

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SUSUZ ORTAMDA POLİAKRİLAMİD ÜZERİNE
TİYOFEN'İN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE
POLİMERİZASYONU**

Kimya Mühendisi Ali Serkan MUTOY

F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Y.Doç.Dr. Seyfettin ERTURAN

İSTANBUL,1997

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SUSUZ ORTAMDA POLİAKRİLAMİD ÜZERİNE
TİYOFEN'İN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE
POLİMERİZASYONU**

Bu proje Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonunca desteklenmiştir

Proje No: 90 - A - 04 - 08 - 08

TEŐEKKÖR

Bu tez çalıŐmasında ve hazırlanmasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım tez danıŐmanım Sayın Yrd.Doç.Dr. Seyfettin ERTURAN'a, bilim ve mőhendislik anlayıŐımın geliŐmesine katkıda bulunan, baŐta Bۆlüm BaŐkanımız Sayın Prof.Dr. Salih DİNÇER olmak üzere DeĐerli Bۆlüm ÖĐretim Üyeleri ve Araştırma Görevlilerine teŐekkürlerimi sunarım.

DeĐerli katkılarından dolayı Sayın Prof.Dr. Abdőkadir KUYULU'ya ve malzemenin SEM, DSC, DTG ölçümlerini gerçekleŐtiren TÜBİTAK ÖĐretim Üyelerine teşekkür ederim.

Ayrıca maddi manevi desteğini üzerimden esirgemeyen aileme ve yakın çevreme teŐekkürü borç bilirim.

Ali Serkan MUTOY

ÖZET

Poliakrilamid ile (PAA) kaplanmış platin elektrod yüzeyinde tiyofen'in elektrokimyasal polimerizasyonu susuz ortamda (asetonitril) gerçekleştirildi. Değişik konsantrasyonlarda elde edilen poliakrilamid (PAA) + politiyofen (PT) filminin yapısı Taramalı (Scanning) Elektron Mikroskop, FTIR Spektrum, DSC ve DTG ile açıklandı. Buna göre oluşan PAA + PT filmine ait, üst yüzey bağlantılı kırık yüzey fotoğrafında, PAA yüzey üzerinde homojen olarak tiyofen monomerinin polimerleşmediği gözlemlendi. Yüzey topoğrafyası ve tane morfolojisi fotoğrafında simetrik ve eşit boyutta veya dağınık ve eşit boyutta taneciklere rastlanmadığı gözlemlendi.

Her iki fotoğraftaki yapıya göre (PAA + PT) filmi kopolimer değil, blend bir malzeme olduğu anlaşıldı. Bu blend filmdeki tanecik boyutu poliakrilamidin platin elektrod yüzeyindeki kalınlığına bağlıdır.

Elde edilen değişik konsantrasyonlardaki filmlerin iletkenliği iletkenlik formülü ile hesaplandı. %25-30 PAA + %70-75 PT içeren filmlerin en yüksek iletkenliği gösterdiği gözlemlendi.

SUMMARY

Electrochemical polymerization of thiophene on the polyacrylamid in non-aqueous medium

Electrochemical polymerization of thiophene on the surface of platinum electrode coated with PAA was performed in actualized in a non-aqueous medium of acetonitrile. The structure of polyacrylamid (PAA) + polythiophene (PT) films at various concentrations were investigated using SEM, FTIR Spectrum, DSC and DTG. It was observed that the cross-sectional surface of PAA+PT film was polymerized non-homogeneously. SEM photographs showed unclear surface topography and grain morphology.

From the SEM photographs it was found that PAA+PT film was not a co-polymer, instead it was a blend material. The grain size of this blend film was found to be depended on the thickness of the PAA film coated on the platinum electrode.

Electrical conductivity of the films with various concentrations was measured by using conductivity formulation. The highest conductivity was measured with the film containing 25%-30% PAA + 70%-75% PT.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEŞEKKÜR	I
ÖZET	II
SUMMARY	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİL LİSTESİ	VII
1.GİRİŞ	1
2.POLİMERLER	2
2.1.Genel Bilgiler	2
3.İLETKEN POLİMERLER	4
3.1.Elektriksel İletkenlerde Temel Kavramlar	4
3.2.İletken Polimerlerin Teorisi	5
3.3.İletken Polimerlerin Hazırlanması	7
3.3.1.Piroliz	7
3.3.2.Ziegler-Natta Kataliz	8
3.3.3.Elektrokimyasal Sentez	8
3.3.4.Kondenzasyon Polimerizasyonu	8
3.4.İletken Polimerlerin Çözelti ve Karışımları	8
3.5.İletken Polimerlerin Uygulamaları	9
3.6. İletken Polimerlerin İletkenliğine Etki Eden Faktörler	10
4.ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM	12
4.1.Teori	12
4.2.Elektrokimyasal Yöntemle Polimerizasyon	12
5.ELEKTROLİZ	14
5.1.Potansiyel Kontrollü Elektroliz (CPE)	14
5.2.Akım Kontrollü Elektroliz (CCE)	14
5.3.Taşıyıcı Elektrolitler	15

	Sayfa No
5.4.Solvent (Çözücü)	15
5.5.Elektroliz Hücresi	16
6.SİKLOVOLTAMETRE (DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRE)	17
6.1.Potantiostat	18
6.2.Fonksiyon Jeneratörü	18
6.3.Yazıcı	19
7.DENEYSEL ÇALIŞMA	20
7.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler	20
7.1.1.Tiyofen ve Özellikleri	20
7.1.2.Taşıyıcı Elektrolit	20
7.1.3.Solvent (Çözücü)	20
7.1.4.PoliAkrilAmid (PAA)	21
7.1.5.Elektrodlar	21
7.2.Elektroliz Hücresi	21
7.3.Elde Edilen Ürünlerin İncelenmesi	22
7.3.1.Spektroskopik Yöntemler	22
7.3.1.1.Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometre	22
7.3.1.2.Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	22
7.3.1.3.DSC (Taramalı Diferensiyel Kalorimetre)	23
7.3.1.4.DTG (Taramalı Diferensiyel Ağırlık Kaybı)	23
7.3.2.İletkenliğin Hesaplanması	23
8.DENEYLER	25
8.1.Poliakrilamid + Politiyofen Film Eldesi	25
8.1.1. %19.35 Poliakrilamid + %81.65 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	25
8.1.2. %5.95 Poliakrilamid + %94.05 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	26
8.1.3. %22 Poliakrilamid + %78 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	26
8.1.4. %22.5 Poliakrilamid + %77.5 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	27
8.1.5. %35 Poliakrilamid + %65 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	27
8.1.6. %26.08 Poliakrilamid + %73.92 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	28
8.1.7. %35.71 Poliakrilamid + %64.29 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	28
8.1.8. %21 Poliakrilamid + %79 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	29

