

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POTASYUM PERSÜLFAT YÜKSELTGENİ KULLANILARAK İLETKEN
POLİPİROL/POLİAKRİLONİTRİL KOMPOZİT LİF
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Handan ACAR

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2008**

Her hakkı saklı

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POTASYUM PERSÜLFAT YÜKSELTGENİ KULLANILARAK İLETKEN POLİAKRİLONİTRİL/POLİPİROL KOMPOZİT LİF HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Handan ACAR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN

Bu çalışmada, poliakrilonitril lif üzerinde pirolün, potasyum persülfat kullanarak kimyasal polimerizasyonu ile iletken polipirol (PPy)/poliakrilonitril (PAN) kompozit lif hazırlandı. Hazırlanan PAN/PPy kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı ve yüzey direnci üzerine asit türü, sıcaklık, polimerizasyon süresi, monomer, yükseltgen ve asit derişimi gibi faktörlerin etkisi araştırıldı. En düşük yüzey direncine sahip kompozit liflerin sırası ile 0,06 M, 1,2 M ve 0,03 M pirol, HCl ve K₂S₂O₈ derişim değerlerinde elde edildi. Kimyasal polimerizasyon için en uygun sıcaklığın 0°C, polimerizasyon süresinin ise 2 saat olduğu gözlemlendi.

PPy/PAN kompozit lifinin yoğunlukları, bağıl nem oranı ve -20°C ile + 120°C sıcaklık aralığında yüzey direncinin değışimi, germe-çekme özellikleri incelendi. Kompozitlerin karakterizasyonu ise FTIR spektroskopisi, TGA ve SEM teknikleri ile yapıldı.

Temmuz, 2008, 107 sayfa

Anahtar Kelimeler: İletken lif, kimyasal polimerizasyon, polipirol, poliakrilonitril

ABSTRACT

Master Thesis

THE PREPARATION AND THE CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE/POLYACRYLONITRILE CONDUCTIVE COMPOSITE FIBER USING POTASSIUM PERSULFATE AS OXIDANT

Handan ACAR

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

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN

In this study, conductive polypyrrole (PPy)/polyacrylonitrile (PAN) composite fiber was prepared by the chemical polymerization of pyrrole using potassium persulphate as an oxidant upon polyacrylonitrile fiber. The change of the yield and conductivity of prepared PPy/PAN composite fibers was investigated with parameters such as species of acid, temperature, polymerization time, and the concentrations of monomer, oxidant and acid. The composite fiber with the minimum surface resistance was obtained with; 0,06 M, 1,2 M and 0,03 M pyrrole, HCl and K₂S₂O₈ concentrations, respectively. The most adequate temperature and polymerization time for chemical polymerisation were 0°C and 2 hours, respectively.

The change of the surface resistance with relative humidity ratio and the temperature between -20°C and + 120°C, the density and properties of break elongation and tensile strength of PPy/PAN composite fibers contained different amount of PPy were investigated. The composites were characterized with FTIR spectroscopy, TGA and SEM techniques.

July, 2008, 107 pages

Key Words: Conducting polymer, chemical polymerization, polypyrrole, polyacrylonitrile

TEŞEKKÜR

Ankara Üniversitesi'nde geçirdiğim iki yıl boyunca çalışmalarının her aşamasında bilgi ve tecrübelerini aktararak beni yönlendiren, gelişmeye katkıda bulunan ve her zaman daha ileri hedeflere yol almamı sağlayan, yaptığım çalışmalarda bana güvenerek laboratuvar imkanlarından sınırsız bir şekilde yararlanmama izin veren ve her durumda yanımda olan danışman hocam sayın Doç. Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN'e ve sayın Prof. Dr. Mehmet SAÇAK'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Hayatım boyunca aldığım bütün kararlarda bana sınırsız özgürlük ve destek sağlayan, beni bugünlere getiren Aileme çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım ve yazımı esnasında ihtiyaç duyduğum desteği sağlayan arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Analizlerimde yardımlarını esirgemeyen D.M.O. Laboratuvar müdürü sayın Mevlüde SİPAHİOĞLU'na, ve Gazi Üniversitesi Biyoloji Bölümü Öğretim Üyesi Prof.Dr. Yusuf KALENDER ve Yrd. Doç.Dr. Sevil ÇETİNKAYA' ya ayrıca teşekkür ederim.

Handan ACAR

Ankara, Temmuz 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 İletken Polimerler	3
2.1.1 Polimerlerde iletkenlik	6
2.1.2 İletkenlik mekanizması.....	9
2.1.2.1 Band teorisi.....	10
2.1.2.2 Yalıtkanlar	13
2.1.2.3 Yarı iletkenler.....	14
2.1.2.4 İletkenler (metaller)	16
2.1.3 İletkenlik ve dop etme.....	16
2.1.3.1 Dopantlar ve türleri	18
2.1.3.2 Polaron ve bipolaron oluşumu	22
2.1.3.3 Atlama (hopping) olayı	25
2.2 Kompozit Malzemeler.....	26
2.2.1 Kompozit teknolojisinin gelişimi	27
2.2.2 Kompozit malzemelerin avantajları ve dezavantajları	28
2.2.3 Kompozit malzemelerin bileşenleri	29
2.3 Kompozit Türleri ve Sınıflandırılması	31
2.3.1 Takviye malzemelerinin şekline göre sınıflandırma	31
2.3.1.1 Elyaf (lif) takviyeli kompozitler	31
2.3.1.2 Parçacık takviyeli kompozitler	31
2.3.1.3 Karma (hibrid) kompozitler.....	32
2.3.2 Matris malzemeye göre sınıflandırma.....	32
2.3.2.1 Polimerik kompozitler	32
2.3.2.2 Metal matrisli kompozitler.....	34
2.3.2.3 Seramik kompozitler.....	34
2.3.4 İletken polimer kompozitler.....	35
2.4 Poliakrilonitril	35
2.4.1 Poliakrilonitrilin özellikleri	37
2.4.2 Akrilik lif üretimi	38
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	40
3.1 Polipirol.....	40
3.2 Polipirolün Sentez Yöntemleri.....	43
3.2.1 PPy’nin kimyasal yolla sentezi.....	43
3.2.2 Polipirolün elektrokimyasal yolla sentezi	47
3.3 Polipirolün İletkenlik Mekanizması	49
3.4 Polipirolün İletkenliğine Etki Eden Faktörler	49
3.4.1 Sıcaklık.....	49

3.4.2 Nem.....	51
3.4.3 pH etkisi	51
3.4.4 Dopant türü, dopant ve yükseltgen derişiminin etkisi.....	52
3.4.5 Prol derişiminin ve PPy miktarının etkisi.....	55
3.4.6 Polimerizasyon süresinin etkisi.....	56
3.5 İletken Lif ve Dokumaların Hazırlanması.....	57
4. MATERİYAL VE METOD.....	62
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	62
4.2 Kimyasal Polimerizasyon	62
4.3 Kompozit Hazırlama Koşullarının Kompozitin İçerdiği PPy Miktarı ve Kompozitin Yüzey Direnci Üzerine Etkisi.....	63
4.3.1 Yükseltgen türünün etkisi	63
4.3.2 Asit türünün etkisi	64
4.3.3 Asit derişiminin etkisi	64
4.3.4 Yükseltgen derişiminin etkisi.....	64
4.3.5 Monomer derişiminin etkisi	64
4.3.6 Polimerizasyon sıcaklığının ve süresinin etkisi	64
4.4 Karakterizasyonu.....	65
4.4.1 Direnç ölçümleri.....	65
4.4.2 Yoğunlukların belirlenmesi.....	65
4.4.3 Fourier transform infrared spektrometre (FTIR)	65
4.4.4 Termal gravimetrik analiz (TGA)	65
4.4.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	66
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	67
5.1 Sentez Koşullarının Kompozitin İçerdiği PPy Miktarı ve Kompozitin Yüzey Direnci Üzerine Etkisi.....	67
5.1.1 Yükseltgen türünün etkisi	67
5.1.2 Asit türünün etkisi	68
5.1.3 Asit derişiminin etkisi	70
5.1.4 Polimerizasyon sıcaklığının etkisi.....	72
5.1.5 Polimerizasyon süresinin etkisi.....	74
5.1.6 Yükseltgen derişiminin etkisi.....	75
5.1.7 Prol derişiminin etkisi.....	77
5.2 İletken PPy/PAN Kompozit Liflerin Karakterizasyonu.....	79
5.2.1 Yoğunluk ölçümleri.....	79
5.2.2 FTIR spektrumları.....	80
5.2.3 TGA	83
5.2.4 SEM ile yüzey incelemeleri.....	84
5.2.5 Ortamın bağıl neminin yüzey direncine etkisi	87
5.2.6 Sıcaklık sensor	89
5.2.7 Mekanik özellikler.....	92
5.2.8 Çevresel kararlılık.....	94
6. SONUÇLAR	96
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ.....	107

SİMGELER DİZİNİ

Py	Pirol
PPy	Polipirol
PAN	Poliakrilonitril
PA	Poliasetilen
PP	Polipropilen
PE	Polietilen
PMMA	Polimetilmetakrilat
POT	Poli(<i>o</i> -toluidin)
PTh	Politiyofen
NİPAAm	<i>N</i> -izopropil akrilamit
PDMS	Poli(dimetilsilioksan)
<i>p</i> -TSA	<i>p</i> -toluensulfonik asit monohidrat
CF	Karbon lif
HCl	Hidroklorik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HClO ₄	Perklorik asit
HCOOH	Formik asit
CH ₃ COOH	Asetik asit
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
K ₂ S ₂ O ₈	Potasyum persülfat
K ₂ Cr ₂ O ₇	Potasyum bikromat
FeCl ₃	Demir klorür
KMnO ₄	Potasyum permanganat
CrO ₃	Krom trioksit
KIO ₃	Potasyum iyodat
CCl ₄	Karbontetraklorür
DBSA	Dedosilbensensülfonik asit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termalgravimetrik analiz
FTIR	Fourier transform infrared spektrofotometre
R	Direnç

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 MacDiarmid, Shirakawa ve Heeger'in üzerinde çalıştığı poliasetilen.....	1
Şekil 2.1 Soldan sağa MacDiarmid, Shirakawa ve Heeger, 2000 Nobel Kimya Ödülü.....	4
Şekil 2.2 Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları	7
Şekil 2.3 Sıcaklığın, iletken polimerlerin ve metallerin iletkenlikleri üzerine etkisi (Saçak 2004).....	8
Şekil 2.4 Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri.....	9
Şekil 2.5 Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri (Saçak 2004)	11
Şekil 2.5 Doplama ile polipirrolün band yapısının oluşması (Accon, 1985)	12
Şekil 2.7 a. Zincir üzerinde yükün taşınması, b. Zincirler arasında yükün taşınması, c. Partiküller arasında yükün taşınmasının şematik gösterimi (Cao <i>et al.</i> 1989)	13
Şekil 2.8 Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı (Saçak 2004) .	14
Şekil 2.9 Aromatik hidrokarbon polimerlerinin doplanma reaksiyonları	19
Şekil 2.10 Bazı doplanmış konjuge polimerler ve iletkenlik değerleri.....	20
Şekil 2.11 PPy'un polaron-bipolaron yapıları.....	22
Şekil 2.12 Poliasetilenin soliton, polaron ve bipolaron yapılarının gösterimi	24
Şekil 2.13 Soliton ve bantlarının şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.14 Polimer zincirleri arası yük atlaması (Saçak 2004).....	26
Şekil 3.1 PPy'un kimyasal polimerizasyonu	44
Şekil 3.2 Polipirrolün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması	47
Şekil 5.1 HCl derişimi ile (●) PAN life kaplanan PPy miktarı (%); (▲) PPy/PAN kompozit lifin yüzey direnci değerlerinin değişimi	71
Şekil 5.2 Polimerizasyon süresi ile (●) PAN life kaplanan PPy miktarı (%); (▲) PPy/PAN kompozit lifin yüzey direnci değerlerinin değişimi	74
Şekil 5.3 Yükseltgen derişimi ile (●) PAN life kaplanan PPy miktarı (%); (▲) PPy/PAN kompozit lifin yüzey direnci değerlerinin değişimi	76
Şekil 5.4 Pirol derişimi ile (●) PAN life kaplanan PPy miktarı (%); (▲) PPy/PAN kompozit lifin yüzey direnci değerlerinin değişimi	78
Şekil 5.5 Saf PAN lif, HCl ile dop edilmiş PPy ve %1,14 PPy içeren PPy/PAN kompozit lif FTIR spektrumları	81
Şekil 5.6 Saf PAN, Saf PPy ve PPy/PAN kompozitinin TGA eğrileri	84
Şekil 5.7 Saf PAN lif (üstteki) ve PPy/PAN kompozit lifinin (alttaki) taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile 4000 büyütmede çekilen mikro grafikleri	85
Şekil 5.8 Saf PAN lif (üstteki) ve PPy/PAN kompozit lifinin (alttaki) taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile 500 büyütmede çekilen mikro grafikler	86
Şekil 5.9 Ortamın bağıl nem yüzdesine göre: a. saf PPy'un ve b. PPy/PAN kompozitinin yüzey direncinin değişimi.....	87
Şekil 5.10 Ortamdaki su molekülleri ile PPy'un kimyasal ve fiziksel olarak etkileşmesi (Liu ve Hwang 2001)	89
Şekil 5.11 Sıcaklıktaki döngüsel değişime göre PPy'un yüzey direncindeki değişim	90

Şekil 5.12 Sıcaklıktaki döngüsel değişime göre PPy/PAN kompozitinin yüzey direncindeki değişim	91
Şekil 5.13 Her döngü sayısında °C derece başına değişen yüzey direnci	92
Şekil 5.14 PPy/PAN kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı ile kompozit lifin: a. kopma dayanımı, b. kopma uzaması değerlerinin değişimi.....	93
Şekil 5.15 Atmosfer ortamında PPy/PAN kompozitin yüzey direncinin zamanla değişimi	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.2 Bazı dopant türleri.....	21
Çizelge 2.4 Akrilik Lif Çekiminde Kullanılan Solventler ve Çekim Dopundaki Polimer İçerikleri (Capone 1995)	39
Çizelge 5.1 Farklı yükseltgen türlerinde hazırlanan PPy/PAN kompozit liflerin içerdikleri PPy miktarı ve ölçülen yüzey direnci değerleri.....	68
Çizelge 5.2 Farklı asidik ortamlarda hazırlanan PPy/PAN kompozit liflerin içerdikleri PPy miktarı ve ölçülen direnç değerleri.....	69
Çizelge 5.3 Polimerizasyon sıcaklığı ile PPy/PAN kompozit lifinin içerdği PPy miktarı ve yüzey direnci değerlerinin değişimi	73
Çizelge 5.4 Farklı yüzdelerde PPy içeren PPy/PAN liflerin yoğunluk değerleri.....	79
Çizelge 5.5 FTIR spektrumundaki karakteristik dalga numaraları ve sebepleri...	82

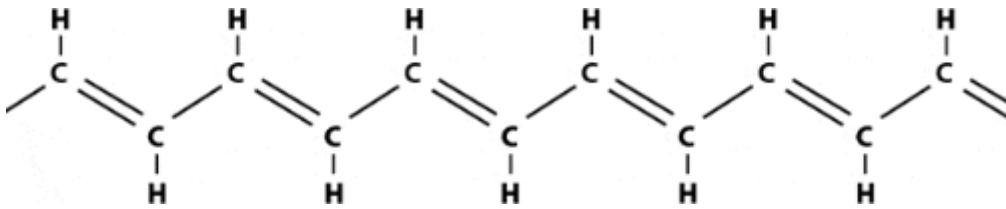
1. GİRİŞ

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

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

Sentetik polimerlerden oluşturulan sentetik liflerin kullanıldığı en önemli alan tekstil endüstrisidir. Poliesterler, poliamitler (nylon), poliakrilonitril (akrilik ve modakrilik lifler), poliüretan sentetik lif yapımında kullanılan polimer maddelerin başlıcalarını oluşturur.

Polimerlerin genel olarak yalıtkan özellikte olduğu ile ilgili fenomeni, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa adlı bilimadamları yaptıkları buluşla bir polimerin (poliasetilen) şekil 1.1 hemen hemen bir metal kadar iletken hâle getirerek yıkmışlardır (şekil 1.2). Bu keşiflerinden ve daha sonra bu konuda yaptıkları çalışmalardan dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülünü kazandılar.



Şekil 1.1 MacDiarmid, Shirakawa ve Heeger'in üzerinde çalıştığı poliasetilen

1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger; poliasetilen filmlerinin; klor, brom ve iyot buharlarıyla etkileştirilmesi sonucu, bu filmlerin ilk hallerinden 109 kat daha fazla

iletken olabildiklerini bir keşifle gördüler. Bu metotla dop edilmiş poliasetilenin iletkenliğini 10^5 S/cm'ye kadar çıkardılar. Karşılaştırsak; iyi bir yalıtkan olan teflonun iletkenliği 10^{-16} S/cm, metallerden gümüş ve bakırın iletkenliği ise, 10^8 S/cm civarındadır.

Polimerlerin hafif olması ve mekanik özelliklerine iletken özelliğinin de katılmasına yönelik yapılan çalışmalar iletken polimerlerin endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır (Kobayashi *et al.* 1984). İletken polimerler elektronik devrelerde resistör, kapasitör ve diod olarak kullanılabilir (Pandey *et al.* 1993). Örneğin polipirol katı hal transistörü olarak kullanılmıştır (White *et al.* 1984). Benzer şekilde elektriksel iletkenliğe sahip PAN'nin yakıt hücreleri doldurulabilir pillerde uygulamaları teknolojiye yer almaktadır. Son yıllara kadar bilinen organik polimerlerin hepsinin oda sıcaklığında 10^{-10} S cm⁻¹ veya daha az iletkenliğe sahip yalıtkanlar olduğu bilinmekteydi. Bu özelliklerinden dolayı da polimerler elektriksel açıdan yalıtkan malzeme olarak kullanılmıştır (Vala *et al.* 1964).

Yüzyılın başından beri sentetik polimerler, elektrik malzemelerinde yalıtıcı olarak kullanılırken, 1970'lerin sonlarına gelindiğinde yüksek elektriksel iletkenliğine sahip ilk polimerin (poliasetilen) şekil 1.1 üretimi araştırmacılar arasında büyük heyecan yaratmıştır. Şimdi ise bu polimerler, elektrik iletim ve dağıtım malzemelerinde, pillerde, mikro elektronikte, elektromanyetik girişim kalkanlarını kaplamada, mikromakinalarda ve yapıştırıcılarda kullanılarak ticari gelecek açısından büyük umutlar uyandırmaktadır.

Bu çalışmada, pirol ve poliakrilonitril ve potasyum persülfat yükseltgeni kullanarak kimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken kompozit lif hazırlanması ve karakterizasyonun yapılması amaçlanmıştır. Poliakrilonitril lif üzerinde, pirolün potasyum persülfat kullanarak kimyasal polimerizasyonu ile iletken lif sentezlendi. Sentezlenen PPy/PAN kompozit lifinin içerdiği polipirolün miktarı ve kompozit liflerin yüzey direnci üzerine yükseltgen türü, asit türü, sıcaklık, polimerizasyon zamanı, monomer, yükseltgen ve asit derişimi gibi polimerizasyon koşullarının etkisi araştırıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 İletken Polimerler

İletken polimerlerle ilgili ilk çalışmalar, 1958 yılına dayanır. Bu tarihte Natta ve arkadaşları 10^{11} - 10^{-3} aralığındaki iletkenlik değerleriyle yarı iletken özellik gösteren poliasetileni sentezlemişlerdir. Ancak, bu polimer, 1967'ye kadar bilimsel bir merak uyandırmamıştır. Bu tarihte Hideki Shirakawa, Ziegler-Natta katalizörü olan $Ti(O-n-But)_4$ ile poliasetilen sentezlemeye çalışırken bir hata sonucu ince bir tabaka halinde elde ettiği polimerin iletkenliğinin daha önce bulunandan 3 kat fazla bir büyüklüğe sahip olduğunu bulmuştur. Shirakawa *et al.* (1971), asetilen gazını yüksek derişimde katalizör ile etkileştirerek reaktör duvarlarında film halinde elde ettikleri poliasetilenin cis-trans şeklinin 10^{-9} S cm^{-1} , trans-trans şeklinin 10^{-5} S cm^{-1} , gibi yalıtkan-yarı iletken sınırına yakın iletkenlik gösterdiğini açıkladıklarında bu çalışma dikkate alınmamıştır. Ancak bu çalışma mekanik özellikleri ilerlemiş poliasetilen film sentezi açısından önemli bir gelişme olmuştur. Konuya bakışın değişmesini sayılan çalışma, 1973'de inorganik polimer olan polisülfür nitrit'in $(SN)_x$ yüksek iletkenlik değerlerine sahip olduğunun bulunduğu çalışmadır. Üretilen $(SN)_x$ 'in oda sıcaklığında iletkenliği, aynı sıcaklıkta iletkenliği yaklaşık 10^5 S/cm olan bakırinkine yaklaşıarak 10^3 bulunmuş, hatta kritik sıcaklığın altında süper iletkenlik özelliği gösterdiği gözlenmiştir. Bu çalışmalar sayesinde bilim dünyasında, yüksek elektriksel iletkenlik değerlerine sahip polimerler sentezlenebileceği ispat edilmiştir.

1977 yılı, konjuge yapılı iletken organik polimerlerin gelişiminde en büyük dönüm noktasıdır. Bu tarihte Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger halojen gibi p-tipi dopantlarla doplanmış kristalin poliasetilen filminin iletkenliğinin metalik iletkenlik düzeyine çıkarmışlar ve bu çalışmalarından dolayı 2000'de Nobel ödülü almışlardır. Daha sonra MacDiarmid *et al.* (1987), sentezledikleri saf poliasetileni alkali metaller, radikal anyonlar ve elektrokimyasal olarak indirgediklerinde veya AsF_5 , SbF_5 , I_2 gibi elektron alıcı gruplar ile ve elektrokimyasal olarak yükseltgediklerinde iletkenliğinde önemli oranda artış gözlemeleri iletken polimerler açısından büyük bir gelişme olarak kabul edilmiştir. İletken polimer terimini de ilk kez bu çalışmada MacDiarmid kullanmıştır.

Polimer içindeki elektronların iletkenliğe katkıda bulunması “sentetik metaller” adı altında yeni bir bilim dalının ortaya çıkmasına yol açmıştır.



Şekil 2.1 Soldan sağa MacDiarmid, Shirakawa ve Heeger, 2000 Nobel Kimya Ödülü

Bir metalin elektriksel ve optik özelliklerini göstermesine rağmen, kendi metalik özelliklerini ve işlenebilirliklerini koruyan organik polimerler, intrinsik iletken polimerler (İLETKEN POLİMERLER) olarak adlandırılmıştır. Bu özellikler, polimerlerin doplanma şekline uygun olarak değişir. İletken polimerlerin genel özelliği polimer zincirlerinde tek ve çift bağlar art arda dizildiği yani π -konjugasyonun sahip olduğudur. Bundan dolayı, polimer ana zinciri boyunca yükün delokalizasyonunu veya hareketliliği zincirdeki bu yapılar tarafından sağlanır.

Örneğin; polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran gibi bazı polimerlerin elektriksel iletken olduğu bilinmektedir. Ayrıca bu polimerlerin levha, film, toz ve süspansiyon şeklinde ticari üretimleri de yapılmaktadır. Özellikle polipirol ve polianilin polimerlerinin yapılan araştırmalarla metallere yakın iletkenlik değerleri gösterdiği belirlenmiştir. Bu polimerlerdeki iletkenlik değerlerinin yüksekliğine, polimer zincirleri boyunca sahip oldukları konjugasyon da önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır.

İletken polimerlerin kullanım alanları arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, şarj edilebilen piller, ışık yayan diyotlar (LED), membranlar, sensörler, antistatik kaplama, antistatik ambalaj yapımı sayılabilir. Ayrıca, taransistör,

elektrokatalizör diod, düz televizyon ekranı gibi malzemelerin yapımına uygundurlar. Ancak iletken polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları, istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engellemekte ve kullanım yerlerini sınırlamaktadır. Bu nedenle iletken polimerlerin çözünürlüğünün geliştirilmesine ve kompozit malzemelerinin hazırlanmasına yönelik çalışmalara olan ilgi artmıştır.

Ticari alanda iletken polimerlerin üretimi giderek artmaktadır. Zipperling Kessler & Co., polianilin tozu süspansiyonlarını “ORMECON” adıyla satmaktadır. Ayrıca Bayer, “BAYTRON” adıyla, yüksek geçirgenliği ve dayanımı olan poly(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) ve “PANIPAL”adıyla değişik iletkenliklerde poliolefinler içinde dağılmış polianilin tozlarını satmaktadır.

Polimerik opto-elektronik cihazların potansiyel öneminin bir işareti, bu konuyla ilgili çalışmaların sadece akademiyle sınırlı kalmayıp, hemen hemen tüm büyük şirketlerin bu alanda araştırmalarla ilgili bölümler açmasıdır. Uygun hale getirilmiş özelliklerdeki yeni iletken polimerler çalışılmaktadır. Örneğin; Du Pont/Uniax (www.dupont.com), Dow Chemical (www.dow.com) ve Eastman-Kodak (www.kodak.com). Hewlett-Packard (www.hp.com), Xerox (www.xerox.com) ve IBM (www.ibm.com) iletken polimerlerden ince film yapımı çalışmaktadırlar. Philips (www.philips.com) ve Sanyo (www.sanyo.com) gibi diğer firmalar flat-ince ekran TV/ bilgisayar ekranı yapımında LED/LEC teknolojisine dayanan iletken polimer kullandıklarını açıklamışlardır.

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 yapılabilir. Ancak, 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

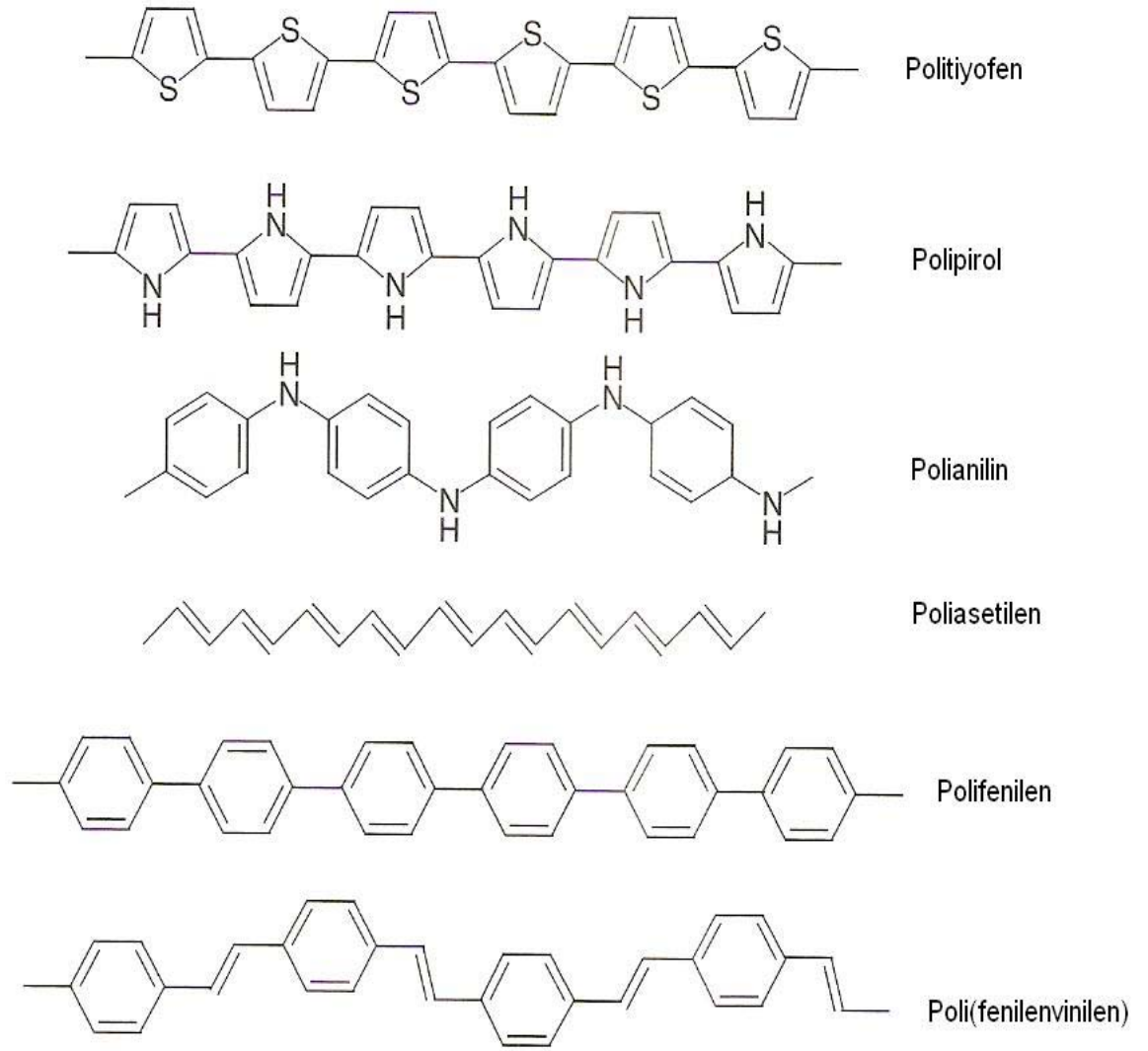
artırabilir. Böyle bir gelişme, günümüze kadar devam eden, kırk yıllık bilgisayar teknolojisindeki gelişmeye eşit olacaktır (Reidel 1987).

2.1.1 Polimerlerde iletkenlik

Konjuge yapıya sahip polimerlerde 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 yasak band aralığına sahiptirler (Huheey 1972). Oysa sp^2 ve sp hibritleşmesinin görüldüğü $C=C$, $C\equiv C$ bağlı bileşiklerde, hibrit orbitallerinden başka hibritleşmeye katılmayan elektron içeren p orbitalleri de bulunur.

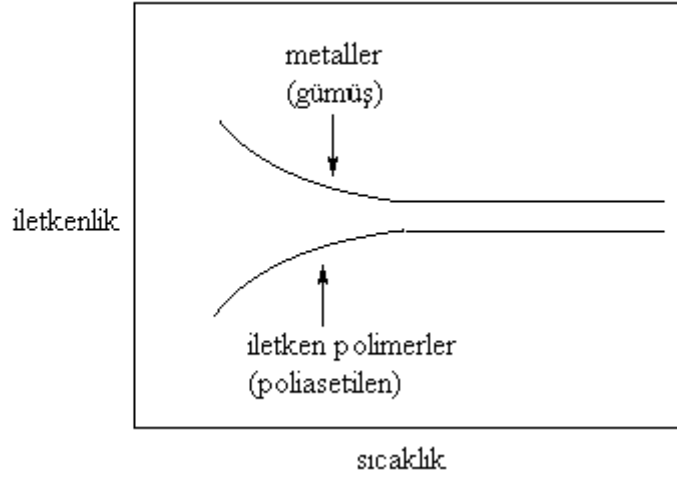
Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Uzun konjugasyona sahip polimerlerde p orbitallerinin düşey örtüşmeyle π bağları meydana gelir. π bağlarındaki π elektronları metalik iletkenliğe neden olur. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar (Saçak 2004). Konjuge yapıya sahip bazı iletken polimerlerin formülleri şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2 Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

Ancak konjugasyon, iletkenliğin sağlanması için tek başına yeterli değildir ve polimerlerin iletkenliğinin doplama işlemi ile artırılması gereklidir.

Sıcaklığın yükseltilmesiyle metallerin iletkenliği azalır, iletken polimerlerin iletkenliği ise artar (Şekil 2.3). Bazı metaller yeterince düşük sıcaklıklarda süper iletken davranışa geçer (Saçak 2004).

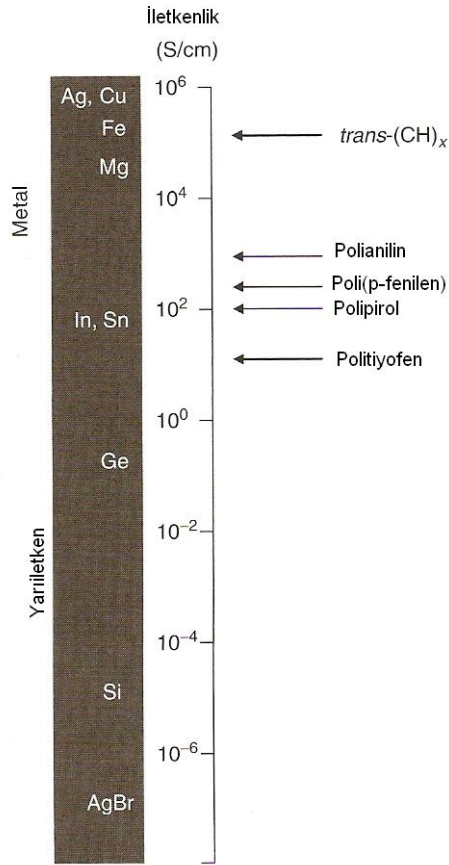


Şekil 2.3 Sıcaklığın, iletken polimerlerin ve metallerin iletkenlikleri üzerine etkisi (Saçak 2004)

İletken polimerlerde kararlılık önemli bir parametredir. Örneğin ilk sentezlenen iletken polimerlerden biri olan poliasetilen atmosfer koşullarında oksijen ve nemle çok çabuk tepkime verir ve sahip olduğu iletkenlik değeri önemli ölçüde düşer.

