

**POLİ(VİNİL KLORÜR)/POLİİNDOL KOMPOZİTLERİNİN
SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Naciye Bihter TAYLAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2009
ANKARA**

Naciye Bihter TAYLAN tarafından hazırlanan POLİ(VİNİL KLORÜR)/
POLİİNDOL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU adlı
bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Bekir SARI

.....

Tez Danışmanı, Fizikokimya Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. H.İbrahim ÜNAL

.....

Fizikokimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Bekir SARI

.....

Fizikokimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN

.....

Fizikokimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Tarih: 16/10/2009

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

Prof. Dr. Nail ÜNSAL

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Naciye Bihter TAYLAN

**POLİ(VİNİL KLORÜR)/POLİİNDOL KOMPOZİTLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Naciye Bihter TAYLAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ekim 2009**

ÖZET

Bu çalışmada, poliindol (PIN) ve poli(vinil klorür)/poliindol (PVC/PIN) iletken kompozitleri kimyasal polimerleşme ile sentezlendi. Deneylerde, demir (III) klorür yükseltgen olarak kullanıldı ve monomer/yükseltgen mol oranı 2/3 olarak alındı. Önce, PIN sentezlendi ve %78 (m/m) verimle elde edildi. Daha sonra, değişik oranlarda PIN içeren PVC/PIN kompozitleri sentezlendi. Ayrıca, PVC ve PVC/PIN kompozitlerinin filmleri hazırlandı. Filmlerin mekanik özellikleri germe-çekme testleriyle incelendi. Polimerler FTIR, UV-GB spektroskopileri ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edildi. FTIR spektrumları, polimerleşme reaksiyonunun 2-3 mekanizmasıyla meydana geldiğini gösterdi. Polimerlerin iletkenlikleri farklı sıcaklıklarda dört nokta tekniği ile ölçüldü. Çözünürlük testleri, PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin polar organik çözücülerde nispeten daha fazla çözündüklerini gösterdi. Polimerlerin manyetik özellikleri gouy terazisi ölçümleri ile incelendi ve iletkenlik mekanizmalarının polaron ve bipolaron niteliklerde olduğu bulundu. PIN, PVC ve PVC/PIN kompozitlerinin; C, N, H içerikleri elementel analiz ile saptandı. PIN ve PVC/PIN yapılarındaki Fe miktarı (mg/g) indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile belirlendi. Polimerlerin ısı özellikleri, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile incelendi ve yeterli ısı kararlılığına sahip oldukları bulundu. X-Işını kırınım (XRD) spektrumları polimerlerin amorf yapıda olduklarını gösterdi.

PIN'in, PVC'nin, PVC/PIN kompozitlerinin ve PVC, PVC/PIN kompozit filmlerinin yüzey yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile aydınlatıldı.

Bilim Kodu : 201.1.117

Anahtar Kelimeler : Poliindol, poli(vinil klorür), iletken kompozit, iletken polimer filmi, kimyasal polimerleşme

Sayfa Adeti : 128

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Bekir SARI

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
POLY(VINYL CHLORIDE)/POLYINDOLE
COMPOSITES
(M.Sc. Thesis)**

Naciye Bihter TAYLAN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
October 2009**

ABSTRACT

In this study, polyindole (PIN) and poly(vinyl chloride)/polyindole (PVC/PIN) conducting composites 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 2/3. Firstly, PIN was synthesized and obtained with 78% yield. Then, PVC/PIN composites containing various amounts of PIN were synthesized. Moreover, the films of PVC and PVC/PIN composites were prepared. Mechanical properties of films were examined by stress-strain experiments. The polymers were characterized by FTIR, UV-Visible spectroscopies and conductivity measurements. Their FTIR spectra revealed that polymerization reaction was occurred by 2-3 mechanism. The conductivities of polymers at different temperatures were measured by four-probe technique. The solubility tests showed that PIN and PVC/PIN composites were relatively more soluble in polar organic solvents. Magnetic properties of the polymers were analyzed by gouy scale measurements and were found that their conducting mechanisms are of polaron and bipolaron natures. C, N, H contents of PIN, PVC and PVC/PIN composites were determined by elemental analysis. Amounts of Fe (mg/g) in PIN and PVC/PIN structures were determined by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Thermal properties of polymers were investigated by differential

scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) and found that they have adequate thermal stability. X-ray diffraction (XRD) spectra showed the amorphous nature of the polymers. Morphological structures of PIN, PVC, PVC/PIN composites and PVC, PVC/PIN composite films were clarified using scanning electron microscopy (SEM).

Science Code : 201.1.117

**Key Words : Polyindole, poly(vinyl chloride), conducting composite,
conducting polymer film, chemical polymerization**

Page Number: 128

Adviser : Prof. Dr. Bekir SARI

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, tecrübelerinden ve bilgilerinden faydalandığım Değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Bekir SARI'ya; ayrıca çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen ve değerli bilgilerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. H. İbrahim ÜNAL'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. DSC ve TGA analizleri için Sayın Doç. Dr. Ayşegül UYGUN ve Araş. Gör. Ayşe Gül YAVUZ'a teşekkür ederim. Çalışmalarında gerekli analizler için yardımlarından dolayı Kimya Bölümü uzmanlarına ve Kimya Bölümü'ne teşekkür ederim.

Yardımlarından dolayı kıymetli arkadaşlarım Göknur ÜRKMEZ ve Özlem EROL'a ve aynı laboratuvarı paylaştığımız tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

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

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimer Kimyasının Tarihçesi	3
2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması	6
2.2.1. İletken polimerlerin hazırlanmasında doping işlemi	7
2.2.2. Polaron ve bipolaron yapıları	8
2.2.3. Atlama (hopping) olayı	9
2.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	10
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 polimerleşme yöntemleri	11
2.4. Poliindol	13

Sayfa

2.4.1. PIN sentezi.....	13
2.4.2. PIN'in polimerleşme mekanizması.....	15
2.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları ve Teknolojik Gelişmeler.....	21
2.5.1. PIN'in kullanım alanları	22
2.6. Poli(vinil klorür)	28
2.6.1. Özellikleri	28
2.6.2. Üretim yöntemleri	29
2.6.3. Kullanım alanları.....	30
2.7. Kompozit Malzemeler	31
3. MATERYAL VE METOT.....	33
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler.....	33
3.1.1. Kimyasal maddeler.....	33
3.1.2. Aletler cihazlar ve teknikler	34
3.2. Poliindol Sentezi	39
3.3. Poli(vinil klorür)/Poliindol (PVC/PIN) Kompozitlerinin Sentezi.....	40
3.4. Çözünürlük Testleri	41
3.5. PVC ve PVC/PIN Kompozit Filmlerinin Hazırlanması.....	43
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	44
4.1. PIN'in ve PVC/PIN Kompozitlerinin Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Tayini Sonuçları.....	44
4.2. PIN'in ve PVC/PIN Kompozitlerinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümü Sonuçları.....	47
4.3. FTIR Analizi.....	48

Sayfa

4.3.1. PIN'in FTIR analizi sonucu	48
4.3.2. PVC/PIN kompozitlerinin FTIR analizi sonuçları	51
4.4. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrum Sonuçları	54
4.5. Isıl Analiz	55
4.5.1. PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin TGA analizi	55
4.5.2. PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin DSC analizi	59
4.6. Elementel Analiz	62
4.7. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)	64
4.8. XRD Analizi	65
4.8.1. PIN'in XRD analizi sonuçları	66
4.8.2. PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin XRD analizi sonuçları	66
4.9. PVC'nin ve PVC/PIN Kompozitlerinin Film Fotoğrafları	68
4.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	72
4.10.1. PIN'in SEM sonucu	72
4.10.2. PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin SEM sonuçları	72
4.10.3. PVC'nin ve PVC/PIN kompozit filmlerinin SEM sonuçları	74
4.11. PVC'nin ve PVC/PIN Kompozit Filmlerinin Germe-Çekme Analizi Sonuçları	76
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	80
KAYNAKLAR	83
EKLER	92
EK-1 Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PVC/PIN kompozitlerinin iletkenliklerinin sıcaklık ile değişim grafikleri	93
EK-2 Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PVC/PIN kompozitlerinin FTIR spektrumları	96
EK-3 PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin UV-GB spektrumları	101

Sayfa

EK-4 PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin TGA eğrileri	104
EK-5 PVC/PIN kompozitlerinin DSC eğrileri	110
EK-6 PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin XRD spektrumları	115
EK-7 PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin SEM fotoğrafları.....	119
EK-8 PVC'nin ve PVC/PIN kompozit filmlerinin SEM fotoğrafları	123
EK-9 PVC'nin ve PVC/PIN kompozit filmlerinin uzama-yük eğrileri.....	126
ÖZGEÇMİŞ	128

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. PVC'nin kullanım alanları	30
Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler	33
Çizelge 3.2. Kompozitlerin sentezinde kullanılan PVC, FeCl ₃ , indol miktarları ve elde edilen kompozitlerin yüzde PIN içeriği	40
Çizelge 3.3. İndolün, PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin çözünürlükleri	42
Çizelge 4.1. PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri.....	44
Çizelge 4.2. PIN'in FTIR spektrumu verileri	48
Çizelge 4.3. PVC/PIN (%49) kompozitinin FTIR spektrumu verileri	51
Çizelge 4.4. PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin UV-GB spektrumlarında görülen maksimum absorbands dalga boyları	54
Çizelge 4.5. PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin TGA sonuçları	57
Çizelge 4.6. PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin DSC analizi sonuçları	61
Çizelge 4.7. PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin elementel analiz sonuçları.....	63
Çizelge 4.8. PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin ICP-OES analizi sonuçları....	64
Çizelge 4.9. PVC'nin ve PVC/PIN kompozit filmlerinin germe-çekme analizi sonuçları	79

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İletkenlik cetveli	4
Şekil 2.2. Poliasetilende doping işlemiyle polaron ve bipolaron oluşumu	8
Şekil 2.3. Polimer zincirinde elektronik yükün taşınması: a) zincir üzerinde, b) zincirler arasında, c) partiküller arasında.....	9
Şekil 2.4. Yüzeyler arası polimerleşmeyle elde edilen PIN polimerleşmesinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.5. PIN'in olası polimerleşme yapıları	16
Şekil 2.6. PIN'in polimerleşme yolları: a) radikal-nötral monomer büyümesi ile, b) radikal-radikal monomer büyümesi ile	17
Şekil 2.7. PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması.....	18
Şekil 2.8. PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-radikal monomer yolu ile polimerleşme mekanizması.....	20
Şekil 2.9. İletken polimerlerin aktif madde olarak kullanıldığı pilin şematik görünümü	26
Şekil 2.10. PVC'deki yapı izomerliğinin gösterimi.....	30
Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü.....	35
Şekil 4.1. Oda sıcaklığında iletkenliğin PIN içeriği (% m/m) ile değişim grafiği.....	46
Şekil 4.2. PIN'in iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafiği	48
Şekil 4.3. FTIR spektrumları: a) indolün, b) PIN'in	50
Şekil 4.4. FTIR spektrumları: a) PVC/PIN (%49) kompozitinin, b) PIN'in, c) PVC'nin	53
Şekil 4.5. PIN'in TGA eğrisi	56
Şekil 4.6. PIN'in DSC eğrisi.....	60
Şekil 4.7. Bragg yansıması.....	65

Şekil	Sayfa
Şekil 4.8. PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin karşılaştırmalı XRD spektrumları	67
Şekil 4.9. PVC/PIN(%10) kompozit filminin uzama-yük eğrisi.....	77

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Yüzeyler arası polimerleşmeyle elde edilen PIN liflerinin SEM fotoğrafı.....	15
Resim 4.1. Film fotoğrafları: a,b) PVC/PIN(%10), c,d) PVC/PIN(%23), e,f) PVC/PIN(%49), g,h) PVC/PIN(%71) kompozit filmlerinin arka ve ön yüz fotoğrafları, i) PVC/PIN(%91) kompozitinin, j) PVC'nin film fotoğrafları.....	70
Resim 4.2. SEM fotoğrafları: a) PVC'nin (24000X) ve b) PVC'nin, c) PVC/PIN(%10), d) PVC/PIN(%23), e) PVC/PIN(%49), f) PVC/PIN(%71), g) PVC/PIN(%91) kompozitlerinin, h) PIN'in (3000X)	73
Resim 4.3. PVC'nin DMF'de hazırlanan filminin SEM fotoğrafı (1500X).....	74
Resim 4.4. SEM fotoğrafları: a) PVC filminin, b) PVC/PIN(%10), c) PVC/PIN(%23), d) PVC/PIN(%49), e) PVC/PIN(%71), f) PVC/PIN(%91) kompozit filmlerinin (1500X)	75

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
Å	Angstrom
°C	Derece celsius
m	Kütle
m/m	Kütlece
M _A	Mol kütlesi
S	Siemens
T	Mutlak sıcaklık
T _b	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
T _m	Maksimum bozunma sıcaklığı
T _s	Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık
X _g	Gram manyetik duyarlılık
θ	Yansıyan ışının tabaka ile yaptığı açı (teta)
λ	Dalga boyu
σ	İletkenlik

Kısaltmalar	Açıklama
AC	Alternatif Akım
BFEE	Bor triflorür dietil eter
DBSA	Dodesil benzen sülfonik asit
DC	Doğru Akım
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit

Kısaltmalar**Açıklama****DSC**

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

ER

Elektroreoloji

FTIR

Fourier Transform Infrared Spektrometresi

ICP-OESİndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon
Spektroskopisi**PAn**

Polianilin

PIN

Poliindol

PPP

Poli(para-fenilen)

PPy

Polipirol

PVC

Poli(vinil klorür)

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu

TEATFB

Tetraetilamonyum tetrafloroborat

TGA

Termogravimetrik Analiz

THF

Tetrahidrofuran

UV-GB

Ultraviyole-Görünür Bölge

XRD

X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

İletken polimerler üzerine yapılan çalışmaların amacı; elektriksel iletkenliği metallerinkine yakın, üstün mekanik ve ısı özelliklere sahip, hafif, ucuz, kolay şekillenebilen malzemeler oluşturmaktır. Bu yaklaşımla sentezlenen iletken polimerler teknolojiye birçok uygulama alanı bulmuştur. İletken polimerler; elektronik cihazlar [1], elektrokromik gösterge panoları [2], şarj edilebilir piller [3], elektroeolojik akışkanlar [4], biyosensörler [5] ve korozyon önleyici tabakalar [6] gibi çeşitli yeni teknolojilerdeki potansiyel uygulamaları nedeniyle çok büyük ilgi çekmektedir. Tüm bunlar, iletken polimerler üzerine yapılan araştırmaların önemini artırmıştır. Ancak iletken polimer sentezinde gerekli olan, konjuge π bağına sahip monomerlerin az oluşu bu araştırmaları sınırlamaktadır [7].

Bu polimer sınıfı içerisinde polianilin, polipirol, politiyofen, vb polimerler bağl kararlılıkları ve işlenebilirlikleri nedeniyle yoğun olarak çalışılmıştır. Polimerleşme etkinliği ve iletkenliği diğer bilinen N-içeren iletken polimerlerden düşük olduğu için poliindol (PIN), diğer iletken polimerler kadar ilgi çekmemiştir [8]. Oysa polianilin ve polipirolle karşılaştırıldığında PIN'in iletkenliği 2 kat düşük olsa da çevresel ve elektrokimyasal kararlılığı bu polimerler kadar iyidir [9]. PIN, hidrolitik ve ısıl bozunmaya karşı polianilinden daha az eğilimli ve redoks potansiyeli polipiroiden daha yüksektir [10, 11].

N-içeren iletken heteroatomik organik moleküller çok ilginç özelliklere sahiptir. PIN, indolün elektrokimyasal yükseltgenmesi veya FeCl_3 , CuCl_2 gibi dopantlar (katkılar) ile kimyasal yükseltgenmesiyle elde edilen elektroaktif bir polimerdir. Ancak, kimyasal olarak sentezlenmiş PIN üzerine çok az çalışma vardır. PIN'in kırılgenlik, düşük işlenebilirlik gibi zayıf mekanik özellikleri geniş çapta uygulamalarını sınırlayan ana sebeplerdir. PIN çözünmez ve erimez, filmleri sert ve kırılgenlidir. Dolayısıyla işlenebilirliğini geliştirmek çok gerekli ve önemlidir. PIN'in mekanik ve ısı özelliklerini geliştirmek, işlenebilirliğini artırmak için; ana zincire süstitüe grupların katılması [12, 13], başka maddelerle blendlerinin hazırlanması [14] ve kimyasal polimerleşme ile iletken polimer kompozitlerinin hazırlanması [15] gibi

çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Son zamanlarda daha etkin ve kolay olması nedeniyle kimyasal polimerleşme geliştirilerek kullanılmaya başlanmıştır [16, 17]. Ayrıca bu yöntemle yüksek kalitede ve iyi elektriksel özelliklere sahip polimerler hazırlamak mümkün olmaktadır.

Bu tez çalışmasında, PIN'in zayıf olan fiziksel, mekanik ve ısı özelliklerini geliştirmek için kompozitlerinin hazırlanması amaçlandı. Çalışmanın ilk aşamasında, PIN homopolimeri kimyasal yöntemle sentezlendi ve PVC ile çeşitli oranlarda kompozitleri hazırlandı. Ayrıca kompozitler için film dökme çalışmaları da yapıldı. İkinci aşamada ise, sentezlenen PIN ile kompozitler; iletkenlik, FTIR, UV-GB, SEM, manyetik ölçümler, DSC-TGA, XRD, vb çeşitli yöntemlerle karakterize edildi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Kimyasının Tarihçesi

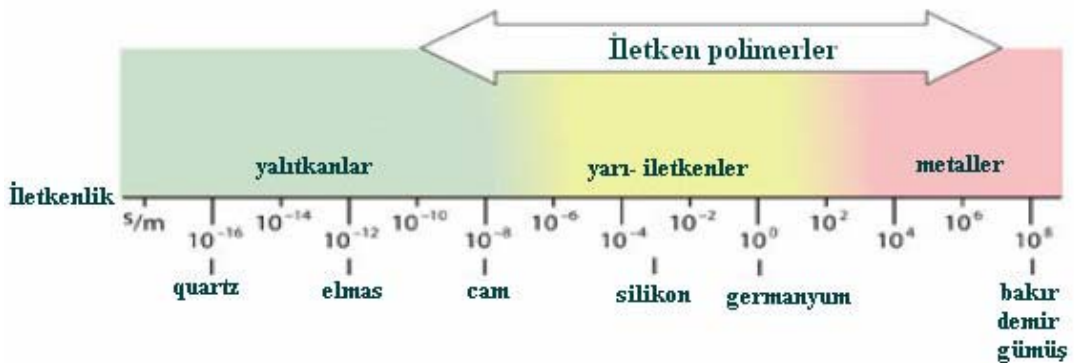
Türk Dil Kurumu sözlüğünde *polimer*; tekrarlanan yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanmıştır. Polimer adı ise ‘*çok parçalı*’ anlamında ‘*poly+meros*’ sözcüklerinden türemiştir [18]. Polimeri oluşturan her bir küçük molekül, *monomer* olarak adlandırılır. Polimerler, birçok küçük molekülün bir araya gelmesiyle oluşan makromoleküllerdir.

Günümüzden 10 000 yıl önce insanlar, taş devrinden maden devrine geçmişlerdi ve bu 10 000 yıl boyunca da madenlerin yerini başka malzemeler alamadı. İnsanoğlu 10 000 yıldır haşır neşir olduğu madenlerle ilgili her uygulamayı yapmış ve tüm olası alışmaları deneyerek madenlerle ilgili yeni buluş ihtimalini çok aza indirmiştir [19]. Ancak, polimer alanında bulunacak birçok yeni ürün sırada beklemektedir. Polimer sektöründe baş döndürücü bir gelişme yaşanmakta ve her yıl yeni plastik türleri kullanıma sunulmaktadır. 2000’li yıllarda, insanlar artık plastiklerde oturuyor, yatıyor, plastiklere sarılı yemeklerini plastikte pişirip plastiklerde yiyor, kısacası 24 saatinin 1 dakikasını bile plastiksiz geçirememektedirler.

Son on yılda elektriksel iletkenliğe sahip polimerlere karşı ilgi önemli ölçüde artmıştır. Bu malzemeler çok önceleri değişik yöntemlerle elde edilmiş fakat iletkenliklerinin farkına varılamadığı için önemsizlenmiştir. Bilim ve teknoloji alanındaki hızlı gelişmelere bağlı olarak yeni malzeme arayışları, iletken polimerlerle ilgili çalışmaların en etkili yürütücü kuvveti olmuştur. Bu çalışmalarda araştırmacılar, polimerik malzemelere veya bazı sentetik organik maddelere, inorganik metal ya da yarı iletkenlerin özelliklerini kazandırmaya çalışmaktadırlar. Daha da ileriye giderek, metaller ve yarı iletkenlerde doğal olarak var olmayan bazı malzeme özellikleri iletken polimerlerle kazanılmaya çalışılmaktadır. Bu nedenle, *iletken polimerler*, genellikle *sentetik metal* veya *organik metal* olarak da isimlendirilmektedir.

Yalıtkan özelliğinden başka, bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalar sonucu anlaşılmıştır [18]. İletken polimerlerin bulunuşu, bir bakıma rastlantı sonucu olmuştur. 1970 lerin başında Tokyo Teknoloji Enstitüsü'nde bir öğrenci, polimere bir katalizör maddeyi hocasının söylediğinden 1000 kat fazla karıştırınca siyah bir toz yerine alüminyum gibi parlayan, bükülebilen bir film elde etti [20]. Bu madde, bir poliasetilen olmakla birlikte daha önce hiç görülmeyen özelliklere sahip özel bir türdendi. Daha sonra iyot karıştırılan bu madde metalik altın tabakalar benzeri bir hal aldı ve normal poliasetilenin bir milyar katı bir iletkenliğe sahip oldu. O zamandan beri, yaklaşık bir düzine polimerin, böyle bir değişmeye girebileceği tespit edildi.

Günümüzde bazı polimerlerin metaller ile yalıtkanlar arasında iletkenlik özelliğine sahip oldukları bilinmektedir. İletken polimerler olarak adlandırılan bu polimerler, elektroaktif olup ana zincirinde doymamış konjuge bağlar içeren polimerik malzemelerdir [21]. Polikonjuge polimerler normal hallerinde elektriği iletmezler. Ancak yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallerle karşılaştırılabilir düzeyde iletken polimerler elde edilebilir [22]. Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik, $10^{-7} - 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ aralığında değişmektedir [23]. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi iletken polimerlerin iletkenlikleri geniş bir aralığa yayılır.



Şekil 2.1. İletkenlik cetveli [24]

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 [23] :

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

Bu eşitlikte; σ : İletkenlik (Scm^{-1}), σ_0 : Sabit, E_a : Aktifleşme enerjisidir ve bu enerjideki değişiklikler polimerlerde sıklıkla camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir. k : Boltzmann sabiti, T : Mutlak sıcaklıktır.

İletkenlik, elektronların ısı uyarılmalarının bir sonucu olarak, sıcaklıkla artmaktadır. En yakın komşu yük taşıyıcıları arasındaki etkileşimle açıklanan bu eşitlik, özellikle oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda geçerlidir [25].

Mott ve ark. (1971) tarafından önerilen başka bir modelde iletkenlik, bir merkezden diğerine sıcaklıkla aktifleştirilmiş hoppingle açıklanmıştır [26]. Amorf iletken polimerlerde düzenlenmenin zayıf oluşu lokalize elektronik bölgelerin oluşmasına neden olur. Lokalize bölgedeki bir elektron termal olarak aktive edilmiş hoppingle başka bir lokalize bölgeye hareket edebilir ve elektronun bu lokalize bölgeler arasındaki hareketi sonucu iletkenlik oluşur. Mott modeline göre iletkenlikle sıcaklık arasındaki bağıntı Eş.2.2 ile ifade edilir:

$$\sigma = K_0 T^{-1/2} e^{-(T_0/T)^{1/4}} \quad (2.2)$$

T_0 : Mott sıcaklığı, K_0 : Mott iletkenlik parametresi

Elektriksel iletkenlik, 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 de:

$$\sigma = \sum \mu_i n_i e_i \quad (2.3)$$

eşitliği ile verilir.

2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

İletken polimerler keşfedilmeden önce polimerlerin yalıtkan olduğunun düşünülmesinin nedeni, polimer zincirindeki atomların kovalent bağlarla bağlı olmasıdır. Metaller, elektron bulutu ile çevrili, değerlik elektronları delokalize olabilen ve metalik bağlar yapabilen iletkenlerdir. Karbon atomları ile doyurulmuş kovalent bağlı moleküllerde, değerlik elektronlarının delokalizasyonu bile söz konusu değildir. Dolayısıyla yük taşıyıcı türlerin hareketi de olanaksızdır. Karbon atomlu konjuge bir molekülde, π bağı elektronlarının etkileşimiyle elektron delokalizasyonu sağlanabilir ve uzun konjuge molekül iletken hale geçebilir [27].

İletkenlik özelliği, elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Atomik bağ sistemine sahip olan katılarda elektronlar belirli enerji bandlarında hareket ederler. Her enerji bandının kendisine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Bu bandlar dolu ya da boş olabilir. Elektronların 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 (valans) bandı* ve bunun üstündeki boş enerji bandına ise *iletkenlik bandı* denir. Yalıtkanlarda bu iki band, geniş bir yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılmış durumdadır. Yarı iletkenlerde ise, bu yasak bölge dar olup, bir ışık veya ısı kaynağından alınan 1 eV gibi bir enerji ile elektronlar bu yasak bölgeden geçebilir ve iletkenlik gösterebilirler. Metallerde bu iki bandın üst üste gelip elektronların kolayca hareket etmesiyle iletkenlik sağlanmış olur.

İletken polimerlerde iletkenlik; polaron, bipolaron oluşumları ve atlama (hopping) olayı ile açıklanmaktadır.

2.2.1. İletken polimerlerin hazırlanmasında doping işlemi

Polimerlerin elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan konjuge çift bağlar gibi uygun bölgelerin bulunması gerekir. Ancak yüksek düzeyde iletkenlik için konjugasyon yeterli değildir ve polimere uygun bir yöntemle elektron verilmesi ya da elektron uzaklaştırılması anlamına gelen ‘*katkılama (doplama, doping)*’ işleminin uygulanması gerekir. Doping yapıcı maddeler veya dopantlar, ya güçlü indirgen ya da güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ya da polimerik dopantlar olabilirler [28].

Doping yoluyla iletkenliğin sağlanması şu şekilde açıklanabilir: Polimerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya bir yükseltgen reaktif ile koparılır ve değerlik kabuğu pozitif yüklü hale gelir ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına elektron verilir. Bu işlemler sırasıyla yükseltgenmeye karşılık olmak üzere *p-tipi doping* ve indirgenmeye karşılık olmak üzere *n-tipi doping* olarak isimlendirilir.

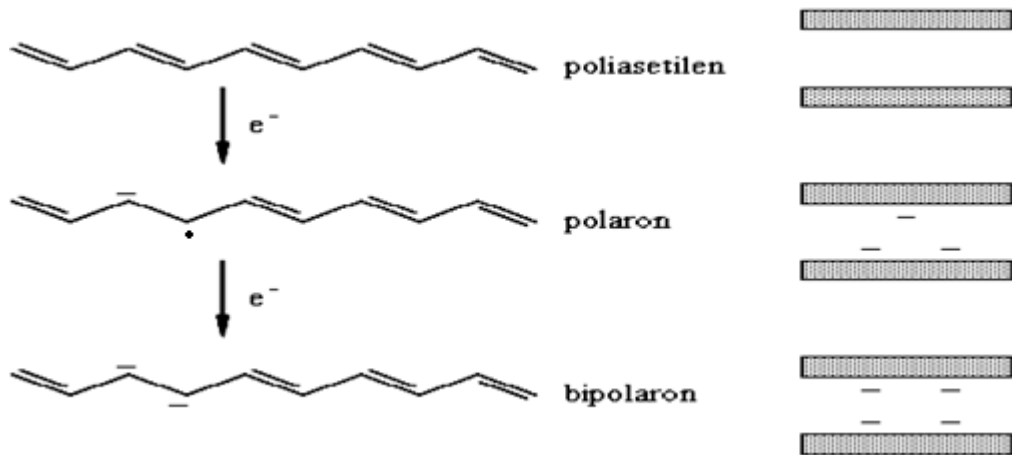
Polimerik bir maddeye verici (donör) veya alıcı (akseptör) bir maddenin ilave edilmesi de doping yapmanın başka bir tanımıdır. Bu reaksiyon sonuçta bir redoks reaksiyonudur. Doping işlemi sırasında, doping moleküllerinin hiçbirisi polimer atomları ile yer değiştirmez. Doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerinde yardımcı olurlar. Bir polimeri iletken hale dönüştürmek için, polimerin kütlece %10-50’si aralığında dopant ilave etmek gerekir. Dopant miktarı daha da artırılırsa, yüksek iyonik kuvvetler oluşmakta ve iletken polimerin işlenebilme güçlükleri ortaya çıkmaktadır [29].

Sonuç olarak polimerlerde doping işlemiyle, değerlik veya iletkenlik bandlarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanır. Her doping yapılan molekülde, doping yapan iyon başına 15 karbon atomu olduğu zaman, yük odacıkları birbirine bağlanarak değerlik ve iletkenlik seviyeleri arasında yeni bir enerji tabakası oluşur. Böylece elektronların serbestçe hareketleri mümkün olur ve bunun sonucunda da iletkenlik

sağlanmış olur. Bu durum yarı iletkenlerdeki doping yapan ve doping olan arasındaki ilişkiden farklıdır. Yarı iletkenlerde doping olanın, örneğin; silisyumun atomları ile elektronları, elektron sayısı silisyuma göre az veya çok olan atomlarla yer değiştirir. Halbuki polimerlerde böyle bir atom değişimi söz konusu değildir. Bu atomlar sadece bir aracı rolü oynayarak, polimerlerin enerji seviyelerindeki elektron alış-verişi işlemine katılırlar. Doping miktarı fazla olduğu zaman, yük odacıklarının birbirine girmesinden dolayı yük kararsızlığı olur ve bu durum daha çok karbon atomunun perdelenmesine sebep olur. Polimer filminde sadece belirli boyda tek bir zincir olmadığı için iletkenliğin sağlanması güçleşir. Çünkü elektronların bir zincirden diğer bir zincire atlaması zorlaşır [30].

2.2.2. Polaron ve bipolaron yapıları

Doping işlemiyle 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.

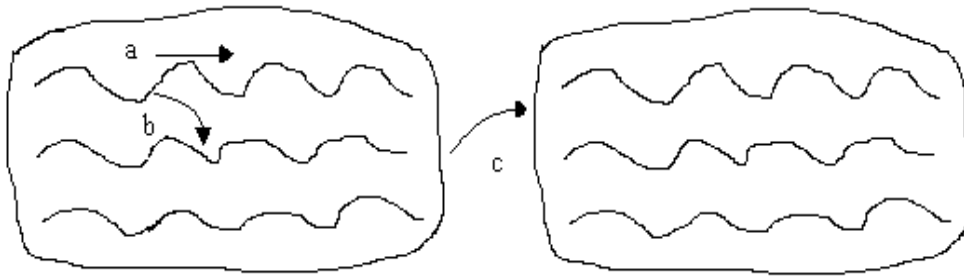


Şekil 2.2. Poliasetilende doping işlemiyle polaron ve bipolaron oluşumu [18]

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. Polaronlara göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır.

2.2.3. Atlama (hopping) olayı

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Bu olaya ‘*atlama (hopping)*’ denilmektedir [29]. Şekil 2.3’de de görüldüğü gibi polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır. Bir kristal yapıda zincir üzerinde, bir kristal yapıda zincirden zincire ve amorf bir bölgede zincirden zincire şeklindedir. b ve c yoluyla yükün hareketi hopping olarak adlandırılır.



Şekil 2.3. Polimer zincirinde elektronik yükün taşınması:

a) zincir üzerinde, b) zincirler arasında, c) partiküller arasında [29]

Yapılan bir çalışmada, tanecikli yapıdaki düzensiz polimer sistemlerinin hopping iletkenliğinin elektrik yüklü taneciklerin yüksüz taneciklere boşluk açması suretiyle bir tanecikten diğerine geçiş yapmaları sonucu oluştuğu ve sıcaklıkla değiştiği belirlenmiştir [31]. Diğer bir çalışmada ise, HCl ile katkılanmış emeraldin tuz yapısına sahip bir polianilin iletken polimerinin iletkenlik özellikleri araştırılmıştır [32]. Polimerik yapıda zincirler boyunca ve zincirler arasında elektrik yükünü taşıyan

metalik özellik gösteren bölgelerin bulunduğu ve bu bölgelerin amorf bölgelerle çevrili olduğu tespit edilmiş ve iletkenliğin artırılması için zincirler arası etkileşimin de artırılması gerektiği öngörülmüştür.

2.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

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

2.3.1. Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezi

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

2.3.2. Elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezi

Elektropolimerleşme yönteminde; monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan anyon, katyon veya radikal oluşumuna göre anyonik, katyonik veya radikalik bir polimerleşme sağlanmış olur. Polimerleşme çözeltide olabileceği gibi elektrot üzerinde de olabilir. Elektrot üzerinde polimerleşme olduğunda elde edilen polimer iletken değilse, polimerleşme devam etmez ancak iletken ise polimerleşme devam eder. Polimerleşme hücresi genellikle; çalışma, karşı ve referans elektrottan oluşan

bir sistemdir. Önce hücre içine konulan monomer çözeltisinin uygun bir voltamogramı alınmakta, daha sonra sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilmektedir.

Elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmenin diğer yöntemlerden üstün yanları şunlardır: 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. Elektrokimyasal polimerleşmede sabit potansiyel ve akım uygulanması, polimerleşmenin başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilmesi mümkündür. Bu nedenle kimyasal yöntemle göre daha saf ürünler elde edilebilmektedir [33].

2.3.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin birlikte kullanıldığı iletken polimer sentezi

Bu yöntem aslında elektrokimyasal yöntemden pek farklı değildir. Değişik amaçlar için kullanılan monomerler önce bir kimyasal işleme tabi tutularak dimer, trimer haline veya iki monomerin birbirine bağlanmasıyla oluşan yeni bir monomere dönüştürülür; sonra elektrokimyasal işlem uygulanır. Monomere ön kimyasal işlem genellikle art arda kopolimer eldesinde veya yüksek oksitlenme potansiyeline sahip olduğunda uygulanır.

2.3.4. Diğer polimerleşme yöntemleri

İletken polimer sentezlemek için değişik yöntemler de kullanılmaktadır. Bunlardan birisi *gaz fazı yöntemi* olup, genellikle monomer, yalıtkan bir polimer matriksi ve bir yükseltgen madde karışımına belli bir sıcaklıkta maruz bırakılarak buhar fazında polimerleştirilip çöktürülmekte ve bu şekilde iletken polimer veya kompozitler hazırlanmaktadır [34].

Fotokimyasal polimerleşme, güneş ışığı varlığında veya UV lambası gibi ortamlarda gerçekleşmektedir. Bu yöntemde polimerleşme fotobaşlatıcılarla başlatılır. Örneğin pirolün fotokimyasal polimerleşmesi için rutenyum (II) kompleksleri fotobaşlatıcı olarak kullanılmaktadır. Fotoışınlama ile rutenyum (II), rutenyum (III)'e yükseltgenmekte ve polimerleşme bir elektron aktarımı ile başlamaktadır.

Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi yöntemi, monomerdeki tüm çift bağların polimerde kalma özelliği ile diğer polimerleşme yöntemlerinden farklıdır. Kullanılan katalizörler Ziegler-Natta polimerleşmesinde kullanılanlara benzer hatta aynı olabilir yani geçiş metali organometalik olarak alkillenmiş bileşiklerdir.

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

Plazma polimerleşmesi, oldukça ince düzgün tabakaların (50–100 Å) hazırlanması için kullanılan bir tekniktir. Oda sıcaklığında, yüksek manyetik alanda ve istenilen kalınlıkta saf polimer sentezi için kullanılır. Düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için soğuk plazma polimerleşmesi de denilir.

Başka bir yöntem, iki fazlı bir sistemin *ara yüzeyinde* iletken polimer sentezlenmesidir. Bu yöntemde; bir tuzun sulu çözeltisi ve bir asit çözeltisinin karışımından oluşan polar bir faz ile benzen, toluen gibi çözücülerin karıştırılmasıyla oluşan apolar bir faz arasındaki ara yüzeyde iletken polimer sentezlenmektedir [35].

Emülsiyon polimerleşmesi yönteminde ise monomer; apolar veya zayıf polar bir çözücü ile asidik bir tuz, emülsiyon oluşturan dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) gibi bir yüzey aktif madde ile eş zamanlı karıştırılmakta, belirli sıcaklık ve süre sonunda viskoz bir emülsiyon oluşmaktadır. Bu emülsiyon da çöktürülerek saflaştırılmakta ve iletken polimer elde edilmektedir [36].

2.4. Poliindol

Poliindol (PIN), indol monomerinin kimyasal veya anodik yükseltgenmesi ile elde edilen elektroaktif bir polimerdir. İndol monomeri ise indigonun çinko katalizörlüğünde damıtılması ile elde edilir. İletken polimerler arasında PIN; iyi termal kararlılığı, yüksek redoks aktivitesi ve kimyasal kararlılığı gibi bazı avantajları nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir [37]. Yalıtkan konumda iken bakır renginde olan PIN, yükseltgendiğinde koyu yeşile doğru renk değişimi gösterir.

Polipirol (PPy); iyi elektriksel iletkenlik, çevresel kararlılık, kolay yüzey filmi oluşturma gibi avantajlara sahiptir. Diğer taraftan, poli(para-fenilen) (PPP)'in termal kararlılığı iyidir. İndol hem pirol halkası hem de benzen halkası içermektedir. Bu nedenle PIN hem PPy'nin hem de PPP'nin özelliklerine sahip olabilir [38].

2.4.1. PIN sentezi

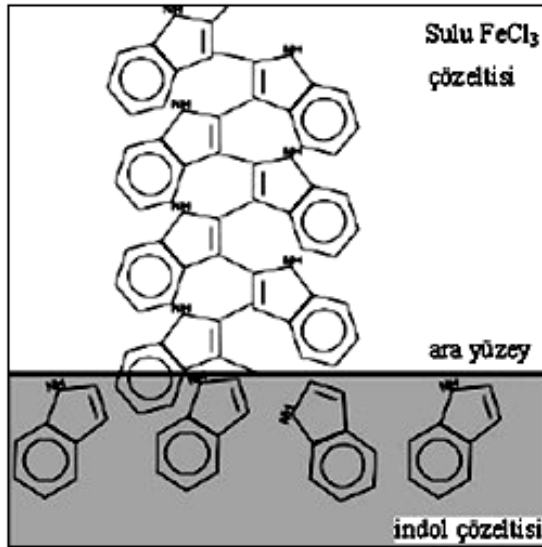
PIN ve türevlerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu ile ilgili çalışmalara bakıldığında, kimyasal [39, 40] ve çoğunlukla elektrokimyasal yöntemle sentezlendiği [41, 42] görülmektedir. Son zamanlarda literatürde, emülsiyon ve yüzeyler arası polimerleşme ile de PIN sentezlendiği mekanizmasıyla birlikte rapor edilmiştir [43, 44].

Kimyasal yöntemle PIN sentezi üzerine, çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bir çalışmada PIN, farklı tuzlar ve çeşitli çözeltiler kullanılarak azot atmosferinde kimyasal yöntem ile sentezlenmiştir [39]. Tuz olarak FeCl_3 ve CuCl_2 tuzları; çözücü olarak da CH_3CN , CH_2Cl_2 , CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve CH_3OH kullanılmıştır. Sentezlenen polimerlerin oda sıcaklığında iletkenlikleri ölçülmüş ve farklı deneysel koşullarda sentezlenen polimerlerin iletkenliklerinin farklılık gösterdiği gözlenmiştir. FeCl_3 kullanılarak sentezlenen PIN 10^{-3} Scm^{-1} iletkenlik gösterirken, CuCl_2 ile hazırlanan PIN'de 10^{-2} Scm^{-1} iletkenlik gözlenmiştir.

Bir diğerk çalışmada PIN, FeCl_3 tuzu kullanılarak kloroform, su karışımında sentezlenmiştir [40]. Elde edilen PIN'in tiyol ile 1:1 oranında kompoziti hazırlanmış ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Sonuçta, hazırlanan kompozitin iletkenliği oda sıcaklığında $7,0 \text{ Scm}^{-1}$ 'e kadar artmıştır.

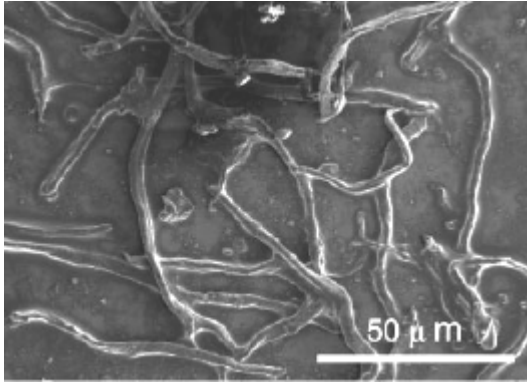
PIN'in elektrokimyasal polimerleşme ile sentezlenmesi üzerine yapılan çalışmalar, kimyasal yöntemin kullanıldığı çalışmalara göre çok daha fazladır. Bir çalışmada, susuz ortamda, LiClO_4 ve LiBF_4 çözeltileri kullanılarak elektrokimyasal yöntem ile PIN sentezlenmiştir [41]. Sentezlenen PIN'in kararlı olduğu ve elektrokromik özellikler gösteren iletken bir polimer olduğu görülmüştür. PIN'in ve poli(5-siyanoindol)'ün elektrokimyasal özelliklerinin incelendiği başka bir çalışmada, LiClO_4 ve asetonitril kullanılarak sentez gerçekleştirilmiştir [42]. Bu çalışmada, sentezlenen polimerlerin aynı elektrokimyasal özellikleri gösterdikleri açıklanmıştır.

Koiry ve ark. (2007), yüzeyler arası polimerleşmeyle (interfacial) PIN lifler elde etmiştir [43]. Bunun için FeCl_3 'ü suda çözerek elde ettikleri sarı renkli çözeltiyi, diklormetanda çözdükleri indol üzerine eklemiş ve birbirine karışmayan bu iki çözelti ara yüzeyinde yeşil renkli PIN oluşumunu gözlemlemişlerdir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Yüzeyler arası polimerleşmeyle elde edilen PIN polimerleşmesinin şematik gösterimi [43]

SEM fotoğraflarından (Resim 2.1), elde edilen polimerin 200-1000 μm uzunluğunda, 5-25 μm çapında liflerden oluştuğunu görmüşlerdir. Bu liflerin uzunluğu ve çapı süre ile kontrol edilebilir. Lifler yumuşak olup kolaylıkla eğilip bükülmektedir. PIN polimerlerini kütle polimerleşmesi yoluyla sentezlediklerinde lifli değil tanecikli bir yapı elde etmişlerdir.



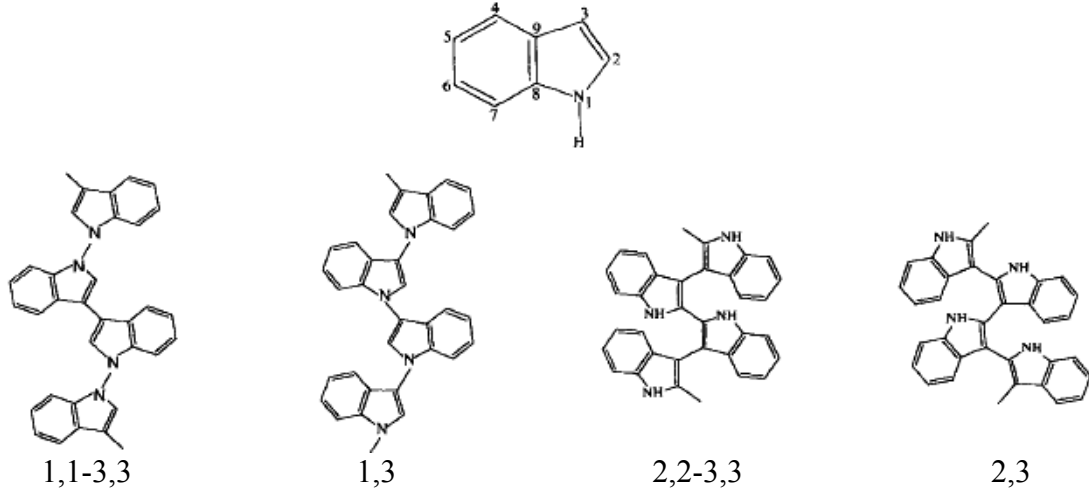
Resim 2.1. Yüzeyler arası polimerleşmeyle elde edilen PIN liflerinin SEM fotoğrafı [43]

Yüzeyler arası polimerleşmede; ara yüzeyde protonlanan indol monomerleri elektrostatik olarak yüklenmekte, polimerleşmenin gerçekleşeceği 2,3 karbon atomları kendiliğinden bir düzen içine girmekte ve böylece uzun lifler elde edilebilmektedir [45]. Kütle (bulk) polimerleşmesinde ise böyle bir kendiliğinden düzenlenmenin olmayışı lif oluşumunu engellemektedir.

