

**PİROLÜN ELEKTROPOLİMERİZASYON KİNETİĞİ
VE
POLİPİROL / POLİANİLİN KOMPOZİT MATERYALLERİNİN
KAREKTERİZASYONU**

Nermin DEMİR

**Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

ZONGULDAK

Eylül 2008

KABUL:

Nermin DEMİR tarafından hazırlanan “PİROLÜN ELEKTROPOLİMERİZASYON KİNETİĞİ VE POLİPİROL/POLİANİLİN KOMPOZİT MATERYALLERİNİN KAREKTERİZASYONU” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 05/09/2008

Başkan : Prof. Dr. Baki HAZER (ZKÜ)



Üye : Prof. Dr. Şadi ŞEN (ZKÜ)
(Tez Danışmanı)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Halit TAŞKIN (ZKÜ)



ONAY :

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım....../....../2008



Doç. Dr. Kemal BÜYÜKGÜZEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Nermin DEMİR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**PİROLÜN ELEKTROPOLİMERİZASYON KİNETİĞİ
VE
POLİPİROL / POLİANİLİN KOMPOZİT MATERYALLERİNİN
KAREKTERİZASYONU**

Nermin DEMİR

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şadi ŞEN

Eylül 2008, 97 sayfa

Bu çalışmada, belirli potansiyel değerlerinde, elektrot yüzeyinde PPy polimeri ile PPy/PAn kompozit polimerleri film şeklinde elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir.

PPy polimeri ile PPy/PAn kompozit polimerlerinin sentezinde çözücü olarak, saf su (H_2O) kullanılırken destek elektrolit olarak, Hidroklorik Asit (HCl), Sülfürik Asit (H_2SO_4), Nitrik Asit (HNO_3), Fosforik Asit (H_3PO_4), Perklorik Asit ($HClO_4$) kullanılmıştır.

Çalışma ortamının belirlenebilmesi için elektrolit konsantrasyonu, süre, sıcaklık, voltaj ve dopant olarak kullanılan meddelerin değişiminin polimerizasyona ve polimere olan etkisi incelendi. Farklı asidik ortamlarda doplanan PPy polimer ve PPy/PAn kompozit polimer örneklerinin iletkenlik ölçümleri dört-nokta metodu ile gerçekleştirildi. Hazırlanan PPy polimer örneklerinin iletkenliğinin PPy/PAn kompozit durumuna geçtiğinde iletkenlik değerinin azaldığı yapılan hesaplamalar ile belirlendi.

ÖZET (devam ediyor)

Undoplanan PPy/PAn kompozit polimer örneklerinin iletkenlik değerlerinin ise 10^{-5} S/cm seviyesine düştüğü görüldü.

Farklı asidik ortamlarda UV/VIS Spektrofotometresi kullanılarak PPy polimerizasyon kinetiği incelendi

PPy ve PPy/PAn kompozit örneklerinin karakterizasyonları, Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Fourier Transform Infrared Spektrofotometrisi (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) teknikleri ile yapıldı.

Anahtar Sözcükler: Polipirol, Polianilin, İletken Polimerler, Kompozit Meteryal, Elektrokimyasal Polimerizasyon, Sabit Potansiyel Elektrolizi, Kinetik

Bilim Kodu :405.04.02

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

ELECTROPOLYMERIZATION KINETICS OF PYRROLE AND CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE /POLYANİLİNE COMPOSITE MATERIALS

Nermin DEMİR

Zonguldak Karaelmas University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Thesis Advisor: Prof.Dr. Şadi ŞEN

September 2008, 97 pages

In this work homogeneous, PPy polymer and PPy/PAn composite polymer films were synthesized on electrode surface by using constant potential electrolysis methods at specific potential values.

In electrochemical synthesis of PPy polymer and PPy/PAn composite polymer, water was used as a solvent, hydrochloric acid (HCl), sulphuric acid (H₂SO₄), nitric acid (HNO₃), phosphoric acid (H₃PO₄), perchloric acid (HClO₄) were used as doping materials.

For determination of working medium conditions; effect of electrolyte concentration, time, temperature, voltage and doping materials on polymerization have been investigated.

The conductivities of PPy polymer and PPy/PAn composite polymer samples doped in the presence of different acid medium, were measured by using four-probe technique.

ABSTRACT (continued)

Conductivity values of polymeric samples were measured in the order PPy > PPy/PAn. The conductivity values of undoped PPy/PAn composite polymer samples were decreased to the level of 10^{-5} S/cm.

The characterization of PPy polymer and PPy/PAn composite polymer samples was also achieved by employing Thermo Gravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscope (SEM) techniques, respectively.

Key Words: Polypyrrole, Polyaniline, Composit Material, Conductive Polymers, Electrochemical Polymerization, Controlled Potential Electrolysis, Kinetics

Science Code: 405.04.02

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, sıkıntılarımı paylaşarak cesaretlendiren, öğrencisi olmakla gurur duyduğum tez danışmanım, sayın hocam, Prof. Dr. Şadi ŞEN (ZKÜ)'e sonsuz saygı ve şükranlarımı,

İletkenlik ölçümlerinde ve değerlendirilmesi esnasında yardımlarını bizden esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Halit TAŞKIN (ZKÜ)'a ,

Hayatımın her anında yanımda olan, varlıklarını benden hiçbir zaman esirgemeyen anneme ve babama,

İnsanlık ve bilim adına örnek aldığım Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma,

Çalışmalarım süresince her zaman bana güç veren, sıkıntılarımı paylaşan ve iyi dileklerini desteklerini her an yanımda hissettiğim Yakup EKER, Emel CESUR, Elif KAYASAN ve Fatma YILDIZ'a ,

Ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Özden ÖZEN(ZKÜ), Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKYÜZ(ZKÜ), Arş.Gör.Hakan AĞAÇ (ZKÜ), Dr. Ersin ORHAN(ZKÜ) ve tüm ZKÜ Fen Edb. Fak. öğretim elemanlarına teşekkürlerimi, sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 POLİMERLERE GENEL BAKIŞ	1
1.2 İLETKEN POLİMERLERE GENEL BAKIŞ	2
1.2.1 Konjuge Polimerler ve İletkenlik Türleri	7
1.2.1.1 İyonik İletkenlik	8
1.2.1.2 İletken Metaryel - Polimer Film Sisteminin İletkenliği	9
1.2.1.3 Polimerlerde Elektronik İletkenlik	9
1.2.2 İletkenlik Mekanizması	10
1.2.2.1 Band Teorisi	10
1.2.2.2 Doping Prosesi	13
1.2.2.3 Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumu	15
1.3 İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ	16
1.3.1 Piroлиз	16
1.3.2 Katalitik Polimerizasyon	17
1.3.3 Gaz Fazı Yöntemi	17
1.3.4 İki Fazlı Sistemi	17
1.3.5 Emülsiyon Polimerleşmesi	17
1.3.6 Kimyasal Polimerizasyon	18
1.3.7 Elektrokimyasal Polimerizasyon	18

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
1.3.7.1 Elektroliz.....	19
1.3.7.2 Dönüşümlü Voltametri (CV)	20
1.4 ELEKTROKİMYASAL REAKSİYON MEKANİZMALARI	22
1.4.1 Serbest Radikalik Başlama	22
1.4.2 Katyonik Başlama.....	23
1.4.3 Anyonik Başlama.....	24
1.5 KOMPOZİT POLİMERLER	25
1.6 İLETKEN POLİMERLERİN KULLANIM ALANI	28
1.7 ULTRAVİYOLE VE GÖRÜNÜRBÖLGE SPEKTROSKOPİSİ.....	30
 BÖLÜM 2 POLİANİLİN VE POLİPİROL.....	 33
2.1 POLİANİLİN	33
2.2 POLİPİROL.....	40
 BÖLÜM 3 DENEYSEL KISIM	 49
3.1 KİMYASAL MADDELER.....	49
3.2 KULLANILAN CİHAZ VE SİSTEMLER	49
3.2.1 Potansiyostat.....	49
3.2.3 Elektroliz Sistemi.....	49
3.2.3 Temogravimetrik Analiz	50
3.2.4 Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR).....	51
3.2.5 UV/VISIBLE Spektrofotometre	51
3.2.6 İletkenlik Ölçüm Sistemi.....	51
3.2.7 Morfoloji	51
3.3 DENEYSEL ÇALIŞMA	51
3.3.1 Elektrokimyasal Polimerizasyon	51
3.3.2 Undop İşlemi	52
3.3.3 İletkenlik Ölçümleri	52
 BÖLÜM 4 SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	 55
4.1 POLİMER ÖRNEKLERİNİN KARAKTERİZASYONU	55

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.1.1 Fourier transform infrared spektrumu.....	55
4.1.2 İletkenlik Ölçümleri	61
4.1.3 Undop Etkisi.....	65
4.1.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	66
4.1.5 Termogravimetrik Analiz	71
4.2 POLİMERİZASYON KİNETİĞİ.....	76
 BÖLÜM 5 SONUÇLAR	 87
 KAYNAKLAR	 89
 ÖZGEÇMİŞ	 97

ŞEKİLLER DİZİNİ

No	Sayfa
1.1 Bazı iletken polimerler.....	6
1.2 Bazı iletken polimerlerin metal yarıiletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması	7
1.3 Polimerde çözünmüş olan tuzdaki iyonik iletkenlik	8
1.4 Polimer zinciri üzerindeki elektronik yüklerin hareketi.	9
1.5 Polimer molekülünde bağ ve karşı bağ orbitallerinin oluşumu	11
1.6 İletken, yarıiletken ve yalıtkanlarda band aralıklarının gösterimi.....	12
1.7 Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri.....	15
1.8 a) Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan potansiyel diyagramı b) Elde edilen akım - gerilim eğrisi	21
1.9 Bazı çözücü - destek elektrolit sistemleri için uygun potansiyel aralıkları	22
2.1 a) Lökomeraldin b) Emeraldin c) Emeraldin tuzu d) Pernigralinin	34
2.2 a) Kinoid halkası b) Benzen halkası.	34
2.3 İletken polianilin olan emeraldin tuzu, bazılarla işlem den geçirildiğinde iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına dönüşür. A ⁻ , dopant anyonunu gösterir.....	35
2.4 Anilin radikal katyonunun oluşumu ve rezonans sınır formülleri	38
2.5 İletken Polianilinin oluşum mekanizması.	38
2.6 PAN'ın (a) polaron (b) bipolaron yapıları.	39
2.7 Pirol ve rezonans formlarının yapısı.....	41
2.8 a) Pirol halkasının $\alpha - \alpha'$ birleşmesi, b) Pirol halkasının $\alpha - \beta'$ birleşmesi.....	42
2.9 Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması	42
2.10 Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı.....	43
2.11 Polipirolün farklı redoks yapıları a) İndirgenmiş b) Yarı yükseltgenmiş (polaronik) ve c) Yükseltgenmiş (bipolaronik)	44
2.12 Dop edilmiş polipirol (A ⁻ dopant anyonu).	45
3.1 Üç elektrotlu elektroliz hücresi.	50
3.2 Dört nokta iletkenlik ölçüm sisteminin şematik görünüşü.	53
4.1 HCl ortamında sentezlenen PPy/PAn kompozitinin IR spektrumu.....	57
4.2 H ₂ SO ₄ ortamında sentezlenen PPy/PAn kompozitinin IR spektrumu.	58
4.3 H ₃ PO ₄ ortamında sentezlenen PPy/PAn kompozitinin IR spektrumu.	59
4.4 HNO ₃ ortamında sentezlenen PPy/PAn kompozitinin IR spektrumu.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
4.5 HClO ₄ ortamında sentezlenen PPy/PAn kompozitinin IR spektrumu.....	61
4.6 Undoplanmış PPy/PAn kompozitinin IR spektrumu.....	66
4.7 (a) PPy – (1.1V) (b)PPy/PAn – (1,1V/0.8V) (c) PPy/PAn – (1.1V/0.8V) polimer filmlerinin HCl ortamında çözeltiye bakan yüzeylerinin SEM fotoğrafları	68
4.8 (a)PPy – (1.1V) (b) PPy/PAn – (1.1V/0.8V) (c) PPy/PAn – (1.1V/1V) polimer filmlerinin H ₂ SO ₄ ortamında çözeltiye bakan yüzeylerinin SEM fotoğrafları	69
4.9 (a)PPy – (1.1V) (b) PPy/PAn – (1.1V/0.8V) (c)PPy/PAn – (1.1V/1V) polimer filmlerinin H ₃ PO ₄ ortamında çözeltiye bakan yüzeylerinin SEM fotoğrafları	70
4.10 0.1 M pirol 0.1M destek elektrolit 1.1V/ 0.1 M anilin 2M destek elektrolit 0.8 V sisteminde sentezlenen kompozit metaryellerin termogramları.....	72
4.11 0.1 M pirol 0,1M destek elektrolit 1.1V/ 0.1 M anilin 2M destek elektrolit 1V sisteminde sentezlenen kompozit metaryellerin termogramları.....	74
4.12 Pirol monomerinin UV/VIS Spektrumu.	76
4.13 Destek elektrolit olarak kullanılan asitlerin UV/VIS Spektrumu.....	77
4.14 Çözücü olarak kullanılan saf suyun UV/VIS Spektrumu.	78
4.15 Py ait Kalibrasyon Grafiği.	79
4.16 40 °C de HClO ₄ ortamında Py nin zaman-konsantrasyon grafiği.	80
4.17 40 °C de HCl ortamında Py nin zaman-konsantrasyon grafiği.	80
4.18 40 °C de H ₂ SO ₄ ortamında Py nin zaman-konsantrasyon grafiği.	81
4.19 40 °C de H ₃ PO ₄ ortamında Py nin zaman-konsantrasyon grafiği.	81
4.20 20 °C de HClO ₄ ortamında PPy'nin süre-konsantrasyon grafiği	83
4.21 20 °C de H ₂ SO ₄ ortamında PPy'nin süre-konsantrasyon grafiği.....	83
4.22 20 °C de H ₃ PO ₄ ortamında PPy'nin süre-konsantrasyon grafiği.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 0.1 M pirol ve 0.1 M farklı destek elektrolitler kullanılarak 20 °C ve 40 °C sıcaklıklarda 1.1 V geriliminde, 3 saat süre ile sentezlenen PPy örneklerinin öz iletkenlik değerleri (S/cm).....	62
4.2 0.1 M pirol ve 0.1 M HClO ₄ elektroliti kullanılarak 20 °C sıcaklıkta 1.1 V geriliminde, farklı sürelerde sentezlenen PPy örneklerinin öz iletkenlik değerleri (S/cm).....	63
4.3 20 °C sıcaklıkta, A) 0,1 M pirol – 0.1M farklı destek elektrolit -1.1V / 0.1 M anilin - 0.1 M farklı destek elektrolit- 0.8 V, B) 0,1 M pirol- 0.1M farklı destek elektrolit -1.1 V / 0.1M anilin-2 M farklı destek elektrolit-0.8 V, sisteminde sentezlenen kompozit polimerlerin karşılaştırılmalı olarak öz iletkenlik değerleri (S/cm).	64
4.4 20 °C sıcaklıkta, A) 0.1 M pirol – 0.1M farklı destek elektrolit -1.1V / 0.1 M anilin - 2 M farklı destek elektrolit-0.8 V ile B) 0.1 M pirol- 0,1M farklı destek elektrolit -1.1 V /0,1M anilin-2 M farklı destek elektrolit-1 V sisteminde sentezlenen kompozit polimerlerin karşılaştırılmalı olarak öz iletkenlik değerleri (S/cm).	65
4.5 0.1 M pirol 0.1M destek elektrolit 1.1V/ 0,1 M anilin 2M destek elektrolit 0.8 V sisteminde sentezlenen kompozitmetaryelin termogramlarındaki toplam kütle kaybı ...	71
4.6 0,1 M pirol 0,1M destek elektrolit 1,1V/ 0.1 M anilin 2M destek elektrolit 1V sisteminde sentezlenen kompozit metaryelin termogramlarındaki toplam kütle kaybı ..	71
4.7 40 °C de Farklı ortamlarda PPy polimerizasyonu anında devreden geçen akım değerleri (Amper).....	82
4.8 40 °C de Farklı ortamlarda PPy polimerizasyonu sonucu elde edilen polimer verimi (%)...82	
4.9 40 °C de Farklı asit çözeltilerindeki PPy nin polimerizasyon hızları.	82
4.10 20 °C de Farklı asit çözeltilerindeki PPy nin polimerizasyon hızları	84
4.11 20 °C de Farklı ortamlarda PPy polimerizasyonu anında devreden geçen akım değerleri (Amper)	84
4.12 20 °C de Farklı ortamlarda PPy polimerizasyon sonucu elde edilen polimer verimi (%)...85	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

d	: Numune kalınlığı (cm)
e	: Her bir taşıyıcının üzerindeki yük
E_a	: Aktifleşme enerjisi
E_a	: Anodun karşılaştırma elektroduna karşı gerilimi
E_k	: Katodun karşılaştırma elektroduna karşı gerilimi
E_{pa}	: Anodik akım pikine karşı gelen gerilim
E_{pk}	: Katodik akım pikine karşı gelen gerilim
E_{uyg}	: Potansiyostat çıkış gerilimi
I	: Elektroliz akımı
i	: Uygulanan akım (amper)
i_{pa}	: Anodik akım
i_{pk}	: Katodik akım
k	: Boltzman sabiti ($1,38 \times 10^{-23}$ Joule / K)
n	: Aktarılan elektron sayısı
n'	: Birim hacim başına düşen taşıyıcı sayısı
R	: Katot ve anot arasındaki çözeltinin direnci
T	: Mutlak sıcaklık (Kelvin)
T_{dd}	: Dedoping sıcaklığı
T_{deg}	: Bozunma sıcaklığı
V	: Ölçülen potansiyel (volt)
μ	: Taşıyıcı hareketliliği
σ	: İletkenlik (S / cm)
σ_o	: Sabit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

KISALTMALAR

CV	: Dönüşümlü Voltametri
ÇE	: Çalışma Elektrodu
DB	: Değerlik Bandı
EPR	: Elektron Proton Rezonans
ESR	: Elektron Spin Rezonans
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
İB	: İletkenlik Bandı
KE	: Karşıt Elektrot
PA	: Poliasetilen
PAn	: Polianilin
PNVK	: Poli (N-vinil karbazol)
PPP	: Poli (p-fenilen)
PPy	: Polipirol
RE	: Referans elektrot
TEAFB	: Tetraetilamonyum tetrafloroborat
TGA	: Termogravimetrik analiz

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 POLİMERLERE GENEL BAKIŞ

Son yıllarda polimerler, kaynakları azalan doğal organik ve anorganik materyallere alternatif olarak sunulmaktadır. Çok yönlü kullanım avantajlarından dolayı, geniş uygulama alanına sahiptirler.

- Hafif olmaları,
- İşlenebilme kolaylığı,
- Esnek yapıları,
- Düşük yoğunluklu olmaları,
- Korozyona karşı dirençli oluşları,
- Kimyasal açıdan inert oluşları,
- Düşük maliyetle elde edilişleri,
- İstenilen termal ve mekanik özelliklere sahip olarak sentezlenebilir oluşları, bizlere sağladıkları avantajlardır.

Polimerler, monomer adını verdiğimiz küçük ve basit yapılara sahip moleküllerin, kovalent bağlar ile oluşturduğu makro yapılardır. Aynı tür monomerlerin birleşmesi sonucu homopolimerler, farklı tür monomerlerin birleşmesi ile de kopolimerler oluşmaktadır.

Bileşiklerin kaynağına göre polimerler, sentetik (yapay) ve doğal olmak üzere iki şekilde adlandırılır. Endüstride sentezlenen polipropilen, poliester, poliamid gibi organik polimerler yapaydır. Tabiatta bulunan, protein, pamuk, ipek, selüloz gibi polimerler ise doğaldır. Bitki ve hayvanlardan elde edilen bu polimerler biz insanlar için sağlıklı olması yanında, ekonomik olarak hayatımızı sınırlandırmaktadır. İşte bu noktada sentetik polimerler hayatımıza girmektedir.

Kimyasal yapılarına göre polimerler organik ve anorganik olmak üzere ikiye ayrılır. Sentetik ve doğal polimerlerin çoğu organik kökenli iken metal ve ametalleri içeren polimerler ise anorganiktir.

Yapay polimerler, kondenzasyon ve katılma polimerizasyonu olarak iki farklı kimyasal reaksiyon ile sentezlenebilmektedir. $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$ gibi fonksiyonel gruplara sahip monomerlerin ester değişimi, Diels - Alder katılması, aromatik - nükleofilik yerdeğiştirme ve üretan oluşumu gibi reaksiyonlar neticesinde, küçük moleküllerin ayrılması kondenzasyon polimerizasyonu ile gerçekleşir. Katılma polimerizasyonu ise monomerler üzerinde aktif merkezler oluşturularak gerçekleştirilir. Ortama radikaller verebilecek azo, azoperoksidik ve peroksidik yapılar eklenir (Hazer and Kurt 1995). Bu polimerizasyon sadece radikaller ile değil monomerlerde de iyon aktif merkezler oluşturarak katyonik ya da anyonik olarak gerçekleşir.

Polimerlerin ısısal davranışları da kullanım açısından önem arz etmektedir. Termoplastik olarak adlandırılan polimerler ısıtıldığı zaman erirler ve yumuşama özelliklerinden dolayı şekillendirilebilir. Termosetler ise çapraz bağlı polimerler olup yumuşamazlar, aşırı ısıtıldığında yanarak bozunurlar.

Günümüzde petrol, doğalgaz, kömür ve odundan polimer üretiminde kullanılan monomerler sağlanmaktadır.

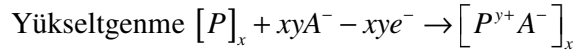
1.2 İLETKEN POLİMERLERE GENEL BAKIŞ

Son zamanlarda, bilim ve teknolojideki gelişmeler fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından farklı materyalleri ihtiyaç haline getirmiştir. Bu açıdan doğal, yalıtkan, polimerik, sentetik, organik materyallere, metalik ya da yarı iletken özellik kazandırabilmek adına çalışmalar artmıştır. İletken polimerlere olan ilginin büyük bir kısmı, metalik iletkenler ve anorganik yarı iletkenler yerine kullanılabilir olmalarındandır (Kang et al. 2001).

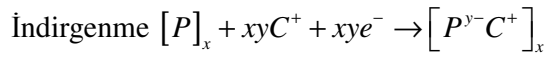
Kendi yapısı içindeki elektronlarla elektriksel iletkenlik sağlayan, başka bir ifadeyle uygun elektron vericiler ve alıcılarla yük transferinin sağlandığı konjuge sistemler, iletken polimer olarak adlandırılırlar. Monomerik ya da polimerik yapıdaki bu organik malzemeler, sentetik modifikasyona karşı duyarlı olması nedeniyle, sentetik metal ya da organik metal olarak da

tanımlanır. Konjuge sistemden dolayı bu tür polimerler birbiri ile benzerlik gösterir. Polimer zinciri boyunca, zincirdeki atomları bir arada tutan sigma (δ) bağları ile bu bağlardan daha zayıf olan pi (π) bağları bulunur. π bağları, sistemdeki bütün atomlar üzerine delokalize olabilir. İletkenliğe neden olan da π bağlarındaki elektronlardır. Polimer π sisteminde bulunan elektronlar, kimyasal ve elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme ile yer değiştirebilir. Bunun sonucu olarak da n - tipi veya p - tipi iletken formunu oluştururlar (Dubois et al. 1997).

p – tipi ;



n – tipi ;



(C^+ : katyon, A^- : anyon, y : polimer başına düşen yük miktarı).

Elektronların bir uçtan diğer uca hareket edebildikleri organik bileşenli konjuge sistemlerin genel karakteristik yapısındaki çoğu özellikler, doping ve dedoping işlemiyle değiştirilebilmektedir. Bu özellikler, iletkenlik ya da doping oranını, yüzey hidrofobik durumunu, rengini, pH duyarlılığını ve elektrokromik işlemini kapsamaktadır. Doping ve dedoping süreci dönüştürülebilir olduğundan, iletken polimerler iletkenlikten yalıtkan durumuna ya da bir renkten diğerine kolayca çevrilebilir. polianilin, polipirrol, polikarbozol ve bunların türevleri gibi azot atomu içeren heterosiklik iletken polimerlerin elektroaktif özellikleri ile ilgili çalışmalar ilgi çekmektedir. Çünkü bu metaryaller günümüzde kullanım alanları bakımından çok önemlidir (Billaud et al. 2003). İletken polimerler üzerine yapılan çalışmaların çoğu tek tip monomerin kimyasal ya da elektrokimyasal polimerizasyonuna odaklanmıştır. Birkaç çalışma ise elektrokimyasal olarak birlikte polimerleşmiş polianilin ve polipirrol içeren elektroaktif kopolimerlerin sentezine itaf edilmiştir (Kang et al. 2001).

Doğası gereği, iletken polimerler yeni nesil polimerler olarak da adlandırılır. Çünkü yalıtkandan metale kadar tüm çeşitliliği içerirler ve mekanik özellikleri ile işlenebilme avantajlarını korurlar. Bu yüzden mikroelektronik, optoelektronik ve mikromekanik aletlerin üretilmesinde metal ya da anorganik yarıiletkenlere alternatif olarak yaygın şekilde incelenmiştir.

Polimerlerin iletkenliği, polimer molekülünün büyüklüğünden çok zincirlerinin molekül yapısı ile belirlenmektedir. İletken polimer zincirinin, moleküler yapısını kontrol etmek için Stejskal ve ekibi yaptığı çalışma ile protanasyon derecesi ve asit türünü değiştirme, uygun komonomerlerle kopolimerizasyon ve kimyasal değişim olmak üzere üç çeşit yol önermişlerdir (Stejskal et al. 2004).

Polimerlerin iletkenliği polimerin, suda çözünürlüğü, çapraz bağlarının derecesi, morfolojisi, çözücüsünün doğası, sentez metodu, doping ajanı, katkılanma türü ve oranı, sıcaklık, ortamın asit ve baz karakteri gibi durumlara da bağılıdır (Acosta et al. 2001). Aynı zamanda iletken polimerlerde aktivasyon enerjisi düşük, yük taşınımı ve transferinin çok hızlı olması iletkenlik için avantaj sağlamaktadır.

Polimerlerin büyük çoğunluğu esas olarak karbon atomlarından oluşur. İletken olmayan organik polimerler, ana zincirde doymuş karbon atomlarının düzgün dört yüzlü (tetrahedral) geometride birleşmesi ile oluşur. Karbonlar arasındaki tekli bağlarını uyarmak oldukça zordur. Çünkü geniş band aralığına sahiptir ve 7-10 eV enerji gerektirmektedir. Bu sebeple, yalıtkan olarak nitelendirilir. İletken polimerlerde, karbona ait üç değerlik elektronu 120° lik açıyla düzlemsel üç δ bağı yapar, dördüncü değerlik elektronu ise düzleme dik olarak yerleşir. Temel zincirdeki karbon atomlarının düzleme dik yerleşen orbitallerin bitişik iki tanesi örtüşerek π bağlarını oluşturur. Bu aşamada kararlı hale geçtiğinden enerjisi azalır (Schrieffer, 2004) ve π bağı polimer segmentleri üzerinde delokalizasyona sebep olur. Böylece, değerlik ve iletkenlik bandları arasında enerji boşluğunun azalmasını sağlar. Bu band boşluğu 1,5 – 3,0 eV değeriyle yarı iletkenlerine benzerlik gösterir (Fahlman and Salaneck 2002).

Letheby alkolde, suda ve diğerk organik çözücülerde çözünmeyen mavi - siyah parlak toz ürünü 1862 yılında H_2SO_4 'lü ortamda anilinin anodik yükseltgenmesi ile Pt elektrot üzerinde üretmiştir. Gppelsroede 1876 yılında anilinin yükseltgenmesi ile oligomerler elde etmiştir. Dail'Olio ve arkadaşları elektrokimyasal yöntem ile sulu H_2SO_4 'lü ortamda pirolün anodik yükseltgenmesi ile Pt elektrot üzerinde 1968 yılında kırılğan polipirölü üretmişlerdir. Bu çalışmada ESR sinyalleri ortaklanmamış elektronların olduğunu göstermiştir. Bu arada H. Lund'da elektrokimyasal sentez ile polipirölü üretmiştir (Heinze et al. 1990).

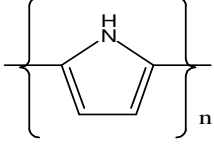
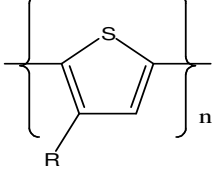
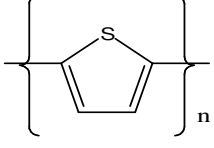
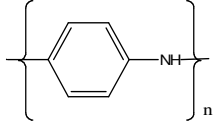
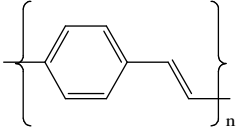
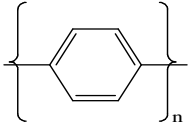
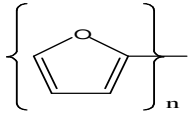
1964 yılında Vala ve ekibi poliasetilen ile ilgili yaptıkları çalışmalarda polimerlerin iletken olabileceğini ortaya koymuşlardır (Bernier et al. 1999).

Shirakawa ise tesadüfen poliasetileni bulduktan sonra 1971 yılında H. Shirakawa, A. Heeger, A. Mac Diamid ile poliasetilen polimer filminin iyot, klor ve brom buharıyla tepkimesi sonucu (dop etme) yalıtkan poliasetilen malzemenin bünyesindeki tek ve çift bağların yükseltgenme ve indirgenme etkileri ile elektriği ilettiği kanıtlanmıştır (Chiang et al. 1977). Bu katkılanma ile elektriğin artışına karşın, oksitlenme ve neme karşı dayanıklı değildir. Bunun sonucunda çalışmalarda, oksitlenmeye karşı kararlı olan halkalı yapıdaki iletken polimerler üzerine yoğunlaşmıştır. Katkılanmamış poliasetilenin oda koşullarındaki iletkenlik değeri cis izomeri için $1,7 \times 10^{-9}$ S/cm trans izomeri için $4,4 \times 10^{-5}$ S/cm iken iyot ile katkılanmış durumda $1,43 \times 10^5$ S/cm değerine kadar ulaşmıştır (Naarmann and Theophilow 1987).

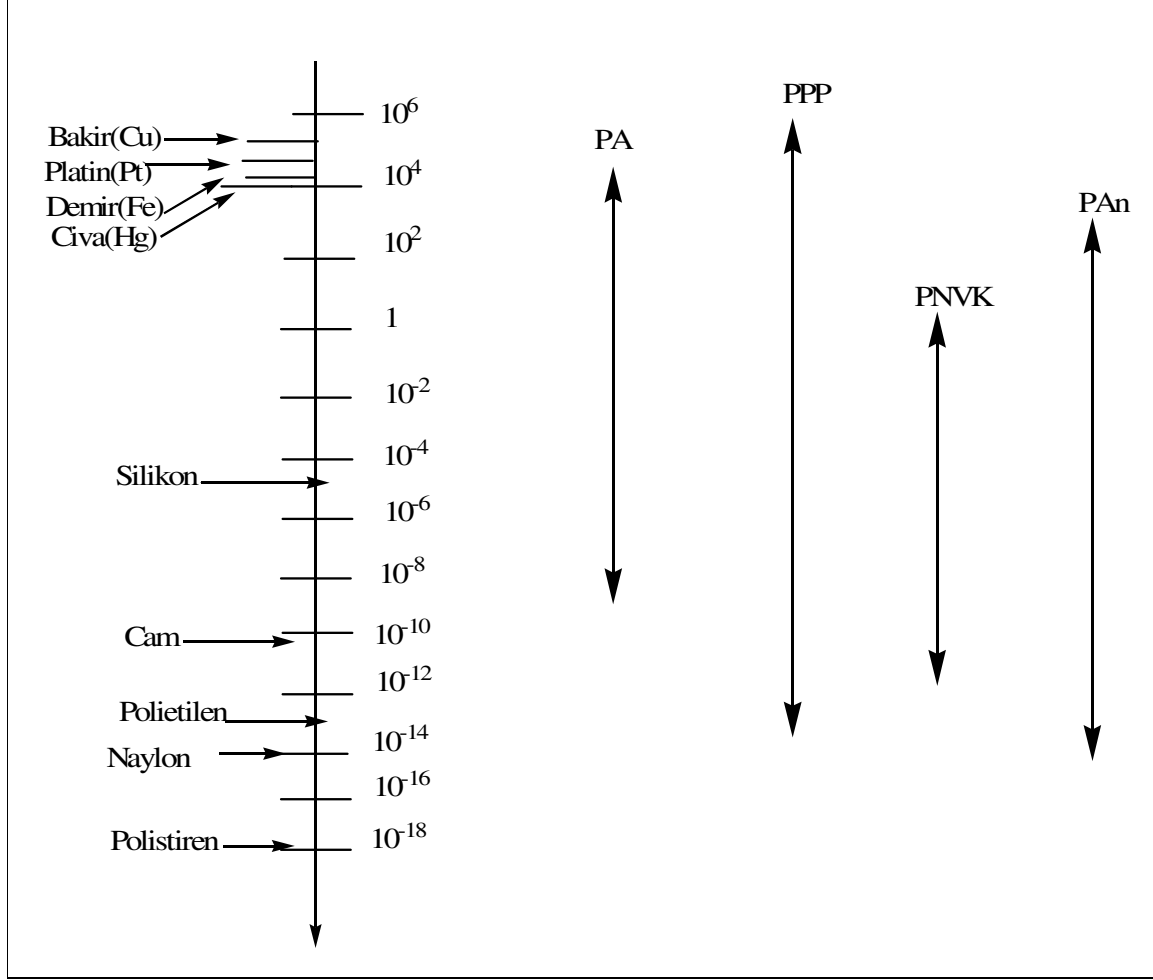
1979 yılında Diaz ve arkadaşları iletkenliği 100 S/cm değerinde ilk esnek kararlı PPy filmi pirolün asetonitril içinde anodik yükseltgenmesi ile Pt elektrot yüzeyinde elde etmişlerdir. Tiyofen, Furan, İndol ve Azulen gibi heterosiklik ve homosiklik monomerlerin anodik yükseltgenmesi ile sırasıyla PTh, Pfu, PIn, PAz polimerleri elde edilmiştir (Heinze et al.1990).

Yapılan bir başka çalışmada, iletken polimerlerin yarı yükseltgenmiş halindeki iletkenliğinin indirgenmiş haline kıyasla çok daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Panero et al. 1989).

İletken polimerlerin iletkenlik özelliğinin artırılması, mekanik ve termal özelliklerinin geliştirilebilmesi adına günümüzde farklı monomerler kullanılarak kimyasal ve elektrokimyasal metodlar ile polimerler üretilmektedir. Şekil 1.1 de bazı iletken polimerler ile Şekil 1.2 de iletken polimerler ile metal, yarıiletken ve yalıtkanlarla iletkenlik karşılaştırmaları görülmektedir.