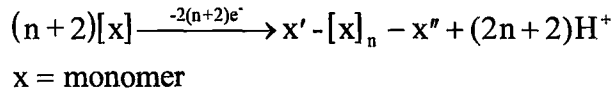
	Sayfa No
8.1.9. %7.69 Poliakrilamid + %92.23 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	29
8.1.10. %45 Poliakrilamid + %55 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	30
8.1.11. %10 Poliakrilamid + %90 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	30
8.1.12. %7 Poliakrilamid + %93 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	31
8.1.13. %34 Poliakrilamid + %66 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	31
8.1.14. %5 Poliakrilamid + %95 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	32
8.1.15. %3 Poliakrilamid + %97 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	32
8.1.16. %20 Poliakrilamid + %80 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	33
8.1.17. %66 Poliakrilamid + %34 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	33
8.1.18. %27.27 Poliakrilamid + %72.73 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	34
8.1.19. %45 Poliakrilamid + %55 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	34
8.1.20. %50 Poliakrilamid + %50 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	35
8.1.21. %25 Poliakrilamid + %75 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	35
8.1.22. %37.5 Poliakrilamid + %62.5 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	36
8.1.23. %20 Poliakrilamid + %80 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	36
8.1.24. %29.58 Poliakrilamid + %71.42 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	37
8.1.25. %36 Poliakrilamid + %64 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	37
8.1.26. %25 Poliakrilamid + %75 Politiyofen Konsantrasyonlu Film Eldesi	38
9. İLETKENLİĞİN DENEYSEL HESAPLANMASI	39
10.SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	40
10.1.Sonuç	40
10.2.Değerlendirme	41
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil-2.1.Homopolimer Türleri	2
Şekil-2.2.Kopolimer Türleri	3
Şekil-7.1.Elektroliz Hücresi	21
Şekil-7.2.X Işınli Mikroskop	22
Şekil-7.3.Tiyofen Monomerinin Oksidasyonu	24
Şekil-10.1.Ortamın IR'si	44
Şekil-10.2.PT'nin KBr ile Alınan IR'si	45
Şekil-10.3.PAA'ın KBr ile Alınan IR'si	46
Şekil-10.4.%20PAA+%80PT Filminin KBr ile Alınan IR'si	47
Şekil-10.5. %34PAA+%66PT Filminin KBr ile Alınan IR'si	48
Şekil-10.6. %45PAA+%55PT Filminin KBr ile Alınan IR'si	49
Şekil-10.7.%22PAA+%78PT Numunesinin yüzey topografyası ve üst yüzey bağlantılı kesit yüzeyi	50
Şekil-10.8. %22PAA+%78PT Numunesinin kırık yüzey tane morfolojisi	50
Şekil-10.9.%10PAA+%90PT Numunesinin yüzey topografyası ve üst yüzey bağlantılı kesit yüzeyi	51
Şekil-10.10. %10PAA+%90PT Numunesinin kırık yüzey tane morfolojisi	51
Şekil-10.11. DSC	52
Şekil-10.12. DTG	53

1. GİRİŞ

Tiyofen ve türevlerinin polimerizasyonu önce kimyasal yöntemlerle yapılmış olmasına rağmen ekonomik ve pratik olması nedeniyle elektrokimyasal yöntemle polimerizasyonu ilk defa Diaz ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir⁽¹⁻⁴⁾. Tiyofenin oksidasyon potansiyeli 1.6 voltur (doymuş kalomel elektroda göre SCE). Politiyofen genellikle amorfudur. Reaksiyon mekanizması kesin olarak saptanamamıştır. Bu ortama göre değişmektedir.



Politiyofen iletken bir polimerdir. Birçok iletken polimerler gibi, elektriksel iletkenliği bazı durumlarda farklılık gösterir. Bugün istenilen özellikte iletken bir polimer elde etmek için beş yöntem vardır.

- Kimyasal polimerizasyon
- Elektrokimyasal polimerizasyon
- Eritme veya çözelti yöntemi ile polimerizasyon
- Sinterleşme yöntemi ile polimerizasyon
- Yeni yöntemlerle yapılan polimerizasyon (Fotokimyasal, buharlaştırma , ultrasonik)

Tüm durumlarda elde edilen iletken polimerler oluşumunda ilave edilen karışım iletken polimerin çevresel kararlılığı üzerine çok az etki yapmıştır.

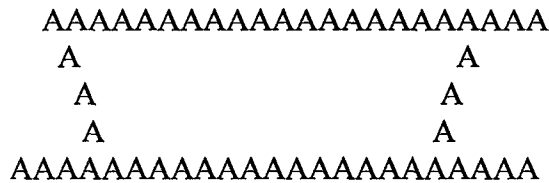
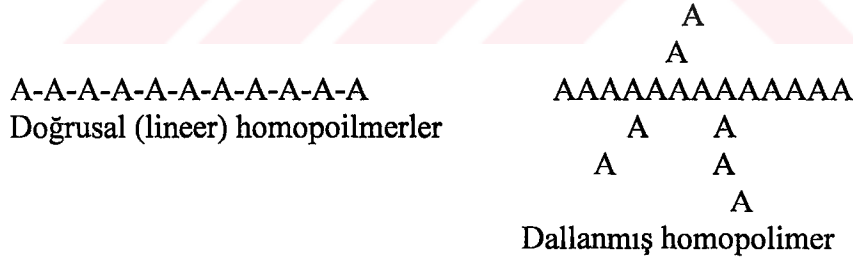
Bu çalışmadaki amacımız, iletken olmayan esnek bir polimer yüzeyi, destek yüzey kabul ederek bunun üzerinde tiyofen'in elektrokimyasal polimerizasyonunu gerçekleştirmek ve elde edilen "iletken olmayan + iletken olan" polimer karışımının yapısını açıklamak, iletkenlik değişimini saptamaktır.

2. POLİMERLER

2.1. Genel Bilgiler

Polimerler, monomerlerin değişik reaksiyonu sonucu oluşan makromoleküllerdir. Polimeri oluşturmak üzere reaksiyona giren ufak molekülü basit organik bileşikler monomer olarak adlandırılır. Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler, birbiri ile tıpa tıp aynı moleküller olabileceği gibi iki veya daha çok çeşitli moleküller de olabilir. Ortalama bir polimer molekülünde bulunan monomer ünitesi sayısına **polimerizasyon derecesi** denir.

İki fonksiyonlu grup içeren monomerlerin birleşmesi ile lineer polimer molekülleri elde edilir. Eğer monomer iki veya daha fazla fonksiyonlu grup varsa dallanmış yada çapraz bağlı polimerler oluşur. Tek tür monomerden oluşan polimerler **homopolimer**, iki farklı tekrar ünitesine sahip polimerler **kopolimer** olarak adlandırılır. Üç ayrı tür monomerden elde edilen polimere **terpolimer** denir. Bir polimer zincirinin belli yerlerine başka türde bir monomerin polimeri eklenirse buna **aşı polimeri** denir. Aşağıda sözü edilen polimer türleri şema halinde görülmektedir.



Çapraz bağlı homopolimer

Şekil-2.1 : Homopolimer türleri

Kopolimerler 4 çeşittir:

- 1)**Rastgele kopolimer** : İki ayrı monomerin molekülleri rastgele dizilmiştir.
 2)**Ardışık kopolimer** : İki ayrı monomerin molekülleri dönüşümlü olarak sıralanmıştır.
 3)**Blok kopolimer** : Bir monomerin molekülleri blok halinde birbirine bağlı olup, bu zincire öteki monomerin zinciri bağlanmıştır.
 4)**Aşı kopolimeri** : Bir polimerin uzun zincirine öteki monomerin zinciri bağlanmıştır.

ABABBABABBABBAAB
Rastgele kopolimer

ABABABABABABABA
Dönüşümlü kopolimer

AAAAABBBBBAAAABBBB
Blok kopolimer

AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA
 B B
 B B
 B B
 B
 Aşı (Graft) kopolimer

Şekil-2.2 : Kopolimer türleri

Polimerler genel olarak dört durumda bulunabilir; amorf, yarı kristalin, kristalin ve elastomer polimer olarak adlandırılır. Amorf polimerlerde, polimer zincirleri gelişigüzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimer yapısında ise polimer zincirlerinin tamamı belli bir kristal düzendedir. Yarı kristalin durumda ise polimer yapının bazı bölümleri kristalin, diğer bölümleri ise amorf yapıdadır.

3. İLETKEN POLİMERLER

3.1. Elektriksel İletkenlerde Temel Kavramlar

İletkenlik

Bir elektrik alanının etkisi altında bir sistemin elektrik yüklerinin geçişini sağlama özelliğine elektriksel iletkenlik denir. Elektrik iletkenliğine sahip her faza iletken denir. Net bir elektrik yüküne sahip olan atom gruplarına iyon denir. Net bir pozitif yüke sahip olan katyon, net bir negatif yüke sahip olan iyonlara da anyon denir.

Bugün bilinen en önemli anorganik yarı iletkenler arasında Cu_2O , Ge, PbTe, Se, Si, SiC vardır. Bunlardan en iyi tanınanları Ge ve Si'dur.

Yarı iletkenlerde valens bandı 0°C sıcaklıkta doludur ve hiç bir iletkenlik görülmez. Fakat elektronlara termal enerji uygulandığında elektronlar valens bandından komşu boş banda giderek enerji geçitini aşabilirler; iletkenlik mümkün hale gelir ve bu banda yarı iletkenlerin iletkenlik bandı denir. Valens bandı altta, iletkenlik bandı üsttedir. Bir elektronu valens bandından iletkenlik bandına geçirmek için belirli bir minimum enerji miktarı gereklidir. Bu enerji, bir elektronun özel bir atomla olan bağlarının gevşemesine karşılıktır.

