ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANİLİN VE POLİAKRİLONİTRİL KULLANARAK KİMYASAL POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE İLETKEN KOMPOZİT LİF HAZIRLANMASI

Nevin TOPTAŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2006

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ANİLİN VE POLİAKRİLONİTRİL KULLANARAK
KİMYASAL POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE İLETKEN
KOMPOZİT LİF HAZIRLANMASI

Nevin TOPTAŞ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Meral ŞAHİN KARAKIŞLA

Bu çalışmada, poli(akrilonitril) lif üzerinde anilinin potasyum bikromat kullanarak kimyasal polimerizasyonu ile iletken lif sentezlendi. Sentezlenen PAN/PAn kompozit lifinin içerdiği polianilin miktarı ve kompozit liflerin yüzey direnci üzerine çözücü türü, sıcaklık, polimerizasyon zamanı, şişirme süresi, monomer, yükseltgen ve asit derişimi gibi polimerizasyon koşullarının etkisi araştırıldı.

En düşük yüzey direnci PAN lifin yapısına en fazla polianilinin girdiği; çözücü türü: sulu ortam, [An]: 0.27 M, [HCl]: 2.7 M ve [$K_2Cr_2O_7$]:0.045 M koşullarında bulundu. Kimyasal polimerizasyon için en uygun sıcaklığın 40 °C zamanın ise 3 saat olduğu belirlendi. Sıcaklığın 40 °C'den 60 °C'ye kadar arttırılması veya 40 °C'den 20 °C'ye kadar düşürülmesi ile PAN/PAn liflerin verim ve iletkenliğinin azaldığı gözlendi.

Hazırlanan kompozit liflerin içerdikleri polianilin miktarı gravimetrik yolla belirlendi, PAN/PAn kompozit liflerin karakterizasyonu yoğunluk ve yüzey dirençleri ölçümü, FTIR spektroskopisi, TGA ve SEM teknikleri ile yapıldı.

2006, 97 sayfa

Anahtar Kelimeler: İletken lif, kimyasal polimerizasyon, polianilin, poli(akrilonitril) lif

ABSTRACT

Master Thesis

THE PREPARATION OF CONDUCTIVE COMPOSITE FIBER USING ANILINE AND POLY(ACRYLONITRILE) BY CHEMICAL POLYMERIZATION

Nevin TOPTAŞ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Meral ŞAHİN KARAKIŞLA

In this study, the chemical polymerization of aniline was carried out using potassium dichromate oxidant upon poly(acrylonitrile) fiber. The change of the yield and conductivity of PAN/PAn synthesized was investigated with parameters such as species of solvent, the ratio of solvent/water, temperature, polymerization time, the concentrations of monomer, potassium dichromate and acids.

The optimum conditions for the highest amount of polyaniline impregnated into PAN fiber and conductivity of PAN/PAn were found as; [An] : 0.27 M, [HCl] : 2.7 M, [$K_2Cr_2O_7$]:0.045 M , polymerization time: 3 hours. The optimum temperature was 40 °C for the chemical reaction. It was observed that the yield of PAN/PAn decreased with temperature increase in the range of 40°C- 60°C and 20°C- 40°C. The polymerization of aniline upon poly(acrylonitrile) fiber resulted in the increase in fiber diameters and decrease in density.

The properties of the PAN/PAn such as density and diameter were examined and the conducting fiber was characterised by the use of thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy.

2006, 97 pages

Key Words: Conducting fiber, Chemical Polymerization, Polyaniline, Poly(acrylonitrile) fiber.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek her konuda yardımcı olan hocam sayın Prof. Dr. Mehmet SAÇAK'a, her zaman engin fikirleriyle yetişmeme ve gelişmeme katkıda bulunan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bana her konuda yardımcı olan değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Meral ŞAHİN'e, çalışmalarım süresince birçok fedakarlık göstererek beni destekleyen arkadaşlarıma ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

Nevin TOPTAŞ
Ankara, Ekim 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER DİZİNİ vi
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
ÇİZELGELER DİZİNİ viii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER 3
2.1 İletken Polimerler 3
2.1.1 Polimerlerde iletkenlik 4
2.1.2 İletkenlik mekanizması 8
2.1.2 Band teorisi 8
2.1.3 İletkenlik ve dop etme 11
2.1.3.1 Polaron ve bipolaron oluşumu 14
2.1.3.2 Atlama (hopping) olayı 16
2.2 İletken Polimerlerin Sentezi 18
2.2.1 Kimyasal polimerizasyon 19
2.2.2 Elektrokimyasal polimerizasyon 19
2.2.3 Piroliz 21
2.2.4 Ziegler-Natta katalizörlü polimerizasyon 21
2.2.5 Kondenzasyon Polimerizasyonu 22
2.2.6 Diğer Yöntemler 23
2.3 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları 25
2.3.1 Sensör kullanımında iletken polimerler 25
2.3.2 Şarj olabilen pil yapımında 27
2.3.3 İyon seçici elektrot olarak 28
2.3.4 Elektronik aletlerde 28
2.3.5 Fotokimyasal hücrelerde 29
2.3.6 Korozyon önleyici 29
2.3.7 İletken lifler yapımında kullanımı 30
2.3.8 Diğer kullanım alanları 31
2.4 İletkenlik Ölçüm Teknikleri 33
2.4.1 Dörtlü nokta (four probe) tekniği 33
2.4.2 İki nokta teknik (two-probe) 34
2.5 Poli(Akrilonitril) (PAN) Lifler 34
2.5.1 Özellikleri 35
2.5.2 Akrilik lif üretimi 37
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI 38
3.1 Polianilin 38
3.2 Polianilinin Polimerleşme Mekanizması 41
3.3 Polianilinin Sentez Yöntemleri 44
3.3.1 Polianilinin kimyasal yolla sentezi 45
3.3.2 Polianilinin elektrokimyasal yolla sentezi 47
3.4 Polianilinin İletkenlik Mekanizması 50
3.4.1 Polianilinin iletkenliğine etki eden faktörler 52
3.4.1.1 Sıcaklık 52
3.4.1.2 Nem 53

3.4.1.3 Dopant etkisi 53
3.4.1.4 pH etkisi 54
3.5 İletken Lif ve Dokumaların Hazırlanması 56
4. MATERYAL VE METOD 62
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 62
4.2 Kimyasal Polimerizasyon 62
4.2.1 Monomer+Çözücü karışımındaki çözücü türü ve monomer derişiminin PAN/PAn kompozit lifdeki PAn verimine etkisinin belirlenmesi 63
4.2.2 Monomer çözeltisinde bekletme süresinin PAN/PAn kompozit lifdeki PAn verimine ve kompozitin yüzey direnci üzerine etkisinin incelenmesi 64
4.2.3 Asit türünün PAN/PAn kompozit lifdeki PAn verimine ve kompozitin yüzey direnci üzerine etkisinin incelenmesi 64
4.2.4 Asit derişiminin PAN/PAn kompozit lifdeki PAn verimine ve kompozitin ……..yüzey direnci üzerine etkisinin incelenmesi 64
4.2.5 Yükseltgen derişiminin PAN/PAn kompozit lifdeki PAn verimine ve ……..kompozitin yüzey direnci üzerine etkisinin incelenmesi 65
4.2.6 Monomer derişiminin PAN/PAn kompozit lifdeki PAn verimine ve ……..kompozitin yüzey direnci üzerine etkisinin incelenmesi 65
4.2.7 Polimerizasyon sıcaklık ve süresinin PAN/PAn kompozit lifdeki PAn ……...verimine ve kompozitin yüzey direnci üzerine etkisinin incelenmesi 65
4.3 Direnç Ölçümleri 66
4.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 66
4.5 Fourier transform infrared spektrometre (FTIR) 66
4.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 66
4.7 İletken Polimerlerin Yoğunluklarının Belirlenmesi 66
4.8 İletken Polimerlerde Lif Çaplarının Belirlenmesi 67
4.9 Kompozit Lif Örneklerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi 67
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 68
5.1 PAN/PAn kompozit lif yapısına katılan PAn miktarı ve yüzey direnci üzerine polimerizasyon koşullarının etkisinin incelenmesi 68
5.1.1 Çözücü türünün etkisi 68
5.1.2 Monomer çözeltisinde bekletme süresinin incelenmesi 69
5.1.3 Asit türünün etkisi 71
5.1.4 Asit derişiminin etkisi 73
5.1.5 Polimerizasyon sıcaklığı ve polimerizasyon süresinin etkisi 75
5.1.6 Yükseltgen derişiminin etkisi 76
5.1.7 Anilin derişiminin etkisi 78
5.2 İletken PET/PAn Liflerin Karakterizasyonu 79
5.2.1 Yoğunluk ve çap ölçümleri 79
5.2.2 PAN/PAn kompozit liflerinin mekanik dayanımının belirlenmesi 80
5.2.3 Fourier transform infrared spektroskopi (FTIR) 81
5.2.4 Termal gravimetrik analiz sonuçları (TGA) 82
5.2.5 SEM ile yüzey incelemeleri 85
6.SONUÇ 87
KAYNAKLAR 90
ÖZGEÇMİŞ 97

SİMGELER DİZİNİ

An	Anilin
PAn	Polianilin
PAN	Poliakrilonitril
PET	Poli(etilen teraftalat)
PPT	Poli(p-fenilen terafitalamit)
HCl	Hidroklorik asit
DMF	Dimetilformamid
ACN	Asetonitril
C_2H_5OH	Etil alkol
CH_3COCH_3	Aseton
H_2SO_4	Sülfürik asit
$HClO_4$	Perklorik asit
HCOOH	Formik asit
CH_3COOH	Asetik asit
H_3PO_4	Fosforik asit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termal gravimetrik analiz
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
R	Direnç

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Konjüge çift bağ....5
Şekil 2.2 Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri 7
Şekil 2.3 Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri....9
Şekil 2.4 Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı....11
Şekil 2.5 Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu....14
Şekil 2.6.a. Zincir üzerinde yükün taşınması b. Zincirler arasında yükün taşınması c. Partiküller arasında yükün taşınmasının şematik gösterimi....17
Şekil 2.7 Polimer zincirleri arası yük atlaması....17
Şekil 2.8 PA yapısında zincirler arası geçişin şematik gösterimi 18
Şekil 2.9 Dörtlü uçlu aletin şekli....33
Şekil 3.1 PAn'nın genel yapısı....38
Şekil 3.2 Anilinin yükseltgenme indirgenme ürünleri....40
Şekil 3.3 İletken emeraldin tuzu....41
Şekil 3.4 Anilin radikal katyonunun oluşumu ve kararlı rezonans sınır formülleri....42
Şekil 3.5 Çeşitli yükseltgenme durumlarında anilin monomeri ile büyüyen polianilin (zincirleri) arasında mümkün olabilen reaksiyonlar 43
Şekil 3.6 İletken polianilinin oluşum mekanizması 49
Şekil 3.7 PAn'ın emeraldin tuzunun rezonans yapı formülleri....51
Şekil 3.8 PAn'ın bozunma mekanizması 56
Şekil5.1 Anilinin farklı çözücülerde ve değişik derişimlerde hazırlanan çözeltilerinde 12 saat bekletilen PAN lifler üzerinde anilinin kimyasal polimerizasyonu sonunda kompozit liflerin içerdikleri PAn miktarları....69
Şekil 5.2 Anilinin farklı çözücülerde ve değişik derişimlerde hazırlanan çözeltilerinde 12 saat bekletilen PAN lifler üzerinde anilinin kimyasal polimerizasyonu ile hazırlanan PAN/PAn kompozit liflerin yüzey direnci değerleri. 70
Şekil 5.3 4 M anilin 0.27 M asidik sulu çözeltisinde bekletme süresi ile hazırlanan PAN/PAn kompozit liflerin içerdikleri PAn miktarı ve lifin yüzey direncinin değişimi....71
Şekil 5.4.a HCl derişimi ile PAN/PAn kompozit liflerdeki yüzde PAn verimi,b. yüzey direnci değerlerinin değişimi....74
Şekil 5.5.a. Polimerizasyon sıcaklığı ve süresi ile PAN/PAn kompozit lifinin içerdiği PAn miktarı, b.yüzey direnci değerlerinin değişimi 76
Şekil 5.6.a. Yükseltgen derişimi ile PAN/PAn kompozit lif yapısına katılan PAn miktarının yüzde verimi, b. kompozit lifin yüzey direncinin değişimi....78
Şekil 5.7 Anilin derişimi ile PAN/PAn kompozit lif yüzeyine kaplanan PAn miktarının yüzde verimi ile lifin yüzey direnci değerlerinin değişimi....79
Şekil 5.8.a.Saf PAN lif,b. HCl dop edilmiş toz PAn polimeri,c. % 1.5 PAn içeren PAN/PAn kompozit lif FTIR spektrumları....82
Şekil 5.9.a Saf PAN lif,b. HCl doplu PAn polimerinin,c. % 1.5 PAn içeren PAN/PAn kompozit lifin TGA termogramları....84
Şekil 5.10.a Taramalı elektron mikroskobunda Saf PAN lifin 2000,b. Saf PAN lifin 4000, c. % 2.4 PAn içeren PAN/PAn kompozit lifin 2000, d. % 2.4 PAn içeren PAN/PAn kompozit lifin 2000 büyütmede çekilen mikrografikleri. 86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Konjüge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri 6
Çizelge 2.2 Değişik asitlerle dop edilmiş polianilinin iletkenlik değerleri 13
Çizelge 2.3 Sürekli ve kesikli akrilik liflerin özellikleri 36
Çizelge 2.4 Akrilik lif çekiminde kullanılan çözücüler ve çekim dopundaki polimer İçerikleri 37
Çizelge5.1 Farklı asidik ortamlarda hazırlanan PAN/PAn kompozit liflerin içerdikleri PAn miktarı ve ölçülen dirençleri 72
Çizelge 5.2 Farklı yüzdelerde PAn içeren PAn/PAN liflerin yoğunluk ve çap ölçümleri 80
Çizelge 5.3 Farklı yüzdelerde PAn içeren PAN/PAn kompozit liflerin kopma kuvveti ve kopma uzaması değerleri 80

1.GİRİŞ

Polimer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllere denir. Monomer ise, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır (Saçak 2004).

Polimerler elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Ayrıca kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer üstün özellikleridir.

Doğal polimerik maddeler, hammadde azlığı, bazı niteliklerinin yetersiz olması, ham maddelerin işlenmesindeki zorluklar, endüstriyel kullanımda ortaya çıkan problemler, ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin yetersiz kalması ve diğer dezavantajları nedeniyle, yerlerini tarihsel gelişim içinde modifiye edilmiş doğal polimerlere, başka bir deyişle yarı sentetik ve sentetik polimerlere bırakmışlardır.

Sentetik polimerlerden hazırlanan sentetik liflerin kullanıldığı en önemli alan tekstil endüstrisidir. Poliesterler, poliamitler (naylon), poliakrilonitril (akrilik ve modakrilik lifler), poliüretan sentetik lif yapımında en çok tercih edilen polimerlerdir.

Günümüzde poli(etilen teraftalat) (PET), poliester lif üretiminde en fazla "çok yönlülük" gösteren bir polimer olarak gerek tekstil gerek diğer endüstriyel alanlarda geniş çapta kullanılmaktadır. Ayrıca PET lifler yüksek kristaliteleri, fonksiyonel grup içermemeleri gibi özellikleri nedeniyle oldukça inaktiftirler.

Polimerlerin hafif olması ve iyi olan mekanik özelliklerine iletken özelliğinin de katılmasına yönelik yapılan çalışmalar iletken polimerlerin endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır (Kobayashi *et al*. 1984). 1970'lerden önce sentetik polimerler, elektrik malzemelerinde yalıtıcı olarak kullanılırken, 1970'lerin

sonlarına gelindiğinde yüksek elektriksel iletkenliğine sahip ilk iletken polimerin (poliasetilen) üretimi araştırmacılar arasında büyük heyecan yaratmıştır. İletken polimerler elektrik iletim ve dağıtım malzemelerinde; elektronik devrelerde resistör, kapasitör ve diod olarak, pillerde, mikro elektronikte, elektromanyetik girişim kalkanlarını kaplamada, mikromakinalarda kullanılabilmektedir (Pandey *et al*. 1993). Örneğin polipirol katı hal transistorü olarak kullanılmıştır (White *et al*. 1984). Benzer şekilde elektriksel iletkenliğe sahip PAn'nin yakıt hücreleri doldurulabilir pillerde uygulamaları teknolojide yer almaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 İletken Polimerler

Metaller, elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip madde grubunu oluşturur. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar; pahalıdırlar ve polimer gibi şekillendirilmezler. Korozyon metaller için bir başka sorundur. Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini polimerin özellikleriyle birleştirerek tek bir malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi polimerlerle metal tozlarının karıştırılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşım olmuştur. Bu iki yöntem polimerlere belli düzeyde iletkenlik kazandırır. Bu yaklaşımlarla kullanılan sistemlerin iletkenlik değerleri metallere göre çok düşük düzeyde kalır. Yukarıda değinilen iki yaklaşımda da polimerlerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korur ve yalnız iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz işlevi yapar. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği ilk kez poliasetilen üzerinde yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır.

Poliasetilen, uzun yıllardır bilinen ve normalde siyah toz halinde iletken olmayan bir polimerdir. 1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger, ziegler-natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde hazırladıkları poliasetilen filmlerinin iyot, flor veya klor buharına tutularak doplandığında iletkenliğinin 10^9 kat arttığını yani 10^5 S/m düzeyinde çıktığı gördüler. Bu değerin, yalıtkan karakterli teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/cm düzeyinden çok yüksek ve bakır, gümüş gibi metallerin iletkenlik (10^6 S/cm) düzeyine ise yakın olduğu görüldü. Adı geçen bilim adamları yaptıkları bu çalışma ile bir polimerin (poliasetilen) hemen hemen bir metal kadar iletken hâle getirilebileceğini keşfettiler ve bu keşiflerinden ve daha sonra bu konuda yaptıkları çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü kazandılar (Saçak 2004).

1977 yılında dop edilmiş poliasetilenin metallerdekine yakın bir iletkenlik gösterdiği tespit edildikten sonra, iletken polimer bilimi, birçok dalda hızla gelişmeye başlamıştır Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmektedir; bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. İletken polimer içerisinde polipirol ve polianilinin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer organik metal olarak adlandırılır. İletken polimerlerin kullanılabilecekleri diğer alanlar arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, antistatik kaplama, antistatik ambalaj yapımı sayılabilir. Ayrıca, transistör, elektrokatalizör diod, düz televizyon ekranı gibi malzemelerin yapımına uygundurlar. Ancak iletken polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları, istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engeller ve kullanım yerlerini sınırlar. Ayrıca poliasetilen polimerinde olduğu gibi bazı polimerlerin hava ile temas ettiğinde, çabucak oksitlenmesi ve kararlı olmaması, kullanımını engellemiştir. Bu nedenle iletken polimerler alanında yapılan araştırmalar, işlenebilir atmosfer şartlarında bozunmayan, yükseltgenmeyen yeni iletken polimerlerin sentezi ve bunların kompozit, blend ve kopolimerlerinin hazırlanması yönüne kaymıştır.

Eğer polimerlerde, polimer zinciri boyunca konjugasyon varsa, bu konjugasyonun etkisi ile polimerler iletken özellik kazanmaktadır. İletken polimerlere yönelik araştırmaların gelişimine bağlı olarak doplama veya dop etme, dopant, undoplama gibi yeni kavramlar kullanılmıştır.

2.1.1 Polimerlerde iletkenlik

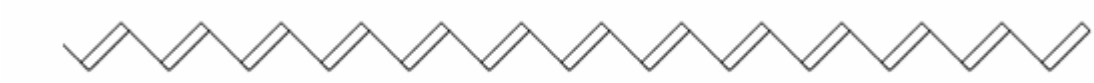
Genellikle polimerler yalıtkan veya çok düşük elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Konjuge yapıya sahip polimerlerde ise konjugasyon etkisi ile polimerler iletken özellik kazanmaktadırlar. İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır (Saçak 2004).

C-C tek bağına sahip yapıda, sp^3 hibritleşmesi yapan karbon atomunun değerlik elektronları, dört hibrit orbitaline yerleşir, bu yapılar yalıtkandırlar. Çünkü C-C bağındaki elektronları uyarmak oldukça yüksek enerji gerektirir ve bu bileşikler geniş band aralığına sahiptirler (Huheey 1972). Oysa sp^2 ve sp hibritleşmesinin görüldüğü bileşiklerde, hibrit orbitallerinden başka hibritleşmeye katılmayan elektron içeren p orbitalleri de bulunur. Uzun konjugasyona sahip polimerlerde p orbitallerinin düşey örtüşmesiyle π bağları meydana gelir ve böylelikle metalik iletkenlik sağlanır.

Yükseltgenme veya indirgenme işlemleri ile uygun bir molekül ya da atomla etkileştirilen polimerin iletken hale getirilmesi işlemine "dop etme" denir. Kullanılan molekül ya da atom ise "dopant" olarak tanımlanır. Dop etme sonunda iletken hale getirilen polimere "dop edilmiş polimer" denir. Chiang ve Shirakawa çalışmalarında dop edilmemiş yarı iletkenlerin mertebesinde olan poliasetilenin iletkenlik değerini, AsF_5 ile dop ederek, 10^7 ve 10^8 kat arttırarak metalik iletkenlerin düzeyine çıkarmışlardır (Chiang and Shirakawa 1977).

İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına (konjügasyon) sahip olmalarıdır. Dolayısıyla sadece konjüge olmuş polimerler elektriği iletebilir. Poliasetilen bunun en güzel örneğini teşkil etmektedir.

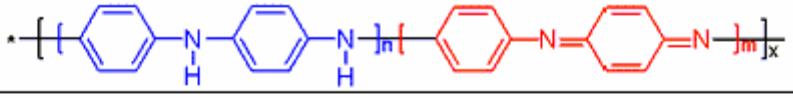
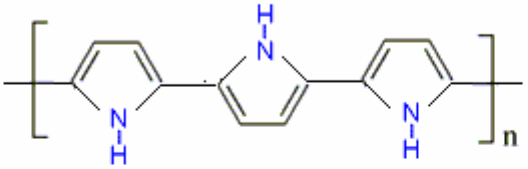
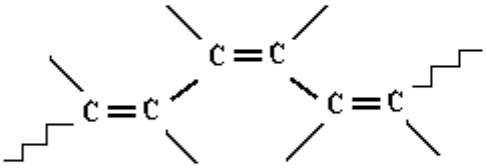
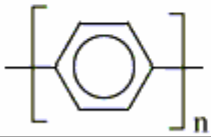
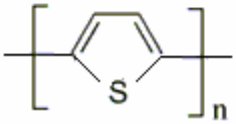
Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Konjüge çift bağ

Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar (Saçak 2004). Konjuge yapıya sahip bazı iletken polimerler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Konjüge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri (Huheey 1972)

Polimer	Yapısı
Polianilin	
Polipirol	
Poliasetilen	
Poli(p-feniler	
Politiyofen	

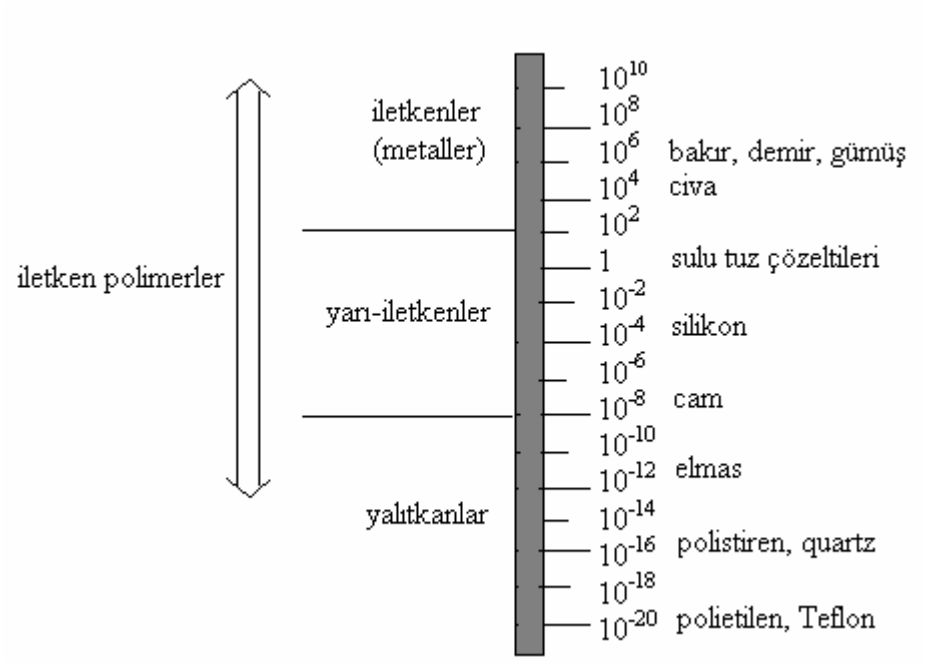
Konjügasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjüge çift bağlı polimerlerin iletkenliği dop işlemi ile artırılır. Dop işlemi ile polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl sağlandığı çok basit bir yaklaşımla bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Artı yüklü bir boşluğa atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü bir boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek iletkenlik sağlanır (Saçak 2004).

Polimerde, iletkenliğin sağlanabilmesi için; yük taşıyıcılarının hem konsantrasyonları, hem de hareket etme kabiliyetleri yüksek olmalıdır. Bunu sağlayabilmek için; yukarıda

bahsettiğimiz gibi dopantlar kullanılmaktadır. Eğer, dopant kullanılmazsa, sadece termal uyarılmayla, yeni yük taşıyıcıları oluşmaktadır. Ancak bu sefer de, bu yük taşıyıcılarının konsantrasyonu çok düşük olmaktadır ve bu tür polimerlerin iletkenliği yalıtkanlardakine yakın olmaktadır.

İletken polimerlerin oksijenle tepkimeye girebilme yetenekleri kararlılıkları hakkında bilgi verir. İlk iletken polimerlerden biri olan poliasetilenin oda sıcaklığında $1{,}5 \times 10^{6}$ S/m iletkenlik gösterirken oksijen ve nemle çok çabuk tepkimeye girdiği için atmosfer koşullarında önemli oranda iletkenliğini kaybeder.

İletken polimerlerin iletkenlik değerleri $1{,}0 \times 10^{-7}$ ve $1{,}0 \times 10^{2}$ S cm^{-1} aralığında değişmektedir (Seanor 1982). Şekil 2.2'de bilinen iletken polimerlerin iletkenlik değerleri metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlara göre karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Saçak 2004).



Şekil 2.2 Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri. Konjuge polimerlerin iletkenliği geniş bir aralığa yayılır (Saçak 2004)

2.1.2 İletkenlik mekanizması

Polimerlerde delokalize elektronlar tarafından sağlanan elektriksel iletkenlik metallerde ve yarı iletken sistemlerde olduğu gibi Band Teorisi ile açıklanır. Bu teoriye göre organik maddeler yüksek enerjili elektronlar ile iletkenlik bandı arasında geniş enerji aralığına sahip delokalize elektronlara sahiptirler bu nedenle yalıtkandırlar (Kittel 1986).

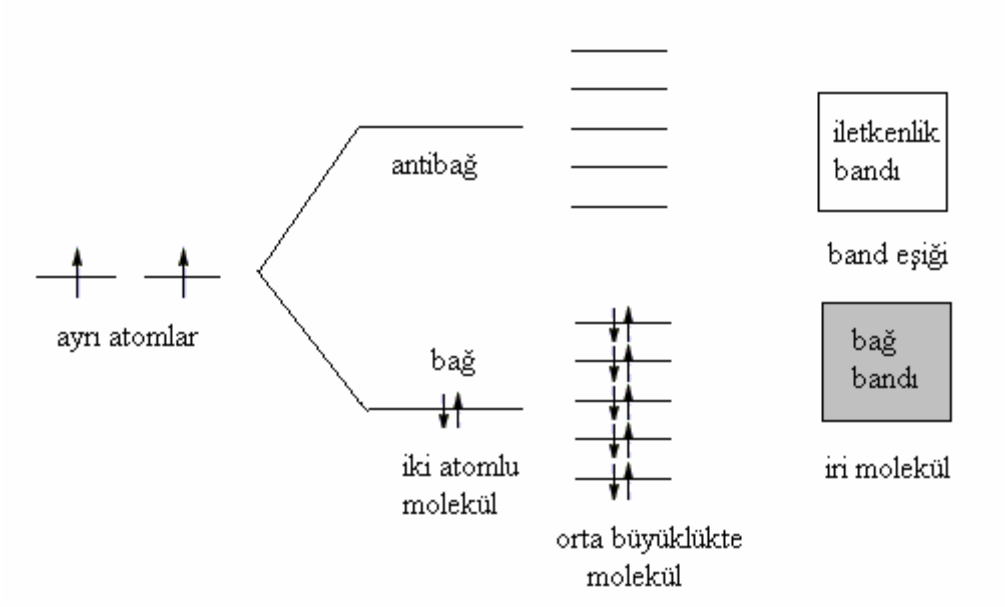
Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmesi gerekir. Bu da dolu ve boş bandların birbirine bitişik olması ile sağlanabilir. Eğer bir maddede enerji bandlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtkandır. Metallerde ise bu enerji bandı olmadığı için elektronlar kolayca hareket edebilecek ve böylece iletkenlik sağlanmış olacakktır. Buna göre bazı polimerler, metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptir. Bu polimerlere iletken polimerler denir (Cowie 1991).

Bir polimerin iletkenliğinin büyüklüğü, örgüsündeki yük taşıyıcıların sayısı (n) ve bunların hareket yetenekleriyle (μ) yakından ilişkilidir. Bu ilişki, e elektron yükünü göstermek üzere, $\sigma = n\ \mu\ e$ şeklindedir. Artı yük taşıyıcıların (katyon veya artı yüklü boşluklar) bulunduğu tuz çözeltilerinde ve yarı iletkenlerde, artı yük taşıyıcıların iletkenliğe olan katkısı yukarıdaki bağıntıya eklenmelidir (Saçak 2004).

2.1.2.1 Band teorisi

Elektriği, elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. İletken polimerlerde elektronik iletkenlik kuramsal yaklaşımlardan biri olan band kuramı açıklanmaktadır.

Birer elektronu bulunan benzer iki atomun biraraya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H_2), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3 Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri (Saçak 2004)

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler.

Daha karmaşık moleküller (birden fazla elektronu olan moleküller) arasında bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir. Bu durum, yine Şekil 2.3'de orta büyüklükte bir molekül için gösterilmiştir.

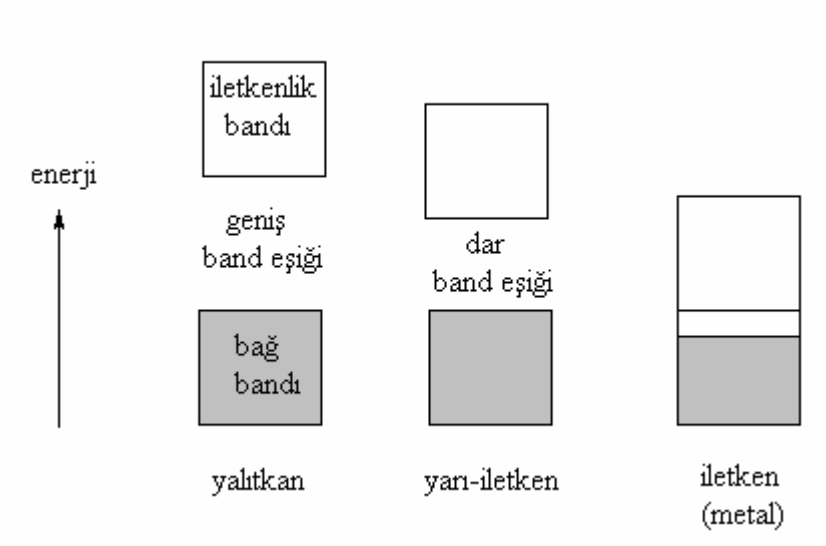
Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, bağ bandı veya valens bandı denilir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler.

Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluşturur (iletkenlik bandı). Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır (Saçak 2004).

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği (veya band aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir (Şekil 2.4).

Bağ bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanlarda band eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdikleri için yalıtkandırlar.

Yarı iletkenlerde band eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçüktür ve iletkenlikleri 10^{-6}-10^{2} S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ard arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı iletkenlik gösterebilirler. Yarı iletkenler germanyum , silisyum , selenyum gibi elementler olabildiği gibi , bakır oksit, galyum arsenid, indiyum fosfür, kurşun sülfür gibi bileşikler de olabilir.



Şekil 2.4 Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı (Saçak 2004)

İletken metallerde ise metal atomu tek elektrona sahiptir, komşuluğundaki bir başka metal atomuyla da kovalent bağ yapmaz. Bu nedenle Şekil 2.4'den görülebileceği gibi metallerin bağ bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Ayrıca, elektron hareketi için engel oluşturan bir band eşiği de söz konusu değildir. Metal elektronları, valens bandın düşük enerjili orbitallerinde yüksek olasılıkla bulunurlar ve aynı band içerisinde veya aynı band ile örtüşmüş iletkenlik bandında geçebilecekleri daha üst enerji düzeyli boş yerler her zaman vardır. Örneğin Sodyum atomlarının 3s yörüngesinde tek elektron bulunur ve valens bandı dolu değildir. Metalik sodyumda molekül orbitali söz konusu olmadığı için, 3s yörüngesindeki tek elektron, aynı valens band içindeki daha yüksek enerjili boş yerlere kolayca hareket ederek elektrik iletimini sağlar (Saçak 2004).

2.1.3 İletkenlik ve dop etme

Yarı iletkenlerin valans yörüngelerinde 4 elektron bulunmaktadır. Bilinen yarı iletkenlere örnek olarak germanyum ve silisyum verilebilir. Tüm yarı iletkenler son yörüngelerindeki atom sayısını 8'e çıkarma çabasındadırlar. Bu nedenle saf bir germanyum maddesinde komşu atomlar son yörüngelerindeki elektronları kovalent bağ ile birleştirerek ortak kullanırlar. Atomlar arasındaki bu kovalent bağ germanyuma kristallik özelliği kazandırır. Silisyum maddeside özellik olarak germanyumla hemen

hemen aynıdır. Fakat yarı iletkenli elektronik devre elemanlarında daha çok silisyum kullanılır. Silisyum ve Germanyum devre elemanı üretiminde saf olarak kullanılmaz, pozitif ve negatif yüklü katkılar ilave edilir. Pozitif (+) maddelere "P tipi", negatif (-) maddelerede "N tipi" yarıiletkenler denir.

Elektronlar polimer zinciri boyunca farklı bağ uzunlukları ve yük taşıyıcılarının etkinliğinden dolayı polimer içinde ve polimer zinciri boyunca hareket edemezler. Ayrıca band aralığının artması ile taşıyıcı derişimi üssel olarak azalmaktadır. Saf halde konjüge polimerler büyük band aralıklarına sahip olduğundan dolayı taşıyıcı derişimi normal sıcaklıkta çok düşüktür. Bu nedenle, konjüge polimerlerin zincir yapıları iletme için uygunsa da düşük taşıyıcı derişimi nedeni ile düşük iletkenliğe sahiptirler. Bu polimerleri elektriksel iletken yapabilmek için, konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltgemek gerekmektedir. Bu işleme “dop etme” denir (Cowie 1991). Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere dopant adı verilir. Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Dop edici maddeler ve dopantlar ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler (Mazeikene and Malinauskas 2000).

Polimer sentezinde kullanılan dopantın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler (Çizelge 2.2). Dop işlemiyle yük taşıyıcıların sayısı arttırılır. Polimere elektron verilmiş ise, bu elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşebilir ve band eşik enerjisini düşürür.

Çizelge 2.2 Değişik asitlerle dop edilmiş polianilinin iletkenlik değerleri (Saçak 2004)

asit	iletkenlik (S/cm)
hidroklorik asit	$1,7x10^{-1}$
fosforik asit	$4,5x10^{-2}$
formik asit	$3,3x10^{-4}$
p-toluen sulfonik asit	$4,6x10^{-3}$

İletken polimerler dop edilmiş halinden andop edilerek yeniden yalıtkan şekline dönüştürülebilir. Örneğin, sentezinde HCl kullanılarak klor iyonlarıyla (dopant) dop edilmiş iletken haldeki polianilin, 2 M NaOH içerisinde bekletildiğinde dopant uzaklaşır ve polimer iletkenliğini kaybeder (Saçak 2004).

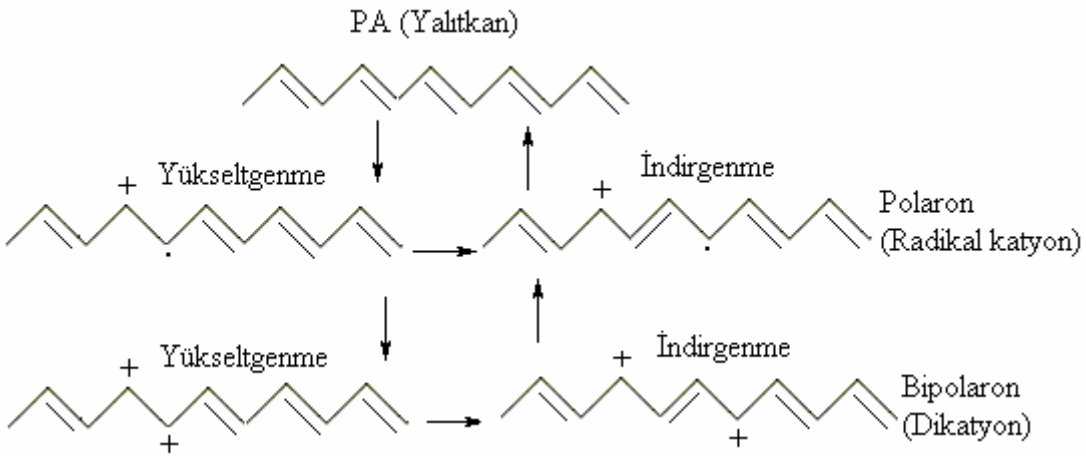
Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olan p-türü doping indirgenmeye karşılık olan n-türü doping olarak isimlendirilir (Mazeikene and Malinauskas 2000).

Polimerik bir maddeye verici (donör) veya alıcı (akseptör) bir maddenin ilave edilmesi de dop etmenin başka bir tanımıdır. Bu reaksiyon sonuçta bir redoks reaksiyonudur (Syed and Dinesan 1991).

Doping işlemi sırasında doping moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerinde yardımcı olurlar (Mazeikene and Malinauskas 2000).

2.1.3.1 Polaron ve bipolaron oluşumu

Konjuge л bağlarına sahip bir polimerin yükseltgenmesi çift bağın parçalanmasına ve polimer zinciri üzerinde pozitif yüklü radikalin oluşumuna neden olur. İletken polimerlerde polimer zinciri üzerinde yer alan bu yük taşıyıcıları polaron ya da radikal katyon olarak tanımlanır. Her bir polarondan bir tane gelmek üzere iki radikal formun birleşmesi yeni bir л bağını meydana getirir (Mac Diarmid *et al*. 1987). Böylece meydana gelen bipolarondaki л bağının enerjisi iki radikal katyon bağından daha kararlıdır. Şekil 2.5'de PA zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu verilmektedir. Polaronik hatalarda polaronun elektronik enerji düzeyleri, yasak enerji aralığında simetrik olarak iletkenlik ve değerlik bandına yakın konumlarda yer alır. Polaronlar ve bipolaronlar polimerin yükseltgenmesi ve dop olmasıyla oluşur. Bu durum yükseltgenme basamağında polimerden elektronların çıkarılması ve polimer içinde yer alan dopant iyonun, yapıyı pozitif yüklü yapması ile ilgilidir. Çünkü doping işleminde farklı spin-yük konfigurasyonuna sahip hata merkezleri meydana gelmektedir (Kittel 1986).



Şekil 2.5 Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu

Elektriksel iletkenliğin polimer zinciri içerisindeki kusurlu yerler üzerinden ilerlediğini öngören "spinsiz iletkenlik" kavramıyla yapılır. Bu kavrama göre, poliasetilene dop işlemiyle verilen elektron iletkenlik bandına değil, band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir ve radikal-anyon oluşur. Bu radikal-anyona polaron veya eksi polaron denir. Polaronun band aralığındaki enerji düzeyinde, p-bağının iki elektronuyla birlikte

dışarıdan verilen tek elektron bulunur. İkinci bir elektronun polarona verilmesiyle bipolaron olarak adlandırılan dianyon oluşur. Bipolaron çiftleşmemiş elektron içermez, ancak band aralığında bulunan elektronlar, iletkenlik bandıyla kendileri arasındaki düşük enerji düzeyini kolayca geçerek iletkenlik bandına atlayabilirler. Böylece iletkenlik, serbest elektronlara gereksinim kalmadan sağlanır. Poliasetilenden bir elektron koparıldığında bir radikal-katyon (artı polaron), ikinci elektronun koparılmasıyla dikatyon (artı bipolaron) oluşur.

Polaron ve bipolaronlar poliasetilen zinciri boyunca hareket edebilirler. Bu hareketler, karşı iyonların hareket yeteneğine yakından bağlıdır. Çoğu kez karşı iyonlar yeterince hareketli değildirler ve polaron veya bipolaron hareketlerini yavaşlatırlar. Polaron veya bipolaronun, karşı iyonlarına yakın olduğu bir alanda hızla hareket edebilmeleri için yeterli bollukta karşı iyon sağlanmalıdır. Bu da dop düzeyinin yüksek tutulmasıyla karşılanabilir (Saçak 2004). Bipolaronlardaki pozitif yüklerin akışkanlığının yüksek olması nedeniyle iletkenliğe asıl katkıda bulunanların bipolaronlar olduğu açıklanmıştır.

Poliasetilen doymamış zincirler arasında iki farklı ve eşit enerjili rezonans seviyelerine sahip tek polimerdir. Cis-trans poliasetilenin, trans-trans poliasetilene izomerleşmesi sırasında oluşan konformasyonel değişikliklerden ortaya çıkan yapı hatasına soliton denir. Solitonlar iletkenlik olayında alternatif bir mekanizma sağlamaktadırlar. Solitonun enerji seviyesi band aralığının ortasında yer almaktadır. Örneğin, sistemde bir elektronun değerlik bandından iletme bandına sıçraması için 0,7 eV enerji gerekliyken bir soliton oluşturmak için yalnızca 0,4 eV enerji gereklidir.

Solitonların aksine polaronlar ilk enerji engeli aşılmadıkça hareket edemezler. Bu sebeple atlama (hopping) hareketi yapabilirler. Bu durumda izole edilmiş bir yük taşıyıcı polaron oluşturur (Cowie 1991).

Dopantın fazla olması halinde veya elektrokimyasal olarak doping miktarının dolayısıyla polaronları oluştururlar. Böylece iki radikalin birleşmesi ile yeni bir π bağı meydana gelir. Bu bağlar iki radikal katyon bağından daha kararlıdırlar. Böylece

polimer zinciri üzerinde meydana gelen soliton, polaron ve bipolaronlar yasak enerji düzeylerine yerleşerek polimerlere iletkenlik kazandırmaktadırlar.

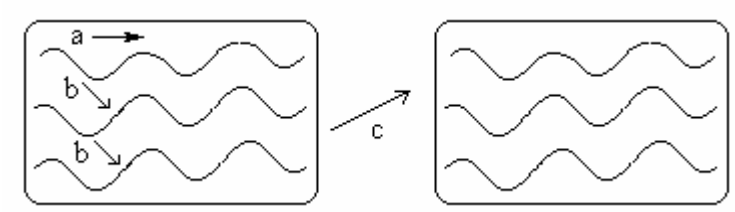
Düşük yükseltgenme seviyelerine pozitif yüklü polaronların birbirlerini coulomb itmesi sebebi ile bipolaron oluşumunu sağlayan radikallerin birleşmesi engellenmektedir. Böylece bipolaron sayısı azalır (Hyertberg *et al.* 1987).

Polaronların radikal kısımları л bağları oluştururken geri kalan pozitif yükler, zincir boyunca yüksek hareketliliğe sahiptirler. Sonuç olarak, polimerin yükseltgenme seviyesi artarsa polimerin iletkenliği de artar (Gorman and Grubbs 1991). Poli(p-fenilen) ile diğer polikonjüge iletken polimerlerin çoğunda iletkenlik, polaron veya bipolaronların sayesinde oluşur.

2.1.3.2 Atlama (hopping) olayı

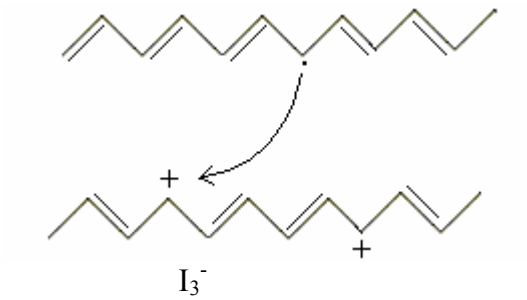
İletken polimerlerin keşfinden sonra devam eden araştırmalar sonucunda iletken polimerlerin mekanizmasının aydınlatılması sırasında yeni yeni kavramlar ortaya atılmıştır. Bunlar daha önce bahsedilen doplama veya dop etme (doping), dopant, andoplama veya andop etme (undoping) kavramlarına ilaveten hoping (hopping) adı verilen yeni bir kavram daha tanımlanmıştır.

Zincirler arası yük transferi ve bir molekülden diğerine yük taşıyıcılarının hareketi atlama (hopping) yardımıyla açıklanmaktadır. Hopping kuralında, polimerlerin iletkenliğini belirleyen bir kriter olan yüklerin zincirler arasındaki hareketi göz önünde bulundurulur. İndirgenme ve yükseltgenme ile polimer zinciri üzerinde meydana gelen iyonik halde yüklerin bir molekülden diğerine geçişini bu mekanizma açıklamaktadır. Hopping mekanizması bir diğer zincirdeki nötral solitondan bir elektronun alınmasını gerektirmektedir. Hopping kuralına göre Şekil 2.6'da görüldüğü gibi yük taşıyıcılarının zincir boyunca hareketliliği, moleküller arası transfer, zincirler arası transfer ve bloklar arası transfer olmak üzere üç şekilde gerçekleşir.



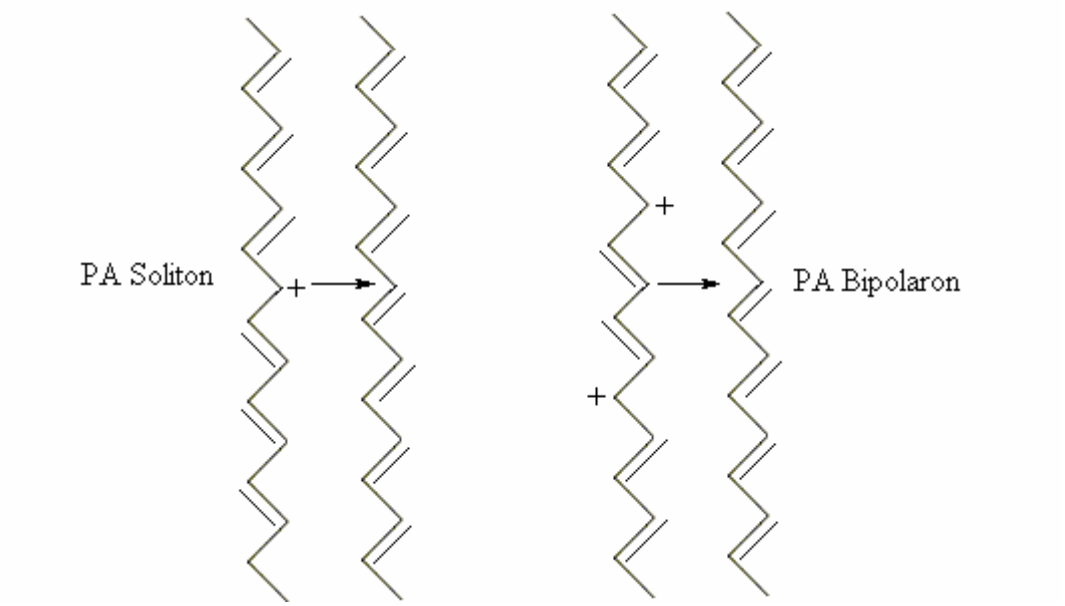
Şekil 2.6 a. Zincir üzerinde yükün taşınması b. Zincirler arasında yükün taşınması c. Partiküller arasında yükün taşınmasının şematik gösterimi

Bir polimerin yığın halinde elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için zincirler arasında da iletimin sağlanması gerekir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımı hoping mekanizmasıyla açıklanır. Bir nötral soliton kendisinin bulunduğu polimer zincirine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonun elektronu, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Polimer zincirleri arası yük atlaması. Yüklü soliton, karşı iyonu tarafından sarılmış durumdadır. Nötral solitonlar ise kolayca hareket edebilir. (Saçak 2004)

Şekil 2.7'de PA yapısında zincirler arasındaki yük transferi ile zincir üzerinde bipolaron oluşumu görülmektedir. Böylece dop edilmiş PA'da iletkenliğin hopping mekanizmasıyla gerçekleştiğine inanılır. PA sisteminde düzensizlik, zincirler arası geçişe olanak sağlar. Zincirler arası geçiş etkin taşıyıcı transferi ile daha kolay olduğu düşünülmektedir. Ancak PA'da sonlu bir zincir göz önüne alınırsa yüklü bir soliton diğer zincire atlayamaz. Bu atlama sonucunda bağ uzunluğunun tekrar düzenlenmesi için gerekli olan enerji oldukça fazladır ve soliton teorisi sonlu zincirler için uygun değildir. Fakat yapılan araştırmalardan bipolaronların sonlu zincir üzerinden diğer bir zincire atlayabilecekleri görülmüştür.



Şekil 2.8 PA yapısında zincirler arası geçişin şematik gösterimi (Gorman and Grubbs 1991)

2.2 İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler, л sisteminin yükseltgenmesi veya indirgenmesiyle yüksek iletkenlik vermek üzere dop edilirler (Gorman and Grubbs 1991). Bu nedenle iletken polimerin sentezinde monomer yapısında yer alan л elektronları, önemli bir noktayı teşkil eder.

İletken polimerlerin sentezinde, başlangıçta kullanılan monomerler sonuçta oluşan polimerin yapısında korunabilen tipik aromatik veya çoklu konjuge bağ yapısına sahiptirler. Örneğin asetilenin polimerizasyonu sonucu konjuge etilen birimlerini içeren polietilen oluşmaktadır. Benzenin polimerizasyonunda ise birbirine kovalent bağlı aromatik zincirli poli(p-fenilen) oluşur. Bu şekilde elde edilen iletken polimerlerin yapısında л konjügasyonunun uzatılması çok önemlidir.

İletken polimerler, kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, emülsiyon polimerizasyonu, gaz fazı yöntemi, metal bileşikleri ile yapılan polimerizasyon, piroliz, kondenzasyon polimerizasyonu, ziegler natta katalizörlü gibi teknikler kullanılarak

sentezlenebilir (Cao *et al*. 1989). Bu polimerizasyon metodlarından sıkça kullanılanları elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyondur.

2.2.1 Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal yöntemde, uygun bir çözücüde çözülen monomer bir yükseltgenme veya indirgenme aracı olarak kullanılan bir kimyasal madde ile etkileştirilerek polimerleştirilir. Bu yöntemde yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve oluşan ürünün saf olmaması dezavantaj oluşturmaktadır. Kimyasal polimerizasyon yönteminin istenilen miktarda ve makul bir maliyetle ürün elde etmek gibi avantajları vardır.

Kimyasal yöntemde, kullanılacak olan doping maddesi ve katalizörün elde edilecek iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır (Toshima and Hara 1995). Toshima tarafından yapılan poli(p-fenilen)'in sentezi çalışmasında doping maddesi olarak $CuCl_2$ ve katalizör olarak $AlCl_3$'ün kullanılması ile elde edilen polimer elektriksel iletkenlik göstermemiştir. Ancak doping maddesi olarak AsF_5 veya Li gibi maddelerin kullanılması ile 0,3-500 S cm^{-1} arasında değişen iletkenlik gözlenmiştir.

Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Başka bir çalışmada, çözücü olarak metanol, doping maddesi olarak 2,5 M $FeCl_3$ kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle polimeri hazırlanmış ve iletkenliğinin 190 S cm^{-1}'e ulaştığı belirlenmiştir (Galal *et al.* 1989).

2.2.2 Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, bir elektrot üzerinde yürüyen reaksiyonlarda oluşan ürünlerin başlattığı polimerizasyon olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntemde elektrot zincir büyümesini katalitik olarak başlatır. Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan başlatıcı, polimerizasyon ortamındaki monomerin veya elektroliz çözeltisinin

yükseltgenmiş veya indirgenmiş şekli olabilir. Funt *et al.* 1971, stiren ve izobütil vinil eterin elektrokatyonik polimerizasyonunda başlama basamağının mekanizmasını açıklamaya çalışmışlardır. Bu araştırmacılar başlama basamağında destek elektrolitinin anyonunun yükseltgendiğini veya monomerin büyümekte olan radikal katyona yükseltgendiğini açıklamışlardır.

Elektrokimyasal polimerizasyonda monomer, uygun bir çözücü ve destek elektrolit ile birlikte elektroliz hücresine konularak elektroliz edildiğinde elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer oluşmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyon işlemlerinde kullanılan elektroliz hücresi genellikle çalışma, karşıt ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir (Funt and Blain 1971).

İlk elektrokimyasal yolla yapılan sentez Letheby (1862) tarafından anilin içeren seyreltik sülfirik asit (H_2SO_4) çözeltisinde, anilinin anodik polimerizasyonu sonucu Pt elektrot üzerinde mavi-siyah renkli, suda çözünemeyen polianilin polimerinin eldesidir. Daha sonra bu metot Szavasy (1900) tarafından kullanılmıştır. Bu çalışmadan sonra 1940'lı yılların sonunda bazı vinil monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonunun incelenmesine kadar konu ile ilgili yayına rastlanmamıştır.

Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde başlama indirekt ve direkt yolla yapılabilmektedir. İndirekt başlamada, ortama destek elektrolit olarak elektroaktif tuzlar katılmakta veya sistemdeki bütün türlerin yükseltgenme potansiyellerinden daha yüksek potansiyel uygulanmaktadır. Direkt başlamada ise monomerler polimerleşmeyi sürdürecek kendi radikal katyonlarını veya katyonlarını oluşturmak üzere anota elektron transferinde bulunurlar. Burada HOMO enerji seviyesinden bir elektron aktarılır.

Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde reaksiyonların başlama ve bitiş basamakları hassas bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Buna bağlı olarak molar kütle dağılımı da kontrol altında tutulabilmektedir. Bunun yanında, elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi seçici potansiyel kontrolü ile istenilen özellikli kopolimerlerin üretiminde önemli rol oynamaktadır. Polimerizasyon hızının incelenmesi sırasında ise

hızlı olan elektrokimyasal yöntemlerin kullanılması avantaj sağlamaktadır. Kimyasal yöntemlerle aktivasyonu mümkün olmayan monomerler (ketonlar, aldehitler, tiyoketonlar vs.) elektrot potansiyeli ile kolayca aktifleştirilebilmektedirler. Elektrot potansiyeli monomeri kimyasal başlatıcılara göre daha kuvvetli etkileyebilmektedir.

Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde elektroliz işlemi iki şekilde gerçekleştirilebilir ; sabit potansiyel elektrolizi ve sabit akım elektrolizidir. Direkt başlama her iki elektroliz yönteminde geçerlidir.

2.2.3 Piroliz

Piroliz, iletken organik materyaller elde etmek için bilinen en eski yöntemdir (Winslow *et al.* 1955). Bu yöntemde uzun bir aromatik yapı oluşturmak için ısıtma ile polimerden halojen, oksijen ve azot gibi heteroatomlar uzaklaştırılır (Manassen *et al*. 1965). Pirolizin bu safhasında yapıda meydana gelen küçük değişmeler karbon atomları üzerinde zincir boyunca devam eder. Böylece taşıyıcı yük hareketliliği artar ve serbest radikalleri oluşturarak yük taşıyıcıların sayısını da arttırır. Isısal uyarma ile oluşan radikaller konjuge yapıda sürekli olarak bulunurlar. Bu serbest radikaller katyonlar oluşturmak için elektron verici veya anyonlar oluşturmak için elektron alıcı olarak etki edebilirler. Polimer hidroliz ürünü, piroliz şartlarını içeren kararlı polimerin doğasına ve şekline bağlı olarak bir film, toz veya lif şeklinde olabilmektedir (Mac Diarmid *et al*. 1987).

2.2.4 Ziegler-Natta katalizörlü polimerizasyon

Ziegler-Natta katalizörleri genelde grup IVB- VIIIB geçiş metallerinin bileşikleri ve IA-IIIA grubu metallerin organometallik bileşiklerinden hazırlanır. Bu katalizörlerde geçiş metali bileşiği katalizör ($TiCl_4$, VCl_4 gibi) olarak, organometal bileşik (dietil alüminyum klorür gibi) ise kokatalizör olarak tanımlanmıştır. Bu tür koordinasyon katalizörleri polimerizasyonu başlatmak yanında koordinasyon yetenekleri sayesinde

monomer birimlerinin polimer zincirine hep aynı düzende katılmalarını sağlarlar (Saçak 2004).

Ziegler-Natta katalizörlerinde, geçiş metaline bağlanan moleküllerde bazı bağlar zayıflar ve molekülün o bağlar üzerinden yürüyen tepkimelere yatkınlığı artar. Böylece tepkimenin hızı artar. Tepkimenin geçiş metal bileşiği tarafından katalizlendiği söylenir.

1980'lerin sonuna doğru organometalik bileşikler kullanılarak çok değişik özelliklere sahip yeni malzemeler sentezlenmeye başlandı. Bugün yeni malzemeler geliştirilmesinde ve işlenmesinde organometalik kimya çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Organometalik kimya bugün iki alanda geniş uygulama alanı bulmaktadır. Bunlardan biri, organometalik bileşiklerin homojen katalizör olarak kullanılmasıdır ki, bu hem endüstriyel hem de biyo-organometalik kimyayı kapsamaktadır. İkincisi ise, ileri malzemelerin geliştirilmesidir. Organometalik kimya kullanılarak geliştirilen yeni malzemelere şu örnekler verilebilir: Yarı-iletken parçacıkların üretilmesi, anorganik membranların geliştirilmesi, metal karbür gibi seramik malzemelerin üretilmesi, nanoyapılar oluşturulması, ince film üretilmesi, silisyum bazlı malzemelerin geliştirilmesi, moleküler magnet üretilmesi gibi.

2.2.5 Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH_2, gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. gibi reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluşturular.

İletken polimerlerden poliparafenilen (PPP) kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir (Speight 1971). Bu tip polimerizasyonda polimer zincirinin tekrar eden biriminin molekül formülü, polimerin oluşumunda yer alan monomerde bulunan

atomlardan yoksundur. Elde edilen PPP'nin iletkenlik değeri 10^{-4} S/cm olarak ölçülmüştür. Bu değer I_2, AsF_5, $SbCl_6$, IF_5 ve SO_3F gibi uygun dopantlarla 10^2 S/cm arttırılmıştır (Shackette *et al.* 1981).

2.2.6 Diğer Yöntemler

Emülsiyon

Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Monomer fazı dağıtıcı faz içinde emülsiyon halinde dağıtılmıştır. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halde kararlı olarak tutulur. Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı olarak genellikle su kullanılır. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağıtılır. Polimerizasyon başlatıcısı suda çözünen bir maddedir, ve serbest radikalleri üretir. Emülsiyon yapıcı aktif bir madde olup, hidrofil ev hidrofob gruplar içerir. Monomerin az bir kısmı misellerin içine girer, büyük bir kısmı ise monomer damlaları halinde dağılır. Polimerizasyon bir serbest radikalin misel içinde difüzlenmesi ile başlar ve misel aktiflenmiş olur. Damlacıklardan difüzyon yoluyla geçen monomer, polimer taneciklerini sürekli olarak besler. Polimer tanecikleri büyürken monomer damlacıkları küçülür. Polimerleşme %50-80 ilerlediğinde monomer damlacıkları tükenir. Geri kalan monomerlerin tümü polimer tanecikleri içinde bulunur. Genellikle %100 polimerleşmeye erişilir.

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile de iletken polimerler sentezlemek mümkündür (Österholm *et al.* 1994). Bu yöntemde monomer, apolar veya zayıf polar bir çözücü ve asidik bir tuz, emülsiyon oluşturan dedosilbenzensülfonik asit (DBSA) gibi bir yüzey aktif madde ile eş zamanlı olarak karıştırılmakta, belli sıcaklık ve süre sonunda viskoz bir emülsiyon oluşmaktadır. Bu emülsiyon da çöktürülerek saflaştırılmakta ve böylece iletken olabilen polimerler elde edilmektedir.

Gaz fazı yöntemi

Gaz fazı polimerizasyonunda, Polimerizasyon reaksiyonları genellikle fotokimyasal olarak monomer buharında başlatılır. Yüksek mol kütleli polimer uçucu olmadığından büyümekte olan polimer tanecikleri bir sis oluşturur. Monomer molekülleri, gaz fazından büyümekte olan tanecik içine difüzlenir.

Bu yöntemle, genellikle yalıtkan bir polimer matriksi ve bir yükseltgen madde karışımına belli bir sıcaklıkta maruz bırakılan monomer, buhar fazında polimerleştirilerek çöktürülmekte ve bu şekilde iletken polimer veya kompozitler hazırlanmaktadır.

Ara-yüzey polimerizasyonu

Bu yöntemde, iki fazlı bir sistemin ara yüzeyinde iletken polimer sentezlenmektedir. Bir tuzun sulu çözeltisi ve bir asit çözeltisinin karışımından oluşan polar bir faz ile, monomer ve benzen, toluen gibi çözücülerin karıştırılmasıyla oluşan apolar bir faz arasındaki ara yüzeyde iletken polimer sentezlenmektedir (Genies *et al.* 1990).

Polimer karışımlarından iletken polimer sentezi

Saf halde yalıtkan olan ve çok düşük iletkenlik gösteren iki veya daha fazla polimerin, uygun çözücülerde çözünüp, çeşitli tuz veya komplekslerle karıştırılması sonucunda iletken olabilen polimerler sentezlenebilmektedir. Böyle bir çalışmada (Cui *et al.* 1993), poli(etilenoksit) ve poli(2-vinilpiridin) diklormetanda çözünerek değişik mol oranlarında $LiClO_4$, KSCN ve 7,7,8,8-tetrasiyano-1,4-kinodimetan (TCNQ), tuz ve kompleksleriyle karıştırılmış; sonuçta iletkenliği $1{,}0 \times 10^{-5}$ Scm^{-1} ile $1{,}5 \times 10^{-4}$ S/cm aralığında değişen iyonik ve elektronik iletken olabilen bir seri katı polimerler elde edilmiştir.

