

**POLİTİYOFEN VE POLİİNDOL ESASLI KOMPOZİT VE
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

NİL ELDEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2011
ANKARA**

NİL ELDEMİR tarafından hazırlanan POLİTİYOFEN VE POLİİNDOL ESASLI KOMPOZİT VE KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Bekir SARI

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

.....

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. Bekir SARI

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. H. İbrahim ÜNAL

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 17 / 01 / 2011

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

NİL ELDEMİR

POLİTİYOFEN VE POLİİNDOL ESASLI KOMPOZİT VE KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Nil ELDEMİR

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2011

ÖZET

Bu çalışmada, politiyofen (PT), poliindol (PIN) homopolimerleri ile politiyofen ve poliindol esaslı iletken kompozit ve kopolimerler kimyasal polimerleşme yöntemi ile sentezlendi. Deneylerde, demir (III) klorür yükseltgen olarak kullanıldı ve monomer/yükseltgen mol oranı 1/3 olarak alındı. Önce PT ve PIN sentezlendi. Daha sonra, PT ve PIN'in sentez sıraları değiştirilerek, PT/PIN(%53) ve PIN/PT(%47) kompozitleri sentezlendi. Ayrıca, politiyofen ve poliindol sentezi koşullarında ve oda sıcaklığında tiyofen ve indol monomerlerinden eşit oranlarda alınarak kopolimer sentezleri gerçekleştirildi. Sentezlenen ürünler, FTIR, UV-GB spektroskopileri ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edildi. Polimerlerin iletkenlikleri oda sıcaklığında ve farklı sıcaklıklarda dört nokta tekniği ile ölçüldü. Polimer, kompozit ve kopolimerler arasında en yüksek iletkenliği $0,28 \text{ Scm}^{-1}$ değeri ile PT-PIN kopolimeri gösterdi. Sıcaklık arttıkça PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin iletkenliklerinin arttığı gözlemlendi. FTIR analizlerinden, PT'nin 2,5 mekanizmasına göre, PIN'in 2,3 mekanizmasına göre polimerleştiği önerildi. Çözünürlük testleri, polimerlerin çözünürlüklerinin çok düşük olduğunu gösterdi. Polimer, kompozit ve kopolimerlerin manyetik özellikleri Gouy terazisi ölçümleri ile incelendi ve iletkenlik mekanizmalarının bipolaron yapıda olduğu bulundu.

PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin; C, N, H, S içerikleri element analizi ile belirlendi. Genel olarak, teorik ve deneysel değerlerin birbirleri ile uyumlu oldukları bulundu. PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin yapılarındaki Fe miktarı (mg/g) atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile bulundu, ısı özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) teknikleri ile incelendi ve ısı kararlılıklarının oldukça iyi olduğu görüldü. X-Işını kırınımı (XRD) sonuçları polimerlerin amorf yapıda olduklarını gösterdi. Polimer, kompozit ve kopolimerlerin yüzey yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile aydınlatıldı.

Bilim Kodu : 201.1.117

Anahtar Kelimeler : Politiyofen, poliindol, kimyasal polimerleşme, kompozit, kopolimer, iletken polimer

Sayfa Adeti : 120

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Bekir SARI

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF POLYTHIOPHENE AND POLYINDOLE BASED COMPOSITES AND
COPOLYMERS
(M. Sc. Thesis)**

Nil ELDEMİR

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
January 2011**

ABSTRACT

In this study, homopolymers of polythiophene (PT), polyindole (PIN) and polythiophene and polyindole based composites and copolymers were synthesized by chemical polymerization. In the experiments, iron (III) chloride was used as an oxidant and the molar ratio of monomer/oxidant was taken as 1/3. Firstly, PT and PIN were synthesized. Then, PT/PIN(53%) and PIN/PT(47%) composites were synthesized by changing the synthesis order of PT and PIN. Besides, at the synthesis conditions of polythiophene and polyindole and at the room temperature using same ratios, from thiophene and indole monomers the copolymers syntheses were carried out. The synthesized products were characterized by FTIR, UV-vis spectroscopies and conductivity measurements. The conductivities of polymers, composites and copolymers at room temperature and different temperatures were measured by four probe technique. Among the polymers, composites and copolymers, PT-PIN copolymer the highest conductivity with a value of 0.28 S cm^{-1} . It was observed that the conductivities of PT, PIN, composites and copolymers increased with increasing temperature. From FTIR analyses, it was suggested that the polymerization reaction of polythiophene and polyindole occurred via 2,5 and 2,3 propagation mechanisms, respectively. The solubility tests showed that the

polymers had very low soluble properties. Magnetic properties of the polymers, composites and copolymers were analyzed by Gouy scale measurements and were found that their conductivity mechanisms are of bipolaron nature. C, N, H and S contents of PT, PIN, the composites and copolymers were determined by elemental analysis. Generally, it was found out that calculated and experimental values were compatible with each other. Amount of Fe (mg/g) in the samples were determined by atomic absorption spectroscopy (AAS). The thermal properties of the polymers, composites and copolymers were investigated by using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) and found that they have quite good thermal stabilities. X-ray diffraction (XRD) spectra showed the amorphous nature of the materials. Morphological structures of the samples were clarified using scanning electron microscopy (SEM).

Science Code : 201.1.117
Key Words : Polythiophene, polyindole, chemical polymerization, composite, copolymer, conductive polymer
Page Numbers : 120
Supervisor : Prof. Dr. Bekir SARI

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen, değerli bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sayın Hocam Nurşen SARI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarında gerekli analizler için yardımlarından dolayı Kimya Bölümü uzmanlarına ve Kimya Bölümüne, DSC ve TGA analizleri için Sayın Doç. Dr. Ayşegül UYGUN'a ve Araş. Gör. Ayşe Gül YAVUZ'a teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında benden yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım N. Bihter TAYLAN, Göknur ÜRKMEZ, Serpil EŞSİZ'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen başta Nergiz GÜRBÜZ, Ayşegül ALTINTAŞ, Eda AKMAN AYDIN olmak üzere her zaman yanımda olan bütün değerli arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde yaptığım bütün işlerde bana büyük moral ve destek veren ve her zaman bana güvenleriyle gurur duyduğum biricik anneme ve babama, sevgili kardeşlerim Cenk, Nihal ve Hatice'ye en derin sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Babaanneme sevgilerimle.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi	3
2.2. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması	5
2.2.1. İletken polimerlerin hazırlanmasında katkılama işlemi	6
2.2.2. Soliton, polaron ve bipolaron yapıları	7
2.2.3. Atlama olayı	8
2.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	9
2.3.1. Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezi	10
2.3.2. Elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezi	10
2.3.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin birlikte kullanıldığı iletken polimer sentezi	11
2.3.4. Diğer polimerleştirme yöntemleri	11

	Sayfa
2.4. Politiyofen	13
2.5. Poliindol	17
2.6. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	24
2.7. Kompozit Malzemeler.....	25
2.8. Kopolimerler	26
3. MATERYAL VE METOT	27
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar	27
3.1.1. Kimyasal maddeler	27
3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler	28
3.2. Politiyofen Sentezi	33
3.3. Poliindol Sentezi	33
3.4. Politiyofen/Poliindol (PT/PIN) Kompozitinin Sentezi	34
3.5. Poliindol/Politiyofen (PIN/PT) Kompozitinin Sentezi	35
3.6. Politiyofenin Sentez Koşullarında PT-PIN Kopolimerinin Sentezi (TKK)...	35
3.7. Poliindolün Sentez Koşullarında PIN-PT Kopolimerinin Sentezi (İKK)	36
3.8. Oda Sıcaklığında PT-PIN Kopolimerinin Sentezi (OSK).....	36
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA.....	37
4.1. Tiyofen, İndol, PT, PIN, Kompozit ve Kopolimerlerin Çözünürlük Testleri Sonuçları	37
4.2. PT, PIN, Kompozit ve Kopolimerlerin Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Tayini Sonuçları.....	39
4.3. PT, PIN, Kompozit ve Kopolimerlerin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	43
4.4. FTIR Analizi Sonuçları	45

	Sayfa
4.4.1. PT'nin FTIR analizi sonuçları.....	45
4.4.2. PIN'in FTIR analizi sonucu	47
4.4.3. Kompozit ve Kopolimerlerin FTIR analizi sonuçları	50
4.5. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-GB) Spektrum Sonuçları.....	54
4.6. Isıl Analiz Sonuçları.....	55
4.6.1. PT, PIN kompozit ve kopolimerlerin TGA analizi	55
4.6.2. PT, PIN kompozit ve kopolimerlerin DSC analizi.....	61
4.7. Elementel Analiz Sonuçları.....	64
4.8. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) Sonuçları	66
4.9. XRD Analizi.....	67
4.9.1. PT'nin XRD analizi sonuçları	67
4.9.2. PIN'in XRD analizi sonuçları	67
4.9.3. Kompozit ve kopolimerlerin XRD analizi sonuçları	67
4.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	70
4.10.1. PT'nin SEM sonucu	70
4.10.2. PIN'in SEM sonucu	70
4.10.3. Kompozit ve kopolimerlerin SEM sonuçları	70
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	74
KAYNAKLAR.....	77
EKLER.....	86
EK-1. PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın iletkenliklerinin sıcaklık ile değişim grafikleri	87
EK-2. PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın FTIR spektrumları	90

	Sayfa
EK-3. PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın UV-GB spektrumları.....	95
EK-4. PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın TGA eğrileri	98
EK-5. PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın DSC eğrileri.....	103
EK-6. PT, PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın XRD spektrumları	108
EK-7. PT, PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın SEM fotoğrafları	112
ÖZGEÇMİŞ	120

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler.....	27
Çizelge 4.1. Tiyofen, indol, PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin çözünürlükleri...	38
Çizelge 4.2. PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri	39
Çizelge 4.3. PT'nin FTIR spektrum verileri	45
Çizelge 4.4. PIN'in FTIR spektrum verileri.....	47
Çizelge 4.5. Kompozit ve kopolimerlerin FTIR spektrum verileri.....	50
Çizelge 4.6. PIN, kompozit ve kopolimerlerin UV-GB spektrumlarında görülen maksimum absorban dalga boyları.....	54
Çizelge 4.7. PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin TGA analiz sonuçları	56
Çizelge 4.8. PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin DSC analizi sonuçları.....	61
Çizelge 4.9. PT,PIN ve kompozit ve kopolimerlerin elementel analiz sonuçları	65
Çizelge 4.10. PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin AAS analizi sonuçları	66

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İletkenlik cetveli	4
Şekil 2.2. Poliasetilende doping işlemiyle polaron ve bipolaron oluşumu.....	8
Şekil 2.3. Polimerlerde elektronik yükün taşınması.....	9
Şekil 2.4. Tiyofenin polimerleşme mekanizması.....	15
Şekil 2.5. Tiyofenin homopolimerleşmesi	16
Şekil 2.6. Tiyofenin CHCl_3 içinde FeCl_3 ile polimerizasyon mekanizması.....	16
Şekil 2.7. (a) tiyofenin polimerleşmesi, (b) PT/ TiO_2 kompozitinin oluşumu.....	17
Şekil 2.8. PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması.....	18
Şekil 2.9. PIN'in 2. ve 3. karbonlar üzerinden radikal-radikal monomer yolu ile polimerleşme mekanizması.....	21
Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü.....	29
Şekil 4.1. Kopolimer yapısı: Poli(indol-ko-tiyofen)	41
Şekil 4. 2. Politiyofenin (a) polaron ve (b) bipolaron yapıları	41
Şekil 4.3. Poliindolün (a) polaron ve (b) bipolaron yapıları	42
Şekil 4.4. PT' nin iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafiği	43
Şekil 4.5. PIN' nin iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafiği.....	44
Şekil 4.6. FTIR spektrumları: a) tiyofenin, b) PT' nin.....	46
Şekil 4.7. FTIR spektrumları: a) indolün, b) PIN' in	49
Şekil 4.8. FTIR spektrumları: a) PT/PIN, b) PIN/PT kompozitlerinin	52
Şekil 4.9. FTIR spektrumları: a) TKK, b) İKK, c) OSK.....	53
Şekil 4.10. PIN, PT/PIN ve PIN/PT'nin UV-GB Spektrumları.....	55
Şekil 4.11. PT'nin TGA eğrisi	59

	Sayfa
Şekil 4.12. PIN'in TGA eğrisi.....	60
Şekil 4.13. PT'nin DSC eğrisi.....	62
Şekil 4.14. PIN'in DSC eğrisi.....	63

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. SEM fotoğrafları (1500X) : a) PT, b)PIN, c) PT/PIN, d) PIN/PT, e) TKK, f) İKK, g) OSK.....	72
Resim 4.2. SEM fotoğrafları (2500X) : a) PT, b)PIN, c) PT/PIN, d) PIN/PT, e) TKK, f) İKK, g) OSK.....	73

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
$\text{\AA}$	Angstrom
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celcius
k	Boltzmann sabiti
σ	İletkenlik
σ_0	İletkenlik sabiti
S	Siemens
P	Yoğunluk
E_a	Aktifleşme enerjisi
μ_i	Taşıyıcı mobilitesi
n_i	Yük taşıyıcı türlerin sayısı
ε_i	Taşıyıcı üzerindeki yük
λ	Işın dalga boyu
μ_e	Manyetik duyarlılık
T	Mutlak sıcaklık
T_b	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_{mak}	Maksimum bozunma sıcaklığı
T_s	Bozunmanın sonlandığı sıcaklık
X_g	Gram manyetik duyarlılık
Θ	Yansıyan ışının tabaka ile yaptığı açı (teta)

Kısaltmalar	Açıklama
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AC	Alternatif akım

Kısaltmalar**Açıklama****DC**

Doğru akım

CuCl₂

Bakır (II) klorür

CV

Dönüşümlü Voltametri

DMF

N,N-Dimetilformamit

DMSO

Dimetil sülfoksit

DSC

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

FeCl₃

Demir (III) klorür

FTIR

Fourier Transform Infrared Spektrometresi

İKKPoliindol Koşullarında Sentezlenen PIN-PT
Kopolimeri**OSK**Oda Sıcaklığında Sentezlenen PT-PIN
Kopolimeri**PA**

Poliasetilen

PAn

Polianilin

POM

Polioksimetilen

PIN

Poliindol

PT

Politiyofen

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu

TGA

Termogravimetrik Analiz

TKKPolitiyofen Koşullarında Sentezlenen PT-PIN
Kopolimeri**UV-GB**

Ultraviyole-Görünür Bölge

XRD

X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

İletken polimerler, polimer kimyasının yeni ve hızla gelişen bir bölümü olarak son yıllarda adından sıkça söz ettirmektedir. İletken polimerlerin metalik iletkenlere göre çok çeşitli özellikleri vardır. İletken polimerler daha hafif, çalışılması kolay, mukavemetleri genellikle daha iyi ve kimyasal korozyona uğrama durumu çok daha azdır [Dridi ve ark., 1997].

Konjuge π bağlarına sahip olan anilin, furan, inden, indol, pirol, tiyofen gibi monomerlerden uygun koşullarda genellikle kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle pek çok iletken polimerler, kompozitler [Sarı ve ark., 2009; Omastova ve ark., 1999], kopolimerler [Hansen ve ark., 2005] ve blendler [Rao ve ark., 2002] sentezlenmiştir.

Her geçen gün sentez koşulları, sentez yöntemleri değiştirilerek özellikleri geliştirilen iletken polimerlerin bu duruma paralel olarak antistatik kaplamalarda [Jonas ve ark., 1997], elektrokromik çalışmalarda [Hyodo, 1997], fotovoltaiik hücrelerde [Vangeneugden ve ark., 2001], şarj olabilen pil yapımında [Bhat ve ark., 1923], sensör yapımlarında [Sukeerthi ve ark., 1994], elektrokimyasal kapasitörlerde [Rudge ve ark., 1994] ve gelişen teknolojiyle artan çalışma alanlarında kullanımı yaygınlaşmaktadır.

PT iletken polimerler içinde iyi elektrokimyasal özellikleri, kolaylıkla sentezlenebilmesi ve diğer iletken polimerlere göre daha yüksek kararlılığa sahip olması açısından özel bir polimerdir. PT, tiyofenin elektrokimyasal [Li ve ark., 2003] ve kimyasal [Ballav ve ark., 2003(b)] polimerleşmesi ile sentezlenmiştir. Ayrıca plazma polimerleşmesi de PT sentezinde kullanılmaktadır [Sadhir ve ark., 1993; Bhat ve ark., 1998].

Azot atomu içeren heteroaromatik organik moleküller oldukça ilginç özelliklere sahiptir. Elektroaktif polimer özelliği gösteren PIN, indolün elektrokimyasal polimerleşmesiyle veya kimyasal yükseltgenmeyle FeCl_3 veya CuCl_2 kullanılarak sentezlenmiştir [Billaud ve ark., 1994].

PIN polimer iskeletinde bulunan benzen halkaları nedeniyle iyi ısıl kararlılığa sahiptir [Pandey ve ark., 1998]. Bunun yanında yükseltgenme-indirgenme aktivitesi yüksek ve kararludur [Maarouf ve ark., 1994].

Bu tez çalışmasında, her ikisi de iletken özellik gösteren PT ve PIN'nin homopolimerleri, PT/PIN ve PIN/PT kompozitleri ve PT-PIN kopolimerleri sentezlenerek iletkenlik ve ısıl özellikleri başta olmak üzere bazı fiziksel, manyetik ve spektroskopik özelliklerindeki değişimlerin incelenmesi amaçlandı. Çalışmanın ilk aşamasında PT ve PIN homopolimerleri kimyasal yöntemle sentezlendi. Konak-konuk polimer sırası değiştirilerek PT/PIN ve PIN/PT'nin kompozitleri sentezlendi. Tiyofen ve indol monomerlerinden yola çıkılarak diğer koşullar sabit kalmak şartıyla farklı sentez koşullarında kopolimer sentezleri gerçekleştirildi. Son aşamada ise, sentezlenen bu polimer, kompozit ve kopolimerlerin iletkenlik, FTIR, UV-GB, manyetik ölçümler, element analizi, DSC-TGA, SEM, XRD gibi çeşitli yöntemlerle karakterizasyonu yapıldı ve özellikleri incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi

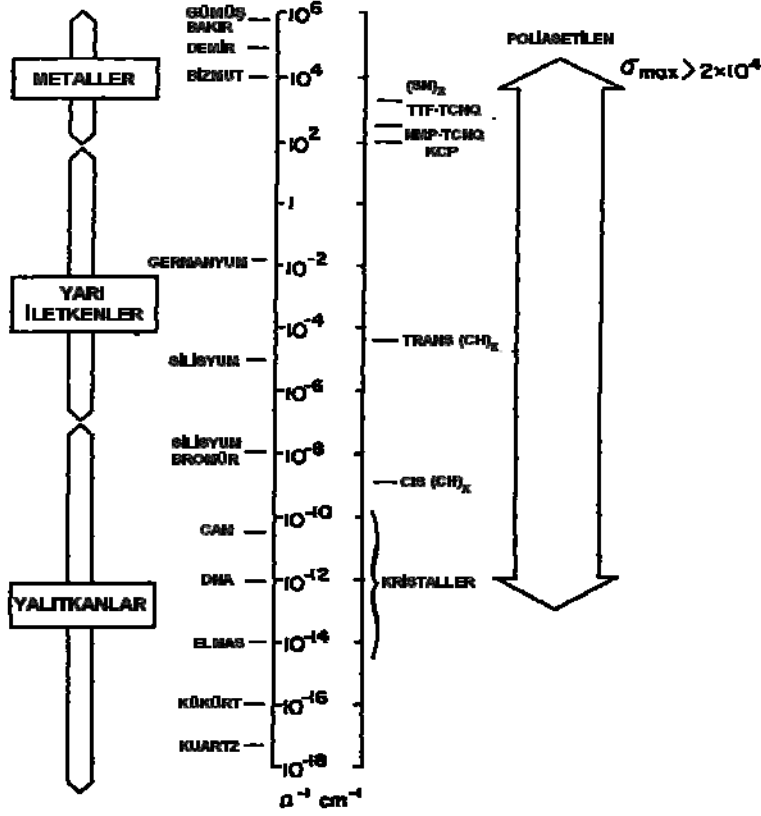
İletken polimerler birçok alanda yaygın olarak kullanılmasına karşın henüz yeni sayılabilecek bir bilim dalıdır. 1862’de Letheby sülfirik asit çözeltisi içindeki anilinın yükseltgenmesi ile platin elektrot üzerinde mavi-siyah, parlak ve suda çözünmeyen katı toz oluştuğunu belirtmiştir.

Polianilinın elektrokimyası üzerine ilk çalışma ise 1876’da yayımlanmıştır. Bu çalışmada PAn’ın yükseltgenerek zincir yapısına sahip olduğu ve elektrokimyasal olarak şarj ve deşarj olabileceği gösterilmiştir.

“İletken Polimer” terimi Amerikan bilim adamları Heeger ve MacDiarmid tarafından 1977’de poliasetilenin iyot ile yükseltgenip iletkenliğinin metallerinkine yakın özellik göstermesi ile ortaya atılmıştır. Aynı bilim adamları PA’nin yükseltgenmesinin başarılı olmasıyla, PA’nın şarj edilebilir pil özelliği üzerine çalışmışlardır. Daha sonra yapılan çalışmalarla PA ile benzer özellikler gösteren poliparafenilen, polipirol, politiyofen gibi birçok iletken polimer keşfedilmiştir [Heinze, 1991].

Plastikler, elektronik endüstrisinde yalıtkanlar olarak bilinmektedir, ancak önemli derecede elektronik iletkenliğe sahip oldukları bulunmuştur. Oldukça geniş iletkenlik aralığına sahip olan bu polimerler, bakırın iletkenliğine yakın derecede iletkenliğe sahiptir. Polimerlerin iletkenlik göstermesinin anlaşılmasıyla metallerle karşılaştırılması kaçınılmaz olmuştur. Metallerin iletkenliği iletkenlik bandlarındaki hareketli elektronlar sayesinde gerçekleşir. Buna karşın iletken polimerlerdeki iletkenliği polimer zincirinde bulunan delokalize π bağı elektronları sağlamaktadır [Walton, 1990].

Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ aralığında değişmektedir [Skotheim, 1998]. Şekil 2.1’de bazı iletken polimerlerin metaller ve yalıtkanlarla iletkenlikleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.1. İletkenlik cetveli [Skotheim, 1998]

Yarı iletkenler ve konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, değiştirilebilen bir elektrik alanında, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir [Seanor, 1982].

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte,

σ : İletkenlik (S cm^{-1}),

k: Boltzmann sabiti,

σ_0 : İletkenlik sabiti,

T: Mutlak sıcaklık (K)

E_a : Aktifleşme enerjisidir ve bu enerjideki değişiklikler polimerlerde sıklıkla camı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir.

Elektriksel iletkenlik (σ), aynı zamanda yük taşıyıcı türlerin sayısı (n_i), her bir taşıyıcının üzerindeki yük (e_i) ve taşıyıcının mobilitesi (μ_i) ile de doğru orantılıdır. Bu ifade;

$$\sigma = \sum \mu_i n_i e_i \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir.

Artı yük taşıyıcıların (katyon veya artı yüklü boşluklar) bulunduğu tuz çözeltilerinde ve yarı iletkenlerde, artı yük taşıyıcıların iletkenliğe olan katkısı yukarıdaki bağıntıya eklenmelidir.

Sıcaklığın yükseltilmesiyle metallerin iletkenliği azalır, iletken polimerlerin iletkenliği artar. Bazı metaller yeterince düşük sıcaklıklarda süper iletken davranışa geçer [Saçak, 2004].

2.2. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Atomik bağ sistemine sahip olan katılarda elektronlar belirli enerji bandlarında hareket ederler. Her enerji bandının kendine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Bu bandlar dolu ya da boş olabilir. Elektronların ise bir enerji bandında bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Bandlar tam boş ve tam dolu olmadığı için iletkenlik gözlenir. Yalıtkanlarda ise bu bandlar tam dolu veya boş olduğundan iletkenlik söz konusu değildir.

Elektron içeren en yüksek enerji bandına değerlik bandı ve bunun üstündeki boş enerji bandına ise iletkenlik bandı denir. Metallerde ise bu iki bandın üst üste gelip elektronların kolayca hareket etmesiyle iletkenlik sağlanmış olur. Yarı iletkenlerde ise bu yasak bölge dar olup bir ışık ve ısı kaynağından alınan çok küçük bir enerji ile elektronlar bu yasak bölgeden geçebilir ve iletkenlik gösterebilirler. Yalıtkanlarda bu iki band geniş bir yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılmış durumdadır. İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır.

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. Ancak konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir [Saçak,2004].

Polikonjuge polimerler normal hallerinde yalıtkandırlar ve yükseltgen veya indirgen madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallere yarışacak düzeyde iletken polimerler elde edilir [Randriamahazaka ve ark., 2005].

2.2.1. İletken polimerlerin hazırlanmasında katkılama işlemi

Katkılama (doping) işlemi; iletken polimerler hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltgemek yoluyla gerçekleştirilir [Trung ve ark., 2005]. Doping yapıcı maddeler veya dopantlar, ya güçlü indirgen ya da güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler [Mazeikene ve ark., 2000].

Katkılama işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. Katkılama işlemiyle yük taşıyıcıların sayısı arttırılır. Polimere elektron verilmiş ise, bu elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşebilir ve band eşik enerjisini düşürür. İletken polimerler; katkılanmış yapılarında bulunan doping anyonları/katyonları uzaklaştırılarak yeniden yalıtkan hale dönüştürülebilirler [Saçak, 2004]. Katkılama işlemi genellikle kantitatifdir. Taşıyıcı derişimi katkı derişimiyle doğru orantılıdır.

İletken polimerlerde katkılama işlemi farklı şekillerde olabilir:

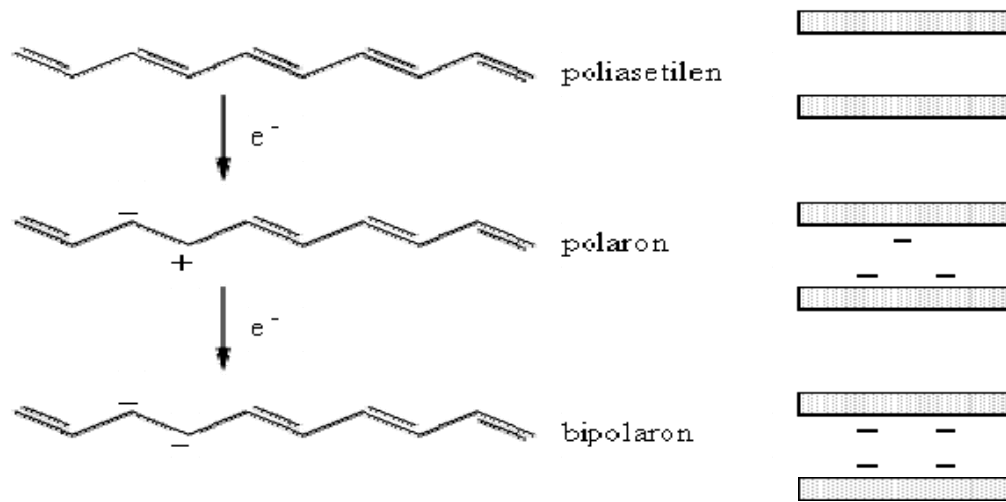
1. Gaz fazında katkılama,
2. Çözelti ortamında katkılama,
3. Elektrokimyasal katkılama,
4. Radyasyon kaynaklı katkılama,
5. İyon-değişimi katkılama [Kumar ve Sharma, 1998].

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

2.2.2. Soliton, polaron ve bipolaron yapıları

Polimerin iskelet yapısına katkı yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda bir değişme sağlar. Bu değişme ile üç yük boşluklarından birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton yapılarıdır [Rajapakse ve ark., 2006].

Doping işleminde polimere verilen elektron, iletkenlik bandına değil, band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir. Bu şekilde oluşan yeni enerji seviyesi, yükün taşınmasını kolaylaştırır. Polimere doping yoluyla verilen elektron, Şekil 2.2’de görüldüğü gibi polaron olarak adlandırılan bir radikal anyon oluşmasını sağlar. Polaronun band aralığındaki enerji düzeyinde, π bağının iki elektronu ile birlikte dışarıdan verilen tek elektron bulunur. İkinci bir elektronun polarona verilmesiyle bipolaron olarak adlandırılan dianyon oluşur. Her iki yapıda da band aralığına yerleşmiş olan elektronlar kolaylıkla iletkenlik bandına geçerek elektriksel iletkenliği sağlar. Polaron ve bipolaronların polimer zinciri boyunca hareketleri de iletkenliğe yardımcı olur [Saçak, 2004].



Şekil 2.2. Poliasetilende doping işlemiyle polaron ve bipolaron oluşumu [Saçak, 2004]

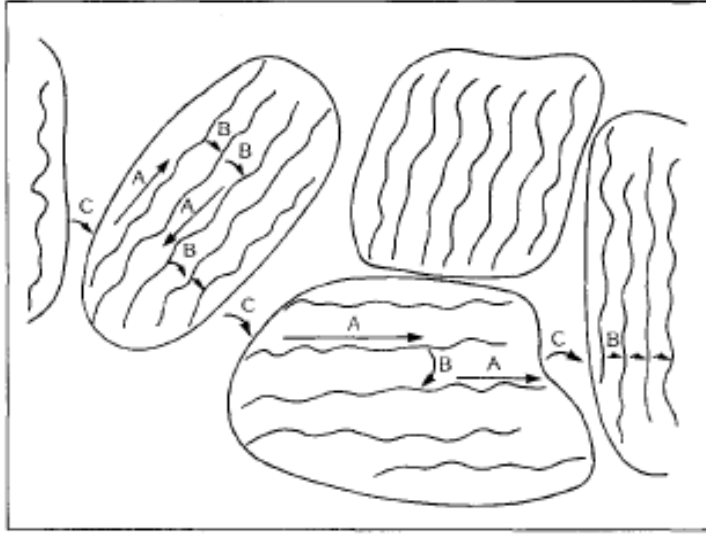
2.2.3. Atlama olayı

İletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Buna atlama (hopping) denilmektedir [Wang ve ark., 1992]. Atlama mekanizmasıyla farklı polimer zincirleri arasındaki polimer aktarımı açıklanır. Bir nötral soliton kendisinin bulunduğu polimer zincirine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonun elektronu, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar [Saçak, 2004].

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır:

- Kristal bir yapıda zincir üzerinde
- Kristal bir yapıda zincirden zincire
- Amorf bir bölgede zincirden zincire

Bunlardan b ve c hopping (atlama) modeline uygundur.



Şekil 2.3. Polimerlerde elektronik yükün taşınması [Walton, 1990]

- A) Zincir üzerinde yükün taşınması
- B) Zincirler arasında yükün taşınması
- C) Partiküller arasında yükün taşınması

2.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerlerin sentezlenmesinde yararlanılan birçok yöntem bulunmaktadır.

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

2.3.1. Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezi

Kimyasal polimerleşme; diğer iletken polimer sentez yöntemleri arasında daha fazla ve daha ucuz polimer elde edildiği için kullanışlı bir yöntemdir. Ancak yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi olumsuz yönleri de bulunmaktadır.

Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücüde çözülerek, katalizör eşliğinde, bir yükseltgenme ve indirgenme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak polimer sentezlenir. Kimyasal yöntemde uygun katkı maddesi ve katalizör kullanılması önemlidir. Örneğin polianilin; farklı tuzlar $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{KIO}_3, \text{FeCl}_3, \text{KMnO}_4]$ kullanılarak sentezlendiğinde, elde edilen polimerlerin farklı özelliklere sahip olduğu görülmüştür [Cao ve ark., 1989]. Yapılan bir çalışmada, poli(o-toluidin) (POT) ve poli(2-kloranilin)(P2ClAn)'in emeraldin tuzları formik, asetik, propiyonik, borik asitler kullanılarak kimyasal yöntemle sentezlenmiş. Borik asit kullanılarak sentezlenen POT ve P2ClAn'in morfolojik yapısının daha düzgün olduğu gözlenmiş ve POT'ın ısı kararlılığının P2ClAn'den daha iyi olduğu bulunmuştur [Gök ve ark., 2002].

2.3.2. Elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezi

Elektrokimyasal yöntemle polimer sentezi yapılırken, monomer uygun bir çözücü ve destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda, elektrolit yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilmektedir.

Polimerleşme hücresi genellikle, çalışma, karşı ve referans elektrotlu oluşan üç elektrotlu bir sistemdir. Hücre içine konulan sulu ve susuz ortamdaki monomer çözeltisinin, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile uygun bir voltamagramı alınarak sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşmesi gerçekleştirilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü olarak, destek elektrolit veya elektrotların reaksiyon vermemesidir.

Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal kation zinciri büyümekte ve bunlar da iletken polimer zincirlerini oluşturmaktadır [Brole ve ark., 2005].

Elektrokimyasal yöntemle tek basamakta polimer elde edilebildiği gibi yüzeyde toplanan polimer destek materyaline ihtiyaç olmaksızın film halinde yüzeyden alınabilmektedir. Ayrıca farklı elektrolitlerde hazırlanan filmler farklı özelliklere sahip olmaktadır [Bereket ve ark., 2005].

2.3.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin birlikte kullanıldığı iletken polimer sentezi

Bu yöntem aslında elektrokimyasal yöntemden pek farklı değildir. Ancak değişik amaçlar için kullanılan monomerler önce bir kimyasal işleme tabii tutularak dimer, trimer haline veya iki monomerin birbirine bağlanmasından oluşan yeni bir monomere dönüştürülür. Sonra elektrokimyasal işlem uygulanır.

2.3.4. Diğer polimerleştirme yöntemleri

İletken polimerleri sentezlemek için değişik yöntemler kullanılmaktadır.

Fotokimyasal polimerleşme, güneş ışığında gerçekleşmektedir. Bu teknik, fotobaşlatıcılarla polimerleşme reaksiyonunun başlatılmasına dayanır [Yağcı ve ark., 2005].

Yüksek sıcaklıklarda veya kuvvetli bir elektromanyetik alanda uyarılmış atomlar, iyonlar ve serbest elektronlardan oluşan plazma ortamında herhangi bir fonksiyonel grup veya çift bağ içermeyen maddelerin polimerleşmesine *plazma polimerleşmesi* denilmektedir. Plazma polimerleşmesi oldukça ince, düzgün tabakaların (50-100Å) hazırlanması için kullanılan bir tekniktir. Elektrik deşarjı düşük sıcaklıkta “soğuk” plazma yaratmak için kullanılmaktadır. Bu tekniğin avantajı dönüşümlü kaplama için farklı adımların elimine edilmesidir.

Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme işleminde, monomerdeki tüm çift bağların polimerde kaldığı ve bu şekilde diğer tüm polimerleşme yöntemlerinden farklılığı ile ayrıcalıklı bir tekniktir. Bu yöntemle polimerleşme üç kısımda gerçekleşirken, kullanılan katalizörler Ziegler-Natta polimerleşmesinde kullanılanlara benzer geçiş metali organometalik olarak alkillenmiş bileşiklerdir.

Emülsiyon polimerleşmesi; başlıca monomer, su, yüzey gerilimini düşüren yüzey aktif madde ve başlatıcıdan oluşan bir emülsiyon ortamındaki heterojen fazlararası tepkimelerle gerçekleştirilmektedir. Eklenen zincir transfer ajanları ile mol kütlelerini kontrol edebilme avantajı verir [Anand ve ark., 1998]. Bu yöntemde, monomer apolar veya zayıf bir polar çözücü ile asidik bir tuz, emülsiyon oluşturan dodesilbenzensülfonik asit (DBSA) gibi bir yüzey aktif bir madde ile eş zamanlı karıştırılmakta, belirli sıcaklık ve süre sonunda viskoz bir emülsiyon oluşmaktadır. Bu emülsiyon da çöktürülerek saflaştırılmakta ve iletken polimer elde edilmektedir.

Piroliz, uzun aromatik yapılar oluşturmak için polimer ısıtılarak heteroatomların eliminasyonu ile iletken polimer sentezlemek için kullanılan bir yöntemdir. Fotokimyasal polimerleşme yöntemi güneş ışığında fotobaşlatıcılarla (γ , x ışınları veya hızlandırılmış tanecikler gibi iyonlaştırıcılar) monomer ortamının etkinleştirilmesiyle gerçekleşen bir süreci ifade eder.

Gaz fazı yönteminde, genellikle monomer, yalıtkan bir polimer matriksi ve bir yükseltgen madde karışımına belli bir sıcaklıkta maruz bırakılarak buhar fazında polimerleştirilip çöktürülmekte ve bu şekilde iletken polimer veya kompozitler hazırlanmaktadır [Ojio ve Miyato, 1986].

İki fazlı bir sistemin ara yüzeyinde iletken polimer sentezlenmesine *ara yüzey polimerleşmesi* denir. Bu yöntemde; bir tuzun sulu çözeltisi ve bir asit çözeltisinin karışımından oluşan polar bir faz ile monomer ve benzen, toluen gibi çözücülerin karıştırılmasıyla oluşan apolar bir faz arasındaki ara yüzeyde iletken polimer sentezlenmektedir [Genies ve ark., 1990].

2.4. Politiyofen

İletken polimerler arasında tiyofen gruplu polimer ve oligomerlerinin elektriksel özellikleri ve çevresel kararlılıklarından dolayı birçok uygulama alanları olduğundan [Mc Clain ve ark., 1996; Galzi ve Zerbi, 1996; Kossmehl, 1986], dopinglendiğinde yüksek iletkenlik göstermesi, PT yapısında çok sayıda aromatik halkanın ard arda dizilmesi sonucu delokalize olabilen π orbitallerinin varlığı ve zayıf dopantlarla bile polimerleşebilmesi gibi birçok olumlu özellikleri sayesinde araştırmacıların ilgisini çekmiştir [Gutierrez ve ark., 1984].

2.4.1. PT Sentezi

Literatürde tiyofenin polimerleşmesinde üç yöntem daha sık kullanılmıştır: (1) elektropolimerleşme, (2) çifte bozunma polimerleşmesi, (3) kimyasal polimerleşme [RuoChen ve ZhengPing, 2009].

Yapılan bir çalışmada 2,5-dibromtiyofenin NiCl_2 katalizörlüğünde polikondenzasyonu gerçekleştirilmiştir [Yamamoto ve ark., 1980]. Benzer sonuçlar Ni, Pd, Co ve Fe katalitik sistemlerinde de bulunmuştur [Lin ve Dudek, 1980].

1983'te elektropolimerleşme yöntemi ile yüksek iletkenlik gösteren PT filmleri hazırlanmıştır ama bunlar nadiren elektrolüminesans materyallerin hazırlanmasında kullanılmıştır [Waltman ve ark., 1983].

1984'te tiyofenin kloroform içinde FeCl_3 ile polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir [Yoshino ve ark., 1984].

Yapılan bir çalışmada PT ve polifuranın (PF), asetilen siyahı ile kimyasal yükseltgenme yoluyla iletken kompozitleri hazırlanmıştır. Tiyofen ve furanın asetilen siyahı ile süspansiyonu CHCl_3 ortamında ve susuz FeCl_3 tuzu kullanılarak oda sıcaklığında polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kompozitlerin iletkenlikleri 10^{-2} ile 10^{-3} Scm^{-1} aralığında bulunmuştur [Ballav ve Biswas, 2005].

Tiyofen monomeri ile sentezlenen bu PT'ler yüksek iletkenlik ve ısısal kararlılık gösterebilirler de, genel organik çözücülerde çözünmemektedirler. Bu amaçla tiyofen yerine tiyofen türevleri kullanılarak çözünebilir ve işlenebilir homopolimer ve kompozitler sentezlenmiştir. 3-metil-4-feniltiyofen iletken polimeri kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme yöntemiyle sentezlenmiştir [Pokhodenko ve ark., 1993]. Bir diğer çalışmada ise sentezlenen simetrik poli(3,3-dibütoksi-2,2-bitiyofen) ve poli(4,4-dibütoksi-2,2-bitiyofen) bazı çözücülerde kısmen çözünürken, asimetrik poli(3-bütoksi-3-dekil-2,2-bitiyofen) ve poli(4-bütoksi-4-dekil-2,2-bitiyofen) aynı çözücülerde tamamen çözünmüştür [Faid ve ark., 1993].

