

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİPİROL-POLİ(AKRİLONİTRİL-KO-VİNİL ASETAT) KOMPOZİT
İNCE FİLM VE NANOLİF OLUŞUMU VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Suat ÇETİNER**

Anabilim Dalı : Tekstil Mühendisliği

Programı : Tekstil Mühendisliği

NİSAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİPİROL-POLİ(AKRİLONİTRİL-KO-VİNİL ASETAT) KOMPOZİT
İNCE FİLM VE NANOLİF OLUŞUMU VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Suat ÇETİNER
(503062807)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Mart 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Nisan 2011

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatma KALAOĞLU (İTÜ)
Eş Danışman : Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Habip DAYIĞLU (İTÜ)
Prof. Dr. Nuray UÇAR (İTÜ)
Doç. Dr. Hale KARAKAŞ (İTÜ)
Doç. Dr. Aysun AKŞİT (DEÜ)
Doç. Dr. Murat ATEŞ (NKÜ)**

NİSAN 2011

Sevgili Babama,

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesi esnasında yakın ilgilerini esirgemeyen ve değerli bilgi ve yardımlarıyla beni yönlendiren danışmanım Prof. Dr. Fatma KALAOĞLU ve eş danışmanım Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ'a,

Doktora tez çalışmalarım süresince her konuda yardım ve desteklerini esirgemeyen Doç Dr. Hale KARAKAŞ'a,

Tez izleme komitemde yer alan ve değerleri görüşleriyle bana yol gösteren Prof. Dr. Habip DAYIOĞLU ve Doç. Dr. Aysun AKŞİT'e,

Tez savunma jürimde yer alan Prof. Dr. Nuray UÇAR ve Doç. Dr. Murat ATEŞ'e,

Doktora tez çalışmalarım boyunca fikir alış verişinde bulunduğum ve desteklerini esirgemeyen arkadaşım Nazif Uğur KAYA ve Electropol-Nanotech laboratuvarının diğer üyelerine - Bilge KILIÇ, Cansev TEZCAN, Cem ÜNSAL, Damla ECEVİT, Fatma Gül GÜLER, Hacer DOLAŞ, İlkan ŞENTÜRK, Melahat ŞAHİN, Meltem YANILMAZ, Seher UZUNSAKAL, Timuçin BALKAN, Ulviye DALGIÇ'a,

Tüm hayatım boyunca her zaman maddi ve manevi destekleri ile yanımda olan anneme, babama, kız kardeşime ve ağabeyime,

Doktora öğrenimim boyunca hiç bir fedakarlıktan kaçınmayan ve bana her konuda destek olan eşim Sibel ÇETİNER ve hayatımıza bir güneş gibi doğan bebeğimiz Nazlı Yağmur'a,

Son olarak doktora süresince beni maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a,

yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Mart 2011

Suat ÇETİNER

Tekstil Yüksek Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Serbest Radikalik Polimerizasyon.....	3
2.2 İletken Polimerler	7
2.2.1 İletken polimerlerin kullanım alanları.....	8
2.2.2 Bant kuramı.....	9
2.2.3 Katkılama (Doplama).....	11
2.2.4 Atlama (Hopping)	12
2.2.5 Polipirol.....	13
2.2.5.1 Pirol	13
2.2.5.2 Pirolün kimyasal sentezi	14
2.3 Dielektrik Malzemeler.....	17
2.4 Elektro Çekim Yöntemi ile Nanolif Üretimi.....	22
2.5 Poliakrilonitril ve Poli(Akrilonitril-ko-Vinil Asetat)	25
2.6 Kompozit Malzemeler	26
2.6.1 Polimer matriksli kompozitler	27
2.6.2 Polimerik nanokompozitler.....	28
2.6.3 İletken polimerik kompozitler.....	29
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
3.1 Malzemeler.....	33
3.1.1 Akrilonitril yükseltgen polimerizasyonu	33
3.1.2 Akrilonitril-vinil asetat yükseltgen kopolimerizasyonu.....	34
3.2 PAN-PPy ve P(AN-ko-VAc)-PPy Kompozit Filmlerin Hazırlanması	35
3.3 P(AN-ko-VAc)-PPy Kompozit Nanoliflerin Hazırlanması	38
3.4 P(AN-ko-VAc) ve PAN Kompozitlerin Karakterizasyonu.....	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
4.1 PAN-PPy Kompozit Filmlerin Karakterizasyonu	43
4.1.1 FTIR-ATR spektrofotometrik analiz	44
4.1.1.1 Polipirol yokluğunda	44
4.1.1.2 Polipirol varlığında	45
4.1.2 Dielektrik spektroskopik analiz	49
4.1.3 İletkenlik-absorbans ilişkisi	52

4.1.4 Termal dielektrik spektroskopik analiz	55
4.1.5 Yüzey morfolojik analiz.....	61
4.2 P(AN-ko-VAc) –PPy Kompozitlerinin Karakterizasyonu	63
4.2.1 P(AN-ko-VAc) FTIR-ATR spektrofotometrik ve termal analiz.....	63
4.2.2 P(AN-ko-VAc) moleküler ağırlık tayini	65
4.2.3 P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmlerin karakterizasyonu.....	67
4.2.3.1 FTIR-ATR ve UV-Vis spektrofotometrik analiz	67
4.2.3.2 Dielektrik spektroskopik analiz	69
4.2.3.3 Morfolojik analiz	79
4.2.3.4 Termal analiz	82
4.2.3.5 Mekanik analiz	83
4.2.4 P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanoliflerin karakterizasyonu	85
4.2.4.1 FTIR-ATR spektrofotometrik analiz	85
4.2.4.2 Elektriksel iletkenlik ve morfolojik analiz	86
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	95
KAYNAKLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ	109

KISALTMALAR

AN	: Akrilonitril
PAN	: Poliakrilonitril
VAc	: Vinil Asetat
PVAc	: Polivinil Asetat
CAN	: Amonyum Seryum (IV) Nitrat
Ce(IV)	: Seryum (IV)
Py	: Pirol
PPy	: Polipirol
NMPy	: N-Metil Pirol
PNMPy	: Poli(N-Metil Pirol)
NPhPy	: N-Fenil Pirol
PNPhPy	: Poli(N-Fenil Pirol)
DMF	: Dimetilformamid
DBSA	: Dodesil Benzen Sülfonik Asit
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
UV-Vis	: Mor Ötesi-Görünür
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
FTIR-ATR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi-Azaltılmış Toplam Reflektans
AC	: Alternatif Akım
RMS	: Yüzey Alanı Pürüzlülüğü
HNO₃	: Nitrik Asit
OA	: Okzalik Asit
NSA	: Naftalen Sülfonik Asit
FeCl₃	: Demir Klorür
PANi	: Polianilin
PEDOT	: Polietilendioksitiyofen
PEO	: Polietilen Oksit
PAA	: Poliakrilik Asit
EVA	: Etilen Vinil Asetat
Y₂O₃	: İtiryum Oksit
PVA	: Polivinil Alkol
APS	: Amonyum Persülfat
KPS	: Potasyum Persülfat
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
AIBN	: Azobisizobütironitril
BPO	: Benzoil Peroksit

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı iletken polimerlerin karşılaştırmalı özellikleri.....	9
Çizelge 4.1 : Yapısında kütlece %40 PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren PAN kompozit filmlerin seçilmiş sıcaklık değerlerinde ve 10^7 Hz frekanstaki iletkenliği.....	60
Çizelge 4.2 : P(AN-ko-VAc) filmi ile kütlece %40 PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmin $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve 1 kHz frekanstaki dielektrik özelliklerinin karşılaştırılması.	77
Çizelge 4.3 : P(AN-ko-VAc) ve PAN kompozit filmlerin 10^7 Hz frekanstaki iletkenliklerinin karşılaştırılması.....	78
Çizelge 4.4 : %7'lik P(AN-ko-VAc) nanoliflerin PPy varlığında ve yokluğunda elde edilen iletkenlikleri ve ortalama nanolif çapları arasındaki ilişki.	91

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Katılma polimerizasyonu	3
Şekil 2.2 : Katılma polimerizasyonu başlama aşaması.....	4
Şekil 2.3 : Katılma polimerizasyonu büyüme aşaması.....	5
Şekil 2.4 : Katılma polimerizasyonu sonlanma aşaması.	6
Şekil 2.5 : Konjuge çift bağ.	7
Şekil 2.6 : Konjuge yapıya sahip iletken polimerler.....	8
Şekil 2.7 : Elektrik iletkenlik seviyeleri	9
Şekil 2.8 : Moleküler orbital diyagramı.....	10
Şekil 2.9 : Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerde bant aralığı.....	10
Şekil 2.10 : Polimer zinciri boyunca ve zincirler arası yük atlaması.	12
Şekil 2.11 : Pirel ve rezonans formları.	13
Şekil 2.12 : Pirel kimyasal polimerizasyonu	14
Şekil 2.13 : Polipirelin elektronik yapıları, (a) nötr PPy, (b) kısmi katkılanmış PPy-polaron, (c) tamamen katkılanmış PPy-bipolaron.....	15
Şekil 2.14 : Polipirelin enerji diyagramları, (a) nötr PPy, (b) polaron, (c) bipolaron, (d) aşırı katkılanmış PPy	16
Şekil 2.15 : Elektostatik indüksiyon.....	18
Şekil 2.16 : İki metal plaka arasındaki dielektrik malzeme.....	18
Şekil 2.17 : Dielektrik geçirgenlik spektrumu	19
Şekil 2.18 : Dielektrik malzeme dielektrik relaksasyonu	20
Şekil 2.19 : Nanoliflerin kazandırdığı üstünlükler.	22
Şekil 2.20 : Polimerik nanoliflerin uygulama alanları.....	23
Şekil 2.21 : Elektro çekim işlemi [(a) Polimer çözeltisi, (b) Güç kaynağı, (c) Taylor konisi, (d) Kararsızlık bölgesi, (e) Toplayıcı plaka]	23
Şekil 2.22 : Elektro çekim işleminde oluşan Taylor koni şekilleri (r: Şırınga ucu yarıçapı, R: Şırınga yarıçapı, E: Elektrik alan)	24
Şekil 2.23 : Nanokompozit malzeme yapı hiyerarşisi	28
Şekil 3.1 : Akrilonitril polimerizasyonu.	34
Şekil 3.2 : Akrilonitril-vinil asetat kopolimerizasyonu.	35
Şekil 3.3 : Matriks polimerizasyonu öncesi P(AN-ko-VAc)-DMF çözeltisi	35
Şekil 3.4 : Matriks polimerizasyonu sonrası P(AN-ko-VAc)-PPy çözeltisi	36
Şekil 3.5 : Film dökme işlemi.....	36
Şekil 3.6 : Kompozit film hazırlama işlemi.....	37
Şekil 3.7 : Pirelin Ce(IV) ile polimerizasyon mekanizması.	37
Şekil 3.8 : Elektro çekim düzeneği.	38
Şekil 3.9 : Perkin Elmer FTIR-ATR spektrofotometre.	39
Şekil 3.10 : Perkin Elmer UV-Vis spektrofotometre.....	39
Şekil 3.11 : Nanosurf atomik kuvvet mikroskobu.	39
Şekil 3.12 : SEC taramalı elektron mikroskobu.	40
Şekil 3.13 : Gemini Leo Supra 35 taramalı elektron mikroskobu.	40

Şekil 3.14 : Novocontrol genişbant dielektrik spektrometre.	40
Şekil 3.15 : Ölçüm numunelerinin hazırlanması.	41
Şekil 3.16 : Numunelerin yerleştirilmesi.	41
Şekil 3.17 : TA dinamik mekanik analiz cihazı.	41
Şekil 4.1 : Sentez PAN ile Aldrich PAN FTIR-ATR spektrumları.	43
Şekil 4.2 : PAN-DMF filmin FTIR-ATR spektrumu.	44
Şekil 4.3 : PAN-DMF etkileşimi	44
Şekil 4.4 : PAN ve PAN/PPy kompozit ince film FTIR-ATR spektrumları (iç şekil: Başlangıçta eklenen Py miktarına bağlı olarak kompozit filmlerin karakteristik piklerinin absorbands oranları değişimi.	45
Şekil 4.5 : PAN-DMF-PPy etkileşimi.	46
Şekil 4.6 : PAN/PNMPy kompozit filmlerde PNMPy miktarına bağlı olarak bazı fonksiyonel grupların absorbands oranları değişimi.	46
Şekil 4.7 : PAN/PNPhPy kompozit filmlerde PNPhPy miktarına bağlı olarak bazı fonksiyonel grupların absorbands oranları değişimi.	47
Şekil 4.8 : PAN-PPy etkileşim mekanizması.	47
Şekil 4.9 : Yapısında kütlece %40 konjuge polimer içeren PAN kompozit filmlerin FTIR-ATR spektrumu a. PAN film, b. PPy, c. PNMPy, d. PNPhPy.	48
Şekil 4.10 : PAN-PPy kompozit filmlerin (a) dielektrik sabiti ve (b) dielektrik kaybı.	49
Şekil 4.11 : PAN kompozit filmlerin oda sıcaklığında dielektrik sabiti ve dielektrik kayı [(a,b) PNMPy, (c,d) PNPhPy].	50
Şekil 4.12 : PAN kompozit filmlerin 1 kHz’de dielektrik sabiti değerlerinin karşılaştırılması.	51
Şekil 4.13 : PAN kompozit filmlerin farklı konjuge polimerler varlığında iletkenlikleri a. PPy, b. PNMPy, c. PNPhPy (İç Şekil: Konjuge polimer miktarına bağlı olarak iletkenlik absorbands ilişkisi).	52
Şekil 4.14 : PAN kompozit filmlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması.	54
Şekil 4.15 : PAN-PPy kompozit filmlerin farklı sıcaklıklardaki dielektrik sabiti (a) ve dielektrik kaybının (b) frekansa bağlı değişimi.	55
Şekil 4.16 : PAN-PNMPy kompozit filmlerin farklı sıcaklıklardaki dielektrik sabiti (a) ve dielektrik kaybının (b) frekansa bağlı değişimi.	56
Şekil 4.17 : PAN-PNPhPy kompozit filmlerin farklı sıcaklıklardaki dielektrik sabiti (a) ve dielektrik kaybının (b) frekansa bağlı değişimi.	57
Şekil 4.18 : PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren PAN kompozit filmlerin farklı sıcaklıklardaki tan delta değerlerinin frekans ile değişimi, a. 25°C, b. 100°C.	58
Şekil 4.19 : PAN kompozit filmlerin farklı frekanslardaki iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi, a.PPy, b. PNMPy, c. PNPPy.	59
Şekil 4.20 : PAN kompozit filmlerin 10 ⁶ Hz ve farklı sıcaklıklardaki iletkenliği.	61
Şekil 4.21 : (a) PAN film yüzey (skala: 200 µm) ve enine kesit (iç şekil skala: 50 µm) morfolojisi, (b) PNMPy-PAN kompozit film yüzey (skala: 100 µm) ve enine kesit (iç şekil skala: 10 µm) morfolojisi.	62
Şekil 4.22 : PAN kompozit filmlerin 30 × 30 µm ² alanda atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri (a) PAN, (b) PPy, (c) PNMPy, (d) PNPhPy.	62
Şekil 4.23 : PVAc FTIR-ATR spektrumu.	63
Şekil 4.24 : P(AN-ko-VAc) FTIR-ATR spektrumu.	63
Şekil 4.25 : P(AN-ko-VAc) DSC grafiği.	64
Şekil 4.26 : Laboratuvarında sentezlenen P(AN-ko-VAc) ile ticari P(AN-ko-VAc) termal dekompozisyon sıcaklıklarının karşılaştırılması.	64

Şekil 4.27 : Laboratuvarıda sentezlenen P(AN-ko-VAc) ve PAN termal dekompozisyon sıcaklıklarının karşılaştırılması.	65
Şekil 4.28 : P(AN-ko-VAc) çözeltisinde intrinsik viskozite-konsantrasyon ilişkisi.	66
Şekil 4.29 : P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerin farklı PPy miktarlarındaki FTIR-ATR spektrumu (a) %0, (b) %24, (c) %32, (d) %40.	67
Şekil 4.30 : PPy miktarına bağlı olarak FTIR-ATR den elde edilen pik alanları oranı ($1451\text{ cm}^{-1}/1451\text{ cm}^{-1}+2243\text{ cm}^{-1}$) ile iletkenlik arasındaki ilişki.	68
Şekil 4.31 : Farklı miktarlarda PPy oligomeri içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit çözeltisinin UV-Vis grafiği (a) %0, (b) %9, (c) %12, (d) %14, (e) %17.	68
Şekil 4.32 : Farklı miktarlarda PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit çözeltisinin UV-Vis grafiği (a) %0, (b) %10, (c) %20.	69
Şekil 4.33 : P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinde dielektrik sabitinin frekansa bağlı değişimi.	70
Şekil 4.34 : P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinde dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimi.	71
Şekil 4.35 : P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinde reel elektrik modülün frekansa bağlı değişimi.	72
Şekil 4.36 : P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinde sanal elektrik modülün frekansa bağlı değişimi.	72
Şekil 4.37 : P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinin kompleks düzlem grafiği.	73
Şekil 4.38 : Yapısında PPy içermeyen P(AN-ko-VAc) filmi (a) ile kütlece %40 PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmin (b) dielektrik sabitinin frekans ve sıcaklık ile değişimi.	74
Şekil 4.39 : Yapısında PPy içermeyen P(AN-ko-VAc) filmi (a) ile kütlece %40 PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmin (b) dielektrik kaybının frekans ve sıcaklık ile değişimi.	75
Şekil 4.40 : Yapısında PPy içermeyen P(AN-ko-VAc) filmi (a) ile kütlece %40 PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmin (b) iletkenliğinin frekans ve sıcaklık ile değişimi.	76
Şekil 4.41 : P(AN-ko-VAc)-PPy ve PAN-PPy kompozit filmlerin iletkenliğinin karşılaştırılması.	77
Şekil 4.42 : Yapısında kütlece %40 konjuge polimer içeren P(AN-ko-VAc) ve PAN kompozit filmlerin iletkenliğinin karşılaştırılması.	78
Şekil 4.43 : P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit ince filmlerin AFM görüntüleri [(a) $30\times 30\text{ }\mu\text{m}^2$, (b) $10\times 10\text{ }\mu\text{m}^2$, (c) $5\times 5\text{ }\mu\text{m}^2$, (d) $1\times 1\text{ }\mu\text{m}^2$].	79
Şekil 4.44 : Yapısında farklı miktarda PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit ince filmlerin $3.1\times 3.1\text{ }\mu\text{m}^2$ alandaki AFM görüntüleri [(a) %0, (b) %14, (c) %24, (d) %40].	80
Şekil 4.45 : Yapısında kütlece %40 konjuge polimer içeren P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerin SEM ve AFM görüntüleri [(a,b) P(AN-ko-VAc), (c,d) P(AN-ko-VAc)-PPy, (e,f) P(AN-ko-VAc)-PNMPy, (g,h) P(AN-ko-VAc)-PNPhPy].	81
Şekil 4.46 : P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerin termal davranışı (a. %0 PPy, b. %24 PPy, c. %40 PPy).	82
Şekil 4.47 : Yapısında kütlece %40 PNMPy ve PNPhPy içeren P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerin termal davranışı.	83
Şekil 4.48 : P(AN-ko-VAc) ve PAN filmlerin gerilme-uzama grafiği.	84
Şekil 4.49 : P(AN-ko-VAc) filmi ile kütlece %40 PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerin gerilme-uzama grafiği.	84

Şekil 4.50 : Yapısında farklı miktarda PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanoliflerin FTIR-ATR spektrumları (a. %0, b. %5, c. %15, d. %20)...	85
Şekil 4.51 : P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanoliflerde FTIR-ATR'den elde edilen PPy'e ait bazı fonksiyonel grupların absorbands oranlarının PPy miktarına göre değişimi.	86
Şekil 4.52 : %7'lik P(AN-ko-VAc)-DMF çözeltisinden elektro çekim yöntemiyle elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü.....	86
Şekil 4.53 : Yapısında değişik miktarlarda PPy içeren %5'lik P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanoliflerin SEM görüntüleri: (a,b) %5 PPy, (c,d) %15 PPy, (e,f) %20 PPy (b,d,f görüntüleri; a,c,e görüntülerinin büyütülmüş halidir).	87
Şekil 4.54 : %5'lik P(AN-ko-VAc)-PPy çözeltisinde kütlece farklı miktarlarda pirolün polimerleştirilmesiyle elde edilen kompozit nanoliflerin ortalama çaplarının değişimi.	88
Şekil 4.55 : %7'lik P(AN-ko-VAc) nanolifleri (a) yüzey morfolojisi ve (b) nanolif çap dağılımı.	89
Şekil 4.56 : Yapısında kütlece %10 PPy içeren %7'lik P(AN-ko-VAc) kompozit nanolifleri (a) yüzey morfolojisi ve (b) nanolif çap dağılımı.	90
Şekil 4.57 : P(AN-ko-VAc) ve P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanoliflerin iletkenliğinin karşılaştırılması.	91
Şekil 4.58 : P(AN-ko-VAc) nanolifleri (a) iki boyutlu ve (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.	92
Şekil 4.59 : P(AN-ko-VAc)-PNMPy kompozit nanolifleri (a) iki boyutlu ve (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.	92

SEMBOL LİSTESİ

ϵ'	: Dielektrik Sabiti
ϵ''	: Dielektrik Kaybı
M'	: Reel Elektrik Modül
M''	: Sanal Elektrik Modül
ϵ^*	: Kompleks Dielektrik Geçirgenlik
ϵ	: Dielektrik Geçirgenlik
μ	: Elektrik Dipol Momenti
C	: Kapasitans
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
$\sigma(\omega)$	: Frekans Bağımlı İletkenlik
σ_{dc}	: Doğru Akım İletkenliği
$\sigma_{ac}(\omega)$	: Alternatif Akım İletkenliği
ω	: Açısal Frekans
η	: İntrinsik Viskozite
η_r	: Rölatif Viskozite
η_{sp}	: Spesifik Viskozite
τ	: Relaksasyon Süresi
t	: Çözelti Akış Süresi
t_0	: Çözücü Akış Süresi
eV	: Elektron Volt
kV	: Kilo Volt
V	: Potansiyel Fark
Q	: Yük
σ_s	: Yüzey Yük Yoğunluğu
F	: Elektrik Alan Şiddeti

POLİPİROL-POLİ(AKRİLONİTRİL-KO-VİNİL ASETAT) KOMPOZİT İNCE FİLM VE NANOLİF OLUŞUMU VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışma iki bölüme ayrılır. Bu bölümler; elektriksel iletken tekstil yapılarının antistatik, elektrostatik boşalma ve elektromanyetik kalkanlama uygulamaları için polimerik nanokompozitlerin sentezini kapsar.

İlk bölümde, akrilonitril (AN) serbest radikalik polimerizasyonu, Ce(IV)-okzalik asit redoks başlatıcı sistemi varlığında sulu ortamda gerçekleştirilmiş ve poliakrilonitril (PAN) matriksinde pirol (Py), N-Metil pirol (NMPy) ve N-Fenil Pirol (NPhPy) yükseltgen polimerizasyonu ile kompozit filmler hazırlanmıştır. Polipirol (PPy) türevi konsantrasyonunun polimerik film özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sıcaklık ve frekansın dielektrik/elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi, 0.05 Hz – 10 MHz frekans ve 0 °C – 250 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir. PPy konsantrasyonunun artışıyla iletkenlik, dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı değerleri artmıştır. İletkenliğin frekans ve sıcaklık ile artışı, yük taşıyıcılarının hareket kabiliyetinin artması sebebiyledir. Kompozit yapıdaki dipoller serbest hale gelir ve uygulanan elektrik alana cevap verir; bu yüzden polarizasyon ve dielektrik sabiti artar.

İkinci bölümde, akrilonitril (AN) - vinil asetat (VAc) serbest radikalik kopolimerizasyonu Ce(IV) başlatıcısı kullanılarak dodesil benzen sülfonik asitin sodyum tuzu (DBSA) varlığında sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Kompozit filmler ve nanolifler, Py'nin P(AN-ko-VAc) matriksinde Ce(IV) ile polimerleştirilmesi ile üretilmiştir. SEM görüntüleri, nanolif çaplarının PPy miktarına bağlı olduğunu göstermiştir. Ortalama nanolif çapları PPy konsantrasyonunun artışıyla azalmıştır. FTIR-ATR spektrofotometrik analizi ile PPy'nin CH düzlem içi titreşim (1318 cm^{-1}) pikine işaret eden yeni bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. CN halka gerilme titreşim pikinin (1451 cm^{-1}) absorpsiyon değerlerinde artış tespit edilmiştir. Nitril (CN) gruplarına ilave olarak karbonil (C=O) grupları pirolün katyonik grupları ile olan etkileşimlerinde çok önemli bir rol oynamıştır. PAN'a kıyasla P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerindeki iletkenlik, karbonil grubunun kısmi negatif yükleri nedeniyle artmıştır. Elektrik modül verileri, kompozitlerde daha iyi dielektrik relaksasyon davranışı sağlamıştır. P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinin AFM görüntüleri, pirolün P(AN-ko-VAc) matriksinde polimerleşmesiyle farklı boyutlarda PPy taneciklerinin oluştuğunu göstermiştir.

FORMATION AND CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE-POLY(ACRYLONITRILE-CO-VINYL ACETATE) COMPOSITE THIN FILM AND NANOFIBER

SUMMARY

This study is divided into two parts. They cover to synthesis of polymeric nanocomposites for antistatic, electrostatic discharge and electromagnetic interference shielding applications of electrically conductive textile structures.

In the first part, free radical polymerization of acrylonitrile (AN) was performed in the presence of Ce(IV) – oxalic acid (OA) redox initiator system in the aqueous medium and composite films were prepared in polyacrylonitrile (PAN) matrix by oxidative polymerization of pyrrole (Py), N-methyl pyrrole (NMPy) and N-phenyl pyrrole (NPhPy). The effect of polypyrrole (PPy) derivative concentration was investigated on the composite film properties. The effect of frequency and temperature on the dielectric/electrical properties was examined in the frequency range between 0.05 Hz and 10 MHz, and in the temperature range between 0 °C and 250 °C. Conductivity, dielectric constant and dielectric loss values increased with the increase of PPy concentration. The increase of conductivity with temperature and frequency is due to increase of the mobility of charge carriers. The dipoles become free and respond to the applied electric field in composite structure; thus, the polarization and dielectric constant increase.

In the second part, free radical copolymerization of acrylonitrile (AN) - vinyl acetate (VAc) was performed by using Ce(IV) initiator in the presence of dodecyl benzene sulfonic acid sodium salt (DBSA) in the aqueous medium. Composite films and nanofibers were produced by polymerization of Py with Ce(IV) on P(AN-co-VAc) matrix. SEM images showed that diameter of nanofibers was dependent on PPy content. The average nanofiber diameters reduced with increasing PPy concentration. A new absorption band was observed corresponding to the CH in plane vibration peak (1318 cm^{-1}) of PPy by FTIR-ATR spectrophotometric analysis. An increase was determined in the absorbance values of CN ring stretching vibration (1451 cm^{-1}). In addition to nitrile (CN) groups, the carbonyl (C=O) groups played a significant role on the interactions with cationic sites of Py. Conductivity increased due to carbonyl group's partial negative charges in P(AN-co-VAc) composite films compared to PAN. The electric modulus datas ensured the better dielectric relaxation behavior on the composites. The AFM images of the P(AN-co-VAc)-PPy composites showed that different sized PPy grains were occurred by the polymerization of pyrrole on P(AN-co-VAc) matrix.

1. GİRİŞ

Mikro ve nano yapılı fonksiyonel iletken polimerik yapılar; elektrik, optik, manyetik malzeme ve cihazların teknolojik uygulamalarında üstün elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerinden dolayı popüler hale gelmiştir. İletken polimerler; elektromanyetik kalkanlama, elektrokromik cihazlar, ışık-yayan diyotlar, biyosensör ve yük depolama cihazları vb birçok alanda kullanılmaktadır [1,2].

Polipirol (PPy); yüksek elektriksel iletkenliği, kolay sentezi ve iyi redoks tersinirliği nedeniyle endüstriyel uygulamalarda en çok ilgi gören iletken polimerler arasında yer alır. Kırılgan yapısı ve mekanik özelliklerinin zayıf olması ise başlıca dezavantajdır. PPy; biyosensörler, elektromanyetik kalkanlama, gaz sensörleri, mikroaktüatörler, antistatik kaplamalar, elektrokromik ekranlar, polimerik piller ve fonksiyonel membranlar da dahil olmak üzere çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Son yıllarda, tekstil yapılarına fonksiyonellik kazandırmak, yeni uygulamalarla ve özelliklerle geliştirmek büyük önem kazanmıştır. Bu özelliklerden biri, tekstil yapılarındaki elektriksel iletkenliktir. İletken polimerlerin sahip olduğu dezavantajlar, tekstil yapılarının iletken polimerler ile kompozitlerinin oluşturulması ile giderilebilir. İletken özelliğe sahip tekstil yüzeyleri; elektromanyetik kalkanlama ve soğurma panelleri, antistatik malzemeler, askeri uygulamalar, sensör ve lityum-iyon piller vb endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır [3-6].

Poliakrilonitril (PAN); iyi mekanik ve termal özellikleri ve ucuz oluşundan dolayı genellikle tekstil sektöründe kullanılan önemli bir polimerdir [7]. Bununla birlikte PAN çok güçlü moleküller arası hidrojen bağlarına sahip olması nedeniyle zor çözünür. Komşu nitril grupları arasında meydana gelen etkileşimin polimer ana zincirin içeri doğru hareketine dayanımını artırdığı için kırılgandır. PAN'ın mukavemetini ve elastikyetini artırmak ve kırılganlığını azaltmak için Poli(Akrilonitril-ko-Vinil Asetat) [P(AN-ko-VAc)] esaslı kopolimerler sentezlenir. Ayrıca PAN kopolimerleri, pek çok endüstriyel uygulamalarda mikro ve nano lifler halinde ve karbon lif üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır [8,9].

Tekstil yüzeylerine iletkenlik kazandırmak için pek çok çalışma yapılmıştır [10-15]:

- Metalik lif kullanımı (bakır, gümüş tel...)
- Lif çekim aşamasında iletken ajan ve/veya partikül kullanımı (karbon nanotüp, gümüş nitrat...)
- İplik ve Kumaşların kaplanması (emdirme, buhar depozisyonu...)
- İletken Polimerlerin kullanımı (matriks ve aş polimerizasyonu...)

İletken polimerin, herhangi bir yalıtkan polimer matriksi içerisinde kompozit oluşumu; polimerlerin arzu edilen fiziksel özellikleri ile iletken polimerlerin elektriksel iletkenliğini kombine etmek açısından uygulanan bir yaklaşımdır [16]. Bu yaklaşım, tekstil yapılarının yapısal ve mekanik özelliklerinin iletken polimerlerin elektriksel özellikleri ile kombine edilmesiyle oluşturulan iletken kompozitlerin tasarımında sınırsız olanaklar sağlar [17].

Bu çalışmada, P(AN-ko-VAc) ve PAN matriksleri kullanılarak bunların PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren kompozitleri, kimyasal polimerizasyon (matriks polimerizasyonu) yöntemi ile Ce(IV) başlatıcısı varlığında hazırlanmıştır. Kompozit yapılar; film dökme ve spin kaplama yöntemleri ile filmler halinde; elektro çekim yöntemi kullanılarak ise nanolifler halinde üretilmiştir.

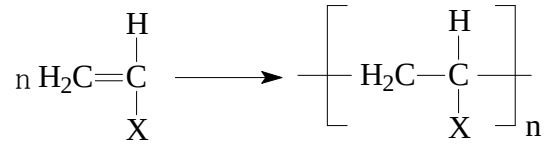
Bu sayede PAN ve özellikle P(AN-ko-VAc)'nin iyi mekanik özellikleri ile PPy ve türevlerinin elektriksel özelliklerinin birleştirildiği yarı iletken kompozitler üretilmiştir. Ce(IV) ilk defa P(AN-ko-VAc) matriksi içerisinde pirol (Py) ve türevlerini polimerleştirmek için kullanılmıştır. Ce(IV)'ün yüksek oksitleme yeteneği ve P(AN-ko-VAc) ile PPy fonksiyonel grupları arasındaki etkileşimden dolayı iletken polimerik tanecikler, matriks içerisinde homojen bir şekilde dağılım göstermiştir.

Matriks polimerizasyonu ile hazırlanan kompozit çözeltilerden ilk defa elektro çekim yöntemi kullanılarak P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanolifleri üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin spektrofotometrik (FTIR-ATR, UV-Vis), morfolojik (SEM ve AFM), dielektrik/elektrik (Genişbant Dielektrik Spektroskopisi) ve termal (DSC ve TGA) karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Serbest Radikalik Polimerizasyon

Doymamış monomerlerin katılma polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı polimerler, zincir büyüme mekanizması ile oluşur. Poliakrilonitril, polietilen, polipropilen, polistiren, polivinil klorür gibi yapısında vinil grubu ihtiva eden polimerler serbest radikalik (katılma) polimerizasyonu ile üretilir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : Katılma polimerizasyonu [18].

Katılma polimerizasyonu, vinil monomerlerinin varlığında polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturularak başlatılır. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler (örneğin; organik peroksitler, azo bileşikler, redoks başlatıcılar, organometalik bileşikler) kullanılarak ya da bazı fiziksel (örneğin; ısı, ışık ve mor ötesi ışınları, elektrokimyasal yöntem) yollarla üretilir [18,19].

Polimerizasyon, radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden devam eder. Büyüme adımı, aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π -elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar. Diğer π -elektronu ise zincir ucuna aktarılır. Katılma polimerizasyonunda, zincir büyümesinin başlaması için serbest radikal başlatıcılarına ihtiyaç vardır. Bu serbest radikal ($R^\bullet$) hızlı bir şekilde monomere bağlanarak monomerik radikal oluşturur. Yeni aktif monomer, başka bir monomere bağlanır ve polimerleşme devam eder.

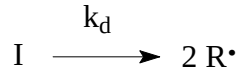
Zincir reaksiyonları, üç adımdan oluşur:

- Başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin monomer molekülleriyle etkileşerek ilk monomerik aktif merkezleri oluşturması

- Monomerik aktif merkezlerin yalnızca monomer moleküllerini katarak doğrusal bir şekilde büyümesi
- Polimer zincirlerinin sonlanması

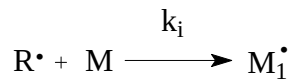
Başlama

Başlatıcıların (I) bozunmasıyla oluşan ilk serbest radikal türlerine başlatıcı radikal denir ve $R^\bullet$ ile gösterilir.

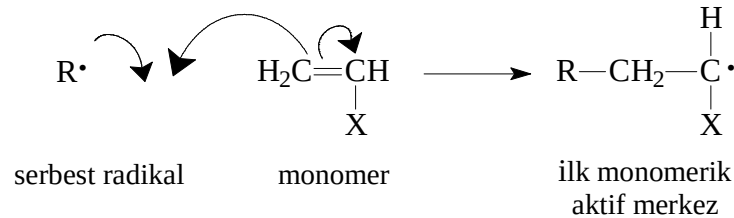


k_d ; başlatıcı parçalanma hız sabiti

Başlama aşaması ikinci adımında, başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikal ($R^\bullet$) ilk monomer molekülü (M) ile etkileşir ve ilk monomerik aktif merkez ($M_1^\bullet$) oluşur (Şekil 2.2).



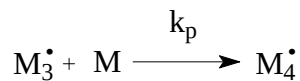
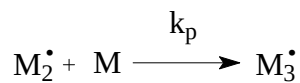
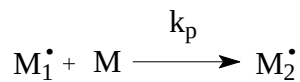
k_i ; başlama aşaması ikinci adımı hız sabiti



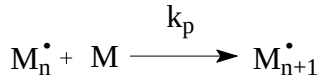
Şekil 2.2 : Katılma polimerizasyonu başlama aşaması [18].

Büyüme

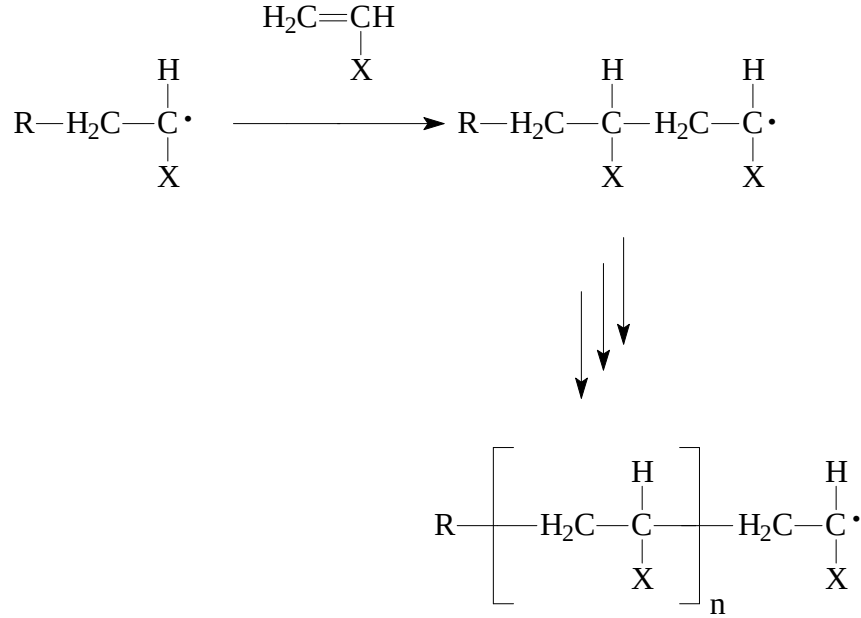
Büyüme aşamasında aktif radikalik merkezler ($M_1^\bullet$) hızlı bir şekilde monomer moleküllerini (M) katarak polimer zincirini büyütür.



Büyüme adımları aşağıdaki gibi ifade edilir:



k_p ; büyüme adımı hız sabiti [20].



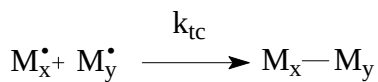
Şekil 2.3 : Katılma polimerizasyonu büyüme aşaması [21].

Bu aşamada, monomer molekülleri, ilk monomerik aktif merkezlere Şekil 2.3’de gösterildiği gibi ard arda katılırlar.

Sonlanma

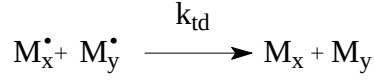
Serbest radikallerin ortadan kalkma aşaması olarak ta bilinen sonlanma aşaması, aktif polimer zincirlerinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır.

Sonlanma aşaması iki şekilde meydana gelebilir. Bunlardan ilki, iki aktif zincirin birleşerek sonlandığı ve kendilerinden daha uzun bir polimer zincirine dönüştüğü birleşerek sonlanma aşamasıdır. Zincirlerin birleşme noktalarında baş-baş düzeninde yapılar ortaya çıkar.



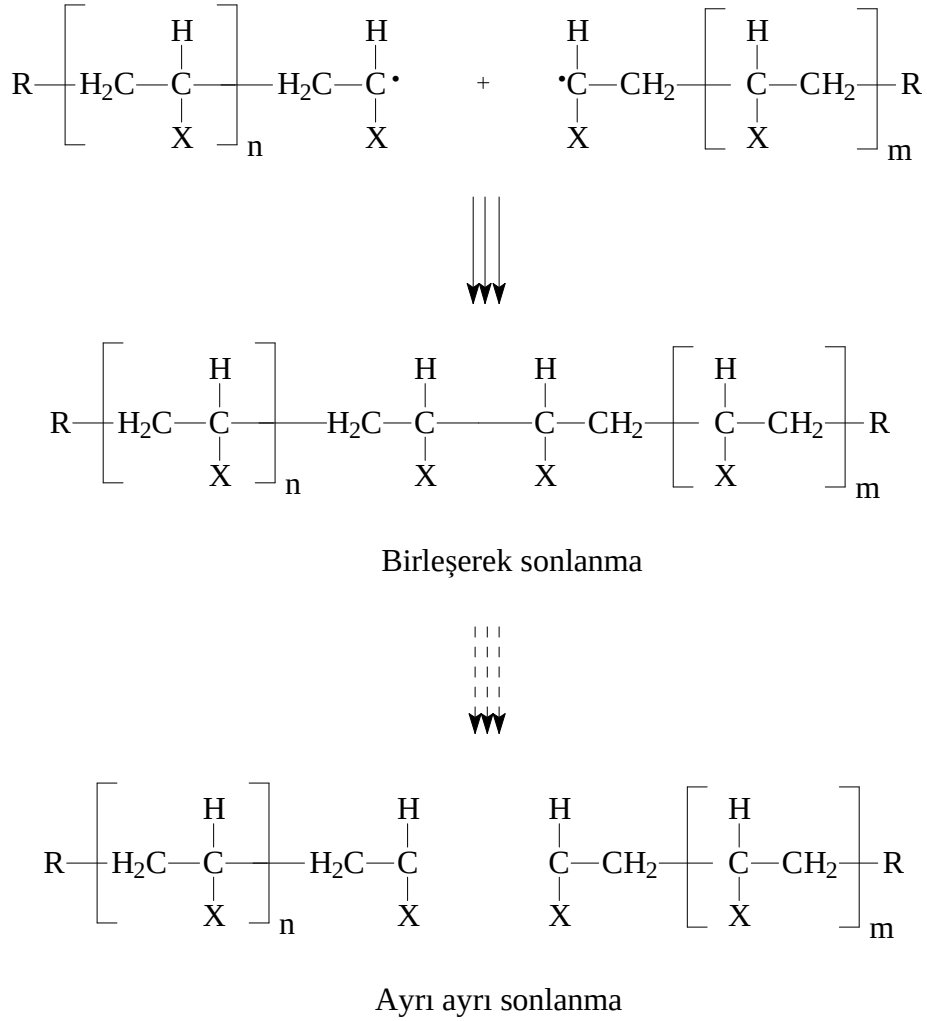
k_{tc} ; birleşerek sonlanma adımı hız sabiti

İkincisi ise ayrı ayrı sonlanma aşamasıdır. Bu aşamada, bir zincirden diğerine bir atom aktarılır.



k_{td} ; ayrı ayrı sonlanma adımı hız sabiti [20,21].

Şekil 2.4’de birleşerek ve ayrı ayrı sonlanma aşamaları gösterilmiştir.



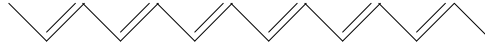
Şekil 2.4 : Katılma polimerizasyonu sonlanma aşaması [21].

Birleşerek sonlanmada bağ kırılması gözlenmez ve düşük bir aktivasyon enerjisiyle iki radikal birleşir. Buna karşın, ayrı-ayrı sonlanmada bir kovalent bağın kırılması gerektiği için aktivasyon enerjisi yüksektir. Bu nedenle çoğu radikalik katılma polimerizasyonunda birleşerek sonlanma reaksiyonları etkindir (Şekil 2.4).

