

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİPIROLÜN TİYENİL UÇ GRUPLU POLİ (DİMETİLSİLOKSAN) İLE
FeCl₃ VARLIĞINDA KOPOLİMERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DUYGU BADEMÇİ

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2018

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİPİROLÜN TİYENİL UÇ GRUPLU POLİ (DİMETİLSİLOKSAN) İLE
FeCl₃ VARLIĞINDA KOPOLİMERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Duygu BADEMCİ
(509121062)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN

HAZİRAN 2018

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509121062 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Duygu BADEMCİ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Poli Pirolün Tiyenil Uç Gruplu Poli (dimetilsiloksan) ile FeCl₃ Varlığında Kopolimerizasyonu” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Nesrin KÖKEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Ayfer SARAÇ**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **04 Mayıs 2018**
Savunma Tarihi : **04 Haziran 2018**





Babama,



ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında benden yardımlarını, engin bilgisini ve tecrübesini esirgemeyen; kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN' a,

Teyze anne yarısıdır duygusunu bana her an hissettiren, maddi manevi desteği ile her daim yanımda olan, elini hep üzerimde bildiğim, ilk sırdaşım, kendi küçük kalbi kocaman teyzem Hayrünnisa CİRAVOĞLU' na,

Varlığıyla varlığima anlam katan, hayata karşı kazandığım pozitif bakış açımın mimarı, eğitimim süresince tüm zorlu engelleri aşarak beni yetiştirip bugünlere taşıyan, sabrı, hoşgörüsü, moral ve motivasyon desteği ile tez çalışmamda büyük emeği olan canımdan öte annem Sevgi GENÇOĞLU' na,

Yürüdüğüm yollarda, geçtiğim dönemeçlerde, aldığım her kararda yanımda olan, tüm zorlukları birlikte göğüslediğim, hüznüme ve neşeme ortak, her saniyemi güzelleştiren, uzak mesafelere rağmen çalışmalarımın en büyük destekçisi, sırdaşım, dostum, hayat arkadaşım Bünyamin BADEMCİ' ye,

İdealist eğitimci kimliği ile beni kendine hayran bırakıp öğretmenlik mesleğini seçmemde en büyük paya sahip, eğitimimin öncüsü, hayatımı borçlu olduğum ve her daim kendisine layık olmaya çalışacağım, yıllar geçse de yokluğuna alışamadığım, ilk aşkı, merhum babam Hasan Kamil GENÇOĞLU' na,

En içten duygularımla, teşekkürü borç bilirim.

Haziran 2018

Duygu BADEMCİ
(Kimyager ve Öğretmen)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Kopolimerizasyon	5
2.2 İletken Polimerler	5
2.2.1 Kimyasal oksidatif polimerizasyon.....	6
2.3 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	8
2.4 Polipirol	9
2.5 İletken Blok Kopolimerler	17
2.6 Poli (dimetilsiloksan)	19
2.7 Poli (dimetilsiloksan) ve Polipirol Kopolimerleri	20
3. DENEYSEL KISIM.....	27
3.1 Kullanılan Kimyasallar	27
3.2 Kullanılan Cihazlar	27
3.3 İletkenlik Ölçümleri	27
3.4 Poli (dimetilsiloksan) - Tiyofen Karbonil Bileşiğinin Sentezi (PDMS-ThC)..	28
3.5 Polipirol Sentezi (PPy)	29
3.6 Poli (dimetilsiloksan) - Tiyenil Karbonil – blok- Polipirol Bileşiğinin Sentezi (PDMS-ThC-b-PPy).....	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1 Poli (dimetilsiloksan) - Tiyofen Karbonil Bileşiği (PDMS-ThC).....	31
4.2 Polipirol (PPy).....	33
4.3 Poli (dimetilsiloksan) - Tiyenil Karbonil – blok- Polipirol Bileşiği (PDMS-ThC-b-PPy)	33
5. SONUÇLAR	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ.....	45



KISALTMALAR

Py	: Pirol
PPy	: Polipirol
PDMS	: Poli (dimetilsiloksan)
PDMS-ThC	: Tiyenil uç gruplu Poli (dimetilsiloksan)
MH.PDMS	: Mono hidroksi Poli (dimetilsiloksan)
PA	: Poliasetilen
PANI	: Polianilin
PPV	: Poli (p-fenilenvinilen)
PEDOT	: Poli (3,4-etilen dioksitiyofen)
PF	: Polifuran
PVDF	: Poli (viniliden florür)
PTh	: Politiyofen
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
THF	: Tetrahidrafuran
ThCCl	: 2-Tiyofen Karbonil Klorür



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Poli (dimetilsiloksan)-tiyofen karbonil bileşiğinin sentezi.....	3
Şekil 1.2: PDMS-ThC-b-PPy kopolimerinin sentezi.	3
Şekil 2.1: Kopolimer türleri.....	5
Şekil 2.2: Pirolün $FeCl_3$ varlığında oksidatif kimyasal polimerizasyonu.....	8
Şekil 2.3: Tiyofenin metal katalizli kimyasal polimerizasyonu	8
Şekil 2.4: Pirol ve rezonans formlarının yapısı.....	11
Şekil 2.5: Pirolün kimyasal polimerizasyonu	12
Şekil 2.6: Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması.....	14
Şekil 2.7: Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı	14
Şekil 2.8: Polipirolün yükseltgenmiş yapısı (bipolaron)	15
Şekil 2.9: Polipirolün yükseltgenme- indirgenme mekanizması	15
Şekil 2.10: Dopant varlığında polipirolün elektrokimyasal sentezi.....	16
Şekil 2.11: İletken olmayan bir bağlantı grubuyla modifiye edilmiş blok kopolimer türleri	18
Şekil 2.12: Polisiloksanın sentez reaksiyonu	20
Şekil 2.13: Poli (etilenglikol) ditiyofen' in sentezi.....	21
Şekil 2.14: Poli (etilendioksitiyofen-blok-etilenglikol400)' ün sentezi.....	22
Şekil 2.15: Poli etilen glikol ile 2-tiyenil karbonil klorür' ün piridin varlığında esterleşme reaksiyonu	23
Şekil 3.1: PDMS'in $ThCCl$ ile tiyenillenmesi	28
Şekil 3.2: PDMS-ThC-b-PPy kopolimerinin $FeCl_3$ ile kimyasal oksidatif polimerizasyonu	30
Şekil 4.1: Poli (dimetilsiloksan)-tiyofen karbonil bileşiğinin sentezi.....	31
Şekil 4.2: MH.PDMS bileşiğinin FTIR spektrumu	32
Şekil 4.3: Poli (dimetilsiloksan)-tiyofen karbonil bileşiğinin FTIR spektrumu	32
Şekil 4.4: Polipirol' ün SEM görüntüleri.....	33
Şekil 4.5: PDMS-ThC-b-PPy kopolimerinin sentezi	34
Şekil 4.6: PDMS-ThC-b-PPy kopolimerine ait FTIR spektrumu.....	35
Şekil 4.7: PDMS-ThC-b-PPy kopolimerine ait SEM görüntüsü.....	36



POLİPİROLÜN TİYENİL UÇ GRUPLU POLİ (DİMETİLSİLOKSAN) İLE FeCl₃ VARLIĞINDA KOPOLİMERİZASYONU

ÖZET

İletken polimerlerin elektriği neredeyse metaller kadar iyi iletmeleri, benzer elektronik ve optik özellikleri göstermeleri, korozyona karşı dayanıklı olmaları ve kolay yöntemlerle elde edilebilmeleri gibi başlıca avantajları bilim ve teknoloji alanındaki ilgiyi üzerlerine çekmelerini sağlamıştır. İlerleyen zaman içinde proses edilmelerindeki güçlükler uygulamada zorluklara sebep olmuş ve ticarileşmelerine engel oluşturmıştır. Dolayısıyla iletken polimer alanındaki yeni çalışmalar konjuge polimerlerin elektriksel özelliklerinden kaybetmeden aynı zamanda işlenebilir bir malzeme elde etmek üzere modifiye edilerek yeni kopolimerlerin dizaynı ve sentezi üzerine yoğunlaştı.

Polipirol, iyi bir iletkenlik gösteren ve korozyona dayanıklı, kullanışlı bir iletken polimerdir. İkincil piller, elektrokromik görüntü cihazları, ışık yayan diyotlar (LEDs), kapasitörler, sensörler, membranlar ve enzim elektrotlar gibi geniş kullanım alanlarına yayıldıkça, polimerin özellikleri ile ilgili gelişmeler gözlenmeye başlandı.

Polipirol, pirol monomerinin kimyasal redoks polimerizasyonu ile sentezlenebilir. Kimyasal oksidatif polimerizasyon için oksidant ve çözücü seçimi çok önemlidir. Potasyum persülfat (K₂S₂O₈), hidrojen peroksit (H₂O₂), demir (III) ve seryum (IV) tuzları en çok kullanılan oksidantlardır. DMF (dimetil formamide) ve DMSO (dimetilsülfoksit) gibi yüksek donör numaralı solventler dışında protik ve aprotik birçok solvent bu reaksiyonda kullanılabilir. Machida ve diğ. (1989) tarafından yapılan çalışmada en yüksek iletkenlik değeri, solvent olarak metanol seçildiğinde ve oksidant olarak demir (III) klorür seçildiğinde 220 S/cm olarak bulunmuştur. Polidimetilsiloksan polisiloksanlar arasında en yaygın kullanılan polimerdir. PDMS gibi iyi özelliklere sahip polimerik malzemeleri hazırlamak için silikon atomunda süstitüe edilmiş reaktif gruba sahip polisiloksanlar başlangıç bileşikler olarak kullanılır. Esnek siloksan kısım iletken polimerlerin fiziksel özelliklerini artırır. Yumuşak kontakt lensler ve suni ciltler gibi biyomedikal metaryaller, yapıştırıcılar, yüksek performanslı elastomerler ve sıvılar ile yüzey modifikasyonları uygulamalarında yaygın olarak kullanılır.

Bu çalışmanın amacı, büyük tanecik boyutları ve birçok çözücüde çözünememesinden dolayı işlenemeyen polipirolün kopolimerini yaparak daha küçük tanecik boyutunda, işlenebilir ve çözünebilir bir polimer elde etmektir. Bu gaye ile, tiyenil sonlu Poli (dimetilsiloksan) ile polipirol'ün demir (III) klorür varlığında kopolimerizasyonu incelenmiştir. Mono hidroksi poli (dimetilsiloksan) 2-tiyofenkarbonil klorür ile reaksiyona girerek tiyenil sonlu bir makromonomer haline gelmiştir. Tiyenil grubunun amacı ileride yapılacak blok kopolimer yapısında iletken polipirol kısmı ve iletken olmayan poli (dimetilsiloksan) kısmı arası köprü görevi görmek ve malzemenin kimyasal yükseltgenme potansiyelini arttırarak demir (III) klorür oksidantı için uygun hale getirmektir. 24 saat süren reaksiyon sonucu tiyenil uçlu Poli (dimetilsiloksan) (PDMS-ThC) elde edilmiş ve reaksiyonun başarıyla sonuçlandığı FTIR sonuçlarıyla kanıtlanmıştır.

Tiyenil sonlu poli (dimetilsiloksan) ile pirol monomerinin kopolimerizasyonu demir (III) klorür varlığında, oda sıcaklığında gerçekleşmiştir. Reaksiyon ortamı olarak saf THF kullanıldı. Elde edilen ürünler FTIR spektroskopik yöntemi ile karakterize edildi ve SEM görüntüleri ile morfolojik olarak incelendi.

Yapılan deney sonuçlarına göre tiyenilleme reaksiyonunun FTIR verilerine göre başarıyla gerçekleştirildiği ve tiyenil uçlu Poli(dimetilsiloksan) grubunun etkisiyle polipirol ortalama tanecik boyutlarında azalma olduğu gözlemlendi. Kopolimerizasyon işlemleri sırasında mol oranları optimum hesaplanarak da beklenen iletkenlik kaybı minimum düzeyde tutuldu, böylece işlenebilir ve yüksek iletkenlikte bir polipirol kopolimeri elde edildi.



COPOLYMERIZATION OF PYRROLE AND THIENYL END CAPPED POLY(DIMETHYLSILOXANE) BY IRON (III) CHLORIDE

SUMMARY

Conductive polymers have attracted interest in the field of science and technology because of their main advantages such as electrical conductivity almost as good as metals, similar electronic and optical properties, corrosion resistance and easy handling. But over the years, the difficulties of being processed have caused difficulties in implementation and hindered their commercialization. Thus, new studies in the field of conducting polymers have concentrated on the design and synthesis of new copolymers by modifying them to obtain a processable material at the same time without losing the electrical properties of the conjugated polymers.

Polypyrrole is by far the most extensively studied conducting polymer, since monomer pyrrole is easily oxidized, water soluble, commercially available, and possesses environmental stability, good redox properties, and high electrical conductivity, and is promising for application in batteries, supercapacitors, electrochemical (bio)sensors, conductive textiles and fabrics, mechanical actuators, electromagnetic interference shielding, antistatic coating, and drug delivery systems.

Polypyrrole is also a useful conductive polymer with good conductivity and corrosion resistance. As the polypyrrole spreads to a wide range of uses such as secondary batteries, electrochromic display devices, light emitting diodes (LEDs), capacitors, sensors, membranes and enzyme electrodes, improvements have been observed in the properties of this polymer.

Studies of the thesis mainly contains synthesis of various of pyrrolebased polymers in order to improve electrical conductivity, yield and processability of polypyrrole. Polymers were synthesized via chemical oxidative polymerization and electrochemical polymerization methods leading to products as powders and films, respectively.

There are few reports about PPy block copolymers. Generally, two different methods have been employed to produce block copolymers. In the first method, nonconductive block containing pyrrole or thiophene chain ends is produced and oxidatively copolymerised with Py by an oxidant such as Fe^{3+} . This method consists of a number of steps (Luebben et al., 2007). In the second method, nonconductive blocks contain ketonic resin containing methyl groups or polydimethylsiloxane (PDMS) containing either methylol group or amine group chain ends. These compounds were added into the Py and polymerised with oxidants such as Fe^{3+} or Ce^{4+} . This method is much easier and consists of one step.

The polypyrrole can be synthesized by chemical redox polymerization of the pyrrole monomer. The choice of oxidant and solvent for chemical oxidative polymerization are very important. Polymerization was performed in the presence of inorganic oxidants such as potassium persulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), hydrogen peroxide (H_2O_2), iron (III) and cerium (IV) salts are the most commonly used oxidants. The influence of synthesis parameters such as solvent, reaction temperature and time, type of oxidant, oxidant/monomer ratio and effect of a dopant on properties of the products were investigated. Optimum conditions were used for synthesis of pyrrole containing copolymers. To improve polymerization of pyrrole in non-aqueous medium,

cerium(IV) oxodic dibenzoate (CODB) and phenyl iodine(III) bis(trifluoroacetate) (PIFA) were used as organic oxidants. These oxidants provided opportunity to obtain polypyrrole in aprotic solvents such as toluene and dichloromethane. Polypyrroles with conductivities of $5\text{--}10^{-3}\text{ S.cm}^{-1}$ and $1\text{--}10^{-2}\text{ S.cm}^{-1}$ were synthesized without additional dopants in the presence of PIFA and CODB, respectively. As a result, polypyrroles with conductivities in the range of $10^{-4}\text{--}10^2\text{ S.cm}^{-1}$ were prepared with various types of oxidants. More generally, polypyrroles with high conductivities were obtained by decreasing reaction time and temperature. By the way many protic and aprotic solvents can be used in this reaction except for high donor number solvents such as DMF (dimethyl formamide) and DMSO (dimethyl sulfoxide). Machida et al. (1989) found that the highest conductivity value was 220 S / cm when methanol was selected as the solvent and iron (III) chloride was selected as the oxidant.

Polysiloxanes are materials that find many applications in a variety of industrial areas. The high flexibility and hydrophobicity, high thermal and chemical resistance, good resistance against radiation and solubility in nonpolar and/or low polarity solvents are some of their main properties. The most widely used member of this class is polydimethylsiloxanes. To prepare polymeric materials that have good properties, polysiloxanes having reactive group substituted at the silicon atom (organofunctional substituents) were used as starting compounds. The flexible siloxane moiety may also improve the physical properties of conducting polymers.

Poly (dimethylsiloxane) is the most widely used polymer among polysiloxanes. The polysiloxanes having a reactive group substituted on the silicon atom are used as starting compounds to prepare polymeric materials having good properties such as PDMS. The flexible siloxane part enhances the physical properties of the conductive polymers. Poly (dimethylsiloxane) is commonly used in biomedical materials such as soft contact lenses and artificial binders, adhesives, surface modifications with high performance elastomers and liquids.

There are several ways to prepare organofunctional polysiloxanes. Mostly, the preparation methods start from the synthesis of silicofunctional polydimethylsiloxanes containing Si-H bonds followed by the hydrosilation of unsaturated compounds. Another method is to provide cationic or anionic equilibration of cyclic siloxanes together with disiloxanes as an end-blocking agent. In addition to that, reactions of functional siloxanes with some reagents provide desired functionality. All these methods are used to prepare organofunctional polysiloxanes containing hydroxyalkyl, hydroxyaryl, carboxyl, aminoalkyl, epoxy, methacryloxyalkyl and mercaptoalkyl groups.

The aim of this study is to obtain a copolymer of polypyrrole which is processable, soluble with a smaller particle size because pyrrole is unprocessed due to its large particle size and inability to dissolve. For this purpose, the copolymerization of thienyl-terminated poly (dimethylsiloxane) and polypyrrole in the presence of iron (III) chloride has been investigated.

Mono hydroxy poly (dimethylsiloxane) was converted to a thienyl end capped macromonomer by reacting with 2-thiophenecarbonyl chloride. The purpose of the thienyl group is to bridge between in the conductive (polypyrrole part) and the non-conductive (poly (dimethylsiloxane) part) in the future block copolymer structure and to make the material suitable for iron (III) chloride oxidant by increasing the chemical oxidation potential of the material. After 24 h, according to FTIR results, the thienyl terminated poly (dimethylsiloxane) (PDMS-ThC) was obtained successfully.

Copolymerization of the thienyl terminated poly (dimethylsiloxane) with the pyrrole monomer occurred in the presence of iron (III) chloride at room temperature. Pure THF was used as the reaction medium.

Summarize this study presents synthesis of novel block copolymers of thienyl end capped poly (dimethylsiloxane) and polypyrrole via chemical oxidative polymerization by iron (III) chloride. Mono hydroxy terminated poly (dimethylsiloxane) (MH.PDMS) was reacted with 2-thiophenecarbonyl chloride (ThCCl) in order to synthesize a polymer containing thienyl end-group (PDMS-ThC). Then copolymers of PDMS-ThC and pyrrole were synthesized by chemical oxidative polymerization using iron (III) chloride as an oxidant. The synthesized block copolymers (PDMS-ThC -b-PPy) were characterized by spectroscopic analysis and morphologically by Scanning Electron Microscope (SEM).