2.3 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

1980'lerde iletken polimerlerin kararlılıkları ve işlenmeleri konusunda kaydedilen ilerlemeler, akademik çevrelerin ve ticari firmaların bu konuya olan ilgileri arttırmıştır.

İletken polimerler çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılabilmektedirler. Özellikle, sensörler, şarj olabilen piller, fotokimyasal hücreler, elektrokromik aletler ve iyon seçici elektrotların yapımında kullanım potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir.

2.3.1 Sensör kullanımında iletken polimerler

Algılayıcılar (Sensors-Transducers) fiziksel ortam ile endüstriyel amaçlı elektrik/elektronik cihazları birbirine bağlayan bir köprü görevi görürler. Günümüzde üretilmiş yüzlerce tip algılayıcıdan söz edilebilir. Mikro elektronik teknolojisindeki inanılmaz hızlı gelişmeler bu konuda her gün yeni bir buluş ya da yeni bir uygulama tipi geliştirilmesine olanak sağlamaktadir Teknik terminolojide Sensor ve Transducer terimleri birbirlerinin yerine sık sık kullanılan terimlerdir. Transducer genel olarak enerji dönüştürücü olarak tanımlanır. Sensor ise çeşitli enerji biçimlerini elektriksel enerjiye dönüştüren cihazlardır.

Günümüze kadar farklı tiplerde ve büyüklüklerdeki sensörler, tetikleyici rolüyle elektronik sistemlerin bir parçası olarak kullanılmaktaydı. Mikro elektro-mekanik sistem (MEMS) ve telsiz iletişimi alanlarındaki teknolojik gelişmeler sonucu sensörler için farklı uygulama alanları doğdu; sensör ağlar. Askeri imkan ve kabiliyetlerin arttırılması ve muharebe alanında üstünlük sağlaması için halen üzerinde çalışmaların sürdürüldüğü sensör ağlar, geniş uygulama alanı olması sebebiyle sivil projelerde de kullanılmaktadır.

İnsan ve çevrenin korunması günümüzde her şeyden önemli olduğu için, sıcaklık, basınç, nem ve kimyasal maddeler gibi fiziksel ve kimyasal değişiklikleri önlemek için

yeni ve gelişmiş sensörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple, sensör olarak iletken polimerlerin kullanımı son yıllarda büyük ilgi toplamaktadır. Bunlar pH sensörleri, gaz sensörleri ve biyosensörler olmak üzere üç grupta toplanmıştır.

pH sensörleri

Bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç gibi iletken özellikleri takip edilmiş, ayrıca bazı iletken polimerler çözeltilerinin iletkenliğine pH etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş ve bu sistemin bir pH sensörü olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Alva and Phadle 1994). Örneğin, PAn'ın iletkenliği düşük pH'larda ve +0,5V ile +0,9V aralığında yüksektir. İletkenlik, pH artışı ile verilen potansiyelde hızlıca düşmektedir (Talaie 1997).

Gaz sensörleri

Bazı iletken filmlerin organik madde buharına maruz bırakılması ile iletkenliklerinde azalmalar görülmüştür. Örneğin, süzgeç kağıdına emdirilen polipirol oda sıcaklığında amonyak gazına karşı duyarlıdır. Gazlar kuvvetli indirgen ve yükseltgen özellik gösterebildiklerinden polimer filmlerin iletkenliklerini etkilerler. İletken polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır. Doğan *et al*. (1993) tarafından yapılan bir çalışmada polbisfenol-A-karbonat (PC)/PAn filminin ve Karakışla *et al.* çalışmasında poli(metil metakrilat)/PAn filminin iletkenliğinin çeşitli NH_3 buharı karşısındaki değişimi incelenmiştir. NH_3 buharının iletken filmlerin direncini arttırdığı, HCl buharının ise direnci azalttığı görülmüştür. PAn, PPy dışında politiyofen filmlerin iletkenliği de incelenmiştir. NO gazına maruz bırakılan politiyofen filmlerin iletkenliğinin arttığı, CO ve NO_2 gazlarına maruz bırakıldığında ise iletkenliğinde az bir azalma tespit edilmiştir (Sukeerthi and Contractor 1994).

Biyosensörler

İletken polimerlerin iletkenliklerinin biyolojik çözeltinin pH'i ile değişmesinden yararlanarak bu polimerlerin biyolojik kökenli moleküller için sensör amaçlı kullanılabileceğini ortaya çıkarmıştır (Alva and Phadle 1994).

Biyosensörler (biyoalgılayıcılar), bünyesinde biyolojik bir duyargacı bulunan ve bir fizikokimyasal çevirici ile birleştirilmiş analitik cihazlar olarak tanımlanmaktadır. Bir biyosensörün amacı, bir veya bir grup analitin (analiz edilecek madde) miktarı ile orantılı olarak sürekli sayısal elektrik sinyali üretmektir. Biyosensör sistemi üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar, seçici tanıma mekanizmasına sahip "biyomolekül, biyoajan" bu biyoajanın incelenen madde ile etkileşimi sonucu oluşan fiziko kimyasal sinyalleri elektronik sinyaller dönüştürülebilen "çevirici" ve "elektronik" bölümlerdir. Bu bileşenlerden en önemlisi, tayin edilecek maddeye karşı son derece seçimli fakat tersinir bir şekilde etkileşime giren, duyarlı biyolojikajandır. Genel olarak biyoajanlar, biyoaffinite ajanları ve biyokatalitik ajanlar olarak iki alt gruba ayrılırlar.

Şu anda ticarî olarak piyasada olan kimyasal ve biyolojik analiz âletleri gözden geçirildiğinde, kimyasal dedektörlerin biyolojik olanlardan daha fazla gelişmiş oldukları görülecektir. Kimyasal dedektörler neredeyse saniyeler ve dakikalar içinde kimyasal maddeler hakkında bilgi verirlerken, biyolojik dedektörler için bu süre genellikle daha uzundur; çünkü daha kompleks ve yavaş çalışan mekanizmaları vardır. Problemlerden biri de, büyük ve ağır olmalarıdır. Bu sorunların çözülmesi gerekmektedir; çünkü artık, kimyasal silahların tesbitinde olduğu gibi, biyo-silahların tesbiti için de küçük boyuttaki robotlar ya da uçaklar kullanılmak istenmektedir.

2.3.2 Şarj olabilen pil yapımında

En önemli iletken polimerler arasında yer alan PAn'nın diğer polimerlere göre hızlı ve kolay hazırlanabilmesi, neme ve yükseltgenmeye karşı kararlı oluşu gibi sahip olduğu

avantajlarından dolayı kuru ve nemli pil yapımında kullanılabileceği önerilmiştir (Mac Diarmit *et al*. 1987).

$LiClO_4$/ propilen karbonat elektrotu içindeki PAn pozitif elektrodunun şarj, deşarj olayı süresince kütle değişimi elektrogravimetrik teknikle gözlenmiştir. Elektrolit içindeki PAn'ın kütlesinin şarj sırasında doğrusal olarak arttığı ve deşarj sırasında da azaldığı belirtilmiştir. Polipirol (PPy) iletken polimeri kullanılarak hazırlanan bir pil performansının incelendiği çalışmada (Osaka *et al*. 1988), önce PPy elektrokimyasal yöntemle Pt üzerinde sentezlenerek Pt/PPy elektrodu katot olarak hazırlanmıştır. Bu işlem sonunda Li/Ni'un anot, $LiClO_4$, $LiBF_4$ vb. lityum tuzlarının destek elektrolit, propilen karbonatın da çözücü olarak kullanıldığı bir pil ortamı hazırlanarak pilin şarj-deşarj olayları sabit akımda incelenmiş, potansiyel +0,2 V'a ulaştığında hücrenin tamamen deşarj olduğu gözlenmiştir. Li/$LiClO_4$/PPy pilinin şarj-deşarj özelliklerinin PPy filmi hazırlanırken kullanılan anyonların türlerine bağlılığı gösterilmiştir.

2.3.3 İyon seçici elektrot olarak

İletken polimerler, çeşitli organik, inorganik ve biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları dolayısıyla inert elektrotlar üzerine film halinde kaplanarak, çok sayıda modifiye elektrot yapımında kullanılmaktadırlar. Modifiye elektrot özelliklerinin incelendiği çalışmalardan birinde, CF_3COONa, Na_2SO_4 gibi destek elektrolit içeren asidik ve bazik ortamlarda, anilin ve türevlerinin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile sentezlenen PAn filminin çözelti pH'ından bağımsız iyon seçici elektrot karakter taşıdığı gösterilmiştir (Oyama *et al*. 1985).

2.3.4 Elektronik aletlerde

Dopant ile etkileştirilen iletken polimerlerin optik spektrumlarının değişim gösterdiği gözlenmiştir. Bu özelliğinden dolayı gösterge (display) aletlerinde elektronik materyal olarak kullanımı teklif edilmiştir (Akhtar *et al*. 1988). Son yıllarda iletken polimerlerin diyot, transistör, rezistör ve kapasitör gibi elektronik alet ve cihazların yapımında

kullanıldıklarından ticari uygulama alanları bulduğu bilinmektedir. Bu cihazlarda, kullanılan polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine bağlı olarak oluşan kimyasal sinyaller elektrik sinyaline çevrilerek okunabilmektedir. Bu konuyla ilgili olarak Paul *et al.* (1985), PAn ve mikroelektronik aletlerden yararlanarak bir kimyasal transistör elde etmiştir.

İletken polimerler elektronik iletkenliklerinin bir sonucu olarak düşük frekanslardaki enerjiyi absorplayabilirler. Bu nedenle düşük frekanslı elektromağnetik radyasyonu absorplayarak elektromağnetik girişime karşı koruyucu bir kılıf görevi yapmaktadır.

Elektriksel devrelerde diğer metaller veya bakır teller yerine hafif oldukları için poliasetilen lifleri kullanmak mümkün olmaktadır. Ayrıca, bataryalarda ve yakıt hücrelerinde de hafif elektrotlar olarak poliasetilenin kullanılması uygundur.

2.3.5 Fotokimyasal hücrelerde

Fotokimyasal hücreler tarafından güneş enerjisinin kimyasal ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgi çeken uygulama alanlarından birisi olmuştur. Bu alanda yapılan bir çalışmada, ince Pt film tabakası ile modifiye edilmiş olan silisyum fotoanodun yüzeyi PPy ile kaplanmıştır. Bu işlemin elektrodu daha dayanıklı ve kararlı hale getirdiği gösterilmiştir. PPy kaplanmış bu elektrodun Pt kaplı silisyum elektroda göre daha yüksek fotovoltaj özelliğine sahip olduğu da belirtilmiştir (Skotheim *et al*. 1982).

2.3.6 Korozyon önleyici

Korozyon metallerde görülen ve önlenmesi oldukça zor olan doğal bir olaydır. Fakat bazı çözümlerle belirli oranlarda yavaşlatılabilir. Korozyon; malzeme yüzeyinden başlayan ve malzeme derinliklerine doğru kimyasal ve elektrokimyasal bir reaksiyonla tesir oluşturarak bir malzemenin değişikliğe uğraması ya da aşınması olayıdır. Kontak potansiyeli farklı olan iki metal arasında nemli bir ortam olduğu zaman meydana gelen elektroliz olayından doğan çok süratli bir aşınma (korozyon) tipi, elektrokimyasal

korozyondur. Demir-Bakır, Alüminyum-Bakır, Alüminyum-Paslanmaz Çelik, korozyonunu önlemek çok zordur. Bu nedenle korozyondan korunmak veya korozyonu önlemek için; uygun metal seçimi, uygun konstrüksiyon ve daha sonra yüzey kaplaması, boyama, kurutma uygulamaları, katodik ve anodik koruma yöntemleri vb. birtakım yöntemler uygulanmaktadır.

İletken polimerlerin korozyona karşı korumada kullanılabileceğine yönelik ilk çalışmalarda, pirol ve türevleri ile anilin ve türevlerinin monomerlerinden hazırlanan polimerlerin çelik ve alüminyum gibi soy olmayan metallerin yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplandığında bu metalleri korozyondan koruduğu rapor edilmiştir.

2.3.7 İletken lifler yapımında kullanımı

İletken lifler, NASA tarafından astronomik ekipmanların elektromagnetik dalgalardan zarar görmesini engellemek amacıyla geliştirilmiştir. İletken lifler, endüstriyel aletlerin elektronik aletlerin aksaklıklarını önlemekle beraber, insanları zararlı radyasyon ışınlarından korumak amacıyla da kullanılmaktadır.

Çok küçük milimetrik kalınlıktaki keyboardlar minik iletken liflerden örülmüş dokumalardan yapılmıştır. Tuşlara basılması ile birlikte dokuma yüzeyine uygulanan baskı, elektronik iletilere çevrilir. Bu iletiler yazılım tarafından e-mail mesajlarının harfleri ve kelimeleri haline gelen dijital komutlara çevrilir.

Cep telefonlarının yaymış olduğu zararlı elektromagnetik dalgalardan insanların özellikle çocukların ve kalp rahatsızlığı olanların etkilenmemesi için telefonların elektromagnetik dalgaları yaydıkları bölgelerde iletken lifler kullanılmıştır. Bir çok endüstriyel amaçlı malzemenin yapımında da iletken liflerin ve yalıtkan polimerlerin birlikte kullanılmasıyla oluşturulan küçük eklem parçaları yer almaktadır. İletken liflerin kullanılmasındaki amaç yine elektromagnetik dalgaların neden olduğu ekipman aksaklıklarını en aza indirmektir.

Sürekli elektronik aletlerle çalışmak durumunda kalan personelin bulunduğu bölümlerde; ana örgü arasına iletken liflerin dokunması ile elde edilen halılar sıklıkla kullanılmaktadır. Bu halılar sayesinde personelin üzerinde toplanan elektrostatik yük sıfıra indirilmektedir. Bu tür halılar, telefon santrallerinde, uzay ve elektronik ekipmanların üretildiği fabrikalarda ve telekomünikasyon merkezlerinde kullanılmaktadır. Çok kullanışlı, rahat, elektrostatik yükü absorbe ettiğinden dolayı sağlıklı olmalarına karşın, 5-10 yıl aralığında değiştirilmeleri dezavantajdır. Hareket halindeki bir personelin üzerinde toplanan elektrostatik yük, 12.000 ile 35.000 V arasında değişmektedir. Bu yükü sıfıra indirmek amacıyla zemin ile hareketli personel arasına iletken liflerden dokunmuş malzemeler yerleştirilebilmektedir.

İletken lifler, askeri mühimmatlarda özellikle denizaltında kullanım yeri bulan bu malzemeler askeri harekat sırasında iletişim noktalarının, askeri operasyon merkezlerinin imhasında önemli bir rol oynamaktadır. İki teneke kutu arasına yerleştirilen iletken lifler bir patlatıcı yardımı ile dağilarak değdiği tüm elektronik aletlerin kısa devre yapmasına neden olmaktadır.

2.3.8 Diğer kullanım alanları

Poli(pirol) "stealth" adlı radara görünmeyen uçakların, dış yüzeylerinin kaplamasında kullanılmak üzere test edilmiştir. İleride mümkün görülen, başlıca uygulama alanlarından bazıları ise; süperkapasitör ve elektrolitik tipi kapasitör yapımıdır. Ayrıca bazı iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri, bu polimerlerin; yazın, güneş ışığı altında kararan "akıllı pencereler"de kullanımına imkân sağlamaktadır.

Bu elektronik devrelerin arasında; transistörler, FET'ler, fotodiyotlar ve LED'ler bulunmaktadır. İletken ve yarı iletken polimerlerin en yaygın kullanım alanlarından biri de fotonik devre elemanlarından LED’lerin yapımında kullanımıdır (Light Emitting diyote- Işık yayan diyot)**.** Kısa ve orta mesafeli fiber iletişimde kullanılan LED’ler de, yüksek elektroışıma (elektrik alan uygulanması sonucunda ışık yayma) kapasitesi ve

prosese kolay girebilme özellikleri nedeniyle poli(fenilen vinilen) polimerinden yararlanılmaktadır.

Aydınlatma teknolojilerinde gerçekleştirilen gelişmeler, objeleri görme şeklimizde büyük bir atılım yaratmayı hedefliyor. LED'ler (Işık yayan diyotlar) trafik ışıklarında yaygın bir şekilde kullanılıyor ve LED'lerin gelecek 10 yıl içinde ev aydınlatma sistemlerinin bir kısmının yerini almaları bekleniyor.

Özellikle polimerik LED'ler, düşük maliyet ve hızlı üretimlerinden dolayı endüstriyel mânâda çok cazip karakteristik özellikler göstermektedir. Askerî sahada ve uzay teknolojisinde kullanılan araçların hafif olması çok önemlidir. Eğer elektronik devreler ve bataryalar polimerlerden yapılabilirse, kullanılan bu araçların ağırlığı yaklaşık % 90 nispetinde azalacaktır. Belki de ileride motor blokları alüminyumdan, birçok aksamı sert plâstikten ve elektrik devreleri iletken polimerlerden yapılan otomobilimizi, sırtımıza alıp, kolayca bir kenara yerleştirebileceğiz. Katı-hâl fiziği, geleneksel olarak silikon fiziği üzerine kurulmuştur. Ancak kimya, iletken polimerler sayesinde, yepyeni ve kompleks yapıların sentezlenebileceği mikroskopik çeşitlilikler sunmaktadır.

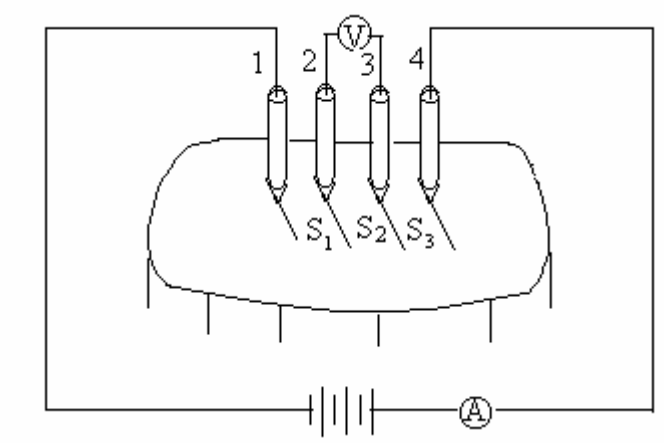
Günümüzün elektronik teknolojisi, moleküler boyutlara oranla, büyük ve tek parçadan oluşan kristaller üzerine kurulmuştur. Bu kristaller birleştirilerek dop edildikten sonra, diyot ve transistör vs yapımı için büyük elektrotlara bağlanır. Bununla birlikte manipülasyon tekniklerinde sağlanan ilerlemelerle, boyutları 200 nm'ye varan çok küçük ebatta elektronik devreler yapılabiliyor. Ama yine de bu büyüklükteki devreler, moleküler boyutlardan yaklaşık bin kat daha büyüktür. Bilim dünyasının şu anki hayali, elektronik devrelerin özelliklerini tek bir molekülün içine koymaktır. Eğer bu gerçekleştirilebilirse, büyük bir ihtimalle bu moleküller iletken polimer telleri ile birbirine bağlanacak ve bu devrelerin boyutlarını 200 nm'den 0,2 nm'ye indirmek mümkün olabilecektir. Boyutlardaki bu düşüş bilgisayarların hızını ve hafızasını 108 kat artırabilir. Böyle bir gelişme, günümüze kadar devam eden, kırk yıllık bilgisayar teknolojisindeki gelişmeye eşit olacaktır (Reidel 1987).

İletken plastikler, verilerin kalıcı olarak saklanması için etkili yöntemler de sağlar. Uygun dalga boyundaki bir lazerle, ışının değdiği yüzeydeki elektrik iletkenlik yok edilerek, bilgiler plastiğin üzerine yazılabilir.

2.4 İletkenlik Ölçüm Teknikleri

2.4.1 Dört nokta (four probe) tekniği

İletkenlik ya da elektriksel direnç ölçümleri için dört nokta tekniği en çok kullanılan yöntemlerden biridir (Şekil 2.10). Bu yönteme göre birbirinden belirli uzaklıkta olan dört uç, iletkenliği ölçülecek olan örneğin yüzeyine yerleştirilir ve alternatif akım veya doğru akım uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnci ile orantılı olarak gerilim düşmesine neden olur ve içteki iki uç arasında gerilim farkı bulunur.



Şekil 2.9 Dörtlü uçlu aletin şekli

Şekil 2.9'da S problar arası uzaklığı, A devredeki akımı, V potansiyeli ve 1-2-3-4 probları göstermektedir.

Ohm yasasına göre potansiyel (V) ve akım (I) arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir. V=IR Eşitlikte yer alan potansiyel,volt;akım,amper birimindedir. Orantı katsayısı olan R ise ohm biriminden direnci gösterir,direncin tersi iletkenlik olarak bilinir. ohm yasasına uygun şekilde elektriği ileten maddelerin dirençleri örnek uzunluğu (I) ile doğru,kesit alanı (A) ile ters orantılı olarak değişir. pI/ R =A bağıntıdaki p, Ω cm biriminden

özdirençtir; özdirencin tersine öziletkenlik (σ) denir. σ =1/ p Öziletkenlik birimi bu durumda 1/Ω cm'dir.1/Ω birimi için ayrıca Siemens (S) tanımı kullanılır ve öziletkenlik birimi S türünden S/cm olur.

$V = I.R$ (I= Sabit)
$Vs/Rs = Vr/Rr$ $Rs= Vs.Rr/Vr$
$\sigma = \frac{\ln 2}{(\pi.d)} \frac{1}{Rs}$

Denklemlerde yer alan Rs denklemden hesaplanan örneğin direncini, Vs örneğin potansiyelini, Vr referansın potansiyelini, Rr referansın direncini, σ S cm^{-1} cinsinden iletkenlik değerini ve d cm cinsinden örneğin kalınlığını ifade etmektedir.

2.4.2 İki nokta tekniği (two-probe)

Dört uçlu teknikte bilinen referans direnç değerlerinde örneğin ve referansın potansiyeli ölçülür. Buradan örneğin direnci hesaplanır. İki uçlu teknikte ise elektrotların ve örneğin boyutları önemlidir. Örneğin direnci ve iletkenliği arasındaki ilişki aşağıdaki denklemde verilmektedir.

$Rs= P* l/A$ $\sigma=1/P$

Eşitlikte *P* ohm cm cinsinden örneğin spesific direncini, l örnek üzerine sabitleştirilen iki elektrot arasındaki uzaklığı, A kalınlığı, σ ise S cm^{-1} yada $ohm^{-1}cm^{-1}$ cinsinden iletkenliği göstermektedir.

2.5 Poliakrilonitril Lifler

Akrilik lif üretiminde kullanılan poliakrilonitril (PAN) polimerleri akrilonitril monomerlerinin radikal zincir polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Akrilonitril, yüksek mol kütleli polimer verebilen bir monomerdir. ilk kez 1893'de Almanya'da yapıldı. Akrilik lifler akrilonitrilden kuru veya yaş çekme (spun) yöntemiyle üretilir. Poliakrilonitrilden lif üretimine yönelik çalışmalar 1930'larda başlamış; ancak

poliakrilonitrili çözebilecek bir çözücü bulunamayışı sebebiyle 1944'lere kadar olumlu bir sonuç alınamamıştır.

Akrilik 1944 yılında ilk kez DuPont tarafından geliştirildi ve ilk ticari olarak üretimi 1950'de gerçekleştirildi. 1991'de DuPont akrilik üretimini durdurdu ve bugün çok az sayıda şirket akrilik üretir.

Akrilik, kütlece en az % 85 akrilonitril birimleri içeren uzun zincirli, lif oluşturabilen sentetik polimerden üretilebilen lif olarak tanımlanır. Akrilik liflerden hoş, yumuşak, hacimli ve yün hissi veren lüks kumaş hazırlanır.

Orlon akrilonitril den oluşmuş bir polimerdir. Uzama oranida oldukça yüksektir. Kuru durumda % 17, yaş durumda % 16 oranında uzama gösterir. Gün ışığı ve radyasyona oldukça dayanıklıdır. Genel mukavemeti ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı yüksek degildir. Örgü işleri yapımına elverişlidir. Yünle karıştırılarak kullanılır. Battaniye yapımında geniş çapta kullanılmaktadır. İnceliği ve tutumunun yumuşaklığı bu life kullanım alanında ayrıcalık sağlar. Orlonun genel kullanım alanları; sportif kumaşlar, şort ve kostümlükler, erkek ve kadın giysileri, perdelikler, döşemeliklerdir.

2.5.1 Özellikleri

Akrilik liflerin kimyasal dayanımları ve ısıl kararlılıkları iyidir. Çizelge 2.3'de sayısal değerleri gösterilmiştir. Tipik erime noktası göstermezler, ancak yumuşama sıcaklıkları 250 ºC dolayındadır. Orlon ısıtıldığında rengi sarı, kahverengi üzerinden siyaha döner. Isıtma altı saat 200 ºC sürdürüldüğünde kopma dayanımının yarıdan fazlasını korur. Alevde kısa süreli yanmalarda kararlıdır, kütlelerinin ancak %30'unu kaybederler. Poliakrilonitril, karbon lif eldesi için uygun bir polimerdir, 2800 ºC dolayında yapılan piroliz ile karbon life dönüşür.

Çizelge 2.3 Sürekli ve kesikli akrilik liflerin özellikleri

Özellik	Sürekli	Kesikli
Kopma dayanımı (g/denye) (%65 nem, 70ºF) Yaş	4,5-5,0 4,0-4,5	2,5-3,0 2,0-3,0
Kopma noktasındaki uzama(%) (%65 nem, 70ºF) Yaş	15-20 20-30	25-35 35-45
Elastik modül(g/denye) (%65 nem, 70ºF)	60-70	25-40
Nem tutuculuk (%) (%65 nem)	1,6-2,0	1,8-2,5
Yoğunluk(g/cm^3)	1,17	1,17
Suda şişme(%)	Çok az	2-5

Akrilik çok çekici özelliklere sahiptir, spor dünyası artan avantajlara sahip bir endüstridir.Bu amaçla örneğin, kısa çorapların yapımında kullanılmaktadır. Bütün tür atletler elastikliğinden, nem kontrol edebilmesinden ve şekil hafızalı olmasından dolayı, akriliği kullanmaktadır. Bu lif deriden nemi çeker ve çabucak onu yüzeye taşır. Akriliğin bu fitil yeteneği süreklidir.

Akriliğin diğer özellikleri:

Çabuk kuruma zamanı

Ele yumuşak gelmesi

Mükemmel renk kalıcılığı olması

Konforlu dokuma veya kaplama

Termal yapı endüstrisinde (binalarda, inşaatda) sıcaklık

Bakımının kolay olması

2.5.2 Akrilik lif üretimi

Poliakrilonitril (PAN) polimerleri eriyikten lif çekimi yöntemine uygun değildir. Çünkü eriyikten lif çekiminde polimerin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gerekmektedir. Oysa yüksek sıcaklıklarda poliakrilonitril polimeri erimeyip kimyasal yapısında değişiklikler meydana gelir. Dolayısı ile PAN polimerlerinden eriyikten lif çekimi yöntemiyle lif üretmek mümkün olmamaktadır (Bozdoğan *et al.* 2004). Ancak PAN polimerleri; uygun çözücüler içerisinde çözülerek lif çekimi için uygun akışkanlıkta polimer çözeltisi haline getirilebilmektedir. Bu sebeplerden dolayı PAN polimerlerinden lif üretimi çözeltiden lif çekimi yöntemine göre gerçekleştirilmektedir. PAN polimeri bilinen bir çok çözücüde çözünmemektedir. Çözücü olarak en çok dimetil formamid (DMF) ve dimetil asetamid (DMAc) çözücüleri kullanılmaktadır. PAN'ın çözülmesinde kullanılan çözücüler üretilen liflerinin özelliklerinin belirlenmesinde de rol oynamaktadır (Frushour and Knorr 1985, Bach and Knorr 1990, Capone 1995). Çizelge 2.4'de akrilik lif çekiminde kullanılan çözücüler ve bu çekim doplarındaki polimer içerikleri verilmiştir (Capone 1995).

Çizelge 2.4 Akrilik Lif Çekiminde Kullanılan Çözücüler ve Çekim Dopundaki Polimer İçerikleri(Capone 1995)

Çözücü	% Polimer
Dimetilformamid (DMF)	28-32
Dimetilasetamid (DMAc)	22-27
Sodyumtiyosiyanat(NaSCN)	10-15
Çinkoklorür($ZnCI_2$)	8-12
Dimetilsülfoksit (DMSO)	20-25
Nitrik asit	8-12
Etilen karbonat	15-18

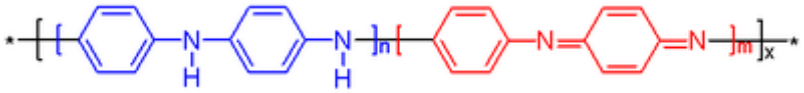
PAN polimerlerinden hem yaş çekim ve hem de kuru çekim yöntemleriyle lif üretilebilmek mümkün olmakla birlikte, üretimin yaklaşık % 85'i yaş çekim yöntemiyle, kalanı ise kuru çekim yöntemiyle gerçekleştirilmektedir (Capone 1995, Bozdoğan *et al*. 2004).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1 Polianilin

Polianilin bilinen en eski organik polimerdir. Polianilin ilk olarak 1934'de Runge tarafından hazırlanmıştır. Daha sonra Fritzche bu polimeri anilin siyahı olarak adlandırmış ve analiz çalışmalarını başlatmıştır (Fritzche 1940). Anilin siyahının ilk elektrokimyasal sentezi 1962'de yayınlanmıştır (Mohilner *et al*. 1962). Jozefowicz'in 1963-1971 yılları arasında yaptığı çalışmalar ile PAn'nin yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgiler elde edilmiştir. 1980'li yıllarda Volkov (1983); MacDiarmid (1985) ve Genius (1985) iletken polimerlerin incelenmesi sırasında ortaya çıkan birçok problemin aydınlatılmasında çok gayret göstermişlerdir. Ondokuzuncu yüzyıl başlarında yapılan incelemelerde polianilinin dört farklı yükseltgenme basamağı içerdiği belirtilmiştir (Green *et al*. 1912).

PAn'nın genel yapısı aşağıdaki gibi gösterilmektedir (Mac Diarmid *et al*. 1989).



