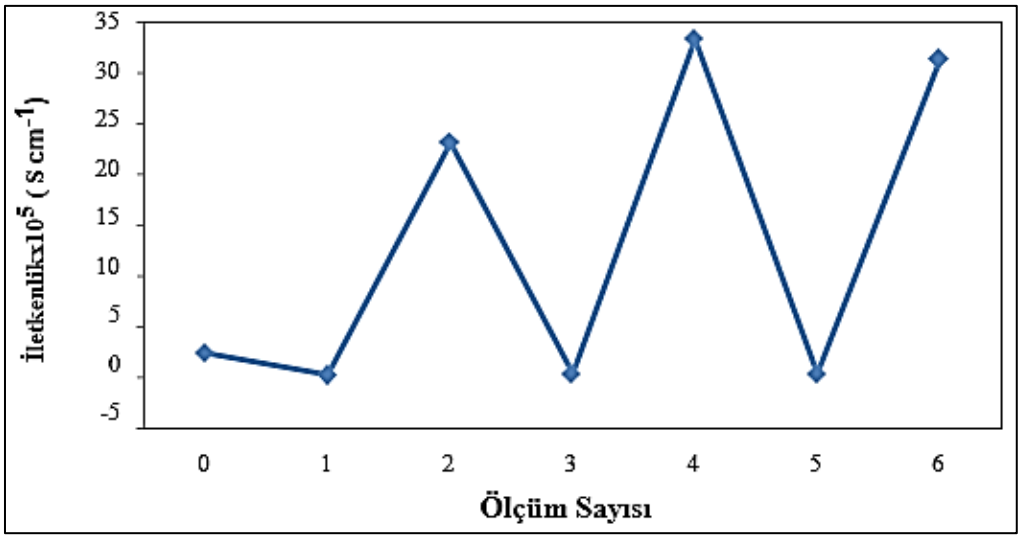
Şekil 4.10. 5,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%60)/PI(%32)/PPy(%8) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği

Çizelge 4.4. Dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%39)/PI(%33)/PPy(%28) kompozitin iletkenlik değerleri

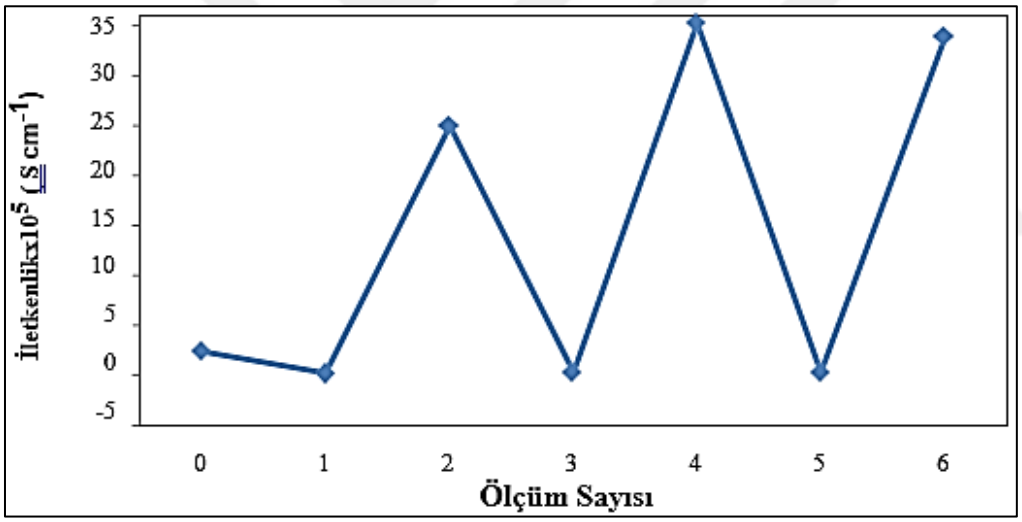
PVC(%39)/PI (%33)/PPy(%28)	1,0 M NH_3 ile dedoping	1,0 M HCl ile redoping	3,0 M NH3ile dedoping	3,0 M HCl ile redoping	5,0 M NH_3 ile dedoping	5,0 M HCl ile redoping
İletkenlik (S cm^{-1}) 30 dk sonunda ilk ölçüm	2,60x10^{-6}	2,08x10^{-4}	2,11 x10^{-6}	2,32x10^{-4}	2,06x10^{-6}	2,50x10^{-4}
İletkenlik (S cm^{-1}) 30 dk sonunda ikinci ölçüm	3,61x10^{-6}	3,17x10^{-4}	3,10 x10^{-6}	3,34x10^{-4}	3,06x10^{-6}	3,53x10^{-4}
İletkenlik (S cm^{-1}) 30 dk sonunda üçüncü ölçüm	3,30x10^{-6}	3,24x10^{-4}	3,24 x10^{-6}	3,14x10^{-4}	3,09x10^{-6}	3,39x10^{-4}



Şekil 4.11. 1,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%39)/PI(%33)/PPy(%28) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği



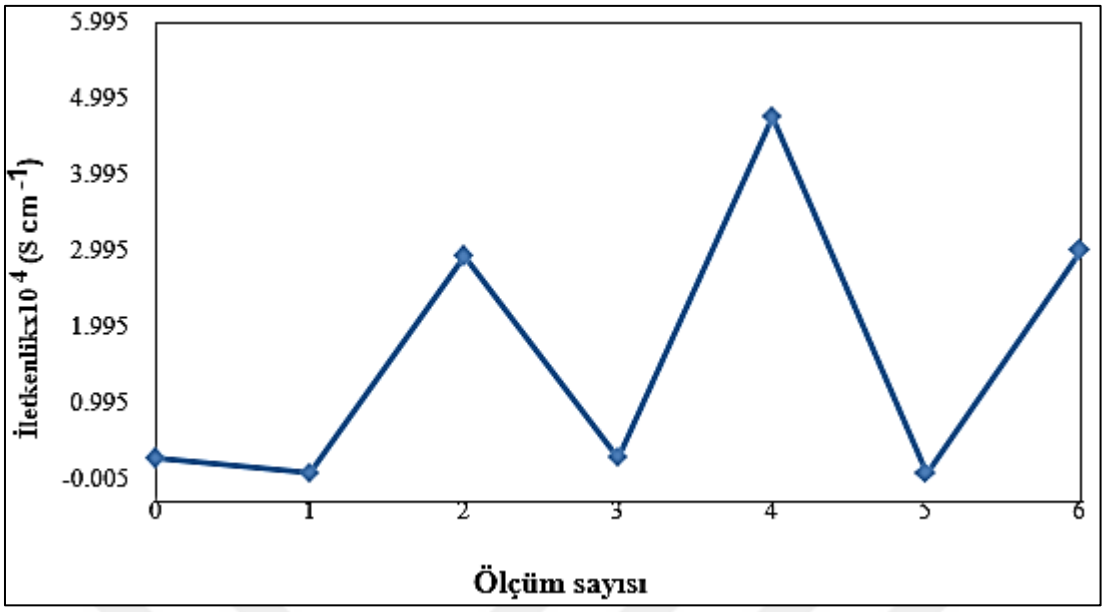
Şekil 4.12. 3,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%39)/PI(%33)/PPy(%28) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği



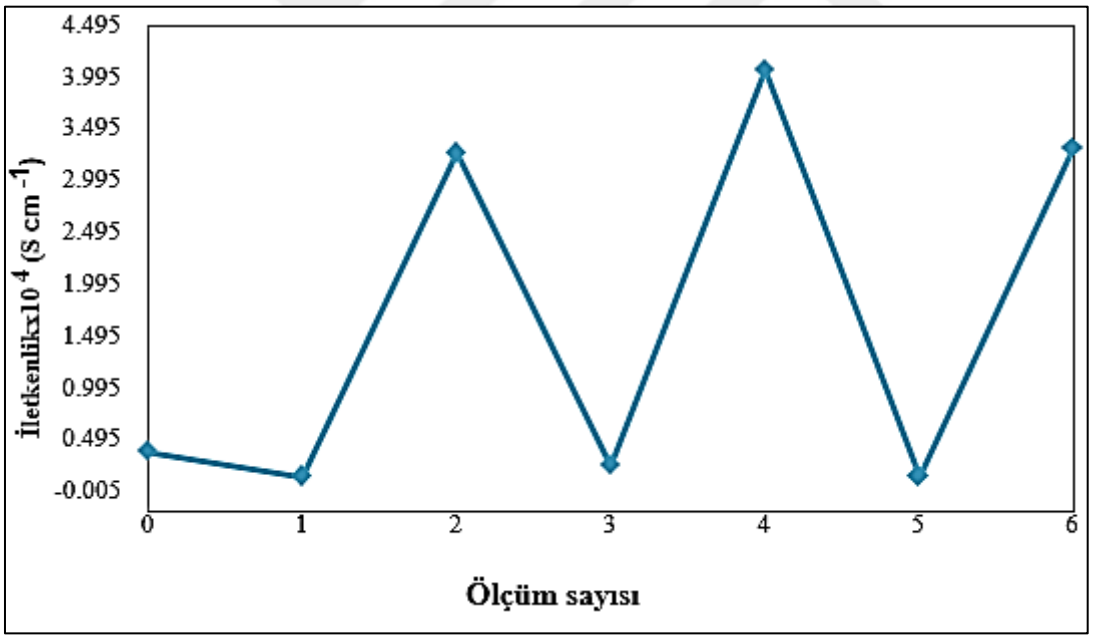
Şekil 4.13. 5,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%39)/PI(%33)/PPy(%28) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği

Çizelge 4.5. Dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%22)/PI(%32)/PPy(%46) kompozitin iletkenlik değerleri

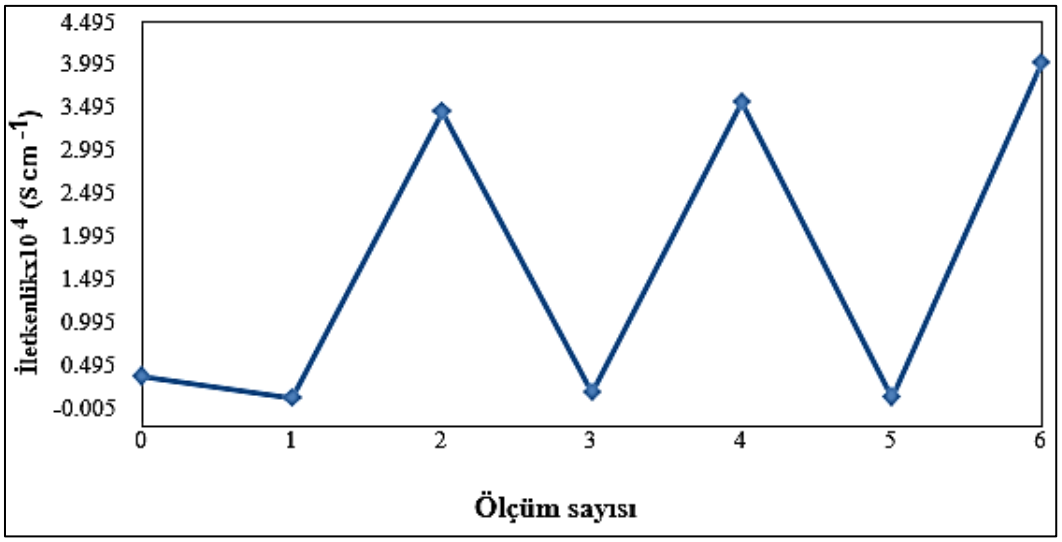
PVC(%22)/PI (%32)/PPy(%46)	1,0 M NH_3 ile dedoping	1,0 M HCl ile redoping	3,0 M NH3ile dedoping	3,0 M HCl ile redoping	5,0 M NH_3 ile dedoping	5,0 M HCl ile redoping
İletkenlik (S cm $^{-1}$) 30 dk sonunda ilk ölçüm	3,60 x10^{-5}	3,08 x10^{-4}	3,11 x10^{-5}	3,32 x10^{-4}	3,06 x10^{-5}	3,50 x10^{-4}
İletkenlik (S cm $^{-1}$) 30 dk sonunda ikinci ölçüm	5,45 x10^{-5}	4,83 x10^{-4}	4,14 x10^{-5}	4,09 x10^{-4}	3,68 x10^{-5}	3,61 x10^{-4}
İletkenlik (S cm $^{-1}$) 30 dk sonunda üçüncü ölçüm	3,49 x10^{-5}	3,15 x10^{-4}	3,16 x10^{-5}	3,37 x10^{-4}	3,12 x10^{-5}	4,05 x10^{-4}



Şekil 4.14. 1,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%22)/PI(%32)/PPy(%46) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği



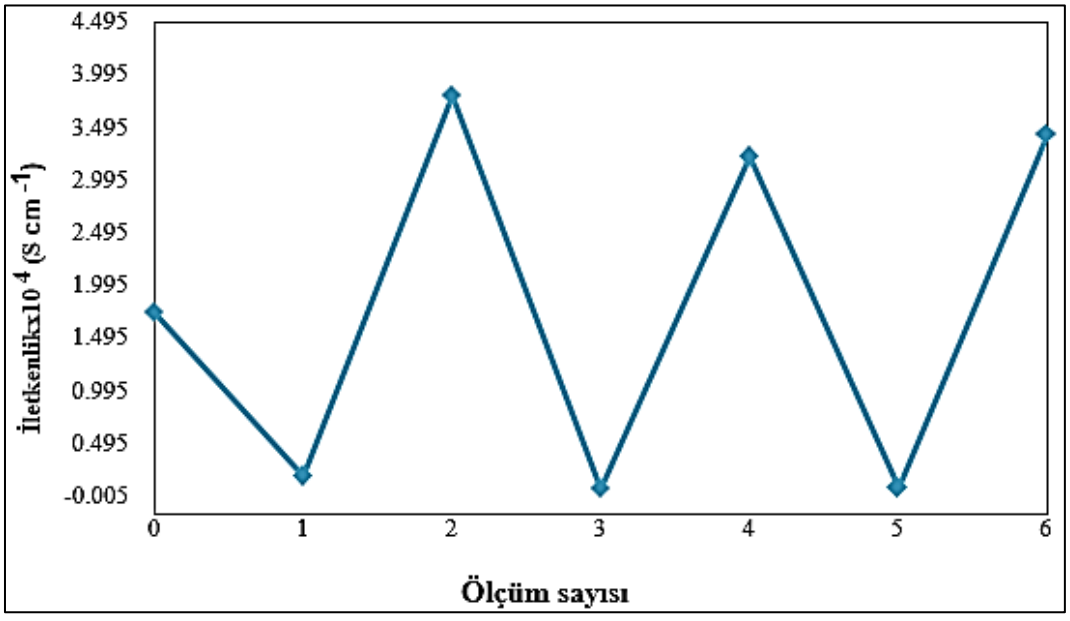
Şekil 4.15. 3,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%22)/PI(%32)/PPy(%46) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği



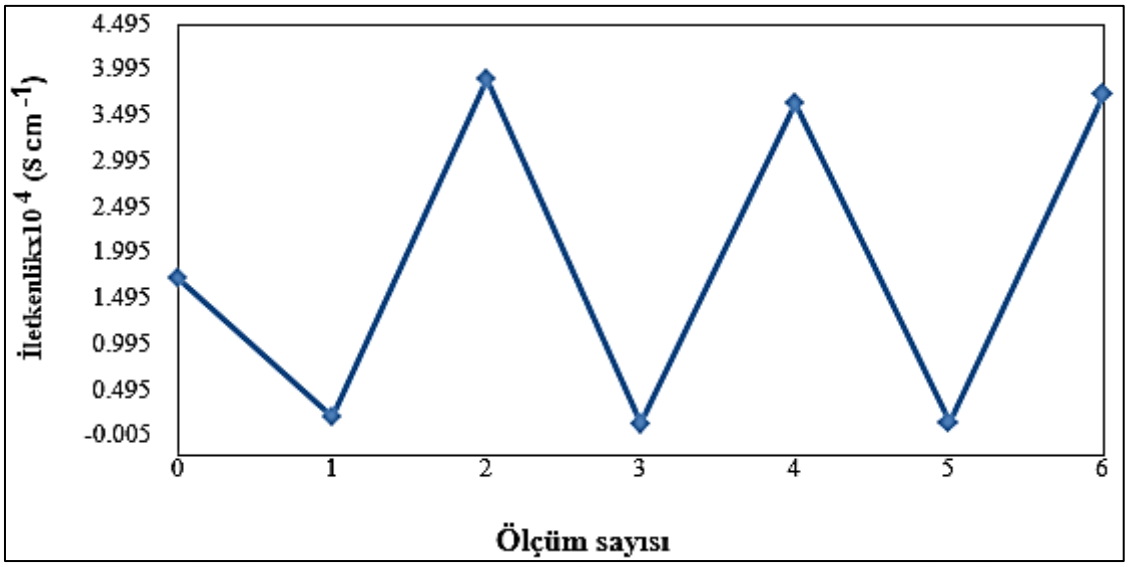
Şekil 4.16. 5,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%22)/PI(%32)/PPy(%46) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği

Çizelge 4.6. Dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%12)/PI(%22)/PPy(%66) kompozitin iletkenlik değerleri

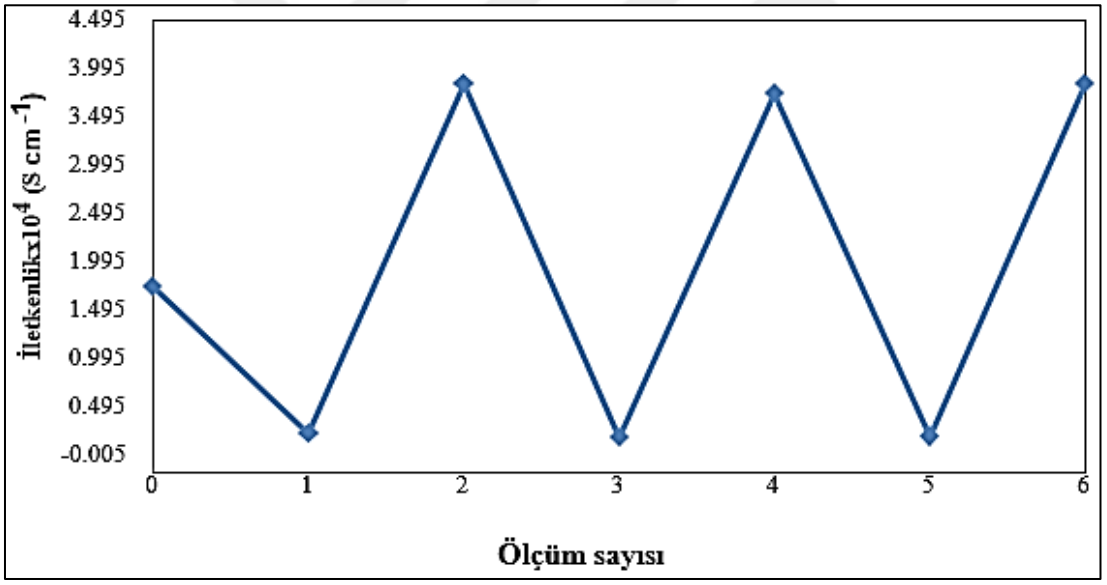
PVC(%12)/PI (%22)/PPy(%66)	1,0 M NH_3ile dedoping	1,0 M HClile redoping	3,0 M NH3ile dedoping	3,0 M HClile redoping	5,0 M NH_3ile dedoping	5,0 M HClile redoping
İletkenlik (S cm^{-1}) 30 dk sonunda ilk ölçüm	3,39x10^{-5}	3,83 x10^{-4}	3,84x10^{-5}	3,94 x10^{-4}	3,76 x10^{-5}	3,87 x10^{-4}
İletkenlik (S cm^{-1}) 30 dk sonunda ikinci ölçüm	2,24x10^{-5}	3,27 x10^{-4}	3,16x10^{-5}	3,68 x10^{-4}	3,34 x10^{-5}	3,77 x10^{-4}
İletkenlik (S cm^{-1}) 30 dk sonunda üçüncü ölçüm	2,34x10^{-5}	3,47 x10^{-4}	3,16 x10^{-5}	3,78 x10^{-4}	3,12 x10^{-5}	3,87 x10^{-4}



Şekil 4.17. 1,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%12)/PI(%22)/PPy(%66) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği



Şekil 4.18. 3,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%12)/PI(%22)/PPy(%66) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği



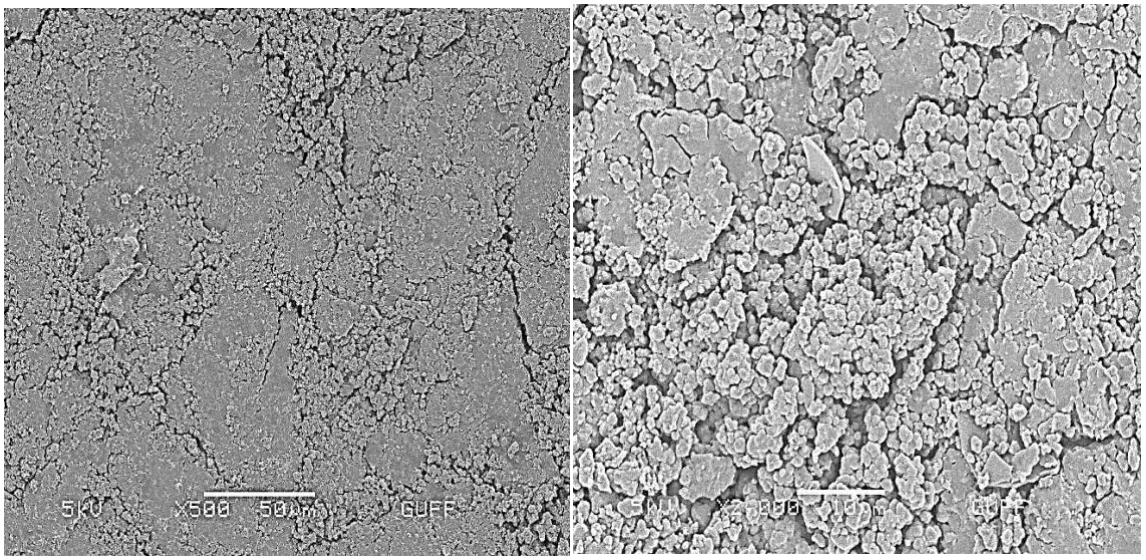
Şekil 4.19. 5,0 M NH_3 ve HCl ile dedoping-redoping işlemi sonunda PVC(%12)/PI(%22)/PPy(%66) kompozitin ölçüm sayısı-iletkenlik grafiği

Dedoping-redoping grafikleri incelendiğinde PPy için, iletkenlik verilerinde en fazla artış ve azalışın Şekil 4.7' de 5,0 M NH_3-HCl ile dedop-redop edilmiş PPy polimerine ait olduğu görülmektedir. 5,0 M NH_3-HCl ile dedoping ve redoping sonucunda PPy'nin ~30 kat değişen iletkenlik seviyeleri tespit edildi. Üçlü kompozitlere ait deoping-redoping çalışması da bu tez kapsamında incelendi. PVC(%60)/PI(%32)/PPy(%8) kompoziti 1,0 M, 3,0 M ve 5,0 M NH_3-HCl ile dedop-redop edildi, tüm derişimlerde yaklaşık 10 kat değişen iletkenlik ölçüm

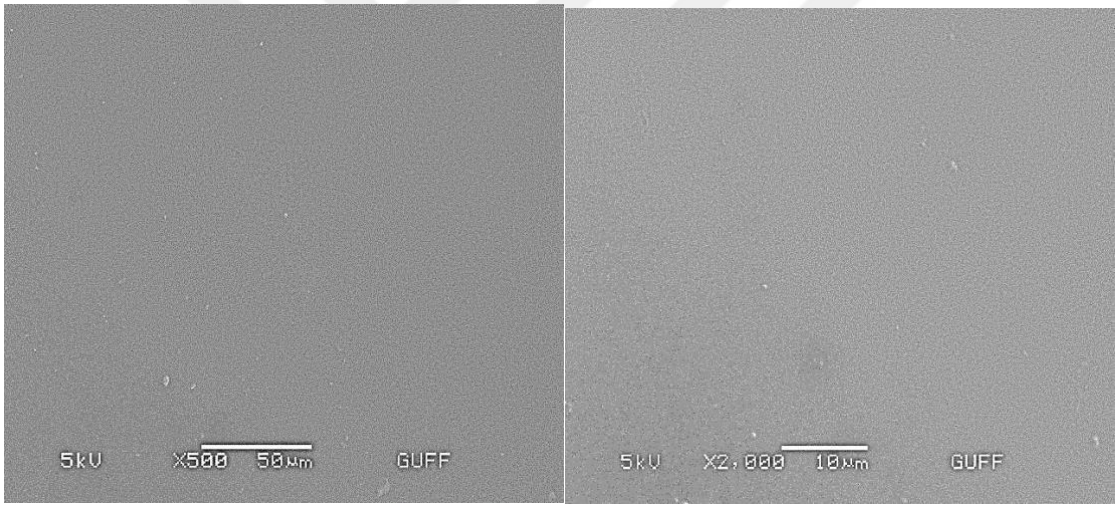
sonuçlarına rastlanıldı. En tersinir iletkenlik değişiminin 5,0 M NH_3-HCl ile dedop- redop sonucunda gerçekleştiği tespit edildi. PVC(%39)/PI(%33)/PPy(%28) kompoziti 1,0 M, 3,0 M ve 5,0 M NH_3-HCl ile dedop-redop çalışmalarında (Çizelge 4.4) dedoping ile iletkenliğin 20 kat azaldığı ve tekrar redoping işlemi sonucunda iletkenliğin 20 kat arttığı tersinir iletkenlik sonuçlarına ulaşıldı. Çizelge 4.5 verileri incelendiğinde ve PVC(%22)/PI(%32)/PPy(%46) kompozitine ait, 1,0 M, 3,0 M ve 5,0 M NH_3-HCl dedop-redop grafiklerinde iletkenliğin yaklaşık 10 kat artıp azaldığı görülmektedir. PVC(%12)/PI(%22)/PPy(%66) kompoziti dedoping-redoping sonucunda 10^{-5}-10^{-4} aralığında iletkenliğin 10 kat artırılarak 10 kat azaltıldığı tersinir iletkenlik sonuçlarına ulaşıldı. Bu tez kapsamında yapılan dedoping-redoping çalışmalarının da literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır [120]. Elektron paramanyetik rezonans (EPR) yöntemi kullanılarak yapılan analizler, dopantların (örneğin, HCl) ve bazların (örneğin, NH_3) PPy üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar, dedoping ile serbest radikal konsantrasyonunda azalma ve redoping ile artış olduğunu göstermiştir; bu durum, PPy'nin iletkenliğinin tersinir şekilde değişmesine neden olmaktadır. Dedoping-redoping işlemleri, PPy ve PVC/PI/PPy kompozitlerinin iletkenliğinde önemli değişimlere neden olmuştur. 5,0 M NH_3-HCl ile PPy'nin iletkenliği 30 kat değişmiş, PVC(%39)/PI(%33)/PPy(%28) kompozitinde ise 20 katlık tersinir değişimler gözlenmiştir. Bu bulgular, PPy ve PVC/PI/PPy kompozitlerinin dedoping-redoping işlemlerine karşı yüksek tersinirlik sergilediğini göstermektedir.

4.5. Pelet Formundaki PPy, PI, PVC ve PVC/PI/PPy Üçlü Kompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

Sentezlenen PPy ve kompozit yapısında kullanılan PVC, PI ile sentezlenen üçlü kompozitlerin pelet haline getirildikten sonra altın ile kaplanarak yüzey morfolojileri incelendi. PPy'ye ait SEM fotoğrafı incelendiğinde, tanecikli ve gözenekli yapıda olduğu görülmektedir (Resim 4.1). Literatürde PPy ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde kimyasal polimerleşme ile sentezlenen PPy'nin yüzey morfolojisinin tanecikli yapıda olduğu rapor edilmiştir [121-127].

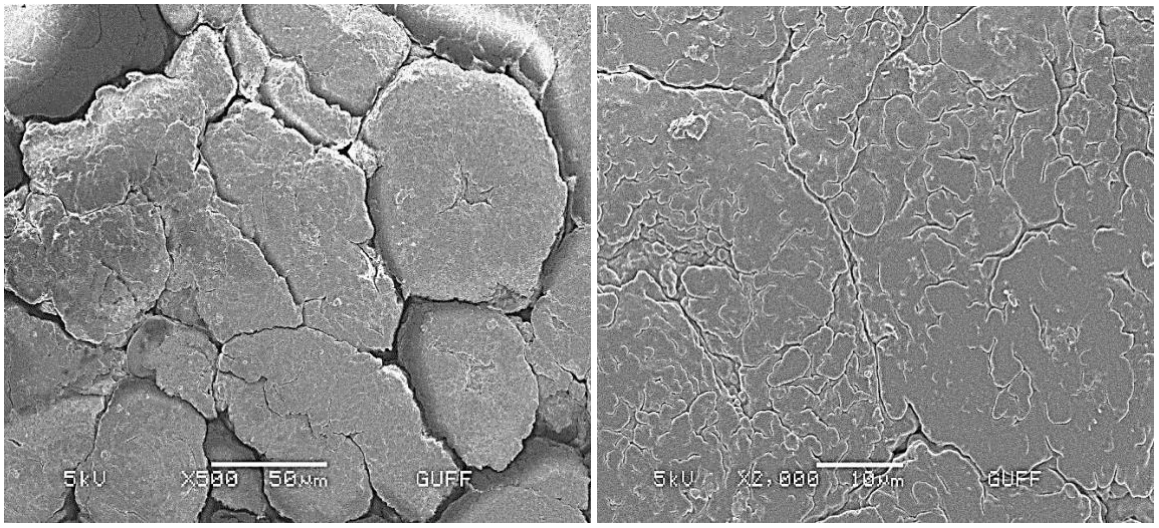


Resim 4.1. PPy'e ait SEM Fotoğrafı (500X ve 2000X)



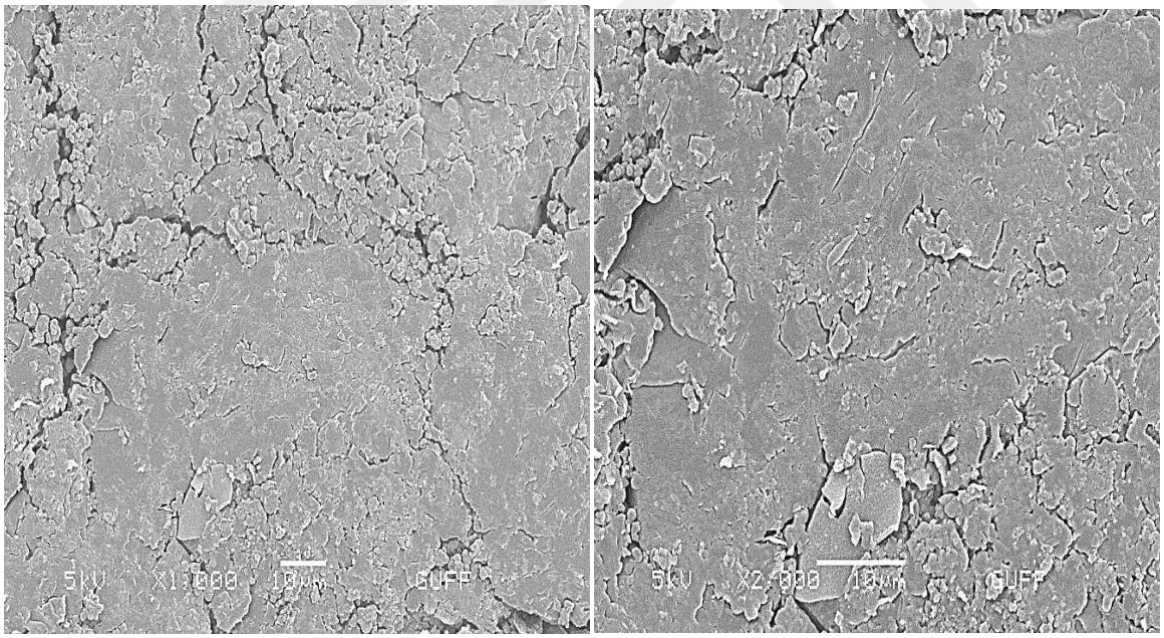
Resim 4.2. PI'e ait SEM Fotoğrafı (500X ve 2000X)

Resim 4.2, incelendiğinde doğal kauçuk yapısındaki poliizoprene ait SEM fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflarda PI'nin yapısının homojen ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Poliizopren doğası gereği elastik bir yapıya sahiptir ve SEM fotoğrafları da pürüzsüz yapısını göstermektedir [128-131].