According to the experimental results, it was observed that the thienylation reaction was successfully carried out and the polypyrrole mean particle size decreased with the effect of the thienyl-terminated poly (dimethylsiloxane) group. By optimally calculating the molar ratios during the copolymerization process, the expected loss of conductivity was kept to a minimum, so that a polypyrrole copolymer was obtained which was processable and had high conductivity.



1. GİRİŞ

Polimerlerin yakın zamana kadar düşük elektrik iletkenliğine sahip olduğuna inanılıyordu. Bu nedenle uzun yıllar boyunca başta elektrik ve elektronik endüstrisi olmak üzere birçok alanda yalıtkan malzeme olarak kullanılmışlardır. Polimerlerin de iletken karaktere sahip olabileceği ilk kez poliasetilen (PA) ile ilgili çalışmalarla anlaşılmıştır. Yapılan keşifle iletken polimerlere olan bakış açısı değişmiş ve üzerinde durulan bir konu haline gelmiştir. İlerleyen zaman içinde yapılan çalışmalarla farklı iletken polimerlerin sentezi ve iletkenlik değerlerinin artırılması yönünde önemli gelişmeler kaydedilmiştir.

Konjuge iletken polimerler ardışık tek ve çift bağ sistemine sahiptir. Bu sistem tek başına polimerin iletken olması için yeterli olmasa da doplama ile yüklerin zincir boyunca hareket etmesine imkan sağlamaktadır. Bu nedenle konjuge π bağlarına sahip olan anilin, pirol, furan, tiyofen, inden ve azulen gibi organik maddelerden iletken polimerler sentezleme çalışmaları yapılmıştır. Genişlemiş π konjugasyonuna sahip iletken polimerler zincirlerinin kararlı olması onları çözünmez ve erimez yapmaktadır. Mekanik ve ısı işlenmedeki bu zorluk onları ticarileştirememekte ve geleneksel yalıtkan polimerler kadar sık kullanılmasını engellemektedir. Haricen doplanan iletken polimerlerde zamanla kararlılık ve iletkenliğin azaldığı da gözlenmiştir.

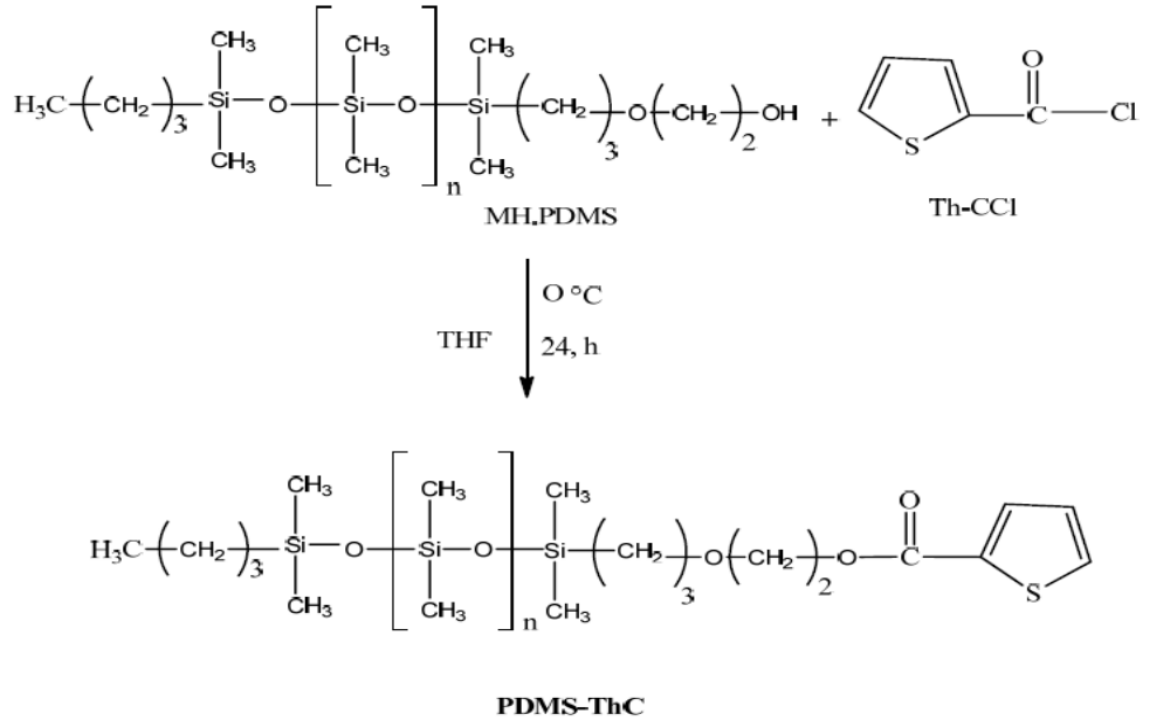
Dolayısıyla iletken polimerler alanındaki gelişmelerin çoğu, polimerin elektriksel iletkenliğinden mümkün mertebede ödün vermeden işlenebilir hale getirmek için uygun polimerlerle modifiye ederek yeni konjuge polimerler tasarlamak ve sentezlemek üzerine odaklanmıştır.

Tez çalışmasının temel hedefi; bahsi geçen konjuge iletken polimerlerden çok önemli bir yere sahip olan pirolün işlenebilirliğini arttırmak ve ürünü ticarileştirerek uygulama alanını genişletmek üzere yüksek verimde kopolimerlerini sentezlemektir. Polypyrrole (PPy) iyi elektriksel iletkenlik ve yüksek hava stabilitesi gösteren kullanışlı bir iletken polimerdir. ikincil bataryalar, elektrokromik ekran cihazları, ışık yayan diyotlar, kapasitörler, sensörler, membranlar ve enzim elektrotları gibi çeşitli

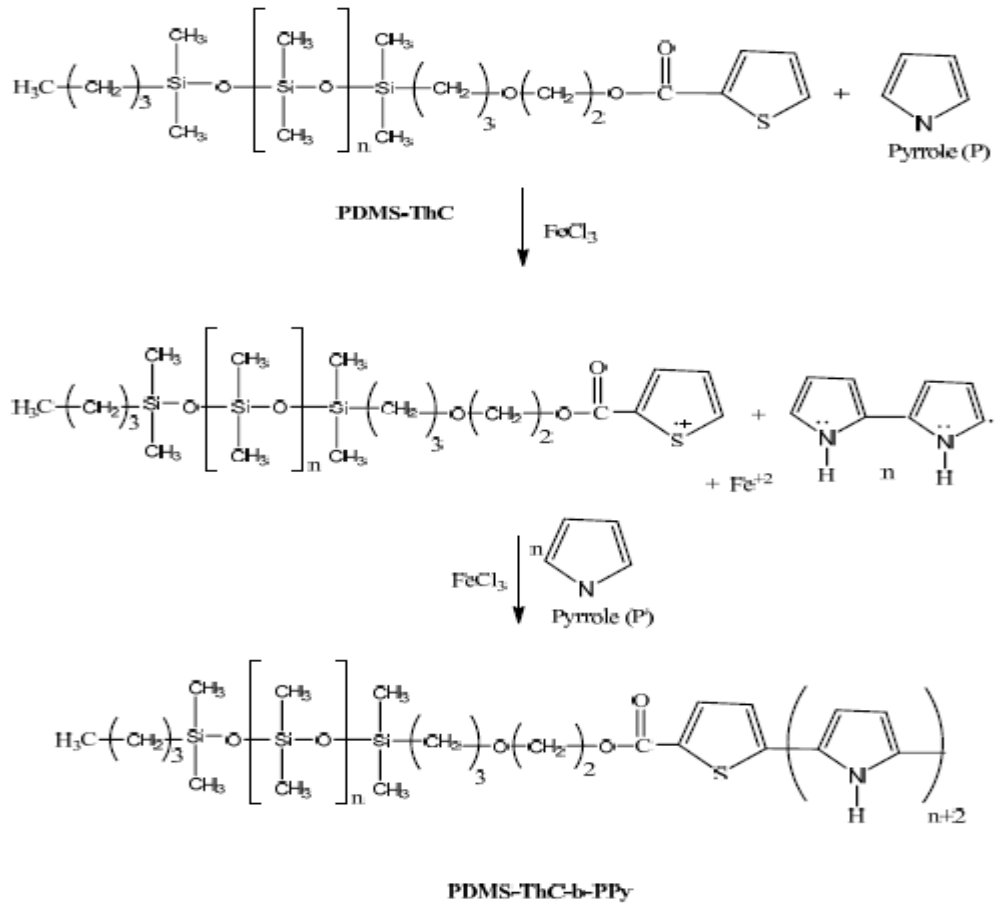
alanlarda teknolojik uygulamalarından olduğundan büyük bir öneme sahiptir. Bu sebeple iletken polimerlerin özelliklerini önemli derecede etkileyen sentez yöntem ve koşulları araştırıldı. Poli pirol sentezinde temelde iki önemli yöntem olduğu belirlendi. Bunlar elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal polimerizasyon yöntemleridir. Yapılan araştırmalar neticesinde kimyasal oksidatif polimerizasyon ile hazırlanan polipirol (PPy) için en yüksek iletkenlik (220 S / cm) değerinin ölçüldüğü saptandı. Yöntemde çözücü olarak metanol ve oksidan olarak $FeCl_3$ kullanılmıştır (Machida ve diğ., 1989). Bu sebeple pirolün kimyasal oksidatif polimerizasyon ile sentezlenmesine karar verildi. Pirolün polimerizasyonunda $K_2S_2O_8$ (Bocchi ve diğ., 1970), H_2O_2 (Myers, 1986) demir (III) ve seryum (IV) tuzları (Machida ve diğ., 1989; Walker ve diğ., 1988; Rapi ve diğ., 1988; Kizilcan ve diğ., 2003; Ozturk ve diğ., 2007; Kizilcan ve diğ., 2005) veya halojenler (Castillo-Ortega ve diğ., 1989; Kang ve diğ., 1986; Kang ve diğ., 1988) gibi çok çeşitli oksidanlar kullanılabilir. Söz konusu tez çalışmasında yine Machida ve diğ. (1989) tarafından yapılan çalışma baz alınarak oksidan olarak $FeCl_3$ seçildi.

Polipirolün işlenebilirliğini arttırmak üzere sentezlenmesi amaçlanan kopolimerin diğer parçası olarak tiyenil uçlu poli (dimetilsiloksan) tercih edildi. Poli (dimetilsiloksan) yüksek sıcaklıklardaki mükemmel dayanıklılığı, UV radyasyonu ile bozunmaması, yüzey özellikleri, iyi dielektrik nitelikleri nedeniyle her geçen gün dikkati üzerinde toplayan bir polimerdir.

Bu çalışmada, MH.PDMS, Şekil 1.1' de gösterildiği gibi tiyenil uç grubu (PDMSThC) içeren bir makromonomeri sentezlemek için 2-tiyofenkarbonil klorür ile reaksiyona sokuldu. Daha sonra PDMS-ThC ve pirol kopolimerleri, bir oksidan olarak demir (III) klorür kullanılarak kimyasal oksidatif polimerizasyon ile Şekil 1.2' deki gibi sentezlendi. Sentezlenen blok kopolimerleri (PDMS-ThC-b-PPy) spektroskopik analiz ve Scanning Elektron Mikroskobu (SEM) ile morfolojik olarak karakterize edildi.



Şekil 1.1: Poli (dimetilsiloksan)-tiyofen karbonil bileşiğinin sentezi



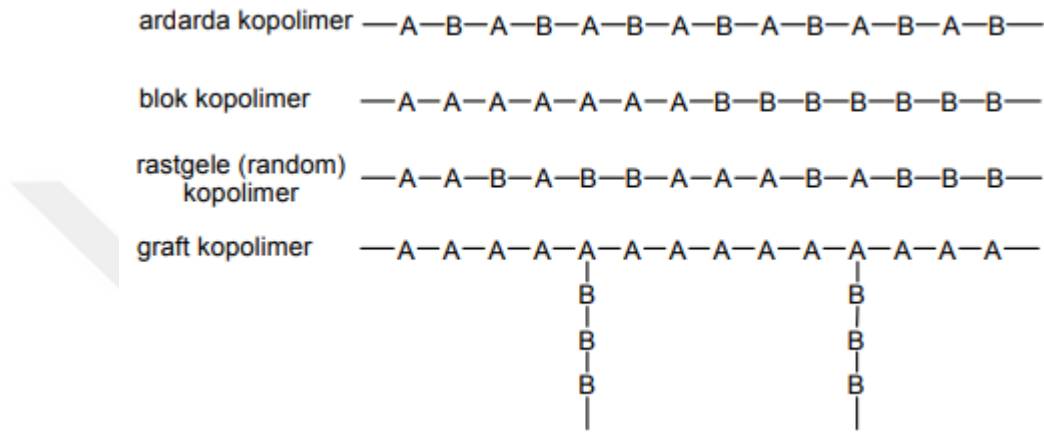
Şekil 1.2: PDMS-ThC-b-PPy kopolimerinin sentezi



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Kopolimerizasyon

Birbirinden farklı iki ya da daha fazla sayıda monomerin birleşmesine Kopolimerizasyon, oluşan yapıya ise kopolimer denir. Kopolimerler birleşme şekline göre ardışık, blok, rastgele ve blok kopolimer olmak üzere dörde ayrılır. Kopolimer türleri Şekil 2.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Kopolimer türleri (Besergil, B. Polimer Kimyası)

2.2 İletken Polimerler

İletken polimerler yüksek iletkenlikleri, kolay sentezlenebilmeleri, düşük maliyetli olmaları ve özgün elektrokimyasal redox özellikleri nedeniyle en çok incelenen alanlardan biri olmuştur. İlk konjuge polimer olan poli (sülfür nitrür) (SN)_x Greene ve diğ. (1975) tarafından keşfedilmiş ve bu keşifle süperiletkenlik kavramı açıklanmıştır. Genelde polimerler çok düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir. Fakat bazı polimerler bir elektron donorü veya alıcısı ile doplama yapılarak iletken hale getirilebilir. Bunun bir örneği olarak; Shirakawa ve diğ. (1977) poliasetilen filmlerini halojen buharı ile yükseltgeyerek iletkenlik değerini 10⁹ kat arttırmayı başarmışlardır. Doplama (doping) denilen bu yöntem ile polimerlerde mevcut en yüksek iletkenlik değerine ulaşılmıştır.

Çoğu iletken polimerler, polimer zincirleri ve karşı iyonları arasındaki güçlü iyonik etkileşimler nedeniyle, sulu ya da organik çözücülerde çözünmez ve sonuç olarak çözeltiden işlenemez. Bu nedenle bazı iletken polimerler için birkaç egzotik çözücü bulunmuştur. Örneğin sülfonik asit dopanlı polianilin m-kresol ya da

hekzafloroizopropanol çözeltilerinde çözünür. Fakat bu çözücüler toksik, pahalı ve büyük ölçekte işlenmesi zor solventlerdir (Rasmussen P. ve diğ.,1996).

İletken polimerler arasında polimerizasyon mekanizmalarında farklılıklar mevcuttur. Örneğin anilin gibi asimetrik monomerler (NH_2 grubunun para pozisyonundaki karbon, başka molekülün benzen halkasına saldırır) tüm monomerler tükenene kadar tek bir yönde büyüyebilir. Buna karşın pirol, tiyofen, furan gibi simetrik monomerler triblok ve çoklu blok kopolimerleri oluşturabilir (Luebben ve diğ., 2007).

İletken polimerler genellikle kimyasal oksidatif polimerizasyon veya elektrokimyasal polimerizasyon ile sentezlenir. Bunların haricinde fotokimyasal, enzimatik, buhar fazı, emülsiyon, plazma, metatez, piroliz, katı-hal polimerleşmesi, polimer-metal kompleks hazırlama yöntemi ve diğer bazı yöntemler de kullanılmaktadır. Kimyasal oksidatif polimerizasyon, polimerin büyük miktarda ve toz halde elde edilmesi istendiğinde kullanılır. Bu yöntemle sentezlenen polimer genellikle yüksek iletkenlikte ve oksidatif halde olur. Ayrıca üretim sonrası kovalent olarak modifikasyon imkânı sağlar. Bunun yanında ince film olarak elde edilememesi ve sentezin karmaşık olması yöntemin dezavantajlarındandır. Elektrokimyasal polimerizasyon ise katalizör gerektirmemesi, kolay sentezlenebilmesi, yeniden üretilebilmesi, kalınlık kontrolü sağlanması ve ince film halinde elde edilebilmesi sayesinde oksidatif polimerizasyona göre birçok avantaj sağlar. Bu yöntemle elde edilen polimerler boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC) uygulamaları için de elverişli olur. Dezavantajları ise üretim sonrası kovalent olarak modifikasyon zorluğu ve filmlerin elektrot yüzeyinden uzaklaştırılma zorluğudur.

2.2.1 Kimyasal oksidatif polimerizasyon

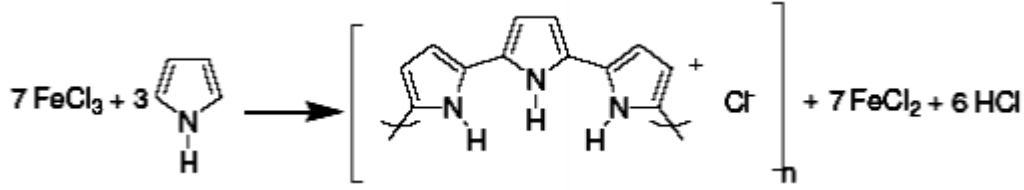
Kimyasal polimerleşme elektrot gerektirmediğinden ve yüksek miktarda ürün elde edilebildiğinden ticari olarak çok uygundur. Düşük maliyet, hız ve elektrot sınırlaması olmaması gibi bazı avantajlara sahip olsa da bu yöntemde doğasından ileri gelen bazı dezavantajlar vardır. Çünkü polimer yükseltgenmiş halinde nötral haline göre daha serttir ve yükseltgenmiş haldeki polimer zincirleri polimerizasyonun orta safhasında çökerek sorun yaratabilirler. Ayrıca bu tür polimerizasyonda güçlü yükseltgeyici ajanların kullanılmasından ötürü aşırı yükseltgenme ve düzensiz zincir istiflenmesi meydana gelebilir (Shacklette, 1982). Bütün iletken polimerler bu yöntemle sentezlenebilir. Fakat polimerin iletkenliği reaksiyondaki birçok değişkene bağlıdır.

