



**PERİYODİK ASİT YÜKSELTGENİ İLE ANİLİN,
PİROL KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Burcu DURMUŞ

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Prof. Dr. Muzaffer CAN

**2010
Her hakkı saklıdır**

**T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PERİYODİK ASİT YÜKSELTGENİ İLE ANILIN,
PİROL KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Burcu DURMUŞ

**TOKAT
2010**

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Muzaffer CAN danışmanlığında, Burcu DURMUŞ tarafından hazırlanan bu çalışma 09/02/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç.Dr.Güven ÇANKAYA

İmza :

Üye : Prof. Dr. Muzaffer CAN

İmza :

Üye : Doç.Dr. Ömer IŞILDAK

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Metin YILDIRIM

Enstitü Müdürü

.../.../2010

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Burcu DURMUŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PERİYODİK ASİT YÜKSELTGENİ İLE ANİLİN, PİROL KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Burcu DURMUŞ

Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muzaffer CAN

Polimerizasyon ortamını asidik yapmak için tetrafloraborik asit (HBF_4) gibi bir protonik asitin varlığında, asetonitril çözeltisinde, periyodik asit (H_5IO_6) yükseltgen olarak kullanıldığında anilin ve pirol monomerlerinin ve değişik miktarlardaki anilin-pirol karışımlarının kimyasal polimerizasyonu araştırılmıştır. Çalışmalar anilin-pirol kopolimerinin HBF_4 'lü ortamda H_5IO_6 ile sentezlenebileceğini göstermiştir. Sentezlenen kopolimerler TGA/DTG, UV-görünür, FTIR teknikleri, DC iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmalarla polimerizasyonda kullanılan anilin ve pirol miktarlarının değiştirilmesi ile farklı kombinasyonlarda kopolimerlerin sentezlenebileceği belirlenmiştir. Ayrıca polimer sentezinde kullanılan monomer miktarlarına bağlı olarak kopolimerin iletkenlik ve termal kararlılık gibi özelliklerinin de değiştiği saptanmıştır.

2010, 43 sayfa

Anahtar Kelimeler: İletken polimerler, Anilin-pirol kopolimer, Periyodik asit, H_5IO_6 .

ABSTRACT

Masters Thesis

SYNTHESIS OF ANILINE - PYRROLE COPOLYMERS WITH PERIODIC ACID OXIDANT, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES

Burcu DURMUŞ

**Gaziosmanpaşa University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry Science**

Supervisor: Prof. Dr. Muzaffer CAN

Chemical copolymerization of aniline and pyrrole monomers were investigated in acetonitrile solutions that contain periodic acid, H_5IO_6 , as oxidant, tetrafluoroboric acid (HBF_4) as protonic acid used to make the acidic of the polymerization medium, and different amounts of aniline and pyrrole. Studies show that aniline-pyrrole copolymer can be synthesized with H_5IO_6 in the presence of HBF_4 . Copolymers synthesized were characterized with TGA/DTG, UV-vis, FTIR techniques, DC conducting measurements. It was observed that aniline-pyrrole copolymer colloids in different combinations were formed depending on the concentration of aniline and pyrrole used. The properties such as conductivity and thermal stability and combinations of the copolymers were highly affected by the monomer concentration used.

2010, 43 pages

Key words: Conducting polymers, Aniline-Pyrrole copolymer, Periodic acid, H_5IO_6 .

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamda benden desteğini esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Muzaffer CAN'a, deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan Arş. Gör. Recep TAŞ'a, desteklerinden dolayı Uzman Kadriye Özlem Saygı'ya ve tüm kimya bölümü öğretim elemanlarına, bana maddi, manevi her türlü desteği karşılıksız sağlayan eşime, aileme ve doğumuyla hayatıma anlam katan canım oğlum Boran'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLERLER DİZİNİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ.....	4
2.1.İletken Polimerler	4
2.1.1. İletken Polimerlerin tarihçesi.....	4
2.1.2. Polianilin'in Özellikleri.....	8
2.1.3. Polipirolün Özellikleri	9
2.1.3.1. Pirolün Türevleri.....	9
2.1.3.2. Polipirol	9
2.1.3.3. Pirolün Yükseltgen Polimerizasyonunun Mekanizması.....	11
2.1.4. Kompozitler.....	12
2.1.5. İletken Polimerlerin Yapısı.....	13
2.1.5.1. İletken Polimerlerde Yapısal Kusurlar	13
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	15
2.2.1 Maddelerin İletkenliğe Göre Sınıflandırılması	17
2.3. İletken Polimerlerin Sentezi.....	19
2.3.1. Kimyasal Polimerizasyon	19
2.3.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon	20
2.4. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Materyal	23
3.2. Yöntem.....	23
3.2.1. Kopolimerlerin sentezlenmesi	23
3.2.1.1 H ₅ IO ₆ ile Polipirol Sentezi	23

3.2.1.2 H ₅ IO ₆ ile Polianilin Sentezi	24
3.3. İletkenlik Ölçümü İçin Örneklerin Hazırlanması	24
3.4. Four Probe Tekniği ve İletkenliklerin Ölçümü.....	24
3.5. FTIR Ölçümleri İçin Örneklerin Hazırlanması	27
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	26
4.1. UV-Görünür Bölge Spektrometre Çalışmaları	26
4.1.1 H ₅ IO ₆ Yükseltgeni ile Polianilin Sentezi	26
4.1.2 H ₅ IO ₆ Yükseltgeni ile Polipirrol Sentezi.....	28
4.2. FT-IR Çalışmaları	30
4.3. Termal Analiz	34
4.4. İletkenlik Ölçüm Sonuçları	36
5. SONUÇ	38
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. En çok üzerine araştırma yapılan bazı iletken polimerlerin kapalı formülleri	7
Şekil 2.2 Pirolün kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma.....	11
Şekil 2.3. Polaron ve bipolaron oluşumu.....	14
Şekil 2.4. Poli -p-fenilen'in polaron ve bipolaron yapıları	15
Şekil 2.5. Kopolimerlerin sınıflandırılması	16
Şekil 2.6. Polimer moleküllerinde ortaya çıkacak dallanma tipleri.....	17
Şekil 2.7.Bant aralıkları bakımından üç iletkenlik sınıfının şematik olarak gösterimi.....	18
Şekil 2.8.Çeşitli maddelerin karşılaştırmalı iletkenlik değerleri (S/cm).....	19
Şekil 4.1. Anilin üzerine H ₅ IO ₆ ilavesiyle elde edilen UV- görünür bölge Spektrumu.....	27
Şekil 4.2.. Pirol üzerine H ₅ IO ₆ ilavesiyle elde edilen UV- görünür bölge Spektrumu.....	28
Şekil 4.3. (a) pirol-HBF ₄ -H ₅ IO ₆ , (b) anilin-HBF ₄ -H ₅ IO ₆ , (c) anilin-pirol-HBF ₄ -H ₅ IO ₆ (anilin ağırlıklı 3:1:1:7) içeren asetonitril çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	29
Şekil 4.4. (a) anilin-HBF ₄ -H ₅ IO ₆ , (b) pirol-HBF ₄ -H ₅ IO ₆ , (c) anilin-pirol-HBF ₄ -H ₅ IO ₆ (pirol ağırlıklı 1:3:1:7) içeren asetonitril çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	29
Şekil 4.5.FTIR spektrumu: (a) polianilin (b) polipirol, (c) 50 mmol anilin ve 10 mmol pirol.....	30
Şekil 4.6.FTIR spektrumu: (a) polianilin (b) polipirol, (c) 10 mmol anilin ve 50 mmol pirol.....	32
Şekil 4.7. a)polipirol b)polianilin ve c)anilin ağırlıklı (5117) kopolimerinin DSC grafiği.....	35
Şekil 4.8. a)polianilin b)polipirol ve c)pirol ağırlıklı (1517) kopolimerinin	

DSC grafiği.....	35
Şekil 4.9. Pirol miktarı sabit tutulup anilin miktarı artırılarak sentezlenen kopolimerlerin DC iletkenlik değişim grafiği.....	37
Şekil 4.10. Anilin miktarı sabit tutulup pirol miktarı artırılarak sentezlenen kopolimerleri DC iletkenlik değişim grafikleri.....	37

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1. Polianilin, polipirol ve 10 mmol anilin - 50 mmol pirol karışımından elde edilen kopolimerin karakteristik absorpsiyon bantları	31
Tablo 4.2. Polianilin, polipirol ve 50 mmol anilin - 10 mmol pirol karışımından elde edilen kopolimerin karakteristik absorpsiyon bantları.....	33

1.GİRİŞ

Polimerler; çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu oluşur. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler.

Polimerler, genellikle elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı, elektrik kablolarının kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Polimerlerin kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görünüşleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir.

Metaller ise, elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluşturur. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca şekillendirilemezler. Korozyon, metaller için önemli bir başka sorundur.

İlk olarak 1970’li yılların başlarında lineer zincirli, sonlarında ise halkalı yapıya sahip polimerlerin elektriksel iletkenliklerinin bulunmalarının sonucunda, polimerler 1980’lerden sonra akademik amaçlı çalışmalarda daha çok kullanılmıştır.

1977 yılında (Chiang et al., 1977) Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid ve Alan Heeger; poliasetilen filmlerinin; klor, brom ve iyot buharlarıyla reaksiyonu sonucu, bu filmlerin ilk hallerinden 10^{14} kat daha fazla iletken olabildiklerini belirlemişlerdir. Bu metotla poliasetilenin iletkenliğini 1.43×10^5 S/cm’e çıkarmışlardır ve ölçülen bu iletkenlik değeri bakırın iletkenliğine çok yakındır (Naarmann and Theophilou, 1987). İletken polimerlerle ilgili bu çalışmalar 2000 yılında Kimya Nobel Ödülü’ne layık görülmüştür. Ancak poliasetilen katkılanmış halde çok yüksek bir iletkenlik göstermesine rağmen oksijen ve neme karşı dayanıklı değildir. Bu nedenle bilimsel

alışmalar, daha çok oksitlenmeye karşı kararlı olan halkalı yapıya sahip iletken polimerler üzerine yoğunlaşmıştır.

İletken polimerlerin kullanım alanlarının artırılmasına yönelik çalışmalar hızla devam etmektedir. Bu çalışmaların bazıları: biyosensör (Vidal et al., 1999, Campbell et al., 1999), gaz sensörü (Kincal et al., 1998., Kemp et al., 1999, Martin et al., 1993), pH sensörü (Talaie, 1997), ışık yayan diyotlar (LED) (Liu et al., 1997), televizyonlarda ekran malzemesi (Dewar et al., 1990)'dir.

Marketlerden alınan ürünlerin kasanın yanından geçirilirken, otomatik olarak fiyatlandırılmasını sağlayacak elektronik fiyat etiketleri, çamaşır makinesine atılan kıyafetlerin otomatik olarak belirlenmesini sağlayan elektronik donanımlar veya havaalanlarında bagajların otomatik takibi için kullanılabilecek elektronik etiketler, polimerden yapılmış çiplerin kullanım alanları için sadece ufak birer örnektir (zaslan, 2004).

Polimerlerin sahip oldukları üstün özellikleri, metallerin elektriksel iletkenlikleri ve mekaniksel özellikleri ile birleştirerek yeni bir malzeme elde etmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. Bu konuda yapılan ilk çalışmalarda polimer zincirine metal tozları katılması ve iletkenliğin bu metal faz üzerinden sağlanması amaçlanmıştır. Bu konuda yapılan başka bir çalışma ise polimer içerisinde uygun bir tuz çözerek iyonik iletkenlik sağlamaktır. Ancak, bu yöntemlerle polimerlere sadece belli düzeylerde iletkenlik kazandırılabilmiştir (Saçak, 2002).

Poliasetilen filmlerinin bazı maddelerle katkılanması sonucunda iletken özellik gösterdiğinin anlaşılması ile polimerlerin iletken malzeme olarak da kullanılabilecekleri ortaya çıkmıştır. Poliasetilenin anyonik ve katyonik olarak katkılanması sonucu doldurulabilir pillerde kullanılabileceği düşünülmüştür. Kurşun-asit karışımlı ak ile karşılaştırıldığında enerji yoğunluğu ve hafif olması nedeni ile poliasetilen pilinin daha üstün özelliklere sahip olduğu görülmektedir (zaslan, 2004). 1977 yılında poliasetilen filmlerinin klor, brom ve iyot buharlarıyla reaksiyonu sonucu, bu filmlerin ilk hallerine göre 10^{14} kat daha fazla iletkenlik kazanabilecekleri belirlenmiştir (Uzun, 2006). Bu

sayede poliasetilenin iletkenliği $1,43 \times 10^5$ S/cm' ye çıkarılmıştır ve bulunan bu iletkenlik değeri bakırın iletkenliğine çok yakındır (Naarmann ve Theophilou, 1987). 1979 yılında polifenilen ve polipiröl gibi iletken polimerlerin sentezlenmesi ile benzen ve anilin gibi monomerlerin polimerleştirilmesine de başlanmıştır (Özaslan, 2004).

