

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROL VE TÜREVLERİNİ İÇEREN POLİMERLER SENTEZİ

DOKTORA TEZİ

Esin ATEŞ GÜVEL

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROL VE TÜREVLERİNİ İÇEREN POLİMERLER SENTEZİ

DOKTORA TEZİ

**Esin ATEŞ GÜVEL
(509052203)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509052203 numaralı Doktora Öğrencisi **Esin ATEŞ GÜVEL**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**PİROL VE TÜREVLERİNİ İÇEREN POLİMERLER SENTEZİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ahmet AKAR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

.....
Prof. Dr. Mesut KAÇAN
Trakya Üniversitesi

.....
Prof. Dr. Esmâ SEZER
İstanbul Teknik Üniversitesi

.....
Yrd. Doç. Dr. Fevzi Çakmak CEBECİ
Sabancı Üniversitesi

Teslim Tarihi : **02 Nisan 2015**
Savunma Tarihi : **15 Mayıs 2015**

Değerli aileme ve sevgili eşime,

ÖNSÖZ

Bilgi ve tecrübesi ile doktora sürecinde bana rehberlik eden, destek veren, sabır ve anlayışını esirgemeyen, insani ve ahlaki değerleri ile örnek alığım tez danışmanım Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tezimin her aşamasında bilgi ve önerileri ile bana ışık tutan ve birlikte deney yapmış olmaktan onur duyduğum kıymetli hocam Prof. Dr. Ahmet AKAR'a çok teşekkür ederim. Mesafeye rağmen desteğini her daim hissettiren ve doktoramın ilerlemesine önemli katkı sağlayan Trakya Üniversitesi öğretim üyesi değerli hocam Prof. Dr. Mesut KAÇAN'a teşekkür ederim. Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU ve Prof. Dr. Esma SEZER'e kazandırdıkları bilgi ve beceri, sundukları laboratuvar ve bilimsel proje olanakları için içten teşekkürlerimi sunarım. Bana emeği geçen ve destek olan değerli hocam Prof. Dr. Nurseli UYANIK'a teşekkür borçluyum. Analzilerdeki yardımları ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK ve Dr. İpek ÖSKEN'e çok teşekkür ederim. Doktora sürecinde çalışma fırsatı bulduğum bütün laboratuvar arkadaşlarıma, herhangi bir vesile ile bana emeği geçen ve yardımcı olan herkese çok teşekkür ederim. Beni bugünlere getiren, her zaman olduğu gibi bu uzun ve zorlu süreçte benim için fedakarlıklarda bulunan, bana inanan, maddi ve manevi yanımda olan aileme minnettarım. Benim için çok önemli ve özel olan desteği, hoşgörüsü ve fedakarlığı ile bana güç veren sevgili eşim Kerem GÜVEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2015

Esin Ateş Güvel
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xixvii
SEMBOL LİSTESİ	xxvii
ÖZET.....	xxix
SUMMARY	xxxiii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Tarihçe.....	3
2.2 İletken Polimerlerin Sınıflandırılması ve Fiziksel Özellikleri	5
2.3 İletken Polimerlerde Elektriksel Yük Taşıyan Yapılar ve Yükün İletimi.....	17
2.4 İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	24
2.4.1 Kimyasal polimerleşme ile iletken polimer sentezi	24
2.4.2 Elektrokimyasal polimerleşme ile iletken polimer sentezi	25
2.4.3 Fotokimyasal polimerleşme ile iletken polimer sentezi	26
2.4.4 Enzimatik polimerleşme ile iletken polimer sentezi	28
2.4.5 Emülsiyon polimerleşmesi ile iletken polimer sentezi	30
2.4.6 Buhar fazı polimerleşmesi ile iletken polimer sentezi	32
2.4.7 Katı-hal polimerleşmesi ile iletken polimer sentezi	34
2.4.8 Plazma polimerleşmesi ile iletken polimer sentezi	34
2.4.9 Metatez polimerleşmesi ile iletken polimer sentezi	36
2.4.10 Piroliz yöntemi ile iletken polimer sentezi	37
2.4.11 Template tekniği ile iletken polimer sentezi	37
2.4.12 Diğer yöntemler	39
2.5 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	39
2.5.1 Şarj edilebilir piller	40
2.5.2 Kimyasal ve biyolojik sensörler	41
2.5.3 Korozyonu önleyen kaplamalar	43
2.5.4 Fotovoltaik hücreler (güneş pilleri)	44
2.5.5 Yapay dokular	44
2.5.6 İletken kumaşlar	45
2.5.7 Katalizörler	46
2.5.8 Elektrokromik cihazlar	46
2.5.9 Işık yayan diyotlar (LED)	47
2.5.10 Elektromagnetik bariyerler	48
2.6 Polipirol	49
2.6.1 Pirol homopolimerlerinin sentezi	53
2.6.1.1 Polipirol sentezinde başlatıcı etkisi	58
2.6.1.2 Polipirol sentezinde dopant etkisi	61

2.6.1.3 Polipirol sentezinde çözücü etkisi	66
2.6.1.4 Polipirol sentezinde reaksiyon sıcaklığının etkisi	68
2.6.2 Pirol türevlerini içeren polimerler	68
2.6.3 Pirol içeren kopolimerler	70
2.6.4 Polipirol dispersiyonları	73
2.6.5 Nanoyapılı polipirol	75
2.6.6 Polipirol kompozitleri	77
2.6.6.1 İletken polimer katkı polipirol kompozitleri	77
2.6.6.2 Yalıtkan polimer katkı polipirol kompozitleri	78
2.6.6.3 Karbon nanotüp katkı polipirol kompozitleri	79
2.6.6.4 Grafen katkı polipirol kompozitleri	80
2.6.6.5 Metal tanecik katkı polipirol kompozitleri	80
2.6.6.6 Kil katkı polipirol kompozitleri	81
3. DENEYSEL KISIM	83
3.1 Kullanılan Kimyasallar	83
3.2 Kullanılan Cihaz ve Yöntemler	83
3.2.1 İletkenlik ölçümleri	83
3.2.2 FTIR analizleri	84
3.2.3 UV analizleri	84
3.2.4 ¹ H-NMR analizleri	84
3.2.5 DSC analizleri	84
3.2.6 XRD analizleri	85
3.2.7 SEM analizleri	85
3.2.8 Döngüsel voltametri	85
3.2.9 EIS ve polarizasyon ölçümleri	85
3.3 Sentezler	86
3.3.1 Kimyasal yöntem ile pirol homopolimerlerinin sentezi	86
3.3.1.1 Potasyum persülfat ile polipirol sentezi	86
3.3.1.2 Potasyum persülfat–demir(II) sülfat redoks çifti ile polipirol sentezi	87
3.3.1.3 Potasyum persülfat–demir(III) klorür yükseltgen karışımı ile polipirol sentezi	88
3.3.1.4 Fenil iyodür(III) bis(trifloroasetat) ile polipirol sentezi	88
3.3.1.5 Seryum(IV) amonyum nitrat ile polipirol sentezi	89
3.3.1.6 Seryum(IV) oksidibenzoat ile polipirol sentezi	89
3.3.2 Elektrokimyasal yöntem ile pirol ve tiyofen homopolimerlerin sentezi ..	90
3.3.2.1 Elektrokimyasal yöntem ile pirol homopolimerlerin sentezi	90
3.3.2.2 Elektrokimyasal yöntem ile tiyofen homopolimerlerin sentezi	90
3.3.3 Kimyasal yöntem ile pirol içeren kopolimerlerin sentezi	91
3.3.3.1 Pirolün vinil anilin sonlu sikloheksanon formaldehit reçinesi ile kopolimerlerinin (PPy-b-CFVAnR) sentezi	91
3.3.3.2 Pirolün tiyofen sonlu sikloheksanon formaldehit reçinesi ile kopolimerlerinin (PPy-b-CFThR) sentezi	92
3.3.3.3 Pirolün metil akrilat ile kopolimerlerinin (PPy-b-PMA) sentezi	93
3.3.3.4 Pirolün poli(etilen glikol) ile kopolimerlerinin (PPy-b-PEG) sentezi	93
3.3.3.5 Pirolün tiyofen sonlu poli(etilen glikol) ile kopolimerlerinin (PPy-b-PEGTh) sentezi	94
3.3.3.6 Fe(III) varlığında pirol ve amin sonlu poli(dimetilsiloksan) kopolimerlerinin (PPy-b-DA.PDMS) sentezi	94

3.3.3.7 Ce(IV) ve Fe(III) varlığında pirolün ve poli(dimetilsiloksan)lar ile kopolimerlerinin (PPy-b-PDMS) sentezi	95
3.3.3.8 Pirol ve amin sonlu poli(dimetilsiloksan) kopolimerinin kil içeren nanokompozitlerinin (PPy-b-DA.PDMS/kil) hazırlanması	95
3.3.4 Elektrokimyasal yöntem ile pirol ve tiyofenin CFThR içeren kopolimerlerinin sentezi	96
3.3.4.1 Elektrokimyasal yöntem ile tiyofen sonlu sikloheksanon formaldehit reçinesi ve pirolün kopolimerlerinin (PPy-b-CFThR) sentezi	96
3.3.4.2 Elektrokimyasal yöntem ile tiyofen sonlu sikloheksanon formaldehit reçinesi ve tiyofenin kopolimerlerin (PTh-b-CFThR) sentezi	96
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	97
4.1 Kimyasal Yöntem İle Pirol Homopolimerlerin Sentezi	97
4.1.1 Potasyum persülfat varlığında polipirol sentezi	97
4.1.2 Fenil iyodür(III) bis(trifloroasetat) varlığında polipirol sentezi	107
4.1.3 Seryum(IV) amonyum nitrat varlığında polipirol sentezi	114
4.1.4 Seryum(IV) oksidibenzoat varlığında polipirol sentezi	115
4.1.5 Demir(III) klorür varlığında polipirol sentezi ve kil içeren nanokompozitlerinin hazırlanması	118
4.2 Elektrokimyasal Yöntem İle Pirol ve Tiyofen Homopolimerlerin Sentezi ve Korozyon Davranışlarının Araştırılması	121
4.2.1 Polipirolün elektrokimyasal sentezi ve korozyon davranışının araştırılması	121
4.2.2 Politiyofenin elektrokimyasal sentezi ve korozyon davranışının araştırılması	134
4.3 Kimyasal Yöntem İle Pirol İçeren Kopolimerlerin Sentezi	138
4.3.1 Pirolün modifiye ketonik reçineler ile kopolimerlerin sentezi	138
4.3.1.1 PPy-b-CFVAnR kopolimerlerinin sentezi	138
4.3.1.2 PPy-b-CFThR kopolimerlerinin sentezi	154
4.3.2 PPy-b-PMA kopolimerlerinin sentezi	160
4.3.3 PPy-b-PEG ve PPy-b-PEGTh kopolimerlerinin sentezi	162
4.3.4 PPy-b-PDMS kopolimerlerinin sentezi	168
4.3.4.1 Fe(III) varlığında pirol ve amin sonlu poli(dimetilsiloksan)lar ile kopolimerlerin (PPy-b-DA.PDMS) sentezi	170
4.3.4.2 Ce(IV) ve Fe(III) varlığında pirol ve poli(dimetilsiloksan) kopolimerlerinin (PPy-b-PDMS) sentezi	172
4.3.4.3 Pirol ve amin sonlu poli(dimetilsiloksan) kopolimerlerinden (PPy-b-DA.PDMS) kil içeren nanokompozitlerinin hazırlanması	173
4.4 Elektrokimyasal Yöntem İle PPy-b-CFThR ve PTh-b-CFThR Kopolimerlerinin Sentezi ve Korozyon Davranışlarının Araştırılması	178
4.4.1 Elektrokimyasal yöntem ile PPy-b-CFThR kopolimerlerinin sentezi ve korozyon davranışlarının araştırılması	179
4.4.2 Elektrokimyasal yöntem ile PTh-b-CFThR kopolimerlerinin sentezi ve korozyon davranışlarının araştırılması	200
5. SONUÇLAR	217
KAYNAKLAR	223
EKLER	261
ÖZGEÇMİŞ.....	271

KISALTMALAR

ACN	: Asetonitril
APS	: Amonyum Persülfat
CAN	: Seryum(IV) Amonyum Nitrat
CFR	: Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi
DBSA	: Dodesil Benzen Sülfonik Asit
DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DV	: Döngüsel Voltametri
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi
KPS	: Potasyum Persülfat
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
MA	: Metil Akrilat
MMT	: Montmorillonit
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
OMMT	: Organomodifiye Montmorillonit
PDMS	: Poli(dimetilsiloksan)
PEG	: Poli(etilen glikol)
PIFA	: Fenil İyodür(III) Bis(Trifloroasetat)
Py	: Piyrol
PPy	: Polipiyrol
PTh	: Politiyofen
PTSA	: p-Toluen Sülfonik Asit
SS	: Paslanmaz Çelik
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
Th	: Tiyofen
ThCCl	: Tiyofen Karbonil Klorür
THF	: Tetrahidrofuran
UV	: Ultraviyole
XRD	: X-Işını Kırınımı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Metal, yalıtkan malzeme ve iletken polimerlerin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması	8
Çizelge 2.2 : Bazı iletken polimerlere ait fiziksel özellikler	14
Çizelge 2.3 : Soliton, polaron ve bipolaron özellikleri	19
Çizelge 2.4 : Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme yöntemlerinin kıyaslanması	24
Çizelge 2.5 : İletken polimerlerin uygulama alanları	40
Çizelge 2.6 : FeCl ₃ ile pirolün polimerleşmesinde çözücü cinsinin etkisi	67
Çizelge 2.7 : FeCl ₃ ile pirolün polimerleşmesinde sıcaklığın etkisi	68
Çizelge 4.1 : Farklı KPS derişimleri ile 25 °C’de 1 saatte sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri	98
Çizelge 4.2 : Farklı KPS derişimleri ile 25 °C’de 25 saatte sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri	99
Çizelge 4.3 : Farklı KPS derişimleri ile 70 °C’de 1 saatte sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri	100
Çizelge 4.4 : Farklı KPS derişimleri ile 70 °C’de 25 saatte sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri	101
Çizelge 4.5 : PTSA derişiminin KPS varlığında sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri üzerindeki etkisi	103
Çizelge 4.6 : Fe ⁺² iyon derişiminin KPS varlığında sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri üzerindeki etkisi	104
Çizelge 4.7 : Fe ⁺³ iyon derişiminin KPS varlığında sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri üzerindeki etkisi	105
Çizelge 4.8 : Çözücü cinsinin KPS varlığında sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri üzerindeki etkisi	106
Çizelge 4.9 : Sabit Py ve farklı PIFA derişimleri ile asetonitril ortamında 25 °C’de sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri	108
Çizelge 4.10 : Sabit PIFA ve farklı Py derişimleri ile asetonitril ortamında 25 °C’de sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri	109
Çizelge 4.11 : Sabit PIFA ve farklı Py derişimleri ile diklorometan ortamında 25 °C’de sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri	109
Çizelge 4.12 : Sabit PIFA ve farklı Py derişimleri ile toluen ortamında 25 °C’de sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri	110
Çizelge 4.13 : PIFA varlığında farklı çözücü ortamlarında 0-5 °C’de sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri	113
Çizelge 4.14 : PIFA varlığında farklı çözücü ortamlarında 25 °C’de 5 saatte sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri	113
Çizelge 4.15 : CAN derişiminin PTSA varlığında ve yokluğunda sentezlenen PPy verim ve iletkenliğine etkisi	115

Çizelge 4.16 : Seryum (IV) oksi dibenzoat varlığında 1 saatte sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri	116
Çizelge 4.17 : Seryum (IV) oksi dibenzoat ile sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerlerine reaksiyon süresinin etkisi	117
Çizelge 4.18 : CFVAnR ve CFR reçinelerinin fiziksel özellikleri	141
Çizelge 4.19 : CFVAnR ve CFR reçinelerinin çözünürlük özellikleri	142
Çizelge 4.20 : CFVAnR, CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçinelerine ait TGA verileri	147
Çizelge 4.21 : PPy-b-CFVAnR kopolimerlerinin ve aynı koşullarda sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri	150
Çizelge 4.22 : PPy-b-CFVAnR kopolimerlerine ait TGA verileri	152
Çizelge 4.23 : CFR ve CFThR reçinelerinin çözünürlük özellikleri	158
Çizelge 4.24 : CFR ve CFThR reçinelerinin fiziksel özellikleri	158
Çizelge 4.25 : Farklı oranlarda reçine içeren PPy-b-CFThR kopolimerlerine ait verim ve iletkenlik değerleri	159
Çizelge 4.26 : PPy-b-PMA kopolimerin ve aynı şartlarda sentezlenen homopolimerlerin verim ve iletkenlik değerleri	162
Çizelge 4.27 : PPy-b-PEG ve PPy-b-PEGTh kopolimerlerine ait verim ve iletkenlik değerleri	166
Çizelge 4.28 : PDMS derişiminin farklı çözücü ortamlarında sentezlenen PPy-b-DA.PDMS kopolimerlerinin verim ve iletkenlik değerlerine etkisi	170
Çizelge 4.29 : Reaksiyon sıcaklığının farklı çözücü ortamlarında sentezlenen PPy-b-DA.PDMS1 kopolimerlerinin verim ve iletkenlik değerlerine etkisi	171
Çizelge 4.30 : Fe ⁺³ tuzları varlığında sentezlenen PPy-b-DA.PDMS1 kopolimerlerinin verim ve iletkenlik değerleri.....	172
Çizelge 4.31 : Fe ⁺³ -Ce ⁺⁴ yükseltgen karışımı ile sentezlenen PPy ve PPy-b-PDMS kopolimerlerinin verim ve iletkenlik değerleri	172
Çizelge 4.32 : MMT, OMMT, PPy ve PPy-b-DA.PDMS/kil nanokompozitlerine ait XRD verileri	175
Çizelge 4.33 : Nanokompozitlere ait verim, iletkenlik ve T _g değerleri	176
Çizelge 4.34 : PPy'e ait DV'den elde edilen E _p , I _a , E _p _k , I _k , ΔE ve I _a /I _k değerleri ...	184
Çizelge 4.35 : CFR varlığında sentezlenen PPy'e ait DV'den elde edilen E _p , I _a , E _p _k , I _k , ΔE ve I _a /I _k değerleri	184
Çizelge 4.36 : PPy-b-CFTh ₂ R kopolimerine ait DV'den elde edilen E _p , I _a , E _p _k , I _k , ΔE ve I _a /I _k değerleri	184
Çizelge 4.37 : PPy-b-CFTh ₄ R kopolimerine ait DV'den elde edilen E _p , I _a , E _p _k , I _k , ΔE ve I _a /I _k değerleri	184
Çizelge 4.38 : Yeni hazırlanmış polimer kaplanan elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen korozyon parametreleri	193
Çizelge 4.39 : 96 saat % 3,5 NaCl çözeltisinde bekletilen polimer kaplanan elektrotların elde edilen korozyon parametreleri	193
Çizelge 4.40 : Yeni hazırlanmış polimer kaplanan elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen korozyon parametreleri	200
Çizelge 4.41 : 96 saat 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde bekletilen polimer kaplanan elektrotların elde edilen korozyon parametreleri	200
Çizelge 4.42 : PTh'e ait DV'den elde edilen E _p , I _a , E _p _k , I _k , ΔE ve I _a /I _k değerleri ...	203
Çizelge 4.43 : CFR varlığında sentezlenen PTh'e ait DV'den elde edilen E _p , I _a , E _p _k , I _k , ΔE ve I _a /I _k değerleri	203

Çizelge 4.44 : PTh-b-CFTh ₂ R kopolimerine ait DV'den elde edilen E_{p_a} , I_a , E_{p_k} , I_k , ΔE ve I_a/I_k değerleri	203
Çizelge 4.45 : PTh-b-CFTh ₄ R kopolimerine ait DV'den elde edilen E_{p_a} , I_a , E_{p_k} , I_k , ΔE ve I_a/I_k değerleri	203
Çizelge 4.46 : Yeni hazırlanmış polimer kaplanan elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen korozyon parametreleri	214
Çizelge 4.47 : 96 saat 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde bekletilen polimer kaplanan elektrotların elde edilen korozyon parametreleri	214
Çizelge 4.48 : NaCl çözeltisinde bekletilen polimer kaplanan elektrotlardan elde edilen korozyon parametreleri	214
Çizelge 4.49 : H ₂ SO ₄ çözeltisinde bekletilen polimer kaplanan elektrotlardan elde edilen korozyon parametreleri	215

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Çeşitli maddelere ait iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması	5
Şekil 2.2 : Sıcaklığın, metal ve iletken polimerlerin iletkenlikleri üzerindeki etkisi...	7
Şekil 2.3 : İyonik iletken polimer örneği	9
Şekil 2.4 : Bazı iletken polimerler	10
Şekil 2.5 : π -konjuge sistemlerde optik bant aralığı	11
Şekil 2.6 : Polianilin yapıları	12
Şekil 2.7 : Poli(fenilen vinilen) sentezi	13
Şekil 2.8 : Elmas (a), grafit (b) ve poliasetilenin (c) yapısı	16
Şekil 2.9 : Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulunduğu enerji düzeyleri	17
Şekil 2.10 : Yalıtkan, yarı iletken ve iletken katılarda enerji bant aralıkları	19
Şekil 2.11 : Poliasetilenin p-tipi doplanması	20
Şekil 2.12 : Poliasetilenin n-tipi doplanması	21
Şekil 2.13 : Politiyofenin p-tipi doplanması	22
Şekil 2.14 : Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi: zincir üzerinde (a), zincirler arasında (b) ve partiküller arasında (c) yükün taşınması	23
Şekil 2.15 : Üç elektrotlu bir elektrokimyasal sentez düzeniği	25
Şekil 2.16 : Dopant varlığında polipirolün elektrokimyasal sentezi	26
Şekil 2.17 : Peroksidad enzim katalizli Py/PEDOT kopolimer sentezi	29
Şekil 2.18 : Pirel monomer ve multimerlerin dioksijen varlığında lakkaz enzim katalizli yükseltgenmesi için önerilen mekanizma	29
Şekil 2.19 : Emülsiyon polimerleşmesinde başlama (a), ilerleme (b), monomer damlalarının tükenmesi (c) ve polimerleşmenin sonlanması (d)	30
Şekil 2.20 : Anilinin emülsiyon polimerleşme süreci	31
Şekil 2.21 : Pirelün emülsiyon polimerleşme süreci	32
Şekil 2.22 : Buhar fazı polimerleşme hücresi	33
Şekil 2.23 : VPP yönteminde polielektrolitin polipirole katılması	34
Şekil 2.24 : Metatez polimerleşmesi ile PAC sentezi	37
Şekil 2.25 : Template polimerleşmesi örneği	39
Şekil 2.26 : İletken polimerlerin yapay kaslarda kullanımı	45
Şekil 2.27 : Tekstil uygulamalarında liflerin iletken polimer-metal nanokompozit ile kaplanması	45
Şekil 2.28 : PPy katalizör sentezi	46
Şekil 2.29 : Tek katmanlı polimerik bir ışık yayan diyotun şematik gösterimi	48
Şekil 2.30 : Pirelün polimerleşme mekanizması	54
Şekil 2.31 : Polipirolün nötr aromatik (a) ve kinoid (b) yapıları ve yükseltgenmiş polaron (c) ve bipolaron (d) yapıları	55
Şekil 2.32 : Polipirolde yük taşıyan yapıların oluşumu	56
Şekil 2.33 : Polipirolün doğrusal ve dallanmış zincir yapısı	57
Şekil 2.34 : Doğrusal zincir yapıli pirel oligomerlerinin sentezi	57

Şekil 2.35 : Pirolün demir(III) klorür ile polimerleşmesi	59
Şekil 2.36 : Çözünür PPy sentezinde kullanılan bazı dopantlar	63
Şekil 2.37 : Alkil sübtitüe pirol sentezi	69
Şekil 2.38 : N-sübtitüe pirol sentezi	69
Şekil 2.39 : Suda çözünen PPy sentezinde kullanılan bazı pirol türevleri	70
Şekil 2.40 : Maghnite-H ⁺ varlığında PPHB kopolimerinin sentezi	71
Şekil 3.1 : İletkenlik ölçüm sistemi	84
Şekil 3.2 : Elektrokimyasal polimerleşmede kullanılan potansiyostat ve hücre	85
Şekil 3.3 : Polipirollerin kimyasal sentezinde kullanılan bazı yükseltgenler	86
Şekil 3.4 : Reçine sentez düzeneği	92
Şekil 4.1 : KPS varlığında 25 °C’de 1 saat (a), 25 saat (b) ve 70 °C’de 1 saat (c), 25 saatte (d) sentezlenen PPy verimlerinin karşılaştırılması	102
Şekil 4.2 : KPS varlığında 25 °C’de 1 saat (a), 25 saat (b) ve 70 °C’de 1 saat (c), 25 saatte (d) sentezlenen PPy iletkenliklerinin karşılaştırılması	103
Şekil 4.3 : PTSA/Py mol oranının KPS varlığında sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri üzerindeki etkisi	104
Şekil 4.4 : Fe ⁺² /S ₂ O ₈ ⁻² mol oranının 0,078 M (a) ve 0,235 M PTSA (b) varlığında sentezlenen PPy verim ve iletkenliği üzerindeki etkisi	105
Şekil 4.5 : Fe ⁺³ /S ₂ O ₈ ⁻² mol oranının KPS varlığında sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri üzerindeki etkisi	106
Şekil 4.6 : Çözücü cinsinin KPS varlığında sentezlenen PPy iletkenlik değeri üzerindeki etkisi	107
Şekil 4.7 : Fenil iyodür(III) bis(trifloroasetat) ile polipirol sentezi	107
Şekil 4.8 : PIFA/Py mol oranının asetonitril ortamında 25 °C’de sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerine etkisi	108
Şekil 4.9 : PIFA/Py mol oranının farklı çözücü ortamlarında 25°C’de sentezlenen PPy verim (a) ve iletkenlik (b) değerine etkisi	110
Şekil 4.10 : PPy(PIFA)12, PPy(PIFA)19 ve PPy(PIFA)27 polimerlerine ait FTIR spektrumları	111
Şekil 4.11 : PPy(PIFA)12 polimerine ait SEM mikrografları	112
Şekil 4.12 : PPy(PIFA)27 polimerine ait SEM mikrografları	112
Şekil 4.13 : PPy(PIFA)29 ve PPy(PIFA)41 polimerlerine ait FTIR spektrumları	114
Şekil 4.14 : CAN derişiminin PTSA yokluğunda (a) ve varlığında (b) PPy verim ve iletkenliği üzerindeki etkisi	115
Şekil 4.15 : Seryum(IV) oksi dibenzoat sentezi	116
Şekil 4.16 : CODB ve CAN’a ait FTIR spektrumları	116
Şekil 4.17 : CODB ile sentezlenen polpirollere ait FTIR spektrumları	117
Şekil 4.18 : MMT ve OMMT killerine ait FTIR spektrumları	118
Şekil 4.19 : PPy/MMT ve PPy/OMMT nanokompozitlerine ait DSC diyagramları	119
Şekil 4.20 : PPy/MMT nanokompozitine ait SEM mikrografları	120
Şekil 4.21 : PPy/OMMT nanokompozitine ait SEM mikrografları	120
Şekil 4.22 : 5x10 ⁻³ M Py içeren 1x10 ⁻¹ M TBAPC/DCM çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polipirollerin monomersiz ortamda 300 mV.s ⁻¹ (a) ve 500 mV.s ⁻¹ (b) tarama hızları ile alınan DV’lerinin karşılaştırılması	121
Şekil 4.23 : 5x10 ⁻³ M Py içeren 1x10 ⁻¹ M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,6 V potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polipiroiden elde edilen DV ve monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV’ler	122

Şekil 4.24 :	Paslanmaz çelik elektrot SS (a) ve çelik elektrot üzerine 16 (SS/PPy16) (b), 32 (SS/PPy32) (c) ve 64 (SS/PPy64) (d) döngü sayısı ile kaplanmış polipirol elektrotlar	122
Şekil 4.25 :	1×10^{-3} M Py içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,0 V potansiyel aralığında 16 döngü ile paslanmaz çelik elektrot üzerine kaplanan polipiroiden (SS/PPy16) elde edilen DV	123
Şekil 4.26 :	SS elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	123
Şekil 4.27 :	SS elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c) ve seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi	124
Şekil 4.28 :	SS/PPy16 elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	124
Şekil 4.29 :	SS/PPy16 elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi	125
Şekil 4.30 :	SS/PPy32 elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	126
Şekil 4.31 :	SS/PPy32 elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi	127
Şekil 4.32 :	SS/PPy64 elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	127
Şekil 4.33 :	SS/PPy64 elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi	128
Şekil 4.34 :	SS elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	129
Şekil 4.35 :	SS elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi	129
Şekil 4.36 :	SS/PPy16 elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	130
Şekil 4.37 :	SS/PPy16 elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi	131
Şekil 4.38 :	SS/PPy32 elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	131
Şekil 4.39 :	SS/PPy32 elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi	132
Şekil 4.40 :	SS/PPy64 elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	133
Şekil 4.41 :	SS/PPy64 elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi	133
Şekil 4.42 :	1×10^{-1} M Th içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,8 V potansiyel aralığında 4 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan politiyofenden elde edilen DV ve monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'ler	134

Şekil 4.43 : SS/PPy16/PTh16 elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	135
Şekil 4.44 : SS/PPy16/PTh16 elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi	135
Şekil 4.45 : SS/PPy16/PTh48 elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	136
Şekil 4.46 : SS/PPy16/PTh48 elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi	137
Şekil 4.47 : Pirool içeren kopolimerlerin genel yapısı	138
Şekil 4.48 : CFR reçinesinin 4-vinil anilin ile modifikasyonu	139
Şekil 4.49 : CFVAnR ve CFR reçinelerine ait FTIR spektrumları	140
Şekil 4.50 : CFVAnR ve CFR reçinelerine ait ¹ H-NMR spektrumları	140
Şekil 4.51 : CFVAnR ve CFR reçinelerine ait UV spektrumları	141
Şekil 4.52 : CFVAnR reçinesine ait GPC (a) ve DSC (b) grafiği	141
Şekil 4.53 : CFVAnR reçinesine ait SEM mikrografları	142
Şekil 4.54 : CFVAnR reçinesinin persülfat varlığında zincir büyüme reaksiyonu ..	143
Şekil 4.55 : CFVAnR, CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçinelerine ait FTIR spektrumları	144
Şekil 4.56 : CFVAnR, CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçinelerine ait UV spektrumları	145
Şekil 4.57 : CFVAnR, CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçinelerine ait ¹ H-NMR spektrumları	146
Şekil 4.58 : CFVAnR, CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçinelerine ait DSC grafikleri	146
Şekil 4.59 : CFVAnR, CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçinelerine ait TGA termogramları	147
Şekil 4.60 : CECFVAnR1 reçinesine ait SEM mikrografları	148
Şekil 4.61 : CECFVAnR2 reçinesine ait SEM mikrografları	148
Şekil 4.62 : PPy-b-CFVAnR kopolimerlerinin sentezi için önerilen mekanizma ...	149
Şekil 4.63 : PPy-b1-CFVAnR ^a (a) ve PPy-b1-CFVAnR ^b (b) kopolimerlerine ait FTIR spektrumları	150
Şekil 4.64 : PPy-b4-CFVAnR kopolimerine ait FTIR spektrumu	151
Şekil 4.65 : PPy-b1-CFVAnR ^a ve PPy-b1-CFVAnR ^b kopolimerleri ve CFVAnR reçinesine ait DSC diyagramları	151
Şekil 4.66 : PPy-b1-CFVAnR ^a ve PPy-b1-CFVAnR ^b kopolimerlerine ait TGA diyagramları	152
Şekil 4.67 : PPy-b1-CFVAnR ^a kopolimerine ait SEM mikrografları	153
Şekil 4.68 : PPy-b1-CFVAnR ^b kopolimerine ait SEM mikrografları	154
Şekil 4.69 : CFR reçinesinin 2-tiyofen karbonil klorür ile modifikasyonu	155
Şekil 4.70 : CFR, CFTh ₂ R ve CFTh ₄ R reçinelerine ait FTIR spektrumları	156
Şekil 4.71 : CFR, CFTh ₂ R ve CFTh ₄ R reçinelerine ait ¹ H-NMR spektrumları	157
Şekil 4.72 : CFR, CFTh ₂ R ve CFTh ₄ R reçinelerinin UV spektrumları	158
Şekil 4.73 : PPy-b1-CFTh ₂ R ve PPy-b3-CFTh ₂ R kopolimerlerine ait FTIR spektrumları	159
Şekil 4.74 : PPy-b1-CFTh ₄ R ve PPy-b3-CFTh ₄ R kopolimerlerine ait FTIR spektrumları	160

Şekil 4.75 : $K_2S_2O_8$ - $FeSO_4$ redoks çifti varlığında 25 °C’de sentezlenen PPy-b1-PMA kopolimeri ve aynı şartlarda sentezlenen PMA ve PPy polimerlerine ait FTIR spektrumları	161
Şekil 4.76 : $K_2S_2O_8$ varlığında 70 °C’de sentezlenen PPy-b1-PMA kopolimeri ve aynı şartlarda sentezlenen PMA ve PPy polimerlerine ait FTIR spektrumları	161
Şekil 4.77 : Poli(etilen glikol)ün 2-tiyofen karbonil klorür ile reaksiyonu	162
Şekil 4.78 : PEG ve PEGTh ₂ polimerlerine ait FTIR spektrumları	163
Şekil 4.79 : PEG ve PEGTh ₂ polimerlerine ve ThCCl’ye ait ¹ H-NMR spektrumları	163
Şekil 4.80 : PPy-b-PEGTh kopolimerinin sentezi	164
Şekil 4.81 : PPy-b-PEG kopolimerinin sentezi	165
Şekil 4.82 : PPy-b-PEGTh ve PPy-b-PEG kopolimerlerine ait FTIR spektrumları	166
Şekil 4.83 : Polipirole ait SEM mikrografları	167
Şekil 4.84 : PPy-b-PEGTh kopolimerine ait SEM mikrografları	167
Şekil 4.85 : Poli(dimetilsiloksan)ların genel yapısı	168
Şekil 4.86 : Poli(ditimetilsiloksan)lara ait isimlendirmeler, kimyasal yapıları ve molekül ağırlıkları	166
Şekil 4.87 : Demir(III) varlığında PPy-b-DA.PDMS blok kopolimerinin sentezi ..	169
Şekil 4.88 : Seryum(IV) varlığında PPy-b-DH.PDMS kopolimerinin sentezi	169
Şekil 4.89 : PPy/OMMT ve PPy-b-DA.PDMS1/OMMT nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları	173
Şekil 4.90 : MMT, polipiröl ve polimer/MMT nanokompozitlere ait XRD diyagramları	174
Şekil 4.91 : OMMT ve polimer/OMMT nanokompozitlere ait XRD diyagramları	174
Şekil 4.92 : Py-b-DA.PDMS/kil nanokompozitler ve PPy-b-DA.PDMS1 kopolimerlerine ait DSC termogramları	176
Şekil 4.93 : PPy-b-DA.PDMS1 kopolimerine ait SEM mikrografları	177
Şekil 4.94 : PPy-b-DA.PDMS1/OMMT nanokompozitine ait SEM mikrografları	177
Şekil 4.95 : PPy-b-DA.PDMS2/OMMT nanokompozitine ait SEM mikrografları	178
Şekil 4.96 : Piröl ve tiyofenin CFThR modifiye reçinesi ile kopolimerlerinin (PPy-b-CFThR ve PTh-b-CFThR) elektrokimyasal sentezi	179
Şekil 4.97 : Farklı potansiyel aralıklarında 5×10^{-3} M Py (a), 5×10^{-3} M Py- 1×10^{-3} M CFTh ₂ R (b) ve 5×10^{-3} M Py- 1×10^{-3} M CFTh ₄ R (c) içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltilerinde elde edilen kaplamaların monomersiz ortamda 500 mV.s ⁻¹ tarama hızı ile alınan DV’lerin karşılaştırılması	180
Şekil 4.98 : 5×10^{-3} M Py ve 1×10^{-3} M CFTh ₂ R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,6 V potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimere ait DV ve kaplamanın monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV’leri	180
Şekil 4.99 : 5×10^{-3} M Py ve 1×10^{-3} M CFTh ₄ R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,6 V potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimere ait DV ve kaplamanın monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV’leri	181

Şekil 4.100 : 5×10^{-3} M Py ve 1×10^{-3} M CFR içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,6 V potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimere ait DV ve kaplamanın monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri	181
Şekil 4.101 : Pirol ve pirol-reçine içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde elde edilen kaplamaların monomersiz ortamda 500 mV.s^{-1} tarama hızı ile elde edilen DV'lerin karşılaştırması	182
Şekil 4.102 : 5×10^{-3} M Py ve farklı derişimlerde CFTh ₄ R içeren çözelti-lerde kaplanan kopolimerlerin monomersiz ortamda 300 mV.s^{-1} (a) ve 500 mV.s^{-1} (b) tarama hızları ile alınan DV'leri	183
Şekil 4.103 : 5×10^{-3} M Py ve 3×10^{-3} M CFTh ₄ R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,6 V potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimere ait DV ve kaplamanın monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri	183
Şekil 4.104 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₂ R ve SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₄ R elektrotlarından elde edilen DV'ler	185
Şekil 4.105 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₂ R elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	186
Şekil 4.106 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₂ R elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi ...	186
Şekil 4.107 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₄ R elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	187
Şekil 4.108 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₄ R elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi ...	187
Şekil 4.109 : Yeni hazırlanmış çıplak ve polimer kaplanan elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin karşılaştırılması	189
Şekil 4.110 : 96 saat % 3,5 NaCl çözeltisinde bekletilen çıplak ve polimer kaplanan elektrotların elde edilen Tafel eğrilerinin karşılaştırılması	189
Şekil 4.111 : Yeni hazırlanmış çıplak ve polimer kaplanan elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının açısı karşılaştırılması	190
Şekil 4.112 : 96 saat % 3,5 NaCl çözeltisinde bekletilen çıplak ve polimer kaplanan elektrotlardan elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının açısı karşılaştırılması	191
Şekil 4.113 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₂ R elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	194
Şekil 4.114 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₂ R elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi ...	195
Şekil 4.115 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₄ R elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	195
Şekil 4.116 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₄ R elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi ...	196

Şekil 4.117 : Yeni hazırlanmış çıplak ve polimer kaplanan elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin karşılaştırılması	197
Şekil 4.118 : 96 saat 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde bekletilen çıplak ve polimer kaplanan elektrotların elde edilen Tafel eğrilerinin karşılaştırılması	197
Şekil 4.119 : Yeni hazırlanmış çıplak ve polimer kaplanan elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitüde (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının karşılaştırılması	198
Şekil 4.120 : 96 saat 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde bekletilen çıplak ve polimer kaplanan elektrotlardan elde edilen Bode (magnitüde (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının karşılaştırılması	199
Şekil 4.121 : 1x10 ⁻¹ M Th ve 1x10 ⁻³ M CFTh ₂ R içeren 1x10 ⁻¹ M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,8 V potansiyel aralığında 4 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimere ait DV ve kaplamanın monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri	201
Şekil 4.122 : 1x10 ⁻¹ M Th ve 1x10 ⁻³ M CFTh ₄ R içeren 1x10 ⁻¹ M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,8 V potansiyel aralığında 4 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimere ait DV ve kaplamanın monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri	201
Şekil 4.123 : 1x10 ⁻¹ M Th ve 1x10 ⁻³ M CFR içeren 1x10 ⁻¹ M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,8 V potansiyel aralığında 4 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimere ait DV ve kaplamanın monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri	202
Şekil 4.124 : Tiyofen, reçine ve tiyofen-reçine içeren 1x10 ⁻¹ M TBAPC/DCM çözeltilerinde elde edilen kaplamalardan monomersiz ortamda 500 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen DV'lerin karşılaştırması	202
Şekil 4.125 : SS/PPy16/PTh-b1-CFTh ₂ R elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	204
Şekil 4.126 : SS/PPy16/PTh-b1-CFTh ₂ R elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitüde (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi ...	205
Şekil 4.127 : SS/PPy16/PTh-b2-CFTh ₂ R elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	205
Şekil 4.128 : SS/PPy16/PTh-b2-CFTh ₂ R elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitüde (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi ...	206
Şekil 4.129 : SS/PPy16/PTh-b1-CFTh ₄ R elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	207
Şekil 4.130 : SS/PPy16/PTh-b1-CFTh ₄ R elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitüde (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi ...	207
Şekil 4.131 : SS/PPy16/PTh-b2-CFTh ₄ R elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi	208
Şekil 4.132 : SS/PPy16/PTh-b2-CFTh ₄ R elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitüde (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi ...	209

Şekil 4.133 : Yeni hazırlanmış çıplak ve polimer kaplanan elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin karşılaştırılması	210
Şekil 4.134 : 96 saat 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde bekletilen çıplak ve polimer kaplanan elektrotların elde edilen Tafel eğrilerinin karşılaştırılması	210
Şekil 4.135 : Yeni hazırlanmış çıplak ve polimer kaplanan elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının karşılaştırılması	211
Şekil 4.136 : 96 saat 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde bekletilen çıplak ve polimer kaplanan elektrotların elde edilen Bode magnitude (a) ve Nyquist (orjinal (b), seçilmiş (c) skala) diyagramlarının karşılaştırılması	213

SEMBOL LİSTESİ

A	: Amper
Ag	: Gümüş
C_{dl}	: Çift Tabaka Kapasitansı
C_{sp}	: Düşük Frekans Kapasitansı
E	: Potansiyel
E_{kor}	: Korozyon Potansiyeli
E_p	: Pik Potansiyeli
f_b	: Dönüm Noktası Frekansı
Hz	: Hertz
I	: Akım
I_{kor}	: Korozyon Akımı
I_p_a	: Anodik Pik Akımı
I_p_k	: Katodik Pik Akımı
M_n	: Sayıca Ortalama Mol Kütlesi
M_w	: Kütlece Ortalama Mol Kütlesi
Pt	: Platin
R_p	: Polarizasyon Direnci
R_s	: Çözelti Direnci
S	: Siemens
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
V	: Volt
Z_{im}	: Sanal Direnç
Z_{re}	: Reel Direnç
μ	: Mikro
ρ	: Özdirenç
σ	: Öziletkenlik
λ	: Dalga Boyu

PIROL VE TÜREVLERİNİ İÇEREN POLİMERLER SENTEZİ

ÖZET

İletken polimerler, geleneksel polimer ve metallere ait bazı özellikleri yapısında birleştiren özel organik malzemelerdir. Sentetik metaller olarak da bilinen bu polimerler ticari polimerler gibi hafif ve korozyona dayanıklı olup çeşitli yöntemlerle ve kolaylıkla üretilebilmekte, aynı zamanda metaller gibi elektrik akımını iletebilmektedir. Elektroaktivite, elktrokromizm, biyolojik uyum ve seçicilik, elektromagnetik girişim ve korozyonu önleme gibi özelliklerinin keşfedilmesi ile çeşitli uygulamalarda yer bulmuşlardır. Günümüzde bu alanlarda etkin malzemeyi üretmek amacı ile iletken polimerlerin mekanik, optik, ısı ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar sürdürülmektedir. Monomer ve sentez yöntemlerinin çeşitliliğinden faydalanarak çok sayıda iletken polimer elde edilmiştir. Araştırmalara en fazla konu olan iletken polimerler poliasetilen, polifenilen, poli(fenilen vinilen) ve poliheterohalkalı politiyofen, poli(3,4-etilendioksitiyofen), polikarbazol, polianilin ve polipirol'dür. İletken polimerlerde sentez yöntem ve koşulları ürün özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle istenen özellikteki polimeri üretmek için pek çok çalışmada reaktiflerin stokiyometrik oranı ve derişimi, reaksiyon sıcaklığı ve süresi ve ürün saflaştırma yöntemi gibi parametreler araştırılmıştır. Uygun polimerleştirme yöntemi ile farklı uygulamalara cevap verebilecek toz, film, kolloit, lif, nanotanecek, nanotüp vb. şekillerde iletken polimerler elde edilmiştir. İşlenebilir ve çözünen iletken polimerler elde etmek için monomerlerin türev bileşikleri kullanılmış veya kopolimer sentezleme yöntemine başvurulmuştur. Yüzey aktif maddeler, termoplastik, biyo-uyumlu veya çözünen polimerler ve inorganik nanomalzemeler gibi çeşitli katkı maddeleri ile kompozitleri hazırlanmıştır. Bu gelişmelerin sonucunda iletken polimerler elektrokromik cihazlar, biyolojik ve kimyasal sensörler, piller, kapasitörler, fotovoltaiik hücreler, antikoroziif kaplamalar, elektromagnetik bariyerler, iletken kumaşlar ve yapay kaslar gibi özel uygulamalar için umut vaat eden malzemeler haline gelmiştir. Polipirol yaygın olarak çalışılmış poliheterohalkalı iletken polimerlerdendir. Kolay elde edilebilmesi, çevre koşullarına dayanıklı olması ve yüksek iletkenlikli olması tercih edilmesinin sebeplerindendir. Genellikle kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme ile üretilmektedir. Çözünebilen, esnek ve şekillendirilebilen, yüksek verim ve iletkenlikliğı sahip polipiroler veya polipirol içeren malzemeler elde etmek araştırma konularındandır.

Tez çalışmasında pirol içeren çeşitli polimerler sentezlenerek elektriksel iletkenlik, verim ve işlenebilirlik özellikleri geliştirilmeye çalışıldı. Polimerlerin sentezinde kimyasal ve elektrokimyasal yöntem kullanılarak toz ve film şeklinde ürünler elde edildi. Kimyasal yöntem ile farklı reaksiyon koşullarında polipiroler üretilerek ürünlerin iletkenlik, verim, morfolojik ve ısı özellikleri incelendi. Pirol demir(III) ve seryum(IV) tuzları, potasyum persülfat gibi inorganik yapıli yükseltgenler ve yükseltgen karışımları varlığında polimerleştirildi. Reaksiyon ortamı, reaksiyon

sıcaklığı ve süresi, yükseltgen cinsi, yükseltgen/monomer oranı ve dopant etkisi gibi parametreler irdelenerek, reaksiyon şartlarının ürün özelliklerine etkisi araştırıldı. En uygun reaksiyon koşulları pirolün kopolimer sentezinde kullanıldı. Pirolün susuz ortamdaki polimerleşmesini geliştirmek amacı ile organik yapılu yükseltgenlerden seryum(IV) oksi dibenzoat (CODB) ve feniliyodür(III) bis(trifloroasetat) (PIFA) kullanıldı. Bu yükseltgenler, toluen ve diklorometan gibi aprotik çözücüler içerisinde polipirol sentezine imkan sağladı. Herhangi bir dopant kullanılmadan polipirol için, PIFA varlığında $5-10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ ve CODB varlığında $1-10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ iletkenlikler elde edildi. Çeşitli yükseltgenlerin varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların sonucunda iletkenlik değerleri $10^{-4}-10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ aralığında olan polipiroller üretildi. Yüksek iletkenlik değerlerine sahip polipiroller, genel olarak düşük sıcaklıklar ve kısa reaksiyon süreleri uygulanarak elde edildi. Dopant ilavesi ile polipirolün aynı anda iletkenlik ve verim değerleri artırıldı. Pirolün polimerleştirme ortamında, ağırlıkça % 4 kil/pirol oranı ile, Na-Montmorillonit kil (MMT) ve dodoesilamin ile modifiye edilen organomodifiye kil (OMMT) varlığında aralanmış tabakalı (*intercalated*) nanokompozitleri hazırlandı. Modifikasyon işlemi ile kilin polipirol ile uyumluluğu artırıldı. Çalışmanın sonucunda, yüksek iletkenlik değerlerine ($10^1-10^2 \text{ S.cm}^{-1}$) sahip PPy/kil nanokompozitler elde edildi.

Polipirol sentezlerinden elde edilen verilerin ışığında pirol içeren kopolimerlerin sentezleri gerçekleştirildi. Pirolün çeşitli yalıtkan bloklar ile kopolimerleri kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlarla hazırlandı. Pirolün ketonik reçineler, poli(dimetilsiloksan), poli(etilen glikol) ve türevi ve metil akrilat ile kopolimerleri kimyasal yöntemle sentezlendi. Ketonik reçineler ile yapılan çalışmalarda öncelikle reçine modifikasyonları gerçekleştirildi. Bazı koşullarda kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenen sikloheksanon formaldehit reçinesi (CFR), 4-vinil anilin ile in situ olarak modifiye edildi (CFVAnR). Pirolün CFVAnR ile kopolimerleri potasyum persülfat varlığında iki farklı sıcaklıkta sentezlendi. CFVAnR/Py mol oranı 1/40 olacak şekilde üretilen kopolimerlerin iletkenlik değerlerinin $10^{-1}-10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ olduğu, morfolojik özellikleri incelendiğinde 60-90 nm aralığında tane boyutuna sahip olduğu tespit edildi. Diğer bir modifikasyon, CFR sentezi sonrasında iki farklı oranda 2-tiyofen karbonil klorür ile gerçekleştirildi. Hidroksil grupları taşıyan reçinenin 2-tiyofen karbonil klorür ile esterleşme reaksiyonu sonucunda tiyofen uç gruplu modifiye reçineler elde edildi (CFTh₂R ve CFTh₄R). Modifiye reçineler ile pirolün kopolimerleri demir(III) klorür varlığında sentezlendi. CFThR/Py mol oranı 1/10 ve 1/100 olacak şekilde kullanılarak $10^{-5}-10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ iletkenlik değerlerine sahip kopolimerler üretildi. Reçine cinsi ve oranının ürün özelliklerine etkisi incelendi. Kopolimerin yapısındaki reçine oranı artırıldığında iletkenlik değerlerinin azaldığı ancak ürün veriminin arttığı belirlendi. Reçine cinsinin etkisi incelendiğinde, iletkenlik değerlerinde önemli bir fark gözlenmezken, yapısında daha çok tiyofen grubu bulunduran reçine kullanıldığında kopolimer veriminin arttığı gözlemlendi. Pirolün poli(etilen glikol) (PEG) ve zincir uçlarının 2-tiyofen karbonil klorür ile modifikasyonundan elde edilen türevi (PEGTh) ile ayrı ayrı kopolimerleri seryum(IV) amonyum nitrat varlığında sentezlendi. İletkenlik değerleri $\sim 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ olan kopolimerlerinin sentezi sonucunda, poli(etilen glikol) ve türevinin polipirol iletkenliğini arttırdığı gösterildi. Kopolimer bileşimindeki PEG veya PEGTh miktarı artırıldığında, ürünün iletkenliğinin arttığı, verimin ise azaldığı belirlendi. Pirolün metil akrilat ile kopolimerleri, potasyum persülfat ile 70 °C’de ve potasyum persülfat-demir(II) sülfat redoks çifti ile oda sıcaklığında sentezlendi. Kopolimerlerin iletkenlik değerlerinin $\sim 5 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ olduğu belirlendi. Persülfatın ısı ile etkinleştirildiği reaksiyon sonucunda elde edilen kopolimerlerin iletkenliğinin

daha yüksek, verimin daha düşük olduğu gözlemlendi. Kimyasal yapıları ve molekül ağırlıkları farklı poli(dimetilsiloksan)lar (PDMS) ile pirolün kopolimerleri sentezlendi. Pirol ve amin sonlu poli(dimetilsiloksan)ların kopolimerleri (PPy-b-DA.PDMS), susuz demir(III) klorür, demir(III) klorür heksahidrat ve demir(III)–seryum(IV) tuzlarının karışımı ile sentezlendi. Reaksiyon koşulları irdelendiğinde, demir(III) klorür heksahidrat varlığında, metanol içerisinde ve oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlarda daha yüksek iletkenlik değerleri ile kopolimerler elde edildiği belirlendi. Kopolimerlerin sentez ortamında, ağırlıkça % 4 kil/pirol oranı ile, MMT ve organomodifiye OMMT katkıları varlığında nanokompozitleri hazırlandı. PPy-b-DA.PDMS kopolimerlerin, ortalama ~100 nm tanecik boyutuna sahip aralanmış tabakalı (*intercalated*) nanokompozitleri elde edildi. –NH₂ ve –NHR sonlu PDMS içeren kopolimerler kıyaslandığında, zincir uçları dallanmış PDMS içeren kopolimerin organomodifiye montmorillonit ile daha uyumlu ve en yüksek T_g değeri ile ısıl kararlılığı en yüksek nanokompozit olduğu tespit edildi. Kimyasal sentezler sonucunda pirolün çeşitli yalıtkan bloklarla iletkenlik değerleri 10⁻⁵–10⁻¹ S.cm⁻¹ aralığında olan kopolimerler elde edildi.

Elektrokimyasal yöntem kullanılarak, modifiye CFTh₂R ve CFTh₄R reçinelerinin pirol ve tiyofen ile ayrı ayrı kopolimerleri sentezlendi. Potansiyodinamik yöntem ile üçlü elektrot sistemi kullanılarak platin elektrot yüzeyinde kaplamalar elde edildi. Potansiyodinamik yöntem için en uygun kopolimer sentez şartları belirlendi. PPy-b-CFThR kopolimerleri 0,0–1,6 V potansiyel aralığında 2 döngü ile, PTh-b-CFThR kopolimerleri ise 0,0–1,8 V potansiyel aralığında 4 döngü ile sentezlendi. Ayrıca PPy-b-CFThR kopolimerleri için reçine derişiminin etkisi incelendi. Farklı Py/CFTh₄R molar oranları ile sentezlenen kopolimerler için, 5x10⁻³ M Py/3x10⁻³ M CFTh₄R optimum oran olduğu belirlendi. İletken polimer ve ketonik reçinenin ayrı ayrı korozyon önleyici özelliği bilindiğinden pirol/reçine ve tiyofen/reçine kopolimer kaplamaların antikorozyon kaplama olarak kullanılabileceği öngörüldü. Potansiyodinamik yöntem ile paslanmaz çelik yüzeyine kaplanan kopolimerler 0,5 M H₂SO₄ ve % 3,5 NaCl çözeltiğinde 96 saat bekletilerek korozyon davranışları incelendi. Sonuçlar polarizasyon (Tafel Extrapolation Method) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümlerinden (EIS) elde edilen veriler ile yorumlandı. Sırası ile 16, 32 ve 64 döngü ile farklı kalınlıklarda PPy kaplanan SS/PPy16, SS/PPy32 ve SS/PPy64 elektrotlarının NaCl çözeltisinde korozyon davranışları incelendiğinde, küçük I_{kor} ve yüksek R_p değerine sahip olan en dirençli kaplamanın SS/PPy32 olduğu belirlendi. 16 döngü ile kaplanan PPy-b-CFThR kopolimer kaplamaları (SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R ve SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R) karşılaştırıldığında SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R elektrodunun korozyona daha dirençli olduğu gözlemlendi. H₂SO₄ çözeltisinde PPy homopolimerleri ve kopolimerlerinin yanı sıra, 16 ve 48 döngü ile kaplanan farklı kalınlıktaki PTh homopolimeri (SS/PPy16/PTh16 ve SS/PPy16/PTh48) ve 16 döngü ile kaplanan farklı reçine tipi ve oranı içeren PTh-b-CFThR kopolimerlerinin (SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₂R, SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₂R, SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₄R ve SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₄R) korozyon parametrelerinin zamanla değişimi incelendi. Daha agresif olan asitli ortamda, homopolimerlerin daha kalın kaplamalarının (SS/PPy64 ve SS/PPy16/PTh48) korozyon önleme performansının daha yüksek olduğu belirlendi. PPy/reçine kopolimerlerinden SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R kaplamanın daha etkili olduğu; tüm kaplamalar içerisinde ise en küçük I_{kor} ve en yüksek R_p değeri ile en dirençli kaplamanın, reçine oranı yüksek olan SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₂R olduğu tespit edildi. Bütün kaplamaların zamanla kendi kendini iyileştirme özelliğine sahip ve uygulamalar için uygun olduğu gözlemlendi. İletken polimerlerin uygulamalarından

biri olan kapasitör özelliği göz önünde bulundurulduğunda ise bu amaçla kullanılabilir en uygun kaplamanın en yüksek C_{sp} değerine sahip olan SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R olduğu belirlendi.

SYNTHESIS OF POLYMERS CONTAINING PYRROLE OR DERIVATIVES THEREOF

SUMMARY

Conducting polymers are unique organic materials that combine certain properties of both traditional polymers and metals. These polymers, so called synthetic metals are similar to commercial polymers with their light weight, corrosion resistivity, ease and diversity of production. Also they are able to conduct electrical current such as metals. After discovery of electroactivity, electrochromism, biocompatibility and bioselectivity, electromagnetic interference shielding and corrosion protection properties of conducting polymers they have found several applications. Improving mechanical, optical, thermal and electrical properties of conducting polymers leading to materials with high performance in these applications is still a subject of interest. Many conducting polymers have been produced with various types of monomers and synthesis methods. Polyacetylene, polyphenylene, poly(phenylene vinylene) and heteroatom containing polythiophene, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), polycarbazole, polyaniline and polypyrrole are the most known conducting polymers. Synthesis routes and reaction conditions directly effect the features of the product. Stoichiometric ratio and concentration of reactants, reaction temperature and time, and purification process of product have been investigated to obtain the product with desired properties. Depending on polymerization method, conducting polymers with different forms and shapes such as powders, films, colloids, fibers, nanoparticles or nanotubes have been synthesized successfully. Many approaches have been proposed producing soluble and processable conducting polymers. Polymerization with derivatives of monomers or copolymerization method have been used. Organic or inorganic additives such as surfactants, thermoplastics, biocompatible or soluble polymers, inorganic nanomaterials have been used to prepare composites of conducting polymers. As a result of all these attempts and studies conducting polymers have become promising materials for specific fields, such as electrochromic devices, chemical and biological sensors, battery materials, capacitors, photovoltaic devices, corrosion protecting coatings, electromagnetic interference shielding, conducting textiles, artificial muscles etc. Polypyrrole, one of the polyheterocyclic conducting polymers, has been widely studied due to ease of production, environmental stability and high conductivity. Chemical and electrochemical methods are mainly used for synthesis of polypyrrole. Manufacturing soluble or flexible polypyrrole-based materials or improving electrical, optical and mechanical properties of polypyrrole is still an object of interest.

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

respectively. Chemical polymerization of pyrrole was carried out under various reaction conditions and conductivity, yield and morphology of the products were investigated. Polymerization was performed in the presence of inorganic oxidants such as ferric and ceric salts, potassium persulfate and mixtures thereof. The influence of synthesis parameters such as solvent, reaction temperature and time, type of oxidant, oxidant/monomer ratio and effect of a dopant on properties of the products were investigated. Optimum conditions were used for synthesis of pyrrole containing copolymers. To improve polymerization of pyrrole in non-aqueous medium, cerium(IV) oxodic dibenzoate (CODB) and phenyl iodine(III) bis(trifluoroacetate) (PIFA) were used as organic oxidants. These oxidants provided opportunity to obtain polypyrrole in aprotic solvents such as toluene and dichloromethane. Polypyrroles with conductivities of $5\text{--}10^{-3}\text{ S.cm}^{-1}$ and $1\text{--}10^{-2}\text{ S.cm}^{-1}$ were synthesized without additional dopants in the presence of PIFA and CODB, respectively. As a result, polypyrroles with conductivities in the range of $10^{-4}\text{--}10^{-2}\text{ S.cm}^{-1}$ were prepared with various types of oxidants. More generally, polypyrroles with high conductivities were obtained by decreasing reaction time and temperature. Both yield and conductivity of polypyrroles were improved by dopant addition. Intercalated nanocomposites with clay/pyrrole ratio of 4 % (w/w) were prepared during the polymerization of pyrrole. PPy/clay nanocomposites with high conductivities ($10^{-1}\text{--}10^{-2}\text{ S.cm}^{-1}$) were obtained using Na-Montmorillonite (MMT) and dodecylamine modified (OMMT) clays. Modification process of the clay, provided better compatibility between clay and polypyrrole.

Polypyrrole based copolymers with several insulating polymers were synthesized by chemical and electrochemical methods. Copolymers of pyrrole and ketonic resins, poly(dimethylsiloxane)s, poly(ethylene glycol) and derivative thereof, and methyl acrylate were synthesized with chemical polymerization. Ketonic resins were modified before copolymerization with pyrrole. Cyclohexanone formaldehyde resin (CFR), synthesized with condensation reaction under basic conditions, was in situ modified with 4-vinyl aniline (CFVAnR). Copolymers of pyrrole and CFVAnR, prepared with CFVAnR/Py mole ratio of 1/40, were synthesized at two different temperatures. Copolymers with conductivities of $10^{-1}\text{--}10^{-2}\text{ S.cm}^{-1}$ and average particle size of 60–90 nm were obtained. Another modification of CFR was performed by modifying the resin with two different ratios of 2-thiophene carbonyl chloride. Hydroxide groups of CFR reacted with 2-thiophene carbonyl chloride via esterification reaction, resulted in resins with thiophene end groups (CFTh₂R and CFTh₄R). The modified resins were used to prepare copolymers containing polypyrrole in the presence of iron(III) chloride. Copolymers synthesized with CFThR/Py mole ratios of 1/10 and 1/100 showed conductivities in the range of $10^{-5}\text{--}10^{-3}\text{ S.cm}^{-1}$. The influence of ratio and type of the modified resin on features of the product were investigated. As resin component of the copolymer increased, conductivity decreased and yield increased. The effect of type of the resin was negligible in respect of conductivities, while the yield of copolymer increased in the presence of CFTh₄R. Copolymers of pyrrole with poly(ethylene glycol) (PEG) and also with derivative thereof modified with 2-thiophene carbonyl chloride (PEGTh) were synthesized in the presence of cerium(IV) ammonium nitrate. Copolymers with conductivities of $\sim 10^{-1}\text{ S.cm}^{-1}$ were obtained. Results showed that PEG or PEGTh caused contribution to the conductivity of polypyrrole. Yield of the copolymers decreased and conductivity increased as the content ratio of PEG or PEGTh was increased. Copolymers of pyrrole and methyl acrylate were produced in the presence of potassium persulfate at 70 °C and in the presence of potassium persulfate–iron(II)

sulfate redox couple at room temperature. Copolymers showed conductivities of $\sim 5 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Heat-activation of persulfate resulted in copolymers with higher conductivities and decreased yield. Poly(dimethylsiloxane)s (PDMS) with different chemical structures and molecular weights were used for synthesis of polypyrrole containing copolymers. Copolymers of pyrrole and poly(dimethylsiloxane)s with amine end groups (PPy-b-DA.PDMS) were prepared in the presence of iron(III) chloride, iron(III) chloride hexahydrate or mixtures of iron(III) and cerium(IV) salts. Results showed that copolymers with higher conductivities were obtained with iron(III) chloride hexahydrate oxidant in methanol medium at low reaction temperatures. Intercalated nanocomposites with clay/pyrrole ratio of 4 % (w/w) were prepared during the copolymerization of pyrrole and PDMS. Nanocomposites of PPy-b-DA.PDMS with Na-Montmorillonite (MMT) or dodecylamine modified (OMMT) clay nanofillers with average particle size of $\sim 100 \text{ nm}$ were obtained. Influence of PDMS with $-\text{NH}_2$ and $-\text{NHR}$ end groups was investigated, and results indicated that PDMS containing branched chains was more compatible with OMMT and showed the highest T_g value among the nanocomposites. As a result, copolymers of polypyrrole with conductivities in the range of 10^{-5} – $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ were prepared via chemical synthesis route.

Electrochemical synthesis route was applied for preparation of copolymers of pyrrole and/or thiophene with modified CFTh₂R and CFTh₄R resins. Optimum conditions for copolymerization by potentiodynamic method were investigated. A three electrode system was employed and copolymers were coated on platinum electrode. Copolymerization was performed in the range of 0,0–1,6 V at 2 cycles and 0,0–1,8 V at 4 cycles for PPy-b-CFThR and PTh-b-CFThR copolymers, respectively. The optimum pyrrole/CFTh₄R molar ratio was investigated, and was found to be $5 \times 10^{-3} \text{ M Py} / 3 \times 10^{-3} \text{ M CFTh}_4\text{R}$. Since conducting polymers or ketone formaldehyde resins are good candidates for anticorrosion applications, corrosion behavior of pyrrole/resin and thiophene/resin copolymer coatings were investigated. Copolymers were deposited on the surface of a stainless steel electrode. The coated electrodes were immersed for 96 hours in two different corrosive environments; 0,5 M H₂SO₄ and 3,5 % NaCl solutions. Corrosion parameters of the coatings over time, were performed by Tafel Extrapolation Method and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The anticorrosion performances were investigated in NaCl solution for PPy coatings with different thicknesses (SS/PPy16, SS/PPy32 and SS/PPy64) coated at 16, 32 and 64 cycles, respectively. SS/PPy32 electrode with low I_{cor} and high R_p values was determined as the most corrosion resistant coating. PPy/resin copolymers (SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R and SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R) coated at 16 cycles were compared and the results showed that SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R electrode was the more corrosion protective coating. Besides corrosion behavior of PPy homopolymers and PPy/resin copolymers in acidic medium, performance of PTh homopolymers with different thicknesses coated at 16 and 48 cycles (SS/PPy16/PTh16 and SS/PPy16/PTh48) and PTh/resin copolymers with different resin type and ratio (SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₂R, SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₂R, SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₄R and SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₄R) coated at 16 cycles were investigated. Since acidic medium is more aggressive, among the homopolymers, coatings with the higher thicknesses (SS/PPy64 ve SS/PPy16/PTh48) showed the better resistivity. SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R electrode was found to be the more effective than SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R. PTh/resin copolymer with the higher ratio of resin (SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₂R), showed the highest corrosion resistance than all other coatings, depending on I_{cor} and R_p values.

All of the coatings exhibited self-healing property over time. The capacitive properties of electrodes were compared, and the highest specific capacitance (C_{sp}) was determined for SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R electrode.

1. GİRİŞ

Yalıtkan madde olarak bilinen geleneksel polimerler başta elektrik ve elektronik endüstrisi olmak üzere pek çok uygulamada yalıtımı sağlamak üzere kullanılmıştır. İletken ve elektroaktif polimerlerin keşfi polimerlere olan bakış açısını değiştirmiş ve ilgi çeken bir konu haline gelmiştir. Polietilen ve polipropilen benzeri polimerlerde atomlar σ bağları ile bağlıdır. Bu tür polimerlerin iskeletinde herhangi bir atom üzerinde oluşturulan yük, polimer zinciri boyunca hareket etme imkanı bulamaz. Konjuge iletken polimerler ardışık tek ve çift bağ sistemine sahiptir. Her bağda kuvvetli lokalize sigma bağı mevcuttur. Çift bağlarda sigma bağı ile birlikte daha zayıf ve daha az lokalize olmuş pi bağı bulunmaktadır. Genişlemiş π konjugasyonu yüklere zincir boyunca hareket etme imkanı vermektedir. Ancak tek başına konjugasyon polimerin iletken olması için yeterli değildir. Zincir üzerinde elektron fazlası veya eksiği olan yük taşıyan yapıların oluşturulması gerekmektedir. Doplama olarak bilinen bu işlem ile yükler hareket etmekte ve elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır. Doplama sayesinde iletkenliğin 10^5 S.cm⁻¹ değerine kadar arttırılabileceği ve metallerin iletkenliğine (bakır 10^6 S.cm⁻¹) yaklaşılabileceği görülmüştür. Genişlemiş konjugasyon sistemi iletken polimer zincirlerinin kararlı, aralarındaki etkileşimlerin de çok kuvvetli olmasına yol açmaktadır. Bu özellikler iletken polimerleri çözünmez ve erimez yapmaktadır. Mekanik ve ısı olarak işlenmesi zor olduğundan iletken polimerler, geleneksel polimerler kadar yaygın kullanılamamakta ve ticarileşememektedir. Karşılaşılan diğer bir sorun ise özellikle doplanmış iletken polimerlerin zamanla kararlılık ve iletkenliğinin azalmasıdır. Kaynaklarda çeşitli koşullarda sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiş iletken polimerler yer almaktadır. Elektriksel davranışlarının yanı sıra optik, magnetik ve ısı özellikleri, mukavemet ve elektroaktiviteleri araştırılmış ve bu sayede çeşitli kullanım alanları ortaya çıkmıştır. Sentezlenen ilk iletken polimerler çevre şartlarında dayanıksız ve işlenemez özellikteydi. Günümüzde bu sorunlar büyük ölçüde çözülmüş olsa da uygulama alanları arttıkça iletken polimerler konusu gündemde kalmıştır.

Tez çalışmasının temel hedefi, iletken polimerler arasında önemli bir yere sahip olan polipirolün homopolimer ve kopolimerlerinin elektriksel iletkenlik ve işlenebilirlik özelliklerini geliştirmek ve ürün verimini arttırarak ticarileşme potansiyeli yüksek ürünler elde etmek ve uygulama alanlarını genişletmektir. Bu doğrultuda iletken polimerlerin özelliklerini önemli ölçüde belirleyen sentez yöntem ve koşulları araştırıldı. Polipirol üretiminde iki farklı sentez yöntemi kullanıldı. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme yöntemleri ile farklı uygulama alanlarında kullanılmak üzere toz ve film formunda polipiroler elde edildi. Kimyasal yöntemde etkili olan yükseltgen ve çözücü cinsi, monomer ve yükseltgen derişimi, monomer/yükseltgen mol oranı, dopant cinsi ve oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi sentez koşulları irdelendi. Elektrokimyasal yöntemde ise destek elektrolit çözeltisinin türü ve derişimi, monomer derişimi, çözücü cinsi, potansiyel aralığı ve film kalınlığını belirleyen döngü sayısı için en uygun koşullar araştırıldı. Pirolün çeşitli polimerler ile kopolimerleri sentezlendi. Kopolimer sentezinde; modifiye ketonik reçineler, poli(dimetilsiloksan)lar, poli(etilen glikol) ve türevi ve metil metakrilat kullanıldı. Ketonik reçineler ile yapılan çalışmalarda öncelikle reçineler modifiye edilip yapılarına, pirolün reçineye bağlanmasını sağlayacak işevsel gruplar kazandırıldı. Poli(etilen glikol) modifiye edilerek ve doğrudan kullanıldı. Farklı işlevsel gruplara sahip poli(dimetilsiloksan)lar ise doğrudan kullanıldı. Tez çalışmasından elde edilen pirol homopolimer ve kopolimerlerin yapı karakterizasyonu yapıldı, verim, elektriksel iletkenlik değerleri, ısı ve morfolojik özellikleri belirlendi. Elektrokimyasal yöntem ile elde edilen polipirol ve kopolimer kaplamalarının korozyona karşı dirençleri araştırıldı. Bu çalışmaların yanı sıra hızla gelişen nanoteknolojik uygulamalar göz önünde bulundurularak polipirol ve kopolimerlerinden kil nanokatlı nanokompozitler hazırlandı.

2. TEORİK KISIM

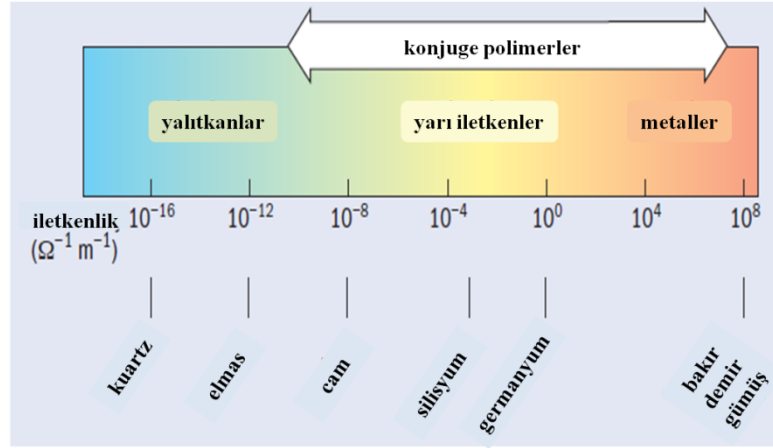
2.1 Tarihçe

Polianilin (PAn) bilinen ilk iletken polimerlerden olup ilk olarak Fritzsche (1840) ve fizikçi Henry Letheby (1862) tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Letheby sülfürik asit çözeltisinde anodik yükseltgenme sonucunda anilinin, anotta elektrokromik özellik taşıyan bir ürün oluşturduğunu gözlemlemiştir. Daha sonra Goppelsroeder (1876a ve 1876b) anilin oligomerini tanımlamıştır. Letheby'nin elde ettiği sonuçları doğrulayan pek çok araştırmacı, reaksiyon mekanizmasını aydınlatmaya çalışmıştır. Polianilinin dört farklı yükseltgenme basamağı ve kinon yapısı açıklanmıştır. Natta ve diğ., (1958) başlatıcı olarak $\text{Al}(\text{Et})_3/\text{Ti}(\text{OPr})_4$ kullanarak hekzan içerisinde asetileni polimerleştirmeyi başarmıştır. Siyah toz halinde elde edilen poliasetilenin (PAC) sentez koşullarına bağlı olarak 10^{-11} – 10^{-3} S.cm^{-1} aralığında değişen iletkenlik değerlerine sahip yarı iletken bir malzeme olduğu anlaşılmıştır. Ancak ürünün havaya karşı hassasiyet göstermesi, erimez ve çözünmez olmasından dolayı bu yöntem ilgi görmemiştir. Hatano ve diğ. (1961) 10^{-5} S.cm^{-1} iletkenlikte PAC sentezlemiş ve polimerlerde paramagnetizm ve iletkenlik konusunu araştırmışlardır. 1967'de Shirakawa, PAC sentezinde hata ile Ziegler–Natta katalizörünün, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-But})_4\text{-Et}_3\text{Al}$, bin kat fazla kullanılması sonucunda siyah toz halinde elde edilmesi beklenen PAC yerine, gümüş renkte parlak ince bir film elde etmiştir. Ancak PAC filminin metalik görüntüsüne rağmen iletken olmadığı anlaşılmıştır (Shirakawa ve Ikeda, 1971). Daha sonra Shirakawa, çalışmalarını MacDiarmid ve Heeger ile birlikte sürdürmüştür. Grafitten ince filmler üretmişler ve poliasetilenin bu formunu halojen ile muamale etmişlerdir (Shirakawa ve diğ., 1977). Klor, brom veya iyot buharları ile yükseltgenmesi sonucunda PAC filmlerinin iletkenlik değerini 10^9 kat arttırmayı başarmışlardır. İşlem görmeden önce gümüş renkli filmin çözünmez ve yarı iletken olduğu (10^{-5} S.cm^{-1}), iyot gibi bir halojen ile yükseltgendikten sonra ise altın renginde ve 10^3 S.cm^{-1} iletkenlik değerine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Doplama (*doping*) olarak adlandırılan bu yeni yöntem ile

polimerler için bilinen en yüksek iletkenlik değerine ulaşmışlardır. PAc üzerine yapılan bu çalışmalar, daha sonra iletken polimer biliminin başlangıcı olarak kabul edilmiştir. Spektroskopik analizler, doplama sırasında redoks reaksiyonunun meydana geldiğini ve polimer zincirlerinin polikarbokatyonlara dönüştüğünü göstermiştir (Lefrant ve diğ., 1979). Belirli sayıdaki Br_3^- veya I_3^- iyonunun zincir aralarına yerleşerek polimerin pozitif yükünü nötrleştirdiği anlaşılmıştır. Bu gelişmelerin yanı sıra, iletken polimerler arasında önemli bir yeri olan polipirrol (PPy) ile ilgili çalışmalar yayınlanmıştır. Bilinen ilk çalışma Angeli'nin, asitli pirol/ H_2O_2 çözeltisinden siyah çökelti olarak elde ettiği çözünmez özellikteki polipirrol ile ilgilidir (Angeli, 1916). Dall'Olio ve diğ. (1968) sulu H_2SO_4 çözeltisinde pirolün elektrokimyasal polimerleşmesi sonucunda polipirrolü sentezlemişlerdir. Elde ettikleri PPy filmleri 8 S.cm^{-1} iletkenliğe sahip olduğundan, bu çalışma yeterli ilgiyi görmemiştir. On yıl sonra Diaz ve diğ. (1979) pirolün elektrokimyasal polimerleşmesini asetonitrilli elektrolit çözeltisinde gerçekleştirerek, yaklaşık 100 S.cm^{-1} iletkenliğe sahip filmler elde etmişlerdir. Yüksek iletkenliğe sahip polipirrolün elde edildiği bu çalışma dikkat çekmiş ve heterohalkalı iletken polimerlere ait araştırmalar 1980'lerde hız kazanmıştır. Bu polimerlerin PAc kadar iletken olmadığı halde ($\sim 10 \text{ S.cm}^{-1}$), çevre koşullarına daha dayanıklı olduğu keşfedilmiştir. Haberkorn ve diğ. (1988) 10^6 S.cm^{-1} gibi oldukça yüksek iletkenlikte PAc elde etmişlerdir. Bazı çalışmaların sonucunda, işlenmesi güç olan iletken polimerlere çözünürlük özelliği kazandırılmıştır. İletken polimerlerin büyük ilgi görmesi ve yayınlanan çalışmaların artması üzerine, bu alanın kurucuları olarak kabul edilen Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa'ya 2000 yılında Kimya Nobel Ödülü verilmiştir (Heeger, 2001; MacDiarmid, 2001 ve Shirakawa, 2001). Süperiletkenlik kavramı, Greene ve diğ. (1975) tarafından inorganik polimerlerden poli(sülfür nitrür), $(\text{SN})_n$ üzerinde açıklanmıştır. Oysa iletken polimerlerde bu özellik, Nobel ödülünden kısa bir süre sonra Schön ve diğ. (2001) sayesinde ortaya çıkmıştır. Regioregular poli(3-heksiltiyofen)in alan etkili tranzistörlerde kullanıldığında konfigürasyonun $\sim 2 \text{ °K}$ gibi düşük sıcaklıkta süperiletken özellik taşıdığını keşfetmişlerdir. Bu çalışma iletken polimerler ile ilgili diğer bir dönüm noktası olarak kabul edilmiştir.

2.2 İletken Polimerlerin Sınıflandırılması ve Fiziksel Özellikleri

Elektriği iletebilme yeteneğine bağlı olarak maddeler iletken, yarı iletken ve yalıtkan olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Yapısında ardışık tek ve çift bağ taşıyan konjuge iletken polimerler genel olarak yarı iletkenler grubunda yer almaktadır. Ancak iletkenliği metallerinkine yaklaşabilen poliasetilen gibi örnekler de bulunmaktadır. Bu nedenle *yarı iletken polimerlerin* yanı sıra *iletken polimerler* ifadesi de yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.1’de konjuge iletken polimerlerin iletkenliği çeşitli maddelere ait iletkenlik değerleri ile kıyaslanmıştır.



Şekil 2.1 : Çeşitli maddelere ait iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması.

Elektriksel iletimin büyüklüğünü ifade etmek için iki farklı terim kullanılmaktadır. Bunlar direnç ve iletkenliktir. Direnç Ohm Kanunu ile açıklanmaktadır (2.1).

$$V = I \times R \quad (2.1)$$

I , direnç gösteren maddenin içinden geçen amper cinsinden akımı, V ise volt cinsinden potansiyelde meydana gelen farkı göstermektedir. Orantısal sabit R ise direnç olup Ohm (Ω) cinsinden ifade edilmektedir. R , maddeye belirli bir voltaj uygulandığında içinden geçen akımın ölçülmesi ile hesaplanmaktadır. Direncin tersi (R^{-1}) iletkenliktir. R maddenin uzunluğu (l) ile doğru, kesit alanı (A) ile ters orantılıdır (2.2).

$$R = \rho (l / A) \quad (2.2)$$

Eşitlikte ρ öz direnç olup birimi $\Omega \cdot \text{cm}$ 'dir (SI birim sisteminde, $\Omega \cdot \text{m}$). Öz direncin tersi (ρ^{-1}) öz iletkenliktir (σ). İletkenliğin birimi Siemens ($S = \Omega^{-1}$), öz iletkenliğin birimi ise $S \cdot \text{m}^{-1}$ 'dir.

Ohm Kanunu'na uymayan malzemeler de bulunmaktadır. İletken polimerler ve elektrolit çözeltiler kanundan sapma göstermektedir. İletken bir polimerin direnci söz konusu olduğunda genellikle hacimsel öz direnç (ρ_v) veya iç direnç kastedilmektedir. İç direnç birim küpte iki farklı yüzey arasındaki direnç anlamına gelmektedir. S.I. birim sisteminde hacimsel direncin birimi $\Omega.m$ 'dir. Yüzeyden geçen akımı bulmak için genellikle yüzey öz direnci (ρ_s) kullanılmaktadır. Yüzeyden geçen akım, birim karenin iki kenarı arasındaki direnç ile ifade edilmektedir. Yüzey öz direnci karenin büyüklüğünden bağımsızdır ve sadece Ohm (Ω) ile gösterilmektedir; fakat daha net sonuçlar için $\Omega.cm^{-1}$ olarak kullanılmaktadır. Hacimsel öz direnç ile yüzey öz direnci arasındaki bağıntı (2.3) aşağıdaki gibidir:

$$\rho_s = \rho_v / d \quad (2.3)$$

Eşitlikte d maddenin kalınlığını göstermektedir. Bu durumda yüzey öz direnci maddenin bir özelliği olmayıp belirli bir kesitin özelliğidir. Bu nedenle yüzey öz direncinin her zaman filmin kalınlığı ile birlikte kullanılması gerekmektedir.

İletkenlik ölçümlerinde 4-nokta prop en sık kullanılan yöntemdir. Dıştaki prop çiftinden akım geçerken içteki prop çifti de oluşan voltaj değişikliğini ölçmektedir. Gelişigüzel şekle sahip numunelerin iletkenlik hesaplamaları için Van der Pauw denklemi (2.4) kullanılmaktadır:

$$\sigma = (\ln 2 / \pi d) (I / V) \quad (2.4)$$

V, volt cinsinden uygulanan potansiyel; I, amper cinsinden akım; d ise örneğin cm cinsinden kalınlığıdır (Guimard, 2007).

Bir maddenin iletkenliğinin büyüklüğü, örgüsündeki yük taşıyan türlerin sayısına (elektron sayısı, n) ve bunların madde içerisindeki hareket hızlarına (mobilité, μ) bağlıdır (2.5). Eşitlikte e, elektron yükünü ifade etmektedir.

$$\sigma = n \mu e \quad (2.5)$$

Elektrolit çözeltileri ve yarı iletkenlerde, pozitif yük taşıyan türlerin (katyon ve artı yüklü boşluklar) katkısı bu eşitliğe ilave edilmelidir.

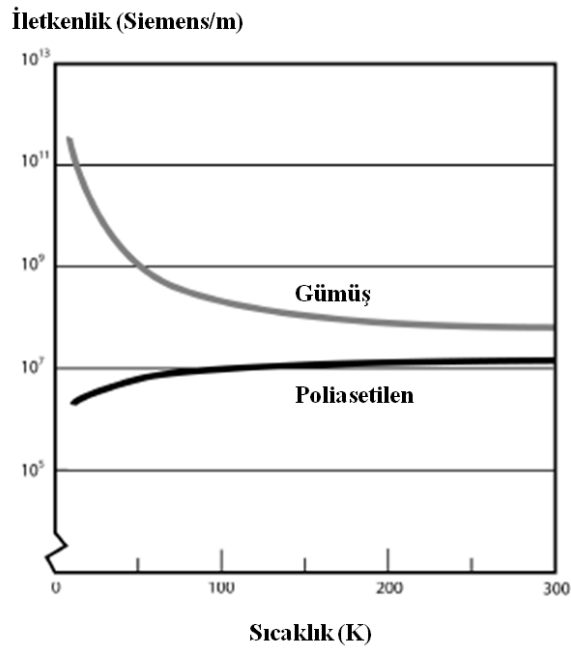
Sıcaklığın yükseltilmesi ile metallerin iletkenliği azalmakta, iletken polimerlerin iletkenliği ise artmaktadır (Şekil 2.2). Yeterince düşük sıcaklıklarda ise bazı metaller süperiletken davranışa geçmektedir (Saçak, 2006).

Metallerin özdirençleri genellikle sıcaklık ile artmaktadır (2.6) ve (2.7).

$$\sigma = 1 / \rho \quad (2.6)$$

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha \Delta T) \quad (2.7)$$

Burada ρ_0 iletkenin belli bir sıcaklıktaki özdirenci, ΔT sıcaklık farkı, α ise söz konusu iletkenin sıcaklık sabitidir. Yarı iletken ve yalıtkanlarda sıcaklık düştükçe özületkenlik azalmaktadır. Bu durum sıcaklık sabiti α 'nın negatif değer alması ile ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.2 : Sıcaklığın, metal ve iletken polimerlerin iletkenlikleri üzerindeki etkisi (Saçak, 2006).

Yarı iletkenlerde iletkenliğin sıcaklıkla olan ilişkisi (2.8) bağıntısı ile ifade edilmektedir.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(\frac{-\Delta E}{kT} \right) \quad (2.8)$$

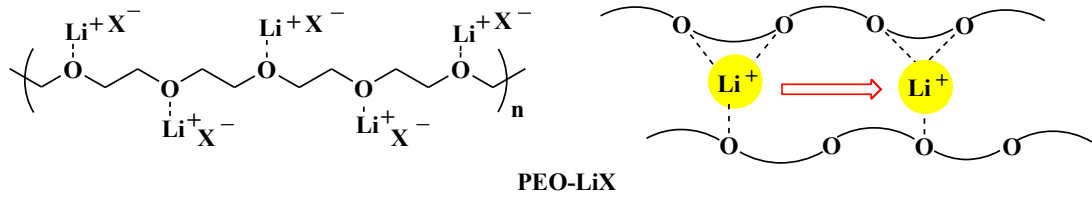
İletken polimerlerin elektriksel iletkenliği ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de karşılaştırılmıştır (Harun ve diğ., 2007).

Çizelge 2.1 : Metal, yalıtkan malzeme ve iletken polimerlerin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması.

Özellik	İletken Polimerler	Metaller	Yalıtkanlar
Elektriksel iletkenlik (S.cm ⁻¹)	10 ⁻¹¹ –10 ³	10 ⁻⁴ –10 ⁶	10 ⁻²⁰ –10 ⁻¹²
Yüklü tür	Konjuge çift bağ elektronları	Yarı dolu bant değerlik elektronları	–
Yüklü türün derişimi/cm ³	10 ¹² –10 ¹⁹	10 ²² –10 ²³	–
Sıcaklık etkisi	Sıcaklık artışı ile artan iletkenlik	Sıcaklık artışı ile azalan iletkenlik	–
Safsızlık etkisi	Safsızlıklarda % 0,1–1 oranındaki değışiklik ile, 2–3 kat artan iletkenlik	Zayıf etki	Güçlü etki
Magnetik özellikler	Paramagnetik	Ferro ve diamagnetik	Diamagnetik

İletken polimerler, organik ve inorganik iletken malzemelerin oluşturduğu grubun bir parçasıdır. İletken özellik gösteren bu polimerleri dört alt gruba ayırmak mümkündür. Bunlar iletken dolgu içeren polimerler, iyonik iletken polimerler, yük aktarım polimerleri ve konjuge iletken polimerlerdir (Zarras ve Irvin, 2003). *İletken dolgu içeren polimerlerin tarihi* 1930’lu yıllara dayandırılmaktadır. Yalıtkan polimerlerin karbon siyahı, grafit lifler, metal veya metal oksit tanecikler gibi iletken dolgu malzemesi ile birlikte kullanılmasından elde edilmektedir. Elektronik cihazlarda en eski ve en yaygın kullanıma sahip olan bu kompozit malzemeler iletken polimerleri temsil etmekteydi. İletken dolgulu polimerler kolay işlenen, çevre koşullarına karşı dayanıklı, nispeten düşük maliyetli olduğundan ve iletkenlik özellikleri çeşitlilik gösterdiğinden dolayı tercih edilmektedir. Ancak bu malzemeler polimer, iletken dolgu ve arayüz olmak üzere üç ayrı fazdan oluştuğu için homojen değildir. Homojen olmamaları yeniden üretilmelerini zorlaştırmaktadır. Ayrıca üretim süreci bu polimerlerin özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir.

İyonik iletken polimerler, iyonomer veya polielektrolit olarak da adlandırılmaktadır. Polimerlerde iyonik iletkenlik kavramı ilk kez Wright (1975) tarafından ortaya atılmıştır. Bu sistemlerde zıt yüklü iyonlar dissosiye olmakta ve koordinasyon merkezleri arasında göç etmektedir. İyonların göçü polimer zincirlerinin yavaşça hareket etmesi ile desteklenmektedir. Şekil 2.3’de lityum tuzu (LiX) ile doplanmış katı polimer elektrolit poli(etilen oksit)’in (PEO) yapısı gösterilmiştir (Wilson, 2006).

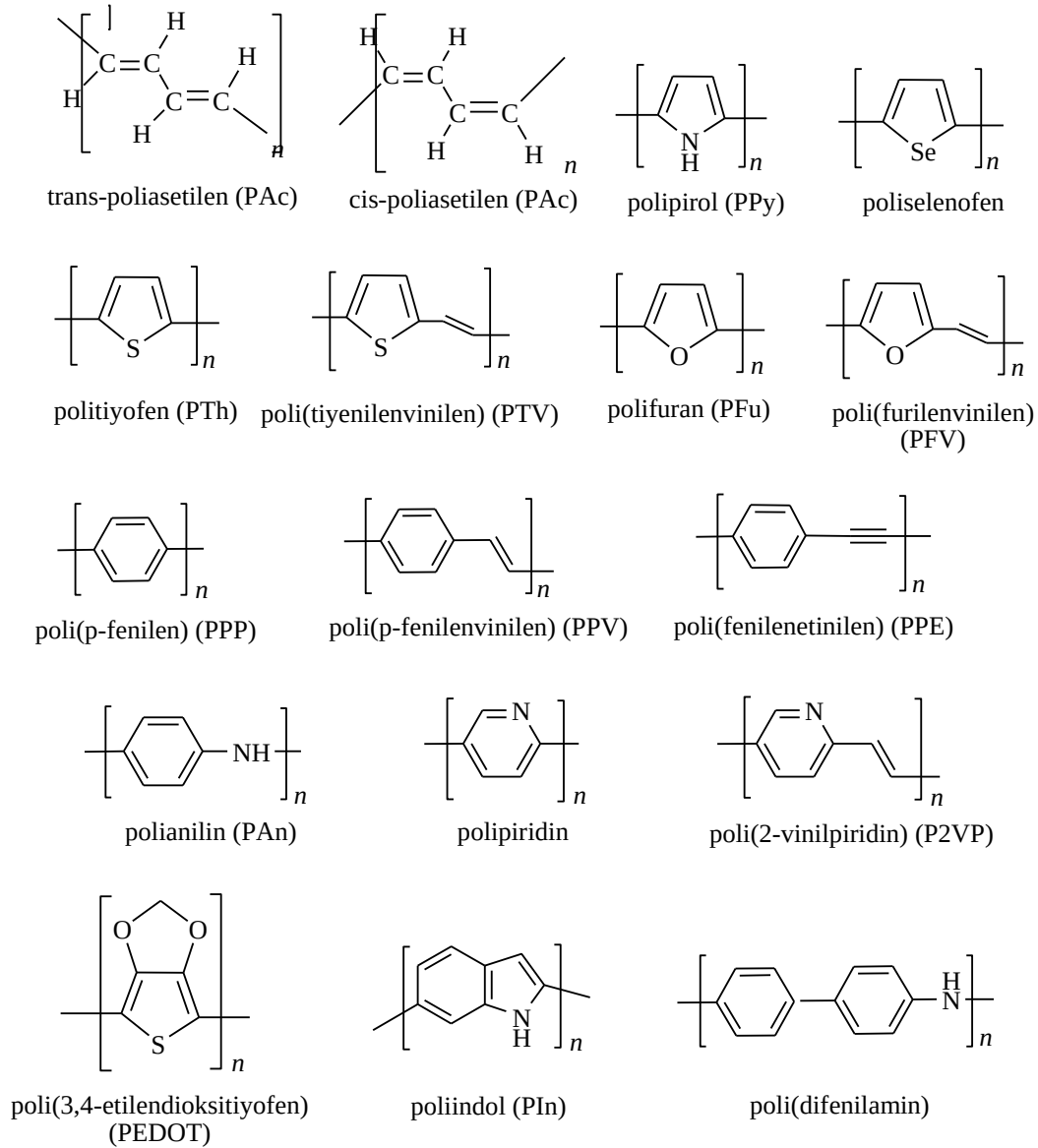


Şekil 2.3 : İyonik iletken polimer örneği.

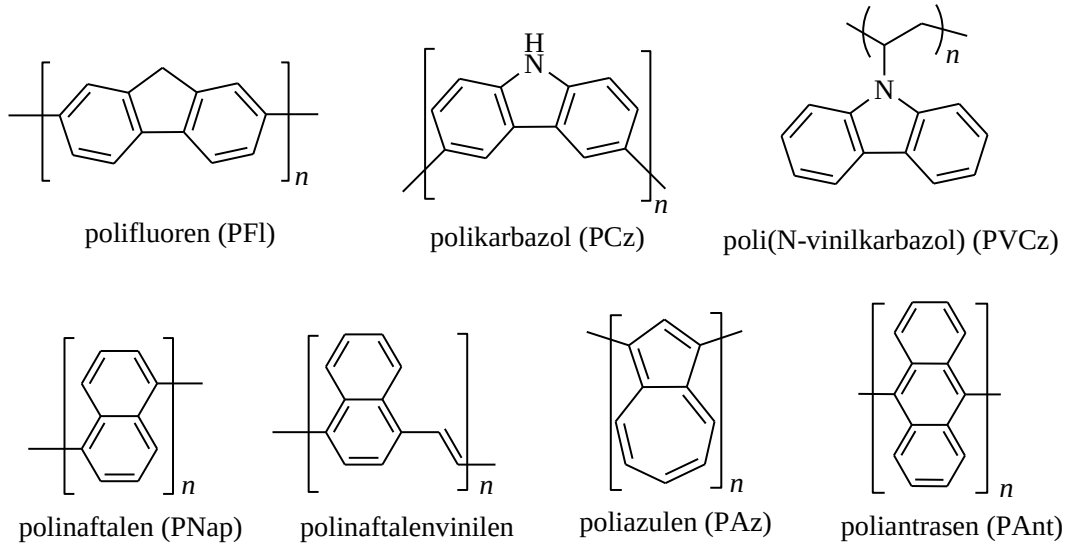
İyonik iletken polimerler ticari olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Şarj edilen piller, yakıt pilleri, ışık yayan (*light-emitting*) cihazlar ve akıllı camlar gibi uygulamaları mevcuttur. Polielektrolitler çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmekte ve kolaylıkla işlenebilmektedir. Ancak düşük iletkenlik, neme karşı duyarlılık ve kurutma sonrasında gösterdiği yalıtkan özellik bu polimerlerin olumsuz yönleridir (Dai, 2004).

Yük aktarım malzemeleri ilk olarak 1950'lerde incelenmiştir. Moleküler düzeydeki yük aktarım komplekslerinde 10^3 S.cm^{-1} iletkenlik değerinin bulunması başlangıç noktası olmuştur. 1960'lı yıllarda ise benzer araştırmalar iyot ile doplanmış poli(vinil karbazol) üzerinde yapılmıştır. SbCl_5 veya tri-(p-bromofenil)amonyum heksakloroantimonat gibi bir yükseltgen poli(vinilkarbazol)e ilave edilerek yük aktarım polimeri elde edilmiştir. Yükseltgen ve polimer cinsi değiştirilerek pek çok yük aktarım polimeri sentezlenmiştir. Yükseltgen ve yük aktarım grubunun derişimine bağlı olarak bu malzemelerin iletkenlikleri kontrol edilebilmektedir. Bu malzemeler dayanıklılık, yüksek aşınma direnci ve yüksek dielektrik dayanımı göstermektedir. Ancak iletkenlikleri düşüktür ve yük aktarım polimerleri için en yüksek değer $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak bilinmektedir (Zarras ve Irvin, 2003). 1950'lerde Akamatu moleküler düzeydeki yük aktarım komplekslerinde elektriksel iletkenliği araştırmıştır (Akamatu ve diğ., 1954). Bu buluş daha sonra yük transfer polimerlerinin hazırlanmasına öncülük etmiştir. Bu gelişmelerden sonra Jerome ve diğ. (1980) moleküler yük aktarım komplekslerinde ve Iqbal ve diğ. (1986) fullerende süperiletkenliği bulmuştur. Bu sistemlerde kümelenmiş olarak bulunan elektron alan ve veren moleküller arasında belirli düzeyde yük aktarımı gerçekleşmektedir. Bu neden ile yük aktarım komplekslerinde yüksek iletkenlik için istenilen kristal yapı bulunmalıdır. Ancak genellikle bu malzemeler kırılgan ve işlenmesi zordur. Bu zorluğu aşmak için elektron alan ve veren türler polimerlerin iskeletine tutturularak işlenebilen yük aktarım polimerleri üretilmiştir.

Konjuge iletken polimerler, polimer kimyasının önemli ve vazgeçilmez araştırma konusudur. Günümüze kadar pek çok iletken polimer sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. Bunlardan en çok bilinen ve kullanım alanı bulmuş olan iletken polimerler poliasetilen (PAC), polipirol (PPy), politiyofen (PTh), polianilin (PAn), poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), polikarbazol (PCz), poli(N-vinilkarbazol), poli(p-fenilenvinilen) (PPV)'dir. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları Şekil 2.4'de gösterilmektedir.

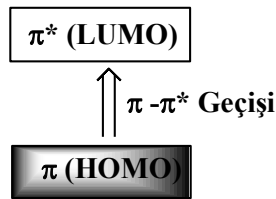


Şekil 2.4 : Bazı iletken polimerler.



Şekil 2.4 (devam) : Bazı iletken polimerler.

Konjuge polimerlerin elektriksel iletkenliğini, en basit yapıya sahip olan poliasetilen ($-\text{CH}_2=\text{CH}_2-$)_n üzerinden açıklamak kolaylık sağlamaktadır. Poliasetilen, cis ve trans olmak üzere iki izomer halinde bulunmaktadır. Trans-poliasetilen, cis-trans izomerleşmesi tersinmez olduğundan termodinamik açıdan kararlıdır. Poliasetilenin yapısındaki her karbon sp^2 hibritleşmiştir, bu nedenle grafitin tek boyutlu analogu olarak kabul edilebilir. Ancak grafen düzlemi ile PAC zincirinin bağ sistemi arasında önemli bir fark bulunmaktadır. Grafenin C–C bağları eşit uzunlukta iken, PAC ardışık kısa ve uzun bağlardan oluşmaktadır. İki farklı uzunluktaki bağın sıralanması PAC'nin elektronik yapısını önemli derecede etkilemektedir. Bu bağ yapısı, tam dolu π -bandı (değerlik bandı) olan HOMO enerji düzeyi ve boş π^* -bandı olan (iletkenlik bandı) LUMO enerji düzeyi arasında bir bant aralığı meydana getirmektedir (Şekil 2.5). Bu hali ile PAC bant aralığı 1,5 eV olan bir yarı iletken olarak tanımlanabilmektedir.

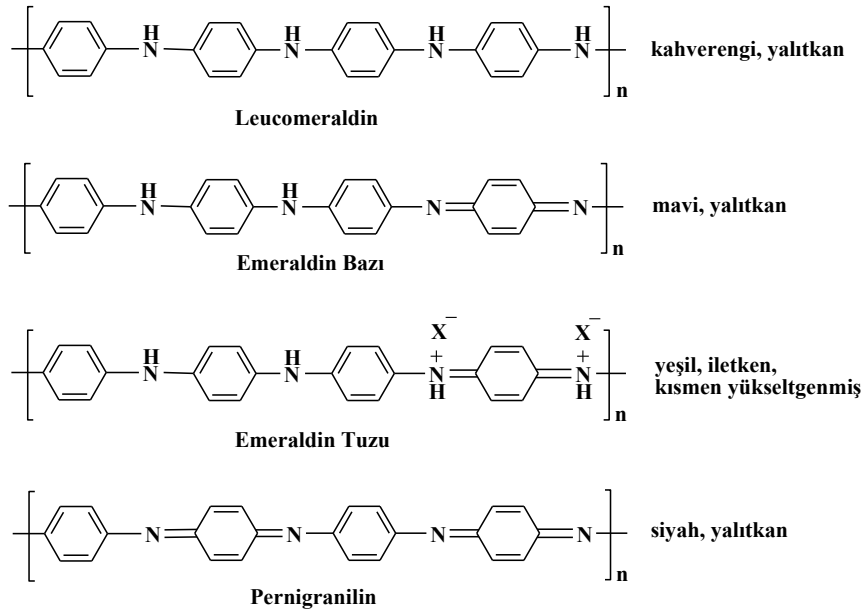


Şekil 2.5 : π -konjuge sistemlerde optik bant aralığı.

Konjuge polimerler optik $\pi-\pi^*$ geçişlerinden dolayı spektrumun görünür bölgesinde kuvvetli absorplamlar yapan renkli malzemelerdir. Konjuge polimer iskeletinde modifikasyonlar yapılarak bant aralığını değiştirmek mümkündür. Örneğin elektron

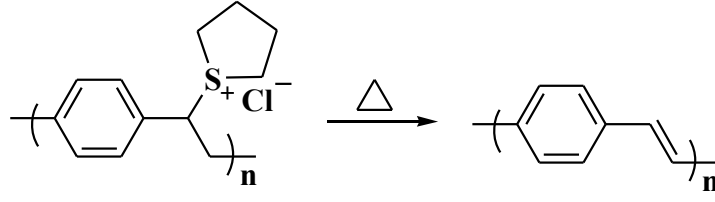
çekici veya elektron verici sübstitüentler ile bağ uzunluğundaki fark azaltılarak bant aralığı küçültülebilmektedir. Bu tip modifikasyon yapılmış ilk polimer poli(izotiyanaften)dir. Bant aralığı 1,1 eV olan bu polimer politiyofen ile kıyaslandığında 1,0 eV daha düşüktür (Proun ve Rannou, 2002).

Basit yapısı nedeni ile özellikle iletkenlik mekanizmasının aydınlatılmasında sık kullanılan PAc, çözünmez, erimez ve çevresel etkenlere dayanıksız olduğundan teknolojik uygulamalar için tercih edilmemiştir. Konjuge iletken polimerlerden öne çıkan başlıca dört grup: polianilinler (PAN), polipirollar (PPy), politiyofenler (PTh) ve poli(fenilen vinilen)lerdir (PPV). PAN'in kendine has olan özelliği, protik asitler ile doplanan tek polimer olması ve pH değerine bağlı olarak farklı hallerde bulunabilmesidir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 : Polianilin yapıları.

PAN'in nötr hali (emeraldin), N-metil pirolidon gibi oldukça polar aprotik çözücülerde çözünürken diğer iletken polimerler çözünmemektedir. Diğer üç grup iletken polimerin ancak sübstitüe türevlerinden elde edilen polimerler, örneğin poli(3-hekzil tiyofen), çözünürdür ve çözeltisi işlenebilir özelliktedir. PPV de kendine has sentez yöntemi ile ilgi çeken bir polimerdir. Öncelikle suda çözünen bir polielektrolit sentezlenmekte, daha sonra bu polielektrolit 200 °C sıcaklıkta vakum altında tamamen konjuge yapıya iletken polimere dönüştürülmektedir (Şekil 2.7). Çözünen öncü polimer sayesinde farklı uygulamalara yönelik PPV film ve lifler üretilmektedir (Ramakrishnan, 1997).



Şekil 2.7 : Poli(fenilen vinilen) sentezi.

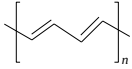
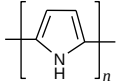
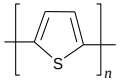
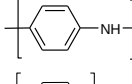
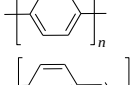
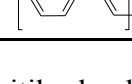
PPy, PAn ve PTh kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenme ile sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal yükseltgenme sırasında polimer anot üzerinde birikerek film oluşturmaktadır. Bu filmler doğrudan metal yüzeyinde sentezlenerek mikroelektronik aletlerin yapımında kullanılabilir. Kimyasal yükseltgenme sonucunda iletken polimerler toz halinde elde edilmektedir. Polimerler yüzey aktif madde varlığında sentezlendiğinde, bazı durumlarda emülsiyonu elde edilebilmekte ve kurutma işlemi ile polimerin film halinde elde edilmesine imkan vermektedir. Sübstitüe türevleri kullanıldığında çözünür, saflaştırılabilir ve çözelti halinde işlenebilir polimerler elde edildiğinden, genellikle kimyasal yöntem tercih edilmektedir (Ramakrishnan, 1997).

İletken polimerlerde dayanıklılık: İletken polimerlerde iki çeşit dayanıklılıktan söz etmek mümkündür. Birincisi polimerin oksijen, su ve peroksitler gibi dış etkenlere karşı gösterdikleri dayanıklılık, diğeri ise iç mukavemetidir. Polimerin yük taşıyan bölgelerinin nükleofil, elektrofil ve serbest radikallere karşı olan hassasiyeti polimerin dayanıklılığını belirlemektedir (Url-1). Nötr poliasetilenin havada zamanla tersinmez olarak yükseltgendiği IR analizleri ile gösterilmiştir. IR spektrumunda karbonil grubuna ait absorpsiyon bandının ortaya çıktığı ve zamanla bant şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Polimer zincirinde karbonil gruplarının oluşması konjuge yapıyı bozmaktadır. Bu durumda polimer, polikonjugasyonun kazandırdığı özelliklerini kaybetmektedir. Çevre koşullarından etkilenme derecesi farklılık gösterse de heterohalkalı konjuge polimerler de zamanla bozunmaktadır. Örneğin PPy nötr halde çok reaktif olup birkaç dakika içerisinde ortamdaki oksijen ile reaksiyona girebilmekte, oysa PTh daha kararlı kalmaktadır (Pron ve Rannou, 2002). Polimer çevre koşullarından izole edildiğinde, yapısı ile ilgili olan iç mukavemet gündeme gelmektedir. İletken polimerlerin çoğu oksijen ve nemden uzak ortamlarda dahi zamanla bozunmaktadır. Bu durumda meydana gelen bozunmalar termodinamik kökenlidir. Polimerin yük taşıyan kısımları ile dopanttan gelen karşı iyonlar arasında oluşan tersinmez reaksiyonların bozunmalara yol açtığı düşünülmektedir. Diğer bir

olasılık ise yük taşıyan bölgelerin kendisine komşu olan nötr zincirlerin p-sistemi ile etkileşmesi sonucunda sp^3 karbonlarının oluşması ve konjugasyonun bozulmasıdır. Polimer iskeletinde konformasyonel değişiklikler meydana geldiği zaman, yük taşıyan kısımlar kararsız hale gelmekte bu da polimerin dopant iyonlarını kaybetmesine yol açmaktadır. Bu olay alkil süstitüe politiyofenlerde gözlenmiştir (Url-1).

İletken polimerlerde işlenebilirlik: Polimer iskeletinde oluşturulan yüklerin hareketine imkan sağlayarak polimerlerin iletkenliğine katkı sağlayan konjuge bağ sistemi, diğer yandan polimerin bazı fiziksel özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Konjuge bağ sistemi, polimer zincirlerinin kararlı, zincirlerarası etkileşimlerin de kuvvetli olmasına neden olduğundan bu polimerlerin toz veya filmleri, genellikle çözünmez ve erimez özelliktedir. Çizelge 2.2’de bazı iletken polimerlerin işlenebilirlik, kararlılık ve iletkenlik özellikleri verilmektedir (Ramakrishnan, 1997).

Çizelge 2.2 : Bazı iletken polimerlere ait fiziksel özellikler.

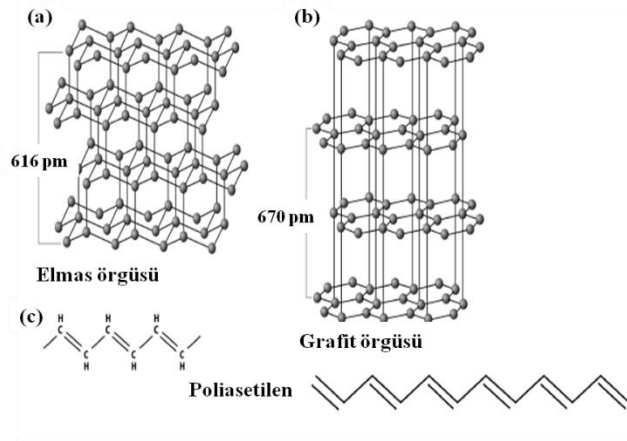
Polimer	Kimyasal Yapı	Maksimum σ , $S.cm^{-1}$	Kararlılık	İşlenebilirlik
Poliasetilen		$1,5 \times 10^5$	Hava ile reaksiyona girer	Filmi çözünmez ve erimez
Polipirol		2000	Nispeten kararlı	Çözünmez ve erimez
Politiyofen		100	Kararlı	Çözünmez ve erimez
Polianilin		10	Kararlı	Nötr hali çözünür
Polifenilen		1000	Kararlı	Çözünmez ve erimez
Polifenilenvinilen		1000	Doplanmamış hali kararlı	Çözünen öncü hazırlanabilir

Uygulamalar için kritik olan bu sorunu çözmek ve işlenmesi daha kolay olan iletken polimerler elde etmek için polimer modifiye edilebilir veya polimer doğrudan istenilen şekli ile üretilebilir. Bu iyileştirmeler için başlıca dört yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntem, işlenebilir ve kolaylıkla konjuge polimere dönüştürülebilen bir öncü polimerin hazırlanmasıdır. Öncü polimer istenilen şekli ile üretilmekte, konjuge polimere dönüştürülmekte ve son aşamada iletken özellik kazandırmak için işleminden geçirilmektedir. Bu işlem genellikle ısı işlemidir. Öncü polimer olarak, genellikle çok düzenli polimer zincirleri oluşturan, dönüşümden

sonra da zincir düzenini koruyan polimerler kullanılmaktadır (PPV sentezi). Bu yöntem sayesinde çok düzenli yapıya sahip ince film ve lifler üretilmektedir. Bu tür film ve lifler anizotropik olup en yüksek iletkenlik değerini uzama yönünde vermektedir. İkinci yöntem, konjuge polimerin istenilen özellikteki kopolimer veya türevini sentezlemektir. Bu yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapısı modifiye edildiğinde, polimerin işlenebilir olması aynı zamanda iletkenlik veya optik özelliklerinin korunması istenmektedir. PAc örneğinde, genellikle iletkenlik değerleri düştüğünden, bu yöntem ile başarı yakalanamamıştır. PPy ve PTh modifikasyonlarında daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Py veya Th halkasının 3 numaralı karbonuna bağlı hidrojenin yerine, en az dört karbonlu bir alkil grubu bağlanarak polimerler sentezlenmiştir. Elde edilen modifiye polimerlerin doplandıktan sonra iletkenlik değerlerinin ana polimere kıyasla çok değişmediği, aynı zamanda çözünür ve eriyebilen özellikte oldukları görülmüştür. Bu polimerlerin suda çözünen türevlerini elde etmek için ise karboksilli veya sülfonik asit sonlu alkil grupları bağlanmıştır. Sülfonik asit grubu iyonlaştığında dopant görevi de gördüğünden polimerin yük dengesi yükseltgenme sonrasında da korunmakta ve sistem nötr kalmaya devam etmektedir. Bu tür polimerler kendi kendine doplanan (*self-doped*) polimerler olarak da bilinmektedir. En yüksek iletkenliğe sahip polityofen türevlerinden biri, tiyofenin 3 numaralı karbonuna $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ grubunun bağlanması ile sentezlenmiştir. Çözünebilen bu polimer, 1000 S.cm^{-1} iletkenlik değeri ile söz konusu modifikasyon yöntemi için oldukça iyi bir örnektir. Üçüncü yöntem, polimere istenilen şekli vermek için polimerleşmeyi kalıp (template) olarak seçilen bir malzeme varlığında gerçekleştirmektir. Yalıtkan bir polimer, katalizör sistemi ile emdirildikten sonra istenilen şekli ile hazırlanmaktadır. Daha sonra sistem gaz veya buhar halindeki monomer ile muamele edilmektedir. Monomerin yalıtkan plastik yüzeyinde polimerleşmesi sonucunda film veya lif şeklinde iletken polimer oluşmaktadır. Son aşamada geleneksel yöntem ile doplama yapılmaktadır. Bu teknik elektrokimyasal polimerleşmeye de uyarlanabilmektedir. Dördüncü yöntem, Langmiur-Blodgett olarak adlandırılan özel bir tekniktir. Yüzey aktif moleküllerinin yönlendirilmesi ile, yapısı ve kalınlığı moleküler düzeyde kontrol edilebilen çok iyi düzenlenmiş filmler elde edilmektedir. Hidrofilik ve hidrofobik gruplar içeren amfifilik moleküller su-hava arayüzde tek katmanlı bir yapı oluşturmaktadır. Daha sonra bu tekli katmanlar taşıyıcı bir yüzeye aktararak, 2,5 nm kalınlığına ulaşan çok katmanlı yapılar elde edilmektedir. Bu

teknik sayesinde iletken filmler moleküler düzeyde kontrol edilebilmektedir. Ayrıca farklı işlevlere sahip moleküler katmanlar kullanılarak, daha karmaşık çok katmanlı sistemler elde etmek mümkündür. Örneğin, sırası ile yalıtkan ve iletken tabakalar kullanıldığında film düzleminde iletken, dikey düzlemde ise yalıtkan olan anizotropik filmler elde edilebilmektedir (Url-1). Bu yöntemle 3-süstitüe pirollardan iletken polimerler hazırlanabilmektedir (Sigmund ve diğ., 1999). Bazı kaynaklar işlenebilir iletken polimer üretebilmek için kullanılan yöntemleri; blok kopolimer sentezi, polimerin ana zincirine esnek segmentlerin katılması, polimer karışımlarının (*blend*) hazırlanması (Intr. Cond. Pol.), dopant iyonu veya yan grup etkili çözünürlüğün kazandırılması ve kolloitlerin hazırlanması (Wallace ve diğ., 2003) olarak sıralamaktadır.

İletken polimerlerde anizotropi: Kristal, sıvı kristal ve diğer pek çok malzemede olduğu gibi esnetilmiş (çekilerek uzatılmış) polimerlerde mukavemet, optik ve elektriksel özellikler genellikle yöne (hizalanma yönüne) bağlı olarak değişmektedir. Bu tür malzemeler anizotropik olarak adlandırılmaktadır. Elektriksel iletkenlik de yöne bağlı olarak değişip anizotropik özellik gösterebilmektedir. Elmas, grafit ve PAc karbon bazlı üç temel maddedir. Bunlar sırası ile karbondan oluşan üç, iki ve tek boyutlu yapılardır (Şekil 2.8).



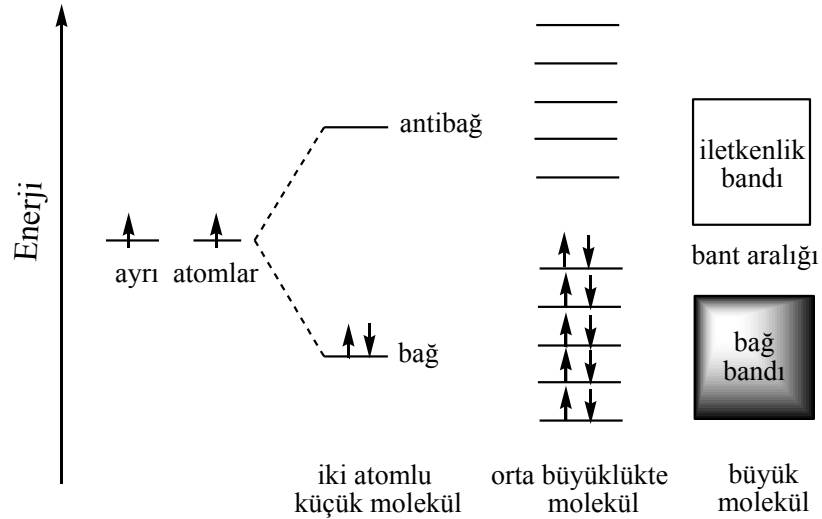
Şekil 2.8 : Elmas (a), grafit (b) ve poliasetilenin (c) yapısı.