Yarı iletkenlere uygun ısı veya ışık uygulandığında valens bandından bir elektron enerji geçidinden geçerek iletkenlik bandına geçer. Bu şekilde bir elektron valens bandını terk ettiğinde geride bir boşluk bırakır. Elektron (iletkenlik bandına) ve boşluk (valens bandına) hareket eden elektrik taşıyıcılar bulunur. Bu boşluk gerçekten pozitif yüklü tanecikler gibi davranır ve uygulanan alanın etkisinde ters yönde hareket eder.

Yarı iletkenlerin kristal yapılarına bazı yabancı maddelerden az miktarda eklenip bunların iletkenliği artırılabilir. Elektron boşluk konsantrasyonunu artırmak için bir

miktar yabancı madde katılmasına doping, katılan maddeye de dopant denir. Eğer dopant yarı iletkenin iletkenlik bandına elektron katkısında bulunursa buna verici (donör), eğer yabancı madde valens bandından elektron alırsa buna da alıcı (akseptör) denir.

1. n-tipi yarı iletkenler

Yarı iletkenlere, atom başına beş valens elektrona sahip elektron vericisi yabancı bir madde eklendiğinde bunların dört tanesi yarı iletkenin elektron yapısı içine girerken beşincisi açıkta kalır ve iletkenlik bandının hemen altında bir enerji bandı oluştururlar. Elektronları bu banttan iletkenlik bandına almak için çok az bir enerjiye ihtiyaç vardır. Elektronun kolayca hareketi iletkenliği artırır. Bu cins yabancı maddeler donör(verici) tiptendir denir. Bu şekilde yabancı atomlara sahip olan yarı iletkenlere n-tipi (negatif) yarı iletken denir.

2. p-tipi yarı iletkenler

p-tipi yarı iletkenleri elde etmek için üç valens elektronlu elektron alıcısı yabancı bir madde eklenir. Her atomda dördüncü elektron eksiktir ve böylece yarı iletkenin elektronik yapısında bazı boşluklar oluşur. Valens bandının hemen üzerinde bir enerji bandı oluşur. Elektronlar az bir enerji ile kolayca bu yeni düzene geçerler ve arkalarında bir boşluk bırakırlar. Bir elektron boşluğu meydana getiren yabancı maddelere akseptör (alıcı) tiptendir denir.

3.2. İletken Polimerlerin Teorisi

Elektriksel iletkenlik gösteren polimerler yapılarına göre birkaç sınıfta toplanırlar:

- 1- Lineer konjuge edilmiş polimerler
- 2- Planör konjuge edilmiş polimerler
- 3- Polimerik zincir transfer kompleksleri
- 4- Polimerik iyon-radikal tuzları

5- Metal içeren polimerler

6- Prepolimerler (konjuge edilmiş polimerler)

Polimerik malzemelerdeki elektronik özellikler kuantum teorisiyle ispatlanabilir. Komşu moleküler arasında maksimum elektron orbitaline izin veren molekül yapıları yüksek taşıyıcı mobilite ve konsantrasyona sahiptir. Bu yolla iletkenlik artar.

İletkenlik (δ), taşıyıcı elektronların hızı (n) ve elektron yük birimi (q) ise ($\delta = q.n$) 'dir.

Konjuge edilmiş polimerlerin iletkenliğini arttıran dopant maddesinin katılmasıyla yüksek iletkenlik oluşturulur. Buna göre elektron alıcıları veya vericileri yardımıyla oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonu meydana gelir. Örneğin polimer, elektron alıcılarla elektron kaybederse okside olur ve böylece zincirde bir radikal katyon oluşmuş olur. Eğer termal enerji, alıcı iyonun bağlanma enerjisini yenersen boşluk polimer boyunca ilerler ve iletkenliğe yardımcı olur. Bazı durumlarda dopant, iletken polimer karışımının son ağırlığının %50'sini meydana getirmektedir. Bu nedenle sistemi dopant polimer yerine, iletken -yük transfer kompleksi olarak tanımlamak daha doğru olur.

Kimyasal doping, literatürlerde bulunan dopant moleküller seçilerek organik maddelerin redüksiyonu ve oksidasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Başlıca oksitleyici dopantlar Br_2 , $FeCl_3$, $AlCl_3$, SbF_5 , I_2 , AsF_3 'dir. Bu dopant maddelerin, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle polimeri dopinglemesi mümkündür.

İletkenliği sınırlayıcı faktör, serbest taşıyıcı konsantrasyon ürünün taşıyabilme kabiliyetine bağlıdır. Bir doping prosesinde iletkenliğe yardımcı olan dopant maddelerin verdiği veya aldığı elektronlar hareketli olmalıdırlar. İletime engel olan üç faktör vardır. Bunlar; zincir içine transfer, molekül içine transfer ve tanecikler arasına transferlerdir. Böylece hareketlilik ve bu yüzden de iletkenlik hem mikroskopik hem de makroskopik seviyede belirlenir.

Polimerin oksitlenmesinde çift bağdan biri kırılır. O zaman polimer zincirinden pozitif yük ve radikal ayrılır. Radikal katyonlar komşu yapıya doğru yayılır ve diğer radikal katyon ile bağlantı oluşturur. İki radikalın birleşmesi ile yeni bir bağ (π bağı) oluşur. Bu bağ iki radikal katyon bağından daha karardır. Sonuçta bipolar oluşur. Düşük konsantrasyon seviyelerinde pozitif yüklü polaranların kulon çekim kuvveti bipolar oluşumuna izin veren radikal kombinasyonlarını engeller. Oksidasyon seviyesi dıştan uygulanan potansiyel yardımıyla artırılabilir. Bu noktada iletkenlik artar. Önce polaranların radikal bileşenleri bağı oluşturmak üzere birleşir, artan pozitif yükler zincir boyunca yüksek hareketlilik kazanır.

3.3. İletken Polimerlerin Hazırlanması

İletken polimerlerin hazırlanmasında kullanılan teknikler şunlardır:

- 1- Piroliz
- 2- Ziegler-Natta katalizörü
- 3- Elektrokimyasal sentez
- 4- Kondenzasyon polimerizasyonu

3.3.1. Piroliz

Piroliz yöntemiyle, iletken organik polimer maddelerin eldesi en eski yoldur. Piroliz ısıtma ile polimerden ayrılan heteratomlar (halojenler, oksijen ve azot) içeren iletken polimerlerin hazırlanmasını ele alır. Polimerde grafitin aromatik yapısına yaklaşan yapı elde edilir. Piroliz konjugasyonla üretilene göre yük-taşıma kabiliyetini artırır. Oluşan serbest radikaller ile taşıyıcının numarasını artırır. Serbest radikaller elektron taşıyıcılar oluşturan alıcılar gibi veya boşluk oluşturan vericiler gibi hareket edebilirler. Polimer pirolizin ürünü piroliz şartlarına başlatıcı polimerin cinsine ve şekline göre film veya lif, toz halinde olabilir.

3.3.2. Ziegler - Natta Katalizörü

1960'dan 1970'e kadar yapılan çalışmalar iletken polimerler üzerinedir. 1977'de poliasetilen ve poliasetilenin türevleriyle ilgilenildi. Shirakawa ve arkadaşları,⁽⁵⁾ AsF₅ kataliziyle (300 K) 560 s/cm olan metalik rejimi, yarı iletken poliasetilen filmine dönüştürdüler. Ziegler-Natta katalizinin değişik modifikasyonlarında Ziegler-Natta kataliz sistemi, en çok kullanılan sistemdir. Ziegler-Natta kataliz ürünü kullanılan deneysel yöntemle bağı olarak toz halinde ve düz bileşikler, yönlenmiş gergin filmler, köpük kadar iyi düz filmler verir. Bununla beraber ürünler suda çözünmez ve erimez.