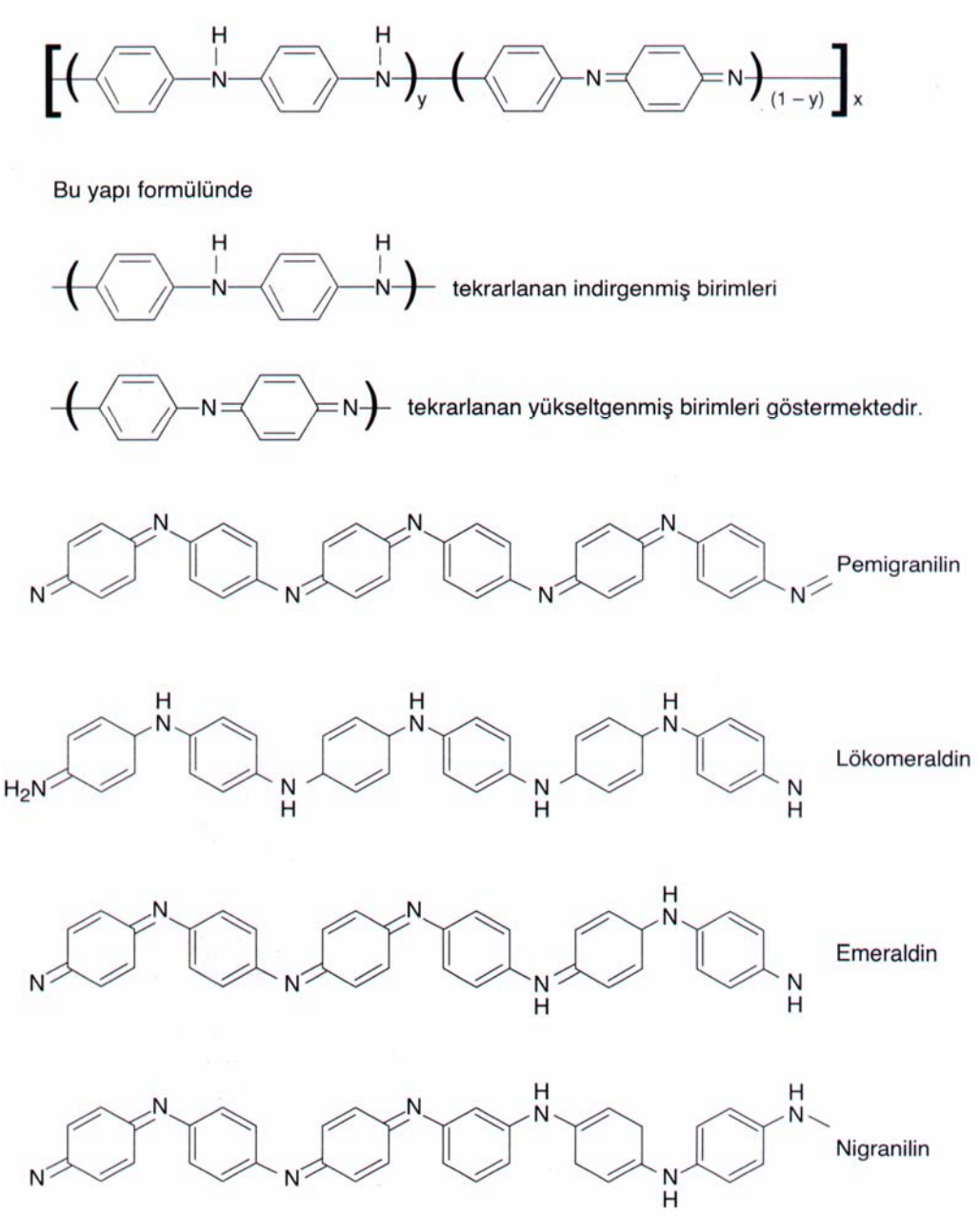
Şekil 3.1 PAn genel yapısı

Konjuge polimerler sınıfında yer alan PAn'nın genel yapısında m indirgenmiş, n ise yükseltgenmiş tekrar eden birimleri gösterir (Asturias *et al*. 1989). Polianilin için temelde üç farklı yükseltgenme basamağı sözkonusudur. Bu yükseltgenme basamaklarının bazılarında PAn yalıtkan formundadır. Bunlar lökomeraldin ve pernigranilin olarak adlandırılır. Bunlardan başka emeraldin, protoemeraldin ve nigranilin olarak tanımlanan ara basamaklar vardır (MacDiarmid *et al*. 1987).

PAn'nin sentezindeki ürünlerden tamamen indirgenmiş yapıdaki amin ve tamamen yükseltgenmiş yapıdaki imin türlerinin yalıtkan özellik gösterdiği belirtilmiştir (Kazanirov *et al*. 1990).

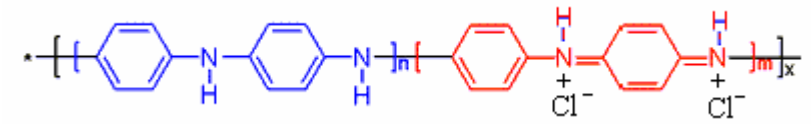
Yine bu konuda yapılan başka bir çalışmada da, kimyasal ya da elektrokimyasal yöntemle sentezlenen PAn'ın üç temel yapısı olan lökoemeraldin, emeraldin ve pernigranilinin doping olmamış temel yapılarının yalıtkan olduğu vurgulanmıştır (Matveeva 1996). Bu PAn'lar çeşitli reaktifler kullanarak birbirlerine dönüştürülebilirler.

PAn'ın tamamen yükseltgenmiş haline "pernigranilin", tamamen indirgenmiş haline "lökomeraldin", yarı yarıya yükseltgenmiş şekline "emeraldin" ve kısmen yükseltgenmiş şekline "nigranilin" adı verilmiştir. PAn yapısında bulunan imin azot atomlarının tamamen ya da kısmen protonlanması ile tuz yapısı oluşturabilmektedir. Aşağıda polianilinin genel yapısı ve indirgenmiş-yükseltgenmiş formları olan pernigranilin, lökomeraldin, emeraldin, nigranilin yapıları gösterilmiştir (Mac Diarmid *et al*. 1987).



Şekil 3.2 Anilinin yükseltgenme ve indirgenme ürünleri

Bununla ilgili yapılan bir çalışmada analitik saflıkta sentezlenen ve yalıtkan özellik gösteren emeraldin temel yapısındaki PAn ($\sigma = 1{,}0*10^{-10}$ S cm^{-1}), sulu asitlerle muamele edilerek iletken emeraldin tuzları sentezlenmiştir. Sentezlenen bu emeraldin tuzlarının iletkenliğinin de 10 S'ye kadar arttığı görülmüştür. Aşağıda iletken emeraldin tuz yapısı gösterilmiştir (Epstein *et al*. 1987).



Şekil 3.3 İletken emeraldin tuzu

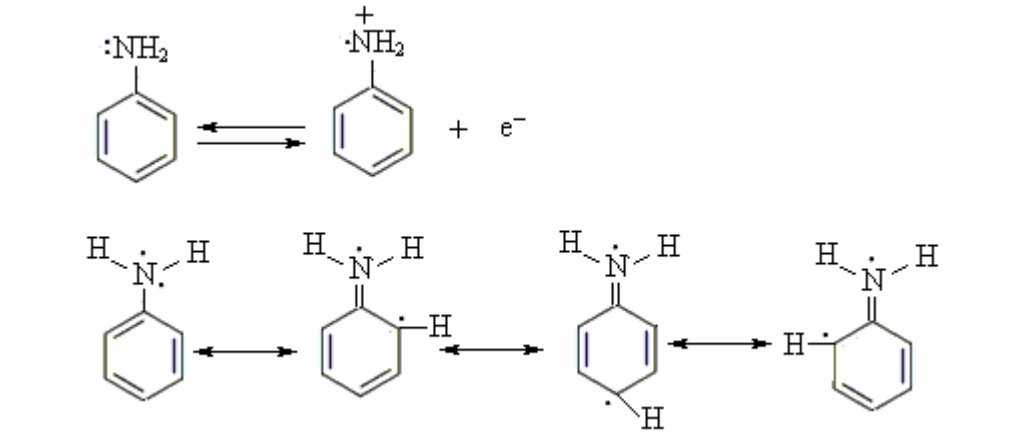
İletken polimerlerin çok sayıda uygulama alanı bulması, PAn'nın iyi iletken özelliğe sahip olması, çevresel kararlılığının iyi olması , çıkış maddesi olan anilinin diğer iletken polimerlerin çıkış maddesine göre ucuz olması ve sentezinin kolay olması PAn üzerine yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur.

3.2 Polianilinin Polimerleşme Mekanizması

Polianilin ile ilgili literatürde yer alan çalışmaların çoğunluğunun anilinin polimerizasyon mekanizmasının aydınlatılmasına yönelik olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni yükseltgenme basamaklarındaki materyalin yapısı, redoks mekanizması, elektronik ve iyonik iletme mekanizmaları, doping iyonlarının, protonların ve solvatasyonun rolünün ne olduğu konusundaki soruların tam olarak anlaşılmamasından kaynaklanmaktadır.

Polianilinin özellikleri ile ilgili ayrıntılı bilgiler modern fizikokimyasal, elektrokimyasal ve spektroskopik metodlar kullanılarak yapılan son incelemelerle elde edilmiştir. Bu sonuçlardan elde edilen bilgiler, anilinin polimerizasyonu için bir mekanizma teklif etmek ve polimerizasyon sırasında oluşan ürünlerin yapısının aydınlatılmasında kullanılmıştır.

Polianilinin oluşum reaksiyonunda ilk basamak, anilin moleküllerinin yükseltgenerek radikal katyon oluşturmasıdır (Şekil 3.4). Bu radikal katyonun oluşumu ortamın pH'ından bağımsızdır (Genies *et al.* 1990).



Şekil 3.4 Anilin radikal katyonunun oluşumu ve kararlı rezonans sınır formülleri

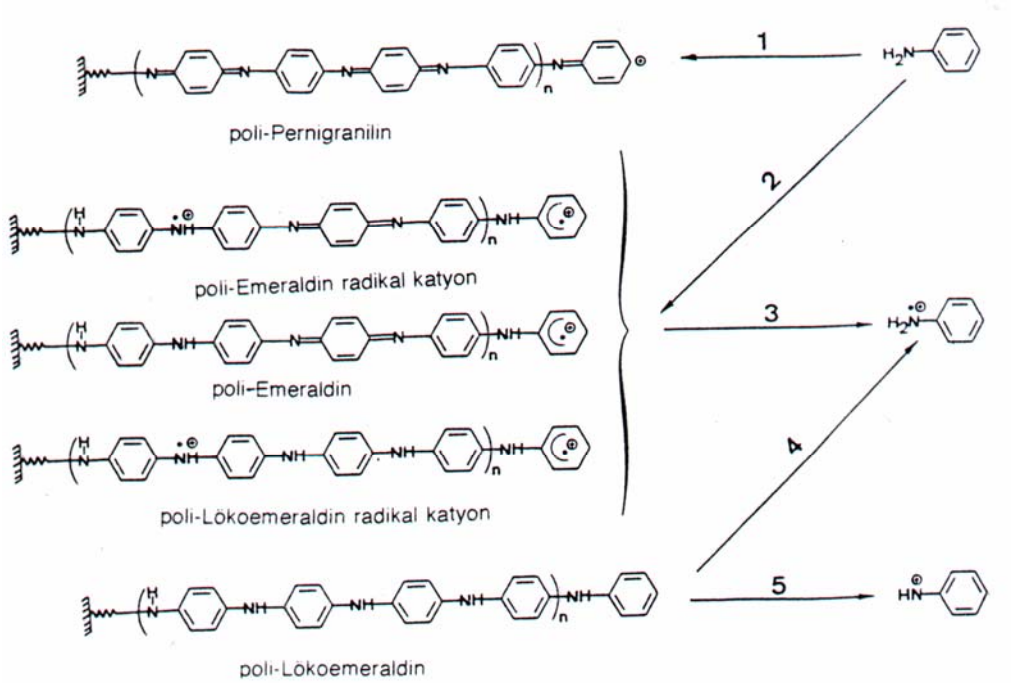
İlk basamakta oluşan radikal katyon hızlı bir şekilde para pozisyonundan büyüyen zincirlerle polimeri oluşturmaktadır. (Mohilner *et al.* 1962, Sasaki *et al.* 1986, Gospodinıva *et al*. 1995). Bu şekilde oluşan radikal katyon da hızlı bir şekilde elektrokimyasal veya reaksiyonlarla para pozisyonundan büyüyen zincirlerle polimeri oluşturur (Mohilner *et al.* 1962, Sasaki *et al.* 1986, Kitani *et al.* 1987, Duic and Mandic 1992, Gospodinova *et al.* 1995).

Oluşan radikal katyonun para pozisyonunda birleşmesinden ara ürün olarak p-aminodifenilamin (PADPA) oluşmaktadır. PADPA'nin yükseltgenmesi ile radikal katyon oluşmakta, buradan da tetramer, oktomer oluşmak suretiyle emeraldinin temel yapısı ortaya çıkmaktadır.

HCl, H_2SO_4, $HClO_4$ ve HBF_4 ortamlarında gerçekleştirilen anilinin polimerizasyonunun başlangıç basamağında ara ürün nitrenyum katyonunun rol aldığı spekroelektrokimyasal ölçümlerle gösterilmiştir. Bu çalışmada monomerin yükseltgenme pik potansiyelinin artması ile reaksiyon dengesini dikatyon $C_6H_5NH_2^{2+}$ ve daha sonra nitrenyum katyonu $C_6H_5NH^+$ oluşumuna doğru kaydırmıştır. Düşük potansiyellerde radikal katyon miktarı yüksek, nitrenyum katyon miktarı düşük olduğu için lineer polianilin elde edilebilmektedir. Çünkü, ortamda nitrenyum katyonu derişimi artması durumunda nitrenyum katyonunun aktifliği anilin, polianilin ve su moleküllerinden daha yüksek olduğu için yan reaksiyonların olma olasılığını arttırdığı belirtilmektedir. Sonuç olarak

lineer yapıda polianilin elde etmek için sistemdeki nitrenyum katyonu derişiminin azaltılması gerektiği belirtilmiştir (Lapkowski 1990).

Watanabe *et al*. (1989), yaptıkları çalışmada asidik ortamda anilinin elektrokimyasal yükseltgenmesini şu mekanizma ile açıklamışlardır. Asidik ortamda anilinin amin yapısının diimin yapısına yükseltgendiği ve diimin yapısının yükseltgenmesiyle de N üzerinde bir radikal katyon oluşmaktadır. Bu oligomer aminlerin radikal katyonlarının birleşmesi ile yükseltgenmiş yapı yani diimin yapısına sahip emeraldin yapısı elde edilmiştir. Yine sulu sülfürük asit çözeltisinde anilinin Pt elektrot üzerinde anodik yükseltgenmesinin serbest radikal mekanizması ile ilerlediği ve oluşan son ürünün oktamer emeraldin olduğu ileri sürülmüştür. Bu mekanizma başlangıçtaki yük transfer basamağının kinetik parametrelerinin ölçümüne dayanılarak teklif edilmiştir (Mohilner *et al.*1962).



Şekil 3.5 Çeşitli yükseltgenme durumlarında anilin monomeri ile büyüyen polianilin (zincirleri) arasında mümkün olabilen reaksiyonlar (Genies *et al.* 1989)

Mekanizmalar şu şekilde sınıflandırılabilir:

a)Anilin monomerinin nükleofilik katılma reaksiyonu (mekanizma 1 ve 2)
b)Radikalik katılma reaksiyonu (mekanizma 3)
c)Anilin monomerinin iki yükseltgenmiş yapısında elektrofilik katılma reaksiyonu (mekanizma 4 ve 5)
1. ve 2. mekanizmaların reaktiflikleri, 3., 4. ve 5. mekanizmaların reaktifliklerinden daha düşüktür. Çünkü, polimerin yük yoğunluğu, monomere göre daha fazla delokalize olmuştur. Bu 1. ve 2. reaksiyonların; 3. , 4. ve 5. reaksiyonlardan kinetik olarak daha yavaş yürüdüğünü gösterir.

3.3 Polianilinin sentez yöntemleri

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, anilin ve türevlerinden iletken polimer sentezi için kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin çok sıklıkla kullanıldığı gözlendi. Bu iki yöntem kıyaslandığında daha saf ürün elde etme ve monomerin yükseltgenme basamağının kontrol edilmesi gibi üstünlükleri dolayısıyla elektrokimyasal yöntem daha çok tercih edilmektedir (Toshima and Hara 1995). Elektrokimyasal polimerizasyonla yapılan çalışmalarda anilin türevleri ile daha çok kopolimerler ya da kompozitler hazırlanmıştır ve kimyasal polimerizasyonla saf halde polimer sentezi ihmal edilmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalardan biri de Kulkarni *et al.* (2005) tarafından yapılmıştır.

Polianilin, farklı elektrot materyalleri üzerinde elektrokimyasal yükseltgenmesi ile veya uygun kimyasal yükseltgeyici kullanarak anilinin doğrudan polimerizasyonu ile hazırlanabilmektedir. Ancak son yıllarda iletken polimer sentezinde, işlemin kolay olması, daha çok miktarda ürün elde edilmesi gibi avantajlarından dolayı kimyasal polimerizasyon yönteminin kullanımına yönelik çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır.

3.3.1 Polianilinin kimyasal yolla sentezi

Kimyasal polimerizasyon sulu veya organik çözeltide çözünen yükseltgen ve tuz varlığında monomerin yükseltgenmesi ile gerçekleşir. Bu yolla anilinden çıkılarak sentezlenen polianilinin fizikokimyasal özellikleri kullanılan asidin türü ve derişimi, polimerleşme sıcaklığı ile değişebilmektedir (Sayed and Salem 2000).

PAn'nin sentezi, yükseltgen madde ile H_2SO_4, HNO_3, HCl ve $HClO_4$ gibi asit içeren sulu çözeltide anilinin yükseltgenmesi ile gerçekleştirilir. Anilinin kimyasal polimerizasyonunda, $KMnO_4$, $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2S_2O_8$, KIO_3, H_2O_2 gibi maddeler yükseltgen olarak kullanılmaktadır (Hsu 1997). Bu inceleme sonunda yükseltgeyici maddenin redoks potansiyelinin baskın bir parametre olmadığı belirtilmiştir (Pron *et al.* 1988).

Rodrigues and De-Paoli (1991), yapmış oldukları çalışmada yükseltgeyici madde derişimi ve türü ile PAn'nin iletkenliğinin değişimini incelemişlerdir.

Anilinin sulu çözeltide kimyasal polimerizasyonunun ortamın pH'ı, reaksiyona giren maddelerin derişimi, sıcaklık ve zaman gibi birçok faktörden etkilendiği belirtilmiştir. Örneğin, yükseltgeyici madde derişimi yüksek tutulduğunda su alkol de çözünebilir oligomerler oluşmuştur. Ortamdaki asit derişiminin yüksek tutulması ise poliemeraldinin hidrolizini hızlandırırken, oluşan ürünün kalitesini olumsuz yönde etkilemiştir (Cao *et al.* 1989).

MacDiarmid *et al*. (1985), PAn sentezinde, anilinin stökiyometrik miktarıyla eşdeğer miktarda yükseltgen kullanırken, Genies *et al*. (1985), daha düşük miktarda yükseltgeni tercih etmiştir. Yüksek miktarda yükseltgen kullanıldığında polimerin degradasyona uğradığı gözlenmiştir. Reaksiyon genellikle asit ortamında pH 0 ile 2 arasında yürütülmüştür. Çözelti pH'ının değişmemesi için ortama alkali veya amonyum tuzları gibi tampon maddesi ilave edildiğinde, oluşan polimerin iletkenliğinin arttırılması mümkün olmaktadır.

Kimyasal polimerizasyonların çoğunluğu asidik ortamda özellikle de pH'ı 0 ve 2 arasında olan protonik asitler (HCl, H_3PO_4, CH_3COOH, H_2SO_4) veya bunların alkali metal tuzları ile poli(etilen oksit) veya poli(etilenimin) gibi polimer elektrolitlerin karıştırılarak kullanılmasıyla tamamlanmıştır (Akhtar *et al*. 1988).

Tang and Osteryonug (1991), oda sıcaklığında sıvı halde bulunan $AlCl_3^-$ imidazolyum klorür gibi tuz karışımlarında sentezledikleri PAn'ın yükseltgenme mekanizmalarının asidik sulu çözeltilerde sentezlenen PAn'ın mekanizmasından farklı olduğunu göstermişlerdir.

Amonyum peroksidisülfat kullanarak sulu ortamda dodesilbenzensülfonat dopantlı polianilin süspansiyon halinde sentezlenmiştir. PAn'ın FTIR ile yapılan analizinde emeraldin tuzuna ait spektrum verdiği gözlenmiştir. Ayrıca PAn süspansiyonunun birkaç ay herhangi bir çökme olmaksızın kararlılığını sürdürdüğü gözlemlenmiştir (Kuramoto and Tomita 1997).

Polianilinin kimyasal yolla sentezinde kullanılan bir başka yöntem, anilinin emülsiyon polimerizasyonu tekniği ile polimerleştirilmesidir. Polimerizasyon, polar olmayan bir çözücü ortamında emülsiyonlaştırıcı ve bir dopant maddesinin varlığında gerçekleştirilmiştir (Osterholm *et al*. 1994). Österholm *et al*. (1994) tarafından yapılan bir başka çalışmada, DBSA gibi bir protonik asit ortamında emülsiyon polimerizasyonu ile yüksek mol kütlesine ve çözünürlüğe sahip PAn sentezlenmiştir.

Asetonitrilde çözünerek hazırlanan $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ çözeltisi, anilin içeren asetonitril ortamına damlatılarak polianilinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, siyah toz halinde elde edilen ürünün 3,1 Scm^{-1} iletkenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. (Inoue *et al*. 1989).

Shen (1976), gaz fazı plazma metodu yardımıyla PAn sentezini gerçekleştirmiştir. Bu metodun en belirgin özelliği, oksidant ve çözücü kullanmadan monomerin polimerleşmesidir. Polimerizasyon sonucunda elde edilen polimer tamamen temizdir.

Ancak plazma enerjisi çok yüksek olduğu için polimerin yapısı bozulmaktadır. Plazma polimerizasyonu ile Cruz *et al.* (1997) tarafından yalıtkan formda sentezlenen PAn, I_2 ile dop edilerek iletkenliği 10^{-10}-10^{-12} S cm^{-1} derecesine arttırılmıştır.

Mac Diarmid *et al*. (1991), anilinin anodik polimerizasyonuyla PAn'nın tamamen yükseltgenmiş formu olan pernigranili bulmuştur. Bunu, reaksiyon ortamında büyüyen zincire anilin ilavesiyle emeraldin yükseltgenme basamağına indirgenmesi izlemiştir. Polimerizasyonun sonlanması ve reaksiyon ortamında pernigranilinin izole edilmesine ilişkin bir yorum yapılmamıştır. Gospodinova *et al*. (1993), polimerizasyonun indirgenme ve yükseltgenme basamaklarının zincirin yükseltgenme durumuna ve ortamın pH'ına bağlı olduğunu öngören bir mekanizma önermiştir. Bu mekanizmaya göre, polimerizasyon alkali ve nötral ortamda sonlanırken, asidik ortamda işlem yeniden başlamaktadır.

Sulu asit ortamında, anilinin kimyasal polimerizasyonun reaksiyon kinetiği, elektrokimyasal polimerizasyonun kinetiğine benzemektedir (Tzou *et al*. 1992).

3.3.2 Polianilinin elektrokimyasal yolla sentezi

Anilinin elektrokimyasal sentezinde sabit akımlı elektroliz (Galvonostatik), sabit potansiyel elektrolizi (potansiyostatik) ve dönüşümlü potansiyel tarama yöntemi (CV) olmak üzere üç yöntem kullanılır.

Dönüşümlü potansiyel tarama yöntemi ile, iyi morfolojiye sahip, elektrot yüzeyine sıkı tutunan ve polimerin elektrokimyasal ve optik özelliklerine dayalı uygulamalarında performansı yüksek PAn ürünler sentezlenebilmektedir. Potansiyostatik yöntemle dönüşümlü potansiyel tarama yöntemi arasındaki temel farklılık oluşan ürünlerdeki safsızlık miktarlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır (Cui *et al.* 1993).

Polianilinin elektrokimyasal yolla sentezi için kullanılan bir başka yöntem puls potansiyostatik yöntemidir. Bu yöntemle elde edilen polianilinin kararlılığının, sabit

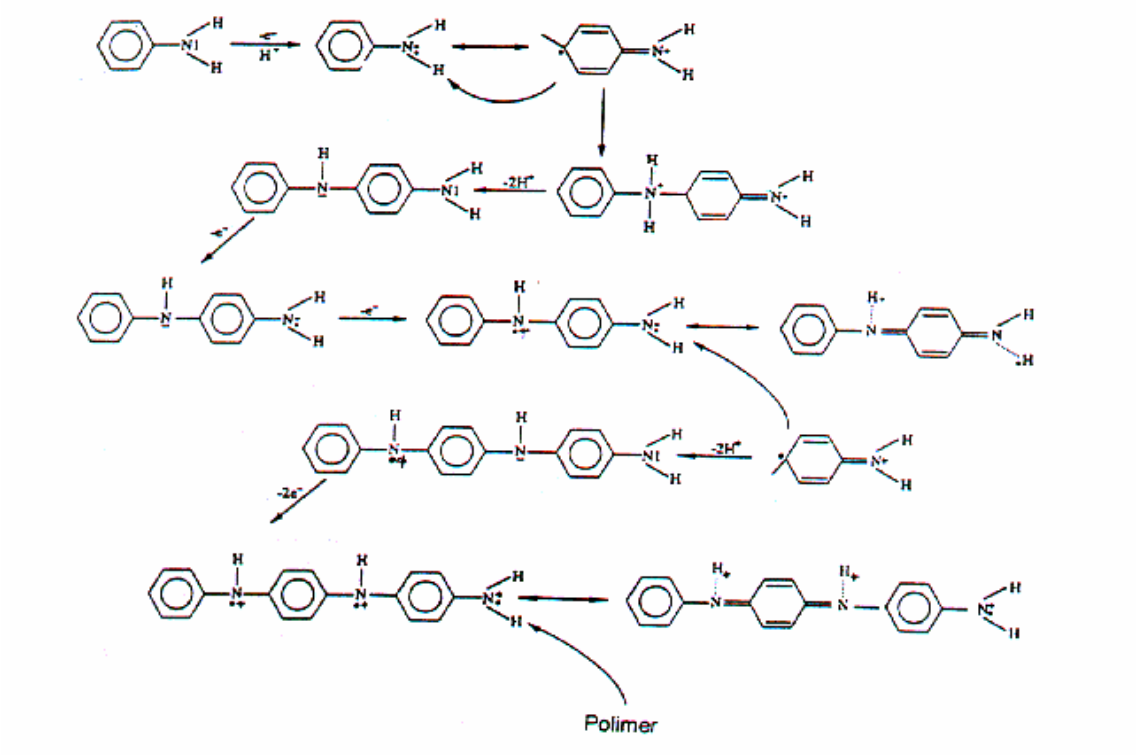
potansiyel ve potansiyel tarama yöntemi ile sentezlenen polianiline göre daha iyi olduğu anlaşılmıştır (Tsakova and Michev 1991).

PAn'in elektrokimyasal yöntemlerle sentezinde şimdiye kadar daha çok sulu ortamlar kullanılmıştır. Örneğin, H_2SO_4 (Watanabe *et al.* 1997), HCl, $HClO_4$, HBF_4 , (Lapkowski 1990) gibi sulu inorganik asitli ortamlarda ve sulu sülfamik asit, 5-sülfosalisilik asit, p-toluen sülfonik asit (Dhawan 1991, Dhawan 1992, Trivedi 1993) gibi sulu organik asitli ortamlarda da anilinin anodik polimerizasyonu ile de PAn sentezlenmiştir.

Elektrokimyasal yolla sentezlenen polianilinin molar kütlesi üzerine etki eden faktörler incelenmiş. Buna göre potansiyel 0,75 V'dan daha yüksek tutulduğu zaman molar kütlenin azaldığı belirtilmiştir. HCl asitli ortamda anilinin elektropolimerizasyonu sırasında ortama az miktarda p-aminodifenilaminin eklenmesi ile polimerizasyon hızının çok arttığı buna karşın daha düşük potansiyellerde PAn'in sentezlenebildiği vurgulanmıştır. Böyle bir işlem sonucunda 1,2-difenilhidrazin, benzidin gibi yan ürünler içermeyen saf PAn'in sentezlenebildiği gösterilmiştir (Wei *et al.* 1990).

Çok az sayıda asetonitril gibi susuz çözücülerde yapılan çalışmalarda PAn'in elektroaktivitesini kaybederek bozunduğu belirtilmiştir (Syed *et al*. 1991). Susuz HF çözeltisinde, p-aminodifenilaminin (PADPA) anodik polimerizasyonu ile PAn sentezlenmiştir. Fakat, bu ortamda sentezlenen PAn'in zincir uzunluğunun kısa olması ve çapraz bağ içermesi nedeniyle iletkenliğinde belirgin bir düşme olduğu belirtilmiştir (Genies *et al*. 1989).

Yapılan bir çalışmada sulu HBF_4 çözeltisinda anilin polimerizasyonuna ilişkin mekanizmaya göre, anilin anodik yükseltgenme ile radikal katyon verir. Oluşan radikal katyon ikinci bir radikal katyon ile baş kuyruk şeklinde birleşerek p-aminodifenilamin oluşturur. Dimerleşme sırasında mol başına bir proton kaybolur. Bu reaksiyonlar, monomerin radikal katyonuyla polimer zinciri oluşuncaya kadar devam eder (Bhadani *et al.* 1993).



Şekil 3.6 İletken polianilinin oluşum mekanizması

Anilinin yükseltgenmesi sırasında ara ürün olan p-aminodifenilaminin (PADPA), oluştuğu FTIR spektroskopisi ile anlaşılmıştır. PADPA'nın yükseltgenmesi ile radikal katyon oluşmakta, buradan da tetramer, oktamer oluçmaktadır. Böylece emeraldinin temel yapısı oluşmuş olur (Genies *et al*. 1990).

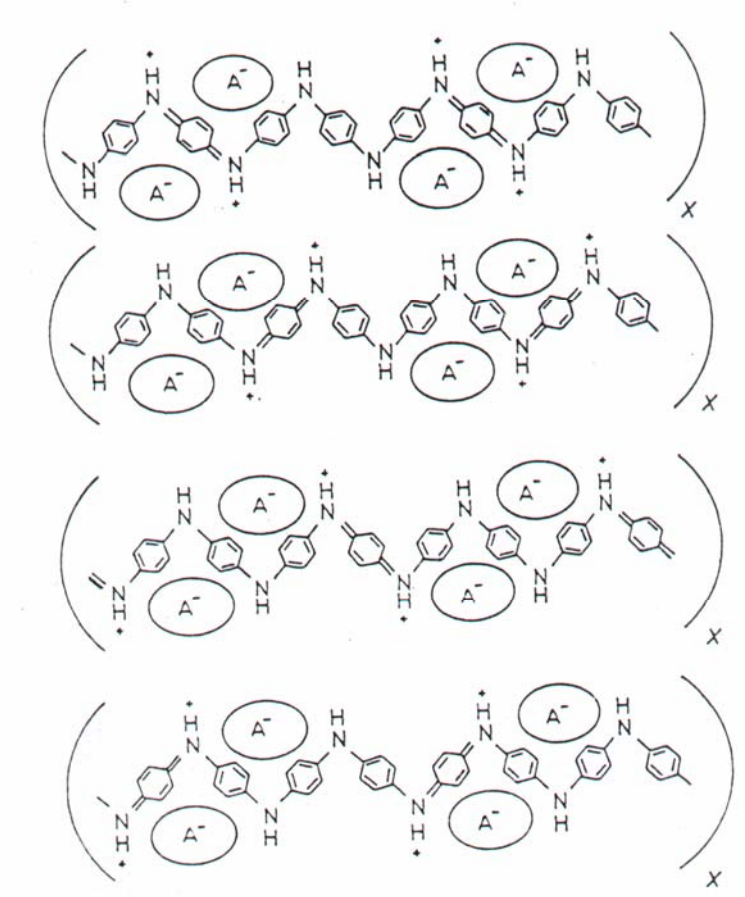
Anilin polimerizasyonu HCI, H_2SO_4, $HClO_4$ ve HBF_4 ortamlarında gerçekleştirildiğinde, polimerizasyonun başlangıç basamağında ara ürün nitrenyum katyonunun rol aldığı spektrokimyasal ölçümlerle gösterilmiştir. Yapılan çalışmada, monomerin yükseltgenme pik potansiyelinin artması ile reaksiyon dengesini dikatyon $C_6H_5NH_2^{2+}$ ve daha sonra nitrenyum katyonu $C_6H_5NH^+$ oluşumuna doğru kaydırdığı belirtilmiştir. Düşük potansiyellerde çalışıldığında radikal katyon miktarı yüksek, nitrenyum katyon miktarı düşük olduğu için lineer polianilin elde edilebilmektedir. Çünkü, ortamda nitrenyum katyonu derişimi artması durumunda nitrenyum katyonunun aktifliği anilin, polianilin ve su moleküllerinden daha yüksek olduğu için yan reaksiyonların olma olasılığının arttığı belirtilmiştir. Bu nedenle lineer yapıda polianilin

elde etmek için sistemdeki nitrenyum katyonu katyonu derişminin azaltılması gerektiği belirtilmiştir (Lapkowski 1990). Elektrokimyasal yöntemlerle son yıllarda yapılan çalışmalarda, anilinin elektropolimerleşmesinde birkaç farklı polimerleşme mekanizması önerilmiştir (Genies *et al.* 1989). Önerilen mekanizmalara göre, uygulanan potansiyele bağlı olarak mekanizmalar üzerinden farklı ürünler oluşabilmektedir.