Bunlardan bazıları yükseltgen maddenin yapısı ve miktarı, reaksiyon ortamı, sıcaklığı ve süresi, yükseltgen/monomer oranıdır. Kimyasal polimerleşmede yükseltgen olarak genellikle geçiş metalleri kullanılır. İletken polimerler, yani doplanmaya bağlı olarak iletken özellik gösteren polimerler, FeCl_3 veya diğer geçiş metal klorürleri varlığında monomerin yükseltgenmesi veya 2,5-dihaloheterohalkalı bileşiklerin nikel katalizli Grignard bağlanması yöntemleri ile sentezlenir (McCullough, 1998).

Kimyasal polimerizasyon su, alkoller, glikoller, alkoksi alkoller, ketonlar, esterler, doğrusal ve siklik eterler, alkoksieterler, klorlu çözücüler, karbonatlar, nitriller, amidler, sülfoksitler, hidrokarbon ve aromatik çözücü gibi solventlerde veya bu maddeleri içeren bir solvent karışımında gerçekleştirilir. Polimerizasyon genellikle -80°C ile kullanılan çözücünün kaynama noktası arasındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Reaksiyon hidrojen peroksit; organik veya inorganik peroksitler; persülfatlar; perasitler; peroksiasitler; hipobromit; bromatlar; hipoklorit; kloratlar; perkloratlar; periyodatlar; organik veya inorganik tuzlar, demir (III), krom (IV), krom (VI), mangan (VII), mangan (V), mangan (IV), vanadyum (V), osmiyum (VIII), rutenyum (IV), cıva (II), bakır (II), kurşun (IV), molibden (VI) iyonları; oksijen, ozon, klor, brom, SO_2 , SO_3 , NO_2 gibi gazlar, formik asit gibi organik oksidanlar, oksalik asit, oksalik klorür, asetik anhidrit, trifloroasetik anhidrit ve süstitüe edilmiş veya süstitüe edilmemiş kinonlar, amonyum peroksidisülfat, permanganat veya bikromat gibi güçlü yükseltgenlerle gerçekleştirilir. Bu yükseltgenler, çözeltideki monomerleri yükseltger ve katyon radikalleri oluşur. Bu katyon radikaller, diğer monomerlerle veya dimer, trimer gibi türler ile reaksiyona girerek oligomer ya da polimer oluşturur. Bu yöntemde fazla miktarda iletken polimer sentezlenebilir. Kimyasal yükseltgenme polimerizasyonunda iki majör kısıtlama mevcuttur. Yükseltgeyicinin karşıt iyonu, polimerizasyon sonunda polimere dopant ya da kodopant olarak katılır. Bu yüzden, farklı dopantlarla iletken polimer hazırlamak zordur. Yükseltgeyicinin sınırlı sayıda olması, reaksiyon karışımında yükseltgenme gücünü kontrol etmeyi de zorlaştırır ve sentez sırasında polimer aşırı yükseltgenebilir. Hem dopantın tipi hem de katkılama seviyesi, polimerin molekül ağırlığı ve iletkenliği gibi özelliklerini etkiler (Freund ve Deore 2007).

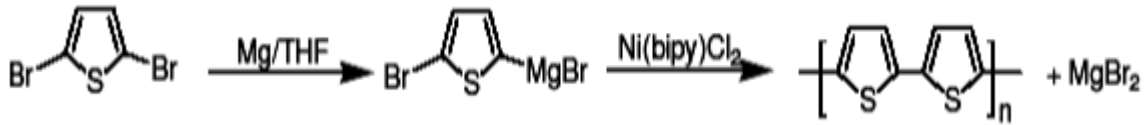
Katılma polimerizasyonu, polimerizasyon ortamında serbest radikal veya iyonların oluşturulması ile başlar ve zincir büyümesi yine bu radikal veya iyonlar üzerinden devam eder. Bu başlatıcılar ise polimerizasyon ortamındaki bir yükseltgeyici ajan

tarafından (genellikle FeCl_3) üretilir. Şekil 2.2’de pirolün, FeCl_3 ile polimerleştirilmesine ilişkin reaksiyon denklemi verilmiştir (Teasdale ve diğ., 2003).



Şekil 2.2: Pirolün FeCl_3 varlığında oksidatif kimyasal polimerizasyonu

Politiyofenin, kontrollü kimyasal sentezi, metal katalizli bağlanma 2,5-dibromotiyofen ile yapılır (Şekil 2.3). Dibromotiyofen, THF içinde Mg ile aktive edilir ve aktive edilmiş tiyofen birimleri bir metal kompleks katalizörlüğünde ($\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ gibi), 2 ya da 5 konumlarından birbirlerine katılarak, polimerizasyon gerçekleştirilir. Bu yöntemin en büyük avantajı politiyofenin kondenzasyon reaksiyonu sonunda istenmeyen 2,3’ ve 2,4’ bağlanmaları olmadan elde edilmesidir. Yamamoto ve çalışma arkadaşları tarafından, bu yöntemle sentezlenen politiyofen hem çözünürlüğü yüksek hem de kararlı bir polimerdir (Malinauskas, 2001).



Şekil 2.3. Tiyofenin metal katalizli kimyasal polimerizasyonu

2.3 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

Elektroaktivite ve iletkenlik özellikleri ile dikkat çeken iletken polimerler, geniş kullanım alanına sahiptir. İletken polimerler sadece iletkenlik özelliklerini göstermekle kalmaz aynı zamanda belirli elektronik, manyetik, ıslak, optik, mekanik ve mikrodalga emici özelliklere de sahiptir. Yarı iletkenlerin elektronik ve optik özellikleri, polimerlerin mekanik ve fiziksel özellikleri ile birleştirilebilir. Poliasetilen (PA), polianilin (PANI), polipirol (PPy), poli (p-fenilenvinilen) (PPV), poli (3,4-etilen dioksitiofen) (PEDOT), polifuran (PF), poliviniliden florür (PVDF) ve diğer politiyofen (PTh) türevleri özellikle ilgi çekicidir. Polimerler; ince film transistorlar, ışık yayan diyotlar (LED), korozyona dirençli malzemeler, elektromanyetik kaplama, sensör teknolojisi, moleküler elektronik, süperkapasitler, elektrokromik cihazlar ve

diğer uygulamalarda kullanılır. Antistatik kaplamalar, ısı üretimi (Kaynak ve Håkansson, 2005) ve elektromagnetik bariyerlerde iletkenlik özelliği, elektriksel görüntüleme, ışık yayan cihazlar (LED), eylemciler ve biyosensörler gibi uygulamalarda ise elektroaktiflik özelliği ön plana çıkmaktadır (Håkansson ve diğ., 2006). İletken polimerlerden polianilin ve polipirol şarj edilebilir pillerde katot olarak kullanılmıştır. (Güvel 2015) iletken polimerler biyosensörler başta olmak üzere, yapay doku mühendisliği, nöroproplar, kontrollü ilaç salınımı, antioksidanlar ve yapay kaslar gibi çeşitli dallarda da uygulama alanı bulmuştur (Guimard ve diğ., 2007). Denizcilik sektöründe korozyonu engelleyici kaplama olarak pH dayanımı olan iletken polimerler üzerinde de çalışılmıştır (Zarras ve diğ., 2003). İletken polimerlerden kumaş ve lif kaplama ile iletken kumaş elde etme çalışmaları da yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları; PPy (Maity ve Chatterjee, 2013), Py–Th karışımı (Das ve diğ., 2013). Ayrıca Polipirolün kompoziti sentezlenerek katalizör olarak kullanılmıştır (Tan ve diğ.,2014).

2.4 Polipirol

Pirol, Tiyenil ve Asetilen bazlı polimerler ve bunların kopolimerleri sıklıkla incelenilen poliheteroaromatik sistemlerdir. Bu polimerlerde bulunan heteroatom, doğrudan optik ve elektriksel özellikleri belirlemektedir. Poliasetilenin yüksek iletkenliğe sahip olmasına rağmen atmosferik koşullardaki kararsızlığı, 1980’lerde yerini bu koşullarda daha kararlı olan PPy ve PTh’ye bırakmıştır (Skotheim 1998).

Polipirol, pirol siyahı olarak da adlandırılan ve çok yaygın çalışılan polimerlerden biridir. Yüksek iletkenliğe sahip olması, sentez kolaylığı, stabilitesi ve mekanik özellikleri polipirolü bugüne kadar çalışılan polimerler arasında spesifik hale getirmiştir (Vernitskaya ve diğ., 1997). Polipirol ile ilgili edinilen ilk bilgi asit içeren pirol/H₂O₂ çözeltisinden çözünmeyen bir siyah katı olarak elde edilmesidir (Angeli, 1916). 1968’ de Dall’Olio ve diğ. tarafından pirolün elektrokimyasal sentezi sulu H₂SO₄ çözeltisinde siyah bir iletken film olarak gerçekleştirilmiş ve pirolün yarı iletken özelliği vurgulanmıştır (Jen ve diğ., 1986). Elektrokimyasal olarak elde edilen polipirol filmlerinin niteliği ve fiziksel özellikleri; tabakalaşma şartlarına, metale, kullanılan elektrota, çözücüye ve elektrolite bağlıdır. Yüksek oranda elektriksel iletkenlik gösteren iletken polimerler düşük mekanik dirence sahip olup kırılğandırılar. Bunun için esnek polimer filmlerinin sentezine önem verilmelidir. Film oluşumu ile elde edilen filmin fiziksel ve elektriksel özellikleri sıcaklık, monomer konsantrasyonu,

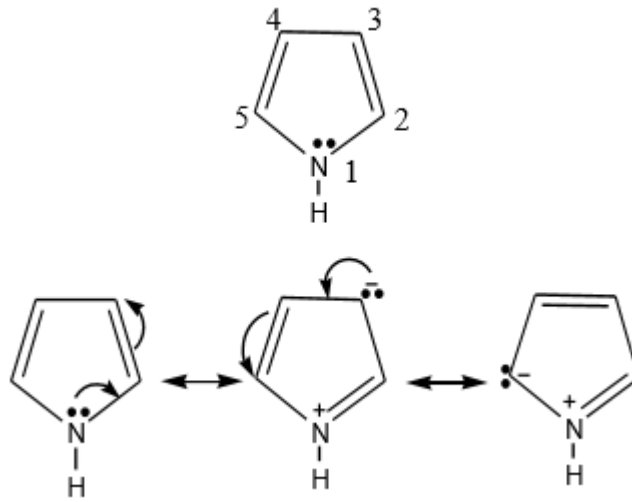
potansiyel ya da akım yoğunluğu, çözücü ve destek elektroliti gibi parametrelere bağlıdır (Wang ve ark., 2001). PPy, dopanta bağlı olarak çözünürlük ve biyoyuumluluk özelliği gösterebilmektedir (Chang ve diğ., 2010). Polipirol yüksek iletkenliği haricinde redoks aktivitesi, iyon değiştirme ve iyon seçicilik kapasitesi, elektrokromik özelliği, güçlü absorplama yeteneği, katalitik etkisi, korozyonu önleme özelliği ve oda sıcaklığında iletkenliği 10^{-4} – 10^{-2} S.cm⁻¹ olan nanotelleri oluşturma eğilimi gibi önemli özelliklere de sahiptir (Khumenko ve diğ., 2005; Krivan ve diğ., 2005). Bu özellikler pirolün sentez metoduna, reaksiyon ortamına ve dopant cinsine bağlıdır. PPy, ham hali ile taşınabilir telekomünikasyon cihazlarında elektromagnetik bariyer olarak, dispersiyonları ise organik elektroniklerin plastik devrelerinde kullanılmaktadır (Pomposo ve diğ., 2006).

Polipiroller; elektronik ve elektrokromik cihazlar (Mattan ve diğ., 1988; Talaie ve diğ., 2000), biosensorler, iletim amaçlı kablolar, antielektrostatik kaplamalar, katı elektrolitik kapasitörler, elektrokromik sensörler (Krings ve diğ., 1993; Adeloju ve diğ., 1993), polimerik esaslı bataryalar, kromatografide sabit fazlar (Ge ve diğ., 1991), hafif piller (Mermilliod ve diğ., 1986) ve paketlenme amaçlı alanlarda kullanılmaktadır. Polipirol yüzeyde kuvvetlice tutunması özelliğinden ötürü metal blokları birbirine yapıştırma amaçlı olarak da uygulamada yer almaktadır. Polipirolün korozyonun önlenmesi amacıyla kullanılabilmesi halinde; demir esaslı malzemelerin korozyonu üzerinde inhibitör etkisine sahip olması, hiçbir çözücüde çözünemediğinden birçok kimyasal etkiye karşı kararlı olması ve yüksek iletkenliğinden dolayı koruyuculuğu arttırıcı bir başka tabakanın elektrokimyasal yolla kaplanmasına olanak sağlaması gibi avantajlarının olacağı öngörülmektedir. Ancak, yüzeyde oluşan film kolayca su tuttuğu için yüzeyden ayrılmakta ve koruyuculuğunun uzun süreli olmadığı bilinmektedir (Wang ve ark., 2001).

Polipirol filmler pirolün kimyasal (yükseltgen kullanarak) ya da elektrokimyasal oksidasyonu (anodik akım uygulayarak) ile kolaylıkla sentezlenebilmektedirler (Freund ve Deore 2007). Fotokimyasal olarak başlatılan ve enzim ile katalizörlü polimerizasyon yolları da mevcuttur fakat fazla uygulanmamaktadır. Farklı yöntemlerle sentezlenen polipirol farklı formlara sahip olduğundan farklı kimyasal ve elektriksel özellikler gösterir. Bu nedenle uygulamada kullanılacak olan forma göre uygun sentez yöntemi tercih edilmelidir. Polipirol elektrokimyasal polimerizasyon ile

film olarak, kimyasal polimerizasyon ile genellikle toz halde ve enzimatik polimerizasyon sonucunda ise sulu dispersiyonlar formunda sentezlenmektedir ().

Pirol ve türevleri halkada yüksek elektron yoğunluğuna sahip heterosiklik bileşiklerdir. Dolayısıyla bu bileşikler elektrofilik katılma ve yer değiştirme reaksiyonlarına karşı son derece aktif iken nükleofilik reaksiyonlara karşı daha az aktiftirler. Azot üzerindeki elektronlar halkaya verilir ve halkanın elektrofile karşı aktifliği artar. Pirol genellikle elektrofilik süstitüsyon reaksiyonunu, 2 veya 5 pozisyonundan gerçekleştirir. Pirol monomerinin yapısı ve rezonans formları Şekil 2.4' te verilmiştir.

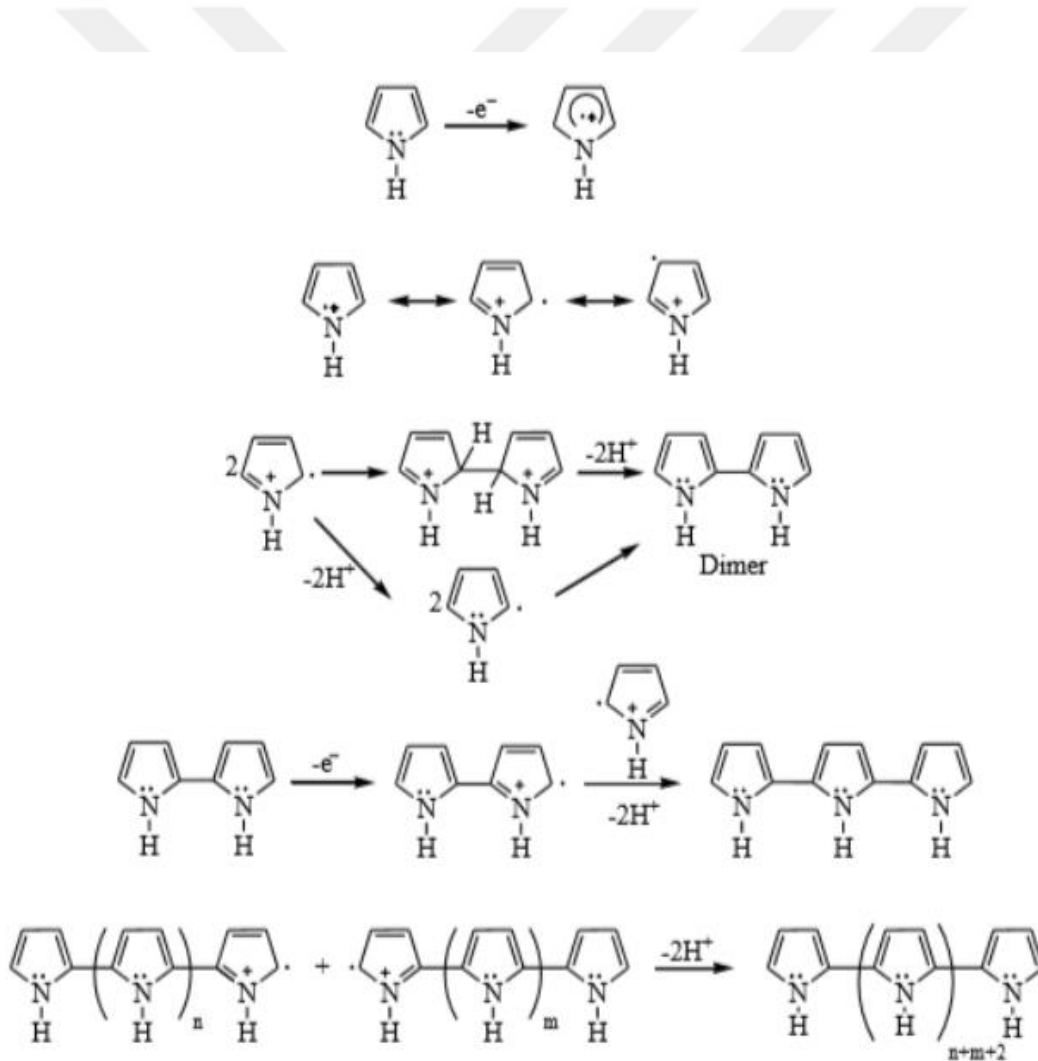


Şekil 2.4: Pirol ve rezonans formlarının yapısı

Kimyasal polimerizasyonda yükseltgen olarak genellikle $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{3+} ve Mn^{7+} gibi geçiş metallerini içeren tuzlar kullanılmaktadır (Wang ve ark. 2001). Yükseltgen olarak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kullanıldığında anyonik katkı maddelerinin ilavesi ile oluşan polimer miktarında çok az bir artış gözlenirken buna karşılık iletkenliği büyük ölçüde azalmaktadır. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, sodyum dodesilbensensülfonat ve sodyum alkilsülfonat gibi anyonik katkı maddelerini içeren sulu çözeltinin kullanıldığı polimerizasyonda elde edilen polipirolün, hem miktarının hem de iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir (Kudoh 1996). Ayrıca polimerizasyon işleminde kullanılan solvent de polimerin iletkenliğini büyük ölçüde etkiler. Aynı polimerizasyon koşullarında çözücü olarak dimetilformamit ve aseton kullanıldığında çok düşük iletkenliğe sahip polipirol elde edilirken; benzen, tetrahidrofuran, kloroform ve asetonitrilde iletkenliğin 20 S/cm den küçük, su, metanol, etanol, pentanolde ise 90

S/cm den büyük olduğu görülmüştür (Chandrasekhar 1999). Kimyasal polimerizasyonda yükseltgen olarak Fe^{3+} kullanılırsa toz halde polipirol elde edilir. Erimez ve çözünmez olduğu için kimyasal yöntemlerle elde edilen toz halindeki polipirolün işlenmesi mümkün değildir, ancak presleme gibi yöntemlerle belli şekillere sokulabilir.