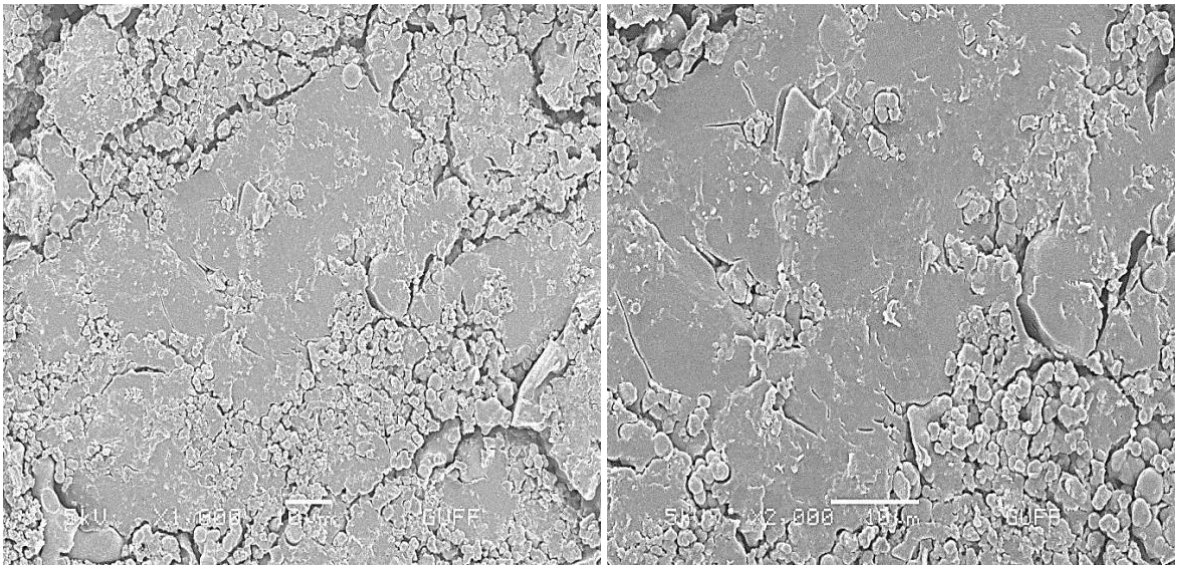


Resim 4.3. PVC'e ait SEM Fotoğrafı (500X ve 2000X)

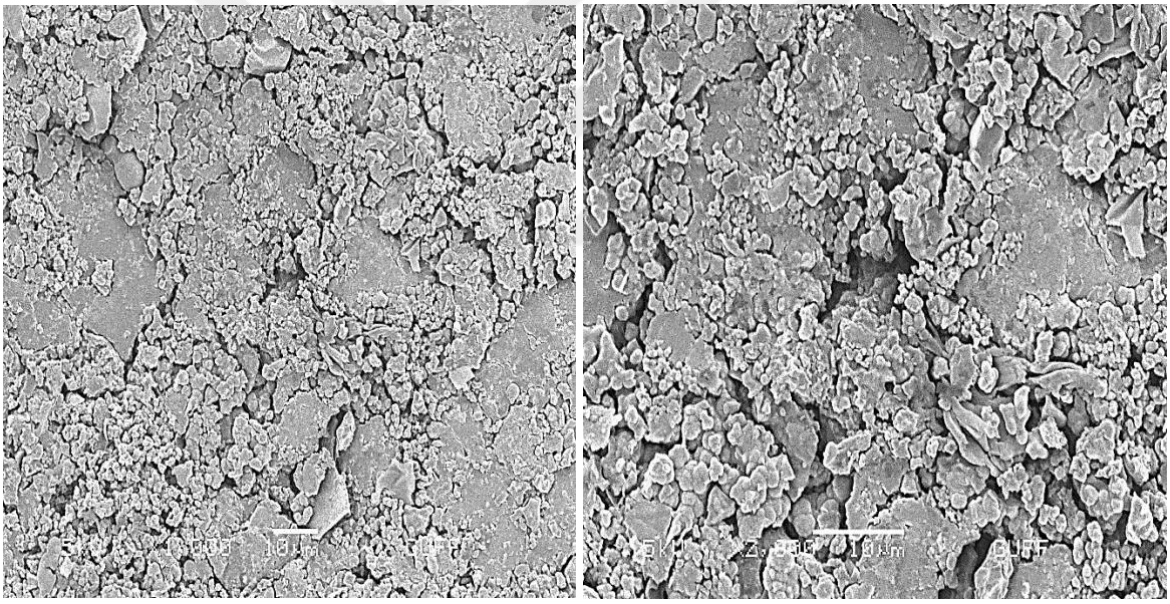
Resim 4.3, incelendiğinde PVC' ye ait SEM fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflarda PVC'nin tabakalı bir yapıya sahip olduğu ve bunun da literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir [132-134].



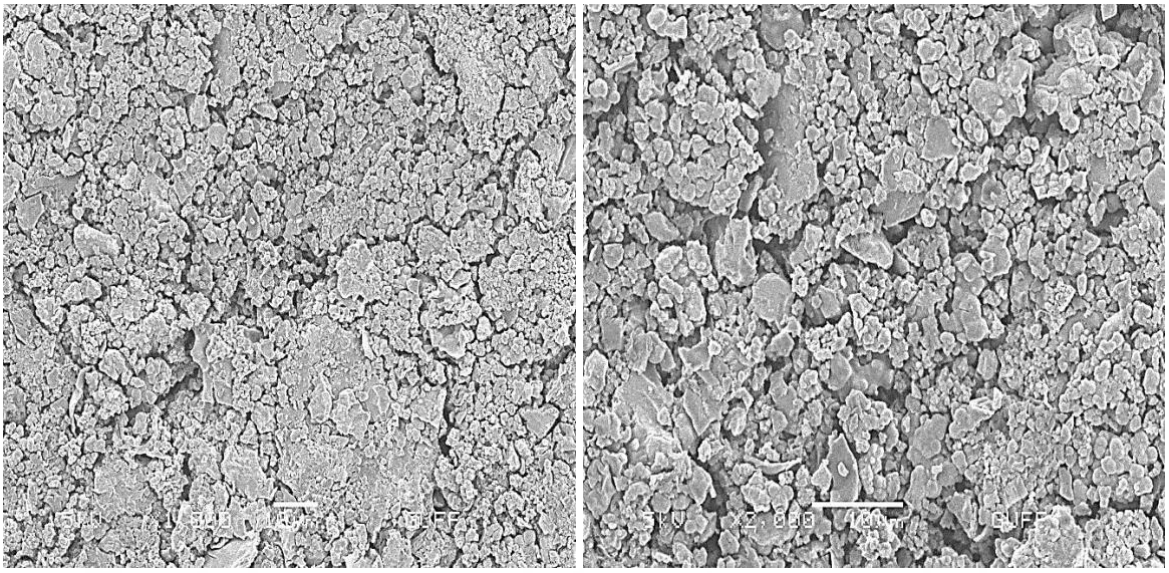
Resim 4.4. %8 PPy içeren PVC/PI/PPy üçlü kompozitin SEM fotoğrafı (1000X ve 2000X)



Resim 4.5. %28 PPy içeren PVC/PI/PPy üçlü kompozitin SEM fotoğrafı (1000X ve 2000X)



Resim 4.6. %46 PPy içeren PVC/PI/PPy üçlü kompozitin SEM fotoğrafı (1000X ve 2000X)

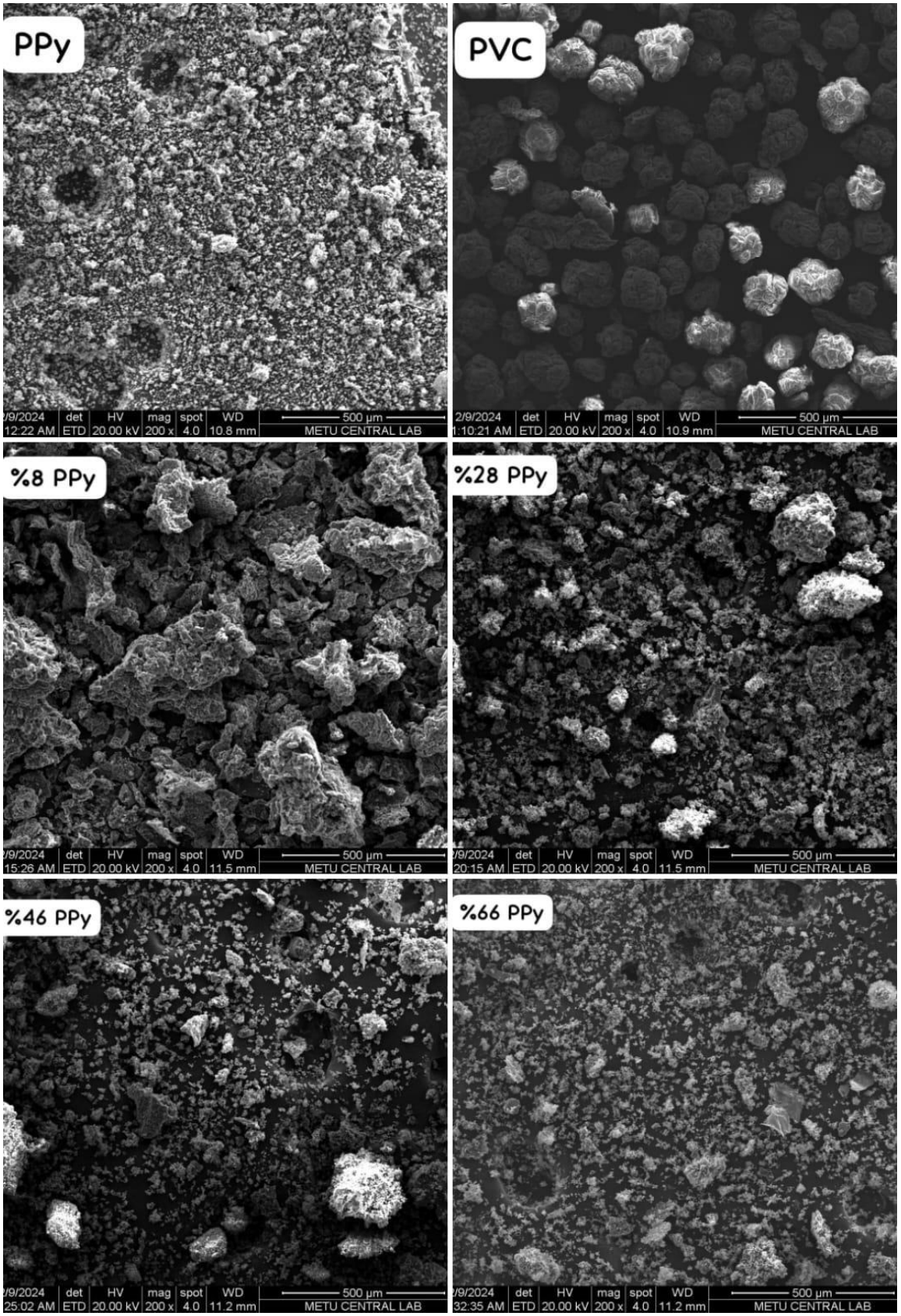


Resim 4.7. %66 PPy içeren PVC/PI/PPy üçlü kompozitin SEM fotoğrafı (1000X ve 2000X)

Sentezlenen PPy ve sentezlenen üç kompozitin de gözenekli yapıda olduğu SEM fotoğraflarında görülmektedir. Ayrıca oluşan görüntüler bize polimerlerin homojen karıştığı ve kompozit oluşumu hakkında fikir vermektedir. PI ve PVC görüntülerine bakıldığında PPy kadar gözenekli bir yapıya sahip olmadıkları görülür. PPy oranının artmasıyla gözenekli yapının arttığı ve en fazla gözenekli yapının PVC/PI/PPy (%66) üçlü kompozitinde olduğu (Resim 4.7) gözlenmiştir [135-137].

4.6. Toz Formundaki PVC, PPy ve PVC/PI/PPy Üçlü Kompozitlerin SEM Analizi Sonuçları

Toz yapısında olan PVC, PPy polimerlerinin ve PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerinin SEM görüntüleri incelenmiş ve Resim 4.8'de verilmiştir.



Resim 4.8. PVC ve PPy homopolimerleri ile PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerinin SEM fotoğrafı (200X)

Resim 4.8. incelendiğinde PVC homopolimerinin yapısı tipik bir topak-tane yapısını göstermektedir [138,139]. PPy' nin SEM fotoğrafı incelendiğinde; yüzey morfolojisinin tanecikli yapılardan meydana geldiği ve bu yapıların bazı bölgelerde gözenekli bir yüzey oluşturduğu görülmektedir. PVC/PI/PPy kompozitlerinin SEM morfolojileri incelendiğinde de yapıdaki PPy varlığından ötürü tanecikli yapıyı koruduğu anlaşılmaktadır [140-142]. Kompozit yüzdesindeki PPy miktarının azalmasıyla kompozitteki PVC katkısı arttığından kompozitlerde küresel yapıların oluştuğu görülmektedir. En fazla topaklanmanın en az PPy içeren %8 PPy' de oluştuğu görülmüştür. %66 PPy içeren üçlü kompozitin yüzey morfolojisi incelendiğinde yapının daha gözenekli ve topaklanan tanecik yapılarının daha az olduğu anlaşılmaktadır.

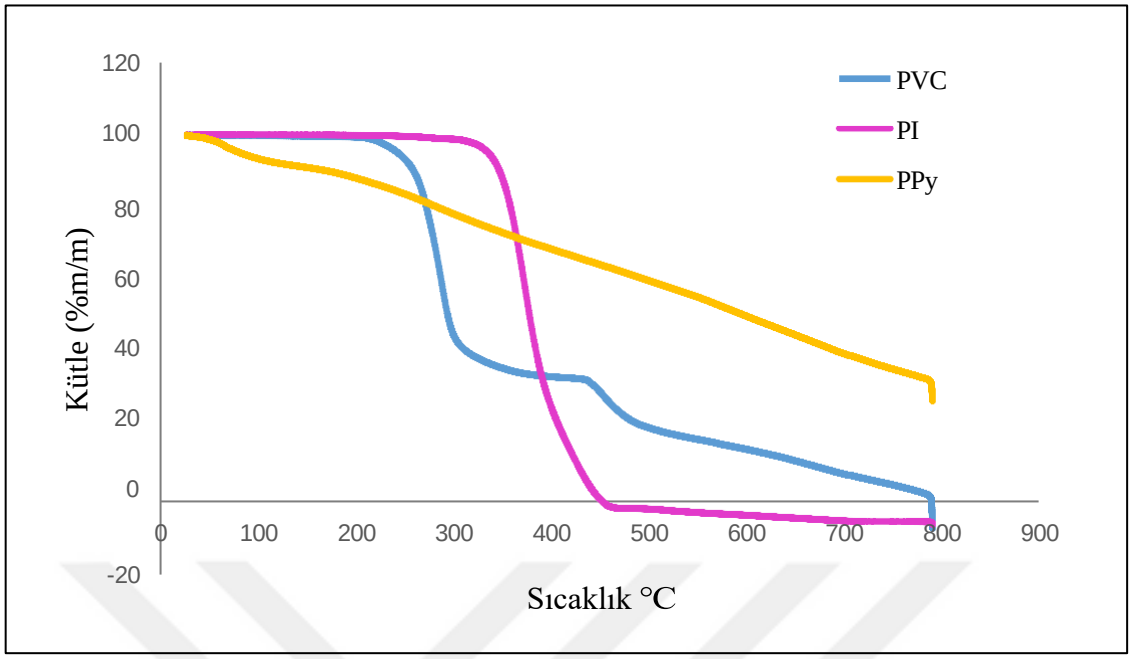
4.7. PVC, PI, PPy ve Üçlü Kompozitlerin Termogravimetrik Analizi (TGA) Sonuçları

PI, PVC ve PPy'nin termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 4.20'de; PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerinin termogravimetrik analiz sonuçları ise Şekil 4.21'de sunulmuştur. Çizelge 4.7'de, ısıl analiz sonucunda elde edilen bozunma sıcaklıkları (T_b, T_{mak}, T_s) ile bozunma sonrası kalan madde miktarları (BKM) gösterilmektedir. Analizler sonucunda PVC polimeri ve tüm kompozitlerin iki aşamada bozunma gerçekleştirdiği; buna karşın PPy ve PI'nin ise tek aşamalı ısıl bozunma sergilediği belirlenmiştir. Bu bileşenlere ait TGA spektrumları EK-1'de yer almaktadır.