3.3.3. Elektrokimyasal Sentez

İletken polimerler eşanlı oksidasyonla, elektrokimyasal polimerizasyonu birleştirerek hazırlanabilir. İletken polimerlerin elektrod yüzeyinde kalabilen, pasif olmayan elektrod üzerinde çevre film oluşur. İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezinin faydası, polimer çökeltisi elektrolit içinde çözünmez olması nedeniyle, iletkenlik kombineye ihtiyaç duyulmasıdır. Oluşan film ileriki çalışmalar için elektrod yüzeyinden çıkabilmelidir. Elektrokimyasal sentezle oldukça az miktarda polimer üretilir. Bununla birlikte bu sentez, filmin toz halinde olmasına rağmen, düz filmlerin kolay hazırlandığı tek metoddur.

3.3.4. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon reaksiyonu, polimerizasyon teknolojisinin yaygın alanıdır ve son derece çeşitlidir. Bu alan, poli (p-fenil); poli (p-fenil sülfür) ve furan gibi iletken polimerlerin sentezi için gelecekte de kullanılacak yöntemlerdir.

3.4. İletken Polimerlerin Çözelti ve Karışımları

İletken polimerleri çözmek için yapılan çalışmalar başarısız olmuştur ve bu yüzden böyle polimerler kolay işlenemeyen kaya tozları olarak karakterize edilirler.

Çözünmezlik göstermeleri radikal iyonlarının serbest radikalleri yüksek konsantrasyonlarda olmalarından ileri gelir. Bulunan veriler AsF_3 ve I_2 gibi dopant maddelerin solvent içinde iletken polimerleri çözdüğü gözlenmiştir. AsF_3 çevre temperaturünde ve basıncında sıvıdır. I_2 yüksek sıcaklıkta erimiş halde kullanılır. Her iki dopant madde alıılmamış çözücü sistemler göstermelerine karşın, iletken polimeri çözmek için kullanılır.

İletken polimerlerin sentezinde, solvent AsF_3 çözeltileri kullanılarak gaz/katı teknolojisi ile polimerleştirilmesi sonucunda, elektriksel ve mekaniksel özellikleri üstün olan iletken polimer filmler elde etmek mümkündür. Örneğin; bu tarzda üretilen AsF_3 ile doping edilmiş (p-fenil sülfür) filmleri 25 s/cm iletkenlik gösterir. Oysa doping edilmemiş poli (p-fenil sülfür)'ün iletkenliği 10^{-1} s/cm 'dir. Polimerin yapışkanlığının, esnekliğinin ve mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesi için yumuşatıcı olarak solventi fazla miktarda kullanmak uygundur. UV spektroskopisi cihazından elde edilen spektrumlarından, çözünmüş iletken polimerin optik özelliklerinin, katı halindeki özellikleri ile benzer olduğu gözlenmiştir.

İletken polimerlerin prosesinde 2.yol, iletken plastiklerin karışımlarının geliştirilmesidir ⁽⁶⁻⁸⁾. Örneğin, poliasetilen bütadienli karışımlardan geçirilerek elastomerler üretilmiştir. Bu karışımlar, katalizörle doyurulmuş elastomer, asetilen gazı ile reaksiyona sokularak sentez edilmiştir.

3.5. İletken Polimerlerin Uygulamaları

İletken polimerlerin uygulama alanları; film oluşumu, esneklik kabiliyeti, elektronik iletkenliği ve polimer yapısına bağlı olarak seçilir. Elektriksel iletkenliğe sahip polimer malzemeler kullanım alanına göre ikiye ayrılır.

1-Şarj edilebilen veya edilemeyen primer ve sekonder pillerde

2-Elektronik devrelerde

İletken polimer malzemelerin uygulamalarda bazı avantajları vardır.

- 1-Kolayca işlenebilir.
- 2-Yüksek sıcaklıklarda kullanmak mümkündür.
- 3-Hafif malzemelerin eldesinde kullanılabilir.
- 4-Korozyona dayanıklıdır.

Yeniden doldurulabilen pillerde kullanılan iletken polimerlerin uygulamaları ilk defa poli asetilenin elektrokimyasal dopingi ile elde edilen malzemenin keşfi ile başlamıştır. Pillerde, iletken polimerlerin uygulamasının başarılı olması için, şarj süresini yükseltmek gerekir.

3.6. İletken Polimerin İletkenliğine Etki Eden Faktörler

Hemen hemen tüm yüksek molekül ağırlıklı polimerler elektriksel yalıtım özelliğine sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle elektrik ve elektronik endüstrisinde yalıtım amacıyla kullanılırlar. Polimerlerin elektrik iletkenlikleri veya bunun tersi olan dirençleri, yapıdaki serbest yüklerin (elektronlar veya iyonlar) bulunmasına ve bunların yapı içindeki hareketliliğine bağlıdır. Polimerik malzemedeki elektrik geçebilmesi için birinci koşul; polimer malzemenin iletkenlik bandında, serbest hareket edebilen elektronların bulunmasıdır. Elektrik iletimi bu serbest elektronlar tarafından sağlanır. Bir polimerik malzemeye elektriksel alan uygulandığı zaman yapıda bulunan serbest elektronların gidebilecekleri serbest yol ne kadar fazla ise iletkenlik o kadar artar.

Amorf polimerlerde, polimer zincirleri arasındaki boşluklar (gözenekler) serbest yüklerin hareketi için uygun kanallar oluştururlar. Genellikle polimerik zincirlerin sert ve bükülmez olması, zincirler arası etkileşimlerin kuvvetli olması, kristal bozukluğu düşük elektrik iletkenliğine yol açar. Polimerlerin elektrik dirençleri $10^{12}\Omega$ ile $10^{18}\Omega$ arasında değişir. Genellikle bu değerler polimerin camsı geçiş sıcaklığının altında, camsı durumda iken gösterdikleri direnç değerleridir. Sıcaklığın artması ile elektriksel iletkenlik üstel bir fonksiyon olarak artar. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimerik

zincirler önemli bir hareketlilik kazanır. Dolayısıyla serbest iyonlar bu yapı içinde çok daha kolaylıkla iletilebilirler.

Elektrik direncinde sıcaklık kadar nem de önemlidir. Özellikle polar ve gözenekli yapılar önemli oranda su içerirler. Nem miktarı ile elektrik direnci önemli oranda düşer (poliamid gibi). Polimerik malzemenin elektrik dirençleri elektrik iletimine yardımcı olan dolgu maddelerinin ilavesiyle de düşürülebilir. Elektrik iletimi sadece polimerik maddenin hacmi içinden olmaz. Özellikle yüksek nemlilikte, polimerik maddenin hacim elektriksel iletkenliği düşük olsa da, yüzey iletkenliği önem kazanabilir. Kullanma sırasında, kirlenmiş malzeme yüzeyi, yüzey direncinin artmasına neden olan diğer bir faktördür.



4. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM

4.1. Teori

Elektroliz için Faraday Elektroliz Kanunları geçerlidir.

1.Kanun: Bir elektrolitten elektrik akımı geçirildiğinde serbest hale geçen yada çözünen madde miktarı (m), elektrolitten geçen elektrik yükü (Q) ile orantılıdır.

$$\frac{m}{Q} = k \quad Q = I \cdot t \quad m = k \cdot Q \quad m = k \cdot I \cdot t$$

2.Kanun: Çeşitli elektrolitlerden aynı miktar elektrik akımının geçirilmesiyle ayrılan yada çözünen madde miktarı, bu maddenin kimyasal eşdeğerliği ile orantılıdır.

$$m = \frac{A}{n_e} \cdot \frac{Q}{96500} \quad \text{veya} \quad m = \frac{A}{n_e} \cdot \frac{I \cdot t}{96500}$$

Burada;

A: Ayrılan elementin iyon tartısı (g)

n_e : Elektrokimyasal değeri

Q: Geçen elektrik yük (coulomb)

F: 1 Faraday = 96500 (coulomb)

4.2. Elektrokimyasal Yöntemle Polimerizasyon

Elektrolitik bir hücredeki anot ve katot bölümlerinde gerçekleşen oksidasyon ve reduksiyon olayına elektroliz denir. Elektrokimyasal reaksiyon, ortamdaki iyonlar ve elektrodlar arasındaki elektron transferi ile oluşur. Elektrokimyasal polimerizasyonun olması için ortamda monomerin olması gerekir.

Elektrokimyasal polimerizasyona başlandığında monomerin adsorplandığı yer elektrod yüzeyidir. Elektronlar katotta artarken anotta azalır, kimyasal bileşiklerde ise

katyonlar katoda, anyonlar anoda transfer olur. Polimer zincirlerinin büyümesi, isoelektrolitik çözeltide veya elektrod yüzeyinde sağlanır.