Elmas ve grafit saf karbondan oluşurken poliasetilende her karbon atomuna bir hidrojen atomu bağlıdır. Elmasta sadece σ bağı bulunduğundan yalıtıcıdır ve simetrisinden dolayı izotropik özellik göstermektedir. Grafit ve PAc hareket eden π elektronlarına sahip olduğundan doplandıklarında anizotropik metalik iletken gibi davranmaktadır. Grafitin halkalar düzlemi boyunca gösterdiği düzlemsel iletkenlik,

dikey olarak ölçülen iletkenliğin 10^6 katıdır. PAC ise esnetildiğinde çekme yönü boyunca gösterdiği iletkenlik, dikey yönde gösterdiği iletkenliğin 10^2 katıdır. Grafit ile karşılaştırıldığında poliasetilenle anizotropi daha küçüktür. Polimer zincirlerin belirli bir uzunlukta olup zincirler arasında bağlantının olmaması bu durumu açıklamaktadır (Url-2). İletken polimer filmlerinin esnetme işlemi ile iletkenliğini arttırmak için çalışmalar mevcuttur (Yamura ve diğ., 1988; Hagiwara ve diğ., 1990). Anizotropi polimerlerin mekanik dayanımında da gözlenmektedir. Hizalanmış poliasetilen lifler polimer zincirlerinin yönü doğrultusunda oldukça kuvvetlidir. Bunların yanı sıra, belirli bir yönde hizalanmış olan polimerlerde ışığın absorpsiyonu anizotropik ise malzeme kutuplaştırıcı olarak davranmaktadır (Url-2).

2.3 İletken Polimerlerde Elektriksel Yük Taşıyan Yapılar ve Yükün İletimi

Birer elektrona sahip benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H_2), bağ yapmadan önce ve bağ yaptıktan sonra, elektron enerji düzeyleri Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi meydana gelmektedir. Bunlar, iki elektronun bulunduğu *bağ* ve boş olan *antibağ* enerji düzeyleridir. Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerjiyi alarak daha yüksek enerjiye sahip antibağ düzeyine çıkabilmektedir.

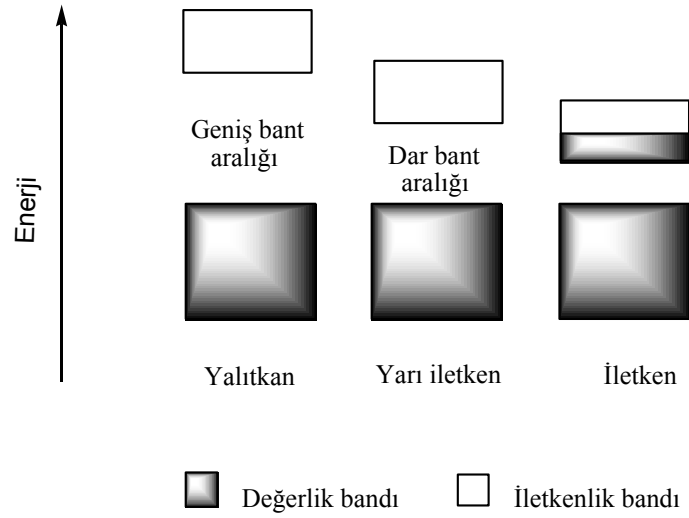


Şekil 2.9 : Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulunduğu enerji düzeyleri.

Birden fazla elektrona sahip daha karmaşık moleküller arasındaki bağ oluşumunu aynı şekilde açıklamak mümkündür. Moleküle her yeni atomun katılması ile, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenmektedir.

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artmakta ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalmaktadır. Bir noktadan sonra birbirinden belirgin şekilde ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir *enerji bandı* oluşmaktadır. Bu bant, *bağ bandı* veya *valens bandı* olarak adlandırılmaktadır. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolaylıkla yer değiştirir, bant içerisinde hareket edebilmektedir. Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluşturmaktadır (*iletkenlik bandı*). Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunduğundan molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır.

Bant kuramına göre, inorganik yarı iletkenlerde elektronlar bant olarak adlandırılan farklı enerji seviyeleri arasında hareket etmektedir (Harrison, 1979). En yüksek enerjili dolu bant *değerlik bandı*, en düşük enerjili boş bant ise *iletkenlik bandı* olarak adlandırılmaktadır. Aralarındaki enerji farkı ise *bant aralığı* olarak bilinmektedir. Elektronların belirli bir bantta bulunabilmesi için belirli bir enerjiye sahip olması gerekirken, değerlik bandından iletkenlik bandına geçebilmesi için ilave enerjiye ihtiyacı vardır. Elektriksel iletkenlik için bantlar kısmen dolu olmalıdır. Tamamen dolu veya tamamen boş olan bantlara sahip bileşikler elektriği iletememektedir. Kısmen dolu enerji bantlarına sahip oldukları için metaller yüksek iletkenliğe sahiptir. Yalıtkan ve yarı iletkenlerde enerji bantları tamamen dolu veya tamamen boştur. Yalıtkan polimerlerde değerlik bandı dolu, iletkenlik bandı ise boştur ve geniş bir bant aralığı ile birbirinden ayrılmaktadır. İletken polimerde ise bu bant aralığı daha dardır ve doplama işlemi ile bant yapıları değiştirilebilmektedir. Doplama işlemi ile değerlik bandından elektron koparılabilmekte (p–doplama) veya iletkenlik bandına elektron aktarılabilmektedir (n–doplama) (Dai, 2004). Şekil 2.10’da yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelere ait bant yapıları karşılatırılmaktadır.



Şekil 2.10 : Yalıtkan, yarı iletken ve iletken katılarda enerji bant aralıkları.

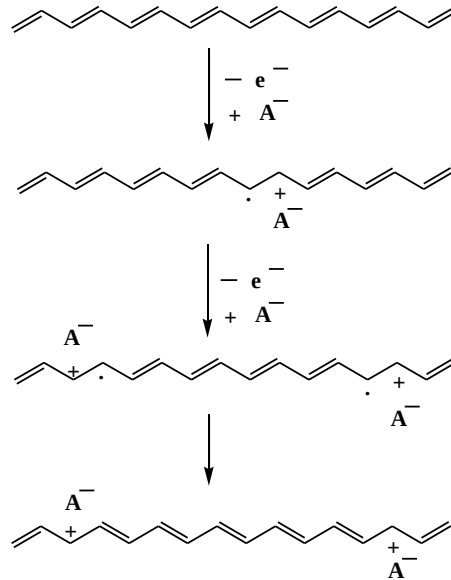
Doplama (Doping): Yükseltgen ve indirgen bileşikler veya elektron veren ve elektron alan radikaller kullanılarak yapılabilen doplama işlemi sayesinde konjuge polimerlerin iletkenliğinin arttırılabildiği anlaşılmıştır. Shirakawa ve Ikeda (1971) poliasetilenin metalik türler ile doplanması sonucunda iletkenliğinin 9–13 kat arttığını keşfetmişlerdir. Dopantlar genel olarak kuvvetli bir yükseltgen veya indirgen olma özelliğine sahiptir. Nötr molekül veya bileşikler, kolaylıkla iyonlarına ayrılan inorganik tuzlar, organik veya polimerik yapılar dopant olarak kullanılabilir. Düzensiz olan polimer zincirinde rastgele veya kümelenerek yerleşebilen dopantlar, polimerin konjuge yapısında soliton, polaron ve bipolaron olarak adlandırılan birtakım kusurlu yapılar oluşturmaktadır. X-ışını kırınımı analizlerinden elde edilen sonuçlara göre, iyot dopant olarak kullanılıp elektron verildiğinde PAc zincirinde C–C bağının uzadığı, elektron alındığında ise bu bağın kısaldığı tespit edilmiştir. Soliton, polaron ve bipolaronların oluşması ile bağ düzeninde meydana gelen bölgesel değişiklikler, lokalize olmuş elektronik enerji düzeylerini oluşturmaktadır. Bant aralığından daha küçük olan bu enerji düzeyleri, polimerdeki yük iletimi için yeni yollar kazandırmaktadır (Kumar ve Sharma, 1998). Doplama işlemi sırasında oluşan kusurlu yapıların yük ve spin özellikleri Çizelge 2.3’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.3 : Soliton, polaron ve bipolaron özellikleri.

Kusurlu Yapı	Spin	Yük
soliton	nötr 1/2	0
soliton	yüklü 0	+ e veya – e
polaron	yüklü 1/2	+ e veya – e
bipolaron	yüklü 0	+ 2e veya – 2e

Doplama işlemi genellikle kantitatif özelliktedir ve yük taşıyan türlerin derişimi, dopantın derişimi ile doğru orantılıdır. Doplama işleminin gaz fazda, çözelti içerisinde, elektrokimyasal olarak, ışıma ile uyararak, kendiliğinden doplama ve iyon değışimi gibi çeşitleri vardır. İlk üçü elverişli ve düşük maliyetli olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemde iletken polimer, gaz veya çözelti fazındaki yük aktarabilen bir tür ile muamele edilerek doplama işlemi gerçekleştirilmektedir. Gaz fazda doplama işlemi polimerin, vakum altında dopant buharları ile muamele edilmesidir. Çözelti içerisinde doplama işleminde ise doplama ürünlerinin tamamının çözünbildiğı çözücü kullanılmaktadır. Doplama işlemi polimerin elektrokimyasal yoldan yükseltgenmesi veya indirgenmesi sonucunda da meydana gelmektedir.

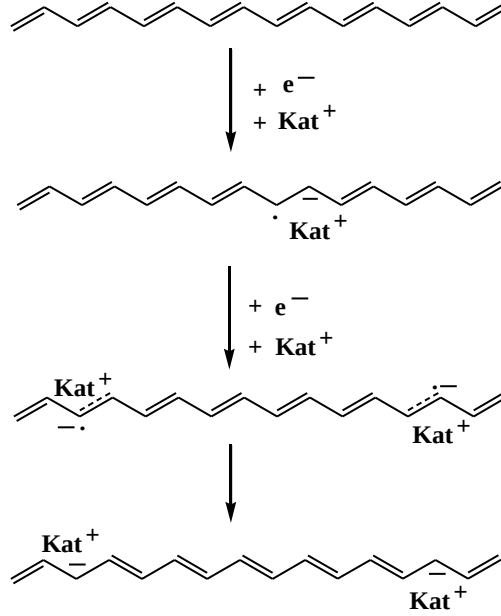
İletken polimerlerde, p-tipi ve n-tipi doplama uygulanabilmektedir. Örneğın poliasetilenle p-tipi doplama, polimer zincirinin yükseltgenerek polikarbonyum katyonuna dönüşmesi anlamına gelmektedir. Bu işlem sırasında belirli sayıda anyon (A^-) kendiliğinden polimer zincirleri arasına yerleşerek polikarbonyum katyonlarının yükünü nötürleştirmektedir. Polikarbonyum katyonlarının yükleri hareketli olduğundan PAC p-tipi bir iletkenidir. Doplama süreci Şekil 2.11’de gösterilmektedir.



Şekil 2.11 : Poliasetilenin p-tipi doplanması.

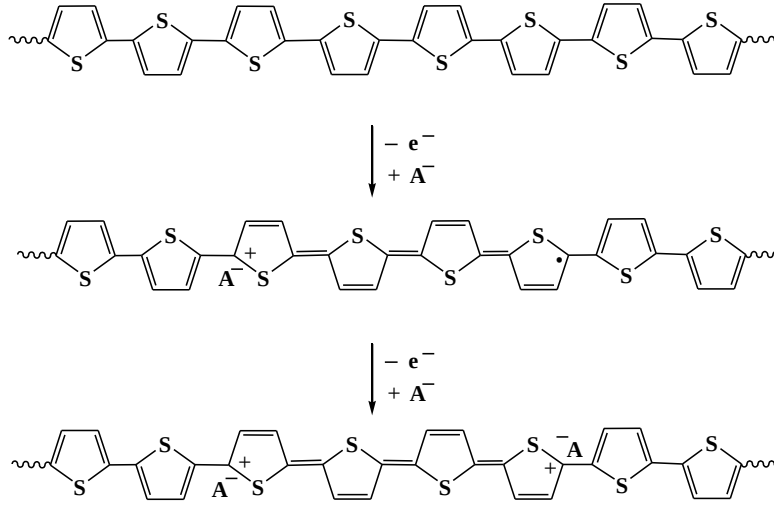
PAC zincirinin π -sisteminden bir elektron uzaklaştırıldığında radikal katyon oluşmaktadır. İkinci bir elektron uzaklaştırıldığında ikinci radikal katyon meydana gelmektedir. İki radikal katyon birleşerek spinsiz dikatyon oluşturmaktadır. Yükseltgenme benzer şekilde ilerlediğinde spinsiz yük taşıyan pozitif solitonlar

oluşmaktadır. Solitonların arasında, onları birbirinden ayıran sınır bölgeler bulunmaktadır. PAc n-tipi doplandığında polimer zinciri indirgenmekte ve polikarbanyum anyonları oluşmaktadır (Şekil 2.12). Eşzamanlı olarak, belirli sayıdaki katyon (Kat^+) polimer zincirleri arasına yerleşerek yükleri dengelemektedir. Bu durumda ise negatif yüklü spinsiz solitonlar oluşmaktadır.



Şekil 2.12 : Poliasetilenin n-tipi doplanması.

Heterohalkalı konjuge polimerlerde farklı yük konfigürasyonları meydana gelmektedir. Örneğin politiyofenin π -konjuge sisteminden bir elektron uzaklaştırıldığında polaron olarak isimlendirilen radikal katyon oluşmaktadır (Şekil 2.13). Bu radikal katyon polimer zincirinde aromatik yapının içerisinde kinon tipi bağ dizilişi gösteren bir bölge oluşturmaktadır. Bir sonraki elektronun uzaklaştırılması ile tekrar bir polaron veya spinsiz bir bipolaron meydana gelebilmektedir. Bipolaron, kinon yapıli bölgeyi aromatik bölgeden ayıran dikatyon özelliği taşımaktadır.

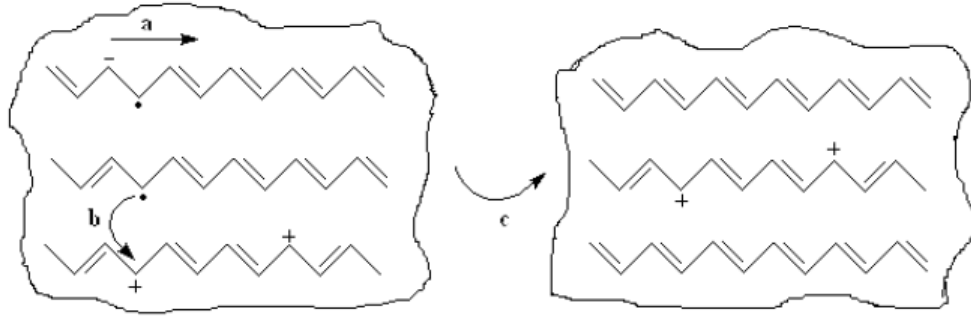


Şekil 2.13 : Politiyofenin p-tipi doplanması.

İletken polimerlerde elektriksel yükün iletimi bant kuramı ile açıklanmaya çalışılmıştır. Bu kurama göre yarı dolu değerlik bandı, delokalize olmuş sürekli bir π -sistemi ile oluşmakta ve en iyi elektriksel iletim bu koşullarda sağlanmaktadır. Ancak bu kuram polimerin, ardışık uzun ve kısa bağ yapısı ile enerjisini nasıl daha etkin bir biçimde düşürebildiğini tam olarak açıklayamamaktadır. Polimer 1,5 eV'luk geniş bant aralığı ile yarı iletken özelliktedir. Ancak elektron alan veya elektron veren bir tür ile doplandığında iletken duruma geçmektedir. Bu olay silisyum içeren yarı iletkenlerin arsenik veya bor ile doplanmasını anımsatmaktadır. Silisyum doplandığında, iletkenlik bandına yakın elektron verebilen bir enerji düzeyi veya değerlik bandına yakın elektron alabilen bir enerji düzeyi oluşmaktadır. Ancak iletken polimerlerde durum farklıdır. Elektron spin spektroskopisi analizleri ile bu fark ortaya çıkmıştır. Doplanmış polimerlerin yeterince yüksek serbest spin konsantrasyonuna sahip olmadığı görülmüştür. Başlangıçta serbest spin konsantrasyonu dopant derişimi ile artmış, ancak yüksek dopant derişimlerinde azami seviyede kalmıştır. Elektriksel yükün polimer zincirinde ne şekilde biriktiği ve nasıl etki ettiği araştırılmış ve aydınlatılmıştır. Polimer elektriksel yükü iki şekilde biriktirebilmektedir. Yükseltgenme sırasında bantların birinden elektron kaybedebilir veya yükü polimer zincirinin küçük bir bölgesinde biriktirebilmektedir. Elektriksel yük belirli bir bölgede biriktiğinde o bölgede geometrik değişiklikler ile birlikte zincir yapısında bozulmalar meydana gelmektedir. Yapıdaki bozulmalar polimerin enerjisini arttırırken diğer yandan polimer zincirinin iyonlaşma enerjisini düşürmektedir. İyonlaşma enerjisinin düşmesi sonucunda elektron ilgisi artan polimer zinciri, oluşabilecek yeni yükler için daha elverişli hale gelmektedir.

Böylelikle yük delokalize olduğunda değil, bölgesel olarak biriktiğinde polimerin enerjisi daha az artmaktadır. Raman spektroskopisi ile doplama işleminden sonra gözlenen düzensizlikteki artış bu görüşü desteklemektedir. Benzer durum indirgenme süreci için de geçerlidir (Url-1).

İletken polimerler, amorf ve kristal bölgelerin bileşiminden oluşan düzensiz bir yapıya sahiptir. Bu nedenle polimer zinciri boyunca, zincirler arasında ve farklı fazların sınır bölgelerindeki yük iletimi gözönünde bulundurulmalıdır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 : Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi: zincir üzerinde (a), zincirler arasında (b) ve partiküller arasında (c) yükün taşınması.

Polimerlerde yükün iletimi doplama, sıcaklık, magnetizma ve uygulanan akım frekansının etkisine bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan farklı mekanizmaların varlığı ortaya çıkmıştır. İletken polimerlerde yük iletimini ve yüklü yapıları inceleyen çalışmalardan bazıları: Sheng, 1980; Kivelson, 1981 ve 1982; Brédas ve diğ., 1984; Kaufman ve diğ., 1984; Shimo ve Abe, 1994; Joo ve diğ., 1998; Taunk ve diğ., 2010; Wang ve Yu, 2012. Temel mekanizma, yük taşıyan türlerin lokalize bölgeler veya soliton, polaron ve bipolaron bölgeleri arasındaki hareketinden oluşmaktadır. Ayrıca heterojen bir doplama sonucunda yalıtkan matriks içerisinde dağılmış metalik özellikte adacıklar oluşmakta ve iletim, yük taşıyan türlerin yüksek iletkenlikli bu adacıklar arasındaki hareketi ile gerçekleşmektedir. Bu iletken bölgeler arasındaki yük iletimi, ısı ile etkinleştirilmiş *hopping* veya *tunnelling* olayları sırasında da ortaya çıkmaktadır. Bu durum, iletkenliğin sıcaklık ile orantılı olduğunu desteklemektedir (Url-1).

Hopping: Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı anlaşılmıştır. Elektronik yükün hareketini açıklayan hopping gibi başka bir faktörün de rol oynadığı belirlenmiştir (Wang ve diğ., 1992). Nötr bir soliton, bulunduğu polimer zincirine yakın olan başka bir zincirdeki yüklü

solitonla etkileşmekte ve solitonun elektronu, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlamaktadır.

2.4 İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerleri çeşitli yöntemlerle sentezlemek mümkündür. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme başta olmak üzere fotokimyasal, enzimatik, buhar fazı, emülsiyon, plazma, metatez, piroliz, katı-hal polimerleşmesi, polimer-metal kompleks hazırlama yöntemi ve diğer bazı yöntemler kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan iki yöntem olan kimyasal ve elektrokimyasal sentez yöntemleri Çizelge 2.4’de kıyaslanmaktadır (Guimard ve diğ., 2007).

Çizelge 2.4 : Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme yöntemlerinin kıyaslanması.

Polimerleşme Yöntemi	Avantajlar	Dezavantajlar
Kimyasal Polimerleşme	• Büyük ölçekli üretim imkanı • Üretim sonrası kovalent olarak modifikasyon imkanı • Polimer iskeletinde kovalent bağlanma ile modifikasyon seçenği	• İnce film elde edilemez • Daha karmaşık sentez
Elektrokimyasal Polimerleşme	• İnce film elde etme imkanı • Sentez kolaylığı • Polimer yapısına moleküllerin hapsedilebilmesi • Doplama eşzamanlıdır	• Filmlerin elektrot yüzeyinden uzaklaştırma zorluğu • Üretim sonrası kovalent olarak modifikasyon zorluğu

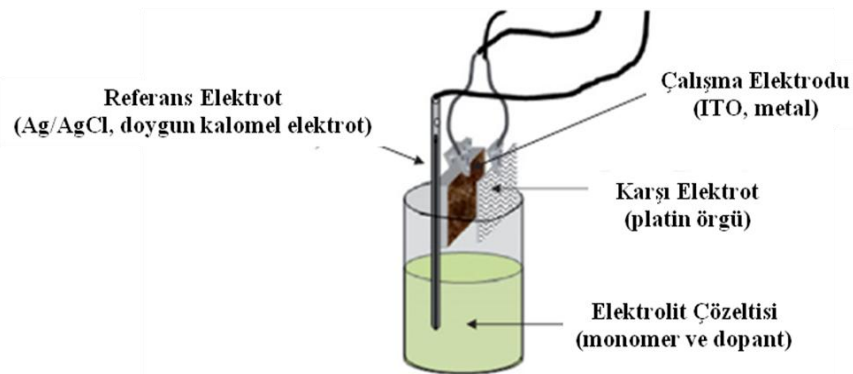
2.4.1 Kimyasal polimerleşme ile iletken polimer sentezi

İletken polimerlerin tamamı kimyasal polimerleşme yöntemi ile sentezlenebilmektedir. Kimyasal polimerleşme, ticari ölçekte iletken polimer üretmek için uygun bir yöntemdir. Elektrot gibi özel düzenek kullanımı gerektirmediğinden avantajlıdır (Kumar ve Sharma, 1998). Kimyasal sentezlerde polimerlerin iletkenliğini etkileyen pek çok parametre bulunmaktadır. Yükseltgenin yapısı ve miktarı, yükseltgen/monomer oranı, reaksiyon ortamı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı ve katkı maddelerinin kullanımı bunlardan başlıcalarıdır.

Polimerleşme reaksiyonlarında yükseltgen olarak geçiş metalleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllara ait bazı çalışmaları; Fe^{+3} ile PTh (Sen ve Tiwari, 2013), PEDOT (Somboonsub, 2010), PPy (Chitte ve diğ., 2011), PPP (Kuivalainen ve diğ., 1985); Cu^{+2} ile PTh (Wang ve diğ., 2010), PPy (Suárez-Guevara ve diğ., 2012); Ce^{+4} ile PPy (Muñoz-Rojas ve diğ., 2008; Omastová ve diğ., 2013), PPy ve PANI (Omastová ve diğ., 2010); Ag^{+} ile PCz (Zhuo ve diğ., 2013); Pd^{+2} ile PPy (Behniafar ve Malekshahinezhad, 2014; Magdesieva ve diğ., 2014) ve Mn^{+4} ile poli(N-vinilkarbazol) (Biswas ve diğ., 1999) sentezi olarak sıralamak mümkündür. Ayrıca Fe^{+3} - H_2O_2 ile PANI (Bláha ve diğ., 2011) ve PPy (Dias ve diğ., 2006) bilinmektedir. Bunun yanı sıra persülfat bileşikleri ile sentezlenen PCz (Gupta ve diğ., 2010 ve Zhuo ve diğ., 2013), PPy (Khulbe ve diğ., 1982; Aleshin ve diğ., 1999; Gupta ve diğ., 2011; Ramesan, 2013; Jayamurgan ve diğ., 2013), PANI (Aleshin ve diğ., 1999; Zhao ve diğ., 2011; Somboonsub ve diğ., 2010) yayınlanan bazı çalışmalardandır.

2.4.2 Elektrokimyasal polimerleşme ile iletken polimer sentezi

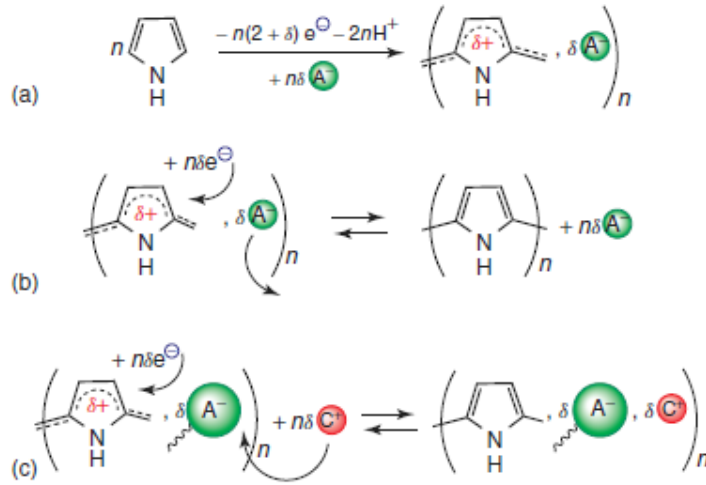
İletken polimerlerin elektrokimyasal yöntem ile hazırlanması 1968'da Pt elektrot üzerine "pirol siyahının" biriktirilmesine dayandırılmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşme genellikle tek veya iki bölmeli hücrede, standart üçlü elektrot sistemi ile monomer ve destek elektrolit içeren çözelti içerisinde yürütülmektedir. Tipik üç elektrotlu bir elektrokimyasal sentez düzeneği Şekil 2.15'de yer almaktadır (Guimard ve diğ., 2007).



Şekil 2.15 : Üç elektrotlu bir elektrokimyasal sentez düzeneği (Guimard ve diğ., 2007).

Polimerleşme potansiyogalvanostat gibi bir güç kaynağı vasıtası ile potansiyometrik yoldan yapılmaktadır. Potansiyometrik yoldan genellikle ince filmler, galvanostatik yoldan ise daha kalın filmler üretilmektedir. Karmaşık ve zor işlemler

gerektirmediğinden ayrıca polimer, sentez sırasında doplandığından elektrokimyasal yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Dopant anyon ve katyonlar için çok fazla seçenek mevcuttur. Elektrokimyasal yöntem ile istenilen kalınlık ve geometride iletken polimer filmleri elde etmek mümkündür. PPy, PTh, PAn, polifenilenoksit pirol ve polianilin/polimerik asit kompozit gibi çeşitli iletken polimer filmi bu yöntem ile üretilmiştir (Kumar ve Sharma, 1998). Elektrokimyasal olarak sentezlenen iletken polimerlerden en çok çalışılmalardan biri de polipiroldür. Mekanik ve kimyasal dayanımı, esnekliği ve yüksek iletkenliğinin yanı sıra, su ve asetonitril ortamında pek çok dopant anyonu varlığında hazırlanma imkanını bulundurmaktadır. Şekil 2.16’da pirolün dopant varlığında, elektrokimyasal polimerleşme mekanizması gösterilmektedir.



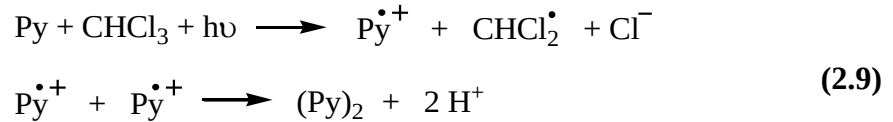
Şekil 2.16 : Dopant varlığında polipirolün elektrokimyasal sentezi (Bidan, 2010).

2.4.3 Fotokimyasal polimerleşme ile iletken polimer sentezi

İletken polimerlerin sentezinde kimyasal ve elektrokimyasal yöntem yaygın olarak kullanılsa da özellikle nanoyapılı iletken polimerlerin sentezinde fotokimyasal yöntemle olan ilgi artmıştır. Görüntü oluşturma, mikroelektronik, optoelektronik, litografî, lazer görüntüleme, ince film oluşturma, yalıtkan yüzeyleri kaplama, nanoyapılı çoklu tabakalar oluşturma ve tıbbi tedavi yöntemleri gibi teknolojik gelişmeler bu yöntemle son yıllarda gösterilen ilgiyi açıklamaktadır (Heydarnezhad ve Pourabbas, 2013). İletken polimerlerin fotopolimerleşme mekanizması ışık ile monomeri doğrudan uyararak veya fotokatalizör kullanarak iki farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir (Kobayashi ve diğ., 1998). Uzun süren ve düşük verimler

ile sonuçlanan ilk yöntem tercih edilmediğinden sentezlerde genellikle fotokatalizör kullanılmaktadır.

Pirolün fotopolimerleştirilmesi ile ilgili az sayıda kaynak bulunmaktadır. Işığa duyarlı sistemlerde ışık tarafından uyarılan elektronların transferi önemlidir. Pirolün fotopolimerleşmesinde rutenyum, kobalt ve bakır kompleksleri ışığa duyarlı ve elektron alıcı sistemler olarak kullanılmıştır. Görünür ışık ile sentezlenen polipirolün iletkenliği $3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ bulunmuştur. Halojenli çözücü içerisinde, ferrosen veya demir–aren tuzları içeren pirol çözeltisi UV ışık (254 nm) ile muamele edildiğinde daha kötü sonuç elde edilmiştir. Işığın etkisi ile oluşan halojen, büyüyen polipirol zincirine saldırarak π -konjugasyonunda bozulmalara yol açtığından iletkenlik $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ değerine kadar düşmüştür. Polipirol ışığa duyarlı sistemler olmadan da fotopolimerleştirilmiştir. Pirolün asitlendirilmiş çözeltisi güneş ışığına maruz bırakılmıştır. Ancak bu işlem ile PPy filmini sentezlemek uzun sürmüştür (15 saat sonunda 150 nm). Martins ve diğ. (2006) UV ışığı ile $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ iletkenliğe sahip PPy/Ag nanokompozitler sentezlemişlerdir. Işığın etkisi ile PPy luşumu ile eşzamanlı olarak gümüş iyonları indirgenmiş böylelikle metal tanecikler polimerin yapısına katılarak iletkenliği arttırmıştır. Pirolün klorlu çözücülerdeki fotopolimerleşmesi bilinen bir yöntemdir ancak mekanizmaya dair kesin bir kabul yoktur. Pirolün klorlü çözücüde fotopolimerleşmesine ait önerilen mekanizmalardan biri Eşitlik 2.9'daki gibidir.

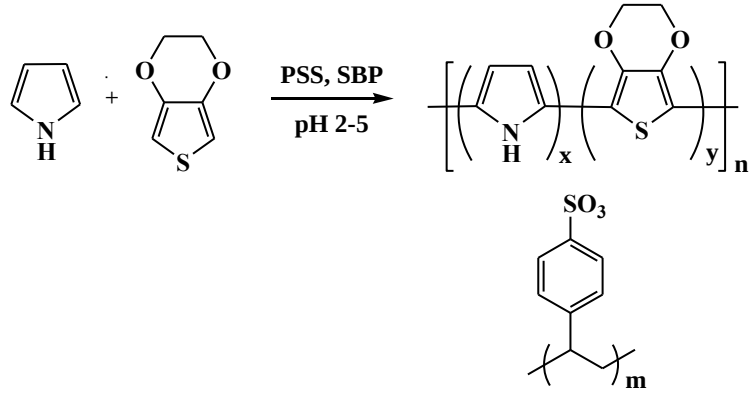


Fotopolimerleşme genellikle kloroform veya diklorometanda gerçekleştirilmektedir. Etil asetat, tetrahidrofuran ve toluen gibi çözücülerde polipirol oluşumu gözlenmemektedir. Klorlu çözücülerde dahi görünür ışık yetersiz olup ancak UV ışığı ($\lambda < 400 \text{ nm}$) etkisi ile pirol polimerleşmektedir. Kijewska ve diğ. (2012) su/kloroform emülsiyonunda pirolü fotopolimerleştirerek mikro kanallar elde etmişlerdir. Bu kanalları floresan, magnetik ve iyonik özellikteki türler için kapsül olarak kullanmışlardır. Heydarnezhad ve Pourabbas (2013) seryum(III) nitratın, ışığın etkisi ile seryum dioksit dönüşüğü bilgisinden faydalandarak asetonitril ortamında UV ışığı ile polipirol/seryum dioksit nanokompozitlerini elde etmişlerdir.

2.4.4 Enzimatik polimerleşme ile iletken polimer sentezi

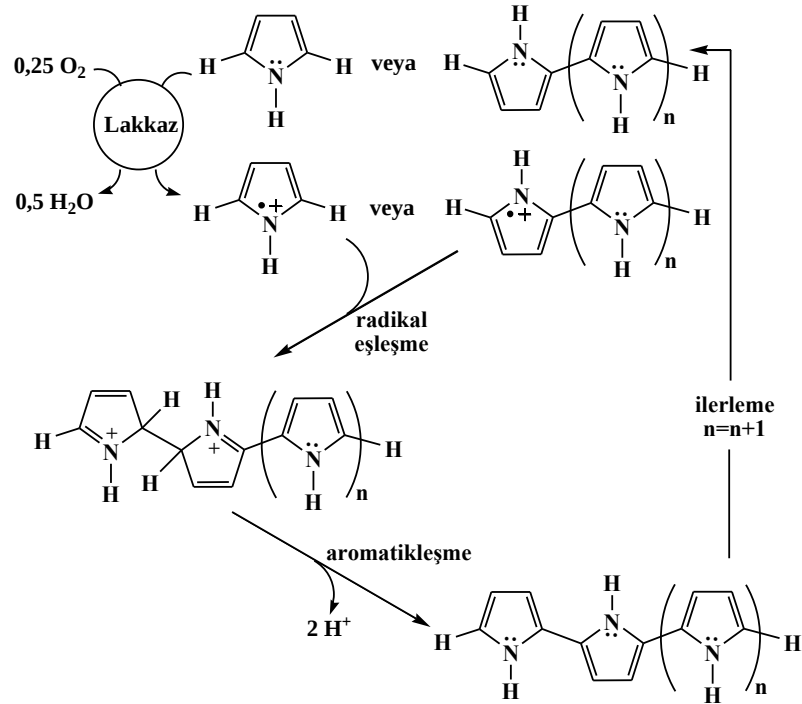
Enzimatik polimerleşme yöntemi, iletken polimer sentezi için geliştirilmekte olan bir yöntemdir. Bu yöntemin en önemli özelliklerinden biri zehirli reaktiflerin asgari düzeyde kullanılmasıdır. Özellikle kimyasal yöntemde fazla miktarda yükseltgen bileşiklerin kullanılması ve indirgenmeleri sonucunda oluşan türlerin değerlendirilememesi ekolojik açıdan istenmeyen bir durumdur. Ayrıca monomerler yükseltgendiğinde çeşitli zehirli yan ürünler oluşabilmektedir. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşmede, asit özellik gösteren ortamlarda çalışılması çevre kirliliği yaratmaktadır. Elektrokimyasal sentezde ayrıca iletken bir elektroda ihtiyaç duyulurken, bu elektrodun yüzey alanı ile sınırlı polimerin üretilmesi diğer bir olumsuzluktur. Bunların yerine doğal bir biyokatalizör ile kabul edilebilir pH değerine sahip ortamda ve oda sıcaklığında iletken polimer sentezlemek önemli bir seçenektir.

Bölünmeye uğramamış elektron çiftine sahip doğal ve sentetik monomerler radikalik mekanizma üzerinden polimerleştiğinden oksidoredüktazlar biyokatalizör olarak kullanılabilir. Bunların arasında yüksek redoks potansiyeli ile peroksidazlar ve mantar lakkazları öne çıkmaktadır (Otrokhov, 2013). Pek çok polimer enzimatik reaksiyon ile sentezlenmiş olmasına rağmen, iletken polimer çeşitliliği sınırlıdır (Song ve Palmore, 2005). Yabanturbu peroksidaz enzimi ile polianilin (Akkara ve diğ., 1994; Liu ve diğ., 1999a ve 1999b), poli(2,5–diaminobenzensülfonat) (Alva ve diğ., 1997) ve polibenzidin (Rao ve diğ., 1994), bilirubin oksidaz enzimi ile de polianilin (Aizawa ve diğ., 1990) sentezlenmiştir. Nabid ve Entezami (2004) hidrojen peroksit varlığında, yabanturbundan elde edilen peroksidaz enzimi ile polipirol sentezlemişlerdir. Polistiren sülfonatu dopant olarak kullanarak çözünür özellikte polipirol elde etmişlerdir. Benzer şekilde Tewari ve diğ. (2010) soya fasülyesinden elde edilen peroksidaz enzimi ile Py/PEDOT kopolimerleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 : Peroksidaz enzim katalizli Py/PEDOT kopolimer sentezi (Tewari, 2010).

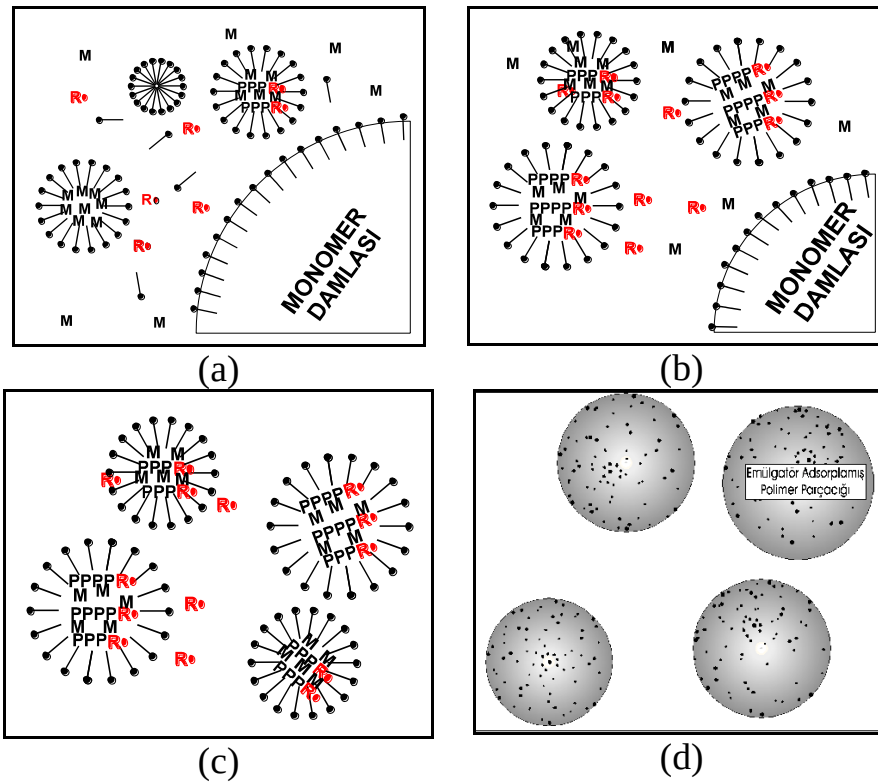
Glükoz oksidazın, oksijenli ortamda glükozla verdiği reaksiyon sonucunda açığa çıkan H_2O_2 ile pirolün polimerleştirilmesi gerçekleştirilmiş ve PPy nanotancıklar elde edilmiştir (Ramanaviciene ve diğ., 2006). Poli(stiren sülfonat) (PSS) çözünür template, aynı zamanda yük dengeleyici dopant olarak kullanılmıştır. Kopolimerlerin iletkenlik değerlerini monomer oranı, sıcaklık, pH gibi reaksiyon koşullarına bağlı olarak 10^{-2} – 10^{-7} S.cm⁻¹ aralığında olduğunu bildirmişlerdir. Song ve Palmore (2005) ilk kez lakkaz enzimini kullanarak dioksijen varlığında iletken polipirol sentezlemişlerdir. Enzim katalizli bu reaksiyon için önerdikleri mekanizma Şekil 2.18’de gösterilmektedir.



Şekil 2.18 : Pirol monomer ve multimerlerin dioksijen varlığında lakkaz enzim katalizli yükseltgenmesi için önerilen mekanizma (Song ve Palmore, 2005).

2.4.5 Emülsiyon polimerleşmesi ile iletken polimer sentezi

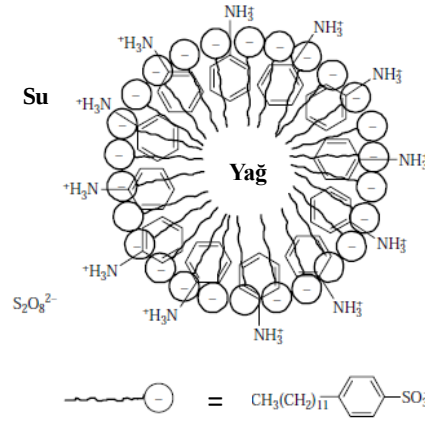
Emülsiyon polimerleşmesi klasik, ters ve emülgatör içermeyen emülsiyon polimerleşmesi olarak, üç grup altında incelenebilmektedir. Klasik emülsiyon polimerleşmesinde, başlangıçta monomer ve emülgatör birlikte polar bir faz içerisinde dağılmış durumdadır. Ters emülsiyon polimerleşmesinin klasik emülsiyon polimerleşmedinden farkı; monomerin polaritesi yüksek iken dağıldığı ortamın polaritesinin çok daha düşük olmasıdır. Emülgatör içermeyen emülsiyon polimerleşmesinde başlangıçta ortama hiçbir emülgatör ilave edilmez, emülgatör reaksiyon sırasında zamanla oluşmaktadır. Şekil 2.19’da emülsiyon polimerleşmesindeki aşamalar özetlenmektedir. İlk aşamada yüzey aktif madde sulu çözeltide misel oluşturmaktadır. İlerleme aşamasında hemen hemen tüm miseller ve monomer damlaları tükenmektedir. Sonlanma aşamasında ise polimer tanecikleri elde edilmektedir.



Şekil 2.19 : Emülsiyon polimerleşmesinde başlama (a), ilerleme (b), monomer damlalarının tükenmesi (c) ve polimerleşmenin sonlanması (d).

Zhao ve diğ. (2011) emülsiyon polimerleşme koşullarının, polianilinin iletkenliği üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bu yöntem ile PANi için ölçtükleri en yüksek değer, $\sim 4 \text{ S.cm}^{-1}$ olmuştur. Anilin, sodyum lauril benzensülfat ve HCl varlığında,

APS ile yükseltgenerek polimerleştirilmiştir. Anilinin emülsiyon polimerleşmesi sırasında oluşan yapı Şekil 2.20’de gösterilmiştir. Hidrofobik hidrokarbon zincirleri damlanın içerisinde, hidrofilik sülfonik asit grupları ise damlanın dış yüzeyinde bulunmaktadır. Misel ve yüzey aktif molekülleri su fazında dinamik bir denge oluşturmaktadır. Miselin parçalanması ve meydana gelmesi eşzamanlı olarak gerçekleştiğinden monomerin persülfat ile temas etmesine imkan vermektedir.



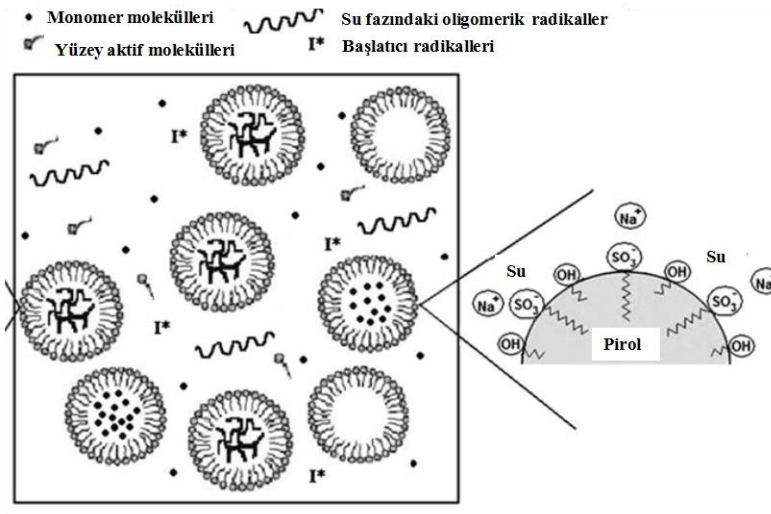
Şekil 2.20 : Anilinin emülsiyon polimerleşme süreci (Zhao ve diğ., 2011).

İkinci aşamada anilin katyonu ve persülfat anyonu sulu asit çözeltisinde misel arayüzde kompleks bileşik oluşturmaktadır. Fenil halkası çözünür ve hidrofobik hidrokarbon zinciri boyunca düzenlenerek miselin merkezine doğru uzanmaktadır. APS molekülleri misel içerisine geçemediğinden anilinin yükseltgenmesi genellikle misellerin arayüzünde gerçekleşmektedir. Persülfat, anilin katyonuna saldırarak dimer, trimer, tetramer vb. oluşturmaktadır. Molekül zinciri büyüdükçe yüzey aktif maddenin hidrofobik kısmını içeren misel içerisine diffüze olması kolaylaşmaktadır.

Polipirolün sentezinde emülsiyon ve mikroemülsiyon polimerleşme teknikleri ön plana çıkmaktadır. Emülsiyon polimerleşme yönteminin pek çok olumlu özelliği vardır. Bu sistemlerin fiziksel özellikleri süreci kontrol etme kolaylığı sağlamaktadır. Örneğin yığın polimerleşmesinde, ısı ve viskoziteden ileri gelen olumsuzlukların önemi azalmaktadır. Ürün çoğu zaman ayırma işlemlerine gerek kalmadan doğrudan elde edilmekte ve yüksek reaksiyon hızlarına ulaşılabilir (Saravanan ve diğ., 2006).

PPy genellikle elektrokimyasal ve kimyasal polimerleşme teknikleri ile suda çözünen yükseltgenler kullanılarak hazırlanmaktadır. Ters emülsiyon polimerleşmesinde ise yağ fazında çözünen yükseltgenler ile çalışma imkanı bulunmaktadır. Bu teknik ile verim

ve iletkenliği yüksek polimer elde edilmekte ve reaksiyon süreleri kısalmaktadır. Amaike ve Yamamoto (2006) hidroksipropil selüloz ve pirolün emülsiyonundan, demir(III) klorür varlığında, aynı çapta taneciklerden oluşan polipirol sentezlemişlerdir. Tane büyüklüğünün, hidroksipropil selüloz derişimine bağı olarak kontrol edilebileceğini ve suda dispers olabilen polipirolün sentezlenebileceğini göstermişlerdir. Tanelerin iletkenliği $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak bildirilmiştir. Karambelkar ve diğ. (2011) dopant olarak metansülfonik asit kullanarak ters emülsiyon polimerleşmesi ile polipirol sentezlemişlerdir. Zehirli ve zararlı kimyasallardan kullanmadan 1 saat gibi kısa bir sürede % 83 verim ile polipirol elde etmişlerdir. Ovando-Medina ve diğ. (2011) yağ/su mikroemülsiyonu ile dar bir tane dağılım aralığında PPy nanotanecikler sentezlemişlerdir. Yükseltgen olarak KPS, yüzey aktif madde olarak düşük derişimlerde SDS ve ilave yüzey aktif madde olarak etanol kullanılmıştır (Şekil 2.21). Ortalama tanecik çapının 38–45 nm olduğu, etanol miktarının artması ile tane çapının ve iletkenliğin arttığı anlaşılmıştır.



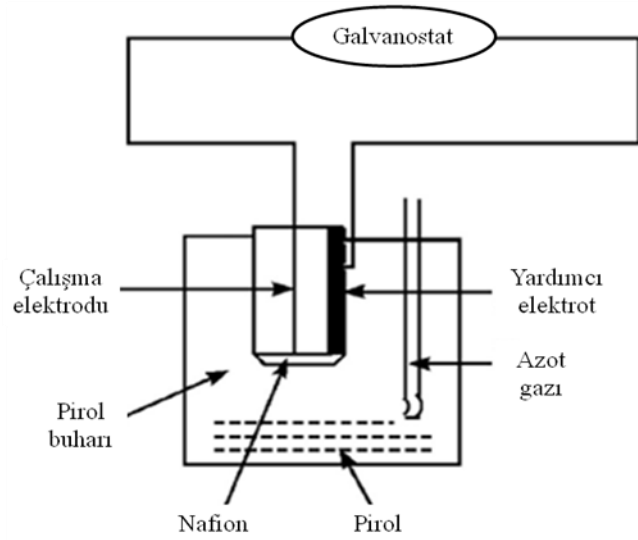
Şekil 2.21 : Pirolün emülsiyon polimerleşme süreci (Ovando-Medina ve diğ., 2011).

Kobayashi ve diğ. (2013) küresel taneciklerden oluşan PPy sentezlemişlerdir. Hızlı gerçekleşen kimyasal oksidatif polimerleşme yöntemi yerine emülsiyon polimerleşmesini kullanmışlardır. Reaksiyon hızını kontrol ederek, benzer biçim ve boyuta sahip monodispers PPy kürecikler elde etmişlerdir.

2.4.6 Buhar fazı polimerleşmesi ile iletken polimer sentezi

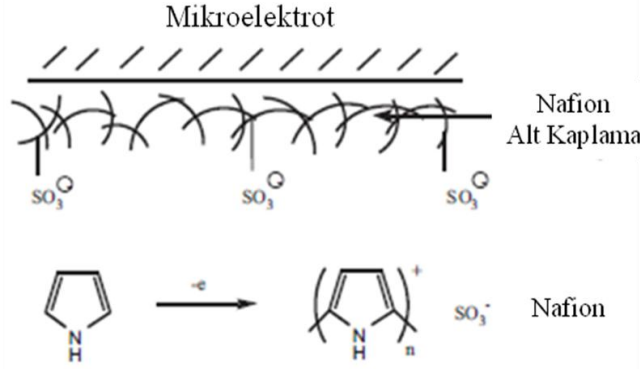
Buhar fazı polimerleşmesi (VPP) yönteminde monomer buharı, yükseltgen ile kaplanmış bir taşıyıcı plaka üzerine gönderilmektedir. Polimerleşme yükseltgen ve

monomer buharının meydana getirdiği arayüzde gerçekleşmektedir. VPP tekniği ile malzemeler modifiye elektrotların yüzeyine immobilize edilebilmektedir. VPP yalıtkan veya iletken polimer hazırlamak için uygun bir yöntemdir. VPP ile hazırlanan iletken polimer bazlı sensörlerin özellikle koku algılamada kullanılabilecekleri gösterilmiştir. Buhar fazı polimerleşmesi kimyasal (CVPP) veya elektrokimyasal (EVPP) yoldan uygulanabilmektedir. Şekil 2.22’de EVPP yöntemi ile polipirol sentezinde kullanılan bir hücrenin genel şeması gösterilmektedir (Lawal ve Wallace, 2008).



Şekil 2.22 : Buhar fazı polimerleşme hücresi (Lawal ve Wallace, 2008).

CVPP ile çözücüsüz ortamda, çeşitli taşıyıcı plakalar üzerinde homojen ve yüksek iletkenlikli ince filmler elde edilmektedir. Bu yöntemin en önemli artısı çözücüsüz ortamda yürütülmesidir. Böylelikle ortamda tanecikleri taşırken yığılmalarına (*aglomerasyon*) neden olabilecek sıvı bulunmadığından yüzeyi pürüzsüz ince filmler elde edilmektedir. İnce film elde etmenin diğer yolları, döndürmeli kaplama (*spin coating*), çözücü ortamından çöktürme (*solvent casting*) veya baskı (*printing*) yöntemleridir. Ancak iletken polimerlerin çoğu için bu teknikleri uygulamak zordur çünkü çözünmez özelliktedir. Uzun alkil zincirli dopantlar ile çözünürlüğün kazandırılması gerekmektedir. Başta Fe(III) klorür ve Fe(III) tosilat olmak üzere Fe(III) sülfonat, CuCl₂ ve H₂AuCl₃ bu yöntemde kullanılan yükseltgenlerdir. İşlevsel polielektrolitlerden dekstran sülfat, kondroitin, heparin ve Nafion (Şekil 2.23) çözeltide olduğu gibi buhar fazında da kullanılmaktadır.



Şekil 2.23 : VPP yönteminde polielektrolitin polipirole katılması (Lawal ve Wallace, 2008).

Buhar fazı ile sentezlenen PPy (Han ve Shi, 2007; Subramanian ve diğ., 2008; Savage, 2009; Babu ve diğ., 2009; Qian ve diğ., 2010; Shang ve diğ., 2010; Wang ve diğ., 2011; Bashir, 2011; Egami ve diğ., 2011; Lawal ve Wallace, 2011), PTh (Joyner ve diğ., 2000; Winther-Jensen ve diğ., 2004; Wei ve diğ., 2009), PAn (Chen ve diğ., 2006; Kim ve diğ., 2007; Bhadra ve Lee, 2009; Gao ve diğ., 2011) ve PEDOT (Chelawat ve diğ., 2010; Bhattacharyya ve diğ., 2011; Fabretto ve diğ., 2011; Han ve diğ., 2011; Jones ve diğ., 2011) son yıllara ait bazı çalışmalardır (Lawal ve Wallace, 2014). Bhattacharyya ve diğ. (2012) iletken polimerlerin VPP yöntemi ile sentezini ve uygulamalarını detaylı bir şekilde ele almışlardır.

2.4.7 Katı-hal polimerleşmesi ile iletken polimer sentezi

Bu yöntem ile ilgili çalışmalar çok azdır. Bu yöntem ile PPy (Rosner ve Rubner, 1991; Milella ve diğ., 1997) sentezlenmiştir. Milella ve diğ. (1997) bu tekniği kullanarak polipirrol LB filmleri sentezlemişlerdir. Demir(III) stearat LB filmleri, klorik asit gazı ile muamele edilerek katmanlar arasında demir(III) klorür oluşmaktadır. Pirok buharı filme gönderildiğinde demir(III) klorür tuzu ile polimerleşip doplanmaktadır. Filmin yüzey özellikleri incelendiğinde boyutu 50–300 nm aralığında değişen PPy yapılarının (kümelerin) oluştuğunu bildirmişlerdir.

2.4.8 Plazma polimerleşmesi ile iletken polimer sentezi

Plazma tekniği iletken polimer film sentezinde yaygın biçimde kullanılmasa da, başvuru bir yöntemdir. Özellikle de diğer yöntemler ile yerinde (*in situ*) film üretiminin güç olduğu durumlarda kullanılmaktadır. Bu yöntemde film oluşumu, gaz fazında gerçekleşen reaksiyonlar ile başlamakta ve ilerleyerek en yakın yüzey

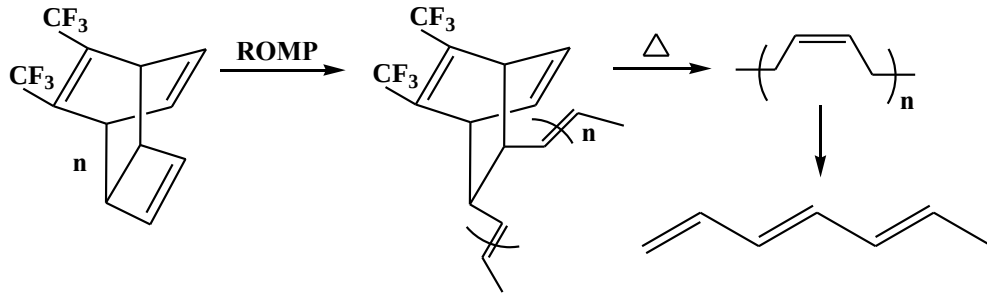
üzerinde sonlanmaktadır. Elektrik alanı boyunca akan serbest elektronlar ile monomer moleküllerinin çarpışması sonucunda yükseltgenme meydana gelmektedir. Böylelikle monomer herhangi bir yükseltgen ilavesine gerek kalmadan polimerleşmektedir. Plazma tekniği ile elde edilen polimerler farklıdır; çünkü reaksiyonlar ilave kimyasal bileşikler kullanılmaksızın oluşturulabilmektedir. Diğer bir fark ise polimer zincirinin büyümesi sırasında oluşabilecek yan reaksiyonların ortadan kalkmasıdır. Yan reaksiyonlar polimerde dallanmalar veya çapraz bağlanmalara yol açmaktadır. Çapraz bağlanmalar polimerin mekanik özelliklerini geliştirse de diğer yandan başka özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. İletken polimerlerin ince filmleri elektrokimyasal olarak veya plazma yolu ile üretilmektedir. Elektrokimyasal sentezde aktif alan, filmin biriktiği elektrot yüzeyidir. Plazma polimerleşmesinde ise akkor boşalım (*glow discharge*) ile temas halinde olan yüzeyin tamamı aktif alandır. Polimerin fiziksel ve kimyasal özelliği büyük ölçüde sentez koşullarına, reaktörün geometrisine, ekilen elemanlara (*implanted elements*), son nötürleştirme işlemine ve kullanılan çözücülere bağlıdır (Cruz ve diğ., 1999). Bu teknik ile 50–100 Å kalınlığında ve yüzeye kuvvetli tutunan ultra ince filmler hazırlanabildiğinden, kaplama işlemlerindeki pek çok aşama ortadan kaldırılmaktadır (Kumar ve Sharma, 1998).

Cruz ve diğ. (1999) plazma tekniğini kullanarak yarı iletken özellikte ince PPy filmleri üretmeyi hedeflemişlerdir. Elektriksel akımlar ile başlattıkları polimerleşmenin sonucunda PPy ve iyot ile doplanmış PPy/I ince filmlerini sentezlemişlerdir. Her iki filmin de higroskopik özellikte olduğunu gözlemlemişlerdir. Havadaki nemi absorbe ettiklerinde elektriksel özelliklerinde değişiklikler olduğunu görmüşlerdir. Polimeri saran su molekülleri polimerdeki hareketliliği arttırdığından, düzenlenmesinde meydana gelen değişiklikler ile iletkenliği artmıştır. PPy filminin PPy/I ile kıyaslandığında daha fazla su tutma kapasitesine sahip olduğunu; fakat PPy/I yeteri kadar su tuttuğunda iletkenliğinde artış meydana geldiğini görmüşlerdir. % 80–90 bağıl nemde PPy filmlerinin iletkenliği 10^{-7} – 10^{-8} S.cm⁻¹ ve PPy/I filmlerinin 10^{-6} – 10^{-4} S.cm⁻¹ değerine ulaşmıştır. Bu artışa rağmen iletkenlikler düşük kalmıştır. Sülfonik asitlerin önemli dopant olmasından faydalanan Hosono ve diğ. (2003) 4-etilbenzensülfonik asit (EBSA) kullanarak benzer bir çalışma yapmışlardır. Bu bileşiğin plazma etkisi ile bozunmaya uğramasından dolayı, doplama işlemini polimerleşmeden sonra yapmışlardır.

EBSA'nın ısı dayanımından faydalanarak doplamayı yüksek sıcaklıkta yaptıklarında PPy/EBSA nin iletkenlik değerini $4,8 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Böylelikle plazma polimerleşmesi ile PPy/I dan çok daha iletken bir polimer elde etmişlerdir. Cruz ve diğ. (2010) biyomedikal uygulamalar için plazma polimerleşmesi ile PPy/I nanokürecikler üretmişlerdir. 35–350 nm çap aralığında elde ettikleri nano küreciklerin % 80–90 bağıl nemde 10^{-9} – $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ iletkenliklere sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Bu değerlerin daha önce ürettikleri PPy/I filmlerin iletkenliğinden daha düşük ve PPy filmlerine daha yakın olduğu anlaşılmıştır. Zhang ve diğ. (2012) plazma tekniği ile sentezledikleri polipirolün protein sensörü olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. Diğer bir çalışmada, plazma tekniği ile biyosensör özellik taşıyan polipirol–grafen naokompozit üretmişlerdir. Taşıyıcı plaka olarak iletken grafen nanotabakalarını kullanmış ve plazma polimerleşmesi ile üzerine çoklu PPy nanokatmanlarının çökmesini sağlamışlardır. Kompoziti, protein ve DNA ile kapladıktan sonra biyosensör özelliklerini incelemişlerdir. Grafenin, PPy'nin biyomoleküllere karşı duyarlılığını azaltmadan elektroaktivitesini arttırdığını bildirmişlerdir (Zhang ve diğ. 2014).

2.4.9 Metatez polimerleşmesi ile iletken polimer sentezi

Metatez polimerleşmesi diğer yöntemlerden farklı bir özellik taşımaktadır. Bu yöntemde monomerin taşıdığı çift bağlar korunmaktadır. Ziegler–Natta polimerleşmesinden türeyen bu yöntemde benzer katalizörler kullanılmaktadır (örneğin geçiş metal bileşiği ve organometalik alkilleme bileşiği). Metatez polimerleşmesi halkalı olefinlerin halka–açılma metatezi (ROMP), halkalı veya halkasız alkinlerin metatezi ve diolefinlerin metatezi olmak üzere üç çeşittir. Bunların arasında ROMP en çok kullanılan sentezdir (Kumar ve Sharma, 1998). Siklooktatetraen ve türevlerinin halka açılma metatez polimerleşmesi (ROMP) ile PAC ve türevleri sentezlenmiştir (Korshak ve diğ., 1985; Klavetter ve diğ., 1988; Gorman ve diğ., 1991; Karabulut, 2009). Durham yönteminin (Şekil 2.24) ilk aşamasında metatez polimerleşmesi ile çözünür öncü polimer sentezlenmekte ve ısı ile muamele edilerek PAC elde edilmektedir.



Şekil 2.24 : Metatez polimerleşmesi ile PAC sentezi (Bolognesi ve Pasini, 2007).

2.4.10 Piroliz yöntemi ile iletken polimer sentezi

Piroliz, iletken polimer sentezinde kullanılmış en eski yöntemlerdendir. Isı etkisi ile polimerin yapısındaki heteroatomlar uzaklaştırılmakta ve bu şekilde genişletilmiş aromatik yapılar oluşturulmaktadır. Piroliz koşullarına bağlı olarak, polimerin hidrolizi sonucunda film, toz veya lifli yapıda polimer elde etmek mümkündür (Kumar ve Sharma, 1998).

2.4.11 Template tekniği ile iletken polimer sentezi

Mikro veya nanotüp şeklindeki iletken polimerler, tek boyutlu olması ve metale benzer iletkenlik göstermesi sebebi ile büyük ilgi görmektedir. Bu tüpler, bir kalıp malzemenin içerisinde *template* sentezi ile veya herhangi bir kalıp olmaksızın, başlıca iki yöntem ile üretilmektedir. Template sentezinde genellikle polimer tabanlı membranlar veya gözenekli alümina kullanılmaktadır (Li ve diğ., 2002). Bu tip malzemeler *hard template* olarak isimlendirilmektedir. Bu teknik sayesinde aynı boyutlarda iletken polimer nanotüpler hazırlanabilmektedir. Kalıp malzemeler kuvvetli asit, kuvvetli baz, organik çözücüler veya yüksek sıcaklıklar yardımı ile uzaklaştırılmaktadır. Çevre kirliliği, yüksek maliyet hatta nanoyapıyı tahribata uğratma riski bulunmaktadır. Kalıp malzeme olmadan mikro/nanotüplerin sentezlendiği diğer yöntemde ise *soft template* olarak adlandırılan organik asitler, yüzey aktif miseller, sıvı kristaller veya ters mikroemülsiyon sistemleri kullanılmaktadır. Soft template malzemeleri, polimerin tüpler halinde büyümesine yardımcı olmakta ve sentez sonrasında ortamdan uzaklaştırılmak zorunda değildir. Kalıp bileşiklerin çok da dayanıklı olmaması, farklı sistemler için çeşitliliğin az olması ve ürünlerde çeşitli şekillere rastlanması bu tekniğin olumsuz yanlarıdır. Bu sorunları çözmek için Li ve diğ. (2013) soft template olarak, kendiliğinden bozunan

azo boyarmaddelerden metil oranji kullanarak PPy nanotüpler sentezlemişlerdir. Farklı boyutlarda tüpler elde edilse de benzer kalıp bileşikler ile yöntemde başarı sağlanabileceği ileri sürülmüştür.

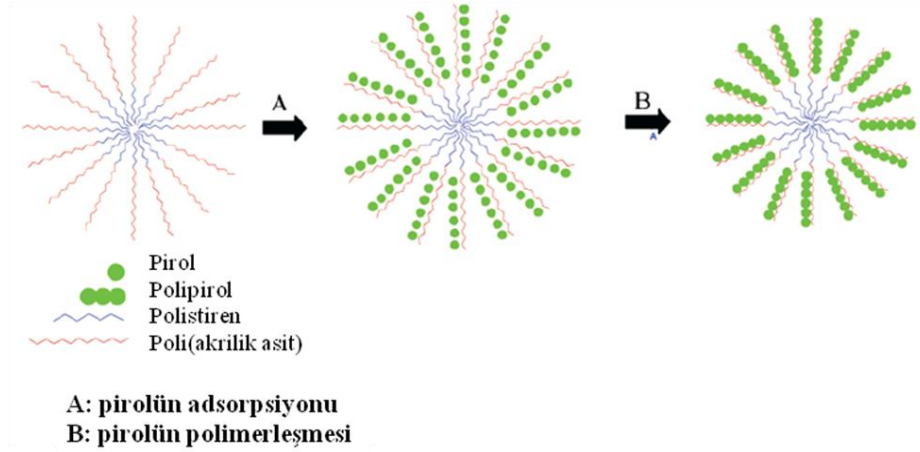
İletken polimer bir membranın nanogözenekleri içerisinde sentezlendiğinde polimer membranın silindirik ve eşit çaplardaki gözenekleri içerisinde olduğundan aynı şekillerde nanotüpler elde edilmektedir. Bu teknik ile metal, yarı iletken, karbon ve iletken polimerlerin nanotüpleri hazırlanmaktadır (Parthasarathy ve Martin, 1994).

Membran kanallarında sentezlenen polipirollardan nanoboyutta tüpler veya lifler elde edilmiştir. Polipirollar zeolit, gözenekli cam kompozit veya monolitik gözenekli polimerlerin kanallarında hazırlanmıştır. Böylelikle ürün istenen gözenek veya tüp boyutunda elde edilmiştir. Qi ve Pickup (1997) hard template kullanmadan 10 nm'ye ulaşan PPy kürecikler elde etmişlerdir. Polianilin ve politiyofene benzer şekilde polipirrol, iyonik çözücü veya yüzey aktif maddeler varlığında nanolif ve nanotel olarak üretilebilmektedir. Pirolün sulu ortamdaki oksidatif coupling polimerleşmesi sırasında β -naftalen sülfonik asit veya p-toluen sülfonik asit varlığında tüp veya lif yapılı polipirollar üretilebilmektedir. Díez ve diğ. (2008) düşük sıcaklıklarda sülfonik asitler kullanıldığında, çöken kristal yapılı komplekslerin çubuk şeklinde olduğunu belirlemişlerdir.

Pirolün sudaki polimerleşmesi sırasında çeşitli polimerler kalıp (*template*) olarak kullanılmıştır (Percec ve diğ, 2012). Suda çözünen poli(vinil alkol), poli(etilen oksit), poli(vinil bütiral), poli(stiren sülfonik asit), poli(etilen-alt-maleik anhidrit), poli(oktadeken-alt-maleik anhidrit), poli(N-vinil pirolidon), poli(vinil bütiral-ko-vinil alkol-ko-vinil asetat), poli(N-izopropil akrilamit), poli(etilen oksit-b-propilen oksit), hidroksipropil metil selüloz ve guar gum varlığında nanoboyutta PPy tanecikler üretilmiştir. Bu polimerlerin, PPy morfolojisi üzerindeki etkisini incelediklerinde en kararlı PPy dispersiyonların, poli(vinil alkol) varlığında elde edildiğini göstermişlerdir. PPy nanoküreciklerin ortalama tane boyutunun 160 nm olduğu ve poli(vinil alkol)ün molekül ağırlığı ve derişimine bağlı olduğu bildirilmiştir.

İletken polimerler, yüksek iletkenlik gösterirler fakat çözünmezler. Template polimerleşme ile poli(stiren sülfonik asit) gibi polianyonik bir kalıp malzeme vasıtası ile bu sorun aşılmaaya çalışılmıştır. Kolloidal dispersiyonların elde edildiği bu yöntemde nanopartiküller, iletken film şeklinde çöktürülebilmektedir. Ancak bu

geleneksel yöntem ile elde edilen iletken polimerler 200 °C’de tavlama (*annealing*) yapıldığında, iletkenlik özelliğini kısmen veya tamamen kaybetmektedir. Polikarbonatın eritilerek kaplanması gibi yüksek sıcaklıkların uygulandığı işlemler için bu bir sorundur. PEDOT–PSS katmanlarının kullanıldığı fotovoltaik hücreler veya gökdelen camları uzun süreli sıcaklıklara maruz kaldığında işlevini kaybedecektir. Bu sorunu çözmek için Somboonsub ve diğ. (2010) uzun süre ile yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında dayanıklılık gösteren polimer esaslı kalıplara yönelmişlerdir. Poli(amik asit) kullanarak PEDOT, PAn ve PPy sentezlemiştir. Beattie ve diğ. (2006) amfifilik bir kopolimeri kalıp olarak kullanmışlardır. Pirolün kopolimere adsorplanması ve polimerleştirilmesi sonucunda (Şekil 2.25), biyolojik hücrelerin büyüyebileceği doku mühendisliğine yönelik gözenekli filmler üretmişlerdir.



Şekil 2.25 : Template polimerleşmesi örneği (Beattie ve diğ., 2006).

2.4.12 Diğer yöntemler

İletken polimer sentezinde kullanılan diğer bazı yöntemler polimer–metal kompleks hazırlama, zincir büyüme polimerleşmesi ve basamaklı polimerleşmedir. Ancak bu teknikler uzun süreli işlemler ve pahalı kimyasallar gerektirmektedir (Kumar ve Sharma, 1998).

2.5 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

Elektroaktivite ve iletkenlik özellikleri ile dikkat çeken iletken polimerler, geniş kullanım alanına sahiptir. Antistatik kaplamalar, ısı üretimi (Kaynak ve Håkansson, 2005) ve elektromagnetik bariyerlerde iletkenlik özelliği, elektriksel görüntüleme,

ışık yayan cihazlar (LED), eylemciler ve biyosensörler gibi uygulamalarda ise elektroaktiflik özelliği ön plana çıkmaktadır (Håkansson ve diğ., 2006). İletken polimerlerin kullanım alanları bu iki özelliği göz önünde bulundurularak Çizelge 2.5’de özetlenmektedir. Birinci grupta yer alan uygulamalarda polimerlerin iletkenliğinden, ikinci grupta ise elektroaktivitesinden yararlanılmaktadır (Url-1).

Çizelge 2.5 : İletken polimerlerin uygulama alanları.

Grup I	Grup II
Elektrostatik malzemler	Moleküler elektronik
İletken yapıştırıcılar	Elektriksel görüntüleme
Elektromagnetik bariyerler	Kimyasal, biyokimyasal ve ısı sensörler
Baskılı devre kartları	Şarj edilen piller ve katı elektrolitler
Yapay sinirler	İlaç salınım sistemleri
Antistatik tekstiller	Optik bilgisayarlar
Piezoseramikler	İyon değişim membranları
Diyotlar ve tranzistörler	Elektromekanik eylemciler
Uçak malzemeleri	Devre elemanları

2.5.1 Şarj edilebilir piller

İletken polimerlerin ilk uygulamalarından biri olan şarj edilebilir pil üretimi, dünya çapında ilgi görmüştür. İletken polimerlerin tersinir redoks davranışı, şarj edilebilir pillerde elektrot olarak kullanımına imkan sağlamaktadır. Başlangıçta, düşük yoğunluğa sahip polimer esaslı elektrotlar sayesinde, hafif ve enerji yoğunluğu yüksek piller üretilebileceği düşünülmüştür. Pek çok konjuge iletken polimer ile denemeler yapılmıştır. Ancak metal elektrotlarla kıyaslandığında yük yoğunluğu düşük ve dayanımı zayıf olan iletken polimerler ile başarı yakalanamamıştır. Daha sonra pozitif elektrot (katot) olarak PPy veya PAn, negatif elektrot (anot) olarak ise lityum–alüminyum alaşımları kullanıldığında daha verimli sonuçlar elde edildiği keşfedilmiştir. Bu tip bir sistemde genellikle elektrolit olarak, yükseltgenmeye dirençli bir çözücü olan propilen karbonat içerisinde çözünmüş LiClO_4 veya LiBF_4 kullanılmıştır. Pil çalıştırıldığında lityum alaşımından ayrılan elektronlar, PAn katoda doğru hareket etmekte ve PAn indirgenmektedir. Aynı zamanda Li^+ iyonları anottan, BF_4^- iyonları ise katottan ayrılarak elektrolite geçmektedir. Bu pildeki eksiklik, enerji yoğunluğu ve enerji depolama kapasitesinin düşük olmasıydı. Ayrıca şarj–deşarj çevrim sayısı yetersiz kalmıştır. Daha sonra poliparafenilen ve alkali metal alaşımından oluşan kompozitler, anot malzemesi olarak kullanılmış ve daha

yüksek enerji yoğunluğu yakalanmıştır. Standart nikel–kadmiyum piller için enerji yoğunluğu 39 mWH.g⁻¹ iken bu sistemde 65 mWH.g⁻¹ değerine ulaşılmıştır. Bu sistemde iletken polimer, alkali metal alaşımı için bağlayıcı görevi görmüştür. Alaşım tanecikleri, bu bağlayıcının oluşturduğu elektronik ve iyonik çoklu bağlantıları taşıyan, iletken ağ içerisinde tutunmuştur. İletken polimer esaslı bağlayıcının iyonik ve elektronik iletkenliği sayesinde, alaşım tanecikleri şarj–deşarj döngüsündeki iyonik ve elektronik süreci devam ettirebilmiştir. Bunun sonucunda pil ömrü uzatılmıştır (Ramakrishnan, 1997). Günümüzde, ticari olarak kullanılan iletken polimer esaslı piller mevcuttur. Bunlardan PPy esaslı piller ve disk tipi PAn–Li piller bilinmektedir. Bu piller 3,0 V’da % 100 Coulmbik verim ile çalışmaktadır. PAn–Li pillerinin 10 000 kez şarj edilebildiği ve dayanıklı olduğu görülmüştür. Guo ve diğ. (2005) Li–ion pillerinde anot olarak kullanılmak üzere PPy/Si kompozit üretmişlerdir. Constantini ve diğ. (2005) pirol ve 3–(3,6–dioksaheptil)pirolü, oligo(oksietilen) sülfonik asitin Li tuzu varlığında polimerleştirerek Li pilleri için bir sistem geliştirmişlerdir. Bu sistemde oligo(oksietilen) sülfonat, faz transferinde ve iletken polimerin doplanmasında kullanılmıştır. Posudievsky ve diğ. (2013) sırası ile iyonik ve elektronik iletkenlik gösteren polimerlerden poli(etilen oksit) ve polipirolün, vanadyum oksit ile nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Çözücüsüz ortamda, mekanik–kimyasal yöntemle elde ettikleri üç komponentli hibrit malzemenin, lityum pillerinde katot olarak kullanımını önermişlerdir.

2.5.2 Kimyasal ve biyolojik sensörler

Kimyasal uyarılara karşı duyarlılık gösteren ve buna bağlı olarak iletkenliğinde değişiklikler meydana gelen iletken polimerler, bu özelliği ile sensör uygulamalarında kullanılmıştır. Zaman–sıcaklık, sıcaklık sınırı, ışıma dozu ve kimyasal maruziyet tayini için sistemler geliştirilmiştir. Belirli gazlara maruz kaldığında iletken polimerin elektriksel iletkenliği büyük ölçüde değişiklik gösterebilmektedir. Örneğin poliprolün NH₃, NO₂ ve H₂S’e karşı duyarlılığı araştırıldığında, % 0,01–0,1 oranında gaz içeren ortamda dirençte önemli değişikliklerin meydana geldiği tespit edilmiştir. Üç tür gaz ile muamelenin sonucunda reaksiyonun tersinir olduğu ve gazın uzaklaştırılması ile polimerin başlangıçtaki iletkenliğine geçtiği görülmüştür. Düşük derişimlerde bile kokulara karşı duyarlı sensörler mevcuttur (Url-3). Poplipirolen NO₂ (Navale ve diğ., 2014)

ve CO₂ (Waghuley ve diğ., 2008) gaz sensörleri, PPy/Ag nanotüp kompozitinden NH₃ gaz sensörü (Yang ve diğ., 2010) üretilmiştir.

Biyosensörler: Biyolojik açıdan önem taşıyan belirli bir türe karşı duyarlılık gösteren ve miktarını belirlemeye yarayan özel sensörlerdir. Bu cihazlar genel olarak biyolojik tür ile seçimli bir şekilde etkileşime giren bir bileşen ve bu etkileşimle meydana gelen kimyasal/fiziksel değişimi, ölçülebilen sinyale çeviren bir dönüştürücüden meydana gelmektedir. Oluşan sinyalin iletim ve ölçümüne bağlı olarak biyosensörler elektrokimyasal, optik, kalorimetrik ve piezoelektrik olarak sınıflandırılmaktadır. Bunların arasında elektrokimyasal biyosensörler dikkat çeken tayin sınırları, çalışma kolaylığı ve düşük maliyetleri ile önemli bir yere sahiptir. Biyosensörler klinik teşhis, ilaç ve gıda analizleri, çevresel kirlilik denetimi, endüstriyel proses kontrolü, madencilikte zehirli gazların, savunmada ise kimyasal ve biyolojik silahların tayininde kullanılmaktadır. Etkili bir performans için ölçümlerde yüksek hassasiyet ve seçicilik, geniş tayin aralığında çalışma imkanı, tayin sınırında yeterlilik ve tepki süresinde hız göstermeleri beklenmektedir. Bunun yanında sistemin güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçlar vermesi, çevre koşullarından etkilenmemesi ve uzun ömürlü olması istenmektedir.

İletken polimerler pek çok biyolojik molekülle uyumluluk gösterdiklerinden 1980'li yıllarda biyomedikal araştırmalara konu olmaya başlamıştır. Biyolojik uyumluluğun yanı sıra, elektriksel iletkenlikleri, geniş yüzey alanları, elektrot yüzeyinde kolaylıkla film oluşturmaları ve biyokimyasal reaksiyonlarda etkili yük transferi yapabilmeleri bu malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda biyoaktif moleküllerin iletken polimerlerin yapısında tutuklanabildiği aynı zamanda kontrollü ve tersinir olarak salınımlarının yapılabilirdiği ortaya çıkmıştır. Ayrıca elektriksel uyarılara yanıt veren doku hücrelerinin aktivitelerini düzenlemek için iletken polimerlerin kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bu gelişmeler sonucunda iletken polimerler biyosensörler başta olmak üzere, yapay doku mühendisliği, nöroproplar, kontrollü ilaç salınımı, antioksidanlar ve yapay kaslar gibi çeşitli dallarda uygulama alanı bulmuştur (Guimard ve diğ., 2007).

İletken polimerlerin elektrokimyasal biyosensör olarak kullanımı Saraceno ve diğ. (1986) hazırladığı PPy kaplı camı karbon elektrotlara dayanmaktadır. PPy modifiye elektrotlar askorbik asit ve dopaminin oksidasyonundan gelen voltametrik yanıtları ayırtmak üzere kullanılmıştır. İletken polimerler, arayüzde gerçekleşen elektron

transferleri için geniş potansiyel aralıklarında çalışma olanağı sağlamaktadır. Bu nedenle zamanla redoks sistemlerinin yerini almışlardır. Ayrıca analitten alınan sinyalleri, girişim yapan türlerin sinyallerinden ayırtmak için bu malzemelerin uygun olduğu anlaşılmıştır. İletken polimerler, yük taşıyan analit ile elektrostatik etkileşimlerde bulunarak veya reaksiyon sırasında oluşan ara ürünler veya iletken polimerin yükseltgenmesi ile oluşan katyonik merkezler vasıtası ile sensör gibi davranmaktadırlar. Ayrıca molekül boyutuna dayanan seçici-geçirgenlik özelliği gösterebilmektedirler.

Elektrokimyasal biyosenör tasarımında iletken polimerler, kopolimerleri, nanokompozitleri veya iletken polimer nanoyapıları kullanılmıştır. Tiyofen (Gao ve diğ., 1998) ve tiyofen türevlerinden (Lupu ve diğ., 2003) sentezlenen polimerler, polipirol (Shahrokhian ve Zare-Mehrjardi, 2009), polikarbazol ve kopolimerleri (Ates ve diğ., 2008a; Kawde ve Santhanam, 1995 ve Sarac ve diğ., 2000), poli(N-vinil karbazol) (Ates ve diğ., 2008b) iletken polimer esaslı bazı biyosensörlerdir. Moleküler düzeyde algılama söz konusu olduğunda biyosensörlerin hazırlanmasında nanoteknoloji gündeme gelmiştir. Özellikle son yıllarda, nanotanecek (Li ve diğ., 2012), nanotüp ve nanotabaka formundaki çeşitli nanomalzemelerin kullanımına ilgi artmıştır. Gelişmiş fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip bu nanomalzemeler, elektrokimyasal biyosensörlerin daha seçici ve hassas olması açısından büyük önem taşımaktadır. Enzimleri, iletken polimer yapısına immobilize ederek biyosensör hazırlamak yaygın bir çalışma konusudur (Devaux-Basséguy ve diğ., 1997; Arslan ve diğ., 2005; Gürse ve diğ., 2003).

2.5.3 Korozyonu önleyen kaplamalar

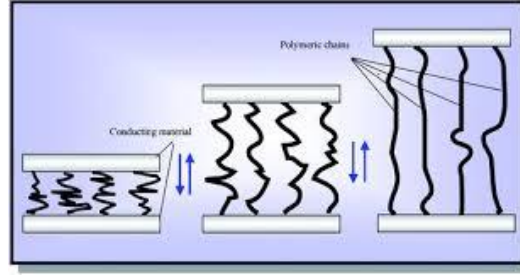
Antikorozyf kaplamalar, iletken polimerlerin bilinen diğer bir uygulamasıdır (Zarras ve diğ., 2003; Khan ve diğ., 2010). Metal ve doplanmış iletken polimerin birbirine temas ettiği arayüzde oluşan elektrik alanının, metalden yükseltgen türe doğru oluşabilecek elektron akışını önleyerek korozyonu engellediği veya azalttığı düşünülmektedir. Özellikle çelik alaşımlarında meydana gelen korozyonu önlemek amacı ile yapılan çeşitli çalışmalar mevcuttur. Üzerinde en çok çalışılan polimerlerden biri polianilindir (Shabani-Nooshabadi ve diğ., 2014). Denizcilik alanında, pH dayanımı olan iletken polimerler üzerine çalışılmalar yapılmıştır (Zarras ve diğ., 2003).

2.5.4 Fotovoltaik hücreler (güneş pilleri)

İnorganik yarı iletkenlerden üretilen güneş pilleri enerji dönüşümünde verimli olmakla birlikte belirli bir seviyede kalmış olmaları, daha yaygın kullanımlar için maliyetlerinin yüksek olması, esneklik özelliği göstermemeleri gibi olumsuzluklar taşımaktadır. Düşük maliyetli sistemlerin geliştirilmesi sürecinde organik malzemeler gündeme gelmiştir. Organik malzemelerin kullanılması ile maliyeti düşük, esneklik kazandırılmış sistemler hazırlamak mümkün hale gelmiştir. Araştırmacılar özellikle organik boya ve iletken polimer bazlı organik güneş pilleri üzerine yoğunlaşmışlardır. Organik boyalar ile üretilen güneş pillerinden nispeten yüksek enerji dönüşümü elde edilmekte ve maliyetler düşmektedir. Sıvı elektrolitlerin kullanıldığı sistemlerde % 10'u aşan verimle enerji dönüşümüne ulaşılmaktadır. Ancak sıvı elektrolitler, artan sıcaklıklarda buharlaşma veya sızıntı sonucu kayıplara yol açmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise tuzların kristallenmesi sonucunda sistem etkinliğini kaybetmektedir. İletken polimerler elektriksel iletkenlik gösteren, hafif, çevreci ve ucuz malzemelerdir. Fiziksel özelliklerini, kimyasal yöntemler ile değiştirmek ve geliştirmek mümkündür. Polimerleştirme koşullarının yanı sıra, çeşitli katkı maddelerinin kompozitlerin fotovoltaik özelliklere etkisi araştırılmaktadır. İnorganik yarı iletken (Jia ve diğ., 2012), metal nanotancık (Towannang ve diğ., 2012), karbon nanotüp (Peng ve diğ., 2011), grafen (Bora ve Dolui, 2013) veya kil ilavesi ile iletken polimerlerin ısı, mekanik, optik, kimyasal ve elektrikokimyasal özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca karbon aerogel–polipirol nanokompozitler sentezlenerek fotovoltaik özellikleri incelenmiştir (Kim ve diğ., 2004).

2.5.5 Yapay dokular

İletken polimerler elektromekanik uygulamalarda kullanılmıştır (Spinks ve diğ., 2004). Elektrokimyasal doplama etkisi ile hacimce büyüyen polimerler, tersinir işlemlerde küçülmektedir. Yükseltgenme veya indirgenme sırasında iyonların ve çözücünün polimer yapıya katılması veya yapıdan ayrılması ile % 10'luk bir hacim değişimi oluşmaktadır. Bu özellik yapay kasların üretiminde kullanılmıştır (Şekil 2.26). Çift katmanlı yapılardan hazırlanan yapay kaslar insan vücudu ile uyumlu olduğundan, örneğin PPy–altın çift katmanlı mikroelektromekanik sistemler, implant uygulamalar için elverişlidir.



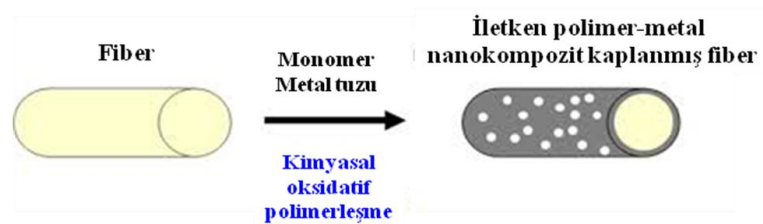
Şekil 2.26 : İletken polimerlerin yapay kaslarda kullanımı.

Polipirol esaslı film tipi eylemciler (Zheng ve diğ., 2013), yapay kas pompaları, yapay kas lifleri ve kompozit tipi yapay kaslarda kullanılmıştır.

2.5.6 İletken kumaşlar

İletken polimerler ile kaplanan kumaşlar antistatik kaplamalar (*static dissipation*), elektromagnetik bariyerler (*EMI shielding*), kompozit yapılar ve askeri uygulamalarda kullanılan ürünlerdir. İletken tekstil liflerinin üretiminde metalle kaplama (*metallization*), akımsız çöktürme (*electroless deposition*), elektrokaplama (*electrodeposition*), kimyasal olarak kaplama, karbon veya metalik bileşik ilavesi, iletken kompozit hazırlama gibi yöntemler kullanılmaktadır. Diğer bir seçenek, saf metal veya alaşımlardan lif hazırlamaktır. Son yıllarda ise nanoliflere ilgi artmaktadır (Gasana ve diğ., 2006).

Tekstil ürünlerinin, sulu çözeltilerde işlem görmesi uygulama kolaylığı açısından en iyi sonuçları vermektedir. Diğer yandan pirolün kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşmesinin yer aldığı kaynaklarda, asetonitril ve diğer organik çözücülerde sulu ortamdakine göre daha üstün özellikte ürünler elde edildiği vurgulanmaktadır. Bu durumun, sulu çözeltilerdeki polimerleşme sonucunda elde edilen ürünlerin β - pozisyonuna bağlı hidroksil gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Araştırmacıların ortak görüşüne göre, iletken polimer kaplı kumaşların iletkenlik ve çevre koşullarına karşı dayanıklılık özellikleri büyük ölçüde dopanta bağlıdır (Kuhn, 1993).

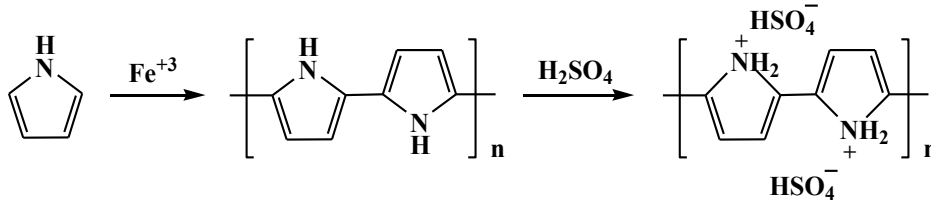


Şekil 2.27 : Tekstil uygulamalarında liflerin iletken polimer-metal nanokompozit ile kaplanması.

İletken polimerler ile kumaş veya lif kaplama ile ilgili bazı çalışmalar; PPy (Maity ve Chatterjee, 2013), Py–Th karışımı (Das ve diğ., 2013).

2.5.7 Katalizörler

Katalizör etkisi gösteren iletken polimerler henüz yaygın olarak kullanılmasa da gelişmekte olan bir alandır. Polipirrolün katalitik etkisi üzerine son yıllarda yayınlanmış bazı çalışmalar özetlenmiştir. Hidrojen peroksitin katalitik olarak parçalanması, özellikle kirli suların arındırma işlemlerinde önem taşımaktadır. Çeşitli metal katalizörlerin yardımı ile oksijene dönüşen H_2O_2 , organik kirliliklerin parçalanmasında kullanılmaktadır. Lixin ve diğ. (2011) içi boş PPy/Pt kompleks esaslı kürecikleri sentezlemiş ve hidrojen peroksitin parçalanma reaksiyonunda etkili bir katalizör olduğunu tespit etmişlerdir. Yao ve diğ. (2009) silika küreciklerini PPy/Ag ile kaplayarak elde ettikleri ahududu görünümlü kompozitleri, metilen mavisi boyasının indirgenme reaksiyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Liang ve diğ. (2011) polipirrolen asit özellikte katı katalizör sentezlemişlerdir (Şekil 2.28). Nafion ve Amberlist gibi bilinen katı asitlerden daha yüksek bir asiditeye sahip olduğu anlaşılmıştır. Çeşitli asetilleme reaksiyonlarında % 90'a varan verimler elde edilmiş ve katalizörün reaksiyonlarda kararlı kalabildiği görülmüştür.



Şekil 2.28 : PPy katalizör sentezi (Liang ve diğ., 2011).

Suyun ayrışarak H_2 'ye dönüştüğü reaksiyonlara yönelik çeşitli inorganik yarı iletken katalizörler sentezlenmiştir. Ancak bu katalizörlerin çoğu UV spektrumu dışında zayıf katalitik aktivite göstermektedir. Tan ve diğ. (2014) kimyasal yöntem ile sentezledikleri PPy/ TiO_2 nanokompozitten, gün ışığı altında da katalitik etki gösteren yeni bir fotokatalizör elde etmişlerdir. Magdesieva ve diğ. (2013) aril halojenürlerin siyanolanması için tasarlanan Pd/PPy nanokompozit hazırlamışlardır.

2.5.8 Elektrokromik cihazlar

Elektrokimyasal etki ile meydana gelen tersinir ve sürdürülebilir optik değişim elektrokromizm olarak tanımlanmaktadır (Gazotti ve diğ., 1999). Elektrokromik

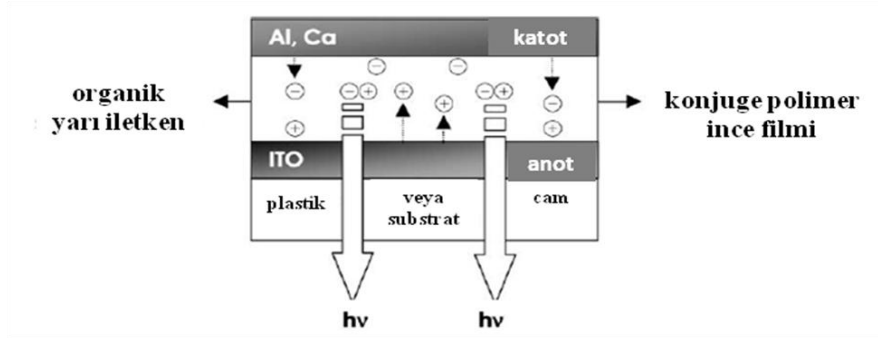
özelliği bilinen ilekten polimerler elektrokromik cihazlar, veri panelleri ve akıllı camlar gibi uygulamalarda kullanılabilmektedir. Elektrokromik cihaz; bir veya iki elektrodu elektrokromik film ile kaplanmış olan bir çeşit elektrokimyasal hücredir. Bu cihazların özelliği, elektriksel potansiyel uygulandığında renk değişikliğinin meydana gelmesidir. Elektrokromik süreç genellikle redoks reaksiyonlarında kullanılan yüke bağlı olarak yürümektedir. İletken polimerlerde ise elektrokimyasal doplama–dedoplama uygulanarak, absorpsiyonun dalga boyu ve şiddetinde meydana gelen değişimden yararlanılmaktadır (Gazotti ve diğ., 1999).

Elektromagnetik spektrumun görünür bölgesinde yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olduklarından, elektrokromik cihazlar için çok ince filmlere ihtiyaç vardır. Bu tür filmler sayesinde geniş izleme açısı ve yüksek kontrast yakalamak mümkündür. Polianilin, polipirrol, polithiyofen ve türevleri ile görüntüleme cihazı prototipleri hazırlanmıştır. Ancak ticari açıdan başarılı olmaları için önemli olan çevrim ömrünün 10^7 den büyük olması beklenmektedir. 50 nm kalınlığındaki PANi film ile, açık sarı ve yeşil arasında 100 ms'den kısa bir sürede gerçekleşen bir çevrim ve 10^6 çevrim sayısına ulaşılmıştır. Malzemelerin çevrim ömrünü arttırmak için devam eden araştırmalar sonucunda istenilen değerler yakalandığında, bina ve otomobillerde elektrokromik cam olarak kullanılabilecektir (Ramakrishnan, 1997). Ahmad ve diğ. (2012) N–süstitüe pirolleri sentezlemiş ve monomerleri iyonik sıvılar içerisinde elektrokimyasal yöntem ile polimerleştirmişlerdir. Orto, meta ve para N–(metil)fenil pirollerden elde edilen polimerler karakterize edildiğinde, metil grubunun benzen halkasındaki konumunun polimer özelliklerini etkilediğini tespit etmişlerdir. Voltaj uygulandığında renk değiştiren elektroaktif polimerleri, elektrokromik uygulamalar için önermişlerdir. Da Silva ve diğ. (2011) PPy türevi/PEDOT çiftini kullanarak elektrokromik cihaz tasarlamış ve etkinliğini araştırmışlardır.

2.5.9 Işık yayan diyotlar (LED)

Bu uygulamada, iletken polimerlerin fotolüminesans ve elektrolüminesans özelliğinden faydalanılmaktadır. Işımaya maruz kalmaları durumunda ışık yayma özelliği fotolüminesans, voltaj uygulandığında ışık yayma özelliği ise elektrolüminesans olarak tanımlanmaktadır. Işık yayan diyotlarda voltaja bağlı elektrolüminesans özelliğinden yararlanılmaktadır. Polifenilen vinilen (PPV) esaslı filmlerin, elektrolüminesans cihazlarında ışık yayan tabaka olarak kullanılabileceği

anlaşılmıştır (Ramakrishnan, 1997). İletken polimerler nötr halde iken (doplanmamış hal) yarı iletkenidir ve ışık–yayan diyotlar (Şekil 2.29), lazerler, fotovoltaiik hücreler, alan–etkili tranzistörlerde vb. aktif bileşen olarak kullanılabilir (Pron ve Rannou, 2002).



Şekil 2.29 : Tek katmanlı polimerik bir ışık yayan diyotun şematik gösterimi (Pron ve Rannou, 2002).

Çözünürlüğü olan 3-alkil piroller maliyetli olduğundan ticari uygulamalarda henüz tercih edilmemektedir. Buna karşın N-süstitüe piroller kimyasal ve biyolojik sensörler ve yapay kaslarda kullanılmıştır (Url-4).

2.5.10 Elektromagnetik bariyerler

Elektronik cihazların ve kablosuz sistemlerin yaygınlaşması, elektromagnetik girişime açık hale gelmelerine neden olmaktadır. Elektronik sistemler arasındaki bu etkileşim istenmeyen bir durumdur ve arızalara yol açma riski taşımaktadır. Elektromagnetik girişimi perdelemek ve cihazları korumak için iletken polimerler kullanılmaktadır (Wang ve Jing, 2005). Özellikle iletken polimer ile kaplanan kumaşlar, esneklik, uygulama kolaylığı, hafiflik ve düşük maliyet kazandırdığı için tercih edilmektedir. İletken kumaşlar genellikle, mikrodalga ışımayı absorbe ederek koruma sağlamaktadır (Håkansson ve diğ., 2006a). Kumaşların metal buharları ile muamele edilmesi sonucunda etkili elektromagnetik koruma sağlanmaktadır. Ancak metal kaplamaların aşınma direnci düşük olduğundan, iletken polimerler ile birlikte kullanılma yoluna gidilmektedir. İletken polimerin kimyasal, elektrokimyasal veya buhar fazı polimerleşmesi ile sentezlendiği bazı çalışmalar; PPy kaplı poliester kumaş (Kim ve diğ., 2002; Dhawan ve diğ., 2002; Håkansson ve diğ., 2006a), PEDOT ve poli(vinil piroolidon) kaplı poliester kumaş (Kim ve diğ., 2003), PAn kaplı kumaş (Dhawan ve diğ., 2002). Kumaş kaplama tekniğinin yanı sıra iletken

polimerler, ticari polimerlerde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Özellikle PAN tozu, poliüretan, poliamit, polistiren, polimetilakrilat, polivinil klorür gibi çeşitli yalıtkan polimerler içerisinde dağıtılarak kullanılmıştır. Aynı şekilde PPy tozları termoplastik polimerler, silikon plastikleri ve floroplastikler ile kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan kompozitlerde ısımanın bir kısmı yansırken, bir kısmı iletken polimerler vasıtası ile absorbe edilmektedir. Kompozit malzemelerde iletken polimer taneciklerinin homojen olarak dağıtılamaması sorun oluşturabilmektedir. Elektromagnetik korumada kullanılmak üzere iletken polimerlerin filmleri de araştırılmıştır, poli(p-fenilen vinilen) türevleri (Courric ve Tran, 1998; Phang ve diğ., 2004), polipirol (Phillips ve diğ., 1991; Kaynak, 1996) ve polianilin (Chandrasekhar ve Naishadam, 1999; Mäkelä ve diğ., 1999).

2.6 Polipirol

Polipirol, yaygın olarak çalışılan iletken polimerlerden biridir. Pirol siyahı olarak da adlandırılmıştır. PPy ile ilgili bilinen ilk çalışmada, asit içeren pirol/H₂O₂ çözeltisinden çözünmeyen siyah katı olarak elde edilmiştir (Angeli, 1916). Pirolün elektrokimyasal polimerleşmesini sulu H₂SO₄ çözeltisinde gerçekleştiren Dall'Olio ve diğ. (1968), polimerin yarı iletken özelliğini vurgulamışlardır. Daha sonra elektrokimyasal yöntemle, yüksek iletkenliğe sahip filmler elde edilmiş (Diaz ve diğ., 1979) ve polipirole ilgi artmıştır. Kolaylıkla sentezlenebilen, iletkenliği yüksek ve çevre koşullarına karşı dayanıklı olan iletken polimerlerden biri olarak kabul edilmektedir. PPy, dopanta bağlı olarak çözünürlük ve biyo-uyumluluk özelliği gösterebilmektedir (Chang ve diğ., 2010). Polipirolün öne çıkan diğer özellikleri redoks aktivitesi, iyon değiştirme ve iyon seçicilik kapasitesi, elektrokromik özelliği, güçlü absorplama (gaz, protein ve DNA) yeteneği, katalitik etkisi, korozyonu önleme özelliği ve oda sıcaklığındaki iletkenliği 10^{-4} – 10^{-2} S.cm⁻¹ olan nanotelleri oluşturma eğilimidir. Bu özellikler, polipirolün sentez yöntemine, reaksiyon koşullarına ve kullanılan dopantın cinsine bağlıdır. PPy, ham hali ile taşınabilir telekomünikasyon cihazlarında elektromagnetik bariyer olarak, dispersiyonları ise organik elektroniklerin plastik devrelerinde kullanılmaktadır (Pomposo ve diğ., 2006).

Pirolün polimerleşme süreci, çeşitli yükseltgenler kullanarak (kimyasal), anodik akım uygulayarak (elektrokimyasal), ışık ile uyatarak (fotokimyasal) vb. yöntemler ile başlatılabilmektedir. Uygulama alanına yönelik polimeri hazırlamak için uygun

yöntem belirlenmelidir, örneğin kromatografi kolonlarının tasarımında kimyasal yöntemi kullanmak uygundur. Kimyasal yöntemde, kontrollü bir aşırı yükseltgenme ile seçimlilik özelliği taşıyan PPy sentezlemek mümkündür. Afinite koromatografisi için önemli olan bu özellikteki PPy, küçük organik moleküllerden büyük biyomoleküllere kadar olan geniş bir aralıkta seçimlilik gösterebilmektedir (Ramanavicius ve diğ., 2006). Kimyasal polimerleşme ticari ölçekte PPy üretmek için uygun bir yöntemdir. Ayrıca istenen boyutta PPy tanecikleri elde etmek amacı ile biyokimyasal ve kimyasal yöntemler tercih edilmektedir. Bu yöntemler, polipirolün tane boyutunu nanometre–mikrometre aralığında kontrol etme kolaylığı sağlamaktadır. Elektrokimyasal yöntem ile hazırlanan polipirolerin iletkenlik değerleri ($> 200 \text{ S.cm}^{-1}$), kimyasal olarak hazırlanan polipirolerin elektriksel iletkenlik değerlerinden ($< 50 \text{ S.cm}^{-1}$), genellikle daha yüksektir (Pomposo ve diğ., 2006).

Kimyasal polimerleşmede, iletken polipiroler genellikle siyah toz olarak elde edilmektedir. Reaksiyon ortamına yalıtkan bir malzeme daldırıldığı takdirde yüzeyinde PPy filmini çöktürmek mümkündür (Ramakrishnan, 1997). Ancak kimyasal olarak başlatılan polimerleşme ana çözeltide gerçekleştiğinden oluşan polimerin sadece bir kısmı, içerisine daldırılan taşıyıcı malzemeyi kaplayabilmektedir (Ramanavicius ve diğ., 2006). Saurin ve Armes (1995) baskı devreleri üzerine yaptıkları çalışmalarda reaksiyon şartları iyi kontrol edildiğinde bu yöntemle klasik çöktürmeye kıyasla daha fazla polimerin çöktürülebileceğini göstermişlerdir. Günümüzde, polipiroleri çeşitli yüzeylere çöktürmek basit ve ekonomik bir yöntem olarak uygulanmaktadır. Avlyanov ve diğ. (1997) cam ve plastik gibi çeşitli yüzeyler üzerine PPy filmleri çöktürmüşlerdir. Filmlerin adhezyon ve iletkenliğinin, yüzeyin hidrofobik özelliğine bağlı olarak değiştiği ve daha hidrofobik yüzeylerde daha yüksek iletkenliğe ulaştıklarını bildirmişlerdir. Bunun yanı sıra çeşitli kumaş ve elyaflar üzerine çöktürme uygulanmıştır (Gregory ve diğ., 1989). Örneğin, naylon kumaş PPy ile kaplanmış ve naylon liflerin yapısında bulunan karboksil grubundaki hidrojen bağları ile pirol monomerlerinin etkileşimi sonucunda, daha düzenli yapıda polipirolerin oluştuğu gözlenmiştir (Martin, 1994 ve 1996). Yükseltgen ile muamele edilmiş kumaş üzerinden pirol buharı geçirilerek buhar–fazı ile yerinde çöktürme uygulanmıştır (Tan ve Ge, 1996). Sulu katalizör çözeltisine bir kumaş parçası daldırılıp pirol buharı ile muamele edildiğinde kumaşın

yüzeyinde ince bir PPy kaplama oluşmaktadır. Elde edilen bu iletken kumaşı, elektromagnetik koruma ve mikrodalga Emilimi özellikleri sayesinde çeşitli uygulamalarda kullanmak mümkündür. Kağıt, mikrogözenekli membran gibi malzemeler de benzer şekilde kimyasal yükseltgeme yöntemi sayesinde iletken polimer ile kaplanmıştır (Ramakrishnan, 1997).

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

Fotokimyasal polimerleşme yöntemi, polipirolün fotolitografik uygulamaları için uygundur. Uyarıcı ışığın dalga boyu değiştirilerek polipirolün yüzey özelliklerinde değişiklikler yaratılabilmektedir. Bu da teorik olarak elektronik çiplerin tasarımında kullanılabileceğini göstermektedir. Ancak bu teknik, reaksiyonun çok yavaş ilerlemesinden dolayı henüz kimyasal ve elektrokimyasal teknikler kadar tercih edilmemektedir.

PPy'nin çevresel etkenlere karşı dayanımı: Polipirolün çevre koşullarından etkilenmesi sonucunda iletkenliğinin düştüğü bilinmektedir. Ancak ısı ve yükseltgenmeden kaynaklanan bozunmanın mekanizmasını inceleyen çalışmalar azdır. Pek çok spektrometrik analizde PPy iskeletinde hidroksil ve karbonil gruplarının varlığı tespit edilmiştir. Sulu elektrolit çözeltilerinde yürütülen elektrokimyasal sentezlerde genellikle su molekülleri, pirolün radikal katyonuna saldırarak hidroksil ve karbonil gruplarını oluşturmaktadır. Polipirol örneklerinin çoğunda gözlenen fazlalık, oksijenin kovalent bağı yapmış hidroksil gruplarından kaynaklandığını ancak bunların elektriksel iletkenliği çok etkilemediği düşünülmektedir. Ayrıca sentezlerde uygulanan yüksek potansiyelin, yükseltgenmeyi arttırdığını ve aşırı yükseltgenmiş PPy zincirlerine sebep olduğu düşünülmektedir. Aşırı yükseltgenme keton oluşumuna yol açmaktadır. Karbonil grupları polimerin

konjugasyon sistemini bozarak elektriksel iletkenliğini düşürmektedir. Pek çok çalışma, oksijen kaynağının polipirrolün moleküler oksijen ile reaksiyonundan ziyade polimerin su ile verdiği reaksiyondan kaynaklandığını ileri sürmektedir. Diğer bir grup çalışma ise oksijen ortamında yükseltgenen polipirrolde karbonil derişiminin arttığını göstermiştir. Street ve diğ. (1982) elektrokimyasal yöntem ile havasız ve susuz ortamda üretilen PPy filmlerinin O₂'e karşı reaktif olduğunu ileri sürmüşlerdir. Oksijenin, elektrokimyasal olarak sentezlenmiş polipirrolerin elektriksel iletkenliği üzerinde hemen hemen etki etmediği gözlenmiştir.

Genelleme yapılacak olursa, kimyasal yöntem ile üretilen polipirrolerin yükseltgenme ile bozunmaya daha açık olduğu düşünülmektedir. Sebebi ise daha geniş yüzey alanına sahip PPy taneciklerinin bu etkiye daha açık olmasıdır. Mathys ve Truong (1997) kimyasal olarak hazırladıkları PPy örneklerinin ısıya maruz kaldıklarında iletkenliklerindeki düşüşe rağmen oksijen derişiminin nispeten düşük olduğunu ileri sürmüşlerdir. Aynı denemeler kapalı ortamda yürütüldüğünde H₂O, CO ve CO₂ gibi oksijen içeren uçucu türler tespit edilmiştir. Böylelikle iletkenliği düşüren ısı ve yükseltgenmeden kaynaklanan karmaşık bir bozunma mekanizmasının var olduğunu ileri sürmüşlerdir. Termo–oksidatif bozunma kinetiği ile ilgili yapılan son çalışmalara göre, 230 °C'nin altındaki sıcaklıklarda polimerin yükseltgenmesi yavaş ve aşama aşama gerçekleşmektedir. Malzemeye diffüzlenen O₂ ile sınırlı kaldığı ihtimali üzerinde durulmuştur. 230 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise yükseltgenme, kütlenin tamamını etkileyerek polimerin bozunmasına ve tamamen yanmasına neden olmaktadır. Su ve/veya havadaki oksijen ile meydana gelen reaksiyonların sonucunda yapıya giren oksijenin, hidroksil ve karbonil grupları olarak bulunduğunu pek çok çalışma vurgulamıştır. Nishikawa ve Kato (1986), azot atomunun da oksijen atomu ile etkileştiğini ileri sürmüşlerdir. PPy filmine diffüzlenen O₂⁻ iyonlarının C atomu ile reaksiyona girdiğini ve yükseltgenme ilerledikçe C–O bağlarının C=O bağlarına dönüştüğünü, bunun yanında N–OH ve N=O bağlarının oluştuğunu göstermişlerdir. Satoh ve diğ. (1997) kapasitörlerde kullanılmak üzere, yüksek sıcaklıklarda işlevsel özelliğini koruyan PPy sentezlemişlerdir. Oksijen varlığında ve yokluğunda sentezlenen PPy filmlerini spektroskopik yöntem ile incelediklerinde, oksijen ortamında sentezlenen PPy filminde kovalent bağlı oksijen bulunduğunu gözlemlemişlerdir. Isıl dayanımlarını incelediklerinde her iki malzemenin de oda sıcaklığındaki iletkenliğinin 260 °C'ye

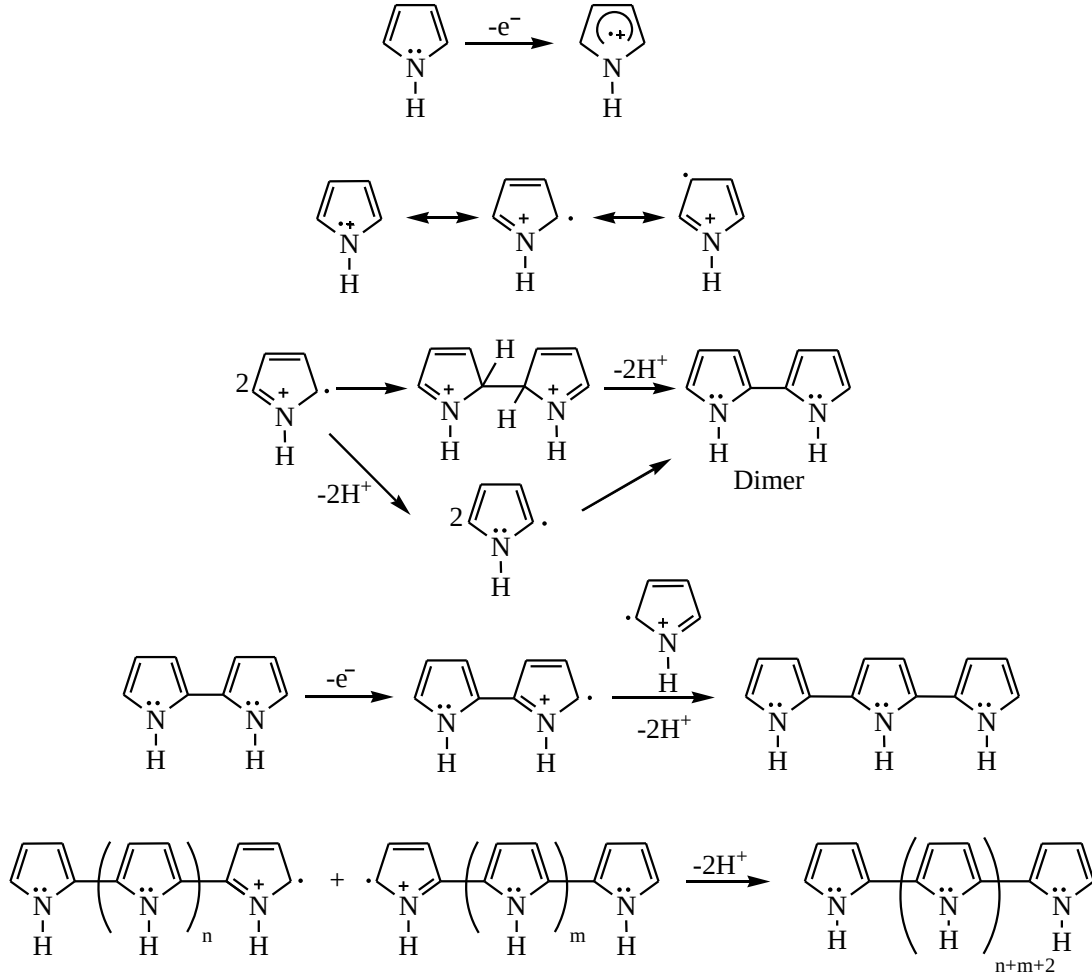
kadar değişmediğini, 330 °C’de dopantın ayrıldığını ve 480 °C’de polimer iskeletinin bozunduğunu göstermişlerdir. Sonuç olarak polipirölün termo–oksidatif bozunma mekanizmasının karmaşık ve pek çok etkene bağılı olduğu söylenebilir (Uyar ve diğ., 2001).

2.6.1 Pirol homopolimerlerinin sentezi

Polipiroler, pirol veya süstitüe pirol monomerlerinin yükseltgenmesi sonucunda elde edilmektedir. Elektrokimyasal ve kimyasal polimerleşme olmak üzere iki temel yöntem ile polipiroler sentezlenmektedir. Elektrokimyasal polimerleşmede gerilim uygulanmakta ve polimer iletken bir taşıyıcı (elektrot) üzerinde oluşmaktadır. Kimyasal polimerleşme ise çözücü içerisinde yükseltgen bir madde yardımı ile gerçekleştirilmektedir. Kimyasal yöntemde polipiröl verimi daha yüksektir (Taunk ve diğ., 2010). Kimyasal yöntem ile toz, elektrokimyasal yöntem ile çalışma elektrodu üzerine birikmiş film, enzimatik kataliz ile sulu dispersiyon halinde polipiroler üretilmektedir. Fotokimyasal veya enzim katalizli polimerleşme yöntemleri de kullanılmakta; fakat bunların geliştirilmesi devam etmektedir. Farklı teknikler polipirolerin farklı biçimlerde sentezlenmesine imkan sağlamaktadır (Wallace ve diğ., 2003).

Kimyasal sentezlerde PPy iletkenliğini etkileyen pek çok parametre bulunmaktadır. Yükseltgenin yapısı ve miktarı, yükseltgen/pirol oranı, reaksiyon ortamı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı ve organik katkı maddelerinin varlığı bunlardan başlıcalarıdır. Düşük redoks potansiyelinden (0,771 V) dolayı demir(III) klorür tercih edilen bir yükseltgendir. Amonyum peroksidisülfat (2,01 V) veya hidrojen peroksit (1,776 V) gibi güçlü yükseltgenlerle ise genellikle daha düşük iletkenliğe sahip PPy elde edilmektedir. Genellikle demir(III)/pirol oranı 2,3 olarak kullanılmaktadır. İki yükseltgen molekülü, monomer molekülünü polimerleştirmek ve monomer başına 0,3 demir(III) molekülü polimer zincirinin yükseltgenmesine (doplama) harcanmaktadır. Çevre kirliliği göz önünde bulundurulduğunda su tercih edilen bir çözücüdür. Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi azaldıkça istenmeyen yan reaksiyonlar azaldığından PPy iletkenliği artmaktadır. PPy sentezinde, bazı organik katkı maddelerinin kullanılması da iletkenliğe olumlu etki ettiği bilinmektedir. Ancak bu tür katkıların genellikle verimi % 35’e kadar düşürebildiği ve endüstriyel ölçekli üretimi kısıtladığı bilinmektedir (Pomposo ve diğ., 2006).

Pirolün yükseltgenmesi ile başlayan polimerleşme mekanizması Şekil 2.30’de yer almaktadır. Pirolde bir elektron koparılması ile bir radikal katyon oluşmakta ve ikinci bir radikal katyon ile eşleşmesi sonucunda 2,2-bi-pirol yapısı meydana gelmektedir. Bu şekilde ilerleyen mekanizma ile uzun polimer zincirleri oluşmaktadır (Reinisch ve diğ., 1979; Planche ve diğ., 1994).

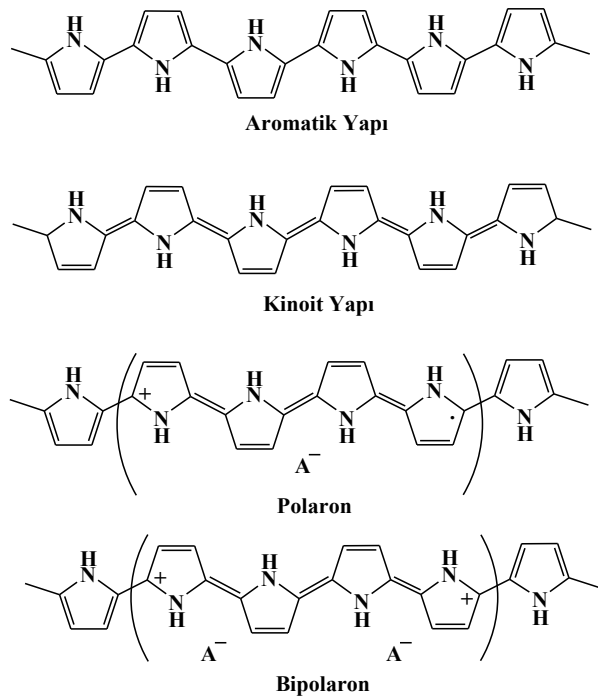


Şekil 2.30 : Pirolün polimerleşme mekanizması.