2.2 İletken Polimerler

Pek çok organik polimer elektriksel olarak yalıtkandır. 1977 yılında poliasetilenin iyot ile kimyasal işlemi neticesinde, yalıtkan olan poliasetilenin 10^4 S/cm üzerinde bir iletkenlik değerine sahip iletken bir malzemeye dönüştürülmesinden itibaren pek çok iletken polimer geliştirilmiştir. Sentetik metaller olarak ta bilinen iletken polimerler, π -konjuge polimerik zincirlere sahip polimerlerdir [22,23]. İletken polimerler, metaller gibi elektrik yüklerini transfer etme yeteneğine sahiptir. Metale benzeyen iletkenliği veya yarı iletkenliği ve diğer etkileyici özelliklerinden dolayı iletken polimerler çok kısa zamanda özellikle endüstriyel uygulamalarda vazgeçilmez olmuştur. Bununla birlikte, pek çok uygulamada metal benzeri iletkenlik özelliği sağlamasının yanında, elektriksel iletkenliğin elastikiyet ve hafiflik gibi polimerik özelliklerle kombine edilmesi pek çok ticari uygulamada yeterli olmaktadır [24]. İletken polimerler, π -bağlı makromoleküllerin temel kimyası ve fiziğini anlama ve geliştirme yolunda yeni ufuklar açmış; yeni nesil polimerlerin ve/veya malzemelerin üretilmesini teşvik etmiştir [25].

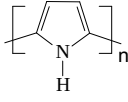
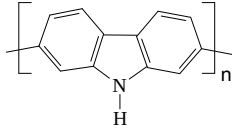
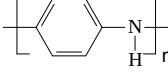
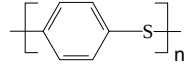
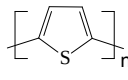
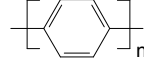
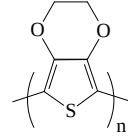
Polimerler genelde yalıtkan veya düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir. Konjuge yapıya sahip polimerlerde ise konjugasyon etkisi ile polimerler iletken özellik kazanır. İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 : Konjuge çift bağ.

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar (Şekil 2.6). İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına (konjugasyon) sahip olmalarıdır [26].

Bilinen bazı iletken polimerler ve kimyasal yapıları Şekil 2.6'da gösterilmiştir. İletken polimerlerin en önemlileri arasında polipirol, polikarbazol, politiyofen, polianilin ve bunların türevleri yer almaktadır.

İletken Polimer	Yapı	İletken Polimer	Yapı
Polipirol		Polikarbazol	
Polianilin		Poli(parafenilen)sülfür	
Politiyofen		Poli(parafenilen)	
Pedot		Poliasetilen	

Şekil 2.6 : Konjuge yapıya sahip iletken polimerler [27].

2.2.1 İletken polimerlerin kullanım alanları

İletken polimerlerin sahip oldukları çok yüksek iletkenlik nedeniyle elektro-optik, moleküler ve nanoelektronik cihazlardan elektromanyetik dalga absorbe edici ve korozyon önleyici uygulamalara kadar pek çok alanda kullanılmaktadır:

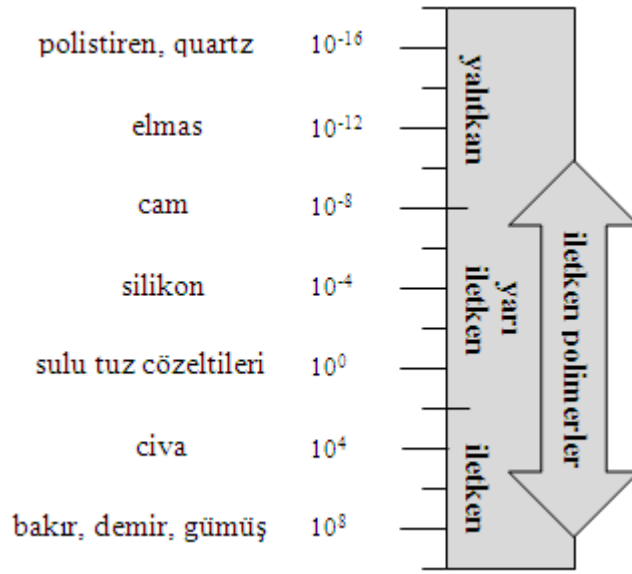
- Elektromanyetik kalkanlama
- Elektrostatik boşalma
- Antistatik kaplamalar
- Enerji depolama, süperkapasitörler, lityum-iyon piller
- Elektrokromik cihazlar
- Biyosensör
- Gaz ayırıcı membranlar
- İletken tekstiller
- Korozyon önleyici kaplamalar
- İletken yapıştırıcı ve mürekkepler [28,29].

Bazı iletken polimerlerin kararlılık ve proses edilebilme özellikleri Çizelge 2.1’de özetlenmiştir. Özellikle polipirol ve politiyofen; gerek iletkenliklerinin yüksek olması gerekse kararlılıklarının iyi olmasından dolayı yaygın şekilde kullanılır. Proses yeteneklerinin de iyi ve mükemmele yakın olması da en büyük avantajlarından birisidir.

Çizelge 2.1 : Bazı iletken polimerlerin karşılaştırmalı özellikleri.

Polimer	İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Kararlılık	Proses Yeteneği
Poliasetilen	10^3 - 10^5	Zayıf	sınırlı
Polifenilen	1000	Zayıf	sınırlı
Polifenilensülfür	100	Zayıf	mükemmel
Polipirol	100	İyi	iyi
Politiyofen	100	İyi	mükemmel
Polianilin	10	İyi	iyi

İletken polimerlerin iletkenlik değerleri 1.0×10^{-7} ve 1.0×10^2 S/cm aralığında değişir. Şekil 2.7’de bilinen iletken polimerlerin iletkenlik değerleri metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlara göre karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

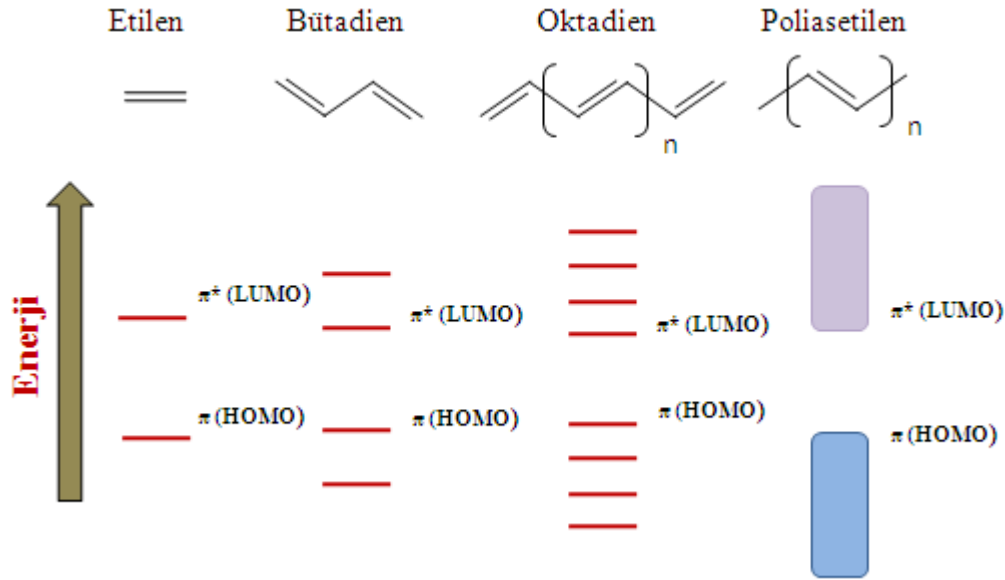


Şekil 2.7 : Elektrik iletkenlik seviyeleri [30].

2.2.2 Bant kuramı

Bant kuramına göre organik maddeler yüksek enerjili elektronlar ile iletkenlik bandı arasında geniş enerji aralığına sahip delokalize elektronlara sahiptir ve bu nedenle yalıtkandır. Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmesi gerekir. Bu da dolu ve boş bantların birbirine bitişik olması ile sağlanabilir. Eğer bir maddede enerji bantlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtkandır. Metallerde ise bu enerji bandı olmadığı için elektronlar kolayca hareket edebilecek ve böylece iletkenlik sağlanmış olacaktır. Buna göre bazı polimerler, metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptir. Bu polimerlere iletken polimerler denir [18].

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi ve/veya bağ orbitali (HOMO; en yüksek dolu moleküler orbital) ve boş olan anti bağ enerji düzeyi ve/veya anti bağ orbitali (LUMO; en düşük boş moleküler orbital) ortaya çıkar. Bu durum Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 : Moleküler orbital diyagramı [29].

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar; ancak bu orbitallerin enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Belli bir noktaya gelindiğinde birbirinden net olarak ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bağ (=valens) enerji bandı oluşur. Elektronlar, valens bandı içerisinde hareket ederek kolayca yer değiştirebilir.



Şekil 2.9 : Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerde bant aralığı [18].

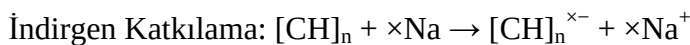
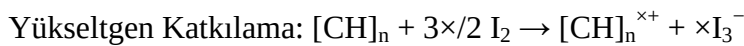
Valens bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı olan iletkenlik bandını oluşturur. İletkenlik ve valens bantları arasındaki mesafeye bant eşiği, bant eşiğinin aşılması için gerekli olan enerjiye ise bant eşik enerjisi denir (Şekil 2.9).

Bağ bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarla dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşir. Yalıtkanlarda band eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir. Polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdikleri için yalıtkanlardır [31,32]. Yarı iletkenlerde band eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçüktür ve iletkenlikleri 10^{-8} - 10^{-2} S/cm arasında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi görünse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ard arda tek ve çift bağ bağları içeren konjuge polimerler yarı iletkenlik gösterebilir.

2.2.3 Katkılama (Doplama)

Elektronlar polimer zinciri boyunca farklı bağ uzunlukları ve yük taşıyıcılarının etkinliğinden dolayı polimer içinde ve polimer zinciri boyunca hareket edemez. Saf halde konjuge polimerler büyük band aralıklarına sahip olduğundan dolayı taşıyıcı derişimi normal sıcaklıkta çok düşüktür. Bu nedenle, konjuge polimerlerin zincir yapıları iletim için uygun olsa da düşük taşıyıcı derişimi nedeni ile düşük iletkenliğe sahiptir. Bu polimerleri elektriksel iletken yapabilmek için, konjuge π -bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltgemek gerekmektedir. Bu işleme katkılama (doplama) denir. Katkılama amacıyla kullanılan indirgen ve/veya yükseltgen kimyasal maddelere katkılayıcı (dopant) adı verilir. Bunlar; kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik ve polimerik maddeler olabilir [32,33]. İlk katkılanmış iletken polimer poliasetilenidir. Katkılanmamış halde poliasetilen 10^{-9} S/cm iletkenlik değerine sahip iken; iyot ile yükseltgen katkılama sonucu bu değer 38 S/cm değerine ulaşmıştır [34].

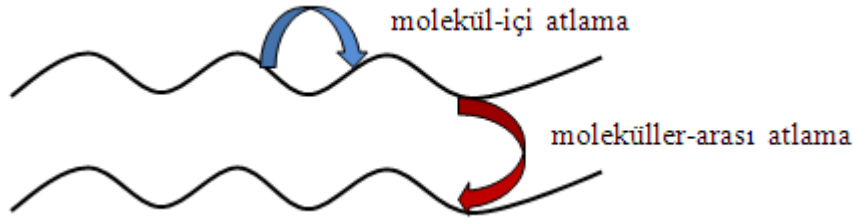
Poliasetilenin yükseltgen ve indirgen katkılama reaksiyonları aşağıda verilmiştir:



Yükseltgen katkılama işlemi halojenlerle yapılır ve *p*-katkılama olarak isimlendirilir. İndirgen katkılama işlemi ise alkali metaller ile yapılır ve *n*-katkılama olarak isimlendirilir. İletken polimerler, katkılayıcı maddelerin türü ve katkılama seviyesine bağlı olarak yalıtkan, yarı iletken veya iletken seviyelerinde olabilir. Katkılayıcı maddelerle ve/veya kimyasal - elektrokimyasal redoks reaksiyonları ile iletken polimerlerin elektriksel iletkenliği büyük oranlarda artırılabilir.

2.2.4 Atlama (Hopping)

Bir polimerin elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için zincirler arasında da iletimin sağlanması gerekir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımı atlama (hopping) mekanizması ile açıklanır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 : Polimer zinciri boyunca ve zincirler arası yük atlaması.

İletken polimerlerdeki yük taşıyıcılarının toplam hareketliliği iki bileşene bağlıdır:

Molekül-içi hareketlilik, polimer zinciri boyunca yük transferini belirtirken; moleküller-arası hareketlilik ise bir zincirden komşu zincirlere yük atlamasını ifade eder.

İletken PPy'ye bir elektrik alan uygulandığında, yük taşıyıcıları (polaron ve bipolaron) zorunlu olarak PPy zinciri boyunca harekete başlar. Polimer zincirleri arasındaki yük hareketi, zincir boyunca olan yük hareketine göre oldukça fazla miktarda enerji gerektirir. Yük taşıyıcıları zincirde herhangi bir hata noktasına ulaştığında, yükleri taşımak için karşı zincirlere atlamak zorundadır. Bu yüzden iletken PPy'nin toplam iletkenliği, zincir boyunca aktarım ve zincirler arası atlama bileşenlerinin kombinasyonu tarafından belirlenir [35]. Polimer zinciri boyunca hareketlilik, PPy zincir yapısındaki konformasyonel ve kimyasal hatalar yüzünden kısıtlanır. PPy zincirleri doğası gereği düzlemsel ve doğrusal olmasına rağmen, polimerizasyon süresince pek çok konformasyonel ve yapısal hatalar meydana gelebilir. Bu hatalar, PPy zincirinin doğrusallığını ve düzlemselliğini bozar. PPy gibi iletken

polimerlerdeki yüklerin zincirler arası hareketliliği, önemli ölçüde yapısal düzene bağlıdır [36].

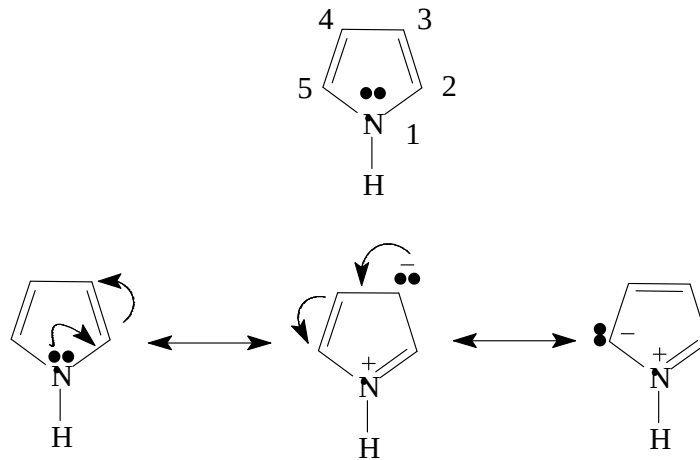
2.2.5 Polipirol

PPy, yüksek elektriksel iletkenliği ve iyi çevresel dayanıklılığı sebebiyle özellikle son yıllarda büyük önem kazanmıştır. PPy; elektronik cihazlar, süperkapasitör ve şarj edilebilir pillerde kullanılan elektrotlar, kapasitörler için katı elektrolitler, elektromanyetik kalkanlama malzemeleri, sensörler, paslanmayı önleyici malzemeler ve elektrokromik cihazlar vb pek çok potansiyel uygulamala alanına sahiptir [37].

PPy'nin heteroaromatik ve uzatılmış π -konjuge omurga yapısı, PPy'e sırasıyla kimyasal dayanıklılık ve elektriksel iletkenlik sağlar. Bununla beraber, π -konjuge omurga yapısı tek başına yüksek iletkenlik elde etmek için yeterli değildir. PPy zincirinden kısmi yük çıkarılması ayrıca gereklidir ki bu işlem katkılama olarak da bilinen kimyasal ve elektrokimyasal işlemlerle başılır. Nötr PPy'nin iletkenliği, katkılama işlemi ile yalıtkan seviyeden metalik iletkenlik seviyesine kadar artırılır [24].

2.2.5.1 Pirol

Pirol ve türevleri, azot üzerindeki çiftleşmemiş elektronları nedeniyle yüksek elektron yoğunluğuna sahiptir. Pirol halkasında bulunan çiftleşmemiş elektronlar, yine halkada bulunan 4π elektronları (iki çift bağdan gelen) ile birleştiğinde benzen gibi düzlemsel (planar) aromatik 6π elektronlu bir sistemi oluşturur (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 : Pirol ve rezonans formları [38].

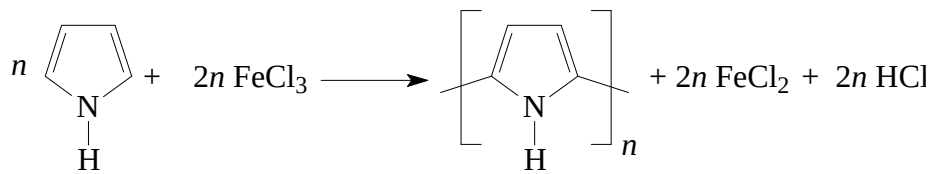
Pirolün azotu üzerindeki elektronlar halkaya verilerek pirol halkasının elektrofilik aktifliği artar. Pirol genellikle 2 ve/veya 5 pozisyonundan elektrofilik yer değiştirme reaksiyonu verir [38].

2.2.5.2 Pirolün kimyasal sentezi

Polipirol (PPy) çevresel kararlılığı, kolay sentezlenmesi ve yüksek iletkenliğinden dolayı ticari uygulamalarda en çok tercih edilen iletken polimerlerden biridir. PPy ilk kez 1916 yılında kimyasal polimerizasyonla sentezlenmiş ve pirol siyahı olarak adlandırılmıştır. PPy, pirol ya da süstitüe pirol monomerlerinin yükseltgenmesi ile elde edilir (Şekil 2.12). Yükseltgenme genellikle ya kimyasal bir yükseltgen varlığında çözelti içerisinde kimyasal polimerizasyon ile ya da dışarıdan gerilim uygulanarak iletken elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmektedir.

Kimyasal polimerizasyon basit ve hızlı bir yöntemdir. Ayrıca nano yapıda PPy sentezi için son derece uygundur. Sulu ortamda homojen şekilde dağıtılmış iletken partiküller ve iletken kompozit üretimi kimyasal polimerizasyon sayesinde gerçekleştirilir [39-41].

Kimyasal yöntemle sentezlenen PPy'nin iletkenliği, elektrokimyasal yöntemle sentezlenen PPy'nin iletkenliğine göre biraz daha düşüktür. Ancak kimyasal yükseltgenme yöntemi, PPy'nin ticari kitle üretimine son derece uygun olması, ayrıca polimerin sonuç özelliklerinin ve moleküler ağırlığının kontrol edilebilmesi açısından daha üstündür [24,38,42-44].

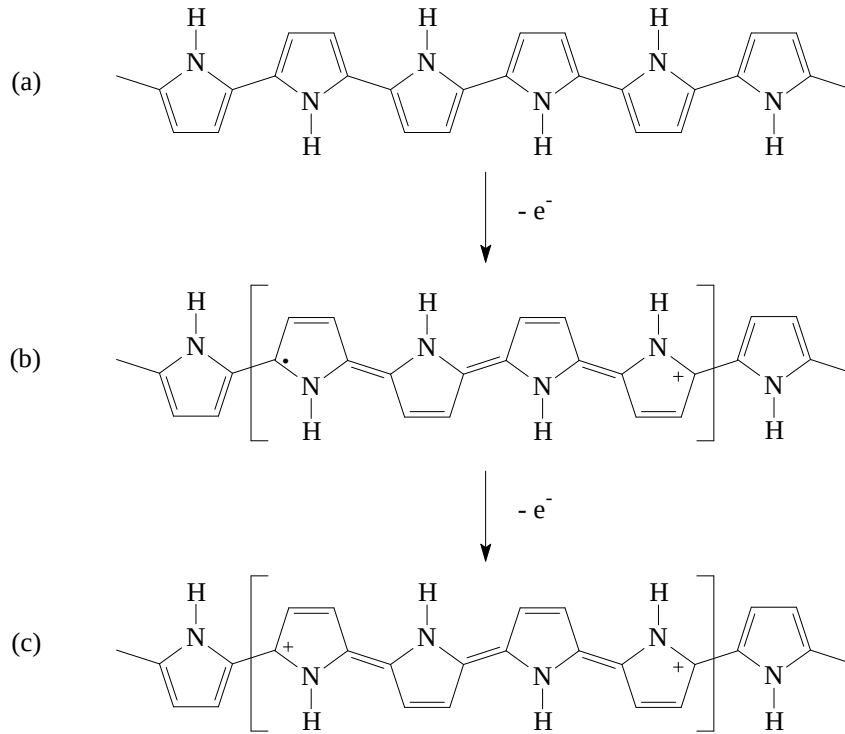


Şekil 2.12 : Pirol kimyasal polimerizasyonu [44].

Kimyasal polimerizasyonda yükseltgen olarak genellikle $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{3+} ve Mn^{7+} gibi geçiş metallerini içeren tuzlar kullanılır. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, sodyum dodesilbenzensülfonat ve sodyum alkilsülfonat gibi anyonik yüzey aktif maddelerini içeren sulu çözeltinin kullanıldığı kimyasal polimerizasyon yöntemi ile elde edilen polipirolün, hem veriminin hem de iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir [45]. Ayrıca polimerizasyon işleminde kullanılan çözücünün de

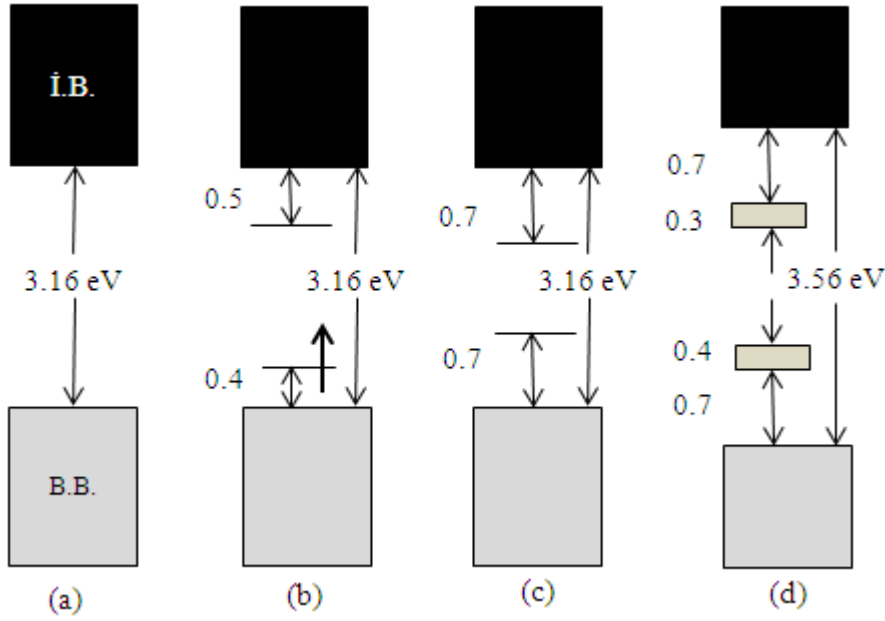
polimerin iletkenliğine etkisi büyüktür. Aynı polimerizasyon koşullarında çözücü olarak dimetilformamid ve aseton kullanıldığında çok düşük iletkenliğe sahip polipirol elde edilirken; benzen, tetrahidrofuran, kloroform ve asetonitrilde iletkenliğin 20 S/cm'den küçük; su, metanol, etanol ve pentanolde ise 90 S/cm'den büyük olduğu görülmüştür [27,38].

Düşük sıcaklıklar (0-5°C) demir tuzlarını içeren sulu çözeltilerde en yüksek PPy iletkenlik değerleri elde edilmesi açısından en uygundur. Genelde PPy iletkenliği, monomer ve başlatıcı konsantrasyonu, çözücü, reaksiyon süresi ve sıcaklığına bağlı olarak değişir. Pirolün FeCl₃ ile olan kimyasal reaksiyonunda optimum Fe(III)/Py mol oranı 2.4 olarak önerilmiştir [45]. Polipirolün elektronik yapıları Şekil 2.13'de gösterilmiştir.



Şekil 2.13 : Polipirolün elektronik yapıları, (a) nötr PPy, (b) kısmi katkılanmış PPy-polaron, (c) tamamen katkılanmış PPy-bipolaron [24].

PPy'nin elektronik ve bant yapılarının, PPy zincirinin katkılama seviyesine bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir [46]. Şekil 2.13a'da görülen benzenoid yapısına sahip nötr PPy yalıtkan olarak sınıflandırılır ve elektronik enerji diyagramı Şekil 2.14a'daki gibidir. Nötr PPy'nin bant aralığı 3.16 eV olarak belirlenmiştir ki bu mesafe oda sıcaklığında elektronların bağ (valens) bandından iletim bandına transferi için çok geniştir [47].



Şekil 2.14 : Polipirolün enerji diyagramları, (a) nötr PPy, (b) polaron, (c) bipolaron, (d) aşırı katılanmış PPy [24].

PPy zincirleri polimerizasyon süresince katılanır. Reaksiyon ortamındaki negatif yüklenmiş iyonlar, büyüyen PPy zincirleri içerisine dâhil olurlar. Katılama prosesi ile PPy zincirinin nötr ucundan negatif bir yükün ayrılması ile PPy zincirinde bölgesel deformasyon meydana gelir (Şekil 2.13b). Pozitif yük ve bir orbitali işgal eden çiftleşmemiş tek bir elektron ihtiva eden yapı polaron olarak isimlendirilir (Şekil 2.14b). Katılama ile verilen elektron iletkenlik bandına değil, bant eşiğindeki bir ara yüzeye yerleşir ve polaron oluşturur. Polaron band aralığında, π -bağının iki elektronu ve dışarıdan verilen elektron bulunur. Bir elektron daha verildiğinde bipolaron oluşur. Burada çiftleşmemiş elektron yoktur. İletkenlik bandına kolayca geçebilirler ve böylece serbest elektronlara gerek kalmadan iletkenlik sağlanmış olur. Yükseltgenme devam ettiğinde, diğer elektron polaron içeren PPy zincirinden ayrılır ve bipolaron oluşumu meydana gelir (Şekil 2.13c, Şekil 2.14c). Yükseltgenme derecesi arttığı için, bipolaronik enerji düzeyi örtüşür ki sonucunda dar ara bant yapıları oluşur (Şekil 2.14d). Şekil 2.14d’de görülen enerji diyagramı, elektrokimyasal yöntemle yükseltgenen PPy’nin maksimum değerine yakın olan yaklaşık %33 katılama seviyesini göstermektedir. PPy’nin bilinen katılama seviyesi %20-40 aralığındadır. Bu katılama seviyelerinde, PPy zincirinde bipolaronlar hakimdir ve π bağının enerjisi iki radikal katyon bağından daha kararlıdır [24].

2.3 Dielektrik Malzemeler

Genel olarak, bir elektrik alanı tarafından kutuplanabilen bir ortama dielektrik adı verilir. Elektrik alan etkisinde elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Kutuplanabilme kavramı, elektrik alan içine konan maddenin moleküllerine ait elektrik dipol momentlerinin elektrik alanla aynı doğrultulu yönelmesini ifade eder.

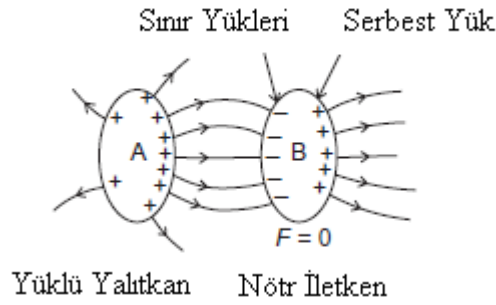
Elektrik dipolü, birbirine çok yakın iki zıt yük (ya da eşdeğer olarak içinden akım akan çok küçük doğrusal bir iletken) ile oluşur. Elektrik dipolü üzerinden akım akan bir iletkenin başka bir şey değildir [48].

Elektrik dipol momenti (μ) ise

$$\mu = Qd \quad (2.1)$$

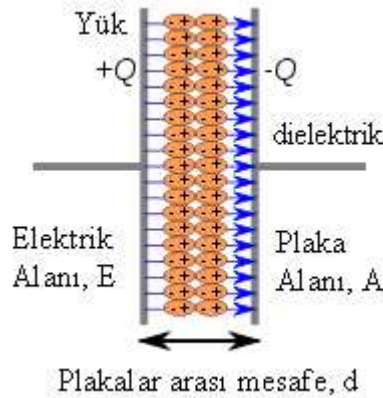
formülü ile ifade edilir. d ise iki zıt yük arasındaki uzaklıktır. Elektrik dipol momenti (μ), negatif yükten pozitif yük yönüne doğru alınan vektörün miktarıdır ve birimi coulomb-metre' dir. Dipol momentnin bir birimi 1 Debye= 3.33×10^{-30} Coulomb-metre' dir [49]. Maddeyi oluşturan moleküllerin dipol momentleri ister olsun ister olmasın bir elektrik alan içine konulduklarında böyle bir momente geçici olarak sahip olabilirler ve bunlar kısmen de olsa alanla paralel duruma geçer. Bu nedenle paralel levhalar arasında boşluk bulunan kondansatörün plakaları arasındaki potansiyel farkı plakalar arasına dielektrik madde konduğunda azalır.

Bir iletken malzeme, metallerde olduğu gibi pek çok hareketli bağımsız yük taşıyıcılarından oluşur. Bu tür iletken malzemelerde elektrostatik indüksiyon olgusu hâkimdir. Şekil 2.15'de görüldüğü gibi pozitif yüklü A yalıtkanının yanına yüksüz iletken B malzemesi yerleştirildiğinde; A malzemesi tarafından üretilen elektrik alan B malzemesi içindeki serbest elektronların A'ya yakın yüzeye doğru yönelmesine sebep olur. Bu elektrik alanı, B malzemesinin yüzeyinde A malzemesine yakın tarafta negatif yüklenmeye, uzak tarafta ise pozitif yüklenmeye neden olur. Bu olgu, elektrostatik indüksiyon olarak tanımlanır. Yarı iletken ve dielektrik malzemelerde ise hareketli yük taşıyıcılarının sayısı atomların sayısından daha azdır. Bir elektrik alanı, elektrostatik indüksiyona benzer şekilde ara yük polarizasyonu oluşturmak için hareketli yük taşıyıcılarının hareketine neden olur [50].



Şekil 2.15 : Elektrostatik indüksiyon [50].

Elektrik polarizasyonu, atom ya da moleküldeki pozitif ve negatif yüklerin yer değişimi ve elektrik alan yönü boyunca var olan dipollerin yönlenmesini ifade eder. Ayrıca elektrik polarizasyonu malzemede, bir dış elektrik alanının neden olduğu yüklerin yeniden dağılımı olarak da düşünülebilir. Elektrik polarizasyonu sonucu meydana gelen bazı dielektrik olgularını açıklamak için Gauss yasası kullanılır. Gauss yasası, belirli bir hacimden dışarıya doğru elektrik akışının, iç kısmında kuşatılmış toplam net yüke eşit olduğunu ifade eder.



Şekil 2.16 : İki metal plaka arasındaki dielektrik malzeme [51].

Şekil 2.16’da görüldüğü gibi, her birinin alanı A ve aralarındaki uzaklık d olan birbirine paralel iki tane metal plakadan oluşan bir sistemde soldaki plakanın pozitif yükle $(+Q)$ ve sağdaki plakanın da negatif yükle $(-Q)$ yüklendiği varsayıldığında; plakalar üzerindeki bu yükler, plakalar arasında yük (Q) ile orantılı bir potansiyel farkı (V) oluşturacaktır. Bu durumda:

$$V \propto Q \quad (2.2)$$

$$V = Q/C \text{ veya } Q=CV \quad (2.3)$$

C, genellikle kapasitans olarak adlandırılan bir oransal sabittir.

Plakalar üzerindeki yüzey yük yoğunluğu σ_s ile gösterilirse, yük (Q) aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$Q = C(F.d) = \sigma_s A \quad (2.4)$$

Burada F elektrik alan şiddetidir ve $F=V/d$ 'dir.

(2.4) denklemini kullanılarak kapasitans aşağıdaki gibi yazılabilir:

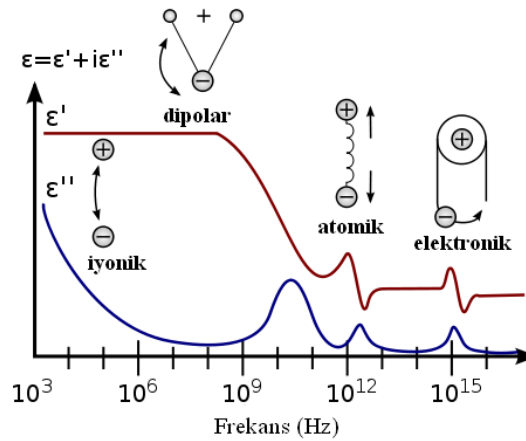
$$C = Q/V = [(\sigma_s A)/(F.d)] = \epsilon(A/d) \quad (2.5)$$

Buradan

$$\epsilon = \sigma_s / F \quad (2.6)$$

elde edilir. ϵ iki plaka arasındaki malzemenin geçirgenliğidir.

Dielektrik malzemelerin önemli elektriksel özelliklerinden biri, geçirgenlik (veya genellikle dielektrik sabiti olarak da adlandırılan rölatif geçirgenlik) kavramıdır. Dielektrik sabiti, alternatif elektrik alan frekansına ve zaman ile değişen alanın değişim oranına kuvvetli şekilde bağlıdır [50]. Ayrıca dielektrik sabiti sıcaklık ve basınç vb fiziksel parametrelere bağlı olduğu gibi kimyasal yapıya da bağlıdır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi olarak ta bilinen dielektrik spektroskopisi, frekansa bağlı olarak herhangi bir ortamın dielektrik özelliklerini belirler. Genellikle geçirgenlik olarak da adlandırılan malzemenin elektrik dipol momentleri ile dış elektrik alanın etkileşimi esasına dayanır [52].

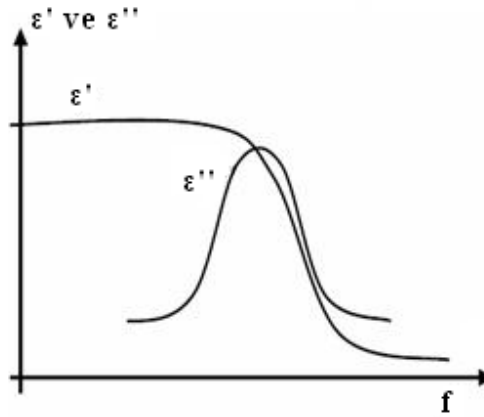


Şekil 2.17 : Dielektrik geçirgenlik spektrumu [52].

Şekil 2.17'de ise geniş bir frekans aralığında meydana gelen çeşitli dielektrik relaksasyon prosesler ifade edilmiştir. Dielektrik tepkisinin doğası, statik elektrik alan tepkisi ya da zaman değişkenli dielektrik tepki olabilir. Dielektrik malzemelerin

önemli dielektrik özelliklerinden birisi, direkt olarak polarizasyon olgusu ile ilgili olan ve genellikle de dielektrik sabiti olarak bahsedilen geçirgenliktir.

Frekansa bağlı dielektrik ölçümleri sonucu dielektrik geçirgenliğin reel ve sanal kısımları arasında farklı davranışlar ortaya çıkar. Buradan, pek çok dielektrik mekanizmasının olduğu sonucu çıkarılabilir. Her dielektrik mekanizması, sürecin karakteristik zamanında karşılıklı olarak karakteristik bir frekans çevresinde dağılmıştır.



Şekil 2.18 : Dielektrik malzeme dielektrik relaksasyonu [53].

Dielektrik relaksasyon, dielektrik malzeme moleküllerin içyapıları veya moleküler düzenine bağlı olarak yönelme polarizasyonu ile ilgilidir. Relaksasyon zamanı, dielektrikte bulunan moleküllerin hareketinin ölçüsü ya da elektrik alanın bir periyot içinde değişim yapması sonucunda o periyot içinde dipolün yönelme yapması için geçen süre olarak da tanımlanabilir. Relaksasyon frekansı, malzemenin rezonans frekansına karşılık gelir. Elektrik alanın frekansı, relaksasyon frekansından küçük olduğu zaman kutuplanma kolaylıkla oluşur ve elektrik alanı izler. Bu durumda dielektrik kayıplar, ihmal edilecek kadar azdır. Frekans artarak relaksasyon bölgesine ulaşıncaya, kutuplanma alana uymakta zorlanır ve faz farkı artar. Bu durumda kayıplar da maksimum olur. Frekans artmaya devam ederse, kutuplanma oluşmaz ve dielektrik sabiti hızla azalır. Kutuplanma oluşmadığı anda ise dielektrik kayıp olmayacaktır (Şekil 2.18).

Bir dielektrik malzeme, beş temel elektrik polarizasyonunun bir ya da daha fazlasına sahip olan atom ya da moleküllerden meydana gelir:

Elektronik polarizasyon: Nötr atomda pozitif yükler çekirdekte, negatif yüklü elektronlar ise, çekirdeğin çevresine dağılmış durumdadır. Dış elektrik alan

uygulanması sonucu; çekirdeğe alan yönünde bir kuvvet uygulanırken elektronlar zıt yönde itilirler. Elektronik polarizasyon aynı atomdaki negatif elektronlar ve pozitif çekirdeğin zıt yer değişimi nedeniyle meydana gelir. Elektrik alanında çekirdek ve elektronların zıt yönde yer değiştirmesi, iki yük merkezinin birbirini çekmesi sonunda dengeye ulaştığında doğan indüklenmiş momente elektronik polarizasyon denir. Bu tip polarizasyon çok kısa relaksasyon zamanına sahiptir, elektromanyetik spektrumda görülebilir dalga ya da mor ötesi frekanstadır. Elektronik polarizasyonda çok kısa bir dielektrik kaybı vardır.

Atomik veya iyonik polarizasyon: Dielektrik malzemedeki pozitif ve negatif iyonların birbirine zıt yer değiştirmeleri sebebiyle oluşur.

Dipolar polarizasyon: Kompleks iyon yada moleküllerin sürekli dipollerinden meydana gelir.

Kendiliğinden oluşan polarizasyon: Bu tür polarizasyon, dış elektrik alanının olmadığı durumda bile gözlenir.

Ara yüzey polarizasyonu: Bu tür polarizasyon ise hareketli yükler ile ilgilidir.

Polarizasyon, polimerik malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanır. Bir elektrik alanının etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemedeki polarizasyon olayının derecesini, dielektrik sabiti gösterir. Polarizasyon derecesi, malzemedeki oluşan ve dış elektrik alanının etkisi ile yönelen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlı olarak değişir. Elektrik alan etkisi ile dipollerin sınırlı mesafede konum değiştirmesi ve yönelmesine *dielektrik polarizasyonu* denir. Dielektrik kayıplar, polarizasyon türlerine bağlıdır. Yüzey yük polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^4 Hz civarında, dipol polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^8 Hz civarında, atomik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^{12} Hz civarında ve elektronik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^{16} Hz civarında oluşur [49-53].

Malzemelerin dielektrik özellikleri, kompleks dielektrik geçirgenlik $[(\epsilon^* \text{ veya } \epsilon^*(\omega))]$ ile karakterize edilir:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.7)$$

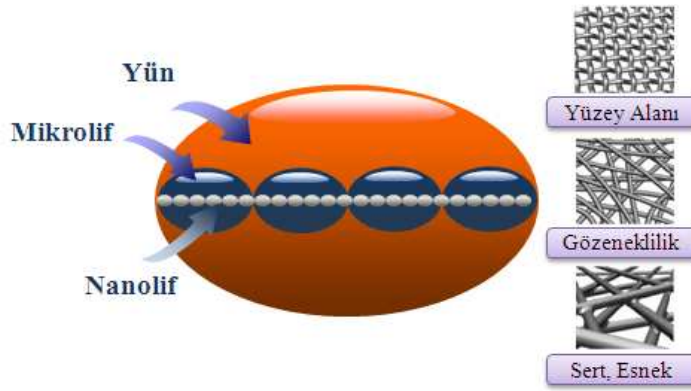
ϵ' : Kompleks elektriksel geçirgenliğin gerçek kısmı veya dielektrik sabiti

ϵ'' : Kompleks elektriksel geçirgenliğin sanal kısmı veya dielektrik kaybı

Kompleks elektriksel geçirgenliğin gerçek kısmı olan dielektrik sabiti (ϵ'), frekans artışıyla karakteristik adımlarla azalır. Uygulanan elektrik alanı sebebiyle dielektrikteki depolanan enerji miktarının ölçümü olarak ta tanımlanır. Sanal kısım olan dielektrik kaybı (ϵ'') ise, diyagramlarda frekansa karşı (veya sıcaklığa karşı) maksimum gösterebilir ve uygulanan elektrik alanı sebebiyle dielektrikteki dağılan (kaybolan) enerji miktarının ölçümü olarak bilinir [54,55].

2.4 Elektro Çekim Yöntemi ile Nanolif Üretimi

Nanoteknolojinin tekstilde uygulamaları, esas olarak tekstil ürünlerinde performans artırma ve yeni fonksiyonel özellik kazandırmayı amaçlar. Ürüne istenen özelliklerin kazandırılmasında en kalıcı ve etkili olanı lif ölçeğinde yapılan uygulamalardır.

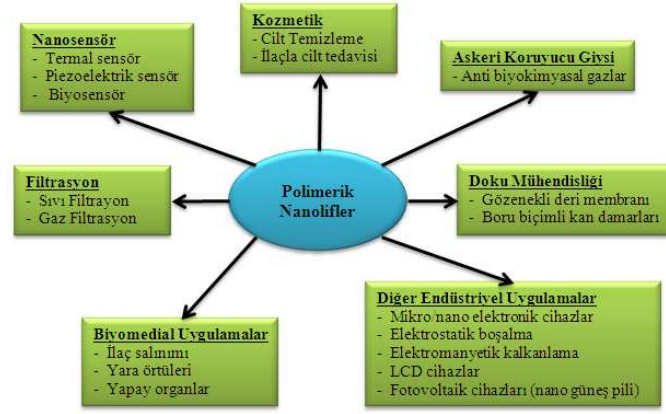


Şekil 2.19 : Nanoliflerin kazandırdığı üstünlükler [56].

Lif çapı 1 μm 'den daha az olan lifler nanolif olarak isimlendirilir (Şekil 2.19). Nanolif üretiminde en yaygın kullanılan üretim yöntemlerinden bir tanesi de elektro çekim yöntemidir. Elektro çekim; mikro ve nano boyutlarda liflerin elde edilmesinde kullanılan basit, kurulumu ucuz, kolay ve hızlı, çok değişik polimerler ve kompozitlerin çekilmesine elverişli ticari üretime uygun bir üretim tekniğidir [57].