2.3.1 Polianilinin iletkenlik mekanizması

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, PAn'ın iletkenlik mekanizmasının poliasetilen ve polipirol gibi iletken polimerlerinkinden farklı olduğunu ortaya çıkarmıştır. PAn'ın tekrarlanan birimlerindeki proton ve elektron sayılarının farklılığı iletkenlik mekanizmasında oldukça önemli yer tutar. Wenk (1986), önerdiği iletkenlik mekanizmasında, yarı-kinon yapısında radikal katyonların disproporsiyon reaksiyonlarına uğradıklarını ve bunların iletkenlik artışından sorumlu olduklarını belirtilmiştir.

PAn'ın emeraldin tuz yapısının yüksek iletkenlik göstermesi ve yüksek kararlılığa sahip olması, polimer zincirindeki π-bağı elektronlarının delokalizasyonundan kaynaklanan dört ayrı rezonans formulü ile gösterilebilmesinden kaynaklanır (Huang *et al.* 1986). İletkenlik mekanizmasını gösteren bu rezonans formülleri Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 PAn'ın emeraldin tuzunun rezonans yapı formülleri (Huang *et al.* 1986)

Anilin/yükseltgen oranının PAn'nın elektriksel iletkenliğine etkisi çok düşüktür. Ancak oluşan polimer verimi bu orana bağlıdır. An/Ox oranı düştükçe PAn verimi düşmektedir. Bu durum yüksek oksidant derişiminde su ve metanolde çözünür büyük miktarda oligomer oluşumu ile açıklanır (Cao *et al*. 1989).

Polimerin iletken olması emeraldin baz ve emeraldin tuz formlarının karışımlarında görülmektedir. Monomerin oksidant oranı 0,5'den büyük olduğu durumlarda sentezlenen PAn'nın emeraldin tuzu olarak bilinen yeşil renkli formunun iletkenliği yüksektir. Bu durumdaki polimer zinciri kısmen yükseltgenmiş ve protonlanmıştır. Eğer oksidant konsantrasyonundan daha büyük olursa oksidantın fazlasının bulunduğu ortamda polimer zinciri tamamen yükseltgenir ve PAn'nın mor renkli iletken olmayan pernigranilin formu oluşur (Wang *et al*. 1986).

3.4.1 Polianilinin iletkenliğine etki eden faktörler

PAn'ın iletkenliğini etkileyen faktörler şunlardır: Sıcaklık, nem, dopant etkisi, pH ve polimerin su içeriğine bağlıdır.

3.4.1.1 Sıcaklık

Metallerde ve metalik iletkenlik gösteren maddelerde sıcaklık artışı ile iletkenlik azalırken, yarı iletkenlerde ise keskin bir artışa sebep olur. PAn'ın termal yöntemle dopant anyonu uzaklaştırılarak iletkenliğin zamanla değişimi incelendiğinde iletkenliğin azaldığı yani metalik karakterde olduğu belirlenmiştir (Matveeva *et al*. 1994).

H_2SO_4, HCl, H_3PO_4 ve HCOOH gibi asitlerle doping edilmiş PAn tuzları 150 °C ile 375 °C aralığında ısıtılmış ve oda sıcaklığına kadar soğutulması sırasında PAn'ın iletkenliklerinde 10'un katları kadar önemli azalmalar görülmüştür (Palanaippan and Narayana 1994).

Yapılan başka bir çalışmada, anilin H_2SO_4 ile doping yapılarak hazırlanan PAn'ın -13 °C ile +2 °C aralığında iletkenlik ölçümleri yapılmış, -6 °C'a kadar iletkenlikte artış olduğunu, -6 °C'dan +2 °C'a kadar ise iletkenlikte keskin bir azalma olduğu gösterilmiştir (Lux 1994).

Düşük sıcaklıktaki polimerizasyonda, uzun konjugasyonlu filmler elde edilmektedir ve bunlar yüksek iletkenliğe sahiptir (Bhadani 1993). Genel olarak düşük sıcaklıkta hazırlanan PAn, hidroliz gibi yan reaksiyonların engellenmesinden dolayı iyi iletkenlik gösterir. Yüksek sıcaklıkta, hidroliz gibi yan reaksiyonlar meydana gelir ve polimerizasyon karışımında artan yan ürünler düşük iletkenliğe neden olur (Kuramoto and Tomita 1997).

Düşük sıcaklıkta 1 saatte sentezlenen PAn'nın iletkenliği 30 dakikada sentezlenen PAn'nın iletkenliğinden daha yüksektir. Dopant anyonun polimerizasyon ortamına girişinden kısa bir süre sonra polimerizasyon süresinin uzun olmasının hidrolize sebep olduğunu ve bununda viskozitede azalmayla sonuçlandığı rapor edilmiştir (Kuramoto and Tomita 1997).

3.4.1.2 Nem

Sentezlenen PAn yapısında absorplanmış nem, iletkenlikte önemli bir parametredir (Syed and Dinesan 1991). PAn sentezinde, polimerin yapısında su absorplanması proton alışverişinde iletkenliğe yardımcı bir unsurdur. ^{1}H-NMR çalışmaları ile PAn'ın yapısında absorplanmış su miktarı belirlenmeye çalışılmıştır (Nechtschein *et al.* 1987). Polimerin katı fazı ile hareketli su fazı arasındaki proton değişimi gösterilerek, bu olayın elektron atlamasına yardımcı olduğu ve bunun sonucunda iletkenliğin sağlandığı önerilmiştir.

İletkenliğe su buharının etkisi de, sulu ortamda sentezlenen PAn'ın emeraldin tuzunun absorpladığı nem miktarının, standart vakum tekniği uygulanarak uzaklaştırılması ve iletkenliğinin ölçülmesi ile araştırılmıştır. PAn sürekli vakum uygulanarak kurutulmuş ve iletkenliğinin 10 saatte 12 S cm^{-1}'ye, 60 saat sonunda ise 4,0 S cm^{-1}'ye düştüğü görülmüştür. Böylece vakum altında sürekli su kaybeden PAn'ın iletkenliğinde önemli azalmalar olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca su buharı basınçlarına maruz bırakılan PAn'ın protonlanması ile iletkenliğinde artışlar görülmüştür (Nechtschein and Travers 1987).

3.4.1.3 Dopant etkisi

Polaron türlerin bipolaron türlere geçişinde dopant anyonunun yapısı etkili olduğundan, PAn'nın sentezinde dopantın rolü büyüktür. PAn'nın oluşma hızı anyonun kuvvetliliğine bağlıdır. Polimerin oluşma hızının HSO_4^-> Cl^-> NO_3^-> ClO_4^- sırasına göre azaldığı tespit edilmiştir (Duic *et al*. 1992).

Farklı dopant anyonun ve polimerizasyon sıcaklığının aynı sentez koşulları altında polimer verimine ve iletkenliğe etkisi üzerine yapılan çalışmada DBSA anyonunun önemli ölçüde PAn'nın iletkenliğini etkileyebildiği gözlenmiştir (Kuramoto and Tomita 1997).

Dop edici maddelerin türü ve konsantrasyonu da, iletken polimerlerin iletkenliğini etkileyen önemli faktörlerdendir. PAn'ın doping işleminde iki farklı mekanizma ileri sürülmektedir (Matveeva 1996). Birincisi redoks dopingi, ikincisi ise asit dopingidir. Redoks dopingi, protonlanma etkisi ile beraber yürür ve emeraldin temel yapısı için polimer zincirinde yük taşıyıcıların hareketliliği ile ortaya çıkan iletkenlikte 10'un katları kadar artışa sebep olabilen bir faktördür. Asit dopingi ise, kuvvetli anorganik asitler kullanılarak emeraldin temel halinin emeraldin tuzuna dönüştürüldüğü ve bu olaya eş zamanlı olarak polimer zincirinin bileşiminin değiştiği bir işlemdir. Bu durum, emeraldin temel yapısı ile diğer iletken polimerlerin redoks dopingi arasındaki önemli bir farktır. Asit dopingi, polimer zincirindeki elektron sayılarında herhangi bir değişiklik olmadan gerçekleşir ve protonlar polimer zinciri üzerinde tutunurlar. Başka bir deyişle, asit dopingi emeraldin temel yapısındaki polimerin kimyasal yapısını, emeraldin tuzuna dönüştürür.

3.4.1.4 pH etkisi

PAn'nın iletkenliği ortamın pH'ına bağlıdır. pH'ı 3'den büyük olan çözeltilerden elde edilen polimer iletken değildir. Ortamın pH'ı arttıkça iletkenlikte azalmaktadır (Wang *et al*. 1987). PAn'nın sentezi için ortamın asidik olması gerekir. Çünkü pH azaldıkça polimerizasyon hızı artmaktadır. Bu sentez iletken PAn oluşumuyla sonuçlanmaktadır.

Mac Diarmid *et al*. (1985), çalışmalarında polimerin sentezlendiği ortamın pH'ının, polimerin iletkenliği üzerine kuvvetli etkisine dikkat çekmiştir. Sentezlenen PAn'nın iletken olması için gerekli koşul, sentez ortamının pH'ının düşük olmasıdır.

Ortamın artan pH'ının etkisi ile protonlanma derecesi artmkta bu da PAn'nin yalıtkan yformundan iletken formuna geçişte önemli rol oynamaktadır. Protonlamanın iletkenliğe katkısı politiyofen ve polipirol gibi diğer iletken polimerlerde gözlenmez. PAn'daki bu davranışın üç önemli sebebi vardır:

i) PAn'daki yük dağılımı simetrik değildir. İletkenlik bandları tamamen asimetrik dağılım gösterdiğinden, iletkenlik bandı merkezlerinde band boşlukları oluşmaz.

ii) Halkadaki C atomları ile N atomları π bağı elektron dağılımlarına yardımcı olan önemli etkenlerdir. Bu konfigurasyon diğer iletken polimerlerinkinden farklıdır. Örneğin polipiroldeki heteroatomlar π bağı oluşumuna yardımcı olmazlar.

iii) PAn'daki polimerin elektronik yapısı, elektron sayıları veya proton sayılarının değişmesi ile değişebilmektedir (Syed and Dinesan 1991).

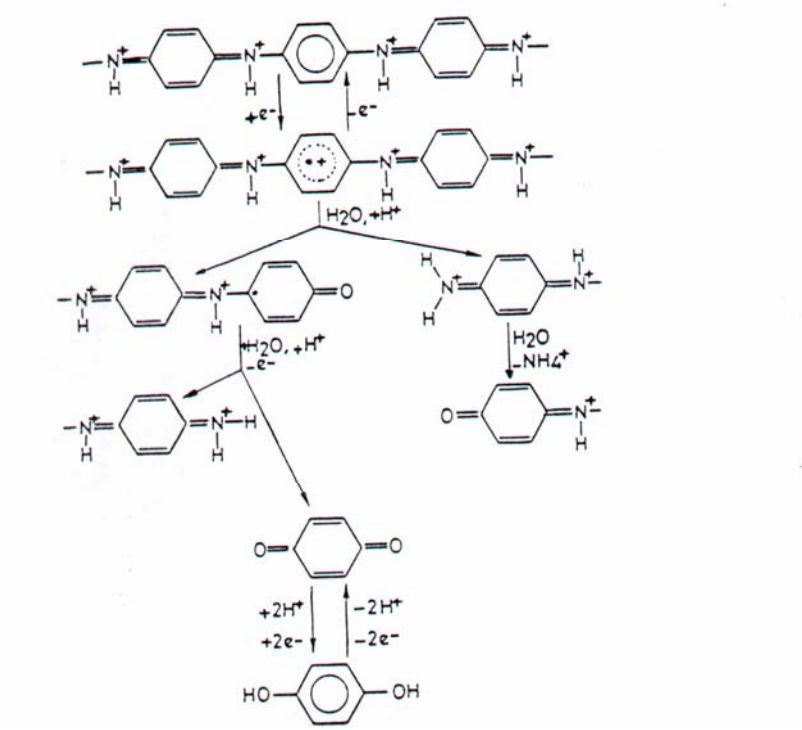
PAn'ın protonlanması, iç redoks reaksiyonları ile elektronik yapının yeniden düzenlenmesine ve polaronik yapıda radikal katyonlarının veya bipolaron yapıda dikatyonların oluşmasına neden olmaktadır (Trivedi 1994, Lux 1994).

PAn'ın kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle yükseltgenerek sentezlenmesi sırasında iki farklı türde ürünler oluşabilir.

i) Redoks reaksiyonu ya polimer zincirinde değişikliğe ya da bozunma olmadan tersinir amin-imin türünde ürünlerin oluşumuna sebep olabilir.

ii) Redoks reaksiyonu sonucunda polimer zinciri kırılarak, oluşan ürünlerin hidrolizi sonucunda kinon türünde yan ürünler oluşabilir.

Polimerleşme esnasında kinon türünde ürünlerin oluşması da PAn'ın iletkenliğinde azalmalara sebep olmaktadır.



Şekil 3.8 PAn'ın bozunma mekanizması (Genies *et al*. 1990)

3.5 İletken Lif ve Dokumaların Hazırlanması

Elektriksel iletken dokuma, genelde filtre, topraklama, özel elektromagnetik girişim şilt malzemesi, toz ve mikropsuz özel elbise gibi endüstri malzemesi olarak kullanılmaktadır ve bu konuda son yıllarda önemli bir artış gözlenmektedir. Bu artışın nedeni elektrostatik ve elektromanyetik girişimin toplum hayat tarzındaki değişiklikler ve endüstriyel teknolojinin karmaşıklığına bağlı olarak ön sıralara çıkmış olmasıdır (Cheopra *et al.* 1983).

PAn kompozitlerin üretimi için farklı yöntemler kullanılabilir : yalıtkan veya iletken matriks üzerine anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu; plastik matrikslerde in situ elektropolimerizasyon; elektrokimyasal akış hücrelerinde iletken kompozit liflerin hazırlanması; çözeltilerde anilinin kimyasal polimerizasyonu; yalıtkan polimer ile iletken polimerin blok veya aşı kopolimerizasyonu şeklinde bu yöntemler sıralanabilir.

İletken kompozit kumaş hazırlamak için kullanılan kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlere ait çalışmalara bakıldığında, bu tür kumaşları hazırlamak için birçok araştırmacı kimyasal yükseltgen polimerizasyon üzerinde yoğunlaşmıştır. Li *et al.* tarafından yayınlandığı gibi karbon liflere PPy kaplanarak PPy-karbon tekstil kompozit hazırlanmıştır. Bir başka çalışmada akrilik kumaş nonwoven kumaş naylon 6 kumaş gibi iletken olmayan matriks yanında pirolün kimyasal yükseltgen polimerizasyonu ile iletken kompozit kumaş hazırlanmıştır. Aynı zamanda iletken polimerlerin mikrodalga absorbans özellikleri kullanarak PET kumaş ile kimyasal sentezlenen Contex adlı ürün Milliken tarafından kamuflaj ağı olarak kullanılmıştır. Bilinen elektrokimyasal polimerizasyon yöntemini kullanarak iletken filmler oluşturmak için iletken kumaşlar hazırlanmasına yönelik çalışmalar bulunmaktadır.. İletken polipirol-naylon 6 kompozit kumaşlarını hazırlarkan ECP ve COP yöntemlerini kullanmışlardır (Kim *et al.* 2002).

Polipirol kaplı tekstil kompozitlerin iletkenlik değişimlerine bakılarak gaz duyarlılık kapasiteleri çalışılmış. Örneklerin hazırlanması poliririrolün in situ polimerizasyonuyla gerçekleştirlmiştir. NH_3 ve HCI gazları ile arka arkaya maruz bırakıldığında iletkenlikte yaklaşık olarak önem sırasına göre tersinir değişiklikler gözlenmemiştir. Zamanla iletkenlikte azalma olurken, HCI CO_2 ile yer değiştirdiğinde iletkenlikte 2 kat azalma gözlenmiştir (Kincal *et al.* 1997).

Gregory *et al.* (1989, 1992) PET ve naylon 6 elyaf üzerine PAn aşılamışlardır ve bu aşılanan elyafın iletkenliğini inceleyen bir yayın yapmışlardır. Bu tip iletken polimer aşılı tekstil elyaflar biyoalgılayıcı sensör (Collins *et al*. 1996) sekonder batarya (Huyan *et al*. 1995) ve EMI şiltlemesi (Coman *et al.* 1986) olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Anbarasan *et al*.(2000) PET/POT aşı kopolimerlerinin iletkenliğinin ve sentez koşullarına bağlılığı incelenmiş ve deneysel sonuçlara dayanarak muhtemel oluşum mekanizmasını önermişlerdir.

Anilin monomeri uygun yükseltgenler kullanılarak çözeltide (Gregory *et al.*1989,Forveille *et al.*1994 and Byun *et al.* 1994) veya buhar fazında (Park *et al.* 1992)

çeşitli dokumalar üzerinde polimerleştirilmiştir. Dokumanın iletkenliği, yüzey üzerindeki iletken polimerin miktarına veya dokuma içindeki boşluklara bağlı olduğu rapor edilmiştir (Gregory *et al.* 1989, Kuhn *et al.*1997).

Dokuma üzerinde anilinin polimerizasyonu sonrası elde ettikleri iletken dokumaların fiziksel özelliklerini ve iletkenliklerini karşılaştırmışlardır. Her iki durumda da maksimum iletkenlik elde edilecek şekilde polimerizasyon şartları optimize edilmiştir. Buna ek olarak, hazırlanmış dokumayı ışığa, sürtünmeye, kimyasallara ve çok sayıda yıkamaya tabi tuttuktan sonra dokumanın iletkenliğinin kararlılığını incelemişlerdir. Anilin içine nylon-6'nın daldırılmasıyla veya anilinin sulu hidroklorik asit çözeltisinden hazırlanmıştır (Kyung *et al.* 1999). Polianilinin; sert zincirli bir polimer olan poli(fenilen teratalamit) (PPTA) ile karıştılması sonucunda; fiziksel özellikleri artırılmış ve iletken elyaf hazırladıklarını rapor etmişlerdir. Polianilin ve ve poli(p-fenilen terefilatalatamid)'nin elektriksel iletken blend lifleri çalışmasında, sülfirik asit içeren çözeltilerden PANI ve PPTA poliblend lifler hazırlanmıştır. Az miktarda ve düzenli bir şekilde PPTA'nın eklenmesiyle yüksek iletkenliğin devamını sağlamlaştırdığı bulunmuştur. Buna rağmen PPTA'nın yüksek derişimlerinde liflerin mekanik özelliklerini arttırmasına rağmen, iletkenliklerinde azalma olmuştur. SEM görüntülerinde PANI içeriğindeki artış blend liflerin daha kırılgan olmalarına sebebiyet vermiştir (Andreatta *et al.* 1989).

Sulu hidroklorik asit ortamında peroksidisülfat kullanılarak PET lif üzerine POT ve PAn aşı kopolimerizasyonu çalışılmış ve iletken polimer aşılanmış lifin davranışları incelenmiştir (Ambarasan *et al.* 1999).

Chiu *et al.* (1992), grafit lifler üzerinde pirolün elektrokimyasal polimerizasyonunu incelemişlerdir. Elde edilen iletken kompozit liflerin büzülme dirençlerinin artmış olduğunu gözlemişlerdir.

Boutrois *et al*. (1997), doğal, sentetik, mineral, örgülü ve diğer dokuma tipleri üzerinde polipirol katmanı oluşturmak amacıyla yeni bir işlem (CEA) geliştirmişlerdir.Bu işlemle

elyaf üzerine top halindeki kumaş üzerine iletken polimerin uygulanabileceğini göstermişlerdir.

Coffey *et al.* (1995), grafit lif üzerinde pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ile iletken grafit lif hazırlamışlardır.

Sentetik dokumalarla kaplı iletken polimerlerin ısı jenerasyonu karakterizasyonu çalışmasında, dokumaların polipirolle kaplanması araştırılmıştır. PET dokumalar kimyasal sentezle, 4 farklı yükseltgen-dopant kombinasyonu kullanılarak kaplanmıştır. Isı jenerasyonunda en etkili sistem PPy kaplı AQSA sodyum tuzu dop edilmiş sistemken, sodyum perklorat doplu sistem en az derecede etkilidir. Yoğunluk gücü her bir ünite başına PPy kaplı poliester-likra dokumalarda AQSA'nın dopant olarak 0.027mol/l'lik miktarında 430 W/m^2'dir. Benzer koşullarda sodyum perkloratlı sistemde yoğunluk gücü 55W/ m^2 bulunmuştur.Y üzey direnç ölçümleri için, örnekten 10 kere ölçüm alınarak ortalaması alınmıştır. 4 farklı anyonla(AQSA, NSA, pTSA, $NaClO_4$) dop edilmiş iletken polipirolle kapli dokumaların sıcaklığa karşı zaman değerleri grafiğe geçirildiğinde, hepsinde de başlangıçta keskin yükseliş gözlenirken yaklaşık 400 s civarında değerler sabitlenmiştir (Hakansson *et al.* 2004).

Polianilin ve poliamid-11 iletken blend liflerinin morfolojisi çalışmasında, 12 filamentli lifi yöneltmek için PAn ve poliamid-11 H_2SO_4 içinde karıştırılmıştır. PAn-poliamid-11 lifler ile karbon siyahı dolgulu PET lifler olan 2 karışım sisteminin, elektriksel iletkenlik üzerinde iletken bileşiminin morfolojisi karşılaştırılmıştırElektriksel iletkenlik ölçümü için 4 uçlu teknikle yapılmış ve hesabı $\sigma = L/S\ 1/V$ formülüyle bulunmuştur.

σ = ekletriksel iletkenlik

L = 2 prob arasından ayrılma

I= elektrik akımı

V = voltaj

S = Liflerin çapraz kesim alanı

SEM görüntüleri incelendiğinde ise PAn ve poliamid-11'in uyumlu olmadığı gözlenmiştir.

Polianilin/polietilen karışımının elektrostatik spining tekniğinden yararlanarak süper iletken lifler hazırlandığı rapor edilmiştir (Norris *et al.* 2000). Poli(dimetil siloksan) (PDMS)/PPy kompozitlerin mekaniksel ve elektriksel özelliklerinin güçlendirilmesi çalışmalarında, elektrokimyasal sentezle PDMS/PPy kompozitler hazırlanmıştır. İki iletken komponentten oluşmasına rağmen iletkenlik PPy'e bağlı olmaktadır. PDMS bileşeninin kauçuğumsu özelliğinden dolayı PDMS/CF/PPy kompoziti esnek davranış sergilemektedir. Ayrıca kompozitlerin gerilme güçleri araştırılmıştır. CF miktarı sabit tutularak PDMS miktarının %3-8 oranında arttırılması ile yüzdesinde ve kırılma stresinde artış sağlanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda matriks ile birlikte CFs tutulmuş yıkanmış proseste kırılma olmayabilir. Kompozitlerin iletkenliği 2.2-4 S/cm aralığında elde edilmiştir (Çakmak *et al.* 2003).

Polietilen (PE) yüzey üzerine politiyofenin (PTh) aşılanması çalışmasında, PTh PE filmlere 3 adımda aşılanabilmiştir. İlk adımda gaz fazda PE filmler bromlanmıştır ürün PE-Br, ikinci adımda PE-Br'in 2-tiyofen tiolat anyonu ile sübstütüsyon reaksiyonuyla tiyofen fonksiyonlu PE, sonuncu adımda ise kimyasal yükseltgen polimerizasyon kullanılarak PE yüzeyinde PTh aşılanmıştır ve PE-PTh oluşmuştur. SEM ve AFM'de, 120-150 nm kalınlık ile PE yüzeyinde aşı PTh adacıkları olduğu bulunmuştur. Bu filmlerin iletkenliğinin 10^{-6} Scm^{-1} mertebesinde olduğu belirtilmiştir (Chanunpanich *et al.* 2002).

Anilinin kimyasal redoks polimerizasyonundan iletken PAn/PET kompozit eldesi çalışmasında, streç filmler kullnılmıştır. Bisfenol A polikarbonat(PC), poliimit(PI), poli(vinilidenflorid) (PVDF), polivinil klorür (PVC) karşılaştırma filmleri olarak kullanılmıştır. Asit çeşidi olarak kullanılan türlerden sadece HCI ve HBr'de sonuç elde edilmiştir (Pud *et al.* 1998).

Başka bir çalışmada cam elyaf üzerine PAn kaplanarak GF-PAn elde etmişlerdir. En iyi iletkenlik % 80'lik PAn içeren kompozitde elde edilmiştir (Jia *et al.* 2003).

Poliüretan/PAn iletken aşı kopolimeri hazırlanmış ve kopolimerlerin mekanik ve elektriksel özelliklerine çapraz bağlanmanın etkileri araştırlmıştır (Abbati *et al*. 2002).

İletken PAn/poli-ω-aminoundekanol blend liflerine ait bir çalışmada, iletken lifler H_2SO_4 çözeltisinde poli-ω-aminoundekanol ile PAn karışımından yaş çekme yöntemiyle hazırlanmıştır (Zhang *et al.* 1999).

Anilin ve akrilonitril iletken kopolimer Bz_2O_2 yükseltgeni kullanılarak tersinir emülsiyon prosesi ile sentezlenmiştir. UV-Vis, FTIR, FT-Raman ve EPR ile kopolimerlerin kimyasal yapısı karakterize edilmiştir (Jeevanada *et al*. 2003).

İletken PAN/PAn kompozit filmler anilinin elektrokimysaal polimerizasyonu ile asetonitil/su karışımı çözeltisinde Pt çalışma elektrodu üzerinde çalışılmıştır. Elektriksel iletkenlik yaklaşık 10^{-1} S/cm düzeyinde bulunmuştur. Bu değer aynı metodla PAN/polipirol kompozitlerin iletkenlik değerinden daha yüksek bulunmuştur (Park *et al*. 2003).

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Anilin (Merck) monomeri vakum destilasyonu ile destillenerek kullanıldı ve soğukta saklandı. PAN lifler AKSA A.Ş.'den temin edildi ve aseton ile yıkama işleminden geçirildikten sonra kullanıldı.

Hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4), perklorik asit ($HClO_4$), formik asit (HCOOH), asetik asit (CH_3COOH), fosforik asit (H_3PO_4), nitrik asit (HNO_3) gibi protonik asitler Merck firmasından temin edildi. Daha ileri bir saflaştırma yapılmaksızın kullanıldı.

Yükseltgen olarak kullanılan potasyum bikromat ($K_2Cr_2O_7$) Merck firmasından temin edildi.

Akrilik liflerin bekletildiği anilinin farklı çözücülerdeki çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan aseton, asetonitril, metanol, bütanol gibi çözücüler Merck firmasından temin edildi.

4.2. Kimyasal Polimerizasyon

İletken PAN/PAn kompozit lifler PAN lif üzerinde potasyum bikromat ile anilinin sulu asidik çözeltisinde kimyasal polimerizasyonu ile hazırlandı.

Polimerizasyon, 100 mL hacimli rodajlı cam tüpler içerisinde sıcaklığı ayarlanabilen su banyosunda gerçekleştirildi. Yaklaşık 0,3 g'lık çileler halinde kesilen PAN lif örnekleri cam tüp içerisine yerleştirildi. Belirli bir derişimde olan anilin çözeltisinde belirli bir süre bekletildi. Bu çözeltiden çıkarılan lif bünyesindeki anilin miktarı belirlendikten sonra buna uygun derişimde hazırlanan HCl çözeltisinden belli bir hacim PAN lifin üzerine eklendi. Bu karışım üzerine aynı asidik sulu çözücüde çözünmüş belirlenen

derişimde $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi damla damla karıştırılarak ilave edildi. Polimerizasyon karışımını içeren tüp belli bir sıcaklığa ayarlı termostatlı su banyosuna yerleştirildi. Belirlenen sıcaklık ve sürelerde tamamlanan polimerizasyon sonunda oluşan yeşil renkli kompozit lif tüp içerisinden alındı. Daha sonra 10 kat seyreltilmiş HCl çözeltisi ile ardından da o setde kullanılan derişimdeki HCl çözeltisi ile yıkandı ve 50 °C'de vakum altında 8 saat süre ile kurutuldu. PAN/PAn kompozit liflerin içerdikleri PAn miktarları aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$\% \text{ PAn Verim} = \frac{\text{PAn kapllı PAN lifin kütlesi (g)- Saf PAN lifin kütlesi (g)}}{\text{Saf PAN lifin kütlesi (g)}} \times 100$$

İletken kompozitin yüzey direnci dolayısıyla iletkenliği lif yüzeyine tutulan polianilinin miktarına ve dopanta bağlıdır. Bu nedenle tekstilin ve dopantın seçimi çok önemli faktörlerdendir. PAn miktarı ise polimerizasyon sıcaklığı, süresi, anilin ve yükseltgen derişimi, dopant türü ve derişimi gibi parametreler ile önemli ölçüde değişmektedir.

Bu çalışmada hazırlanan kompozit lifin içerdiği iletken PAn verimi ve kompozit lifin yüzey direnci üzerine çözücü türünün, çözücüde bekletme süresinin, anilin, yükseltgen ve HCl derişiminin, sıcaklığın, polimerizasyon süresinin, etkileri incelendi.