POLİMER	YAPI
Poliasetilen	$(\text{CH})_n$
Polipirol	
Poli (3-alkiltiyofen)	
Politiyofen	
Polianilin	
Polifenilenvinilen	
Polifenilen	
Polifuran	

Şekil 1.1 Bazı iletken polimerler.



Şekil 1.2 Bazı iletken polimerlerin metal yarıiletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Karban 2005).

1.2.1 Konjuge Polimerler ve İletkenlik Türleri

Hazırlanış tekniği ve elektriği iletme mekanizmalarına göre iletken polimerler üç kademede değerlendirilir.

- İyonik iletkenliğe sahip polimerler (iyon - polimer katı elektrolit sistemleri)
- İletken olmayan polimer filmleri ile elektronik iletken malzemelerin karışımı (iletken metaryel - polimer film sistemi)
- Elektronik iletkenliğe sahip polimerler (elektronik taşınma)

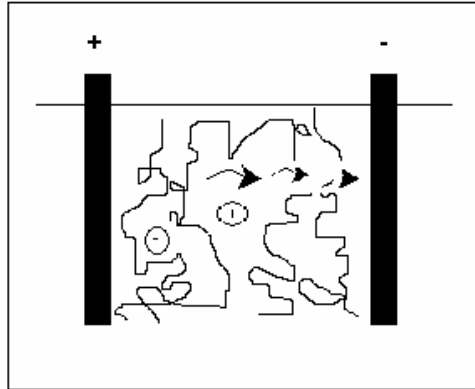
1.2.1.1 İyonik İletkenlik

Bazı polimerlerin, tuzlar için katı çözücü özelliğinden yararlanılarak iletkenliği iyonik mekanizma üzerinden gerçekleştiren polimer filmleri üretilebilmektedir (Şekil 1.3)

Böyle bir çalışmada tuz ve polimer için, genel bir çözücü seçilir. Aynı ayrı hazırlanan çözeltiler karıştırılır ve çözücüsü buharlaştırılarak polimer - tuz filmi hazırlanmış olur.

Burada kullanılan elektrolitin anyon ya da katyonu (her ikisi de olabilir) polimerdeki gruplara zayıf bağlarla bağlanırsa, ısı etkisi ile polimerin yapacağı eğilip bükülme hareketleri nedeniyle zincirler arasında, bu gruplar benzer gruba iyon transferi şeklinde taşınır. Ortamdaki iyon geçişi eğer potansiyel uygulanırsa tek yönde gerçekleşecektir.

İyonların yük taşıma görevi yapabilmesi için iyon çiftinin yeteri kadar birbirinden uzaklaşması ve yeterli hareketliliğe (mobiliteye) sahip olması gerekir. Bu noktada, uzaklaşmayı çözücü, hareketliliği polimer sağlar. Polimer esnek ve iyon göçünü gerçekleştirecek serbest hacme sahip olmalıdır. Polimerler iyon göçüne izin verecek camı geçiş sıcaklığına, düşük kristallik derecesine ve esnek yapıya sahip değilse iyonların elektrotlara göçü zorlanacaktır. İstenilen bu özellikler, amorf polimerlerde bulunmuş olup, iletkenliğin sıcaklık ile artmasının nedeni olarak açıklanmaktadır. Polimerdeki iletkenlik değeri elektrolit derişimi düşürüldüğünde azalır. Çünkü iyon çiftlerinin ayrılmasına rağmen sayısı azdır. Derişim arttırıldığında iletkenlik belli bir süre arttıktan sonra düşer. Bunun nedeni ise iyon çiftlerinin kısmen oluşması, iyonların polimer molekülleri arasında çapraz bağ oluşturma olasılığıdır.



Şekil 1.3 Polimerde çözünmüş olan tuzdaki iyonik iletkenlik (Karban 2005).

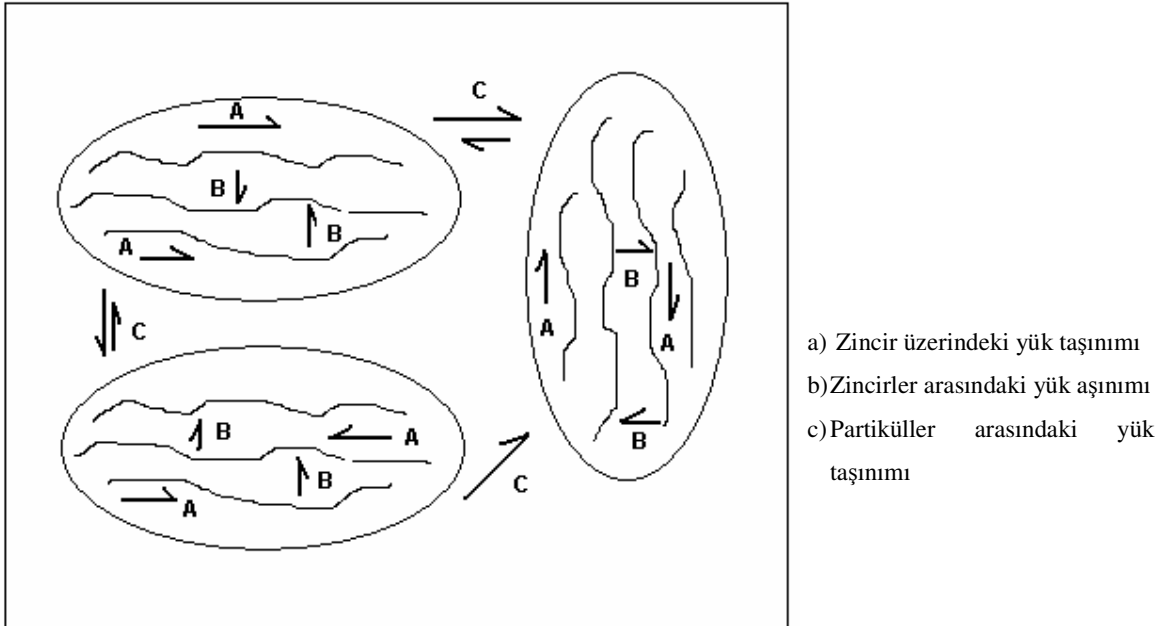
1.2.1.2 İletken Materyel - Polimer Film Sisteminin İletkenliği

Yalıtkan özellikteki polimerlerin iletken hale dönüştürülmesi metal veya grafit gibi iletken özellikteki materyallerin polimerlere eklenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu malzemelerde, elektronik iletkenliği belirleyen en önemli nokta iletken parçacıklar arasındaki temasın derecesidir (Karakışla 1998).

1.2.1.3 Polimerlerde Elektronik İletkenlik

İletken polimerlerde iletkenlik sadece uzun konjuge zincirler sayesinde gerçekleşmemektedir. Bunun yanı sıra, polimer zincirinde elektronik yük hareketini sağlayan başka bir unsurun da olduğu ifade edilmiştir. Bu durum, atlama (hopping) olarak tanımlanmaktadır (Wang et al. 1991, 1992).

Hopping kuralında, elektronik yükün hareketi, kristal bir yapıda zincir boyunca, zincirler arasında ve amorf bir bölgede zincirden zincire olmak üzere üç şekildedir (Şekil 1.4) (Sarı 1998).



Şekil 1.4 Polimer zinciri üzerindeki elektronik yüklerin hareketi.

1.2.2 İletkenlik Mekanizması

1.2.2.1 Band Teorisi

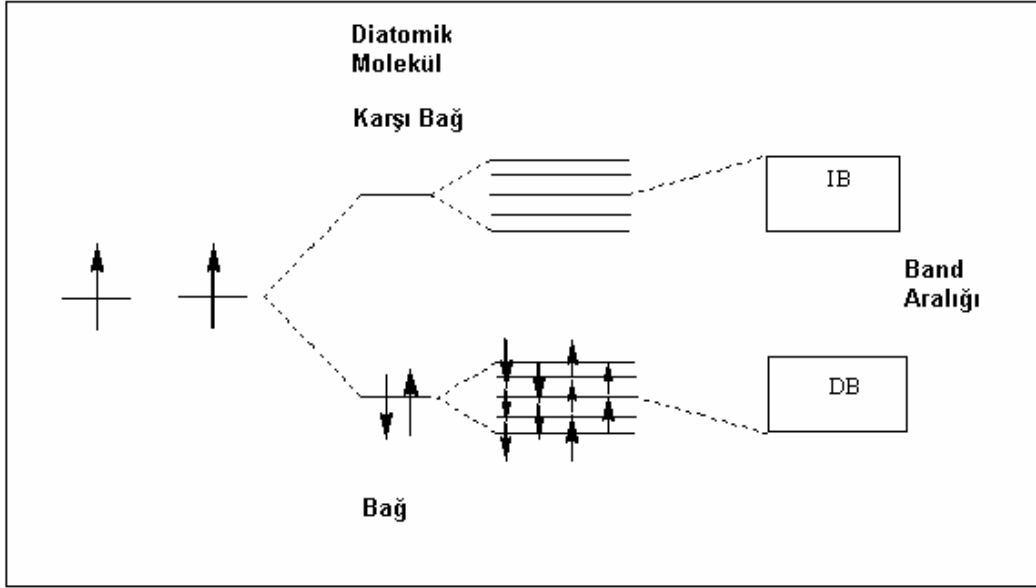
İletken, yalıtkan ve yarıiletkenlerde elektronik iletkenliğin mekanizması, band teorisi ile açıklanır. Elektriksel iletkenliği, metaller ve yarı iletkenlere göre daha düşük olan organik maddeler yalıtkandır. Bu teoriye göre, atom veya moleküller katı halde bir araya geldiklerinde değerlik elektronlarının bulunduğu dış orbitaller, bağ yapan ve bağ yapmayan orbitaller olarak ayrılır. Bu orbitaller de birbirleriyle karışarak sık istiflenmiş iki enerji seviyesi oluşturur. Bunlar, değerlik bandı ve iletkenlik bandı olarak tanımlanır (Şekil1.5).

Polimerlerde çok sayıda atomlardan oluştuğu için bağ ve karşı bağ sayısı dolayısıyla oluşan molekül orbital sayısı da fazladır. Bağ orbitallerinin kaynaşması sonucu oluşan değerlik bandı, karşı bağ orbitallerinin kaynaşması sonucu oluşan iletkenlik bandıdır. Yani, organik polimerlerde de delokalize elektronlar tarafından sağlanan elektriksel iletkenlik band teorisi ile ifade edilmektedir (Kittel 1986).

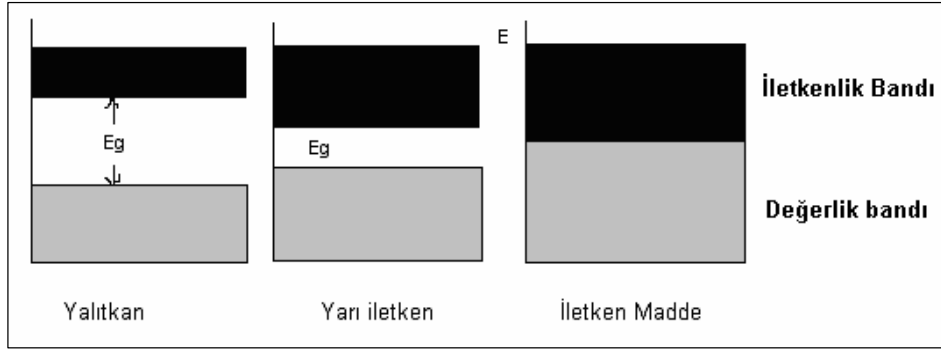
Değerlik bandı, mevcut elektronlar ile kısmen doldurulmuş veya iki band örtüşmüş ise iki band arasında hiçbir enerji boşluğu kalmaz. Bunlara dışarıdan bir potansiyel uygulandığında elektronların bir kısmı boş seviyelere doğru hareket edecek, buralarda serbest hareket edebilecek ve akım üretecek. Bu da bize iletkenliği ifade eder.

Eğer değerlik bandı dolu ve boş iletkenlik bandından bir boşluk ile ayrılmışsa dışarıdan uygulanan potansiyel sonucu elektronların net hareketi gözlenmez. Eğer çok fazla enerji verilirse iletkenlik bandına geçiş olur. Bu tür olaylarda, yarıiletken ya da yalıtkan malzemelerde olur.

Değerlik ve iletkenlik bandı arasında boşluk ne kadar büyükse yalıtkanlık özelliği o kadar fazladır. Bu nedenle çoğu polimerler yalıtkandır (Şekil 1.6). Bu teorinin diğer bir kabulünde, elektronların dekolize olarak yapı içerisinde serbest olarak hareket edebildikleri söylenir.



Şekil 1.5 Polimer molekülünde bağ ve karşı bağ orbitallerinin oluşumu (Saçak 2002).



Şekil 1.6 İletken, yarıiletken ve yalıtkanlarda band aralıklarının gösterimi(Saçak 2002).

Yarı iletkenler ikiye ayrılır:

- İntinsik Yarı İletkenler: Değerlik ve iletkenlik bandı arasındaki enerji boşluğu az olduğundan uygulanan ışık etkisi ve ısı artışı ile elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçebilir. Bu tür yarıiletken polimerlerin iletkenliği

$$\sigma \propto e^{-\left(T^{\circ}/T\right)^{-1/2}}$$

denkleminde göre sıcaklıkla üssel olarak artmaktadır (Javadi et al. 1988).

Sıcaklık artışı ile değerlik bandından iletkenlik bandına geçen elektronların hepsi iletkenlik bandına geçen elektron yani negatif taşıyıcı, değerlik bandında bu elektronun iletkenlik bandına ulaşması ile oluşan pozitif boşluk oluşturmak üzere iki yük taşıyıcı oluşturur.

Bu iki yük taşıyıcının ortamdaki hareketliliği ve yükü intrinsik malzemenin iletkenliğini etkiler.

$$\sigma = n.e \mu_n + n.e.\mu_p$$

e: her bir taşıyıcının üzerindeki yük

n: birim hacim başına düşen taşıyıcı sayısı

μ_p : Pozitif yük taşıyıcının hareketliliği

μ_n : Negatif yük taşıyıcının hareketliliği

- **Entrinsik Yarıiletkenler:** Dolu değerlik orbitallerinden elektron çıkarılması ya da iletkenlik bandına elektron eklenmesi sonucu oluşurlar. Bunu oluşturabilmek için farklı element atomları gerekmektedir. Isıl ya da fotolitik olarak elektron veren veya alan değişik atomlar ile yarıiletken malzeme üzerinde pozitif veya negatif hatalar oluşturulur. Bu boşluklar nedeniyle net akım oluşur. Bu tür malzemenin iletkenlik bandına dış kaynaktan bir elektron girerse n - tipi yarıiletkenlik, değerlik bandından dış kaynağa elektron aktarılıyorsa p - tipi yarıiletkenlik olarak adlandırılır.

Entrinsik yarıiletkenlerde iletkenlik

$$\sigma = n.e.\mu_n$$

denklemleri ile ifade edilmektedir.

Yarı iletken ve konjuge polimerler için iletkenlik Arrhenius tipindeki eşitlikte görüldüğü gibi değiştirilebilen elektrik alanında zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üssel olarak değişmektedir.

$$\sigma = \sigma_o . \exp^{-E_a/kT}$$

σ = İletkenlik (s/cm)

σ_o = Sabit

k = Boltzman sabiti ($1,38 \times 10^{-23} J / K$)

T = Mutlak sıcaklık (K)

Ea = Aktifleşme enerjisi (camsı geçiş sıcaklığına (Tg) yakın bir değerdeki enerji).

Metallerde ise sıcaklığın artması ile iletkenlik azalmaktadır. Bu şekilde sıcaklık ile iletkenliğin değişimi en önemli farklardan biridir (Seanor 1982).

1.2.2.2 Doping Prosesi

Elektronik yapısı bakımından polimerler, yalıtkan ya da yarıiletken özelliğindedir. Polimerin elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için yapı içindeki elektronların zincir boyunca iletimini sağlayan uygun bölgelere sahip olması gerekmektedir. Bunun için polimer zincirinde konjuge π bağları olmalıdır. Fakat yüksek iletkenlik için konjuge sistem tek başına yeterli değildir. İletkenliği arttırmak için ‘doping’ adı verilen teknik uygulanır. Bu proses de, ortamda kullanılan karşıt iyonlar ‘dopant’ olarak adlandırılır. Bu teknik kimyasal ve elektrokimyasal olarak uygulanır. Yapıdan elektron koparılmasıyla örgüde pozitif yüklü boşluklar oluşturularak yükseltgenmeye karşılık gelen p- türü doping, yapıya elektron verilerek örgüde negatif yüklü bölgeler oluşturularak indirgenmeye karşılık, n-türü doping işlemi gerçekleştirilir ve yarıiletkenlerdeki yaklaşımla elektron ve boşlukların hareketi neticesinde iletkenliğin artması sağlanır. Bir başka tanım olarak, doping polimer maddeye donör (verici) veya akseptör (alıcı) bir maddenin ilave edilmesidir. Kimyasal doping prosesinde sık kullanılan dopantlar ; AsF₅ , I₂ , SbF₅ , AlCl₃ , ZrCl₄ , FeCl₄ , FeCl₃ , Br₂ , IF₅ , O₂ , NO₂PF₆ , NO₂SbF₆ , (FSO₃)₂ , MOCl₅ , WCl₆ dır.

Elektrokimyasal doping prosesinde ise yükseltgenme ve indirgenme için gerekli enerji dış voltaj kaynağından sağlanırken, oluşan iyonlaşmış polimerin karşıt iyonu destek elektrolitten sağlanır. Yükseltgenmeyi oluşturmak için uygulanan voltaj pozitif potansiyeldir. Yükseltgenmiş polimeri daha da yükseltgemek için voltaj yeterli olmazsa elektrokimyasal doping işlemi devam edemez. Doping derecesinin kontrolüyle, yarıiletken bir malzeme metal özelliğinde veya kararlı bir ara ürüne dönüştürülebilir.

Doplanmamış poliasetilenin iletkenliği band teorisi ile açıklanmaktadır. Poliasetilenin trans durumu için enerji seviyeleri arasında 1,8 eV enerji farkı olan değerklik ve iletkenlik bandı bulunur (Bredas and Silbey, 1991). Isı veya ışık ile uyarılma sonucu elektronların bana aralığını geçerek iletkenlik bandına yerleşmesiyle iletkenlik sağlanabilir. Bu durumda doplanmamış poliasetilenin iletkenliği 1×10^{-8} S/cm değeriyle (Sarı 1998) yarıiletkenlerin düzeyindedir.

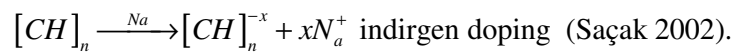
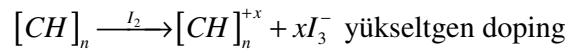
Poliasetilen AsF_5 ile katkılandığında (kimyasal dop edildiğinde) iletkenliği $10^7 - 10^8$ kat arttırılarak metalik iletkenlik seviyesine çıkarılmıştır (Chiang et al. 1977) ve iletkenliği 1×10^5 S /cm değeriine ulaştırılmıştır (Kaiser 1991).

Doping tekniğinde polimer örgüsünde kolaylıkla hareket edebilecek zayıf bağlarla bağlanmış yük taşıyıcıları eklenebilmekte böylece eklenen dopant polimere arzu edilen mekanik ve termal özellikleri yanında yüksek iletkenlik de kazandırmış olur (Matveea 1996).

Anorganik maddeleri yarıiletken durumuna ulaştırmak için kütlece %10 - %50 aralığında dopant ilave etmek gerekirken, polimeri iletken hale getirmek için ppm seviyesinde dopant ilave etmek yeterlidir. Polimer için dopant miktarını daha da arttırırsak yüksek iyonik yapı oluşurken işlenebilme güçlüğü ile karşılaşırız (Syed and Dinesan 1991).

Dopant yapısı içinde bulunduğu polimerin iletkenlik değeri yanında zincirin geometrisini belirler. Bu aşamada şu tanımlama yapılmaktadır: π elektron konjugasyonu yanında dopant derişimi içeren polimerlere iletken organik polimer denir (Abd - Elwahed and Holze 2002).

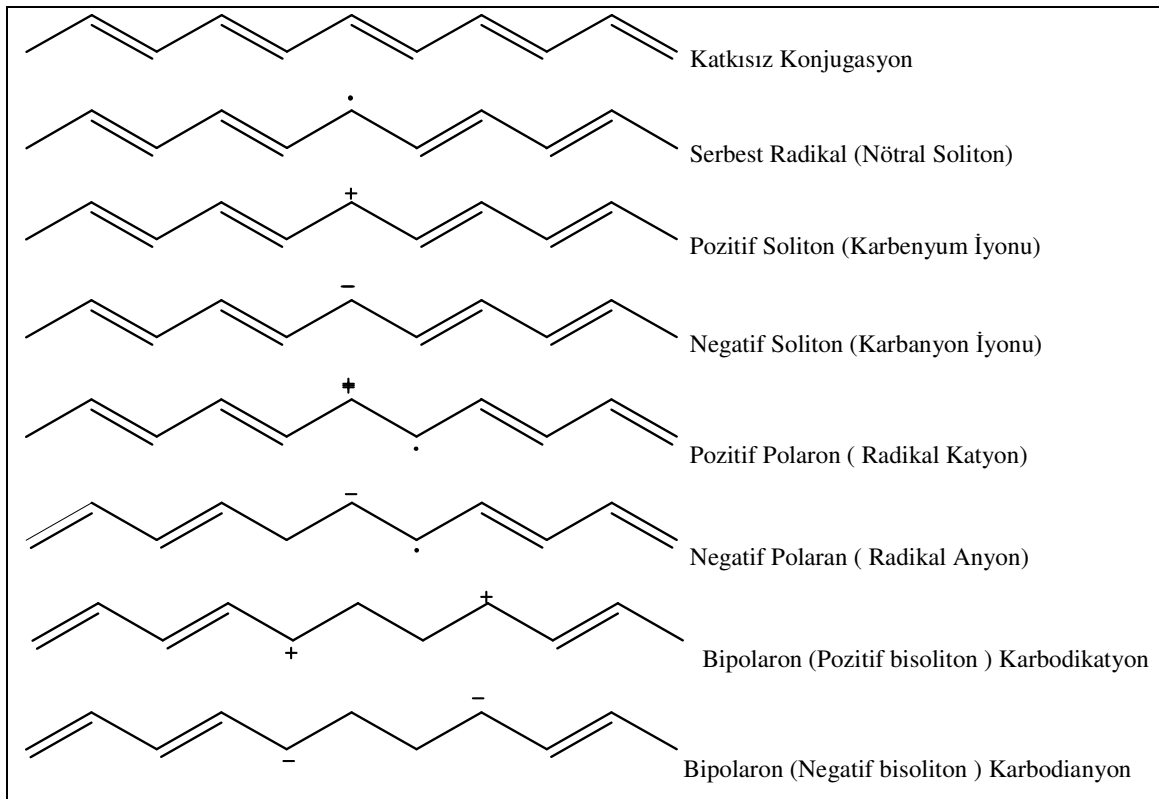
Dop edilmiş polimer gerçekte bir tuz yapısındadır. Poliasetilen iyot gibi bir kimyasalla dop edildiğinde yükseltgenir. İndirgen doplamasında ise alkali metaller kullanılır.



1.2.2.3 Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumu

Polimer zinciri üzerinde ve molekülleri arasında yük taşınımı esnasında hata merkezleri oluşmaktadır. Konjuge yapıya sahip iletken polimerlerde sistem bir uçtan bozunmaya uğratılırsa bu etki bütün sistem tarafından hissedilir. Bu hata merkezleri kimyasal veya elektrokimyasal tepkimeler (katkılanma) sonucu oluşmaktadır. Hata merkezleri polimerin doplanması uygun bir reaktif ile tuzunu hazırlamak şeklinde veya potansiyel uygulayarak radikal kation veya radikal anyon oluşturmak şeklinde oluşturulabilir. Bu hata merkezleri soliton veya polaron olarak adlandırılır

Poliasetilen zinciri üzerindeki hata merkezlerinin katı hal fiziği terimleri ile kimyasal adlandırılması (Şekil 1.7) de görüldüğü gibidir (Roth and Bleir 1987).



Şekil 1.7 Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri.

Elektriksel iletkenliğin zincir üzerindeki kusurlu bölgeler üzerinden ilerlediğini öngören spinsiz iletkenlik kavramıyla yapılır (Saçak 2002).

Cis ve trans yapının izomerizasyonu sırasında oluşan bir yapı kusuru da solitondur. İletkenliğe alternatif bir mekanizma sağlamaktadır.

Poliasetilene bakacak olursa, doplama sonucu zincir üzerine bir elektron eklendiğinde indirgenme ile negatif polaron (radikal anyon) oluşur. Eklenen bu elektron değerlik ve iletkenlik bandı arasında elektronik enerji seviyesine yerleşir. İkinci bir elektronun aynı zincire verilmesiyle bipolaronlar (negatif bisoliton) oluşur. Bipolaronlar çiftleşmemiş elektron içerirler. Band aralığındaki enerji seviyeleri elektronların iletkenlik bandına atlamasını kolaylaştırır. Böylece iletkenlik sağlanmış olur.

Radikal katyonlar (pozitif polaron) ise yükseltgenme ile oluşur. Daha ileri yükseltgenme ile bipolaron (pozitif bisoliton) oluşumu gerçekleşir. Bipolaronları oluşturmak üzere polaronlar birbiri ile etkileşim içindedir. Bu etkileşim sonucu iki radikal birleşir ve bipolaronlar oluşur. Enerji bakımından, oluşan π bağı iki radikal katyonun bağlarından daha kararludur ve iletkenliğe asıl katkıda bulunan bipolaron yapıların olduğu bilinmektedir. Çünkü bipolaronlardaki pozitif yüklerin hareketliliği daha fazladır (Kulikov et al. 2002, Sarı et al. 2001).

Solitonun enerji seviyesi band aralığının ortasındadır. Sadece zincir boyunca aktarımı mümkün iken bipolaronik hatalar zincirler arası etkileşimde de vardır.

1.3 İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ

Farklı teknikler kullanılarak iletken polimerler sentezlenebilmektedir. Bu tekniklerde ortak olan nokta, monomerden gelecek aromatik yapı ya da çoklu konjuge bağ yapısının oluşacak polimerde korunmasıdır. Çünkü iletken polimerde esas olan π elektronların dağılımıdır.

Bu teknikler şunlardır;

1.3.1 Piroliz

Eski bir tekniktir. Polimerde bulunan halojen, oksijen ve azot gibi heteroatomlar ısı etkisi ile uzaklaştırılarak aromatik yapılu uzun polimerler elde edilmiş oluyor (Grossie et al. 1958). Bu

teknik sayesinde, yük taşıyıcılarının hareketliliği, serbest radikal oluşumu ile yük taşıyıcılarının sayısı artmaktadır. Anyonik ya da katyonik yapılar oluşturmak için serbest radikaller elektron alıcı veya verici görevini üstlenirler.

1.3.2 Katalitik Polimerizasyon

1977 yılında Shirakawa ve çalışma grubu poliasetilen üretiminde Ziegler - Natta katalizörlerini kullanmışlardır (Shirakawa 1977). Bu katalizörler periyodik cetvelde I, III. sıradaki metallerin organometalik bileşikleri ve IV, VIII. sıradaki geçiş metallerinin birlikte kullanıldığı sistemlerdir. Burada geçiş metali bileşikleri katalizör, organometalik bileşikler kokatalizör olarak ifade edilir. Ziegler - Natta polimerizasyonu başlatır ve tekrarlanan monomerlerin aynı konfügurasyonda kalmasını sağlar.

1.3.3 Gaz Fazı Yöntemi

Bu teknikte bir yükseltgen madde karışımı ve yalıtkan bir polimer matriksine belli sıcaklıkta maruz bırakılan monomer, buhar fazında polimerleştirilerek çöktürülmektedir. Bu şekilde, iletken polimerlere ulaşabilmektedir. Aynı şekilde kompozitler de hazırlanabilmektedir (Ojio and Miyata. 1986).

1.3.4 İki Fazlı Sistemi

Burada tuz çözeltisi ve asit çözeltisinden oluşan polar bir faz ile monomer ve apolar organik bir çözünün karıştırılması ile apolar bir faz oluşur. İki faz arasındaki ara yüzeylerde iletken polimer oluşmaktadır (Genies et al. 1990).

1.3.5 Emülsiyon Polimerleşmesi

Bu teknikte monomer, apolar veya zayıf polar bir çözücü ve asidik bir tuz, emülsiyon oluşturan dodesilbensülfonik asit gibi yüzey aktif madde ile eşzamanlı olarak karıştırılmakta, belli sıcaklık ve süre sonunda viskoz bir emülsiyon oluşmaktadır. Bu, emülsiyonda çöktürülerek saflaştırılmakta ve iletken polimer elde edilmektedir (Österhalm et al. 1994).

1.3.6 Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyonda, monomerin uygun sıcaklık ve basınç değerlerinde yükseltgeyici veya indirgeyici kimyasal ile uygun çözücünde etkileşimi sonucu polimer elde edilmektedir. Burada elde edilen polimerin karakteristik yapısında, proseste kullanılan katalizör ve katkılama maddesi (dopant) nin etkisi büyüktür.

Toshima ve Hara 1995 yılında yaptığı çalışma ile bunu kanıtlamıştır. Poli (p - fenilen) katalizör olarak lityum bileşikler, dopant olarak AsF_5 kullanılarak sentezlendiğinde iletkenidir. $AlCl_3$ katalizör, $CuCl_2$ katkılama maddesi olarak kullanıldığında sentezlenen poli (p - fenilen) iletken özelliğini kaybetmektedir (Toshima and Hara 1995).

1.3.7 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon için iki elektrotlu elektroliz hücresi veya üç elektrotlu elektroliz hücresi kullanılmaktadır. Çalışma, karşıt ve referans elektrotlara sahip olan üç elektrotlu hücrede monomer destek elektrolit ve uygun çözücü ile elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimerleşmektedir. Bu polimerizasyonda başlama basamağı doğrudan veya dolaylı olarak gerçekleşmektedir. Polimerizasyonu başlatacak olan aktifler elektrot yüzeyindeki reaksiyonlar neticesinde oluşur.

Elektrokimyasal polimerleşmede, monomerin yükseltgenme veya indirgenme gerilim değerinde, çözücü-destek elektrolit tepkimeye katılmamalıdır. Elektrolit seçilirken yükseltgenme potansiyeli dikkate alınmalıdır ve anyonların yükseltgenme potansiyeli kullanılan monomerlerin yükseltgenme potansiyelinden büyük olmalıdır. Eşit ya da düşük olursa elektrolit anyonları reaksiyona girer ve mekanizma dolayısıyla ürün, değişir.

Asetonitril ve propilenkarbonat susuz ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal proseslerde en çok tercih edilen çözücülerdir. Bunun sebebi, yükseltgenme ve indirgenme olaylarına gösterdikleri direnç ile dielektrik sabitlerinin yüksek olmasıdır.

Elektrokimyasal Polimerizasyonun Avantajları

İletken polimerlerin sentezinde tercih edilen, elektrokimyasal yöntemlerdir. Polimerizasyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi, elektrot yüzeyinde homojen filmlerin elde edilebilmesi, dopant katılımı ve film oluşumunun eş zamanlı olarak gerçekleşebilmesi, doping olayında istenilen iyonların kullanılabilmesi açısından elektrokimyasal polimerizasyon avantajlıdır. Endüstride yüksek verim ve düşük maliyet nedeniyle kimyasal yöntem tercih edilir. Ancak burada oluşan ürün, birtakım safsızlık içerir. Oysa elektrokimyasal proseste, oluşan ürün safsızlık içermemektedir. Elektrokimyasal polimerizasyonda oluşan polimer, monomer, katalizör ve çözücünden ayrılma gibi bir işlem gerektirmez. Potansiyelin ya da akımın değeri ile film kalınlığı kontrol edilebilir oluşu, polimerizasyonun başlama ve bitiş basamaklarının kontrol edilebilir ve buna bağlı olarak istenilen stokiyometride polimer elde edilebilir oluşu, bu sentezin tercih sebebi olmuştur. Elektrokimyasal proseste uygulanan potansiyeli kontrol altına alarak istenilen karakterde kopolimer ve aşı kopolimerleri elde edebilmekteyiz. Kimyasal başlatıcılara göre elektrot potansiyelinin monomeri daha çok etkilemesi nedeniyle, kimyasal sentezde aktivasyonu mümkün olmayan keton, aldehit gibi monomerlerin elektrot potansiyeli ile kolayca aktifleştirilebilmesi, çözünmeyen iletken polimerlerin, UV, IR, Raman, ESR gibi yöntemlerle karakterizasyonuna imkan sağlaması nedeniyle de, tercih edilen elektrokimyasal polimerizasyondur.

Elektrokimyasal Yöntem

- Elektroliz
- Dönüşümlü Voltametri (CV)

olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebiliyor.

1.3.7.1 Elektroliz

Elektrokimyasal yöntemlerden biri olan Elektroliz, Sabit Akım Elektrolizi ve Sabit Potansiyel Elektrolizi olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilir.

Sabit Akım Elektrolizi

Sabit Akım Elektrolizinde iki elektrotlu elektroliz hücresi kullanılır. Anot ve katot olmak üzere iki elektrot arasındaki akım değeri sabit tutulurken çalışma elektrodun potansiyeli

kontrol edilemez. Bu özelliğinden dolayı çözücü - elektrolit sisteminin ve monomerin uygun olmayan indirgenme - yükseltgenme potansiyel değerlerine ulaşırken istenilmeyen ürünler meydana gelerek reaksiyon mekanizmasının değişimi karşımıza çıkmaktadır.