Pirolün yükseltgenmesi ile başlayan polimerleşme mekanizması Şekil 2.5’ te yer almaktadır. Pirolen bir elektron koparılması ile bir radikal katyon oluşmakta ve ikinci bir radikal katyon ile eşleşmesi sonucunda 2,2-bipirol yapısı meydana gelmektedir. Bu şekilde ilerleyen mekanizma ile uzun polimer zincirleri oluşmaktadır (Reinisch ve diğ., 1979; Planche ve diğ., 1994).

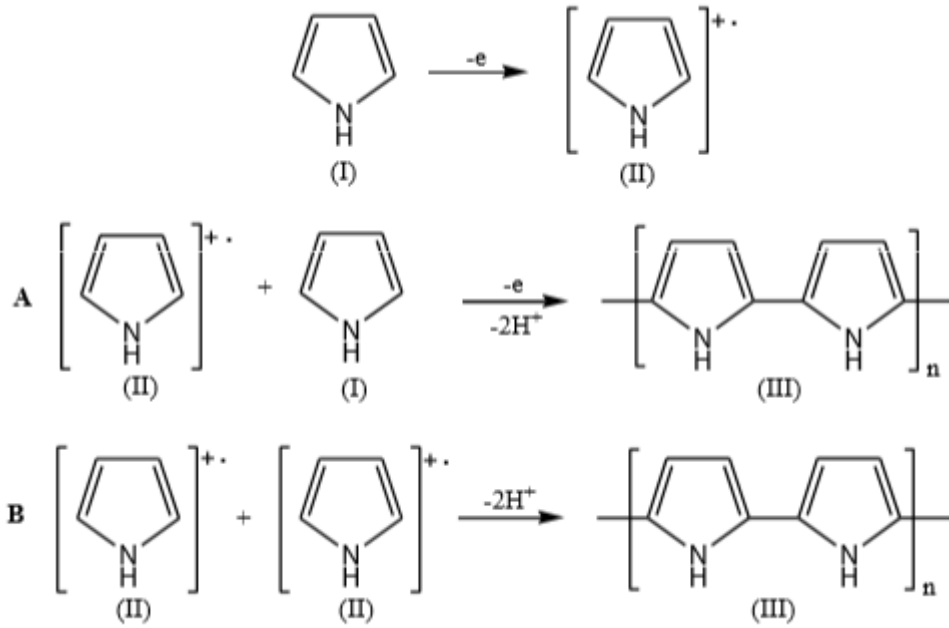


Şekil 2.5: Pirolün kimyasal polimerizasyonu

Kimyasal polimerleşme ticari ölçekte PPy üretmek için çok elverişli bir metottur. Ayrıca istenen boyutta PPy tanecikleri elde etmek için de biyokimyasal ve kimyasal yöntemler tercih edilmektedir. Bu yöntemler, polipirolün tane boyutunu nanometre–mikrometre aralığında kontrol etme kolaylığı sağlamaktadır (Pomposo ve diğ., 2006). Kimyasal olarak sentezlenen polipirol nano-kompozitleri, afinite kromatografisi çalışmalarında kullanılmaktadır (Ramanavicius ve ark. 2006). Buna karşılık kimyasal polimerizasyon, polipirolün herhangi bir yüzey üzerinde oluşturulması için elverişli bir yöntem değildir. Ayrıca polipirol yaygın olarak kullanılan çözücülerde neredeyse hiç çözünmez. Bu nedenle polipirol çözünürlüğünü artıran uygun reaktifler ile katkılanır. Çözünmüş polipirolün çözeltiden alınması polimerin kolloidal partikül formunda olması durumunda mümkündür. Fakat elektrokimyasal polimerizasyonla elektrot yüzeyinde oluşan filmlerin aksine kimyasal polimerizasyon ile elde edilen polipirolün yüzeydeki tutunmasının zayıf olması, polipirol esaslı sensörlerin tasarımı için bu yöntemin kullanımını sınırlandırmaktadır. Kimyasal polimerizasyonun bu dezavantajları sebebiyle elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi tercih edilebilir (Ramanavicius ve ark. 2006). Ayrıca elektrokimyasal metotlar iletkenliği daha iyi polipirolerin sentezi ve elektronik cihazların yapımında istenilen bölgede polipirol sentezine imkân tanıdığı için tercih edilmektedir (Naarman, 1987; 1990).

Elektrokimyasal polimerizasyon; bir elektrot yüzeyinde yürüyen reaksiyonlarda oluşan ürünlerin başlattığı polimerizasyon olarak ifade edilir. Bu yöntemde zincir büyümesi elektrot tarafından katalitik olarak başlatılır. Kullanılan başlatıcı polimerizasyon ortamındaki monomerin veya elektroliz çözeltisinin indirgenmiş ya da yükseltgenmiş hali olabilir. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu, ilk kez Diaz ve arkadaşları tarafından 1979’ da gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada H_2SO_4 ortamında platin (Pt) elektrot yüzeyinde pirolün anodik yükseltgenmesi ile polipirol elde edilmiştir. Tetraamonyumtetrafloroborat destek elektroliti içeren %1’ lik sulu çözeltisinde pirolün anodik yükseltgenmesi sonucu elde edilen bu polipirol filmi için 10 – 100 S/cm arasında değişkenlik gösteren iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Bu alandaki araştırmalarda genellikle asetonitril, propilen karbonat vb. gibi aprotik organik çözücüler kullanılmıştır. Bunun yanında pirolün protik ortamlardaki elektrokimyasal polimerizasyonu da bilinmektedir (Takakubo 1987). Genies ve arkadaşlarının (Genies ve ark. 1983; Imanishi ve ark. 1988) önerdiği polimerizasyon mekanizmasına göre, pirol monomeri (I) bir elektron vererek katyon radikali (II)

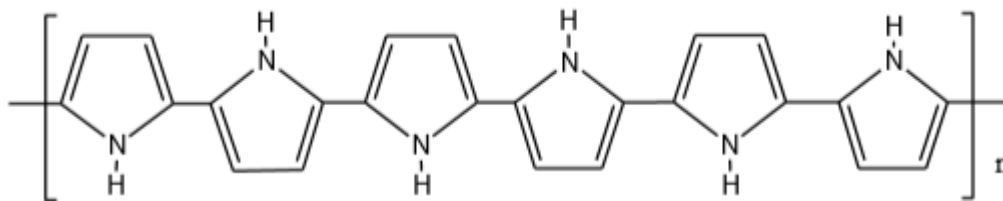
yükseltgenmektedir. Daha sonra, elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu (A) veya radikal birleşme (coupling) reaksiyonu ile (B) meydana gelen yapıdan iki protonun eliminasyonu sonucu bir dimer (III) oluşmaktadır. Aromatik dimer ve daha büyük molekül ağırlığına sahip oligomerler, aynı reaksiyon mekanizması gereğince polimeri oluşturmaktadır. Her iki polimerizasyon mekanizması da radikal kation ara ürünü üzerinden gerçekleşmektedir. Genies ve arkadaşları tarafından pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ile PPy oluşumu için önerilen bu mekanizma Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması

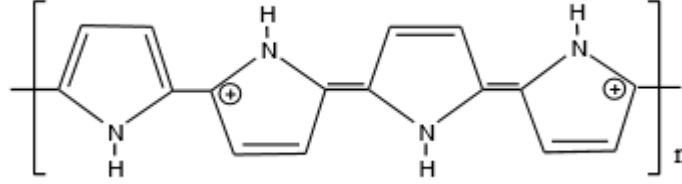
A) elektrofilik aromatik sübstitüsyon ve B) radikal birleşmesi (Özcan, 2008)

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu meydana gelen nötral polimerin yapısı Şekil 2.7' de gösterilmiştir (Mizoguchi ve ark. 1997).



Şekil 2.7: Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı

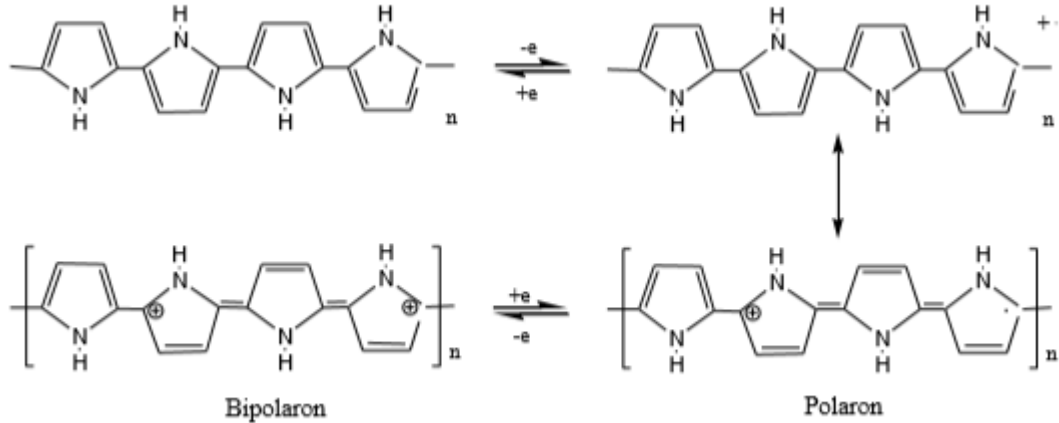
PPy filmi nötral halde yalıtkandır. Ancak filmin yükseltgendikten sonra ortaya çıkan yapısı yüksek iletkenlik gösterir (Czerwinski ve ark. 1987). Polipirolün elektronik olarak iletken hali Şekil 2.8’ de verilmiştir (Samuelson ve Druy, 1986).



Şekil 2.8. Polipirolün yükseltgenmiş yapısı (bipolaron)

Pirol monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu elektrot yüzeyini kaplayan polipirol, uygulanan gerilime bağlı olarak bir elektron kaybederek katyon radikali yapısına (polaron) dönüşür. Polaron yapısındaki polimer filminin bir elektron daha kaybetmesi sonucunda di-kasyonik yapı (bipolaron) meydana gelir (Johnson ve Kriz, 1997). Polipirolün redoks mekanizması Şekil 2.9’ da gösterilmiştir.

Polipirolün redoks reaksiyonu esnasında filmde renk değişimi (elektrokromik özellik) gözlenmektedir. Polimer indirgenmiş durumda açık kahverengi/sarı renkte iken yükseltgenmiş konumda siyah kadifemsi bir görünüme sahip olmaktadır (Aydın, 2002).



Şekil 2.9: Polipirolün yükseltgenme- indirgenme mekanizması

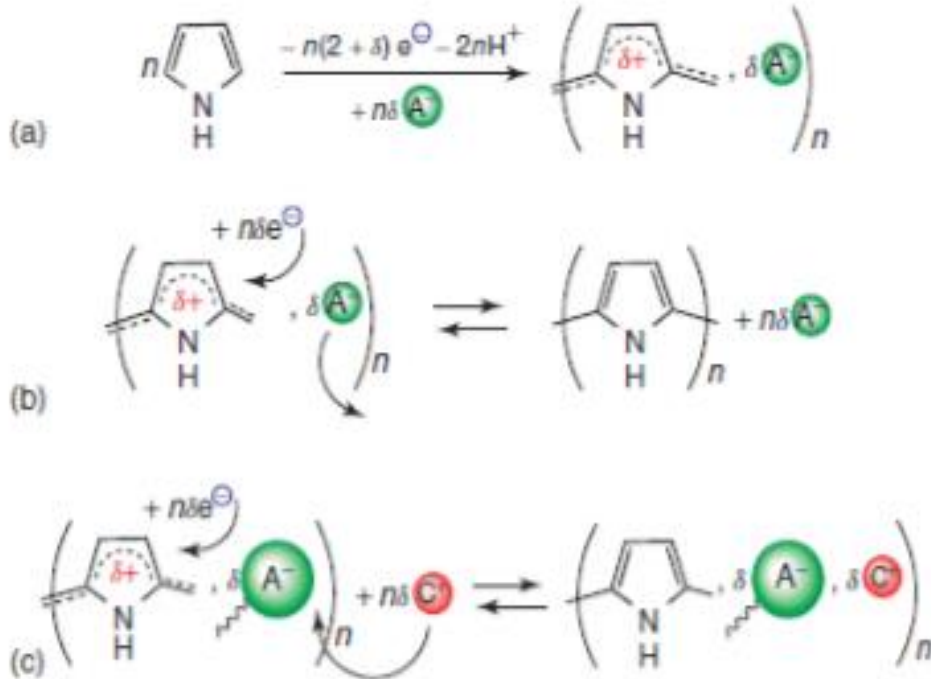
Labarotuvarda koşullarında polipirol filmler basit bir elektroliz hücresi ve platin levha elektrotlarla küçük boyutlarda elde edilebilir. Asetonitril gibi bir organik çözücüye 1,0 M pirol ve 0,1 M destek elektrolit (örneğin tetrabutil amonyum tetraflorborat) dopant olarak konur ve 1,0 V potansiyelde platin levha elektrot kullanılarak elektroliz elde

edilir. İletken karakteri sebebiyle elektrot yüzeyinde oluşan polipirol film, pirolün ileri polimerizasyonunu sınırlamaz. Elektroliz zamanı değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilebilir.

Pirol, yukarıda verilen sentez koşullarında yükseltgenerek anotta radikal katyon verir. Radikal katyonlar birleşerek aşağıda gösterildiği gibi her üç pirol kalıntısına karşı bir dopant anyonunun bulunduğu iletken polipirole dönüşürler. Dopant anyon türü, kullanılan destek elektrolite bağlıdır. Sülfürik asit gibi asitlerin sulu çözeltilerinden de elektrokimyasal yöntemle polipirol sentezlenebilir. Polipirolün iletkenliği 100 S/cm düzeyindedir ve değişik formlarda ticari polipirol üretimi yapılmaktadır (Saçak, 2002).

Elektrokimyasal sentez genellikle Polipirol için -0.2 V ile 1.2 V aralığındaki potansiyodinamik yöntemle gerçekleştirilir. Preparatın sentezi ve yönteminin deneysel parametreleri homopolimerleri ve kopolimerleri etkiler (Demir, 2007).

Polipirol mekanik ve kimyasal dayanımı, esnekliği ve yüksek iletkenliğinin yanı sıra, su ve asetonitril ortamında pek çok dopant anyonu varlığında hazırlanma imkânını bulundurmaktadır. Şekil 2.10’ da pirolün dopant varlığında, elektrokimyasal polimerleşme mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 2.10: Dopant varlığında polipirolün elektrokimyasal sentezi (Bidan, 2010)

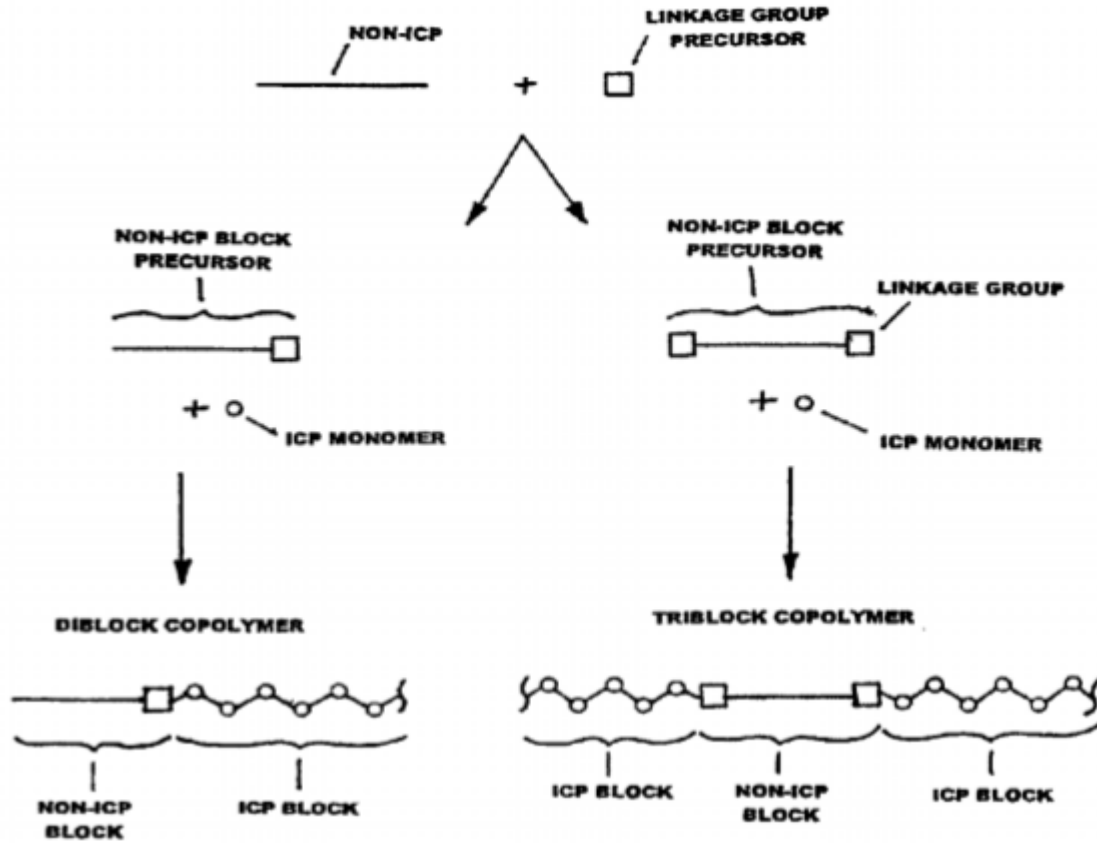
Polipirolün zayıf çözünme özelliğinden dolayı, filmlerini hazırlamak meşakkatlidir. Sadece belirli dopantlar ile çözünürlüğü artırılmış Polipiroller, daha kolloit aşamasında iken (henüz çökmeden) çözücü uzaklaştırılarak yüzeyler kaplanabilmektedir. Ancak yüzeye tutunma zayıf olduğundan, PPy sensörlerinin hazırlanmasında elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen filmler tercih edilmektedir. Elektrokimyasal yöntem ile PPy filmleri, elektrot yüzeyinde kolaylıkla oluşturulmaktadır. Uygun potansiyel ve akım uygulanarak istenen kalınlık ve yüzey özelliğine sahip PPy filmleri hazırlamak mümkündür. Bu nedenle elektrokimyasal yöntem çeşitli elektrokimyasal ve biyolojik sensörün geliştirilmesi için uygundur (Ramanavicius ve diğ., 2006). Ancak dahili dijital elektrotlara uygulanması güçtür (Ma ve diğ., 2006).