4.2.1 Monomer+Çözücü karışımındaki çözücü türü ve monomer derişiminin PAN lif yüzeyine kaplanan PAn verimine etkisinin incelenmesi

Çalışmada öncelikle aseton, asetonitril, metil alkol, bütanol, asidik su çözücülerinde anilinin 1-5 M derişim aralığında çözeltileri hazırlandı. 0.3 ± 0.01 g tartılan lifler, 12 saat anilin+çözücü karışımında bekletildi. Bu çözeltiden çıkarılan lifler herhangi bir kurutma işleminden geçirilmeden bir beher içinde tartıldı ve içerdikleri anilin miktarı hesaplandı. Lifler tüp içerisine katıldı. Belirlenen anilin mol sayısının 10 katı derişimde asit çözeltileri hazırlandı. Tüp içindeki lifler üzerine, toplam çözelti hacmi 20 ml olacak şekilde hazırlanan HCl çözeltisinden ilave edildi. Daha sonra ayrı bir yerde hazırlanan ve herbir derişim setinde lifin içerdiği anilinin mol sayısının 1/6 sı yükseltgen hazırlanarak kullanıldı. $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden damla damla karıştırarak eklendi. Tüp içerisindeki polimerizasyon karışımı 40 ºC'de 3 saat bekletildi ve bu sürenin sonunda

tüp içerisinden alınan lifler yıkandı ve kurutuldu. Farklı çözücülerle 5 farklı anilin derişiminde hazırlanan çözeltilerde bekletilen liflerle hazırlanan iletken kompozit liflerlerin PAn verimleri incelenerek hangi çözücünün ve hangi anilin derişiminin lif yapısına daha fazla PAn girmesine izin verdiği belirlendi.

4.2.2 Monomer çözeltisinde bekletme süresinin PAN lif yüzeyine kaplanan PAn verimine etkisinin incelenmesi

En uygun bekletme süresinin belirlenmesi amacıyla yine yaklaşık 0.3 ± 0.01 g tartılan lifler bir önceki deneysel incelemelerden belirlenen anilinin uygun derişimdeki çözeltisinde 25 °C sıcaklıkta 1-24 saat aralığında değişen sürelerde bekletildi. Daha sonra bu çözeltiden alınan lifler 40 °C' de 3 saat süre ile o derişime uygun miktardaki yükseltgen ilavesiyle polimerleştirildi. Herbir süre sonunda kompozit liflerin içerdikleri PAn miktarı belirlendi ve yüzey dirençleri ölçüldü. Buna göre en yüksek PAn verimi ve en düşük yüzey direnci gösteren süre bundan sonraki deneylerde liflerin monomer çözeltisinde bekletme süresi olarak seçildi.

4.2.3 Asit türünün PAN lif yüzeyine kaplanan PAn verimine etkisinin incelenmesi

Deneylerde PAN liflerin bekletildiği uygun çözücü ortamı anilin derişimi ve bekletme süresinin belirlenmesinden sonra farklı asitlerin sulu çözeltilerinde önceden belirlenen sürelerde bekletilen PAN lifler polimerizasyon işleminden geçirildi. Asit türü olarak H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$, HNO_3, HCl, HCOOH ve CH_3COOH gibi inorganik ve organik asitler kullanıldı. Benzer şekilde yıkama ve kurutma işleminden geçirilen kompozit liflerdeki PAn miktarı ve yüzey dirençleri ölçüldü.

4.2.4 Asit derişiminin PAN lif yüzeyine kaplanan PAn verimine etkisinin incelenmesi

Yapılan çalışmalarda asit türü belirlendikten sonra uygun asitin farklı derişimleri ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Aynı sentez şartlarında 0.34 M, 0,12 M, 1,35 M, 2.7 M, 4,05 M, 5.4 M HCI derişimlerinde ayrı ayrı polimerizasyonlar gerçekleştirildi.

Reaksiyon sonunda elde edilen ürünler 10 kat seyreltilmiş kendi asidiyle en son olarak da kendi asit derişimiyle iyice yıkandıktan sonra 50 ^{0}C'de vakum altında 7-8 saat kurutuldu. Ürünlerin verimleri hesaplandı,ve yüzey dirençleri ölçüldü daha sonra da elde edilen sonuçlara göre uygun asit derişimi belirlendi.

4.2.5 Yükseltgen derişiminin PAN/PAn kompozit lifdeki PAn verimine etkisinin incelenmesi

Diğer parametreler aynı kalmak koşuluyla $K_2Cr_2O_7$ yükseltgeninin $2,3x10^{-3}$ M, $2,7x10^{-3}$ M, $3,3x10^{-3}$ M, $6,8x10^{-3}$ M, $9x10^{-3}$ M, $13,5x10^{-3}$ M derişimlerinde gerçekleştirilen polimerizasyonlar sonrasında kompozit liflerin içerdikleri PAn miktarı ve yüzey direnci değerlerine göre uygun yükseltgen derişimi belirlendi.

4.2.6 Monomer derişiminin PAN lif yüzeyine kaplanan PAn verimine etkisinin incelenmesi

Uygun monomer derişimi içeren çözeltide bekletilen PAN lifler çözeltiden çıkarıldıktan sonra süzgeç kağıdı arasında bastırılarak ve bastırılmadan tutularak içerdikleri anilin miktarları değiştirildi. Böylece anilin derişimi değiştirilerek kimyasal polimerizasyon gerçekleştirildi. Polimerizasyon 0.1- 0.5 M derişim aralığında gerçekleştirildi. 40 °C'de 3 saatlik polimerizasyon sonunda elde edilen kompozit lifler benze yıkama ve kurutma işleminden geçirildikten sonra kompozit liflerin içerdiği PAn miktarı ve yüzey direnci değerleri açısından en uygun anilin derişimi belirlendi.

4.2.7 Polimerizasyon sıcaklık ve süresinin PAN lif yüzeyine kaplanan PAn verimine etkisinin incelenmesi

Kompozit lifin içerdiği PAn mitarına ve lifin yüzey direnci değerlerine göre uygun olduğu belirlenen şu ana kadar incelenen polimerizasyon şartlarından monomer+çözücü karışımındaki uygun çözücü türü ve monomer derişiminin ve bu çözeltide bekletme süresinin, asit türü ve asit derişiminin, yükseltgen ve monomer derişimlerinde hazırlanan polimerizasyon karışımlarında şartlandırılan PAN lifler üzerinde 20 °C, 40 °C ve 60 °C'de sıcaklıklarda 15 dakikadan 4 saate kadar değişen sürlerde

polimerizasyon gerçekleştirildi. Polimerizasyon karışımından alınan liflerin içerdikleri PAn miktarı yıkama ve kurutma işleminden geçirildikten sonra belirlendi ve yüzey dirençleri ölçüldü. Sonuçta verim ve yüzey direnci açısından uygun polimerizasyon sıcaklığı ve süresi belirlendi.

4.3 Direnç Ölçümleri

Kimyasal polimerizasyon sonunda hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci değerleri, iki nokta (two probe) tekniği kullanılarak ölçüldü. İki nokta yönteminin ayrıntıları "iletkenlik ölçüm teknikleri"nin açıklandığı bölüm 2.4'de anlatılmıştır. Her örnek için 10 farklı bölgeden ölçülen dirençlerin ortalaması alındı.

4.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Termogramlar Shimadzu DT 50 model termal analiz cihazı ile elde edildi. Örnekler 10 ºC /dk ısıtma hızı ve 100 mL/dk akış hızı ile, N_2 atmosferi altında 20 °C - 650 °C sıcaklık aralığında incelendi.

4.5 Fourier transform infrared spektrometre (FTIR)

Polimer örneklerinin FTIR spektrumları, KBr ile pellet yapılarak Mattson-1000 Model spektrometre ile alındı.

4.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Altın ile kaplanmış saf PAN ve PAN/PAn kompozit lif örneklerinin yüzey görüntüleri JEOL JMS 5600 (Japon) model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alındı.

4.7 İletken Polimerlerin Yoğunluklarının Belirlenmesi

Polimer örneklerinin yoğunlukları, ksilen ve karbontetraklorürden hazırlanan yoğunluk kolonu (yüksekliği 40 cm, çapı 5 cm) yardımı ile belirlendi. Kolona önce, 400 mL hacminde CCl_4 (d=1,59 g/cm^3) konuldu.ve daha sonra iki sıvı karışmayacak şekilde aynı hacimde ksilen (d=0,86 g/cm^3) ilave edildi. Kolon boyunca yoğunluk değişiminin sağlanması için, 23 °C'de 4-5 gün bekletildi. Kolonun çeşitli seviyelerindeki yoğunluk değerinin bulunmasında, 23 °C'de yoğunlukları 1/10000 hassasiyetle bilinen orijinal

bilyelerden (Davenport Ltd., İngiltere) yararlanıldı. Polimer örneklerinden kesilen yaklaşık 5 mm uzunluğundaki parçalar kolona atılarak denge seviyeleri okundu. Hem bilyelerin yoğunluk ve bilye denge seviyeleri hem de örneklerin denge seviyelerinden yararlanarak lif örneklerinin yoğunlukları hesaplandı. Okuma işlemi katedometre yardımıyla $\pm$0,01 duyarlılıkla yapıldı.

4.8 İletken Polimerlerde Lif Çaplarının Belirlenmesi

Saf PAN lifin ve hazırlanan kompozit liflerin çapları, taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden belirlendi.

4.9 Kompozit Lif Örneklerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Örneklerin kopma kuvveti ve kopma uzaması değerleri Hounsfield germe-çekme test cihazı kullanılarak belirlendi. .

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada PAN lif varlığında anilinin kimyasal polimerizasyonu ile PAn kaplı PAN (PAN/PAn) iletken kompozit lifler hazırlandı. Polimerizasyon işleminde yükseltgen olarak potasyum bikromat ($K_2Cr_2O_7$) kullanıldı. PAN/PAn kompozit lif örneklerindeki PAn miktarı ve bu örneklerin yüzey dirençleri üzerine kullanılan monomer çözeltisi türünün, monomer çözeltisinde bekletme süresinin, anilin derişiminin, HCl derişiminin, sıcaklığın, polimerizasyon süresinin etkileri incelendi. Hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci, çap ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerindeki değişim saf PAN lifle karşılaştırmalı olarak incelendi. Ayrıca PAN/PAn kompozit liflerinin FTIR, TGA ve SEM teknikleri ile karekterizasyonu yapıldı.

5.1 PAN/PAn Kompozit Lif Yapısına Katılan PAn Miktarı ve Yüzey Direnci Üzerine Polimerizasyon Koşullarının Etkisinin İncelenmesi

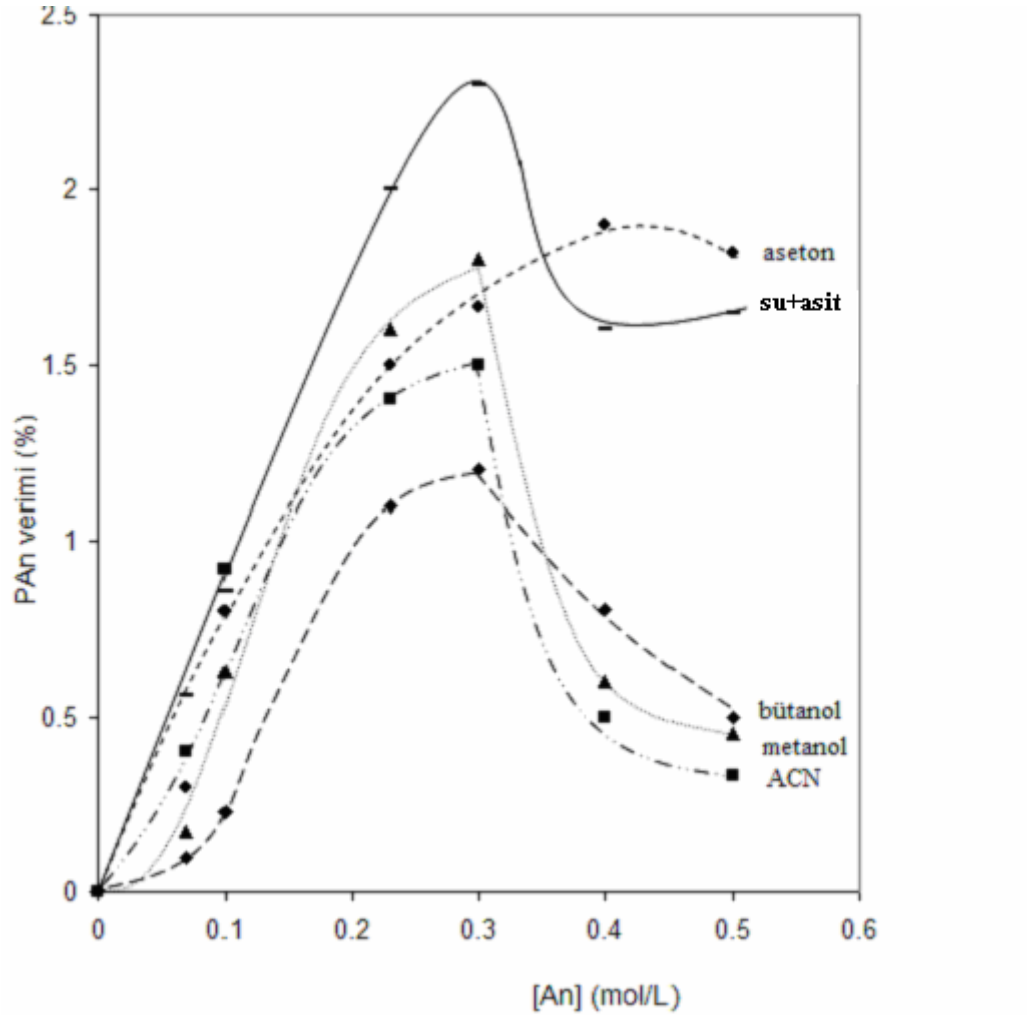
5.1.1 Çözücü türünün ve anilin monomer çözücü karışımındaki anilin derişiminin etkisi

PAN lifler polimerizasyon başlatılmadan önce anilinin farklı çözücülerdeki çözeltisinde hem anilin derişimi hem de bekletme süresi değiştirilerek polimerleştirildi.

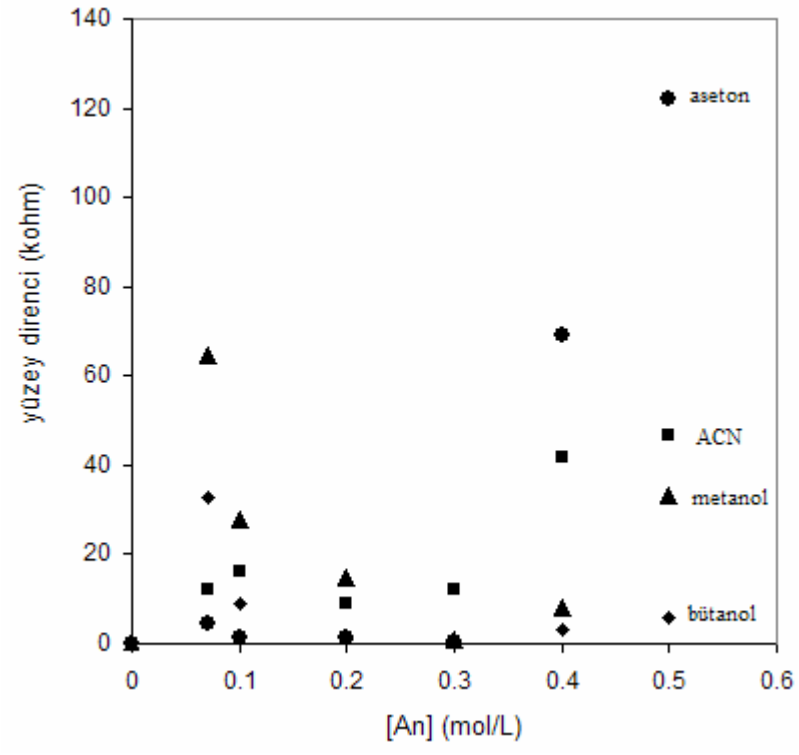
Organik çözücü olarak aseton, asetonitril, metil alkol, bütanol ve asidik sulu çözelti seçildi. Anilinin bu çözücülerde 1.0 M ile 5.0 M arasında değişen derişimlerde çözeltileri hazırlandı ve PAN lifler 12 saat bu çözeltilerde bekletildikten sonra çözeltiden çıkartıldı ve tartıldı. 0.045 M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin ilavesiyle polimerizasyon başlatıldı ve 40 °C'de, 3 saat süreyle sürdürüldü. Polimerizasyon sonunda karışımdan alınan lifler seyreltik asit çözeltisi ile yıkandı ve 50 °C'de vakumda kurutuldu.

Sonuçta hem lif yüzeyine kaplanan PAn miktarı hemde hazırlanan kompozitin yüzey direnci birlikte dikkate alınarak veriler incelendi. 4 M anilinin sulu çözeltisinin en iyi ortam olduğu ve bu ortamda lifle birlikte gelen anilin miktarına göre 0.3 M anilin derişimi ile en yüksek verim ve en yüksek iletkenlik değerlerine ulaşıldığı gözlendi.

Denenen çözücüler içerisinde lifle kaplanan PAn miktarının artışına göre bütanol, ACN, aseton, metanol ve asidik sulu çözelti sırasında değişmektedir. Her ne kadar aseton ile 0,4 M anilin derişiminde en yüksek PAn verimine ulaşıldıysa da bu değer asidik sulu çözeltiye göre düşük kaldığı için dikkate alınmadı. Bundan sonraki deneylerde ortam olarak asidik sulu çözelti seçildi.



Şekil 5.1 Anilinin farklı çözücülerde ve değişik derişimlerde hazırlanan çözeltilerinde 12 saat bekletilen PAN lifler üzerinde anilinin kimyasal polimerizasyonu sonunda kompozit liflerin içerdikleri PAn miktarları. Polimerizasyon süresi: 3 saat; sıcaklık: 40 °C

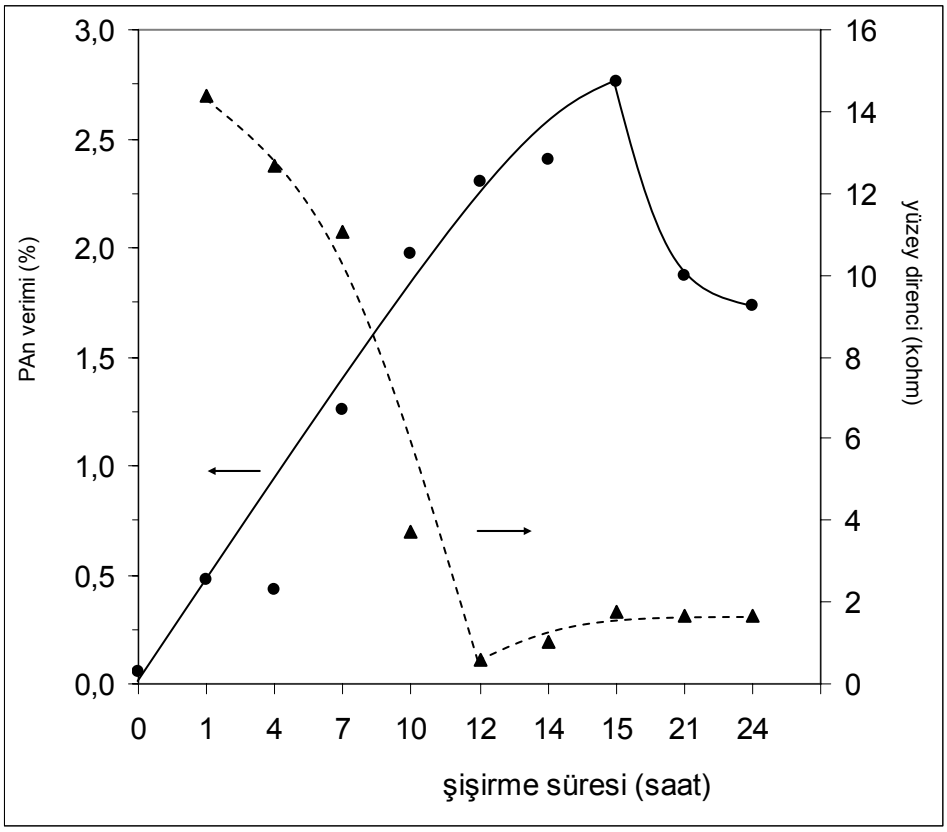


Şekil 5.2 Anilinin farklı çözücülerde ve değişik derişimlerde hazırlanan çözeltilerinde 12 saat bekletilen PAN lifler üzerinde anilinin kimyasal polimerizasyonu ile hazırlanan PAN/PAn kompozit liflerin yüzey direnci değerleri

5.1.2 Monomer çözeltisinde bekletme süresinin incelenmesi

PAN lifler 4.0 M anilinin sulu çözeltisinde 1 ile 24 saat arasında değişen sürelerde bekletildi ve karışımdan alınan örnekler tartılarak lif yapısında kalan anilin miktarı bulundu. Anilin mol sayısı dikkate alınarak mol sayısının 10 katı değerinde mol asit içeren çözelti hazırlandı.(Oda sıcaklığında bekletilen liflerin içerdiği anilinin 20 mL toplam hacim içindeki derişimi 0.3 M olarak belirlendi. Bu değer aynı zamanda en yüksek PAn kaplamanın ve en düşük yüzey direncine sahip kompozit liflerin elde edildiği değerdir.) Daha sonra 4.0 M anilinin sulu çözeltisinde bekletme süresinin etkisini incelemek amacıyla 0,3 gr tartılan lifler oda sıcaklığında 0 ile 24 saat arasında değişen sürelerde bekletildi. Hazırlanan kompozitlerin yapısındaki PAn miktarı belirlendi ve yüzey dirençleri ölçüldü. Sonuçlar Şekil 5.3'de grafiğe geçirildi.

Yaklaşık 10 saatlik bekletme süresinden sonra kaplanan PAn veriminde % 2'lerinin üzerine çıkılabildiği ve en yüksek verime monomer çözeltisinde 15 saat bekletme ile ulaşıldığı gözlendi (Şekil 5.3). Bundan sonraki deneylerde önceden PAN liflerin 4 M anilinin sulu 2.7 M asit çözeltisinde 12 saat süreyle bekletildi ve diğer parametreler değiştirilerek devam edildi.



Şekil 5.3 4 M anilin 2.7 M asidik sulu çözeltisinde bekletme süresi ile hazırlanan PAN/PAn kompozit liflerin içerdikleri PAn miktarı ve lifin yüzey direncinin değişimi

5.1.3 Asit türünün etkisi

Asit türünün iletken PAN/PAn kompozit lifinin içerdiği yüzde PAn miktarı ve lifin yüzey direnci üzerine etkisi incelendi (çizelge 5.1). Polimerizasyonlar 12 saat anilinin 2.7 M asidik sulu çözeltisinde bekletilen PAN lifler üzerinde 40 °C'de 3 saat süre ile gerçekleştirildi. Polimerizasyonda bekletme ile PAN lif yapısına katılan anilinin mol sayısının altıda biri mol sayısında potasyum biromat yükseltgeni kullanıldı. Yine lif yapısına giren anilinin mol sayısının 10 katı mol sayısında asit içerecek şekilde

polimerizasyon çözeltileri hazırlandı. Anyonları polimer ana zincirinde dopant olarak görev yapacak olan asitler olarak hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4), fosforik asit (H_3PO_4), perklorik asit ($HClO_4$), formik asit (HCOOH), asetik asit (CH_3COOH) ve nitrik asit (HNO_3) seçildi.

Çizelge 5.1 Farklı asidik ortamlarda hazırlanan PAN/PAn kompozit liflerin içerdikleri PAn miktarı ve ölçülen dirençleri

Asit (dopant) Türü	PAn (%)	R (kohm)
H_2SO_4	25.5	0.05
H_3PO_4	0.8	*
HCl	2.3	0.65
$HClO_4$	--	--
HNO_3	--	--
HCOOH	1.7	*
CH_3COOH	2.5	*

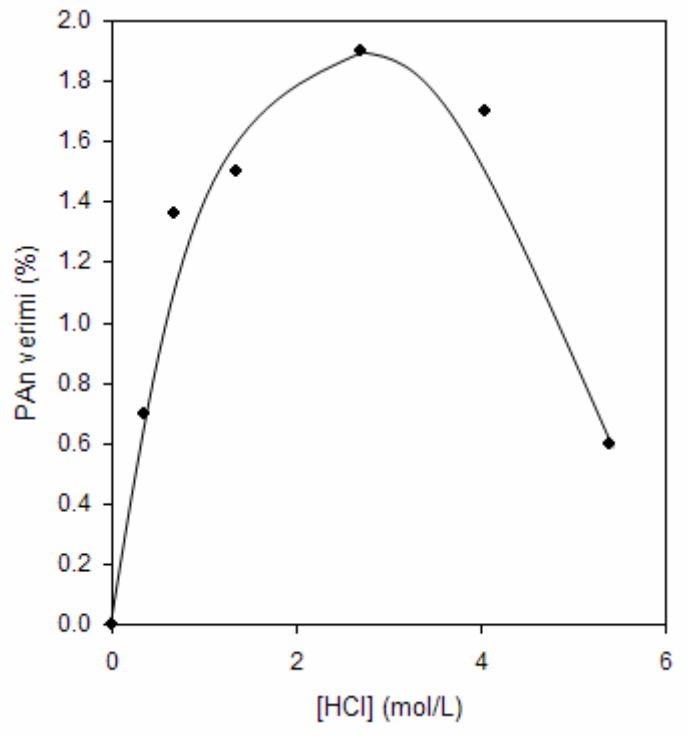
[An] : 0.27mol/L; [asit] : 2.7 mol/L; [$K_2Cr_2O_7$] : 0.045.mol/L; toplam hacim : 20 .mL; sıcaklık : 40 °C; polimerizayon süresi : 3 saat
* 32 Mohm' dan yüksek direnç değerine sahip

Kullanılan asitler arasında CH_3COOH ortamında hazırlanan lifler kahverengi renkliydi. Ölçümün alındığı aletin direnç sınırlarının üzerinde dirence sahip olduğu için direnç değeri okunamadı. Diğer asidik ortamlarda liflerin rengi açık yeşilden koyu yeşile değişen renklere sahipdi. fosforik asit ile hazırlanan kompozit lifin rengi koyu yeşildi ancak kurutma sonrasında erimiş plastik görünümünü alan liflerin deformasyana uğradığı anlaşıldı. Sülfirik asit ile koyu yeşil renkte ve iletken lifler hazırlanabilmiş fakat vakum altında dahi yapılan kurutma işleminde başarılı olunamamıştır ve kurutma sonrasında kaplamanın homojenliği kaybolmuştur. Bu lifler bol su ile yıkanarak kurutulduğunda kompozit lifin kütlesindeki azalmadan kurutma işleminin tam yapılamadığı anlaşılmıştır. Su ile yıkama sonrasında ise kompozit lifin yüzey direnci oldukça yükselmiş yani iletkenliği düşmüştür. Nitrik asit ortamında ise etüve koymadan önce koyu yeşil olan lifler 50 °C'lik etüvde 12 saat sonra turuncu renkte erimiş lif görünüşünü almıştır. Formik asitte lif rengi siyahdı ve yüzey direnç değeri okunamadı. Perklorik asitte ise yine lif koyu yeşil renkte olup lif formu bozulmuştu. HCI çözeltisi ile hazırlanan kompozit liflerin rengi koyu yeşildi ve lif formundan bozulma yoktu ve yüzey direnci okunabiliyordu, kompozit lifin yüzey direnci dolayısıyla iletkenliği, PAn

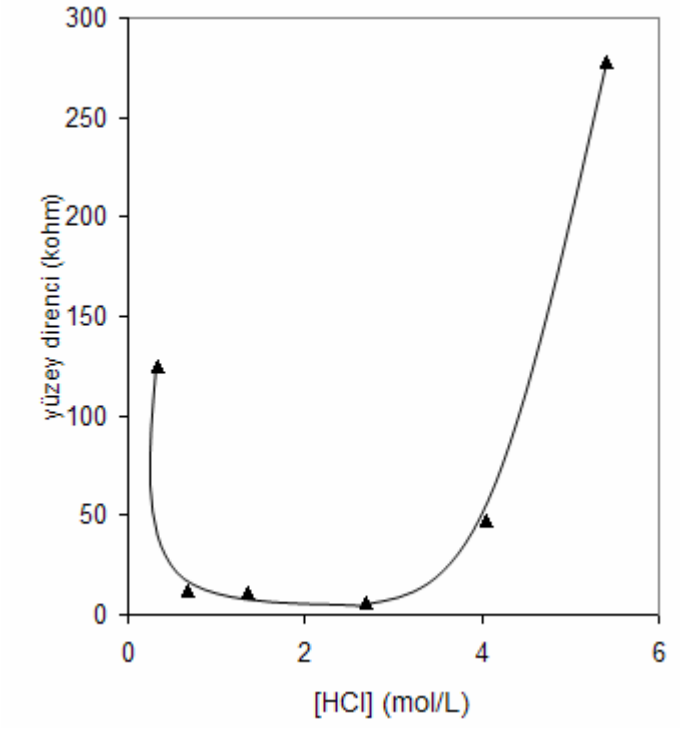
verimi, ve lifin mekanik dayanımı birlikte değerlendirildiğinde en uygun dopantın HCl olduğuna karar verildi.

5.1.4 Asit derişiminin etkisi

Şekil 5.4.a polimerizasyon ortamının asitliğinin life kaplanan PAn miktarı ve şekil 5.4.b. PAN/PAn lifinin yüzey direnci üzerine etkisini gösterir. Ortamda seçilen anilin mol sayısının 1.25 katı ile 20 katı arasında değişen mol sayılarında asit içeren çözeltiler ortamında polimerizasyon gerçekleştirildi. Bu sırada polimerizasyon ortamının toplam hacmi içinde asit derişimi 0.34 ile 5.4 M olarak belirlendi. Asit derişimi incelemesine göre PAN lif yüzeyine kaplanan en yüksek PAn verimi 2.7 M asit derişiminde % 2 değerine ulaşmıştır. Bu değerin üstündeki asit derişimlerinde PAn veriminde azalma gözlendi. Bu azalma 5.4 M asit derişiminde % 0.6 PAn değerine kadar düştü. Benzer değişim asit derişimi ile kompozit lifin yüzey direncindeki değişimde de gözlendi. Artan asit derişimi ile kompozit lifin yüzey direncinin düşmesinden iletkenliğinin arttığı anlaşılmaktadır. 2.7 M asit derişiminde en düşük dirence sahip olan kompozit liflerin daha yüksek asit derişimlerinde yüzey direncinin arttığı Şekil 5.4b'den görülmektedir. İncelenen asit derişimi aralığında PAN/PAn kompozit liflerin renginin siyah-açık yeşil-koyu yeşile dönüştüğü gözlendi. Bu değişim küçük asit derişiminde siyah renkli iken derişim arttıkça renk açık yeşilden koyu yeşile dönüştü ve asit derişiminin daha da arttırılması ile (2.7 M'dan yüksek) açık yeşil renkde kompozit lifler hazırlandı. Direnç ölçümleri sırasında liflerin rengi ve iletkenlikleri arasında bir ilişki olduğu görüldü. Örneğin siyah renkli kompozitde ölçümü yapılan cihazın ölçüm sınırından yüksek okunamayan direnç verdiği, açık yeşil kompozit lif de ölçülebilir değerlerde direnç okunurken renk koyulaştıkça direnç düştü.