2.4.2. PIN'in polimerleşme mekanizması

PIN; polimerleşme etkinliği ve iletkenliği diğer bilinen N-içeren iletken polimerlerden düşük olması nedeniyle diğer iletken polimerler kadar ilgi çekmemiştir. Bu davranışın nedenlerinden biri polimerleşme şekillerinin çok çeşitli olmasıdır. Eşleşmelerin çoğu dallanmalara, düzlemsellikten sapmalara sebep olmaktadır. Bu dallanma ve sapmalar da standart spektroskopik tekniklerle analizi zor olan kompleks yapılar oluşturmaktadır. Eşleşme şekilleri arttıkça konjugasyon uzunluğu kısalmakta, iletkenlik düşmektedir [8].

PIN'in polimerleşme mekanizması üzerine çok sayıda görüş vardır. Şekil 2.5'te PIN'in olası polimerleşme yapıları görülmektedir:



Şekil 2.5. PIN'in olası polimerleşme yapıları [46]

Tourillon ve Garnier (1982), indolün elektrooksidasyonun iletken polimer oluşturmaması ve katkılanmış PIN'in IR sonuçlarında N-H bandının görülmemesi nedeniyle monomerlerin 1,1 pozisyonundan eşleştiğini iddia etmiştir [7]. Ancak polimerleşmenin 2.basamağına yer vermemiştir.

Waltman ve ark. (1984), indolün polimerleşmesini ve 5 pozisyonundan bağlanan elektron verici-çekici sübstitüentlerin etkilerini, spin yoğunluk hesaplamalarıyla incelemiş bunun sonucunda polimerleşmenin başlıca 1,3 pozisyonundan oluştuğunu önermiştir [47].

Zotti ve ark. (1994), biindollerin eşleşmelerini incelemiş ve bağlanmanın 2,2-3,3 pozisyonundan olduğunu göstermişlerdir [48].

Talbi ve ark. (1996), IR ve XPS çalışmaları sonucu 1,1-3,3 eşleşmelerini önermiştir [49]. Doplanmış ve dedoplanmış indollerin özelliklerini FTIR, raman, EEL (elektron energy loss) spektroskopileriyle inceledikleri başka bir çalışmalarında ise eşleşmenin 2,3 karbonlarından gerçekleştiğini, monomer sıralanmasının düzenli, istatistiksel ya da rastgele oluşabileceğini belirtmişlerdir [46].

PIN'in 1,3 pozisyonundan bağlanması ana zincir $(-N-CH=CH-)_n$ iken; 2,3 pozisyonundan bağlanması $(-CH=CH-)_n$ 'dir. Bu nedenle polimerleşme mekanizmasını belirlemede FTIR çalışmalarıyla N-H bağının tespiti yol gösterici olmaktadır [10]. FTIR'ın polimer içersinde kalan nemden etkilenmesi nedeniyle N-H bağının varlığının tespitinde 1H NMR çalışmaları da kullanılmaktadır. Xu ve ark. (2006) elektrokimyasal yöntemle sentezledikleri PIN'i detaylı bir 1H NMR çalışmasıyla incelemiş ve indolün 2,3 pozisyonundan polimerleştiğini belirtmişlerdir [50]. Polimerleşme meydana gelirken C-N ve N-N bağlarını içeren yapılar oluşmakla birlikte bunların yüksek enerjiye sahip oldukları bulunmuştur. FTIR çalışmalarının yanı sıra termodinamik ve kinetik çalışmalar polimerleşmede monomerler arası bağların azot atomu içermediğini göstermiştir. Kinetik çalışmalara dayanarak C_2-C_3 arasındaki bağın uygun olduğu önerilmiştir [52].

Araştırmacılar, PIN'in polimerleşme mekanizması ile ilgili iki ana mekanizmayı teorik çalışmalar neticesinde önermişlerdir. Bu mekanizmalardan ilki, polimerleşmenin *radikal* ($M^{\bullet}$) - *nötral monomer* (M) *büyümesi* ile oluştuğu, diğeri ise *radikal-radikal monomer büyümesi* ile meydana geldiğidir. Her iki mekanizma da Şekil 2.6'da görülmektedir:

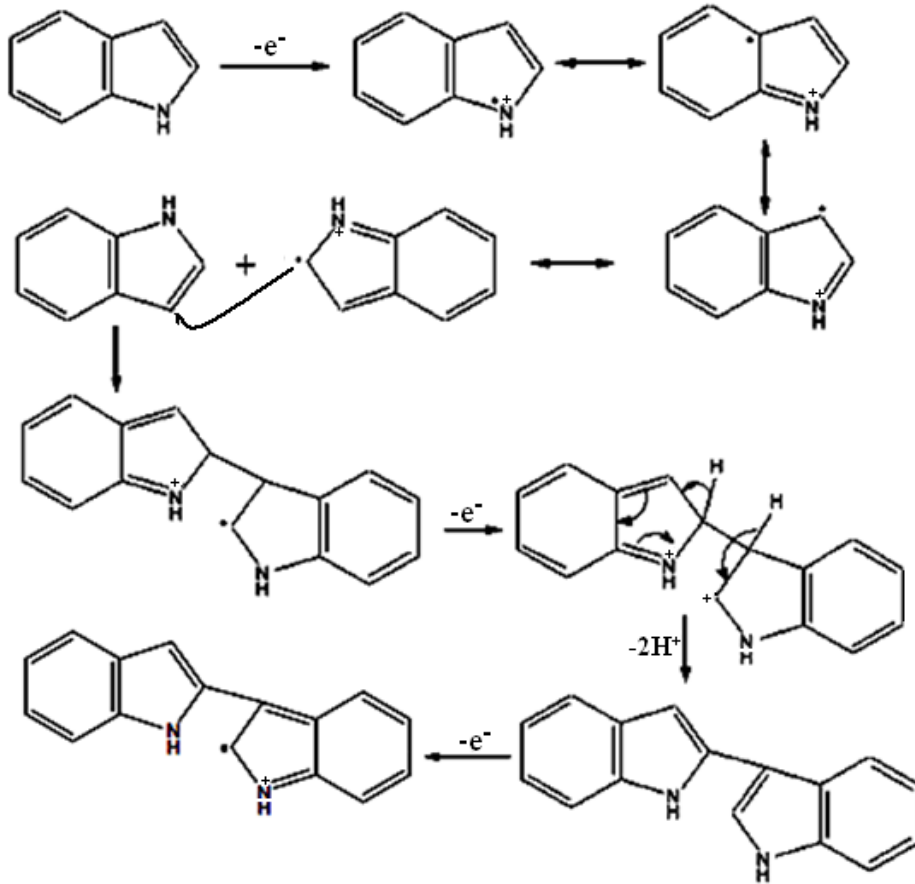


Şekil 2.6. PIN'in polimerleşme yolları: a) radikal-nötral monomer büyümesi ile, b) radikal-radikal monomer büyümesi ile

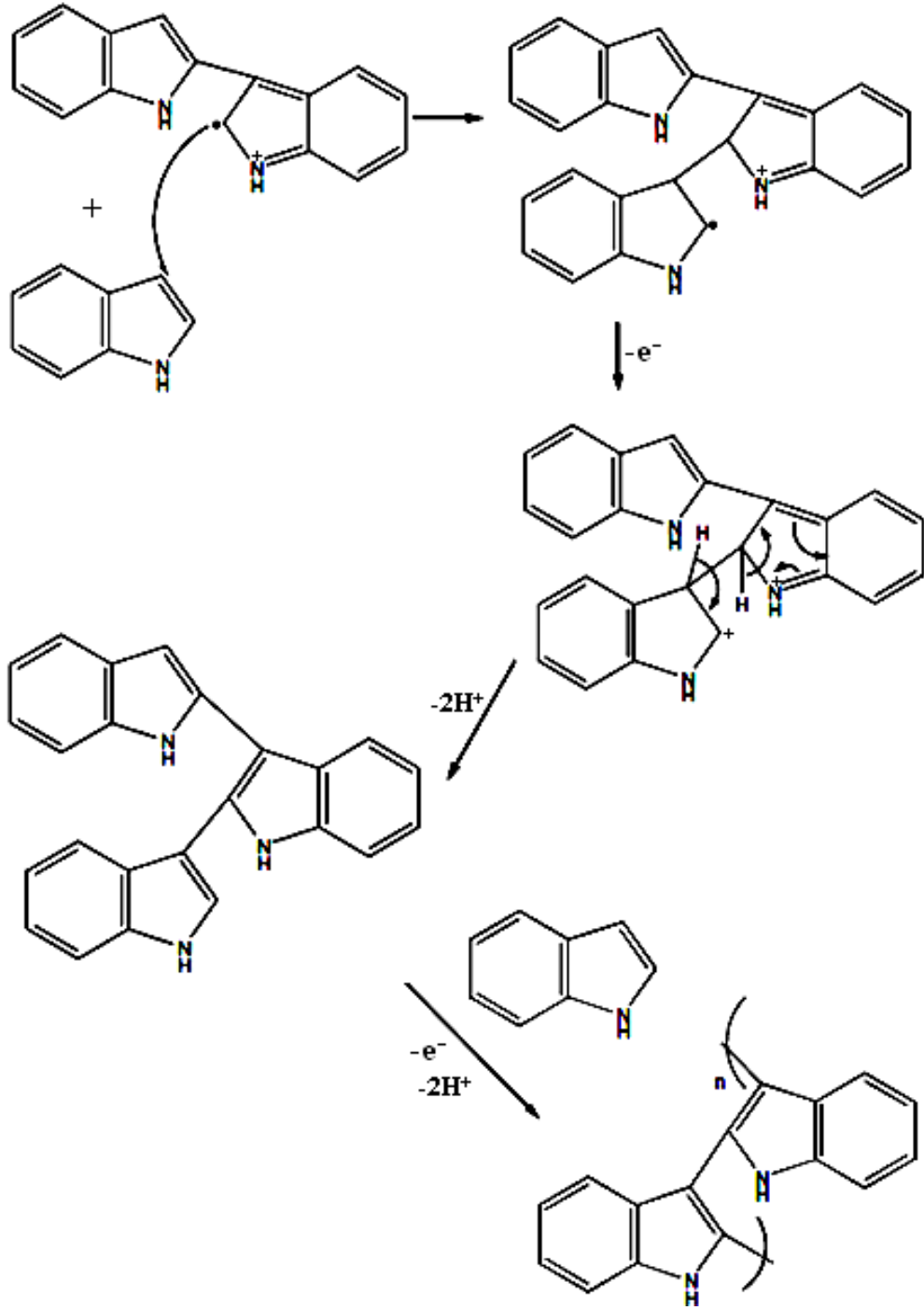
Yurtsever ve ark. (2002), indolün polimerleşme mekanizması üzerine yaptıkları bir çalışmada, polimerleşmenin 2,3 mekanizması ve radikal-radikal katılması yolu ile gerçekleştiğini önermişlerdir [8]. Buna gerekçe olarak radikal monomere atak yaptığında tepkimenin ekzotermik olarak gerçekleştiğini, radikal radikale atak yaptığında ise tepkimenin endotermik olarak gerçekleştiğini göstermişlerdir.

Talbi ve ark. (1998, 1999) yaptıkları çalışmalarda, büyüme reaksiyonunun radikal katyonlarla nötral monomerler arasında olduğunda, polimer zincirindeki monomer bağlantılarının kontrol edilebildiğini, daha düzenli yapıların oluşabileceğini belirtmişlerdir [51, 52]. Buna dayanarak polimerleşmenin radikal-nötral monomer üzerinden yürüdüğünü önermişlerdir. Aynı çalışmalarda, polimerleşmenin sonlanmasının ise aktif merkezlerin birleşerek sönümlenmesi ile meydana geldiğini belirtmişlerdir.

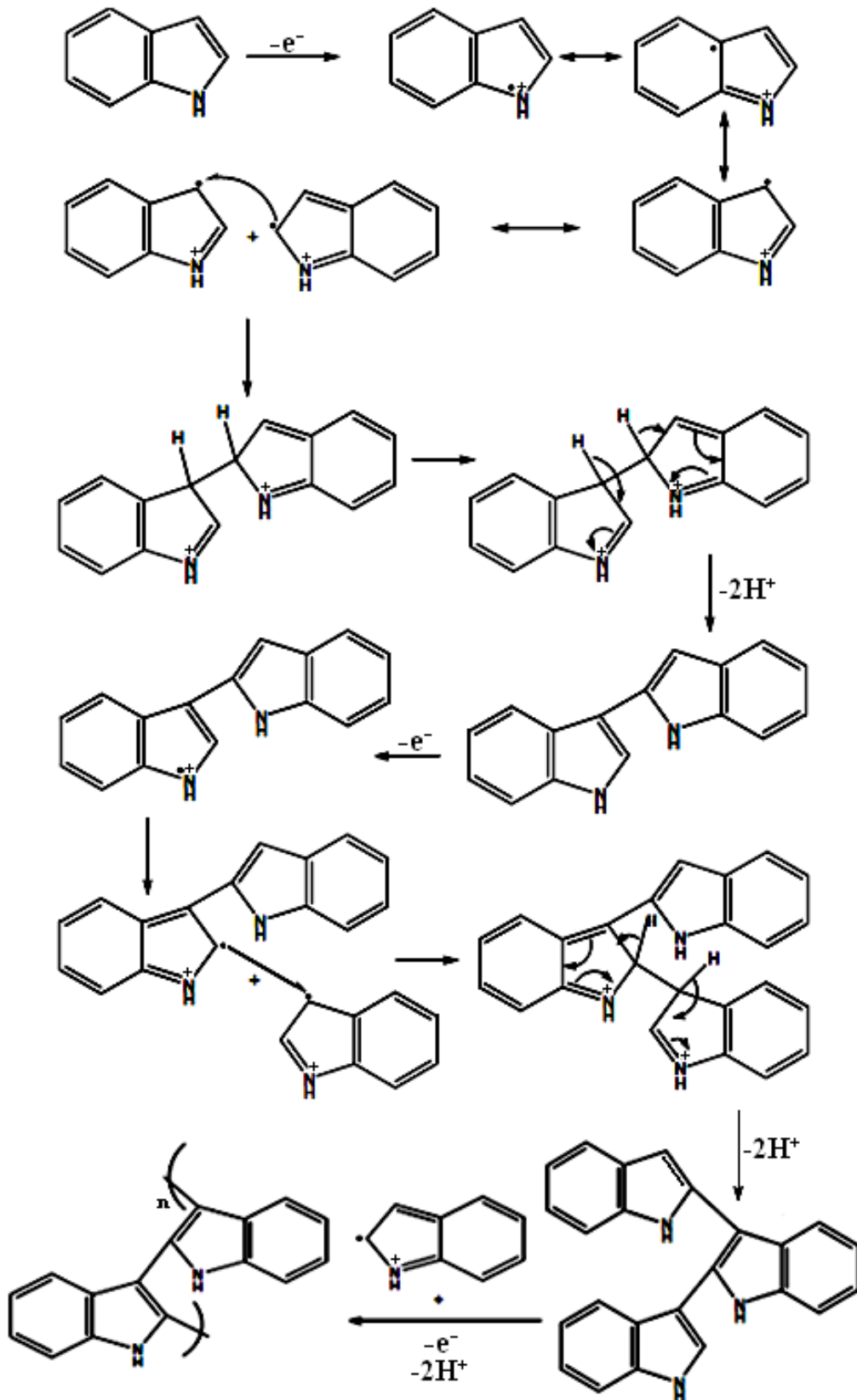
Yapılan çalışmalar ışığında, PIN'in polimerleşmesinin 2,3 mekanizması üzerinden yürüdüğü sonucuna ulaşılmıştır. 2,3 mekanizması iki ayrı şekilde meydana gelebilir. Bunlardan birincisi Şekil 2.7'de gösterildiği gibi radikalın nötral moleküle atak yapması şeklinde, ikincisi ise Şekil 2.8'de gösterildiği gibi radikalın radikalle birleşmesi şeklinde gerçekleşir.



Şekil 2.7. PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması [53]



Şekil 2.7 (Devam). PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması [53]



Şekil 2.8. PIN'in 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-radikal monomer yolu ile polimerleşme mekanizması [53]

2.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları ve Teknolojik Gelişmeler

Bilim insanları, iletken polimerlerin teknoloji dünyasında büyük değişikliklere yol açacağına inanmaktadır. Bu polimerler, daha hafif daha küçük devre elemanları üretiminde kullanılabileceği gibi radara yakalanmayan hayalet uçakların yapımında da kullanılabilecektir. Ayrıca bazı iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri, bu polimerlerin; yazın, güneş ışığı altında karararak *akıllı pencerelerde* kullanımına imkan sağlamaktadır. Askeri sahada ve uzay teknolojisinde kullanılan araçların hafif olması çok önemlidir. Eğer elektronik devreler ve bataryalar polimerlerden yapılabilirse, kullanılan bu araçların ağırlığı yaklaşık %90 oranında azalacaktır. Öyle ki ileride motor blokları alüminyumdan, birçok aksamı sert plastikten ve elektrik devreleri iletken polimerlerden yapılan bir otomobili, tek elle itebilmek mümkün olacaktır.

Günümüzde nanoteknolojiye yönelik çalışmalar hızla sürmekte ancak nanoteknoloji ile yapılan devreleri birbirine, ya da bizim kullanabileceğimiz makro büyüklükteki sistemlere bağlamak, bu alanda çalışanların karşısında temel bir sorun olarak durmaktadır. Şu an kullanılan bakır tellerle böyle bir şeyi yapmaya çalışmak, gemi halatını dikiş iğnesine bağlamaya benzemektedir. Üstelik normal kablo bağlantıları nanoteknolojide kullanılacak boyutlara indirildiğinde iletkenlik özellikleri değişmekte ve kendilerinden beklenen görevi yerine getiremeyebilmektedir. İşte bu noktada iletken polimerlerin önemi ortaya çıkmaktadır. Çünkü iletken polimerler, boyutları küçültülerek kullanıma müsaittir ve küçültüldüklerinde görevlerini aksatmamaktadır.

Kısa bir süre öncesine kadar, hiç kimse elektrikten korunmak için kullanılan bir malzemenin, elektrik iletiminde başrolü oynayabileceğini düşünmemişti. Ancak iletken polimerler artık günlük hayatımızda yer bulmaya başladılar. Literatürde, elektrokromik malzemelerin genellikle indirgenmiş halde mavi ve kırmızı renkte bulundukları belirtilmiştir. Doç. Dr. Gürsel Sönmez'in 'elektrokromik polimerler' alanındaki buluşu bilim dünyasında ilgi toplamış ve araştırma makalesi, İngiliz Kimya Dergisi 'Chemical Communications'ın Kasım (14.11.2005) sayısında kapaktan yer almıştır [54, 55]. Sönmez, temelde 'iletken polimer malzemeler' olarak

da bilinen elektrokromik polimerlerde yeşil rengin keşfi ile daha önce mevcut olan kırmızı ve mavi renklerle birlikte üç ana rengin tamamlanmasını sağlamıştır. Böylece çok küçük voltaj değişimleri ile herbiri aynı rengin 20'nin üzerinde farklı tonunu üretebilen bu üç ana renkteki polimerin uygun şartlarda karıştırılması ile binlerce rengin elde edilmesi mümkün hale gelmiş ve plastik göstergelerin hayata geçmesinin önü açılmıştır.

İletken polimerlerin başlıca kullanım alanları şunlardır:

- Şarj olabilen pil, diyot, transistör, kapasitör yapımında
- pH, gaz sensörlerinde
- Biyosensörlerde
- Elektronik aletlerde
- Fotoelektrokimyasal hücrelerde
- Elektrokromik aletlerde
- İyon seçici elektrot yapımında
- Korozyon inhibitörü olarak
- Elektroeolojik çalışmalarda

2.5.1. PIN'in kullanım alanları

Çeyrek yüzyıl süresince sentezlenmiş iletken polimerler arasında PIN ve türevleri teknolojik gelişmelere açık potansiyel uygulamalarıyla oldukça ilgi çekmektedir.

İyon sensörü

Pandey ve ark. (1999, 2002) tetrabütil amonyum perklorat (TBAP) içeren diklormetan ortamında, indolün Pt elektrot üzerinde elektrokimyasal polimerleşmesiyle bakır (II) iyon sensörü tasarlamıştır [56, 57]. KCl çözeltisinde bekletilerek elde edilen katkılanmamış (undoped) poliindol yapısının Cu (II) iyonlarına karşı oldukça yüksek duyarlılık gösterdiğini ancak kobalt (Co^{++}), çinko (Zn^{++}), cıva (Hg_2^+) ve nikel (Ni^{++}) iyonlarına karşı duyarlılığının çok düşük olduğunu

belirtmiştir. Diğer ticari bakır elektrotlarda cıva, demir ve gümüş iyonlarının varlığı duyarlılığı olumsuz yönde etkilerken, polimer modifiye bu elektrot Cu iyonlarına karşı 8×10^{-6} M düzeyine kadar duyarlılık göstermekte ve 5 aydan fazla bir süre kararlılığını koruyabilmektedir. Elektrotun bakır iyonlarına karşı duyarlılığı mekanik açıdan çok açık olmamakla birlikte, bakır iyonlarının polimer boşluklarına girerek iyi bir dopant olarak davrandığı düşünülmektedir. Bu doping-dedoping olaylarının tersinir bir potansiyometrik cevaba yol açtığı ve seçici cevabın da bakır iyonlarının uygun geometri ve büyüklüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sensör elektrotlara iletken polimer tabakasının katılımıyla iletken polimer/metal ara yüzeyinde kararlı bir potansiyel fark oluşumu sağlanmaktadır. Bu katkılanmış polimerin benzersiz iyonik ve elektronik iletken doğasından kaynaklanmaktadır. Başlangıçta valinomisin ve taç eterler gibi doğal taşıyıcılar konak-konuk ilişkisiyle elektrotlardaki seçiciliği sağlarken zamanla iletken polimer tabanlı sensörler bu ilişkiyi tek başlarına sağlamaya başlamıştır [58, 59]. Örneğin Pandey ve Prakash (1998) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada; Cu iyon sensöründeki yolla hazırlanan elektrot üzerine PVC kaplanırken nötral bir taşıyıcı olan dibenzo-18-ta-6 kullanılmıştır [60]. Pt/PVC elektrot tek başına K^+ iyonlarına karşı seçici olmakla birlikte kararlı durum potansiyelindeki gürültü etkisi ve standart elektrot potansiyelinde keskin dönüşümler gibi problemleri pratik uygulamalarını sınırlamaktadır. Elektronik ve iyonik iletken olan bu maddeler arasına gelişmiş elektroaktif özelliklere sahip PIN iletken polimerinin girmesiyle bu problemler yenilmiş ve K^+ iyonlarına karşı 7×10^{-6} M düzeyinde duyarlı bir iyon seçici elektrot elde edilmiştir. Bu konak-konuk ilişkisi çözeltideki iyonların yüküne, büyüklüğüne ve polimer matriksindeki boşlukların geometrisine bağlıdır.

Gaz sensörü

Gaz sensörleri; belirli gazların varlığında elektriksel direncini değiştiren, yarı iletken organik polimer elementlerden oluşur. Bu sensörler; endüstriyel ortamlardaki gazların, yiyecek-içecek endüstrisinde tat ve kokuda değişime yol açan uçucu bileşenlerin tespitinde, gaz-sıvı kromatografisinde vb kullanıma uygundur.

Persaud ve Pelosi (1986); polipirol, poly-2-kloranilin, poliindol gibi çeşitli iletken polimerlerin Pt elektrot üzerinde elektrolitik çöktürülmesiyle elde ettikleri sensörlerin; amonyak, benzen, bütanol, etanol gibi çeşitli çözücü buharlarına maruz kaldığında elektriksel direncinde meydana gelen değişimleri incelemiştir [61]. PPy'nin Pt elektrot üzerine kuvvetle bağlanarak diğer polimer için uygun bir substrat oluşturma yeteneğinden dolayı önce PPy elektrot hazırlanmış daha sonra bu elektrot üzerine yine elektrokimyasal çöktürme ile bir tabaka da PIN kaplanmıştır. Bu yolla elde ettikleri iki tabakalı sensörün, her bir polimerin tek tabaka halinde kaplanmış halinden daha farklı özelliklere sahip olduğunu bulmuşlardır. Elde edilen sensörler yüksek mekanik dayanım ve birkaç ay boyunca elektriksel kararlılık göstermiş ayrıca test edilen bileşikler tarafından zehir etkisine maruz kalmamıştır. Polimerler çözücü buharlarına, direnç değişimi yoluyla cevap vermektedir. Polimer üzerinde gaz molekülleri adsorplandığında aktif yüzeye elektron verilmekte ya da aktif yüzeyden elektron çekilmektedir ve π elektron yoğunluğundaki bu farktan dolayı elektriksel dirençte değişim meydana gelmektedir. Dirençteki değişimin, bazı durumlarda, polimer molekülünde π elektron sisteminin etkilenmesiyle meydana gelen konformasyonel değişimlerden kaynaklandığı da düşünülmektedir. Polimerin aktif yüzeyindeki kimyasal grupların değişmesiyle oluşan sterik etkiler değişik gazlara karşı seçiciliği sağlamaktadır. Örneğin; PIN kullanılarak elde edilen sensör amonyak ve bütanole karşı dirençte düşme, metanol ve dietil etere karşı ise dirençte yükselme ile cevap vermiştir.

Elde edilen bu sensörler, belirli gazlara karşı tek başlarına kullanılabileceği gibi çeşitli gazları ayırmada birkaç polimerik sensör bir arada ya da alev iyonlaşma dedektörleri, gaz kromatografisi dedektörleriyle birlikte de kullanılabilir. Bu sensörlerin değişik çeşitlerinde iletkenlikteki değişim de izlenmektedir.

Persaud ve ark. (1996) başka bir çalışmalarında, çeşitli 1; 3 ve 1,3 sübstitüe indol türevlerini (1-oktilindol, 3-heksilindol, 3-dodekanil-1-tosilindol vb) sentezlemiş ve bu monomerlerden elektrokimyasal yöntemle elde ettikleri gaz sensörlerinin çeşitli asit ve alkol buharlarına maruz bırakıldığında DC direncindeki değişimi incelemişlerdir [62]. Bu polimer türevlerinin tiyol ve fenol gibi önemli türlere karşı

duyarlılığının yüksek olduğunu bulmuşlardır. Çeşitli fonksiyonel grupların polimere katılımıyla seçicilik sağlanmaktadır.

Piller

İletken polimerlerin elektriksel ve elektrokimyasal özellikleri şarj edilebilir pillerde {Schottky diotları [63], ışık yayan diyotlar (LED: light emitting diode) [64] ve transistörlerde [65]...} kullanımları için oldukça umut vaadedicidir. Bu geliştirilebilir pil sistemi, gelecekte hibrit elektrikli araçlarda da kullanılabilir. Ayrıca ağır metal içermediğinden çevre için de daha az zararlıdır.

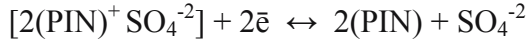
Tourillon ve Garnier (1982) indolün anodik yükseltgenmesiyle sentezledikleri PIN'in elektrokromik özellik gösterdiğini bulmuşlardır [7].

Geleneksel metal oksit elektrotlarla karşılaştırıldığında; Li, Na, Mg, Zn gibi bir negatif elektrot ve pozitif elektrot olarak da iletken polimer kullanıldığında geleneksel pillere oranla kararlılık sağlandığı görülmüştür. Pandey ve Prakash (1998), Zn/ZnSO₄/PIN'den oluşan pillerini nötral bir elektrolit çözeltisinde denemişlerdir [66]. Pil reaksiyonu dopant anyonlarının doping-dedopingiyle yürümektedir. Dopant anyonları büyük ve hareketlilikleri düşüktür dolayısıyla bu pil zayıf şarj-deşarj performansına sahiptir.

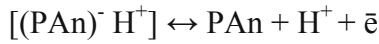
Cai ve ark. (2004, 2006), kimyasal yöntemle sentezledikleri poli(5-nitroindol)'ün anot, polianilinin katot maddesi (n-doped PAn) olarak kullanıldığı sülfürik asit elektrolit çözeltisinde; yüksek geri dönüşümle yüksek elektromotif (elektrik akımı sağlayan) kuvvete sahip (1.3V) ve hızlı şarj-deşarj özelliği gösteren polimer şarj edilebilir pil geliştirmişlerdir (Şekil 2.9) [67, 68]. Bu hızlı şarj-deşarj özelliğinin polimerik bileşenin yük taşıyıcı olarak kullandığı protonların küçük boyutları nedeniyle hareketliliğinin yüksek olmasından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Bu esnada sülfürik asit iyonlarının da doping-dedoping olayı gerçekleşmekte ancak protonların hareketliliğinin yüksek olması nedeniyle proton adsorpsiyonu ve desorpsiyonuna dayalı olan ikinci yol daha baskın olmaktadır.

Şarj-deşarj prosesi aşağıdaki şekilde olmaktadır:

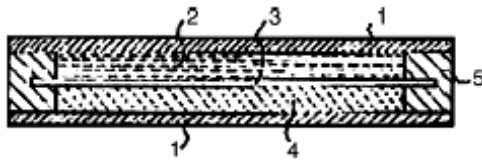
Anotta:



Katotta:



Toplam reaksiyon:



Şekil 2.9. İletken polimerlerin aktif madde olarak kullanıldığı pilin şematik görünümü: 1) toplayıcı, 2) poli(5-nitroindol), 3) ayırıcı, 4) PAn, 5) conta [68]

Bu tip bir pil hazırlanırken elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme reaksiyonu gösteren polimer tozu (polianilin, polipirol, politiyofen, poliindol vb), iletkenliğe yardım eden bir toz (asetilen siyahı, grafit, Ti, Sn veya In oksitleri, paslanmaz çelik gibi metal tozları vb) ile karıştırılır ve karışım ısı yolla basınç uygulanarak sıkıştırılır. Polimer ve iletkenliğe yardımcı olan maddenin birbiri içersine sokulabilmesi için sıcaklık polimerin camsı geçiş sıcaklığının ya da erime sıcaklığının üstünde olmalıdır. Böylece kırık, çatlak oluşumuna izin vermeden kalın filmlere sahip elektrotlar elde edilir. Bunun yanında; kolayca, istenilen kalınlıkta, tek düze filmler elde edilmiş olur. Ayrıca ısıyla sıkıştırılmış bu tabaka birim hacimde enerji yoğunluğunun artmasına sebep olur.

Korozyonu önleme

Korozyon, elektrokimyasal bir olaydır ve elektrik akımının etkisiyle olur. İç yüzeylerde akım olmadığında, uygun çevre sağlanarak korozyon azaltılabilir. Korozyon iki reaksiyon içerir: Anodik yarı hücre ve katodik yarı hücre, korozyon hücresini oluşturur. En iyi korozyon koruması, çevresinden metali ayıran bir bariyer yapmaktır. Korozyon öncelikle, inhibitörlerin kullanımını veya katodik korumayı

içeren, farklı tekniklerle korozyon kontrolünün çalışıldığı demir endüstrilerinde önemlidir. En etkili ve verimli inhibitörler, π -bağlarına sahip olan organik bileşiklerdir. İnhibitör olarak bir organik bileşiğin verimliliği metal yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon özelliklerine bağlıdır. Bu materyallerin adsorpsiyonu inhibitör olarak kullanılacak moleküllerin yapısı içerisinde $-NH$, $-N=N$, CHO , $R-OH$, $R-C=C-R$ vb fonksiyonel grupların girmesinden etkilenir.

Bir çalışmada, PIN'in yumuşak çelik üzerine elektrokimyasal yolla kaplanması sonucu, yumuşak çeliğin deniz suyuna uzun süre dayanabildiği görülmüştür [69]. Önce çelik üzerine çok ince bir PPy tabakası kaplanmıştır. Bu tabaka monomer yükseltgenmesi için yeterli iletkenlik sağlayacak ve yumuşak çeliğin bozunmasını engelleyebilecek birincil bir kaplamadır. Bu çok ince PPy tabakası yumuşak çelik korozyonunda kesin bir koruma etkisi sağlayacağı için, PIN kaplı PPy sistemi (PPy/PIN) çoklu tabaka olarak adlandırılabilir.

PIN'in korozyon inhibitörü olarak kullanıldığı bir başka çalışmada, nikel kaplı yumuşak çelik üzerine, elektrokimyasal polimerleşme ile PIN kaplanmıştır [70]. Kaplanan PIN'in çok yapışkan bir yapıda olup düşük geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. Sadece Ni kaplı elektrot ve Ni/PIN kaplı elektrotların korozyon testlerinde, yumuşak çelik için kullanım sınırlarında PIN kaplı elektrotun daha iyi koruma özelliğine sahip olduğu belirtilmiştir.

Elektroreolojik çalışmalar

Maddenin akış ve deformasyonunu inceleyen bilim dalına *reoloji* denir. *Elektroreoloji* (ER) ise elektrik alan kuvveti (E) etkisi altında bir akışkanın, akış özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelendiği bilim dalıdır. ER etki olarak bilinen bu etki, birkaç milisaniye içerisinde ya sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç ya da sıvının katımsı bir hal alması şeklinde kendisini gösterir. Bu davranışları gösteren sıvı veya dispersiyon sistemleri *elektroreolojik akışkan* (ERA) olarak adlandırılır.

ERA'lar, E ile reolojik özelliklerin (viskozite, gerilim verimi, kayma modülü vb) kontrol edilebilmesi ve elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştürebilmesi nedeniyle hareketli cihazlarda kullanılabilen akıllı malzemelerdir [71, 72].

İletken polimer ve kompozitlerinin tanecik boyutları küçültülüp, çeşitli çözücüler kullanılarak elektoreolojik süspansiyonları hazırlanır. ERA'lar; mekanik özellikleri, geniş bir aralıkta kolayca kontrol edilebildiği için, çeşitli endüstriyel alanlarda elektriksel ve mekanik ara birimler olarak kullanılabilirler. Örneğin, otomotiv endüstrisinde debriyaj, fren ve titreşim sönümleyen sistemlerde, robotların kol eklemleri ve ellerinde, ayrıca askeri amaçla da kullanılabileceği rapor edilmektedir [73, 74].

Bir çalışmada, poliindol/organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit (PIN/O-MMT) nanokompozitinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen malzemenin ER aktif özellik gösterdiği ancak yapısındaki PIN'in iletkenliğinin fazla olmasından dolayı endüstriyel uygulamalar için eşik değer olan 10 kPa kayma gerilimi değerine ulaşamadığı, ancak nanokompozitin çökeltme kararlılığının yüksek çıkmasının ve viskoelastik deformasyon göstermesinin birer avantaj olduğu belirtilmiştir [75].

2.6. Poli(vinil klorür)

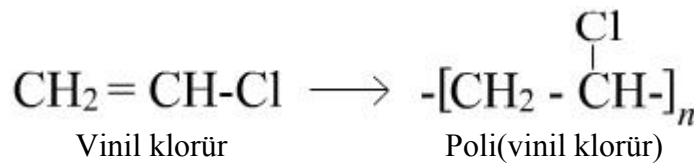
2.6.1. Özellikleri

- Poli(vinil klorür) (PVC) amorf plastiklerin başında gelir. Ticari PVC %5 oranında küçük ve düzgün olmayan kristaller içerir. Kristallerin boyut ve mükemmelliğindeki artış, PVC'nin erime noktasında ve camsı geçiş sıcaklığında yükselişe neden olur. Kristalin yapının artmasıyla kırılgenlik da artar.
- Beyaz veya açık sarı renkli toz polimerdir.
- Normal PVC %53-55 klor içerir.

- Kesin bir erime sıcaklığı yerine camsı geçiş sıcaklığı vardır ve bu sıcaklık polimerleşme yöntemine göre değişmekle birlikte 65-85°C arasındadır. Yaklaşık olarak 80°C’da yumuşar. İleri derecede plastikleştirici katılmış PVC lastiğimsi kıvamdadır [76]. Isıtıldığında klorlanmış hidrokarbonlar tarafından çözünür.
- Halojen içerdiğinden dolayı yanmaya karşı dirençlidir. Açık alevle temasa geldiğinde yanmamaktadır.
- Asitlerin ve bazların etkisine karşı dayanıklıdır. Su, alkol ve benzin PVC’ye hiçbir etki göstermez.
- Yüksek elektroliz özelliğine sahip ve yanmayan bir polimerdir. PVC 140°C’da yavaş yavaş, 170°C’da ise kolaylıkla HCl ayrılmasıyla parçalanır ve polimerde çift bağ meydana gelir. Bu nedenle polimere stabilizatörler katılır [77].
- Direkt olarak ısıya maruz kaldığında hidrojen klorür (HCl) açığa çıkar ve PVC rengine sararmalar meydana gelir. Bozunma derecesine bağlı olarak PVC rengine sırası ile sararma, kızıllaşma, kahverengi ve siyah renkler görülür. Bununla birlikte ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişimler olur.

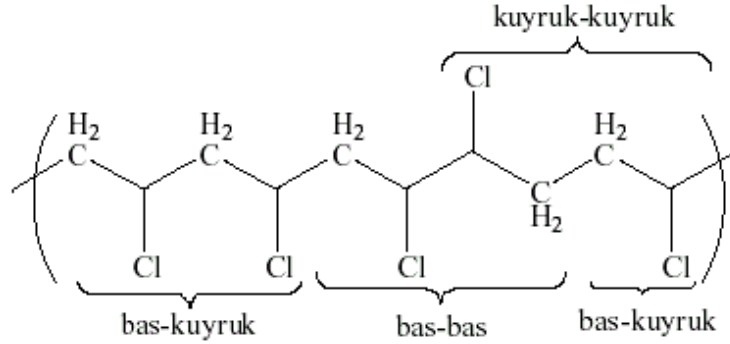
2.6.2. Üretim yöntemleri

Vinil klorür monomeri, PVC’nin hammaddesidir. Normal şartlar altında renksiz bir gazdır. Basınç altında sıvı olarak depolanır [76].



Vinilklorürün polimerleşmesi, bir kaç izomerik yapı ile yapısal hatalara sahip makromoleküller verir (Şekil 2.10). Bir vinil klorür monomeri polimer zincirine baş-baş veya baş kuyruk şeklinde katılır. PVC’nin yapısını aydınlatma çalışmaları, zincire katılımın genelde baş-kuyruk ilavesi şeklinde olduğunu göstermiştir. Bazen bir monomerin büyüyen zincire eklenmesi sırasında polimer yapısında hatalara yol açan yan reaksiyonlar da olur veya benzer hatalar safsızlıklar sebebiyle de ortaya çıkabilir.

PVC'deki yapısal hatalar polimerin rengini ve ısı kararlılığını, kristallliğini, işleme davranışını ve son ürünün mekanik özelliklerini etkiler.



Şekil 2.10. PVC'deki yapı izomerliğinin gösterimi [77]

PVC üretiminde, ticari olarak 5 polimerleşme prosesi kullanılmaktadır. Bu prosesler: Süspansiyon, emülsiyon, kütle, çözelti, mikrosüspansiyon polimerleşmesi prosesleridir.

2.6.3. Kullanım alanları

PVC'nin 3 tür işleme yöntemi vardır. Bunlar: Ekstrüzyon, kalenderleme (şerit ve levha haline getirme) ve kalıplamadır. Bu işleme yöntemleri kullanılarak PVC'nin birçok alanda uygulamaları gerçekleştirilir.

Çevre ile ilgili baskılara ve yeni alternatif polimerlere rağmen PVC sektörü pazardaki payını korumaya devam etmektedir. PVC ürünlerinin kullanım alanlarına göre payı Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. PVC'nin kullanım alanları

Kullanım Alanları	Kullanım payı (%)
İnşaat	59
Tüketim malları	9
Elektrikli aletler	7
Ambalaj	7
Ev aletleri	5
Otomotiv	5
Muhtelif	8

PVC hava şartlarına olan yüksek dayanıklılığı, kolay işlenebilmesi, metal yüzeye yapışma özelliğinin yüksek olması ve iyi elektriksel özelliklerinin bulunması nedeni ile kablo imalatında geniş yer almıştır. Şu anda ülkemizde yapılan alçak gerilim kablolarının tamamına yakın kısmı PVC den imal edilmektedir.

PVC'nin sert ve esnek olarak iki çeşit kullanım alanı vardır. Sert PVC daha çok boru, pencere profili, duvar kaplamaları vb alanlarda kullanılır. Bunlar hava şartlarına dayanıklı, mukavemeti yüksek ve kendi kendine yanmazlık özelliklerine sahiptirler. Yumuşak veya esnek PVC türleri ise daha çok kablo sanayii, yer döşemeleri, oyuncak ve eldiven yapımında kullanılmaktadır [77]. Ayrıca plak, ayakkabı tabanı, PVC kaplı kumaş, suni deri, hortum, çanta, PVC kaplı duvar kağıtları yapımında da kullanılmaktadır. PVC özellikle uzun ömürlü ürünlerin (20-50 yıl) söz konusu olduğu sanayi dallarında kullanılmaktadır. Bu özelliği sayesinde yapı sektöründe tercih edilmektedir. Tünel inşaatlarında kullanılan PVC esaslı yalıtım membranları ile yüzyıla kadar varan kullanım süreleri amaçlanmaktadır.

2.7. Kompozit Malzemeler

Teknolojinin gelişimi, son yüzyılda bilgisayarların da devreye girmesiyle beraber büyük bir ivme kazanmıştır. Doğadan elde ettiğimiz malzemelerin sınırlı olmasından dolayı, özellikleri bu büyük gelişime ayak uyduramamış, bilim insanları çağın yenilikleri ile birlikte bilimin gelişmesi paralelinde ekonomik, yüksek mukavemetli ve hafif malzemeleri imal etme yolunu seçmişlerdir. Bu şekilde kompozit malzemeler imalat sanayiinde ve yeni teknoloji ürünlerinde çok önemli bir rolü üstlenmiştir.

Genel bir tanım yapacak olursak; kompozit malzeme, kimyasal bileşenleri farklı birbiri içerisinde pratik olarak çözünmeyen iki veya daha fazla malzemenin kullanım yerindeki aranan özellikleri verebilecek daha uygun malzeme oluşumu için makro seviyede birleştirilmesi sonucu meydana gelen malzemelerdir.

Kompozit malzemelerin kullanılmasındaki bir diğer önemli nokta da ekonomiktir. Kimya endüstrisinde çeşitli reaktif veya çözeltilerin depolanmasında, taşınmasında çözeltilere karşı inert davranan, reaksiyon vermeyen malzemelerin seçilmesi gerekir. Bu iş için en uygun malzemeler paslanmaz çelikler ve plastiklerdir. Tamamen plastik bir malzeme mukavemetsiz, tamamen paslanmaz çelikten yapı ise çok pahalıdır. Paslanmaz çeliğe göre çok daha ucuz olan düşük karbonlu çeliğin kimyasal maddeyle temas yüzeyinin plastik malzeme ile kaplanması hem yüksek mukavemetli hem de ucuz bir çözüm olacaktır [78].

Kompozit malzeme kullanımı ile iyileştirilebilecek özellikler:

- 1) Mukavemet
- 2) Korozyon direnci
- 3) Aşınma direnci
- 4) Görünüm güzelliği
- 5) Ağırlık
- 6) Yorulma ömrü
- 7) İmalat kolaylığı
- 8) Akustik izolasyon
- 9) Isıya dayanıklılık
- 10) Isı izolasyonu

Yukarıda sayılan bu özelliklerin hepsi aynı anda sağlanamaz. Kullanım yerine göre gereken özellikleri sağlayan uygun kompozit malzeme seçimi ve üretimi yapılır.

Bu tez çalışmasında, PIN'in zayıf olan fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirebilmek ve böylece kullanım alanlarını genişletebilmek amacıyla PVC ile değişik kütle yüzdelerinde bir seri kompozitleri hazırlandı.