Nanolifler; su geçirmezlik, buruşmazlık ve leke tutmazlık gibi performans özelliklerinde artış, yüksek gözeneklilik, gözenek boyutlarının kontrol imkanı, yumuşak ve iyi bir tutum, çok yüksek spesifik yüzey alanı ve düşük özgül ağırlık göstermesi nedeni ile pek çok uygulama alanında avantaj sağlar [58-60].

Şekil 2.20'de polimerik nanoliflerin uygulama alanları verilmiştir.

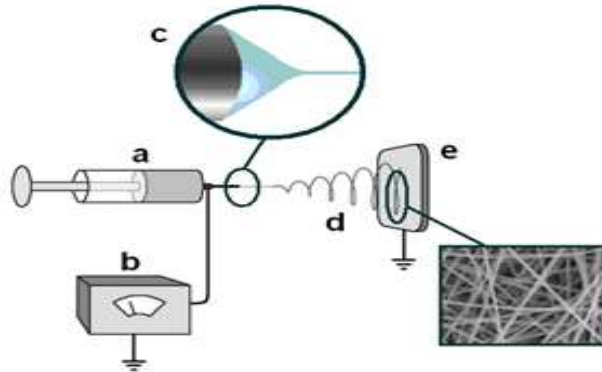


Şekil 2.20 : Polimerik nanoliflerin uygulama alanları [58].

Elektro çekim yöntemi ile nano boyutlarda iletken tekstil yüzeylerinin eldesi ve karakterizasyonu mümkün olabilmektedir. Yapısında konjuge polimer içeren polimer çözeltilerinin elektro çekim yöntemi ile nanolif çekilerek kompozit yüzeyler oluşturulabilmektedir.

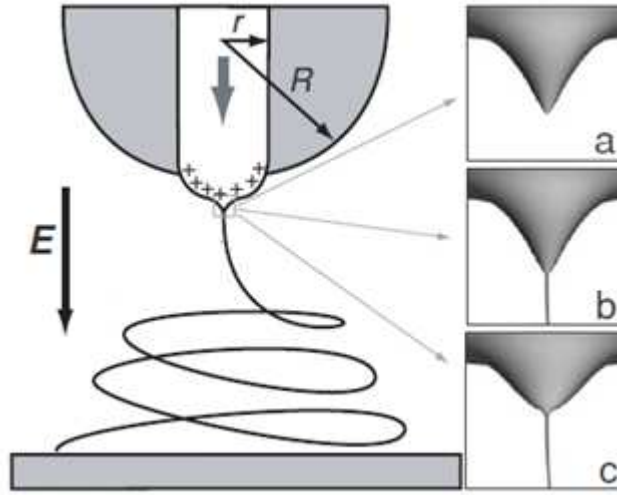
Elektro çekim tekniğinin avantajları:

- Nano boyutta (10 nm - 1 μ m arası) nanolif yüzey eldesi
- Çok geniş yüzey alanı
- Kurulumu kolay ve ucuz
- Oldukça uniform çap dağılımı
- İletken tekstil uygulamalarına yönelik olarak konjuge polimerlerin çeşitli polimerler eşliğinde çekilmesine uygun
- Nanoliflerin karbonize edilebilmesine uygun



Şekil 2.21 : Elektro çekim işlemi [(a) Polimer çözeltisi, (b) Güç kaynağı, (c) Taylor konisi, (d) Kararsızlık bölgesi, (e) Toplayıcı plaka] [61].

Elektro çekim tekniği, elektriksel olarak yüklenmiş polimer çözeltisinin topraklanmış bir yüzey üzerinde sürekli lif formunda konumlanması esasına dayanır (Şekil 2.21). Bir elektro çekim düzeneğinde temel olarak yüksek gerilim güç kaynağı, besleme ünitesi (şırınga, düze vb) ve topraklanmış bir toplayıcı (plaka, silindir vb) olmak üzere üç temel eleman bulunur. Bu işlemde, bir polimer çözeltisi şırınga içine konur ve bu şırıngadan belirli bir mesafe uzağa da toplayıcı plaka yerleştirilir. Yüksek gerilim sağlayacak güç kaynağının artı ucu şırınganın metal olan ucuna bağlanırken, toplayıcı plaka da topraklanır. Böylece şırınga ve toplayıcı plaka arasında yüksek bir elektrik alan elde edilmiş olur. Elektrik alan oluşturulmadan şırınga ucunda damla formunda olan polimer çözeltisi, uygulanan gerilim arttıkça koni formunu (Taylor konisi) alır. Gerilim kritik bir değere ulaşır elektrik kuvvetleri polimer çözeltisinin yüzey gerilimini yendiğinde Taylor konisinin ucunda oluşan ince polimer jeti, önce kararlı sonra kararsız (spiral) bir yol izleyerek toplayıcı plakaya doğru akar. Bu sırada içindeki çözücü buharlaşır ve ardında nano boyutta çaplara sahip yüklü bir polimerik lif bırakır. Oluşan bu sürekli nanolifler, toplayıcı plaka üzerinde rastgele konumlanır ve bir dokusuz yüzey oluşturur [62-64].



Şekil 2.22 : Elektro çekim işleminde oluşan Taylor koni şekilleri (r: Şırınga ucu yarıçapı, R: Şırınga yarıçapı, E: Elektrik alan) [65].

Elektro çekim işleminde oluşan elektrostatik indüklenmiş Taylor Koni yapıları Şekil 2.22’de daha detaylı gösterilmiştir. Uygulanan gerilimin artmasıyla oluşan elektrik alan içinde Taylor Konisi oluşur (a). Belirli bir kritik gerilim değerinde çözeltinin yüzey gerilimi yenilir ve tam bu sırada Taylor konisinin akışkan jet halinde fışkırması gözlenir (b). Elektrik kuvvetleriyle polimer çözeltisi hızlanır fakat

viskozite direnci nedeniyle bir süre sonra ivme yavaşlar ya da sıfır olur ki bu anda kararlı olmayan bir davranış gösterir. Bu bölgedeki hareket dönme hareketidir (c). Fışkıran polimerin uzaması ve çözücünün uçmasıyla liflerin çapı azalır, azalan çap nedeniyle elektrostatik yüklenme artar ve lifler daha küçük çaplara bölünür [65,66].

Nanolif kalitesine etki eden pek çok parametre vardır:

- a. Çözelti Parametreleri: Viskozite, polimerin moleküler ağırlığı, çözücü ve çözücü karışımı, çözücü dielektrik özellikleri, çözeltinin yüzey gerilimi, çözelti iletkenliği, çözelti sıcaklığı, çözeltinin buhar basıncı
- b. Proses Parametreleri: Toplayıcı geometrisi, çözelti akış hızı, düze ile toplayıcı arası mesafe, uygulanan gerilim
- c. Ortam/Çevresel Parametreler: Ortam sıcaklığı, nem

2.5 Poliakrilonitril ve Poli(Akrilonitril-ko-Vinil Asetat)

Akrilonitril, serbest radikal polimerizasyon yöntemine göre kolayca polimerize olabilen bir vinil monomeridir. PAN, 230 °C nin üzerinde yumuşamaya başlar ve erime noktasına ulaşmadan önce (~320 °C) bozunur. Bu yüzden PAN polimeri eriyikten çekim prosesi ile lif üretimine uygun değildir. PAN; dimetilformamid, dimetilasetaamid ve dimetilsülfoksit gibi polar çözücülerde çözünür. PAN'ın yüksek erime noktasına sahip olması, nitril (CN) grupları arasında kuvvetli dipol-dipol etkileşimlerine sahip olması nedeniyledir. PAN zincirlerinin hidrojen köprüleri ve Van Der Waals bağları ile birbirine sıkı şekilde bağlı durumda olmasına bağlı olarak çözücülerde çözünmesi ve boyanması zorlaşır. Polimerlerin çözünebilmesi için zincirler arasındaki hidrojen köprülerinin kırılması gerekir. PAN liflerinin sahip olduğu güçlü makro moleküller arası çekim kuvvetleri, lifin sıkı bir yapıya sahip olmasına neden olmakta ve buna bağlı olarak liflerin boya ve terbiye işlemlerinde zorluklar olmaktadır. Bu zorluğu önlemek için PAN lifleri, AN homopolimerinden üretilmemekte ve genellikle %15'e varan oranlarda komonomer katılarak polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir [67-69].

Akrilonitril kimyasal homopolimerizasyonu; benzoil peroksit (BPO), azobisisobutyronitril (AIBN), amonyum seryum (IV) nitrat (Ce(IV)) ve Ce(IV)-karboksilik asit redoks başlatıcı sistemleri varlığında çeşitli çözücü ortamlarında (örneğin; Su, DMF, DMSO, hekzan, toluen, metanol vb) ve çözücüsüz (bulk) olarak

gerçekleştirilmiştir [70-72]. Akrilonitrilin vinil asetat ve değişik kopolimerleri ise, serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak çeşitli başlatıcılar varlığında (örneğin; azobisisobutironitril (AIBN), benzoil peroksit (BPO), amonyum persülfat (APS), potasyum persülfat (KPS), hidrojen peroksit (H_2O_2) vb sentezlenmiştir. Alkil sülfat veya sülfonat, alkilarensülfonat, sodyum dodesil benzen sülfonat, sodyum dodesil sülfonat emülgatör olarak kullanılmıştır [73-75].

Poliakrilonitril (PAN); çözücülere iyi dayanım, yüksek rijitlik, düşük gaz geçirgenliği, yağlara karşı dayanımı vb çok iyi bilinen özelliklerinden dolayı endüstriyel öneme sahip bir polimerdir. Sıcak gaz filtreleme sistemleri, açık hava güneşlikleri, yat yelkenleri ve lif takviyeli betonlarda kullanılır. [76,77]. AN esaslı polimerlerin gözenekli yapılara sahip olması, lityum-iyon pillerde kullanılan jel polimer elektrolitleri için çok uygundur. Çünkü PAN zincirindeki nitril grupları ile lityum iyonları arasında bir etkileşim vardır ve bu durum jel polimer elektrolitinin yüksek iletkenliğe sahip olmasına neden olur [78,79]. Bununla birlikte gözenekli PAN membranı, komşu nitril grupları arasındaki meydana gelen etkileşimin polimer ana zincirin içeri doğru hareketine dayanımını artırdığı için kırılmandır ve bu yüzden ana zincirin elastikiyeti azalır. PAN'ın mukavemetini artırmak ve kırılma eğilimini azaltmak için ikinci bir komonomer ilavesi ile kopolimerler sentezlenir. Akrilonitril - vinil asetat kopolimerleri, akrilik liflerin ticari üretiminde büyük öneme sahiptir. Ayrıca karbon lif üretiminde başlangıç maddesi olarak dikkat çekerler [69,75].

Günümüz sentetik lifler pazarı içerisinde teknik elyaflar ve akıllı tekstiller her geçen gün önemini ve değerini artırmaktadır. Son yıllarda akrilik elyafların ise savunma sanayi, ilaç endüstrisi, inşaat-yapı sektörü ve filtrasyon sistemleri vb teknik elyaflar alanında kullanım oranı özellikle artış göstermiştir. Ayrıca AN-VAc kopolimerleri, mekanik ve termal özelliklerinin iyi oluşu ve ucuz oluşundan dolayı özellikle tekstil sektöründe kullanılır. Işığa karşı dayanımı iyidir ve antimikrobiyal özellikleri vardır. Örme giysilerde ve konfeksiyonda olduğu gibi ev tekstillerinde de (mobilya döşemeliği, perde, duvar kağıdı ve halı) yaygın şekilde kullanılır [80,81].

2.6 Kompozit Malzemeler

Aynı ya da farklı gruplardan iki veya daha fazla malzemenin, en uygun özelliklerini bir araya getirerek tek malzemedeki toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla makro, mikro ve nano düzeyde birleştirilmesiyle oluşan malzemeler

kompozit malzeme olarak adlandırılır. Kompozit malzeme, kendisini oluşturan malzemelerin her birinden farklı özelliklere sahip bir bileşik malzemedir ve bu malzemelerin en önemli avantajı, bileşenlerin en iyi özelliklerini bir araya getirmesidir [82].

Kompozit malzemelerin üretilmesiyle aşağıdaki özelliklerin bir veya bir kaçının geliştirilmesi amaçlanır. Bu özellikler:

- Mukavemet (Yorulmaya, Aşınmaya ve Korozyona karşı)
- Elektriksel ve ısı iletkenlik
- Kırılma Tokluğu
- Kolay Şekillendirilebilme
- Yüksek Sıcaklığa Dayanım
- Maliyet

2.6.1 Polimer matriksli kompozitler

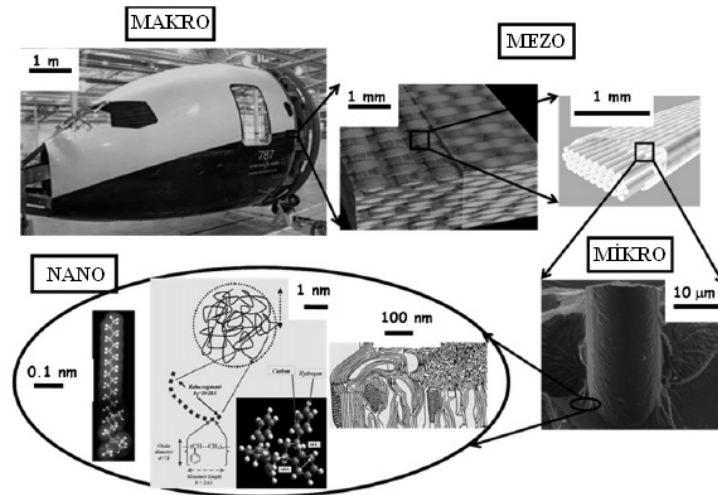
Son yıllarda, tek bir malzemenin dezavantajlarını ortadan kaldırmak için iki yada daha fazla bileşenin karıştırılmasıyla hazırlanan polimer matriksli kompozitlere ilgi çok artmıştır. Örneğin, polimerler ile farklı iletkenliklere sahip dolgu maddelerinin kombine edilmesiyle, kapasitör gibi elektronik sanayinde uygulanabilen üstün fiziksel özelliklere sahip polimer matriksli kompozitler üretilebilir.

Polimer matriksli kompozit malzemelerin özelliklerini matriks belirler. Polimerik kompozitteki matriks malzemesi; kompozit malzemeye şekil verir ve bir arada tutar. Ayrıca, çevresel faktörlerin vermiş olduğu kimyasal ve fiziksel zararlara karşı kompozit malzemeyi korur. Polimer kompozitlerin en önemli özellikleri, yüksek özgül mukavemet (mukavemet/özgül ağırlık) ve özgül elastisite modulüdür. Örneğin; grafit/epoksi kompozitleri, çelikten daha hafif olmasına rağmen yaklaşık olarak beş kat daha kuvvetlidir. Öte yandan karbon liflerinin özgül elastisite modülü alüminyumun beş katı kadardır. Bu üstünlüklerinden dolayı polimerik kompozitler uçak ve uzay endüstrisinde alüminyum alaşımlarına tercih edilir. En önemli avantajları ise düşük maliyet, yüksek mukavemet ve basit üretim prensiplerine sahip olmalarıdır.

Kompozit malzemelerde kullanım yerine göre sağlamlık, hafiflik, esneklik, çevre şartlarına (nem, güneş ışını vb) dayanıklılık ve darbe dayanımı vb günlük yaşamda kullanılan terimlerle ifade edilen özellikler yanında ısı genleşme katsayıları, yorulma, çatlama ve kırılma, çekme, eğilme dayanımları vb değerlerin uygunluğu aranır. Polimerik kompozit malzemelerin geliştirilmesiyle tüm bu özellikleri tek çatı altında toplayabilmek mümkün olmuştur. Polimerik kompozit malzemeler; uçak ve uzay sanayi, otomobil, enerji, inşaat, deniz, elektrik, ulaşım vb pek çok sektörde artan oranlarda ve birçok farklı amaç için kullanılmaktadır. Polimer ve sentetik lif teknolojisinin gelişmesine paralel olarak polimerik kompozit malzemeler, tekstil sektöründe de çok değişik amaçlar için kullanılabilmektedir [83,84].

2.6.2 Polimerik nanokompozitler

Mikro boyuttan nano boyuta geçiş, fiziksel özelliklerde olağanüstü değişimlere yol açar. Nanoboyutlu malzemeler, belirli bir hacimde büyük yüzey alanına sahiptir [85]. Nanokompozitler; iki ya da daha fazla nano partikülün veya nano boyutlu nesnenin birtakım uygun tekniklerle kombine edilmesiyle oluşturulan özel bir kompozit malzeme sınıfıdır ve bu tür malzemeler, üstün fiziksel özelliklere ve pek çok alanda geniş uygulama potansiyeline sahiptir. Nanokompozitlerin yeni özellikleri; esas bileşenlerin karakteristiklerinin tek bir malzeme içerisinde başarılı bir kombine edilmesiyle elde edilir.



Şekil 2.23 : Nanokompozit malzeme yapı hiyerarşisi [86].

Şekil 2.23’de Boeing 787 Dreamliner uçak gövdesinin belli bir bölümü örnek alınarak nanokompozit malzeme hiyerarşik yapısı gösterilmiştir. Polimerik

nanokompozitler, polimer matriksinde dağıtılan çok az miktarda nanotanecik ile malzemelerin özelliklerinde modül, tokluk, optik özellikler, elektriksel iletkenlik, gaz ve çözücü taşınımı vb önemli gelişmeleri gösterir [86]. Örneğin, çok az miktarda nano dolgu maddesi ihtiva eden polimerik nanokompozitler, mikro boyutlu tanecikler ile doldurulmuş geleneksel plastiklere kıyasla ciddi anlamda daha iyi katılık, termal dayanıklılık ve sınır özellikleri gösterirler.

Polimer matriksteki nanotaneciklerin dağılımı, polimerik malzemelerin özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir ki bu homojen dağılımı polimer matriksleri içerisinde sağlamak oldukça güçtür. İlave olarak, nano taneciklerin geometrisi (örneğin; nanotüp, çok düzlemli nano tanecik vs) özelliklerin değişimi üzerinde de büyük bir etkiye sahiptir [87,88]. Mekanik ve reolojik özelliklere ilave olarak, karbon nanotüp ve grafit ile katılandırılmış nanokompozitlerin gelişimi özellikle bu malzemelerin elektriksel özelliklerinin değiştirilmesinde etkilidir [89,90].

Son yıllarda, polimer matriksleri içerisine nano taneciklerin dâhil edilme tekniklerindeki gelişmeleri ilgilendiren pek çok araştırma yapılmıştır. Bir çok durumda bu tür kombinasyonlar, bileşenlerin polimer çözeltisi içerisinde ya da eriyik formda harmanlanmasını veya karıştırılmasını gerektirir. Genelde nano malzemeler, çok yüksek en boy oranı sebebiyle kuvvetlendirme etkinliği sağlar. Bir nanokompozitin özellikleri, kendisini oluşturan bileşenlerin boyut ölçülerinden ve iki bileşen arasındaki karışım derecesinden önemli ölçüde etkilenir. Kullanılan bileşenlere ve hazırlama yöntemine bağlı olarak nano kompozitlerin özelliklerinde çok önemli farklılıklar elde edilmiştir [91-93].

2.6.3 İletken polimerik kompozitler

Mikro ve nano yapılı fonksiyonel iletken polimerik yapılar; elektrik, optik, manyetik malzeme ve cihazların teknolojik uygulamalarında çok üstün elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerinden dolayı popüler hale gelmiştir.

Son yıllarda konjuge çift bağlı iletken polimerler, yarı iletkenlikleri ve/veya metal benzeri iletkenlikleri ve diğer etkileyici özellikleri yüzünden büyük önem kazanmış; endüstriyel uygulamalarda vazgeçilmez rol oynamışlardır [45,94]. Polipirol; özellikle ticari uygulamalarda yüksek elektriksel iletkenlik, iyi çevresel kararlılık ve iyi redoks tersinirliği yüzünden gelecek vaat eden iletken polimerlerdir. Bununla birlikte PPy; kırılkan yapısı, çözünmeme ve zayıf işlenebilirlik özellikleri yüzünden kullanım

alanları sınırlıdır. Bu sınırlamalar, tekstil yapılarının konjuge polimerler ile kombine edilmesi yoluyla kompozitleri oluşturularak üstesinden gelinebilir [95-97]. Kompozit malzemeler, özellikle yüksek performanslı ürünlerde önem kazanmıştır. Termal kararlılığın artışı ise kompozit malzemeler için pek çok uygulamada çok yararlıdır. İletken polimerin, herhangi bir yalıtkan polimer matriksi içerisinde kompozit yapı formunda birleştirilmesi; polimerlerin arzu edilen fiziksel özellikleri ile elektriksel iletkenliği kombine etmek için uygulanan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım, tekstil yapılarının mekanik özelliklerinin iletken polimerlerin elektriksel özellikleri ile kombine edilmesiyle oluşturulan iletken kompozitlerin tasarımında sınırsız olanaklar sağlar.

Yeni uygulamalarla ve özelliklerle tekstil yapılarının/yüzeylerinin gelişimi, son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Bu önemli özelliklerden biri, tekstil yapılarındaki elektriksel iletkenliktir. İletken özelliğe sahip tekstil yüzeyleri:

- elektromanyetik kalkanlama özelliğine sahip kumaşlar
- antistatik giysiler ve malzemeler
- askeri uygulamalar (radar önleyici kumaşlar)
- sensör özellikli giysiler
- anti bakteriyel kumaşlar
- güç tutuşur tekstiller
- zemin döşemeleri vb endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır [98-102].

İletken polimerik kompozitler, polimerlerin mekanik özellikleri ile iletken polimerlerin elektriksel özelliklerini içerisinde ihtiva eden ve özellikle elektromanyetik kalkanlama uygulamalarında tercih edilen yeni bir malzeme sınıfıdır. Bu tür kompozitler, göreceli yüksek iletkenlik ve dielektrik sabiti değerlerine sahiptir. İletken polimerik kompozitler, konjuge monomerlerin yalıtkan polimer matriksleri içerisinde kimyasal olarak polimerleştirilmesi (matriks polimerizasyonu) ile elde edilebilir [103]. İletken polimerik kompozitler, metallere kıyasla hafif ve esnektir. Elektromanyetik dalgaları sadece yansıtmaz aynı zamanda da emerler [104,105]. Yüksek dielektrik sabitlerine sahip iletken polimerik kompozitler elektromanyetik parazitliliği azaltmak için geliştirilmiştir [106].

Elektriksel iletken PAN-PPy kompozitleri, pirolün PAN matriksi içerisinde H_2O_2 ve $FeCl_3$ başlatıcıları varlığında in-situ polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Elektro çekim yöntemi kullanılarak PPy nin öz kısmı, PAN ın ise kabuk kısmını oluşturduğu PAN-PPy öz-kabuk nanoyapılı iletken kompozitler üretilmiştir [107].

PAN filmleri üzerinde Py'nin polimerizasyonu emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. PAN yapısına, belirli miktarlarda sülfonat ve karboksilat grupları bağlanarak çok iyi elektriksel iletkenlik ve morfolojik özellikler gösteren kompozitler üretilmiştir [108].

PPy nin elektrostatik etkileşimini artırmak için poli(akrilonitril-ko-stiren sülfonat) matriksi kullanılmıştır. Anyonik gruplar içeren matriks, PAN'a kıyasla çok iyi iletkenlik ve kararlılık sağlamıştır [109].

PAN-PPy kompozit filmleri, buhar faz yöntemi kullanılarak (buhar fazı polimerizasyonu) hazırlanmıştır. İletkenliğin, $FeCl_3$ miktarına bağlı olarak değişimi incelenmiştir [110].

Saafan (2006), polipirol kompozitleri ile çalışmıştır. Demir klorür ve potasyum persülfatın yükseltgen ajanı olarak kullanıldığı sistemlerin, PPy kompozitlerinin dielektrik özellikleri üzerinde önemli etkilere sahip olduğu belirtilmiştir. Frekans ve sıcaklığın PPy kompozitleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Düşük frekanslarda, dielektrik sabiti değerlerinin sıcaklık artışı ile artmasının nedenini, termal olarak aktifleştirilmiş elektronların hareketleri olarak vurgulanmıştır [111].

Vishnuvardhan (2006), polipirol/itriyum oksit (PPy/Y_2O_3) iletken kompozitleri üzerinde çalışmıştır. Oda sıcaklığındaki frekans bağımlı yüksek dielektrik sabiti değerlerinin ara yüzey (Maxwell-Wagner) polarizasyonu nedeniyle meydana geldiğini tespit etmiştir [112].

Polivinil alkol-polipirol (PVA-PPy) kompozit filmlerin AC iletkenliği, 20 Hz – 1 MHz frekans aralığında çeşitli sıcaklıklar altında belirlenmiştir. Sıcaklığın artışıyla kompozit filmlerin AC iletkenliğinin artışının sebebi olarak serbest elektronların kazandıkları hareket etme kabiliyeti olduğu ifade edilmiştir [113].

Elektrokimyasal olarak hazırlanmış PPy iletkenliği üzerindeki sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Konjuge polimerlerdeki yük taşıyıcılarının mobilitesi, sıcaklık artışına paralel olarak artmış ve 5.7×10^{-2} S/cm iletkenlik değeri elde edilmiştir. Sıcaklığın

artışıyla meydana gelen iletkenlik artışına neden olarak, sıcaklık etkisi ile yeniden oryante olan polimer zincirlerinin etkisi vurgulanmıştır [114, 115]

İletken polimerlerin ve bunların kompozitlerinin elektro çekim yöntemiyle oluşturdukları nanolif çapları ile elektriksel iletkenlik arasındaki ilişki araştırmalara konu olmuştur. Yapılan bir çalışmada PEDOT nanolifleri çekilmiştir. Çözeltideki PEDOT miktarının artışına paralel olarak elektriksel iletkenlik değerlerinin arttığı, ortalama nanolif çaplarının ise 260 nm'den 140 nm'ye düştüğü tespit edilmiştir. [116].

Chronakis (2006), elektro çekim yöntemi ile suda çözünür polipirol [PPy(SO₃H)-DEHS] ile poli(etilen oksit) (PEO) karışım çözeltilerini kullanarak nanolif çekmiş ve nanolif çaplarının PPy miktarına bağlı olduğunu tespit etmiştir [117].

Başka bir çalışmada ise, karbon nanotüp-PAN nanolifleri, elektro çekim tekniği ile hazırlanmıştır. Çözeltide karbon nanotüp miktarı arttığında oluşan nanoliflerin çaplarının azaldığı tespit edilmiştir [118].

Polianilin-dodesil benzen sülfonat/poliakrilik asit (PANi-DBSA/PAA) kompozitlerinin dielektrik/elektriksel ve morfolojik özelliklerinin, PANi/PAA oranına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Kütlece %30 PANi içeren kompozitlerin 1kHz frekansında 2×10^5 gibi yüksek dielektrik sabiti değerine sahip olduğu ifade edilmiştir [119].

Polipirol-Etilen vinil asetat (PPy-EVA) kompozitlerinin dielektrik özellikleri ve elektriksel iletkenliği üzerinde çalışılmıştır. Elektrik modül verilerinin iletken polimerik kompozitlerin dielektrik relaksasyon davranışının belirlenmesinde çok önemli olduğu vurgulanmıştır [120].

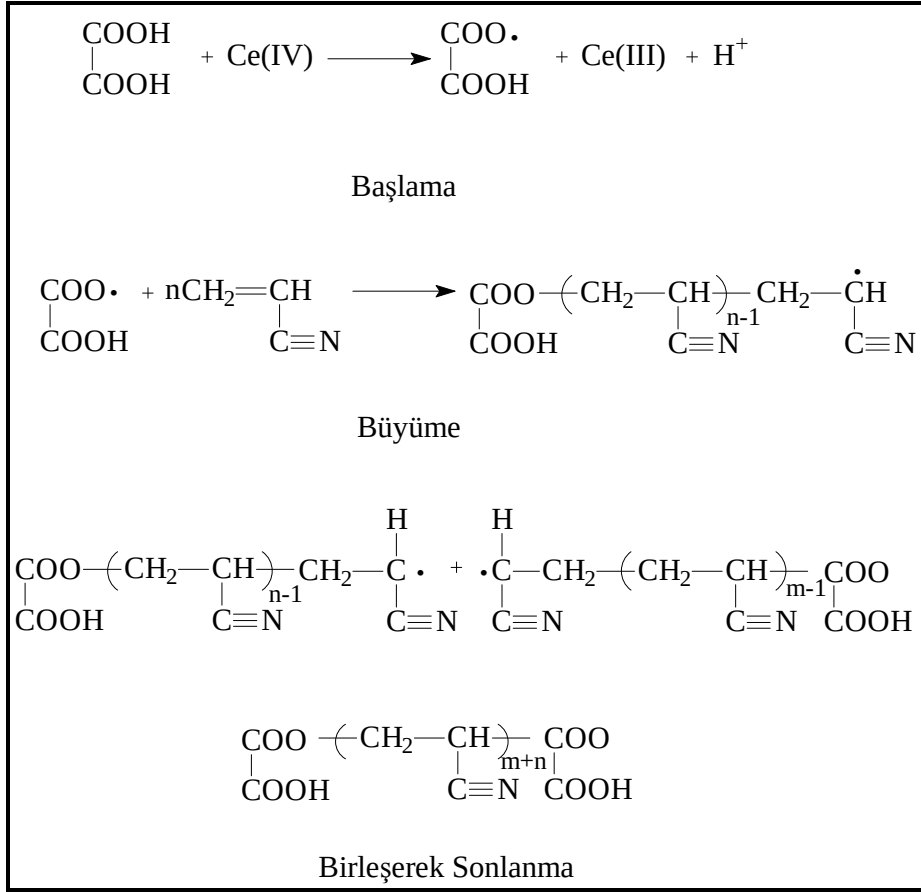
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Malzemeler

AN (Akrilonitril, C_3H_3N , Aksa), VAc (Vinil Asetat, $C_3H_4O_2$, SGS), OA (Okzalik Asit, $(COOH)_2$, Panreac), DBSA (Dodesil Benzen Sülfonik Asit Sodyum Tuzu, $C_{18}H_{29}NaO_3S$, Aldrich), Py (Piról, C_4H_5N , Aldrich), NMPy (N-Metil Piról, C_5H_7N , Aldrich), NPhPy (N-Fenil Piról, $C_{10}H_9N$, Aldrich), DMF (Dimetilformamid, C_3H_7NO , Aldrich), CAN (Amonyum Seryum (IV) Nitrat, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, Aldrich), HNO_3 (Nitrik Asit, Aldrich, %65).

3.1.1 Akrilonitril yükseltgen polimerizasyonu

0.02 M OA ve 2.4 M AN mezür içerisinde saf su ile 10 ml ye tamamlanmış ve ultrasonik cihazı yardımıyla birbiri içerisinde homojen şekilde çözünmesi sağlanmıştır. Karışım çözeltisi alüminyum folyo ile kapatılarak ışık ile etkileşimi engellenmiştir. Ardından 0.02 M CAN - 0.1 M HNO_3 karışım çözeltisi hazırlanmıştır. Deney düzeneği olarak tek şilifli 250 ml lik reaksiyon kabı kullanılmıştır. Su banyosu sıcaklığı, deney başlamadan önce 60 °C ye ayarlanmıştır. OA-AN karışım çözeltisi oda sıcaklığında reaksiyon kabına konulmuş ve manyetik karıştırıcı eşliğinde 500 d/dk hız ile karıştırılmıştır. Hemen ardından HNO_3 -CAN karışım çözeltisi şırınga yardımıyla okzalik asit-akrilonitril karışımına damla damla eklenmiştir. CAN başlatıcısı kullanmanın en önemli avantajlarından bir tanesi, polimerleşme işleminin daha düşük sıcaklıklarda yapılmasıdır. Akrilonitril, ışığa karşı duyarlı olduğu için, reaksiyon kabı alüminyum folyo ile kapatılmış ve polimerleşme işlemi ışıktan arındırılmış ortamda gerçekleştirilmiştir. Bir saatlik süre sonunda 60 °C sıcaklığa çıkmış ve polimerleşme bir saat devam etmiştir. Toplam polimerleşme süresi iki saat olarak gerçekleşmiştir. Deney bitiminde elde edilen kopolimerin katı halde reaksiyon kabı içerisinde çöktüğü gözlenmiştir. Ardından kopolimer; nitrik asit, etil alkol ve bol miktarda saf su ile yıkanmış; süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş ve laboratuvar koşullarında kurutulmuştur (Şekil 3.1).

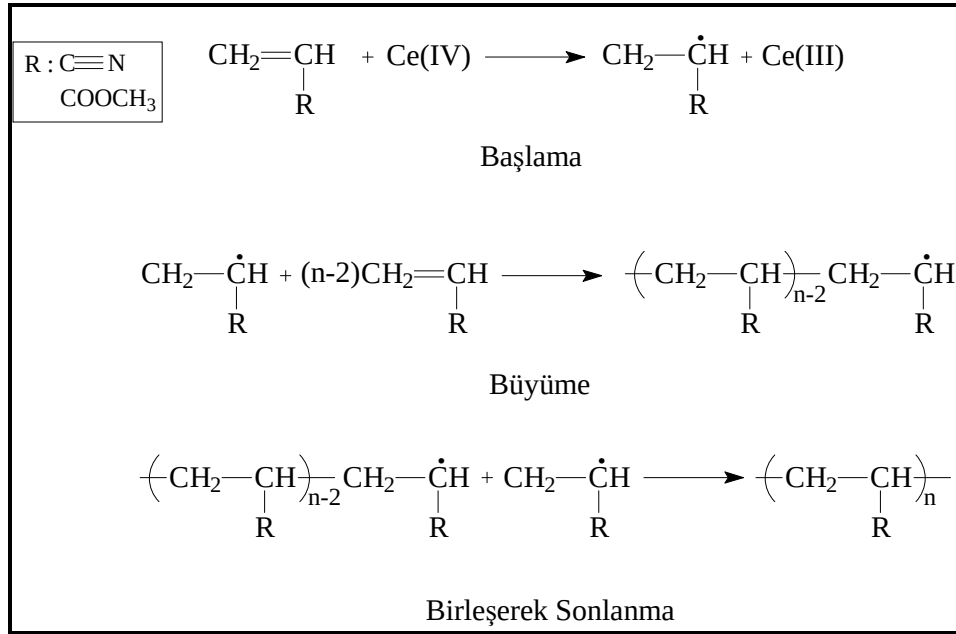


Şekil 3.1 : Akrilonitril polimerizasyonu.

3.1.2 Akrilonitril-vinil asetat yükseltgen kopolimerizasyonu

4.5 g AN ve 0.5 g VAc (AN:VAc = 9:1); 0.1 M HNO₃, 0.02 M CAN ve 0.25 g DBSA içeren 20 ml çözelti içerisinde oda sıcaklığında ultrasonik cihazı yardımıyla karıştırılarak hazırlanmıştır. Deney düzeneği olarak tek şilifli 250 ml'lik reaksiyon kabı kullanılmıştır. Reaksiyon kabına öncelikle, AN ve VAc konularak oda sıcaklığında 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile 500 d/dk hızında karıştırılmıştır. Ardından 0.25 g DBSA eklenmiş ve saf su ile 10 ml'ye tamamlanarak 30 dakika süresince karıştırmaya devam edilmiştir. 0.1 M nitrik asit-su ortamında hazırlanan CAN çözeltisi, ultrasonik cihazı yardımıyla karıştırılmış ve ardından reaksiyon kabına şırınga yardımıyla damla damla eklenmiştir. Tüm ilaveler yapıldıktan bir saat sonra su banyosu sıcaklığı 65 °C'ye ulaşmıştır. Bu sıcaklıkta iki saat polimerleşmeye devam edilmiştir. Toplam deney süresi 3.5 saat olarak gerçekleşmiştir. Deney bitiminde elde edilen kopolimerin katı halde reaksiyon kabı içerisinde çöktüğü gözlenmiştir. Çöken kopolimer; nitrik asit, etil alkol ve bol

miktarda saf su ile yıkanmış, süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş ve laboratuvar koşullarında kurutulmuştur (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : Akrilonitril-vinil asetat kopolimerizasyonu.

3.2 PAN-PPy ve P(AN-ko-VAc)-PPy Kompozit Filmlerin Hazırlanması

0.3 g polimer 20 ml DMF içerisinde 80 °C sıcaklıkta 5 saat 400 d/dk hızında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözölmüştür (Şekil 3.3).



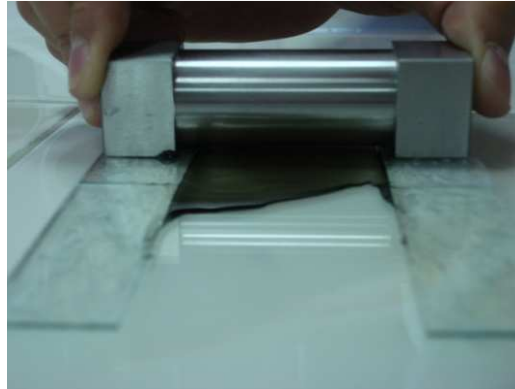
Şekil 3.3 : Matriks polimerizasyonu öncesi P(AN-ko-VAc)-DMF çözeltisi.

Çözeltiye, pirol değişik kütle oranlarında (örn; %14, %24, %32 ve %40) eklenerek oda sıcaklığında bir saat manyetik karıştırıcı eşliğinde 400 d/dk hızında karıştırılmıştır. Bir saatlik sürenin sonunda başlatıcı olarak Ce(IV), (pirolün kütlece %30'u olacak şekilde) karışım çözeltisine eklenmiş ve iki saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır.



Şekil 3.4 : Matriks polimerizasyonu sonrası P(AN-ko-VAc)-PPy çözeltisi.

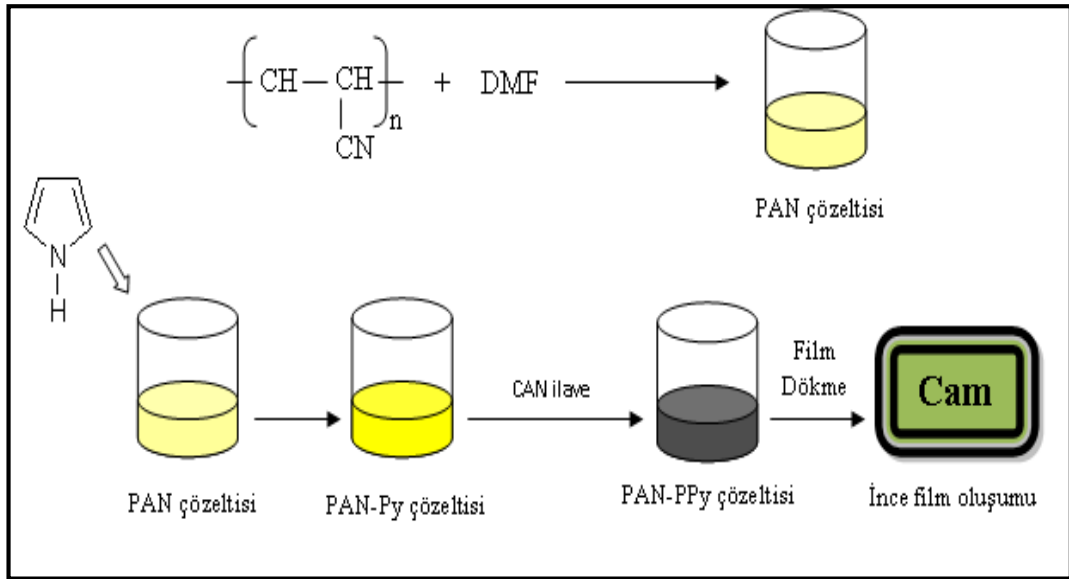
İki saatlik polimerleşme süresinin ardından viskoz bir çözelti elde etmek amacıyla çözelti, 80 °C sıcaklığa çıkılmış ve bu sıcaklıkta, yaklaşık yarım saat karıştırılmıştır (Şekil 3.4). Sürenin sonunda viskoz bir çözelti elde edilmiş ve bu viskoz karışım, 1 mm yüksekliğinde 5×5 cm² alana sahip temiz ve pürüzsüz cam yüzeye dökülmüştür. Manuel film aplikatörü kullanılarak çözeltinin homojenliği sağlanmış ve film halinde çekilmiştir (Şekil 3.5). N-Metil pirol ve N-Fenil pirol içeren kompozit film hazırlama işlemleri için de aynı prosedür uygulanmıştır.



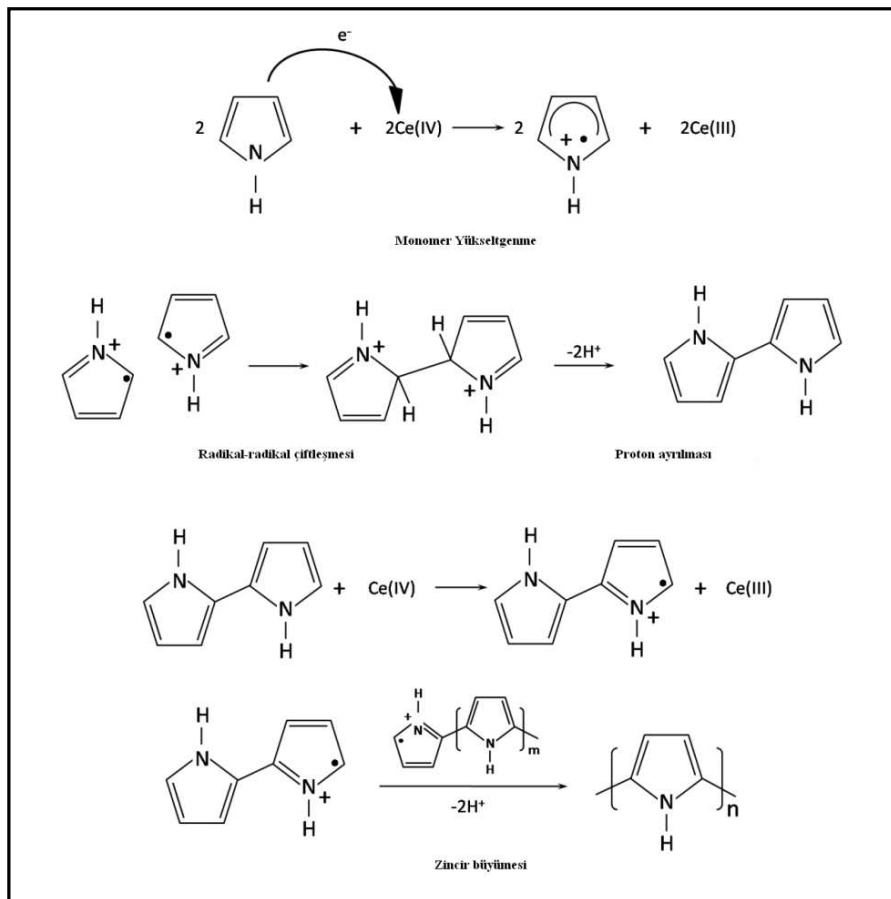
Şekil 3.5 : Film dökme işlemi.