Polimerleşmenin başlama basamağında, monomerin bir radikal katyona yükseltgendiği kabul edilmektedir. İlerleme basamağının mekanizması ile ilgili farklı görüşler bulunmaktadır. Bazı bilim adamlarına göre ilerleme basamağında iki radikal katyon eşleşmekte ve yapı kendiliğinden iki proton kaybederek dimeri oluşturmaktadır. Oluşan dimer, monomerden daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olduğundan zincir büyümeye devam etmektedir. Diğer bir görüşe göre radikal katyon ile nötr monomer elektrofilik katılma ile bağlanmaktadır. Her iki mekanizma sonucunda yükseltgenmiş (doplanmış) halde polimer sentezlenmektedir. Polimeri

nötürleştirmek için polimerin kimyasal veya elektrokimyasal yöntem ile indirgenmesi gerekmektedir (Proun ve Rannou, 2002).

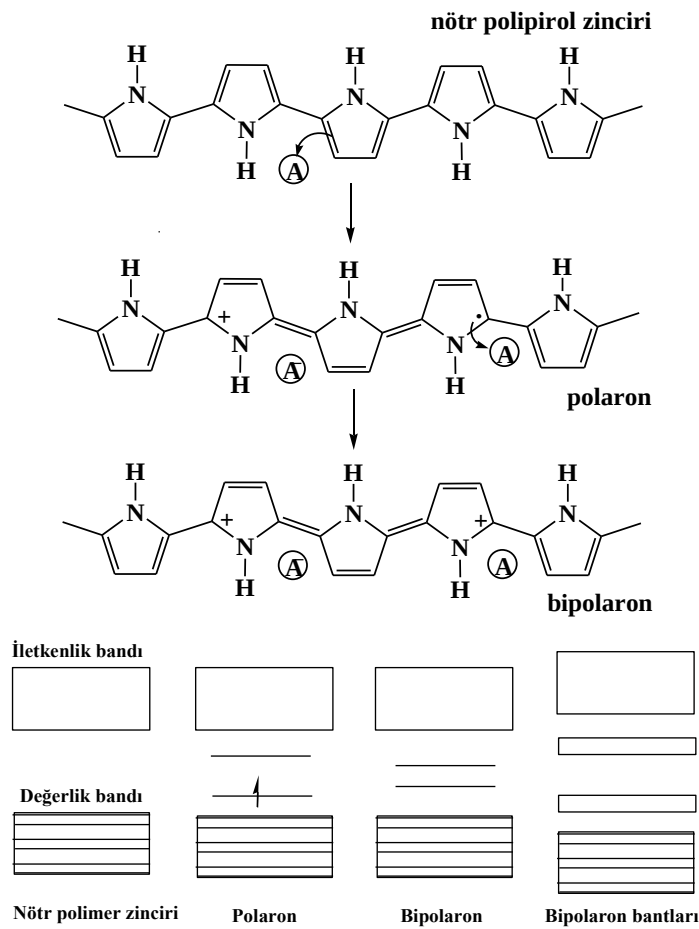
Polipirolün yükseltgenmesi: Polipirolün yükseltgenme sürecinde, polimer iskeletinin p-sisteminden bir elektron uzaklaştırılır ve sonucunda serbest radikal ve spinsiz pozitif yük oluşmaktadır (Şekil 2.31). Katyon ve radikal bölgesel rezonanslarından dolayı eşleşmiş olarak birarada bulunmaktadır. Bu yapı polaron olarak adlandırılmaktadır. Bu durumda sıralanmış kinoit-benzeri halkalar oluşmaktadır. Polimer iskeletinde bölgesel olarak oluşan bu yapısal bozukluk iskeletin geri kalan kısmından daha yüksek bir enerjiye sahiptir.



Şekil 2.31 : Polipirolün nötr aromatik (a) ve kinoit (b) yapıları ve yükseltgenmiş polaron (c) ve bipolaron (d) yapıları.

Bu kusurlu bölgelerin oluşması ve ayrı kalabilmesi yüksek enerji gerektirdiğinden sınırlı sayıda kinoit-benzeri halkalar oluşmaktadır. Polipirol iskeletindeki bu yapısal bozukluk en fazla dört pirol halkasına yayılabileceği düşünülmektedir. Polaronlar, radikal katyon veya radikal anyonlardır. Polaronun taşıdığı eşleşmemiş elektronlar, bant aralığında daha düşük enerjili yeni lokalize elektronik düzeyler oluşturmaktadır (Şekil 2.32). Polipirol örneğinde polaronlar, bant kenarlarına 0,5 eV'luk bir aralıkla simetrik olarak yerleşmektedir. Yükseltgenme devam ettiğinde polarondaki serbest radikal uzaklaştırılmakta ve bipolaron denilen spinsiz yeni kusurlu bir yapı oluşmaktadır. Bipolaronun oluşması için, iki farklı polaronun oluşmasından daha

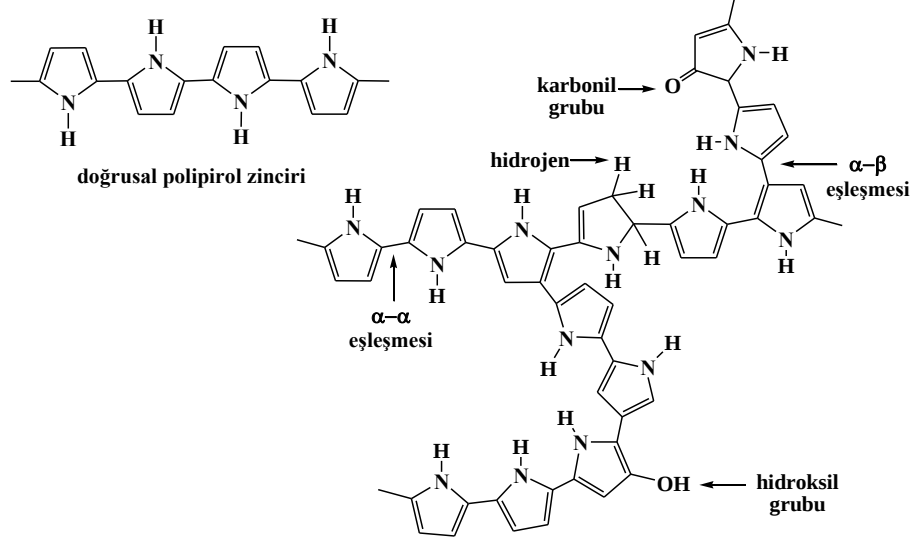
düşük enerji gerekmektedir. Yüksek doplama derecelerinde, iki polaron birleşerek bipolaron oluşturabilmektedir. Bu durumda yüksek doplama derecelerinde bipolaronlar polaronların yerini almaktadır. Polipirol örneğinde bipolaronlar bant kenarlarına 0,75 eV'luk bir aralıkla simetrik olarak yerleşmektedir. Doplama arttıkça bipolaronlar sürekli bantlar oluşturmaktadır. Bipolaronların sayısı arttıkça bantlar genişlemektedir. Aşırı doplanmış bir polimerde en üst ve en alt bipolaron bandı, sırası ile iletkenlik ve değerlik bandı ile birleşerek kısmi dolu bantlar oluşturmaktadır. Bunun sonucunda sistemin metallere benzer bir elektriksel iletkenlik gösterdiği düşünülmektedir (Url-1).



Şekil 2.32 : Polipirolde yük taşıyan yapıların oluşumu.

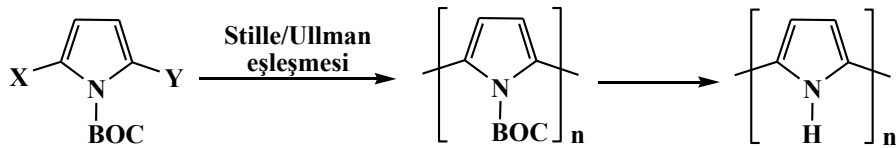
PPy dejenere olmamış temel düzeye sahip (*non-degenerated ground state*) bir iletken polimerdir. Elektriksel iletimin polaron ve bipolaronlar vasıtası ile gerçekleştiği düşünülmektedir. İletken polimerlerde yük iletimini açıklayan çeşitli mekanizmalar önerilmiştir. Ancak sentez ve işlemlerin çeşitliliğinden dolayı kesin olarak aydınlatılamamıştır.

İdeal koşullarda polipirolün, doğrusal polimer zincirler oluşturması beklenmektedir. Ancak ara yapı olarak oluşan pirol radikallerinin reaktifliğinin yüksek, seçiciliğinin ise düşük olması bu ideal yapının oluşmasını engellemektedir. Bunun sonucunda pirol halkaları arasında 2,4' (α - α) ve 3,4' (α - β) bağlanmaları da oluşmakta ve polimer zincirinde istenmeyen dallanmalar meydana gelmektedir (Şekil 2.33).



Şekil 2.33 : Polipirolün doğrusal ve dallanmış zincir yapısı (Trivedi, 1999).

Genişlemiş π -konjuge sisteme ve yüksek iletkenlik değerine sahip polipiroler sentezlemek için pirolün radikal katyonları arasında sadece 2,5' eşleşmelerin olması gerekmektedir. Ancak polimerleşme sırasında 2,3' ve 2,4' eşleşmeleri de meydana gelerek polimer zincirinde dallanmalara sebep olmaktadır. Bunun sonucunda supramoleküler düzen, elektriksel iletkenlik ve kristal yapıda azalma ve diğer bazı özelliklerde bozulmalar gözlenmektedir. Martina ve diğ. (1992) yapısında sadece 2,5' eşleşmeler içeren ideal yapıdaki pirol oligomerlerini sentezlemişlerdir. t-Bütoksikarbonil grubu (BOC) ile korunmuş azot atomu içeren 2,5'-disüstitüe pirol monomerleri ($X=Br$, $Y=SnMe_3$) organometalik bileşikler ile polimerleştirilmiştir. Stille eşleşmesi olarak bilinen bu reaksiyon sonucunda 16–20 pirol halkasından oluşan doğrusal zincirli oligomerler sentezlenmiştir (Şekil 2.34).



Şekil 2.34 : Doğrusal zincir yapılı pirol oligomerlerinin sentezi.

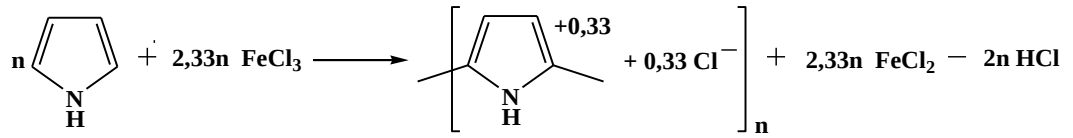
2,5-dibromo-*N*-BOC-pirolün, Ullman eşleşmesi ile benzer yapıdaki oligomerlerini elde etmek mümkündür (Groenendaal ve diğ., 1995). İstenmeyen 2,3' ve 2,4' eşleşmelerini en aza indirmenin bir diğer ve daha basit yolu kimyasal polimerleşmede 2,2'-bipirol dimerinin substrat olarak kullanılmasıdır (Lindenberger ve diğ., 1987).

2.6.1.1 Polipirol sentezinde başlatıcı etkisi

Kimyasal polimerleşmede başlatıcılar için aranan temel özellik, polimerin dayanıklılığını bozmadan ve iletkenliğini düşüren yan reaksiyonlara neden olmadan polimeri yükseltgeyebilme veya indirgeyebilme özelliğini taşımasıdır. Örneğin, brom güçlü bir yükseltgen olduğundan çift bağları etkilemekte ve sp^3 karbonlarının oluşmasına yol açmaktadır. Uzun süre muamele edildiğinde $NOPF_6$ de aynı etkiyi göstermektedir (Url-1). Kimyasal polimerleşme yönteminde polipirolün iletkenliğini ve çevre koşullarına karşı direncini arttırmak için çeşitli yükseltgen maddeler denenmiştir. İyot, arsenik pentaklorür, $NOPF_6$, demir(III) klorür, klor (küresel yapıda PPy sentezi), bakır(II) perklorat, demir(III) tetrafloroborat, demir(III) sülfat, hekzasiyanoferrat (iletkenliği yüksek PPy sentezi), demir(III) perklorat, $Cu(BF_4)_2$, yüzey aktif ile kararlı kılınmış polipirolün kolloidal dispersiyonlarını hazırlamada amonyum persülfat, piridinyum klorokromat, tetraetilamonyum tetrafloroborat ve amonyum demir(III) sülfat kullanılmıştır (Saravanan ve diğ., 2006). İndirgen maddelerden ise sodyum naftalen bilinmektedir (Url-1). Söz konusu yükseltgenlerin bir kısmının, düşük iletkenliğe yol açması, uzun reaksiyon sürelerine gereksinim duyulması, inorganik yan ürünlerin polimerden uzaklaştırılma güçlüğü, zahmetli sentez koşulları veya katkı maddelerinin polimerin özelliklerini etkilemesi gibi olumsuzluklar bulunmaktadır (Saravanan ve diğ., 2006). En yaygın olarak kullanılan yükseltgen maddeler demir(III) klorür ve amonyum persülfattır. Farklı yükseltgenler kullanıldığında en uygun yükseltgen/pirol molar oranı da farklılık göstermektedir (Ayad, 1994a). Reaksiyon sıcaklığı, süre, yükseltgenin cinsi ve derişimi çözeltinin oksidayson potansiyelini etkilediğinden kimyasal olarak elde edilen polipirolün iletkenliğini etkilemektedir (Rapi ve diğ., 1988; Machida ve diğ., 1989; Ansari; 2006).

Geçiş metallerinin tuzları: Çeşitli geçiş metallerinin (örneğin Ag^+ , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Ce^{+4} , Cr^{+6} , Mn^{+7}) inorganik veya organik tuzları kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra Fe^{+3}

katalizör ve hidrojen peroksit (H₂O₂) birlikte kullanıldığında, yan ürün olarak sadece su ayrıldığından çevre için tercih edilen bir sistemdir. Chao ve March (1988) metal bazlı yükseltgenler varlığında sentezledikleri polimerleri IR spektroskopisi ile incelediklerinde, her birinin benzer polimer iskelet taşıdığını gözlemlemişlerdir. Pirolün kimyasal yükseltgenmesinde genellikle demir(III) klorür (FeCl₃) tercih edilmektedir. Polimerleşmenin birbiri ile karışmayan sıvı-sıvı fazlarının (örneğin su ve kloroform gibi organik bir çözücü sistemi) arayüzünde dahi PPy filminin oluştuğu gözlenmiştir (Ramakrishnan, 1997). FeCl₃ gibi tek elektronlu mekanizma ile çalışan yükseltgenlerde, [yükseltgen]/[pirol] molar oranı genellikle 2,3 olarak ele alınmaktadır (Şekil 2.35). İki elektron bir pirol halkasını yükseltgemek için harcanırken, geriye kalan 0,3 elektron doplanmış PPy iskeletinin her üç halkasından birinde bulunan pozitif yükü dengelemek için harcanmaktadır (Wallace ve diğ., 2003).



Şekil 2.35 : Pirolün demir(III) klorür ile polimerleşmesi (Ansari, 2006).

Pirolün FeCl₃ ile polimerleştirilmesi söz konusu olduğunda hidrate demir(III) klorürün, susuz olana kıyasla daha hızlı reaksiyon verdiği belirlenmiştir (Ayad, 1994b). Reaktiflerin derişimi, film oluşumu ve polimeri çöktürme kinetiği üzerindeki etkisi son derece önemlidir. Ayad (2003) demir(III) klorür yerine Fe(NO₃)₃.9H₂O kullanarak yükseltgenden gelen anyonu değiştirmiş ve etkisini araştırmıştır. Demir(III) nitrat varlığında yüzeyi oldukça pürüssüz PPy filmlerinin elde edildiğini ve filminin çöktürülmesi için en etkili demir(III) nitrat/pirol molar oranının ~4 ± 0,2 olduğunu belirtmiştir. Fe(OH)₃, pirolün polimerleştirilmesinde kullanılmış diğer bir demir (III) bileşigidir (Ohtani ve Shimidzu, 1989).

Peroksitler: Saravanan ve diğ. (2006) ilk kez yükseltgen olarak benzoil peroksiti kullanarak, ters emülsiyon polimerleşme tekniği ile polipirol sentezlemişlerdir. Benzoil peroksit kullanımının pek çok olumlu etkisini yakalamışlardır. Yüzey aktif madde ile reaksiyonun kontrol edebilmesi, asit veya yüzey aktif maddenin polipirolü doplayabilmesi, reaksiyonun oda sıcaklığında (20–30 °C) ve kısa sürede (1 saat) gerçekleşebilmesi gibi yararları sıralamışlardır. Ayrıca benzoil peroksit ve yalıtkan

polimerlerin organik çözücülerde çözünür olmaları, polipirol ile kompozitlerini hazırlama imkanı sağlamıştır.

Persülfatlar: Bazı kaynaklarda, yükseltgen/monomer mol oranı için önerilen stokiometrik değer 1,25 olarak yer almaktadır. Yükseltgen/monomer oranı 0,3–1,5 aralığında olduğunda, polimerlerin iletkenlikleri bu orana çok az bağlıdır. Bu aralıkta iletkenlik değerleri polianilin için 100 S.cm^{-1} , polipirol için $\sim 10^{-2} - 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ değerlerinde olup, bu aralığın dışında her iki polimerde düşmektedir. Aleshin ve diğ., (1999) çözünür PPy ve PAn hazırlamak için yükseltgen olarak APS kullanmışlardır. Blinova ve diğ. (2007) farklı derişimlerdeki fosforik asit çözeltilerinde PAn ve PPy sentezlemişlerdir. Polianilinler $\sim 10 \text{ S.cm}^{-1}$ iletkenliğe sahipken, fosforik asit derişiminin artması ile polipirolerin iletkenliği düşmüştür. Protonlanma mekanizması, deprotonlanma sonrasında oluşan amonyum tuzları üzerinden FTIR spektrumları yardımı ile açıklanmıştır. Peroksidisülfattan gelen sülfat ve hidrojen sülfat iyonlarının, karşı iyon olarak her zaman yer aldığı görülmüştür. $2 \times 10^{-1} \text{ M}$ anilin veya pirol, $2,5 \times 10^{-1} \text{ M}$ APS ile polimerleştirildiğinde $2,5 \times 10^{-1} \text{ M}$ sülfürik asit yan ürün olarak oluşmuştur. Polimerleşme $0,2 \text{ M}$ hidroklorik asit varlığında gerçekleştirildiğinde, polimerler sülfürik asit ile ayrıca protonlanmıştır. Taunk ve diğ. (2010) pirolü fosforik asit varlığında sulu ortamda APS ile $0-5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yükseltgeyerek en yüksek iletkenliği ($6,65 \text{ S.cm}^{-1}$) yükseltgen/monomer oranı 0,5 olduğunda elde etmişlerdir. Yükseltgen miktarı arttıkça, özellikle mol oranı 1/1'den daha büyük olduğunda, iletkenlik hızla düşmüştür (aşırı yükseltgenme ve konjugasyonun bozulması). Buna karşılık verim, 1/1 oranına kadar APS miktarı ile neredeyse doğrusal olarak artmıştır. Bu orandan sonra doğrusallık bozulsa da, verim artarak % 100'ün üzerine kadar ulaşmıştır. Bunun sebebi, fosforik asitin PPy zincirlerinin arasına sokulması, aynı zamanda PPy'nün aşırı yükseltgenmesi olduğu düşünülmektedir. Dopant etkisi incelendiğinde, dopant/monomer oranı 4 olduğunda en yüksek iletkenlik elde edilmiştir ($9,18 \text{ S.cm}^{-1}$). Ayad (1994a) kimyasal yükseltgenmede KPS kullanıldığında, polipirolü film olarak çöktürmek veya kitle/yığın sentezi için en uygun KPS/Py molar oranının 2,0 olduğunu göstermiştir.

Peroksidisülfat–amin sistemleri vinil monomerlerinin polimerleşmesinde kullanılmaktadır. Başlama basamağındaki mekanizma, pek çok araştırmacı tarafından ayrıntılı olarak açıklanmış olsa da, sulu ortamdaki kinetiği ile ilgili tartışmalar sürmektedir. Başlatıcı ($-\text{OSO}_3-$) ve ($-\text{OH}$) uç grupları taşıdığından, hidroksil ($\text{HO}\cdot$) ve ($\text{HO}_3\text{SO}\cdot$) radikalleri vinil polimerleşmesinin başlangıcında

oluşan serbest radikallerdir. Peroksidisülfat–amin başlatıcı sistemlerinde, amin grubunun da vinil polimerleşmesinin başlama reaksiyonunda yer aldığı açıklanmıştır (Sepulveda ve Binner, 2001). Primer ve sekonder aminlerden $R-N\cdot$, tersiyer aminlerden ise $R-NCH\cdot$ yapısında radikaller oluşmaktadır. Amin bazlı radikallerin polimerin, verim ve molekül ağırlığını arttırdığı gözlenmiştir.

Diğer: Kang ve diğ. (1987) organik yükseltgen maddelerden 2,3–dikloro–5,6–disiyano–p–benzokinon (DDQ) ve kloranil kullanmışlardır. DDQ ile yükseltgenmede çözücünün iletkenliğe etkisi incelenmiş ve sulu ortamda asetonitrile kıyasla nispeten daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Kloranil ile de benzer durum gözlenmiştir. En yüksek iletkenlik değeri $7 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Whang ve diğ. (1991a, ve 1991b) redoks çiftinin derişimini değıştirerek, çözeltide redoks potansiyelinin kontrol edilebileceğini göstermişlerdir. Bu amaçla kullanılan ikili yükseltgen sistemleri ile faydalı sonuçlara ulaşılmıştır. Yükseltgeme gücü yüksek olan sistemlerde, polimerleşme hızı yüksektir bu nedenle agregatlaşmış ve iletkenlik değeri düşük ürünler elde edilmektedir. Halojenlerin kullanılması durumunda PPy.X olarak gösterilen ürünler meydana gelmektedir. Bu ürünlerde doplama sonucunda halojenür iyonları (X^-), karşı iyon görevi görmektedir (Wallace ve diğ., 2003).

2.6.1.2 Polipirol sentezinde dopant etkisi

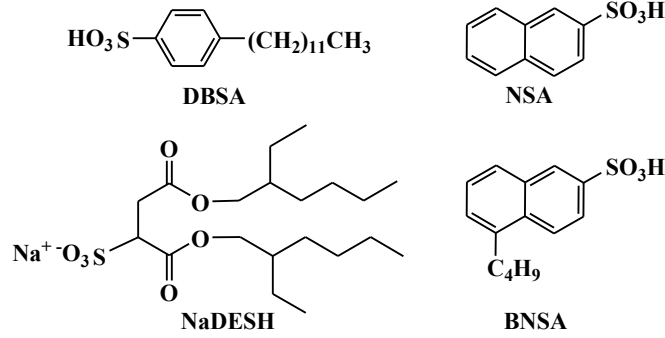
İletken polimerlerde dopantlar, malzemenin belirli özelliklerini geliştirmek amacı ile kullanılmaktadır. Dopant yardımı ile iletken polimerlerin iletkenlik (Othman ve diğ., 2009; Shaktawat ve diğ., 2010), çözünürlük (Song ve diğ., 2004), mekanik ve ısıl dayanım, esneklik, elektroaktivite, verim veya optik (Håkansson ve diğ., 2006b; Saxena ve diğ., 2009) özelliğini değıştirmek mümkündür. Örneğin, hacimli dopant iyonları aktif gerilimi yüksek olan filmler, daha küçük dopant iyonları ise daha iletken filmler elde etmek için kullanılmaktadır (Pytel, 2007; Puanglek ve diğ., 2010). PF_6^- anyonu ile iletkenliği yüksek PPy (Nogami ve diğ., 1994), perklorat anyonu (ClO_4^-) ile esnek PPy filmleri (Zinger ve diğ., 1991) elde edilmiştir. Küçük veya hacimli moleküller/iyonlar (Ramelow ve diğ., 2001; Saxena ve diğ., 2009), polimer ve kopolimerler (Kapui ve diğ., 1998; Ohtani ve Shimidzu, 1989) veya ilave dopantlar/ko-dopant (Lee ve diğ., 2000; Lee ve diğ., 2002) ile doplama yapılmıştır.

Dopanttan gelen karşı iyonlar, PPy zincirlerinin arasına girerek yerleşmektedir. Dopantın cinsi (Shaktawat ve diğ., 2010) ve derişimi (Yueqiang ve diğ., 1987; Ramelow ve diğ., 2001; Othman ve diğ., 2009) polimerleşme sürecini ve ürünün

özelliklerini etkileyen bir parametredir. Her üç veya dört monomer molekülünün doplanması, sırası ile 0,33 veya 0,25 doplanma derecesine tekabül etmekte, polimerlerde en yüksek elektriksel iletkenlik değerini vermektedir (Kuhn, 1993). İlk kimyasal polimerleşme çalışmalarında dopantlar, yükseltgen maddelerden açığa çıkan karşı iyonlar ile sınırlıydı. Dopantlar genellikle FeCl_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ bileşiklerinden ileri gelen Cl^- ve HSO_4^- ve/veya SO_4^{2-} karşı iyonlarından oluşmaktaydı. Bu dopantların sonrasında iyon değişimi veya redoks döngüsü ile çeşitli iyonlar ile yer değiştirebileceği görülmüştür. Konu ile ilgili çalışmalar arttıkça polielektrolit ve yüzey aktif madde (örneğin dodesilbenzen sülfonat) anyonlarının yükseltgen maddeden açığa çıkan anyonlar ile yarışarak polimerleşme sırasında PPy zincirlerinin arasına yerleştiği gözlenmiştir. Bu özellikten faydalanarak daha işlenebilir polipirollar elde edilmiştir (Wallace ve diğ., 2003).

Polipirole çözünürlük kazandırmak için yapılan ilk çalışmalarda, uzun alkil zinciri veya alkil sülfonat bağlı pirollar kullanılmıştır. Alkil grupları, polimer zincirleri arasındaki kuvvetli etkileşimleri azaltarak bazı organik çözücülerde belli derecede çözünürlük kazandırmıştır. ClO_4^- ve Cl^- anyonları dopant olarak kullanılmıştır. Ancak süstitüe gruplar pirol halkaları arasındaki burulma (*torsiyon*) açısını arttırdığından π -konjugasyonunu azaltmaktadır. Buna bağlı olarak polimer zincirindeki elektriksel iletkenlik önemli ölçüde azalmaktadır. Sonraki çalışmalarda, yan gruplar olmaksızın çözünür PPy sentezlenebileceği görülmüştür. Polipirol kimyası için önemli bir gelişme, organik çözücülerde çözünebilir yan grup içermeyen PPy sentezi olmuştur (Lee ve diğ., 1995). Pirolün, sulu APS çözeltisinde yükseltgenmesi sırasında dopant olarak dodesilbenzen sülfonat kullanılmış ve yüzey aktif özelliğinden faydalanarak çözünür PPy sentezlenmiştir. m-Krezolde iyi çözünen bu ürün, eşmolar miktarda DBSA ilavesi ile kloroform ve diklorometan gibi zayıf polar çözücülerde çözünür hale gelmiştir. Kloroformdan elde edilen PPy filminin iletkenliği 5 S.cm^{-1} olup UV spektrumu, elektrokimyasal yolla oluşan PPy filminin spektrumu ile benzerlik göstermiştir. DBSA uzun dodesil zinciri sayesinde, polimer zincirleri arasındaki etkileşimi azaltarak PPy'nin çözünürlüğüne katkıda bulunmuştur. Daha sonra yapılan çalışmalarda, hacimli ve yüzey aktif pek çok sülfonik asitin, pirolün sulu APS çözeltisi ile polimerleşmesi sırasında eklendiğinde, PPy çözünürlüğünü arttırdığı anlaşılmıştır (Lee ve diğ., 1997; Oh ve diğ., 1997; Shen ve Wan, 1997, 1998a ve 1998b). Kullanılan sülfonik asitlerden bazıları (Şekil 2.36),

dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA) (Aleshin ve diğ., 1999; Athawale ve diğ., 2008; Jayamurgan ve diğ., 2013), naftalen sülfonik asit (NSA), 5-bütilnaftalen sülfonik asit (BNSA), antrakinon sülfonik asit (AQSA) ve di(2-etilhekzil) sülfosüksinat sodyum tuzudur (NaDEHS) (Jang ve diğ., 2004; Foroughi ve diğ., 2008; Taunk ve diğ., 2011).



Şekil 2.36 : Çözünür PPy sentezinde kullanılan bazı dopantlar.

Polipirol, DBSA gibi anyonik yüzey aktif madde ile doplandığında, dopant ile çözücü arasındaki etkileşim arttığından m-krezol, kloroform, DMSO ve DMF gibi solventlerde belirli oranda çözünürlük sağlanmıştır (Lee ve diğ., 1995; Kim ve diğ., 1995). İlave DBSA kullanılarak çözünürlük artırılmıştır (Lee ve diğ., 1995). Çözünürlükteki bu artış çözücü, doplanmış polimer $[(\text{Py}_3^+)(\text{DBSA}^-)]_x$ ve aşırı miktardaki DBSA arasındaki misel oluşumunun etkisi ile açıklanmıştır (Song ve diğ., 2000). Ancak molekül ağırlığı ile ilgili veri bulunmamaktadır.

Alkolde çözünen ilk polipiroler, pirolün sulu APS çözeltisinde yükseltgenmesi ile NaDEHS dopant varlığında sentezlenmiştir. Dopant anyonu, apolar alkil zincirleri ve polar oksijen merkezlerinden meydana gelmektedir. Polar merkezlerin alkolle ile hidrojen bağları oluşturarak çözünürlük kazandırdığı düşünülmektedir (Jang ve diğ., 2001). Oh ve diğ. (2001 ve 2002) yaptıkları çalışmada, pirolü APS ile anyonik yüzey aktif olan NaDEHS tuzu varlığında polimerleştirmişlerdir. Çeşitli organik çözücülerde (NMP, DMSO, DMF, THF, m-krezol, asetik asit, kloroform, diklorometan, benzen vb.) ağırlıkça % 3–11 çözünürlüğe sahip polipirol elde etmişlerdir. Farklı çözücülerde PPy-DEHS çözeltileri hazırlanmış ve çöktürme ile edilen filmlerin oda sıcaklığındaki iletkenliğinin 10^{-4} – 12 S.cm^{-1} aralığında olduğu açıklanmıştır. NMP içerisindeki çözeltiden çöktürülerek elde edilen polipirol filminin iletkenliği $7 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ iken 2,5 kat esnetilmesi sonucunda 60 S.cm^{-1} 'ye ulaştığı belirtilmiştir. Filmin esnek bir yapıda olması plastifiyen olarak da kullanılabilen

DEHS'in etkisi ile açıklanmıştır. GPC analizlerinden elde edilen verilere göre polipirol için $M_w=62\ 296$ ve $M_n=33\ 337$ olarak belirlenmiştir. $[(Py_3^+)(DEHS^-)]_n$ şeklinde tekrarlanan ünitelerden oluştuğu düşünülen polimerin her zincirinde yaklaşık 303 pirol ünitesi bulunduğu dolayısı ile oligomerlerin değil yüksek molekül ağırlıklı polipirolerin oluştuğu kanıtlanmıştır. Boukema ve diğ. (2005) pirolü, sulu $FeCl_3$ çözeltisi ile NaDEHS varlığında polimerleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre yüzey aktif maddenin PPy zincirlerinin arasına sokularak iletkenliğini arttırdığını ve $[pirol]/[yüzey\ aktif\ madde]$ oranı 7 olduğunda en yüksek değere ulaştığı gözlenmiştir. Yüzey aktif madde kullanılmadan sadece Cl^- ile doplanan PPy'nün iletkenliği $3,9\ S.cm^{-1}$ iken optimum şartlarda $27\ S.cm^{-1}$ olacak şekilde artmıştır. Dallanmış yapıda iki hidrofobik alkil zincir taşıdığı için NaDEHS'in PPy yüzey enerjisini düşürerek dispersiyon, tutunma (*adhesion*) ve ıslatma özelliklerini etkileyeceği düşünülmüştür. Pirol, $Fe_2(SO_4)_3$ sulu çözeltisi ile polimerleştirilmiştir. Bu anyonun miktarı az olduğunda ko-dopant etkisinin baskın olduğu, miktarı arttırıldığında doplama işlevinin yanında PPy tozlarının yüzey enerjisini düşürdüğü anlaşılmıştır (Boukema ve diğ., 2007).

Shen ve Wan (1998a) dopant cinsinin, polimerin yüzey özelliklerini etkileyebileceğini ortaya koymuşlardır. Çeşitli sülfonik asitler ile yaptıkları çalışmada; kamfor sülfonik asit (HCSA), DBSA ve PTSA varlığında PPy tanecikler, BNSA varlığında PPy lifler, 8-hidroksi-7-iyodo-5-kinolin sülfonik varlığında ise tabakalar halinde PPy elde etmişlerdir. Bunun yanı sıra çözünürlük denemelerinde, kısa alkil zincirine sahip dopantların, m-krezolde çözünürlük kazandırmadığını tespit etmişlerdir. Kısa alkil zincirine sahip BNSA'nın polipirole çözünürlük kazandırmış olması ise naftalen halkası ile m-krezolün fenil halkası arasındaki güçlü etkileşim ile açıklanmıştır. Ayrıca sülfonik asitte bulunan fonksiyonel gruplar, çözücü ile kuvvetli etkileşimler içerisine girebiliyor ise (H bağı gibi) çözünürlük sağlanabilmektedir. Diğer bir çalışmalarında, sülfonik asit karışımı ile hem iletkenlik hem de çözünürlük özelliklerini iyileştirmeye çalışmışlardır. HCSA çözünmez fakat iyi bir iletkenliğe sahip polipirol verirken, DBSA çözünürlük özelliklerini iyileştirmek için kullanılmıştır (Shen ve Wan, 1998b). Çeşitli m-hidroksibenzoik asit ve m-hidroksisinnamik asit bileşikleri varlığında PPy sentezleyen Calvo ve diğ. (2002) bazı bileşiklerin polipirolün iletkenliğini ve dayanımını arttırdığını belirtmişlerdir.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile yürütülen polimerleşme reaksiyonlarında, PPy için elde ettikleri en yüksek iletkenlik 123 S.cm^{-1} olmuştur.

Yakuphanoglu ve diğ. (2011) dopant olarak borik asiti tercih etmişlerdir. Yükseltgen/monomer ve dopant/monomer mol oranları 1/1 olacak şekilde kullanılarak sulu ortamda sentezlenen polipirölün, elektriksel iletkenliği ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. Elektrokimyasal yoldan elde edilen PPy filmlere, dopant etkisi ile süperhidrofobik özellik kazandırmak diğeri bir araştırma konusu olmuştur. Tersinir olarak süperhidrofobik ve süperhidrofilik duruma geçebilen PPy filmler kendi kendini temizleyen yüzeyler, mikroakışkanlar, sıvı lensler ve akıllı tekstillerde uygulama alanı bulmuştur. Süperhidrofobik PPy film sentezinde dopant olarak düşük yüzey enerjisine sahip sülfonik asit kullanılırken aynı zamanda mikro ve nano yapılu pürüzlü bir yüzey elde etmek istenmektedir. Chang ve Hunter (2010) dopant olarak heptadekafloorooktan sülfonik asit kullanarak, su ile yüzey temas açısı 154° olan süperhidrofobik PPy filmler elde etmişlerdir.

Polipirölün kullanımında ortaya çıkan önemli sorunlardan biri anodik potansiyel uygulandığında, tersinmez elektrokimyasal bozunmaya uğramasıdır. Bu bozunma süreci tersinmez olduğundan, polipirölün elektrokimyasal redoks aktivitesini etkilemekte ve belirli sayıdaki redoks döngüsünden sonra yalıtkan yapmaktadır. Bu davranış, kaynaklarda aşırı yükseltgenme (*overoxidation*) olarak adlandırılmaktadır. $\text{HO}-$ gibi kuvvetli nükleofillerin varlığı, kinon yapıların oluşmasına neden olmaktadır. Bu yapılar PPy iskeletindeki konjugasyonu bozarak onun elektronik ve redoks özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Polimerleşme sırasında, PPy üzerinde ortaya çıkan pozitif yük genellikle polimer matriksine yaklaşan anyonlar sayesinde dengelenmektedir. Bu nedenle PPy'nin özellikleri, büyük ölçüde sentezde kullanılan dopant anyonunun cinsine bağlıdır. Araştırmalarda farklı büyüklükte pek çok anyon kullanılarak polipirölün mekanik, elektronik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Polipiröl filmlerinin sentezinde Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- gibi inorganik dopant anyonları kullanılmış fakat elde edilen filmler kırılgenlik ve düşük iletkenlik göstermişlerdir. Bununla birlikte geniş yüzey alanı ve polimer/elektrolit arayüzde iyonların kolay taşınmasından dolayı elektrokimyasal aktiviteleri yüksektir. Filmlerin esneklik ve mukavemet zayıflığı ve bir süre sonra aşırı yükseltgenmeden ileri gelen performans düşüşüne rağmen elektrokimyasal aktiviteleri yüksektir. PTS^- , SDS veya

PSS benzeri organik anyonlar ile doplandığında ise esneklik ve mukavemete sahip iletkenliği yüksek serbestçe duran (*free standing*) PPy filmleri elde edilmektedir. Hacimli anyonların polimer anayapısından uzaklaştırılması zordur; fakat bunlar katyonik değişim özelliği göstermektedirler. Anyonik ve katyonik değişimin birleşimi kaynaklarda yer almaktadır. Aşırı yükselgenme sonucunda, komşu polimer zincirlerinin çapraz bağları ile etrafı sarılmış yükseltgenmiş adacıklar/bölgeler oluşmaktadır. Bu adacıklar elektrokimyasal işlemlerde iyonların diffüzyonunu zorlaştırmakta ve elektroaktiviteyi etkilemektedir.

Polipirolün aşırı yükseltgenmesi ile anyonlar polimerden uzaklaştığından, genellikle doplanmamış polimer elde edilmektedir. Suyun yükseltgenmesi sonucunda oluşan hidroksil radikali, genellikle polimer ile reaksiyona girerek pirol halkasının β -pozisyonunda karbonil grubu oluşturmaktadır. Polipirolün bozunması, voltametrik ve konoamperometrik yöntem ile araştırılmıştır. Mostany ve Scharifker (1997) aşırı yükseltgenme sürecinin, polimerin iyonik ve elektronik iletim davranışlarını etkilediğini bunun sonucunda da elektroaktif özelliklerinin tersinmez olarak bozulduğunu göstermişlerdir. Dodesil sülfat benzeri organik anyonlar ve polar aromatik bileşiklerin (benzil alkol, benzonitril) PPy'nün aşırı yükseltgenmesini büyük ölçüde azalttığı ileri sürülmüştür (Alumaa ve diğ., 2007). Kumar ve diğ. (2013), CV ve EIS yöntemlerini kullanarak inorganik ClO_4^- , organik PTS^- ve ClO_4^- - PTS^- karışımı varlığında sentezlenmiş polipirolerin elektrokimyasal özelliklerini ayrıntılı bir şekilde incelemişlerdir.

2.6.1.3 Polipirol sentezinde çözücü etkisi

Polipirolün özellikleri polimerleşmenin gerçekleştiği çözücünün cinsine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Genellikle FeCl_3 ile polipirol sentezinde çözücü etkisi incelenmiştir (Whang ve diğ., 1991a; Myers, 1986; Huang ve diğ., 2012; Rahman ve diğ., 2012). Su ve çeşitli alkoller (metanol, oktanol vb.) içerisinde sentezlenen polipirolerin, aynı reaksiyon koşullarında benzen, THF, ACN ve kloroform içerisinde sentezlenen polipirollere kıyasla daha yüksek iletkenlik değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir (Whang ve diğ., 1991a). Huang ve diğ. (2012) hacimce oranları farklı olan ACN/ H_2O karışımlarında sentezlenen polipirolerin morfolojisinde farklılık gözlemlemişlerdir. ACN/ H_2O oranı (1/9)–(4/6) aralığında arttıkça, polimerin ortalama tanecik çapının küçüldüğünü, (5/5)–(7/3) aralığında ise PPy filmlerinin elde edildiğini bildirmişlerdir. Bu durum, asetonitril misel yapısında meydana gelen

değişiklik ile açıklanmıştır. En yüksek iletkenlik ve verim değerlerine hacimce ACN/H₂O oranı 1/9 olduğunda ulaşılmış ve sadece su içerisinde sentezlenen PPy'e ait değerlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Çizelge 2.6'da çözücü cinsine bağlı olarak FeCl₃ ile sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri kıyaslanmıştır (Myers, 1986).

Çizelge 2.6 : Pirolün FeCl₃ ile polimerleşmesinde çözücü cinsinin etkisi.

Reaksiyon Ortamı	Verim (g) ^a	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
Dietil eter	2,6	45
Tetrahidrofuran	0,6	<10 ⁻⁶
Asetonitril	1,2	3x10 ⁻³
Nitrometan	2,8	7x10 ⁻²
Dimetil sülfoksit	0,0	0
Benzen	2,6	2x10 ⁻²

^a 2 g monomer kullanılmıştır

Çözücünün PPy verim, iletkenlik ve yüzey özelliklerine etkisini inceleyen diğer bir çalışma Rahman ve diğ. (2012) tarafından sunulmuştur. HCl, ACN ve H₂O içerisinde sentezlenen polipirollerden en yüksek iletkenlik ve verim HCl için elde edilmiştir. Yüzey yoğunluğu incelendiğinde, H₂O > ACN > HCl şeklinde sıralandığı görülmüştür. Daha yoğun yüzeyin polimerin amorf ve iletkenlik özelliğinde azalma meydana getirdiği gözlenmiştir. Ayrıca su içerisinde elde edilen polipirole ait tabakalar arasındaki mesafenin en büyük olduğu belirtilmiştir. Tabakalar arasındaki Artan mesafe ile zorlaşan elektron hareketleri, iletkenlikteki azalmanın sebebini açıklamaktadır.

Oh ve diğ. (1997) yaptıkları spektroskopik incelemelerin sonucunda pek çok organik çözücüde çözünen doplanmış polipirollerin değişen konformasyonundan dolayı farklı absorpsiyonlar gösterdiklerini ileri sürmüşlerdir. Konformasyondaki değişikliklerin kullanılan farklı polarite ve aromatik özellikteki çözücü ve dopantlar arasındaki etkileşimlerden kaynaklı olabileceğini ileri sürmüşlerdir. Çözeltilerden çöktürülen polipirol filmleri 10⁻²–10⁰ S.cm⁻¹ arasında değişen iletkenliklere sahiptir. Yang ve diğ. (2010) polimer zincir konformasyonu ve konjuge segment uzunluğunun çözücü moleküllerinin cinsden etkilendiğini vurgulamışlardır. Bunun sonucunda enerji aralıkları arasındaki farka yol açtığını belirtmişleridir.

Başta m–krezol olmak üzere CHCl₃, NMP veya DMSO'dan elde edilebilen doplanmış PPy filmlerinin 10⁻²–10⁰ S.cm⁻¹ aralığında iletkenlik gösterdiği bilinmektedir. Görünür UV spektrumunda çözücüye bağlı farklılıklar gözlenmiştir.

Benzer reaksiyon koşullarında dopant olarak sülfonik asit türevlerinden kamforsülfonik asit (HCSA) kullanıldığında 15 S.cm^{-1} gibi yüksek iletkenlikte PPy.HCSA sentezlenmiştir. Ancak bu polimer hiçbir çözücünde çözünmemiştir. Bu polimeri çözünür özellikte elde etmek için reaksiyonun CHCl_3 , THF veya CH_3NO_2 gibi organik bir çözücünde yürütülmesi gerekmektedir. Bu polimer ne yazık ki iletken olmayıp, polimerleşmede kullanılan çözücünün ürün özellikleri üzerindeki etkisi görülmüştür. Benzer çözücü etkisi yükseltgen olarak H_2O_2 katalizör olarak da Fe^{+3} kullanıldığında gözlenmiştir. Kudoh (1996) yükseltgen olarak $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanarak sulu ortamda yüzey aktif bileşiklerin varlığında çözünür polipiroller sentezlemiştir.

2.6.1.4 Polipiröl sentezinde reaksiyon sıcaklığının etkisi

Pirolün kimyasal polimerleştirilmesi genellikle 0°C ile oda sıcaklığı aralığında gerçekleştirilmektedir. Myers (1986) reaksiyon sıcaklığının etkisini iki farklı çözücü içerisinde yürütülen polimerleşme için açıklamıştır. FeCl_3 varlığında sentezlenen polipirollerin iletkenlikleri Çizelge 2.7’de yer almaktadır.

Çizelge 2.7 : Pirolün FeCl_3 ile polimerleşmesinde sıcaklığın etkisi.

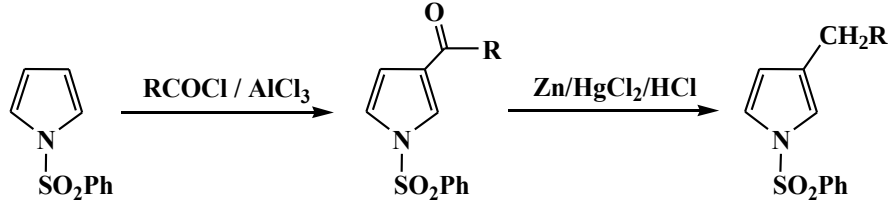
Reaksiyon Ortamı	Sıcaklık ($^\circ\text{K}$)	İletkenlik (S.cm^{-1})
Dietil eter	295	45
Dietil eter	273	115
Tetrahidrofuran	295	$< 10^{-6}$
Tetrahidrofuran	273	3×10^{-2}

Yüksek sıcaklıklarda elde edilen polimerin yapısında oluşan düzensizlik arttığından iletkenliği azalmaktadır. İletkenlikte meydana gelen azalmanın derecesi ayrıca reaksiyon ortamına bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda moleköl ağırlığı yüksek veya konjugasyonu artmış ürünler elde edildiğinden yüksek iletkenliği beraberinde getirmektedir. Reaksiyon sıcaklığının etkisini sistematik olarak inceleyen sınırlı sayıdaki çalışmadan birini Whang ve diğ. (1991a) sunmuşlardır. FeCl_3 ile metanol içerisinde -20°C ve 60°C sıcaklık aralığında yaptıkları denemelerde en yüksek iletkenliğe 0°C ’de ulaşmışlardır (Wallace ve diğ., 2003).

2.6.2 Pirol türevlerini içeren polimerler

Pirol halkasının üç numaralı karbonuna veya azot atomuna esnek bir alkil veya alkoksi grubu bağlı olduğu zaman organik çözücülerde çözünen polipiroller elde edilmektedir. 3-alkil-süstitüe piroller, azot atomu korunmuş pirollerden Friedel–

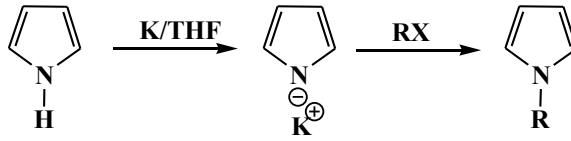
Crafts alkilleme reaksiyonunu izleyen Clemmensen indirgemesi ile sentezlenmektedir (Şekil 2.37).



Şekil 2.37 : Alkil sübtitüe pirol sentezi.

Alkil pirollerin elektrokimyasal veya kimyasal (FeCl_3) polimerleşmesi sonunda ürün olarak poli(3-alkil pirol)ler oluşmaktadır. İşlenebilir özellekteki bu 3-alkil veya 3-alkoksi sübtitüe polipirollerin ne yazık ki iletkenlikleri düşüktür. Sübtitüentlerin sterik etkisi ile polimer iskeletinin düzlem dışı hareketleri bu düşüşün sebebidir. Sigmund ve diğ. (1999) 3-sübtitüe pirollerden LB tekniği ile filmler hazırlamışlardır.

N-sübtitüe pirol monomerlerini Şekil 2.38'de gösterilen yöntem ile sentezlemek mümkündür.

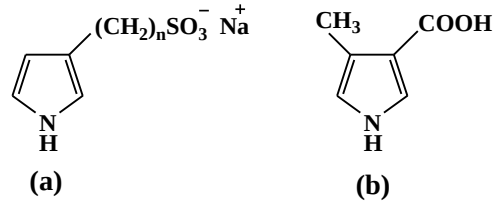


Şekil 2.38 : N-sübtitüe pirol sentezi.

Pirolün, THF içerisinde potasyum metali ile reaksiyonundan oluşan pirol-1-ilpotasyum, çeşitli aril veya alkil halojenürler ile reaksiyon verebilmektedir. Elde edilen pirol türevi elektrokimyasal veya kimyasal olarak polimerleştirilebilmektedir. Ürünler organik çözücülerde çözünür olsa da genellikle iletkenlikleri 3-sübtitüe polipirollerden oldukça düşüktür. Pirol türevlerinden dikkat çekici olan N-vinil piroldür. Pirol halkası FeCl_3 ile yükseltgenirken, vinil grubu radikalik polimerleşmeye açıktır.

Alkil sülfonik asit sübtitüe pirollerden, suda çözünen PPy türevleri elde edilmektedir (Havinga ve diğ., 1989; Innis ve diğ., 2000). Bu PPy türevleri elektrokimyasal veya kimyasal (FeCl_3) polimerleşme ile sentezlenebilmektedir. Sülfonat anyonu ile kendiliğinden doplanan bu polimerler 10^{-3} – $5 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ iletkenliktedir (Şekil 2.39a). Suda çözünen karboksilli asit sübtitüe polipiroler de

bilinmektedir (Şekil 2.39b). Örneğin, 3-metilpirol-4-karboksilli asit monomerinin ACN ortamında elektrokimyasal yöntem ile polimerleştirilmesinden elde edilmiştir (Pickup, 1987).



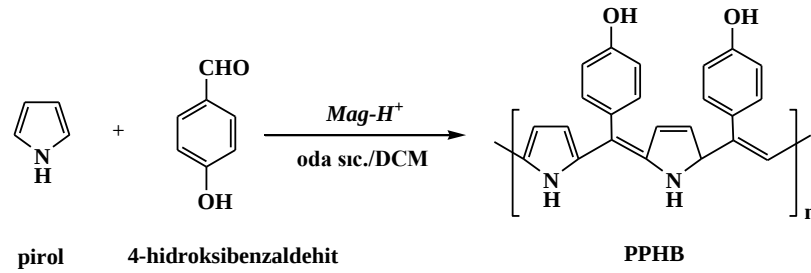
Şekil 2.39 : Suda çözünen PPy sentezinde kullanılan bazı pirol türevleri.

Camurlu ve diğ. (2012) çözünen, n-doplanabilen, floresans ve elektrokromik özellikte polipirol türevi sentezlemişlerdir. Kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenebilen polimeri fotovoltaiik cihazlar, OLED vb. uygulamalar için potansiyel bir malzeme olarak önermişlerdir.

2.6.3 Pirol içeren kopolimerler

Anilin/pirol komonomerlerinin Fe/H₂O₂ katalizör varlığında kimyasal polimerleşmesi sonucunda yüksek verimle (% 94) rastgele kopolimerler sentezlenmiştir (Moon ve diğ., 2007). Kopolimerlerin yapısı, PPy ve PAn ile benzerlik göstermiştir. Sentezlenen kopolimerlerin DMSO, DMF ve NMP’de çözünür olduğu ve molekül ağırlıklarının (Mw) 6200–15,000 g.mol⁻¹ aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Anilin/pirol kopolimerlerini Cho ve diğ. (2004) APS varlığında elde etmişlerdir. Gözenekli yapıda bir taşıyıcı kullanarak anilin/pirol kopolimerlerin nanolifleri kimyasal yöntemle üretilmiştir (Li ve diğ., 2001). Lü ve diğ. (2010) ise poli(pirol–ko–anilin–2–sülfonik asit) kopolimer nanotanciklerini sentezlemişlerdir. Stejskal ve diğ. (2004) toz, kolloit ve film halinde poli(anilin–ko–pirol) hazırlamışlardır. Tiyofen–pirol kopolimerleri, HBF₄ varlığında FeCl₃ ile sentezlenmiştir (Can ve diğ., 2003). Süperkritik karbon dioksit içerisinde elde edilen PPy/PTh kopolimerleri ise Zaidi ve diğ. (2014) tarafından bildirilmiştir. Li ve diğ. (2002) pirol ve tiyofen kopolimer nanoliflerini, bir membran yardımı ile elektrokimyasal olarak hazırlamışlardır. Farklı oranlarda pirol içeren polifuran/polipirol kopolimerleri McConnel ve diğ. (2004) tarafından hazırlanmıştır. Pirolün, o–toluidin ile çözünür kopolimerleri (Li X.-G. ve diğ., 2001a) ve pirolün anizidin ile kopolimerleri (Li X.-G. ve diğ., 2001b) elde edilmiştir. Polikarbonat membran üzerinde pirol ve 3–karboksilli asit pirol kopolimerleştirilmiştir (Clochard ve diğ., 2006). Wang ve diğ.

(2014) kimyasal yoldan poli(pirol–ko–formilpirol) sentezleyerek elektrokimyasal kapasitans özelliklerini incelemişlerdir. Is ve diğ. (2010) Py–Cz–Py monomerini sentezlemiş ve potansiyodinamik yöntem ile polimerini elde etmişlerdir. Poli(pirol–ko–anilin–2–sülfonik asit) yaklaşık 62 nm çapında nanotanecikler halinde elde edilmiştir (Lü ve diğ., 2010). Kopolimerlerin iletkenliğinin anilinsülfonik asit oranına bağlı olarak 0,68–0,2 S.cm⁻¹ aralığında değiştiğini bildirmişlerdir. Maghnite–H⁺ kil katalizör varlığında, 4–nitrobenzaldehit ve pirolün polikondenzasyonu ile konjuge aromatik kopolimer sentezlenmiştir (Gherras ve diğ., 2012). Benzer bir çalışma Larbi ve diğ. (2013) tarafından gerçekleştirilmiştir. Pirol ve 4–hidroksibenzaldehitin kondenzasyonu için Maghnite–H⁺ proton değişim MMT kilini kullanmışlardır. Zehirli olmayan bir katalizör kullanarak THF, DCM ve DMF’de çözünen poli[(pirol–2,5–diyl)–ko–(4–hidroksibenziliden)] (PPHB) kopolimerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.40).



Şekil 2.40 : Maghnite–H⁺ varlığında PPHB kopolimerinin sentezi.

Arjomandi ve Holze (2013) elektrokimyasal yöntem ile susuz ortamda pirol ve N–metilpirol kopolimerini elde etmişlerdir.

Baleg ve diğ. (2011) kimyasal ve elektrokimyasal yöntem ile poli(propilen imin) dendrimer–polipirol iletken yıldız polimerler sentezlemişlerdir. Yıldız kopolimerin iletkenlik değeri 0,7 S.cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. PPy’ün diğer bir yıldız kopolimeri Ak ve diğ. (2013) tarafından bildirilmiştir. Mecerreyes ve diğ. (2002) polipirol–g–poli(ε–kaprolakton) kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Kopolimerleşme THF ortamında 0 °C’de 20 dk’da gerçekleştirilmiştir. FeCl₃ yükseltgen ve dopant olarak kullanılmıştır. Kopolimerlerin iletkenlik değerleri içerdiği polipirol bileşeni arttıkça artmış ve 10⁻⁸ başlayarak 10⁻² S.cm⁻¹ değerine ulaşmıştır. Nguyen ve diğ. (2013) sentezledikleri biyobozunur ve iletken polipirol–polikaprolakton kopolimerlerinin biyolojik uygulamalardaki etkinliğini incelemişlerdir. Polipirol/polistiren kopolimerleri sulu çözeltide FeCl₃ ve (NH₄)₂S₂O₈ yükseltgen karışımı ile sodyum

dodesilbenzen sülfonat ve hidroksipropilsellüloz gibi yüzey aktif maddelerin varlığında sentezlenmiştir. Kopolimer tanecikleri verim, iletkenlik, morfoloji, boyut ve homojenite açısından incelendiğinde bu özelliklerin büyük ölçüde yüzey aktif maddelerin cinsine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır (Eisazadeh, 2008). Bae ve diğ. (2005) kimyasal yöntem ile kendiliğinden doplanan ve su ve DMSO gibi polar çözücülerde çözünen polistirensülfonik asit-g-polipirol kopolimerini sentezlemişlerdir. Jin ve diğ. (2000) elektrokimyasal olarak stiren-pirol blok kopolimeri sentezlemişlerdir.

Tiyofen uç gruplu (Alkan ve diğ., 2001) ve pirol uç gruplu (Tarkuç ve diğ., 2006) polistiren sentezlenerek elektrokimyasal yoldan pirol ile blok kopolimerleri elde edilmiştir. Tiyofen içeren N-fenil maleimit/stiren rastgele kopolimer elde ederek daha sonra pirol ile kopolimerler sentezlenmiştir (Yilmaz ve diğ., 2004). Sahmetlioğlu ve diğ. (2009) ilk aşamada tiyofen sonlu Bisfenol-A-diglisidileter sentezleyerek daha sonra pirol ile iletken kopolimerini elektrokimyasal yöntemle sentezlemişlerdir. Kopolimerlerin iletkenliğini $3,0-17,3 \text{ S.cm}^{-1}$ aralığında bulmuşlardır. Ayrıca tiyofen yan gruplu poli(vinil alkol) (Sahmetlioğlu, 2004) ve oligo-2-aminofenol (Sahmetlioğlu ve diğ., 2006) ile polipirolün kopolimerleri elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Tiyofen uç grubu bağlı poli(metil metakrilat) ile pirol blok kopolimeri elektrokimyasal olarak elde edilmiş (Alkan ve diğ., 1999) ve piroliz kütle spektrometresi ile karakterize edilmiştir (Athar ve diğ., 2004). Elektrokimyasal senteze diğer bir örnek ise pirol ve poli(etilen glikol)ün kopolimeridir (Yildiz ve diğ., 2006). Gabriel ve diğ. (2007) anyonik polimerleşme ile pirol ve ω -akrilat poli(etilen oksit)ten makromonomer sentezlemişlerdir. Daha sonra makromonomerin (Py-PEO-A) akrilat ucunun katodik polimerleşmesi ile kaplama elde etmişlerdir. İletken polimer için öncü olan bu kaplama Py ve Py-PEO karışımına daldırılarak anodik polimerleşme sonucunda hidrofilik ve yapışabilen özellikte PPy içeren kaplamalar elde etmişlerdir. Bu kopolimerin biyosensör uygulamalar için uygun olduğunu belirtmişlerdir. Luebben ve diğ. (2007) çeşitli yalıtkan polimerin tek veya iki ucuna işlevsel grup bağlayarak daha sonra pirol, pirol türevleri veya diğer bazı heteroaromatik monomerler ile kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Kopolimerlerin iletkenlik değerleri $10^{-6}-10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ aralığında elde edilmiştir.

Pirol içeren polimetilsiloksan ile pirolün kopolimeri elektrokimyasal olarak Taranekar ve diğ. (2002) tarafından sentezlenmiştir. Ustamehmetoğlu ve diğ. (2012)

pirol ve amin sonlu poli(dimetilsiloksan)ın elektrokopolimerleşme reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kızılcın ve diğ. (2003) seryum(IV) tuzu varlığında kimyasal polimerleşme ile silikon tegomer ve pirolün, iletken ve çözünür kopolimerlerini elde etmişlerdir. Elektrokimyasal yöntem ile polisiloksan–polipirol graft kopolimerleri ise Gunaydin ve diğ. (2002) tarafından sentezlenmiştir. Ayrıca H–tipi polisiloksan–polipirol graft kopolimerleri elde edilmiş ve mekanik özellikleri araştırılmıştır (Biran ve diğ., 2002). PPy ve PDMS iletken kopolimerlerin sentez çalışmasını Çakmak ve diğ. (2005) yayınlamıştır. N–pirolilalkil yan gruplar taşıyan polisilan sentezlemiş ve I₂ ile doplayarak 10⁻² S.cm⁻¹ iletkenlik değerine sahip polimer elde etmişlerdir (Fukushima ve diğ., 1998).

Politetrahidrofuran/polipirol aş kopolimerleri elektrokimyasal olarak sentezlenmiş (Özdilek ve diğ., 2002), PTSA ile doplanarak ısı dayanımı incelenmiştir (Özdilek ve diğ., 2004). İletkenlik değerleri 0,71–1,69 S.cm⁻¹ olan poli(pirol–ko–tetrahidrofuran) kopolimerleri elektrokimyasal yöntem ile sentezlenmiştir (Li ve diğ., 2007). Yin ve Ruckenstein (2001) taşıdığı sülfonik gruplar ile polipirolü doplayabilecek ve suda çözünebilecek bir kopolimer sentezlemişlerdir. Daha sonra pirolü bu kopolimere aşlayarak kendiliğinden doplanmış, suda çözünen ve iletkenliği ~3 S.cm⁻¹ olan aş kopolimeri elde etmişlerdir. Geckeler ve Arsalani (1997) poliamin ve poliiminler ile PPy’nün graft kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Suda çözünen bu kopolimerlerin iletkenlik değeri PPy ve poliimin iletkenlik aralığında olup, ısı dayanımının PPy’den daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Pirolün çeşitli ketonik reçineler ile kimyasal ve elektrokimyasal olarak kopolimerleri sentezlenmiştir (Kızılcın ve Ustamehmetoğlu, 2005; Ustamehmetoğlu ve diğ., 2001 ve 2005).

2.6.4 Polipirol dispersiyonları

PPy dispersiyonları genellikle sulu ortamda, hacimli polimer esaslı stabilizatör varlığında pirolün kimyasal polimerleşmesi ile hazırlanmaktadır. Poli(vinil alkol), poli(etilen oksit), poli(N–vinilpirolidon), selüloz türevleri ve poli(stiren sülfonat) tuzları gibi suda çözünen çeşitli polimerler kullanılarak iletken polimerlerin makroskopik boyutta çökmesi engellenmekte ve mikrometreden küçük boyutta dağılmış tanecikler elde edilmektedir. Sıcaklık, yükseltgen, monomer derişimi gibi parametrelerin yanı sıra stabilizatör görevini gören polimerin kimyasal yapısı, molekül ağırlığı ve derişimi kolloidal dispersiyonun boyutunu ve kararlılığını etkilemektedir. Ayrıca, suyun uzaklaştırılması ile elde edilebilen PPy filminin

iletkenliğini önemli ölçüde etkilemektedir. PPy filminde yalıtkan polimer stabilizatörün bulunması nedeni ile ham PPy filmi ile kıyasla daha düşük iletkenlik değerleri ($< 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$) elde edilmektedir. Polipirölün sudaki dispersiyonları, su bazlı boyalarda katkı olarak kullanıldığında kurumuş olan kaplamanın iletkenliği genellikle oldukça düşüktür ($< 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$). Pomposo ve diğ. (2006) 67 nm tanecik boyutuna sahip PPy dispersiyonu elde etmişler ve boyaya uygulamışlardır. Ağırlıkça % 10 PPy içeren boyanın iletkenliğini $4 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak ölçmüşlerdir.

Bjorklund ve Liedberg (1986), sulu ortamda metilselüloz varlığında pirolü FeCl_3 ile yükselgeyerek PPy-metilselüloz solünü hazırlamışlardır. Solden elde edilen filmin $2 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Poli(vinil alkol), poli(etilen glikol) ve poli(vinil piridin) gibi suda çözünen çeşitli nötr sterik stabilizatörler kullanılmıştır (Armes ve Vincent, 1987; Cawdery ve diğ., 1988; Markham ve diğ., 1990). Bu stabilizatörler sayesinde kararlı ve monodispers kolloidal sollar hazırlanmıştır. Bunların dışında anyonik ve katyonik polielektrolitler kullanılmıştır (Armes ve diğ., 1989; Beadle ve diğ., 1996). Kolloit hazırlamak için yükseltgen olarak en çok FeCl_3 tercih edilmiştir. Yığın polimerleşmesi ile kıyaslandığında, yükseltgen olarak APS daha az kullanılmıştır. Bunun nedeni pirolün, APS ile hızlı bir şekilde yükseltgenmesidir. Kontrol edilemeyen hızlı çekirdekleşmenin sonucunda gerçekleşebilecek makroskopik çökme ihtimaline karşı, APS tercih edilmemiştir. Suda hazırlanan kolloidal PPy'ler genellikle küresel yapıdadır ve tanecik boyutu reaksiyon koşullarına (stabilizatör, yükseltgen vb.) bağlıdır. PPy kolloitler, makroskopik çökme ile elde edilen PPy'lerden daha düşük iletkenliklere sahiptir. Bunun sebebi ortamda bulunan yalıtkan özellikteki polimerik stabilizatörlerdir. Armes ve Aldissi (1990), polimerleşmeden sonra stabilizatörün uzaklaştırılıp başka bir stabilizatör ile yer değiştirilebileceğini göstermişlerdir. Stabilizatörün yapısı ve molekül kütlesi aynı şekilde yükseltgenin yapısı ve derişimi, tanecik boyutunu belirlemede etkili olduğunu belirtmişlerdir. Ters emülsiyon polimerleşmesi yöntemi ile, Aeorosol-OT (AOT) varlığında suyun hidrokarbonda mikroemülsiyonunu oluşturmuşlardır. Su/AOT oranı ile damlacıkların yarıçapının kontrol edilebildiği gözlenmiştir. Damlacıkların çarpışması ile içerideki hidrofilik reaktifler yer değiştirmektedir. Pirol ve APS dispersiyonları karıştırıldığında polipiröl hızlıca çökmektedir. Ancak çeşitli oranlarda PVP eklendiğinde, küçük tanecikli ve kararlı dispersiyonlar hazırlanabilmektedir.

Armes ve Aldissi (1990) susuz ortamda PPy kolloitler hazırlamışlardır. Stabilizatör olarak poli(vinil asetat) kullanarak, alkil ester çözücülerde pirolü FeCl_3 ile yükseltmişlerdir. Aynı stabilizatörün varlığında 2-metoksietanol ve asetonitril/metanol karışımında kolloidal PPy dispersiyonları hazırlanmıştır (Beaman ve Armes, 1993). Bunun dışında kolloidal PPy hazırlamak için metilasetat, metilformat ve propilformat çözücü olarak kullanılmıştır (Cooper ve Vincent, 1989; Aldissi ve Armes, 1991). Sulu ortam ile kıyaslandığında daha hızlı gerçekleşen reaksiyon, sudakinden daha geniş aralıkta tanecik boyutu dağılımının oluşmasını açıklamaktadır. Çözücünün, PPy kolloitlerin iletkenliği üzerine etkisi bir kez daha ortaya çıkmaktadır. Daha polar çözücülerde kolloitlerin iletkenliğinin daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Digar ve diğ. (1994) çözücünün, sterik stabilizatörün kolloit oluşturma işlevini de etkilediğini vurgulamışlardır. Oda sıcaklığında poli(vinilmetil eter)in suda stabilizatör etkisi gözlenmezken, etanolde bu etki gözlenmektedir. Ancak etanol içeren çözeltilerde hazırlanan kolloitlerin iletkenliğinin daha düşük olduğu anlaşılmıştır.

2.6.5 Nanoyapılı polipirol

İletken polimerlerin nanoyapıları, süperkapasitörler ve çok duyarlı kimyasal sensörler gibi çeşitli uygulamalar için önem kazanmıştır. Özellikle ince ve şeffaf iletken filmlerin hazırlanmasında, geçmişte inorganik ve metalik malzemeler tercih edilirken, son zamanlarda bir matrikste dağılmış iletken polimer nanotaneciklerden oluşan yapılara ilgi artmıştır. Şeffaf film elde etmek için iletken dolgunun ortalama tanecik çapı, görünür ışığın en kısa dalga boyunun yarısından daha küçük olmalıdır, ~200 nm (Ovando–Medina ve diğ., 2011). Nanoyapılı iletken polimerler hazırlamak için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Zeolit gibi nanogözenekli kalıplar (*hard-template*) kullanmak veya misel oluşturarak polimer nanoyapının oluşmasına imkan veren yüzey aktif maddeler (*soft-template*) kullanmak sık başvurulan yöntemlerdendir (Wang Y. ve diğ., 2011). Bu tekniklerin yanı sıra, herhangi bir ilave malzeme olmadan da nanoyapılı iletken polimerler üretilebilmiştir.

PPy pek çok alanda kullanılmak üzere tercih edilen bir iletken polimer olduğundan nanoyapıları ilgi uyandırmaktadır. Nanotanecik (Ramanaviciene ve diğ., 2006; Karim ve diğ., 2007; Liao ve diğ., 2010; Ovando–Medina ve diğ., 2011; Hoshina ve diğ., 2012), nanolif (Tran ve diğ., 2007; Athawale ve diğ., 2008), nanotel ve nanotüp

(J       ve J       1998; Shen ve Wan, 1999; Dai ve diğ., 2006; Yang ve diğ., 2010)   eklindeki PPy nanoyapılarının üretimi ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur.

PPy dispersiyonları, nanotaneciklerden oluştuğunda daha etkili olabilmektedir. Özellikle de moleküler elektronik uygulamalar ve mikroelektronik devreler için PPy'nın nanotanecikler halinde olması beklenmektedir. Yüzey/hacim oranı büyük olan polimer nanotaneciklerin boyutları k    ld  k  e, yığın polimere kıyasla özelliklerinde büyük değışiklikler meydana gelmektedir. Ayrıca yüzey alanı arttığından, taneciklerin yüzeyine çeşitli işlevsel grupların yerleşmesi ile uygulama alanlarını çeşitlendirme imkanı doğmaktadır. Polimer nanopartikül sentezlemek için en sık kullanılan yöntemlerden biri emülsiyon polimerleşmesidir. Emülsiyon polimerleşmesi sırasında taneciğın oluşumunu karmaşık bir süreç olup, çekirdekleşme olayını açıklayan çeşitli teoriler ileri sürülmüştür (Gupta ve diğ., 2011).

Liao ve diğ. (2010) herhangi bir kalıp malzeme, yüzey aktif madde veya işlevsel gruplu dopant olmaksızın, suda dispers olmuş PPy nanotanecikler sentezlemişlerdir. Nanotanecikleri çeşitli asitler (HCl, HNO   veya HClO  ) varlığında, başlatıcı olarak 2,4-diaminodifenilamini kullanarak hazırlamışlardır. Başlatıcının asitler ile etkileşerek katyonları, katyonların da anyonlar ile biraraya gelerek farklı boyutlarda miselleri oluşturduğı sonucuna varılmıştır. Ancak tane boyutu dağılımının nispeten geniş bir aralıkta olması, taneciklerin kararsız olması ve reaksiyonun başlangıcında dahi çökme gözlenmesi bu yöntemin, *in situ*   ekirdek-kabuk (*core-shell*) yapılarını hazırlamak için elverişsiz olduğ  unu göstermiştir. PPy nanotaneciklerin üretimi için daha uygun olduğ   öngörülen, mikroemülsiyon sistemlerinden yararlanılmıştır. Mikroemülsiyonlar termodinamik olarak kararlı olup, belirli oranda yüzey aktif maddenin varlığında organik ve sulu fazın karıştırılması ile kendiliğinden oluşmaktadır. Mikroemülsiyon polimerleşmesi ile < 50 nm çapında polimer nanotanecikler elde etmek mümkündür (Ovando-Medina ve diğ., 2011).

Karim ve diğ. (2007) gama ışınması etkisi ile PPy nanotanecikler elde etmişlerdir. Ramanaviciene ve diğ. (2006) enzimatik reaksiyon ile başlatılan polimerleşme sayesinde PPy nanotanecikler hazırlamışlardır. Tran ve diğ. (2007) pirolün yükseltgenmesi sırasında az miktarda bipirol ekleyerek polipirolün morfolojisinde önemli değışiklik yapılabileceğ   gösterilmiştir. Bu yöntemle herhangi bir kalıp veya yüzey aktif madde kullanmadan, ortalama 20 nm çapında nanolif halinde PPy elde edilmiştir. Ultrasonik teknik kullanarak PPy nanolifler hazırlayan Athawale ve diğ.

(2008) lif boyutunun, özellikle de lif uzunluğunun, ultrason süresi ile arttığını belirlemişlerdir. Katyonik yüzey aktif madde varlığında polipirolün kontrollü büyümesini sağlayan Dai ve diğ. (2006) PPy nanotüp/nanoteller üretmişlerdir.

2.6.6 Polipirol kompozitleri

Polipirolü işlenebilir hale getirmek, dayanıklılık ve esnekliğini arttırmak amacı ile çeşitli ticari polimerler ile harmanlanarak karışımları (*blend*) veya kompozitleri hazırlanmaktadır. Doğal ve sentetik kauçuklar, poliolefinler, polistiren, polikaprolakton, poli(etilen glikol) ve poli(vinil asetat) bu polimerlerden sadece birkaçıdır. PPy kompozitlerini doğrudan mekanik karıştırma ile hazırlamak mümkündür. Yüksek sıcaklıkların uygulandığı bu yöntem ile hazırlanan kompozitler, polipirolün ısıl yaşlanmasından (*thermal aging*) dolayı, genellikle düşük iletkenlik değerlerine sahiptirler. İletkenliği ve mekanik dayanımı yüksek PPy kompozitlerini, elektrokimyasal yöntem ile elde etmek mümkündür. Ancak bu yöntem ile elde edilen filmler elektrodun yüzey alanı ile sınırlı olduğundan, ticarileşmesi açısından uygun değildir. PPy kompozitleri, kimyasal polimerleşme ile üretim yerinde hazırlanabilmektedir. Bu yöntemde iki farklı yol izlemek mümkündür. Birinci yol, yükseltgeni içeren taşıyıcı bir film hazırlamak ve monomeri bu filme uygulamaktır. Bu teknik genellikle PPy kaplanmış iletken lif ve kumaş üretiminde tercih edilmektedir. Diğer bir yol ise, polimer matriks varlığında pirolü yükseltgen ile polimerleştirmektir. Çöktürme ile elde edilen kompozit, kurutma işleminden sonra istenen kalıplarda şekillendirilmektedir (Pramila ve diğ., 2013). Polipirolün kompozitleri genellikle elektromagnetik bariyerler (EMI), elektronik ambalajlar, görüntüleme cihazları ve elektrotlarda kullanılmaktadır (Gupta ve diğ., 2011). Son yıllarda grafen, karbon nanotüpler (CNT), killer ve metal nanotanecikler gibi nanokatkılar kullanılarak PPy nanokompozitler üretilmektedir.

2.6.6.1 İletken polimer katkılı polipirol kompozitleri

Bileşenleri iletken polimerlerden oluşan kompozitler ile yapılan çalışmaların sayısı, iletken ve yalıtkan polimer bileşenli kompozit üretimi çalışmalarına oranla azdır. Golovstov ve diğ. (2007) ısıl dayanımı yüksek olan poliparafenileni yüksek sıcaklıkta dopladıktan sonra, işlenebilirliğini arttırmak için elektrokimyasal olarak PPy ile kompozitini hazırlamışlardır. Film oluşumunda PPy rol alırken, dayanıklılığını poliparafenilen arttırmıştır. Elde edilen malzemenin Schottky benzeri

cihazlarda aktif tabaka olarak kullanılabileceği bildirilmiştir. Elektrokimyasal olarak hazırlanan PEDOT/PSS ve PPy/DBS kompozitinde, PEDOT yüzeyi PPy ile tamamen kaplandığı durumda bile sistemin redoks aktivitesini etkilediğini, PPy'nin ise kaplama sırasında PEDOT yüzeyini daha pürüzsüz hale getirdiği tespit edilmiştir (Syritski ve diğ., 2004). Zhang A.-Q. ve diğ. (2011) PAn/PPy kompozitlerini elektrokimyasal olarak iki aşamada sentezlemiş ve kapasitif özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçlar kompozitin elektrokimyasal kapasitif performansının, PPy ve PAn ile kıyaslandığında, daha yüksek olduğunu göstermiştir.

2.6.6.2 Yalıtkan polimer katkılı polipirol kompozitleri

Ticari polimerlerin çoğu polipirol ile kompozit üretiminde kullanılmıştır. Bu çalışmalara poli(etilen glikol) (Armes ve diğ., 1991; Radhakrishnan ve Khedkar, 1996; Jérôme ve diğ., 1999; Liu ve Hwang, 2000; Lee ve diğ., 2004; Nair ve diğ., 2005; Lim ve diğ., 2005; Yee ve diğ., 2007; Eisazadeh, 2007; Pirvu ve diğ., 2011; Sivaraman ve diğ., 2013), vinil polimerlerinden poli(vinil klorür) (Niwa ve diğ., 1987; Kang ve diğ., 1993; Ogura ve diğ., 1997; Hosseini ve Entezami, 2003), poli(vinil alkol) (Bai ve diğ., 2007), poli(N-vinil imidazol) (Küçükyavuz ve diğ., 1999), polivinilfosfat (Davey ve diğ., 1999), poli(vinil metil eter) ve poli(vinil etil eter) (Castillo-Ortega ve diğ., 2001), poli(vinil asetat) (Eisazadeh, 2007), polistiren (Lascelles ve diğ., 1995; Jesus ve diğ., 1997; Tang ve diğ., 2003a ve 2003b; Bousalem ve diğ., 2003 ve 2004; Hosseini ve Entezami, 2003; Xu ve diğ., 2004; Saleh ve diğ., 2006; Han ve diğ., 2007; Lee ve diğ., 2009; Madani ve diğ., 2010; Huang ve diğ., 2012) örnek verilebilir. Ayrıca akrilik polimerlerden poli(metil akrilat) (Mandal ve Mandal, 1996), poli(metil metakrilat) (Ferenets ve Harlin, 2007; Omastová ve diğ., 1998 ve 2000; Shakoor ve diğ., 2010; Turcu ve diğ., 1999), poli(bütül metakrilat) (Huijs ve Lang, 2000), poliakrilonitril (Cvetkovska ve diğ., 1996; Acar ve diğ., 2012), poli(akrilonitril-ko-bütül akrilat) (Unsal ve diğ., 2013), poli(stiren-ko-bütül akrilat) (Mandal ve Mandal, 1996), poli(akrilonitril-ko-stiren) (Balkan ve Sarac, 2011), sülfonlanmış poli(stiren-ko-divinilbenzen) (Scherer ve diğ., 2001), sülfonlanmış poli(stiren-b-(etilen-alt-propilen)) (Jesus ve diğ., 1998), poli(stiren/bütül akrilat/akrilik asit) (Yin ve diğ., 1998) kullanılarak hazırlanan diğer bazı PPy kompozitlere örnektir. Bunun yanı sıra PPy ile poliestir (Baik, 1997 ve 1998), polietilen ve polipropilen/poliolenfinler (Omastová ve diğ., 1996 ve 1997; Elyashevich ve diğ., 2006; Micušík ve diğ., 2006), polikaprolakton (Micušík ve diğ.,

2006; Kim ve Kim, 2008; Basavaraja ve diğ., 2011), polikarbonat (Lee ve diğ., 2001), polisülfon (Bhattacharya ve diğ., 2008), poliüretan (Broda ve diğ., 2011; Robila ve diğ., 1997), poli(etilen tereftalat) (Kaynak, 2003 ve 2005), poliimit (Selampinar ve diğ., 1997; Meador ve diğ., 1997), poliamin ve poliimin (Arsalani ve Geckeler, 1997), poli(dimetilsiloksan) (Çakmak ve diğ., 2004a ve 2004b; Son ve diğ., 2005), doğal kauçuk (Xie ve diğ., 1999), stiren-bütadien-stiren triblok kopolimeri (Ruckenstein ve Hong, 1994), epoksi-poliamit (Selvaraj ve diğ., 2010), polihidroksil sülfonat (Yang ve Liu, 2010), biyopolimerlerden selüloz (Flandin ve diğ., 2000; Micušik ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2010; Zhang ve diğ., 2013), polilaktit (Shi ve diğ., 2004) ve polimannuronat (Basavaraja ve diğ., 2010) kaynaklarda yer alan diğer çalışmalardanır. Çeşitli uygulamalar için çekirdek-kabuk biçimindeki küreciklerden oluşan kompozitler hazırlanmıştır (Huijs ve Lang, 2000; Bousalem ve diğ. 2003 ve 2004; Han ve diğ., 2007; Lu ve diğ., 2008; Lee ve diğ., 2009; Madani ve diğ., 2010; Huang ve diğ., 2012).

2.6.6.3 Karbon nanotüp katkı polipirol kompozitleri

Karbon nanotüpler (CNT) yüksek elektriksel iletkenliği, kimyasal dayanımı, düşük kütle yoğunluğu ve geniş yüzey alanı nedeni ile polimerlerde dolgu maddesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. İletken polimer/CNT nanokompozitlerin bileşenlerinden daha iletken olması; organik elektronik cihazlar, organik fotovoltaiik hücreler, biyolojik sensörler ve esnek ışık-yayan diyotlar için aranan malzeme haline getirmiştir. İletken polimer/CNT nanokompozitler kimyasal veya elektrokimyasal yöntem ile üretilmektedir. Yüzey aktif madde varlığında veya bir kalıp yardımı ile elektrokimyasal veya kimyasal sentez başvuru olan diğer yöntemlerdir. Aralarındaki güçlü van der Waals kuvvetlerinden dolayı, karbon nanotüplerin çözünme özelliği zayıftır. Bunun yanı sıra hidrofobik yapıları, çözelti içerisinde çalışılmasını zorlaştırmaktadır. İletken polimer/CNT kompozit üretiminde, polimerin kalınlığı ve yüzey özellikleri ve nanotüp-polimer arayüzün yapısı önem taşımaktadır. Karbon nanotüplerin, polimer matriksinde aggregatlaşması veya polimer tarafından kalın ve düzensiz katmanlarla kaplanması, kompozit hazırlarken sorun yaratabilmektedir. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için kullanılan yöntemlerden biri, monomerin polimerleşme hızını kontrol etmektir (Zhang B. ve diğ., 2011). Diğer bir çözüm ise kimyasal modifikasyonlar ile CNT'lerin çözünme, uyumluluk ve dağılma özelliklerini geliştirmektir. CNT'lere kovalent bağlar ile

organik moleküller bağlanarak işlevsellik kazandırılmaktadır. Sülfürik ve nitrik asit gibi kuvvetli asitler ile CNT yapısına karboksilli gruplar kazandırılıp, sonraki aşamada amit oluşumu ve esterleşme reaksiyonları için uygun hale getirilmektedir. Bu yöntemin, yapının bozulması ve düşük verim elde edilmesi gibi olumsuz yönleri vardır. Bu nedenle CNT modifikasyonlarında nitren halka katılması, radikalik katılma, nükleofilik katılma, elektrofilik katılma ve karben katılması, 1,3-dipolar halka katılması, Diels-Alder halka katılması ve alkali metal indirgenmesi gibi diğer bazı reaksiyonların kullanımı geliştirilmiştir (Yang Y. ve diğ., 2010).

Zhang B. ve diğ. (2011) yaptıkları çalışmada pirolün polimerleşme hızını sisteme etanol ilavesi ile kontrol ederek, yüzey aktif maddeye ihtiyaç olmadan, PPy/CNT kompozitlerini hazırlamışlardır. Han ve diğ. (2005) elektrokimyasal yöntem kullanarak PPy/MWCNT filmleri elde etmişlerdir. Karbon nanotüpleri PPy ile kaplayarak polimerin yüzey alanını arttıran An ve diğ. (2004), PPy/SWCNT nanokompozitinin gaz sensörü olarak kullanımını önermişlerdir. PPy/MWCNT ve platin nanotanecikler ile birlikte hazırlanan kompozitlerin elektrokatalitik aktivitesi, metanolün yükseltgenme reaksiyonu için incelenmiştir (Qu ve diğ., 2010).

2.6.6.4 Grafen katkılı polipirol kompozitleri

Grafen, sp^2 bağlı karbonlardan oluşan bir atom kalınlığında iki boyutlu katmanlardan oluşmaktadır. Geniş yüzey alanı, ısı, mekanik ve elektrtiksel özellikleri ile dikkat çekmektedir. Doğrudan veya kimyasal olarak modifiye edilerek çeşitli kompozitlerin üretiminde kullanılmıştır. Polipirol-grafen nanokompozitler kimyasal yöntem ile (Gu ve diğ., 2010; Chandra ve Kim, 2011; Basavaraja ve diğ., 2012; Huh ve diğ., 2012; Bora ve Dolui, 2013; Wang ve diğ., 2013; Nandi ve diğ., 2013), elektrokimyasal olarak (Chang ve diğ., 2012) ve polipirolün grafen üzerine plazma polimerleşmesi ile çöktürülerek hazırlanan kompozitler (Zhang ve diğ., 2014) bildirilmiştir.

2.6.6.5 Metal tanecik katkılı polipirol kompozitleri

İletken polimerlerin çeşitli metal nanotanecikler ile hazırlanan kompozitleri, elektrot ve sensör tasarımı, elektroliz, optoelektronik cihazlar, gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Nanokompozitler başlıca iki yöntem ile hazırlanmaktadır. Birinci yöntemde monomer, metal için indirgen gibi davranarak toz veya film biçiminde nanokompozitler oluşturmaktadır. İkinci yöntemde ise metal nanotanecikler hazırlanmakta, daha sonra polimerleştirme ortamında kullanılmaktadır. Polipirolün;

Au (Chuang ve diğ., 2005; Pina ve diğ., 2009; Xia ve Xiao, 2012; Malinowska ve diğ., 2014), Cu (Aitout ve diğ., 2006; Suárez-Guevara ve diğ., 2012; Ramesan, 2013), Ag (Chuang ve diğ., 2005; Muñoz-Rojas ve diğ., 2008; Wang ve diğ., 2009; Ye ve diğ., 2010; Wei ve diğ., 2010; Yang ve diğ., 2010; Omastová ve diğ., 2013), Pd (Magdesieva ve diğ., 2014; Behniafar ve Malekshahinezhad, 2014), Mo (Wang ve diğ., 2004), Co, Mn ve Fe (Masa ve diğ., 2012) içeren kompozitleri hazırlanmıştır. Bunun yanı sıra metal oksitlerden Al_2O_3 (Liu ve Tsai, 2002; Ray, 2002), demir oksit (Suri ve diğ., 2001; Turcu ve diğ., 2004; Qiu ve diğ., 2006; Jiang ve diğ., 2009, Mangold ve diğ., 2011), $MnFe_2O_4$ (Chakraborty ve diğ., 2013), Y_2O_3 (Vishnuvardhan ve diğ., 2006), TiO_2 (Shakoor ve Rizvi, 2010) ve MnO_2 (Biswas ve diğ., 1999) nanokompozitleri bilinmektedir.

2.6.6.6 Kil katkılı polipirol kompozitleri

Kil katkılı nanokompozitlerin sentezinde polimerlerden PAn, PPy, PTh ve bunların türevleri, killerden ise montmorillonit (MMT) çalışmalarda yaygın olarak kullanılmıştır. Katmanlı yapıya sahip killerin iletken polimerlerin mekanik, ısı ve yangın dayanımını arttırdığı gözlenmiştir. Polimerin kil tabakalarının arasına girmesi ile aralanmış tabakalı nanokompozit (*intercalated*), tabakların polimer matriksinde dağılması ile dağılmış tabakalı (*exfoliated*) nanokompozit elde edilmektedir. Kil içeren nanokompozit sentezinde, polimer zincirlerinin kil tabakalarının arasına girmesi ile aralarındaki mesafenin artması ve polimer matriksi içerisinde homojen olarak dağılması beklenmektedir. Homojen bir dağılım sağlandığında, her iki bileşenin özellikleri kompozitin tüm bölgelerine eşit olarak taşınmış olacağından kritik bir süreçtir. Bu amaçla inorganik ve hidrofilik yapıllı killeri, çeşitli organik bileşikler ile modifiye edilmiş ve polimerler ile uyumlu hale getirilmiştir. Kili modifiye ederek ve modifiye etmeden hazırlanan PPy kompozitlerini karşılaştıran Mravčáková ve diğ. (2006) morfolojik ve iletkenlik özelliklerinin farklılık gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Hong ve diğ. (2001) Na^+ -MMT ve pirolden emülsiyon polimerleşmesi ile tek aşamada nanokompozit hazırlayarak elektriksel, magnetik ve ısı davranışlarını incelemişlerdir. Setshedi ve diğ. (2013) dağılmış kil tabakalı PPy-organomodifiye MMT nanokompozit elde etmiş ve krom(VI) iyonunun adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Kaprolaktam modifiye MMT kil kullanılarak PPy'nin elektriksel iletkenliği ve ısı dayanımı arttırılmıştır (Liu ve Tsai, 2003). Çözünür özellikte PPy sentezi sırasında MMT ile hazırlanan nanokompozitlerin

kaplamalar hazırlanmış ve korozyonu önleme amaçlı kullanılmıştır (Yeh ve diğ., 2003). Nanotüp biçiminde nanokompozitler elde etmek için, lifsi yapıya sahip halloysit kili, hard template olarak tercih edilmiştir (Zuo ve diğ., 2013). Halloysit nanotüplerinin yüzeyinde pirol ve anilini, sırasını değiştirerek ve birarada kullanarak, polimerleştirmişlerdir. Kanallı yapıya sahip sepiyolit, kanalları içerisinde pirol polimerleştirilerek, PPy zincirlerinin kil yüzeyinde doğrusal olarak yerleşmesi hedeflenmiştir (Kitayama ve diğ., 1997). Lifsi yapıya sahip başka bir kil türü olan attapulgit ve PPy ile nanokompozitler Yang ve Liu (2009) tarafından hazırlanmıştır. Pirolün fotopolimerleşmesi ile kil-polipirol-gümüş hibrit malzemler elde edilmiştir (Jlassi ve diğ., 2013).

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Pirol (Sigma–Aldrich), tiyofen (Merck), 4–vinil anilin (Sigma–Aldrich), 2–tiyofen karbonil klorür (Merck), siklohekzanon (Fluka), formalin (% 37, Merck), poli(etilen glikol) (Sigma–Aldrich), bis(3–aminopropil) sonlu poli(dimetilsiloksan) (Sigma–Aldrich), bis(N–etilaminoizobütil) sonlu poli(dimetilsiloksan), bis(4–aminobütil) sonlu poli(dimetilsiloksan) (Goldschmidt), bis(4–hidroksibütil) sonlu poli(dimetilsiloksan) (Goldschmidt), metil akrilat (Dow), seryum(IV) amonyum nitrat (Alfa Aesar), demir(III) klorür (Sigma–Aldrich), demir(III) klorür hegzahidrat (Carlo Erba), demir(II) sülfat heptahidrat (Sigma–Aldrich), potasyum persülfat (J.T. Baker), fenil iyodür (III) bis(trifloroasetat) (Sigma–Aldrich), tetrabütilamonyum perklorat (Fluka), p–toluen sülfonik asit monohidrat (Alfa Aesar), benzoik asit (Merck), sodyum hidroksit (Sigma–Aldrich), hidroklorik asit (% 30–32, Tekkim), sülfürik asit (% 95–98, Tekkim), sodyum montmorillonit kil (katyon değişim kapasitesi 80 meq/100 g), dodesilamin (Sigma–Aldrich), piridin (BDH), n–hekzan (Merck), siklohekzan (J.T. Baker), diklorometan (Merck), asetonitril (Merck), kloroform (Carlo Erba), metanol (Labscan), toluen (J.T. Baker), tetrahidrofuran (Merck).

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yöntemler

3.2.1 İletkenlik ölçümleri

İletkenlik ölçümleri için öğütme işlemi ile ince toz haline getirilen polimerlere 10 ton basınç uygulanarak, 13 mm yarıçapa sahip diskler hazırlandı. İletkenlik ölçümlerinde 4 nokta prop tekniği kullanıldı.



Şekil 3.1 : İletkenlik ölçüm sistemi.

Lucas Labs 4 nokta prop resistivity stand (S-302-4) ve Signatone 4 nokta prop başlığı (SP4-40-085-TFS) kullanılarak, disklerin elektrik akımı ile teması sağlandı. Keithley 2400 programlanabilir multimetre ile dışta kalan proplardan sabit akım uygulanırken, içte kalan iki prop arasında meydana gelen potansiyel ölçüldü (Şekil 3.1). Polimerlerin iletkenlik değerleri Van Der Pauw eşitliği ile hesaplandı:

$$\sigma = \ln 2 / \pi d (I/V)$$

V, volt cinsinden uygulanan potansiyel; I amper cinsinden akım; d ise örneğin cm cinsinden disk kalınlığıdır.

3.2.2 FTIR analizleri

FTIR spektrulları Thermoelectron NICOLET 380 FTIR cihazı ile katı toz numunelerden elde edildi.

3.2.3 UV analizleri

UV spektrulları Shimadzu UVmini-1240 model UV-VIS spektrofotometresi ile elde edildi.

3.2.4 ¹H-NMR analizleri

¹H-NMR spektrulları 500 MHz Varian NMR cihazı kullanılarak TMS referansına karşı proton kimyasal kaymaları ppm olarak kaydedildi.

3.2.5 DSC analizleri

Polimerlerin T_g ve T_m değerleri TA Instruments DSC Q-10 kullanılarak belirlendi. Her örnek için 3-4 mg alınarak azot atmosferi altında 300 °C/10 dk metodu uygulandı.

3.2.6 XRD analizleri

Ölçümler Shimadzu XRD 6000 Model difraktometrenin $\text{CuK}\alpha$ ışıması kullanılarak yapıldı. $2^\circ < 2\theta < 10^\circ$ aralığında $\lambda = 1,5405$ nm dalga boyu ile çalışıldı. Bragg eşitliğinden ($n\lambda = 2d\sin\theta$) elde edilen tabakalar arası uzaklık (d) değerleri hesaplandı.

3.2.7 SEM analizleri

Örneklerin yüzey özellikleri ESEM XL30 ESEM-FEG Philips taramalı elektron mikroskobu ile incelendi.

3.2.8 Döngüsel voltametri

Elektrokimyasal polimerleşmede, döngüsel voltametri yöntemi (potansiyodinamik yöntem) kullanıldı. Deneyler PARSTAT 2263 model potansiyostat ve PowerSuite–PowerCV yazılımı kullanılarak yürütüldü. Platin disk (çalışma elektrodu), platin spiral tel (karşı/yardımcı elektrot) ve gümüş telden (referans elektrot) oluşan standart üçlü elektrot sistemi kullanıldı. Destek elektrolit çözeltisi olarak 1×10^{-1} M $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (TBAPC/DCM) kullanıldı.



Şekil 3.2 : Elektrokimyasal polimerleşmede kullanılan potansiyostat ve hücre.

3.2.9 EIS ve polarizasyon ölçümleri

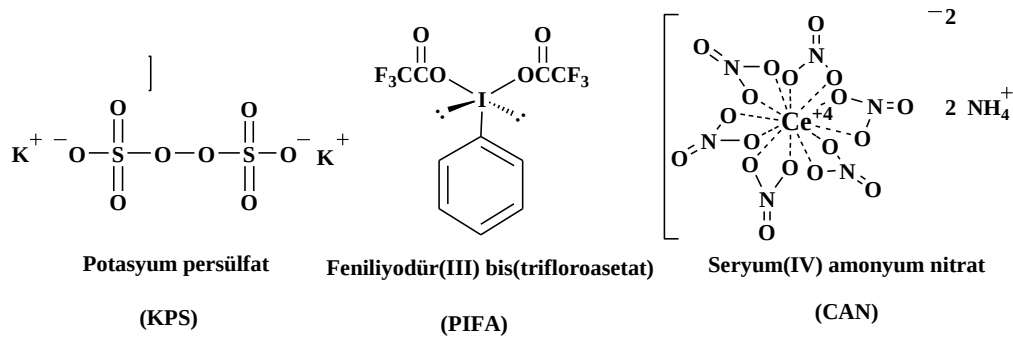
Polimerlerin korozyon davranışları, polarizasyon ölçümleri (Tafel Extrapolation Method) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri oda sıcaklığında (25°C) üçlü elektrot sistemi kullanarak incelendi. Çalışma elektrodu olarak 316L paslanmaz çelik malzemeden yapılan disk elektrot, karşı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak ise gümüş tel elektrot kullanıldı. $0,5$ M H_2SO_4 çözeltisi içeren elektrokimyasal hücre, potansiyostata (PARSTAT 2263) ve bilgisayara bağlandı. Polarizasyon ölçümleri PowerSuite–PowerCorr yazılımı ile 1 mV.s^{-1} tarama hızında,

EIS ölçümleri PowerSuite–PowerSine yazılımı ile 1 MHz–10 mHz frekans aralığında yapıldı.

3.3. Sentezler

3.3.1 Kimyasal yöntem ile pirol homopolimerlerin sentezi

Pirol, çeşitli yükseltgen veya yükseltgen karışımları varlığında polimerleştirilerek, polipirol sentezleri gerçekleştirildi. Kullanılan yükseltgenler inorganik kökenli potasyum persülfat (KPS), potasyum persülfat ve demir(II) sülfat heptahidrat redoks çifti (KPS–FS), demir(III) klorür (FC), demir(III) klorür heksahidrat (FCH), seryum(IV) amonyum nitrat (CAN), seryum(IV) amonyum nitrat ve demir(III) klorür karışımı ve organik yapılı seryum(IV) oksi dibenzoat (CODB) ve feniliyodür(III) bis(trifloroasetat) (PIFA) olmak üzere sıralanabilir. Şekil 3.3’de bazılarının kimyasal yapıları gösterilmektedir.



Şekil 3.3 : Polipirollerin sentezinde kullanılan bazı yükseltgenler.

Kullanılan yükseltgenler için oksidasyon potansiyellerinin Ce^{+4} ($E^\circ=1,61 \text{ V}$), $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ ($E^\circ=2,01 \text{ V}$), FeCl_3 ($E^\circ=0,771 \text{ V}$) olduğu bilinmektedir.

3.3.1.1 Potasyum persülfat ile polipirol sentezi

2,54 g (0,013 mol) p-toluen sülfonik asit monohidratın 55 ml sudaki çözeltisi hazırlandı. 0,3 ml (0,004 mol) pirol ilave edilerek 30 dk oda sıcaklığında karıştırıldı. Potasyum persülfat/pirol mol oranı 0,2 olacak şekilde 0,23 g (0,0008 mol) potasyum persülfat karışıma ilave edildi. Reaksiyon 25 °C’de 1 saatlik karıştırma süresi ile sürdürüldü. Reaksiyon karışımı aşırı miktardaki suya ilave edildi ve 1 saat sonunda süzme işlemi yapıldı. Renksiz süzüntü elde edilene kadar su, aseton ve metanol ile yıkama yapıldı. Polimer, etüvde 45 °C’de 48 saat süre ile kurutuldu. Pirol miktarı sabit tutularak potasyum persülfat 0,58 g (0,002 mol); 1,16 g (0,004 mol) ve 2,32 g

(0,008 mol) olacak şekilde deney tekrar edildi. Deneyler, p-toluen sülfonik asit monohidrat kullanılmadan tekrar edildi. PTSA içeren ve içermeyen iki deney seti, 25 °C’de 25 saatte; 70 °C’ye ayarlı yağ banyosunda 1 ve 25 saatte tekrarlandı.

0,25 g (0,0013 mol) p-toluen sülfonik asit monohidratın 55 ml su içerisinde çözeltisi hazırlandı. PTSA/Py mol oranı 0,3 olacak şekilde, 0,3 ml (0,004 mol) pirol eklendi ve oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldı. 1,16 g (0,004 mol) potasyum persülfat ilave edildi ve 25 °C’de 1 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı aşırı miktardaki suya ilave edildi ve 1 saat sonunda süzme işlemi yapıldı. Renksiz süzüntü elde edilene kadar su, aseton ve metanol ile yıkama yapıldı. Polimer, etüvde 45 °C’de 48 saat süre ile kurutuldu. Deney PTSA/Py mol oranı 1,0–3,0–6,0 ve 7,0 olacak şekilde sırası ile 0,25 g (0,0013 mol); 0,82 g (0,0043 mol); 2,54 g (0,013 mol); 5,7 g (0,026 mol) ve 5,73 g (0,030 mol) PTSA kullanılarak tekrarlandı. Ayrıca PTSA/Py mol oranının 1,0 ve 3,0 olduğu deneyler, hacimce oranları 3/1 ve 1/1 olan su/dimetilsülfoksit çözücü karışımlarında tekrarlandı.

3.3.1.2 Potasyum persülfat–demir(II) sülfat redoks çifti ile polipirol sentezi

2,54 g (0,013 mol) p-toluen sülfonik asit monohidratın 55 ml sudaki çözeltisi hazırlandı. 0,3 ml (0,004 mol) pirol ilave edilerek 30 dk oda sıcaklığında karıştırıldı (nPTSA/nPy=3,0). Potasyum persülfat/pirol mol oranı 0,2 olacak şekilde 0,23 g (0,0008 mol) potasyum persülfat ve potasyum persülfat/demir(II) sülfat heptahidrat mol oranı 1,0 olacak şekilde 0,22 g (0,0008 mol) demir(II) sülfat heptahidrat karışıma ilave edildi. Reaksiyon 25 °C’de 1 saatlik karıştırma süresi ile sürdürüldü. Reaksiyon karışımı aşırı miktardaki suya ilave edildi ve 1 saat sonunda süzme işlemi yapıldı. Renksiz süzüntü elde edilene kadar su, aseton ve metanol ile yıkama yapıldı. Polimer, etüvde 45 °C’de 48 saat süre ile kurutuldu. Pirol miktarı ve potasyum persülfat/demir(II) sülfat heptahidrat mol oranı 1,0 olacak şekilde sabit tutularak 0,58 g K₂S₂O₈–0,55 g FeSO₄.7H₂O; 1,16 g K₂S₂O₈–1,11 g FeSO₄.7H₂O ve 2,32 g K₂S₂O₈–2,22 g FeSO₄.7H₂O miktarları ile deney tekrarlandı. Ortamda p-toluen sülfonik asit monohidrat kullanılmadan deneyler tekrar edildi. PTSA içeren ve içermeyen iki deney seti, 25 °C’de 25 saatte; 70 °C’ye ayarlı yağ banyosunda 1 ve 25 saatte tekrarlandı.

55 ml suda 2,54 g (0,013 mol) p-toluen sülfonik asit monohidratın çözeltisi hazırlandı. 0,3 ml (0,004 mol) pirol eklendi ve oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldı

(nPTSA/nPy=3,0). $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mol oranı 0,1 olacak şekilde 0,111 g (0,0004 mol) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 1,16 g (0,004 mol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ karışımına ilave edildi. Karıştırma işlemine 25 °C’de 1 saat süre ile devam edildi. Reaksiyon karışımı aşırı miktardaki suya ilave edildi ve 1 saat sonunda süzme işlemi yapıldı. Renksiz süzüntü elde edilene kadar su, aseton ve metanol ile yıkama yapıldı. Polimer, etüvde 45 °C’de 48 saat süre ile kurutuldu. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mol oranı 0,5 olacak şekilde 0,555 g (0,002 mol) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ –1,16 g (0,004 mol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mol oranı 1,0 olacak şekilde 1,11 g (0,004 mol) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ –1,16 g (0,004 mol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kullanılarak deney tekrar edildi. Deneyler, n(PTSA)/n(Py)=1,0 sabit mol oranı ile tekrarlandı.

3.3.1.3 Potasyum persülfat–demir(III) klorür yükseltgen karışımı ile polipirol sentezi

20 ml suda 2,54 g (0,0013 mol) p–toluen sülfonik asit monohidratın çözeltisi hazırlandı. 0,3 ml Py (0,004 mol) eklendi ve oda sıc. 30 dk karıştırıldı. Ayrı bir yerde 35 ml suda 0,908 g (0,0056 mol) demir(III) klorür çözeltisi hazırlandı. 1,16 g (0,0043 mol) potasyum persülfat eklendi ve oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldı. Monomer ve yükseltgen çözeltileri birleştirilip oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı aşırı miktardaki suya ilave edildi ve 1 saat sonunda süzme işlemi yapıldı. Renksiz süzüntü elde edilene kadar su, aseton ve metanol ile yıkama yapıldı. Polimer, etüvde 45 °C’de 48 saat süre ile kurutuldu. Yükseltgen/pirol mol oranı 2,3’de sabit tutularak 1,256 g (0,0077 mol) FeCl_3 –0,58 g (0,0022 mol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; 1,466 g (0,00904 mol) FeCl_3 –0,23 g (0,00085 mol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ yükseltgen karışımı ve FeCl_3 (1,604 g; 0,00989 mol) tek başına kullanılarak deney tekrar edildi.

3.3.1.4 Fenil iyodür(III) bis(trifloroasetat) ile polipirol sentezi

12 ml asetonitrilde 3,44 g (0,008 mol) fenil iyodür(III) bis(trifloroasetat) çözeltisi hazırlandı. 0,3 ml (0,004 mol) pirol damlatılarak ilave edildi. Reaksiyon 1 saat süre ile oda sıcaklığında sürdürüldü. Süzme işleminden sonra asetonitril, metanol ve aseton ile yıkama yapıldı. Polimer, etüvde 45 °C’de 24 saat kurutuldu. Monomer miktarı sabit tutularak fenil iyodür(III) bis(trifloroasetat) miktarı sırası ile 3,01 g (0,007 mol); 2,58 g (0,006 mol); 2,15 g (0,005 mol); 1,72 g (0,004 mol); 1,29 g (0,003 mol); 0,86 g (0,002 mol); 0,43 g (0,001 mol); 0,043 g (0,0001 mol) ve 0,0086 g (0,00002 mol) olacak şekilde deney tekrar edildi.

12 ml asetonitrilde 0,9 g (0,002 mol) fenil iyodür(III) bis(trifloroasetat) çözeltisi hazırlandı. 0,90 ml (0,0013 mol) pirol damlatılarak ilave edildi. Reaksiyon 1 saat süre ile oda sıcaklığında sürdürüldü. Süzme işleminden sonra asetonitril, metanol ve aseton ile yıkama yapıldı. Polimer etüvde 45 °C’de 24 saat kurutuldu. Yükseltgen miktarı sabit tutularak pirol miktarı sırası ile 0,60 ml (0,008 mol); 0,30 ml (0,004 mol); 0,15 ml (0,002 mol); 0,11 ml (0,0016 mol); 0,09 ml (0,0013 mol); 0,08 ml (0,0011 mol) ve 0,07 ml (0,0010 mol) olacak şekilde deney tekrar edildi. Deney dizisi, ayrıca diklorometan ve toluen ortamında gerçekleştirildi.

12 ml asetonitrilde 0,9 g (0,002 mol) fenil iyodür(III) bis(trifloroasetat) çözeltisi hazırlandı. 0,90 ml (0,0013 mol) pirol damlatılarak ilave edildi. Reaksiyon 5 saat süre ile oda sıcaklığında sürdürüldü. Süzme işleminden sonra asetonitril, metanol ve aseton ile yıkama yapıldı. Polimer, etüvde 45 °C’de 24 saat kurutuldu. Yükseltgen miktarı sabit tutularak, pirol miktarı sırası ile 0,60 ml (0,008 mol) ve 0,30 ml (0,004 mol) olacak şekilde deney tekrar edildi.

12 ml asetonitrilde 0,9 g (0,002 mol) fenil iyodür(III) bis(trifloroasetat) çözeltisi hazırlandı. Çözeltiyi içeren beher, 0–5 °C sıcaklıktaki buz banyosuna yerleştirildi. 0,30 ml (0,004 mol) pirol damlatılarak ilave edildi ve 1 saat süre ile karıştırıldı. Süzme işleminden sonra asetonitril, metanol ve aseton ile yıkama yapıldı. Polimer, etüvde 45 °C’de 24 saat kurutuldu. Deney sırası ile diklorometan ve toluen ortamında tekrar edildi. Deney seti 0,11 ml (0,0016 mol) pirol kullanılarak tekrarlandı.

3.3.1.5 Seryum(IV) amonyum nitrat ile polipirol sentezi

45 ml suya 0,3 ml (0,0043 mol) pirol eklendi. Aynı bir yerde 0,6 g (0,0011 mol) seryum(IV) amonyum nitratın (CAN) 10 ml sudaki çözeltisi hazırlandı. CAN çözeltisi, pirol–su karışımına damlatılarak eklendi. Oda sıcaklığındaki karıştırma süresi 1 saate tamamlandıktan sonra, çöken polipirol süzme işlemi ile ayrıldı. Polimer su, metanol ve asetonla yıkandıktan sonra 45 °C’de 24 saat kurutuldu. CAN miktarı arttırılarak, n(CAN)/n(Py) mol oranı 0,33 – 0,5 ve 1,0 olacak şekilde deney tekrar edildi. Deney seti 2,53 g (0,013 mol) PTSA varlığında tekrar edildi.

3.3.1.6 Seryum(IV) oksi dibenzoat ile polipirol sentezi

Seryum(IV) oksi dibenzoat sentezi: 80 ml suda 9,76 g (0,08 mol) benzoik asit ve 60 ml suda 3,2 g (0,08 mol) NaOH çözeltileri hazırlandı ve karıştırıldı. Oluşan 0,57

M'lık sodyum benzoat çözeltisi, ayrı bir beherde hazırlanan 80 ml su içerisindeki 10,96 g (0,02 mol; 0,25 M) seryum(IV) amonyum nitrat çözeltisine yavaşça ilave edildi. İki çözeltinin oda sıcaklığında karıştırılması sonucunda, açık sarı renkli çökelti halinde seryum(IV) oksi dibenzoat (CODB) elde edildi. Süzme ve su ile yıkama işlemlerinden sonra, ürün 80 °C'de vakum etüvünde kurutuldu (Hawkins ve Muermann, 1995).

Seryum(IV) oksi dibenzoat ile polipirol sentezi: 50 ml toluen 1,066 g (0,002 mol; 0,043 M) seryum(IV) oksi dibenzoat eklendi ve karıştırıldı. Daha sonra 0,3 ml (0,004 mol) pirol ilave edildi. Karışım, oda sıcaklığında 1 saatlik süre ile karıştırıldı. Çöken polimer, süzme işlemi ile ayrıldı, sırası ile diklorometan ve metanol ile yıkandı. Polimer, 45 °C'ye ayarlı etüvde 24 saat kurutuldu. Deney 2,083 g (0,004 mol) seryum(IV) oksi dibenzoat ile tekrar edildi. n(COBD)/n(Py) mol oranı sırası ile 0,5 ve 1,0 olan iki deney, diklorometan ve asetonitril içerisinde tekrar edildi.

3.3.2 Elektrokimyasal yöntem ile pirol ve tiyofen homopolimerlerin sentezi

3.3.2.1 Elektrokimyasal yöntem ile pirol homopolimerlerin sentezi

5,0 ml 1×10^{-1} M TBAPC/DCM destek elektrolit çözeltisine, 0,1 ml 0,25 M'lık Py/DCM çözeltisi (0,025 mmol; 5×10^{-3} M) ilave edildi. Polimerleştirme 50 mV.s^{-1} tarama hızı ile 2 döngü uygulanarak gerçekleştirildi. Başlangıç potansiyeli $E_i = (0,0 \text{ V})$ olarak sabit kalırken sonuç potansiyeli E_f , (+1,3 V) ve (+1,8 V) aralığında 0,1 V'luk artışlar ile değiştirilerek uygulandı. Çalışılan altı farklı potansiyel aralığının her birinde, 50 mV.s^{-1} tarama hızı ile 2 döngü uygulanarak PPy kaplamalar hazırlandı. Kaplamaların redoks davranışları monomersiz elektrolit çözeltisinde $E = (-0,4 \text{ V}) - (+1,2 \text{ V})$ potansiyel aralığında 100–200–300–400 ve 500 mV.s^{-1} tarama hızlarında incelendi.

3.3.2.2 Elektrokimyasal yöntem ile tiyofen homopolimerlerin sentezi

5,0 ml 1×10^{-1} M TBAPC/DCM destek elektrolit çözeltisine 0,04 ml Th (5×10^{-4} mol; 1×10^{-1} M) ilave edildi. Polimerleştirme $E = (0,0 \text{ V}) - (+1,8 \text{ V})$ potansiyel aralığında 50 mV.s^{-1} tarama hızı ile 4 döngü uygulanarak gerçekleştirildi. Elde edilen PTh kaplamalarının redoks davranışları, monomersiz elektrolit çözeltisinde $E = (0,0 \text{ V}) - (+1,5 \text{ V})$ potansiyel aralığında 100–200–300–400 ve 500 mV.s^{-1} tarama hızlarında incelendi.

3.3.3 Kimyasal yöntem ile pirol içeren kopolimerlerin sentezi

3.3.3.1 Pirolün vinil anilin sonlu sikloheksanon formaldehit reçinesi ile kopolimerlerinin (PPy-b-CFVAnR) sentezi

4–vinil anilin modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesinin (CFVAnR) sentezi: Geri soğutucu ve mekanik karıştırıcıya bağlı 250 ml’lik üç boyunlu balona, 8 ml (0,08 mol) sikloheksanon, 2,5 ml formalin (% 36,5) ve 3 ml sikloheksan eklendi. Karıştırma işlemi başlatıldıktan sonra ortama 6 ml formalin damlatılarak ilave edildi. Damlatma sırasında, su banyosunda bulunan sistemin 60–70 °C sıcaklığa gelmesi sağlandı. Karışıma 1 ml % 20’lik NaOH çözeltisi damla damla ilave edilerek reaksiyon başlatıldı. Belirli aralıklar ile pH kontrolü yapıldı ve ortamın pH’ı 11–12 olacak şekilde sabit tutuldu. Toplam iki saatlik karıştırma işlemi sonunda sistemin sıcaklığı 40 °C’ye ayarlandı. Sıcaklığın istenilen değere düşmesi için beklenirken karıştırma işlemi bir saat devam ettirildi. Böylelikle sistem, vinil polimerleşmesinin daha zayıf ihtimalle oluşacağı bir reaksiyon sıcaklığına getirildi ve reçinenin katılaşması engellenmiş oldu. Reçinenin sentezlendiği ortama 2,5 ml 4–vinil anilin ve 4 ml formalin (toplam 0,17 mol) ilave edildi ve mekanik karıştırmaya 30 dk devam edildi. Elde edilen ürün su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Modifiye CFVAnR reçinesinin zincir büyüme reaksiyonu: 70 °C’ye ayarlanmış su banyosuna yerleştirilen balon içerisine 0,03 g (0,027 mmol) CFVAnR reçinesinin 10 ml DMSO içerisindeki çözeltisi eklendi. 5 ml DMSO ve 0,24 g (0,89 mmol) $K_2S_2O_8$ karıştırılarak reçine çözeltisine ilave edildi. 1 saat yürütülen reaksiyon sırasında, açık kırmızıdan koyu kırmızıya giden renk değişimi gözlemlendi. Bir saat sonunda ürün su içerisinde çöktürüldü. Daha sonra süzme işlemi ile ayrılan ürün su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu (a). Deney 35 °C’de tekrar edildi (b).

PPy-b-CFVAnR kopolimerlerinin sentezi: 15 ml su içerisinde 2,54 g (13 mmol) p–toluen sülfonik asit çözeltisi hazırlandı ve 0,3 ml (4,3 mmol) pirol eklendi. Ayrı bir yerde 0,12 g (0,11 mmol) CFVAnR 14 ml dimetilsülfoksit içerisindeki çözeltisi hazırlandı. Reçine çözeltisi, asitli pirol çözeltisine ilave edildi ve 30 dk oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışıma 26 ml suda çözünmüş 0,58 g (2 mmol) $K_2S_2O_8$ tek seferde eklendi, 35 °C (a) ve 70 °C’de (b) 1 saat karıştırıldı. Çöken polimer, süzme işlemi ile ayrıldı. Reaksiyona girmeyen reçineyi uzaklaştırmak amacı ile ürün DMSO ile yıkandı. Su ve metanol ile yıkama yapılarak yükseltgen ve monomer

kalıntıları giderildi. Renksiz süzöntü elde edildikten sonra son olarak aseton ile yıkama yapıldı. Polimer 45 °C’de 24 saat kurutuldu.

3.3.3.2 Pirolün tiyofen sonlu sikloheksanon formaldehit reçinesi ile kopolimerlerinin (PPy-b-CFThR) sentezi

2–tiyofen karbonil klorür modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesinin (CFThR) sentezi: Buz banyosuna yerleştirilmiş geri soğutuculu 3 boyunlu balona sırası ile 90 ml kloroformda çözünmüş 20 g (0,02 mol) CFR reçinesi ve 4 ml (0,05 mol) piridin eklendi. Azot gazı geçirilerek 0–5 °C’de sürekli karıştırılan reaksiyon ortamına, 15 dk sonra 10 ml kloroformdaki 5,35 ml (7,34 g; 0,05 mol) 2–tiyofen karbonil klorür (ThCCl) çözeltisi damlatılarak 20 dakikada ilave edildi. 24 saat boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Reaksiyon ortamından piridini uzaklaştırmak üzere % 5’lik 200 ml HCl eklendi (pH=3). Ayırma hunisinde karışım ayrıldı ve su fazı olan üst faz atıldı. Alt faza 200 ml % 10’luk NaHCO₃ çözeltisi eklendi ve pH=5–6’ya getirildi. Daha sonra reçine çözeltisi heksana ilave edilerek çöktürme işlemi yapıldı. Çöken ürün yapışkan ve açık kahverengi bir malzemedir. Ürün su ile yıkandı ve 50 °C’de vakum etüvünde 3 saat kurutuldu (CFTh₂R). Deney CFR/ThCCl mol oranı 1/5 olacak şekilde 10,70 ml (14,67 g; 0,10 mol) ThCCl kullanılarak tekrar edildi (CFTh₄R).