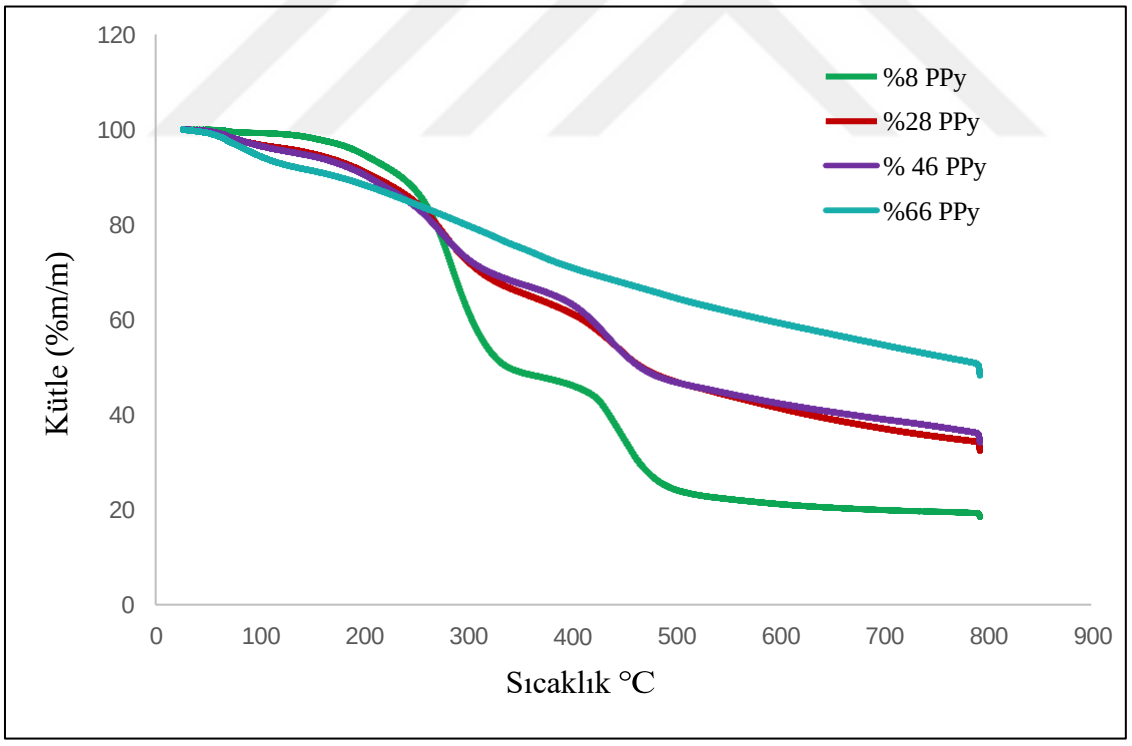
Çizelge 4.7. PVC, PI, PPy ve üçlü kompozitlerin TGA analizi sonuçları

Polimer ve Kompozitler	Bozunma (I)			Bozunma(II)			800°C'da BKM (%, m)
	T_b (°C)	Tmak (°C)	T_s (°C)	T_b (°C)	Tmak (°C)	T_s (°C)	
PI	360	390	430	-	-	-	0
PVC	260	290	320	420	460	510	0
PPy	110	180	240	-	-	-	32
PVC/PI/PPy(%8)	210	250	320	380	400	480	19
PVC/PI/PPy(%28)	250	280	350	420	460	510	38
PVC/PI/PPy(%46)	260	300	320	420	470	520	39
PVC/PI/PPy(%66)	300	350	400	430	480	550	50

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



Şekil 4.20. PVC, PI ve PPy'nin TGA eğrileri



Şekil 4.21. PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerinin TGA eğrileri

500 °C ile 1000 °C arasındaki sıcaklıklarda PPy polimerindeki ağırlık kaybının başlıca nedeninin, PPy'den N_2 gibi yan ürünlerin ayrışarak oluştuğu tespit edilmiştir [143]. Bu dönüşüm, polimerin kütlesinde belirgin bir azalmaya yol açmaktadır. Çizelge 4.7 ve Şekil

4.20 incelendiğinde PPy'nin 110-240°C sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde tek aşamalı bozunma gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. 800°C'ta polimerin %32'sinin ortamda bozunmadan kalan kısım olduğu belirlenmiştir.

Polimerler, kimyasal kompozisyon ve TGA analiz şartlarına bağlı olarak, sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde kütle kaybına uğrarlar. Oksijenli ortamda bozunma ve yanma şeklinde reaksiyon verirken, inert ortamda piroliz şeklinde reaksiyon vermektedirler. Piroliz esnasında bazı polimerlerde karbonlu kalıntı yapılar oluşurken, bazı polimerlerde piroliz kalıntısı oluşmamaktadır. Polimer türünün belirlenmesinde, kütle kaybı eğrisinin türevinin pik noktaları ayırt edici bir parametre olarak kabul edilmiştir [144].

Polimer malzemelerin uzun vadeli performansı, farklı koşullar ve sıcaklıklara maruz kalmasından etkilenebilir. Ek olarak, uygun olmayan sıcaklıklar yükseltgenme süreçlerinde bozunmanın neden olduğu kalıntılara ve yan ürünlere neden olabilir [145]. Yapılan çalışmalarda PPy polimerinin tek basamakta bozunma gösterdiği rapor edilmiştir [145-149].

PVC'nin termogravimetrik analiz ile termal bozunması Çizelge 4.7 ve Şekil 4.20'de görüldüğü gibi iki ana aşamada gerçekleşir. İlk aşamada, ~200-400 °C arasında, PVC polimer zincirlerinden hidrojen klorür (HCl) gazının ayrılması olur. Bu süreç, PVC'nin doymamış bağlar içeren yapılar oluşturmasına ve kütle kaybına neden olur. İkinci aşamada, ~400-600 °C arasında, HCl eliminasyonu sonrası oluşan doymamış polimer zincirleri daha da bozunur. Bu aşama, polimerin ana zincirinin parçalanarak aromatik bileşikler, hidrokarbonlar ve diğer karbon içeren bileşikler oluşturmasını içerir [150]. Yapılan çalışmalarda da PVC' nin 2 basamakta bozunarak kütlesinin büyük kısmını kaybettiği gözlenmiştir [150-153]. Şekil 4.20'de PVC kütlesinin tamamını kaybederek ortamdan uzaklaşmıştır.

PI'nın ısıl bozunma verileri incelendiğinde, bozunmanın 360-430°C sıcaklık aralığında gerçekleştiği ve PI'nin tamamen bozunduğu gözlemlenmektedir. PI'nın ısıl bozunmasının incelendiği bir çalışmada, kütle kaybının ilk aşaması, kalıntı izopren monomerlerinin ve malzemede mevcut olan herhangi bir uçucu bileşiğin bozunmasına atfedilen 70°C civarında başlar [154]. Poliizoprenin ana bozunması, 330°C'den başlayarak daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Bu aşama, poliizopren polimer zincirlerinin parçalanmasını temsil eder ve bu da önemli bir kütle kaybına neden olur. Bozunma süreci, metan ve etilen gibi

hidrokarbonların yanı sıra az miktarda karbondioksit ve su da dahil olmak üzere çeşitli gaz halindeki yan ürünlerin oluşumuna yol açar. Başka çalışmalarda da, PI' nin termal bozunma kinetiği ve poliizoprenin ayrışmasının, öncelikle polimer omurgasının kesilmesine ve ardından bozunma ürünlerinin buharlaşmasına atfedilen birden fazla adımı içerdiği bulunmuştur [154-160]. Bu tez çalışması kapsamında kullanılan PPy, PVC ve PI' nin literatür ile uyumlu ısıl davranışlar sergilediği anlaşılmıştır.

Şekil 4.21'de PPy iletken polimeri ile hazırlanan PVC/PI/PPy kompozitlerine ait TGA eğrileri görülmektedir. Üçlü kompozitlere ait bozunma sıcaklıklarını içeren Çizelge 4.7 incelendiğinde kompozitlerin iki basamakta bozunduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda meydana gelen kütle kayıpları, çözücünün buharlaşması, polimer yapısında tutulan nemin uzaklaşması veya dopant anyonlarının ayrışması gibi düşük mol kütleli bileşenlerin ayrılması sonucu ortaya çıkabilir.

Üçlü kompozitlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları (T_b) 210-300°C arasında yer almakta olup, bu sıcaklık aralığında bozunma süreci başlamıştır. PI, PVC ve PPy'ye kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda bozunma gösterse de, kompozit yapısındaki iletken PPy, daha baskın bir özellik sergilemiştir. Bu durum, kompozitlerin bozunma sıcaklıklarında bir düşüşe neden olmuştur. TGA'da kompozitlerin iletkenlik yüzdesinin artması ile başlangıç sıcaklığının azalması arasındaki ilişki çeşitli çalışmalarda gözlemlenmiş ve belgelenmiştir. Bir çalışmada [161], polimer kompozitlere genişletilmiş grafit gibi iletken dolgu maddelerinin eklenmesinin ısıl stabilitede azalmaya neden olduğu ve bunun da TGA sırasında başlangıç sıcaklığının düşmesine yol açtığı belirtilmiştir.

Bu durum, iletken malzemelerin varlığıyla değişen ısıl bozunma davranışına bağlanmaktadır. Bu çalışma, iletken yüzdesindeki artışın, kompozitin bozunma sürecini hızlandırarak daha düşük sıcaklıklarda başlamasına neden olduğunu göstermektedir. PVC kompozitlerinin ve nanokompozitlerinin ısıl karalılığı ve bozunma özellikleri detaylı olarak incelenen bir çalışmada [118], PVC içeren kompozitlerin farklı aşamalarda termal bozunma gösterdiği belirtilmiştir. Üçlü kompozit yapısında polipirol ve nikel oksit içeren nanokompozitlerin yapısal, morfolojik, dielektrik ve elektriksel özellikleri incelenmiş olan bir çalışma da [162], bu kompozitlerin termal analizleri yapılmış ve bu çalışmada, termal bozunmanın iki aşamada gerçekleştiği gösterilmiştir.

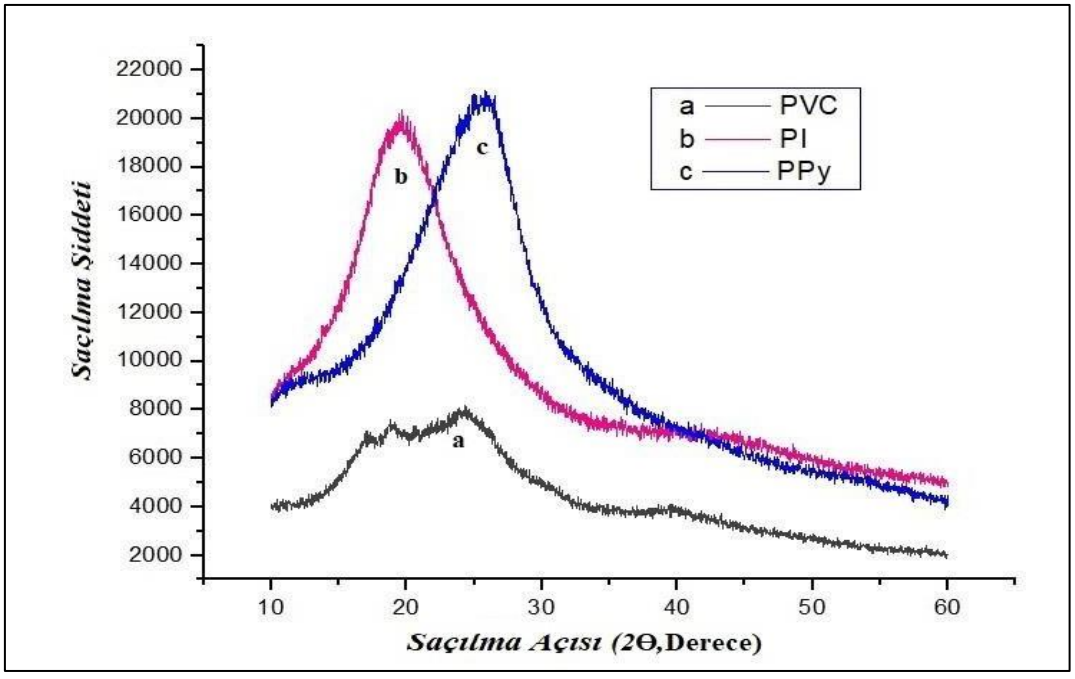
Bu durum, kompozitlerin hem PVC'nin hem de PPy'nin ısıl özelliklerini içerdiğini göstermektedir. Üçlü kompozitlerin ısıl bozunma sonuçlarına göre, geriye kalan kütle miktarları sırasıyla %19, %38, %39 ve %50 olarak belirlenmiştir; bu değerler %8, %28, %46 ve %66 PPy içeren kompozitler için de geçerlidir. PPy miktarının kompozit yapısında artması, bozunma sonrası kalan kütle miktarlarının da yükseldiğini göstermektedir.

Yapılan TGA analizleri ile homopolimer ve kompozitlerin ısıl kararlılıkları incelenmiştir. PPy ile hazırlanan üçlü kompozitler de, PPy'nin sonlanma bozunma sıcaklığının PPy yüzdesindeki artışa bağlı olarak arttığı bunun PPy' nin termal olarak kararlı yapısından kaynaklandığı gözlemlenmiştir. Sentezlenen kompozitlerin PVC, PI ve PPy'nin özelliklerini de taşıdığı tespit edilmiştir. Bu durum, kompozitlerin homojen olarak karıştığını ve yüksek sıcaklıklarda ısıl olarak kararlı olduklarını göstermektedir.

4.8. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

4.8.1. PVC, PI ve PPy'nin XRD Analizi sonuçları

PPy, PVC ve PI'nin 2θ=10-60º aralığında karşılaştırmalı X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.22 'de verilmiştir.