Bununla beraber, poliasetilen gibi yüksek iletkenlik değerlerine sahip olmamalarına rağmen, polipirol, polianilin, poliflenilenvinilen ve politiyofen gibi poliasetilenden daha kararlı polimerlerde vardır.

Şu ana kadar hazırlanan iletken polimerlerin iletkenlik değerlerinin $1,0 \times 10^{-7}$ ve $1,0 \times 10^2$ S cm⁻¹ aralığında değiştiği belirlenmiştir (Seanor 1982).



Şekil 2.4 Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri

2.1.2 İletkenlik mekanizması

Ohm yasasına göre potansiyel (V) ve akım (I) arasındaki ilişki $V=IR$ şeklindedir. 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 (l) ile doğru kesit alanı (A) ile ters orantılı olarak değişir.

$\rho l / R = A$ bağıntıdaki ρ , $\Omega \text{ cm}$ (ohm cm) biriminden *öz dirençtir*; öz direncin tersine *öz iletkenlik* (σ) denir. $\sigma = 1 / \rho$ öz iletkenlik birimi bu durumda $1 / \Omega \text{ cm}$ 'dir. $1 / \Omega$ birimi için ayrıca Siemens (S) tanımı kullanılır ve öz iletkenlik birimi S türünden S/cm olur.

Bir maddenin 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).

Yalıtkan polimerler ve konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, değiştirilebilen bir elektrik alanında, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üssel olarak değişmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/kT}$$

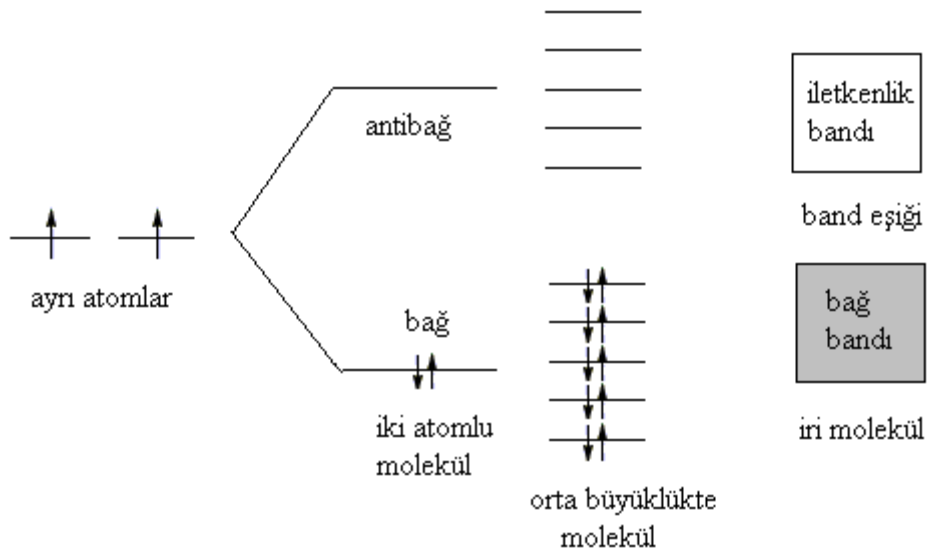
Bu eşitlikte, k: Boltzmann sabiti, T: Mutlak sıcaklık, σ : İletkenlik ($S \text{ cm}^{-1}$), σ_0 : Sabit, E_a = Aktifleşme enerjisidir.

2.1.2.1 Band teorisi

Polimerlerde elektronik iletkenliği en iyi açıklayan teori bant teorisi'dir. Kuantum mekanizması, bir atomun elektronlarının ancak belli enerji düzeylerinde olabileceğini öngörür. Ancak kristal kafesin içindeki atomların elektronik seviyeleri değişir. Atomlar birbirlerine yaklaştıkları zaman enerji seviyeleri bantlar oluşturur.

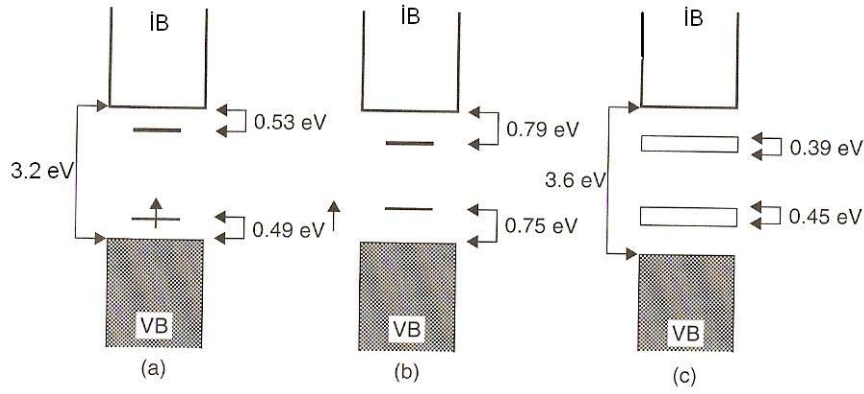
Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmesi gerekir. Buna göre elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler. Elektronların ise belli enerji düzeylerinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Her enerji düzeyinin kendine özgü elektron alabilme yeteneği vardır. Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için dolu ve boş bandların birbirine bitişik olması gerekir. 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 elektron kolayca hareket edebileceğinden iletkenlik sağlanmış olur. Buna göre iletken polimerler metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptirler (Cowie 1991).

En yüksek seviyedeki eşleşmiş elektronlar valans bağı (bağ orbitali) oluşturur. Moleküllerin büyüklükleri arttıkça bağ orbital sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır (Şekil 2.5). Bu durumda, birbirlerinden net olarak ayrılmış ve bunun yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu bandı oluşturan elektronlar, kolayca yerlerini değiştirerek band içinde hareket edebilirler. Eğer bant aralığı çok darsa, Valans bağdan iletkenlik bandına elektronların oda sıcaklığındaki termal uyarımı, iletkenliği artırır.



Şekil 2.5 Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri (Saçak 2004)

En düşük seviyedeki eşlenmemiş elektronlarsa iletkenlik bandını (antibağ) oluşturur. Valens bağ ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa, band eşiği (band aralığı) denir. Bu aralığın geçilmesi için gereken enerjiye band eşik enerjisi denir.

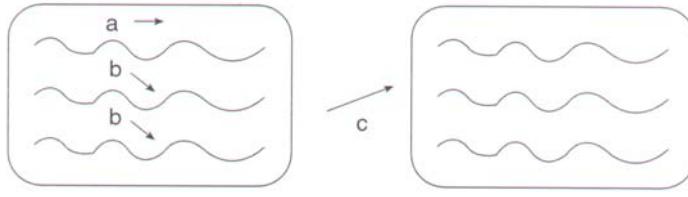


Şekil 2.5 Doplama ile polipirolun band yapısının oluşması (Accon, 1985)

- a. düşük doplama seviyesi, polaron oluşumu,
- b. orta doplama seviyesi, bipolaron oluşumu,
- c. yüksek doplama seviyesi (%33 mol), bipolaron bandlarının oluşumu

Polipirolun π -konjuge sisteminden bir elektronunun uzaklaştırılmasıyla radikal katyon oluşur (Şekil 2.6). Katı hal fiziğinde, polimerin bir bölümünde kısmen delocalize olmuş radikal katyona, polaron adı verilir. Ortamın polarizasyonu ile durağan hale getirilebilir. Gerçek bir radikal katyon olduğu için spini $\frac{1}{2}$ dir. Radikal ve katyon, yükün ve radikalın lokal rezonansı ile çiftleştirilirler (Şekil 2.6).

İletken polimerlerde atomlar, birbirine kovalent bağlarla bağlandığı ve aralarında zayıf moleküllerarası etkileşimler olduğu için, elektriği yarı iletkenlerdeki gibi bir yolla iletmezler. Bundan dolayı standart band teorisi, iletken polimerlerin elektriksel özelliklerini açıklamada yetersiz kalır. İletken polimerlerde elektrik iletimi, doplanmış konjuge p-bağlarındaki yüklerin hareketliliğinden kaynaklanır. Bu yüzden makroskobik düzeyde iletkenlik elektron hareketini sağlar. Bu da sadece zincir boyunca değil, bir zincirden diğer zincire doğru olur (Şekil 2.7). Bu organik iletken polimerlerdeki elektronik özellikleri açıklamak için katı hal fizikçileri, solitonlar, polaronlar ve bipolaronlar denilen kavramları geliştirmiştir.

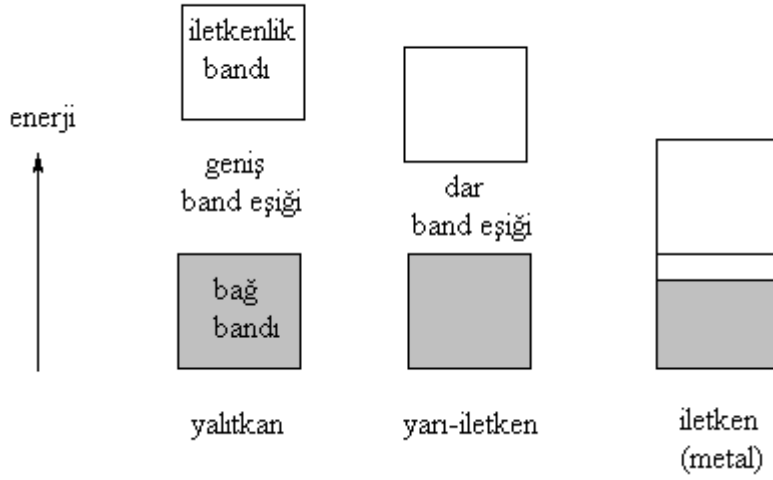


Şekil 2.7 a. Zincir üzerinde yükün taşınması, b. Zincirler arasında yükün taşınması, c. Partiküller arasında yükün taşınmasının şematik gösterimi (Cao *et al.* 1989)

Elektriksel iletkenlikten; iletkenlik bandında, bağ bandında veya band eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Bu tür serbest elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket ederler.

2.1.2.2 Yalıtkanlar

Valans bağ bandının tamamen dolu olması durumunda, banttaki elektronların bir yere akımının sağlanması zorlaşır. Ancak, ısı veya ışınla enerji verilerek bağ eşiğini geçebilen elektronlar iletkenlik bandına geçebilir (Şekil 2.8). Band eşiğinin geniş olması durumunda elektronlar bu eşiği geçemezler. Bu tür davranış gösteren maddelere, yalıtkan denir. Polimerler de benzer davranışları gösterdikleri için, yalıtlandırılar. Bazı yalıtkan maddeler sıcaklık veya voltajla iletken olabilirler. Eşik genişliği, iletken ve yarı iletkenlerin farklarından yalnızca biridir (Saçak 2004).



Şekil 2.8 Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı (Saçak 2004)

2.1.2.3 Yarı iletkenler

Band eşik genişlikleri düşüktür (Şekil 2.8). İletkenlikleri genelde 10^{-6} - 10^2 S/cm arasında kalır. Konjuge polimerler, yarı iletkenlik özellikleri gösterebilirler. Valans bağdaki elektronlar, voltaj veya sıcaklıkla ısı, ışık, manyetik etki ya da elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar Valens elektronları serbest hale geçerek iletkenleşirler ve iletkenlik bandına geçebilirler. Uygulanan bu dış etki ya da etkiler ortadan kaldırıldığında yarı iletkenler, yalıtkan hale geri dönerler. Bu özellik elektronikte yoğun olarak kullanılmalarını sağlamıştır.

Yarı iletkenlerin değerlilik yörüngelerinde 4 elektron vardır ve Oktet kuralına uygun olarak bu elektron sayısını 8'e çıkarma eğilimindedirler. Örneğin Germanyum, son yörüngesindeki elektron sayısını 8'e tamamlamak için komşu atomların değerlilik yörüngelerindeki elektronlarla kovalent bağlar kurar. Uygulama alanı en yaygın olan yarı iletkenler Germanyum ve Silisyum'dur.

i) İntrensik yarı iletkenler

Yarı-iletken polimerlerde valans bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. İletken polimerlerde, iletkenlik bandındaki elektronlar hareket edebilir ve zincir boyunca (+) yüklü yöne doğru ilerlerler. Bu ilerleme sonucu bağ bandında (+) yüklü boşluk kalır ve tam zıt yönde hareket eder. Bu şekilde elektriği ileten malzemelere; *intrinsik yarı-iletkenler* denir. İletkenlikleri sıcaklıkla veya ışıkla değişebilir. Elektriksel iletkenlikleri, yalıtkanlar ile iletkenler arası değerlerdedir (Şekil 2.8).

İntrinsik yarı iletken polimerlerin dirençleri, üssel olarak sıcaklığa bağlıdır (Javadi *et al.* 1988).

$$\sigma = e [-(T^0/T)^{1/2}]$$

Yarı-iletkenlerin iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki band aralığı, yalıtkanlar kadar geniş değildir. Elektronlar enerji ile uyarıldıklarında, iletkenlik bandına kolayca geçebilirler ve enerjinin artmasıyla geçen elektron miktarı da artar. Geçen her elektron iki tip taşıyıcı oluşturur. Birincisi; iletkenlik bandına geçen elektrondur ve negatif (*n*) taşıyıcı oluşturur. İkincisi ise, iletkenlik bandına geçen elektronun, değerlik bandında bıraktığı pozitif boşluktur ve pozitif (*p*) taşıyıcı oluşturur.

$$np=nn$$

İntrinsik yarı iletkenlerde her iki taşıyıcının iletkenliği, σ , aşağıdaki eşitlik ile verilmiştir.

$$\sigma = ne \mu_n + ne \mu_p$$

Bu eşitliğe göre, σ iletkenliği, n birim hacimdeki taşıyıcıların sayısını, μ_p μ_n hareketliliği ifade etmektedir.

ii) Ekstrinsik yarı iletkenlik:

Yarı-iletkenlerde band aralığının aşılması için verilen enerjiden ortamdaki tüm atomlar etkilenir. Etkilenen atomların arasında yabancı bir atom olması durumunda, atomlardan biri elektron alarak negatif, diğeri elektron vererek pozitif olarak yüklenebilir. Negatif ve pozitif boşlukları bulunan bu atomlar, belli bir dış etkiyle net bir akıma neden olur. Akım pozitif taşıyıcı tarafından taşındığından, bu tip iletkenliğe p-tipi yarı iletkenliği denir. Eğer yabancı madde elektron verirse, kendisi pozitif yüklü olurken, alıcı atomu negatif yüklü olacaktır. Böylece n-tipi yarı iletkenlik görülecektir. Bu tür iletkenliğe *ekstrinsik yarı-iletkenlik* denir.

Polimerik sistemlerde iletkenlik polimer zincirinde yükseltgenme veya indirgenme ile değiştirilir. Yükseltgen ve indirgenler polimerik sistemde yer alırlar ve ortamda bulunan karşı iyonlar dopant olarak adlandırılırlar. Yükseltgenme ile polimer zinciri üzerinde pozitif yükler oluştuğu için p-tipi dop olma gerçekleşir, eğer polimer zinciri indirgenirse, negatif yüklü zincirden dolayı n-tipi dop olma görülebilir.

2.1.2.4 İletkenler (metaller)

İletkenlerde band genişlikleri yoktur (Şekil 2.8). Dolayısıyla iletkenlik bandına geçme eğilimindeki elektronlar için herhangi bir engel yoktur.

Değerlilik yörüngelerindeki elektron sayısı 4'den azdır. Oktet Kuralı'na göre son yörüngelerindeki elektron sayısını 8'e tamamlamak için elektronlarını verme eğilimindedirler. Birçok metal atomu bir arada bulunduklarında, son yörüngelerindeki elektronlar elektron bulutu oluştururlar. Elektriksel iletim sırasında iletilen elektronun bu elektron bulutu içinde hareketi oldukça kolaydır.

Elektriği en iyi ileten metal altın ve gümüşdür. Ancak maliyetlerinin yüksekliğinden dolayı geniş uygulama alanları yoktur. Bunlar yerine bakır kullanılır.

2.1.3 İletkenlik ve dop etme

Bir polimerin iletken özellik gösterebilmesi için yapısında konjuge çift bağ içeren zincir bulundurmasının gerekli olduğu ilk kez Glarum (1963) tarafından ifade edilmiştir.

Polimerin yükseltgenme veya indirgenme ile uygun bir molekül ya da atomla etkileştirilerek 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).

Doplama, polimerin yapısına iletkenliğin üzerinden akmasını sağlayacak elektronların verilmesi veya elektronların yapıdan alınarak karşıt yüklerle iletkenliğin sağlanması demektir. Doplama işlemi yapıdan elektron alınması şeklinde olursa, yapıda artı yüklü boşluklar oluşur ve iletkenlik sırasında yapıya giren elektron bir sonraki artı yüke atlarken ardında artı yüklü boşluk bırakacaktır. Bu boşluklar sayesinde elektronlar iletilecektir.

Polimerde, iletkenliğin sağlanabilmesi için; yük taşıyıcılarının hem derişimleri, hem de hareket etme kabiliyetleri yüksek olmalıdır. Bunu sağlayabilmek için; yukarıda bahsettiğimiz gibi dopantlar kullanılmaktadır. Dopant yerine termal uyarılma da kullanılabilir ancak bu işlem düşük derişimlerde yük taşıyıcıları oluşturur ve bu da iletkenlik değerlerinin oldukça düşük olmasına sebep olur.

Kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle polimerlerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu, polimerlerde serbest elektronlar oluşur (Şekil 2.9). Bu işleme *doplama* denir (Şekil 2.9). Kimyasal maddelere *dopant* adı verilir. Polimer sentezi sırasında kullanılan dopantın türü, iletkenlik değerlerini etkiler. Doplama ile yük taşıyıcılarının sayısı arttırılır. Eğer polimerlere elektron verilmiş ise, bu elektronlar band eşiğine yerleşerek enerjiyi düşürebilir. Doplanmamış konjuge polimerler, bant genişliği 1 eV'dan başlayan ve çeşitli eV'larda olabilen yarı-iletkenlerdir. Bundan dolayı oda sıcaklığındaki iletkenlikleri genelde 10^{-8} S/cm veya daha azdır. Ancak, doplama ile iletkenlik çok büyük miktarlarda artabilir. Doplama işlemi, iletken polimerleri diğer tüm polimerlerden ayırır. Bugüne kadar elde edilen yayınlanmış en büyük iletkenlik değeri, iyodin ile doplanmış poliasetilenin 10^5 S/cm den daha büyük. Şimdilik öngörülen teorik limit, 2×10^7 S/cm civarındadır ki bu değer bakırınkinden yüksektir.

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 konjuge polimerler büyük band aralıklarına sahip olduğundan dolayı taşıyıcı derişimi normal sıcaklıkta çok düşüktür. Bu nedenle, konjuge 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).

Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya uygun bir yükseltgen ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir ya da 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 elektron 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 değıştirmez, doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerinde yardımcı olurlar (Mazeikene and Malinauskas 2000).

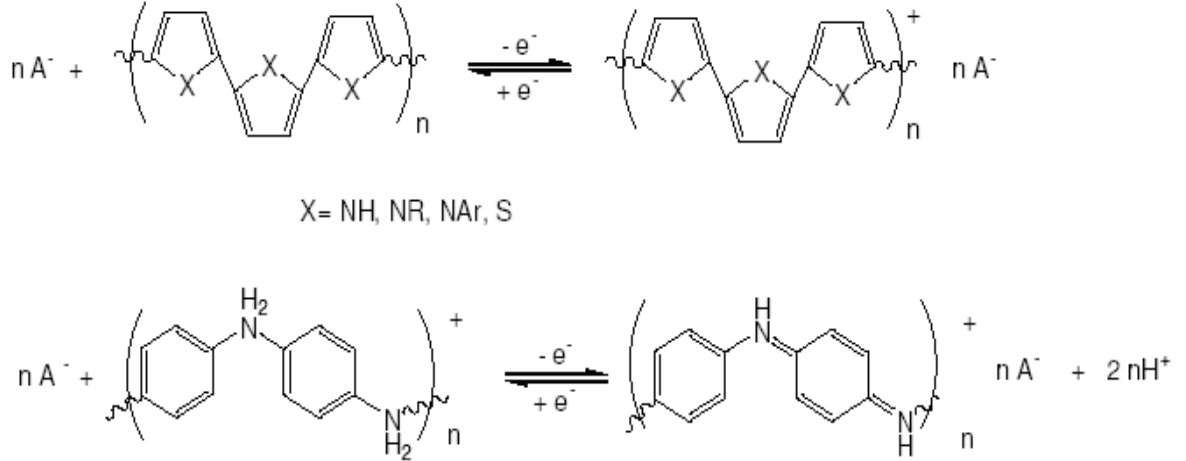
Ayrıca, tamamen doplanmış yüksek iletkenlikteki polimerik yapıdan, hiç doplanmamış hale kadar doplanma derecesi kontrol edilebilir ve geri döndürülebilir. Varolan dopantın miktarını ayarlamakla elektronik iletkenlik ayarlanabilir.

Andop etme: doplanmış iletken polimerin tekrar yalıtkan hale dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Örneğin HCl ile doplanırsa, NaOH ile andoplanabilir.

2.1.3.1 Dopantlar ve türleri

Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Dop edici maddeler ve dopantlar ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar

kolaylıkla iyonlar oluşturan inorganik tuzlar veya bileşikler, nötr moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler (Mazeikene and Malinauskas 2000).

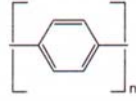
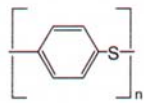
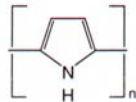
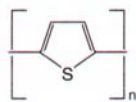
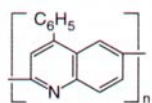


Şekil 2.9 Aromatik hidrokarbon polimerlerinin doplanma reaksiyonları

İletken polimerlerin doplanması için çok büyük miktarlarda dopant gereklidir. Bu derece büyük miktarda dopantın varlığı ve polimer içindeki yapısal değişimler, doplanmamış malzemedan tamamen farklı bir malzemenin oluşmasına neden olur. Dopant moleküler yapıya katılmadığı için, iletken polimerin fiziksel boyutlarında belirgin bir değişiklik yapmakla kalmaz, aynı zamanda dopant ve polimer zincir arasındaki aşırı miktarda yük değişimi, her ikisinde iyonik yapıya geçmesine ve zincirin geometrisinin değişmesine sebep olur.

İletken polimerler, doplanmış hallerinde yani elektriksel olarak iletken hallerinde, polimer zincirleri boyunca pozitif yüklüdürler (polaronlar ve bipolaronlar). Bu yükleri, anyonlarla dengede olarak eşlik eder. Bu anyonlar, Cl^- , HSO_4^- , ClO_4^- , NO_3^- gibi en basit anyonlardan (çizelge 2.2), p-toluensülfonat (pTS-) veya kamfor 10-sülfonat (CSA-) yığın polimerizasyonu yapıcılarına, poli(stirensülfonat) gibi geniş polielektrolitlere, amino asitler ve DNA ve protein içeren biopolimerlere kadar geniş çeşitliliği vardır. İletken polimerlere bu çeşit anyonların eşlik etmesi, özelliklerinin ve uygulama alanlarının artması gibi bazı üstünlükler sağlar.

Doplanma şekli ve derecesi, sadece polimerin elektriksel iletkenliğini arttırmaz (şekil 2.10), aynı zamanda; işlenebilirliklerinin, çevresel dayanımını, özel katalizörlük, optik veya spektroskopik ve redoks özellikleri gibi istenen özelliklerini de arttırarak, optik pH sensörü, heterojen katalizörler, gaz ayırma membranları, ilaç salınımı ve biosensörler gibi uygulama alanlarında kullanımı geliştirir. Dopant anyonun yapısı polimerin yapısına da oldukça fazla etki eder. Son yıllarda, dopantın yüzey aktif özelliklerinin, nanoyapının oluşumunda önemli rolü olduğu anlaşılmıştır.

Polimer	Yapısı	Doping Metodu	İletkenliği (Scm ⁻¹)
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF ₅ , I ₂ , Li, K)	500 – 1,5 x 10 ⁵
Polifenilen		Kimyasal (AsF ₅ , Li, K)	500
Poli(fenilen sülfür)		Kimyasal (AsF ₅)	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100
Poli(fenil-kinolin)		Elektrokimyasal, Kimyasal (sodyumnaftalür)	50

Şekil 2.10 Bazı doplanmış konjuge polimerler ve iletkenlik değerleri

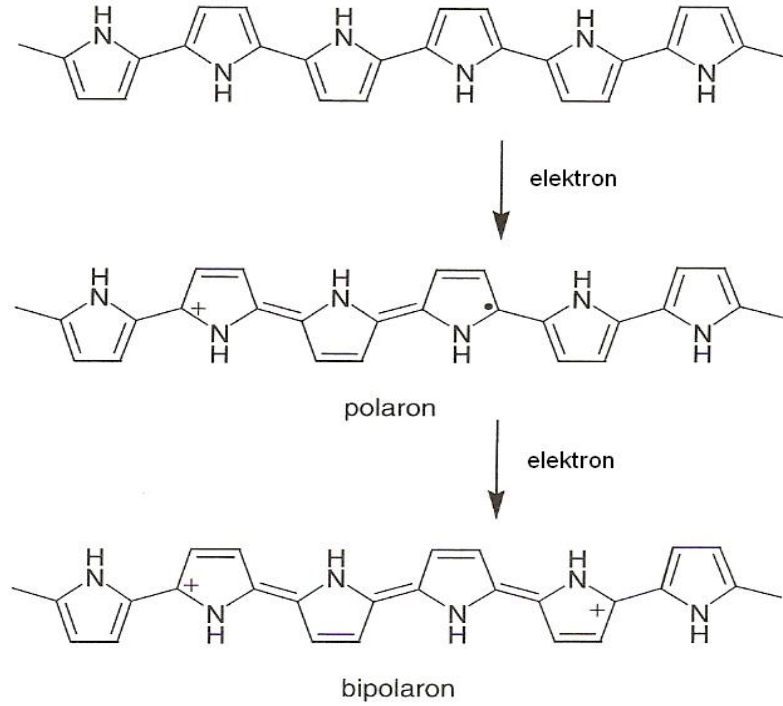
Oksidatif ve protonik asit doplama işlemlerinden farklı olarak, foto doplama veya yük enjeksiyonu gibi iyonik dopantların dahil olmadığı başka doplama yöntemleri de vardır. Fotodoplamada polimer, kendi band eşik enerjisinden çok daha büyük bir radyasyon enerjisine tabii tutularak elektronların band eşiğinden atlaması sağlanır. Örneğin trans-poliasetilen’de solitonlar, yalnız uygun deneysel koşullar altında gözlemlenir. Işınlama

kesildikten sonra elektronların ve boşlukların tekrar düzenlenmesi sebebiyle yük taşınması hemen gözlenir. Eğer ışınlama sırasında belli bir potansiyel uygulanırsa, elektronlar ve boşluklar dağılır ve fotoiletkenlik gözlemlenir. Yük enjeksiyonu en iyi, metal ve iletken polimerin, yüksek dielektrik yalıtkanının ince bir tabakası olarak yayılmış metal/yalıtkan/yarıiletken durumunda uygulanabilir. Yük iletkenliği sırasında, metal- yarıiletken ara yüzeyinde polimer yükseltgenir veya indirgenir (elektronlar p*-bandına eklenir veya p-bandından ayrılır). Ancak, herhangi bir yük taşıyıcı olmadığı için, polimer kimyasal veya elektrokimyasal doplanma mantığına uygun olarak doplanmaz. Metal-yarı iletken ara yüzeyindeki yük enjeksiyonu sırasında, çapraz voltaj uygulanana kadar elektronlar p*-bandında ve/veya boşluklar p-bandında yer almaktadır. Kendiliğinden düzenlenme solitonların, polaronların ve bipolaronların oluşmasıyla beraber yürüdüğü için, yük enjeksiyonu, enerji boşlukları arsında yerleşik yapı bozulmalarının ve elektriksel bölgelerinin oluşmansa sebep olur. Bu yaklaşım, politiyofen çeşitlerinin yarı iletkenliklerinin araştırılması sırasında gözlemlenmiştir.

Çizelge 2.2 Bazı dopant türleri

BF_4^-	PF_6^-	ClO_4^-	Cl^-	Br^-	I^-
AsF_6^-	HSO_4^-	CF_3SO_3	SO_4^-	$(\text{Et}_4\text{N}^+)^*$	$(\text{Bu}_4\text{N}^+)^*$

2.1.3.2 Polaron ve bipolaron oluşumu



Şekil 2.11 PPy'un polaron-bipolaron yapıları

Spinsiz iletkenlik kuramına göre elektriksel iletkenliğin, polimer zincirindeki kusurlu yerlerden ilerler. Buna göre, doplama ile verilen elektron iletkenlik bandına değil, band eşiğindeki bir ara yüzeye yerleşir ve radikalik anyon oluşturur (*polaron* veya eksi polaron) polaron band aralığında, p-bağının iki elektronu ve dışarıdan verilen elektron bulunur. Bir elektron daha verildiğinde *bipolaron* (dianyon) oluşur. Burada çiftleşmemiş elektron yoktur. İletkenlik bandına kolayca geçebilirler ve böylece serbest elektronlara gerek kalmadan iletkenlik sağlanmış olur (Şekil 2.11).

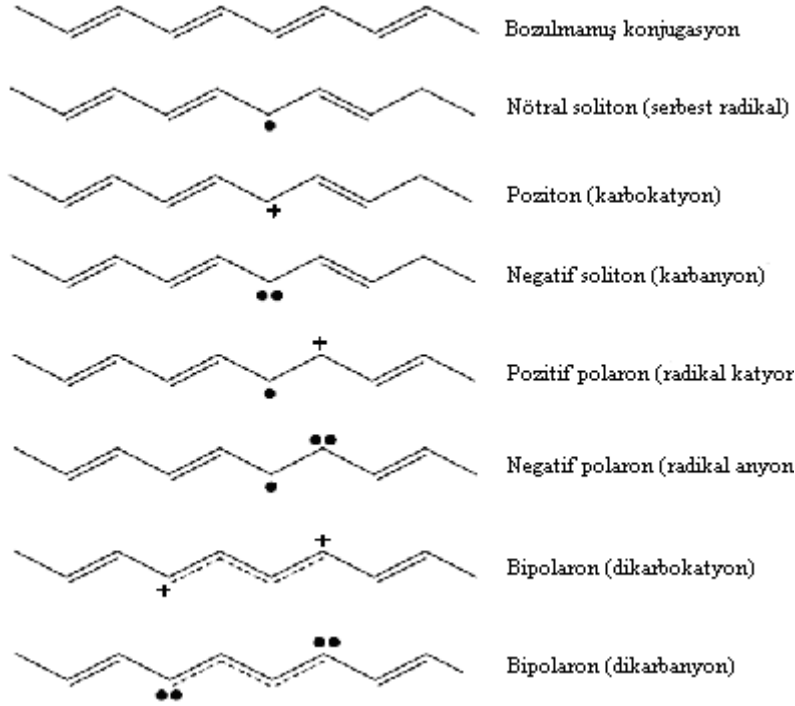
Konjuge π bağlarına sahip bir polimerin yükseltgenmesi çift bağın parçalanmasına ve polimer zinciri üzerinde pozitif yüklü radikalın oluşumuna neden olur. İletken polimerlerde polimer zinciri üzerinde yer alan bu yük taşıyıcıları polaron ya da radikal katyon olarak tanımlanır. Her bir polarondan bir tane gelmek üzere iki radikal formun birleşmesi yeni bir π bağına meydana getirir (Mac Diarmid *et al.* 1987). Böylece meydana gelen bipolarondaki π bağının enerjisi iki radikal katyon bağından daha kararlıdır. Şekil 2.13'de PPy zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu verilmektedir.

Polaronun elektronik enerji düzeyleri, 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 konfigürasyonuna sahip hata merkezleri meydana gelmektedir (Kittel 1986).