Sabit Potansiyel Elektrolizi

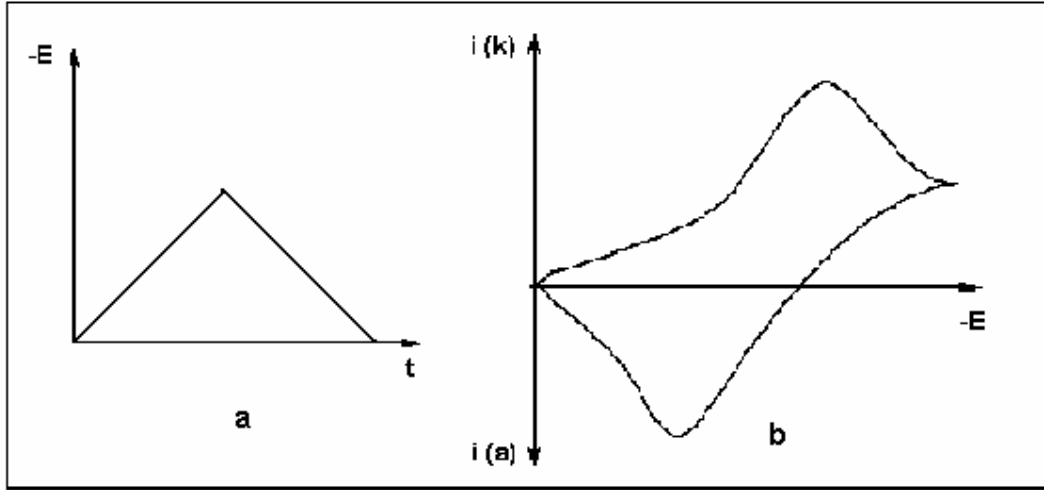
Sabit Potansiyel Elektrolizinde potansiyostat adı verilen cihaz kullanılır. Elektroliz hücresi ise çalışma karşı ve referans olmak üzere üç elektrotludur. Her maddenin kendine ait yükseltgenme ve indirgenme potansiyeli vardır. İstenilen ürüne ulaşabilmek için çözücü, destek elektrolit gibi polimerizasyonda görev alan elektroaktif türlerin işlem sırasında yükseltgenme ya da indirgenmeye katılmaması gerekmektedir. Hedef monomerdeki değişimdir. Bu da çalışma elektrotun potansiyelinin potansiyostat ile ayarlanıp referans elektrot sayesinde istenilen değerde tutulması ile olmaktadır. Bu şekilde sadece monomerde yükseltgenme ve indirgenme olayı ile istenilen ürüne ulaşılmaktadır. Yine bu sistemde referans elektrottan geçen aşırı akımın engellenmesi, hücredeki IR (elektroliz akımı x katot - anot arasındaki çözeltinin direnci) düşüşünün ortadan kalkması bize sağladığı avantajlardandır.

Çalışma elektrot katot, karşı elektrot anot ise elektroindirgenme; çalışma elektrot anot, karşı elektrot katot ise elektroyükseltgenme söz konusudur.

1.3.7.2 Dönüşümlü Voltametri (CV)

CV tekniği ile polimerizasyon gerçekleştirilirken monomerin ve ortamdaki elektroaktif maddenin davranışları incelenebilmektedir. Yine burada çalışma, karşı ve referans elektrotlu hücre kullanılır.

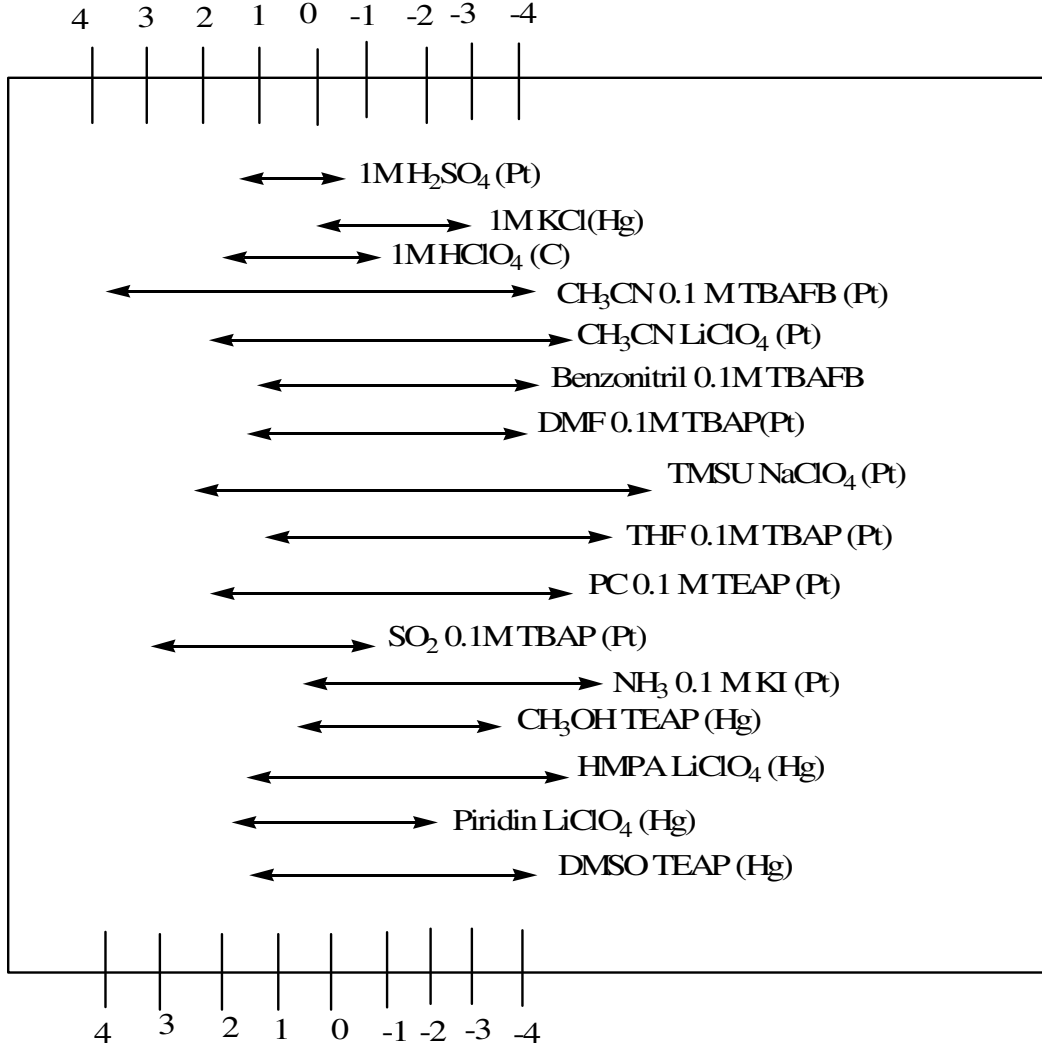
Dönüşümlü voltametri yönteminde çözeltiye doğrusal olarak artan istenilen değere gelindiğinde zıt yönde doğrusal olarak azalan potansiyel uygulanır. Bu potansiyel aralığındaki taramalar neticesinde ulaşılan akım gerilim değerleri arasında grafik çizilir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8 a) Dönüşümlü voltametrde elektroda uygulanan potansiyel diyagramı b) Elde edilen akım - gerilim eğrisi (Macit 1999).

Voltagramlar alınırken çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel ortamdaki elektroaktif maddelerin yükseltgenme ya da indirgenme potansiyeline geldiğinde elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasındaki maddenin çabuk kullanılması, akım artışına neden olurken çözelti ile elektrot yüzeyi arasında derişim farkı oluşur ve çözeltiden elektrot yüzeyine doğru kütle aktarımı başlar. Voltagramlarda gözlenen piklerin nedeni de kütle aktarım hızı elektronların aktarım hızından az olduğundan bu noktadan itibaren akım değerindeki azalmadır.

Bu metod ile ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması, tarama hızının değiştirilmesi ile pik yüksekliklerinden yararlanarak adsorpsiyon, difüzyon ve elektron transfer reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon, ileri taramadan kinetik veriler hakkında bilgi edinmek mümkündür. Ayrıca bir sistemin hangi gerilim değerinde kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrot reaksiyonunun bir çözelti reaksiyonu ile aynı anda yürüyüp yürümediğini, elektrokimyasal olarak tersinirliğini, indirgenme ve yükseltgenme ürünlerinin kararlılığını, elektrot reaksiyonunda görevli maddelerin yüzeye tutunup tutunmadığını CV metodu ile anlamak mümkündür. Şekil 1.9 da bazı çözücü – destek elektrolit sistemleri için uygun potansiyel aralıkları gösterilmektedir.



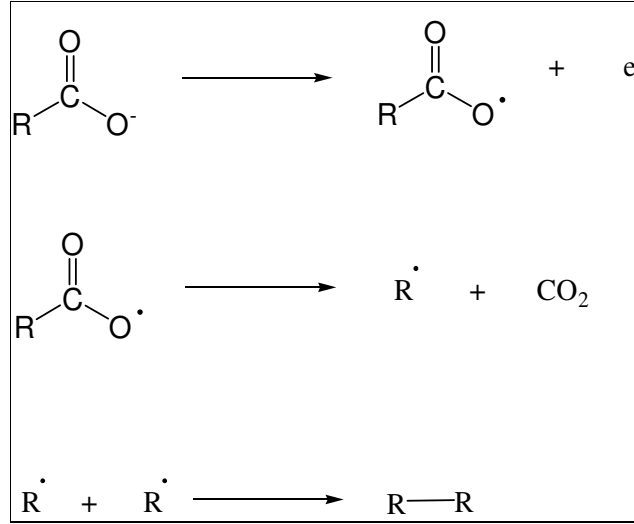
Şekil 1.9 Bazı çözücü - destek elektrolit sistemleri için uygun potansiyel aralıkları (Macit 1999).

1.4 ELEKTROKİMYASAL REAKSİYON MEKANİZMALARİ

Elektrokimyasal polimerizasyon serbest radikal başlama, katyonik başlama ve anyonik başlama olmak üzere üç farklı mekanizma üzerinden ilerlemektedir.

1.4.1 Serbest Radikalik Başlama

Kolbe Reaksiyonu olarak adlandırılan bu reaksiyon ilk olarak 1849 yılında gerçekleştirilmiştir.



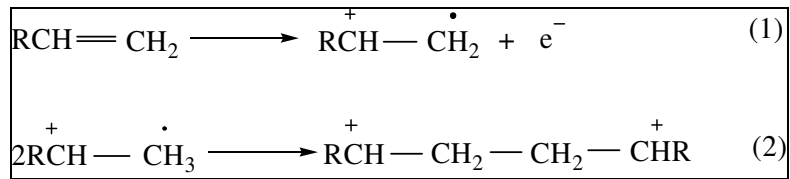
Yukarıdaki reaksiyonlarda görüldüğü üzere karboksilat iyonlarının elektrolizi sonucu anot kısmında anyonların yükseltgenmesi sonucu serbest radikaller oluşmakta ve oluşan açiloksi radikali CO_2 kaybederek radikali oluşturur. Oluşan bu alkil radikalleri birleşerek dimerleri oluşturur.

1.4.2 Katyonik Başlama

Bu mekanizma iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir.

- Doğrudan Katyonik Başlama
- Dolaylı Katyonik Başlama

Doğrudan Katyonik Başlama

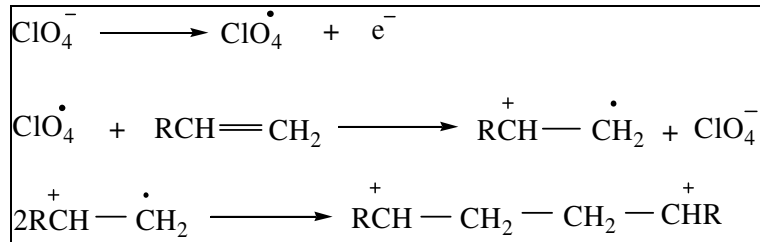


Bu polimerizasyonda elektrolitin yükseltgenme potansiyeli monomerin yükseltgenme potansiyelinden büyük olmalıdır. Monomer elektron vererek önce radikal katyona (1), ardından ikinci elektronunu vererek dikatyon (2) durumuna geçerek polimerizasyonu

başlatırlar. Bu proseste elektron transferi monomerin en dışında bulunan molekül orbitalinden doğrudan gerçekleşir.

Dolaylı Katyonik Başlama

Dolaylı katyonik başlama mekanizmasında monomerler yükseltgenme potansiyeli elektrolitinkinden yüksek olmalıdır. Bu şekilde önce radikal kation oluşumu gerçekleşecek ardından dikasyonların büyümesi ile zincir büyüyecektir.



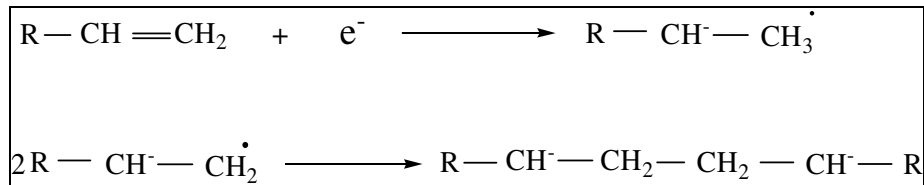
1.4.3 Anyonik Başlama

Bu mekanizmada katyonik başlamadaki gibi iki şekilde gerçekleşmektedir.

- Doğrudan Anyonik Başlama
- Dolaylı Anyonik Başlama

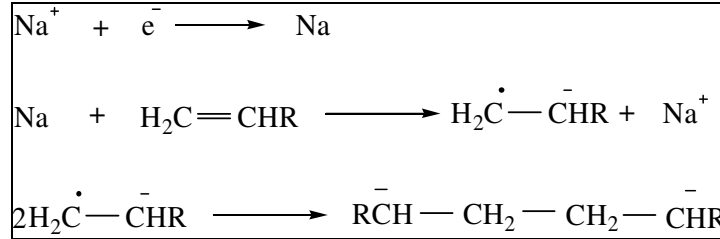
Doğrudan Anyonik Başlama

Burada radikalik anyon oluşumu için için katottan monomerin en düşük seviyedeki boş molekül orbitaline doğrudan elektron transfer edilmektedir. Bu mekanizmada elektrolit kararlı ise polimerizasyon doğrudan başlar. Eğer monomerin indirgenme potansiyeli elektrolit tuzlarındakinden düşük ise monomer rahat indirgenecek ve mekanizma gerçekleşecektir.



Dolaylı Anyonik Başlama

Monomerlerin çoğu sodyum tuzları ile kolayca indirgenmektedir. Buna göre mekanizmada ilk olarak sodyum metali oluşturulur. Süreç içerisinde radikal anyonlar ve dianyonlar ile büyük polimer molekülleri oluşmaktadır. Bu proseste dikkat edilmesi gereken elektrolitin metal iyonları monomerden daha düşük indirgenme (katodik) potansiyeline sahip olmasıdır.



1.5 KOMPOZİT POLİMERLER

İki ya da daha fazla materyelin iyi özelliklerini bir araya getirmek ya da farklı yeni özellikler ortaya koyabilmek adına sentezlenen malzemeler, kompozit olarak adlandırılmaktadır.

Bu alanda üç tür yapı bulunmaktadır. İki farklı polimer tabakası üst üste kimyasal bağ oluşturmadan bir araya gelmişse ikili tabaka, farklı polimer tabakaları arasında monomerler kimyasal bağ oluşturmuşsa kopolimer, farklı polimerlerden üsteki polimer alttaki polimer içine düfözenerek bir karışım oluşturmuşsa kompozit denilmektedir.

Polipirol çevresel kararlılık ve yüksek iletkenliğe sahip bir polimer iken, yeterli mekanik yapıya sahip değildir. Polipirol filmi poli - N - vinil imidazol, poli - N - vinil korbozol ve polivinil alkol gibi yalıtkan polimerlerle oluşturduğu kompozit sayesinde mekanik yapısını iyileştirilmiştir (Wang et al. 2001).

Poli (o - toluidin) ile poli (metilmetakrilat) kullanılarak oluşturulan kompozitin iyi, mekanik, geçirgenlik ve iletkenlik özelliğine sahip olduğu kanıtlanmıştır (Patil et al. 2000).

Polianilin ve poli (o - kloranilin)'ın polipropilen ile kimyasal olarak sentezlendiğinde oluşan kompozitlerin polipropilene benzer mekanik özelliğe sahip iken poli (o- kloranilin) -

polipropilen kompozitinde iletkenlik düşük iken polianilin - polipropilen kompozitinde iletkenlik yüksek olduğu belirtilmiştir (Jipin et al. 1996).

Pirol ve anilin karışımlarından elektrokimyasal olarak Pt elektrot üzerinde polipirol - polianilin kompozit filmi Saçak ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve elde edilen bu kompozit malzemede pirolün daha fazla bulunduğu görülmüştür (Wang et al. 2001).

Polimerin iletkenliğini sınırlandıran engellerden biri sentez için kullanılan monomerlerde π konjuge sisteminin ender bulunmasıdır. Kopolimer, çift tabaka ve kompozit sentezler daha iyi metaryel özellik sağlarken aynı zamanda bu engelin aşılmasını sağlar. Farklı ortamlarda polimerize olmuş üstün özellikleri birleştirmek veya ayırt etmek mümkündür (Sarı and Talu 1998). Sarı ve Talu arkadaşlar, farklı polimerizasyon koşulları gerektirmelerine rağmen kompozit kopolimer polipirol ve polianilin çift tabakalarının elde edilebileceklerini ortaya koymuşlardır.

Yoğun olmasa da elektrokimyasal olarak birlikte polimerleştirilmiş anilin ve pirol içeren elektroaktif kopolimer çalışmalarına itaflar bulunmaktadır. Kopolimerin her iki homopolimerin kendine has özelliklere sahip olacağı olasıdır. pirol ve anilin tek başlarına farklı ortamlarda sentezlendiklerinden dolayı birlikte polimerleştirilmesi daha az biliniliyor. Polianilin sulu asidik çözeltilerde hazırlanırken polipirol genelde organik ortamda sentezlenebilmektedir. Bu kompozit kopolimerler bir polimerin öncelikle kendi ortamında sentezlenmesi ve bu polimer tabakası üzerine diğer polimerin elektrokimyasal homopolimerizasyonu ile elde edilmektedir. “Tabaklanma derecesi”nin aslında bir bileşikten elde edilen polimeri bir kopolimere değiştirmek olduğu sonucuna varılmıştır. pirol ve anilinin bir organik asit (CF_3COOH) varlığında asetonitril içinde ve uygun bir destek elektrolit (tetraetilamonyum tetrafloroborat ya da tetrametilamonyum triflorometansülfat) ile birlikte başarılı kopolimerizasyonu bildirilmiştir. pirol ve anilinin kimyasal olarak birlikte polimerizasyonu detaylı araştırma konusudur. Bu kompozit kopolimerlerde iletkenliklerin PPy ve PAn homopolimerlerinkinden az olduğu görülmüştür (Kang et al. 2001).

PAn elektrokimyasal yöntem ile Pt levha üzerinde toz halde elde ediliyorken, film halinde elektrokimyasal olarak sentezlenen PPy filmi ile kompozit yapıldığında PAn de film durumuna geçmiş oluyor.

Polianilin kompozit sentezinde çalışma elektrodu yalıtkan seyreltik polimer çözeltisine daldırılarak elektrot yüzeyi yalıtkan polimer filmi ile kaplanır. Ardından kaplı elektrot anilin çözeltisine daldırılır ve elektrokimyasal olarak PAn ile kaplanır. Bu şekilde daldırma - kaplama ile PAn kompoziti elde edilir. Başka bir yöntemde polimerin seyreltik çözeltisine elektrot daldırılır ve çözücüsü buharlaştırılır. Elde edilen yalıtkan kaplı polimer anilin çözeltisinde çalışma elektrot görevi ile elektroliz sonucu PAn kompozit elde edilmiş olur.

Kimyasal yöntemler ile de kompozit polimer malzeme üretilmektedir.

Kurutulmuş poli (etilentereftalat) filmi saf aniline batırıldığında film üzerine anilini absorbe ediyor. Sonra bu film yükseltgeyici olarak amonyum perdisülfat içeren HCl çözeltinin bulunduğu ortamda yükseltgenmiş oluyor. Böylece elde edilen kompozit malzemenin iletkenliği 0,2 S/cm değerine ulaşmış oluyor (Zhang and Li 1991).

Poli (vinilklorür) polimerleri, pirolün polimerleşmesi ile polipirol ile kaplanarak hazırlanan poli (vinilklorür)- PPy kompozit filminin iletkenlik değeri 5-50 S/cm. aralığında iken mekanik yapısının saf polivinilklorür ile aynı olduğu gösterilmiştir (De Paoli et al. 1985).

Poliakrilanitril kendi ortamında sentezlendikten sonra bu polimer üzeri pirolün polimerizasyonu ile PPy kaplanır. Oluşan kompozit iletkenliği 10^{-2} ile 10^{-3} S/cm arasında bulunmuş ve bu değerin monomer ve elektrolit derişimi ile arttığı, uygulanan potansiyel ve sıcaklık ile azaldığı kanıtlanmıştır (Park and Han 1992).

Polianilin - nitril kauçuğu aşırı kopolimerinin özellikleri voltametri tekniği ile incelenmiş ve çapraz bağlı elastomere benzer mekanik özellik gösterdiği tesbit edilmiştir (Tassi et al. 1994).

Polipirol zarı genellikle zar alanının elektrod, inter faz ve destekleyen boyutuna bağlı olduğu elektropolimerizasyon, interfaz oksidatif polimerizasyon ya da kompozit teknikle hazırlanmaktadır. M - toluidinle pirol kopolimerizasyonunun seçilme nedeni poli (M - toluidin) in iyi çözünürlük özelliğinden ve polipirolün yüksek iletkenlik avantajından yararlanmaktır (Li et al. 2001).

1987 yılında Prof. Dr. Levent Toppare kompozit çalışmalarına başlamıştı. Toz halde ya da film haldeki polimerlerin makro ve mikro düzeyde kullanımını geliştirmeyi hedeflemiştir.

Kompozitler sayesinde aşınmayan, korozyona yüksek sıcaklığa dayanıklı, ısı, elektrik, ses iletkenlikleri olan ucuz ve estetik özelliklere sahip materyallere ulaşılabilir.

H₂SO₄ lü ortamda elektrokimyasal yöntemle PPy/PAn kompozit malzeme sentezlenmiştir ve PPy yapısına PAn katıldıkça iletkenliğin düştüğü belirtilmiştir (Küçükyavuz et. al. 2005).

Özetle şunu söyleyebiliriz; yalıtkan - iletken ya da iletken - iletken kompozit polimer oluşturmada hedef, polimerin mekanik, termal, fiziksel ve iletkenlik kusurlarının giderilmesidir.

1.6 İLETKEN POLİMERLERİN KULLANIM ALANI

Elektrokimyasal özelliklerinden dolayı iletken polimerler çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır.

PPy filmleri metallerin korozyona karşı korunmasında kullanılmaktadır. Garcia et al. % 3 lük NaCl içine batırılmış demir yüzeyleri korumak için Fe₃O₄ ve Fe₂O₃ partikülleri içeren filmler ile çalışmalar yapmıştır. Demiroksit parçacıklarının kuvvetli oksidasyon gücünün PPy kaplı metallerin paslanma dayanımını önemli ölçüde arttırdığını ve metalik demiri indirgenmiş durumda tutarak PPy nin pasif ve yükseltgenmiş halini koruduğunu önermişlerdir (Tietje–Girault et al. 2007). Son yıllarda birçok araştırma grubu PPy ve PAn ve diğer iletken polimerlerin anti - korozyon aktivitesi üzerinde çalışmıştır. Ferreira et al. gösteriyor ki yumuşak çelik üzerinde elektrokimyasal olarak polimerleşen PPy kaplamaların çok iyi korozyon koruyucu etkilerini göstermişlerdir (Idla et al. 1999).

PPy ve PAn tabanlı filmler mineral kazanımı, protein ayırma, tuz giderme gibi uygulamalar için çeşitli polimerler ile birlikte üretilerek kullanılmaktadır. Sensörler ve biyosensörler ile ilgili çok sayıda makale ve kitap yayımlanmıştır. Özel bir örnek, platin elektrot üzerinde oluşan prusya - mavisi film üzerine PPy polimerizasyonunun kolesterol ve kolesterol okside edici enzim arasındaki reaksiyonu boyunca oluşan hidrojen peroksidi saptamak için kullanılan kolesterol biyosensörüdür (Tietje and Girault et al. 2007).

Nitrik asitli ortamda Pt elektrot üzerinde elektrokimyasal polimerleşme ile üretilen PAn elektrot sodyum nitrat çözeltisine daldırılarak NO_3^- iyonlarına karşı elektrot potansiyeli ölçülmüş ve NO_3^- iyonlarına karşı duyarlılığı görülmüştür (Mazeikiene and Malinauskas 1997). Bu noktada PAn iyon seçici elektrot olarak karşımıza çıkıyor.

PAn filmler elektrokromik aletlerin yapımında tercih edilir (Motheo et al. 2004, Gang et al. 2005). Çünkü PAn filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme durumunda özellikleri değişmektedir. Yükseltgenme durumunda renkli hale gelirken indirgendiğinde optikçe saydam duruma gelmektedir.

İletken polimerler şarjedilebilir pillerin yapımında kullanılmaktadır (Tietje – Girault et al. 2007, Gang et al. 2005). İletken polimerler bu pillerde elektrot görevi yapmaktadır. Bu tür piller hafif ve yüksek enerjiye sahiptir. Fakat şarj sırasında yüksek potansiyel uygulandığında aşırı yükseltgenme sonucu iletken polimer bozunabilmektedir (Dewar et al. 1990). Doldurulabilir pil yapımında polianilin politiyofen ve polianilin kararlılığından dolayı tercih edilir. Poliasetilen havanın oksijeninden bozunduğu termal kararlılığının azlığı ifade edilmiştir (Valhatra et al. 1986). Polianilin pilinin tercih sebebi kuru ve sulu pillere oranla uzun ömürlü oluşu, nem ve havadan kaynaklanabilecek yükseltgenmeye olan direnci, kolay hazırlanabilmesidir (Taguchi and Tanaka 1987).

Fotokimyasal hücrelerin yapımında da iletken polimerler kullanılabilir. Bu hücreler güneş enerjisini kimyasal ya da elektrik enerjisine çevirmektedir. Bu hücrelerde kullanılan yarı iletken foto anodların üretiminde kullanılmaktadır (Sarı and Talu 1998).

İletken / geçirgen PAn nanoparçacıkları, kontrollü ilaç serbestliği için potansiyel araç olarak (Kan et al. 2006) yapay kas teknolojisinde; antisitatik kalkanların yapımında ışık yayan diyotlarda (Motheo et al. 2004) kullanılırken mikroyapılı PPy reaktörlerde, erişim düzeneklerinde ve mikroaletlerin üretilmesinde kullanılmaktadır (Shi et al. 2004).

İletken polimerlerde artan oksidasyon ile karşıt iyon polimer içine girerek yapı ve hacim değişikliğine yol açar. Elektromekanik özelliği ile yapay kasların yapımında PPy esaslı ikili tabakalar gösterilmiştir (Inzelt et al. 2000).

1.7 ULTRAVİYOLE VE GÖRÜNÜRBÖLGE SPEKTROSKOPİSİ

Bir madde, üzerine düşürülen dalga boyutlarından bazılarını absorblar. Bu sayede maddenin yapısı ve konsantrasyonu gibi bazı özellikleri tayin edilebilmektedir. 110 – 1000 nm. Dalga boylarındanki ışınlar maddeye gönderilip uyarılma sağlandığında moleküldeki elektronlar temel halden daha yüksek enerjili orbitale geçiş yaparak elektronik geçişi gerçekleştirmiş olurlar. Bu özellikten dolayı, spektroskopi içinde en çok enerji gerektiren ultraviyole ve görünür bölge alan spektroskopisidir. Bu spektroskopi türü daha ziyade kantitatif analizlerde kullanılmaktadır.

Elektronlar, Pauli prensibine göre farklı enerji seviyelerinde bulunmaktadır. Bu seviyeler arasındaki geçişler, ultraviyole ve görünür bölgede gerçekleşmektedir. İşte bu geçişleri incelemede UV/VİS spektroskopisinden yararlanılmaktadır.

Bir molekülün enerjisini, titreşim dönme ve elektronik enerji oluşturmaktadır ki, elektronik enerjisi diğerlerinden daha büyüktür. Bu sebeple 200 – 800 nm dalga boyundaki ışınlarla elektronik geçişler gerçekleştirmektedir.

Ultraviyole cihazlarında absorpsiyon, 3'e kadar ölçülebilir. Ama en iyi sonuçlar 0,2 – 0,9 absorblama değerlerinden alınır. Absorblamayı bu aralığa getirmek için çözelti duruma göre seyreltilir veya deriştirilir (Gündüz 1999).

Lambert-Beer Kanunu

Bu kanun, çözelti içine gönderilen ışının çözünen tarafından absorblanan miktarı ile çözülen konsantrasyonu arasındaki bağıntıyı göstermektedir. Çözelti içine I_0 şiddetinde ışın gönderildiğinde, ışının bir kısmı absorblanıyor bir kısımda absorblanmadan çıkıyor. Çıkan ışının şiddeti (I) başlangıçtakindan daha düşük olmaktadır. Çözelti konsantrasyonu (C), ışın yolu (b), giren ve çıkan ışın şiddeti arasındaki ilişkiyi, Lambert ve Beer Kanunlarının birleşmesi ile ortaya çıkan Lambert – Beer Kanunu ifade etmektedir.

Lambert Kanunu: Çözeltiye giren ışın şiddeti, ışının aldığı yol arttıkça azalmaktadır.

$$I = I_0 \cdot e^{-\Sigma \cdot b}$$

Σ : molar absorbsiyon katsayısı (l.mol⁻¹.cm⁻¹)

b: cm

Beer Kanunu: Absorbsiyonun gerçekleştiği çözelti konsantrasyonu arttıkça içinden geçen ışığın şiddeti azalmaktadır.

$$I = I_0 \cdot e^{-\Sigma \cdot 2^c}$$

Bu iki bağıntı birleştiğinde absorbsiyonun konsantrasyona bağımlılığını ifade eden Lambert Beer bağıntısına ulaşılmaktadır.

$$I = I_0 \cdot e^{-\Sigma \cdot 3^{c \cdot b}}$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\Sigma \cdot 3^{c \cdot b}} = T$$

T = Transmittans, Geçirgenlik, Absorblanmayan ışının ölçülmesidir.

Her iki tarafın logaritması alındığında

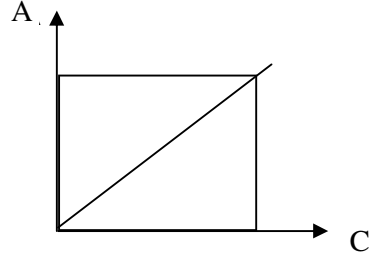
$$A = -\log T$$

$$A = \Sigma \cdot b \cdot c \quad A \propto C$$

A: Absorbans, birimsiz

Bir çözeltideki çözünen maddenin konsantrasyonu saptamak için aynı maddenin, konsantrasyonu belli en az üç çözelti hazırlanmaktadır. Hazırlanan bu çözeltilerin absorbsiyonları UV cihazı ile ölçülerek, okunan absorbans değerine karşın konsantrasyon

grafiği çizilerek $y = mx$ şeklinde bir doğru elde edilir.Bu şekilde aşağıdaki gibi kalibrasyon grafiği çizilmektedir.



Elimizde konsantrasyonu bilinmeyen maddenin absorbans değeri kalibrasyon grafiğinde hangi konsantrasyona karşı geldiğine bakılarak istenilene ulaşılmaktadır.

Lambert – Beer Kanununda ;

- Kullanılan ışığın tek dalga boyunda olması gerek
- Numunenin homojen olması gerek
- Numune konsantrasyonu 10^{-2} M' dan büyük olmamalı.Çünkü moleküller arası etkileşimden dolayı bu kanun doğruluğundan sapmalar gösterir. 10^{-2} M' dan düşük konsantrasyonlarda da etkileşim olur ancak bu önemli değildir.
- Molar absorbsiyon katsayısı çözeltinin kırılma indisine bağlıdır. Derişik çözeltilerde kırılma indisi artacağından absorbans ile konsantrasyon arasındaki doğrusallıkta sapma gözlenir.
- Sisteme dışarıdan ışın girişi engellenmelidir.

BÖLÜM 2

POLİANİLİN VE POLİPİROL

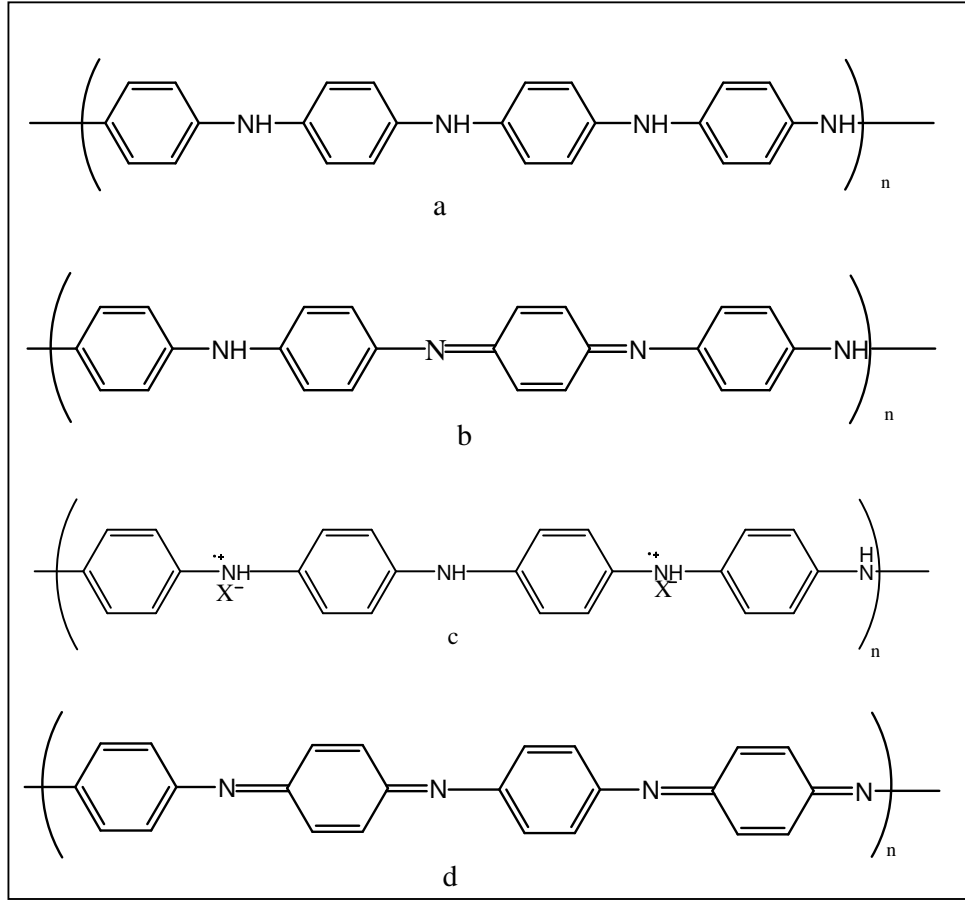
2.1 POLİANİLİN

Polianilin sentez maddesi olan anilin, kaynama noktası 184,4 C°, erime noktası -6,3 C° (101,3 kPa) olan basit aromatik aminlerdendir. Zayıf bir baz olan anilindeki azot atomu, bağ elektronlarını kendine çekerek halkayı aktif duruma getirmektedir.

İlk olarak 1834 yılında Runge tarafından sentezlenmiş ve yapısından dolayı Fritzche tarafından, anilin siyahı olarak adlandırılmıştır.