3. MATERYAL VE METOT

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

3.1.1. Kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Temin Edilen Üretici Firma
İndol ($M_A=117,15$ g/mol, $\geq$ %99 saflıkta)	Merck
Demir (III) klorür (susuz, $M_A=162,21$ g/mol, $\geq$ %98 saflıkta)	Merck
Poli(vinil klorür) (M_w : 80 700, M_n : 39 600)	Aldrich
Kloroform ($d=1,479-1,489$ g/mL, $\geq$ %99 saflıkta)	Riedel-de Haën
Etanol ($d=0,79$ g/mL, susuz)	Carlo Erba
Metanol ($d=0,791$ g/mL, %99 saflıkta)	Lab-Scan
Dimetil sülfoksit ($d=1,101$ g/mL, %99,9 saflıkta)	DOP
Aseton ($d=0,790$ g/mL, %99 saflıkta)	Merck
Dimetilformamit ($d=0,944$ g/mL, $>$ %99,8 saflıkta)	Carlo Erba
Benzen ($d=0,878-0,879$ g/mL, $>$ %99,5 saflıkta)	Merck
1,4-dioksan ($d=1,032-1,033$ g/mL, $>$ %99 saflıkta)	Merck
Asetonitril ($d=0,786$ g/mL, %99,5 saflıkta)	Carlo Erba
Etil asetat ($d=0,901$ g/mL, %99 saflıkta)	Lab-Scan
Karbon tetraklorür ($d=1,594$ g/mL, %99,95 saflıkta)	Kimetsan
HCl ($d=1,19$ g/mL, %37'lik)	Emir Kimya
Tetrahidrofuran ($d=0,887-0,889$ g/mL, $\geq$ %99 saflıkta)	Merck
1,1,2,2-tetraklor etan ($d=1,586$ g/mL, %98 saflıkta)	BDH Chemicals
Potasyum tiyosiyanat ($M_A=97,18$ g/mol, %98 saflıkta)	Merck

3.1.2. Aletler cihazlar ve teknikler

Vakum etüvü

Sentezlenen polimer, kompozitler ve hazırlanan filmler, 150 mbar'a kadar inebilen Heraeus D-6450 Hanau Model vakum etüvünde kurutuldu.

Dijital kumpas

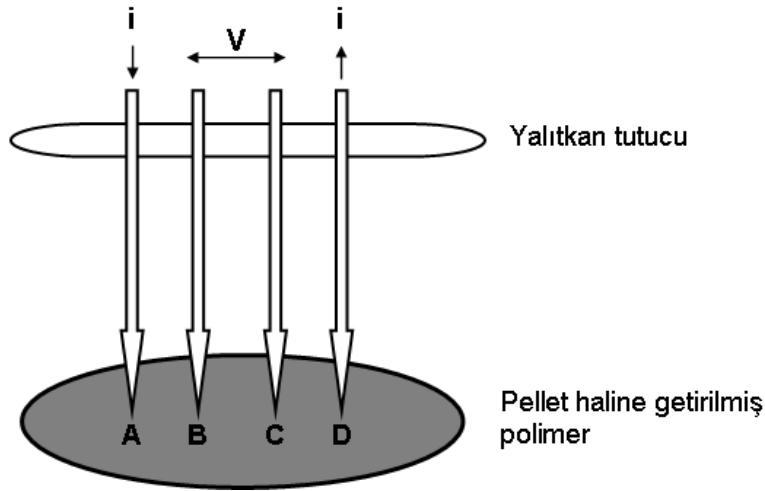
İletkenlik ve yoğunluk ölçümleri için pellet haline getirilen homopolimer ve kompozitlerin kalınlıkları Mitutoyo marka dijital kumpas ile ölçüldü.

Çözünürlük testi

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

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

Pellet haline getirilen homopolimer ve kompozitlerin iletkenlik ölçümleri; doğru (DC) veya alternatif akım (AC) kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile gerçekleştirilebilir. DC ölçümlerinde net yük 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 de akım ölçülür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü [33]

Polimerin iletkenliği Eş.3.1 ile hesaplanabilir [33]:

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

Bu eşitlikte;

σ : İletkenlik (Scm^{-1})

d: Numunenin kalınlığı

i: Numuneden geçen akım

V: Polimere uygulanan potansiyeldir.

Sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin iletkenlikleri dört nokta tekniği kullanılarak ölçüldü. Sentezlenen polimer numuneleri 0,065 g standart kütlede alınarak tartıldı ve 3 ton/cm² basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında pelletler haline getirildi. Daha sonra numunelerin kalınlıkları dijital kumpasla ölçüldü. Bu şekilde hazırlanan numunelerin DC iletkenlikleri prop aralığı 1 mm, prop çapı 0,1 mm olan PC CARD 1716, PCLD 8710 model, bilgisayar destekli dört nokta iletkenlik ölçer cihazı ile oda sıcaklığında ölçüldü.

Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri de dört nokta tekniği kullanılarak yapıldı. Pelletlerin yerleştirildiği numune hücresi 0-50°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.

Gouy terazisi

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

$$X_g = \frac{C.l.(R-R_0)}{m.10^9} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte,

X_g : gram manyetik duyarlılık,

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

R_0 : boş tüpün hassaslık değeri,

R: numune ile dolu tüpün hassaslık değeri,

l: numunenin tüp içerisindeki boyu,

m: numunenin kütlesini ifade etmektedir.

Yoğunluk ölçümleri

Sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin yoğunlukları; polimerlerin kütleleri ve hacimleri belirlenerek hesaplandı. Sentezlenen polimer numuneleri 0,065 g standart kütlede tartıldı ve 5 ton/cm² basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında pelletler haline getirildi. Pellet haline getirilen homopolimer ve kompozitlerin kalınlıkları (h) dijital kumpas ile ölçüldü. Silindirin hacmini veren $V = \pi \times r^2 \times h$ formülünden pelletlerin hacmi g/cm³ cinsinden hesaplandı. Pelletler tartılarak kütleleri belirlendi. $d = m/V$ formülü kullanılarak polimerlerin yoğunlukları hesaplandı.

Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

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

Ultraviyole-görünür bölge (UV-GB) spektrometresi

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

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

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

Elementel analiz cihazı

PIN ve PVC homopolimerleri ile PVC/PIN kompozitlerinin %C, %H ve %N içerikleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarda, LECO CHNS-932 model elementel analiz cihazı ile tayin edildi. CHN analizinde yüksek sıcaklıkta (1000°C, 185 saniye) yakma yoluyla örnekteki element yüzdeleri saptandı.

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

Örneklerdeki demir miktarı, Perkin Elmer marka ICP-OES 5300 DV ile tayin edildi. Örnekler öncelikle Berghoff speedvawe mws-3⁺ marka temassız sıcaklık ve basınç kontrollü numune parçalama sisteminde çözüldü. Bu işlem için 75 mg lık iki ayrı örnek tartıldı. Her bir örneğın üzerine 1,5 mL %65'lik HNO₃ ve 1,5 mL %95-97'lik H₂SO₄ ilave edildi. Bu ilavelerden sonra 20 dakika beklendi ve çözme işlemi

gerçekleştirildi. Çözünen örneklerin hacmi saf su ile 10 mL'ye tamamlanarak demir analizi yapıldı.

X-ışını toz difraksiyon cihazı (XRD)

Toz halindeki PIN, PVC ve kompozitlerin XRD spektrumları Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü SNTG (Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji Grubu) Laboratuvarında, dalga boyu 1,54018 Å olan Cu K_α radyasyonu ile, 0,02°/dakika tarama hızında, 10-60° aralığında Rigaku D-Max B X-ışını toz difraksiyon cihazı ile alındı.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Palladyum kaplanmış PVC ve kompozit filmlerinin yüzey fotoğrafları değişik büyütme oranlarında, JEOL JSM 6060 LV model SEM cihazı ile, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde; altın/palladyum kaplanmış PIN, PVC ve kompozitlerin yüzey fotoğrafları ODTÜ Merkezi Laboratuvar'da QUANTA 400F model SEM cihazı ile alındı.

Sürünme Test Cihazı

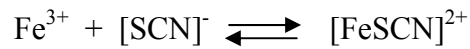
PVC ve düzgün, dayanıklı bir film halinde elde edilebilen kompozitlerin germe-çekme analizleri ODTÜ Merkezi Laboratuvar'da, oda sıcaklığında, Instron 3367 model sürünme test cihazı ile yapıldı. Bu amaçla 1,5 cm x 4 cm boyutunda kesilen filmlerin kalınlıkları dijital kumpasla ölçüldü. İki çene arası mesafe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

3.2. Poliindol Sentezi

PIN sentezinde, yükseltgen olarak FeCl_3 , çözücü olarak kloroform kullanıldı. $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 2/3 olacak şekilde 1,82 g ($1,55 \times 10^{-2}$ mol) indol ve 3,78 g ($2,33 \times 10^{-2}$ mol) FeCl_3 alındı. Önce FeCl_3 üç boyunlu balona konulup üzerine 18 mL kloroform ilave edildi ve $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra 10 mL kloroform içerisinde çözünmüş olan indol çözeltisi damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. İndol çözeltisi ilavesi bittikten sonra 30 dakika, buz banyosunda, ortam sıcaklığı 10-15°C aralığında tutularak, karışma sağlandı. 30 dakika sonunda $\text{N}_{2(g)}$ kapatılarak 5 saat boyunca aynı şartlarda, karıştırma işlemine devam edildi.

Elde edilen PIN, gouch krozesinde, su trompuyla, önce kloroform ile daha sonra 90°C daki sıcak su ile yıkandı. Ürün süzüntüsü berrak oluncaya dek yıkama işlemine devam edildi. Yıkama esnasında reaksiyona girmemiş olan indol monomerini uzaklaştırmak amacıyla kloroform kullanıldı. Bunun yanında FeCl_3 de suda iyi çözündüğü için su kullanılarak uzaklaştırıldı. Süzüntüdeki FeCl_3 varlığı KSCN ile test edildi ve $[\text{FeSCN}]^{2+}$ (Demir-3-tiyosiyanat) kompleksinin kırmızı rengi görülmeyinceye kadar yıkama sürdürüldü.

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



Elde edilen ürün vakum etüvünde, 70°C'da 24 saat kurutuldu. Daha sonra havanda dövülüp bir gece daha 70°C'daki etüvde bekletildi. Bu işlemler sonucunda; %78 verimle, koyu haki yeşil renkte PIN elde edildi.

3.3. Poli(vinil klorür) / Poliindol (PVC/PIN) Kompozitlerinin Sentezi

PVC/PIN iletken kompozitlerinin sentezinde, yükseltgen olarak FeCl_3 , çözücü olarak kloroform kullanıldı. Kompozitlerde de, homopolimerde olduğu gibi $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 2/3 olarak alındı. 5 farklı yüzdede PIN içeren kompozitler sentezlendi. Öncelikle her bir yüzdeden 4 g hazırlamak üzere hesaplamalar yapıldı. Çizelge 3.2’de sentezlerde kullanılan PVC, FeCl_3 , indol miktarları ve elde edilen kompozitlerin yüzde PIN içerikleri görülmektedir.

Kompozitlerin sentezinde önce PVC ve FeCl_3 tartılarak üç boyunlu balona konuldu, üzerlerine kloroform ilave edilerek 1 saat karıştırıldı. Ardından kloroformda çözülerek hazırlanmış olan indol çözeltisi damlatma hunisiyle damla damla karışıma ilave edildi. İndol çözeltisi ilavesi bittikten sonra 5 saat karıştırma sürdürüldü. Tüm sentez, buz banyosunda, ortam sıcaklığı $10\text{-}15^\circ\text{C}$ aralığında tutularak, $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde gerçekleştirildi. Ardından homopolimerde olduğu gibi süzme, yıkama ve kurutma işlemleri gerçekleştirildi. Kompozitin gerçek (deneysel) PIN içeriği (% , m/m) gravimetrik olarak tayin edildi.

Çizelge 3.2. Kompozitlerin sentezinde kullanılan PVC, FeCl_3 , indol miktarları ve elde edilen kompozitlerin yüzde PIN içeriği

Kompozitin PIN içeriği (% , m/m)	Kullanılan PVC miktarı (g)	Kullanılan FeCl_3 miktarı		Kullanılan indol miktarı	
		(g)	(mol x 10^2)	(g)	(mol x 10^2)
10	3,60	1,06	0,66	0,51	0,44
23	2,80	3,19	1,97	1,54	1,31
49	2,00	5,32	3,28	2,56	2,19
71	1,20	7,46	4,60	3,59	3,06
91	0,40	9,59	5,91	4,61	3,94

3.4. Çözünürlük Testleri

Sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin çözünürlük testleri, oda sıcaklığında ve çözücülerin kendi kaynama sıcaklıklarında çeşitli organik ve inorganik çözücüler kullanılarak gerçekleştirildi.

Kullanılan çözücülerin özellikleri Bölüm 3.1.1’de verildi (Bkz. Çizelge 3.1). Çözünürlük testlerinin sonuçları Çizelge 3.3’te verildi.

PIN’in ve PVC/PIN kompozitlerinin aseton, etanol, benzen vb genel çözücülerdeki çözünürlüklerinin oldukça düşük olduğu görüldü. DMF ve DMSO gibi polar çözücülerdeki çözünürlükleri ise nispeten daha yüksek bulundu. Ayrıca kompozitlerin içerdiği PIN miktarı arttıkça çözünürlüğünün azaldığı görüldü. Çizelgede çözünürlükler artan çözünürlüklerine göre; -, δ^- , δ , δ^+ ve + ile gösterildi.

Çizelge 3.3. İndolün, PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin çözünürlükleri

Çözücü		İndol	PIN	PVC	PVC/PIN
Etanol	Oda Sıc.	+	δ	-	δ
	K.N.	+	δ	-	δ
Etilasetat	Oda Sıc.	+	δ -	δ -	-
	K.N.	+	δ	δ	-
Aseton	Oda Sıc.	+	-	δ -	δ -
	K.N.	+	-	δ	δ
Metanol	Oda Sıc.	+	δ	-	δ
	K.N.	+	δ	-	δ
Asetonitril	Oda Sıc.	+	-	-	-
	K.N.	+	-	-	-
Su	Oda Sıc.	-	-	-	-
	K.N.	+	-	-	-
CCl ₄	Oda Sıc.	+	δ	-	-
	K.N.	+	δ	-	-
Benzen	Oda Sıc.	+	-	-	-
	K.N.	+	δ -	-	δ -
HCl	Oda Sıc.	-	-	-	-
	K.N.	δ	-	-	-
Kloroform	Oda Sıc.	+	δ	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ	δ
THF	Oda Sıc.	+	-	+	-
	K.N.	+	δ -	+	δ
DMF	Oda Sıc.	+	δ	+	δ
	K.N.	+	δ	+	δ +
DMSO	Oda Sıc.	+	δ	-	δ
	K.N.	+	δ	δ	δ
1,1,2,2-tetraklor etan	Oda Sıc.	+	δ	δ	δ
	K.N.	+	δ	+	δ
1,4-dioksan	Oda Sıc.	+	-	δ	-
	K.N.	+	δ -	+	δ

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

3.5. PVC ve PVC/PIN Kompozit Filmlerinin Hazırlanması

Çözünürlük testlerinden elde edilen veriler ışığında PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin film dökme çalışmaları gerçekleştirildi. Kompozitlerin çözünürlüğünün yüksek olduğu çözücüler bir araya getirilerek daha kuvvetli bir çözücü karışımı elde edildi. Bu amaçla her bir kompozitten 0,8 g alınarak üzerlerine 7 mL DMSO, 7 mL 1,1,2,2-tetraklor etan ve 14 mL DMF içeren çözücü karışımı eklendi. Sıcak su banyosunda, geri soğutucu altında 1,5 saat karıştırılarak çözme işlemi gerçekleştirildi. Bu esnada sistemin sıcaklığının 70-80°C arasında kalması sağlandı. Çözünen kompozitler 8 cm çapında petri kaplarına dökülerek kontrollü olarak buharlaştırma işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen filmler önce oda sıcaklığında daha sonra 70°C'daki vakum etüvünde 24 saat kurutuldu.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. PIN'in ve PVC/PIN Kompozitlerinin Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Tayini Sonuçları

Sentezlenen PIN ve kompozitlerin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir:

Çizelge 4.1. PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri

Kompozit, Polimer	PIN'in polimerleşme verimi (% , m/m)	İletkenlik ($S\ cm^{-1}$)	Kütle Manyetik Duyarlılık ($X_g, cm/g$) $\times 10^7$	Yoğunluk (g/cm^3)
PVC/PIN(%10)	77	$1,0 \times 10^{-5}$	-2,10	1,20
PVC/PIN(%23)	55	$3,0 \times 10^{-5}$	0,36	1,19
PVC/PIN(%49)	75	$9,6 \times 10^{-5}$	9,40	1,19
PVC/PIN(%71)	83	$1,1 \times 10^{-4}$	0,79	1,18
PVC/PIN(%91)	85	$1,3 \times 10^{-4}$	-1,50	1,18
PIN	78	$2,1 \times 10^{-4}$	18,00	1,15

Kimyasal yöntemle susuz ortamda $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 2/3 alınarak sentezlenen PIN'in oda sıcaklığında $2,1 \times 10^{-4}\ S\ cm^{-1}$ iletkenliğe sahip olduğu görüldü. Çizelge 4.1’de PIN'in kütlece %78 verimle elde edildiği ve yoğunluğunun $1,15\ g/cm^3$ olarak bulunduğu görülmektedir.

PIN üzerine yapılan bazı çalışmalarda, kimyasal yöntemle $FeCl_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $CuCl_2$ gibi dopantlarla, değişen monomer/yükseltgen oranları (1:1, 1:5) kullanılarak, sulu

veya susuz ortamlarda, çeşitli organik çözücüler içinde (CH_3CN , CH_2Cl_2 , CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve CH_3OH), -7°C ile 25°C aralığındaki sıcaklıklarda, 4-24 saat aralığındaki sürelerde polimerleşme ile %11-90 aralığında verimlerle PIN elde edilmiştir [46, 60]. Yapılan çalışmalarda elde edilen PIN'lerin iletkenlikleri 10^{-1} - 10^{-4} Scm^{-1} aralığında bulunmuştur. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda; sentezlenen PIN'in iletkenliğinin, literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

Duic ve ark. (1994) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, diğer tüm koşulların aynı olduğu polianilin sentezi H_2SO_4 , HNO_3 , HCl and HClO_4 çözücülerıyla gerçekleştirilmiş ve iletkenlikleri sırasıyla $8,3 \text{ Scm}^{-1}$; $3,4 \text{ Scm}^{-1}$; 10^{-3} Scm^{-1} ve $1,3 \text{ Scm}^{-1}$ olarak bulunmuştur [79].

Dopant miktarının artırılmasıyla da iletkenliği artırmak mümkündür. Guay ve ark. (1989, 1990), anilin türevlerinden sentezledikleri iletken polimerlerin %30 katkılıandığında 10^{-3} Scm^{-1} olan iletkenliğinin, %53 katkılıandığında $2,0 \text{ Scm}^{-1}$ 'e ulaştığını tespit etmişlerdir [80, 81]. Ancak katkılama polimerin kararlılığını da azaltabilmektedir [82].

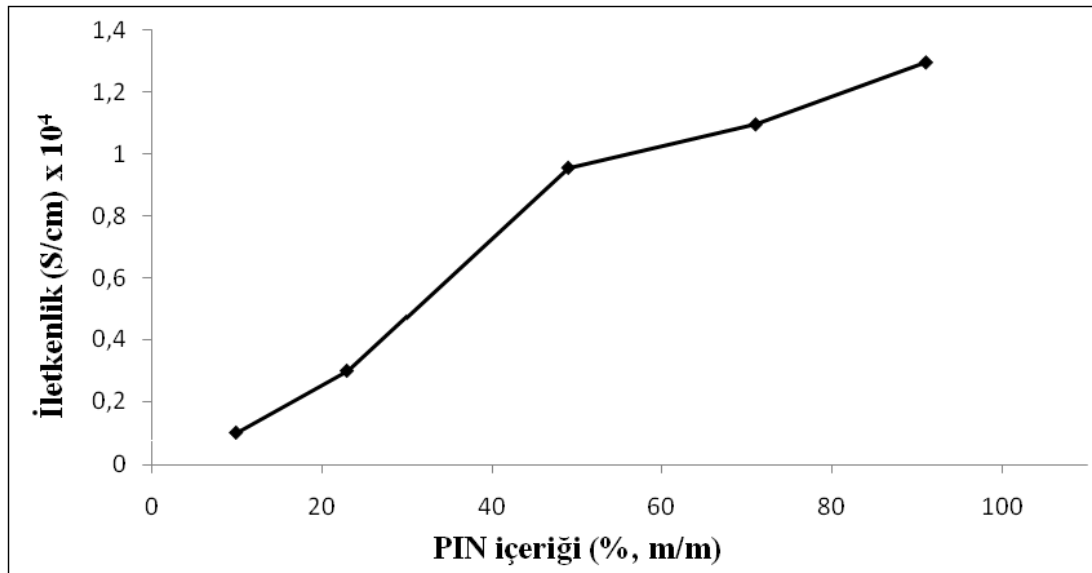
Buna bağlı olarak kimyasal polimerleşme ile elde edilen PIN'in iletkenliğinin çözücü, sentez yöntemi, dopant miktarı ve yapısı, nem, karşı iyon, pH, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığından etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır [15, 40, 83].

PIN'in $+1,8 \times 10^{-6}$ değerinde manyetik duyarlılık değerine sahip olduğu bulundu. Buradan PIN'in polaron yapıda olduğu sonucuna ulaşıldı. Polaron yapı PIN'de paramanyetizma olduğu yani iletkenliğin polaronlar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir [13]. Bir çalışmada tetraetilamonyum tetrafloroborat ile doplanmış PIN'de, akım taşıyıcı olarak polaronların görev yaptığı vurgulanmıştır [84]. Buna bağlı olarak Cl^- iyonları ile doplanmış PIN için de benzer şeyler söylenebilir.

PVC/PIN kompozitlerindeki PIN'in polimerleşme verimi sonuçlarına bakıldığında kompozitteki PVC miktarının artışıyla genellikle PIN'in polimerleşme veriminin

düştüğü görülmektedir. Bu durum, PVC miktarının artışıyla sentez ortamının yoğunluğunun artması ve yalıtkan PVC matriksinin, indol monomerlerinin ve oluşturduğu makroradikallerin polimerleşmek üzere bir araya gelmelerini zorlaştırmasından kaynaklanabilir.

Bilindiği üzere PVC yalıtkan bir polimerdir. Buna bağlı olarak PVC/PIN iletken kompozitlerinin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri kompozit içersindeki PVC miktarı arttıkça azalma göstermektedir (Şekil 4.1). En yüksek iletkenlik $1,3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ile %91 PIN içeren PVC/PIN kompozitinde, en düşük iletkenlik $1,0 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ile %10 PIN içeren PVC/PIN kompozitinde bulunmuştur. İletken polimerlerin iletkenlik aralığının 10^{-7} - 10^2 Scm^{-1} aralığında olduğu göz önünde bulundurulduğunda, PVC gibi yalıtkan bir polimerin varlığında dahi kompozitlerin oldukça yüksek iletkenlik gösterdiği görülmektedir [23]. Kompozit içersindeki PIN miktarının artmasıyla elektroaktif merkezlerin sayısı artmakta dolayısıyla iletkenlikte de artma gözlenmektedir [85].



Şekil 4.1. Oda sıcaklığında iletkenliğin PIN içeriği (% m/m) ile değişim grafiği

Malzemenin negatif manyetik duyarlılık değeri diamanyetizma, pozitif manyetik duyarlılık değeri ise paramanyetizma gösterdiğini belirtir. Gouy terazisi ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre, kompozitler diyamanyetik ve

paramanyetik özellikler göstermektedir. Diyamanyetik özellikteki %10 ve %91 PIN içeren kompozitler eşleşmemiş elektron içermemekte, iletkenlik mekanizmaları bipolaronlar üzerinden yürümektedir. Paramanyetik özellikteki diğer kompozitler ise eşleşmemiş elektronlar içermekte, iletkenlik mekanizmaları polaronlar üzerinden yürümektedir [86].

PVC'den yapılan bir malzemenin yoğunluğu içindeki katkı maddelerine bağlı olarak değişir. Ayrıca işleme anındaki erime basıncına da bağlı olan PVC yoğunluğu, ortalama $1,41 \text{ g/cm}^3$ değerindedir [87]. 5 ton/cm^2 basınç altında PVC'nin yoğunluğu $1,40 \text{ g/cm}^3$; PIN'in yoğunluğu ise $1,15 \text{ g/cm}^3$ olarak bulunmuştur. Kompozitlerin yoğunlukları da bu değerler arasındadır. PVC'nin yoğunluğu PIN'den daha yüksek olduğu için; yapıdaki PVC miktarının artışına paralel olarak yoğunluk da artmıştır.

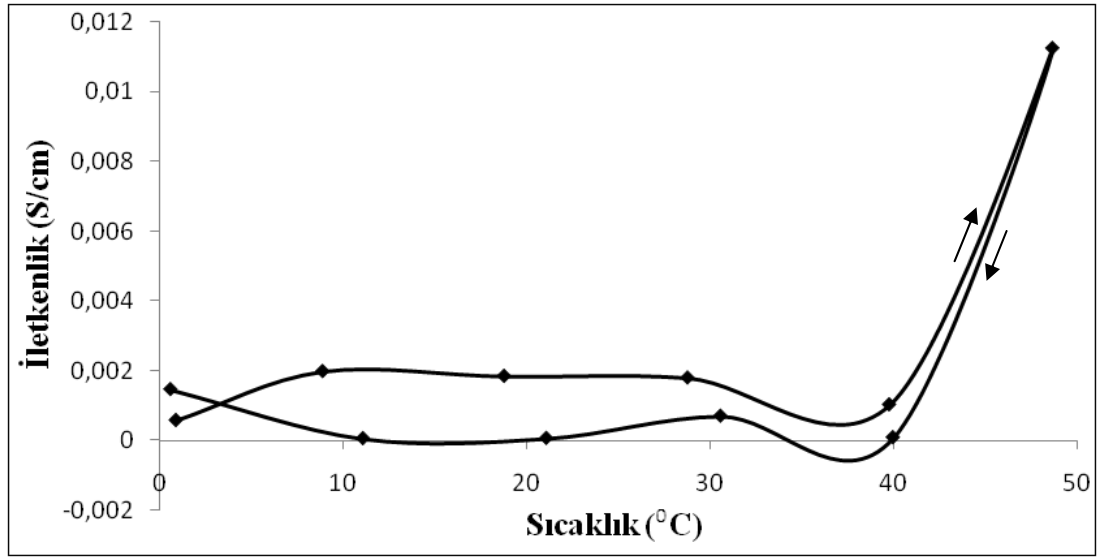
4.2. PIN'in ve PVC/PIN Kompozitlerinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümü

Sonuçları

PIN'in 0°C 'dan 50°C 'a 10'ar derece artacak ve daha sonra tekrar 50°C 'dan 10'ar derece azalarak 0°C 'a düşecek şekilde programlanan bilgisayar kontrollü cihaz ile sıcaklığa bağlı iletkenliği ölçüldü.

Şekil 4.2'de PIN'in $0-50^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığındaki döngüsünde, iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı görülmektedir. PIN'in iletkenliği sıcaklık artışı ile artmış ve sıcaklığın azalması ile azalmıştır. İletkenlik değerlerindeki artışlar artan sıcaklık ile polimer yapısında yeniden düzenlenmelerin gerçekleşmesi ve iletkenlikten sorumlu yüklerin aktif hale gelmesiyle açıklanabilir [88].

Abthagir ve ark. (2004) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada da, PIN'in iletkenliği 93-523K arasındaki sıcaklıklarda ölçülmüş ve iletkenliğinin sıcaklık artışıyla arttığı ifade edilmiştir [89].



Şekil 4.2. PIN'in iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafiği

PIN'dekine benzer şekilde sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri farklı yüzdelerde PIN içeren PVC/PIN kompozitleri için de gerçekleştirilmiştir. Kompozitlere ait, iletkenliğin sıcaklık ile değişim grafikleri EK-1'de verilmiştir. Genel olarak iletkenlik sıcaklıkla artmakla beraber özellikle 50°C'da oldukça yüksek bir sıçrama olmaktadır.

4.3. FTIR Analizi

4.3.1. PIN'in FTIR analizi sonucu

İndol ve PIN'in karşılaştırmalı FTIR spektrumları Şekil 4.3 (a, b)'de ve PIN'in FTIR spektrumundan elde edilen veriler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. PIN'in FTIR spektrumu 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	3390/1610	3000/743	1455	1450-1500	1323

İndol ve PIN'e ait FTIR spektrumları karşılaştırıldığında polimerleşmenin gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

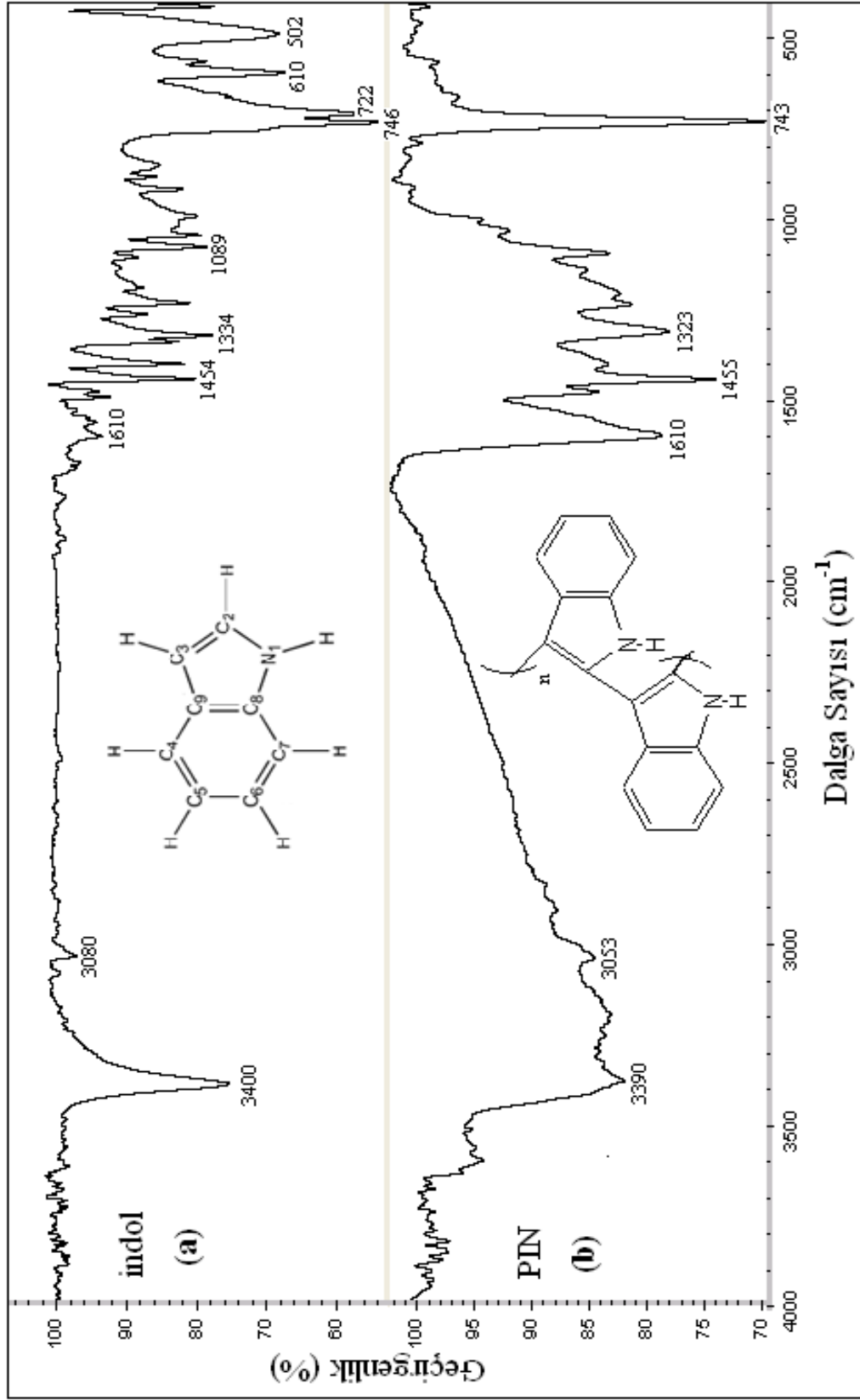
İndolün spektrumunda 3400 cm^{-1} de N-H gerilmesine karşılık gelen dar ve şiddetli bir pik görülmektedir. PIN'de bu pik konjugasyonun etkisiyle yayvanlaşmış ve $3390\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesine yayılmıştır. Ayrıca 1610 cm^{-1} de ikincil aminlerin eğilme titreşimine karşılık gelen pik görülmektedir [46, 90]. Bu sonuçlar polimer zincirinde N-H bağının korunduğunu, polimerleşmenin azot atomu üzerinden gerçekleşmediğini göstermektedir.

1455 cm^{-1} deki benzen halka gerilmesine ve 743 cm^{-1} deki aromatik C-H eğilme titreşimine karşılık gelen pikler benzenin indolün polimerleşmesinden etkilenmediğini göstermektedir.

Sonuç olarak polimerleşme 2-3 mekanizmasına göre gerçekleşmektedir [50]. 2-3 mekanizmasını destekleyici başka bir kanıtta; indolde olmasına karşın PIN'de görülmeyen, sırasıyla $\text{C}_2\text{-H}$ ve $\text{C}_3\text{-H}$ titreşimlerine karşılık gelen 746 ve 722 cm^{-1} deki piklerdir [46].

Ayrıca $1450\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ de aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesine, 3000 cm^{-1} in hemen üzerinde aromatik C-H gerilme titreşimine, 1323 cm^{-1} de C-N aromatik gerilme titreşimine karşılık gelen piklerde mevcuttur.

Tüm bu veriler ışığında, benzen halkasının polimerleşme sırasında oluşan bağlarda yer almadığı, N-H grubunun korunduğu ve polimerleşmenin 2,3 mekanizması üzerinden yürüyebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Buna göre önerilen polimerleşme mekanizması Şekil 2.7 ve 2.8'de verilmiştir.



Şekil 4.3. FTIR spektrumları: a) indolün, b) PIN'in

4.3.2. PVC/PIN kompozitlerinin FTIR analizi sonuçları

Çizelge 4.3'te %49 PIN içeren PVC/PIN kompozitinin FTIR spektrumu verileri ve Şekil 4.4'te PIN, PVC ve PVC/PIN(%49) kompozitine ait karşılaştırmalı FTIR spektrumu görülmektedir. Diğer kompozitlere ait FTIR spektrumları da EK-2'de verilmiş olup bu sonuçlarla benzerlik göstermektedir.

Çizelge 4.3. PVC/PIN(%49) kompozitinin FTIR spektrumu verileri

Titreşim	Dalga sayısı (cm ⁻¹)
N-H gerilme/eğilme	3412 / 1600
C-H gerilme/eğilme (aromatik)	3052-3208 / 742
C-H gerilme (alifatik)	2918
C ₆ H ₆ gerilme	1456
C=C gerilme (aromatik)	1450-1500
C-N gerilme (aromatik)	1323
C-Cl esneme	609

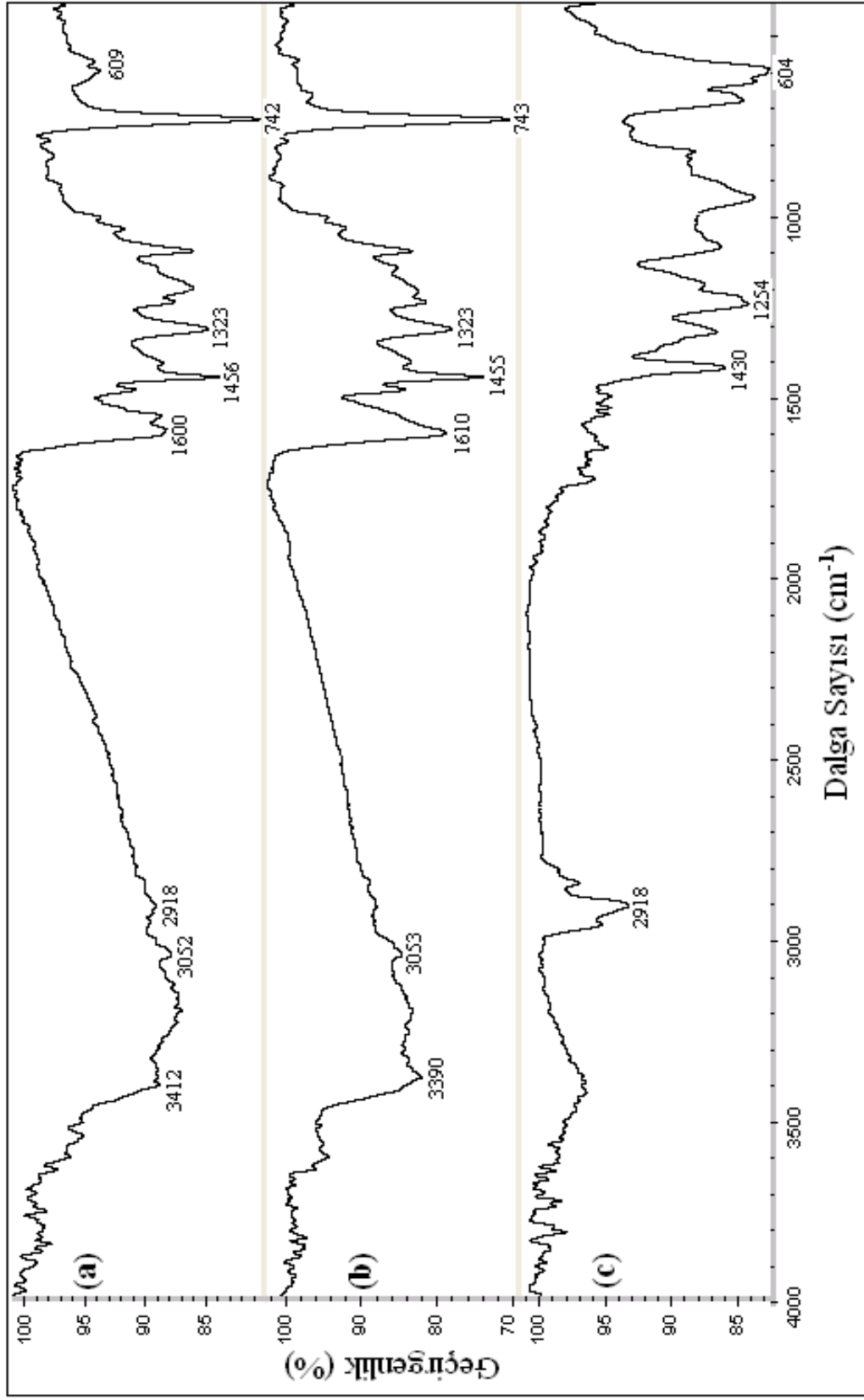
PVC/PIN kompozitleri için elde edilen FTIR spektrumlarında, PIN'de olduğu gibi 3400-3000 cm⁻¹ bölgesinde N-H gerilme bandının varlığı söz konusudur. Bu band ile N-H grubunun korunduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca 1600 cm⁻¹ civarında ikincil aminlerin eğilme titreşimine karşılık gelen pikler görülmektedir.

PIN'in FTIR spektrumunda olup, PVC'de olmayan 3000 cm⁻¹'in hemen üzerinde aromatik C-H esnemesine karşılık gelen pikler kompozitlerde de mevcuttur. Yaklaşık 742 cm⁻¹ de aromatik C-H eğilme titreşimini, 1450-1500 cm⁻¹ bölgesinde aromatik halka gerilmesini işaret eden pikler görülmektedir. Ayrıca PVC'de 2850-2970 cm⁻¹ civarında görülen keskin alifatik C-H gerilme pikleri PIN'in yapısında bulunmamakta, kompozitlerde ise yayvan bandın içinde keskinliğini kaybetmektedir. Kompozitlerdeki PVC yüzdesinin artışıyla N-H gerilme bandının yayvanlığı

azalmakta, alifatik C-H gerilme pikleri yayvan band içersinde kendini göstermeye başlamaktadır.

PIN ve kompozitlerin IR spektrumlarında $1450-1600\text{ cm}^{-1}$ civarında doymamış aromatik C=C bağ esnemelerine, $1320-1340\text{ cm}^{-1}$ civarında ikincil aminlerin aromatik C-N gerilmelerine karşılık gelen pikler görülmektedir. PVC’de ise bu bölgelerde CH ve CH₂ eğilme titreşimlerine karşılık gelen pikler vardır. Ayrıca 600 cm^{-1} civarında C-Cl gerilmesine karşılık gelen pikler görülmektedir. PVC yüzdesinin artışıyla bu pikin şiddeti de artmaktadır.

Sonuç olarak, kompozitler için elde edilen FTIR spektrumlarında PIN’e benzerlikler olmakla birlikte kompozitlerdeki PVC gruplarının etkisi ile bazı kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar neticesinde bazı piklerin yerleri değişmiştir, ancak yapıda hem PVC hem de PIN’in olduğunu kanıtlayan pikler yer almaktadır. Bu sonuçlara bakarak PIN ve PVC’nin uyumlu karışım oluşturduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.4. FTIR spektrumları: a) PVC/PIN(%49) kompozitinin, b) PIN'in, c) PVC'nin

4.4. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrum Sonuçları

PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin dimetil sülfoksit içerisinde 2×10^{-5} g/mL derişiminde çözeltileri hazırlandı. Ölçümlerin alınabileceği uygun derişimlere seyreltilerek UV-GB spektrumları alındı ve elektronik geçişleri incelendi.

PIN'e ve PVC/PIN kompozitlerine ait UV-GB spektrumları EK-3'te ve UV-GB spektrumlarından elde edilen maksimum absorbands dalga boyları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin UV-GB spektrumlarında görülen maksimum absorbands dalga boyları

Kompozit, Polimer	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)
PVC/PIN(%10)	258	309	350
PVC/PIN(%23)	263	308	349
PVC/PIN(%49)	268	308	350
PVC/PIN(%71)	264	309	-
PVC/PIN(%91)	263	309	-
PIN	261	309	-

İndol monomerinin UV-GB spektrumunda bir kaç karakteristik absorbands dalga boyu vardır. Bunlar 290, 254 ve 232 nm'de görülür [38].

PIN'in UV-GB spektrumunda 261 ve 309 nm'de, kompozitlerin UV-GB spektrumlarında ise ~263 ve 309 nm'de iki band gözlemlendi. İlk band, polimer zincirinde bulunan çift bağların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. Bu band

polimer zincirindeki birbirine komşu merlerdeki konjugasyonu göstermektedir. İkinci band yapıda bulunan benzen halkalarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini göstermektedir [91]. Bu bandlar 260 ile 500 nm arasında geniş dalga boyları şeklinde görülmektedir. Bu spektral sonuç, geniş mol kütle dağılımına sahip konjuge polimer oluşumunu göstermektedir [92].

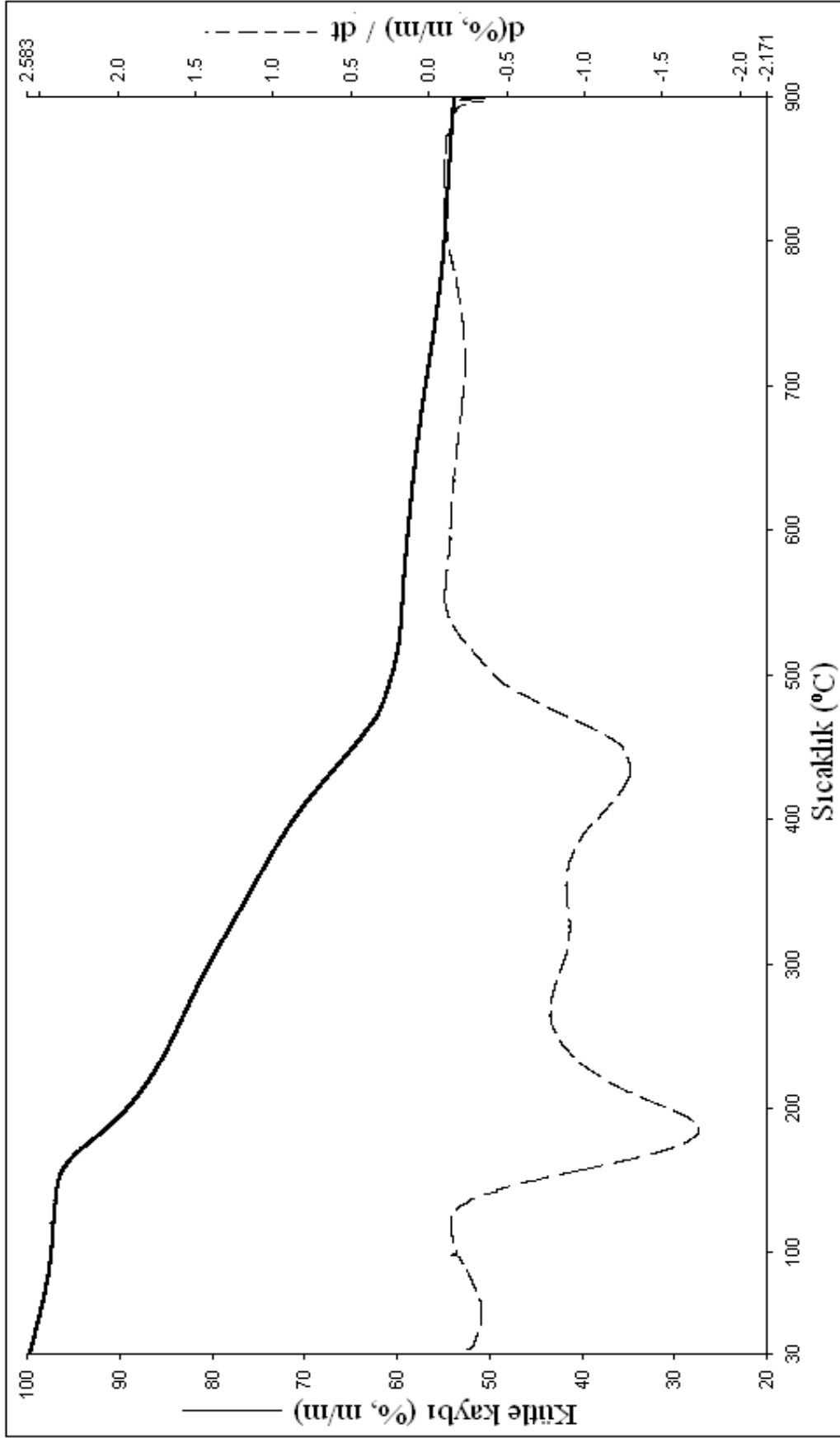
PIN'den farklı olarak; %10, %23 ve %49 PIN içeren kompozitlerde ~350 nm'de polimer zincirindeki radikalik katyonların varlığından kaynaklanabilecek zayıf bir band daha görüldü [93]. %10'luk kompozitte bu band oldukça belirgin olmasına rağmen, kompozitteki PIN yüzdesinin artışıyla kaybolmaya başlamıştır. Bu durum, yüksek oranda PVC varlığından dolayı radikalik katyonların polimer oluşturmak üzere birbirlerine yaklaşımının engellenmesinden kaynaklanabilir.