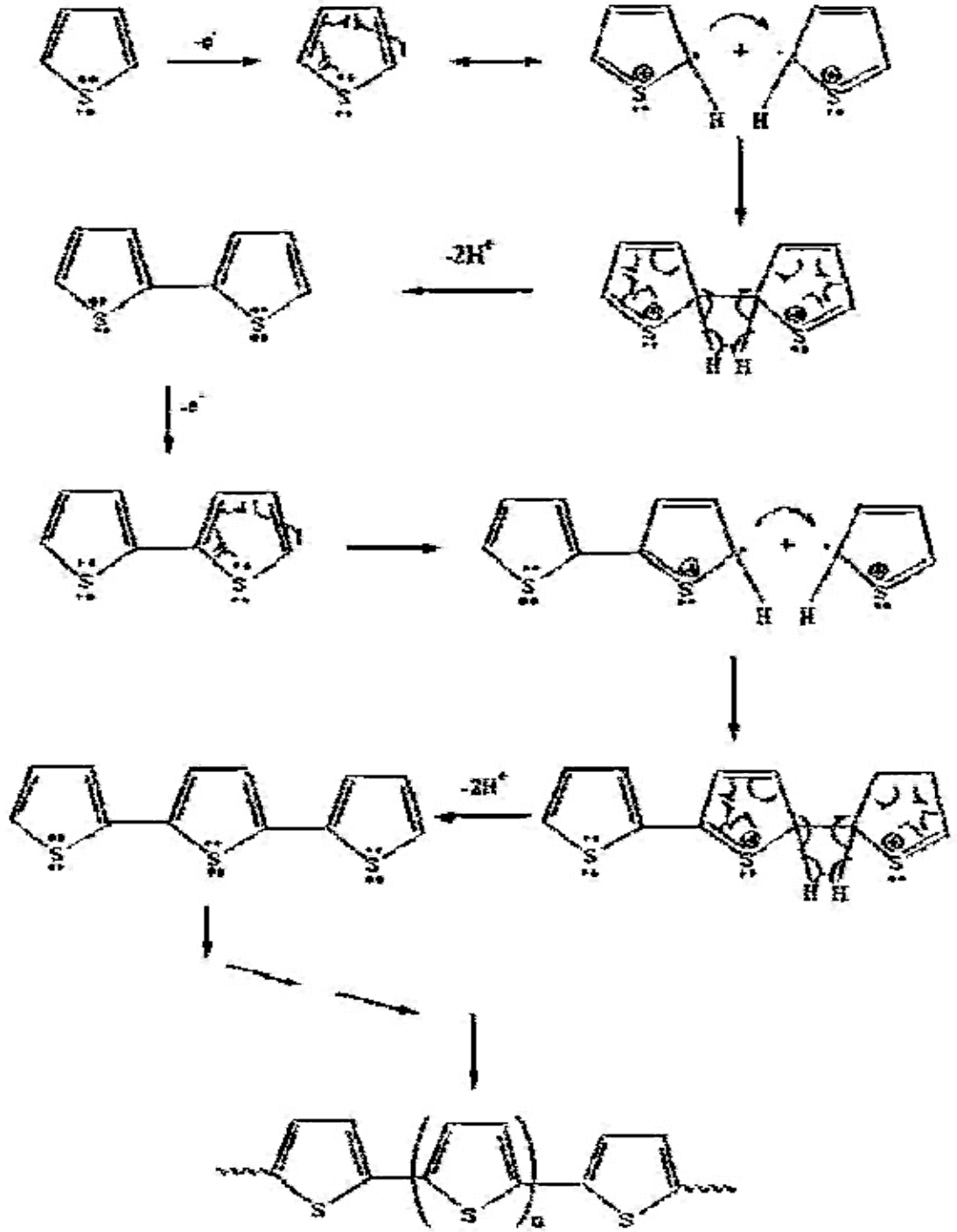
2-iyottiyofen UV lazer yardımı ile polimerleştirilerek I₂ katkılı PT elde edilmiştir. UV yardımı ile fotokimyasal olarak başlatılan polimerleşmede 2-iyottiyofen ve I₂ arasında yük transfer kompleksi oluşturularak polimerleşme gerçekleştirilmiştir [Wochnowki ve Metev, 2002].

Poli(3-metiltiyofen)-kauçuk iletken kompoziti emülsiyon yoluyla sentezlenmiştir. Polimerleşme gerçekleştikten sonra polimer metanol çözeltisinde çöktürülmüştür. İletkenlik 1,3 Scm⁻¹ gibi yüksek bir değer bulunmuş ve iyi mekanik özellikler göstermiştir [Sun ve Ruckenstein, 1995].

2.4.2. PT' nin polimerleşme mekanizması

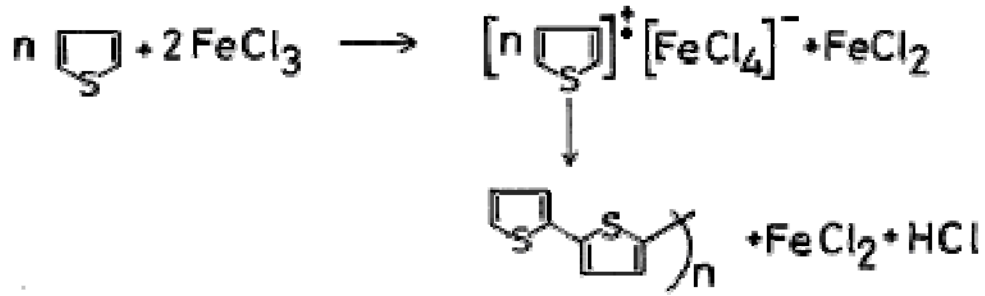
Yapılan bir çalışmada $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 1/2 olarak alınan ve yükseltgen olarak FeCl₃ kullanılarak sentezlenen PT'nin verimi %88 ve iletkenlik değeri $1,90 \times 10^{-3}$ Scm⁻¹ olarak bulunmuştur. Buna ek olarak PT'nin manyetik duyarlılık değerinin pozitif olduğu ve iletkenlik mekanizmasının polaron yapılar üzerinden yürüdüğü tespit edilmiştir [Özgün ve ark., 2009].

Yapılan bir çalışmada tiyofenin polimerleşme mekanizmasının Şekil 2.4' deki gibi olduğu bulunmuştur [Kossmehl ve Chatzitheodorou, 1982].



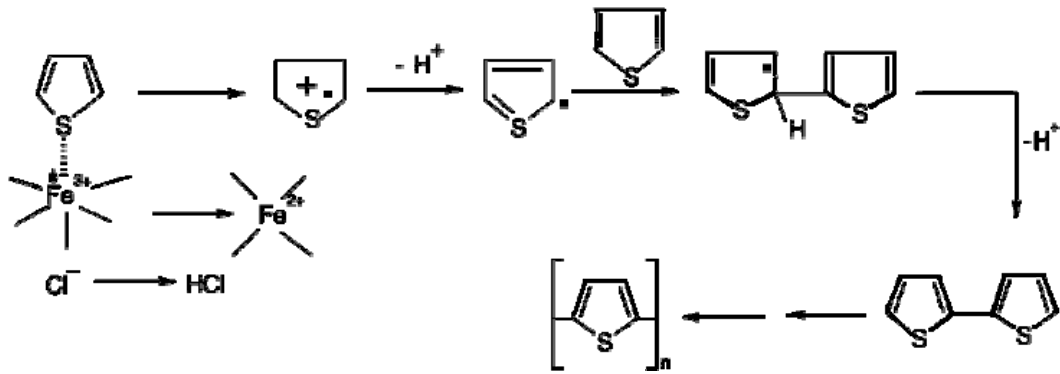
Şekil 2.4. Tiyofenin polimerleşme mekanizması [Kossmehl ve Chatzitheodorou, 1982]

Yapılan diğer bir çalışmada tiyofenin kimyasal yöntemle susuz ortamda $FeCl_3$ tuzu kullanılarak gerçekleştirilen polimerleşme tepkimesi Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



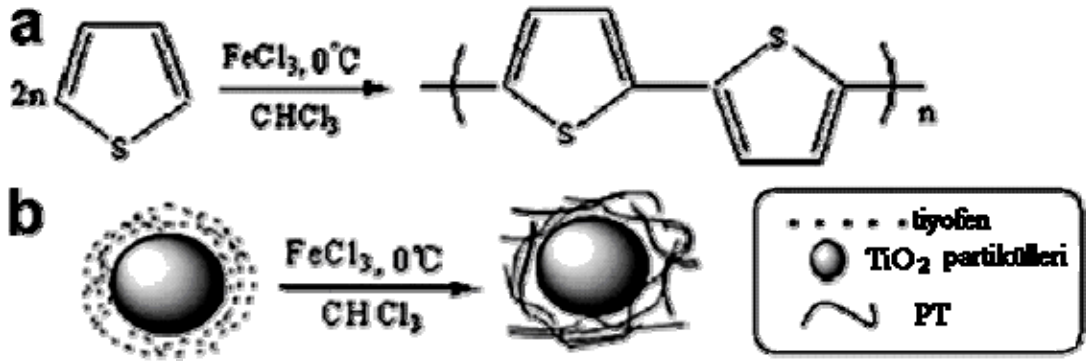
Şekil 2.5. Tiyofenin homopolimerleşmesi [Ballav ve Biswas, 2003(a)]

Gök ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, kimyasal yöntemle susuz CHCl_3 ortamında FeCl_3 tuzu kullanılarak PT sentezi gerçekleştirilmiş ve Şekil 2.6’da ki gibi bir polimerleşme mekanizması önerilmiştir [Gök ve ark., 2005(b)].



Şekil 2.6. Tiyofenin CHCl_3 içinde FeCl_3 ile polimerizasyon mekanizması [Gök ve ark., 2004]

Bir çalışmada ise kimyasal yükseltgenme yöntemiyle PT/ TiO_2 kompoziti sentezlenmiştir. Tiyofen molekülleri TiO_2 partikülleri üzerine adsorplandıktan sonra polimerleşme yüzeyde gerçekleşmiştir. Şekil 2.7’de polimerleşmenin gerçekleşmesi ve kompozitin oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 2.7. (a) tiyofenin polimerleşmesi, (b) PT/TiO₂ kompozitinin oluşumu [Zhu ve ark., 2008]

2.5. Poliindol

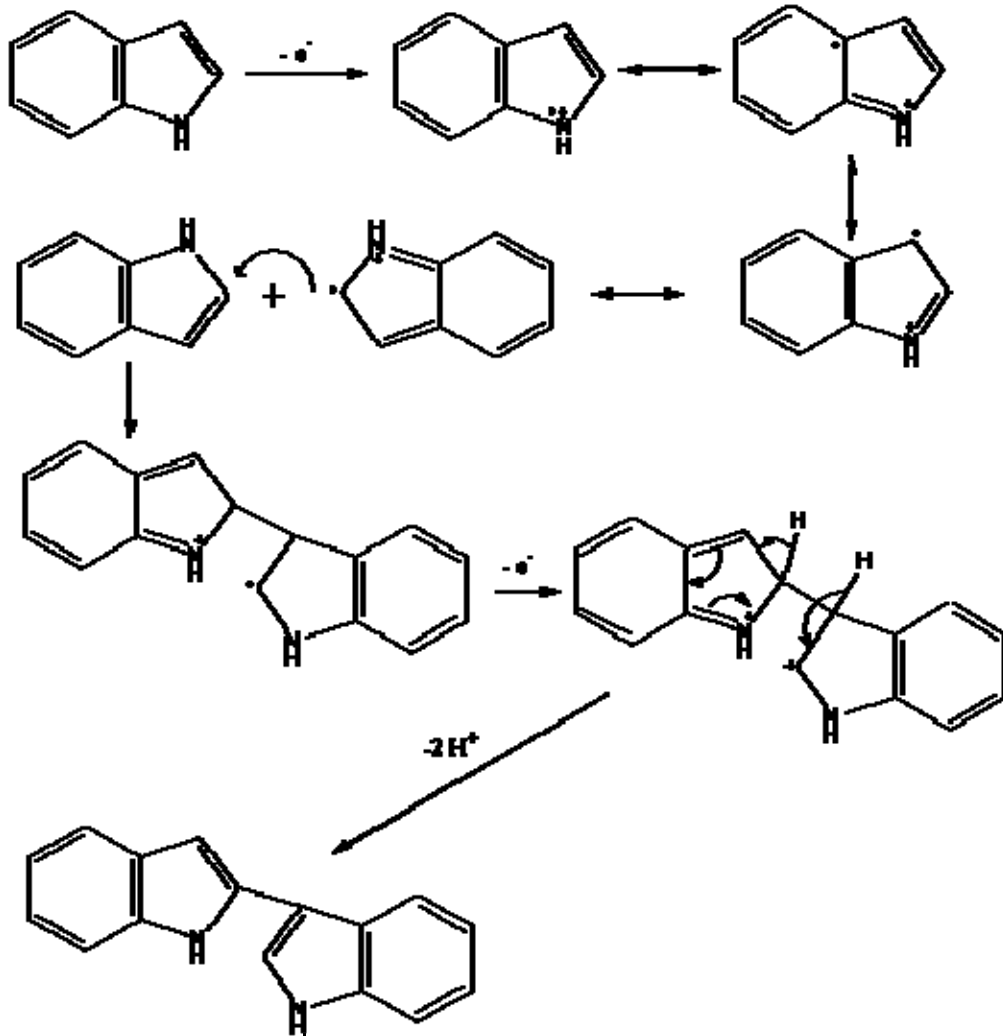
İndolün elektrokimyasal polimerleşmesi ilk defa Garnier ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [Tourillon ve Garnier, 1982; Garnier ve ark., 1983]. Daha sonra indol ve türevleri ile ilgili çalışmalar devam etmiştir [Waltman ve ark., 1984; Billaud ve ark., 1994; Zotti ve ark., 1994]. PIN, iyi ısıl kararlılığı, yüksek redoks aktivitesi ve kimyasal kararlılığı nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir [Nie ve ark., 2007(a)].

2.5.1. PIN Sentezi

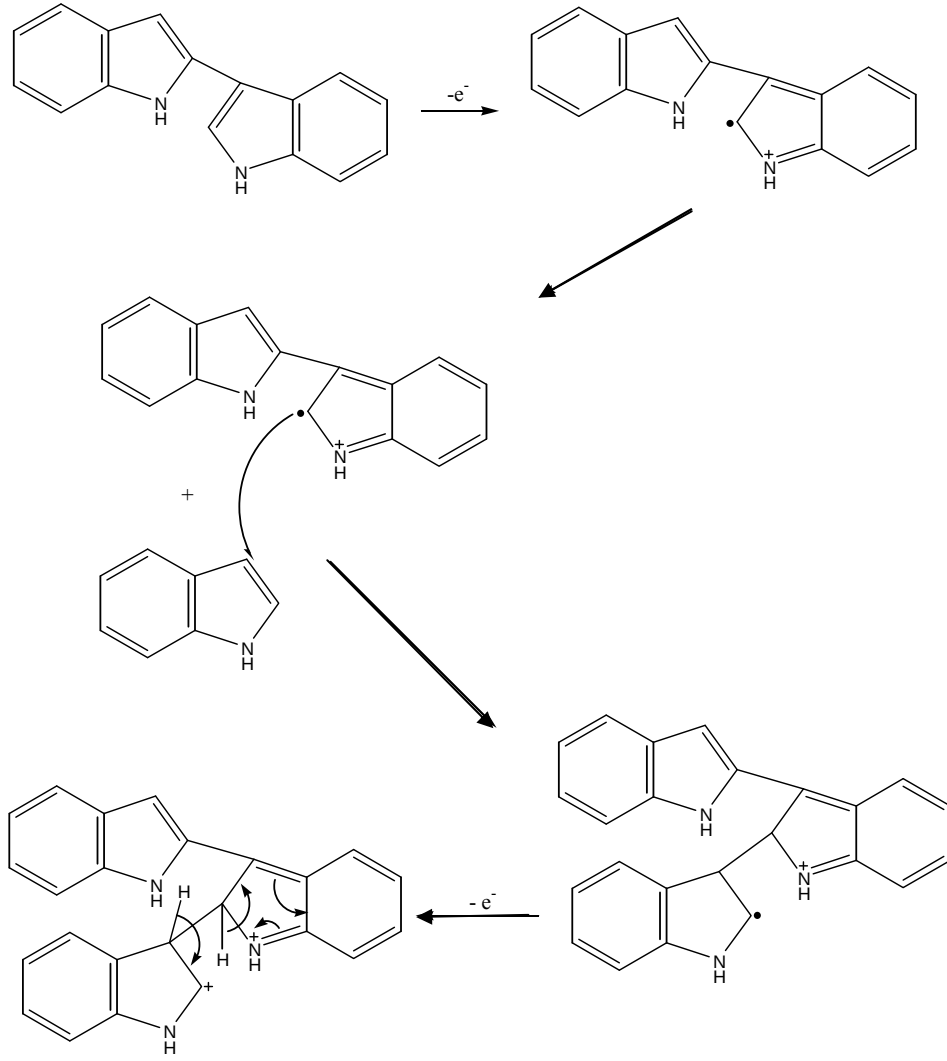
PIN ve türevlerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu ile ilgili çalışmalara bakıldığında çoğunlukla elektrokimyasal yöntemle sentezlendiği [Cai ve ark., 2004; Xu ve ark., (40), 2005; Köleli ve Dündar, 2008] ve bazı çalışmalarda da kimyasal [Ryu ve ark., 2003; Taylan ve ark., 2010] yöntemin kullanıldığı görülmüştür. Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda emülsiyon polimerleşmesi de kullanılmıştır [An ve ark., 2008].

2.5.2. PIN' in polimerleşme mekanizması

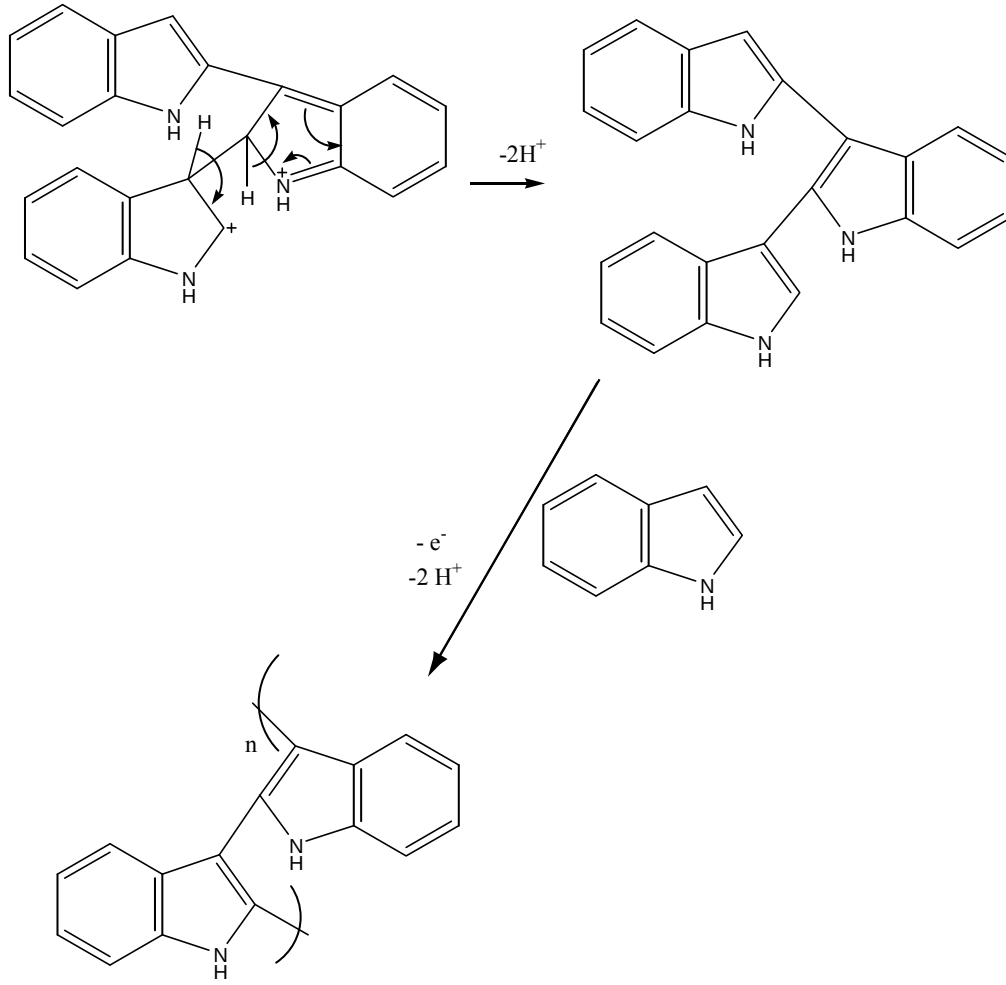
PIN üzerine yapılan bir çalışmada büyüme reaksiyonunun radikal katyonlarla nötral monomerler arasında olduğunda, polimer zincirindeki monomer bağlantılarının kontrol edilebildiği ve daha düzenli yapıların oluşabileceği belirtilmiştir. Buna dayanarak polimerleşmenin radikal-nötral monomer üzerinden yürüdüğü önerilmiştir. Aynı çalışmalarda, polimerleşmenin sonlanmasının ise aktif merkezlerin birleşerek sönümlenmesi ile meydana geldiği belirtilmiştir [Talbi ve ark., 1998; Talbi ve ark., 1999].



Şekil 2.8. PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması

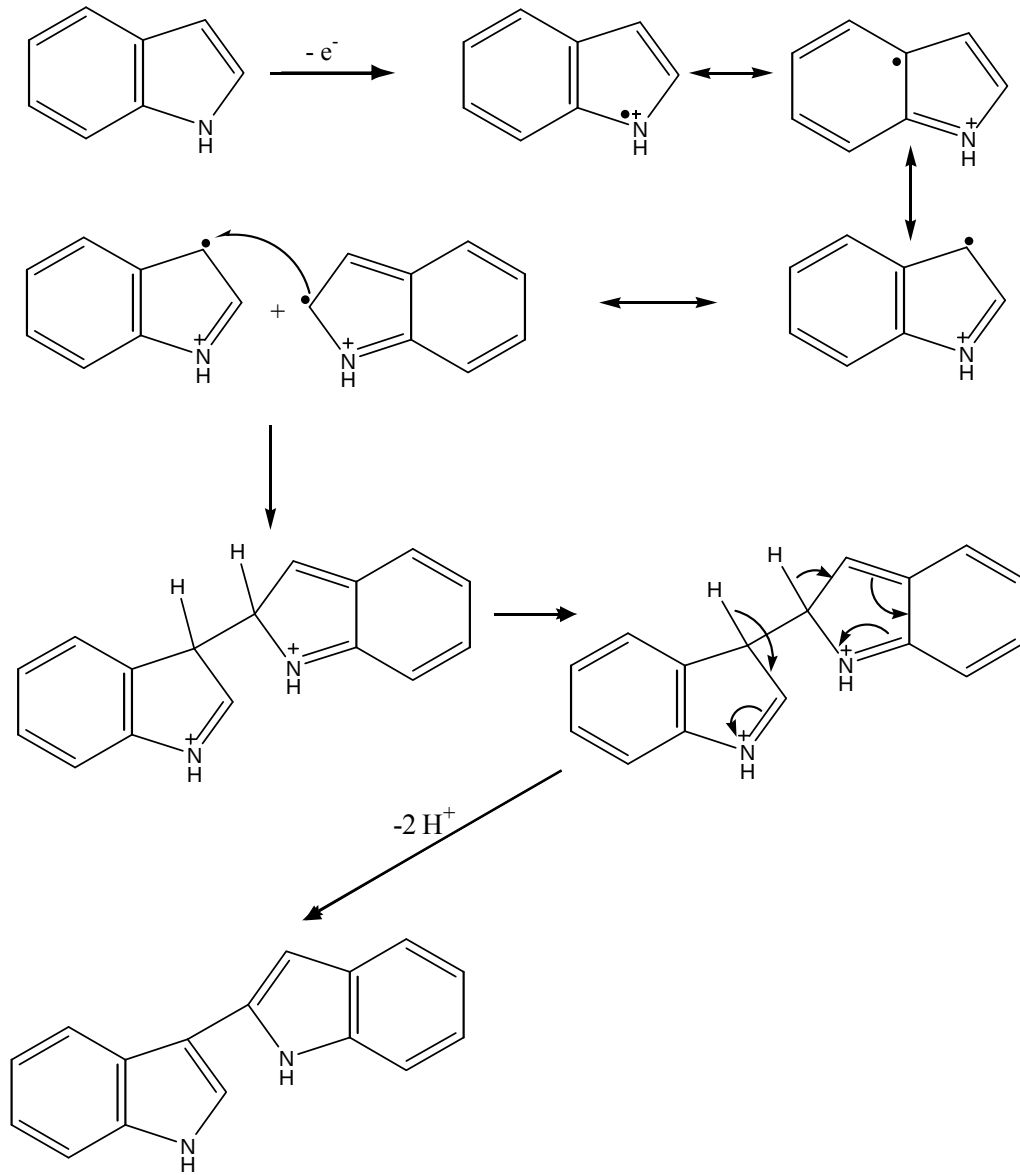


Şekil 2.8. (Devam) PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması

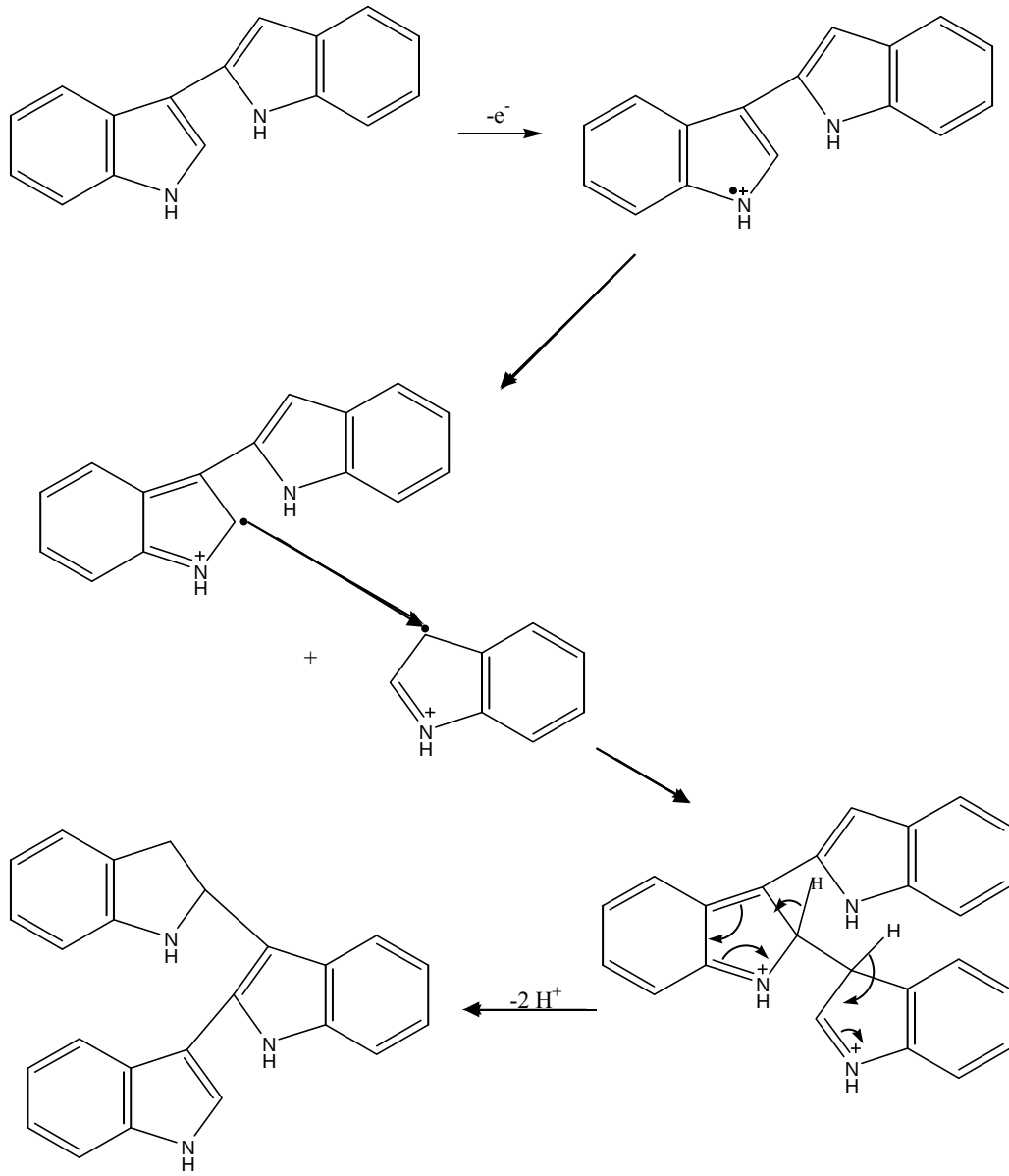


Şekil 2.8. (Devam) PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması

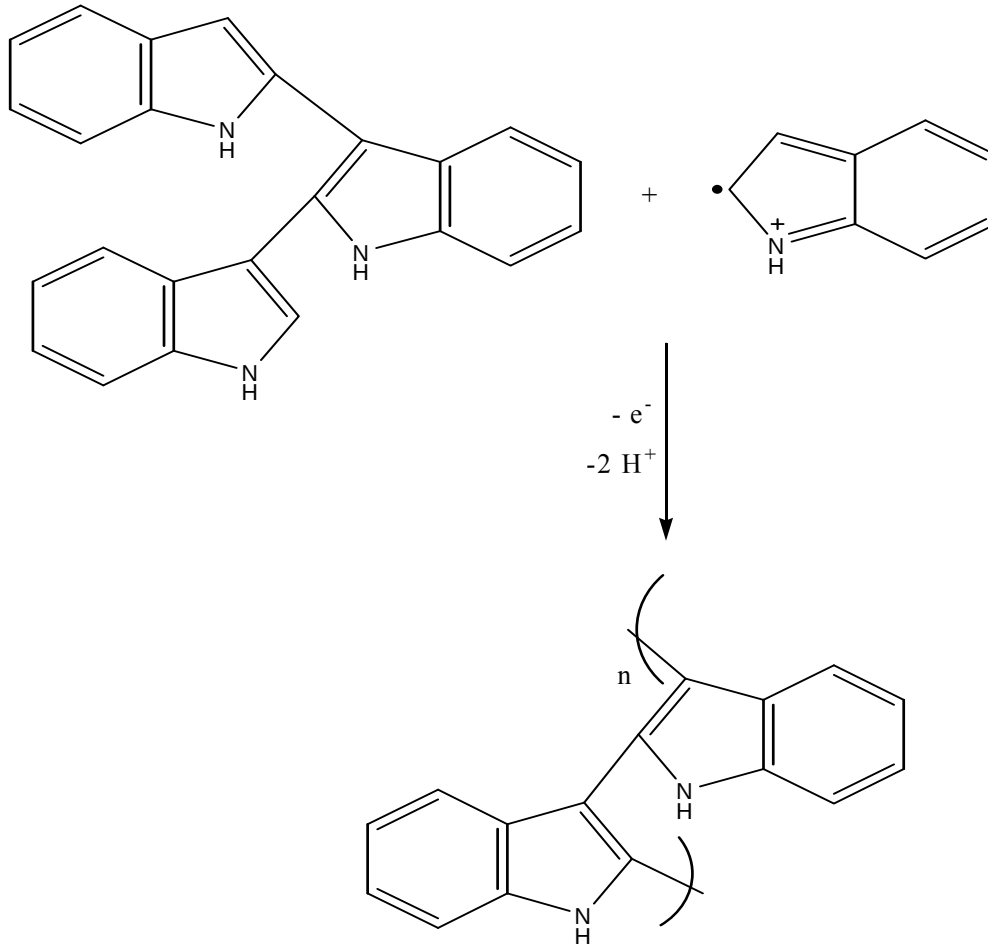
İndolün polimerleşme mekanizması üzerine yapılan bir çalışmada, polimerleşmenin 2,3 mekanizması ve radikal-radikal monomer katılması yolu ile gerçekleştiği önerilmiştir. Bunun nedenini ise radikal monomere saldırdığında tepkime ekzotermik olarak gerçekleşirken, radikal radikale saldırdığında tepkimenin endotermik olarak gerçekleşmesi göstermişlerdir [Yurtsever ve Yurtsever, 2002].



Şekil 2.9. PIN'in 2. ve 3. karbonlar üzerinden radikal-radikal monomer yolu ile polimerleşme mekanizması



Şekil 2.9. (Devam) PIN'in 2. ve 3. karbonlar üzerinden radikal-radikal monomer yolu ile polimerleşme mekanizması



Şekil 2.9. (Devam) PIN'in 2. ve 3. karbonlar üzerinden radikal-radikal monomer yolu ile polimerleşme mekanizması

Yapılan çalışmalar ışığında, PIN'in polimerleşmesinin 2,3 mekanizması üzerinden yürüdüğü sonucuna ulaşılmıştır. 2,3 mekanizması Şekil 2.8'de gösterildiği gibi radikalın nötral moleküle atak yapması şeklinde veya Şekil 2.9'da gösterildiği gibi radikalın radikalle birleşmesi şeklinde gerçekleşir.

PIN üzerine yapılan bir çalışmada, kimyasal yöntemle $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 2/3 olarak alınmış ve yükseltgen olarak $FeCl_3$ kullanılmıştır. PIN'in verimi %78, iletkenlik değeri $2,10 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ve yoğunluğu $1,15 \text{ g/cm}^3$ olarak bulunmuştur. Manyetik duyarlılık değerinin paramanyetik olduğu ve iletme mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğü tespit edilmiştir [Taylan ve ark., 2010].

2.6. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

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

İletken polimerlerin bazı kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

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

2.6.1. Şarj olabilen pil yapımlarında

İletken polimerlerin ilk önemli ticari uygulaması Bridge-Stone Seiko'nun düğme hücreli pilleridir [Nakajima ve Kawagoe, 1989]. Bu şarjlı piller anot olarak polianilini, katot olarak lityum-alüminyum alaşımını ve elektrolit olarak da propilen karbonat ve 1,2-dimetoksietan karışımındaki LiBF_4 içermektedir.

Susuz ortamda yapılan pil çalışmalarından bir tanesinde LiClO_4 /propilen karbonat elektroliti içindeki PAN pozitif elektrodunun şarj/deşarj olayı süresince kütle değişimi elektrogravimetrik teknikle gözlenmiştir. Elektrolit içindeki PAN'ın kütlesinin şarj sırasında doğrusal olarak arttığı vedeşarj sırasında da azaldığı belirtilmiştir [Rahmanifar ve ark., 2004; 2005].

2.6.2. Elektronik aletlerde

İletken polimerler kullanılarak, diyot, transistör gibi elektronik alet ve cihazlar da yapılmıştır [Randriamahazaka ve ark., 2005]. Bu cihazlarda, polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine bağlı olan kimyasal sinyaller, elektrik sinyaline çevrilerek okunabilmektedir.

2.6.3. pH sensörlerinde

Yapılan çalışmalarda bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç gibi iletkenlik özellikleri incelenerek bu maddelerin pH sensörü olarak kullanılabilecekleri gösterilmiştir [Kaempgen ve Roth, 2006].

2.6.4. Havacılık endüstrisinde

Havacılıkta son yıllarda yapılan temel bir atılım metal malzeme yerine kompozit malzeme kullanımı konusudur. Uçak yapısı için malzeme seçiminde önemli bir kriter olan mekanik özelliğin yoğunluğa oranı ile ifade edilen, özgül mekanik özellik değerleri karşılaştırıldığında bor/epoksi ve karbon/epoksi kompozitlerin konvensiyonel malzemelerden önemli farklarla üstün oldukları görülmektedir [Kayrak, 1999].

2.7. Kompozit Malzemeler

Kompozit, en genel anlamıyla, iki veya daha fazla farklı maddenin (veya malzemenin) kullanım amacına yönelik karıştırılması veya belli bir düzende bir araya getirilmesiyle hazırlanan sistemler için kullanılır.

Kompozitlerin hazırlanmasında temel amaç, farklı maddelerin iyi özelliklerini bir malzeme altında toplayabilmektir [Saçak, 2002].

Polimer kompozitlerinin bileşenlerinin uygun oranlarda seçimiyle özelliklerinin iyileştirilmesi ticari olarak ilgi uyandırmıştır [Soares ve ark., 2006].

Kompozit malzeme kullanımı ile iyileştirilebilecek özellikler:

1. Mukavemet
2. Isıl kararlılık
3. Korozyona karşı direnç
4. Estetik uygunluk
5. Hafiflik
6. Yorulma ömrü
7. Yüksek iletkenlik

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

2.8. Kopolimerler

Kopolimer, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunan polimerlerdir [Saçak, 2002].

Kopolimer yapısında ise aynı zincir üzerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer bulunmaktadır. Monomer moleküllerinin kopolimer zincirindeki diziliş biçimlerine göre rastgele, ardışık ve blok olmak üzere üç tür kopolimerleşme mekanizması bulunmaktadır [Gupta ve Singh, 2005].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Kimyasal Maddenin Özellikleri	Üretici Firma Adı
Tiyofen (C ₄ H ₄ S)	M _A = 84,14 g/mol, ≥%99 saflıkta	Merck, Whitehouse Station, NJ, USA
İndol (C ₈ H ₇ N)	M _A = 117,16 g/mol, ≥%99 saflıkta	Merck, Whitehouse Station, NJ, USA
Demir (III) klorür (FeCl ₃)	M _A = 162,21 g/mol, ≥%98 saflıkta	Merck, Whitehouse Station, NJ, USA
Kloroform (CHCl ₃)	M _A = 119,38 g/mol, ≥%99 saflıkta	Riedel-de Haën, Seelze, Germany
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	d = 0,79 g/mL, susuz	Carlo Erba, Milan, Italy
1,1,2,2-Tetrakloreten	d = 1,586 g/mL, %98 saflıkta	Sigma-Aldrich, Deisenhofen, Germany
1,4-dioksan	d = 1,032-1,033 g/mL, >%99 saflıkta	Merck, Whitehouse Station, NJ, USA
Aseton	d = 0,790-0,793 g/mL, %99 saflıkta	Carlo Erba, Milan, Italy
Asetonitril	d = 0,786 g/mL, %99,5 saflıkta	Carlo Erba, Milan, Italy
Benzen	d = 0,878-0,879 g/mL, >%99,5 saflıkta	Merck, Whitehouse Station, NJ, USA
N,N-Dimetilasetamid	d = 0,94 g/mL, >%99 saflıkta	Merck, Whitehouse Station, NJ, USA
N,N-Dimetilformamid	d = 0,944 g/mL, %99,8 saflıkta	Carlo Erba, Milan, Italy
Dimetilsülfoksit (C ₂ H ₆ SO)	d = 1,101 g/mL, %99,9 saflıkta	Dop, Letchworth Garden City, Hertfordshire United Kingdom
Etil asetat	d = 0,901 g/mL, %99 saflıkta	Lab-Scan, Dublin, Ireland
HCl	d = 1,19 g/mL, %37'lik derişim	Merck, Whitehouse Station, NJ, USA
n-Heksan	M _A = 86,178 g/mol ≥%99 saflıkta	Carlo Erba, Milan, Italy
Karbontetraklorür	d = 1,594 g/mL, %99,95 saflıkta	Kimetsan, Ankara, Turkey
Metanol	d = 0,791 g/mL, %99 saflıkta	Lab-Scan, Dublin, Ireland
Potasyum Tiyosiyanat	M _A = 97,18 g/mol, ≥%98 saflıkta	Merck, Whitehouse Station, NJ, USA
Tetrahidrofuran	d = 0,887-0,889 g/mL, ≥%99 saflıkta	Merck, Whitehouse Station, NJ, USA

3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler

Vakum etüvü

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

Terazi

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

Dijital kumpas

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

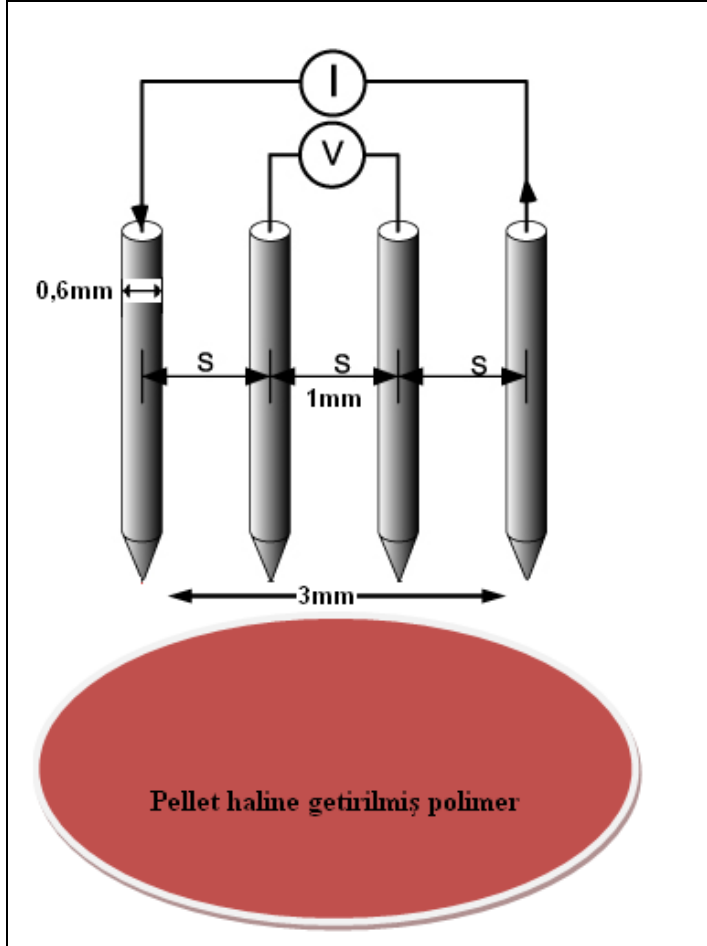
Çözünürlük testi

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

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

Pellet haline getirilen polimerlerin iletkenlik ölçümleri; doğru (DC) veya alternatif akım (AC) kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile gerçekleştirilebilir. DC ölçümlerinde net yük sadece polimerin içinden geçtiği halde, AC ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişebilen bir elektrik alan frekansının fonksiyonu olarak ölçülür.

En sık kullanılan teknik Van Der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniğidir. Bu teknikte sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere dört adet elektrot yerleştirilir. İkisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden akım ölçülür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü

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

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

σ : İletkenlik (S/cm)

d: Pellet kalınlığı (cm)

V: Polimere uygulanan potansiyel

i: Pellet içinden geçen akım

Sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri dört nokta tekniği kullanılarak ölçüldü. Pelletlerin kalınlıkları (enleri) dijital kumpas ile ölçüldü. 0,065 g standart kütledeki numunelerin $0,5 \text{ toncm}^{-2}$ basınç altında sıkıştırılıp 1,3 cm çapında, 0,65-0,83 mm kalınlıklarında pelletleri hazırlandı. Hazırlanan örneklerin DC iletkenlikleri prop aralığı 1 mm, prop çapı 0,1 mm olan PC CARD 1716, PCLD 8710 model, bilgisayar programı destekli dört nokta iletkenlik ölçer cihazı ile oda sıcaklığında iletkenlik ölçümü yapıldı.