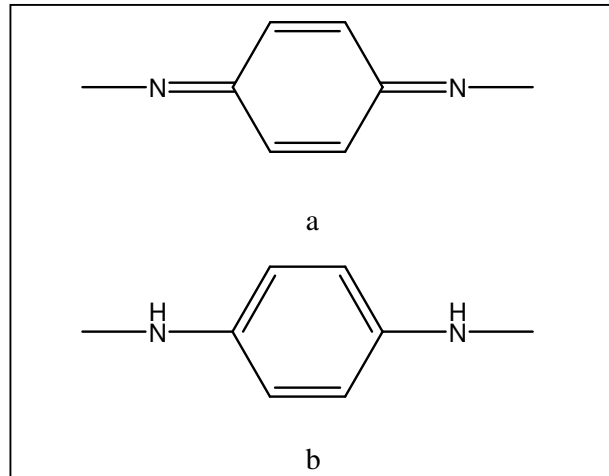
Polianilin teknik uygulamalar açısından iyi dayanımı (Motheo et al. 2004), kimyasal kararlılığı (Reynaud et al. 2005), hazırlanmasındaki kolaylığı (Gang et al. 2005), mekanik ve termal özelliğinin son derece iyi olması (Dimitriev 2003) nedeniyle gündemde olan polimerdir.

Aromatik halka ve heteroatomlara sahip, elektriksel iletkenlik, çevresel stabiliteleri ve ilginç redoks özellikleri nedeniyle polianilin, çoğu araştırmaya konu olmuştur. Polianilinin tamamen okside olmuş pernigranilinden (PNA, tamamen kinoid imine birimlerinden oluşan) lökomeroldine (LM, tamamen benzonoid amin birimlerinden oluşan) kadar çeşitli oksidasyon hallerinde bulunmaktadır. % 50 okside olmuş durumuna emeraldin (EM), % 75 okside olmuş durumuna (bir amin birimine karşı üç imin biriminden oluşan) nigranilin (NA) denilir (Kanget al. 2001). (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 a) Lökomeraldin b) Emeraldin c) Emeraldin tuzu d) Pernigralinin (Gang et al. 2005).

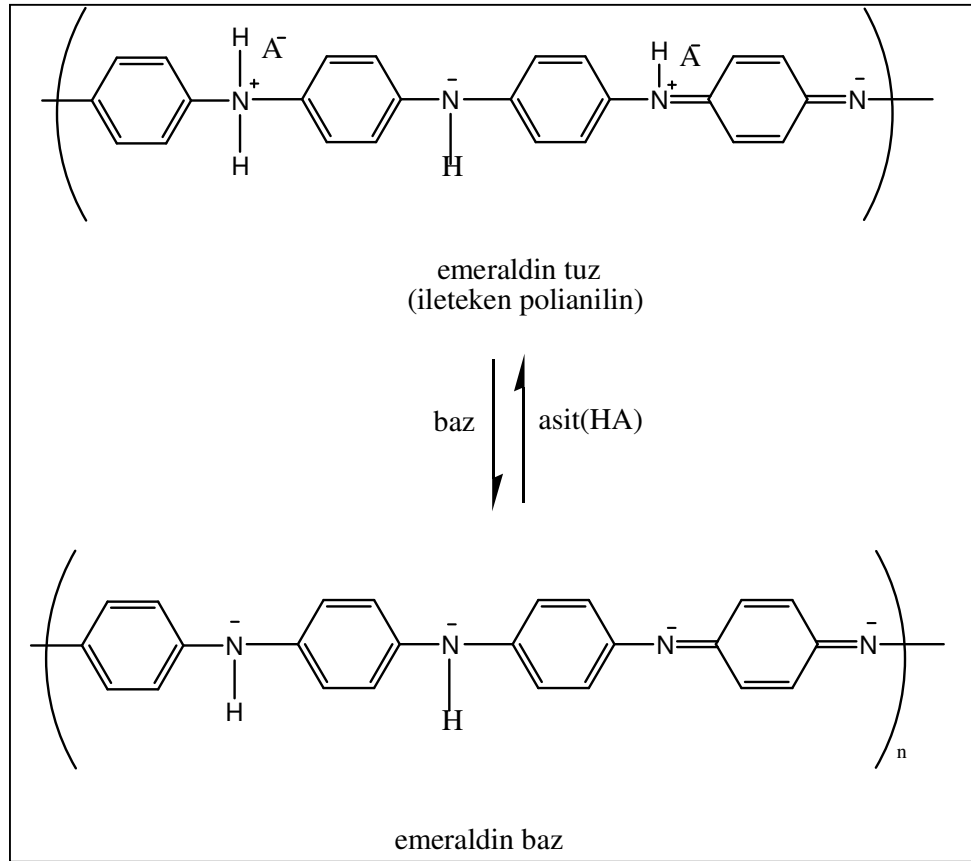
Yükseltgenme ürünü pernigranilinde görüldüğü gibi, benzenoid ve kinoid halkalarını içermektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 a) Kinoid halkası b) Benzen halkası.

10^{-12} S /cm düzeyindeki iletkenlik ile yalıtkan durumundaki polianilin nötr durumdadır.

Oksidasyon ve indirgenme ile iletken hale getirilebilmektedir. Emeraldin tabanının protonlanması iletkenliğin birkaç derece artmasına neden olmaktadır (Gang et al. 2005). Dopinge uğramamış lökomeraldin, emeraldin, pernigranilin yasındaki PAn'nin, yalıtkan olduğu ifade edilmiştir (Metveeva 1996). Kısmen yükseltgenmiş ve doplanmış durumda yüksek iletkenliğe sahiptir. İletken polianiline emeraldin tuzu adı verilmektedir. Emeraldin tuzu uygun bir bazla undop edildiğinde iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına (nigranilin) dönüşür. (Şekil 2.3) (Saçak 2002).



Şekil 2.3 İletken polianilin olan emeraldin tuzu, bazlarla işleminden geçirildiğinde iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına dönüşür. A⁻, dopant anyonunu gösterir.

Polianilinde önemli olan noktalardan biri de oluşan emeraldin tuzunun yeni bir doping tipi sonucu, yoğun bir yük delokalizasyonu ve simetrik konjuge yapıya sahip olmasıdır. Bu nedenle, p-tipi dopingi ile gerçekleşen yükseltgenme diğer bütün iletken sistemlerden farklıdır. Polianilindeki elektronik durumun tekrarlanan birim başına, hem elektron hem de proton sayısını değiştirmekle kontrol edilebilir oluşu, bu ayrıcalığın nedenidir.

Polianilin sentezinde polimerizasyon, anilinde halkaya bağı olan azot atomu üzerinden para pozisyonunda (baş - kuyruk bağlanmaları) büyüyen polimer zinciri ile gerçekleşir.

Polianilin kimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon ile sentezlenebilmektedir. En iyi bilinen kimyasal yöntem, $(NH_4)_2 S_2O_8$ gibi anilin içeren asit çözeltisine eklenen bir oksitleyici ajan kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Elde edilen polimer yıkama ve kurutmadan sonra yeşil bir tuz olarak görünen emeraldin tuz formundadır. Elektrokimyasal oksidasyonla da bir elektrot yüzeyinde birikinti olarak üretilenmektedir. Çözeltide bulunan anyonların doğası, konsantrasyonu elektropolimerizasyon üzerinde ciddi etkilere sahiptir. Farklı anyonların çözeltilerinde elektrokimyasal olarak elde edilen PAN ler arasında morfolojik farklılıklar gözlenmiştir. Eğer anilin ileri yükseltgenme basamaklarına ulaşırsa polimer verimi, iletkenliği düşerken, kompleks ürünler oluşur. Reaksiyon süresi uzatılırsa verim düşmektedir. Sıcaklık değişimi sentezlenen polianilinin elementel içeriğini ve iletkenliğini etkilemektedir. Düşük sıcaklıkta elde edilen polianilinin molekül ağırlığı ve iletkenliği yüksek olmaktadır (Motheo et al. 2004).

Bu polimer için kimyasal sentez kolaydır. Fakat yükseltgeyicinin aşırısı, ortamın asitliği, proses süresi ve sıcaklığı çözeltinin iyonik durumu, oluşan polimerin karakterini etkilemektedir (Syed and Dinesan 1991).

Polianilin sulu asidik çözeltilerde sentezlenmektedir (Kang et al. 2001). Sentezlenen PANI nin çözünürlüğünü ve işlenebilirliğini geliştirmek için alternatif yöntemler tasarlanmıştır. Gong et al $H_4SiW_{12}O_{40}$ ile $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ de uyarılmış PAN'nin havanda parlatılmasıyla katı - hal sentezi bildirilmiştir. Kaner et al anilin tuzu ve oksitleyici (amonyumperoksidisülfat) arasındaki reaksiyonun oda sıcaklığında çözücünün yokluğunda tepkimeye girenlerin bilyalı bir değirmende bir saat öğütülmesi ile çözücüden bağımsız PAN'nin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Gang et al. 2005).

PAN'nin bazının güçlü asitlerle reaksiyona girmesiyle iletkenlik 10^{-10} dan 10^0 S/cm ye yükselir. Bununla birlikte organik asitlerin kullanılması iletken polimerin çözünürlüğünü ve işlenebilirliğini kontrol etmeye, geliştirmeye olanak sağlamaktadır. PAN'nin kimyasal değişimleri sülfolama ya da bromlama ile gerçekleştirilmektedir. Anilin genellikle

metilanilin, etilanilin, kloranilin, çeşitli bromanilinler, amino benzeoik asit, amino benzen sülfonik asit vb. gibi anilinlerle kopolimerize edilmektedir (Stejskal 2004).

Polianilin polimer ailesinin birçoğunun çözünmezlik ve kaynaşmazlık sorunudur. Bunun üstesinden gelmek için, PAn'nin kolloid sentez yöntemi ortaya konulmuştur. Bu konuda ilk başarılı girişim, 1980'lerde yapıldı. Dedocylbenzenesülfonic (DBSA) asit PAn'nin kararlılığını ve çözünürlüğünü artırır. Poly (acrylamide) ya da poly (vinyl pyrrolidone)' in varlığında iyi depolama kararlılığı ve düşük vizkozite sebebiyle daha kolay ilerleyiş gösterir. Stabilizer PAn'nin arka iskeletinin ayrılmaz parçası haline geldiğinde mikrojel biçimini idare eden çapraz bağlar ilerlemenin olası tekniklerini azaltmaktadır (Reynaud et al. 2005).

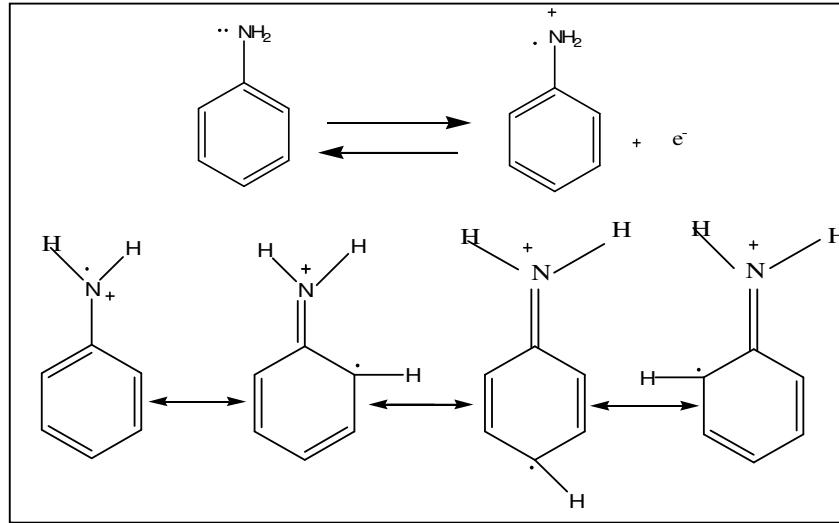
Klorosülfonik asitle, emeraldin tuzlarının direk sülfonasyonlarıyla suda çözünebilir HCl dopantlı iletken polianilin hazırlanmıştır (Takahashi et al. 2002).

Metal iyonlu PAn etkileşimleri biçimli makro moleküler bileşiğin yeni kimyasal ve fiziksel özelliklerini yükseltir. Son zamanlarda PAn birçok ağır metal iyonu ve ender olarak oksit katyonlarıyla etkileşime girebileceği rapor edilmiştir (Kan et al. 2006).

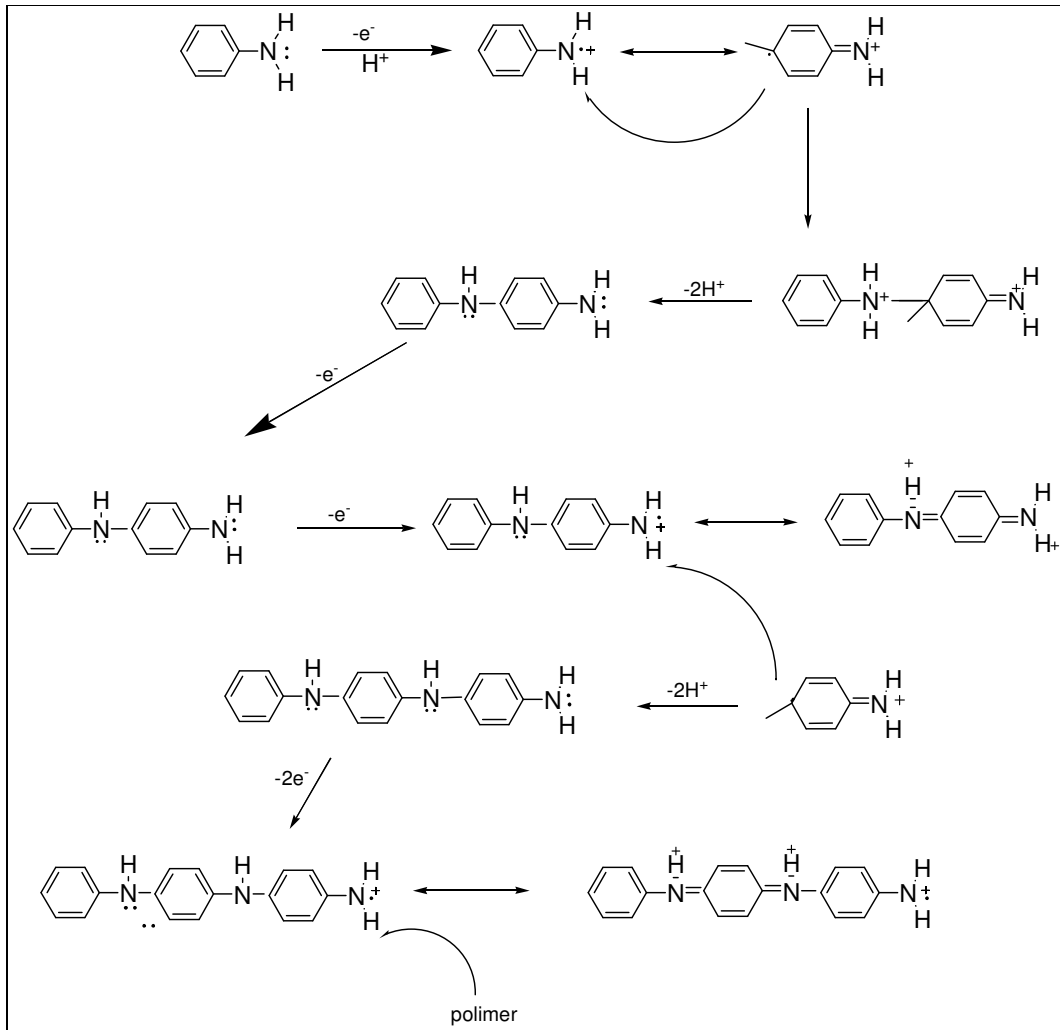
Polianilinin elektrokimyasal polimerizasyonunda ilk olarak yükseltgenme ile elektrot yüzeyinde ortam pH sından bağımsız olarak radikal katyon oluşmaktadır ve bu basamak hızı belirleyen basamaktır.

Ardından iki radikal katyon birleşimi ile dimer (p-aminodifenilamin) yapı oluşmaktadır. Üçüncü olarak dimerler yükseltgenir ve oluşan radikal katyonlar ortamda bulunan para formundaki anilin radikal katyonları ile birleşir ve zincir uzaması gerçekleşir. Son basamakta ise ortamdaki asit ile doping olayı gerçekleşir (Genies et al. 1985).

Asidik ortamda PAn sentezlenirken anilin aşırı yükseltgendiğinde nitrenyum ($C_6H_5NH^+$) katyonu ara ürün olarak oluşmaktadır. Oluşan nitrenyum yan reaksiyonlara zincir açılmasına ve parakinon oluşumuna neden olmaktadır. Buda polianilin sentezine negatif olarak yansımaktadır (Pekmez et al. 1992). (Şekil 2.4, 2.5).



Şekil 2.4 Anilin radikal katyonunun oluşumu ve rezonans sınır formülleri (Syed and Dinesan 1991).

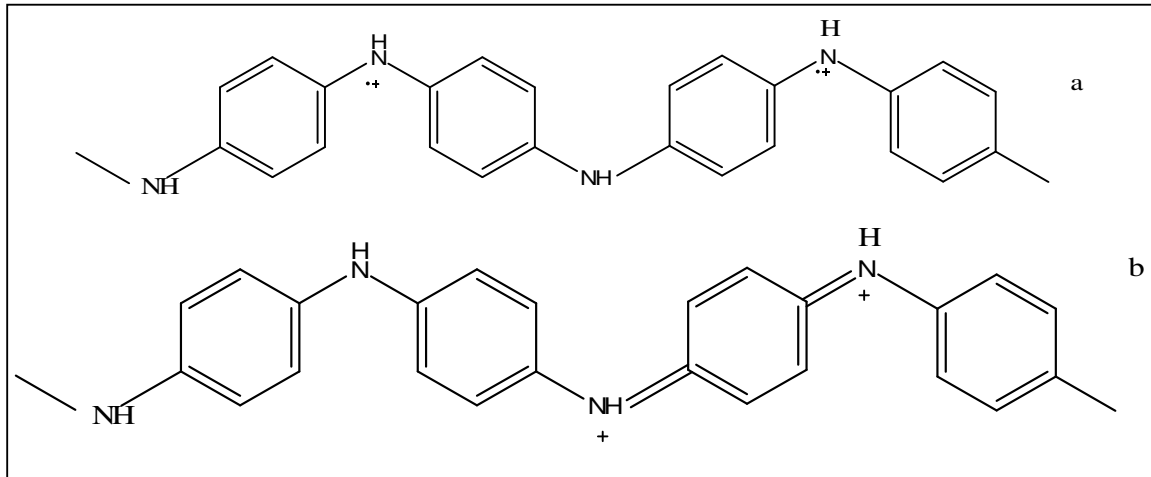


Şekil 2.5 İletken Polianilinin oluşum mekanizması (Genies et al.1990).

Elektrokimyasal polimerleşmede voltajında sonuç üzerinde etkisi görülmektedir (Motheo et al. 2004). Sulu asidik çözelti ortamında anilinın yükseltgenme potansiyeli 1V civarındadır. Bu potansiyelde elektrolizde anot elektrot yeşil renkli toz halde polianilinle kaplanırken çözelti içinde de polianilin parçaları çözülebilmektedir. Bir dereceye kadar mekanik özellikleri iyileştirilmiş polianilin filmler -0,2 V, 0,8 V arasında yapılacak çok taramalı elektroliz ile elde edilir (Saçak 2002). 0,8 V ile anilin yükseltgenme ürünü verdikten sonra polimerleşme daha düşük potansiyelerde gerçekleşebilmektedir (Sarıçiftçi et al. 1989). Yapılan bir çalışmada anilinın polimerleşmesi için çalışma elektrot potansiyeli H_2SO_4 ' lü ortamda 0,78 V, $HClO_4$ ' lü ortamda 0,87 V olarak ayarlanmıştır (Sarı and Talu, 1998).

Başka bir çalışmada ise $HClO_4$ ' lü ortamda 0,87 V, HCl 'li ortamda 0,9 V, H_3PO_4 ' lü ortamda 0,85 V, H_2SO_4 ' lü ortamda 0,76 V olarak çalışma elektrot potansiyeli ayarlanmıştır (Tassi and De Paoli 1990).

Polianilinde bipolaron yapı iletkenlikte polarondan daha aktif olarak rol alır. Polimer zincirinde asıl yük taşıyıcı unsurun bipolaron yapı olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.6) (Kahal et al. 1997).



Şekil 2.6 (a) PAn'ın polaron ve (b) bipolaron yapıları.

Polianilinın iletkenliği uyarılma derecesi, doplanma derecesi, oksidasyon durumu, parçacık morfolojisi, kristallenme, iç ya da zincir etkileşimler, moleküler ağırlık vs. gibi parametrelere bağlıdır. Zhang et al. PANI tuzları kimyasal olarak hazırlandığında iletkenliklerinin $PANI - HCl > PANI - H_2SO_4 > PANI - H_3PO_4$ sıralamasını belirtmiştir. Gang ve ekibinin

yaptığı çalışmada IR spektrum UV/ vis spektrumu ve devirli voltagram sonuçlarından PANI tuzlarının iletkenlik farklılıklarının anorganik asitlerin karakteristiklerinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Gang et al. 2005).

Düşük sıcaklıktaki PAn'nin polimerizasyonunda uzun konjugasyonlu filmler elde edilmiş ve bunların yüksek iletkenliğe sahip olduğu gösterilmiştir (Bhadani 1993).

Çoğu polimerde olduğu gibi PAn iletkenliğinde protonlanma (dop edilme) önemli rol oynar. Çünkü polianiline dopantın etkisi diğerlerinden farklıdır. PAn de yük dağılımı simetrik değildir. İletkenlik band merkezlerinde band boşlukları oluşmaz. Halkadaki C ile N π bağı elektron dağılımlarına yardımcı olur. Yine PAn de polimerin elektronik yapısı, elektron sayıları veya proton sayılarının değişmesi ile değişebilmektedir (Syed and Dinesan 1991). Bu da PAn'nin diğerlerinden farklı kılmaktadır.

Polianilin tarafından absorblanan nemin, iletkenlikte önemli bir parametre olduğu ifade edilmiştir (Syed and Dinesan 1991). Nem arttıkça iletkenliğin arttığı görülmüştür.

2.2 POLİPİROL

Heterosiklik aromatik yapılı organik bir bileşik olan pirol (C_4H_5N) ilk olarak kemik kömüründen elde edilen katranda görülmüştür. Pirolün kaynama noktası $131\text{ }^{\circ}\text{C}$, erime noktası $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ (100 kPa) dır.

Polipirol, iletken ya da yalıtkan polimer filmlere neden olan yükseltgenme ve indirgenme durumları arasındaki değişim yeteneği (Tietje – Girault., 2007) toksik olmayan içeriği, ısı ve çevresel stabilitesi, bio uyumluluk gibi çeşitli özellikleri (Shi et al. 2004) nedeniyle oldukça fazla ilgi gören iletken bir polimerdir.

Polipirol çözünmez ve erimez bir yapıya sahiptir. Bunun sebebi PPy zincirlerinin molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri, PPy zincirlerinin olası çapraz bağlanması ve PPy nin çözücü molekülleriyle olan zayıf etkileşimidir (Lee et al. 2000).

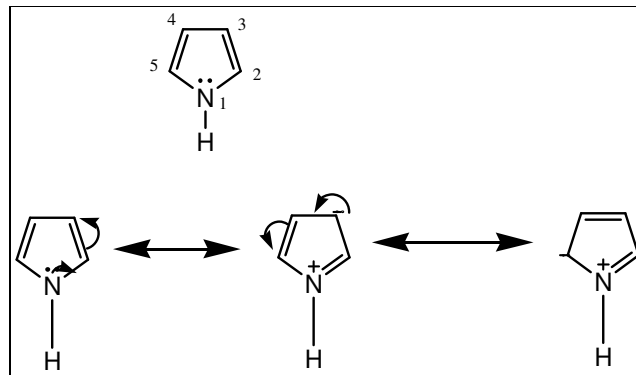
Polipirol hem kimyasal hem de elektrokimyasal metodla sulu çözeltilerde veya organik çözeltilerde kolayca hazırlanabilmektedir (Idla et al. 1999).

Polipirolün kimyasal polimerizasyonunda demirperklorat, amonyumpersülfat, demir III klorür gibi yükseltgeyiciler başlatıcı olarak kullanılır. Bu işlemde yükseltgeyicilerin türü, konsantrasyonu, çözücü türleri, reaksiyon sıcaklığı ve zamanı, pirol monomerinin okside olan oranı oluşacak polipirolün fiziksel ve kimyasal yapısını belirler. Kolloidal kararlı bir polipirol için polimerik stabilizör veya surfaktant gerekmektedir (Omostova et al. 2002).

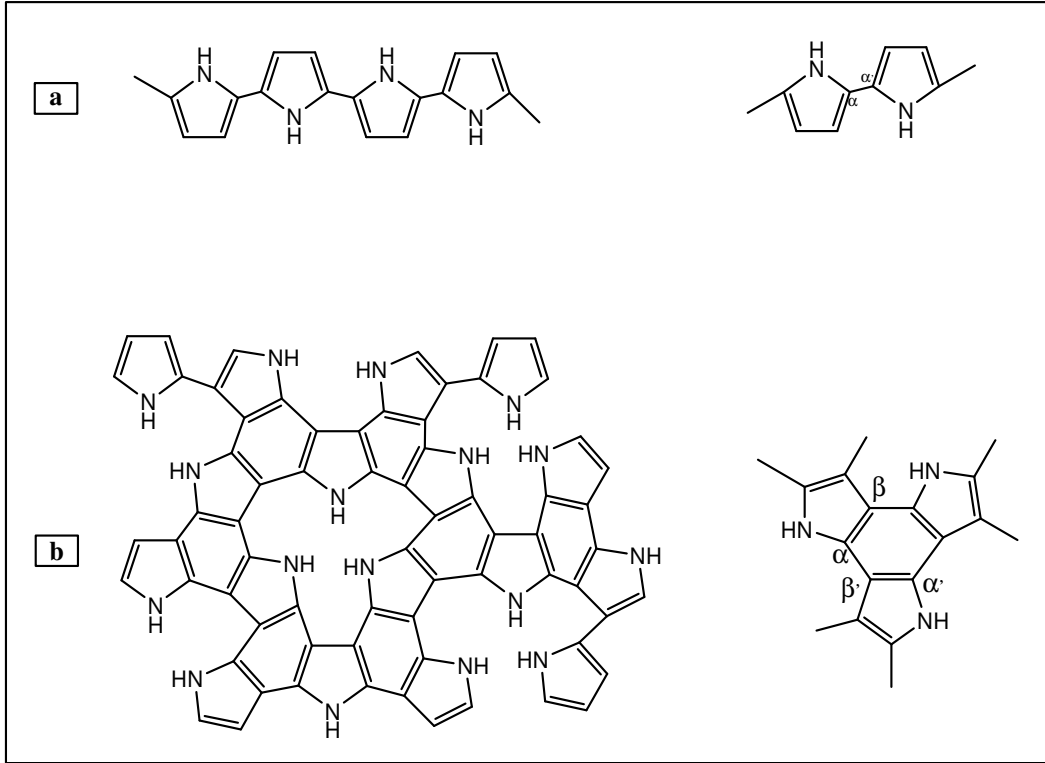
Kimyasal sentez ile çeşitli katkı maddeleri ve organik çözücüler kullanarak çözünebilir PPy oluşu sağlanmıştır. Mesela dodesil benzen sulfonik asit veya naftalin sülfonik asit gibi büyük hacimde katkı maddelerinin kullanılması PPy zincirleri arasındaki etkileşimi azaltır ve çeşitli organik çözücülerde PPy nin çözünürlüğünü sağlar (Lee et al. 2000). İzopolivanadat ve izopolimolibdat gibi farklı yükseltgen türleri kullanılarak belli bir pH değerinde iletkenlikleri sırasıyla 10^{-2} ve 10^{-4} S /cm olan PPy sentezlenmiştir (Ballav and Biswas 2004).

Elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması genellikle elektrotta oluşan radikal katyon formu ve bu türlerin birleşmesi olarak ifade edilir (SchmeiBer et al. 1999). Bu polimerizasyonda yükseltgenme ile ilk olarak elektrot yüzeyinde radikal katyon oluşmaktadır. Oluşan radikal katyon ya başka bir radikal katyon ya da pirol monomeri ile sırasıyla birleşme ve elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonunu gerçekleştirirken iki protonun ayrılması ile dimer yapısını oluşturur. Yine aynı mekanizma ile oligomerler ve sonunda polimer oluşmaktadır (Imanishi et al. 1988).

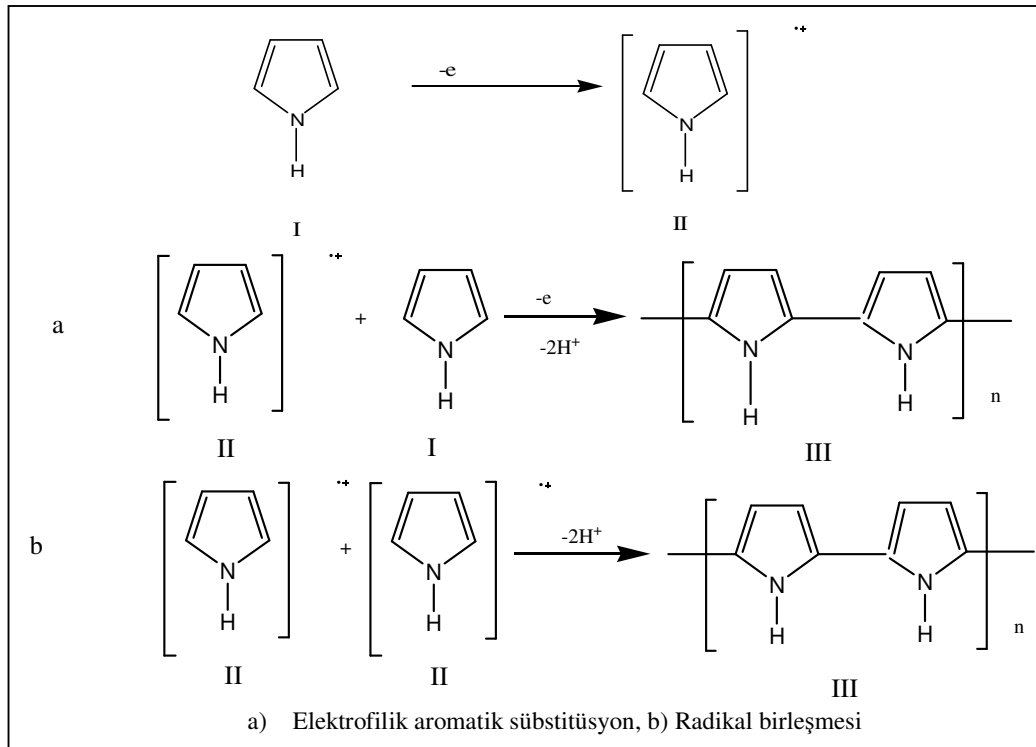
Bu polimerizasyonda birleşme pirol halkası üzerinden α ve β pozisyonunda ilerlemektedir (Şekil 2.7, 2.8).



Şekil 2.7 Pirol ve rezonans formlarının yapısı (Karayünlü 2002).

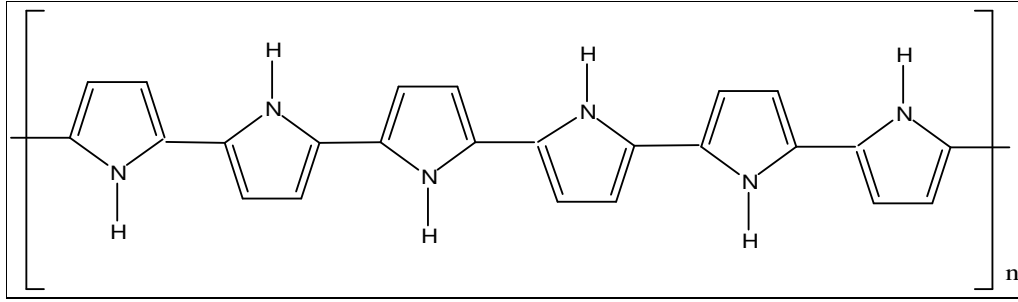


Şekil 2.8 a) Piyol halkasının $\alpha-\alpha'$ birleşmesi, b) Piyol halkasının $\alpha-\beta'$ birleşmesi (SchmeiBer et al. 1999).



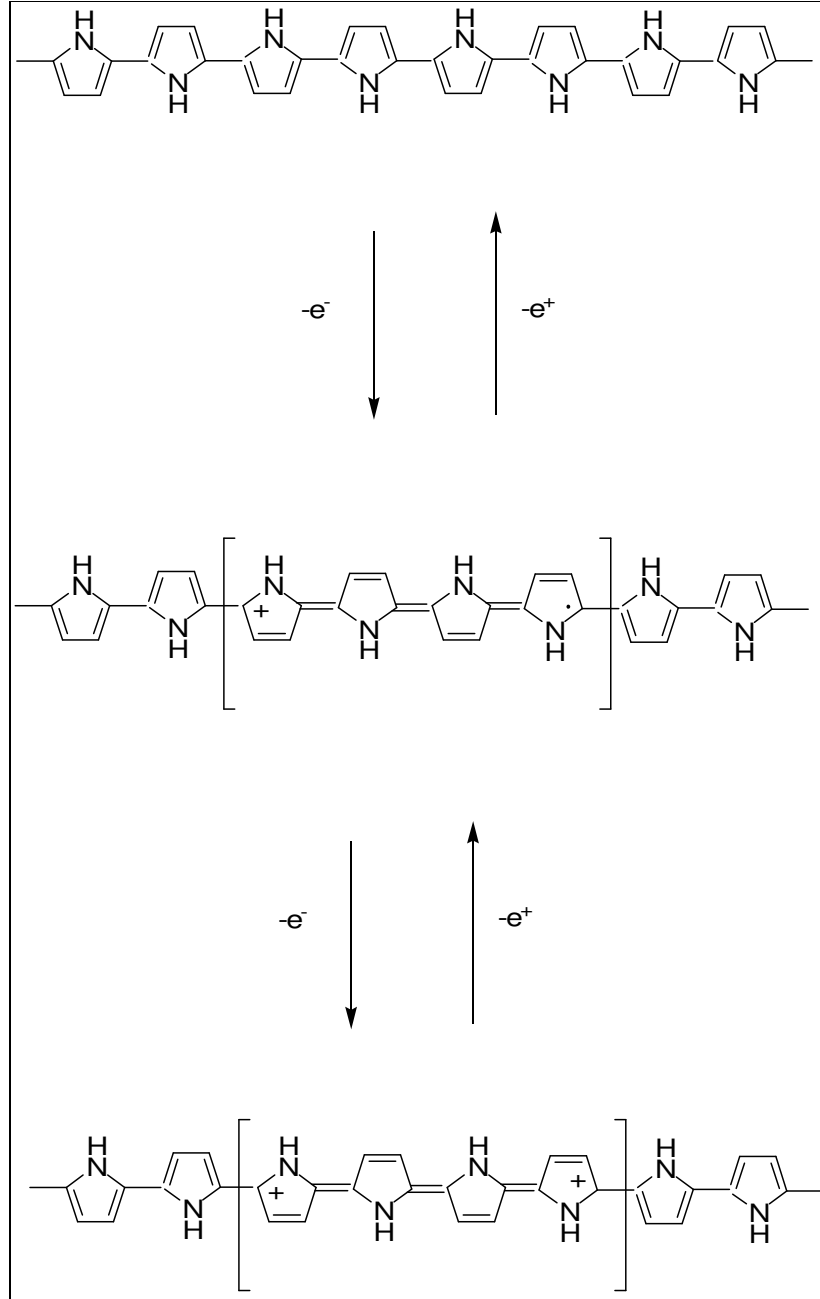
Şekil 2.9 Piyolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması (Genies and Bidan 1983).