Sonuç olarak elektrokimyasal yöntem ile hazırlanan polipirollerin iletkenlik değerleri ($> 200 \text{ S.cm}^{-1}$), kimyasal olarak hazırlanan polipirollerin elektriksel iletkenlik değerlerinden ($< 50 \text{ S.cm}^{-1}$), genellikle daha yüksektir (Pomposo ve diğ., 2006).

2.5 İletken Blok Kopolimerler

Mekanik, fiziksel özelliği iyi ve işlenebilir iletken polimerlere duyulan ihtiyaç hızla artmaktadır. Heteroaromatik yapıya sahip bir polimerin blok kopolimeri bu alandaki ihtiyaca bir karşılık olabilir. Kopolimerin kimyasal olarak farklı blokları, uygun bir bağlantı grubu vasıtasıyla birbiri ardına kovalent olarak bağlanır. Poli (heteroatomik) blok, nötr veya oksitlenmiş formda olabilir ve oksitlenmiş formda, yükü dengelemek için organik veya inorganik karşı-anyonlarla birleşir. Poliheteroatomik polimer aslen iletken bir yapıdadır (ICP) ve oksitlenmiş formdayken elektriksel iletkenlik gösterir. ICP bloğu ya da blokları katkılı formda iken (dopant ilaveli) blok kopolimer de elektriksel iletkenlik gösterir. İletken kopolimerlerin iletkenlik aralığı genellikle $10^{-3} - 10^6 \text{ S/cm}$ dir. Elde edilen kopolimerler çoğunlukla suda, organik bir solventte ya da bunların bir karışımında çözünebilir veya dağılıbilir. Ayrıca iletken polimer zincirleri uzun π kongugasyonları sayesinde rijid çubuklar gibi davranır, zayıf eskenliğe sahiptir ve bu nedenle akmaz ya da erimez. Polimer zincirleri ve karşı iyonlar arasındaki güçlü iyonik etkileşimler sebebiyle çoğu sulu ya da organik çözücüde çözünemez. Bu sebeple de çözeltide proses edilemez. Proses edilmesindeki bu güçlük iletken polimerlerin ticari kullanımına büyük engel teşkil etmektedir. Engeli ortadan kaldırmak için iletken olmayan blok, bir uçta veya her iki uçta, heteroaromatik

monomeri polimerize etmek için oksidasyona uğrayan bir bağlantı grubu ile modifiye edilir. Bağlantı grupları arasında alifatik asit, aromatik amino grupları, fenoller, sübstitüe edilmiş tiofenler, furan türleri ve bunların türevleri, karbonil bileşikler, tiyoller ve oksidasyona uğrayan diğer türler bulunur (Luebben ve diğ., 2007). Şekil 2.11’ de iletken olmayan bir bağlantı grubu ile modifikasyonu yapılan blok kopolimer türleri gösterilmiştir.



Şekil 2.11: İletken olmayan bir bağlantı grubuyla modifiye edilmiş blok kopolimer türleri (AB ya da ABA) (Luebben ve diğ., 2007)

Şekil 2.11’ de görülebileceği gibi, bağlantı grubu, sentezin ilk aşamasında, tercihen bir kovalent bağ yoluyla iletken olmayan polimere bağlanır. İletken olmayan blok ve bağlantı grubu arasındaki kovalent bağ, bir ester, tioester, amit, eter, karbon-karbon, anhidrit, üretan veya tiyoüre bağı olabilir. Modifiye edilmiş iletken olmayan blok (bir veya daha fazla terminal bağlantı grubuyla) daha sonra bir veya daha fazla heteroaromatik monomerle (sentezin ikinci aşaması) kopolimerize edilir. Kopolimerizasyon, monomerlerin kimyasal veya elektrokimyasal oksidasyonu ile gerçekleşir. Kimyasal polimerizasyon için, hidrojen peroksitler, persülfatlar, peroksiasitler, bromatlar, kloratlar, demir (III), krom (IV), manganez (VII), kurşun

(IV), cıva (II), bakır (II) organik veya inorganik tuzları, oksijen, ozon, klor, brom, SO₂, SO₃, NO₂ gibi oksitleyicilerden bir veya daha fazlasını içeren bir oksitleyici ajan varlığında gerçekleştirilebilir. Polimerizasyon reaksiyonu, su, alkoller, ketonlar, esterler, eterler, amidler, hidrokarbonlar ve aromatik çözücüler gibi bir çözücüde ya da bu çözücülerin bir karışımı içinde gerçekleştirilir (Ülkü, 2015).

2.6 Polidimetilsiloksan

İskeletinde karbon (C) yerine ardışık olarak dizilmiş silisyum (Si) ve oksijen (O) atomları bulunan polimerlere polisiloksan (silikon) denir. Polisiloksan moleküllerinin genelinde silisyum atomlarına bağlı metil ya da fenil grupları bulunur. İlk olarak 1930' lar ve 1940' larda geliştirilen polisiloksanlar çok büyük bir ticari ihtiyacı karşılamaktadır (Semlyen ve diğ., 1991; Rochow, 1987).

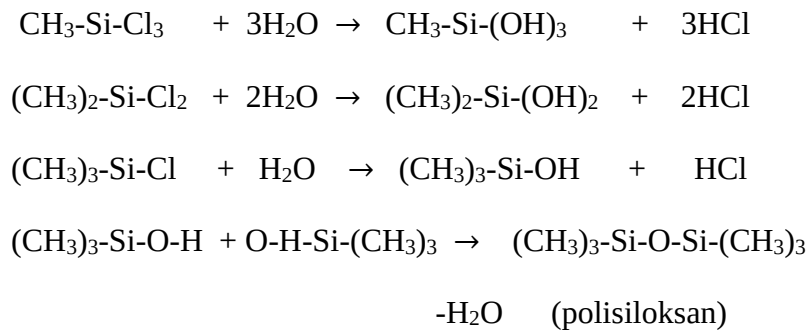
Polisiloksan uzun Si-O bağları (1.64 Å) Si-O bağı 1.54 Å bir C-C bağı ile karşılaştırıldığında) içerir ve tüm iskelet atomlarında (oksijen) substituent yoksundur. Bu özelliği polisiloksanlara termal kararlılık kazandırır. Oksijendeki geniş bağ açısı (Si-O-Si 143 ° açısı C-C-C 109 ° ile karşılaştırıldığında) benzersiz bir dinamik esneklik kazandırır ve bu nedenle bu malzemeler çok düşük sıcaklıklarda elastikiyeti korur (polidimetilsiloksan için T_g = -123 ° C). Ayrıca güçlü Si-O bağları (bağ enerjileri: Si-O yaklaşık 450 ve C-C yaklaşık 348 kJ / mol) polisiloksanlara oksidatif, termo-oksidatif ve UV radyasyon stabilitesi kazandırır (Matyjaszewski ve diğ., 2007). Son derece kararlı maddelerdir ve su, ısı ve yükseltgenlerin etkisiyle de bozunmazlar.

Polisiloksanlar yüksek sıcaklıklardaki mükemmel dayanıklılıkları, UV radyasyonu ile bozunmamaları, yüzey özellikleri, iyi dielektrik nitelikleri nedeniyle her geçen gün artan bir şekilde organik kaynaklı polimerlerin yerini almaktadır. Özellikle Poli(dimetilsiloksan) polimeri çok iyi yalıtıcıdır. Dielektrik özellikleri substituentler ile değiştirilebilir. Eğer yapıya geniş yan grup içeren bir hidrokarbon (n-oktil gibi) yerleştirilirse, direnç ve dielektrik sabiti hidrokarbon akışkanlarıne yakın değerler gösterir. Yapıya çok sayıda polar grup takıldığında ise, dielektrik sabitleri hidrokarbonlarınekinden tam 8 kat daha büyük olur. Polisiloksanlar ısı bozunma veya yanmadan sonra elektriksel yalıtım özelliklerini kaybetmeyen yegâne polimerlerdir (Patel ve diğ., 20005).

Çok iyi elektrik yalıtkanı olmalarının yanı sıra hidrolik sıvılarda ve emülsiyon kırıcı maddelerde, ayrıca tekstil ve kâğıt gibi çeşitli malzemelerinin su geçirgenliğini azaltmakta kullanılır. Polisiloksan kauçuklar da elektriksel yalıtkanlık, kimyasal dayanıklılık ve geniş bir sıcaklık aralığında esnekliğini korumak gibi özellikleri olduğundan önem arz etmektedir. Bunlar en çok koruyucu kılıflarda, yalıtkan verniklerde, yemek kaplarında ve termoslarda kullanılır. Polisiloksanlar genellikle sıvı, reçine veya elastomer şeklinde üretilir.

Polisiloksanların istisnai özellikleri, silikon ve oksijen atomlarının inorganik yapısının doğal bir sonucudur. Bu nedenle yumuşak kontakt lensler ve suni ciltler gibi biyomedikal metaryaller, yapıştırıcılar, yüksek performanslı elastomerler ve sıvılar ile yüzey modifikasyonları uygulamalarında yaygın olarak kullanılır (Mark ve diğ., 1992; Arkles, 1983; Xang ve diğ., 2006)

Polidimetilsiloksan polisiloksanlar arasında en yaygın kullanılan polimerdir. PDMS gibi iyi özelliklere sahip polimerik malzemeleri hazırlamak için silikon atomunda süstitüe edilmiş reaktif gruba sahip polisiloksanlar başlangıç bileşikleri olarak kullanılır. Esnek siloksan kısım ileten polimerlerin fiziksel özelliklerini artırır. Organofonksiyonel polisiloksanların birkaç hazırlanış yöntemi vardır (Yilgör ve diğ., 1988). Çoğunlukla, hazırlama yöntemleri, Si-H bağları içeren silikofonksiyonel polidimetilsiloksanların sentezinden ve ardından doymamış bileşiklerin hidrosilasyonundan başlar (Şekil 2.12).



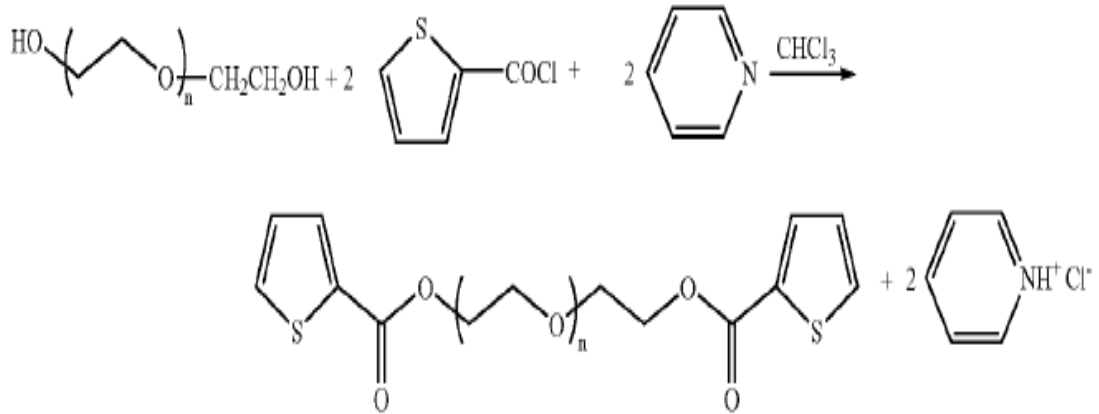
Şekil 2.12: Polisiloksanın sentez reaksiyonu

2.7 Poli (dimetilsiloksan) ve Polipirol Kopolimerleri

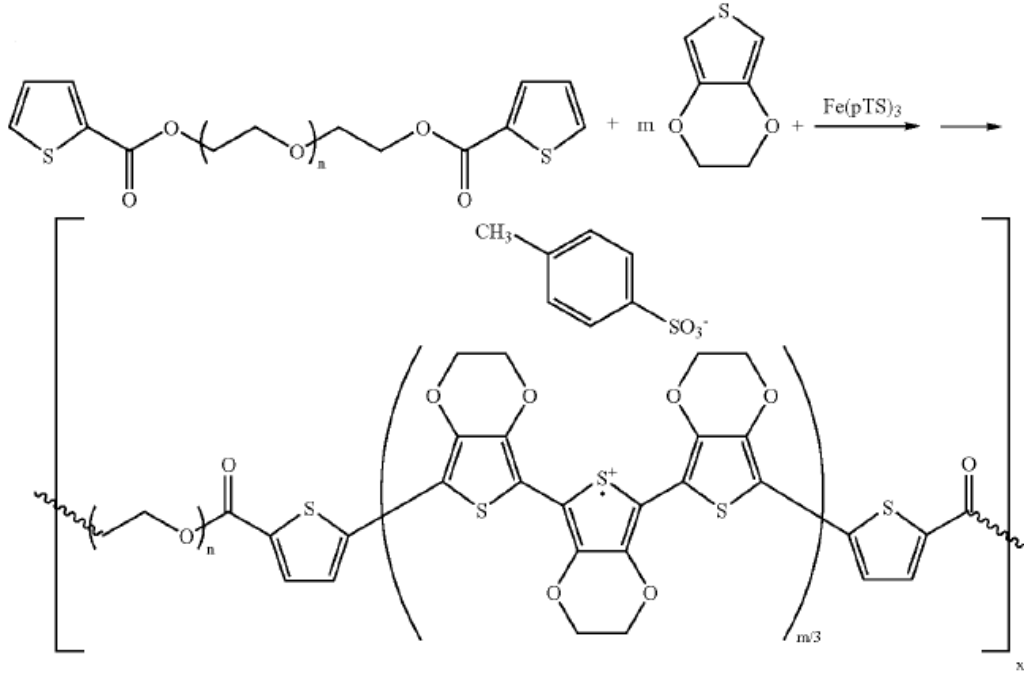
Son yıllarda, metalik özelliklere, özellikle yüksek elektrik iletkenliğine sahip polimerler keşfedilmiştir. Bu polimerler arasında polisülfür nitrür (SN)_x, dopant katkılı

poliasetilen (CH_x) ve polipirol başta gelir. İletken polimerler için birçok uygulama alanı bulunmasına rağmen kimyasal kararsızlıkları, zayıf mekanik özellikleri ve uygun formlarda üretilme zorluğu endüstriyel kullanımına engel teşkil etmiştir. Polipirol, polisülfür nitrür ve dopant katkılı poliasetilene göre daha kararlı olmasına rağmen fazlasıyla kırılğan bir yapıya sahiptir (Warren, 1985). Polipirolün, prosese daha uygun elde edilebilmesi amacıyla, elektrik iletkenliği korunarak daha yumuşak, plastiğimsi bir yapıda üretilmesi ve bu nedenle kopolimerlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır (Rasmussen ve diğ., 1996).

Luebben ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada heteroaromatik polimerler ile iletken olmayan polimerlerin blok kopolimerleri sentezlenmiştir. Kopolimerler, kimyasal olarak farklı blokların uygun bağlantı grupları aracılığıyla birbirine kovalent bağlanması ile elde edilmiştir. Söz konusu çalışmada poli (etilendioksitiyofen-blok-etilenglikol400) kopolimeri sentezlenirken, ilk aşamada poli (etilen glikol) bağlantı grubu olarak 2-tiyofen karbonil klorür (hirdoksil grubu terminal bağlantı grubu görevini görür) ile reaksiyona girerek poli (etilenglikol)ditiyofen oluşturulmuştur (Şekil 2.13). İkinci aşamada ise demir (III) para toluen sülfonat varlığında poli (etilen glikol)ditiyofen ve etilen dioksitiyofenin kopolimerizasyonu gerçekleştirilerek poli (etilendioksitiyofen-blok-etilenglikol400) elde edilmiştir (Şekil 2.14).



Şekil 2.13: Poli (etilenglikol) ditiyofen' in sentezi



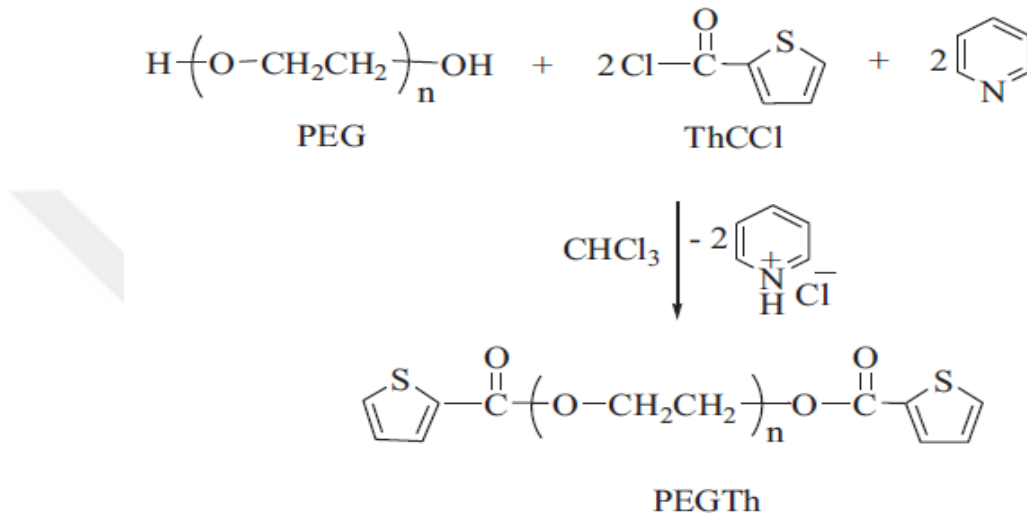
Şekil 2.14: Poli (etilendioksitiyofen-blok-etilenglikol400)' ün sentezi

İletken olmayan blok tek sonlu ya da başlı ve sonlu bağlayıcı grup içerecek şekilde modifiye edilebilir. Bağlayıcı gruplar alifatik asitler, aromatik amino grupları, fenoller, substitüe tiyofenler, furan, pirol, karbonil bileşikler, halojenli bileşikler, asetilen, fosfor içeren bileşikler ve tiyoller olabilir. Bağlantı grubu, sentezin ilk aşamasında, tercihen bir kovalent bağ yoluyla iletken olmayan polimere bağlanır. İletken olmayan blok ve bağlantı grubu arasındaki kovalent bağ, bir ester, tiyoester, amit, eter, tiyoeter, amino, karbon-karbon, sülfonik ester, sülfonamid, fosfat ester, anhidrit, üre, üretan, karbonat, imin, imit, tiyokarbonat, tiyoüretan veya tiyoüre bağı olabilir.

