

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAĞ KOMPONENTLİ MAKROMONOMER VE
YARI-İLETKEN POLİMER SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Ali ÖMERLİ
506031001**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Haziran 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 02 Haziran 2005**

Tez Danışmanı :	Prof.Dr. Tuncer ERCİYES
Diğer Jüri Üyeleri	Prof.Dr. Yusuf YAĞCI (İ.T.Ü)
	Doc.Dr. Melek TÜTER (İ.T.Ü)

HAZİRAN 2005

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim sırasında derin bilgi ve deneyimleri ile çalışmalarımın her kademesinde bana yol gösteren değerli hocam Sayın Prof.Dr. Tuncer Erciyes'e ve bu çalışmaya yapmış oldukları katkılarından dolayı Sayın hocam Prof.Dr. Yusuf Yağcı'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Manevi ve maddi ellerinden gelen her türlü desteği, benden hiç bir zaman esirgememiş olan sevgili ve saygıdeğer aileme teşekkürü her zaman borç bileceğim.

Mayıs 2005

Ali ÖMERLİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. YAĞLARIN YAPISI HAKKINDA GENEL BİLGİLER	1
1.1. Yağ Asitleri	2
1.1.1. Doymuş Yağ Asitleri	3
1.1.2. Doymamış Yağ Asitleri	4
1.2. Bazı Spesifik Yağların Özellikleri	5
1.2.1. Ayçiçek Yağı	6
1.2.2. Keten Yağı	6
2. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ	8
2.1. Kondensasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu	8
2.1.1. Kondensasyon Tepkimeleri	9
2.2. Katılma Polimerizasyonu	11
2.2.1. Radikalik Katılma Polimerizasyonu	11
2.2.1.1. Radikalik Katılma Reaksiyonlarının Başlatılması	12
2.2.1.2. Zincir Tepkimeleri	12
2.2.2. İyonik Polimerizasyon	15
3. İLETKEN POLİMERLER	16
3.1. İletken Polimerlerin Yapısı	17
3.2. İletkenlik Mekanizması	19
3.3. Bazı İletken Polimerler	21
3.3.1. Poliasetilen	21
3.3.2. Polipirol	23
3.3.3. Politiyofen	24
3.4. İletken Polimerlerin Sentezi	25
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
4.1. Kullanılan Ekipmanlar ve Kimyasal Maddeler	28
4.2. Deneysel Çalışma Kademeleri	29
4.2.1. Yağ Asidi Eldesi	29
4.2.2. Asit Klorür Eldesi	29
4.2.3. Makromonomer Sentezi	31
4.2.4. Polimer Sentezi	32

5. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER	34
KAYNAKLAR	37
EK-1 DENEY SONUÇLARI İLE İLGİLİ GRAFİKLER	41
ÖZGEÇMİŞ	47

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1 Bazı yağların içerdiği yaklaşık yağ asidi yüzdeleri	2
Tablo 1.2 Bazı yağ asitlerinin özellikleri	3
Tablo 1.3 Bazı yağ asitlerinin yapıları	5
Tablo 1.4 Keten ve Ayçiçek yağının çeşitli fiziksel özellikleri	6
Tablo 1.5 Ayçiçek yağında bulunan yağ asit yüzdeleri	6
Tablo 1.6 Keten yağında bulunan yağ asit yüzdeleri	7
Tablo 2.1 Çeşitli başlatıcı türleri ve fiziksek başlatıcı etkenleri	12
Tablo 3.1 İletkenlik düzeyleri ve bazı örnek maddeler	19
Tablo 5.1 Asit üretim işleminden önceki ve sonraki asit değerleri	34
Tablo 5.2 Esterifikasyon öncesi ve sonrası asit değerleri	34
Tablo 5.3 Polimerlerin iletkenlik değerleri	36

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1	İzole ve Konjuge çift bağlar	3
Şekil 3.1	Konjuge çift bağ yapısı	18
Şekil 3.2	Poliasetilenin yapısı	18
Şekil 3.3	Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerin band eşik enerjisi şeması	20
Şekil 3.4	Poliasetilenin geometrik izomerleri	22
Şekil 3.5	Poliasetilen ve benzen halkası	22
Şekil 3.6	Polipirolün yapısı	24
Şekil 3.7	Doplanmış Polipirol	24
Şekil 3.8	Politiyofenin yapısı	25
Şekil 3.9	Yükseltgenerek Polimerleşme	26
Şekil 3.10	İndirgenerek Polimerleşme	26
Şekil 4.1	Asit klorür eldesinde kullanılan deney düzeneği	30
Şekil 4.2	Makromonomer sentezinde kullanılan deney düzeneği	32
Şekil 4.3	Polimer sentezinde kullanılan deney düzeneği	33
Şekil A.1	Ayçiçek yağı komponentli makromonomerin ¹ H-NMR spektrumu	41
Şekil A.2	Keten yağı komponentli makromonomerin ¹ H-NMR spektrumu	42
Şekil A.3	Ayçiçek yağı komponentli makromonomerin IR spektrumu	43
Şekil A.4	Ayçiçek yağı komponentli polimerin IR spektrumu	44
Şekil A.5	Keten yağı komponentli makromonomerin IR spektrumu	45
Şekil A.6	Keten yağı komponentli polimerin IR spektrumu	46

YAĞ KOMPONENTLİ MAKROMONOMER VE YARI-İLETKEN POLİMER SENTEZİ

ÖZET

Uzun süredir polimerlerin de iletken ve yarı-iletkenlere benzer özellikler gösterebildikleri bilinmektedir. Polimerler için buldukları çeşitli iletken ve yarı-iletken özellikler sebebi ile bir grup bilim adamı 2000 yılı Nobel kimya ödülünü kazanmıştır. Polimerlerin iletkenlik özelliğinin günlük hayatta kullanılabilir bir teknoloji haline getirilebilmesi amacıyla dünya çapında çalışan pek çok şirket ve bilim adamı bulunmaktadır. Bunun ana nedeni ise bu teknolojinin klasik iletken ve yarı-iletken teknolojileri karşısında sağlayabileceği düşük maliyet avantajıdır. Polimer teknolojisinin sağlayacağı ucuzluk sayesinde ortaya çıkma potansiyeli olan pek çok yeni ürün ve kullanım alanı ise daha şimdiden bu şirketlerin projeleri arasındadır.

İletken polimerlerin bazı uygulama alanları şunlardır; Doldurulabilir piller, elektrokromik devreler, elektronik alet yapımı (diot, transistör), kimyasal sensör (pH, O₂, H₂), elektrokatalizör, hafıza elemanı, fotoelektronik devreler, fotovoltaiik devreler.

Polipirol, politiyofen, polianilin gibi bir çok iletken ve yarı iletken polimerin kimyasal ve fiziksel özellikleri işlenmeye veya üretime uygun değildir. Bu sebeple, bu tip polimerlerin çeşitli kimsayal ve fiziksel katkılar ile veya farklı sentez teknikleri ile özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Çalışma bu amaca yönelik olarak planlanmış olup, politiyofen türevlerinin sentezi amaçlanmaktadır. Bu çerçevede çalışmada politiyofene yağ komponentlerinin bağlanması hedeflenmiştir. Bu hedefe ulaşmak için öncelikle tiyofen fonksiyonel grupları bağlanmış yağ yapıları şeklinde bir makromonomer sentez edilmiştir. Elde edilen bu monomerin polimerizasyonu ile de yağ bileşenli, yarı-iletken özellikte polimer elde edilmiştir.

FAT BASED MACROMONOMER AND SEMI-CONDUCTIVE POLYMER SYNTHESIS

SUMMARY

Since 1980's, it's known that some polymers have conductive and semi-conductive properties. A group of scientists won the 2000 Nobel Chemistry Prize with their study on conductive properties of some polymers. Many companies work on new polymer technologies to improve conductive polymer usages in daily life, due to their lower costs than classical conductive and semi-conductive technologies.

Some applications of semi-conductive polymers are; rechargeable batteries, electrochromic circuits, electronic instruments (diodes, transistors), chemical sensors (pH, O₂, H₂, alcohol), electrocatalyzes, memory instruments, photoelectronic circuits, photovoltaic circuits.

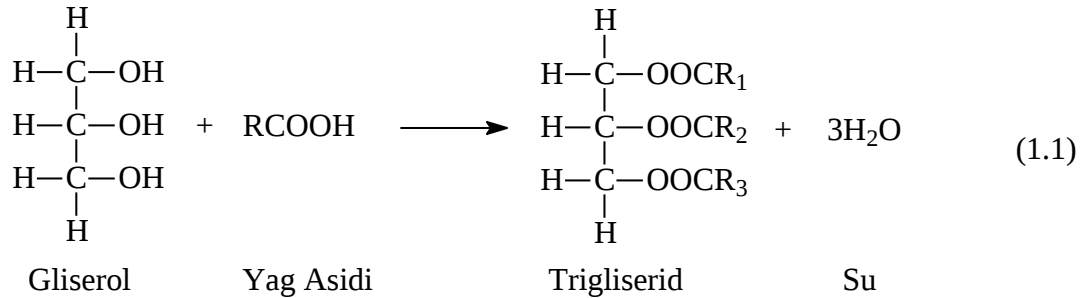
The chemical and physical properties of many conducting and semi-conducting polymers like polypyrrol, polythiophene and polyaniline are not suitable for processing and production. These properties should be improved with addition of some chemical additives or with making some improvements on their synthesis to make them industrial new products.

The main purpose of this thesis is the addition of several fatty components to polythiophene and using the renewable natural resources in semi-conductive polymer synthesis. To accomplish this purpose, firstly thiophene functionalized fatty acid components are synthesized. Macromonomer synthesis is the prior part of the purpose of the project. Final purpose is the polymerization of the macromolecule via chemical polymerization route. Using the thiophene and fatty acid based monomer; synthesis of the polymer having semi-conducting properties was accomplished.

1. YAĞLARIN YAPISI HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Gliserinin, yağ asitleri ile verdiği tepkime sonucu oluşan esterlere gliserid adı verilir. Yağların hemen hemen hepsi, değişen oranlarda bir çok asidin gliseridini içerir. Gliserin, yağların hidrolizinden elde edilebileceği gibi sentetik olarak da propandan elde edilen trihidrik (3 hidroksil grubuna sahip) bir alkoldür. Renksiz, viskoz ve çok nem çeken bir sıvıdır.

Trigliseridler ya da yağ asitlerinin gliseril esteri olarak adlandırılan yağlar, bitki ve hayvan kaynaklı olup suda çözünmeyen maddelerdir. Yağ asitlerinin gliserin ile yapmış olduğu kondensasyon ürünü trigliserid olarak adlandırılır. Yapısal olarak bir mol trigliserid, bir mol gliserinin üç mol yağ asidi ile üç mol su vererek oluşturduğu kondensasyon ürünüdür [1].



Monogliseridler ve digliseridler bir yada iki tane yağ asidi ve buna bağlı olarak bir yada iki tane hidroksil grubu içeren bileşiklerdir. Bitkisel ve hayvansal yağlar hemen hemen tamamıyla tirigliseridlerden oluşmasına rağmen çok az da olsa mono- ve digliseridler içerir [1].

Yağlarda trigliseridlerden başka, çok daha az miktarlarda başka maddeler de bulunur. Bunlar esas olarak şunlardır; fosfatidler, antioksidanlar, pigmentler, vitaminler, steroller, yağ alkoller, hidrokarbonlar ve serbest yağ asitleri [1,4].

Üç yağ asidi aynı olduğu zaman oluşan ürün basit trigliserid, yağ asitleri farklı olduğu zaman oluşan ürün karışık trigliserid olarak adlandırılır. Genelde trigliseridi oluşturan yağ asitleri her zaman tek cins değildir. Birden fazla türdeki asitler farklı dağılımlar oluşturacak şekilde gliserin hidroksillerine bağlanmış durumdadır. Bitkisel yağların birbirinden farklı özellikte olmalarının sebebi trigliserid yapıda bulunan yağ asitlerinin cinsleri ve miktarlarındaki farklılıktır. Tablo 1.1'de trigliserid yapıda sık görülen bazı yağ asitleri görülmektedir [1].

Tablo 1.1: Bazı yağların içerdiği yaklaşık yağ asidi yüzdeleri [2]

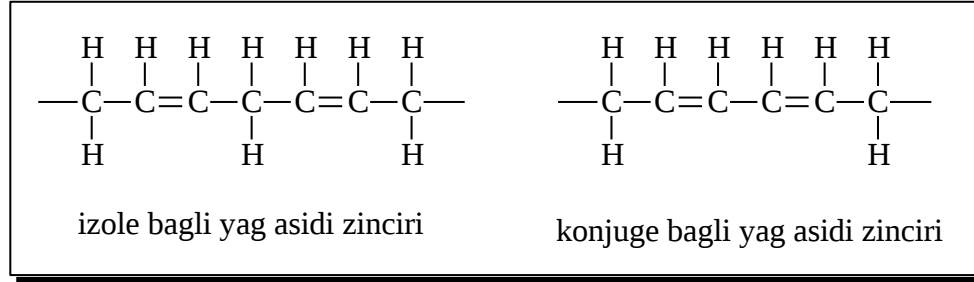
Yağ Asidi	Keten	Ayçiçek	Mısır	Pamuk	Soya
Palmitik	5,5	4	8	21	8
Stearik	4	3	4	2	4
Oleik	22	33	46	29	28
Linoleik	54	59	42	45	54
Linolenik	5	-	-	2	5

Hayvansal ve bitkisel yağlarda gliserinin üç hidroksil grubu nadir olarak aynı asitle esterleşir. Genellikle yağlarda palmitik, stearik, oleik asitler gliserin ile esterleşmiş olarak bulunur. Bir trigliserid molekülünde gliseril kısmının ağırlığı 41, yağ asidi kısmının ağırlığı ise 650 ile 970 arasındadır. Böylece yağ asitleri bir trigliserid molekülünün ağırlıkça % 94-96 'sını oluşturmaktadır. Buna ilave olarak reaktif kısımların da yağ asidi kökü üzerinde olması, bir yağın özelliklerinin yağı oluşturan yağ asitlerinin özelliklerine bağlı olduğu gerçeğini ortaya çıkarmaktadır [1].