Filmler, vakum etüvünde 70 °C sıcaklık ve 600 mm-Hg basınç altında 24 saat kurutulmuştur. Film kalınlıkları (50-100 µm), Mitutoyo Digimatic Outside Micrometer (MDC-25SB) cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

Kompozit film hazırlama işlemi Şekil 3.6'da şematize edilmiştir. Kompozit film hazırlama işlemi sırasında gerçekleşen pirolün Ce(IV) ile polimerizasyon mekanizması ise Şekil 3.7' de gösterilmiştir.



Şekil 3.6 : Kompozit film hazırlama işlemi.



Şekil 3.7 : Prolün Ce(IV) ile polimerizasyon mekanizması.

3.3 P(AN-ko-VAc)-PPy Kompozit Nanoliflerin Hazırlanması

İki değişik çözelti konsantrasyonunda, 1 g (kütlece %5) ve 1.4 g (kütlece %7) P(AN-ko-VAc) 20 ml DMF içerisinde çözülmüş ve bu çözeltiye Py, değişik kütle oranlarında [Py/P(AN-ko-VAc)= %5, %15 ve %20] eklenerek oda sıcaklığında bir saat manyetik karıştırıcı eşliğinde 400 d/dk hızında karıştırılmıştır. Ardından başlatıcı olarak Ce(IV), (pirolün kütlece %30'u olacak şekilde) karışım çözeltisine eklenmiş ve iki saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiler, P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanolifleri eldesi için kullanılmıştır.

Elektro çekim düzeneği; 5.5 μ L/s ile 400 μ L/s arasında besleme oranına sahip olan New Era NE-500 model şırınga pompası, 0-30 kV arasında gerilim üreten Gamma ES30 model güç kaynağı ve alüminyum folyo ile kaplı topraklanmış bir toplayıcı levhadan meydana gelmiştir. Nanolif eldesi sırasında 0.8 mm çaplı şırınga kullanılmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 : Elektro çekim düzeneği.

Elektro çekim işlemi sırasında uygulanan proses parametreleri aşağıda verilmiştir.

- Çözelti konsantrasyonu: %5 ve %7
- Uygulanan Gerilim: 13 kV
- Şırınga-Toplayıcı Arası Mesafe: 10 cm
- Çözelti Besleme Oranı: 15 μ L/s

3.4 P(AN-ko-VAc) ve PAN Kompozitlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen polimerlerin, kompozit filmlerin ve nanoliflerin spektroskopik, morfolojik ve elektriksel karakterizasyonları Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Electropol-Nanotech laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

FTIR-ATR spektrofotometrik analiz, azaltılmış toplam reflektans moduna sahip (ATR) Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre (FTIR) cihazı (Perkin Elmer, Spectrum One, with a Universal ATR attachment with a diamond and ZnSe crystal) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9).



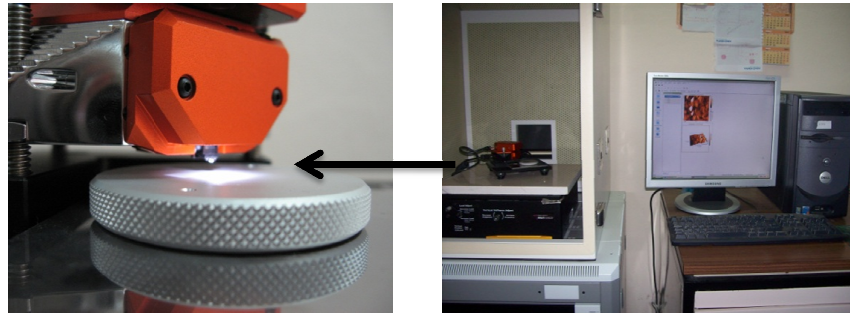
Şekil 3.9 : Perkin Elmer FTIR-ATR spektrofotometre.

Mor ötesi görünür bölge (UV-Vis) spektrofotometrik analiz, Perkin Elmer Lambda 45 cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 : Perkin Elmer UV-Vis spektrofotometre.

Kompozit filmler ve nanoliflerin morfolojik analizleri, atomik kuvvet mikroskobu (Nanosurf EasyScan2) ve taramalı elektron mikroskobu (SEC SNE 3000M NanoEye Mini SEM) cihazları ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.11, Şekil 3.12).



Şekil 3.11 : Nanosurf atomik kuvvet mikroskobu.

Atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri alınırken; alüminyum ile kaplanmış 7 μm kalınlığında, 38 μm genişliğinde, 225 μm uzunluğunda ve 48 N/m sabit kuvvette yüksek rezonans frekansına sahip (190 kHz) silikon tip kullanılmıştır. Görüntü alınması sırasında çekici (non-contact) modda çalışılmıştır.



Şekil 3.12 : SEC taramalı elektron mikroskobu.

Taramalı elektron mikroskobu ölçümleri için ayrıca Sabancı Üniversitesinde bulunan Gemini Leo Supra 35 VP cihazından yararlanılmıştır (Şekil 3.13).



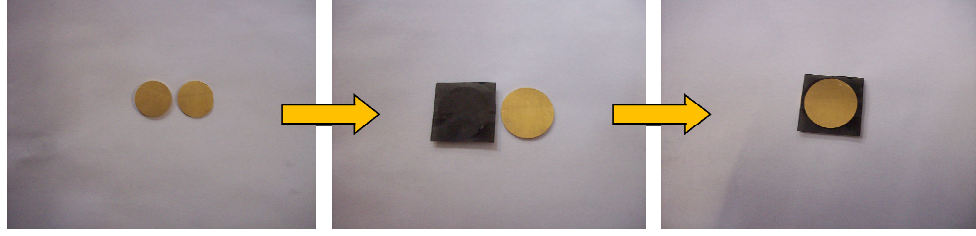
Şekil 3.13 : Gemini Leo Supra 35 taramalı elektron mikroskobu.

Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, numuneler altın ile kaplandıktan sonra alınmıştır.



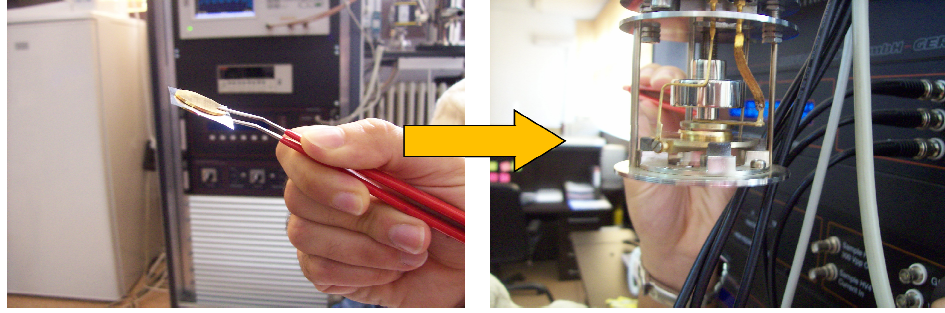
Şekil 3.14 : Novocontrol genişbant dielektrik spektrometre.

AC iletkenlik ve dielektrik özellikler, Iasi Üniversitesi Elektrik Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Novocontrol Genişbant Dielektrik Spektrometre (Alpha-A High Performance Frequency Analyzer, frequency domain 0.001Hz to 3GHz) cihazı yardımıyla Romanya'da gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.15 : Ölçüm numunelerinin hazırlanması.

Ölçüm elektrotları olarak 20 mm çaplı iki adet altın elektrot kullanılmıştır.



Şekil 3.16 : Numunelerin yerleştirilmesi.

Numuneler, 20 mm kalınlığa sahip iki adet altın elektrot arasında sıkıştırılarak ölçümler alınmıştır. Elektrotlar arasına sıkıştırılan kompozitler, dielektrik spektrometreye yerleştirilerek 10^{-2} - 10^7 Hz frekans ve 0-250 °C sıcaklık aralığında dielektrik ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.15, Şekil 3.16).

Kompozit filmlerin mekanik analizi ise TA Q800 model dinamik mekanik analiz cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.17).



Şekil 3.17 : TA dinamik mekanik analiz cihazı.

Ölçümlerde, DMA cihazına ait çekme film başlığı kullanılmıştır. Kullanılan numuneler dikdörtgen biçiminde olup boyutları sırasıyla; en, boy ve kalınlık olarak 2-4 mm, 10.1-10.5 mm ve 0.03-0.1 mm arasındadır. Gerilim-uzama testlerinde, cihazın “Kontrollü Kuvvet” modunda ve 30 °C sabit sıcaklıkta çalışılmış ve kompozit film numunelerine uygulanan kuvvet 1N/dk hızla artırılmıştır. Cihaz ile uygulanabilecek kuvvet en fazla 18N olup, filmlerin kopmadan dayandığı en yüksek kuvvet bu değeri aşmamıştır.

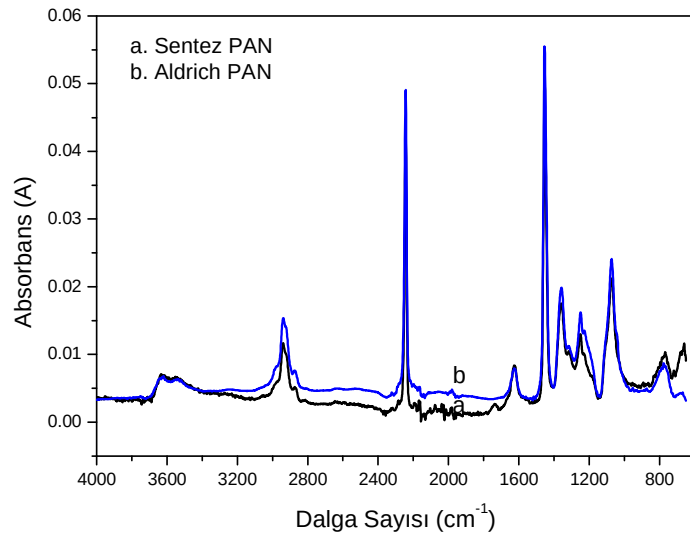
Sentezlenen kopolimerin viskozitesi, Ubbelohde viskozimetre kullanılarak ölçülmüştür. Termal analizler ise, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) cihazları kullanılarak İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Organik Kimya laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analizler (TGA) TA Q50 cihazında azot ortamında (90 mL/dk akış hızı) 0-600 °C sıcaklık aralığında ve 20 °C/dk ısıtma hızı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetrik analizler (DSC), TA Q1000 cihaz ile azot ortamında 20 °C/dk ısıtma hızında -30°C–250°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

PAN ve P(AN-ko-VAc) matrikslerinde pirolün polimerleştirilmesiyle elde edilen çözeltilerden film dökme ve elektro çekim yöntemiyle elde edilen kompozit yüzeylerin spektroskopik, morfolojik, dielektrik ve termal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ardından farklı pirol türevleri seçilerek (örneğin; NMPy ve NPhPy) kompozit filmler üretilmiş ve karakterize edilmiştir.

4.1 PAN-PPy Kompozit Filmlerin Karakterizasyonu

Şekil 4.1’de laboratuvarında sentezlenen PAN ile Aldrich firmasına ait PAN’ın FTIR-ATR spektrumları verilmiştir.



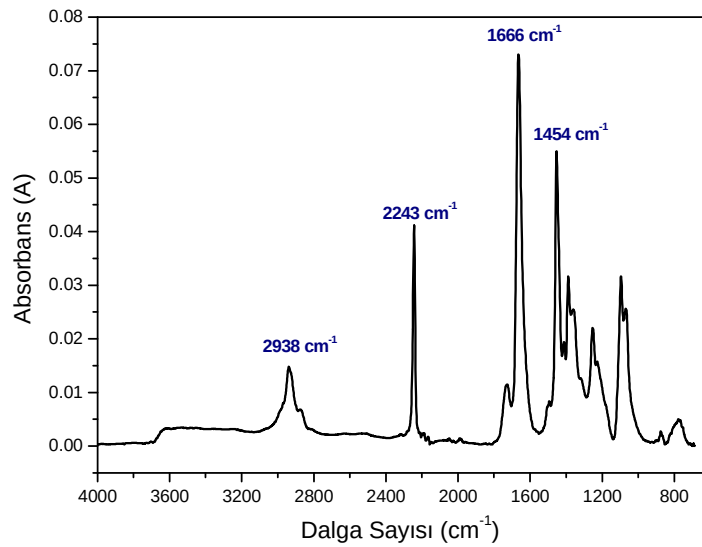
Şekil 4.1 : Sentez PAN ile Aldrich PAN FTIR-ATR spektrumları.

Buna göre, sulu ortamda amonyum seryum (IV) nitrat nitrat-okzalik asit başlatıcı sistemi eşliğinde akrilonitrilin yükseltgen polimerizasyonu ile elde edilen PAN ile Aldrich firmasına ait PAN’ın aynı FTIR-ATR spektrumuna sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.1).

4.1.1 FTIR-ATR spektrofotometrik analiz

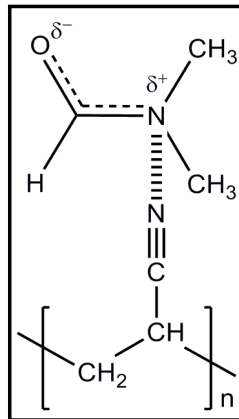
4.1.1.1 Polipirol yokluğunda

PAN filmin FTIR-ATR spektrumu Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Buna göre; 2243 cm^{-1} CN gerilme, 1453 cm^{-1} CH eğilme ve 2939 cm^{-1} ise CH gerilme pikleridir [121-123]. DMF çözücüsüne ait pikler ise; 2930 cm^{-1} CH_3 simetrik gerilme, 2857 cm^{-1} CH gerilme, 1660 cm^{-1} C=O gerilme, 1507 cm^{-1} C-N gerilme, 1388 cm^{-1} N-C-H eğilme, 866 cm^{-1} C-N simetrik gerilme ve 659 cm^{-1} O=C-N gerilmedir [124,125].



Şekil 4.2 : PAN-DMF filmin FTIR-ATR spektrumu.

1660 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik, DMF e ait C=O gerilme pikidir. Bu pik, PAN matriksi varlığında 1666 cm^{-1} dalga sayısına kaymıştır. Meydana gelen bu kayma, DMF yapısında bulunan azot ile PAN zincirinde bulunan nitril grupları arasında meydana gelen etkileşimin sonucudur [125,126].

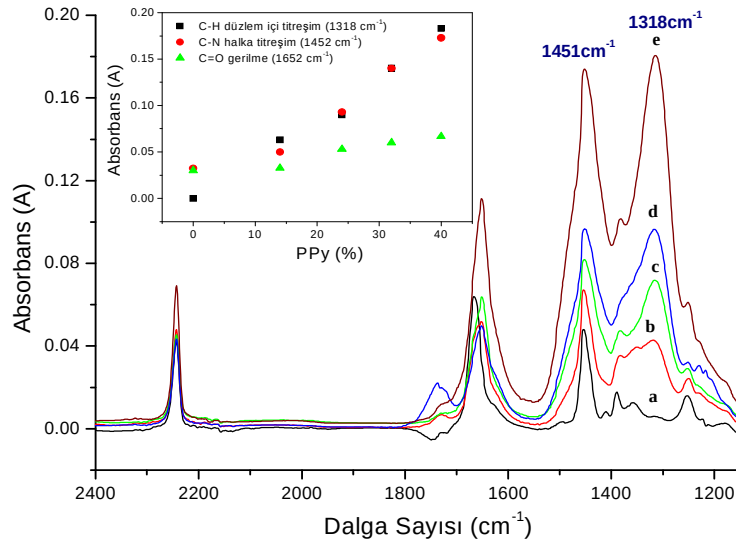


Şekil 4.3 : PAN-DMF etkileşimi [125].

PAN yapısında bulunan polar nitril (CN) gruplarının varlığı, PAN molekülüne baskın karakter verir ve çeşitli grupların etkileşime girme kabiliyetini artırır. Plastifiyan (esneklik kazandırıcı, örneğin DMF) bileşenlerin varlığı, polimer molekülün zincirlerinin mobilitesini artırıcı özellik sağlar. Bu durum, polimerik film yapısını daha kırılğan olmaktan alıkoyar ve mekanik özelliklerin iyileşmesine katkıda bulunur (Şekil 4.3).

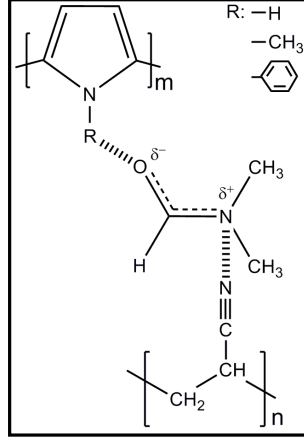
4.1.1.2 Polipirol varlığında

PPy miktarının kompozit filmler üzerindeki etkisi, FTIR-ATR cihazından elde edilen absorbans değerleri ile analiz edilmiştir. Bu amaçla öncelikle PPy'nin karakteristik pikleri araştırılmıştır. Buna göre; PPy halka titreşimi (C=C halka titreşimi) 1546-1554 cm^{-1} , C-H düzlem içi titreşimi 1045 ve 1310-1316 cm^{-1} , C-N halka gerilme titreşimi 1451 cm^{-1} ve C-H düzlem dışı titreşimi 918-950 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir [127-129].



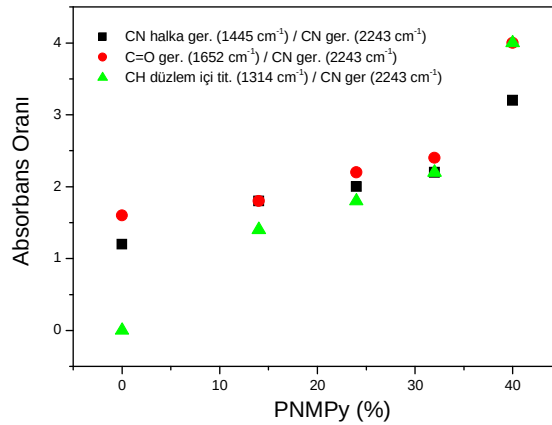
Şekil 4.4 : PAN ve PAN/PPy kompozit ince film FTIR-ATR spektrumları (iç şekil: Başlangıçta eklenen Py miktarına bağlı olarak kompozit filmlerin karakteristik piklerinin absorbans oranları değişimi [126].

Şekil 4.4’de görüleceği üzere DMF’in 1666 cm^{-1} de görülen karakteristik piki (C=O gerilme) 1652 cm^{-1} dalga sayısına kaymıştır. Bu kaymanın sebebi, DMF’in kısmi negatif C=O grupları ile PPy’nin kısmi pozitif NH grupları arasında meydana gelen etkileşim nedeniyledir. Bu etkileşim ise Şekil 4.5’de gösterilmiştir.

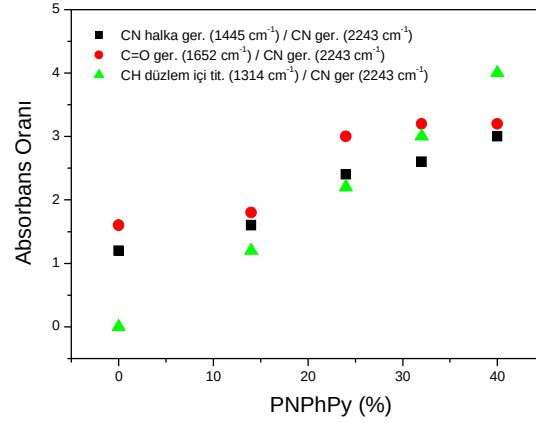


Şekil 4.5 : PAN-DMF-PPy etkileşimi [126].

Kompozit filmlerde artan PPy miktarına bağlı olarak 1318 cm^{-1} dalga sayısında görülen ve CH düzlem içi titreşim piki olarak isimlendirilen yeni bir pik ortaya çıkmış ve bu pikin absorbands değeri PPy miktarının artışıyla paralel olarak artmıştır. Ayrıca kompozit film yapısında PPy miktarının artışıyla 1451 cm^{-1} dalga sayısında görülen pikin absorbands değerlerinde de önemli artışlar tespit edilmiştir. Normalde PAN 1453 cm^{-1} de görülen CH eğilme pikine de sahiptir. PPy miktarının artışıyla absorbands artışı gösteren bu pik, PPy'e ait CN halka titreşim pikidir. PPy'e ait bu iki karakteristik pikin absorbandslarında meydana gelen önemli artışlar ile kompozit film yapısındaki PPy oluşumu, FTIR-ATR spektrofotometre ile sistematik olarak izlenmiştir [126].

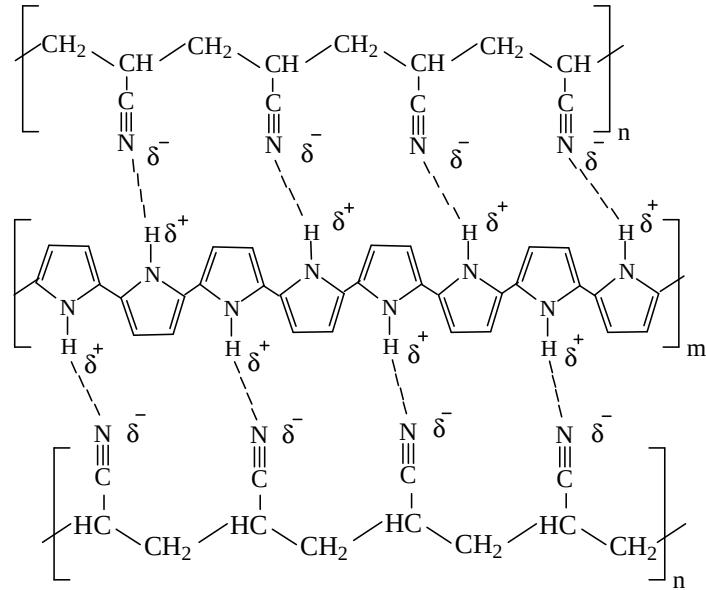


Şekil 4.6 : PAN/PNMPy kompozit filmlerde PNMPy miktarına bağlı olarak bazı fonksiyonel grupların absorbands oranları değişimi.



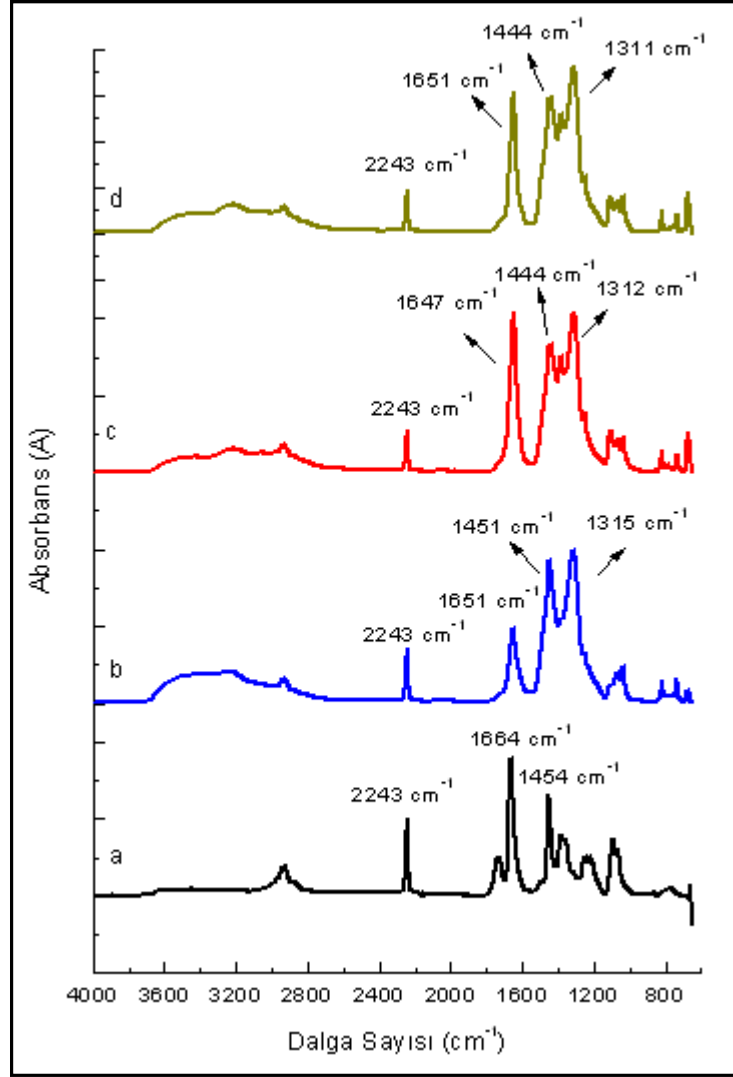
Şekil 4.7 : PAN/PNPhPy kompozit filmlerde PNPhPy miktarına bağlı olarak bazı fonksiyonel grupların absorbans oranları değişimi.

PNMPy ve PNPhPy varlığında, konjuge polimerik birimlere karşı gelen belirli fonksiyonel grupların absorbans değeri ve konjuge polimer miktarları arasında PPy ihtiva eden kompozit filmlerde olduğu gibi doğrusal bir ilişki gözlenmiştir (Şekil 4.6, Şekil 4.7).



Şekil 4.8 : PAN-PPy etkileşim mekanizması [130].

PAN mikro lifin çeşitli iletken polimerler ile kaplanması durumunda (ör; Py, edot, anilin) PAN'a ait karakteristik pik olan CN gerilme pikinin absorbans değerlerinde azalma görülmüştür [131]. Bu sonuç; konjuge polimer zincirinde bulunan kısmi pozitif N-H gruplarının PAN zincirinde bulunan kısmi negatif CN grupları ile etkileşime girdiğini desteklemiştir (Şekil 4.8)



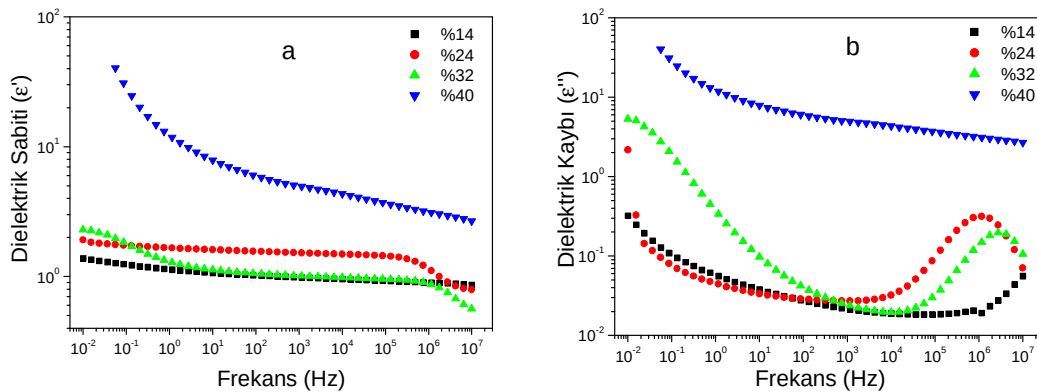
Şekil 4.9 : Yapısında kütlece %40 konjuge polimer içeren PAN kompozit filmlerin FTIR-ATR spektrumu a. PAN film, b. PPy, c. PNMPy, d. PNPhPy [130].

PNMPy ve PNPhPy içeren kompozit filmler, FTIR-ATR spektrumundan elde edilen piklerde PAN-PPy kompozit filmlere kıyasla kaymalar göstermiştir ve kompozit film yapısına katılan PNMPy ve PNPhPy miktarındaki artış ile karakteristik piklerin absorbans değerleri de artmıştır. Yapıda PPy olduğu durumda 1318 cm^{-1} dalga sayısında görülen C-H düzlem içi titreşim piki; PNMPy ve PNPhPy olduğu durumda $1312\text{-}1314\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir (Şekil 4.9). PAN, 1453 cm^{-1} dalga sayısında CH eğilme pikine sahiptir. Ancak yapıya artan oranlarda PPy ve türevleri girdiğinde bu pikin absorbans değerleri artmış ve sağa doğru ($1444\text{-}1446\text{ cm}^{-1}$) kaymalar göstermiştir. Bu durumun yapıya giren konjuge polimer varlığı sebebiyledir [126, 130].

PAN-Py homojen çözeltisi içerisinde Ce(IV) ilavesiyle çözelti renginin bir anda renk değiştirmesi, Ce(IV)'ün yüksek oksitleme potansiyelinin bir sonucudur ve bu reaksiyon sırasında homojen renk dağılımı gözlenmiştir. Bu şekilde elde edilen kompozit filmlerin absorbands değerlerinde gözlenen düzenli artış, PPy ve türevlerinin PAN matriksi içerisinde homojen şekilde dağıldığını desteklemiştir. Bu reaksiyon sonucu oluşan Ce(III) ün ise Py ve DMF'e ait kısmi negatif fonksiyonel grupları ile kompleks yapıları oluşturduğu tahmin edilmektedir.

4.1.2 Dielektrik spektroskopik analiz

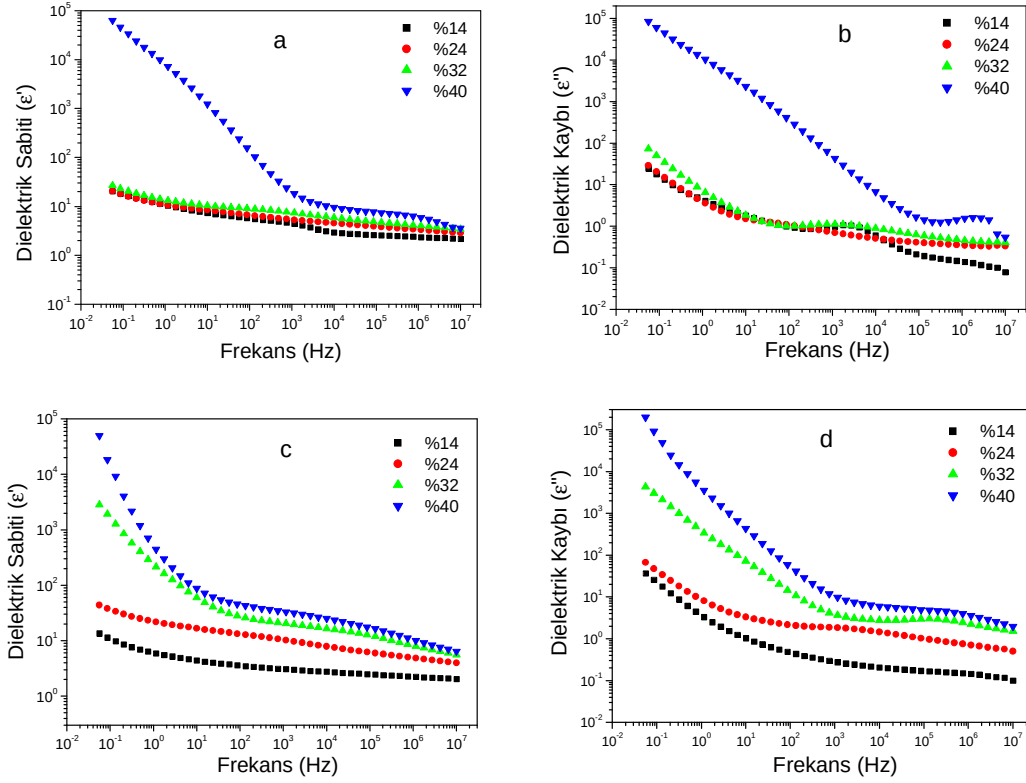
PAN kompozit ince filmlerin dielektrik özellikleri; dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve tan delta değerleri esas alınarak frekansa ve sıcaklığa bağlı olarak değerlendirilmiştir. Genel olarak bir malzemenin dielektrik geçirgenliği, belirli bir frekans aralığında kompleks bir değerdir. Dielektrik geçirgenliğin reel kısmı dielektrik sabiti (ϵ') olarak isimlendirilir ve frekans artışına bağlı olarak azalır. Sanal kısmı ise dielektrik kaybı (ϵ'') olarak adlandırılır ve genellikle diyagramlarda frekansa (veya sıcaklığa karşı) bir maksimum (pik) verir [54,112,132]. Polimerlerin dielektrik sabiti, frekans ile elektronik, atomik ve dipolar polarize olabilme yeteneğine sahip grupların tepkisi sonucu belirli bir frekans ekseninde frekans artışına paralel olarak azalma gösterir. Bu davranış, ara yüzey polarizasyonu sebebiyle meydana gelen bir relaksasyon davranışdır [119] ve frekans bağımlı polarizasyon mekanizması olarak ta değerlendirilir [133].



Şekil 4.10 : PAN-PPy kompozit filmlerin (a) dielektrik sabiti ve (b) dielektrik kaybı.

Yapısında kütlece %14-32 oranında PPy içeren kompozit filmler non-polar veya çok zayıf polar karakter göstermiştir. Dielektrik sabiti çok fazla değişmemiş ve büyük bir frekans aralığında sabittir. Yapıya %40 PPy katıldığında, dielektrik sabiti önemli

ölçüde artmış ve kompozit film polar karakter göstermiştir (Şekil 4.10a). Aynı durum dielektrik kaybı grafiğinde de gözlenmiştir. Yapısında kütlece %14-32 PPy içeren kompozit filmlerde dielektrik kaybı değerleri önemli değişiklik göstermemişken; %40 PPy olduğu durumda, dielektrik kayıplarında önemli artış görülmüştür. Bu durum ise kompozit filmin artan iletkenliğinin bir sonucudur (Şekil 4.10b).

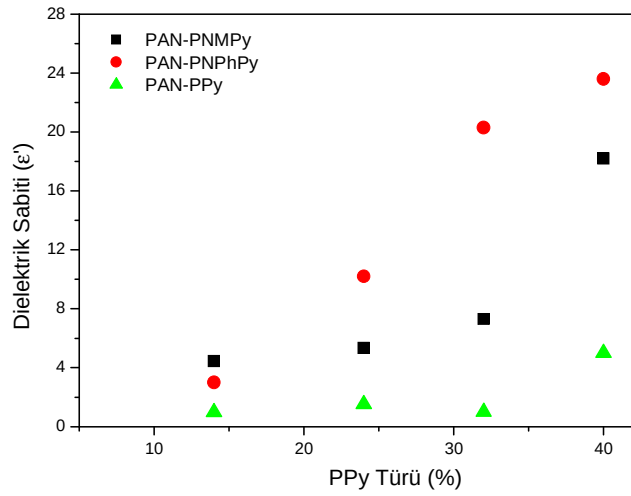


Şekil 4.11 : PAN kompozit filmlerin oda sıcaklığında dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı [(a,b) PNMPy, (c,d) PNPhPy].

Şekil 4.11a ve Şekil 4.11b, PNMPy içeren kompozit filmlerin PPy'e kıyasla polar karakterlere sahip olduğunu göstermiştir. Yapıya katılan PNMPy miktarı arttıkça dielektrik sabitleri de artış göstermiştir. Özellikle kütlece %40 PNMPy ihtiva eden filmde dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı büyük ölçüde artış göstermiştir. Kompozit yapıda konjuge polimer miktarının artışı; artan frekanslarda ara yüzey polarizasyonunun görünmesini destekleyen polimer matriks ve iletken polimer arasındaki ara yüzeylerin sayısının artışı doğurmuş ve bunların neticesinde de iletkenlik artış göstermiştir.

Şekil 4.11c ve Şekil 4.11d, kompozit filmlerin dielektrik karakterinin yapıya katılan PNPhPy miktarı arttırıldığında daha belirgin hale geldiğini göstermiştir. Örneğin, kütlece %14 PNPhPy içeren kompozit film polar bir karaktere sahip iken, diğerleri

daha baskın karakter göstermiştir. PNPhPy durumunda PNMPy ve PPy'nin aksine, konjuge polimer miktarındaki artış, dielektrik sabiti ve kaybı değerlerinde daha düzenli bir artışa sebep olmuştur. PNPhPy içeren kompozit filmlerde, PPy ve PNMPy'e kıyasla daha yüksek dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı değerleri elde edilmiştir. PAN-PPy kompozitleri ise en zayıf dielektrik karakter göstermiştir. Düşük frekanslarda yüksek dielektrik sabiti değerleri, ara yüzey polarizasyonuna bağlıdır. Ara yüzey polarizasyonu ise polimerdeki iletken bölge alanlarının yalıtkan bir matris içerisindeki dağılımından kaynaklanır [111].

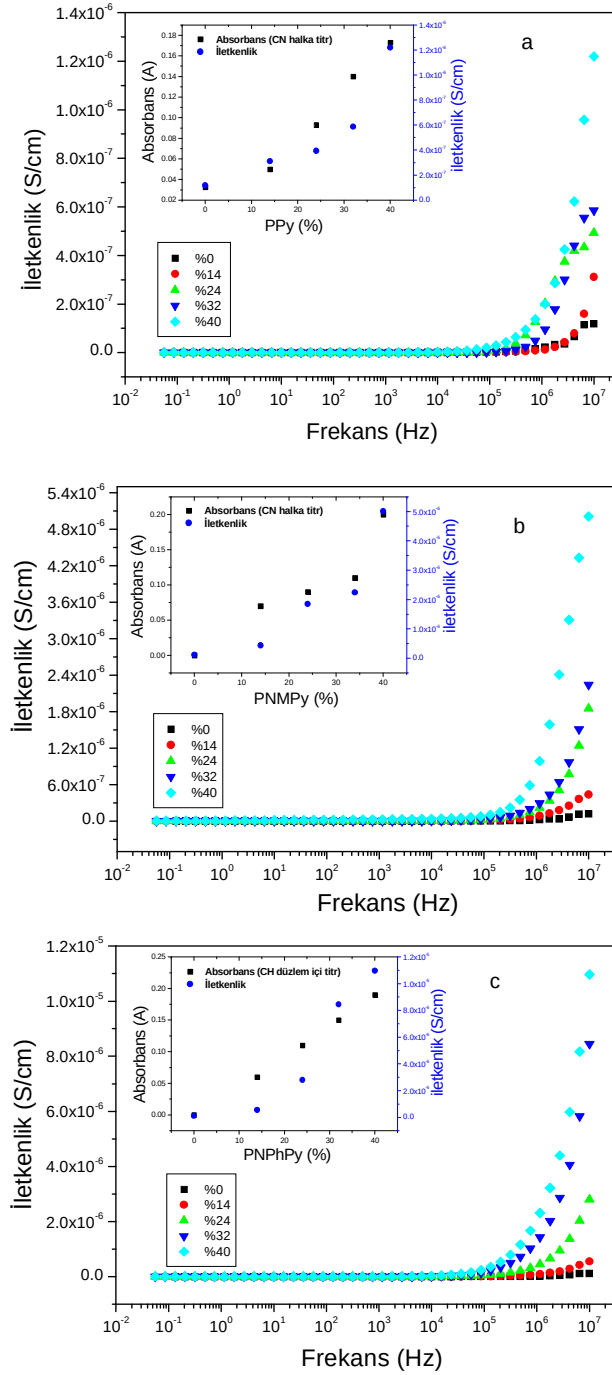


Şekil 4.12 : PAN kompozit filmlerin 1 kHz'de dielektrik sabiti değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.12'de, yapısında PPy ve türevleri içeren PAN kompozit filmlerin 1 kHz frekansındaki dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması gösterilmiştir. Buna göre kompozit yapıdaki konjuge polimer miktarı arttıkça dielektrik sabiti de artış göstermiştir. PNPhPy içeren kompozit filmler, diğerlerine nazaran daha yüksek dielektrik sabiti değerlerine sahiptir. Kompozit filmler polar moleküller içerir ve bir elektrik alanı uygulanmadığı durumda rastgele oryantasyona sahiptir. Bir elektrik alan uygulandığında kompozitler, polar moleküllerinin dipol moment oluşturması ve bunların oryante olması ile polarize olur. Elde edilen sonuçlara göre, oluşan polarizasyon derecesinin $PPy < PNMPy < PNPhPy$ şeklinde belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, PNPhPy, en iyi dipol moment oryantasyonu ve polarizasyonu sağlamıştır [126].

4.1.3 İletkenlik-absorbans ilişkisi

PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren kompozit filmlerin iletkenlik ölçümleri oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.13’de gösterilmiştir.



Şekil 4.13 : PAN kompozit filmlerin farklı konjuge polimerler varlığında iletkenlikleri a. PPy, b. PNMPy, c. PNPhPy (İç Şekil: Konjuge polimer miktarına bağlı olarak iletkenlik absorbans ilişkisi).

Elektriksel ölçüm sonuçları ile FTIR-ATR'den elde edilen bazı fonksiyonel grupların absorbanans değerleri ile arasında korelasyon tespit edilmiştir. İletken polimerler, kısa konjugasyon uzunlukları ile amorf yapıdadır. Bu nedenle, elektrik iletiminin, polimerik zincirler arasında yük atlaması yoluyla meydana geldiği varsayılır [134].

Frekans bağımlı iletkenlik ($\sigma(\omega)$), doğru akım (σ_{dc}) ve alternatif akım (σ_{ac}) bileşenlerinin katkısıyla ifade edilir:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}(\omega) \quad (4.1)$$

Burada σ_{dc} doğru akım iletkenliğidir ve frekanstan bağımsızdır. $\sigma_{ac}(\omega)$ ise alternatif akım iletkenliğidir ve frekans bağımlıdır. Elektriksel iletkenlik, yarı iletken polimerik malzemeler için evrensel bir güç yasasına uyar. Alternatif akım iletkenliği ise ($\sigma_{ac}(\omega)$), Almond-West yasasına uyar:

$$\sigma_{ac}(\omega) = A\omega^s \quad (4.2)$$

Burada A sıcaklığa bağlı bir sabit, $\omega = 2\pi f$ açısal frekans ve s ise $0 \leq s \leq 1$ arasında değerler alan frekansın üstel fonksiyonudur [113].

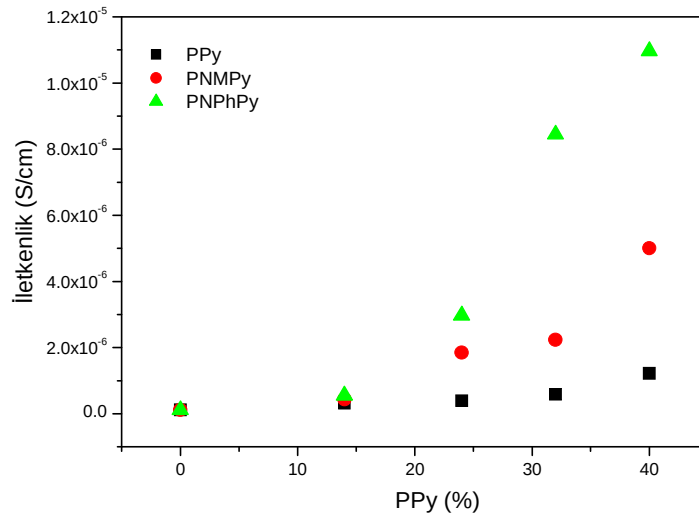
5×10^{-2} - 10^5 Hz frekans aralığında kompozit filmlerde, iletkenlik frekanstan bağımsızdır. Bütün kompozit filmler 10^5 Hz'e kadar benzer davranış göstermiştir ve bu aralıklarda frekans ile iletkenlikte fazla değişim görülmemiştir. Bu durum, frekans bağımsız iletkenlik olarak bilinen, yük taşıyıcılarının atlamalar yoluyla rastgele difüzyonu sebebiyle olabilir [111].