(a)

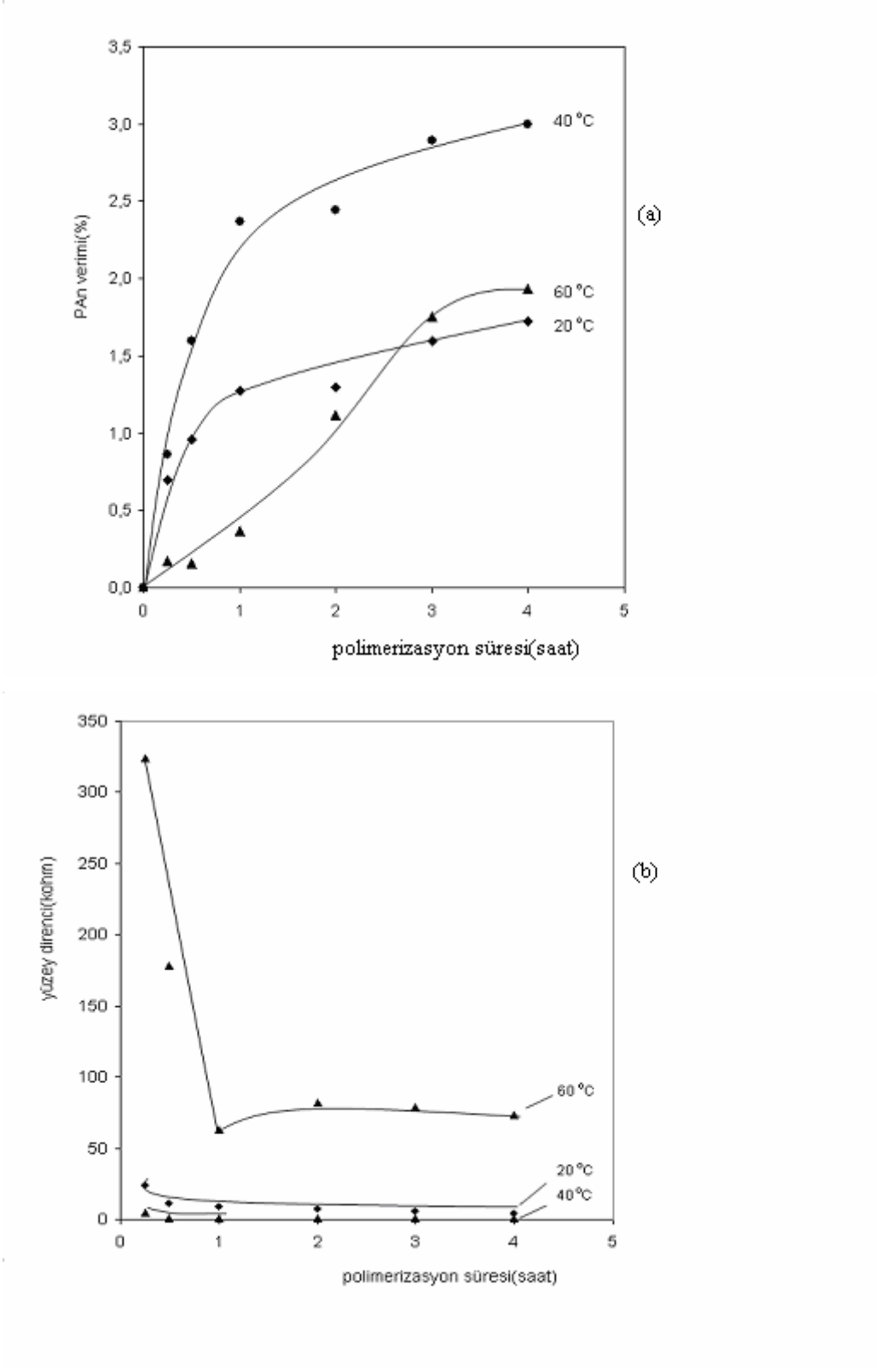


(b)

Şekil 5.4.a. HCl derişimi ile PAN/PAn kompozit liflerdeki yüzde PAn verimi, b yüzey direnci değerlerinin değişimi

5.1.5 Polimerizasyon sıcaklığı ve polimerizasyon süresinin etkisi

Sıcaklık ve polimerizasyon süresinin PAN lif yapısına katılan PAn miktarına etkisi şu ana kadar incelenen polimerizasyon şartlarından en yüksek verim ve en düşük direnç değerlerinin elde edildiği şartlar sabit tutularak incelendi ve sonuçlar Şekil 5.5' de grafiğe geçirildi. En yüksek PAn verimine 40 °C'de ulaşıldığı gözlendi (şekil 5.5.a).Bu sıcaklıktan yüksek sıcaklıkta verimin hızla düşmesi anilin polimerizasyonunun ekzotermik (ΔH = -372 kj/mol) olması ile açıklanabilir. Ayrıca artan sıcaklık ile polimerizasyon hızı arttığı için anilin monomerleri lif yüzeyine difüzlenemeden çözeltide polimerleşecek ve lif yüzeyine kaplanan PAn miktarı azalacaktır. İncelenen her üç sıcaklıkta polimerizasyon süresinin arttırılması ile PAn verimi arttı. 3 saat ve daha uzun süren polimerizasyonlarda sabit kaldığı gözlendi.

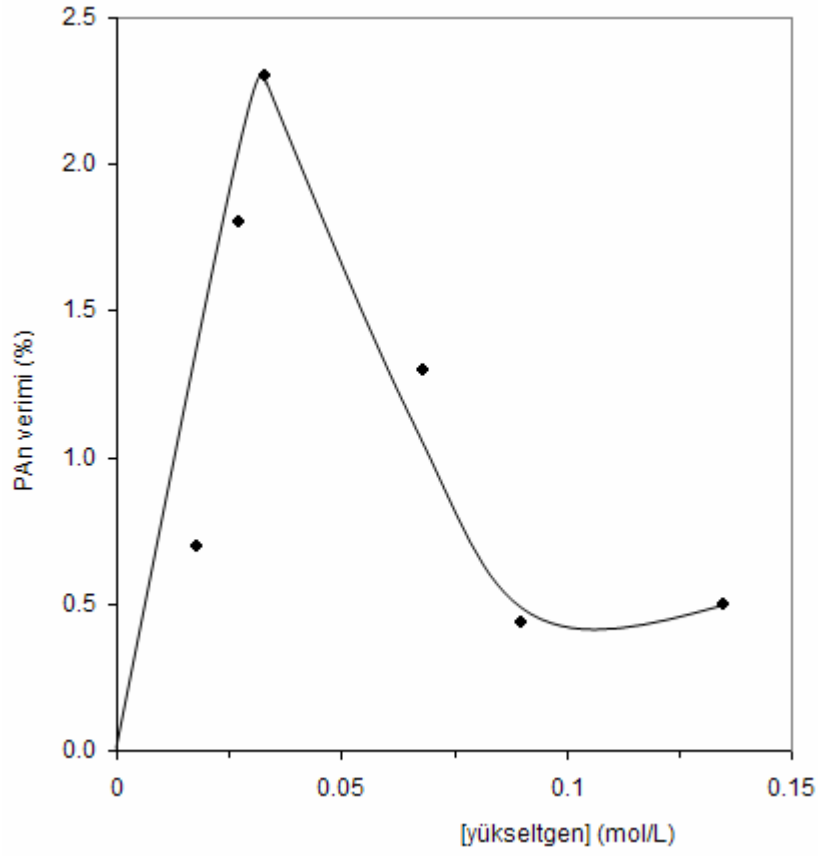


Şekil 5.5.a. Polimerizasyon sıcaklığı ve süresi ile PAN/PAn kompozit lifinin içerdiği PAn miktarı (%), b.yüzey direnci değerlerinin değişimi

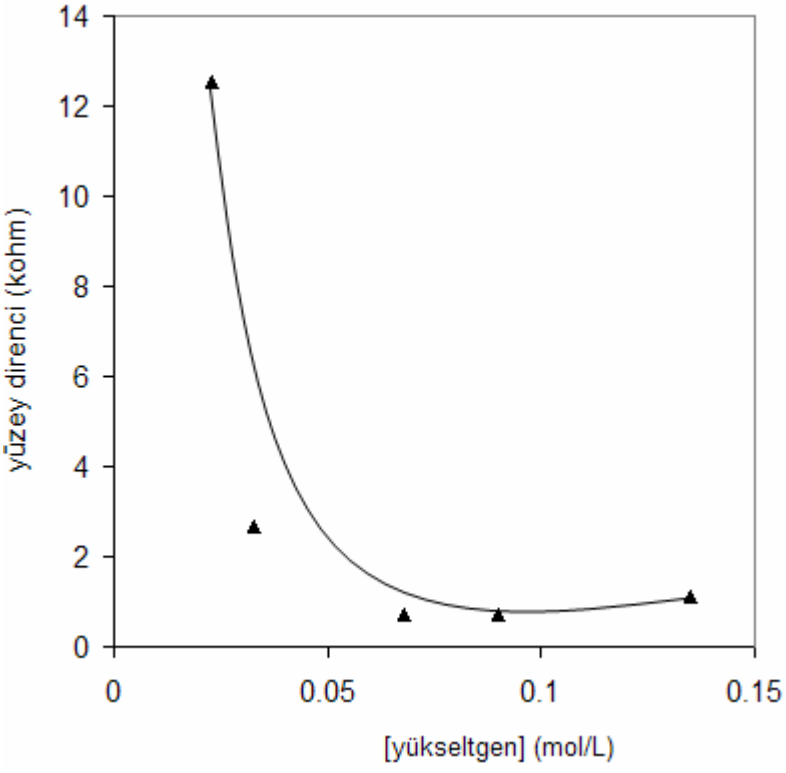
Polimerizasyonun başlangıcında hazırlanan kompozit liflerin yüzey direncinin yüksek olması başlangıçta yüzeye kaplanan polimer zincirlerinin kısa olması konjügasyonun da kısa olması demektir. Bunun sonucunda yüzey direncinin de yüksek çıkması beklenen bir durumdur. 3 saat ve daha yüksek polimerizasyon sürelerinde zincir uzunluğu dolayısıyla zincir konjügasyonu belli bir değere ulaşır ve yeterli iletkenlik sağlandığı için liflerin yüzey direnci fazlaca değişmez .

5.1.6 Yükseltgen derişiminin etkisi

İletken kompozit lif yapısına katılan PAn' nin miktarı ya da ve lifin yüzey direncinin $K_2Cr_2O_7$ derişimi ile değişimi Şekil 5.6.'da verildi. Anilin/$K_2Cr_2O_7$ mol sayısı oranları 1/2 , 1/3, 1/4 , 1/6, 1/8 , 1/10 , 1/12 oranlarında seçilerek yükseltgen derişimi aralığı belirlendi. İncelenen aralıkta yükseltgen miktarı arttıkça life kaplanan PAn miktarının Anilin/$K_2Cr_2O_7$ nın 1/4 olduğu 0.135 M $K_2Cr_2O_7$ derişim değerine kadar hızla artarken bu değerden yüksek yükseltgen derişimlerinde hızla azaldı ve 0.1 M yükseltgen derişiminden sonra sabit kaldı (şekil 5.6.a). Yüksek yükseltgen derişimlerinde aşırı radikal katyon oluşması söz konusu olduğundan dolayı çözeltide çözünme olasılığı yüksek kısa zincirli oligomerlerin oluşması beklenebilir. Bu da kaplanan PAn veriminde düşme gözlenmesine neden olabilir. Ayrıca bu setde hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci değerleri ölçüldü (Şekil 5.6. b) ve 0.09 M $K_2Cr_2O_7$ derişim değerinin en yüksek iletkenlikli kompozit liflerin hazırlanması için uygun derişim olduğu gözlendi. Daha yüksek yükseltgen derişimlerinde PAn veriminde gözlenen düşmeye benzer yorumla ortamdaki kısa zincirli ürünlerin iletkenliğinin düşük olması (yüzey direncinin yüksek) beklenen bir durumdur.



(a)

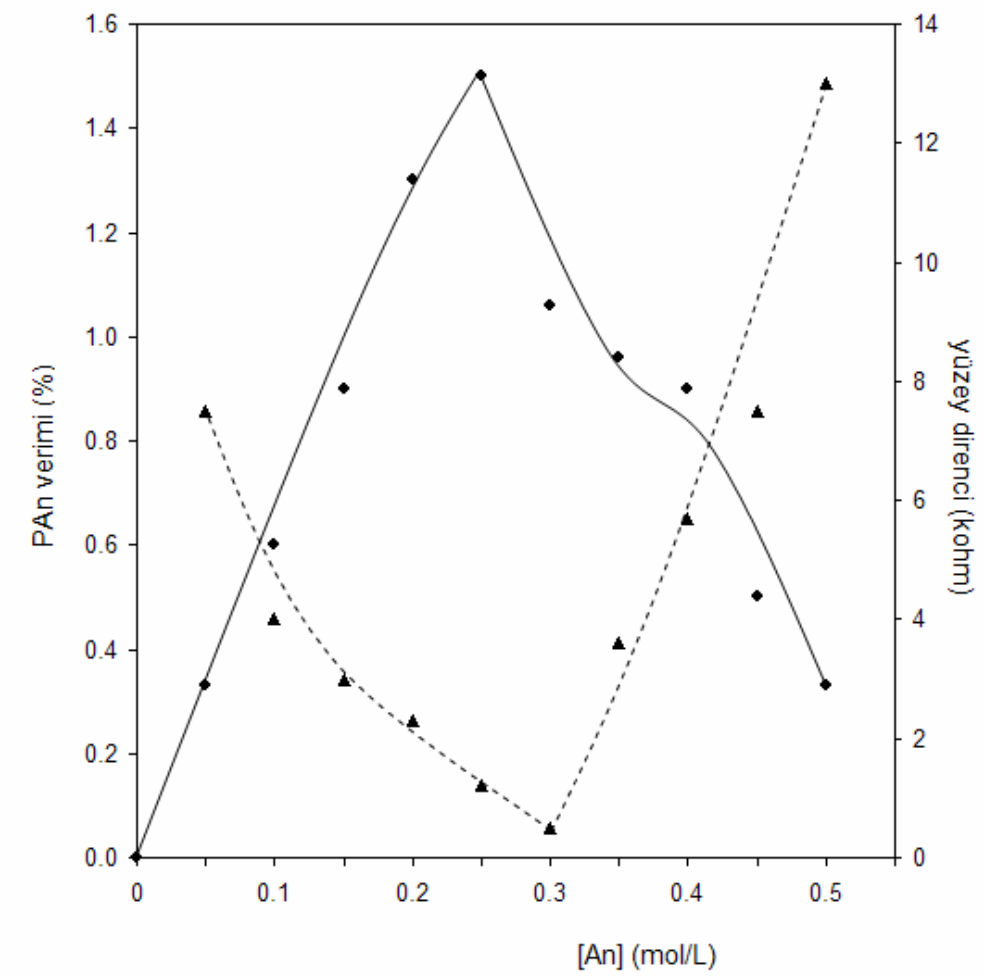


(b)

Şekil 5.6.a.Yükseltgen derişimi ile PAN/PAn kompozit lif yapısına katılan PAn miktarının yüzde verimi,b. kompozit lifin yüzey direncinin değişimi

5.1.7 Anilin derişiminin etkisi

Şekil 5.7 anilin derişiminin kompozit lifin içerdiği PAn miktarı ve lifin yüzey direnci üzerine etkisini gösterir. % 2,3 olarak en yüksek PAn verimine 0.3 M anilin derişiminde ulaşıldı ve bu derişimde en düşük yüzey direncinin ölçüldüğü gözlendi. Anilin derişiminin bu değerden (0.3 M) yüksek değerlerinde PAn veriminin düşmesi ve yüzey direncinin artması, yüksek monomer derişimlerinde polimerizasyon ortamında oluşabilecek çok sayıdaki monomerik aktif merkezlerin çözünebilir özellikteki oligomerik türlerin oluşumuna yol açması sonucunda lif yapısına katılan PAn veriminde düşme gözlenebilir. Çözünebilir özellikte ürünlerin kısa zincirli oligomerler olduğu bilinmektedir. Buda kompozit liflerin yüzey direnci değerlerinde gözlenen artışı açıklayabilir.



Şekil 5.7 Anilin derişimi ile PAN/PAn kompozit lif yüzeyine kaplanan PAn miktarının yüzde verimi ile lifin yüzey direnci değerlerinin değişimi

5.2 İletken PAN/PAn Kompozit Liflerin Karakterizasyonu

5.2.1 Yoğunluk ve çap ölçümleri

Farklı miktarlarda PAn içeren PAN/PAn kompozit liflerinin yoğunluk değerleri saf PAN'inkilerle karşılaştırmalı olarak çizelge 5.2'de verildi. Düşük yüzdede PAn içeren PAN/PAn kompozit lifin yoğunluğu saf PAN life göre düşerken PAn içeriğinin artması ile kompozit liflerin yoğunluk değerlerinin arttığı gözlendi. PAN lif yapısına giren PAn ın, lifin kütlesine olan katkısının hacmine olan katkısından daha fazla olduğunu gösterir. Özellikle de yüksek yüzdelerde PAn içeren liflerde bu gözlem geçerlidir.

Çizelge 5.2 Farklı yüzdelerde PAn içeren PAn/PAN liflerin yoğunluk ve çap değerleri

PAn (%)	Yoğunluk (g/cm^3)	Çapx10^{-3} (cm)
Saf PAN lif	1,1900	5.6
0,30	1,1859	5.5
1,05	1,1925	5.3
2,40	1,1985	5.2

PAN/PAn kompozit liflerin SEM görüntülerinden yararlanarak ölçülen çap değerleri incelendiğinde PAn içeriğine bağlı olarak artan PAn miktarı ile çap değerlerinin düştüğü gözlendi (çizelge 5.2). Bu durum kompozit liflerin yoğunluklarının PAn miktarı ile artmasını da açıklamaktadır. Artan çap değerleri lif hacmini arttırırken lif yoğunluğuna ters yönde etkilemektedir.

5.2.2 PAN/PAn kompozit liflerinin mekanik dayanımının belirlenmesi

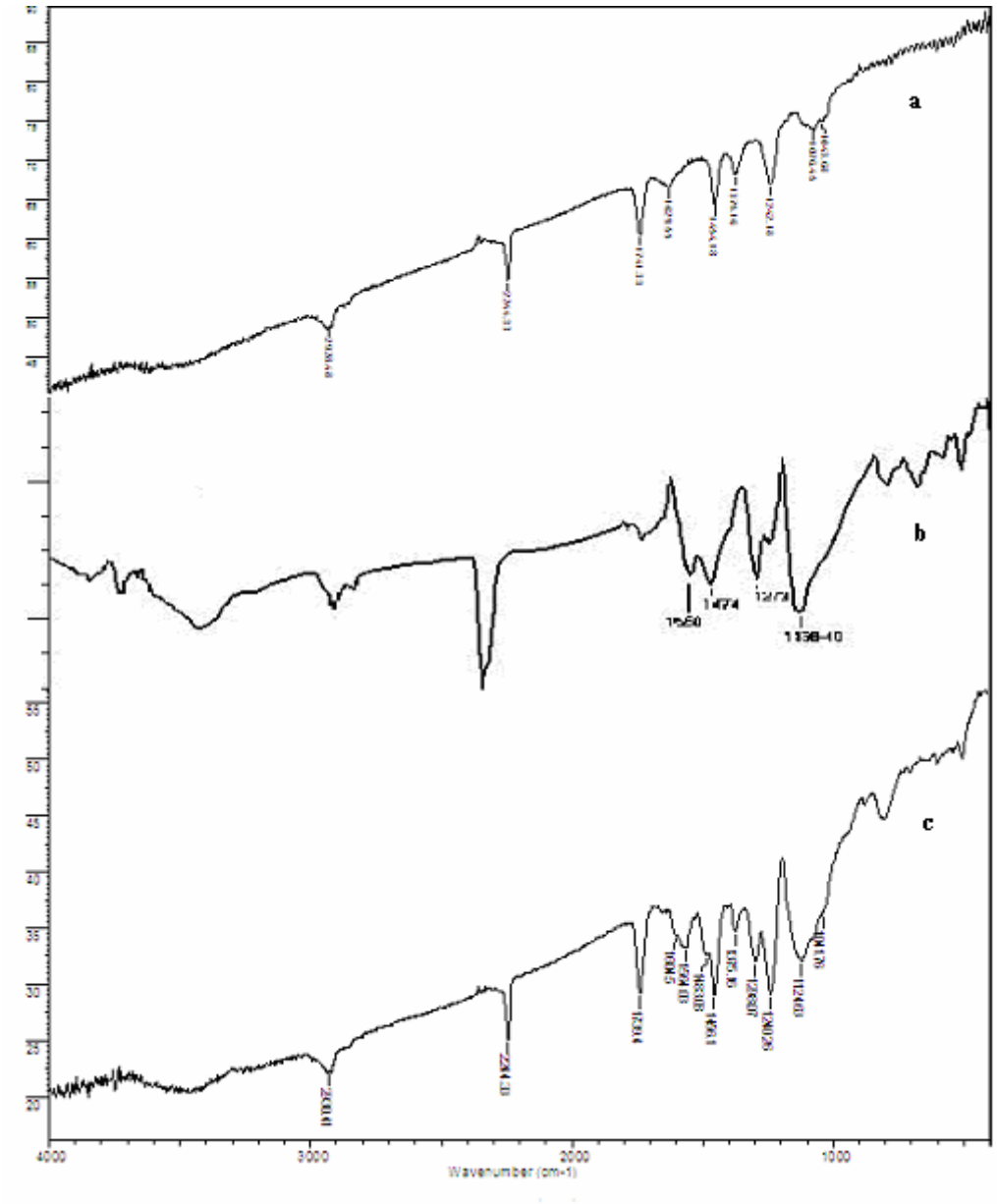
Çizelge 5.3 Farklı yüzdelerde PAn içeren PAN/PAn kompozit liflerin kopma kuvveti ve kopma uzaması değerleri

PAn (%)	Kopma Kuvveti (kgf)	Uzama (mm)
0.00	1.27	55.0
0.30	1.17	54.2
0.85	1.05	44.1
1,05	0.97	35.5
1,78	0.99	32.6
2.40	0.93	30.3

Çizelge 5.3 de verilen mekanik test sonuçlarından görüldüğü gibi kompozit yapısındaki PAn miktarı arttıkça, lifin kopma kuvveti ve kopma uzamasının saf PAN' e göre belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. % 1 den daha yüksek yüzdelerde PAn içeren kompozit liflerin mekanik özelliklerinin ise çok fazla değişmediği gözlenmiştir. İletken PAn polimerinin zayıf mekanik özelliklere sahip olması nedeniyle yapıya katılan PAn ile PAN lifin kopma kuvveti ve kopma uzaması gibi mekanik özelliklerinin düşmesi açıklanabilir.

5.2.3 FTIR spektrumları

Şekil 5.8 saf PAN lif (şekil 5.8.a), HCl dop edilmiş toz PAn polimeri (şekil 5.8.b) ve % 1.5 PAn içeren PAN/PAn kompozit lif (şekil 5.8.c) FTIR spektrumlarını gösterir. Saf PAn spektrumunda 2244 cm^{-1} de gözlenen pik siyano grubunun karekteristik pikidir. 1454 cm^{-1} de gözlenen pik ise $-(CH_2)-$ titreşimi sebebiyledir (şekil 5.8.a). Saf PAn spektrumunda (şekil 5.8.a) 1550 cm^{-1} ve 1474 cm^{-1},'de gözlenen bandlar ise sırası ile benzenoid ve kinoid yapılardaki C-N ve C=N gruplarından kaynaklanır. PAN/PAn kompozit lifte (şekil 5.8.c) PAN lifin 2244 cm^{-1} ve 1454 cm^{-1} deki bandları ile PAn'nin 1550 cm^{-1} deki bandı 1564 e, 1474 deki piki ise 1480 cm^{-1} e kayarak gözlenmiştir. Bu durum protonlanmanın derecesine bağlı olarak benzenoid-qinoid halka geçişleri ile açıklanabilir.



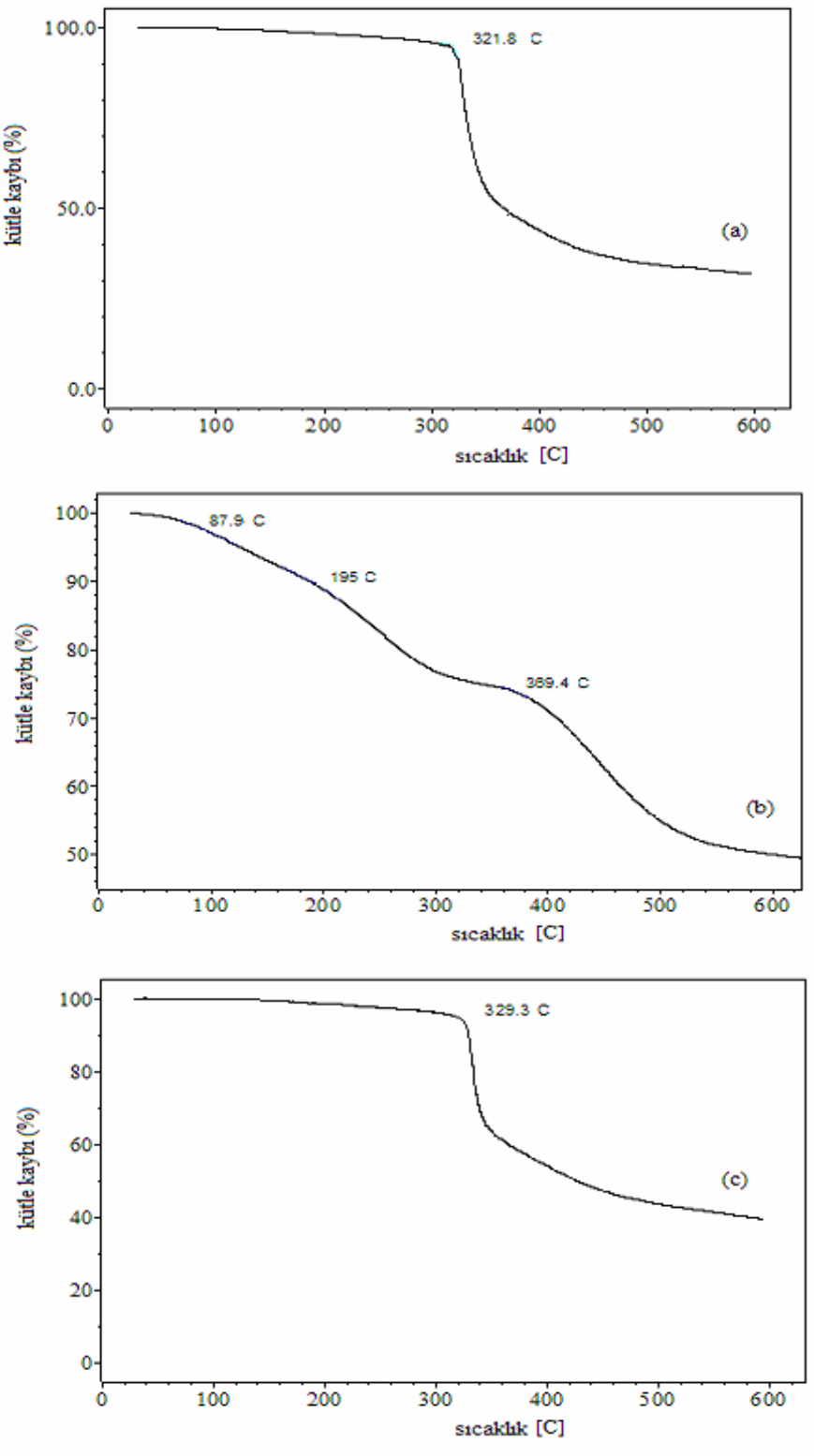
Şekil 5.8.a. Saf PAN lif, b. HCl dop edilmiş toz PAn polimeri, c. % 1.5 PAn içeren PAN/PAn kompozit lif FTIR spektrumları

5.2.4 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Saf PAN lif, HCl doped PAn polimerinin ve % 1.5 PAn içeren PAN/PAn kompozit lifin TGA termogramları Şekil 5.9 da görülmektedir. Saf PAN lifte 322 °C 'de başlayan belirgin kütle kaybı 500 °C 'de % 31 değerine ulaşmıştır (şekil 5.9.a). HCl doped PAn polimerinde (şekil 5.9.b) ise 3 aşamalı kütle kaybı gözlenmektedir. 100-300 °C arasında gözlenen % 20.4 lık kütle kaybı su moleküllerinin ve dopant anyonunun uzaklaşmasına

verilebilir. 369.4°C' de başlayan ve 500°C' ye kadar gözlenen % 19'luk kütle kaybı ise PAn ana zincirinin bozunmasından kaynaklanmaktadır.

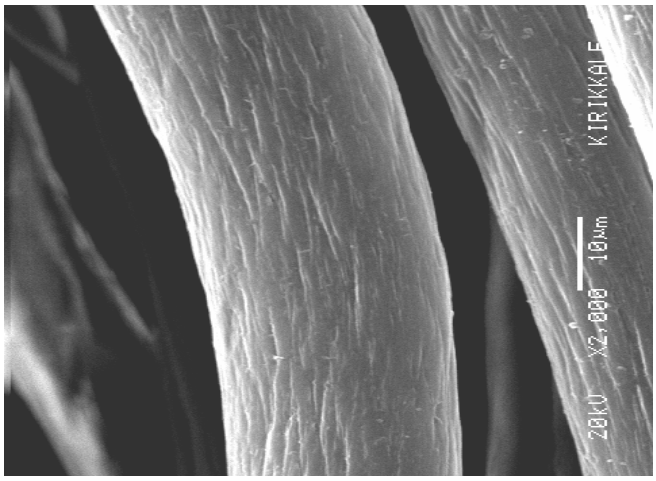
PAn 500°C' de toplam % 50 kütle kaybına uğramıştır (şekil 5.9.b). İki bileşeni birlikte içeren PAN/PAn kompozit lif ise PAN' den daha yüksek sıcaklıkta (329°C) bozunmaya başladı. Bu da kompozit lif yapısında PAn nin varlığının PAN lifin termal kararlılığını arttırdığını gösterir (şekil 5.9.c).



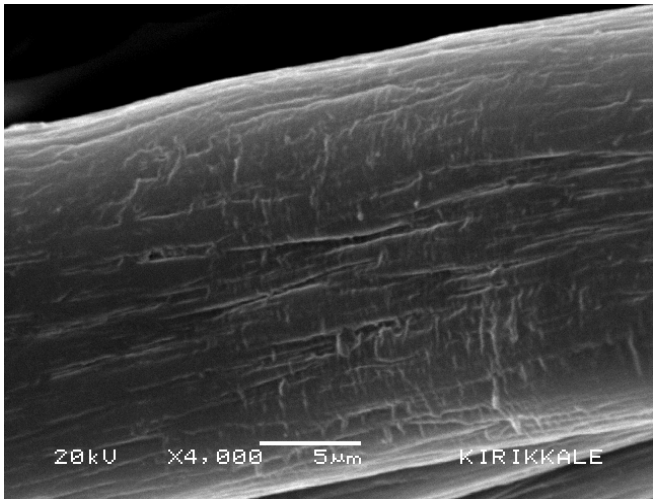
Şekil 5.9.a Saf PAN lif, b. HCl dop edilmiş PAn polimerinin,c. % 1.5 PAn içeren PAN/PAn kompozit lifin TGA termogramları

5.2.5 SEM ile yüzey incelemeleri

Saf PAN lifin hem 2000 hem de 4000 büyütmede çekilen mikrografikleri Şekil 5.10.a,b' de gösterildi. Şekillerden görüldüğü gibi PAn polimeri kaplanmadan önce lifin yüzeyinin lif boyutu yönünde uzunlamasına girintili ve çıkıntılı olduğu görülmektedir. PAn ile kaplamadan sonra (Şekil 5.10.c,d) PAN lifinin bazı bölgelerinde yüzeyin poröz bir yapıyla tamamen kaplandığı bazı bölgelerinde ise girintili-çıkıntılı olarak tanımlanan yerlerin irili ufaklı tanecikli PAn ile kaplandığı, 4000 büyütmeli kompozit lifin yüzeyinden görülebilir.