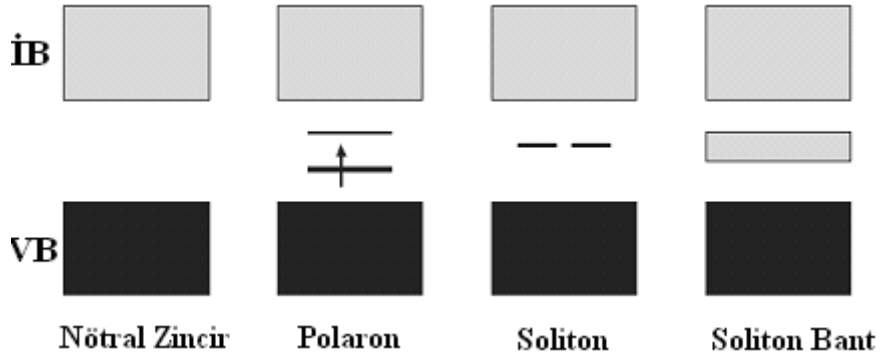
Polaronlar ve bipolaronlar karşı iyonların hareket yeteneğine göre zincir boyunca hareket edebilirler. İyonların yeterince hareket edebilmeleri için yeterli miktarda karşı iyon, doplanma ile sağlanmalıdır.

Zincirler arası elektrik iletimi: farklı polimer zincirleri arasındaki elektrik aktarımı *hopping* ile açıklanır. Bir nötral soliton, kendine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve yüklü solitonun elektronu nötral solitona atlar.

Rezonans yapının oda sıcaklığında cis-trans izomerizasyonundan, kararlı bir serbest radikal olan *soliton* oluşur. Nötral solitonlar zincir boyunca hareket edebilirler ancak elektriği iletmezler. Doplama ile soliton sayısı artırılabilir. Bu şekilde bipolaron oluşur ve akım buradan sağlanabilir, elektrik bu şekilde iletilir.



Şekil 2.12 Poliasetilenin soliton, polaron ve bipolaron yapılarının gösterimi



Şekil 2.13 Soliton ve bantlarının şematik gösterimi

Dopantın fazla olması halinde veya elektrokimyasal olarak doping miktarının dolayısıyla polaronları oluştururlar. Böylece iki radikalın birleşmesi ile yeni bir π bağı meydana gelir. Bu bağlar iki radikal katyon bağından daha kararlıdır. 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 (Hyerberg *et al.* 1987).

Polaronların radikal kısımları π 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.

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).

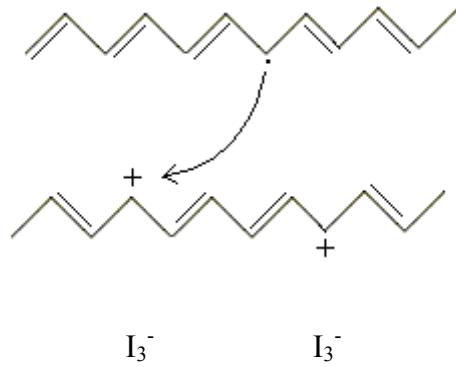
2.1.3.3 Atlama (hopping) olayı

İletken polimerlere yönelik araştırmaların gelişimine bağlı olarak doplama veya dop etme (doping), dopant, andop etme (undoping), hoping (hopping) gibi yeni kavramlar kullanılmaya başlanmıştır (Saçak 2004).

Zincirler arası yük transferi ve bir molekülden diğerine yük taşıyıcılarının hareketi atlama (hopping) yardımıyla açıklanmaktadır. Hopping kuralında, polimerlerin iletkenliği 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 2.14'de görüldüğü gibi yük taşıyıcılarının hareketliliğini zincir boyunca, moleküller arası transfer, zincirler arası transfer ve bloklar arası transfer olmak üzere üç şekilde gerçekleştirir.

Taşıyıcıların etkin hareketliliğini tespit eden bu üç unsur ağ örgüdeki bir karmaşıklık göstermektedir. Böylece hareketlilik ve buna bağlı olarak iletkenlik moleküller arası yani zincir içi ya da zincirler arası etkileşim durumuna göre tespit edilir.

Bir polimerin yığın halinde elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için zincirler arasında da iletimin sağlanması gerekir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımı hopping mekanizmasıyla açıklanır. Bir nötral soliton kendisinin bulunduğu polimer zincirine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonun elektronu, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Polimer zincirleri arası yük atlaması (Saçak 2004)

Yüklü soliton, karşı iyonu tarafından sarılmış durumdadır. Nötral solitonlar ise kolayca hareket edebilir.

Konjuge sistemlerde hopping olgusunun arttırılması çalışmaları son yıllarda aşı ve karışım türü polimerlerin ele alınmasına yol açmıştır (Cao *et al.* 1989).

2.2 Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler, istenen özelliklerin elde edilmesi için birbiri içinde çözünmeyen iki ya da daha çok malzemenin bir araya getirilmesiyle hazırlanan malzemelerdir.. Kompozit malzemelerin özellikleri, amaçlanan doğrultuda ve bileşenlerinden daha üstün olacak şekilde istenilen yönde tasarlanabilir. Malzemelerin bir araya getirilmesindeki amaç, bileşenlerin hiçbirinde tek başına mevcut olmayan bir özelliğin elde edilmesidir.

2.2.1 Kompozit teknolojisinin gelişimi

Kompozit malzemelerin bilinen en eski ve en geniş kullanım alanı inşaat sektörüdür. Saman ile takviye edilmiş çamurdan yapılan duvarlar ilk kompozit malzeme örneklerindendir. Bugün taş, kum, kireç, demir ve çimento ile oluşturulan kompozit malzeme evlerimizi oluşturmaktadır. Kompozit malzemeye en güncel örneklerden biri de selüloz ve reçineden oluşan kâğıttır.

Günümüzde kompozit malzemelerin kullanım alanı çok geniş boyutlara ulaşmıştır. Kompozit malzemelerin başlıca kullanım alanları ve bu alanlarda sağlanan avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

Ev aletleri: Masa, sandalye, televizyon kabinleri, dikiş makinesi parçaları, saç kurutma makinesi gibi çok kullanılan ev aletlerinde ve dekoratif ev eşyalarında kullanılmaktadır.

Elektrik ve elektronik sanayi: Başta elektriksel izolasyon olmak üzere her tür elektrik ve elektronik malzemenin yapımında kullanılmaktadır.

Havacılık sanayi: Planör gövdesi, uçak modelleri, uçak gövde ve iç dekorasyonu, helikopter parçaları ve uzay araçlarında başarıyla kullanılmaktadır.

Otomotiv sanayi: Otomobil kaportası parçaları, iç donanımı, bazı motor parçaları, tamponlar ve oto lastiklerinde kullanılmaktadır.

İş makinaları: İş makinalarının kapakları ve çalışma kabinleri yapımında da kullanılmaktadır.

İnşaat sektörü: Cephe korumaları, tatil evleri, büfeler, otobüs durakları, soğuk hava depoları, inşaat kalıpları birer kompozit malzeme uygulamalarıdır.

2.2.2 Kompozit malzemelerin avantajları ve dezavantajları

Kompozit malzemeler, aşağıda sıralanan bazı özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanında kullanım avantajına sahiptirler.

Yüksek mukavemet, Kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemeti birçok metalik malzemeye göre çok daha yüksektir. Ayrıca kalıplama özelliklerinden dolayı kompozitlere istenen yönde ve bölgede gerekli mukavemet verilebilir

- Hafiflik
- Tasarım esnekliği
- Boyutsal kararlılık

Elektriksel özellikler: Uygun malzemelerin seçilmesiyle çok üstün elektriksel özelliklere sahip kompozit ürünler elde edilebilir. Bugün büyük enerji nakil hatlarında kompozitler iyi bir iletken malzemesi olarak kullanılabilirler.

Kalıplama kolaylığı, Büyük ve kompleks parçalar tek işlemle bir parça halinde kalıplanabilir. Bu da malzeme ve işçilikten kazanç sağlar.

- yüzey uygulanabilirliği
- yüksek ısıl dayanım

yüksek kimyasal ve korozyon dayanım, Kompozitler, hava etkilerinden, korozyondan ve çoğu kimyasal etkilerden zarar görmezler. Bu özellikleri nedeniyle kompozit malzemeler kimyevi madde tankları, boru ve aspiratörler, tekne ve diğer deniz araçları yapımında güvenle kullanılmaktadır.

- titreşim sönümlendirme
- ses yutuculuğu veya tutuculuğu

Isıya ve ateşe dayanıklılığı: Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşabilen kompozitlerin ısıya dayanıklılık özelliği, yüksek ısı altında kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır.

Kompozit malzemelerin üretiminde herhangi bir kalite standardı yoktur. Bundan dolayı, istenilen amaca yönelik olarak üretilen malzemelerin kalitesini, üretim aşamasının kalitesi belirler.

Kompozit malzemelerin bazı dezavantajları da gözlemlenebilir. Örneğin, malzemede kalan hava zerrecikleri, malzemenin yorulma özelliğini olumsuz yönde etkiler. Ayrıca kompozitler, değişik doğrultularda, değişik mekanik özellikler gösterebilirler. Aynı kompozit malzeme içi gözlemlenen, basma, çekme, kopma, kesme, eğilme gibi mukavemet değerleri farklılık gösterebilirler. Kompozit malzemelerin uygun olmayan yanları da şu şekilde sıralanabilir:

- Kompozit malzemelerdeki hava zerrecikleri malzemenin yorulma özelliklerini olumsuz etkilemektedir
- Kompozit malzemeler değişik doğrultularda değişik mekanik özellikler gösterirler
- Aynı kompozit malzeme için çekme, basma, kesme ve eğilme mukavemet değerleri farklılıklar gösterir
- Kompozit malzemelerin delik delme, kesme türü operasyonları liflerde açılmaya neden olduğundan, bu tür malzemelerde hassas imalattan söz edilemez

2.2.3 Kompozit malzemelerin bileşenleri

Kompozit malzemeler; takviye edici ve matris olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar.

Takviye edici: Kompozitin mekanik özelliklerini artırır. Ancak bu etkinin gözlenebilmesi için kompozit içindeki hacmi %10'u geçmelidir.

Temel fonksiyonu; gelen yükü taşımak ve matrisin dayanıklılığını arttırmaktır. Elyaf, tabakalı ve pul gibi ana yapının içerisine gömülen bileşendir.

Matris: Takviye maddesini bir arada tutan takviye ediciyi dış etkilere korur, şeklini belirler. Matris, takviye elemanları arasındaki gerilim aktarımını sağlayarak mekanik yapının oluşumunu dolaylı olarak etkiler. Takviye elemanını, kimyasal ve fiziksel etkilere korur. Kompozitin kullanım sıcaklığı, matrisin kullanım sıcaklığı ile sınırlıdır. Matris sürekli fazı, takviye edici kesikli fazı oluşturur.

Kompozit malzemelerdeki matris elemanlarının işlevlerine bazı örnekler:

- Malzemenin korozyon, darbe, vs gibi ortamın etkilerinden korunması
- Liferde meydana gelen kırılma ve çatlamların yayılmalarının önlenmesi
- Kompozitin maruz kaldığı gerilim ve yükün taşınması
- Kopmaların tolare edilmesi

Ayrıca, matris malzemesi elyafları çevreleyen katı bir formda olmalıdır. Ancak işlenebilirlik için başlangıçta düşük viskoziteli, ancak işlem sonunda katı olması en ideal halidir.

2.3 Kompozit Türleri ve Sınıflandırılması

2.3.1 Takviye malzemelerinin şekline göre sınıflandırma

2.3.1.1 Elyaf (lif) takviyeli kompozitler

Yumuşak ve sünek matris içine sert, dayanıklı ve elastikliği yüksek elyaflar ilave edilir. Bu şekilde çekme-kopma dayanımı, özgül dayanım gibi özellikleri iyileştirilmeye çalışılır. Matris malzemesi kuvveti elyaflara aktarır. Bu şekilde yumuşaklık sağlanır. Örne, şerit fitil veya tabakalar halinde elyaflar kullanılabilir.

Lif takviyeli polimerik kompozitler hazırlanırken lifler açısından bazı temel noktalara dikkat edilmesi gerekir. Bunlardan bazıları:

- lifin mekanik özellikleri
- lifin miktarı
- lifin kalınlığı
- lifin yönlendirme biçimi

Elyafın uzunluk/çap oranı arttıkça, matris tarafından elyaflara iletilen yük miktarı da artmaktadır. Elyaf yapısını hatasız olması mukavemet açısından önemlidir. İnce liflerle hazırlanan kompozitlerde, lifin ıslanan alanı büyüktür. Lif –polimer değme yüzeyinin (dolayısıyla etkileşiminin) artması, kompozitteki yük dağılımını kolaylaştırır. Aynı kütledeki ince lifli kompozitler daha dayanıklıdır.

2.3.1.2 Parçacık takviyeli kompozitler

Parçacık takviyeli kompozitlerde, matrisi dolduran parçacıklar, makro veya mikro boyutlu olabilir. Genelde parçacığın hacminin kompozite oranı %25 civarındadır. En çok kullanılan parçacıklar; Al_2O_3 ve SiC'dan oluşan seramiklerdir. Yük, parçacık ve

matris tarafından ortak taşınır. Genelde dayanımın iyileştirilmesi amacıyla hazırlansa da, değişik özellikler elde etmek de mümkündür. En bilinen örneği, betondur.

Tabakalı kompozitler: en eski ve en yaygın kullanılan kompozit çeşididir. temel malzemenin, değişik doğrultularda tabakalar halinde üst üste getirilmesiyle oluşturulur. Bu tür kompozitlerin üretimindeki tek amaç, dayanımın arttırılmasıdır. Farklı elyaf yönlenmeleriyle çok yüksek mukavemet elde edilebilir. Çok çeşitli kombinasyonlarda kompozitler elde edilebilir. Bunlara örnek olarak, korozyon direnci zayıf olan metallerin üzerine daha dirençli farklı metallerin veya plastiklerin kaplanmasıyla korozyon direncinin arttırılması, yumuşak metallerin sert malzemelerle birleştirilmesiyle sertlik ve aşınma direnci, farklı fiber yönlenmeleriyle çok yönlü yük taşıma özellikleri geliştirilmesi sayılabilir.

2.3.1.3 Karma (hibrid) kompozitler

Aynı kompozitte iki ya da daha fazla takviye elemanının (örneğin, elyaf çeşidi) bir araya getirilmesiyle oluştururlur. Örneğin kevların maliyetinin düşük ve basma mukavemetinin düşük olması özellikleri, grafitin maliyetinin yüksek ve basma mukavemetinin yüksek olması özellikleriyle aynı kompozit içinde birleştirilerek, maliyeti düşük ve basma mukavemeti yüksek malzeme oluşturulmuştur.

2.3.2 Matris malzemeye göre sınıflandırma

Fiber ve matris olarak kullanılabilen malzemeler amaca uygun olarak çok çeşitli olabilmektedirler. Fakat genellikle seramik, polimer ve metaller kullanılmaktadır.

2.3.2.1 Polimerik kompozitler

Polimerik kompozitler; korozyona dirençli, uzun süreli kullanımlara yatkın, işlenmeleri kolay, hafif, ucuz, karmaşık geometrilerde biçimlendirilebilen, birim kütle başına yük taşıma özellikleri yüksek malzemelerdir. Genelde kullanım sıcaklıkları düşüktür.

Fiber olarak kullanılan plastik, yük taşıyıcı bir özelliğe sahip iken, matris olarak kullanılan plastik, esneklik verici, darbe emici ya da istenen amaca göre kullanılan plastiğin özelliğine sahip olmaktadır. Kullanılabilecek plastik türleri de iki ayrı grupta incelenebilir:

* **Termoplastikler:** Bu tür plastikler ısıtıldığında yumuşar ve şekillendirildikten sonra soğutulduğunda sertleşir. Camsı geçiş sıcaklıklarında kalıplandırılabilirler. Bu gruba giren plastikler naylon, poliamid, polipropilen, polibütilen tetraftalat, polikarbonatlar, polietilen, polistiren, karbonflorür akrilikler, selülozikler, viniller sayılabilir.

* **Termoset plastikler:** Bu tür plastikler ise ısıtılıp şekillendirildikten sonra soğutulduklarında artık mikro yapıda oluşan değişim nedeniyle eski yapıya dönüşüm mümkün olmamaktadır. Sentez için termosetler, bir katalizör ve/veya ısının yardımıyla sertleşme aşamasına geçer. Sertleşmeden sonra, orijinal sıvı hallerine döndürülemezler. Isıtıldıklarında erimezler veya akmazlar, yeniden şekillendirilemezler. Bu grubun belli başlı plastikleri ise polyesterler, epoksi reçineler, fenolik reçineler, alkitler, vinil ester/bisfenol, aminler olarak verilebilir.

Termoplastikler belli sıcaklıklara kadar şekillerini korumalarına rağmen, camsı geçiş sıcaklıklarında yumuşamaya başladıkları için, matris malzeme olarak yetersiz kaldıkları durumlar vardır. Termosetler, boyutsal kararlılık açısından daha üstündür.

Kompozitlerin kullanım alanında temas halinde bulundukları sıvı veya gazın, matrisi çözmemesi, şişirmemesi veya herhangi bir zayıflatıcı etki yapmaması gerekir. Termosetlerin özeillikle sıvılara direnci, termoplastiklere göre daha üstündür.

Termosetlerin viskozitesi düşük olduğu için özellikle lifleri daha iyi ıslatırlar, kimyasal dirençleri yüksek, gerilimle gevşemeleri düşüktür. Ancak sıvı halleri oda sıcaklığında uzun süre depolanamaz ve vurma dayanımşarı düşüktür.

Mekanik özellikler açısından matrisden yüksek germe modülü, yüksek kopma dayanımı vb. özellikler beklenir. Bu özellikleri belli uygulamalarda standart polimerler olarak bilinen polietilen, polistiren vb. termoplastikler bir dereceye kadar karşılarlar, ancak

yetersizdirler. Termosetlerin, bazı yüksek performanslı termoplastiklerin ve mühendislik plastiklerinin mekanik özellikleri iyidir (Saçak 2005).

Termosetler, termoplastiklerden daha iyi matris malzemeleridir ve endüstride, lif takviyeli kompozitlerin hazırlanmasında daha çok termoset polimerlerden yararlanılır (Saçak 2005).

2.3.2.2 Metal matrisli kompozitler

Yüksek mekanik dayanıma sahiptirler. Metallerin ve metal alaşımlarının birçoğu yüksek sıcaklıkta bazı özellikleri sağlamalarına rağmen kırılgan olmaktadır. Metallerin darbe dayanımı ile seramiklerin yüksek termal dayanımları birleştirildiğinde, önemli mühendislik malzemeleri üretilir. Bu tip kompozitler, matrisin özelliklerini iyileştirdiği gibi bu özelliklere daha ekonomik ulaşılmasını sağlar. Bu üstünlüklerinin yanında, tekrar üretilebilir mikroyapı, mekanik özellik ve düşük yoğunluk değerleri vardır. Otomobil motorları için piston başları ve gaz tribün bıçakları vardır. Fakat metalik fiberler ile takviye edilmiş metal matrisli kompozitler her iki fazın uyumlu çalışması ile yüksek sıcaklıkta da yüksek mukavemet özelliklerini vermektedir. Bakır ve alüminyum matrisli, Wolfram ve Molibden fiberli kompozitler ve Al-Cu kompoziti bize bu kompozisyonu en iyi veren örneklerdir.

Fiberlerin malzemeyi kuvvetlendirme derecesi, yüzeysel boşlukların olmayışına bağlıdır. Böylece teorik duruma yaklaşılabılır. Fiberlerin çaplarına ve matrisle olan adezyon kuvvetinin niteliğine bağlı olarak belli bir kritik uzunluktan daha kısa olmalıdır. Bu kompozitlerde metal matris içine gömülen ikinci faz, sürekli lifler şeklinde olabildiği gibi gelişmiş güzel olarak dağıtılmış küçük parçalar halinde de olabilmektedir.

2.3.2.3 Seramik kompozitler

Yüksek sıcaklıkta dayanımları ve yalıtkanlıkları oldukça iyi olan metal veya ametal maddelerin bileşiminden oluşan malzemelerdir.

Çok sert ve kırılgandırlar, düşük yoğunlukları vardır. Termal şok dirençlerinin düşük olması sebebiyle kullanımları sırasında ani hasarlar meydana gelebilir ve yüksek tahribatlara yol açabilirler. Bunun üstesinden gelmek için sermikler kimi zaman elyafarla takviye edilir. Böylece ani kırılmalara karşı dayanımları arttırılabilir.

2.3.4 İletken polimer kompozitler

İletken polimer kompozitlerin ilk örnekleri, iletken olmayan bir polimer ile, metal veya karbon tozunun tipik bir karışımıdır. İletkenliği sağlayan takviye malzemesi olarak başlarda, iletken karbon siyahı, kısa grafit lifleri, metal kaplı cam fiberler, metal parçaları veya plakaları gibi malzemeler kullanılmıştır. Bunların iletkenlikleri süzülme teorisine dayanmaktadır ve bu teoriye göre, metalik fazlar arasında elektronun hareketi, iletkenlikte ani düşüslere (süzülme eşiği) neden olur. Bu düşüş sırasında, malzeme içinde dağılmış iletken faz, elektronun malzeme içinde geçişi için bir sürekli faz oluşturamamaktadır. Bu tür kompozitlerin bazı dezavantajları vardır:

- İletkenlikleri, işlenme koşullarına oldukça fazla bağlıdır.
- İletkende faz sürekli değildir, araya sıklıkla yalıtkan faz girmektedir.
- İletken partiküllerin aşırı yüklenmesi sonucu kompozit mekanik olarak dayanıklılığını kaybeder.

Ancak son dönemlerde, iletken kompozitlerin yapımında iletken polimerler kullanılmaktadır. İletken polimerlerin kullanılmasıyla, kompozitlerin dezavantajlarının üstesinden gelinmiş ve uygulama alanı artmıştır.

2.4 Poliakrilonitril

Akrilik lif üretiminde kullanılan poliakrilonitril (PAN) polimerleri akrilonitril monomerlerinin radikal zincir polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Poliakrilonitrilden lif üretimine yönelik çalışmalar 1930’larda başlamış; ancak poliakrilonitrili çözebilecek bir çözücü bulunamayışı sebebiyle 1944’lere kadar olumlu bir sonuç alınamamıştır.

Poliakrilonitril, akrilonitril monomerinin süspansiyon, emülsiyon veya çözelti polimerizasyonu yöntemlerinden birisi ile elde edilir. (Saçak 2007)

Akrilonitril, yüksek mol kütleli polimer verebilen bir monomerdır. Yüksek mol kütlesi ise lif eldesi için istenilen bir özelliklerdir. Poliakrilonitril zincirleri doğrusaldır, zincirler arası çapraz bağ bulunmaz. Buna karşın zincirler arası yoğun polar etkileşimler ve yüksek kristalite çözünmeyi zorlaştırır. Poliakrilonitril polar etkileşimleri kırabilecek Polaritedeki dimetilformamit, dimetilasetamit, fenilen diamin ve etilen tiyosiyanat gibi çözücülerde çözünür. (Saçak 2007)

Kütlece %85 ve daha yüksek oranda poliakrilonitril içeren liflere akrilikler denir. Saf poliakrilonitril doğrudan lif kullanımına uygun değildir. Polimer yapısına az oranda başka monomerlerin katılmasıyla kopolimer oluşturulmasındaki temel amaçlardan birisi, üretilen lifin boyanabilirliğini iyileştirmektir (Saçak 2007). Akrilik liflerden hoş, yumuşak, hacimli ve yün hissi veren lüks kumaş hazırlanır.

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.

Ticari alanda ilk olarak, akrilonitril lif olan *Orlon* ticari üretimine 1950’de DuPont firması başlamıştır. Orlon akrilonitril den oluşmuş bir polimerdir. Uzama oranı 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 değildir. 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.

Poliakrilonitril, lif yapılı polimerlerin en önemlilerinden biridir. Yüksek mukavemeti, yüksek emiş direnci ve haşareleri barındırmayışından dolayı oldukça geniş bir kullanım

alanı vardır. 2005 yılında Pan *et al.* bir çalışmalarında, PAN ile yapılan iletken liflerin ileriye dönük olarak umut vadeden çalışmalar olmasını beklediklerini belirtmiştir.

Kimyasal dayanımları ve ısı kararlılıkları iyidir. Tipik erime noktası göstermezler, ancak yumuşama sıcaklıkları 25°C civarındadır. Orlon ısıtıldığında rengi sarı, kahverengi üzerinden siyaha döner (Saçak 2007).

Çizelge 2.3 Sürekli ve kesikli poliakrilonitrilin bazı özellikleri

Özellik	Şartlar	Sürekli	Kesikli
Kopma dayanımı (g/denye)	(%65 nem, 20 ⁰ C)	4,5-5,0	2,5-3,0
	yaş	4,0-4,5	2,0-3,0
Kopma noktasında uzama (%)	(%65 nem, 20 ⁰ C)	15-20	25-35
	yaş	20-30	35-45
Elastik modül (g/denye)	(%65 nem, 20 ⁰ C)	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

2.4.1 Poliakrilonitrilin özellikleri

Akrilik liflerin kimyasal dayanımları ve ısı kararlılıkları iyidir. Çizelge 2.3’de sayısal değerleri gösterilmiştir. Tipik erime noktası göstermezler, ancak yumuşama sıcaklıkları 250°C dolayındadır. Orlon ısıtıldığında rengi sarı, kahverengi üzerinden siyaha döner. Isıtma altı saat 200°C sürdürüldüğünde kopma dayanımının yarısından fazlasını korur. Alevde kısa süreli yanmalarda kararlıdır, kütlelerinin ancak %30 unu kaybederler.

Poliakrilonitril, karbon lif eldesi için uygun bir polimerdir, 2800 °C dolayında yapılan piroliz ile karbon life dönüşür.

Akriliğin diğer özellikleri:

- Kuruma zamanının kısalığı
- Ele yumuşak gelmesi
- Mükemmel renk kalıcılığı olması
- Konforlu dokuma veya kaplama
- Termal yapı endüstrisinde (binalarda, inşaatda) izolasyon malzemesi olarak kullanılabilirliği
- Bakımının kolay olması

2.4.2 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 1995, Seventekin 2003, Bozdoğan *vd.* 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 birçok çözücüde çözünmemektedir. Çözücü (solvent) olarak en çok dimetil formamit (DMF) ve dimetil asetamit (DMAc) çözücülerini 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 Solventler ve Çekim Dopundaki Polimer İçerikleri (Capone 1995)

Çözücü	% Polimer
Dimetilformamit (DMF)	28-32
Dimetilasetamit (DMAc)	22-27
Sodyumtiyosiyanat (NaSCN)	10-15
Çinkoklorür ($ZnCl_2$)	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 üretilmek mümkün olmakla birlikte, üretimin yaklaşık % 85’i yaş çekim yöntemiyle, kalanı ise kuru çekim yöntemiyle gerçekleştirilmektedir (Capone 1995, Bozdoğan *vd.* 2004).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1 Polipirol

İletken polimerlerin elektriksel iletkenlik özelliklerinden dolayı potansiyel uygulama alanlarının genişliği çok dikkat çekmektedir. Ancak iletken polimerlerin işlenebilirlikleri yetersizdir, dolayısıyla uygulamaları sınırlı kalmaktadır. Özellikle işlenebilirliklerini geliştirmek üzere yapılan çalışmalar iki başlık altında toplanabilir:

- suda veya bir organik çözücüde çözünebilen türevlerinin sentezlenmesi
- mekanik özellikleri iyi, kolay işlenebilir yalıtkan materyallerle kompozitlerinin hazırlanması.

1937 yılında Pratsi, pirolü kimyasal olarak yükseltgeyerek siyah renkli bir bileşik elde etmiştir. Yapısını aydınlatamadığı bu bileşiğe pirol siyahı adını vermiştir. 1968 yılında Dall'olio sülfürik asit ortamında ilk defa elektrokimyasal yolla, pirolu yükseltgeyerek 8 S/cm iletkenliğe sahip polipirol (PPy) elde etmiştir (Freund and Deore 2007). 1979 yılında Diaz ve arkadaşları tetraetilamonyumtetrafloroborat destek elektrolit içerisinde %1'lik sulu asetonitril çözeltisinde pirolu yükseltgeyerek iletkenliği 10-100 S/cm arasında değişen iletken PPy filmi elde etmişlerdir. Bu çalışmadan sonra pirolun polimerleşme koşullarının optimizasyonu için birçok çalışma yapılmıştır. Elektrolit anyonları, elektrolit çözücüler, çözeltinin pH'ı, polimerizasyon sıcaklığı, potansiyel - akım miktarları gibi birçok parametrenin optimizasyonu için hala çalışmalar devam etmektedir.

PPy'un çevresel kararlılığı yüksektir. Ayrıca sentezi kolay ve iletkenlik değerleri yüksektir. İster elektrokimyasal, ister kimyasal yolla sentezlenmiş olsun, güçlü molekül içi ve moleküller arası etkileşimler, PPy zincirinde mümkün olan çapraz bağlar ve çözücü molekülleriyle PPy'nin zayıf etkileşmesinden dolayı PPy erimez veya eritilemez, dolayısıyla işlenebilirliği azdır, uygulama alanları kısıtlıdır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için kapsamlı çalışmalar sürdürülmektedir (Li *et al.* 1996).

Kimyasal yolla polipirrol sentezi için demir klorür, SbCl_5 , H_2O_2 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, gibi çeşitli yükseltgenler kullanılmıştır (Salmon *et al.* 1982, Neoh *et al.* 1989). Bu metotlarla hazırlanan polimerler, zincir sertliği, zincirler arası etkileşimler ve çapraz bağlar sebebiyle organik çözücülerde çözülmeyen ve termal olarak işlenemeyen polimerlerdir. Çözünebilirlik sorunun üstesinden gelebilmek için çalışmalar azot atomunun üzerinde (Salmon *et al.* 1982, Basak *et al.* 1989) veya polimerin 3,4-yöneldmesi üzerinden hazırlanan türevlerinin polimerizasyonu üzerinde (Neoh *et al.* 1989) yoğunlaştırılmıştır. Böylece zincirler arası etkileşim azaltılmaya çalışılırken, çapraz bağlanmanın derecesini düşürmek ve organik çözücülerde çözünebilen daha kısa zincirli polimerler elde edebilmek amaçlanmıştır. Ayrıca zincir yöneldmelerinin çözücü ile etkileşiminin arttırılmasının da çözünürlüğü arttırabilmektedir. *N*- yöneldmesinde yerleşen pirolun polimer zincirinin iletkenliğinin, bu yöneldmede olmayan polimer zincirine göre çok daha az olduğu bulunmuştur.

Çözünebilen PPy hazırlanmasına örnek olarak, dodesilbenzen sülfonikasit (DBSA) ya da naftalin sülfonik asit (NSA) gibi birçok dopant PPy zincirlerinin birbirleriyle etkileşimini azaltmıştır, çeşitli organik çözücülerde, çözülebilen PPy oluşmasını sağlamıştır (Han *et al.* 2001).

Çeşitli heterosiklik bileşikler arasında pirol sulu ortamda, 3-9 gibi geniş bir pH aralığında polimerleşen tek maddedir. Diğerlerine göre düşük potansiyellerde yükseltgenebilen PPy, yükseltgenmiş halinde yüksek çevresel kararlılık gösterir. Bu da başka bir malzeme üzerinde daha kolay birikmesini sağlar (Asan 2002).

PPy, yüksek iletkenliği, iyi çevresel kararlılığı ve sentezinin kolay olmasından dolayı ticari olarak özellikle umut vaat eden bir iletken polimerdir. Daha öncede sözü edildiği gibi PPy çözülmez ve erimez. Bu özellikleri PPy'un işlenmesini zorlaştırır.

PPy'un işlenebilirliğini geliştirmek için kullanılan yollardan biri, iletken tekstil kompozitlerinin hazırlanmasıdır. Bu tür kompozitlerde tekstilin üstün mekanik sağlamlıkları ve esneklikleri ile iletken polimerlerin elektriksel özelliklerini bir araya getirmektedir.

PPy'daki –NH gruplarının varlığı, kompozite katılan substrat ile aralarında fiziksel bağların oluşmasını sağlar. Bu bağlar, PPy ile hazırlanan kompozitin fiziksel özelliklerinin, iletken polimerden daha iyi olmasına olanak verir. Bir kompozit hazırlanırken ana amaçlar:

- i. Termal dayanımı olmalıdır, sıcaklıkla bozunmaya uğramamalıdır.
- ii. Parçacıkların hacimsel dağılımı mümkün olduğunca küçük olmalıdır. Bu şekilde matriks olarak kullanılan substratın mekanik özelliklerine zarar vermeden elde edilebilecek en yüksek iletkenlik değerlerinin elde edilmesi amaçlanır.
- iii. Tüm üretim sürecinin, mümkün olan en basit yöntemle en yüksek verimi elde edilebilecek şekilde olmalıdır. (Cossignol *et al.* 1998)

Son yıllarda PPy, tekrar doldurulabilir piller, elektrokromik “akıllı pencereler”, elektrotlar, tıbbi kontrollü salınım sistemleri ve biosensörler gibi birçok uygulama alanında en çok çalışılan iletken polimerlerden biri olmuştur.