4.5. Isıl Analiz

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

4.5.1. PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin TGA analizi

PIN'in termogravimetrik analizi sonucu elde edilen termogram Şekil 4.5'te, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin termogravimetrik analizi sonucu elde edilen termogramlar EK-4'te verilmiştir. Gözlenen bozunma sıcaklıkları (T_b , T_m , T_s), bozunmanın her basamağından sonra kalan madde miktarları ve 900°C'da bozunmadan kalan madde miktarı Çizelge 4.5'te görülmektedir.



Şekil 4.5. PIN'in TGA eğrisi

Çizelge 4.5. PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin TGA sonuçları

PIN içeriği (%, m/m)	I. Bozunma				II. Bozunma				
	T _b (°C)	T _m (°C)	T _s (°C)	BKM (%, m)	T _b (°C)	T _m (°C)	T _s (°C)	BKM (%, m)	900°C'da BKM (%, m)
0 (PVC)	243	281	348	37	395	445	490	9	8
10	243	286	332	43	441	450	477	24	19
23	245	273	332	54	425	448	473	34	27
49	245	268	323	64	411	448	482	45	35
71	246	261	273	77	414	445	477	53	43
91	252	259	272	84	418	441	464	64	53
100 (PIN)	153	184	204	88	400	440	484	61	54

T_b : Başlangıç bozunma sıcaklığı, T_m : Maksimum bozunma sıcaklığı,T_s : Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık, BKM : bozunmadan kalan madde miktarı

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.5 incelendiğinde PIN'in iki basamakta bozunduğu görülmektedir. Bununla birlikte 100°C'un altında polimer yapısında absorplanmış çözücü, nem, monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kayıpları da mevcuttur. İlk bozunma 153°C'da polimer yapısındaki dopant anyonlarının uzaklaşmasıyla başlamakta ve bu aşamada kütlece ~%8 oranında bir kütle kaybı görülmektedir. İkinci bozunma ise yaklaşık 400°C'da başlamakta ve PIN zincirlerinin bozunmasına karşılık gelmektedir. 484°C'dan sonra bozunma daha yavaş bir şekilde devam etmekte ve 900°C'da polimerin %54'ü ortamda bulunmaktadır. PIN üzerine gerçekleştirilen başka bir çalışmada da

183-244°C ve 526-783°C sıcaklık aralığında benzer bozunmaların gözlemlendiği rapor edilmiştir [75].

Kompozitin diğer bir bileşeni olan PVC de PIN gibi iki basamaklı bir bozunma davranışı gösterir. PVC, stabilizatör madde içermediği zaman, 100°C'un üzerindeki sıcaklığa ısıtıldığında, UV ışınına veya gama ışınına maruz bırakıldığında bozunur. Bozunma ürünlerinden birisi HCl gazıdır. Bu oluşan HCl molekülü, zincirdeki bir sonraki yinelenen birimden HCl molekülü ayrılmasını katalizler ve bu katalitik ayrılma (otokatalitik bozunma) zincirleme devam eder [94]. Sonuçta bu hızlı çözme reaksiyonu ile, 6-14 konjuge çift bağ içeren ve maksimum 30 yinelenmiş birimle polien dizileri elde edilir. HCl ayrılması ile oluşan uzun polien zincirleri PVC'nin önce sarıya, daha sonra kahverengiye ve sonuçta siyaha dönüşmesine neden olur. Polienler kesilme, çaprazlama, aromatik gruplar oluşturma gibi ikinci derece reaksiyonlara da uğrayabilirler ve sonuçta PVC'nin özellikleri üzerinde çok etkili olurlar. PVC'de polien oluşumu; polimerin çözünürlüğünü azaltır, elektriksel ve mekanik özelliklerini düşürür. 395-490°C aralığında meydana gelen ikinci bozunma ise polien yapısındaki bazı C-C bağlarının kırılmasına karşılık gelir [95].

Çizelge 4.5 incelendiğinde PVC/PIN kompozitlerinin PIN'e benzer şekilde iki basamakta bozunduğu görülmektedir. Bununla birlikte yine 100°C'un altında polimer yapısında absorplanmış çözücü, nem, monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kayıpları da mevcuttur.

PIN'le karşılaştırıldığında, PVC'nin başlangıç bozunma, maksimum bozunma ve bozunmanın sonlandığı sıcaklıkları çok daha yüksektir. Ancak otokatalitik bozunmasına bağlı olarak PVC'nin bu sıcaklıktaki bozunması çok hızlı olmakta ve ilk bozunma sonunda ortamda PVC'nin ancak %37'si kalmaktadır. PVC'de polimer ağırlığının %64'üne kadar olan kayıp HCl çıkışından kaynaklanmaktadır. Yapıdan dopant anyonlarının uzaklaştığı PIN bozunması ise oldukça yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Kompozitlerin başlangıç bozunma sıcaklıklarına bakıldığında yapıya PVC'nin girmesiyle kompozitlerin başlangıç bozunma sıcaklıklarının arttığı,

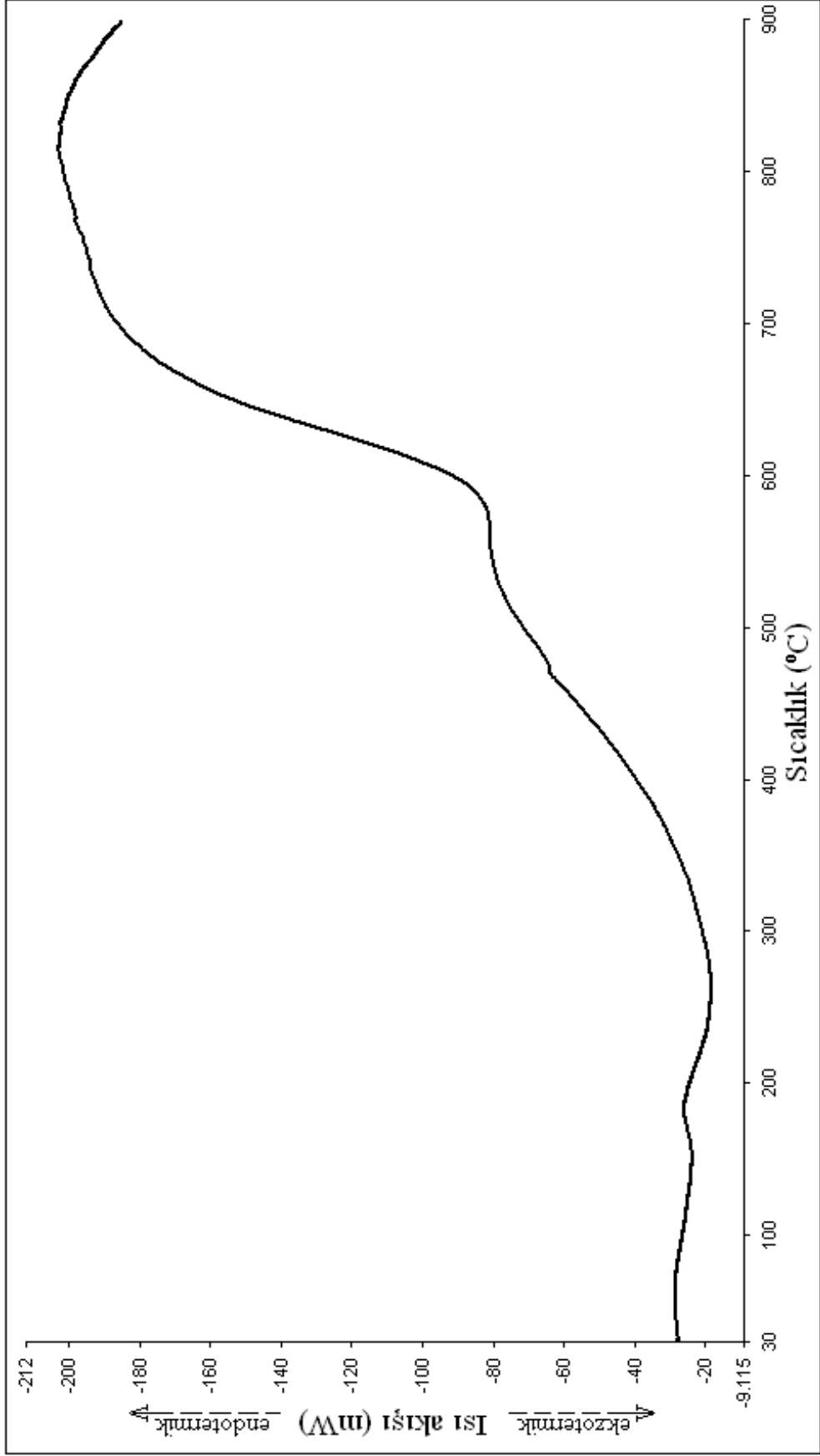
hem PIN hem de PVC'den yüksek sıcaklıklara ulaşıldığı görülmektedir. Ancak bozunma çok daha hızlı gerçekleşmekte, PVC yüzdesinin artışına paralel olarak bozunmadan kalan madde miktarları düşmektedir.

Yapıdan dopant anyonlarının uzaklaşmasının ardından meydana gelen 2. bozunma sıcaklıklarına bakıldığında PIN'in polimer zincirlerinin bozunmasının PVC'ninkinden daha yüksek sıcaklıkta olduğu görülmektedir. Kompozitlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları da yine PIN ve PVC'den yüksektir ve 900⁰C'da bozunmadan kalan madde miktarları da kompozitteki PIN artışına paralel olarak artmaktadır.

Bu veriler ışığında; çeşitli yüzdelerde PIN içeren PVC/PIN kompozitlerinin senteziyle, PIN'in ısı kararlılığının artırıldığı söylenebilir.

4.5.2. PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin DSC analizi

PIN'in DSC analizi sonucu elde edilen termogram Şekil 4.6'da, PVC/PIN kompozitlerinin DSC analizi sonucu elde edilen termogramlar EK-5'te verilmiştir. Bu termogramlardan elde edilen endotermik geçişlerin gözlendiği sıcaklıklar Çizelge 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6. PIN'in DSC eğrisi

Çizelge 4.6. PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin DSC analizi sonuçları

Kompozit, Polimer	T _g (°C)	Endotermik I (°C)	Endotermik II (°C)
PVC/PIN(%10)	93	291	445
PVC/PIN(%23)	91	273	502
PVC/PIN(%49)	93	272	511
PVC/PIN(%71)	-	267	518
PVC/PIN(%91)	-	267	542
PIN	-	185	468

PIN'e ait DSC eğrisinde 185°C ve 468°C'da endotermik geçişler gözlenmektedir. 185°C'da gözlenen endotermik geçiş polimer içerisinde bulunabilecek monomer ve çözücü gibi küçük mol kütleli birimlerin ve dopant anyonlarının uzaklaşmasını göstermektedir. 468°C'da görülen endotermik geçiş ise dopant anyonlarının uzaklaşması sonucu meydana gelen zincir bozunmalarını işaret etmektedir [96]. DSC eğrisinde gözlenen endotermik geçiş sıcaklıkları TGA eğrisinden elde edilen bozunma sıcaklıkları ile uyumludur.

Çizelge 4.6 incelendiğinde PVC/PIN kompozitlerinin PIN'e benzer şekilde iki endotermik geçiş gösterdiği görülmektedir. Polimer içerisinde bulunabilecek monomer ve çözücü gibi küçük mol kütleli birimlerin ve dopant anyonlarının uzaklaşmasını gösteren ilk geçiş sıcaklıklarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Yapıdaki PVC yüzdesinin artışına paralel olarak ilk geçiş sıcaklıkları da artmıştır.

Homopolimere ait DSC eğrisinde polimer yapısının bozunmasına karşılık gelen endotermik geçiş 468°C'da gözlenirken kompozitler için bu değer ortalama 503°C'a

yükselmiştir. İkinci endotermik geçiş sıcaklıklarının kompozitteki PIN yüzdesinin artışına paralel olarak arttığı görülmektedir.

Bir polimerin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) belirlenebilmesi için, camsı haldeki polimerin ısıtılarak kauçuğumsu veya esnek termoplastik davranışa geçtiği sıcaklığın gözlenmesi gereklidir. Bu amaçla kullanılabilecek tekniklerden biri olan DSC analizi sonucu elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. PVC'nin camsı geçiş sıcaklığı polimerleşme yöntemine göre değişmekle birlikte 65-85°C arasındadır. Daha önce de değinildiği üzere, PVC amorf plastiklerin başında gelir ve %5 oranında küçük, düzgün olmayan kristaller içerir. Kristallerin boyut ve mükemmelliğindeki artış, PVC'nin erime noktasında ve camsı geçiş sıcaklığında yükselişe neden olur [87]. Ayrıca polar yan gruplar zincirler arası etkileşimi artırarak yakınlaşmalarını sağlar. Bu da serbest hacmi azaltır ve T_g yükselir [18]. Hidrojen bağı oluşumu için gerekli koşulları F, O ve N kolayca yerine getirmekle birlikte bir molekülün H atomu ile komşu molekülün Cl atomu arasında zayıf H bağları nadiren oluşur [97]. Bilindiği gibi H bağı zincirler arası polar etkileşimleri artırarak T_g 'yi yükseltir. Yukarıda açıklanan nedenlerden ötürü kompozit içerisindeki PVC'ye ait camsı geçiş sıcaklığı yükselmiştir. Bu geçişin PVC'ye ait olduğu; PVC oranının yüksek olduğu kompozitlerde T_g rahatlıkla gözlenebilirken, PVC oranının düşük olduğu kompozitlerde T_g 'ye ait omzun kaybolmasından anlaşılmaktadır.

DSC analizi sonucunda gözlenen endotermik geçiş sıcaklıkları, TGA eğrisinden elde edilen bozunma sıcaklıkları ile uyumludur. DSC ve TGA analizleri sonucunda PIN'in PVC ile oluşturduğu kompozitlerinin ısıl olarak oldukça kararlı olduğu görülmüştür.

4.6. Elementel Analiz

Sentezlenen PIN ve kompozitlerin bileşimi hakkında bilgi elde etmek amacıyla elementel analizleri yapılmıştır.

PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin gravimetrik yüzdelerinden çıkılarak hesaplanan %C, %H ve %N içerikleri (%C_h, %H_h, %N_h); PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin elementel analizinden elde edilen sonuçlar (%C_d, %H_d, %N_d) ve kompozitlerin elementel analiz sonuçlarından hesaplanan %PIN içerikleri [%PIN_{d(N)}] Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin elementel analiz sonuçları

Polimer, Kompozit	%C _h	%C _d	%H _h	%H _d	%N _h	%N _d	%PIN _{d(N)}
PVC	38,43	39,09	4,85	4,79	-	-	-
PVC/PIN(%10)	42,79	41,71	4,96	4,90	1,20	1,08	9
PVC/PIN(%23)	48,45	48,64	5,12	4,92	2,75	2,94	24
PVC/PIN(%49)	59,79	56,96	5,43	5,17	5,86	5,72	48
PVC/PIN(%71)	69,37	67,25	5,69	5,21	8,49	8,42	70
PVC/PIN(%91)	78,09	75,95	5,93	5,41	10,88	10,74	90
PIN	82,01	82,41	6,03	4,87	11,96	11,79	99

%C_h, %H_h, %N_h : teorik olarak hesaplanan %C, %H ve %N içerikleri

%C_d, %H_d, %N_d : elementel analizden bulunan %C, %H ve %N içerikleri

%PIN_{d(N)} : kompozitin elementel analizinden hesaplanan %PIN içeriği

Çizelge 4.7 incelendiğinde PIN'in teorik olarak hesaplanan %C, %H ve %N içeriklerinin; elementel analiz sonucu bulunan verilerle uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu sonuç indol monomerinden başarılı bir şekilde PIN sentezlendiğini göstermektedir.

PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin teorik olarak hesaplanan %C, %H ve %N içeriklerinin de elementel analiz sonucu bulunan verilerle uyum içinde olduğu görülmektedir. Ayrıca elementel analizden elde edilen %N içeriğinden çıkılarak kompozitin PIN içeriği [%PIN_{d(N)}] hesaplanmış ve gravimetrik yüzdelerin analiz sonucuyla tutarlılık gösterdiği görülmüştür.

4.7. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin Fe içeriğini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen ICP-OES analizi sonuçları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin ICP-OES analizi sonuçları

Kompozit, Polimer	Fe içeriği (mg/g)
PVC/PIN(%10)	1,894
PVC/PIN(%23)	2,474
PVC/PIN(%49)	3,436
PVC/PIN(%71)	4,309
PVC/PIN(%91)	4,791
PIN	5,096

PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin sentezinde dopant olarak FeCl₃ kullanılmıştır. Sentez sonrasında elde edilen ürünler; KSCN ile yapılan Fe testinden negatif sonuç alınana kadar sıcak su ile yıkanarak FeCl₃ uzaklaştırılmıştır. Ancak; Çizelge 4.8 incelendiğinde yapıda PIN yüzdesinin artışına paralel olarak artan Fe gözlenmektedir. Bu sonuçlar, küçük oranda demirin (mg/g mertebesinde) PIN zincirleri tarafından absorplanabileceğini ya da PIN ile kompleks oluşturabileceğini ve iletkenliğin de polaron ve bipolaronların yanı sıra PIN yapısındaki demirden kaynaklanabileceğini göstermektedir [98].

4.8. XRD Analizi

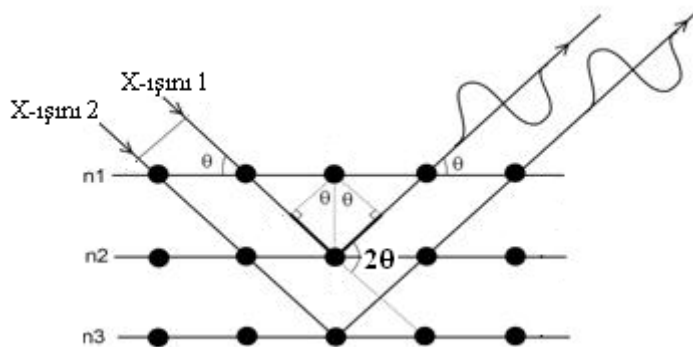
X-Işını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar.

X-ışını kırınımı, '*Bragg Yasası*' ile ifade edilir (Eş.4.1) :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte; n: tabaka sayısını, λ : X-ışınının dalga boyunu, d: tabakalar arası uzaklığı ve θ : yansıyan ışının tabaka ile yaptığı açığı ifade etmektedir.

Kristal, aralarındaki uzaysal mesafe eşit olarak birbirinin üzerine sıralanmış düzlemler halindeki atomlardır. Metal bir hedefle yüksek hızlı elektronlar çarpıştığında X-ışınları oluşur. Kristale monokromatik bir X-ışını demeti gönderdiğimizde, X-ışını demeti onlara bir θ açısıyla çarpar; gelen demet, normal ve yansıyan demet aynı düzlemdeydir. Uyumlu tipte ışınım her atomdaki elektronlar tarafından bütün doğrultularda saçılır. Diğer doğrultularda saçılmış dalgalar, çeşitli miktarlarda zıt fazlı olup bir diğerini yok ederler, fakat sadece aynı fazda saçılmış ışınlar şiddetlenir. Bunun için, θ açısının ve λ dalga boyunun Bragg Yasasına uyması gerekir. Şekil 4.7'de Bragg yansıması görülmektedir.



Şekil 4.7. Bragg yansıması

4.8.1. PIN'in XRD analizi sonuçları

PIN'in XRD spektrumu (Şekil 4.8 ve EK-6) incelendiğinde $20\sim 19^\circ$ ve 25° 'de yayvan kristalin tepecikler bulunmakla birlikte yapının yüksek oranda amorf olduğu görülmektedir.

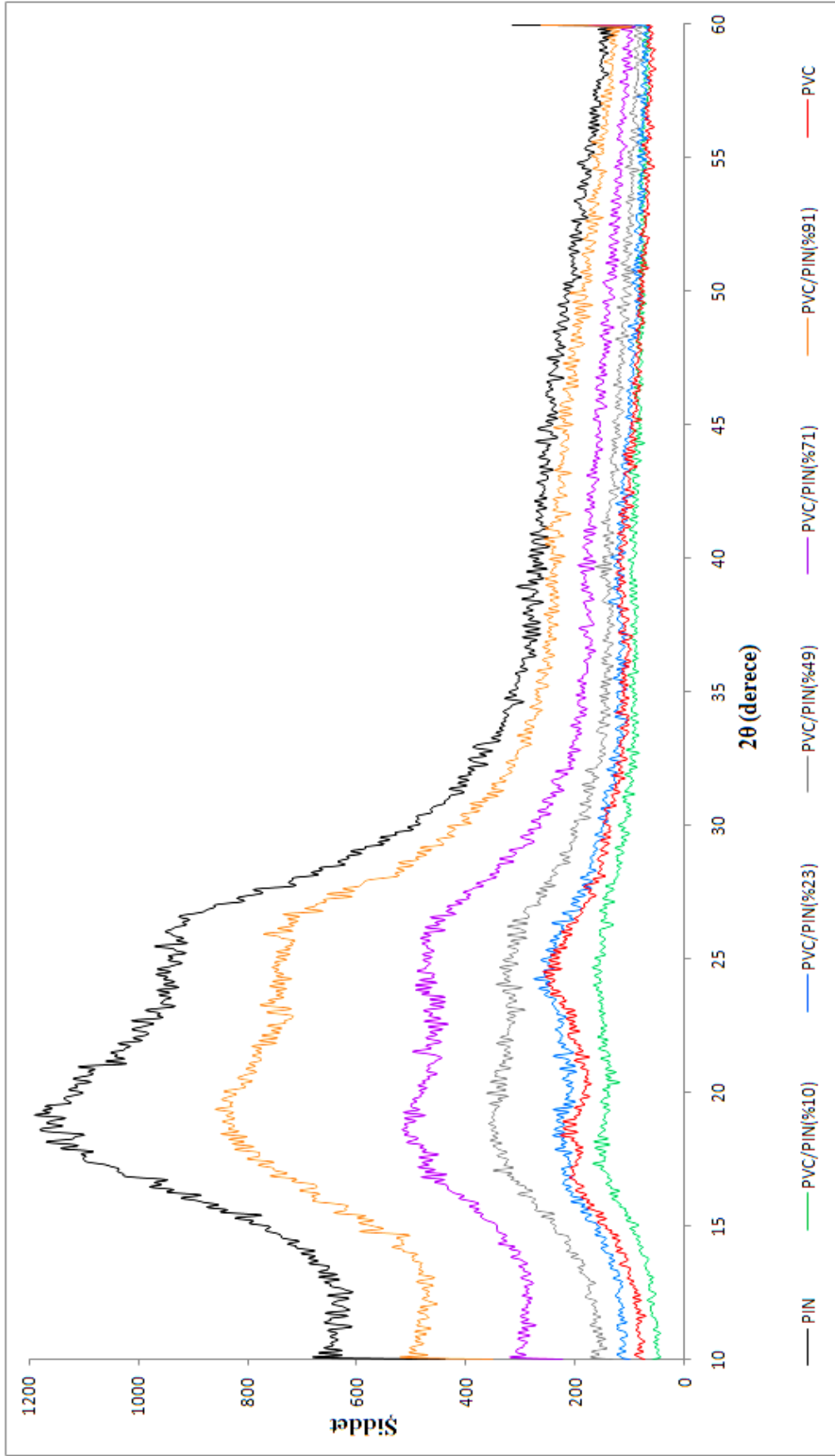
Palaniappan ve John (2005) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada da, PIN'in XRD spektrumu alınmış ve amorf bir yapı gösterdiği belirtilmiştir [17].

4.8.2. PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin XRD analizi sonuçları

PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin karşılaştırmalı XRD spektrumları Şekil 4.8'de, tekli spektrumları ise EK-6'da verilmiştir.

PVC, saydam ve amorf yapıya sahip bir polimer olarak bilinir [99]. Şekil 4.8 incelendiğinde $20\sim 18^\circ$ ve 24° 'de oldukça yayvan kristalin tepecikler bulunmakla birlikte yapının yüksek oranda amorf olduğu görülmektedir. Christensen ve ark. (2008) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada da, PVC'nin $20\sim 17^\circ$ ve 24° 'de benzer yayvan pikleri görülmüş ve küçük kristalin bölgelere sahip amorf bir yapı gösterdiği belirtilmiştir [100].

PVC'nin piklerinin PIN'e oranla daha düşük açılara kaydığı görülmektedir. Bu durum PVC'nin zincirler arası uzaklığının PIN'den daha fazla olduğunu gösterir [101]. Ayrıca PVC'nin kristalitesinin PIN'den daha yüksek olduğu görülmektedir. Cl'nin varlığı PVC'nin zayıf da olsa H bağı yapabilmesine olanak tanımaktadır [97]. Dolayısıyla zincir içi ve zincirler arası etkileşimlerle H bağı, PVC'ye PIN'den daha yüksek bir kristalite kazandırmaktadır [102].



Şekil 4.8. PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin karşılaştırmalı XRD spektrumları

PVC ve PIN'in yaklaşık aynı bölgelerde pikler vermesi ve her ikisinin de amorf yapıda olmasının bir sonucu olarak PVC/PIN kompozitleri de yaklaşık aynı bölgelerde pikler vermiş ve amorf bir yapı göstermiştir. Ancak kompozit hazırlanmasıyla kristalin bölgelerin bir dereceye kadar arttığı, bunun da moleküler paketlenmenin ve zincir boyunca düzenlenmenin geliştirilmesinden kaynaklandığı söylenebilir [103]. Ayrıca kompozitteki PVC yüzdesinin artışına paralel olarak piklerin düşük açılara kaydığı görülmektedir.

4.9. PVC'nin ve PVC/PIN Kompozitlerinin Film Fotoğrafları

PIN'in kırılma, düşük işlenebilirlik gibi zayıf mekanik özellikleri geniş çapta uygulamalarını sınırlandıran ana sebeplerdir. PIN; çözünmez ve erimez, filmleri sert ve kırılmandır. Dolayısıyla işlenebilirliğini geliştirmek çok gerekli ve önemlidir [38].

PIN'in asetonitril ve CH_2Cl_2 gibi nötral çözücülerde, destek elektrolit olarak ClO_4^- veya BF_4^- kullanılarak elektro-çökeltme (electrodeposition) tekniği ile filmleri hazırlanmıştır [8, 39, 42]. Ancak bu şekilde hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri iyi değildir ve genellikle toz halinde ürünler elde edilmektedir. Dolayısıyla karakterizasyonları üzerine de çok az çalışma vardır.

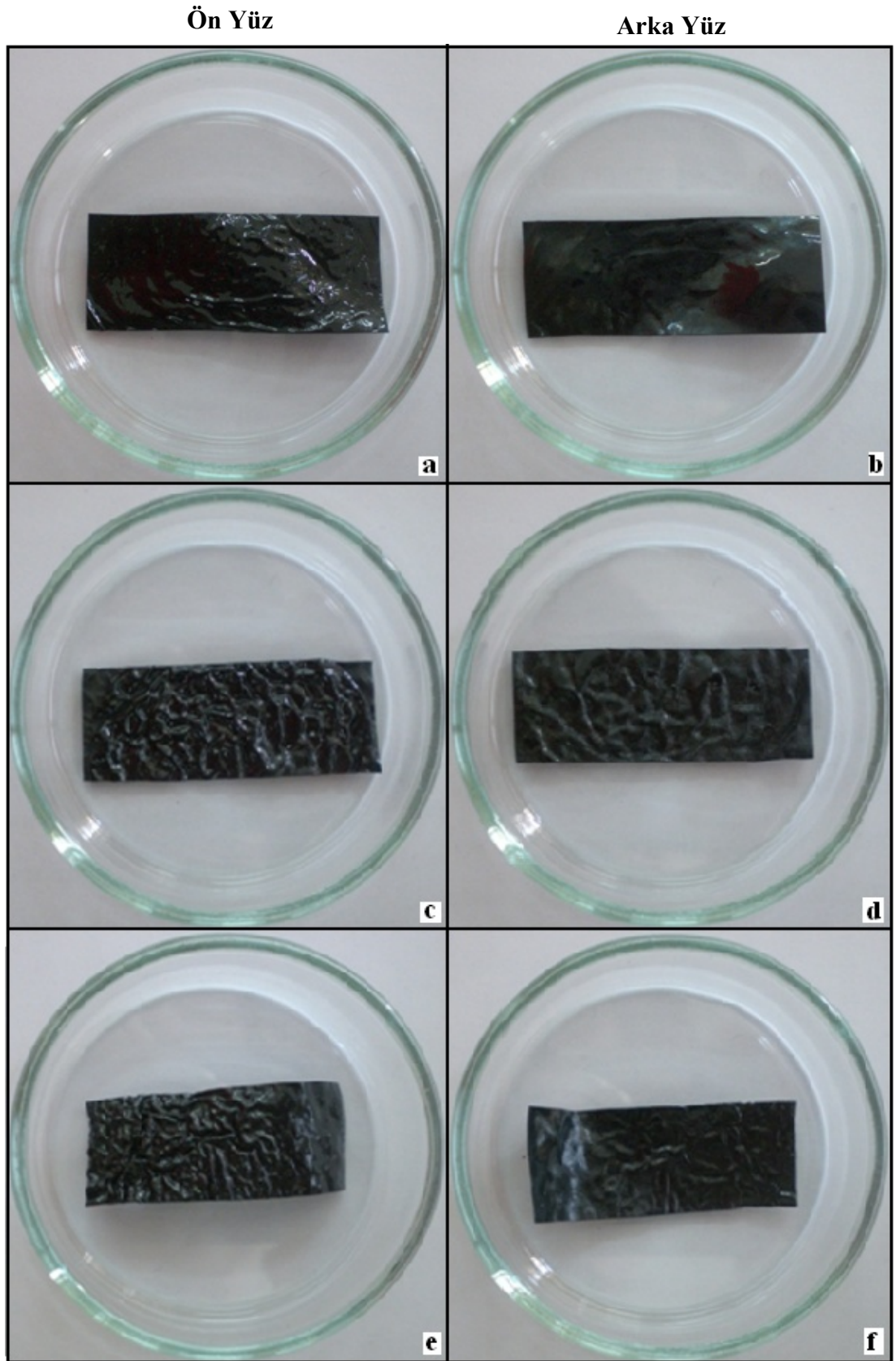
Xu ve ark. (2005, 2006) tarafından bortriflorür dietil eter (BFEE) ve dietil eter karışımında, iyi mekanik, elektriksel ve ısı özelliklere sahip yüksek kalitede PIN filmleri elektrokimyasal yolla sentezlenmiştir [50, 92]. BFEE çözücü olmanın yanı sıra destek elektrolit olarak görev yapmakta dolayısıyla başka bir destek elektrolite gerek kalmamaktadır. Düzgün PIN filmleri elektrot yüzeyinden soyulup alınabilmektedir [38]. Elektrokimyasal polimerleşme, iletken polimer filmlerinin eldesinde geniş çapta kullanılmakta ancak iletken polimerin oluşacağı iletken substrat kullanma gereksinimi çeşitli uygulamalardaki kullanımını sınırlamaktadır [104]. Bu nedenle, bu çalışmada kimyasal yöntemle PVC/PIN filmlerinin hazırlanması amaçlandı. PIN'in kimyasal yöntemle hazırlanmış filmleri üzerine bilinen bir çalışma yoktur. Çeşitli çözücülerde PIN'in film dökme çalışmaları gerçekleştirildi ancak PIN'i tam olarak çözebilen çözücü ya da çözücü karışımının olmaması nedeniyle PIN ancak toz halinde elde edilebildi.

Ekstrüzyon, kalenderleme (şerit ve levha haline getirme) ve kalıplama gibi işleme yöntemleri kullanılarak PVC'nin birçok alanda uygulamaları gerçekleştirilir. Bunların yanında kimyasal yöntemle PVC'yi iyi çözen THF, 1,4-dioksan gibi çözücülerde kolaylıkla homojen ve dayanıklı filmleri hazırlanabilmiştir. Kompozitler için de uygun olan DMSO, 1,1,2,2-tetraklor etan ve DMF çözücü karışımıyla elde edilen PVC filminin fotoğrafı Resim 4.1.j'de görülmektedir. Elde edilen film oldukça dayanıklı olup küçük orandaki heterojen bölgeler, çözücü karışımındaki çözücülerin farklı kaynama noktalarına sahip olmaları nedeniyle farklı buharlaşma özellikleri göstermesinden kaynaklanmaktadır.

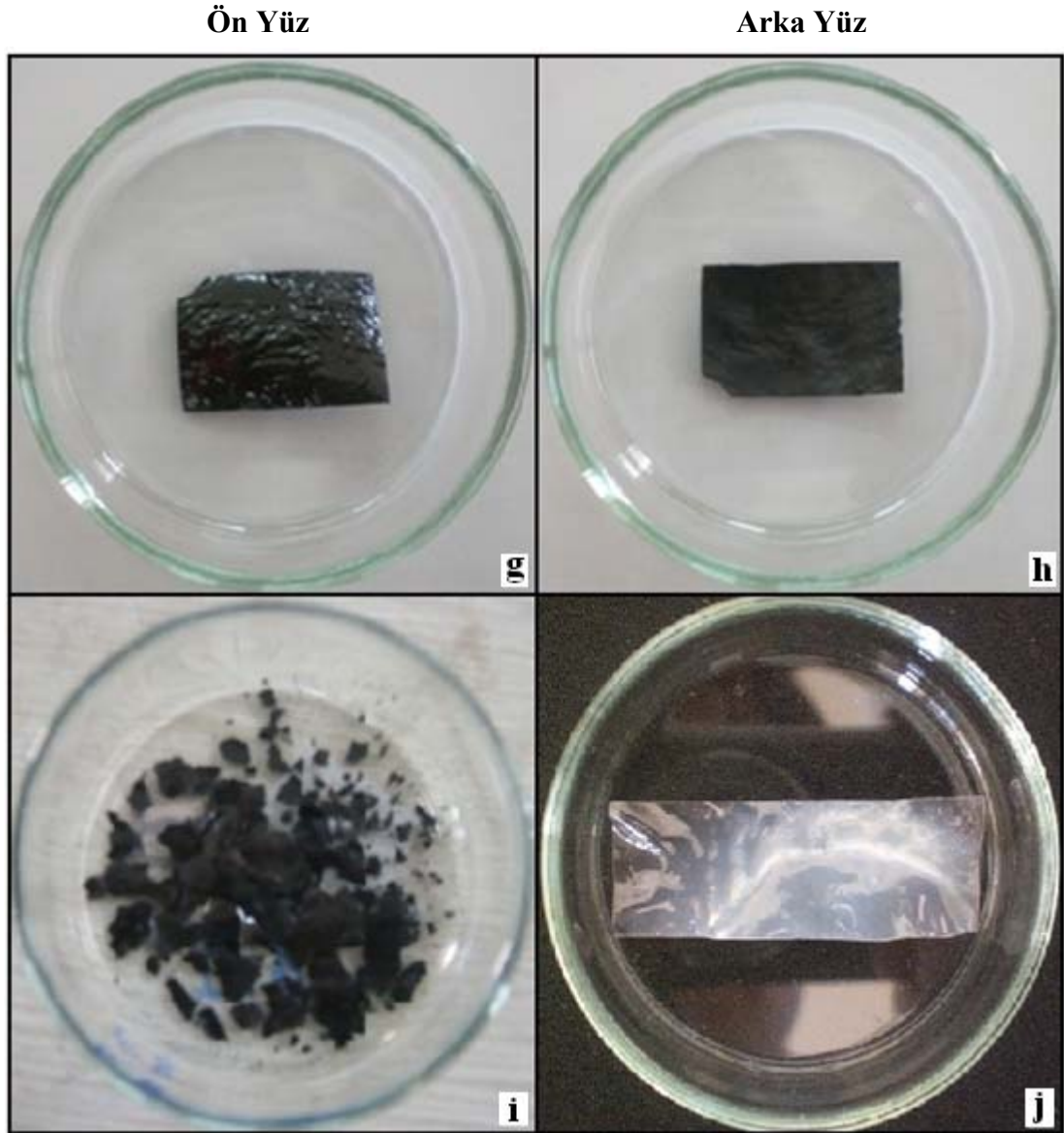
İletken polimerlerin zayıf olan mekanik özelliklerini ve işlenebilirliğini geliştirmek amacıyla yalıtkan matriksin iletken polimerlerle bir araya getirildiği yöntemler geliştirilmiştir [105]. İletken PIN homopolimerinin yalıtkan özellikteki PVC ile hazırlanan kompozitlerine ait film fotoğrafları Resim 4.1'de görülmektedir.

Petri kaplarına filmleri dökülen PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin germe-çekme deneylerinden önceki ilk gözlem ve elle yapılan kontrollerinde dayanıklı filmler oluşturdukları anlaşılmıştır. Kompozitteki PIN yüzdesinin artışına paralel olarak filmlerin dayanıklılığı azalmaktadır. %71 PIN içeren kompozit filmi oldukça gevrek olup, %91 PIN içeren kompozit filmini tek bir parça halinde elde edebilmek mümkün olmamıştır. %10 PIN içeren kompozit filmi yüksek oranda PVC'den kaynaklanan bükülme davranışı göstermektedir. En homojen ve dayanıklı filmler %23 ve %49 PIN içeren kompozitlere aittir.

PVC'nin ve kompozit filmlerinin SEM fotoğrafları alınmış ve germe-çekme analizleri yapılmıştır. Filmlerin mekanik özellikleri ve yapıları ile ilgili daha detaylı sonuçlara ilerleyen bölümlerde değinilecektir.



Resim 4.1. Film fotoğrafları: a,b) PVC/PIN(%10), c,d) PVC/PIN(%23), e,f) PVC/PIN(%49) kompozit filmlerinin arka ve ön yüz fotoğrafları



Resim 4.1 (Devam). Film fotoğrafları: g,h) PVC/PIN(%71) kompozit filminin arka ve ön yüz fotoğrafı, i) PVC/PIN(%91) kompozitinin, j) PVC'nin film fotoğrafları

Yapıya PVC'nin girmesiyle, iletken olan ancak kimyasal yöntemle filmi hazırlanamayan PIN ile sentezlenen kompozitlerin film haline getirilebilmesi sağlanmıştır. Böylece PIN'in iletkenliği, PVC'nin üstün olan mekanik özellikleriyle birleştirilmiş, hem iletken hem de dayanıklı filmler elde edilebilmiştir.

4.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

4.10.1. PIN'in SEM sonucu

Sentezde kullanılan çözücü ve dopantın; oluşan polimerin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin yanı sıra polimerin morfolojik özelliklerini de etkilediği bilinmektedir [106]. PIN üzerine yapılan ayrıntılı incelemeler; PIN'in polimer morfolojisinin hazırlama koşullarına, karşıt iyon, çözücüye, vb bağlı olduğunu ve karnabahar şeklinin en sık rastlanan yapı olduğunu göstermiştir [39].

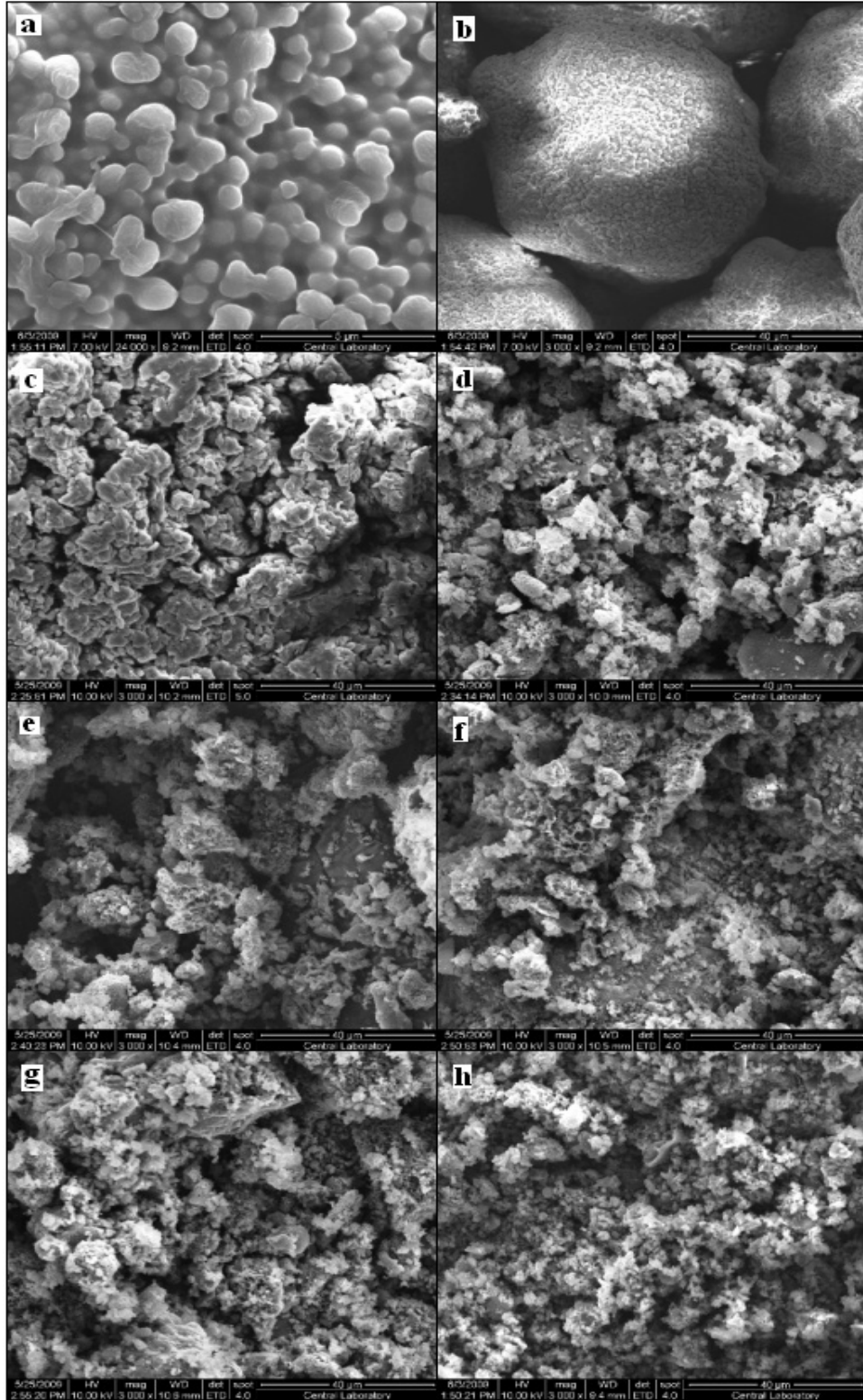
Resim 4.2'de PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin karşılaştırmalı SEM fotoğrafları; EK-7'de ise PIN'in tekli SEM fotoğrafı görülmektedir.

PIN'in SEM fotoğrafı incelendiğinde (Resim 4.2.h), farklı tanecik boyutlarında, kümeleşmiş, gözenekli ve süngerimsi bir yapı gösterdiği görülmektedir. PIN üzerine benzer koşullarda yapılan diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar rapor edilmiştir [107, 75].

4.10.2. PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin SEM sonuçları

PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin karşılaştırmalı SEM fotoğrafları Resim 4.2'de; tekli SEM fotoğrafları ise EK-7'de görülmektedir.