Öte yandan, frekans daha da artırıldığında iletkenlik artmıştır. 10^5 - 10^7 Hz aralığındaki frekanslarda, kompozit filmlerin iletkenliğinde artan frekans ile belirgin bir artış olmuştur. Bu frekans aralığında, farklı PPy türevleri içeren kompozit filmler, yüksek frekanslara doğru daha fazla hareket etmeye başlar. Bu sebeple, uygulanan maksimum frekans değeri olan 10^7 Hz'de en yüksek iletkenlik değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.13a-c).

Vishnuvardhan, yüksek frekanslarda iletkenliğin artışını, yük taşıyıcılarının (polaron ve bipolaron) artışının etkisiyle meydana geldiğini belirtmiştir. PPy'nin 10^5 Hz iletkenliği ise 1.26×10^{-4} S/cm olarak tespit edilmiştir [112]. Bizim çalışmamızda ise PAN filmin 10^5 Hz deki iletkenliği 3.2×10^{-9} S/cm iken; kütlece %40 PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren kompozitlerin iletkenlikleri sırasıyla 2.9×10^{-8} S/cm, 1.4×10^{-7} S/cm ve 3.6×10^{-7} S/cm olarak ölçülmüştür ve yarı iletken sınıfına girmektedir.

N-Fenil pirol konjuge monomerinin argon/asetonitril matriksindeki floresans ölçümlerine göre; fenil ve pirol halkalarının oldukça polar bir ortamda birbirine göre 90 °C lik dik açıyla durmalarının minimum enerji gerektirdiği tespit edilmiştir [135]. Buradan PNPhPy nin daha kararlı bir kompozit yapı oluşturduğu ve PAN matriksi varlığında kuvvetli bir etkileşim gösterdiği yorumu yapılabilir.

Şekil 4.13a-c iç şekillerde, kompozit filmlerin dielektrik spektrometreden elde edilen iletkenlik değerleri ile FTIR-ATR spektrofotometreden elde edilen PPy'e ait CH düzlem içi titreşim pikinin absorbans değerleri arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmiştir. PPy miktarının artışıyla iletkenlik ve absorbans değerleri de artış göstermiştir.

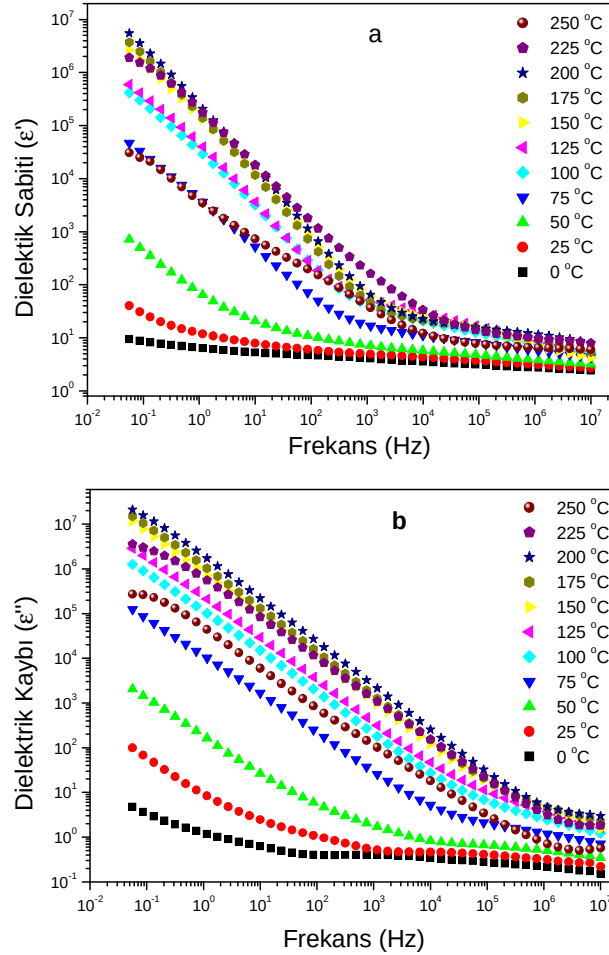


Şekil 4.14 : PAN kompozit filmlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.14, farklı PPy türevleri içeren kompozit filmlerin 10^7 Hz ve 25°C iletkenliklerini göstermektedir. Artan PPy miktarı ile PAN-PNPhPy ve PAN-PNMPy kompozit filmlerin iletkenliğinde, PAN-PPy kompozit filmlerinkine kıyasla belirgin bir artış görülmüştür. Kütlece %40 PPy ve türevleri içeren kompozit filmlerin iletkenliği şu sıralamadır: PAN-PPy < PAN-PNMPy < PAN-PNPhPy. Kompozit filmlerdeki iletkenlik sonuçlarına göre, konjuge polimerik zincirlerin yüksek konjugasyonunun, en fazla fenil gruplar varlığında elde edilebildiği gözlenmiştir ki bu durum fenil grubunun, N-metil ve hidrojene kıyasla ilave fenil halka konjugasyonuna sahip olması nedeniyle [126].

4.1.4 Termal dielektrik spektroskopik analiz

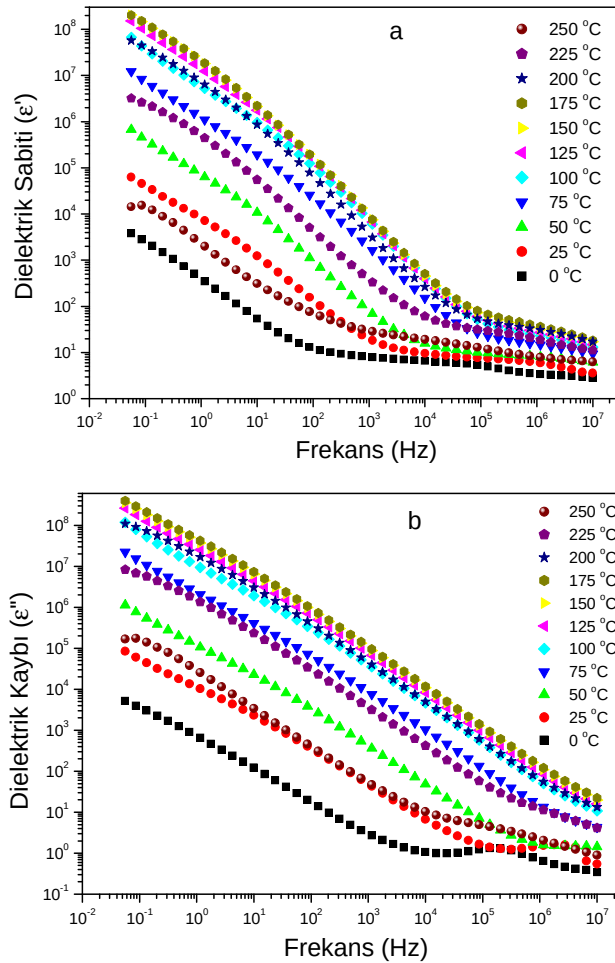
Yapısında başlangıçta eklenen miktara göre kütlece %40 PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren PAN kompozit filmlere 0-250 °C arasında sıcaklık uygulanarak termal davranışları tespit edilmiştir.



Şekil 4.15 : PAN-PPy kompozit filmlerin farklı sıcaklıklardaki dielektrik sabiti (a) ve dielektrik kaybının (b) frekansa bağlı değişimi.

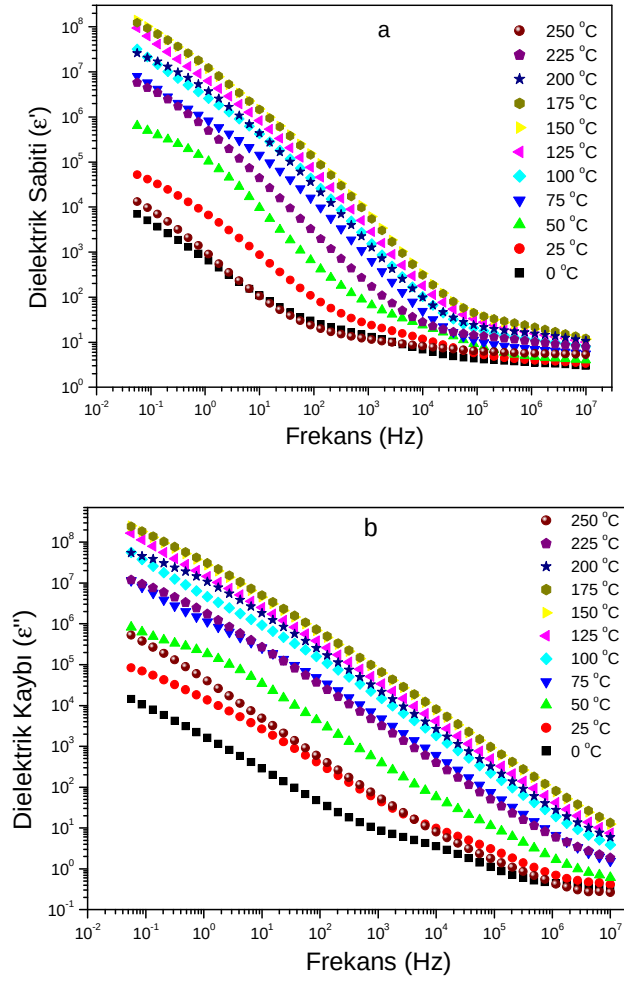
Dielektrik sabitinin frekans ile azalması pek çok dielektrik malzeme için beklenen bir durum iken; özellikle iletken kompozit yapılarda düşük ve yüksek frekans bölgeleri arasındaki farklılık önemlidir. Düşük frekanslarda sıcaklık artırıldığı zaman, ana zincirin uç grupları uygulanan elektrik alandaki değişimi izleyebilme ve hareket edebilme yeteneğine sahip olur ki bu durum polarizasyona katkıda bulunur. Belirli bir sıcaklıkta frekans artmaya devam ettiğinde bu uç gruplar elektrik alanı izleme yeteneğini yitirmeye başlar ve sonucunda polarizasyona katkıları biter. Böylece dielektrik sabiti ve kaybı değerlerinde düşmeler görülür (Şekil 4.15a-b). Düşük frekansta ve yüksek sıcaklıklarda dielektrik sabitinin artışı, kompozit yapısındaki

termal olarak aktifleştirilmiş yüklerin taşınması olarak açıklanabilir. Dielektrik sabitinin düşük frekanslardaki yüksek değerleri; iletken polimer ve matriks arasındaki ara yüzeyde meydana gelen Maxwell/Wagner ve/veya ara yüzey polarizasyonu sebebiyledir. Düşük sıcaklıklarda dipoller kompozit içerisinde sıkı bir şekilde paketlenmiştir için, elektrik alanı dipollerin pozisyonunu değiştiremez. Sıcaklık arttığında dipoller nispeten serbest hale gelmeye başlar ve kompozit yapı içerisinde uygulanan elektrik alana cevap vermeye başlar. Bunun sonucunda polarizasyon artar ve ayrıca dielektrik sabiti ve kaybı da sıcaklık artışına paralel olarak artar [54,111].



Şekil 4.16 : PAN-PNMPy kompozit filmlerin farklı sıcaklıklardaki dielektrik sabiti (a) ve dielektrik kaybının (b) frekansa bağlı değişimi.

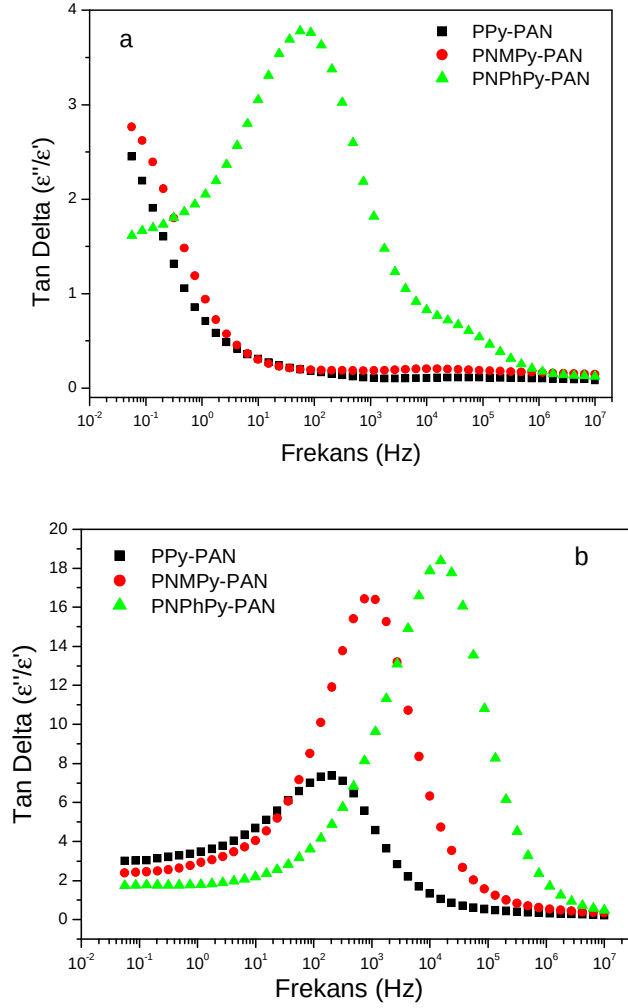
Şekil 4.16a-b’de PAN-PNMPy kompozit filmlerin farklı sıcaklıklardaki dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.17 : PAN-PNPhPy kompozit filmlerin farklı sıcaklıklardaki dielektrik sabiti (a) ve dielektrik kaybının (b) frekansa bağlı değişimi.

PAN-PNPhPy kompozit filmlerin farklı sıcaklıklardaki dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı grafikleri ise Şekil 4.17a-b'de gösterilmiştir. PNMPy ve PNPhPy içeren kompozit filmlerde dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı değerleri, PAN-PPy kompozit filmlerinden daha yüksek çıkmıştır. Düşük frekanslarda dielektrik kaybı ani şekilde artmıştır ki bu durum ara yüzey (veya elektrot) polarizasyonunu ifade eder.

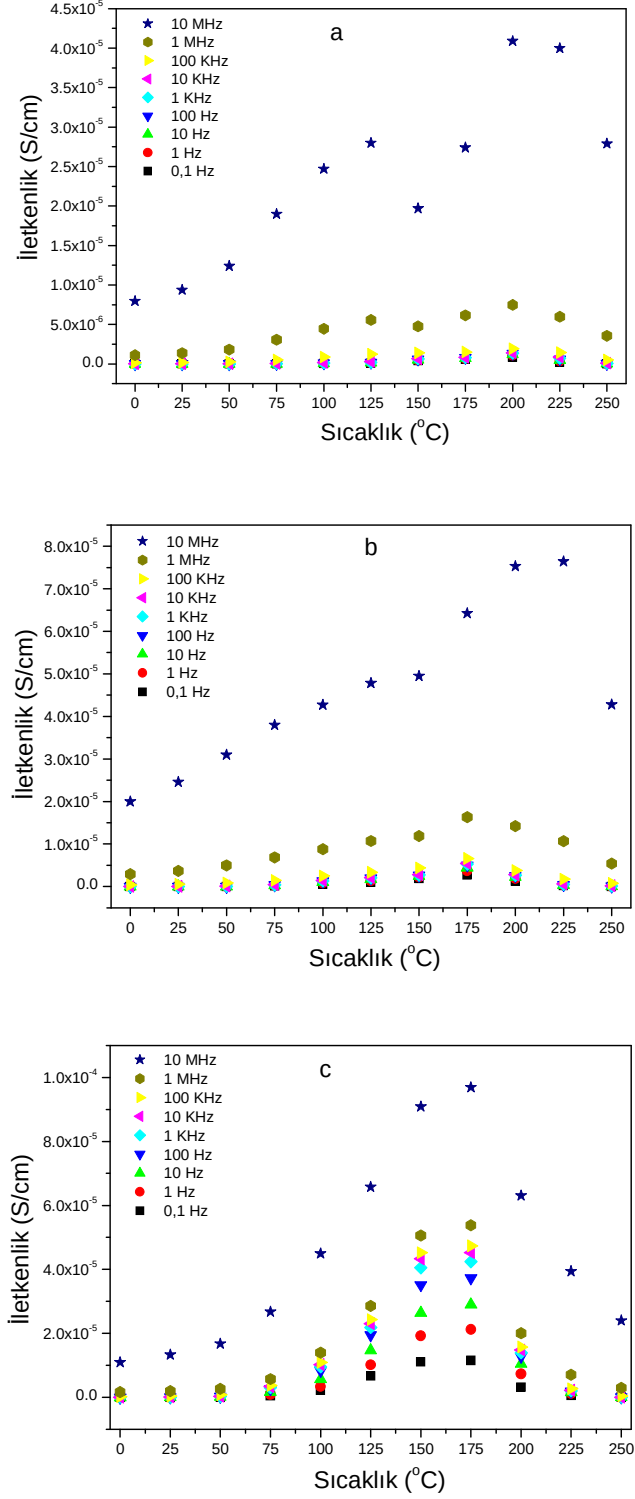
PAN kompozit filmlerde $\tan \delta$ ($=\epsilon''/\epsilon'$) değerinin belirli sıcaklıklarda frekans ile değişimi Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Dielektrik kaybının dielektrik sabitine oranını ifade eden $\tan \delta$ değeri, kompozit filmlerin dielektrik özelliklerinin yorumlanmasında kullanılır ve önemli bilgiler verir.



Şekil 4.18 : PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren PAN kompozit filmlerin farklı sıcaklıklardaki tan delta değerlerinin frekans ile değişimi, a. 25°C, b. 100°C.

Şekil 4.18a, oda sıcaklığındaki relaksasyon piklerini göstermektedir. PPy ve PNMPy relaksasyon piklerini 10^{-2} Hz altındaki düşük frekanslarda göstermiş iken; PNPhPy relaksasyon pikini yüksek frekanslarda (10-100 Hz) göstermiştir. Sıcaklık 100 °C olduğunda, PPy türevlerinin değişimiyle relaksasyon pikleri daha yüksek frekanslara doğru kaymalar göstermiştir (Şekil 4.18b). Bu durumda sıcaklık ve PPy türevi; konjuge polimerlerin PAN matriksi içerisinde meydana getirdikleri dipol boyutları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. PNPhPy-PAN kompozitlerinin bu durumda en yüksek dipol boyutlarına sahip kompozit olduğu sonucu çıkarılabilir. Sıcaklık artışıyla beraber tan delta değerleri de artış göstermiştir. Radyo frekans bölgesinde yüksek dielektrik sabiti ve tan delta değerine sahip kompozitler; yük depolama cihazları, kapasitörler ve elektromanyetik kalkanlama amaçlı kullanılabilir.

Şekil 4.19a-c’de yapısında kütlece %40 PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren kompozit filmlerin farklı frekanslardaki iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimleri gösterilmiştir.



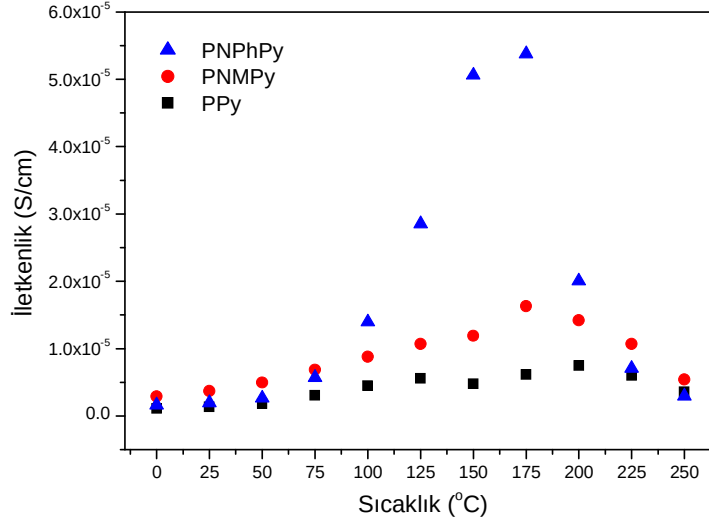
Şekil 4.19 : PAN kompozit filmlerin farklı frekanslardaki iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi, a. PPy, b. PNMPy, c. PNPhPy.

İletkenlik artışı, artan sıcaklık ile polimer molekül zincirlerinin yeniden düzenlenmesi olarak dikkate alınır ve elektronların belirli bir düzende akışını ifade eder. Frekans ve sıcaklık artışı ile iletkenliğin artması, kompozit yapıdaki yük taşıyıcılarının hareket kabiliyetinin artması sebebiyle meydana gelen bir polimerik yarı iletken davranışdır. İletkenliğin belirgin artışı özellikle 1-10 MHz arasında gözlenmiştir ve iletkenlik 10 MHz’de tüm kompozit filmler için en yüksek değerine ulaşmıştır. DBSA ile katkılanmış PPy filmlerde iletkenlik 150 °C’ye kadar artış göstermiş iken; NSA ile katkılanmış PPy filmde ise iletkenlik 200 °C’ye kadar artmış ve ardından düşüş göstermiştir [115]. Sonuçlar incelendiğinde, PNMPy ve PNPhPy içeren PAN kompozit filmlerde iletkenlik 175 °C ye kadar artmış iken; PPy içeren kompozitlerde ise 200 °C’ye kadar artmış ve ardından düşüş göstermiştir (Şekil 4.19a-c). Ayrıca PPy dekompozisyon sıcaklıkları TGA analizi ile 180-250°C arasında tespit edilmiştir [136]. DMF ortamında sentezlenen PPy’nin termal gravimetrik analiz sonucu dekompozisyon sıcaklığı 191°C olarak tespit edilmiştir [137]. Buna göre, kompozit filmlerde 175-225 °C itibaren gözlenen iletkenlik ve dielektrik değerlerindeki azalma, PPy ve türevlerinin dekompozisyonu nedeniyledir.

Çizelge 4.1 : Yapısında kütlece %40 PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren PAN kompozit filmlerin seçilmiş sıcaklık değerlerinde ve 10^7 Hz frekanstaki iletkenliği.

Sıcaklık (°C)	İletkenlik ($\times 10^4$ S/cm)		
	PPy/PAN	PNMPy/PAN	PNPhPy/PAN
125	0.28	0.48	0.66
175	0.29	0.64	0.97
200	0.41	0.75	0.63
225	0.40	0.76	0.39

PNPhPy-PAN kompozit filmleri 175 °C sıcaklıklara kadar en yüksek iletkenlik değerlerine sahip iken; 175-250 °C arasında iletkenlikte düşüşler görülmüştür. PPy içeren kompozit filmler ise en düşük iletkenliğe sahip olmasına rağmen; PNPhPy içeren kompozit filmlre kıyasla yüksek sıcaklıklarda daha kararlı bir davranış göstermiştir. Özellikle PNMPy içeren kompozit filmlerin yüksek sıcaklıklarda daha yüksek elektriksel iletkenlik göstermesi, bu sıcaklıktaki uygulamalarda PPy ve PNPhPy kıyasla daha uygun olabileceği şeklinde yorumlanmıştır (Çizelge 4.1).



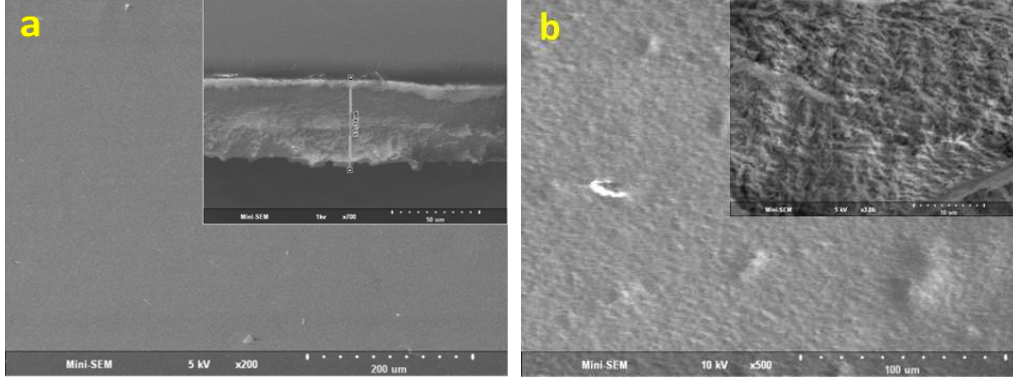
Şekil 4.20 : PAN kompozit filmlerin 10⁶ Hz ve farklı sıcaklıklardaki iletkenliği.

Şekil 4.20’de PAN kompozit filmlerin farklı sıcaklıklardaki iletkenliklerinin karşılaştırılması gösterilmiştir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki mesafe azalır ki elektronlar valens bandından iletkenlik bandına kolayca atlayabilir. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda iletkenlik daha yüksek olur. Göreceli olarak yüksek iletkenliğe ve dielektrik sabitine sahip iletken kompozitler, elektromanyetik kalkanlama uygulamaları için tercih edilirler [138]. Elektromanyetik kalkanlamanın absorpsiyon mekanizmasına göre kalkan olarak kullanılacak malzemenin (örneğin kompozit film) elektrik ve manyetik dipollere sahip olması gerekir [139]. PNPPhPy içeren PAN kompozit filmler, PPy ve PNMPy’e kıyasla belirli frekanslarda daha yüksek iletkenlik ve dielektrik sabiti değerlerine sahiptir (Şekil 4.19, Şekil 4.20).

4.1.5 Yüzey morfolojik analiz

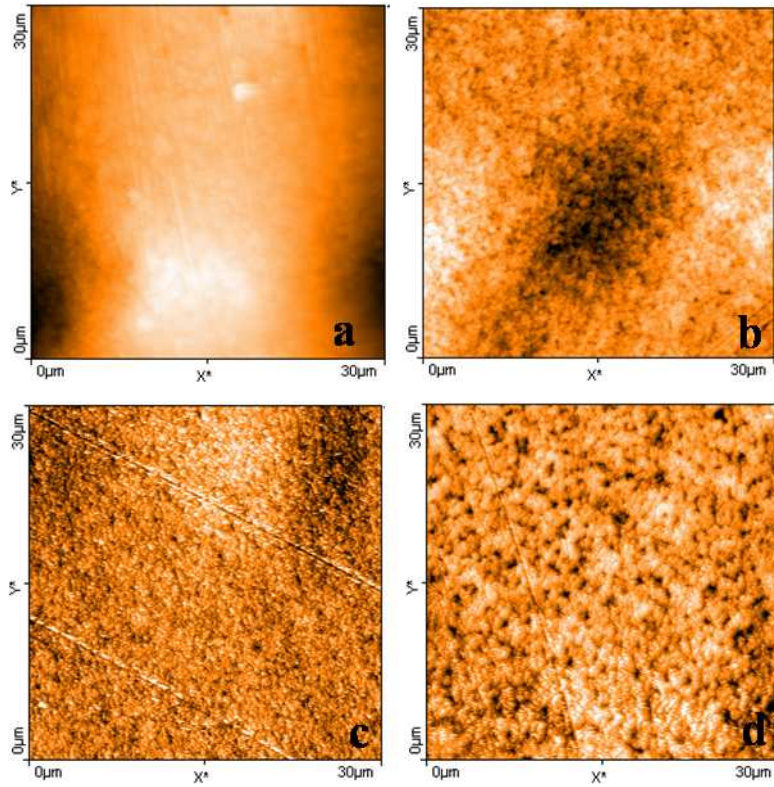
Kompozit film yapısında bulunan konjuge polimerik tanecikler, taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri alınarak morfolojik analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.21’de PAN film ve yapısında kütlece %40 PNMPy içeren PAN kompozit filmin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.21’de görüleceği üzere, PAN filmi nispeten düzgün bir yüzey morfolojisine ve enine kesitine sahip iken; kompozit yapısında PNMPy bulunduğu durumda PAN filme kıyasla yüzey ve enine kesit morfolojileri daha pürüzlü olduğu gözlenmiştir [130].



Şekil 4.21 : (a) PAN film yüzey (skala: 200 μm) ve enine kesit (iç şekil skala: 50 μm) morfolojisi, (b) PNMPy-PAN kompozit film yüzey (skala: 100 μm) ve enine kesit (iç şekil skala: 10 μm) morfolojisi.

Şekil 4.22’de PAN film ve yapısında kütlece %40 PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren PAN kompozit filmlerin atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.22 : PAN kompozit filmlerin $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ alanda atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri (a) PAN, (b) PPy, (c) PNMPy, (d) PNPhPy.

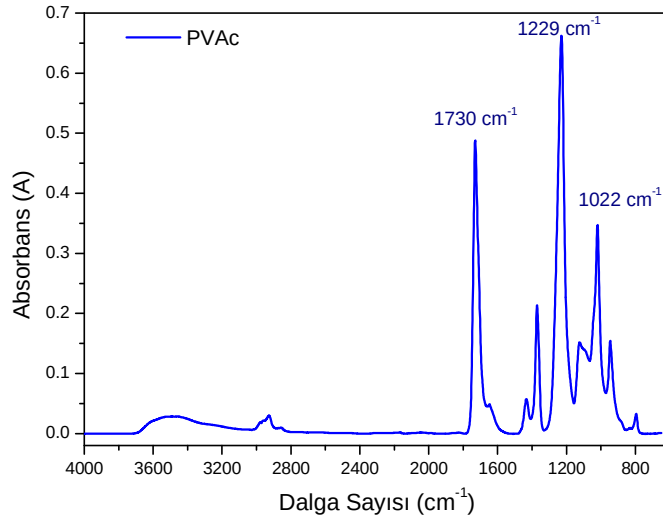
PAN film göreceli olarak daha düzgün bir yüzey morfolojisine sahip iken; PPy ve türevleri içeren kompozit filmlerde daha pürüzlü yüzey morfolojileri gözlenmiştir. AFM görüntüleri, kompozit film yüzey morfolojilerinin yapıya katılan PPy, PNMPy ve PNPhPy miktarına göre değiştiğini göstermiştir. PNPhPy içeren PAN kompozit

filminin, PPy ve PNMPy içeren kompozitlere göre daha büyük taneciklere sahip olduğu görülmüştür [130].

4.2 P(AN-ko-VAc) –PPy Kompozitlerinin Karakterizasyonu

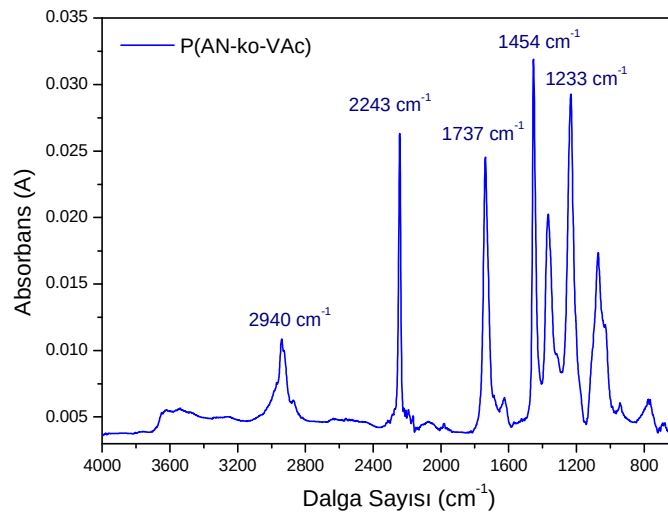
4.2.1 P(AN-ko-VAc) FTIR-ATR spektrofotometrik ve termal analiz

Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de laboratuvarında sentezlenen PVAc ve P(AN-ko-VAc) FTIR-ATR spektrumları gösterilmiştir.



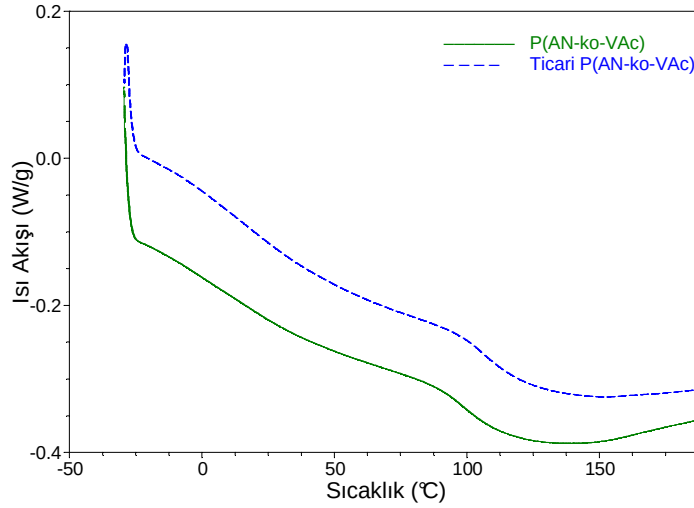
Şekil 4.23 : PVAc FTIR-ATR spektrumu.

FTIR-ATR spektrofotometrik analizinden elde edilen PVAc ait karakteristik pikler; 1730 cm⁻¹ C=O gerilme, 1229 cm⁻¹ C-O-C gerilme ve 1022 cm⁻¹ C-O gerilme titreşim pikleridir [140].



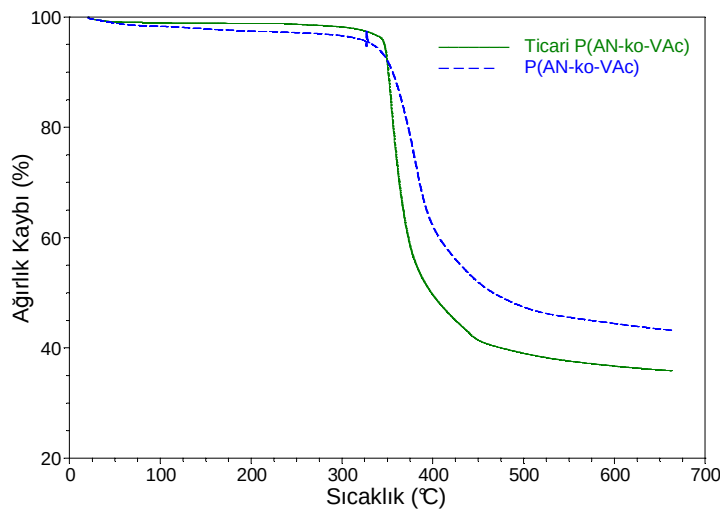
Şekil 4.24 : P(AN-ko-VAc) FTIR-ATR spektrumu.

P(AN-ko-VAc)'e ait karakteristik pikler ise; 2243 cm^{-1} CN gerilme, 1737 cm^{-1} C=O gerilme, 1454 cm^{-1} CH eğilme, 1233 cm^{-1} C-O-C gerilme ve 2940 cm^{-1} CH gerilme titreşim pikleridir [140-142].



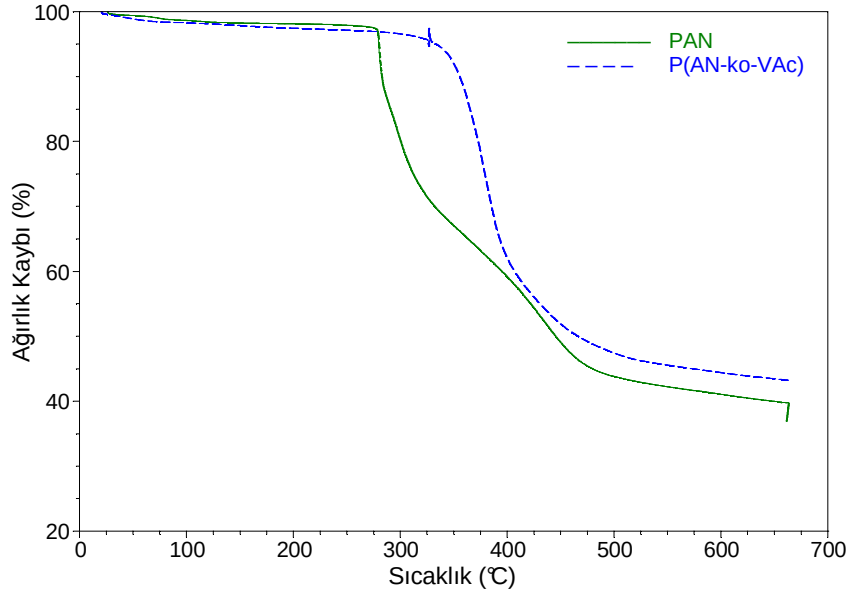
Şekil 4.25 : P(AN-ko-VAc) DSC grafiği.

Şekil 4.25’de P(AN-ko-VAc) DSC spektrumu, ticari bir kopolimer ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buna göre laboratuvarında sentezlenen ve yapısında başlangıçta eklenen miktara göre %10 VAc içeren P(AN-ko-VAc)’ nin camısı geçiş sıcaklığı (T_g) 95.46°C olarak tespit edilmiştir. Yapısında yaklaşık aynı oranda %VAc içeren ticari kopolimerin T_g değeri ise 102.58°C olarak belirlenmiştir. Xia (2010), aynı oranda %VAc içeren P(AN-ko-VAc) kopolimerinin camısı geçiş sıcaklığını 99.4°C olarak belirtmiştir [143].



Şekil 4.26 : Laboratuvarında sentezlenen P(AN-ko-VAc) ile ticari P(AN-ko-VAc) termal dekompozisyon sıcaklıklarının karşılaştırılması.

Şekil 4.26’da laboratuvarıda sentezlenen P(AN-ko-VAc) ile ticari P(AN-koVAc) TGA grafikleri karşılaştırılmıştır. Buna göre ticari kopolimer ile laboratuvarıda sentezlenen P(AN-ko-VAc) çok benzer termal dekompozisyon sıcaklıklarına sahiptir. Termal dekompozisyonun 339.16 °C gibi çok yüksek sıcaklıklarda başlaması, P(AN-ko-VAc) kopolimerini endüstriyel uygulamalarda cazip kılmaktadır.



Şekil 4.27 : Laboratuvarıda sentezlenen P(AN-ko-VAc) ve PAN termal dekompozisyon sıcaklıklarının karşılaştırılması.

Şekil 4.27’de laboratuvarıda sentezlenen PAN ve P(AN-ko-VAc) polimerlerinin termal dekompozisyon sıcaklıkları gösterilmiştir. PAN, 276.96 °C’de dekompoze olmaya başlamış iken; P(AN-ko-VAc) ise 339.16 °C’de dekompoze olmaya başlamıştır. Kopolimerde daha yüksek sıcaklıklarda bozunmanın başlaması, homopolimer PAN’a göre endüstriyel uygulamalar açısından önemli bir avantajdır. Kopolimer yapısına katılan vinil asetat komonomerinin etkisiyle termal özellikler önemli ölçüde iyileşmiştir.

4.2.2 P(AN-ko-VAc) moleküler ağırlık tayini

P(AN-ko-VAc)’nin viskozite ortalama moleküler ağırlığı, Mark-Houwink eşitliği kullanılarak belirlenmiştir.

$$[\eta] = KM_v^a \quad (4.3)$$

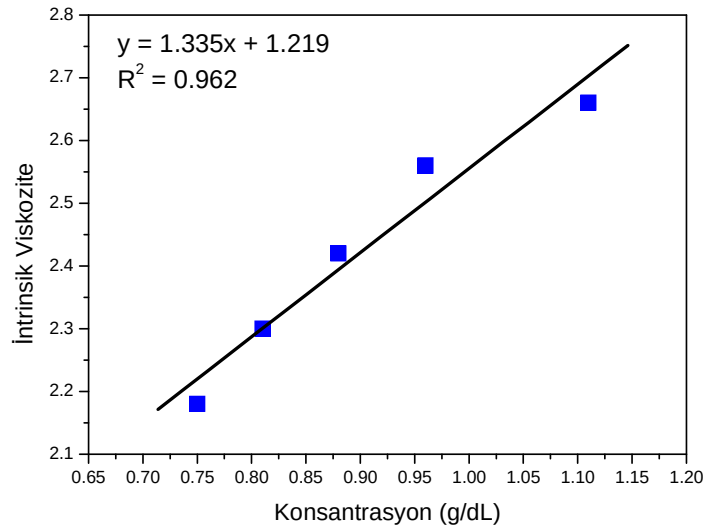
Burada η intrinsik viskozite değeri, K ve α Mark-Houwink parametreleri, M_v ise viskozite ortalama moleküler ağırlıktır.

P(AN-ko-VAc)'nin DMF içerisindeki intrinsik viskozitesi (η), Ubbelohde viskozimetresi ile 30 ± 0.3 °C sıcaklıkta belirlenmiştir. P(AN-ko-VAc) çözeltisinin konsantrasyonu c ile gösterilmiştir. Rölatif vikožite (η_r), çözelti ve çözücünün akış sürelerinin oranına (t/t_0) eşittir. Spesifik viskozite (η_{sp}), çözünen moleküllerin etkisiyle çözücünün viskozitesindeki kısmi artışı vurgular ve (η_r-1) değerine eşitir.

İntrinsik viskozite (η), $c=0$ 'a yapılan ekstrapolasyon ile bulunduğu için kuramsal bir değerdir. Moleküller arası etkileşimlerin gözlenmediği polimer çözeltilerinde (sonsuz seyreltik) moleküllerin çözücü viskozitesini artırma yeteneğinin ölçüsünü gösterir.

Çözeltideki polimer derişimi düştükçe η_{sp}/c oranı gittikçe küçülür ve yeterince seyreltik çözeltilerde η değerine ulaşır.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) \quad (4.4)$$



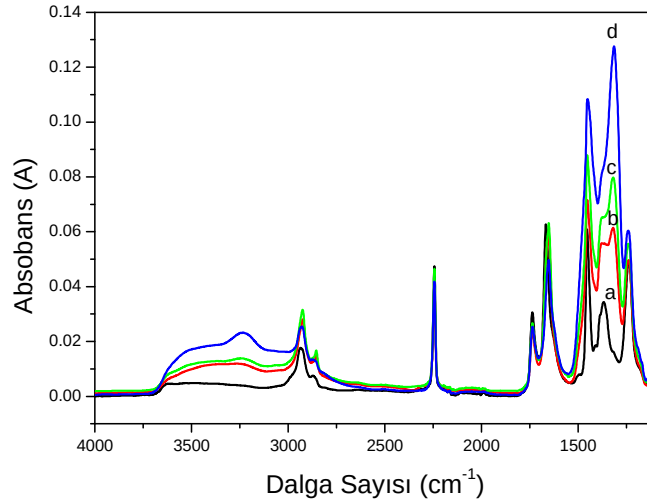
Şekil 4.28 : P(AN-ko-VAc) çözeltisinde intrinsik viskozite-konsantrasyon ilişkisi.