Tüm iletken polimerler içinde, PPy ticari uygulamalarda en çok kullanılandır. PPy, biyosensörlerde, gaz sensorlerinde, tellerde, anti statik kaplamalarda, katı elektrolit kondansatörlerde elektrokromik pencerelerde ve vitrinlerde, ambalajlamada, polimer bataryalarda, elektronik cihazlarda ve fonksiyonel membranlarda potansiyel kullanıma sahiptir (Liu *et al.* 2004).

Telekomünikasyon malzemeleri ve elektronik malzemelerdeki artışla beraber, bu tür malzemelerin ömrünü ve verimini azalttığı için, elektromagnetik girişim (EMI) temel bir problem haline almıştır. EMI'nin etkisini azaltman EMI koruyucu malzemelerin geniş araştırma alanı vardır. EMI koruyucu malzeme olarak, yüksek iletkenlikleri ve dielektrik sabitlerinden dolayı genelde metaller kullanılır. Ancak metallerin ağırlıkları, işlenebilme zorlukları ve korozyon özellikleri gibi dezavantajları vardır. Metallerdeki bu dezavantajlardan kaçınmak için, elektriksel iletken polimerler EMI koruyucu olarak kullanılabilirler. (Kim *et al.* 2003)

Biyolojik ortamlarda iletken polimerlerle ilgili çok az çalışma vardır. Wong ve arkadaşları, endotel hücrelerin büyüklüğü ve şekli üzerinde iletken polimerlerin etkisini, polipirol filmler üzerine protein adsorbsiyonunu ve hücre yapışmasını incelemişlerdir. Endotel hücre kültürlerinin, yükseltgenmiş polipirol üzerinde normal bir şekilde dağılarak DNA sentezlenmiştir (Jakubiec *et al.* 1998).

Kim *et al.* (2003) elektromagnetik dalgalara karşı koruma amaçlı kullanılmak üzere değişik iletken polimerlerle PET lif kompozitlerini hazırlamışlardır. Çalışmalarının sonucunda PPy/PET kompozitinin % 10 verimle 1 Ω -cm gibi çok düşük bir hacimsel direnç gösterdiğini, buna karşılık PEDOT / PET kompozitlerinin %36 verime rağmen 3 Ω /cm civarında değerler gösterdiğini kaydetmişlerdir.

3.2 Polipirolün Sentez Yöntemleri

PPy, hem elektrokimyasal polimerizasyon hem de yükseltgen kullanılarak yükseltgen kimyasal polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenebilir (Sun Han and Young Lee 2001)

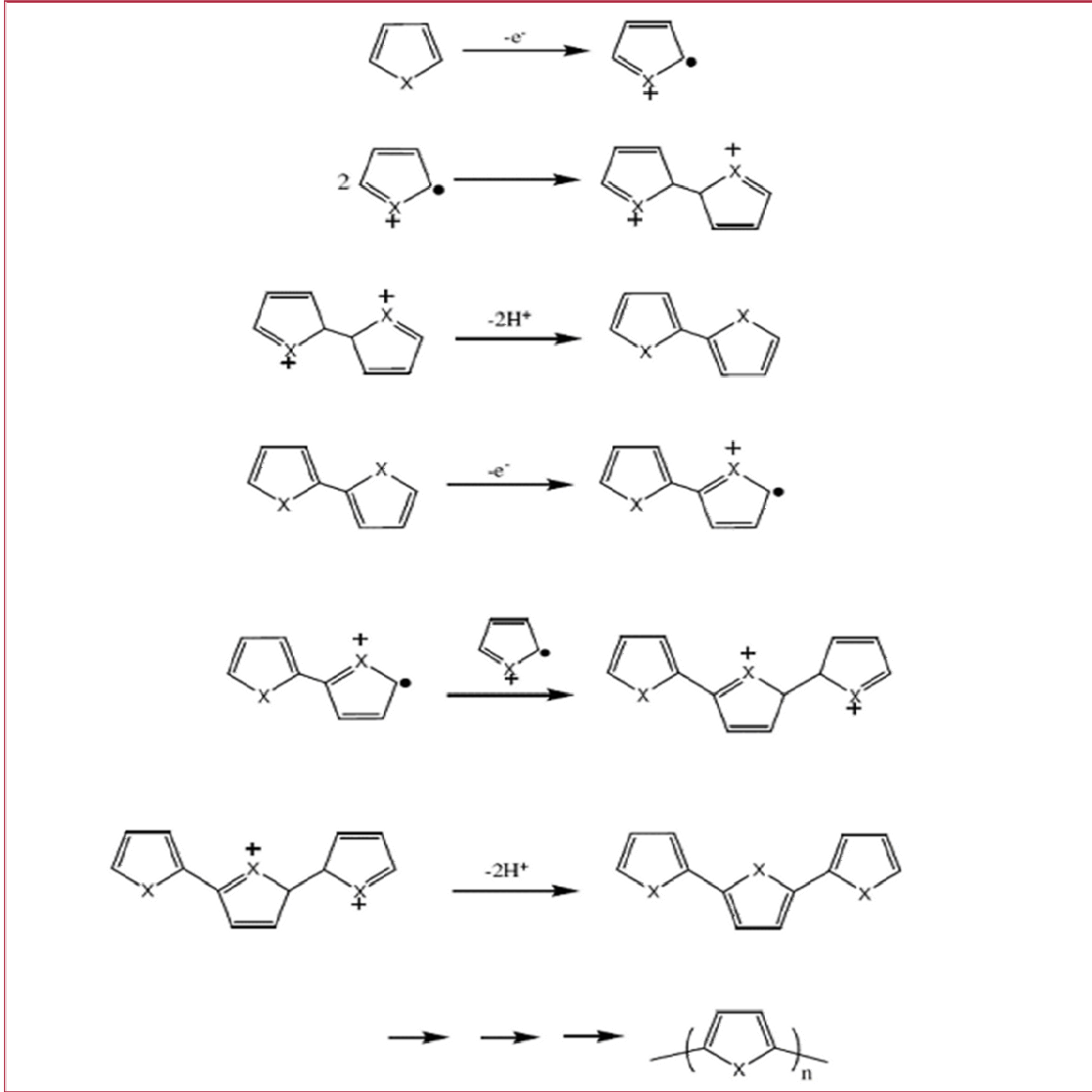
3.2.1 PPy'nin kimyasal yolla sentezi

Son zamanlarda, daha kolay ve daha etkin olan kimyasal yükseltgen polimerizasyonla iletken kompozitler elde edilmiştir. PPy kompozitinin hazırlanmasında, pirol monomeri polimer çözeltisi içerisinde FeCl_3 yükseltgeni ile kimyasal yükseltgen polimerizasyonla polimerleştirilmiştir (Lee *et al.* 2001).

PE/PPy, PP/PPy, polimetilmetakrilat (PMMA)/PPy iletken kompozitleri kimyasal polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Basınçla sıkıştırılan örneklerin elektriksel iletkenliğinin PPy'nin miktarına bağlı olduğu bulunmuş ve 1×10^{-11} S/cm'den 1 S/cm'e kadar değişen iletkenliğe sahip kompozitler hazırlanmıştır (Omastava *et al.* 1996).

Stejkala *et al.* (2003), PPy ve PAn'in sodyum bis(2-etilhekzil)sülfosuksinat, dedoksilbenzensülfonik asit ve bunun sodyum tuzu, sodyum dedoksil sülfat gibi anyonik yüzey aktif maddeler içeren sulu ortamda kimyasal yükseltgen polimerizasyonu

çalışmışlardır. Yüzey aktif maddelerin varlığı, PPY'un iletkenliğini ve kararlılığını arttırırken, PAn'in elektriksel kararlılığını azaltmıştır.



Şekil 3.1 PPy'un kimyasal polimerizasyonu

Wanga *et al.* (2001), tarafından PPy, $Fe_2(SO_4)_3$ içeren sulu çözeltide kimyasal polimerizasyon ile hazırlandı. Çalışmada sodyumdodesilbensülfonat (NADBS), sodyumalkilnaftalensülfonat (NaANS) ve sodyumalkilsülfonat (NaAS) gibi yüzey-aktif maddeler kullanılmıştır. Bunlar, iletkenliği yükselttiği gibi PPy'nin verimini de yükselttiği rapor edilmiştir.

İletken polipirolun Karim ve arkadaşları aynı ortamda gamma ışınları ile indüklenmiş kimyasal yükseltgenme polimerizasyonu metodunu kullanmışlardır. Bu yeni metod ile:

- i. özgül polimer morfolojisi elde edilmiş,
- ii. polimerizasyon sonucu yüksek verimelde edilmiş,
- iii. PPy-soy metaller veya PPy- inorganik nanopartiküller gibi kompozitlerin yapımında kullanılabilecek yeni bir metod sunulmuştur.

Bu yeni metodun basitliği ve nanometre boyutunda saf morfolojili PPy elde edilmesini sağlaması, ticari uygulamalarda da kullanışlı olacağı vurgulanmıştır.

PPy/karbon lif den, kimyasal yükseltgen polimerizasyon tekniğiyle, yüksek elektriksel yük kapasiteli kompozit filmler hazırlanabilmiştir. Bu kompozit filmlerin 120 mm kalınlıkta ve yüksek özgül kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir (Li *et al.* 1996).

Lee *et al.* (2001), tarafından yapılan çalışmada, PPy/polikarbonat (PC) ile PPy /sülfonlanmış polikarbonat (SPC) iletken kompozitleri kimyasal yükseltgen polimerizasyon kullanılarak kloroformda hazırlanmıştır. Piyol $FeCl_3$ kullanılarak polimerleştirilmiştir. Kompozitlerin her fazı arasındaki coulomb etkileşimlerini geliştirmek için PC sülfonik grupla etkileştirilmiştir. Elektriksel iletkenlik ve morfolojinin PPy nin miktarına bağlı olduğu gözlenmiştir. PPy'nün miktarındaki artışla kompozitin elektriksel iletkenliği 0,82 S/cm olarak gözlenmiştir.

Kaynak *et al.* (2003) kimyasal polimerizasyonun tekstil yüzeyinde iletken polimerlerin düzgün yapışkan bir film olarak kaplanmasını sağladığını belirtmiştir. Çalışmalarında kimyasal polimerizasyonun tekstilin dokunma özelliklerini değiştirmedğini gözlemlemişlerdir.

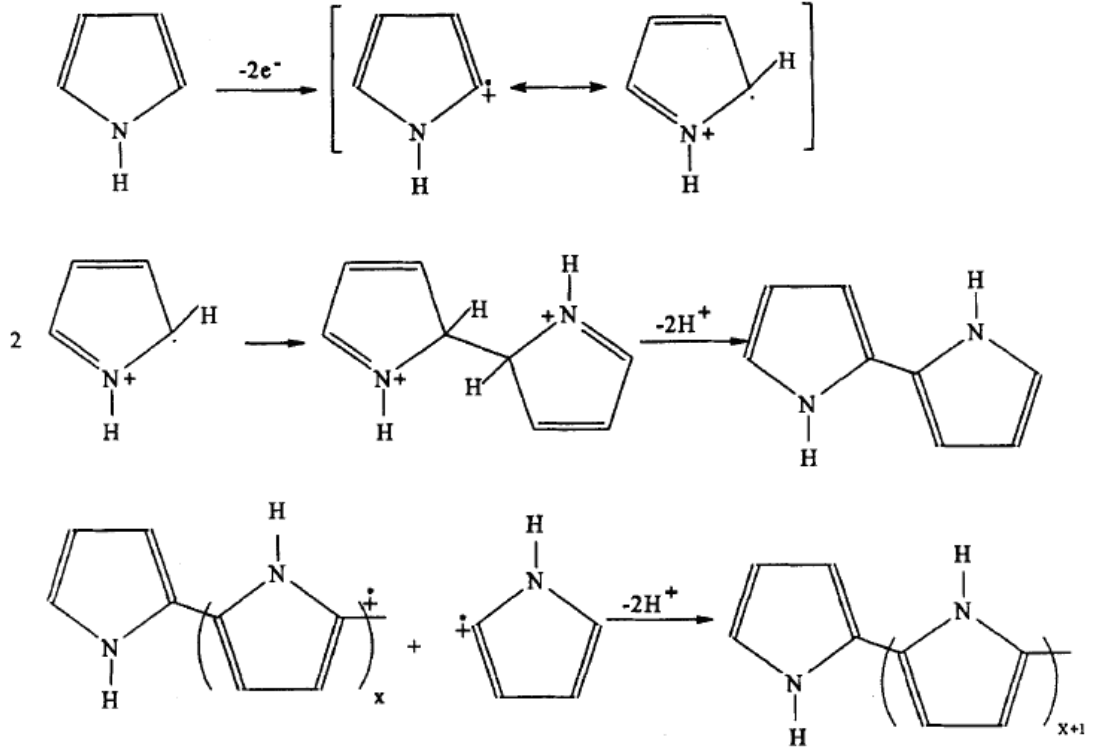
Piyolun kimyasal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan buhar fazı polimerizasyonu ile Cho *et al.* (1997) $FeCl_3$ 'ü yükseltgen olarak kullanarak aramid/PPy kompozit lifleri elde etmişlerdir. Elde ettikleri kompozitin iletkenliği 10^{-3} S/cm civarında olduğunu ve

kompozitin bu iletkenlik değerlerini 170 °C'ye kadar koruduğunu, aramidin sağlam mekanik özelliklerini polimerizasyon sonrasında da korumaya devam ettiğini, gözlemlemişlerdir.

Li *et al.* (1996) PPy-karbon lif kompozit filmlerini, kimyasal yükseltgen polimerizasyonla ve tabaka tabaka biriktirerek hazırlamıştır. Bu çalışmada geliştirilen kimyasal sentez yöntemi, kütleli üretim için uygun bir metottur. Karbon lif tabaka sayısı, miktarı ve polimer düzenlenme döngülerinin ayarlanması ile, istenen oranlarda ve istenen kalınlıkta kompozit hazırlanması mümkündür. Elde edilen kompozit filmlerinin mukavemeti yüksektir ve istenen biçimlerde elde edilebilir.

Cassagnol *et al.* (1998), kompozit hazırlanması sırasında, dağılmış (dispersion) yöntemi önermişlerdir. Bu yöntemle, yüksek verimle ve hacimsel dağılım aralığı dar iletken polimerler elde edilmiştir. Polimer substrat yüzeyinde PPy'un bu şekilde homojen dağılımı, hem iletkenliğin hem de fiziksel özelliklerin daha iyi olmasını sağlamıştır.

3.2.2 Polipirolün elektrokimyasal yolla sentezi



Şekil 3.2 Polipirolün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması

Elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen iletken polimerler, daha yüksek iletkenlik değerleri ve daha iyi çevresel kararlılık gösterirler (Liu *et al.* 2004).

Kim *et al.* (2001), makalelerinde elektrokimyasal polimerizasyon ile kompozitin iletkenliğinin daha fazla arttığını bulmuştur. İletkenliğin yükselmesi için, elektrokimyasal polimerizasyonla elde edilen yüksek iletkenlikle PPy içeren katmanların daha sıkı ve daha düzenli olması gerekir.

Anilin ve pirol gibi elektroaktif monomerlerin, yalıtkan liflerin bulunduğu ortamda elektrokimyasal polimerizasyonu ile, elektriksel iletken kompozitlerin sentezlenebileceğini Bhadani *et al* (1997) belirtmiştir. Kolay kontrol edilemeyen iletken polimerlerden iletken lifler hazırlamak için oldukça basit bir metottur.

Grunden *et al.* (1995) elektrokimyasal yöntemle grafit lifleri PPy ile kaplamışlardır. Grafit lifler üzerinde pirolun polimerizasyonunun, başlangıç konsantrasyonuna, uygulanan gerilime ve elektrolit konsantrasyonuna bağlı olduğunu bulmuşlardır. Pirolun yükseltgenme potansiyeline en yakın gerilimde yerde polipirol oluşumu en fazladır.

Kendiliğinden doplanan PPy, ilk olarak Reynolds *et al* ve Havinga *et al.* tarafından sentezlenmiştir (1987). Reynolds *et al* platin elektrot üzerinde poli(pirol-co-(3-(pirol-1-yl)propansülfonat) N-süstitüe pirol kopolimeri çalışılmıştır. Havinga ise, anilin içinde, destek elektrolit eklemeyen, 3-alkilsülfonat (propil, bütül ve hekzil) süstitüe polipiroleri sentezlemiştir. Monomerin kendisi, destek elektrolit işlevini görmüştür.

Suda çözünebilen yeni bir tür PPy, polimerlerin kendiliğinden doplanması (self doped) ile hazırlanmıştır. Sülfonat PPy, susuz ortamda elektrokimyasal yolla en çok sentezlenen PPy türevidir. Ancak kimyasal sentez veya susuz ortamda elektrokimyasal sentez, muhtemel aşırı yükseltgenme probleminden kaçınmak için çok fazla kullanılmaz. (Freund and Deore 2007)

Pirolun elektrokimyasal polimerizasyonu, bir elektronun serbest bırakılmasıyla, monomerin yükseltgenmesini içerir. Pirolun yükseltgenmesiyle iki radikal katyon birleşerek dimer oluşturur. Radikal katyonun dimerizasyonu, pirol halkasının 2,5 pozisyonundan 2 hidrojen iyonunun ayrılmasıyla olur. Dimer, monomerden daha düşük yarı-dalga potansiyeline sahiptir. Bu yüzden, dimerin ileri oksidasyonu tercih edilir. PPy'nin ileri oksidasyonu pirol halkasında kısmi pozitif yük oluşur. Bunun sonucunda, polimer, nötral yükleri korumak için anyonik yüklerle birleşir (Wood and Iroh 1996).

Iroh and Levine (2002), PPy/PI kompozitini PI matrisi üzerinde pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Sonuçta, yüksek düzeyde homojen, daha iyi işlenebilirlik özelliğine sahip, yüksek kararlılık ve daha iyi mekaniksel özellikli kompozitler üretilmiştir.

İletken ve esnek karbon lif, polidimetilsiloksan (PDMS)/PPy kompoziti elektrokimyasal olarak sentezlenerek sağlamlaştırıldı. Elektrokimyasal sentez +1,1 V'da p-

toluensülfonik asit destek elektrolit olarak kullanılarak ve su çözücü olarak kullanılarak yapıldı. Kompozitin iletkenliğinin 2,2-4 S/cm aralığında olduğu gözlemlendi (Çakmak *et al.* 2004).

3.3 Polipirrolün İletkenlik Mekanizması

Kloroformda, PPy/poli(2,6-dimetil-1,4-fenil oksit) (PPy/PPO) ya da PPy/sülfonat-poli(2,6-dimetil-1,4-fenil oksit) (PPy/SPPO) kompozitleri FeCl₃ ile kimyasal yükseltgen polimerizasyonla elde edilmiştir. PPy/SPPO kompozitinin iletkenliği, PPy/PPO kompozitinin iletkenliğiyle karşılaştırıldığında daha fazla olduğu görülmüştür. İletkenliğin yükselmesi her faz arasındaki karışılabilirlik etkileri ile ilişkilendirilmiştir. PPy/SPPO kompozitinin iletkenliği %25 PPy içeriğiyle 2,14 S/cm'e yükselmiştir (Lee *et al.* 2004).

3.4 Polipirrolün İletkenliğine Etki Eden Faktörler

PPy'nin kimyasal polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmesi üzerine yapılan çalışmalardan PPy'nin iletkenliğini etkileyen faktörlerin sıcaklık, nem, pH, dopant türü ve derişimi, monomer derişimi olduğu belirlenmiştir.

Tepkimeye giren maddelerin derişimleri, tepkimenin süresi ve dopantın türü gibi faktörlerin yüzey direnci üzerinde oldukça fazla etkisi olduğu bulunmuştur (Hakansson *et al.* 2004)

3.4.1 Sıcaklık

Metallerde ve metalik iletkenlik gösteren maddelerde sıcaklık artışı ile iletkenlik azalırken, yarı iletkenlerde keskin bir artış gözlemlenmiştir (Matveeva *et al.* 1994).

Zeolit/PPy iletken kompozitinde sıcaklık artışı ile iletkenliğin arttığı görülmüştür. 75 K'de kompozitin iletkenliği 10⁻⁶ S/cm dolaylarında iken, 300 K'de 10⁻⁵ S/cm dolaylarında olduğu belirlenmiştir (Papathanassiou *et al.* 2005).

PPy/ (sülfonatlı-poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenoksit) SPPO kompozitinin iletkenliğinde oda sıcaklığından 120°C'e kadar neredeyse hiçbir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Bunun anlamı, artan elektron sayısı, SPPO matrisinin termal titreşiminden dolayı azalan elektron mobilitesinin eşit olduğudur. 120°C-160°C arasında iletkenlikte hafifçe düşüş görülür. Bunun nedeni ise, direncin artmasıyla SPPO matrisinin termal titreşiminden dolayı PPy tanecikleri arasındaki alan genişler. Termal titreşim elektronları dağıtır ve elektron sayısı nedeniyle iletkenlik düşer (Lee *et al.* 2003).

PPy'un -196°C ile oda sıcaklığı arasında iletkenlik değişimi incelendiğinde, sıcaklığın yükselmesiyle kompozitin elektriksel iletkenliği de yükselmiştir. Bu, değişken *hopping* terimi ile açıklanabilir. -196°C ile 160°C arasındaki elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı, *değişken alan hopping modeli* ve *matrisin termal titreşimi* ile açıklanır (Lee *et al.* 2001).

%6.3 PPy içeren PP/PPy kompoziti yaklaşık 182 K'e kadar artan sıcaklıkla iletkenlikte az bir yükselme gösterirken, 182 K'de 1×10^{-4} S/cm'nin altında olan iletkenlik, 350 K'de 5×10^{-4} S/cm'e yükselmiştir (Omastava *et al.* 1996).

Kim *et al.* (2002) PPy'un Nylon-6 lifleriyle hem elektrokimyasal hem de kimyasal polimerizasyon yöntemlerini kullanarak kompozitlerini hazırlayıp karşılaştırmıştır. Çalışmalarının sonucunda elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyon ile hazırlanan kompozitlerin iletkenliklerinin 180 °C'de 600 dk sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

Kaynak *et al.* (2003), PPy'un sentezi sırasında belirlenen polimerizasyon sıcaklığının, ürün olarak elde edilecek PPyun kullanım alanını belirlediğini belirtmiştir. Elektromagnetik dalgalara karşı koruma (EMI) ve mikrodalga absorpsiyonu gibi alanlarda kullanım oldukça fazladır ve oda sıcaklığında polimerizasyon yeterlidir. Ancak değişken iletkenliklerde ve yüksek direnç istendiğinde düşük sıcaklıkta polimerizasyon tercih edilmelidir.

Hakansson *et al.* (2004) yaptıkları çalışmada, oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda elde ettikleri kompozit örneklerinin daha kalın polimer kaplaması oluşmasına olanak verdiğini gözlemlemişlerdir. Düşük sıcaklıklarda hazırladıkları kompozitlerin üzerinde

kaplanan polimer miktarın daha fazla olduğunu ve daha yüksek iletkenlik değerleri elde ettiklerini yayınlamışlardır.

3.4.2 Nem

Han *et al* (2001), tarafından yapılan çalışmalara göre, nem elektriksel iletkenliğe katkıda bulunabilir. DBSA (Dedasilbenzensülfonik asit) dop edilmiş PPy'nin iletkenliğinin kuru havadaki nem oranı 0,09 kg olduğunda % 6, ve poli(NİPAAm-ko-AMPS) (N- izopropil akrilamit-ko-Akrilomodifiyepolistiren) polimeri kullanıldığında ise %33 oranında yükselmiştir. Kompozitteki NİPAAm içeriği arttıkça daha çok nem absorbladığı görülmüştür. NİPAAm içeriği %1.8 mol den %26,7 e yükseldiğinde, elektriksel iletkenlik 50 kat artmıştır. Buna göre, NİPAAm daha fazla nem absorplar. Bu yüzden, kompozitin elektriksel iletkenliği yükselmiştir.

Omastova *et al.* (1996), yaptıkları çalışmalara göre, yüksek PPy konsantrasyonu, örnek yüzeyinin higroskopik özelliklerini yükselttiğini, bunun sonucunda ek bir yüzeysel iletkenlik katkısının sağlandığını rapor etmişlerdir.

3.4.3 pH etkisi

Kaynak ve arkadaşlarına göre (2003), sulu çözeltide PPy'nin elektrokimyasal sentezi sırasında en üst yüzey kalitesine pH 11'de ulaşılmıştır.

PPy sulu ya da susuz çözeltide sentezlenebilir. PPy'nin morfolojisi ve fiziksel özellikleri, elektrolit pH'ına, uygulanan potansiyele ve destek elektrolite bağlıdır (Hernandez *et al.* 1998).

pH'ın 11 eşit olması ya da yüksek olması durumunda PPy molekülünde deprotonasyonun olduğu ve bununda elektronik yapıda hafif bir değişikliğe yol açtığı, ayrıca, polimerden dopantın uzaklaştırmasıyla iletkenlikte düşüş olduğunu rapor edilmiştir (Hernandez *et al.* 1998).

Karbon liflerde pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu çalışmasında çözeltinin pH'ı ile PPy'nin miktarının değişimi, elektropolimerizasyon boyunca yüklerin geçişi incelenmiş ve çözeltinin pH'ının düşmesiyle PPy içeriğinin arttığı gözlenmiştir (Wood and Iroh 1996).

3.4.4 Dopant türü, dopant ve yükseltgen derişiminin etkisi

Han *et al.* (2001), kompozitin elektriksel iletkenliğinin *doping* düzeyine bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Belirli dereceye kadar *doping* düzeyinin yükselmesiyle, kompozitin elektriksel iletkenliğinin de yükseldiğini belirlemişlerdir.

Ni içeren PPy kompozitinin iletkenliğinin dopant derişimiyle değişimi incelenmiştir. Dopant olarak p-TSA kullanılmıştır. Aynı koşullarda, dopant miktarı azaldıkça iletkenliğin arttığı görülmüştür. 0,2 M p-TSA dopingi uygulandığında iletkenliğin 0,21 S/cm iken 0,1 M p-TSA ile dopinginde iletkenliğin 1,47 S/cm'e ulaştığı görülmüştür (Yavuz *et al.* 2005).

Ferrero *et al.* (2006), PPy kaplı iletken poliester, poliamid, polipiropilen ve akrilik liflerini yükseltgen olarak amonyumpersülfat kullanarak değişik dopantlarla hazırlamışlardır. Çalışmalarının sonucunda, polimerizasyon verimin artmasında ve yüzey direncinde en iyi sonuçları naftalen-2,6-disülfonik asit disodyum tuzu göstermiştir.

PPy'nin iletkenliğine dopant anyonlarının etkisi, dopant anyonunun nükleofilik karakterine bağlı olduğu belirtilmiştir. Genelde, elektropolimerizasyonda zayıf nükleofilik anyon kullanıldığında, yüksek iletkenlikte polimer filmin oluştuğu kabul edilir. Bu hipotez, anyonların PPy'nin iletkenliğine etkisini açıklar. Fakat, Cl⁻ un nükleofilik karakteri ClO₄⁻ den yüksek olmasına rağmen PPy(Cl⁻) nin iletkenliği PPy(ClO₄⁻) nin iletkenliğinden daha yüksektir (Cong *et al.* 2004).

İletken kumaşların iletkenlikleri ve termal dayanıklılıkları büyük ölçüde substrat olarak kullanılan kumaşa ve iletken polimerin dopantına bağlıdır. Bu yüzden bunların seçimi oldukça önemlidir. Son zamanlarda yapılan bir çalışmaya göre, polyanilin HCl ve

sülfonik asit ile doplanmasıyla en yüksek iletkenlik ve termal dayanıklılık değerleri elde edilmiştir. Ayrıca birçok araştırmacı dopant karışımlarının yüksek iletkenlik ve işlenebilirlik sağladığını rapor etmişlerdir (Kim *et al.* 2002)

Çeşitli dopantların PPy ile yapılan deneyler sonucunda iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Cl^- (155 S/cm) > ClO_4^- (134 S/cm) > PF_6^- (81 S/cm) > NO_3^- (60 S/cm) > SO_4^{2-} (38 S/cm) olarak ölçülmüştür (Cong *et al.* 2004).

PPy'un dopant anyonu Cl^- nin konsantrasyonu 3 mol/L iken iletkenliğin 250 S/cm, 4 mol/L iken iletkenliğin 200 S/cm olduğu gözlenmiştir. Bu değerden sonra iletkenlikte bir değişiklik olmamıştır (Cong *et al.* 2004).

Richardson *et al.* (2006), PPy-selüloz esaslı kompozitlerin elektronik özelliklerini incelemiştir. PPy içeren kompozitte, yükseltgen olarak FeCl_3 kullanıldığında, doping yapılırsa iletkenlik değeri 4,3 mS/cm, doping yapılmazsa 3,5 mS/cm olarak ölçülür. Bu değer amonyum persülfat yükseltgen olarak kullanıldığında dopingli 3,5 mS/cm ve dopingsiz <0,01mS/cm olarak ölçülür. Buna göre, doping uygulanmasıyla birlikte iletkenlik artmış ve örneklerin iletkenliğinin doping düzeyine bağlı olduğu belirlenmiştir.

PPy ve PPy/poli(parafenilen) (PPP) kompozitinin iletkenlik özellikleri karşılaştırılmıştır. PPy filminin iletkenlik özellikleriyle I_2 ile dop edilmiş PPP/PPy kompozit filminin iletkenlik özelliklerinin birbirinden farklı olduğu görülmüştür (Golovtsov *et al.* 2007).

PPy ile kaplı liflerde para tolüen-2 sülfonik asit dopant olarak kullanıldığında, dopant konsantrasyonu ve polimerizasyon süresi arttıkça direnç değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu liflerin yüzey direncinin 180–1300 Ω/square değerleri arasında olduğu belirlenmiştir. Dopant konsantrasyonu 0,015 mol/L'den 0,0165 mol/L'e yükselince, kısa süre içinde dirençte büyük bir düşüş görülmüştür (Hakansson *et al.* 2006).

PPy/PCPS kompozitinin hazırlanmasında FeCl_3 yükseltgen olarak kullanılmıştır. FeCl_3 konsantrasyonu 0,06 M ile 1 M arasında değiştirilmiştir. FeCl_3 konsantrasyonu arttıkça

iletkenlik değerlerinin de arttığı görülmüştür. İletkenlik değerlerinin en düşük 10^{-9} S/cm ve en yüksek 10^{-2} S/cm olduğu belirlenmiştir (Kurosawa *et al.* 2006).

PPy/Polipropilen kompozitinin hazırlanmasında yükseltgen olarak kullanılan FeCl_3 konsantrasyonunun yükselmesiyle iletkenlik yükselmiştir. FeCl_3  z ltisinin konsantrasyonu 0,05 M'dan büyük olduğunda kompozitin iletkenliği 10^{-1} S/cm'nin üstüne çıkmıştır. FeCl_3 konsantrasyonu 0,5 M'dan büyük olduğunda ise kompozitin iletkenliği 2 S/cm e kadar artmış ve daha yüksek derişimlerde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir (Yang *et al.* 1996).

Aramid/PPy kompozitinin iletkenliğine FeCl_3 konsantrasyonunun etkileri 0°C ve 20°C ' de yapılan deneylerle belirlendi. Sonuç olarak her iki sıcaklıkta da, kompozitteki FeCl_3 konsantrasyonunun yükselmesiyle kompozitin iletkenliğinde yükselme görülmüştür. Fakat, FeCl_3 konsantrasyonu %15 e ulaştıktan sonra, iletkenlik daha fazla yükselmemiştir. Kompozitin iletkenliğinde görülen yükselme 0°C 'de, 20°C 'e göre daha fazladır (Cho and Yung 1997).

Omastova *et al.* (2004), pirolun sulu  z ltisinde kimyasal yükseltgenme polimerizasyonu çalışmışlar, anyonik yüzey aktif madde olarak sodyum bis(2-etilhekzil), katkı maddesi olarak s lfoksinat (AOT) kullanmışlardır.  alışmalarının sonunda yüzey aktif maddenin PPy ile doplama anyonu gibi davranarak bileşik verdiğini ve daha küçük PPy  bekleri oluşmasını sağladığını bulmuşlardır. Dahası, AOT'nin eklenmesiyle ürünün iletkenliği belirgin şekilde artmıştır. Termal döngülerde AOT'nin daha kararlı termal dayanım sağladığı bulunmuştur.