Sentezlerde kullanılan yalıtkan polimer olan PVC hazır olarak alınmış olup, Resim 4.2.b'de de görüldüğü üzere yaklaşık 70 µm çapında küresel taneciklerden oluşmaktadır. Daha yüksek büyütme oranında bu taneciklerin (Resim 4.2.a) yaklaşık 1 µm çapında homojen küresel yapılardan meydana geldiği görülmektedir.

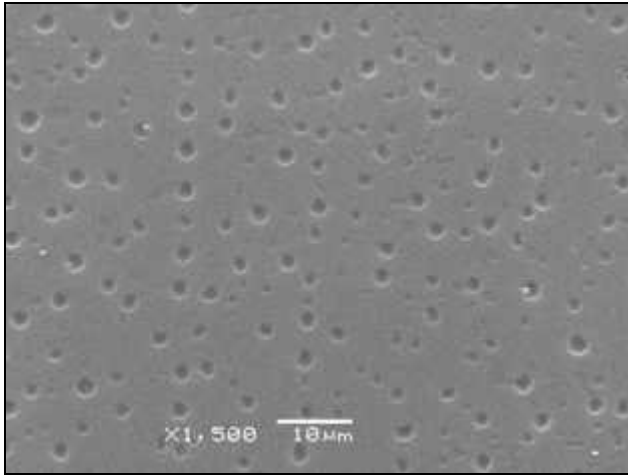


Resim 4.2. SEM fotoğrafları: a) PVC'nin (24000X) ve b) PVC'nin, c) PVC/PIN(%10), (d) PVC/PIN(%23), e) PVC/PIN(%49), f) PVC/PIN(%71), (g) PVC/PIN(%91) kompozitlerinin, h) PIN'in (3000X)

PVC/PIN kompozitlerine ait SEM fotoğrafları incelendiğinde PIN parçacıkları tarafından sarılmış PVC tanecikleri görülmektedir. PIN'in tanecik boyutu PVC'ye oranla daha küçüktür. Dolayısıyla kompozitteki PIN yüzdesinin artışına paralel olarak kompozitler, daha küçük tanecikler içeren daha sık istiflenmiş bir yapıya dönüşmektedir. Genel olarak kompozitler PIN'e benzer şekilde; gözenekli, tanecikli bir yapı göstermektedir.

4.10.3. PVC'nin ve PVC/PIN kompozit filmlerinin SEM sonuçları

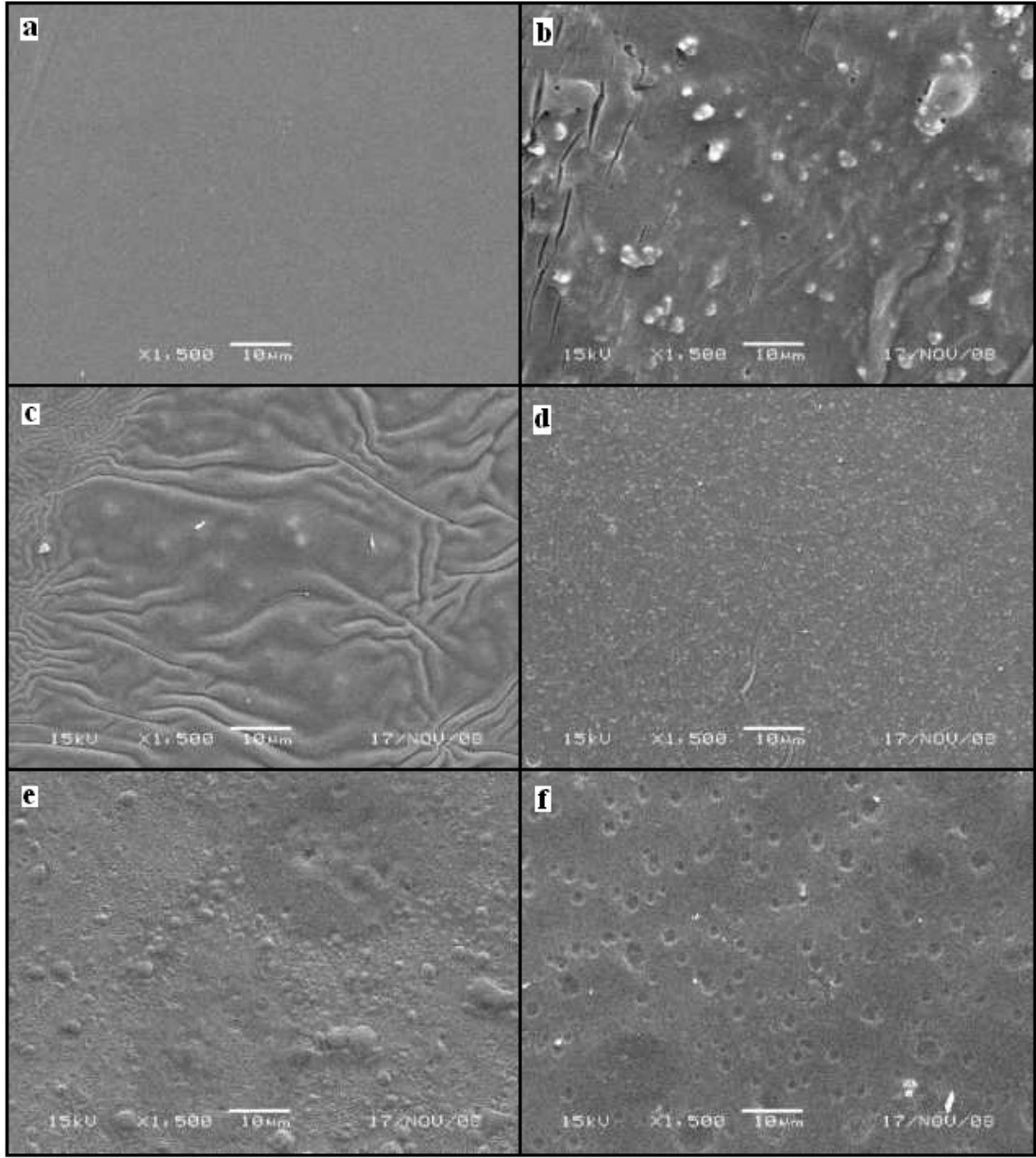
Bilindiği üzere PVC film oluşturma kabiliyeti oldukça yüksek olan bir polimerdir. PVC'nin DMF'deki çözünürlüğü yüksektir, bu nedenle oldukça homojen ve dayanıklı filmi hazırlanabilmiştir. Resim 4.3'te PVC'nin DMF'de hazırlanan filminin SEM fotoğrafı görülmektedir. PVC filminin oldukça üniform, damlacıklı bir yapı gösterdiği görülmüştür.



Resim 4.3. PVC'nin DMF'de hazırlanan filminin SEM fotoğrafı (1500X)

PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin; kompozitler için en uygun çözücü karışımı olan DMF+DMSO+1,1,2,2-tetraklor etanda elde edilen filmlerinin SEM görüntüleri alınmıştır.

Resim 4.4'te PVC'nin ve PVC/PIN kompozit filmlerinin karşılaştırmalı SEM fotoğrafları, EK-8'de ise tekli SEM fotoğrafları görülmektedir.



Resim 4.4. SEM fotoğrafları: a) PVC filminin, b) PVC/PIN(%10), c) PVC/PIN(%23), d) PVC/PIN(%49), e) PVC/PIN(%71), f) PVC/PIN(%91) kompozit filmlerinin (1500X)

Kompozit filmlerine ait SEM fotoğrafları incelendiğinde toz halindeki görüntülerinden oldukça farklı morfolojik yapılar oldukları görülmektedir.

PVC, film oluşturma kabiliyeti oldukça yüksek bir polimer olup, elde edilen filmleri kıvrılma eğilimi göstermektedir. Yapıya PIN girişiyle, filmlerin daha düzgün hale geldiği görülmüştür. Çözücü karışımında hazırlanan filmlerin, alınan film

görüntülerinde, farklı çözücülerin farklı buharlaşma özelliklerinden kaynaklanabilecek, küçük çapta topaklanmalar görülmektedir. %10 PIN içeren kompozitteki topaklanma, PVC'nin DMSO ve 1,1,2,2-tetraklor etanda oda sıcaklığındaki çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle buharlaştırma işlemi esnasında meydana gelen faz ayrımından kaynaklanmış olabilir.

PIN tek başına kırılkan ve kimyasal yöntemle film oluşturabilme kabiliyeti oldukça düşük olan bir polimerdir. Buna rağmen PVC ile hazırlanan kompozit filmleri oldukça dayanıklıdır. Genel olarak kompozitteki PIN yüzdesinin artışıyla filmler daha kırılkan bir hale gelmektedir (Bkz. Resim 4.1.(g-i)). Ancak SEM fotoğrafları elde edilen bu filmlerin oldukça homojen özellikte olduğunu (Resim 4.4.(e,f)) göstermiştir. PVC/PIN(%10) kompoziti düşük yüzdede PIN içermesi nedeniyle PVC zincirlerinin oldukça yüksek olan kıvrılma eğilimine karşı koyamamış ve homojenlikten sapma göstermiştir. Gerek SEM fotoğrafları gerekse filmlerin dayanıklılıkları göz önünde bulundurulduğunda en iyi, dayanıklı ve homojen filmin %49 PIN içeren kompozitten elde edildiği görülmüştür.

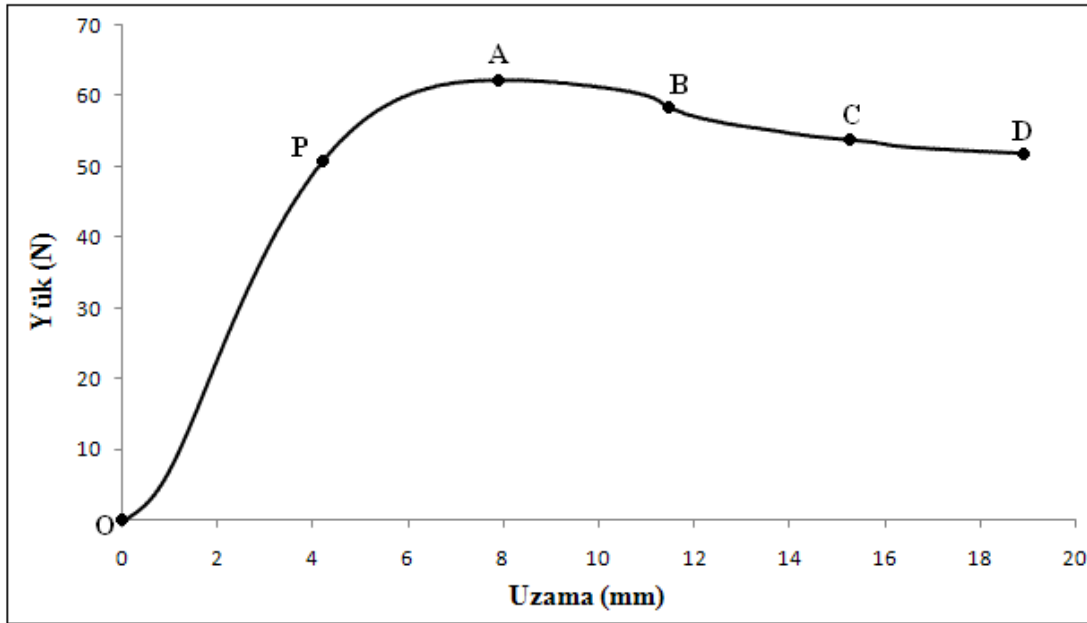
Chen ve ark. (2008), film morfolojisinin iletkenliği etkilediğini, tekdüze ve homojen yapıdaki filmlerin iletkenliğinin daha yüksek olduğunu belirtmiştir [108]. Bu çalışmada da literatürle uyumlu olarak, PIN yüzdesinin artışına paralel olarak homojenliğin ve iletkenliğin arttığı görülmektedir.

4.11. PVC'nin ve PVC/PIN Kompozit Filmlerinin Germe-Çekme Analizi

Sonuçları

Maddeler dışarıdan üzerlerine uygulanan kuvvetlere farklı cevaplar verirler ve uygulanan yükün büyüklüğüne bağlı olarak koparlar, uzarlar, bükülürler, yırtılırlar, kırılırlar veya parçalanırlar. Mekanik özellikler maddelerin çekme, sıkıştırma gibi dış kuvvetler karşısında gösterdikleri tepkileri kapsar. Bu özellikler, polimerlerin hangi tekniklerle işleneceklerine veya hangi alanlarda yararlı olabileceklerine yönelik bilgiler sağlar.

Hazırlanan polimer filmlerinin mekanik özellikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla germe-çekme testleri yapıldı. PVC/PIN kompozitlerinin germe-çekme testlerinde %10, %23 ve %49 PIN (m/m) içeren kompozitler, diğer kompozitlere göre daha az kırılkan oldukları için tercih edildiler. Dökülen filmlerden belli boyutlarda kesilerek alınan örnekler cihazın iki çenesi arasına yerleştirildi ve gittikçe artan kuvvetlerle çekilerek uzama miktarları ölçüldü.



Şekil 4.9. PVC/PIN(%10) kompozit filminin uzama-yük eğrisi

Şekil 4.9’da PVC/PIN(%10) kompozit filmine kopma anına kadar uygulanan çekme sırasında gözlenen uzama miktarı, çekme sırasında polimer üzerine binen yüke karşı grafiğe geçirilmiştir. OP arasındaki bölgede polimer nispeten elastik davranış göstermektedir. Uygulanan kuvvete paralel olarak malzemenin boyu da uzamıştır. Uzama-yük eğrisi doğrusala yakındır. Üzerindeki yük kaldırıldığında polimer bir dereceye kadar ilk boyutuna dönebilir. PA eğrisi boyunca malzeme doğrusal olmayan elastik deformasyon gösterir. A noktasından sonra ise kalıcı deformasyonlar başlar. Amorf bölgelerde bulunan polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayarken, kristal bölgelerdeki kayma çatlama şeklinde ilerler. Ayrıca A noktası geçildiğinde, çekilen malzemenin orta kısmı inceler ve bu olaya *boyun oluşumu* adı verilir. Boyun oluşumu B noktasına kadar devam eder ve malzeme daha düşük gerilimle uzatılabilir.

BC boyunca yükteki değişim oldukça küçüktür ve CD boyunca uzama sürerken yük neredeyse sabit kalmaktadır. Polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayarak malzemenin uzamasını sağlarken, aynı zamanda çekme kuvveti doğrultusunda yönlendirilir. Eğrinin sonlandığı D noktası, malzemenin kopma anıdır.

Çizelge 4.9'da PVC'nin ve PVC/PIN kompozit filmlerinin uzama-yük eğrilerinden elde edilen; spesifik noktadaki yük ve uzama değerleri, polimerlerin dayanabildiği maksimum yük, kopana kadar gösterdikleri maksimum uzama ve absorpladıkları enerjiler listelenmiştir.

Çizelge incelendiğinde; maksimum yük, kopma noktasında uzama ve absorplanan enerji değeri en yüksek olan filmin PVC/PIN(%23) kompozitinden elde edildiği görülmektedir. Yapıya PIN girişiyle kompozit filmi yüklemeye karşı PVC'den daha dayanıklı hale gelmiştir. Ancak EK-9'daki uzama-yük eğrisi incelendiğinde buharlaşma esnasında polimer filminde meydana gelen kıvrılmaların sonucu olarak klasik uzama eğrilerinden farklı bir davranış gösterdiği görülmektedir.

PIN yüzdesinin artışıyla filmler daha dayanıksız hale gelmektedir. PVC/PIN(%49) kompozit filmi yükleme ve uzamaya karşı en dayanıksız filmidir. %91 PIN içeren kompozit filmi tek bir parça halinde elde edilememişken, %71 PIN içeren kompozit filmi ise cihazın dişleri arasına sıkıştırılırken kırılmaktadır. Gerek çizelge gerekse EK-9 incelendiğinde germe-çekme işlemine en dayanıklı filmin %23 PIN içeren kompozite ait olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.9. PVC'nin ve PVC/PIN kompozit filmlerinin germe-çekme analizi sonuçları

Polimer, Kompozit	Uzama (mm)	Yük (N)	Maks. Yük (N)	Kopma noktasında uzama (mm)	Absorplanan enerji (J)
PVC	3,77	72,55	94,89	29,69	0,92
	6,85	94,89			
	9,56	53,95			
	13,36	18,18			
	18,82	9,72			
PVC/PIN(%10)	1,16	9,57	62,26	18,86	0,94
	3,25	41,13			
	4,67	54,25			
	11,18	59,56			
	16,25	52,88			
PVC/PIN(%23)	4,87	101,49	119,32	31,55	2,11
	6,99	114,12			
	7,49	107,00			
	15,34	75,04			
	26,54	20,61			
PVC/PIN(%49)	2,34	32,10	43,75	8,08	0,21
	3,95	42,62			
	5,59	43,69			
	6,41	40,76			
	6,58	0,11			

Sonuç olarak; toz halinde işlenmesi zor olan PIN'in, PVC ile kompoziti hazırlandığında, mekanik özelliklerinin iyileştiği görülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada, PIN homopolimeri ve PVC/PIN iletken kompozitleri kimyasal polimerleşme yöntemi ile FeCl_3 kullanılarak sentezlendi. PIN’de olduğu gibi $n_{\text{monomer}}/n_{\text{yükseltgen}}$ oranı 2/3 olarak alındı ve %10-91 (m/m) aralığında 5 farklı yüzdede PIN içeren kompozitler elde edildi. PVC ve PVC/PIN kompozit filmleri hazırlandı.

2. Dört nokta tekniğiyle oda sıcaklığında yapılan iletkenlik ölçümleri sonucunda; PIN’in $2,1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, sentezlenen kompozitlerin ise $1,0 \times 10^{-5}$ ile $1,3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ arasında iletkenliğe sahip olduğu, kompozitteki PIN miktarının (% , m/m) artışıyla iletkenliğin de arttığı ve iletken polimerler için önerilen iletkenlik aralığı içerisinde olduğu tespit edildi.

3. PIN ve PVC/PIN kompozitlerinin 0°C ’dan 50°C ’a 10°C ’ar derece artacak ve daha sonra tekrar 50°C ’dan 10°C ’ar derece azalarak 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, PVC/PIN(%10) ve PVC/PIN(%91) kompozitlerinin negatif manyetik duyarlılık değerine sahip olduğu, diamanyetik özellik gösterdiği ve iletkenlik mekanizmalarının bipolaronlar üzerinden yürüdüğü; PIN ve diğer kompozitlerin ise pozitif manyetik duyarlılık değerine sahip olduğu, paramanyetik özellik gösterdiği ve iletkenlik mekanizmalarının polaronlar üzerinden yürüdüğü tespit edildi.

5. İndol, PIN, PVC ve kompozitlerin çözünürlük testleri, oda sıcaklığında ve çözücülerin kendi kaynama sıcaklıklarında çeşitli organik ve inorganik çözücüler kullanılarak gerçekleştirildi. DMF ve DMSO gibi polar çözücülerdeki çözünürlüklerinin nispeten daha yüksek olduğu görüldü.

6. FTIR analizi sonucunda, polimerleşmeyi ve kompozit oluşumunu destekleyen bandlar görüldü. PIN'in polimerleşmesinin 2,3 mekanizması üzerinden yürüyebileceği sonucuna ulaşıldı.
7. PIN ve PVC/PIN kompozitlerinin UV-GB spektrumlarında, polimer zincirinde bulunan çift bağların ve benzen halkalarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen bandlar görüldü.
8. PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin TGA eğrilerinden iki basamaklı bozunma gösterdikleri, kompozitlerin başlangıç bozunma sıcaklıklarının PIN ve PVC'den yüksek olduğu, 900°C'da bozunmadan kalan madde miktarlarının kompozitteki PIN artışına paralel olarak arttığı tespit edildi.
9. PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin DSC eğrilerinde gözlenen endotermik geçiş sıcaklıklarının, TGA eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklıkları ile uyumlu olduğu ve PIN'in PVC ile oluşturduğu kompozitlerinin ısıl olarak oldukça kararlı olduğu sonucuna varıldı.
10. PIN, PVC ve PVC/PIN kompozitlerinin gravimetrik yüzdelerinden çıkılarak hesaplanan %C, %H ve %N içeriklerinin elementel analiz sonucu bulunan verilerle uyum içinde olduğu, elementel analizden elde edilen %N içeriğinden çıkılarak hesaplanan kompozitin PIN içeriğinin gravimetrik yüzdelerle tutarlılık gösterdiği görüldü.
11. ICP-OES analizinde, PIN ve PVC/PIN kompozitlerinin yapısında, PIN yüzdesinin artışına paralel olarak artan Fe gözlemlendi. Küçük oranda demirin (mg/g mertebesinde), polimer yapısında absorplanmış veya polimerle kompleks yapmış olabileceği ve iletkenliğin de polaron ve bipolaronların yanı sıra Fe'den kaynaklanabileceği önerildi.

12. PIN'in XRD spektrumunda 20~19° ve 25°'de, PVC'nin XRD spektrumunda ise 20~18° ve 24°'de oldukça yayvan kristalin tepecikler gözlemlendi. PVC ve PIN'in yaklaşık aynı bölgelerde pikler vermesi ve her ikisinin de amorf yapıda olmasının bir sonucu olarak PVC/PIN kompozitleri de yaklaşık aynı bölgelerde pikler verdi ve amorf bir yapı gösterdi.

13. SEM analizi sonucunda, PIN, PVC ve kompozitlerin gözenekli ve tanecikli bir yapı gösterdiği; filmlerinin ise toz halindeki görüntülerinden oldukça farklı morfolojik yapılarda oldukları görüldü. Genel olarak kompozitteki PIN miktarının artışıyla filmler daha kırılğan bir hale geldi ancak SEM fotoğrafları, elde edilen bu filmlerin oldukça homojen özellikte olduğunu gösterdi. Gerek SEM fotoğrafları gerekse filmlerin dayanıklılıkları göz önünde bulundurulduğunda en dayanıklı ve homojen filmin %49 PIN içeren kompozitten elde edildiği görüldü.

14. PVC ve kompozit filmlerinin mekanik özellikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla yapılan germe-çekme testlerinden, en dayanıklı filmin PVC/PIN(%23) kompozitinden elde edildiği ve genellikle PIN içeriğinin artışıyla filmlerin dayanıklılığının azaldığı tespit edildi.

15. Sonuç olarak yapıya PVC'nin girmesiyle, iletken olan ancak kimyasal yöntemle filmi hazırlanamayan PIN ile sentezlenen kompozitlerin, film haline getirilebilmesi sağlandı. Kompozitlerin, gerek elle yapılan kontrollerinden gerekse SEM ve germe-çekme analizlerinden dayanıklı filmler oluşturdukları anlaşıldı. Böylece PIN'in iletkenliği, PVC'nin üstün olan mekanik özellikleriyle birleştirildi, hem iletken hem de dayanıklı filmler elde edilebildi.

16. Sentezlenen PIN ve PVC/PIN kompozitleri ile kompozit filmlerinin, sahip oldukları iletkenlik, ısı ve mekanik özelliklerinden dolayı; transistör, kapasitör veya sensör yapımı gibi iletken polimerlerin kullanıldığı alanlarda ve elektroeolojik çalışmalarda kullanılabileceğini öneriyoruz.

KAYNAKLAR

1. Li, X.G., Huang, M.R., Duan, W., Yang, Y.L., "Novel multifunctional polymers from aromatic diamines by oxidative polymerizations", *Chemical Review*, 102: 2925 (2002).
2. Morita, M., "Multicolor electrochromic behavior of polyaniline composite films combined with polythiophene and poly(3-methylthiophene) films", *Macromolecular Chemistry*, 194: 2361 (1993).
3. Heinze, J., "Electrochemistry of conducting polymers", *Synthetic Metals*, 43 (1-2): 2805 (1991).
4. Öz, K., Yavuz, M., Yılmaz, H., Ünal, H.İ, Sarı, B., "Electrorheological properties and creep behavior of polyindole/poly(vinyl acetate) composite suspensions", *Journal of Materials Science*, 43(4): 1451-1459 (2008).
5. Campbell, T.E., Hodgson, A.J., Wallace, G.G., "Incorporation of erythrocytes into polypyrrole to form the basis of a biosensor to screen for rhesus (D) blood groups and rhesus (D) antibodies", *Electroanalysis*, 11: 215 (1999).
6. Lacroix, J.C., Camalet, J.L., Aeiyaç, S., "Aniline electropolymerization on mild steel and zinc in a two-step process", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 481: 76 (2000).
7. Tourillon, G., Garnier, F., "New electrochemically generated organic conducting polymers", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 135: 173 (1982).
8. Yurtsever, M., Yurtsever, E., "A DFT study of polymerization mechanisms of indole", *Polymer*, 43: 6019-6025 (2002).
9. Mackintosh, J.G., Redpath, C.R., Jones, A.C., Langridge-Smith, P.R.R., Mount, A.R., "The electropolymerization and characterization of 5-cyanoindole", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 388: 179 (1995).
10. Dhanalakshmi, K., Saraswathi, R., "Electrochemical preparation and characterization of conducting copolymers: poly(pyrrole-co-indole)", *Journal of Materials Science*, 36: 4107 (2001).
11. Abthagir, P.S., Dhanalakshmi, K., Saraswathi, R., "Thermal studies on polyindole and polycarbazole", *Synthetic Metals*, 93: 1-7 (1998).
12. Thiemann, C., Brett, C.M.A., "Electropolymerisation and properties of conducting polymers derived from aminobenzenesulphonic acids and from mixtures with aniline", *Synthetic Metals*, 125: 445 (2002).

13. Gök, A., Sarı, B., Talu, M., “Synthesis and characterization of conducting substituted polyanilines”, *Synthetic Metals*, 142: 41-48 (2004).
14. Talu, M., Kabasakaloğlu, M., Yıldırım, F., Sarı, B., “Electrochemical synthesis and characterization of homopolymers of polyfuran and polythiophene and bipolymer films polyfuran/polythiophene and polythiophene/polyfuran”, *Applied Surface Science*, 181: 51 (2001).
15. 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).
16. Lee, W.J., Kim, Y.J., Jung, M.O., Kim, D.H., Cho, D.L., Kaang, S., “Preparation and properties of conducting polypyrrole-sulfonated polycarbonate composites”, *Synthetic Metals*, 123: 327 (2001).
17. Palaniappan, S., John, A., “Facile synthesis of bis(indolyl)methanes using polyindole salt as reusable catalyst”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242: 168-172 (2005).
18. Saçak, M., “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 2, 94, 424, 436 (2004).
19. Keskin, Ş., “Plastik işleme teknikleri ve kalite kontrol, *TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, Plastikler*, 15: 139-145 (1996).
20. Wan, M., “Conducting polymers with micro or nanometer structure”, *Tsinghua University Press*, Beijing, 2 (2008).
21. Hao, T., “Electrorheological suspensions”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 97: 1-35 (2002).
22. Oyhenart, L., Vigneras, V., Demontoux, F., Parneix, J.P., “A three-dimensional planar photonic crystal using conducting polymers”, *Microwave and Optical Technology Letters*, 44 (5): 460-463 (2005).
23. Seanor, D.A., “Electrical properties of polymers”, *Academic Press*, New York, 3 (1982).
24. İnternet : Nobelprize.org “The Nobel Prize in Chemistry 2000”, http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/chem1c-farg.jpg (2000).
25. Sato, K., Yamaura, M., Hagiwara, T., Murata, K., Tokumoto, M., “Study on the electrical conduction mechanism of polypyrrole films”, *Synthetic Metals*, 40: 35 (1991).

26. Mott, N.F., Davis, E.A., "Electronic Processes in Non-Crystalline Solids", *Clarendon Press*, Oxford, 327 (1971).
27. Sukumar, M., "Recent trends in conducting polymers: problems and promises", *Indian Journal of Chemistry*, 33A: 524-539 (1994).
28. Mazeikene, R., Malinauskas, A., "Doping of polyaniline by some redox active organic anions", *European Polymer Journal*, 36: 1347-1353 (2000).
29. Sarı, B., Talu, M., "Electrochemical polymerization and analysis of some aniline derivatives", *Turkish Journal of Chemistry*, 22: 301-307 (1998).
30. Taoromi, F.A., Omidian, H., "Conductive polymer", *Polymer Science and Technology of Iran*, 2: 1-122 (1989).
31. Sheng, P., Klafter, J., "Hopping conductivity in granular disordered systems", *Physical Review B*, 27 (4): 2583-2586 (1983).
32. Wang, Z.H., Scherr, E.M., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., "Transport and EPR studies of polyaniline: a quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional 'metallic' states", *Physical Review B*, 45 (8): 4190-4202 (1992).
33. Syed, A.A., Dinesan, M.K., "Review: polyaniline - a novel polymeric material", *Talanta*, 38 (8): 815-837 (1991).
34. 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).
35. Genies, E.M., Boyle, A., Lopkowski, M., Tsintavis, C., "Polyaniline: a historical survey", *Synthetic Metals*, 36: 139-182 (1990).
36. Österhalm, J.E., Cao, Y., Klavetter, F., Smith, P., "Emulsion polymerization of aniline", *Polymer*, 35 (13): 2902-2906 (1994).
37. Nie, G., Han, X., Hou, J., Zhang, S., "Low-potential electrochemical polymerization of 5-fluoroindole and characterization of its polymers", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 604: 125-132 (2007).
38. 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).
39. Billaud, D., Maarouf, E.B., Hannecart, E., "An investigation of electrochemically and chemically polymerized indole", *Materials Research Bulletin*, 29 (12): 1239-1246 (1994).

40. 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).
41. Billaud, D., Maarouf, B., Hannecart, E., "Electrochemical polymerization of indole", *Polymer*, 35: 9 (1994).
42. Talbi, H., Billaud, D., "Electrochemical properties of polyindole and poly(5-cyanoindole) in LiClO₄-acetonitrile and in HCl and HClO₄ solutions", *Synthetic Metals*, 93: 105-110 (1998).
43. Koiry, S.P., Saxena, V., Sutar, D., Bhattacharya, S., Aswal, D.K., Gupta, S.K., Yakhmi, J.V., "Interfacial synthesis of long polyindole fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 103: 595-599 (2007).
44. 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).
45. Liu, W., Cholli, A.L., Nagrajan, R., "The role of template in the enzymatic synthesis of conducting polyaniline", *Journal of the American Chemical Society*, 121: 11345 (1999).
46. Talbi, H., Ghanbaja, J., Billaud, D., Humbert, B., "Vibrational properties and structural studies of doped and dedoped polyindole by FT-IR, raman and EEL spectroscopies", *Polymer*, 38: 2099-2106 (1997).
47. Waltman, R.C., Diaz, A.F., Bargon, J., "Substituent effects in the electropolymerization of aromatic heterocyclic compounds", *The Journal of Physical Chemistry*, 88: 4343-4346 (1984).
48. Zotti, G., Zecchin, S., Schiavon, G., Seraglia, R., Berlin, A., Canavesi, A., "Structure of polyindoles from anodic coupling of indoles: an electrochemical approach", *Chemistry of Materials*, 6: 1742 (1994).
49. Talbi, H., Maarouf, E.B., Humbert, B., Alnot, M., Ehrhardt, J.J., Ghanbaja, J., Billaud, D., "Spectroscopic studies of electrochemically doped polyindole", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57: 1145 (1996).
50. 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).
51. Talbi, H., Monard, G., Loos, M., Billaud, D., "Theoretical study of indole polymerization", *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 434: 129-134 (1998).

52. Talbi, H., Monard, G., Loos, M., Billaud, D., "Theoretical investigation of the monomer reactivity in polyindole derivatives", *Synthetic Metals*, 101: 115-116 (1999).
53. Saraç, A.S., Özkara, Ş., "In-situ spectroelectrochemical investigation of indole polymerization", *International Journal of Polymeric Materials*, 53: 587-599 (2004).
54. Sönmez, G., Shen, C.K.F., Rubin, Y., Wudl, F., "A red, green, and blue (RGB) polymeric electrochromic device (PECD): the dawning of the PECD era", *Angewandte Chemie International Edition*, 43: 1498 (2004).
55. İnternet : Türkiye Bilimler Akademisi "Yrd. Doç. Dr. Gürsel Sönmez'in makalesi Chemical Communications'a kapak oldu", <http://www.tuba.gov.tr/haber.php?id=136> (2005).
56. Pandey, P.C., "Copper (II) ion sensor based on electropolymerized undoped-polyindole modified electrode", *Sensors and Actuators B*, 54: 210-214 (1999).
57. Prakash, R., Srivastava, R.C., Pandey, P.C., "Copper(II) ion sensor based on electropolymerized undoped conducting polymers", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6: 203-208 (2002).
58. Pandey, P.C., Upadhyay, S., Singh, G., Prakash, R., Srivastava, R.C., Seth, P.K., "A new solid-state pH sensor and its application in the construction of all solid-state ürea biosensor", *Electroanalysis*, 12: 517-521 (2000).
59. Saxena, V., Prakash, R., "Polycarbazole based copper(II) ion-selective micro electrochemical transistor", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 4: 234-236 (2000).
60. Pandey, P.C., Prakash, R., "Polyindole modified potassium ion-sensor using dibenzo-18-crown-6 mediated PVC matrix membrane", *Sensors and Actuators B*, 46: 61-65 (1998).
61. Persaud, K.C., Pelosi, P., "Gas Sensors, and methods of making and using them", *Patent*, WO 86/01599 (1986).
62. Persaud, K.C., Mohialdin-Khaffaf, S., "Semiconducting organic polymers", *Patent*, WO 96/18888 (1996).
63. Altındal, S., Sarı, B., Ünal, H.İ., Yavaş, N., "Electrical characteristics of Al/polyindole schottky barrier diodes. I. temperature dependence", *Journal of Applied Polymer Science*, 113: 2955-2961 (2009).

64. Gustafsson, G., Cao, Y., Treacy, G.M., Klavetter, F., Colaneri, N., Heeger, A.J., "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", *Nature*, 357: 477 (1992).
65. White, H.S., Kittlesen, G.P., Wrighton, M.S., "Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole: fabrication of a molecule-based transistor", *Journal of the American Chemical Society*, 106: 5375 (1984).
66. Pandey, P.C., Prakash, R., "Electrochemical synthesis of polyindole and its evaluation for rechargeable battery applications", *Journal of the Electrochemical Society*, 145: 999 (1998).
67. 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).
68. Cai, Z., "Study on a novel polymer-based secondary battery system", *Journal of Polymer Research*, 13: 207-211 (2006).
69. Tüken, T., Düdükçü, M., Yazıcı, B., Erbil, M., "The use of polyindole for mild steel protection", *Progress in Organic Coatings*, 50: 273-282 (2004).
70. Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., "Electrochemical synthesis of polyindole on nickel-coated mild steel and its corrosion performance", *Surface & Coatings Technology*, 200: 2301-2309 (2005).
71. Hao, T., "Electrorheological fluids", *Advanced Materials*, 13 (4): 1847-1857 (2001).
72. Lu, J., Zhao, X., "Electrorheological properties of a polyaniline-montmorillonite clay nanocomposite suspension", *Journal of Materials Chemistry*, 12: 2603-2605 (2002).
73. Yılmaz, H., Ünal, H.İ., Sarı, B., "Synthesis, characterization and electrorheological properties of poly(o-toluidine)/Zn conducting composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 103: 1058-1065 (2007).
74. Yılmaz, H., Ünal, H.İ., Yavuz, M., "An investigation of electrorheological properties of calcium carbonate suspension in silicone oil", *Colloid Journal*, 67 (2): 268 (2005).
75. Erol, Ö., Ünal, H.İ., Sarı, B., "Synthesis, electrorheology and creep behaviors of in-situ intercalated polyindole/organo-montmorillonite conducting nanocomposite", *Polymer Composites*, in press (2009).
76. Hazer, B., "Polimer Teknolojisi", *KTÜ Matbaası*, Trabzon, 11-146 (1993).

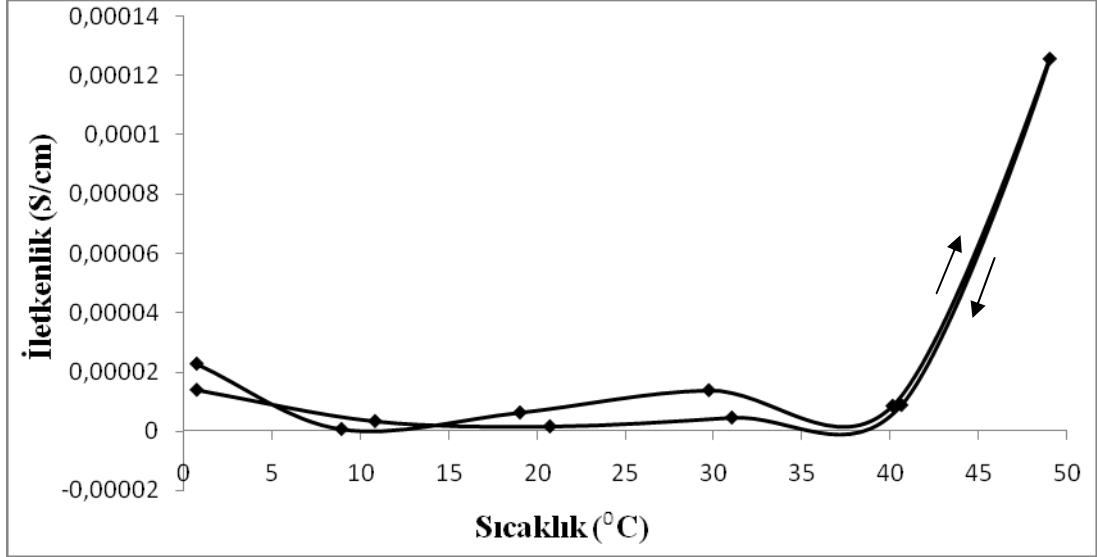
77. Aydın, H., "PVC üretimi ve katkı maddeleri", Bitirme Tezi, **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi**, Eskişehir, 75-86 (2004).
78. Vatandaş, Ö.G., "Tekne yapımında kullanılan sandviç kompozit T bağlantısında gerilme analizi", Bitirme Projesi, **Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü**, İzmir, 11-14 (2007).
79. Duic, L.J., Mandic, Z., Kovačiček, F., "The effect of supporting electrolyte on the electrochemical synthesis, morphology, and conductivity of polyaniline", **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 32: 105 (1994).
80. Guay, J., Dao, L.H., "Formation of poly(4-phenylaniline) by electropolymerization of 4-aminobiphenyl or diphenylamine", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 274: 135 (1989).
81. Guay, J., Paynter, R., Dao, L.H., "Synthesis and characterization of poly(diarylamines) - a new class of electrochromic conducting polymers", **Macromolecules**, 23: 3598 (1990).
82. Gök, A., Sarı, B., Talu, M., "Synthesis and characterization of novel polyfuran/poly(2-iodoaniline) conducting composite", **Journal of Applied Polymer Science**, 89: 2823-2830 (2003).
83. Maarouf, E.B., Billaud, 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).
84. Choi, K.M., Kim, C.Y., Kim, K.H., "Polymerization mechanism and physicochemical properties of electrochemically prepared polyindole tetrafluoroborate", **Journal of Physical Chemistry**, 96 (9): 3782-3788 (1992).
85. Sarı, B., Talu, M., Yıldırım, F., "Electrochemical polymerization of aniline at low supporting-electrolyte concentrations and characterization of obtained films", **Russian Journal of Electrochemistry**, 38(7): 707-713 (2002).
86. Road, A., "Magnetic Susceptibility Balance, Instruction Manuel", Christison Scientific Equipment Ltd., **East Gateshead Industrial Estate**, London, 8 (1993).
87. Cheremisinoff, N.P., "Advanced polymer processing operations", **Noyes Publications**, New Jersey, 39-52 (1988).
88. Omastova, M., Podhradská, S., Prokes, J., Janigova, I., Stejskal, J., "Thermal ageing of conducting polymeric composites", **Polymer Degradation and Stability**, 82: 251-256 (2003).

89. Abthagir, P.S., Saraswathi, R., “Charge transport and thermal properties of polyindole, polycarbazole and their derivatives”, *Thermochimica Acta*, 424: 25-35 (2004).
90. Talbi, H., Humbert, B., Billaud, D., “Polyindole and poly(5-cyanoindole): electrochemical and FT-IR spectroscopic comparative studies”, *Synthetic Metals*, 84: 875-876 (1997).
91. 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).
92. 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).
93. 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).
94. Troitskii, B.B., Troitskaya, L.S., “Thermal decay and the polyvinyl-chloride stabilization”, *Uspekhi Khimii*, 54: 1287-1311 (1985).
95. Soudais, Y., Moga, L., Blazek, J., Lemort, F., “Coupled DTA-TGA-FT-IR investigation of pyrolytic decomposition of EVA, PVC and cellulose”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78: 46-57 (2007).
96. Sharma, A.L., Saxena, V., Annapoorni, S., Malhotra, B.D., “Synthesis and characterization of a copolymer: poly(aniline-co-fluoroaniline)”, *Journal of Applied Polymer Science*, 81: 1460 (2001).
97. Petrucci, R.H., Harwood, W.S., Herring, F.G., “Genel Kimya 1”, Uyar, T., Aksoy, S., *Palme yayıncılık*, Ankara, 502 (2002).
98. Yurdagül, T.Z., “Poliinden/poli(oksümetilen) iletken karışımlarının sentezi ve özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 45 (2007).
99. Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N., Akovalı, G., “Plastikler ve Plastik Teknolojisi”, *Çantay Kitabevi*, İstanbul, 36 (1998).
100. Christensen, P.A., Egerton, T.A., Martins-Franchetti, S.M., Jin, C., White, J.R., “Photodegradation of polycaprolactone/poly(vinyl chloride) blend”, *Polymer Degradation and Stability*, 93: 305-309 (2008).
101. Wan, M., Yang, J., “Studies on the structure and electrical properties of poly(*ortho*-toluidine)”, *Synthetic Metals*, 73: 201 (1995).

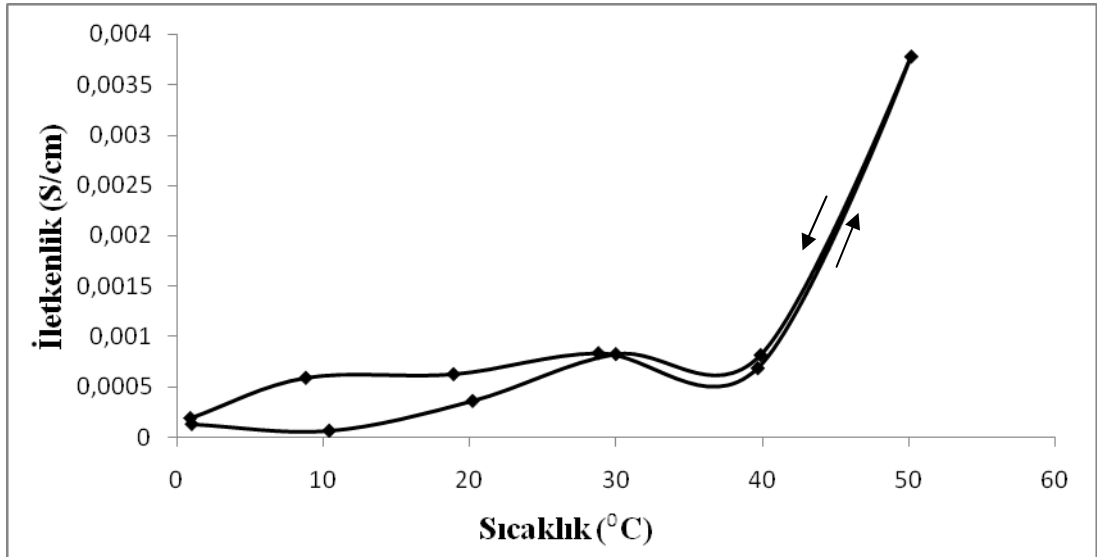
102. MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., "The concept of secondary doping as applied to polyaniline", *Synthetic Metals*, 65: 103 (1994).
103. Djurado, D., Nicolau, Y.F., Dalsegg, I., Samuelsen, E.J., "X-ray scattering study of CSA-protonated polyaniline films and powders", *Synthetic Metals*, 84: 121 (1997).
104. Sotzing, G.A., Reynolds, J.R., Steel, P.J., "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) prepared via electrochemical polymerization of EDOT, 2,2'-bis(3,4-ethylenedioxythiophene) (BiEDOT), and their TMS derivatives", *Advanced Materials*, 9: 795 (1997).
105. Sarı, B., Talu, M., Yıldırım, F., Balcı, E.K., "Synthesis and characterization of polyurethane/polythiophene conducting copolymer by electrochemical method", *Applied Surface Science*, 205: 27-38 (2003).
106. Cheung, K.M., Bloor, D., Stevens, G.C., "Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes", *Polymer*, 29: 1709 (1988).
107. Sarı, B., Yavaş, N., Makuloğulları, M., Erol, Ö., Ünal, H.İ., "Synthesis, electrorheology and creep behavior of polyindole/polyethylene composites", *Reactive and Functional Polymers*, 69 (11): 810 (2009).
108. Chen, J.H., Dai, C., Chiu, W., "Synthesis of highly conductive EDOT copolymer films via oxidative chemical in situ polymerization", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46: 1662-1673 (2008).