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

Yoğunluk ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin yoğunlukları; polimerlerin kütleleri ve hacimleri belirlenerek hesaplandı. Polimer numuneleri 0,065 g standart kütlede tartıldı ve $0,5 \text{ toncm}^{-2}$ basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında pelletler haline getirildi. Pellet haline getirilen örneklerin kalınlıkları (h) dijital kumpas ile ölçüldü. Silindirin hacmini veren $V = \pi \times r^2 \times h$ formülünden pelletlerin hacmi gcm^{-3} cinsinden hesaplandı. Pelletler tartılarak kütleleri belirlendi. $d = m/V$ formülü kullanılarak örneklerin yoğunlukları hesaplandı.

Gouy terazisi

Örneklerin manyetik duyarlılık (gram manyetik suseptibilite) ölçümleri Sherwood Marka, Scientific MKI Model (St Louis, UK) Gouy Terazisi ile oda sıcaklığında yapıldı. İnce toz haline getirilen örnekler, boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan pyreks tüp içine 1,5 cm'den az olmamak üzere konuldu. Sonra bu tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana kadar beklenerek ölçümler alındı. Gram manyetik duyarlılık (χ_g) Eş.3.2 ile hesaplandı.

$$\chi_g = \frac{C_{Bal} \times L \times (R - R_o)}{10^9 \times m} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte,

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

C : cihazın kalibrasyon sabiti ($1002/R_{\text{std}} - R_0$),

L: cam tüpteki numune boyu (cm),

R: numunenin ölçüm değeri,

R_0 : boş tüpün ölçüm değeri,

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

Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Örneklerin FTIR spektrumları susuz KBr içinde pelletleri hazırlanarak ATI UNICAM Marka Mattson Model 1000 (Cambridge, U.K) spektrometre kullanılarak alındı.

Ultraviyole-görünür bölge (UV-GB) spektrometresi

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

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

Örneklerin ısı geçişleri, ısı bozunmaları ve kütle kayıpları; $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde, 10°C/dk ısıtma hızında, $30-900^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında çalışan Perkin Elmer-Pyris Diamond Model (USA) TGA-DSC analiz cihazıyla incelendi.

Elementel analiz cihazı

Polimerlerin %C, %H, %N ve %S içerikleri TÜBİTAK ATAL'da Elementar Analysensysteme GmbH vario MICRO CHNS Model (Hanau, Germany) analiz cihazı ile tayin edildi. CHNS analizinde yüksek sıcaklıkta (1000-1100°C) yakma yoluyla örnekteki element yüzdeleri tayin edildi.

Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS)

Sentezlenen polimerlerin demir miktarı, Perkin Elmer AAnalyst 800 Model (USA) atomik absorpsiyon spektrometre cihazı ile tayin edildi. Örnekler önce Anton PAAR Multiwave 3000 marka temassız sıcaklık ve basınç kontrollü numune parçalama ile çözüldü. Bu işlem için her polimerden 2,5 mg'lık 2 ayrı örnek tartıldı. Her bir tartılan örnek üzerine 1,5 mL %65'lik HNO₃ ve 1,5 mL % 95-97'lik H₂SO₄ ilave edildi. Çözünme işleminin gerçekleşmesi için ilavelerden sonra 20 dakika beklendi. Çözünen örneklerin hacmi 10 mL'ye tamamlanarak AAS cihazında demir analizi yapıldı.

X-ışını toz difraksiyon cihazı (XRD)

Polimerlerin XRD spektrumları ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda, Rigaku Marka Ultima-IV Model (Japan) X-Işını Kırınım Cihazı ile dalga boyu 1,54018 Å olan Cu K_α radyasyonu ile 0,02°/dakika tarama hızında 3-50° aralığında alındı.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

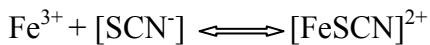
Polimerlerin yüzeyleri altın/paladyum kaplandıktan sonra FEI Quanta Marka 400F Model (Oregon, USA) SEM cihazı ile ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda değişik büyütme ölçeklerinde yüzey fotoğrafları alındı.

3.2. Politiyofen Sentezi

PT sentezinde, yükseltgen olarak FeCl_3 ve çözücü olarak kloroform kullanıldı. Polimerleşme için $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 1/3 olacak şekilde $3,78 \times 10^{-2}$ mol (3 mL, 3,18 g) tiyofen ve $11,34 \times 10^{-2}$ mol (18,39 g) FeCl_3 alındı. İlk olarak FeCl_3 üç boyunlu balona konuldu ve 52 mL kloroform içinde çözüldü. Çözelti geri soğutucu altında $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde 60°C 'deki su banyosunda manyetik karıştırıcı ile 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra sisteme 30 mL kloroform içinde çözünmüş olan tiyofen çözeltisi damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Sistemin sıcaklığı $55-60^\circ\text{C}$ 'de sabit tutularak $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde 60 dakika boyunca polimerleşmenin gerçekleşmesi için karıştırılmaya devam edildi. Süre sonunda ısıtmaya son verildi sistem sıcaklığı oda sıcaklığına düştü. Sistem oda sıcaklığında 16 saat daha karıştırıldı.

Elde edilen PT, gouch krozesi kullanılarak su trompunda 90°C saf su ile süzüntü berraklaşana kadar iyice yıkandı. Süzüntüdeki FeCl_3 varlığı KSCN ile test edildi ve $[\text{FeSCN}]^{2+}$ (Demir-3-tiyosiyanat) kompleksinin kırmızı rengi gözlenmeyinceye kadar yıkama sürdürüldü.

Fe^{3+} ile tiyosiyanat $[\text{SCN}^-]$ iyonları arasında meydana gelen kompleksin oluşum reaksiyonu şu şekildedir:



Elde edilen polimer vakum etüvünde 70°C 'de 24 saat süre ile kurutuldu. Koyu kahverengi renkte kütlege %93 verimle PT elde edildi.

3.3. Poliindol Sentezi

PIN sentezinde, yükseltgen olarak FeCl_3 ve çözücü olarak kloroform alındı. Polimerleşme için $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 1/3 olacak şekilde $3,78 \times 10^{-2}$ mol (3 g) indol ve $11,34 \times 10^{-2}$ mol (18,39 g) FeCl_3 kullanıldı. Önce FeCl_3 üç boyunlu balona konulup, üzerine 52 mL kloroform eklendi. Karışım, geri soğutucu altında manyetik

karıştırıcı ile karıştırken $N_{2(g)}$ geçirilmeye başlandı. 10 dakika $N_{2(g)}$ geçirildikten sonra, 30 mL kloroform içinde çözülerek hazırlanan indol çözeltisi damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Sistemin sıcaklığı $10-15^{\circ}C$ 'de sabit tutularak $N_{2(g)}$ atmosferinde 60 dakika boyunca polimerleşmenin gerçekleşmesi için karıştırıldı. $N_{2(g)}$ atmosferi kapatıldıktan sonra $10-15^{\circ}C$ 'deki sistemde 4 saat süreyle karıştırma işlemine devam edildi.

Elde edilen PIN, gouch krozesi kullanılarak su trompunda $90^{\circ}C$ saf su ile süzüntü berrak ve renksiz oluncaya kadar yıkandı. Süzüntüdeki $FeCl_3$ varlığı KSCN ile test edildi ve $[FeSCN]^{2+}$ (Demir-3-tiyosiyanat) kompleksinin kırmızı rengi gözlenmeyinceye kadar yıkama sürdürüldü.

Elde edilen ürün vakum etüvünde $70^{\circ}C$ 'da 24 saat süre ile kurutuldu. Koyu haki renkte küttele % 89 verimle PIN elde edildi.

3.4. Politiyofen/Poliindol (PT/PIN) Kompozitinin Sentezi

PT/PIN kompozitinin sentezinde, yükseltgen olarak $FeCl_3$ ve çözücü olarak kloroform kullanıldı. Kompozitlerde de, homopolimerlerde olduğu gibi $n_{monomer}/n_{yükseltgen}$ oranı 1/3 olacak şekilde alındı. Önce 2 g PT ve $5,76 \times 10^{-2}$ mol (9,34 g) $FeCl_3$ tartılarak üç boyunlu balona konuldu, üzerine 23 mL kloroform eklendi. Bu karışım geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırken $N_{2(g)}$ geçirilmeye başlandı. 10 dakika $N_{2(g)}$ geçirildikten sonra, 14 mL kloroform içinde çözülerek hazırlanan $1,92 \times 10^{-2}$ mol (2,25 g) indol çözeltisi damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Sistemin sıcaklığı $10-15^{\circ}C$ 'de sabit tutularak $N_{2(g)}$ atmosferinde 60 dakika boyunca karıştırıldı. $N_{2(g)}$ atmosferi kapatıldıktan sonra $10-15^{\circ}C$ 'deki sistemde 4 saat süreyle karıştırma işlemine devam edildi.

PIN homopolimerinde olduğu gibi süzme, yıkama ve kurutma işlemleri yapıldı. Kompozitin gerçek (deneysel) PIN içeriği gravimetrik olarak bulundu. %53 PIN içeren PT/PIN kompoziti sentezlendi.

3.5. Poliindol/Politiyofen (PIN/PT) Kompozitinin Sentezi

PIN/PT kompozitinin sentezinde, yükseltgen olarak FeCl_3 ve çözücü olarak kloroform kullanıldı. Kompozitlerde de, homopolimerlerde olduğu gibi $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 1/3 olacak şekilde alındı. Önce 1,97 g PIN ve $7,5 \times 10^{-2}$ mol (12,26 g) FeCl_3 tartılarak üç boyunlu balona konuldu, üzerine 35 mL kloroform eklendi. Çözelti geri soğutucu altında $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde 60°C 'deki su banyosunda manyetik karıştırıcı ile 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra sisteme 20 mL kloroformla birlikte $2,5 \times 10^{-2}$ mol (2 mL, 2,12 g) tiyofen çözeltisi damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Sistemin sıcaklığı $55-60^\circ\text{C}$ 'de sabit tutularak $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde 60 dakika boyunca karıştırılmaya devam edildi. Süre sonunda ısıtmaya son verildi sistem sıcaklığı oda sıcaklığına düştü. Sistem oda sıcaklığında 16 saat daha karıştırıldı.

PT homopolimerinde olduğu gibi süzme, yıkama ve kurutma işlemleri yapıldı. Kompozitin gerçek (deneysel) PT içeriği gravimetrik olarak bulundu. %47 PT içeren PIN/PT kompoziti sentezlendi.

3.6. Politiyofenin Sentez Koşullarında PT-PIN Kopolimerinin Sentezi (TKK)

PT'nin sentez koşullarında PT-PIN kopolimerinin sentezinde, yükseltgen olarak FeCl_3 ve çözücü olarak kloroform kullanıldı. Polimerleşme için $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 1/3 olacak şekilde 3,94 g kopolimer için $2,5 \times 10^{-2}$ mol (2,12 g, 2 mL) tiyofen, $1,9 \times 10^{-2}$ mol (2,21 g) indol ve $13,2 \times 10^{-2}$ mol (21,41 g) FeCl_3 kullanıldı. İlk olarak FeCl_3 üç boyunlu balona koyuldu ve 60 mL kloroform içinde çözüldü. Çözelti geri soğutucu altında $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde 60°C 'deki su banyosunda manyetik karıştırıcı ile 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra sisteme tiyofen ve indol monomerlerinin 36 mL kloroform içindeki çözeltisi damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Sistemin sıcaklığı $55-60^\circ\text{C}$ 'de sabit tutularak $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde 60 dakika boyunca polimerleşmenin gerçekleşmesi için karıştırılmaya devam edildi. Süre sonunda ısıtmaya son verildi sistem sıcaklığı oda sıcaklığına düştü. Sistem, oda sıcaklığında 16 saat daha karıştırıldı. PT homopolimerinde olduğu gibi süzme, yıkama ve kurutma işlemleri yapıldı. Kütlece % 104 verimle PT-PIN kopolimeri elde edildi.

3.7. Poliindolün Sentez Koşullarında PIN-PT Kopolimerinin Sentezi (İKK)

PIN'in sentez koşullarında PIN-PT kopolimerinin sentezinde, yükseltgen olarak FeCl_3 ve çözücü olarak kloroform kullanıldı. Polimerleşme için $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 1/3 olacak şekilde 3,94 g kopolimer için $2,5 \times 10^{-2}$ mol (2,12 g, 2 mL) tiyofen, $1,9 \times 10^{-2}$ mol (2,21 g) indol ve $13,2 \times 10^{-2}$ mol (21,41 g) FeCl_3 kullanıldı. Önce FeCl_3 tartılarak üç boyunlu balona konuldu, üzerine 60 mL kloroform eklendi. Bu karışım geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırırken $\text{N}_{2(g)}$ geçirilmeye başlandı. 10 dakika $\text{N}_{2(g)}$ geçirildikten sonra, indol ve tiyofen monomerlerinin 36 mL kloroform içindeki çözeltisi damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Sistemin sıcaklığı $10-15^\circ\text{C}$ 'de sabit tutularak $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde 60 dakika boyunca karıştırıldı. $\text{N}_{2(g)}$ atmosferi kapatıldıktan sonra $10-15^\circ\text{C}$ 'deki sistemde 4 saat süreyle karıştırma işlemine devam edildi.

PIN homopolimerinde olduğu gibi süzme, yıkama ve kurutma işlemleri yapıldı. Kütlece % 111 verimle PT-PIN kopolimeri elde edildi.

3.8. Oda Sıcaklığında PT-PIN Kopolimerinin Sentezi (OSK)

Oda sıcaklığında PT-PIN kopolimerinin sentezinde, yükseltgen olarak FeCl_3 ve çözücü olarak kloroform kullanıldı. Polimerleşme için $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 1/3 olacak şekilde 3,94 g kopolimer için $2,5 \times 10^{-2}$ mol (2,12 g, 2 mL) tiyofen, $1,9 \times 10^{-2}$ mol (2,21 g) indol ve $13,2 \times 10^{-2}$ mol (21,41 g) FeCl_3 kullanıldı. Önce FeCl_3 tartılarak üç boyunlu balona konuldu, üzerine 60 mL kloroform eklendi. Bu karışım geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırırken $\text{N}_{2(g)}$ geçirilmeye başlandı. 10 dakika $\text{N}_{2(g)}$ geçirildikten sonra, indol ve tiyofen monomerlerinin 36 mL kloroformla birlikte karışımı damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. $\text{N}_{2(g)}$ atmosferi kapatıldıktan sonra 16 saat süreyle karıştırma işlemine devam edildi.

Diğer kopolimer sentezlerinde olduğu gibi süzme, yıkama ve kurutma işlemleri yapıldı. Kütlece % 110 verimle PT-PIN kopolimeri elde edildi.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. Tiyofen, İndol, PT, PIN, Kompozit ve Kopolimerlerin Çözünürlük Testleri Sonuçları

Sentezlenen polimerlerin çözünürlük testleri oda sıcaklığında ve çözücülerin kaynama sıcaklıklarında organik ve inorganik çözücüler kullanılarak yapıldı.

Kullanılan çözücülerin özellikleri Bölüm 3.1.1’de verildi (Bkz. Çizelge 3.1). Çözünürlük testlerinin sonuçları Çizelge 4.1’de verildi.

PT’nin çözünmediği görüldü. PIN ve kompozitlerin çözünürlüklerinin aseton, benzen, metanol vb çözücülerde çok düşük olduğu gözlemlendi. DMF ve DMSO gibi polar çözücülerdeki çözünürlüklerinin ise nispeten daha yüksek olduğu bulundu. Çizelgede çözünürlükler artan çözünürlüklerine göre; -, δ -, δ ve + ile gösterildi.

Çizelge 4.1. Tiyofen, indol, PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin çözünürlükleri

Çözücüler	Koşullar	Tiyofen	İndol	PT	PIN	Kompozit*	Kopolimer#
Aseton	Oda sıc.	+	+	-	-	-	-
	K.N.	+	+	-	-	-	-
Asetonitril	Oda sıc.	+	+	-	-	-	-
	K.N.	+	+	-	-	-	-
Benzen	Oda sıc.	+	+	-	-	-	-
	K.N.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
CCl ₄	Oda sıc.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
	K.N.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
DMAA	Oda sıc.	+	+	-	δ-	δ-	δ -
	K.N.	+	+	-	δ-	δ-	δ-
DMF	Oda sıc.	+	+	-	δ	δ	δ
	K.N.	+	+	-	δ	δ	δ
DMSO	Oda sıc.	+	+	-	δ	δ	δ
	K.N.	+	+	-	δ	δ	δ
Etanol	Oda sıc.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
	K.N.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
Etilasetat	Oda sıc.	+	+	-	-	-	-
	K.N.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
HCl	Oda sıc.	+	-	-	-	-	-
	K.N.	+	+	-	-	-	-
Kloroform	Oda sıc.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
	K.N.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
Metanol	Oda sıc.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
	K.N.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
Su	Oda sıc.	+	-	-	-	-	-
	K.N.	+	+	-	-	-	-
THF	Oda sıc.	+	+	-	-	δ -	δ -
	K.N.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
1,1,2,2-tetraklor etan	Oda sıc.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
	K.N.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
1,4-dioksan	Oda sıc.	+	+	-	-	-	-
	K.N.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
n-Heksan	Oda sıc.	+	+	-	δ -	δ -	δ -
	K.N.	+	+	-	δ -	δ -	δ -

- : çözünmedi, δ - : çok az çözündü, δ : az çözündü, + : çözündü

* : PT/PIN ve PIN/PT

: TKK, İKK, OSK

4.2. PT, PIN, Kompozit ve Kopolimerlerin Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Tayini Sonuçları

Sentezlenen PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir:

Çizelge 4.2. PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri

Polimer, Kompozit, Kopolimer	Verim (%m/m)	İletkenlik (Scm^{-1})	Kütle Manyetik Duyarlılık ($X_g, \text{cm}^3/\text{g}) \times 10^7$	Görünür Yoğunluk (g/cm^3)
PT	93	$6,97 \times 10^{-3}$	-34,8	0,74
PIN	89	$2,03 \times 10^{-3}$	-38,3	0,75
PT/PIN(%53)	105	$2,68 \times 10^{-3}$	-1,0	0,78
PIN/PT(%47)	95	$1,31 \times 10^{-4}$	-1,4	0,62
TKK ^a	104	$2,81 \times 10^{-1}$	-7,4	0,83
İKK ^b	111	$8,17 \times 10^{-4}$	-0,5	0,67
OSK ^c	110	$1,17 \times 10^{-2}$	-2,1	0,76

^aTKK : Politiyofenin sentez koşullarında sentezlenen PT-PIN Kopolimeri

^bİKK : Poliindolün sentez koşullarında sentezlenen PIN-PT Kopolimeri

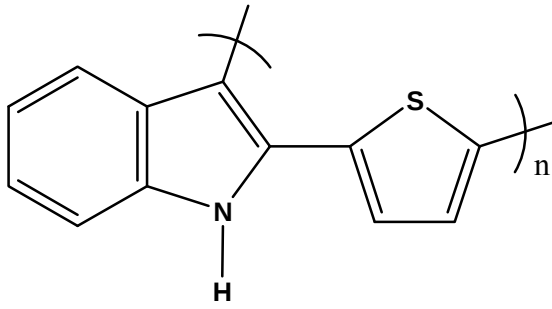
^cOSK : Oda sıcaklığında sentezlenen PT-PIN Kopolimeri

Kimyasal yöntemle, susuz ortamda $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseletgen}}$ oranı 1/3 olarak alınarak sentezlenen PT’nin %93, PIN’in %89, TKK’nın %104, İKK’nın %111 ve OSK’nın %110 verimle sentezlendiği görülmektedir. Konak-konuk polimer sırası değiştirilerek sentezlenen PT/PIN kompozitinde PIN verimi %105, PIN/PT kompozitinde PT verimi ise %95’dir.

Polimerler oldukça yüksek verimle elde edilmiştir. Farklı koşullarda sentezlenen kopolimerlerin veriminin %100’ün üzerinde olduğu gözlenmektedir.

Tiyofen ve indol monomerlerinden yola çıkılarak yapılan kopolimer sentezlerinde ise polimerleşme veriminin çok yüksek bulunmasının nedeni; eş zamanlı iki homopolimer zincirinin oluşması, PT, PIN ve sentezlenen diğer kompozitlere göre daha yüksek mol kütlelerine ulaşabilmelerinden kaynaklanabilir.

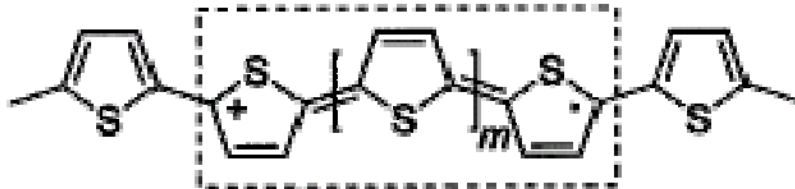
PT'nin oda sıcaklığında $6,97 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, PIN'in $2,03 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur. PT/PIN ve PIN/PT kompozitlerinin iletkenlik değerleri sırasıyla $2,68 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ve $1,31 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 'dir. Konak-konuk polimer sırası değiştirilerek sentezlenen polimerlerde kompozitlerden birinin iletkenlik değeri diğerinden daha yüksek olabilir. Bu durum, polimerlerden birinin diğerinin zincir yapısına daha kolay girişiyle açıklanabilir [Gök ve ark., 2003]. Çizelge 4.2'den TKK'nın $2,81 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ iletkenlik değeriyle sentezlenen polimer, kompozit ve kopolimerler içinde en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Buna karşılık İKK, $8,17 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ değeriyle en düşük iletkenliği göstermiştir. OSK ise $1,17 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ iletkenlik değeriyle homopolimerlere ve konak-konuk sırası değiştirilerek sentezlenen kompozitlere göre yüksek, TKK'ya göre düşük iletkenlik göstermiştir. Özellikle TKK ve OSK'nın iletkenliğinin diğer polimer ve kompozitlerin iletkenliklerinden yüksek olması; yapılarında homopolimerlerin bulunmasının yanı sıra, kopolimer yapısı oluşturmalarından dolayı konjugasyon artışından da kaynaklanabilir [Sarı ve ark., 2003]. Önerilen kopolimer yapısı Şekil 4.1'de verilmiştir. İletkenlik değeri; çözücü, sentez yöntemi, dopant miktarı ve yapısı, nem, pH, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerden etkilenir [Rajasudha ve ark., 2005; Ryu ve ark., 2003; Maarouf ve ark., 1995; Lei ve ark., 1992]. Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi özellikle sentez sırası ve yöntemin değişmesi ile farklı iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Kompozitlerde konak-konuk polimer sırasının değişmesiyle iletkenlik değerleri ve yoğunluk değerleri farklılık göstermiştir. Kopolimerlerde polimerleşme diğer koşullar sabit tutulup, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve elde edilen polimerlerin iletkenlik değerleri birbirlerine göre oldukça farklı değerler göstermiştir. Buradan farklı sentez koşullarında sentezlenen polimerlerin farklı özelliklere sahip oldukları sonucuna ulaşılır.



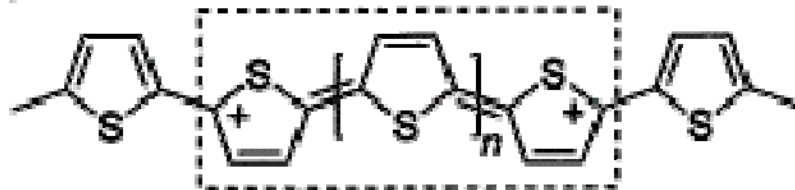
Şekil 4.1. Kopolimer yapısı: Poli(indol-ko-tiyofen)

PT'nin manyetik duyarlılık değeri $-34,810^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur. PT'nin manyetik duyarlılık değerinin negatif olduğu ve iletkenlik mekanizmasının Şekil 4.2 (b)'de görüldüğü gibi bipolaron yapılar üzerinden yürüdüğü sonucuna ulaşıldı. POM/PT kompozitleri üzerine yapılan bir çalışmada POM/PT kompozitlerinin manyetik duyarlılık değerleri negatif bulunmuş ve diyamanyetik yapıda olduğu belirlenmiştir [Özgün ve ark., 2009].

(a) **Polaron**

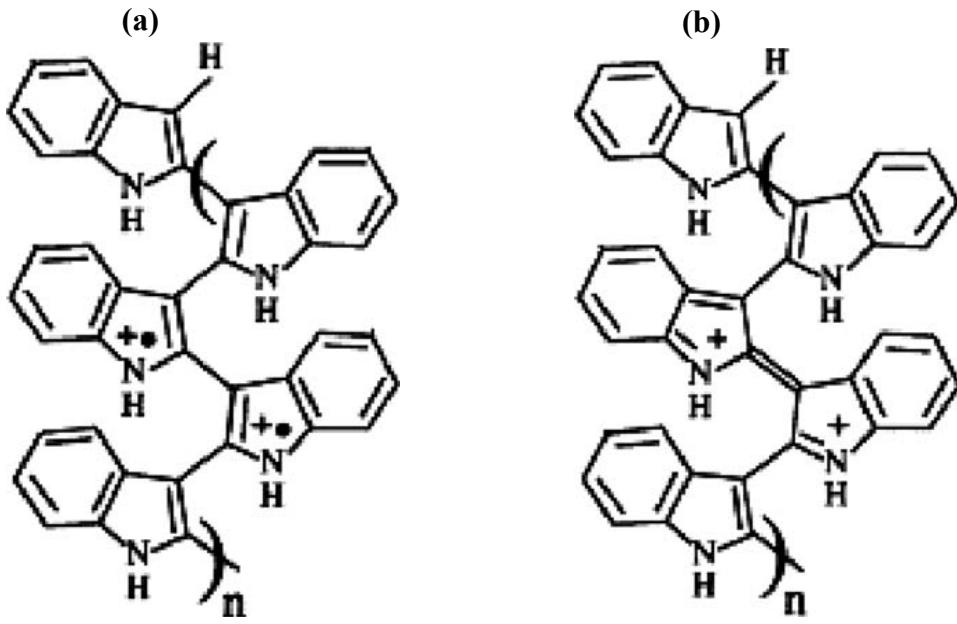


(b) **Bipolaron**



Şekil 4. 2. Politiyofenin (a) polaron ve (b) bipolaron yapıları [Oyaizu ve ark., 2003]

PIN'in manyetik duyarlılık değeri $-38,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulundu. Manyetik duyarlılık değerinin diyamanyetik olduğu ve iletme mekanizmasının Şekil 4.3 (b)'de görüldüğü gibi bipolaronlar üzerinden yürüdüğü belirlendi [Taylan ve ark., 2010].



Şekil 4.3. Poliindolün (a) polaron ve (b) bipolaron yapıları [Taylan ve ark., 2010]

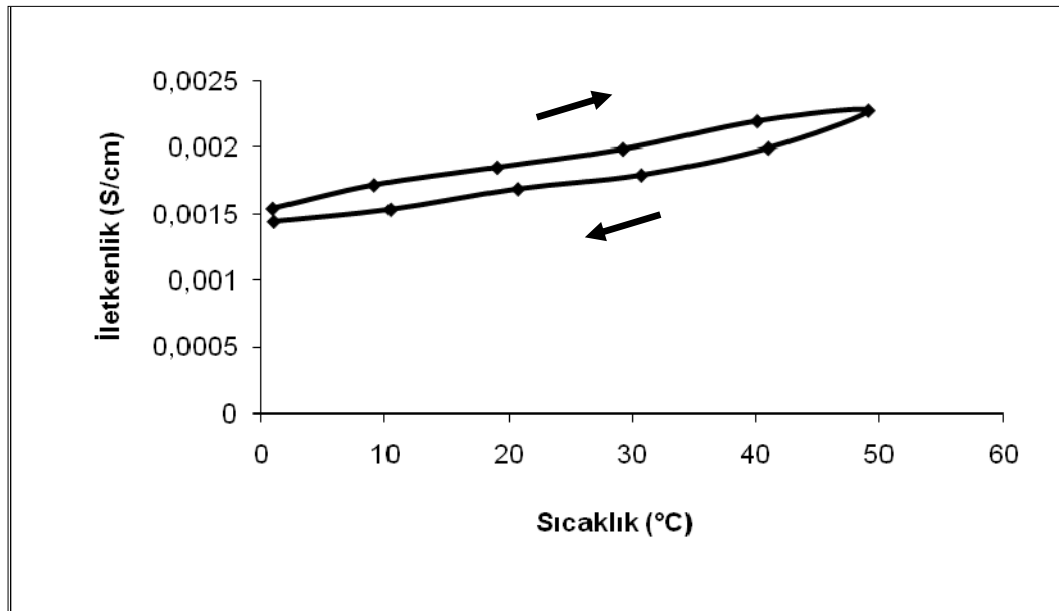
PT/PIN, PIN/PT kompozitleri, TKK, İKK ve OSK'nın manyetik duyarlılık değerleri sırasıyla -1,0; -1,4; -7,4; -0,5 ve -2,1 cm^3/g olarak bulunmuştur. Buradan iletkenlik mekanizmalarının bipolaronlar üzerinden yürüdüğü anlaşıldı. [Taylan ve ark., 2010].

0,5 ton/cm^2 basınç altında PT'nin yoğunluğu 0,74 gcm^{-3} , PIN'in yoğunluğu ise 0,75 gcm^{-3} olarak bulundu. PIN/PT ve İKK'nın yoğunluklarının PT ve PIN'e göre oldukça düşük olduğu diğerlerinin ise PT ve PIN'e göre yüksek olduğu Çizelge 4.2'de görülmektedir. Yoğunluk değerleri arasında uyumluluk görülmemekle beraber, en yüksek yoğunluğa 0,28 Scm^{-1} ile en yüksek iletkenlik değeri gösteren tiyofen koşullarında sentezlenen kopolimerin (TKK) sahip olduğu (0,83 gcm^{-3}) bulunmuştur. PPy üzerine yapılan bir çalışmada film yoğunluklarının dopanta ve hazırlanma koşullarına bağlı olduğu belirtildi. PPy'nin -40°C 'de PF_6^- ile gerçekleştirilen polimerleşme tepkimesinden elde edilen polimer filmlerinin yoğunluğu 1,4 g/cm^3 iken oda sıcaklığında hazırlanan filmlerinin yoğunluğunun ise 0,6-0,8 g/cm^3 aralığında olduğu bulundu [Chehimi ve ark., 1992].

4.3. PT, PIN, Kompozit ve Kopolimerlerin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçüm Sonuçları

Polimerlerin 0°C'dan 50°C'a 10'ar derece artacak ve daha sonra tekrar 50°C'dan 10'ar derece azalarak 0°C'a düşecek şekilde programlanan bilgisayar kontrollü iletkenlik ölçüm cihazı ile sıcaklığa bağlı iletkenliği ölçüldü.

Şekil 4.4'de PT'nin 0-50°C sıcaklık aralığındaki döngüsünde, iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı görülmektedir. PT'nin iletkenliği sıcaklık artışı ile artmış ve sıcaklığın azalması ile azalmıştır.

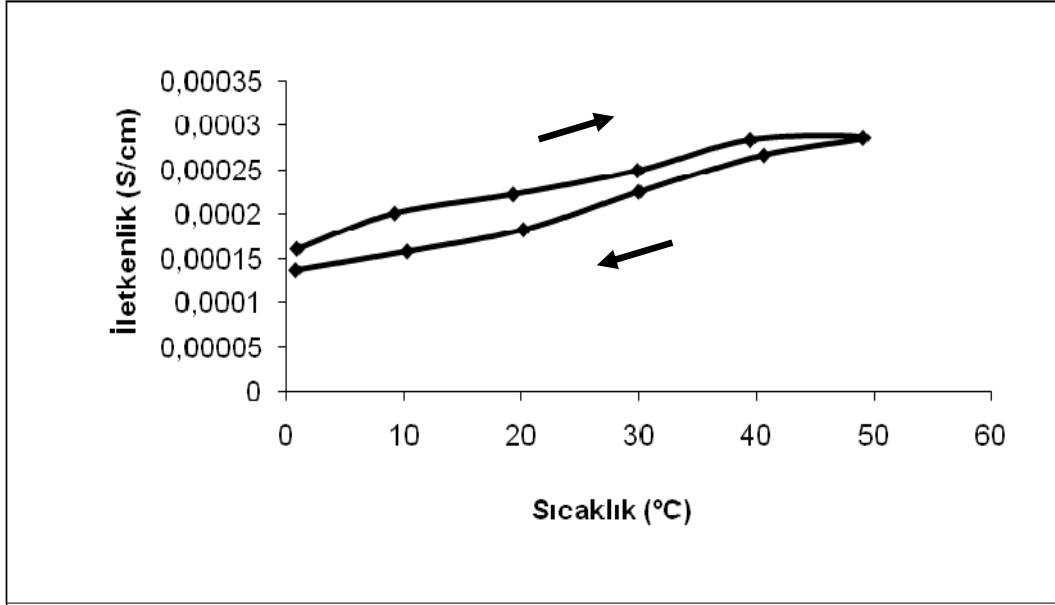


Şekil 4.4. PT'nin iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafiği

Şekil 4.5'de PIN'in 0-50°C sıcaklık aralığındaki döngüsünde, iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı görülmektedir. PIN'in iletkenliği sıcaklık artışı ile artmış ve sıcaklığın azalması ile azalmıştır [Taylan ve ark., 2010].

Yapılan bir çalışmada PIN'in iletkenliği 93-523K arasındaki sıcaklıklarda ölçülmüş ve iletkenlik değerinin sıcaklık artışıyla arttığı gözlenmiştir [Abthagir ve Saraswathi, 2004].

İletkenlik değerlerindeki artışlar artan sıcaklık ile polimer yapısında yeniden düzenlenmeleri ve iletkenlikten sorumlu yüklerin aktif hale gelmesiyle açıklanabilir [Omastova ve ark., 2003].



Şekil 4.5. PIN'nin iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafiği

PT ve PIN'dekine benzer şekilde sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri kompozit ve kopolimerler için de gerçekleştirilmiştir. Kompozit ve kopolimerlere ait, iletkenliğin sıcaklık ile değişim grafikleri EK-1'de verilmiştir. Grafiklerden sentezlenen kompozit ve kopolimerlerin iletkenliğinin homopolimerlerinde olduğu gibi sıcaklığın artmasıyla arttığı, sıcaklığın azalmasıyla da düzenli olarak azaldığı sonucu gözlenmiştir. Bunun sebebi komşu yük taşıyıcılarının etkileşimlerinden ayrıca buna ek olarak iletkenliğin sıcaklıkla artması lokalize yük adacıkları boyunca atlama olayından kaynaklanır [Taylan ve ark., 2010].

4.4. FTIR Analizi Sonuçları

4.4.1. PT'nin FTIR analizi sonuçları

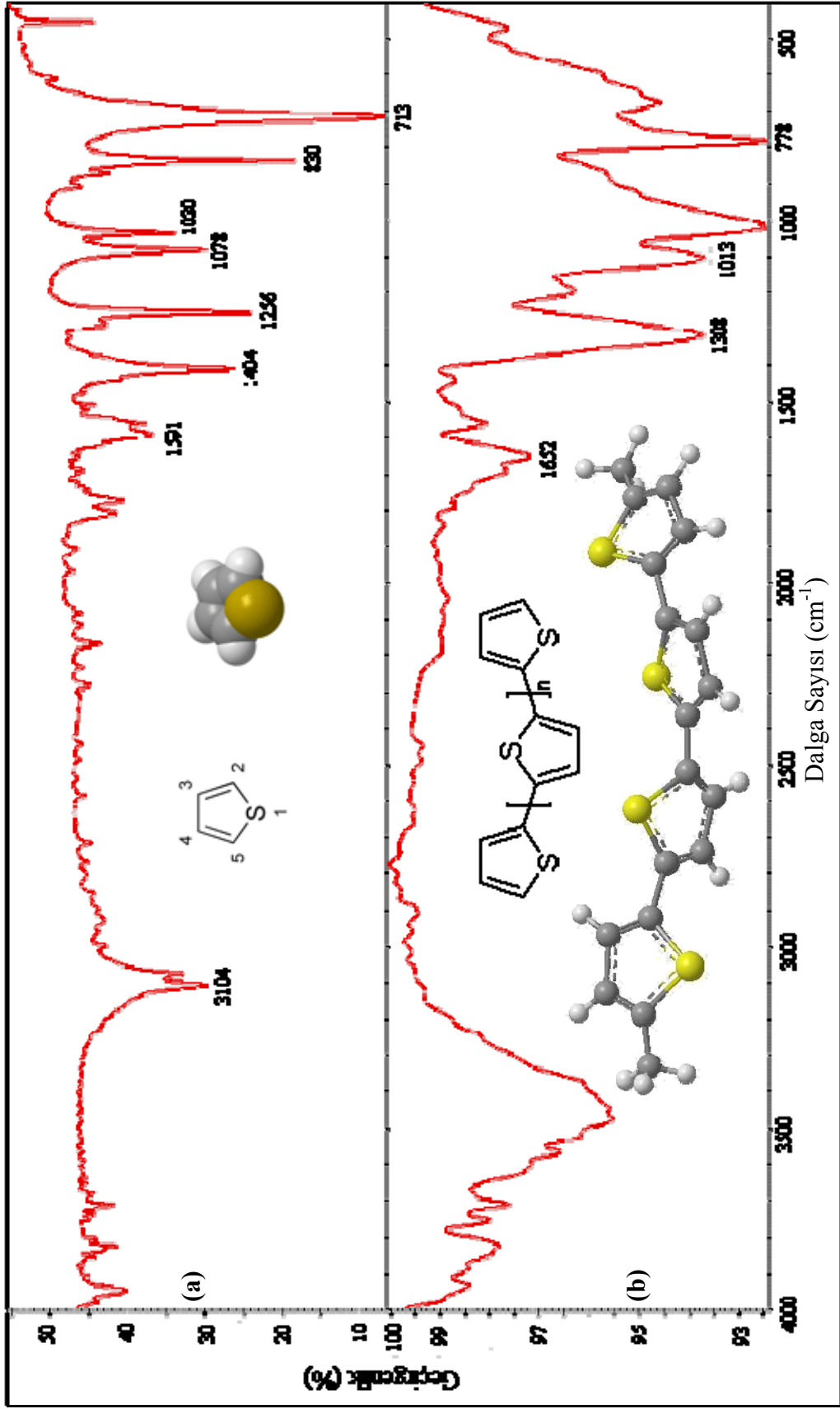
Tiyofen ve PT'nin karşılaştırmalı FTIR spektrumları Şekil 4.6 (a,b)'de ve PT'nin FTIR spektrumundan elde edilen veriler Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. PT'nin FTIR spektrum verileri

Titreşim		C-H gerilme	C=C gerilme (aromatik)	C-H eğilme (aromatik)	C-S gerilme
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Tiyofen	3104	1400-1590	830	713
	PT	3500	1300-1650	1010	778

Tiyofenin FTIR spektrumunda gözlenen titreşim bandları şu şekildedir: 3104 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilme bandı, 1400-1590 cm⁻¹'de C=C gerilme bandları, 1030-1250 cm⁻¹'de aromatik C-H düzlem içi eğilme bandı, 830 cm⁻¹'de aromatik C-H düzlem dışı eğilme bandı ve 713 cm⁻¹'de C-S gerilme bandı gözlenmektedir [Özgün ve ark., 2009].