Aynı çalışmada tiyenilleme reaksiyonu kullanılarak tiyofen-metakrilat bileşiği, poli (etilendioksitiyofen-blok-propilenglikol), poli (tiyofen-blok-propilenglikol), polietilenglikol monometakrilat/tiyofen-EDOT triblok (BAB) kopolimeri, Hidroksietil metakrilat/tiyofen-3-hekzil tiyofen triblok (BAB) kopolimeri, polietilenglikol400 metakrilat/tiyofen-3-hekziltiyofen triblok (BAB) kopolimeri, PEG400 metakrilat/tiyofen-EDOT triblok (BAB) kopolimeri ve PEG400 metakrilat/tiyofen-tiyofen triblok (BAB) kopolimeri de sentezlenmiştir.

Köken ve diğ. (2015) tarafından yapılan çalışmada da tiyenilleme reaksiyonu kullanılmıştır. Kuru kloroformda çözünmüş olan poli etilen glikol, yine kuru kloroformda çözünmüş olan 2-tiyofen karbonil klorür ile üç boyunlu balonda piridin

varlığında damlatma tüneli aracılığı ile damla damla damlatılarak karıştırılmıştır. Bu karışım 20 saat boyunca karıştırıldıktan sonra yıkanarak kristalleştirilmiş ve ardından kurutularak mum formunda elde edilmiştir. Bu esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen α,ω -ditiyenil sonlu poli etilen glikol (Şekil 2.15), seryum (IV) amonyum nitrat tuzu varlığında polimerleştirilen polipirol ile muamele edilerek pirol- α,ω -ditiyenil sonlu poli etilen glikol kopolimeri sentezlenmiştir. İletkenlik sonuçlarına göre polipirolün verimi seryum (IV) iyonlarının konsantrasyonuna doğrudan bağlıdır.



Şekil 2.15: Poli etilen glikol ile 2-tiyenil karbonil klorür' ün piridin varlığında esterleşme reaksiyonu

Kızılcın ve İstif (2014) tarafından yapılan bir çalışmada polidimetilsiloksan modifiyeli sikloheksanon formaldehit ile 2-tiyofen karbonil klorür arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu sonucu tiyofen fonksiyonelli ketonik reçineler sentezlenmiştir. Sikloheksanon formaldehit reçine sentezi (CFR) suyun sikloheksanonun metilol türevlerinden baz katalizli eliminasyonu ve ardından aldol benzeri bir reaksiyon ile başlamıştır. Baz katalizli kondensasyon reaksiyonu sonucu dihidroksi poli (dimetilsiloksan) hidroksil uçlarından molekülleri birleştirmiştir. Diamin poli (dimetilsiloksan) ise tipik bir Mannich amini gibi davranmıştır. Elde edilen verilere göre tiyofen fonksiyonelli sikloheksanon formaldehit poli (dimetilsiloksan) komonomeri, sikloheksanon formaldehit diamin poli (dimetilsiloksan) reçinelerinden daha yüksek T_M değerine sahiptir. Bu kopolimerler hem çözünabilir özelliğe sahiptir hem de UV kürlenebilir polimer uygulamalarında birçok zorluğun üstesinden gelebilir. Endüstride plastikleştirici olarak da kullanılabilirler.

Kızılcan ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada polipirol ile α,ω -diamin poli (dimetilsiloksan) polimerlerinden iletken bir kopolimer sentezlenmiştir. Polimerizasyon, DA. PDMS' in seryum (IV) iyonları tarafından yükseltgenmesi sonucu başlatılmıştır. Yükseltgenen DA. PDMS'in amin grubu ile polipirol orto pozisyonundan birbirine bağlanarak Kopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elde edilen kopolimerin iletkenlik değeri ile DA.PDMS/Py/Ce⁴⁺ mol oranları arasında bağlantı olduğu saptanmıştır. Sentezlenen poli (DA.PDMS-b-PPy) kopolimerinin 4000 S/cm iletkenlik değerine sahip olduğu saptanmıştır. Ölçülen bu değer çalışmanın yapıldığı tarihe kadar polipirol kopolimerlerine ait en yüksek iletkenlik değeridir.

Kızılcan ve diğ. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada ise polipirolün seryum (IV) amonyum nitrat (CAN) tuzu tarafından hidroksil uçlu silikon tegomerler varlığında oksidatif polimerizasyonu çalışılmıştır. Sentezlenen kopolimerlerin polipirole göre daha yüksek elastikiyet ve çözünürlük göstermesi amaçlanmıştır. Polimerizasyon iki metotla gerçekleştirilmiştir. İlk metotta, silikon tegomeri, CAN ve polipirol ayrı ayrı asetonitrilde çözülerek, önce silikon ve CAN ardından polipirol katılarak siyah toz formda kopolimer sentezlenmiştir. Diğer metotta ise silikon tegomer ve polipirol birlikte asetonitrilde çözülmüş ve üzerine CAN eklenmiştir. İki metotta da karışım 25°C' ta 1 saat karıştırılarak kopolimer elde edilmiştir. Çalışmada, molekül ağırlığı 2111 olan silikon tegomerini içeren kopolimerin iletkenliğinin 2311 olan tegomeri içeren kopolimerden yüksek olduğu saptanmıştır. 0.022 M CAN içeren kopolimer için ölçülen iletkenlik değeri en yüksek değerdir. Daha yüksek konsantrasyona sahip CAN içeren kopolimerlerde seryum (IV) tarafından lineer zincir sonlanma baskın geldiği için kısa polipirol zincirleri oluşmakta ve iletkenlik değeri düşmektedir. Çalışmaya göre molekül ağırlığı büyük olan tegomeri içeren kopolimerin çözünürlüğü, uzun zincir olmasından kaynaklı daha yüksektir, fakat bu etki iletkenliğin düşmesine neden olmuştur. Sonuç olarak yapılan çalışmada kopolimerin çözünürlüğünün ve iletkenliğinin, tegomerin özelliğine, seryum (IV) miktarına ve tegomer/Ce(IV) /Py oranına bağlı olduğu kanıtlanmıştır.

Ustamehmetoğlu ve diğ. (2012) tarafından yapılan çalışmada polipirol (Py) ile diamin poli (dimetilsiloksan) ' ın (DA.PDMS) elektrokimyasal kopolimerizasyonu gerçekleştirilerek P(Py-co-DA.PDMS) sentezlenmiştir. Kızılcan ve diğ. (2006, 2009) tarafından kimyasal polimerizasyonla sentezlenen P(Py-co-DA.PDMS)' in iletkenlik değeri 2 S/cm ölçülmüştür. Buna karşılık elektrokimyasal sentezlenen P(Py-co-

DA.PDMS)' ın iletkenlik değeri bahsi geçen çalışmada 0.53 S/cm ölçülmüştür. Ayrıca polipirrolde T_g gözlenmezken elde edilen kopolimer DA.PDMS içerdiği için T_g değerine sahiptir.

Son olarak Gençoğlu ve diğ. (2015) tarafından yapılan çalışmada tiyenil sonlu PDMS ile polipirrolün Fe(III) klorür varlığında kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen kopolimerin partikül boyutunun küçüldüğü SEM ölçümleri neticesinde kanıtlanmıştır.





3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Hidroklorik asit (HCl) (%30–32, Tekkim), Sodyum bikarbonat (NaHCO₃), Diklorometan (DCM) (Merck), Piridin (BDH), metanol (Labscan), tetrahidrofuran (THF) (Merck). Tüm reaktifler en yüksek saflığa sahip kimyasallar olduğundan ekstra saflaştırılmadan kullanıldılar.

Mono hidroksi poli (dimetilsiloksan) (MH.PDMS) Sigma Aldrich kimyasal firmasından temin edildi. Molekül ağırlığı 4670 g/mol.

2-tiyofenkarbonil klorür (ThCCl) Sigma Aldrich kimyasal firmasından temin edildi. Molekül ağırlığı 146.59 g/mol.

Demir (III) klorür (FeCl₃) ve pirol (Py) Sigma Aldrich kimyasal firmasından temin edildi.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Infrared spektrumu; Varian Resolutions Pro yazılımı kullanılan bir FTS-6000 Excalibur FTIR üzerinde kaydedildi.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri Jeol JSM-5410 SEM analizöründe incelendi. Örnekler SEM analizi için Platin ile kaplandı.

3.3 İletkenlik Ölçümleri

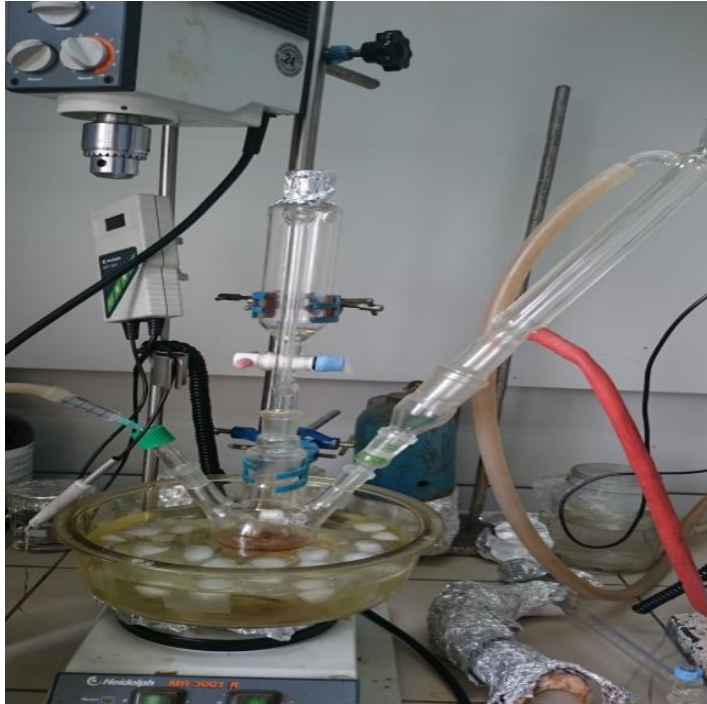
Polimerlerin iletkenlik ölçümleri (σ) ; Keithley 2400 model multimetre, Lucas Labs 302 model prob tutucu ve SP4-180-TFS tipi prob kullanılarak dört nokta prob tekniği ile yapılmıştır. 13 mm'lik çapa sahip ince taneler, 10 tonluk basınç altında polimer tozlarının sıkıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Ölçüm sonuçları eşitlik 3.1' den hesaplanmıştır.

$$\sigma = V^{-1} \cdot I \cdot (\ln 2 / \pi d_n) \quad (3.1)$$

V= Potansiyel (Volt), I=Akım (Amper) ve d_n =Örnek kalınlığı (cm)

3.4 Poli (dimetilsiloksan) - Tiyofen Karbonil Bileşiğinin Sentezi (PDMS-ThC)

Bu çalışmada, mono hidroksi poli (dimetilsiloksan) (MH.PDMS) ile 2-tiyofen karbonil klorür (ThCCl) reaksiyonu gerçekleştirilerek tiyenil uç gruplu bir polimer sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, önce homojen bir karışım oluşturmak üzere 35 ml tetrahidrofuran içinde 4 g MH.PDMS (0.0008 mol) çözüldü. Daha sonra 2-tiyofenkarbonil klorürden gelen klorürü gidermek için karışıma 0.2 ml (2.25×10^{-3} mol) piridin eklenmiştir. 2-tiyofen karbonil klorürün poli (dimetilsiloksan) 'a mol oranı 2.2 ($n_{\text{ThCCl}}/n_{\text{PDMS}}=2.2$), piridin 2-tiyofen karbonil klorüre mol oranı ise 1.2 ($n_{\text{Pyridine}}/n_{\text{ThCCl}}=1.2$) kabul edildi. Bu nedenle, 5 ml THF içinde çözülmüş 0.2 ml ThCCl, yaklaşık 30 dakika bir damlatma hunisi ile azot gazı altında reaksiyon karışımına eklenmiştir. ThCCl ve PDMS şiddetli bir şekilde reaksiyona girdiğinden, reaksiyon ortamının sıcaklığı buz ile 0 ° C' de tutuldu. Reaksiyon 24 saat sonra sona erdirildi. Reaksiyondan sonra piridinyum klorürü uzaklaştırmak için sıcak diklorometan (DCM) eklendi. Daha sonra reaksiyon karışımı önce %5' lik hidroklorik asit çözeltisi ile ardından %10' luk sodyum bikarbonat (NaHCO_3) çözeltisi ile ekstrakte edildi. Tekrar kristallendirebilmek için ekstrakte edilen çözelti sıcak metanolle yıkandı. Son olarak ürün 60°C' de vakumlu fırında kurutuldu. Elde edilen ürün beyaz renktedir. Deney düzeneği Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: PDMS'in ThCCl ile tiyenillenmesi

3.5 Polipirol Sentezi (PPy)

Polipirol, oksidant olarak demir (III) klorür kullanılarak kimyasal oksidatif polimerizasyon ile sentezlendi. Reaksiyon ortamı olarak saf su tercih edildi. İlk olarak, 20 mL su içinde 0.3 mL pirol monomer (0.0043 mol) çözülmüş ve manyetik karıştırıcıya konuldu. Oksidantın pirol'e ($n_{\text{oxidant}} / n_{\text{Py}}$) mol oranı 2,4 olarak kabul edildi. Daha sonra, 35 mL su içinde çözülmüş olan 1,673 g FeCl_3 , damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına damla damla eklendi. Reaksiyon karışımının renginin, oksidant ilavesi sırasında sarıdan siyaha döndüğü gözlemlendi. Reaksiyon, 25 ° C'de gerçekleştirildi ve yaklaşık 24 saat sürdü. Reaksiyon sonunda siyah tozlar gözlemlendi. Ürün, filtre kağıdından süzüldü, geriye kalan demir (III) klorür ve oligomerler dahil olmak üzere reaksiyona girmemiş parçaların elimine edilmesi için su, metanol ve aseton ile yıkandı. Elde edilen polimer vakumlu fırında 45 ° C'de kurutuldu.

3.6 Poli (dimetilsiloksan) - Tiyenil Karbonil – blok- Polipirol Bileşiğinin Sentezi (PDMS-ThC-b-PPy)

PDMS-ThC ve pirol kopolimeri, oksidant olarak demir (III) klorür kullanılarak kimyasal oksidatif polimerizasyon ile sentezlendi. PDMS-ThC, pirol için bir polimer parçası olarak görev yapmıştır. İlk olarak, PDMS-ThC polimeri (0.411 g, 0.000086 mol) 20 ml THF içerisinde çözüldü. Daha sonra reaksiyon karışımına 0.3 ml pirol monomeri (0.0043 mol) ilave edildi. Hesaplamalar için, pirolün PDMS-ThC'ye mol oranı 50 ($n_{\text{Py}} / n_{\text{PDMS-ThC}} = 50$) olarak seçilmiştir ve demir (III) klorürün pirol'e mol oranı 2.4 ($n_{\text{FeCl}_3} / n_{\text{Py}} = 2.4$) olarak seçilmiştir. Bir sonraki aşama, 15 ml THF içinde çözülmüş 1.674 g demir (III) klorür çözeltisinin, reaksiyon karışımına, bir damla hunisi ile, yaklaşık 10 dakika boyunca eklenmesidir. Reaksiyon 25 ° C'de gerçekleştirildi ve yaklaşık 24 saat sürdü. Reaksiyon sonunda siyah tozlar gözlemlendi. Ürün filtre kâğıdı ile süzüldü ve THF ile yıkandı. Elde edilen polimer, vakumlu fırında 45 ° C'de kurutuldu. Deney düzeneği Şekil 3.2' de gösterilmiştir.

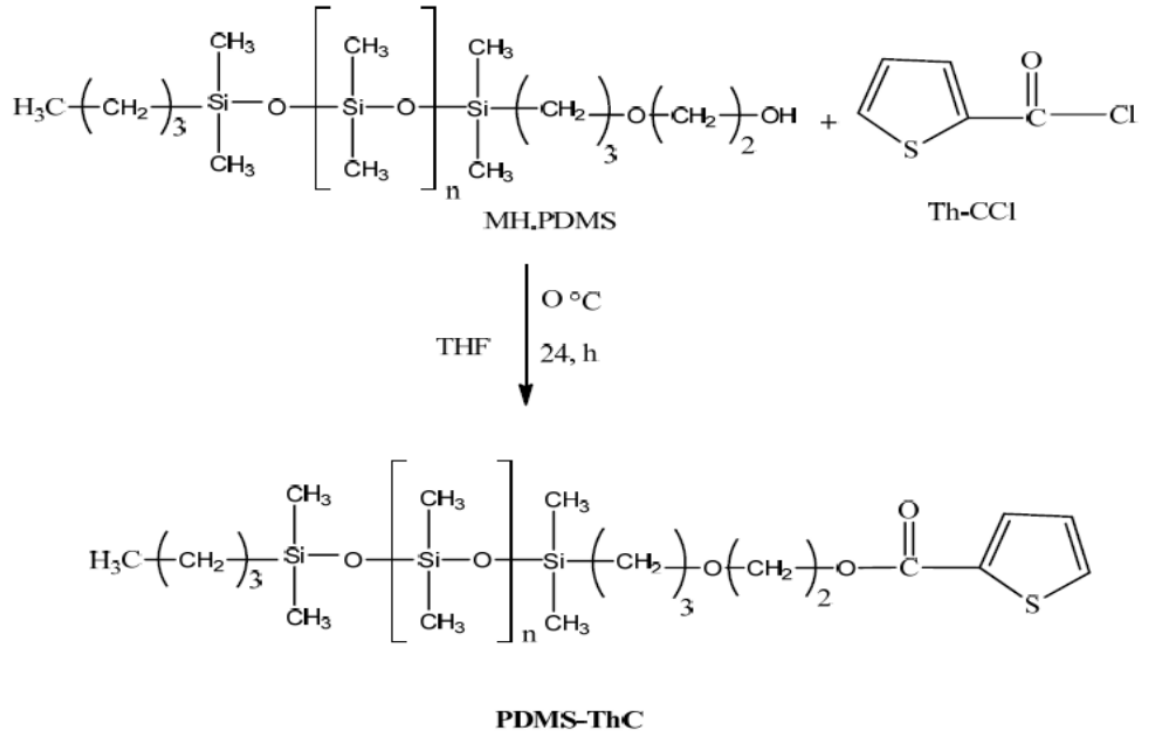


Şekil 3.2: PDMS-ThC-b-PPy kopolimerinin FeCl_3 ile kimyasal oksidatif polimerizasyonu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

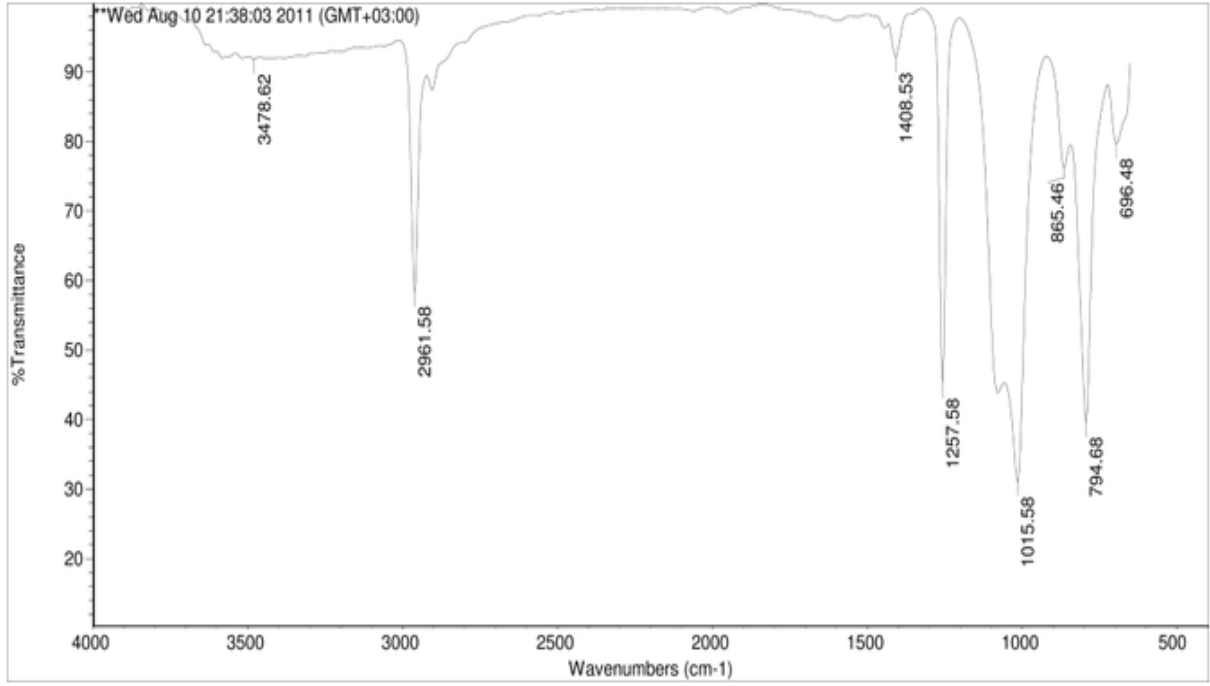
4.1 Poli (dimetilsiloksan) - Tiyofen Karbonil Bileşiği (PDMS-ThC)

Mono hidroksi poli (dimetilsiloksan) (MH.PDMS) ile 2-tiyofen karbonil klorür (ThCCl) reaksiyonu gerçekleştirilerek tiyenil uç gruplu bir polimer sentezlenmiştir. Reaksiyon şeması Şekil 4.1' de gösterilmiştir.