Şekil 3.4 : Reçine sentez düzeneği.

PPy-b-CFTh₂R kopolimerlerinin sentezi: Py/CFThR mol oranı 100/1 ve 10/1 olacak şekilde dört farklı kopolimer sentezlendi. 40 ml asetonitril içerisinde 2,079 g (12,8 mmol; $2,33 \times 10^{-1}$ M) FeCl₃ (susuz) çözeltisi hazırlandı. Aynı bir yerde 15 ml kloroform içerisinde 0,067 g (0,055 mmol; 1×10^{-3} M) CFTh₂R ile reçine çözeltisi hazırlandı. İki çözelti birleştirilip 5 dk oda sıcaklığında karıştırıldı. 0,38 ml (5,5 mmol; 0,369 g, 1×10^{-1} M) pirol ilave edildi ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Kendiliğinden çöken polimer süzme işlemi ile ortamdan ayrıldı. Aseton, asetonitril,

metanol ve diklorometanla yıkama yapıldı (PPy-b1-CFTh₂R). Aynı koşullarda Py/CFTh₂R mol oranı 10/1 olacak şekilde 0,67 g (0,55 mmol; 1×10^{-2} M) CFTh₂R kullanılarak deney tekrar edildi (PPy-b2-CFTh₂R). Deney Py/CFTh₄R mol oranı 100/1 olacak şekilde 0,079 g (0,055 mmol; 1×10^{-3} M) CFTh₄R ile yapıldı (PPy-b3-CFTh₄R). Py/CFTh₄R mol oranı 10/1 olacak şekilde 0,79 g (0,55 mol; 1×10^{-2} M) CFTh₄R ile deney tekrar edildi (PPy-b4-CFTh₄R).

3.3.3.3 Pirolün metil akrilat ile kopolimerlerinin (PPy-b-PMA) sentezi

55 ml suda 2,54 g (0,013 mol) p-toluen sülfonik asit çözeltisi hazırlandı. 0,3 ml Py (0,004 mol) ve 1,95 ml metil akrilat (0,0215 mol) eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. 0,55 g (0,002 mol) demir(II) sülfat heptahidrat, hemen sonrasında da 0,58 g (0,002 mol) potasyum persülfat eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 saat sürdürüldü. Reaksiyon karışımı aşırı miktardaki suya eklendi ve bir saat sonunda süzme yapıldı. Polimer su, aseton ve metanol ile yıkandı ve etüvde 45 °C'de 48 saat kurutuldu (PPy-b1-PMA).

2,54 g (0,013 mol) p-toluen sülfonik asitin 55 ml sudaki çözeltisi hazırlandı. 1,95 ml metil akrilat (0,0215 mol) eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. 0,58 g (0,002 mol) potasyum persülfat eklendi ve 70 °C'ye ayarlı yağ banyosunda 15 dk karıştırıldı. 0,3 ml Py (0,004 mol) eklendi ve karıştırma işlemi 45 dk sürdürüldü. Reaksiyon karışımı aşırı miktardaki suya eklendi ve bir saat sonunda süzme yapıldı. Polimer su, aseton ve metanol ile yıkandı ve polimer etüvde 45 °C'de 48 saat kurutuldu (PPy-b2-PMA).

3.3.3.4 Pirolün poli(etilen glikol) ile kopolimerlerinin (PPy-b-PEG) sentezi

Bir beherde 25 ml su içerisinde 2,53 g (13 mmol) PTSA ve 0,3 ml (4,3 mmol) pirolen oluşan karışım hazırlandı. Aynı bir yerde 0,086 g (0,086 mmol) PEG polimerinin 20 ml sudaki çözeltisi hazırlandı ve ilave edildi. Önceden hazırlanan 10 ml sudaki 1,18 g (2,15 mmol) seryum(IV) amonyum nitrat çözeltisi damlatılarak ilave edildi. Karıştırma işlemi oda sıcaklığında 24 saat sürdürüldü. Çöken polimer süzme işlemi ile ayrıldı. Su, metanol, aseton ve diklorometanla yıkandı ve 45 °C'de 24 saat kurutuldu (a). Deney 0,43 g (0,43 mmol) PEG kullanılarak tekrar edildi (b).

3.3.3.5 Pirolün tiyofen sonlu poli(etilen glikol) ile kopolimerlerinin (PPy-b-PEGTh) sentezi

PEGTh sentezi: 40 ml susuz kloroformda 12,5 g (12,5 mmol) poli(etilen glikol) (Mn:1000) çözeltisi hazırlandı. Çözelti, önceden buz banyosuna yerleştirilmiş geri soğutuculu ve damlatma hunili üç boyunlu balona eklendi. Çözeltiye 2,2 ml (27,5 mmol) piridin eklendi ve karışım argon gazı altında karıştırıldı. 2,95 ml (27,5 mmol) 2-tiyofen karbonil klorür 30 dk süre ile damlatılarak ilave edildi. Sistemin kendiliğinden oda sıcaklığına yükselmesine izin verilerek 20 saat karıştırma yapıldı. Diklorometan ilave edilen karışım seyreltik HCl çözeltisi ile yıkanarak piridinyum klorür uzaklaştırıldı. Daha sonra reaksiyona girmeyen 2-tiyofen karbonil klorür ve/veya hidroliz ürünü olan 2-tiyofen karboksilik asiti uzaklaştırmak için seyreltik NaHCO₃ çözeltisi ile yıkama yapıldı. Ürün, sıcak etanolden yeniden kristallendirildi ve 60 °C'de 2 saat vakum altında kurutuldu. Oda sıcaklığında, vaks halinde polimer elde edildi.

PPy-b-PEGTh kopolimerlerinin sentezi: 2,53 g (13 mmol) PTSA ve 0,3 ml (4,3 mmol) pirolün 25 ml su içerisindeki karışımı hazırlandı. 0,095 g (0,086 mmol) PEGTh polimerinin 20 ml sudaki çözeltisi hazırlandı ve ilave edildi. Önceden hazırlanan 10 ml sudaki 1,18 g (2,15 mmol) seryum(IV) amonyum nitrat çözeltisi damlatılarak ilave edildi. Karıştırma işlemi, oda sıcaklığında 24 saat sürdürüldü. Çöken polimer süzme işlemi ile ayrıldı. Ürün su, metanol, aseton ve diklorometanla yıkandı ve 45 °C'de 24 saat kurutuldu (a). Deney 0,475 g (0,43 mmol) PEGTh kullanılarak tekrarlandı (b).

3.3.3.6 Fe(III) varlığında pirol ve amin sonlu poli(dimetilsiloksan) kopolimerlerinin (PPy-b-DA.PDMS) sentezi

40 ml metanolde 2,7 g (10 mmol) demir(III) klorür hekzahidrat çözeltisi hazırlandı. Çözeltiyi içeren beher, buz banyosuna yerleştirilerek karıştırıldı. Daha sonra 0,3 ml pirol (4,3 mmol) ve 0,016 ml (0,016 mmol) bis(4-aminobütil) poli(dimetilsiloksan) karışımı, demir(III) çözeltisine tek seferde ilave edildi ve karıştırıldı. Çöken polimer, süzme işlemi ile ortamdan uzaklaştırıldı. Metanol ve tetrahidrofuranla renksiz süzüntü elde edene kadar yıkandı, son olarak oda sıcaklığında kurutuldu. Aynı koşullarda PDMS derişimi 0,0008 M (0,032 ml); 0,0012 M (0,048 ml) ve 0,0016 M (0,064 ml) olacak şekilde tekrar edildi. Metanol yerine, aynı hacimde asetonitril ve

asetonitril:metanol karışımı (35 ml ACN:5 ml MeOH; 7:1 v/v) kullanılarak deneyler tekrarlandı.

3.3.3.7 Ce(IV) ve Fe(III) varlığında pirolün ve poli(dimetilsiloksan)lar ile kopolimerlerinin (PPy-b-PDMS) sentezi

Demir(III) klorür hekzahidrat (2,6 g; 9,6 mmol) ve seryum(IV) amonyum nitratın (0,1 g; 0,2 mmol) 40 ml asetonitrilde çözünmesi sağlandı. Çözeltiyi içeren beher buz banyosuna yerleştirilerek karıştırıldı. Daha sonra 0,3 ml pirol (4,3 mmol) ve 0,032 ml (0,032 mmol) poli(dimetilsiloksan) karışımı tek seferde ilave edildi. 2 saat karıştırma işleminden sonra polimer süzme işlemi ile ortamdan uzaklaştırıldı. Metanol ve tetrahidrofuranla renksiz süzüntü elde edene kadar yıkandı, son olarak oda sıcaklığında kurutuldu.

3.3.3.8 Pirol ve amin sonlu poli(dimetilsiloksan) kopolimerinin kil içeren nanokompozitlerinin (PPy-b-DA.PDMS/kil) hazırlanması

Organomodifiye kilin hazırlanması (OMMT): 20 g sodyum montmorillonit kilinin 400 ml sıcak sudaki süspansiyonu hazırlandı. Ayrı bir beherde 100 ml suya 8,82 g (0,048 mol) dodesilamin ve 4,9 ml % 37'lik HCl eklendi. Çözelti 80 °C'ye ısıtıldıktan sonra, kil süspansiyonu üzerine ilave edildi ve 80 °C'de 1 saat karıştırıldı. Çökelti süzme işlemi ile ayrıldı. Daha sonra çökelti sıcak su içerisinde bir saat karıştırıldı ve süzme yapıldı. Sıcak su ile yıkama ve süzme işlemleri tekrarlandı. Elde edilen organomodifiye kil 50 °C'de etüvde kurutuldu ve havanda öğütüldü.

PPy-b-DA.PDMS/kil nanokompozitlerinin hazırlanması: Deneylerde nano boyutlu malzeme olarak, sodyum montmorillonit kil (MMT) kullanıldı. İşlem görmemiş ham kil (MMT) ve organomodifiye kil (OMMT) olmak üzere iki çeşit kil ile çalışıldı. 120 ml metanolde 8,1 g (30 mmol) FeCl₃.6H₂O çözeltisi hazırlandı ve 0,036 g MMT (OMMT) ilave edildi ve 20 dk karıştırıldı. Ayrı bir yerde 5 ml THF içerisine 0,9 ml (13 mmol) pirol ve 0,096 ml (0,096 mmol) bis(4-aminobütil) sonlu poli(dimetilsiloksan) (DA.PDMS1) ilave edildi. Demir(III) çözeltisi, monomerler karışımına tek seferde ilave edildi. Magnetik karıştırıcı yardımı ile 0 °C sıcaklıkta karıştırma yapıldı. Nanokompozit, metanol ve tetrahidrofuran ile yıkandı ve 12 saat oda koşullarında kurutuldu (a). Deney 0,096 ml (0,096 mmol) N-etilaminoizobütil sonlu poli(dimetilsiloksan) (DA.PDMS2) ile tekrar edildi (b). Deney PDMS kullanılmadan tekrarlandı (c).

3.3.4 Elektrokimyasal yöntem ile pirol ve tiyofenin CFThR içeren kopolimerlerinin sentezi

3.3.4.1 Elektrokimyasal yöntem ile tiyofen sonlu siklohekzanon formaldehit reçinesi ve pirolün kopolimerlerinin (PPy-b-CFThR) sentezi

5,0 ml 1×10^{-1} M TBAPC/DCM destek elektrolit çözeltisine, 0,1 ml 0,25 M'lık Py/DCM çözeltisi (0,025 mmol; 5×10^{-3} M) ilave edildi. Daha sonra 0,0072 g (1×10^{-3} M) CFTh₄R eklendi ve çözünmesi sağlandı. Başlangıç potansiyeli $E_i = (0,0 \text{ V})$ olarak sabit kalırken, sonuç potansiyeli E_f , (+1,3 V) ve (+1,8 V) aralığında 0,1 V'luk artışlar ile değiştirildi. Çalışılan altı farklı potansiyel aralığının her birinde, 50 mV.s^{-1} tarama hızı ile 2 döngü uygulanarak kaplamalar hazırlandı. Kaplamaların redoks davranışları, monomer içermeyen destek elektrolit çözeltisinde $E = (-0,4 \text{ V}) - (+1,2 \text{ V})$ potansiyel aralığında 100–200–300–400 ve 500 mV.s^{-1} tarama hızlarında incelendi. Pirol derişimi (5×10^{-3} M) sabit tutularak 0,0072 g CFTh₄R ilaveleri ile 2×10^{-3} M – 3×10^{-3} M – 4×10^{-3} M ve 5×10^{-3} M reçine derişimlerinde $E = (0,0 \text{ V}) - (+1,6 \text{ V})$ aralığında 50 mV.s^{-1} tarama hızı ile 2 döngü uygulanarak kopolimer kaplamaları hazırlandı ve redoks davranışları incelendi.

3.3.4.2 Elektrokimyasal yöntem ile tiyofen sonlu siklohekzanon formaldehit reçinesi ve tiyofenin kopolimerlerinin (PTh-b-CFThR) sentezi

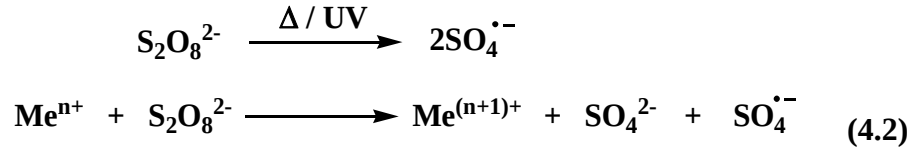
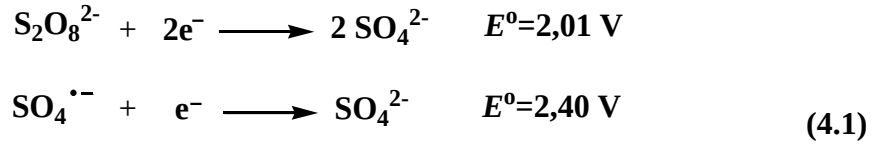
5,0 ml 1×10^{-1} M TBAPC/DCM destek elektrolit çözeltisine 0,04 ml Th (0,5 mmol; 1×10^{-1} M) ilave edildi. 0,0072 g (1×10^{-3} M) CFTh₄R eklendi ve çözünmesi sağlandı. Kopolimerleştirme $E = (0,0 \text{ V}) - (+1,8 \text{ V})$ potansiyel aralığında, 50 mV.s^{-1} tarama hızı ile 4 döngü uygulanarak gerçekleştirildi. Elde edilen kaplamanın redoks davranışları monomersiz elektrolit çözeltisinde, $E = (0,0 \text{ V}) - (+1,5 \text{ V})$ potansiyel aralığında sırası ile 100–200–300–400 ve 500 mV.s^{-1} tarama hızlarında incelendi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Kimyasal Yöntem İle PiroL Homopolimerlerin Sentezi

4.1.1. Potasyum persülfat varlığında polipiroL sentezi

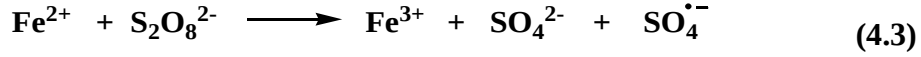
Persülfat iyonu ($S_2O_8^{2-}$) organik bileşiklerin yükseltgenmesinde veya polimerleşme reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Güçlü bir yükseltgen olmasına rağmen, persülfatın oda sıcaklığındaki reaksiyonları yavaş ilerlemektedir. Bu nedenle persülfat iyonu genellikle ısı, UV ışığı veya geçiş metal iyonları (Me^{n+}) ile etkin hale getirilerek daha reaktif olan sülfat radikalleri ($SO_4^{\cdot-}$) oluşturulmaktadır (4.1 ve 4.2).



Bu bölümde, polipiroLün potasyum persülfat varlığında sentezi ve reaksiyon şartlarının etkisi açıklandı. Potasyum persülfat, ısı veya geçiş metal iyonları ile etkinleştirilerek veya doğrudan kullanıldı. Yükseltgen sistemi, yükseltgen/monomer mol oranı, dopant ilavesi, dopant/monomer mol oranı, çözücü cinsi, reaksiyon sıcaklığı ve süresinin polimer verim ve iletkenliği üzerindeki etkisi ayrıntılı olarak incelendi.

PiroLün polimerleşme reaksiyonu, yükseltgen olarak $K_2S_2O_8$ (KPS) tek başına ve $K_2S_2O_8$ – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (KPS–FS) redoks çifti kullanılarak iki farklı şekilde gerçekleştirildi. Reaksiyonlar piroL derişimi (0,08 M) sabit tutularak su içerisinde gerçekleştirildi. $n(KPS)/n(Py)$ mol oranı 0,2–0,5–1,0 ve 2,0 olacak şekilde kullanıldı.

Fe^{2+} ve $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ arasında meydana gelen redoks reaksiyonunun stokiyometrik oranına dayanarak $n(\text{FS})/n(\text{KPS})$ mol oranı 1,0 olarak sabit tutuldu (4.3).



Reaksiyonlar, dopant ilavesiz ve $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PTSA) dopant varlığında gerçekleştirilerek kıyaslama yapıldı. Dopant kullanılan deneylerde $n(\text{PTSA})/n(\text{Py})$ mol oranı 3,0'tür.

Reaksiyonlar 25 °C'de ve persülfatın etkinliğini ısı ile arttırmak üzere 70 °C'de yapıldı. 1 ve 25 saatlik reaksiyonlar gerçekleştirilerek reaksiyon süresinin etkisi incelendi. Polipirollerin reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişen verim ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.1–Çizelge 4.4'de özetlendi. 25 °C sıcaklıkta 1 saatte gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen polipirollere ait verilere Çizelge 4.1'de yer verildi. Koşulların ürün verimine etkisi incelendiğinde yükseltgen miktarındaki artışın (KPS) veya dopant (PTSA) ilavesinin verimi arttırdığı gözlemlendi.

Çizelge 4.1 : Farklı KPS derişimleri ile 25 °C'de 1 saatte sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri.

Polimer	[Py]	[KPS]	[FS]	[PTSA]	Verim (g)	Verim (%)	İletkenlik ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
PPy(KPS)1	0,078	0,016	–	–	0,05	17	$2,3 \times 10^{-2}$
PPy(KPS)2	0,078	0,016	–	0,235	0,06	21	5,4
PPy(KPS)3	0,078	0,016	0,016	–	0,05	17	$3,4 \times 10^{-3}$
PPy(KPS)4	0,078	0,016	0,016	0,235	0,07	24	$8,7 \times 10^{-1}$
PPy(KPS)5	0,078	0,039	–	–	0,13	45	$1,4 \times 10^{-1}$
PPy(KPS)6	0,078	0,039	–	0,235	0,17	59	20,8
PPy(KPS)7	0,078	0,039	0,039	–	0,11	38	$2,7 \times 10^{-2}$
PPy(KPS)8	0,078	0,039	0,039	0,235	0,17	59	4,6
PPy(KPS)9	0,078	0,078	–	–	0,25	86	$6,8 \times 10^{-2}$
PPy(KPS)10	0,078	0,078	–	0,235	0,33	114	12,5
PPy(KPS)11	0,078	0,078	0,078	–	0,21	72	$8,3 \times 10^{-3}$
PPy(KPS)12	0,078	0,078	0,078	0,235	0,29	100	1,8
PPy(KPS)13	0,078	0,156	–	–	0,28	97	$7,3 \times 10^{-1}$
PPy(KPS)14	0,078	0,156	–	0,235	0,27	93	$1,5 \times 10^{-2}$
PPy(KPS)15	0,078	0,156	0,156	–	0,33	114	$7,1 \times 10^{-3}$
PPy(KPS)16	0,078	0,156	0,156	0,235	0,36	124	$3,8 \times 10^{-3}$

% 17–124 aralığında değişen ürün verimi, $n(\text{KPS})/n(\text{Py})$ mol oranı 1,0 ve 2,0 olduğunda yüksek değerlere ulaştı (% 70–124). % 100'ü aşan verimlerde PTSA katkısının etkili olduğu gözlemlendi. Kaynaklarda bu durumun, dopant moleküllerinin

iletken polimer zincirlerinin arasına sokulmasından ileri geldiği açıklanmaktadır. Sentezlenen polipirollerin iletkenlikleri $3,4 \times 10^{-3}$ – $20,8 \text{ S.cm}^{-1}$ aralığında ölçüldü. $1\text{--}20 \text{ S.cm}^{-1}$ değerindeki yüksek iletkenliklerin, PTSA varlığında $n(\text{KPS})/n(\text{Py})=0,2\text{--}1,0$ aralığında elde edildi. KPS–FS redoks çiftinin etkisi incelendiğinde genellikle polipirrolün verim ve iletkenliğini düşürdüğü belirlendi.

25°C sıcaklıktaki reaksiyonların süresi 25 saate çıkartılarak sentezlenen polipirollerin verim ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.2’de özetlendi. 1 saatlik reaksiyonlara benzer şekilde, yükseltgen miktarındaki artış verimin artmasına neden oldu. Her iki koşulda gerçekleştirilen reaksiyonlarda PTSA’nın, polipirrol verim ve iletkenliğine olumlu katkı sağladığı görüldü. Reaksiyon süresi arttırıldığında nispeten yüksek verimlere ulaşıldı (% 17–145) ancak iletkenliklerde önemli ölçüde düşüş gözlemlendi ($1,6 \times 10^{-1}$ – $5,9 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$).

Çizelge 4.2 : Farklı KPS derişimleri ile 25°C ’de 25 saatte sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri.

Polimer	[Py]	[KPS]	[FS]	[PTSA]	Verim (g)	Verim (%)	İletkenlik (S.cm^{-1})
PPy(KPS)17	0,078	0,016	–	–	0,05	17	$1,4 \times 10^{-3}$
PPy(KPS)18	0,078	0,016	–	0,235	0,08	28	$2,5 \times 10^{-1}$
PPy(KPS)19	0,078	0,016	0,016	–	0,06	21	$1,7 \times 10^{-3}$
PPy(KPS)20	0,078	0,016	0,016	0,235	0,07	24	$2,9 \times 10^{-3}$
PPy(KPS)21	0,078	0,039	–	–	0,17	59	$1,6 \times 10^{-3}$
PPy(KPS)22	0,078	0,039	–	0,235	0,19	66	$2,2 \times 10^{-1}$
PPy(KPS)23	0,078	0,039	0,039	–	0,15	52	$9,4 \times 10^{-4}$
PPy(KPS)24	0,078	0,039	0,039	0,235	0,18	62	$3,6 \times 10^{-3}$
PPy(KPS)25	0,078	0,078	–	–	0,29	100	$1,1 \times 10^{-3}$
PPy(KPS)26	0,078	0,078	–	0,235	0,38	131	$1,6 \times 10^{-1}$
PPy(KPS)27	0,078	0,078	0,078	–	0,26	90	$5,9 \times 10^{-4}$
PPy(KPS)28	0,078	0,078	0,078	0,235	0,33	114	$2,4 \times 10^{-1}$
PPy(KPS)29	0,078	0,156	–	–	0,32	110	$6,4 \times 10^{-4}$
PPy(KPS)30	0,078	0,156	–	0,235	0,30	104	$8,5 \times 10^{-4}$
PPy(KPS)31	0,078	0,156	0,156	–	0,35	121	$9,1 \times 10^{-4}$
PPy(KPS)32	0,078	0,156	0,156	0,235	0,42	145	$7,4 \times 10^{-2}$

Yükseltgen ile uzun süre muamele edildiğinde veya yükseltgenin aşırısı kullanıldığında oluşan polipirrol zincirlerinin, konjuge yapısı bozulduğundan iletkenlik azalmaktadır. Ancak polipirrol içeren kopolimer sentezlerinde uygulanması muhtemel olan reaksiyon koşulları öngörülerek bu şartlarda tek başına sentezlenen

polipirollerin özellikleri tespit edildi. Çizelge 4.3’de yüksek sıcaklık (70 °C) uygulanarak 1 saatte sentezlenen polipirollerin iletkenlik ve verim değerleri verildi. Yüksek iletkenlik değerlerine sahip polipirollerin genellikle oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda elde edildiği bilinmektedir. Isı ile daha etkin hale geldiği bilinen persülfatın polipirrol özelliklerine etkisi incelendi. Ürün veriminin % 17–131 aralığında olduğu ve 25 °C’de sentezlenen polipirrol verimleri ile kıyaslandığında arttığı gözlemlendi. $5,5 \times 10^{-4}$ – $1,9 \text{ S.cm}^{-1}$ aralığında iletkenliğe sahip polipiroller elde edildi. Sıcaklık artışı ile iletkenliklerin düştüğü, ancak PTSA varlığında $n(\text{KPS})/n(\text{Py})=0,5$ ve $1,0$ olduğu durumda $\geq 1 \text{ S.cm}^{-1}$ iletkenlikte polipirollerin elde edilebildiği görüldü.

Çizelge 4.3 : Farklı KPS derişimleri ile 70 °C’de 1 saatte sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri.

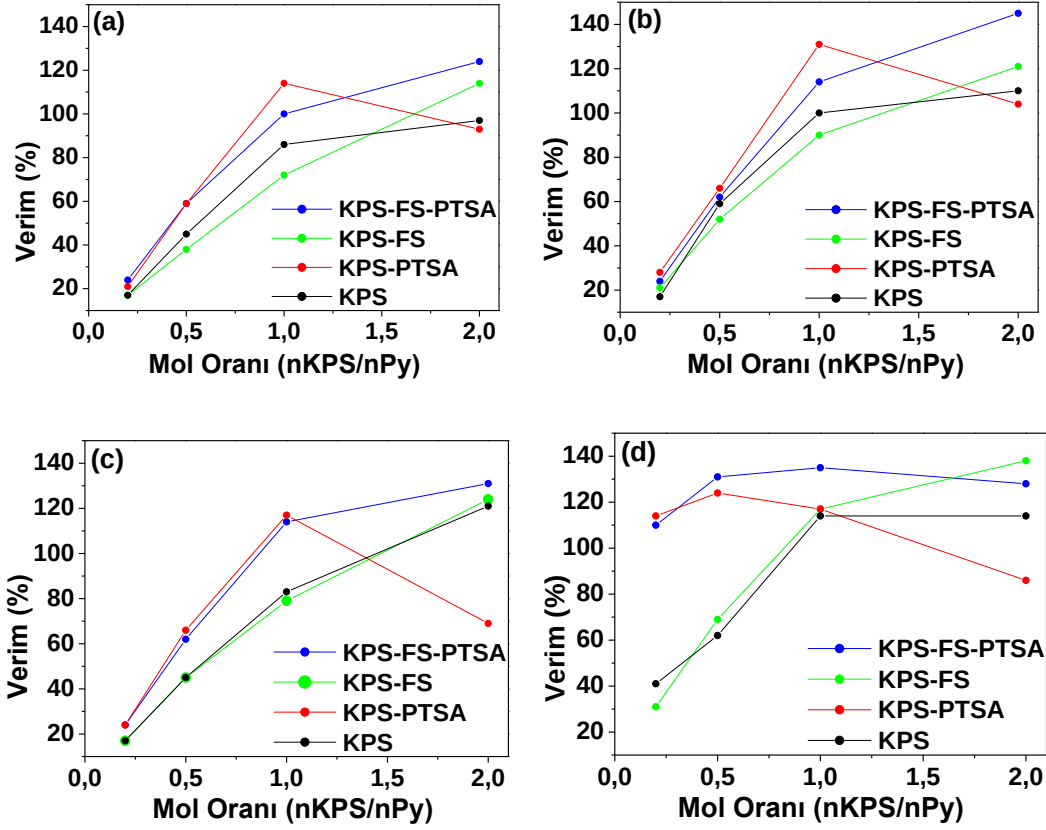
Polimer	[Py]	[KPS]	[FS]	[PTSA]	Verim (g)	Verim (%)	İletkenlik (S.cm^{-1})
PPy(KPS)33	0,078	0,016	–	–	0,05	17	$7,4 \times 10^{-3}$
PPy(KPS)34	0,078	0,016	–	0,235	0,07	24	$9,0 \times 10^{-2}$
PPy(KPS)35	0,078	0,016	0,016	–	0,05	17	$2,1 \times 10^{-3}$
PPy(KPS)36	0,078	0,016	0,016	0,235	0,07	24	$5,6 \times 10^{-2}$
PPy(KPS)37	0,078	0,039	–	–	0,13	45	$2,5 \times 10^{-3}$
PPy(KPS)38	0,078	0,039	–	0,235	0,19	66	6,6
PPy(KPS)39	0,078	0,039	0,039	–	0,13	45	$1,2 \times 10^{-3}$
PPy(KPS)40	0,078	0,039	0,039	0,235	0,18	62	1,9
PPy(KPS)41	0,078	0,078	–	–	0,24	83	$6,4 \times 10^{-4}$
PPy(KPS)42	0,078	0,078	–	0,235	0,34	117	1,8
PPy(KPS)43	0,078	0,078	0,078	–	0,23	79	$1,4 \times 10^{-3}$
PPy(KPS)44	0,078	0,078	0,078	0,235	0,33	114	$3,8 \times 10^{-1}$
PPy(KPS)45	0,078	0,156	–	–	0,35	121	$7,5 \times 10^{-4}$
PPy(KPS)46	0,078	0,156	–	0,235	0,20	69	$6,6 \times 10^{-4}$
PPy(KPS)47	0,078	0,156	0,156	–	0,36	124	$5,5 \times 10^{-4}$
PPy(KPS)48	0,078	0,156	0,156	0,235	0,38	131	$7,3 \times 10^{-4}$

70 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonların süresi, 25 saate çıkartıldığında polipirrol veriminin düşük persülfat derişimlerinde dahi belirgin bir biçimde arttığı ve PTSA varlığında % 100’ü aştığı gözlemlendi (Çizelge 4.4). 70 °C’de 25 saatte yürütülen reaksiyonlardan elde edilen polipirollerin $\sim 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ iletkenliğe sahip olduğu ve yükseltgen/monomer oranının iletkenlik üzerinde etkili olmadığı anlaşıldı.

Çizelge 4.4 : Farklı KPS derişimleri ile 70 °C’de 25 saatte sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri.

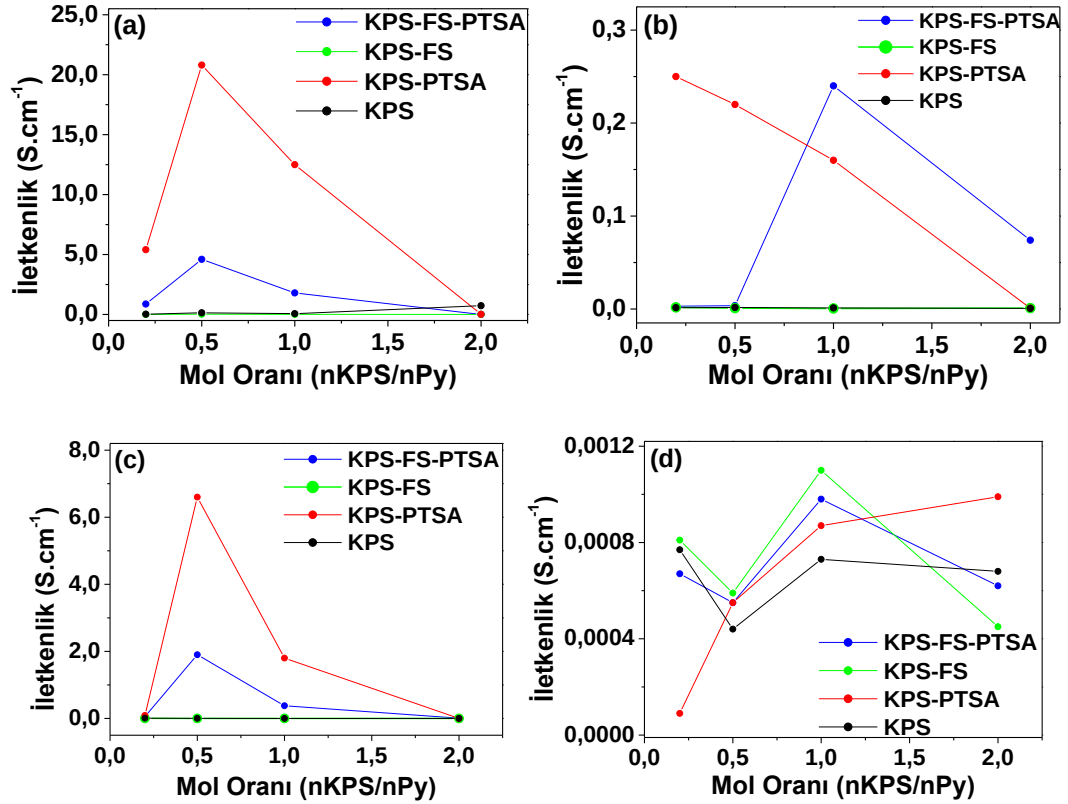
Polimer	[Py]	[KPS]	[FS]	[PTSA]	Verim (g)	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PPy(KPS)49	0,078	0,016	–	–	0,12	41	7,7x10 ⁻⁴
PPy(KPS)50	0,078	0,016	–	0,235	0,33	114	9,0x10 ⁻⁵
PPy(KPS)51	0,078	0,016	0,016	–	0,09	31	8,1x10 ⁻⁴
PPy(KPS)52	0,078	0,016	0,016	0,235	0,32	110	6,7x10 ⁻⁴
PPy(KPS)53	0,078	0,039	–	–	0,18	62	4,4x10 ⁻⁴
PPy(KPS)54	0,078	0,039	–	0,235	0,36	124	5,5x10 ⁻⁴
PPy(KPS)55	0,078	0,039	0,039	–	0,20	69	5,9x10 ⁻⁴
PPy(KPS)56	0,078	0,039	0,039	0,235	0,38	131	5,5x10 ⁻⁴
PPy(KPS)57	0,078	0,078	–	–	0,33	114	7,3x10 ⁻⁴
PPy(KPS)58	0,078	0,078	–	0,235	0,34	117	8,7x10 ⁻⁴
PPy(KPS)59	0,078	0,078	0,078	–	0,34	117	1,1x10 ⁻³
PPy(KPS)60	0,078	0,078	0,078	0,235	0,39	135	9,8x10 ⁻⁴
PPy(KPS)61	0,078	0,156	–	–	0,33	114	6,8x10 ⁻⁴
PPy(KPS)62	0,078	0,156	–	0,235	0,25	86	9,9x10 ⁻⁴
PPy(KPS)63	0,078	0,156	0,156	–	0,40	138	4,5x10 ⁻⁴
PPy(KPS)64	0,078	0,156	0,156	0,235	0,37	128	6,2x10 ⁻⁴

Şekil 4.1’de 0,2–0,5–1,0 ve 2,0 potasyum persülfat/pirol mol oranlarında, potasyum persülfat tek başına ve potasyum persülfat–demir(II) sülfat redoks çifti ile dopant varken ve yokken farklı iki sıcaklık (25 °C ve 70 °C) ve farklı iki reaksiyon süresi (1 saat ve 25 saat) uygulanarak sentezlenen polipirollerin verimleri grafik yardımı ile karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlar potasyum persülfat, demir(II) sülfat ile birlikte kullanıldığında ürün veriminde önemli bir etki yaratmadığını gösterdi. PTSA içeren ve yüksek sıcaklık–uzun reaksiyon süresinin aynı anda uygulandığı deneylerin dışında ürün verimi n(KPS)/n(Py)=0,2–1,0 aralığında doğrusal olarak artmıştır. Her koşulda PTSA ilavesi polimer verimini arttırırken, KPS/Py mol oranı 1,0’dan yüksek olduğunda sıcaklık ve süreden bağımsız olarak verimin azaldığı görüldü.



Şekil 4.1 : KPS varlığında 25 °C’de 1 saat (a), 25 saat (b) ve 70 °C’de 1 saat (c), 25 saatte (d) sentezlenen PPy verimlerinin karşılaştırılması.

0,2–0,5–1,0–2,0 potasyum persülfat/pirol mol oranlarında, potasyum persülfat tek başına ve potasyum persülfat–demir(II) sülfat redoks çifti ile dopant varken ve yokken farklı iki sıcaklık (25 °C ve 70 °C) ve farklı iki reaksiyon süresi (1 saat ve 25 saat) uygulanarak sentezlenen polipirollerin iletkenlik değerleri Şekil 4.2’de kıyaslandı. Elde edilen sonuçlara göre, reaksiyon süresindeki artış polimerin iletkenliğinde azalmaya neden olmaktadır. Kısa süreli reaksiyonlarda PTSA kullanıldığında yüksek sıcaklıkta 1 S.cm⁻¹’in üzerinde iletkenliğe sahip polipirollerin elde edilebileceği tespit edildi.



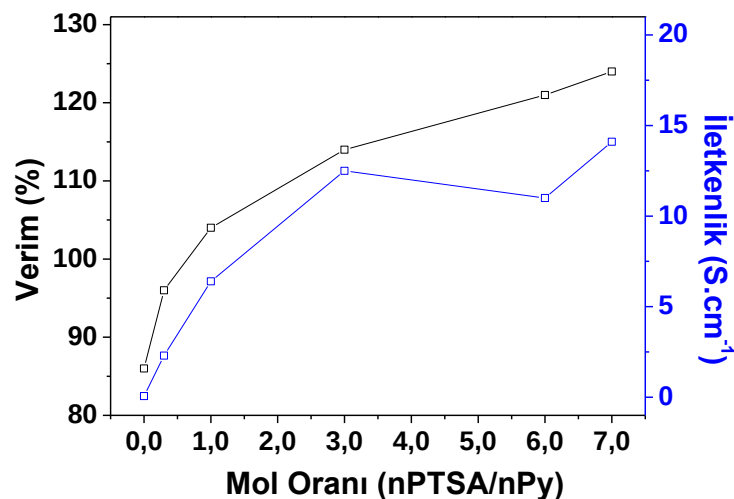
Şekil 4.2 : KPS varlığında 25 °C’de 1 saat (a), 25 saat (b) ve 70 °C’de 1 saat (c), 25 saatte (d) sentezlenen PPy iletkenliklerinin karşılaştırılması.

PTSA derişiminin etkisi : Polipiröl sentezinde dopant olarak kullanılan p-toluen sülfonik asit monohidrat (PTSA) derişiminin, polimerin iletkenlik özelliği ve verimine etkisi incelendi (Çizelge 4.5). Yükseltgen olarak potasyum persülfatın kullanıldığı reaksiyonlar, su içerisinde 25 °C sıcaklıkta ve 1 saatte gerçekleştirildi. KPS ve Py derişimleri sabit tutulup, PTSA derişimi 0,024 M–0,546 M aralığında arttırılarak kullanıldı. PTSA derişimindeki artışın, polipirölün verim ve iletkenliğini arttırdığı gözlemlendi.

Çizelge 4.5 : PTSA derişiminin KPS varlığında sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri üzerindeki etkisi.

Polimer	[Py]	[KPS]	[PTSA]	Verim (g)	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PPy(KPS)9	0,078	0,078	–	0,25	86	6,8x10 ⁻²
PPy(KPS)65	0,078	0,078	0,024	0,28	96	2,3
PPy(KPS)66	0,078	0,078	0,078	0,30	104	6,4
PPy(KPS)10	0,078	0,078	0,235	0,33	114	12,5
PPy(KPS)67	0,078	0,078	0,468	0,35	121	11,0
PPy(KPS)68	0,078	0,078	0,546	0,36	124	14,1

Şekil 4.5’de PPy verim ve iletkenlik değerleri, dopant/monomer mol oranına bağlı olarak açıklandı. n(PTSA)/n(Py) mol oranı 0,3–1,0–3,0–6,0–7,0 olacak şekilde arttırıldığında verim ve iletkenliğin arttığı görüldü. Dopant kullanılmadan sentezlenen polipirrolün $6,8 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ olan iletkenlik değeri, dopant kullanıldığında $14,1 \text{ S.cm}^{-1}$ değerine ulaştı. Ürünlerin verim yüzdeleri ≥ 85 olarak bulundu.



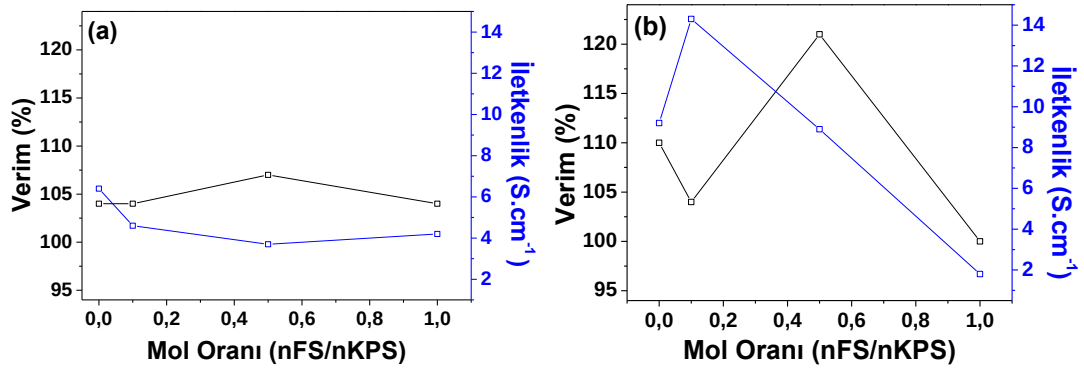
Şekil 4.3 : PTSA/Py mol oranının KPS varlığında sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri üzerindeki etkisi.

Fe^{+2} iyonlarının etkisi : Persülfat bileşiklerinin ısı veya Fe^{+2} iyonları ile aktive edildiğinde, sülfat radikal anyonlarının sayısını arttırdığı bilinmektedir. Bu amaçla polipirrol sentezinde $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}-\text{Fe}^{+2}$ redoks çifti kullanıldı. Sulu ortamda, 25°C 'de 1 saatte gerçekleştirilen reaksiyonlarda, n(KPS)/n(Py) 1,0 olacak şekilde sabit tutuldu. PTSA derişiminin 0,078 M ve 0,235 M olduğu iki farklı durumda demir(II) sülfat derişiminin, polipirrol verim ve iletkenliği üzerindeki etkisi incelendi (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6 : Fe^{+2} iyon derişiminin KPS varlığında sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri üzerindeki etkisi.

Polimer	[Py]	[KPS]	[FS]	[PTSA]	Verim (g)	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PPy(KPS)69	0,078	0,078	0,078	0,078	0,30	104	4,2
PPy(KPS)70	0,078	0,078	0,039	0,078	0,31	107	3,7
PPy(KPS)71	0,078	0,078	0,0078	0,078	0,30	104	4,6
PPy(KPS)72	0,078	0,078	—	0,078	0,30	104	6,4
PPy(KPS)12	0,078	0,078	0,078	0,235	0,29	100	1,8
PPy(KPS)73	0,078	0,078	0,039	0,235	0,35	121	8,9
PPy(KPS)74	0,078	0,078	0,0078	0,235	0,30	104	14,3
PPy(KPS)75	0,078	0,078	—	0,235	0,32	110	9,2

Şekil 4.4’de Fe^{+2} iyonlarının etkisi, $n(\text{FS})/n(\text{KPS})$ mol oranı üzerinden açıklandı. Bu oran 1,0–0,5–0,1 olacak şekilde kullanıldı. $n(\text{PTSA})/n(\text{Py})$ mol oranı 1,0 olduğunda $n(\text{FS})/n(\text{KPS})$ mol oranının değişmesi, PPy verim ve iletkenliği üzerinde önemli bir etkisi olmadığı anlaşıldı (Şekil 4.4a). Ancak $n(\text{PTSA})/n(\text{Py})$ mol oranı 3,0 olduğu durumda, düşük konsatrasyondaki Fe^{+2} iyonlarının PPy verim ve iletkenliğinde artış meydana getirdiği gözlemlendi (Şekil 4.4b). $n(\text{FS})/n(\text{KPS})=0,1$ iken $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{--FeSO}_4$ redoks çiftinin, tek başına KPS’den daha etkili olduğu anlaşıldı.



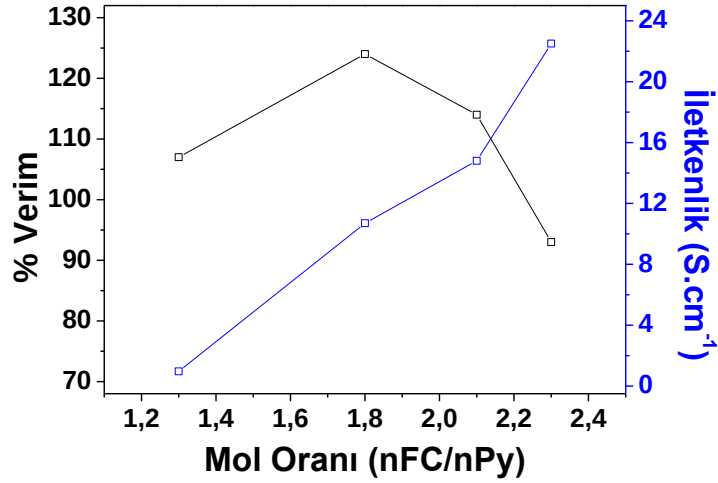
Şekil 4.4 : $\text{Fe}^{+2}/\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ mol oranının 0,078 M (a) ve 0,235 M PTSA (b) varlığında sentezlenen PPy verim ve iletkenliği üzerindeki etkisi.

Fe^{+3} iyonlarının etkisi : Demir(III) klorür (FC) polipirol sentezinde yaygın kullanılan bir yükseltgen olup, iletkenliği yüksek polipirollerin elde edildiği bilinmektedir. KPS varlığında sentezlenen PPy iletkenliğini arttırmak amacı ile, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{--FeCl}_3$ ikili yükseltgen sistemi kullanıldı. PPy sentezinde en yüksek iletkenliklerin, $n(\text{FC})/n(\text{Py})$ mol oranının 2,3 olduğu durumda elde edildiği kaynaklarda belirtilmektedir. Bu nedenle deneylerde yükseltgenlerin toplam mol sayısı bu oranda sabit tutularak her bir yükseltgenin mol sayısı Çizelge 4.7’deki gibi kullanıldı.

Çizelge 4.7 : Fe^{+3} iyon derişiminin KPS varlığında sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri üzerindeki etkisi.

Polimer	n(FC) (mmol)	n(KPS) (mmol)	n(FC)/ n(Py)	Verim (g)	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PPy(FC)1	9,89	–	2,3	0,27	93	22,5
PPy(FC/KPS)1	9,04	0,85	2,1	0,33	114	14,8
PPy(FC/KPS)2	7,74	2,15	1,8	0,36	124	10,7
PPy(FC/KPS)3	5,60	4,29	1,3	0,31	107	9,7x10 ⁻¹

Elde edilen sonuçlara göre PPy sentezinde KPS ve FeCl_3 birlikte kullanıldığında, iletkenlik ve verimin her ikisi için de yüksek değerlerin yakalandığı şartlar FeCl_3 ’ün ağırlıkta kullanıldığı $n(\text{KPS})/n(\text{Py})$ 0,2 olduğu durumdur (Şekil 4.5).



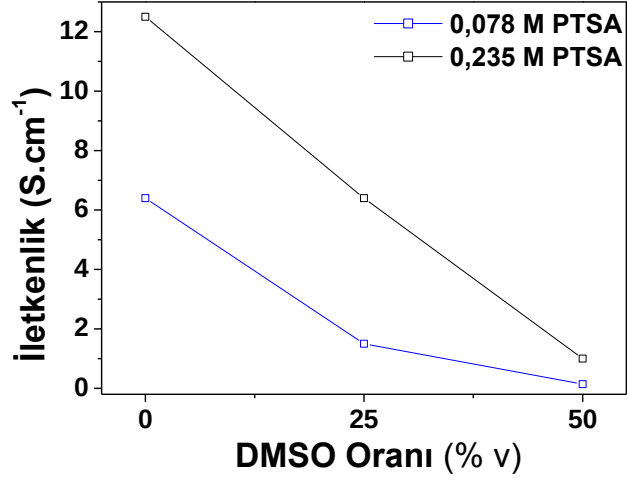
Şekil 4.5 : $\text{Fe}^{+3}/\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ mol oranının KPS varlığında sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri üzerindeki etkisi.

Çözücü etkisi : $n(\text{KPS})/n(\text{Py})$ 1,0 olacak şekilde suda ve farklı oranlardaki DMSO–su çözücü karışımlarında PPy sentezlendi. 25 °C’de 1 saatte gerçekleştirilen reaksiyonlarda, PTSA derişiminin 0,078 M ve 0,235 M olduğu durumlar için çözücünün polimer verim ve iletkenliğine etkisi incelendi (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8 : Çözücü cinsinin KPS varlığında sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri üzerindeki etkisi.

Polimer	[Py]	[KPS]	[PTSA]	DMSO (% v)	Verim (g)	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PPy(KPS)66	0,078	0,078	0,078	0	0,30	104	6,4
PPy(KPS)76	0,078	0,078	0,078	25	0,29	100	1,5
PPy(KPS)77	0,078	0,078	0,078	50	0,23	79	0,1
PPy(KPS)10	0,078	0,078	0,235	0	0,33	114	12,5
PPy(KPS)78	0,078	0,078	0,235	25	0,32	110	6,4
PPy(KPS)79	0,078	0,078	0,235	50	0,25	86	1,0

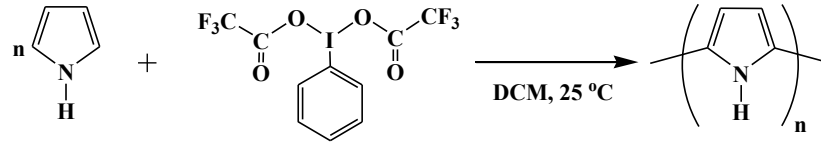
DMSO–su çözücü karışımında DMSO oranının artması ile verim ve iletkenlikte düşüş meydana geldi. PTSA derişiminin daha yüksek olduğu durumda, polipirollerin iletkenlik değeri $\geq 1 \text{ S.cm}^{-1}$ ’dir (Şekil 4.8).



Şekil 4.6 : Çözücü cinsinin KPS varlığında sentezlenen PPy iletkenlik değeri üzerindeki etkisi.

4.1.2 Fenil iyodür(III) bis(trifloroasetat) varlığında polipirol sentezi

Hipervalent iyot bileşiklerinden, (+3) değerlikli fenil iyodür(III) bis(trifloroasetat) (PIFA) ile farklı reaksiyon koşullarda polipirollar sentezlendi. Şekil 4.7’de reaksiyonun genel gösterimi yer almaktadır.



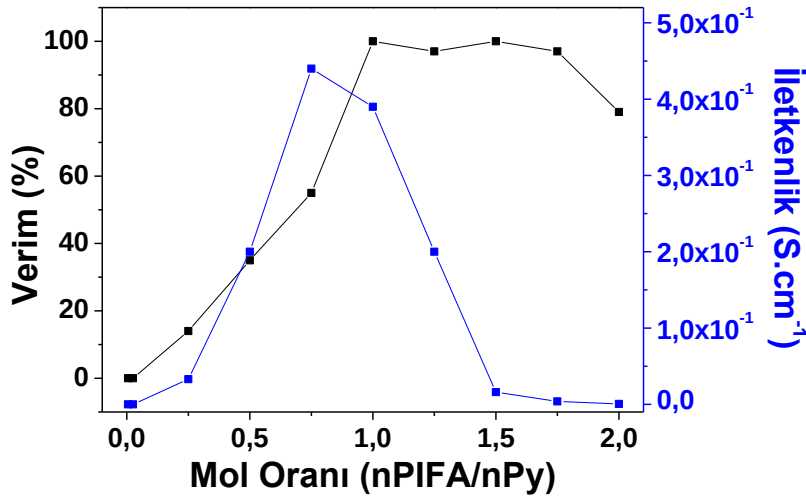
Şekil 4.7 : Fenil iyodür(III) bis(trifloroasetat) ile polipirol sentezi.

Öncelikle asetonitril içerisinde sabit Py ve farklı PIFA derişimleri kullanılarak PIFA/Py mol oranının etkisi araştırıldı (Çizelge 4.9). n(PIFA)/n(Py) mol oranı 0,5–1,25 aralığında iken daha yüksek iletkenlik değeri (~10⁻¹ S.cm⁻¹), bu oran ≥1,0 olduğu durumlarda ise daha yüksek verime sahip polipirollar elde edildi. İletkenlik ve verim değerleri birlikte ele alındığında, en uygun iki oran 1,0 ve 1,25 olarak tespit edildi.

Çizelge 4.9 : Sabit Py ve farklı PIFA derişimleri ile asetonitril ortamında 25 °C’de sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri.

Polimer	[PIFA]	[Py]	n(PIFA)/ n(Py)	Verim (g)	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
oligomer	0,002	0,36	0,005	—	—	—
oligomer	0,008	0,36	0,025	—	—	—
PPy(PIFA)1	0,08	0,36	0,25	0,04	14	3,3x10 ⁻²
PPy(PIFA)2	0,17	0,36	0,50	0,10	35	2,0x10 ⁻¹
PPy(PIFA)3	0,25	0,36	0,75	0,16	55	4,4x10 ⁻¹
PPy(PIFA)4	0,33	0,36	1,00	0,29	100	3,9x10 ⁻¹
PPy(PIFA)5	0,42	0,36	1,25	0,28	97	2,0x10 ⁻¹
PPy(PIFA)6	0,50	0,36	1,50	0,29	100	1,6x10 ⁻²
PPy(PIFA)7	0,58	0,36	1,75	0,28	97	3,9x10 ⁻³
PPy(PIFA)8	0,67	0,36	2,00	0,23	79	5,6x10 ⁻⁴

Çizelge 4.9’da yer alan veriler grafiğe yansıtıldı (Şekil 4.8). Asetonitril ortamında, Py ve PIFA arasında gerçekleştirilen oda sıcaklığındaki 1 saatlik reaksiyonlardan en iyi sonuç % 100 verim ve 3,9x10⁻¹ S.cm⁻¹ iletkenlik değeri ile PPy(PIFA)4 için elde edildi.



Şekil 4.8 : PIFA/Py mol oranının asetonitril ortamında 25 °C’de sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerine etkisi.

Asetonitril ortamında sabit PIFA ve farklı Py derişimleri kullanılarak yürütölen diğeri bir deney dizisinden elde edilen veriler Çizelge 4.10’da özetlendi. Pirolderişiminin artması ile verimin arttığı, n(PIFA)/n(Py)=0,15–1,25 mol oranı aralığında ~10⁻¹ S.cm⁻¹ iletkenlik değeri değerlerine sahip polipiröllerin sentezlendiğı gözlemlendi.

Çizelge 4.10 : Sabit PIFA ve farklı Py derişimleri ile asetonitril ortamında 25 °C’de sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri.

Polimer	[PIFA]	[Py]	n(PIFA)/ n(Py)	Verim (g)	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PPy(PIFA)9	0,17	0,08	2,00	0,07	103	9,9x10 ⁻³
PPy(PIFA)10	0,17	0,09	1,75	0,07	90	5,1x10 ⁻³
PPy(PIFA)11	0,17	0,11	1,50	0,07	81	1,2x10 ⁻²
PPy(PIFA)12	0,17	0,13	1,25	0,09	89	1,1x10 ⁻¹
PPy(PIFA)13	0,17	0,17	1,00	0,09	62	4,1x10 ⁻¹
PPy(PIFA)2	0,17	0,33	0,50	0,10	35	2,0x10 ⁻¹
PPy(PIFA)14	0,17	0,67	0,25	0,11	19	1,8x10 ⁻¹
PPy(PIFA)15	0,17	1,00	0,15	0,11	13	1,4x10 ⁻¹

Reaksiyon ortamı değıştirilip çözücü olarak diklorometan kullanıldığında, elde edilen PPy verim ve iletkenlik değeri Çizelge 4.11’de gösterildi. Py–PIFA reaksiyonunda, çözücü cinsinin etkili olduğu gözlemlendi. Diklorometan içerisinde sentezlenen polipirollerin, asetonitrilde sentezlenen polipirollerden daha yüksek verimle elde edildiği ve daha iletken olduğu anlaşıldı. En iyi sonuçlar n(PIFA)/n(Py)=1,0 ve 1,25 için elde edildi, PPy(PIFA)20: 5,2 S.cm⁻¹ iletkenlik değeri ve % 83 verim, PPy(PIFA)19: 1,8 S.cm⁻¹ iletkenlik değeri ve % 132 verim.

Çizelge 4.11 : Sabit PIFA ve farklı Py derişimleri ile diklorometan ortamında 25 °C’de sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri.

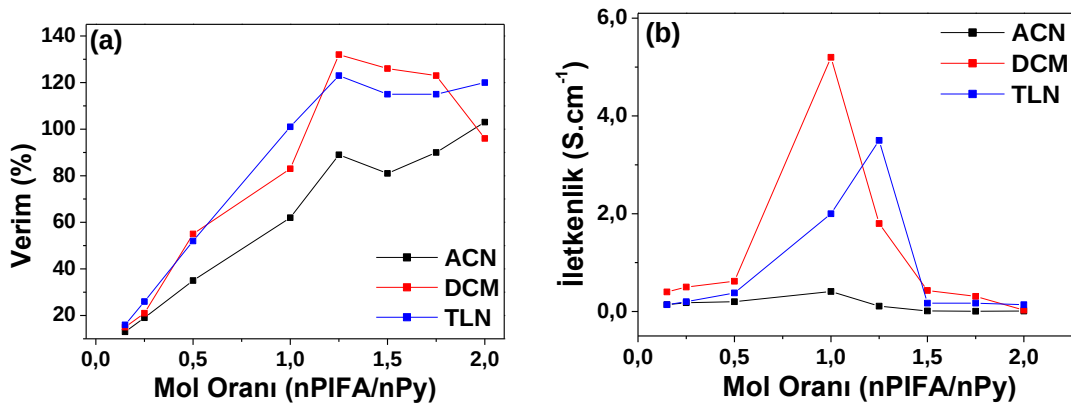
Polimer	[PIFA]	[Py]	n(PIFA)/ n(Py)	Verim (g)	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PPy(PIFA)16	0,17	0,08	2,00	0,07	96	2,9x10 ⁻²
PPy(PIFA)17	0,17	0,09	1,75	0,10	123	3,1x10 ⁻¹
PPy(PIFA)18	0,17	0,11	1,50	0,11	126	4,3x10 ⁻¹
PPy(PIFA)19	0,17	0,13	1,25	0,14	132	1,8
PPy(PIFA)20	0,17	0,17	1,00	0,12	83	5,2
PPy(PIFA)21	0,17	0,33	0,50	0,16	55	6,2x10 ⁻¹
PPy(PIFA)22	0,17	0,67	0,25	0,12	21	5,0x10 ⁻¹
PPy(PIFA)23	0,17	1,00	0,15	0,13	15	4,0x10 ⁻¹

Çizelge 4.12’de toluen içerisinde yürütölen reaksiyonlardan elde edilen polipirollerin, verim ve iletkenlik değeri özetlendi. Toluen içerisinde yürütölen reaksiyonlar sonucunda, yükseltgen/monomer mol oranının 1,0 ve 1,25 olduğu şartlarda yüksek iletkenlik ve verim birarada elde edildi. Diklorometanda olduğu gibi toluende de, asetonitrile göre daha yüksek verimle daha iletken polipiroller sentezlendi.

Çizelge 4.12 : Sabit PIFA ve farklı Py derişimleri ile toluen ortamında 25 °C’de sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değeri.

Polimer	[PIFA]	[Py]	n(PIFA)/ n(Py)	Verim (g)	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PPy(PIFA)24	0,17	0,08	2,00	0,08	120	1,4x10 ⁻¹
PPy(PIFA)25	0,17	0,09	1,75	0,09	115	1,7x10 ⁻¹
PPy(PIFA)26	0,17	0,11	1,50	0,10	115	1,7x10 ⁻¹
PPy(PIFA)27	0,17	0,13	1,25	0,13	123	3,5
PPy(PIFA)28	0,17	0,17	1,00	0,15	101	2,0
PPy(PIFA)29	0,17	0,33	0,50	0,15	52	3,8x10 ⁻¹
PPy(PIFA)30	0,17	0,67	0,25	0,15	26	2,0x10 ⁻¹
PPy(PIFA)31	0,17	1,00	0,15	0,14	16	1,4x10 ⁻¹

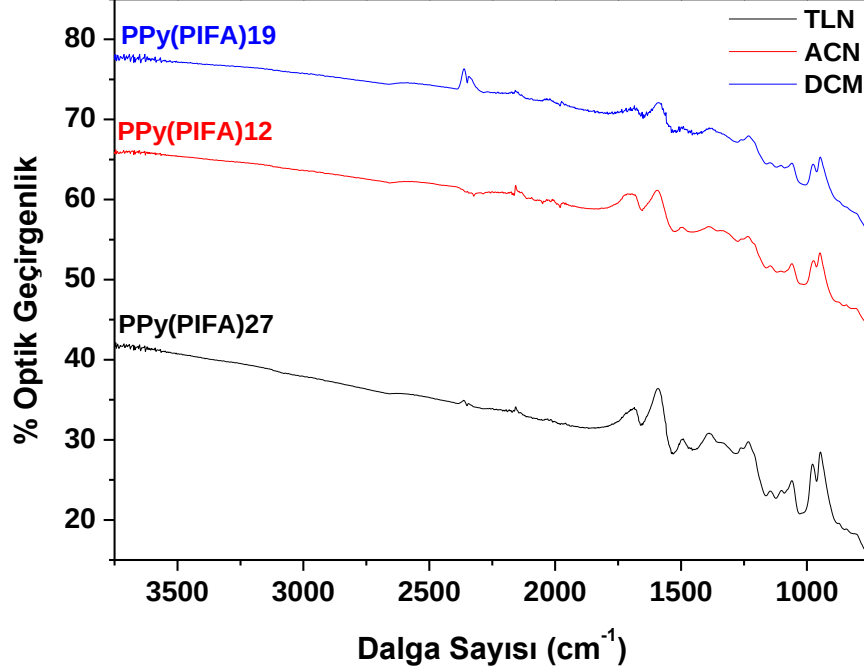
PIFA varlığında asetonitril, diklorometan ve toluen olmak üzere üç farklı çözücü ortamında sentezlenen polipriollerin verim ve iletkenlik değeri Şekil 4.9’da kıyaslandı. Çalışılan üç çözücü ortamında da, yüksek verim ile iletken polipirol sentezlemek için n(PIFA)/n(Py)=1,0 ve 1,25 mol oranının uygun olduğu sonucuna varıldı. Yükseltgen/monomer mol oranı 0,15–1,25 aralağında iken ürün verimi doğrusala yakın bir artış izlemektedir. Toluen ve diklorometanda elde edilen polipirollerin verimleri birbirine yakın iken asetonitrilde sentezlenen polipirol verimlerinin daha düşük olduğu gözlemlendi. Aynı şekilde daha iletken polipirol elde edebilmek için üç çözücü ortamından toluen ve diklorometanın daha uygun olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.9 : PIFA/Py mol oranının farklı çözücü ortamlarında 25°C’de sentezlenen PPy verim (a) ve iletkenlik (b) değeri.

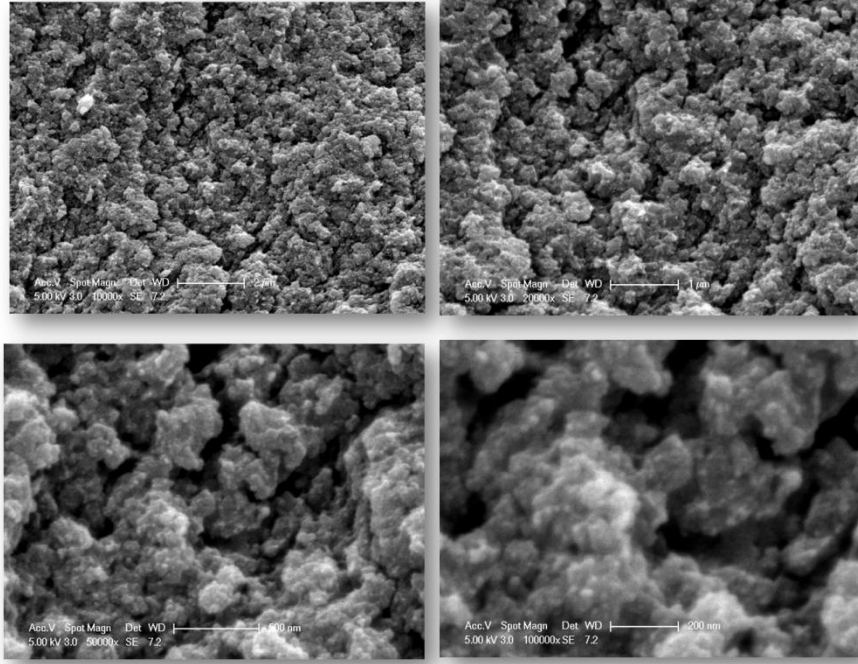
Yükseltgen/monomer mol oranı 1,25 olacak şekilde kullanıldığı farklı çözücü ortamlarında 25 °C’de 1 saatte sentezlenen PPy(PIFA)12, PPy(PIFA)19 ve PPy(PIFA)27 polimerleri FTIR ile karakterize edildi (Şekil 4.10). Polimerlerin ortak absorbands bantları ile benzer FTIR spektrumlarına sahip olduğu gözlemlendi. 1650 cm⁻¹

C=O gerilme, 1520 cm^{-1} ve 1445 cm^{-1} sırası ile aromatik halkaya ait C=C gerilme ve eğilme, 1280 cm^{-1} C–C ve C–H gerilme, 1160 cm^{-1} aromatik C–N gerilme, 1016 cm^{-1} ve 960 cm^{-1} düzlem dışı C–H eğilme hareketlerini işaret etmektedir.

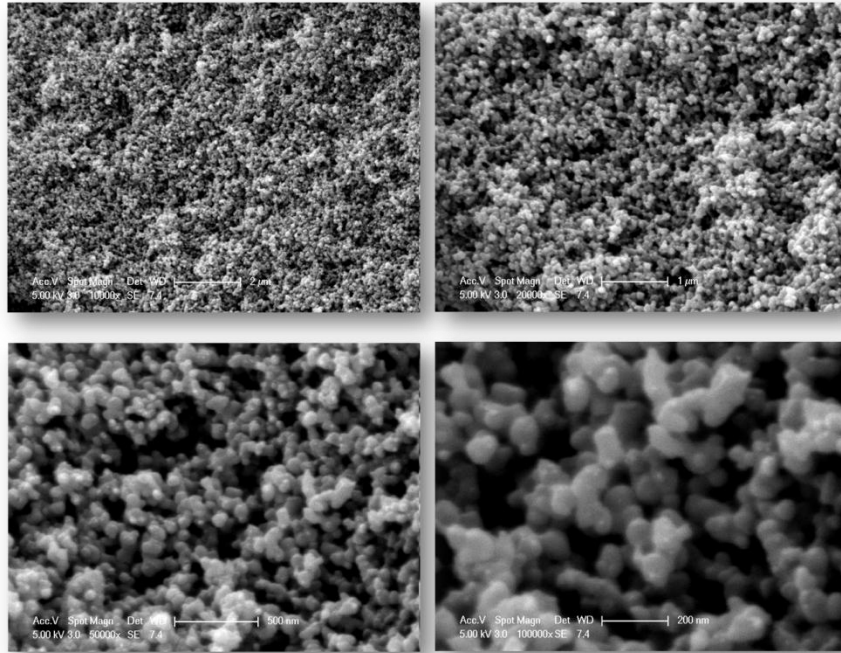


Şekil 4.10 : PPy(PIFA)12, PPy(PIFA)19 ve PPy(PIFA)27 polimerlerine ait FTIR spektrumları.

PPy(PIFA)12 asetonitril, PPy(PIFA)27 toluen içerisinde sentezlenmiş olup sırası ile $1,1 \times 10^{-1}$ ve $3,5\text{ S.cm}^{-1}$ iletkenliğe sahip polipirollerdir. Polimerlerin yüzey özellikleri karşılaştırıldığında yüksek iletkenliğe sahip PPy yüzeyinin, küresel taneciklerden oluşan homojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Daha düşük iletkenliğe sahip polipirol yüzeyinde ise küresel yapıda polimer gözlenmemekle birlikte, yığılma olduğu görülmektedir (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12).



Şekil 4.11 : PPy(PIFA)12 polimerine ait SEM mikrografları.



Şekil 4.12 : PPy(PIFA)27 polimerine ait SEM mikrografları.

Reaksiyon sıcaklığının etkisini incelemek üzere sabit $n(\text{PIFA})/n(\text{Py})$ mol oranında ve 0–5 °C sıcaklıkta çalışıldı. Üç farklı çözücü ortamında (asetonitril, diklorometan ve toluen) düşük sıcaklıkta sentezlenen polipirollerden elde edilen veriler Çizelge 4.13’de gösterildi. Elde edilen sonuçlar oda sıcaklığında

yükseltgen/monomer mol oranı 1,0 olduğunda ulaşılan polipirol iletkenlik değerlerine düşük sıcaklıklarda 0,5 oranı ile ulaşılabileceğini gösterdi.

Çizelge 4.13 : PIFA varlığında farklı çözücü ortamlarında 0-5 °C’de sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri.

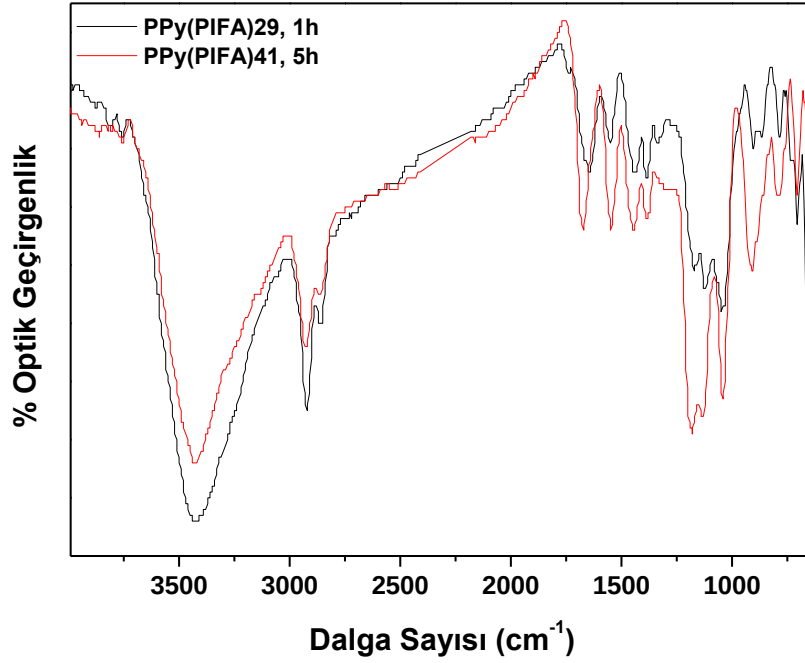
Polimer	[PIFA]	[Py]	n(PIFA)/ n(Py)	Çözücü	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PPy(PIFA)32	0,17	0,36	0,50	ACN	28	1,5x10 ⁻¹
PPy(PIFA)33	0,17	0,36	0,50	DCM	55	2,3
PPy(PIFA)34	0,17	0,36	0,50	TLN	45	3,0

Py–PIFA reaksiyonlarında sürenin etkisi araştırıldı. PIFA derişimi sabit tutularak, yükseltgen/monomer oranı 0,15–0,25–0,50 olacak şekilde çalışıldı. Asetonitril, diklorometan ve toluende oda sıcaklığında ve 5 saatte gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerlerine Çizelge 4.14’de yer verilmektedir. Reaksiyon süresinin artması ile diklorometan ve toluende elde edilen polimerlerin iletkenliğinde azalma gözlenirken asetonitrilde sentezlenen polimerlerin iletkenliğinde önemli bir değişiklik gözlenmedi. 1 ve 5 saatlik reaksiyonlar karşılaştırıldığında 5 saatte daha yüksek verimlerle polipirol elde edildi.

Çizelge 4.14 : PIFA varlığında farklı çözücü ortamlarında 25 °C’de 5 saatte sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri.

Polimer	[PIFA]	[Py]	n(PIFA)/ n(Py)	Çözücü	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PPy(PIFA)35	0,17	0,33	0,50	ACN	31	1,8x10 ⁻¹
PPy(PIFA)36	0,17	0,67	0,25	ACN	28	1,4x10 ⁻¹
PPy(PIFA)37	0,17	1,00	0,15	ACN	17	1,8x10 ⁻¹
PPy(PIFA)38	0,17	0,33	0,50	DCM	104	1,3x10 ⁻²
PPy(PIFA)39	0,17	0,67	0,25	DCM	35	2,2x10 ⁻²
PPy(PIFA)40	0,17	1,00	0,15	DCM	26	1,0x10 ⁻²
PPy(PIFA)41	0,17	0,33	0,50	TLN	104	1,9x10 ⁻²
PPy(PIFA)42	0,17	0,67	0,25	TLN	59	8,9x10 ⁻³
PPy(PIFA)43	0,17	1,00	0,15	TLN	35	3,0x10 ⁻³

Yükseltgen/monomer mol oranının 0,5 olacak şekilde kullanıldığı toluen ortamında 25 °C’de 1 saat PPy(PIFA)29 ve 5 saatte PPy(PIFA)41 sentezlenen polimerlere ait FTIR spektrumları Şekil 4.13’de verilmektedir.



Şekil 4.13 : PPy(PIFA)29 ve PPy(PIFA)41 polimerlerine ait FTIR spektrumları.

Polimerlerin spektrumlarında gözlenen ortak absorpsiyon bantları: 3430 cm^{-1} 'de pirol halkasından ileri gelen sekonder aminlere ait N-H, 2920–2860 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 1670–1440 cm^{-1} aralığında aromatik halkadan ileri gelen C=C gerilme ve eğilme titreşimleri, 1385 cm^{-1} 'de C-N gerilmeleri, 1120 cm^{-1} civarında C-C ve C-H gerilme bantları, 1040 cm^{-1} ve 909 cm^{-1} 'de düzlem dışı C-H eğilme hareketlerine ait pikler görülmektedir.

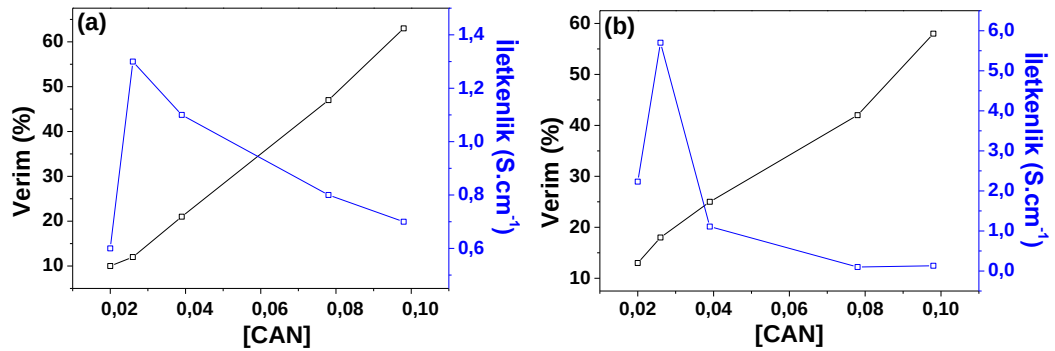
4.1.3 Seryum(IV) amonyum nitrat varlığında polipirol sentezi

Sulu ortamda hazırlanan polipirolerin sentezinde 0,25–0,33–0,50–1,0–1,25 değerinde $n(\text{CAN})/n(\text{Py})$ mol oranları kullanıldı. PPy verim ve iletkenlik değerleri kıyaslanarak en uygun oran araştırıldı. Çalışma, p-toluen sülfonik asit kullanılarak tekrarlandı. Dopant kullanılarak ve kullanılmadan sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.15'de özetlendi. Elde edilen sonuçlara göre, her iki durumda CAN derişiminin artması ile PPy verimi artmaktadır.

Çizelge 4.15 : CAN derişiminin PTSA varlığında ve yokluğunda sentezlenen PPy verim ve iletkenliğine etkisi.

Polimer	[CAN]	[Py]	n(CAN)/ n(Py)	[PTSA]	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PPy(CAN)1	0,020	0,078	0,25	—	10	0,6
PPy(CAN)2	0,026	0,078	0,33	—	12	1,3
PPy(CAN)3	0,039	0,078	0,50	—	21	1,1
PPy(CAN)4	0,078	0,078	1,00	—	47	0,8
PPy(CAN)5	0,098	0,078	1,25	—	63	0,7
PPy(CAN)6	0,020	0,078	0,25	0,24	13	2,2
PPy(CAN)7	0,026	0,078	0,33	0,24	18	5,7
PPy(CAN)8	0,039	0,078	0,50	0,24	25	1,1
PPy(CAN)9	0,078	0,078	1,00	0,24	42	0,1
PPy(CAN)10	0,098	0,078	1,25	0,24	58	0,1

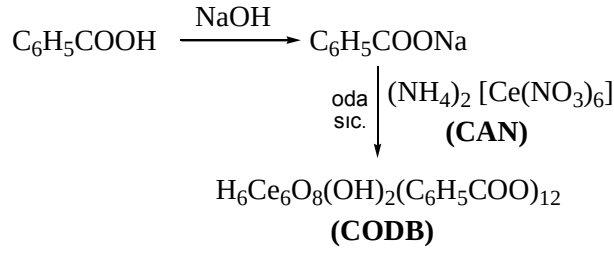
Sentezlenen poliprollerin iletkenlik değeri incelendiğinde, n(CAN)/n(Py)=0,33 olduğu durumda en yüksek iletkenlik değeri ulaşıldığı belirlendi. Dopant kullanılmadan 1,3 S.cm⁻¹ olan iletkenlik değeri, dopant ilavesi ile 5,7 S.cm⁻¹ olarak elde edildi. Yükseltgen/monomer mol oranı > 0,5 olduğu koşullarda ürün verimleri artarken, iletkenlik değeri azaldığı gözlemlendi. Yükseltgen/monomer mol oranı > 1,0 olduğu şartlarda ise PTSA kullanılmadan verim ve iletkenlikte daha yüksek değerler elde edildi. Deneysel sonuçlar Şekil 4.14’de grafik yardımı ile yorumlandı.



Şekil 4.14 : CAN derişiminin PTSA yokluğunda (a) ve varlığında (b) PPy verim ve iletkenliği üzerindeki etkisi.

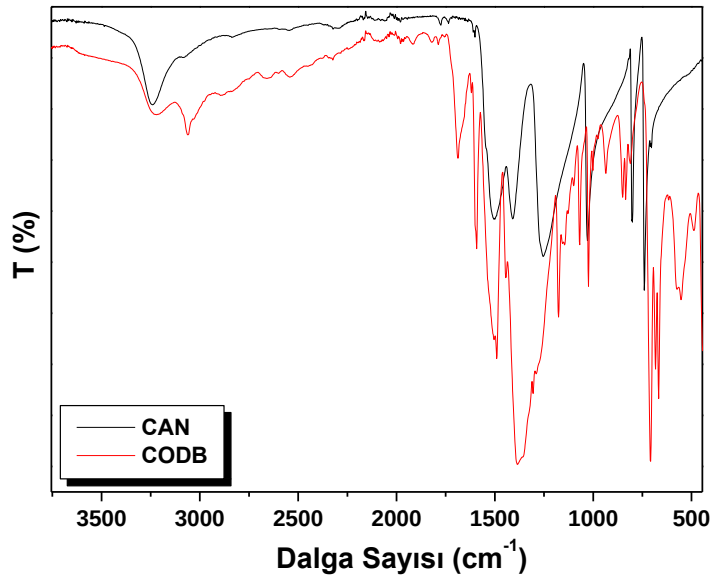
4.1.4 Seryum(IV) oksi dibenzoat varlığında polipirol sentezi

Seryum(IV) amonyum nitrat ve sodyum benzoatın reaksiyonundan elde edilen seryum(IV) oksi dibenzoat (CODB) (Şekil 4.15), pirolün susuz ortamda polimerleştirilmesinde kullanıldı.



Şekil 4.15 : Seryum(IV) oksi dibenzoat sentezi.

Seryum(IV) esaslı inorganik ve organik yükseltgenlerin kimyasal yapıları FTIR analizi ile elde edilen spektrumlar ile kıyaslanmıştır (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 : CODB ve CAN'a ait FTIR spektrumları.

Pirolün polimerleşme reaksiyonu toluen, diklorometan, etil asetat, asetonitril, N,N-dimetilformamit ve N,N-dimetilasetamitte incelendi. Bir saatlik reaksiyonlar sonucunda, çözücüler içerisinde diklorometan ve toluende PPy elde edilebildi. Sentezlenen PPy'lerin, verim ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.16'da özetlendi.

Çizelge 4.16 : Seryum (IV) oksi dibenzoat ile 1 saatte sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri.

Polimer	[CODB]	[Py]	n(CODB)/ n(Py)	[PTSA]	Çözücü	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PPy(CODB)1	0,043	0,086	0,5	—	TLN	7	1,1
PPy(CODB)2	0,086	0,086	1,0	—	TLN	31	7,7x10 ⁻¹
PPy(CODB)3	0,043	0,086	0,5	—	DCM	7	1,9x10 ⁻²
PPy(CODB)4	0,043	0,086	0,5	0,235	DCM	78	1,0x10 ⁻²
PPy(CODB)5	0,086	0,086	1,0	—	DCM	16	2,2x10 ⁻²

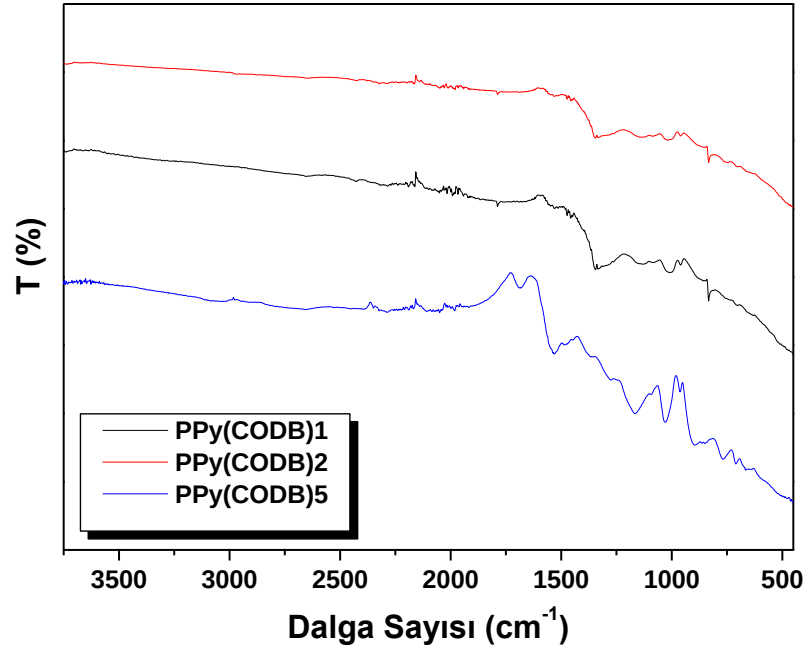
Seryum (IV) esaslı organik yapılu yükseltgen ile iletkenlik değerleri $1-10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ aralığında olan polipiroller sentezlendi. Toluen içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda iletkenliği daha yüksek olan polipirollerin elde edildiği tespit edildi. Yükseltgen/monomer mol oranını arttırarak veya dopant ilave ederek, ürün veriminin arttırılabileceği anlaşılmıştır.

Reaksiyon süresinin etkisini incelemek üzere 1, 2 ve 4 saatlik reaksiyonlar gerçekleştirildi. Elde edilen polimerlere ait veriler Çizelge 4.17’de özetlendi.

Çizelge 4.17 : Seryum (IV) oksi dibenzoat ile sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerlerine reaksiyon süresinin etkisi.

Polimer	[CODB]	[Py]	n(CODB)/ n(Py)	Çözücü	Süre (h)	Verim (%)	İletkenlik (S.cm^{-1})
PPy(CODB)1	0,043	0,086	0,5	TLN	1	7	1,1
PPy(CODB)6	0,043	0,086	0,5	TLN	2	16	$1,2 \times 10^{-3}$
PPy(CODB)7	0,043	0,086	0,5	TLN	4	88	$8,2 \times 10^{-4}$
PPy(CODB)3	0,043	0,086	0,5	DCM	1	7	$1,9 \times 10^{-2}$
PPy(CODB)8	0,043	0,086	0,5	DCM	2	2	—
PPy(CODB)9	0,043	0,086	0,5	DCM	4	15	$2,7 \times 10^{-3}$

Reaksiyon süresindeki artış ürün verimini arttırırken, iletkenliğini azaltmıştır. Şekil 4.17’de elde edilen bazı polimerlerin yapısı spektroskopik yöntem ile karşılaştırılmıştır.

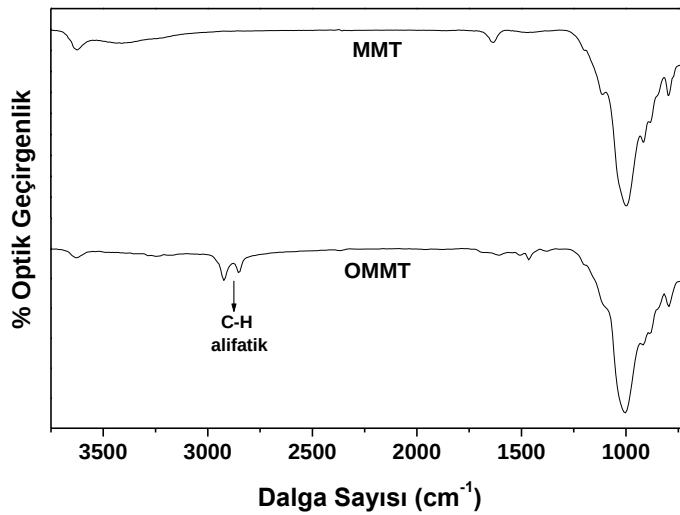


Şekil 4.17 : CODB ile sentezlenen polipirollere ait FTIR spektrumları.

Bu çalışma sonucunda, apolar (toluen) veya polaritesi düşük olan (diklorometan) aprotik çözücüler içerisinde polipirollar sentezlenmiş ve söz konusu çözücülerde çözünebilen çeşitli yalıtkan polimerler ile kopolimer sentezi için olanak sağlanmıştır.

4.1.5 Demir(III) klorür varlığında polipirol sentezi ve kil içeren nanokompozitlerinin hazırlanması

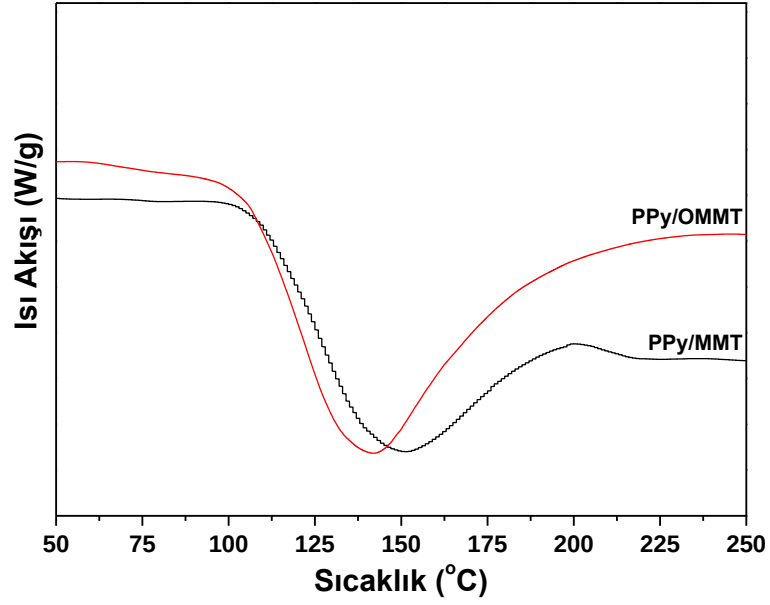
Pirolün $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile polimerleştirildiği ortamda kil nanokatıklar kullanılarak, ağırlıkça % 4 kil/pirol oranı ile PPy/kil nanokompozitler hazırlandı. Nanokompozitlerin hazırlanmasında nanotabakalı yapıya sahip, genel formülü $\text{Na}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$; $x=0,5-1,3$ olan sodyum montmorillonit türü kil doğrudan ve dodesilamin ile modifiye edilerek kullanıldı. Ham sodyum montmorillonit kil (MMT) ve hazırlanan organomodifiye montmorillonit kilin (OMMT) FTIR spektrumları Şekil 4.18’de kıyaslandı. 796 cm^{-1} Si-O deformasyon, 1000 cm^{-1} Si-O gerilme, 1635 cm^{-1} H-O-H deformasyon, 3624 cm^{-1} O-H gerilme bantları killeri için gözlenen ortak bantlardır. OMMT spektrumunda dodesilaminin kil yapısına katıldığını işaret eden 2950 cm^{-1} civarındaki alifatik C-H gerilme bantları ortaya çıkmaktadır. $1390-1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-H gerilme ve N-H gerilme bantları da gözlenmektedir.



Şekil 4.18 : MMT ve OMMT killeri için FTIR spektrumları.

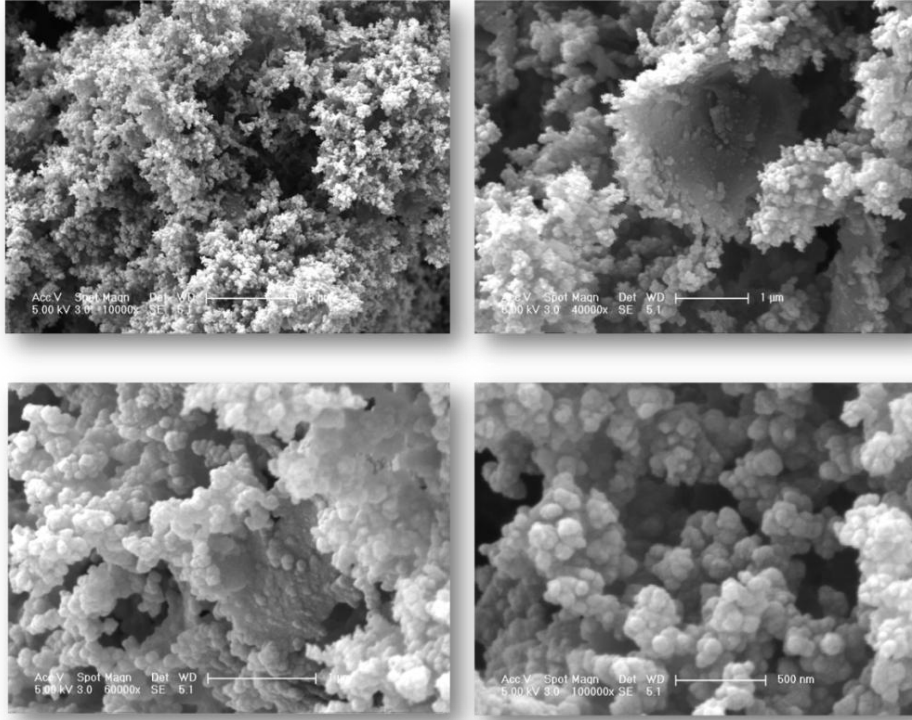
Pirolün polimerleşmesi sırasında *in situ* olarak hazırlanan nanokompozitlerin (PPy/MMT ve PPy/OMMT), ısı davranışları ve yüzey özellikleri incelendi. Şekil 4.19’de kil içeren PPy nanokompozitlerine ait DSC diyagramları yer almaktadır. PPy/MMT ve PPy/OMMT için gözlenen T_g değerleri sırası ile $125\text{ }^\circ\text{C}$ ve $120\text{ }^\circ\text{C}$ ’dir.

Dodesilamin gibi organik bir bileşik ile modifiye edilen kilin, T_g değerinde azalma meydana geldiği gözlemlendi.

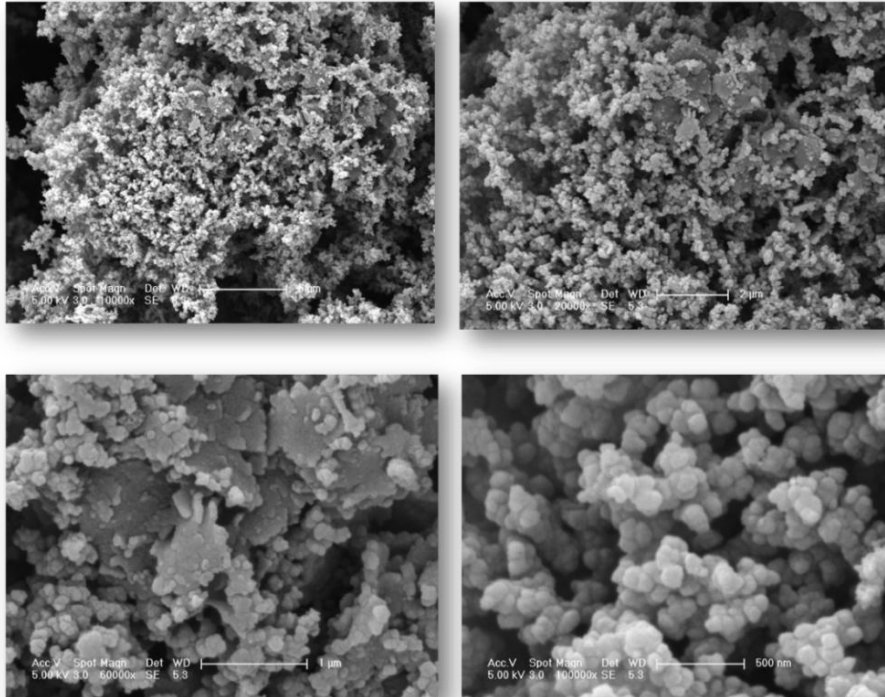


Şekil 4.19 : PPy/MMT ve PPy/OMMT nanokompozitlerine ait DSC diyagramları.

PPy/MMT ve PPy/OMMT nanokompozitlerinden, farklı büyütme ile elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de yer almaktadır. İki nanokompozitin morfolojisi incelendiğinde küresel PPy taneciklerinin arasında, kil tabakalarının yer aldığı görülmektedir. SEM analizi sonuçları nanokompozit oluşumunu desteklemektedir.



Şekil 4.20 : PPy/MMT nanokompozitine ait SEM mikrografları.



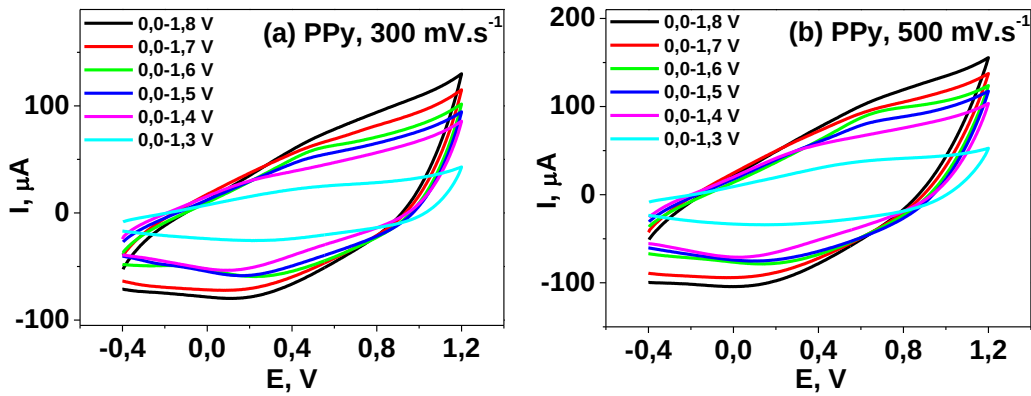
Şekil 4.21 : PPy/OMMT nanokompozitine ait SEM mikrografları.

4.2 Elektrokimyasal Yöntem İle Piyol ve Tiyofen Homopolimerlerin Sentezi ve Korozyon Davranışlarının Araştırılması

Tiyofen sonlu reçinenin (CFThR), piyol (PPy-b-CFThR) ve tiyofen (PTh-b-CFThR) ile kopolimerlerinin elektrokimyasal yöntem ile sentezinde kullanılan deneysel şartlarda öncelikle PPy ve PTh sentezlendi. PPy ve PTh kaplamalarının redoks ve korozyon davranışları incelendi.

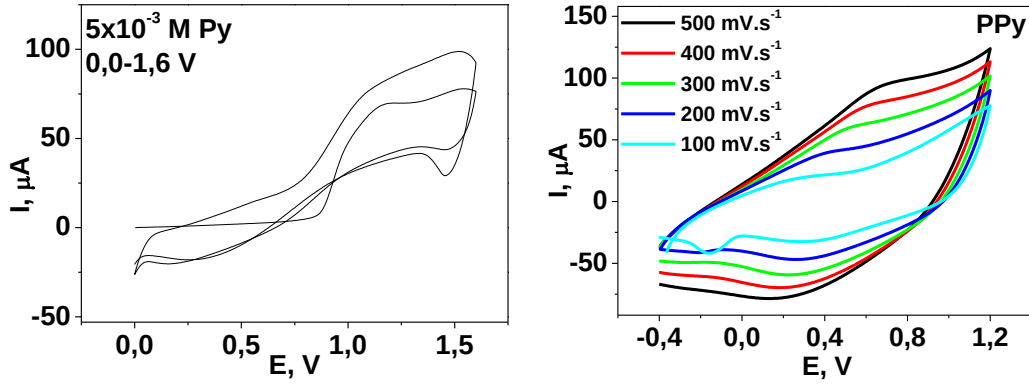
4.2.1 Polipiyolün elektrokimyasal sentezi ve korozyon davranışının araştırılması

Polipiyol sentezi: 5×10^{-3} M Py içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM destek elektrolit çözeltisinde $E=(0,0 \text{ V})-(+1,3 \text{ V})$ potansiyel aralığından başlanarak, sonuç potansiyeli $(+1,8 \text{ V})$ olacak şekilde $0,1 \text{ V}$ 'luk artışlarla farklı potansiyel aralıklarında çalışıldı. Kaplamalar Pt elektrot üzerine, 50 mV.s^{-1} tarama hızında 2 döngü uygulanarak hazırlandı. Polimerleşme sırasında elde edilen döngüsel voltamogramlar (DV) Şekil A.1'de gösterilmiştir. Ayrıca kaplamaların monomersiz ortamda (1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisi) farklı tarama hızları ile alınan DV'leri birlikte verilmiştir. Uygulanan her potansiyel aralığına karşılık gelen kaplamaların monomersiz ortamda 300 mV.s^{-1} ve 500 mV.s^{-1} tarama hızlarına ait DV'ler Şekil 4.22'de karşılaştırıldı.



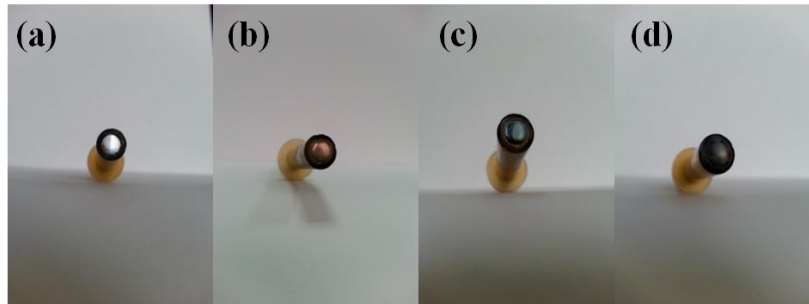
Şekil 4.22 : 5×10^{-3} M Py içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde, farklı potansiyel aralıklarında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polipiyollerin monomersiz ortamda 300 mV.s^{-1} (a) ve 500 mV.s^{-1} (b) tarama hızları ile alınan DV'lerinin karşılaştırılması.

Elde edilen verilere göre PPy'nin en iyi redoks davranışı gözlemlendiği için uygun potansiyel aralığının $(0,0 \text{ V})-(+1,6 \text{ V})$ olduğuna karar verildi (Şekil 4.22 ve Şekil 4.23) ve daha sonra kopolimer sentezinde kullanıldı.



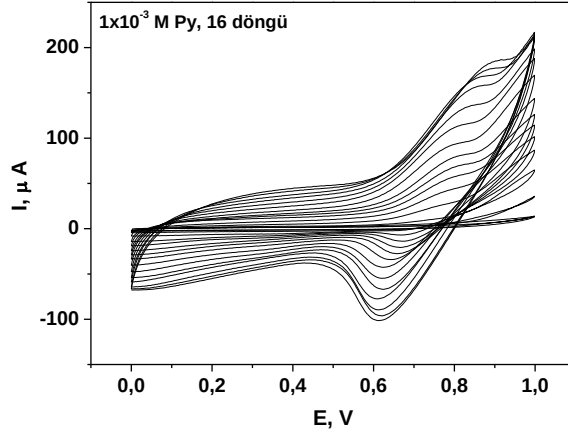
Şekil 4.23 : 5×10^{-3} M Py içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,6 V potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polipiroiden elde edilen DV ve monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'ler.

Polipirolün korozyon davranışının araştırılması: 1×10^{-3} M Py içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM destek elektrolit çözeltisinde, $E=(0,0 \text{ V})-(+1,0 \text{ V})$ potansiyel aralığında 16, 32, ve 64 döngü uygulanarak, paslanmaz çelik 316L (SS) yüzeyine farklı kalınlıklarda polipiroler kaplandı (Şekil 4.24).



Şekil 4.24 : Paslanmaz çelik elektrot SS (a) ve çelik elektrot üzerine 16 (SS/PPy16) (b), 32 (SS/PPy32) (c) ve 64 (SS/PPy64) (d) döngü sayısı ile kaplanmış polipirol elektrotlar.

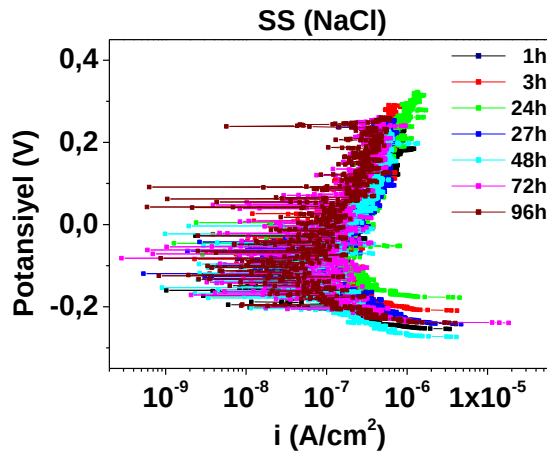
Şekil 4.25'de paslanmaz çelik üzerine 16 döngü ile kaplanan polipiroiden (SS/PPy16), polimerleşme sırasında elde edilen döngüsel voltamogram (DV) görülmektedir. Yüksek voltaj değerlerinin uygulandığı kopolimer sentezinde, SS/PPy16 alt kaplama olarak kullanıldı. Kopolimer sentezinden önce çelik elektrot yüzeyi, düşük voltaj uygulanarak ince PPy filmi ile kaplandı. Bu yöntem ile kopolimerleşme sırasında, çelik elektrodun yüzeyinde meydana gelebilecek Fe iyonlarının redoks reaksiyonlarının önlenmesi amaçlandı.



Şekil 4.25 : 1×10^{-3} M Py içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,0 V potansiyel aralığında 16 döngü ile paslanmaz çelik elektrot üzerine kaplanan polipiroiden (SS/PPy16) elde edilen DV.

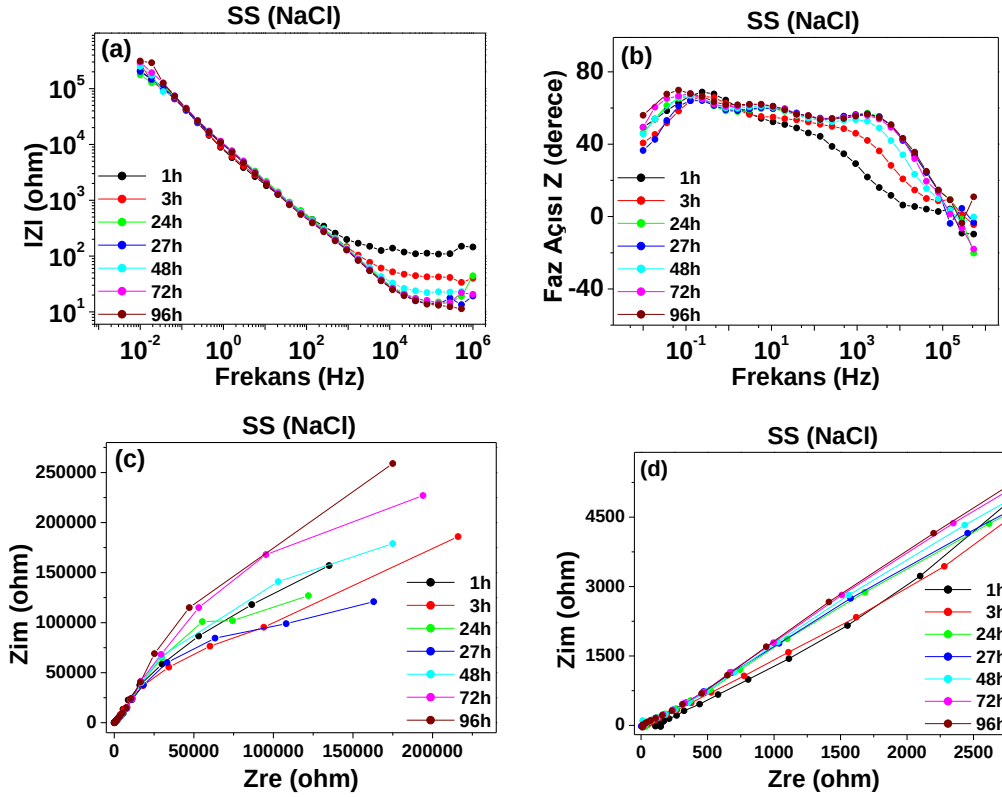
Çıplak ve polimer kaplanan elektrotların (SS, SS/PPy16, SS/PPy32 ve SS/PPy64), iki farklı korozif ortamda (% 3,5 NaCl ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltileri) korozyon davranışları incelendi. Sentetik deniz suyu ve asit çözeltisi içerisinde bekletilen elektrotlardan 0,5–3–24–27–48–72 ve 96 saat sonunda yapılan Tafel ve EIS ölçümleri ile elde edilen grafikler incelendi.

SS, SS/PPy16, SS/PPy32 ve SS/PPy64 elektrotlarının sentetik deniz suyundan elde edilen Tafel, Bode ve Nyquist diyagramlarının zamana göre değişimi Şekil 4.26–Şekil 4.33’de verilmektedir. Çıplak paslanmaz çelik elektrodun (SS), % 3,5 NaCl çözeltisinde zamanla elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.26’de verilmektedir. Cl^- iyonlarının etkisi ile çelik elektrot yüzeyinde çukur korozyonunun meydana geldiği düşünülmektedir.



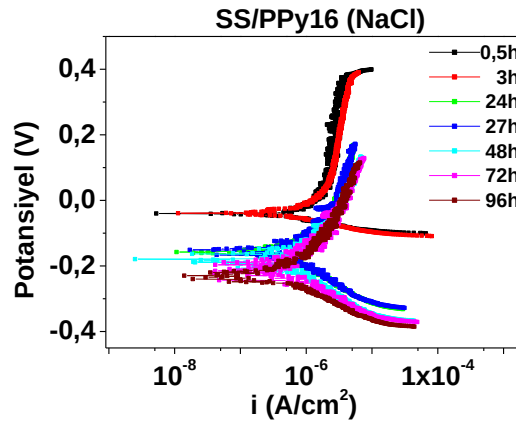
Şekil 4.26 : SS elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

Bode magnitude diyagramları incelendiğinde, zamanla geniş bir frekans aralığında (10^{-2} – 10^3 Hz) doğrusal kaldığı ve kararlı olduğu gözlemlendi (Şekil 4.27).



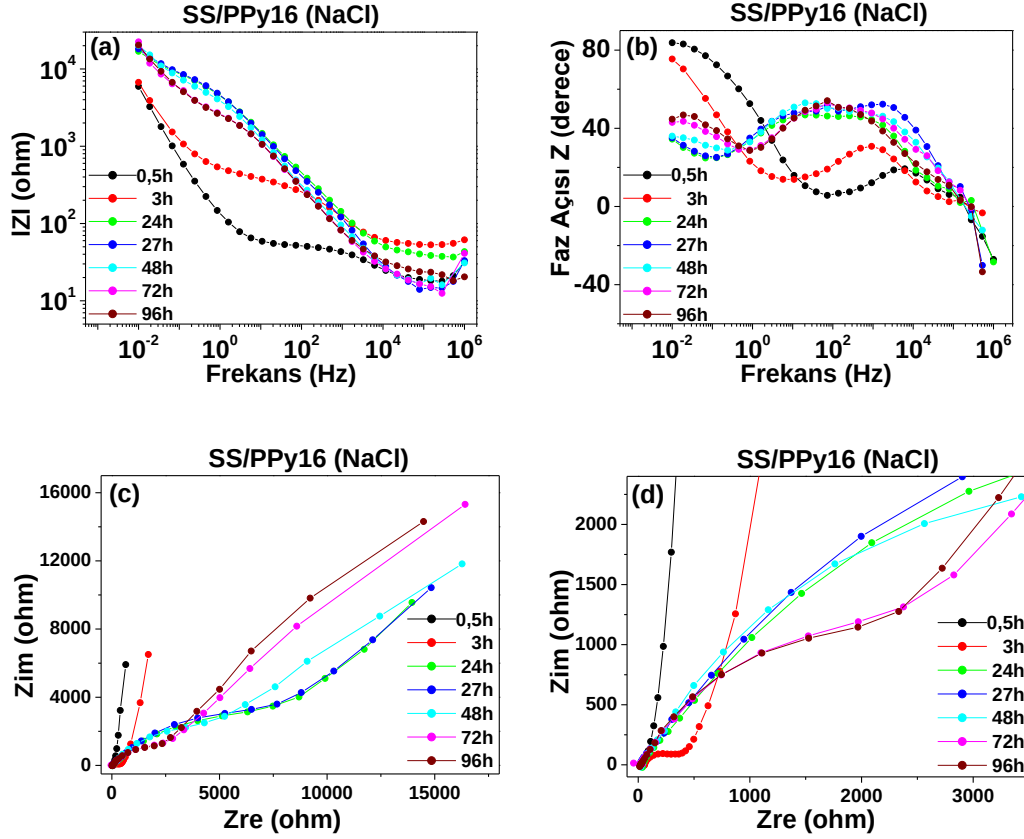
Şekil 4.27 : SS elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c) ve seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

Şekil 4.28'de SS/PPy16 elektrodundan % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi görülmektedir. Potansiyel değerlerinin zamanla katodik bölgeye kayması katodik koruma meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.28 : SS/PPy16 elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

SS/PPy16 elektrodundan zamanla elde edilen EIS grafikleri Şekil 4.29'da görülmektedir. Bode magnitude grafiklerinin yüksek frekans bölgesindeki X-eksenine paralel kısım, çözelti direnci (R_s) ile ilgilidir. Daha sonra yaklaşık 45° eğimli bir bölge gözlenmekte ve bu bölge yükün biriktiği kapasitif bölgeye karşılık gelmektedir. Düşük frekans bölgelerinde tekrar X-eksenine paralel olan ve yük transfer direncine (R_p) karşı gelen bir direnç bölgesi gözlenmektedir.

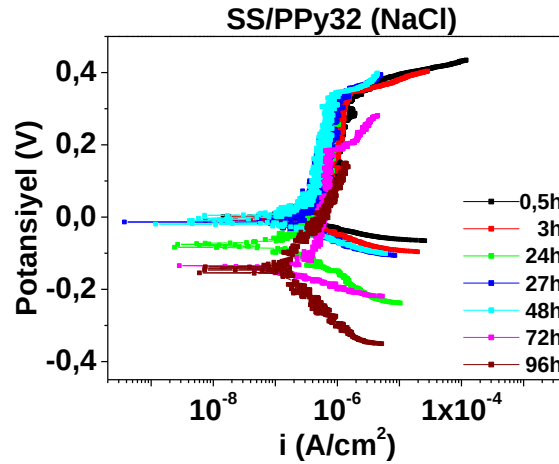


Şekil 4.29 : SS/PPy16 elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

SS/PPy16 elektrodunun Bode magnitude grafikleri (Şekil 4.29a) incelendiğinde, ilk üç saatte kapasitif bölgenin daha düşük frekanslarda ve daha dar bir frekans aralığında doğrusal özellik gösterdiği ancak zamanla bu frekans aralığının genişlediği görülmektedir (10^0 – 5×10^3 Hz). Bode faz açısı grafiğinde (Şekil 4.29b) ilk 3 saatte yüksek faz açısı gözlenmektedir; bu sonuç filmin yük biriktirme yani kapasitif özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, film yüzeyinin çözeltideki iyonik türlerle etkileşimi ile ilgilidir. Daha sonra bu etkileşim sonucunda dirençli bir tabaka oluşmakta ve film kararlı hale gelmektedir.

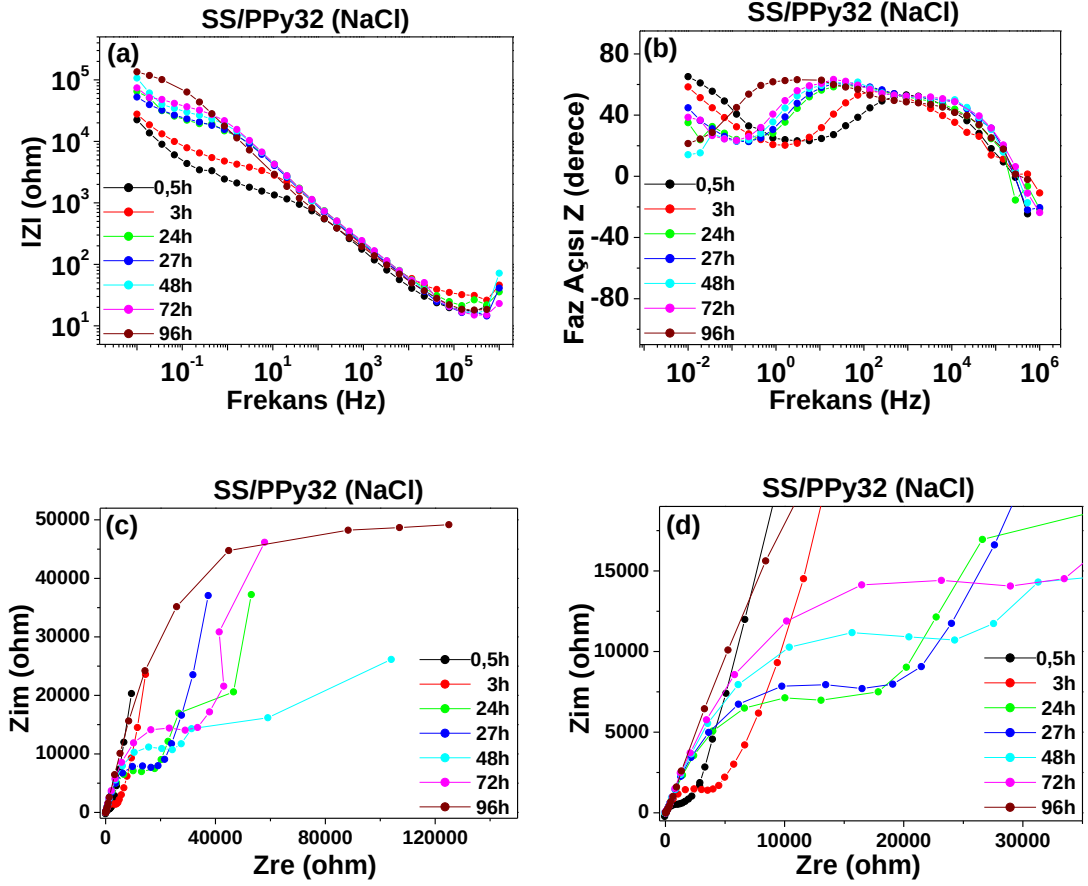
Nyquist grafiklerinde genellikle yarı daire şeklinde bir davranış gözlenir. Bu yarı dairenin orijine yakın X-eksenini kesen değeri, düşük frekans bölgesine karşı gelir ve R_s değerini verir, X-eksenini kesen diğer ucu ise R_p değerine karşı gelir. Yarı daire ne kadar büyükse R_p değeri o oranda büyük olacaktır, yani yüzeyde daha dirençli bir tabaka oluştuğu anlaşılmaktadır. Nyquist grafikleri (Şekil 4.29c ve Şekil 4.29d) incelendiğinde de ilk üç saatten sonra yarı dairenin, Z_{re} eksenini kesen değerin arttığı ve filmin zamanla daha dirençli hale geldiği gözlenmektedir (diffüzyon kontrollü). Bu sonuçlara göre kaplamanın zamanla kendi kendini iyileştirme (*self-healing*) özelliğine sahip olduğu görüldü.