PT'e ait FTIR spektrumları incelendiğinde; 3500 cm⁻¹'de C-H gerilme titreşimine karşılık gelen bandı, 1300-1660 cm⁻¹'de aromatik C=C zayıf gerilme bandları, 1010 cm⁻¹'de aromatik C-H eğilme bandı ve 778 cm⁻¹'de C-S gerilme bandı görülmektedir [Sari ve ark., 2003; Kıralp ve Küçükyavuz, 2003]. PT spektrumunda bandların frekanslarının tiyofen monomerine göre kaydığı ve daha yayvan bir hal aldığı görülmüştür. Bunun sebebi ardarda sıralanan aromatik tiyofen halkalarının konjugasyonu arttırmasıdır [Özgün ve ark., 2009]. PT spektrumunda 3500 cm⁻¹'de gözlenen band H₂O pikine ait olmakla birlikte tiyofende 3100 cm⁻¹'de görülen aromatik C-H gerilme bandını kapatmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4.6. FTIR spektrumları: a) tiyofenin, b) PT' nin

4.4.2. PIN'in FTIR analizi sonucu

İndol ve PIN'in karşılaştırmalı FTIR spektrumları Şekil 4.7 (a, b)'de ve PIN'in FTIR spektrumundan elde edilen veriler Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. PIN'in FTIR spektrum verileri

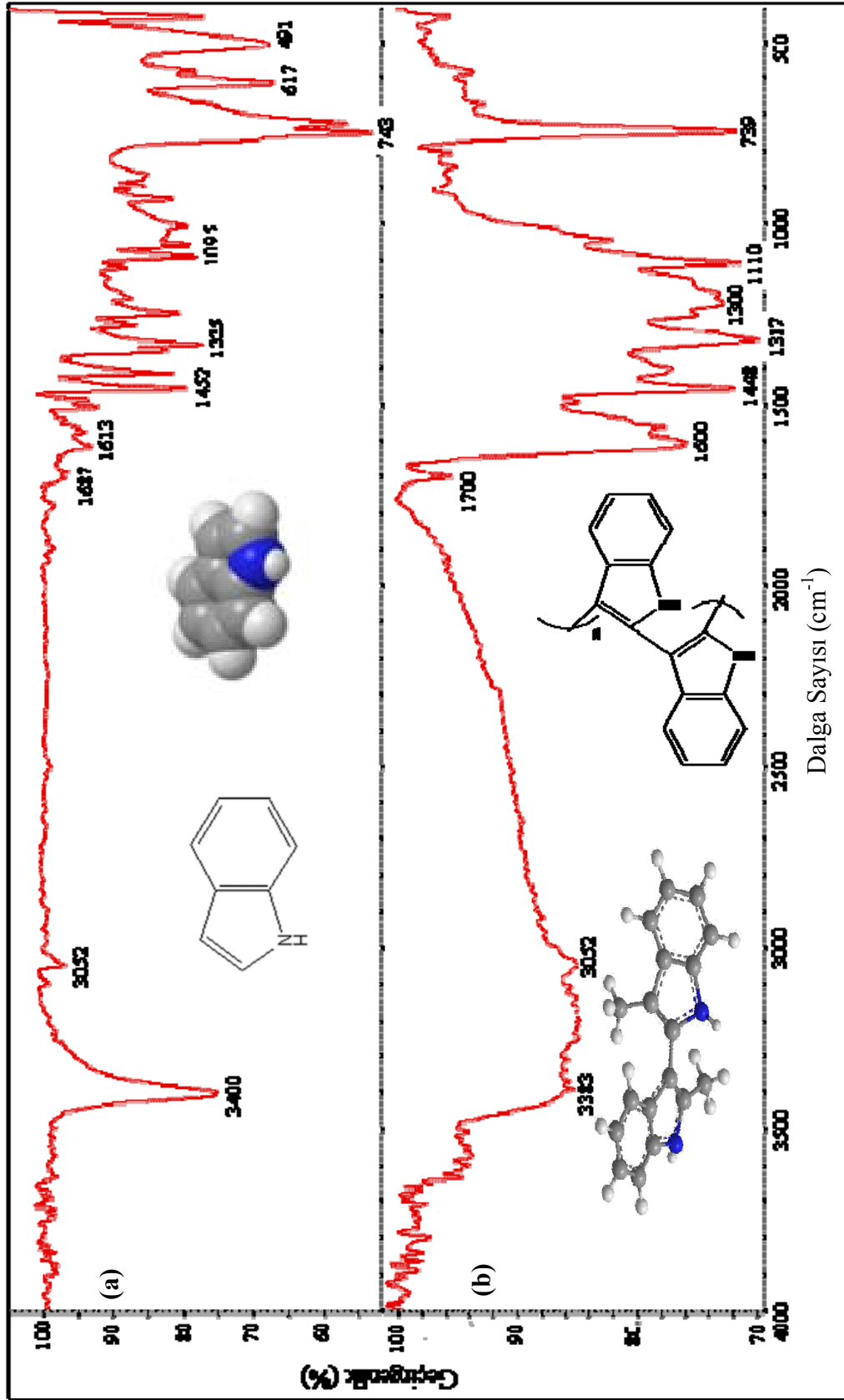
Titreşim		N-H gerilme/eğilme	C-H gerilme/eğilme (aromatik)	C ₆ H ₆ gerilme	C=C gerilme (aromatik)	C-N gerilme (aromatik)
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	İndol	3400/1613	3052/743	1448	1500	1310
	PIN	3383/1600	3052/739	1452	1600	1317

Şekil 4.7'de görülen indol ve PIN'e ait FTIR spektrumları karşılaştırıldığında polimerleşmenin gerçekleştiği desteklenmekte ve oluşan PIN'in yapısı açıklanabilmektedir.

İndolün spektrumunda 3400 cm⁻¹'de N-H gerilmesine karşılık gelen keskin band polimerleşme sonucunda yayvanlaşmış ve 3383 cm⁻¹'e kaymıştır. [Ryu ve ark., 2003; Ryu ve Kim, 2008]. Elde edilen bu sonuçlara göre N-H gerilme bandı hala PIN iskeleti üzerinde görülmektedir. Bu da azotun polimerleşmeye katılmadığını ve polimerleşmenin 2,3 pozisyonu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir [An ve ark., 2008].

İndolde 1500 cm⁻¹'de gözlenen C₂=C₃ bandı PIN'de 1600 cm⁻¹'e kaymıştır. Bunun yanında 1448 cm⁻¹ ve 739 cm⁻¹'de gözlenen pikler benzen halkasından kaynaklanmakta olup, benzen halkasının polimerleşmeye katılmadığını göstermektedir. Bu da polimerleşmenin 2-3 mekanizmasına göre gerçekleştiğini gösterir [Xu ve ark., 2006]. İndolde gözlenen 743 cm⁻¹'deki ikili pik C₂-H ve C₃-H bağlarının düzlem dışı deformasyonundan kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşme ile PIN sentezlenen bir çalışmada indol için elde edilen FTIR spektrumunda aynı şekilde ikili pik gözlenmiştir [Xu ve ark., 2005].

Benzen halkasının polimerleşme sırasında oluşan bağlarda yer almadığı, N-H grubunun korunduğu ve polimerleşmenin 2,3 mekanizması üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile yürümüş olabileceği sonucuna ulaşıldı. Buna göre önerilen polimerleşme mekanizması Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 4.7. FTIR spektrumları: a) indolün, b) PIN' in

4.4.3. Kompozit ve Kopolimerlerin FTIR analizi sonuçları

Çizelge 4.4’de kompozit ve kopolimerlerin FTIR spektrumu verileri Şekil 4.8 ve 4.9’da kompozit ve kopolimerlere ait karşılaştırmalı FTIR spektrumları görülmektedir. Kompozit ve kopolimerlere ait FTIR spektrumları EK-2’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kompozit ve kopolimerlerin FTIR spektrum verileri

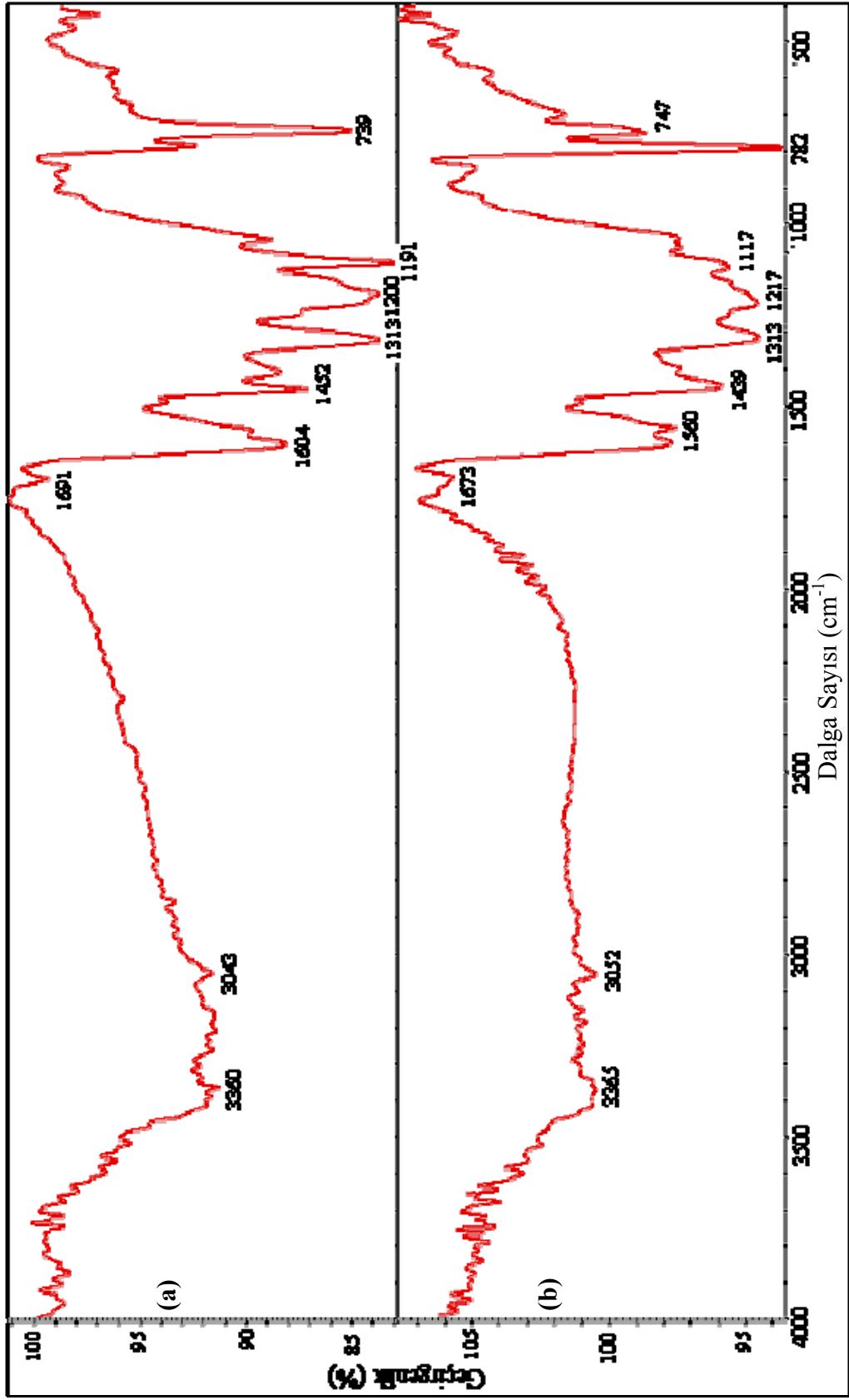
Titreşim		N-H gerilme/ eğilme	C-H gerilme/ eğilme (aromatik)	C ₆ H ₆ gerilme	C=C gerilme (aromatik)	C-N gerilme (aromatik)	C-S Gerilme
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	PT/PIN	3360/1604	3043/739	1452	1490	1313	-
	PIN/PT	3365/1560	3052	1439	1500/1673	1313	782
	TKK	3421/1602	734	-	1304	-	-
	İKK	3417/1560	738	-	1308	-	-
	OSK	3382/1565	734	-	1317	-	-

PT/PIN ve PIN/PT için elde edilen FTIR spektrumlarında, PIN’de olduğu gibi 3300-3400cm⁻¹ bölgesinde N-H gerilme bandının varlığı söz konusudur. Bu band ile N-H grubunun korunduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca 1560-1600cm⁻¹ civarında ikincil aminlerin eğilme titreşimine karşılık gelen pikler görülmektedir. PIN/PT’de 782cm⁻¹ civarında gözlenen C-S piki PT/PIN’de C-H aromatik gerilme/eğilme piki tarafından kapatılmıştır. PT ve PIN’in FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikleri, PT/PIN ve PIN/PT kompozitlerinde de gözlemlendi. Bu sebeple PT ve PIN’in uyumlu karışımlar oluşturdıkları söylenebilir.

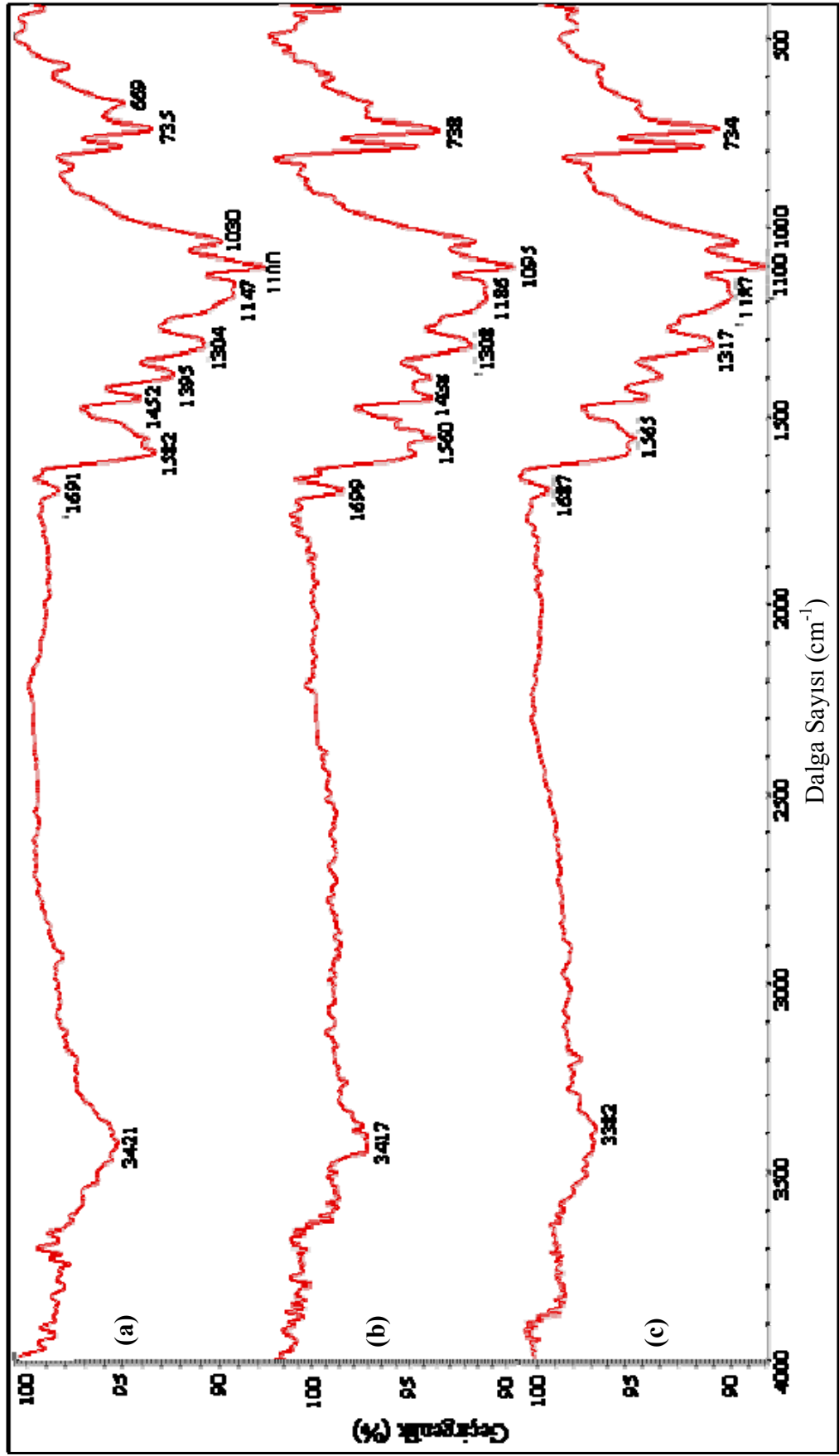
TKK, İKK, ve OSK kopolimerlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde 1300cm⁻¹ civarında PT’den kaynaklanan şiddetli pikin şiddetinin azaldığı ve yayvanlaştığı görülmektedir. 780cm⁻¹ civarında gözlenen bandlar indol ve tiyofenin α-pozisyonundan polimerleştiğinin ve Şekil 4.1’de önerildiği gibi kopolimer oluşumunun kanıtıdır [Saraç ve ark., 2003].

PT/PIN ile PIN/PT kompozitlerinin FTIR spektrumlarının TKK, İKK ve OSK'nın FTIR spektrumlarından önemli farklılıklar gösterdiği anlaşıldı. Bu da TKK, İKK ve OSK'nın kopolimer oluşumu ile yeni yapı düzenlenmeleri ve bağ oluşumlarını göstermektedir.

Kompozit ve kopolimerler için elde edilen FTIR spektrumlarında PT ve PIN'e benzerlikler olmakla birlikte bazı kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar neticesinde bazı piklerin yerleri değişmiştir, ancak yapıda hem PT hem de PIN'in olduğunu kanıtlayan pikler yer almaktadır. Monomerlerden yola çıkarak sentezlenen kopolimerlerin yapılarında kopolimerleşmeyi destekleyen pikler gözlemlendi. Şekil 4.9'da verilen TKK, İKK ve OSK'nın FTIR spektrumlarında görüldüğü gibi, sırasıyla 1452, 1438 ve 1452 cm^{-1} 'de görülen ve PT ile PIN'in FTIR spektrumlarında (Şekil 4.6-4.7) gözlenmeyen C-S-N-H bandı tiyofen ve indol arasındaki kopolimer oluşumunu desteklemektedir [Erdik, 2008].



Şekil 4.8. FTIR spektrumları: a) PT/PIN, b) PIN/PT kompozitlerinin



Şekil 4.9. FTIR spektrumları: a) TKK, b) İKK, c) OSK

4.5. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-GB) Spektrum Sonuçları

PIN, kompozit ve kopolimerlerin DMF ve DMSO karışımı içerisinde 2×10^{-5} g/mL derişiminde çözeltileri hazırlandı. Ölçümlerin alınabileceği uygun derişimlere seyreltilerek UV-GB spektrumları alındı ve elektronik geçişleri incelendi. PIN, kompozit ve kopolimerlere ait UV-GB spektrumları EK-3'te ve UV-GB spektrumlarından elde edilen maksimum absorbans dalga boyları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. PIN, kompozit ve kopolimerlerin UV-GB spektrumlarında görülen maksimum absorbans dalga boyları

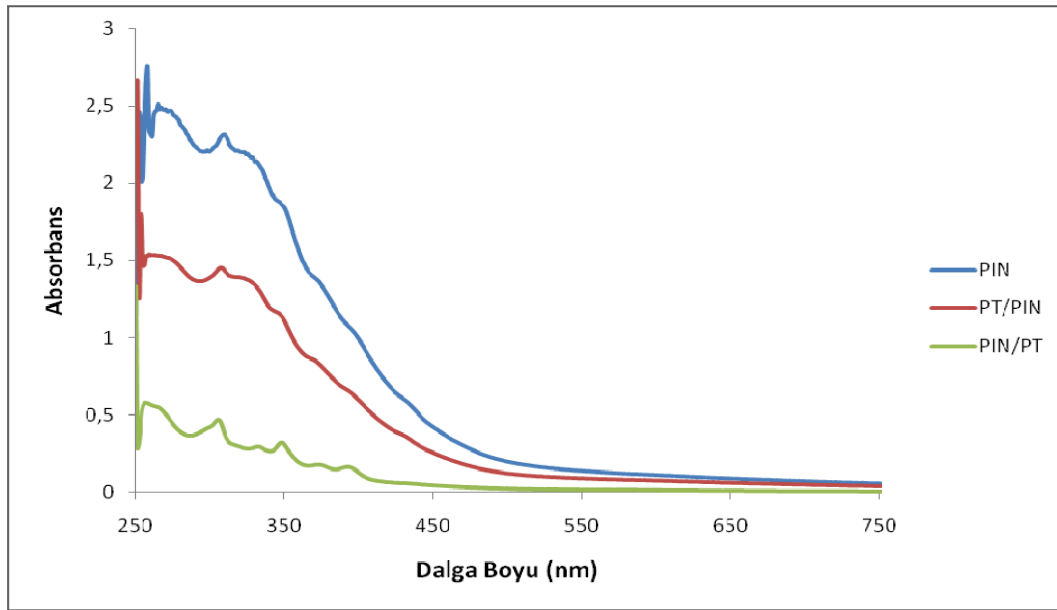
Polimer, Kompozit, Kopolimer	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)
PIN	269	312	-
PT/PIN	267	311	-
PIN/PT	264	310	354
TKK	271	327	374
İKK	264	310	352
OSK	264	311	353

İndol monomerinin UV-GB spektrumunda 290, 254, 232nm'de karakteristik absorbans dalga boyları vardır [Xu ve ark., 2005].

PIN'in UV-GB spektrumunda 269 ve 312nm'de iki band gözlemlendi. PT/PIN kompozitinde 267 ve 311nm'de iki band gözlemlendi. İlk band, polimer zincirinde bulunan çift bağların $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. Bu band polimer zincirindeki birbirine komşu merlerdeki konjugasyonu göstermektedir. İkinci band yapıda bulunan benzen halkalarının $\pi-\pi^*$ geçişini göstermektedir [Eraldemir ve ark., 2008]. Görülen bu bandlar 260 ile 500 nm arasında geniş dalga boyuna sahiptir. Bu sonuç da geniş mol kütlesi dağılımına sahip konjuge polimer oluşumuna kanıt niteliğindedir [Xu, Zhou ve ark., 2005].

PIN'den ve PT/PIN kompozitinden farklı olarak PIN/PT kompozit ve TKK, İKK, OSK kopolimerlerinde sırasıyla 354, 374, 352, 353 nm'lerde polimer zincirindeki radikalik katyonların varlığından kaynaklanabilecek birer pik daha görüldü [Gangopadhyay ve ark., 2001].

Şekil 4.10'de PIN, PT/PIN ve PIN/PT'nin UV-GB spektrumları birlikte verilmiştir.



Şekil 4.10. PIN, PT/PIN ve PIN/PT'nin UV-GB Spektrumları

4.6. Isıl Analiz Sonuçları

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

4.6.1. PT, PIN kompozit ve kopolimerlerin TGA analizi

PT ve PIN'in termogravimetrik analizi sonuçları Şekil 4.11 ve 4.12'de, kompozit ve kopolimerlerin termogravimetrik analizi sonuçları da EK-4'te verilmiştir. Gözlenen bozunma sıcaklıkları (T_b , T_{mak} , T_s), bozunmadan sonra kalan madde miktarları (BKM) Çizelge 4.7'de görülmektedir.

Çizelge 4.7. PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin TGA analiz sonuçları

Polimer, Kompozit, Kopolimer	I. Bozunma			II. Bozunma			900°C'da BKM (%, m)
	T _b (°C)	T _{mak} (°C)	T _s (°C)	T _b (°C)	T _{mak} (°C)	T _s (°C)	
PT	258	442	617	617	-	-	60
PIN	263	442	617	617	692	758	72
PT/PIN	250	325	404	-	-	-	55
PIN/PT	264	436	600	600	-	-	62
TKK	580	-	-	-	-	-	73
İKK	560	-	-	-	-	-	72
OSK	550	-	-	-	-	-	68

T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı, T_{mak}: Maksimum bozunma sıcaklığı,

T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık, BKM: Bozunmadan kalan madde miktarı

Çizelge 4.7 incelendiğinde başlangıç bozunma sıcaklıklarına (T_b) göre en düşük değer 250°C ile PT/PIN kompozitinde, en yüksek bozunma ise 580°C değeri ile TKK'da gözlenmiştir.

PT 258-617°C sıcaklık aralığında yavaş bir bozunma ile kütlesinin yaklaşık %60'ını kaybetmekte ve iki aşamalı bozunma göstermektedir.

PT üzerine yapılan bir çalışmada Düşük sıcaklık aralığında düşük molekül kütleli türler yapıdan uzaklaşmıştır. 220°C'den sonra tiyofen halkaları arasındaki zincirler bozunmaya başlamıştır [Hacaloğlu ve ark., 1997].

Şekil 4.6 incelendiğinde, PIN'in iki aşamalı yavaş bir bozunma gösterdiği görülmektedir. 200°C'ye kadar olan bozunmada polimer yapısında absorplanmış olan küçük mol kütleli monomer, çözücü ve oligomer gibi bileşenler uzaklaşmaktadır. 263-617°C aralığındaki kütle kaybında polimer yapısındaki dopant anyonları uzaklaşmaktadır. 617-758°C aralığındaki kütle kaybı ise PIN zincirlerinin bozunmasından kaynaklanmaktadır [Eraldemir ve ark., 2008]. 900°C'de bozunmadan kalan madde miktarı %72'dir.

PIN'in ısı özellikleri üzerine yapılan bir çalışmada, PIN'in üç aşamalı kütle kaybı gösterdiği rapor edilmiştir. Çalışmada ilk aşamada %3 (m/m) küçük kütle kaybının PIN'de hapsolmuş nem ve çözücünün uzaklaşmasından; ikinci aşama olan 200-350°C'de dopant anyonlarının uzaklaşmasından ve 600°C'deki kütle kaybının polimer zincir kopmalarından kaynaklandığı rapor edilmiştir [Abthagir ve Saraswathi, 2004].

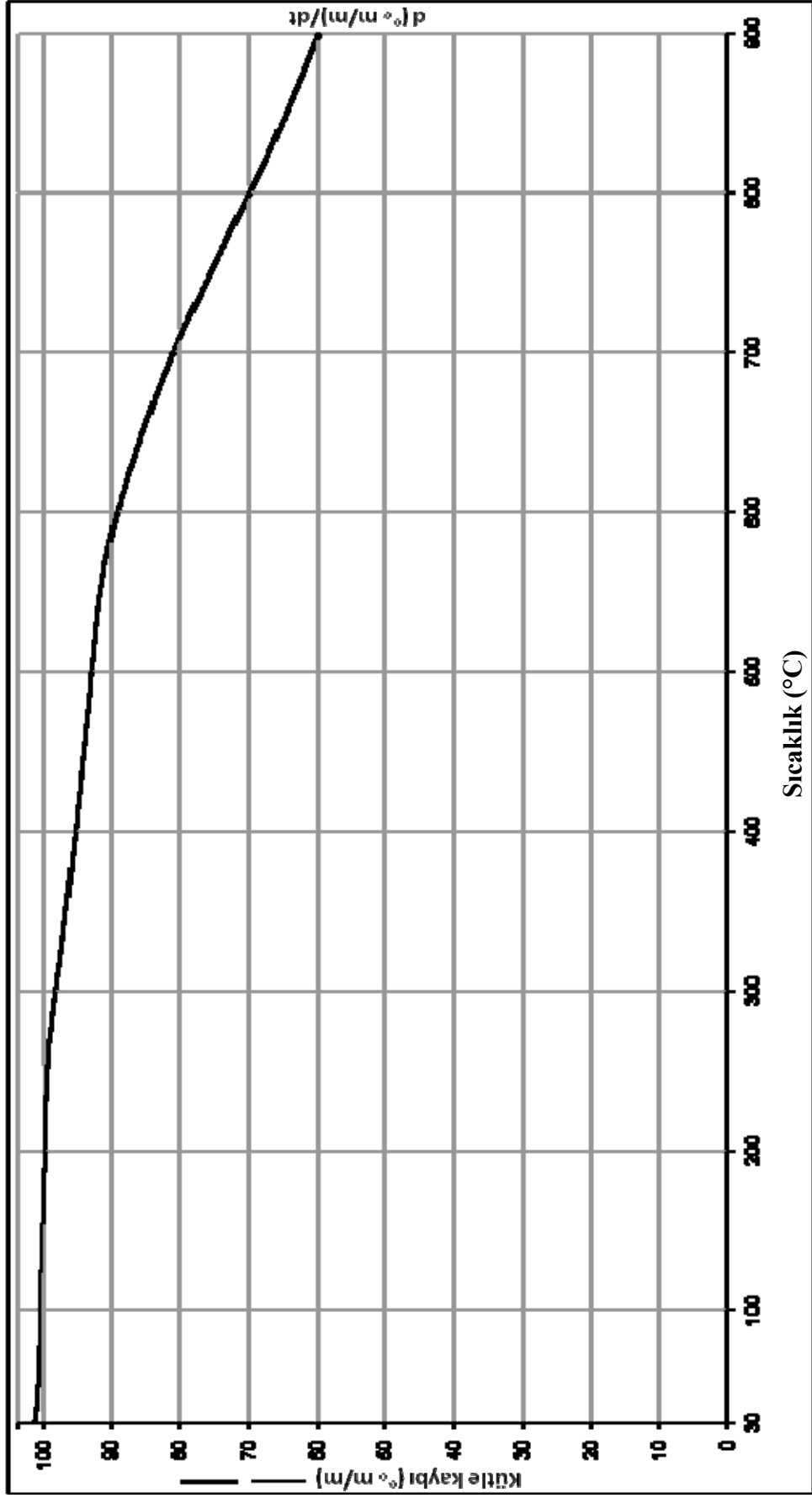
PT/PIN kompoziti 250-400°C arasında tek aşamalı bir bozunma göstermiştir. 900°C'de bozunmadan kalan madde miktarı %55'dir.

PIN/PT kompoziti ise iki aşamalı yavaş bir bozunma göstermiştir. 200°C'ye kadar olan bozunmada polimer yapısında absorplanmış olan küçük mol kütleli monomer, çözücü ve oligomer gibi bileşenler uzaklaşmaktadır. İkinci bozunmaya ait T_{mak} ve T_s gözlenememiştir. 900°C'de bozunmadan kalan madde miktarı %62'dir.

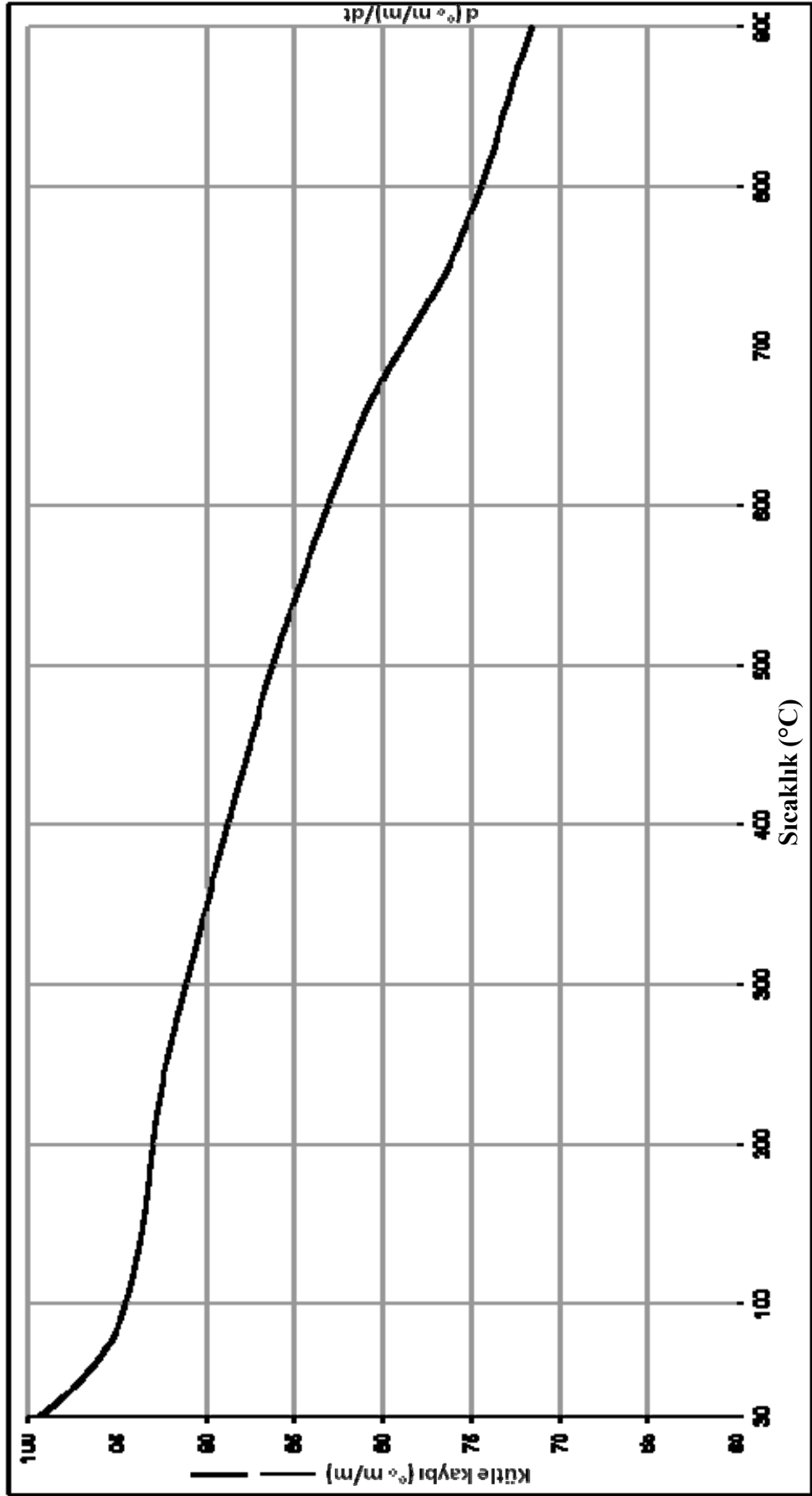
TKK, İKK ve OSK'ya ait TGA eğrileri incelendiğinde sırasıyla 580°C, 560°C ve 550°C'de olmak üzere tek aşamalı yavaş bir bozunma gösterdikleri gözlenmiştir. 900°C'de bozunmadan kalan madde miktarı ise sırasıyla %73, %72 ve %68'dir.

Çizelge 4.7'den de görüldüğü gibi konak-konuk polimer sırası değiştirilerek sentezlenen PT/PIN ve PIN/PT kompozitlerinin T_b bozunma sıcaklıkları, homopolimerlerinin T_b bozunma sıcaklıkları aralığındadır. Tiyofen ve indol monomerlerinden yola çıkılarak sentezlenen TKK, İKK ve OSK kopolimerlerinin T_b bozunma sıcaklıkları ise homopolimer ve kompozitlerin iki katından fazla olup, ısı olarak oldukça yüksek kararlılığa sahip oldukları gözlenmiştir. Bu durum, monomerlerden yola çıkılarak sentezlenen kopolimerlerin oldukça kararlı ısı değerlere ve yüksek bozunma sıcaklıklarına sahip olduklarını gösterdi. Ayrıca Çizelge 4.7'den görüldüğü gibi 900°C'de bozunmadan kalan madde miktarlarının %50'nin üzerinde olması, homopolimer, kompozit ve kopolimerlerin ısı dayanımlarının yüksek olduğunu göstermektedir.

Çalışmamızda gözlemlediğimiz ısı geçişleri ile literatürde rapor edilen değerler ile uyumaktadır, aradaki fark da sentez yöntemi, dopant ve zincir uzunluklarının farklı olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4.11. PT'nin TGA eğrisi



Şekil 4.12. PIN'in TGA eğrisi

4.6.2. PT, PIN kompozit ve kopolimerlerin DSC analizi

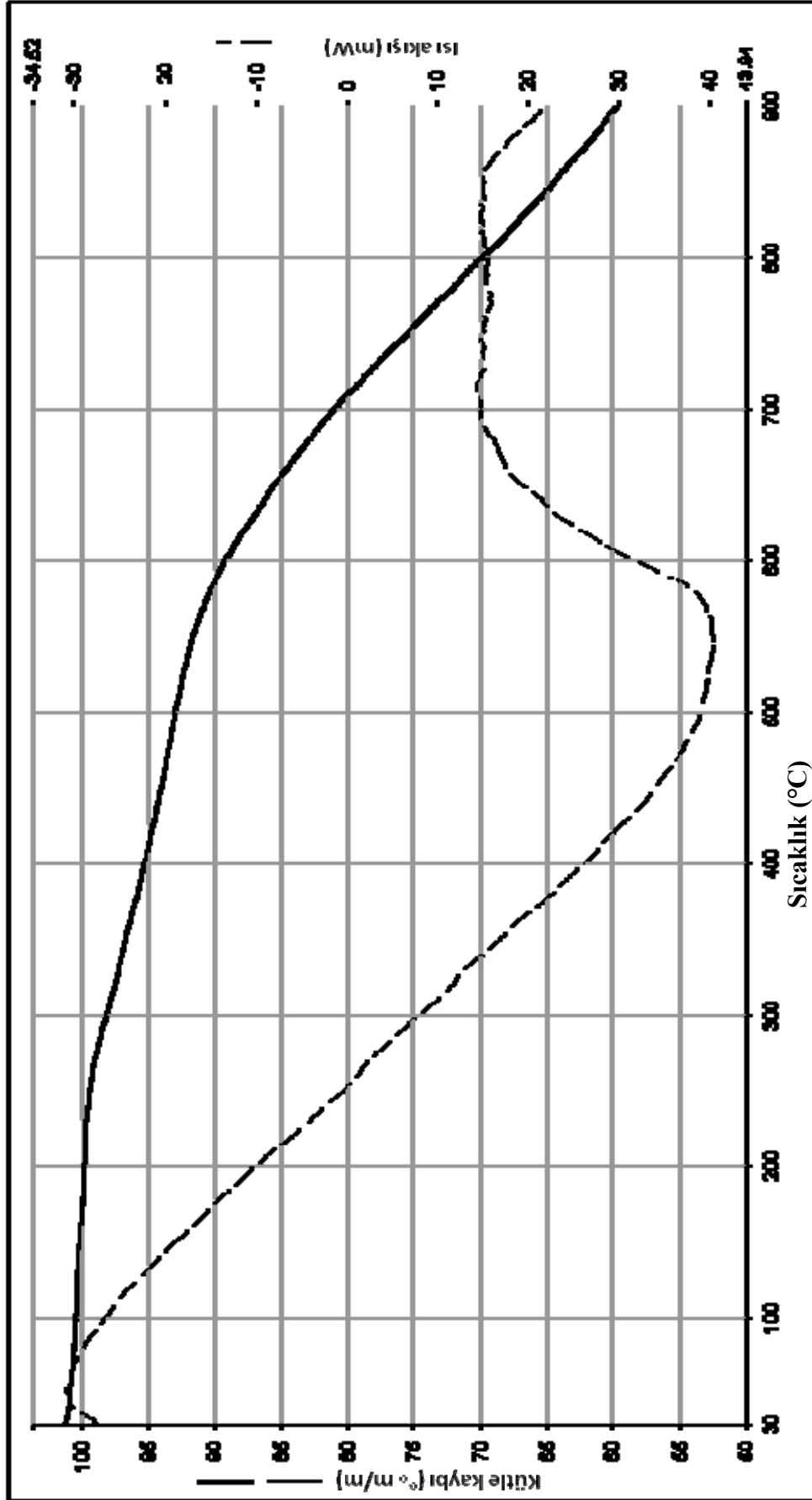
PT ve PIN'in DSC analizi sonucu elde edilen termogramlar Şekil 4.13 ve 4.14, kompozitlerin DSC analizi sonucu elde edilen termogramlar EK-5'de verilmiştir. Bu termogramlardan elde edilen endotermik geçişlerin gözlemlendiği sıcaklıklar Çizelge 4.8'de görülmektedir.

Çizelge 4.8. PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin DSC analizi sonuçları

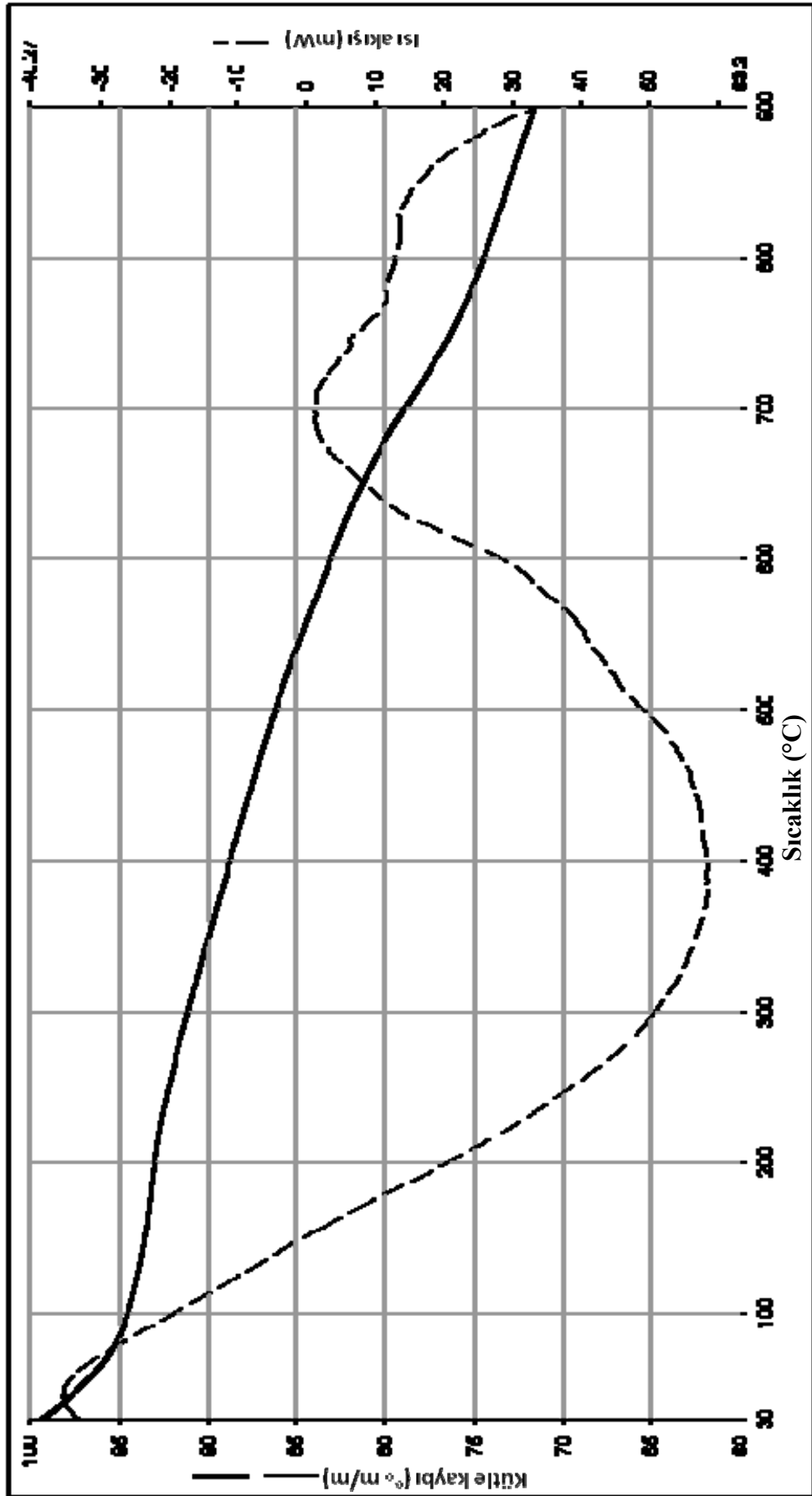
Polimer, Kompozit, Kopolimer	Ekzotermik (°C)	Endotermik I (°C)	Endotermik II (°C)
PT	500-600	-	-
PIN	300-500	700	833
PT/PIN	300-500	700-800	-
PIN/PT	322	678	-
TKK	400-900	-	-
İKK	400-900	-	-
OSK	400-900	-	-

Çizelge 4.8 incelendiğinde PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin ekzotermik ve endotermik geçişler gösterdikleri görülmektedir. Bu ekzotermik geçiş polimer zincirlerinin parçalanması esnasında meydana gelen düzenlenmeler sonucu çapraz bağlanmadan kaynaklanabilir [Rajasudha ve ark., 2006].