EKLER

EK-1 Küttelece farklı yüzdelerde PIN içeren PVC/PIN kompozitlerinin iletkenliklerinin sıcaklık ile değişim grafikleri

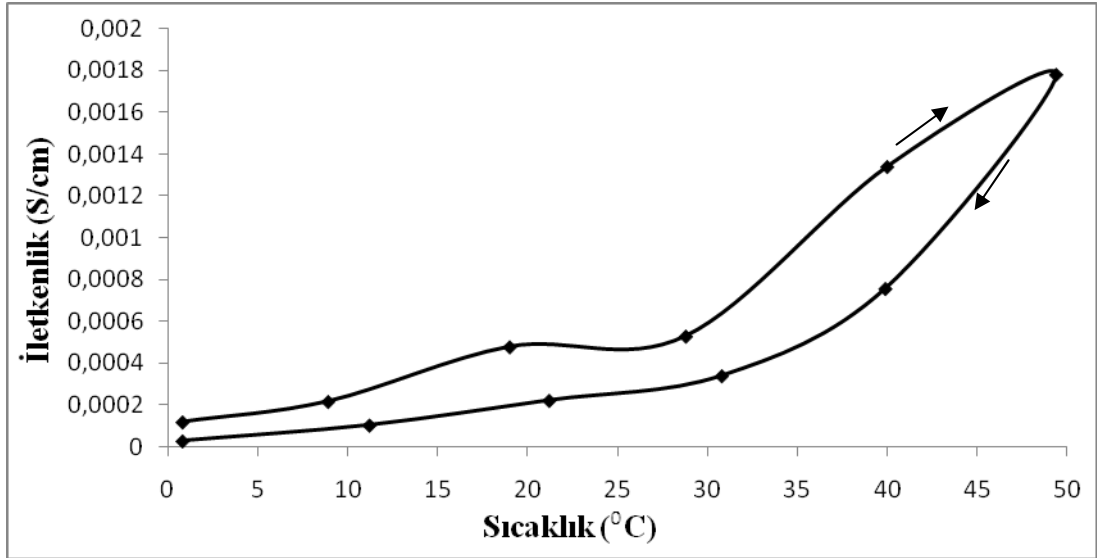


Şekil 1.1. PVC/PIN(%10) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

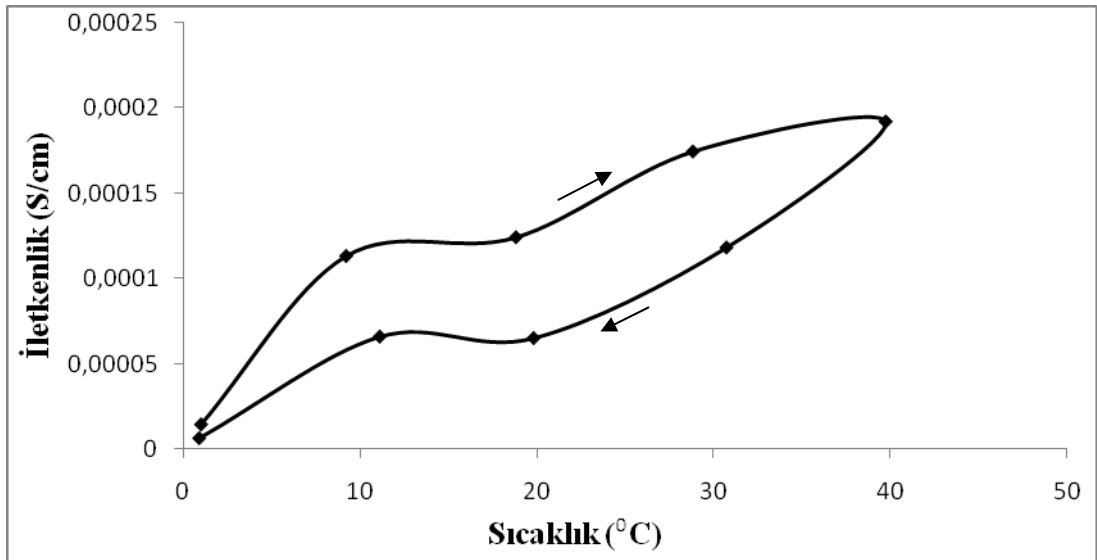


Şekil 1.2. PVC/PIN(%23) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

EK-1 (Devam) K t lce farklı yüzdelerde PIN içeren PVC/PIN kompozitlerinin iletkenliklerinin sıcaklık ile değişim grafikleri

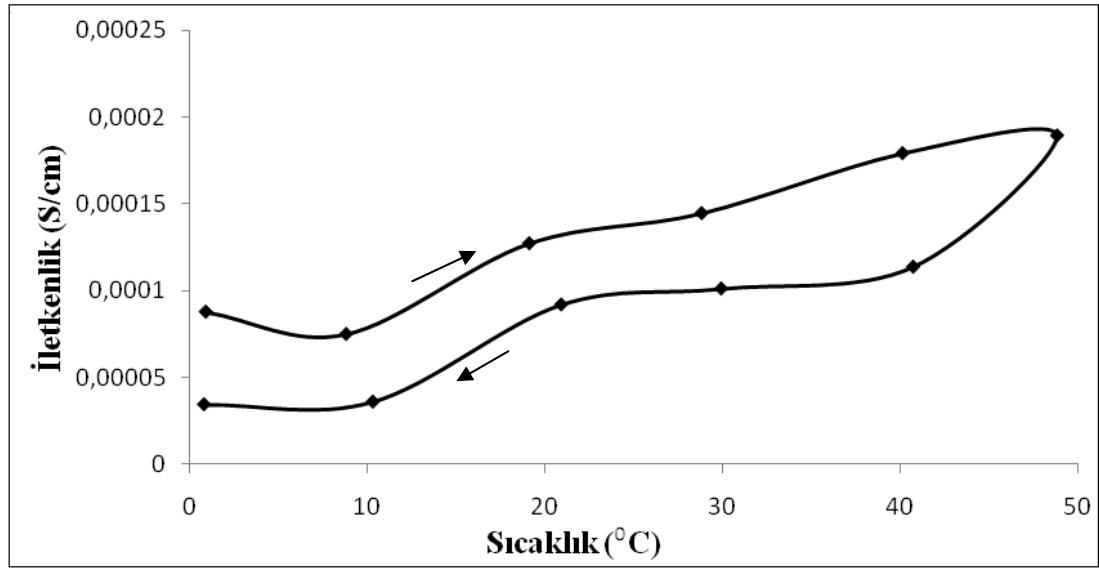


şekil 1.3. PVC/PIN(%49) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi



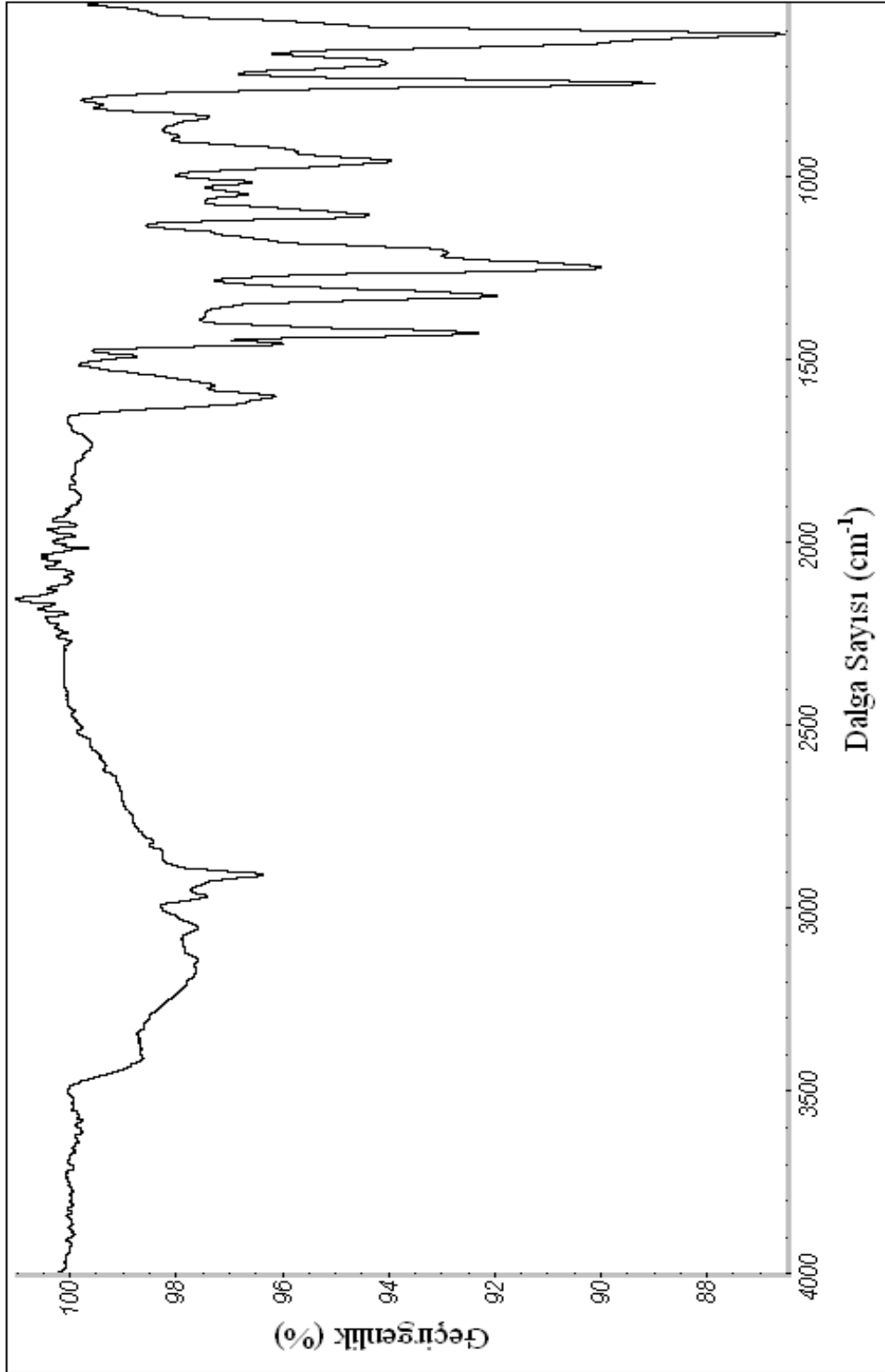
şekil 1.4. PVC/PIN(%71) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

EK-1 (Devam) Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PVC/PIN kompozitlerinin iletkenliklerinin sıcaklık ile değişim grafikleri



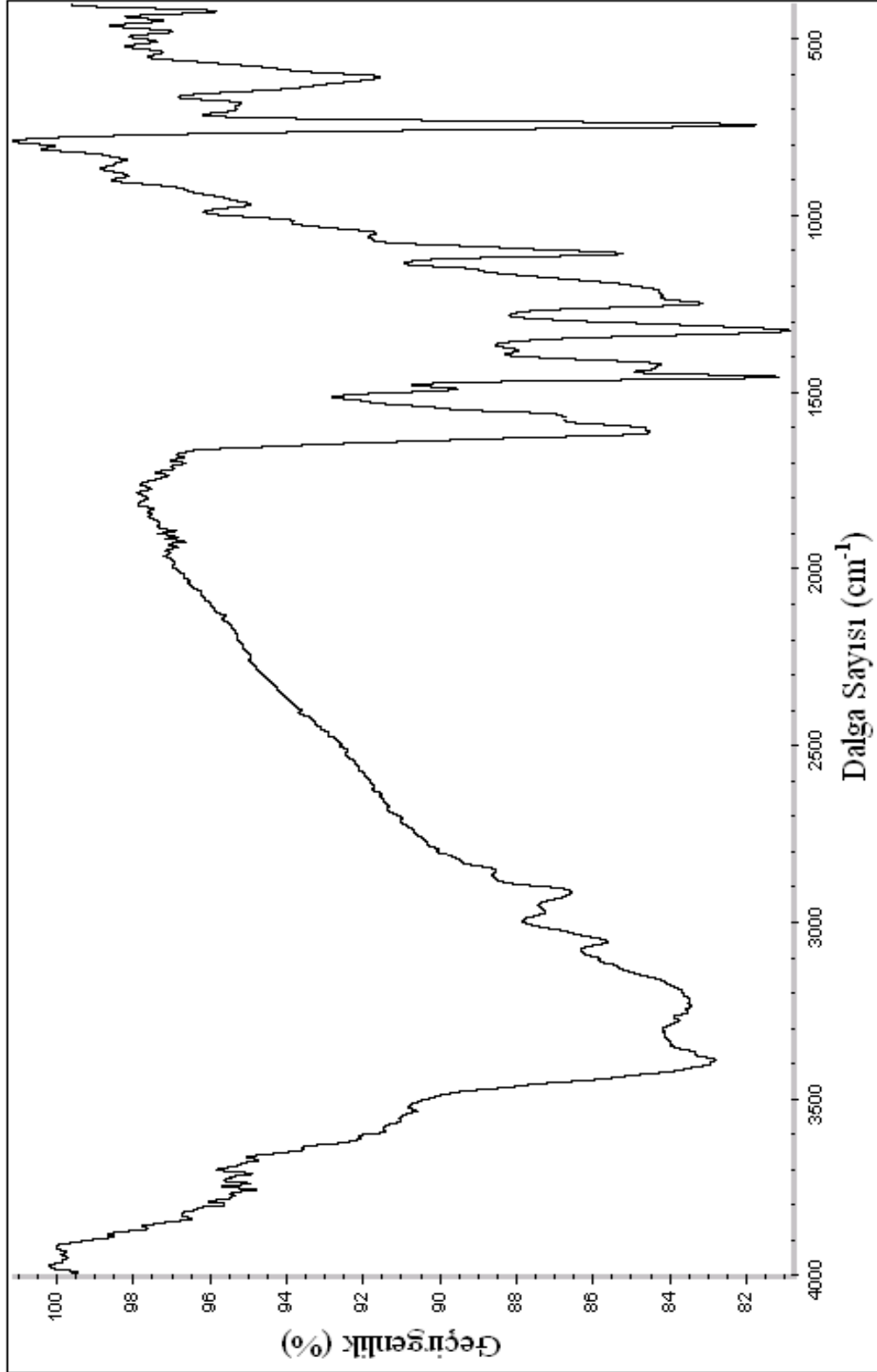
şekil 1.5. PVC/PIN(%91) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

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



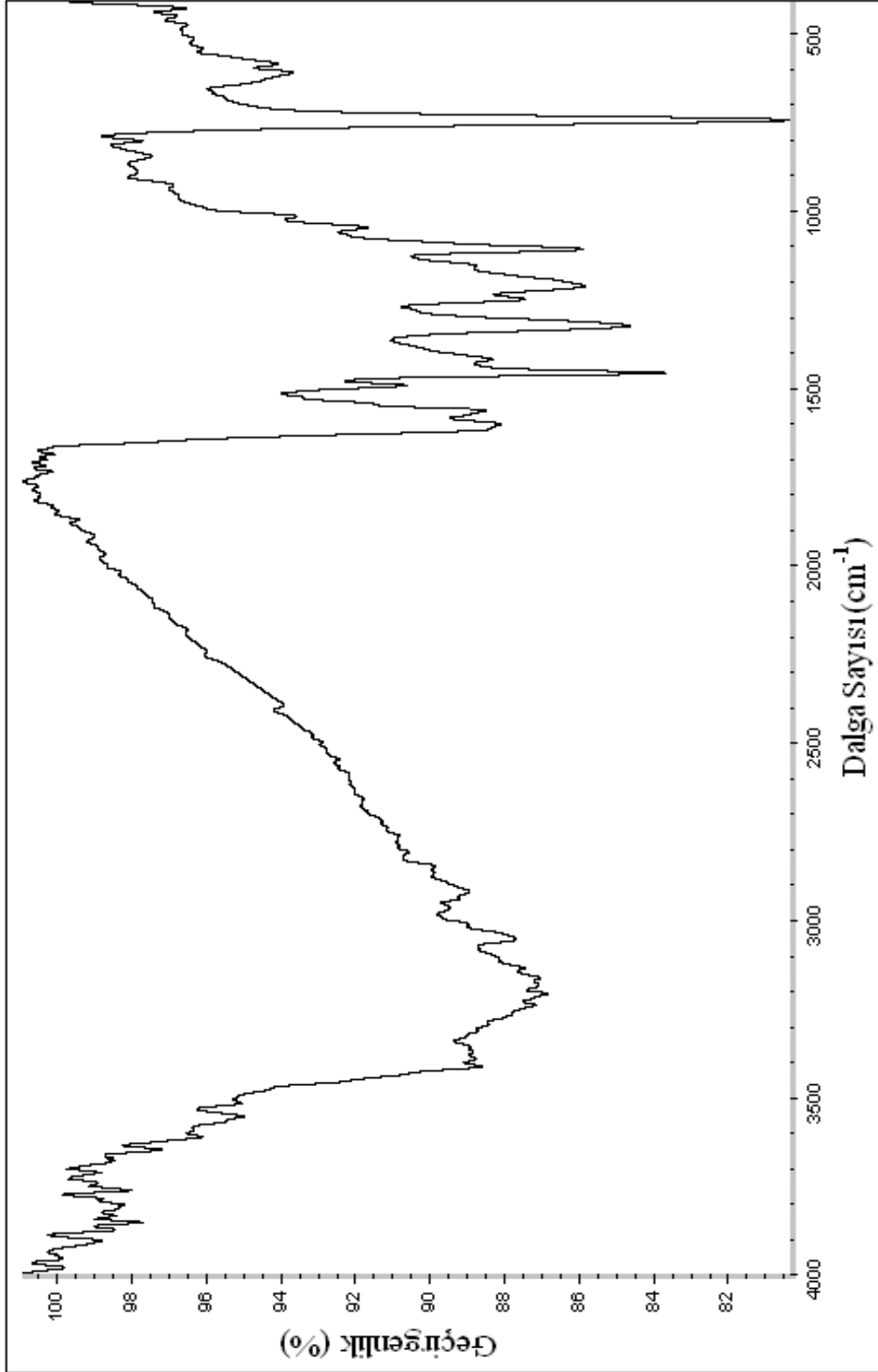
Şekil 2.1. PVC/PIN(%10) kompozitinin FTIR spektrumu

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



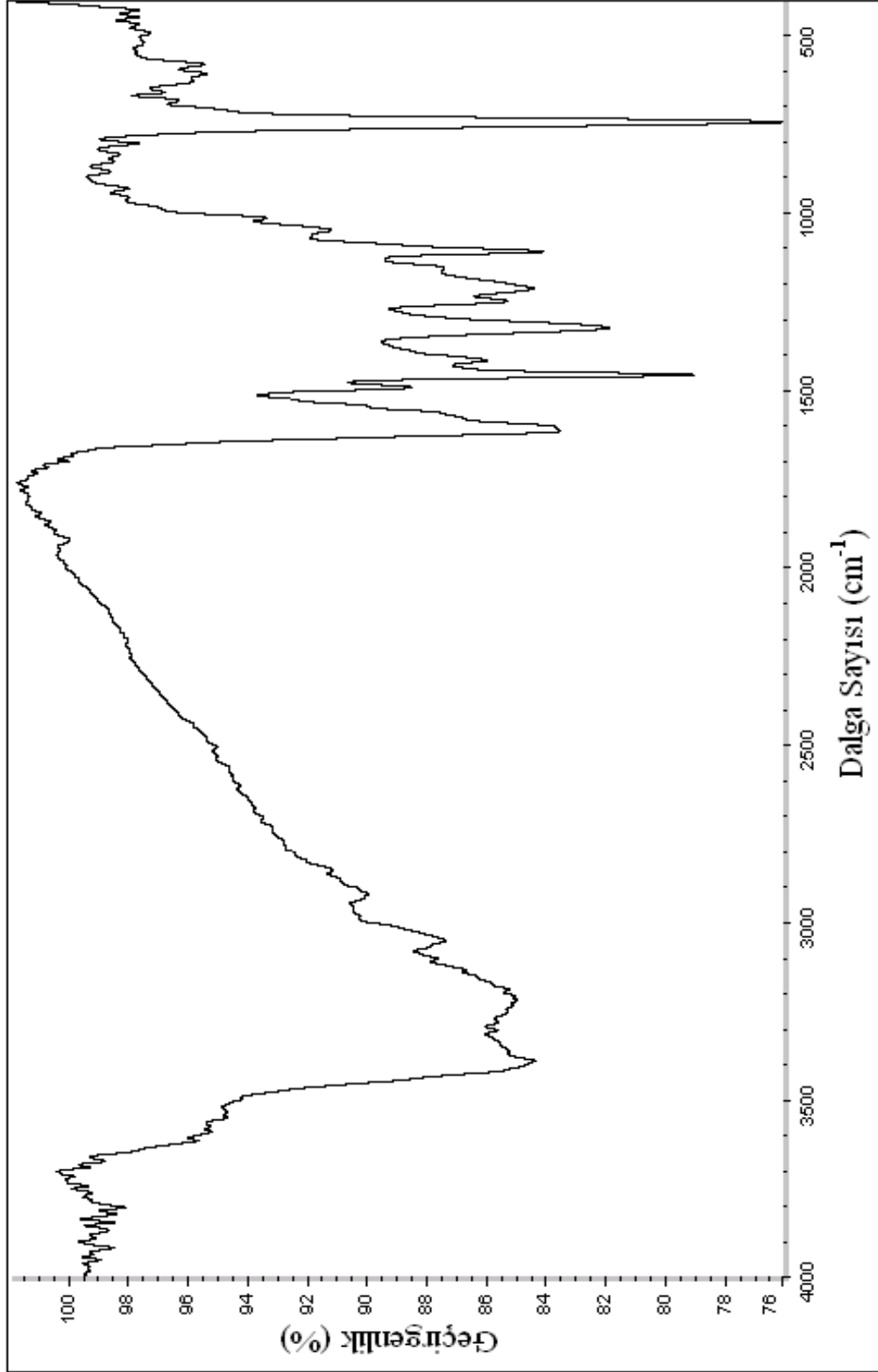
Şekil 2.2. PVC/PIN(%23) kompozitinin FTIR spektrumu

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



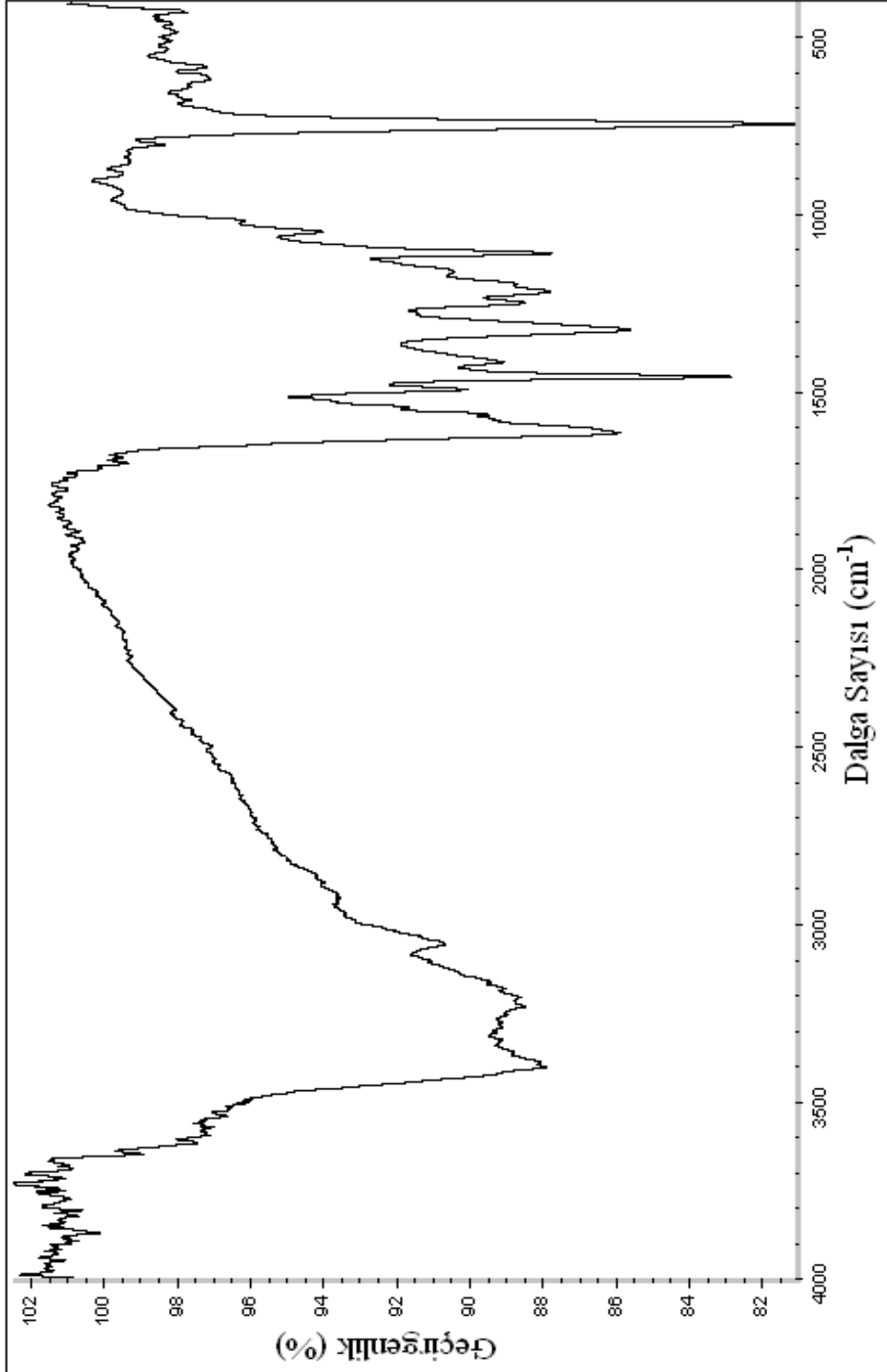
Şekil 2.3. PVC/PIN(%49) kompozitinin FTIR spektrumu

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



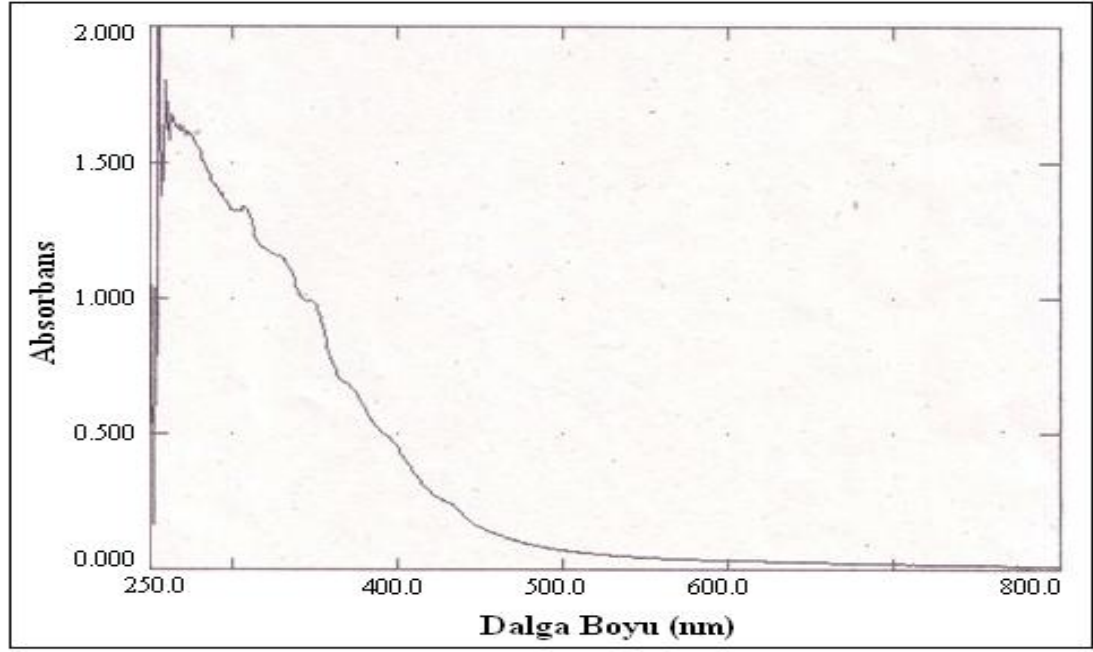
Şekil 2.4. PVC/PIN(%71) kompozitinin FTIR spektrumu

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

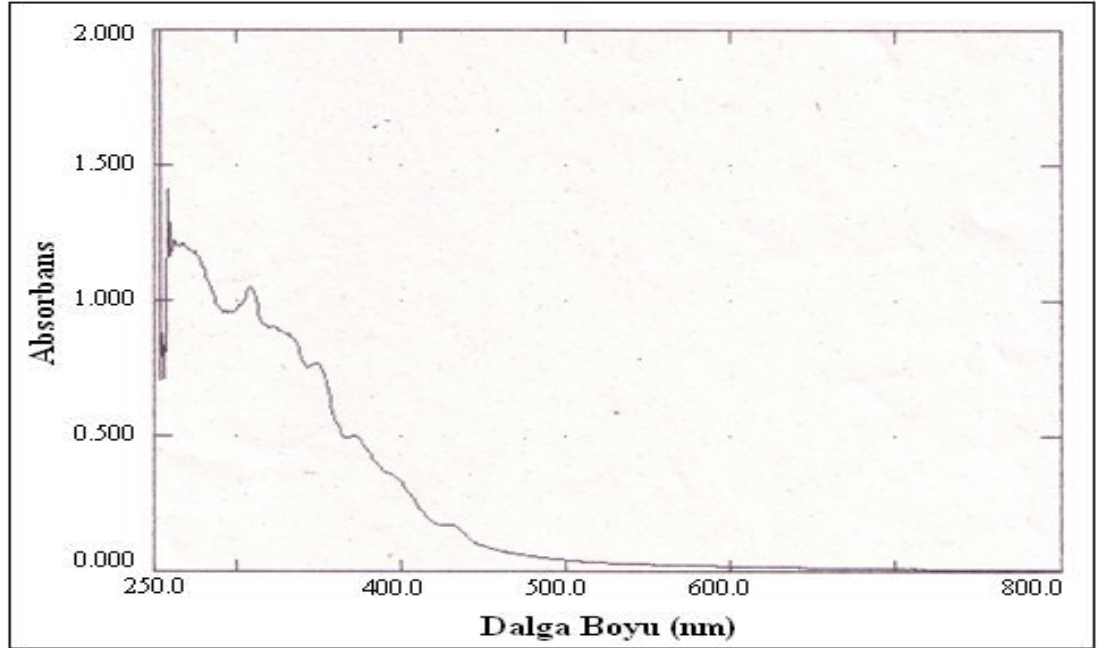


Şekil 2.5. PVC/PIN(%91) kompozitinin FTIR spektrumu

EK-3 PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin UV-GB spektrumları

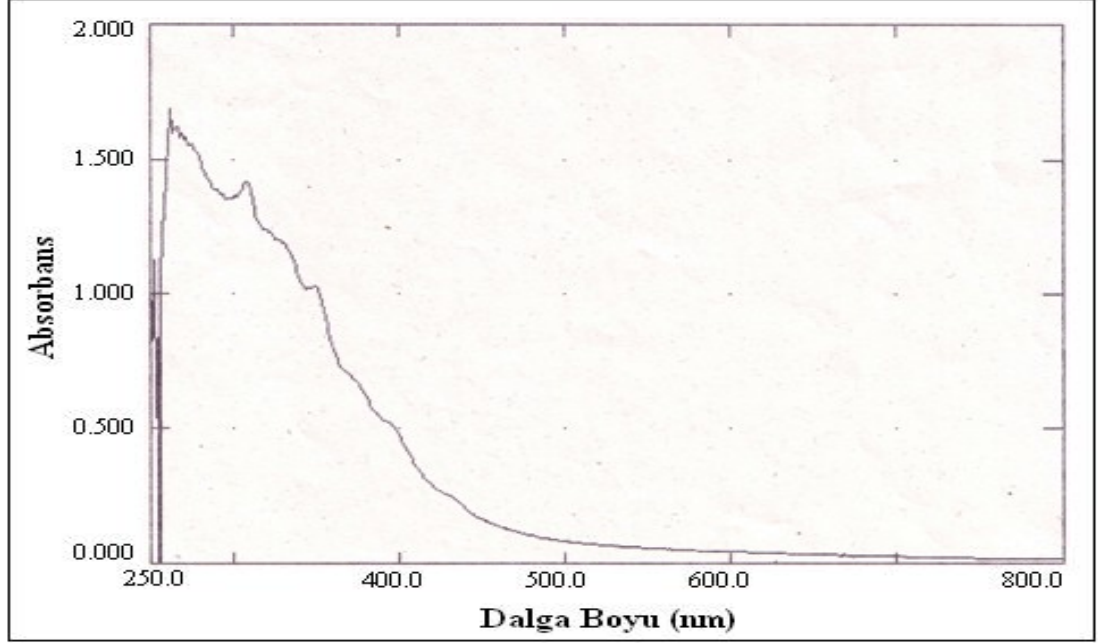


Şekil 3.1. Poliindol'ün UV-GB spektrumu

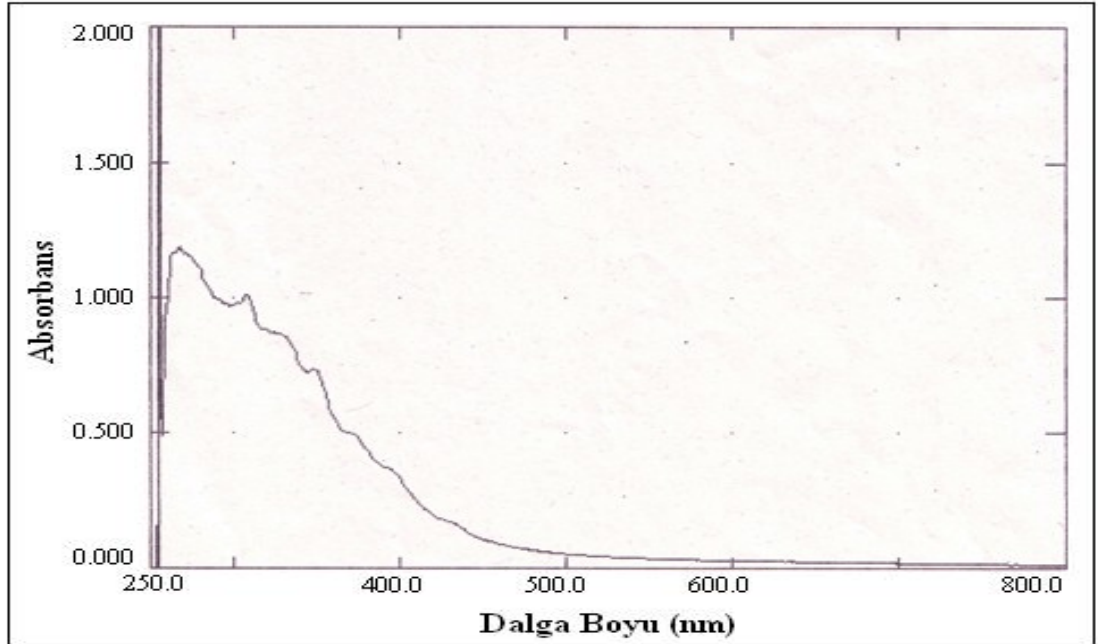


Şekil 3.2. PVC/PIN(%10) kompozitinin UV-GB spektrumu

EK-3 (Devam) PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin UV-GB spektrumları

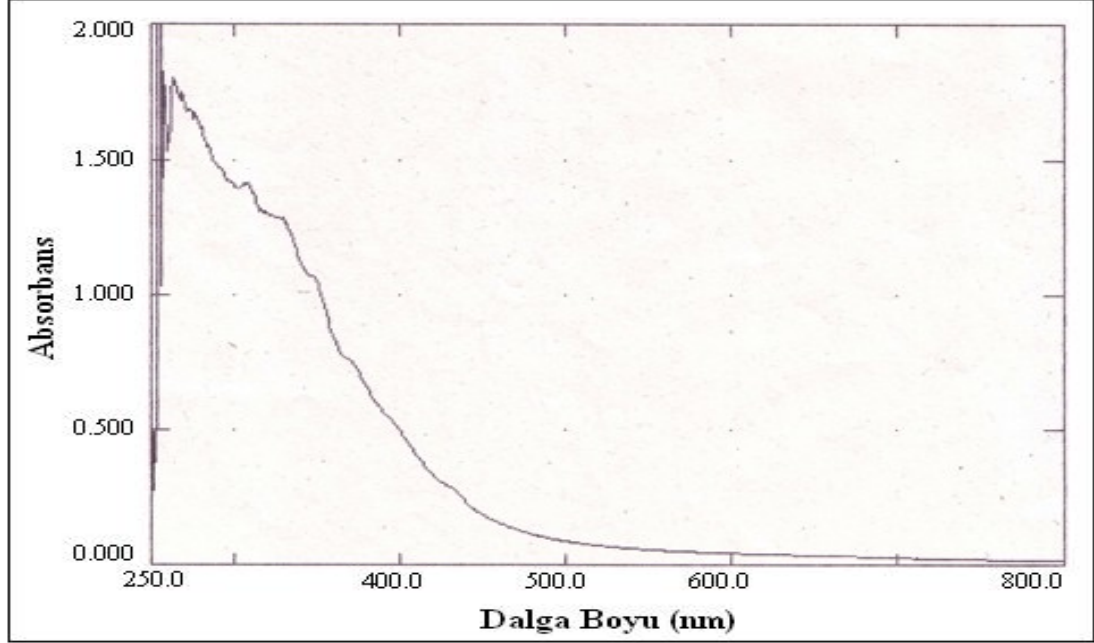


Şekil 3.3. PVC/PIN(%23) kompozitinin UV-GB spektrumu

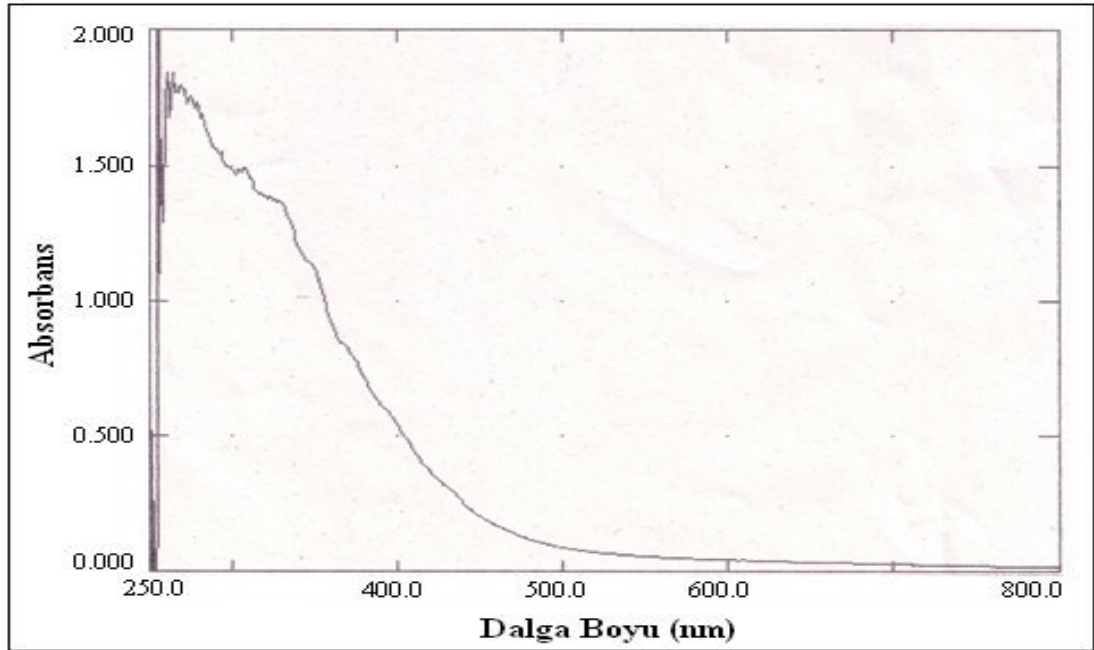


Şekil 3.4. PVC/PIN(%49) kompozitinin UV-GB spektrumu

EK-3 (Devam) PIN'in ve PVC/PIN kompozitlerinin UV-GB spektrumları

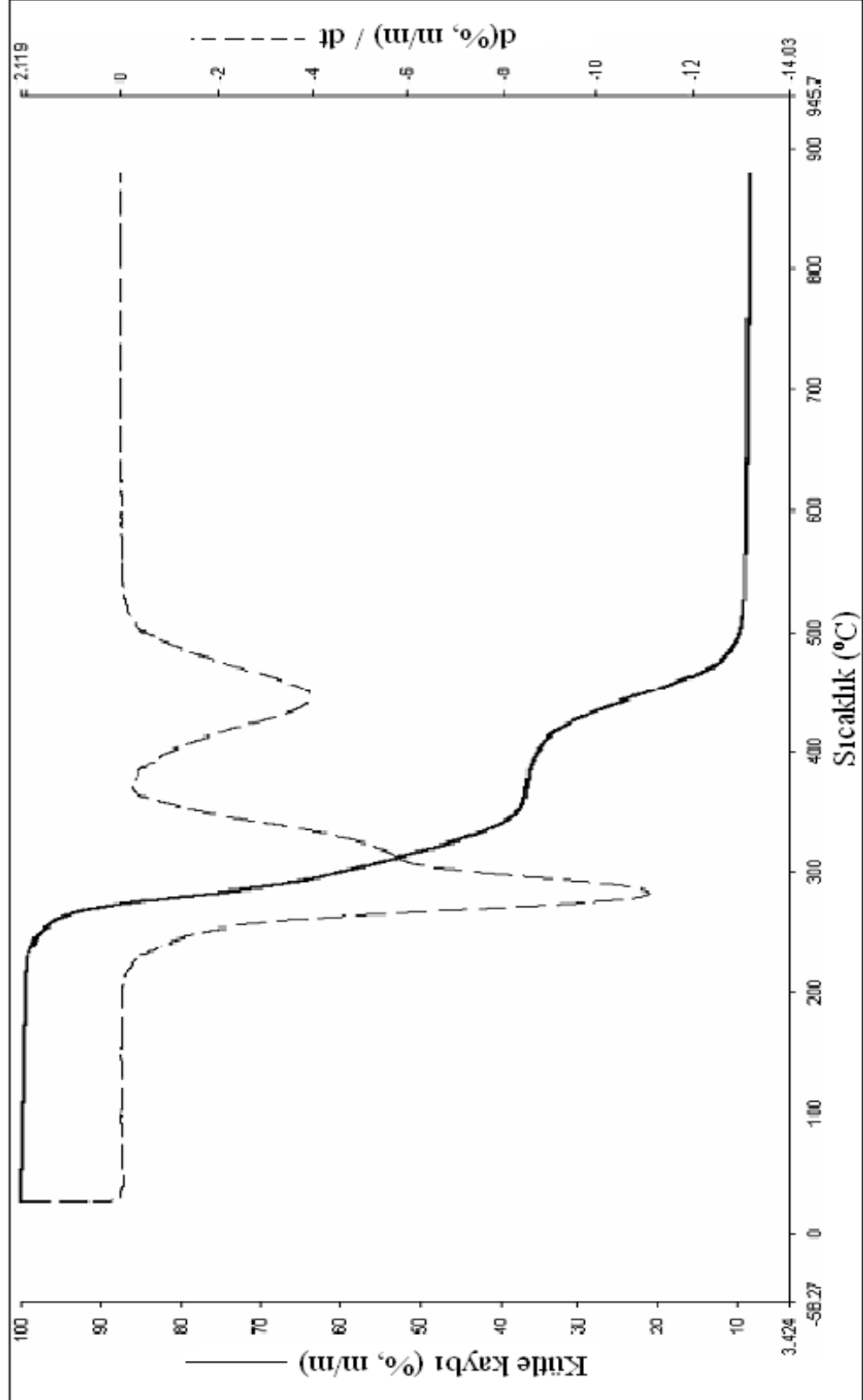


Şekil 3.5. PVC/PIN(%71) kompozitinin UV-GB spektrumu



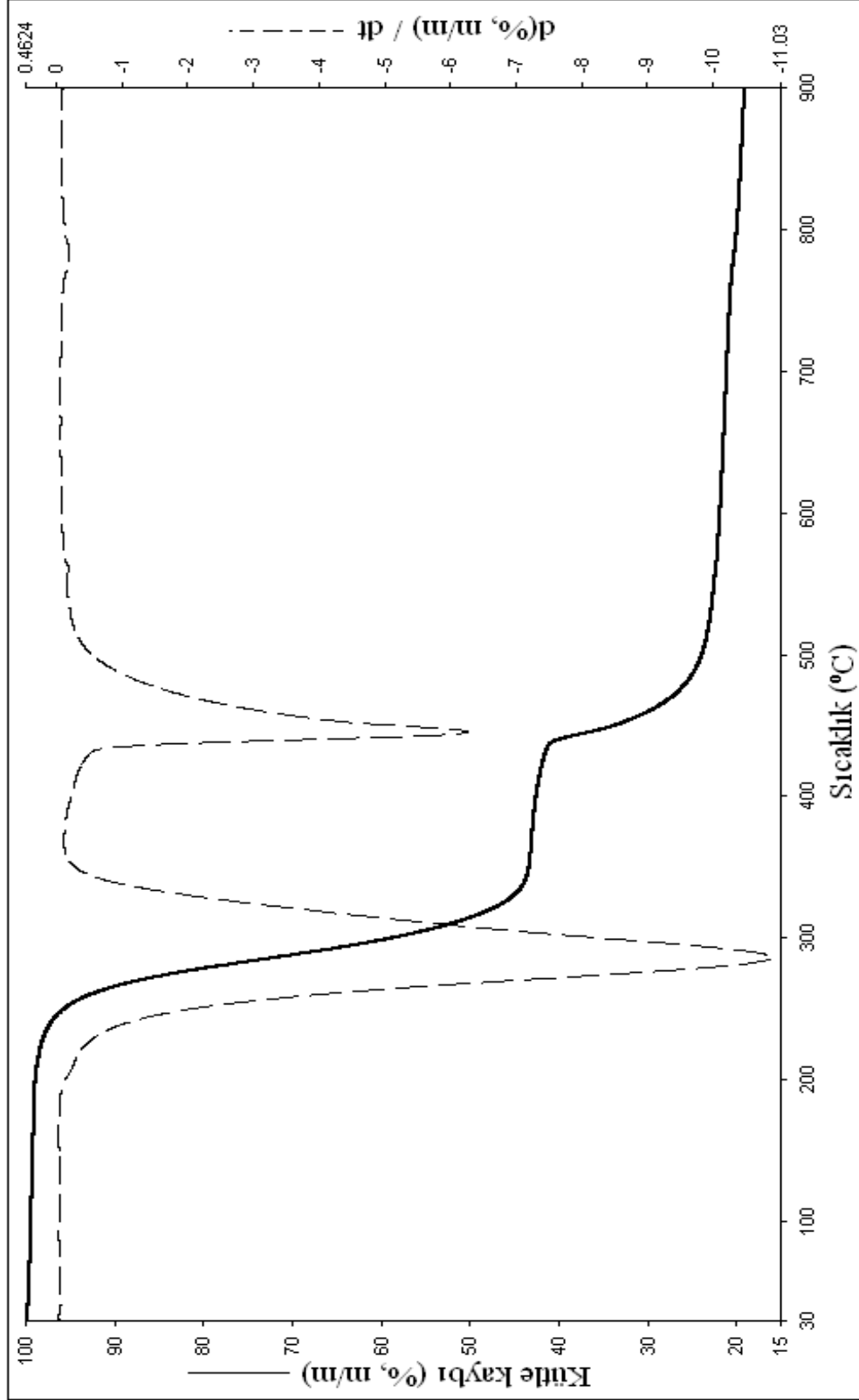
Şekil 3.6. PVC/PIN(%91) kompozitinin UV-GB spektrumu