SS/PPy32 elektrodunun Tafel eğrileri karşılaştırıldığında, SS/PPy16 elektroduna benzer şekilde, potansiyel değerlerinin zamanla katodik bölgeye doğru kaydığı ve katodik korumanın meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.30).



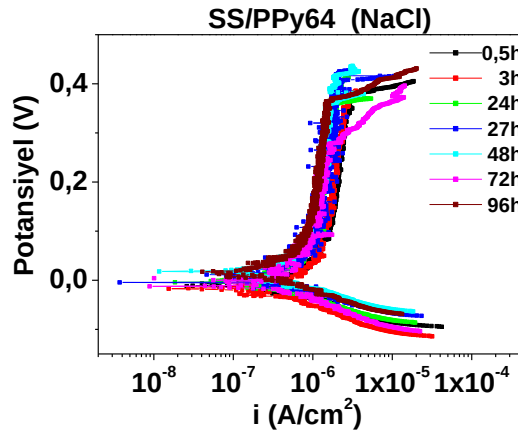
Şekil 4.30 : SS/PPy32 elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

Başlangıçta kapasitif bölge $5 \times 10^1 - 10^5$ Hz frekans aralığında doğrusal iken, zamanla bu bölgenin frekans aralığı $10^0 - 10^5$ Hz olacak şekilde genişlemektedir (Şekil 4.31). Nyquist grafikleri incelendiğinde; korozyon ortamındaki bekleme süresi arttıkça, X-eksenini kesen R_p değerlerinin arttığı ve kaplamaların daha kararlı hale geldiği görülmektedir.



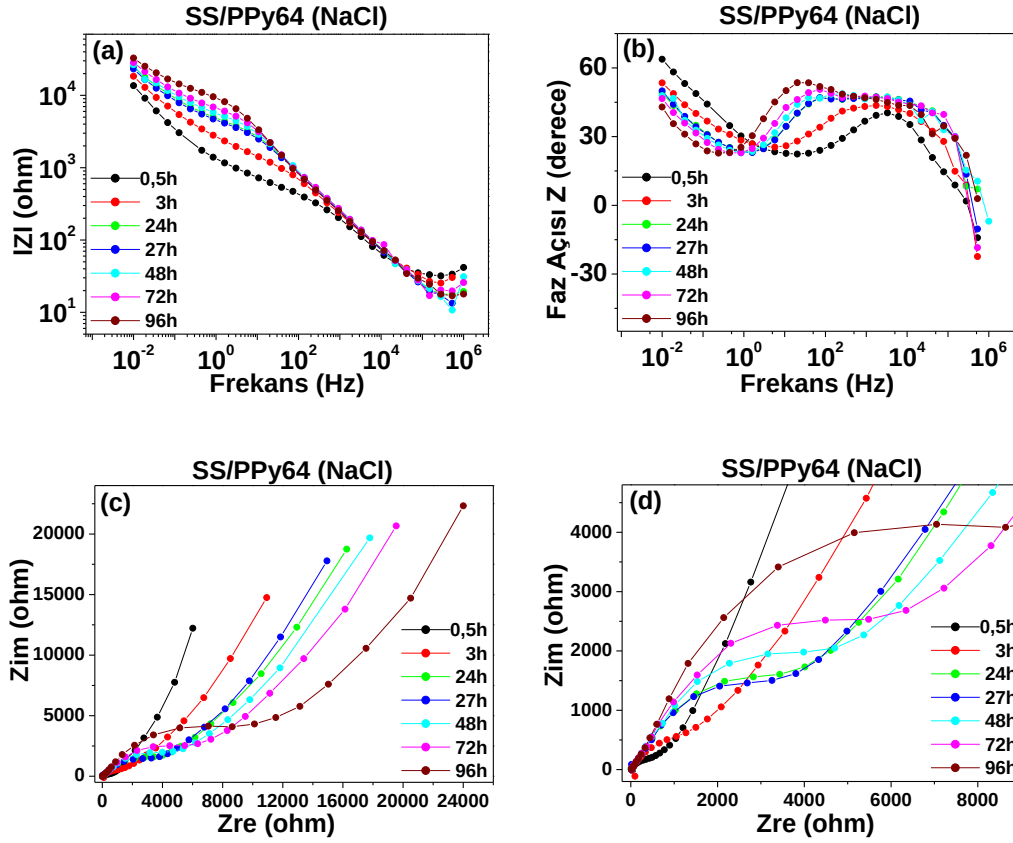
Şekil 4.31 : SS/PPy32 elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

Çalışmada en kalın polipirol kaplamaya karşılık gelen SS/PPy64 elektrodundan elde edilen Tafel diyagramları Şekil 4.32’de kıyaslanmaktadır. Elektrodun zamanla kararlı kaldığı görülmektedir.



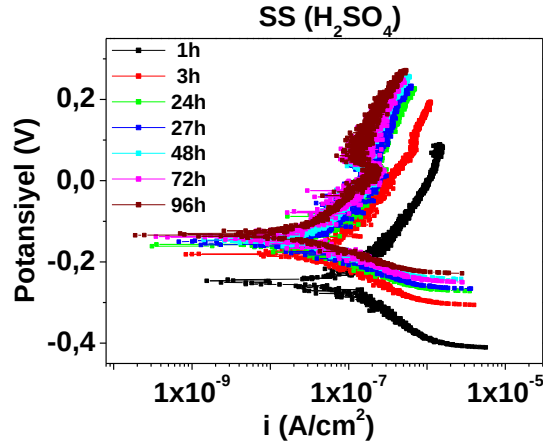
Şekil 4.32 : SS/PPy64 elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

Şekil 4.33’de Bode magnitude grafiklerinden kapasitif bölgenin ilk üç saatten sonra $5 \times 10^0 - 1 \times 10^5$ Hz frekans aralığında doğrusal kaldığı belirlendi. Ayrıca Nyquist diyagramlarından, R_p değerlerinin arttığı gözlemlendi.



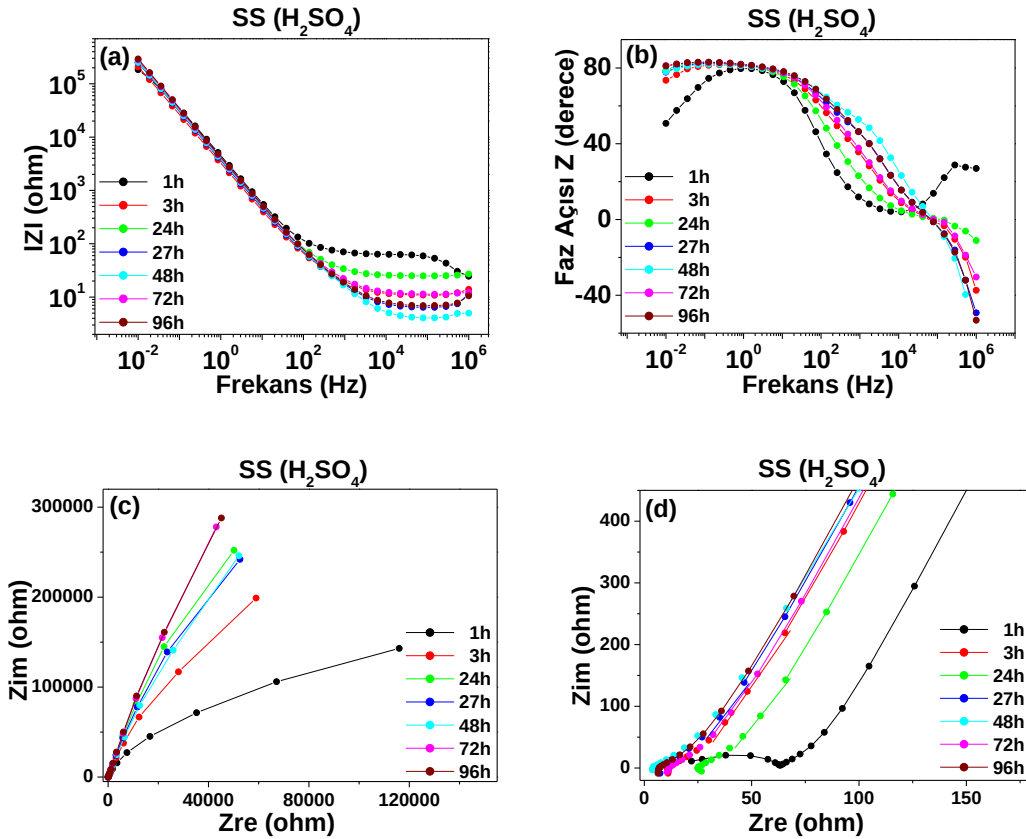
Şekil 4.33 : SS/PPy64 elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 96 saat bekletilen SS, SS/PPy16, SS/PPy32 ve SS/PPy64 elektrotlarının, asitli ortamdaki korozyon davranışları incelendi (Şekil 4.34–Şekil 4.41). Çıplak paslanmaz çelik elektrodun Şekil 4.31’deki Tafel eğrilerinde, potansiyel değerlerinin zamanla anodik bölgeye kaydığı ve anodik korumanın gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.34 : SS elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

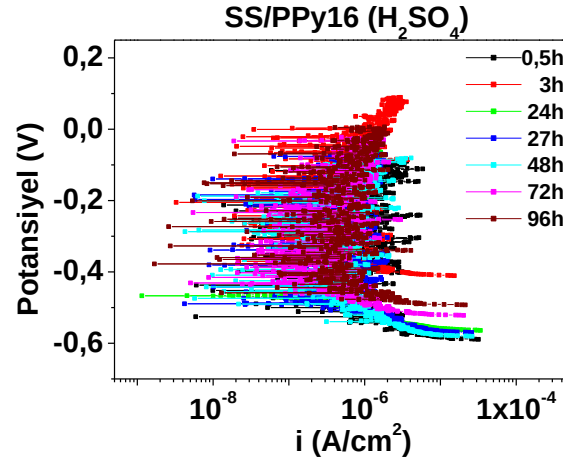
Şekil 4.35’de yer alan Bode magnitude diyagramlarından, kapasitif bölgenin geniş bir frekans aralığında (10^{-2} – 10^2 Hz) doğrusal özellik gösterdiği görüldü. Ayrıca Nyquist diyagramlarının sanal direnç eksenine yakınlığı gözlemlendi.



Şekil 4.35 : SS elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

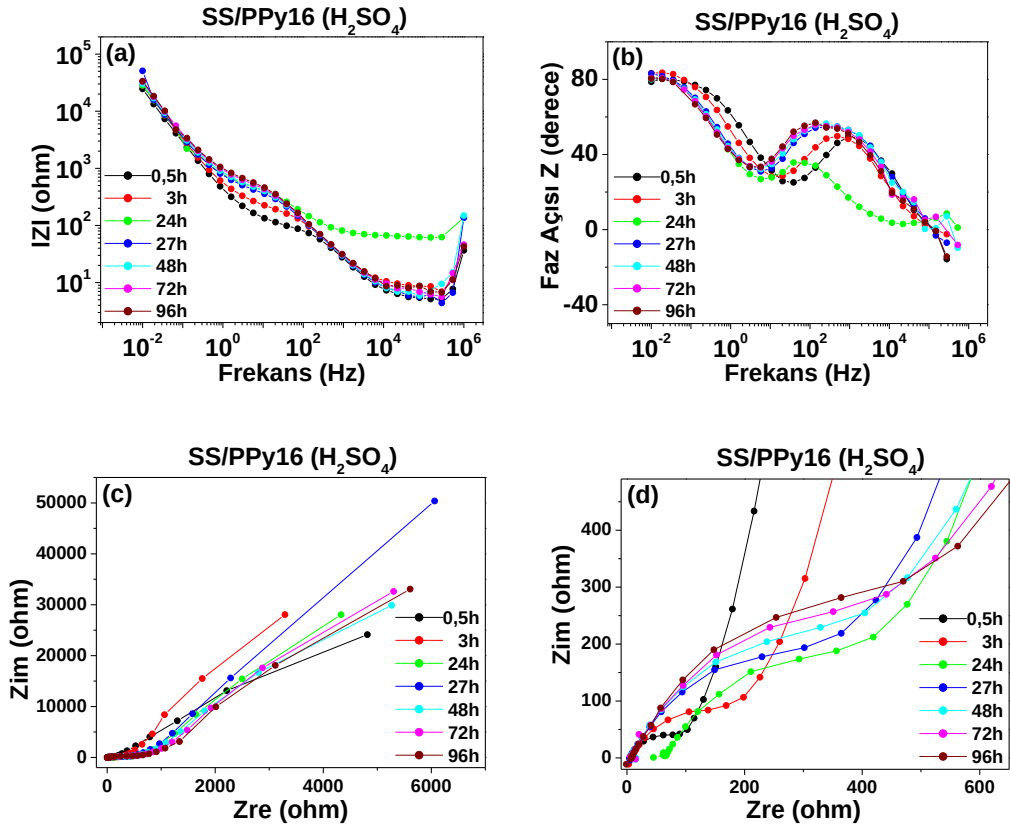
Elde edilen sonuçlardan çelik elektrot yüzeyinin kuvvetli asit ortamda ilk anda pasifleştiği ve düşük korozyon akımları gösterdiği, ancak zamanla pasif filmin bozulmasıyla R_p değerlerinin azaldığı sonucuna varıldı.

SS/PPy16 elektrodun Tafel eğrilerinin zamanla hemen hemen sabit kaldığı, başka bir deyişle polimer filminin korozyon ortamında kararlı kaldığı görülmektedir (Şekil 4.36)



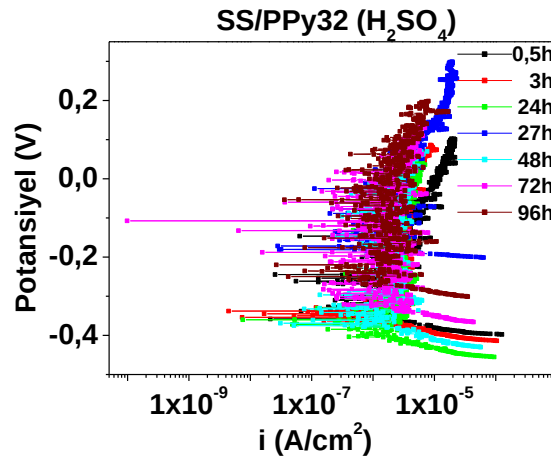
Şekil 4.36 : SS/PPy16 elektrodun 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

SS/PPy16 elektrodundan elde edilen EIS ölçümlerine ait diyagramlar Şekil 4.37’de verilmektedir. Bode diyagramında iki farklı frekans aralığında doğrusal kapasitif bölgeler gözlemlendi (Şekil 4.37a). Bu durum Bode faz diyagramında da $\sim 84^\circ$ ve $\sim 55^\circ$ olmak üzere iki faz açısının gözlenmesine neden olmaktadır. Bu durumu korozif ortamın kaplamaya diffüze olması ve tabakalar arasında ayrışmalar olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Filmin R_p değerleri zamanla artmakta yani NaCl ortamında olduğu gibi, kendi kendini iyileştiren özelliğe sahip olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.37c ve Şekil 4.37d).



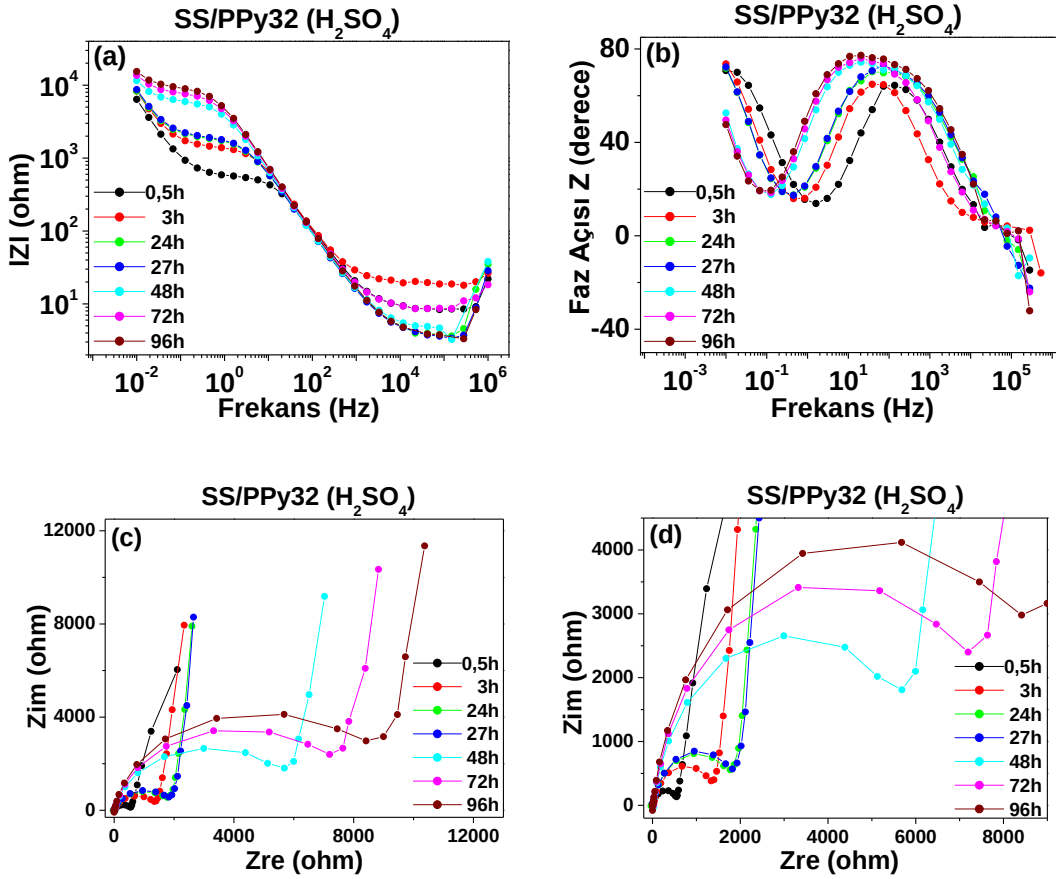
Şekil 4.37 : SS/PPy16 elektrodun 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

SS/PPy32 elektrodun 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi incelendiğinde, korozyon potansiyelinde zamanla önce katodik yöne daha sonra anodik yöne doğru bir kayma gözlenmektedir. Korozyon akımı değerlerinin ise hemen hemen değişmeden kaldığı, kaplamanın kararlı olduğu görülmektedir (Şekil 4.38)



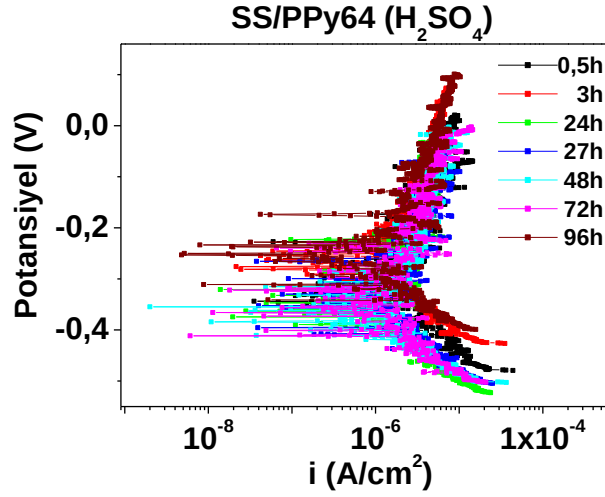
Şekil 4.38 : SS/PPy32 elektrodun 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

Bode magnitude diyagramlarından doğrusal kapasitif bölgenin genişleyerek zamanla $5 \times 10^{-1} - 10^4$ Hz frekans aralığına ulaştığı görülmektedir (Şekil 4.39a). Bode faz açısı diyagramları incelendiğinde ise tepe noktasının $\sim 77^\circ$ ulaştığı gözlenmektedir. Nyquist eğrilerinde zamanla R_p değerlerinin artması yüzeyde daha dirençli bir tabaka oluştuğunu ve yüzeydeki korozyonun önlenebildiğini göstermektedir (Şekil 4.39c ve Şekil 4.39d).



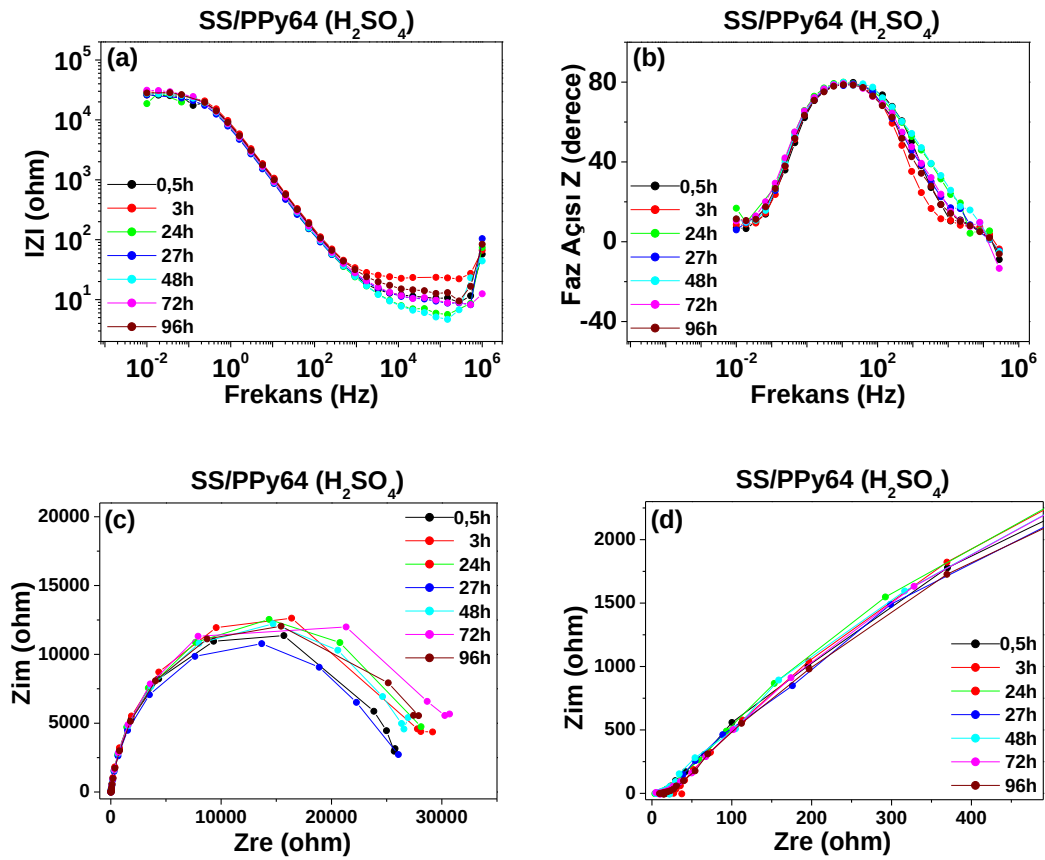
Şekil 4.39 : SS/PPy32 elektrodun 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

SS/PPy64 elektrodun Tafel eğrilerinin, zamanla hemen hemen değişmeden kaldığı ve filmin oldukça kararlı olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.40).



Şekil 4.40 : SS/PPy64 elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

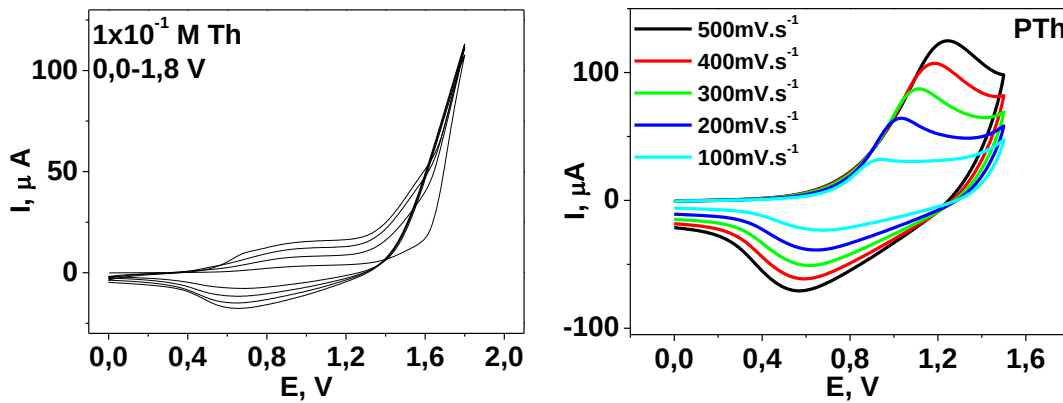
EIS ölçümleri de bu sonucu desteklemektedir (Şekil 4.41). SS/PPy64 elektroduna ait Bode ve Nyquist grafiklerine bakıldığında, asit çözeltisinde zamanla oldukça kararlı kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.41 : SS/PPy64 elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

4.2.2 Politiyofenin elektrokimyasal sentezi ve korozyon davranışının araştırılması

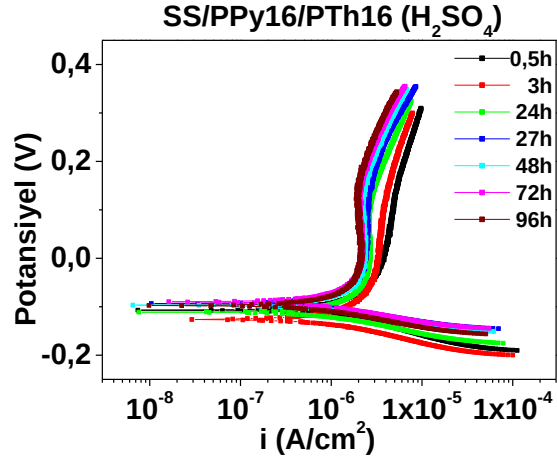
Politiyofen sentezi: 1×10^{-1} M Th içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde $E=(0,0 \text{ V})-(+1,8 \text{ V})$ aralığında potansiyel uygulanarak, 50 mV.s^{-1} tarama hızı ile 4 döngüde Pt elektrot üzerine PTh kaplandı. Polimerleşme sırasında elde edilen DV ve kaplamadan monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'lerin kıyaslanması Şekil 4.42'de verilmektedir.



Şekil 4.42 : 1×10^{-1} M Th içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,8 V potansiyel aralığında 4 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan politiyofenden elde edilen DV ve monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'ler.

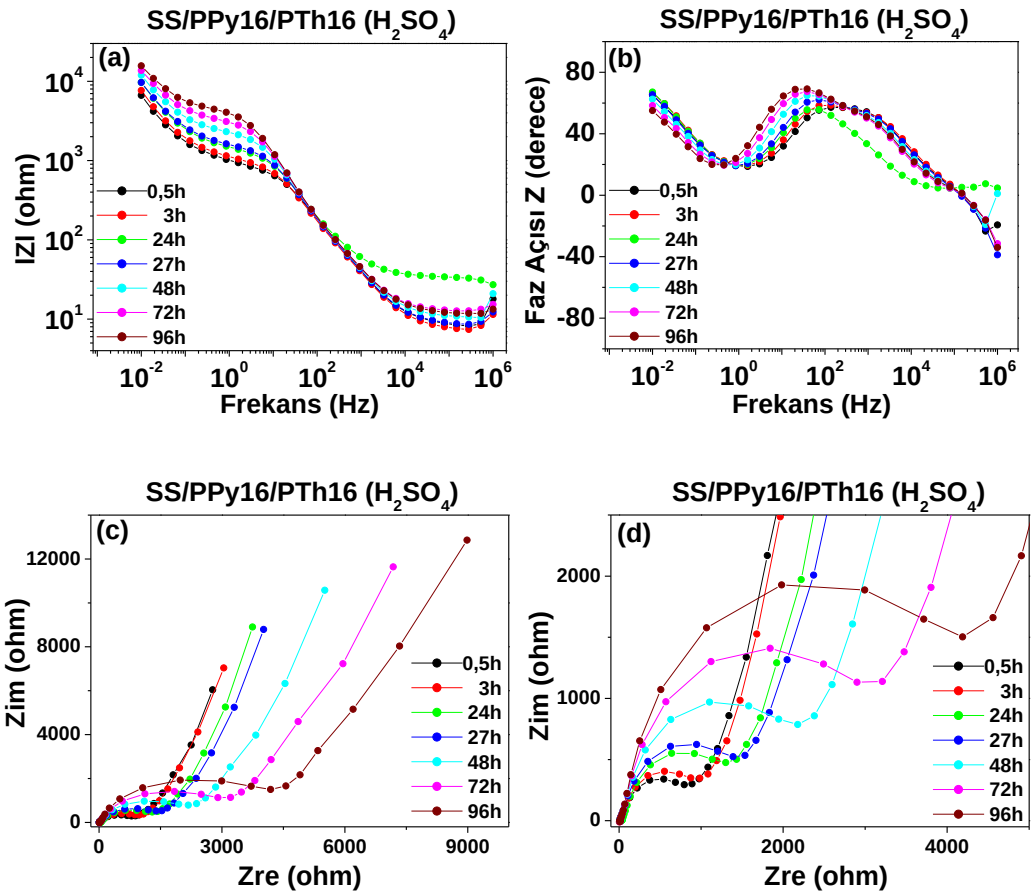
Politiyofenin korozyon davranışının araştırılması: Paslanmaz çelik elektrot üzerine farklı kalınlıklarda PTh kaplanarak, PPy kaplamalar ile karşılaştırılması amaçlandı. Ancak Th'in oksidasyon potansiyeli yüksek olduğundan, doğrudan SS yüzeyine kaplanması mümkün olmadı. Bu nedenle düşük voltaj değerlerinde 16 döngü ile PPy alt kaplama olarak kaplandı ve üzerine farklı döngü sayılarında PTh kaplandı. Paslanmaz çelik elektrot (SS) üzerine önce PPy alt kaplama (SS/PPy16), daha sonra 16 döngü ile (SS/PPy16/PTh16) ve 48 döngü ile (SS/PPy16/PTh48) iki farklı kalınlıklarda PTh kaplanmış elektrotlar elde edildi. 0,5 M H_2SO_4 asit çözeltisinde 96 saat bekletilen kaplamaların korozyon davranışları Tafel ve EIS ölçümleri ile analiz edildi (Şekil 4.40–Şekil 4.43). Korozyona dirençli olan film kalınlığı araştırıldı ve elde edilen sonuçlar PPy kaplamalar ile karşılaştırıldı.

SS/PPy16/PTh16 elektroduna ait Tafel eğrileri Şekil 4.43'de yer almaktadır. I_{kor} değerlerinin zamanla azaldığı görülmektedir.



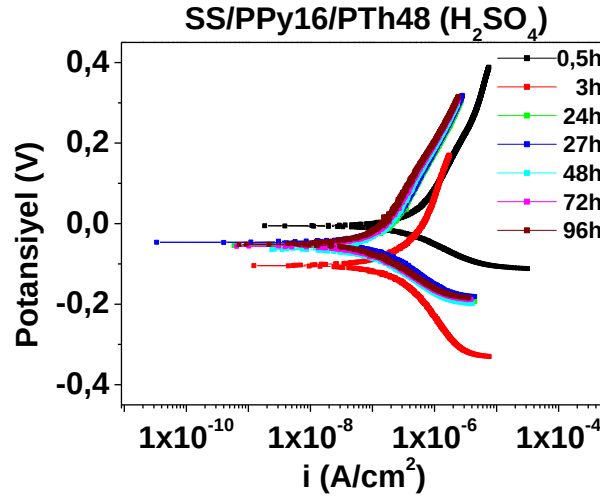
Şekil 4.43 : SS/PPy16/PTh16 elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

Bode magnitude diyagramlarından, doğrusal kapasitif bölgenin genişleyerek zamanla 10⁰–10⁴ Hz frekans aralığına ulaştığı görülmektedir (Şekil 4.44). Polarizasyon direnci (R_p) değerleri artmıştır.



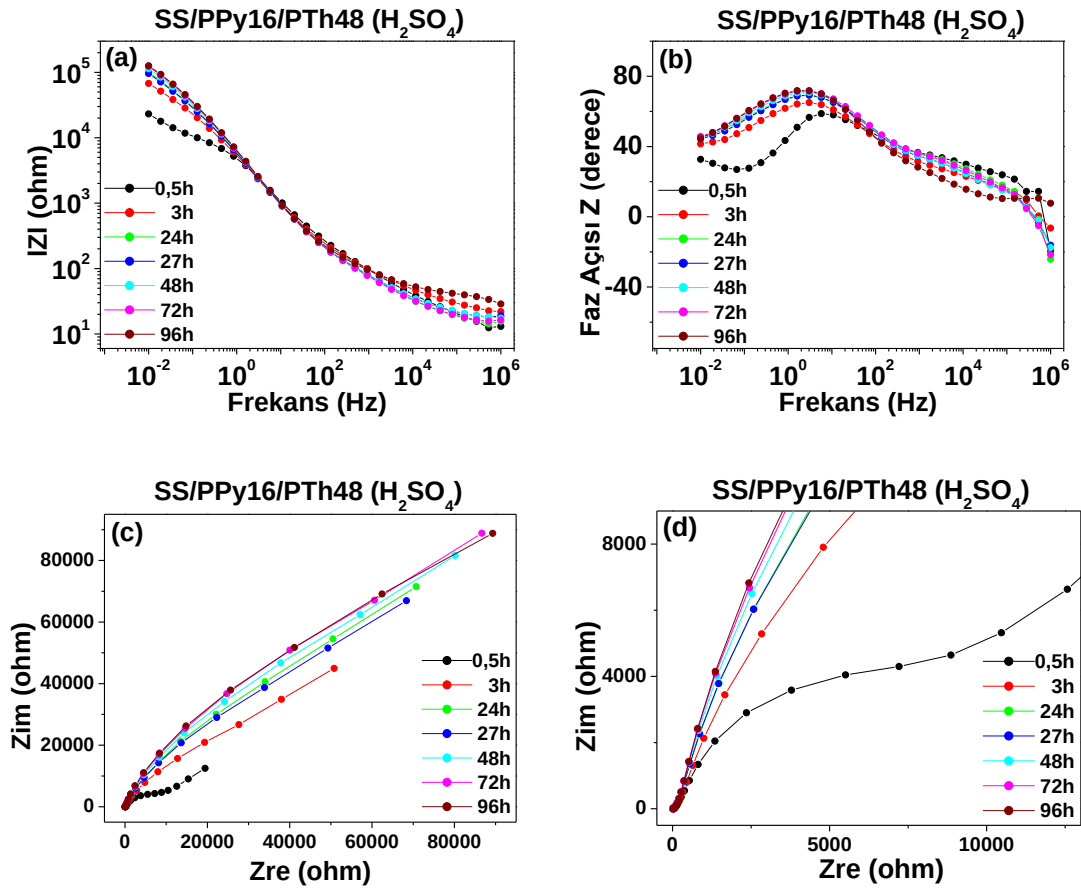
Şekil 4.44 : SS/PPy16/PTh16 elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

SS/PPy16/PTh48 elektroduna ait Tafel eğrileri Şekil 4.45’de yer almaktadır. Potansiyel değerler katodik bölgeye doğru kayarak ilk üç saatten sonra dengeye ulaşmıştır. Aynı şekilde I_{kor} değerleri düşmüş ve ilk üç saatten sonra sabit kalmıştır. Bu sonuçlar kaplamanın zamanla kararlı kaldığını göstermektedir.



Şekil 4.45 : SS/PPy16/PTh48 elektrodun 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

Elde edilen Bode magnitude grafiklerinden, kapasitif bölgenin 10^0 – 10^4 Hz frekans aralığında doğrusal özellik taşıdığı görülmektedir (Şekil 4.46). Bode faz açısı eğrilerinden, tepe noktasının $\sim 70^\circ$ olduğu tespit edilmiştir. Nyquist diyagramlarında diğer kaplamalarda olduğu gibi yarı–dairelerinin gözlenmemesinin sebebinin, kaplamanın iletken davranışından kaynaklandığı düşünülmektedir.

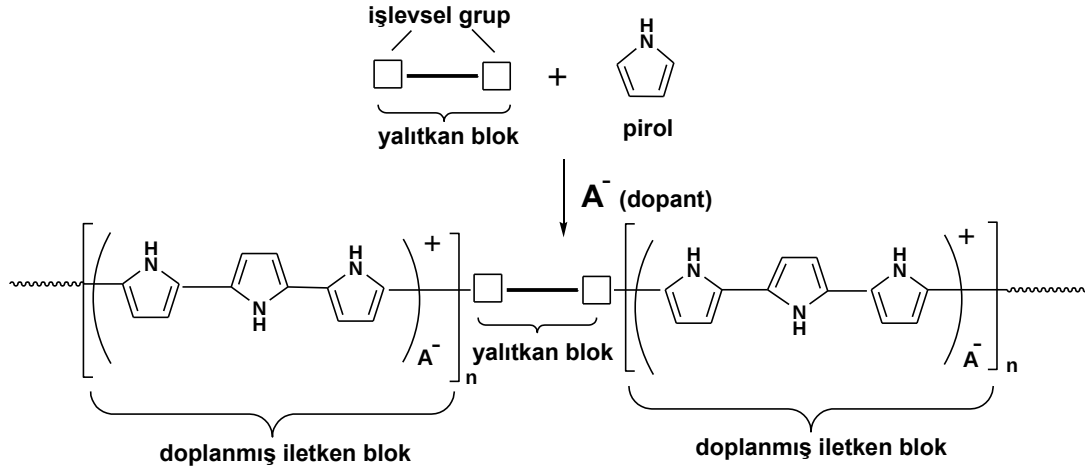


Şekil 4.46 : SS/PPy16/PTh48 elektrodun 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

Sonuç olarak 16 ve 48 döngü uygulayarak elde edilen PTh filmlerine ait Tafel eğrilerinin zamanla değişiminden filmlerin oldukça kararlı olduğu, kaplama kalınlığı arttıkça korozyon akımının zamanla azaldığı gözlemlendi (Şekil 4.43 ve Şekil 4.45). EIS ölçümlerinden kaplama kalınlığı arttıkça R_p değerlerinin beklenildiği gibi arttığı, her iki durumda da kaplamaların R_p değerlerinin zamanla arttığı, filmlerin kendi kendini iyileştiren özellik gösterdiği gözlemlendi (Şekil 4.44 ve Şekil 4.46).

4.3 Kimyasal Yöntem İle Pirol İçeren Kopolimerlerin Sentezi

Pirol içeren kopolimerlerin sentezinde çeşitli yalıtkan polimerler doğrudan veya işlevsel uç gruplar kazandırılarak kullanıldı. Yalıtkan blok ve iletken polipirol zincirlerinden oluşan kopolimerlerin sentezi Şekil 4.47’de özetlendi.



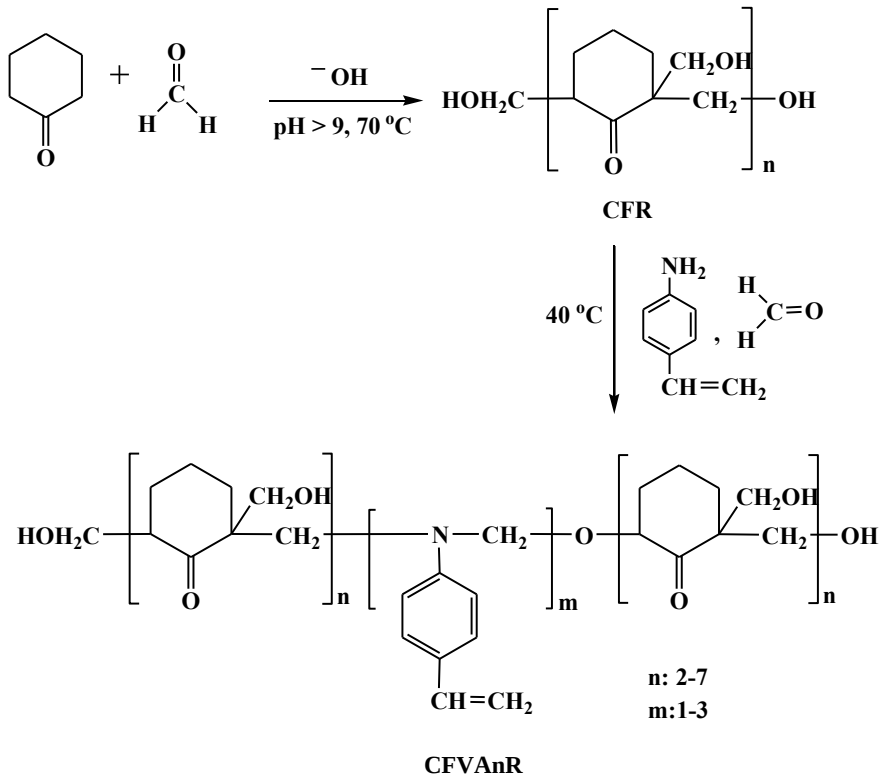
Şekil 4.47 : Pirol içeren kopolimerlerin genel yapısı.

4.3.1 Pirolün modifiye ketonik reçineler ile kopolimerlerinin sentezi

Ketonik reçinelerden sikloheksanon formaldehit ve metil etil keton formaldehit reçinelerinin, karbazol-9-karbonil klorür (Kızılcın ve diğ., 2011 ve Ustamehmetoğlu ve diğ., 2011) ile modifikasyonları yapılmıştır. Bu çalışmada sikloheksanon formaldehit reçinesi, 4-vinil anilin (CFVAnR) ve farklı oranlarda 2-tiyofen karbonil klörür (CFTh₂R ve CFTh₄R) ile modifiye edildi. Sonraki aşamada modifiye reçinelerin pirol ile kopolimerleri sentezlendi.

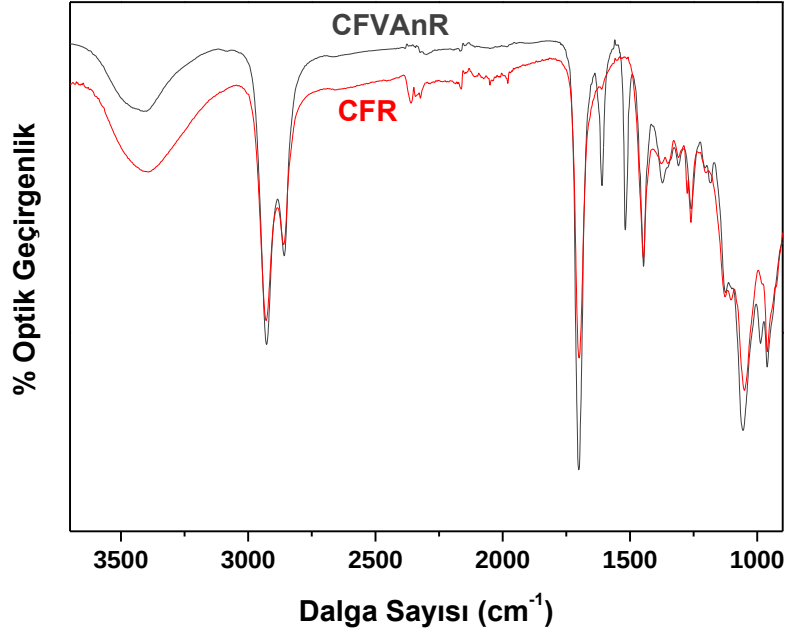
4.3.1.1 PPy-b-CFVAnR kopolimerlerinin sentezi

Modifiye CFVAnR reçinesinin sentezi: Çalışmanın birinci aşamasında ketonik reçineye vinil grupları bağlanarak kopolimer sentezi için uygun makromonomer elde edildi. Modifikasyon, sikloheksanon formaldehit reçinesinin üretim yerinde (in situ) gerçekleştirildi. Reçinenin sentezi ve modifikasyonu kondenzasyon reaksiyonu ile bazik koşullarda yürütüldü. Reaksiyon şeması ve CFVAnR için önerilen kimyasal yapı Şekil 4.48’de gösterildi.



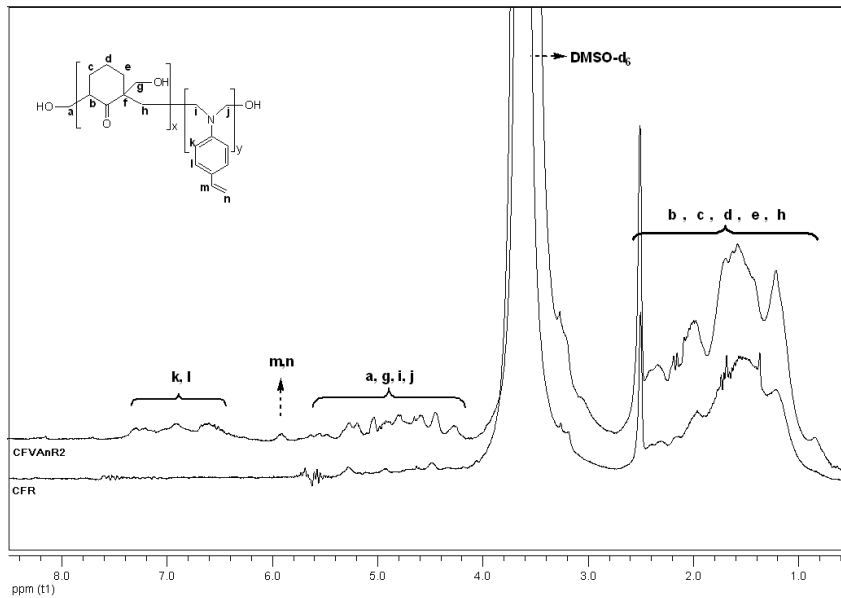
Şekil 4.48 : CFR reçinesinin 4-vinil anilin ile modifikasyonu.

CFR ve CFVAnR reçineleri FTIR spektroskopisi ile karakterize edildi (Şekil 4.49). CFVAnR reçinesi için 3450 cm^{-1} 'de gözlenen pik, metilol -OH 'ları ve -NH gerilme titreşimlerine aittir. Azot ve karbon arasındaki metilen köprülerine ait alifatik hidrojen pikleri 2800 ve 2950 cm^{-1} 'de gözlenmekte olup CFR reçinesi ile benzerlik göstermektedir. 1700 cm^{-1} 'de karbonil grubuna, 1450 cm^{-1} 'de azot ve karbon arasında oluşan yeni metilen köprülerine aittir. Aromatik anilin halkasına ait gerilme piki 1600 cm^{-1} civarında dublet olarak ortaya çıkmaktadır. $2800\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$, 1516 ve 1384 cm^{-1} 'deki pikler vinil grubun titreşim hareketlerinden, $950\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise düzlem dışı C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.49 : CFVAnR ve CFR reçinelerine ait FTIR spektrumları.

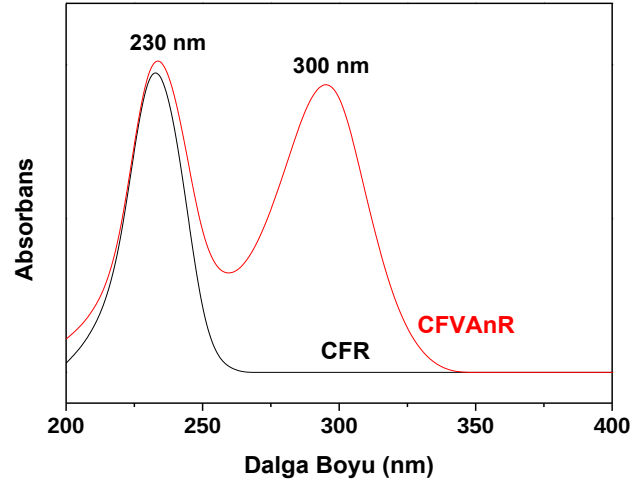
CFR ve CFVAnR'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına bakıldığında; 4,2–5,5 ppm'de metilen protonları, 1–3 ppm aralığında ise sikloheksanon halkasına ait alifatik protonların sinyalleri görülmektedir. 5,8 ve 6 ppm'de vinil protonları 6,4–7,4 ppm'de ise aromatik protonların sinyalleri görülmektedir (Şekil 4.50).



Şekil 4.50 : CFVAnR ve CFR reçinelerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.

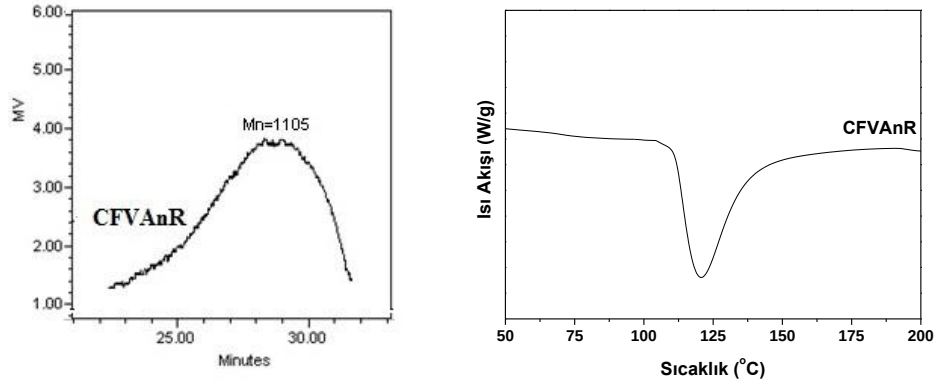
Reçinelere ait UV spektrumları kıyaslandığında CFR reçinesinin 230 nm'de CFVAnR reçinesinin ise 230 ve 300 nm'de maksimum absorbans verşi görülmektedir (Şekil 4.51). 210–250 nm aralığında yer alan geniş absorbans bandı

$\pi-\pi^*$ geçişlerinden ileri gelmektedir. CFVAnR reçinesinin spektrumunda 300 nm’de gözlenen pik vinil anilinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.51 : CFVAnR ve CFR reçinelerine ait UV spektrumları.

GPC analizi sonucunda modifiye reçineye ait M_n değerinin 1105 g.mol^{-1} , DSC grafiğinden ise erime noktasının 120°C olduğu tespit edildi (Şekil 4.52).



Şekil 4.52 : CFVAnR reçinesine ait GPC (a) ve DSC (b) grafiği.

Reçinelerin fiziksel özelliklerine ait veriler Çizelge 4.18’de özetlendi. DSC analizlerinden elde edilen verilere göre modifiye reçinenin erime noktasında artış gözlemlendi. Ayrıca aromatik halkanın reçine yapısına katılması ile ısı dayanımının arttığı görüldü.

Çizelge 4.18 : CFR ve CFVAnR reçinelerinin fiziksel özellikleri.

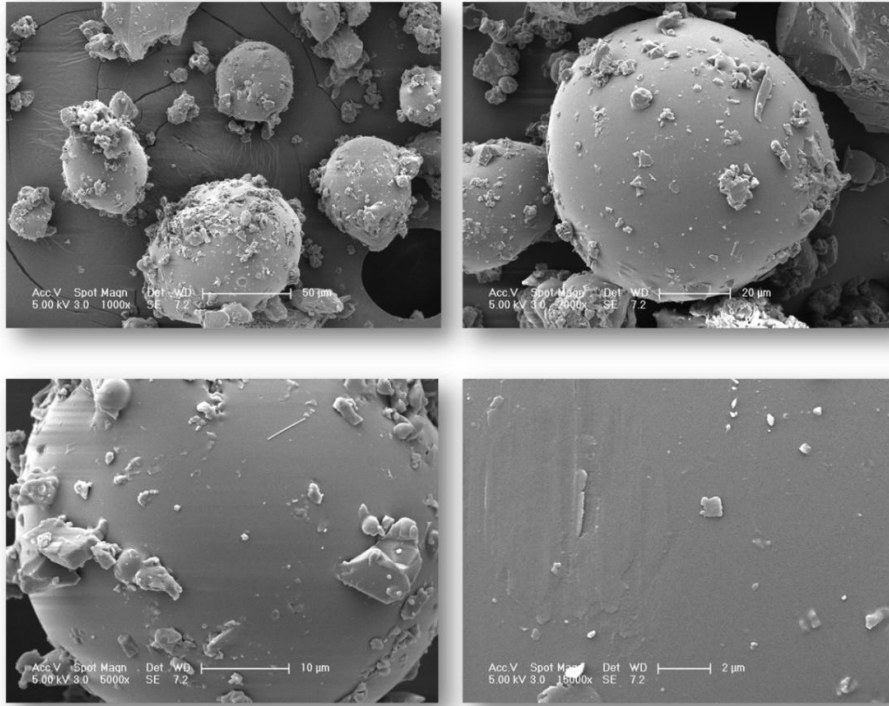
Reçine	M_n^a (g.mol^{-1})	M_w^a (g.mol^{-1})	T_m^b ($^\circ\text{C}$)	T_{50}^c ($^\circ\text{C}$)	% Kalıntı ^c (500°C)
CFR	1000	1100	110	368	3,7
CFVAnR	1105	1440	120	467	47,0
a : GPC ile tayin edildi b : DSC ile tayin edildi c : TGA ile tayin edildi					

İki reçinenin bilinen çözücülerdeki çözünürlük özellikleri Çizelge 4.19’da kıyaslandı. Elde edilen sonuçlar modifiye CFVAnR çözünürlüğünün CFR’ye göre azaldığı görüldü.

Çizelge 4.19 : CFR ve CFVAnR reçinelerinin çözünürlük özellikleri.

Reçine	CHCl ₃	THF	DMSO	DMF	(CH ₃) ₂ CO	ACN	CH ₃ OH
CFR	s	s	s	s	s	s	s
CFVAnR	sl	sl	s	sl	sl	i	i

SEM analizi ile farklı büyütme oranlarında elde edilen CFVAnR reçinesinin yüzey görüntüleri Şekil 4.53’de verilmektedir.

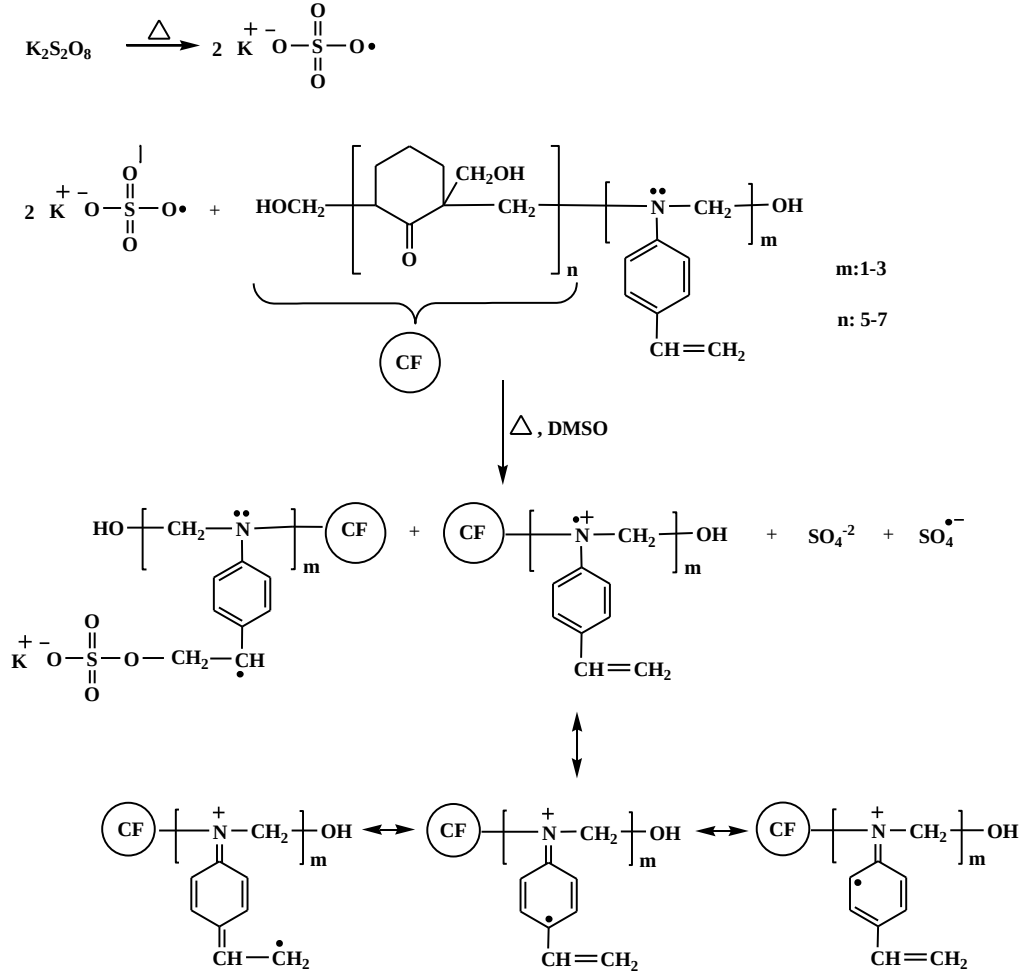


Şekil 4.53 : CFVAnR reçinesine ait SEM mikrografları.

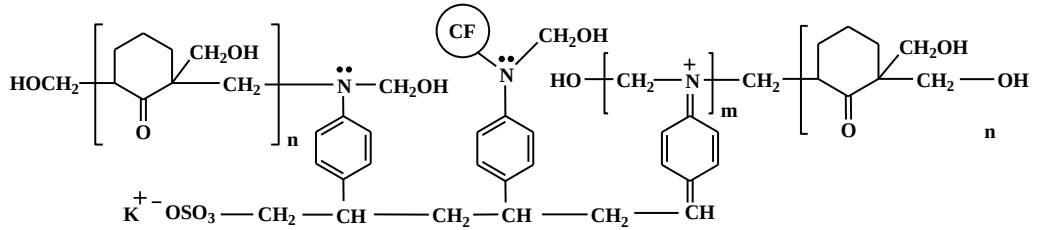
Modifiye CFVAnR reçinesinin zincir büyüme reaksiyonu: Isı etkisi ile homolitik bölünmeye uğrayan ve bunun sonucunda serbest radikaller oluşturan potasyum persülfat, kopolimer sentezinde başlatıcı olarak kullanıldı. Pirol ile kopolimerlerinin sentezine geçmeden önce, vinil grupları taşıyan reçinenin tek başına potasyum persülfat ile reaksiyonu araştırıldı. Oluşan $SO_4^{\cdot-}$ anyon-radikallerinin, vinil grubundaki çift bağ elektronlarından veya anilin halkasındaki azot atomunun bağ yapmamış elektronlarından birini kopararak reaksiyonun ilerlediği sonucuna varıldı. Ürünün karakterizasyonundan elde edilen verilerin ışığında reçine molekülleri

arasında oluşabilecek bağlanmalar ve muhtemel polimer yapısı Şekil 4.54’de gösterilmektedir.

Başlama :



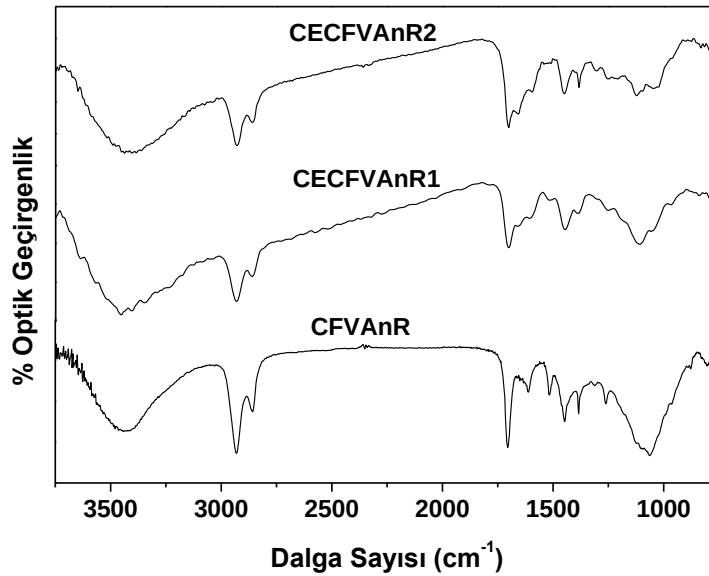
Büyüme ve Sonlanma :



Şekil 4.54 : CFVAnR reçinesinin persülfat varlığında zincir büyüme reaksiyonu.

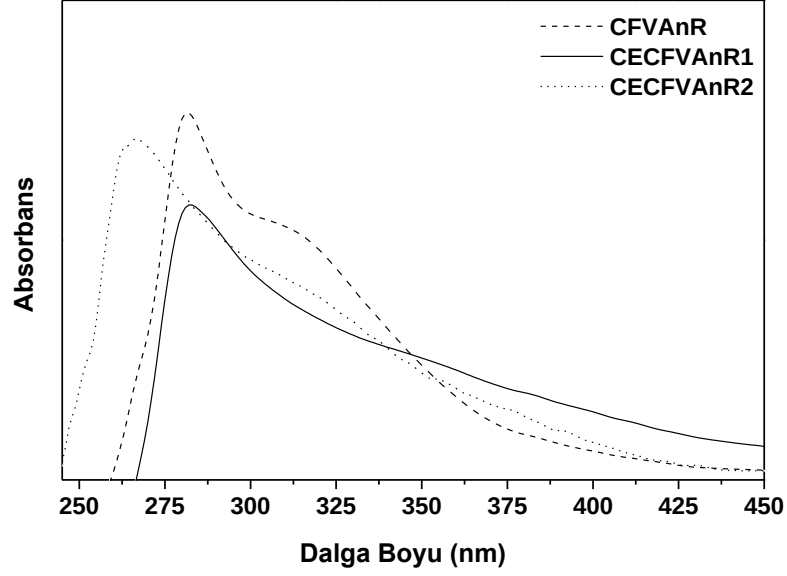
Reçinelerin infrared spektrumlarında 3450 cm^{-1} ’de $-\text{NH}$ grubu ve metilollerin $-\text{OH}$ grubuna ait kuvvetli absorpsiyon bantları görülmektedir (Şekil 4.55). Karbonil bağı için karakteristik olan 1700 cm^{-1} ’deki kuvvetli absorpsiyon bandı, $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimlerine aittir. Azot ve karbon atomlarını bağlayan metilen köprülerinin alifatik hidrojenleri $2800\text{--}2950 \text{ cm}^{-1}$ ve 1450 cm^{-1} ’de pik vermektedir. Aromatik anilin

halkasına ait $-C=C-$ titreşimleri 1600 cm^{-1} civarında dublet olarak, $=C-H$ düzlem dışı gerilme titreşimleri ise $650-750\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. 1516 ve 1384 cm^{-1} 'deki pikler vinil grubunun $-C=C-$ titreşimlerine, $950-900\text{ cm}^{-1}$ 'de ise $=C-H$ düzlem dışı gerilme titreşimlerine aittir. $=C-H$ titreşimlerinden ileri gelen $950-900\text{ cm}^{-1}$ 'deki bu pikler, potasyum persülfat ile yükseltgenme reaksiyonunun sonunda kaybolmaktadır. $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yükseltgenmiş olan reçineye ait FTIR spektrumunda, 1516 cm^{-1} 'deki pikin de kaybolduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre CFVAnR reçinesindeki reaktif vinil ve amin gruplarının, potasyum persülfat ile reaksiyona girdiği anlaşılmaktadır. Ayrıca $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonda daha güçlü yükseltgen olan sülfat radikallerinin ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) etki ettiği düşünülmektedir.



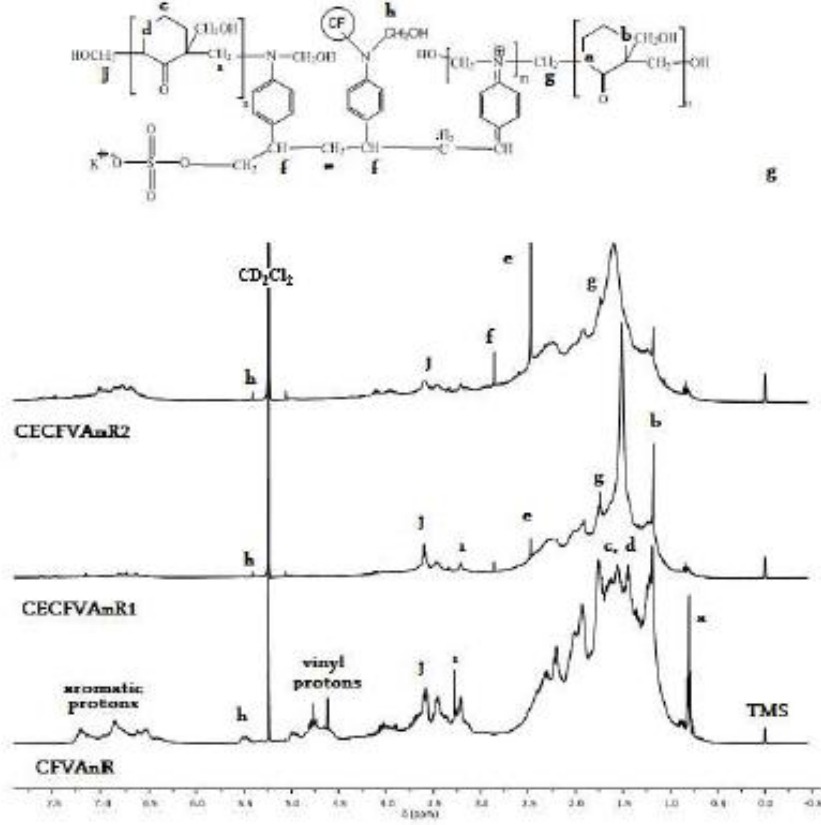
Şekil 4.55 : CFVAnR, CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçinelerine ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.56'da reçinelerin UV spektrumlarına bakıldığında; CFVAnR 282 ve 300 nm 'de iki maksimum absorbans piki verdiği görülmektedir. CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçineleri ise sırası ile 282 ve 268 nm 'de maksimum absorbans piki vermektedir. $250-300\text{ nm}$ bölgesinde gözlenen geniş absorbans bandı, sikloheksanon halkasındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerinden ileri gelmektedir. 300 nm 'deki keskin pik ise anilin grubuna aittir.



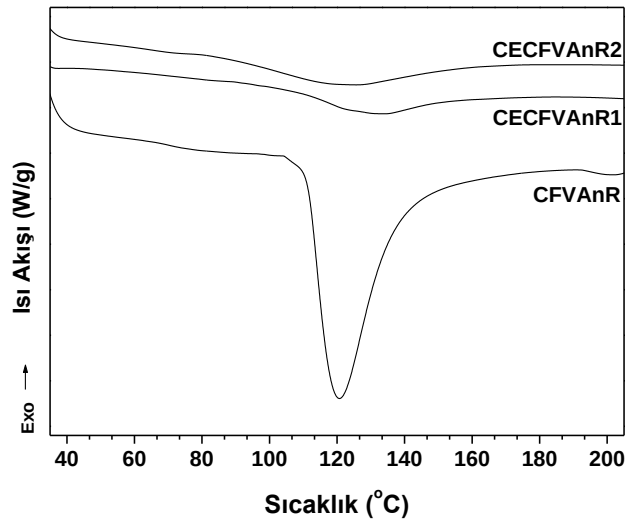
Şekil 4.56 : CFVAnR, CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçinelerine ait UV spektrumları.

Şekil 4.57’de CFVAnR, CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçinelerine ait ^1H -NMR spektrumları kıyaslandı. Spektrumlarda 7–8 ppm aralığında gözlenen pikler, vinil aniline ait aromatik protonlardan kaynaklanmaktadır. Metilol gruplarına ait metilen protonları 3–4,5 ppm, sikloheksanona ait hidrojenler ise 1–3 ppm’de görülmektedir. CFVAnR reçinesine ait spektrumda vinil protonlarından ileri gelen 4,85 ve 4,72 ppm’deki piklerin, CECFVAnR reçinelerinde kaybolduğu ve 2,48, 2,8 ve 5 ppm’de alifatik proton sinyalleri olarak ortaya çıktığı görülmektedir.



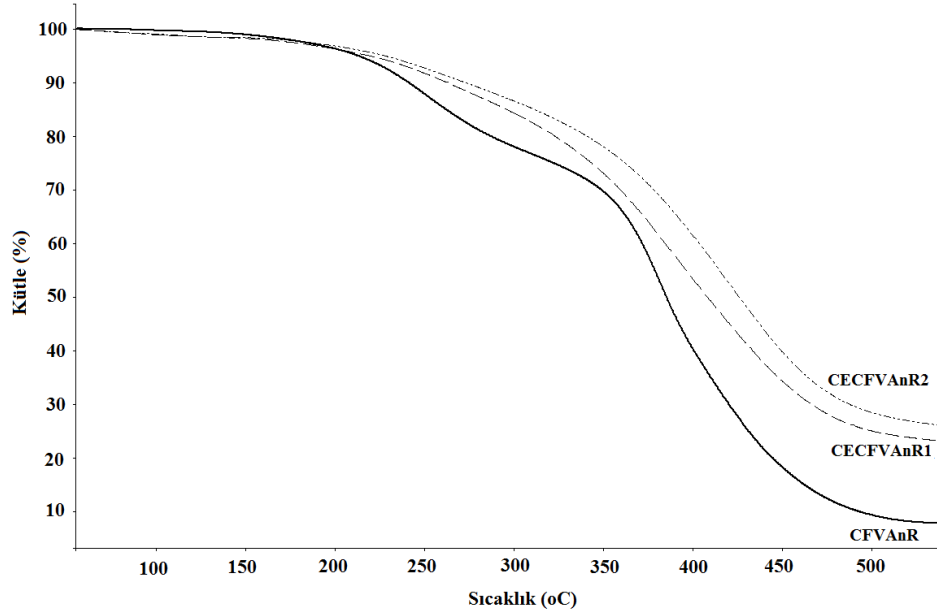
Şekil 4.57 : CFVAnR, CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçinelerine ait ¹H-NMR spektrumları.

Reçinelerin ısı davranışları, 20–220 °C aralığında DSC analizleri ile incelendi (Şekil 4.58). CFVAnR reçinesi 120 °C’de erime noktasına sahiptir. CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçineleri ile sırası ile 70 °C ve 100 °C’de T_g değerlerine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.58 : CFVAnR, CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçinelerine ait DSC grafikleri.

Zincir büyüme reaksiyonu sonucunda, reçinenin ısıl kararlılığının artması beklenmektedir. Şekil 4.59’da verilen TGA diyagramları zincir büyüme reaksiyonunun, reçinenin ısıl kararlılığına katkısını açıklamaktadır.



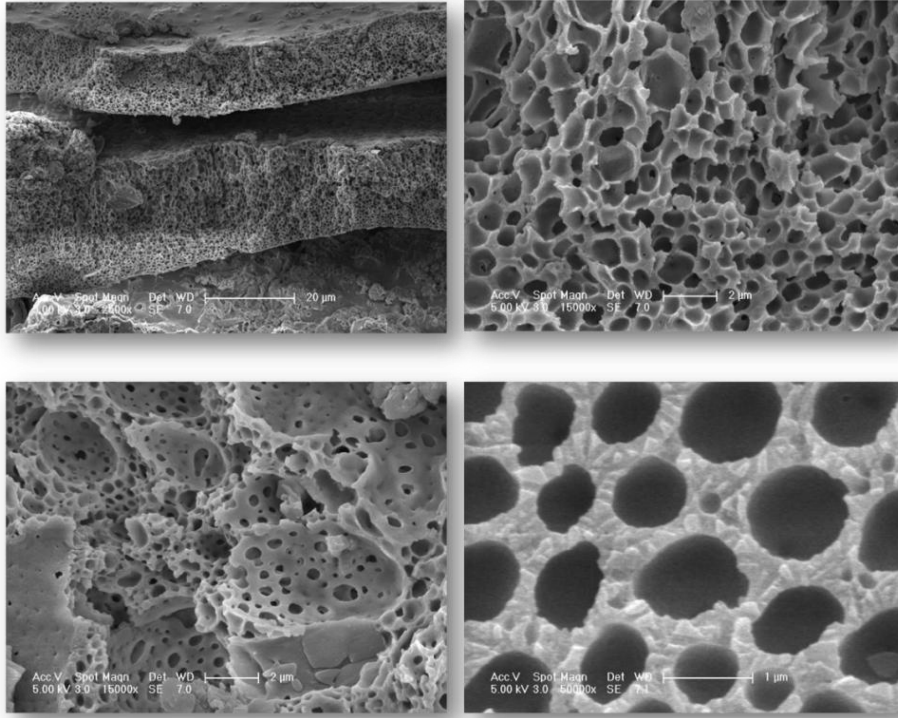
Şekil 4.59 : CFVAnR, CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçinelerine ait TGA termogramları.

TGA analizlerinden elde edilen veriler Çizelge 4.20’de özetlenmektedir. % 50’lik kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık değeri, ısıl kararlılık için referans olarak alındı. CECFVAnR reçinelerinin % 50’lik kütle kaybının, daha yüksek sıcaklıkta meydana geldiği görülmektedir.

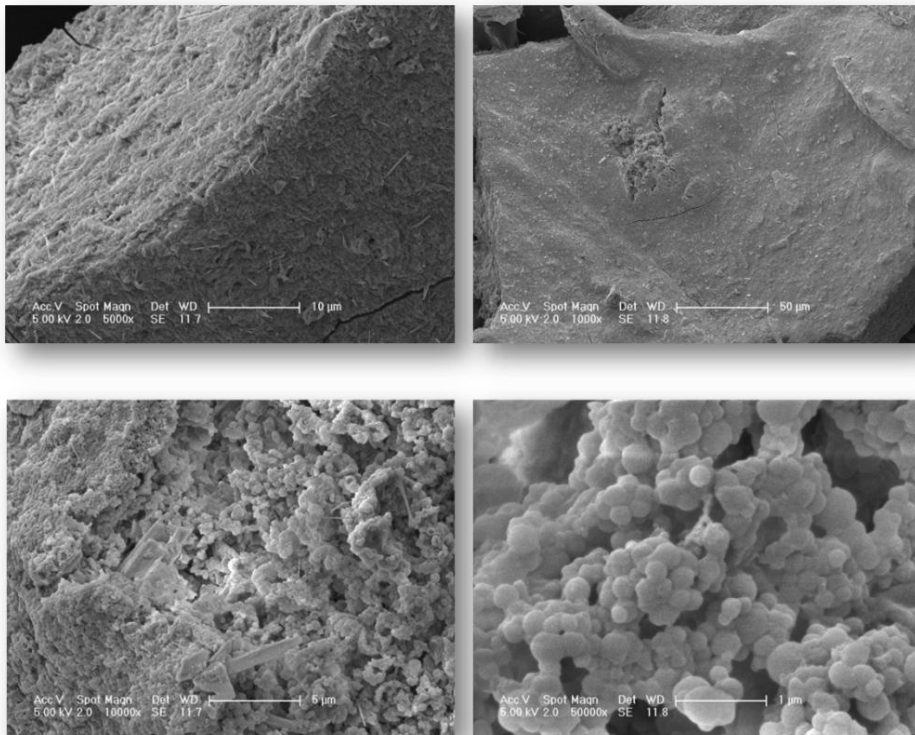
Çizelge 4.20 : CFVAnR, CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçinelerine ait TGA verileri.

Polimer	Kütle Kaybı (%) (50-550 °C)	% 40’lık Kayıp Sıcaklığı (°C)	% 50’lik Kayıp Sıcaklığı (°C)
CFVAnR	92	372	385
CECFVAnR1	77	384	408
CECFVAnR2	74	403	425

CECFVAnR1 ve CECFVAnR2 reçinelerinin yüzey özellikleri, SEM analizleri ile incelendi ve karşılaştırıldı (Şekil 4.60 ve Şekil 4.61). CFVAnR reçinesi sürekli, homojen ve pürsüz bir yüzeye sahipken CECFVAnR reçinelerinin yüzeylerinde önemli farklar gözlemlendi. CECFVAnR1 düzenli gözeneklerden oluşan petek görünümlü bir yapıya sahiptir. Daha yüksek sıcaklıkta yükseltgenmesine bağlı olarak CECFVAnR2 reçinesinde küresel taneciklerin oluştuğu görülmektedir.

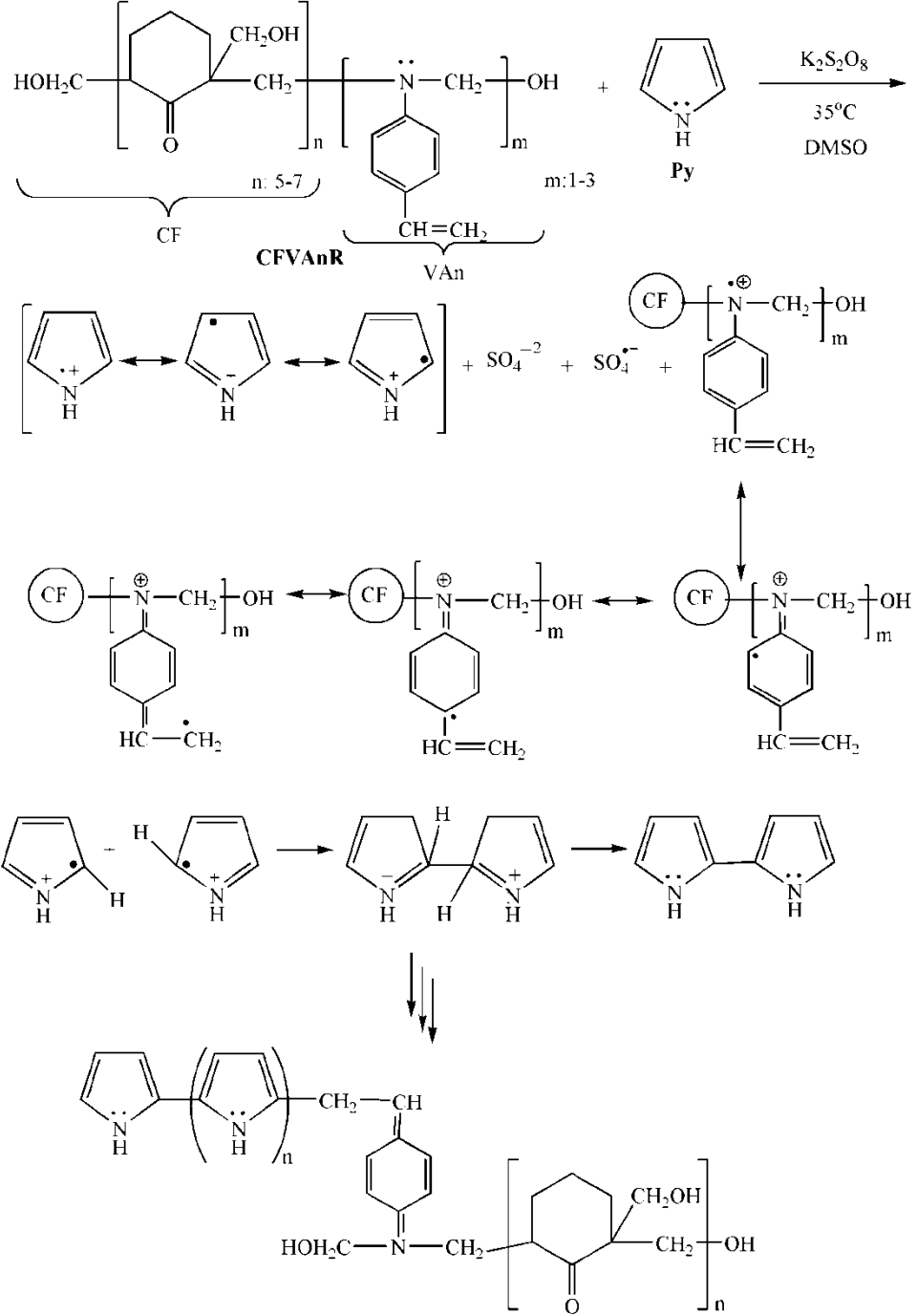


Şekil 4.60 : CECFVAnR1 reçinesine ait SEM mikrografları.



Şekil 4.61 : CECFVAnR2 reçinesine ait SEM mikrografları.

PPy-b-CFVAnR kopolimerlerinin sentezi: Blok kopolimerlerin sentezinde pirol/reçine mol oranı 40/1 olarak kullanıldı. Kopolimerlerin oluşumu için önerilen mekanizma Şekil 4.62'deki gibidir.



Şekil 4.62 : PPy-b-CFVAnR kopolimerlerinin sentezi için önerilen mekanizma.

CFVAnR reçinesinin DMSO'da iyi çözünmesi, suda sentezlenen polipirollerin verim ve iletkenliklerin yüksek olmasından faydalanarak reaksiyonlar DMSO-su karışımında gerçekleştirildi. DMSO/su oranı 1/3 olarak kullanıldı. Kopolimerler ve

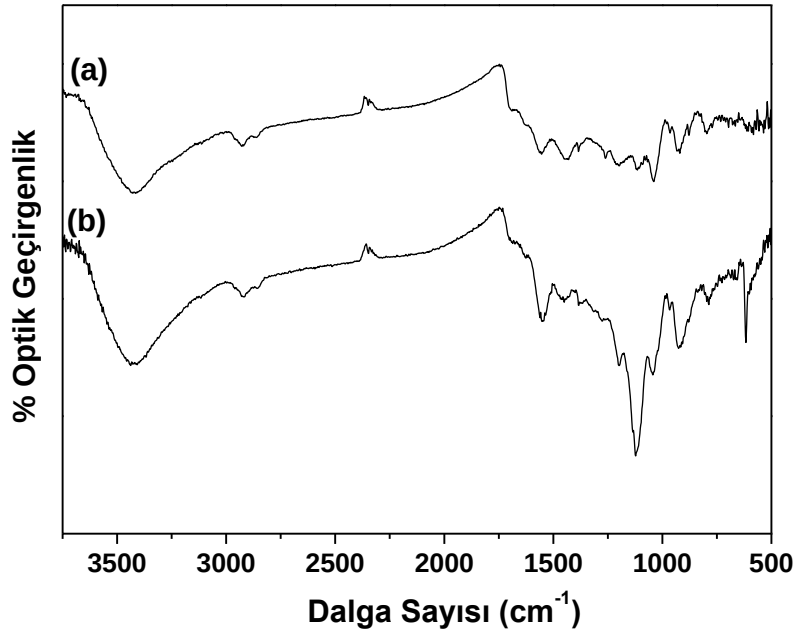
aynı şartlarda hazırlanan polipirollere ait iletkenlik ve verim değerleri kıyaslandı (Çizelge 4.21).

Çizelge 4.21 : PPy-b-CFVAnR kopolimerlerinin ve aynı koşullarda sentezlenen PPy verim ve iletkenlik değerleri.

Polimer	Sıc. (°C)	n(KPS)/ n(Py)	n(Py)/ n(CFVAnR)	[PTSA]	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PPy-1	35	0,5	—	—	40	1,3x10 ⁻¹
PPy-b1-CFVAnR ^a	35	0,5	40	—	36	4,2x10 ⁻²
PPy-b1-CFVAnR ^b	35	0,5	40	—	37	3,8x10 ⁻²
PPy-2	35	0,5	—	0,24	55	11,9
PPy-b2-CFVAnR	35	0,5	40	0,24	46	3,7x10 ⁻¹
PPy-3	70	0,5	—	0,24	52	3,1
PPy-b3-CFVAnR	70	0,5	40	0,24	43	8,8x10 ⁻²
PPy-4	70	1,0	—	0,24	97	1,0
PPy-b4-CFVAnR	70	1,0	40	0,24	85	7,0x10 ⁻²

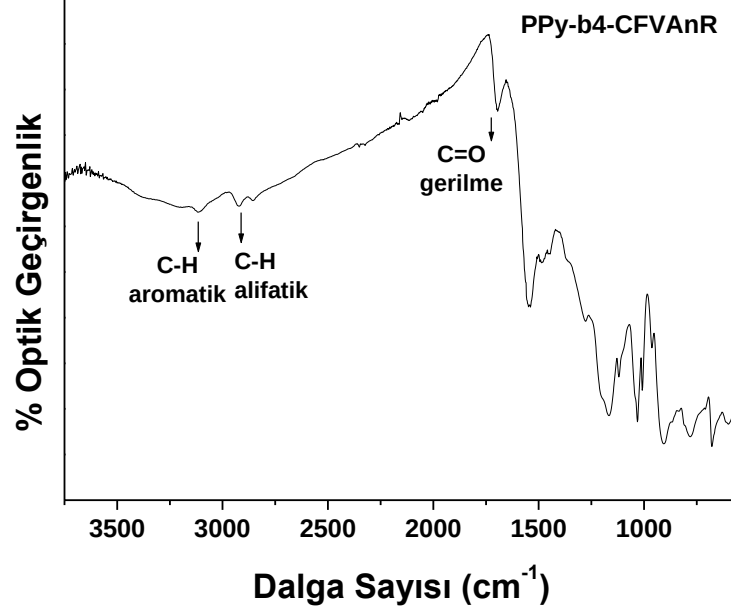
a: beraber b:15 dk sonra

PPy-b1-CFVAnR^a ve PPy-b1-CFVAnR^b kopolimerlerinin kimyasal yapıları, FTIR analizi ile aydınlatıldı (Şekil 4.63). 3428 cm⁻¹'deki pik reçine yapısından ileri gelen hidroksil –OH ve anilin grubuna ait –NH gerilmelerine aittir. 2900 cm⁻¹ civarında alifatik protonlara, 1700 cm⁻¹'de ise C=O titreşimlerine ait absorbands bantları görülmektedir. Aromatik halkaya ait –C=C– titreşimleri 1550 cm⁻¹'de görülmektedir.



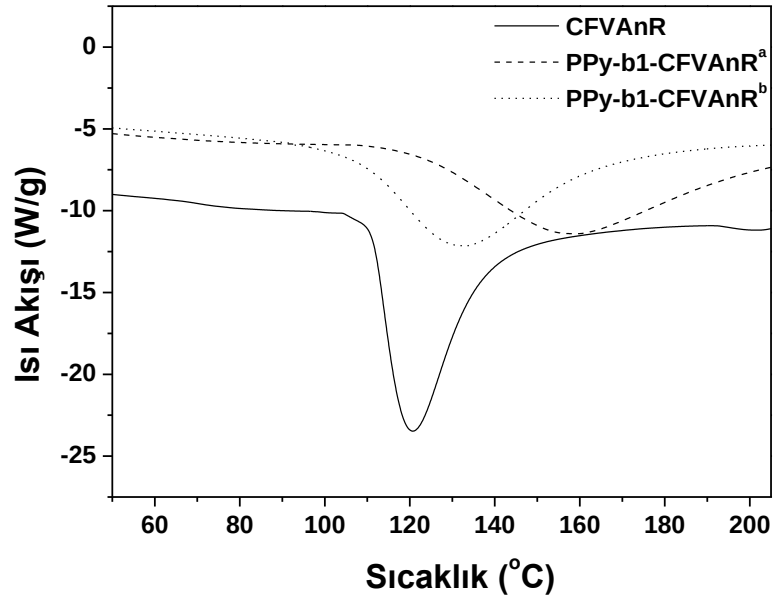
Şekil 4.63 : PPy-b1-CFVAnR^a (a) ve PPy-b1-CFVAnR^b (b) kopolimerlerine ait FTIR spektrumları.

PPy-b4-CFVAnR kopolimerine ait FTIR spektrumunda 3100 cm^{-1} 'de aromatik, 2900 cm^{-1} 'de ise alifatik protonlara ait absorbands bantları yer almaktadır (Şekil 4.64). Karbonil grubunun gerilme titreşimleri 1697 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır.



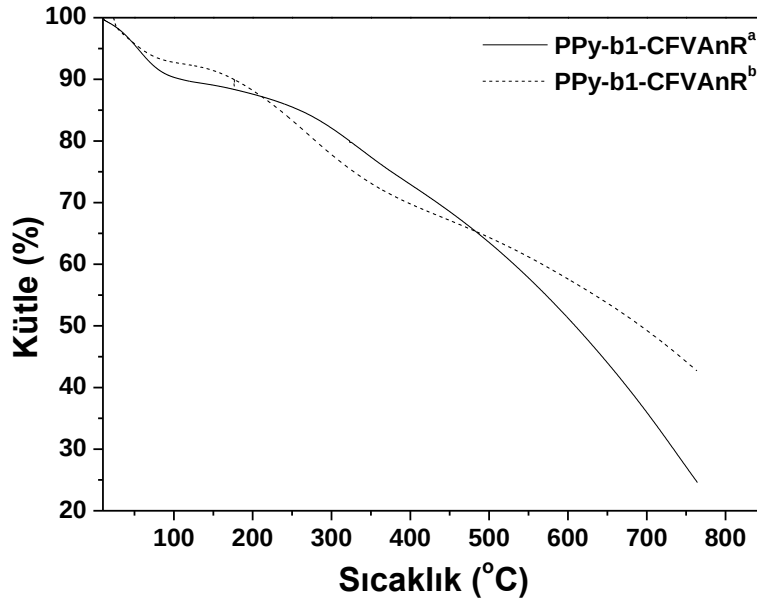
Şekil 4.64 : PPy-b4-CFVAnR kopolimerine ait FTIR spektrumu.

Şekil 4.65’de polimerlerin ısı davranışları karşılaştırıldı. CFVAnR reçinesi için $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de T_m gözlenirken, PPy-b1-CFVAnR^a için $136\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de PPy-b1-CFVAnR^b $119\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de T_g değerleri görülmektedir.



Şekil 4.65 : PPy-b1-CFVAnR^a ve PPy-b1-CFVAnR^b kopolimerleri ve CFVAnR reçinesine ait DSC diyagramları.

Şekil 4.66’da PPy-b1-CFVAnR^a ve PPy-b1-CFVAnR^b kopolimerlerine ait TGA eğrileri görülmektedir.



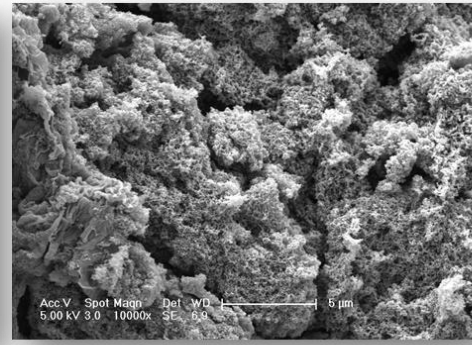
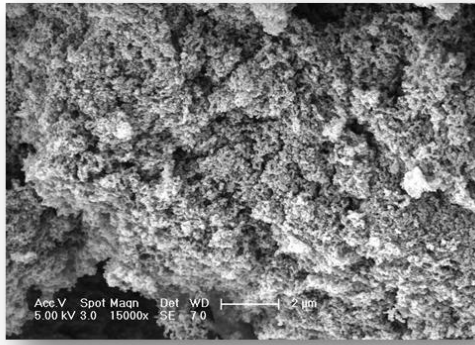
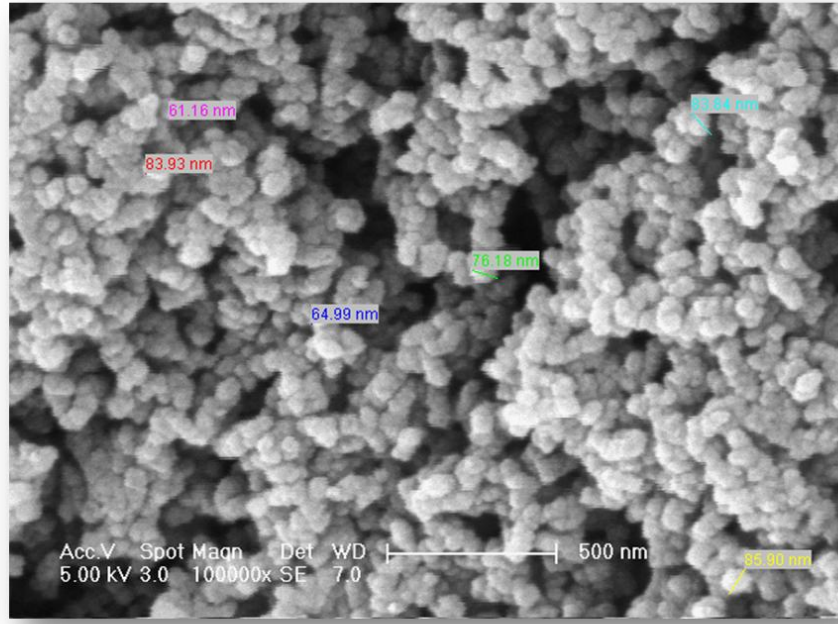
Şekil 4.66 : PPy-b1-CFVAnR^a ve PPy-b1-CFVAnR^b kopolimerlerine ait TGA diyagramları.

TGA analizlerinden elde edilen veriler Çizelge 4.22’de yer almaktadır. Reaksiyon ortamına sonradan pirol ilave edilerek üretilen kopolimerin (PPy-b1-CFVAnR^b) yüksek sıcaklıklarda daha geç bozunduğu görülmektedir.

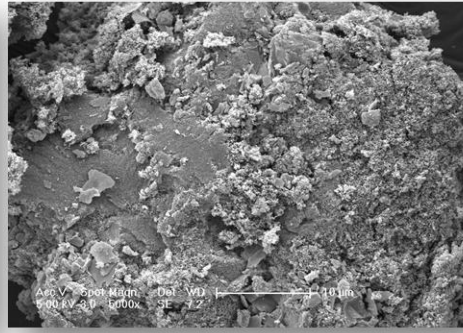
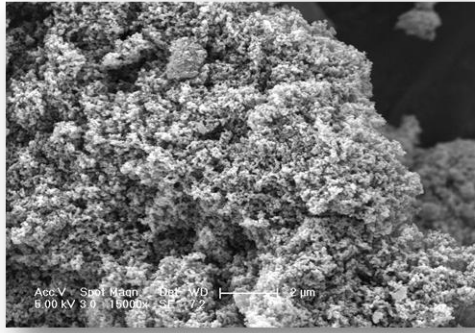
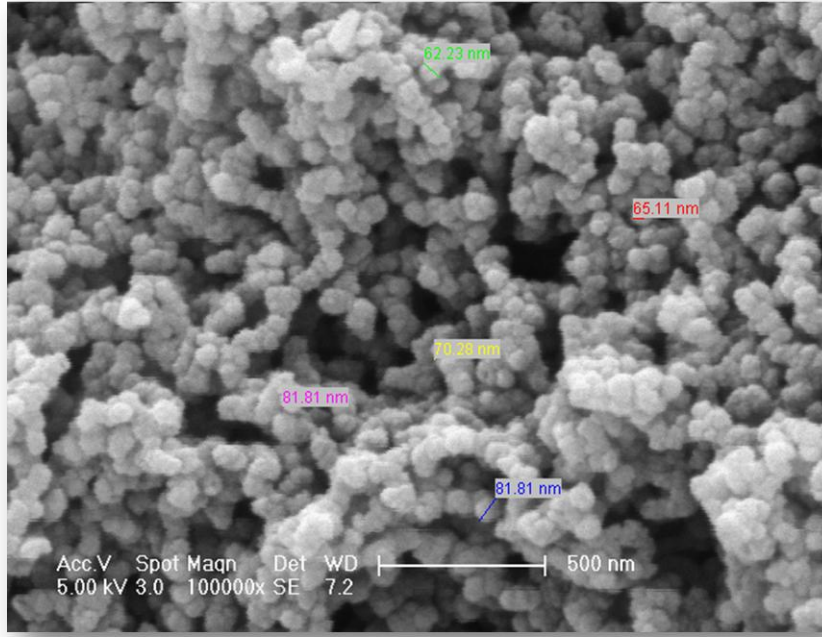
Çizelge 4.22 : PPy-b-CFVAnR kopolimerlerine ait TGA verileri.

Polimer	Kütle Kaybı (%) (50-550 °C)	% 40’lık Kayıp Sıcaklığı (°C)	% 50’lik Kayıp Sıcaklığı (°C)
PPy-b1-CFVAnR ^a	38	531	608
PPy-b1-CFVAnR ^b	35	567	692

Şekil 4.67 ve Şekil 4.68 sırası ile PPy-b1-CFVAnR^a ve PPy-b1-CFVAnR^b kopolimerlerinin yüzey özelliklerini aydınlatmaktadır. Görüntülerden elde edilen veriler ışığında kopolimerlerin, 60–90 nm aralığında tane boyutuna sahip olduğu anlaşıldı.



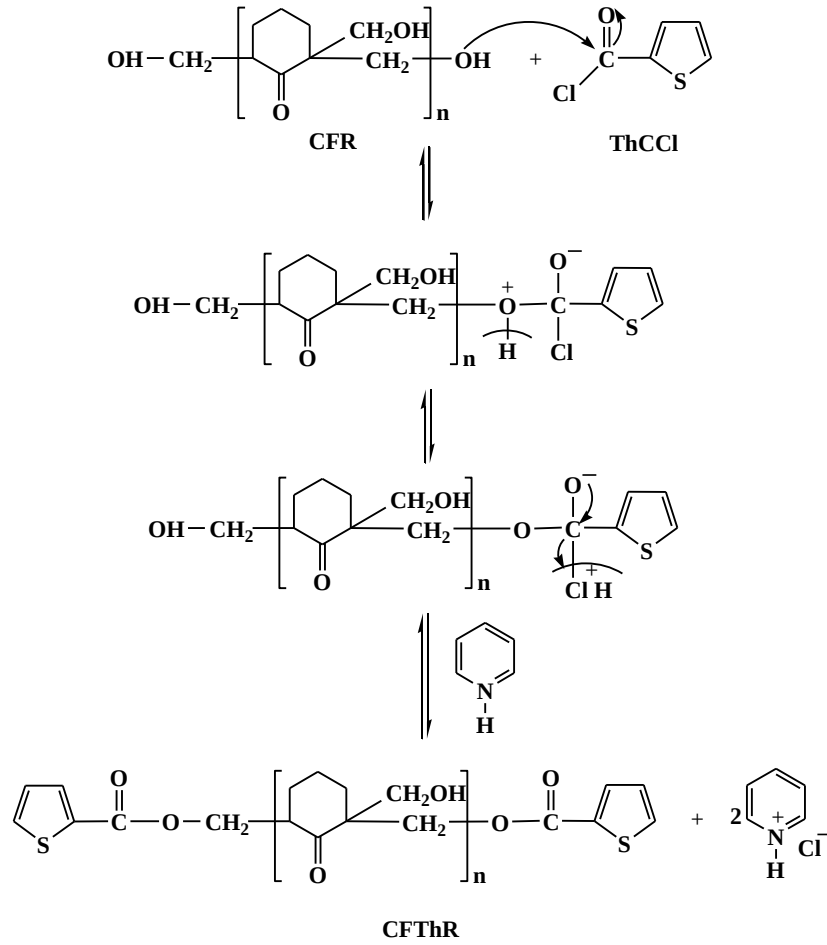
Şekil 4.67 : PPy-b1-CFVAnR^a kopolimerine ait SEM mikrografları.



Şekil 4.68 : PPy-b1-CFVAnR^b kopolimerine ait SEM mikrografları.

4.3.1.2 PPy-b-CFThR kopolimerlerinin sentezi

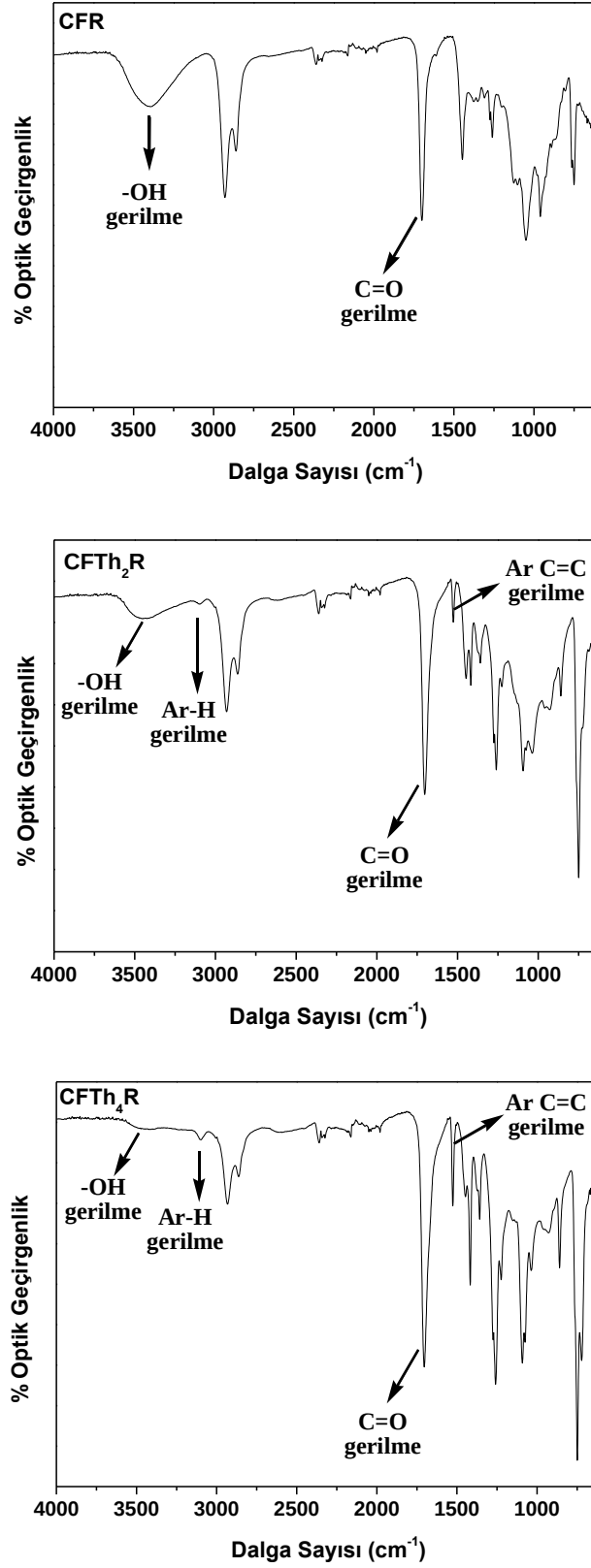
CFThR reçinesinin sentezi: CFThR reçinesi, CFVAnR'den farklı olarak, CFR'nin üretim sonrası modifikasyonu ile elde edildi. Alkol ve açıl klorür arasında kolaylıkla gerçekleşen esterleşme reaksiyonuna benzer şekilde, CFR'nin –OH grupları ile 2–tiyofen karbonil klorür (ThCCl) reaksiyona sokuldu (Şekil 4.69).



Şekil 4.69 : CFR reçinesinin 2-tiyofen karbonil klorür ile modifikasyonu.

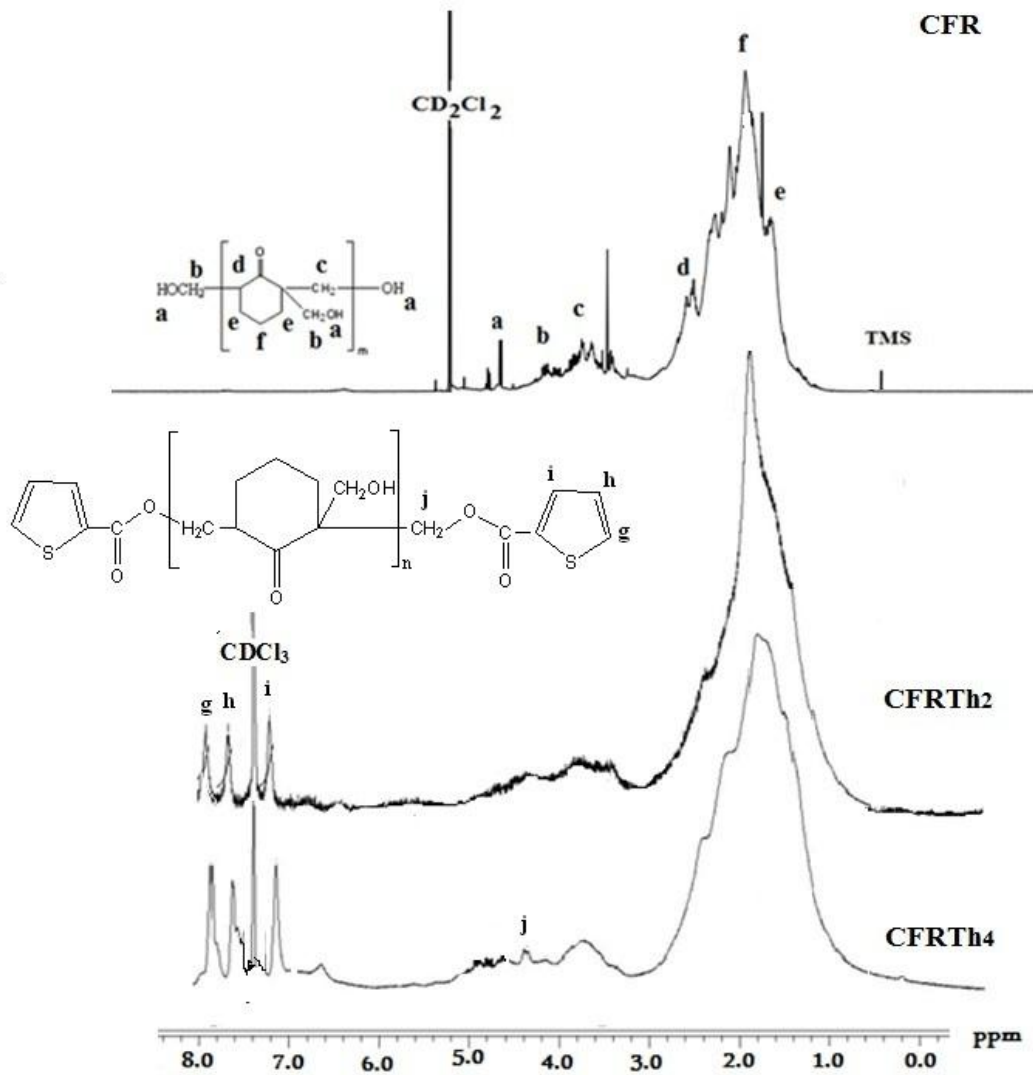
CFR/ThCCl mol oranı 1/2 (CFTh₂R) ve 1/4 (CFTh₄R) olan iki farklı modifiye reçine sentezlendi. Ürünler FTIR, UV ve ¹H-NMR ile karakterize edildikten sonra pirol ile kopolimerlerinin (PPy-b-CFThR) sentezinde kullanıldı. Kopolimerler kimyasal ve elektrokimyasal yöntem ile sentezlendi.

Modifiye CFThR ve CFR reçinelerin FTIR spektrumlarında, 3400 cm⁻¹ civarında gözlenen geniş bant -OH gerilimlerine 2900–2800 cm⁻¹'deki dublet alifatik protonlara, 1700 cm⁻¹'deki keskin pik ise karbonil grubuna aittir (Şekil 4.70). Modifikasyon sonucunda tiyofenin bağlanması ise 3400 cm⁻¹'deki bant şiddetinin azaldığı ve 3100 cm⁻¹ civarında aromatik protonlara ait yeni bir bandın oluştuğu gözlenmektedir. Modifiye reçineler kıyaslandığında tiyofen oranı daha fazla olan CFTh₄R reçinesinin spektrumunda bu etkinin daha çok hissedildiği görülmektedir. Benzer durum 1525 cm⁻¹'de ortaya çıkan, tiyofen halkasındaki C=C gerilimine ait pik için geçerlidir.



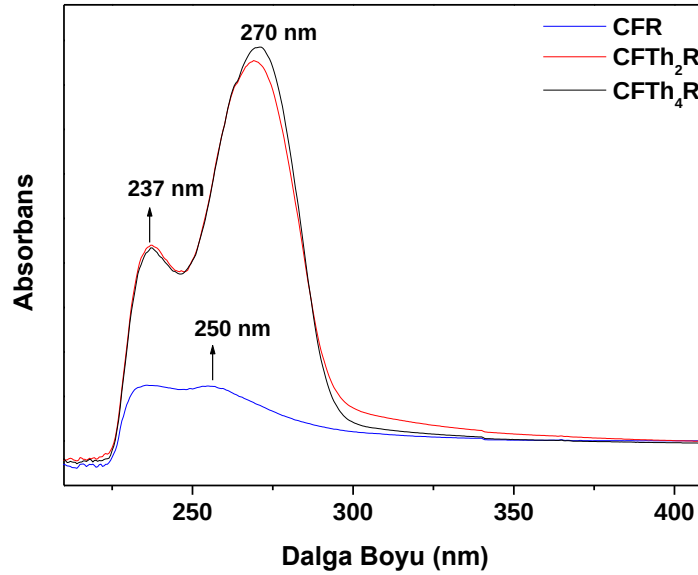
Şekil 4.70 : CFR, CFTh₂R ve CFTh₄R reçinelerine ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.71’de CFTh₂R reçinesine ait ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında benzer karakteristik piklerin CFTh₄R ile aynı aralıkta çıkmış olduğu görülmektedir. Alifatik –CH₂ ve –CH grubuna ait protonların 1–3 ppm aralığındaki piklerinin integrasyonu, tiyofenin aromatik protonlarına ait 7–8 ppm aralığındaki piklerin integrasyonları göz önüne alınarak yapılan oranlamadan CFTh₂R’de bir mol reçineye yaklaşık 2 mol tiyofenin bağlandığı, CFTh₄R’de ise bir mol reçineye yaklaşık 3 mol tiyofenin bağlandığı tespit edildi.



Şekil 4.71 : CFR, CFTh₂R ve CFTh₄R ve reçinelerine ait ¹H-NMR spektrumları.

Şekil 4.72’de 1×10^{-4} M reçine/DCM çözeltilerinden elde edilen UV spektrumları görülmektedir. Reçinelerin 237 nm’de maksimum pik gösterdiği 255 nm’deki maksimum değerin ise modifiye reçinelerde tiyofen halkasının çift bağlarından dolayı 270 nm’ye kaydığı ve absorbans şiddetinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.72 : CFR, CFTh₂R ve CFTh₄R reçinelerine ait UV spektrumları.

Elde edilen modifiye CFThR reçinelerinin çözünürlükleri Çizelge 4.23, molekül ağırlıkları ve ısıl davranışları Çizelge 4.24’de CFR reçinesi ile kıyaslanmıştır.

Çizelge 4.23 : CFR ve CFThR reçinelerinin çözünürlük özellikleri.

Reçine	DCM	THF	DMSO	DMF	(CH ₃) ₂ CO	ACN	CH ₃ OH
CFR	s	s	s	s	s	s	s
CFTh ₂ R	s	s	s	s	s	sl	sl
CFTh ₄ R	s	s	s	s	s	sl	sl

Çizelge 4.24 : CFR ve CFThR reçinelerinin fiziksel özellikleri.

Reçine	M _n ^a (g.mol ⁻¹)	M _w ^a (g.mol ⁻¹)	T _g ^b (°C)	T _m ^b (°C)
CFR	1000	1100	30	110
CFTh ₂ R	1200	1340	55	—
CFTh ₄ R	1350	1530	80	183

a : GPC ile tayin edildi

b : DSC ile tayin edildi

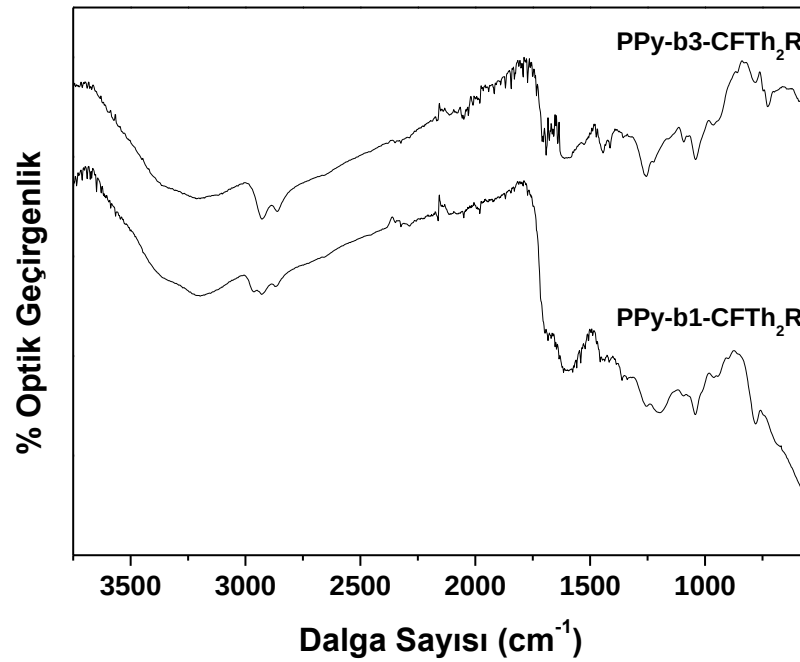
PPy-b-CFThR kopolimerlerin iletkenlikleri incelendiğinde, kopolimer yapısına katılan reçine oranı arttığında iletkenliğin azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.25). Reçine cinsinin iletkenlik üzerine önemli bir etkisi olmadığı, PPy-b-CFTh₄R

veriminin PPy-b-CFTh₂R ile kıyaslandığında arttığı anlaşılmaktadır. PTSA dopant ilavesi ile polipirolün iletkenliği artarken, kopolimerlerin iletkenliği azalmıştır.

Çizelge 4.25 : Farklı oranlarda reçine içeren PPy-b-CFThR kopolimerlerine ait verim ve iletkenlik değerleri.

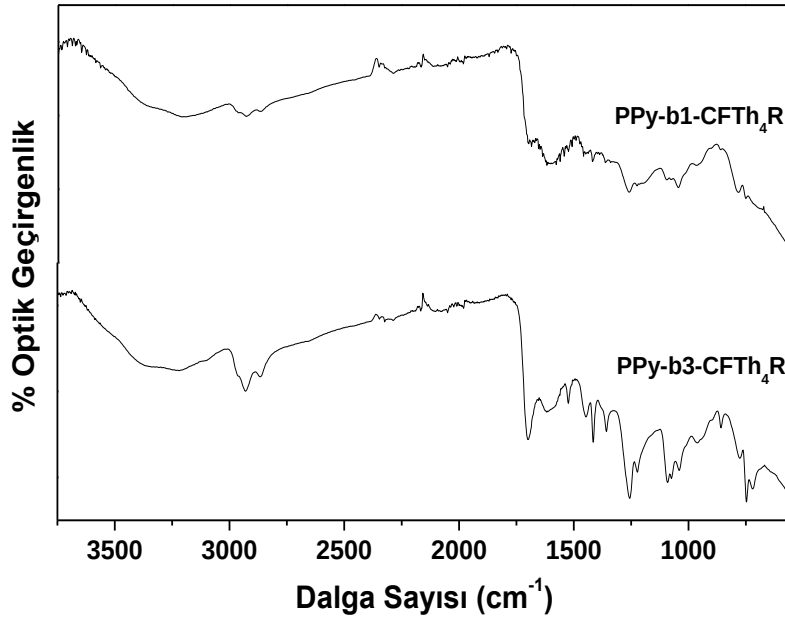
Polimer	[Py]	[CFThR]	[PTSA]	[FC]	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PPy	1x10 ⁻¹	—	—	0,013	46	4,9x10 ⁻²
PPy-PTSA	1x10 ⁻¹	—	0,24	0,013	61	5,2
PPy-b1-CFTh ₂ R	1x10 ⁻¹	1x10 ⁻³	—	0,013	20	1,6x10 ⁻³
PPy-b2-CFTh ₂ R	1x10 ⁻¹	1x10 ⁻³	0,24	0,013	23	1,1x10 ⁻⁵
PPy-b3-CFTh ₂ R	1x10 ⁻¹	1x10 ⁻²	—	0,013	26	1,3x10 ⁻⁵
PPy-b1-CFTh ₄ R	1x10 ⁻¹	1x10 ⁻³	—	0,013	23	1,6x10 ⁻³
PPy-b2-CFTh ₄ R	1x10 ⁻¹	1x10 ⁻³	0,24	0,013	25	7,5x10 ⁻⁶
PPy-b3-CFTh ₄ R	1x10 ⁻¹	1x10 ⁻²	—	0,013	33	2,2x10 ⁻⁵

Şekil 4.73’de CFTh₂R/Py mol oranı sırası ile 1/100 ve 1/10 olacak şekilde kullanılan PPy-b1-CFTh₂R ve PPy-b3-CFTh₂R kopolimerlerine ait FTIR spektrumları kıyaslandı.



Şekil 4.73 : PPy-b1-CFTh₂R ve PPy-b3-CFTh₂R kopolimerlerine ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.74’de sırası ile 1/100 ve 1/10 CFTh₄R/Py mol oranı ile sentezlenen PPy-b1-CFTh₄R ve PPy-b3-CFTh₄R kopolimerlerinin FTIR spektrumları görülmektedir.