Çizelge 4.8'den de görüldüğü gibi PT, 500-600°C arasında yayvan bir ekzotermik geçiş, PIN ise 300-500°C arasında yayvan bir ekzotermik bir geçişin yanısıra 700°C ve 833°C olmak üzere iki adet endotermik geçiş göstermektedir.



Şekil 4.13. PT'nin DSC eğrisi



Şekil 4.14. PIN'in DSC eğrisi

Kompozitlerden PT/PIN'in 300-500°C arasında ekzotermik, 700-800°C arasında endotermik geçişleri vardır. PIN/PT'nin DSC eğrisinde 322°C'de ekzotermik, 678°C'endotermik geçişleri görülmektedir.

TKK, İKK ve OSK'ya ait DSC eğrilerinde 400-900°C arasında yayvan bir ekzotermik geçiş gözlenmiştir. Bu geçiş polimer yapısındaki bozunmaları göstermektedir [Dridi ve ark., 1997]. TKK, İKK ve OSK'nın DSC eğrilerinde gözleendiği gibi PT, PIN ve kompozitlerden oldukça yüksek sıcaklıklarda geçişler gözlenmektedir. Bu da sentezlenen kopolimerlerin yapılarından dolayı ısı olarak çok daha kararlı olduklarına işarettir. Sentezlenen kopolimerlerde tek bir ekzotermik geçişin gözlenmesi kopolimerlerin oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir [Ballav ve Biswas, 2003(b)].

DSC analizi sonucunda gözlenen ekzotermik geçiş sıcaklıkları, TGA eğrisinden elde edilen bozunma sıcaklıkları ile uyumludur. DSC ve TGA analizi sonucunda polimer, kompozit ve kopolimerlerin ısı olarak oldukça kararlı olduğu görülmektedir.

4.7. Elementel Analiz Sonuçları

Sentezlenen PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin bileşimi hakkında bilgi elde etmek amacıyla elementel analizleri yapılmıştır.

PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin gravimetrik yüzdelerinden çıkılarak hesaplanan %C, %H, %N ve %S içerikleri (%C_h, %H_h, %N_h ve %S_h); PT, PIN ve kompozitlerin elementel analiz sonuçlarından elde edilen sonuçlar (%C_d, %H_d, %N_d ve %S_d) ve kompozitlerin elementel analiz sonuçlarından hesaplanan %PT ve %PIN içerikleri [%PT_{d(N)}, %PIN_{d(N)}] Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. PT, PIN ve kompozit ve kopolimerlerin elementel analiz sonuçları

Polimer	%C _h	%C _d	%H _h	%H _d	%N _h	%N _d	%S _h	%S _d	%PT _{d(N)}	%PIN _{d(N)}
PT	57,09	52,55	4,79	2,35	-	-	38,10	33,74	88,64	-
PIN	82,01	76,14	6,02	4,05	11,96	11,07	-	-	-	91,26
PT/PIN (%53)	70,30	66,49	5,44	3,24	6,34	6,08	17,91	15,87	41,65	50,84
PIN/PT (%47)	70,30	64,99	5,44	2,93	6,34	5,94	17,91	15,05	39,50	49,67
TKK	69,56	67,09	5,41	3,24	5,98	6,31	19,05	15,13	39,71	52,77
İKK	69,56	66,75	5,41	3,16	5,98	5,75	19,05	17,56	46,09	48,08
OSK	69,56	67,46	5,41	3,10	5,98	5,81	19,05	17,38	45,61	48,59

%C_h, %H_h, %N_h ve %S_h :teorik olarak hesaplanan %C, %H, %N ve %S içerikleri
 %C_d, %H_d, %N_d ve %S_d : elementel analizden bulunan %C, %H, %N ve %S içerikleri
 %PT_{d(N)} : kompozit ve kopolimerlerin elementel analizinden hesaplanan %PT içeriği
 %PIN_{d(N)} : kompozit ve kopolimerlerin elementel analizinden hesaplanan %PIN içeriği

Çizelge 4.9 incelendiğinde PT ve PIN'in teorik olarak hesaplanan %C, %H, %N ve %S içeriklerinin; elementel analiz sonucu bulunan verilerle genellikle az bir farkın olduğu görülmektedir. Bu sonuç tiyofen ve indol monomerlerinden başarılı bir şekilde PT ve PIN sentezlendiğini göstermektedir.

Kompozit ve kopolimerlerin teorik olarak hesaplanan %C, %H, %N ve %S içeriklerinin elementel analiz sonucu bulunan verilerle çok az farkın olduğu görülmektedir.

4.7. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) Sonuçları

PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin Fe içeriğini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen AAS analizi sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin AAS analizi sonuçları

Polimer, Kompozit, Kopolimer	Fe içeriği (mg/g)
PT	3,035
PIN	0,028
PT/PIN	0,406
PIN/PT	0,146
TKK	0,470
İKK	0,074
OSK	0,138

Polimerlerin sentezinde dopant olarak FeCl_3 kullanılmıştır. Sentez sonrasında elde edilen ürünler; KSCN ile yapılan Fe testinden negatif sonuç alınana kadar sıcak su ile yıkanarak FeCl_3 uzaklaştırılmıştır. Ancak Çizelge 4.9 incelendiğinde yapıda Fe olduğu gözlenmektedir. Bu sonuçlar, mg/g mertebesi gibi çok az oranda demirin PT ve PIN zincirleri tarafından absorplanabileceğini ya da PT ve PIN ile kompleks oluşturabileceğini ve iletkenliğin de polaron ve bipolaronların yanı sıra polimer yapısına absorplanan bu demirden kaynaklanabileceğini göstermektedir [Cabuk ve ark., 2010].

4.9. XRD Analizi

X-Işını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar.

Kristallik yüzdesi polimer yapısındaki atomlara bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Polimer yapısındaki heteroatomlar sayesinde polimer zincirleri arasında moleküller arası etkileşimler oluşmakta ve dolayısıyla polimerin kristallliği de artmaktadır. Kristallik yüzdesinin değişimi ile iletkenliğin de değiştiği görülmüştür [Gök ve ark., 2005(a)].

4.9.1. PT'nin XRD analizi sonuçları

PT'nin XRD spektrumu (Şekil 4.8 ve EK-6) incelendiğinde $2\theta \sim 18^\circ$ 'de oldukça yayvan bir pik verdi ve yapının amorf olduğu sonucuna ulaşıldı [Özgün ve ark., 2009].

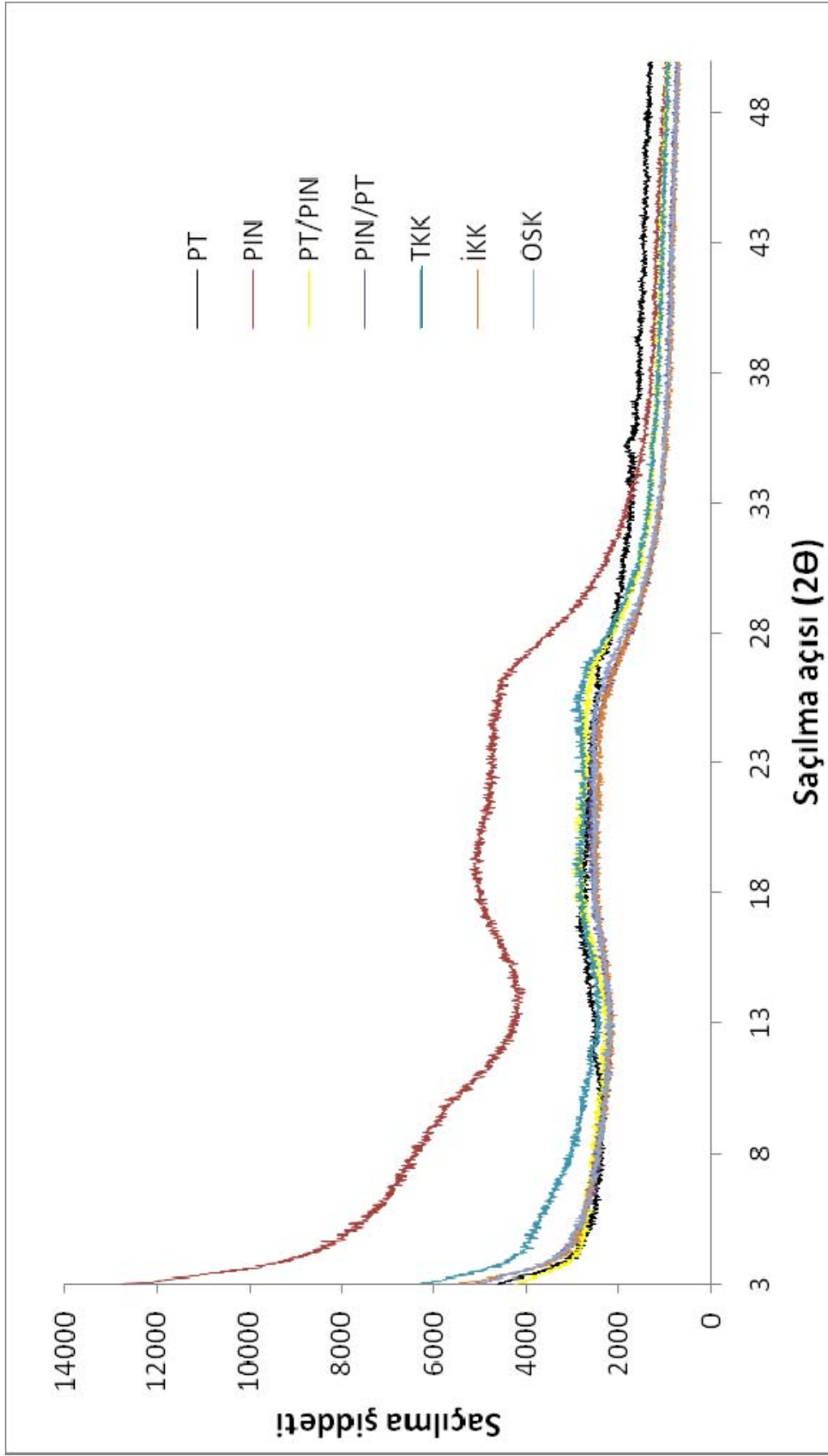
4.9.2. PIN'in XRD analizi sonuçları

PIN'in XRD spektrumu (Şekil 4.8 ve EK-6) incelendiğinde $2\theta \sim 18^\circ$ ve 23° 'de yayvan kristalin tepecikler bulunmakla birlikte yapının yüksek oranda amorf olduğu görülmektedir [Taylan ve ark., 2010].

4.9.3. Kompozit ve kopolimerlerin XRD analizi sonuçları

PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin karşılaştırmalı XRD spektrumları Şekil 4.8'de tekli spektrumları EK-6'da verilmiştir. PT/PIN $2\theta \sim 18^\circ$ ve 24° 'de, PIN/PT $2\theta \sim 20^\circ$ 'de, TTK $2\theta \sim 18^\circ$ ve 23° 'de, İKK $2\theta \sim 20^\circ$ 'de ve OSK $2\theta \sim 18^\circ$ ve 24° yayvan pikler verdiği görülmektedir.

PT ve PIN'in yaklaşık aynı bölgelerde, aynı tipte pikler vermesi ve her ikisinin de amorf yapıda olmasının bir sonucu olarak kompozit ve kopolimerleri de yaklaşık aynı bölgelerde pikler vermiş ve amorf bir yapı göstermişlerdir.



Şekil 4.8. PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin XRD spektrumları

4.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçlarının Değerlendirilmesi

İletken polimerlerin özellikleri aynı zamanda yüzey yapılarında da bağlıdır [Nie ve ark., 2008]. Bu amaçla sentezlenen polimerlerin SEM fotoğrafları alınarak yüzey morfolojileri aydınlatılmaya çalışılır.

Resim 4.1 ve 4.2’de PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin çeşitli büyütme ölçeklerinde karşılaştırılmalı SEM fotoğrafları; EK-7’de ise PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin tekli SEM fotoğrafları görülmektedir.

4.10.1. PT’nin SEM sonucu

PT’nin SEM fotoğrafı incelendiğinde kümeleşmiş parçacıklar halinde olduğu gözlemlendi [Ryu ve ark., 2004]. PT’nin SEM fotoğrafı incelendiğinde (Resim 4.1.a, Resim 4.2 a) süngerimsi ve gözenekli bir yapı gösterdiği görülmektedir [Özgün ve ark., 2009].

4.10.2. PIN’in SEM sonucu

PIN’in SEM fotoğrafı incelendiğinde (Resim 4.1.b ve Resim 4.2.b) tanecikli, gözenekli ve süngerimsi bir yapı görülmektedir [Taylan ve ark., 2010; Erol ve ark., 2010].

4.10.3. Kompozit ve kopolimerlerin SEM sonuçları

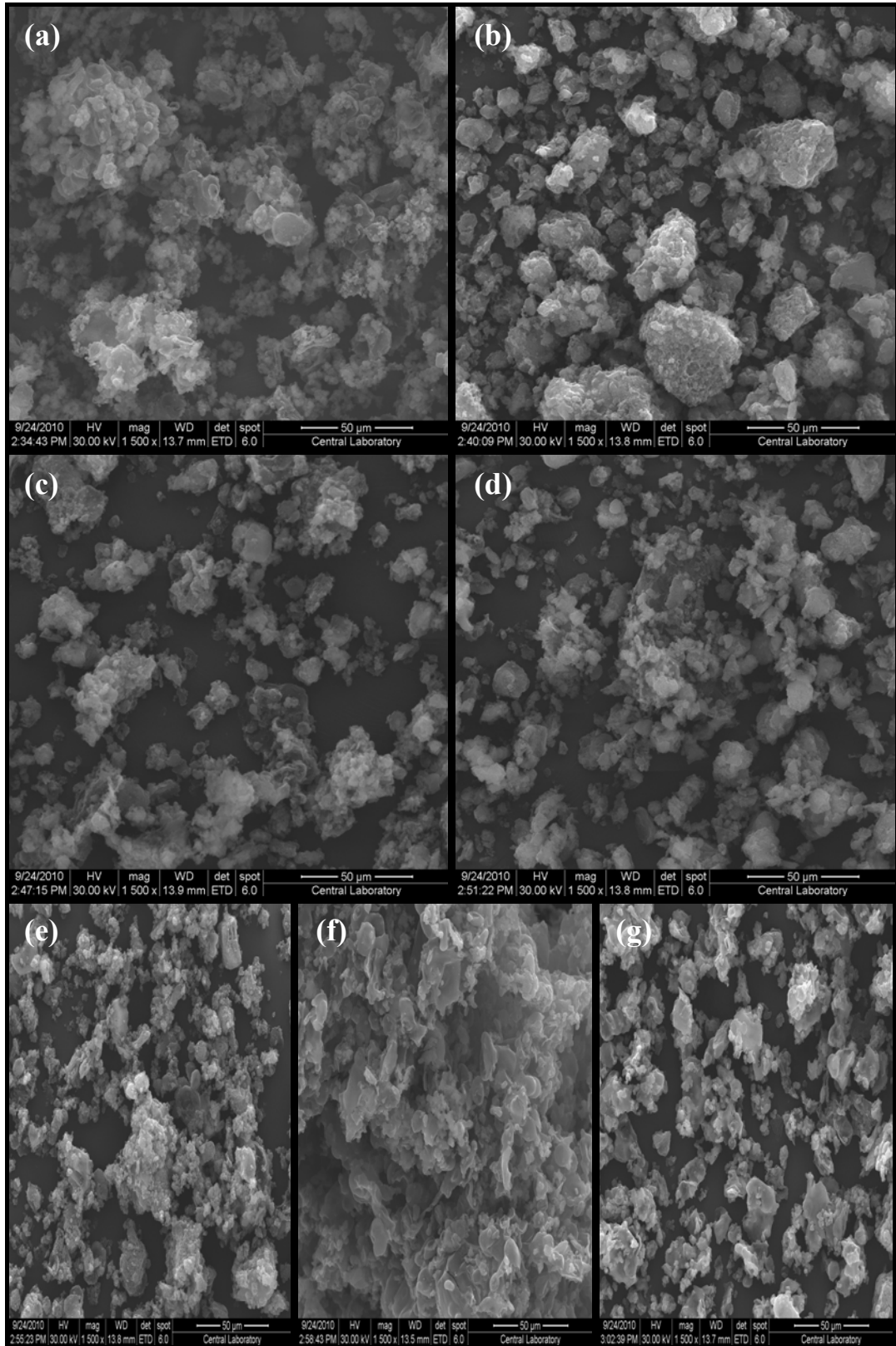
PT/PIN ve PIN/PT kompozitlerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde (Resim 4.1.c,d Resim 4.2.c,d) PT ve PIN’dekine benzer şekilde tanecikli, gözenekli ve süngerimsi bir yapı gösterdikleri sonucuna ulaşılmıştır.

TKK’nın SEM fotoğrafı incelendiğinde (Resim 4.1.e ve Resim 4.2.e) PT ve PIN’de olduğu gibi iri tanecikler halinde, süngerimsi ve gözenekli yapılar gözlemlenmiştir.

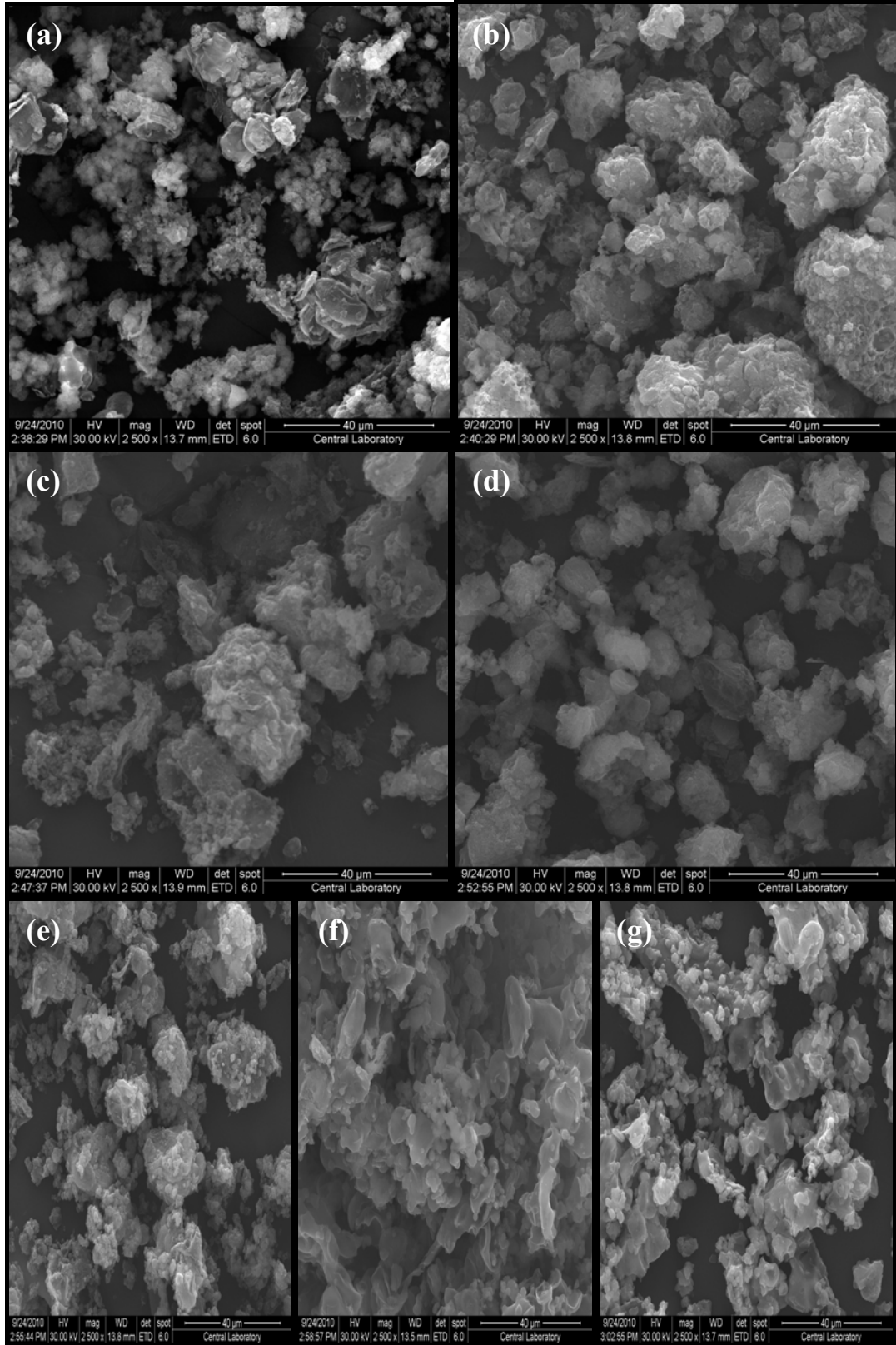
İKK'nın SEM fotoğrafı incelendiğinde (Resim 4.1.f ve Resim 4.2.f) PT ve PIN'den çok farklı yaprak gibi katlanmış, düzenli yüzeylere sahip yapılar gözlenmiştir.

OSK'nın SEM fotoğrafı incelendiğinde (Resim 4.1.g ve Resim 4.2.g) hem PT ve PIN'de olduğu gibi kümeleşmiş, süngerimsi ve gözenekli yapılar hemde İKK'da gözlemlendiği gibi yaprak gibi katlanmış, düzenli yüzeylere sahip yapılar gözlenmiştir.

Resim 4.1 e,f ile Resim 4.2 e,f'deki SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi İKK ve OSK'nın homopolimer ve kompozitlere göre daha sık istiflenmiş, tabakalı ve düzenli yapılar gösterdikleri anlaşılmaktadır. Kopolimerler içinde de İKK'nın (Resim 4.1 f, Resim 4.2 f) diğer kopolimerlere göre (Resim 4.1 e, g; Resim 4.2 e, g) katlanmış tabakalı yapıda olduğu, TKK ve OSK'nın ise daha kümeleşmiş ve tanecikli yapıda oldukları görülmektedir. Bu morfolojik yapı TKK ve OSK'nın İKK'ya göre iletkenliğinin daha yüksek olmasına sebep olmaktadır. Çünkü morfolojik yapı iletkenliği de etkiler [Nie ve ark., 2007(b); Özgün ve ark., 2009]. Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi polimerlerin morfolojik yapıları ile iletkenlik özellikleri arasında bir ilişki söz konusudur. TKK diğerlerine göre daha tanecikli ve kümeleşmiş yapı göstermesinin yanında en yüksek iletkenlik değerine de sahiptir. En düşük iletkenlik değerine sahip olan İKK ise tanecli yapıdan ziyade katlanmış tabakalı yapıya sahiptir.



Resim 4.1. SEM fotoğrafları (1500X) : a) PT, b)PIN, c) PT/PIN, d) PIN/PT, e) TKK, f) İKK, g) OSK



Resim 4.2. SEM fotoğrafları (2500X) : a) PT, b)PIN, c) PT/PIN, d) PIN/PT, e) TKK, f) İKK, g) OSK

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada PT, PIN homopolimerleri ile PT-PIN kompozit ve kopolimerleri kimyasal polimerleşme yöntemi ile FeCl_3 yükseltgeni kullanılarak sentezlendi. $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 1/3 olarak alındı ve konak-konuk polimer sırası değiştirilerek kompozitler ve monomerlerden yola çıkılarak farklı sentez şartlarında PT ve PIN içeren kopolimerler hazırlandı.

2. Dört nokta iletkenlik tekniği ile oda sıcaklığında yapılan ölçümler sonucunda; PT'nin $6,97 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, PIN'in $2,03 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, sentezlenen kompozit ve kopolimerlerin ise $2,81 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ ile $8,17 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ arasında iletkenliğe sahip olduğu bulundu. Tüm parametreler aynı olduğu halde sadece farklı sentez koşullarında gerçekleştirilen kopolimer sentezlerinin polimer yapısında değişimlere yol açarak farklı iletkenlik değerlerine ve yapısal farklılıklara yol açtığı belirlendi.

3. PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin 0°C 'dan 50°C 'a kadar 10°C 'ar derece artacak şekilde ve daha sonra tekrar 50°C 'dan 0°C 'a düşecek şekilde programlanan bilgisayar kontrollü cihaz ile sıcaklığa bağlı iletkenlikleri ölçüldü. $0\text{-}50^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığındaki döngülerinden iletkenliğin sıcaklık artışı ile arttığı ve sıcaklığın azalması ile azaldığı görüldü.

4. Gouy terazisi ölçümlerinden, PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin negatif manyetik duyarlılık değerlerine sahip oldukları, diyamanyetik özellik gösterdikleri ve iletkenlik mekanizmalarının bipolaronlar üzerinden yürüdüğü tespit edildi.

5. İndol, PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin çözünürlük testleri, oda sıcaklığında ve çözücülerin kendi kaynama sıcaklıklarında çeşitli organik ve inorganik çözücüler kullanılarak gerçekleştirildi. DMF ve DMSO gibi polar çözücülerdeki çözünürlüklerinin PT haricinde, nispeten daha yüksek olduğu gözlemlendi. PT'nin çözünürlüğü hiçbir çözücüde gözlenemedi.

6. FTIR analizi sonucunda PT'nin polimerleşmesinin 2,5 mekanizması üzerinden PIN'in polimerleşmesinin ise 2,3 mekanizması üzerinden gerçekleşebileceği sonucuna ulaşıldı. PT/PIN ve PIN/PT kompozitlerinin FTIR spektrumlarında hem PT'ye hemde PIN'e ait piklerin var olduğu gözlemlendi. TKK, İKK ve OSK'nın FTIR spektrumlarında PT ve PIN'e ait piklerin yanı sıra kopolimer oluşumunu destekleyen bandlar da gözlemlendi.
7. PIN, kompozit ve kopolimerlerin UV-GB spektrumlarında, polimer zincirinde bulunan çift bağların ve benzen halkalarının $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen bandlar görüldü.
8. PT, PIN, kompozitlerin TGA eğrilerinden ısı kararlılıklarının benzerlikler gösterdiği sonucuna ulaşıldı. Kopolimerlerin ısı kararlılıklarının polimer ve kompozitlerin iki katından fazla olduğu görüldü. Buradan kopolimerlerin ısı kararlılıklarının oldukça yüksek olduğu sonucuna ulaşıldı.
9. PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin DSC eğrilerinde gözlenen ekzotermik geçiş sıcaklığının, TGA eğrileriyle uyumlu olduğu ve PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin ısı olarak oldukça kararlı olduğu tespit edildi.
10. PT, PIN ve kompozitlerinin gravimetrik yüzdelerinden çıkılarak hesaplanan %C, %H, %N ve %S içeriklerinin elementel analiz sonucu bulunan arasında az bir farkın olduğu ancak PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin başarıyla sentezlendiği sonucuna ulaşıldı.
11. AAS analizinde, PT, PIN ve kompozitlerin yapısında Fe gözlemlendi. Küçük oranda demirin (mg/g mertebesinde), polimer yapısında absorplanmış veya polimerlerle kompleks yapmış olabileceği ve iletkenliğin de polaron ve bipolaronların yanı sıra Fe'den kaynaklanabileceği önerildi.

12. PT'nin XRD spektrumunda $2\theta \sim 18^\circ$ 'de oldukça yayvan bir pik, PIN'in XRD spektrumunda ise $2\theta \sim 18^\circ$ ve 23° 'de yayvan kristalin tepecikler gözlemlendi. PT ve PIN'in yaklaşık aynı bölgelerde, aynı tipte pikler vermesi ve her ikisinin de amorf yapıda olmasının bir sonucu olarak kompozit ve kopolimerlerin de yaklaşık aynı bölgelerde pikler vermiş oldukları ve amorf bir yapı gösterdikleri anlaşıldı.

13. SEM analizi sonucunda PT, PIN, PT/PIN ve PIN ve PT'nin gözenekli ve tanecikli bir yapı gösterdiği; TKK, İKK ve OSK'in ise hem tanecikli ve gözenekli yapı hemde yaprak gibi katlanmış, düzenli yüzeylere sahip yapılar gösterdiği gözlemlendi.

14. Sentezlenen PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin, sahip oldukları iletkenlik, manyetik, ısı, spektroskopik ve fiziksel özelliklerinden dolayı; transistör, diyot, kapasitör, sensör gibi iletken polimerlerin kullanım alanlarında ve elektroeolojik çalışmalarda kullanılabileceğini öneriyoruz.

KAYNAKLAR

- Abthagir, P. S., Saraswathi, R., "Charge transport and thermal properties of polyindole, polycarbazole and their derivatives", *Thermochimica Acta*, 424: 25-35 (2004).
- An, S., Abdiryim, T., Ding, Y., Nurulla, I., "A comparative study of the microemulsion and interfacial polymerization for polyindole", *Materials Letters*, 62: 935-938, (2008).
- Anand, J., Palaniappan, S., Sathyanarayana, D. N., "Conducting polyaniline blends and composites", *Progresses in Polymer Science*, 23 (6): 993-1018 (1998).
- Ballav, N., Biswas, M., "A conducting composite of poly(N-vinylcarbazole) and polythiophene", *Synthetic Metals*, 132: 213-218 (2003a).
- Ballav, N., Biswas, M., "Preparation and evaluation of a nanocomposite of polythiophene with Al₂O₃", *Polymer International*, 52: 179-184 (2003b).
- Ballav, N., Biswas, M., "Conducting composites of polythiophene and polyfuran with acetylene black", *Polymer International*, 54:725-729 (2005).
- Bereket, G., Hür, E., Şahin, Y., "Electrodeposition of polyaniline, poly(2-iodoaniline), and poly(aniline-co-2-iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel", *Applied Surface Science*, 252 (5): 1233-1244 (2005).
- Bernasik, A., Haberko, J., Włodarczyk-Miskiewicz, J., Raczkowska, J., Luzny, W., Budkowski, A., Kowalski, K., Rysz, J., "Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline-polystyrene thin films", *Synthetic Metals*, 53: 516-522 (2005).
- Bhat, N. V., Joshi, N.V., "Investigation of the properties of polyacrylamide-polyaniline composite and its application as a battery electrode", *Journal of Applied Polymer Science*, 50: 1423-1427 (1993).
- Bhat, N. V., Wavhal, D. S., "Preparation and characterization of plasma-polymerized thiophene films", *Journal of Applied Science*, 70: 203-209 (1998).
- Biillaud, D., Maarouf, E. B., Hannecart, E., "An investigation of electrochemically and chemically polymerized indole", *Materials Research Bulletin*, 29: (12) 1239 (1994a).
- Billaud, D., Maarouf, E. B., Hannecart, E., "Electrochemical polymerization of indole", *Polymer*, 35: 2010 (1994b).
- Borole, D.D., Kapadi, U.R., Kumbhar, D.G., Hundiware, D.G., "Influence of organic and inorganic supporting electrolytes on the electrochemical synthesis of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolymer thin films", *Materials Letters*, 56: 685-691 (2005).

Cabuk, T. Z., Sari, B., Unal, H. İ., “Preparation of novel polyindene/polyoxymethylene blends and investigation of their properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, 117: 3659-3664 (2010).

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

Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A. J., Smith, P., “Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline”, *Polymer*, 30: 2305-2311 (1989).

Chehimi, M. M., Pigois-Landureau, E., Delamar, M., “Characterization of conducting polymers by inverse gas chromatography. I: Dispersive and acid-base properties of conducting polypyrrole and its related insulating form”, *Journal de chimie physique*, 89:1173-1178 (1992).

Çorbacioğlu, B., İsmail, O., Altın, Z., Keyf, S., Erturan, S., “Conducting polymer composites of polythiophene and polyacrylamide”, *International Journal of Polymeric Materials*, 54:607-617 (2005)

Dridi, Ch., Chaieb, A., Hassen, F., Majdoub, M., Gamoudi, M., “Synthesis and characterization of a conducting copolymer”, *Synthetic Metals*, 90: 233-237 (1997).

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

Erdik, E., “Organik kimyada spektroskopik yöntemler”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 5. Baskı, 99,101 (2008).

Erol, O., Unal, H. İ., Sari, B., “Synthesis, electrorheology, and creep behaviors of in situ intercalated polyindole/organo-montmorillonite conducting nanocomposite”, *Polymer Composites*, 31: 471–481 (2010).

Faid, K., Cloutier, R., Leclerc, M., “Design of novel electroactive polybithiophene derivatives”, *Macromolecules*, 26: 2501-2507 (1993).

Galzi, C., Zerbi, G., “Poly(thiophenes), substituted”, *In The Polymeric Materials Encyclopedia CRC Press*, Boca Raton, FL, 6923 (1996).

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

Genies, E. M., Boyle, A., Lopkowski, M., Tsintavis, C., “Polyaniline: A Historical Survey”, *Synthetic Metals*, 36: 139-182 (1990).

Gök, A., Sarı, B., “Chemical Synthesis and Characterization of Some Conducting Polyaniline Derivatives: Investigation of the Effect of Protonation Medium”, *Journal of Applied Polymer Science*, 84(11): 1993-2000 (2002).

Gök, A., Sarı, B., Talu, M., “Synthesis and characterization of novel polyfuran/poly(2-iodoaniline) conducting composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 89: 2823-2830 (2003).

Gök, A., Sarı, B., Talu, M., “Preparation and characterization of polyfuran/poly(2-fluoroaniline) conducting composites”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 42: 3359-3367 (2004).

Gök, A., Can, H. K., Sarı, B., Talu, M., “X-ray diffraction studies and DC electrical conductivity of poly(2-halogenanilines) and their composites with polyfuran”, *Materials Letters*, 59: 80-84 (2005a).

Gök, A., Koçak, E.D., Aydoğdu, S., “Synthesis and characterization of PT/PS/SiO₂ nanocomposite in nonaqueous medium by chemical method”, *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 746–752 (2005b).

Gutierrez, M. H., Ford, W. T., Herbert, A. P., “A warning about structures of thiophene polymers”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 22: 3789-3794 (1984).

Gupta, R. K., Singh, R. A., “Preparation and characterization of polymer composites of polyaniline with poly(vinyl chloride) and polystyrene”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351: 2022-2028 (2005).

Hacaloğlu, J., Yiğit, S., Akbulut, U., Toppare, L., “Thermal degradation of polythiophene-natural rubber and polythiophene-synthetic rubber conducting polymer composites”, *Polymer Volume*, 38 (20): 5119-5124 (1997).

Hansen, K. K., Nielsen C. J., Hvilsted S., “Low molecular weight block copolymers as plasticizers for polystyrene”, *Journal of Applied Polymer Science*, 95: 981-991 (2005).

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

Hyodo, K., “Electrochromism of conducting polymers”, *Electrochimica Acta*, 39 (2): 265-272 (1994).

Jonas, F., Morrison, J. T., “3,4-Polyethylenedioxythiophene (PEDT): Conductive coatings technical applications and properties”, *Synthetic Metals*, 85: 1397-1398 (1997).

Kaempgen, M., Roth, S., “Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 586: 72-76 (2006).

Kayrak, M. A., "Havacılık Kompozitleri ve Mukavemet-Maliyet Analizleri", *Anadolu Üniversitesi Yayınları*, Eskişehir, 1.Baskı, 39 (1999).

Kıralp, S., Küçükyavuz, Z., "Preparation and characterization of conducting polybutadiene/polythiophene composites", *Turkish Journal of Chemistry*, 27: 417-422 (2003).

Kossmehl, G. A., Chatzitheodorou, G., "Electrical conductive AsF₅-complexes of poly(2,5-Thiophenediyl)", *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 83: 291-296 (1982).

Kossmehl, G. A., "Semi-conducting and conducting polymers with aromatic and heteroaromatic units", *In Handbook of Conducting Polymers*, ed. Skotheim, T.A., Marcel Dekker, New York, 351 (1986).

Köleli, F., Dündar, D., "Synthesis, characterization and SEESR spectroscopic investigations of indole/aniline copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 109: 3044-3049 (2008).

Kumar, D., Sharma, R. C., "Advances in conductive polymers", *European Polymer Journal*, 34 (8): 1053-1060 (1998).

Lei, J., Cai, Z., Martin, C. R., "Effects of reagent concentrations used to synthesize and optical and electronic properties of the resulting polymer", *Synthetic Metals*, 46: 53-69 (1992).

Li, X., Li, Y., "Electrochemical preparation of polythiophene in acetonitrile solution with boron fluoride-ethyl ether as the electrolyte", *Journal of Applied Science*, 90: 940-946 (2003).

Lin, J. W. P., Dudek, L. P., "Synthesis and properties of poly(2,5- thienylene)", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 18: 2869-2873 (1980).

Maarouf, E.B., Biilaud, D., Hannecart, E., "Electrochemical cycling and electrochromic properties of polyindole", *Materials Research Bulletin*, 29: 637 (1994).

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

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

Mc Clain, M. D., Curtis M. D., "Poly(thiophenes):Organometallic syntheses", *In The Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, Boca Raton, FL, 6918 (1996).

Nakajima, T., Kawagoe, T., "Polyaniline-structural-analysis and application for battery", *Synthetic Metals*, 28: 629-638 (1989).

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

Nie, G., Han, X., Zhang, S., Xu, J., Cai, T., “Electrochemical copolymerization of indole and 3-methylthiophene”, *Journal of Applied Polymer Science*, 104:3129-3136 (2007b).

Nie, G., Qu, L., Zhang, Y., Xu, J., Zhang, S., “Electrochemical copolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene and 5-methylindole and characterizations of the copolymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 109: 373-381 (2008).

Ojio, T., Miyata S., “Highly Transparent and Conducting Polypyrrole-Poly(vinyl alcohol) Composite Films Prepared by Gas State Polymerization”, *Polymer Journal*, 18 (1): 95-98 (1986).

Omastova, M., Chodak, I., Pionteck, J., “Electrical and mechanical properties of conducting polymer composites”, *Synthetic Metals*, 102,1251-1252 (1999).

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

Oyaizu, K., Iwasaki, T., Tsukahara, Y., Tsuchida, E., “Linear ladder-type π -conjugated polymers composed of fused thiophene ring systems”, *Macromolecules*, 37: 1257-1270 (2004).

Özgün, A., Sari, B., Uygün, A., Ünal, H. İ., Çakanyıldırım, Ç., “Conducting composites and blends of polythiophene and polyoxymethylene”, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 14: 469–480 (2009).

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

Pokhodenko, V.D., Guba, N.F., Gajduk, O. A., Shakhnin, D.B., “Synthesis and properties of a new conducting polymer based on 3-methyl-4-phenylthiophene”, *Synthetic Metals*, 60: 77-79 (1993).

Rahmanifar, M.S., Mousavi, M.S., Shamsipur, M., Ghaemi, M., “What is the limiting factor of the cycle-life of Zn-polyaniline rechargeable batteries”, *Journal of Power Sources*, 132: 296-301 (2004).

Rahmanifar, M.S., Mousavi, M.F., Shamsipur, M., Heli, H., “A study on open circuit voltage reduction as a main drawback of Zn-polyaniline rechargeable batteries”, *Synthetic Metals*, 155: 480-484 (2005).

Rajapakse, R.M.G., Krishantha, D.M.M., Tennakoon, D.T.B., Dias, H.R., "Mixedconducting polyaniline-fuller's earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation", *Electrochimica Acta*, 51 (12): 2483-2490 (2006).

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

Rajasudha, G., Shankar, H., Thangadurai, P., Boukos, N., Narayanan, V., Stephen, A., "Preparation and characterization of polyindole-ZnO composite polymer electrolyte with LiClO₄", *Ionics*, 16: 839-848 (2010)

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

Rao, P. S., Sathyanarayana, D. N., "Inverted emulsion cast electrically conducting polyaniline-polystyrene blends", *Journal of Applied Polymer Science*, 86: 1163-1171 (2002).

Rudge, A., Davey, J., Raistrick, I., Gottesfeld, S., "Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors", *Journal of Power Sources*, 47: 89-107 (1994).

RuoChen, L., ZhenPing, L., "Polythiophene: Synthesis in aqueous medium and controllable morphology", *Chinese Science Bulletin*, 54: 2028-2032 (2009).

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

Ryu, K. S., Lee, Y., Han, K. S., Kim, M. G., "The electrochemical performance of polythiophene synthesized by chemical method as polymer battery electrode", *Materials Chemistry and Physics*, 84: 380-384 (2004).

Ryu, K. S., Kim, K. M., "Electrochemical performance of chemically synthesized oligo-indole as a positive electrode for lithium rechargeable batteries", *Journal of Applied Electrochemistry*, 38:477-482 (2008).

Saçak, M., "Polimer Kimyası", *Gazi Kitabevi*, Ankara, 1.Baskı, 31, 49, 425, 432-439 (2004).

Sadhir, R. K., Schoch, K. F., "Preparation and properties of plasma-polymerized thiophene (PPT) conducting film", *Thin Solid Films*, 223: 154 (1993).

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

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

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

Seanor, D. A., “Electrical properties of polymers”, *Academic Pres*, New York, 2-3 (1982).

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

Soares, B.G., Cario, F.O., “Reactive compatibilization of polystyrene/poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) blends”, *Journal of Applied Polymer Science*, 99: 14-22 (2006).

Sukeerthi, S., Contractor, A. Q., “Applications of conducting polymers as sensors”, *Indian Journal of Chemistry, Section A-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry*, 33 (6): 565-571 (1994).

Sun, Y., Ruckenstein, E., “Poly(3-methylthiophene)-rubber conductive composite prepared via an inverted emulsion pathway”, *Synthetic Metals*, 74: 145-150 (1995).

Syed, A.A., Dinesan, M.K., “Review: polyaniline - a novel polymeric material”, *Talanta*, 38 (8):815-837 (1991).

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

Talbi, H., Monard, G., Loos, M., Billaud, D., “Theoretical Investigation of The Monomer Reactivity in Polyindole Derivatives”, *Synthetic Metals*, 101: 115-116 (1999).