1.1. Yağ Asitleri

Doğada bulunan yağ asitleri, bazı istisnalar dışında çift sayıda karbon atomu içerirler. Her bir asidin bir diğerinden farkı, zincirindeki karbon atomu sayısı ve eğer mevcut ise karbon atomları arasındaki çift bağların yeri ve sayısıdır. Çift bağ içermeyen yağ asitleri doymuş yağ asitleridir. Bir veya daha çok çift bağ içeren yağ asitleri doymamış yağ asitleridir.

Çift bağlar birbirlerinden metilen grubu ile ayrılmışsa bu tip bağlar izole bağlardır. Eğer iki çift bağın arasında metilen grubu yok ise bu çift bağlar konjuge dir. İzole ve konjuge yapıdaki bağların birbirlerine göre konumları şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1: İzole ve konjuge bağlar

1.1.1. Doymuş Yağ Asitleri

Yağların içerdiği en yaygın doymuş yağ asitleri Tablo 1.2’de çeşitli fiziksel özellikleri ile gösterilmiştir.

Tablo 1.2: Bazı yağ asitlerinin özellikleri [2]

Karbon Atom Sayısı	Yağ Asidi	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)
4	Bütirik	163	-8
6	Kaproik	107	-3,4
8	Kaprilik	135	16,7
10	Kaprik	159	31,6
12	Laurik	182	44,2
14	Miristik	202	54,4
16	Palmitik	222	62,9
18	Stearik	240	69,6

Yukarıda belirtilen yağ asitleri arasında en çok görülen Palmitik, stearik ve laurik asittir.

Palmitik Asit: Yağlar arasında en geniş dağılıma palmitik asit sahiptir. Neredeyse tüm hayvansal ve bitkisel yağların yapısında bulunur. Yağ içeriğinde %5 den %70’lere kadar çeşitli yüzdelerde bulunabilir. Don yağında (tallow) %25-30, hurma yağında %30-50, tereyağında % 25 ve bitkisel Çin don yağında %60-70 palmitik asit bulunmaktadır.

Stearik Asit: Ticari olarak önemli özelliğe sahip olmayan stearik asit don yağı ve soya fasulyesinin hidrojenasyonundan elde edilmektedir. Bir çok bitkisel yağ 1-35% stearik asit içerir. Birçok hayvanın vücut yağında çok önemli bir komponenttir.

Laurik Asit: Palmitik ve stearik asitlerden sonra üçüncü sırada yaygınlığa sahip doymuş yağ asididir. Özellikle Hindistan cevizi, hurma yağı ve tereyağında yaklaşık % 50 oranlarında laurik asit bulunmaktadır [1].

1.1.2. Doymamış Yağ Asitleri

Doymamış yağ asitlerinin çoğu doğal olarak bulunmaktadır. Bunların saflaştırılması, izole edilmesi ve karakterize edilmesi doymuş yağ asitlerine nazaran çok daha zordur. Doğal olan doymamış yağ asitleri çoğunlukla çift sayıda karbon atomu içermektedirler. Çift bağların bulunduğu yerde genellikle cis isomerisi görülür ve genelde çift bağ pozisyonu 9 ve 10'uncu karbon atomları arasındadır.

Yağların yapısında 7'ye kadar çift bağa sahip yağ asitleri görülmektedir, fakat 1, 2 ve 3 çift bağlı ve 18 karbon atomu içeren yağ asitleri en önemlileridir. Hayvansal ve bitkisel yağların yapısında genellikle 1, 2 ve 3 çift bağlı yağ asitleri görülür.

Doymamışlığın ölçüsü yağdaki yağ asitlerinin içerdiği çift bağların ortalama sayısına bağlıdır ve iyot değeri ile belirlenir. İyot değeri, standart deney koşullarında 100 gram yağın absorpladığı halojenin iyot cinsinden miktarıdır [3].

Doğada en yaygın olan yağ asidi oleik asit bir ikili bağ taşır. Birden fazla ikili bağ taşıyan yağ asitleri genellikle bitkisel yağlarda bulunurlar. Doğal yağ asitlerinde ikili bağlar daima cis-durumundadır. Cis-yapısı yağların düşük sıcaklıkta erimelerini sağlar. Doymuş yağ asidinin oluşturduğu zig-zag yapı, moleküllerin birbirine yaklaşmasına ve dolayısıyla güçlü van der Waals çekimlerine neden olur. Bu yüzden doymuş yağlar katıdır. Yağ asidi zincirlerinde ikili bağ varsa, moleküller düzenli ve sıkı örgüler oluşturamazlar bu sebeple helezon yapılar meydana getirirler. Doymamışlığı çok trigliseridler sıvı yağ durumunda bulunurlar [4].

Özellikle termal polimerizasyon ve oksidatif polimerizasyon reaksiyonlarında gerçekleşen reaksiyonun hızı doymamış yağ asitlerindeki çift bağların sayısına ve bunların pozisyonuna büyük ölçüde bağlıdır [1].

Linoleik asit: Bu yağ asidi iki çift bağ içermektedir. Çift bağların bağlandığı noktada yüksek kimyasal aktiviteye sahiptir. Bu yüzden bulunduğu yağa kuruma özelliği kazandırmaktadır. Ayçiçek yağında %60, tütün yağında %75 oranında bulunur.

En çok görülen yağ asitlerinin yapıları Tablo 1.3 de verilmiştir.

[illegible]

1.2. Bazı Spesifik Yağların Özellikleri

Ayçiçek ve keten yağının bazı fiziksel özellikleri Tablo 1.4 de verilmiştir.

Tablo 1.4: Keten ve Ayçiçek yağının çeşitli fiziksel özellikleri [1]

Yağın Cinsi	Ayçiçek	Keten
İyot İndisi	120- 135	175-185
Özgül Ağırlığı 25°C	0,924-0,926	0,931-0,936
Sabunlaşma Değeri	189- 194	190- 195
Asit Değeri	4 - 7	1-3
Kırılma İndisi 20°C	1,474-1,479	1,480-1,484

1.2.1. Ayçiçek Yağı

Ayçiçek yağı oleik-linoleik asit kökenli olan bir yağdır. Latince ismi *Heliantus annus* olan bitkiden elde edilen ayçiçek yağı, Arjantin, Rusya, Baltık Ülkeleri ve Kanada başta olmak üzere dünyada çok miktarda üretilir. Ayçiçek bitkisi tohumundan elde edilen ham ayçiçek yağı normal şartlarda sıvı halde bulunur. Açık amber rengine sahip işlenmemiş ayçiçek yağı, işlendikten sonra diğer bir çok yağ gibi açık sarı renk alır. Genellikle yemeklik yağ olarak kullanılır [1,5].

Ayçiçek yağında bulunan yağ asitlerinin dağılımı Tablo 1.5 de verilmiştir.

Tablo 1.5: Ayçiçek yağında bulunan yağ asit yüzdeleri

Asit	Asit Miktarı %
Linoleik Asit	32-45
Oleik Asit	38-52
Stearik Asit	2-7
Palmitik Asit	5-11
Miristik Asit	0.5-6

1.2.2. Keten Yağı

Linolenik asit kökenli bir yağ olan keten yağı, oleik-linoleik asit yağlarına genelde benzese de, sahip olduğu yüksek doymamış bağ sayısına bağlı olarak bu grup yağlardan farklı özellikler göstermektedir. Kötü kokulu bir yağ olan keten yağı yenilebilir bir yağ olarak kullanılmaz. Ancak, kuruyan bir yağ olduğu için yüzey kaplayıcı malzemelerin üretiminde kullanılır.

Latince ismi *Unum usitatissimum* olan bitkiden elde edilen keten yağı başta Arjantin, A.B.D., Kanada, Rusya ve Hindistan olmakla birlikte tüm dünyada geniş bir üretim alanına sahiptir [1, 5]

Keten yağında bulunan yağ asitlerinin dağılımı Tablo 1.6’da verilmiştir.

Tablo 1.6: Keten yağında bulunan yağ asit yüzdeleri

Asit	Asit Miktarı %
Linolenik Asit	35-60
Linoleik Asit	17-24
Oleik Asit	12-34
Stearik Asit	2-5
Palmitik Asit	4-7

2. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

Polimerler, çok sayıda monomer denilen küçük moleküllerin birbirleri ile kimyasal bağla bağlanarak oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı makromoleküllerdir. Bugün modern teknoloji için büyük önem taşıdıkları bilinen polimerler "doğal" ve "sentetik" olmak üzere ikiye ayrılırlar. Doğal polimerler, canlı varlıkların temelini oluşturan biyolojik polimerler (nişasta, sellüloz, lignin, protein) ile doğal kaynaklı polimerlerdir. Sentetik polimerler ise plastik, fiber (elyaf) ve elastomer olarak kullanılan maddelerdir. Polimerlerin tümü, insanların giyim, barınma, ulaştırma, haberleşme gibi gereksinimlerini karşılamada vazgeçilmez unsurlardır [6].

Polimerik maddeler çok çeşitli molekül yapıları nedeniyle değişik özellik gösterirler. Bazı polimerlerin elektriksel, optik, termal, biokimyasal özelliklerinin üstün olması nedeniyle endüstride kullanılmaları mümkündür. Sentetik polimerik maddelerin molekül yapılarını değiştirerek sert camsı reçineler, yumuşak yapışkan yapıştırıcılar, kuvvetli sağlam tekstil lifleri, esnekliği yüksek elastomerler ve dayanıklı yüzey kaplayıcılar yapılabilir.

Polimerler, 1929 yılında W. H. Carothers tarafından yapılan bir sınıflandırma ile kondensasyon ve katılma polimerleri olarak ikiye ayrılırlar. [7] Bu sınıflandırma, polimerlerin elde edilmesinde kullanılan polimerizasyon yöntemlerine göre yapılmıştır.

2.1. Kondensasyon (Basamak) Polimerizasyonu

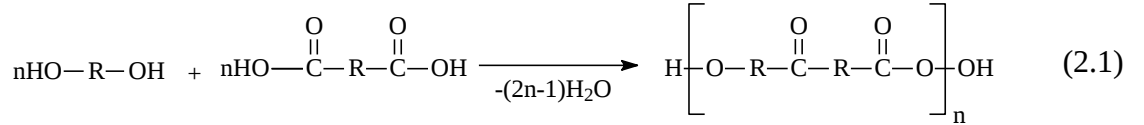
Basamaklı polimerizasyon fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar.

Basamaklı polimerler kondensasyon tepkimeleri, Diels-Alder katılması, nükleofilik aromatik yer değiştirme tepkimeleri gibi organik tepkimelerle sentezlenebilir. Sözü edilen tepkimelerin içerisinde kondensasyon tepkimeleri, basamaklı polimer eldesine en uygun tepkimedir.

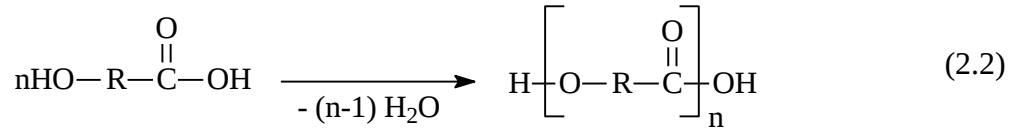
2.1.1. Kondensasyon Tepkimeleri

Kondensasyon tepkimeleri -OH, -NH₂, -COOH gibi fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Tepkimeye katılan moleküller, aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşirler. Ayrılan küçük molekül çoğu kez su molekülüdür.

Aşağıda, polimer elde edilebilecek kondensasyon tepkimelerine örnekler verilmiştir. Poliesterler -OH ve -COOH grupları, poliamidler -COOH ve -NH₂ grupları taşıyan moleküller arasındaki kondensasyon tepkimelerinden sentezlenebilirler.



Birden fazla fonksiyonel grup içeren monomerlerin polimerizasyonuna örnek olarak da;



reaksiyonu örnek olarak verilebilir.

Yüksek mol kütleli kondensasyon polimerler yeterince saf monomerler kullanılarak ve eşmolar fonksiyonel gruplar (-OH, -COOH, -NH₂ gibi) alınarak elde edilebilir. Ancak, uygulamada girdilerin yeterince saflaştırılması ve fonksiyonel grupların başlangıç derişimlerinin eşitliğinin tam kontrolü pek olası değildir ve genelde basamaklı polimerizasyon yöntemiyle düşük mol kütleli polimerler elde edilir.

Monomer içerisinde bulunabilecek az miktardaki safsızlık, fonksiyonel grupların stokiyometrisini bozar ve zincir sonlarının fazla olan fonksiyonel gruplarla kapanmasına

yol açarak zincir büyümesini engeller. Örneğin, diol ve yeterince saf olmayan dikarboksilik asit arasındaki poliestерleşmede zincir sonları tepkime koşullarında birbirleriyle tepkimeye giremeyecek olan -OH gruplarıyla kapanır.

Yüksek mol kütleli kondensasyon polimerlerinin sentezi değişik yaklaşımlarla yapılabilir. Bunlar arasında fonksiyonel grup sayısını olabildiğince eşit tutabilme yanında;

- i) ester-değişim tepkimelerinden yararlanma
- ii) eriyik polimerizasyonu
- iii) her iki fonksiyonel grubu üzerinde bulunduran çıkış maddelerinin ($H_2N-R-COOH$, $HO-R-COOH$ gibi) kullanılması
- iv) ara yüzey polimerizasyonu yöntemleri sayılabilir.

Kullanılacağı yere bağlı olarak bazı durumlarda özellikle orta ya da düşük mol kütleli kondensasyon polimerleri hazırlanır [9].

Düşük mol kütleli kondensasyon polimeri hazırlamanın bir yolu, çıkış maddelerinin stokiyometrisini değiştirmektir. Girdilerden biri fazla alınarak, polimer zincirlerinin sonlarının fazla alınan fonksiyonel grupla kapanması sağlanır ve zincir büyümesi belli bir mol kütleinde durdurulur.

Polimerizasyonun istenilen mol kütleline ulaşıldıktan sonra ani soğutma gibi bir işlemle durdurulması, diğer bir mol kütleli kontrol tekniğidir.