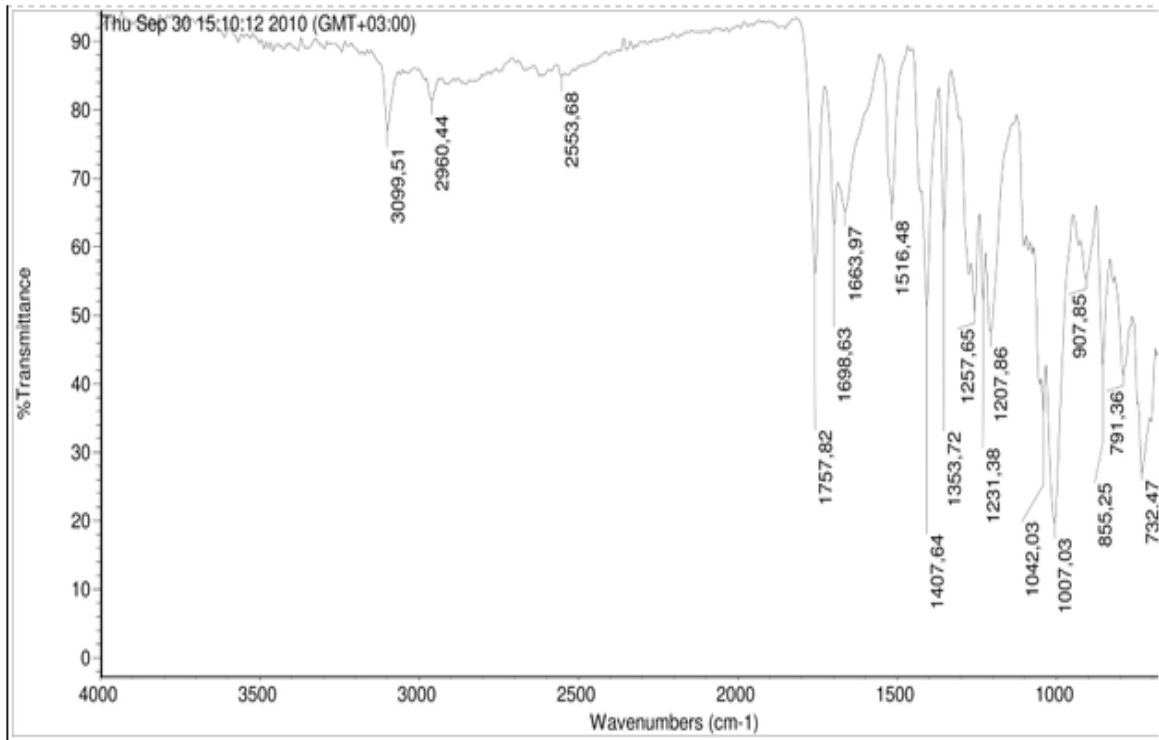


Şekil 4.1: Poli (dimetilsiloksan)-tiyofen karbonil bileşiğinin sentezi

MH.PDMS ve PDMS-ThC bileşiğinin FTIR spektrumları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' te gösterilmiştir. Şekil 4.2' de 3478.62 cm^{-1} ' de görülen hidroksil pikinin Şekil 4.3'te kaybolduğu gözlenmiştir. Şekil 4.2'de 1757.82 cm^{-1} ' deki karbonil piki ise tiyenilleme reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.



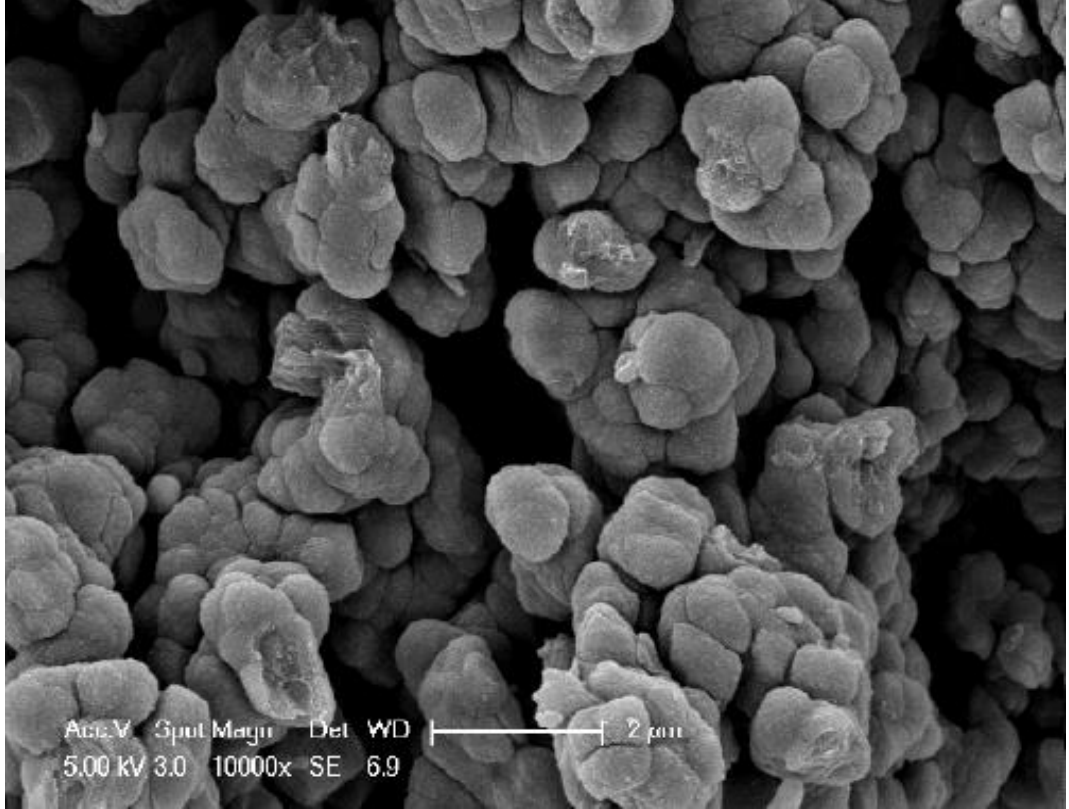
Şekil 4.2: MH.PDMS bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 4.3: Poli (dimetilsiloksan)-tiyofen karbonil bileşiğinin FTIR spektrumu

4.2 Polipirol (PPy)

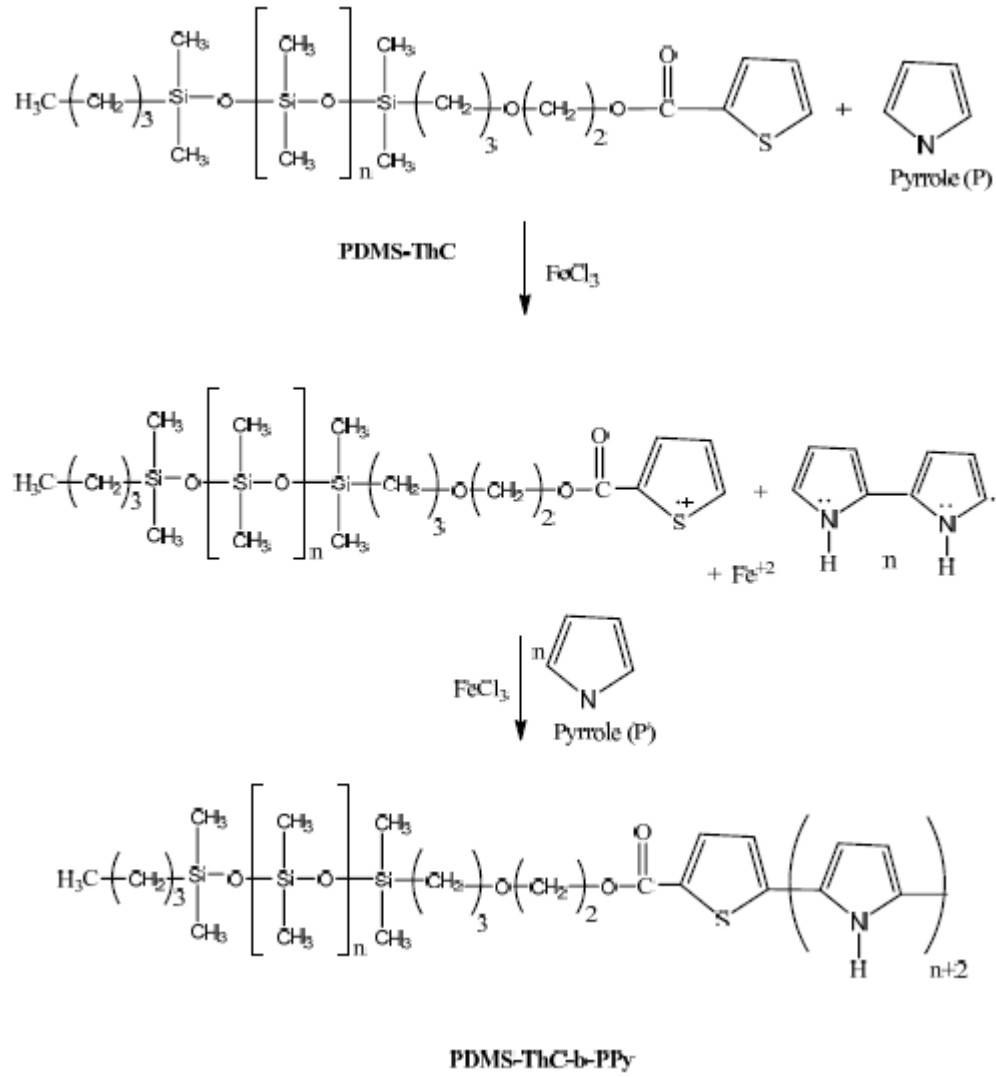
Polipirol homopolimeri FeCl_3 ile kimyasal oksidatif polimerizasyon yoluyla sentezlendi. Polipirol partikül boyutunun büyüklüğünden kaynaklı uygulamada bazı zorluklara sahiptir. 20000x zoom ile polipirolün taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi Şekil 4.4' de görülebilir. Polipirolün ortalama parçacık büyüklüğü 1 μm 'dir.



Şekil 4.4: Polipirol' ün SEM görüntüleri

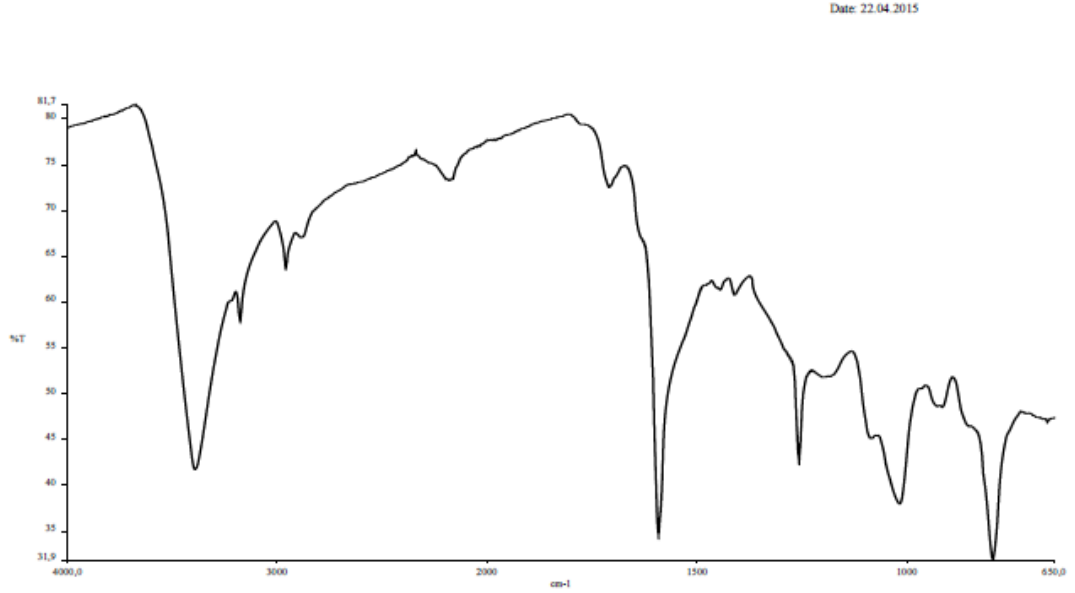
4.3 Poli (dimetilsiloksan) - Tiyenil Karbonil – blok- Polipirol Bileşiği (PDMS-ThC-b-PPy)

PDMS-ThC ve pirol kopolimeri oksidan olarak FeCl_3 kullanılarak kimyasal oksidatif polimerizasyon ile sentezlendi. Reaksiyon şeması Şekil 4.5' de gösterilmiştir. PDMS-ThC hem bir makromonomer hem de pirol suda zayıf çözünürlüğe sahip olduğundan bir emülgatör olarak görev yapmıştır.



Şekil 4.5: PDMS-ThC-b-PPy kopolimerinin sentezi

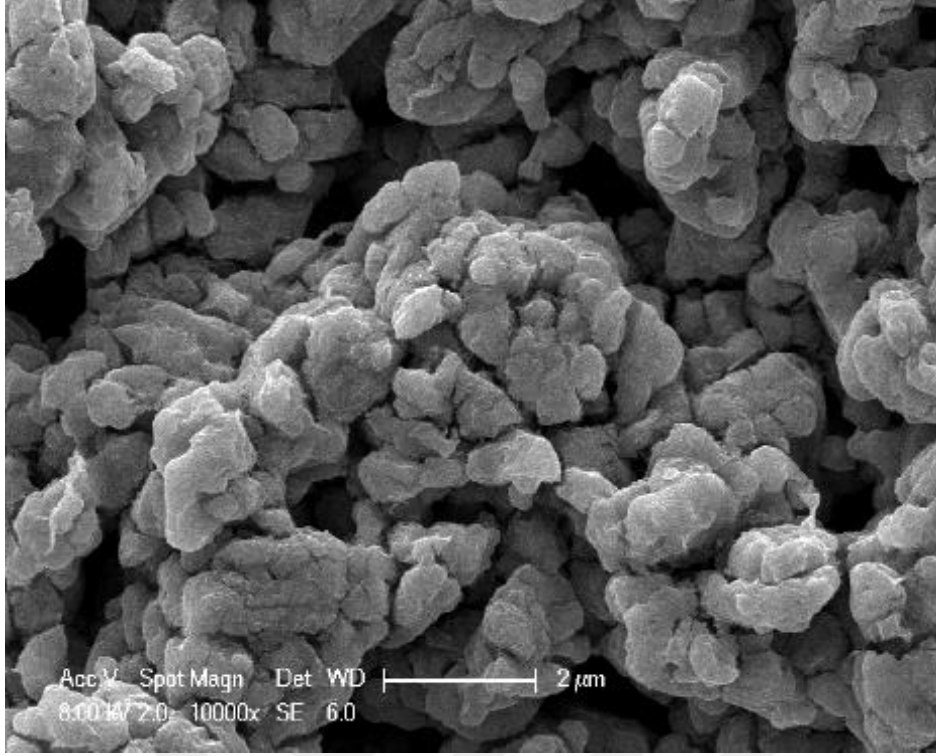
Tiyenil uçlu PDMS ile Polipirolün kopolimerine ait FTIR spektrumu Şekil 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.6: PDMS-ThC-b-PPy kopolimerine ait FTIR spektrumu

Şekil 4.6' da 3400 cm^{-1} ' deki pirolden gelen N-H piki ve 1600 cm^{-1} 'deki aromatiklik piki kopolimerde polipirolün varlığını kanıtlamaktadır. Ayrıca pirol pikleri PDMS piklerine göre daha net çıkmıştır. Bu da kopolimerde pirolün baskın geldiğini gösterir.