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

Taylan, N. B., Sarı, B., Ünal, H. İ., “Preparation of conducting poly(vinyl chloride)/polyindole composites and freestanding films via chemical polymerization”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 48: 1290–1298 (2010).

Tourillon, G., Garnier, F., “New electrochemically generated organic conducting polymers”, *Journal of Electroanalytic Chemistry*, 135: 173 (1982).

Tourillon, G., Garnier, F., “Electrochemical doping of polythiophene in aqueous-medium – electrical properties and stability”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 161:407-414 (1984).

Trung, T., Trung, T. H., Ha, C. S., “Preparation and cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by layer structures”, *Electrochimica Acta*, 51 (5): 984-990 (2005).

Waltman, R. J., Bargon, J., Diaz, A. F., “Electrochemical studies of some conducting polythiophene films”, *Journal of Physical Chemistry*, 87(8): 1459-1463 (1983).

Waltman, R. J., Diaz, A.F., Bargon, J., “Substituent effects in the electropolymerization of aromatic heterocyclic compounds”, *Journal of Physical Chemistry*, 88(19): 4343-4346 (1984).

Walton, D. J., “Electrically conducting polymers”, *Materials & Design*, 11(3): 142-152 (1990).

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

Wochnowski, C., Metev, S., “UV-Laser-Assisted Synthesis of Iodine-doped Electrical Conductive Polythiophene”, *Applied Surface Science*, 186: 34-39 (2002).

Xu, J., Nie, G., Zhang, S., Han, X., Hou, J., Pu, S., “Electrochemical copolymerization of indole and 3,4-ethylenedioxythiophene”, *Journal Materials Science*, 40: 2867-2873 (2005).

Xu, J., Nie, G., Zhang, S., Han, X., Hou, J., Pu, S., “Electrosyntheses of Freestanding Polyindole Films in Boron Trifluoride Diethyl Etherate”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43: 1444-1453 (2005).

Xu, J., Zhou, W., Hou, J., Pu, S., Yan, L., Wang, J., “Electrosyntheses of high quality poly(5-nitroindole) films”, *Materials Letters*, 59: 2412-2417 (2005).

Xu, J., Hou, J., Zhou, W., Nie, G., Pu, S., Zhang, S., “¹H NMR spectral studies on the polymerization mechanism of indole and its derivatives”, *Spectrochimica Acta Part A*, 63: 723-728 (2006).

Vangeneugden, D. L., Vanderzande, D. J. M., “Synthesis and characterization of a poly(1,3-dithienylisothianaphthene) derivative for bulk heterojunction photovoltaic cells”, *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (45): 11106-11113 (2001).

Yağcı, Y., Yılmaz, F., Kıralp, S., Toppare, L., “Photoinduced polymerization of thiophene using iodonium salt”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206: 1178-1182 (2005).

Yamamoto, T., Sanechika, K., Yamamoto, A., “Preparation of thermostable and electric-conducting poly(2,5-thienylene)”, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 18 (1): 9-12 (1980).

Yoshino, K., Hayashi, S., Sugimoto, R., “Preparation and properties of conducting heterocyclic polymer films by chemical method”, *Japanese Journal of Applied Physics: Part 2*, 23: 899-900 (1984).

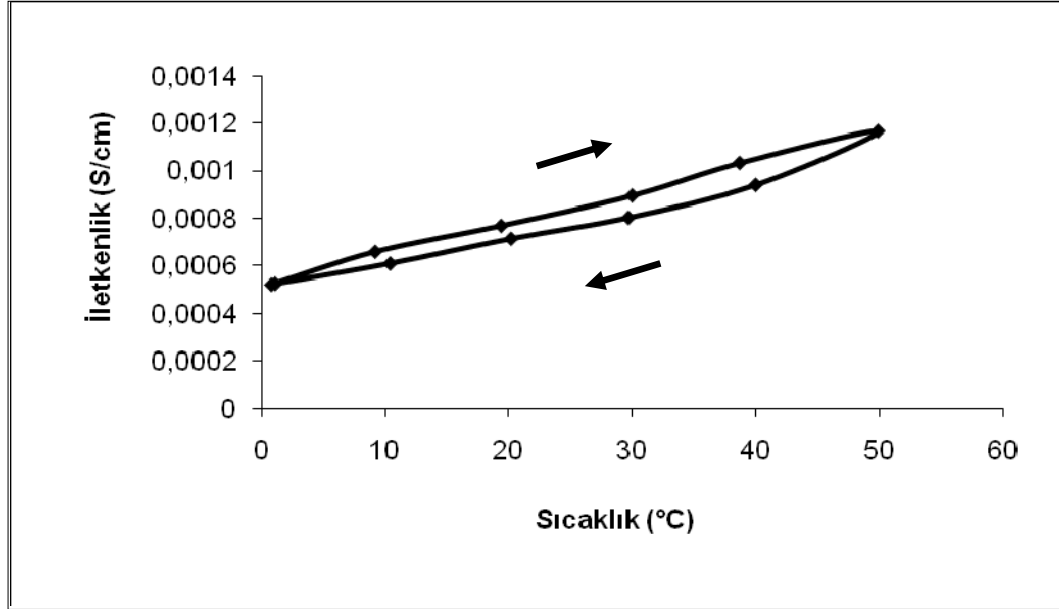
Yurtsever, M., Yurtsever, E., “A DFT study of polymerization mechanisms of indole”, *Polymer*, 43: 6019–6025 (2002).

Zhu, Y., Xu, S., Jiang, L., Pan, K., Dan, Y., “Synthesis and characterization of polythiophene/titanium dioxide composites”, *Reactive & Functional Polymers*, 68: 1492-1498 (2008).

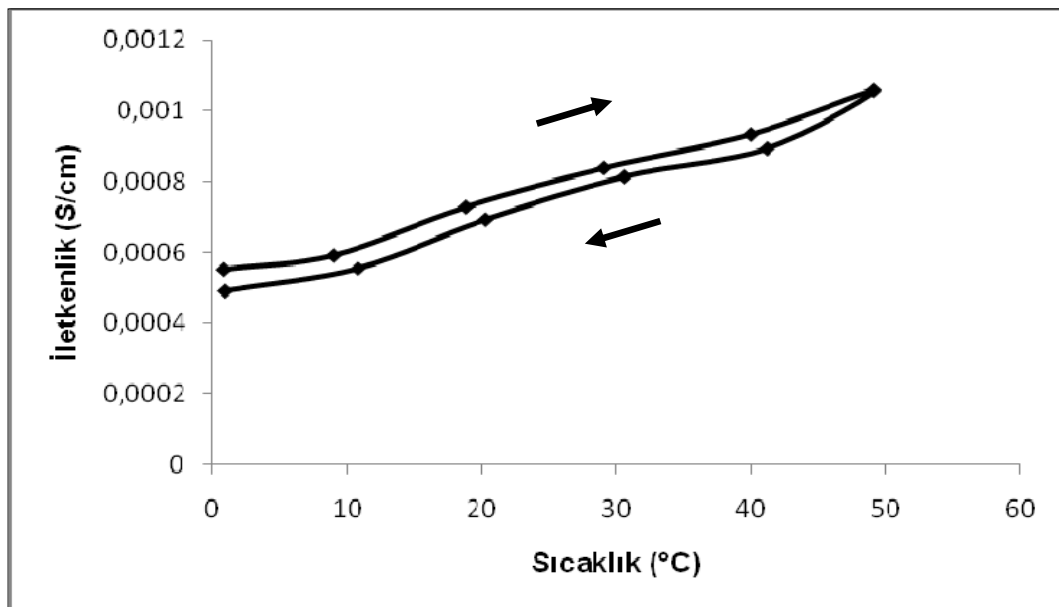
Zotti, G., Zecchin, S., Schiavon, G., Seraglia, R. A., Berlin, Canavesi A., “Structure of Polyindoles from Anodic Coupling of Indoles: An Electrochemical Approach”, *Chemical Materials*, 6(10): 1742-1748 (1994).

EKLER

EK-1 PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın iletkenliklerinin sıcaklık ile değişim grafikleri

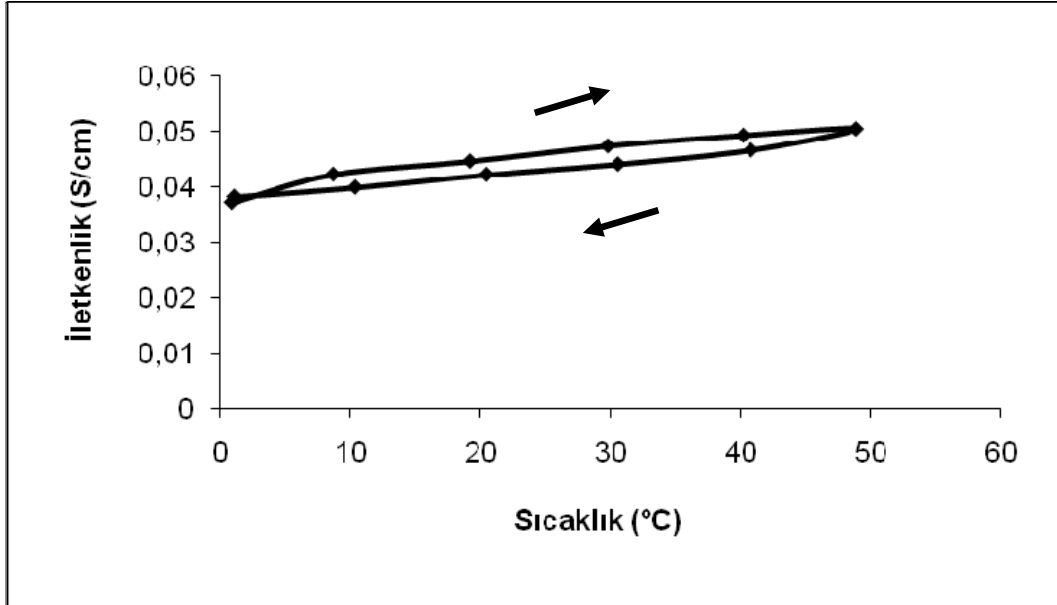


Şekil 1.1. PT/PIN (%53) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

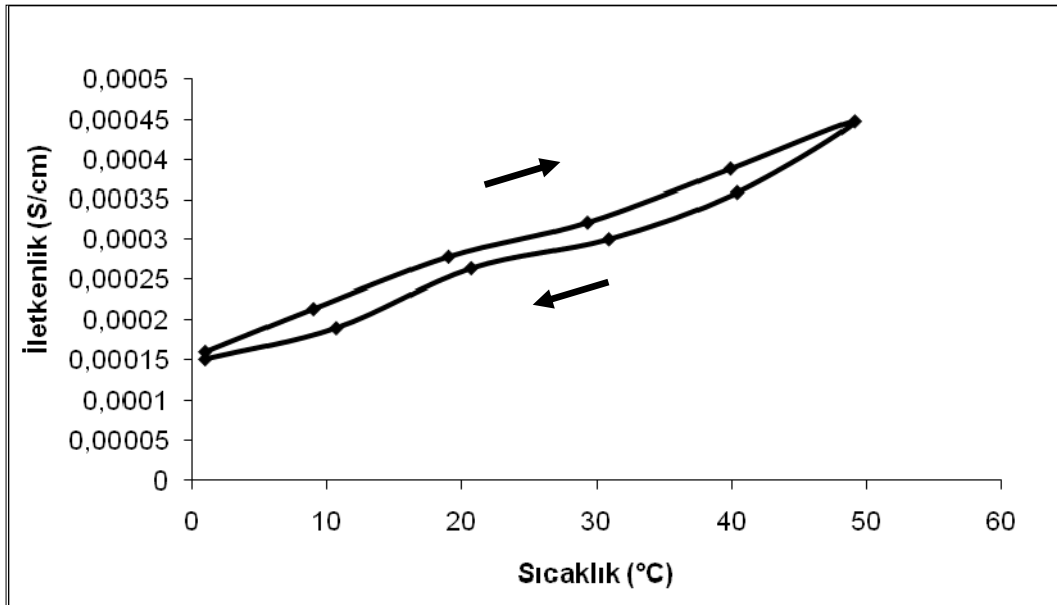


Şekil 1.2. PIN/PT (%47) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

EK-1 (Devam) PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın iletkenliklerinin sıcaklık ile değişim grafikleri

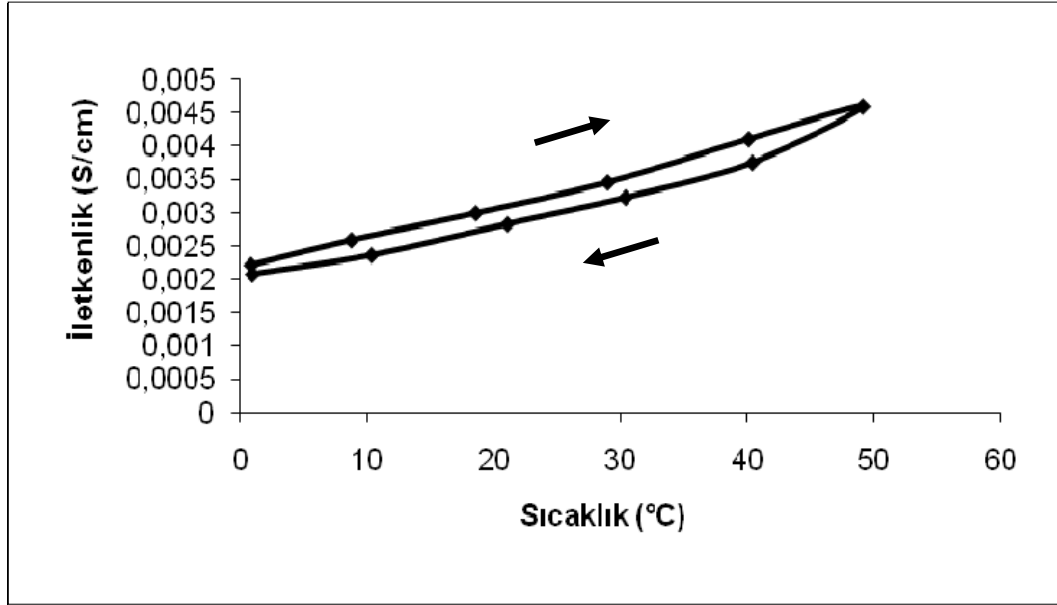


Şekil 1.3. TKK'nın iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi



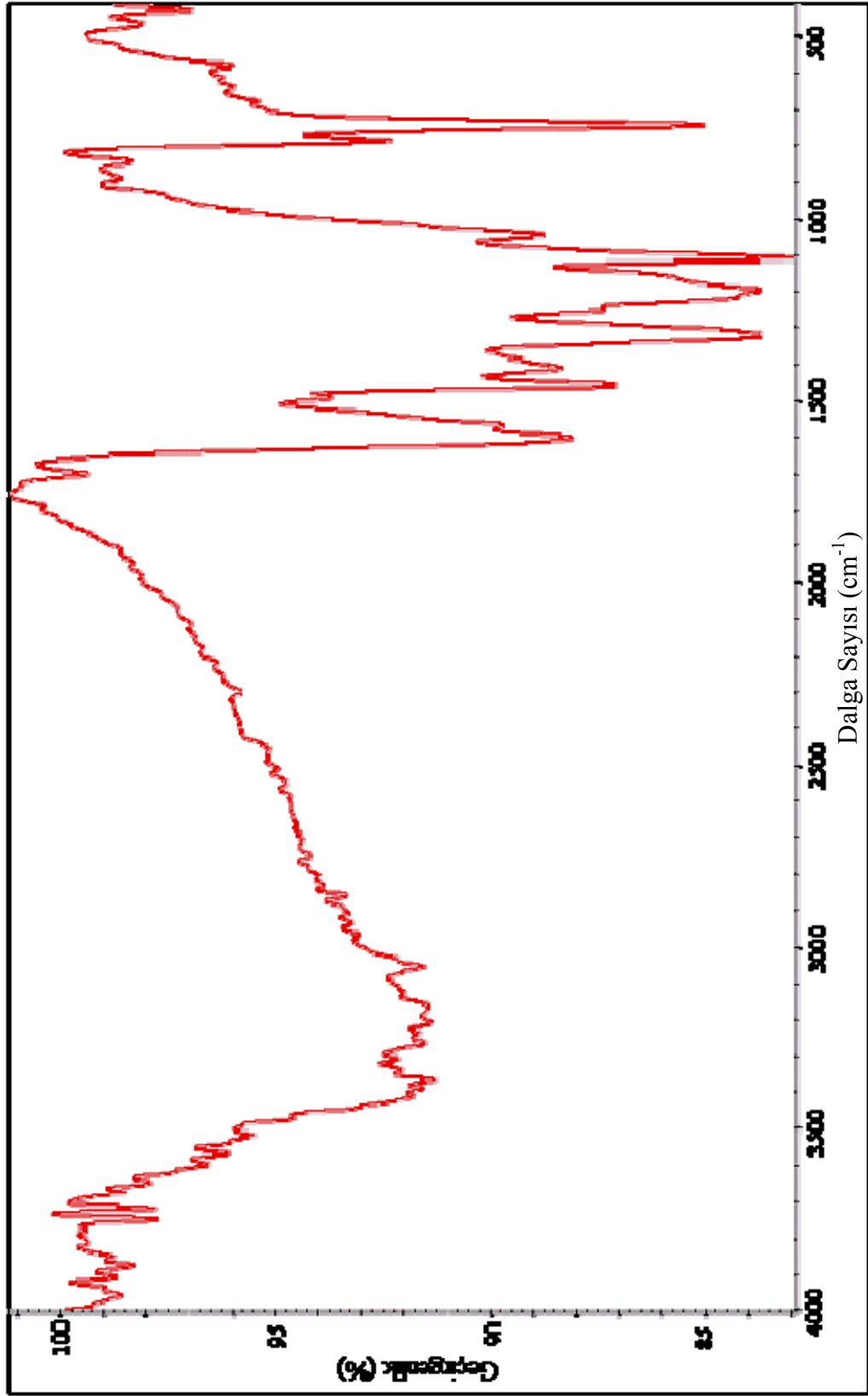
Şekil 1.4. İKK'nın iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

EK-1 (Devam) PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın iletkenliklerinin sıcaklık ile değişim grafikleri



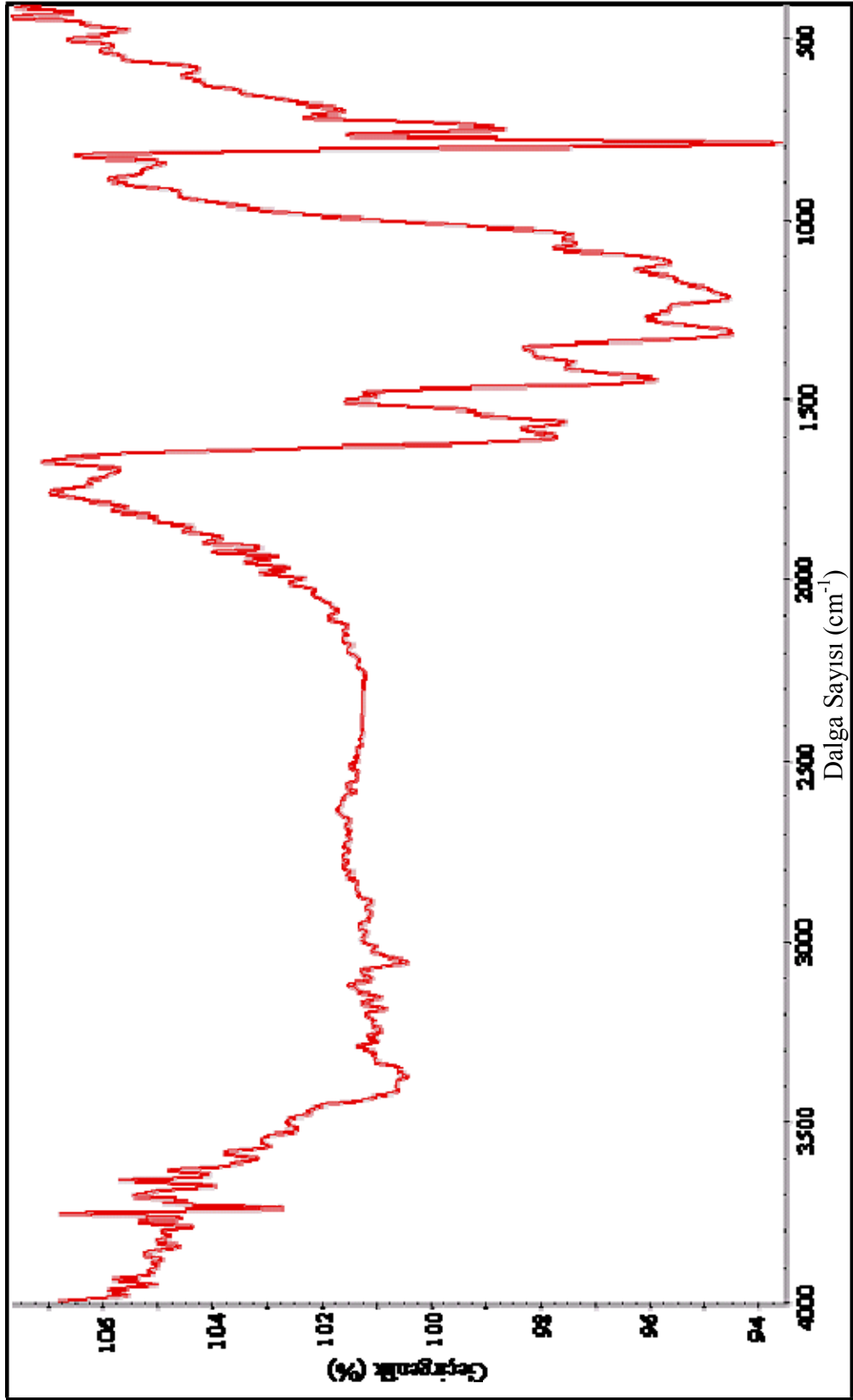
Şekil 1.5. OSK'nın iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

EK-2 PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın FTIR spektrumları



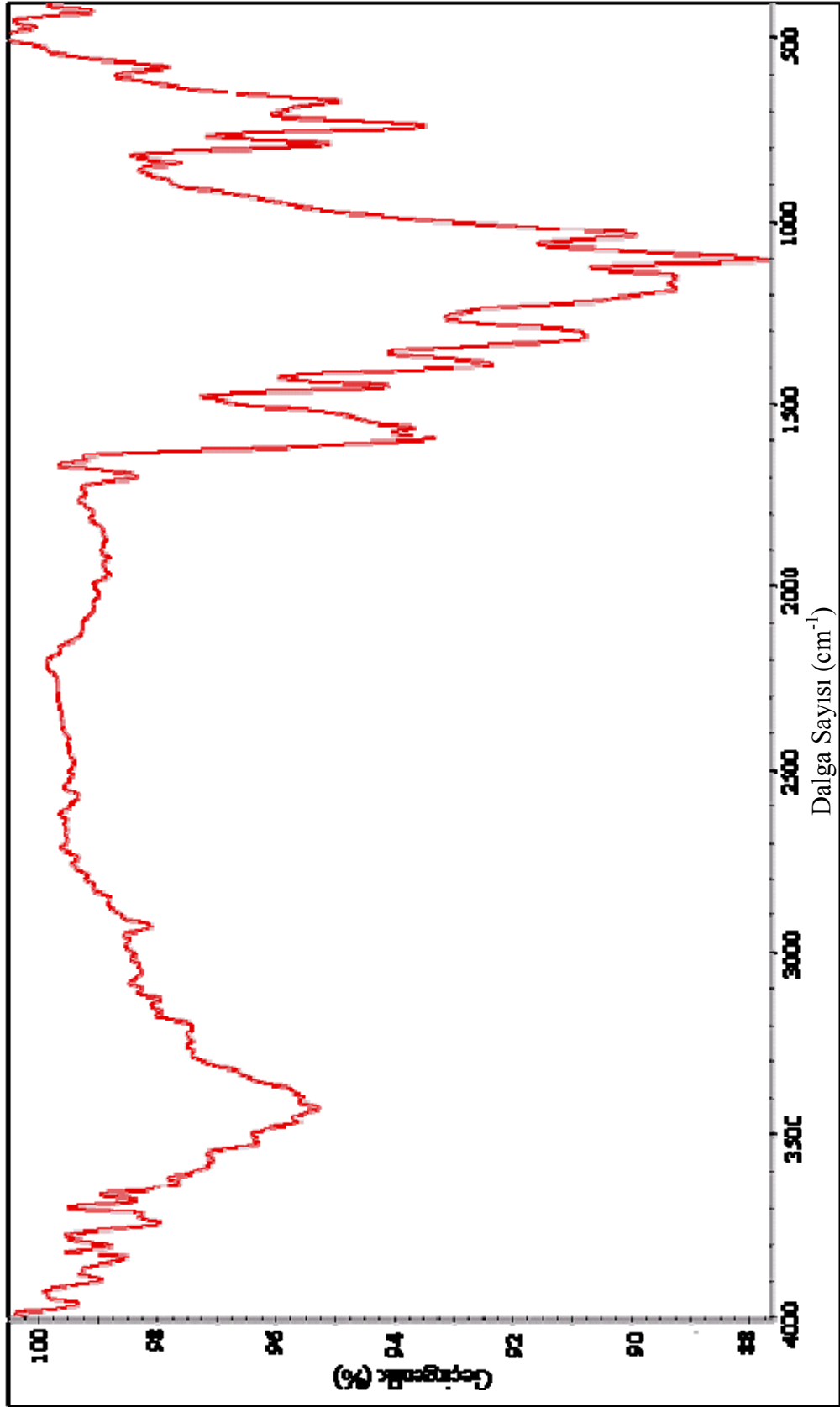
Şekil 2.1. PT/PIN kompozitinin FTIR spektrumu

EK-2 (Devam) PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın FTIR spektrumları



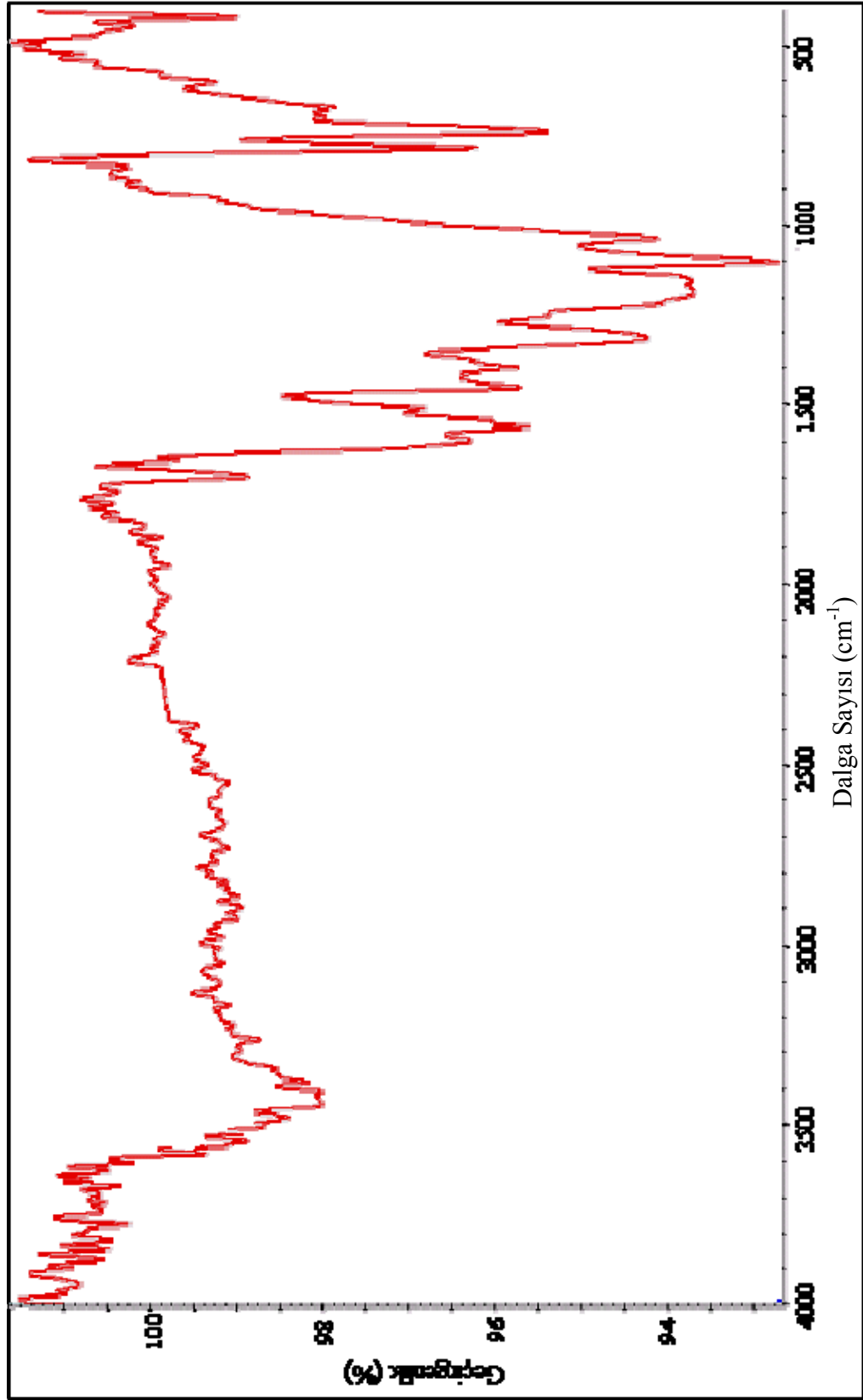
Şekil 2.2. PIN/PT kompozitinin FTIR spektrumu

EK-2 (Devam) PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın FTIR spektrumları



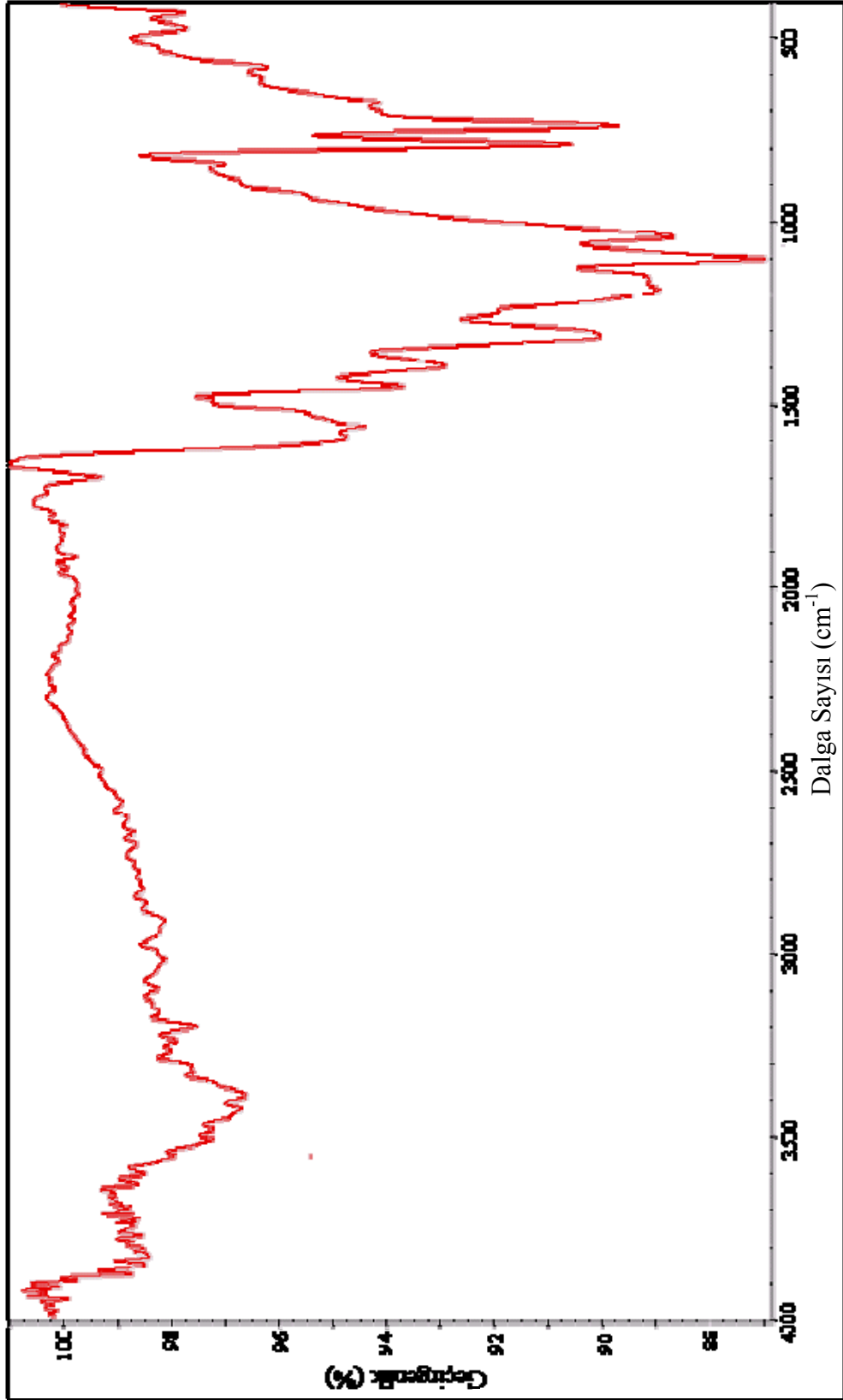
Şekil 2.3. TKK'nın FTIR spektrumu

EK-2 (Devam) PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın FTIR spektrumları



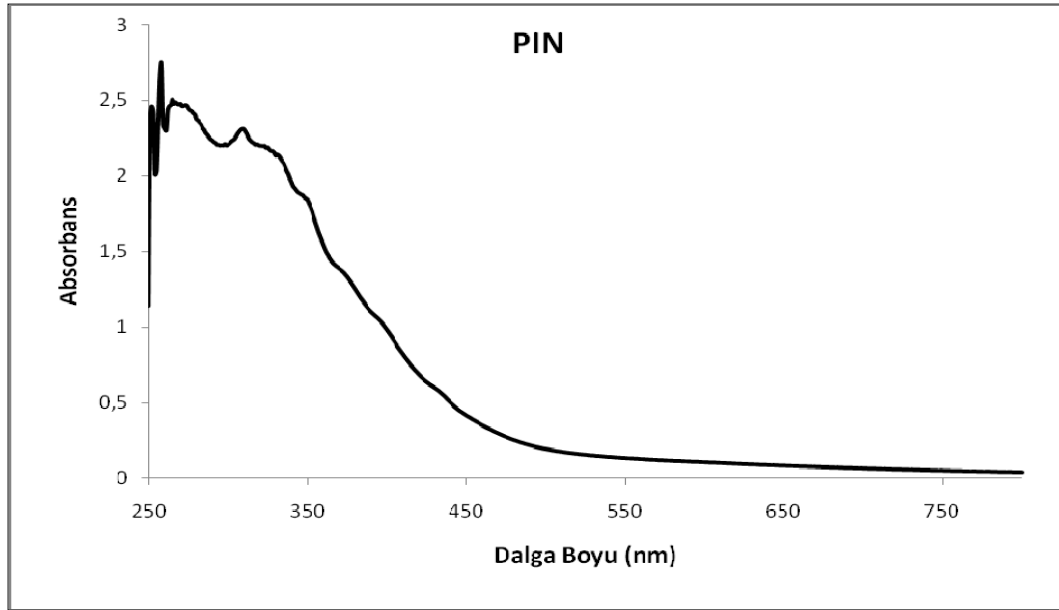
Şekil 2.4. İKK'nın FTIR spektrumu

EK-2 (Devam) PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın FTIR spektrumları

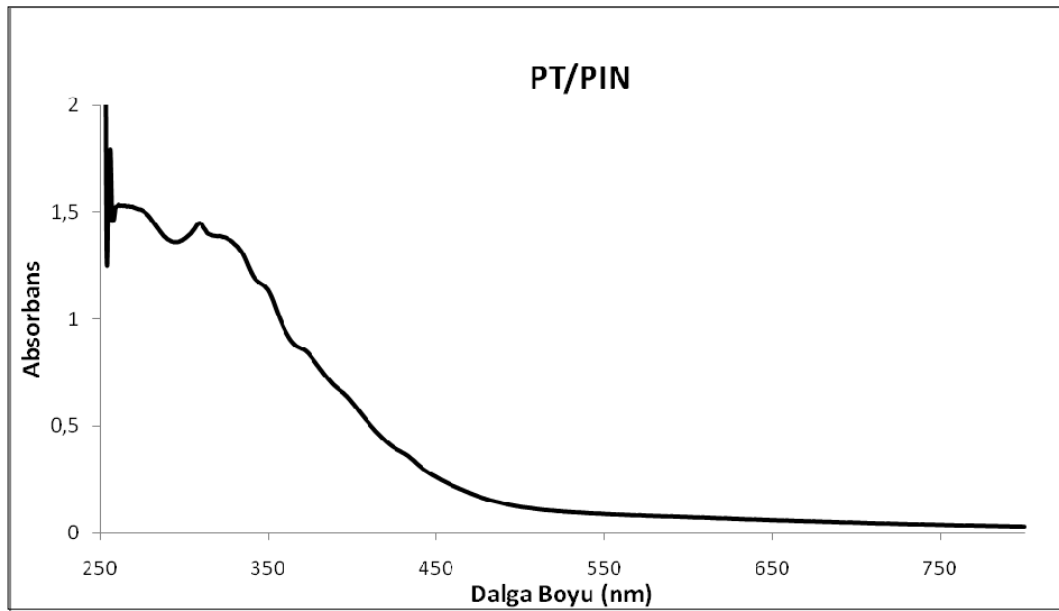


Şekil 2.5. OSK'nın FTIR

EK-3 PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın UV-GB spektrumları

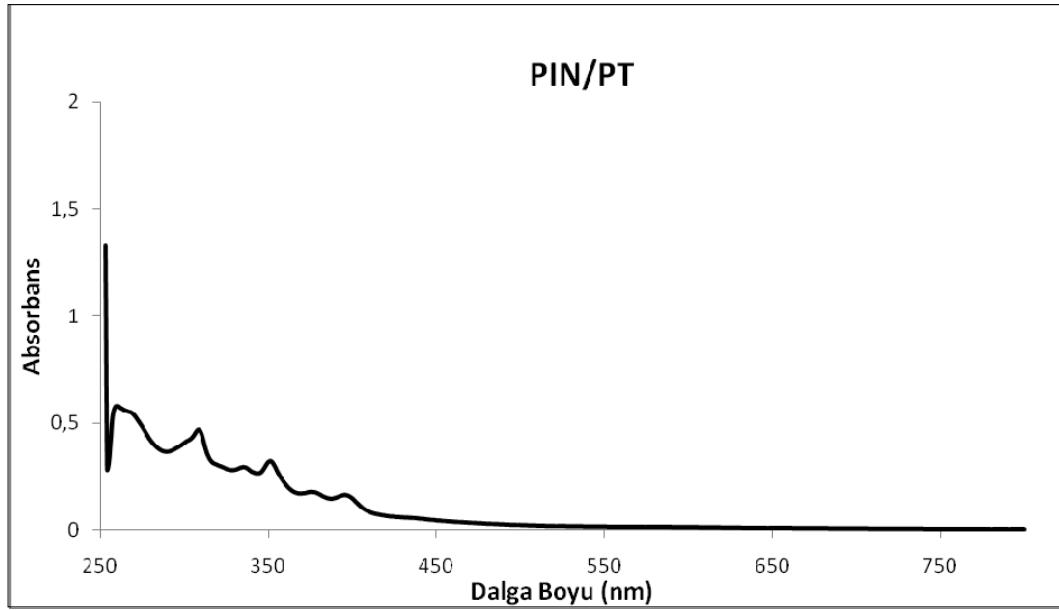


Şekil 3.1. PIN' in UV-GB spektrumu

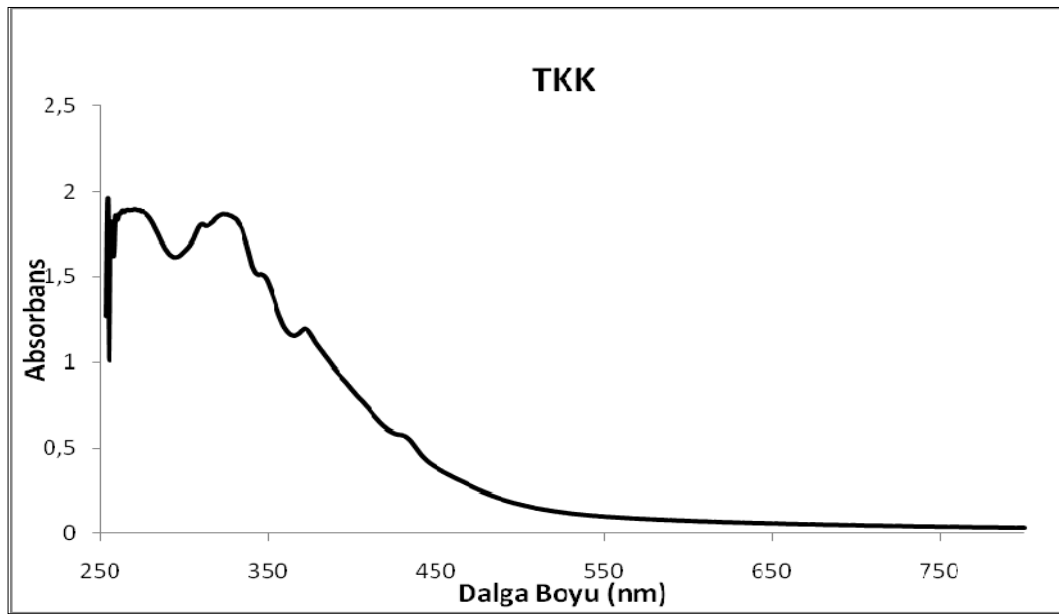


Şekil 3.2. PT/PIN kompozitinin UV-GB spektrumu

EK-3 (Devam) PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın UV-GB spektrumları