Katkılama yolu ile elektriksel iletkenlikleri arttırılan polimerlerin kırılğanlık, oksitlenme ve iletkenlikleri ile ilgili bazı noktalarının aydınlatılamaması nedeni ile tam olarak ticari üretimlerine geçilememiştir (Özaslan, 2004).

İletken polimerlerin kimyasal polimerizasyonunda çeşitli yükseltgenler kullanılmış fakat kullanılan bu yükseltgenlerle beklenen verimlerde polimerler sentezlenememiştir. Bunun nedeni ise tam olarak belirlenememiştir.

Bu çalışmada kimyasal polimerizasyonlarda kullanılan yükseltgenler arasından protonik asit olan periyodik asit (H_5IO_6) kullanılmıştır. Bu yükseltgenle monomerler arasında meydana gelen etkileşme ve reaksiyonlar önce UV-görünür bölge spektrofotometre ile incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar dikkate alınarak makro boyutta kopolimerler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

Anilin ve piröl monomerlerinden çıkılarak sentezlenen kopolimerler kendilerine has özellikler gösterirler. Sentezlemeyi hedeflediğimiz kopolimerlerin, anilinden sentezlenen polianilin ve pirolden sentezlenen polipirölün iletken polimer özelliklerinden farklı ancak benzer özellikte olacağı düşünölmektedir. Örneğin, Poli(anilin-floroanilin) kopolimeri, anilin ve floroanilin monomerleri, amonyum persülfat yükseltgeni kullanılarak kimyasal olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Poli(anilin-floroanilin) kopolimerinin iletkenliğinin polifloroanilinden daha yüksek, polianilinden ise daha düşük olduğu bulunmuştur.

Kimyasal yöntemle sentezlenen kopolimerler organik çözücülerde iyi özünörlük göstermektedir (Sharma ve ark.,2000). Bir polimerin çok değişik alanlarda kullanılabilmesi için temel şart o polimerin iyi bir özünörlüğe sahip olmasıdır. Polimer iyi özünörsen amaca uygun olarak o polimer istenen şekile sokulabilir. Nguyen ve

arkadaşları, anilin ve sodyum difenilamin-4-sülfonat'tan amonyum persülfat yükseltgeni ile yola çıkarak suda çözünebilen kopolimer sentezlemiştir (Nguyen ve ark.,1994). Kolesterol oksidaz ile anilin ve pirolün kopolimerinden yola çıkarak 1-10 Mm aralığında kolesterol miktarını tayin edebilen Poly(An-co-Py)/ChO_x biyoelektrot yapılmıştır. (Solanki ve ark., 2007). Nie ve arkadaşları, İndol ve 3-metiltiyofenin elektrokimyasal olarak kopolimerini sentezlemişlerdir (Nie ve ark., 2006) .

2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

2.1. İletken Polimerler

2.1.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek en çok ilgi duyulan ve araştırılan konu olmuştur. Polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanması bu amaçla yapılan ilk çalışma olmuştur. Polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması denenen çalışmalardan birisidir. Diğer bir çalışma ise; polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak olmuştur. Bu iki çalışma, polimerlere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırmaktadır. Buna rağmen çalışmalarda hazırlanan sistemlerin iletkenlik değeri metallere göre çok düşük düzeyde kalmaktadır. Yapılan çalışmalarda polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korumakta ve sadece iletkenliği sağlayan diğer bileşen için faz işlevi yapmaktadır. İlk defa bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarda anlaşılmıştır (Saçak, 2002).

2000 yılında Kimya Nobel Ödülü'nü Alan Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa almıştır. Bu üç bilim adamı yalıtkan olarak bilinen polimerlerin, karbon atomları zincirindeki tek ve çiftli bağların yükseltgenme veya indirgenme ile değişikliğe uğratılmasıyla elektriği iletebileceğini ispatlamıştır. İyodür gibi güçlü elektron alıcıları

ile polimer katkıldığında, polimer neredeyse bir metal kadar iletkenlik kazanmaya başlamaktadır (Chiang ve ark., 1977).

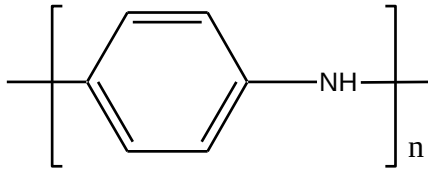
Katkılanmamış bir poliasetilenin oda sıcaklığında cis (CH)_x ve trans (CH)_x izomerleri için iletkenlik değerleri sırasıyla, 1.7×10^{-9} S/cm ve 4.4×10^{-5} S/cm' dir (Ferraro ve Williams, 1987). Poliasetilen iyodür ile katkıldığında iletkenliği 1.43×10^5 S/cm' dir. Bu değer neredeyse bakırın iletkenliğiyle aynıdır. Bu durum iletkenliğin 10^{14} mertebesinde artması demektir (Naarmann ve Theophilou, 1987).

İletken polimerlerin yüksek iletkenlik göstermesi ve diğer özellikleri bakımından yeni bir malzeme olarak ortaya çıkması, iletken polimerler üzerine olan ilgiyi artırmıştır. Poliasetilen başlangıçta pratik ve bilimsel uygulamalarından dolayı çok çalışılmıştır. Ancak poliasetilen katkılanmış halde çok yüksek bir iletkenlik gösterse de oksijen ve neme karşı dayanıklı değildir ve kolaylıkla bozunmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmalar, oksitlenmeye karşı daha kararlı olan halkalı yapıya sahip anilin, pirol, tiyofen gibi iletken polimerler üzerine yoğunlaşmıştır.

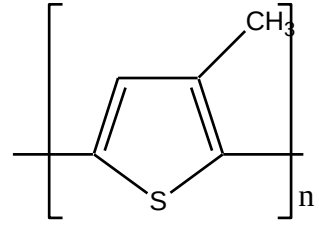
Sharma ve arkadaşları (2000), kimyasal yöntemle sentezlenen kopolimerlerin organik çözücülerde iyi çözünürlük gösterdiğini belirlemişlerdir. Nguyen ve arkadaşları (1994), anilin ve sodyum difenilamin-4-sülfonat tan amonyum persülfat yükseltgeni ile yola çıkarak suda çözünebilen kopolimer sentezlemiştir. Kolesterol oksidaz ile anilin ve pirolün kopolimerinden yola çıkarak 1-10 Mm aralığında kolesterol miktarını tayin edebilen Poly(An-co-Py)/ChO_x biyoelektrot yapılmıştır (Solanki ve ark., 2007). Nie ve arkadaşları (2006), indol ve 3-metiltiyofenin elektrokimyasal olarak kopolimerini sentezlemişlerdir.

Yeni iletken polimerler, poliasetilenen daha iyi özellikler elde edebilme umuduyla son 30 yıldır geliştirilmektedir (Tablo 2.1). Yeni iletken polimerler, politiyofen (Diaz, 1981 Tourillon ve Garnier, 1982), polifuran (Tourillon ve Garnier, 1982), polipirol (Diaz, 1979), poli-p-fenilen (Grem, 1992), poli-p-fenilen vinilen (Burroughes ve ark., 1990), polifloren (Berthelot ve Simonet, 1985) ve polianilin (PA) (MacDiarmid ve Epstein, 1989)'dir. Bunların hiçbirisi poliasetilenen daha yüksek iletkenlik göstermese de bu

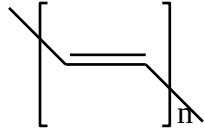
polimerler çözünebilen ve kararlı yeni yapıların sentezinde faydalı olmaktadır. Politiyofen (PTh) ve polipirol (PPy) gibi elektronca zengin heterosiklik polimerlerin p-tipi katkılama ile çok kararlı oluşu bu polimerleri en çok çalışılan polimerler yapmıştır. Politiyofen ve polipirol düşük yükseltgenme potansiyeline sahip olduğundan dolayı kararlıdır (PA>PTh>PPy). Araştırmacıların yaptığı çalışmalar sentezlenen polimerlerin iletkenliğini artıracak sentez koşulları üzerine yoğunlaşmıştır. Elde edilen polimerlerin iletkenliğini artıran en önemli etkenler; katkılamanın türü ve oranı, çözücü türü, sıcaklık ve çözelti ortamının asidik veya bazik özelliğidir. İletken polimerlerin mekanik ve ısı özelliklerini geliştirmek için, bu polimerlere farklı türdeki polimerler katılarak kompozit ve kopolimerler hazırlanmaktadır. Böylece; hem katılan polimerin mekanik özelliklerini taşıyan, hem de iletken polimerin iletkenlik değerine yakın iletkenlik gösteren polimer karışımları elde edilmektedir (Sedef, 2002).



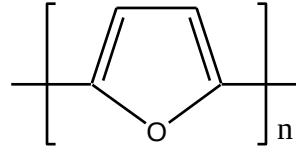
Polianilin



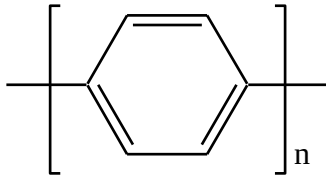
Poli(3-metiltiyofen)



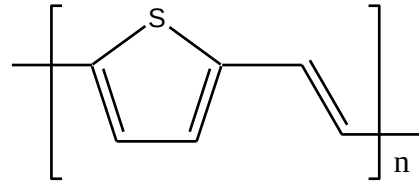
Poliasetilen



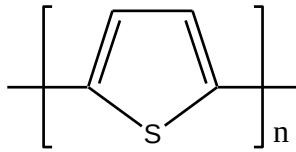
Polifuran



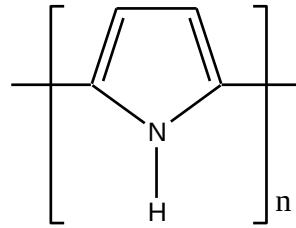
Polifenilen



Politienilenvinilen



Politiyofen



Polipirol

Şekil 2.1. En çok üzerine araştırma yapılan bazı iletken polimerlerin kapalı formülleri

2.1.2. Polianilinin Özellikleri

1980 öncesi çok sayıda araştırmacı, anilini yükseltgeyerek polianilin elde etmişlerdir. Fakat bu çalışmaların bir çoğu yorumlanamamış ve kesin olmayan sonuçlar verilmiştir. Polianilin ile ilgili yol gösterici ilk çalışma Jazefowicz ve arkadaşları tarafından yapılmış, daha sonra da değişik elektrokimya çalışma grupları tarafından bir çok problem çözülebilmiştir (Bard et al., 1985 ; Mac Diarmid et al., 1985 : Genies et al., 1985). Polianilin ile ilgili çalışmaların büyük bir kısmı sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Sulu ortamda +0.7 V' dan daha yüksek gerilimlerde bozunarak kinon türü ürünlere dönüşmesi nedeniyle son zamanlarda polianilin eldesi susuz ortamda gerçekleştirilmiştir (Pekmez, 1992). Pekmez ve arkadaşları susuz ortamda elektropolimerleşme ile polianilin elde etmişler ve ayrıca polianilin oluşumunun p-aminodifenilamin gibi bir ara ürün üzerinden gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Bu bileşiğin elektrokimyasal davranışları detaylı olarak incelenmiş ve polianilinin elektropolimerleşme mekanizmaları aydınlatılmıştır (Pekmez vd., 1993). Ayrıca bu çalışma grubu, polianilinin eldesinde susuz asit, hidrojen gazı, baz ve anilin monomerinin etkisini inceleyerek polimerleşme için optimum şartları belirlemişlerdir (Pekmez vd., 1993).

150 yıl önce ilk kez Runge tarafından elde edilmiş olan polianilin, daha sonra Fritzche tarafından anilin siyahı olarak isimlendirilmiş ve analiz edilmeye çalışılmıştır (Fritzche, 1940; Genies ve ark., 1990).

1862 yılında H. Letheby iletken polimer olan polianilini, anilinin sülfirik asit ile oksidasyonu sonucunda elde etmiştir. 1970'lerden önce inorganik patlayıcı bir polimer olan polisülfüritin (SN)_x, çok düşük sıcaklıklarda (T_c= 0.26 K) süper iletken özellik gösterdiği belirlenmiştir (Özaslan, 2004). 1971 yılında, poliasetilen filmlerinin iyot ile katkılanması sonucunda, katkılama konsantrasyonuna bağlı olarak poliasetilen filmlerinin metalik veya yarı iletken özellikler gösterdiği saptanmıştır (Uzun, 2006).

2.1.3. Polipirolün Özellikleri

Pirol kaynama noktası 130⁰C yoğunluğu 0, 948 g/mL olan kokulu renksiz sıvıdır. Mineral asitleri ile çabucak polimerlesir. Pirol aromatik bileşiktir ve deneysel rezosans enerjisi 22-27 kcal/mol'dür.

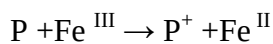
Pirol suda az çözünür. (8g pirol, 100g suda) fakat organik çözücülerde çok miktarda çözünür. Pirol alkali iyonlarla çözünmez. Polimerizasyonla birlikte asit içinde yavaş çözünür. Runge 1834 yılında ilk defa proteinlerde, kemik yağlarından elde edilen ürünlerde pirolün varlığından bahsetmiştir.