Girdilere az miktarda monofonksiyonel bileşikler katılarak da mol kütleli düşürülebilir. Dikarboksilik asit ve diolden poliestер sentezinde, ortama uygun miktarda monofonksiyonel bir asit ($R-COOH$) ya da alkol ($R-OH$) katıldığında polimer zincirlerinin sonları R gruplarıyla kapanır ve ileri tepkimeler veremezler. Eşmolar dikarboksilik asit ve diolün kullanıldığı poliestер polimerizasyon sistemine, mol olarak %1 asetik asit katılması polimerizasyon derecesinin 200 veya daha düşük değerde kalmasına neden olur.

Yeterince saf girdilerle yüksek mol kütleli kondensasyon polimerleri hazırlanmasının da bazı sakıncaları vardır. Böyle bir polimer içerisinde bulunan fonksiyonel gruplar, birbirleriyle tepkimeye girme potansiyeline sahiptirler ve polimerin kullanımı sırasında etkileşebilirler. Yukarıda verilen yöntemlerden uygun olan birisiyle zincir uçları birbirleriyle etkileşemeyecek fonksiyonel gruplara çevrilir.

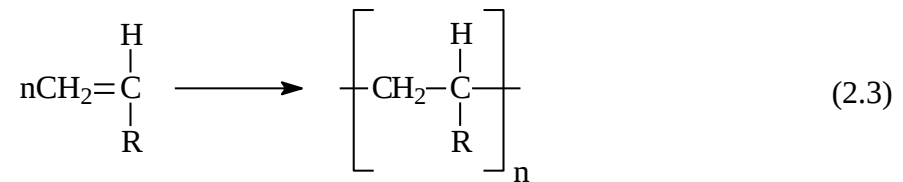
Kondensasyon polimerizasyonunda her zaman doğrusal polimerler elde edilmez. Polimerizasyonun her aşamasında doğrusal polimer yanında halkalaşma tepkimeleri sonucu dimer, trimer veya daha yüksek halkalı oligomerler de oluşabilir.

Halkalaşmaya eğilim, halkanın büyüklüğüyle değişebilen halkadaki bağ açılarının değeri, yan grupların türü, bağlar etrafında dönme yeteneği gibi özelliklere bağlıdır. Bu özellikler halkanın gerginliğine etki ederek halkanın kolay oluşup oluşmayacağını belirler [8-10].

2.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif merkezlere ard arda ve hızla katılarak zinciri büyütürler. Büyüme tepkimeleri her zaman aktif zincirlerle monomer molekülleri arasındadır. Polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimer oluşur, tepkime süresince de ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve monomer bulunur.

Polistiren, polietilen, polipropilen, polivinilklorür (PVC) gibi ticari sentetik polimerler doymamış organik bileşiklerin,



şeklinde genelleştirilebilecek katılma polimerizasyonu ile üretilir.

2.2.1. Radikalik Katılma Reaksiyonu

Radikalik katılma polimerizasyonu ayrıntılı araştırılmış, özellikleri iyi bilinen bir polimerizasyon yöntemidir. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Büyüme aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π -elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar, diğer π -elektronu zincir ucuna aktarılır. Böylece polimerizasyon devam eder.

2.2.1.1. Radikalik Polimerizasyonun Başlatılması

Radikalik katılma polimerizasyonunun başlayabilmesi için polimerizasyon ortamında monomer varlığında serbest radikaller oluşturulmalıdır. Serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak ya da fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilebilir.

Tablo 2.1: Çeşitli başlatıcı türleri ve fiziksel başlatıcı etkenleri.

Başlatıcı Türleri	Fiziksel Başlatıcı Etkenler
Organik/hidro-peroksitler	Isı
Azo Bileşikleri	Işık, UV Işınları
Redox Başlatıcıları	Yüksek Enerjili Işınlr
Organometalik Bileşikler	Elektrokimyasal Etki

Tablo 2.1’de ilk grupta sıralanan kimyasal maddeler normal koşullarda kendiliğinden ya da ısı etkisiyle parçalanarak radikal oluşturabilen bileşiklerdir. Isı, ışık, yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenlerle başlatılan radikalik polimerizasyonda radikal kaynağı; monomer, çözücü ya da polimerizasyon ortamında bulunan bir başka madde olabilir. Elektrokimyasal yöntem, radikal üretmenin bir başka yoludur [11].

Laboratuvar koşullarında veya endüstride radikalik polimerizasyonu başlatmak amacıyla çoğunlukla serbest radikaller üretebilecek kimyasal bileşiklerden yararlanılır. Organik peroksitler, azo bileşikleri gibi kimyasalların çözeltileri belli bir sıcaklığa ısıtıldığında polimerizasyon için yeterli sayıda radikal oluşturur. $H_2O_2-Fe^{+2}$, $HSO_3^- -S_2O_8^{2-}$ türü sistemler oda sıcaklığı dolayında (0-50 °C) redoks tepkimeleri üzerinden radikal üretirler (redoks başlatıcılar). Başlatıcı tanımı, genelde bu iki tür kimyasal için kullanılır.

2.2.1.2. Zincir Tepkimeleri

Radikalik katılma polimerizasyonunun mekanizmasına yönelik ilk çalışmalar Flory tarafından yapılmış ve adı geçen araştırmacı 1939'da radikalik katılma polimerizasyonunun küçük moleküllü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde ilerlediğini öne sürmüştür. Bundan dolayı, katılma polimerizasyonuna zincir polimerizasyonu da denir [6]. Katılma polimerizasyonu genel zincir tepkimelerinde olduğu gibi dört genel tepkime adımını izler.

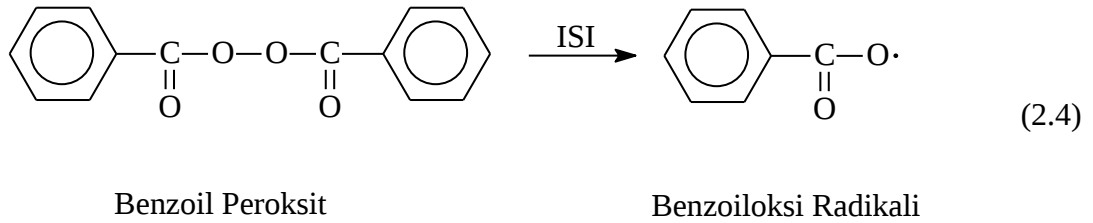
Başlama : aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adım

Büyüme : monomerlerin aktif merkezlere katıldığı adım

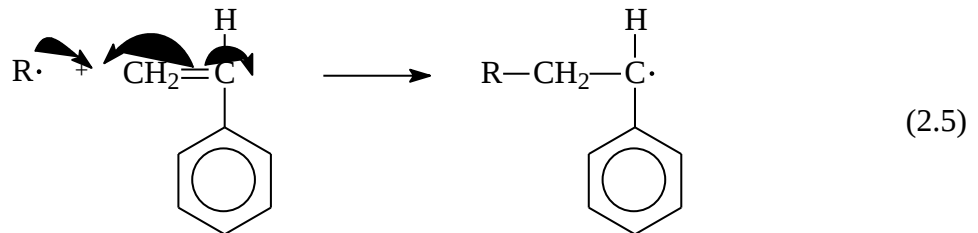
Sonlanma : aktif merkezin yok olduğu adım

Zincir transferi : aktif merkezin bir başka moleküle aktarıldığı adım

Başlatanın parçalanmasıyla oluşan serbest radikallerin ilk monomer molekülü ile etkileştiği adım başlama adımındır. Benzoil peroksit gibi bir başlatıcı ısı etkisiyle,



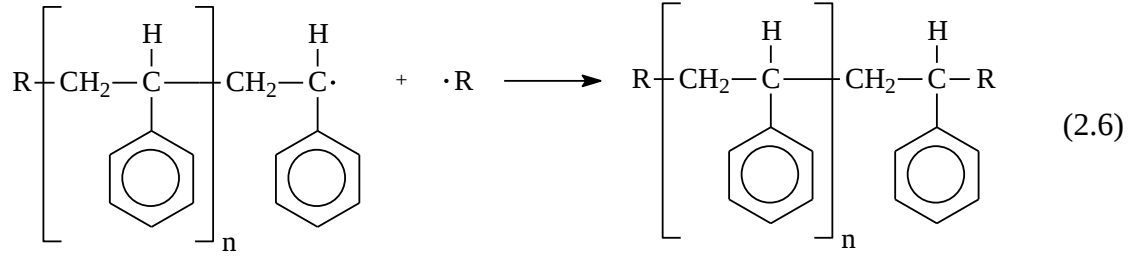
tepkimesine uygun olarak bozunur. Başlatıcının bozunmasıyla oluşan ilk serbest radikal türlerine, başlatıcı radikal ya da birincil radikal denir. Birincil radikal kısaca aşağıdaki gibi R ile gösterilerek,



monomerin π -bağı elektronlarıyla etkileşerek monomere katılır ve ilk monomerik aktif merkez oluşur. Benzoil peroksitin ileri bozunmasıyla oluşan fenil radikalleri de yukarıdaki tepkimeye benzer şekilde polimerizasyonu başlatabilir.

Büyüme adımı ise aktif polimer zincirlerinin monomer moleküllerini katarak büyüdüğü adımdır. Örnek olarak incelenen stiren polimerizasyonunda, polimerizasyon ortamında bulunan stiren molekülleri başlama adımında oluşan ilk monomerik aktif merkeze ard arda katılırlar.

Sonlanma adımında aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve ölü polimer zincirine dönüşürler. Sonlanmaya en basit örnek başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin aktif polimer zincirleriyle birleşmesidir. Örneğin, aktif polistiren zincirleri kısaca R ile gösterilmiş olan benzoil oksidantlarıyla,



şeklinde birleşerek sonlanabilirler.

Radikalik katılma polimerizasyonunun başlatılmasında kullanılan başlatıcıların konsantrasyonları monomer konsantrasyonundan çok düşüktür (kütlece %1 dolayında). Bu nedenle, aktif zincir ve başlatıcıdan oluşan serbest radikaller arasındaki sonlanmalar önemli değildir. Ayrıca, başlatıcı derişimi düşürölerek bu tür sonlanma tepkimelerinin hızı daha da azaltılabilir.

Sonlanmaya neden olan etkin tepkimeler aktif polimer zincirleri arasında gerçekleşir. İki aktif zincir birleşerek sonlanabilir (birleşerek sonlanma) ve kendilerinden daha uzun bir polimer zincirine dönüşebilirler. Zincirlerin birleşme noktalarında baş-baş düzeninde yapılar ortaya çıkar.

İki aktif zincir arasında ilerleyen bir diğer sonlanma tepkimesinde, bir zincirden diğerine bir atom aktarılır. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korurlar (ayrı-ayrı sonlanma).

Birleşerek sonlanma tepkimesi sonucu oluşan ölü polimer zincirlerinde iki tane, ayrı-ayrı sonlanmada oluşan zincirlerde bir tane serbest radikalden gelen birim bulunur. Bu birimlerin analiziyle polimerizasyonda hangi sonlanma türünün etkin olduğu kestirilebilir. Böyle bir analiz için çoğu kez radyoaktif işaretlenmiş (örneğin ^{14}C izotopuyla) başlatıcılardan yararlanılır.

Çok sayıda monomerin birleşerek oluşturdukları iri polimer molekülleri göz önüne alındığında, başlatıcıdan gelen birimlerin polimerin özelliğine ve kütlesine katkısı önemsizdir.

İdeal bir radikal katılma polimerizasyonunun;

- i) başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin monomer molekülleriyle etkileşerek ilk monomerik aktif merkezleri oluşturması
- ii) monomerik aktif merkezlerin yalnızca monomer moleküllerini katarak doğrusal bir şekilde büyümesi
- iii) polimer zincirlerinin sonlanması

adımlarını izlemesi beklenir. Ancak, polimerizasyon ortamındaki aktif polimer zincirleri büyüme ya da sonlanma tepkimeleri dışında bazı yan tepkimelere de karışırlar.

Zincir transfer tepkimelerinin varlığına yönelik ilk deneysel verilerden birisi Breitenbach ve Maschin tarafından gözlenmiş ve adı geçen araştırmacılar karbontetraklorür içerisinde sentezledikleri polistiren içerisinde önemli oranda klor atomları bulunduğunu gözlemişlerdir. Polimerizasyon derecesinin polimerizasyonda kullanılan çözücü türünden etkilenmesi, zincir transfer tepkimelerinin olabileceğine yönelik bir başka deneysel destektir. Bu veriler, kullanılan çözücünün polimerizasyon tepkimelerine bir şekilde karıştığını gösterir [6,9].

2.2.2. İyonik Polimerizasyon

İyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden artı ya da eksi yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu katılma polimerizasyonu türüdür. Monomer molekülleri zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere radikalik polimerizasyona benzer şekilde katılarak polimer molekülünü büyütürler. Aktif merkezin yükü eksi ise anyonik katılma polimerizasyonu; artı ise katyonik katılma polimerizasyonu şeklinde isimlendirilir.

3. İLETKEN POLİMERLER

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Genel olarak polimerlerin kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir.

Metaller; elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluşturur. Ancak metallerler polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar. Korozyon metaller için önemli bir başka sorundur.

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirmek amacı ile yapılan ilk yaklaşımlar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşımdır. Bu iki yöntem, polimerlere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırır. Bu yaklaşımlarla hazırlanan sistemlerin iletkenlik değeri metallere göre çok düşük düzeyde kalır [10,13].

Yukarıda değinilen iki yaklaşımda da polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korur ve yalnız iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz işlevi yapar. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır.

Poliasetilen, uzun yıllardır bilinen ve normalde siyah toz halinde iletken olmayan bir polimerdir. H. Shirakawa, 1974 te, Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. 1977 yılında Shirakawa, A.J. Heeger ve A.G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde,

iletkenliğin 10^7 kat artarak 10^5 S/m düzeyine çıktığını gözlemişlerdir [19]. Bu değer, yalıtkan karakterli Teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/cm den çok yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallerinin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır.

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Ana bileşeni polipirol olan lifler, polipirol ve polianilin kaplı karbon tozları, polipirol kaplı lifler diğer ticari ürünlere örneklerdir.