P(AN-ko-VAc) kopolimeri için Mark-Houwink parametreleri $K = 20.9 \times 10^{-5}$ ve $\alpha = 0.75$ olarak bulunmuştur [144]. Viskozite ölçümlerinden $\eta = 1.219$ olarak belirlenmiştir (Şekil 4.28). Bulunan değerler eşitlikte yerine konduğunda viskozite ortalama moleküler ağırlık $M_v = 105000$ olarak hesaplanmıştır.

4.2.3 P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmlerin karakterizasyonu

4.2.3.1 FTIR-ATR ve UV-Vis spektrofotometrik analiz

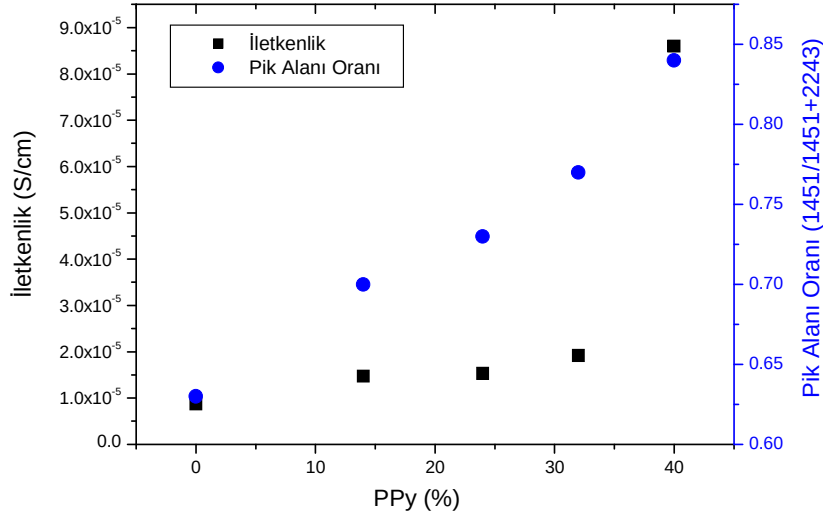
Şekil 4.29’da P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmlerin FTIR-ATR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.29 : P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerin farklı PPy miktarlarındaki FTIR-ATR spektrumu (a) %0, (b) %24, (c) %32, (d) %40.

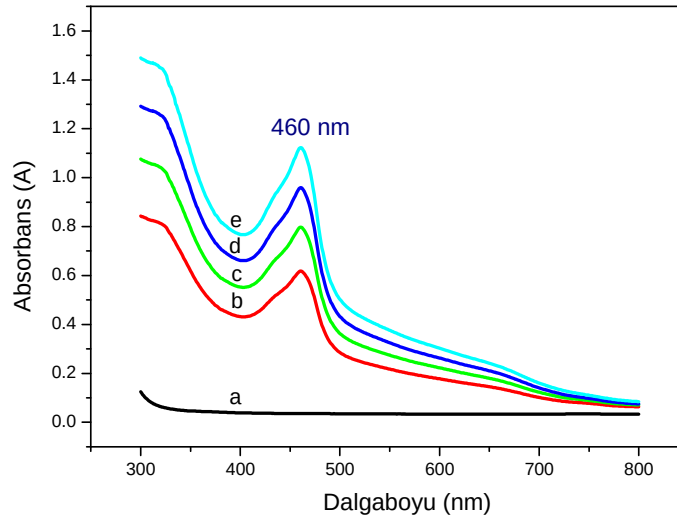
1250-1400 cm^{-1} arasındaki geniş bant aralığı, PPy’e ait CH ve/veya CN düzlem içi deformasyon piklerini gösterir. 1451 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik, PPy’e ait CN halka titreşim pikidir. Kompozit film yapısına katılan PPy miktarının artışıyla 1451 cm^{-1} dalga sayısında görülen pikin absorbans değerlerinde de artışlar tespit edilmiştir (Şekil 4.29). Bu ilişki, P(AN-ko-VAc) ve PPy fonksiyonel grupları arasında etkileşim olduğunu göstermiştir. Daha önceki bölümde de belirtildiği gibi, DMF’in karakteristik piki olan ve 1666 cm^{-1} dalga sayısında görülen C=O titreşim piki, yapıya PPy girdikçe sağa doğru kayarak 1651 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. Bu durum PPy’nin kısmi pozitif NH grubu ile DMF’in kısmi negatif C=O grupları arasındaki etkileşimi göstermiştir.

Şekil 4.30’da FTIR-ATR spektrofotometreden elde edilen (1451 cm^{-1} /1451 cm^{-1} +2243 cm^{-1}) pik alanı oranı ile iletkenlik arasındaki ilişki PPy miktarına bağlı olarak gösterilmiştir. Kompozit yapıya katılan PPy miktarı arttıkça, CN halka titreşim pikine ait absorbans değerleri iletkenlik artışına paralel olarak artmıştır. Bu ilişki, kompozit film yapısında PPy oluşumunun gerçekleştiğini ve FTIR-ATR spektrofotometrik ölçümler ile izlenebildiğini göstermiştir.



Şekil 4.30 : PPy miktarına bağlı olarak FTIR-ATR den elde edilen pik alanları oranı ($1451\text{ cm}^{-1}/1451\text{cm}^{-1}+2243\text{cm}^{-1}$) ile iletkenlik arasındaki ilişki.

Yapısında kütlece %40 PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy çözeltisinden metanol ile ekstrakte edilen PPy oligomerlerine ait UV-Vis spektrofotometre grafiği Şekil 4.31’de gösterilmiştir. PPy içeren kompozit çözeltilerin UV-Vis spektrofotometrik analizleri, DMF referans alınarak gerçekleştirilmiştir.

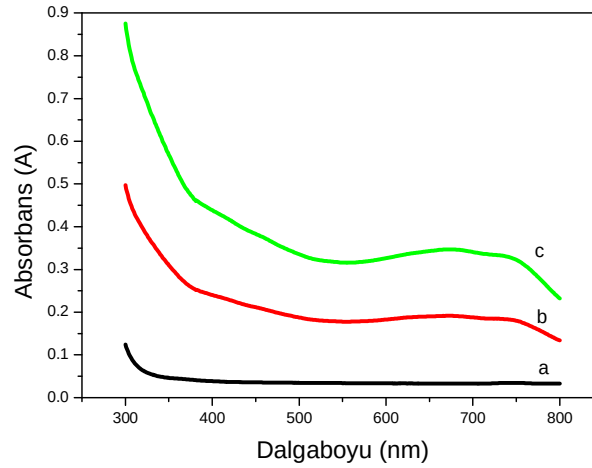


Şekil 4.31 : Farklı miktarlarda PPy oligomeri içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit çözeltisinin UV-Vis grafiği (a) %0, (b) %9, (c) %12, (d) %14, (e) %17.

Buna göre, çözeltide PPy bulunmadığı durumda UV-Vis spektrumunda herhangi bir pik gözlenmemiş iken; PPy bulunduğu durumda ise 460 nm civarında kuvvetli bir pik gözlenmiştir (Şekil 4.31). Çözelti içerisindeki PPy miktarı arttıkça UV-Vis spektrofotometreden elde edilen pikin absorptans değerleri de artış göstermiştir. PPy’nin 475 nm civarında verdiği maksimum absorptans (λ_{max}), $\pi-\pi^*$ geçişi ve/veya

polaron bandları ile ilgilidir ve daha önceki yıllarda yapılmış olan bazı çalışmalarda 450-470 nm civarlarında görülen piklerin PPy oligomerlerine ait olduğu belirtilmiştir [145,146].

Yapısında kütlece %40 PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy çözeltisinin UV-Vis spektrofotometre grafiği ise Şekil 4.32’de gösterilmiştir.



Şekil 4.32 : Farklı miktarlarda PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit çözeltisinin UV-Vis grafiği (a) %0, (b) %10, (c) %20.

Yapısında kütlece %40 PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy çözeltisinden belirtilen oranlarda çözeltiler alınarak DMF referans çözücüsüne karşı alınan UV-Vis spektrofotometre grafiklerinde 600-800 nm arası dalga boylarında geniş bir pik gözlenmiştir. Bu bölgede meydana gelen absorbans artışı, PPy bipolaron geniş absorpsiyon bandı nedeniyledir [147,148].

4.2.3.2 Dielektrik spektroskopik analiz

P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmlerin dielektrik özellikleri; dielektrik sabiti, dielektrik kaybı, elektrik modül ve AC iletkenlik sonuçlarına göre değerlendirilmiştir.

Dielektrik sabiti değerleri, frekans arttıkça azalmıştır ki bu durum daha önceki çalışmalarla da uyumlu şekilde iletken polimerlerin karakteristik özelliğidir. Kompleks dielektrik geçirgenliği [$\epsilon^*(\omega)$], alternatif alanda serbest dipollerin titreşimi ile ilgilidir ve aşağıdaki formüllerle ifade edilir [149]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + [(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) / (1 + i\omega\tau)] \quad (4.5)$$

Kompleks dielektrik geçirgenliğin reel kısmı:

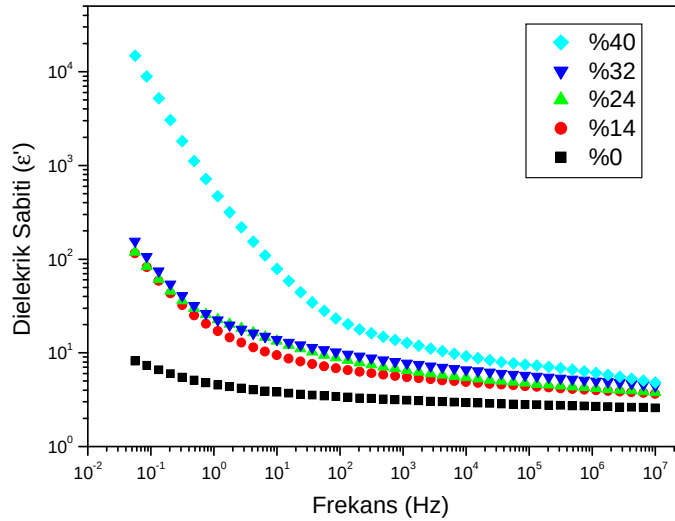
$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + [(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) / (1 + \omega^2\tau^2)] \quad (4.6)$$

Kompleks dielektrik geçirgenliğin sanal kısmı:

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) + [\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2)] \quad (4.7)$$

Burada, ϵ_s ve ϵ_{∞} $\epsilon^*(\omega)$ 'nin düşük ve yüksek frekanslardaki değerleridir. $\omega = 2\pi f$ 'dir ve f ölçülen frekans değeridir. τ is relaksasyon süresidir. Çok düşük frekanslarda ($\omega \ll 1/\tau$), dipoller uygulanan elektrik alanı izlerler ve $\epsilon' \approx \epsilon_s$ dir. Frekans arttıkça ($\omega < 1/\tau$ ile), dipoller elektrik alanın gerisinde kalmaya başlar ve $\epsilon'(\omega)$ azalmaya başlar. Frekans değeri, karakteristik değerine ulaştığında ($\omega = 1/\tau$), dielektrik sabiti düşer (relaksasyon prosesi). Çok yüksek frekanslarda ise ($\omega \gg 1/\tau$), dipoller uygulanan elektrik alanı izleyemez ve $\epsilon' \approx \epsilon_{\infty}$ dir.

Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinin dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı değerlerinin oda sıcaklığında frekansa bağımlı değişimi gösterilmiştir.

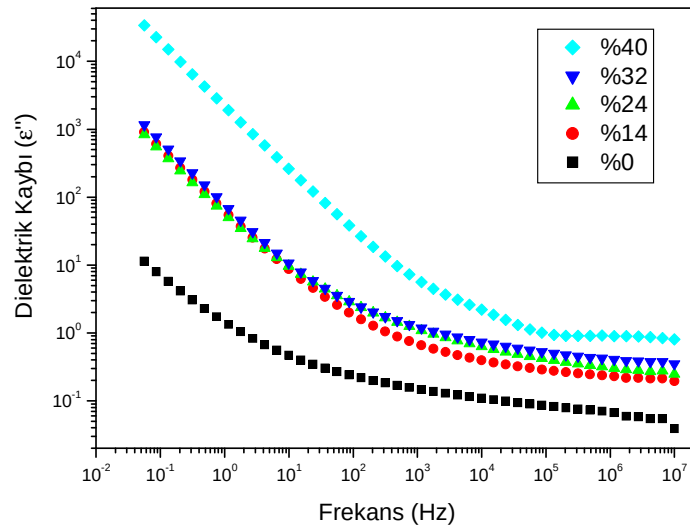


Şekil 4.33 : P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinde dielektrik sabitinin frekansa bağlı değişimi.

Dielektrik sabiti frekans artışına bağlı olarak azalmıştır. Örneğin 1 kHz'deki ϵ' değeri, yapıya katılan PPy miktarına bağlı olarak artmıştır. Yapıda PPy olmadığı durumda 1 kHz'deki ϵ' değeri ~ 3.15 iken, yapıda %40 PPy olduğu durumda ~ 13.7 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.33). Daha önce PAN-PPy kompozitlerinde elde edilen sonuçlara göre yapıda %40 PPy olduğu durumda 1 kHz'deki ϵ' değeri ~ 5.05 olarak elde edilmiştir. Buna göre, P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinde elde edilen

dielektrik sabiti değerleri, PAN-PPy kompozitlerinde elde edilen değerlere göre daha yüksek değerlerdedir.

Şekil 4.33, dielektrik sabiti değerleri üzerinde PPy miktarına bağlı olarak frekansın etkisini de göstermektedir. Örneğin, 40% PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filminin 0.05 Hz'deki ϵ' değeri 1.5×10^4 iken; 1 Hz'de 469.36 değerine düŐmüŐ ve frekans artışına paralel olarak bu düşüş devam ederek 10 MHz'de 4.8 değerine gerilemiŐtir. Bunun da en önemli nedenlerinde biri olarak, frekans artışıyla beraber kompozit yapısında bulunan polarize olabilme yeteneğine sahip grupların bu yeteneklerini yüksek frekanslarda kaybetmesidir.



Şekil 4.34 : P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinde dielektrik kaybının frekansa bağlı değişimini.

Şekil 4.34, dielektrik kaybı değerleri üzerinde pirol miktarına bağlı olarak frekansın etkisini göstermektedir. Dielektrik kaybı (ϵ''), PPy miktarının artması ile yaklaşık 10 kat artış göstermiştir. Dielektrik sabiti değerlerinin frekans artışı ile azalma göstermesi, dielektrik kaybı grafiklerinde bir maksimum (pik) şeklinde kendini gösteren Maxwell-Wagner polarizasyon nedeniyle meydana gelen bir relaksasyon olgusudur.

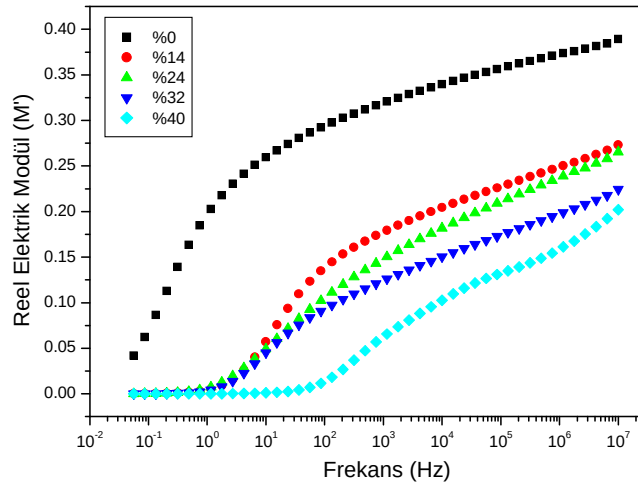
Dielektrik kaybının maksimum pikleri (relaksasyon pikleri) bu çalışmamızda uygulanan frekans aralığında net olarak gözlenememiŐtir (Şekil 4.34). Buna sebep olarak ise, düşük frekans bölgesindeki iyonik iletimin relaksasyonu maskeleymesi ve bu piklerin doğru akım iletkenlik katkısı yüzünden görünmemesi şeklinde olduğuna

inanılmaktadır. Bu yüzden, relaksasyon piklerini göstermek açısından dielektrik kaybının modül şeklinde ifade şekli daha uygun görülmüştür [150,151].

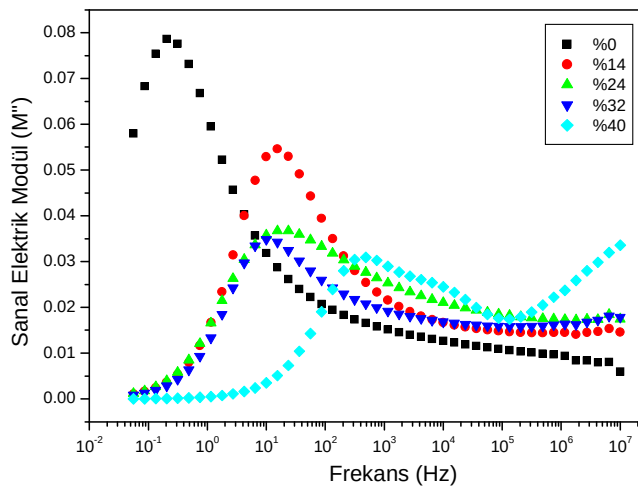
İletkenlik nedeniyle oluşan relaksasyonu analiz etmek için, kompleks dielektrik geçirgenlik (ϵ^*), kompleks elektrik modüle (M^*) dönüştürülür. Elektrik modülün reel ve sanal kısımları (M' ve M''), ϵ' ve ϵ'' değerleri kullanılarak aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanır [149]:

$$M' = \epsilon' / [(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2] \quad (4.8)$$

$$M'' = \epsilon'' / [(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2] \quad (4.9)$$



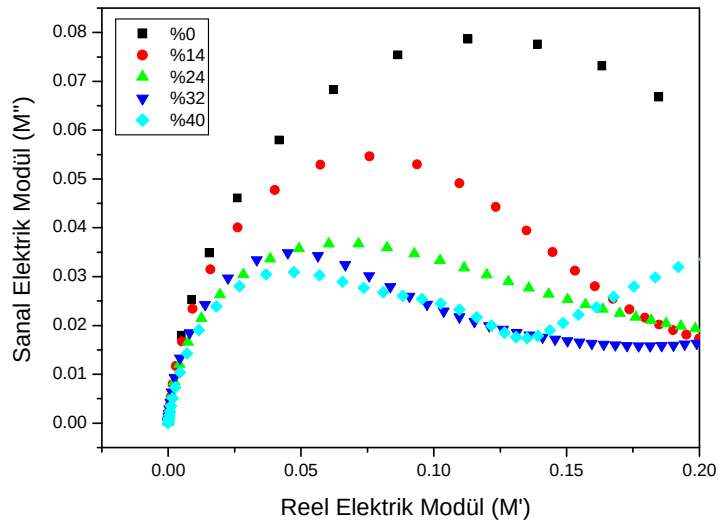
Şekil 4.35 : P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinde reel elektrik modülün frekansa bağlı değişimi.



Şekil 4.36 : P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinde sanal elektrik modülün frekansa bağlı değişimi.

Şekil 4.35 ve Şekil 4.36, P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinin M' ve M'' dağılımlarını göstermektedir. M' çok düşük frekanslarda sıfır değerine yaklaşır ki bu da ara yüzey (elektrot) polarizasyonunun M' üzerinde çok düşük bir katkı yaptığını ve ihmal edilebileceğini ifade eder [149,152].

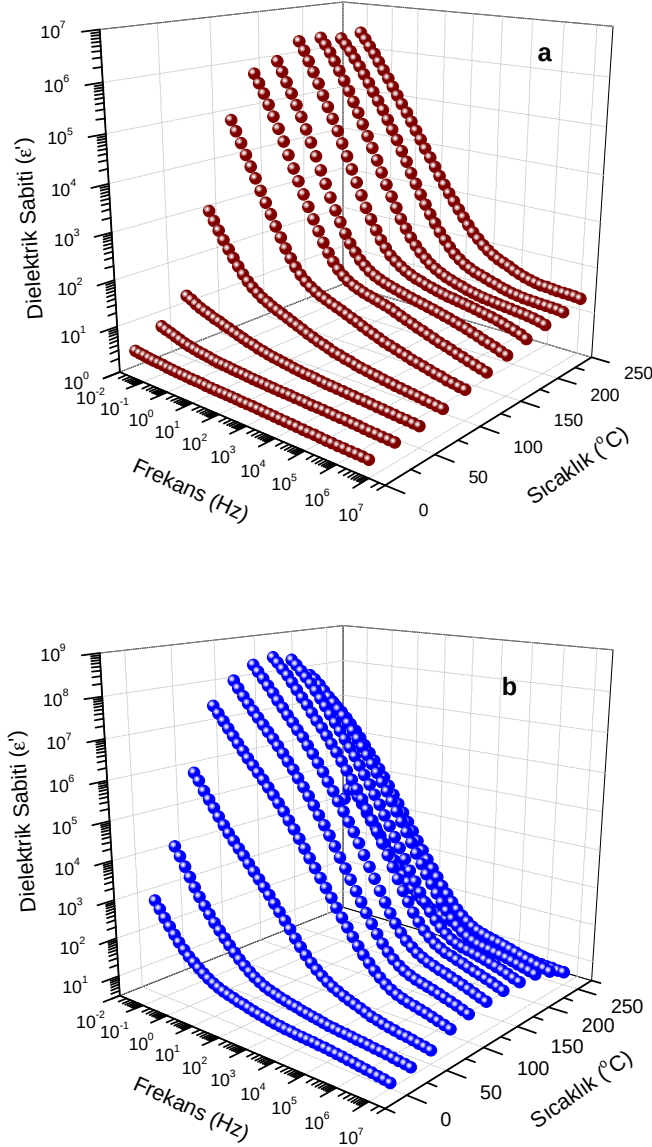
Reel elektrik modül, frekans artışı ile artmış iken; PPy miktarının artışı ile azalmıştır. Ayrıca bu artışın miktarı, yapıda PPy bulunmadığı durumda en fazla iken (ör; 0.32, 1 kHz'de); yapıya artan oranlarda PPy katıldığında 1 kHz'de sırasıyla 0.18, 0.15 0.12 ve 0.07 değerlerini almıştır (Şekil 4.35). Şekil 4.36, P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinin sanal elektrik modül değerlerinin frekansa ve PPy miktarına bağlı değişimini ifade etmektedir. Yapıda PPy olmadığı durumda 0.1 Hz civarında M'' maksimum bir pik göstermiş iken; yapıya katılan PPy miktarı arttıkça bu maksimum, daha yüksek frekanslara doğru (10-500 Hz) kayma göstermiş ve değer olarak da azalmıştır. Kompozit film yapısında daha yüksek oranlarda PPy olduğu durumda doğru akım iletkenliğinin artması beklenen bir durumdur ve bu kompozitlerde daha fazla dipolar relaksasyon oluşur. M'' piklerinin sebebi, iletkenlik relaksasyonudur [111,119].



Şekil 4.37 : P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitlerinin kompleks düzlem grafiği.

Şekil 4.37 incelendiğinde, P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerinde PPy olmadığı durumda kompleks düzlem şekli, daha büyük yarıçaplı yarım daire şeklindedir. Yapıya artan oranlarda PPy katıldığında meydana gelen eğrilerin şekli; yarım daireden yay şekline dönüşmüş ve yarıçapın ise azaldığı gözlenmiştir. P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmlerinde elektriksel iletkenlik, kompleks düzlem grafiklerinde görülen yayın yarıçapına bağlıdır. Büyük yay yarıçapına sahip

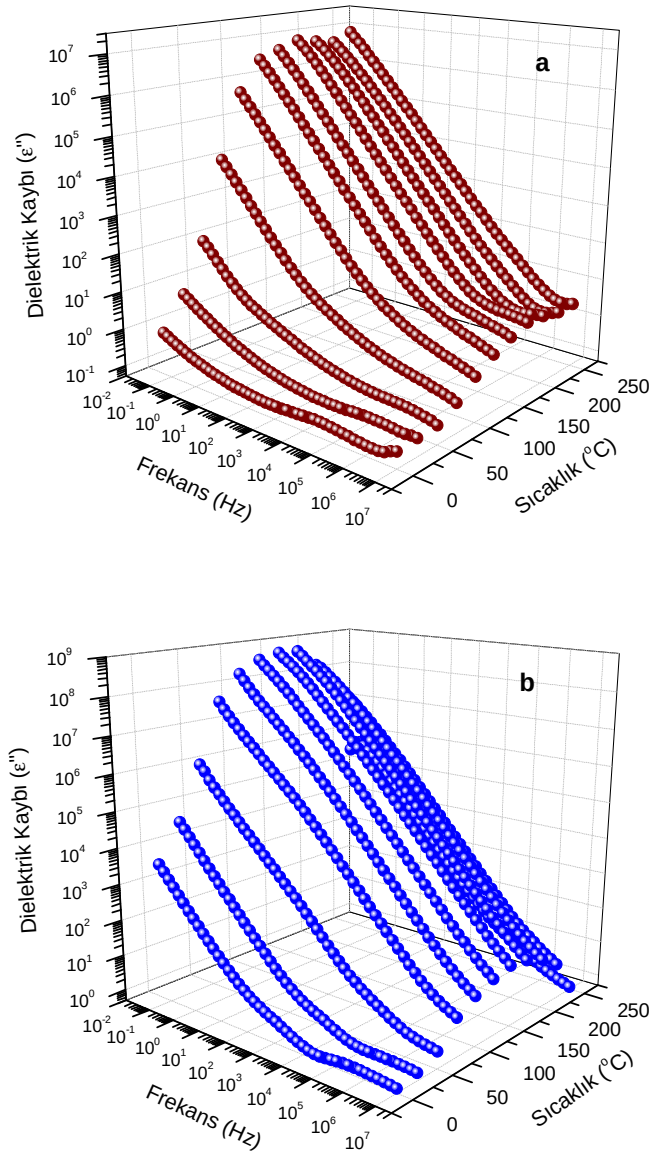
kompozitlerde düşük iletkenlik; düşük yay yarıçapına sahip kompozitlerde ise daha yüksek iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, önceki yıllarda yayınlanan bazı çalışmaların sonuçlarıyla uyumludur [119].



Şekil 4.38 : Yapısında PPy içermeyen P(AN-ko-VAc) filmi (a) ile külece %40 PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmin (b) dielektrik sabitinin frekans ve sıcaklık ile değişimi.

Dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı olarak artması, polarizasyonun sıcaklık ile artması sonucudur (Şekil 4.38a). Şekil 4.38b’de görüleceği üzere, PPy-P(AN-ko-VAc) kompozit filminin dielektrik sabiti değerleri sıcaklık artışına paralel olarak $10^3 - 10^9$ arasında değerler almıştır. Buna göre, bir malzemenin kompleks dielektrik geçirgenliği moleküllerin polarize olabilme yeteneğine bağlıdır. Moleküllerin

polarizasyonu sıcaklık etkisi ile arttığında, malzemenin de dielektrik geçirgenliği de artmaktadır.

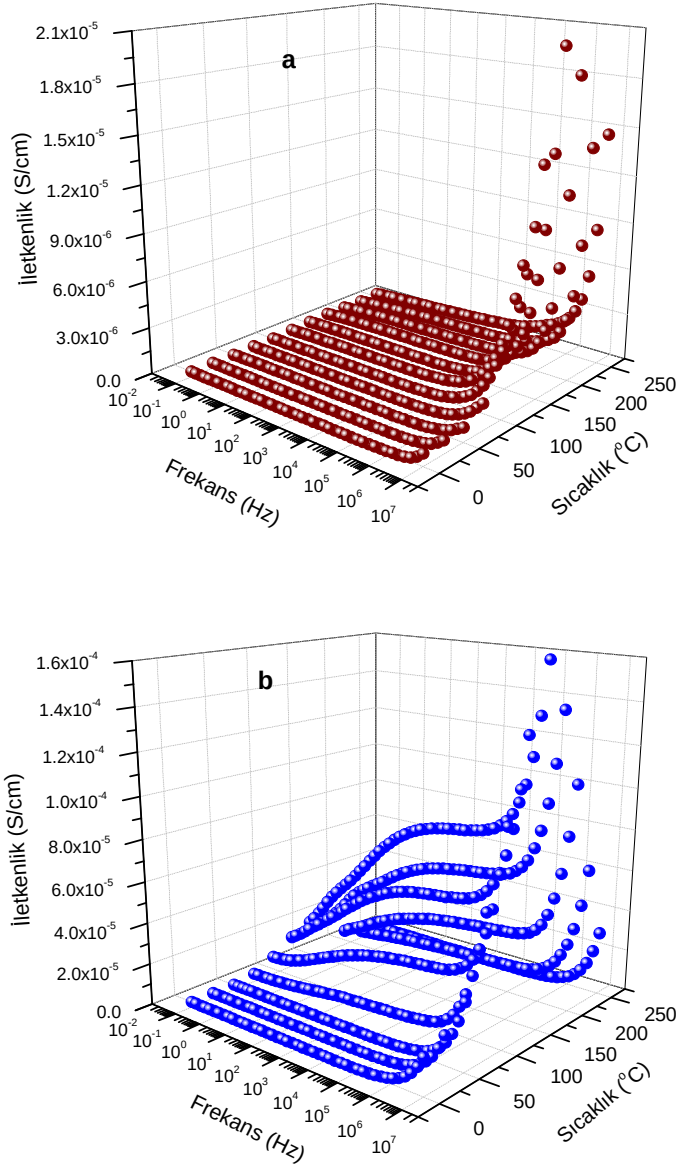


Şekil 4.39 : Yapısında PPy içermeyen P(AN-ko-VAc) filmi (a) ile kütlece %40 PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmin (b) dielektrik kaybının frekans ve sıcaklık ile değişimi.

Şekil 4.39a-b’de P(AN-ko-VAc) ve P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmlerinin farklı frekanslardaki dielektrik kaybının sıcaklık ile olan değişimi gösterilmiştir. Sıcaklık arttıkça dielektrik kaybının arttığı görülmüştür. PPy-P(AN-ko-VAc) kompozit filmin dielektrik kaybı değerleri P(AN-ko-VAc) filmine kıyasla daha yüksek elde edilmiştir. Elektriksel iletkenlik etkisi, sıcaklığın artışı ile birlikte dielektrik kaybı değerlerinin daha yüksek çıkmasında etkili olmuştur. Düşük frekanslarda ve yüksek

sıcaklıklarda yüksek dielektrik kaybı değerleri, kompozit içerisindeki yük hareketleri nedeniyledir.

Şekil 4.40a-b’de P(AN-ko-VAc) ve P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmlerinin farklı frekanslardaki iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.40 : Yapısında PPy içermeyen P(AN-ko-VAc) filmi (a) ile kütlece %40 PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmin (b) iletkenliğinin frekans ve sıcaklık ile değişimi.

Şekil 4.40a’da görüleceği üzere, P(AN-ko-VAc) filmi için iletkenliğin 10^{-1} – 10^5 Hz frekans aralığında düz bir platoya sahip olduğu gözlenmiştir ve bu durum AC iletkenliğin frekanstan bağımsız olduğunu gösterir. P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit

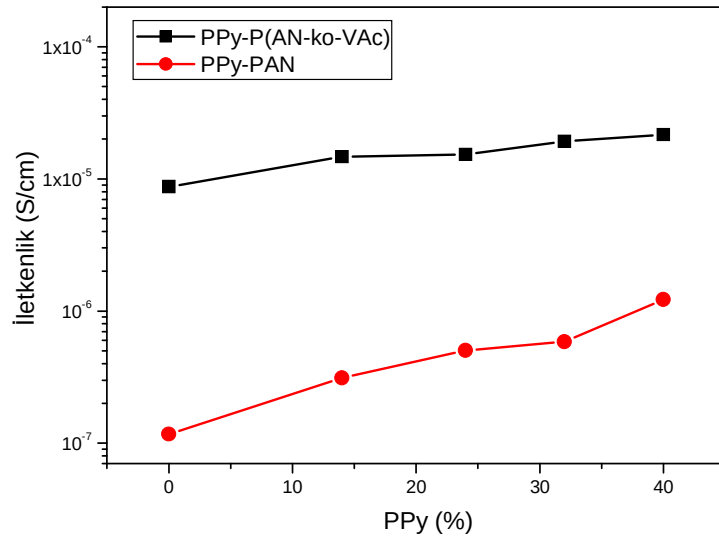
filmi için, AC iletkenliğinin frekans bağımlılığı sıcaklık arttıkça özellikle 100-200 °C arasında daha düşük frekanslara doğru kaymıştır (Şekil 4.40b).

Çizelge 4.2 : P(AN-ko-VAc) filmi ile kütlece %40 PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmin 150 °C ve 1 kHz frekanstaki dielektrik özelliklerinin karşılaştırılması.

Frekans=1 kHz	Sıcaklık (°C)	ϵ'	ϵ''	İletkenlik (S/cm)
P(AN-ko-VAc)	150	43	479	2×10^{-7}
PPy-P(AN-ko-VAc)	150	1.5×10^4	2×10^5	8×10^{-5}

Kompozit film yapısında PPy bulunduğu durumda dielektrik özelliklerinde meydana gelen iyileşme dikkate değer boyutlardadır (Çizelge 4.2). AC iletkenliğin yüksek frekanslarda artması, amorf bölgedeki elektronların hareketlerinden kaynaklanır ki bu durum amorf bölgede izole edilmiş polaronların varlığını ifade eder. P(AN-ko-VAc) matriksi içerisinde PPy oluşumu, elektronların hareketi için daha etkin bir ağısı (network) yapının oluşumuna neden olabilir. Bunun sonucunda daha yüksek iletkenlikler elde edilir [153].

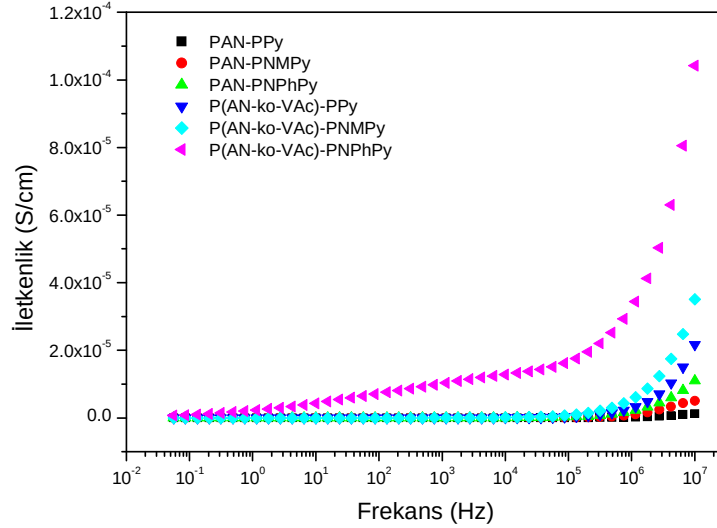
Şekil 4.41’de P(AN-ko-VAc)-PPy ve PAN-PPy kompozit filmlerin oda sıcaklığında (25 °C) ve 10^7 Hz’deki iletkenliklerinin karşılaştırılması gösterilmiştir.



Şekil 4.41 : P(AN-ko-VAc)-PPy ve PAN-PPy kompozit filmlerin iletkenliğinin karşılaştırılması.

P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmlerinin iletkenlik değerleri, PAN-PPy kompozitlerine göre daha yüksek çıkmıştır. Örneğin kütlece %40 PPy için PAN-PPy ve P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmlerinin iletkenlikleri sırasıyla, $\sim 1.22 \times 10^{-6}$ S/cm ve $\sim 2.16 \times 10^{-5}$ S/cm elde edilmiştir.

Şekil 4.42’de yapısında kütlece %40 oranında PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren PAN ve P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerin oda sıcaklığında (25 °C) ve 10^7 Hz’de iletkenliklerinin kıyası gösterilmiştir.



Şekil 4.42 : Yapısında kütlece %40 konjuge polimer içeren P(AN-ko-VAc) ve PAN kompozit filmlerin iletkenliğinin karşılaştırılması.

PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerin iletkenlikleri, PAN kompozit filmlere göre daha yüksek elde edilmiştir.

Çizelge 4.3 : P(AN-ko-VAc) ve PAN kompozit filmlerin 10^7 Hz frekanstaki iletkenliklerinin karşılaştırılması.

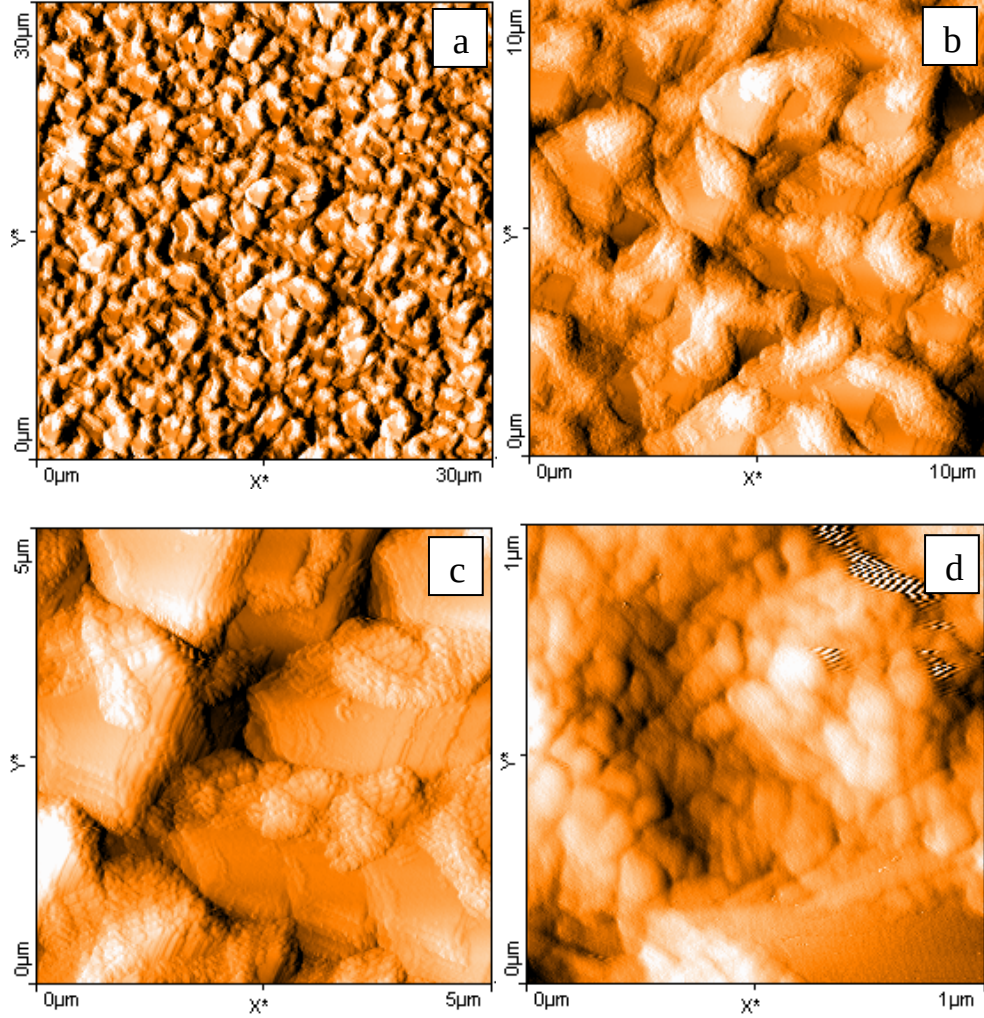
	PAN	P(AN-ko-VAc)
PPy	1.22×10^{-6}	2.16×10^{-5}
PNMPy	5.01×10^{-6}	3.51×10^{-5}
PNPhPy	1.1×10^{-5}	1.1×10^{-4}

PAN zincirindeki nitril (CN) gruplarına ilave olarak P(AN-ko-VAc) zincirindeki karbonil (C=O) gruplarının kısmi negatif yükleri sayesinde, pirolün kopolimer matriks içerisinde kimyasal polimerizasyonu ile oluşan PPy nin daha iyi dağılım göstermesi iletkenlik değerlerinin daha yüksek çıkmasında önemli bir rol oynamıştır. Bu yüzden, CN gruplarına ilave olarak C=O grupları varlığı, iletkenlik üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve bu grupların varlığında P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerin iletkenlik değerleri PAN kompozit filmlerine kıyasla daha yüksek elde edilmiştir [131].

4.2.3.3 Morfolojik analiz

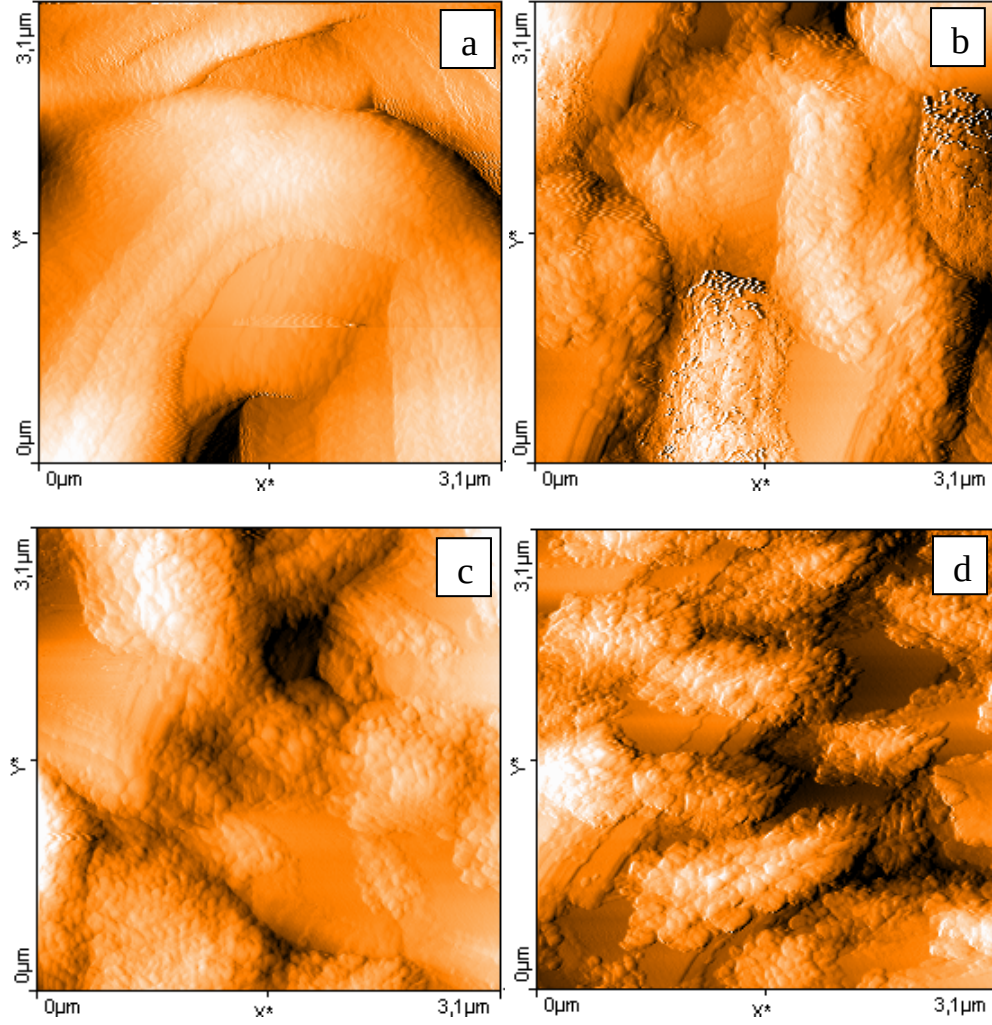
P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmleri, bu amaçla hazırlanmış olan çözeltilerin ince lameller üzerine kaplanmasıyla (spin coating) hazırlanan ince filmlerin AFM ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Kaplanan filmlerin kalınlığı 2 μm 'dir.