İletken polimerlerin oluşmasına öncelik eden yükseltgenme ve yalıtkan (nötral) polimerin oluşumuna öncelik eden indirgenme olaylarının sırasıyla, polimer zincirlerine doplama anyonlarının girişi ve çıkışı şeklinde olduğu rapor edilmiştir. Bu sebepten doplama anyonları hareketlidir. Yani PPy, yerinden çıkabilen iyonize gruplar ve anyonlar barındırır. Elektriksel alan etkisinde bu anyonlar hareket edebilir. Kurutma sonucu polimer zincirleri boyunca su molekülleri azalır, dolayısıyla iyonize moleküller de azalır. Böylece taşınan yük azalır ve sonuçta iletkenlikte azalma olur. PPy'un iletkenliğinin elektronik kaynaklı olduğu düşünülmesine rağmen bu fenomen gösterir

ki, iyonik iletkenliğin elektronik iletkenlik üzerinde çok büyük etkisi vardır. Sonuç olarak PPy bir “karışık yarı iletken” (Cassignol *et al.* 1998).

3.4.5 Pirol derişiminin ve PPy miktarının etkisi

Kaynak *et al.* (2003) çalışmalarında, bileşenlerin molar konsantrasyonlarının, polimerizasyon sıcaklığı ve zamanının, yüzeyde biriken polimerin miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerinde oldukça belirgin etkileri olduğunu bulmuşlardır. Buna rağmen, bileşenlerin konsantrasyonlarındaki değişimlerin yüzey morfolojisinde belirgin bir değişikliğe yol açmadığını gözlemlemişlerdir.

Karbit/PPy (SiC/PPy) iletken kompozitinin hazırlanmasında silikon karbit inorganik substrat olarak, FeCl₃ yükseltgen olarak kullanılmıştır. SiC/PPy kompozitinin iletkenliğinin yüzeydeki PPy içeriğine bağlı olduğu belirtilmiştir. Kompozitin %35’i PPy ise iletkenliğin 2 S/cm civarında olduğu görülmüştür. Bu değerin, aynı koşullarda, aynı yükseltgen kullanılarak hazırlanan saf PPy’nin iletkenliği ile aynı aralıkta olduğu gözlenmiştir (Omastova *et al.* 2005).

PPy/etilen-vinilalkol kopolimerinin iletken polimer kompozit filmi kimyasal yükseltgen polimerizasyonla sentezlendiğinde kompozitin iletkenliğinin, içerdiği PPy miktarına bağlı olarak 10⁻² S/cm’den 1 S/cm’e kadar değiştiği görülmüştür (Migahed *et al.* 2004).

Çakmak *et al.* (2005), yaptığı çalışmalarda, PAn/PPy, poli(dimetilsiloksan) (PDMS)/PAn/PPy, PPy/PAn, PDMS/PPy/PAn iletken kompozit filmleri farklı bileşimlerde sentezlemiş ve özellikleri karşılaştırmışlardır. Hem PPy hem PAn içeren filmlerde iletkenliğe başlıca katkının PPy bileşeninden geldiği belirlenmiştir. PDMS/PPy/PAn kompozit filmlerinin PDMS/PAn/PPy kompozit filmlerinden daha iletken olduğu görülmüştür. % PDMS miktarı yükseldikçe iletkenlikte hafifçe düşüş görülmüştür. PPy/PAn kompoziti iki tane iletken bileşen içermesine rağmen, iletkenlik PPy oranı arttıkça daha çok artar. Bunun nedeni saf PPy’nin iletkenliği (1,90 S/cm) saf PAn’ın iletkenliğinden (0,25 S/cm) daha yüksektir. İletkenliği yükseltmek için PPy oranı sabit tutulurken PDMS, PAn ile yer değiştirmelidir.

Yang *et al.* (1996), yaptığı çalışmada iletkenliğin ulaştığı maksimum değer ise 6,8 S/cm dir. Pirol konsantrasyonunun artışıyla birlikte iletkenlik değerinin düştüğü görülmüştür.

Omastova *et al.* (1996), örneklerin elektriksel iletkenliği PPy'nin konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirlemişlerdir. İletkenlik 4×10^{-10} dan 5×10^{-3} değerine ulaşır. Bu değer, aynı PPy konsantrasyonunda PPy ve PP'nin mekaniksel karışımı ile hazırlanan karışımın iletkenliğinden belli bir miktar daha büyüktür. PP/PPy kompoziti, kompozitteki PPy içeriğinin iletkenliğe etkisi ölçmek için, aynı reaksiyon koşulları altında, monomer konsantrasyonu %1 ile %10 arasında değiştirilmiş ve PPy miktarında çok az artış ile iletkenlikte önemli ölçüde yükselme görülmüştür. Saf PP'nin iletkenliği yaklaşık 10^{-16} S/cm olarak hesaplanmıştır. PP/PPy kompozitinde, PPy miktarının %1'den %8,9'a çıkmasıyla iletkenlikte çok büyük bir artış gözlenmiştir. Kompozitin iletkenliği 10^{-10} S/cm den 10^{-2} S/cm'e çıkmıştır.

PPy/Poliimit filmlerinin iletkenliğinin PPy miktarına bağlı olduğunu ve kompozitteki PPy miktarının artması ile iletkenlikte artış görülmüştür. %40 PPy içeren kompozit 2 S/cm iletkenlik gösterirken %90 PPy içeriğinde iletkenlik 6 S/cm'e çıkmıştır (Selampinar *et al.* 1997).

Omastova *et al.* (1997), kompozitte PPy miktarı arttıkça kompozitin iletkenliğinin de arttığını gözlemişlerdir. Saf PMMA'nın iletkenliği yaklaşık 10^{-13} S/cm dir. PMMA partiküllerinden hazırlanan ve %1,12 PPy içeren PPy/PMMA kompozitinin iletkenliği $8,8 \times 10^{-9}$ S/cm olarak ölçülmüştür. Kompozitteki PPy miktarı %1,12'den %9,9'a yükseldiğinde iletkenlik 10^{-1} S/cm'e artarak çok fazla artış göstermiştir.

3.4.6 Polimerizasyon süresinin etkisi

Kaynak *et al.* (2003), reaksiyon zamanındaki artışın iletkenliği azaltması; kopolimerizasyon sürecinde polimer halkalarına ikincil ürünlerin eklenmesiyle açıklamışlardır. Bu kopolimerizasyon ürünleri, baskın konjugasyonun yer değiştirmesine ve zincirler arası *hopping* atlamasının azalmasına sebep olduğu yorumunu yapmışlar, ayrıca polimerizasyon sıcaklığının da iletkenliğe ve mekanik özelliklere etkisi olduğunu belirtmişlerdir.

Oh *et al.* (1999), çalışmalarının sonucunda polimerizasyon zamanına karşı iletkenlik değerlerinin, belli noktada maksimuma ulaştığını ve daha sonra azaldığını gözlemlemişlerdir. Bunun sebebi lifin yükseltgen çözeltisinde polimerizasyonun tamamlanmasından uzun zaman kalmasından dolayı, anilinin (veya pirolun) de-doplanması ve kimyasal yükseltgen bozunması olarak yorumlamışlardır.

PPy/toluen sülfonik asit ve poli[bis(fenoksifosfazen)] ile hazırlanan kompozitlerinin morfolojisi ve iletkenliğine polimerizasyon süresinin etkisi incelenmiştir. Kompozitlerin iletkenliği, polimerizasyon süresinin artmasıyla artmaya başlamıştır. 15 dakika sonunda iletkenlik maksimuma ulaşmıştır. 15. dakikadan sonra ise iletkenlikte hızlı bir düşüş görülmüştür. Kompozitlerin başlangıçtaki iletkenliği polimerizasyon süresi ilerledikçe düşmüştür. Kompozitin başlangıçtaki iletkenliği, PPy'nin iletkenliğinden 26 kat daha fazladır (de la Plaza and Izquierdo 2005).

Yang *et al.* (1996), tarafından yapılan çalışmada, 20. dakikadan 60. dakikaya kadar kompozitin içerdiği PPy kütlesi %30'dan %80'e yükselmiştir. İletkenlik ise pirolün kimyasal yükseltgenmesi ile elde edilen saf PPy taneciklerinin iletkenliği olan 4,5 S/cm ile aynıdır. 60. dakikadan sonra iletkenlikte düşme görülür. 120. dakikada iletkenlik değeri yaklaşık 2 S/cm'dir. Bu dakikadan sonra ise iletkenlikte çok az düşüş gözlenmiştir.

Substrat üzerinde tutunan ve çözeltide yığın polimeri olara biriken polimerlerin derişimleri arasındaki fark, tepkimenin devamı için itici kuvvettir. Bundan dolayı başlangıç basamaklarında tepkime daha hızlı ilerler ve kimyasallar kısa sürede tükenir. (Child and Kuhn 1997).

3.5 İletken Lif ve Dokumaların Hazırlanması

Liflerin kaplanması konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Cvetkovska *et al.* (1996) buhar fazı polimerizasyonu ile yükseltgen çözeltisi ve monomeri içinde bulunduran çözeltinin buharı ile PAN lifin muamele etmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan lifli materyal poliakrilonitril veya kimyasal olarak modifiye edilerek iyon-değiştirici özellikler katılmış poliakrilonitril, yükseltgen olarak kullanılan FeCl₃'ün sulu çözeltisi

sayesinde yüklenir ve daha sonra pirol buharı ile vakum altında veya pirolun toluen içindeki çözeltisi ile muamele edilir. Sonuçta ürün olarak PPy- kaplı kompozit materyal elde edilir.

Bunun dışında pamuk lifler de kullanılmıştır. Tan and Ge (1996) FeCl_3 ile muamele ettikleri pamuk lifleri pirol buharına tabii tutmuşlar ve PPy kaplı lif elde etmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda elde ettikleri kompozit materyalin yüzey direncinin, FeCl_3 derişimi ve polimerizasyon sıcaklığı ile değiştiğini rapor etmişlerdir.

İletken aramid/PPy kompozit lifleri pirolun buhar fazı polimerizasyonu ile çalışılmış, yükseltgen olarak FeCl_3 kullanılmıştır. Elde edilen kompozitlerin 170°C 'lere kadar oldukça iyi termal kararlılıkları olduğu rapor edilmiştir (Cho and Jung 1997).

Elektriksel iletken PPy/ poli(p-fenilen tetraftalamid) kompozit lifleri, FeCl_3 yükseltgeni ile sürekli buhar fazı polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Tekstil substratın PPy çözeltisi içine batırılarak hazırlan kompozitlerde, oksijen varlığında iletkenliğin üssel olarak azaldığı rapor edilmiştir (Xu *et al.* 1995).

İletken kompozit lif veya dokuma 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.* (1996), tarafından yayınlanmıştır.

Bir başka çalışmada akrilik kumaş örülmemiş kumaş, naylon 6 kumaş gibi iletken olmayan matriks yanında pirolün kimyasal yükseltgen polimerizasyonu ile iletken kompozit kumaş hazırlanmıştır (Kim *et al.* 2002).

Bilinen elektrokimyasal polimerizasyon yöntemini kullanarak iletken filmler oluşturmak için iletken kumaşlar hazırlanmasına yönelik çalışmalar bulunmaktadır. İletken PPy-naylon 6 kompozit kumaşlarını hazırlarken elektrokimyasal yöntemleri kullanmışlardır (Örneğin; Kim *et al.* 2002).

Lee *et al.* (1998), pirolun PAN matriks filmin içinde sonradan polimerizasyonu ile iletken polimer kompozit elde etmişlerdir. İki faz arasındaki elektrostatik etkileşimleri arttırmak için az bir miktar sulfonat (SO_3) veya karboksilat (COO_2) PAN yapısına eklenmiştir. Elde edilen kompozitin elektriksel ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, sulfonat ile hazırlanan kompozitin, elektriksel iletkenlik, morfolojik özellikler ve çevresel kararlılık bakımından çok daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

Gregory *et al.* (1989), PAN ve naylon 6 elyaf üzerine PAN aşılamışlardır. Bu tip iletken polimer aşıllı tekstil elyafların biyoalgılayıcı sensor (Collins *et al.* 1996) sekonder batarya (Huyan *et al.* 1995) ve EMI koruması (Coman *et al.* 1986) olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

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

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'ye bağlı olmaktadır. PDMS bileşeninin kauçuğumsu özelliğinden dolayı PDMS/CF/PPy kompoziti esnek davranış sergilemektedir. Kompozitlerin iletkenliği 2,2-4 S/cm aralığında elde edilmiştir (Çakmak *et al.* 2003).

İletken polimerlerin zayıf olan mekanik özelliklerini geliştirmek için önerilen yollardan biri, bir dokuma veya lif substrat yüzeyine iletken polimerin kaplanmasıyla iletken kompozit dokuma ve liflerin hazırlanmasıdır. Bu konuda, aramid lif, karbon lif, poliakrilat lif veya moleküler ağırlığı ultra hafif olan polietilen lifler gibi yüksek modüle sahip olan liflerle iletken kompozit hazırlanmasına ilgi artmıştır (Kim *et al.* 2002).

İletken kompozit kumaşların hazırlanmasında birçok bilim insanı yükseltgen polimerizasyon ortamında *in situ* hazırlanmaya odaklanmıştır. Çünkü bu metot, substrata zarar vermediği gibi, oldukça iyi iletkenlik sağlamaktadır. Dahası, *in situ*

polimerizasyon, substrat kumaşın yüksek sağlamlığını koruyarak iletkenliğin kontrol edilebilmesinin kolaylığı ve göreceli olarak basitliği nedeniyle en kullanışlı metot olarak kabul edilmiştir. Kompozit kumaşların iletkenliği, polimerin kumaşın yüzeyinde veya yarıklarında birikmesine bağlıdır (Kim *et al* 2002).

Elektriksel iletken tekstillerin gerilim algılayıcı, spor giysileri, hareket yakalama aygıtları, elektro terapi tedavileri, rehabilitasyon ve bağlantı gereci gibi birçok alanda uygulama potansiyelleri vardır. Bu tür uygulama kategorileri için yüksek hassasiyet, reaksiyonun dış etkilere az etkilenip gecikmesi (hysteresis), hızlı cevap tepkisi ve geniş çalışma aralığı en önemli özelliklerdir (Xue *et al.* 2007).

Xue *et al.* (2007) kimyasal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan düşük sıcaklık altında buhar biriktirme ile PPy kaplı lifler hazırlamışlar ve bunların germe algılama davranışlarını araştırmışlardır. Çalışmalarının sonucunda, germe algılamasının özellikle PPy/Poliüretan kompozitlerde oldukça hassas olduğunu gözlemlemiştir.

Bu alanda yapılan birçok çalışmada substrat olarak kullanılan filmler ve lifler direkt olarak, herhangi bir kimyasal veya termal ön uygulama yapılmadan, iletken polimerler polimerizasyon ortamına eklenmiştir. Bazı çalışmalarda, özellikle PET lifler üzerinde ön uygulamalar yapılmış olsa da, bunun polimerin morfolojisi üzerinde herhangi bir etkisine rastlanmamıştır (Simal *et al.*2000).

Baseri *et al.* (2006), bakır sülfid kaplı iletken poli(akrilonitril) (PAN) lifler hazırlamışlardır. Polisülfon film gibi diğer film ve liflere iletken polimerlerin daha iyi yapışması için bazı ön işlemlere gerek duyulmasına rağmen, PAN liflere herhangi bir ön işlem uygulanmadan yüksek iletkenlik değerlerine sahip iletken lifler elde edildiği kaydedilmiştir.

İletken lif hazırlamanın bir yolu, doğal iletken polimerlerle veya nano parçacıklarla kaplamadır. Kaplama yöntemiyle nano parçacıklar lifin etrafında olacak şekilde kaplanır, böylece sağlamlık ve iletkenlik özellikleri katar. Nano parçacıklar, yapışkan özelliklerinden dolayı lifin yüzeyinde kaplanır ancak lifin yapısının bir parçası olamaz.

Liflerin yüzeyini kaplamadaki bu dezavantaj, fazladan her yıkamada iletkenliğin kalıcılığını ve birbirine yapışma özelliklerini azaltır (Jin *et al.* 2006).

4. MATERİYAL VE METOD

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Pirol (Merck) vakum destilasyonu ile destillendikten sonra kullanıldı.

Poliakrilonitril (PAN) lif (denye: 580) AKSA Anonim Şirketi tarafından üretilmiştir. Lifler su ile yıkandıktan sonra kullanıldı.

Hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H₂SO₄), perklorik asit (HClO₄), asetik asit (CH₃COOH), nitrik asit (HNO₃), fosforik asit (H₃PO₄) ve formik asit (H₂CO₂) gibi protonik asitler Merck firmasından temin edildi. Daha ileri bir saflaştırma yapılmaksızın kullanıldı.

Polimerizasyonda yükseltgen olarak kullanılan potasyum persülfat (K₂S₂O₈) Merck firmasından temin edildi. Potasyum persülfat beyaz renkli, şeffaf, kokusuz bir tuzdur. Monomerlerin redoks polimerizasyonunda ya da birçok uygulamada güçlü yükseltgen madde olarak kullanılabilir. En önemli özelliği, higroskopik olmamasıdır ve iyi depolama kararlılığının olmasıdır. Bunların sonucunda, kullanımı kolay ve güvenlidir.

Yükseltgen türünün etkisinin incelendiği çalışmada kullanılan potasyum bikromat (K₂Cr₂O₇), demir (III) klorür (FeCl₃), potasyum permanganat (KMnO₄), krom trioksit (CrO₃), potasyum iyodat (KIO₃) ve vanadyum oksit (V₂O₅) maddeleri Merck firmasından temin edildiği gibi kullanıldı.

4.2 Kimyasal Polimerizasyon

İletken PPy/PAN kompozit lifler, PAN lif üzerinde potasyum persülfat ile pirolün sulu asidik çözeltisinde kimyasal polimerizasyonu ile hazırlandı. Polimerizasyon, 100 mL hacimli rodajlı cam tüpler içerisinde ve magnetik karıştırıcı üzerinde sürekli karıştırılarak gerçekleştirildi. İlk olarak uygun derişimde hazırlanan HCl çözeltisinden belli hacimde (17 mL) tüp içerisine konuldu. Uygun miktarlarda pirol ilave edilerek istenilen derişimde hazırlanan pirol çözeltisi içine 0,3 g'lık çileler halinde kesilen PAN

lif örnekleri kondu. Oluşan karışımı içeren tüp belli sıcaklığa ayarlı termostatlı su banyosuna yerleştirildi. Son olarak çözelti üzerine, 3 mL asit çözeltisinde çözünmüş $K_2S_2O_8$ 'dan damla damla ilave edilerek ve karıştırılarak polimerizasyon başlatıldı. Belirlenen sıcaklık ve sürelerde tamamlanan polimerizasyon sonunda oluşan siyah renkli kompozit lifler tüp içerisinden alındı. Daha sonra bol su ile ve 10 kat seyreltilmiş asit çözeltisi ile yıkandı ve 50 °C'de vakum altında 12 saat süre ile kurutuldu. PPy/PAN kompozit liflerin içerdikleri PPy miktarları aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$PPy/PAN \text{ komp. PPy miktarı (\% PPy verim)} = 100 \times \frac{m_{PPy/PAN} - m_{PAN}}{m_{PPy/PAN}}$$

Bu çalışmada kimyasal polimerizasyonla hazırlanan PPy/PAN kompozit lifin içerdiği iletken PPy miktarı ve kompozitin yüzey direnci üzerine yükseltgen türü ve derişimi, asit türü ve asit derişimi, pirol derişimi, polimerizasyon sıcaklığı ve süresi gibi sentez parametrelerinin etkisi incelendi.

4.3 Kompozit Hazırlama Koşullarının Kompozitin İçerdiği PPy Miktarı ve Kompozitin Yüzey Direnci Üzerine Etkisi

Kompozit örneklerinin iletkenliği iki boyutta ölçülebilir: mikroskobik ve makroskopik iletkenlik. İlki doplama seviyesine, konjugasyonun uzunluğuna ve zincir uzunluğuna vs bağlıdır. Buna karşılık makroskopik olan numunenin sıkıştırılabilirliği gibi daha dış etkilere bağlıdır (Xing *et al.* 2008).

4.3.1 Yükseltgen türünün etkisi

Çalışmada ilk olarak, kullanılacak yükseltgen türünün belirlenmesine çalışıldı. Aynı sentez koşullarında $K_2S_2O_8$, $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, $KMnO_4$, CrO_3 , V_2O_5 gibi farklı yükseltgenler 3 ml HCl çözeltisi içinde çözülerek kullanıldı. Kompozitlerin içerdiği PPy miktarı ve kompozitlerin yüzey direnci dikkate alınarak uygun yükseltgene karar verildi.

4.3.2 Asit türünün etkisi

Deneyde kullanılacak yükseltgen belirlendikten sonra yalnızca asit türü değiştirilerek, diğer parametreler aynı kalmak koşuluyla PAN lifler polimerizasyon işleminden geçirildi. Asit türünün belirlenmesinde HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , H_2CO_2 ve CH_3COOH gibi inorganik ve organik asitler kullanıldı. Benzer şekilde yıkama ve kurutma işleminden geçirilen kompozit liflerdeki PPy miktarı ve yüzey dirençleri ölçüldü.

4.3.3 Asit derişiminin etkisi

Yapılan çalışmalarda, yükseltgen türü ve asit türü belirlendikten sonra, uygun asitin derişimi 0,2-2,2 M aralığında değiştirilerek polimerizasyonlar gerçekleştirildi.

4.3.4 Yükseltgen derişiminin etkisi

0,005 – 0,32 M aralığında belirlenen 8 farklı derişimde hazırlanan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ çözeltisi ile polimerizasyonlar başlatıldı ve en yüksek verim ve en düşük yüzey direncinin elde edildiği derişim belirlendi.

4.3.5 Monomer derişiminin etkisi

0,03 M, 0,06 M, 0,12 M, 0,24 M ve 0,36 M, pirol derişimlerinde kompozitler hazırlandı.

4.3.6 Polimerizasyon sıcaklığının ve süresinin etkisi

Polimerizasyon karışımları 0°C – 70°C aralığındaki sıcaklıklarda belirlenen süreDE tutularak polimerizasyon sıcaklığının kompozitin içerdiği PPy miktarı ve kompozitin yüzey direnci üzerine etkisi incelendi. En uygun sıcaklığın belirlenmesinden sonra farklı sürelerde gerçekleştirilen polimerizasyonlarla polimerizasyon süresine karar verildi.

4.4 Karakterizasyonu

4.4.1 Direnç ölçümleri

Kimyasal polimerizasyon sonunda hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci değerleri, iki nokta (two probe) tekniği kullanılarak ölçüldü. Her örnek için 10 farklı bölgeden ölçülen dirençlerin ortalaması alındı.

4.4.2 Yoğunlukların belirlenmesi

Lif örneklerinin yoğunlukları, ksilen ($d=0,86 \text{ g/cm}^3$) ve karbontetraklorürden ($d=1,59 \text{ g/cm}^3$) hazırlanan yoğunluk kolonu (yüksekliği 40 cm, çapı 5 cm) yardımı ile belirlendi. Kolona önce, CCl_4 daha sonra iki sıvı karışmayacak şekilde aynı hacimde ksilen 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 değerleri hem de bilye denge seviyeleri ve örneklerin denge seviyelerinden yararlanarak lif örneklerinin yoğunlukları hesaplandı. Okuma işlemi katedometre yardımıyla $+0,01$ duyarlılıkla yapıldı.

4.4.3 Fourier transform infrared spektrometre (FTIR)

KBr ile pellet yapılan örneklerin FTIR spektrumları Mattson-1000 Model FTIR spektrometresi ile alındı.

4.4.4 Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termogramlar Shimadzu TDA-60 H, DSC-60 model termal analiz cihazı ile elde edildi. Örnekler $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve 100 mL/dk akış hızı ile, N_2 atmosferi altında $30^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında kaydedildi.

4.4.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, JEOL JSM 6060 LV Model kullanılmıştır.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1 Sentez Koşullarının Kompozitin İçerdiği PPy Miktarı ve Kompozitin Yüzey Direnci Üzerine Etkisi

5.1.1 Yükseltgen türünün etkisi

Yükseltgen türünün iletken PAN/PPy kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı ve kompozit lifin yüzey direnci üzerine etkisi incelendi (Çizelge 5.1). İncelemek için $K_2S_2O_8$, $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, $KMnO_4$, CrO_3 , V_2O_5 gibi altı farklı yükseltgen seçildi. Bu incelemede kullanılan yükseltgenlerin miktarları herbir yükseltgenin redoks reaksiyonlarında aldıkları elektron sayılarının, deneyde monomer olarak kullanılan pirol mol sayısına oranından hesaplandı. Örneğin, $K_2S_2O_8$ 'ün aldığı elektron sayısı miktarı, pirolün mol sayısının ikide biri oranında, $K_2Cr_2O_7$ altıda biri oranında, $FeCl_3$ ve V_2O_5 pirol ile aynı oranda, $KMnO_4$ beşte biri oranında, CrO_3 üçte biri oranında kullanıldı.

İncelenen yükseltgen türlerinin polimerizasyon sırasında çözeltinin ve polimerizasyon sonucu da oluşan lifin özelliklerinde bazı farklılıklar olduğu gözlemlendi. Örneğin; $FeCl_3$ ile çalışılırken polimerizasyon çözeltisinin renginin diğer çözeltilerden biraz daha açık olduğu, buna rağmen hazırlanan lifin en koyu ikinci lif olması polimerizasyonun katı yüzeyinde ilerlediğinin bir göstergesidir. CrO_3 eklenen polimerizasyon çözeltisinin, ilk damla pirolden itibaren en koyu renkli çözelti verdiği gözlemlendi, ancak lifin renginin oldukça açık olduğunun gözlenmesi bu yükseltgen ile polimerizasyonun çözelti fazında yürüdüğü söylenebilir. V_2O_5 yükseltgeni kullanıldığında heriki fazda da polimerizasyonun çok yavaş ilerlediği gözlenirken en koyu renkte (siyah) lif $K_2S_2O_8$ yükseltgeni ile elde edildi Bu ön gözlemlerden sonra hazırlanan PPy/PAN kompozit liflerinin içerdiği PPy miktarı değerleri Çizelge 5.1' de verildi. Çizelgeden en yüksek PPy veriminin $K_2S_2O_8$ ile elde edildiği görülmektedir. Ayrıca bu ortamlarda hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci değerleri incelendiğinde en düşük yüzey direncine sahip kompozit liflerin $K_2S_2O_8$ yükseltgeni ile hazırlanabildiği gözlemlendi. Bu durum daha önceki çalışmalara da uygunluk göstermiştir. (Cassignol *et al.* 1998), $K_2S_2O_8$ ile hazırlanan polimerlerin daha kararlı polimer zincirleri oluşturdukları rapor edilmiştir. (Salmon *et al.* 1982)

Çizelge 5.1 Farklı yükseltgen türlerinde hazırlanan PPy/PAN kompozit liflerin içerdikleri PPy miktarı ve ölçülen yüzey direnci değerleri

yükseltgen türü	$n_{PPy}/n_{yükseltgen}$	PPy (%)	yüzey direnci (kohm/cm)
$K_2Cr_2O_7$	6	0.15	27 000
CrO_3	3	0.23	12 000
$KMnO_4$	5	--	--
V_2O_5	1	--	--
$FeCl_3$	1	0,93	3 730
$K_2S_2O_8$	2	1,14	0,45

[Pirol]: 0.06 mol/L; [HCl]: 1,2 mol/L; toplam hacim: 20 mL; sıcaklık: 0 °C; polimerizasyon süresi: 2 saat

5.1.2 Asit türünün etkisi

PPy/PAN kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı ve lifin yüzey direnci değerlerinin polimerizasyon ortamı ve dopant olarak kullanılan asit türü ile değişimi incelendi (Çizelge 5.2). PAN liflerin polimerizasyonu 0 °C’de 2 saat süre ile gerçekleştirildi. Polimerizasyon, kullanılan pirol mol sayısının (0,0012 mol, 0,06 M) yarısı kadar mol miktarda (0,03 M) $K_2S_2O_8$ yükseltgeni eklenerek gerçekleştirildi. Ortamda kullanılan asitlerin derişimi 1,2 M olarak seçildi. HCl, H_2SO_4 , $HClO_4$, HNO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH , H_2CO_2 , gibi farklı inorganik ve organik asitler denendi.

Çizelge 5.2 Farklı asidik ortamlarda hazırlanan PPy/PAN kompozit liflerin içerdikleri PPy miktarı ve ölçülen direnç değerleri

asit türü	PPy verimi (%)	yüzey direnci (kohm/cm)
H ₂ SO ₄	0,63	106,5
HNO ₃	0,53	9,5
HCl	1.14	0,45
H ₃ PO ₄	0,42	187,5
HClO ₄	0,67	16,7
H ₂ CO ₂	0,29	1032
CH ₃ COOH	0,37	878,3

[Pirol]: 0.06 mol/L; [asit]: 1,2 mol/L; [K₂S₂O₈]: 0.03.mol/L; toplam hacim: 20 mL; sıcaklık: 0 °C; polimerizasyon süresi: 2 saat

İncelenen asitlerle polimerizasyon sırasında çözeltide ve lif yüzeyinde asit türüne bağlı olarak değişiklikler gözlemlendi. H₂CO₂ ile çalışılan ortama pirol eklendiği anda, çok kısa bir sürede çözeltinin renginin kumlu siyah bir renge dönüştüğü, H₂SO₄ ortamında ilk pirol damlalarından itibaren, hem çözeltinin hem de PAN lifin renginin kısa sürede siyah renge dönüştüğü gözlemlendi. Ayrıca H₂SO₄ ortamında hazırlanan kompozit liflerin kurumadığı gözlemlendi. Bu nedenle bu ortamda hazırlanan kompozit liflerdeki PPy miktarının tayini için bol suyla yıkandıktan sonra tartıldı fakat iletkenlikleri asit ile yıkama sonrasında ölçüldü. HNO₃ ortamında pirolün eklenmesiyle birlikte çözelti yeşil bir renk aldı, kuruma sırasında kompozit lifin rengi siyahtan kahverengiye dönüştü. H₃PO₄ ile hazırlanan kompozit liflerde de tam kuruma gözlenmedi. H₂SO₄'e benzer yıkama sonrası verim belirlendi. CH₃COOH ile çalışılan ortamda, pirol eklendikten sonra çözeltinin rengi önce sarı, karıştırılma ile bir süre sonra yeşil oldu. Ancak lifin renginin koyulaşması diğerlerine göre oldukça uzun zaman aldı. HClO₄ ortamında hazırlanan lifler, kurutmanın ardından tamamen katılaşmış, sert ve kırılıyordu. HCl çözeltisi ile hazırlanan kompozit liflerin PPy verimi, yüzey direnci ve lifin mekanik

dayanımı özellikleri birlikte değerlendirildiğinde en uygun asitin HCl olduğuna karar verildi.

Bu çalışmalarda kompozit liflerin değişik asit ortamlarında farklı miktarlarda PPy içermeleri ve iletkenliklerinin farklı olması dopant iyonlarının hidrodinamik ve yığın hacimleri ile birlikte ayrışma sabitlerinin de farklılık göstermesi ile yorumlanabilir. Hidrodinamik ve yığın hacimleri dopant anyonlarının perdeleme etkilerinin farklı olmasına yol açar bu durum da polimer zincirlerinin tamamen uzamış veya kıvrımlı konformasyon gibi değişik konformasyonlarda yapılar gözlenebilir. Ayrıca dopant iyonunun büyük olması o asidin ayrışma sabitinin düşük olması anlamına gelir, bu tür asitlerin dopant anyonlarının da perdeleme etkisi yüksektir ve bu şekilde kıvrımlı konformasyonda PPy polimer zincirleri oluşur. Daha küçük hacime sahip dopant iyonları ile ise PPy'un uzamış konformasyonda polimer zincirlerini oluşturur. Cl⁻ iyonları, düşük yığın ve yüksek hidrodinamik hacminden dolayı, düşük perdeleme etkisi gösterirler ve buna bağlı olarak tamamen uzamış yapıda kaplanan PPy zincirlerinden dolayı HCl ortamında hazırlanan kompozit lifler daha düşük yüzey direncine sahiptirler (Ayad *et al* 2004)

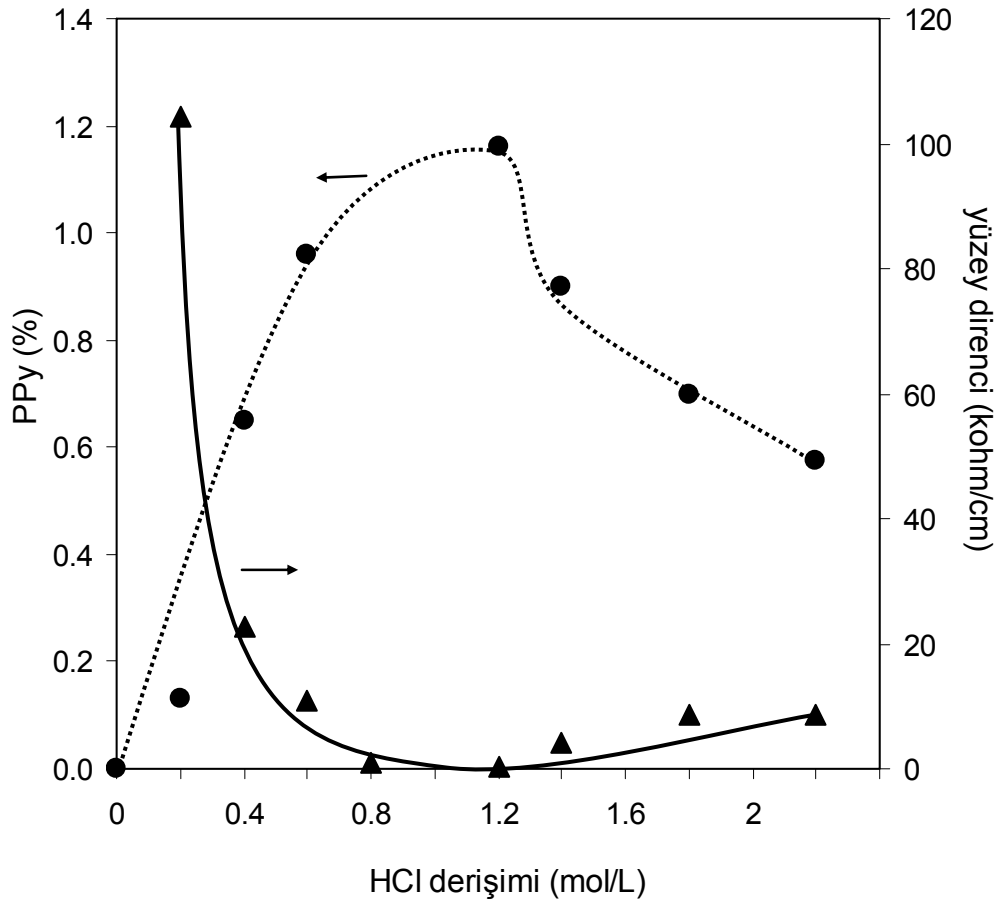
5.1.3 Asit derişiminin etkisi

Asit türü incelemelerinde en yüksek verim ve iletkenlik değerleri HCl ile hazırlanan liflerden elde edilmiştir. İleri deneylerde kullanılan HCl çözeltisinin derişiminin life kaplanan PPy miktarı ve PPy/PAN kompozit lifinin yüzey direnci üzerine etkisi incelendi ve sonuçlar Şekil 5.1'de verildi. Kullanılan HCl derişim aralığı, ortamdaki pirolun mol sayısının katları esas alınarak oluşturuldu.