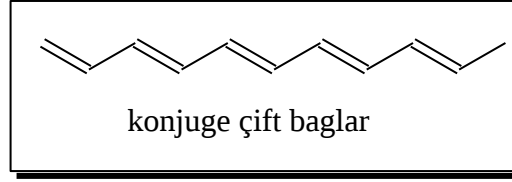
İletken polimerlerin kullanılabilecekleri diğer alanlar arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, antistatik kaplama, antistatik ambalaj ve paketlenme malzemelerinin yapımı sayılabilir. Ayrıca, transistör, diod, düz televizyon ekranı ve güneş ışığı paneli türü malzemelerin yapımına da uygundur [20]. Ancak iletken polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları, istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engeller ve kullanım yerlerini sınırlar. Günümüzde araştırmaların büyük çoğunluğu iletken polimerlerin fiziksel özelliklerini iyileştirme amacı ile yapılmaktadır.

Günümüzde iletken polimerler, polimer kimyasının önemli ve yeni bir araştırma konusudur. Bu nedenle, iletken polimerlere yönelik araştırmaların gelişimine bağlı olarak doplama veya dop etme (doping), dopant gibi yeni kavramlar kullanılmaya başlanmıştır. Sözü edilen kavramların Türkçe karşılıkları henüz tam olgunlaşmadığı için burda da olduğu gibi kullanılmıştır.

3.1. İletken Polimerlerin Yapısı

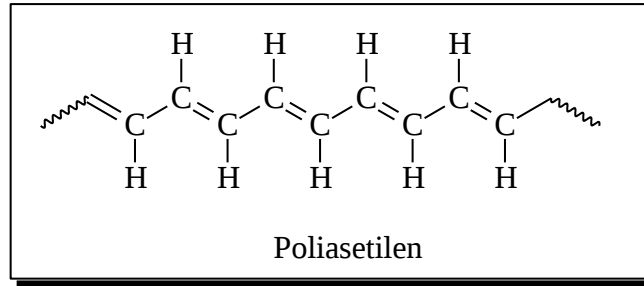
İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır.

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjüge çift bağlar bulunan polimerler sağlar.



Şekil 3.1: Konjuge çift bağ yapısı

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



Şekil 3.2: Poliasetilenin yapısı

Bazı maddeler anizotropi gösterirler. Bu maddelerin optik, mekanik ve elektriksel özellikleri inceleme yönüne bağlı olarak değişir. Anizotropi, elektriksel iletkenlik için de geçerlidir. Yukarıda yapısı verilen poliasetilen elektriksel iletkenlik açısından anizotropik davranış gösterir. Poliasetilen zincir boyunca iyi olan elektriksel iletim, zincirlere dik yönde zayıflar. Poliasetilen filmler çekme ile yönlendirilerek anizotropik özelliği arttırılırsa, iletkenliği 100 kat kadar artabilir. Tablo 3.1’de değişik maddelerin iletkenlik düzeyleri karşılaştırmalı olarak görülmektedir.

Tablo 3.1: İletkenlik düzeyleri ve bazı örnek maddeler

İletkenlik	İletkenlik Değerleri (S/cm)	Örnek Maddeler
İletkenler	10^{10} - 10^2	Bakır, demir, gümüş, civa
Yarı-iletkenler	10^2 - 10^{-8}	Sulu tuz çözeltileri, bazı polimerler, silikon
Yalıtkanlar	10^{-8} - 10^{-20}	Cam, elmas, teflon, polistiren

3.2. İletkenlik Mekanizması

Elektriği, elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol ve politiyofen gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. İletkenlik mekanizmasını açıklamak için çeşitli kuramlar oluşturulmuştur. Elektronik iletkenliğin açıklanmasına yönelik kuramsal yaklaşımlarlardan en önemlilerinden birisi Band kuramıdır.

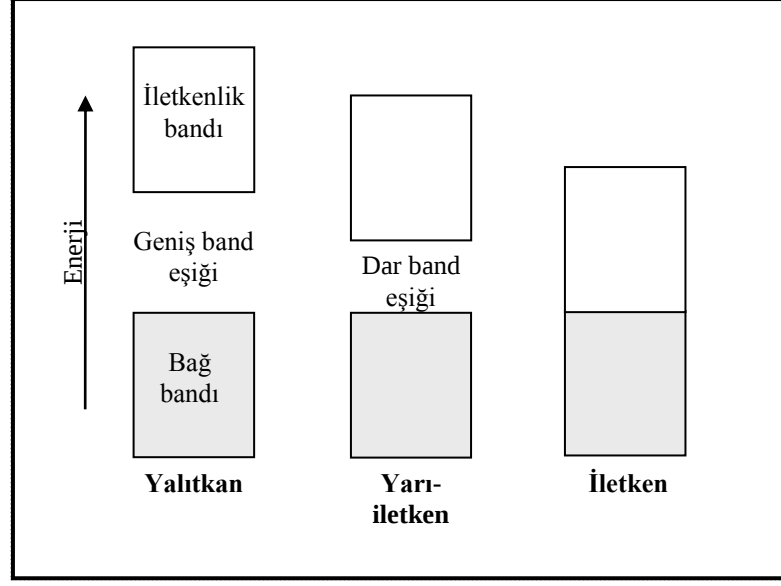
Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan bağ oluşmamış enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji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

Daha karmaşık moleküller arasında bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir.

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

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

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği veya band aralığı, bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Şekil 3.1’de gösterdiği üzere, maddelerin yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir.



Şekil 3.3: Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerin band eşik enerjisi şeması

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 [10].

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

Yarı-iletkenlerde band eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçüktür ve iletkenlikleri 10^{-8} - 10^{-2} S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ard arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı-iletkenlik gösterebilirler.

Yarı-iletken polimerlerde bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönlenir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu, polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder.

Serbest elektron oluşturma yollarından ikincisi, dıştan yapılan bir etkiyle polimerden elektron almak veya polimere elektron vermektir. İndirgen ya da yükseltgen kimyasallar veya elektrokimyasal yöntem bu amaçla kullanılabilir.

Bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesine veya elektron uzaklaştırılmasına doplama veya dop etme denir. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere dopant adı verilir. Polimer sentezinde kullanılan dopantın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler. Dop işlemiyle yük taşıyıcıların sayısı artırılır. Polimere elektron verilmiş ise, bu elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşebilir ve band eşik enerjisini düşürür [10].

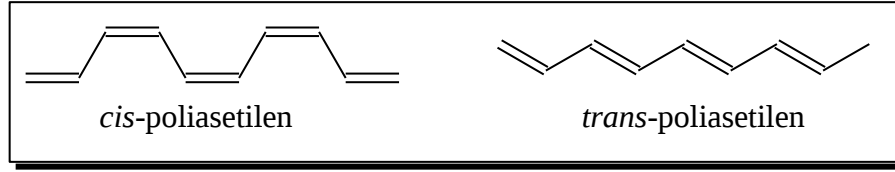
İletken polimerler dop edilmiş halinden andop edilerek yeniden yalıtkan şekline dönüştürülebilir. Örneğin, sentezinde HCl kullanılarak klor iyonlarıyla (dopant) dop edilmiş iletken haldeki polianilin, 2 M NaOH içerisinde bekletildiğinde dopant uzaklaşır ve polimer iletkenliğini kaybeder.

Metallerde elektron hareketi için engel oluşturan bir band eşiği de söz konusu değildir. Metal elektronları, valens bandın düşük enerjili orbitallerinde yüksek olasılıkla bulunurlar ve aynı band içerisinde veya aynı band ile örtüşmüş iletkenlik bandında geçebilecekleri daha üst enerji düzeyleri her zaman vardır. Elektron iletimini kısmen dolu valens ya da iletkenlik bandı üzerinden veya band eşiği geçişiyle kolayca sağlarlar.

3.3. Bazı İletken Polimerler

3.3.1. Poliasetilen

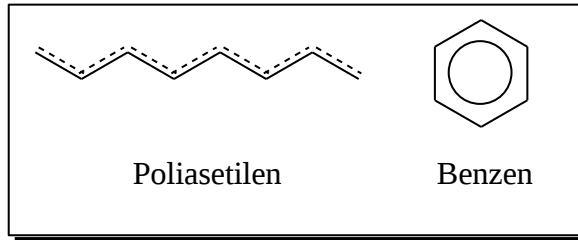
Saf poliasetilenin (dop edilmemiş) iletkenliği düşüktür. cis-Poliasetilenin iletkenliği 10^{-10} S/cm dir ve trans- yapıda bu değer 10^{-5} S/cm düzeyine çıkar. Bu iletkenlik değerleri, yalıtkan ve yarı-iletken maddelerin iletkenlik sınırları içerisindeydir.



Şekil 3.4: Poliasetilenin geometrik izomerleri

Poliasetilenin iletkenliği elektron verici bileşiklerle veya elektrokimyasal indirgenmeyle ya da elektron alıcı bileşiklerle veya elektrokimyasal yükseltgenmeyle artırılabilir. Dop işleminin düzeyi kontrol edilerek, yarı-iletken ve metaller arasında iletkenliğe sahip örnekler hazırlamak olasıdır. Poliasetilenin iletkenliğini alkil veya aril yan grupları azaltırken, kristalite artırır.

Organik kimya açısından konjuge çift bağlar, izole çift bağlardan farklıdır. Hückel kuramı, konjuge bağlarda zincir boyunca tüm π -elektronlarının delokalize olduğunu öne sürer. Bu kurama dayanarak, aşağıda benzen halkası ve poliasetilen zincirinde gösterildiği gibi, konjuge sistemlerde C-C bağlarının eşit uzunlukta olduğu varsayılır.

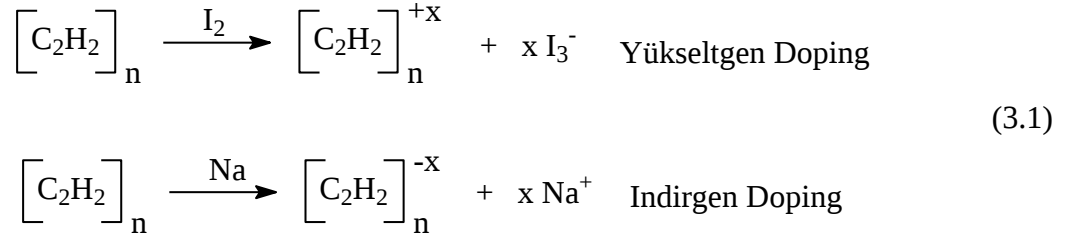


Şekil 3.5: Poliasetilen ve benzen halkası

Bu varsayıma göre, poliasetilen zinciri boyunca, elektron hareketine olanak sağlayan sürekli bir yarı dolu moleküler orbital (bağ bandı) bulunmalıdır. Bu durumda

poliasetilenin yapısı metallere benzer ve dop edilmemiş poliasetilenin de metallere yakın iletkenlik göstermesi beklenir. Ancak, yukarıda vurgulandığı gibi poliasetilenin iletkenliği doplamadan sonra yükselerek metallere yaklaşabilmektedir.

Poliasetilen iyot gibi bir kimyasalla dop edildiğinde yükseltgenir, poliasetilenin indirgen doplamasında ise alkali metaller kullanılabilir.

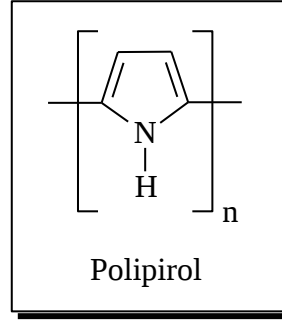


Dop edilmiş polimer gerçekte bir tuz yapısındadır, ancak I_3^- ve Na^+ iyonları karşı iyonlar değil polimer zincirinde iletimi sağlayan hareketli yük taşıyıcılardır.

Poliasetilenin yukarıda verilen kimyasal indirgenme tepkimesi, polimere elektron verilmesi anlamına gelir. Bu elektronlar iletkenlik bandının en alt enerji düzeylerine yerleşirler ve yük taşımada görev yaparlar. Yükseltgenme ile, bağ bandının en üst enerji düzeyindeki elektronlar alınır. Geride iletkenliği sağlayacak artı yük boşlukları ve çiftleşmemiş elektronlar kalır. Ancak, deneyler bu açıklamalara ters sonuçlar da vermiştir. Örneğin, dop edilmiş poliasetilenin iletkenliğinin, polimerde bulunan çiftleşmemiş elektronların sağlayacağı iletkenlikten daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, ısıtılmış poliasetilenin (dop edilmemiş) iletkenlik bandında beklenenden fazla sayıda çiftleşmemiş elektron bulunduğu belirlenmiştir[19,21,22].

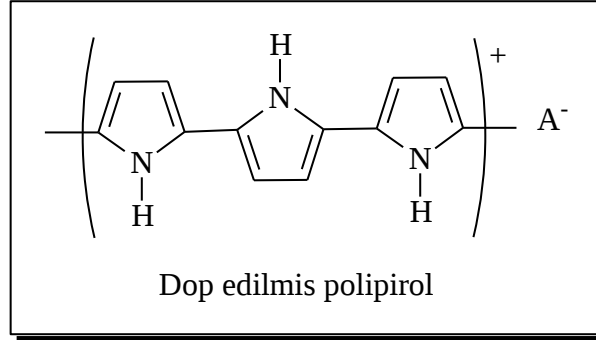
3.3.2. Polipirol

Aromatik iletken polimerlerden birisi olan polipirol genelde film halinde elde edilir. Polipirol filmler, pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ile hazırlanır. Levha ya da tambur şeklindeki elektrotlar kullanılarak farklı boyutlarda ya da sürekli polipirol filmler elde edilir. Polipirol filmlerin mekanik özellikleri diğer iletken polimerlerden iyidir, atmosfer koşullarında daha kararlıdır.



Şekil 3.6: Polipirolün yapısı

Laboratuar koşullarında polipirol filmler basit bir elektroliz hücresi ve platin levha elektrotlarla küçük boyutlarda elde edilebilir. Asetonitril gibi bir organik çözücüye 1,0 M pirol ve 0,1 M destek elektrolit (örneğin, tetrabütil amonyum tetraflorborat) konur ve 1,0 V potansiyelde platin levha elektrot kullanılarak elektroliz elde edilir. İletken karakterinden dolayı elektrot yüzeyinde oluşan polipirol film, pirolün ileri polimerizasyonunu engellemez. Elektroliz zamanı değiştirilerek film kalınlığını kontrol etmek olasıdır.