2.1.3.1. Pirolün Türevleri

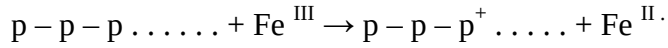
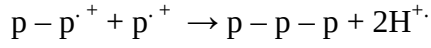
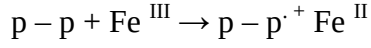
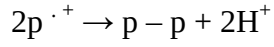
N vinil –2- pirolidon çok yönlü vinil monomerleridir. Diğer monomerlerle homo ve kopolimerizasyon olabilir. N vinil –2- pirolidonun fazla miktarı kopolimerin özelliğine etki eder. Genellikle istenen özellikler 1-20 % kopolimer içinden en azından çıkarılır.

2.1.3.2. Polipirol

Polipirolün uzun geçmişine rağmen yükseltgen kimyasal polimerizasyonda elde edilen polimerin yapısı ve polimer hiçbir ortamda çözünmediği için bilinen yöntemlerle karakterize edilemediğinden polimerizasyon mekanizması iyice belirlenememiştir. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonunun ilk adımının anot yüzeyinde oluşan ve stabil olmayan pirol radikal kation olduğu literatürde bilinmektedir (Chao, 1988).



Çözeltideki polimerizasyonda bir oksitleyici ile daha sonra dimerleşerek, polimerleşen pirol(P) ve oksidant Fe(III) konsantrasyonuna bağlı olarak kation oluşumu üzerinden yürür.

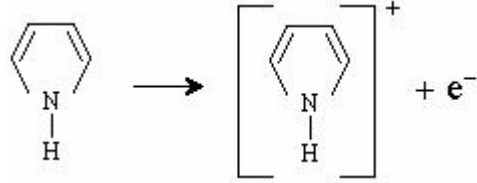


Heterosiklikpolimerlerden elektrik iletkenliği fazla olan örneklerden biride polipiroidür. (ppy) bazı raporlarda polimerizasyonda yükseltgen metal tuzlarının kullanıldığı söylenmektedir (Saraç ve ark, 1994).

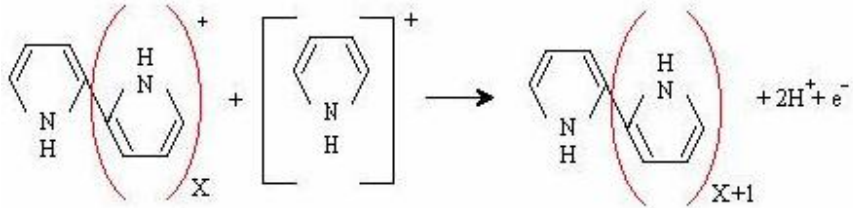
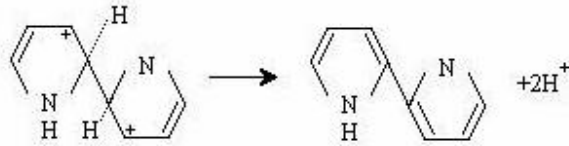
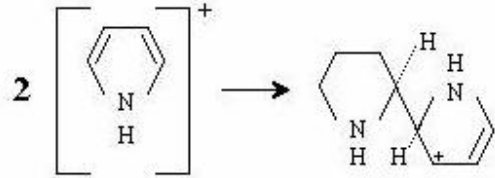
Pirolün kimyasal sentezi yanı sıra elektrokimyasal sentezi de uzun yıllardan beri bilinen bir yöntemdir. Sulu ya da susuz ortamda elektrokimyasal çalışma olasılığı, kimyasal olarak sentezlenen polipiroiden daha yüksek iletkenlik gösteren filmler sentezlenebilmesi ve elde edilen polimer filmin yarı iletkenlerin korozyonunu azaltma avantajı elektrokimyasal senteze ilgiyi arttırmıştır. Yalnız elde edilen 14 polipirol sert ve kırılgandır ve bu zayıf mekanik özellikler onun uygulama alanlarında kullanım potansiyelini düşürür.

2.1.3.3. Pirolün Yükseltgen Polimerizasyonunun Mekanizması

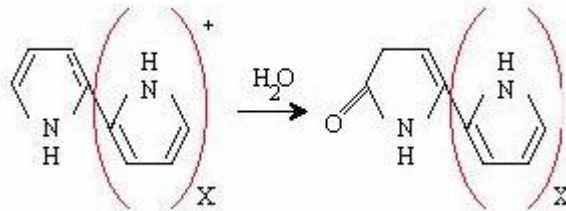
Başlama



İlerleme



Sonlanma



Şekil 2.2. Pirolün kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma

2.1.4. Kompozitler

Son yıllarda, polimerlerin kullanım alanlarının yaygınlaşması, polimerlerle ilgili çalışmaları hızlandırmıştır. Bu sebepten, bilim adamları yeni polimerlerin araştırılıp sentezlenmesinden ziyade mevcut polimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmışlardır. Bu amaçla farklı monomerlerden çıkarak kopolimerler ya da kompozitler sentezlenmişlerdir.

İki veya daha fazla sayıdaki aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelere “Kompozit malzeme” denir. Başka bir deyişle zayıf yönünü düzelterek üstün özellikler elde etmek amacı ile bir araya getirilmiş değişik tür malzemelerden veya fazlardan oluşan malzemeler olarak da adlandırılabilir.

Bu duruma bir örnek olarak, doğal kauçuğun içerisine pamuk lifleri katılarak üç tabakadan oluşturulan kompozit malzeme olan yağmurluğu verebiliriz. Bu kompozit malzemede kauçuk su geçirmezliği sağlarken, pamuk tabakaları da yağmurluğu rahatlıkla giyilebilecek bir hale getirmiştir.

Kompozit malzemelerle ilgili ilk çalışmalar 1900’lerin başında termoset fenol polimerinin içerisine parçacık veya lif formunda güçlendirici malzemelerin konmasıyla başlamıştır. İkinci dünya Savaşı yıllarında özellikle İngilizler tarafından kompozitlerle ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. İkinci dünya Savaşından sonra kompozitlerdeki ilk gelişmeler, cam ile güçlendirilmiş plastikler üzerine olmuştur. Günümüzde kompozitler, çok sayıdaki yeni gelişme ve değişik uygulamaların vazgeçilmez malzemesi konumuna gelmiştir. Örneğin, beton bir kompozit malzemedir. Çimento ve kumdan yapılır ve çoğunlukla dayanımını artırmak için içerisine çelik çubuklar katılır. Polimer kompozitler yüksek mukavemet, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunarlar. Ayrıca kompozit malzemeler dayanıklılık ve sertlik yönünden metallerle yarışabilecek olmasına rağmen

çok daha hafiftirler. İletken polimerlerin ve polimer kompozitlerin sentezi ve karakterizasyonuna yönelik pek çok çalışma yapılmaktadır.

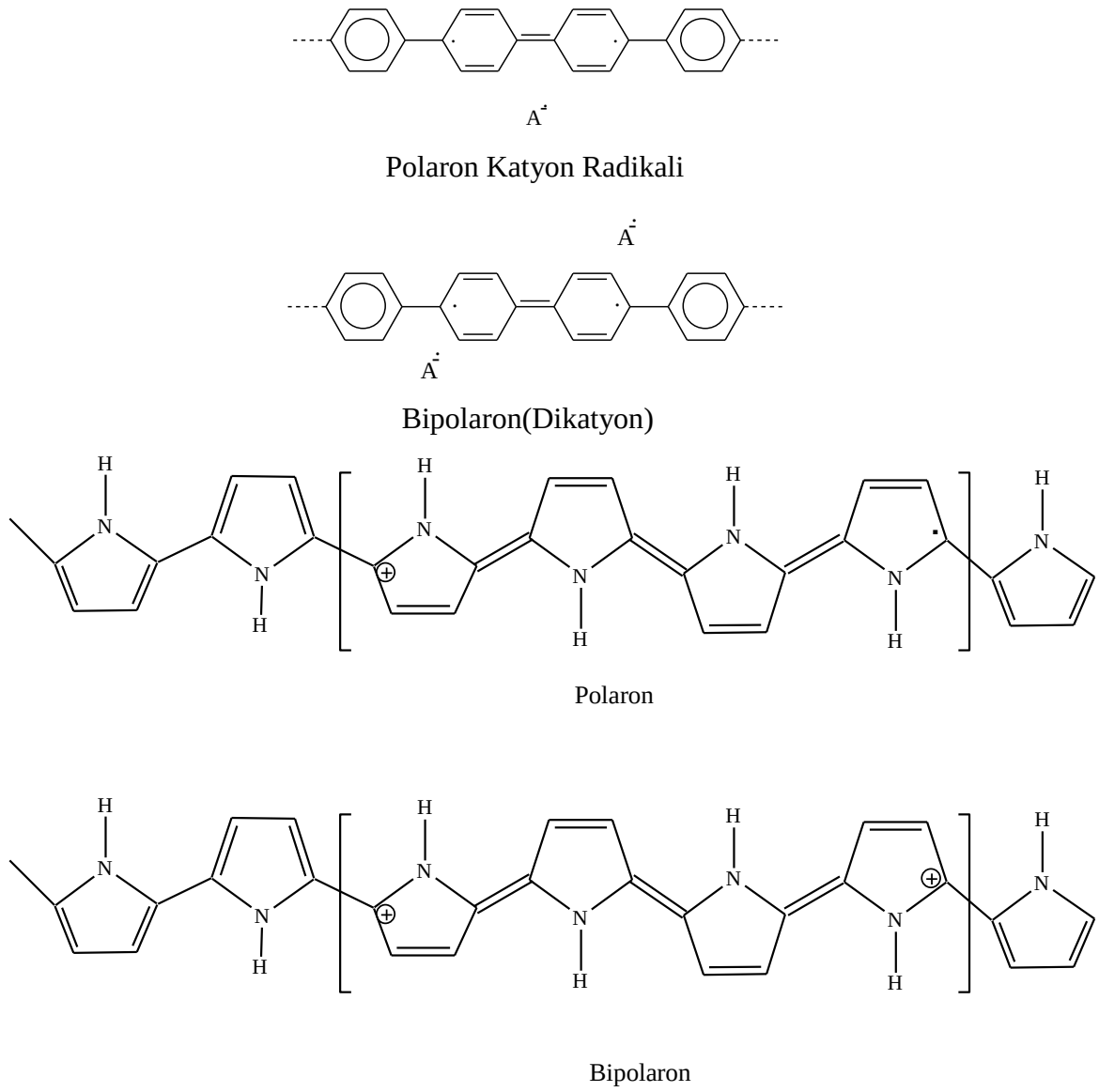
2.1.5. İletken Polimerlerin Yapısı

Polimer örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerlere iletken polimerler denilmektedir. Polimerlerde iletkenliğin sağlanabilmesi için polimerin ana zincirinde konjuge çift bağların bulunması gerekmektedir. Bu bağlar sayesinde elektronların zincir boyunca taşınması sağlanmaktadır. Sadece konjugasyon ile yüksek derecede iletkenlik elde etmek mümkün değildir. İletkenliğin artırılması için polimer örgüsüne elektron vererek elektron yoğunluğu artırılır veya elektron alarak polimer yapısında artı (+) yüklü boşluklar oluşturulur. Oluşan bu artı (+) yüklü boşluklara başka bir yerden atlayan elektronlar, geldiği yerde de artı yüklü boşluklar oluşturmaktadır ve bu işlemin polimer zinciri boyunca devam etmesiyle elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır. Bu işleme dop etme veya doplama denilmektedir (Saçak, 2002).

2.1.5.1 İletken Polimerlerde Yapısal Kusurlar

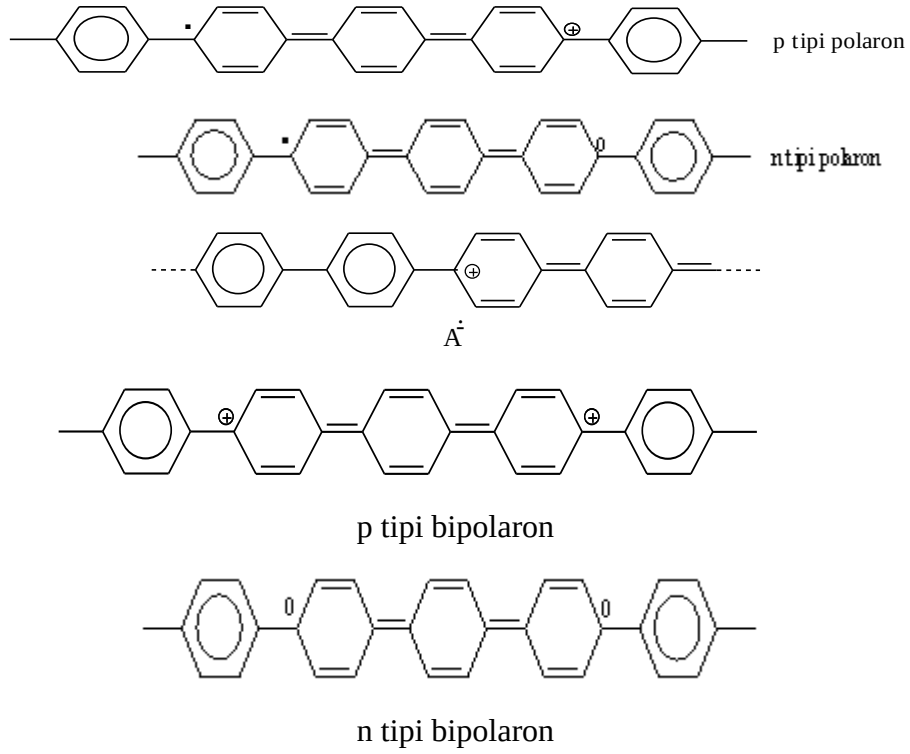
Katkılama işlemiyle polimerden bir elektron alınarak polaron yapısı oluşturulur. Polarondan ikinci bir elektronun koparılmasıyla bipolaronlar meydana gelir. Polaron ve bipolaronların hızlı hareket etmesi katkı maddesinin miktarının artırılması ile sağlanmaktadır. Katkılama ile polimerde soliton denilen hata merkezleri de oluşabilmektedir. Solitonun spini olup yükü sıfır ise nötral soliton, spini sıfır olup yükü olan solitona ise yüklü soliton denir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron iletimi, polimer zincirinde yer alan solitonun kendisine yakın zincirdeki yüklü polaronla etkileşip, elektronun etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlaması sonucu sağlanmaktadır.