Bu durumda, polimerizasyon ortamının toplam hacmi içindeki HCl derişimleri, 0,2-2,2 derişim aralığındaki değerler kullanılarak incelendi. Bu asit derişimlerinde hazırlanan kompozitlerde PAN lif yüzeyine kaplanan PPy miktarının 1,2 M HCl derişiminde en yüksek (% 1.14) olduğu gözlemlendi. Bu değerden daha yüksek asit derişimlerinde kaplanan PPy miktarının belirgin bir şekilde düştüğü gözlemlendi. Örneğin, 1,4 M HCl derişiminde kaplanan PPy miktarı % 0,9 olarak belirlenmiştir. 0,2 M HCl derişiminde hazırlanan kompozit serideki en açık renkli lifti. Dolayısıyla en düşük verim ve en

yüksek yüzey direnci bu kompozitte gözlemlendi. Asit derişimi artıkça lifin rengi de koyulaştı.

Grafik den görüldüğü gibi kompozit liflerin yüzey direnci değerlerindeki değişimin PPy miktarı ile ters orantılı olduğı gözlemlendi. Kompozitte, life kaplanan PPy miktarı arttıkça yüzey direnci düştü ve bu düşüş 1,2 M HCl derişimine kadar devam etti.



Şekil 5.1 HCl derişimi ile (●) PAN life kaplanan PPy miktarı (%); (▲) PPy/PAN kompozit lifin yüzey direnci değerlerinin değişimi

O°C’de; 2 saat; 0,06 M Piro; 0,03 M K₂S₂O₈

Daha yüksek asit derişimlerinde lif yüzeyine kaplanan PPy miktarının düşmesi, PPy ün büyüme mekanizmasına göre radikallerin birleşmesi sırasında yapıdan ayrılan H⁺ iyonlarının yüksek asit derişimlerinde ayrılamaması sonucunda büyüme reaksiyonları daha fazla ilerleyemeyeceğinden dolayı verimin düşmesi beklenen bir durumdur. Aynı

zamanda yüksek asit derişimlerinde hidroliz reaksiyonlarının da baskın gelmesi söz konusudur.

Ayrıca, kompozit liflerin yüzey direnci de artan asit derişimyle düşerken yine 1,2 M HCl derişiminden sonra artmıştır. Polimerizasyon işlemi sırasında dopant anyonların yapıya katılması, iletkenlik için gereken yük taşıma ve hareketliliğine katkıda bulunur. Düşük asit derişimlerinde kompozit liflerin yüzey direncinin düşük yani iletkenliğin yüksek olması, zincirdeki yüklü birimlerin arasında ve zincirin kendi içinde elektrostatik itmelerin atmasının sonucu olarak zincirin uzamış yapısının da artması ve elektron iletimi için daha elverişli ve daha kararlı yapının oluşması ile açıklanabilir. Polimer zincirlerinde doğrusallığın artışı polimerde kristallik artışına neden olur ve bu da iletkenlikteki artışı beraberinde getirir (Ray *et al* 1989). Ancak 1,2 M asit derişiminden sonra yüzey direncinde gözlenen belirgin artış zincirler arasında dopant anyonlarının yığılması sonucu zincir içi yük taşınmasının (İT-1) ve zincirler arası *hopping* olayının azalması ile açıklanabilir (Ayad *et al.* 2004). Ayrıca, aşırı asit ilavesi ile zincirler tam olarak protonlandıktan sonra konformasyon, sarmal kıvrımlı yapıyı alacak şekilde büzüşmeye başlar, bu da kompozitin yüzey direncinin artmasına yol açar.

5.1.4 Polimerizasyon sıcaklığının etkisi

Sıcaklığın PAN lif yapısına katılan PPy miktarı ve kompozit lifin yüzey direnci üzerine etkisi incelendi, elde edilen sonuçlar çizelgeye geçirildi (Çizelge 5.3.). Çizelgeden görüldüğü gibi polimerizasyonlar 0 °C, 20 °C, 40 °C, 60 °C'de sıcaklıklarda gerçekleştirildi. En yüksek PPy verimi 40 °C' de gözlendi (%1,43). 0°C den sonra sıcaklığın artması ile PPy miktarı artarken 40 °C'den yüksek sıcaklıklarda düşüş gözlendi. Ancak, 0°C ve üstündeki sıcaklıklarda yüzey direncinin hızlı artışı sebebiyle, en düşük yüzey direnci değerine sahip olan 0°C'deki polimerizasyon koşulları tercih edildi.

0°C sıcaklıktan yüksek sıcaklıklarda verimin düşmesi radikal katyon oluşumu üzerinden yürüyen pirolün polimerizasyonunun ekzotermik olması ile açıklanabilir. Pirol monomeri çözeltiliye eklendiğinde reaksiyon sıcaklığı da yükselir ki bu ekzotermik

reaksiyona işaretir (Myers, 1986). Ayrıca artan sıcaklık ile polimerizasyonun hızı arttığı için pirol monomerleri lif yüzeyine difüzenmeden çözeltide polimerleşecek ve lif yüzeyine kaplanan PPy miktarı azalacaktır.

Yapılan çalışmalarda, PAN lif yüzeyine kaplanan PPy miktarı sıcaklık ile önemli ölçüde değişiklik göstermemesine rağmen, düşük sıcaklıklarda hazırlanan kompozit liflerin yüzey direncinin en düşük olduğu gözlemlendi. Artan polimerizasyon sıcaklığı ile kompozit lifin yüzey direncinin yükselmesinden iletkenliğinin düştüğü anlaşılmaktadır. Bu artış 40 °C'den yüksek sıcaklıklarda daha çok belirginleşmiş ve 60 °C'de hazırlanan kompozit lifin yüzey direnci için megaohm düzeyinde direnç değeri okunmuştur. Bu nedenle bundan sonraki polimerizasyon deneylerinin, en düşük yüzey direnci değerine sahip kompozit liflerin hazırlandığı 0 °C'de yapılmasına karar verildi.

Düşük sıcaklıklarda yüzey direncinin düşük olması PAN lif yüzeyine daha uzamış koformasyonda PPy zincirlerinin kaplanmış olması ile açıklanabilir. (Kaynak ve Beltran 2003). Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda polimerizasyonun çözeltide daha hızlı yürümesi ve yüzey polimerizasyonunun hızını azaltmış olabileceğinden yüzeye kaplanan PPy zincirlerinin kısa olması hem verim hem de yüzey direncinin artışından sorumlu olabilir. (Kaynak ve Beltran 2003, Hakansson *et al.* 2004)

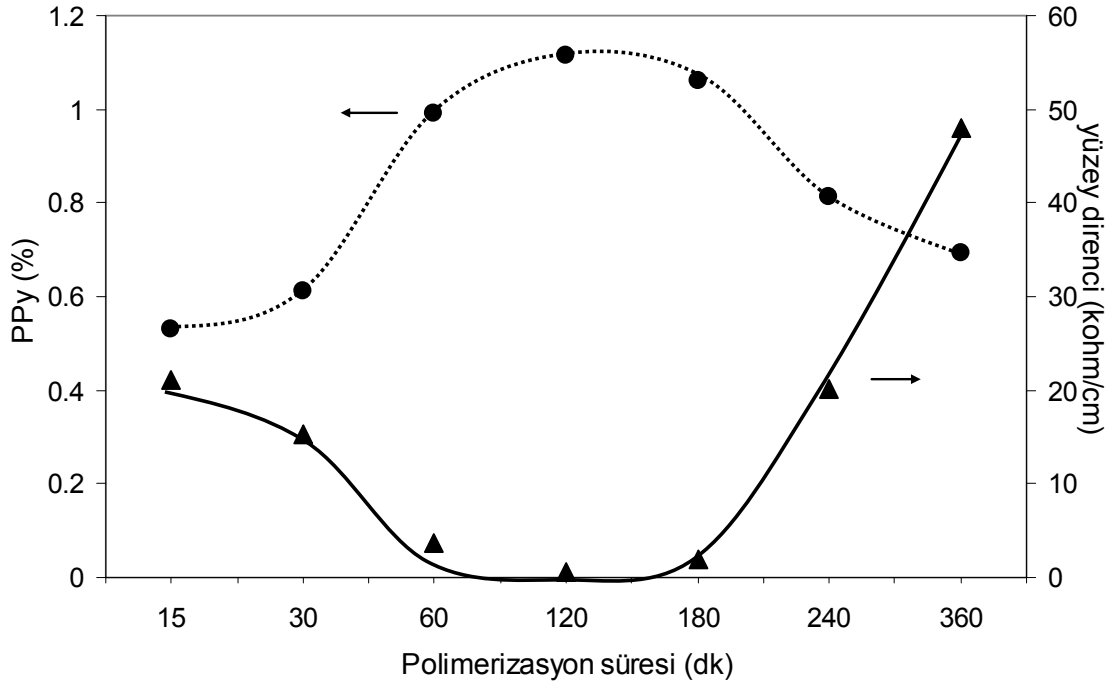
Çizelge 5.3 Polimerizasyon sıcaklığı ile PPy/PAN kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı ve yüzey direnci değerlerinin değişimi

sıcaklık (°C)	% PPy verimi	yüzey direnci (kohm/cm)
0	1.115	0.57
20	1.363	6.13
40	1.426	9.77
60	1.139	154

2 saat; 1,2 M HCl; 0,06 M Pirol; 0,03 M K₂S₂O₈

5.1.5 Polimerizasyon süresinin etkisi

Polimerizasyon süresi ile kompozit lif yapısına katılan PPy miktarının ve kompozit yüzey direnci değerlerinin değişimi incelendi (Şekil 5.2). Polimerizasyon süresi 15 dakika ile 6 saat aralığında değiştirilerek çalışıldı. En yüksek PPy verimine 2 saatte ulaşıldığı gözlemlendi. Polimerizasyonun 2 saatden daha uzun sürdürülmesi ile PPy veriminde az da olsa azalma gözlemlendi. Bu durum yapılan çalışmalarla da uyumludur (Lee *et al.* 1998). Ayrıca 0°C de 2 saatlik polimerizasyon ile hazırlanan PPy/PAN kompozit liflerin en düşük yüzey direncine sahip olduğu ve bundan daha uzun sürelerde yüzey direnci değerlerinde belirgin artış olduğu belirlendi (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 Polimerizasyon süresi ile (●) PAN life kaplanan PPy miktarı (%); (▲) PPy/PAN kompozit lifin yüzey direnci değerlerinin değişimi

0°C'de; 1,2 M HCl; 0,06 M Pirol; 0,03 M K₂S₂O₈

Kısa süren polimerizasyonlarda hazırlanan kompozit liflerin yüzey direncinin yüksek olması başlangıçta yüzeye kaplanan polimer zincirlerinin kısa olması buna bağlı olarak konjugasyonun da kısa olması ile açıklanabilir. PAN lif yüzeyine biriken polimer

miktarı, zamanla reaktantların tükenmesinden dolayı uzun süren polimerizasyonlarda kompozitdeki PPy miktarı düşme göstermiştir. Ayrıca polimerizasyonun uzun sürmesi durumunda oluşan PPy'un daha fazla yükseltgenmesi söz konusudur. Bunun sonucunda PPy zincirlerinde konjugasyon kesilebileceğinden PPy/PAN kompozitinin yüzey direncinde artış yani iletkenliğinde düşüş gözlemlenebilir (Cassignol *et al* 1998).

Başlangıç basamağında polimerizasyon hızlıdır ve zamanla kaplama belli bir kalınlığa gelerek doygunluğa ulaşır. Ancak zamanla iletkenlikteki düşüş de rapor edilmiştir. (Hakanson *et al* 2004). Zamanla substrat yüzeyinde biriken polimer miktarı reaksiyona giren maddelerin tükenmesi yüzünden azalır (Kaynak ve Beltran 2003).

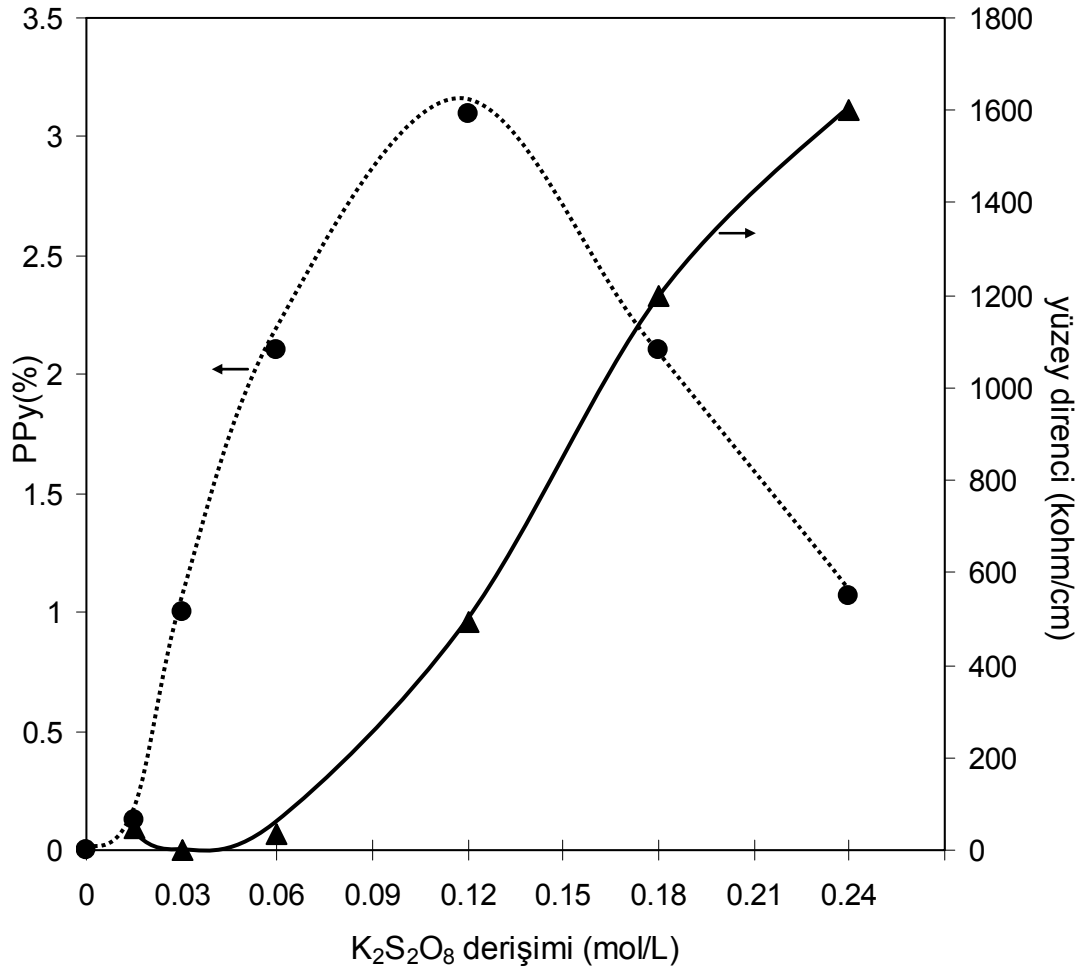
5.1.6 Yükseltgen derişiminin etkisi

PPy/PAN iletken kompozitinin yapısına katılan PPy miktarı ve kompozitin yüzey direnci üzerine yükseltgen olarak seçilen $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi incelendi. Deneyler, 0,015-0,24 M arasında derişimler kullanılarak yapıldı.

Şekil 5.3'den görüldüğü gibi incelenen aralıkta yükseltgen miktarı arttıkça life kaplanan PPy miktarı, 0,12 M $K_2S_2O_8$ derişim değerine kadar hızla artarken bu değerden yüksek yükseltgen derişimlerinde hızla azaldı. En yüksek PPy verimi 0,12 M $K_2S_2O_8$ değerinde % 3,1 olarak elde edildi. Artan yükseltgen derişimi ile ortamdaki monomerik radikal katyonlarının sayısının artması ile kısa zincirli ve çözünür özellikte oligomerlerin oluşma olasılığı artar (Şekil 5.3). Oluşan oligomerler PAN yüzeyine tutunamadıkları ve çözelti fazında kaldıkları için kompozitteki PPy miktarının düşmesine neden olabilirler. Deneyler sırasında yapılan gözlemlere dayanarak yapılacak bir başka açıklama ise yüksek yükseltgen derişimlerinde ortamda oluşacak çok sayıdaki aktif merkez lif yüzeyine difüzlenemeden hızla çözeltide polimerleşir. Bunun nedeni polimerizasyonun gerçekte hızlı ilerlemesinden de kaynaklanmaktadır. Bu durum, yüksek derişimlerde deney yaparken düşük derişimlere göre çözelti fazında pul pul PPy oluşumu gözlenmesinden anlaşılmaktadır.

Yükseltgenin aşırı yükseltgenmesi sonucu karbonil bozulmalarının oluşması, daha yüksek direnç değerlerini açıklayabilir. Karbonil bozulması, konjugasyonda kesilmelere

sebeap olur ve bu olay yk transferini engeller, iletkenlik azalır.(Kaynak ve Beltran, 2003, Appel *et al* 1996, Uyar ve arkadaşları 2001).



Şekil 5.3 Yükseltgen derişimi ile (●) PAN life kaplanan PPy miktarı (%); (▲) PPy/PAN kompozit lifin yüzey direnci değeri değişimi

O°C’de; 2 saat; 1,2 M HCl; 0,06 M Piyol

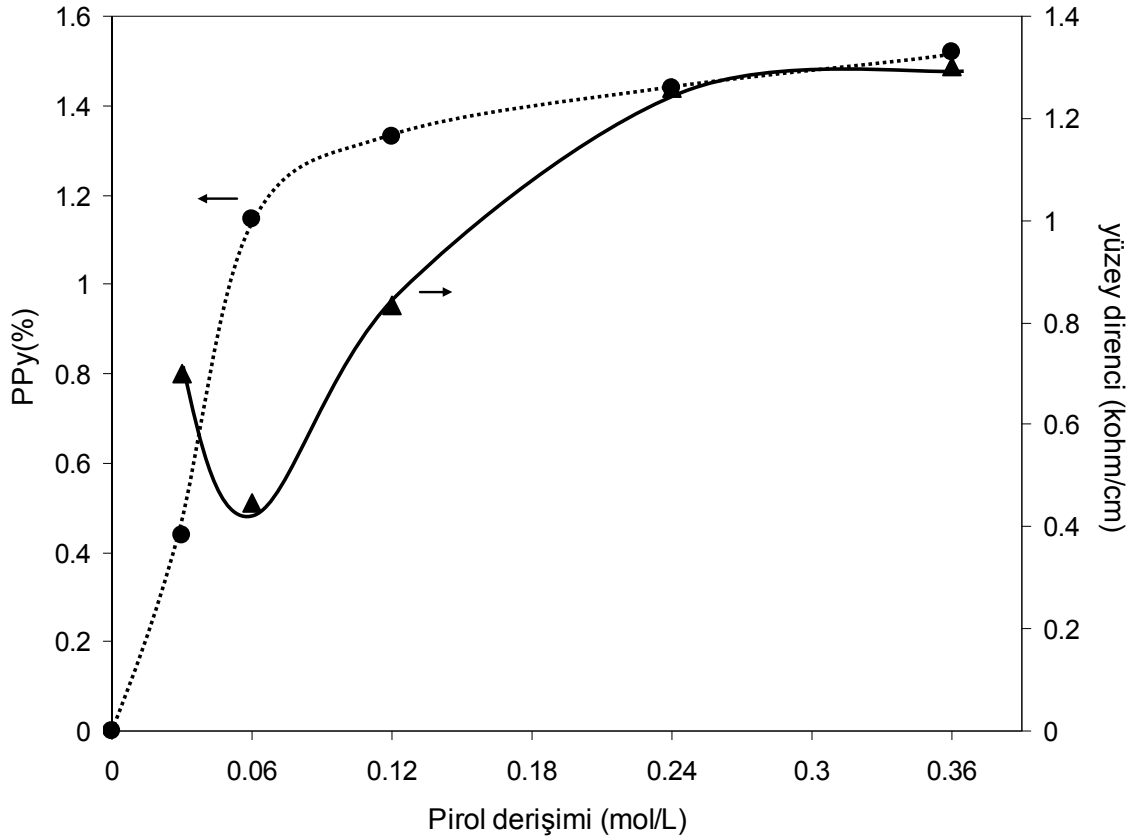
Farklı yükseltgen derişimlerinde hazırlanan kompozit liflerin yüzey dirençleri ölçüldü (Şekil 5.3). 0,03 M $K_2S_2O_8$ değeriine kadar iletkenlik artarken daha yüksek derişimlerde düştüğü gözlemlendi. Bu derişimde elde edilen en düşük yüzey direnci (0,4 kohm/cm) du. Ancak bu koşullarda kompozit lifin içerdüğü PPy miktarı %1.2 gibi düşük bir değerdeydi. Çalışmamızda amaç belli düzeyde iletkenliğe sahip kompozit lifler hazırlamak olduğu için iletkenlik değeriinin en yüksek yani direncin en düşük olduğu

$K_2S_2O_8$ derişimi seçildi. $K_2S_2O_8$ derişiminin artışı ile 0,03 M derişimden sonra yüzey direnci değerlerinin artması, genel olarak, polimerin kısa zincirli olması ve buna bağlı olarak konjugasyonun kesilmesi ile açıklanabilir.(MacDiarmid and Chiang 1987). $K_2S_2O_8$ in pirol monomerine molar oranı belli bir değeri aştığı zaman PPy'deki yükseltgen olarak kullanılan $K_2S_2O_8$ 'ın parçalanmasından gelen oksijen içeriğinin artması söz konusu olabilir (Cassignol *et al* 1998). Sonuçta artan yükseltgen derişimi ile PPy zincirlerinin daha fazla yükseltgenmesi sırasında zincir yapısındaki fazla oksijenlerden dolayı keton oluşumuna rastlanmakta, böylece zincir yapısında oluşan karbonil grupları polimer zinciri boyunca konjugasyonu kestiği için iletkenlik düşer (Khulbe ve Mann 1982, Cassignol *et al* 1998, Kaynak ve Beltran 2003)

5.1.7 Pirol derişiminin etkisi

PPy/PAN kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı ve kompozit lifin yüzey direnci değerlerinin pirol derişimi ile değışimi incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.4 'da grafiğe geçirildi. Deneylerde kullanılan pirol derişimleri; 0,03 M, 0,06 M, 0,12 M, 0,24 M ve 0,36 M olarak belirlendi. Polimerizasyon, şu ana kadar en yüksek verim ve iletkenlik değerlerinin elde edildiği dopant türü ve derişimi yükseltgen derişimi, sıcaklık, polimerizasyon süresi gibi polimerizasyon koşullarında gerçekleştirildi.

Şekil 5.4 incelendiği zaman 0,06 M pirol derişiminde kompozit lifin en fazla % 1,14 oranında PPy içerdiği görülmektedir. Bu değerden yüksek pirol derişimlerinde ise verimin fazlaca değışmediği gözlenmiştir.



Şekil 5.4 Pirol derişimi ile (●) PAN life kaplanan PPy miktarı (%); (▲) PPy/PAN kompozit lifin yüzey direnci değerlerinin değişimi

O°C’de; 2 saat; 1,2 M HCl; 0,03 M K₂S₂O₈

Farklı miktarlarda pirol içeren koşullarda hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci değerleri incelendiğinde ise; 0,06 M pirol derişiminde yüzey direncinin de en düşük olduğu gözlendi (0,45 kohm/cm) (Şekil 5.4). Bundan daha derişik pirol derişimlerinde hazırlanan kompozitlerin yüzey dirençleri giderek artmıştır. Bu sonuç; farklı polimerik kumaşlar üzerine PPy kaplama ile yapılan diğer çalışmalarla da uyumludur (Kaynak ve Beltran 2003)

0,06 M pirol derişiminden yüksek derişimlerde verimde fazla bir artış gözlenmemesine rağmen yüzey direnci artmıştır. Bunun durum; pirol derişiminin artmasıyla ortamda pirol radikal katyon sayısının artması söz konusudur. Böylece polimerizasyon çözelti

fazında daha hızlı gerçekleşecek ve lif yüzeyinde oluşan polimer miktarı belli bir değeri aşamayacaktır (Kaynak ve Beltran 2003).

5.2 İletken PPy/PAN Kompozit Liflerin Karakterizasyonu

5.2.1 Yoğunluk ölçümleri

Farklı miktarlarda PPy içeren PPy/PAN kompozit liflerinin yoğunluk değerleri saf PAN'inkilerle karşılaştırmalı olarak çizelge 5.4.'de verildi. PPy içeriğinin artması ile saf PAN life göre, PPy/PAN kompozit liflerin yoğunluk değerlerinin arttığı gözlemlendi. PPy veriminin artmasıyla kompozit liflerin yoğunluk değerlerinin artmasının nedeni; PAN lif yapısına katılan PPy'ün, PAN lifin kütlesine olan katkısının hacmine olan katkısından daha fazla olması ile açıklanabilir.

Çizelge 5.4 Farklı yüzdelerde PPy içeren PPy/PAN liflerin yoğunluk değerleri

PPy verimi (%)	yoğunluk (g/cm ³)
Saf PAN lif	1,1888
0,46	1,1959
0,78	1,1974
1,14	1,2026

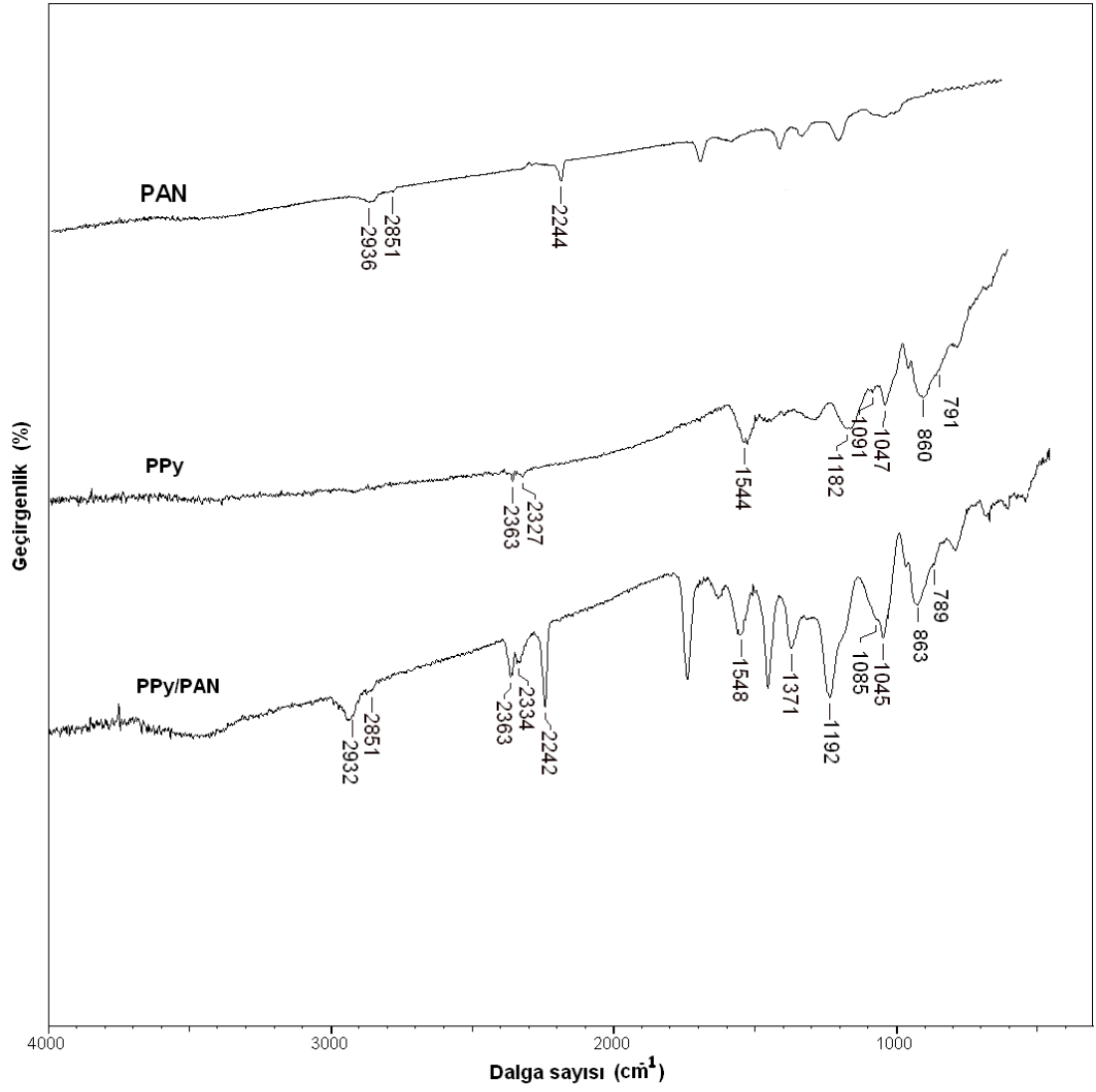
5.2.2 FTIR spektrumları

Şekil 5.5 PAN lif, HCl ile dop edilmiş PPy, % 1.14 PPy içeren PPy/PAN kompozit lif örneklerinin FTIR spektrumları gösterir.

Şekil 5.5’de saf PAN life ait FTIR spektrumunda 2244 cm^{-1} ’de gözlenen band $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimlerinden ileri gelir ve PAN için karakteristik bir piktir. 2851 cm^{-1} ve 2936 da gözlenen pikler sırası ile C-H ın simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine aittir.

Şekil 5.5’de HCl ile dop edilmiş PPy’nin FTIR spektrumu görülmektedir. Burada, 1544 cm^{-1} de gözlenen pik karakteristik pirol halkasını temsil eder. 1047 cm^{-1} , 1091 cm^{-1} ve 1182 cm^{-1} de gözlenen pikler (=C-H) titreşiminden kaynaklanmaktadır.

% 1.14 PPy içeren PPy/PAN kompozit lifinin FTIR spektrumunda (Şekil 5.5), 2242 cm^{-1} ’de $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesinden kaynaklanan en karakteristik PAN piki ve 2922 cm^{-1} ’de yine PAN’a ait C-H asimetrik geriliminden kaynaklanan pikler görülmektedir. 1544 cm^{-1} ’de karakteristik pirol halkasını temsil eden pikle birlikte =C-H titreşimine ait piklerin çok küçük kaymalarla ortaya çıktığı görülmektedir (1045 , 1085 ve 1192 cm^{-1}). Ayrıca, hem PPy, hem de klompozit spektrumunda 860 cm^{-1} ’de bir pik ve 791 cm^{-1} ’de zayıf bir omuz veren pik, halka eğilme *modes* ve iletkenlik arasındaki ilişkiyi gösterir.