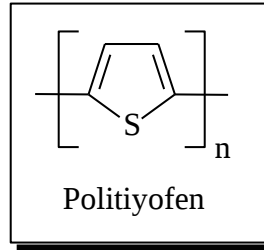


Şekil 3.7: Doplanmış Polipirol

Pirol, yukarıda verilen sentez koşullarında yükseltgenerek anotta radikal-katyon verir. Radikal-katyonlar birleşerek yukarıda gösterildiği gibi her üç pirol kalıntısına karşı bir dopant anyonunun bulunduğu iletken polipirole dönüşürler. Dopant anyon türü, kullanılan destek elektrolite bağlıdır. Sülfürik asit gibi asitlerin sulu çözeltilerinden de elektrokimyasal yöntemle polipirol sentezlenebilir. Değişik formlarda ticari poliprol üretimi yapılmaktadır [22,23].

3.3.3. Politiyofen

Önemli iletken polimerlerden birisi olan politiyofen, kimyasal veya elektrokimyasal yolla sentezlenebilir. Kimyasal yöntemde, örneğin Fe⁺³ gibi bir yükseltgen kullanılırsa, toz halinde polimer elde edilir. Erimez ve çözünmez olduğu için kimyasal yöntemlerle elde edilen toz halindeki politiyofenin işlenmesi söz konusu değildir, presleme gibi yöntemlerle ancak belli şekillere sokulabilir [20]. Politiyofenin iletkenlik değerleri 10⁻³ ile 10⁻⁷ S/cm arasında değişir.

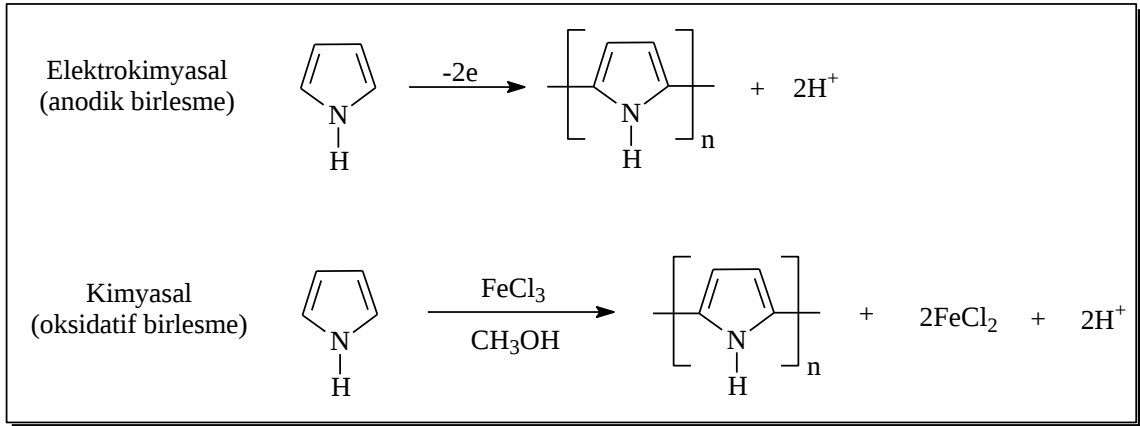


Şekil 3.8: Politiyofenin yapısı

3.4. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal yollar ile elde edilebilir. Elektrokimyasal yöntem daha fazla tercih edilir. Bunun başlıca sebepleri; polimerin film halinde ele geçmesi ve film kalınlığının kontrol edilebilmesi, kimyasal yöntemle göre daha temiz polimerler elde edilmesidir. Kimyasal yöntem ile genelde toz halinde çözünmez polimer ele geçeri elektrokimyasal yöntemde ise elektrod üzerinde film halinde polimer elde edilir.

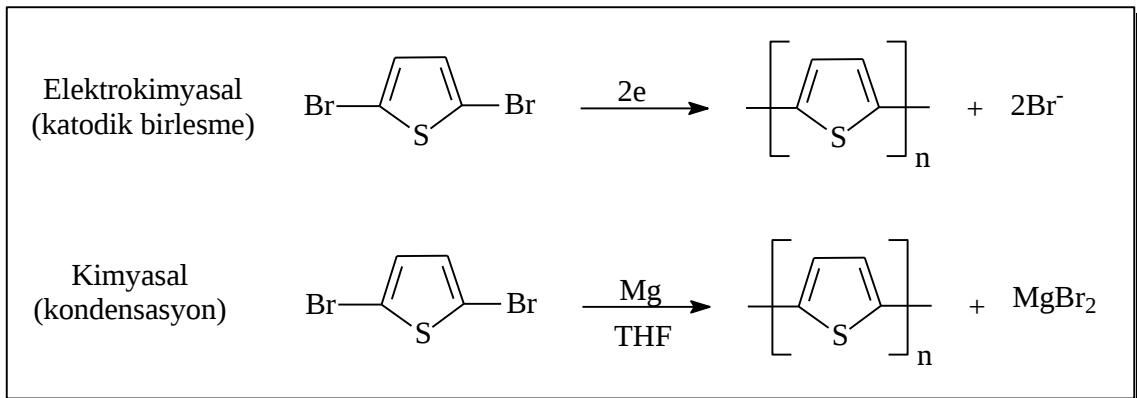
Genel olarak, poliheterosiklik yapıdaki polimerlerin kimyasal yolla sentezinde oksidatif yöntem kullanılır. Kimyasal yöntemde monomer Friedel-Crafts koşullarında uygun bir katalizör sayesinde oksidasyona uğrayarak diğer monomerler ile etkileşip polimer oluşturur. Kimyasal ve elektrokimyasal yol ile pirolün polimerleşmesi Şekil 3.9’da görülmektedir.



Şekil 3.9: Yükseltgenerek polimerleşme

Elektrokimyasal yöntemle sentez anodik polimerizasyon diye adlandırılan yolla yapılır. Bu yol ile monomer anot üzerinde oksidasyona uğrar, reaksiyonları kimyasal yol ile benzerlik göstermesine rağmen elde edilen polimerin fiziksel özellikleri farklıdır. Elektrokimyasal yol ile elde edilen polimerler, kimyasal yol ile elde edilenlere nazaran daha çok doplanmış haldedirler. Elektrokimyasal yöntemde elde edilen polimerin yapısı; çözücü, monomer konsantrasyonu, elektrolit çeşidi, sıcaklık, elektrod maddesi ve uygulanan elektronik değişkenler gibi bir çok reaksiyon koşuluna bağlıdır.

Kimyasal ve elektrokimyasal polimer sentezinde sadece yükseltgenme adımlarından yararlanılmaz. Şekil 3.10'da indirgenme yolu ile gerçekleşen bir polimerleşme görülmektedir.



Şekil 3.10: İndirgenerek polimerleşme

Oksidatif polimerizasyonda genelde yükseltgeyici katalizörler olarak AlCl_3 , FeCl_3 gibi Lewis asitleri kullanılır. Pirel ve tiyofen gibi heterosiklik yapıların polimerizasyonunda genelde güçlü oksidatif etkisinden dolayı FeCl_3 kullanılır. Fakat FeCl_3 ile elde edilen polimerlerin molekül kütleleri yüksektir. Bu nedenle fiziksel özellikleri işlenmeye uygun değildir. Günümüzde yapılan bilimsel çalışmaların bir çoğu bu tip iletken polimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır [10].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Ekipman ve Kimyasal Malzemeler

4.1.1. Kimyasal Malzemeler

- Bitkisel yağlar: Çalışmada kullanılan ayçiçek ve keten yağı piyasadan temin edilmiştir.
- Etil alkol (Merck): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.
- Potasyum hidroksit (Fluka): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.
- Sülfürik asit (Merck): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.
- Sodyum sülfat: Her kullanımından önce 105°C’de 20dk karıştırılarak kurutuldu.
- Tiyonil klorid (Fluka): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.
- 3-Hidroksimetil Tiyofen (Aldrich): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.
- Pridin: Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.
- Dietil eter (Merck): Kullanılmadan önce distile edildi.
- Dietil eter (Akkimya): Kullanılmadan önce distile edildi.
- Demir(III)klorür 6-hidroksit (Aldrich): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.
- Methanol (Lab-scan): Kullanılmadan önce distile edildi.
- Kloroform (Lab-scan): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.
- Azot Gazı: Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

4.1.2. Ekipmanlar

- Rotary Evaporatör
- Infrared Spectrofotometresi: Shimadzu IR-470
- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi: Bruker 250MHz NMR

4.2. Deneysel Çalışma Kademeleri

Deneysel çalışmalarda amaç yağ komponentleri içeren tiyofen fonksiyonel grubuna sahip bir makromonomer elde edilmesi ve bu monomerin polimerizasyona uğratılması ile yarı-iletken özellik gösteren bir polimer eldesidir.

4.2.1. Yağ Asidi Eldesi

Yağ asitlerinin eldesi için öncelikle hacimsel olarak %10'luk alkollü potasyum hidroksit çözeltisi hazırlanmıştır. 50gr yağ ile 200ml %10'luk alkollü potasyum hidroksit çözeltisi kaynama taşları yardımı ile kaynatılmıştır.

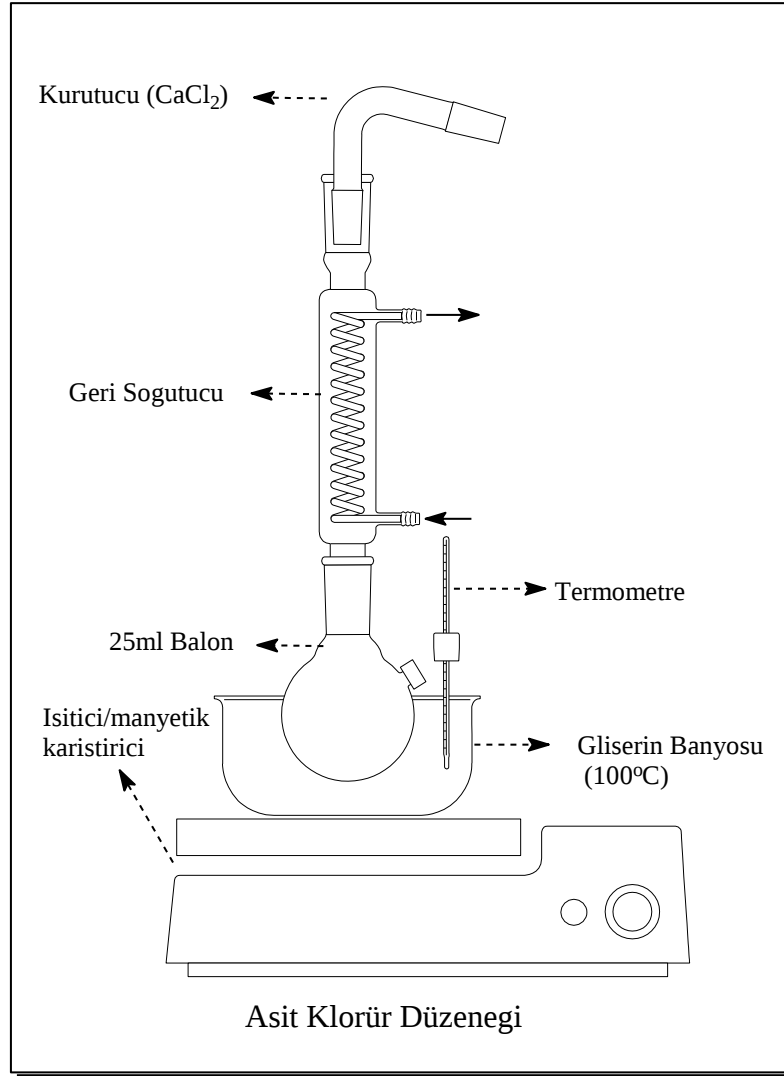
1 saat süren bu işlem sonunda oluşan sabun çözeltisi 1 litrelik ayırma hunisine alınıp, üzerine 400ml 2N H_2SO_4 çözeltisi eklenerek yağ asitlerinin üst faza geçmesi sağlanmıştır. Ayrılan sıcak yağ asidi her defasında 250'şer ml sıcak distile su ile nötr PH değeri okunana kadar yıkanmıştır.

Bu sırada sodyum sülfat 30dk boyunca $105^{\circ}C$ 'de devamlı karıştırılarak absorbe ettiği sudan temizlenmiştir. Elde edilen yağ asidi karışımı, ilk olarak dietil eter içerisinde çözülmüş ve kurutmak amacı ile içerisine susuz sodyum sülfat eklenmiştir. 1 gece bekletilmenin ardından yağ asidi-eter karışımı süzüldü ve ardından rotary evaporatörde eteri uçurulmuştur. Yukarıda anlatılan işlemler Ayçiçek ve Keten yağı kullanılarak ayrı ayrı yapılmış, hem ayçiçek hem de keten yağı yağ asitleri elde edilmiştir.

4.2.2. Asit Klorür Eldesi

Yağ asidinden asit klorürlerin elde edilmesinde klor kaynağı olarak tiyonil klorür kullanılmıştır. Bu işlem sırasında tiyonil klorür ve asit klorürün suya karşı aşırı duyarlı olması sebebi ile kullanılan ekipmanların tamamının kuru olmasına dikkat edilmiştir. İşlemin her aşamasında su ve nemin ortama yaklaşmamasına titizlik ile dikkat edilmiştir.

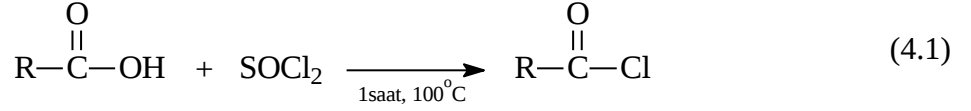
Asit klorür eldesi için Şekil 4.1’de görülen düzenek kullanılmıştır. 25ml’lik balon üzerinde, CaCl_2 doldurulmuş adaptör bağlı bir geri soğutucu bulunmaktadır. Isıtıcı ortam olarak gliserin banyosu kullanılmıştır. Ortam sıcaklığı direk olarak balon içinden değil banyo sıcaklığı aracılığı ile ölçülmüştür.