Polimerizasyon sonucu oluşan katkılanmamış polipirol (Şekil 2.10) yalıtkan denilebilecek kadar düşük iletkenliğe sahiptir.



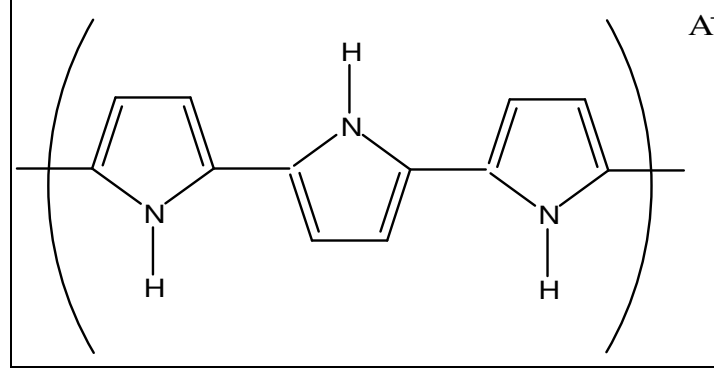
Şekil 2.10 Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı (SchmeiBer et al. 1999).

PPy molekülünün bir elektron kaybetmesi ile oluşan polaron ve ikinci bir elektronun koparılması ile oluşan bipolaronik yapılar oluşmaktadır. Bipolaronlar dört pirol halkası üzerinden yayılmaktadır. Dört pirol halkasından oluşmuş yüklü kısım çift ve tek bağların düzenlenmesi ile zincir boyunca dolaşabilir (Kanatizidis 1990). Böylelikle yapı yüksek iletkenlik göstermiş olur (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Polipirolün farklı redoks yapıları a) İndirgenmiş b) Yarı yükseltgenmiş (polaronik) ve c) Yükseltgenmiş (bipolaronik) (Reynold 1988).

Kendi sentez koşullarında anotta oluşan radikal katyonlar birleşerek her üç pirol kalıntısına karşı destek elektrolitten (tetrabutütil amonyum, tetrafloraborat, anorganik asitlerin sulu çözeltileri gibi) gelen bir dopant anyonunun bulunduğu iletken polipirole dönüşürler (Şekil 2.12) (Saçak 2002).



Şekil 2.12 Dop edilmiş polipirol (A^- dopant anyonu).

Yükseltgenmiş durumda katyonik ürün polimere farklı elektrokimyasal ve mekanik özellikler sağlayan BF_4^- , PF_6^- , Cl^- , NO_3^- ya da ClO_4^- gibi iyonlarla dengelenmiş aşamalı konjuge bir π elektron ağı ihtiva etmektedir. Diğer iyonlar pentan – sülfonat, polistren sülfonat ve DNA polipirolnano bileşen filmi vasıtasıyla oluşan sıra içinde elektron taşınmasının bir değişken taşıma mekanizması ile ortaya çıktığının düşünüldüğü DNA dır (Tietje – Girault 2007).

Sulu ortamdaki polipirol elektrojenerasyonu birkaç araştırmacı tarafından araştırıldı. Elektrot yüzeyinde elektrolit adsorpsiyon, kimyasal polimerizasyon, çapraz bağlar, indirgenme, doping, polimerizasyon tepkimesinin kendisi gibi aynı anda meydana gelen birkaç aşama gerektiğinden dolayı polimerizasyon mekanizmasının karmaşık bir doğası vardır. Elektroaktif polimerin oksidasyon veya indirgenmesi sırasında karşı iyon ya da doping ajanı elektro nötraliteyi korumak için polimerin çekirdeğine ya da solusyona doğru difüzyona maruz kalır. Bu difüzyon aşamaları polimer film tarafından ulaşılmış maksimum doping seviyesi, metaryelin depolama verimliliği ve üretilmiş polimerin morfolojisi üzerinde geniş bir alana sahiptir. Bu yüzden yüksek seviyede spesifik özellikte bir polimer elde etmek için metaryalin performansında sentez şartları hayati rol oynar (Acosta et al. 2001).

Döngüsel voltametri ile PPy nin doplanması gerçekleştirilmiş ve ince filmler geliştirilmiştir. Bu reaksiyon mekanizmasında susuz asetonitril ve asetonitril / su karışımlarına (en yaygın çözücü) önem verilmiştir. Bunlar, polipirolün (endüstriyel olarak daha pratik olan) sulu çözeltiler içindeki elektrokimyasal oksidasyonu ile karşılaştırılmış ve böylelikle daha kalın filmler doplanmıştır (Tietje and Girault 2007).

ClO_4^- ve BF_4^- kullanılarak sentezlenen PPy nin toluensülfonat kullanılarak sentezlenen PPy den dayanıksız ve kırılgan olduğu görülerek anyon seçiminin önemi vurgulanmıştır (Samuelson and Druy 1986).

PPy nin iletkenliği yükseltgen madde derişimi arttıkça artmakta, sentez sıcaklığı arttıkça azalmaktadır. Çözünmeyen PPy filmindeki serbest elektron miktarı düşük iken çözünebilir PPy filmindeki serbest elektron miktarı yüksektir. Bu da gösteriyor ki çözünmenin gerçekleştiği ortamda film daha fazla iletkenlik sağlıyor (Lee et al. 1997).

PPy filminin iletkenliğinin zamanla değişimi incelenmiştir. $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ su içeren $CH_3CN + Bu_4NBF_4$ çözeltisinde sentezlenen PPy nin iletkenliği zamanla artarken 10 mol.dm^{-3} su içeren $CH_3CN + Bu_4NBF_4$ ortamında sentezlenen PPy filminin iletkenliği zamanla azalmaktadır (Downard and Pletcher 1986).

Apolar ortamda sentezlenen PPy nin iletkenliği monomer derişimine bağıllığı gösterilmiştir. 0,1 M pirol çözeltisinden elde edilen film düşük iletkenliğe sahipken 0,25 M lık çözeltide elde edilen film yüksek iletkenliğe sahiptir. 0,25 M den daha yüksek derişimde ise iletkenlik düşmektedir (Rodriguez et al. 1996).

Son yıllarda kimyasal oksidasyonlardan da polipirol filmler ve metal parçaları elde edebiliriz. Bu filmler bu süreçte hiçbir elektrot içermemesine rağmen elektro – polimerizasyon ile hazırlananlar gibi aynı karakteristik sıcaklık bağımlılığını gösterir. 0,1 S /cm iletkenliğinde bir boyutlu polipirol düşük akım yoğunluğunda ($J > 0,3 \text{ ma/cm}^3$) elde edilirken 100 S/cm iletkenliğindeki polipirol yüksek akım yoğunluğunda ($J > 3 \text{ ma/cm}^3$) elde edilmektedir. İlk hazırlık koşulları $\alpha - \alpha'$ çift monomer ünitelerini içeren bir boyutlu polimere ulaştırır. İkinci durumda iki boyutlu polimer $\alpha - \beta'$ çift monomer ünitelerini içerir (SchmeiBer et al. 1999).

PPy kaplı yumuşak çeliğin korozyon tutumunda aside daldırma ve parlatma gibi elektrotun kimyasal ve mekanik işlemlerin etkileri üzerinde çalışılmıştır (Idla et al. 1999).

di (2 – etilhekzil) sülfosüksinik asit sodyum tuzu, butilnaftalen sülfonik asit sodyum tuzu ve dodesilbenzensülfonik asit sodyum tuzu dopantlarını kullanarak ve sonrada klorosülfonik

asitle muamele ederek suda çözünebilen $5 \times 10^{-1} \text{ s/cm}$ iletkenliğe sahip PPy filmleri elde etmeyi başarmışlardır (Jang et al. 2004).

Elektropolimerizasyon ile akrilamid varlığında polipirol oligomerleri incelenmiş pirol – akrilamid kopolimerinin iletkenliği yaklaşık 100 kat düşmesine rağmen saf polipirole göre daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Polipirole giren akrilamid sonuç polimere çözünürlük kazandırmaktadır. Böylelikle antistatik kaplama ve iletken tekstil gibi bir takım uygulamalara olanak sağlanmıştır (Sönmez and Saraç 2002).

Asetonitril gibi organik bir çözücüye 1 M pirol ve 0,1 M destek elektrolit ile 1 V potansiyelde platin levha elektrot kullanılarak elektroliz yapılmıştır (Saçak 2002).

Pyrenesulfonic asitin sulu çözeltisinde pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu çalışma elektrot potansiyeli 1,1 V olarak gerçekleştirilmiştir (Shi et al. 2004).

BÖLÜM 3

DENEYSEL KISIM

3.1 KİMYASAL MADDELER

Pirol (C_4H_5N) : Kullanılmadan önce vakum altında damıtıldı.

Anilin ($C_6H_5NH_2$): Kullanılmadan önce vakum altında damıtıldı.

Perklorik Asit ($HClO_4$) : Saflaştırılmadan kullanıldı.

Fosforik Asit (H_3PO_4) : Saflaştırılmadan kullanıldı.

Nitrik Asit (HNO_3) : Saflaştırılmadan kullanıldı.

Hidroklorik Asit (HCl) : Saflaştırılmadan kullanıldı.

Sülfürik Asit (H_2SO_4) : Saflaştırılmadan kullanıldı.

Deneyleerde kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck firmasından alınmıştır.

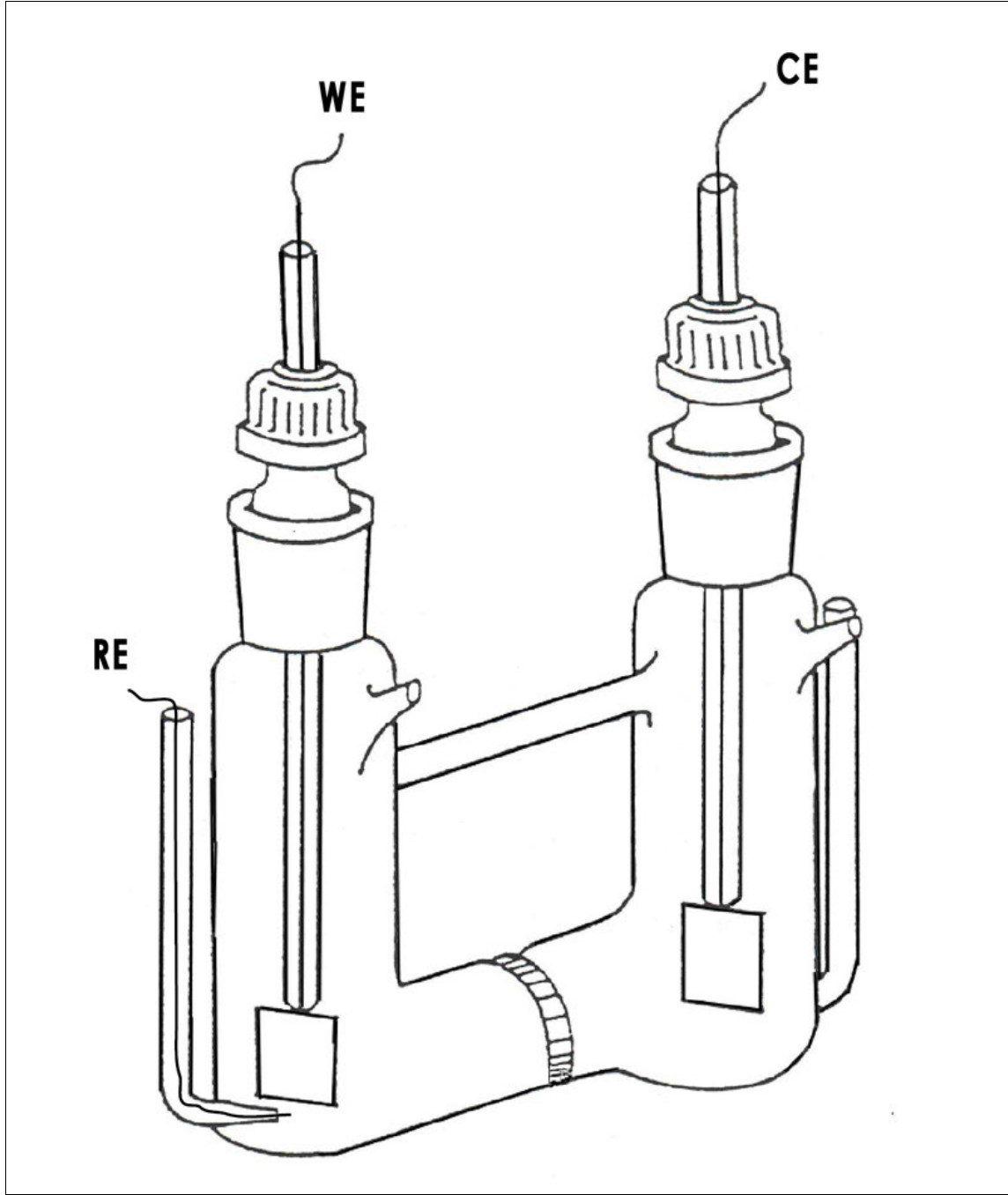
3.2 KULLANILAN CİHAZ VE SİSTEMLER

3.2.1 Potansiyostat

Elektrokimyasal polimerizasyon, sabit potansiyel elektrolizi Potentioscan Wenking Pos 88 potansiyostatı kullanılarak gerçekleştirildi. Kullanılan potansiyostatın çalışma ve karşı elektrotlar arasındaki maksimum potansiyeli ± 80 volt, duyarlı olduğu maksimum akım ise 1,2 A değerine kadardır.

3.2.3 Elektroliz Sistemi

Elektrokimyasal polimerizasyon işlemleri için üç elektrotlu 100 cm³ hacimli H-tipi elektroliz hücreleri kullanıldı (Şekil 3.1). Çalışma ve karşı elektrot olarak, 6 cm² yüzey alanına sahip iki platin levha ve referans elektrot olarak gümüş kullanıldı.



Şekil 3.1 Üç elektrotlu elektroliz hücresi.

3.2.3 Temogravimetrik Analiz

Sabit potansiyel elektrolizi kullanılarak elde edilen polimer örneklerinin termal davranışlarının incelenmesinde, Orta Doğu Teknik Üniversitesi bölümünde bulunan, Perkin

Elmer Pyris 1 termogravimetrik analiz cihazı kullanıldı. Analizler, N₂ gaz ortamında (20 ml/dakika) 25 °C-900 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/ dk ısıtma hızında ölçülerek yapılmıştır.

3.2.4 Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR)

Elde edilen polimer örneklerinin FTIR spektrumları, KBr ile pelet yapılarak, bilgisayar kontrollü Jasco FT/IR-300E model FTIR cihazı kullanılarak incelendi.

3.2.5 UV/VISIBLE Spektrofotometre

Elektrolizde kullanılan, asitlerin ve monomerlerin absorbans değerleri, kuartz hücreler kullanılarak Unicam UV/VISIBLE UV 2 – 100 Spectrometer V 4.15 cihazı kullanılarak incelendi.

3.2.6 İletkenlik Ölçüm Sistemi

Çalışma elektrodu üzerinde film halinde elde edilen polimer örneklerinin iletkenlikleri dört-nokta yöntemi ile ölçüldü. Bu amaçla kullanılan elektrometre, Kiethley entegre devresine sahip Iceblue Instruments 4-Probe resistance Measurement Unit 9801-MX iletkenlik ölçüm cihazıdır.

3.2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polimer örneklerinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan SEM fotoğrafları, ODTÜ üniveritesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme bölümünde çekilmiştir.

3.3 DENEYSEL ÇALIŞMA

3.3.1 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon işlemi şekil 3.1’de gösterilen H tipi elektroliz hücresinde yapıldı. Elektroliz işlemine başlamadan önce çalışma ve karşıt elektrot olarak kullanılan Pt levha elektrotlar yakılarak temizlendi ve sabit tartıma getirilerek tartıldı. Tartım işlemi 0,1 mg

hassasiyette ve maksimum 210 gr tartabilen Sartorius BP 210 S model terazi ile yapıldı. Monomer olarak pirol ve anilin, çözücü olarak su destek elektrolit olarak da inorganik asitler kullanılarak farklı polimer sentezlendi. Elde edilen bazı örnekler için verim hesabı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ verim} = \frac{\text{polimer ağırlığı}}{\text{monomer ağırlığı}} \times 100$$

Elektrokimyasal polimerizasyon işlemleri polipirol için 1,1 V'luk, polianilin için 0.8 V ile 1 V'luk sabit bir potansiyel uygulanarak gerçekleştirildi.

3.3.2 Undop İşlemi

Kompozit polimer örnekleri, 1 M NaOH içerisinde bir hafta bekletildi. Daha sonra süzülüp saf su ile yıkanarak 125 °C de etüvde kurutulan örneklerin iletkenlik değerleri ve FTIR spektrumları incelendi.

3.3.3 İletkenlik Ölçümleri

Sabit potansiyel elektrolizi ile hazırlanan polimer film örneklerinin iletkenlik ölçümleri oda sıcaklığında dört-nokta tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Örnekler üzerine yerleştirilen 4 adet altın elektrotlardan dıştaki ikisine uygulanan farklı akım değerlerine karşılık gelen potansiyel değerleri içteki diğer iki elektrotlardan okundu (Şekil 3.2). Film halindeki polimer örneklerin kalınlıkları mikrometre yardımı ile ölçüldü. Polimer örneklerimizin iletkenlik değerleri hesaplamalarında aşağıdaki eşitlik kullanıldı (Syed and Dinesan 1991).

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \frac{I}{V}$$

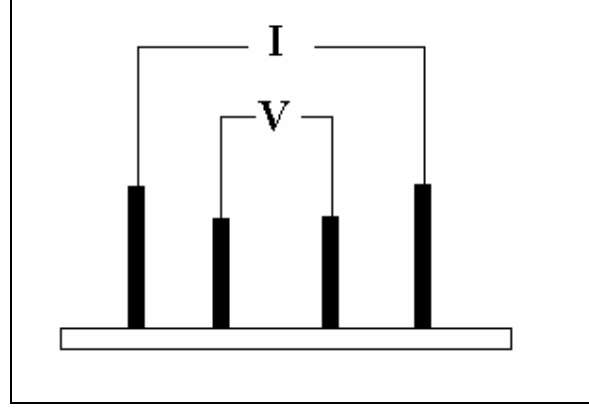
Bu eşitlikte;

σ : Öz İletkenlik (S/cm)

d : Numunenin kalınlığı (cm)

i : Uygulanan akım (Amper)

V : Ölçülen potansiyel (Volt) değeridir.



Şekil 3.2 Dört nokta iletkenlik ölçüm sisteminin şematik görünüşü.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1 POLİMER ÖRNEKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

4.1.1 Fourier transform infrared spektrumu

Farklı destek elektrolitler varlığında sentezlenen polipirol örneklerinin IR spektrumları incelendiğinde, 3460 cm^{-1} ve 2910 cm^{-1} civarında PPy molekülündeki N-H ve aromatik C-H titreşim pikleri (Belange et al. 1999), 1108 cm^{-1} ve 1120 cm^{-1} civarında pirol halkasındaki konjuge çift bağların sinyalleri (Saraç and Sönmez 2002), 1698 cm^{-1} ve 1699 cm^{-1} civarında PPy ait karakteristik titreşim pikleri (Yavuz et al. 2005) 2273 cm^{-1} ve 2357 cm^{-1} civarında PPy ait C-N gerilme sinyalleri görüldü. Ayrıca 627 cm^{-1} civarında ClO_4^- , 1384 cm^{-1} civarında NO_3^- (Karban 2005), 516 cm^{-1} civarında SO_4^{2-} (Küçükyavuz et al. 2005), anyonlarına ait pikler görüldü. Görülen bu değerler, litaretür değerleri ile uyum içindedir.

Üretilen PPy filminin yapısına PAn nin girip kompozit oluşturabildiklerini görebilmek için PPy/PAn filminin IR spektrumlarında, PAn'ne ait karakteristik pikler incelendi. Elde edilen spektrumların litaretür değerleri ile uyumlu olduğu görüldü.

Üretilen filmlerde 800 cm^{-1} ile 900 cm^{-1} arasında görülen pikler, PAn'e ait, para-süstitüe aromatik halka sinyali olup, polimerleşmenin baş-kuyruk şeklinde ilerlediğini göstermektedir (Manohar et al. 1989)

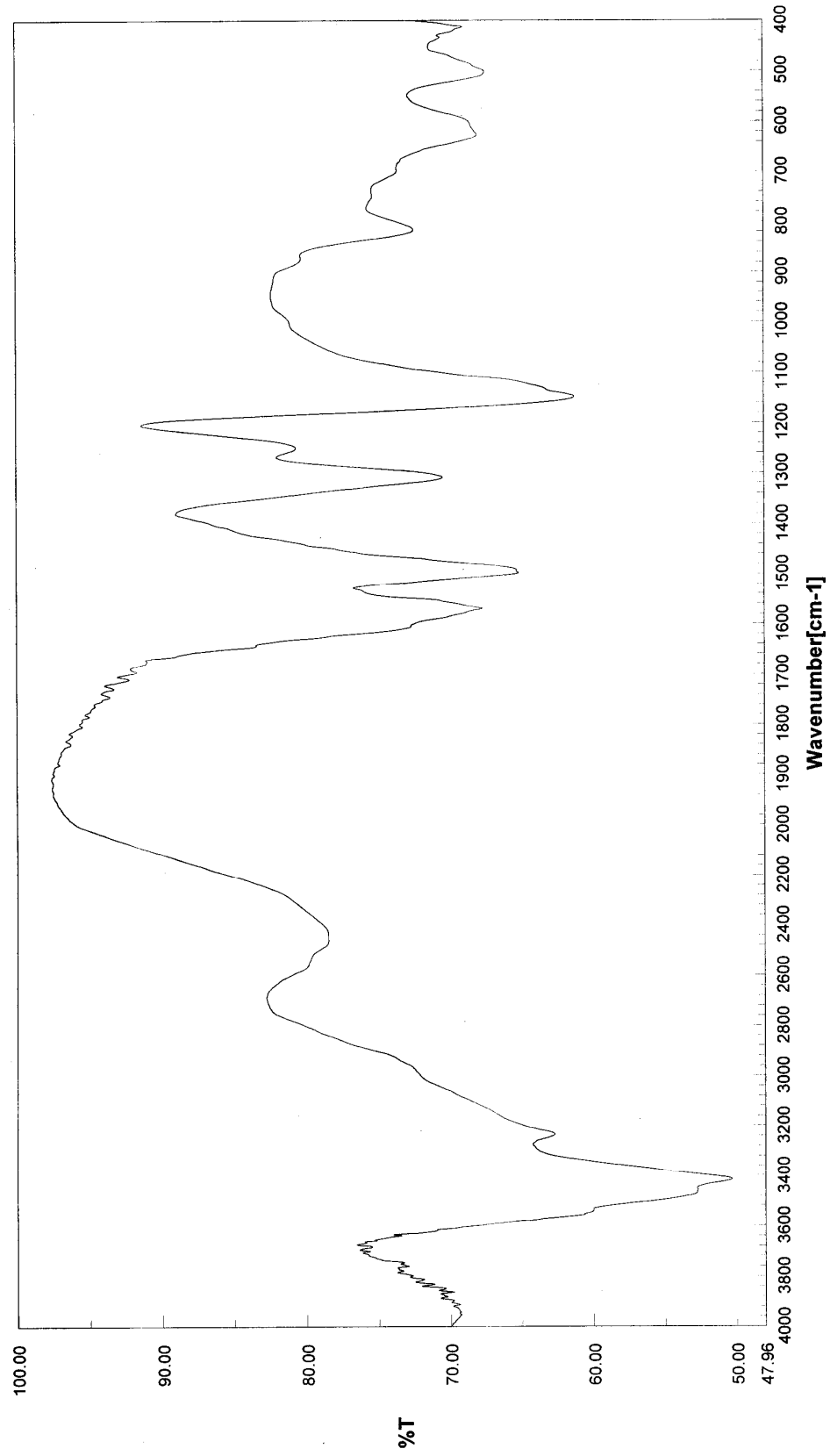
HCl ve HClO_4 ortamında üretilen kompozit polimerlerde, 1569 cm^{-1} civarında kinoid halka gerilmesine, 1497 cm^{-1} ve 1487 cm^{-1} civarında görülen pikler, benzenoid halka gerilmesine aittir. 1250 cm^{-1} ve 1246 cm^{-1} civarında, polianilinin iletken formunun polaron yapısındaki (Stejskal et al. 2004) ve kinoid yapıdaki (Motheo et al. 2004) C-N gerilme titreşimi görülmektedir. 1148 cm^{-1} ile 1142 cm^{-1} civarında görülen sinyal, benzenoid halkadaki C-N

gerilme titreşim bandına aittir (Motheo et al. 2004).629 cm^{-1} civarında görülen sinyal ise ClO_4^- anyonuna aittir (Şekil 4.1, 4.5).

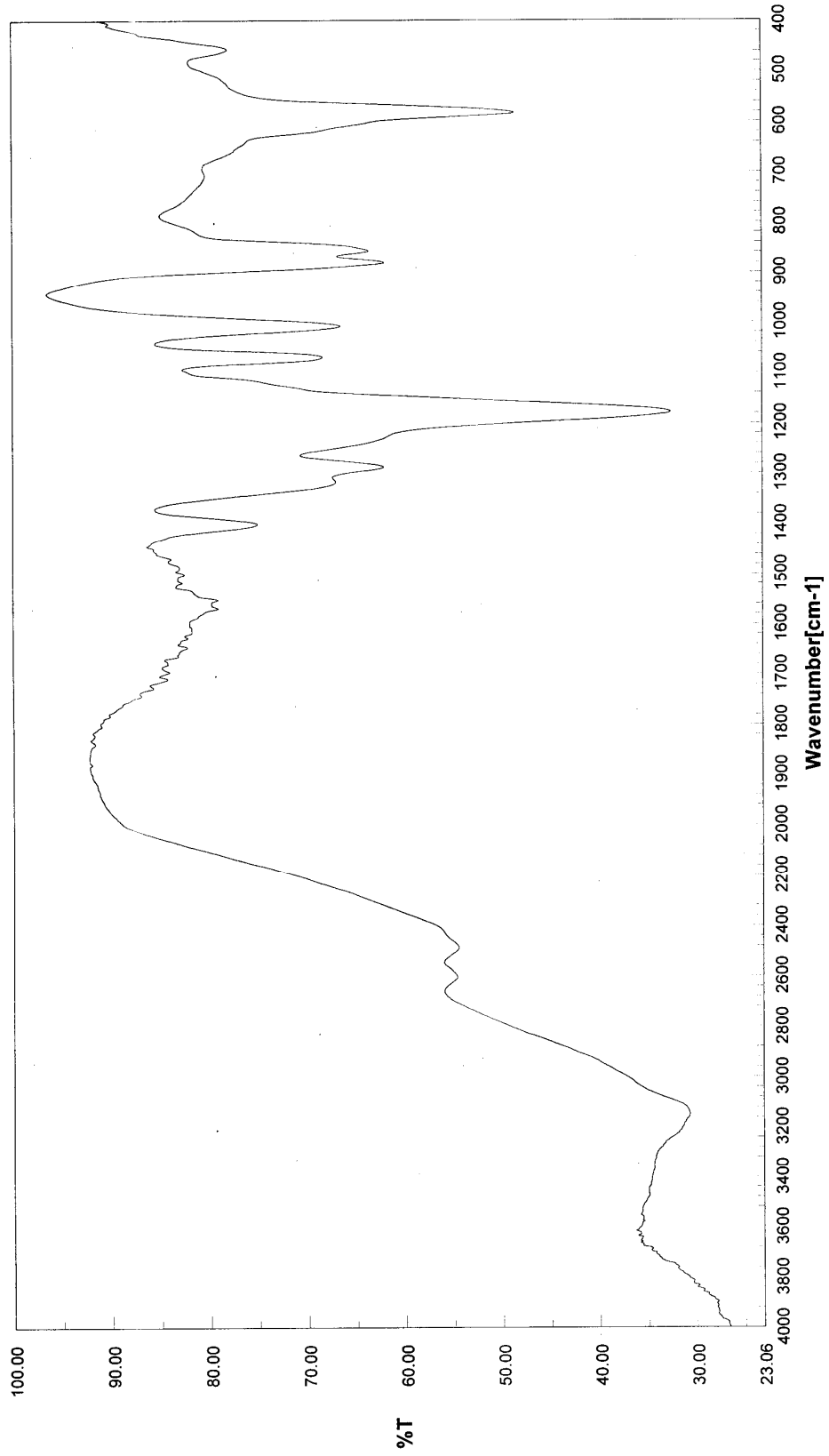
H_2SO_4 ortamında elde edilen kompozit polimer filmde polaron ve kinoid yapıdaki C-N gerilmesi 1287 cm^{-1} civarında görüldü.1007 cm^{-1} ve 582 cm^{-1} civarında görülen pikler, SO_4^{2-} anyonuna, 1178 cm^{-1} civarında görülen titreşim, düzlem içi C-N gerilmesine aittir (Küçükyavuz et al. 2005). Kinoid halka gerilmesi ise 1568 cm^{-1} civarında sinyal verirken, benzenoid halka gerilmesi de 1400 cm^{-1} ye kaymıştır (Şekil 4.2).

HNO_3 ortamında sentezlenen kompozit polimerde, kinoid halkası 1617 cm^{-1} civarına gerilme titreşimi ile kendini göstermektedir (Kang et al. 2001).Benzenoid halka gerilmesi ise 1517 cm^{-1} ye kaymıştır. 1321 cm^{-1} civarında iletken durumda ki aromatik C-N gerilme bandına ait olup (Athawale et al. 2002), 1388 cm^{-1} civarındaki titreşim piki de NO_3^- anyonunu göstermektedir (Şekil 4.4).

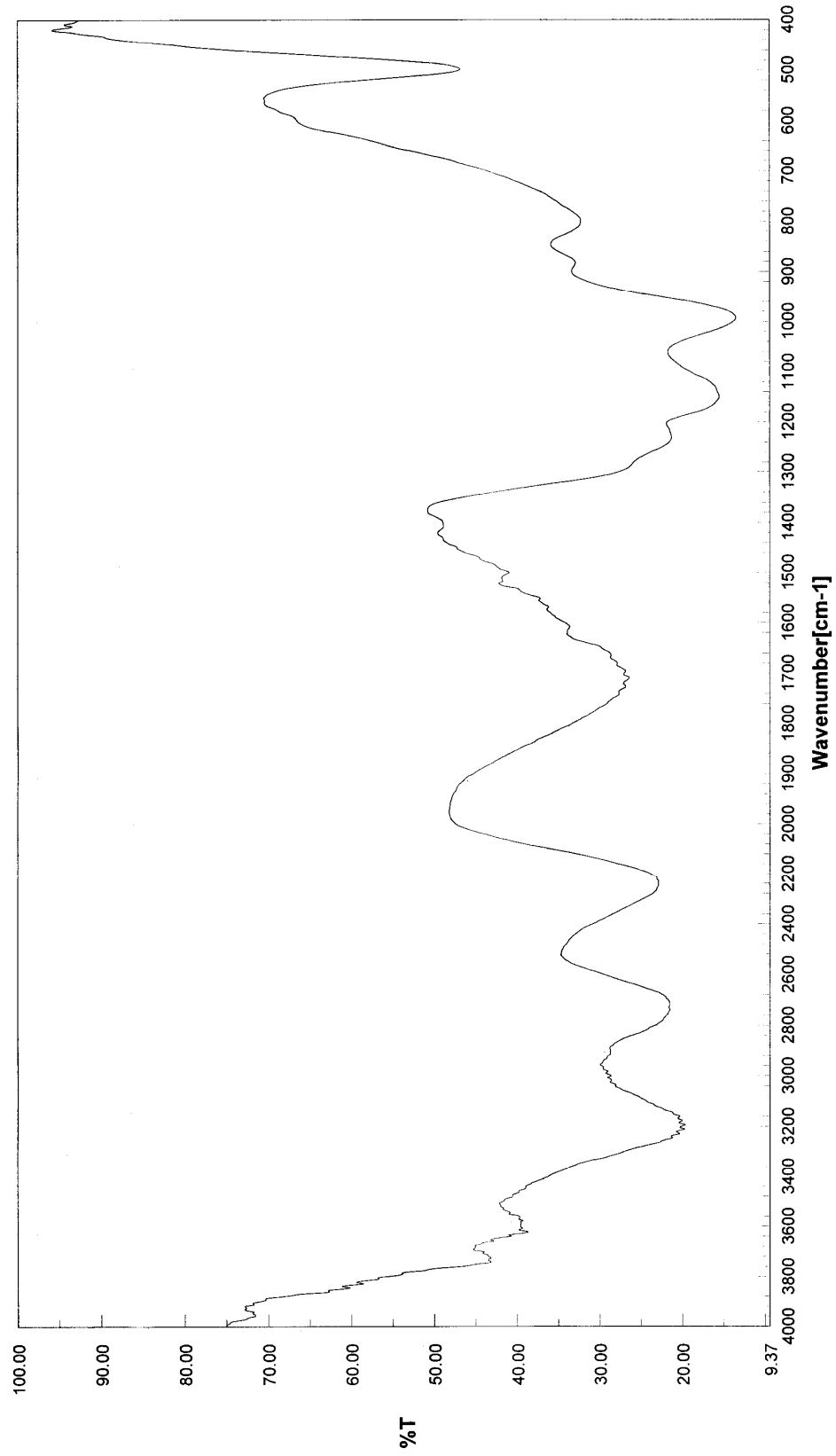
H_3PO_4 ortamında sentezlenen kompozit polimerde, 992 cm^{-1} civarında PO_4^{3-} anyonuna aittir (Karban 2005). Kinoid halkası 1708 cm^{-1} civarına benzenoid halkası ise 1499 cm^{-1} civarına kayarak gerilme titreşimlerini göstermişlerdir. Kinoid halkadaki C-N gerilme titreşimi ise 1149 cm^{-1} civarında görüldü (Şekil 4.3).