Şekil 4.43'de ise kütlece %24 PPy ihtiva eden kompozit ince filmin değişik büyütme oranlarındaki yüzey morfolojileri gösterilmiştir.



Şekil 4.43 : P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit ince filmlerin AFM görüntüleri [(a) $30 \times 30 \mu\text{m}^2$, (b) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, (c) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (d) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$].

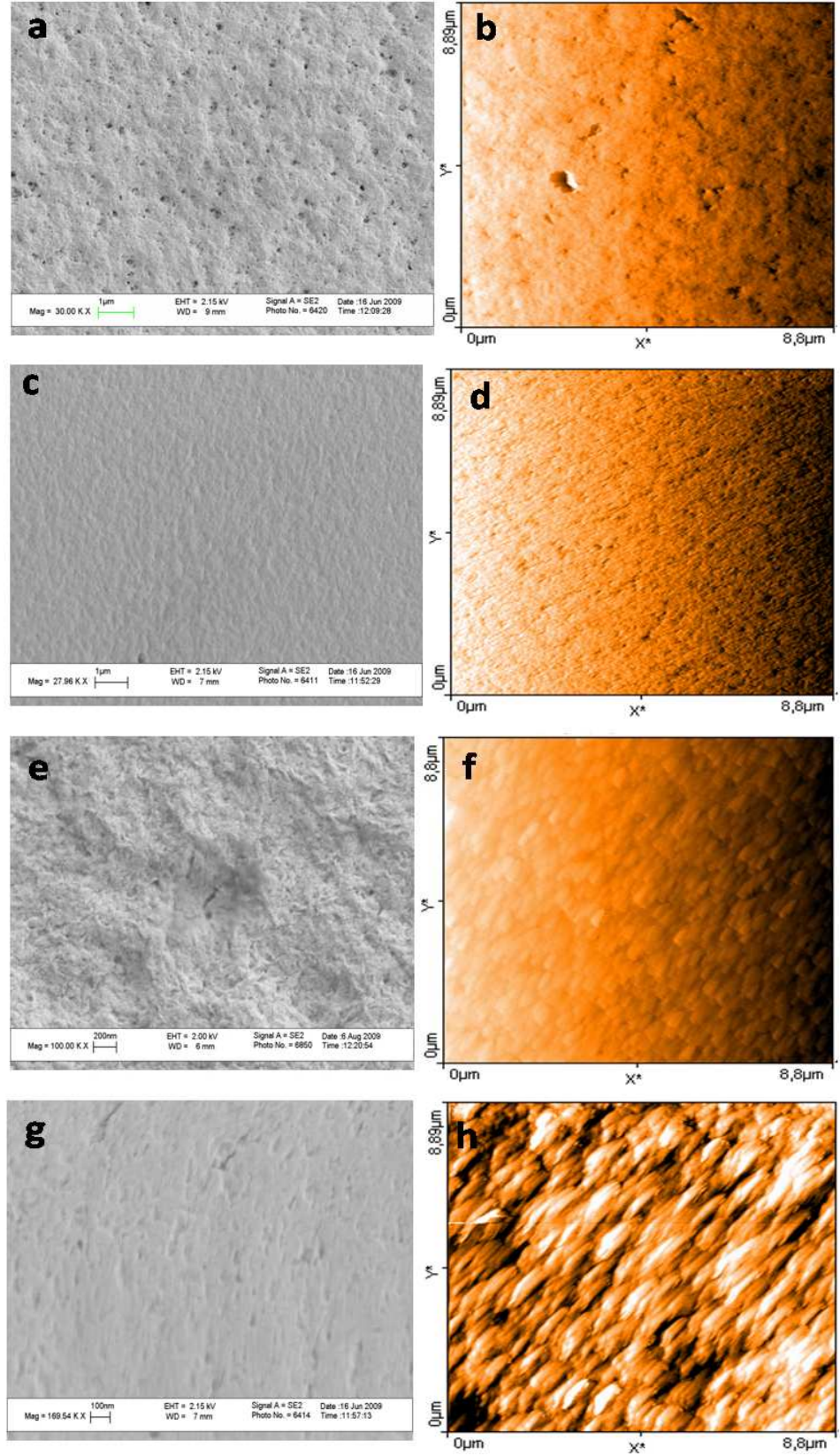
Şekil 4.43, P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit ince film yapısında farklı nano boyutlarda dairesel ve elipsoidal tanecikli yapılar oluştuğunu ifade etmektedir.



Şekil 4.44 : Yapısında farklı miktarda PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit ince filmlerin $3.1 \times 3.1 \mu\text{m}^2$ alandaki AFM görüntüleri [(a) %0, (b) %14, (c) %24, (d) %40].

Şekil 4.44’de P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit ince filmlerinin P(AN-ko-VAc) filmine kıyasla, nano boyutta dağılmış taneciklerden oluşan daha pürüzlü bir yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmüştür. P(AN-ko-VAc) ince filmi ise gözenekli, daha düzgün ve pürüzsüz bir yüzey morfolojisine sahiptir [153].

Film dökme yöntemine göre hazırlanan ve yapısında kütlece %40 oranında konjuge polimer içeren P(AN-ko-VAc) kompozit filmleri ile P(AN-ko-VAc) filminin taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri ise Şekil 4.45’de gösterilmiştir. P(AN-ko-VAc) filmi, gözenekli bir yüzey morfolojisine sahiptir. PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerinin yüzey morfolojisi yapıda bulunan PPy türevine bağlı olarak değişmiştir.



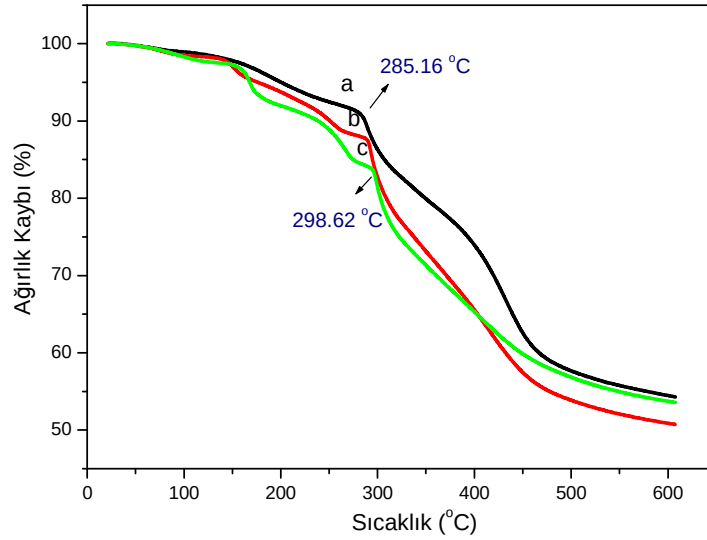
Şekil 4.45 : Yapısında kütlece %40 konjuge polimer içeren P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerin SEM ve AFM görüntüleri [(a,b) P(AN-ko-VAc), (c,d) P(AN-ko-VAc)-PPy, (e,f) P(AN-ko-VAc)-PNMPy, (g,h) P(AN-ko-VAc)-PNPhPy].

İletken polimer taneciklerinin bu gözenekleri doldurmuş olabileceği düşünülmektedir. Yüzey alanı pürüzlülük değerleri ise (RMS) iletken polimer türü ile korele edilmiştir [154]. Yüzey alanı pürüzlülük değerleri PPy, PNMPy ve PNPhPy için sırasıyla; 10.6 nm, 5.7 nm ve 2.3 nm tespit edilmiştir. PNPhPy içeren kompozitlerin yüzey alanı pürüzlülüğü en yüksek iken, PPy içeren kompozit filmlerin ise en düşük çıkmıştır.

4.2.3.4 Termal analiz

P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmlerin termal gravimetrik analizleri gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar PNMPy ve PNPhPy içeren kompozit filmler ile kıyaslanmıştır.

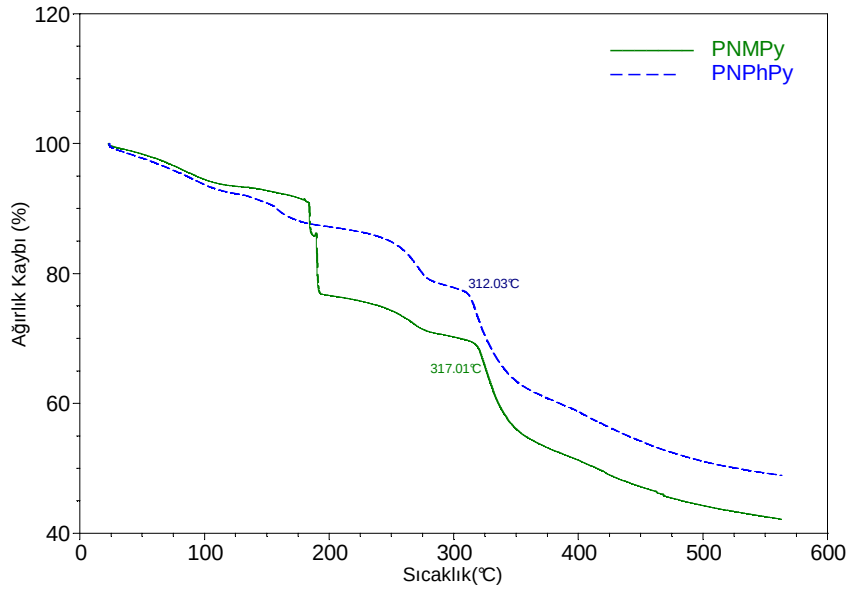
Yapısında değişik miktarlarda PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmleri ile P(AN-ko-VAc) filminin termal gravimetrik analizi Şekil 4.46'da verilmiştir.



Şekil 4.46 : P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerin termal davranışı (a. %0 PPy, b. %24 PPy, c. %40 PPy).

P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmlerin termal bozunmaya başladıkları sıcaklık, P(AN-ko-VAc) filminden daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Ancak termal bozunma sıcaklıkları daha yüksek iken, bu aşamada P(AN-ko-VAc) filminde %8 ağırlık kaybı meydana gelmiş iken; PPy içeren kompozit filmde ise %15 oranında ağırlık kaybı meydana gelmiştir. P(AN-ko-VAc) kompozitlerinin termal açıdan çok

önemli özellikleri ise 600°C sıcaklıklarında bile ağırlıklarının ~%50'ni koruyor olmalarıdır (Şekil 4.46).



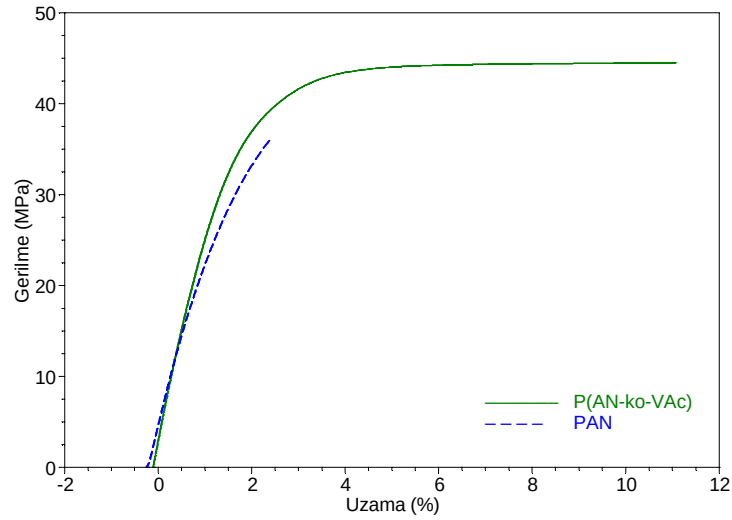
Şekil 4.47 : Yapısında kütlece %40 PNMPy ve PNPhPy içeren P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerin termal davranışı.

Bölüm 4.1.4'de belirtildiği gibi PPy'nin termal bozunmaya sıcaklığı 180-250 °C arasında değişmektedir. DMF çözücüsünde sentezlenen PPy'nin termal bozunmaya başladığı sıcaklık ise 191 °C' dir. Şekil 4.47'den de görüleceği üzere, PNMPy ve PNPhPy içeren kompozit filmlerde termal bozunmaları sırasıyla 317 ve 312 °C sıcaklıklarda meydana gelmiştir. PNPhPy içeren kompozit film, 312 °C'de ağırlığının %22'sini kaybetmiş iken; PNMPy içeren kompozit film ise 317 °C'de ağırlığının %30'unu kaybetmiştir. 150 °C civarında meydana gelen kütle kaybı ise kompozit film yapısında bulunan DMF'e aittir (Şekil 4.47).

4.2.3.5 Mekanik analiz

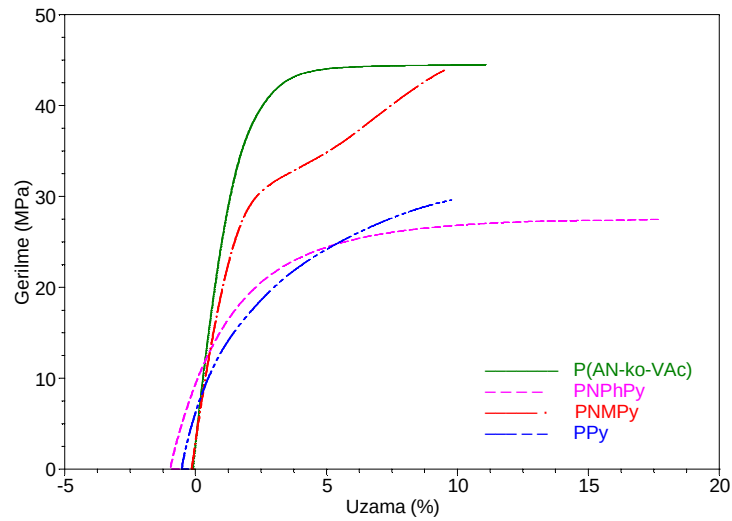
Gerilim-uzama testlerinde, cihazın “Kontrollü Kuvvet” modunda ve 30°C sabit sıcaklıkta çalışılmış ve kompozit film numunelerine uygulanan kuvvet 1N/dak hızla artırılmıştır. Cihaz ile uygulanabilecek kuvvet en fazla 18N olup, filmlerin kopmadan dayandığı en yüksek kuvvet bu değeri aşmamıştır.

Kompozit film yapısında P(AN-ko-VAc) kopolimerinin kullanılmasının en önemli amaçlarından biri, elde edilecek sonuç ürünün mekanik özelliklerini iyileştirmektir. Şekil 4.48'de PAN ile P(AN-ko-VAc) filmlerinin gerilim-uzama grafikleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.48 : P(AN-ko-VAc) ve PAN filmlerin gerilme-uzama grafiği.

PAN ile P(AN-ko-VAc) filmleri kıyaslandığında, P(AN-ko-VAc) filmin daha iyi gerilme ve uzama değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bunun da nedeni, kopolimer yapısında bulunan vinil asetat gruplarının mekanik özellikleri iyileştirmesidir. P(AN-ko-VAc) filmi kopma gerilmesi 45 MPa iken, PAN filmi kopma gerilmesi 35 MPa olarak tespit edilmiştir. P(AN-ko-VAc) membran filmi için kopma gerilme değeri 15 MPa olarak ölçülmüştür [142].



Şekil 4.49 : P(AN-ko-VAc) filmi ile kütlece %40 PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerin gerilme-uzama grafiği.

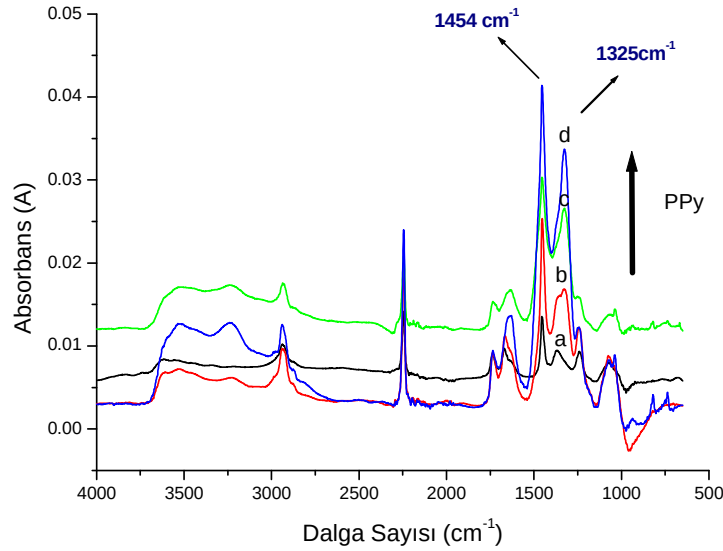
Şekil 4.49’da, yapısında kütlece %40 PPy, PNMPy ve PNPhPy içeren PAN-ko-VAc) kompozit filmlerin gerilme-uzama grafiklerinin P(AN-ko-VAc) filmi ile karşılaştırması verilmiştir. PNMPy içeren P(AN-ko-VAc) kompozit filminin, PPy ve PNPhPy kıyasla kopma anında daha yüksek gerilim kuvvetine sahip olduğu tespit

edilmiştir. PNPhPy içeren kompozit filmler ise %18 kopma uzaması değerine sahiptir.

4.2.4 P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanoliflerin karakterizasyonu

4.2.4.1 FTIR-ATR spektrofotometrik analiz

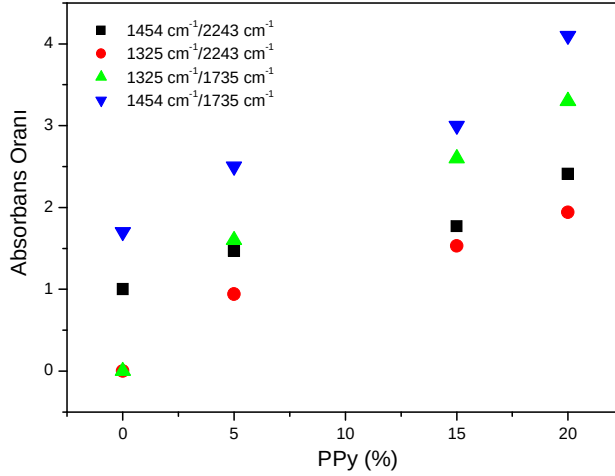
Şekil 4.50’ de yapısında kütlece değişik oranlarda PPy içeren P(AN-ko-VAc) kompozit nanoliflerin FTIR-ATR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.50 : Yapısında farklı miktarda PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanoliflerin FTIR-ATR spektrumları (a. %0, b. %5, c. %15, d. %20).

Pirolün P(AN-ko-VAc) matriksinde yükseltgen polimerizasyonu ile elde edilen çözeltilerin elektro çekim yöntemine göre hazırlanan kompozit nanoliflerin FTIR-ATR spektrofotometrik analizinde $1322\text{--}1325\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında CH düzlem içi titreşim piki olarak adlandırılan yeni bir pik ortaya çıkmış ve bu pike ait absorbans değerleri de yapıya katılan PPy miktarı ile orantılı şekilde artmıştır. Ayrıca, 1454 cm^{-1} de görülen pik PPy’e ait CN halka gerilme titreşim pikidir. Bu pikin de artan absorbans değerleri PPy miktarının artışına paralel olarak artmıştır (Şekil 4.50).

Şekil 4.51’de PPy’e ait bazı fonksiyonel gruplar ile P(AN-ko-VAc) zincirinde bulunan nitril (CN) ve karbonil (C=O) grupları arasında etkileşimi ifade eden bazı karakteristik piklerin absorbans oranlarında artış gösterilmiştir. Pirol içeren P(AN-ko-VAc)-DMF çözeltisine Ce(IV) ilavesiyle çözeltinin rengi bir anda koyu mavi-siyah arası bir renge dönüşmüştür. Bu hızlı ve homojen renk oluşumu, Ce(IV)’nin yüksek oksidasyon potansiyeli nedeniyle [140].

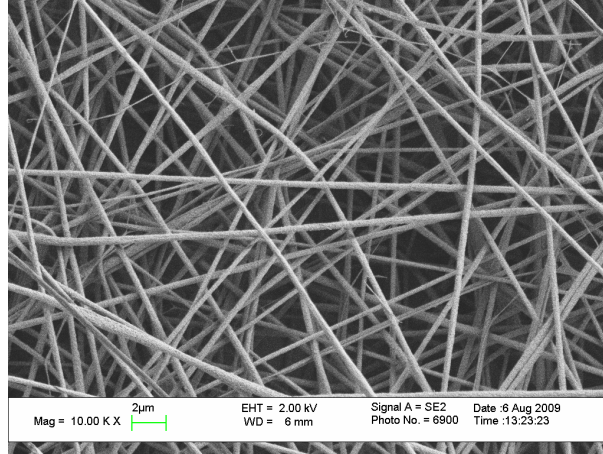


Şekil 4.51 : P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanoliflerde FTIR-ATR'den elde edilen PPy'e ait bazı fonksiyonel grupların absorbans oranlarının PPy miktarına göre değişimi.

Kompozit film yapısına katılan PPy, FTIR-ATR ile sistematik olarak izlenebilmektedir.

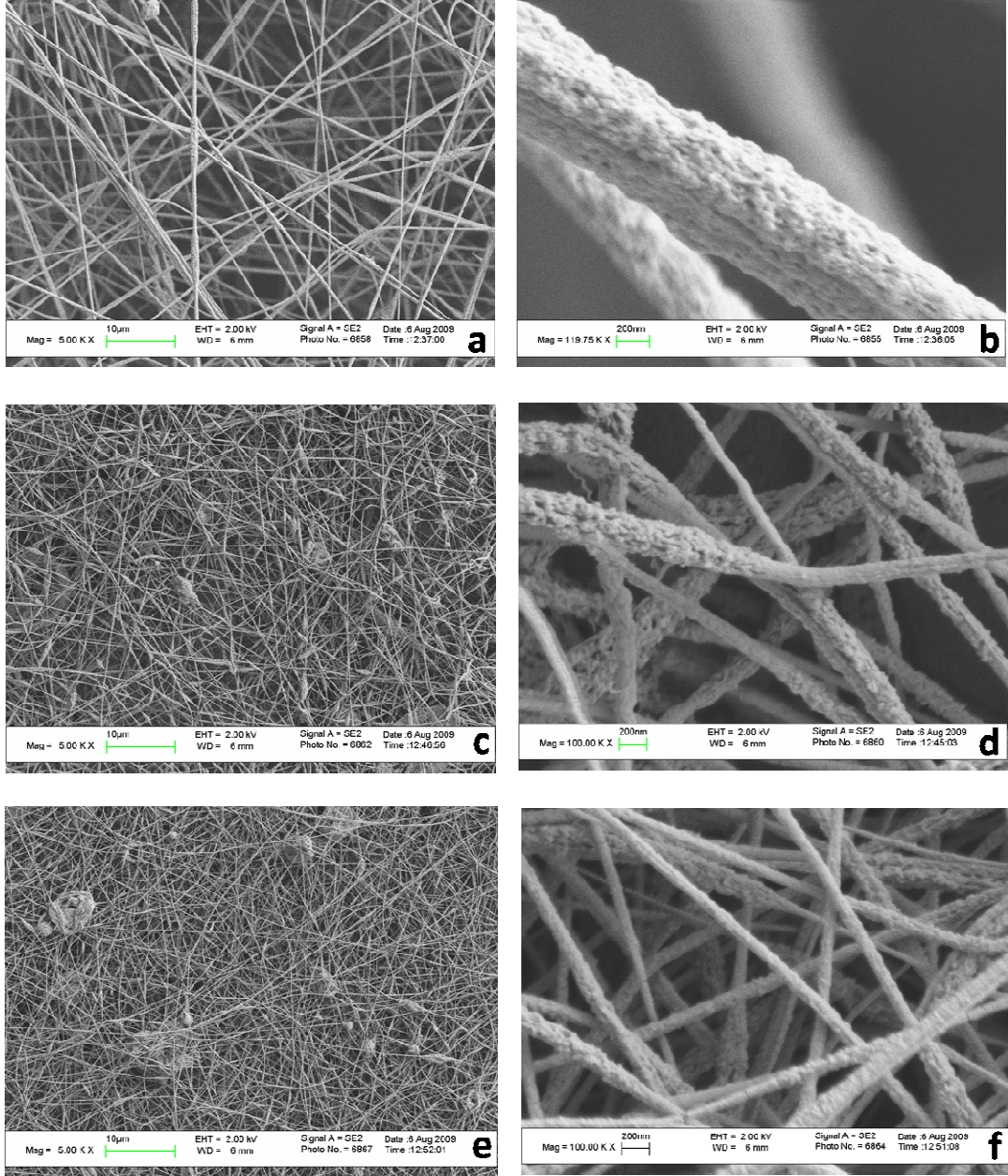
4.2.4.2 Elektriksel iletkenlik ve morfolojik analiz

%7 çözelti konsantrasyonuna sahip P(AN-ko-VAc)-DMF çözeltisi ile oldukça homojen dağılımlı nanolif çap değerlerine sahip nanolifler üretilmiştir (Şekil 4.52).



Şekil 4.52 : %7'lik P(AN-ko-VAc)-DMF çözeltisinden elektro çekim yöntemiyle elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü.

Şekil 4.53'de, %5' lik P(AN-ko-VAc)-DMF çözeltisi içerisinde kütlece farklı Py miktarlarının polimerleştirilmesiyle hazırlanan çözeltilerden elektro çekim yöntemi ile elde edilen kompozit nanoliflerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir.



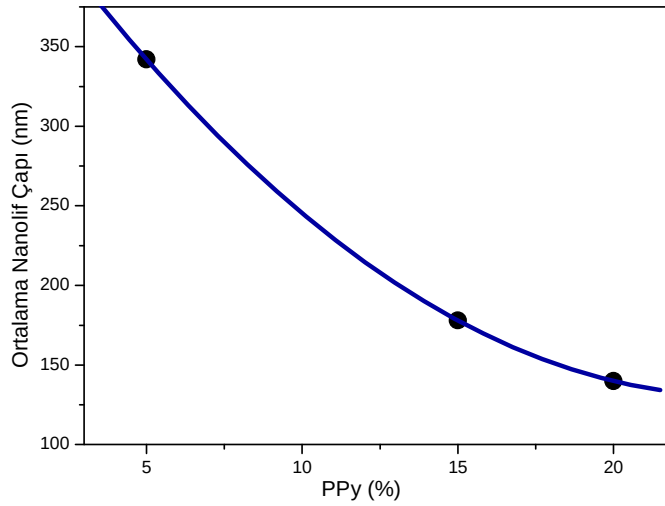
Şekil 4.53 : Yapısında değişik miktarlarda PPy içeren %5'lik P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanoliflerin SEM görüntüleri: (a,b) %5 PPy, (c,d) %15 PPy, (e,f) %20 PPy (b,d,f görüntüleri; a,c,e görüntülerinin büyütülmüş halidir).

Şekil 4.53'de verilen SEM görüntüleri; P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanoliflerinin ortalama çaplarının, yapıya katılan PPy miktarına bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. Yapıya katılan PPy miktarı arttıkça, belirli bir birim alanda toplanan nanolif yoğunluğunda artış gözlenmiştir (Şekil 4.53a, Şekil 4.53c, Şekil 4.53e).

Kompozit nanoliflerin SEM görüntüleri morfolojileri incelendiğinde, yapıya katılan PPy miktarına bağlı olarak boncuk şeklinde yapılar gözlenmiştir (Şekil 4.53d, Şekil 4.53f). Bu türlü hatalı morfolojilerin oluşumunda, polimer çözeltisinde iletken

polimer miktarının artışının etkili olduğu ifade edilmiştir [155,156]. Ayrıca, düşük moleküler ağırlığa sahip PPy nin bu boncuk şeklindeki hatalı yapılar üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.54’de yapıya katılan PPy miktarı ile ortalama nanolif çapı arasındaki değişim ifade edilmiştir.

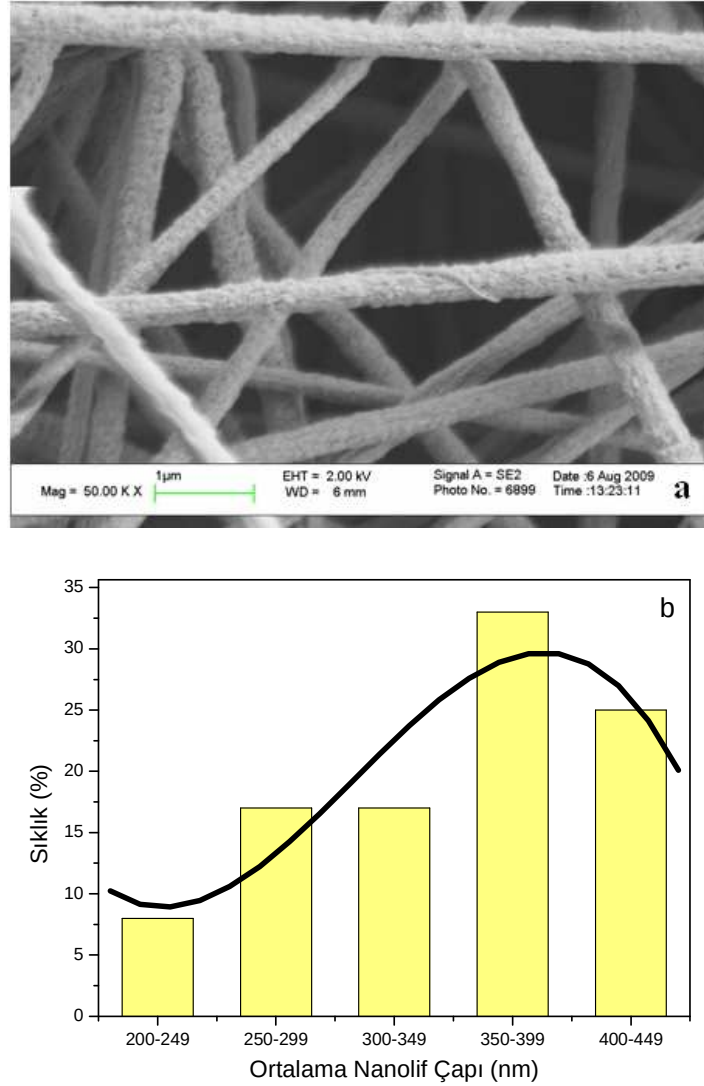


Şekil 4.54 : %5’lik P(AN-ko-VAc)-PPy çözeltisinde kütlece farklı miktarlarda pirolün polimerleştirilmesiyle elde edilen kompozit nanoliflerin ortalama çaplarının değişimi.

Yapıya katılan PPy miktarı %5’den %20’ye çıktığında, belirli bir alandaki nanolif yoğunluğu artmış; ortalama nanolif çapları ise 340 nm’den 140 nm’ye düşmüştür (Şekil 4.54). Ortalama nanolif çapı ile iletkenlik arasındaki ilişkiyi inceleyen önceki yıllarda yapılan birtakım çalışmalar mevcuttur. Yapılan bir çalışmada PEDOT nanolifleri çekilmiştir. PEDOT miktarının artışına paralel olarak elektriksel iletkenlik değerlerinin arttığı, ortalama nanolif çaplarının ise 260 nm’den 140 nm’ye düştüğü tespit edilmiştir [116]. Başka bir çalışmada nanolif çaplarının azalmasının düşük molekül ağırlığına sahip iletken polimerler nedeniyle olabileceği vurgulanmıştır [117]. Çözeltilerin yüksek iletkenliğe sahip olduğu durumda, elde edilen nanoliflerin çaplarının azaldığı gözlemlenmiştir. Yapılan diğer çalışmada ise karbon nanotüp-poliakrilonitril nanoliflerinin çapları üzerinde karbon nanotüp miktarının etkisi araştırılmış ve sonucunda karışımdaki karbon nanotüp konsantrasyonunun artışına paralel olarak ortalama nanolif çaplarının azaldığı tespit edilmiştir. Bunun da nedeni olarak karbon nanotüp ilavesiyle polimer karışımının artan iletkenliği gösterilmiştir. Çözelti iletkenliğinin artışı, elektro çekim süresince daha büyük elektrik akımının

oluşmasına yol açar ve şıngının ucunda bulunan çözeltide daha fazla elektrik yüklerinin birikmesine neden olur ki sonucunda şıngı ucunda daha kuvvetli elektrostatik püskürtme gerçekleşir. Bu kuvvetli püskürtme kuvveti kolayca çözelti yüzey gerilimini yener ve sonucunda oluşan nanoliflerin çapları azalır [118].

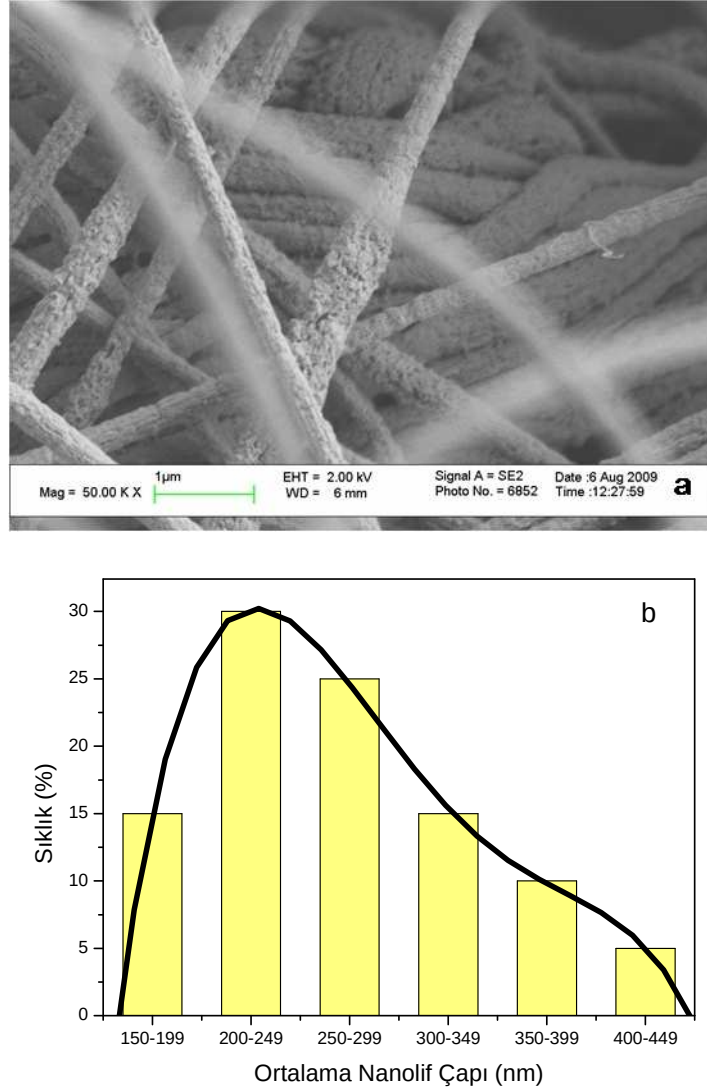
Şekil 4.55a-b’de, % 7’lik P(AN-ko-VAc) nanolifleri SEM görüntüleri ve ortalama nanolif çap dağılımları gösterilmiştir.



Şekil 4.55 : %7’lik P(AN-ko-VAc) nanolifleri (a) yüzey morfolojisi ve (b) nanolif çap dağılımı.

P(AN-ko-VAc)-DMF çözeltisinin elektro çekim işlemi sonucu elde edilen nanoliflerin dağılımı oldukça homojen ve ortalama 360 nm çap değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

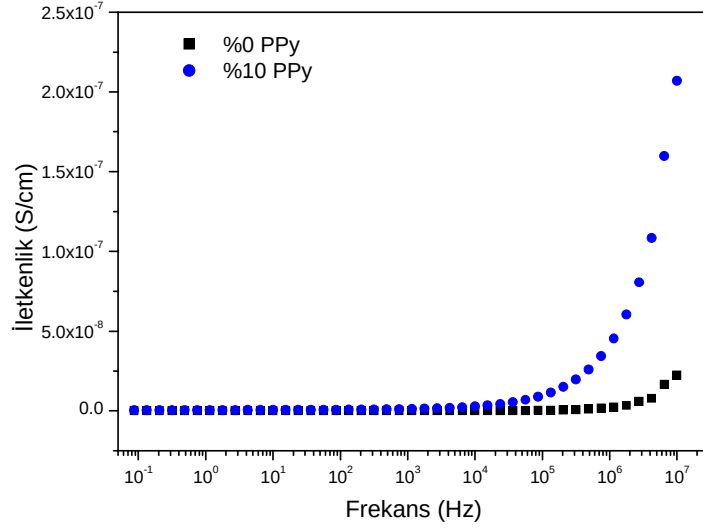
Şekil 4.56a-b’ de ise yapısında kütlece %10 PPy içeren % 7’lik P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanoliflerin SEM görüntüleri ve ortalama nanolif çap dağılımları gösterilmiştir.



Şekil 4.56 : Yapısında kütlece %10 PPy içeren %7’lik P(AN-ko-VAc) kompozit nanolifleri (a) yüzey morfolojisi ve (b) nanolif çap dağılımı.

Elektro çekim sırasında ve sonrasında elde edilen kompozit yüzeylerin taramalı elektron mikroskobu analizleri; pirolün P(AN-ko-VAc) matriksi içerisinde Ce(IV) başlatıcısı eşliğinde yükseltgen polimerizasyonu ile oluşan PPy’nin düzgün bir şekilde dağılımını desteklemiştir (Şekil 4.56a). Şekil 4.56b incelendiğinde, PPy varlığında elde edilen kompozit nanoliflerin ortalama çaplarının azaldığı tespit edilmiştir [140]. Meydana gelen bu nanolif çap düşüşü, çözelti iletkenliğinin artışının bir sonucudur.

Şekil 4.57’de, yapısında kütlece %10 PPy içeren % 7’lik P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanolifler ile %7’lik P(AN-ko-VAc) nanoliflerin oda sıcaklığında ölçülen iletkenlik grafiği gösterilmiştir.



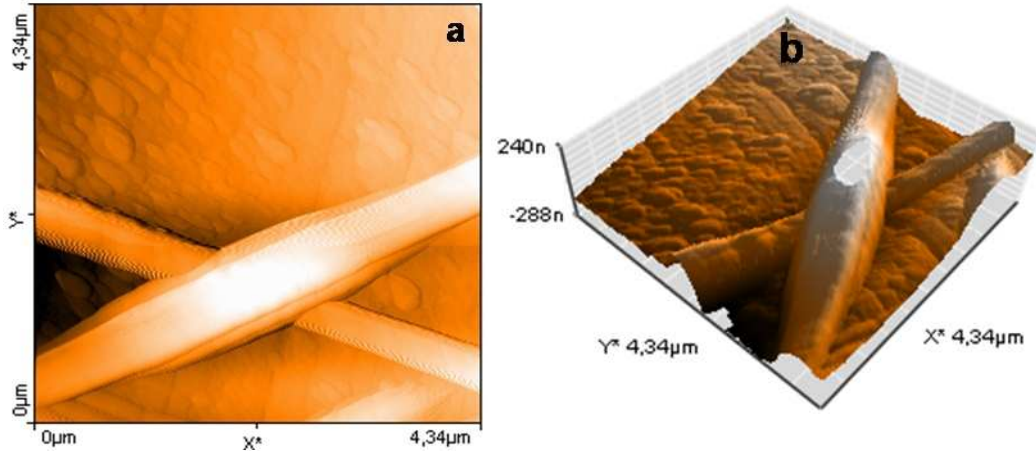
Şekil 4.57 : P(AN-ko-VAc) ve P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanoliflerin iletkenliğinin karşılaştırılması.

10^5 Hz frekansa kadar iletkenlikte önemli değişiklikler olmamış iken; özellikle P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanolifinde 10^5 - 10^7 Hz arasında önemli iletkenlik artışı tespit edilmiştir. Yapısında kütlece %10 PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanoliflerinin iletkenlikleri 10^5 - 10^7 Hz aralığında P(AN-ko-VAc) nanoliflerine kıyasla ~10 kat artmış ve ortalama nanolif çapı ise önemli ölçüde azalmıştır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4 : %7’lik P(AN-ko-VAc) nanoliflerin PPy varlığında ve yokluğunda elde edilen iletkenlikleri ve ortalama nanolif çapları arasındaki ilişki.

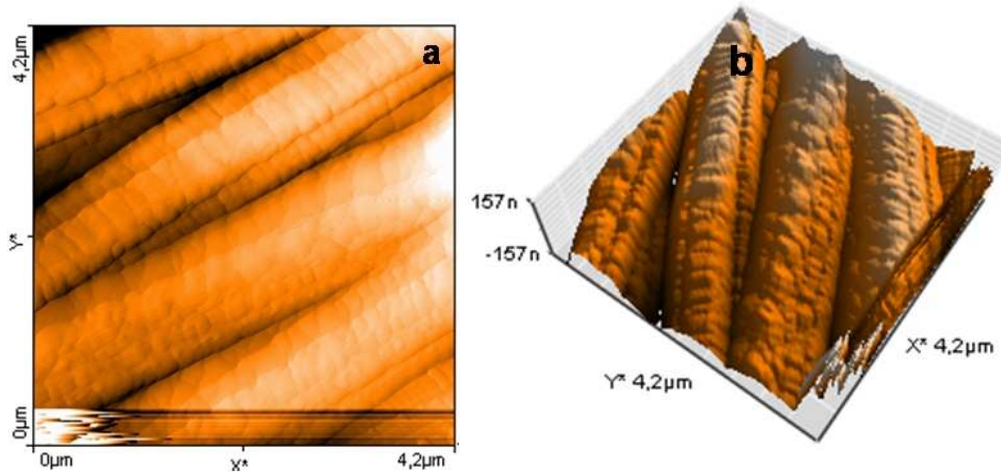
PPy (%)	Ortalama Nanolif Çapı (nm)	İletkenlik (S/cm- 10^7 Hz)
0	360	2.2×10^{-8}
10	290	2.3×10^{-7}

PPy nin 10^7 Hz’deki iletkenliği Cheng tarafından 9.0×10^{-4} S/cm olarak rapor edilmiştir [157]. 10^7 Hz frekanstaki iletkenlik; P(AN-ko-VAc) nanolifleri için 2.2×10^{-8} S/cm iken; %10’luk PPy içeren P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanolifleri için 2.3×10^{-7} S/cm olarak ölçülmüştür. İletkenliğin yüksek frekanslardaki artışı, amorf bölgelerdeki serbest hacmin artışına bağlı olarak yüklerin hareketlerinden kaynaklanır ki bu durum amorf bölgelerdeki polaronların varlığını ifade eder.