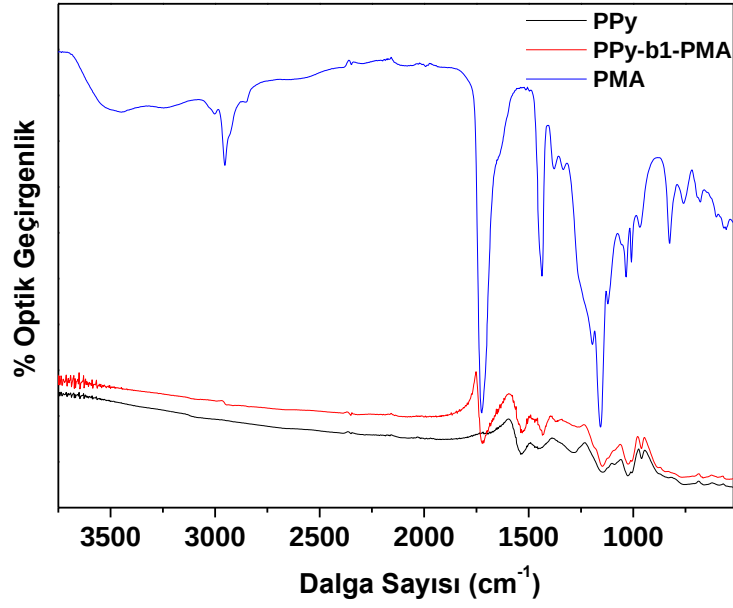


Şekil 4.74 : PPy-b1-CFTh₄R ve PPy-b3-CFTh₄R kopolimerlerine ait FTIR spektrumları.

Sentezlenen 4 kopolimerin spektrum bantları benzerlik göstermektedir. Karbonil gerilmeleri 1695–1700 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Reçinelerinin yapısında bulunan –OH gruplarından ileri gelen gerilme bantları 3000–3400 cm^{-1} aralığında geniş bantlar olarak görülmektedir. Kopolimer yapısındaki reçine oranının artması ile, 2800–2990 cm^{-1} 'de ortaya çıkan alifatik protonlara ait bantların şiddetinin arttığı görülmektedir.

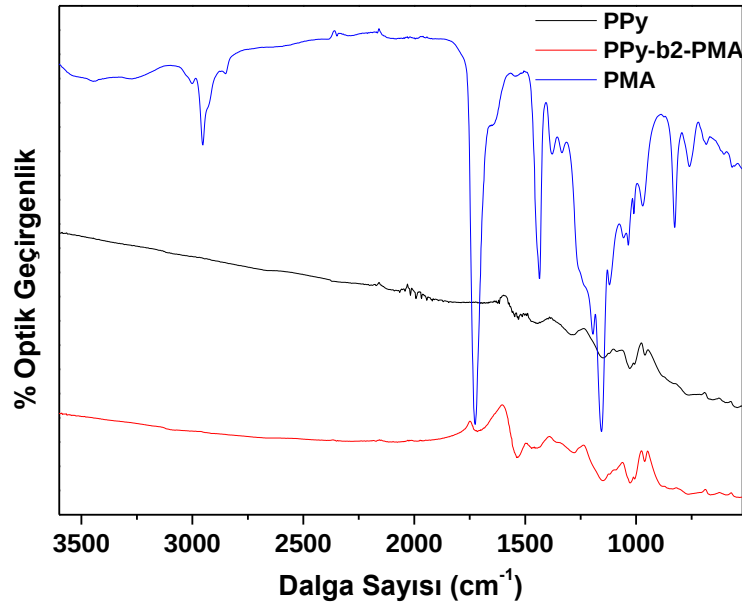
4.3.2 PPy-b-PMA kopolimerinin sentezi

PPy-b-PMA kopolimerleri, iki farklı yoldan etkinleştirilen potasyum persülfat varlığında sentezlendi. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – FeSO_4 redoks çifti, 70 °C'de sürdürülen reaksiyonlarda ise $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ tek başına kullanıldı. 25 °C'de sentezlenen PPy-b1-PMA ve 70 °C'de sentezlenen PPy-b2-PMA kopolimerleri için metil akrilat/pirol mol oranı 1/5 olacak şekilde sabit tutuldu. Polipirolün kopolimer üretim anında doplanması için p-toluen sülfonik asit kullanıldı. Kopolimerler ile aynı koşullarda PPy ve PMA homopolimerleri hazırlandı. Polimerler FTIR ile karakterize edildi ve iletkenlik değerleri kıyaslandı. Şekil 4.75'de aynı reaksiyon şartlarında sentezlenen poli(metil akrilat), polipirol ve polipirol/poli(metil akrilat) polimerlerinden elde edilen FTIR spektrumları görülmektedir. Kopolimerde, polipirolde farklı olarak 1720 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait keskin pik ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.75 : $K_2S_2O_8$ - $FeSO_4$ redoks çifti varlığında 25 °C’de sentezlenen PPy-b1-PMA kopolimeri ve aynı şartlarda sentezlenen PMA ve PPy polimerlerine ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.76’deki FTIR spektrumları 70 °C’de sentezlenen polimerlere aittir. PPy-b2-PMA kopolimeri oda sıcaklığında sentezlenen PPy-b1-PMA kopolimeri ile benzerlik göstererek 1715 cm^{-1} ’de ortaya çıkan karbonil piki ile polipiroiden ayırt edilmektedir.



Şekil 4.76 : $K_2S_2O_8$ varlığında 70 °C’de sentezlenen PPy-b1-PMA kopolimeri ve aynı şartlarda sentezlenen PMA ve PPy polimerlerine ait FTIR spektrumları.

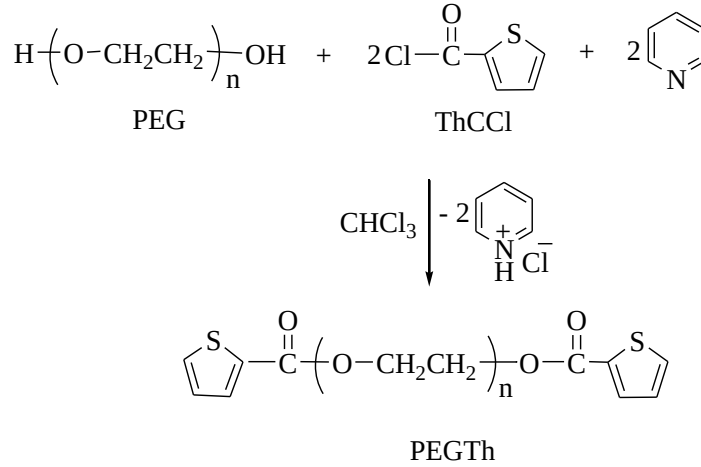
Farklı koşullarda elde edilen PPy-b1-PMA ve PPy-b2-PMA kopolimerleri, PMA ve PPy için elde edilen verim ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.26’da karşılaştırıldı.

Çizelge 4.26 : PPy-b-PMA kopolimerlerin ve aynı şartlarda sentezlenen homopolimerlerin verim ve iletkenlik değerleri.

Polimer	Sıc. (°C)	[FS]	[KPS]	[Py]	[MA]	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
PMA	25	0,036	0,036	–	0,39	12	–
PPy	25	0,036	0,036	0,078	–	59	4,6
PPy-b1-PMA	25	0,036	0,036	0,078	0,39	25	6,1x10 ⁻²
PMA	70	–	0,036	–	0,39	32	–
PPy	70	–	0,036	0,078	–	66	6,6
PPy-b2-PMA	70	–	0,036	0,078	0,39	9	8,4x10 ⁻²

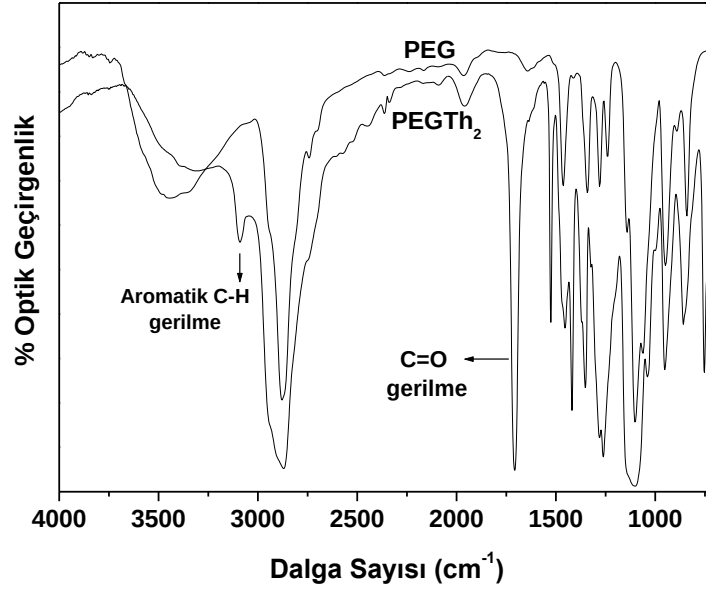
4.3.3 PPy-b-PEG ve PPy-b-PEGTh kopolimerlerinin sentezi

Pirolün poli(etilen glikol) (PPy-b-PEG) ve tiyofen sonlu poli(etilen glikol) (PPy-b-PEGTh) ile kopolimerleri sentezlendi. PPy-b-PEGTh kopolimerinin sentezinde öncelikle PEG’in yapısına, pirol ile zincir büyüme reaksiyonuna katılabilecek özellikte işlevsel uç gruplar kazandırıldı. PEG’in 2-tiyofen karbonil klorür ile esterleşme reaksiyonu sonucunda, polimerin zincir uçlarına tiyofen halkası bağlandı (Şekil 4.77).



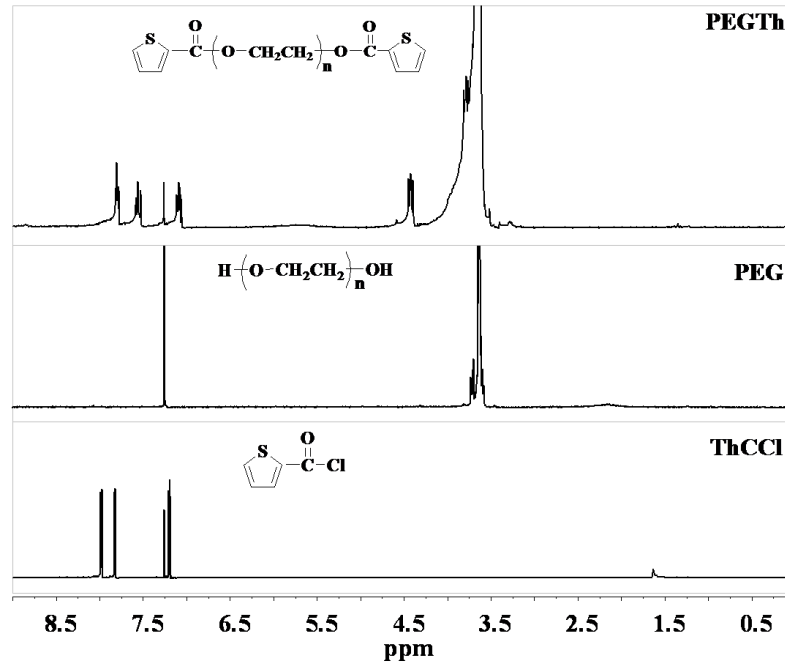
Şekil 4.77 : Poli(etilen glikol)ün 2-tiyofen karbonil klorür ile reaksiyonu.

PEGTh için absorpsiyon bantları 3089 cm⁻¹ (aromatik C–H gerilme); 2870 cm⁻¹ (alifatik C–H gerilme); 1707 cm⁻¹ (C=O gerilme); 1260 cm⁻¹ (C–O gerilme); 1100 cm⁻¹ (C–S aromatik gerilme) olarak sıralanabilir (Şekil 4.78).



Şekil 4.78 : PEG ve PEGTh polimerlerine ait FTIR spektrumları.

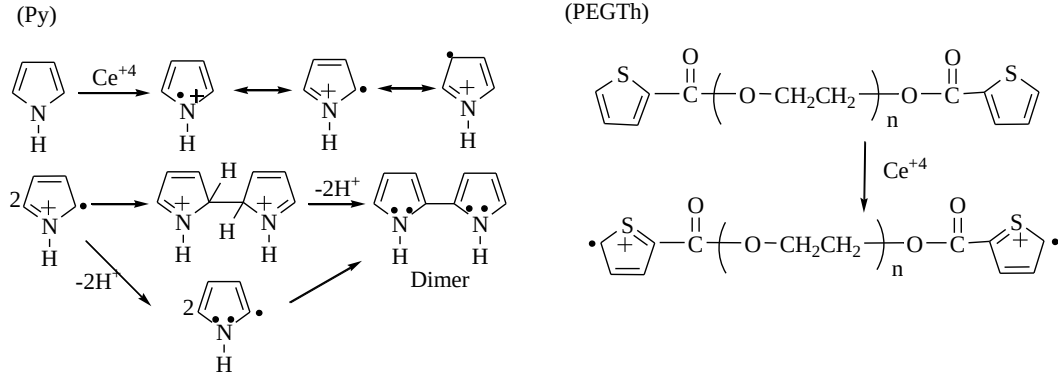
Şekil 4.79’da tiyofen karbonil klorür, poli(etilen glikol) ve ikisinin esterleşme ürünü olan tiyofen sonlu poli(etilen glikol)ün, CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumları görülmektedir. ThCCl spektrumunda, tiyofen halkasına ait aromatik protonlar 7,99–7,83–7,20 ppm’de sinyal vermektedir. PEGTh’de ise bu protonlar 7,80–7,57–7,10 ppm’e kaymaktadır. Üründe ester grubuna komşu olan alifatik protonların 4,43 ppm’de pik verdiği görülmektedir.



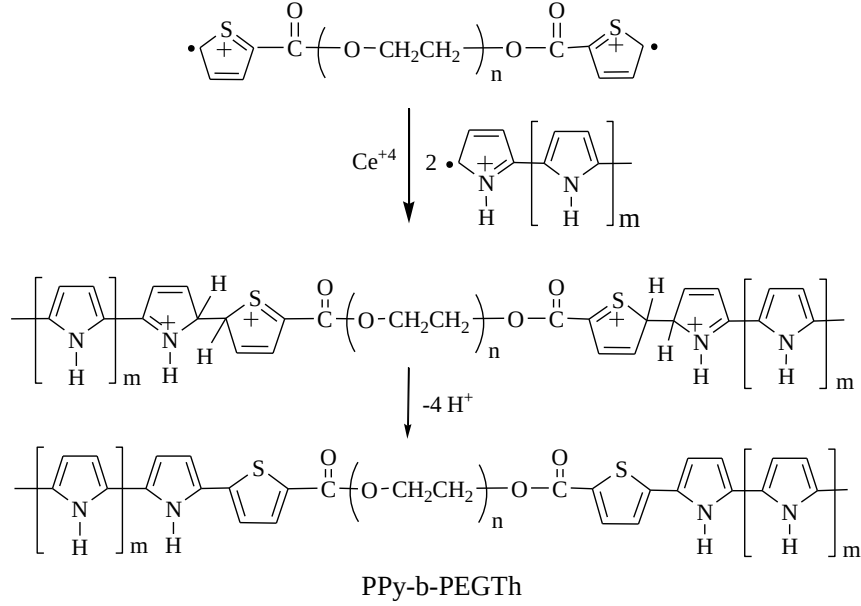
Şekil 4.79 : PEG, PEGTh polimerlerine ve ThCCl’ye ait ^1H -NMR spektrumları.

Seryum(IV) amonyum nitrat varlığında sentezlenen PPy-b-PEGTh ve PPy-b-PEG kopolimerleri için önerilen reaksiyon mekanizmaları sırası ile Şekil 4.80 ve Şekil 4.81’de yer almaktadır.

Başlama :

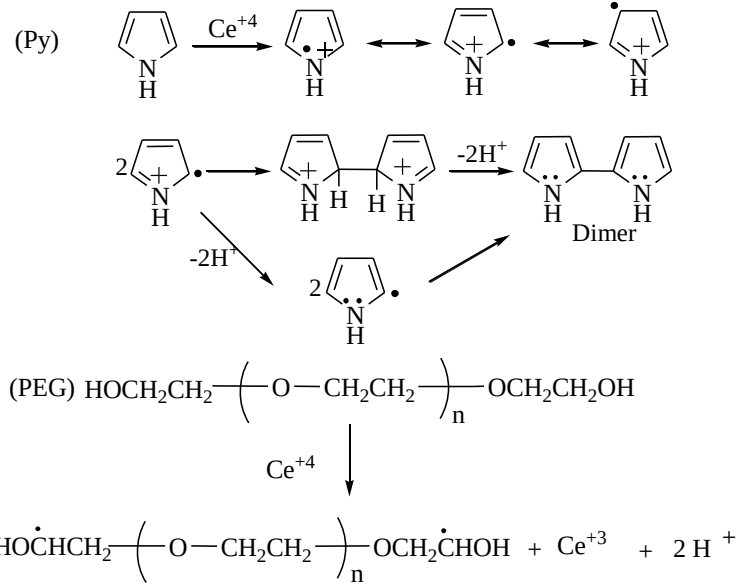


İlerleme ve Sonlanma :

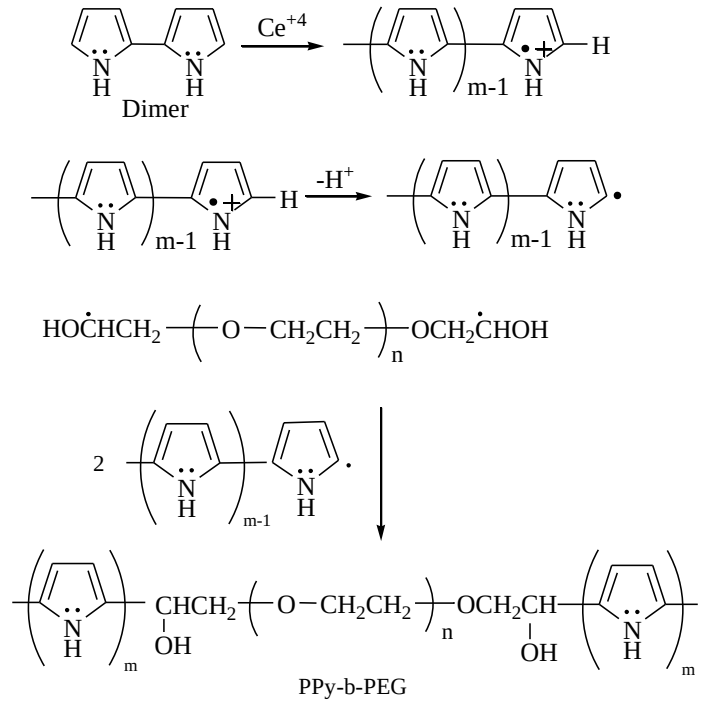


Şekil 4.80 : PPy-b-PEGTh kopolimerinin sentezi.

Başlama

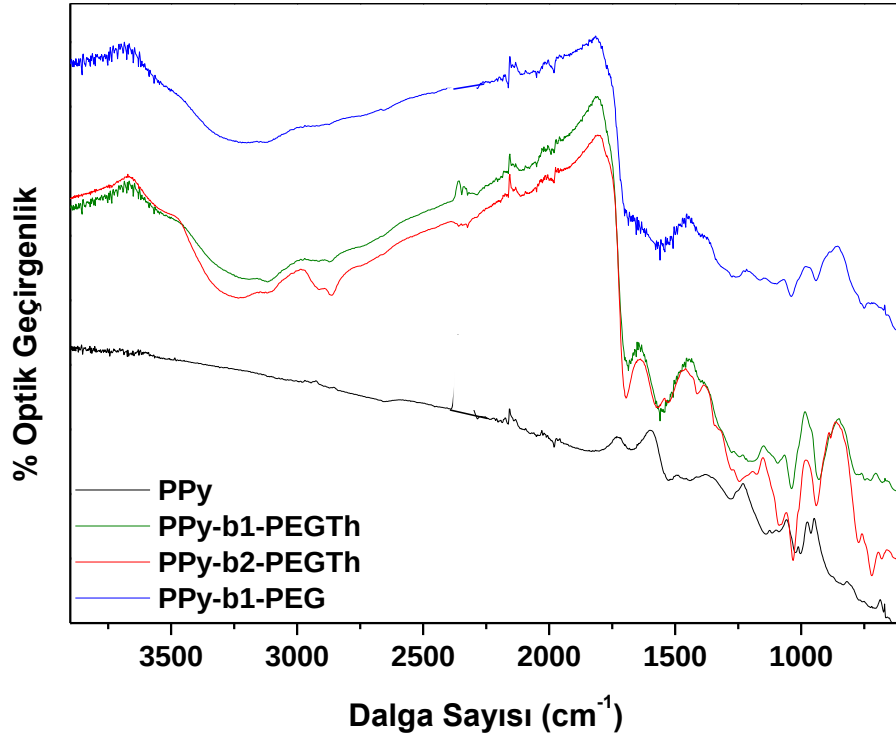


İlerleme ve Sonlanma



Şekil 4.81 : PPy-b-PEG kopolimerinin sentezi.

Elde edilen PPy-b-PEG ve PPy-b-PEGTh kopolimerlerinin yapısı PPy ile kıyaslanarak, FTIR spektroskopisi yardımı ile aydınlatıldı (Şekil 4.82). 3107 cm^{-1} ve 2900–2000 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar sırası ile aromatik ve alifatik protonların gerilme titreşimlerine aittir. 1694 cm^{-1} 'da keskin pik C=O gerilmelerine aittir. 1580–1520 cm^{-1} aromatik C=C gerilme hareketlerinden ve 1300–1000 cm^{-1} aralığındaki bantlar C–N ve C–O gerilmelerden kaynaklanmaktadır.



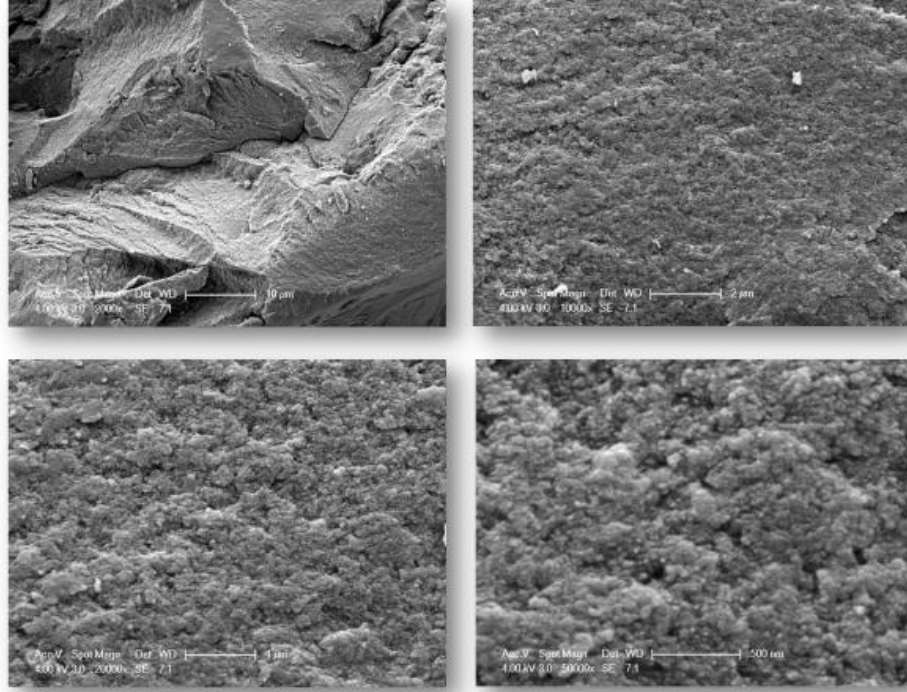
Şekil 4.82 : PPy-b-PEGTh, PPy-b-PEG kopolimerlerine ait FTIR spektrumları.

1/10 ve 1/50 PEGTh/Py (PEG/Py) mol oranları ile sentezlenen kopolimerlere ait verim ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.26'da özetlenmektedir. Sonuçlar incelendiğinde PEG veya PEGTh derişimindeki artışının iletkenlik değerinde artış, verimde ise azalma meydana geldiği görülmektedir.

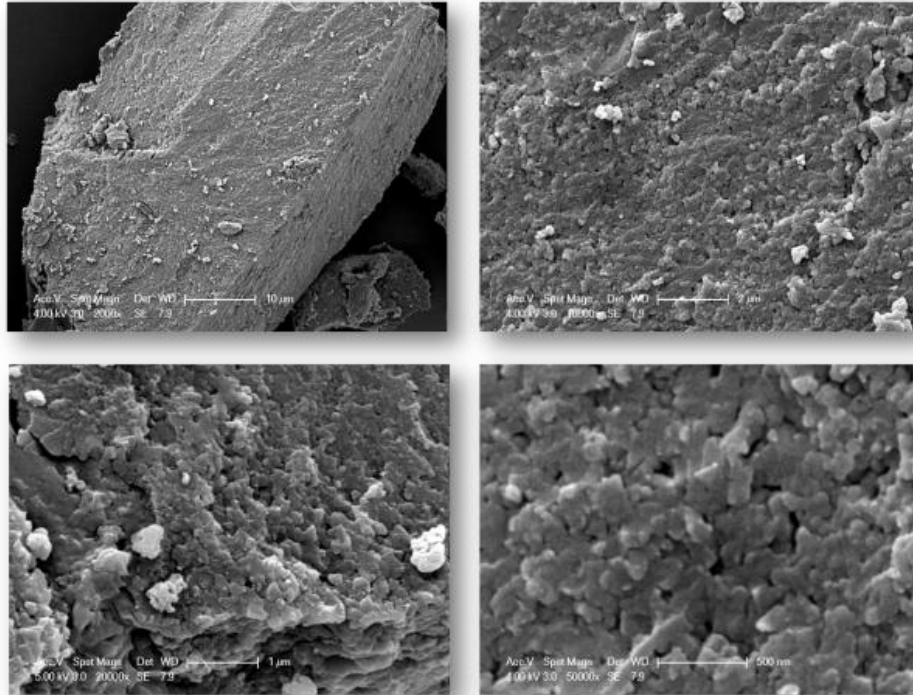
Çizelge 4.27 : PPy-b-PEG ve PPy-b-PEGTh kopolimerlerine ait verim ve iletkenlik değerleri.

Polimer	[CAN]	[Py]	[PEG] [PEGTh]	[PTSA]	Verim (%)	İletkenlik (S.cm^{-1})
PPy	0,039	0,078	—	0,24	33	$9,0 \times 10^{-2}$
PPy-b1-PEG	0,039	0,078	0,0016	0,24	25	$1,4 \times 10^{-1}$
PPy-b1-PEGTh	0,039	0,078	0,0016	0,24	26	$2,8 \times 10^{-1}$
PPy-b2-PEG	0,039	0,078	0,0078	0,24	15	$7,4 \times 10^{-1}$
PPy-b2-PEGTh	0,039	0,078	0,0078	0,24	13	$6,3 \times 10^{-1}$

Şekil 4.83 ve Şekil 4.84’de sırası ile polipirolün ve PPy-b-PEGTh kopolimerinin yüzey özellikleri SEM analizi yardımı ile kıyaslanmaktadır. Polipirol yapısının kopolimere kıyasla daha yoğun bir görünümde olduğu görülmektedir.



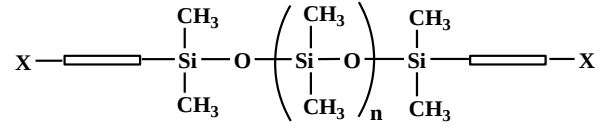
Şekil 4.83 : Polipirole ait SEM mikrografları.



Şekil 4.84 : PPy-b-PEGTh kopolimerine ait SEM mikrografları.

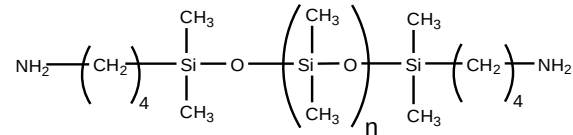
4.3.4. PPy-b-PDMS kopolimerlerinin sentezi

İşlevsel grupları farklı olan poli(dimetilsiloksan)lar (PDMS) kullanılarak pirol ile kopolimerleri sentezlendi. PDMS'lerin genel yapısı Şekil 4.85'de gösterilmektedir.

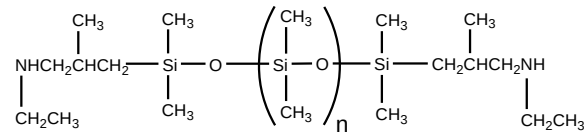


Şekil 4.85 : Poli(dimetilsiloksan)ların genel yapısı (X, işlevsel grup).

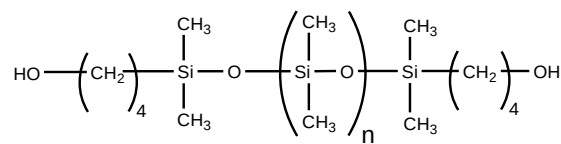
Kopolimer sentezinde kullanılan amin sonlu (DA.PDMS) ve hidroksil sonlu (DH.PDMS) poli(dimetilsiloksan)ların yapıları, işlevsel grupları ve molekül ağırlıkları Şekil 4.86'da açıklanmaktadır.



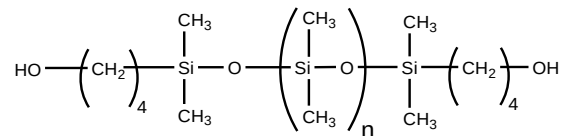
DA.PDMS1 : bis(4-aminobütil) sonlu PDMS (Mn:980 ± 30)



DA.PDMS2 : bis(N-etilaminoizobütil) sonlu PDMS (Mn:800–1000)



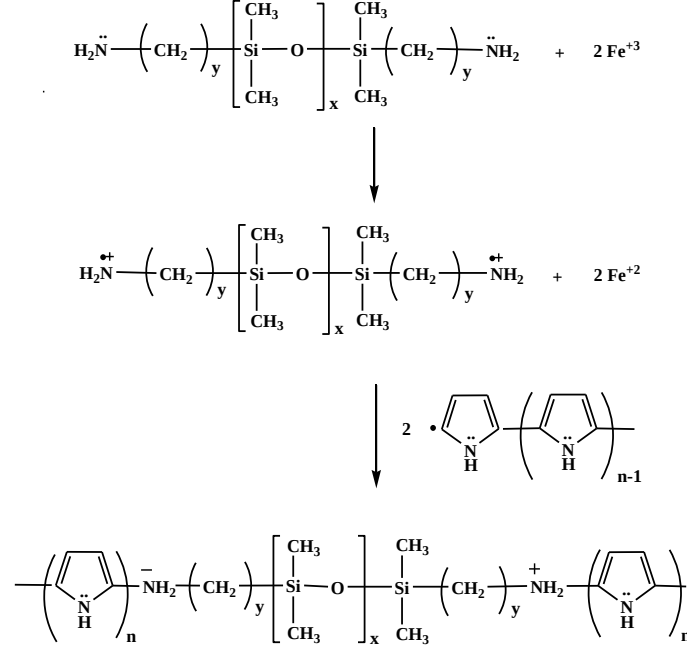
DH.PDMS1 : bis(4-hidroksibütil) sonlu PDMS (Mn:950±80)



DH.PDMS2 : bis(4-hidroksibütil) sonlu PDMS (Mn:2500 ± 250)

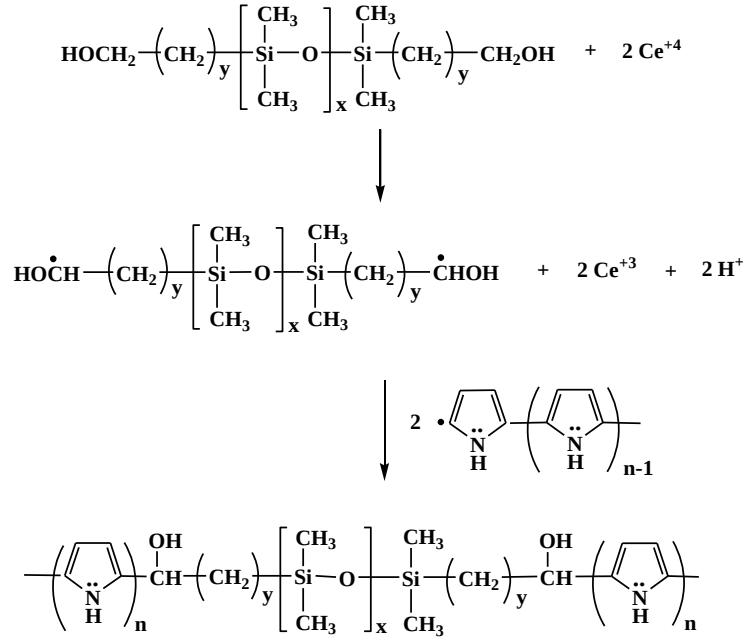
Şekil 4.86 : Poli(ditimetilsiloksan)lara ait isimlendirmeler, kimyasal yapıları ve molekül ağırlıkları.

Fe(III) tuzu varlığında, pirol ile zincir uçlarında işlevsel grup olarak amin grubu taşıyan poli(dimetilsiloksan)ların (DA.PDMS) kopolimer sentezi Şekil 4.87’de açıklanmaktadır.



Şekil 4.87 : Demir(III) varlığında PPy-b-DA.PDMS blok kopolimerinin sentezi.

Ce(IV) tuzu varlığında, pirol ile zincir uçlarında işlevsel grup olarak hidroksil grubu taşıyan poli(dimetilsiloksan)ların (DH.PDMS) kopolimer sentezi Şekil 4.88’de açıklanmaktadır.



Şekil 4.88 : Seryum(IV) varlığında PPy-b-DH.PDMS kopolimerinin sentezi.

4.3.4.1 Fe(III) varlığında pirol ve amin sonlu poli(dimetilsiloksan)lar ile kopolimerlerin (PPy-b-DA.PDMS) sentezi

Pirolün DA.PDMS ile sentezlenen kopolimerlerin ve aynı reaksiyon şartlarında elde edilen polipirollerin iletkenlik ve verim değerleri karşılaştırıldı. Yüksek iletkenlik değerine sahip kopolimer sentezi için deneysel şartlar belirlendi. Çözücü, yükseltgen cinsi ve derişimi ve reaksiyon sıcaklığının etkisi araştırıldı. Ayrıca PDMS derişimi ve yapısının etkisi incelendi.

Çözücü cinsi ve PDMS derişiminin etkisi: Sabit Py derişimi ve sırası ile 0,0004 M – 0,0008 M – 0,0012 M ve 0,0016 M DA.PDMS1 derişimi kullanılarak, üç farklı çözücü ortamında 0–5 °C’de elde edilen kopolimerlerin iletkenlik ve verim değerleri Çizelge 4.28’de özetlendi.

Çizelge 4.28 : PDMS derişiminin farklı çözücü ortamlarında sentezlenen PPy-b-DA.PDMS kopolimerlerinin verim ve iletkenlik değerlerine etkisi.

Polimer	Çözücü	[PDMS]	[Py]	[FCH]	Verim (%)	σ (S.cm ⁻¹)
PPy-1	MeOH	–	0,11	0,25	14	136
PPy-b1-DA.PDMS1	MeOH	0,0004	0,11	0,25	16	6,0x10 ⁻²
PPy-b2-DA.PDMS1	MeOH	0,0008	0,11	0,25	19	1,3x10 ⁻¹
PPy-b3-DA.PDMS1	MeOH	0,0012	0,11	0,25	27	4,7x10 ⁻²
PPy-b4-DA.PDMS1	MeOH	0,0016	0,11	0,25	9	8,2x10 ⁻³
PPy-2	ACN	–	0,11	0,25	52	64
PPy-b5-DA.PDMS1	ACN	0,0004	0,11	0,25	49	1,0x10 ⁻²
PPy-b6-DA.PDMS1	ACN	0,0008	0,11	0,25	19	5,7x10 ⁻²
PPy-b1-DA.PDMS2	ACN	0,0008	0,11	0,25	37	1,7x10 ⁻²
PPy-b7-DA.PDMS1	ACN	0,0012	0,11	0,25	56	6,4x10 ⁻³
PPy-b8-DA.PDMS1	ACN	0,0016	0,11	0,25	51	9,5x10 ⁻⁴
PPy-3	MeOH : ACN (1:7)	–	0,11	0,25	45	104
PPy-b9-DA.PDMS1	MeOH : ACN (1:7)	0,0004	0,11	0,25	36	3,2x10 ⁻²
PPy-b10-DA.PDMS1	MeOH : ACN (1:7)	0,0008	0,11	0,25	37	7,5x10 ⁻²
PPy-b11-DA.PDMS1	MeOH : ACN (1:7)	0,0012	0,11	0,25	18	6,0x10 ⁻³
PPy-b12-DA.PDMS1	MeOH : ACN (1:7)	0,0016	0,11	0,25	10	1,7x10 ⁻³
PPy-b13-DA.PDMS1	MeOH : ACN (1:1)	0,0008	0,11	0,25	19	6,5x10 ⁻²
PPy-b14-DA.PDMS1	MeOH : ACN (3:1)	0,0008	0,11	0,25	9	8,9x10 ⁻²

Elde edilen verilere göre çözücü ortamı olarak asetonitril, metanol ve asetonitril–metanol karışımı kullanıldığında; artan DA.PDMS1 derişimi ile kopolimerlerin iletkenlik değerlerinde artış gözlenirken, 0,0008 M’dan yüksek DA.PDMS1 derişimleri için iletkenliklerinde azalma meydana gelmektedir. 0–5 °C’de üç farklı reaksiyon ortamı için, DA.PDMS1 derişiminin 0,0008 M olduğu durumda PPy-b-DA.PDMS1 blok kopolimerleri için en yüksek iletkenlik değerlerine ulaşıldı.

PPy-b-DA.PDMS1 kopolimeri farklı çözücü ortamlarında sentezlendiğinde en yüksek iletkenlik değerinin metanolde elde edildiği tespit edildi. Metanol–asetonitril karışımlarında metanol oranı arttıkça iletkenliğin arttığı verimin ise azaldığı görülmektedir.

Reaksiyon sıcaklığının etkisi: Çizelge 4.29’da, –20 °C, 0–5 °C ve 25 °C olmak üzere üç farklı reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen PPy-b-DA.PDMS1 kopolimerlerine ait iletkenlik ve verim değerleri yer almaktadır. Elde edilen sonuçlardan, oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek iletkenliğe sahip polimerlerin elde edildiği görülmektedir. Reaksiyon ortamının sıcaklığı azaldıkça iletkenlik değerlerinin arttığı, verimin ise azaldığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.29 : Reaksiyon sıcaklığının farklı çözücü ortamlarında sentezlenen PPy-b-DA.PDMS1 kopolimerlerinin verim ve iletkenlik değerlerine etkisi.

Polimer	Sıc. (°C)	Çözücü	[Py]	[PDMS]	[FCH]	Verim (%)	σ (S.cm ⁻¹)
PPy-4	25	MeOH	0,11	0,0008	0,25	31	55
PPy-b15-DA.PDMS1	25	MeOH	0,11	0,0008	0,25	37	6,5x10 ⁻²
PPy-1	0-5	MeOH	0,11	0,0008	0,25	14	136
PPy-b2-DA.PDMS1	0-5	MeOH	0,11	0,0008	0,25	19	1,3x10 ⁻¹
PPy-5	25	ACN	0,11	0,0008	0,25	41	73
PPy-b16-DA.PDMS1	25	ACN	0,11	0,0008	0,25	40	2,5x10 ⁻²
PPy-2	0-5	ACN	0,11	0,0008	0,25	52	64
PPy-b6-DA.PDMS1	0-5	ACN	0,11	0,0008	0,25	19	5,7x10 ⁻²
PPy-b1-DA.PDMS2	0-5	ACN	0,11	0,0008	0,25	37	1,7x10 ⁻²
PPy-b17-DA.PDMS1	-20	ACN	0,11	0,0008	0,25	22	3,3x10 ⁻¹
PPy-6	25	MeOH : ACN (1:7)	0,11	0,0008	0,25	41	76
PPy-b18-DA.PDMS1	25	MeOH : ACN (1:7)	0,11	0,0008	0,25	40	5,8x10 ⁻²
PPy-3	0-5	MeOH : ACN (1:7)	0,11	0,0008	0,25	45	104
PPy-b10-DA.PDMS1	0-5	MeOH : ACN (1:7)	0,11	0,0008	0,25	37	7,5x10 ⁻²
PPy-b19-DA.PDMS1	-20	MeOH : ACN (1:7)	0,11	0,0008	0,25	12	4,6 x10 ⁻¹

Yükseltgen cinsinin etkisi: Yükseltgen olarak, FeCl₃ (FC) ve FeCl₃.6H₂O (FCH) yükseltgen/pirol mol oranı 2,3 kullanılarak, pirolün homopolimer ve kopolimerleri sentezlendi. Polimerlerin iletkenlik değerleri reaksiyon sıcaklığı da göz önünde bulundurularak karşılaştırıldı. Her iki yükseltgen (FeCl₃.6H₂O ve FeCl₃) ile metanolde 0–5 °C’de gerçekleştirilen reaksiyonların sonucunda daha yüksek iletkenliğe sahip polimerler elde edildi. Yükseltgen cinsinin etkisi incelendiğinde ise FeCl₃.6H₂O ile sentezlenen kopolimerler için daha yüksek iletkenlik değerleri gözlemlendi (Çizelge 4.30).

Çizelge 4.30 : Fe^{+3} tuzları varlığında sentezlenen PPy-b-DA.PDMS1 kopolimerlerinin verim ve iletkenlik değerleri.

Polimer	Yüks. Cinsi	$[\text{Fe}^{+3}]$	Sıc. ($^{\circ}\text{C}$)	[Py]	[PDMS]	Verim (%)	σ (S.cm^{-1})
PPy-7	FC	0,25	25	0,11	0,0008	28	46
PPy-4	FCH	0,25	25	0,11	0,0008	31	55
PPy-b20-DA.PDMS1	FC	0,25	25	0,11	0,0008	22	$9,4 \times 10^{-3}$
PPy-b15-DA.PDMS1	FCH	0,25	25	0,11	0,0008	37	$6,5 \times 10^{-2}$
PPy-8	FC	0,25	0-5	0,11	0,0008	10	88
PPy-1	FCH	0,25	0-5	0,11	0,0008	14	136
PPy-b21-DA.PDMS1	FC	0,25	0-5	0,11	0,0008	12	$1,6 \times 10^{-2}$
PPy-b2-DA.PDMS1	FCH	0,25	0-5	0,11	0,0008	19	$1,3 \times 10^{-1}$

4.3.4.2 Ce(IV) ve Fe(III) varlığında pirol ve poli(dimetilsiloksan) kopolimerlerinin (PPy-b-PDMS) sentezi

Kopolimerlerin sentezinde $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ birlikte kullanıldı. Reaksiyonlar Fe^{+3} - Ce^{+4} ikili yükseltgen sistemi ile asetonitril ortamında 0–5 $^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirildi (Çizelge 4.31).

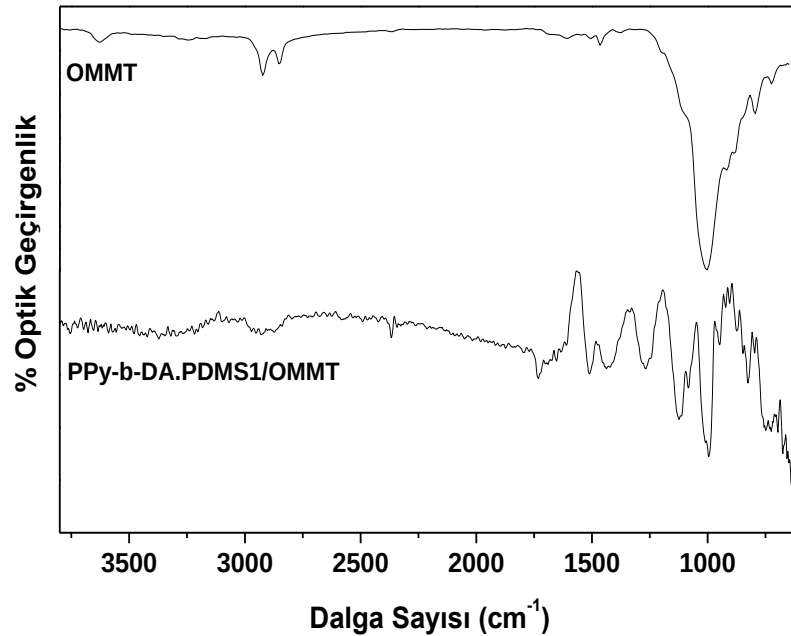
Çizelge 4.31 : Fe^{+3} - Ce^{+4} yükseltgen karışımı ile sentezlenen PPy ve PPy-b-PDMS kopolimerlerinin verim ve iletkenlik değerleri.

Polimer	$[\text{Fe}^{+3}]$	$[\text{Ce}^{+4}]$	Çözücü	[Py]	[PDMS]	Verim (%)	σ (S.cm^{-1})
PPy-9	0,240	0,005	ACN	0,11	–	65	65
PPy-10	0,204	0,023	ACN	0,11	–	48	20
PPy-11	0,157	0,219	ACN	0,11	–	52	5
PPy-12	0,004	0,015	ACN	0,17	–	81	2
PPy-b22-DA.PDMS1	0,204	0,023	ACN	0,11	0,0008	37	$7,6 \times 10^{-2}$
PPy-b23-DA.PDMS1	0,240	0,005	ACN	0,11	0,0008	52	$1,3 \times 10^{-1}$
PPy-b1-DH.PDMS1	0,240	0,005	ACN	0,11	0,0008	53	$8,9 \times 10^{-2}$
PPy-b1-DH.PDMS2	0,240	0,005	ACN	0,11	0,0008	47	$4,7 \times 10^{-2}$
PPy-b2-DH.PDMS2	0,240	0,005	ACN	0,11	0,0003	43	$9,5 \times 10^{-3}$

ACN içerisinde Fe^{+3} - Ce^{+4} ikili yükseltgen sistemi ile sentezlenen homopolimerlerin iletkenlik değerlerinin, artan Ce^{+4} miktarı ile azaldığı tespit edildi. Kopolimer sentezinde molekül ağırlıkları farklı olan hidroksil sonlu DH.PDMS'lerin iletkenliklerinin birbirine çok yakın olduğu, amin sonlu DA.PDMS ile sentezlenen kopolimerlerin onlara oranla daha yüksek iletkenlik değerine sahip olduğu gözlemlendi.

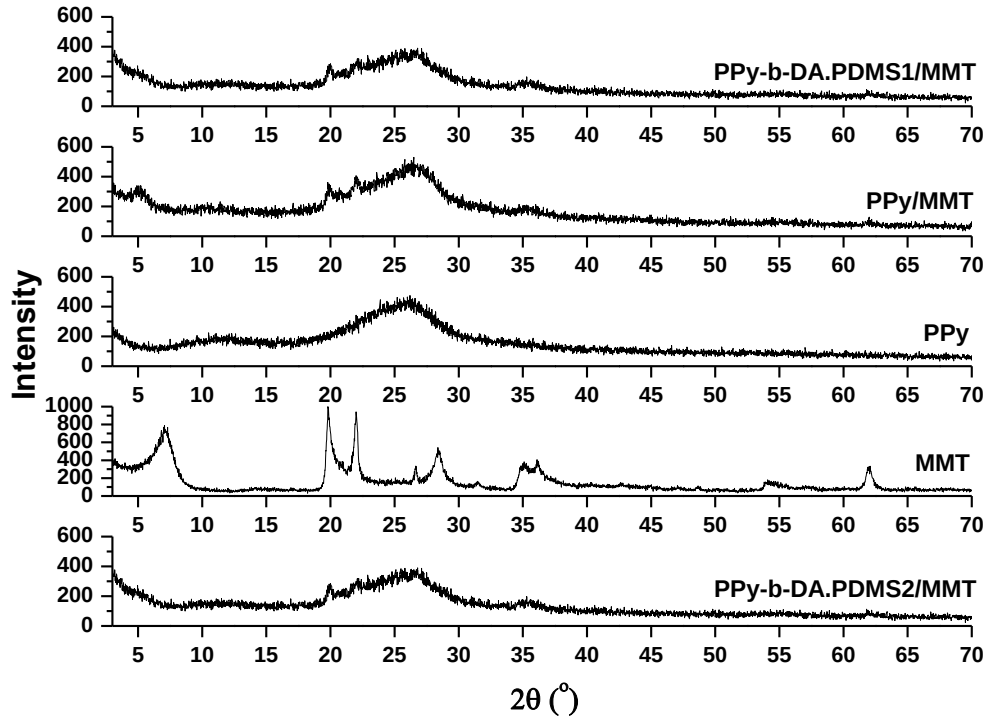
4.3.4.3 Pirol ve amin sonlu poli(dimetilsiloksan) kopolimerlerinden (PPy-b-DA.PDMS) kil içeren nanokompozitlerinin hazırlanması

PPy-b-DA.PDMS1 ve PPy-b-DA.PDMS2 kopolimerlerinin sentez ortamında (*in situ*) kil içeren nanokompozitleri üretildi. Ağırlıkça % 4 kil/pirol oranı ile, MMT ve OMMT olmak üzere iki çeşit kil kullanıldı. Hazırlanan PPy-b-DA.PDMS1/OMMT nanokompozitin ve OMMT kilin FTIR spektrumları karşılaştırıldı (Şekil 4.89). Nanokompozitin spektrumu incelendiğinde; 1100 cm^{-1} 'de PDMS'den ileri gelen Si-O-Si bantları, 1500 cm^{-1} ve 1430 cm^{-1} 'de pirol halkasının C=C gerilme hareketlerine ait bantlar, 1260 cm^{-1} düzlem içi N-H titreşimlerinden kaynaklanan bantlar görülmektedir. OMMT spektrumunda 1000 cm^{-1} 'deki Si-O gerilme bandı nanokompozit spektrumunda da gözlenmektedir. Ayrıca 2820–2980 cm^{-1} aralığında, PDMS'in metil protonları ve OMMT'in alifatik protonlarının gerilme hareketlerinden kaynaklanan bantların örtüştüğü görülmektedir.



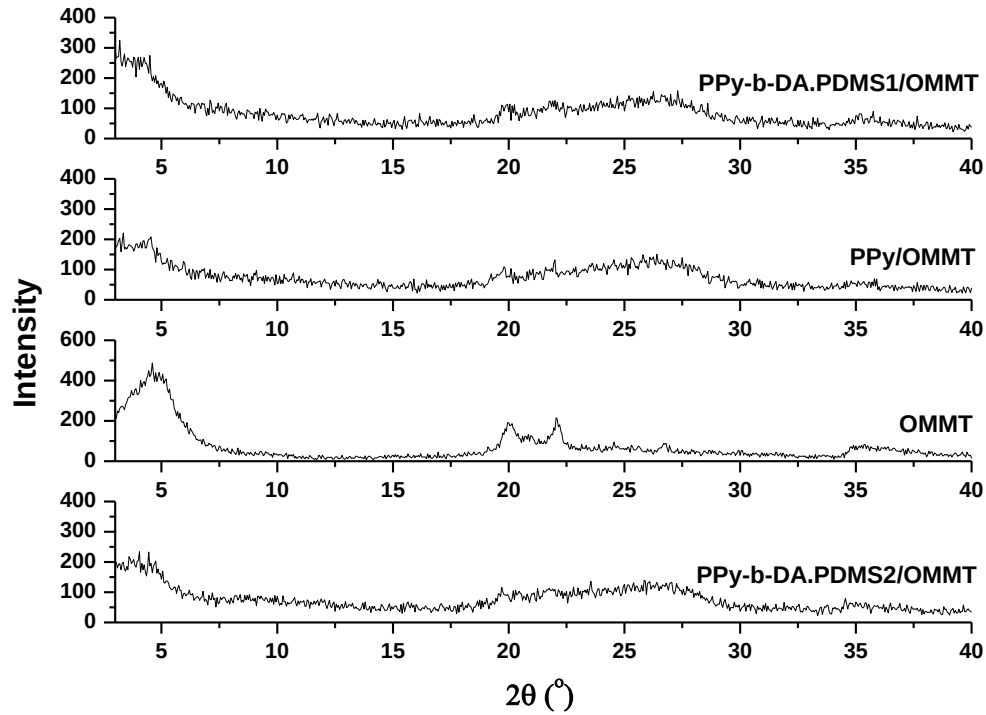
Şekil 4.89 : PPy/OMMT ve PPy-b-DA.PDMS1/OMMT nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları.

Polimer/kil nanokompozitlerin karakterizasyonu için XRD analizlerinden yararlanıldı. MMT ve polimer/MMT nanokompozitlerinden elde edilen X-ışını difraktogramları Şekil 4.90'da yer almaktadır.



Şekil 4.90 : MMT, polipirol ve polimer/MMT nanokompozitlere ait XRD diyagramları.

OMMT ve polimer/OMMT nanokompozitlere ait X-ışını difraktogramları Şekil 4.91’de görülmektedir.



Şekil 4.91 : OMMT ve polimer/OMMT nanokompozitlere ait XRD diyagramları.

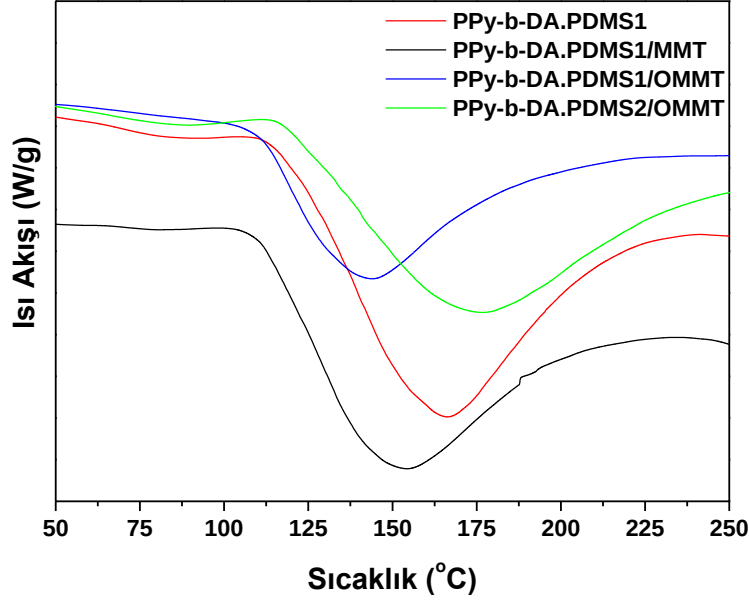
XRD analizlerinden alınan grafiklerden elde edilen 2θ ve d değerleri Çizelge 4.32’de özetlenmektedir. MMT ve OMMT ’e ait d değerleri kıyaslandığında (sırası ile 12,51 Å ve 19,19 Å), MMT’in dodesilamin ile modifikasyonu sonucunda kil tabakaları arasındaki mesafenin arttığı, dolayısı ile tabakaların aralandığı anlaşılmaktadır. PPy/MMT kompozitinin oluşumu sırasında polipirrol zincirlerinin, MMT tabakalarının arasına girdiğini ve aralarındaki mesafeyi 12,51 Å’dan 17,66 Å’a arttırdığı görülmektedir.

Çizelge 4.32 : MMT, OMMT, PPy ve PPy-b-DA.PDMS/kil nanokompozitlerine ait XRD verileri.

Malzeme	2θ (°)	d (Å)
MMT	7,06	12,51
OMMT	4,60	19,19
PPy/MMT	5,00	17,66
PPy/OMMT	4,55	19,40
PPy-b-DA.PDMS1/MMT	4,96	17,80
PPy-b-DA.PDMS1/OMMT	4,50	19,62
PPy-b-DA.PDMS2/MMT	4,96	17,80
PPy-b-DA.PDMS2/OMMT	4,05	21,80

Aynı şekilde OMMT için elde edilen d değerlerinin, PPy/OMMT kompozitinde 19,19 Å’dan 19,40 Å’a ulaştığı gözlemlendi. Kopolimer/MMT kompozitlerinden elde edilen d değerlerinin birbirine eşit ve PPy/MMT’den elde edilen değerden nispeten yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Polimer/MMT ve polimer/OMMT nanokompozitler karşılaştırıldığında; OMMT içeren kompozitlerde tabakalar arası mesafenin daha yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir. Bu durum, modifiye kilin kullanılması sonucunda polimerlerin kil yüzeyi ile daha uyumlu hale gelmiş olması ile açıklanmaktadır. En yüksek d değerine (21,80 Å) sahip nanokompozitin PPy-b-DA.PDMS2/OMMT olması, kopolimerin yapısındaki PDMS’in zincir uçlarının dallanmış olmasından ileri geldiği düşünülmektedir.

Polimer ve polimer/kil nanokompozitlerin ısı davranışları DSC analizleri ile incelendi (Şekil 4.92). Elde edilen sonuçlara göre, OMMT nanokatılı PPy-b-DA.PDMS2/OMMT kompozitin en yüksek T_g değeri (145 °C) ile ısı kararlılığı en yüksek nanokompozit olduğu tespit edildi.



Şekil 4.92 : PPy-b-DA.PDMS/kil nanokompozitler ve PPy-b-DA.PDMS1 kopolimerine ait DSC termogramları.

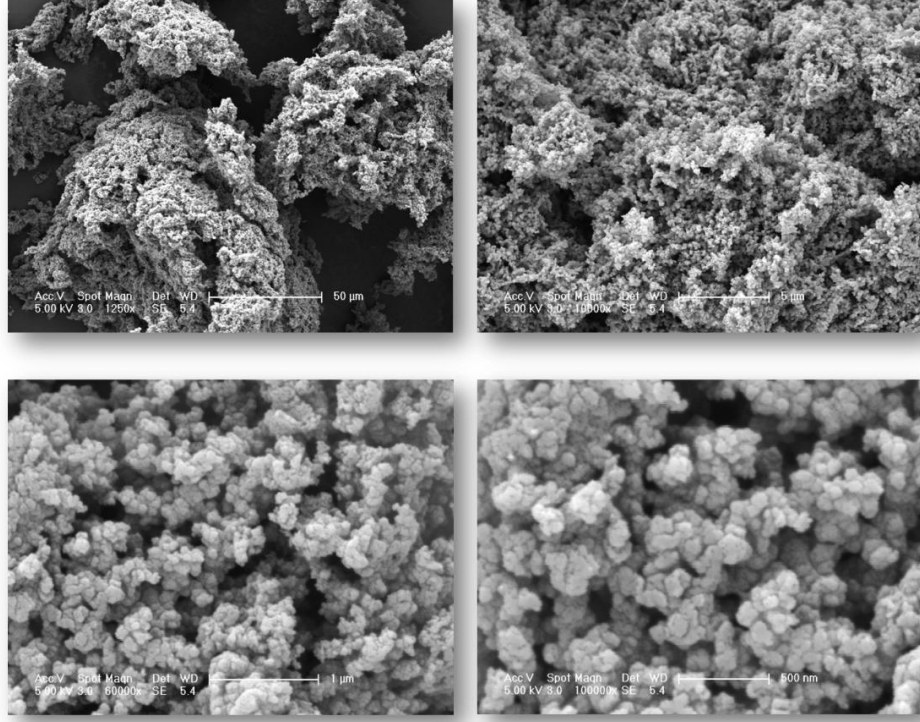
Çizelge 4.33’de polimer/kil nanokompozitlerine ait verim, iletkenlik ve T_g değerleri özetlenmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, yüksek iletkenlik değerlerine (10^1 – 10^2 S.cm⁻¹) sahip polimer/kil nanokompozitlerin elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.33 : Nanokompozitlere ait verim, iletkenlik ve T_g değerleri.

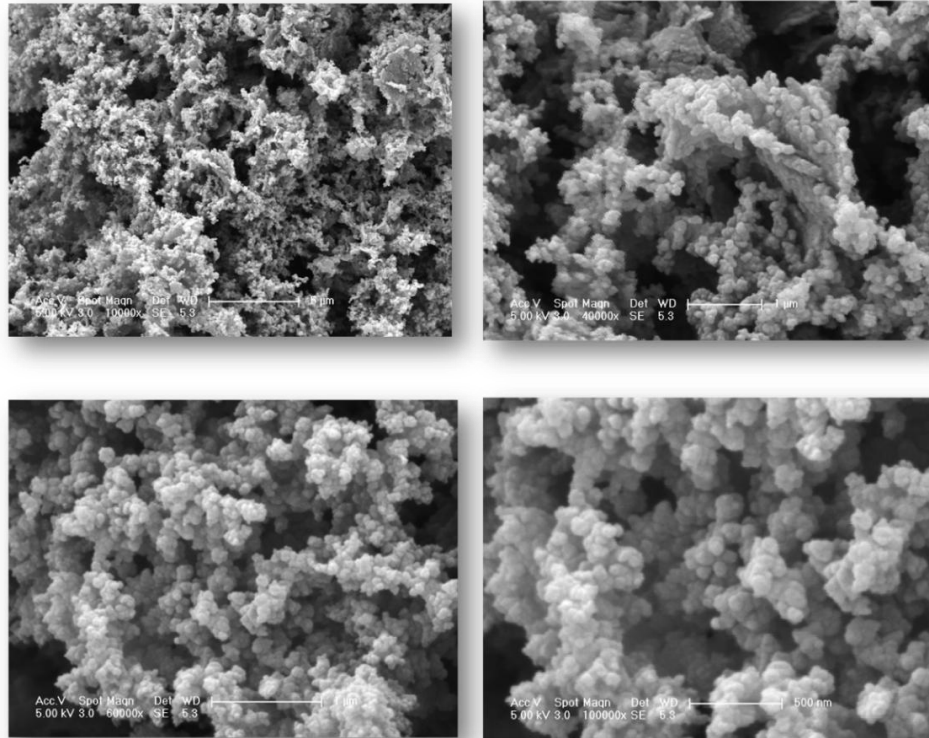
Malzeme	Verim (g)	Verim (%)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)	T_g (°C)
PPy-b-DA.PDMS1	0,13	14	$5,8 \times 10^{-1}$	138
PPy/MMT	0,30	33	108	125
PPy/OMMT	0,20	22	88	120
PPy-b-DA.PDMS1/MMT	0,14	14	$4,3 \times 10^{-1}$	129
PPy-b-DA.PDMS1/OMMT	0,14	14	$8,9 \times 10^{-2}$	124
PPy-b-DA.PDMS2/OMMT	0,13	13	$4,7 \times 10^{-2}$	145

PPy-b-DA.PDMS1 kopolimerinin ve PPy-b-DA.PDMS1/OMMT nanokompozitinin morfolojik özellikleri SEM analizleri ile kıyaslandı (Şekil 4.93 ve Şekil 4.94). Ayrıca PPy-b-DA.PDMS2/OMMT nanokompozitine ait SEM mikrografları Şekil 4.95’de incelendi. Kil tabakalarının gözlendiği PPy-b-DA.PDMS1/OMMT ve PPy-b-DA.PDMS2/OMMT’e ait SEM mikrografları, nanokompozit oluşumunu desteklemektedir. PPy-b-DA.PDMS2/OMMT nanokompozitinde kil oranının daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Dallanmış yapıya sahip PDMS içeren PPy-b-DA.PDMS2 kopolimeri ile OMMT’nin daha uyumlu olduğu belirlendi. Bu

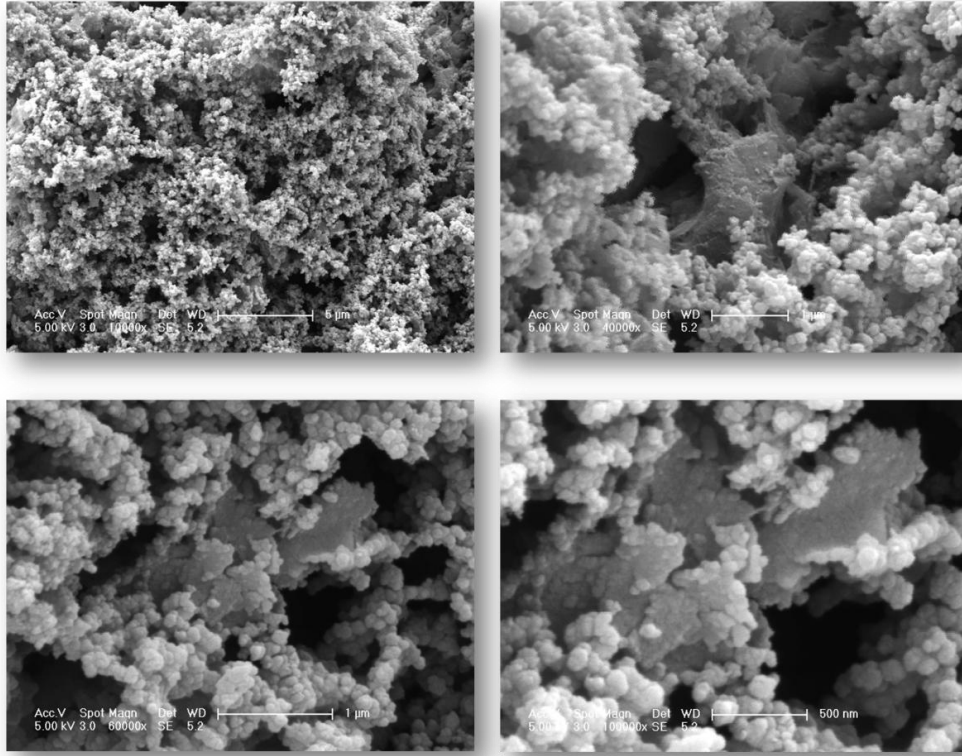
sonuç, en büyük tabakalararası mesafeye sahip nanokompozit olması nedeni ile XRD analizleri ile uyumludur.



Şekil 4.93 : PPy-b-DA.PDMS1 kopolimerine ait SEM mikrografları.



Şekil 4.94 : PPy-b-DA.PDMS1/OMMT nanokompozitine ait SEM mikrografları.



Şekil 4.95 : PPy-b-DA.PDMS2/OMMT nanokompozitine ait SEM mikrografları.

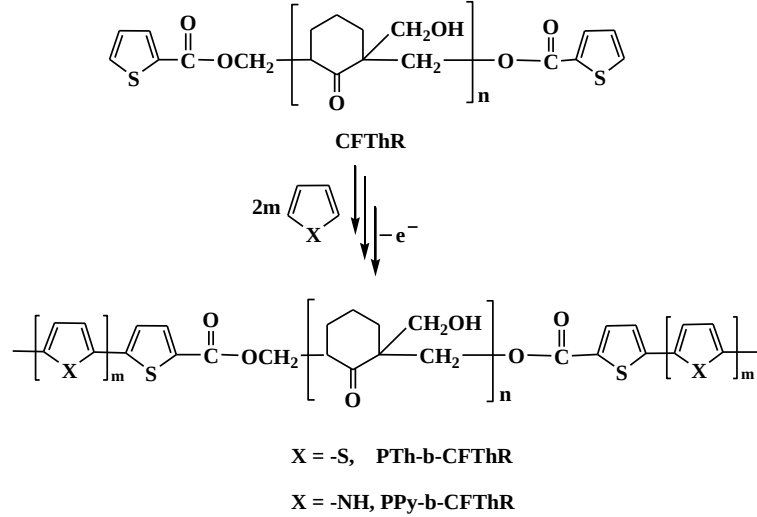
Sonuç olarak, ağırlıkça % 4 kil/pirol oranı ile montmorillonit ve PPy-b-PDMS kopolimerlerin, aralanmış tabakalı (*intercalated*) nanokompozitleri elde edildi. Nanokompozitlerin ortalama tanecik boyutu ~ 100 nm olarak belirlendi. $-NH_2$ ve $-NHR$ sonlu PDMS içeren kopolimerler kıyaslandığında, dallanmış PDMS içeren kopolimerin organomodifiye montmorillonit ile daha uyumlu ve en yüksek T_g değeri ile ısıl kararlılığı en yüksek nanokompozit olduğu tespit edildi.

4.4 Elektrokimyasal Yöntem İle PPy-b-CFThR ve PTh-b-CFThR

Kopolimerlerin Sentezi ve Korozyon Davranışlarının Araştırılması

Kimyasal yöntem ile sentezlenmiş olan PPy-b-CFTh₂R ve PPy-b-CFTh₄R kopolimerlerinin (Bölüm 4.3.1.2), elektrokimyasal yöntem ile gerçekleştirilen sentezleri bu bölümde yer almaktadır. Kopolimerler potansiyodinamik yöntem ile 1×10^{-1} M TBAPC/DCM destek elektrolit çözeltisinde Pt elektrot üzerine kaplanarak elde edildi. Deneylerin tamamında döngü sayısı 2 ve tarama hızı 50 mV.s^{-1} olacak şekilde sabit kaldı. Potansiyel aralığı, reçine cinsi ve derişiminin etkisi araştırıldı. Daha sonra, elde edilen kopolimerlerin asit ve tuz çözeltilerinde korozyon davranışları incelendi. Aynı şekilde, tiyofen uç grup taşıyan reçinelerin tiyofen ile

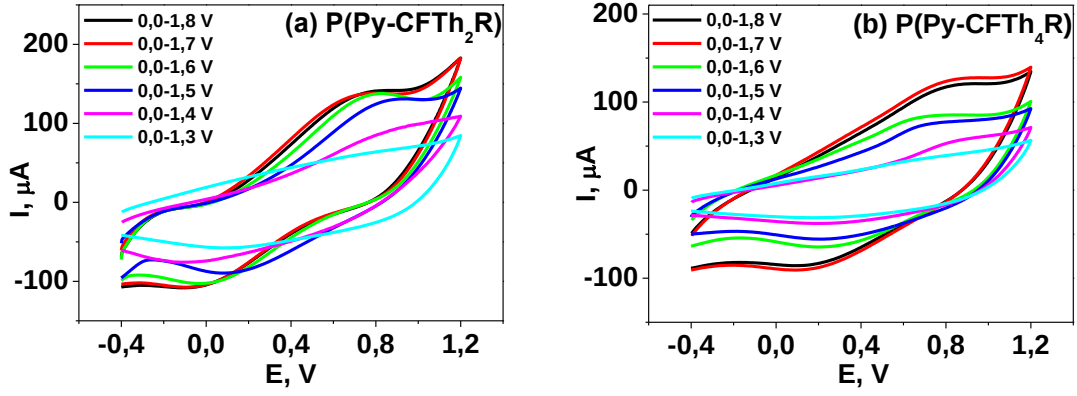
kopolimerlerinin (PTh-b-CFTh₂R ve PTh-b-CFTh₄R) sentezi gerçekleştirildi. Kaplamalar 4 döngü uygulanarak ve 50 mV.s⁻¹ tarama hızı ile elde edildi. PTh-b-CFThR kopolimerlerinin, asit çözeltisinde korozyon davranışları incelendi. PPy-b-CFThR ve PTh-b-CFThR kopolimerlerinin elektrokimyasal sentezine ait genel gösterim Şekil 4.96'da verilmektedir.



Şekil 4.96 : Pirol ve tiyofenin, CFThR modifiye reçinesi ile kopolimerlerinin (PPy-b-CFThR ve PTh-b-CFThR) elektrokimyasal sentezi.

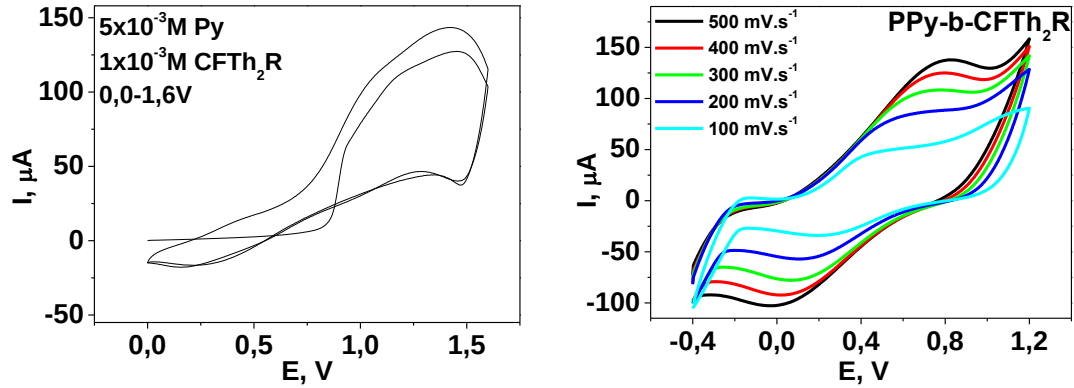
4.4.1 Elektrokimyasal yöntem ile PPy-b-CFThR kopolimerlerin sentezi ve korozyon davranışlarının araştırılması

5x10⁻³ M Py ve 1x10⁻³ M CFTh₂R içeren 1x10⁻¹ M TBAPC/DCM destek elektrolit çözeltisinde, E=(0,0 V)–(+1,3 V) potansiyel aralığından başlanarak, sonuç potansiyeli (+1,8 V) olacak şekilde 0,1 V'luk artışlarla değişik potansiyel aralıklarında çalışıldı. Kaplamalar Pt elektrot üzerine, 50 mV.s⁻¹ tarama hızında 2 döngü uygulanarak hazırlandı. Polimerleşme sırasında elde edilen döngüsel voltamogramlar ve monomersiz destek elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında kaplamalardan elde edilen DV'ler Şekil B.1'de verilmektedir. Deneyler 5x10⁻³ M Py ve 1x10⁻³ M CFTh₄R içeren elektrolit çözeltisinde tekrar edildi. İlgili döngüsel voltamogramlar Şekil C.1'de yer almaktadır. 5x10⁻³ M Py çözeltisinden farklı potansiyel aralıklarında elde edilen kaplamaların, monomer içermeyen 1x10⁻¹ M TBAPC/DCM çözeltisinden 500 mV.s⁻¹ tarama hızı ile alınan DV'leri Şekil 4.97a'da kıyaslandı. Benzer şekilde 5x10⁻³ M Py–1x10⁻³ M CFTh₂R ve 5x10⁻³ M Py–1x10⁻³ M CFTh₄R çözeltilerinden elde edilen kaplamaların ilgili döngüsel voltamogramları sırası ile Şekil 4.97b ve Şekil 4.97c'de yer almaktadır.

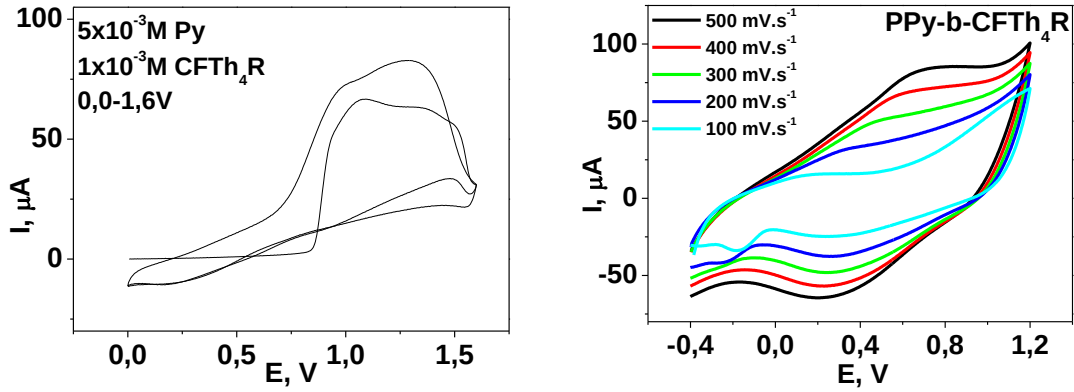


Şekil 4.97 : Farklı potansiyel aralıklarında, 5×10^{-3} M Py- 1×10^{-3} M CFTh₂R (a) ve 5×10^{-3} M Py- 1×10^{-3} M CFTh₄R (b) içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltilerinde elde edilen kaplamaların monomersiz ortamda 500 mV.s^{-1} tarama hızı ile alınan DV'lerin karşılaştırılması.

Elde edilen verilerden PPy-b-CFThR kopolimerlerinin sentezi için en uygun potansiyel aralığı $E=(0,0 \text{ V})-(+1,6 \text{ V})$ olarak belirlendi. Bu potansiyel aralığında Py-CFTh₂R, Py-CFTh₄R çözeltilerinde kopolimerleşme sırasında elde edilen DV'ler ve monomersiz ortamda farklı tarama hızlarında elde edilen DV'lere sırası ile Şekil 4.98 ve Şekil 4.99'da yer verilmektedir.

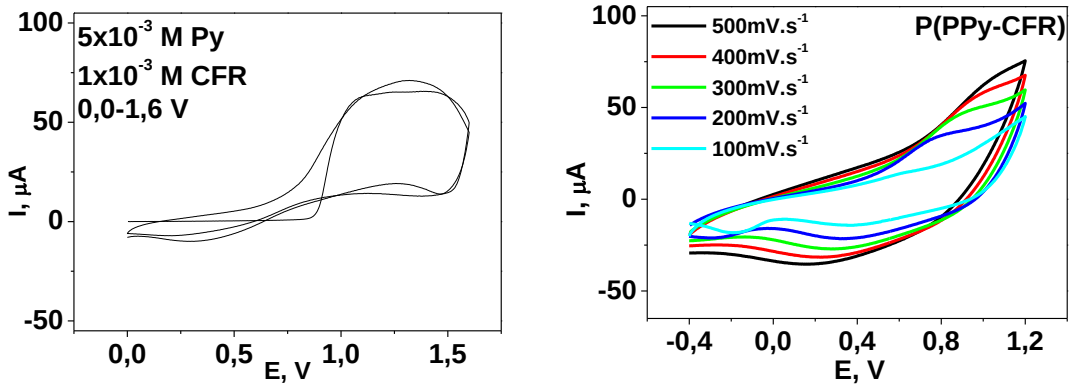


Şekil 4.98 : 5×10^{-3} M Py ve 1×10^{-3} M CFTh₄R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde, 0,0-1,6 V potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimere ait DV ve kaplamanın monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.



Şekil. 4.99 : 5×10^{-3} M Py ve 1×10^{-3} M CFTh₄R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde, 0,0-1,6 V potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimere ait DV ve kaplamanın monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.

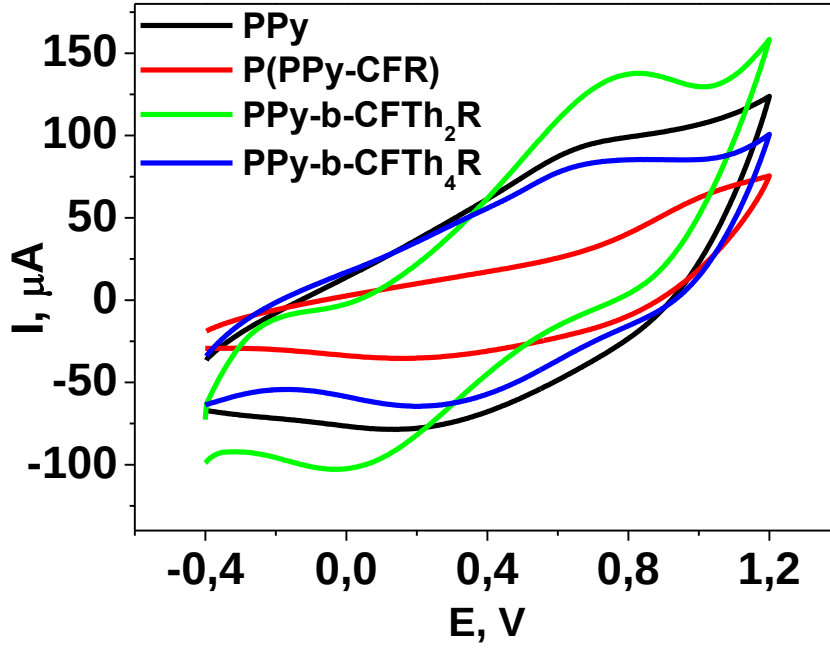
Kopolimerler ile kıyaslamak amacı ile tiyofen uç grubu taşıyan modifiye reçinenin yerine, CFR reçinesi kullanılarak pirolün polimerleşmesi gerçekleştirildi. Kaplamaya ait ilgili DV'ler Şekil 4.100'de gösterilmektedir.



Şekil. 4.100 : 5×10^{-3} M Py ve 1×10^{-3} M CFR içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde, 0,0-1,6 V potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimere ait DV ve kaplamanın monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.

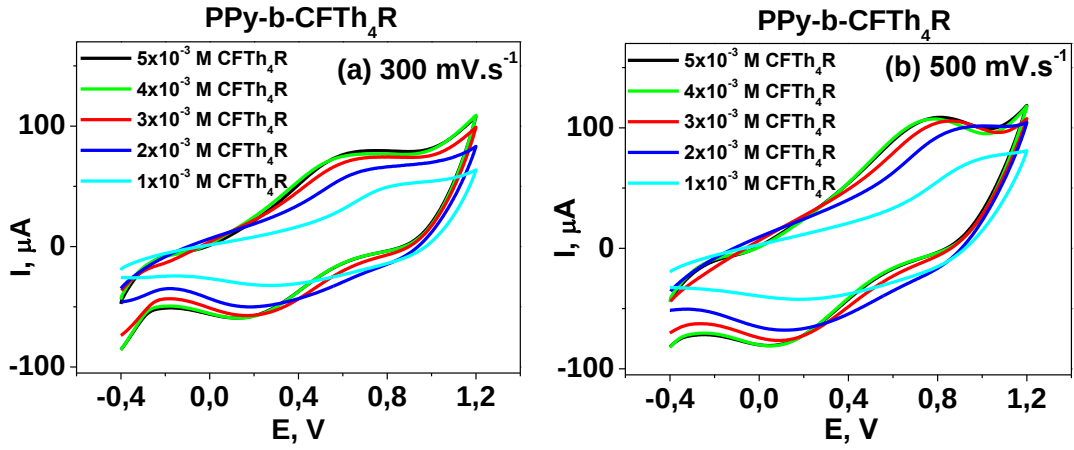
5×10^{-3} M Py, 5×10^{-3} M Py- 1×10^{-3} M CFTh₂R, 5×10^{-3} M Py- 1×10^{-3} M CFTh₄R ve 5×10^{-3} M Py- 1×10^{-3} M CFR içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltilerinden (0,0 V)–(+1,6 V) potansiyel aralığında 2 döngü ile elde edilen kaplamaların monomersiz ortamda (1×10^{-1} M TBAPC/DCM) 500 mV.s^{-1} tarama hızı ile alınan DV'leri karşılaştırıldı (Şekil 4.101). Kopolimerler kıyaslandığında, PPy-b-CFTh₄R için daha düşük akım değerleri gözlenmektedir. Bu durum, CFTh₂R reçinesinden daha yüksek molekül ağırlıklı olan CFTh₄R reçinesinin, elektrot yakınına diffüzyonunu zorlaştırmasından kaynaklanmaktadır. PPy-b-CFTh₂R kopolimeri

için PPy'den daha yüksek akım değerleri gözlenmektedir. Py'ün CFTh₂R uçlarındaki Th halkalarına daha kolay bağlanması ve daha uzun PPy zincirleri taşıyan kopolimer ile kaplanması ile açıklanabilir. Benzer durum Py'ün metil etil keton reçinesi ile elektrokopolimerleşmesi sonucunda görülmüştür (Ustamehmetoğlu ve diğ., 2005).



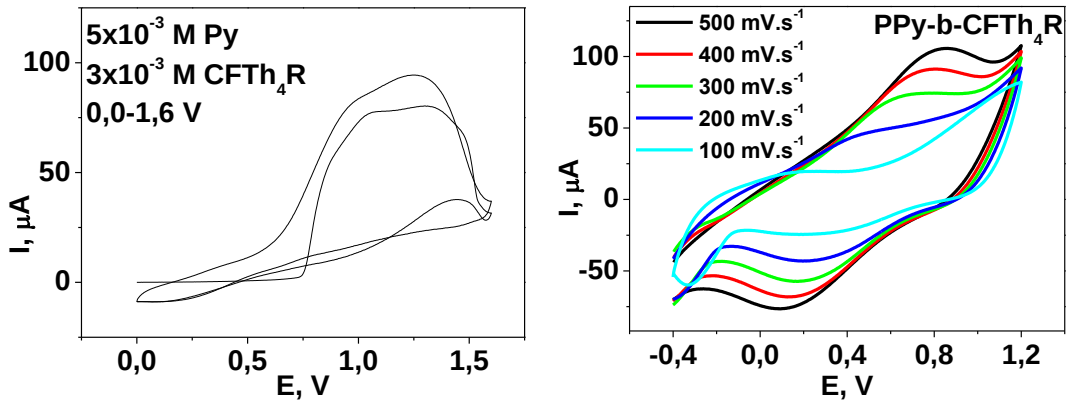
Şekil 4.101 : Pirol ve pirol-reçine içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltilerinde elde edilen kaplamalardan monomersiz ortamda 500 mV.s^{-1} tarama hızı ile alınan DV'lerin karşılaştırması.

Reçine derişiminin etkisi: 5×10^{-3} M Py ve sırası ile 1×10^{-3} – 2×10^{-3} – 3×10^{-3} – 4×10^{-3} ve 5×10^{-3} M CFTh₄R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltilerinde polimerleşme sırasında elde edilen DV'ler ve monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'ler Şekil D.1'de verilmektedir. 300 mV.s^{-1} ve 500 mV.s^{-1} tarama hızları ile elde edilen DV'ler kendi arasında kıyaslandı (Şekil 4.102).



Şekil 4.102 : 5×10^{-3} M Py ve farklı derişimlerde CFTh₄R içeren çözeltilerde kaplanan kopolimerlerin monomersiz ortamda 300 mV.s^{-1} (a) ve 500 mV.s^{-1} (b) tarama hızları ile alınan DV'leri.

Elde edilen verilerin ışığında uygun CFTh₄R derişiminin 3×10^{-3} M olduğuna karar verildi. 5×10^{-3} M Py ve 3×10^{-3} M CFTh₄R içeren çözeltide gerçekleştirilen polimerleşme sırasında ve kopolimerden monomersiz ortamda elde edilen DV'ler Şekil 4.103'de gösterilmektedir.



Şekil 4.103 : 5×10^{-3} M Py ve 3×10^{-3} M CFTh₄R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,6 V potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimere ait DV ve kaplamanın monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.

PPy, CFR varlığında polimerleştirilen PPy, PPy-b-CFTh₂R ve PPy-b-CFTh₄R kopolimerlerine ait DV'lerden elde edilen E_{pa} , I_a , E_{pk} , I_k , ΔE ve I_a/I_k değerleri, Çizelge 4.34–Çizelge 4.37'de yer almaktadır.

Çizelge 4.34 : PPy'e ait DV'den elde edilen E_p , I_a , E_p , I_k , ΔE ve I_a/I_k değerleri.

Tarama Hızı (mV.s⁻¹)	E_p (mV)	I_a (μA)	E_p (mV)	I_k (μA)	ΔE (mV)	I_a/I_k
100	346	50	302	111	44	0,5
200	404	77	306	138	98	0,6
300	527	99	271	162	256	0,6
400	603	117	236	183	367	0,6
500	678	133	203	191	475	0,7

Çizelge 4.35 : CFR varlığında sentezlenen PPy'e ait DV'den elde edilen E_p , I_a , E_p , I_k , ΔE ve I_a/I_k değerleri.

Tarama Hızı (mV.s⁻¹)	E_p (mV)	I_a (μA)	E_p (mV)	I_k (μA)	ΔE (mV)	I_a/I_k
100	620	28	383	59	237	0,5
200	828	50	343	74	485	0,7
300	916	66	284	87	632	0,8
400	966	76	231	99	735	0,8
500	1037	85	200	111	837	0,8

Çizelge 4.36 : PPy-b-CFTh₂R kopolimerine ait DV'den elde edilen E_p , I_a , E_p , I_k , ΔE ve I_a/I_k değerleri.

Tarama Hızı (mV.s⁻¹)	E_p (mV)	I_a (μA)	E_p (mV)	I_k (μA)	ΔE (mV)	I_a/I_k
100	405	20	243	62	162	0,3
200	581	37	218	76	363	0,5
300	705	46	191	89	514	0,5
400	802	58	134	98	668	0,6
500	874	64	111	108	763	0,6

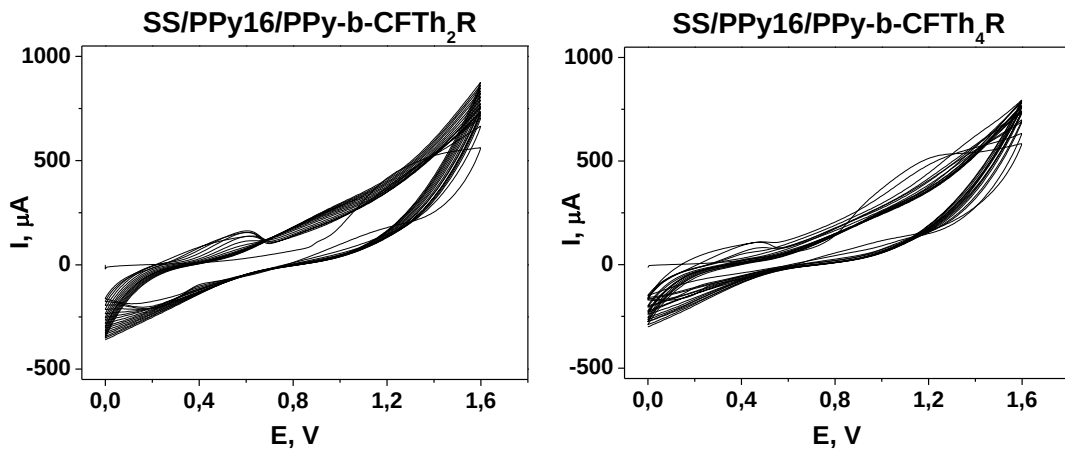
Çizelge 4.37 : PPy-b-CFTh₄R kopolimerine ait DV'den elde edilen E_p , I_a , E_p , I_k , ΔE ve I_a/I_k değerleri.

Tarama Hızı (mV.s⁻¹)	E_p (mV)	I_a (μA)	E_p (mV)	I_k (μA)	ΔE (mV)	I_a/I_k
100	249	47	223	96	26	0,5
200	316	62	274	120	42	0,5
300	469	85	253	137	216	0,6
400	594	103	281	153	313	0,7
500	692	121	231	166	461	0,7

ΔE değerlerinin 60'dan büyük, I_a/I_k değerlerinin ise 1'den küçük olması polimerlerin redoks davranışlarının yarı tersinir olduğunu göstermektedir. Tarama hızları arttıkça

pik potansiyellerinin daha pozitif değerlere kayması da yarı tersinir davranışa işaret etmektedir.

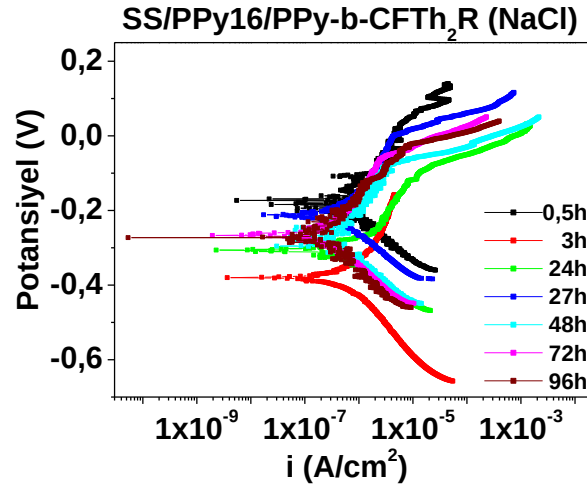
PPy-b-CFThR kaplamalarının korozyon davranışlarının araştırılması: PTh kaplamalarda olduğu gibi, SS elektrodun yüzeyi öncelikle 16 döngü PPy ile kaplandı (SS/PPy16). Daha sonra 5×10^{-3} M Py ve 3×10^{-3} M CFTh₂R (CFTh₄R) içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde $E=(0,0 \text{ V})-(+1,6 \text{ V})$ potansiyel aralığında SS/PPy16 elektrot üzerine 16 döngü ile kopolimer kaplamalar (SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R ve SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R) elde edildi. Polimerleşme sırasında elde edilen DV'ler Şekil 4.104'de yer almaktadır.



Şekil 4.104 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R ve SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R elektrotlarından elde edilen DV'ler.

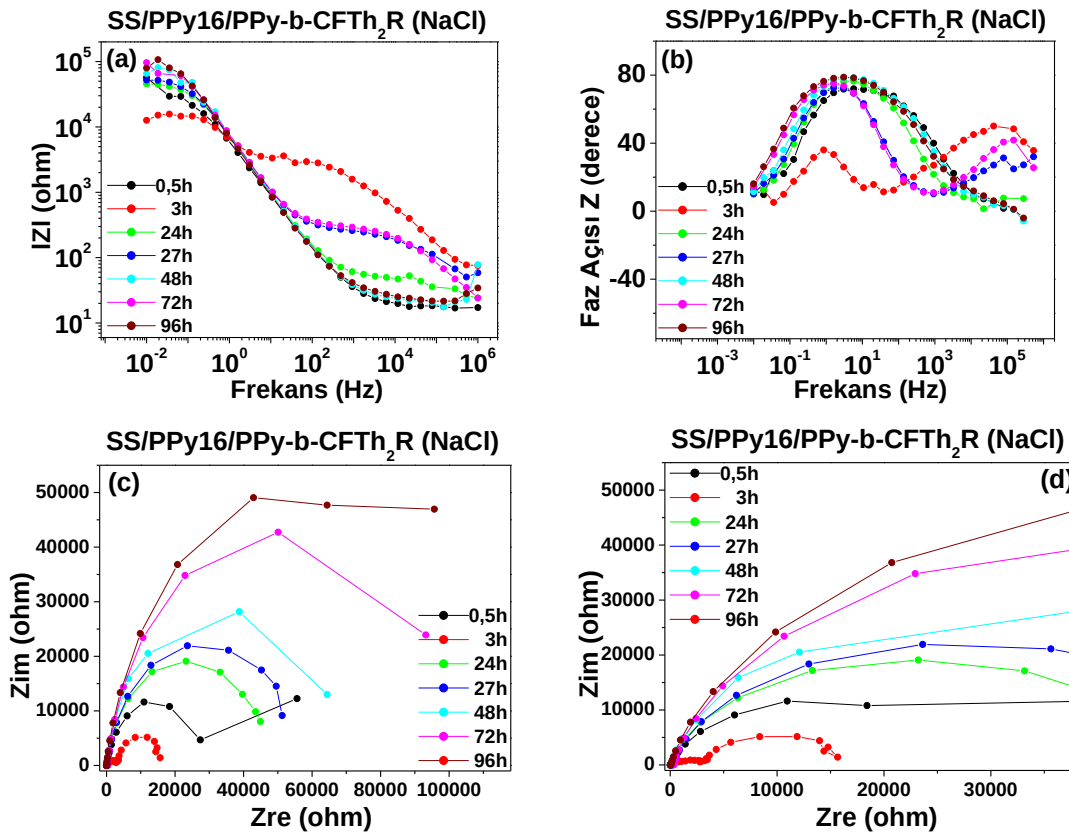
Hazırlanan SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R ve SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R elektrotlarının, 0,5 M H₂SO₄ ve % 3,5 NaCl çözeltisinde 96 saat bekletilerek Tafel ve EIS ölçümleri ile korozyon davranışları incelendi (Şekil 4.105–Şekil 4.122).

96 saat tuz çözeltisinde bekletilen SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R elektrodundan elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.105'de gösterilmektedir. Elektrodun zamanla kararlı hale geldiği görülmektedir.



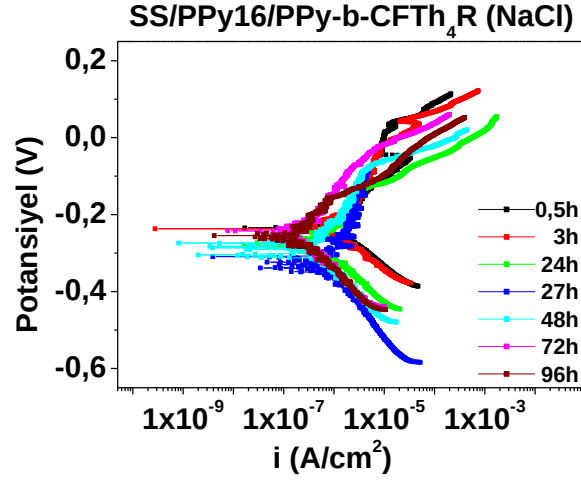
Şekil 4.105 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

Bode magnitude grafiği incelendiğinde, kapasitif bölgenin doğrusallığı 10^{-1} – 10^{-3} Hz aralığında gözlenmektedir (Şekil 4.106). Nyquist diyagramlarında R_p değerlerinin zamanla arttığı anlaşılmaktadır.



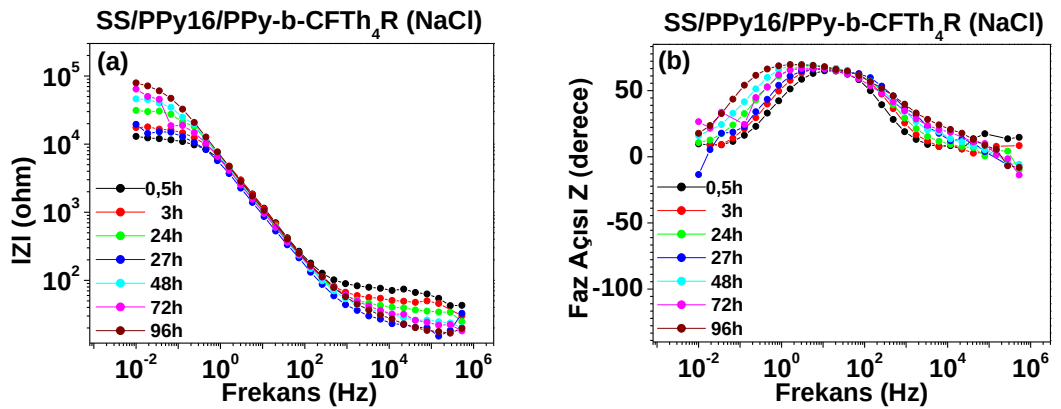
Şekil 4.106 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R elektrodundan elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.107’de gösterilmektedir. Başlangıçtaki korozyon akım değerlerinin, zamanla azaldığı gözlenmektedir.

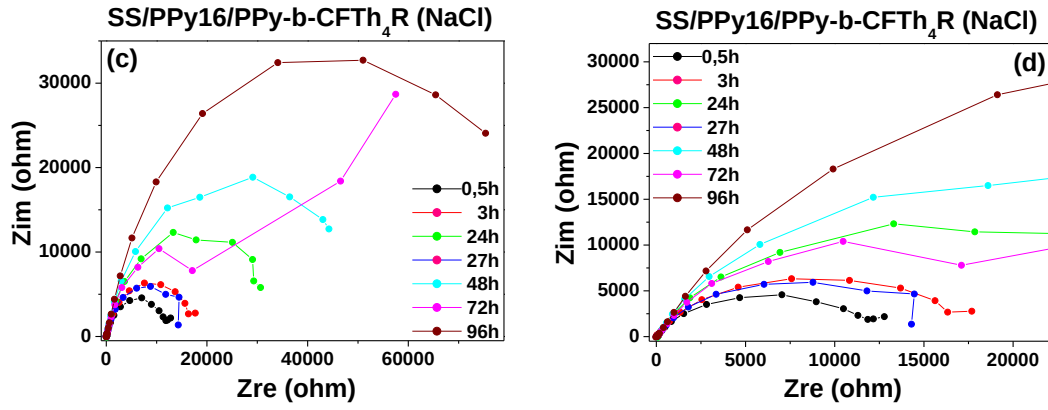


Şekil 4.107 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

Bode magnitude diyagramlarından, kapasitif bölgenin $5 \times 10^{-1} - 10^3$ Hz frekans aralığında doğrusal özellikte olduğu görülmektedir (Şekil 4.108). Bode faz açısı diyagramlarından tepe noktası $\sim 70^\circ$ olarak tespit edilmiştir. Nyquist diyagramlarından, $|Z|$ ve R_p değerlerinin bekleme süresi ile arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar ile, kendi kendine iyileşme özelliğinin zamanla arttığı daha belirgin hale gelmiştir.

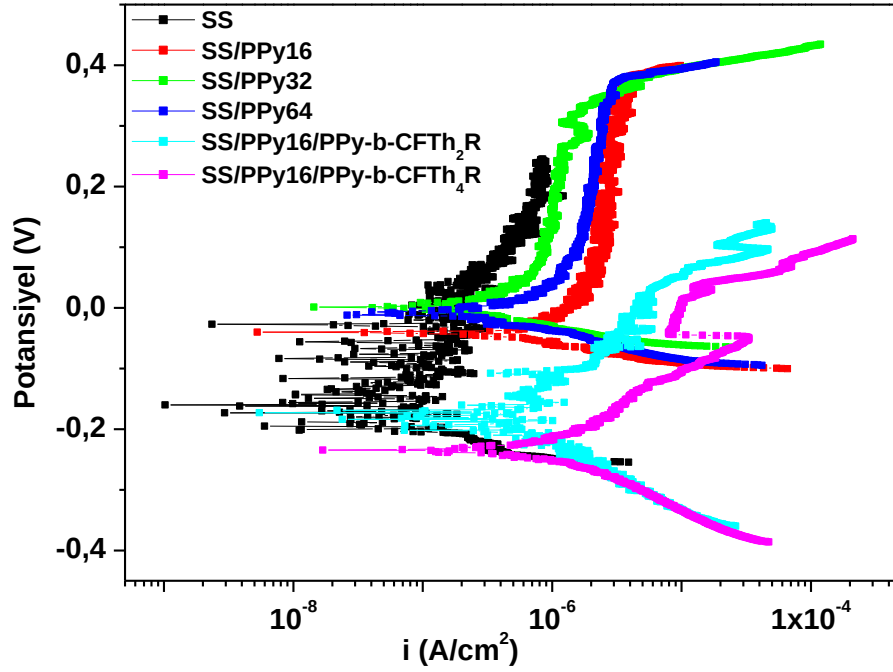


Şekil 4.108 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

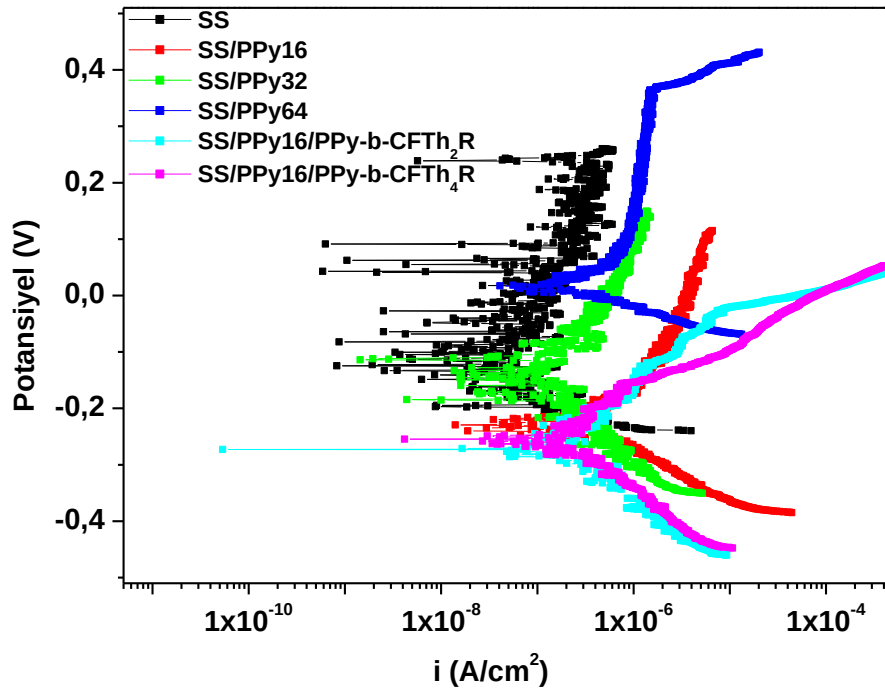


Şekil 4.108 (devam) : SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R elektrodun % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R ve SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R kopolimer elektrotlarından, % 3,5 NaCl ortamında başlangıçta ve 96 saat sonunda elde edilen Tafel eğrileri ve EIS ölçümleri değişik kalınlıklarda PPy kaplı (16, 32 ve 64 döngü) elektrotlar ile kıyaslandı (Şekil 4.109–Şekil 4.112). Tafel eğrilerinden faydalanarak kıyaslama yapıldığında, hem SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R hem SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R elektrotlarının korozyon potansiyellerinin zamanla katodik bölgeye kaydığı, korozyon akımlarının azaldığı gözlemlendi. Daha katodik değerlere sahip olan kopolimer kaplı elektrotların, PPy kaplı elektrotlara göre katodik reaksiyon üzerinde daha etkili olduğu ve polarizasyon eğrilerinin zamanla kararlı kaldığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.109 ve Şekil 4.110).



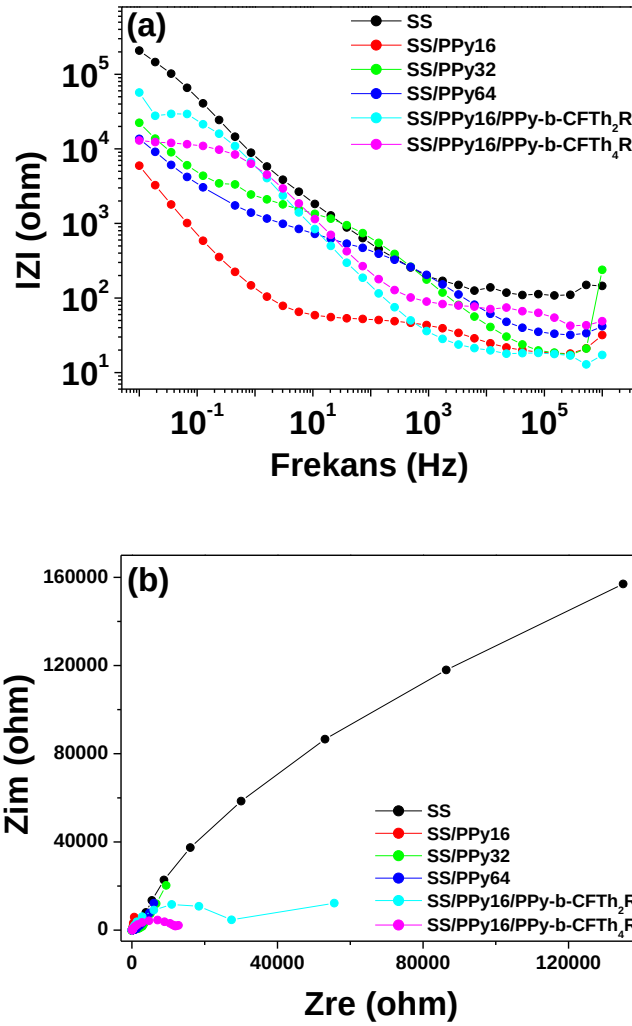
Şekil 4.109 : Yeni hazırlanmış çıplak ve polimer kaplanan elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin karşılaştırılması.



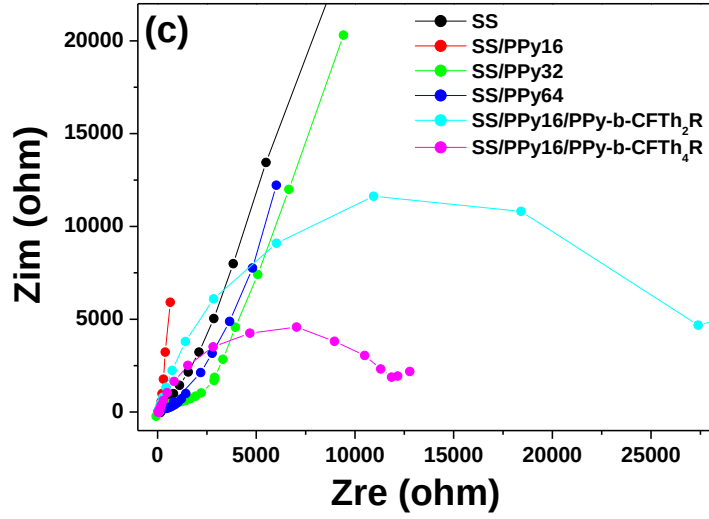
Şekil 4.110 : 96 saat % 3,5 NaCl çözeltisinde bekletilen çıplak ve polimer kaplanan elektrotların elde edilen Tafel eğrilerinin karşılaştırılması.

Hazırlanan bütün elektrotlar EIS ölçümlerinden yola çıkarak kıyaslandığında, kopolimerler ile kaplanan elektrotların R_p değerlerinin diğer elektrotlardan daha yüksek olması korozyona karşı daha dayanıklı olduklarına işaret etmektedir

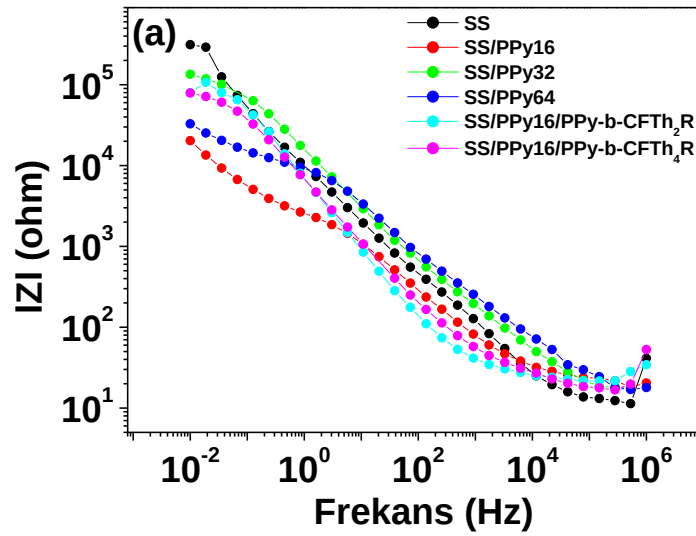
(Şekil 4.111 ve Şekil 4.112). Kopolimerler kendi arasında kıyaslandığında CFTh₂R reçinesini içeren kopolimerin, daha yüksek R_p değeri ile korozyona karşı daha dirençli olduğunu göstermektedir. Bütün elektrotların kapasitif özellik gösterdiği doğrusal bölge frekans aralıklarının 96 saat sonunda birbirine yaklaştığı gözlenmektedir. |Z| ve R_p değerlerinin zamanla arttığı, yani filmlerin zamanla korozyona karşı daha dirençli hale geldiği anlaşılmaktadır. Kendi kendine iyileşme özelliğine sahip olduğundan bu elektrotların, iletken polimerlerin kullanılabileceği alanlar için uygun olduğu düşünülmektedir.



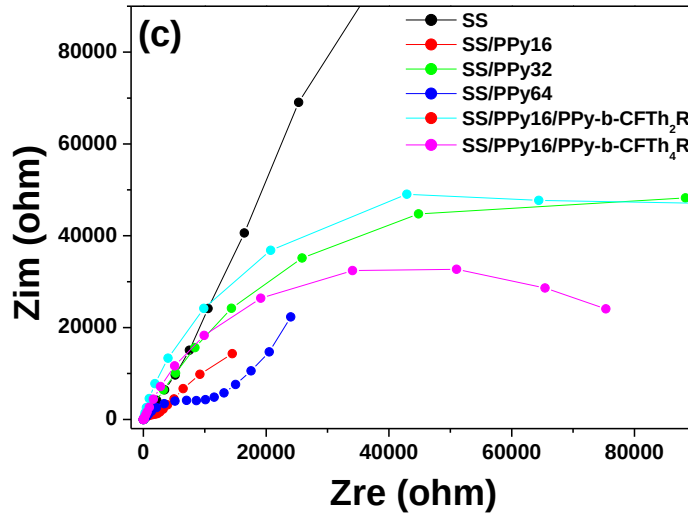
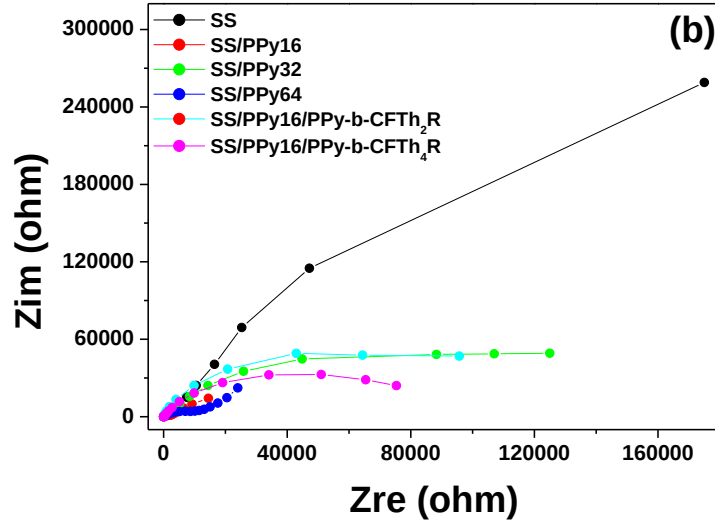
Şekil 4.111 : Yeni hazırlanmış çıplak ve polimer kaplanan elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode magnitude (a) ve Nyquist (orjinal (b), seçilmiş (c) skala) diyagramlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.111 (devam) : Yeni hazırlanmış çıplak ve polimer kaplanan elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode magnitude (a) ve Nyquist (orjinal (b), seçilmiş (c) skala) diyagramlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.112 : 96 saat % 3,5 NaCl çözeltisinde bekletilen çıplak ve polimer kaplanan elektrotlardan elde edilen Bode magnitude (a) ve Nyquist (orjinal (b), seçilmiş (c) skala) diyagramlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.112 (devam) : 96 saat % 3,5 NaCl çözeltisinde bekletilen çıplak ve polimer kaplanan elektrotlardan elde edilen Bode magnitude (a) ve Nyquist (orjinal (b), seçilmiş (c) skala) diyagramlarının karşılaştırılması.

Sonuç olarak SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R ve SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R kaplanan elektrotların, hem empedans ($|Z|$) hem de R_p değerlerinin başlangıçta ve zamanla PPy kaplanan elektrotlara göre daha yüksek olduğu, yüzeyde daha iyi bir koruma gerçekleştirdiği görülmektedir. Kendi içinde kıyaslandığında ise, SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R elektrodun SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R elektroda göre daha dayanıklı olduğu anlaşılmaktadır.

% 3,5 NaCl çözeltisinde farklı kalınlıklarda PPy ve kopolimer kaplanan çelik elektrotlarının, başlangıçta ve 96 saat sonunda ölçülen Tafel ve EIS grafiklerinden elde edilen korozyon parametreleri sırasıyla Çizelge 4.38 ve Çizelge 4.39'da

özetlenmektedir. Farklı kalınlıklardaki PPy elektrotların korozyon akımlarına (I_{kor}) bakıldığında, kaplama kalınlığının artması ile önce azaldığı (SS/PPy32) daha sonra arttığı (SS/PPy64) görülmektedir. EIS ölçümlerinden elde edilen R_p değerlerinde benzer değişim olduğu gözlenmektedir. 64 döngü ile elde edilen polipirolda yükseltgenmenin daha fazla olduğu buna bağlı olarak da polipirool iletkenliğinin arttığı için korozyon akımının da yükseldiği sonucuna varıldı. PPy tek başına korozyon önlemede kullanılmak istendiğinde, optimum koşulun 32 döngü ile kaplamanın olduğu belirlendi. 96 saat sonra I_{kor} değerlerinde azalma ve R_p değerlerinde artış gözlenmesi, kaplamaların kendi kendini iyileştirici etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak kopolimer kaplamanın avantajı, korozif ortamda bekleme süresinin artması ile ortaya çıkmaktadır. SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R kaplanan elektrodun SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R elektroda göre I_{kor} değerlerinin daha düşük, R_p değerlerinin ise daha yüksek olduğu gözlemlendi. Bu sonuç, Py'nün CFTh₂R uçlarındaki Th halkalarına daha kolay bağlanması ve daha uzun PPy zincirleri taşıyan kopolimer ile kaplanması ile açıklanabilir. PPy-b-CFTh₂R kopolimerinin yapısı ile ilgili ulaşılan bu sonuç, DV'den elde edilen sonuçlar ile paralellik göstermektedir. Kapasitif özellikler incelendiğinde, kaplamalar içerisinde SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R en yüksek C_{sp} değerine sahip olduğu görülmektedir.