Elektrokimyasal polimerizasyonda, oluşan film tabakasının yapısına etki eden faktörler; elektrodun fiziksel ve kimyasal yapısı, elektrod yüzeyi, aşırı potansiyel, akım yoğunluğu ve temperatürdür.

Elektrokimyasal polimerizasyonun gerçekleşmesi için elektroliz hücresinin içinde çözücü ,monomer ve taşıyıcı elektrolit çözünmüş halde bulunmalıdır. Elektrik akımı sisteme verildiğinde elektrodta reaksiyonlar başlar. Ürün dağılımı reaksiyon hızını etkilediği için difüzyon çok önemlidir. Ayrıca, polimerin moleküler ağırlık dağılımı, polimerizasyon mekanizması ve ara yüzey konsantrasyonu üzerinde, karıştırma önemli bir etkidir. Konsantrasyon ve ohmik polarizasyonu gidermek mümkündür, buna karşın aktivasyon polarizasyonunu gidermek mümkün değildir ⁽⁹⁻¹¹⁾.

5. ELEKTROLİZ

Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları ya akım kontrollü olur ya da potansiyel kontrollü olur.

5.1. Potansiyel Kontrollü Elektroliz (CPE)

Bu yöntem sadece elektron sayısını vermez, ayrıca elektrod reaksiyon ürünlerinin büyük miktarlarda hazırlanmasına da imkan verir.

Amaç; zamanın kontrolüne göre akım ölçümünde çalışma elektrodunun potansiyelini bazı durumlarda kontrol etmektir. CPE'de üçlü elektrod sisteminin (referans, çalışma ve yardımcı elektrod) kullanılmasının avantajları şunlardır:

- 1-Uygun referans elektrod kullanılarak çalışma elektrodundaki istenilen potansiyeli stabilize etmek,
- 2-Elektroliz hücresindeki aşırı potansiyel düşüşünü ortadan kaldırmak,
- 3-Referans elektrottan geçen akıma engel olmaktır.

Elektrokimyasal yöntemle kullanılan potansiyel, dönüşümlü voltametik ölçümler sonucundan elde edilen siklogramlara göre seçilir. Yardımcı elektrod ve çalışma elektrodu arasındaki akımı multimeter cihazı ile ölçülür. Çalışma ve referans elektrod arasından geçen akım ihmal edilir.

5.2. Akım Kontrollü Elektroliz (CCE)

CCE'de iki elektrod kullanılır. Bu elektrodlar arasından geçen akım sabit olduğu anda elektrod potansiyeli değişir. Burada potansiyel değişen parametre olduğu için, oksidasyon ve redüksiyon ürünlerinin oluşumuna neden olur.

5.3. Taşıyıcı Elektrolitler

Katı, sıvı veya çözelti halinde ikinci sınıftan bir iletkenlik (iletkende hareket eden elektrik yükleri sadece anyonlar ve katyonlardır) gösteren saf maddelerdir. Bir elektrolitin iletkenliği, taşıdığı akımın bir ölçüsüdür. Bir elektrolitin iletkenliği şu etkenlere bağlıdır:

- 1-Her iyonun taşıdığı elektrik yük sayısına (değerlik arttıkça taşınan yük sayısı da artar),
- 2-İyonların konsantrasyonuna (konsantron arttıkça taşınan yük sayısı da artar),
- 3-İyonların hızına (hız arttıkça taşınan yük sayısı da artar).

Bir elektrolitin elektrik iletkenliği içerdiği iyonlardan ileri geldiği için çeşitli elektrolitlerin aynı konsantrasyona karşılık gösterecekleri iletkenlik farklı olacaktır.

5.4. Çözücü (Solvent)

Elektroorganik kimyadaki susuz çözücülerin kullanımı organik sistemlerdeki gelişmeler nedeniyle son 10-15 yıl içinde artmıştır. Elektrokimyasal polimerizasyonun iyi olabilmesi için taşıyıcı elektrolit ve çözücü seçimi en önemli faktörlerdendir. Bu seçimi etkileyen faktörler şunlardır:

- 1-Elektroliz şartlarında kararlılık,
- 2-Başlangıç maddesini çözme kolaylığı,
- 3-İletkenliği sağlama,
- 4-Ürünlere ve ara ürünlere reaktiflik sağlama,
- 5-Saflaştırma ve üründen ayırmada kolaylık,
- 6-Kullanımda kolaylık.

5.5. Elektroliz Hücresi

Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılacak olan hücreler henüz bir standartlaşma göstermemiştir. Buna karşılık bilinen bazı gerçekler hücre seçiminde etkili olmaktadır. Bunun için şu koşullar sağlanmalıdır:

- 1-Atmosferik oksijen ve su gibi gizli tahrip edici ajanlardan çözeltinin izole edilmesi sağlanmalıdır.
- 2-Elektroliz hücresi zararlı etkilerden korunulmalıdır.
- 3-Gerektiğinde ısı kontrolünde karışma ve inert gaz geçişine imkan tanınmalıdır.
- 4-Deneyde istenilen kütle transferi gerçekleşebilmelidir. Bunun için anot ve katot bölmeleri arasına yerleştirilen membranın da reaksiyon şartlarına uygunluğu sağlanmalıdır.

Genellikle sinterlenmiş cam diskten yapılan membran anot ve katot bölümleri arasındaki difüzyonu sağlayacak şekilde iyi gözeneklere sahip olmalıdır. Kimyasal yönden inert, temperatüre karşı hassas ve kolayca temizlenebilen cinsten olması da aranan diğer özellikleri arasındadır.

Elektrokimya açısından genellikle anot ve katot yüzeylerinde paralellik sağlanması ön planda tutulduğu için çalışma ve karşıt elektrod bölgeleri yan yana yerleştirilmiştir. Harrar ve Shain ⁽¹²⁾ tarafından yapılan araştırmalar sonucunda ise, en yüksek akım yoğunluğunun sağlandığı karşıt ve çalışma elektrodları arasına referans elektrodunun yerleştirilmesinin gerekli olduğu bulunmuştur. Referans elektrod ikisi arasındaki I_xR düşüşünü minimuma indirmede kolaylık sağlanması amacı ile çalışma elektroduna mümkün olan yakınlıkta yerleştirilmelidir.

6.DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRE (SİKLOVOLTAMETRE)

Elektroaktif komponentlerle çalışma konusunda dönüşümlü voltametre belki de en kullanışlı elektroanalitik tekniktir. Bu metot oksitlenebilen veya redüklenebilen parçacıklar için hızlı veya yavaş olarak taranabilen geniş aralıkta bir potansiyel sınırından oluşur ve burada çalışma elektrodunun potansiyeli, gümüş/gümüşklorür veya doymuş kalomel elektrodun kullandığı referans elektrodla kontrol edilir.

"Dönüşümlü üçgen dalga voltametresi" olarak da tanımlanabilen dönüşümlü voltametre küçük bir deneysel çaba sonucunda referans ve çalışma elektrodu arasında üçgen şeklinde bir potansiyel tarama yapar. Bu taramalar sonucunda anot ve katot yönünde bazı pikler oluşur. Aslında oluşan bu voltaqramlarda potansiyel yatay eksen, akım ise dikey eksen gösterir.

Akım, elektron transfer reaksiyonuna ve elektronegatif maddenin yüzeye doğru hareket etmesine bağlıdır. Uygun potansiyelde madde ve elektron arasındaki akımda bir artış başlar. Elektrod yüzeyinde oluşan oksidasyon ve redüksiyona bağlı olarak bir tepe noktası oluşur. Elektroliz sırasında, reaktanın elektrod yüzeyi yakınlarında konsantrasyonunun azalmaya başlaması ile akım da azalmaya başlar. Oluşan bu tepe noktasına karşılık gelen potansiyele "oksidasyon veya redüksiyon pik potansiyeli" denir. Çizilen voltaqramlarda, bize reaksiyonun tersinmez mi yoksa tersinir mi olduğu konusunda bilgi verir.