Şekil 4.1: Asit klorür eldesinde kullanılan deney düzeneği

İlk olarak içerisinde 10gr yağ asidi bulunan reaksiyon balonu tuz-buz banyosunda alınmış ve üzerine 5ml tiyonil klorür 10dk süresince damla damla eklenmiştir. Bu karışımın hava ile temasının minimumda tutulmasına özellikle dikkat edildi. Tiyonil klorür ve asit klorürün neme karşı aşırı duyarlı olduğu belirtilmişti. 10dk sonrasında

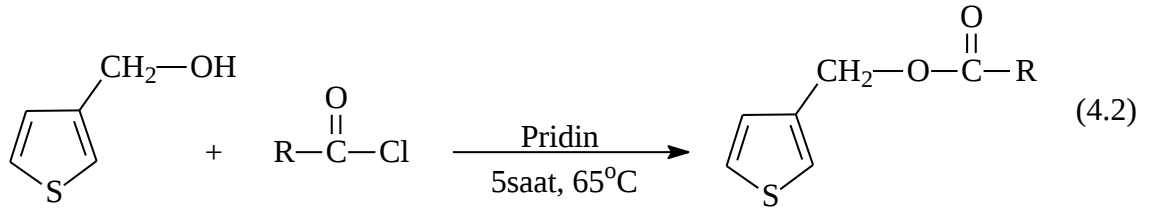
balon Şekil 4.1’de görülen düzeneğe yerleştirilmiş ve reaksiyon 100°C’de 1 saat süresi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 4.1’de gösterilmiştir.



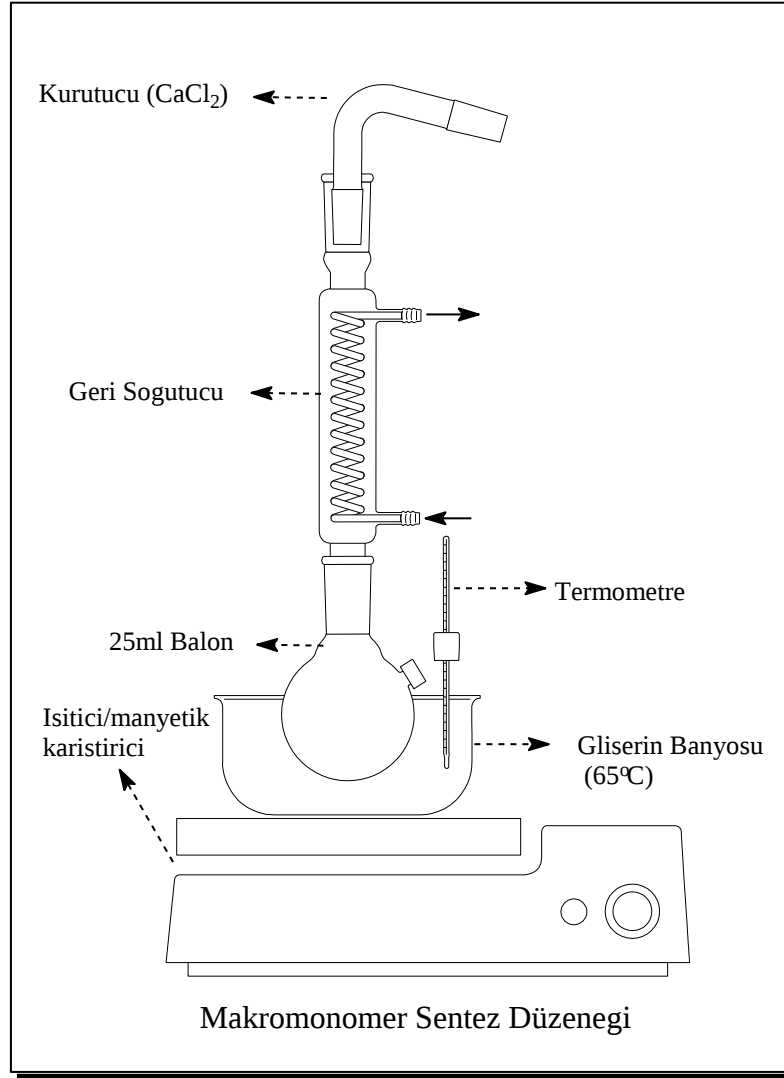
Reaksiyon başında teorik gereksinimden biraz fazla tiyonil klorür eklenmişti. Artan tiyonil klorürü uzaklaştırmak için reaksiyon sıvısı rotary evaporatörde vakum altında 85°C’de yaklaşık 45dk’lık uçurma işlemine tabi tutulmuştur [25]. Yukarıda anlatılan işlemler Ayçiçek ve Keten yağı yağ asitleri kullanılarak ayrı ayrı yapılmış, hem ayçiçek hem de keten yağı yağ asit klorürleri elde edilmiştir.

4.2.3. Makromonomer Sentezi

Asit klorür eldesinde olduğu gibi bu işlem sırasında da ortamın ve ekipmanların nemden mümkün olduğunca uzak olmasına dikkat edilmiştir. 25ml’lik balon içerisinde 1.5gr 3-hidroksimetil tiyofen üzerine 5ml kadar pridin eklenmiştir. Tuz-buz banyosu içerisinde bulunan balon üzerine 4.2gr asit klorür hafif karıştırma eşliğinde 20dk süresince azar azar eklenmiştir. 20dk sonra balon 65°C’deki gliserin banyosuna alınarak Şekil 4.2’de görülen düzenekte yaklaşık 5 saat reaksiyona tabi tutulmuştur.



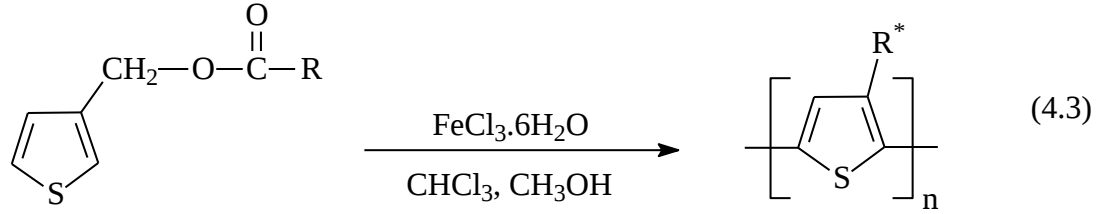
Reaksiyon sonunda reaksiyon sıvısı dietil eterde çözülmüş ve 2 kez 400ml 2N H₂SO₄ çözeltisi ile 5 kez de distile su ile yıkanmıştır. Oluşan ester-eter karışımı Na₂SO₄ ile bir gece kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan ester-eter karışımından eter ve olası artık 3-hidroksimetil tiyofen evaporatör yardımı ile vakum altında uzaklaştırılmıştır. Yağ asit klorürleri ve 3-hidroksimetil tiyofen arasında gerçekleşen esterifikasyon reaksiyonu yukarıda (4.2) görülmektedir. Yukarıda anlatılan işlemler Ayçiçek ve Keten yağı yağ asit klorürleri kullanılarak ayrı ayrı yapılmış, hem ayçiçek hem de keten yağı temelli monomerler elde edilmiştir.



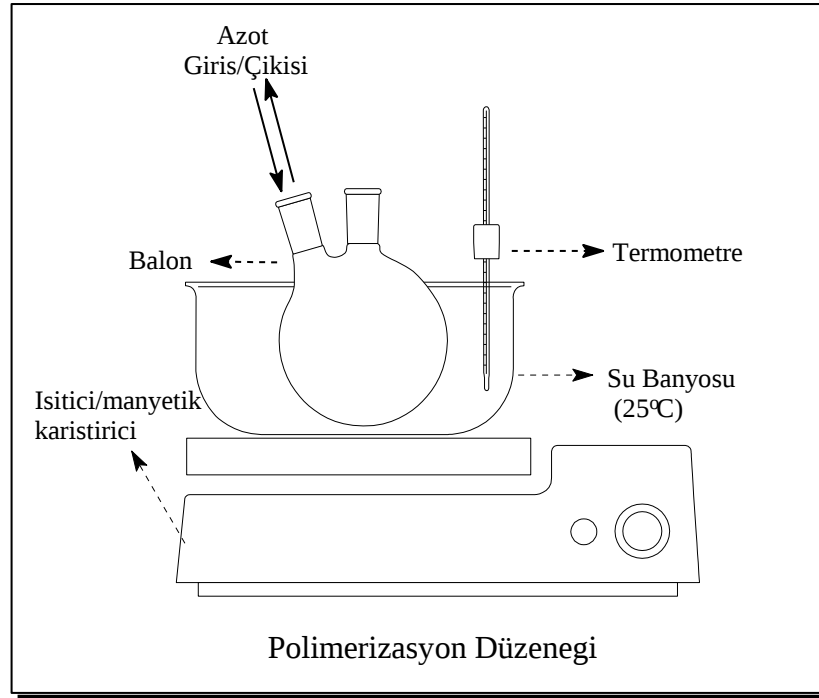
Şekil 4.2: Makromonomer sentezinde kullanılan deney düzeneği

4.2.4. Polimer Sentezi

Bir önceki adımla elde edilen esterifikasyon ürünü olan 3-hidroksimetilen tiyonfenin yağ asit esterleri aşağıda görülen düzenek ile oksidatif polimerizasyona uğratılmıştır. Ortama Fe^{+3} yükseltgeni sağlamak için $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ kullanılmış ve makromonomer 25-30°C sıcaklıkta yaklaşık 48 saat polimerizasyona tabi tutulmuştur.



0.6gr makromonomer 25ml kloroform içerisinde çözülmüş ve oksidant olarak kullanılan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ da 20ml metanol içerisinde çözülmüştür. Metanol- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi kloroform-monomer karışımı üzerine yaklaşık 30dk içerisinde damla damla eklenmiştir. İnert ortamda gerçekleştirilen 48 saatlik polimerizasyon sonunda erimeyen-çözünmeyen siyah ürün elde edilmiştir. Elde edilen polimer- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ karışımından demir klorürü uzaklaştırmak için karışım 2 gün boyunca aralıklarla metanol ile yıkanmıştır [27-33]. Ürün siyah, bilinen çözücülerde çözünmeyen partiküller halinde elde edilmiştir. Yukarıda anlatılan işlemler Ayçiçek ve Keten yağı temelli monomerler kullanılarak ayrı ayrı yapılmış, hem ayçiçek hem de keten yağı temelli polimerler elde edilmiştir.



Şekil 4.3: Polimer sentezinde kullanılan deney düzeneği

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Deneysel çalışmanın ilk adımı ayçiçek ve keten yağı yağ asitlerinin eldesidir. Kullanılan yağlar piyasadan temin edilen ticari yağlardır. Yağ asidi elde edilmeden önce bu yağların asit değerleri tayin edilmiş ve asit elde edildikten sonraki asit değerleri ile karşılaştırılmıştır. Tablo 5.1’de asit oluşumundan önceki ve sonraki asit değerleri görülmektedir. Bu değerlerden yağ asitlerinin başarı ile elde edildiği görülmektedir.

Tablo 5.1: Yağ asidi eldesi işleminden önceki ve sonraki asit değerleri

Madde	Asit Değeri (mgKOH/g numune)
Ayçiçek Yağı	3
Keten Yağı	5
Ayçiçek Yağı Yağ Asidi	192
Keten Yağı Yağ Asidi	201

Makromonomerin başarı ile elde edilip edilmediğini anlayabilmek için esterifikasyon öncesi ve sonrası asit değerleri karşılaştırılmıştır. Buna ek olarak, monomer H-NMR analizi ile irdelenmiştir. Tablo 5.2’de esterleşme öncesi ve sonrası numunelerin asit değerleri görülmektedir. Asit değerinin düşüşünden esterleşmenin gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

Tablo 5.2: Esterifikasyon öncesi ve sonrası asit değerleri

Madde	Asit Değeri (mgKOH/g numune)
Ayçiçek Yağı Yağ Asidi	192
Keten Yağı Yağ Asidi	201
Ayçiçek Yağı Temelli Ester	25
Keten Yağı Temelli Ester	29

Buna ek olarak elde edilen monomerin H-NMR analizi yapılmıştır. EK-1 bölümünde ayçiçek yağının H-NMR spektrumu Şekil A.1’de görülmektedir. Keten yağının H-NMR spektrumu da Şekil A.2’de verilmiştir.

Elde edilen makromonomerlerin H-NMR analizleri yapıldığında olası sonuçlar şu şekilde ortaya çıkmaktadır.

Esterifikasyon tamamıyla gerçekleşmiş, diğeryandan çift bağ içeren yapıların protonlarının integral değeryleri arasındaki farktan çift bağların bir kısmının bozunduğı söylenebilir [34].

Tiyofen protonlarının integral değeryleri ile CH₂ yapılarının proton değeryleri karşılaştırıldığında hafif bir azalma gözlemlenmektedir. Moleküllerin sadece %5-8%'sinde tiyofen izleri görülmemekte, fakat integrasyondaki küçük hatalar göz önüne alındığında esterifikasyonun tamamen gerçekleştiğı kanısına varılabilir. Bu yorum yapılırken ürünün yeterince saflaştırıldığı ve tiyofen içeren küçük moleküllerin ortamda kalmadığı varsayımı yapılmıştır [34].

Yapılan işlemlerde tiyofen içeren bir küçük molekülün ortamda bulunma ihtimali yoktur. İşlem sonrası yapılan evaporasyon işleminde olası artık 3-hidroksimetil tiyofen molekülünün uçması beklenir. Ürün yeterince saf halde ele geçmiştir. Asit değerylerindeki düşüş de esterifikasyonun gerçekleştiğini doğrulamaktadır.

Sentez edilen polimerin fiziksel özellikleri politiyofenin özellikleri ile örtüşmektedir. Elde edilen polimer de diğerybir çok aromatik yapılyiletken polimer gibi çözünmeyen ve erimeyen bir yapıdır. Makromonomerin rengi amber sarısı iken ele geçen polimerin rengi ise politiyofen rengi olan siyahtır.