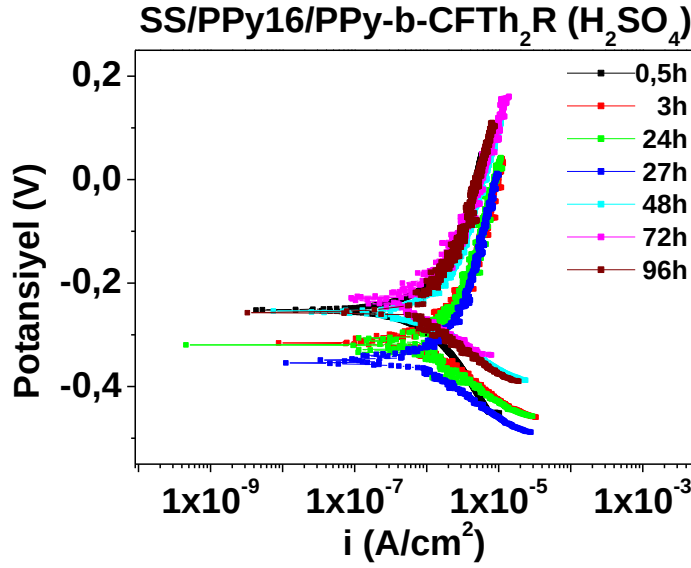
Çizelge 4.38 : Yeni hazırlanmış polimer kaplanan elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen korozyon parametreleri.

Elektrot	E_{kor} (mV)	I_{kor} (μ A)	R_p (Ω)	C_{sp} (μ F)
SS/PPy16	-44,55	1,42	322	2693
SS/PPy32	-3,11	0,58	1106	784
SS/PPy64	-13,70	1,06	351	1303
SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₂ R	-183,43	0,68	6704	1301
SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₄ R	-235,44	1,23	2894	7284

Çizelge 4.39 : 96 saat % 3,5 NaCl çözeltisinde bekletilen polimer kaplanan elektrotların elde edilen korozyon parametreleri.

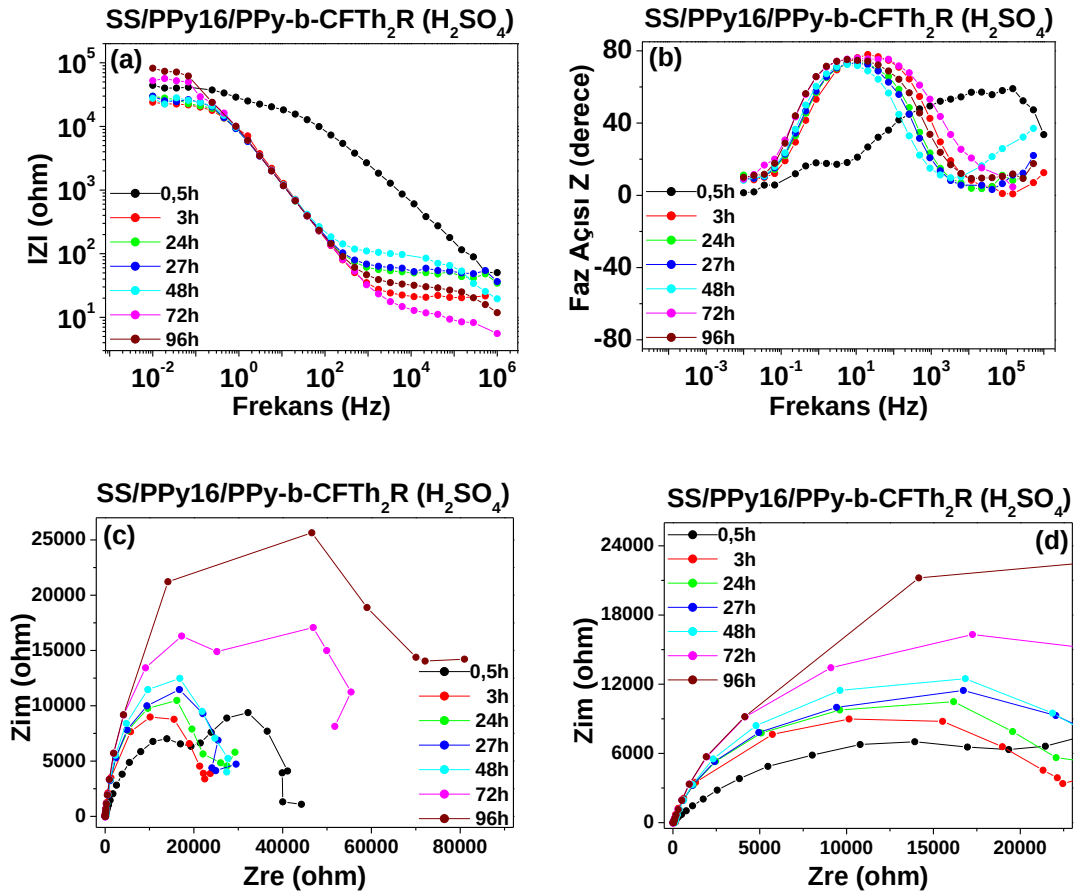
Elektrot	E_{kor} (mV)	I_{kor} (μ A)	R_p (Ω)	C_{sp} (μ F)
SS/PPy16	-236,06	0,33	2257	1113
SS/PPy32	-142,07	0,20	28107	324
SS/PPy64	19,25	0,66	3321	713
SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₂ R	-258,02	0,26	42226	721
SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₄ R	-252,76	0,23	4648	662

0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 96 saat bekletilen SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R ve SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R kaplamalardan elde edilen Tafel, Bode ve Nyquist diyagramları Şekil 4.113–Şekil 4.118’de gösterilmektedir. SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R elektrodundan, asit çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerine Şekil 4.113’de yer verilmektedir. Korozyon potansiyel değerlerinin önce katodik bölgeye zamanla ise yeniden anodik bölgeye kaydığı ve korozyon akımlarının değişmeden kaldığı görülmektedir.



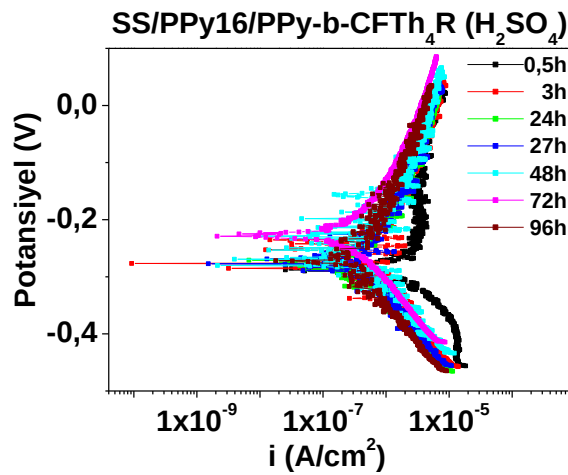
Şekil 4.113 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R elektrodun 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

Elektrotdan elde edilen Bode magnitude diyagramlarında, 10^{-1} – 10^3 Hz frekans aralığında doğrusal özellik gösteren kapasitif bölge görülmektedir (Şekil 4.114). Bode faz açısı diyagramlarından faydalananarak tepe noktası $\sim 75^\circ$ olarak tespit edildi. Nyquist diyagramları incelendiğinde, R_p değerlerinin zamanla arttığı gözlemlendi.



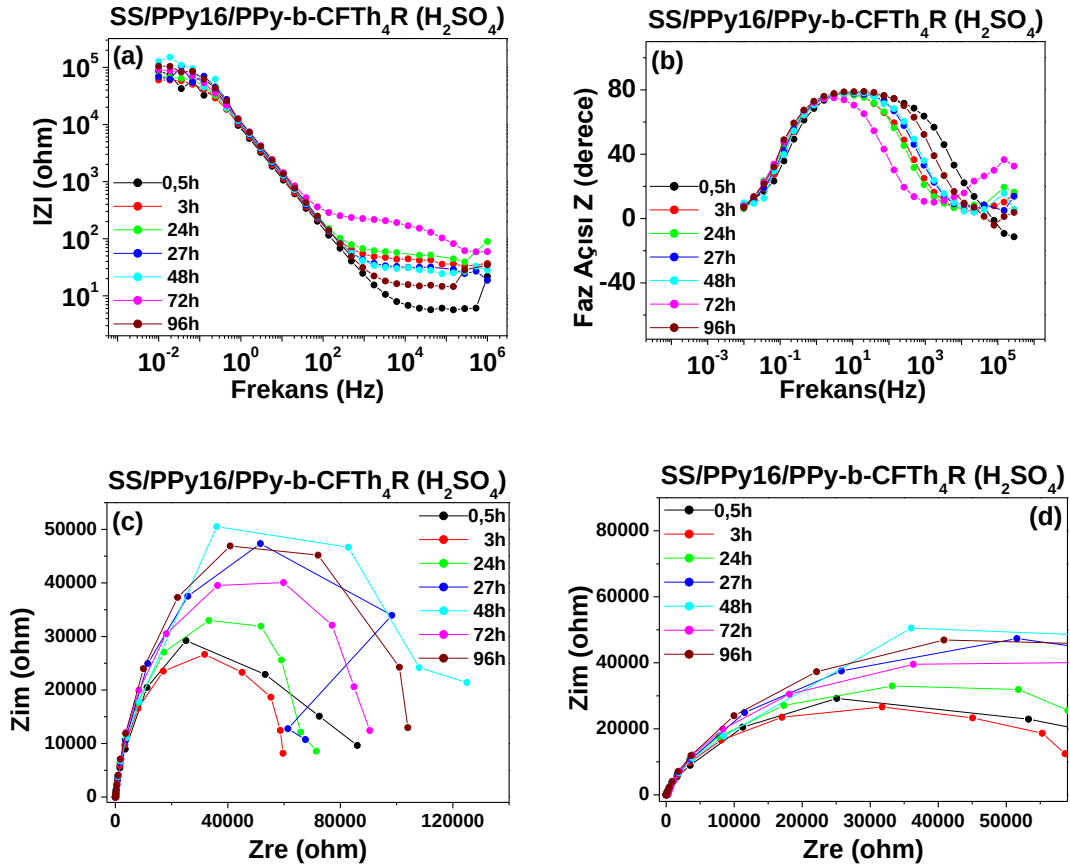
Şekil 4.114 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R elektrodundan, asit çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerine Şekil 4.115’de yer verilmektedir. Korozyon akım değerlerinin zamanla azaldığı gözlenmektedir.



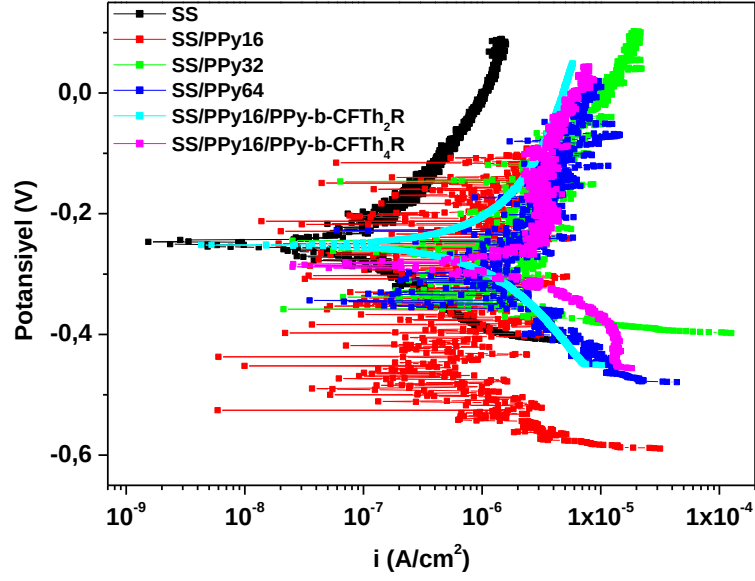
Şekil 4.115 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

Kapasitif bölgenin 10^{-1} – 10^3 Hz frekans aralığında doğrusal olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.116). Bode faz açısı diyagramlarında, tepe noktasının $\sim 75^\circ$ olduğu görülmektedir. Nyquist diyagramlarından elde edilen sonuca göre, R_p değerlerinin zamanla arttığı gözlemlendi.

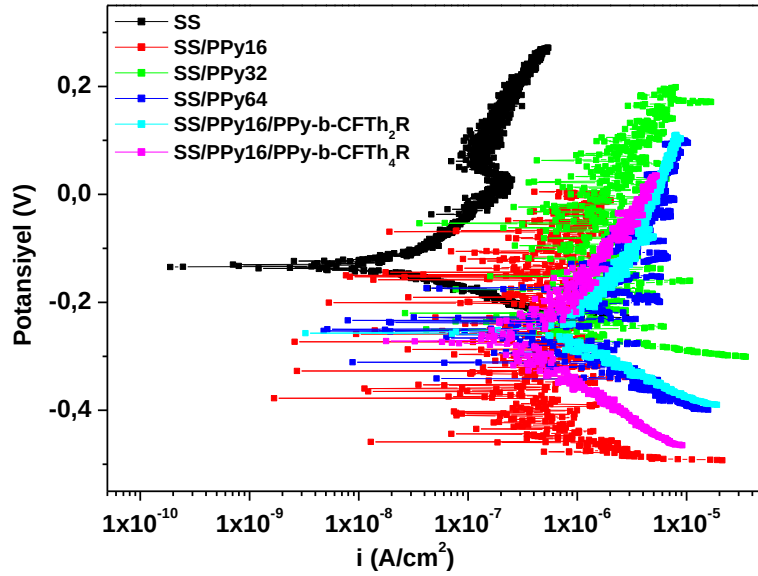


Şekil 4.116 : SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

Farklı kalınlıklardaki PPy kaplamalardan ve PPy'ün CFTh₂R ve CFTh₄R içeren kopolimer kaplamalarından, asitli ortamda başlangıçta ve 96 saat sonunda elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.117 ve Şekil 4.118'de verilmektedir. Kaplamaların korozyon akımlarının zamanla azaldığı görülmektedir.

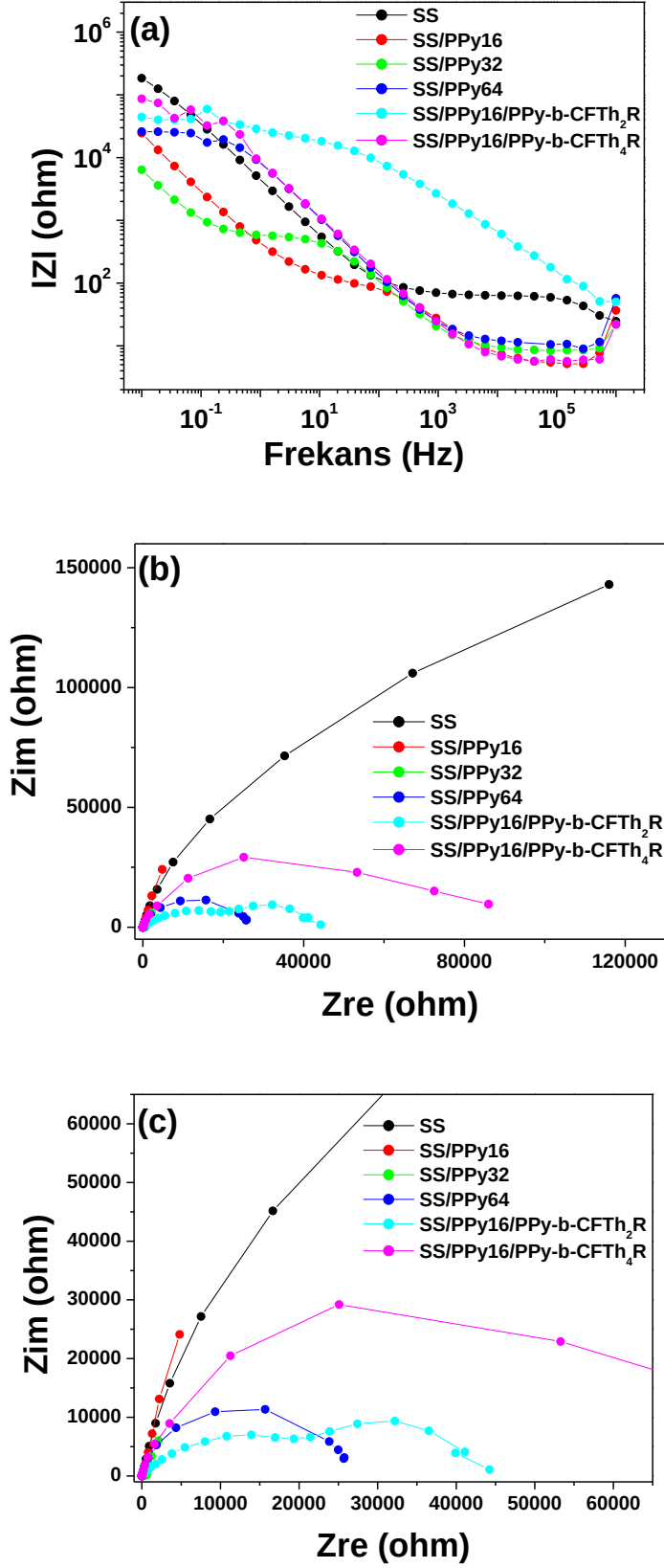


Şekil 4.117 : Yeni hazırlanmış çıplak ve polimer kaplanan elektrotların 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin karşılaştırılması.

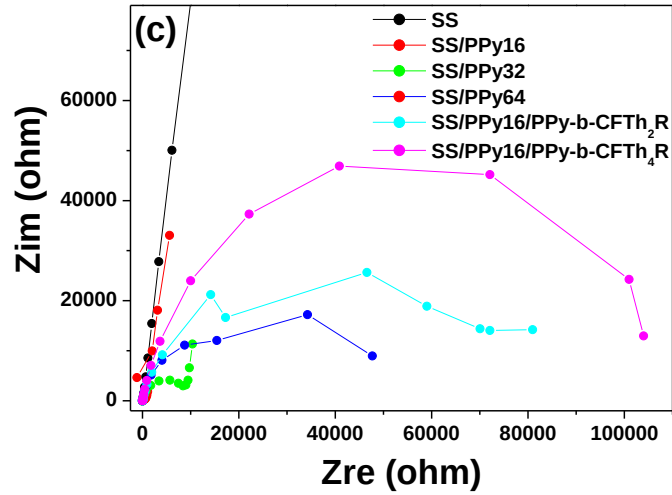
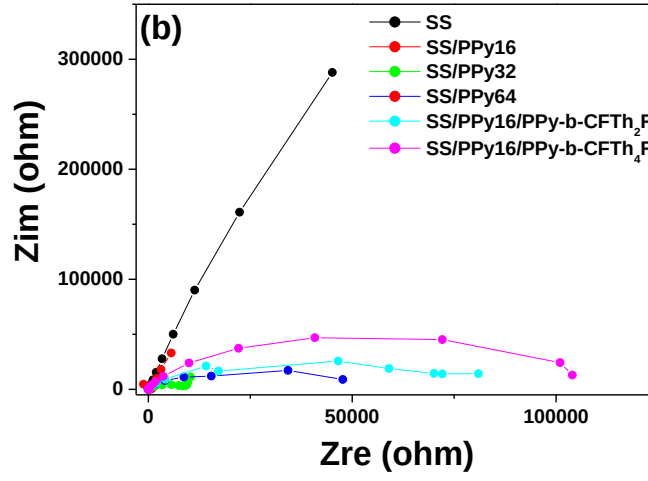
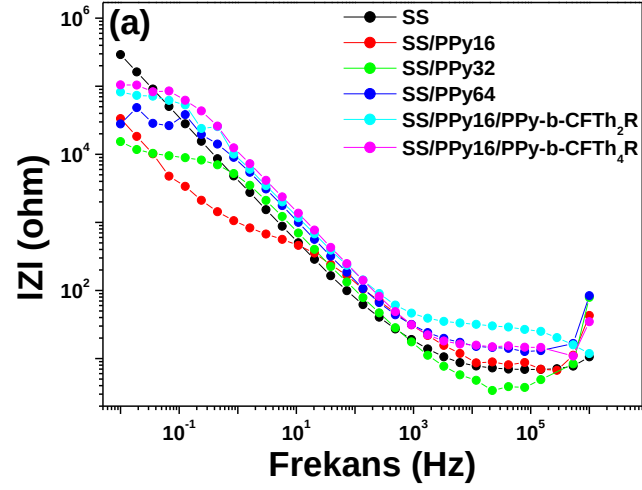


Şekil 4.118 : 96 saat 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde bekletilen çıplak ve polimer kaplanan elektrotların elde edilen Tafel eğrilerinin karşılaştırılması.

Farklı kalınlıklardaki PPy kaplamalardan ve PPy'nin CFTh₂R ve CFTh₄R içeren kopolimer kaplamalarından, asitli ortamda başlangıçta ve 96 saat sonunda elde edilen EIS diyagramları Şekil 4.119 ve Şekil 4.120'de verilmektedir. Bütün elektrotların kapasitif özellik gösterdiği doğrusal bölge frekans aralıklarının, 96 saat sonunda birbirine yaklaştığı gözlenmektedir. R_p değerlerinin zamanla arttığı ve filmlerin zamanla korozyona karşı daha dirençli hale geldiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.119 : Yeni hazırlanmış çıplak ve polimer kaplanan elektrotların 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Bode magnitude (a) ve Nyquist (orjinal (b), seçilmiş (c) skala) diyagramlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.120 : 96 saat 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde bekletilen çıplak ve polimer kaplanan elektrotlardan elde edilen Bode magnitude (a) ve Nyquist (orjinal (b), seçilmiş (c) skala) diyagramlarının karşılaştırılması.

Farklı kalınlıklarda PPy ve kopolimer kaplanan çelik elektrotlardan 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde başlangıçta (Çizelge 4.40) ve 96 saat sonunda (Çizelge 4.41) Tafel ve EIS grafiklerinden elde edilen korozyon parametreleri özetlendi.

Çizelge 4.40 : Yeni hazırlanmış polimer kaplanan elektrotların 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen korozyon parametreleri.

Elektrot	E _{kor} (mV)	I _{kor} (μA)	R _p (Ω)	C _{sp} (μF)
SS/PPy16	-459,85	0,62	4,03	660
SS/PPy32	-334,81	1,99	302	2637
SS/PPy64	-332,07	1,51	967	5054
SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₂ R	-258,40	0,86	2637	14636
SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₄ R	-284,59	2,42	5662	1653

Çizelge 4.41 : 96 saat 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde bekletilen polimer kaplanan elektrotların elde edilen korozyon parametreleri.

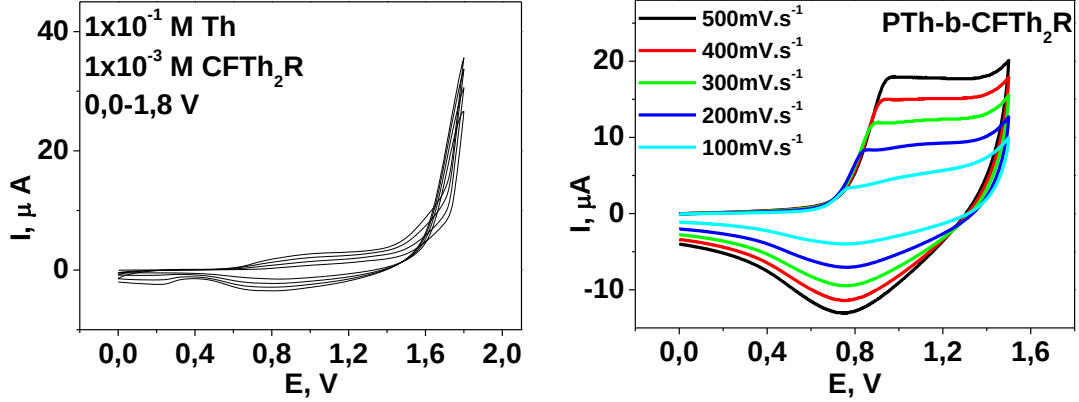
Elektrot	E _{kor} (mV)	I _{kor} (μA)	R _p (Ω)	C _{sp} (μF)
SS/PPy16	-362,02	0,45	198	482
SS/PPy32	-217,43	1,72	3429	1403
SS/PPy64	-264,40	0,98	5349	2859
SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₂ R	-250,08	0,92	6015	1121
SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₄ R	-270,69	0,27	12395	1228

Asit ortam daha agresif özellik taşıdığından, 64 döngü ile elde edilen PPy kaplamanın korozyonu önlemek için daha uygun olduğu gözlemlendi. 16 döngü ile elde edilen kaplamanın C_{dl} değerinin (2064 μF) daha yüksek olması, iyonik türlerin daha fazla olduğuna işaret etmektedir. Çözeltinin ve çözeltideki iyonik türlerin kaplamaya difüzyonunu desteklemektedir. 64 döngü ile elde edilen PPy kaplamaya ait C_{sp} değerinin daha yüksek olması, kapasitans özelliğine işaret etmektedir (Çizelge 4.41). Yük biriktirme özelliğinin daha etkin olması, kaplamadaki madde miktarının daha fazla olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R kopolimer kaplamanın yüksek R_p değeri ve zamanla ulaştığı düşük I_{kor} değeri ile korozyona karşı en dirençli kaplama olduğu görülmektedir. SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R, kaplamalar içerisinde en yüksek C_{sp} değerine sahip olduğu tespit edildi.

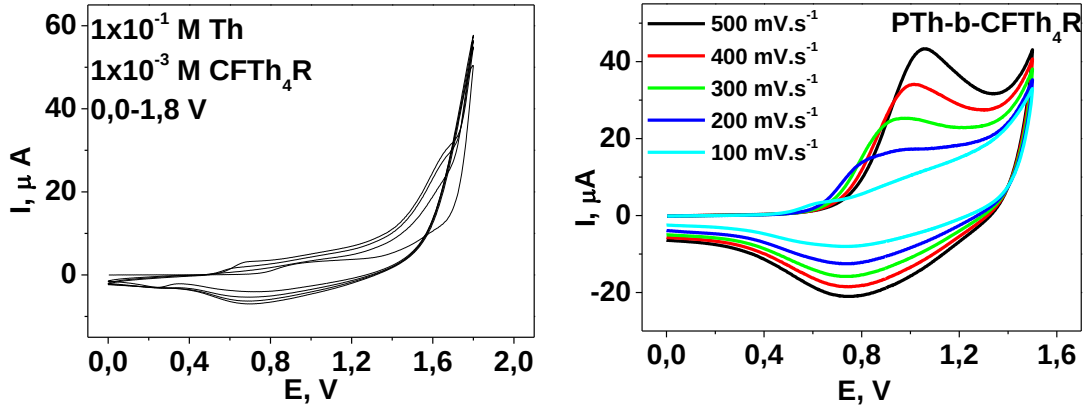
4.4.2 Elektrokimyasal yöntem ile PTh-b-CFThR kopolimerlerin sentezi ve korozyon davranışlarının araştırılması

PTh-b-CFThR kopolimerlerin sentezi: 1x10⁻¹ M Th ve 1x10⁻³ M CFTh₂R (CFTh₄R) içeren 1x10⁻¹ M TBAPC/DCM çözeltilerinde, E=(0,0 V)–(+1,8 V) potansiyel aralığında 4 döngü ile Pt elektrot yüzeyinde kopolimerler sentezlendi. Polimerleşme

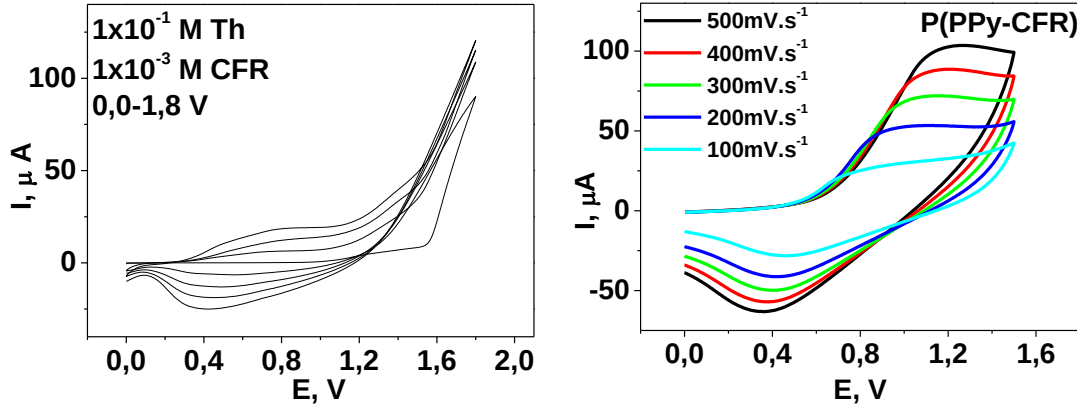
sırasında kaplamalardan elde edilen DV'ler ve monomersiz ortamda farklı tarama hızlarında elde edilen DV'ler Şekil 4.121 ve Şekil 4.122'de gösterilmektedir. Ayrıca CFR reçinesi varlığında tiyofenin polimerleştirilmesinden elde edilen DV ve PTh'nin monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'ler Şekil 4.123'de yer almaktadır.



Şekil 4.121 : 1×10^{-1} M Th ve 1×10^{-3} M CFTh₂R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,8 V potansiyel aralığında 4 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimere ait DV ve kaplamanın monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.

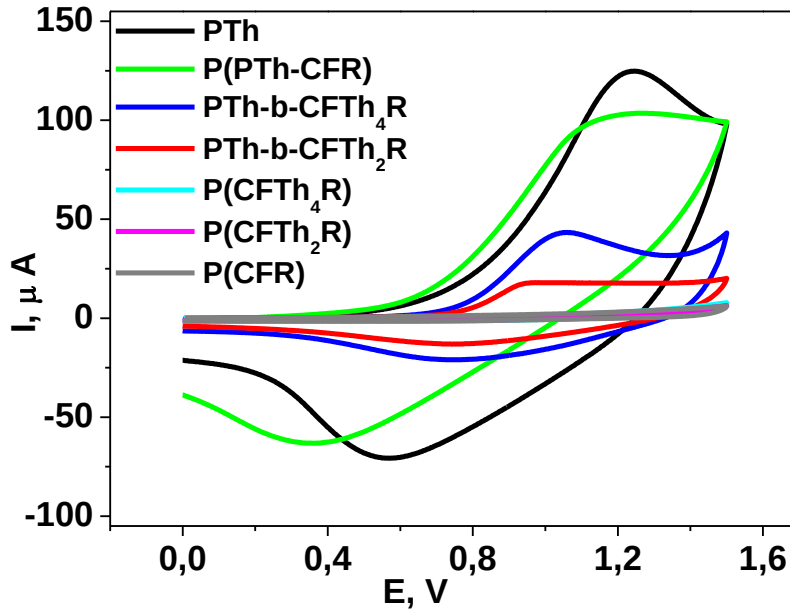


Şekil 4.122 : 1×10^{-1} M Th ve 1×10^{-3} M CFTh₄R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,8 V potansiyel aralığında 4 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimere ait DV ve kaplamanın monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.



Şekil 4.123 : 1×10^{-1} M Th ve 1×10^{-3} M CFR içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,8 V potansiyel aralığında 4 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimere ait DV ve kaplamanın monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.

1×10^{-1} M TBAPC/DCM destek elektrolit çözeltisinde 500 mV.s^{-1} tarama hızı ile kaplamalardan elde edilen DV'ler Şekil 4.124'de kıyaslanmaktadır. CFR varlığında sentezlenen PTh ve PTh'nin benzer davranışa sahip olduğu gözlenmektedir. Th derişimi reçineye oranla daha yüksek kullanıldığından, P(PTh-CFR) akım değerleri PTh'e yakın aynı zamanda her ikisi kopolimerlerden daha yüksek değerlerde görülmektedir. Py ile kıyaslandığında, Th daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olduğundan kopolimer yapısında daha fazla Py monomerinin eklendiği düşünülmektedir. Benzer bir durum, tiyofen ve indol kıyaslandığında ortaya çıkmaktadır (Sarac ve diğ., 2003).



Şekil 4.124 : Tiyofen, reçine ve tiyofen-reçine içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltilerinde elde edilen kaplamalardan monomersiz ortamda 500 mV.s^{-1} tarama hızı ile elde edilen DV'lerin karşılaştırması.

PTh, CFR varlığında sentezlenen PTh, PTh-b-CFTh₂R ve PTh-b-CFTh₄R kopolimerlerine ait DV'lerden elde edilen E_{pa} , I_a , E_{pk} , I_k , ΔE ve I_a/I_k değerleri, Çizelge 4.42–Çizelge 4.45'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.42 : PTh'e ait DV'den elde edilen E_{pa} , I_a , E_{pk} , I_k , ΔE ve I_a/I_k değerleri.

Tarama Hızı (mV.s ⁻¹)	E_{pa} (mV)	I_a (μ A)	E_{pk} (mV)	I_k (μ A)	ΔE (mV)	I_a/I_k
100	941	32	671	23	270	1,4
200	1029	64	641	39	388	1,7
300	1115	87	615	51	500	1,7
400	1184	107	593	62	591	1,7
500	1243	126	567	71	676	1,8

Çizelge 4.43 : CFR varlığında sentezlenen PTh'e ait DV'den elde edilen E_{pa} , I_a , E_{pk} , I_k , ΔE ve I_a/I_k değerleri.

Tarama Hızı (mV.s ⁻¹)	E_{pa} (mV)	I_a (μ A)	E_{pk} (mV)	I_k (μ A)	ΔE (mV)	I_a/I_k
100	1214	33	470	28	744	1,2
200	1051	54	425	41	626	1,3
300	1128	72	414	50	714	1,4
400	1165	89	385	57	780	1,6
500	1248	104	366	64	882	1,6

Çizelge 4.44 : PTh-b-CFTh₂R kopolimerine ait DV'den elde edilen E_{pa} , I_a , E_{pk} , I_k , ΔE ve I_a/I_k değerleri.

Tarama Hızı (mV.s ⁻¹)	E_{pa} (mV)	I_a (μ A)	E_{pk} (mV)	I_k (μ A)	ΔE (mV)	I_a/I_k
100	789	4	761	4	28	1,0
200	855	8	775	7	80	1,1
300	890	12	760	10	130	1,2
400	941	15	756	12	185	1,3
500	960	18	762	13	198	1,4

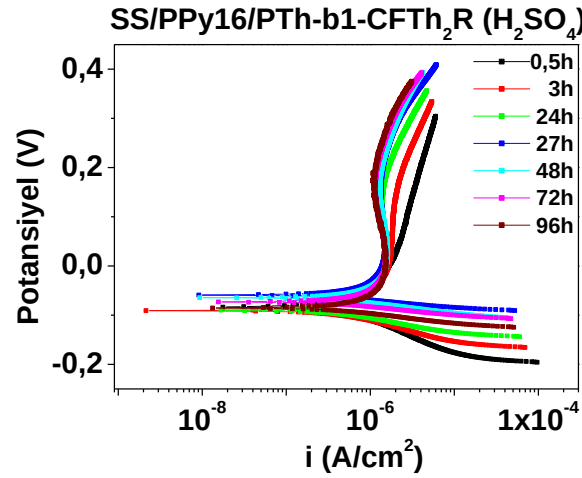
Çizelge 4.45 : PTh-b-CFTh₄R kopolimerine ait DV'den elde edilen E_{pa} , I_a , E_{pk} , I_k , ΔE ve I_a/I_k değerleri.

Tarama Hızı (mV.s ⁻¹)	E_{pa} (mV)	I_a (μ A)	E_{pk} (mV)	I_k (μ A)	ΔE (mV)	I_a/I_k
100	633	3	752	8	119	0,4
200	957	17	743	13	214	1,3
300	962	25	748	16	214	1,6
400	1011	34	756	19	249	1,8
500	1059	43	762	21	297	2,1

Tarama hızları arttıkça pik potansiyellerinin daha pozitif değerlere kayması, polimerlerin yarı tersinir davranışa sahip olduğunu göstermektedir. ΔE değerlerinin 60'dan büyük, I_a/I_k değerlerinin ise 1'den büyük olması polimerlerin redoks davranışlarının yarı tersinir olduğuna işaret etmektedir.

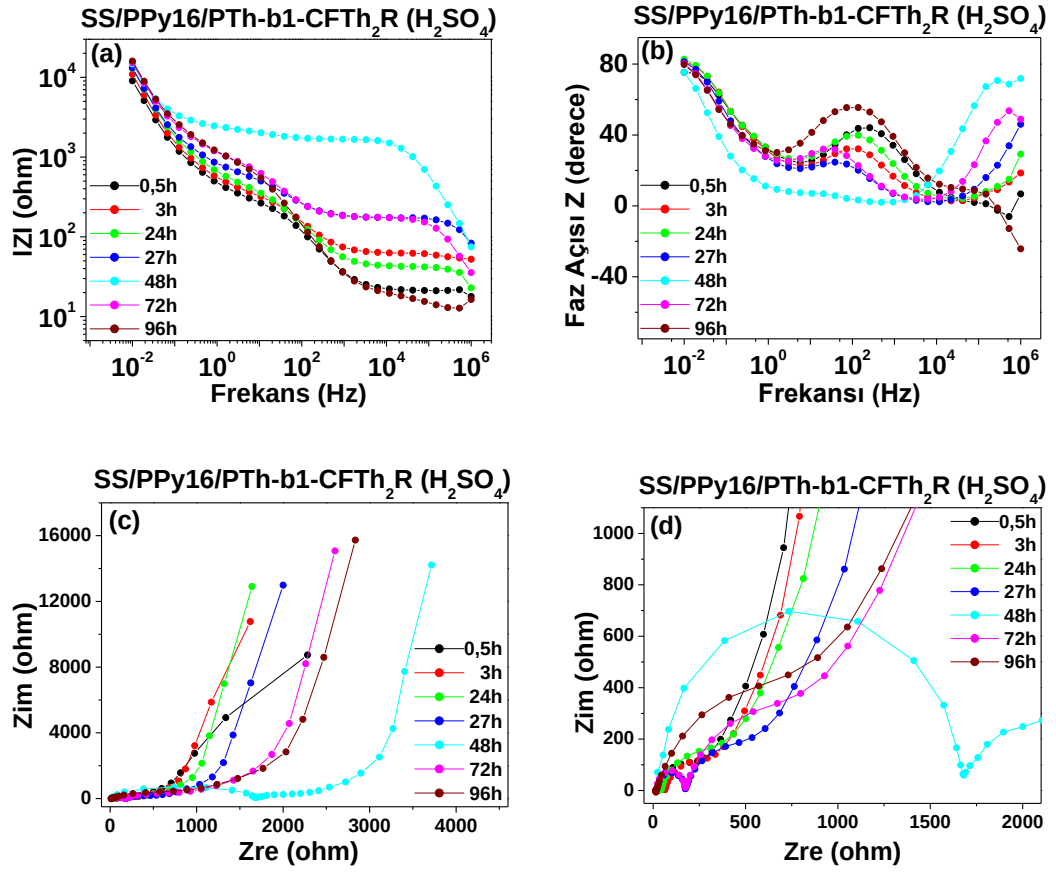
PTh-b-CFThR kaplamalarının korozyon davranışlarının incelenmesi: Öncelikle paslanmaz çelik elektrot ince PPy filmi ile kaplandı (SS/PPy16). Daha sonra kopolimerler SS/PPy16 elektrodun üzerine kaplandı. SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₂R, SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₂R, SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₄R ve SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₄R elektrotları hazırlandı. 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 96 saat bekletilen kaplamalardan elde edilen Tafel, Bode ve Nyquist diyagramlarının zamanla değişimleri Şekil 4.123–Şekil 4.130'da gösterilmektedir.

SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₂R elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.125'de gösterilmektedir. Elektrodun zamanla kararlı kaldığı görülmektedir.



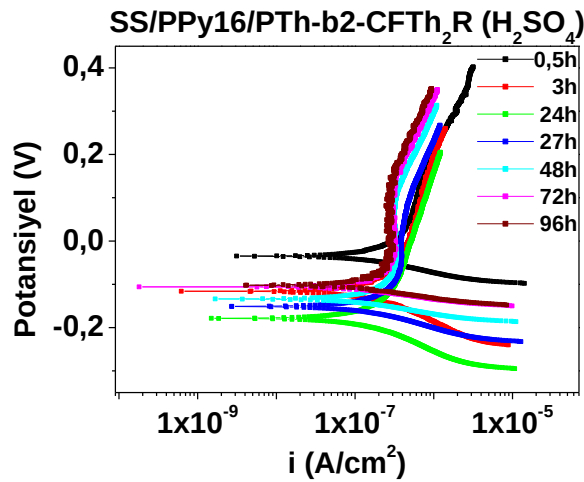
Şekil 4.125 : SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₂R elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₂R elektrodun EIS ölçümlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.126'da gösterilmektedir. Kapasitif bölgenin doğrusal olduğu frekans aralığının 10⁻²–10¹ Hz olduğu gözlenmektedir.



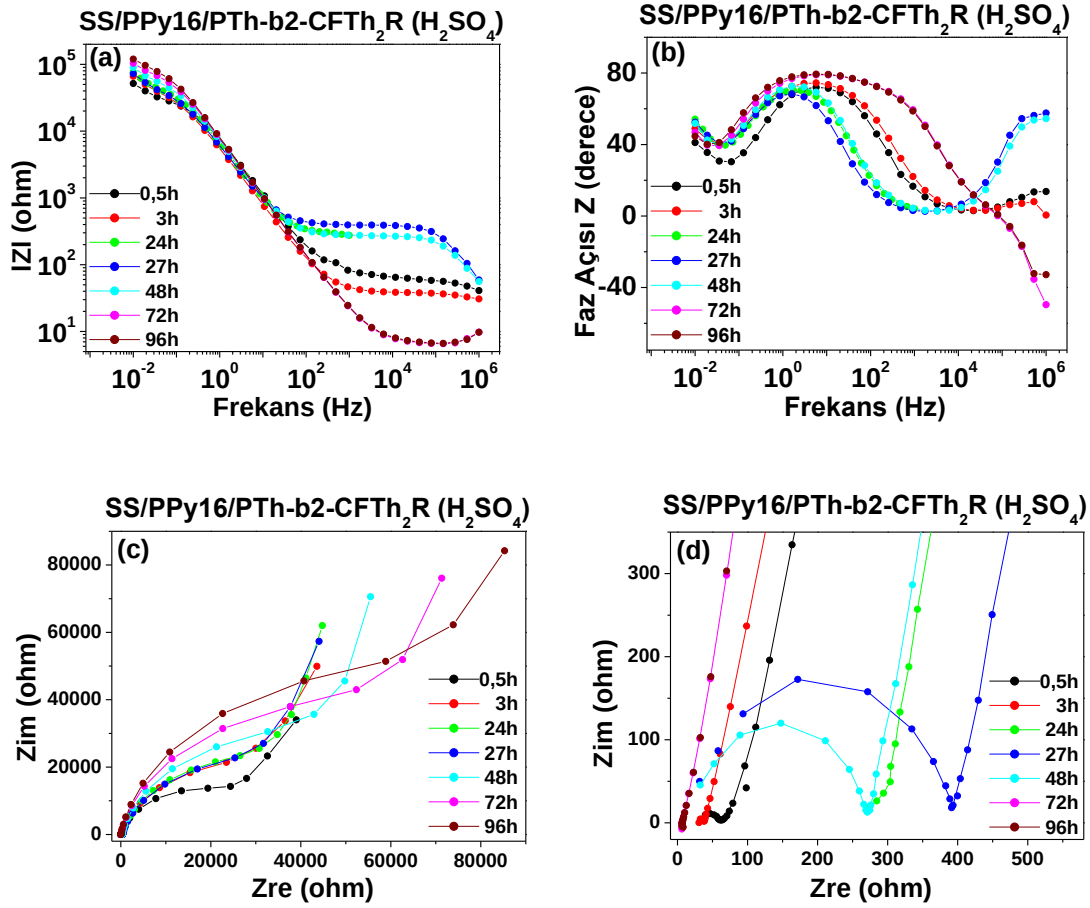
Şekil 4.126 : SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₂R elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₂R elektrodundan elde edilen Tafel eğrileri incelendiğinde, potansiyel değerlerinin zamanla katodik bölgeye kaydığı ve katodik koruma meydana geldiği sonucuna varılmıştır (Şekil 4.127).



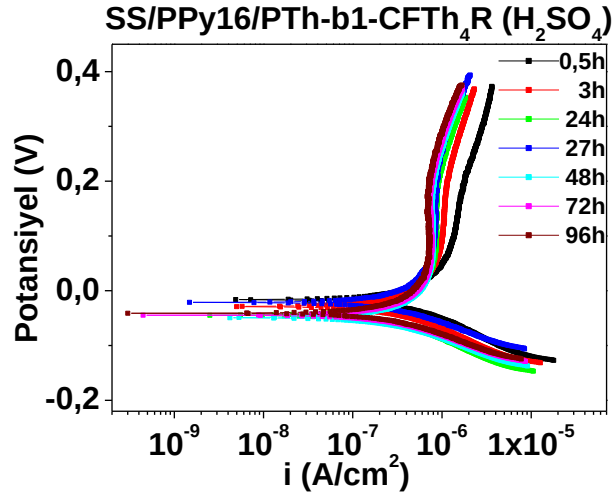
Şekil 4.127 : SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₂R elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

Elektrottan elde edilen Bode magnitude grafiğinde görüldüğü gibi, kapasitif bölgenin doğrusal olduğu frekans aralığı zamanla genişlemektedir (Şekil 4.128). Bu aralığın, 72 saat sonra 10^{-2} – 10^4 Hz olarak sabit kaldığı görülmektedir. Bode faz açısı diyagramlarında tepe noktası $\sim 75^\circ$ olarak gözlenmiştir. Nyquist grafiklerinde R_p değerlerinin zamanla arttığı görülmüştür.



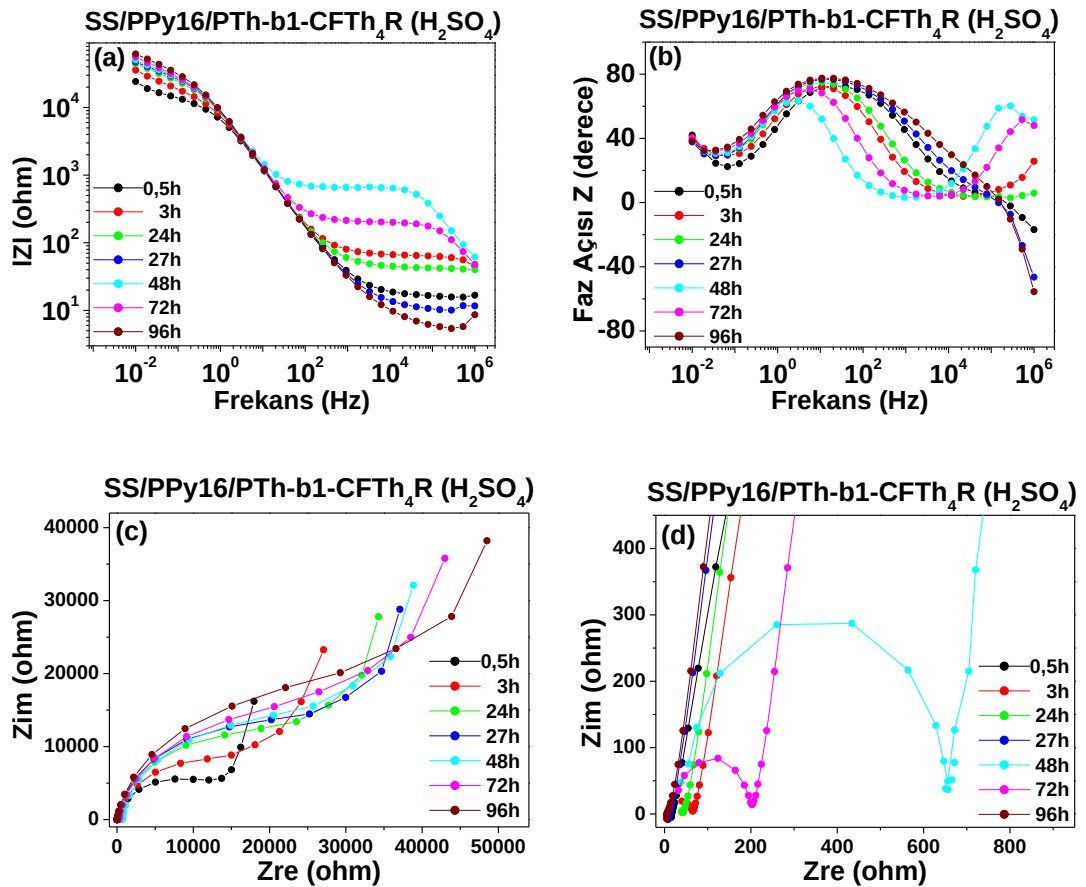
Şekil 4.128 : SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₂R elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

96 saat asit çözeltisinde bekletilen SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₄R elektrodundan elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.129’da gösterilmektedir. Elektrodun zamanla oldukça kararlı kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.129 : SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₄R elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

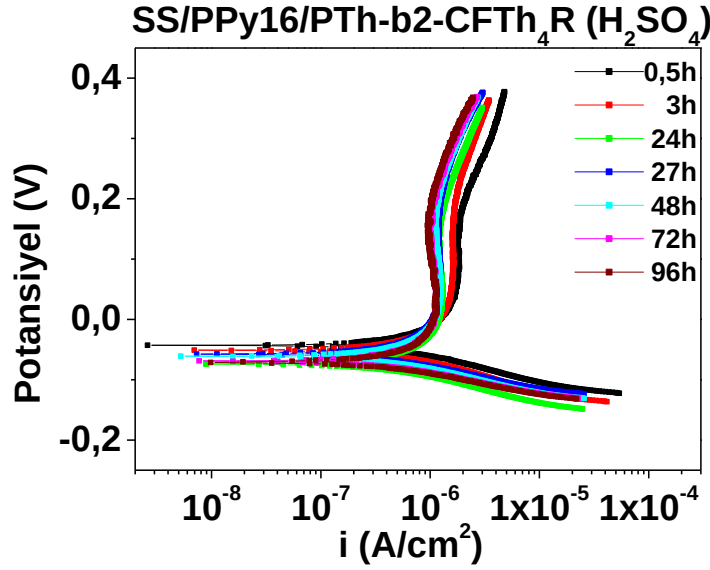
Elektrodun EIS ölçümlerinden elde edilen diyagramlar Şekil 4.130'da yer almaktadır.



Şekil 4.130 : SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₄R elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

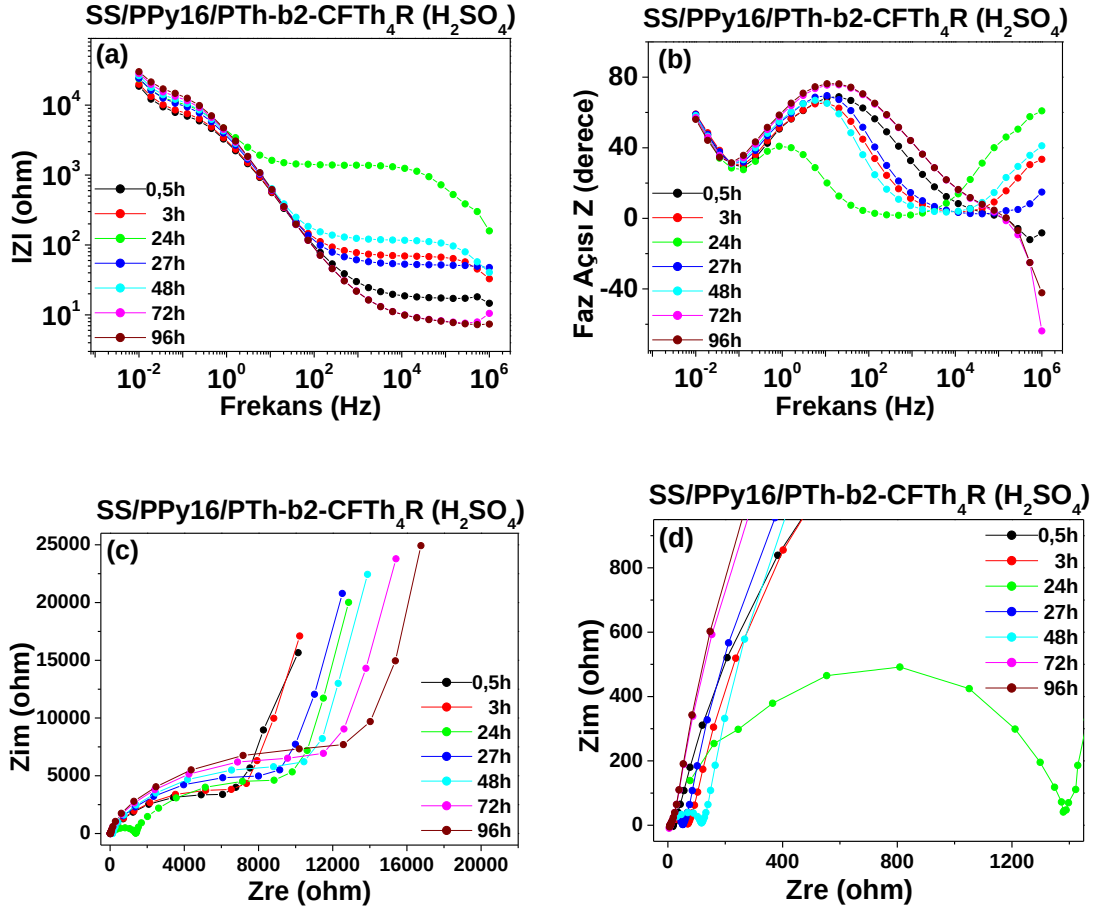
Bode magnitude diyagramlarından, kapasitif bölgenin doğrusal özellik gösterdiği frekans aralığının 10^0 – 10^2 Hz olduğu görülmektedir. Bode faz açısı diyagramından tepe noktası $\sim 75^\circ$ olarak bulunmuştur. Nyquist diyagramlarında R_p değerlerinin zamanla arttığı görülmüştür.

SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₄R elektrodunun zamanla oldukça kararlı kaldığı, elde edilen Tafel eğrilerinden anlaşılmıştır (Şekil 4.131).



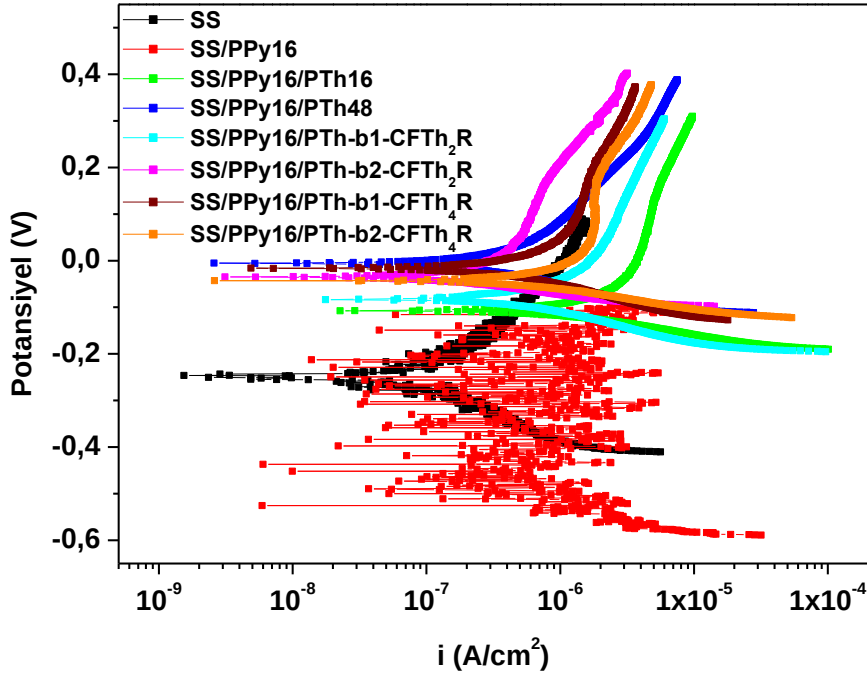
Şekil 4.131 : SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₄R elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin zamanla değişimi.

Kapasitif bölgenin doğrusal olduğu 10^0 – 10^2 Hz frekans aralığı, Bode magnitude diyagramlarında görülmektedir (Şekil 4.132). Bode faz açısı grafiklerinde $\sim 75^\circ$ de tepe noktası gözlenmektedir. Nyquist diyagramlarında R_p değerlerinin zamanla arttığı görülmektedir.

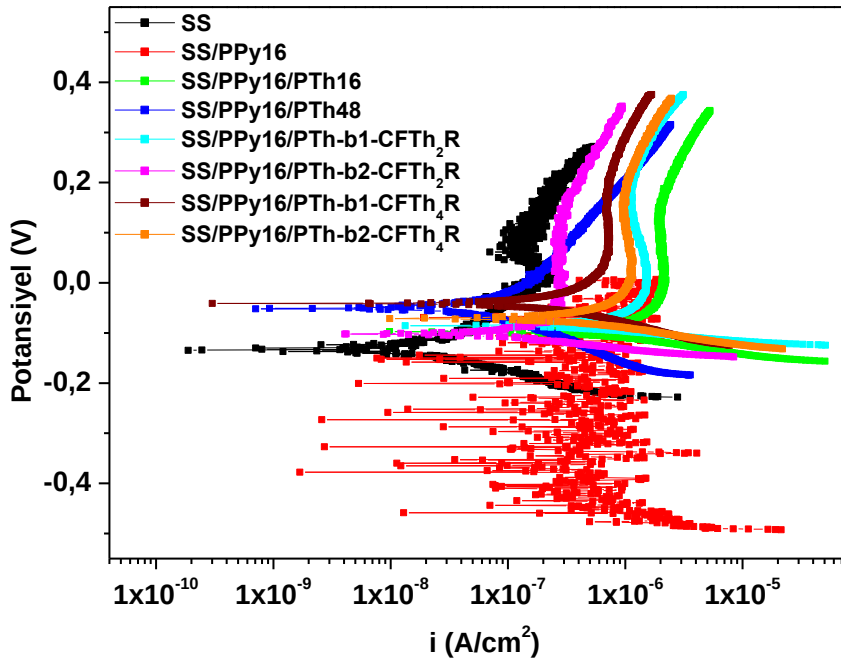


Şekil 4.132 : SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₄R elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Bode (magnitude (a) ve faz açısı (b)) ve Nyquist (orjinal (c), seçilmiş (d) skala) diyagramlarının zamanla değişimi.

Farklı kalınlıklardaki PTh kaplamalardan ve farklı oranlarda CFTh₂R ve CFTh₄R içeren kopolimerleri ile kaplanan elektrotlardan asit çözeltisinde başlangıçta ve 96 saat sonunda elde edilen Tafel eğrileri sırası ile Şekil 4.133 ve Şekil 4.134’de yer almaktadır. Politiyofen içeren kaplamaların zamanla katodik bölgeye kaydığı ve katodik korumanın meydana geldiği görülmektedir.



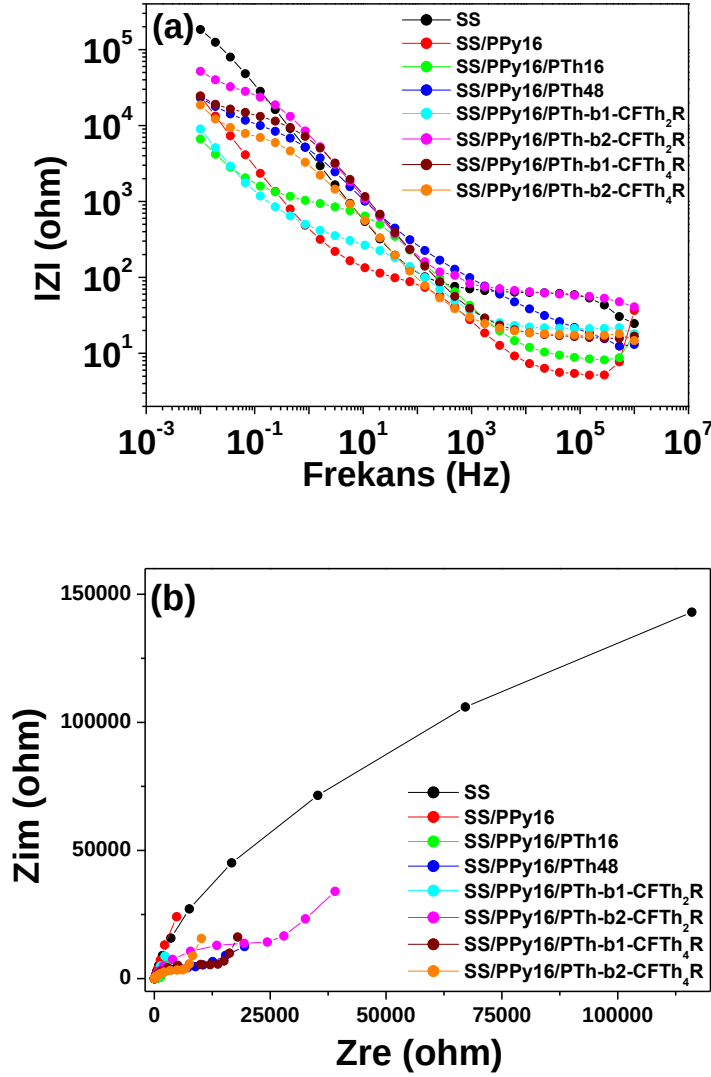
Şekil 4.133 : Yeni hazırlanmış çıplak ve polimer kaplanan elektrotların 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Tafel eğrilerinin karşılaştırılması.



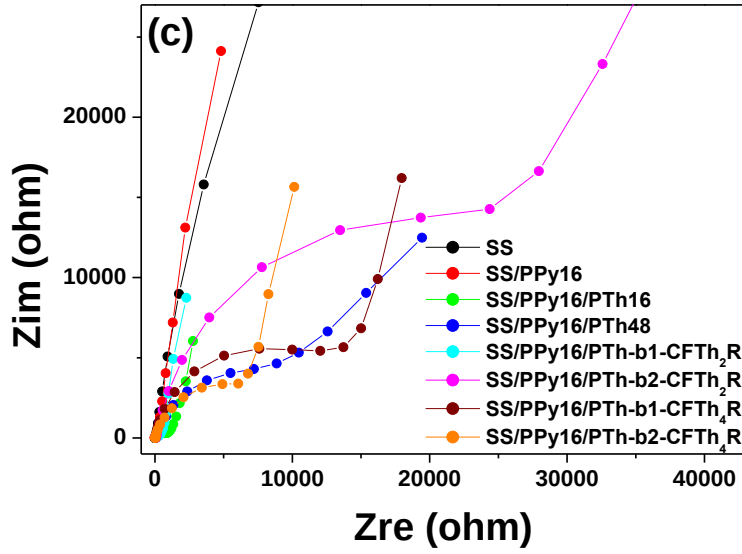
Şekil 4.134 : 96 saat 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde bekletilen çıplak ve polimer kaplanan elektrotların elde edilen Tafel eğrilerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.135 ve Şekil 4.136’de farklı kalınlıklardaki PTh kaplamalardan ve farklı oranlarda CFTh₂R ve CFTh₄R içeren kopolimerleri ile kaplanan elektrotlardan, asit çözeltisinde başlangıçta ve 96 saat sonunda elde edilen EIS grafikleri görülmektedir.

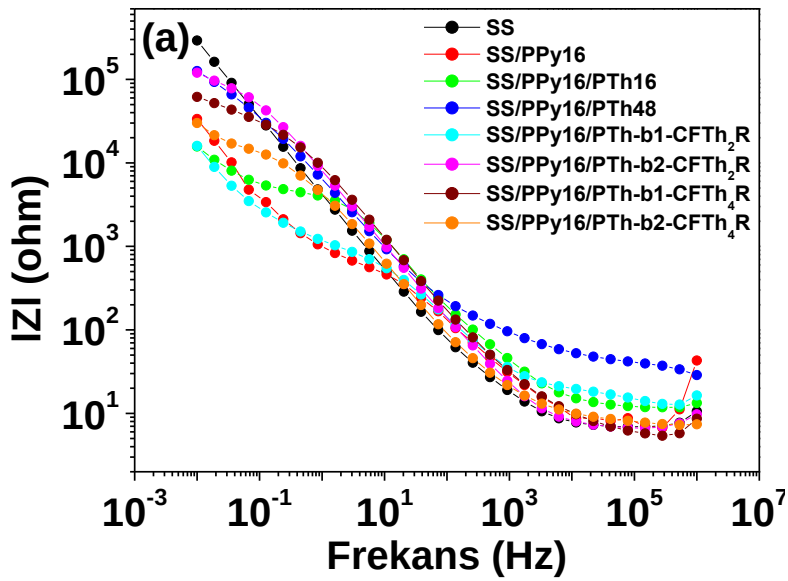
Bode magnitude diyagramlarından; bütün kaplamaların doğrusal kapasitif bölgelerinin zamanla birbirine yaklaştığı ve $|Z|$ değerlerinin arttığı görülmektedir. Nyquist diyagramları incelendiğinde; R_p değerlerinin zamanla artmış olması, kaplamaların zamanla korozyona karşı daha dirençli hale geldiğini işaret etmektedir.



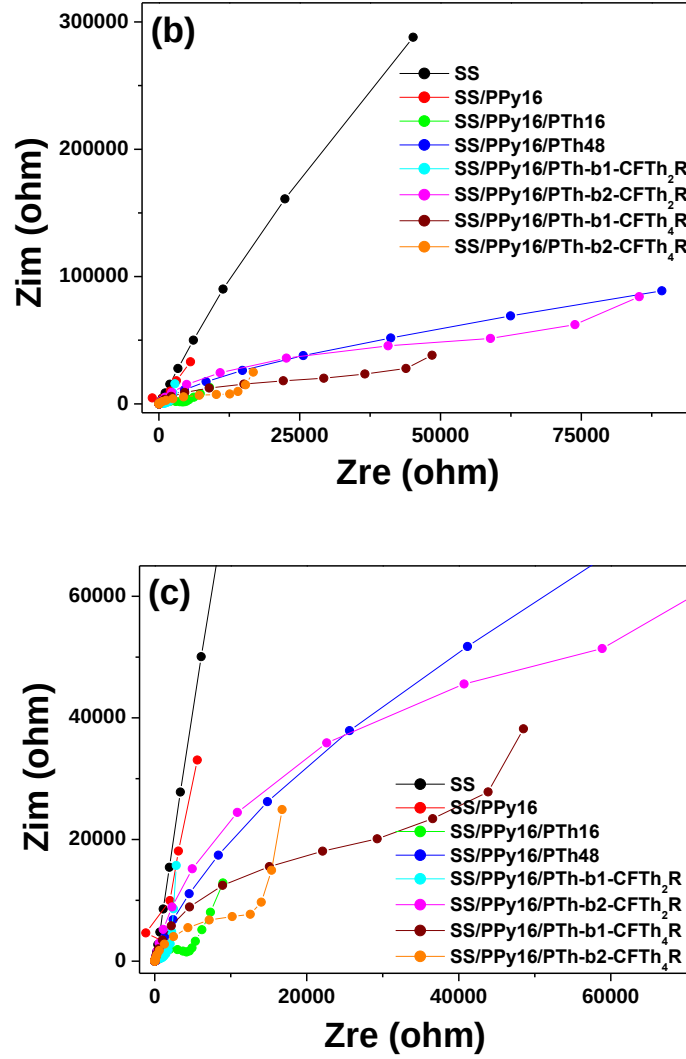
Şekil 4.135 : Yeni hazırlanmış çıplak ve polimer kaplanan elektrotların 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Bode magnitude (a) ve Nyquist (orjinal (b), seçilmiş (c) skala) diyagramlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.135 (devam) : Yeni hazırlanmış çıplak ve polimer kaplanan elektrotların 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Bode magnitude (a) ve Nyquist (orjinal (b), seçilmiş (c) skala) diyagramlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.136 : 96 saat 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde bekletilen çıplak ve polimer kaplanan elektrotların elde edilen Bode magnitude (a) ve Nyquist (orjinal (b), seçilmiş (c) skala) diyagramlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.136 (devam) : 96 saat 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde bekletilen çıplak ve polimer kaplanan elektrotların elde edilen Bode magnitude (a) ve Nyquist (orjinal (b), seçilmiş (c) skala) diyagramlarının karşılaştırılması.

Farklı kalınlıklardaki PTh ve kopolimerleri ile kaplanan elektrotlardan asitli ortamda başlangıçta ve 96 saat sonunda elde edilen korozyon parametreleri Çizelge 4.46 ve Çizelge 4.47’de özetlenmektedir. Farklı kalınlıktaki PTh kaplamalardan en düşük I_{kor} ve en yüksek R_p değerleri ile, 48 döngü ile kaplanan SS/PPy16/PTh48 elektrodunun korozyona karşı daha dirençli olduğu anlaşılmaktadır. Kapasitif özellik göz önünde bulundurulduğuda ise, hem PTh kaplamalar hem de kopolimer kaplamalar içerisinde en yüksek C_{sp} değerinin 16 döngü ile kaplanan PTh’e (SS/PPy16/PTh16) ait olduğu anlaşılmaktadır. PTh kopolimer kaplamaları kıyaslandığında, düşük I_{kor} ve yüksek R_p değerleri ile en dayanıklı kaplamanın SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₂R olduğu

görülmektedir. Bütün kaplamaların korozyon parametrelerinin zamanla iyileştiği ve kaplamaların kendi kendine iyileşme özelliğine sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.46 : Yeni hazırlanmış polimer kaplanan elektrotların 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen korozyon parametreleri.

Elektrot	E _{kor} (mV)	I _{kor} (μA)	R _p (Ω)	C _{sp} (μF)
SS/PPy16	-459,85	0,62	4,03	660
SS/PPy16/PTh16	-111,81	1,88	212	2634
SS/PPy16/PTh48	-11,43	0,37	5202	1275
SS/PPy16/PTh-b1-CFTh ₂ R	-86,98	0,73	121	1822
SS/PPy16/PTh-b2-CFTh ₂ R	-35,59	0,19	5208	468
SS/PPy16/PTh-b1-CFTh ₄ R	-21,08	0,71	3184	982
SS/PPy16/PTh-b2-CFTh ₄ R	-46,13	0,78	3264	1017

Çizelge 4.47 : 96 saat 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde bekletilen polimer kaplanan elektrotların elde edilen korozyon parametreleri.

Elektrot	E _{kor} (mV)	I _{kor} (μA)	R _p (Ω)	C _{sp} (μF)
SS/PPy16	-362,02	0,45	198	482
SS/PPy16/PTh16	-94,25	0,77	2752	1238
SS/PPy16/PTh48	-54,52	0,10	19301	179
SS/PPy16/PTh-b1-CFTh ₂ R	-84,14	0,76	686	1012
SS/PPy16/PTh-b2-CFTh ₂ R	-101,88	0,17	26760	189
SS/PPy16/PTh-b1-CFTh ₄ R	-41,27	0,36	6198	417
SS/PPy16/PTh-b2-CFTh ₄ R	-71,10	0,59	4732	639

Tez çalışmasında hazırlanan bütün kaplamalarından polarizasyon ve EIS ölçümleri sonucunda elde edilen veriler, Çizelge 4.48 ve Çizelge 4.49'da korozif ortamın cinsine göre özetlendi.

Çizelge 4.48 : NaCl çözeltisinde bekletilen polimer kaplanan elektrotlardan elde edilen korozyon parametreleri.

Elektrot	E _{kor} (mV)		I _{kor} (μA)		R _p (Ω)	
	0,5 h	96 h	0,5 h	96 h	0,5 h	96 h
SS/PPy16	-44,55	-236,06	1,42	0,33	322	2257
SS/PPy32	-3,11	-142,07	0,58	0,20	1106	28107
SS/PPy64	-13,70	19,25	1,06	0,66	351	3321
SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₂ R	-183,43	-258,02	0,68	0,26	6704	42226
SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₄ R	-235,44	-252,76	1,23	0,23	2894	4648

Farklı kalınlıklarda PPy kaplandığında en düşük korozyon akımları ve en yüksek polarizasyon dirençleri 32 döngü ile kaplanan PPy için gözlemlendiğinden, uygulamalar açısından optimum koşul olarak önerilebilir. SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R ve SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R korozyon potansiyellerinin, PPy kaplamalara göre daha

katodik bölgeye kaydığı yani katodik reaksiyon üzerinde etkili olduğu anlaşıldı. I_{kor} değerleri ise yeni hazırlanan SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R elektrot için PPy göre düşürülebildiği, R_p değerlerinin ise her iki kopolimer için arttığı gözlemlendi. Kaplamaların I_{kor} değerleri zamanla azalırken R_p değerlerinin artması, kaplamaların kendi kendini iyileştirme özelliğine sahip olduğu anlaşıldı.

Çizelge 4.49 : H₂SO₄ çözeltisinde bekletilen polimer kaplanan elektrotlardan elde edilen korozyon parametreleri.

Elektrot	E_{kor} (mV)		I_{kor} (μA)		R_p (Ω)	
	0,5 h	96 h	0,5 h	96 h	0,5 h	96 h
SS/PPy16	-459,85	-362,02	0,62	0,45	4,03	198
SS/PPy32	-334,81	-217,43	1,99	1,72	302	3429
SS/PPy64	-332,07	-264,40	1,51	0,98	967	5349
SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₂ R	-258,40	-250,08	0,86	0,92	2637	6015
SS/PPy16/PPy-b-CFTh ₄ R	-284,59	-270,69	2,42	0,27	5662	12395
SS/PPy16/PTh16	-111,81	-94,25	1,88	0,77	212	2752
SS/PPy16/PTh48	-11,43	-54,52	0,37	0,10	5202	19301
SS/PPy16/PTh-b1-CFTh ₂ R	-86,98	-84,14	0,73	0,76	121	686
SS/PPy16/PTh-b2-CFTh ₂ R	-35,59	-101,88	0,19	0,17	5208	26760
SS/PPy16/PTh-b1-CFTh ₄ R	-21,08	-41,27	0,71	0,36	3184	6198
SS/PPy16/PTh-b2-CFTh ₄ R	-46,13	-71,10	0,78	0,59	3264	4732

Asitli ortamda değişik kalınlıklarda PPy kaplamalar kıyaslandığında; en küçük I_{kor} değerleri 16 döngü ile kaplanan PPy için elde edilmesine rağmen, en yüksek R_p değerleri 64 döngü ile kaplanan PPy durumunda elde edilmiştir. 64 döngü ile kaplanan PPy'nin I_{kor} değerinin daha yüksek olmasının polimerin daha iletken olmasından kaynaklandığı, daha kalın kaplama olmasından dolayı korozyona daha dirençli olduğu, bu nedenle daha yüksek R_p değerlerine sahip olduğu düşünülmektedir. SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R ve SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R kaplamalarının avantajı korozyon ortamında uzun süre bekletildiğinde açığa çıkmaktadır. I_{kor} sabit kalmakta ya da PPy'ye göre 2 kat azalırken, R_p değerleri PPy'e göre artış göstermektedir. Farklı kalınlıktaki PTh kaplamalar, SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₂R, SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₂R, SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₄R, SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₄R kopolimer kaplamalarla kıyaslandığında, en düşük I_{kor} ve en yüksek R_p değerine sahip en dayanıklı kaplamanın SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₂R olduğu görülmektedir. Bütün kaplamaların korozyon parametrelerinin zamanla iyileştiği ve kaplamaların kendi kendine iyileşme özelliğine sahip olduğu anlaşılmıştır.

5. SONUÇLAR

Tez çalışmasında, farklı oksidasyon potansiyeline sahip inorganik ve organik esaslı yükseltgenler kullanılarak pirolün polimerleşmesi gerçekleştirildi. Elde edilen polipirolerin iletkenlikleri ve ürün verimleri araştırıldı. Yüksek iletkenlik ve verim değerlerini sağlayan en uygun sentez koşulları belirlenerek, pirolün yalıtkan polimerler ile kopolimerlerinin sentezinde kullanıldı. Pirolün polimerleştirilmesinde yükseltgenler tek başına, ikili karışımları veya redoks çifti olarak kullanıldı. Potasyum persülfat, potasyum persülfat–demir(II) sülfat redoks çifti, potasyum persülfat–demir(III) klorür yükseltgen karışımı, seryum(IV) amonyum nitrat, seryum(IV) amonyum nitrat–demir(III) klorür yükseltgen karışımı, feniliyodür(III) bis(trifloroasetat) ve seryum(IV) oksi dibenzoat varlığında polipiroler hazırlandı.

Potasyum persülfat ve potasyum persülfat–demir(II) sülfat redoks çifti ile, 25 °C ve 70 °C sıklıkta 1 saatlik ve 25 saatlik zaman dilimlerinde, para–toluen sülfonik asit dopantı (PTSA) varlığında ve yokluğunda, suda ve DMSO–su karışımında, toplamda 79 farklı homopolipirol sentezlendi. 10^{-4} – 20 S.cm^{-1} iletkenlik değerlerine sahip polipiroler elde edildi. Sıcaklık artışı ile iletkenlik değerlerinde azalma, dopant varlığında ise artış gözlemlendi. Elde edilen sonuçlara göre reaksiyon süresindeki artış polimerin iletkenliğinde azalmaya neden olmaktadır. Kısa süreli reaksiyonlarda PTSA kullanıldığında yüksek sıcaklıkta da 1 S.cm^{-1} 'in üzerinde iletkenliğe sahip polipirolerin elde edilebileceği tespit edildi. En yüksek iletkenlik değerlerinin ($\geq 1 \text{ S.cm}^{-1}$) (KPS)/n(Py)=0,5 ve 1,0 olduğu durumda elde edildiği tespit edildi. Her koşulda PTSA ilavesi polimer verimini artırırken, KPS/Py mol oranı 1,0'den yüksek olduğunda sıcaklık ve süreden bağımsız olarak verimin azaldığı gözlemlendi. Farklı oranlarda potasyum persülfat ve demir(III) klorür içeren yükseltgen karışımları kullanıldığında iletkenlikleri 10^{-1} – 14 S.cm^{-1} aralığında olan polipiroler sentezlendi ve yüksek iletkenlik için en uygun FeCl_3/KPS mol oranının 10,6 olduğu tespit edildi.

Seryum(IV) amonyum nitrat ile sulu ortamda PTSA dopantı varlığında ve yokluğunda 10 homopolimer sentezlendi. Sentezlenen polipirolerin iletkenlik değerleri incelendiğinde n(CAN)/n(Py)=0,33 olduğu durumda en yüksek iletkenlik

değerine ulaşıldı. Dopant kullanılmadan $1,3 \text{ S.cm}^{-1}$ olan iletkenlik değeri, dopant ilavesi ile $5,7 \text{ S.cm}^{-1}$ olarak elde edildi. Yükseltgen/monomer mol oranı $> 0,5$ olduğu koşullarda ürün verimleri artarken, iletkenlik değerlerinin azaldığı gözlemlendi. Yükseltgen/monomer mol oranı $> 1,0$ olduğu şartlarda ise PTSA kullanılmadan verim ve iletkenlikte daha yüksek değerler elde edildi.

Organik yükseltgen olan fenil iyodür(III) bis(trifloroasetat) varlığında polipirol sentezi gerçekleştirildi. Farklı sıcaklık, reaktif derişimleri ve çözücülerde 31 farklı homopolipirol sentezlendi. Susuz ortamda sentezlenen polipirolerin iletkenliği 10^{-3} – 5 S.cm^{-1} aralığında elde edildi. Yüksek iletkenliklere sahip polipiroler, toluen ve diklorometan içerisinde, yükseltgen/monomer mol oranı $1,0$ – $1,25$ olduğu durumda elde edildi. Apolar (toluen) veya polaritesi düşük olan (diklorometan) aprotik çözücüler içerisinde polimerleştirmeyi geliştirmek amacı ile yapılan diğer bir çalışma, seryum(IV) oksidibenzoat varlığında polipirol sentezidir. Çeşitli çözücü ortamlarında incelenen polimerleşme reaksiyonu sonucunda, PPy eldesi için uygun çözücü ortamının toluen ve diklorometan olduğu gözlemlendi. Bir saatlik reaksiyonlar sonucunda sentezlenen PPy'lerin iletkenlik değerlerinin 10^{-2} – 1 S.cm^{-1} aralığında olduğu, iletkenliği daha yüksek PPy'lerin toluende elde edildiği tespit edildi. Yükseltgen/monomer mol oranındaki artışın, ürün verimini artırdığı belirlendi. Fenil iyodür(III) bis(trifloroasetat) ve seryum(IV) oksidibenzoat, toluen ve diklorometan gibi çözücüler içerisinde polipirol sentezine imkan sağlamıştır. Bu çalışmalardan elde edilen veriler ışığında kopolimer sentezlerine devam edilebileceği öngörüldü.

Pirolün modifiye ketonik reçineler, poli(etilen glikol) ve tiyofen sonlu türevi, metil akrilat ve çeşitli poli(dimetilsiloksan)lar ile kopolimerleri kimyasal polimerleşme ile sentezlenmiştir. 4-Vinil anilin ile in situ modifiye edilen sikloheksanon formaldehit reçinesinin (CFVAnR) pirol ile kopolimerleri, persülfat varlığında iki farklı sıcaklıkta sentezlendi. CFVAnR/Py mol oranı $1/40$ olacak şekilde üretilen kopolimerlerin iletkenlik değerlerinin 10^{-2} – $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ olduğu, morfolojik özellikleri incelendiğinde 60 – 90 nm aralığında tane boyutuna sahip olduğu anlaşıldı. İki farklı mol oranında 2-tiyofen karbonil klorür ile modifiye edilen sikloheksanon formaldehit reçinesinin (CFThR) pirol ile kopolimerleri, demir(III) klorür varlığında sentezlendi. CFThR/Py mol oranı $1/10$ ve $1/100$ olacak şekilde kullanılarak, 10^{-5} – $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ iletkenlik değerlerine sahip kopolimerler üretildi. Kopolimer bileşimindeki reçine cinsi ve miktarının, ürünün iletkenlik ve verim değerlerine etkisi

incelendi. Kopolimerin yapısındaki reçine oranı arttırıldığında iletkenlik değerlerinin azaldığı ancak ürün veriminin arttığı görüldü. Reçine cinsinin etkisi incelendiğinde, iletkenlik değerlerinde önemli bir fark gözlenmezken, yapısında daha çok tiyofen grubu bulunduran reçine kullanıldığında kopolimer veriminin arttığı belirlendi. Pirolün metil akrilat ile kopolimerleri, potasyum persülfat ile 70 °C’de ve potasyum persülfat–demir(II) sülfat redoks çifti ile oda sıcaklığında sentezlendi. Persülfatın ısı ile etkinleştirildiği reaksiyon sonucunda elde edilen kopolimerin iletkenliğinin daha yüksek, verimin daha düşük olduğu gözlemlendi. Kopolimerlerin iletkenlik değerlerinin $\sim 5 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ olduğu belirlendi. Poli(etilen glikol), tiyofen karbonil klorür ile modifiye edilerek (PEGTh), pirol ile kopolimerlerinin sentezinde kullanıldı. Seryum(IV) amonyum nitrat varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda, 1/10 ve 1/50 PEGTh/Py mol oranları kullanıldı. Kopolimer bileşimindeki PEGTh miktarı arttırıldığında, ürünün iletkenliğinin arttığı, verimin ise azaldığı gözlemlendi. Poli(etilen glikol) ile tekrarlanan deneylerin sonucunda aynı etki gözlemlendi. İletkenlik değerleri $\sim 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ olan PPy-b-PEGTh ve PPy-b-PEG kopolimerlerinin sentezi sonucunda, poli(etilen glikol) ve türevinin polipirol iletkenliğini arttırdığı gösterildi. Pirolün çeşitli poli(dimetilsiloksan)lar ile kopolimerleri, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 ve $\text{Fe}^{+3}\text{--Ce}^{+4}$ yükseltgen karışımları varlığında sentezlendi. Reaksiyon koşulları irdelenerek, yüksek iletkenlik değerlerine sahip kopolimerler için uygun şartlar belirlendi. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ varlığında metanol içerisinde ve oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlarda daha yüksek iletkenlik değerleri ile kopolimerler elde edildi. Tez verileri ışığında her tür solvent ortamında, çözünür, iletken, ısı ile proses edilebilir kopolimer sentezleri yapılabileceği durumlar tespit edildi. Bu sonuçlar kullanılarak amaca uygun, yeni kopolimer sentezlemek mümkün olacaktır.

Polipirolün sentezi sırasında, ağırlıkça % 4 kil/pirol oranı ile, ham Na–montmorillonit kil (PPy/MMT) ve dodesilamin ile modifiye edilen organomodifiye Na–montmorillonit kil (PPy/OMMT) ile nanokompozitler hazırlandı. İletkenlik değeri yüksek ($10^1\text{--}10^2 \text{ S.cm}^{-1}$) polipirol/kil nanokompozitler elde edildi. Ayrıca ağırlıkça % 4 kil/pirol oranı ile hazırlanan, ortalama $\sim 100 \text{ nm}$ tanecik boyutuna sahip aralanmış tabakalı (*intercalated*) PPy-b-PDMS/kil nanokompozitleri elde edildi. $-\text{NH}_2$ ve $-\text{NHR}$ sonlu PDMS içeren kopolimerler kıyaslandığında; zincir uçları dallanmış PDMS içeren kopolimerin, organomodifiye

montmorillonit ile daha uyumlu ve en yüksek T_g değeri ile ısı kararlılığı en yüksek nanokompozit olduğu tespit edildi. Farklı kil çeşitleri ile bu çalışmalar devam ettirilebilir.

Elektrokimyasal polimerleşme yöntemi kullanılarak, 2 farklı mol oranında tiyofen içeren sikloheksanon formaldehit reçineleri (CFTh₂R ve CFTh₄R) varlığında pirolün (PPy-b-CFTh₂R ve PPy-b-CFTh₄R) ve tiyofenin (PTh-b-CFTh₂R ve PTh-b-CFTh₄R) kopolimerleri sentezlendi. Potansiyodinamik yöntem için en uygun kopolimer sentez şartları belirlendi. PPy-b-CFThR kopolimerleri 0,0–1,6 V potansiyel aralığında 2 döngü ile, PTh-b-CFThR kopolimerleri ise 0,0–1,8 V potansiyel aralığında 4 döngü ile sentezlendi. Ayrıca PPy-b-CFThR kopolimerleri için reçine derişiminin etkisi incelendi. Farklı Py/CFTh₄R molar oranları ile sentezlenen kopolimerlerden, elektroaktivitesi en yüksek kaplamanın 5×10^{-3} M Py/ 3×10^{-3} M CFTh₄R oranı ile üretilen kopolimere ait olduğu tespit edildi. Redoks davranışları incelendiğinde kopolimerlerin yarı tersinir özellik taşıdığı gözlemlendi. İletken polimerlerin biyosensör uygulamalarından yola çıkarak iletken polimer/reçine kopolimerlerinin sensör davranışları test edildi. Bu amaçla, elektrokimyasal olarak platin yüzeyine kaplanan kopolimerlerin dopamine karşı davranışı incelendi ve başarılı sonuçlar alındı. Elde edilen kopolimerlerin, dopamin tayininde kullanılabileceği tespit edildi. Bu çalışmaların verileri ışığında bir BAP projesi sunuldu ve kabul edildi. Bu konuda çalışmalara devam edilmektedir.

İletken polimerlerin batarya, kapasitör gibi elektronik uygulamalarda kullanıldıkları sırada ortam koşullarına karşı kararlı olmaları beklenmektedir. Aktif metaller polimerleşme sırasında oksitlenip çözündükleri için iletken polimerler genellikle Pt, Au gibi inert elektrotlar üzerinde polimerleştirilmektedir. Maliyeti düşürebilmek amacıyla tez çalışmasında farklı kalınlıklardaki PPy ve PTh, PPy-b-CFTh₂R, PPy-b-CFTh₄R, PTh-b-CFTh₂R ve PTh-b-CFTh₄R kopolimerler pahalı inert elektrotlar yerine paslanmaz çelik elektrot yüzeyine kaplandı. Kaplamaların iki farklı korozi ortamındaki (% 3,5 NaCl ve 0,5 M H₂SO₄) davranışları, 96 saatlik zaman diliminde, polarizasyon ve elektrokimyasal empedans ölçümleri ile incelendi. Sırası ile 16, 32 ve 64 döngü ile farklı kalınlıklarda PPy kaplanan SS/PPy16, SS/PPy32 ve SS/PPy64 elektrotlarının NaCl çözeltisinde korozyon davranışları incelendiğinde, küçük I_{kor} ve yüksek R_p değerine sahip olan en dirençli kaplamanın SS/PPy32 olduğu belirlendi. 16 döngü ile kaplanan PPy-b-CFThR kopolimer kaplamaları

(SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R ve SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R) karşılaştırıldığında SS/PPy16/PPy-b-CFTh₂R elektrodunun korozyona daha dirençli olduğu gözlemlendi. H₂SO₄ çözeltisinde PPy homopolimerleri ve kopolimerlerinin yanı sıra, 16 ve 48 döngü ile kaplanan farklı kalınlıktaki PTh homopolimeri (SS/PPy16/PTh16 ve SS/PPy16/PTh48) ve 16 döngü ile kaplanan farklı reçine tipi ve oranı içeren PTh-b-CFThR kopolimerlerinin (SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₂R, SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₂R, SS/PPy16/PTh-b1-CFTh₄R ve SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₄R) korozyon parametrelerinin zamanla değişimi incelendi. Daha agresif olan asitli ortamda, homopolimerlerin daha kalın kaplamalarının (SS/PPy64 ve SS/PPy16/PTh48) korozyon önleme performansının daha yüksek olduğu tespit edildi. PPy/reçine kopolimerlerinden SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R kaplamanın daha etkili olduğu; tüm kaplamalar içerisinde ise en küçük I_{kor} ve en yüksek R_p değeri ile en dirençli kaplamanın reçine oranı yüksek olan SS/PPy16/PTh-b2-CFTh₂R olduğu belirlendi. Bütün kaplamaların, zamanla kendi kendini iyileştirme özelliğine sahip ve uygulamalar için uygun olduğu gözlemlendi. İletken polimerlerin uygulamalarından biri olan kapasitör özelliği göz önünde bulundurulduğunda ise bu amaçla kullanılabilecek en uygun kaplamanın, en yüksek C_{sp} değerine sahip olan SS/PPy16/PPy-b-CFTh₄R olduğu belirlendi.

KAYNAKLAR

Acar, H., Karakışla M. ve Saçak, M., (2012). Potassium persulfate-mediated preparation of conducting polypyrrole/polyacrylonitrile composite fibers: Humidity and temperature-sensing properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 3977–3985.

Ahmad, S., Gursoy, S. S., Kazim, S. ve Uygun, A., (2012). Growth of N-substituted polypyrrole layers in ionic liquids: Synthesis and its electrochromic properties, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 99, 95–100.

Aitout, R., Makhloufi, L. ve Saidani, B., (2006). Kinetics of copper electrodeposition onto polypyrrole films previously synthesised onto iron in oxalic aqueous solution. Application to electrocatalysis, *Thin Solid Films*, 515, 1992–1997.

Aizawa, M., Wang, L.L., Shinohara, H. ve Ikariyama, Y., (1990). Enzymatic synthesis of polyaniline film using a copper-containing oxidoreductase: bilirubin oxidase, *J. Biotechnol.*, 14, 301–310.

Ak, M., Çılgı, G.K., Kuru, F.D. ve Cetişli, H., (2013). Thermal decomposition kinetics of polypyrrole and its star shaped copolymer, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111, 1627–1632.

Akamatu, H., Inokutchi, H. ve Matsunaga, Y., (1954). Electrical conductivity of the perylene-bromine complex, *Nature*, 173, 168–169.

Akkara, J.A., Aranda, F.J., Rao, D.V.G.L.N. ve Kaplan, D.L., (1994). Optical properties of polyaniline synthesized by enzyme-catalyzed reactions in organic solvents. *Frontiers of Polymers and Advanced Materials*; Prasad, P.N., Ed.; Plenum Press: New York, 1994; Sf. 531–537.

Aldissi, M. ve Armes, S.P., (1991). Colloidal dispersions of conducting polymers, *Progr. Org. Coat.*, 19, 21–58.

Aleshin, A.N., Lee, K., Lee, J.Y., Kim, D.Y. ve Kim, C.Y., (1999). Comparison of electronic transport properties of soluble polypyrrole and soluble polyaniline doped with dodecylbenzene-sulfonic acid, *Synthetic Metals*, 99, 27–33.

Alkan, S., Toppare, L., Hepuzer, Y. ve Yağcı, Y., (2001). Synthesis and characterization of conducting block copolymers of thiophene-ended polystyrene with polypyrrole, *Synthetic Metals*, 119, 133–134.

Alkan, S., Toppare, L., Hepuzer, Y. ve Yagcı, Y., (1999). Block copolymers of thiophene-capped poly(methyl methacrylate) with pyrrole, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37, 4218–4225.

Alumaa, A., Hallik, A., Sammelselg, V. ve Tamm, J., (2007). On the improvement of stability of polypyrrole films in aqueous solutions, *Synth. Met.*, 157, 485–491.

Alva, K.S., Kumar, J., Marx, K.A. ve Tripathy, S.K., (1997). Enzymatic synthesis and characterization of a novel water-soluble polyaniline: Poly(2,5-diaminobenzenesulfonate), *Macromolecules*, 30, 4024–4029.

Amaiike, M. ve Yamamoto, H., (2006). Preparation of polypyrrole by emulsion polymerization using hydroxypropyl cellulose, *Polymer Journal*, 38 (7), 703–709.

An, K.H., Jeong, S.Y., Hwang, H.R. ve Lee, Y.H., (2004). Enhanced sensitivity of a gas sensor incorporating single-walled carbon nanotube-polypyrrole nanocomposites, *Advanced Materials*, 16 (12), 1005–1009.

Angeli, A., (1916). The electrochemistry of conducting polymers, *Gazz. Chim. Ital.*, 46, 279–285.

Ansari, R., (2006). Polypyrrole conducting electroactive polymers: Synthesis and stability studies, *E-Journal of Chemistry*, 3 (4), 186–201.

Appel, G., Yfantis, A., Göpel, W. ve Schmeißer, D., (1996). Highly conductive polypyrrole films on non-conductive substrates, *Synthetic Metals*, 83 (3), 197–200.

Arjomandi, J. ve Holze, R., (2013). A spectroelectrochemical study of conducting pyrrole-N-methylpyrrole copolymers in nonaqueous solution, *J. Solid State Electrochem.*, 17, 1881–1889.

Armes, S.P. ve Vincent, B., (1987). Dispersions of electrically conducting polypyrrole particles in aqueous media, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 4, 288–290.

Armes, J.P., Aldissi, M. ve Agnew, S.F., (1989). Poly(vinyl pyridine)-based stabilizers for aqueous polypyrrole latices, *Synth Met.*, 28, C837–C848.

Armes, S.P. ve Aldissi, M., (1990). Non-aqueous polypyrrole colloids: Synthesis and characterization, *Synth. Met.*, 37, 137–144.

Armes, S.P., Aldissi, M., Idzorek, G.C., Keaton, P.W., Rowton, L.J., Stradling, G.L., Collopy, M.T. ve McColl, D.B., (1991). Particle size distributions of polypyrrole colloids, *Journal of Colloid and Interface Science*, 141 (1), 119–126.

Arsilan, A., Kiralp, S., Toppare, L. ve Yağcı, Y., (2005). Immobilization of tyrosinase in polysiloxane/polypyrrole copolymer matrices, *International Journal of Biological Macromolecules*, 35, 163–167.

Arsalani, N. ve Geckeler, K.E., (1997). Novel electrically conducting polymer hybrids with polypyrrole, *Reactive & Functional Polymers*, 33, 167–172.

Athar, I., Hacaloğlu, J. ve Toppare, L., (2004). Characterization of polypyrrole-thiophene capped poly(methyl methacrylate) via pyrolysis mass spectrometry, *Journal of Polymeric Materials*, 53 (10), 879–887.

Athawale, A.A., Katre, P.P., Bhagwat, S.V. ve Dhamane, A.H., (2008). Synthesis of polypyrrole nanofibers by ultrasonic waves, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 2872–2875.

Ates M., Castillo J., Sarac A.S. ve Schuhmann W., (2008a). Carbon fiber microelectrodes electrocoated with polycarbazole and poly(carbazole-co-*p*-tolylsulfonyl pyrrole) films for the detection of dopamine in presence of ascorbic acid, *Microchim Acta*, 160, 247–251.

Ates, M., Yilmaz, K., Shahryari, A., Omanovic, S. ve Sarac, A.S., (2008b). A study of the electrochemical behavior of poly[N-vinyl carbazole] formed on carbon-fiber microelectrodes and its response to dopamine, *IEEE Sensors Journal*, 8 (10), 1628–1639.

Athar, I., Hacaloğlu, J. ve Toppare, L., (2004). Characterization of polypyrrole-thiophene capped poly(methyl methacrylate) via pyrolysis mass spectrometry, *International Journal of Polymeric Materials*, 53, 879–887.

Avlyanov, J.K., Kuhn, H.H., Josefowicz, J.Y. ve MacDiarmid, A.G., (1997). In-situ deposited thin films of polypyrrole: conformational changes induced by variation of dopant and substrate surface, *Synth. Met.*, 84, 153–154.

Ayad, M.M., (1994a). Quartz crystal microbalance study for chemical synthesis of polypyrrole, *J. Appl. Polym. Sci.*, 53 (10), 1331–1337.

Ayad, M.M., (1994b). Optimum reaction conditions for polypyrrole film deposition with some iron(III) compounds, *Polymer International*, 35 (1), 35–39.

Ayad, M.M., (2003). In-situ polypyrrole film formation using ferric nitrate as oxidizing agent, *Journal of Materials Science Letters*, 22, 1577–1579.

Babu, K.F., Senthilkumar, R., Noel, M. ve Kulandainathan, M.A., (2009). Polypyrrole microstructure deposited by chemical and electrochemical methods on cotton fabrics, *Synth.Met.*, 159, 1353–1358.

Bae, W.J., Kim, K.H. ve Jo, W.H., (2005). A water-soluble and self-doped conducting polypyrrole graft copolymer, *Macromolecules*, 38, 1044–1047.

Bai, H., Li, C., Chen, F. ve Shi, G., (2007). Aligned three-dimensional microstructures of conducting polymer composites, *Polymer*, 48, 5259–5267.

Baik, D.H., Kim, G.L., Park, Y.H., Lee, Y. ve Son, Y., (1997). Effect of copolyester structure on the conductivity of polypyrrole/copolyester composite films, *Polymer Bulletin*, 39, 473–479.

Baik, D.H., Kim, G.L., Park, Y.H., Lee, Y. ve Son, Y., (1998). Effect of polymer blending on the electrical conductivity of polypyrrole/copolyester composite films, *Polymer Bulletin*, 41, 713–719.

Baleg, A.A.A., Jahed, N.M., Arotiba, O.A., Mailu, S.N., Hendricks, N.R., Baker, P.G. ve Iwuoha, E.I., (2011). Synthesis and characterization of poly(propylene imine) dendrimer-polypyrrole conducting star copolymer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 652, 18–25.

Balkan, T. ve Sarac, A.S. (2011). Synthesis and characterization of electrically conductive composite films of polypyrrole/poly(acrylonitrile-co-styrene), *Fibers and Polymers*, 12 (5), 565–571.

Basavaraja, C., Veeranagouda, Y., Lee, K., Vishnuvardhan, T.K., Pierson, R. ve Huh, D.S., (2010). Synthesis and characterization of conducting polypyrrole-polymannuronate nanocomposites, *Journal of Polymer Research*, 17, 233–239.

Basavaraja, C., Kim, W.J., Kim, D.G. ve Huh, D.S., (2011). Synthesis and characterization of soluble polypyrrole-poly(ϵ -caprolactone) polymer blends with improved electrical conductivities, *Materials Chemistry and Physics*, 129, 787–793.

Basavaraja, C., Thinh, P.X., Kim, W.J., Revanasiddappa, M. ve Huh, D.S., (2012). Microstructural and microwave shielding characteristics of water-soluble polypyrrole-polyvinyl alcohol-graphite oxide core-shell nanocomposites, *Polymer Composites*, 33 (9), 1534–1540.

Bashir, T., Skrifvars, M. ve Persson, N.K., (2011). Production of highly conductive textile viscose yarns by chemical vapor deposition technique: a route to continuous process, *Polym. Adv. Technol.*, 22, 2214–2221.

Beadle, P.M., Armes, S.P., Greaves, S. ve Watts, J.F., (1996). X-ray photoelectron spectroscopy studies on sterically stabilised polypyrrole particles, *Langmuir*, 12, 1784–1788.

Beaman, M. ve Armes, S.P., (1993). Preparation and characterisation of polypyrrole colloids in non-aqueous media, *Colloid Polym. Sci.*, 271 (1), 70–75.

Beattie, D., Wong, K.H., Williams, C., Poole-Warren, L.A., Davis, T.P., Barner-Kowollik, C. ve Stenzel, M.H., (2006). Honeycomb-structured porous films from polypyrrole-containing block copolymers prepared via RAFT polymerization as a scaffold for cell growth, *Biomacromolecules*, 7, 1072–1082.

Behniafar, H. ve Malekshahinezhad, K., (2014). A unique path to reach thermostable polypyrrole/Pd microfibers via chemical oxidative polymerization, *Colloid Polym. Sci.*, 292 (9), 2083–2088.

Bhadra, S. ve Lee, J.H., (2009). Synthesis of higher soluble nanostructured polyaniline by vapor-phase polymerization and determination of its crystal structure, *J. Appl. Polym. Sci.*, 114, 331–340.

Bhattacharya, A. ve De, A., (1996). Conducting composites of polypyrrole and polyaniline A review, *Prog. Solid St. Chem.*, 24, 141–181.

Bhattacharya, A., Mukherjee, D.C., Gohil, J.M., Kumar, Y. ve Kundu, S., (2008). Preparation, characterization and performance of conducting polypyrrole composites based on polysulfone, *Desalination*, 225, 366–372.

Bhattacharyya, D., Senecal, K., Marek, P., Senecal, A. ve Gleason, K.K., (2011). High surface area flexible chemiresistive biosensor by oxidative chemical vapor deposition, *Adv. Func. Mater.*, 21, 4328–4337.

Bhattacharyya, D., Howden, R. M., Borrelli D. C. ve Gleason, K. K., (2012). Vapor phase oxidative synthesis of conjugated polymers and applications, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50, 1329–1351.

Bidan, G., (2010). Electropolymerized Films of π -Conjugated Polymers. A Tool for Surface Functionalization: a Brief Historical Evolution and Recent Trends, *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*, Sf. 1–26. WILEY–VCH.

Biran, C., Toppare, L., Tinçer, T., Yağci, Y. ve Harabagiu, V., (2002). Mechanical properties of conducting H-type polysiloxane–polypyrrole graft copolymers and polytetrahydrofuran–polypyrrole block copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1663–1666.

Biswas, M., Ray, S.S. ve Liu, Y., (1999). Water dispersible conducting nanocomposites of poly(*N*-vinylcarbazole), polypyrrole and polyaniline with nanodimensional manganese(IV) oxide, *Synthetic Metals*, 105, 99–105.

Bjorklund, R.B. ve Liedberg, B., (1986). Electrically conducting composites of colloidal polypyrrole and methylcellulose, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1293–1295.

Bjorklund, R.B., (1987). Kinetics of pyrrole polymerisation in aqueous iron chloride solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, 83, 1507–1514.

Bláha, M., Riesová, M., Zedník, J., Anzlovar, A., Zigon, M. ve Vohlídal, J., (2011). Polyaniline synthesis with iron(III) chloride–hydrogen peroxide catalyst system: Reaction course and polymer structure study, *Synthetic Metals*, 161, 1217–1225.

Blinova, N.V., Stejskal, J., Trchova, M., Prokes, J. ve Omastová, M., (2007). Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation, *European Polymer Journal*, 43, 2331–2341.

Bolognesi A. ve Pasini M.C., (2007). Synthetic Methods for Semiconducting Polymers. *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, (Sürüm 2, Sf. 1–68). WILEY-VCH

Bora, C. ve Dolui, S.K. (2013). Interfacial synthesis of polypyrrole/graphene composites and investigation of their optical, electrical and electrochemical properties, *Polymer International* (Published online in Wiley Online Library).

Boukerma, K., Omastová, M., Fedorkoc, P. ve Chehimi, M.M., (2005). Surface properties and conductivity of bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate-containing polypyrrole, *Applied Surface Science*, 249 (1–4), 303–314.

Boukerma, K., Micušík, M., Mravčáková, M., Omastová, M., Vaulay, M.-J., Beaunier, P. ve Chehimi, M.M., (2007). Surfactant-assisted control of the surface energy and interfacial molecular interactions of polypyrrole, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 293, 28–38.

Bousalem, S., Yassar, A., Basinska, T., Miksa, B., Slomkowski, S., Azioune, A. ve Chehimi, M.M., (2003). Synthesis, characterization and biomedical applications of functionalized polypyrrole-coated polystyrene latex particles, *Polym. Adv. Technol.*, 14, 820–825.

Bousalem, S., Mangeney, C., Alcote, Y., Chehimi, M.M., Basinska, T. ve Slomkowski, S., (2004). Immobilization of proteins onto novel, reactive polypyrrole-coated polystyrene latex particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 249, 91–94.

Brédas, J.L., Yakushi, K., Scott, J.C. ve Street, G.B., (1984). Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping, *Phys. Rev.*, B 30, 1023–1025.

Broda, C.R., Lee, J.Y., Sirivisoot, S., Schmidt, C.E. ve Harrison, B.S., (2011). A chemically polymerized electrically conducting composite of polypyrrole nanoparticles and polyurethane for tissue engineering, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 98A, 509–516.

Calvo, P.A., Rodriguez, J., Grande, H., Mecerreyes, D. ve Pomposo, J.A., (2002). Chemical oxidative polymerization of pyrrole in the presence of m-hydroxybenzoic acid- and m-hydroxycinnamic related-compounds, *Synthetic Metals*, 126, 111–116.

Camurlu, P., Eren, E. ve Gültekin, C., (2012). A solution-processible, n-dopable polypyrrole derivative, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 50, 4847–4853.

Can, M., Özaslan, H., Işıldak, Ö., Pekmez, N.Ö. ve Yıldız, A., (2003). Chemical synthesis of thiophene-pyrrole copolymer, *Acta Chim. Slov.*, 50, 741–750.

Castillo-Ortega, M.M., Encinas, J.C., Rodríguez, D.E. ve Olayo, R., (2001). Preparation and characterization of electroconductive polypyrrole-thermoplastic composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 1498–1506.

Castro, E.G., Zarbin, A.J.G. ve Galembeck, A., (2005). Polypyrrole/polyphosphate organic-inorganic nanocomposites, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 3704–3708.

Cawdery, N., Obey, T.M. ve Vincent, B., (1988). Colloidal dispersions of electrically conducting polypyrrole particles in various media, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1189–1190.

Chakraborty, H., Chabri, S. ve Bhowmik, N., (2013). Electromagnetic interference reflectivity of nanostructured manganese ferrite reinforced polypyrrole composites, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 14 (6) 295–295 .

Chandra, V. ve Kim, K.S., (2011). Highly selective adsorption of Hg^{2+} by polypyrrole–reduced graphene oxide composite, *Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications*, 1–12.

Chandrasekhar, P. ve Naishadam, K., (1999). Broadband microwave absorption and shielding properties of a poly(aniline), *Synth. Met.*, 105, 115–120.

Chang, H.J. ve Hunter, I.W., (2010). Characterization and control of the wettability of conducting polymer thin films, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1228, 1228-KK04-03.

Chang, H.-H., Chang, C.-K., Tsai, Y.-C. ve Liao, C.-S., (2012). Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor, *Carbon*, 50, 2331–2336.

Chao, T.H. ve March, J.J., (1988). A study of polypyrrole synthesized with oxidative transition metal ions, *Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 26 (3), 743–753.

Chelawat, H., Vaddiraju, S. ve Gleason, K., (2010). Conformal, conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene thin films deposited using bromine as the oxidant in a completely dry oxidative chemical vapor deposition process, *Chemistry of Materials*, 22 (9), 2864–2868.

Chen, J., Winther-Jensen B., Pornputtkul, Y., West, K., Kane–Maquire, L. ve Wallace, G.G., (2006). Synthesis of chiral polyaniline films via chemical vapor phase polymerization, *Electrochem. Solid State Lett.*, 9, C9–C11.

Chitte, H.K., Bhat, N.V., Walunj, V.E. ve Shinde, G.N., (2011). Synthesis of polypyrrole using ferric chloride (FeCl_3) as oxidant together with some dopants for use in gas sensors, *Journal of Sensor Technology*, 1, 47–56.

Cho, C.H., Choi, H.J., Kim, J.W. ve Jhon, M.S., (2004). Synthesis and electrorheology of aniline/pyrrole copolymer, *Journal of Materials Science*, 39, 1883–1885.

Chuang, T.C., Liu, Y.-C. ve Wang, C.-C., (2005). Improved surface-enhanced Raman scattering of polypyrrole electrodeposited on roughened substrates composed of Au–Ag bimetallic nanoparticles, *J. Raman Spectrosc.*, 36, 704–708.

Clochard, M.-C., Baudin, C., Betz, N., Moe, A.L., Bittencourt, C., Houssiau, L., Pireaux, J.-J. ve Caldemaison, D., (2006). New sulfonated pyrrole and pyrrole 3–carboxylic acid copolymer membranes via track-etched templates, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 1296–1305.

Costantini, N., Wegner, G., Mierzwa, M. ve Pakula, T., (2005). Simultaneous ionic and electronic conductivity in polymeric materials, *Macromol. Chem. Phys.*, 206, 1345–1354.

Cooper, E.C. ve Vincent, B.J., (1989). Encapsulation of filler particles in polymethylmethacrylate beads by a double-dispersion method, *Colloid Interface Sci.*, 132, 592–594.

Courric, S. ve Tran, V.H. (1998). The electromagnetic properties of poly(p-phenylene-vinylene) derivatives, *Polymer*, 39, 2399–2408.

Cruz, G.J. ve Morales, J. ve Olayo, R., (1999). Films obtained by plasma polymerization of pyrrole, *Thin Solid Films*, 342, 119–126.

Cruz, G.J., Olayo, M.G., López, O.G., Gómez, L.M., Morales, J. ve Olayo, R., (2010). Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma, *Polymer*, 51, 4314–4318.

Cvetkovska, M., Grchev, T. ve Obradovic, T., (1996). Electroconductive polymer composite: Fibrous carrier-polypyrrole, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 2049–2058.

Çakmak, G., Küçükyavuz, Z. ve Küçükyavuz, S., (2004a). Flexible and conducting composites of polypyrrole and polydimethylsiloxane, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 736–741.

Çakmak, G., Küçükyavuz, Z., Küçükyavuz, S. ve Çakmak, H., (2004b). Mechanical, electrical and thermal properties of carbon fiber reinforced poly(dimethylsiloxane)/polypyrrole composites, *Composites Part A*, 35, 417–421.

Çakmak, G., Küçükyavuz, Z. ve Küçükyavuz, S., (2005). Conductive copolymers of polyaniline, polypyrrole and poly(dimethylsiloxane), *Synthetic Metals*, 151, 10–18.

Da Silva, A.J.C., Ribeiro Nogueira, F.A., Tonholo, J. ve Ribeiro, A.S., (2011). Dual-type electrochromic device based on polypyrrole and polythiophene derivatives, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 2255–2259.

Dai, T., Yang, X. ve Lu, Y., (2006). Controlled growth of polypyrrole nanotube/wire in the presence of a cationic surfactant, *Nanotechnology*, 17, 3028–3034.

Dai, L. (2004). Conducting Polymers. *Intelligent macromolecules for smart devices, From materials synthesis to device applications*, Chapter 2, Sf. 41–80.

Dall'Olio, A., Dascola, G., Varacca, V. ve Bocche, V., (1968). Resonance paramagnetique electronique et conductivité d'un noir d'oxypyrrol electrolytique, *Comptes. Rendus de l'Académie des Sciences Série, C267*, 433.

Das, D., Sen, K. ve Maity, S., (2013). Studies on electro-conductive fabrics prepared by in situ chemical polymerization of mixtures of pyrrole and thiophene onto polyester, *Fibers and Polymers*, 14 (3), 345–351.

Davey, J.M., Ralph, S.F., Too, C.O. ve Wallace, G.G., (1999). Synthesis, characterisation and ion transport studies on polypyrrole/polyvinylphosphate conducting polymer materials, *Synthetic Metals*, 99, 191–199.

Devaux-Basseguy, R., Gros, P. ve Bergel, A., (1997). Electroenzymatic processes: a clean technology alternative for highly selective synthesis?, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 68, 389–396.

Dhawan, S.K., Singh, N. ve Venkatachalam, S., (2002). Shielding behaviour of conducting polymer-coated fabrics in X-band, W-band and radio frequency range, *Synth. Met.*, 129, 261–267.

Dias, H.V.R., Fianchini, M. ve Rajapakse, R.M.G., (2006). Greener method for high-quality polypyrrole, *Polymer*, 47, 7349–7354.

Diaz, A.F., Kanazawa, K.K. ve Gardini, G.P., (1979). Electrochemical polymerization of pyrrole, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (14), 635–636.

Digar, M.L., Battacharyya, S.N. ve Mandal, B.M., (1994). Dispersion polymerization of pyrrole using poly(vinyl methyl ether) as stabilizer, *Polymer*, 35, 377–382.

Díez, I., Emmerling, F., Malz, F., Jäger, C., Schulz, B. ve Orgzall, I., (2008). Origin of templating processes in polypyrrole synthesis, *Materials Chemistry and Physics*, 112, 154–161.

Egami, Y., Suzuki, K., Tanaka, T., Yasuhara, T., Higuchi, E. ve Inoue, H., (2011). Preparation and characterization of conductive fabrics coated uniformly with polypyrrole nanoparticles, *Synth. Met.*, 161, 219–224.

Eisazadeh, H., (2007). Studying the characteristics of polypyrrole and its composites, *World Journal of Chemistry*, 2 (2), 67–74.

Eisazadeh, H., (2008). Nanoparticles preparation of pyrrole and styrene copolymer in aqueous media, *World Applied Sciences Journal*, 3 (1), 14–17.

Elliott, B.J., Ellis, W.W., Luebben, S.D.V., Sapp, S.A., Chang, C.H. ve D'Sa, R.A., (2008). Electrically conducting materials from branched end-capping intermediates, *US Patent*, No: 7 361 728 B1, tarih: 22.04.2008.

Elyashevich, G.K., Smirnov, M.A., Kuryndin, I.S. ve Bukošek, V., (2006). Electroactive composite systems containing high conductive polymer layers on poly(ethylene) porous films, *Polym. Adv. Technol.*, 17, 700–704.

Erbil, C., (1999). Effect of poly(n-isopropyl acrylamide-co-itaconic acid) on the chemical polymerization of pyrrole with $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, *Polymer International*, 48,1155–1159.

Fabretto, M., Jariego-Moncunill, C., Autere, J.-P., Michelmores, A., Short, R.D. ve Murphy, P., (2011). High conductivity PEDOT resulting from glycol/oxidant complex and glycol/polymer intercalation during vacuum vapour phase polymerisation, *Polymer*, 52, 1725–1730.

Ferenets, M. ve Harlin, A., (2007). Chemical in situ polymerization of polypyrrole on poly(methyl metacrylate) substrate, *Thin Solid Films*, 515, 5324–5328.

Flandin, L., Bidan, G., Brechet, Y. ve Cavaille, J.Y., (2000). New nanocomposite materials made of an insulating matrix and conducting fillers: Processing and properties, *Polymer Composites*, 21 (2), 165–174.

Foroughi, J., Spinks, G.M., Wallace, G.G. ve Whitten, P.G., (2008). Production of polypyrrole fibers by wet spinning, *Synthetic Metals*, 158 (3–4), 104–107.

Fritzsche, J., (1840). 6. Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungsproduct des Indigo, *Bulletin Scientifique*, 7 (12), 161–165.

Frommer, J.E. ve Chance, R.R., (1990). Electrically Conductive Polymers. *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, (2. Sürüm) (Cilt 5, Sf. 298-300). New York, Wiley.

Fukushima, M., Tabei, E., Aramata, M., Hamada, Y., Mori, S. ve Yamamoto, Y., (1998). Electrical conductivity of organosilicon polymers III: Carrier mobility analysis of iodine-doped polysilane by Hall effect measurement, *Synthetic Metals*, 96, 245–248.

Gabriel, S., Cécius, M., Fleury-Frenette, K., Cossement, D., Hecq, M., Ruth, N., Jérôme, R. ve Jérôme, C., (2007). Synthesis of adherent hydrophilic polypyrrole coatings onto (semi)conducting surfaces, *Chem. Mater.*, 19, 2364–2371.

Gao, Z., Yap, D. ve Zhang, Y., (1998). Voltammetric determination of dopamine in a mixture of dopamine and ascorbic acid at a deactivated polythiophene film modified electrode, *Analytical Sciences*, 14, 1059–1063.

Gao, Y., Kang, Z.H., Li, X., Cui, X.J. ve Gong, J., (2011). Vapour phase synthesis of crystalline polyaniline with dendritic morphology, *Cryst. Eng. Community*, 13, 3370–3372.

Gasana, E., Westbroek, P., Hakuzimana, J., Clerck, K.D., Priniotakis, G., Kiekens, P. ve Tseles, D., (2006). Electroconductive textile structures through electroless deposition of polypyrrole and copper at polyaramide surfaces, *Surface & Coatings Technology*, 201, 3547–3551.