Aslında voltametrik bir çalışma sırasında, önce oksidasyon sonra redüksiyon veya önce redüksiyon sonra oksidasyon bölgesinin taranması sonuçta farklı durumlar gösterir. Çünkü önce redükleme pik yönünün taranması sırasındaki ilk pik veya oksitlenme pik yönünün taranması sırasındaki ilk pik gözükmebilir⁽¹³⁻¹⁶⁾.

Siklovoltametrik bir çalışma yapılırken dikkat edilmesi gereken bazı noktalar şunlardır:

1-Eloktroliz edilen madde elektrod üzerinde kaplama yapıyor olabilir. Bunun belirlenebilmesi için birkaç kez ardarda siklovoltagramlar çizilir. Eğer piklerin dönüm noktaları hep aynı noktaya rastlıyorsa "kaplama" olayından bahsedilemez. Buna karşın piklerin dönüm noktaları her dönüşte kayma gösteriyorsa, eloktroliz edilen madde elektrod yüzeyinde kaplama yapıyor demektir.

2- Başka bir elektrodla kaplama yapılması istendiğinde elektrodun önceden temizlenmesi gerekir.

3-Azot gazı eloktroliz hücresinden geçirilirken bütün sistem kapatılır.

4-Siklovoltametik bir çalışma sırasında, çalışma ve karşıt elektrod platin (Pt), paslanmaz çelik alaşım,v.s. referans elektrod olarak Ag, AgCl(s), Hg, Hg₂Cl(s), Hg, Hg(SO₄)(s) alınabilir.

5-Dönüşümlü voltametik bir çalışmada maddenin elektron transferinin net olarak gözlenebilmesi için tarama hızı iyi ayarlanmalıdır. Tarama hızı maddenin eloktrolizi için gerekli olan reaksiyon hızından büyük ise, reaksiyon tamamlanmadan pikler gözükceği için yanılmalara neden olabilir.

6.1. Potantiostat

Potantiostat elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan cihazlardandır. Her zaman üçlü eloktroliz hücresi ile birlikte çalışır. Bunun görevi; referans elektrodla ilgili olarak, çalışma elektrodunun potansiyelini sağlamaktır. Potantiostat tarafından sağlanan akım, yardımcı elektroda bağlı küçük bir direnç düşüşü boyunca voltaj düşüşünü ölçerek sağlanabilir.

6.2. Fonksiyon Jeneratörü

Bu cihaz potantiostatın bir parçası olarak veya potantiostata bağlı bir ayrı ünite olarak da kullanılabilir. Dönüşümlü voltametrenin en önemli parçasıdır. Çalışma elektrodunun potansiyeli uygun bir potansiyele eriştiğinde hız artırılabilir. Bu, fonksiyon jeneratörü vasıtasıyla olur ki, bu hem üçgen hem de çok dalga akımı üretebilir.

6.3.Yazıcı

Potantiostata seri olarak bağlı x/y yazıcısı, x ekseni 0.05-10 v/cm; y ekseni 0.05-10 v/cm skala aralığındadır. Burada Rikadenki RW-11 T (Japon) X/Y yazıcısı kullanılmıştır.



7.DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

7.1.1. Tiyofen ve Özellikleri

Tiyofen renksiz bir madde olup, kaynama noktası 84°C'dir. Tiyofen, furan ile karşılaştırıldığında rezonans enerjisi hayli yüksektir (29 kcal/mol). Heteroaromatik yapıdadır. Çok hızlı sülfate edilebilir. Radikali C₄H₃S (tienil) diye adlandırılır ve 0°C'da karanlıkta saklanır.

7.1.2. Taşıyıcı Elektrolit

Susuz ortamda taşıyıcı olarak tetra bütül amonyum tetra flora borat (TBAFB) kullanıldı. TBAFB için hiç bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Taşıyıcı elektrolit olarak asetonitrilde 0.1 M çözünmüş tetra bütül amonyum tetra flouora borat (TBAFB) C₁₆H₃₆BF₄N (Merck) kullanıldı. Molekül ağırlığı: 329.27 g/mol'dür.

7.1.3.Çözücü (Solvent)

ASETONİTRİL (CH₃CN):

İyi çözme gücü, uygun elektrolit ile iyi iletkenliği, kolay temizlenmesi, oksidasyona ve redüksiyona karşı kararlı olması nedeniyle asetonitril, organik kimyada oldukça yaygın olarak kullanılır. Deneyde asetonitril kullanıldı, fakat asetonitril kullanılmadan önce CaC₂ içinde geri soğutucuda 2 saat destile edildi.

Asetonitrilin bazı özellikleri şunlardır:

Dielektrik sabiti: 37.45

Uygun elektrolitleri: Tetra alkil amonyum halojenürler, perkloratlar ve tetrafloroboratlar.

Çalışma temperatür aralığı: -45°C ile 82°C

Potansiyel sınırı: -3.5 V ile +2.4 V (Pt/NaBF₄ ile +4 V)

Referans elektrod: Ag/AgBF₄(s), BF₄⁻ (0.1 m)

7.1.4. Poliakrilamid (P.A.A) $\left[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONH}_2)-\right]_n$ Makrilamid: 71.08 g/mol

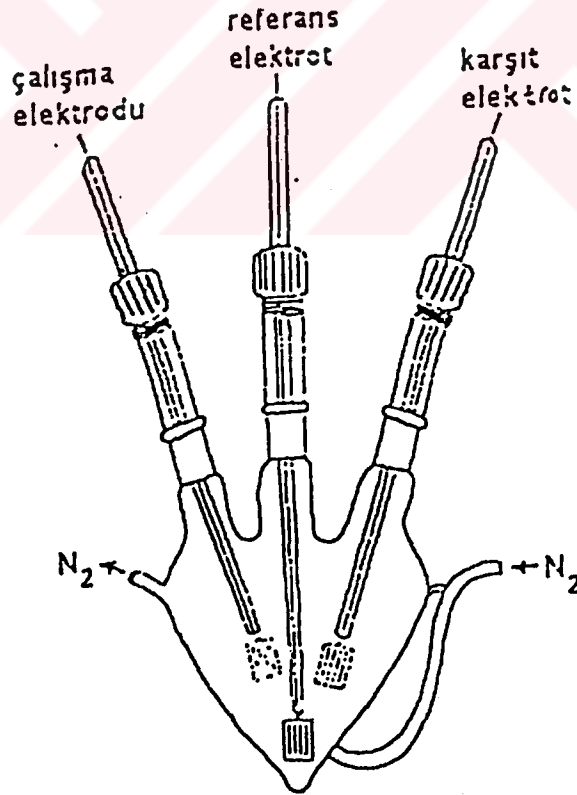
Poliakrilamidin (ALDRICH) %1'lik çözeltisi suda hazırlanarak platin elektrod yüzeyleri kaplandı. Etüvde kurutuldu ve sabit tartıma kadar desikatörde bekletildi.

7.1.5. Elektrodlar

Yardımcı ve çalışma elektrodu olarak Pt levha (2cm x 1cm), referans elektrod olarak; Ag,AgBF₄(s), BF₄⁻ (0.1 m) kullanıldı.

7.2. Elektroliz Hücresi

Elektroliz hücresi yaklaşık 50 ml çözelti alır hücrede elektroliz süresince N₂ gazı geçmesini sağlayan giriş ve çıkış boruları bulunur. Deneysel çalışmada kullanılan elektroliz hücresi Şekil-7.1'de gösterilmiştir.