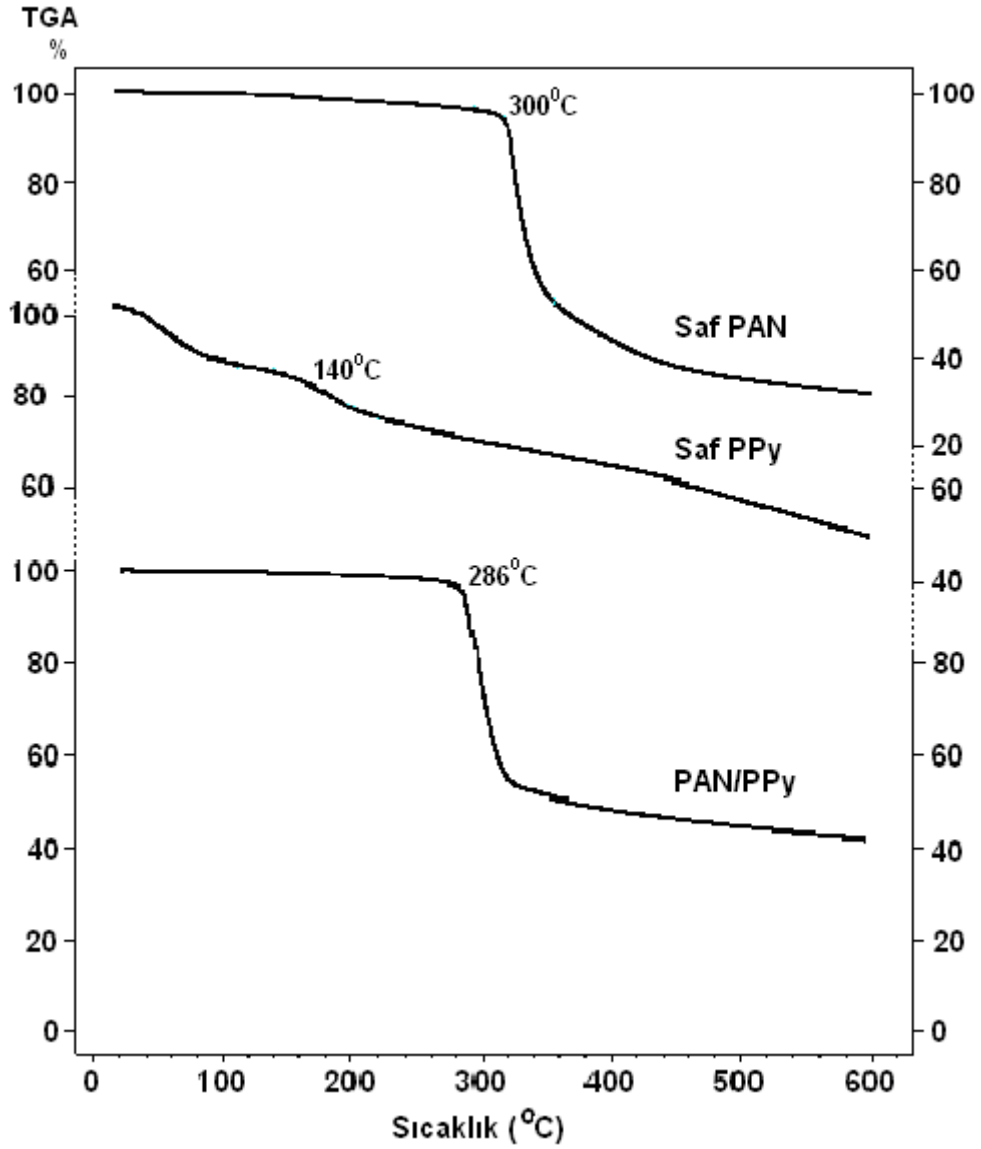
Şekil 5.5 Saf PAN lif, HCl ile dop edilmiş PPy ve %1,14 PPy içeren PPy/PAN kompozit lif FTIR spektrumları

Çizelge 5.5 FTIR spektrumundaki karakteristik dalga numaraları ve sebepleri

	Dalga numarası (cm ⁻¹)	Sebebi
PAN	2244	-C≡N gerilmesinden
	2851	Simetrik C-H gerilimlerden
	2936	C-H asimetrik geriliminden
PPy	1544	karakteristik pirol halkasını
	1047	(=C-H) titreşiminin
	1091	
	1182	
	791	İletkenlik
	860	
PPy/PAN	2244	-C≡N gerilmesinden (PAN)
	2851	Simetrik C-H gerilimlerden (PAN)
	2932	C-H asimetrik geriliminden (PAN)
	1548	karakteristik pirol halkasını (PPy)
	1045	(=C-H) titreşiminin (PPy)
	1085	
	1192	
	789	İletkenlik
	863	

5.2.3 TGA

Şekil 5.6 saf PAN lif, HCl ile dop edilmiş PPy, ve % 1.14 PPy içeren PPy/PAN kompozit lifin 30-600°C arasında kaydedilen termogramlarını gösterir. Saf PAN lif 300°C de başlayan kütle kaybı vermekte ve kütlelerinin büyük kısmını 300-500°C arasında kaybetmektedir. 30-600°C de ise toplam kütlelerinin % 60'ını kaybettiği belirlendi. HCl dop edilmiş PPy ün ise 3 aşamalı kütle kaybı verdiği gözlemlendi. 200 C e kadar olan sıcaklık aralığında verdiği 2 aşamalı kütle kaybı polimer yapısındaki su ve dopant molekülleri gibi uçucu moleküllerin uzaklaşması ile açıklanabilir. 240°C den sonra başlayan ve 600°C e kadar yavaş bir şekilde sürekli gözlenen kütle kaybı PPy zincirlerinin bozunmasından kaynaklanmaktadır. PPy ün 30-600°C arasında ise toplam kütlelerinin % 51 ini kaybettiği gözlemlendi. PPy/PAN kompozitin termogramında ise belirgin kütle kaybının 286°C de başladığı ve aynı sıcaklık aralığında toplam kütlelerinin % 59 unu kaybettiği bulundu. Bu sonuçlara dayanarak, saf PAN lif ile karşılaştırıldığında, PPy/PAN kompozit lifinin termal bozunma sıcaklığının yapıya katılan PPy ün etkisi ile 300°C den 286°C e düşmesi, buna karşın 600°C de saf PAN life oranla % 9 daha az kütle kaybına uğraması termal dayanımında iki zıt etkiye sahip olduğunu gösterdi.

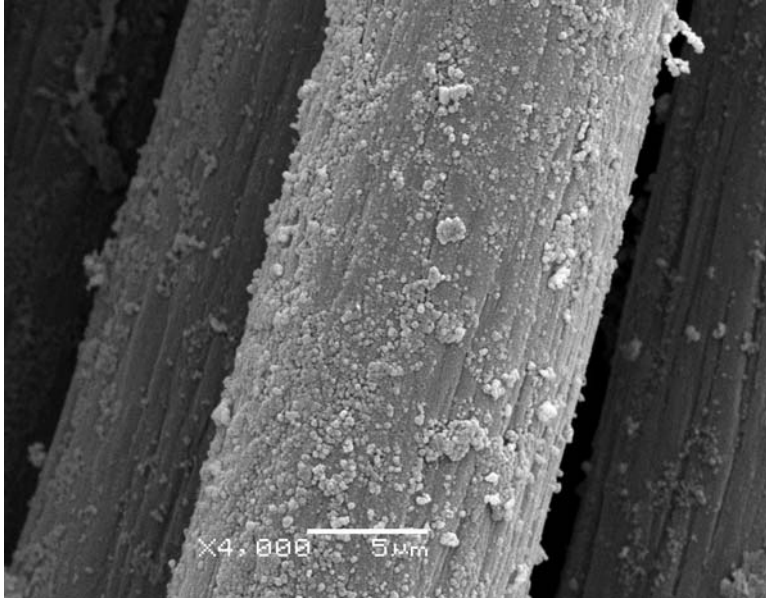
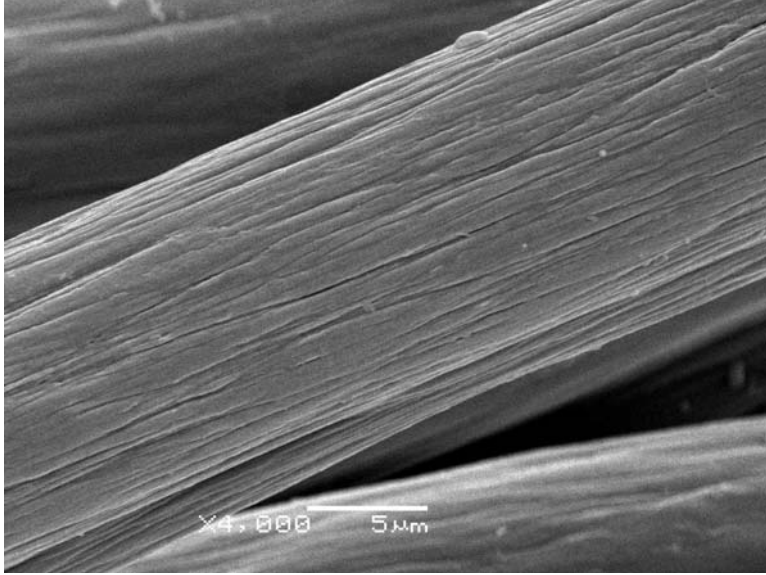


Şekil 5.6 Saf PAN, Saf PPy ve PPy/PAN kompozitinin TGA eğrileri

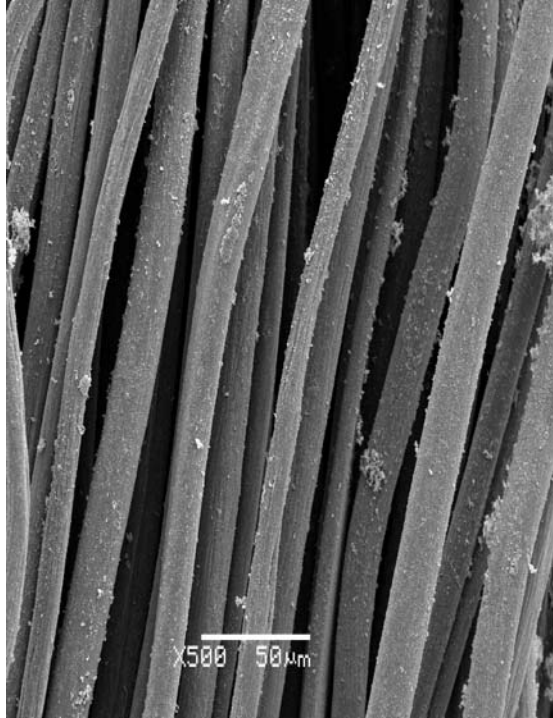
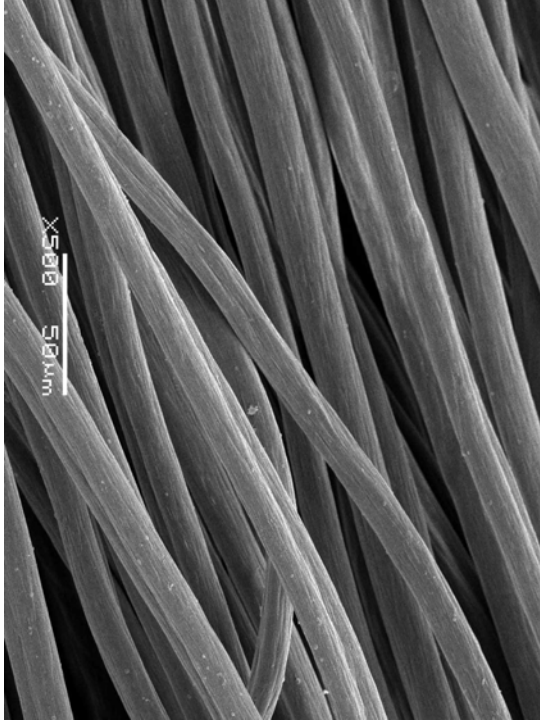
5.2.4 SEM ile yüzey incelemeleri

Saf PAN ve % 1.14 PPy içeren PPy/PAN kompozit liflerinin hem 500 hem de 4000 büyütmede çekilen mikrografikleri Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’da verildi. Saf PAN lifin 4000 büyütmede çekilen mikrografiginden (Şekil 5.7) lifin boyuna paralel ve bazı bölgelerde derin yarıklar içeren hatların varlığı göze çarpmaktadır. PPy ile kaplamadan sonra bu hatların belirginliği kaybolmakta ve yüzeyin irili ufaklı ve bir kısmı yığın görüntüsünde olan PPy kaplama dikkat çekmektedir. Kompozit kumaşların iletkenliği, polimerin kumaşın yüzeyinde veya yarıklarında birikmesine bağlıdır (Kim *et al*, 2002). SEM

görüntülerinden de görüldüğü gibi PPy, PAN lifin yarıklarında biriktiği gözlemlenmiştir. Saf PAN ve kompozit lifin (Şekil 5.8) 500 büyütmede kaydedilen mikrografiklerinden lifin polimerizasyon sonrası boyutsal kararlılığının bozulmadığı anlaşılmaktadır.



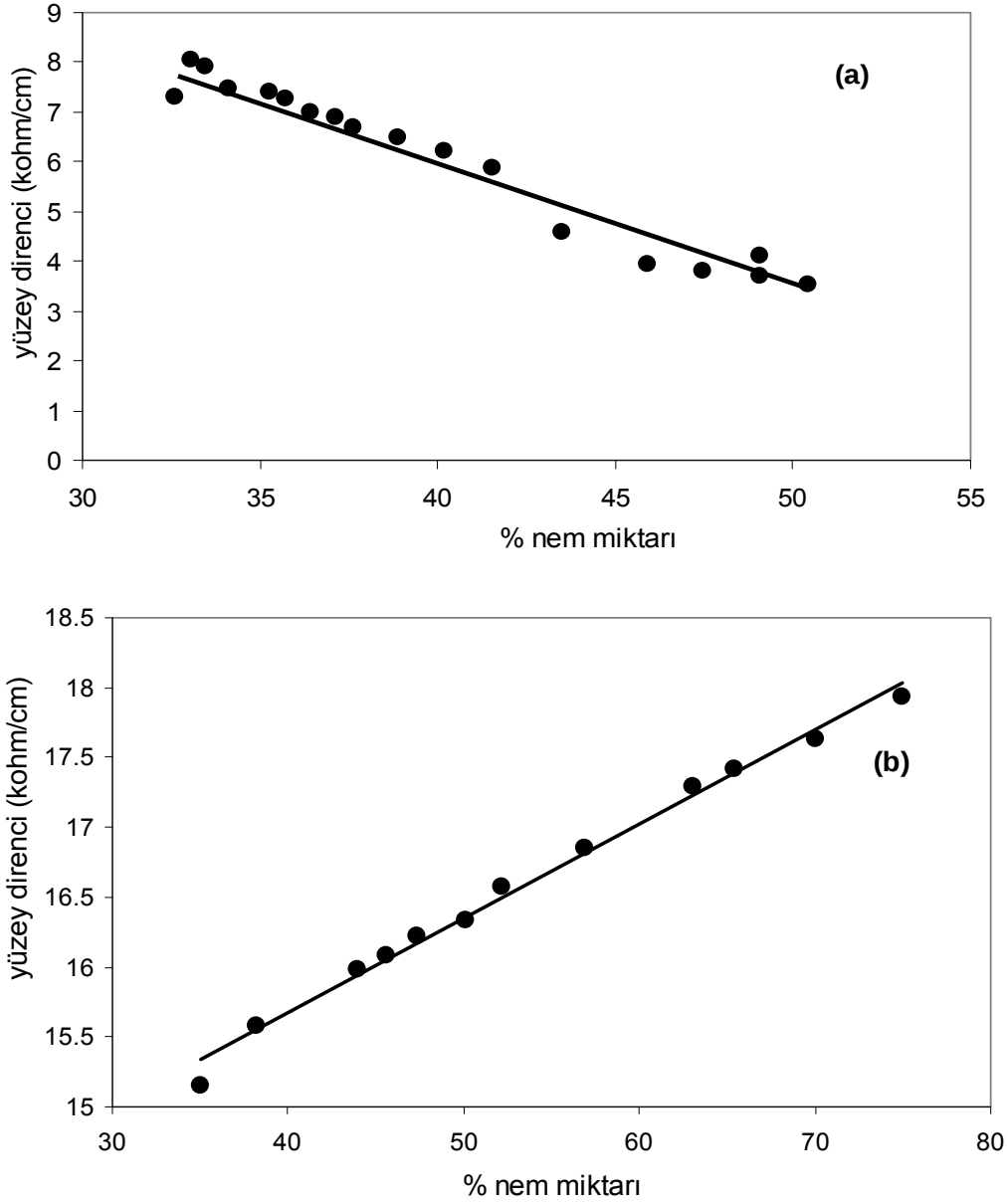
Şekil 5.7 Saf PAN lif (üstteki) ve PPy/PAN kompozit lifinin (alttaki) taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile 4000 büyütmede çekilen mikro grafikleri



Şekil 5.8 Saf PAN lif (üstteki) ve PPy/PAN kompozit lifinin (alttaki) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 500 büyütmede çekilen mikro grafikler

5.2.5 Ortamın bağıl neminin yüzey direncine etkisi

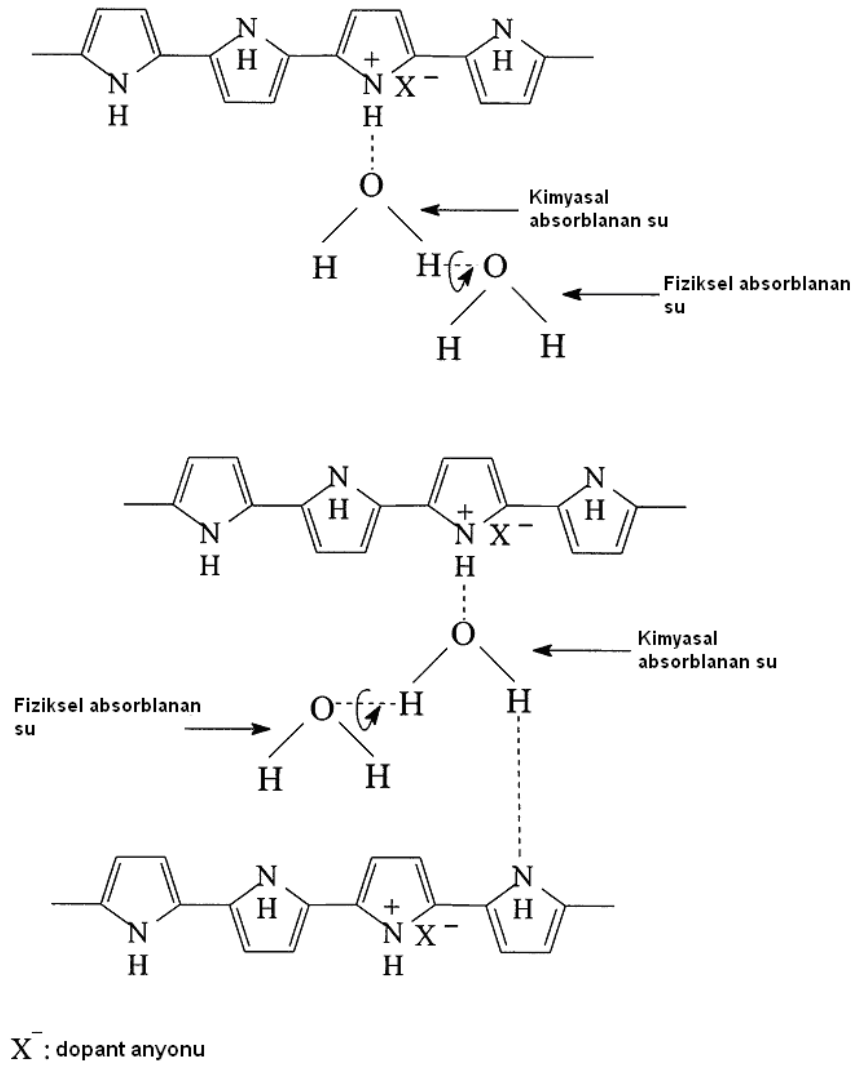
Farklı yüzdelerde H_2SO_4 içeren çözeltilerle hazırlanan farklı bağıl nem oranlarına sahip ortamlarda (CRC Handbook, 1988) saf PPy ve % 1.14 PPy içeren PPy/PAN kompozit lifinin yüzey dirençlerinin değişimi incelendi (Şekil 5.9. a, b).



Şekil 5.9 Ortamın bağıl nem yüzdesine göre: a. saf PPy'un ve b. PPy/PAN kompozitinin yüzey direncinin değişimi

Şekil 5.9.a'dan görüldüğü gibi Saf PPy ün yüzey direnci ortamın bağıl neminin artması ile azaldı. Bu durum, PPy zincirlerinin aralarındaki boş hacimlerin yani hidrodinamik hacimlerinin fazla olması ile PPy zincir arası etkileşimlerinin zayıf kalması ve bu boşluklara küçük su moleküllerinin girmesinin bir sonucudur (Şekil 5.10). Bu boşluklara giren su molekülleri, şekil 5.10'da da görüldüğü gibi, PPy zinciri üzerindeki NH grupları ile O atomları üzerinden etkileşerek polimer zinciri üzerine absorblanır (Liu ve Hwang 2001). Yüzey tamamen su molekülleri ile kaplanıncaya kadar direnç azalmaya devam eder (Şekil 5.9.a). Nemli ortamda adsorbe olan su molekülleri PPy zincirlerini hidratlaştırdığı için kuru ortamda kıvrımlı yapıda bulunan polimer zincirlerinin uzamış yapı haline gelmesiyle iletkenlik artışına neden olan dopan iyonu hareketliliği veya yük transferi olayları artar (Moss and Burford 1992).

PPy/PAN kompozit lif yapısında lif yüzeyine kaplanan PPy zincirlerindeki NH gruplarının PAN lif yapısındaki $C\equiv N$ grupları ile H bağı yapması olası etkileşimlerden biridir. Sonuçta kompozit lifin saf PPy zincirlerine göre su molekülü adsorplama yeteneği düşecektir. Bu durumda serbest kalan su molekülleri PPy zincirleri arasındaki ve zincir içindeki iyon hareketliliği ile iletkenliği arttıran dopant iyonu olan Cl^- iyonları ile etkileşerek bunun hareketliliğini sınırlandıracak veya yapıdan uzaklaşmasını sağlayarak iletkenliği düşürecektir (Şekil 5.9.b).

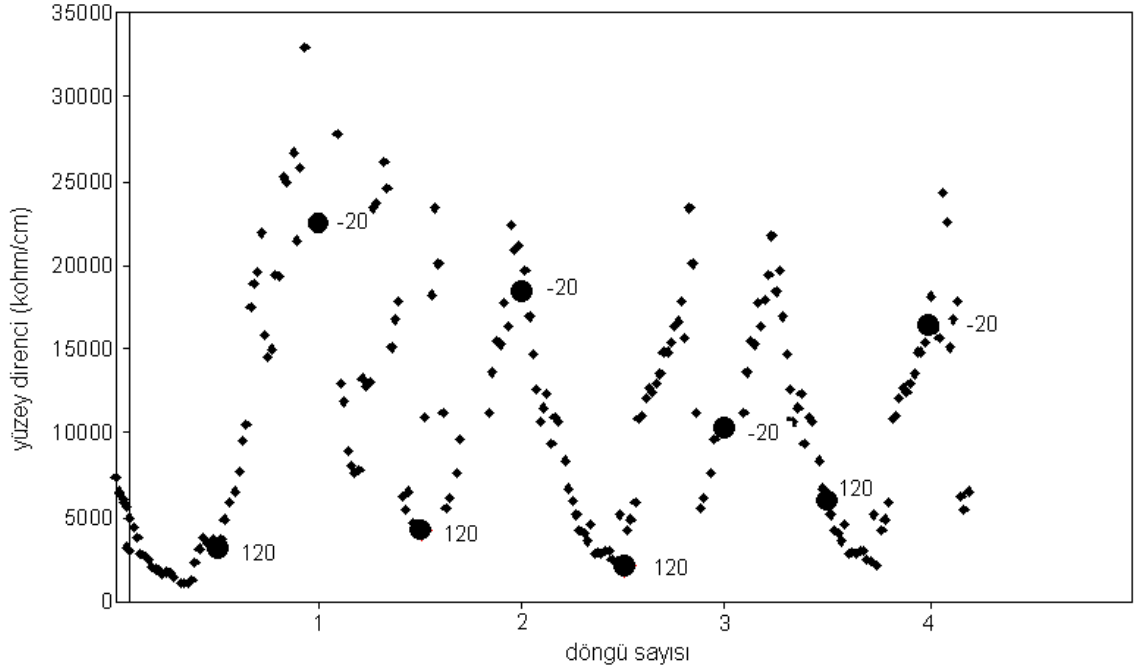


Şekil 5.10 Ortamdaki su molekülleri ile PPy'nun kimyasal ve fiziksel olarak etkileşmesi (Liu ve Hwang 2001)

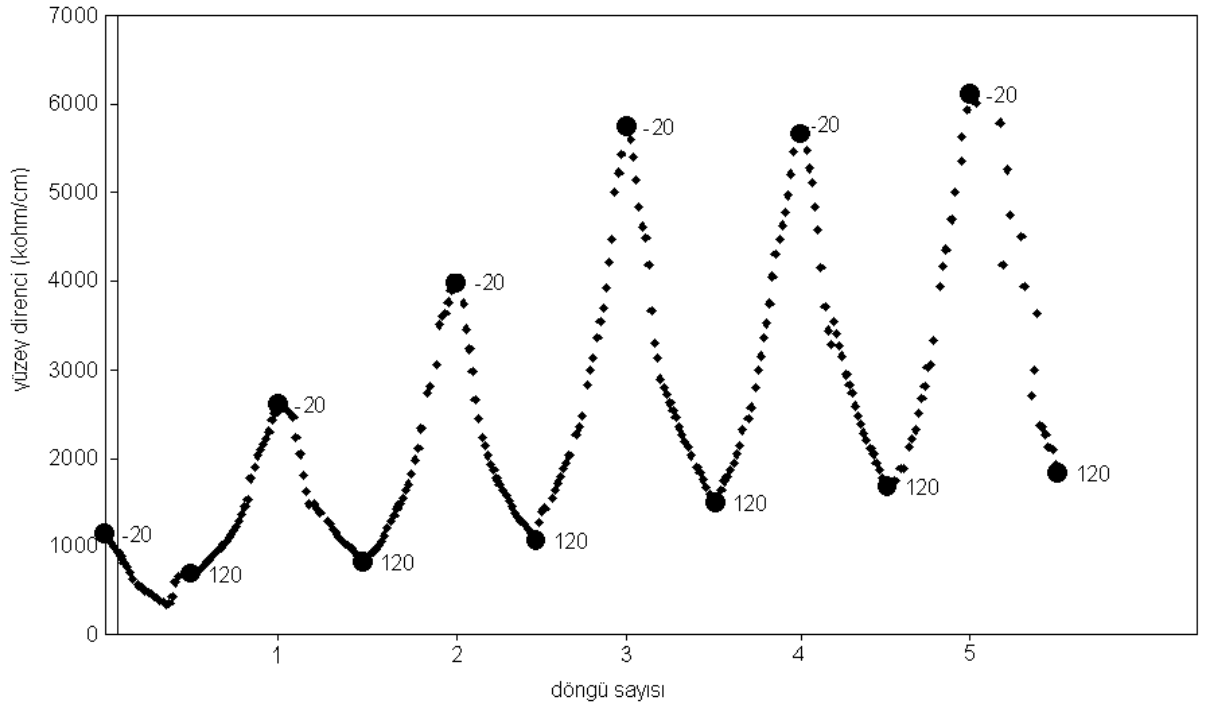
5.2.6 Sıcaklık sensor

HCl dop edilmiş saf PPy ve % 1,14 PPy içeren PPy/PAN kompozit lifinin yüzey direnci değerlerinin -20°C ile $+120^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, beş kez yapılan ısıtma-soğutma işlemleri sırasındaki değişimi incelendi (Şekil 5.11 ve Şekil 5.12). Saf PPy ün, (şekil 5.11) genel olarak, -20°C den $+120^{\circ}\text{C}$ e yapılan ısıtma işlemi sırasında yüzey direncinin azaldığı, buna karşın aynı aralıkta soğutma sırasında direncinin arttığı gözlemlendi. Bu incelemeler 4 kez tekrarlandığında, -20°C ve $+120^{\circ}\text{C}$ arasında dirençlerin düzenli olmayan artış ve düşüşler gösterdiği gözlemlendi. Ayrıca her döngüde yalnızca -20°C

ve 120°C’de kompozit liften okunan direnç değeri karşılaştırıldığında 120°C’de yaklaşık aynı direnç değeri bulundu. Oysa -20°C’de birbirinden çok daha farklı direnç değeri okundu (Şekil 5.11).



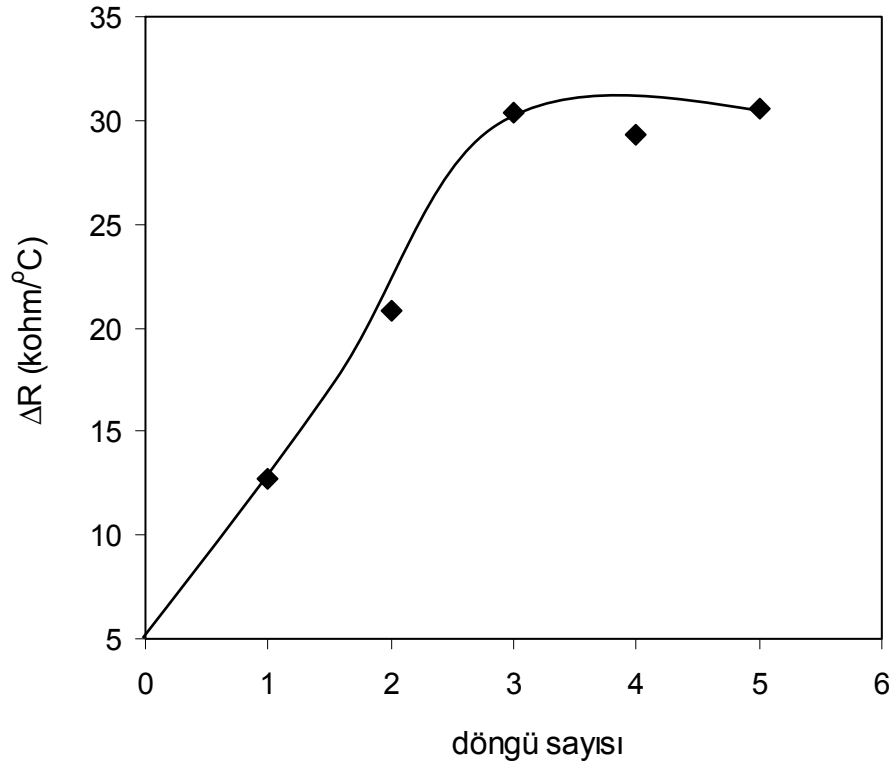
Şekil 5.11 Sıcaklıktaki dögüsel değışime göre PPy’un yüzey direncindeki değışim



Şekil 5.12 Sıcaklıktaki dögüsel değışime göre PPy/PAN kompozitinin yüzey direncindeki değışim

PPy/PAN kompozit lifinin aynı sıcaklık aralığındaki direnç değışimini incelendiğı zaman (şekil 5.12), saf PPy e göre çok daha düzenli bir değışim gösterdiği gözlemlendi. İlk iki dögü de -20°C’de ölçülen direnç değeri artmaya devam ederken daha ileri dögülerde her dögüde -20°C’de yaklaşık aynı değeri elde edildi. Bu değışim daha açık olarak şekil 5.13’ de görölmektedir.