Şekil 2.3’de polipirol ve poli-p-fenilen için polaron ve bipolaron yapılarının bazı örnekleri verilmiştir.



Şekil 2.3. Polaron ve bipolaron oluşumu

Pratikte polipirolün n- tipi katkılanması kararlı olmadığı için yukarıdaki yapılar elde edilememektedir.



Şekil 2.4. Poli -p-fenilen'in polaron ve bipolaron yapıları

İletken polimerlerin çoğunda iki yaygın geometrik yapı vardır. Bunlardan biri benzonoid diğeri ise kinoidtir. Kinoid yapı genellikle yüksek enerji düzeyine sahip olduğu için benzonoid yapı kinoid yapıdan daha kararlıdır.

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri *homopolimer*, iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise *kopolimer* olarak adlandırılırlar. Gerçi kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak *rastgele (random) kopolimeri* oluştururlar. Bununla beraber, alternatif, blok, graft ve steroblok kopolimerler bu kuralın dışındadır. *Alternatif kopolimerde* monomer birimleri birbiri ardına gelir. *Blok kopolimer* farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. *Graft kopolimer* ya da diğeri bir deyimle *aşı kopolimer* ise asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer içerir.



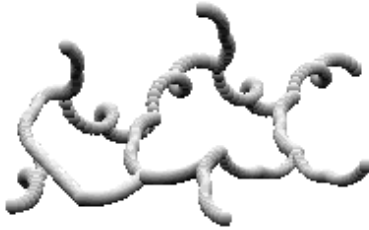
Doğrusal(Lineer) Polimer

(A)



Dallanmış(Branched)
Polimer

(B)



Ağ(Network) Polimer

(C)

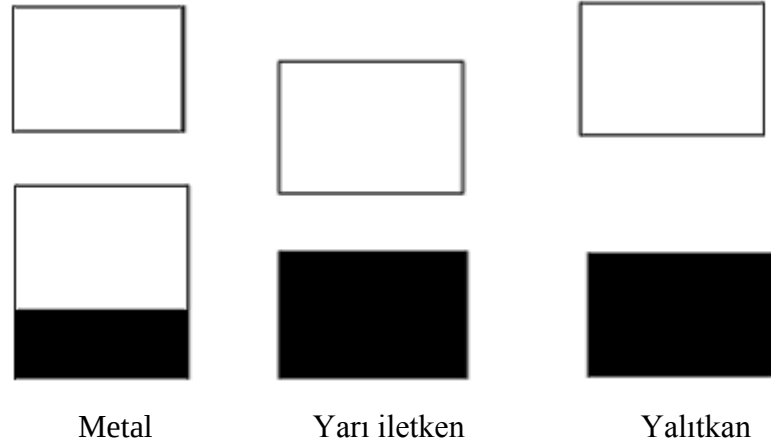
Şekil 2.6. Polimer Moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri

2.2.1. Maddelerin İletkenliğe Göre Sınıflandırılması

Maddeler oda sıcaklığındaki iletkenlik özelliklerine göre üç kategoride sınıflandırılırlar. Bunlar; yalıtkan, yarı iletken ve iletkendir.

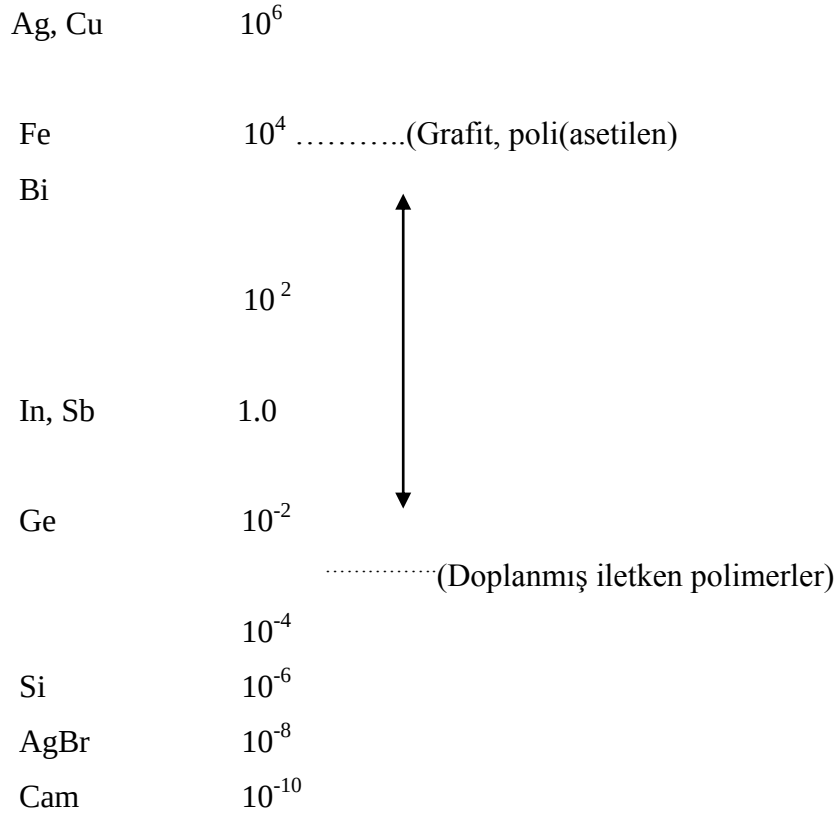
Şekil 2.7' de gösterilen iki band arasında var olan ve genellikle E_g olarak gösterilen aralık yasak enerji aralığı olarak isimlendirilir. Eğer aralık 10 eV'tan büyükse, elektronların iletkenlik bandına geçmesi zordur ve oda sıcaklığında yalıtkan olarak isimlendirilirler. Eğer aralık 10 eV'tan küçükse, elektronlar değerlik banttan iletkenlik bandına termal uyarma, titreşimsel uyarma ya da fotonlarla uyarma gibi yollarla geçirilebilirler. Bu özellikleri taşıyan maddeye yarı iletken denir. İnorganik yarı iletkenlerde iletkenliğin meydana gelmesi için, elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına harekete geçirilir. Normalde oda sıcaklığındaki termal uyarma böyle inorganik

yarıiletkenlerin çoğunda çok az iletkenliğe neden olmaktadır. Uygun şekilde yükseltgenerek ya da indirgenerek katkılanan iletken polimerler de sahip oldukları Π konjugasyonundan dolayı yarı iletken sınıfına girmektedir.



Şekil 2.7. Bant aralıkları bakımından üç iletkenlik sınıfının şematik olarak gösterimi

Polimerlerde bağ meydana gelirken iki yeni enerji düzeyi oluşmaktadır. Bunlar bağ ve antibağ enerji düzeyidir. Molekül büyüdükçe bağ ve antibağ enerji düzeylerinin sayısı artarak bir noktadan sonra sürekli görünümde olan bantlar meydana gelmektedir. Bu bantlara değerlik (valens) ve iletkenlik bandı denir. İletken polimerde üst üste çakışan Π bantları valens bantlarını oluştururken, Π^* bantları ise iletkenlik bantlarını oluşturur. İletken polimerlerin çoğunda band aralığı genellikle 1 eV'dan daha büyüktür. Eğer bu aralık yok olursa, değerlik bantları ile iletkenlik bantlarının üst üste çakışması söz konusu olur ve metalik iletkenlik meydana gelir. Isı, ışık yada katkılama ile değerlik bandından iletkenlik bandına elektronların geçmesiyle polimerlerde iletkenlik meydana gelir. Bazı polimerlerin ve farklı maddelerin iletkenlik değerleri Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Çeşitli maddelerin karşılaştırmalı iletkenlik değerleri (S/cm)
(Chandrasekhar, 1999)

2.3. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerleri sentezlemek için kullanılan en yaygın 2 yöntem:

- Kimyasal polimerizasyon
- Elektrokimyasal polimerizasyon

2.3.1. Kimyasal Polimerizasyon

Bu yöntemde polimer uygun bir çözücünde çözüldükten sonra yükseltgen veya indirgen bir kimyasal ile etkileştirilerek polimer elde edilir. Elde edilen ürünün saf olmaması ve

reaksiyonun yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi bu yöntemin dezavantajıdır (Kutaniş, 2002).

Kimyasal polimerizasyon, çözünebilen ve kolay işlenebilir iletken polimer sentezi bakımından elektrokimyasal polimerizasyondan daha avantajlıdır. İletken polimerlerin kimyasal polimerizasyonu ve elektrokimyasal polimerizasyonunun aynı olduğu ancak sentezlenen polimerlerin morfolojisinin farklı olduğu önerilmektedir (Özaslan, 2004; Uzun, 2006).

Bu yöntemde kullanılacak olan katkı maddesi ve katalizörün elde edilecek polimerin iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Poli(p-fenilen)'in sentezinde katkı maddesi olarak CuCl_2 ve katalizör olarak AlCl_3 'ün kullanılması sonucunda elde edilen polimer elektriksel iletkenlik göstermemiştir. Ancak katkı maddesi olarak AsF_5 veya Li gibi maddelerin kullanılması ile 0,3-500 S/cm arasında değişen iletkenlik değerleri bulunmuştur (Kutaniş, 2002). Pirolün FeCl_3 -metanol ortamında kimyasal polimerizasyonunda yaklaşık 200 S/cm iletkenlik gösteren polipirol sentezlenmiştir (Machida ve ark., 1989; Kutaniş, 2002).

Monkman ve ark. (1991), elektrokimyasal polimerizasyonla üretilen polianilinin kimyasal olarak üretilenden düşük moleküler ağırlığa ve daha düşük elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu önermiştir.

2.3.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, çözücü, monomer ve destek elektrolitten oluşan çözeltiye daldırılmış elektroda dışarıdan bir potansiyel uygulanarak çözünen monomerin yükseltgenmesiyle radikal katyonların oluşumunu kapsamaktadır.

Bu yöntem elektriksel olarak iletken konjuge polimerler ve düzgün polimer filmler hazırlamak için bir standart yükseltgeme metodudur (Uzun, 2006). Bu yöntemde, zincir büyümesini katalitik olarak elektrot başlatmaktadır (Kutaniş, 2002).

Polimer oluşumu ilk yükseltgenmeden sonra iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, bir monomer katyon radikali nötral monomerle birleşmekte ve ikinci yükseltgenme sonrasında iki proton kaybıyla bir nötral dimer oluşmaktadır (Asavapiriyonont ve ark., 1984). İkinci basamakta ise, nötral dimer oluşumunu sağlayan iki proton kaybından sonra iki katyon radikalının birleşmesini kapsamaktadır (Genies ve ark., 1983). Nötral dimerin yükseltgenmesi ile bu işlem bir elektroaktif polimer film elektrot üzerinde birikene kadar tekrarlanmaktadır (Uzun, 2006).

İletken polimerler üzerine yapılan çalışmalarda H_2SO_4 ortamında platin elektrot yüzeyinde pirolün anodik yükseltgenmesi ile polipirol elde edilmiştir (Kutaniş, 2002).

Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemlerinde de polimerleşme tepkimesi radikalik katılma tepkimesidir ancak kısmen de olsa kondenzasyon tepkimeleri de meydana gelmektedir.

2.4. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerlerden polipirol ve polianilin organik metal olarak adlandırılmaktadırlar ve iletkenlikleri açısından polimerler içerisinde önemli yer teşkil etmektedirler. Toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılan polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi polimerlerin iletken olduğu bilinmektedir (Saçak, 2002).

Ana bileşeni polipirol olan lifler, polipirol ve polianilin kaplı karbon tozları, polipirol kaplı lifler ticari ürünlere örnek olarak verilebilir. Yarı iletken çipler, sensörler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, düz televizyon ekranı, güneş ışığı paneli, antistatik kaplama, transistör ve diod iletken polimerlerin diğer kullanım alanlarıdır (Saçak, 2002).