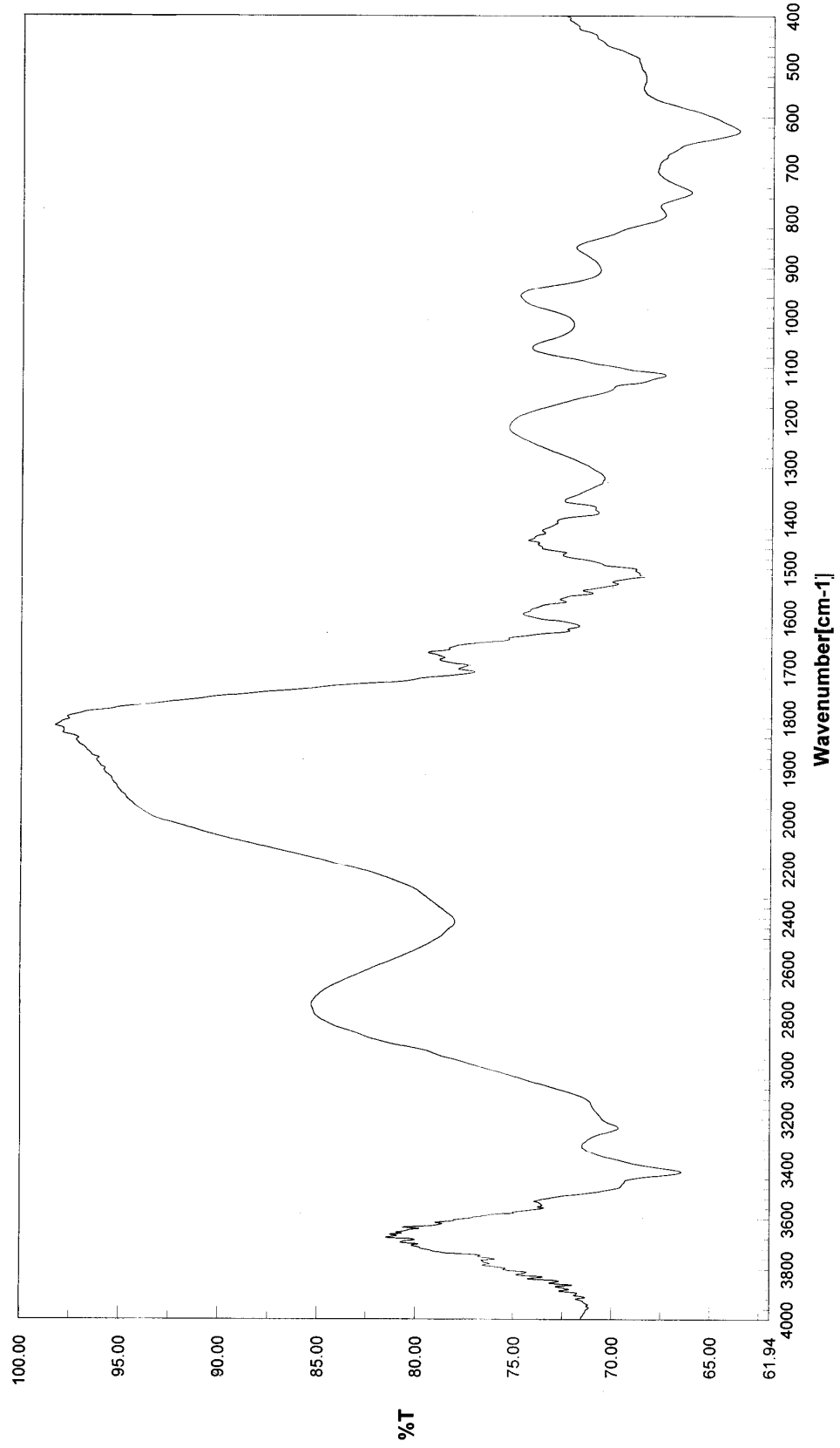
Şekil 4.1 HCl ortamında sentezlenen PPy/PAn kompozitinin IR spektrumu.



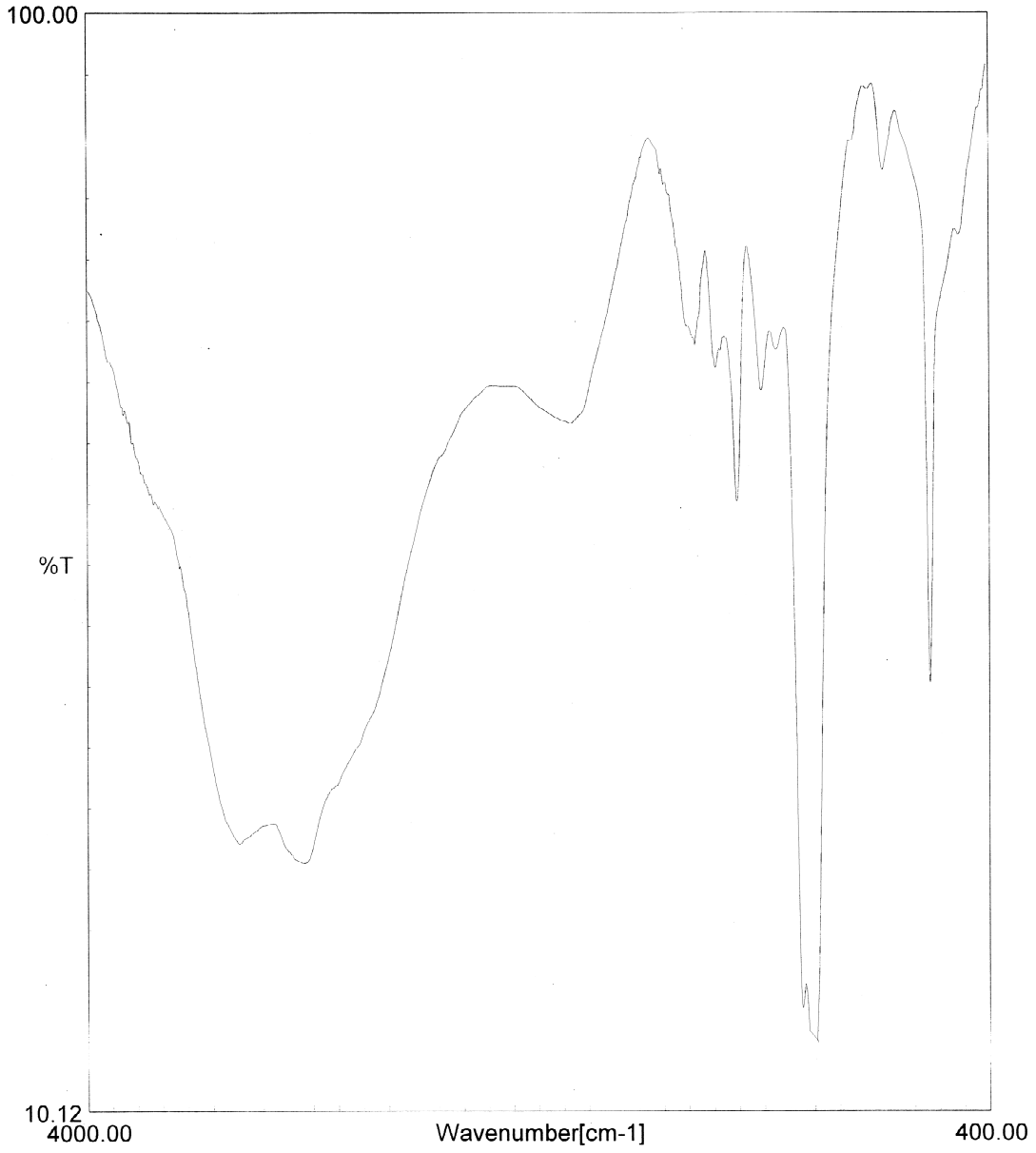
Şekil 4.2 H₂SO₄ ortamında sentezlenen PPy/PAN kompozitinin IR spektrumu.



Şekil 4.3 H₃PO₄ ortamında sentezlenen PPy/PAN kompozitinin IR spektrumu.



Şekil 4.4 HNO₃ ortamında sentezlenen PPy/PAn kompozitinin IR spektrumu.



Şekil 4.5 HClO₄ ortamında sentezlenen PPy/PAn kompozitinin IR spektrumu.

4.1.2 İletkenlik Ölçümleri

Sabit potansiyel elektrolizi ile elde edilen polimer örneklerinin iletkenlik değerleri, dört-nokta tekniği ile ölçülmüştür. Örneklerle ait iletkenlik değerleri Çizelge 4.1 4.2 4.3 ve 4.4 de gösterilmiştir.

0.1 M farklı sulu asit çözeltileri (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄, HNO₃) ve 0.1 M pirolen oluşan sistemler ile 20 °C ve 40 °C sıcaklıklarda, eşit sürelerde (3saat) 1.1 V sabit potansiyel altında, pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu gerçekleştirildi. Pt elektrot üzerinde elde edilen polipirol filmlerin iletkenlik ölçümleri yapıldı (Çizelge 4.1). Polipirol örneklerinin iletkenlik değerleri incelendiğinde, artan polimerizasyon sıcaklığı ile iletkenlik değerinin düştüğü gözlemlendi. Lee ve ekibi yaptıkları çalışma ile gözlenen bu sonucu desteklemektedir (Lee et al. 1997). Çünkü, sıcaklık artışı ile polimerin yapısı bozulmakta ve yapıda meydana gelen bu bozunmalar iletkenliği azaltmaktadır ki, literatür bilgileri yapılan bu yorumları teyit etmektedir (Karayünlü et al. 2002). Yapılan çalışmalarda 40 °C de HNO₃ ve H₃PO₄ ortamında PPy film olarak elde edilmediği için iletkenlik ölçümü yapılamadı.

Çizelge 4.1 0.1 M pirol ve 0.1 M farklı destek elektrolitler kullanılarak sulu ortamda 20 °C ve 40 °C sıcaklıklarda 1.1 V geriliminde, 3 saat süre ile sentezlenen PPy örneklerinin öz iletkenlik değerleri (S/cm).

Kullanılan Elektrolitler	Öz İletkenlik σ (S/cm)	
	20 °C	40 °C
HCl	0.647	0.425
H ₂ SO ₄	0.533	3.126x10 ⁻³
H ₃ PO ₄	0.204	-
HClO ₄	5.100	1.984
HNO ₃	0.034	-

0.1 M HClO₄ sulu asit çözeltisi ve 0.1 M pirol monomerinden oluşan sistem ile 1.1 V sabit potansiyel altında, farklı sürelerde (15 dak, 30 dak, 1saat, 3saat) elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleştirildi. Oluşan polipirol örneklerinin iletkenlik ölçümleri yapıldı. (Çizelge 1.2). Artan polimerizasyon süresi ile filmlerin iletkenliklerinde artış gözlemlendi. Polimerizasyon süresinin artmasıyla, polipirol tabakasının kalınlaştığı görüldü. Polimer film kalınlığı, elektron taşınımına etki eden önemli faktörlerdendir. (Panero et al. 1989).

Film kalınlığının artması polimer molekülünün çokluğunu göstermektedir ki optimum seviyenin yakalanması ile elektron geçişlerinin şansı arttırılmış olmaktadır.

Çizelge 4.2 0.1 M pirol ve 0.1 M HClO₄ elektroliti kullanılarak sulu ortamda 20 °C sıcaklıkta 1.1 V geriliminde, farklı sürelerde sentezlenen PPy örneklerinin öz iletkenlik değerleri (S/cm).

Süre	Öz İletkenlik σ (S/cm)
15 dak.	2.050
30 dak.	3.600
1 saat	4.890
3 saat	5.100

Elektrokimyasal polimerizasyonla elde edilen kompozit malzemenin iletkenlik özellikleri incelendi.

0.1 M pirol ve 0.1 M farklı destek elektrolitleri (HCl, HClO₄, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄) içeren çözeltilere daldırılarak 1.1 V sabit potansiyel altında Pt elektrot yüzeyi polipirol ile kaplandı. Ardından PPy kaplı elektrotlar saf su ile yıkanarak 0.1 M anilin ile 0.1M ve 2M olmak üzere farklı asit çözeltilerine daldırılarak 0.8V sabit potansiyel altında polimerizasyona 3saat süre ile devam edilerek PPy /PAn kompoziti elde edildi. Elde edilen PPy/PAn filmler deiyonize su ile yıkanarak kurutuldu ve iletkenlik ölçümü yapıldı. Çizelge 4.3 de görüldüğü gibi 2M' lık elektrolit çözeltilerinde üretilen PPy/PAn kompozit malzemelerinin iletkenlik değerlerinin 0.1M' lık elektrolit çözeltisinde üretilen PPy/PAn kompozit malzemenin iletkenlik değerinden daha yüksek olduğu görüldü. Monomer konsantrasyonu sabit tutulup, destek elektrolit konsantrasyonu arttıkça sentezlenen kompozit polimerin iletkenliği artmaktadır. Elektrolit konsantrasyonu arttıkça doping etkisi yapan anyon konsantrasyonunda artmış olur. Doping yapıcı maddenin türü, konsantrasyonu ve mobilitesi iletkenliği etkileyen başlıca faktörlerdendir. Ayrıca asit dopingi PAn' nin emeraldin temel yapısındaki polimerin kimyasal yapısını, emeraldin tuz formuna geçişini sağlamaktadır. Literatür de rapor edilen sonuçlar yapılan bu yorumları desteklemektedir (Syed and Dinesan 1991, Metveeva 1996).

Yapılan çalışmalarda PPy ve PPy/PAn polimerlerinin iletkenlikleri karşılaştırıldığında kompozit polimerin iletkenlik değerlerinin PPy' den düşük olduğu görüldü. Bu sonuç literatür bilgileri ile uyum içindedir (Küçükyavuz et al.,2005).Literatürde saf polipirolün iletkenliğinin saf polianilin iletkenliğinden büyük olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen PPy/PAn kompozit malzemede PPy:PAn oranı 94:4, 45:55, 50:50 olmak üzere iletkenlik değeri sırayla azalmıştır.Görüldüğü gibi yapıya anilin polimer olarak girdikçe iletkenlik azalmaktadır. Kang ve grubu (Kang et al. 2001) yaptığı çalışma da bu azalışı bahsetmektedir. İletkenlikteki azalma daha az verimli bir yük transferi ile ilişkilendirilebilmektedir. Bir elektronik yapı başka

bir elektronik yapı ile bir araya geldiğinde konjugasyon yapı etkilenmekte, polaron katmanının derecesinin kesilmesi ile yük taşınımını azaltmaktadır.

Çizelge 4.3 20 °C sıcaklıkta, A) 0.1 M pirol – 0.1M farklı destek elektrolit(sulu ortam) -1,1V gerilim / 0.1 M anilin – 0.1 M farklı destek elektrolit(sulu ortam) – 0.8 V gerilim, B) 0.1 M pirol- 0.1M farklı destek elektrolit(sulu ortam) -1.1 V gerilim / 0.1M anilin-2 M farklı destek elektrolit(sulu ortam) – 0.8 V gerilim, sisteminde sentezlenen kompozit polimerlerin karşılaştırılmalı olarak öz iletkenlik değerleri (S/cm).

Kullanılan Elektrolitler	Öz İletkenlik σ (S/cm)	
	A	B
HCl	0.015	0.899
H ₂ SO ₄	0.030	0.108
H ₃ PO ₄	0.018	0.099
HClO ₄	8.612x10 ⁻⁶	0.091
HNO ₃	0.074	0.079

Uygulanan potansiyelin, kompozit polimerin iletkenliği üzerine etkisini incelemek için bir önceki çalışmalarımızdaki gibi Pt elektrot PPy ile kaplandıktan sonra 2M' lık destek elektrolit ve 0.1 M anilin çözelti içine daldırılarak 1V sabit potansiyel altında 3saat süre ile polimerizasyona devam edildi. Elde edilen PPy/PAn kompozit malzemenin iletkenliğinin yapılan ölçümler sonucu Çizelge 4.4 de görüldüğü gibi 0.8V daki iletkenlik değeri 1V dakindekinden farklıdır. Bu çalışma ile elektrokimyasal polimerleşmede, voltajında sonuç üzerinde etkili olduğu görüldü. (Motheo et al. 2004).

Yüksek potansiyel, filmin aşırı yükseltgenmesine yani başka noktalarda yük merkezleri oluşmasına sebep olacağından iyi bir yük taşıma prosesinden bahsedilemeyeceği gibi doping hadisesinde olumsuz etkilemektedir. Bu durumda filmin iletkenlik özelliği azalırken, yok denecek noktasında gelebilir. Literatür araştırmaları (Panero et al. 1989, Yuan et al. 1999, Li et al. 2000) voltaj etkisinin polimerizasyona olan etkisine getirilen açıklamayı desteklemektedir. Anilinin yükseltgenme potansiyeli 0.8V civarındadır. Fakat bir defa yükseltgenme ürünü verdikten sonra polimerleşme daha düşük potansiyellerde gerçekleşebilmektedir. Daha yüksek potansiyellerde polimerin bozunduğu ve sulu asidik ortamlarda çözüldüğü belirtilmiştir (Sarıçifçi et al. 1989). Yapılan çalışmada HNO₃ ortamında ölçülecek özellikte film elde edilmedi. Aynı zamanda düşük potansiyel batakrmik kaymaya sebep olmaktadır (Saraç and Sönmez et al. 2002). Bu özellik daha fazla

konjugasyon, az dallanma, daha uzun zincir ve daha az yapısal hata demektir. Böylelikle polimerin iletkenliği artmaktadır.

Çizelge 4.4 20 °C sıcaklıkta, A) 0.1 M pirol – 0.1M farklı destek elektrolit(sulu ortam) -1.1V gerilim / 0.1 M anilin- 2 M farklı destek elektrolit(sulu ortam) -0.8 V gerilim ile B) 0.1 M pirol- 0.1M farklı destek elektrolit(sulu ortam) -1.1 V gerilim /0.1M anilin-2 M farklı destek elektrolit(sulu ortam)-1V gerilim, sisteminde sentezlenen kompozit polimerlerin karşılaştırılmalı olarak öz iletkenlik değerleri (S/cm).

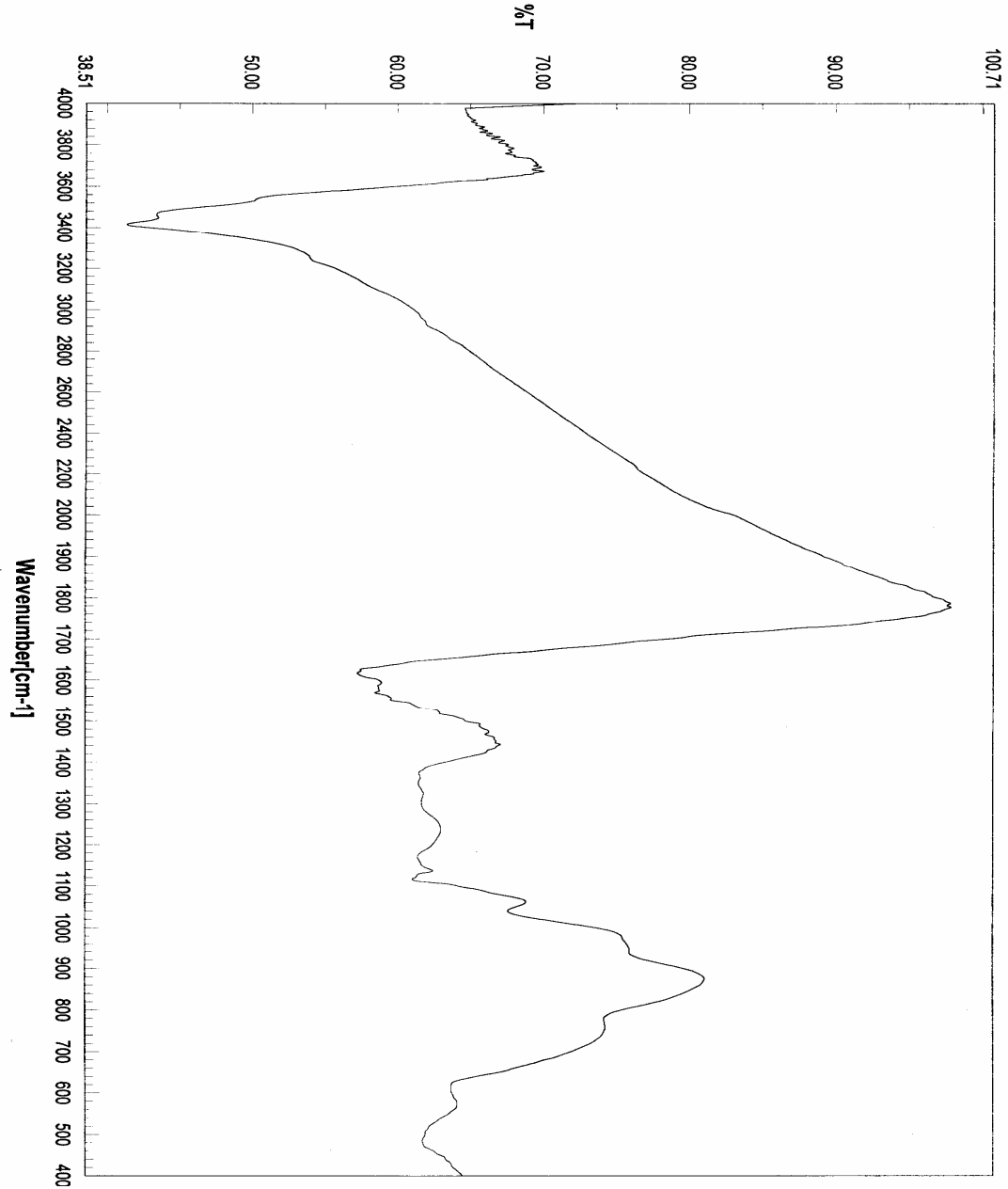
Kullanılan Elektrolitler	Öz İletkenlik σ (S/cm)	
	A	B
HCl	0.899	0.823
H ₂ SO ₄	0.108	0.029
H ₃ PO ₄	0.099	0.016
HNO ₃	0.079	-

4.1.3 Undop Etkisi

0.1 M destek elektrolit(sulu ortam)-0.1 M pirol, 1.1V/ 2 M destek elektrolit(sulu ortam)-0.1M anilin, 0.8 V sisteminde sentezlenen kompozit polimerler, 1M NaOH içinde 2 gün bekletildi. Ardından kurutulan polimerlerin, iletkenlik değerleri ve IR spektrumları incelendi.

Yapılan çalışmada, undop etkisinin iletkenliği, azalttığı görüldü. HCl ortamında elde edilen kompozit polimerin iletkenlik değeri 0.899 S/cm iken, undop işlemi sonucu, $1.29 \cdot 10^{-5}$ S/cm değerine, düşmüştür. HClO₄ ve H₂SO₄ ortamında üretilen kompozit polimerlerin iletkenliklerinin, undop etkisi ile ölçülemeyecek seviyeye kadar düştüğü görüldü. Inganes ve grubu yaptıkları çalışmada, polipirol filmlerinin iletkenliğinin, alkali çözelti içine daldırılmasından sonra, büyük ölçüde azalacağını bildirmiştir (Akiyama et al. 2005). Polimerler, doping olayı ile tuz formuna dönüşerek iletkenlik sağlamaktadırlar. Yapılan undop etkisi ile tuz formu bozunduğu ve polimer zincirindeki bazı halkaların açılacağı akla gelmektedir. Nitekim Kuwabata ve Xie ve grupları (Akiyama et al. 2005) yaptıkları çalışma ile bu sonuca ışık tutmaktadır. Polimer, baz çözeltisine daldırıldığında yapısında ki anyonların baz çözeltisindeki anyonlarla da yer değiştirdiği düşünülmektedir ve NaOH'dan gelen OH⁻ anyonu diğerlerine göre daha baziktir. Literatür de polianilin iletkenliğinin, kullanılan dopant anyonlarının bazikliğinden etkilendiğini, artan baziklik ile iletkenliğin düştüğünü göstermişlerdir (Saraswathi 1992).

Undop etkisine maruz kalmış PPy/PAn kompozit malzemenin IR Spektrumları (Şekil 4.6) da yapıda meydana gelen değişimleri destekler niteliktedir.



Şekil 4.6 Undoplanmış PPy/PAn kompozitinin IR spektrumu.

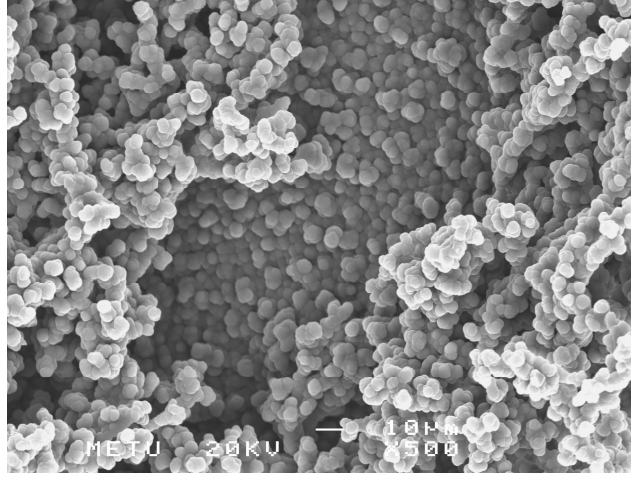
4.1.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

0.1M pirol-0.1destek elektrolit(sulu ortam)-1.1V ve 0.1Manilin-2Mdestek elektrolit(sulu ortam)-0.8V gerilim, 0.1M pirol-0.1destek elektrolit(sulu ortam)-1.1V gerilim ve 0.1Manilin-2Mdestek elektrolit(sulu ortam)-1.1V gerilim, sisteminde sentezlenen PPy ve PPy/PAn

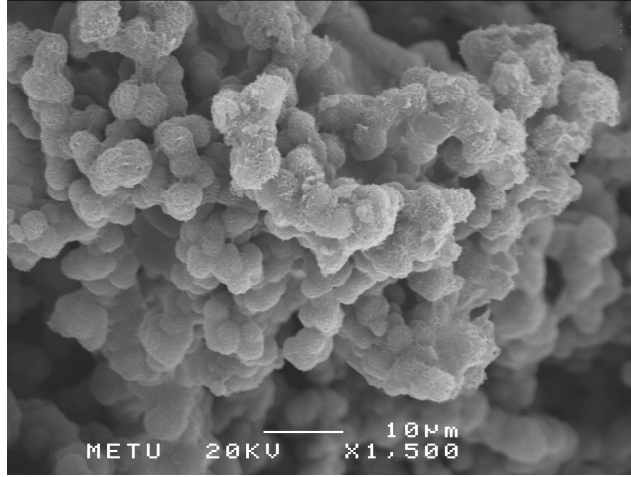
polimerlerinin çözeltiye bakan yüzeylerinin SEM'lerinde(Şekil 4.7, 4.8, 4.9) incelendi ve polimer morfolojilerinin birbirinden farklı olduğu gözlemlendi. Sentezlenen PPy'nin tanecikli yapıya sahip olup, destek elektrolit türüne göre taneciklerin farklı pozisyonlar sergiledikleri tesbit edildi. HCl ortamında, film tabanında yuvarlak tanecikler tüm yüzeye dağılmış ve üzerinde dışa doğru taneciklerin üst üste, yan yana dizilmesiyle, aralarında geniş boşlukların bulunduğu çıkıntılar, H₂SO₄ ortamında, tabandaki taneciklerin üzerinde değişik geometride kümelenmiş karnıbahar görüntüsünde çıkıntılar, H₃PO₄ ortamında ise taneciklerin çubuk şeklinde sıra sıra dizilmiş ve yer yer yumrulu tepeçik görünümünde yapılar, oluşturduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmada, polipirrolün sem fotoğrafları ile iletkenlik sonuçları karşılaştırıldığında tanecikler arası boşluklar azaldıkça iletkenliğin de azaldığı görülmektedir. Bu sonuç bize, boşluklar azaldıkça iletkenliği sağlayan elektronların hareketinin azalabileceğini düşündürmektedir.

PPy/PAn (HCl, 0,8V) kompozit filminin SEM fotoğrafında, PPy (HCl)'nin tanecikli yapısının ağ gibi gözenekli yapıyla sarıldığı, PPy/PAn (H₂SO₄, 0,8V) kompozit filminin SEM fotoğrafında PPy (H₂SO₄) 'nin tanecikli yapısının üzerinde kimi yerde PPy ninkinden farklı, gözenekli küçük taneciklerin, değişik şekillerde bulunduğu, PPy/PAn (H₃PO₄, 8V) kompozit filminin SEM fotoğrafında ise PPy (H₃PO₄)'nin tanecikli yapısı üzerini tamamen perdeleyen değişik geometrilerde ortalarında büyük gözenek bulunan PAn'e ait olduğunu söyleyebileceğimiz yapılar gözlenmiştir. Kompozit oluştururken anilin elektrolizi için sabit potansiyelimizi 1V'a yükselttiğimizde HCl ortamında ağ görünümündeki gözenekli yapının biraz azaldığı, H₂SO₄ ortamında gözenekli küçük taneciklerin kabartılar üzerinde değil de çıkıntılar arasına yerleştiği, H₃PO₄ ortamında ise tanecikli yapı üzerinde değişik şekillerde belli noktalarda kümelenmiş, PAn olduğunu söyleyebileceğimiz yapılar gözlemlendi. Kompozitlerde, iletkenlik sonuçları sem fotoğrafları ile karşılaştırıldığında, PAn ait ağ görüntüsünün azalması ile iletkenliğin de azaldığı görülmektedir.

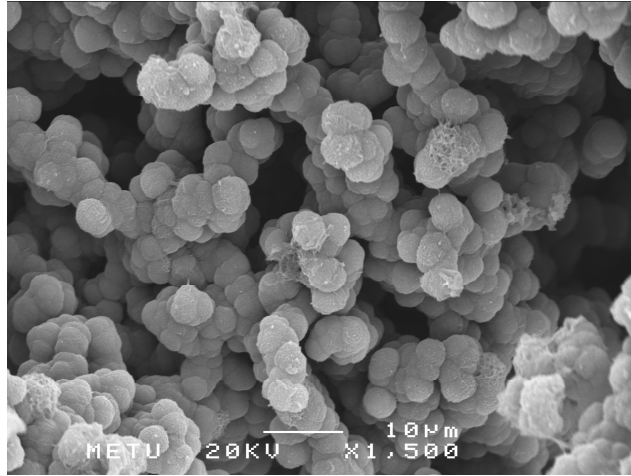
Yapılan çalışmalarda kullanılan destek elektrolit ve uygulanan potansiyel ile polimer morfolojisinin değiştiği, değişen morfolojiden ise iletkenliğin etkilendiği gözlemlendi. Literatür araştırmaları ulaşılan bu sonuçları desteklemektedir (Acosta et al. 2001, Hyodo et al. 1991, Küçükyavuz et al. 2005, Sarı 1998, Karakışla 1998).



(a)

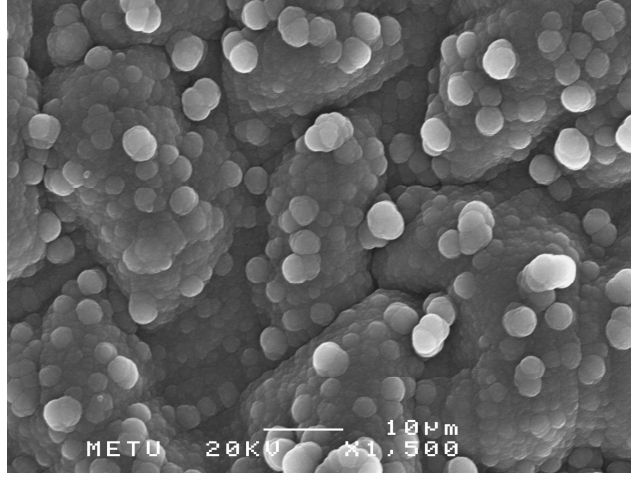


(b)

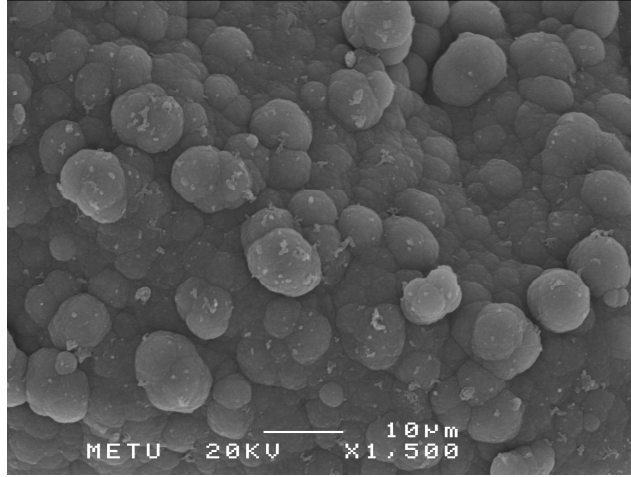


(c)

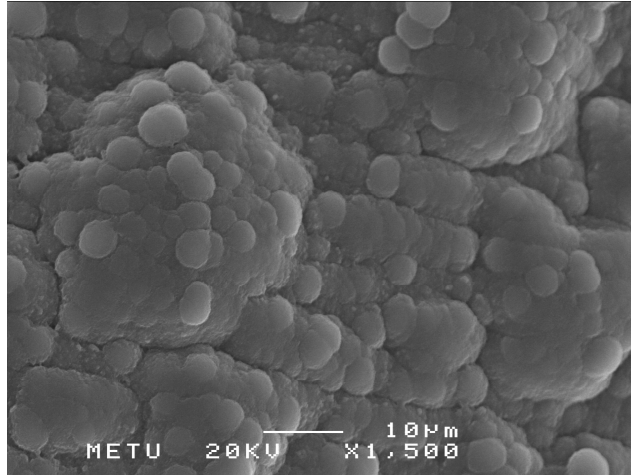
Şekil 4.7 (a) PP-(1.1V) (b) PPy/PAn-(1.1V/0.8V) (c) PPy/PAn-(1.1V/0.8V) polimer filmlerinin sulu HCl ortamında çözeltiye bakan yüzeylerinin SEM fotoğrafları



(a)

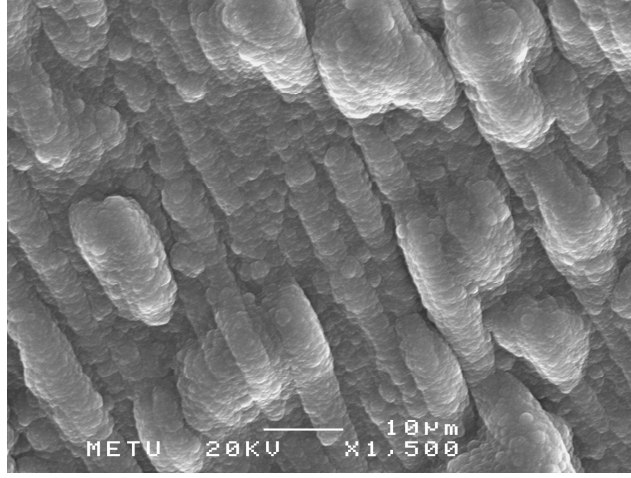


(b)

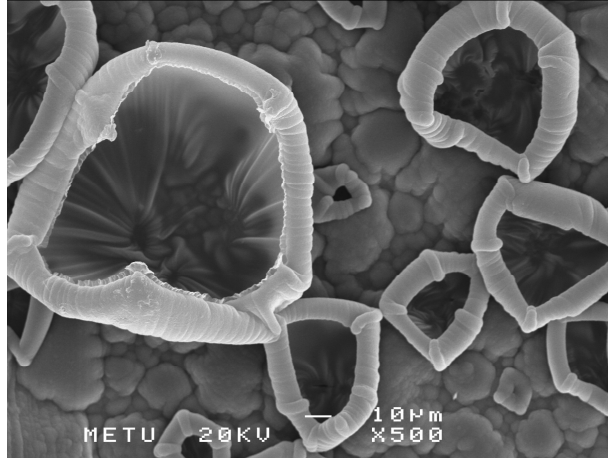


(c)

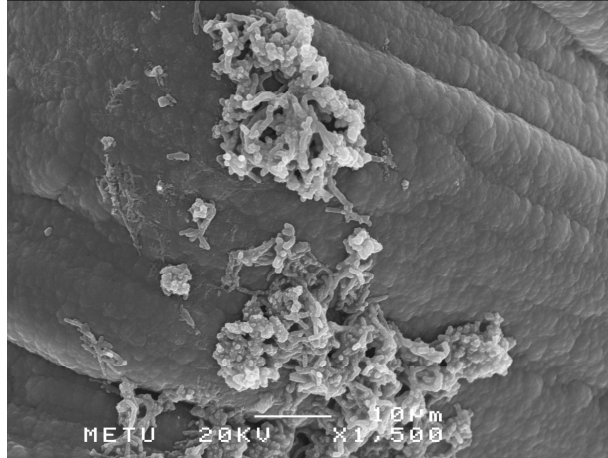
Şekil 4.8 (a) PPy – (1.1V) (b) PPy/PAn – (1.1V/0.8V) (c) PPy/PAn – (1.1V/1V) polimer filmlerinin sulu H_2SO_4 ortamında çözeltiye bakan yüzeylerinin SEM fotoğrafları



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.9 (a) PPy – (1.1V) (b) PPy/PAn – (1.1V/0.8V) (c) PPy/PAn – (1.1V/1V) polimer filmlerinin sulu H_3PO_4 ortamında çözeltiye bakan yüzeylerinin SEM fotoğrafları

4.1.5 Termogravimetrik Analiz

0.1 M pirol – 0.1 M destek elektrolit(sulu ortam) – 1.1V gerilim /0.1 M pirol –2 M destek elektrolit(sulu ortam) – 0.8 V gerilim 0.1 M pirol – 0.1 M destek elektrolit(sulu ortam) – 1.1V gerilim /0.1 M pirol –2 M destek elektrolit(sulu ortam) - 1 V gerilim, sisteminde sentezlenen kompozit materyellerin termogramları incelendiğinde üç aşamadaki kütle kaybı ile bozunmanın gerçekleştiği görülmektedir. İlk iki aşamada su, serbest asitler, uçucu moleküller ve dopantlar uzaklaşırken üçüncü aşamada polimer zincir yapısı bozunmaktadır.