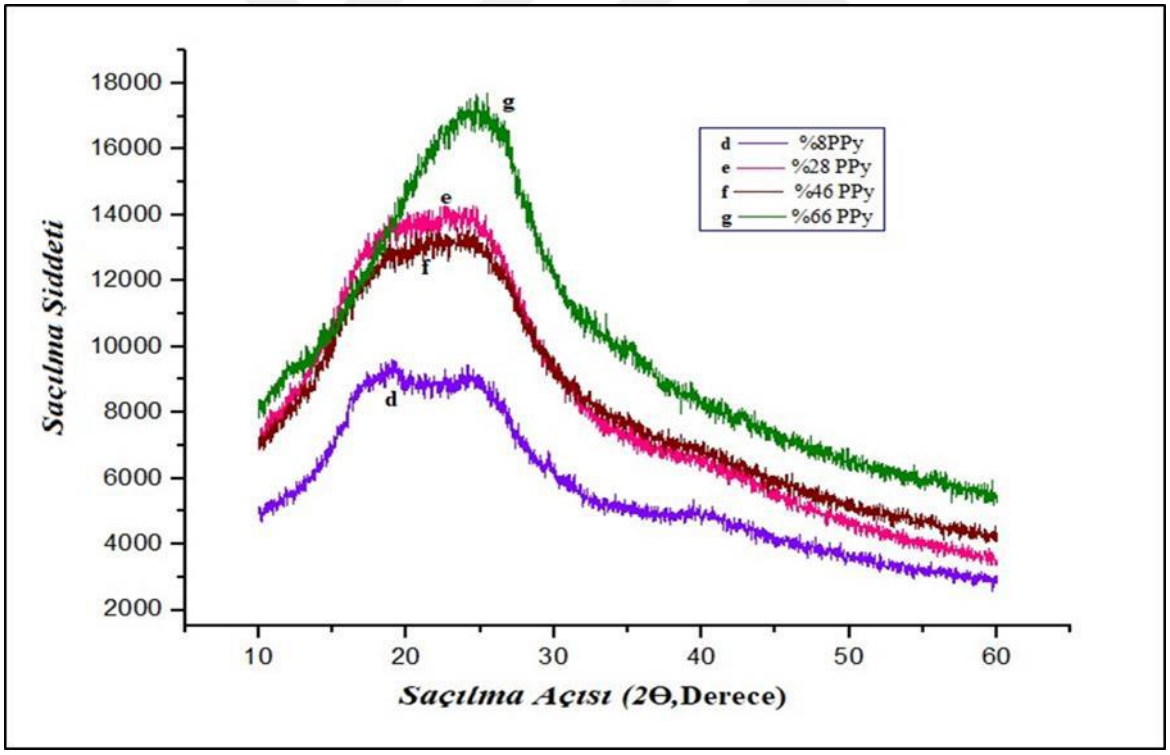


Şekil 4.22. PVC, PI ve PPy'nin karşılaştırmalı XRD spektrumları

PPy'nin XRD analizi sonucu incelendiğinde amorf bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. 2θ=25º'de PPy' e ait yayvan pik görülmektedir. Literatürde de PPy'e ait XRD desenlerine bakıldığında amorf bir yapıya sahip olduğu incelenmiştir [163-165].

PVC beyaz toz katı, PI ise saydam ve amorf yapılı polimerler olarak bilinir. Şekil 4.22. incelendiğinde PVC ve PI için sırasıyla 2θ=15º-30º arasında oldukça yayvan bir pik ve 2θ=20º'de yayvan pik bulunmaktadır. Her iki yapınının da yüksek oranda amorf olduğu görülmektedir. Ammari ve N.S. Alghunaim tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada da [166, 167], PVC' nin benzer yayvan pikleri görülmüş ve amorf bir yapı gösterdiği belirtilmiştir**.** Literatür incelendiğinde PVC ve PI'nin XRD desenleri yorumlandığında amorf yapıya sahip olduğu görülmüştür [167-172]**.**

4.8.2. PVC/PI/PPy Üçlü Kompozitlerin XRD Analizi sonuçları



Şekil 4.23. PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerinin karşılaştırmalı XRD spektrumları

PVC, PI ve PPy'nin amorf yapıda olmasının bir sonucu olarak PVC/PI/PPy üçlü kompozitleri de amorf bir yapı göstermiş ve yaklaşık aynı bölgelerde pikler vermiştir, ayrıca kompozitte ki PVC ve PI yüzdesi fazla olan kompozitlerde piklerin düşük açılara kaydığı

görülmektedir. Literatürde ve kompozitlerde PPy yüzdesinde ki artış ile paralel olarak şiddet değerinin arttığı görülmektedir [170].

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Bu yüksek lisans tez çalışmasında, $FeCl_3$ kullanılarak kimyasal polimerleşme yöntemi ile PPy ve PVC/PI/PPy üçlü kompozitleri sentezlendi. PPy ve PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerinde $n_{monomer}/n_{yükseltgen}$ oranı 2/5 alınarak, dört farklı kütle yüzdesinde PPy içeren üçlü kompozitler hazırlandı.
- Oda sıcaklığında dört nokta tekniğiyle yapılan iletkenlik ölçümlerine göre, PPy için iletkenlik değeri $3{,}69 \times 10^{-4}$ S cm^{-1} iken, %8 PPy içeren üçlü kompozitin $2{,}15 \times 10^{-5}$ S cm^{-1}, %28 PPy içeren kompozitin $2{,}52 \times 10^{-5}$ S cm^{-1} ve %46 PPy içeren kompozitin iletkenliği, $5{,}43 \times 10^{-5}$ S cm^{-1}, %66 PPy içeren kompozitin iletkenliği ise $1{,}84 \times 10^{-4}$ S cm^{-1} olarak tespit edildi. Kompozit yapısında PPy miktarı arttıkça genellikle iletkenlikte artış olduğu gözlendi. PPy ve tüm kompozitlerin iletkenlik değerlerinin iletken polimerler için önerilen iletkenlik aralığı içerisinde olduğu tespit edildi.
- Sentezlenen PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerin sıcaklığı 0°C'dan 80°C'a kadar 10'ar derece aralıklarla artacak ve daha sonra 80°C'dan 0°C'a 10'ar derece aralıklarla düşecek şekilde sıcaklık ile değişen iletkenlik değerleri ölçüldü. 0-80°C sıcaklık aralığındaki döngüler sırasında, iletkenliğin sıcaklık artışıyla birlikte yükseldiği, sıcaklık düştüğünde ise azaldığı gözlemlendi.
- Sentezlenen PPy ve PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerinin dedoping ve redoping çalışmaları gerçekleştirildi. Dedoping çalışması NH_3 ile üç farklı derişimde sırasıyla, 1,0 M, 3,0 M, ve 5,0 M, olarak 30 dk süre içerisinde gerçekleşti. Dedoping ile homopolimer ve kompozitlerin iletkenliklerinin düştüğü yapılan iletkenlik ölçüm sonuçlarında tespit edildi. Dedoping işlemi görmüş olan PPy ve kompozitler yine 30 dk süre ile redopinge HCl ile üç farklı derişimde sırasıyla 1,0 M, 3,0 M, ve 5,0 M, olmak üzere maruz bırakıldı, PPy ve kompozitlerin dedoping işleminden sonra redop edilmesiyle iletkenliklerinin arttığı gözlendi.
- PPy ve üçlü kompozitlerin Gouy terazisi ölçüm sonuçları, bu malzemelerin pozitif manyetik duyarlılık değerlerine sahip olduğunu gösterdi. Bu durum, homopolimer ve kompozitlerin paramanyetik özellikte olduğunu ve iletkenlik mekanizmalarının polaronlar aracılığıyla gerçekleştiği tespit edildi.
- FTIR analizi sonucunda, polimerleşmeyi ve kompozit oluşumunu destekleyen karakteristik bandlar tespit edildi.

- Sentezlenen PPy'nin ve kompozitlerin yüzey morfolojileri SEM fotoğrafları ile incelendi. PPy'nin tanecikli bir yapıda olduğu, PI'nin ise tabakalı bir yapıya sahip olduğu gözlendi. PVC polimerinin de küresel topaklanmış karakteristik yapısı gözlemlendi. Kompozit yapısındaki PPy miktarı arttıkça kompozit içerisindeki PVC yüzdesi azaldığından küresel topaklı bölgelerin azaldığı tespit edildi. SEM analizi sonucunda, PPy'nin farklı tanecik boyutlarında yer yer kümeleşmiş gözenek görünümlü bir yapıda olduğu, üçlü kompozitlerinin morfolojik yapılarının ise PPy yüzdesindeki artışa paralel olarak PPy'e benzer olduğu gözlendi. Kompozit peletlerinin morfolojik yapıları da incelendi. Genel olarak kompozitteki PPy miktarının artışıyla peletler daha kırılgan bir hale geldi. SEM fotoğrafları, elde edilen bu kompozitlerin morfolojileri incelendiğinde %66 PPy içeren üçlü kompozit yapının en tanecikli ve PPy'e en benzer görüntüde olduğu gözlendi.
- TGA analizi ile homopolimerlerin ve kompozitlerin ısıl bozunma sıcaklıkları belirlendi. Analiz sonuçlarına göre, PPy ile hazırlanan üçlü kompozitlerin, PI ve PVC'nin başlangıç bozunma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı tespit edildi. Sentezlenen kompozitlerin, PVC, PI ve PPy'nin özelliklerini taşıması, bu malzemelerin homojen olarak karıştığını ve yüksek sıcaklıklarda ısıl olarak kararlı olduklarını göstermektedir. Ayrıca kompozitlerde ki PPy yüzdesinin artmasıyla bozunmadan kalan madde miktarının arttığı bununda PPy'nin yüksek sıcaklıklardaki kararlı yapısından kaynaklandığı gözlemlendi.
- PPy ve PVC/PI/PPy üçlü kompozitlerinin XRD spektrumlarında 2θ~20°-30° aralığında belirgin yayvan pikler tespit edildi. Tüm homopolimerlerin amorf yapıya sahip olması, kompozitlerin de amorf yapı göstermesine neden oldu. %8 PPy içeren üçlü kompozit yapısında %60 PVC bulunduğundan XRD spektrumuna bakıldığında PVC ile benzer 2θ~15º-30º aralığında yayvan pikler sergiledi. PPy (%m/m) artışıyla şiddet değerlerinin arttığı gözlendi.
- Sentezlenen PPy ve işlenme özellikleri iyileştirilen PVC/PI/PPy üçlü kompozitleri, sahip oldukları iletkenlik, ısıl dayanım ve mekanik mukavemet sayesinde, sensörler, kapasitörler, ekran teknolojileri, iletken kaplamalar gibi elektronik bileşenler ile antistatik malzeme üretimi potansiyeline sahip olduğunu gösterir. Bunun yanı sıra, bu kompozitlerin dedoping ve redoping süreçleriyle iletkenliklerinin ayarlanabilir olması, elektromanyetik koruma, esnek elektronikler ve akıllı malzemeler gibi farklı iletkenlik seviyelerine ihtiyaç duyulan çok çeşitli ileri teknoloji uygulamaları için de ideal bir

çözüm sunar. Bu çok yönlülük, kompozitlerin hem işlevsellik hem de performans açısından inovatif uygulamalara açık olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. Mostofi, N., Nazockdast, H., Mohammadigoushki, H. (2009). Study on morphology and viscoelastic properties of PP/PET/SEBS ternary blend and their fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(6), 3737-3743.

2. Qiu, J., Feng, H. (2006). Preparation and properties of PAn/ATTP/PE conductive composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16, 444-448.

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

4. Nicho, M. E., Hu, H. (2000). Fourier transform infrared spectroscopy studies of polypyrrole composite coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63(4), 423-435.

5. Senguttuvan, S., Janaki, V., Senthilkumar, P. and Kamala-Kannan, S. (2022). Polypyrrole/zeolite composite – A nanoadsorbent for reactive dyes removal from synthetic solution. *Chemosphere*, 287, 132164, 1-8.

6. Wang, Y., Wu, S., Yin, Q., Jiang, B. and Mo, S. (2021). Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/ polypyrrole/ carbon nanoparticle ternary nanocomposite films with enhanced thermoelectric properties. *Polymer*, 212, 123131, 1-9.

7. Galal, A., Lewis, E. T., Ataman, O. Y., Zimmer, H. and Mark, H. B. (1989). Electrochemical synthesis of conducting polymers from oligomers containing thiophene and furan rings. *Journal of Polymer Science: Part Polymer Chemistry*, 27(6), 1891-1896.

8. Cho, S. I., Lee, S. B. (2008). Fast electrochemistry of conductive polymer nanotubes: synthesis, mechanism, and application. *Accounts of Chemical Research*, 41(6), 699-707.

9. Zhen, Y., Inoue, K., Wang, Z., Kusamoto, T., Nakabayashi, K., Ohkoshi, S. I. and Nakamura, E. (2018). Acid-responsive conductive nanofiber of tetrabenzoporphyrin made by solution processing. *Journal of the American Chemical Society*, 140(1), 62-65.

10. Lu, Y., Shi, G., Li, C., Liang, Y. (1998). Thin polypyrrole films prepared by chemical oxidative polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 70(11), 2169-2172.

11. Zhang, Y., Sun, H., Cao, J., Chen, S., Dong, L., Xing, H. and Xu, J. (2017). Preparation and characterization of poly (2′-aminomethyl-3, 4-ethylenedioxythiophene) by chemical oxidative polymerization. *Polymer Science, Series B*, 59, 586-590.

12. Zhang, G., Yang, F. (2011). Direct electrochemistry and electrocatalysis of anthraquinone-monosulfonate/polyaniline hybrid film synthesized by a novel electrochemical doping- dedoping-redoping method on pre-activated spectroscopically pure graphite surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(8), 3291-3297.

13. Li, D.-F., Wang, W., Wang, H.-J., Jia, X.-S. and Wang, J.-Y. (2008). Polyaniline films with nanostructure used as neural probe coating surfaces. *Applied Surface Science*, 255(2), 581-584.

14. Sim, S. Y., Gu, Y. J., Ahn, H. J., Yoon, C. S. and Im, S. S. (2009). Enhanced electrical conductivity of Ag-mercaptosuccinic acid-redoped polyaniline nanoparticles during thermal cycling above 200°C. *Polymer Degradation and Stability*, 94(2), 208-212.

15. Weng, S., Lin, Z., Chen, L. and Zhou, J. (2010). Electrochemical synthesis and optical properties of helical polyaniline nanofibers. *Electrochimica Acta*, 55(8), 2727-2733.

16. Li, W., Wan, M. (1999). Stability of polyaniline synthesized by a doping–dedoping–redoping method. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(4), 615-621.

17. Tang, S. J., Lin, K. Y., Zhu, Y. R., Huang, H. Y., Ji, W. F., Yang, C. C. and Chiu, K. C. (2013). Structural and electrical characterization of polyanilines synthesized from chemical oxidative polymerization via doping/de-doping/re-doping processes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(50), 505301.

18. Wang, H., Lin, T., Kaynak, A. (2005). Polypyrrole nanoparticles and dye absorption properties. *Synthetic Metals*, 151(2), 136-140.

19. Fares, A., Naar, N., Lamouri, S. (2021). Synthesis and characterization of Schottky diodes from polyaniline doped with trifluoroacetic acid. *Polymer Science: Series B*, 63(5), 502-513.

20. Kaur, G., Adhikari, R., Cass, P., Bown, M. and Gunatillake, P. (2015). Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. *RSC Advances*, 5(47), 37553-37567.

21. Tajik, S., Beitollahi, H., Nejad, F. G., Shoaie, I. S., Khalilzadeh, M. A., Asl, M. S. and Shokouhimehr, M. (2020). Recent developments in conducting polymers: Applications for electrochemistry. *RSC Advances*, 10(62), 37834-37856.

22. Jadhav, S. A., Kulkarni, V. V., Patil, P. H. and Shah, I. U. (2023). Layered double hydroxides (LDHs)-conducting polymers (CPs)-based electroactive materials for supercapacitor application. *Journal of Applied Electrochemistry*, 53(10), 1911-1926.

23. Murad, A. R., Iraqi, A., Aziz, S. B., Abdullah, S. N. and Brza, M. A. (2020). Conducting polymers for optoelectronic devices and organic solar cells: A review. *Polymers*, 12, 2627, 1-47.

24. Chiang, C. K., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J. and MacDiarmid, A. G. (1978). Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene. *Journal of Chemical Physics*, 69(11), 5098-5104.

25. Heeger, A. J. (2001). Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *MRS Bulletin*, 26(11), 900-904.

26. MacDiarmid, A. G. (2001). Nobel Lecture: 'Synthetic metals': A novel role for organic polymers. *Reviews of Modern Physics*, 73(3), 701-712.

27. Shirakawa, H. (2001). The discovery of polyacetylene film—the dawning of an era of conducting polymers. *Reviews of Modern Physics*, 73, 713-718.

28. Karthikeyan, L., Rithisa, B., Min, S., Hong, H., Kang, H., Thangam, R. and Vivek, R. (2024). Multimodal biomedical utility of polyaniline-based supramolecular nanomaterials. *Chemical Engineering Journal*, 152530.

29. Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8th ed.). New York: Wiley, 85-102.

30. Gueye, M. N., Carella, A., Faure-Vincent, J., Demadrille, R. and Simonato, J.-P. (2020). Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review. *Progress in Materials Science*, 108, 100616, 1-116.

31. Tang, B., Jaschin, P. W., Li, X., Bo, S.-H. and Zhou, Z. (2020). Critical interface between inorganic solid-state electrolyte and sodium metal. *Materials Today*, 41, 200-218.

32. Pan, Y., Zhang, J., Guo, X., Li, Y., Li, L. and Pan, L. (2024). Recent advances in conductive polymers-based electrochemical sensors for biomedical and environmental applications. *Polymers*, 16, 1597, 1-33.

33. Wang, Y., Feng, W. (2022). Introduction of conductive polymers. In Y. Wang & W. Feng (Eds.), *Conductive Polymers and Their Composites*. Singapore: Springer Nature, 1-31.

34. Gustafsson, H., Kvarnström, C., Ivaska, A. (2008). Comparative study of n-doping and p-doping of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesised on aluminium. *Thin Solid Films*, 517(2), 474-478.

35. Levi, M. D., Aurbach, D. (2008). A short review on the strategy towards development of π-conjugated polymers with highly reversible p- and n-doping. *Journal of Power Sources*, 180(2), 902-908.

36. Skompska, M., Mieczkowski, J., Holze, R. and Heinze, J. (2005). In situ conductance studies of p- and n-doping of poly(3,4-dialkoxythiophenes). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 577(1), 9-17.

37. Zotti, G., Schiavon, G. (1994). Electrochemical n-doping of poly(dithienylvinylene). A comparison of cyclovoltammetric and conductive properties in n- and p-doping. *Synthetic Metals*, 63(1), 53-56.

38. Wong, Y. C., Ang, B. C., Haseeb, A. S. M. A., Baharuddin, A. A. and Wong, Y. H. (2019). Review-Conducting polymers as chemiresistive gas sensing materials: A review. *Journal of the Electrochemical Society*, 167(3), 037503.

39. Bernasik, A., Haberko, J., Włodarczyk-Miśkiewicz, J., Raczkowska, J., Łużny, W., Budkowski, A. and Rysz, J. (2005). Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline–polystyrene thin films. *Synthetic Metals*, 155(3), 516-522.3

40. de Leeuw, D. M., Simenon, M. M. J., Brown, A. R. and Einerhand, R. E. F. (1997). Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices. *Synthetic Metals*, 87(1), 53-59.

41. Tran van, H., Guyot, A. (1991). Polaron mechanism in the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, 32(1), 93-103.

42. Bredas, J. L., Street, G. B. (1985). Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18(10), 309-315.

43. Rout, N. K., Rout, C. S. (2021). Conducting polymers: A comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances*, 11(10), 5659-5697.

44. Sarı, B., Talu, M. (1998). Electrochemical copolymerization of pyrrole and aniline. *Synthetic Metals*, 94(2), 221-227.

45. Coropceanu, V., Cornil, J., da Silva Filho, D. A., Olivier, Y., Silbey, R. and Brédas, J.-L. (2007). Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews*, 107(4), 926-952.

46. Walton, D. J. (1990). Electrically conducting polymers. *Materials Design*, 11(3), 142-152.

47. Mitchell, G. R., Davis, F. J., Legge, C. H. (1988). The effect of dopant molecules on the molecular order of electrically-conducting films of polypyrrole. *Synthetic Metals*, 26(3), 247-257.

48. He, Y., Huo, L., Zheng, B. (2024). Advances of batch-variation control for photovoltaic polymers. *Nano Energy*, 123, 109397.

49. Wang, H. L., Fernandez, J. E. (1992). Conducting polymer blends: Polypyrrole and poly(vinyl methyl ketone). *Macromolecules*, 25(23), 6179-6184.

50. Saini, A., Kumar, R., Kumar, R. (2021). Introduction and brief history of thermoelectric materials. In *Thermoelectricity and Advanced Thermoelectric Materials*. New York: Elsevier, 1-19.

51. Li, M., Ruan, W., Zhang, M. (2024). Advances in organic polymer electrode materials for ion batteries: A comprehensive review. *Polymer*, 307, 127244.

52. Cete, S., Ozyurt, M., Yildirim, E. and Akin, D. (2020). A novel biosensor with the use of polypyrrole–poly(sodium-4-styrenesulphonate) as a dopant in the determination of glucose. *Chemical Papers*, 74(3), 799-808.

53. Weng, B., Morrin, A., Shepherd, R., Crowley, K., Killard, A. J., Innis, P. C. and Wallace, G. G. (2014). Wholly printed polypyrrole nanoparticle-based biosensors on flexible substrate. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(7), 793-799.

54. Krishnaswamy, S., Ragupathi, V., Raman, S., Panigrahi, P. and Nagarajan, G. S. (2019). Optical properties of P-type polypyrrole thin film synthesized by pulse laser deposition technique: Hole transport layer in electroluminescence devices. *Optik*, 194, 163034.

55. Ateh, D. D., Navsaria, H. A., Vadgama, P. (2006). Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues. *Journal of the Royal Society Interface*, 3(11), 741-752.

56. Lu, H., Zhang, L., Wang, B., Long, Y., Zhang, M., Ma, J. and Ni, Y. (2019). Cellulose-supported magnetic Fe3O4–MOF composites for enhanced dye removal application. *Cellulose*, 26, 4909-4920.

57. Kausar, A., Ahmad, I. (2023). Conducting polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding—radical developments. *Journal of Composites Science*, 7, Art. 240.

58. Hong, X., Liu, Y., Li, Y., Wang, X., Fu, J. and Wang, X. (2020). Application progress of polyaniline, polypyrrole, and polythiophene in lithium-sulfur batteries. *Polymers*, 12(2), Art. 2.

59. Wu, Y., Feng, Y., Qiu, X., Ren, F., Cen, J., Chong, Q. and Yang, W. (2023). Construction of polypyrrole-coated CoSe2 composite material for lithium-sulfur battery. *Nanomaterials*, 13(5), 865.

60. Lu, H., Li, X., Lei, Q. (2021). Conjugated conductive polymer materials and its applications: A mini-review. *Frontiers in Chemistry*, 9, 732132.

61. Singh, N., Riaz, U. (2022). Recent trends on synthetic approaches and application studies of conducting polymers and copolymers: A review. *Polymer Bulletin*, 79(12), 10377-10408.

62. Shimoga, G., Palem, R. R., Choi, D.-S., Shin, E.-J., Ganesh, P.-S., Saratale, G. D., Saratale, R. G., Lee, S.-H. and Kim, S.-Y. (2021). Polypyrrole-based metal nanocomposite electrode materials for high-performance supercapacitors. *Metals*, 11(6), Art. 905.

63. Le, T.-H., Kim, Y., Yoon, H. (2017). Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers*, 9(4), Art. 4.

64. Bongiovanni, R., Vacche, S. D., Vitale, A. (2021). Photoinduced processes as a way to sustainable polymers and innovation in polymeric materials. *Polymers*, 13(14), Art. 14.

65. Chatani, S., Kloxin, C. J., Bowman, C. N. (2014). The power of light in polymer science: Photochemical processes to manipulate polymer formation, structure, and properties. *Polymer Chemistry*, 5(7), 2187-2201.

66. Lin, T., Yu, H., Wang, L., Fahad, S., Khan, A., Naveed, K. U. R. and Amin, B. U. (2021). A review of recent advances in the preparation of polyaniline-based composites and their electromagnetic absorption properties. *Journal of Materials Science*, 56, 5449-5478.

67. Bahraeian, S., Abron, K., Pourjafarian, F. and Majid, R. A. (2013). Study on synthesis of polypyrrole via chemical polymerization method. *Advanced Materials Research*, 795, 707-710.

68. Ferenets, M., Harlin, A. (2007). Chemical in situ polymerization of polypyrrole on poly(methyl metacrylate) substrate. *Thin Solid Films*, 515(13), 5324-5328.

69. Abdou, T. R., Botelho Junior, A. B., Espinosa, D. C. R. and Tenório, J. A. S. (2021). Recycling of polymeric composites from industrial waste by pyrolysis: Deep evaluation for carbon fibers reuse. *Waste Management*, 120, 1-9.

70. Stejskal, J., Kohl, M., Trchová, M., Kolská, Z., Pekárek, M., Křivka, I. and Prokeš, J. (2021). Conversion of conducting polypyrrole nanostructures to nitrogen-containing carbons and its impact on the adsorption of organic dye. *Materials Advances*, 2(2), 706-717.

71. Vallero, D. A. (2008). Control of hazardous air pollutants. In D. A. Vallero (Ed.), *Fundamentals of Air Pollution* (4th ed.). Burlington: Academic Press, 825-851.

72. Garrigues Mateo, S. (2005). PAINTS | Organic solvent-based. In P. Worsfold, A. Townshend, & C. Poole (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science* (2nd ed.). Oxford: Elsevier, 9-18.

73. Pavithra, S., Thejas, R., Rao, H. N. A., Krishna, B. S. and Nagaraju, G. (2024). Preparation of polypyrrole by chemical oxidation: Applications for sensor studies. *Macromolecular Research*, 32(1), 23-33.

74. Dallolio, A., Dascola, G., Varacca, V. and Bocchi, V. (1968). Electronic paramagnetic resonance and conductivity of a black electrolytic oxypyrrole. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C*, *267*(6), 433.

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

76. Gao, J., Heeger, A. J., Lee, J. Y. and Kim, C. Y. (1996). Soluble polypyrrole as the transparent anode in polymer light-emitting diodes. *Synthetic Metals*, 82(3), 221-223.

77. Myers, R. E. (1986). Chemical oxidative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrroles. *Journal of Electronic Materials*, 15(2), 61-69.

78. Tan, Y., Ghandi, K. (2013). Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization. *Synthetic Metals*, 175, 183-191.

79. Pringle, J. M., Efthimiadis, J., Howlett, P. C., Efthimiadis, J., MacFarlane, D. R., Chaplin, A. B. and Forsyth, M. (2004). Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids. *Polymer*, 45(5), 1447-1453.

80. Zhang, X., Samorì, P. (2017). Graphene/polymer nanocomposites for supercapacitors. *ChemNanoMat*, 3(6), 362-372.

81. Matos, C. F., Galembeck, F., Zarbin, A. J. G. (2014). Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between natural rubber and graphene or graphene oxide. *Carbon*, 78, 469-479.

82. Nor, H. M., Ebdon, J. R. (1998). Telechelic liquid natural rubber: A review. *Progress in Polymer Science*, 23(2), 143-177.

83. Cornish, K. (2001). Similarities and differences in rubber biochemistry among plant species. *Phytochemistry*, 57(7), 1123-1134.

84. van Beilen, J. B., Poirier, Y. (2007). Establishment of new crops for the production of natural rubber. *Trends in Biotechnology*, 25(11), 522-529.

85. Simpson, R. B. (2002). *Rubber basics* (1. edition). New York: iSmithers Rapra Publishing, 1-212.

86. Saeki, Y., Emura, T. (2002). Technical progresses for PVC production. *Progress in Polymer Science*, 27(10), 2055-2131.

87. Lewandowski, K., Skórczewska, K. (2022). A brief review of poly(vinyl chloride) (PVC) recycling. *Polymers*, 14(15), 15.

88. Lu, L., Li, W., Cheng, Y., Liu, M. (2023). Chemical recycling technologies for PVC waste and PVC-containing plastic waste: A review. *Waste Management*, 166, 245-258.

89. Yunus, W., Zin, W. M. (2002). Chemical modification of polymers: Current and future routes for synthesizing new polymeric compounds. *Polymers for Advanced Technologies*, 13(11), 890-899.

90. Moulay, S. (2010). Chemical modification of poly(vinyl chloride)—Still on the run. *Progress in Polymer Science*, 35(3), 303-331.

91. Turner, A., Filella, M. (2021). Polyvinyl chloride in consumer and environmental plastics, with a particular focus on metal-based additives. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 23(9), 1376-1384.

92. De, B., Bera, M., Bhattacharjee, D., Ray, B. C. and Mukherjee, S. (2024). A comprehensive review on fiber-reinforced polymer composites: Raw materials to applications, recycling, and waste management. *Progress in Materials Science*, 146, 101326.

93. Sharma, A. K., Bhandari, R., Aherwar, A. and Rimašauskienė, R. (2020). Matrix materials used in composites: A comprehensive study. *Materials Today Proceedings*, 21, 1559-1562.

94. Qu, J. (1993). The effect of slightly weakened interfaces on the overall elastic properties of composite materials. *Mechanics of Materials*, 14(4), 269-281.

95. Eşsiz, S., Sari, B. (2014). Temperature-sensitive composite films: Synthesis and characterization of poly(vinyl acetate)/polystyrene/polypyrrole ternary composites. *Advances in Polymer Technology*, 33(S1), Art. 21446.

96. Smith, A. B., Knowles, C. J. (1991). Investigation of the relationship between conductivity and protein-binding properties of polypyrrole. *Journal of Applied Polymer Science*, 43(2), 399-403.

97. Omastová, M., Pionteck, J., Košina, S. (1996). Preparation and characterization of electrically conductive polypropylene/polypyrrole composites. *European Polymer Journal*, 32(6), 681-689.

98. Taylan, N. B., Sari, B., Unal, H. I. (2010). Preparation of conducting poly(vinyl chloride)/polyindole composites and freestanding films via chemical polymerization. *Journal of Polymer Science: Part B, Polymer Physics*, 48(12), 1290-1298.

99. Özgün, A., Sari, B., Uygun, A., Unal, H. İ. and Çakanyildirim, Ç. (2009). Conducting composites and blends of polythiophene and polyoxymethylene. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 14(6), 469-480.

100. Ibrahim, I. M., Yunus, S., Hashim, M. A. (2013). Relative performance of isopropylamine, pyrrole, and pyridine as corrosion inhibitors for carbon steels in saline water at mildly elevated temperatures. *4*(2).

101. Cui, Z., Coletta, C., Dazzi, A., Lefrancois, P., Gervais, M., Néron, S. and Remita, S. (2014). Radiolytic method as a novel approach for the synthesis of nanostructured conducting polypyrrole. *Langmuir*, 30(46), 14086-14094.

102. Umer, A., Liaqat, F., Mahmood, A. (2020). MoO3 nanobelts embedded polypyrrole/SIS copolymer blends for improved electro-mechanical dual applications. *Polymers*, 12(2), 353.

103. Ahmad, S., Khan, I., Husain, A., Khan, A. and Asiri, A. M. (2020). Electrical conductivity based ammonia sensing properties of polypyrrole/MoS2 nanocomposite. *Polymers*, 12(12), 3047.

104. Wang, Y., Pan, X., Chen, Y., Wen, Q., Lin, C., Zheng, J. and Qi, L. (2020). A 3D porous nitrogen-doped carbon nanotube sponge anode modified with polypyrrole and carboxymethyl cellulose for high-performance microbial fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 50, 1281-1290.

105. Sowmiya, G., Velraj, G. (2020). Design of hollow nanosphere structured polypyrrole/Sn and SnO2 nanoparticles by COP approach for enhanced electron transport behavior. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(12), 5217-5223.

106. Paúrová, M., Šeděnková, I., Hromádková, J. and Babič, M. (2020). Polypyrrole nanoparticles: Control of the size and morphology. *Journal of Polymer Research*, 27(12), 366.

107. Ul-Hamid, A., Soufi, K. Y., Al-Hadhrami, L. M. and Shemsi, A. M. (2015). Failure investigation of an underground low voltage XLPE insulated cable. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 62(5), 281-287.

108. Ramesh, S., Leen, K. H., Kumutha, K. and Arof, A. K. (2007). FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(4-5), 1237-1242.

109. Yaseen, A. A., Yousif, E., Al-Tikrity, E. T., El-Hiti, G. A., Kariuki, B. M., Ahmed, D. S. and Bufaroosha, M. (2021). FTIR, weight, and surface morphology of poly(vinyl chloride) doped with tin complexes containing aromatic and heterocyclic moieties. *Polymers*, 13(19), 3264.