İletken polimerlerin en önemli uygulama alanlarından biri doldurulabilir pillerdir. Doldurulabilir pillerde katot, anot veya aynı pilde hem anot hem de katot elektrot

malzemesi olarak iletken polimerler kullanılabilmektedir. Metallerin anot, yükseltgenmiş polimerlerin ise katot elektrot malzemesi olarak kullanıldığı piller en çok tercih edilenlerdir. Bu tür pillerde, poliasetilenin iletkenliği yüksektir fakat havada bozunması ve termal kararlılığının az olması nedeni ile daha kararlı olan politiyofen, polipirol ve polianilin tercih edilmektedir (Uzun, 2006). Metallerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı doldurulabilir piller (kurşun-asitli akü) iletken polimerlerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı pillere göre daha ağır ve daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu yüzden iletken polimerlerin kullanıldığı piller tercih sebebidir. Ancak bu pillerde polimerlerin aşırı yükseltgenme ile bozunması istenmeyen bir durumdur (Uzun, 2006). İletken polimerlerin bir diğer kullanım alanı ise çiplerdir. Bu çipler marketlerde elektronik fiyat etiketi, çamaşır makinelerinde kıyafetlerin tanınmasını sağlayan elektronik markalar ve havaalanlarında elektronik etiket olarak kullanılmaktadır. Kullanılan bu çipler; karmaşık işlemler, yüksek sıcaklık, vakumlu ortamlar ve pahalı işlemler gerektirmeden üretilmektedirler (Özaslan, 2004).

Bu kullanım alanlarının dışında antistatik maddesi olarak, piezoelektrik üreticileri, hafıza elemanı, elektromanyetik perdeleme, elektrokromik devrelerde, elektronik alet yapımında (diod, transistör), kimyasal sensör (pH, O₂, alkole duyarlı) elektrokatalizör, fotoelektrokromik devrelerde, fotovoltaiik devrelerde ve kontrollü ilaç salınması gibi değişik alanlarda da kullanılmaktadır (Can, 1997; Özaslan, 2004).

İletken polimerler üzerine çeşitli alanlarda yapılan çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalardan bazıları: *sensör yapımında*; gaz sensörü (Martin ve ark., 1993; Kincal ve ark., 1998; Kemp ve ark., 1999), pH sensörü (Talaie, 1997), biyosensör (Vidal ve ark., 1999), *elektronik devrelerde*; p-n eklemleri, transistör ve bilgi depolamak için hafıza elemanı (DRAM) (Özaslan, 2004), ışık yayan diyotlar (LED) (Liu ve ark., 1997), mikroişlemciler, Schottky diyonu (Bantikasegn ve Inganäs, 1997; Bozkurt ve ark., 1997; Nguyen ve Potje-Kamloth, 1999), *elektrik devrelerinde*; yeniden doldurulabilir polimerik piller (Mac Diarmid ve ark., 1987; Naoi ve ark., 1987; Geniès ve ark., 1989), fotokorozyonların önlenmesinde, amperometrik tayinlerde, elektrokataliz olarak ve televizyonlarda ekran malzemesi olarak (Özaslan, 2004), iletken teller (Jérôme ve ark., 1999), antielektrostatik kaplamalar (Özaslan, 2004) olarak sıralanabilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan pirol (%98, Aldrich) ve anilin (%98, Aldrich) kullanılmadan önce vakum altında distillenmiştir ve asetonitril içerisinde belli derişimlerde çözeltiler hazırlanarak 0 °C’ de karanlıkta saklanmıştır. Asetonitril (99.9%, Merck), periyodik asit (98%, Sigma-Aldrich), hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada UV- görünür bölge spektrumları JASCO V-530 spektrofotometresi, FTIR spektrumları JASCO FTIR 430 spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır. İletkenlik değerleri four-probe tekniği kullanılarak ölçülmüştür. DC iletkenlik ölçümleri Hewlett Packard 4192A Impedance Analyzer cihazı kullanılarak alınmıştır.

3.2.1. Kopolimerlerin Sentezlenmesi

Pirol ve anilin monomerlerinden periyodik asit (H_5IO_6) yükseltgeni kullanılarak HBF_4 ‘lü ortamda polimerler sentezlenmiştir. Sentezleme işlemleri aşağıda verilen prosedürlere göre gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.1. H_5IO_6 ile Polipirol Sentezi

100 ml’lik behere 5 mmol pirol , 5 mmol HBF_4 ve 5 mmol H_5IO_6 ilave edilerek karıştırılmış ve karışım 24 saat beklemeye bırakılmıştır. Daha sonra oluşan polimer mavi bant süzgeç kağıdıyla süzölmüş ve asetonitril ile yıkanarak vakumlu desikatörde kurutulmuştur. Polimerler azot atmosferinde muhafaza edilmiştir.

3.2.1.2. H_5IO_6 ile Polianilin Sentezi

100 ml'lik behere 5 mmol anilin, 5 mmol HBF_4 ve 5 mmol H_5IO_6 ilave edilerek karıştırılmıştır ve 24 saat beklemeye bırakılmıştır. Daha sonra oluşan polimer mavi bant süzgeç kağıdıyla süzölmüş ve asetonitril ile yıkanarak vakumlu desikatörde kurutulmuştur. Polimerler azot atmosferinde muhafaza edilmiştir

3.3. İletkenlik Ölçümü İçin Örneklerin Hazırlanması

Kopolimer örnekleri 15 ton basınç altında preslenerek 1 cm çapında saf kopolimer peletleri haline getirildi. Örnek ile iletkenlik ölçümü aletinin altın kaplı dört ucu sıkıştırılarak kontak bağlantısı yapıldı. Her bir kopolimer için, potansiyel düşüşün ölçümünde en azından on farklı akım değeri kullanıldı. Daha sonra pelet kalınlıkları ölçüldü.

3.4. Four Probe Tekniğı ve İletkenliklerin Ölçümü

Kuru iletkenlik ya da elektriksel direnç dörtlü uç yöntemi ile alternatif akım (a.a) veya doğru akım (d.a) uygulanarak ölçölür. Bu yöntemde dört uç, iletkenliğı ölçölecek olan örneğın düzgün yüzeyine yerleştirilir. Eşit uzaklıkta bulunan bu dört ucun iki dış uçları arasındaki örneğde d.a. veya a.a. uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnci ile orantılı olarak gerilim düşmesine neden olur ve içteki iki uç arasından gerilim farkı okunur. D.a. dörtlü uç ölçüm tekniğinde ölçüm sinyalinin dış etkenlerden etkilenmemesi için kontak bağlantı dirençlerinin minimum düzeyde tutulması gerekir. A.a. dörtlü uç ölçüm tekniğinde ise referans sinyali ile ölçüm sinyali arasındaki fark alınarak örnekteki gerilim düşmesi (ΔV) ölçöldüğünden güröltü, ısısal değışmeler ve kontak direnci gibi dış etkenler ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle ölçüm sinyali tüm dış etkilerden arındırıldığından daha düşük voltaj değerlerini ölçmek mümkün olmaktadır.

Uygulanan akım ve okunan gerilim farkı değerleri kullanılarak iletkenlik şu eşitlikten bulunabilir:

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \cdot \frac{I}{V \cdot d} = 0,22 \cdot \frac{I}{V \cdot d}$$

V: gerilim farkı (volt)

İ: örneğe uygulanan akım (Amper)

d: örneğin kalınlığı (cm)

Burada iletkenlik $\text{ohm}^{-1}/\text{cm}$ olarak bulunur. ohm^{-1} , Siemens (S) olarak gösterilir ve iletkenlik birimi S/cm olarak kullanılır.(Can, 1997)

3.5. FTIR Ölçümleri İçin Örneklerin Hazırlanması

Öncelikle çok az miktarda kopolimer örnekleri ile 100 mg KBr havanda karıştırılarak öğütüldü ve daha sonra elde edilen homojen karışım $5\text{-}10 \text{ ton/cm}^2$ 'lik basınç ile preslenerek ince pelletler oluşturuldu ve bu pelletlerin FT-IR spektrumları alındı.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

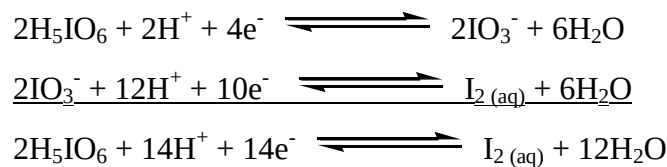
Bugüne kadar iletken polimerlerin kimyasal sentezi ile ilgili yapılan çalışmalarda değişik yükseltgenler kullanılmıştır. Monomerlerin kimyasal polimerizasyonunda kullanılan yükseltgenlerin bazılarında beklenen verim alınmış, bazılarında ise alınamamıştır. Bu çalışmada proton asidi olan periyodik asit (H_5IO_6) yükseltgeni seçilmiştir. Periyodik asit yükseltgeni ilk defa Can ve grubu tarafından kullanılıp literatüre kazandırılmıştır.

4.1. UV-Görünür Bölge Spektrometre Çalışmaları

4.1.1. H_5IO_6 Yükseltgeni ile Polianilin Sentezi

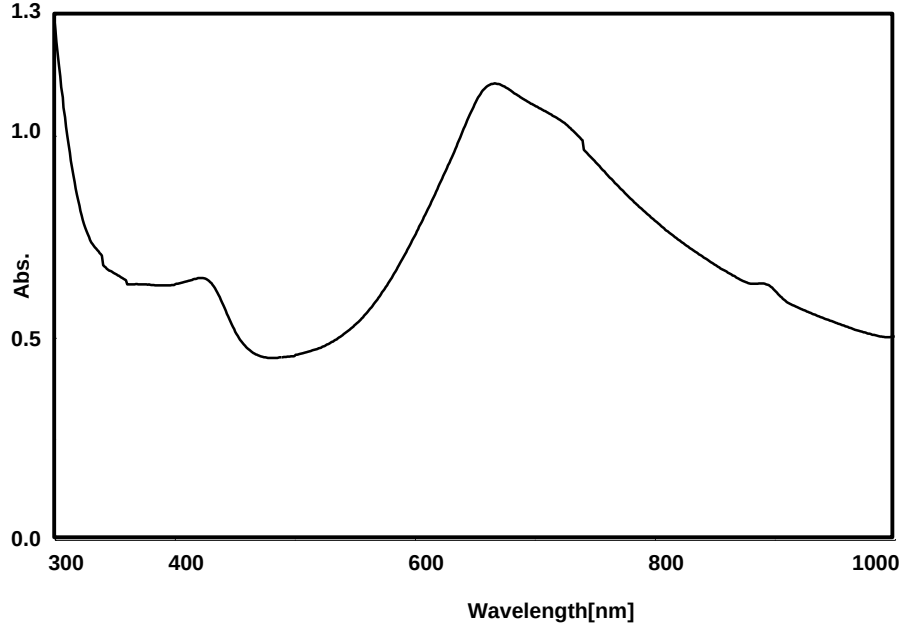
Periyodik asit H_5IO_6 sulu ortamda $K_{a1} = 2.0 \times 10^{-2}$ ve $K_{a2} = 5 \times 10^{-8}$ olmak üzere iki iyonlaşma sabiti bulunan bir asittir. Sulu ortamda çözünemediği gibi susuz asetonitril içerisinde de çözünbilmektedir. Yapılan literatür çalışmaları, bugüne kadar H_5IO_6 yükseltgeninin iletken kopolimerlerin kimyasal sentezinde yükseltgen olarak hiç kullanılmadığını göstermiştir.

H_5IO_6 'nın indirgenme reaksiyonları aşağıda verildiği gibidir (Skoog ve ark.,1996).



Toplam tepkimeden de görüldüğü gibi H_5IO_6 1 mol başına 7 elektronlu bir yükseltgendir. Bu 1 mol yükseltgenin 7 mol monomeri yükseltmeyecek anlamına

gelmektedir. Bu özellikten dolayı bu yükseltgen diğerleri ile karşılaştırıldığında diğerlerinden oldukça üstün bir özelliğe sahiptir.