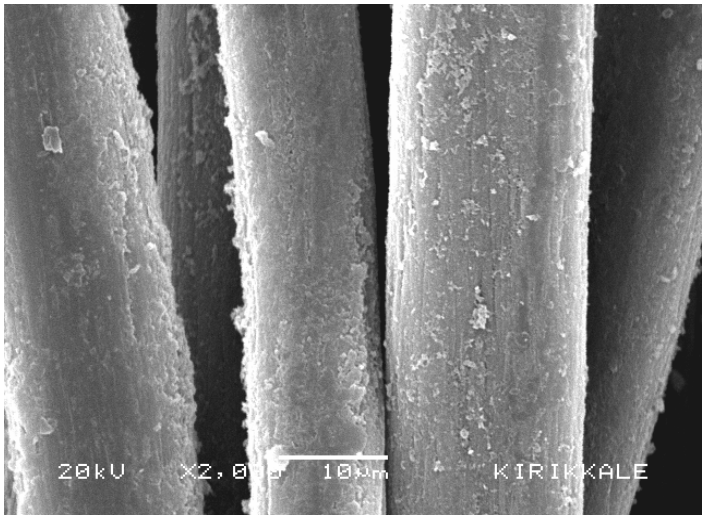


(a)

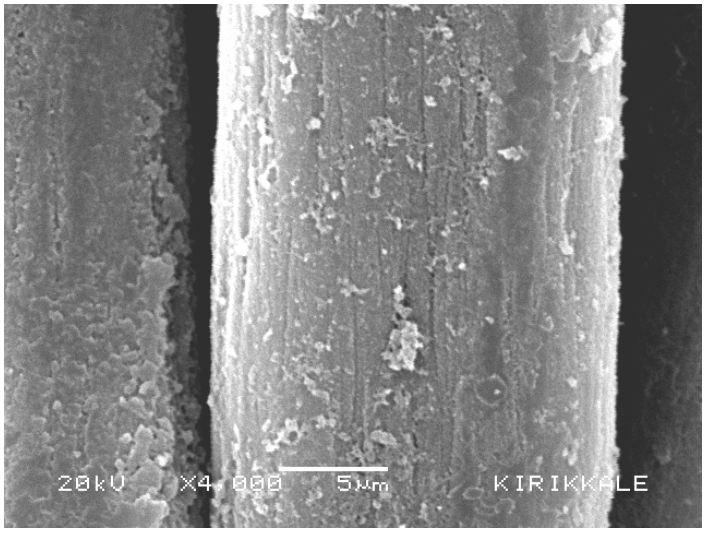


(b)

Şekil 5.10.a. Taramalı elektron mikroskobunda Saf PAN lifin 2000,b. Saf PAN lifin 4000, c.% 2.4 PAn içeren PAN/PAn kompozit lifin 2000, d. % 2.4 PAn içeren PAN/PAn kompozit lifin 4000 büyütmede çekilen mikrografikleri



(c)



(d)

Şekil 5.10.a. Taramalı elektron mikroskobunda Saf PAN lifin 2000,b. Saf PAN lifin 4000, c.% 2.4 PAn içeren PAN/PAn kompozit lifin 2000, d. % 2.4 PAn içeren PAN/PAn kompozit lifin 4000 büyütmede çekilen mikrografikleri

6. SONUÇ

1- Kullanılan çözücü türünün PAN/PAn kompozit lif yapısına katılan PAn miktarı ve yüzey direnci üzerine etkisi çalışmasında hem lif yüzeyine kaplanan PAn miktarı hemde hazırlanan kompozitin yüzey direnci birlikte dikkate alınarak veriler incelendi. 2.7 M anilinin sulu çözeltisinin en iyi ortam olduğu ve bu ortamda 0.3 M anilin derişimi ile en yüksek verim ve en yüksek iletkenlik değerlerine ulaşıldığı gözlendi.

2- Monomer çözeltisinde bekletme süresinin PAN/PAn kompozit lif yapısına katılan PAn miktarı ve yüzey direnci üzerine etkisi için yapılan çalışmada, yaklaşık 10 saatlik bekletme süresinden sonra kaplanan PAn veriminde % 2'lerin üzerine çıkılabildiği ve en yüksek verime monomer çözeltisinde 15 saat bekletme ile ulaşıldığı gözlendi Bundan sonraki deneylerde önceden PAN liflerin 4 M anilinin sulu 2.7 M asit çözeltisinde 24 saat süreyle bekletildi ve diğer parametreler değiştirilerek devam edildi.

3- Dopant türünün PAN life kaplanan PAn verimi ve PAN/PAn kompozit lifin yüzey direnci üzerine etkisi için yapılan çalışmada, HCI çözeltisi ile hazırlanan kompozit liflerin rengi, dolayısıyla iletkenliği (yüzey direnci), PAn verimi, ve lifin mekanik dayanımı birlikte değerlendirildiğinde en uygun dopantın HCl olduğuna karar verildi.

4- Asit derişiminin PAN/PAn kompozit lif yapısına katılan PAn miktarı ve yüzey direnci üzerine etkisi çalışmasında, asit derişimi incelemesine göre PAN lif yüzeyine kaplanan en yüksek PAn verimi 2.7 M asit derişiminde % 2 değerine ulaşmıştır. Bu değerin üstündeki asit derişimlerinde PAn veriminde azalma gözlendi. Bu azalma 5.4 M asit derişiminde % 0.6 PAn değerine kadar düştü. Artan asit derişimi ile kompozit lifin yüzey direncinin düşmesinden iletkenliğinin arttığı anlaşılmaktadır. 2.7 M asit derişiminde en düşük dirence sahip olan kompozit liflerin daha yüksek asit derişimlerinde yüzey direncinin arttığı gözlemlenmiştir. İncelenen asit derişimi aralığında PAN/PAn kompozit liflerin renginin siyah-açık yeşil-koyu yeşile dönüştüğü gözlendi. Direnç ölçümleri sırasında liflerin rengi ve iletkenlikleri arasında bir ilişki olduğu görüldü. Örneğin siyah renkli kompozitde ölçümü yapılan cihazın ölçüm

sınırından yüksek okunamayan direnç verdiği, açık yeşil kompozit lif de ölçülebilir değerlerde direnç okunurken renk koyulaştıkça direnç düştü.

5- Polimerizasyon sıcaklığı ve polimerizasyon süresinin PAN/PAn kompozit lif yapısına katılan PAn miktarı ve lifin yüzey direncine etkisi çalışmasında, en yüksek PAn verimine 40°C'de ulaşıldığı gözlendi. İncelenen her üç sıcaklıkta(20°C, 40°C, 60°C) polimerizasyon süresinin arttırılması ile PAn verimi arttı 3 saat ve daha uzun süren polimerizasyonlarda sabit kaldığı gözlendi.

6- Yükseltgen derişiminin PAN/PAn kompozit lif yapısına katılan PAn miktarı ve lifin yüzey direncine etkisi çalışmasında, incelenen aralıkta yükseltgen miktarı arttıkça life kaplanan PAn miktarının Anilin/$K_2Cr_2O_7$ nın 1/4 olduğu 0.135 M $K_2Cr_2O_7$ derişim değerine kadar hızla artarken bu değerden yüksek yükseltgen derişiminde 0.1 M değerine kadar hızla azaldı ve bu değerden sonra sabit kaldı. Hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci değerleri ölçümünde 0.09 M $K_2Cr_2O_7$ derişim değerinin en yüksek iletkenlikli kompozit liflerin hazırlanması için uygun derişim olduğu gözlendi.

7- Anilin derişiminin PAN/PAn kompozit liflerdeki PAn miktarının ve liflerin yüzey direncine etkisi çalışmasında, % 2,3 olarak en yüksek PAn verimine 0.3 M anilin derişiminde ulaşıldı ve bu derişimde en düşük yüzey direncinin ölçüldüğü gözlendi.

8- Farklı miktarlarda PAn içeren PAN/ PAn kompozit liflerinin yoğunluk değerleri saf PAN'inkilerle karşılaştırmasına bakıldığında,düşük yüzdede PAn içeren PAN/PAn kompozit lifin yoğunluğu saf PAN life göre düşerken PAn içeriğinin artması ile kompozit liflerin yoğunluk değerlerinin arttığı gözlendi. PAN lif yapısına giren PAn'ın, lifin kütlesine olan katkısının hacmine olan katkısından daha fazla olduğunu gösterir. Özellikle de yüksek yüzdelerde PAn içeren liflerde bu gözlem geçerlidir.

9- Mekanik test sonuçlarına bakıldığında kompozit yapısındaki PAn miktarı arttıkça, lifin kopma kuvveti ve kopma uzamasının saf PAN' e göre belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. % 1'den daha yüksek yüzdelerde PAn içeren kompozit liflerin mekanik özelliklerinin ise çok fazla değişmediği gözlenmiştir. İletken PAn polimerinin zayıf mekanik özelliklere sahip olması nedeniyle yapıya katılan PAn ile PAN lifin kopma kuvveti ve kopma uzaması gibi mekanik özelliklerinin düşmesi açıklanabilir.

10- FTIR spektrumlarına bakıldığında, Saf PAn spektrumunda 2244 cm^{-1} de gözlenen pik siyano grubunun karekteristik pikidir. HCl dop edilmiş toz PAn polimeri 1454 cm^{-1} de gözlenen pik ise $-(CH_2)-$ titreşimi sebebiyledir. Saf PAn spektrumunda 1550 cm^{-1} ve 1474 cm^{-1}'de gözlenen bandlar ise sırası ile benzenoid ve kinoid yapılardaki C-N ve C=N gruplarından kaynaklanır. % 1.5 PAn içeren PAN/PAn kompozit lifte PAN lifin 2244 cm^{-1} ve 1454 cm^{-1} deki bandları ile PAn'nin 1550 cm^{-1} deki bandı 1564 e, 1474 deki piki ise 1480 cm^{-1} e kayarak gözlenmiştir. Bu durum protonlanmanın derecesine bağlı olarak benzenoid-qinoid halka geçişleri ile açıklanabilir.

11- Termogravimetrik analiz sonuçlarında ise, Saf PAN lifte 322°C 'de başlayan belirgin kütle kaybı 500°C 'de % 31 değerine ulaşmıştır (şekil 5.9.a). HCl doped PAn polimerinde (şekil 5.9.b) ise 3 aşamalı kütle kaybı gözlenmektedir. 100-300 °C arasında gözlenen % 20.4' lık kütle kaybı su moleküllerinin ve dopant anyonunun uzaklaşmasına verilebilir. 369.4°C' de başlayan ve 500°C' ye kadar gözlenen % 19' luk kütle kaybı ise PAn ana zincirinin bozunmasından kaynaklanmaktadır.

PAn 500°C' de toplam % 50 kütle kaybına uğramıştır (şekil 5.9.b). İki bileşeni birlikte içeren PAN/PAn kompozit lif ise PAN den daha yüksek sıcaklıkta (329°C) bozunmaya başladı. Bu da kompozit lif yapısında PAn nin varlığının PAN lifin termal kararlılığını arttırdığını gösterir (şekil 5.9.c).

12- SEM ile yüzey incelemeleri çalışmasında ise, Saf PAN lifin hem 2000 hem de 4000 büyütmede çekilen mikrografiklerinde PAn polimeri kaplanmadan önce lifin yüzeyinin lif boyutu yönünde uzunlamasına girintili ve çıkıntılı olduğu görülmektedir. PAn ile

kaplamadan sonra PAN lifinin bazı bölgelerinde yüzeyin poröz bir yapıyla tamamen kaplandığı bazı bölgelerinde ise girintili-çıkıntılı olarak tanımlanan yerlerin irili ufaklı tanecikli PAn ile kaplandığı, 4000 büyütmeli kompozit lifin yüzeyinden görülmüştür.

KAYNAKLAR

Abbati, G., Corone, E.D'llario L. and Martinelli, A. 2003. Polyürethane-polyaniline conducting graft copolymer with improved mechanical properties. Journal of applied polymer science, vol 89;2516-2521.

Akhtar, M. Weakliem, H. A. Paiste, M. and Gaughan, K. 1988. Polianiline thin film electrochromic devices. Synth. Met. 26; 203-208.

Aleshin, A. N., Mironkov N.B. and Kaner, R.B. 1997. The influence of weak localization and coulomb interaction on the low temperature resistance and magnetoresistance of ion implanted metallic polyaniline films. Synthetic Metals, 84; 761-769.

Aleshin, A.N., Mironkov N.B., Kaner, R.B., Suvorov , A.V., Conklin, J.A. and. Su, T.M. 1996. Transport properties of ion-implanted and chemically doped polyaniline films. Phys. Rev. B, 54, Russia.

Alva, S. and Phadle, R.S. 1994. Conducting polymers in the fabrication of effect biosensors. Ind. J. Chem., 33(A), 561-564.

Andreatta, A., Smith A.J., 1989. Electrically conductive polyblend fibres of polyaniline and polyphenylene terephthalamide.polymer communications.Vol 31; 275-278

Anbarasan, R., Vasudevan, T. and Gopalan, A. 2000. Chemical grafting of poly(aniline) and poly(o-toluidine) onto PET fibre a comparative study.European polymer journal, 36, (8), 1725-1733

Ball, I.J., Huang S.C., Wolf R.A., Shimano J.Y. and Kaner R.B. 2000. Pervaporation studies with polyaniline membranes and blends. J. Membrane Science, 174; 161-165.

Ball, I.J, S.C. Huang, K.J. Miller, R.A. Wolf, J.Y. Shimano and R.B. Kaner. 1999. The pervaporation of ethanol/water feeds with polyaniline membranes and blends. Synth. Met., 102; 1300-1311.

Ball, I.J., Huang S.-C., Su T.M. and Kaner R.B. 1997. Temperature-dependent permeability and other studies of polyaniline membranes. Synth. Met., 84, 793-799.

Bannerman, D.G. and Magat, E.E. 1956. Polymer Processes.Wiley- Interscience, 243, New York.

Barakat, N., Hamza A.A., Khalifa, B.A. and Fouda, I. M. 1978. Physical Texture of Micro-Section of Nylon 6 (Poly-caproamide) Fibre. J.Phys., 119, Egypt.

Barakat, N., Khalifa, B.A and Fouda, I.M.1979. Scanning Electron Microscopy Studies on the Surface Structures for some Fibres. J.Phys, 91, Egypt.

Berets, D.J. and Smith D.S. 1968. Electrically conducting polymer, Trans. Faraday. Soc., 6, 823.

Bhadani, S.N., Gupta M.K. and Gupta S.K. 1993. Cyclic voltammetry and conductivity investigation of polyaniline. J. Applied Polymer Science, 49, 397-403.

Billmeyer, F.W.1970. Textbook of Polymer Science. A Wiley- Interscience Publication, 355, New York.

Boenig, H.V. 1973. Structure and Properties of Polymers.John Wiley and Sons, 391, New York.

Bozdoğan, F.Tiyek,İ. 2005. Akrilik Lif Üretiminde Koagülasyon Banyosunun Önemi, Journal of Engineering Sciences 11 (3) 319-323.

Cameron, R.E. and Clement, S.K. 1989. Electrochemical and chemical studies of aniline coupling with oxidized N-phenyl-p-phenylenediamine. Synth. Met., 33; 269-279.

Cao, Y., Andreatta,A. Heeger, A.J. and Smith, P. 1989. Influence of chemical polymerization on the properties of polyaniline, Polymer, 30, 2305-2311.

Chanunpanich,N.,Ulman,A.,Strzhemechny,Y.Schwarz,S.A.Dormicik,J.Janke,A.Braun, H.G.Kratzmüller,T.2003. Grafting polythiophene on polyethylene surfaces. Polym Int. 52,172-178

Conklin, J.A., Huang, S.C., Wen, T. and Kaner , R.B. 1995. Thermal properties of polyaniline and poly(aniline-co-ethylaniline). Macromol., 28; 6522-652.

Cowie, J.M.G. 1991. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Second Edition. Chapman and Hall: New York, USA, 410-420.

Cui, C. Q., Ong, L. H., Tan, T. C. and Lee, J. Y., 1993, Origin of the difference between potentiostatic and cyclic potential sweep depositions of polyaniline, 346, 477-482.

Cui, S. Zhao, Z. Wei, W., 1998, İnvestigation on the effect of activators and polysulfide on durability of electrically conductive PAN fibers.Journal of Applied Science, Vol.72, 1039-1045.

Daprano, G., Leclerc, M. and Zotti, G. 1992. Stabilization and characterization of pernigraniline salt : The "acid-doped" form of fully oxidized polyanilines. Macromolekules, 25; 2145-2150.

Dhawan, S. K. and Trivedi, D. C., 1991, Electrochemical behaviour of polyaniline in aromatic sulphonic acids, Polymer International, 25, 55-60.

Dhawan, S. K. and Trivedi, D. C., 1992, Synthesis and properties of polyaniline obtained using sulphamic acid, J. of Applied Electrochemistry , 22, 563-570.

Doğan, S., Akbulut, U., Yalçın, T. and Süzer, Ş. 1993. Conducting polymers of aniline II. A composite as a gas sensor, Synth. Met.,60, 27-30.

Duic, L.J. and Mandic, Z. 1992. Counter-ion and pH effect on the electrochemical synthesis of polyaniline. J. Electroanal. Chem., 335, 207-221.

Egan, V., Bernstein, R., Hohmann, L., Tran, T. and Kaner, R.B. 2001. Influence of water on the chirality of camphorsulfonic acid-doped polyaniline. Chem. Commun., 801-802.

Epstein, A. J., Ginder, J. M., Zuo, F., Bigelow, R. W., Woo, H. S., Taner, D. B., Richter, A. F., Huang, W. S. and Mac Diarmid, A. G., 1987, Insulator-to-metal transition in polyaniline, Synth. Met., 18, 303-309.

Erdem, E., Saçak, M., Karakışla, M., 1996. Synthesis and properties of oxalic acid-doped polyaniline. Polymer International, 153-159.

Farrow, G. and Hill, E.S. 1969. Polyester Fibers, Encyklopedia of polymer science and technology, Mark, H.F., Gaylord.

Funt, B. L. and Blain, T.J. 1971. Electrochemical polymerization of aniline. J. Polym. Sci., 9;115.

Galal, A., Lewis, E. T., Ataman, O. Y., Zimmer, H., Jr. and Mark H. B.1989. "Electrochemical synthesis of conducting polymers from oligomers containing thiophene and furan rings", J. Polym. Sci: Part A, Polym. Chem., 27: 1891-1896 .

Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M. and Tsintavis, C.1990. Polyaniline: A historical survay. Synth. Met., 36; 139-182.

Gorman, C.B. and Grubbs, H.R. 1991. The interplay betwenn synthesis structure and properties. Conjugated Polymers, 1-48.

Gospodinova, N., Mokreva, P. and Terlemezyan, L., 1995, Oxidative polymerization of aniline: A new area in cationic polymerization, Polymer, 36, 18, 3585-3587.
Green, A.G. and Woodhead, A. Z., 1912. Oxidative polymerization of aniline, J. Chem. Soc. Trans., 101, 1117.
Gregory, R.V. and Tzou, K. 1992. Synth. Met., 47; 267.
Guo, H., Knobler, C.M. and Kaner, R.B.1999. A chiral recognition polymer based on polyaniline. Synthetic Metals, 101; 44.
Huang, J. and Kaner, B. R. 2004. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. J. Am. Chem. Soc., 126; 851.
Huang, J., Virji, S., Weiller, B.H. and Kaner, B. R. 2003. Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors. J. Am. Chem. Soc., 125; 314.
Huheey, E.J., 1972. Valenz Band Theory. Inorganic Chemistry, 737 p, New York.
Hyertberg, T., Sandberg, M., Wennerstrom, O. and Lagerstedt, I. 1987. Polyaniline: Model Studies. Synhetic Metals, 21; 31-39.
Javadi, H.H.S., Angelopoulos, M., MacDiarmid, A.G. and Epstein, A.J. 1988. Conduction mechanism of polyaniline. Synhetic Metals, 26; 49-59.
Jia,W. Tchoudakıv,R. Segal,E. Narkis,M. Siegmann,A. 2003. Electrically conductive composites based on epoxy resin containin polraniline-DBSA-and polyaniline-DBSA-coated glass fibers.journal of applied polymer science, Vol.91;1329-1334
Karakışla, M. and Saçak M. 2002. The chemical synthesis of conductive polyaniline by using benzoyl peroxide. Journal of Macromolecular Science, A39, 11; 1349-1359.
Karakışla, M., Saçak M., Erdem, E. and Akbulut, U. 1996. Synthesis and characterization of malonic acid-doped polyaniline. Journal of Applied Electrochemistry, 27; 309-316.
Kazarinov, V.E., Andreev, V.N., Spytsin, M.A. and Shiepakov, A.V. 1990. Role of anions in the electrochemical transformationprocesses of polyaniline. Electrochemicia Acta, 35(5); 899-904. Japan, 57, 8, 2254-2257.
Kim, S.H., Jang, S.H, Byun, S.W., Lee, J.Y., Joo, j.S., Jeong, S.h., Park, M. 2002, Electrical properties and EMI shielding characteristicsof polypyrrole-naylon 6 composite fabrics.Journal of applied polymer science,vol. 87;1969-1974.
Kincal, D., Kumar, A., Child,A.D, Reynolds, J.R. 1997. Conductivity switching in polypyrrole-coated textile fabrics as gas sensors. Elsevier Science, 92,53-56.
Kitani, A., Izumi, J., Yano J., Hiromoto, Y. and Sasaki, K., 1984, Basic behaviors and properties of the electrodeposited polyaniline, Bull. Chem. Soc. Japan, 57, 8, 2254-2257
Kittel, C. 1986. Polarons. Introduction to Solid State Physics. 6 th editon. P 193-214.
Kramer, J.,Colby, M.W., MacKenzie, J.D., Mattes B.R. and. Kaner, R.B. 1992. Polyaniline-ormasil nanocomposites in Chemical Processing of Advanced Materials, L.L. Hench and J.K. West, eds. John Wiley & Sons,737, New York.
Kwon, A.H., Conklin J.A., Makhinson ,M. and Kaner, R.B. 1997. Chemical synthesis and characterization of fluoro-substituted polyanilines. Synthetic Metals, 84; 84-95.
Kyung, W.O., Kyung, H.H. and Seang, H.K. 1999. Electrically conductive textiles by in situ polymerization of aniline. Journal of Applied Polymer Science. 74; 2094-2101.
Lapkowski, M. 1990. Electrochemical synthesis of linear polyaniline in aqueous solutions. Synth. Met., 35; 169-182.

Lux, F. 1994. Properties of electronically conductive polyaniline: A comparison between well known literature data and some recent experimental findings. Polymer, 35; 14, 2915-2936.

MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F. and Epstein, A.J. 1987. Polyaniline: A new concept in conducting polymers. Synthetic Metals, 18; 285-290.

MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Halpern, M., Huang, V.S., Mu, S.L., Somasiri, M.L.D., Wu, W. and Yaniger, S.I. 1987. Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries. Synthetic Metals, 18; 393-398.

Maiti, S. 1994. Recent trends in conducting polymers. Problems and promises ind, J. Chem., 33A; 524-239.

Malinauskas, A. and Mazeikiene, R., 1997, Potentiometric response of polyaniline electrode to dissolved nitrate, Synth. Met., 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.

Mattes, B.R., Knobbe, E.T., Fuqua, P.D., Nishida, F., Chang, E.W., Pierce, B.M., Dunn B., and Kaner, R.B.1991. Polyaniline sol-gels and their third-order nonlinear optical properties. Synthetic Metals**,** 43; 3183-3184.

Matveeva, E.S., Calleja, R.D. and Martinez, E.S. 1994. AC conductivity of thermally dedoped polyaniline. Synthetic Metals**,** 67; 207-210.

Mohilner, D. M., Adams R. N. and Argersinger, W. J., 1962. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinium electrode, J. Am. Chem. Soc., 84, 3618-3622.

Nagata, M. and Kiyotsukuri, T. 1992. European Polymer Journal. Synthetic Metals**,** 28 (9) ;1069-1072

Nechtschein, M., Santier, C., Travers, J.P. Chrobuczek, J., Alix, A and Ripert, M. 1987. Water effects in polyaniline NMR and transport properties. Synthetic Metals**,** 18; 311-316.

Norris, I.D., Shaker, M.M., Ko, F.K. MacDiarmid, A.G. 2000. Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers:polyaniline/polyethylene oxide blends, Synthetic Metals,114; 109-114

Ohzawa, Y. Nagano, Y. and Matsuo, T. J**.** 1969**.** Appl. Polym. Sci**.**, 13, pp. 257-283

Okuno, T., Yasuda, T. and Yasuda, H.1992. Textile Research Journal. Synthetic Metals**,** 62(8); 474-480.

Osaka, T., Naoi, K. and Ogano, S., 1988. Effect of polymerization anion on electrochemical properties of polypyrrole and on Li/$LiClO_4$/Polypyrrole battery peformance, J. Electrochem. Soc.:Electrochem, Sci. and Tech., 135, 5, 1071-1077.

Osterholm, J.E., Cao, Y., Klavetter, F. and Smith, P. 1994. Emulsion polymerization of aniline. Polymer, 35; 2902-2906.

Oyama, N., Ohsaka, T. and Shimizu, T., 1985. Electrochemically polymerized N, N-dimethyl aniline film with üon-exchange properties as an electrode modifier, Anal. chem., 57, 8, 1526-1532.

Palanaippan, S. and Narayana, B.H. 1994. Temperature effect on conducting polyaniline salts. Thermal and spectral studies. J. Polym. Sci: Part A, Polym. Chem., 32; 2431-2436.

Pezzin, G. and Gechele, G. B. 1964. J. Appl. Polym. Sci. Synthetic Metals**,** 8; 2159-2160

Pron, A., Genoud, F., Menardo, C., and Nechtshein, M., 1988. The effect of the oxidaion conditions on the chemical polymerization of polyaniline, Synth. Met., 24, 193-201.

Pud,A.A.Rogalsky,S.P.Shapoal,G.S.Korzhenko,A.A.1998.Thepolyaniline/poly(ethylene tereptalate) composite 1. peculiarities of the matrix aniline redox polymerization, Synthetic metals,99;175-179

Reneker, D H.and Chun, I.1996. Nanotechnology. Journal of Applied Polymer Science, 7(3); 216-223.

Rodrigues, M.A. and De-Paoli, M. 1991. Electrochemical properties of chemically prepared polyaniline. Synthetic Metals**,** 41-43, 2957-2962.

Roth, S. and Graupner, W. 1993. Conductive polymers: Evaluation of industrial applications. Synthetic Metals**,** 57(1); 3623-3626.

Saçak, M. 2004. Polimer Kimyası.Gazi Büro Kitabevi, 423-441, Ankara.

Saçak, M. 2002. Lif ve Elyaf Kimyası.Gazi Büro Kitabevi, 179-183, Ankara.

Saçak, M., Baştuğ, N. and Talu, M. 1993. Azobisisobutyronitrile-Initiated graft copolymerization of methyl methacrylate onto poly(ethylene terephthalate). Journal of Applied Polymer Science, 50; 1123-1129.

Saraswathi, R., Kuwabata, S. and Yoneyama, H. 1992. Influence of basicity of dopant anions on the conductivity of polyaniline. J. Electroanal. Chem., 335; 223-231.

Sasaki, K., Kaya, M., Yana, J., Kitani, A. and Kunai, A., 1986. Growth mechanism in the electropolymerization of aniline and p-aminodiphenylamine, J. Electroanal. Chem., 215, 401-407.

Sayed, W. M. and Salem, T.A.2000. Reparation of polyaniline and studying its electrcal conductivity. J. Appl. Polym. Sci., 77, 1658-1665

Shirakawa, H. and Ikeda, S. 1971. Electrochemical properties of polyaniline. Polym. J., 2; 31.

Skotheim,T.,Petersson,L.G.,Inganas, O. and Lundström, I., 1982. Photoelectrochemical behavior of n-Si electrodes protected with Pt-polypyrrole, J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. and Tech., 129, 8, 1737-1741.

Smook, J., Vos, G. J. H. and Doppert, H. L.1990. Reperation of polyaniline and studying its electrical conductivity. J. Appl. Polym. Sci., 41;105-116.

Snauwaert, P., Lazzaroni, R. Riga, J. and Verbist, J.J. 1986. Electronic structure of polyanilines: An XPS study of electrochemically prepared compounds. Synthetic Metals**,** 16; 245-255.

Sukeerthi, S. and Contractor, A.Q., 1994, Applications of cınducting polymers as sensors, Ind. J. Chem., 33 (A), 565-571.

Syed, A.A. and Dinesan, M.K. 1991. Review. Polyaniline-a novel polymeric material. Talanta, 38(8); 815-837.

Szaways, E.C. 1990. Electrochemical preparation of polyaniline. J. Chem. Soc., 77; 207.

Talaie, A., 1997. Conducting polymer based pH detector: A new Outlook top H sensing technology, Polymer, 38, 5, 1145-1150.

Tang, J. and Osteryoung, R.A. 1991. Formation and electrochemistry of polyaniline in ambient-temperature molten salts. Synthetic Metals, 4S; 1-13.

Toshima, N. and Hara, S. 1995. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. Prog. Polym. Sci., 20; 135-141.

Wakida, T., Han, L. and T. Takagishi.1987. Production of Polyethylene Fibres and Their Optical Properties and Radial Differences in Orientations. Textile Research Journal, 57(9); 519-512

Watanabe, A., Mori, K., Iwasaki, Y. and Nakamura, Y., 1997. Electrochromism of polyaniline film preparad by electrochemical polymerization, Macromolecules, 20,1793,1796.

Wei, T., Tang, X., Sun, Y. and Focke, W.W. 1989. A study of the mechanism of aniline Polymerization. J. Polymer Science: Polymer Chemistry: PartA, 27; 2385-2396.

Winslow, F. H., Baker, W. O. and Yager, W. A. 1955. Odd Electrons in Polymer Molecules. J. Am. Chem. Soc. Commun, 77; 4751-4756

Zhang, Q.Jin, H.Wang, X.Jing,X.2001, Morphogy of conductive blend fibers of polyaniline and polyamide-11. Synthetıic metals.123;481-485

Zhang,Q.H.Sun,Z.C.Li,J.Wang,X.H.Jin.H.F.Jing,X.B.1999.Conductivepolyaniline/poly -ω-aminoundecanoyle blending fiber. Synthetic Metals, 102;1198-1199

Ziabicki A.,1976. Fundamentals of Fiber Formation, Wiley, ISBN 0471982202, NewYork

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Nevin TOPTAŞ

Doğum Yeri: Ankara

Doğum Tarihi: 07.06.1982

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu(Kurum ve Yıl) :

Lise : Ankara Başkent Lisesi (1996-1999)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (1999-2003)

Yüksek Lisans:Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü Orta Öğretim Alan Öğretmenliği-Kimya Öğretmenliği- Tezsiz Yüksek Lisans (2003-2005)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (2003-2006)

Çalıştığı Kurum ve Yıl:

Özel Başkent Piramit Dershanesi, 2005-….