110. Hermosillo-Nevárez, J. J., Bustos-Terrones, V., Bustos-Terrones, Y. A., Uriarte-Aceves, P. M. and Rangel-Peraza, J. G. (2020). Feasibility study on the use of recycled polymers for malathion adsorption: Isotherms and kinetic modeling. *Materials*, 13(8), 1824.

111. Park, E. J., Park, B. C., Kim, Y. J., Canlier, A. and Hwang, T. S. (2018). Elimination and substitution compete during amination of poly(vinyl chloride) with ethylenediamine: XPS analysis and approach of active site index. *Macromolecular Research*, 26(10), 913-923.

112. Apolinar, Y., Ramos, L. F., Saade, H., Díaz De León, R. and López, R. G. (2010). Polyisoprene nanoparticles prepared by polymerization in microemulsion. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 1, 549264.

113. Arjunan, V., Subramanian, S., Mohan, S. (2001). Fourier transform infrared and Raman spectral analysis of trans-1,4-polyisoprene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(13), 2547-2554.

114. Takeno, S., Bamba, T., Nakazawa, Y., Fukusaki, E., Okazawa, A. and Kobayashi, A. (2008). Quantification of trans-1,4-polyisoprene in *Eucommia ulmoides* by Fourier transform infrared spectroscopy and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 105(4), 355-359.

115. Liu, J., Zheng, N., Min, X., Liu, J., Li, Z. and Ji, X. (2021). Synthesis of butadiene/isoprene–styrene di-block copolymer with high cis-1,4 unit content based on a neodymium phosphate ester. *RSC Advances*, 11(59), 37436-37442.

116. Bezgin, F., Ayaz, N., Demirelli, K. (2015). Synthesis, characterization, and dielectric properties of polymers functionalized with coumarone and diethanolamine. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(26), 42164.

117. Bai, L., Zhao, X., Bao, R.-Y., Liu, Z.-Y., Yang, M.-B. and Yang, W. (2018). Effect of temperature, crystallinity, and molecular chain orientation on the thermal conductivity of polymers: A case study of PLLA. *Journal of Materials Science*, 53(14), 10543-10553.

118. Özsin, G., Kılıç, M., Kırbıyık Kurukavak, Ç. and Varol, E. (2024). Thermal characteristics, stability, and degradation of PVC composites and nanocomposites. In A. H. & T. Sabu (Eds.), *Poly(Vinyl Chloride) Based Composites and Nanocomposites*. Cham: Springer International Publishing, 293-318.

119. Mahun, A., Abbrent, S., Bober, P., Brus, J. and Kobera, L. (2020). Effect of structural features of polypyrrole (PPy) on electrical conductivity reflected on 13C ssNMR parameters. *Synthetic Metals*, 259, 116250.

120. Andreeva, O. A., Burkova, L. A. (2011). EPR study of the mechanism of chemical dedoping of conducting polypyrrole. *Physics of the Solid State*, 53(9), 1927-1932.

121. Sanches, E. A., Alves, S. F., Soares, J. C. (2015). Nanostructured polypyrrole powder: A structural and morphological characterization. *Journal of Nanomaterials*, Art. 129678.

122. Batool, A. (2012). Synthesis of polypyrrole/zinc oxide composites and study of their structural, thermal and electrical properties. *Synthetic Metals*, 162, 209-213.

123. Han, Y. (2019). Synthesis and characterization of montmorillonite/polypyrrole nanocomposite. In L. S. S. C. Saad & A. M. M. Devries (Eds.), *Clay Mineral Catalysis of Organic Reactions*. Cambridge: Academic Press, 2105-2120.

124. Mansouri, J., Burford, R. P. (1994). Novel membranes from conducting polymers. *Journal of Membrane Science*, 94(1), 1-16.

125. Moghaddam, A. B. (2009). Synthesis of ZnO nanoparticles and electrodeposition of polypyrrole/ZnO nanocomposite film. *International Journal of Electrochemical Science*, 4, 1-8.

126. Chougule, M. A., Pawar, S. G., Godse, P. R., Mulik, R. N., Sen, S. and Patil, V. B. (2011). Synthesis and characterization of polypyrrole (PPy) thin films. *Soft Nanoscience Letters*, 1(1), 1-6.

127. Esfandiari, A. (2008). PPy covered cellulosic and protein fibres using novel covering methods to improve the electrical property. *World Applied Sciences Journal*, 3(3), 470-475.

128. Feldman, A. (2004). Natural rubber nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 39(3), 663-670.

129. Volfson, S., Karp, M., Garifullin, F. (1987). Der Einfluss von Molmasse und Füllstoffen auf die rheologischen Kenngrößen von 1A-cis-Polyisopren. *Rheologica Acta*, 26(4), 385-395.

130. Jeon, H. S., Rameshwaram, J. K., Kim, G. and Weinkauf, D. H. (2003). Characterization of polyisoprene–clay nanocomposites prepared by solution blending. *Polymer*, 44(13), 3801-3811.

131. Baboo, M., Dixit, M., Sharma, K. and Saxena, N. S. (2010). Mechanical and thermal characterization of cis-polyisoprene and trans-polyisoprene blends. *Polymer Bulletin*, 66(5), 661–672.

132. Ghazanfari, D., Bastani, D., Mousavi, S. A. (2017). Preparation and characterization of poly(vinyl chloride) (PVC) based membrane for wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 16, 98–107.

133. Vess, R. W., Anderson, R. L., Carr, J. H., Bond, W. W. and Favero, M. S. (1993). The colonization of solid PVC surfaces and the acquisition of resistance to germicides by water micro-organisms. *Journal of Applied Bacteriology*, 74(2), 215–221.

134. Carrizales, C., Pelfrey, S., Rincon, R., Eubanks, T. M., Kuang, A., McClure, M. J. and Macossay, J. (2008). Thermal and mechanical properties of electrospun PMMA, PVC, Nylon 6, and Nylon 6,6. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(2), 124–130.

135. Loguercio, L. F., de Matos, C. F., de Oliveira, M. C., Marin, G., Khan, S., Dupont, J. and Santos, M. J. L. (2019). Polypyrrole/ionic liquid/Au nanoparticle counter-electrodes for dye-sensitized solar cells: Improving charge-transfer resistance at the CE/electrolyte interface. *Journal of the Electrochemical Society*, 166(5), H3188.

136. Dorfeshan, M., Mehrzad, S., Hajidavalloo, E. (2020). Experimental and numerical investigation of specific energy consumption of the two-stage pneumatic-fluidized bed drying of suspension-grade polyvinyl chloride. *Drying Technology*, 1-16.

137. Bijhanmanesh, M. J., Etesami, N. (2018). Effect of initiator rate on kinetics of reaction and PVC grains features in continuous dosing of fast initiator during vinyl chloride suspension polymerization. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 3, 1-9.

138. Rajendran, S., Ramesh Prabhu, M., Usha Rani, M. (2008). Characterization of PVC/PEMA based polymer blend electrolytes. *International Journal of Electrochemical Science*, 3, 282–290.

139. Mathur, V. R., Arya, P. K. (2020). Image analysis of PVC/TiO2 nanocomposites SEM micrographs. *Micron*, 139, 102952.

140. Migahed, M. D., Fahmy, T., Ishra, M. and Barakat, A. (2004). Preparation, characterization, and electrical conductivity of polypyrrole composite films. *Polymer Testing*, 23(3), 361-365.

141. Imani, A., Farzi, G., Ltaief, A. (2013). Facile synthesis and characterization of polypyrrole-multiwalled carbon nanotubes by in situ oxidative polymerization. *International Nano Letters*, 3(1), 52.

142. Shi, G., Rouabhia, M., Wang, Z., Dao, L. H. and Zhang, Z. (2004). A novel electrically conductive and biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide. *Biomaterials*, 25(13), 2477-2488.

143. Dong, H., Jones, W. E. (2006). Preparation of submicron polypyrrole/poly(methyl methacrylate) coaxial fibers and conversion to polypyrrole tubes and carbon tubes. *Langmuir*, 22(26), 11384-11387.

144. Cui, L., Li, J., Zhang, X. (2009). Synthesis and characterization of core-shell nanostructured PPy/V2O5 composite. *Materials Letters*, 63(8), 683-686.

145. Xu, S., Liu, E., Gao, R., Du, H., Chen, Z., Sun, Q. and Xu, Z. (2024). Insight into waste polyurethane pyrolysis pathways: Mechanism functions analysis and in-situ coupling online monitoring. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 177, 106301.

146. Wu, W., Yang, L., Chen, S., Shao, Y., Jing, L., Zhao, G. and Wei, H. (2015). Core-shell nanospherical polypyrrole/graphene oxide composites for high performance supercapacitors. *RSC Advances*, 5(111), 91645-91653.

147. Ahmad, Z., Choudhary, M. A., Mehmood, A., Wakeel, R., Akhtar, T. and Rafiq, M. A. (2016). Synthesis of polypyrrole nano/microspheres using cobalt(III) as an oxidizing agent and its ammonia sensing behavior. *Macromolecular Research*, 24(7), 596-601.

148. Ullah, R., Khan, N., Khattak, R., Khan, M., Khan, M. S. and Ali, O. M. (2022). Preparation of electrochemical supercapacitor based on polypyrrole/gum arabic composites. *Polymers*, 14(2), 242.

149. Feng, L., Zhang, Y., Wang, R., Zhang, Y., Bai, W., Ji, S. and Guan, H. (2017). Preparation of PPy-coated MnO2 hybrid micromaterials and their improved cyclic performance as anode for lithium-ion batteries. *Nanoscale Research Letters*, 12, 1-10.

150. Krongauz, V. V., Lee, Y.-P., Bourassa, A. (2011). Kinetics of thermal degradation of poly(vinyl chloride): Thermogravimetry and spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 106(1), 139-149.

151. Jung, S., Raghavendra, A. J., Patri, A. K. (2023). Comprehensive analysis of common polymers using hyphenated TGA-FTIR-GC/MS and Raman spectroscopy towards a database for micro- and nanoplastics identification, characterization, and quantitation. *NanoImpact*, 30, 100467.

152. Lu, L., Kumagai, S., Kameda, T., Luo, L. and Yoshioka, T. (2019). Degradation of PVC waste into a flexible polymer by chemical modification using DINP moieties. *RSC Advances*, 9(49), 28870-28875.

153. Jia, P., Zhang, M., Hu, L., Wang, R., Sun, C. and Zhou, Y. (2017). Cardanol groups grafted on poly(vinyl chloride)—Synthesis, performance, and plasticization mechanism. *Polymers*, 9(11), 621.

154. Raosaheb, B. V., Adeppa, A., Aralihalli, S., Kalkornsurapranee, E., Tuljittraporn, A., Chuaybamrung, A. and Johns, J. (2024). A novel chemical route for low-temperature curing of natural rubber using 2,4-dihydroxybenzaldehyde: Improved thermal and tensile properties. *Iranian Polymer Journal*, 5, 1-11.

155. Chrysafi, I., Ainali, N. M., Bikiaris, D. N. (2021). Thermal degradation mechanism and decomposition kinetic studies of poly(lactic acid) and its copolymers with poly(hexylene succinate). *Polymers*, 13(9), 1365.

156. Ding, Y., Wang, J., Song, S. (2020). Synthesis and characterization of linear polyisoprene supramolecular elastomers based on quadruple hydrogen bonding. *Polymers*, 12(1), 110.

157. Mora-Rodríguez, G. K., Hernández Carrillo, C. G., Pineda-Triana, Y. (2019). Compositional, thermal, and morphological characterization of recycled and modified elastomers for inclusion in commercial cement mixtures. *Journal of Physics: Conference Series*, 1386(1), 012064.

158. Moonart, U., Utara, S. (2019). Effect of surface treatments and filler loading on the properties of hemp fiber/natural rubber composites. *Cellulose*, 26(12), 7271-7295.

159. Lei, W., Russell, T. P., Hu, L., Zhou, X., Qiao, H., Wang, W. and Zhang, L. (2017). Pendant chain effect on the synthesis, characterization, and structure–property relations of poly(di-n-alkyl itaconate-co-isoprene) biobased elastomers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6), 5214-5223.

160. Bonnevide, M., Phan, T. N., Malicki, N., Kumar, S. K., Couty, M., Gigmes, D. and Jestin, J. (2020). Synthesis of polyisoprene, polybutadiene and styrene butadiene rubber grafted silica nanoparticles by nitroxide-mediated polymerization. *Polymer*, 190, 122190.

161. Nurazzi, N., Asyraf, M. R. M., Rayung, M., Norrrahim, M. N. F., Shazleen, S. S., Rani, M. S. A. and Abdan, K. (2021). Thermogravimetric analysis properties of cellulosic natural fiber polymer composites: A review on influence of chemical treatments. *Polymers*, 13(16), 2710.

162. Moharana, D. S., Sutar, A. K., Maharana, T. (2023). Polythiophene, polypyrrole-NiO ternary hybrid nanocomposites: Structural, morphological, dielectric and electrical properties. *Journal of Chemical Sciences*, 135(4), 114.

163. Jiao, Y., Wu, F., Zhang, K., Sun, M., Xie, A. and Dong, W. (2017). Ultra-broad polypyrrole (PPy) nano-ribbons seeded by racemic surfactants aggregates and their high-performance electromagnetic radiation elimination. *Nanotechnology*, 28(31), 315701.

164. Dey, S., Kar, A. K. (2022). Effect of Forster resonance energy transfer on the photoluminescence of PPy-ZnO composite. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 102(3), 679-687.

165. Shariq, M. U., Husain, A., Khan, M. and Ahmad, A. (2021). Synthesis and characterization of polypyrrole/molybdenum oxide composite for ammonia vapour sensing at room temperature. *Polymers and Polymer Composites*, 29(9), S989-S999.

166. Ammari, F., Meganem, F. (2014). Poly(vinyl chloride) functionalization by aliphatic and aromatic amines: Application to the extraction of some metal cations. *Turkish Journal of Chemistry*, 38, 638-649.

167. Alghunaim, N. S. (2015). Spectroscopic analysis of PMMA/PVC blends containing CoCl2. *Results in Physics*, 5, 331-336.

168. Abdelghany, A. M., Meikhail, M. S., Asker, N. (2019). Synthesis and structural-biological correlation of PVC/PVAc polymer blends. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 3908-3916.

169. Abed, R. N., Yousif, E., Abed, A. R. N. and Rashad, A. A. (2022). Synthesis of thin films of poly(vinyl chloride) doped by aromatic organosilicon to absorb the incident light. *Silicon*, 14(17), 11829-11845.

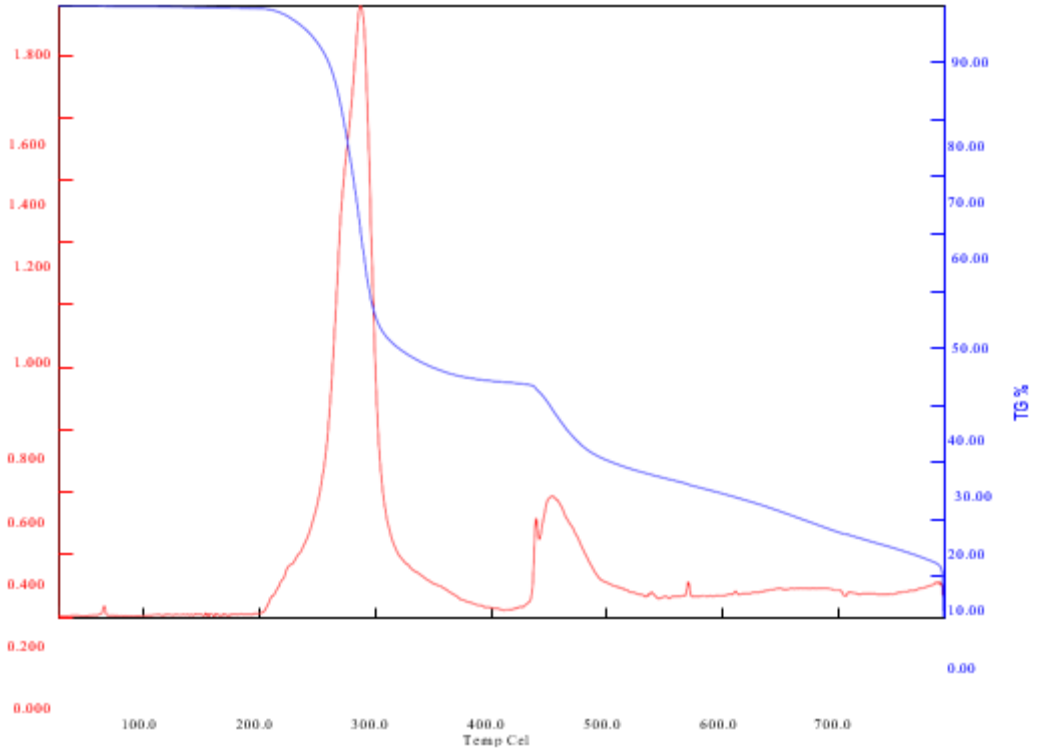
170. Bhavsar, V., Tripathi, D. (2018). Low and high frequency shielding effectiveness of PVC-PPy films. *Polymer Bulletin*, 75(5), 2085-2104.