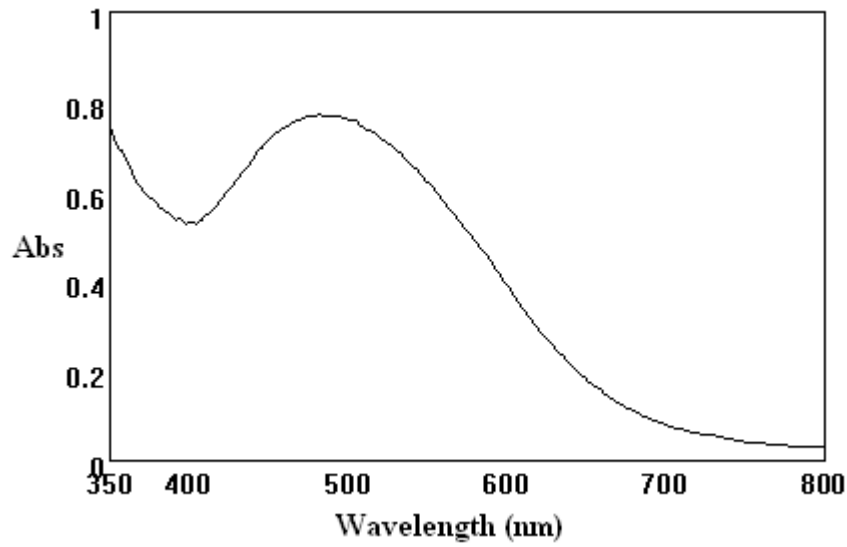


Şekil 4.1. Anilin üzerine H₅IO₆ ilavesiyle elde edilen UV- görünür bölge spektrumu

H₅IO₆'nın indirgenmesi ile organik polimerizasyon ortamında IO₃⁻ ve I₂ ürünleri oluşmaktadır. Anilinin kimyasal polimerizasyonunda KIO₃ yükseltgen olarak kullanıldığına göre (Rodrigues and De Paoli, 1991) H₅IO₆'nın indirgenme reaksiyon ürünlerinde olan IO₃⁻ da anilinin yükseltgenmesine neden olmaktadır. Bu yükseltgenme ile IO₃⁻ organik ortamda çok iyi çözünebilen I₂'ye dönüşecektir. Tepkimeye girmeyen H₅IO₆, indirgenme reaksiyonları ile oluşan IO₃⁻ ve I₂ safsızlıkları polimerizasyon ortamından kolaylıkla asetonitril çözeltisiyle yıkanarak uzaklaştırıldığı için sentezlenen polianilin polimerinin iletkenliği ölçülmüştür. Polianilin için ölçülen bu iletkenlik değeri literatürde verilen değerlere göre oldukça yüksektir (Toshima et al., 1995). Polianilinin kimyasal olarak sentezinde kullanılan yükseltgenler iletkenlik değerleri açısından karşılaştırıldığında (Toshima et al., 1995) susuz ortamda gerçekleştirilen kimyasal polimerizasyon için H₅IO₆ yükseltgeninin çok iyi bir yükseltgen olduğu söylenilebilir.

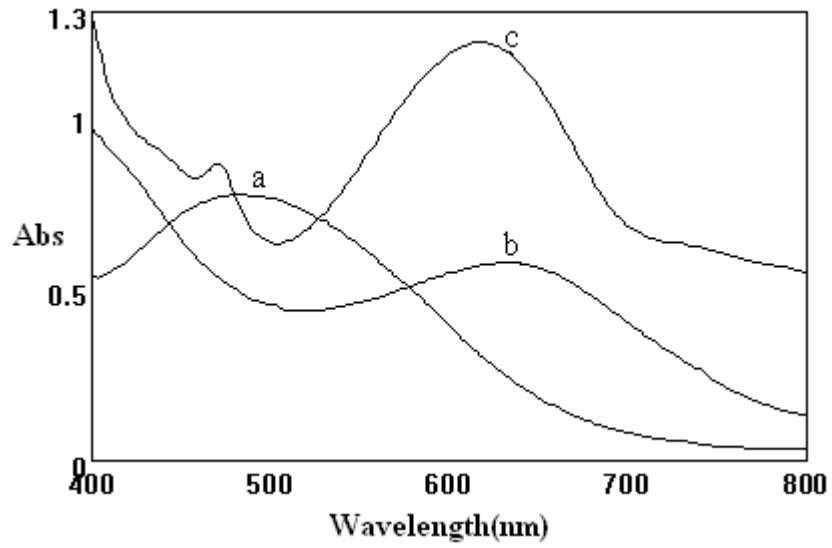
4.1.2.H₅IO₆ Yükseltgeni ile Polipirol Sentezi

Pirolün kimyasal polimerizasyonuna periyodik asidin yükseltgen olarak etkisini araştırmak için 1:1 oranda pirol ve H₅IO₆ içeren asetonitril çözeltisinin UV- görünür bölge spektrumları alınmıştır (Şekil 4.2.). H₅IO₆ yükseltgeni kullanılarak sentezlenen polipirol oligomerlerine ait absorpsiyon bandı 791 nm civarında gözlenmiştir. Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi, bu absorpsiyon bandı pirol oligomerlerinin uzun bir konjugasyona sahip olduğunu göstermektedir.

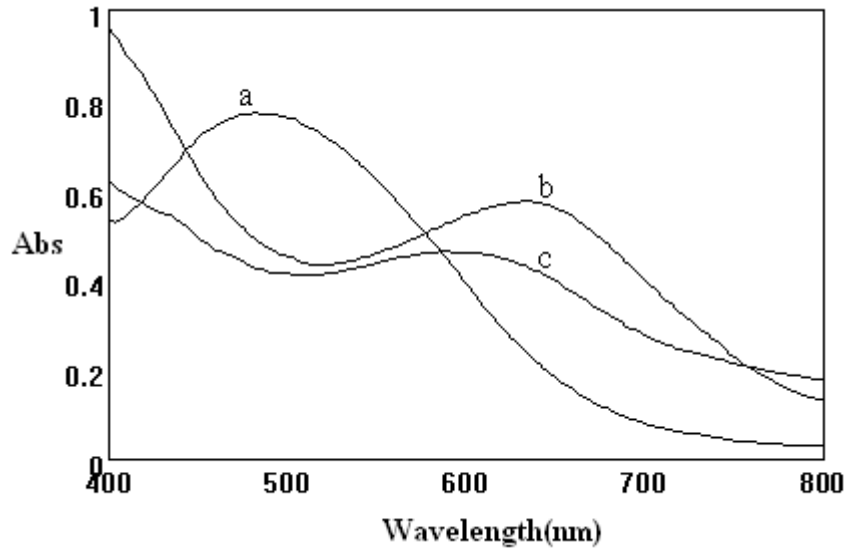


Şekil 4.2. Pirol üzerine H₅IO₆ ilavesiyle elde edilen UV- görünür bölge spektrumu

H₅IO₆ yükseltgeninin pirolün kimyasal polimerizasyonu için iyi bir yükseltgen olduğu söylenebilir ancak bu yükseltgen kullanılarak sentezlenen polimerin iletkenliği de ölçülememiştir.



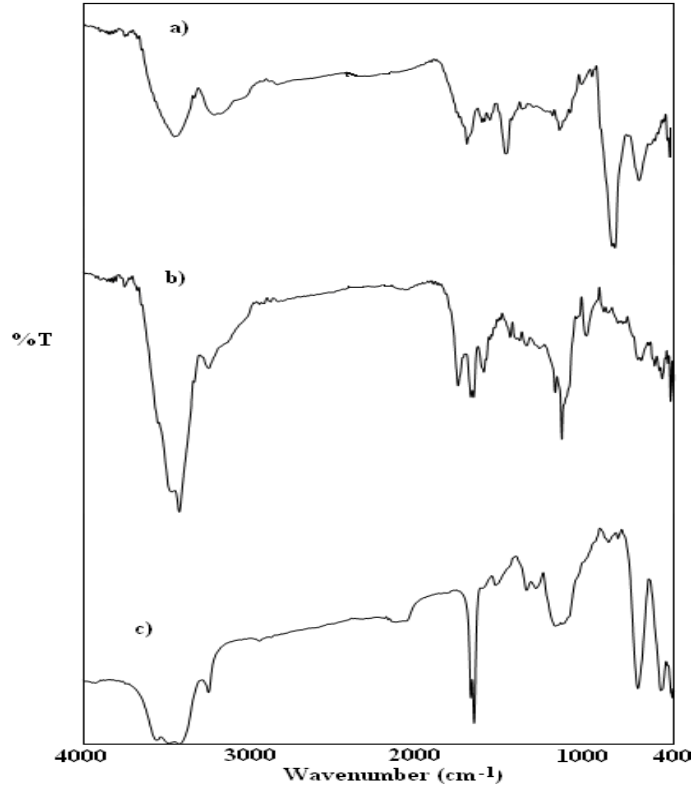
Şekil 4.3. (a) pirol-HBF₄-H₅IO₆, (b) anilin-HBF₄-H₅IO₆, (c) anilin-pirol-HBF₄-H₅IO₆ (anilin ağırlıklı 3:1:1:7) içeren asetonitril çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.4. (a) anilin-HBF₄-H₅IO₆, (b) pirol-HBF₄-H₅IO₆, (c) anilin-pirol-HBF₄-H₅IO₆ (pirol ağırlıklı 1:3:1:7) içeren asetonitril çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.

4.2. FT-IR Çalışmaları

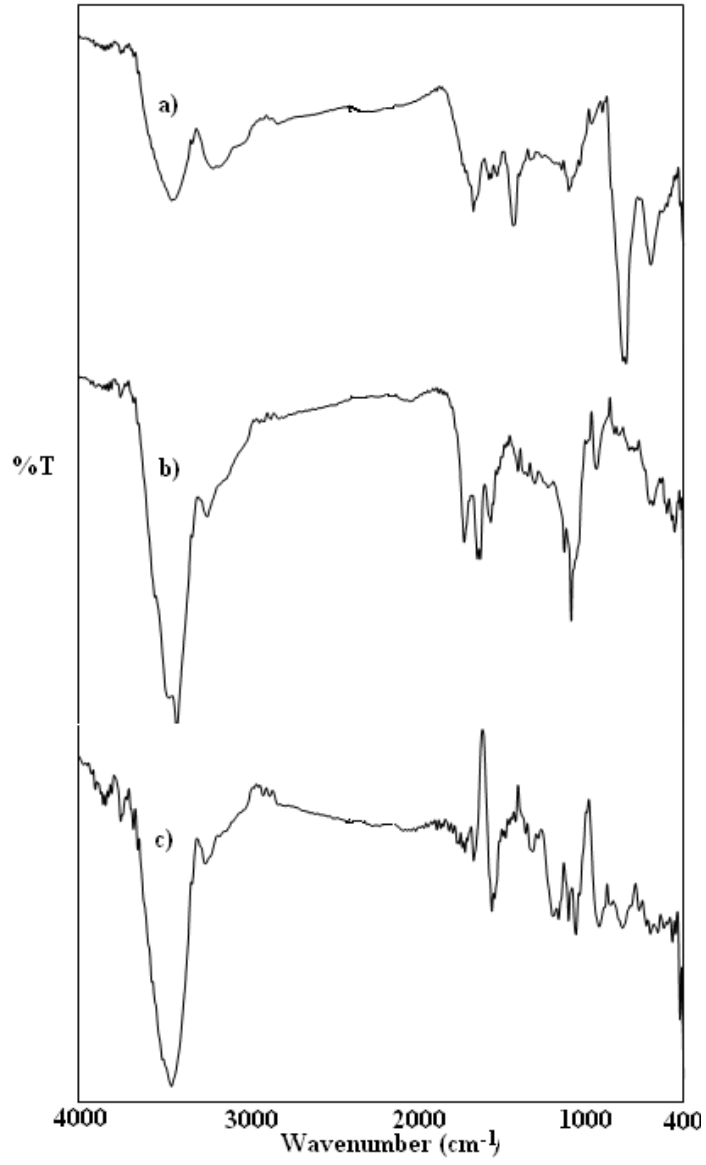
Polianilinin, pirol, 10 mmol anilin ve 50 mmol pirol içeren asetonitril çözeltisinde hazırlanmış kopolimerin ve 50 mmol anilin, 10 mmol pirol içeren asetonitril çözeltisinden sentezlenmiş olan kopolimerin FTIR spektrumları 2000-400 cm^{-1} aralığında alınarak Şekil 4.3. ve Şekil 4.4' de verilmiştir. Verilen bu FTIR spektrumları karşılaştırıldığında açıkça görülecektir ki her bir homopolimere ve kopolimerlere ait karakteristik absorpsiyon bantları birbirlerinden farklı dalga sayılarında gözlenmektedir.