EK-4 PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin TGA eğrileri



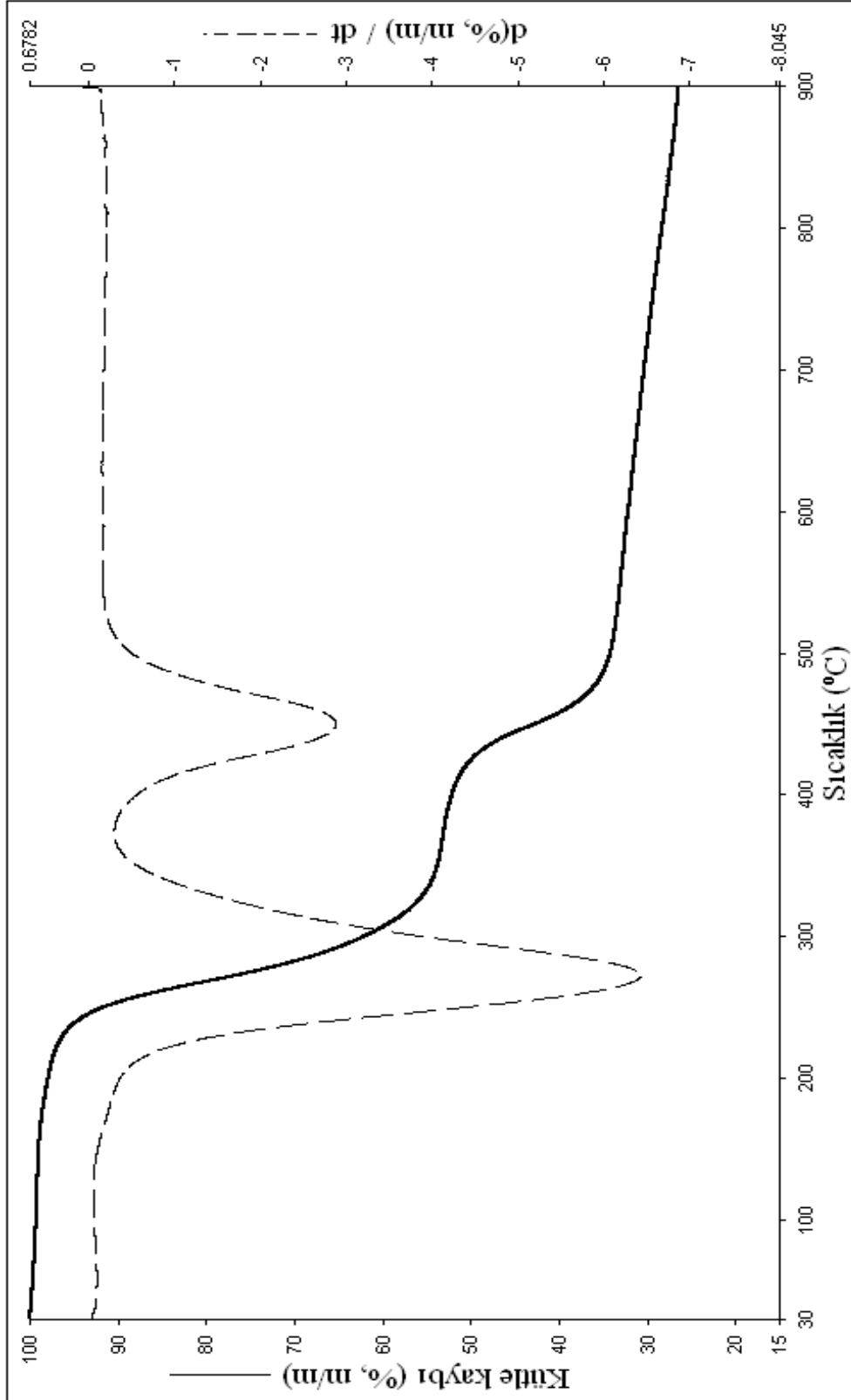
Şekil 4.1. PVC'nin TGA eğrisi

EK-4 (Devam) PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin TGA eğrileri



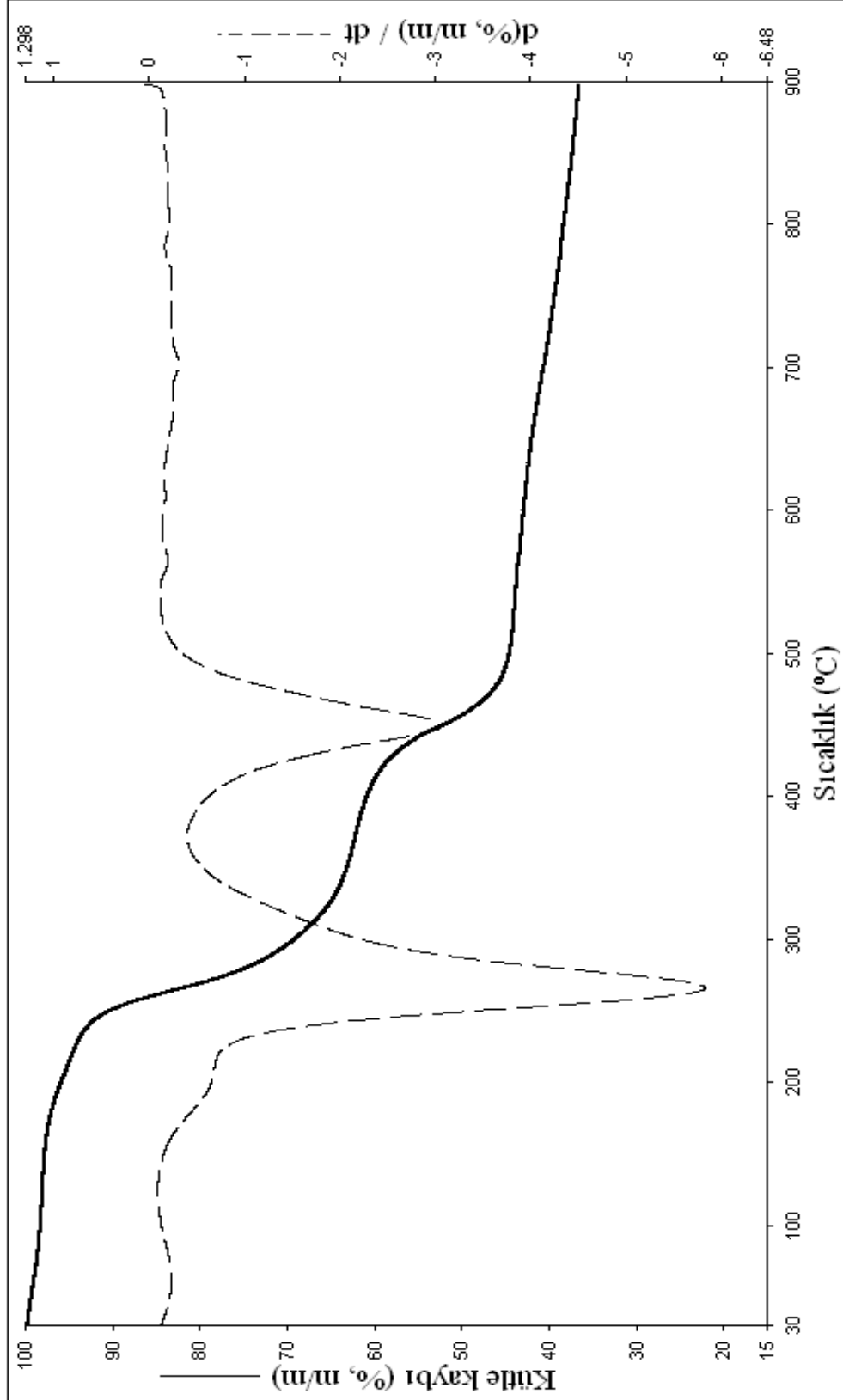
Şekil 4.2. PVC/PIN(%10) kompozitinin TGA eğrisi

EK-4 (Devam) PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin TGA eğrileri



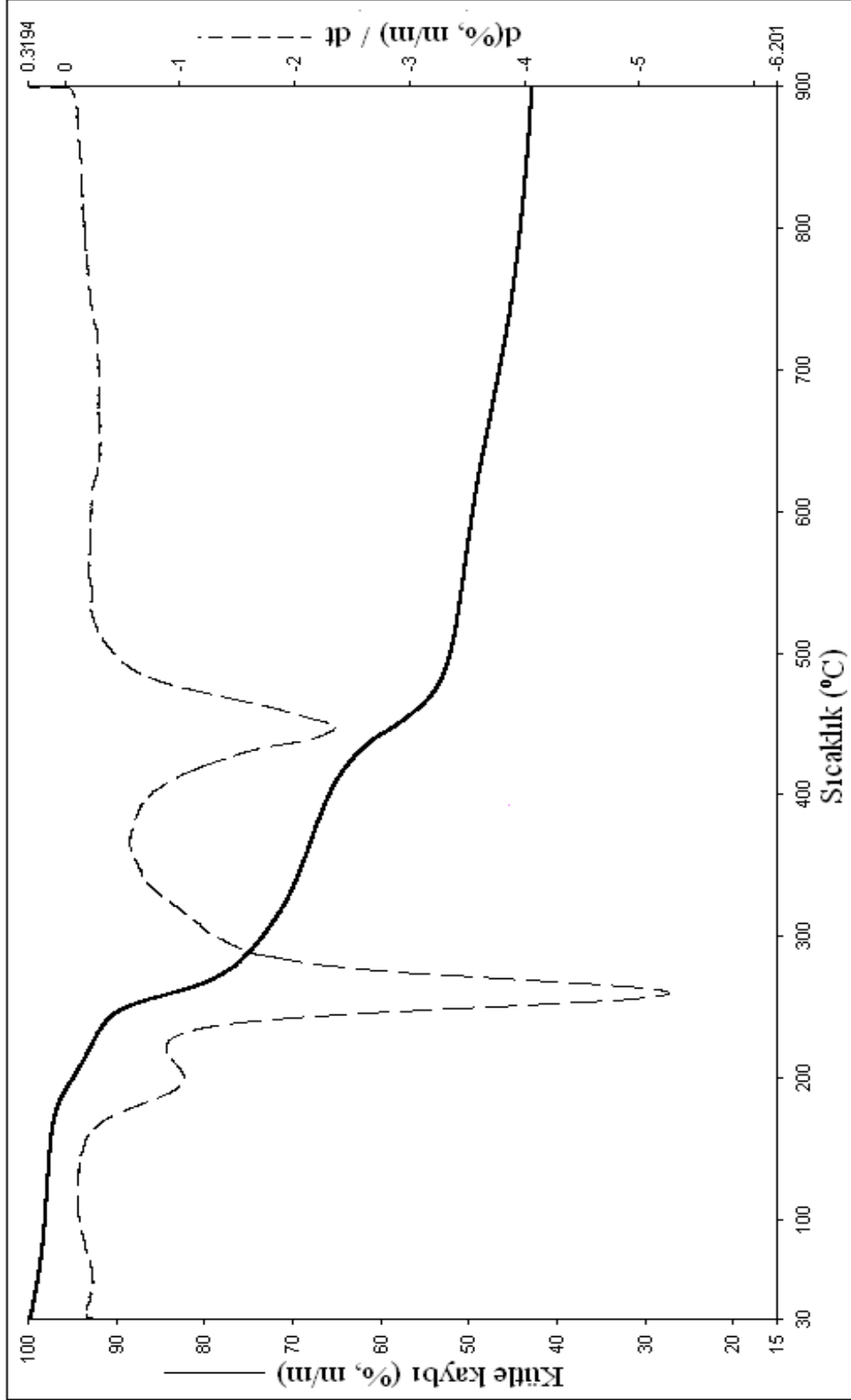
Şekil 4.3. PVC/PIN(%23) kompozitinin TGA eğrisi

EK-4 (Devam) PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin TGA eğrileri



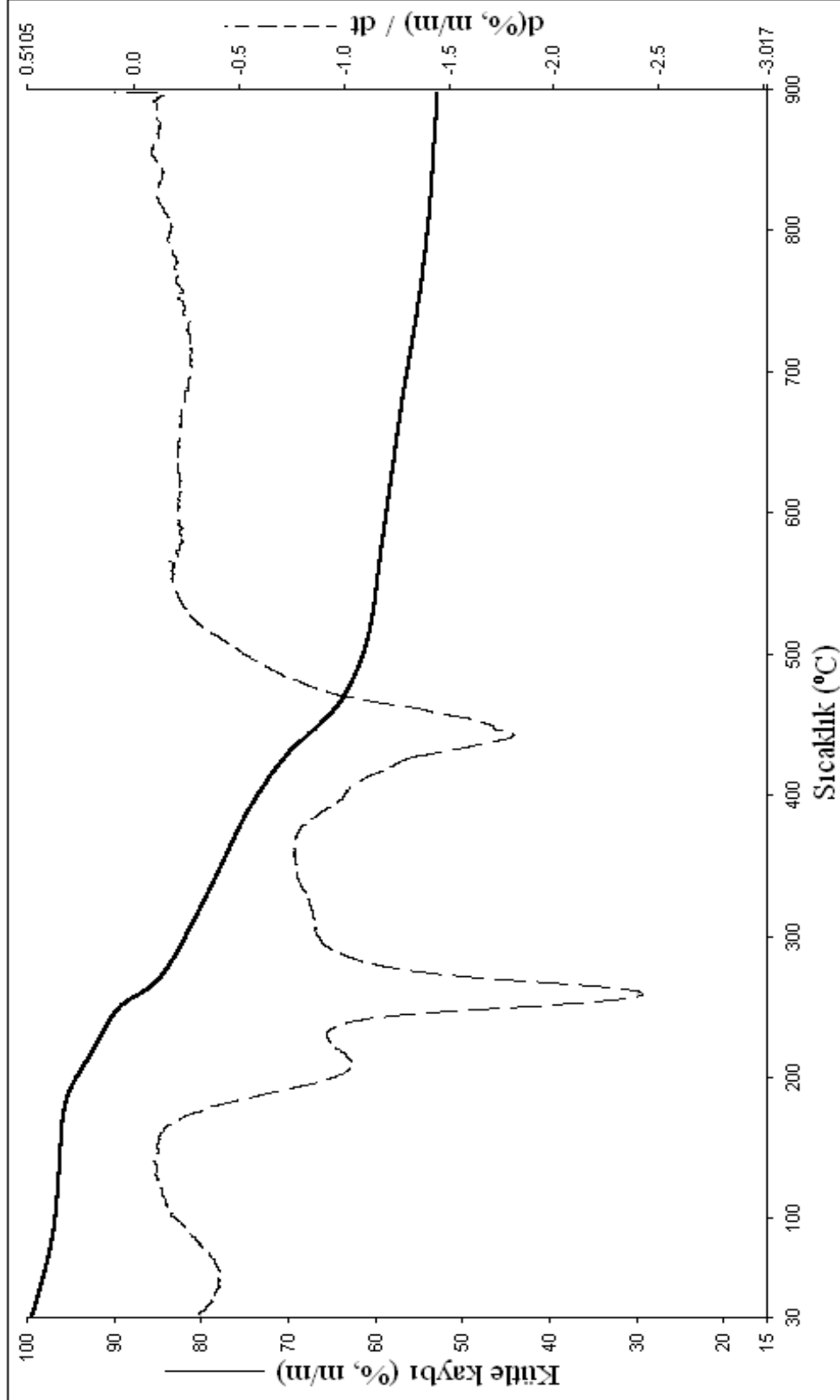
Şekil 4.4. PVC/PIN(%49) kompozitinin TGA eğrisi

EK-4 (Devam) PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin TGA eğrileri



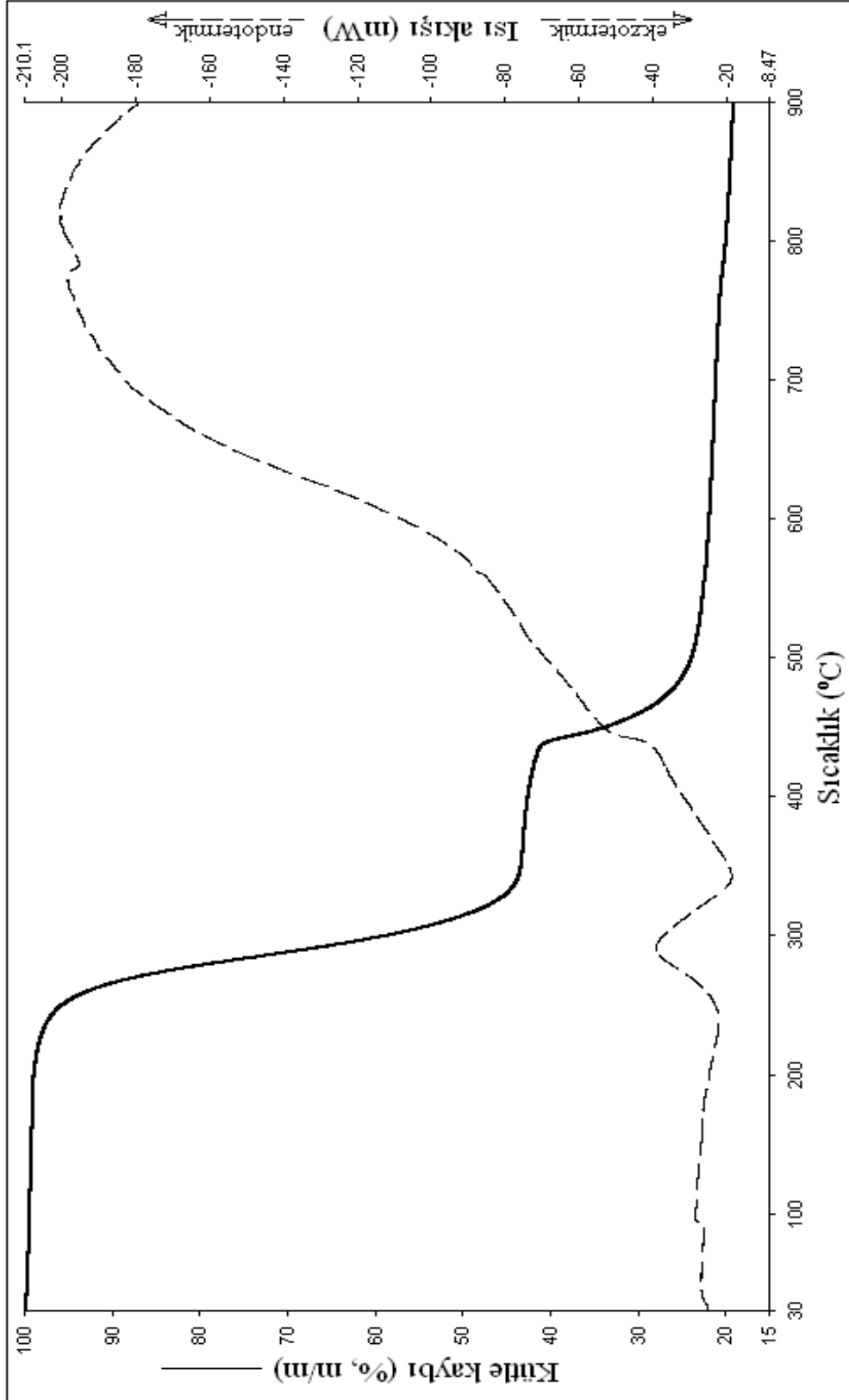
Şekil 4.5. PVC/PIN(%71) kompozitinin TGA eğrisi

EK-4 (Devam) PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin TGA eğrileri



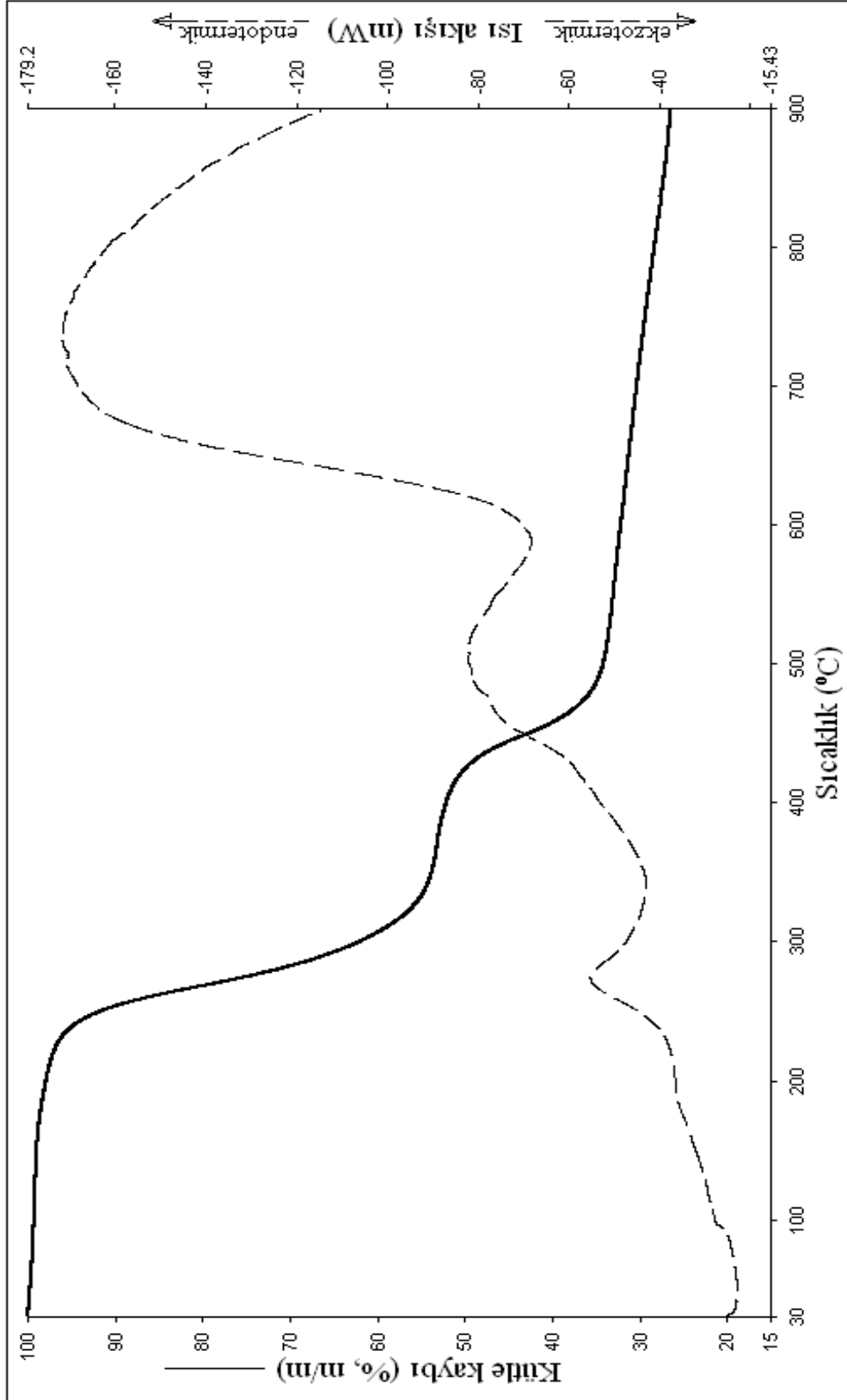
Şekil 4.6. PVC/PIN(%91) kompozitinin TGA eğrisi

EK-5 PVC/PIN kompozitlerinin DSC eğrileri



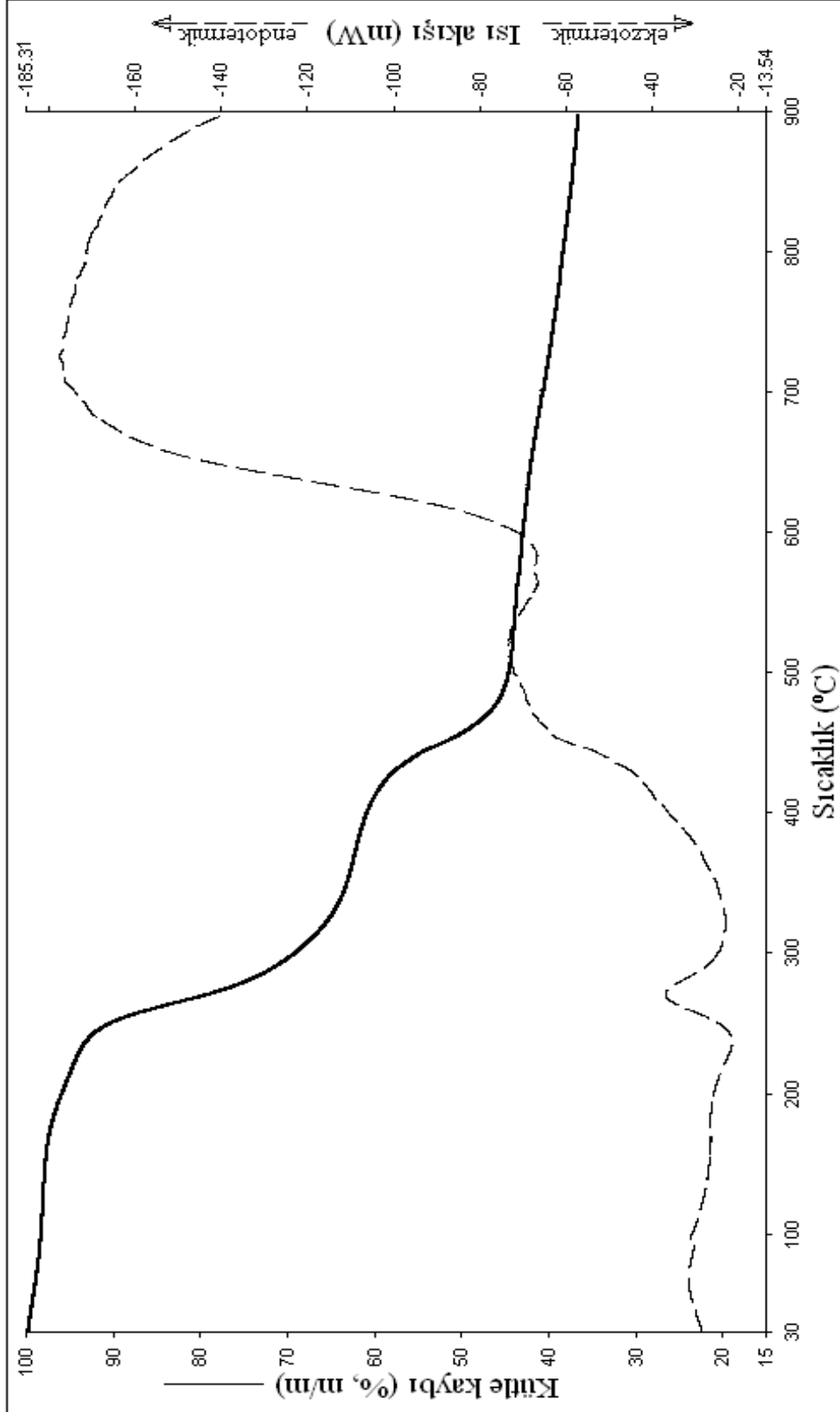
Şekil 5.1. PVC/PIN(%10) kompozitinin DSC eğrisi

EK-5 (Devam) PVC/PIN kompozitlerinin DSC eğrileri



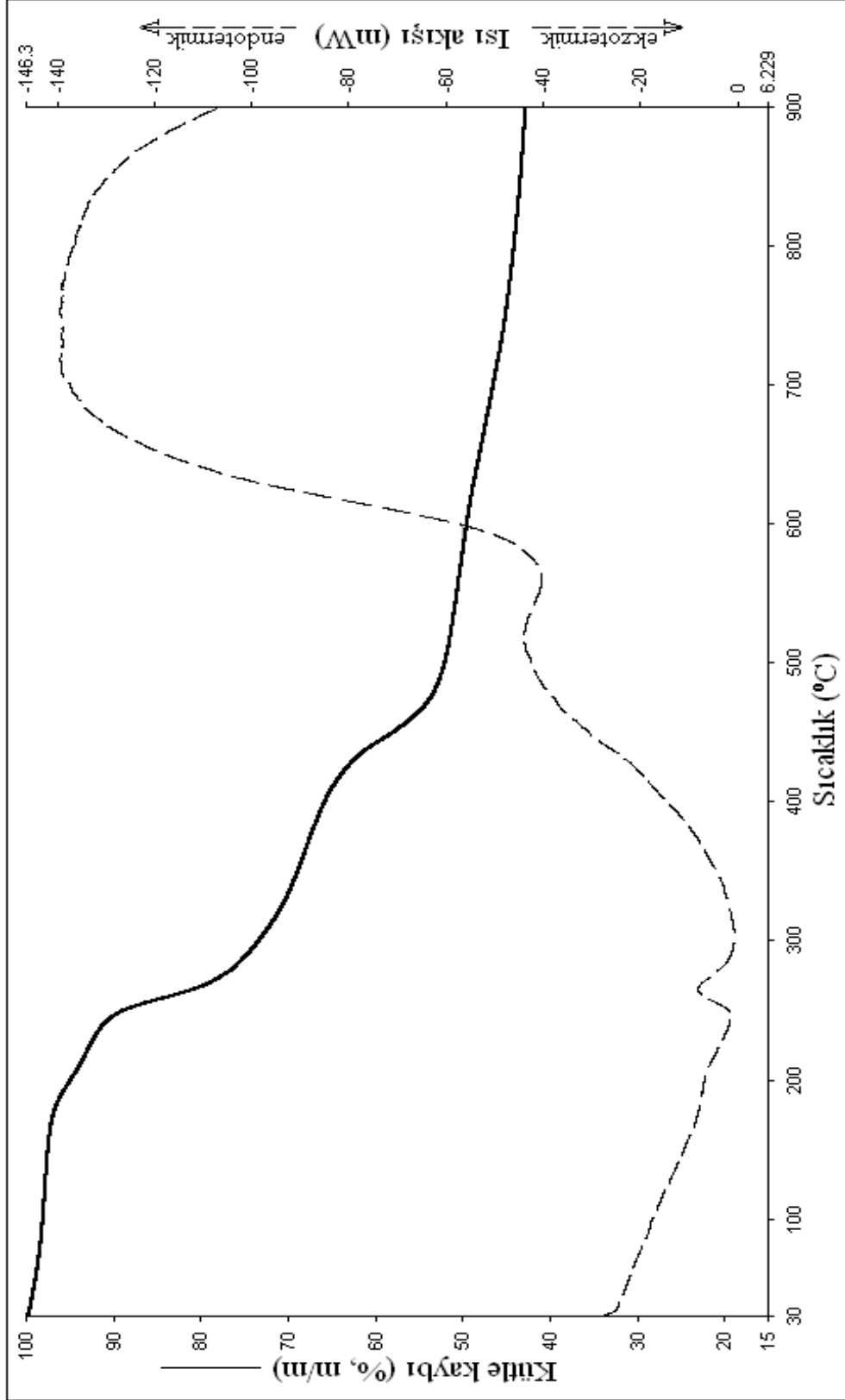
Şekil 5.2. PVC/PIN(%23) kompozitinin DSC eğrisi

EK-5 (Devam) PVC/PIN kompozitlerinin DSC eğrileri



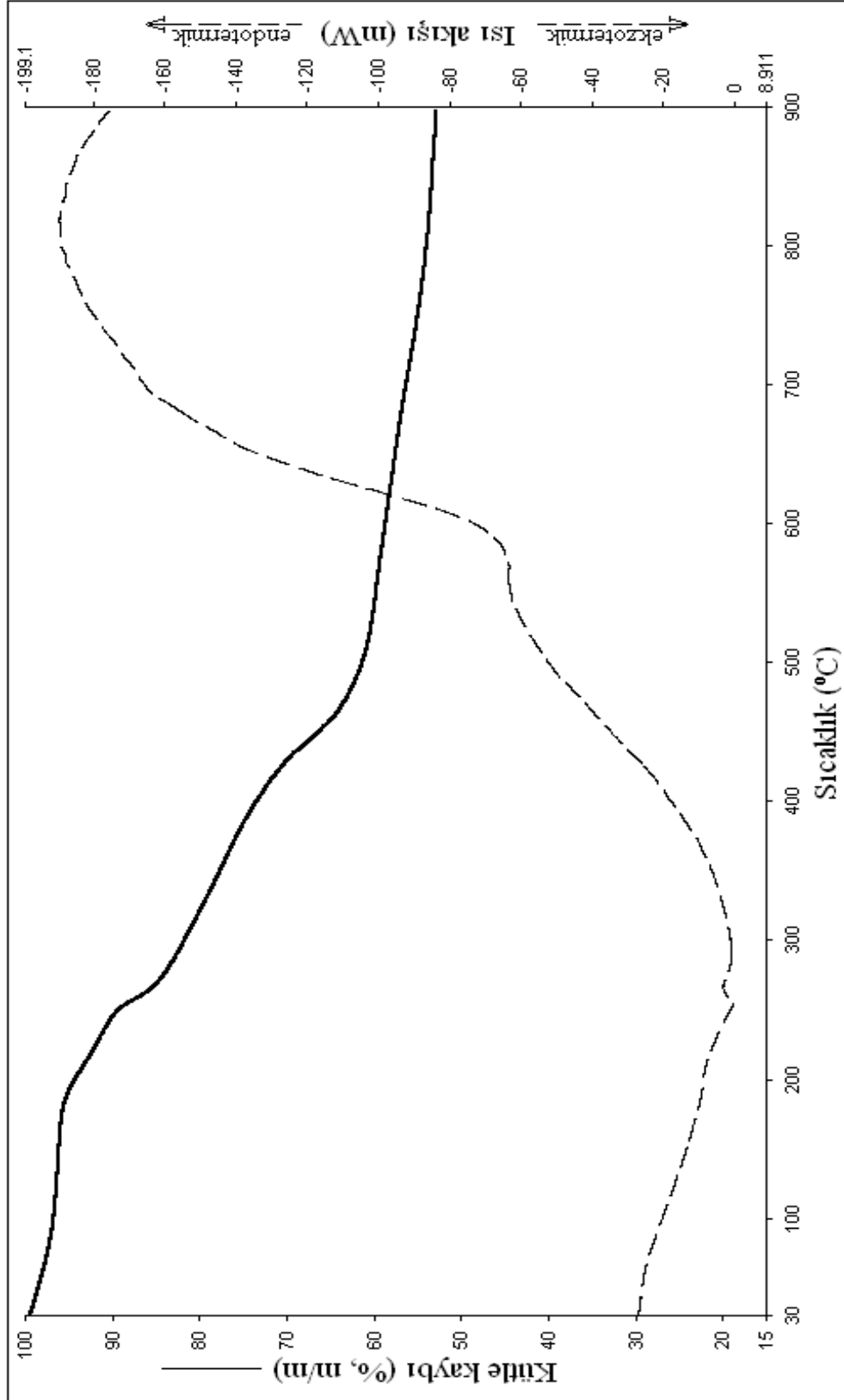
Şekil 5.3. PVC/PIN(%49) kompozitinin DSC eğrisi

EK-5 (Devam) PVC/PIN kompozitlerinin DSC eğrileri



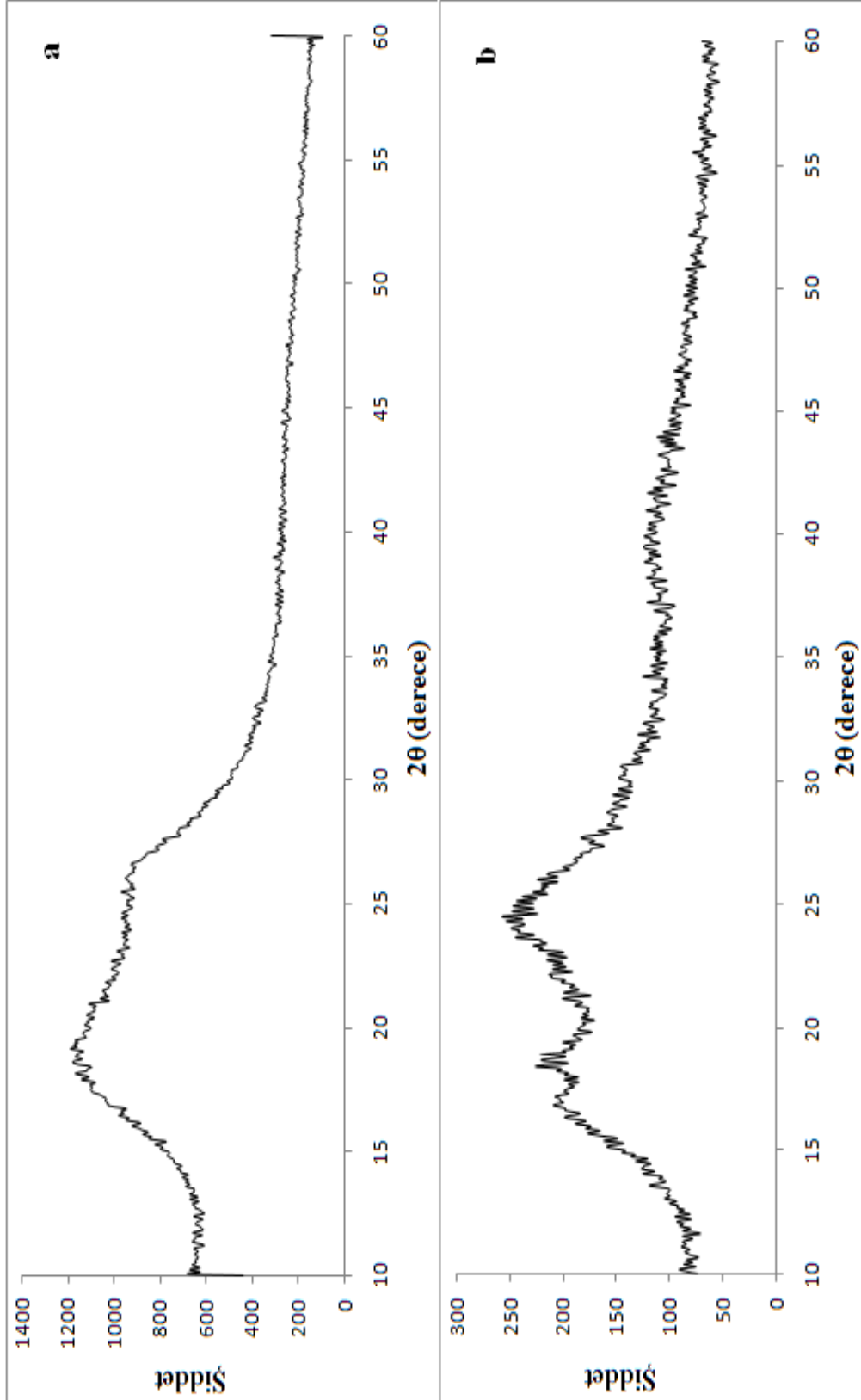
Şekil 5.4. PVC/PIN(%71) kompozitinin DSC eğrisi

EK-5 (Devam) PVC/PIN kompozitlerinin DSC eğrileri



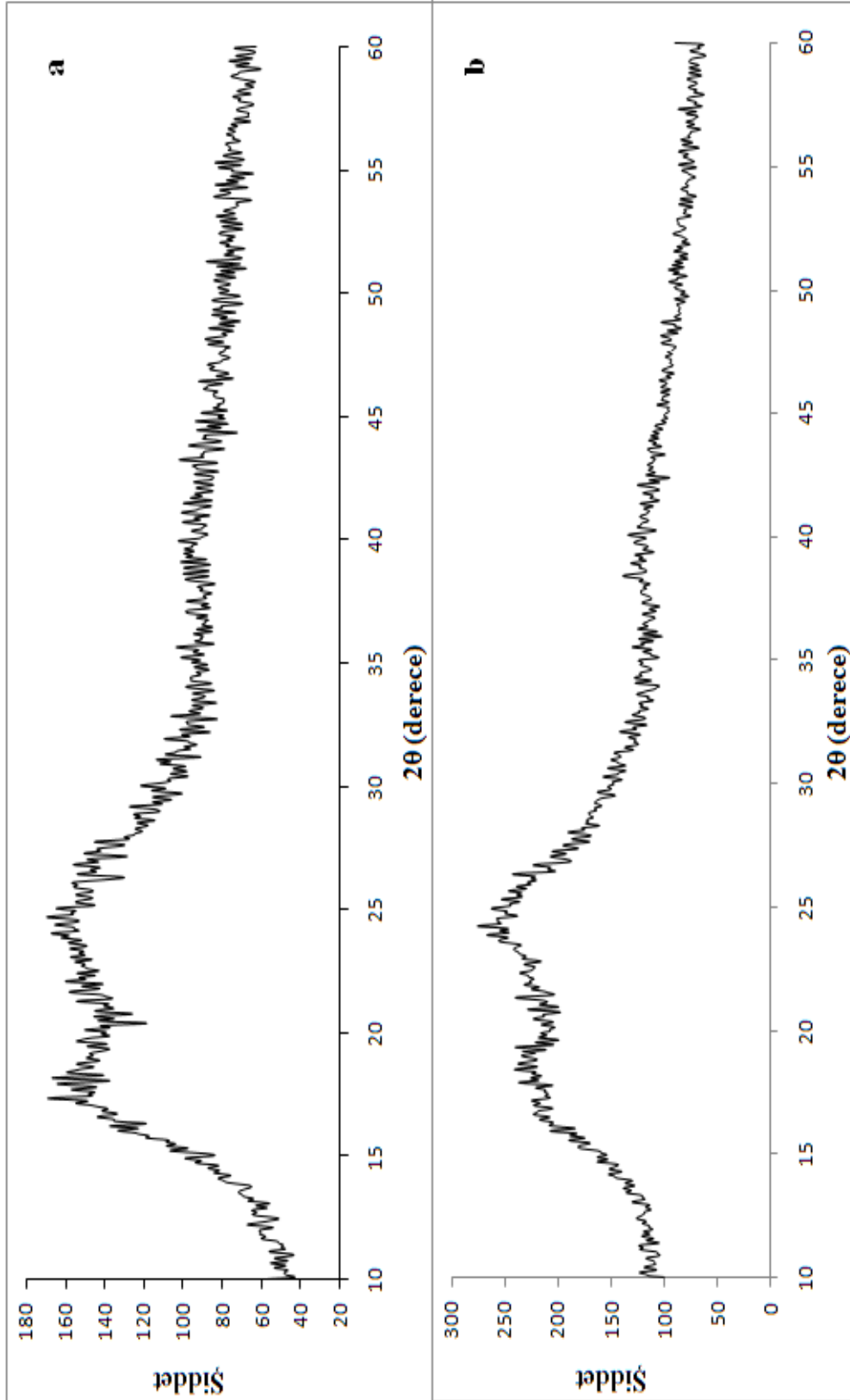
Şekil 5.5. PVC/PIN(%91) kompozitinin DSC eğrisi