Polipirol uygulamada partikül boyutunun büyüklüğü ve çözünbilme özelliğinin yetersiz olmasından kaynaklı bazı zorluklara sahiptir. Bu da polipirolün iletken ve çözünür kopolimerlerinin sentezini zorunlu kılmıştır. Şekil 4.7' de PDMS-ThC-b-PPy kopolimerine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Aynı şekilde 20000x zoom ile analiz edilen kopolimerin tanecik boyutunun saf polipirolün $1\text{ }\mu\text{m}$ olan tanecik boyutundan daha küçük olduğu ve kopolimerin karnabahar görünümüne sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.7: PDMS-ThC-b-PPy kopolimerine ait SEM görüntüsü

5. SONUÇLAR

Polipirol (PPy) homopolimerleri uygulamalarda bazı zorluklara sahip olduğundan, PPy' nin çözünür ve iletken kopolimerleri bu zorlukların üstesinden gelebilir ve yeni uygulama alanları açabilir. Bu amaçla, tiyenil uç gruplu poli (dimetilsiloksan) ile Polipirolün, demir (III) klorür (FeCl_3) varlığında diblok kopolimeri sentezlenmiştir. Tiyenil grubu, iletken poli pirol ile iletken olmayan PDMS bloklar arasında bir bağlantı grubu görevi görürken aynı zamanda zayıf oksidant olan demir (III) klorür ile kopolimerizasyonun gerçekleşmesini sağlamıştır. Hidroksil sonlu PDMS zayıf oksidant olan demir (III) klorür ile reaksiyon vermez. Oksidasyon potansiyeli daha az olan tiyenil grubu, PDMS in hidroksil grupları ile tiyofen karbonil klorürün esterleşme reaksiyonu sonunda PDMS e bağlanmıştır.

Yapılan analizler neticesinde kopolimerde polipirol kısmının PDMS-ThC kısmına baskın geldiği görülmüştür. Elde edilen bu veri kopolimerin kimyasal özelliklerinin polipirolün özelliklerine benzer olacağını gösterir.

Sentezlenen PDMS-ThC-b-PPy kopolimerinin partikül boyutunun, SEM analizi ile polipirol homopolimerlerinin partikül boyutundan daha küçük olduğu saptanmıştır. Sentezlenen diblok kopolimerler, mevcut PPy uygulamalarının yanı sıra bir dizi yeni uygulama alanı bulabilir.



KAYNAKLAR

- Adeloju, S. B., Shaw, S. J., Wallace, G. G.** (1993). Polypyrrole-based potentiometric biosensor for urea part 1. *Incorporation of urease, Analytica Chimica Acta*, 281, 611-620.
- Angeli, A.** (1916). The electrochemistry of conducting polymers, *Gazz. Chim. Ital.*, 46, 279-285.
- Arkles, B.** (1983). Award Silicones, *Chemtech*, 13, pp 542-555.
- Aydın, A.** (2002). *Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonuna organik asit etkilerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Beşergil, B.** (2008). *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Bidan, G.** (2010). Electropolymerized Films of π -Conjugated Polymers. A Tool for Surface Functionalization: a Brief Historical Evolution and Recent Trends, *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*, Sf. 1-26. WILEY-VCH.
- Bocchi, V., Chierici, L., Gardini, G.P.** (1970). On pyrrole oxidation with hydrogen peroxide Tetrahedron, 26 4073-4082
- Castillo-Ortega, M.M., Inoue, M.B., Inoue, M.** (1989). Chemical synthesis of highly conducting polypyrrole by the use of copper (II) perchlorate as an oxidant Synthetic Metals, 28 65-70
- Chandrasekhar, P. ve Naishadam, K.** (1999). Broadband microwave absorption and shielding properties of a poly(aniline), *Synth. Met.*, 105, 115-120
- Chang, H.J. ve Hunter, I.W.** (2010). Characterization and control of the wettability of conducting polymer thin films, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1228, 1228-KK04-03.
- Czerwinski, A., Cunningham, D.D., Amer, A., Schrader, J.R., Vanpham, C., Zimmer, H., Mark, H.B. ve Pons, S.** (1987). The electrochemical-behavior in aqueous-media of conducting polymers. *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1158-1164.
- Dall'Olio, A., Dascola, G., Varacca, V. ve Bocche, V.** (1968). Resonance paramagnetique electronique et conductivité d'un noir d'oxypyrrol electrolytique, *Comptes. Rendus de l'Académie des Sciences Série, Paris*, C267, 433.
- Das, D., Sen, K. ve Maity, S.** (2013). Studies on electro-conductive fabrics prepared by in situ chemical polymerization of mixtures of pyrrole and thiophene onto polyester, *Fibers and Polymers*, 14 (3), 345-351.

- Demir, F.** (2007) Electrochemical Homopolymerization Of Benzothiophene And Copolymerization Of Benzothiophene With Pyrrole And Thiophene.
- Demir, E.** (2008). Isıl İşlemin Bir Bentonitin Katyon Değişirme Kapasitesi, Adsorpsiyon Gözenekliliği, Yüzey Alanı ve Yüzey Asitliği gibi Bazı Fizikokimyasal Özelliklerine Etkisi. s. 40, Ankara Üniversitesi, Doktora Tezi.
- Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., Gadrini, G.P.** (1979). Electrochemical polymerization of pyrrole. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 635-636.
- Freund, M.S. ve Deore, B.** (2007). Self-doped conducting polymers. *John-Wiley&Sons Ltd*, pp. 11-17, 75, 97, 219, Chichester.
- Ge, H., Teasdale, P. R. and Wallace, G. G.** (1991). Electrochemical chromatography packings, hardware and mechanisms of interaction. *Journal of Chromatography*, 544, 305-316.
- Gençoğlu, D., Güvel, E.A., Ülkü, G., Köken, N., Kızılcın N.** (2015). Copolymerization of Pyrrole and Thienyl End Capped Poly(dimethylsiloxane) by Iron (III) Chloride, *Istanbul University World Conference On Technology, Innovation And Entrepreneurship*, Mayıs 28–30, 2015 İstanbul. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195 (2015) 2109 – 2116
- Genies, E.M., Bidan, G., Diaz, A.F.** (1983). Spectroelectrochemical study of polypyrrole films, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Volume 149, Issues 1–2, 8 July 1983, Pages 101-113
- Greene, R., Street, G.B. ve Süter, L.J.** (1975). Superconductivity in polysulfur nitride (SN)_x, *Phys. Rev. Lett.*, 34/10, 577–579.
- Guimard, N.K., Gomez, N. ve Schmidt, C.E.** (2007). Conducting polymers in biomedical engineering, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 876–921.
- Güvel, E.A., Kızılcın, N., Akar, A.** (2015). Polymerization of Pyrrole with Ce(IV) Oxidic Dibenzoate, *Istanbul University World Conference On Technology, Innovation And Entrepreneurship*, Mayıs 28–30, 2015. İstanbul.
- Håkansson, E., Amiet, A. ve Kaynak, A.** (2006a). Electromagnetic shielding properties of polypyrrole/polyester composites in the 1–18 GHz frequency range, *Synthetic Metals*, 156, 917–925.
- Håkansson, E., Lin, T., Wang, H. ve Kaynak, A.** (2006b). The effects of dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole, *Synthetic Metals*, 156, 1194–1202.
- Imanishi, K., Satoh, M., Yasuda, Y., Tsushima, R., Aoki, S.** (1988). Solvent effect on electrochemical polymerization of aromatic compounds. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Volume 242, Issues 1–2, 25 February 1988, Pages 203-208
- Jen, K., Miller, G., Elsenbaumer, R.** (1986). Highly conducting, soluble, and environmentally-stable poly(3-alkylthiophenes). *J Chem Soc Chem Commun*, 17 1346-1347

- Johnson, K.A. ve Kriz, D.** (1997). Development of a three-electrode cell containing a polypyrrole coated auxiliary electrode. *Instrum. Sci. Technol.*, 25, 29-38.
- Kang, E.T., Neoh, K.G., Ti, H. C.** (1986). Electrical properties of chemically synthesized polypyrrole-halogen charge transfer complexes *Solid State Communications*, 60 457-459
- Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, T.C., Ong, Y.K.** (1988). Electrical and thermal stability of chemically synthesized conductive polypyrrole-halogen complexes *Journal of Polymer Degradation and Stability*, 21 93-103
- Kaynak, A. ve Håkansson, E.** (2005). Generating heat from conducting polypyrrole-coated PET fabrics, *Advances in Polymer Technology*, 24 (3), 194–207.
- Khumenko, V. G., Barsukov, V. Z. and Katashinskii, A. Z.** (2005). The catalytic activity of conducting polymers toward oxygen reduction, *Electrochim Acta*, 50, 1675-1683.
- Kızılcan, N., Ustamehmettoğlu, B., Öz, N., Saraç, S., Akar A.** (2002). Soluble and Conductive Polypyrrole Copolymers Containing Silicone Tegomers *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89, 2896–2901 (2003)
- Kızılcan, N., Ustamehmetoglu, B., Oz, N., Akar, A.** (2003) Soluble and conductive polypyrrole copolymers containing silicone tegomers. *Journal of Applied Polymer Sci.*, 89 2896-2901
- Kızılcan, N., Ustamehmetoglu, B.** (2005). Soluble and conductive polypyrrole copolymers containing silicone tegomers. *Journal of Applied Polymer Sci.*, 96 618-624
- Kızılcan, N., Öz, N., Ustamehmetoglu, B. ve Akar, A.** (2006), “High conductive copolymers of polypyrrole -silicone tegomer”, *European Polymer Journal*, Vol. 42 No. 1, pp. 2361-2368.
- Kızılcan, N., İstif, M.** (2014). Novel comonomer synthesis from thiophene-2-carbonyl chloride and polydimethylsiloxane modified cyclohexanone formaldehyde resin. *Pigment & Resin Technology*, Volume 43 · Number 5 · 2014 · 277–284
- Köken N., Güvel E.A., Kızılcan N.** (2015). Copolymers of Pyrrole and α,ω -Dithienyl Terminated Poly(ethylene glycol), *WASET, International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 9 (2), 257–263.
- Krings, L. H. M., Havinga, E. E., Donkers, J. J. M., and Vork, F. T. A.** (1993). The Application of Polypyrrole as Counter-electrode in Electronic Capacitors, *Synthetic Metals*, 54, 453-459.
- Krivan E. Peintler G. And Visy C.** (2005). Matrix rank analysis of spectral studies on the electropolymerisation and discharge process of conducting polypyrrole/dodecyl sulfate films, *Electrochim Acta*, 50, 1529-1535.
- Kudoh, Y.** (1996). Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and anionic surfactant, *Synth. Met.*, 79 (1), 17–22.

- Luebben, S.D.V., Elliott, B. ve Wilson, C.,** (2007). Poly(heteroaromatic) block copolymers with electrical conductivity, *US Patent*, No: 7 279 534 B2, tarih: 09.10.2007.
- Ma, X., Li G., Wang, M. ve Chen, H.** (2006). Oxidative polymerization of pyrrole in the presence of a poly(sodium-p-styrenesulfonate) and its gas-responses, *J. Mater. Sci.*, 41, 7604–7610.
- Machida, S., Miyata, S., Techagumpuch, A.** (1989). Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole. *Synthetic Metals*, 31 311- 318.
- Maity, S. ve Chatterjee, A.** (2013). Preparation and characterization of electro-conductive rotor yarn by in situ chemical polymerization of pyrrole, *Fibers and Polymers*, 14 (8), 1407–1413.
- Malinauskas A.** (2001). Chemical deposition of conducting polymer. *Polymer*, 42:3957-3972.
- Mark, J. E., Allcock, H. R., West, J.** (1992). Inorganic Polymers, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Mattan, J., Uusimaki, A., Torvela, H. and Leppavuori, S.** (1988). Past and future impact of electroactive polymers on the electronics sector, *Makromolekulare Chemie, Makromolecular Symposia*, 22, 161-190.
- Matyjaszewski, K., Gnanau, Y., Leibler, L.** (2007) Synthesis of a Linear Polyethylene Macromonomer and Preparation of PSt-graft-PE Copolymers via Grafting-through ATRP, *Macromolecular Engineering*, 1, 3-13.
- McCullough R.D.** (1998). Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Adv. Mater.*, 10:93-116.
- Mermilliod N. and Tanguy, J.** (1986). A Study of Chemically Synthesized Polypyrrole as Electrode Material for Battery Applications, *Journal of Electrochemical Society*, 133, 1073-1079.
- Mizoguchi, K., Kachi, N., Sakamoto, H., Kume, K., Yoshioka, K., Masubuchi, S. ve Kazama, S.** (1997). Magnetic properties in polypyrrole doped by series of dopants. *Synth. Met.*, 84, 695-698.
- Myers, R.E.** (1986). Chemical oxidative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrroles. *Journal of Electronic Materials*, 15 61-69 49
- Naarman, H.** (1987). Electrochemical generation of polythiophene films on platinum electrodes. *Polymer*, 1522-1527.
- Naarman, H.** (1990). In *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronic, Optoelectronics and Molecular Electronics* edited by J.L Bredas and R.R. Chance, NATO ASI Series, Vol.182, Kluwer Academic, Dordrecht, pp. 11-51.
- Özcan, L., Şahin, Y. ve Türk, H.** (2008), Non-enzymatic glucose biosensor based on overoxidized polypyrrole nanofiber electrode modified with cobalt(II) phthalocyanine tetrasulfonate. *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 24, Issue 4, 1 December 2008, Pages 512-517

- Öztürk, T., Cakmak, I.** (2007). Synthesis of block copolymers via redox polymerization process: A critical review *Iranian Polymer Journal*, 16, 561-581
- Patel, M., Skinner, A.R., Maxwell, R.S.** (2005). Sensitivity of condensation cured polysiloxane rubbers to sealed and open-to air thermal ageing regimes. *Polymer Testing*, 24, 663-668.
- Planche, M.F., Thiéblemont, J.C., Mazars, N. ve Bidan, G.,** (1994). Kinetic study of pyrrole polymerization with iron (III) chloride in water, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 1867–1877.
- Pomposo, J.A., Ochoteco, E., Pozo, C., Carrasco, P.M. Grande, H.J. ve Rodriguez, F.J.,** (2006). Conductivity enhancement in raw polypyrrole and polypyrrole nanoparticle dispersions, *Polym. Adv. Technol.*, 17, 26–29.
- Saçak, M.** (2002). *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Samuelson, L.A. ve Drury, M.A.** (1986). Kinetics of degradation of electrical conductivity in polypyrrole. *Macromolecules*, 19, 824-828.
- Semlyen, J. A., Clarson, S. J.** (1991). *Siloxane Polymers*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Shacklette L. W., Baughman R. H., Bredas J. L., Chance R.R. ve Elsenbaumer R. L.** (1982). Structural Basis for Semiconducting and Metallic Polymer Dopant Systems. *Chem. Rev.*, 82: 209-222.
- Shirakawa, H. ve Ikeda, S.** (1971). Infrared spectra of poly(acetylene), *Polymer Journal*, 2, 231–244.
- Skotheim, A.T., Elsenbaumer, R.L., Reynolds, J.F.** (1998). *Handbook of Conductive Polymers*. Wiley, New York
- Ramanavicius, A., Ramanavicienė, A. ve Malinauskas, A.** (2006). Electrochemical sensors based on conducting polymer–polypyrrole, *Electrochimica Acta*, 51, 6025–6037.
- Rapi, S., Bocchi, V., Gardini, G.P.** (1988) Conducting polypyrrole by chemical synthesis in water. *Synthetic Metals*, 24 217-221
- Rasmussen P., Hopkins A., Basheer R.** *Macromolecules*, 29, (1996) 7838-7846)
- Reinisch, G., Gohlke, U. ve Ulrich, H.,** (1979). Dispersion polycondensation, *Die Makromol. Chem.*, 3, 177–193.
- Rochow, E.G.** (1987). *Silicon and Silicones*, Springer, Heidelberg.
- Takakubo, M.** (1987). Electrochemical polymerization of pyrrole in aqueous solutions. *Synth. Met.*, 18, 53-58.
- Talaie, A., Lee, J. Y., Lee, Y. K., Jang, J., Romagnoli, J. A., Taguchi, T., Maeder, E.** (2000). Dynamic sensing using intelligent composite: an investigation to development of new pH sensors and electrochromic devices, *Thin Solid Films*, 363, 163-166.
- Tan, Y., Chen, Y., Mahimwalla, Z., Johnson, M.B., Sharma, T., Brüning, R. ve Ghandi, K.** (2014). Novel synthesis of rutile titanium dioxide–

polypyrrole nanocomposites and their application in hydrogen generation, *Synthetic Metals*, 189, 77–85.

Url-1 <http://www.bayar.edu.tr/besergil/4_polimerler.pdf > Erişim tarihi: 08.03.2018

Ustamehmetoğlu, B., Kızılcan, N. and Demir, Ö. (2012). “Electrocopolymerisation of pyrrole with Bis(4-aminobutyl) polydimethylsiloxane”, *Pigment & Resin Technology*, Vol. 41 No. 3, pp. 179-186.

Ülkü G., Güvel, E.A., Köken, N., Kızılcan, N., (2015). Heterophase Polymerization of Pyrrole and Thienyl End Capped Ethoxylated Nonyl Phenol by Iron (III) Chloride, *WASET, International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 9 (2), 176–180.

Vernitskaya, T. V. ve Efimov, O. N. (1997). Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications, *Russian Chemical Reviews*, 66, 443-457.

Walker, J.A., Warren, L.F., Witucki, E.F. (1988). New chemically prepared conducting pyrrole blacks. *Journal of Polymer Chemistry*, 26 1285-1294

Wallace G. G., Spinks G. M., Kane-Maguire L. A. P. ve Teasdale P. R. (2003). *Conductive Electroactive Polymers*. CRC Press, New York, 248 p.

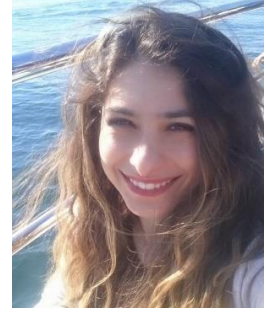
Wang, L-X., Li, X-G., Yang Y-L. (2001). Preparation, Properties and Application of Polypyrroles. *Reactive & Functional Polymers*, 47, 125-139.

Warren L. F. (1985). Conducting organic polymer based on polypyrrole. *US Patent*, No: 4,552,927, tarih: 12.11.1985

Xang, X. ve Yao, C. (2006). *Synthesis and comparative properties of PTMDS grafted alkyl acrylate*, 106, 3600-3604.

Yilgör, İ. ve McGrath, J.E. (1988). *Adv Polym Sci* 1988;86:1

Zarras, P. ve Irvin, J. (2003). Electrically Active Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (4. Sürüm, Cilt 6, Sf. 88–134). John Wiley & Sons, Inc.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Duygu BADEMCİ
Doğum Tarihi ve Yeri : 26 Kasım 1989- Trabzon
E-posta : duyugencoglu@hotmail.com
Çalıştığı Kurum : Yıldırım Beyazıt Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi
Kimya Öğretmeni
Edremit / VAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2007-2012, Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yükseklisans** : 2012- , İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kimya

DİĞER YAYIN VE BİLDİRİLER :

- **Gençoğlu, D., Güvel, E.A., Ülkü, G., Köken, N., Kızılcın N.** (2015). Copolymerization of Pyrrole and Thienyl End Capped Poly(dimethylsiloxane) by Iron (III) Chloride, *Istanbul University World Conference On Technology, Innovation And Entrepreneurship*, Mayıs 28–30, 2015 Istanbul. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195 (2015) 2109 – 2116