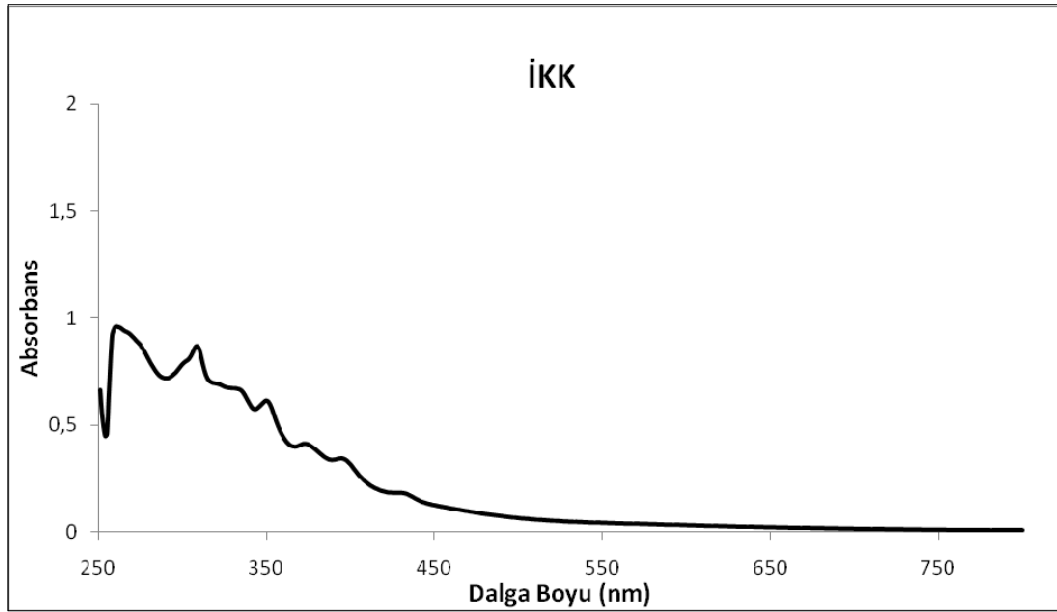


Şekil 3.3. PIN/PT kompozitinin UV-GB spektrumu

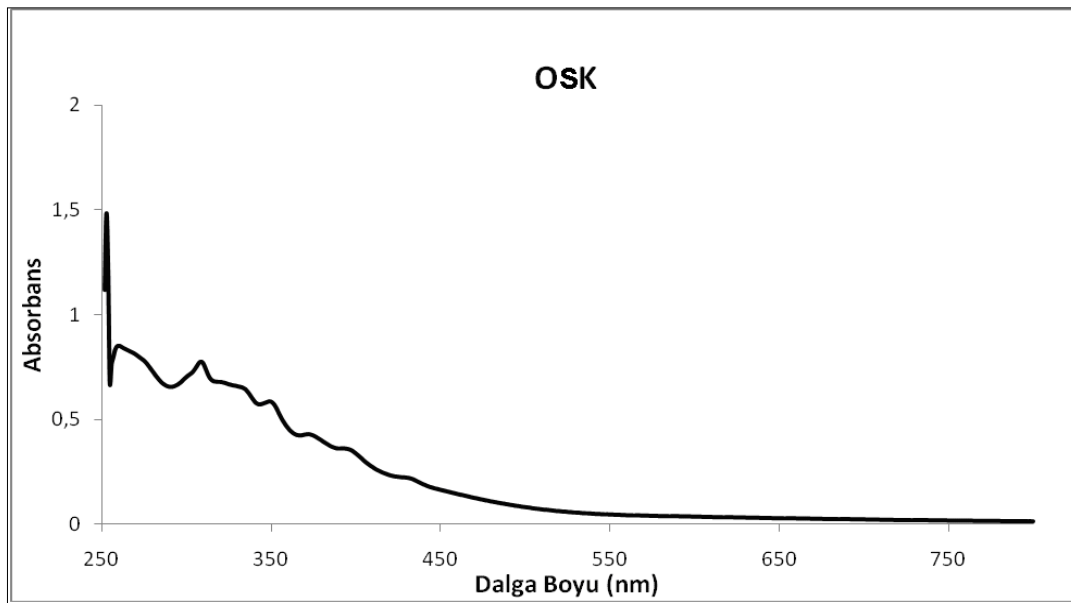


Şekil 3.4. TKK'nın UV-GB spektrumu

EK-3 (Devam) PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın UV-GB spektrumları

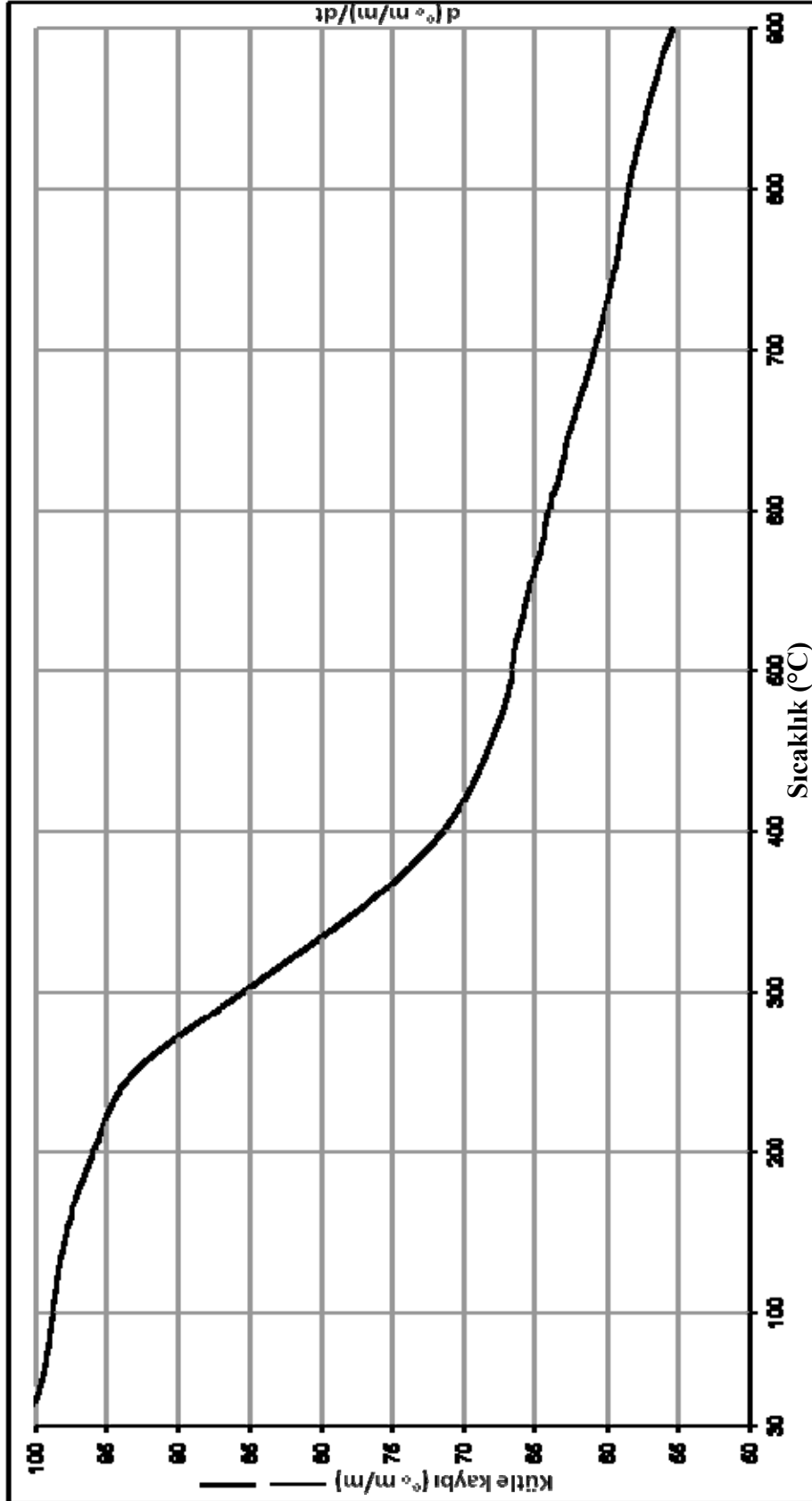


Şekil 3.5. İKK' nın UV-GB spektrumu



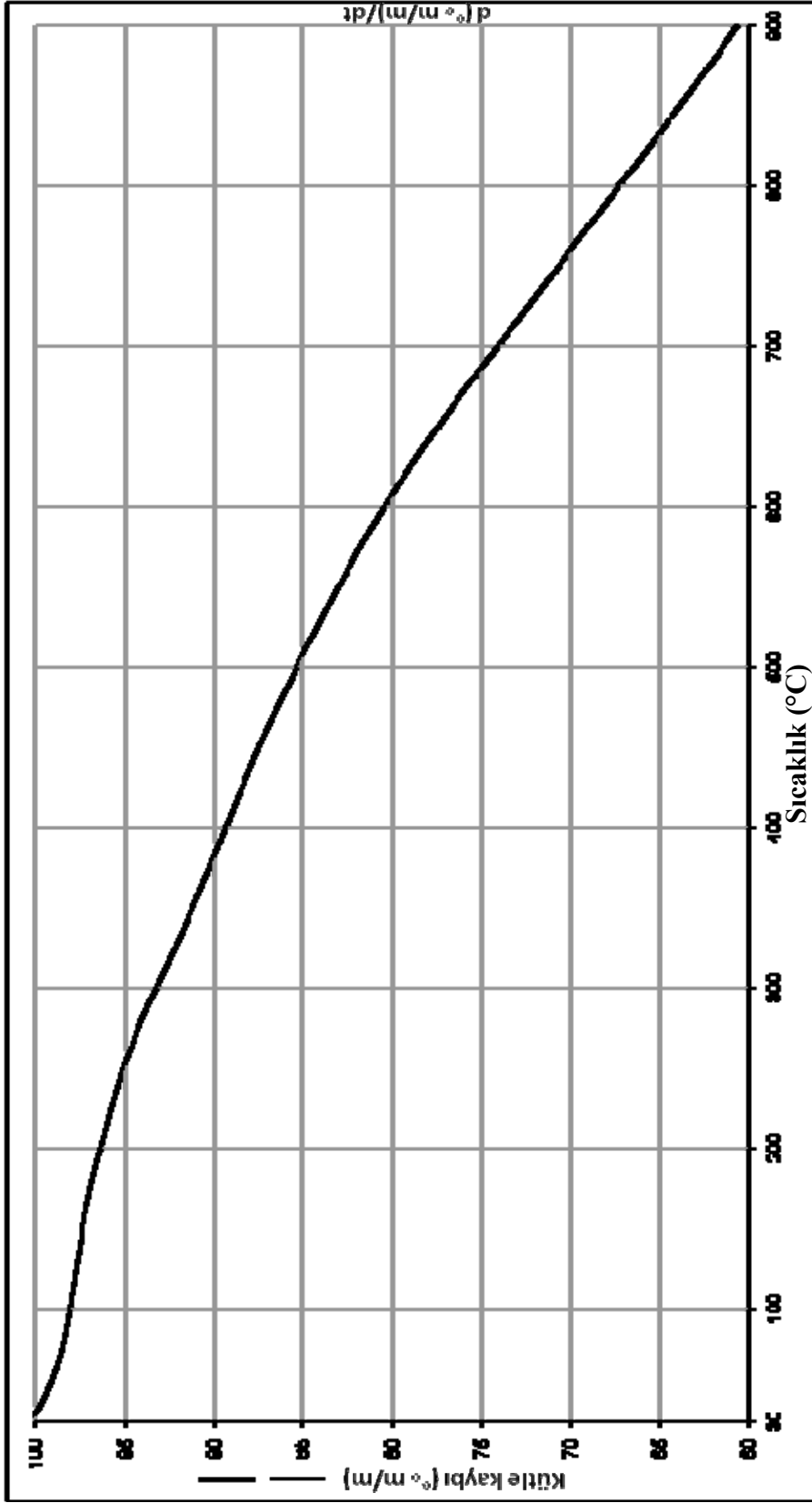
Şekil 3.6. OSK' nın UV-GB spektrumu

EK-4 PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın TGA eğrileri



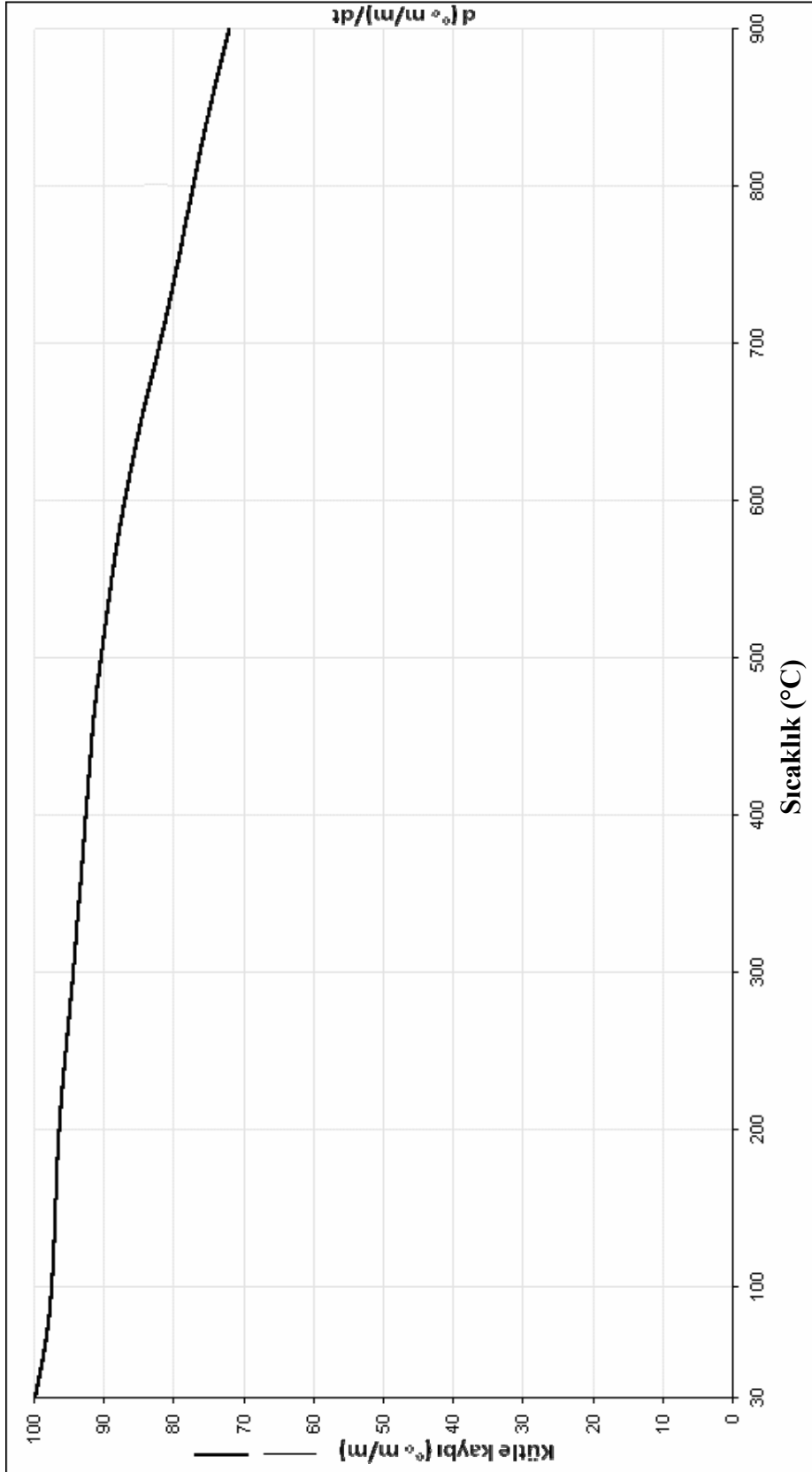
Şekil 4.1. PT/PIN kompozitinin TGA eğrisi

EK-4 (Devam) PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın TGA eğrileri



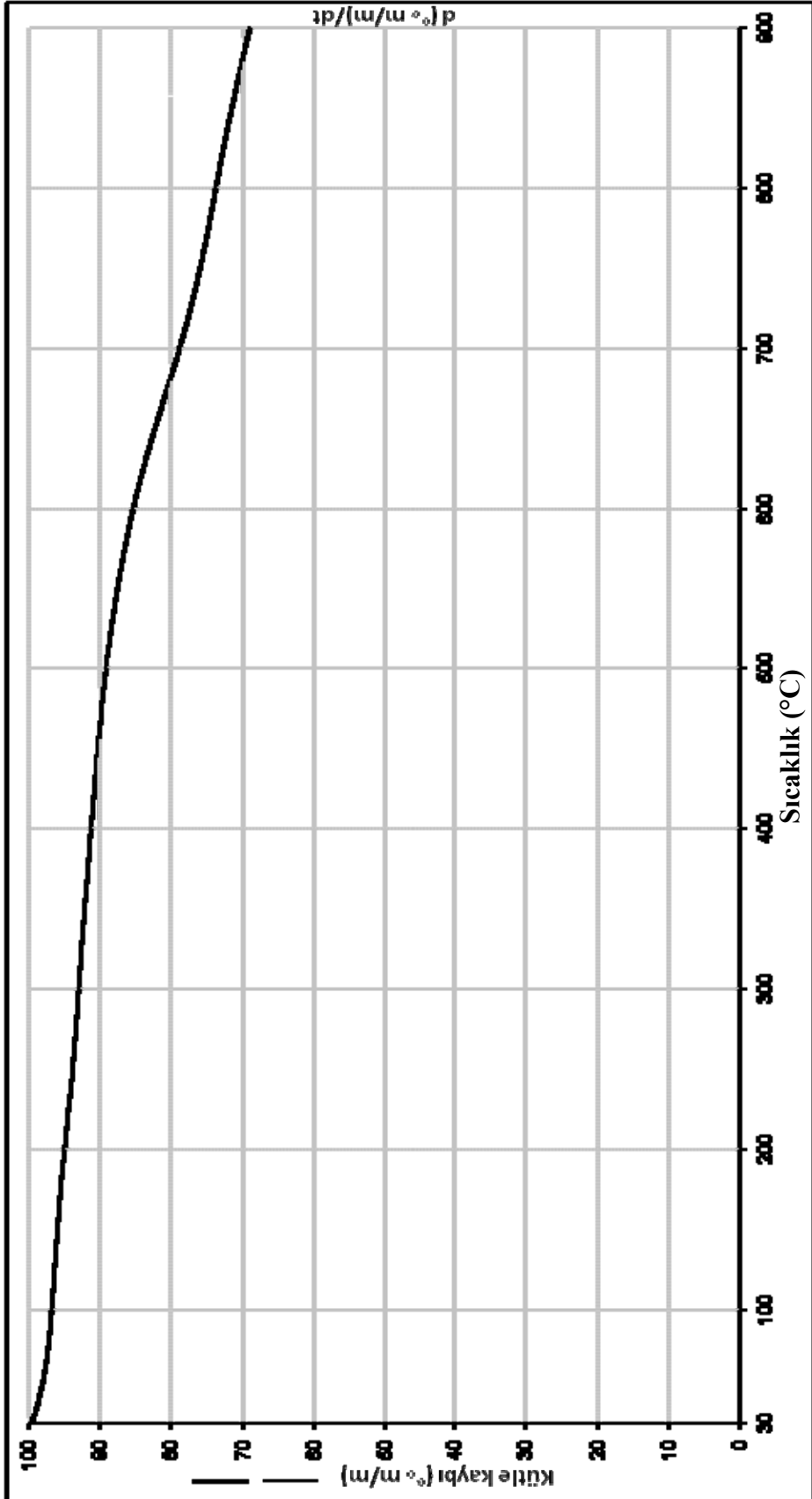
Şekil 4.2. PIN/PT kompozitinin TGA eğrisi

EK-4 (Devam) PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın TGA eğrileri



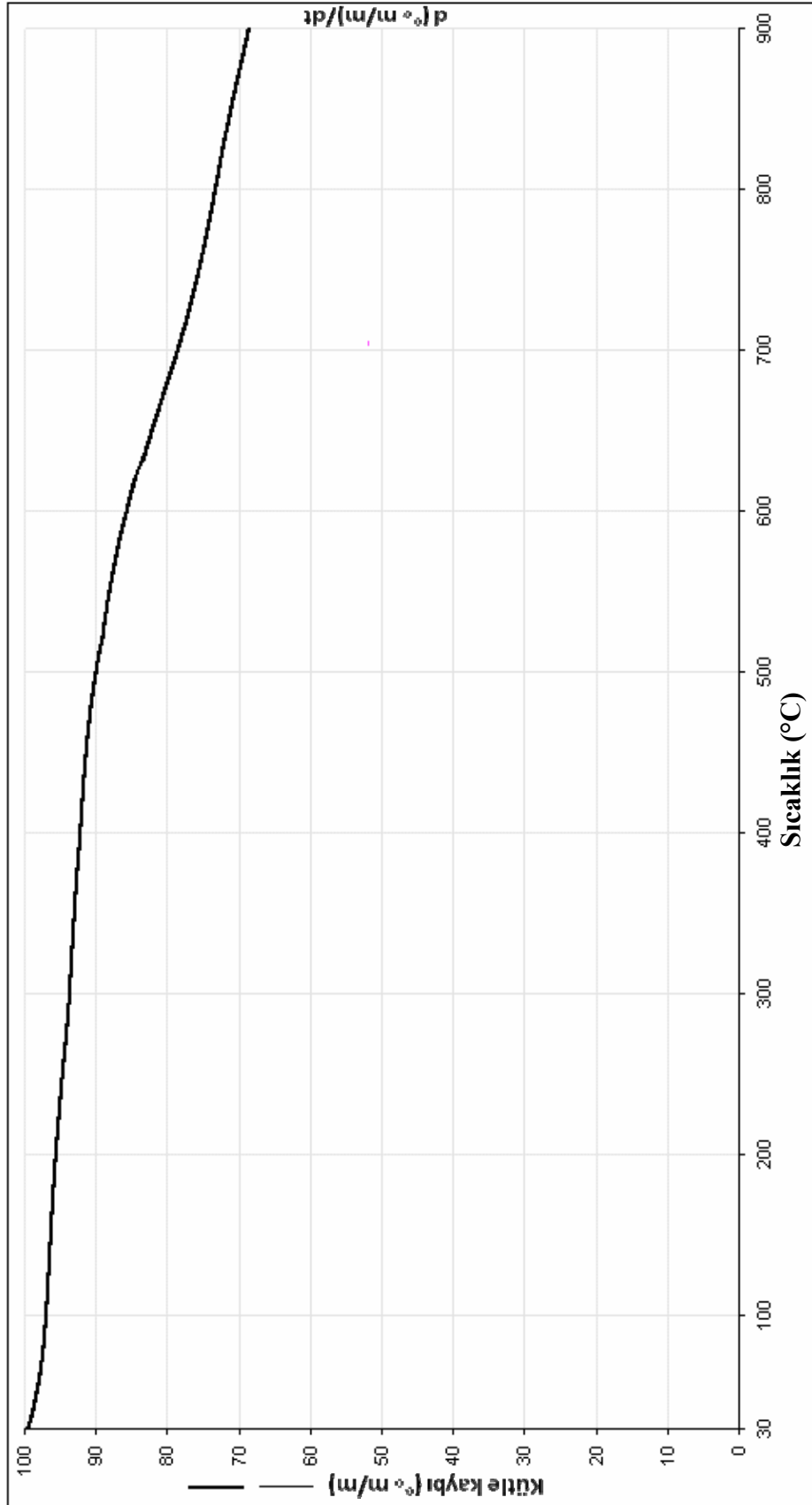
Şekil 4.3. TKK'nın TGA eğrisi

EK-4 (Devam) PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın TGA eğrileri



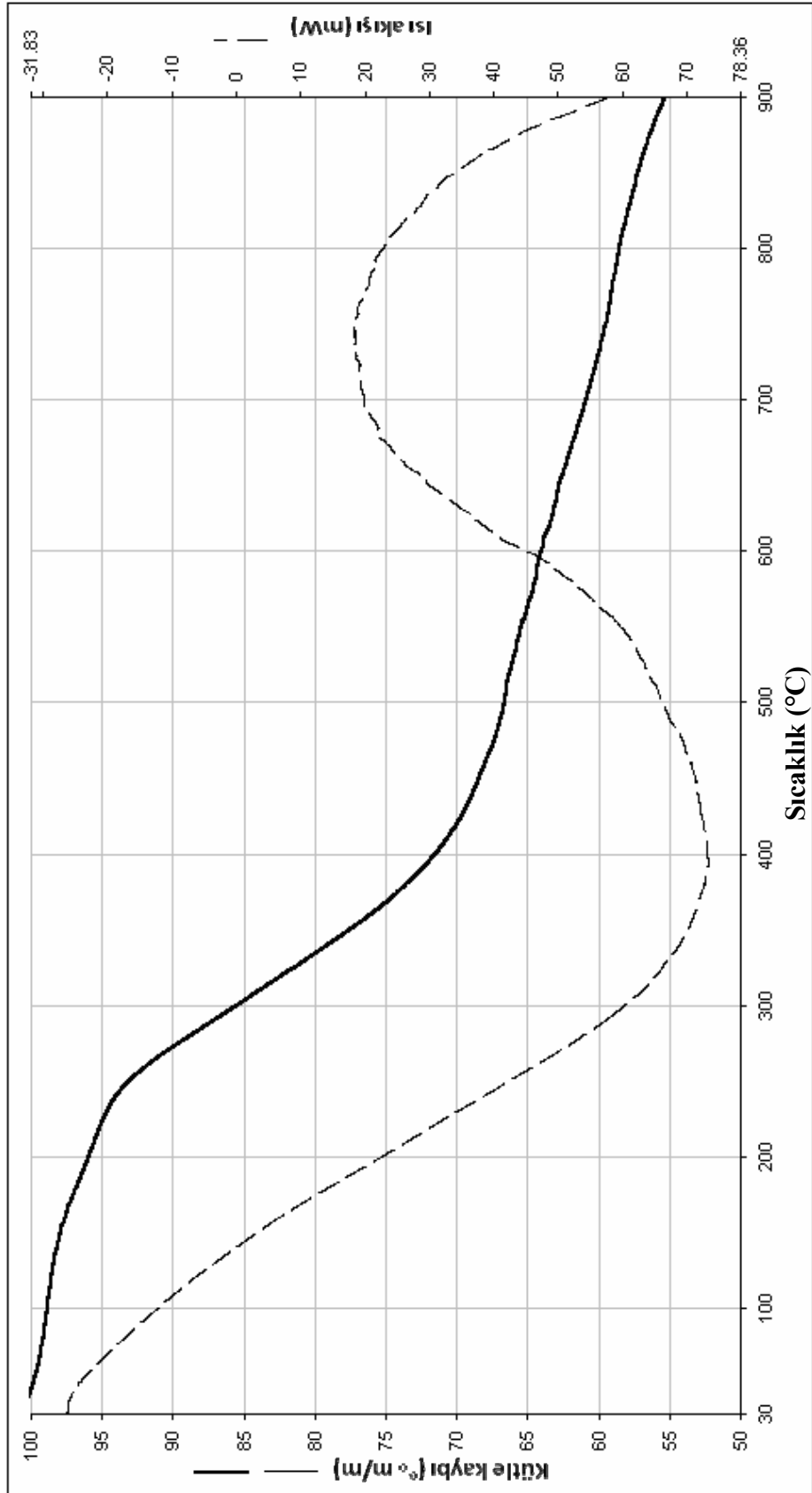
Şekil 4.4. İKK'nın TGA eğrisi

EK-4 (Devam) PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın TGA eğrileri



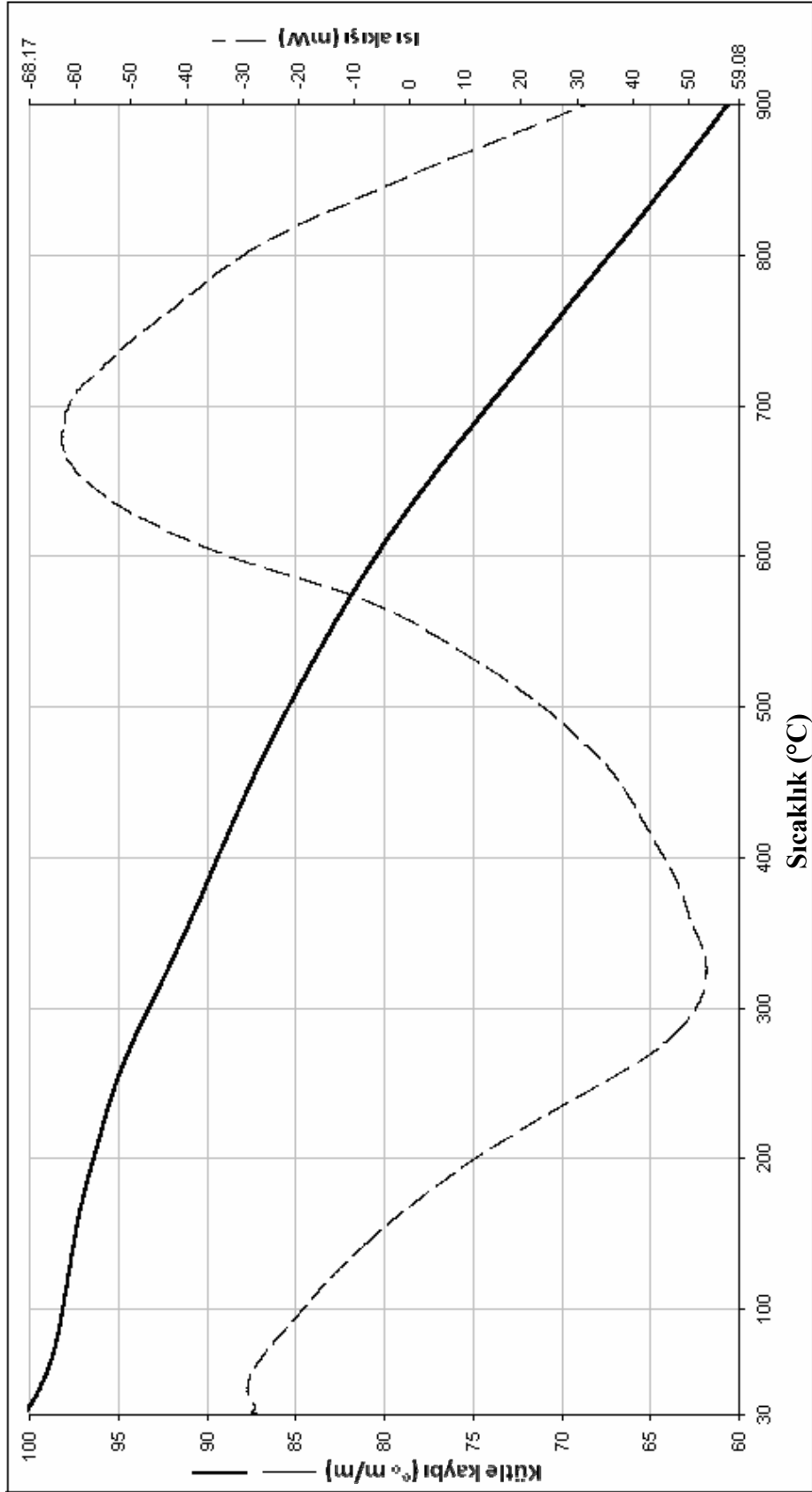
Şekil 4.5. OSK'nın TGA eğrisi

EK- 5 PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın DSC eğrileri



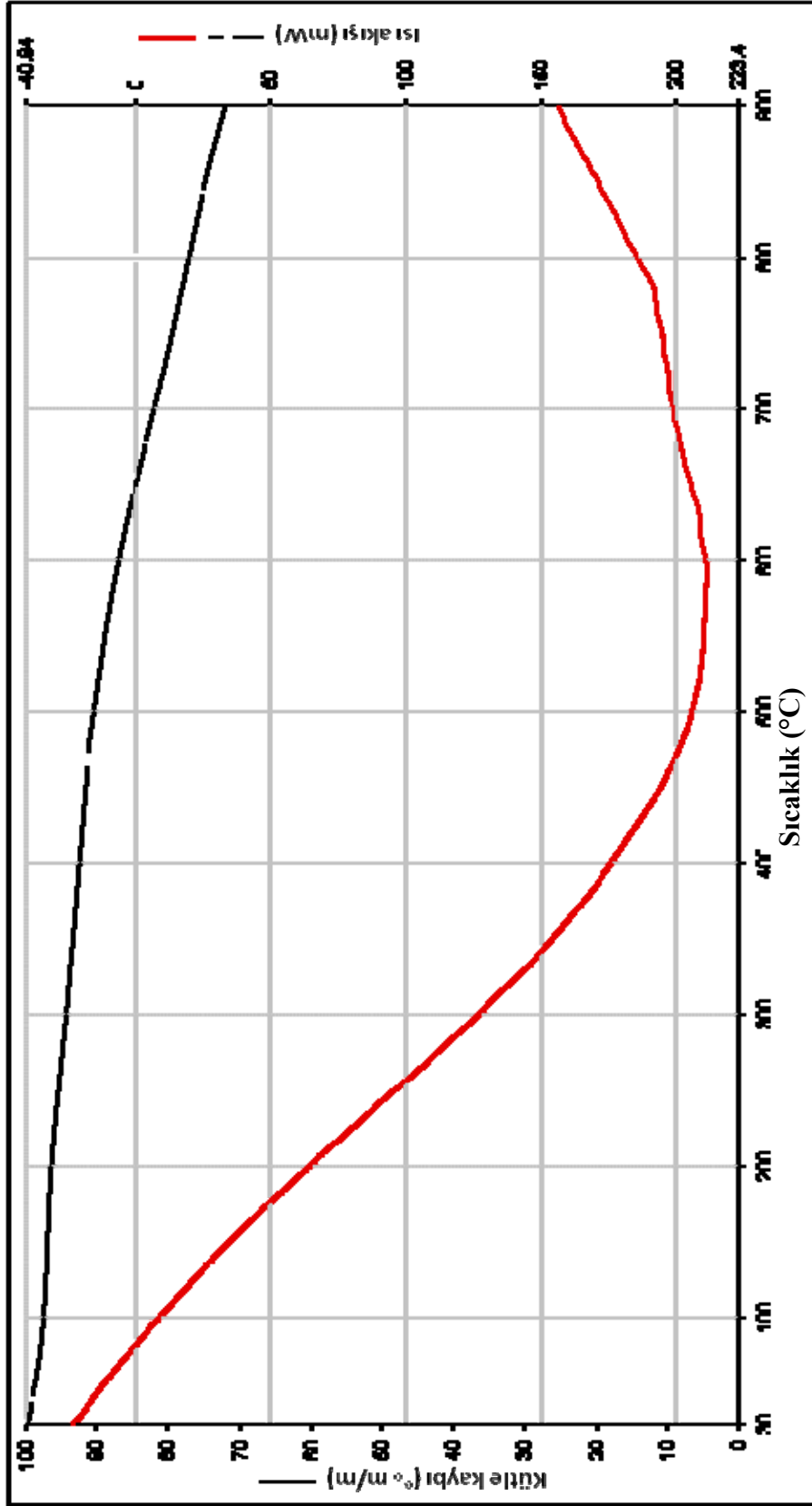
Şekil 5.1. PT/PIN'in DSC eğrisi

EK- 5 (Devam) PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın DSC eğrileri



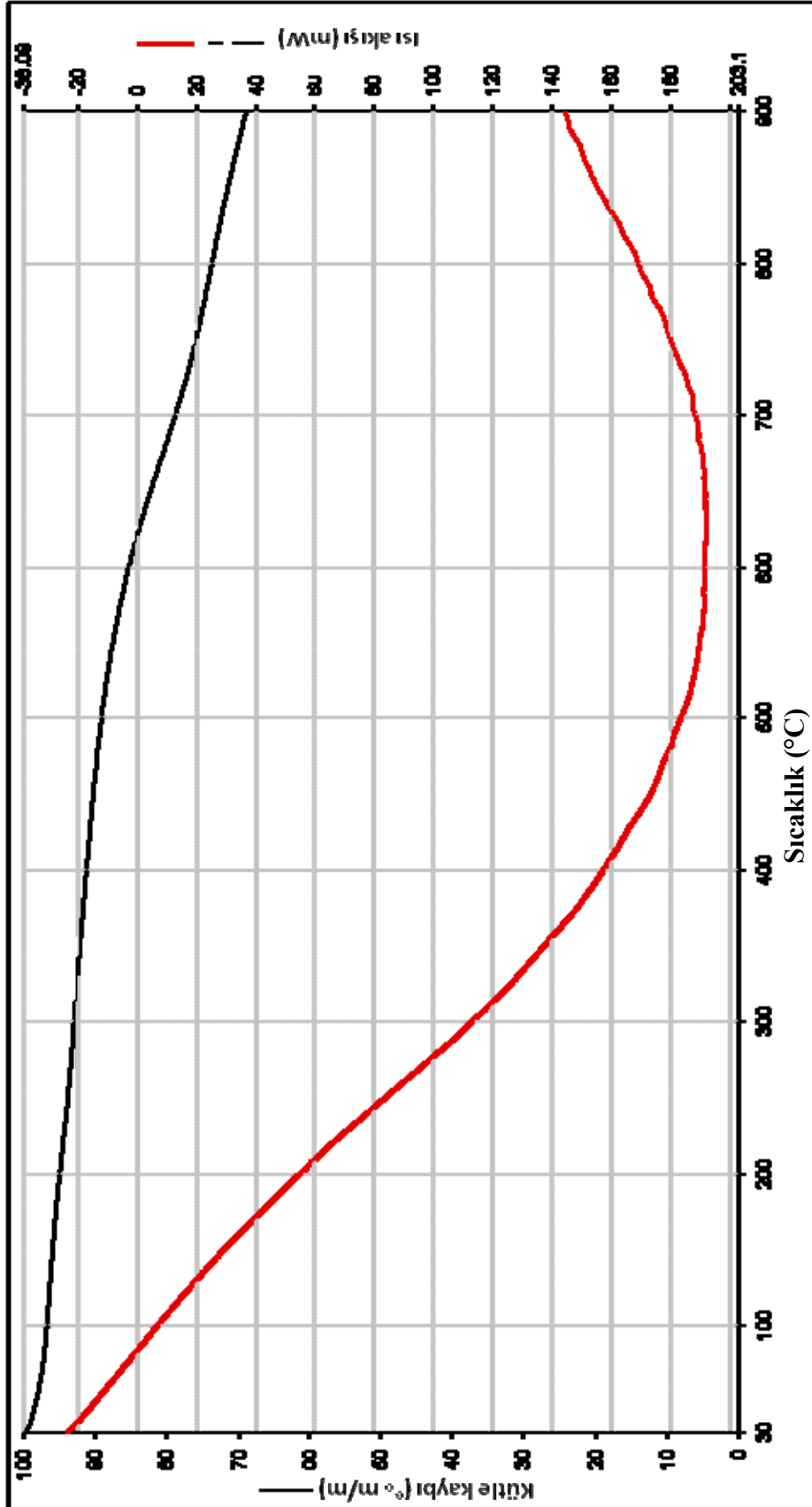
Şekil 5.2. PIN/PT'nin DSC eğrisi

EK- 5 (Devam) PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın DSC eğrileri



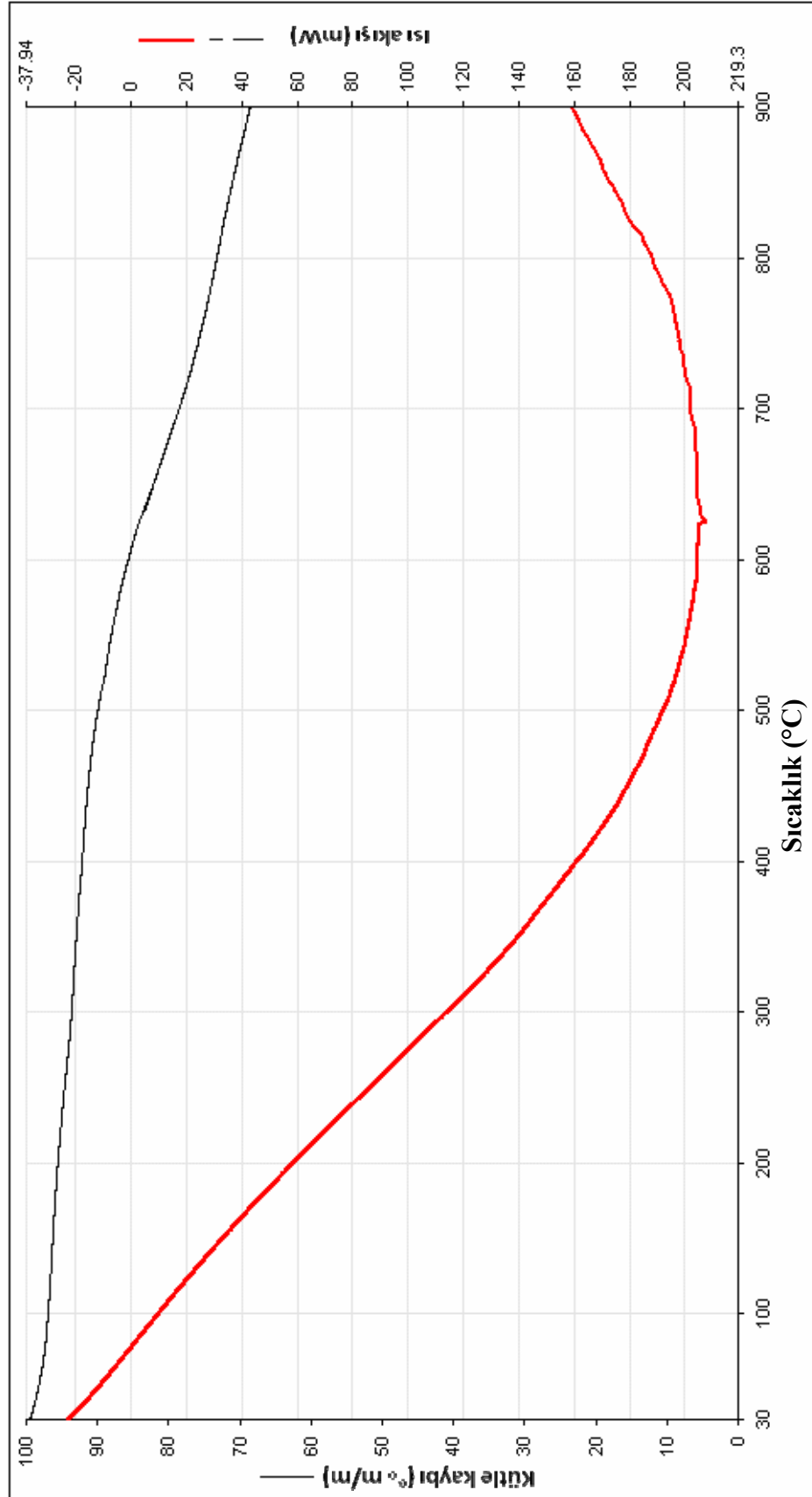
Şekil 5.3. TKK'nın DSC eğrisi

EK- 5 (Devam) PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın DSC eğrileri