Monomerin ve polimerin IR spektrumları EK-1'de verilmiştir. Tiyofen halkaları 704, 832, 1033, 1080 and 1406 cm⁻¹ dalga boylarında pikler vermektedir. Politiyofen yapısı bu tiyofen halkalarının gösterdiği piklerin nisbeten genişlemesinden anlaşılmaktadır [26]. EK-1 bölümünde Şekil A.3 ve Şekil A.4 sırası ile ayçiçek yağı komponentli monomerin ve polimerin, Şekil A.5 ve Şekil A.6 sırası ile keten yağı temelli monomer ve polimerin IR spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde tiyofen halkalarının oluşturduğu piklerde genişleme olduğu görülmektedir.

Polimerin iletkenlik değeryleri Tablo 5.3'de verilmiştir. İletkenlik değeryleri 4 nokta iletkenlik belirleme yolu ile elde edilmiştir. Bu değeryler polimerin yarı-iletken kategorisi içerisine girdiğini göstermektedir. Saf politiyofenin iletkenlik değeryleri ise 10⁻³ ile 10⁻⁷ S/cm arasında değişmektedir.

Tablo 5.3: Polimerlerin iletkenlik değerleri

Ürün	İletkenlik (S/cm)
Ayçiçek Yağı Temelli Politiyofen	2.10^{-6}
Keten Yağı Temelli Politiyofen	$2,8.10^{-6}$

Elde edilen polimer dop edilmemiş olmasına rağmen yarı iletken özellik göstermektedir. İletkenlik özellikleri irdelenirken numunelerin dop edilmemiş halleri üzerinden yorum yapılması daha doğrudur. Dop etme mekanizmasına ve dop edici maddeye göre iletkenlik değerlerinde değişkenlikler olmaktadır. Bu sebeple dop edilmemiş numunelerin karşılaştırılmasının daha sağlıklı olacağı açıktır.

Bu çalışmada yağ komponenti içeren bir makromonomer sentezi ve bu makromonomerin polimerizasyonu ile yarı-iletken özellikte bir polimer sentezi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Yağ asit zincirlerinin neredeyse tamamına tiyofen fonksiyonel grupları bağlanmıştır. Çalışmada elde edilen polimer üründe tiyofen varlığı IR spektrumlarından ve H-NMR sonuçlarından anlaşılmaktadır. Polimerin iletkenlik değerleri de politiyofenin iletkenlik değerleri ile uyum göstermekte olup yarı-iletken sınıfında yer almaktadır.

KAYNAKLAR

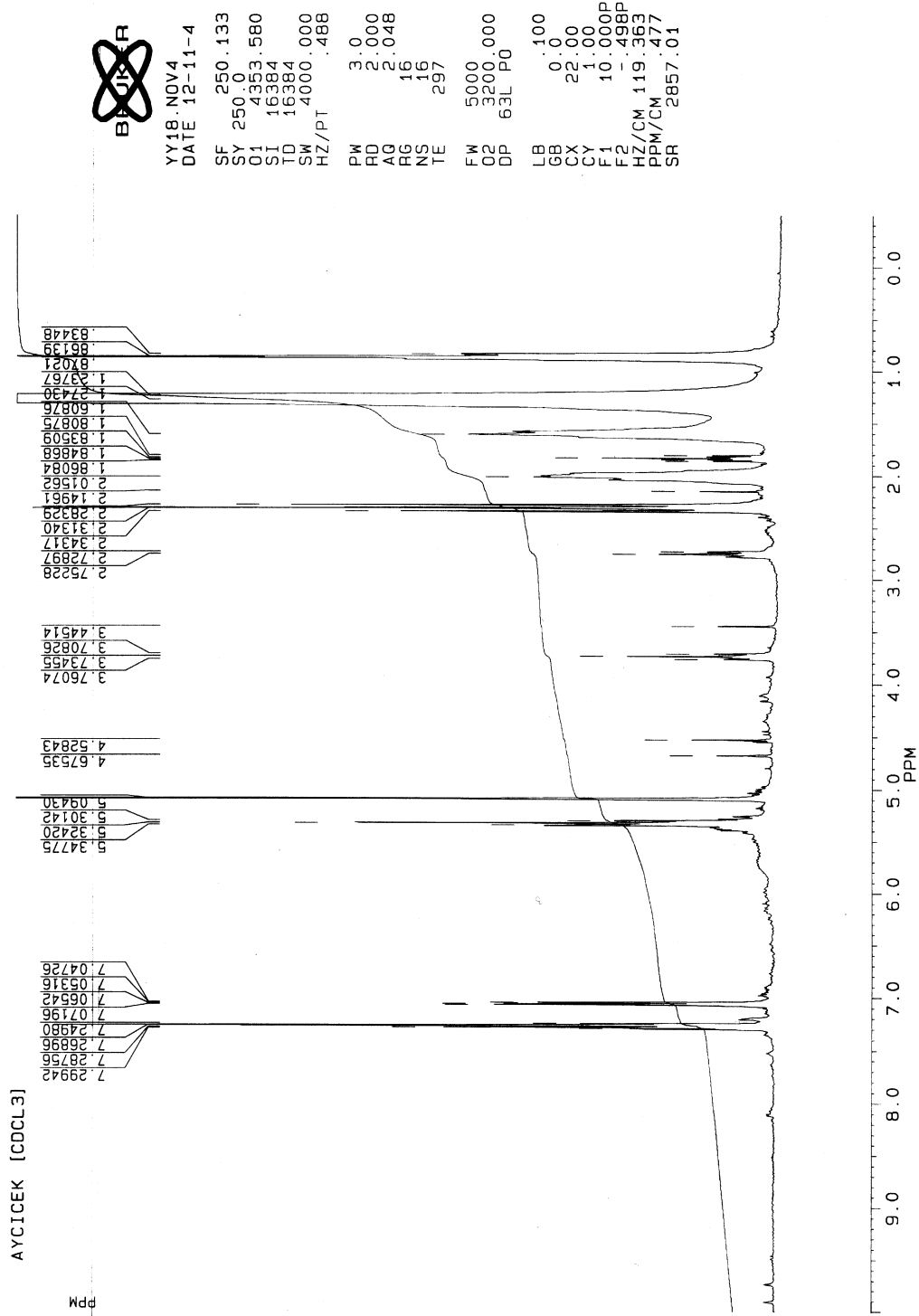
- [1] **Swern, D.**, 1979. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Fourth Edition, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York.
- [2] **Payne, H.F.**, 1965. Organic Gating Technology, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York.
- [3] **Güner, F.S.**, 1993. Trigliserid yağların yeni bir yöntemle stirenlenmesi, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Civelekoğlu, H., Tolun, R., Aksoy, H.A., Recepoğlu, O.**, 1991, Sınai Kimya Öğrenci Çalışma Yönergeleri, 2. Baskı, ITU Kimya-Metalurji Fakültesi Yayın No: 2/1991, İstanbul.
- [5] **Swern, D.**, 1983. Fatty Acids, Their Chemistry, Properties, Production and Uses, (K.S. Markley ed.), Robert E. Krieger Publishing Company, Florida.
- [6] **Flory, P.J.**, 1966. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York
- [7] **Carothers, W.H.**, 1929. Studies on polymerization and ring formation, I. An introduction to the general theory of condensation polymers, J. Am. Chem. Soc, SI, 2548-2559.
- [8] **Billmeyer, F.W.**, 1984. Textbook of Polymer Science, 3. Ed., John Wiley and Sons Inc., New York.
- [9] **Odion, G.**, 1970. Principles of Polymerization, McGraw Hill Book Co., New York.
- [10] **Yılmaz, F.**, 2004. Electroactive intermediates for the synthesis of conducting block and graft copolymers, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

- [11] **Seymour, R.B., Carraher C.E.**, 1981. Polymer Chemistry, Marcel Deccer Inc., NewYork.
- [12] **Williams D.J.**, 1971. Polymer Science and Engineering, Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- [13] **Wegner, G.**, 1981. Polymers with metal-like conductivity - a review of their synthesis, structure and properties, Angew. Chem. Int. Ed., 20 (4), 361-381.
- [14] **Diaz, A.F., Kanazawa, K.K. and Gardini, G.P.**, 1979. Electrochemical polymerization of pyrrole, J. Chem. Soc, Chem. Commun., 14, 635-636.
- [15] **Kanazawa, K.K., Diaz, A.F., Geiss, R.H., Gill, W.D., Kowak, J.F., Logan, J.A., Rabolt, J.F., Street, G.B.**, 1979. Organic metals -polypyrrole, a stable synthetic metallic polymer, J. Chem. Soc, Chem. Commun., 19, 854-855.
- [16] **Diaz, A.F. and Bargon, J.**, 1986. Handbook of Conducting Polymers. Skotheim TA (ed) Marcel Dekker Inc, New York.
- [17] **Street, G.B.**, 1986. Handbook of Conducting Polymers. Skotheim TA Marcel Dekker Inc, New York.
- [18] **Malhotra, B.D., Kumar, N. and Chandra, S.**, 1986. Recent studies of heterocyclic and aromatic conducting polymers, Progr. Polym. Sci., 12, 179-218.
- [19] **Shirkawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.G.**, 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers –halogen derivatives of polyacetylene, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 16, 578-580.
- [20] **Bartlett, P.N. and Birkin, P.R.**, 1993. The application of conducting polymers in biosensors, Synth. Met., 61, 15-21.

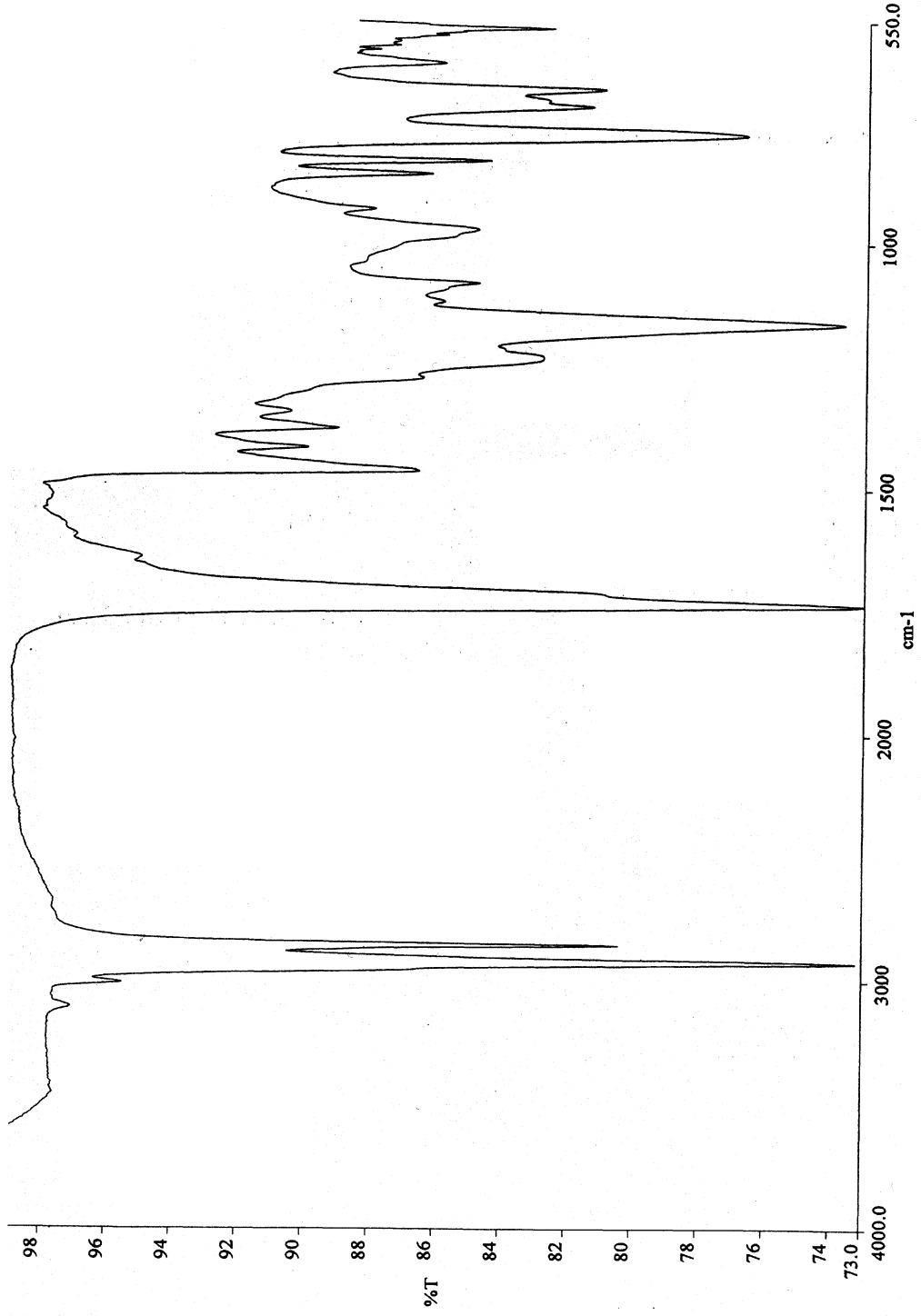
- [21] **Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W, Heeger, A.J, Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C. and MacDiarmid, A.G.,** 1977. Electrical-conductivity in doped polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, 39 (17), 1098-1101.
- [22] **MacDiarmid, A.G. and Heeger, A.J.,** 1979. Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene, (CH)*, and its derivatives, *Synth. Met.*, 1, 101-118.
- [23] **Saunders, B.R., Fleming, R.J. and Murray, K.S.,** 1995. Recent advances in the physical and spectroscopic properties of polypyrrole films, particularly those containing transition-metal complexes as counteranions, *Chem. Mater.*, 7(6), 1082-1094.
- [24] **Kanazawa, K.K., Diaz, A.F., Geiss, R.H., Gill, W.D., Kowak, J.F., Logan, J.A., Rabolt, J.F. and Street, G.B.,** 1979. Organic metals - polypyrrole, a stable synthetic metallic polymer, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, 19, 854-855.
- [25] **U. Bulut. U., Alkan, S., Yilmaz, F., Yagci Y., Toppare, L.,** Synthesis, Characterization and Electrochromic Properties of Conducting Copolymers of 2-[(3-thienylcarbonyl)oxy]ethyl 3-thiophene carboxylate with Thiophene and Pyrrole, Article In Press.
- [26] **Yagci,Y., Yilmaz, F.,Kiralp, S., Toppare, L.,** Photoinduced Polymerization of Thiophene Using Iodonium Salt, Article In Press.
- [27] **Lee, W.J., Jung, H.R., Kim, C., Lee, M.S., Kim, J.H., Yang, K.S.,** 2004. Preparation of polypyrrole/sulfonated-poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) conducting composites and their electrical properties, *Synthetic Metals.*, 143, 59-67.
- [28] **Lee, W.J., Jung, M.O., Kim, Y.J., Kim, D.H., Cho, D.L., Kaang. Shinyoung,** 2001. Preparation and properties of conducting polypyrrole-sulfonated polycarbonate composites, *Synthetic Metals.*, 123, 327-333.