Şekil 4.58 : P(AN-ko-VAc) nanolifleri (a) iki boyutlu ve (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

Şekil 4.58’de P(AN-ko-VAc) nanoliflerin yüzey morfolojisi gösterilmiştir. (AN-ko-VAc) nanolifleri nispeten daha düzgün bir yüzey morfolojisine sahiptir (Şekil 4.58).



Şekil 4.59 : P(AN-ko-VAc)-PNMPy kompozit nanolifleri (a) iki boyutlu ve (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

Şekil 4.59’da, yapısında kütlece %20 oranında PNMPy içeren P(AN-ko-VAc)-PNMPy kompozit nanoliflerin iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. Pirol ve N-metil pirolün P(AN-ko-VAc) matriksinde polimerleşmesiyle oluşan nano boyuttaki tanecikler; hem kompozit filmlerin hem de kompozit nanoliflerin taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri ile analiz edilerek tespit edilmiştir. Yapısında PNMPy içermeyen ve içeren kompozit nanoliflerin yüzey morfolojileri arasında belirgin bir fark olduğu görülmüştür. Şekil 4.59 incelendiğinde P(AN-ko-VAc) matriksinde polimerleşen nano boyuttaki PNMPy

tanecik oluşumu AFM görüntüleri ile izlenmiştir. Kompozit nanoliflerin yüzey morfolojileri ile kompozit filmlerin yüzey morfolojileri ile konjuge polimerik taneciklerin oluşumu yönünden benzerlik göstermiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

P(AN-ko-VAc) ve PAN kompozit filmlerde 1318 cm^{-1} dalga sayısında PPy'e ait CH düzlem içi titreşim piki ortaya çıkmış ve bu pike ait absorbands değerleri, yapıya katılan PPy miktarına bağlı olarak artmıştır. 1451 cm^{-1} dalga sayısında görülen ve PPy'e ait CN halka gerilme titreşimi absorbands değerlerinde de yapıya katılan konjuge polimer miktarına paralel olarak artmıştır. FTIR-ATR spektrofotometreden elde edilen konjuge polimerlere ait bu piklerin absorbands değerleri ile dielektrik spektrometreden elde edilen iletkenlik değerleri arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmiştir.

Yapısında kütlece %40 PPy ve türevleri içeren kompozit filmlerin 10^7 Hz frekanstaki AC iletkenliği arasında PAN-PPy<PAN-PNMPy<PAN-PNPhPy ilişkisi tespit edilmiştir. Kompozit filmlerdeki iletkenlik sonuçlarına göre, konjuge polimerik zincirlerin yüksek konjugasyonunun, en fazla fenil gruplar varlığında elde edilebildiği gözlenmiştir ki bu durum fenil grubunun, N-metil ve hidrojene kıyasla ilave fenil halka konjugasyonunu nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Sıcaklık etkisi ile dielektrik değerlerde önemli ölçüde artışlar kaydedilmiştir. PAN ve P(AN-ko-VAc) kompozit filmlerin yüzey morfolojileri, yapıya katılan PPy, PNMPy ve PNPhPy'e bağlı olarak değişmiştir. P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit filmlerinin farklı boyutlarda dairesel ve elipsoidal nano taneciklere sahip olduğu tespit edilmiştir. P(AN-ko-VAc)-PPy kompozit nanoliflerinin SEM görüntüleri ile kompozit yapıya katılan PPy miktarı arttıkça nanolif çapların azaldığı tespit edilmiştir. İletkenliğin yüksek frekanslardaki artışı, amorf bölgelerdeki serbest hacmin artışına bağlı olarak polaron ve bipolaronların hareketlerinden kaynaklanır.

P(AN-ko-VAc) zincirinde bulunan vinil asetat gruplarının iletkenlik ve mekanik özellikler üzerinde önemli rol oynadığı tespit edilmiştir. PAN'a kıyasla P(AN-ko-VAc) filmlerindeki iletkenlik, karbonil gruplarının kısmi negatif yükleri nedeniyle artmıştır. P(AN-ko-VAc) matriksi kullanılarak PAN'a kıyasla hem daha yüksek elektriksel iletkenlik hem de daha üstün mekanik özelliklere sahip kompozit filmler hazırlanmıştır.

P(AN-ko-VAc)-PPy kompozitleri, yüksek dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve AC iletkenlik göstermesi nedeniyle antistatik, elektrostatik boşalma ve elektromanyetik kalkanlama amaçlı fonksiyonel tekstil yapılarında kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Kuhn, H. H., and Child, A.D.**, 1998. *Handbook of Conducting Polymers: Electrically Conducting Textiles*, Marcel Dekker, New York, USA.
- [2] **Chandrasekhar, P.**, 2002. *Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.
- [3] **Ferrero, F., Napoli, L., Tonin, C., and Varesano, A.**, 2006. Pyrrole chemical polymerization on textiles: Kinetics and operating conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 4121-4126.
- [4] **Varesano, A., Aluigi, A., Florio, L., and Fabris, R.**, 2009. Multifunctional cotton fabrics, *Synthetic Metals*, 159, 1082-1089.
- [5] **Babu, K. F., Senthilkumar, R., Noel, M., and Kulandainathan, M. A.**, 2009. Polypyrrole microstructure deposited by chemical and electrochemical methods on cotton fabrics, *Synthetic Metals*, 159, 1353-1358.
- [6] **Varesano, A., Dall'Acqua, and L., Tonin, C.**, 2005. A study on the electrical conductivity decay of polypyrrole coated wool textiles, *Polymer Degradation and Stability*, 89, 125-132.
- [7] **Hosseini, S. H., Dabiri, M., and Ashrafi, M.**, 2006. Chemical and electrochemical synthesis of conducting graft copolymer of acrylonitrile with aniline, *Polymer International*, 55, 1081-1089.
- [8] **Şengönül A.**, 2004. *Tekstil Fiziği*, Alfa Yayınevi, İstanbul, Türkiye.
- [9] **Amaral, F. A., Dalmolin, C., Canobre, S. C., Bocchi, N., Rocha-Filho, R. C., and Biaggio, S. R.**, 2007. Electrochemical and physical properties of poly(acrylonitrile)/poly(vinyl acetate)-based gel electrolytes for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 164, 379-385.
- [10] **Baseri, S., Zadhoush, A., Morshed, M. Amirnasr, M., and Azarnasab, M.**, 2007. Synthesis and Optimization of Copper Sulfide-Coated Electrically Conducting Poly(acrylonitrile) Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 259-2586.
- [11] **Chen, R., Zhao, S., Han, G., and Dong, J.**, 2008. Fabrication of the silver/polypyrrole/polyacrylonitrile composite nanofibrous mats, *Materials Letters*, 62, 4031–4034.
- [12] **Devaux, E., Koncar, V., Kim, B., Campagne, C., Roux, C., Rochery, M., and Saihi, D.**, 2007. Processing and characterization of conductive yarns by coating or bulk treatment for smart textile applications, *Transactions of the Institute of Measurement and Control*, 29, 355–376.

- [13] **Jianming, J., Wei, P., Shenglin, Y., and Guang, L.,** 2005. Electrically conductive PANI-DBSA/Co-PAN composite fibers prepared by wet spinning, *Synthetic Metals*, **149**, 181–186 (2005).
- [14] **Hong, K. H., Oh, K. W., and Kang, T. J.,** 2005. Preparation and Properties of Electrically Conducting Textiles by *In Situ* Polymerization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Journal of Applied Polymer Science*, **97**, 1326-1332.
- [15] **Xue, P., Tao, X. M., and Tsang, H. Y.,** 2007. In situ SEM studies on strain sensing mechanisms of PPy-coated electrically conducting fabrics, *Applied Surface Science*, **253**, 3387-3392.
- [16] **Honey, J., Rinku, M. T., Joe, J., Rani, J., and Mathew, K. T.,** 2006. Studies on the dielectric behaviour of polypyrrole and its composites with poly(vinyl chloride), *Microwave and Optical Technology Letters*, **48**, 1324-1326.
- [17] **Hakansson, E., Amiet, A., and Kaynak, A.,** 2006. Electromagnetic shielding properties of polypyrrole/polyester composites in the 1–18 GHz frequency range, *Synthetic Metals*, **156**, 917-925.
- [18] **Saçak, M.,** 2008. *Polimer Kimyası*, 4. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- [19] **Çeçen, N.,** 2005. Anilin ve oliganilin varlığında iletken polimer ve kopolimer sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul, Türkiye.
- [20] **Mishra, M. K., and Yağci, Y.,** 1998. *Handbook of Radical Vinyl Polymerization*, Marcel Dekker, New York, USA.
- [21] **Öz, N.,** 1997. Organofosfonik Asit İçeren Vinil Polimerler Sentezi, *Doktora Tezi*, İTÜ, İstanbul, Türkiye.
- [22] **Shirakawa, H.,** 2001. The discovery of polyacetylene film: the dawn- ing of an era of conducting polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, **40**, 2575-2580.
- [23] **MacDiarmid, A. G.,** 2001. Synthetic metals: a novel role for organic polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, **40**, 2581-2590.
- [24] **Skotheim, T. A., and Reynolds, J R.,** 2007. *Handbook of Conducting Polymers-Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*, 3rd Edition, CRC Press, NW, USA.
- [25] **Heeger, A. J.,** 2001. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, *Reviews of Modern Physics*, **73**, 681-700.
- [26] **Feast W. J., Tsibouklis, J., Pouwer, K. L., Groneendaal, L., and Meijer, E. W.,** 1996. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers, *Polymer*, **37**, 5017-5047.
- [27] **Wallace, G. G., Spinks, G. M., Kane-Maguire, L. A. P., and Teasdale, P. R.,** 2009. *Conductive Electroactive Polymers-Intelligent Polymer Systems*. 3rd Edition, CRC Press, FL, USA.
- [28] **Miller, J.S.,** 1993. Molecular materials 7.B. conducting polymers-materials of commerce, *Advanced Materials*, **5**, 671-676.

- [29] **Gençtürk, A.**, 2007. Electropolymerization and characterization of 1-4-Methylphenyl-1H-Pyrrole and 2,2-Dimethylpropylenedioxy Thiophene, *MSc Thesis*, ITU, İstanbul, Turkey.
- [30] **Tabari, Z. S.**, 2007. Conductive Polymers-A Route dor Sustainability, *MS.c Thesis*, University College of Boras, Boras, Sweden.
- [31] **Jones, W.**; 1997. *Organic molecular solids: properties and applications*, CRC Press, FL, USA.
- [32] **Ruprrect, L.**, 1999. *Conductive Polymers and Plastics*, RTP Company Press; USA.
- [33] **Malinauskas, A., and Mazeikiene, R.**, 1997. Potentiometric response of polyaniline electrode to dissolved nitrate, *Synthetic Metals*, **89**, 77-79.
- [34] **Shirakawa, H., MacDiarmid, A. G., and Heeger, A. J.**, 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **16**, 578-580.
- [35] **Mitchell, G. R., Davis, F. J., and Legge, C. H.**, 1988. The effect of dopant molecules on the molecular order of electrically-conducting films of polypyrrole, *Synthetic Metals*, **26**, 247-257.
- [36] **Nogami, Y., Pouget, J., and Ishiguro, T.**, 1994. Structure of highly conducting PF6⁻-doped polypyrrole, *Synthetic Metals*, **62**, 257-263.
- [37] **Vernitskaya, T. V., and Efimov, O. N.**, 1997. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications, *Russian Chemical Reviews*, **66**, 443-457.
- [38] **Özcan, L.**, 2008. Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı, *Doktora Tezi*, AÜ, Eskişehir, Türkiye.
- [39] **Ensari, R.**, 2006. Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies, *E-Journal of Chemistry*, **3**, 186-201.
- [40] **Bocchi, V., Gardini, G. P., and Rapi, S.**, 1987. Highly Electroconductive Polypyrrole Composites, *Journal of Material Science Letters*, **6**, 1283-1284.
- [41] **Eisazadeh, H., Spinks, G., and Wallace, G. G.**, 1992. Electrochemical Properties of Conductive Electroactive Polymeric Colloids, *Material Forum*, **16**, 341-344.
- [42] **Lee, J. Y., Kim, D. Y., and Kim, C. Y.**, 1995. Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents, *Synthetic Metals*, **74**, 103-106.
- [43] **Roncali, J., Garreau, R., Yassar, A., Marque, P., Garnier, F., and Lemaire, M.**, 1987. Effects of steric factors on the electrosynthesis and properties of conducting poly(3-alkylthiophenes), *The Journal of Physical Chemistry*, **91**, 6706-6714.
- [44] **Nalwa, H. S.**, 1997. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, 2, Wiley, Chichester, UK.

- [45] **Wang, L. X., Li, X. G., and Yang, Y. L.**, 2001. Preparation, properties and applications of polypyrroles, *Reactive & Functional Polymers*, **47**, 125–139
- [46] **Bredas, J. L., Scott, J. C., Yakushi, K., and Street, G. B.**, 1984. Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping, *Physical Review B*, **30**:1023-1025.
- [47] **Diaz, A. F., Crowley, J., Bargon, J., Gardini, G. P., and Torrance, J. B.**, 1981. Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **121**:355-361.
- [48] **Url-1** <<http://www3.dogus.edu.tr/lsevgi>>, alındığı tarih 15.01.2011.
- [49] **Raju, G. G.**; 2003. *Dielectrics in Electric Fields*, Marcel Dekker, New York, USA.
- [50] **Kao, K. C.**; 2004. *Dielectric Phenomena in Solids*, Elsevier, CA, USA.
- [51] **Url-2** <<http://en.wikipedia.org/wiki/Dielectric>>, alındığı tarih 08.05.2010.
- [52] **Url-3** <http://en.wikipedia.org/wiki/Dielectric_spectroscopy>, alındığı tarih 15.06.2010.
- [53] **Url-4** <<http://www.polimerler.com>>, alındığı tarih 16.01.2011.
- [54] **Kremer, F., and Schönhals, A.**, 2003. *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany.
- [55] **Paulauskas F. L., and White, T. L.**, 2004. Temperature Dependent Dielectric Measurements of Polyacrylonitrile Fibers during Air Oxidation, *49th International SAMPE Symposium*, Long Beach, USA.
- [56] **Url-4** <<http://www.nanofmgroup.com>>, alındığı tarih 12.02.2011.
- [57] **İlkiz, Y.**, 2009. Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin PVA Nanolif Morfolojisine Etkileri, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **15**, 363-369.
- [58] **Andrady, A. L.**, 2008. *Science and Technology of Polymer Nanofibers*, Wiley Publication, New Jersey, USA.
- [59] **Zhang, W. X., Wang, Y. Z., and Sun, C. F.**, 2007. Characterization on oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers prepared by electrospinning, *Journal of Polymer Research*, **14**, 467-474.
- [60] **Borhani, S., Hosseini, S. A., Etemad, S. G., and Militky, J.**, 2008. Structural characteristics and selected properties of polyacrylonitrile nanofiber mats, *Journal of Applied Polymer Science*, **108**, 2994-3000.
- [61] **Üstündağ, G. C., and Karaca, E.**, 2009. Poli (vinil alkol)/sodyum alginat karışımlarından elektro çekim yöntemi ile elde edilen nanolifli yüzeylerin incelenmesi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **14**, 159-172.
- [62] **Detta, N., E-I-Fettah, A. A., Chiellini, E., Walkenström, P., and Gatenholm, P.**, 2008. Biodegradable polymeric micro-nanofibers by electrospinning of polyether/polyether block copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, **110**, 253-261.

- [63] **Ding, B., Wang, M., Yu, J., and Sun, G.,** 2009. Gas Sensors Based on Electrospun Nanofibers, *Sensors*, **9**, 1609-1624.
- [64] **Dhakate, S. R., Gupta, A., Chaudhari, A., Tawale, J., and Mathur, R. B.,** 2011. Morphology and thermal properties of PAN copolymer based electrospun nanofibers, *Synthetic Metals*, **161**, 411-419.
- [65] **Burger, C., Hsiao, B. S., and Chu, B.,** 2006. Nanofibrous materials and their applications, *Annual Review of Materials Research*, **36**, 333-368.
- [66] **Reneker, D. H., and Chun, I.,** 1996. Nanometer diameter fibres of polymer, produced by electrospinning, *Nanotechnology*, **7**, 216-223.
- [67] **Dayioğlu, H., and Karakaş, H.,** 2007. *Elyaf Bilgisi*, Teknik Fuarcılık, İstanbul, Türkiye.
- [68] **Chae, D. W., and Kim, B. C.,** 2006. Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on the Physical Properties of Polyacrylonitrile, *Journal of Applied Polymer Science*, **99**, 1854-1858.
- [69] **Zhang, C., Du, Z., Li, H., and Ruckenstein, E.,** 2002. Acrylonitrile-co-vinyl acetate with uniform composition via adiabatic, self-heating copolymerization in a concentrated emulsion, *Polymer*, **43**, 2945-2951.
- [70] **Sarac, A. S., Ozkara, S., Ustamehmetoglu, B., and Ozgur, G.,** 1999. Electroinduced Polymerization of Acrylonitrile in the Presence of Ce(IV), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **37**, 2319-2327.
- [71] **Sarac, A. S., Ustamehmetoglu, B., and Yıldırım, H.,** 2002. Electroinduced Dispersion Polymerization of Acrylonitrile in the Presence of Poly(acrylic acid) and Catalytic Amount of Ce(IV), *Journal of Applied Polymer Science*, **84**, 723-728.
- [72] **Erbil, C., Ustamehmetoglu, B., Uzelli, G., and Sarac, A. S.,** 1994. Conductometric Determination of The End Group Ionization In Acrylamide And Acrylonitrile Polymers Initiated By Carboxylic-Acids, *European Polymer Journal*, **30**, 149-152.
- [73] **Erbil, Y.,** 2000. *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers*, CRC Press, FL, USA.
- [74] **McManus, N. T., Penlidis, A., and Rempel, G. L.,** 1998. A Kinetic Investigation of the Copolymerization of Acrylonitrile and Vinyl Acetate in Bulk, *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, **6**, 153-170.
- [75] **Qiu, G., Tang, Z. L., Huang, N. X., and Chen, H. J.,** 2001. Investigations of the Copolymerization of Acrylonitrile with Vinyl Acetate and Sodium Methallylsulfonate *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 854-860.
- [76] **Ilhanli, O. B., Erdogan, T., Tunca, U., and Hizal, G.,** 2006. Acrylonitrile-Containing Polymers via a Combination of Metal-Catalyzed Living Radical and Nitroxide-Mediated Free-Radical Polymerization Routes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **44**, 3374-3381.

- [77] **Liu, Q., Xiong, ., Cao, M., and Chen, Y.,** 2008. Preparation of Branched Polyacrylonitrile through Self-Condensing Vinyl Copolymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, **110**, 494-500.
- [78] **Yang, C. R., Perng, J. T., Wang, Y. Y., and Wan, C. C.,** 1996. Conductive behaviour of lithium ions in polyacrylonitrile , *Journal of Power Sources*, 62, 89–93.
- [79] **Huang, B., Wang, Z., Li, G., Huang, H., Xue, R., Chen, L., and Wang, F.,** 1996. Lithium ion conduction in polymer electrolytes based on PAN, *Solid State Ionics*, **85**, 79–84.
- [80] **Gu, X., Xi, P., Jia, Y., Liu, T., and Shen, X.,** 2006. Preparation and Characterization of P(AN/VAC)/Clay Based Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 703-706.
- [81] **Tsafack M. J., and Levalois-Grützmaier, J.,** 2006. Plasma-induced graft-polymerization of flame retardant monomers onto PAN fabrics, *Surface & Coatings Technology*, **200**, 3503– 3510
- [82] **Acar, H.,** 2008. Potasum persülfat yükseltgeni kullanılarak iletken polipirol/polakrilonitril kompozit lif hazırlanması ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- [83] **Dang, Z. M., Zhang, Y. H., and Tjong, S. C.,** 2004. Dependence of dielectric behavior on the physical property of fillers in the polymer-matrix composites, *Synthetic Metals*, **146**, 79–84.
- [84] **Dang, Z. M., Lin, Y. H., and Nan, C. W.,** 2003. Novel Ferroelectric Polymer Composites with High Dielectric Constants, *Advanced Materials*, **15**, 1625-1629.
- [85] **Hussain, F., and Hojjati, M.,** 2006. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *Journal of Composite Materials*, 40, 1511-1575.
- [86] **Jancar, J., Douglas, J. F., Starr, F. W., Kumar, S. K., Cassagnau, P, Lesser, A. J. Sternstein, S. S., and Buehler, M. J.,** 2010. Current issues in research on structureproperty relationships in polymer nanocomposites, *Polymer*, **51**, 3321-3343.
- [87] **Odegard, G. M., Clancy, T. C., and Gates, T.S.,** 2005. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites, *Polymer*, **46**, 553-562.
- [88] **LeBaron, P. C., Wang, Z., and Pinnavaia, T.J.,** 1999. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science*, **15**, 11-29
- [89] **Ahm, K. Y., Takuaya, H., Morinobu, E., Yasuo, G., Noriaki, W., and Junji, S.,** 2006. Fabrication of aligned carbon nanotube-filled rubber composite, *Scripta Materialia*, **54**, 31-35.
- [90] **Sumin, K., Jungki, S., and Drzal, L. T.,** 2010. Improvement of electric conductivity of LLDPE based nanocomposite by paraffin coating on exfoliated graphite nanoplatelets, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41**, 581-587.

- [91] **Gangopadhyay, R., and De, A.,** 2000. Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview, *Chemical Materials*, **12**, 608-622.
- [92] **Luo, J. J., and Daniel, I. M.,** 2003. Characterization and Modeling of Mechanical Behavior of Polymer/Clay Nanocomposites, *Composites Science and Technology*, **63**, 1607-1616.
- [93] **Park, C., Park, O., Lim, J., and Kim, H.,** 2001. The Fabrication of Syndiotactic Polystyrene/Organophilic Clay Nanocomposites and Their Properties, *Polymer*, **42**, 7465-7475.
- [94] **Iroh, J. O., and Levine, K.,** 2003. Capacitance of the polypyrrole/polyimide composite by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*, **117**, 267-272.
- [95] **Sahoo, N. G., Jung, Y. C., So, H. H., and Cho, J. W.,** 2007. Polypyrrole coated carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and enhanced electrical properties, *Synthetic Metals*, **157**, 374-379.
- [96] **Li, N., Shan, D., and Xue, H.,** 2007. Electrochemical synthesis and characterization of poly(pyrrole-co-tetrahydrofuran) conducting copolymer, *European Polymer Journal*, **43**, 2532-2539.
- [97] **Zhang, Z., Roy, R., Dugre, F. J., Tessier, D., and Dao, L. H.,** 2001. In vitro Biocompatibility Study of Electrically Conductive Polypyrrole-coated Polyester Fabrics, *Journal of Biomedical Materials Research*, **57**, 63-71.
- [98] **Molina, J., Del Río, A. I., Bonastre, J., and Cases, F.,** 2008. Chemical and electrochemical polymerisation of pyrrole on polyester textiles in presence of phosphotungstic acid, *European Polymer Journal*, **44**, 2087-2098.
- [99] **Lekpittaya, P., Yanumet, N., Grady, B. P., and O'Rear, E. A.,** 2004. Resistivity of Conductive Polymer-Coated Fabric, *Journal of Applied Polymer Science*, **92**, 2629-2636.
- [100] **Kuhn, H. H., Child, A. D., and Kimbrell, W. C.,** 1995. Toward real applications of conductive polymers, *Synthetic Metals*, **71**, 2139-2142.
- [101] **Micusik, M., Nedelcev, T., Omastova, M., Krupa, I., Olejnikova, K., Fedorko, P., and Chehimi, M. M.,** 2007. Conductive polymer-coated textiles: The role of fabric treatment by pyrrole-functionalized triethoxysilane, *Synthetic Metals*, **157**, 914-923.
- [102] **Kaynak, A., and Hakansson, E.,** 2008. Short-term heating tests on doped polypyrrole-coated polyester fabrics, *Synthetic Metals*, **158**, 350-354.
- [103] **Murugendrappa, M. V., Khasim, S., and Prasad, M. V. N. A.,** 2005. Synthesis, characterization and conductivity studies of polypyrrole-fly ash composites, *Bulletin of Materials Science*, **28**, 565-569.

- [104] **Wojkiewicz, J. L., Fauveaux, S., and Miane, J. L.,** 2001. Dielectric behavior and shielding properties of polyaniline composites, *IEEE 7th International Conference on Solid Dielectrics*, 46-49, Eindhoven, Netherlands.
- [105] **Koul, S., Chandra, R., and Dhawan, S. K.,** 2000. Conducting polyaniline composite for ESD and EMI at 101 GHz, *Polymer*, **41**, 9305-9310.
- [106] **Panwar, V., Kang, B., Park, J. O., Park, S., and Mehra, R. M.,** 2009. Study of dielectric properties of styrene-acrylonitrile graphite sheets composites in low and high frequency region, *European Polymer Journal*, **45**, 1777-1784.
- [107] **Li, X., Hao, X., Yu, H., and Na, H.,** 2000. Fabrication of Polyacrylonitrile/polypyrrole (PAN/PPy) composite nanofibres and nanospheres with core-shell structures by electrospinning, *Materials Letters*, **62**, 1155-1158.
- [108] **Lee, Y., Shin, D., Cho, J., Park, Y. H., Son, Y., and Baik, D. H.,** 1998. Ionic Interactions in Polyacrylonitrile/Polypyrrole Conducting Polymer Composite, *Journal of Applied Polymer Science*, **69**, 2641-2648.
- [109] **Lee, Y., Cho, J., Park, Y. H., Son, Y., and Baik, D. H.,** 1998. Electrostatic Interactions in Conducting Polymer Composite PAN/PPy, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **316**, 313-316.
- [110] **Bhat, N. V., and Sundaresan, E.,** 1990. Structural and electrical behavior of polyacrylonitrile-polypyrrole composite film, *Journal of Applied Polymer Science*, **42**, 1615-1622.
- [111] **Saafan, S. A., El-Nimr, M. K., and El-Ghazzawy, E. H.,** 2006. Study of Dielectric Properties of Polypyrrole Prepared using Two Different Oxidizing Agents, *Journal of Applied Polymer Science*, **99**, 3370-3379.
- [112] **Vishnuvardhan, T. K., Kulkarni, V. R., Basavaraja, C., and Raghavendra, S. C.,** 2006. Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/Y₂O₃ Composites, *Bulletin of Materials Science*, **29**, 77-83.
- [113] **Harun, M. H., Saion, E., Kassim, A., Hussain, M. Y., Mustafa, I. S., and Omer, M. A. A.,** 2008. Temperature Dependence of AC Electrical Conductivity of PVA-PPy-FeCl₃ Composite Polymer Films, *Malaysian Polymer Journal*, **3**, 24-31.
- [114] **Abthagir, P. S., and Saraswathi, R.,** 2005. Thermal stability of polypyrrole prepared from a ternary eutectic melt, *Materials Chemistry and Physics*, **92**, 21-26.
- [115] **Oh, K. W., Park, H. J., and Kim, S. H.,** 2004. Electrical Property and Stability of Electrochemically Synthesized Polypyrrole Films, *Journal of Applied Polymer Science*, **91**, 3659-3666.
- [116] **El-Aufy, A.,** 2004. Nanofibers and Nanocomposites Poly(3,4-ethylene dioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) by Electrospinning, *PhD Thesis*, Drexel University, Germany.

- [117] **Chronakis, I. S., Grapenson, S., and Jakob, A.,** 2006. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties, *Polymer*, **47**, 1597–1603.
- [118] **Ra, E. J., An, K. H., Kim, K. K., Jeong, S. Y., Lee, Y.H.,** 2005. Anisotropic electrical conductivity of MWCNT/PAN nanofiber paper, *Chemical Physical Letters*, **413**, 188-193.
- [119] **Ho, C. H., Liu, C. D., Hsieh, C. H., Hsieh, K. H., and Lee, S. N.,** 2008. High dielectric constant polyaniline/poly(acrylic acid) composites prepared by in situ polymerization, *Synthetic Metals*, **158**, 630-637.
- [120] **Migahed, M. D., Ishra, M., Fahmy, T., and Barakat, A.,** 2004. Electric modulus and ac conductivity studies in conducting PPy composite films at low temperature, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65**, 1121-1125.
- [121] **Dong, F., Li, Z., Huang, H., Yang, F., Zheng, W., and Wang, C.,** 2007. Fabrication of semiconductor nanostructures on the outer surfaces of polyacrylonitrile nanofibers by in-situ electrospinning, *Materials Letters*, **61**, 2556-2559.
- [122] **Goh, S. H., Lee, S.Y., Yeo, Y.T., Zhou, X., Tan, K. L.,** 1999. Miscibility and specific interactions in polyacrylonitrile/poly(*p*-vinylphenol) blends, *Macromolecular Rapid Communications*, **20**, 148-151.
- [123] **Sugahara, Y., Satokawa, S., Kuroda, K., and Kato, C.,** 1990. Preparation of A Kaolinite-Polyacrylamide Intercalation Compound, *Clays and Clay Minerals*, **38**, 137-143.
- [124] **Jacob, M. M. E., and Arof, A. K.,** 2000. FTIR studies of DMF plasticized polyvinylidene fluoride based polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*, **45**, 1701-1706.
- [125] **Phadke, M. A., Musale, D. A., Kulkarni, S. S., and Karode, S. K.,** 2005. Poly(acrylonitrile) Ultrafiltration membranes. I. Polymer-salt solvent interaction, *Journal of Applied Polymer Science:Part B: Polymer Physics*, **43**, 2061-2073.
- [126] **Cetiner, S., Karakas, H., Ciobanu, R., Olariu, M., Kaya, N. U., Unsal, C., Kalaoglu, F., and Sarac, A. S.,** 2010. Polymerization of pyrrole derivatives on polyacrylonitrile matrix, FTIR-ATR and dielectric spectroscopic characterization of composite thin films, *Synthetic Metals*, **160**, 1189-1196.
- [127] **Cheng, Q., Pavlinek, V., Li, C., Lengalova, A., He, Y., and Saha, P.,** 2006. Synthesis and structural properties of polypyrrole/nano-Y₂O₃ conducting composite, *Applied Surface Science*, **253**, 1736–1740.
- [128] **Bhat, N.V., Gadre, A.P., and Bambole, V.A.,** 2003. Investigation of Electropolymerized Polypyrrole Composite Film: Characterization and Application to Gas Sensors, *Journal of Applied Polymer Science*, **88**, 22-29.
- [129] **Al-Mashat, L., Tran, H.D., Wlodarski, W., Kaner, R.B., and Kalantar-Zadeh, K.,** 2008. Conductometric Hydrogen Gas Sensor Based on Polypyrrole Nanofibers, *Ieee Sensors Journal*, **8**, 365-370.

- [130] Cetiner, S., Olariu, M., Ciobanu, R., Karakas, H., Kalaoglu, F., and Sarac, A. S., 2010. Polypyrrole/polyacrylonitrile composite films: dielectric, spectrophotometric and morphological characterization, *Fibers and Polymers*, **11**, 843-850.
- [131] Xia, Y., Lu, Y., 2009. Conductive Polymers/Polyacrylonitrile Composite Fibers: Fabrication and Properties, *Polymer Composites*, **31**, 340-346.
- [132] Dakin, T. W., 2006. Conduction and polarization mechanisms and trends in dielectrics, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **22**, 11-28.
- [133] Hamciuc, C., Hamciuc, E., Ipate, A. M., Okrasa, L., 2008. Copoly(1,3,4-oxadiazole-ether)s containing phthalide groups and thin films made therefrom, *Polymer*, **49**, 681-690
- [134] Kaynak, A., 1998. *Turkish Journal of Chemistry*, **22**, 81-85
- [135] Schweke, D., and Haas, Y., 2003. *Journal of Physical Chemistry A*, **107**, 9554-9560
- [136] Biswas, M., and Roy, A., 1993. Thermal, stability, morphological, and conductivity characteristics of polypyrrole prepared in aqueous medium *Journal of Applied Polymer Science*, **51**, 1575-1580.
- [137] Kaya, N. U., 2010. Synthesis and characterization of composites by polymerization of pyrrole and n-phenyl pyrrole on poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) matrix, *MSc Thesis*, ITU, İstanbul, Turkey.
- [138] Lee, C. Y., Lee, D. E., Joo, J., Kim, M. S., Lee, J. Y., Jeong, S. H., and Byun, S. W., 2001. Conductivity and emi shielding efficiency of polypyrrole and metal compounds on (non) woven fabrics, *Synthetic Metals*, **119**, 429-430.
- [139]. Chung, D. D. L., 2000. Materials for Electromagnetic Interference Shielding, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **9**, 350-354.
- [140] Cetiner, S., Kalaoglu, F., Karakas, H., and Sarac, A. S., 2010. Electrospun nanofibers of polypyrrole/poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate), *Textile Research Journal*, **80**, 1784-1792.
- [141] Park, J. Y., Lee, I. H., and Bea, G. N., 2008. Optimization of the electrospinning conditions for preparation of nanofibers from polyvinylacetate (PVAc) in ethanol solvent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **14**, 707-713.
- [142] Rao, M. M., Liub, J. S., Li, W. S., Lianga, Y., Liao, Y. H., and Zhao, L. Z., 2009. Performance improvement of poly(acrylonitrile-vinyl acetate) by activation of poly(methyl methacrylate)", *Journal of Power Sources*, **189**, 711-715.
- [143] Xia, Y., Su, Q., and Lu, Y., 2009. Synthesis and application of conducting graft copolymer with viable processability, *Polymer*, **50**, 5065-5070.
- [144] Yang, Y., Dong, Q., Wang, Z., Shen, C., Huang, Z., Zhu, H., Liu, T., and Hu, C. P., 2006. Dispersion copolymerization of acrylonitrile-vinyl acetate in supercritical carbon dioxide, *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 5640-5648.

- [145] **Sarac, A. S., and Sonmez, G.,** 2002. Spectroelectrochemistry of pyrrole oligomers in the presence of acrylamide, *Polymer International*, **51**, 594-600.
- [146] **Nabid, M. R., and 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.
- [147] **Wang, Y., Sotzing, G. A., and Weiss R. A.,** 2008. Preparation of Conductive Polypyrrole/Polyurethane Composite Foams by In situ Polymerization of Pyrrole, *Chemical Materials*, **20**, 2574–2582.
- [148] **Yang, X., Zhu, Z., Dai, T., and Lu, Y.,** 2005. Facile Fabrication of Functional Polypyrrole Nanotubes via a Reactive Self-Degraded Template, *Macromolecular Rapid Communications*, **26**, 1736–1740.
- [149] **Ray, D. K., Himanshu, A .K., and Sinha, T. P.,** 2007. Structural and low frequency dielectric studies of conducting polymer nanocomposites, *Indian Journal of Pure Applied Physics*, **45**, 692-699.
- [150] **Ram, M. K., Annapoorni, S., Pandey, S. S., Malhotra, B. D.,** 1998. Dielectric relaxation in thin conducting polyaniline films, *Polymer*, **39**, 3399-3404.
- [151] **Lee, H. T., Liao, C. S., Chen, S. A.,** 1993. Conductivity relaxation of polyaniline, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **194**, 2443-2452.
- [152] **Ai, L., Jiang, J., and Li, L,** 2010. Frequency-dependent dielectric and electric modulus properties of Li–Ni–Sm–Fe–O spinel embedded in conducting polymer, *Journal of Material Science:Material Electron*, **21**, 206-210.
- [153] **Cetiner, S., Kalaoglu, F., Karakas, H., and Sarac, A. S.,** 2011. Dielectric, FTIR spectroscopic and atomic force microscopic studies on polypyrrole-poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate)composites, *Polymer Composites*, **32**, 546-557.
- [154] **Cetiner, S., Kalaoglu, F., Karakas, H., and Sarac, A. S.,** 2011. Characterization of Conductive Poly(Acrylonitrile-co-Vinyl Acetate) Composites: Matrix Polymerization of Pyrrole Derivatives, *Fibers and Polymers*, **12** 151-158.
- [155] **Ji, L., Yao, Y., Toprakci, O., Lin, Z., Liang, Y., Shi, Q., Medford, A. J., Millns, C R., and Zhang, X.,** 2010. Fabrication of carbon nanofiber-driven electrodes from electrospun polyacrylonitrile/polypyrrole bicomponents for high-performance rechargeable lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, **195**, 2050–2056.
- [156] **Ji, L., Medford, A. J., and Zhang, X.,** 2009. Electrospun polyacrylonitrile/zinc chloride composite nanofibers and their response to hydrogen sulfide, *Polymer*, **50**, 605–612.
- [157] **Cheng, Q., He, Y., Pavlinek, V., Li, C., and Saha, P.,** 2008. Surfactant-assisted polypyrrole/titanate composite nanofibers: Morphology, structure and electrical properties, *Synthetic Metals*, **158**, 953–957.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Suat ÇETİNER

Doğum Yeri ve Tarihi: Kahramanmaraş, 10.07.1980

Adres: Atakent Mah. Halkalı 2. Etap TK B:101 D:34 K.Çekmece-İstanbul

Lisans Üniversitesi: Uludağ Üniversitesi

Yayın Listesi:

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

A1. Cetiner, S., Kalaoglu, F., Karakas, H., and Sarac, A. S., 2011. Dielectric, FTIR spectroscopic and atomic force microscopic studies on polypyrrole-poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) composites, *Polymer Composites*, **32(4)**, 546-557.

A2. Cetiner, S., Kalaoglu, F., Karakas, H., and Sarac, A. S., 2011. Characterization of conductive poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) composites: Matrix polymerization of pyrrole derivatives, *Fibers and Polymers*, **12(2)**, 151-158.

A3. Cetiner, S., Karakas, H., Ciobanu, R., Olariu, M., Kaya, N. U., Unsal, C., Kalaoglu, F., and Sarac, A. S., 2010. Polymerization of pyrrole derivatives on polyacrylonitrile matrix, FTIR-ATR and dielectric spectroscopic characterization of composite thin films, *Synthetic Metals*, **160**, 1189-1196.

A4. Cetiner, S., Kalaoglu, F., Karakas, H., and Sarac, A. S., 2010. Electrospun nanofibers of polypyrrole/poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate), *Textile Research Journal*, **80(17)**, 1784-1792.

A5. Cetiner, S., Olariu, M., Ciobanu, R., Karakas, H., Kalaoglu, F., and Sarac, A. S., 2010. Polypyrrole/polyacrylonitrile composite films: dielectric, spectrophotometric and morphological characterization, *Fibers and Polymers*, **11(6)**, 843-850.

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

B1. Cetiner, S., Kalaoglu, F., Karakas, H., Sarac, A.S., “Characterization of Conductive Poly(N-Methyl Pyrrole)-Poly(Acrylonitrile-co-Vinyl Acetate) Composite Films”, *IVth International Technical Textiles Congress*, 16-18 May 2010, Istanbul, Turkey.

B2. Cetiner, S., Kalaoglu, F., Karakas, H., Sarac, A.S., “Poly(N-Methyl Pyrrole) Containing Semi Conductive P(AN-co-VAc) Composite Films”, *The Fiber Society Spring 2010 International Conference*, 12-14 May 2010, Bursa, Turkey.

B3. Sarac, A.S., Cetiner, S., “Polymerization of Pyrrole Derivatives on Polyacrylonitrile and P(AN-co-VAc) Matrix: Thin film and nanofiber formation”, *International Conference on Nanomaterials and Nanosystems-Nanomats*, 10-13 August 2009, Istanbul, Turkey.

B4. Cetiner, S., Kaya, N.U., Unsal, C., Kalaoglu, F., Karakas, H., Sarac, A.S., “Characterization of Conductive Polyacrylonitrile/Poly-N-Methyl Pyrrole Composite Thin Films”, *Autex 2009 World Textile Conference*, 26-29 May 2009, İzmir, Turkey.

B5. Unsal, C., Cetiner, S., Kaya, N.U., Kalaoglu, F., Karakas, H., Sarac, A.S., “Characterization of Conductive Polyacrylonitrile/Polypyrrole Composite Thin Films”, *2nd International Scientific Conference “Textiles of the Future*, 13-15 November 2008, Kortrijk, Belgium.

B6. Sarac, A.S., Cetiner, S., Kalaoglu, F., Karakas, H., Bakkalci, G., Ciobanu, R.C. “FTIR Spectroscopic Studies on Polyacrylonitrile/Polypyrrole Composite Thin Films”, *2nd International Conference “Advanced Composite Materials Engineering (COMAT)*, 9 – 11 October 2008, Brasov, Romania.

C. Ulusal hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

C1. Korkmaz, Y., Cetiner, S., 2008. Dikiş Büzgüsüne Etki Eden Denim Kumaş ve Dikiş İpliği Parametrelerinin Araştırılması, *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt 11, Sayı 1.

C2. Korkmaz, Y., Cetiner, S., 2008. Dikiş Mukavemetine Etki Eden Denim Kumaş ve Dikiş İpliği Parametrelerinin Araştırılması, *Tekstil ve Mühendis*, Sayı 65.

D. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

D1. Cetiner, S., Kalaoglu, F., Karakas, H., Sarac A.S., ‘‘ iletken Kompozit Yüzey Oluşumu ve Karakterizasyonu’’, *Akıllı Tekstiller Ar-Ge Proje Pazarı*, 21-22 Ekim 2010, Gaziantep.

D2. Dalgıç, U., Cetiner, S., Kaya, N.U., Balkan, T., Sarac, A.S., ‘‘ Polipirol-Poli(Akrilonitril-ko-Metil Metakrilat) Kompozit Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu’’, *3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi*, 12-14 Mayıs 2010, Kocaeli.

D3. Cetiner, S., Kalaoglu, F., Karakas H., Sarac, A.S., “Elektrospinning Yöntemi Kullanılarak Polipirol-Poli(Akrilonitril-ko-Vinil Asetat) Kompozit Yüzey Oluşumu”, *UİB Tekstil ve Konfeksiyon Sektöründe II. AR-GE Proje Pazarı*, 18 Şubat 2010, Bursa.

D4. Cetiner, S., Kalaoglu, F., Karakas H., Sarac, A.S., “Optimization of the Electrospinning Conditions of P(AN-co-VAc) Micro and Nanofibers”, *5. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı*, 8-12 Haziran 2009, Eskişehir.

D5. Cetiner, S., Kalaoglu, F., Karakas H., Sarac, A.S., Unsal, C., Kaya, N.U., “İletken Poliakrilonitril/Polipirol Kompozit Filmler”, *UİB Tekstil ve Konfeksiyon Sektöründe I. AR-GE Proje Pazarı*, 19 Şubat 2009, Bursa.

D6. Karakas, H., Sarac, A.S., Kalaoglu, F., **Cetiner, S.**, Unsal, C., “Tekstil Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu”, *İTÜ Nano-Bilim ve Nano-Teknoloji Çalıştayı*, 12-13 Şubat 2009, İstanbul.