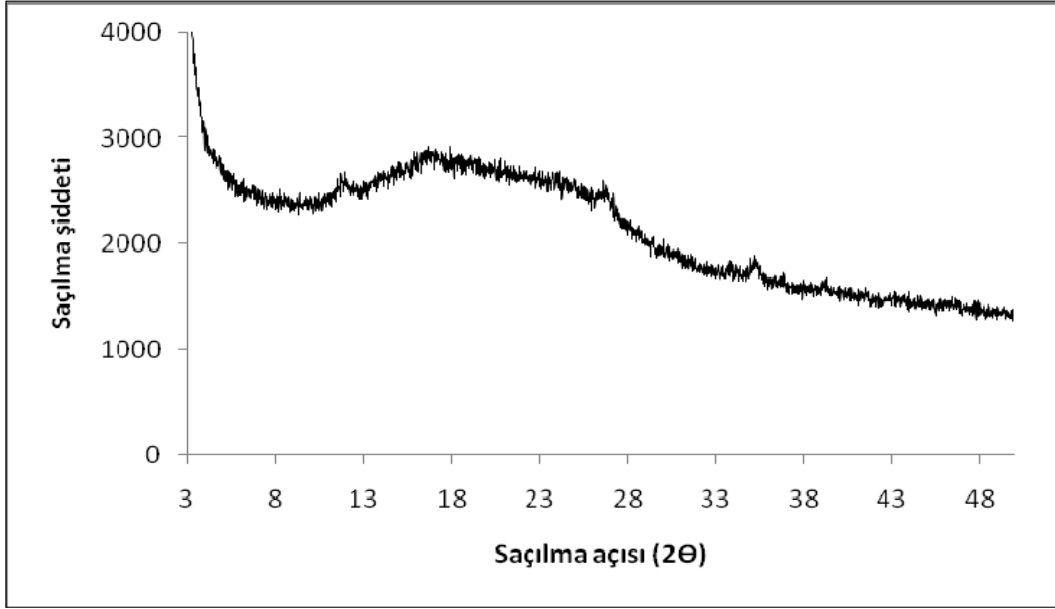
Şekil 5.4. İKK'nın DSC eğrisi

EK- 5 (Devam) PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın DSC eğrileri

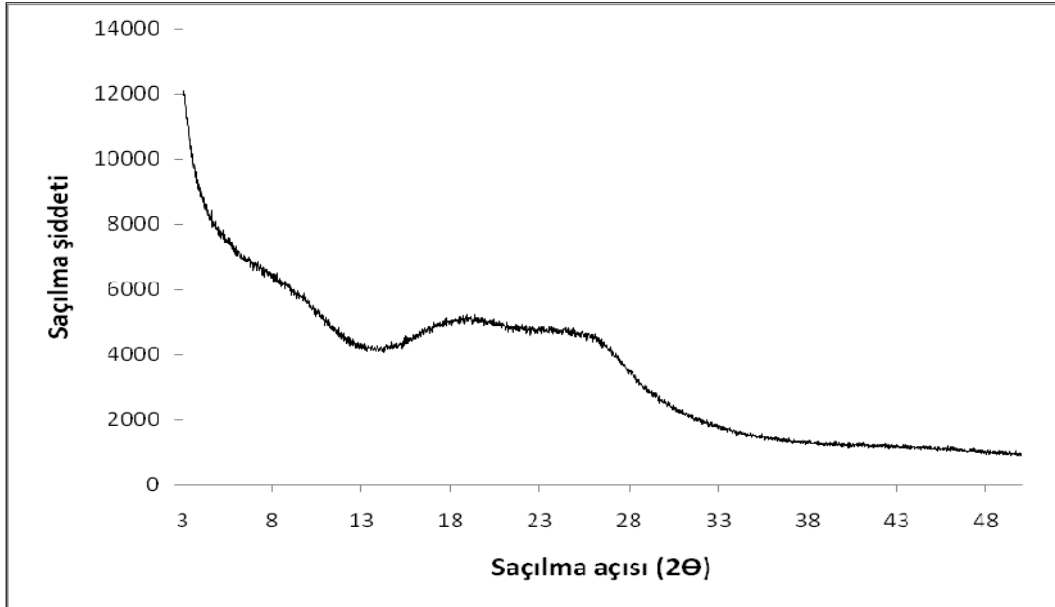


Şekil 5.5. OSK'nın DSC eğrisi

EK-6 PT, PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın XRD spektrumları

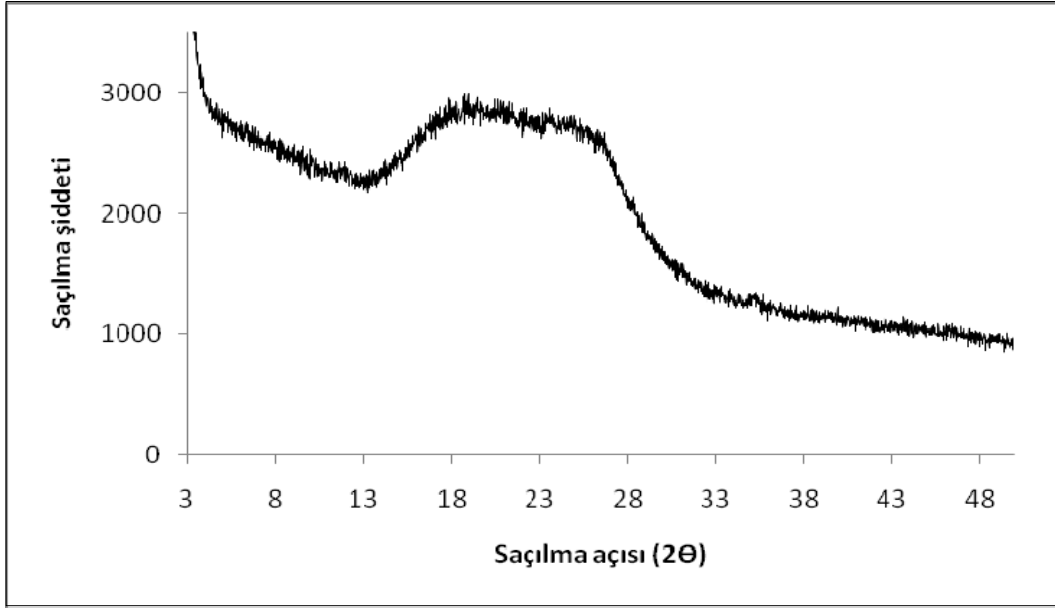


Şekil 6.1. PT'nin XRD spektrumu

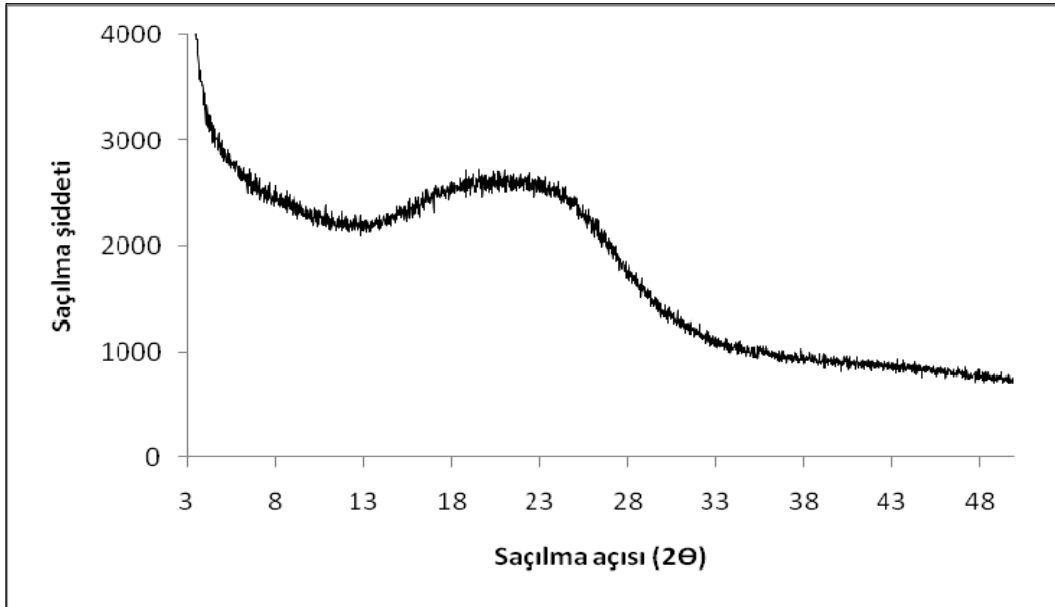


Şekil 6.2. PIN'in XRD spektrumu

EK-6 (Devam) PT, PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın XRD spektrumları

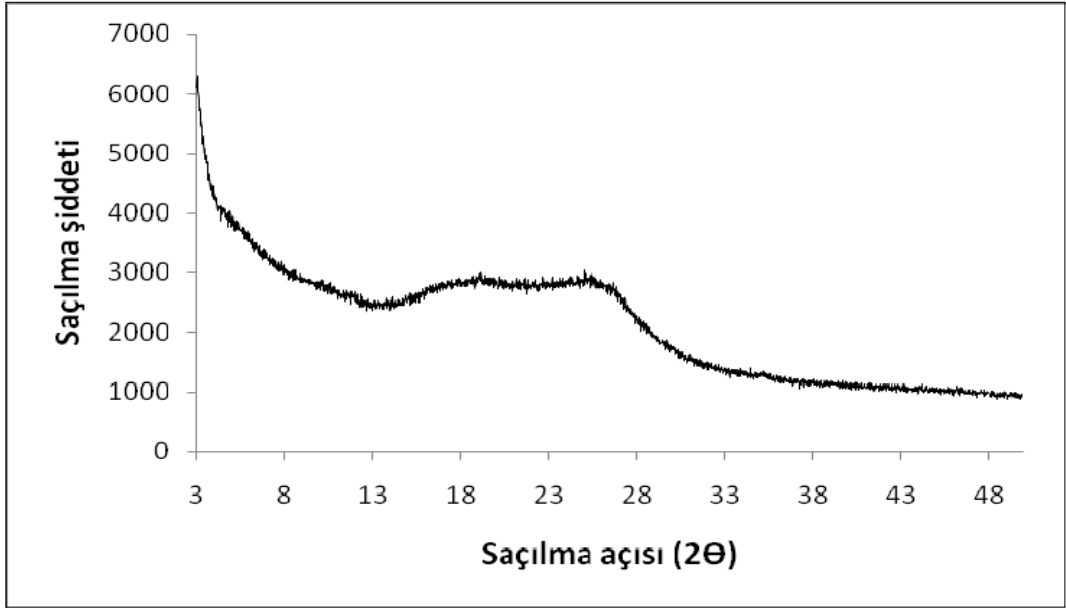


Şekil 6.3. PT/PIN'in XRD spektrumu

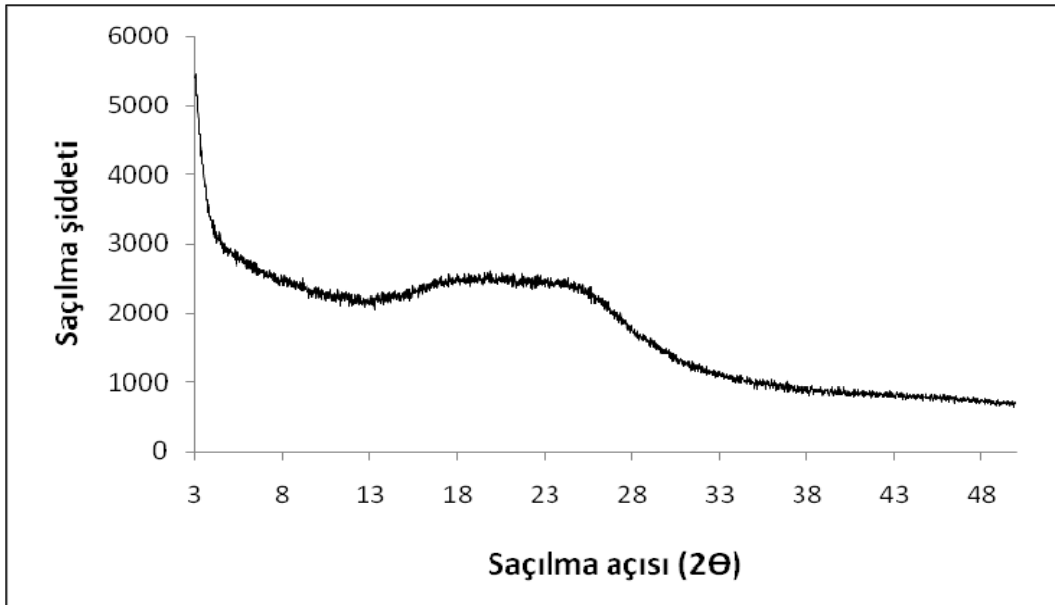


Şekil 6.4. PIN/PT'nin XRD spektrumu

EK-6 (Devam) PT, PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın XRD spektrumları

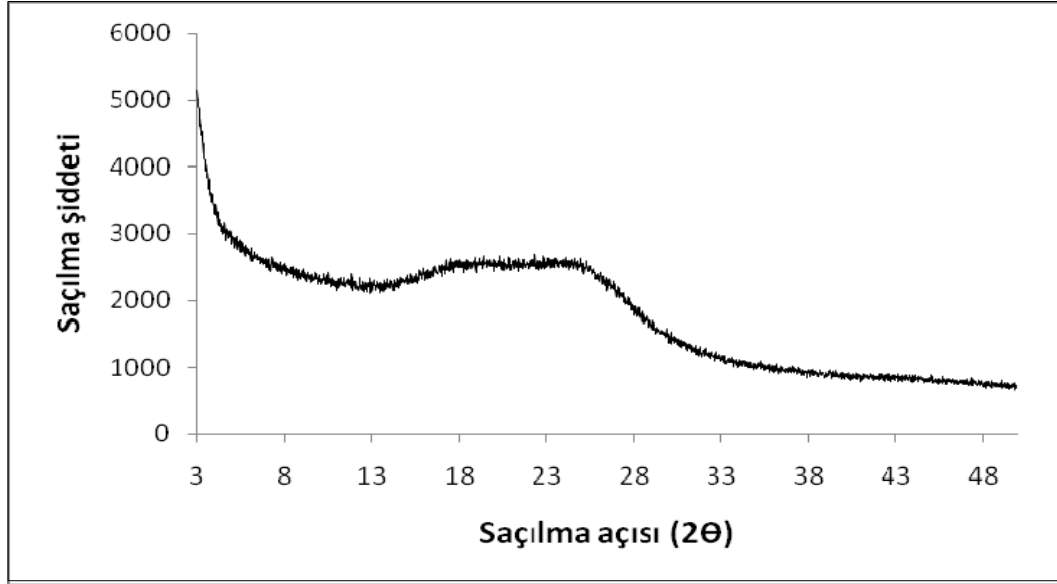


Şekil 6.5. TKK'nın XRD spektrumu



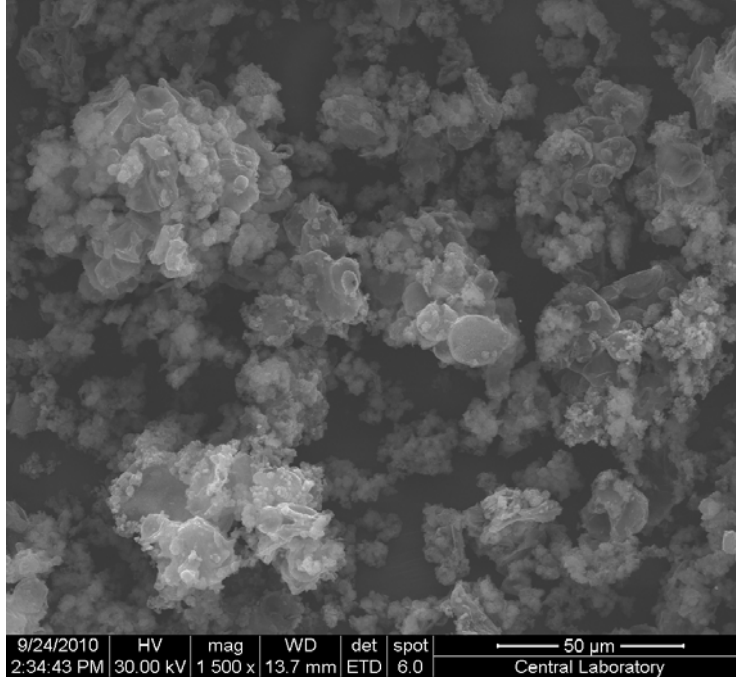
Şekil 6.6. İKK'nın XRD spektrumu

EK-6 (Devam) PT, PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın XRD spektrumları

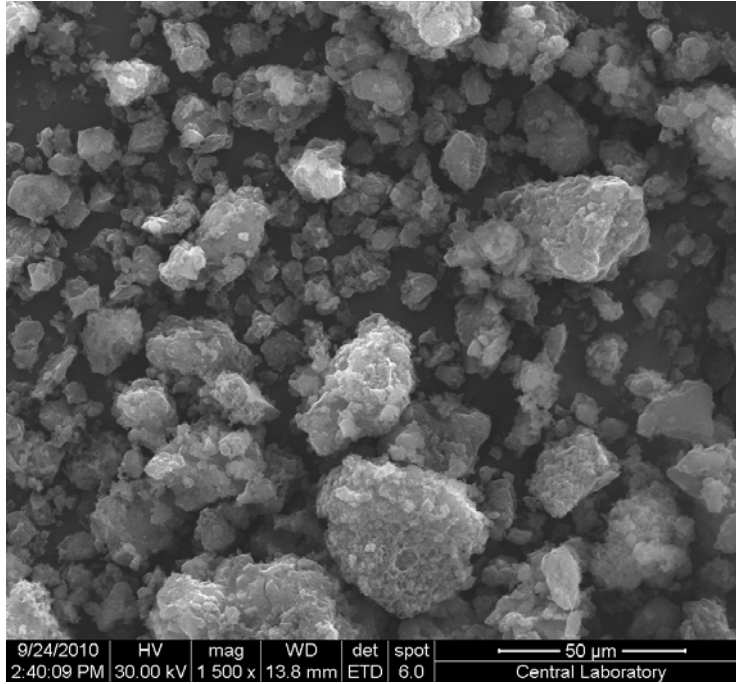


Şekil 6.7. OSK'nın XRD spektrumu

EK-7 PT, PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın SEM fotoğrafları

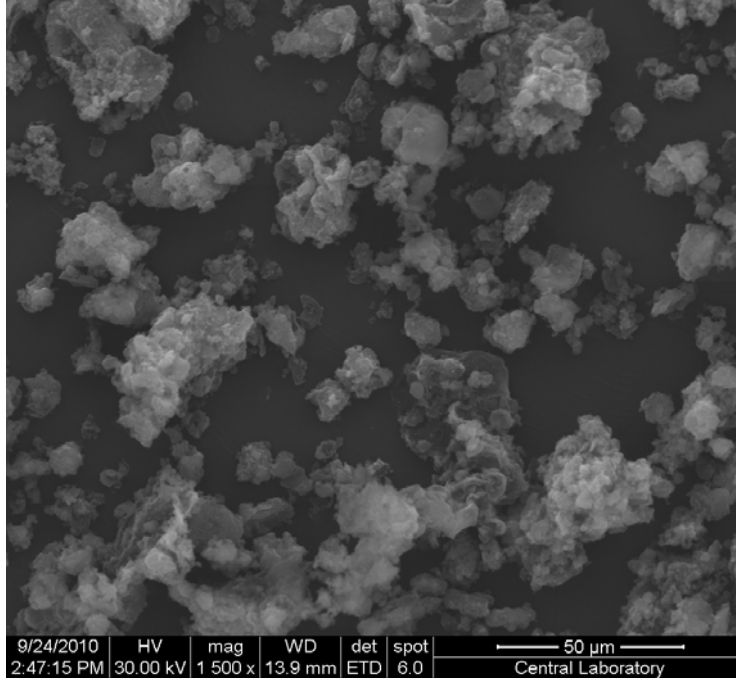


Şekil 7.1. PT'nin SEM fotoğrafı (1500X)

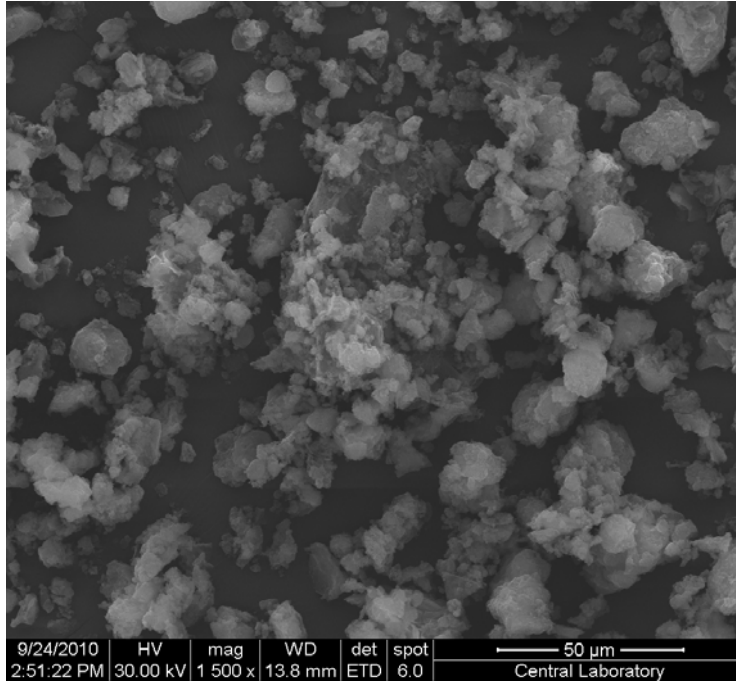


Şekil 7.2. PIN'in SEM fotoğrafı (1500X)

EK-7 (Devam) PT, PIN, PT/PIN, PIN/PT, , TKK, İKK ve OSK'nın SEM fotoğrafları

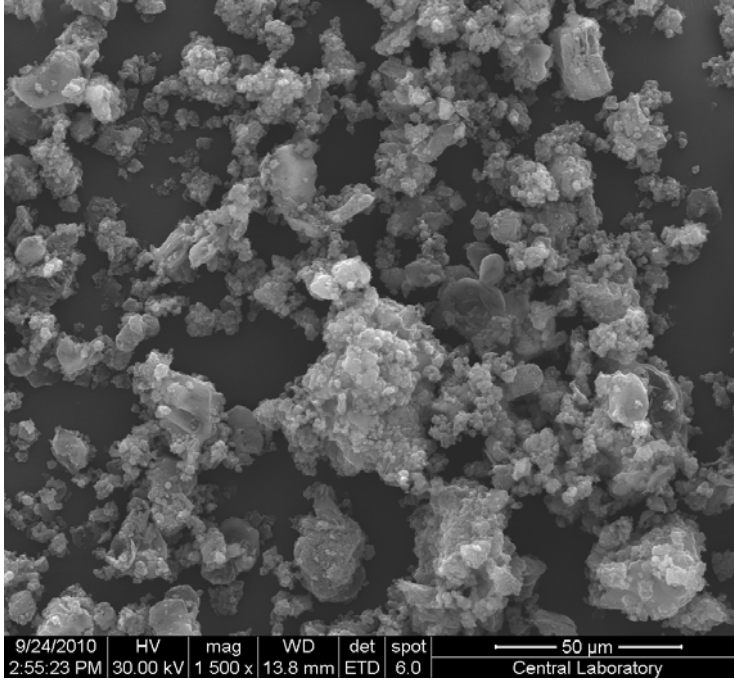


Şekil 7.3. PT/PIN'in SEM fotoğrafı (1500X)

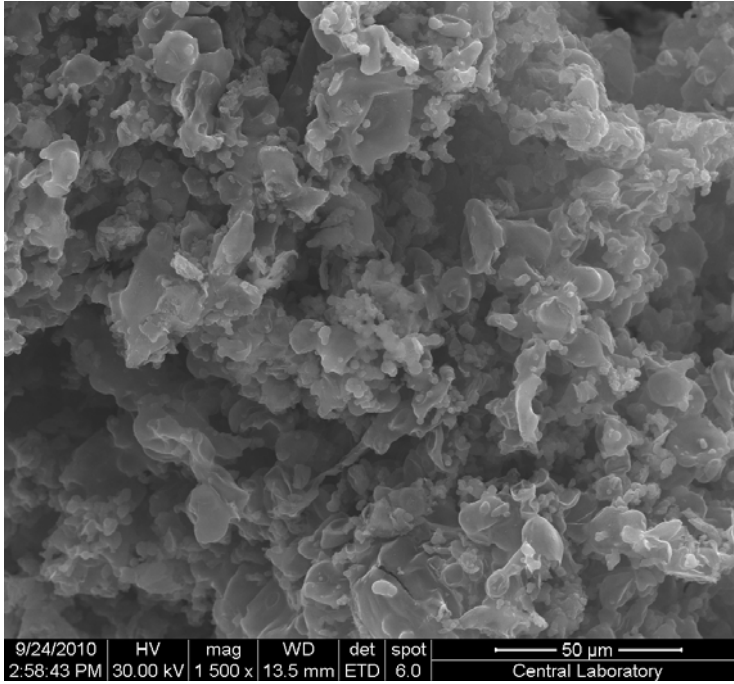


Şekil 7.4. PIN/PT'nin SEM fotoğrafı (1500X)

EK-7 (Devam) PT, PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın SEM fotoğrafları

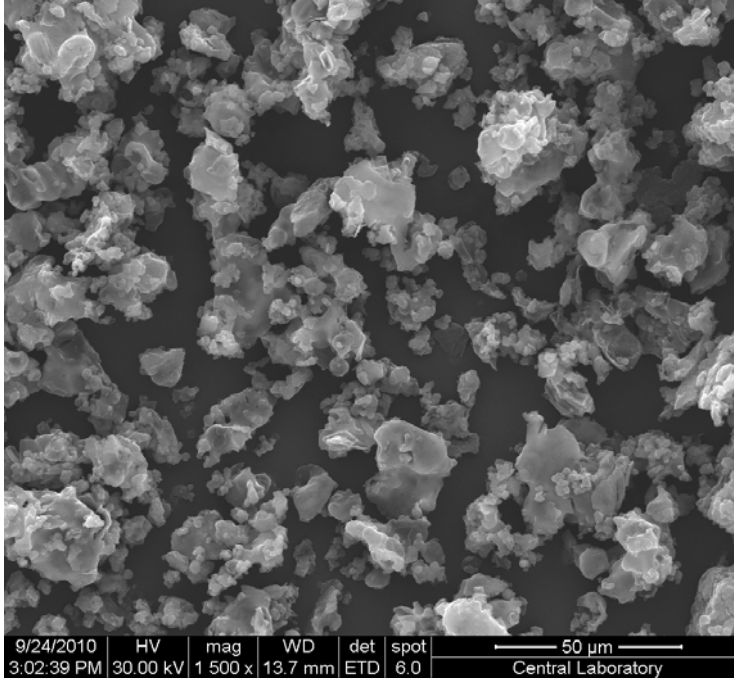


Şekil 7.5. TKK'nın SEM fotoğrafı (1500X)



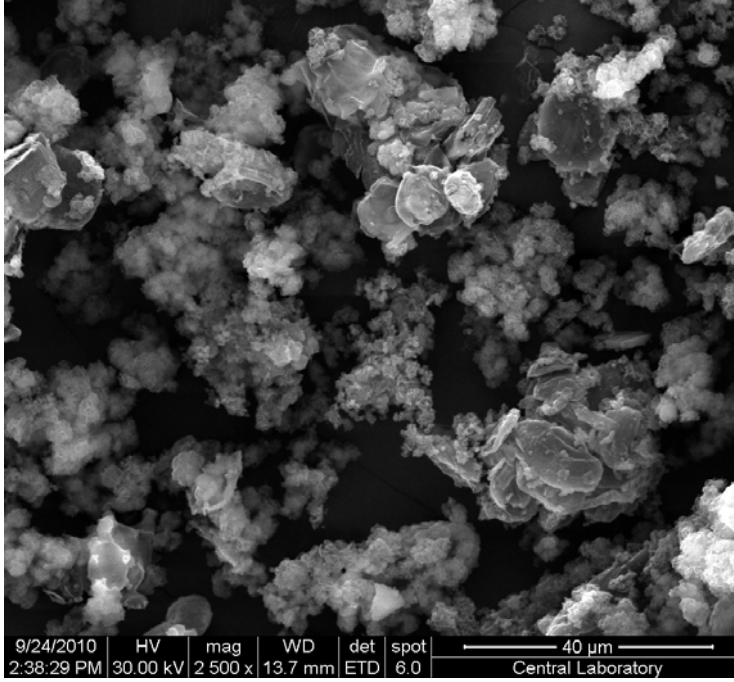
Şekil 7.6.İKK'nın SEM fotoğrafı (1500X)

EK-7 (Devam) PT, PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OKK'nın SEM fotoğrafları

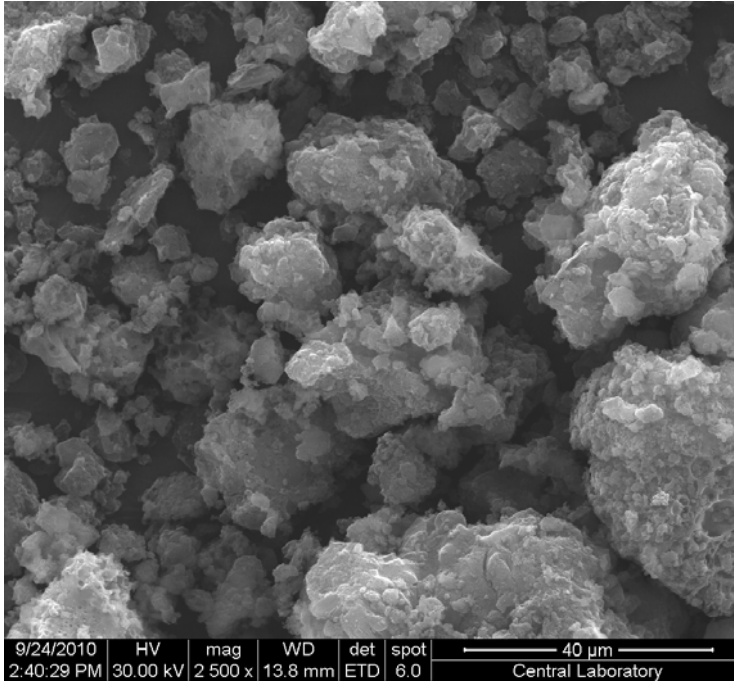


Şekil 7.7. OSK'nın SEM fotoğrafı (1500X)

EK-7 PT, PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın SEM fotoğrafları

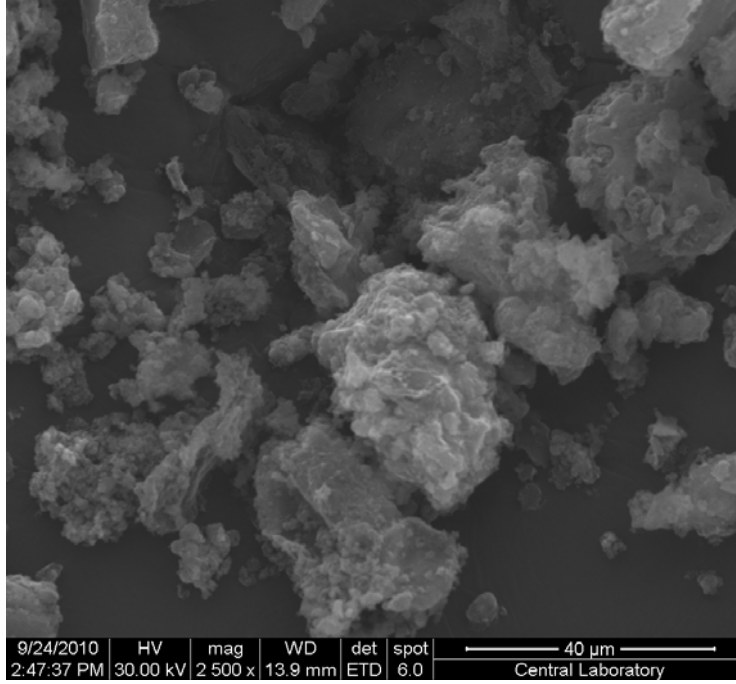


Şekil 7.8. PT'nin SEM fotoğrafı (2500X)

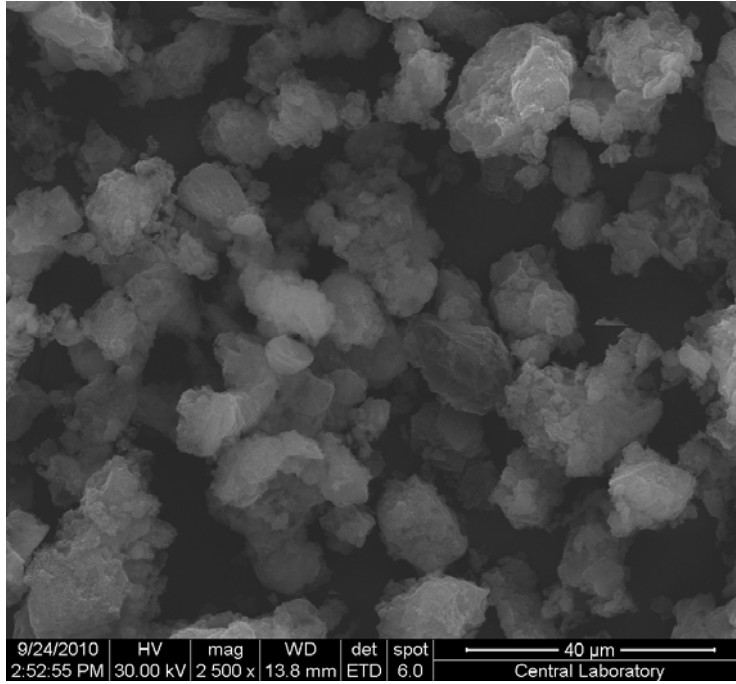


Şekil 7.9. PIN'in SEM fotoğrafı (2500X)

EK-7 (Devam) PT, PIN, PT/PIN, PIN/PT, TKK, İKK ve OSK'nın SEM fotoğrafları

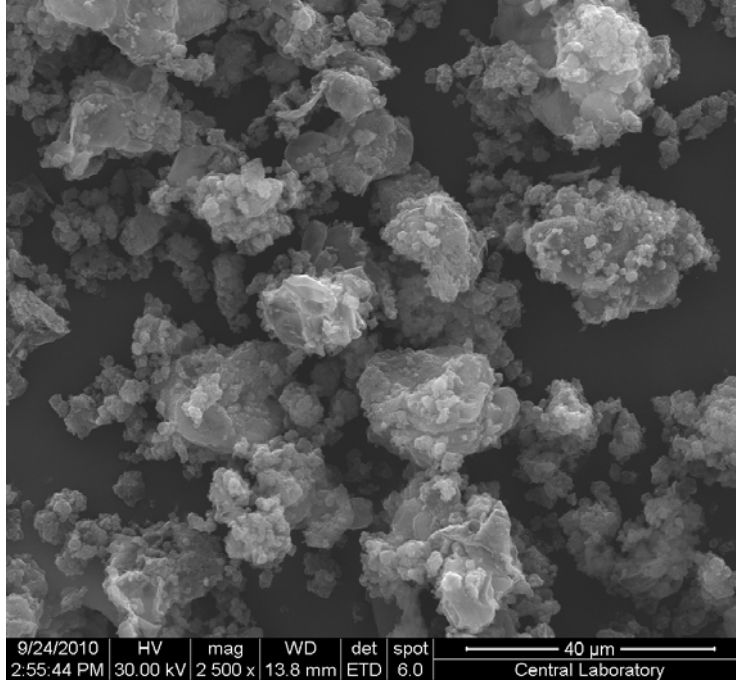


Şekil 7.10. PT/PIN'in SEM fotoğrafı (2500X)

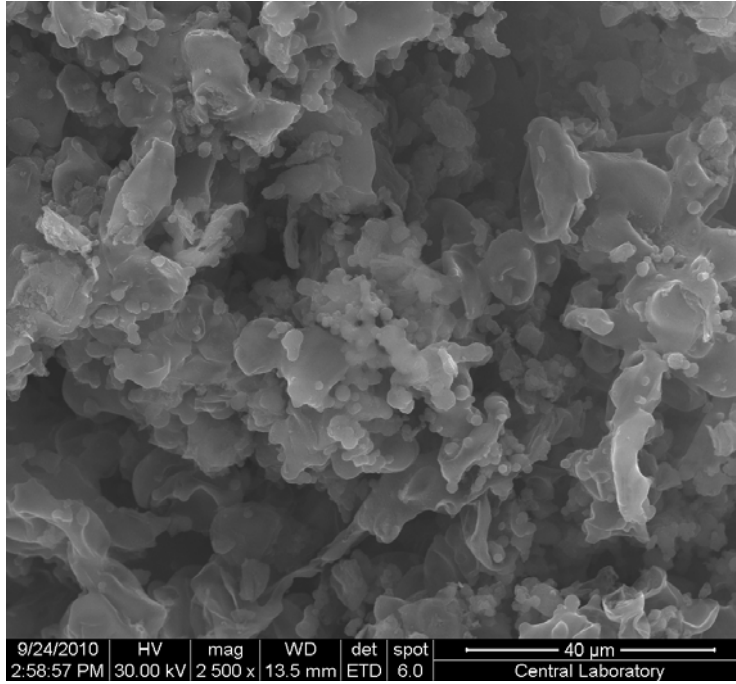


Şekil 7.11. PIN/PT'nin SEM fotoğrafı (2500X)

EK-7 (Devam) PT, PIN, PT/PIN, PIN/PT, , TKK, İKK ve OSK'nın SEM fotoğrafları

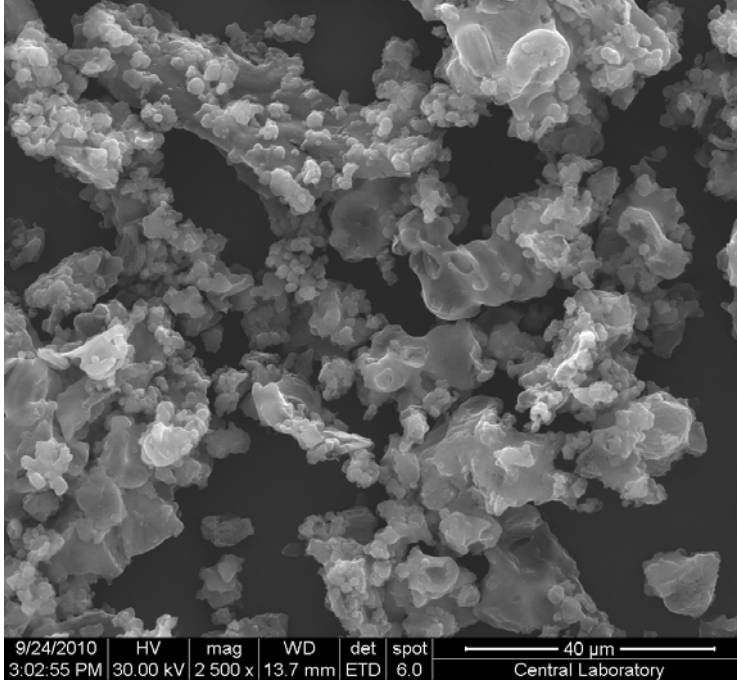


Şekil 7.12. TKK'nın SEM fotoğrafı (2500X)



Şekil 7.13. İKK'nın SEM fotoğrafı (2500X)

EK-7 (Devam) PT, PIN, PT/PIN, PIN/PT, , TKK, İKK ve OSK'nın SEM fotoğrafları



Şekil 7.14. OSK'nın SEM fotoğrafı (2500X)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ELDEMİR NİL
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 20.06.1985 FETHİYE
e-mail : nileldemir@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üni. FEF Kimya Bölümü	2008
Lise	Torbalı Anadolu Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-2009	TÜBİTAK ATAL	Araştırmacı
2009-2010	Senkron Plastik	Üretim & Lab. Sorumlusu
2010-	MEB	Matematik Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Hobiler

Tenis, Dağcılık, Tiyatro, Sinema, Türk Sanat Müziği, Seyahat, Şiir, Futbol.