Çizelge 4.5 ve 4.6 da görüldüğü gibi 800 °C ye kadar olan toplam kütle kaybı en düşük dolayısıyla termal kararlılığı en yüksek olan % 37.96 değeriyle H₃PO₄ ortamında sentezlenen PPy/PAn (0,8 V) kompozitidir.

Çizelge 4.5 0.1 M pirol – 0.1M destek elektrolit(sulu ortam)- 1.1V gerilim / 0.1 M anilin- 2M destek elektrolit (sulu ortam)- 0.8 Vgerilim, sisteminde sentezlenen kompozit materyalin termogramlarındaki 800 °C ye kadar olan toplam kütle kaybı

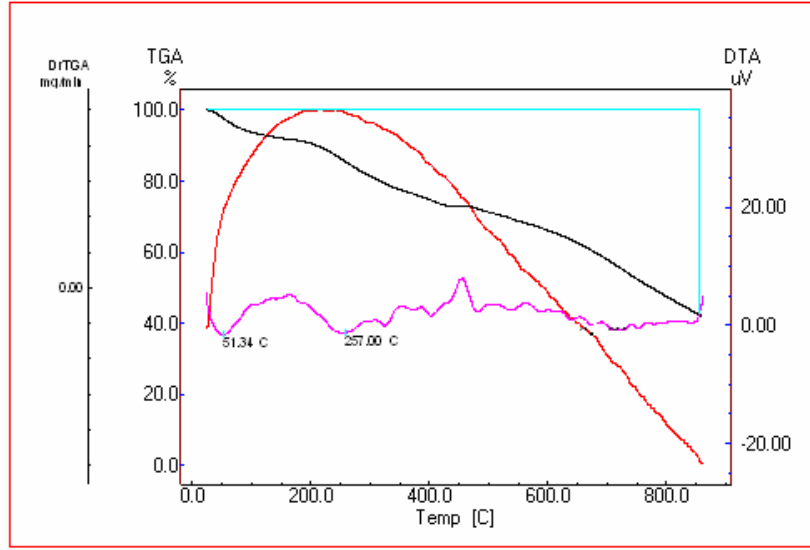
Kompozit (destek elektrolit)	Toplam kütle kaybı %
PPy/PAn (HCl)	57.60
PPy/PAn (H ₂ SO ₄)	85.82
PPy/PAn (H ₃ PO ₄)	37.96
PPy/PAn (HClO ₄)	97.51
PPy/PAn (HNO ₃)	56.00

Çizelge 4.6 0.1 M pirol – 0.1M destek elektrolit(sulu ortam)- 1.1V gerilim / 0.1 M anilin- 2M destek elektrolit(sulu ortam)-1V gerilim sisteminde sentezlenen kompozit materyalin termogramlarındaki 800 °C ye kadar olan toplam kütle kaybı

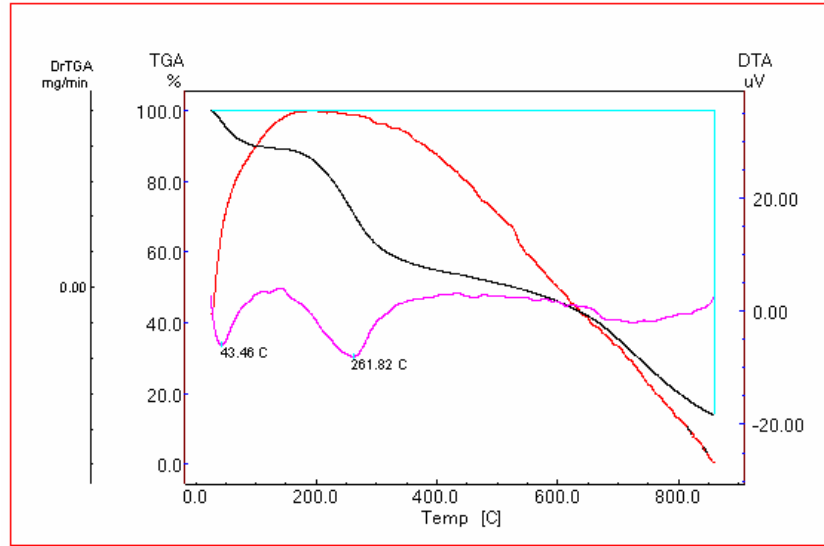
Kompozit(destek elektrolit)	Toplam kütle kaybı %
PPy/PAn (HCl)	87.53
PPy/PAn (H ₂ SO ₄)	73.62
PPy/PAn (H ₃ PO ₄)	64.48
PPy/PAn (HClO ₄)	98.92
PPy/PAn (HNO ₃)	60.66

PPy/PAn kompozit metaryelinin termal kararlılığı her iki polimer karışımının termal davranışını göstermektedir. Literatür çalışmaları saf PPy nin polimer zincirinin 279 °C de saf PAn nin ise 230 °C de bozunduğu belirtilmiştir (Küçükyavuz et.al. 2005). Yapılan çalışma ile elde edilen kompozitlerde ise polimer zincirlerinin bozunma sıcaklıkları termogramlarda görüldüğü üzere 400 °C civarına çıkmaktadır. Bu sonuçlara göre kompozit metaryellerin yüksek termal kararlılık gösterdiği söylenebilmektedir

HCl ortamında,

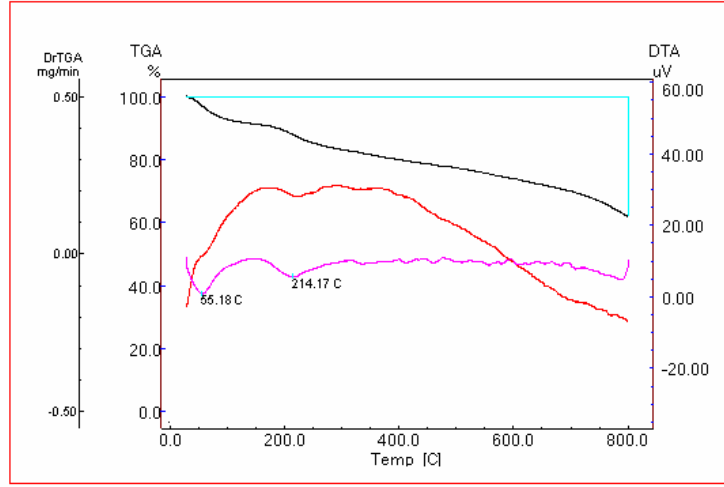


H₂SO₄ ortamında

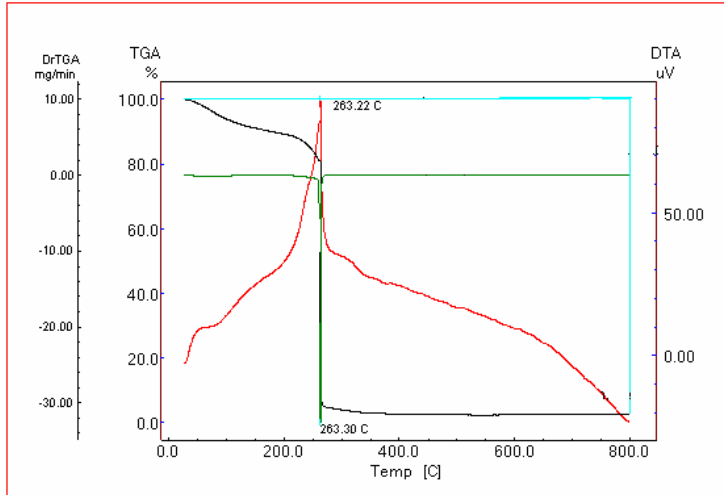


Şekil 4.10 0.1 M pirol- 0.1M destek elektrolit(sulu ortam) 1.1V gerilim/ 0.1 M anilin- 2M destek elektrolit(sulu ortam) 0.8 V gerilim, sisteminde sentezlenen kompozit metaryellerin termogramları

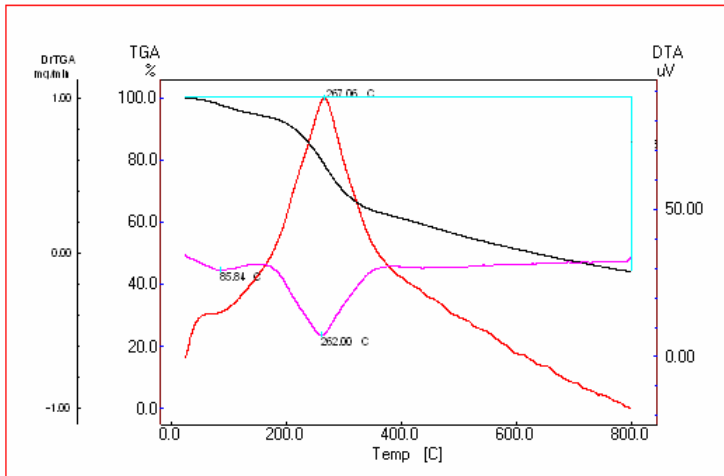
H₃PO₄ ortamında



HClO₄ ortamında

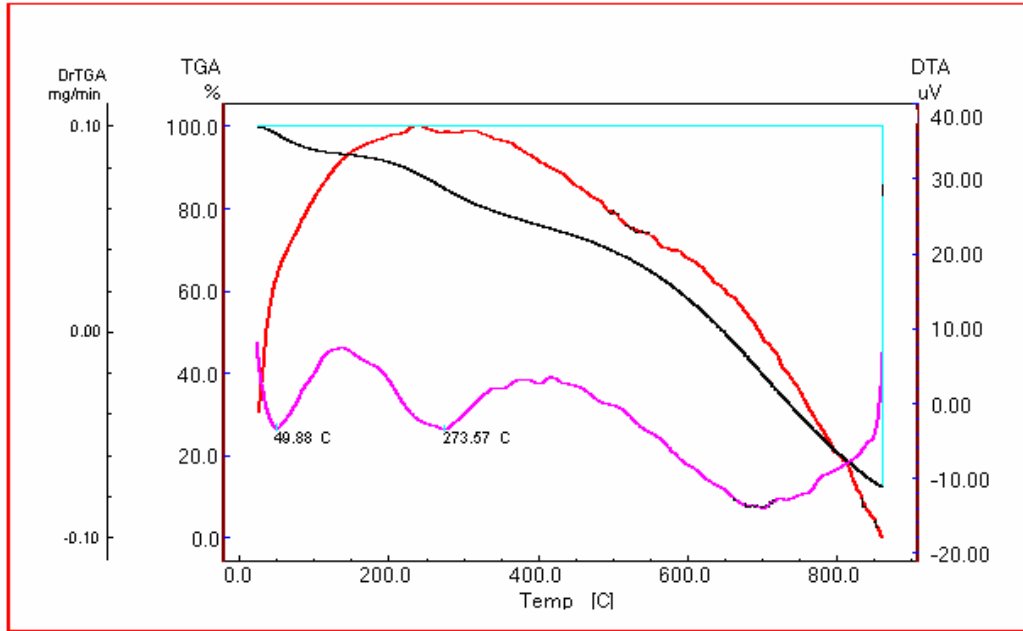


HNO₃ ortamında

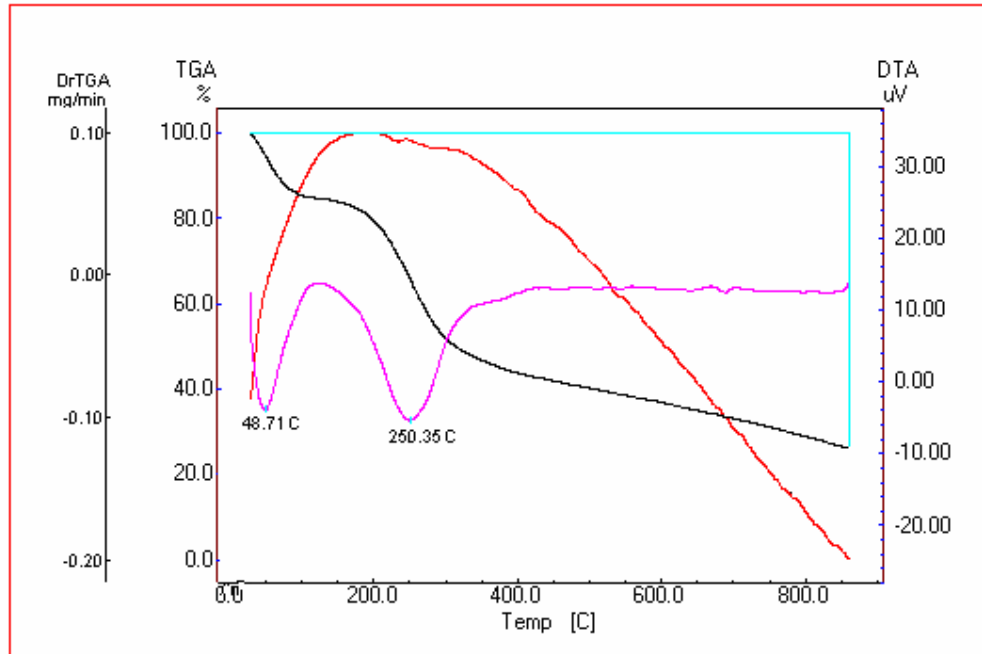


Şekil 4.10 (devam ediyor)

HCl ortamında

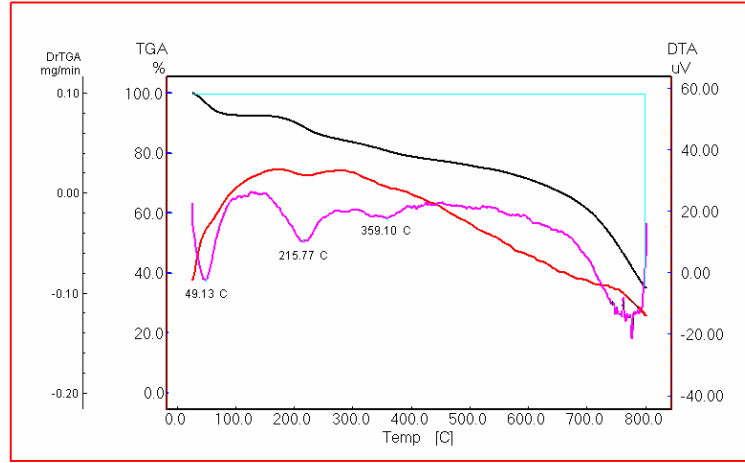


H₂SO₄ ortamında

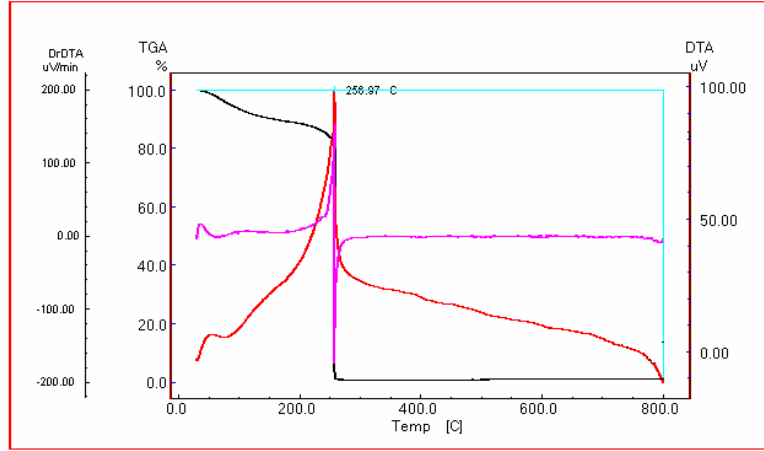


Şekil 4.11 0.1 M pirol 0.1M destek elektrolit(sulu ortam) 1.1V/ 0.1 M anilin 2M destek elektrolit(sulu ortam) 1V sisteminde sentezlenen kompozit metaryellerin termogramları

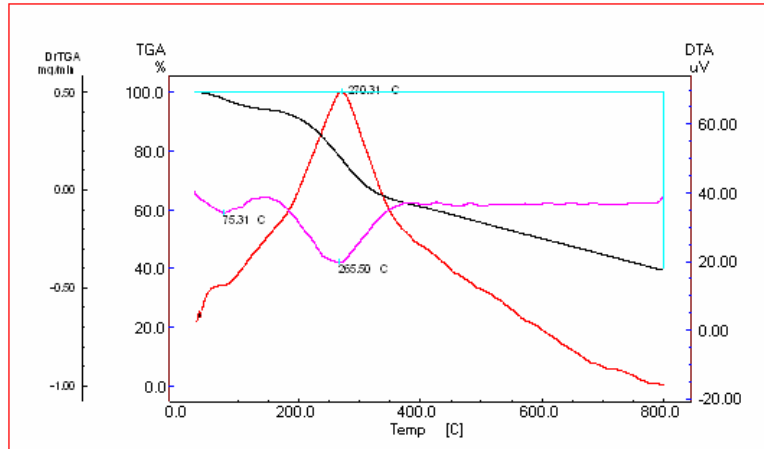
H₃PO₄ ortamında



HClO₄ ortamında



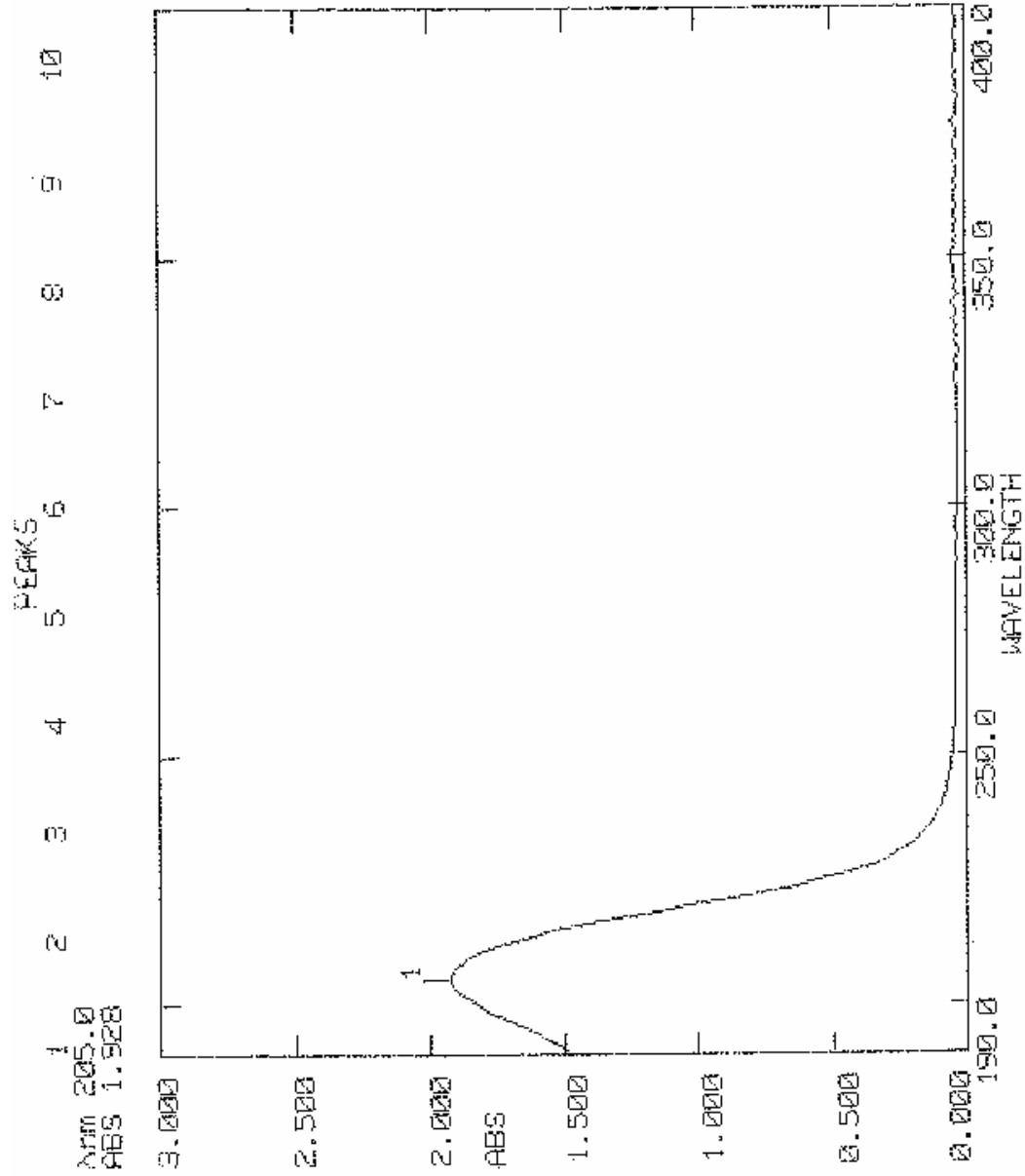
HNO₃ ortamında



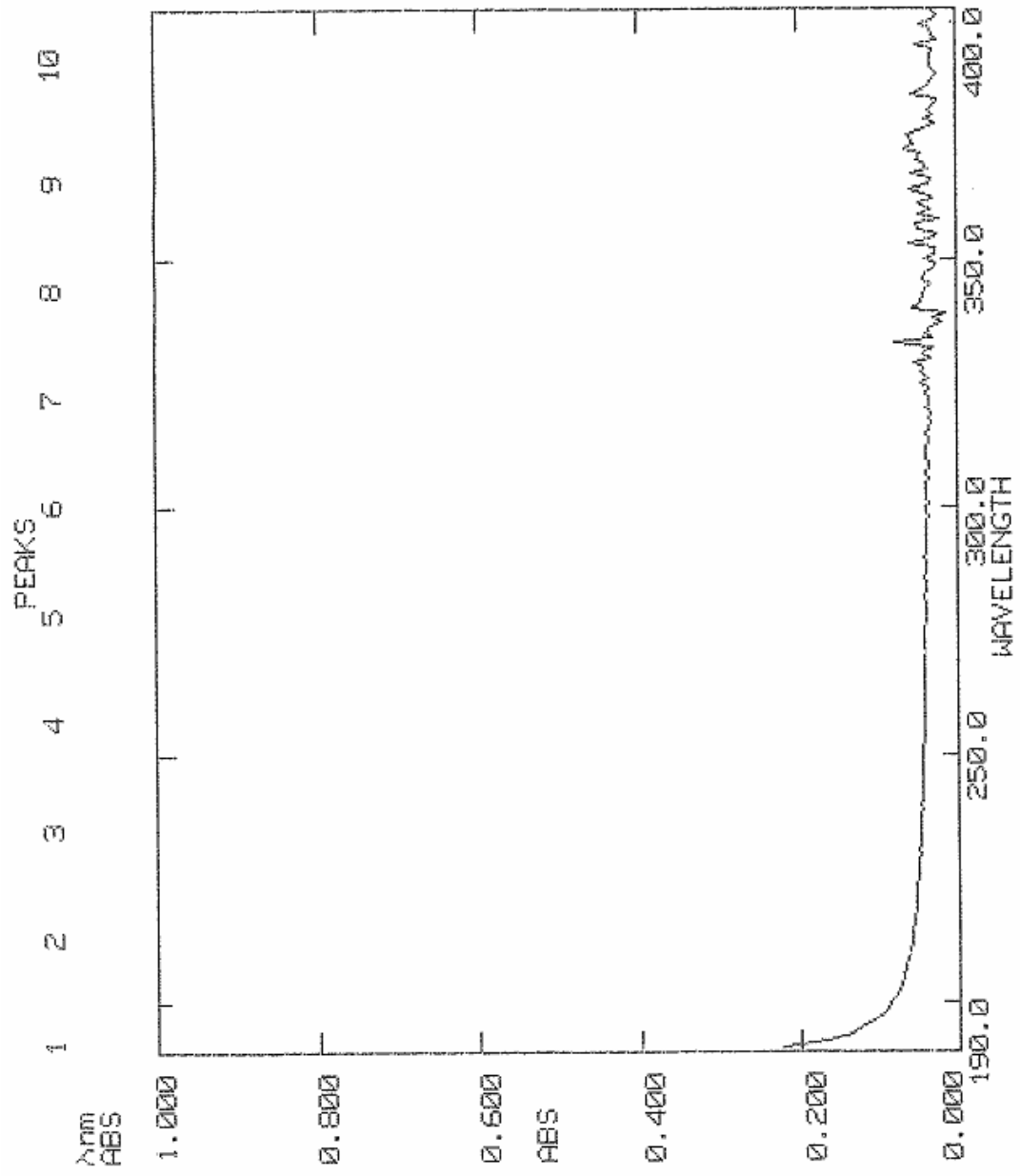
Şekil 4.11 (devam ediyor)

4.2 POLİMERİZASYON KİNETİĞİ

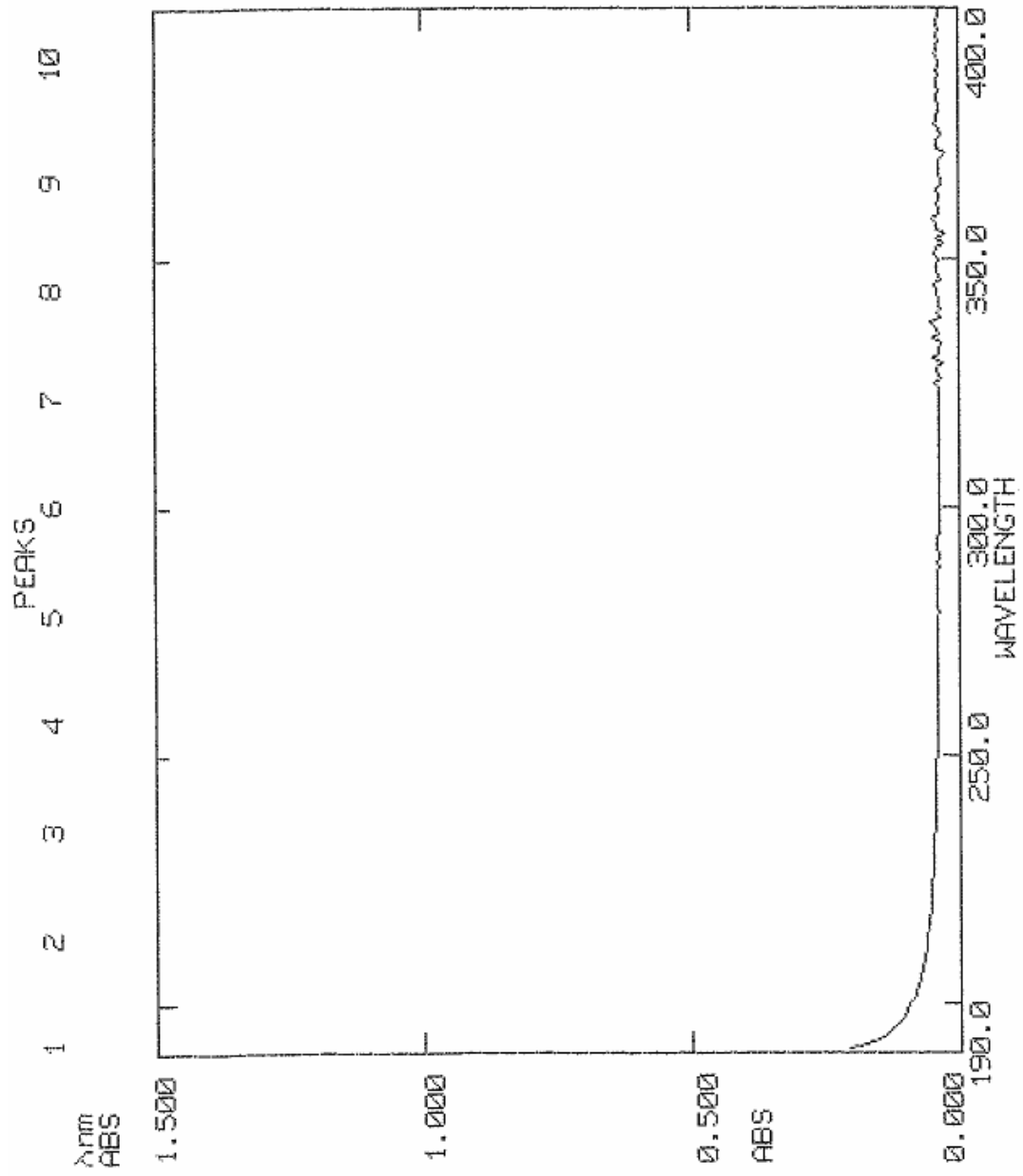
0.1M pirol - 0.1M destek elektrolit (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄)(sulu ortam) - 1.1V - 40 °C sisteminde, pirolün, 3 saatlik elektrokimyasal polimerizasyon kinetiği incelendi. UV/VIS Spektroskopi cihazında, 190- 400 nm dalgaboyları arasında çalışıldı. Bu çalışmada, 205 nm dalgaboyunda pirol monomerinin absorbans verdiği, kullanılan saf su ve asitlerin absorbans vermediği gözlemlendi (Şekil 4.12, 4.13, 4.14).



Şekil 4.12 Pirol monomerinin UV/VIS Spektrumu.

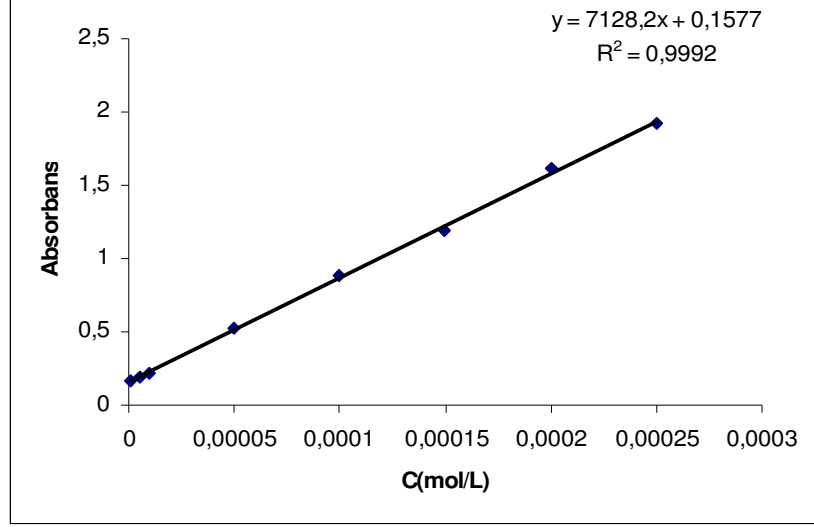


Şekil 4.13 Destek elektrolit olarak kullanılan asitlerin UV/VIS Spektrumu.



Şekil 4.14 Çözücü olarak kullanılan saf suyun UV/VIS Spektrumu.

Kalibrasyon eğrisi için $2.5 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $1.5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $0.5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $0.5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-6}$ molarlık pirol-su çözeltisi hazırlanarak UV/VIS Spektrofotometre cihazı ile 205 nm dalga boyundaki, pirolün absorbans değerleri belirlendi ve konsantrasyon-absorbans kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 4.15).



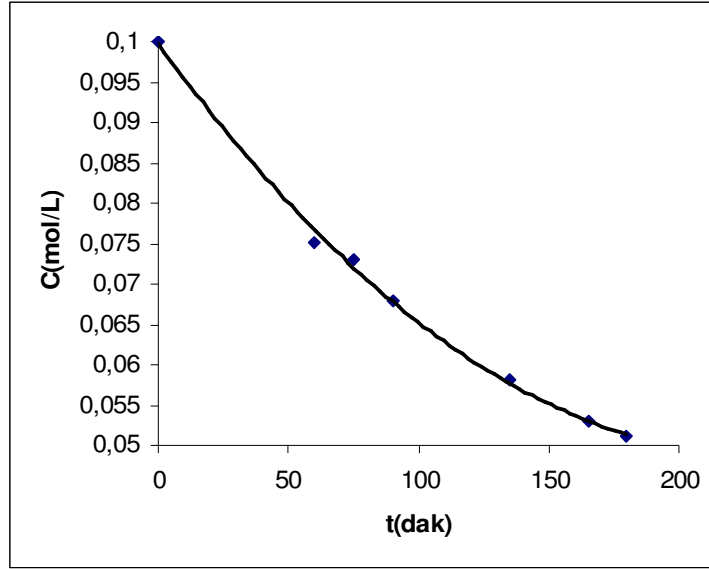
Şekil 4.15 Py ait absorbans- derişim kalibrasyon grafiğı.