Şekil-7.1. Elektroliz Hücresi

7.3. Elde Edilen Ürünlerin İncelenmesi

7.3.1. Spektroskopik Yöntemler

7.3.1.1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometre

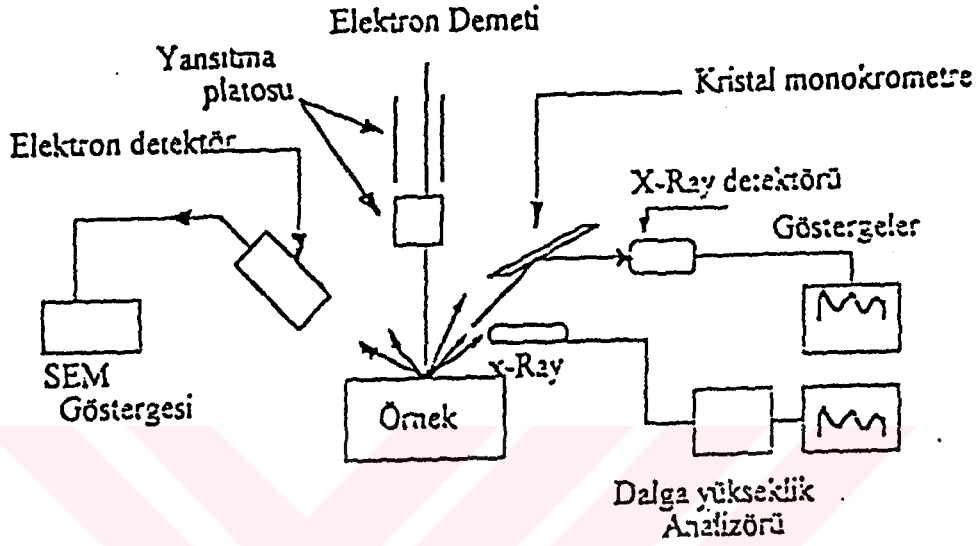
FTIR spektroskopisiyle titreşim spektrumları yardımıyla bir molekülün biçiminin ve yapısının aydınlatılması mümkündür. Organik bileşikler sahip oldukları fonksiyonel gruplara ve bağlara göre belli bir enerji düzeyinde dağılım gösterirler. Bu enerji dağılımı bileşiğin diğer kısımlarını etkilemeyeceği için daha önce deneysel olarak gözlenmiş frekanslara bağlı kalınarak bir organik bileşikte hangi grupların ve bağların bulunduğu tespit edilebilir.

7.3.1.2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Malzeme yüzeyine gönderilen kontrollü elektron demetinin taranması ile elde edilen konsantrasyon haritasının çıkarılması esasına dayanır.

Yansıyan elektron demeti, taramalı elektron mikroskop yardımıyla bilgisayara bağlıdır. Yansıyan elektronların enerjilerine bağlı olarak malzemenin topografya haritasını verir (Şekil-7.2).

Bu bize malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi verir.



Şekil-7.2 : X ışınli mikroskop

7.3.1.3.DSC (Taramalı Diferensiyel Kalorimetre)

Sıcaklık artışına bağlı olarak ısı kaybını gösteren cihazdır.

7.3.1.4.DTG (Diferensiyel Ağırlık Kaybı)

Sıcaklık artışına bağlı olarak ağırlık kaybını gösteren cihazdır.

7.3.2. İletkenliğin Hesaplanması

Yarı iletken filmlerin iletkenlik değerlerini hesaplamak için aşağıdaki formülden yararlanılmıştır.

İletkenlik formülü;

$$\frac{1}{\rho} = \delta = \frac{1}{R \times 4.2 \times t} \quad \text{şeklindedir.}$$

s : siemens (ohm⁻¹ cm⁻¹)

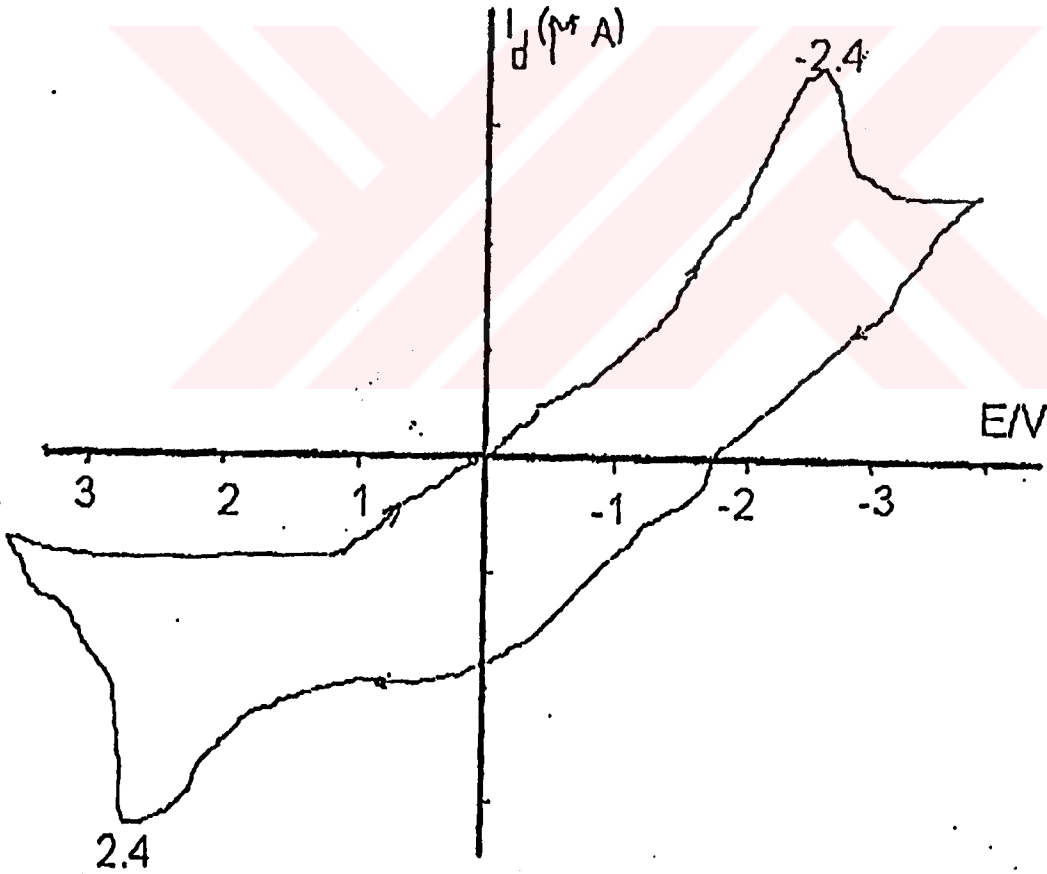
δ : spesifik iletkenlik (ohm⁻¹ cm⁻¹)

ρ : spesifik direnç (ohm)

R : direnç (ohm)

t : kalınlık (cm)

Filmin kalınlığı vidalı kumpas ile ölçüldü. Filmin iki yüzeyi arasında belli bir voltaj uygulandı. Devreden geçen akım şiddeti belli olduğu için buradan direnç (R) hesaplandı. $V = I \times R$ $R = V / I$ ⁽¹⁷⁾. Ayrıca deneylere başlanmadan önce tiyofen monomerinin oksidasyon potansiyeli hesaplandı. Şekil-7.3



Şekil-7.3 : Tiyofen monomerinin Ag/AgBF₄ (0.1 M) ve referans elektroda göre oksidasyon potansiyeli

8.DENEYLER

8.1. Poliakrilamid + Politiyofen Film Eldesi

Poliakrilamid'in (0.1 M) sulu çözeltisinden Pt elektrod üzerine fiziksel olarak yerleştirildi. Etüvde kurutuldu. Desikatörde sabit tartıma gelinceye kadar bekletildi ve tartıldı.Sabit tartıma getirilen platin elektrod yüzeyine mikro pipet yardımı ile 0.1 ml PAA çözeltisi (suda çözünmüş % 1 ' lik) bırakılır ve platin yüzeyine üniform dağılımı yapılır.Etüvde 10-10 dakika kurutulur , desikatöre alınarak oda sıcaklığında kaplanan poliakrilik miktarını hesaplamak için tartım yapılır.Bu denemeye sabit tartıma ulaşıncaya kadar devam edilir.Buna göre aşağıda poliakrilamid ile kaplanmamış platin elektrodun ağırlığı , poliakrilamid ile kaplanmış platin elektrodun ağırlığı ve bu iki ağırlık farkından poliakrilikamid miktarı bulunur.Elektrod elektroliz hücresine konur.5-10 dakika azot gazı geçirilir. ve oksidasyon potansiyeli daha önce bulunduğundan bu potansiyelde elektroliz başlatılır.Elektroliz süresi yazılır.Elektroliz hücresinden çıkan çalışma elektrodu önce etüvde sonra desikatörde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilir. ve tartılır.Tartım farkı bize politiyofen miktarını verir ve film yüzeyindeki ağırlıkça PAA ve PT % ' leri hesaplanır.Bu işlem her film eldesinde tekrarlanır.