171. Kalasad, M. N., Gadyal, M. A., Hiremath, R. K., Ikram, I. M., Mulimani, B. G., Khazi, I. M. and Rabinal, M. K. (2008). Synthesis and characterization of polyaniline rubber composites. *Composites Science and Technology*, 68(7-8), 1787-1793.

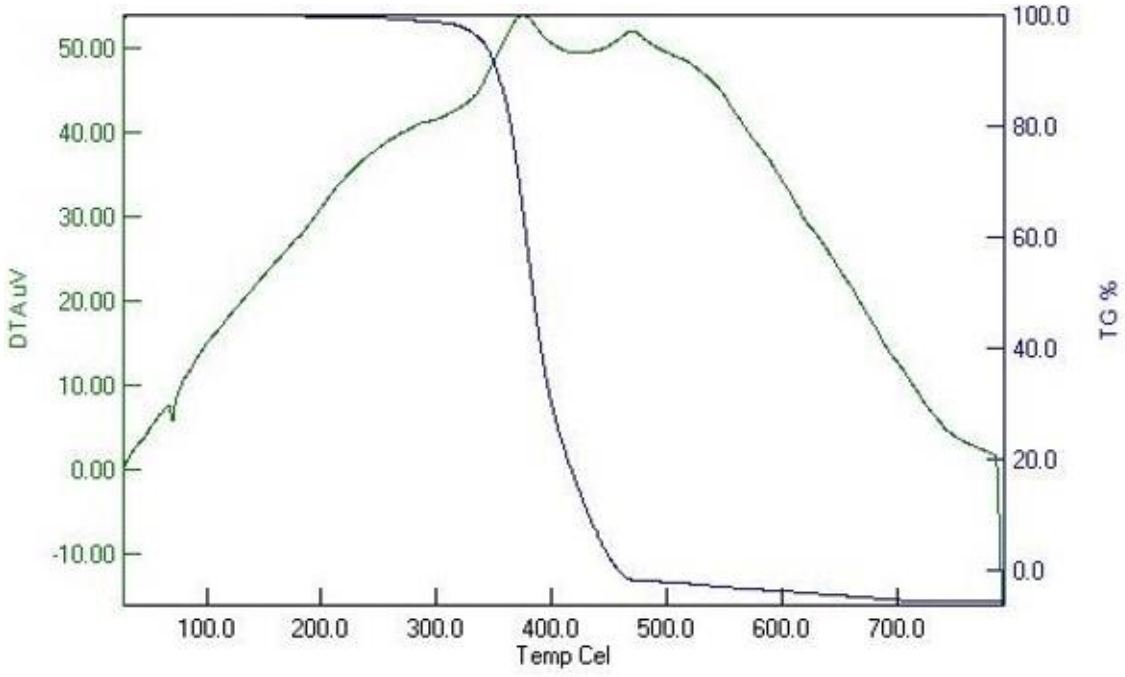
172. Du, A., Liu, K., Yang, L. and Gu, Z. (2019). Comparison of crystallization behavior of Trans-1,4-polyisoprene under different crystallization temperature, pressure and tension. *Journal of Polymer Research*, 26(7), 172.

EKLER

EK-1. PVC, PI, PPy ve üçlü kompozitlere ait Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve TGA eğrisi

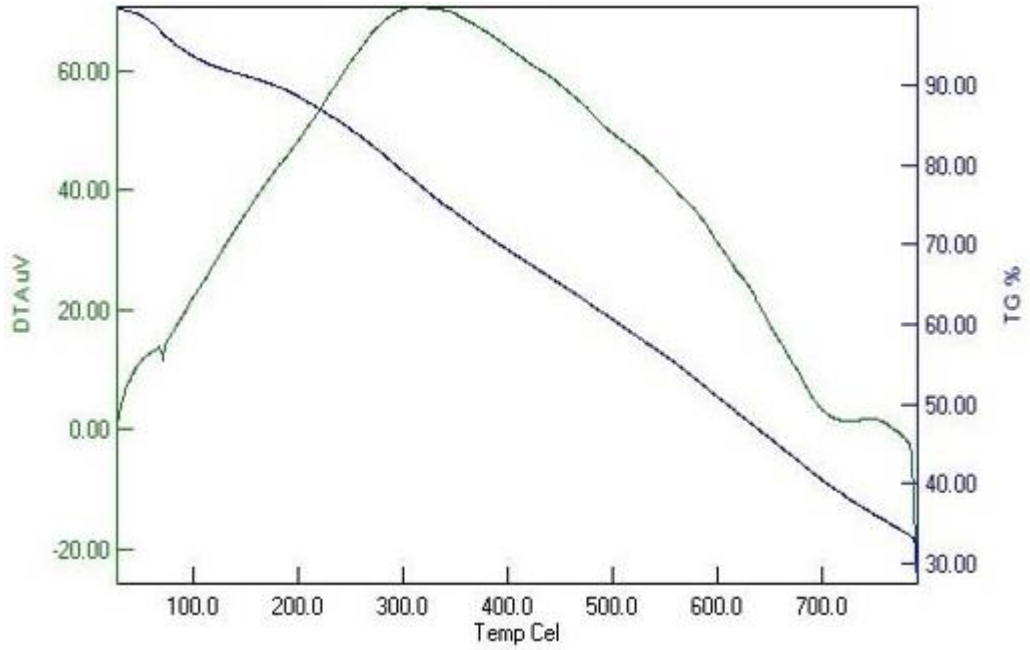


Şekil 1.1. PVC' ye ait TGA eğrisi

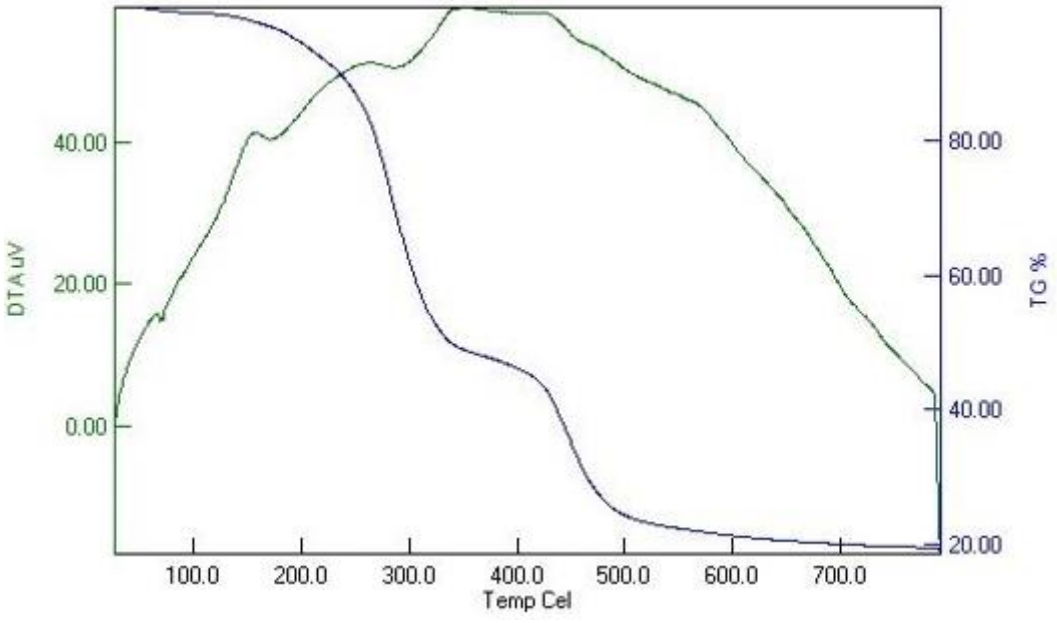


Şekil 1.2. PI'e ait TGA eğrisi

EK-1. (devam) PVC, PI, PPy ve üçlü kompozitlere ait Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve TGA eğrisi

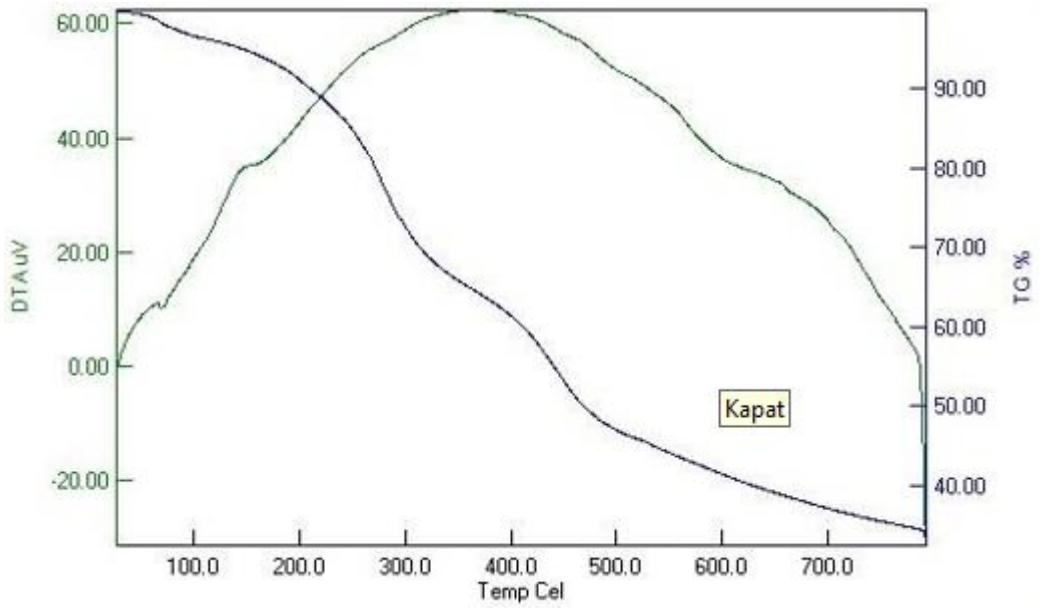


Şekil 1.3. PPy'e ait TGA eğrisi

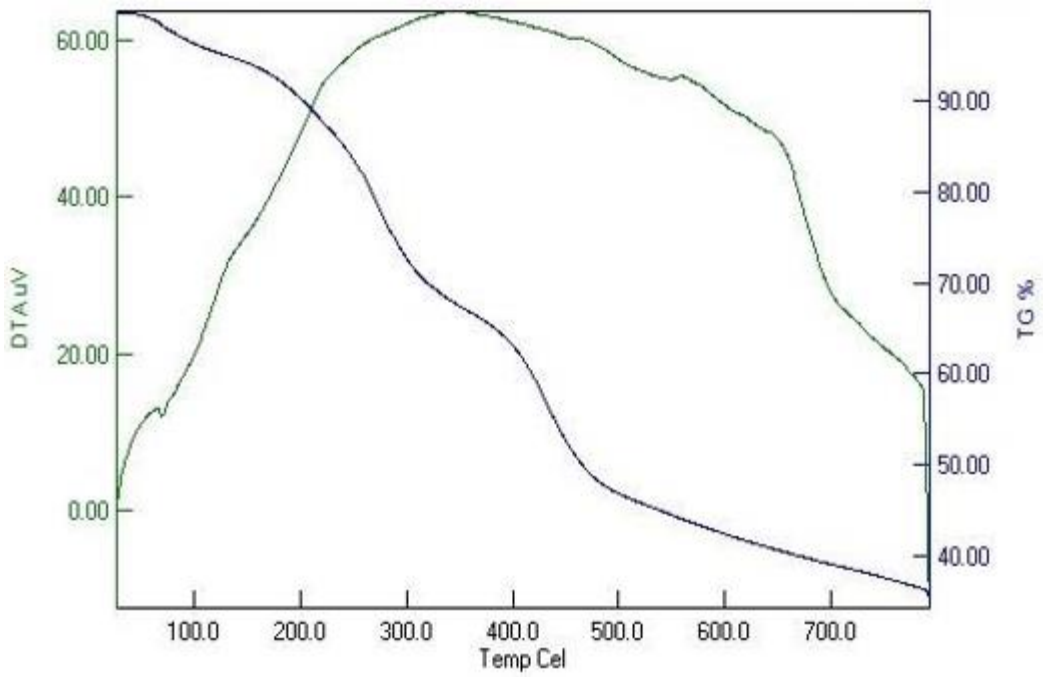


Şekil 1.4. %8 PPy içeren üçlü kompozite ait TGA eğrisi

EK-1. (devam) PVC, PI, PPy ve üçlü kompozitlere ait Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve TGA eğrisi

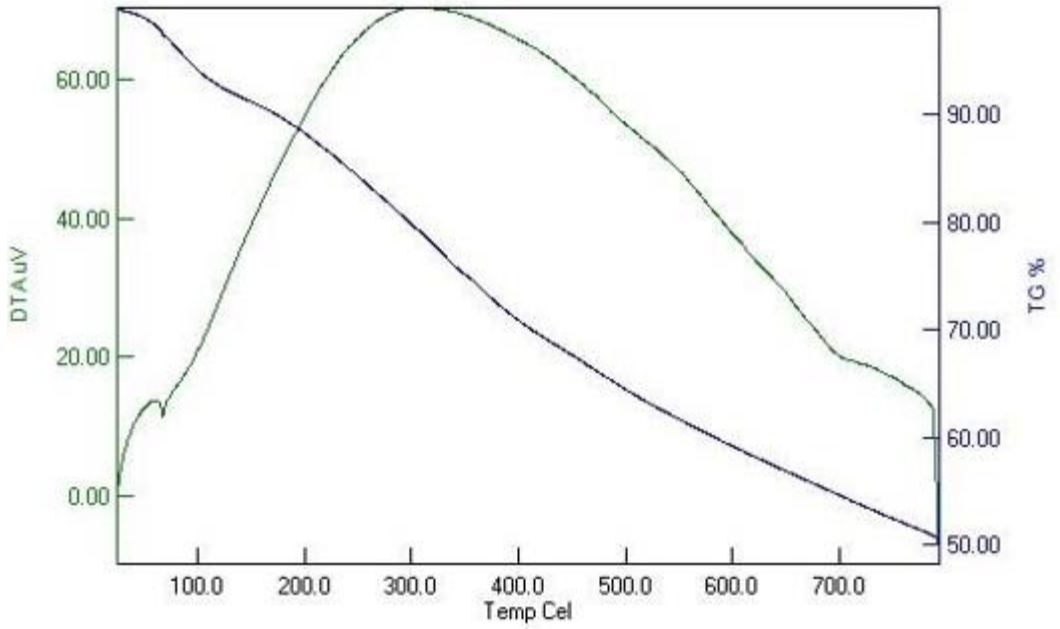


Şekil 1.5. %28 PPy içeren üçlü kompozite ait TGA eğrisi



Şekil 1.6. %46 PPy içeren üçlü kompozite ait TGA eğrisi

EK-1. (devam) PVC, PI, PPy ve üçlü kompozitlere ait Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve TGA eğrisi



Şekil 1.7. %66 PPy içeren üçlü kompozite ait TGA eğrisi

Gazili olmak ayrıcalıktır…