Polimerleşme başladığı andan itibaren, elektroliz hücresinin anot kısmındaki çözeltiden, belli aralıklarla, 10 mikrolitre alınarak 5 mililitreye seyreltildi.

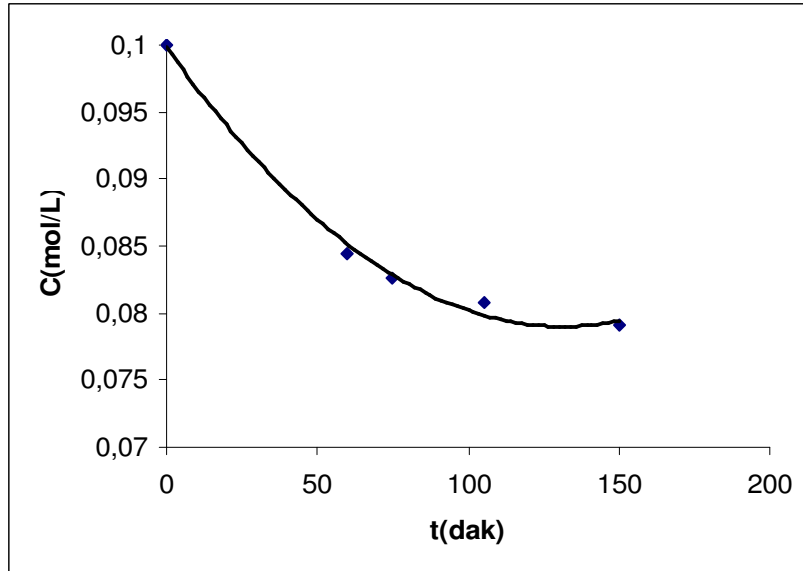
Alınan bu numunelerin, UV/VIS Spektrofotometre cihazı ile 205 nm dalgaboyundaki, absorbans dağıerleri belirlendi. Daha önce hazırladığımız kalibrasyon grafiğinden yararlanarak, absorbans değıerlerine karşılık gelen, konsantrasyon değıerleri hesaplandı.

Bu değıerler, elektroliz çözeltimizin 500 kat seyreltilmiş hali olduğu için belirlenen konsantrasyon değıerlerinin 500 katı alınarak, süre-konsantrasyon grafiğı çizildi.

Çizilen bu grafiklerdeki (Şekil 4.16, 4.17, 4.18, 4.19) eğimler, bize polimerizasyon hızı hakkında bilgi vermektedir.



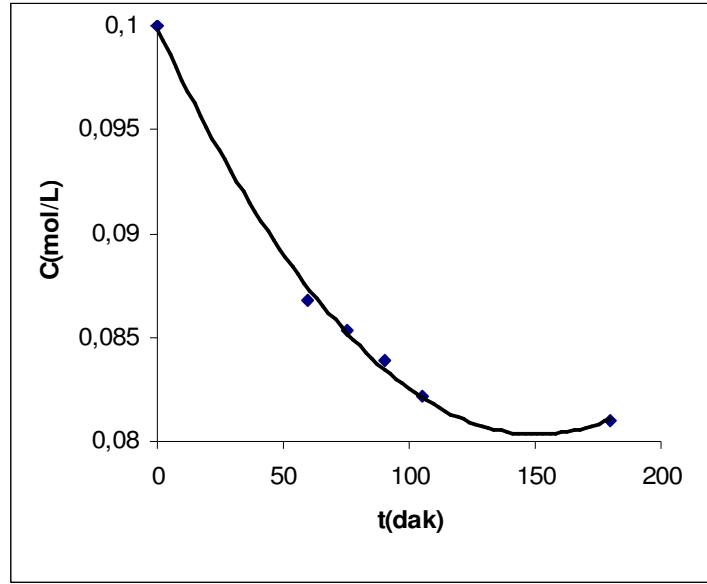
Şekil 4.16 40 °C de, pirolün HClO₄ ortamında konsantrasyon- zaman grafiği.



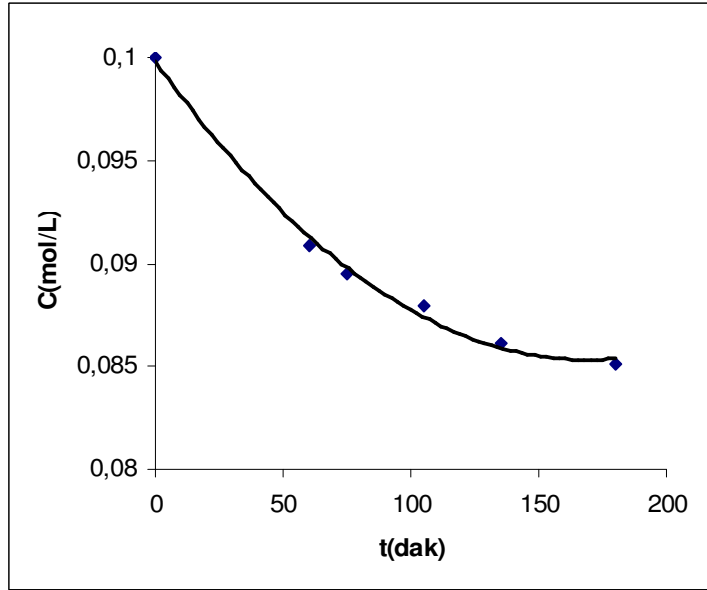
Şekil 4.17 40 °C de, pirolün HCl ortamında konsantrasyon- zaman grafiği.,

Faraday Kanununa göre, elektroliz işleminde devreden, saniyede 1 mol elektron aktarılmasıyla birlikte, 1F' lık (1 A) akım (96500 coulomb yük) geçmekte ve kutuplarda bir eşdeğergram madde toplanmaktadır. Bu durumda, elektrokimyasal polimerleşme, Faraday Yasasının tabanını oluşturmaktadır. Kimyasal kinetiğe göre reaksiyon hızı, birim zamanda ürün miktarındaki artış ya da reaktif miktarındaki azalış olarak ifade edilmektedir.

Dolayısıyla, elektroliz devresinden geçen akım değerleri ile elektrokimyasal polimerizasyon hızı hakkında yorum yapmak mümkündür.



Şekil 4.18 40 °C de pirolün H_2SO_4 ortamında konsantrasyon- zaman grafiği.



Şekil 4.19 40 °C de,pirolün H_3PO_4 ortamında konsantrasyon- zaman grafiği.

Yapılan çalışmada, elektroliz devresinden geçen akım ile ürün verimi arasındaki ilişki değerlendirildiğinde, yüksek akım geçişlerinde verimin de arttığı gözlemlendi (Çizelge 4.7, 4.8).

Buna göre, 40 °C de HClO₄ ortamındaki polimerizasyon en hızlı, H₃PO₄ ortamında ki polimerizasyon ise en yavaştır. Zaman-konsantrasyon grafiğindeki eğimlerden yararlanarak hesaplanan polipirolün farklı ortamlarda ki polimerizasyon hızlarının (Çizelge 4.9),devreden geçen akım ve elde edilen verim değerleri ile uyum içinde olduğu görüldü.

Çizelge 4.7 40 °C de Farklı ortamlarda PPy polimerizasyonu anında devreden geçen akım değerleri (Amper).

SÜRE (dak)	HClO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
30	0.048	0.012	0.003	0.001
60	0.042	0.011	0.0025	0.0008
90	0.042	0.011	0.002	0.0007
120	0.046	0.011	0.002	0.0006
150	0.046	0.011	0.0015	0.0006
180	0.042	0.010	0.0015	0.0006

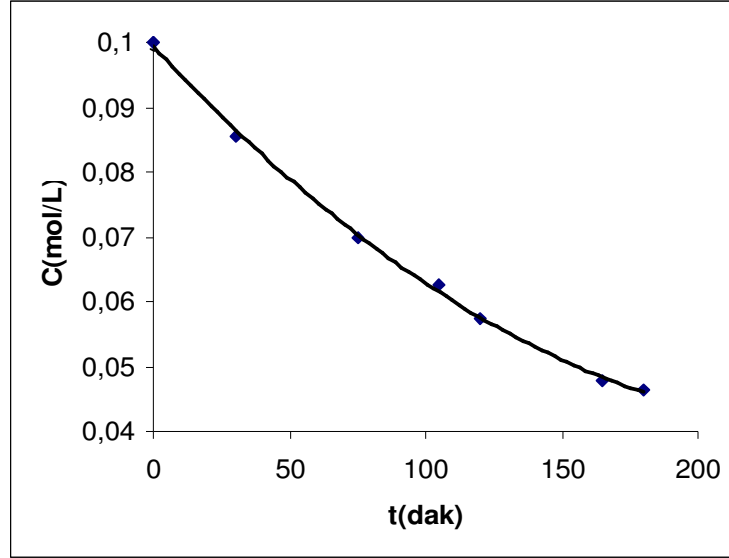
Çizelge 4.8 40 °C de Farklı ortamlarda PPy polimerizasyonu sonucu elde edilen polimer verimi (%).

ASİT	VERİM %
HClO ₄	38.20
HCl	8.10
H ₂ SO ₄	2.23
H ₃ PO ₄	0.55

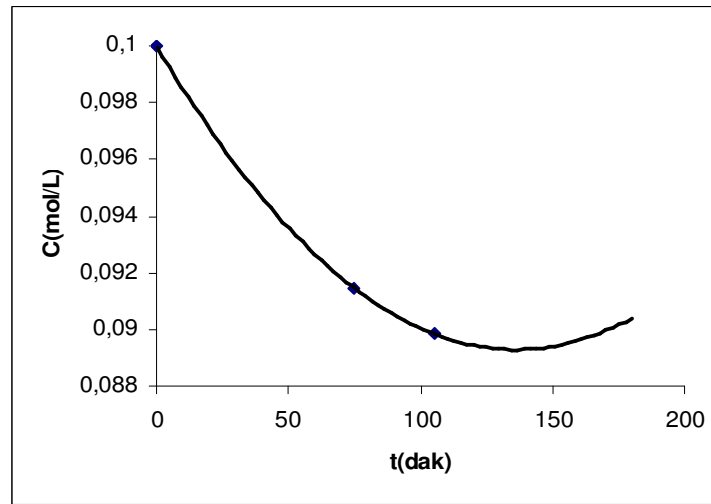
Çizelge 4.9 40 °C de Farklı asit çözeltilerindeki PPy nin polimerizasyon hızları.

ASİT	Polimerizasyon Hızı (mo/L.dak)
HClO ₄	4.1x10 ⁻⁴
HCl	3.2x10 ⁻⁴
H ₂ SO ₄	2.3x10 ⁻⁴
H ₃ PO ₄	1.4x10 ⁻⁴

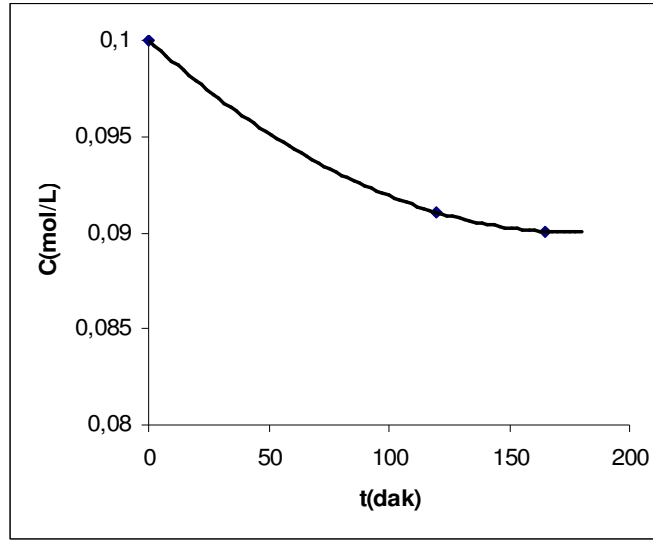
40 °C de yapılan polipirol polimerizasyonu sadece sıcaklık 20 °C ye düşürülerek H₂SO₄ H₃PO₄ HClO₄ ortamında tekrar gerçekleştirildi ve sıcaklığın polimerizasyon hızına olan etkisi incelendi. Başta uyguladığımız teknik ile çizilen zaman-konsantrasyon grafiklerinden (Şekil 4.20 4.21 4.22)bulunan polipirolün polimerizasyon hızı (Çizelge 4.10)de ki gibi hesaplanmıştır. Bu çalışmada da sistemden geçen akımın yüksek olduğu yerde veriminde yüksek olduğu görüldü (Çizelge 4.11 4.12)



Şekil 4.20 20 °C de pirolün HClO₄ ortamında konsantrasyon -zaman grafiği



Şekil 4.21 20 °C de pirolün H₂SO₄ ortamında konsantrasyon-zaman grafiği



Şekil 4.22 20 °C de pirolün H₃PO₄ ortamında konsantrasyon-zaman grafiği

Çizelge 4.10 20 °C de Farklı asit çözeltilerindeki PPy nin polimerizasyon hızları

ASİT	Polimerizasyon Hızı (mo/L.dak)
HClO ₄	3.5x10 ⁻⁰
H ₂ SO ₄	1.2x10 ⁻⁰
H ₃ PO ₄	0.8x10 ⁻⁰

Çizelge 4.11 20 °C de Farklı ortamlarda PPy polimerizasyonu anında devreden geçen akım değerleri (Amper)

SÜRE (dak)	HClO ₄	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
30	0.02	0.002	0.002
60	0.05	0.002	0.0019
90	0.062	0.0019	0.0017
120	0.062	0.0017	0.0012
150	0.058	0.0016	0.0011
180	0.054	0.0016	0.0011

Çizelge 4.12 20 °C de Farklı ortamlarda PPy polimerizasyon sonucu elde edilen polimer verimi (%)

ASİT	VERİM %
HClO ₄	34.20
H ₂ SO ₄	2.17
H ₃ PO ₄	1.05

Görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça polipirolün polimerizasyon hızı artmaktadır. Sıcaklıkla birlikte reaksiyona giren maddelerin enerjileri artmakta, böylelikle elektroliz hücresinin ara yüzeyine ve anot elektrotada daha hızlı ulaşabilmektedirler. Litaretür bilgileri de ulaşılan bu sonuçlara ışık tutmaktadır.

Elektrokimyasal kinetik temelde kimyasal kinetiğin genel yasalarına uyar. Kimyasal kinetiğin temel varsayımları olan “etkinleşme enerjisi” ve “sıcaklığın tepkime hızını arttırması” gibi kavramlar birçok elektrokimyasal olaya da uygulanabilmektedir. Elektroliz sırasında oluşan tepkimelerin hızı devreden geçen akım şiddetini ayarlayarak kolayca denetlenebilir. Tepkime hızı elektrotlar arasına uygulanan dış gerilime bağlı olduğu gibi çözeltideki maddelerin hareket koşullarına ve ara yüzeye geliş hızlarına bağlıdır (Zeren 1999).

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Pirol, Anilin, HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, HClO₄ elektrolitleri varlığında, sabit potansiyel elektroliz yöntemi kullanılarak sulu ortamda elektrokimyasal olarak polimerleştirildi.

Sabit potansiyel elektrolizi ile gerçekleştirilen polimerizasyon işlemlerinde anilin için 0.8 V, ve 1V pirol için 1.1V potansiyel değerleri kullanıldı.

Çalışma koşullarının belirlenmesi amacı ile asit konsantrasyonu, destek elektrolit, süre, voltaj ve sıcaklık gibi bazı parametreler incelendi.

0.1 M pirol – 0.1 M destek elektrolit (H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, HCl, HClO₄)(sulu ortam) – 1.1 V sisteminde 20 °C ve 40 °C de gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerizasyonlar neticesinde elde edilen PPy iletkenliklerinin, sentez sıcaklığı arttıkça azaldığı görüldü.

Farklı sürelerde (15 dak, 30 dak,1 saat, 3 saat), 0.1 M pirol – 0.1 M destek elektrolit (HClO₄)(sulu ortam)-1.1 V sisteminde 20 °C de gerçekleştirilen polimerizasyon işlemleri sonucunda polimerizasyon süresi arttıkça iletkenliğin arttığı tespit edildi.

0.1 M pirol – 0.1 M destek elektrolit(sulu ortam)- 1.1 V / 0.1 M anilin– 0.1 M destek elektrolit(sulu ortam)- 0,8V sisteminde sentezlenen kompozit polimerlerin iletkenliğinin 0.1 M pirol – 0.1 M destek elektrolit(sulu ortam)-1.1 V / 0.1 M anilin–2 M destek elektrolit(sulu ortam)- 0.8V sisteminde sentezlenen kompozit polimerlerin iletkenliğinden daha az olduğu görüldü.

0.1 M pirol – 0.1 M destek elektrolit(sulu ortam)- 1.1 V / 0.1 M anilin–2M destek elektrolit(sulu ortam)- 0.8V sisteminde anilin elektrolizi için sabit potansiyel 1V'a çıkarıldığında kompozit polimerlerin iletkenliğin azaldığı tespit edilmiştir.

Kompozit polimerlere uygulanan undop işlemi sonucu iletkenliklerinin azaldığı, bazılarında ise ölçülemeyecek seviyeye kadar düştüğü gözlemlendi..

IR spektrumunda 800 cm^{-1} ile 900 cm^{-1} arasında PAn'ye ait olan para-süstitüe aromatik halka sinyalleri olup, polimerimizin kompozit materyel olduğunu kanıtlamaktadır..

0.1 M pirol – 0.1 M destek elektrolit (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , HClO_4)(sulu ortam) – 1.1 V sisteminde sabit sıcaklıkta PPy'nin elektrokimyasal polimerizasyon kinetiği incelendiğinde reaksiyon hızı PPy (HClO_4) > PPy (HCl) > PPy (H_2SO_4) > PPy (H_3PO_4) şeklinde olduğu, aynı işlem 20°C ve 40°C de gerçekleştirildiğinde ise sıcaklık arttıkça polimerizasyon hızının arttığı tespit edilmiştir.

Sentezlenen PPy polimer ve PPy /PAn kompozit polimer materyellerin SEM fotoğrafları incelendiğinde kullanılan destek elektrolit ve uygulanan voltaja göre polimer morfolojilerinin, bununla birlikte polimer iletkenliklerinin de değiştiği gözlemlenmiştir.

TGA analizlerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen kompozit örneklerin termal kararlılıklarının, oldukça yüksek olduğu, H_3PO_4 ortamında sentezlenen PPy/PAn (0.8V) kompozitinin toplam kütle kaybını en düşük olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Abd-Elwahed A and Holze R (2002) Ion Size and Ion Size Memory Effects with Electropolymerized Polyaniline, *Synthetic Metals*, 131, p.61-70
- Acosta J L, Villarreal I, Morales E and Otero T F (2001) Electropolymerization kinetics of pyrrole in aqueous solution on graphite felt electrodes, *Synthetic Metals* 123, p.487-492
- Akiyama Y, Kikuchi T, Ueda M, Lida M, Sakairi M and Takahashi H (2006) Local deposition of polypyrrole on aluminum by anodizing, laser irradiation and electrolytic polymerization and its application to the fabrication of micro-actuators, 51, p.4834-4840
- Athawale A A and Kulkarni M V (2000) Polyaniline and its substituted derivatives as sensor aliphatic alcohols, *Sensors and Actuators B*, 67, p.173 - 177
- Belanger D and Fusalba F (1999) Electropolymerization of Polypyrrole and Polyaniline-Polypyrrole from Organic Acidic Medium, *J.Phys.Chem.*,103, p.9044-9054
- Bernier P, Lefrant S and Bidan G (1999) Advances in Synthetic Metals.Twenty Years of Progress in Science and Technology, 1.Ed., Elsevier Science S.A., Lausanne, Switzerland, p.56-57
- Bhadani S N, Gupta M K and Gupta S K S (1993) Cyclic voltammetry and conductivity investigations of polyaniline, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 397-403
- Billaud D, Humbert B, Thevenot L, Thomas P and Talbi H (2003) Electrochemical properties and Fourier transform-infrared spectroscopic investigations of the redox behaviour of poly (indole-5-carboxylic) in LiClO₄-acetonitrile solutions, *Spectrochimica Acta Part A* 59, 163-168
- Bredas J L and Silbey R (1991) "Conjugated Polymers" Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 31
- Chiang C K, Fincher C R, Park Y W, Heeger A J, Shirakawa H, Louis E J, Gau S C and MacDiarmid A G (1977) *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098
- De Paoli M, Waltman R J, Diaz.A. F, and Bargon J (1985) An electrically conductive plastic composite derived from polypyrrole and poly (vinyl chloride), *J.of.Polym.Sci.Chem.*, 23, 1687-1698
- Dewar M J S, Dunitz J D, Hafner K, Heilbronner E, Ito S, Lenh J M, Niedenzu K, Roymand K N, Röss C W and Vögtle F (1990) Topic in Current Chemistry.
- Dimitriev O P (2003) Doping of Polyaniline by Transition Metal Salts:Effect of Metal Cation on Film Morphology, *Synthetic Metals*, 142, 299-303

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Downard A J, and Pletcher D, (1986) The influence of water on the electrodeposition of polypyrrole in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem.*, 206, 139-145
- Dubois M, Ghanbaja J and Billaud D, (1997) Electrochemical Intercalation of Sodium Ions into Poly (para-phenylene)in Carbonate , *Synthetic Metals*, 90, 127-134
- Fahlman M and Salaneck W R, (2002) “Surfaces and Interfaces in Polymer- Based Electronics” *Surface Science*, 500, 904-922
- Genies E M and Bidan G (1983) Spectroelectrochemical study of polypyrrole films, *J. Electroanal. Chem.*, 149, 101-113
- Genies E M, Boyle A, Lopkowski M and Tsintavis C, (1990) Polyaniline: A historical survey, *Synth. Met*, 36, 139-182
- Genies E M, Syed A A and Tsintavis C, (1985) Electrochemical Study of Polyaniline in Aqueous and Organic Medium, Redox and Kinetic Properties, *Mol.Cryst.Liq. .Cryst.*, 121, 181-186
- Grossie N, Micheill J C (1958) Electropolymerization and Physicochemical Properties of Aniline, *J.Polym. Sci.*, B7, 625-626
- Gündüz T (1999) İstrümental Analiz 5.Baskı, Gazi Kitabevi,Başar Ofset, Ankara,607
- Hazer B and Kurt A (1995) Polymerization Kinetics of Styrene by Oligododocandioyl Peroxide and Its Use in the Preparation of Graft Copolymers. *European.Polym.J.* 31:5, 499-503
- Heinze, Merz A and Schafer H J (1990) Electronically conducting polymers ,*Topics in Current Chemistry.*, 152, 1-90
- Hyodo K, Omae M and Kagami Y (1991) Effect of the polymer electrolyte on the electrochemical polymerization of aniline, *Electrochimica Acta*,36, 87-91
- Idla K, Reut J and Öpik A (1999) Corrosion behaviour of polypyrrole coated mild steel, *Synthetic Metals* 102, 1392-1393
- Imanishi K, Satoh M, Yasuda Y, Tsushima R and Aoki S (1988) Solvent effect on electrochemical polymerization of aromatic compounds, *J. Electroanal. Chem.*, 242, 203-208
- Inzelt G, Pineri M S J W and Vorotyntsev M A (2000) Electron and Proton Conducting Polymers:Recent Development and Prospects.*Electrochimica Acta*, 45, 2403-2421
- Jang K S, Lee H and Moon B (2004) *Synthetic Metals* 143, 289-294
- Javadi H H S, Angelopoulos M, MacDiarmid A G and Epstein A J (1988) Conduction mechanism of polyaniline:Effect of moisture, *Synthetic Metals*, 26, 1-8

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Jipin Y, Jianan H, Zhu W, Mao X and Meixiang W (1996) Substituted polyaniline-polypropylene film composites preparation and properties, *Synthetic Metals*, 80, 283-289
- Kahal P K, Dyakonov A J and Mc Cormick B (1997) An electron-spinresonance study of polymer interactions with moisture in polyaniline and its derivatiives, *Synthetic Metals*, 89, 17-28
- Kaiser A B (1991) *Synthetic Metals*, 45, 183
- Kan J, Zhou S and Patel M. (2006) Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles inde presence of magnetic and samarium chloride, *European Polymer Journal* 42, 2004-2012
- Kanatzitis G M (1990) Conductive Polymers C&EN, 36-54
- Kang E T Lim V W L, Neoh K G, Ma Z H. And Tan K L (2001) Determination of pyrrole-aniline copolymer composition by X-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Surface Science* 181, 317-326
- Karakışla M (1998) “Polimer Kaplı Elektrotlar Üzerine Anilinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu”Doktora Tezi , Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 110 s
- Karayünlü S (2002) Polipirol/Sülfolanmış Melamin Formaldehit Filmlerin Elektrokimyasal Olarak Eldesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi (yayımlanmış), Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı,Kocaeli,85 s.
- Karban Ö (2005) Anilinin Farklı Elektrolit ve Çözücü Sistemleri İçerisindeki Elektrokimyasal Polimerizasyonu. Yüksek Lisans tezi (yayımlanmış), ZKU Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya 86 Anabilim Dalı, Zonguldak, 86 s.
- Kittel (1986) Polarons, Introduction of Solid State Physics,6.Ed.John Wiley&Sons Inc., Montreal, Canada. 193-214
- Kulikov A V, Bogatyrenko V R., Belenogova L S, Fokeeva L S , Lebedev A V , Echmaheva T A and Shunina I G (2002) ESR Study Polyaniline Conductivity .Russian *Chem.Bulletin,Int. Ed.*, 51:12, 2216-2223
- Küçükyavuz Z, Çakmak G and Küçükyavuz S (2005) Conductive copolymers polyaniline, polypyrrole and pol (dimethylsiloxane), *Synthetic Metals* 151, 10-18
- Lee J Y, Song K T, Kim S Y, Kim Y C, Kim D Y and Kim C Y (1997)Synthesis and characterization of soluble polypyrrole, *Synthetic Metals*, 84, 137-140
- Lee Y H, Lee J Y and Lee D S (2000) A Novel Conducting Soluble Polypyrrole Composite with a Polymeric Co-Dopant. *Synthetic Metals* 114, 347-303

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Li X -G, Huang M-R, Wang L-X, Zhu M-F, Menner A and Springer J (2001) Synthesis and characterization of pyrrole and m-toluidine copolymers, *Synthetic Metals* 123, 435-441
- Li, Yongfang, Qian and Renyuan, (2000) Electrochemical overoxidation of conducting polypyrrole nitrate film in aqueous solutions, *Electrochimica Acta*, 45, 1728
- Malinauskas A and Mazeikiene R. (1997) Potentiometric response of polyaniline electrode to dissolve nitrate, *Synthetic Metals*, 89, 77-79
- Manohar S K, MacDiarmid A G, Cromack K R, Ginder J M and Epstein A J (1989) N-Substituted derivatives of polyaniline, *Synthetic Metals*, 29, E349-E356
- Matveeva E S (1996) Could the acid doping of polyaniline represent the charge transfer interaction, *Synthetic Metals* 83, 89-96
- Mothéo A J, Sbaite P, Huerta-Vilca D, Barbero C and Miras M C (2004) Effect of electrolyte on the chemical polymerization of aniline, *European Polymer Journal* 40 1445-1450
- Naarmann, H., and Theophilou, N., (1987) *Synthetic Metals* 21, 1
- Ojio T and Miyata S (1986) Highly transparent and conducting polypyrrole-poly(vinyl alcohol) composite films prepared by gas state polymerization, *Polymer Journal*, 18, 1, 95-98
- Omestova M, Trchova, Kovarova J and Stejskal L (2002) Synthesis and Structural Study of polypyrroles Prepared in the Presence of Surfactants, *Synthetic Metals*, 9568, 1-9
- Österholm J E, Cao Y, Klavetter F and Smith P (1994) Emulsion polymerization of aniline, *Polymer*, 35, 13, 2902-2906
- Panero S, Prosperi P, Passerini S, Scrosati B and Perinetti D D (1989) Characteristics of electrochemically synthesized polymer electrodes, *J. Electrochemical Soc.*, 136 (12), 3729-3734
- Park Y H and Han H (1992) Preparation of conducting polyacrylonitrile/polypyrrole composite films by electrochemical synthesis and their electrical properties, *J. Of Polym.Sci.*, 45, 1973-1982
- Patil R C, Saddique M and Ogura K (2000) Preparation and characterization of highly transparent conducting composites consisting of acid-doped poly(o-toluidine) and poly(methylmethacrylate), *Polym.J.*, 32, 6, 466-470
- Pekmez N, Pekmez K, Yıldız A (1992) The Electro-oxidation of P-aminodifenilamine in Acetonitrile. *J. Electroanal.Chem.*, 348, 389-398
- Reynaud S, Kohut-Svelko N and François J (2005) Synthesis and characterization of polyaniline prepared in the presence of nonionic surfactants in aqueous dispersion, *Synthetic Metals* 150, 107-114

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Reynolds J R (1988) Electrically Conductive Polymers. 439-447
- Rodriguez J, Otero T F, Grande H, Molitonb J P, Moliton A and Trigaud T (1996) Optimization of the electrical conductivity of polypyrrole films electrogenerated on aluminium electrodes, *Synthetic Metals*, 76, 301-303
- Roth S and Bleir H I (1987) Temperature dependence of transient photoconductivity in polyacetylene , *Advances in Physics*, 36 (4), 358-462
- Saçak M (2002) Polimer Kimyası 2.Basım, Gazi Kitapevi Yayınları, Fersa Matbaacılık, Ankara, 525s
- Samuelson L A and Druy M A. (1986) Kinetics of the degradation of electrical conductivity in polypyrrole, *Am, Chem. Soc.* 19, 824-828
- Saraswathi R, Kuwabata S and Yoneyama H (1992) Influence of basicity of dopant anious on the conductivity of polyaniline, *J. Electroanal, Chem.*, 335, 223-23
- Sarı B (1998) “Anilin ve Türevlerinin Elektrokimyasal Polimerleşmesi, Bazı Kompozitlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi” Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 120 s
- Sarı B and Talu M (1998) Electrochemical copolymerization of pyrrole and aniline, *Synthetic Metals* 94, 221-227
- Sarıçiftçi N S, Kuzmany, Neugebauer H and Neckel A (1989) Structural and Electronic Transitions in Polyaniline:A Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study. *J.Chem.Physc.*, 92, 4530-4539
- SchmeiBer D, Apel G, Bauer J, Bauer M, Egelhaaf H J and Oelkrug D (1999) The formation of oligomers in the electrolyte upon polymerization of pyrrole, *Synthetic Metals* 99, 69-77
- Schrieffer J R (2004) “Novel Quantum Numbers in Condensed Matter Physic” *Current Applied Physic* 4, 465-472
- Senaor D A (1982)Electrical Properties of Polymers, Acedemic Press Inc., 1.Ed. New York, U.S.A., 3-4
- Shi G, Qu L, Yuan J, Han G and Chen F (2004) Preparation of polypyrrole microstructures by direct electrochemical oxidtion pyrrole in an aqueous solution of camphorsulfonic acid, *Journal of Eelectroanalytical Chemistry* 561, 149-156
- Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, Chiang C K and Heeger A J (1977) Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers:Halogen Drivatives of Polyacetylene.*J.Chem. Soc.Chem.Comm.*, 578-580
- Sönmez G and Saraç A S (2002) Akrilamid varlığında pirol oligomerlerinin spektroeletrokimyasalı, itüdergisi/c,fen bilimleri,cilt:1, Sayı:1, 23-31

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Stejskal J, Trchova M, Ananieva I A , Janca J, Prokes J, Fedorova S and Sapurina I (2004) Poly (aniline-co-pyrrole):powders, films, and colloids.Thermophoretic mobility of colloidal particles, *Synthetic Metals* 146, 29-36
- Syed A A and Dinesan M K (1991) Rewiev:Polyaniline A Novel Polymeric Material, *Talanta* , 38:8, 815-837
- Tagucci S and Tanaka T (1987) Fibrous Polyaniline as Positive Active Material in Lithium Secondary Batteries. *J.Power Source* , 20, 249-252
- Takahashi K, Nakamura K, Yamaguchi T, Komura T, Ito S, Aizawa R and Murata,K (2002) Characterization of water-soluble externally HCl-dopend conducting polyaniline, *Synthetic Metals*, 128, 27-33
- Tassi E L and De Paoli M A (1990) A conductive and electroactive elastomer:A polyaniline nitrilic rubber composite , *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 155-156
- Tassi E L, De Paoli M, Panero S and Scrosati B (1994) Electrochemical, electrochromic and mechanical properties of the graft copolymer of polyaniline and nitrilic rubber, *Polymer*, 35, 565-572
- Tietje-Girauld J, Ponce de Leon C, Walsh F C (2007) Electrochemical deposited polypyrrole films and their characterization,*Surface&Coatings Technology* 201, 6025-6034
- Toshima N and Hara S (1995) Direct Synthesis of Conducting Polymers from Monomers . *Prog. Polym. Sci.* 20, 155-183
- Valhatra B D, Kumar N and Chandra S,(1986) *Prog.Polym.Science*, 12, 179
- Wang L-X, LiX-G and YangY-L (2001) Preparation,Properties and Aplications of Polypyrrole , *Reactive and Functional Polymers*, 47,125-139
- Wang Z H, Li C, Scherr E M, MacDiarmid A G, and Epstein A J (1991) Three dimensionality of metellic states in conducting polymers:polyaniline, *Phy.Rev.Lett.*, 66, 13, 1745-1748
- Wang Z H, Scherr E M, MacDiarmid A G and Epstein A J (1992) Transport and EPR studies of polyaniline:A quasi-one-dimensional metallic states, *Phys.Rev.B.*, 45, 8, 4190-4202
- Xiao-Gang Z, Abdiryim T and Jamal R (2005) Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids, *Metierials and Physics* 90, 367-37
- Yavuz Ö, Ram M K, Aldissi M, Poddar P and Srikanth H (2005) Polypyrrole composite for shielding applications , *Synthetic Metals* 151, 211-217
- Yuan Y J, Adeloji S B and Wallace G G (1999) In-situ electrochemical studies on redox properties of polypyrrole in aqueous solitions, *Europen Polymer Journal*, 35, 1762

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Zeren A (1999) Elektrokimya, Birsen Yayınevi, Eren Ofset, İstanbul, 391 s.

Zhang H and Li C (1991) Chemical synthesis of transparent and conducting polyaniline-poly (ethylene terephthalate) composite films, *Synthetic Metals*, 44, p.143-146

ÖZGEÇMİŞ

Nermin DEMİR 1976'da Karabük'de doğdu; ilk, orta, lise öğrenimini Karabük'de tamamladı; Beşbinevler Lisesi'nden mezun olduktan sonra 1996 yılında Atatürk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'ne girdi; 2000 yılında derece ile mezun olduktan sonra özel sektörde öğretmenliğe başladı.2005 yılında girdiği Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Beşbinevler M. 56 nolu cad. 22/5

KARABÜK

Tel : 0505 706 98 52