Gazotti Jr., W.A., De Paoli, M.-A., Casalbore-Miceli, G., Geri, A. ve Zotti, G., (1999). A solid-state electrochromic device based on complementary polypyrrole/polythiophene derivatives and an elastomeric electrolyte, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 753–757.

Geckeler, K.E. ve Arsalani, N., (1997). Synthesis and properties of hydrophilic polymers, Water-soluble polypyrrole graft copolymers with electrical conductivity, *Macromol. Rapid Commun.*, 18, 503–508.

Gherras, H., Hachemaoui, A., Yahiaoui, A., Benyoucef, A., Belfedal, A. ve Belbachir, M., (2012). Chemical synthesis and characterization of a new soluble conducting polymer, *Synthetic Metals*, 162, 1750–1755.

Golovtsov, I., Bereznev, S., Traksmas, R. ve Öpik, A., (2007). Thin composite films consisting of polypyrrole and polyparaphenylene, *Thin Solid Films*, 515, 7712–7715.

Goppelsroeder, F., (1876a). On electrolytic aniline black, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, 82, 331–333.

Goppelsroeder, F., (1876b). Elemental analysis of electrolytic aniline black, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, 82, 1392–1394.

Gorman, C.B., Ginsburg, E.J., Sailor, M.J., Moore, J.S., Lewis, N.S. ve Grubbs, R.H., (1991). Substituted polyacetylenes through the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of substituted cyclooctatetraenes—A route into soluble polyacetylene, *Synth. Metals*, 41 (3), 1033–1038.

Gregory, R.V., Kimbrell, W.C. ve Kuhn, H.H., (1989). Conductive textiles, *Synth. Met.*, 28, 823–835.

Greene, R., Street, G.B. ve Süter, L.J., (1975). Superconductivity in polysulfur nitride (SN)_x, *Phys. Rev. Lett.*, 34/10, 577–579.

Groenendaal, L., Peerlings, H.W.I., van Dongen, J.L.J., Havinga, E.E., Vekemans, J.A.J.M. ve Meijer, E.W., (1995). Well-defined oligo(pyrrole-2,5-diyl)s by the Ullmann Reaction, *Macromolecules*, 28 (1), 116–123.

Gu, Z., Li, C., Wang, G., Zhang, L., Li, X., Wang, W. ve Jin, S., (2010). Synthesis and characterization of polypyrrole/graphite oxide composite by in situ emulsion polymerization, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 48, 1329–1335.

Guimard, N.K., Gomez, N. ve Schmidt, C.E., (2007). Conducting polymers in biomedical engineering, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 876–921.

Guo, Z.P., Wang, J.Z., Liu, H.K. ve Dou, S.X., (2005). Study of silicon/polypyrrole composite as anode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 146 (1–2), 448–451.

Gunaydin, O., Toppare, L., Yagci, Y., Harabagiu, V., Pintela, M. ve Simionescu, B.C., (2002). Synthesis of conducting polysiloxane–polypyrrole graft copolymers, *Polymer Bulletin*, 47, 501–508.

Gupta, B. ve Prakash, R., (2010). Interfacial polymerization of carbazole: Morphology controlled synthesis, *Synthetic Metals*, 160, 523–528.

Gupta, N.D., Banerjee, D., Das, N.S. ve Chattopadhyay, K.K., (2011). Kinetics of micelle formation and their effect on the optical and structural properties of polypyrrole nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 385, 55–62.

Gürse, A., Alkan, S., Toppare, L. ve Yağcı, Y., (2003). Immobilization of invertase and glucose oxidase in conducting H-type polysiloxane/polypyrrole block copolymers, *Reactive & Functional Polymers*, 57, 57–65.

Haberkorn, H., Heckman, W., Kohler, G., Narmaan, H., Schlag, J., Simak, P., Theophilou, N. ve Voelkel, R., (1988). Unexpected properties of poly(acetylene) caused by a modified catalyst system and chemical modification, *Eur. Polym. J.*, 24, 497–499.

Hagiwara, T., Hirasaka, M., Sato, K. ve Yamura, M., (1990). Enhancement of the electrical conductivity of polypyrrole film by stretching: Influence of the polymerization conditions, *Synthetic Metals*, 36 (2), 241–252.

Håkansson, E., Amiet, A. ve Kaynak, A., (2006a). Electromagnetic shielding properties of polypyrrole/polyester composites in the 1–18 GHz frequency range, *Synthetic Metals*, 156, 917–925.

Håkansson, E., Lin, T., Wang, H. ve Kaynak, A., (2006b). The effects of dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole, *Synthetic Metals*, 156, 1194–1202.

Han, G., Yuan, J., Shi, G. ve Wei, F., (2005). Electrodeposition of polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composite films, *Thin Solid Films*, 474, 64–69.

Han, G. ve Shi, G., (2007). Porous polypyrrole/polymethylmethacrylate composite film prepared by vapor deposition polymerization of pyrrole and its application for ammonia detection, *Thin Solid Films*, 515, 6986–6991.

Han, M., Zhao, K., Zhang, Y., Chen, Z. ve Chu, Y., (2007). Dielectric properties of polystyrene–polypyrrole core–shell conducting spheres suspended in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, 302, 174–180.

Han, Y.H., Travas-Sejdic, J., Wright, B. ve Yim, J.H., (2011). Simultaneous vapor–phase polymerization of PEDOT and a siloxane into organic/inorganic hybrid thin films, *Macromole. Chem. Phys.*, 212, 521–530.

Harrison, W.A., (1979). *Solid State Theory*. Dover Publications, Inc., New York.

Harun, M.H., Saion, E., Kassim, A., Yahya, N. ve Mahmud, E., (2007). Conjugated conducting polymers: A brief overview, *Review Papers*, 63–68.

Hatano, M., Kambara, S. ve Okamoto, S., (1961). Paramagnetic and electric properties of polyacetylene, *J. Polym. Sci.*, 51 (156), S26–S29.

Havinga, E.E., Ten Hoeve, W., Meijer, E.W. ve Wynberg, H., (1989). Water-soluble self-doped 3-substituted polypyrroles, *Chem. Mater.*, 1, 650–659.

Hawkins, I.M. ve Mauermann, H.H.K., (1995). Cerium (IV) catalyst compounds and promoting combustion of hydrocarbon fuels therewith, *US Patent*, No: 5 449 387, tarih: 12.09.1995).

Heeger, A.J., (2001). Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (14), 2591–2611.

Heydarnezhad, H.R. ve Pourabbas, B., (2013). One-step synthesis of conductive ceria/polypyrrole nanocomposite particles via photo-induced polymerization method, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 24, 4378–4385.

Holze, R. ve Wu, Y.P., (2014). Intrinsically conducting polymers in electrochemical energy technology: Trends and progress, *Electrochimica Acta*, 122, 93–107.

Hong, S.H., Kim, B.H., Joo, J., Kim, J.W. ve Choi H.J. (2001). Polypyrrole-montmorillonite nanocomposites synthesized by emulsion polymerization, *Current Applied Physics*, 1, 447–450.

Hoshina, Y., Zaragoza-Contreras, E.A., Farnood, R. ve Kobayashi, T., (2012). Nanosized polypyrrole affected by surfactant agitation for emulsion polymerization, *Polym. Bull.*, 68, 1689–1705.

Hosono, K., Matsubara, I., Murayama, N., Shin, W., Izu, N. ve Kanzaki, S., (2003). Structure and properties of plasma polymerized and 4-ethylbenzenesulfonic acid-doped polypyrrole films, *Thin Solid Films*, 441, 72–75.

Hosseini, S.H. ve Entezami, A.A., (2003). Conducting polymer blends of polypyrrole with polyvinyl acetate, polystyrene, and polyvinyl chloride based toxic gas sensors, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 49–62.

Huang, Z., Wang, C., Li, Y. ve Wang, Z., (2012). Controlled preparation of core-shell polystyrene/polypyrrole nanocomposite particles by a swelling-diffusion-interfacial polymerization method, *Colloid Polym. Sci.*, 290, 979–985.

Huh, D.S., Basavaraja, C. ve Jung, K.W., (2012). Polypyrrole/graphene oxide composites with improved conductivity and solubility, *Society of Plastics Engineers*, 1–2.

Huijs, F. ve Lang, J., (2000). Morphology and film formation of poly(butyl methacrylate)-polypyrrole core-shell latex particles, *Colloid Polym. Sci.*, 278, 746–756.

Innis, P.C., Chen, Y.C., Ashraf, S. ve Wallace, G.G., (2000). Electrohydrodynamic polymerisation of water-soluble poly((4-(3-pyrrolyl))butane sulfonate), *Polymer*, 41 (11), 4065–4076.

Iqbal, Z., Baughman, R.H., Ramakrishna, B.L., Khare, S., Murthy, N.S., Bornemann, H.J. ve Morris, D.E., (1986). Superconductivity at 45 K in Rb/Tl codoped C₆₀ and C₆₀/C₇₀ mixtures, *Science*, 254, 826–829.

Is, O.D., Koyuncu, F.B., Koyuncu, S. ve Ozdemir, E., (2010). A new imine coupled pyrrole-carbazole-pyrrole polymer: Electro-optical properties and electrochromism, *Polymer*, 51, 1663–1669.

Jang, K.S., Han, S.S., Suh, J.S. ve Oh, E.J., (2001). Synthesis and characterization of alcohol soluble polypyrrole, *Synth. Met.*, 119 (1–3), 107–108.

Jang, K.S., Lee, H. ve Moon, B., (2004). Synthesis and characterization of water soluble polypyrrole doped with functional dopants, *Synthetic Metals*, 143, 289–294.

Jayamurgan, P., Ponnuswamy, V., Ashokan, S. ve Mahalingam, T., (2013). The effect of dopant on structural, thermal and morphological properties of DBSA-doped polypyrrole, *Iran Polym. J.*, 22, 219–225.

Jerome, D., Mazaud, M., Ribault, M. ve Bechgaard, K., (1980). Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)₂PF₆, *J. Phys. Let.*, 41, L95–L98.

Jérôme, C., Martinot, L. ve Jérôme, R., (1999). Ion-exchange properties of polypyrrole doped by ω-carboxylated polyethyleneoxide, *Synthetic Metals*, 105, 65–71.

Jérôme, C. ve Jérôme, R., (1998). Electrochemical synthesis of polypyrrole nanowires, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37 (18), 2488–2490.

Jesus, M.C., Weiss, R.A. ve Chen, Y., (1997). The development of conductive composite surfaces by a diffusion-limited in situ polymerization of pyrrole in sulfonated polystyrene ionomers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 35, 347–357.

Jesus, M.C., Weiss, R.A. ve Hahn, S.F., (1998). Synthesis of conductive nanocomposites by selective in situ polymerization of pyrrole within the lamellar microdomains of a block copolymer, *Macromolecules*, 31, 2230–2235.

Jia, Y., Xiao, P., He, H., Yao, J., Liu, F., Wang, Z. ve Li, Y. (2012). Photoelectrochemical properties of polypyrrole/TiO₂ nanotube arrays nanocomposite under visible light, *Applied Surface Science*, 258, 6627–6631.

Jiang, J., Chen, C., Ai, L.-H., Li, L.C. ve Liu, H., (2009). Synthesis and characterization of novel ferromagnetic PPy-based nanocomposite, *Materials Letters*, 63, 560–562.

Jin, S., Liu, X., Zhang, W., Lu, Y. ve Xue, G., (2000). Electrochemical copolymerization of pyrrole and styrene, *Macromolecules*, 33, 4805–4808.

Jlassi, K., Singh, A., Aswal, D.K., Losno, R., Benna-Zayani, M. ve Chehimi, M.M. (2013). Novel, ternary clay/polypyrrole/silver hybrid materials through in situ photopolymerization, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 439, 193–199.

Jones Jr, W.E., Madl, C.M., Kariuki, P.N., Gendron, J. ve Piper, L.F.J., (2011). Vapor phase polymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on flexible substrates for enhanced transparent electrodes, *Synth. Met.*, 161, 1159–1165.

Joo, J., Lee, J.K., Hong, J.K., Baeck, J.S., Lee, W.P., Epstein, A.J., Jang, K.S., Suh, S.J. ve Oh, E.J., (1998). Charge transport and spin dynamics of chemically synthesized soluble polypyrroles, *Macromolecules*, 31, 479–483.

Joo, J., Lee, J.K., Baeck, J.S., Kim, K.H., Oh, E.J. ve Epstein, J., (2001). Electrical, magnetic, and structural properties of chemically and electrochemically synthesized polypyrroles, *Synthetic Metals*, 117, 45–51.

Joyner, R.W., Hutchings, G.J., Stewart, R.A. ve Southward, B.W.L., (2000). The effect of pre-sulfiding of catalysts for the vapour phase catalytic synthesis of thiophenes, *Catal. Lett.*, 68, 75–77.

Kalaycıoğlu, E., Toppare, L., Yağcı, Y., Harabagiu, V., Pintela, M., Ardelean, R. ve Simionescu, B.C., (1998). Synthesis of conducting H-type polysiloxane–polypyrrole block copolymers, *Synthetic Metals*, 97, 7–12.

Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, T.C. ve Ong, Y.K., (1987). Polymerization and oxidation of pyrrole by organic electron acceptors, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 25 (8), 2143–2153.

Kang, T.J., Miyata, S. ve Miyaki, Y., (1993). Preparation and morphology of electrically conductive and transparent poly(vinylchloride)–polypyrrole composite films, *Polymer Bulletin*, 31 (5), 593–599.

Kang, H.C. ve Geckeler, K.E., (2000). Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: effect of the preparation technique and polymer additive, *Polymer*, 41 (18), 6931–6934.

Karabulut, S. (2009). Electro-induced early transition metal metathesis catalyst systems for the production of polyacetylene, Synthesis of polyacetylene by ROMP of COT, *Polymer Journal*, 41, 629–633.

Karambelkar, V.V., Ekhe, J.D. ve Paul, S.N., (2011). High yield polypyrrole: A novel approach to synthesis and characterization, *J. Mater. Sci.*, 46, 5324–5331.

Karim, M.R., Lee, C.J. ve Lee, M.S., (2007). Synthesis of conducting polypyrrole by radiolysis polymerization method, *Polym. Adv. Technol.*, 18, 916–920.

Kapui, I., Gyurcsányi, R.E., Nagy, G., Tóth, K., Arca, M. ve Arca, E., (1998). Investigation of styrene–methacrylic acid block copolymer micelle doped polypyrrole films by scanning electrochemical microscopy, *J. Phys. Chem., B* 102, 9934–9939.

Kaufman, J.H., Colaneri, N., Scott, J. ve Street, G.B., (1984). Evolution of polaron states into bipolarons in polypyrrole, *Phys. Rev. Lett.*, 53 (10), 1005–1008.

Kaynak, A., (1996). Electromagnetic shielding effectiveness of galvanostatically synthesized conducting polypyrrole films in the 300–2000 MHz frequency range, *Mater. Res. Bull.*, 31, 845–860.

Kaynak, A. ve Beltran, R., (2003). Effect of synthesis parameters on the electrical conductivity of polypyrrole–coated poly(ethylene terephthalate) fabrics, *Polym. Int.*, 52, 1021–1026.

Kaynak, A. ve Håkansson, E., (2005). Generating heat from conducting polypyrrole–coated PET fabrics, *Advances in Polymer Technology*, 24 (3), 194–207.

Kawde, R.B. ve Santhanam, K.S.V., (1995). An in vitro electrochemical sensing of dopamine in the presence of ascorbic acid, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 38, 405–409.

Khan, M.I., Chaudhry, A.U., Hashim, S., Zahoor, M.K. ve Iqbal, M.Z., (2010). Recent developments in intrinsically conductive polymer coatings for corrosion protection, *Chemical Engineering Research Bulletin*, 14, 73–86.

Khulbe, K.C., Mann, R.S. ve Khulbe, C.P., (1982). Polymerization of pyrrole by potassium persulfate, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 20 (4), 1089–1095.

Kijewska, K., Blanchard, G.J., Szlachetko, J., Stolarski, J., Kisiel, A., Michalska, A., Maksymiuk, K., Pisarek, M., Majewski, P., Krysin'ski, P. ve Mazur, M., (2012). Photopolymerized polypyrrole microvessels, *Chem. Eur. J.*, 18, 310–320.

Kim, D.Y., Lee, J.Y., Kim, C.Y., Kang, E.T. ve Tan, K.L., (1995). Difference in doping behavior between polypyrrole films and powders, *Synthetic Metals*, 72, 243–248.

Kim, C.Y., Lee, J.Y. ve Kim, D.Y., (1998). Soluble, electroconductive polypyrrole and method for preparing the same, *US Patent*, No: 5 795 953.

Kim, M.S., Kim, H.K., Byun, S.W., Jeong, S.H., Hong, Y.K., Joo, J.S., Song, K.T., Kim, J.K., Lee, C.J. ve Lee, J.Y., (2002). PET fabric/polypyrrole composite with high electrical conductivity for EMI shielding, *Synth. Met.*, 126, 233–239.

Kim, H.K., Kim, M.S., Song, K., Park, Y.H., Kim, S.H., Joo, J. ve Lee, J.Y., (2003). EMI shielding intrinsically conducting polymer/PET textile composites, *Synth. Met.*, 135–136, 105–106.

Kim, P., Kwon, J. ve Kim, J.S., (2004). The impregnated synthesis of polypyrrole into carbon aerogel and its applications to photovoltaic materials. *Synthetic Metals*, 142, 153–160.

Kim, J.Y., Lee, J.H. ve Kwon, S.J., (2007). The manufacture and properties of polyaniline nano-films prepared through vapor-phase polymerization, *Synth. Met.*, 157, 336–342.

Kim, Y.D. ve Kim, J.H., (2008). Synthesis of polypyrrole–polycaprolactone composites by emulsion polymerization and the electrorheological behavior of their suspensions, *Colloid. Polym. Sci.*, 286, 631–637.

Kitayama, Y., Katoh, H., Kodama, T. ve Abe, J., (1997). Polymerization of pyrrole in intracrystalline tunnels of sepiolite, *Applied Surface Science*, 121/122, 331–334.

Kivelson, S., (1981). Electron hopping conduction in the soliton model of polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, 46, 1344–1348.

Kivelson, S., (1982). Electron hopping in a soliton band: Conduction in lightly doped (CH)_x, *Phys. Rev.*, B 25, 3798–3821.

Kizilcan, N., Ustamehmetoğlu, B., Öz, N., Saraç, S. ve Akar, A., (2003). Soluble and conductive polypyrrole copolymers containing silicone tegomers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89 (11), 2896–2901.

Kızılcan, N. ve Ustamehmetoğlu, B., (2005). Chemical polymerization of pyrrole in the presence of ketone–formaldehyde resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96, 618–624.

Kızılcan, N., Hocaoglu, B. ve Ustamehmetoğlu, B., (2011). Polymerization of cyclohexanone formaldehyde resin modified with carbazole–9–carbonyl chloride, *Pigment & Resin Technology*, 40 (3), 143–153.

Klavetter, F.L. ve Grubbs, R.H., (1988). Polycyclooctatetraene (polyacetylene): synthesis and properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7807–7813.

Kobayashi, D., Endo, Y., Sakamoto, T., Takahashi, T., Matsumoto, H., Kuroda, C., Otake, K. ve Shono, A., (2013). Design of new reaction fields for spherical polypyrrole particle synthesis, *Macromol. Symp.*, 324, 55–61.

Kobayashi, N., Teshima, K. ve Hirohashi, R., (1998). Conducting polymer image formation with photoinduced electron transfer reaction, *J. Mater. Chem.*, 8, 497–506.

Korshak, Y.V., Korshak, V.V., Kanischka, G. ve Höcker, H., (1985). A new route to polyacetylene. Ring-opening polymerization of 1,3,5,7–cyclooctatetraene with metathesis catalysts, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 6 (10), 685–692.

Kudoh, Y., (1996). Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing Fe₂(SO₄)₃ and anionic surfactant, *Synth. Met.*, 79 (1), 17–22.

Kuhn, H.H., (1993). Characterization and application of polypyrrole-coated textiles. *Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology*, (Cilt 246, Sf. 25–34), Springer.

Kuivalainen, P., Stubb, H., Isolato, H. ve Holmstrom, C., (1985). Electrical and optical properties of FeCl₃-doped polyparaphenylene [(p-C₆H₄)_x], *Phys. Rev.*, B 31, 7900–7909.

Kumar, A., Singh, R.K., Agarwal, K., Singh, H.K., Srivastava, P. ve Singh, R., (2013). Effect of p-toluenesulfonate on inhibition of overoxidation of polypyrrole, *J. Appl. Polym. Sci.*, 130 (1), 434–442.

Kumar, D. ve Sharma, R.C., (1998). Advances in conductive polymers, *Eur. Polym. J.*, 34 (8), 1053–1060.

Küçükyavuz, Z., Küçükyavuz, S. ve Özyalçın, M., (1999). Synthesis and characterization of conducting polypyrrole-poly(N-vinylimidazole) composites, *Synthetic Metals*, 101, 64–65.

Larbi, B., Hachemaoui, A., Ahmed, Y., Abdelghani, B., Karime, C. ve Mohamed, B., (2013). Synthesis of poly[(pyrrole-2,5-diyl)-co-(4-hydroxybenzylidene)] catalysed by Maghnite-H⁺, *Orient. J. Chem.*, 29 (4), 1615–1620.

Lascelles S.F. ve Armes S.P., (1995). Synthesis and characterization of micrometer-sized polypyrrole-coated polystyrene latexes, *Adv. Mater.*, 7 (10), 864–866.

Lawal, A.T. ve Wallace, G.G., (2008). Gas phase electroformation of polypyrrole, *J. Appl. Sci.*, 8, 2967–2974.

Lawal, A.T. ve Wallace, G.G., (2011). Synthesis of polypyrrole-Nafion composite films by gas phase electroformation, *Synth. Met.*, 161, 1682–1685.

Lawal, A.T. ve Wallace, G.G., (2014). Vapour phase polymerisation of conducting and non-conducting polymers: A review, *Talanta*, 119, 133–143.

Lee, J.Y., Kim, D.Y. ve Kim, C.Y., (1995). Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents, *Synthetic Metals*, 74, 103–106.

Lee, J.Y., Song, K.T., Kim, S.Y., Kim, Y.C., Kim, D.Y. ve Kim, C.Y., (1997). Synthesis and characterization of soluble polypyrrole, *Synthetic Metals*, 84, 137–140.

Lee, Y.H., Lee, J.Y. ve Lee, D.S., (2000). A novel conducting soluble polypyrrole composite with a polymeric co-dopant, *Synthetic Metals*, 114, 347–353.

Lee, W.-J., Kim, Y.-J., Jung, M.-O., Kim, D.-H., Cho, D.L. ve Kaang, S., (2001). Preparation and properties of conducting polypyrrole-sulfonated polycarbonate composites, *Synthetic Metals*, 123, 327–333.

Lee, G.J., Lee, S.H., Ahn, K.S. ve Kim, K.H., (2002). Synthesis and characterization of soluble polypyrrole with improved electrical conductivity, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2583–2590.

Lee, E.S., Park, J.H., Wallace, G.G. ve Bae, Y.H., (2004). *In situ* formed processable polypyrrole nanoparticle/amphiphilic elastomer composites and their properties, *Polym Int.*, 53, 400–405.

Lee, J.M., Lee, D.G., Lee, S.J. ve Kim, J.H., (2009). One-step synthetic route for conducting core-shell poly(styrene/pyrrole) nanoparticles, *Macromolecules*, 42, 4511–4519.

Lee, C.J., Karim, M.R. ve Lee, M.S., (2007). Synthesis and characterization of silver/thiophene nanocomposites by UV-irradiation method, *Materials Letters*, 61, 2675–2678.

Lefrant, S., Lichtman, L.S., Temkin, M., Fichten, D.C., Whitwell, G.E. ve Burlich, J.M. (1979). Raman scattering in $(\text{CH})_x$ and $(\text{CH})_x$ treated with bromine and iodine, *Solid State Commun.*, 29 (3), 191–196.

Letheby, H., (1862). XXIX.–On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *Journal of the Chemical Society*, 15, 161–163.

Li, J., Qian, X.-R., Chen, J.-H., Ding, C.-Y. ve An, X.-H., (2010). Conductivity decay of cellulose-polypyrrole conductive paper composite prepared by in situ polymerization method, *Carbohydrate Polymers*, 82, 504–509.

Li, M., Li, W., Liu, J. ve Yao, J., (2013). Preparation and characterization of PPy with methyl orange as soft template, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 24, 906–910.

Li, X., Zhang, X. ve Li, H., (2001). Preparation and characterization of pyrrole/aniline copolymer nanofibrils using the template-synthesis method, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 3002–3007.

Li, X., Lu, M. ve Li, H., (2002). Electrochemical copolymerization of pyrrole and thiophene nanofibrils using template-synthesis method, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 2403–2407.

Li, N., Shan, D. ve Xue, H., (2007). Electrochemical synthesis and characterization of poly(pyrrole-co-tetrahydrofuran) conducting copolymer, *European Polymer Journal*, 43, 2532–2539.

Li, X.-G., Wang, L.-X., Jin, Y., Zhu, Z.L. ve Yang, Y.L., (2001a). Preparation and identification of a soluble copolymer from pyrrole and o-toluidine, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 510–518.

Li, X.-G., Wang, L.-X., Huang, M.-R., Lu, Y.-Q., Zhu, M.-F., Menner, A. ve Springer, J., (2001b). Synthesis and characterization of pyrrole and anisidine copolymers, *Polymer*, 42, 6095–6103.

Li, X.-G., Huang, M.-R., Zhu, M.-F. ve Chen, Y.-M., (2004). Synthesis and nitrosation of processible copolymers from pyrrole and ethylaniline, *Polymer*, 45, 385–398.

Li, J., Xie H. ve Li, Y., (2012). Fabrication of gold nanoparticles/polypyrrole composite–modified electrode for sensitive hydroxylamine sensor design, *J. Solid State Electrochem.*, 16, 795–802.

Liang, X., Cheng, Y. ve Qi, C., (2011). Polypyrrole based strong acid catalyst for acetalization, *Solid State Sciences*, 13 (9), 1820–1824.

Liao, Y., Li, X.-G. ve Kaner, R.B., (2010). Facile synthesis of water–dispersible conducting polymer nanospheres, *ACS Nano*, 4 (9), 5193–5202.

Lim, H.K., Lee, S.O., Song, K.J, Kim, S.G. ve Kim, K.H., (2005). Synthesis and properties of soluble polypyrrole doped with dodecylbenzenesulfonate and combined with polymeric additive poly(ethylene glycol), *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 1170–1175.

Lindenberger, H., Schäfer-Siebert, D., Roth, S. ve Hanack, M., (1987). Synthesis and properties of polypyrrole prepared by electrochemical polymerization of alpha–bipyrrole, *Synth. Met.*, 18, 37–41.

Liu, W., Cholli, A.L., Nagarajan, R., Kumar, J., Tripathy, S., Bruno, F.F. ve Samuelson, L., (1999a). The role of template in the enzymatic synthesis of conducting polyaniline, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 11345–11355.

Liu, W., Kumar, J., Tripathy, S., Senecal, K.J. ve Samuelson, L., (1999b). Enzymatically synthesized conducting polyaniline, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 71–78.

Liu, Y.-C. ve Hwang, B.-J., (2000). Enhancement of conductivity stability of polypyrrole films modified by valence copper and polyethylene oxide in an oxygen atmosphere, *Thin Solid Films*, 360, 1–9.

Liu, Y.-C. ve Tsai, C.-J., (2002). Characterization and enhancement in conductivity and conductivity stability of electropolymerized polypyrrole/ Al_2O_3 nanocomposites, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537, 165–171.

Liu, Y.-C. ve Tsai, C.-J. (2003). Enhancements in conductivity and thermal and conductive stabilities of electropolymerized polypyrrole with caprolactam–modified clay, *Chem. Mater.*, 15, 320–326.

Lixin, X., Guangye, L., Jingfu, L. ve Mengtao, S., (2011). Synthesis of hollow polypyrrole–platinum complex spheres and their successful application as a catalyst for decomposition of hydrogen peroxide, *Kinetics and Catalysis*, 52 (5), 716–722.

Luebben, S.D.V., Elliott, B. ve Wilson, C., (2007). Poly(heteroaromatic) block copolymers with electrical conductivity, *US Patent*, No: 7 279 534 B2, tarih: 09.10.2007.

Lupu, S., Parenti, F., Pigani, L., Seeber, R. ve Zanardi, C., (2003). Differential pulse techniques on modified conventional–size and microelectrodes. Electroactivity of poly[4,4'–bis(butylsulfanyl)–2,2'–bithiophene] coating towards dopamine and ascorbic acid oxidation, *Electroanalysis*, 15 (8), 715–725.

Lü, Q.-F., Li, X.-G. ve Huang, M.-R., (2010). Facile preparation and characterization of copolymer nanoparticles from pyrrole and aniline–2–sulfonic acid, *Microchim Acta*, 171, 341–347.

Ma, X., Li G., Wang, M. ve Chen, H., (2006). Oxidative polymerization of pyrrole in the presence of a poly(sodium–p–styrenesulfonate) and its gas–responses, *J. Mater. Sci.*, 41, 7604–7610.

MacDiarmid, A.G., (2001). Synthetic metals: A novel role for organic polymers (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (14), 2581–2590.

Machida, S., Miyata, S. ve Techagumpuch, A., (1989). Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole, *Synthetic Metals*, 31, 311–318.

Madani, A., Nessark, B., Brayner, R., Elaissari, H., Jouini, M., Mangeney, C. ve Chehimi, M.M., (2010). Carboxylic acid–functionalized, core–shell polystyrene@polypyrrole microspheres as platforms for the attachment of CdS nanoparticles, *Polymer*, 51, 2825–2835.

Magdesieva, T.V., Nikitin, O.M., Zolotukhina, E.V. ve Vorotyntsev, M.A., (2014). Palladium nanoparticles–polypyrrole composite as an efficient catalyst for cyanation of aryl halides, *Electrochimica Acta*, 122, 289–295.

Maity, S. ve Chatterjee, A., (2013). Preparation and characterization of electro–conductive rotor yarn by in situ chemical polymerization of pyrrole, *Fibers and Polymers*, 14 (8), 1407–1413.

Mäkelä, T., Sten, J., Hujanen, A. ve Isotalo, H., (1999). High frequency polyaniline shields, *Synth. Met.*, 101, 707.

Malinowska, S., Gniadek, M., Rapecki, T., Kurek, E., Stojek, Z. ve Donten, M., (2014). Polypyrrole–gold nanostructured composite, active and durable electrocatalytic material, *J. Solid State Electrochem.*, 18, 3049–3055.

Mandal, T.K. ve Mandal, B.M., (1996). Interpenetrating polymer network composites of polypyrrole and poly(methyl acrylate) or poly(styrene–co–butyl acrylate) with low percolation thresholds, *Synthetic Metals*, 80, 83–89.

Mangold, K.-M., Schuster, J. ve Weidlich, C., (2011). Synthesis and properties of magnetite/polypyrrole core–shell nanocomposites and polypyrrole hollow spheres, *Electrochimica Acta*, 56, 3616–3619.

Markham, G., Obey, T.M. ve Vincent, B., (1990). The preparation and properties of dispersions of electrically–conducting polypyrrole particles, *Colloids and Surfaces*, 51, 239–253.

Martin, C.R., (1994). Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach, *Science*, 266, 1961–1966.

Martin, C.R., (1996). Membrane-based synthesis of nanomaterials, *Chem. Mater.*, 8 (8), 1739–1746.

Martina, S., Enkelmann, V. and Schlüter, A.-D. ve Wegner, G., (1992). Progress toward the development of a chemical synthesis for poly(2,5-pyrrole), *Synth. Met.*, 51, 299–305.

Martins, C.R., Almeida, Y.M., Nascimento, G.C. ve Azevedo, W.M., (2006). Metal nanoparticles incorporation during the photopolymerization of polypyrrole, *J. Mater. Sci.*, 41, 7413–7418.

Masa, J., Schilling, T., Bron, M. ve Schuhmann, W., (2012). Electrochemical synthesis of metal-polypyrrole composites and their activation for electrocatalytic reduction of oxygen by thermal treatment, *Electrochimica Acta*, 60, 410–418.

Mathys, G.J. ve Truong, V.-T., (1997). Spectroscopic study of thermo-oxidative degradation of polypyrrole powder by FT-IR, *Synth. Met.*, 89, 103–109.

McConnell, R.M., Godwin, W.E., Baker, S.E., Powell, K., Baskett, M. ve Morara, A., (2004). Polyfuran and co-polymers: A chemical synthesis, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 53 (8), 697–708.

Mecerreyes, D., Stevens, R., Nguyen, C., Pomposo, J.A., Bengoetxea, M. ve Grande, H., (2002). Synthesis and characterization of polypyrrole-graft-poly(ϵ -caprolactone) copolymers: new electrically conductive nanocomposites, *Synthetic Metals*, 126, 173–178.

Micušík, M., Omastová, M., Prokeš, J. ve Krupa, I., (2006). Mechanical and electrical properties of composites based on thermoplastic matrices and conductive cellulose fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 133–142.

Milella, E., de Riccardis, F., Gerardi, C. ve Massaro, C., (1997). Surface characterization of Langmuir-Blodgett polypyrrole films obtained by a solid-state reaction, *Synthetic Metals*, 87, 19–22.

Moon, D.K., Yun, J.-Y., Osakada, K., Kambara, T. ve Yamamoto, T., (2007). Synthesis of random copolymers of pyrrole and aniline by chemical oxidative polymerization, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 464, 177/[759]–185/[767].

Mostany, J. ve Scharifker, B.R., (1997). Impedance spectroscopy of undoped, doped and overoxidized polypyrrole films, *Synth. Met.*, 87, 179–185.

Mravcáková, M., Boukema, K., Omastová, M. ve Chehimi, M.M., (2006). Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties, *Materials Science and Engineering*, C26, 306–313.

Muñoz-Rojas, D., Oró-Solé, J., Ayyad O. ve Gómez-Romero, P., (2008). Facile one-pot synthesis of self-assembled silver@polypyrrole core/shell nanosnakes, *Small*, 4 (9), 1301–1306.

Myers, E.R., (1986). Chemical oxidative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrroles, *Journal of Electronic Materials*, 15 (2), 61–69.

Nabid, M.R. ve Entezami, A.A., (2004). A novel method for synthesis of water-soluble polypyrrole with horseradish peroxidase enzyme, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 254–258.

Nair, S., Natarajan, S. ve Kim, S.H., (2005). Fabrication of electrically conducting polypyrrole–poly(ethylene oxide) composite nanofibers, *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 1599–1603.

Nandi, D., Gupta, K., Ghosh, A.K., De A., Ray, N.R. ve Ghosh, U.C., (2013). Thermally stable polypyrrole–Mn doped Fe(III) oxide nanocomposite sandwiched in graphene layer: Synthesis, characterization with tunable electrical conductivity, *Chemical Engineering Journal*, 220, 107–116.

Natta, G., Mazzanti, G. ve Corradini, P., (1958). *Atti. Acad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat., Rend.*, 25 (8), 3.

Navale, S.T., Mane, A.T., Chougule, M.A., Sakhare, R.D., Nalage, S.R. ve Patil, V.B., (2014). Highly selective and sensitive room temperature NO₂ gas sensorbased on polypyrrole thin films, *Synthetic Metals*, 189, 94–99.

Nishikawa, O. ve Kato, H., (1986). Atom-probe study of a conducting polymer: The oxidation of polypyrrole, *J. Chem. Phys.*, 85 (11), 6758.

Niwa, O., Kakuchi, M. ve Tamamura, T., (1987). Polypyrrole-based conducting polymer alloy films: Physical properties and film morphology, *Macromolecules*, 20, 749–753.

Nguyen, H.T., Sapp, S., Wei, C., Chow, J.K., Nguyen, A., Coursen, J., Luebben, S., Chang, E., Ross, R. ve Schmidt, C.E., (2013). Electric field stimulation through a biodegradable polypyrrole–co–polycaprolactone substrate enhances neural cell growth, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 2013: 00A: 000–000.

Nogami, Y., Pouget, J-P. ve Ishiguro, T., (1994). Structure of highly conducting PF₆[–]-doped polypyrrole, *Synthetic Metals*, 62 (3), 257–263.

Oh, E.J., Jang, K.S., Suh, J.S., Kim, H., Kim, K.H., Yo, C.H. ve Joo, J., (1997). UV–Vis./NIR and transport studies of chemically synthesized soluble polypyrrole, *Synthetic Metals*, 84, 147–148.

Oh, E.J. ve Jang, K.S., (2001). Synthesis and characterization of high molecular weight, highly soluble polypyrrole in organic solvents, *Synthetic Metals*, 119, 109–110.

Oh, E.J., Jang, K.S. ve MacDiarmid, A.G., (2002). High molecular weight soluble polypyrrole, *Synthetic Metals*, 125, 267–272.

Ohtani, A. ve Shimidzu, T., (1989). Effective doping of polymer anion during chemical polymerization of pyrrole using $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oxidant, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 234–238.

Omastová, M., Piontec, J., Janke, A. ve Košina, S., (1996). The processing and properties of conductive polypropylene/polypyrrole composites, *Macromol. Symp.*, 102, 265–272.

Omastová M., Pavlinec J., Pionteck J. ve Simon F., (1997). Synthesis, electrical properties and stability of polypyrrole-containing conducting polymer composites, *Polymer International*, 43, 109–116.

Omastová, M., Pavlinec, J., Pionteck, J., Simon, F. ve Košina, S., (1998). Chemical preparation and characterization of conductive poly(methyl methacrylate)/polypyrrole composites, *Polymer*, 39 (25), 6559–6566.

Omastová, M. ve Simon, F., (2000). Surface characterizations of conductive poly(methyl methacrylate)/polypyrrole composites, *Journal of Materials Science*, 35, 1743–1749.

Omastová, M., Mosnácková, K., Trchová, M., Konyushenko, E.N., Stejskal, J., Fedorko, P. ve Prokeš, J., (2010). Polypyrrole and polyaniline prepared with cerium(IV) sulfate oxidant, *Synthetic Metals*, 160, 701–707.

Omastová, M., Mosnácková, K., Fedorko, P., Trchová, M. ve Stejskal, J., (2013). Polypyrrole/silver composites prepared by single-step synthesis, *Synthetic Metals*, 166, 57–62.

Othman, N., Talib, Z.A., Kassim, A., Shaari, A.H. ve Liew, J.Y.C., (2009). Electrical properties of polypyrrole conducting polymer at various dopant concentrations, *Journal of Fundamental Sciences*, 5, 29–33.

Otrokhov, G.V., Morozova, O.V., Vasil'eva, I.S., Shumakovich, G.P., Zaitseva, E.A., Khlopova, M.E. ve Yaropolov, A.I., (2013). Biocatalytic synthesis of conducting polymers and prospects for its application, *Biochemistry (Moscow)*, 78 (13), 1539–1553.

Ovando–Medina, V.M., Peralta, R.D., Mendizábal, E., Martínez–Gutiérrez, H., Lara-Ceniceros, T.E. ve Ledezma-Rodríguez, R., (2011). Synthesis of polypyrrole nanoparticles by oil-in-water microemulsion polymerization with narrow size distribution, *Colloid. Polym. Sci.*, 289, 759–765.

Ozturk, T. ve Cakmak, I., (2007). Synthesis of block copolymers via redox polymerization process: A critical review, *Iranian Polymer Journal*, 16 (8), 561–581.

Özdilek, C., Toppare, L., Yagci, Y. ve Hacaloglu, J., (2002). Characterization of polypyrrole/polytetrahydrofuran graft copolymers by direct pyrolysis mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 64, 363–378.

Özdilek, C., Hacaloğlu, J., Toppare, L. ve Yağcı, Y., (2004). Structural and thermal characterization of PTSA doped polypyrrole–polytetrahydrofuran graft copolymer, *Synthetic Metals*, 140, 69–78.

Parthasarathy, R.V. ve Martin, C.R., (1994). Template–synthesized polyaniline microtubules, *Chem. Mater.*, 6, 1627–1632.

Peng, S., Wu, Y., Zhu, P., Thavasi, V., Mhaisalkar, S.G. ve Ramakrishna, S. (2011). Facile fabrication of polypyrrole/functionalized multiwalled carbon nanotubes composite as counter electrodes in low–cost dye–sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 223, 97–102.

Percec, S., Bolas, C., Howe, L., Brill, D.J. ve Li, J., (2012). In situ polymerization and morphology of polypyrrole obtained in water–soluble polymer templates, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50, 4966–4976.

Phang, S.W., Daik, R. ve Abdullah, M.H., (2004). Microwave properties of poly(4,4′–diphenylene diphenylvinylene), *Polym. Test.*, 23, 275–279.

Phillips, G., Suresh, R., Waldman, J., Kumar, J., I-Chen, J., Tripathy, S. ve Huang, J.C., (1991). Dielectric properties of polypyrrole doped with tosylate anion in the far infrared and microwave, *J. Appl. Phys.*, 69, 899–905.

Pickup, P.G. (1987). Poly–(3–methylpyrrole–4–carboxylic acid): an electronically conducting ion–exchange polymer, *J. Electroanal. Chem.*, 225 (1–2), 273–280.

Pina, C.D., Falletta, E., Faro, M.L., Pasta, M. ve Rossi, M., (2009). Gold–catalysed synthesis of polypyrrole, *Gold Bulletin*, 42 (1), 27–33.

Pirvu, C., Manole, C.C., Stoian, A.B. ve Demetrescu, I., (2011). Understanding of electrochemical and structural changes of polypyrrole/polyethylene glycol composite films in aqueous solution, *Electrochimica Acta*, 56, 9893–9903.

Planche, M.F., Thiéblemont, J.C., Mazars, N. ve Bidan, G., (1994). Kinetic study of pyrrole polymerization with iron (III) chloride in water, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 1867–1877.

Pomposo, J.-A., Ochoteco, E., Pozo, C., Carrasco, P.-M. Grande, H.-J. ve Rodriguez, F.-J., (2006). Conductivity enhancement in raw polypyrrole and polypyrrole nanoparticle dispersions, *Polym. Adv. Technol.*, 17, 26–29.

Posudievsky, O.Y., Kozarenko, O.A., Dyadyun, V.S., Jorgensen, S.W., Spearot, J.A., Koshechko V.G. ve Pokhodenko, V.D., (2013). Mechanochemically prepared ternary hybrid cathode material for lithium batteries, *Electrochimica Acta*, 109, 866–873.

Pramila Devi, D.S., Bipinbal, P.K., Jabin, T. ve Kutty, S.K.N. (2013). Enhanced electrical conductivity of polypyrrole/polypyrrole coated short nylon fiber/natural rubber composites prepared by in situ polymerization in latex, *Materials and Design*, 43, 337–347.

Pron, A. ve Rannou, P., (2002). Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 135–190.

Pytel, R. (2007). Artificial muscle morphology: Structure/property relationships in polypyrrole actuators, (doktora tezi), MIT.

Puanglek, N., Sittattrakul, A. ve Lerdwijitjarud, W., (2010). Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole and its derivative, *Sci. J. UBU*, 1 (1), 35–42.

Radhakrishnan, S. ve Khedkar, S.P., (1996). Charge transport process in polypyrrole nanoscale composites, *Synthetic Metals*, 79, 219–224.

Rahman, N.A., Kudin, T.I.T., Ali, A.M.M. ve Yahya, M.Z.A., (2012). Synthesis and characteristics of conducting polymer-based polypyrrole in different solvents, *Journal of Materials Science and Engineering A2*, 2, 190–195.

Ramanavicius, A., Ramanavicienė, A. ve Malinauskas, A., (2006). Electrochemical sensors based on conducting polymer-polypyrrole, *Electrochimica Acta*, 51, 6025–6037.

Ramanaviciene, A., Schuhmann, W. ve Ramanavicius, A., (2006). AFM study of conducting polymer polypyrrole nanoparticles formed by redox enzyme–glucose oxidase–initiated polymerisation, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 4, 159–166.

Ramakrishnan, S., (1997). Conducting polymers, From a laboratory curiosity to the market place, *Resonance*, 48–58.

Ramelow, U.S., Ma, J.H. ve Darbeau, R., (2001). Electrical conductivities of polypyrrole reacted with dopant solutions, *Mat. Res. Innovat.*, 5, 40–49.

Ramesan, M.T., (2013). Synthesis, characterization, and conductivity studies of polypyrrole/copper sulfide nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 128, 1540–1546.

Rao, D.V.G.L.N., Aranda, F.J., Cheng, C.F., Akkara, J.A., Kaplan, D.L. ve Roach, J.F., (1994). Third order non-linear optical interactions in some bioengineered polymers. *Frontiers of Polymers and Advanced Materials*; Prasad, P.N., Ed.; Plenum Press: New York, 1994; Sf. 219–228.

Rapi, S., Bocchi, V. ve Gardini, G.P., (1988). Conducting polypyrrole by chemical synthesis in water, *Synthetic Metals*, 24 (3), 217–221.

Ray, S.S., (2002). Synthesis and evaluation of conducting polypyrrole/Al₂O₃ nanocomposites in aqueous and non-aqueous medium, *Materials Research Bulletin*, 37, 813–824.

Reinisch, G., Gohlke, U. ve Ulrich, H., (1979). Dispersion polycondensation, *Die Makromol. Chem.*, 3, 177–193.

Rosner, R.B. ve Rubner, M.F., (1991). Fabrication of Langmuir–Blodgett films of polypyrrole by solid state reactions on an iron(III) stearate template, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (20), 1449–1451.

Robila, G., Ivanoiu, M., Buruiana, T. ve Buruiana, E.C., (1997). Sulfonated polyurethane anionomer–polypyrrole molecular composite, *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 591–595.

Ruckenstein, E. ve Hong, L., (1994). Inverted emulsion pathway to polypyrrole and polypyrrole elastomer composites, *Synthetic Metals*, 66, 249–256.

Qi, Z. ve Pickup, P.G., (1997). Size control of polypyrrole particles, *Chem. Mater.*, 9, 2934–2939.

Qian, X., Chen, J. ve An, X., (2010). Polypyrrole–coated conductive paper prepared by vapour–phase deposition method, *Appita J.*, 63, 102–107.

Qiu, G., Wang, Q. ve Nie, M., (2006). Polypyrrole–Fe₃O₄ magnetic nanocomposite prepared by ultrasonic irradiation, *Macromol. Mater. Eng.*, 291, 68–74.

Qu, B., Xu, Y.-T., Lin, S.-J., Zheng, Y.-F. ve Dai, L.-Z., (2010). Fabrication of Pt nanoparticles decorated PPy–MWNTs composites and their electrocatalytic activity for methanol oxidation, *Synthetic Metals*, 160, 732–742.

Saçak, M., (2006). İletken Polimerler. *Polimer Kimyası*, (3. sürüm, Sf. 423–433). Ankara, Gazi Kitabevi.

Sadki, S., Schottland, P., Brodie, N. ve Sabourand, G., (2000). The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.*, 29, 283–293.

Sahmetlioglu, E., Yuruk, H., Toppare, L., Cianga, I. ve Yagci, Y., (2004). Synthesis and characterization of conducting copolymers of poly(vinyl alcohol) with thiophene side–groups and pyrrole, *Polymer International*, 53, 2138–2144.

Sahmetlioglu, E., Arıkan, U., Toppare, L., Yuruk, H. ve Mart, H., (2006). Synthesis and characterization of conducting graft copolymers based on oligophenols, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43, 1523–1530.

Sahmetlioglu, E., Varol, R., Toppare, L. ve Yuruk, H., (2009). Synthesis and characterization of conducting copolymers of bisphenol A–diglycidyl ether with thiophene side–groups and pyrrole, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 46, 584–590.

Saleh, M.M., Weidlich, C., Mangold, K.-M. ve Jüttner, K., (2006). Absorption/desorption of calcium ions on polypyrrole–loaded reticulated vitreous carbon, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, 179–186.

Sarac, A.S., Yavuz, Ö. ve Sezer, E., (2000). Electrosynthesis and study of carbazole–acrylamide copolymer electrodes, *Polymer*, 41, 839–847.

Sarac, A.S., Ozkara, S. ve Sezer, E., (2003). Electrocopolymerization of indole and thiophene: Conductivity–peak current relationship and in situ spectroelectrochemical investigation of soluble co-oligomers, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 8, 395–409.

Saraceno, R.A., Pack, J.G. ve Ewing, A.G., (1986). Catalysis of slow charge transfer reactions at polypyrrole-coated glassy carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 197, 265–278.

Saravanan, C., Shekhar, R.C. ve Palaniappan, S., (2006). Synthesis of polypyrrole using benzoyl peroxide as a novel oxidizing agent, *Macromol. Chem. Phys.*, 207, 342–348.

Satoh, M., Ishikawa, H., Yageta, H., Amano, K. ve Hasegawa, E., (1997). Structure and properties of polypyrrole synthesized under air and oxygen-free conditions, *Synthetic Metals*, 84, 167–168.

Saurin, M. ve Armes, S.P., (1995). Study of the chemical polymerization of pyrrole onto printed circuit boards for electroplating applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 41–50.

Savage, N.O., (2009). Gas sensing composites of metal oxides with vapor-deposited polypyrrole, *Sensors Actuator B-Chem.*, 143, 6–11.

Saxena, R., Sharma, K., Saxena, N.S. ve Sharma, T.P., (2009). Effect of annealing on structural and optical properties of polypyrrole doped with different acids, *Polym. Compos.*, 30, 820–826.

Scherer, R., Bernardes, A.M., Forte, M.M.C., Ferreira, J.Z. ve Ferreira, C.A., (2001). Preparation and physical characterization of a sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) and polypyrrole composite membrane, *Materials Chemistry and Physics*, 71, 131–136.

Selampinar, F., Akbulut, U. ve Toppare, L., (1997). Conducting polymer composites of polypyrrole and polyimide, *Synthetic Metals*, 84, 185–186.

Selvaraj, M., Palraj, S., Maruthan, K., Rajagopal, G. ve Venkatachari, G., (2010). Synthesis and characterization of polypyrrole composites for corrosion protection of steel, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 1524–1537.

Sen, V. ve Tiwari, D.C., (2013). Preparation, characterization and comparative temperature dependent electrical properties of polythiophene & its nanocomposites using carbon nanotubes, *IOSR Journal of Applied Physics*, 3 (3), 54–58.

Sepulveda, P. ve Binner, J.G.P., (2001). Persulfate–amine initiation systems for gelcasting of ceramic foams, *Chem. Mater.*, 13, 4065–4070.

Setshedi, K.Z., Bhaumik, M., Songwane, S., Onyango, M.S. ve Maity, A. (2013). Exfoliated polypyrrole–organically modified montmorillonite clay nanocomposite as a potential adsorbent for Cr(VI) removal, *Chemical Engineering Journal*, 222, 186–197.

Shabani-Nooshabadi, M., Ghoreishi, S.M., Jafari, Y. ve Kashanizadeh, N., (2014). Electrodeposition of polyaniline–montmorillonite nanocomposite coatings on 316L stainless steel for corrosion prevention, *Journal of Polymer Research*, 21 (4), 1–10.

Shahrokhian, S. ve Zare-Mehrjardi, H.R., (2009). Electrochemical synthesis of polypyrrole in the presence of congo red; application to selective voltammetric determination of dopamine in the presence of ascorbic acid, *Electroanalysis*, 21 (2), 157–164.

Shaktawat, V., Sharma, K. ve Saxena, N.S., (2010). Structural and electrical characterization of protonic acid doped polypyrrole, *Journal of Ovonic Research*, 6, 239–245.

Shang, S., Yang, X., Tao, X.M. ve Lam, S.S., (2010). Vapor–phase polymerization of pyrrole on flexible substrate at low temperature and its application in heat generation, *Polym. Int.*, 59, 204–211.

Shakoor, A., Foot, P.J.S. ve Rizvi, T.Z., (2010). Conductive poly(methyl methacrylate)–polypyrrole dodecylbenzenesulfonate (PMMA–PPy.DBSA) blends prepared in solution in the presence of hydroquinone, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 21, 1270–1276.

Shakoor, A. ve Rizvi, T.Z., (2010). Synthesis and characterization of polypyrrole dodecylbenzenesulfonate–titanium dioxide nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 970–973.

Shen, Y., ve Wan, M., (1997). Soluble conductive polypyrrole synthesized by in situ doping with β -naphthalene sulphonic acid, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 35, 3689–3695.

Shen, Y. ve Wan, M., (1998a). In situ doping polymerization of pyrrole with sulfonic acid as a dopant, *Synthetic Metals*, 96, 127–132.

Shen, Y. ve Wan, M., (1998b). Soluble conducting polypyrrole doped with DBSA–CSA mixed acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 68, 1277–1284.

Shen, Y. ve Wan, M., (1999). Tubular polypyrrole synthesized by in situ doping polymerization in the presence of organic function acids as dopants, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 37, 1443–1449.

Sheng, P., (1980). Fluctuation–induced tunneling conduction in disordered materials, *Phys. Rev., B* 21 (6), 2180–2195.

Shi, G., Rouabhia, M., Wang, Z., Dao, L.H. ve Zhang, Z., (2004) A novel electrically conductive and biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide, *Biomaterials*, 25, 2477–2488.

Shimoi Y. ve Abe S., (1994). Competition between polarons and bipolarons in nondegenerate conjugated polymers, *Phys. Rev., B* 50 (20), 14781–14784.

Shirakawa, H. ve Ikeda, S., (1971). Infrared spectra of poly(acetylene), *Polymer Journal*, 2, 231–244.

Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. ve Heeger, A.J., (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578–580.

Shirakawa, H., (2001). The discovery of polyacetylene film; the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (14), 2574–2580.

Schön, J.H., Dodabalapur, A., Bao, Z., Kloc, Ch., Schenker, G. ve Battlog, B., (2001). Gate-induced superconductivity in a solution-processed organic polymer film, *Nature*, 410, 189–192.

Sigmund, W.M., Weerasekera, G., Marestin, C., Styron, S., Zhou, H., Elsabee, M.Z., Rühle, J., Wegner, G. ve Duran, R.S., (1999). Polymerization of monolayers of 3-substituted pyrroles, *Langmuir*, 15, 6423–6427.

Sivaraman, K.M., Özkale, B., Ergeneman, O., Lühmann, T., Fortunato, G., Zeeshan, M.A., Nelson, B.J. ve Pané, S., (2013). Redox cycling for passive modification of polypyrrole surface properties: Effects on cell adhesion and proliferation, *Adv. Healthcare Mater.*, 2, 591–598.

Somboonsub, B., Srisuwan, S., Invernale, M.A., Thongyai, S., Praserttham, P., Scola, D.A. ve Sotzing, G.A., (2010). Comparison of the thermally stable conducting polymers PEDOT, PANi, and PPy using sulfonated poly(imide) templates, *Polymer*, 51, 4472–4476.

Son, W.-I., Hong, J.-M. ve Kim, B.-S., (2005). Polypyrrole composite membrane with high permeability prepared by interfacial polymerization, *Korean J. Chem. Eng.*, 22 (2), 285–290.

Song, K.T., Lee, J.Y., Kim, H.D., Kim, D.Y., Kim, S.Y. ve Kim, C.Y., (2000). Solvent effects on the characteristics of soluble polypyrrole, *Synthetic Metals*, 110, 57–63.

Song, M.-K., Kim, Y.-T., Kim, B.-S., Kim, J., Char, K. ve Rhee, H.-W., (2004). Synthesis and characterization of soluble polypyrrole doped with alkylbenzenesulfonic acids, *Synthetic Metals*, 141, 315–319.

Song, H.-K. ve Palmore, G.T.R., (2005). Conductive polypyrrole via enzyme catalysis, *J. Phys. Chem. B*, 109, 19278–19287.

Spinks, G.M., Xi, B., Zhou, D., Truong, V.-T. ve Wallace, G.G., (2004). Enhanced control and stability of polypyrrole electromechanical actuators, *Synth. Met.*, 140, 273–280.

Stejskal, J., Trchová, M., Ananieva, I.A., Janca, J., Prokeš, J., Fedorova, S. ve Sapurina, I., (2004). Poly(aniline-co-pyrrole): powders, films, and colloids. Thermophoretic mobility of colloidal particles, *Synthetic Metals*, 146, 29–36.

Stenger-Smith, J.D., (1998). Intrinsically electrophoretically conducting polymers. Synthesis, characterization and their applications, *Prog. Polym. Sci.*, 23, 57–79.

Street, G.B., Clarke, T.C., Krounbi, M., Kanawa, K., Lee, V., Pfluger, P., Scott, J.C. ve Weiser, G., (1982). Preparation and characterization of neutral and oxidized polypyrrole films, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 83, 253–264.

Su, N., Li, H.B., Yuan, S.J., Yi, S.P. ve Yin, E.Q., (2012). Synthesis and characterization of polypyrrole doped with anionic spherical polyelectrolyte brushes, *eXPRESS Polymer Letters*, 6 (9), 697–705.

Suárez-Guevara, J., Ayyad, O. ve Gómez-Romero, P., (2012). Copper@polypyrrole nanocables, *Nanoscale Research Letters*, 7, 521–526.

Subramanian, P., Clark, N.B., Spiccia, L., MacFarlane, D.R., Winther-Jensen, B. ve Forsyth, C., (2008). Vapour phase polymerisation of pyrrole induced by iron(III) alkylbenzenesulfonate salt oxidising agents, *Synthetic Metals*, 158, 704–711.

Suri, K., Annapoorni, S. ve Tandon, R.P., (2001). Phase change induced by polypyrrole in iron–oxide polypyrrole nanocomposite, *Bull. Mater. Sci.*, 24 (6), 563–567.

Syritski, V., Idla, K. ve Öpik, A., (2004). Synthesis and redox behavior of PEDOT/PSS and PPy/DBS structures, *Synthetic Metals*, 144, 235–239.

Tan, Y., Chen, Y., Mahimwalla, Z., Johnson, M.B., Sharma, T., Brüning, R. ve Ghandi, K., (2014). Novel synthesis of rutile titanium dioxide–polypyrrole nanocomposites and their application in hydrogen generation, *Synthetic Metals*, 189, 77–85.

Tan, S.N. ve Ge, H.L., (1996). Investigation into vapour–phase formation of polypyrrole, *Polymer*, 37, 965–968.

Tang, M., Wen, T.-Y., Du, T.-B. ve Chen, Y.-P., (2003). Synthesis of electrically conductive polypyrrole–polystyrene composites using supercritical carbon dioxide I. Effects of the blending conditions, *European Polymer Journal*, 39, 143–149.

Tang, M., Wen, T.-Y., Du, T.-B. ve Chen, Y.-P., (2003). Synthesis of electrically conductive polypyrrole–polystyrene composites using supercritical carbon dioxide II. Effects of the doping conditions, *European Polymer Journal*, 39, 151–156.

Taranekar, P., Fan, X. ve Advincula, R., (2002). Distinct surface morphologies of electropolymerized polymethylsiloxane network polypyrrole and comonomer films, *Langmuir*, 18, 7943–7952.

Tarkuc, S., Sahin, E., Toppare, L., Colak, D., Cianga, I. ve Yagci, Y., (2006). Synthesis, characterization and electrochromic properties of a conducting copolymer of pyrrole functionalized polystyrene with pyrrole, *Polymer*, 47, 2001–2009.

Taunk, M., Kapil, A. ve Chand, S., (2010). Hopping and tunneling transport over a wide temperature range in chemically synthesized doped and undoped polypyrrole, *Solid State Communications*, 150, 1766–1769.

Taunk, M., Kapil, A. ve Chand, S., (2011). Chemical synthesis and low temperature electrical transport in polypyrrole doped with sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, 22, 136–142.

Tewari, A., Kokil, A., Ravichandran, S., Nagarajan, S., Bouldin, R., Samuelson, L.A., Nagarajan, R. ve Kumar, J., (2010). Soybean peroxidase catalyzed enzymatic synthesis of pyrrole/EDOT copolymers, *Macromol. Chem. Phys.*, 211, 1610–1617.

Towannang, M., Pimanpang, S., Thiangkaew, A., Rutphonsan, P., Maiaugree, W., Harnchana, V., Jarernboon, W. ve Amornkitbamrung, V., (2012). Chemically deposited polypyrrole–nanoparticle counter electrode for inorganic I^-/I_3^- and organic T^+/T_2 dye-sensitized solar cells, *Synthetic Metals*, 162, 1954–1960.

Tran, H.D., Shin, K., Hong, W.G., D’Arcy, J.M., Kojima, R.W., Weiller, B.H. ve Kaner, R.B., (2007). A template-free route to polypyrrole nanofibers, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 2289–2293.

Trivedi, D.C., (1999). Influence of counter ion on polyaniline and polypyrrole, *Bull. Mater. Sci.*, 22, 447–455.

Turcu, R., Graupner, W., Filip, C., Bot, A., Brie, M. ve Grecu, R., (1999). Studies of the intermolecular interactions in polypyrrole and conjugated composites based on polypyrrole, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 9, 157–165.

Turcu, R., Peter, I., Pana, O., Giurgiu, L., Aldea, N., Barz, B., Grecu, M.N. ve Coldea, A., (2004). Structural and magnetic properties of polypyrrole nanocomposites, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 417, 235/[719]–243/[727].

Unsal, C., Kalaoglu, F., Karakas, H. ve Sarac, A.S., (2013). Polypyrrole/poly(acrylonitrile-co-butyl acrylate) composite, *Advances in Polymer Technology*, 32 (S1), E784–E792.

Url-1 <<http://homepage.ntlworld.com/colin.pratt/cpoly.pdf>>, erişim tarihi 10.09.2014.

Url-2 <http://www.kva.se/globalassets/priser/nobel/2000/sciback_ke_en_00.pdf>, erişim tarihi 13.02.2015.

Url-3 <<http://www.osmetech.plc.uk>>, erişim tarihi 24.06.2014.

Url-4 <<http://www.oe-chemicals.com/dictionaryM-Z.html>>, erişim tarihi 05.10.2013.

Ustamehmetoğlu, B., Kizilcan, N., Saraç, S. ve Akar, A., (2001). Soluble polypyrrole copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82 (5), 1098–1106.

Ustamehmetoğlu, B., Kizilcan, N., Saraç, S. ve Akar, A. (2005). Electrochemical copolymerization of pyrrole and methyl ethyl ketone formaldehyde resin, *Int. J. Polymeric Materials*, 54, 1019–1030.

Ustamehmetoğlu, B., Yazıcı, P. ve Kizilcan, N. (2011). Polymerisation of methyl ethyl ketone formaldehyde resin modified with carbazole–9–carbonyl chloride, *Pigment & Resin Technology*, 40 (4), 211–221.

Ustamehmetoglu, B., Kizilcan, N. ve Demir, Ö. (2012). Electrocopolymerization of pyrrole with bis(4–aminobutyl)polydimethylsiloxane, *Pigment & Resin Technology*, 41 (3), 179–186.

Uyar, T., Toppare, L. ve Hacaloğlu, J. (2001). Spectroscopic investigation of oxidation of *p*–toluene sulfonic acid doped polypyrrole, *Synthetic Metals*, 123 (2), 335–342

Vishnuvardhan, T.K., Kulkarni, V.R., Basavaraja, C. ve Raghavendra, S.C. (2006). Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/Y₂O₃ composites, *Bull. Mater. Sci.*, 29 (1), 77–83.

Waghuley, S.A., Yenorkar, S.M., Yawale, S.S. ve Yawale, S.P. (2008). Application of chemically synthesized conducting polymer–polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor, *Sensors and Actuators*, B128, 366–373.

Wallace, G.G., Spinks, G.M., Kane-Maguire, L.A.P. ve Teasdale, P.R. (2003). Synthesis and sturcture of polypyrroles. *Conductive Electroactive Polymers, Intelligent Materials Systems*, (İkinci sürüm, Sf. 67–79). 2003, CRC Press, USA.

Wang, H.X., Xue, Y.H. ve Lin, T. (2011). One–step vapour–phase formation of patternable, electrically conductive, superamphiphobic coatings on fibrous materials, *Soft. Matter.*, 7, 8158–8161.

Wang, Y., Tran, H.D. ve Kaner, R.B. (2011). Applications of oligomers for nanostructured conducting polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, 32, 35–49.

Wang, T., Liu, W., Tian, J., Shao, X. ve Sun, D. (2004). Structure characterization and conductive performance of polypyrrol–molybdenum disulfide intercalation materials, *Polymer Composites*, 25 (1), 111–117.

Wang, W., Shi, G. ve Zhang, R. (2009) Facile fabrication of silver/polypyrrole composites by the modified silver mirror reaction, *J. Mater. Sci.*, 44, 3002–3005.

Wang, P.-C. ve Yu, J.-Y. (2012). Dopant–dependent variation in the distribution of polarons and bipolarons as charge–carriers in polypyrrole thin films synthesized by oxidative chemical polymerization, *Reactive & Functional Polymers*, 72, 311–316.

Wang, X., Yang, C., Li, H. ve Liu, P. (2013). Synthesis and electrochemical performance of well–defined flake–shaped sulfonated graphene/polypyrrole composites via facile in situ doping polymerization, *Electrochimica Acta*, 111, 729–737.

Wang, K., Cao, Y., Tagaya, M. ve Kobayashi, T., (2014). Electrochemical capacitance of poly(pyrrole-co-formylpyrrole)/sulfonated polystyrene layer-by-layer assembled multilayer films, *J. Mater. Sci.*, 49, 5746–5756.

Wang, Y. ve Jing, X., (2005). Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding, *Polym. Adv. Technol.*, 16, 344–351.

Wang, Z., Wang, Y., Xu, D., Kong, E. S.-W. ve Zhang Y., (2010). Facile synthesis of dispersible spherical polythiophene nanoparticles by copper(II) catalyzed oxidative polymerization in aqueous medium, *Synthetic Metals*, 160, 921–926.

Wei, Y., Li, L., Yang, X., Pan, G., Yan, G. ve Yu, X., (2010). One-step UV-induced synthesis of polypyrrole/Ag nanocomposites at the water/ionic liquid interface, *Nanoscale Res. Lett.*, 5, 433–437.

Wei, H., Scudiero, L. ve Eilers, H., (2009). Infrared and photoelectron spectroscopy study of vapor phase deposited poly(3-hexylthiophene), *Appl. Surf. Sci.*, 255, 8593–8597.

Whang, Y.E., Han, J.H., Nalwa, H.S., Watanabe, T. ve Miyata, S., (1991a). Chemical synthesis of highly electrically conductive polymers by control of oxidation potential, *Synthetic Metals*, 41 (1–2), 3043–3048.

Whang, Y.E., Han, J.H., Motobe, T., Watanabe, T. ve Miyata, S., (1991b). Polypyrroles prepared by chemical oxidative polymerization at different oxidation potentials, *Synthetic Metals*, 45, 151–161.

Wilson, L.M., (2006). Conducting Polymers and Applications. *Materials Science and Technology*. V., WILEY-VCH.

Winther-Jensen, B., Chen, J., West, K. ve Wallace, G., (2004). Vapor phase polymerization of pyrrole and thiophene using iron(III)sulfonates as oxidizing agents, *Macromole*, 37, 5930–5935.

Wright, P.V., (1975). Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide), *British Polymer Journal*, 7 (5), 319–327.

Xia, Y. ve Xiao, H., (2012). Au nanoplate/polypyrrole nanofiber composite film: preparation, characterization and application as SERS substrate, *J. Raman Spectrosc.*, 43, 469–473.

Xie, H.-Q., Liu, C.-M. ve Guo, J.-S., (1999). Preparation of conductive polypyrrole composites by in-situ polymerization, *Polym. Int.*, 48, 1099–1107.

Yagüe, J.L. ve Borrós, S., (2012). Conducting plasma polymerized polypyrrole thin films as carbon dioxide gas sensors, *Plasma Process. Polym.*, 9, 485–490.

Yakuphanoglu, F., Yahia, I.S., Senkal, B.F., Sakr, G.B. ve Farooq, W.A., (2011). Impedance spectroscopy properties of polypyrrole doped with boric acid, *Synthetic Metals*, 161, 817–822).

Yamaura, M., Hagiwara, T. ve Iwata, K., (1988). Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole film by stretching: counter ion effect, *Synthetic Metals*, 26, 209–224.

Yang, C. ve Liu, P., (2009). Core-shell attapulgite@polypyrrole composite with well-defined corn cob-like morphology via self-assembling and in situ oxidative polymerization, *Synthetic Metals*, 159, 2056–2062.

Yang, C. ve Liu, P., (2010). Water-dispersed polypyrrole nanoparticles via chemical oxidative polymerization in the presence of a functional polyanion, *Reactive & Functional Polymers*, 70, 726–731.

Yang, X., Li, L. ve Yan, F., (2010). Polypyrrole/silver composite nanotubes for gas sensors, *Sensors and Actuators*, B 145, 495–500.

Yang, Y., Qiu, S., Xie, X., Wang, X. ve Li, R.K.Y., (2010). A facile, green, and tunable method to functionalize carbon nanotubes with water-soluble azo initiators by one-step free radical addition, *Applied Surface Science*, 256, 3286–3292.

Yao, T., Wang, C., Wu, J., Lin, Q., Lv, H., Zhang, K., Yu, K. ve Yang, B., (2009). Preparation of raspberry-like polypyrrole composites with applications in catalysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 338, 573–577.

Yavuz, Ö., Rama, M.K., Aldissi, M., Poddar, P. ve Srikanth, H., (2005). Polypyrrole composites for shielding applications, *Synthetic Metals*, 151, 211–217.

Ye, S., Fang, L., Qing, X. ve Lu, Y., (2010). Surface-enhanced Raman scattering study of Ag@PPy nanoparticles, *J. Raman Spectrosc.*, 41, 1119–1123.

Yee, L.M., Mahmud, H.N.M.E., Kassim, A. ve Yunus, W.M.M., (2007). Polypyrrole-polyethylene glycol conducting polymer composite films: Preparation and characterization, *Synthetic Metals*, 157, 386–389.

Yeh, J.-M., Chin, C.-P. ve Chang, S. (2003). Enhanced corrosion protection coatings prepared from soluble electronically conductive polypyrrole-clay nanocomposite materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 3264–3272.

Yildiz, H.B., Kiralp, S., Toppare, L., Yagci, Y. ve Ito, K., (2006). Synthesis of conducting copolymers of thiophene capped poly(ethylene oxide) with pyrrole and thiophene, *Materials Chemistry and Physics*, 100 (1), 124–127.

Yilmaz, F., Cianga, L., Guner, Y., Toppare, L. ve Yagci, Y., (2004). Synthesis and characterization of alternating copolymers of thiophene-containing N-phenyl maleimide and styrene by photoinduced radical polymerization and their use in electropolymerization, *Polymer*, 45, 5765–5774.

Yin, W., Yan T., Gan, L.M., Chew, C.H., Liu, H. ve Gan, L.H., (1998). Conductive composite films based on polypyrrole and crosslinked poly(styrene/butyl acrylate/acrylic acid), *Eur. Polym. J.*, 34 (12), 1763–1766.

Yin, W. ve Ruckenstein, E., (2001). A water-soluble self-doped conducting polypyrrole-based copolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 86–89.

Yodice, R., (1993). High surface area polymers of pyrrole or copolymers of pyrrole, *US Patent*, No: 5 233 000, tarih:03.08.1993.

Yueqiang, S., Carneiro, K., Ping, W. ve Renyuan, Q., (1987). Transport studies on polypyrrole films prepared from aqueous TsONa solutions of different concentrations, *Electronic Properties of Conjugated Polymers* (Cilt 76, Sf. 31–35). Springer.

Zaidi, M.G.H., Thakur, A., Agarwal, T. ve Alam, S., (2014). Synthesis of polypyrrole/polythiophene copolymers in supercritical carbon dioxide, *Iran Polym. J.*, 23, 365–374.

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

Zarras, P., Anderson, N., Webber, C., Irvin, D.J., Irvin, J.A., Guenther, A. ve Stenger-Smith J.D., (2003). Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings, *Radiation Physics and Chemistry*, 68, 387–394.

Zhang, Z., Li, G., Yan, F., Zheng, X. ve Li, X., (2012). Towards understanding of protein adsorption behavior on plasma polymerized pyrrole film, *Cent. Eur. J. Chem.*, 10 (4), 1157–1164.

Zhang, Z., Liu, S., Kang, M., Yang, G., Li, Y., Yan, F., He, L., Feng, X., Wang, P. ve Fang, S., (2014). Graphene nanostructures with plasma-polymerized pyrrole as an adsorbent layer for biosensors, *Microchimica Acta*, 181, 1059–1067.

Zhang, A.-Q., Zhang, Y., Wang, L.-Z. ve Li, X.-F., (2011). Electrosynthesis and capacitive performance of polyaniline-polypyrrole composite, *Polymer Composites*, 32, 1–5.

Zhang, B., Xu, Y., Zheng, Y., Dai, L., Zhang, M., Yang, J., Chen, Y., Chen, X. ve Zhou, J., (2011). A facile synthesis of polypyrrole/carbon nanotube composites with ultrathin, uniform and thickness-tunable polypyrrole shells, *Nanoscale Research Letters*, 6, 431–439.

Zhang, D., Zhang, Q., Gao, X., ve Piao, G., (2013). A nanocellulose polypyrrole composite based on tunicate cellulose, *International Journal of Polymer Science*, 2013, 1–6.

Zhao, D., Liu, X., Li, Z. ve Bai, X., (2011). Effect of emulsion polymerisation conditions on electrical performance of polyaniline, *Pigment & Resin Technology*, 40 (2), 84–90.

Zheng, W., Alici, G., Clingan, P.R., Munro, B.J., Spinks, G.M., Steele, J.R. ve Wallace, G.G., (2013). Polypyrrole stretchable actuators, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51, 57–63.

Zhuo, Y., Du, C., Li, X., Sun, W. ve Chu, Y., (2013). One-step synthesis and photoluminescence properties of polycarbazole spheres and Ag/polycarbazole core/shell composites, *European Polymer Journal*, 49, 1365–1372.

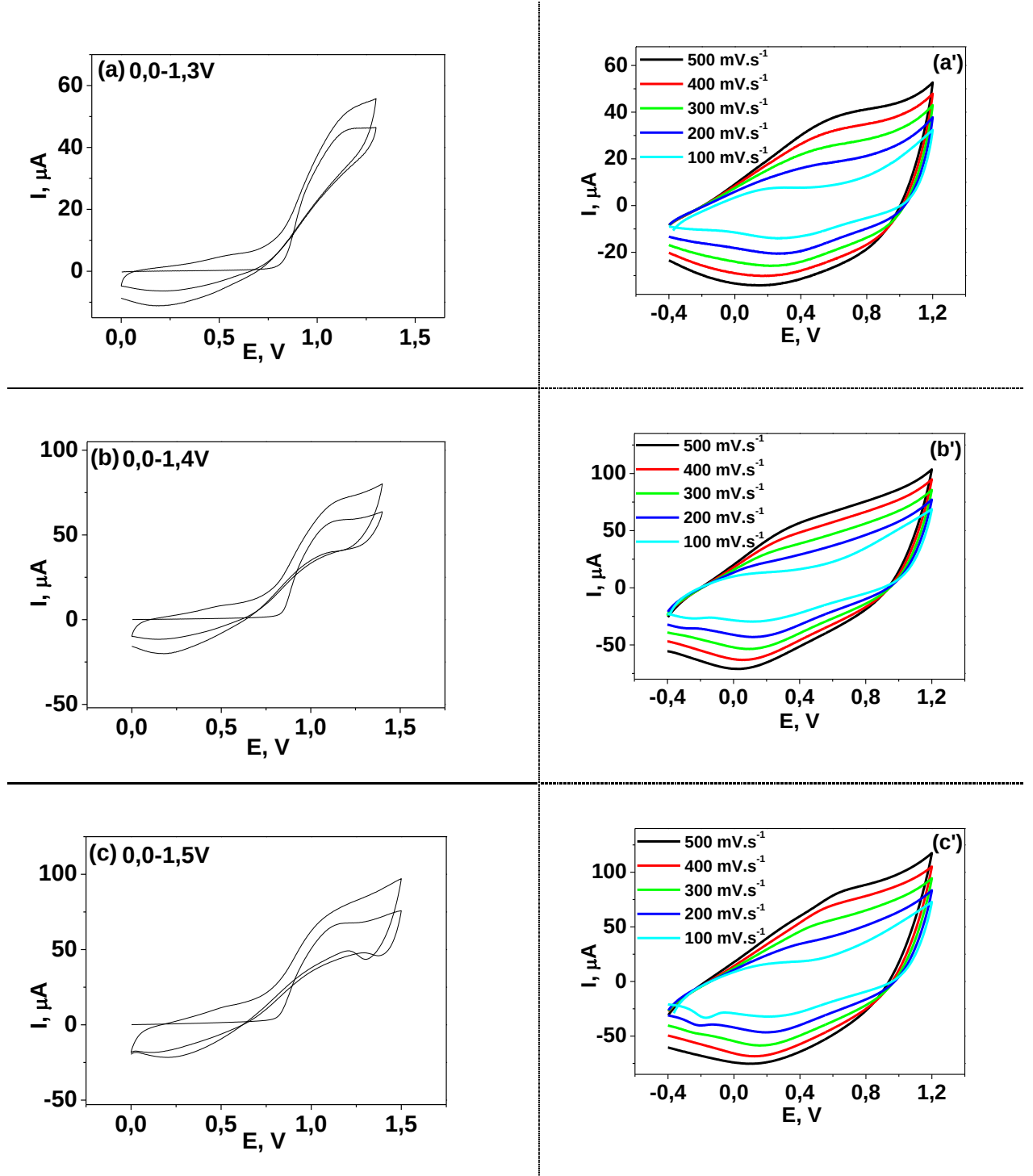
Zinger, B., Shaier, P. ve Zemel, A., (1991). Flexible polypyrrole/ ClO_4 films formed in aqueous solutions, *Synthetic Metals*, 40 (13), 283–297.

Zuo, S., Liu, W., Yao, C., Li, X., Kong, Y., Liu, X., Mao, H. ve Li, Y. (2013). Preparation of polyaniline–polypyrrole binary composite nanotube using halloysite as hard-template and its characterization, *Chemical Engineering Journal*, 228, 1092–1097.

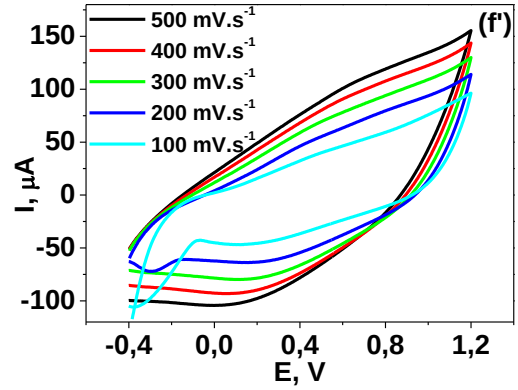
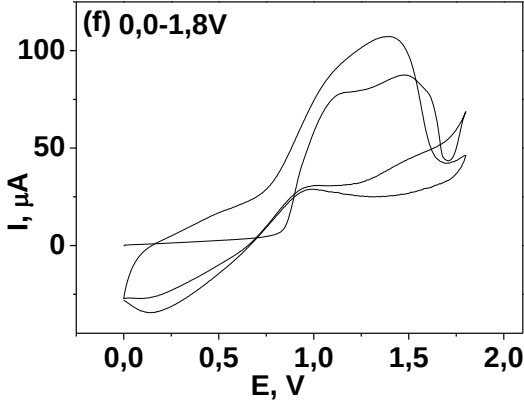
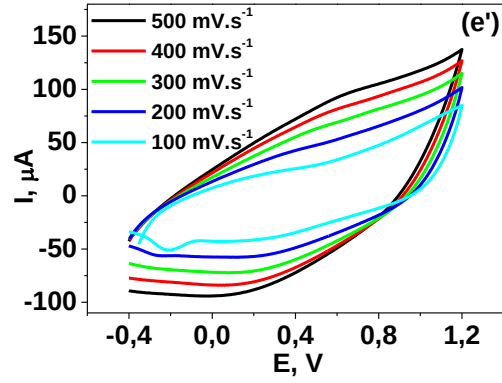
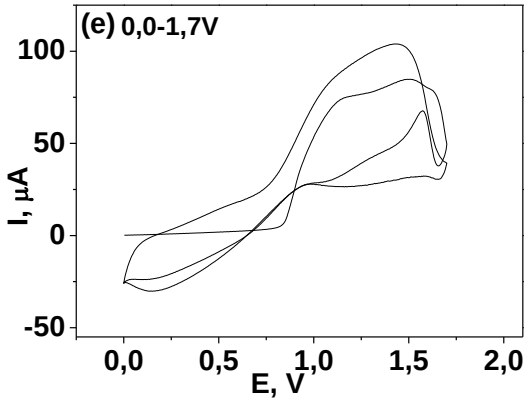
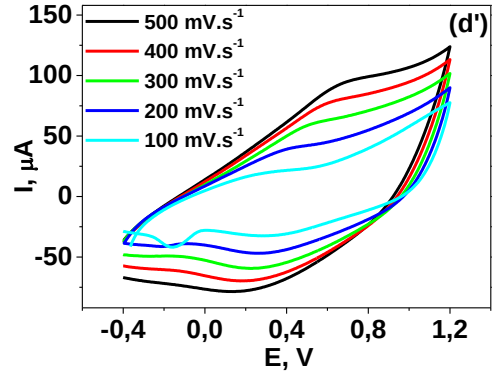
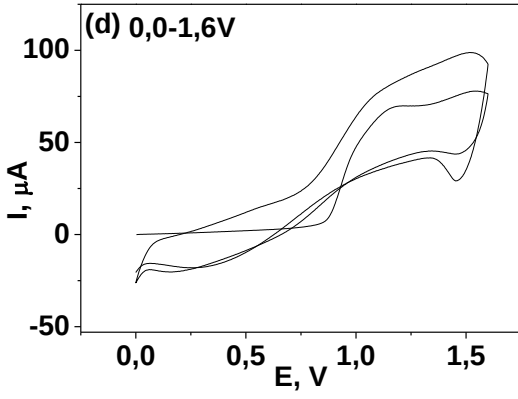
EKLER

- EK A :** Elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen polipirollere ait DV'ler ve polipirollerden monomersiz ortamda elde edilen DV'ler.
- EK B :** Elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen PPy-CFTh₂R kopolimerlerine ait DV'ler ve kopolimerlerden monomersiz ortamda elde edilen DV'ler.
- EK C :** Elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen PPy-CFTh₄R kopolimerlerine ait DV'ler ve kopolimerlerden monomersiz ortamda elde edilen DV'ler.
- EK D :** Farklı reçine derişimleri varlığında elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen PPy-CFTh₄R kopolimerlerine ait DV'ler ve kopolimerlerden monomersiz ortamda elde edilen DV'ler.

EK A : Elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen polipirollere ait DV'ler ve polipirollerden monomersiz ortamda elde edilen DV'ler.

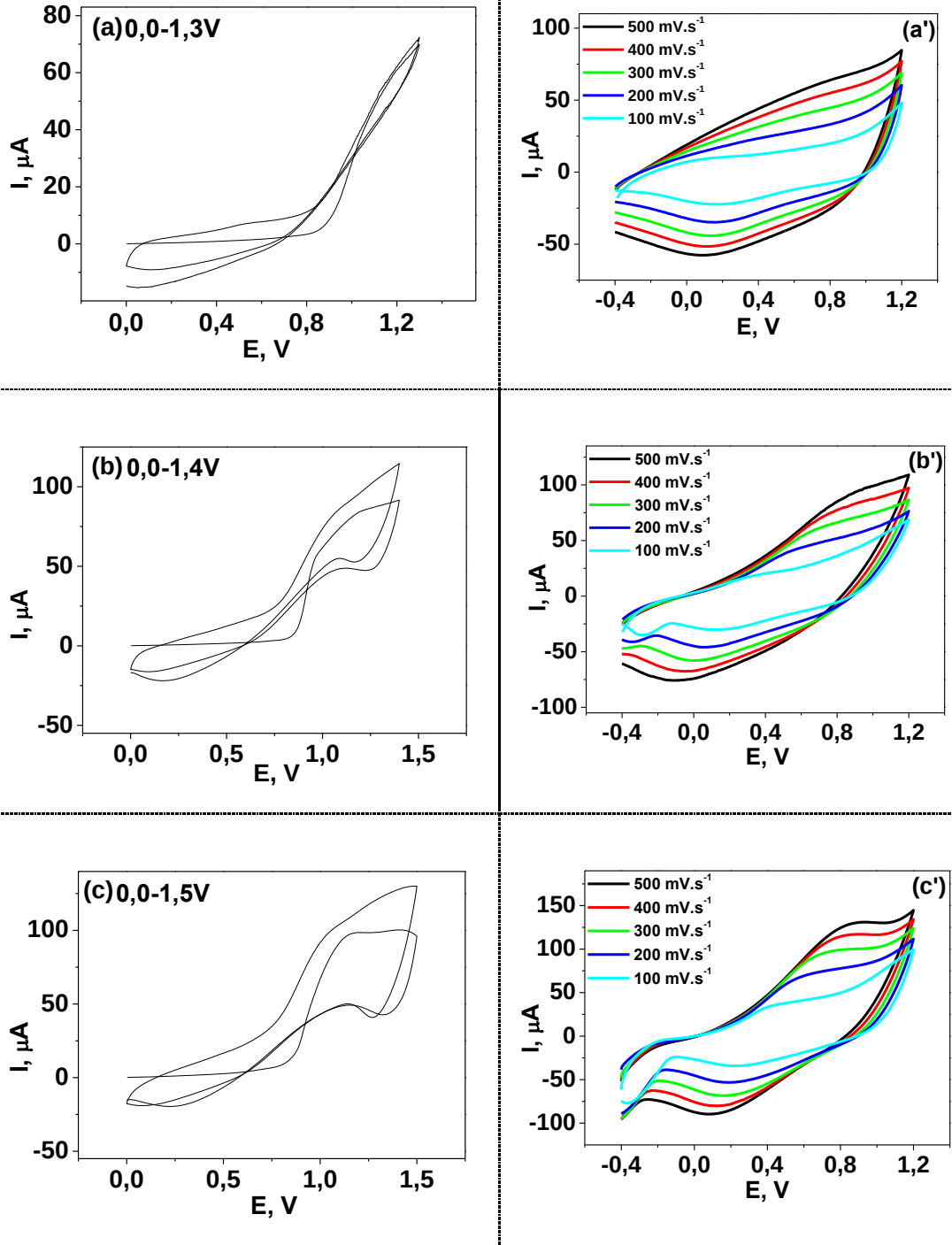


Şekil A.1 : 5×10^{-3} M Py içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,3 V (a), 0,0-1,4 V (b), 0,0-1,5 V (c), 0,0-1,6 V (d) 0,0-1,7 V (e) ve 0,0-1,8 V (f) potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polipirollere ait DV'ler ve kaplamaların monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.

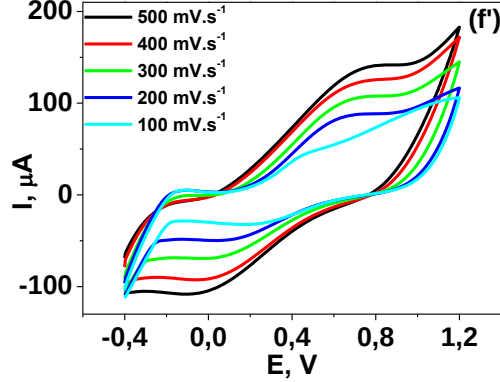
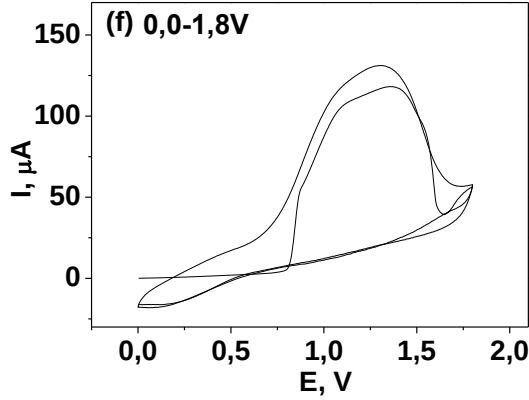
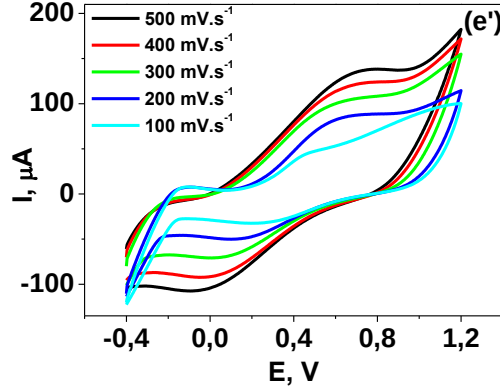
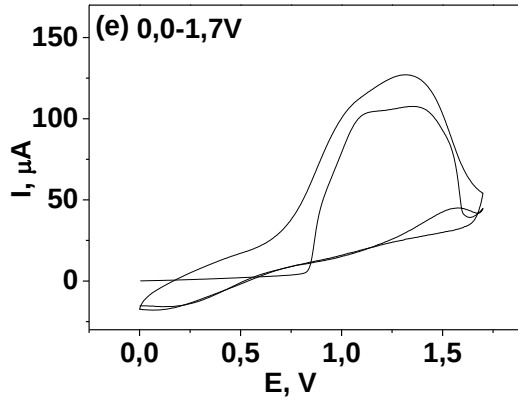
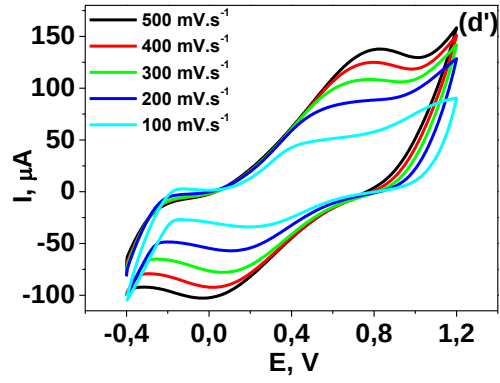
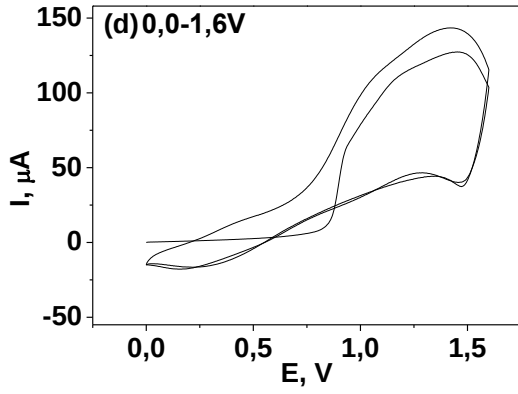


Şekil A.1 (devam) : 5×10^{-3} M Py içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,3 V (a), 0,0-1,4 V (b), 0,0-1,5 V (c), 0,0-1,6 V (d) 0,0-1,7 V (e) ve 0,0-1,8 V (f) potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polipirollere ait DV'ler ve kaplamaların monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.

EK B : Elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen PPy-CFTh₂R kopolimerlerine ait DV'ler ve kopolimerlerden monomersiz ortamda elde edilen DV'ler.

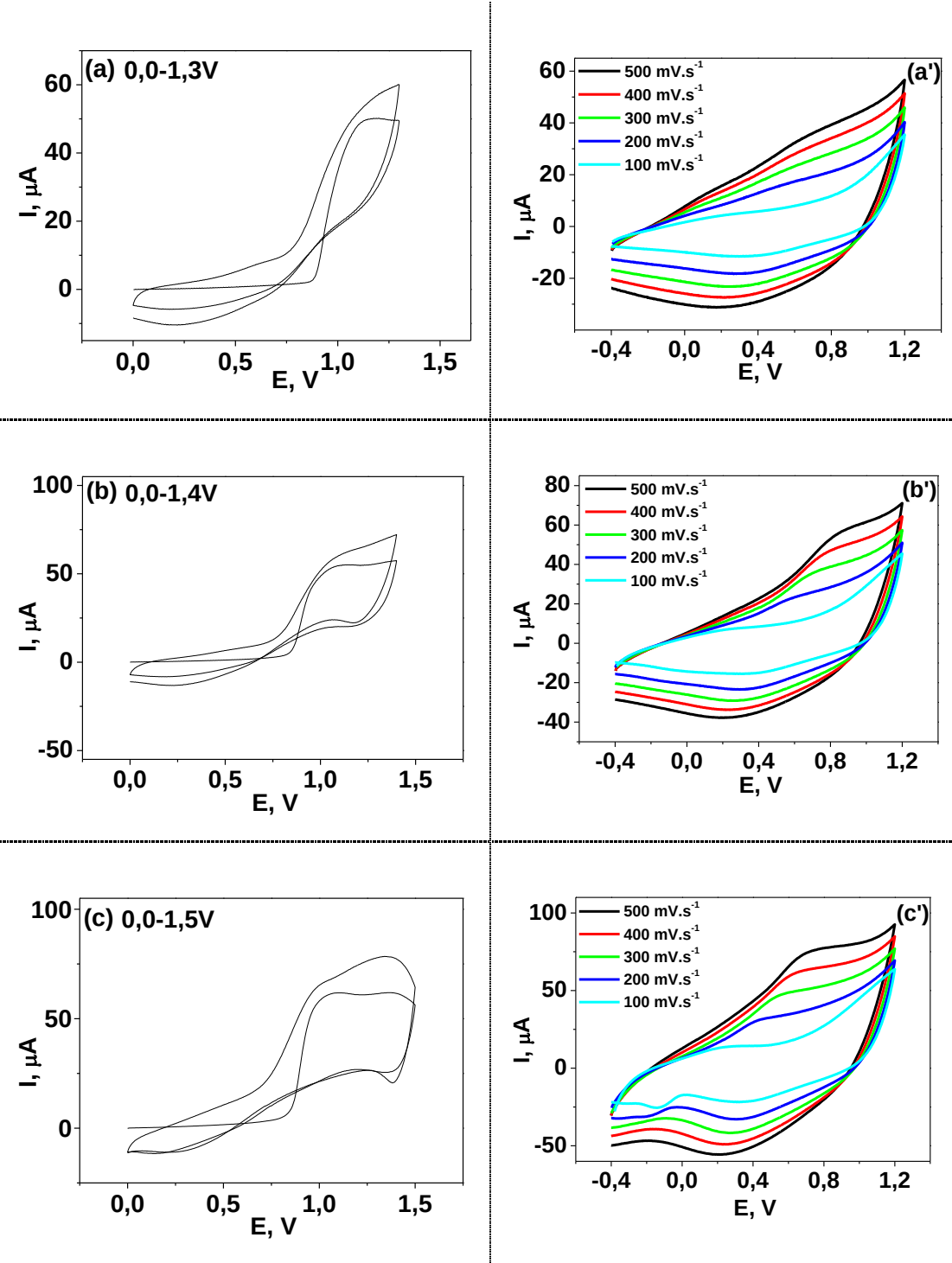


Şekil B.1 : 5×10^{-3} M Py ve 1×10^{-3} M CFTh₂R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,3 V (a), 0,0-1,4 V (b), 0,0-1,5 V (c), 0,0-1,6 V (d), 0,0-1,7 V (e) ve 0,0-1,8 V (f) potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimerlere ait DV'ler ve kaplamaların monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.

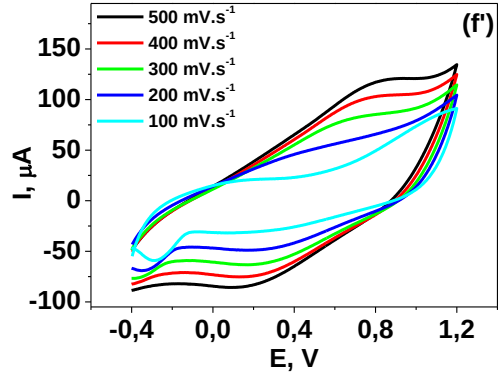
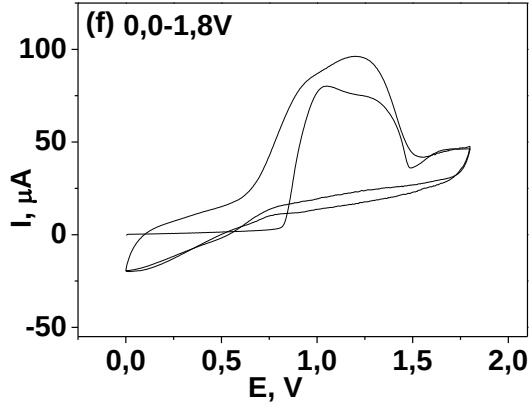
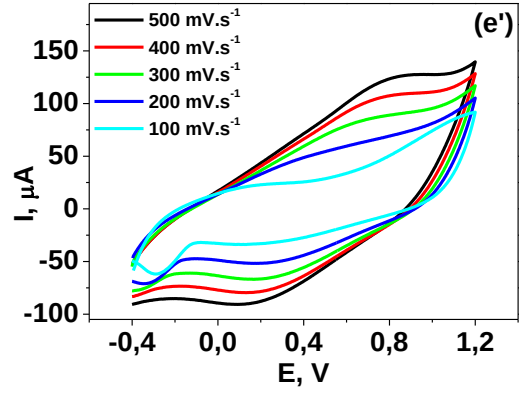
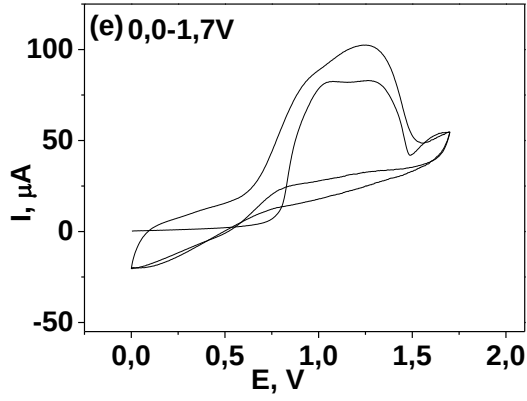
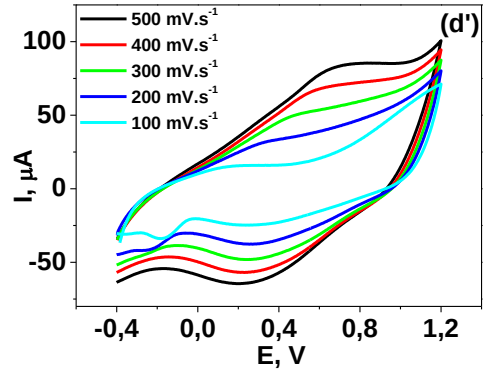
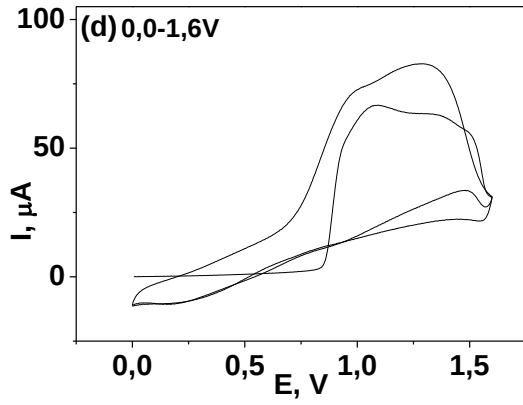


Şekil B.1 (devam) : 5×10^{-3} M Py ve 1×10^{-3} M CFTh₂R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,3 V (a), 0,0-1,4 V (b), 0,0-1,5 V (c), 0,0-1,6 V (d), 0,0-1,7 V (e) ve 0,0-1,8 V (f) potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimerlere ait DV'ler ve kaplamaların monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.

EK C : Elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen PPy-CFTh₄R kopolimerlerine ait DV'ler ve kopolimerlerden monomersiz ortamda elde edilen DV'ler.

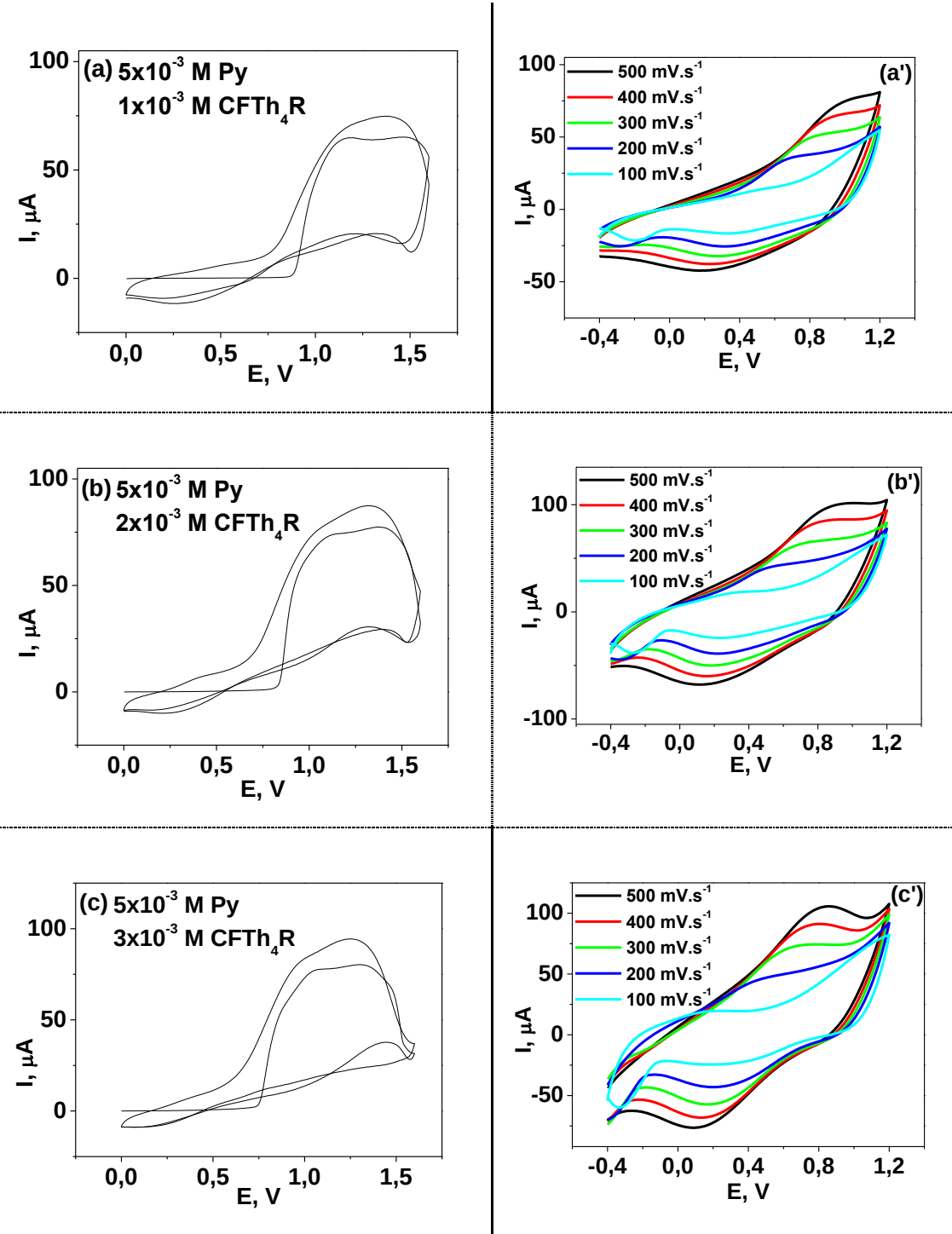


Şekil C.1 : 5×10^{-3} M Py ve 1×10^{-3} M CFTh₄R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,3 V (a), 0,0-1,4 V (b), 0,0-1,5 V (c), 0,0-1,6 V (d), 0,0-1,7 V (e) ve 0,0-1,8 V (d) potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimerlere ait DV'ler ve kaplamaların monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.

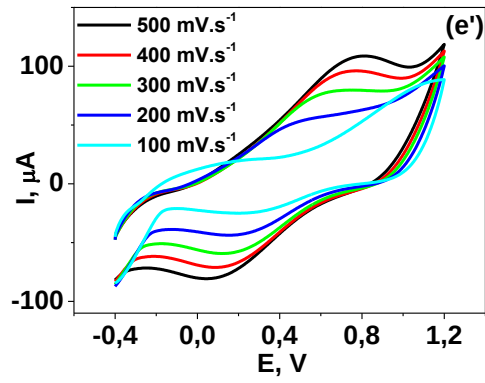
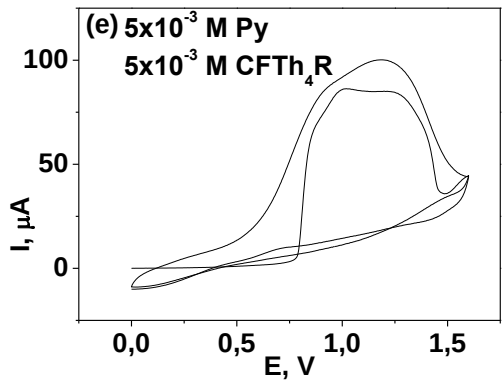
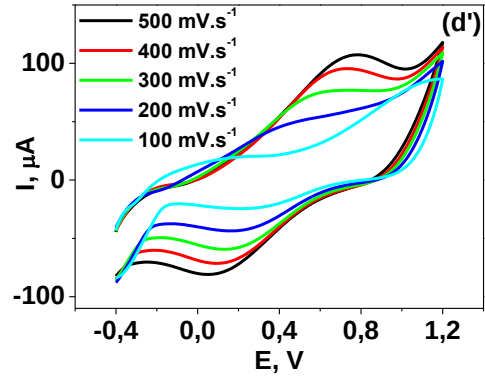
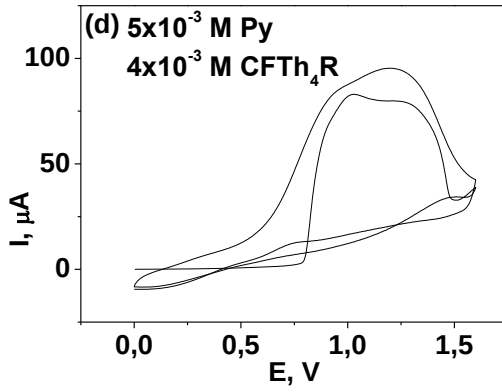


Şekil C.1 (devam) : 5×10^{-3} M Py ve 1×10^{-3} M CFTh₄R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,3 V (a), 0,0-1,4 V (b), 0,0-1,5 V (c), 0,0-1,6 V (d), 0,0-1,7 V (e) ve 0,0-1,8 V (f) potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimerlere ait DV'ler ve kaplamaların monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.

EK D : Farklı reçine derişimleri varlığında elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen PPy-CFTh₄R kopolimerlerine ait DV'ler ve kopolimerlerden monomersiz ortamda elde edilen DV'ler.



Şekil D.1 : 5×10^{-3} M Py ve 1×10^{-3} M (a), 2×10^{-3} M (b), 3×10^{-3} M (c), 4×10^{-3} M (d) ve 5×10^{-3} M (e) CFTh₄R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,6 V potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimerlere ait DV'ler ve kaplamaların monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.



Şekil D.1 (devam) : 5×10^{-3} M Py ve 1×10^{-3} M (a), 2×10^{-3} M (b), 3×10^{-3} M (c), 4×10^{-3} M (d) ve 5×10^{-3} M (e) CFTh₄R içeren 1×10^{-1} M TBAPC/DCM çözeltisinde 0,0-1,6 V potansiyel aralığında 2 döngü ile Pt elektrot üzerine kaplanan polimerlere ait DV'ler ve kaplamaların monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile alınan DV'leri.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Esin Ateş Güvel

Doğum Yeri ve Tarihi : Razgrad 1979

E-Posta : atsesi@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU :

Lisans : 2002, Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak., Kimya Böl.

Yüksek Lisans : 2005, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya, Kimyagerlik Programı.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE BİLDİRİLER :

- Köken N., **Güvel E.A.**, Kızılcın N., (2015). Copolymers of Pyrrole and α,ω -Dithienyl Terminated Poly(ethylene glycol), *WASET, International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 9 (2), 257–263.
- **Ateş, E.**, Kızılcın, N., İstif, M., (2015). New Comonomer Synthesis From Thiophene–2–Carbonyl Chloride and Cyclohexanone Formaldehyde, *Pigment & Resin Technology*, 44 (2), 79–86.
- Kızılcın, N., **Ateş, E.**, (2013). Chain Extended Vinyl Aniline Modified Cyclohexanone Formaldehyde Resin, *Pigment & Resin Technology*, 42 (4), 247–255.
- **Ateş, E.**, Kızılcın, N., (2012). Vinyl Aniline Modified Cyclohexanone Formaldehyde Resins, *Pigment & Resin Technology*, 41 (4), 210–215.
- **Güvel, E.A.**, Kızılcın, N., Akar, A., (2015). Polymerization of Pyrrole with Ce(IV) Oxidic Dibenzoate, *Istanbul University World Conference On Technology, Innovation And Entrepreneurship*, Mayıs 28–30, 2015 İstanbul.
- Köken N., **Güvel E.A.**, Kızılcın N., (2015). Copolymers of Pyrrole and α,ω -Dithienyl Terminated Poly(ethylene glycol). *WASET, ICP 2015: XIII International Conference on Polymer*, Şubat 23–24, 2015 Paris, Fransa.

- **Ateş, E., Kızılcın, N., Sezer, E., Ustamehmetoğlu, B.,** (2013). Corrosion Protection with Thiophene Modified Ketonic Resin Copolymers. *44th World Chemistry Congress, IUPAC*, Ağustos 11–16, 2013 İstanbul.
- **Ateş, E., Kızılcın, N., Ustamehmetoğlu, B., Sezer, E.,** (2013). Electrochemical Copolymerisation of Modified Ketonic Resin with Pyrrole and Thiophene. *44th World Chemistry Congress, IUPAC*, Ağustos 11–16, 2013 İstanbul.
- **Ateş, E., Kızılcın, N., Ustamehmetoğlu, B., Sezer, E.,** (2013). Synthesis of Thiophene Modified Cyclohexanone Formaldehyde Resin–Thiophene Copolymer/Cu Nanocomposite for Dopamine Detection. *Uluslararası Katılımlı Elektrokimya Çalıştayı*, Haziran 23–28, 2013 Muğla.
- **Ateş, E., Kızılcın, N.,** (2011). Block Copolymers of Polypyrrole with 4–Vinylaniline Modified Cyclohexanone Formaldehyde Resin. *European Polymer Congress*, Haziran 26–Temmuz 01, 2011 Granada, İspanya.
- **Ateş, E., Kızılcın, N.,** (2011). Polymerisation of Pyrrole with Phenylidone Bis(trifluoroacetate). *European Polymer Congress*, Haziran 26–Temmuz 01, 2011 Granada, İspanya.
- Kızılcın, N., **Ateş, E.,** (2011). Vinil Anilin Modifiye Sikloheksanon Formaldehit Reçinesinin Potasyum Persülfat İle Oksidasyonu. 25. *Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi*, Haziran 27–Temmuz 02, 2011 Erzurum.
- **Ateş, E., Kızılcın, N.,** (2009). Layered Silicate Composites of Polypyrrole–Polydimethylsiloxane Block Copolymers. *5th International ECNP Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites*, Nisan 15–17, 2009 Paris, Fransa.
- Akar, A., **Ateş, E., Kızılcın, N., Ustamehmetoğlu, B.,** (2009). Kil–Polipirol Blok Kopolimerler Nanokompozitleri, *İTÜ Nano–Bilim ve Nano–Teknoloji Çalıştayı*, Şubat 12–13, 2009 İstanbul.
- Kızılcın, N., **Ateş, E., Öz, N.K.,** (2009). Ketonic Reçine Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *İTÜ Nano–Bilim ve Nano–Teknoloji Çalıştayı*, Şubat 12–13, 2009 İstanbul.
- **Ateş, E., Kızılcın, N., Ustamehmetoğlu, B., Akar, A.,** (2008). Silikon Tegomer Varlığında Pirolün Oksidatif Polimerleşmesi. *XXII. Ulusal Kimya Kongresi*, Ekim 06–10, 2008 Mağusa, KKTC.
- Akar, A., **Ateş, E., Kızılcın, N., Ustamehmetoğlu, B.,** (2008). Polipirol Blok Kopolimerleri Sentezi ve İletkenlik Ölçümü, *XXII. Ulusal Kimya Kongresi*, Ekim 06–10, 2008 Mağusa, KKTC.
- **Ateş, E., Kızılcın, N.,** (2006). Vinil Grubu İçeren Ketonic Reçineler Sentezi. *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, Eylül 04–08, 2006 Kayseri.

DİĞER YAYIN VE BİLDİRİLER :

- Ülkü, G., Köken, N., **Güvel, E.A., Kızılcın, N.,** (2015). In Situ Copolymerization of Silver Containing Nanocomposites of Pyrrole and Thienyl End Capped Ethoxylated Nonyl Phenol by Iron (III) Chloride, *Procedia-Social and Behavior Science* (SBSPRO24740) (basım aşaması).

- Gülmen, S.S.T., **Güvel, E.A.**, Kızılcın, N., (2015). Preparation and Characterization of Chitosan/ Polypyrrole/ Sepiolite Nanocomposites, *Procedia-Social and Behavior Science* (SBSPRO24677) (basım aşaması).
- Tatar, Y., **Güvel, E.A.**, Kızılcın, N., (2015). Copolymerization of Pyrrole and Thienyl End Capped Cyclohexanone Formaldehyde Resin with Ce(IV) Oxidic Dibenzoate, *Procedia-Social and Behavior Science* (SBSPRO24743) (basım aşaması).
- Ülkü G., **Güvel, E.A.**, Köken, N., Kızılcın, N., (2015). Heterophase Polymerization of Pyrrole and Thienyl End Capped Ethoxylated Nonyl Phenol by Iron (III) Chloride, *WASET, International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 9 (2), 176–180.
- **Ateş, E.**, Uyanık, N., Kızılcın, N., (2013). Preparation of Urea Formaldehyde Resin/Layered Silicate Nanocomposites, *Pigment & Resin Technology*, 42 (5), 283–287.
- **Ateş, E.**, Kızılcın, N., (2011). Aniline and Oligoaniline Modified Cyclohexanone Formaldehyde Resins, *Pigment & Resin Technology*, 40 (1), 29–35.
- Ülkü, G., Köken, N., **Güvel, E.A.**, Kızılcın, N., (2015). In Situ Copolymerization of Silver Containing Nanocomposites of Pyrrole and Thienyl End Capped Ethoxylated Nonyl Phenol by Iron (III) Chloride, *Istanbul University World Conference On Technology, Innovation And Entrepreneurship*, Mayıs 28–30, 2015 İstanbul.
- Gülmen, S.S.T., **Güvel, E.A.**, Kızılcın, N., (2015). Preparation and Characterization of Chitosan/ Polypyrrole/ Sepiolite Nanocomposites, *Istanbul University World Conference On Technology, Innovation And Entrepreneurship*, Mayıs 28–30, 2015 İstanbul.
- Tatar, Y., **Güvel, E.A.**, Kızılcın, N., (2015). Copolymerization of Pyrrole and Thienyl End Capped Cyclohexanone Formaldehyde Resin with Ce(IV) Oxidic Dibenzoate, *Istanbul University World Conference On Technology, Innovation And Entrepreneurship*, Mayıs 28–30, 2015 İstanbul.
- Gençoğlu, D., **Güvel, E.A.**, Ülkü, G., Köken, N., Kızılcın N., (2015). Copolymerization of Pyrrole and Thienyl End Capped Poly(dimethylsiloxane) by Iron (III) Chloride, *Istanbul University World Conference On Technology, Innovation And Entrepreneurship*, Mayıs 28–30, 2015 İstanbul.
- Ülkü, G., **Güvel, E.A.**, Köken, N., Kızılcın, N. (2015). Heterophase Polymerization of Pyrrole and Thienyl End Capped Ethoxylated Nonyl Phenol by Iron (III) Chloride. *WASET, ICP 2015: XIII International Conference on Polymer*, Şubat 23–24, 2015 Paris, Fransa.
- Elcıl, M., **Ateş, E.**, Köken, N., (2014). Heterophase Polymerization of Pyrrole and Ethoxylated Nonylphenol by Cerium (IV). *27th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization, ISPAC*, Haziran 16–18, 2014 Les Diablerets, İsviçre.
- **Ateş, E.**, Kızılcın, N., Uyanık, N., (2008). Üre Formaldehit Reçine/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerinin Hazırlanması. *Uluslararası Katılımlı Polimerik Kompozitler Sempozyum–Sergi ve Çalıştayları*, Kasım 28–30, 2008 İzmir.
- **Ateş, E.**, Kızılcın, N., (2008). Nanocomposites of Ethyl Methyl Ketone Formaldehyde Resin. *4. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı*, Haziran 09–13, 2008 İstanbul.

- **Ateş, E., Kızılcı, N.,** (2005). İletken Reçineler Sentezi. *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Eylül 30–Ekim 04, 2005 Kuşadası.