Şekil 4.5. FTIR spektrumu: a) polianilin b) polipirrol c) 10 mmol anilin ve 50 mmol pirol

Tablo 4.1. Polianilin, polipirol ve 10 mmol anilin - 50 mmol pirol karışımından elde edilen kopolimerin karakteristik absorpsiyon bantları

Polianilinin karakteristik absorpsiyon bantları	Polipirolün karakteristik absorpsiyon bantları	Kopolimerin karakteristik absorpsiyon bantları
3444	3462	3444
3197	3415	3245
1162	3234	1671
1648	1716	1671
1556	1637	1648
1542	1619	1538
1413	1560	1521
1081	1398	1297
944	1340	1178
758	1297	1141
740	1221	1083
594	1124	1039



Şekil 4.6. FTIR spektrumu: a) polianilin b) polipirrol, c) 50 mmol anilin ve 10 mmol pirrol

Tablo 4.2. Polianilin, polipirol ve 50 mmol anilin - 10 mmol pirol karışımından elde edilen kopolimerin karakteristik absorpsiyon bantları

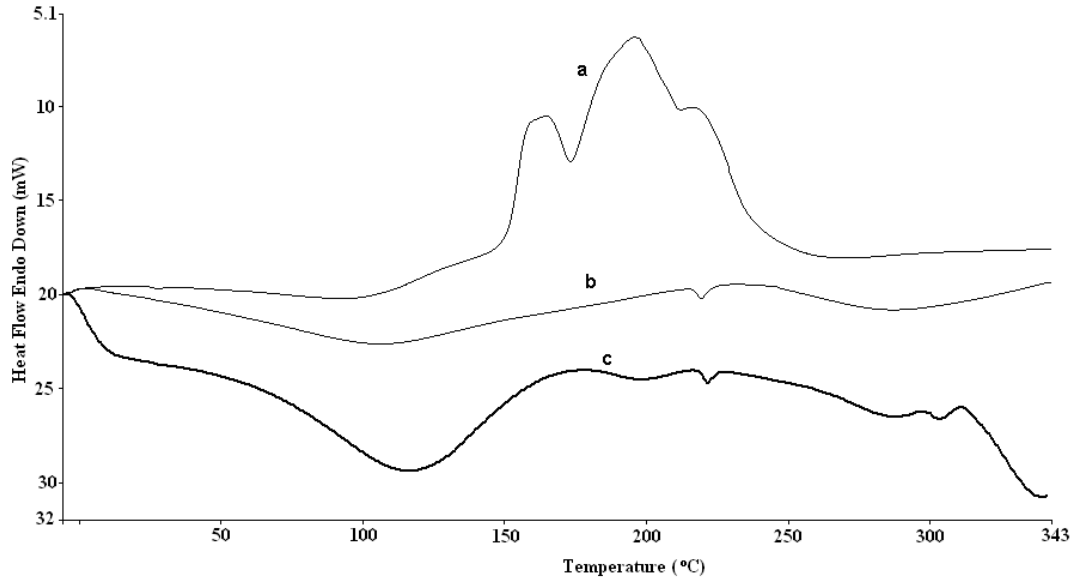
Polianilin'in karakteristik absorpsiyon bantları	Polipirolün karakteristik absorpsiyon bantları	Kopolimerin karakteristik absorpsiyon bantları
3444	3462	3554
3197	3415	3475
1162	3234	3421
1648	1716	3237
1556	1637	1637
1542	1619	1617
1413	1560	1488
1081	1398	1298
944	1340	1241
758	1297	1122
740	1221	1081
594	1124	798
	1083	619
	933	480
	617	410

Homopolimerlerin ve kopolimerlerin karakteristik absorpsiyon dalga sayıları belirlenerek Tablo 4.2’de verilmiştir. N-H gerilme titreşimlerine ait ana absorpsiyon bantları, benzen halkasının C=C gerilme titreşim bantları, BF_4^- dopantına ait absorpsiyon bantları, iyot türevlerine ait absorpsiyon bantları, anilinin emeraldin formuna ait absorpsiyon bantları literatürlerde verilmiştir (Shaolin, 2004; Billaud et al., 1994). Polimerlerin absorpsiyon dalga sayıları karşılaştırıldığında görülecektir ki homopolimerlerin ve kopolimerlerin bazı absorpsiyon dalga sayıları kaybolmakta bazılarında ise bir kayma gözlenmektedir. Diğer bir ifadeyle absorpsiyon dalga sayıları

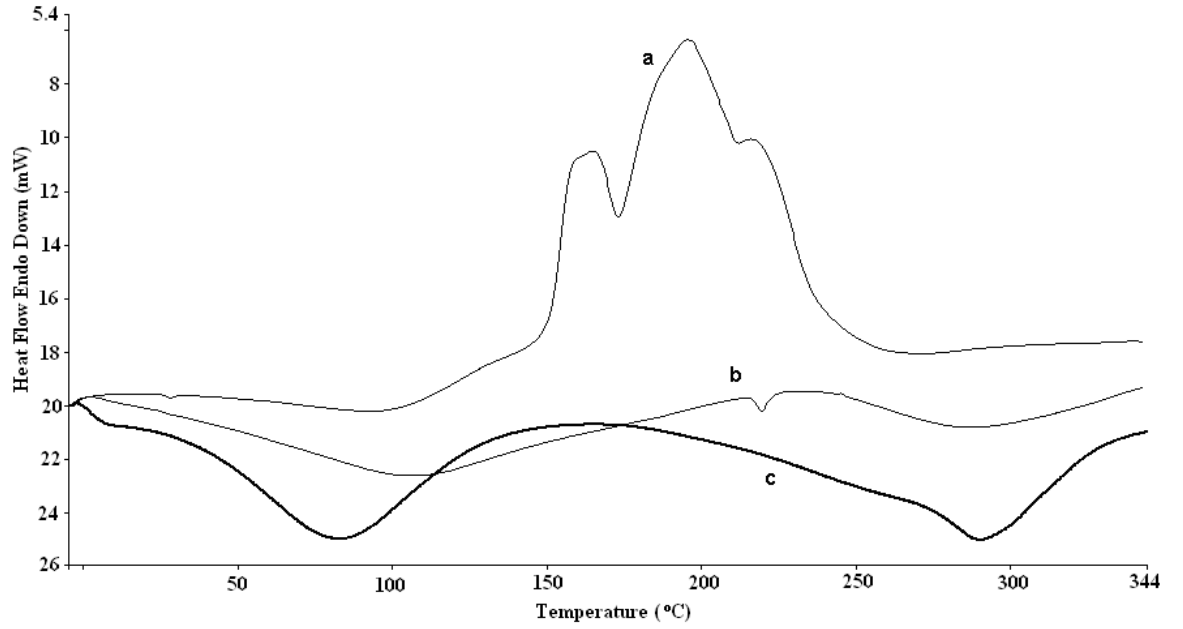
birbirinden farklıdır. Absorpsiyon bantlarındaki bu farklılıklar anilin ve pirol içeren asetonitril çözeltisinde yapılan polimerizasyonda sentezlenen polimerin bir anilin-pirol kopolimeri olduğunu kanıtlamaktadır.

4.3.Termal Analiz

Polimerlerin termal kararlılığının belirlenmiş olması bunların uygulama alanlarında oldukça önemlidir. Polimerlerin termal kararlılıklarının belirlenmesinde en önemli enstrümantal yöntem termogravimetrik analiz aleti (TGA)'dır. TGA aleti aynı zamanda iki farklı monomer içeren ortamda sentezlenen polimerin bu monomerlere ait bir kopolimer olup olmadığının belirlenmesinde de kullanılmaktadır. Kopolimer oluşumunu doğrulamak ve kopolimerlerin termal davranışlarını karşılaştırmalı olarak araştırmak için polianilinin (a), polipirolün (b), anilin ağırlıklı kopolimerin (c) ve pirol ağırlıklı kopolimerin (d) DSC eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.).



Şekil 4.7. a) polipirol b) polianilin ve c) anilin ağırlıklı (5:1:1:7) kopolimerinin DSC grafiği



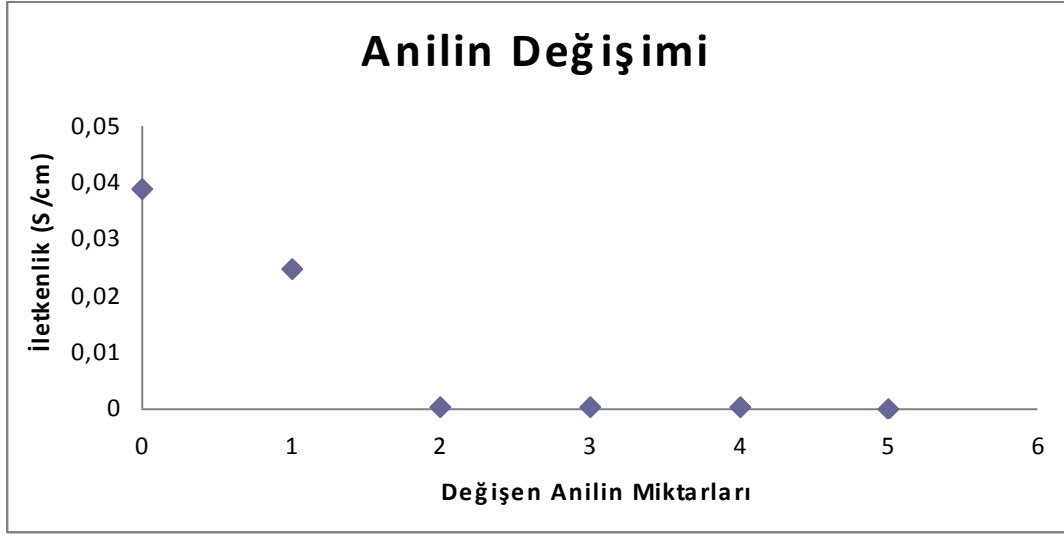
Şekil 4.8. a) polianilin b) polipirol ve c) pirol ağırlıklı (1:5:1:7) kopolimerinin DSC grafiği

Polianilin homopolimeri için ağırlık kaybı 146.15 °C ve 256.53 °C’de gözlenirken polipirol homopolimeri için ağırlık kaybı sıcaklığı 250 °C’dir. Anilin ağırlıklı kopolimer kütle kaybı sıcaklığı 260 °C iken ve pirol ağırlıklı kopolimerin kütle kaybı sıcaklığı 500 °C’nin üzerindedir. Bu sonuçlar gösteriyor ki kopolimerin termal kararlılığı, kopolimerdeki pirol oranının artışı ile artmaktadır.

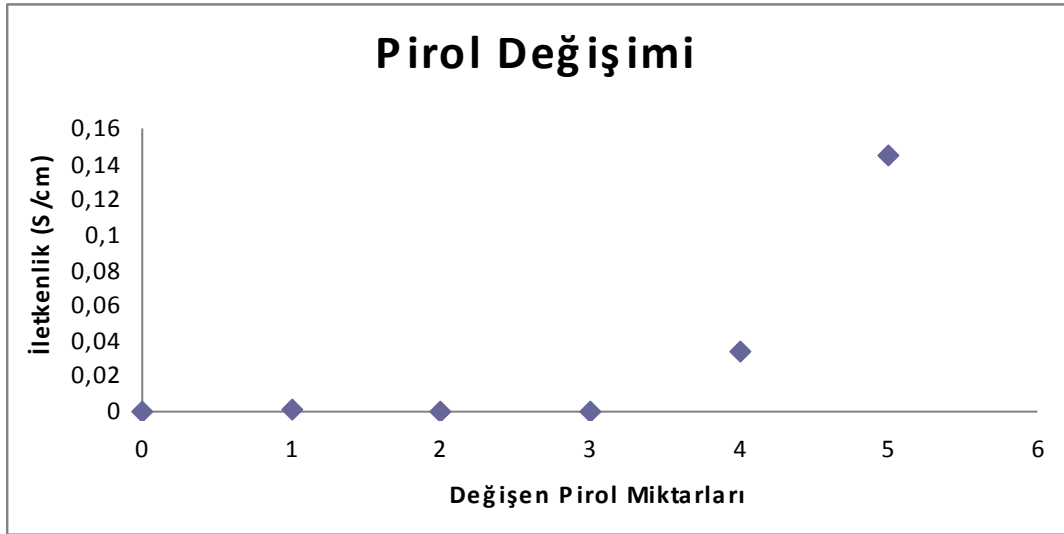
Şekil 4.7. ve Şekil 4.8. incelendiğinde görülecektir ki, homopolimerlerin ve kopolimerlerin ağırlık kaybı sıcaklıkları birbirinden farklıdır. Aynı zamanda, bu farklılıklar anilin ve pirol içeren çözeltide sentezlenen polimerlerin bir anilin-pirol kopolimeri olduğunu kanıtlamaktadır.

4.4.İletkenlik Ölçüm Sonuçları

Artan miktarlarda anilin ve sabit miktarda pirol içeren asetonitril çözeltilerinde, artan miktarlarda pirol ve sabit miktarda anilin içeren asetonitril çözeltilerinde sentezlenen kopolimerlerin (DC) elektriksel iletkenlik değerleri Şekil 4.9. ve 4.10.’da verilmiştir. Şekil 4.9’dan görüldüğü gibi kopolimerlerin iletkenlik değerleri anilin miktarının artması ile azalmaktadır. Bu azalma anilinin bazik karakterli olmasından kaynaklanmaktadır. Anilin bir Lewis bazıdır ve anilin içeren çözelti de baziktir. Bazik çözeltide, yükseltgenme ile polimer zinciri üzerinde oluşturulan (+) yükler baz tarafından H^+ koparılması ile yok olmaktadır. Yani baz tarafından iletkenlikten sorumlu (+) yüklü polaronların oluşumu engellenmektedir. Bu nedenle anilin ağırlıklı ortamlarda sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri düşük olmaktadır.