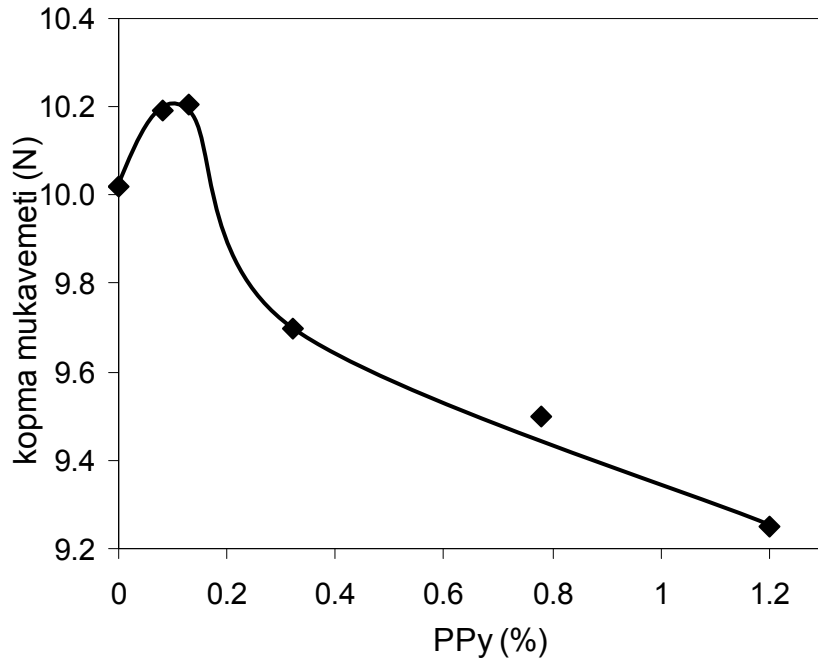
Hem saf PPy hem de PPy/PAN kompozit liflerin artan sıcaklık ile ölçülen düşük direnç değeri yani iletkenliğinin artması polimer zincirleri ve dopant anyonları arasındaki yük transfer veriminin artması ile açıklanabilir (Zou *et al.* 1987, Kobayashi *et al.* 1993). Aynı zamanda ısıtma ile zincirlerin yeniden düzenlenmesi ile elektron delokalizasyonu için elverişli olan uygun moleküler konformasyonlar almasına verilebilir (Ji *et al.* 2002, Gök vd. 2006).



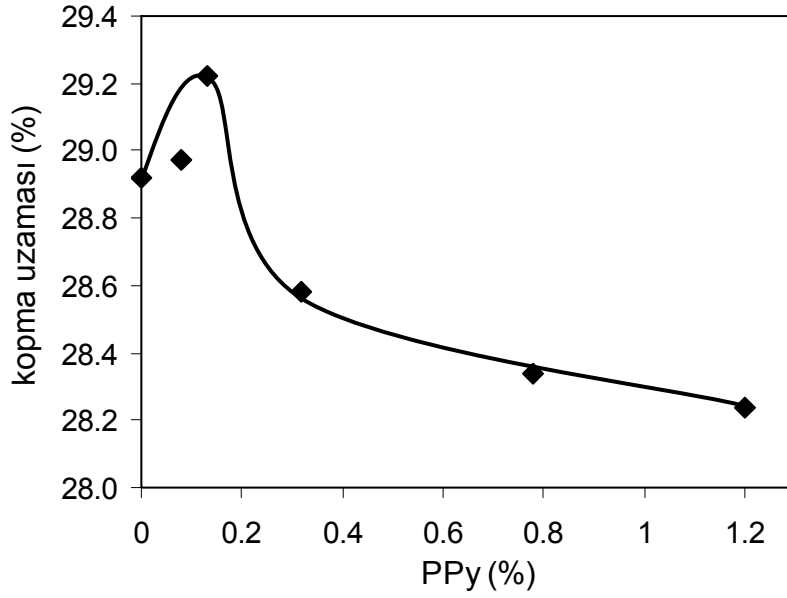
Şekil 5.13 Her döngü sayısında °C derece başına değişen yüzey direnci

5.2.7 Mekanik özellikler

Farklı yüzdelerde PPy içeren PPy/PAN kompozit liflerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerleri grafiğe geçirildiğinde şekil 5.14 elde edildi. Bu sonuçlara dayanarak; kompozit liflerin yapısına belli düzeyde katılan PPy ile her iki özelliğinin de başlangıçta arttığı ve daha fazla PPy'un kompozit yapısına girmesi ile azaldığı gözlemlendi. Hem kopma dayanımı hem de kopma uzamasının, PPy miktarının % 0,13'ü aşması ile belirgin bir şekilde zayıfladığı belirlendi.



(a)

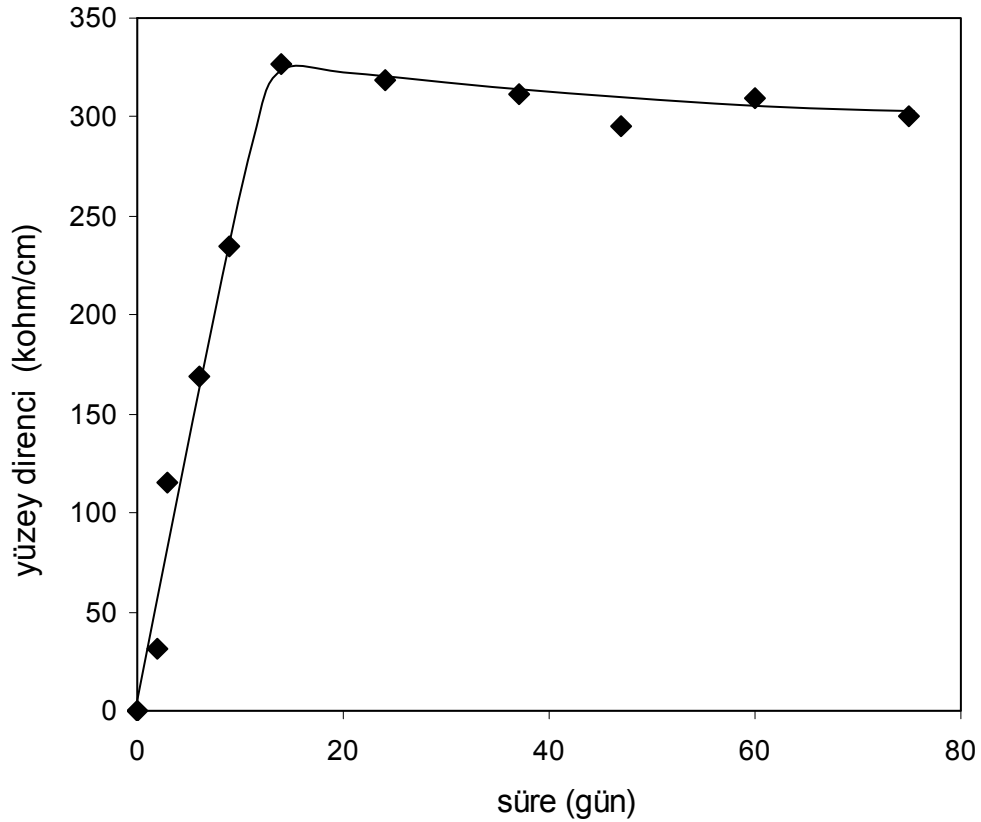


(b)

Şekil 5.14 PPy/PAn kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı ile kompozit lifin: a. kopma dayanımı, b. kopma uzaması değerlerinin değişimi

5.2.8 Çevresel kararlılık

% 1,14 PPy içeren PPy/PAN kompozit lifinin havaya açık koşullarda zamanla yüzey direncinin değişimi incelendi (Şekil 5.15). Başlangıç anından itibaren ilk 17 gün içinde havaya açık kalan kompozitin yüzey direncinin arttığı gözlemlendi. Yüzey direncindeki bu artışın polimere zincirlerine difüzlenen O_2 'nin zincirdeki karbonyum iyonlarıyla etkileşerek, zincir üzerindeki pozitif yük taşıyıcılarını azaltmasından kaynaklandığı söylenebilir (Samuelson *et al.* 1984, Lei *et al.* 1992, Cassagnol *et al.* 1998). Ayrıca, zamanla iletkenliğe katkıda bulunan dopant iyonlarının kompozit yapısından uzaklaşmasıyla yüzey direncinin artması beklenen bir durumdur. Her iki durumda da bir süre sonra yüzey direncinin değişmemesi kompozitin iletkenliğinin kararlı hale geldiğini gösterir.



Şekil 5.15 Atmosfer ortamında PPy/PAN kompozitin yüzey direncinin zamanla değişimi

Atmosfere açık ortamda ilk 15 gün iletkenlik değeri azalmıştır. Değerler alınmaya devam edilmiş ve 1 ay sonunda iletkenlik değeri sabitlendiği gözlenmiştir.

6. SONUÇLAR

1. Yapılan çalışmalar sonucunda, PAN lif varlığında pirolün, $K_2S_2O_8$ yükseltgeni ile ve HCl ortamında kimyasal polimerizasyonu sonucunda PPy/PAN iletken kompozit liflerin hazırlanabileceği bulunmuştur.

2. Yükseltgen türünün iletken PAN/PPy kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı ve kompozit lifin yüzey direnci üzerine etkisi incelendi. En yüksek PPy veriminin $K_2S_2O_8$ ile elde edildiği bulunmuştur.. Ayrıca bu ortamlarda hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci değerleri incelendiğinde en düşük yüzey direncine sahip kompozit liflerin $K_2S_2O_8$ yükseltgeni ile hazırlanabilmiştir.

3. PPy/PAN kompozit lifinin içerdiği PPy miktarı ve lifin yüzey direnci değerlerinin polimerizasyon ortamı ve dopant olarak kullanılan asit türü ile değişimi incelendi. HCl çözeltisi ile hazırlanan kompozit liflerin PPy verimi, yüzey direnci ve lifin mekanik dayanımı özellikleri birlikte değerlendirildiğinde en uygun asitin HCl olduğuna karar verildikten sonra deneyler bu ortamda devam edilmiştir.

4. İleri deneylerde kullanılan HCl çözeltisinin derişiminin life kaplanan PPy miktarı ve PPy/PAN kompozit lifinin yüzey direnci üzerine etkisi incelendi. PAN lif yüzeyine kaplanan PPy miktarının 1,2 M HCl derişiminde en yüksek (% 1,14) olduğu gözlemlendi. Bu değerden daha yüksek asit derişimlerinde kaplanan PPy miktarının belirgin bir şekilde düştüğü gözlemlendi.

5. Sıcaklığın PAN lif yapısına katılan PPy miktarı ve kompozit lifin yüzey direnci üzerine etkisi incelendi. 0°C ve üstündeki sıcaklıklarda yüzey direncinin hızlı artışı sebebiyle, en düşük yüzey direnci değerine sahip olan 0°C'deki polimerizasyon koşulları tercih edildi.

6. Polimerizasyon süresinin PPy/PAN kompozit lif yapısına katılan PPy miktarı ve lifin yüzey direncine etkisi çalışmasında, en yüksek PPy verimine 2 saatte ulaşıldığı gözlemlendi. En yüksek iletkenliğe sahip kompozit liflerin de 2 saatlik polimerizasyon süresi sonunda hazırlanabildiği gözlemlendi.

7. PPy/PAN iletken kompozitinin yapısına katılan PPy miktarı ve kompozitin yüzey direnci üzerine yükseltgen olarak seçilen $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi incelendi. 0,03 M $K_2S_2O_8$ değerine kadar iletkenlik artarken daha yüksek derişimlerde düştüğü gözlemlendi. Bu derişimde elde edilen en düşük yüzey direnci (0,4 kohm/cm) du. Çalışmamızda amaç belli düzeyde iletkenliğe sahip kompozit lifler hazırlamak olduğı için iletkenlik değerinin en yüksek yani direncin en düşük olduğı $K_2S_2O_8$ derişimi seçildi.

8. PPy/PAN kompozit lifinin içerdğı PPy miktarı ve kompozit lifin yüzey direnci değerlerinin pirol derişimi ile değışimi incelendi. 0,06 M pirol derişiminde kompozit lifin en fazla % 1,14 oranında PPy içerdğı görölmektedir. Bu değerden yüksek pirol derişimlerinde ise verimin fazlaca değışmediğı gözlenmiştir. Farklı miktarlarda pirol içeren koşullarda hazırlanan kompozit liflerin yüzey direnci değerleri incelendiğinde ise; 0,06 M pirol derişiminde yüzey direncinin de en düşük olduğı gözlemlendi (0,45 kohm/cm).

9. Farklı miktarlarda PPy içeren PPy/PAN kompozit liflerinin yoğunluk değerleri saf PAN'inkilerle karşılaştırılması yapıldı. PPy içeriğinin artması ile saf PAN life göre, PPy/PAN kompozit liflerin yoğunluk değerlerinin arttığı gözlemlendi.

10. Hazırlanan PPy/PAN kompozit lifinin FTIR,TGA ve SEM yöntemleri aracılığıyla karakterizasyonu yapıldı ve kompozit yapısı ispatandı.

11. Farklı bağıl nem oranlarına sahip ortamlarda saf PPy ve % 1,14 PPy içeren PPy/PAN kompozit lifinin yüzey dirençlerinin değışiminden nem ile yüzey direncinin arttığı bulunmuştur. PPy/PAN kompozitinin ise bunun tam tersi davranış gösterdiği gözlemlendi.

12. Saf PPy ve % 1,14 PPy içeren PPy/PAN kompozit lifinin yüzey direnci değerlerinin -20°C ile + 120°C aralığında, beş kez yapılan ısıtma-soğutma döngüleri sırasında, saf PPy ün oldukça düzensiz artış ve azalmalar göstermesine rağmen genel olarak ısıtma işleminde yüzey direncinin azaldığı, soğutma sırasında direncinin arttığı gözlemlendi. Ancak yüzey direncindeki bu artış ve azalışlar 4. döngü sonunda bile düzensizlik göstermeye devam etti. PPy/PAN kompozit lifi saf PPy'e göre oldukça düzenli bir

değişim gösterdi. İlk iki döngüden sonra belli sıcaklıklarda hep aynı yüzey direnci değerini gösterdiği gözlemlendi.

13. Farklı yüzdelerde PPy içeren PPy/PAN kompozit liflerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerleri incelendiğinde PAN lif yapısına % 0,13 gibi düşük oranlarda PPy ün katılması ile hem kopma dayanımı hem de kopma uzamasının yüksek olduğu ancak bu değeri aşan kompozit liflerin bu tür mekanik özelliklerinin zayıfladığı bulundu.

14. Hazırlanan PPy/PAN kompozitinin yüzey direncinin çevresel kararlılığı, atmosfere açık ortamda bırakılan kompozit lifin yüzey direncinin zamanla takibi ile belirlendi. Yaklaşık 20 gün sonra yüzey direncinin değişmediği gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- Ayad, M.M. and Sheneshin, M.A. 2004. Effect of acids on in situ polyaniline film formation; *Polymer International*; 53:1180–1184
- Asan, A. 2002. Yumuşak çelikler üzerine polipirrol kaplama koşullarının araştırılması ve korozyondan koruma etkinliğinin belirlenmesi. Doktora Tezi. Ankara
- Appel, G., Yfantis, A. and Göpel, W., Schmeißer D. 1996. Highly conductive polypyrrole films on non-conductive substrates, *Synthetic Metals*; 85; 197-200.
- Basak, S., Kasinath, N., Marynick, D.S. and Rajeshwar, K. 1989. Synthesis, characterization, theoretical modelling, and polymerization of new fluorophore containing derivatives of thiophene and pyrrole; *Chemistry of Materials*; 1; 611.
- Baseri, S., Zadhaus, A., Morshed, M., Amirnasr, A. and Azarnasab, M. 2007. Synthesis of optimization of copper sulfide-coated electrically conducting poly(acrylonitrile) fibers; *Journal of Applied Polymer Science*; 104; 2579-2648.
- Bhadani, S.N., Kumari, M., Sen Gupta, S.K. and Sahu, G.C. 2007. Preparation of conducting fibers via the electrochemical polymerization of pyrrole; *J Appl Polym Sci*, 64; 1073-1077.
- Boutrois, J.P., Jolly, R. and Petrescu, C. 1997. *Synthetic Metals*; 85; 1405-1406.
- Cassagnol, C., Oliver, P. and Ricard, A. 1998. Influence of the Dopant on the Polypyrrole Moisture Content: Effects on Conductivity and Thermal Stability; *Journal of Applied Polymer Science*; 70; 1567-1577.
- Chen, X., Devaux, J., Issi, J.P. and Billaud, D. 1995. *Polymer English Science*; April, Vol: 35; No: 8.,
- Child, A.D. and Kuhn, H.H. 1997. *Synthetic Metals*, 84, 141-142.
- Chiu, H.T. and Lin, J.S. 1992. Electrochemical deposition of polypyrrole on carbon fibers for improved adhesion to the epoxy resin matrix. *Journal of Material Science*; 27 (2); 319-327.
- Cho, J.W. and Junk, H. 1997. Electrically conducting high-strength aramid composite fibres prepared by vapor-phase polymerization of pyrrole. *Journal of Material Science*, 32; 5371-5376.

- Cho, N.S., Hwang, D.H., Jung, B.J., Oh, J., Cu, H.X. and Shim, H.K. 2004. Synthesis and light emitting properties of fluorene-carbazole-based conjugated copolymers; *Synthetic Metarials*; 143; 277-282.
- Cong, H.N., El Abbasia, K., Gautier, J.L. and Chartier, P. 2004. Oxygen reduction on oxide/PPy composite electrodes: effect of doping anions. *Electrochimica Acta*; 50; 1396-1376.
- Cvetskovska, M., Crchev, T. and Obdrovic, T.1996. Electroconductive Polymer Composite: Fibrous Carrier-Pol ypyrrole; *Journal of Polymer Science*; 60; 2049-2958.
- Çakmak, G., Küçükyavuz, Z. and Küçükyavuz, S. 2005. Conductive copolymers of polianiline, polypyrrolle, and poly (dimethylsiloxane); *Synthetic Metals*, 151; 10-18.
- Çakmak, G., Küçükyavuz, Z., Küçükyavuz, S. and Çakmak, H. 2004. Mechanical, electrochemical and thermal properties of carbon fibre reinforced poly(dimethylsiloxane)/PPy composites; *Applied Science and Manufacturing; Part A*; 35; 417-421.
- Dall'Acqua, L., Tonin, C., Varesano, A., Casetti, M., Parzio, W. and Cotellani, M. 2006. Vapour phase polymerisation of pyrrole on cellulose-based textile substrates; *Synthehtic Metarials*; 156; 379-386.
- De Jesus, M.C., Fu, Y. and Weiss, R.A.1997.Conductive Polymer Blends Prepared by In Situ Polymerization of Pyrrole: A Review; *Polymer eng Science*, December; Vol: 37; No: 12.
- De La Plaza, M.A and Izquird, M.C. 2006. Influence of polymerization time on the properties of polypyrrole, poly[bis(phenoxyphosphazene)] composites electrogenerated at constant current density; *European Polymer Journal*; 42; 1446-1454.
- Duann, Y.F., Chen, Y.C., Shen, J.T. and Lin Y.H. 2004. Thermal inuced graft polymerization using peroxide onto polypropylene fiber; *Polymer*; 45; 6839-6843.
- Ferrero, L., Napoli, C., Tonin, C. and Varessano, A. 2006. *Journal of Applied Polymer Science*; 102; 4121-4126.
- Freund, M.S. and Deore, B. 2007. *Self-Doped Conducting Polymers*, John Wiley& Sons Ltd., England.

- Gregory, R.V., Kimbrell, W.C. and Kuhn, H.H. 1989. Conductive polyaniline SBS composites from in situ emulsion polymerization; *Synthetic Metals*; 28; C323-C335.
- Grunden, B. and Iroh, J.O. 1995. Formation of graphite fibre-polypyrrole coatings by aqueous electrochemical polymerization, *Polymer*, 36-3; 559-563.
- Hakkansson, E., Kaynak, A., Lin, T., Nahavendi, S., Jones, T. and Hu, E. 2004. *Synthetic Materials*; 144; 21-28
- Han, G. and Shi, C. 2007. Novel route to pure and composite fibers of polypyrrole; *Journal of Applied Polymer Science*; 103; 1490-1494.
- Han, J.S., Lee, J.Y. and Lee, D.S. 2001. A novel thermosensitive soluble polypyrrole comp. *Synth Met*, 124; 301-306.
- Hossein, S.H., Dabiri, M. and Ashrafi, M. 2006. Chemical and electrochemical synthesis of conducting graft copolymer of acrylonitrile with aniline; *Polymer International*; 55, 1081-1089.
- Iroh, J. and Levin, K. 2002. Electrochemical Synthesis of Polypyrrole/polyimide conducting composite using a polyamic acid precursor. *European Polymer Journal*, 38; 1547-1550.
- Jakubiec, B., Marois, Y., Zhang, Z. and Roy, R. 1998. In vitro cellular response to polypyrrole-coated woven polyester fabrics: Potential benefits of electrical conductivity; *J Biomed Mater Res*, 41; 519-526.
- Jia, W., Segal, E., Kornemal, D., Lamhot, Y., Narkis, M. and Siegman, A. 2002. Polyaniline, DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization; *Synthetic Metals*; 128; 115.
- Jin, X., Xiao, C., An, S., Wang, Y. and Jia, G. 2006. Preparation and properties of a new coating method for preparing conductive polyester fibers with permanent conductivity; *Journal of Applied Polymer Science*; 102; 2685-2691.
- Karim, M.R., Lee, C.J. and Lee, M.S. 2007. Synthesis of conducting polypyrrole by radiolysis polymerization method; *Polymer Advanced Technology*; 18; 916-920.
- Kaynak, A. and Beltran, R. 2003. Effect of synthesis parameters on the electrical conductivity of polypyrrole-coated poly(ethylene terephthalate) fabrics; *Polymer International*; 52; 1021-1026.

- Khulbe , K. C., Mann , R. S and Khulbe, C. P. 1982. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition; 20; 1089 - 1095
- Kim, H.K., Kim, M.S., Song, K., Park, Y.H., Kim, S.H., Joo, J. and Lee, J.Y. 2003.EMI shielding intrinsically conducting polymer/PET textile composites; Synth Met, 135-136, 105-106.
- Kim, S.H., Jang, S.H., Byun, S.W., Lee, J.Y. and Joo, J.S. 2003. J Appl Polym Sci, 87; 1969-1974.
- Kim; S.H., Seong, J.H. and Oh K.W. 2002. Journal of Applied polymer Science; 83; 2245-2254.
- Kincal, D., Kumar, A., Child, A.D. and Reynolds, J.R. 1998. Synthetic Metals; 92; 53-56.
- Krivan, E., Visy, C., Dobay, R.,Horsany, G. and Berkosi, O. 2000. Irregular response of the polypyrrole films to H₂S; Electroanalysis; 12; No: 15; 1195-1200.
- Kobayashi, A., Ishikawa, H., Amano, K., Satoh, M. and Hasegawa, E. 1993.Electrical Conductivity of anealed Polyaniline; Journal of Applied Physics; 74; (1); 296.
- Kuhn H.H. 1997. Textille Chemical Color, 29; 17-21.
- Kuhn, H.H., Child, A.D. and Kimbrell, W.C. 1995. Synthetic Metals; 2139-2142.
- Kurasawa, S., Jeja, A.S.; Kowalik, J. and Tolbert, L.; Preperation and properties of conducting composite of polypyrrolle and porous cross-linked polystyrene with and without supercritical CO₂; Synthetic Metals; 156; 146-153.
- Lee, G. J., Lee, S. H., Ahn, K. S., Kim K. H. 2002. Synthesis and Characterization of Soluble Polypyrrole with Improved Electrical Conductivity; J Appl Polym Sci; 84: 2583–2590
- Lee, W.J., Jung H.R., Kim, C., Lee, M.S., Kim J.H. and Yang K.S. 2004. Preperation of PPy/sulphonated-poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) conducting composite and their electrical properties. Synthehtic Metals; 143; 59-67.
- Lee, W.J., Kimi, Y.J., Jung, M.K., Kim, D.H., Cho, D.L. and Kaang, S. 2001. Preparation and properties of conducting polypyrrole - sulfonated polycarbonate composites. Synth Met, 123; 327-333.

- Lee, Y., Shin, D., Cho, J., Park, Y.H., Son, Y. and Baik, D.H. 1998. Ionic Interactions in Polyacrylonitrile/Polypyrrole Conducting Polymer Composite; *J Appl Polym Sci* 69: 2641–2648
- Lee, Y.K., Shin, D.K., Cho, J.C., Park, Y.H., Son, Y.K. and Baik, D.H. 1998. Ionic interactions in polyacrylonitrile/polypyrrole conducting polymer composite; *Journal of Applied Polymer Science*; 69; 2641-2648.
- Lee, Y.W., Shin, D., Cho, J.C., Park, Y.H., Son, Y.K. and Baik, D.H. 1998. *Journal of Polymer Science*; 69; 2641-2648.
- Li, H., Shi, G., Ye, W. and Liang, Y. 1997. PPy-carbon fiber composite film prepared by chemical oxidative polymerization of pyrrole. *J Appl Polym Sci*, 64; 2149-2154.
- Liu, Y. C., Huang, J.M., Tsai, C.E., Chuang, T.C. and Wang, C.C. 2004. Effect of TiO₂ nanoparticles on the electro polymerization of polypyrrole. *Chemical Physics Letters*, 387; 155-159.
- Liu Y. C. and Hwang B. J., 2001. Mechanism of conductivity decay of polypyrrole exposed to water and enhancement of conductivity stability of copper(I)-modified polypyrrole. *J Electro. Chem.*; 501; 100-106.
- MacDiarmid, A. 2001. Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) , *Angew. Chemical International Edition*; 40; 2581-2590.
- Malinauskas, A. 2001. Chemical deposition of conducting polymers; *Polymer*; 42; 3957-3972.
- Matveeva, E.S., Calleja, R.D. and Martinez E.S. 1994. AC conductivity of thermally dedoped polyaniline. *Synthetic Materials*; 67; 207-210.
- Migahed, M.D., Fahmy, T., Ishra, M. and Baraka, A. 2004. Preparation and characterization, and electrical conductivity of PolyPyrrole composite films; *Polymer Testing*; 23; 361-365.
- Moss, B.K and Burford, R.P. 1992. A kinetic study of polypyrrole degradation; *Polymer*; 33; 1902-1908.
- Myers, R. E. 1986. Chemical oxidative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrroles; *J Electronic Materials*; 15; 2; 61-69.
- Neoh, K. G., Kang, E.T. and Tan, T.C. 1989. Effects of acceptor level on chemically synthesized polypyrrole-halogen complexes; *Journal of Applied Polymer Science*; 37; 2169-2173.

- Norris, I.D., Shaker, M.M., Ko, F.K. and MacDiarmid A.G. 2000. Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends; *Synthetic Metals*; 114; 109-114.
- Oh, K.W., Hong, K.H. and Kim. 1999. Electrically conductive textiles by in situ polymerization of aniline; *Journal of Applied Polymer Science*; 74; 2094-2102.
- Okuzaki, H., Kondo, T. and Kunugi, T. 1999. Characteristics of water in polypyrrole films; *Polymer*; 40; 995-1000.
- Omastova, M., Boukarma, K., Chehimi, M.M. and Trochava, M. 2005. Novel silicon carbide/polypyrrole composite, preparation and physicochemical properties; *Materials Research bulletin*; 40; 749-765.
- Omastova, M., Pavlinec, J., Pionteck, J. and Simon, F. 1997. *Polymer International*; 43; 109-116.
- Omastova, M., Pavlinec, J., Pionteck, J. and Simon, F. 1998. *Polymer Vol*: 39; No: 25; 6559-6566.
- Omastova, M., Pionteck, J. and Kosina, S. 1996. *Eur Polym J*, 32; 681
- Omastova, M., Trochava, M., Pionteck, J., Prokes, J and Stejskal, J. 2004. *Synthetic Materials*; 143; 153-161.
- Pan, W., Yang, S.L., Li G. and Jiang, J.M. 2005. Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites; *European Polymer journal*; 41; 2127-2133.
- Papathanassiou, A.N., Grammatikakis, J., Sakkelis, I., Sakkopoulos, S., Vitoratos, E. and Dallas, E. 2005. Thermal degradation of dielectric relaxation of 10-90 % (w/w) zeolite/conducting PPy composite. 2005. *Synthetic Metals*; 150; 145-151.
- Pud, A.A., Rogalsky, S.P., Shapoval, G.S. and Korzhenko, A.A. 1999. The polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite 1. peculiarities of the matrix aniline redox polymerization; *Synthetic Metals*; 99; 175-179.
- Ray, A., Kershner, D.L., Richter, A.F. and MacDiarmid, A.G. 1989. Polyaniline: Doping, Structure and Derivatives; *Synthetic Metals*; 29; E151
- Richardson, M.J., Johnston, J.H. and Borrman, J. 2006. Electronic properties of intrinsically conducting polymer-cellulose based composites. *Current Applied Physics*; 6; 462-465.

- Saçak, M.; 2004. Polimer Kimyası; Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saçak, M.; 2007. Lif ve Elyaf Kimyası; Gazi Kitabevi, Ankara.
- Salmon, M., Diaz, A.F. and Logan, A.J. 1982. Chemical modification of conducting polypyrrole films; *Molecular Cryst Liquid Cryst*; 83; 265- 269.
- Salmon, M., Kanazawa, K.K., Diaz, A.F. and Krounbi, M. 1982. A chemical route to pyrrole polymer films; *Journal of Polymer Science Part C- Polymer Letters*; 20; 187.
- Santosh, P., Mathanmohan, T., Sankar, S. and Gopalan, A. 2005. Chemical oxidative grafting of conducting poly(N-methylaniline) onto poly(ethylene terephthalate); *Journal of Applied Polymer Science*; 95; 596-605.
- Samuelson, G and Lytle, S. 1984. Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications; V:2; 751-766.
- Selampinar, F., Akbulut, U. and Toppare, L. 1997. Conducting polymer composite of polypyrrole and polyimide. *Synthetic Metals*; 84; 185-186.
- Simal, A.L and De Souza, A.M.C. 2000. Composite based on poly(ethylene tetraphthalate) fibers with polyaniline. II: effect of the growth of the polyaniline molecules during the polymerization in the morphology of the PET substrate; *Journal of Applied Polymer Science*; 77; 2346-2362.
- Sonawane, Y.S., Kulkarni M.V., Kale B.B. and Aiyer R.C. 2008. Electrical and humidity sensing properties of synthesized hydrophosphoric acid doped polyaniline; *Polym. Adv. Technol.* 2008; 19: 60–65.
- Stejskala, J., Omastova, M., Fedorovac, S., Prokesd, J. and Trchovaa, M. 2003. Polyaniline prepared in the presence of various acids: a conductivity study *Polymer*, 44; 1353-1358.
- Tan, S.N., Ge, H.L. 1996. *polymer*; 37; 965-968.
- Vulpe, S., Nastase, F., Nastase, C. and Stamatina, I. 2006. PAN–PAni nanocomposites obtained in thermocentrifugal fields; *Thin Solid Films*; 495; 113-117.
- Uyar, T. and Toppare, L. 2001. Thermal and structural characterization of polypyrrole by direct-insertion probe pyrolysis mass spectrometry; *Synthetic Metals*; 123; 307-308.

- Wang, C.Y., Ballantyne, A.M., Hall, S.B., Too, C.O., Officer, D.L. and Wallance, G.G. 2006. Functionalized polythiophene-coated textile: A new anode material for a flexiable battery; *Journal of Polymer Sources*; 156; 610-614.
- Wang, Y. and Jing, X. 2005. Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding; *Polymer Advanced Technology*; 16; 344-351.
- Wanga, L.X., Lia, X.G. and Yang, Y.L. 2001. Preparation properties and applications of polypyrrole. *Reactivities & Functional Polymers*, 47; 125-139.
- Wood, G.A. and Iroh, J.O. 1996. Efficiency of electropolymerization of pyrrole onto carbon fibers. *Synth Met*, 80; 73-82.
- Xie, H.Q., Pu, Q.L. and Xie, D. 2004. Preparation of Conductive Polyaniline-Sulfonated EPDM Ionomer Composites from In Situ Emulsion Polymerization and Study of Their Properties; *J Appl Polym Sci* 93: 2211–2217
- Xing, S., Zhao, G. and Yuan, Y. 2008. Preparation of Polyaniline–Polypyrrole Composite Sub-Micro Fibers via Interfacial Polymerization; *Polymer Composites*; 29; 22-26
- Xu, C.C., Wang, P. and Bi, X.T. 1995. *Journal of Polymer Science*; 58; 2155-2159.
- Xue, P., Tao, X.M. and Tzang, H.Y. 2007. In situ SEM studies on strain sensing mechanism of PPy-coated electrically conducting fabrics; *Applied Surface Science*; 253; 3387-3392.
- Yang, J., Yang, Y., Hou, J., Zhery, X., Zhu, W., Xu, M. and Wan, M. 1996. Polypyrrole/polypyropylene composite films: preperation and properties; *Polymer*; 37(5); 793- 798.
- Yavuz, Ö., Ram, M.K., Aldissi, M., Poddar, P. and Srikanth, H. 2005. Polypyrrolle compocites for shielding application. *Synthehtic Metarials*; 151; 211-217.
- Zhang, Q., Jin, H., Wang, X and Jing, X. 2001. Morpholgy of conductive blend fibers of polyaniline and polyamide-11; *Synthetic Metals*; 123; 481-485.
- Zou, F., Angelopoulos, M., MacDiarmid, A.G. and Epstein, A.J. 1987. Transport studies of protonated emeraldine polymer: A granular polymeric metal system; *Physical Review*; B 36; 3475.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Handan ACAR

Doğum yeri: Adana

Doğum Tarihi: 28/07/1982

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce, Almanca

Eğitim Kurumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Antalya Lisesi, 2000

Lisans : Gazi üniversitesi, Kimya Öğretmenliği, 2006

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Polimer Kimyası, 2008