- [29] **Calvo, P.A., Rodriguez, H., Grande, H., Mecerreyes, D., Pomposo J.A.,** 2002. Chemical oxidative polymerization of pyrrole in the presence of m-hydroxybenzoic acid- and m-hydroxycinnamic acid-related compounds, *Synthetic Metals.*, 126, 111-116.
- [30] **Krajcovic, J., Cik, G., Vegh, D., Sersen, F.,** 1999. synthesis of the copolymer of 2,3-di(1-tridecyl)thieno[3,4-b]pyrazine with 3-dodecylthiophene using the chemical oxidation with iron trichloride, *Synthetic Metals*, 105, 79-80.
- [31] **Simionescu, C.I., Grigoras, M., Cianga, I., Olaru, N.,** 1997. Synthesis of new conjugated polymers with Schiff base structure containing pyrrolyl and naphthalene moieties and hmo study of the monomers reactivity, *Eur. Polym. J.*, 34, 891-898.
- [32] **Tovar, J.D., Rose, A., Swager, T.M.,** 2002. Functionalizable polycyclic aromatics through oxidative cyclization of pendant thiophenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 7762-7769.
- [33] **Coppo, P., Cupertino, D.C., Yeates, S.G., Turner, M.L.,** 2003. Synthetic routes to solution-processable polycyclopentadithiophenes, *Macromolecules*, 36, 2705-2711.
- [34] **Cianga, I.,** 2004. Kişisel görüşme.

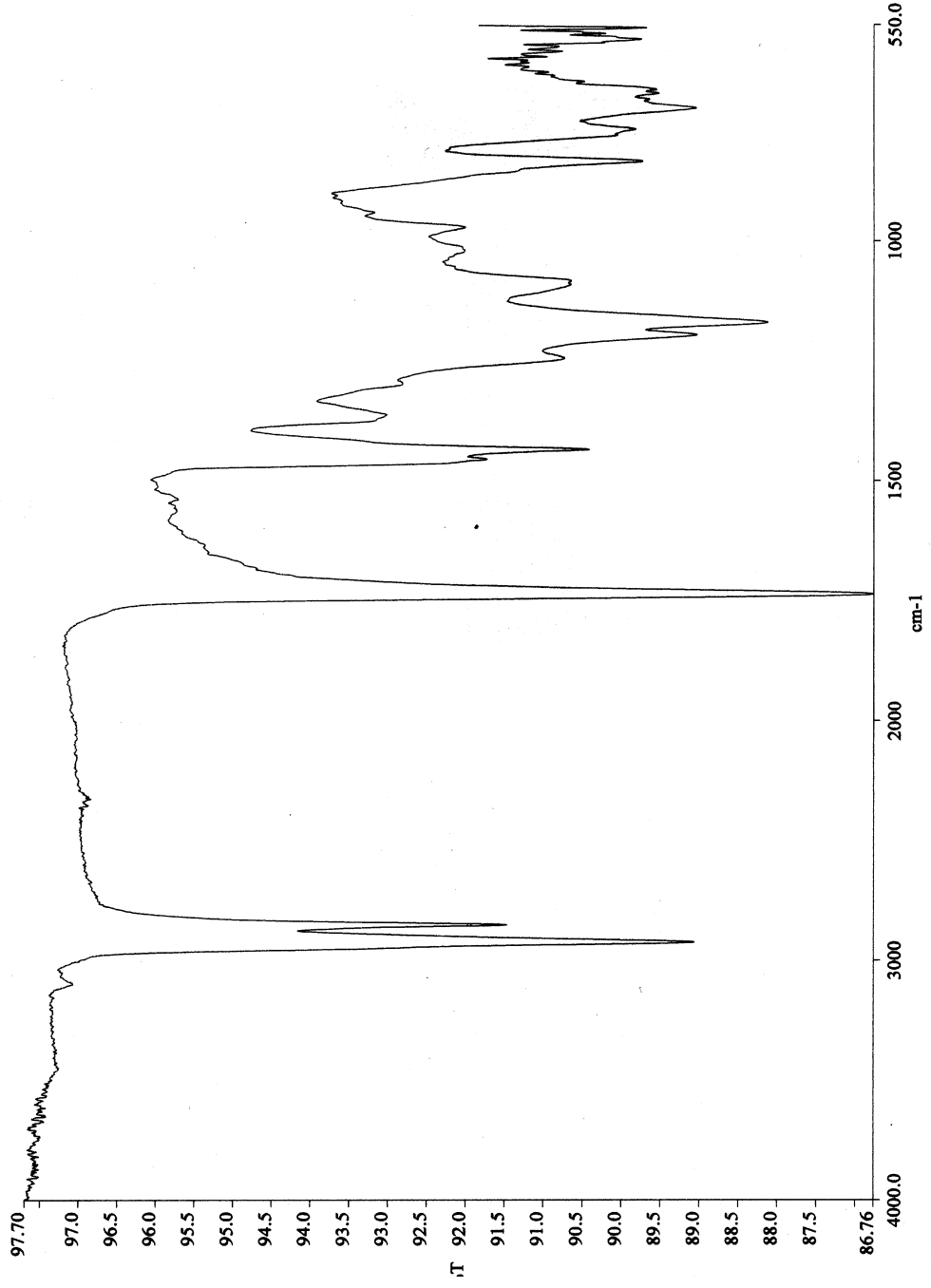
EK-1 DENEY SONUÇLARI İLE İLGİLİ GRAFİKLER



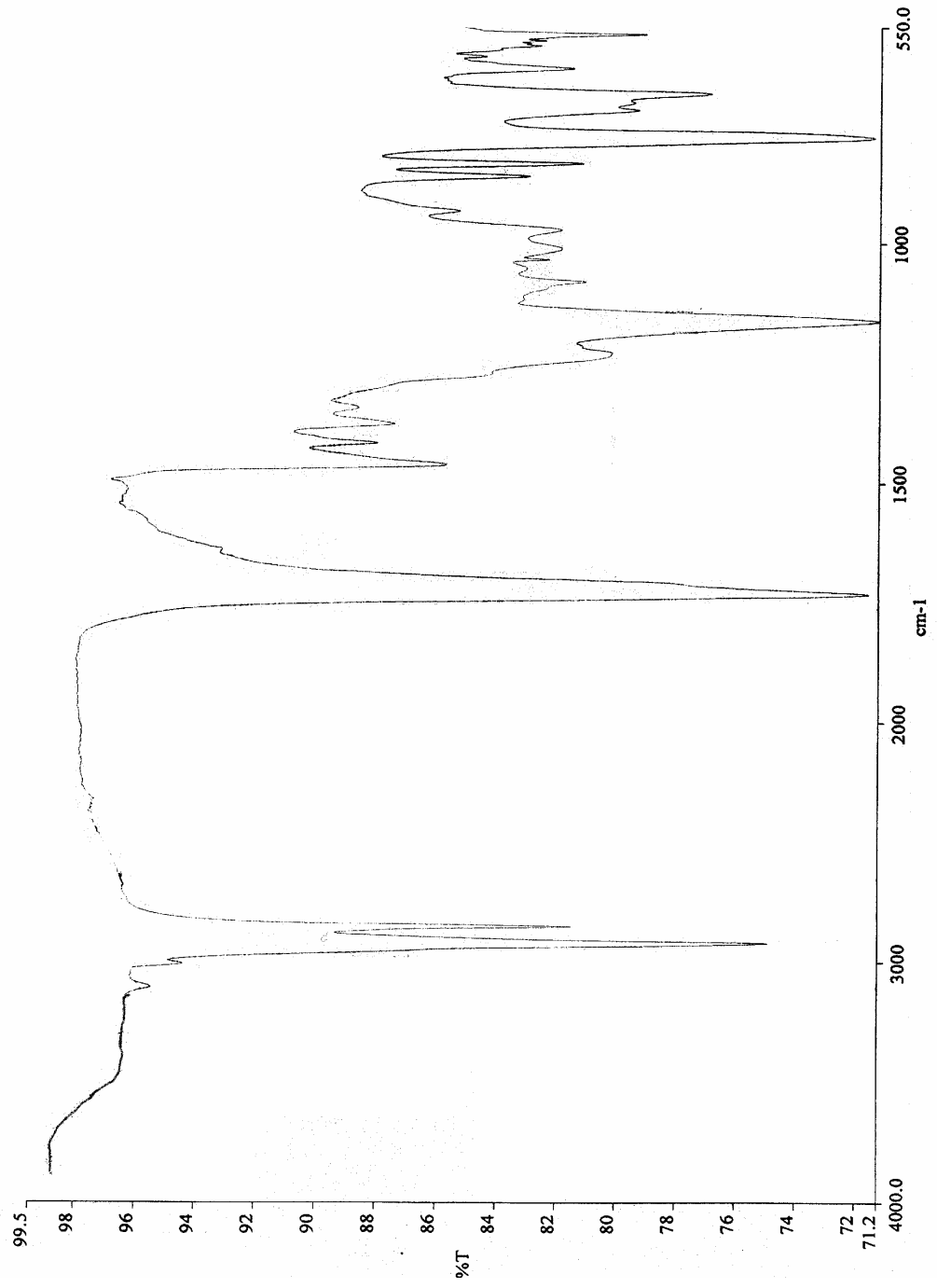
Şekil A.1: Ayçiçek yağı komponentli makromonerin ¹H-NMR spektrumu



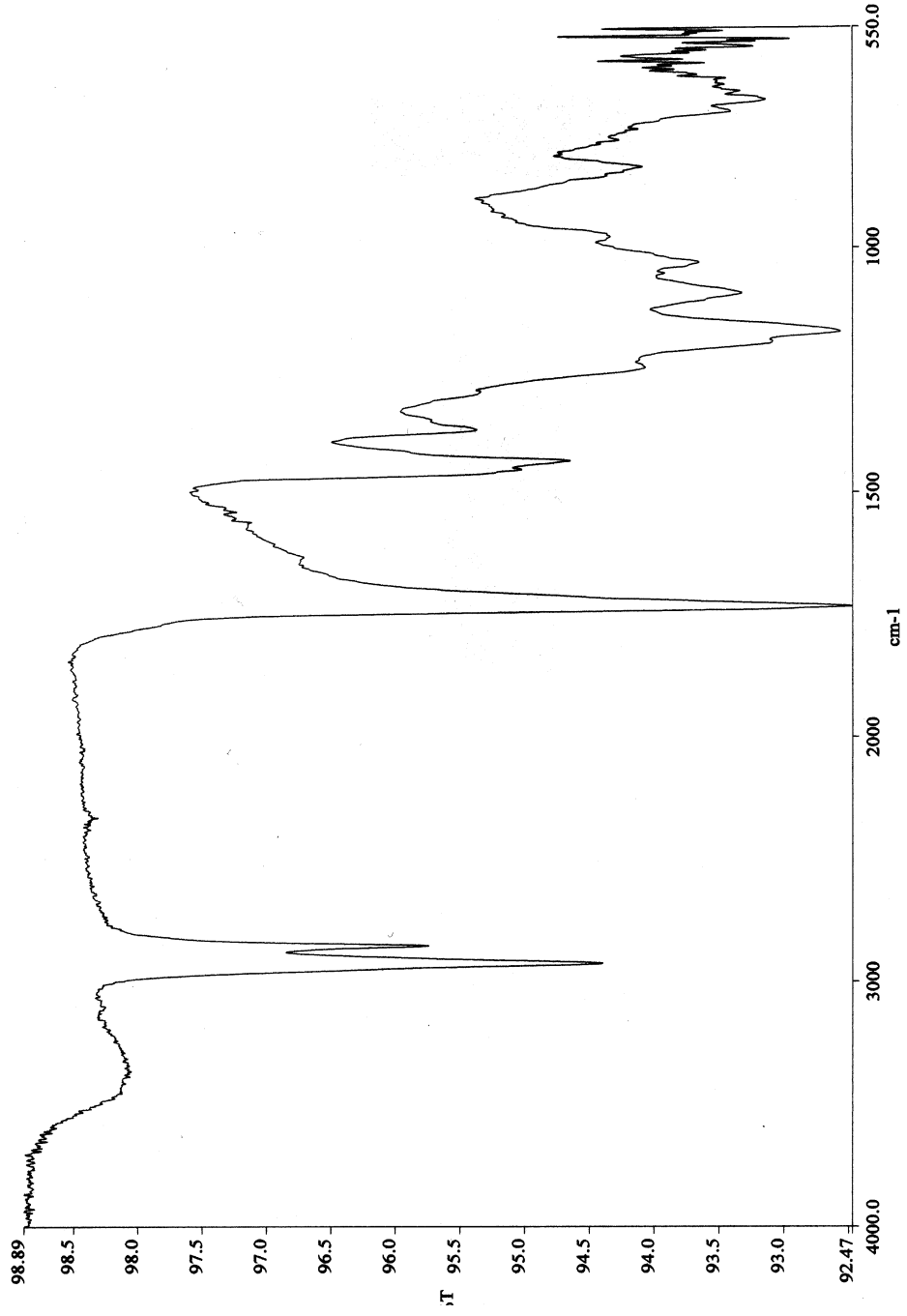
Şekil A.3: Ayçiçek yağı componentli makromonomerin IR spektrumu



Şekil A.4: Ayçiçek yağı komponentli polimerin IR spektrumu



Şekil A.5: Keten yağı komponentli makromonomerin IR spektrumu



Şekil A.6: Keten yağı komponentli polimerin IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Ali Ömerli 1980 yılında Kayseri’de dünyaya geldi. Orta öğrenimini Kayseri Melikgazi Lisesi’nde tamamladıktan sonra 1998 yılında İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü’ne girdi ve 2003 yılında mezun oldu. 2003 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği yüksek lisans programına başladı.