Şekil 4.9. Pirol miktarı sabit tutulup anilin miktarı artırılarak sentezlenen kopolimerlerin DC iletkenlik değişim grafiği



Şekil 4.10. Anilin miktarı sabit tutulup pirol miktarı artırılarak sentezlenen kopolimerlerin DC iletkenlik değişim grafiği

5. SONUÇ

- 1- İletken kopolimer çalışmalar, HBF_4 gibi bir protonik asitin varlığında, periyodik asit (H_5IO_6) yükseltgen olarak kullanıldığında anilin, pirol ve değişik miktarlardaki anilin-pirol karışımlarının kimyasal polimerizasyonlarının gerçekleştiğini göstermiştir.
- 2- Bu çalışmada sentezlenmiş olan kopolimerler DSC, UV-görünür, FTIR teknikleri, DC iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir.
- 3- Bu çalışmalarla polimerizasyonda kullanılan anilin ve pirol miktarlarının değiştirilmesi ile farklı kombinasyonlarda kopolimerlerin sentezlenebileceği belirlenmiştir.
- 4- Ayrıca polimer sentezinde kullanılan monomer miktarlarına bağlı olarak kopolimerin iletkenlik ve termal kararlılık gibi özelliklerinin de değiştiği saptanmıştır.
- 5- Yükseltgen olarak H_5IO_6 kullanıldığında anilinin kimyasal polimerizasyonunda ortamın asitliği önemli bir faktör olarak belirlenmiştir.
- 6- Asetonitrilli ortamda anilinin kimyasal polimerizasyonu için protonik asit olan H_5IO_6 'ın hem polimer oluşturma şartlarında hem de iletkenlik değerlerinde iyi bir oksidant olduğu sonucuna varılmıştır.
- 7- Bu çalışmanın sonucu, istenen oranda monomer içeren polimerizasyon çözeltilisinde, istenen iletkenlikte ve termal kararlılıkta sentezlenebileceğini göstermiştir.

6. KAYNAKLAR

- Asavapiriyant, S., Chandler, G.K., Gunawardena, G.A., and Pletcher, D., 1984. The electrodeposition of poly-N-methylpyrrole films from aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 177, 245-251.
- Azim-Araghi M. E., Campell D., *Thin Solid Films*. 1998, 320, 320-323.
- Bantikassegn, W., and Inganäs, O., 1997. Electronic properties of junctions between aluminium and neutral or doped poly[3-(4-octylphenyl)-2,2'-bimioophene]. *Synthetic Metals*, 87, 5-10.
- Bartlett P.N., Birkin P.R., *Synthetic Metals*. 1993, 61, 15-21.
- Berthelot, J.R., and Simonet, J., 1985. The anodic oxidation of fluorene and some its derivatives: conditions for the formation of any conducting polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 182, 187-192.
- Bhadraand S., Lee J. H., *Journal of Applied Polymer Science*. 2009, 114, 331-340.
- Billaud D., Maarouf E.B., Hannecart E., *Materials Research Bulletin*. 1994, 29, 1239-1246.
- Bozkurt, A., Ercelebi, C., and Toppare, L., 1997. Electronic properties of polypyrrole/polyindene composite/metal junctions. *Synthetic Metals*, 87, 219-223.
- Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burn, P.L., Holmes, A.B., 1990. *Nature*, 347, 539.
- Brandl V., Holze R., *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*. 1998, 102, 1032-1038.
- Brown A.R., Leeuw M., Lous E.J., Hawinga E., *Synthetic Metals*. 1993, 66, 257-261.
- Cambell, T. E., Hodgson, A. J., Wallace, G. G., 1999. *Electroanalysis*, 11(4), 215.
- Can, M., 1997. İletken Politiyofen Filminin Susuz Ortamda Elektropolimerizasyon ile Eldesi ve Özelliklerinin Elektrokimyasal ve Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi (Doktora Tezi), Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Can, M., Pekmez, N.O., ve Yıldız, A., 2003. Theoretical investigation of the proton effect on electropolymerization of aniline. *Polymer*, 44;2585-2588.
- Can, M., Uzun, S., ve Pekmez, N.O., 2009. Chemical polymerization of aniline using periodic acid in acetonitrile. *Synth. Met.*;159;1486-1490.
- Can M., Uzun S., Pekmez N. Ö., *Synthetic Metals*. 2009, 159, 1486-1490.
- Can M., Özaslan H., Pekmez N. Ö., Yıldız A., *Acta Chimica Slovenica*. 2003, 50, 741-750.
- Chandrasekhar P., 1999. *Conducting Polymers*, Kluwer, London, , p. 387 (Chapter13).
- Chao, T.H., 1988. *J.Polym.Sci, Part A: Polym.Chem*, 26, 743.
- Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S. C., Mac Diarmid, A. G., 1977, *Phys. Rev. Lett.*, 39,1098.
- Dewar, M. J. S., Dunitz, J. D., Hafner, K., Heilbronner, E., Ito, S., Lenh, J. M., Niedenzu, K., Roymond, K. N., Rees, C. W., Vogtle, F., 1990. *Topics in Current Chemistry*.
- Diaz, A.F., 1981. *Chem. Scr.* 17, 142.
- Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., Gardini, G.P., 1979. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635.

- Ferraro, J.R., and Williams, J. M., 1987. Introduction to Synthetical Electrical Conductors. Academic Pres. Inc., Orlando, Florida.
- Geniès, E., Hany, P., and Santier, Ch., 1989. Secondary organic batteries made with thick free standing films of electrochemically prepared polyaniline. *Synthetic Metals*, 28, 647-654.
- Genies, E.M., Bidan, G. ve Diaz, A.F., 1983. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 149, 101-113.
- Genies, E. M., Syed, A. A., Tsmtavis, C., 1985. Electrochemical study of polyaniline in aqueous and organic medium-redox and kinetic-properties, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121 (1-4) 181-186.
- Genies, E. M.; Böyle, A.; Lapkowski, M. ve Tsmtavis, C., 1990. Polyaniline: A histoncal survey, *Synth. Met.*, 36,139-182.
- Ginder, J.M., Epstein, A.J., ve MacDiarmid, A.G., 1989. Electronic phenomena in polyaniline. *Synthetic Metals*, 29, 395-400.
- Gould R. D., *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1986, 19, 1785-1790.
- Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B., ve Leising, G., 1992. Blue electroluminescent device based on a conjugated polymer. *Synthetic Metals*, 51, 383-389.
- Han M. G., Cho S. K., Oh S. G., Im S. S., *Synthetic Metals*. 2002, 126, 53-60.
- Heinze J., *Synthetic Metals*. 1991, 43, 2805-2823.
- Ito. T., Shirakawa, H., Ikeda, S., 1974, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, Ivaska, A., 1991, *Electroanalysis*, 3,247-254.
- Jérôme, C., Labaye, D., Bodart, I., ve Jérôme, R., 1999. Electrosynthesis of polyacrylic/polypyrrole composites: Formation of polypyrrole wires. *Synthetic Metals*, 101, 3-4.
- Kaneto, K., Yoshino, K., Inuishi, Y., 1982, *Jap. J. Appl. Phys.*, 21,1567.
- Kemp, N.T., Fianagan, G.U., Kaiser, A.B., Trodahl, H.J., Chapman, B., Partridge, A.J., ve Bujkley, R.G., 1999. Temperature-dependent conductivity of conducting polymers exposed to gases. *Synthetic Metals*, 101, 434-435.
- Kincal, D., Kumar, A., Andrew, D., Child, D., ve Reynolds, C.R., 1998. Conductivity switching in polypyrrole-coated textile fabics as gas sensors. *Synthetic Metals*, 92, 53-56.
- Kutanis, S., 2002. Poli(etilen teraftalat) dokumalar üzerine anilinin kimyasal polimerizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Liu, Y.Q., Jiang, X.Z., Li, Q.L., Xu, Y., ve Zhu, D.B., 1997. Electroluminescence devices made with poly(alkythiophenes). *Synthetic Metals*, 1985, 1285-1286.
- Macdiarmid, A. G., Somasin, N. L. D., Wu, Q., Mu, S. L., 1985. Electrochemical Characteristics of polyaniline cathodes and anodes in aqueous- electrolytes, *Molecular Crystals and Liauid Crystals*, 121 (1-4) 187-190.
- Macdiarmid, A.G., Yang, L.S., Huang, W.S., ve Humphrey, B.D., 1987. Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries. *Synthetic Metals*, 18, 393-398.
- Macdiarmid, A.G., Epstein, A.J., 1989. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88, 317.
- Macdiarmid A.G., *Synthetic Metals*. 1997, 84, 27-34.
- Machida, S., Miyata, S., Techogumpuch, T., 1989. *Synth. Met.*, 31:311.
- Martin, C.R., Liang, W., Menon, V., Parthasarathy, R., ve Parthasarathy, A., 1993. Electronically conductive polymers as chemically-selective layers for membrane-based seperations. *Synthetic Metals*, 57, 3766-3773.

- Meyer, V., 1883, Chem. Ber., 16,1465.
- Mohammadi A., Hassan M.A, Liedberg B., Hungstom L., Saleneck R., Synthetic Metals. 1986, 14, 189-197.
- Monkman, A. P., Adams, P. 1991. Synthetic Metals, 40, 87.
- Murugendrappa M. V., Parveen A., Prasad M. V. N. A., Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. 2007, 459, 371-374.
- Naarmann, H., ve Theophilou, N., 1987. New process for the production of metal-like, stable polyacetylene. Synthetic Metals, 22, 1-8.
- Naoi, K., Sakai, H., Ogano, S., ve Osaka, T., 1987. Application of electrochemically formed polypyrrole in lithium secondary batteries: Analysis of anion diffusion process. Journal of Power Sources, 20, 237-242.
- Nguyen, My T., Paul Kasai, James L. Miller, Arthur F. Diad, 1994. Synthesis and Properties of Novel Water-Soluble Conducting Polyaniline Copolymers, Macromolecules, 27, 3625-3631.
- Nguyen, V.C., ve Potje-Kamloth, K., 1999. Electrical and chemical sensing properties of doped polypyrrole/gold Schottky barrier diodes. Thin Solid Films, 338, 142-148.
- Nie, G.,1 Xuejun Han, 1 Shusheng Zhang, 1 Jingkun Xu, 2 Tao Cai, 2007. Electrochemical Copolymerization of Indole and 3-Methylthiophene, Journal of Applied Polymer Science, 104, 3129–3136.
- Özaslan, H., 2004. Piriol Monomerinin Değişik Ortamlarda Kimyasal Olarak Polimerizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tokat.
- Papathanassiou A. N., Sakellis I. and Grammatikakis J., Applied Physics Letters. 2007, 91, 122911-3.
- Pekmez, N., 1992 “Doktora Tezi” H. Ü. Fen Fak. Kimya böl., Beytepe/ANKARA (Yayınlanmamış).
- Roberts G. G., Schmidlin F. W., Physical Review Letters. 1969, 180, 785-794.
- Roth S., Graupner W., Synthetic Metals. 1993, 57, 3623-3631
- Ryu K.S., Park N.G., Kim K.M., Lee Y.G., Park Y.J., Lee S.J., Leong C.K., Joo J., S.H. Chang, Synthetic Metals. 2003, 135, 397-398.
- Saçak, M., 2002. İletken polimerler. Polimer Kimyası, Ankara Üniversitesi, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saraç, A.S., Erbil, C., Ustamehmetoglu, B., 1994. Polym.Bull, 33, 535
- Shaolin Mu. Synthetic Metals. 2004, 143, 259-268.
- Sharma, A. L., Saxena, V., Annapoorn, S., Malhotea, B. D., 2000. Synthesis and characterization of a copolmer: Poly(aniline-co-fluoroaniline), Journal of Applied Polymer Science, 81 1460-1466.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., Mac Diarmid, A. Chiang., C. K., Heeger, A. J., 1977, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 578.
- Simmons J. G., Journal of Applied Physics. 1967, 18, 269-275.
- Solanki Pratima R., Suman Singh, Nirmal Prabhakar, M. K. Pandey, B. D. Malhotra, 2007. Application of Conducting Poly(ani line-co-Pyrrole) Film to Cholesterol Biosensor, Journal Of Applied Polymer Science, 105, 3211-3219.
- Sedef, G., 2002. Polipiriol- Poliamid / Metal Eklemlerinin Hazırlanması ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tokat.

- Talaie, A., 1997. Conducting polymer based pH detector: A new outlook to pH sensing technology. *Polymer*, 38, 1145-1150.
- Talbi H., Ghanbaja J., Billaud D., Humbert B., *Polymer*. 1997, 38, 2099-2106.
- Tourillon, G., ve Garnier, F., 1982. New electrochemically generated organic conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 135, 173-178.
- Turut A., Koleli F., *Journal of Applied Physics*. 1992, 72, 818-819.
- Turut A., Koleli F., *Physica B: Condensed Matter*. 1993, 192, 279-283.
- Uzun, S., 2006. Anilin, 3-Metiltiyofen Ve Prol Monomerlerinin Asidik Ortamlardaki Davranışları Ve Kimyasal Polimerizasyonları (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tokat.
- Vidal, J.C., García, E., ve Castillo, J.R., 1999. In situ preparation of overoxidized PPy/oPPD bilayer biosensors for the determination of glucose and cholesterol in serum. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 57, 219-226.
- Yakuphanoglu F., Aydogdu Y., Schatzschneider U., Rentschler E., *Solid State Communications*. 2003, 128, 63-67.
- Wei, Y., Jang, G. -W., Chan, C. -C., 1990, *J. Polym. Sci. Part C: polym. Lett.*, 28, 219-225.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Burcu Durmuş
Doğum Tarihi / Yeri : 1980-Tokat
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
E-mail : burcudurmus60@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı	2010
Lisans	19 Mayıs Üniversitesi (Samsun) Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği	2003
Lise	Tokat Anadolu Lisesi	1997