EK-6 PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin XRD spektrumları



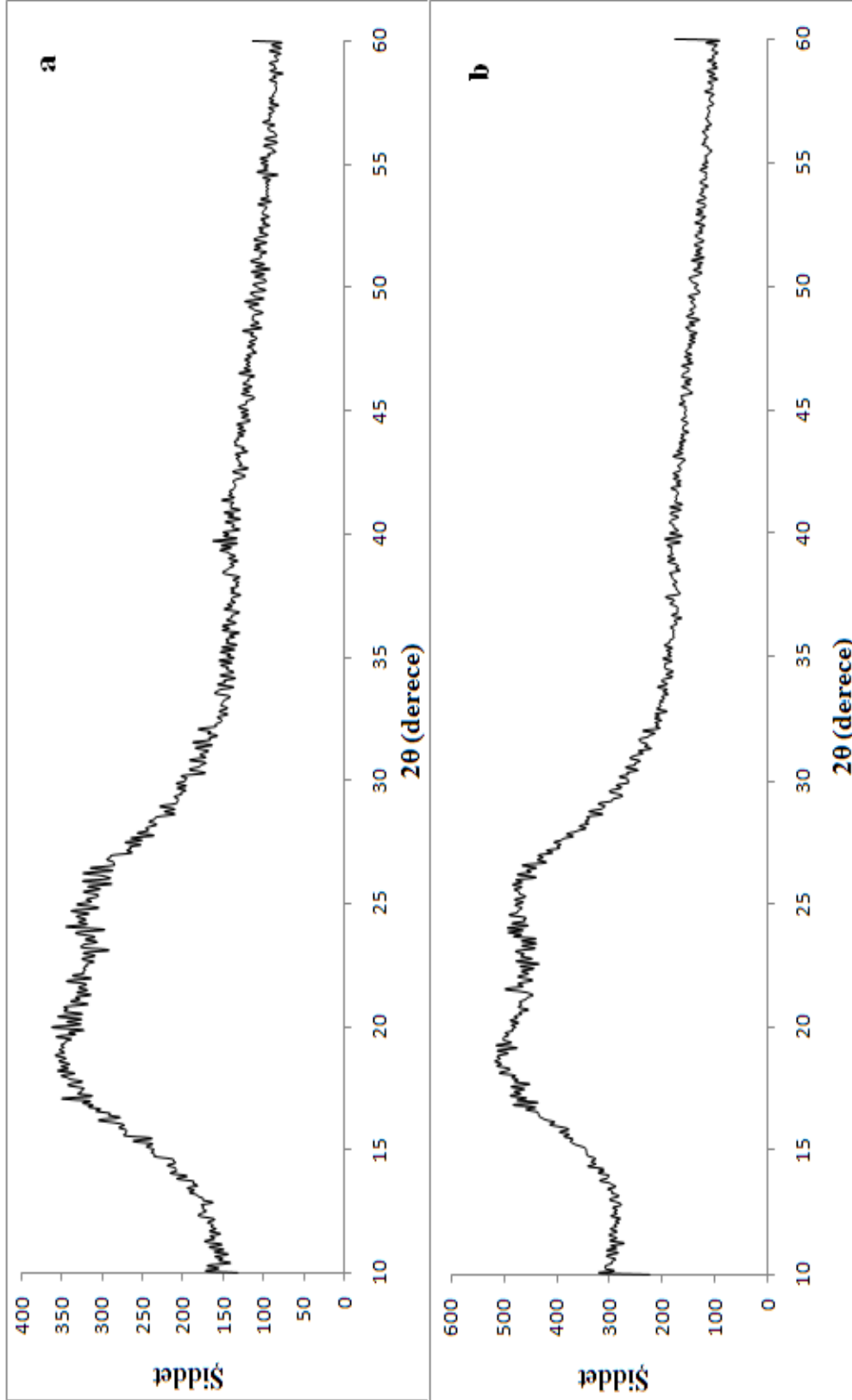
Şekil 6.1. XRD spektrumları: a) PIN'in, b) PVC'nin

EK-6 (Devam) PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin XRD spektrumları



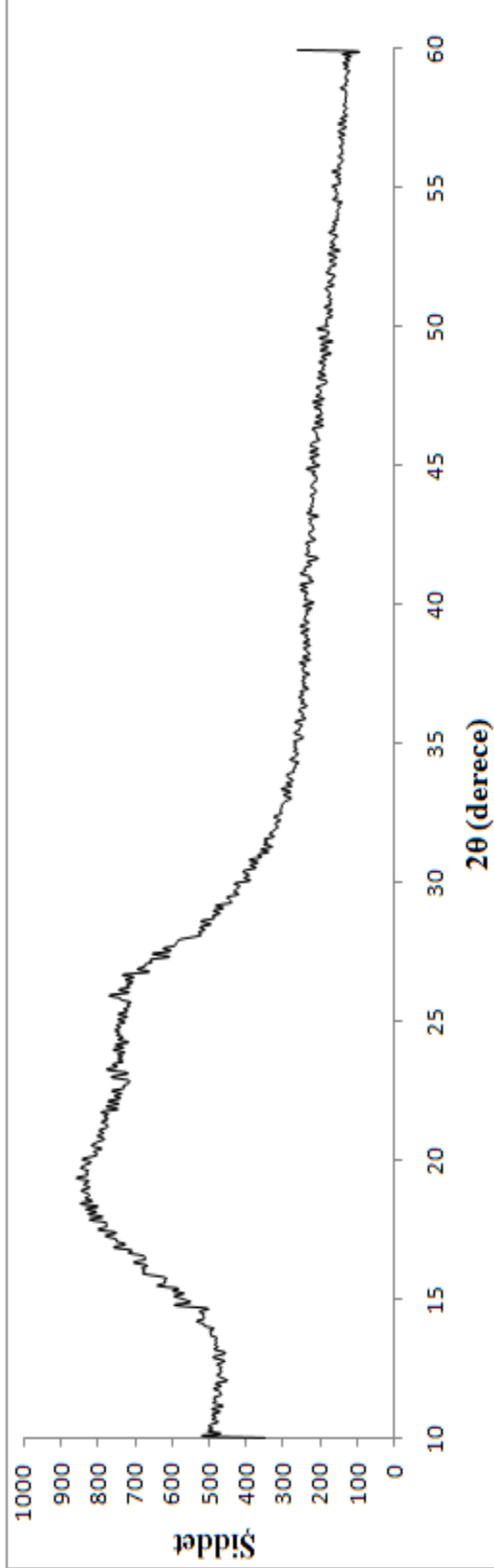
Şekil 6.2. XRD spektrumları: a) PVC/PIN(%10), b) PVC/PIN(%23) kompozitlerinin

EK-6 (Devam) PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin XRD spektrumları



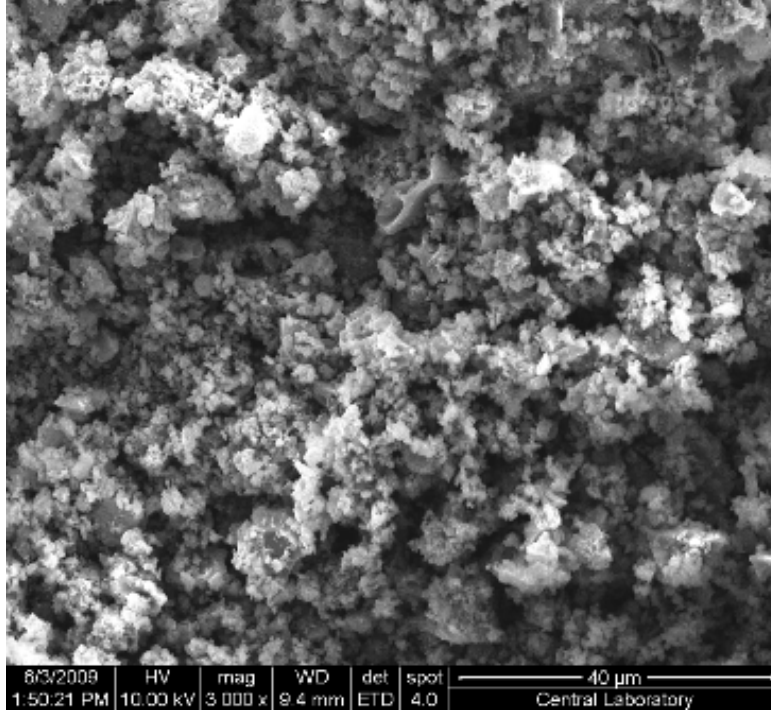
Şekil 6.3. XRD spektrumları: a) PVC/PIN(%49), b) PVC/PIN(%71) kompozitlerinin

EK-6 (Devam) PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin XRD spektrumları

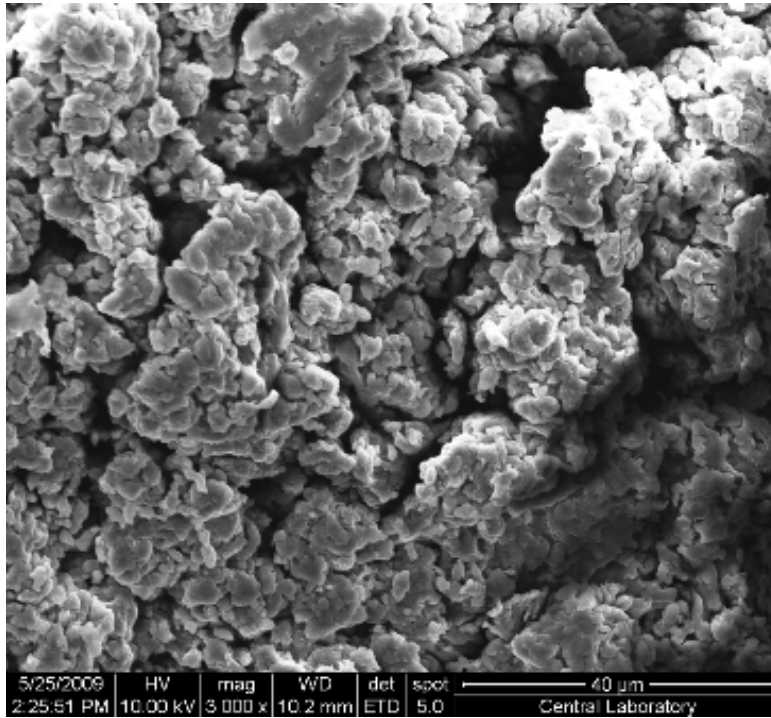


Şekil 6.4. PVC/PIN(%91) kompozitinin XRD spektrumu

EK-7 PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin SEM fotoğrafları

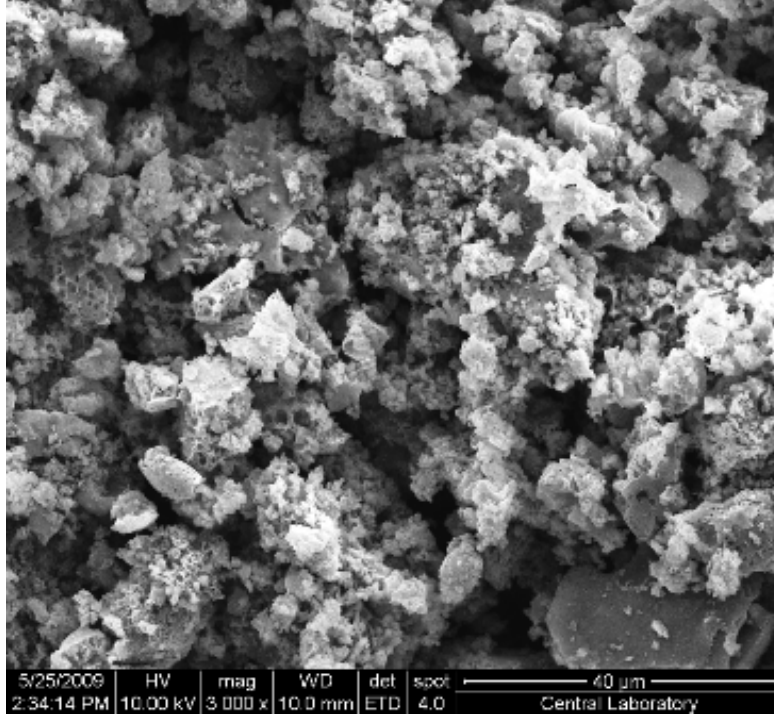


Resim 7.1. PIN'in SEM fotoğrafı (3000X)

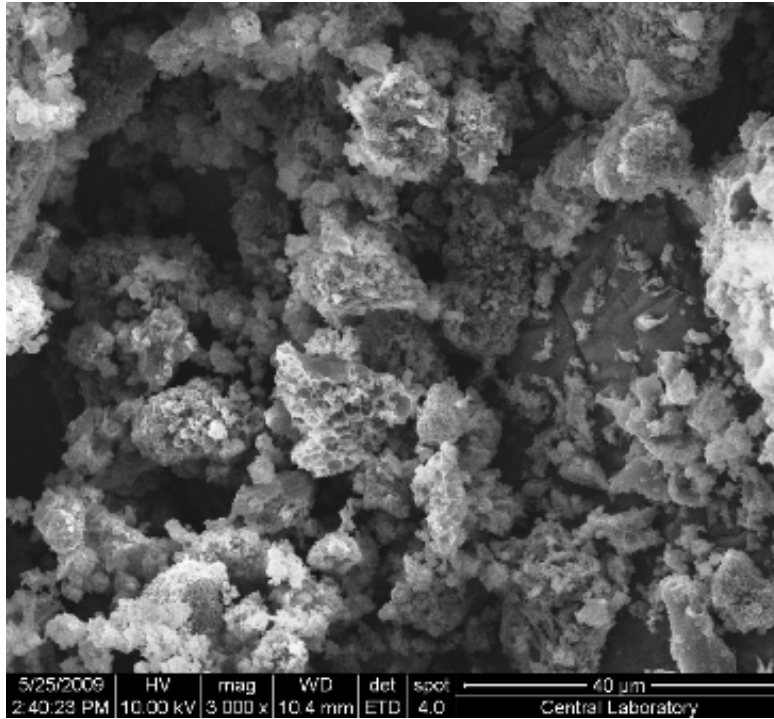


Resim 7.2. PVC/PIN(%10) kompozitinin SEM fotoğrafı (3000X)

EK-7 (Devam) PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin SEM fotoğrafları

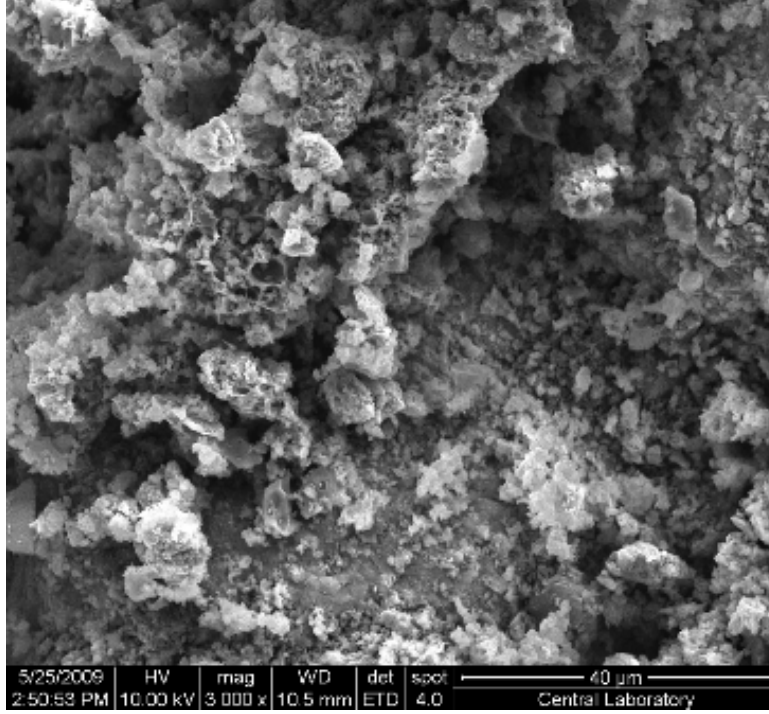


Resim 7.3. PVC/PIN(%23) kompozitinin SEM fotoğrafı (3000X)

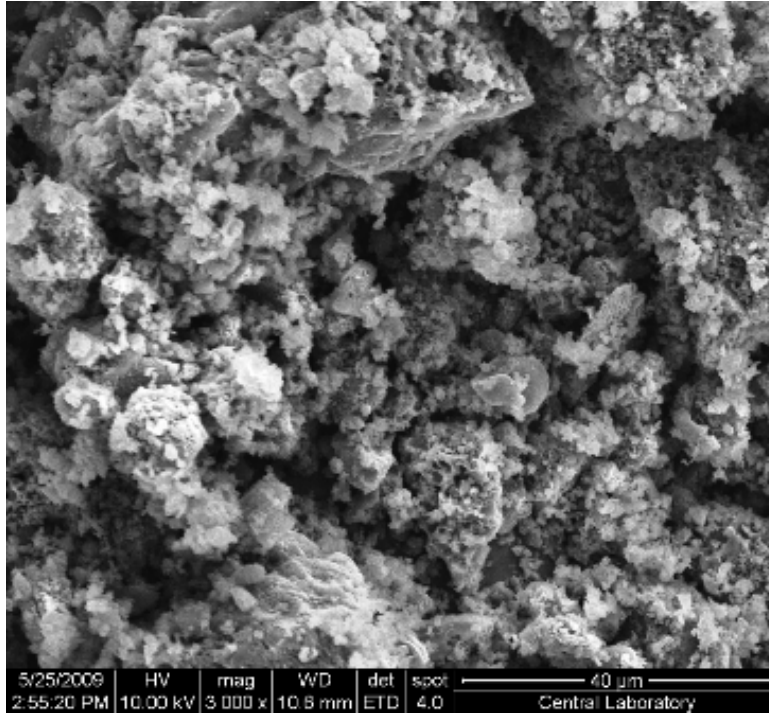


Resim 7.4. PVC/PIN(%49) kompozitinin SEM fotoğrafı (3000X)

EK-7 (Devam) PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin SEM fotoğrafları

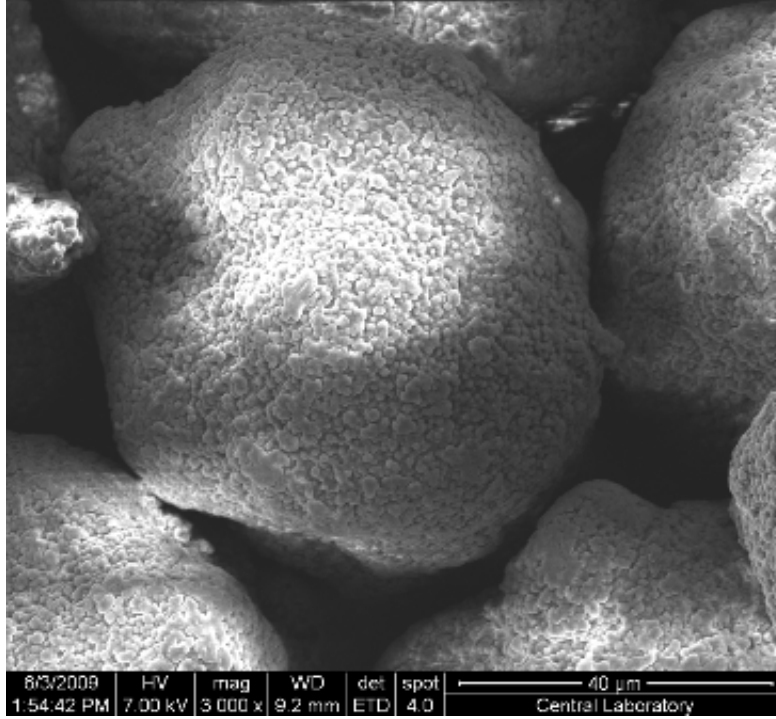


Resim 7.5. PVC/PIN(%71) kompozitinin SEM fotoğrafı (3000X)

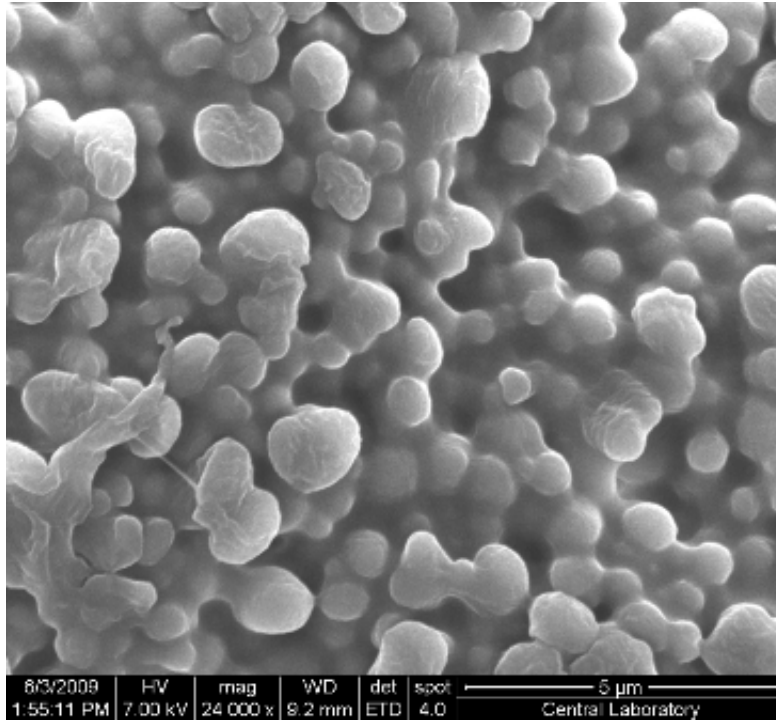


Resim 7.6. PVC/PIN(%91) kompozitinin SEM fotoğrafı (3000X)

EK-7 (Devam) PIN'in, PVC'nin ve PVC/PIN kompozitlerinin SEM fotoğrafları

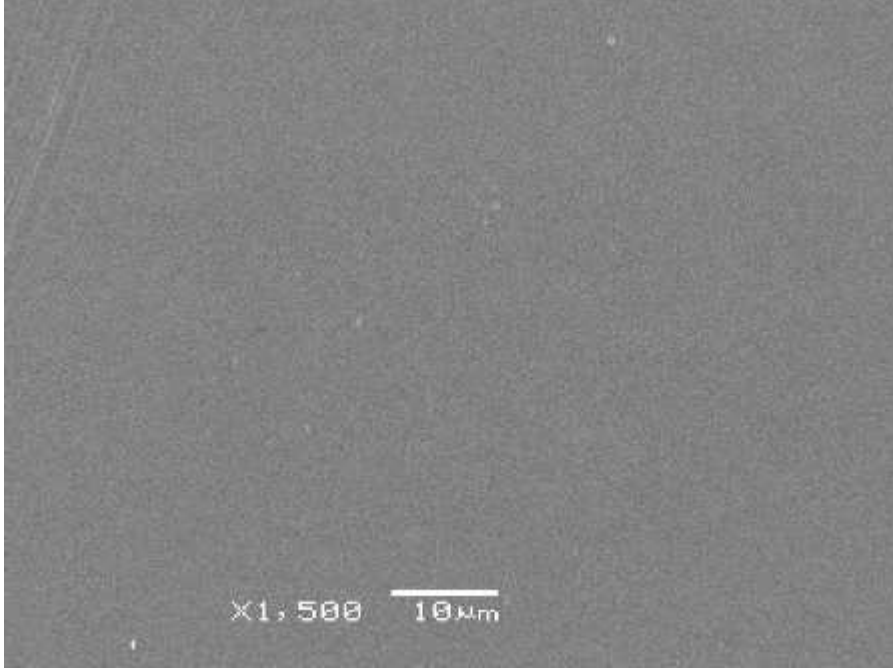


Resim 7.7. PVC'nin SEM fotoğrafı (3000X)

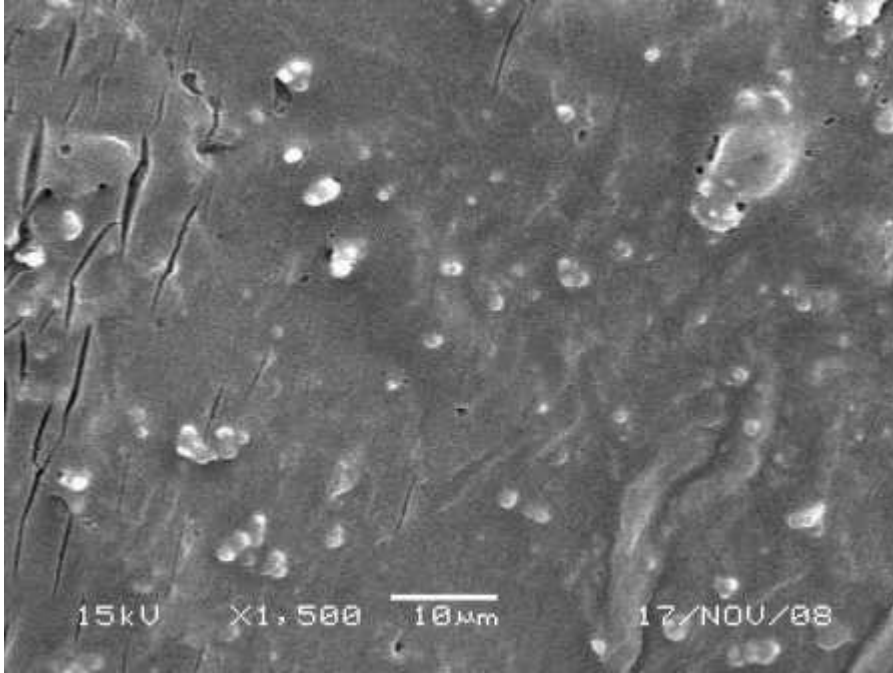


Resim 7.8. PVC'nin SEM fotoğrafı (24000X)

EK-8 PVC'nin ve PVC/PIN kompozit filmlerinin SEM fotoğrafları

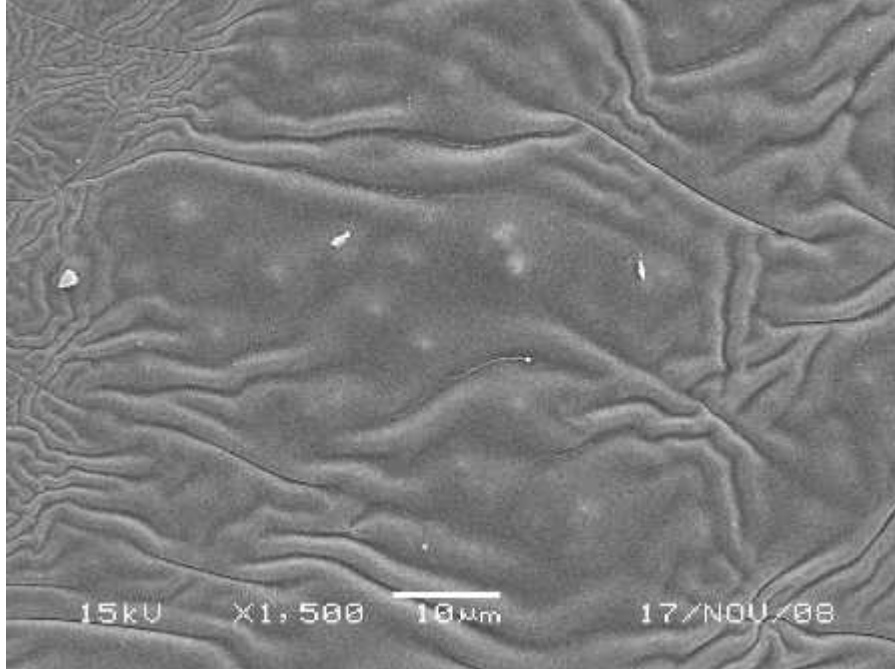


Resim 8.1. PVC filminin SEM fotoğrafı (1500X)

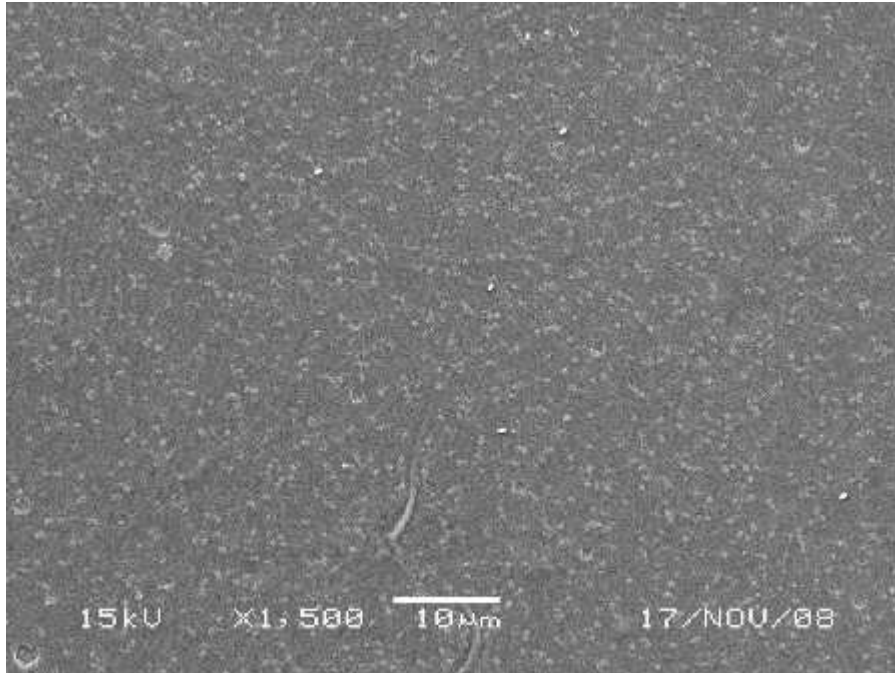


Resim 8.2. PVC/PIN(%10) kompozit filminin SEM fotoğrafı (1500X)

EK-8 (Devam) PVC'nin ve PVC/PIN kompozit filmlerinin SEM fotoğrafları

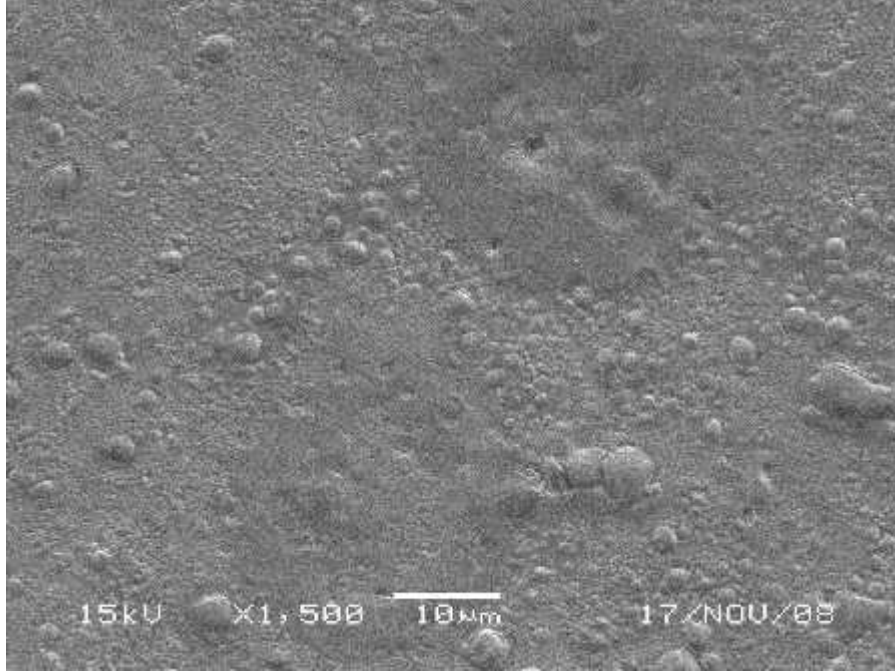


Resim 8.3. PVC/PIN(%23) kompozit filminin SEM fotoğrafı (1500X)

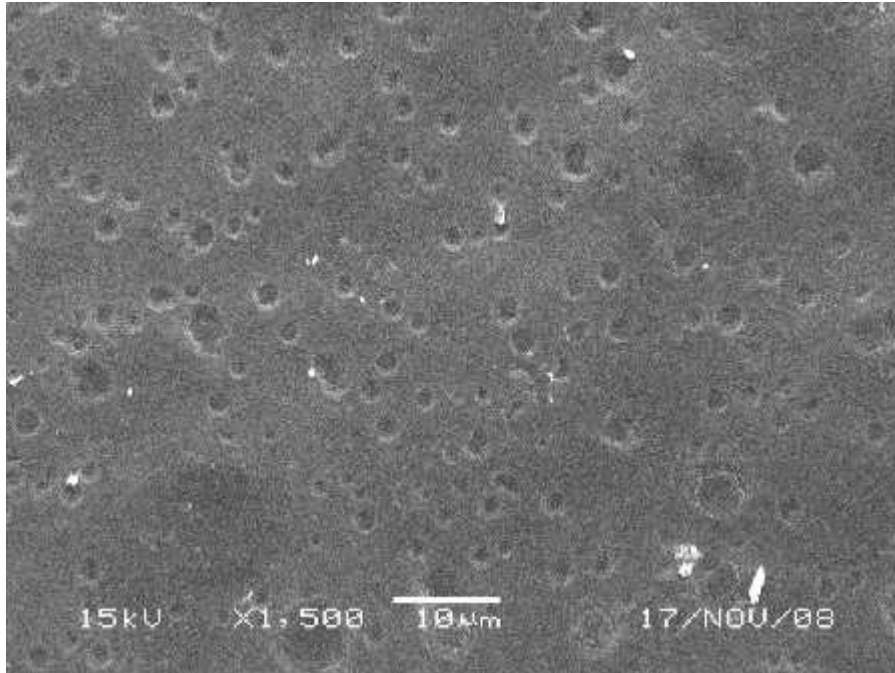


Resim 8.4. PVC/PIN(%49) kompozit filminin SEM fotoğrafı (1500X)

EK-8 (Devam) PVC'nin ve PVC/PIN kompozit filmlerinin SEM fotoğrafları

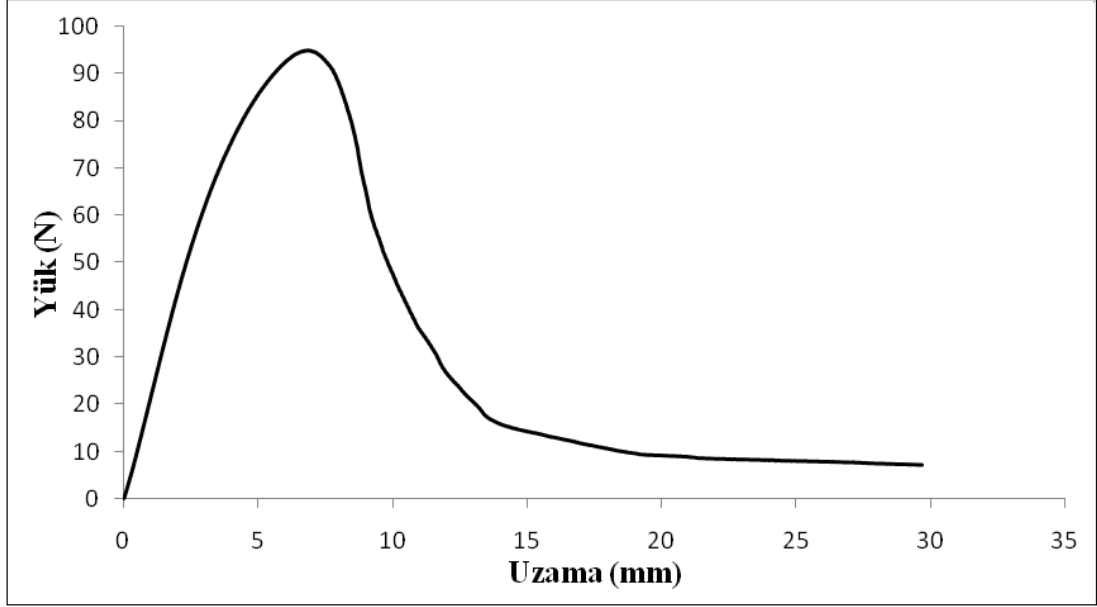


Resim 8.5. PVC/PIN(%71) kompozit filminin SEM fotoğrafı (1500X)

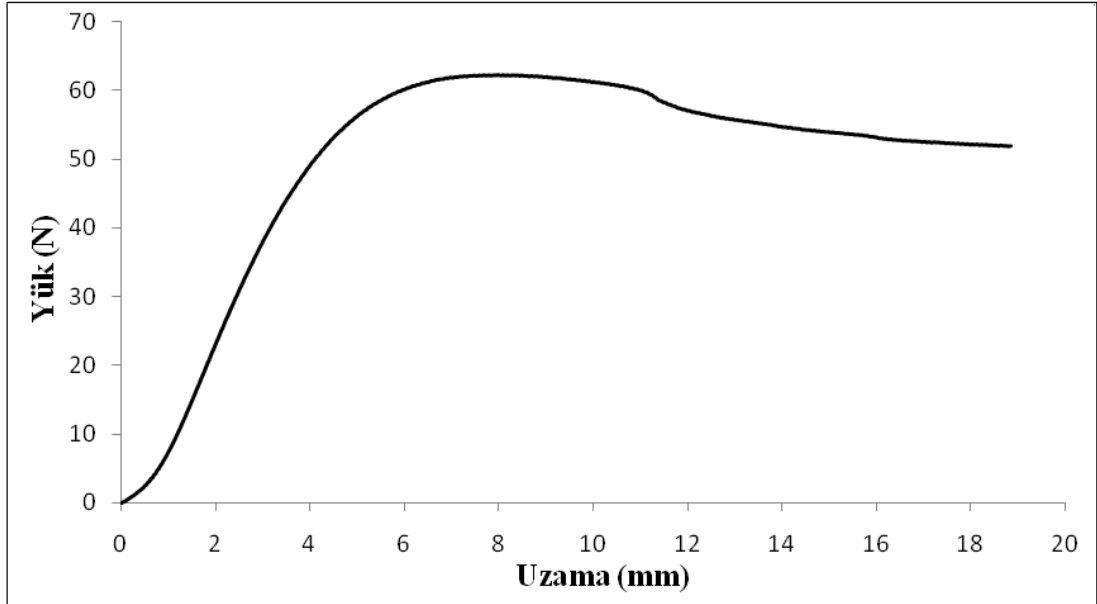


Resim 8.6. PVC/PIN(%91) kompozit filminin SEM fotoğrafı (1500X)

EK-9 PVC'nin ve PVC/PIN kompozit filmlerinin uzama-yük eğrileri

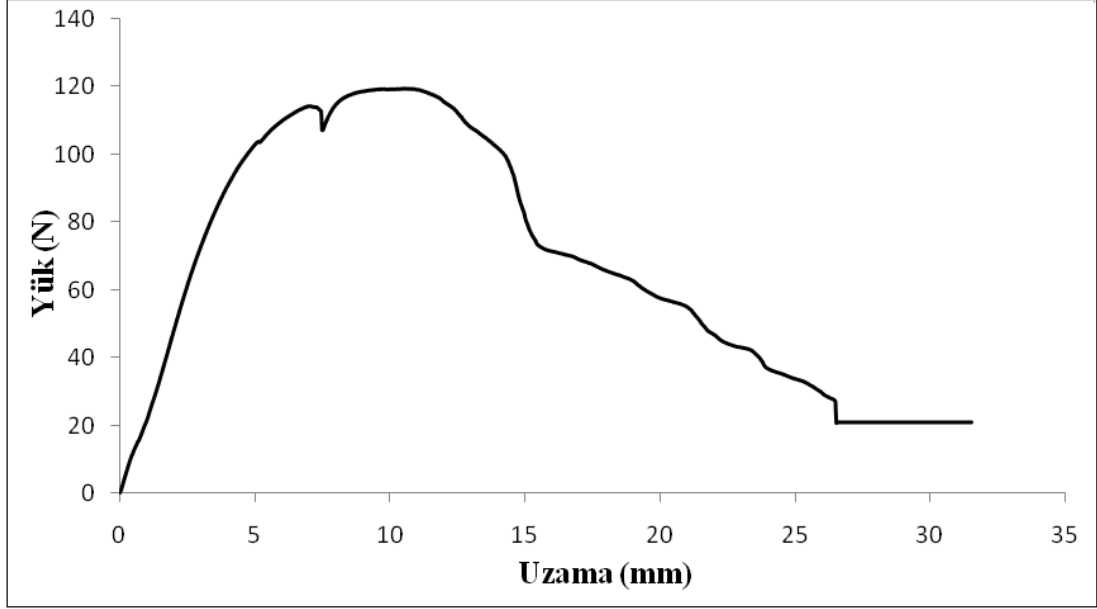


Şekil 9.1. PVC filminin uzama-yük eğrisi

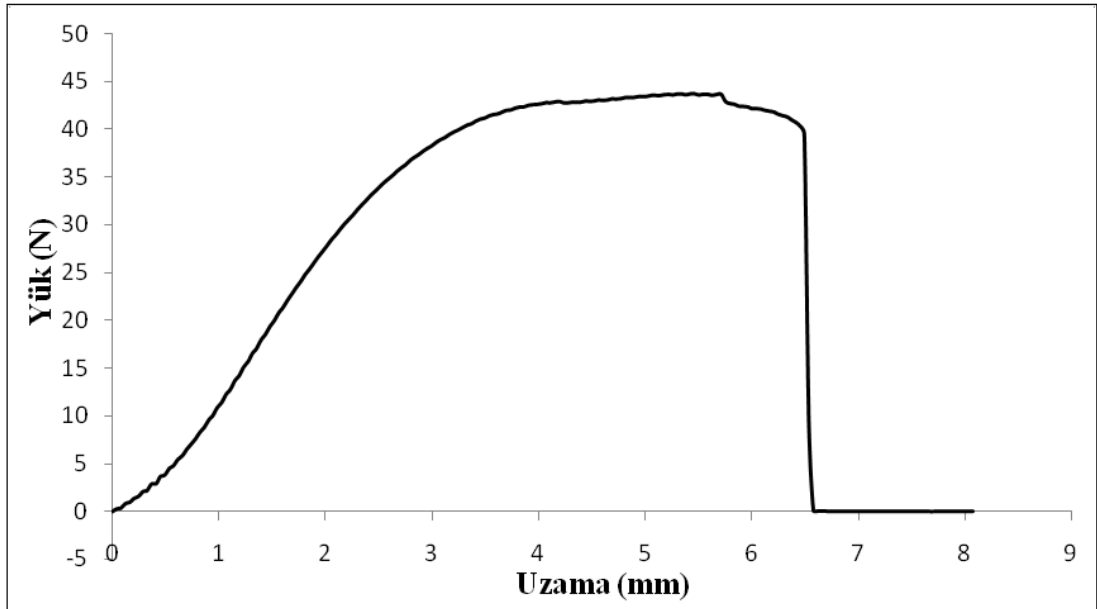


Şekil 9.2. PVC/PIN(%10) kompozit filminin uzama-yük eğrisi

EK-9 (Devam) PVC'nin ve PVC/PIN kompozit filmlerinin uzama-yük eğrileri



Şekil 9.3. PVC/PIN(%23) kompozit filminin uzama-yük eğrisi



Şekil 9.4. PVC/PIN(%49) kompozit filminin uzama-yük eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TAYLAN, Naciye Bihter
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 01.01.1985 Ankara
 Medeni hali : Bekar
 e-mail : bihtertaylan@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2009
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2007
Lise	Gazi Anadolu Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-2008	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanlığı

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Hobiler

Kitap okumak, yürüyüş yapmak, tiyatro, sinema.