8.1.1. %19.35 Poliakrilamid + %81.65 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 7.6026 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 7.6032 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 7.6057 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -0.715 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 20 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{7.6032 - 7.6026}{(7.6032 - 7.6026) + (7.6057 - 7.6032)} \cdot 100 = \% 19.35$$

$$\%PT = \frac{7.6057 - 7.6032}{(7.6032 - 7.6026) + (7.6057 - 7.6032)} \cdot 100 = \% 81.65$$

8.1.2. %5.95 Poliakrilamid + %94.05 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 10.8805 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 10.8810 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 10.8989 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -0.120 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 15 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{10.8810 - 10.8805}{(10.8810 - 10.8805) + (10.8989 - 10.8810)} \cdot 100 = \% 5.95$$

$$\%PT = \frac{10.8989 - 10.8810}{(10.8810 - 10.8805) + (10.8989 - 10.8810)} \cdot 100 = \% 94.05$$

8.1.3. %22 Poliakrilamid + %78 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 15.2134 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 15.2140 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 15.2161 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -0.800 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 20 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{15.2140 - 15.2134}{(15.2140 - 15.2134) + (15.2161 - 15.2140)} \cdot 100 = \% 22$$

$$\%PT = \frac{15.2161 - 15.2140}{(15.2140 - 15.2134) + (15.2161 - 15.2140)} \cdot 100 = \% 78$$

8.1.4. %22.5 Poliakrilamid + %77.5 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 14.7924 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 14.7935 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 14.7964 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -0.915 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 25 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{14.7935 - 14.7924}{(14.7935 - 14.7924) + (14.7964 - 14.7935)} \cdot 100 = \% 22.5$$

$$\%PT = \frac{14.7964 - 14.7935}{(14.7935 - 14.7924) + (14.7964 - 14.7935)} \cdot 100 = \% 77.5$$

8.1.5. %35 Poliakrilamid + %65 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 7.6253 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 7.6229 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 7.6240 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -1.1 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 20 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{7.6229 - 7.6223}{(7.6229 - 7.6223) + (7.6240 - 7.6229)} \cdot 100 = \% 35$$

$$\%PT = \frac{7.6240 - 7.6229}{(7.6229 - 7.6223) + (7.6240 - 7.6229)} \cdot 100 = \% 65$$

8.1.6. %26.08 Poliakrilamid + %73.92 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 15.2917 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 15.2923 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 15.2940 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -0.900 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 15 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{15.2923 - 15.2917}{(15.2923 - 15.2917) + (15.2940 - 15.2923)} \cdot 100 = \% 26.08$$

$$\%PT = \frac{15.2940 - 15.2923}{(15.2923 - 15.2917) + (15.2940 - 15.2923)} \cdot 100 = \% 73.92$$

8.1.7. %35.71 Poliakrilamid + %64.29 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 15.2105 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 15.2110 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 15.2119 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -0.905 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 25 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{15.2110 - 15.2105}{(15.2110 - 15.2105) + (15.2119 - 15.2110)} \cdot 100 = \% 35.71$$

$$\%PT = \frac{15.2119 - 15.2110}{(15.2110 - 15.2105) + (15.2119 - 15.2110)} \cdot 100 = \% 64.29$$

8.1.8. %21 Poliakrilamid + %79 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 14.7891 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 14.7895 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 14.7910 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -1.567 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 20 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{14.7895 - 14.7891}{(14.7895 - 14.7891) + (14.7910 - 14.7895)} \cdot 100 = \% 21$$

$$\%PT = \frac{14.7910 - 14.7895}{(14.7895 - 14.7891) + (14.7910 - 14.7895)} \cdot 100 = \% 79$$

8.1.9. %7.69 Poliakrilamid + %92.23 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 15.2899 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 15.2902 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 15.2938 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -1.981 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 1 \text{ saat } 10 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{15.2902 - 15.2899}{(15.2902 - 15.2899) + (15.2938 - 15.2902)} \cdot 100 = \% 7.69$$

$$\%PT = \frac{15.2938 - 15.2902}{(15.2902 - 15.2899) + (15.2938 - 15.2902)} \cdot 100 = \% 92.31$$

8.1.10. %45 Poliakrilamid + %55 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 7.6003 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 7.6008 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 7.6014 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -1.941 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 25 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{7.6008 - 7.6003}{(7.6008 - 7.6003) + (7.6014 - 7.6008)} \cdot 100 = \% 45$$

$$\%PT = \frac{7.6014 - 7.6008}{(7.6008 - 7.6003) + (7.6014 - 7.6008)} \cdot 100 = \% 55$$

8.1.11. %10 Poliakrilamid + %90 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 10.8804 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 10.8808 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 10.8844 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -1.900 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 20 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{10.8808 - 10.8804}{(10.8844 - 10.8808) + (10.8808 - 10.8804)} \cdot 100 = \% 10$$

$$\%PT = \frac{10.8844 - 10.8808}{(10.8808 - 10.8804) + (10.8844 - 10.8808)} \cdot 100 = \% 90$$

8.1.12. %7 Poliakrilamid + %93 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 15.2896 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 15.29 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 15.2953 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -2.3 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 50 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{15.29 - 15.2896}{(15.29 - 15.2896) + (15.2953 - 15.29)} \cdot 100 = \% 7$$

$$\%PT = \frac{15.2953 - 15.29}{(15.29 - 15.2896) + (15.2953 - 15.29)} \cdot 100 = \% 93$$

8.1.13. %34 Poliakrilamid + %66 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 15.2075 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 15.2079 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 15.2087 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -2.52 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 25 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{15.2079 - 15.2075}{(15.2079 - 15.2075) + (15.2087 - 15.2079)} \cdot 100 = \% 34$$

$$\%PT = \frac{15.2087 - 15.2079}{(15.2079 - 15.2075) + (15.2087 - 15.2079)} \cdot 100 = \% 66$$

8.1.14. %5 Poliakrilamid + %95 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 15.2885 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 15.2887 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 15.2925 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -2.4 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 15 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{15.2887 - 15.2885}{(15.2887 - 15.2885) + (15.2925 - 15.2887)} \cdot 100 = \% 5$$

$$\%PT = \frac{15.2925 - 15.2887}{(15.2887 - 15.2885) + (15.2925 - 15.2887)} \cdot 100 = \% 95$$

8.1.15. %3 Poliakrilamid + %97 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 7.5966 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 7.5967 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 7.6005 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -2.78 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 20 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{7.5967 - 7.5966}{(7.5967 - 7.5966) + (7.6005 - 7.5967)} \cdot 100 = \% 3$$

$$\%PT = \frac{7.6005 - 7.5967}{(7.5967 - 7.5966) + (7.6005 - 7.5967)} \cdot 100 = \% 97$$

8.1.16. %20 Poliakrilamid + %80 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 15.2862 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 15.2865 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 15.2877 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -1.85 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 15 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{15.2865 - 15.2862}{(15.2865 - 15.2862) + (15.2877 - 15.2865)} \cdot 100 = \% 20$$

$$\%PT = \frac{15.2877 - 15.2865}{(15.2865 - 15.2862) + (15.2877 - 15.2865)} \cdot 100 = \% 80$$

8.1.17. %66 Poliakrilamid + %34 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 12.5305 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 12.5309 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 12.5311 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -0.94 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 1 \text{ saat}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{12.5309 - 12.5305}{(12.5309 - 12.5305) + (12.5311 - 12.5309)} \cdot 100 = \% 66$$

$$\%PT = \frac{12.5311 - 12.5309}{(12.5309 - 12.5305) + (12.5311 - 12.5309)} \cdot 100 = \% 34$$

8.1.18. %27.27 Poliakrilamid + %72.73 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 13.4091 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 13.4094 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 13.4102 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -0.97 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 15 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{13.4094 - 13.4091}{(13.4094 - 13.4091) + (13.4102 - 13.4094)} \cdot 100 = \% 27.27$$

$$\%PT = \frac{13.4102 - 13.4094}{(13.4094 - 13.4091) + (13.4102 - 13.4094)} \cdot 100 = \% 72.73$$

8.1.19. %45 Poliakrilamid + %55 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 12.5273 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 12.5277 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 12.5282 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -1.2 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 25 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{12.5277 - 12.5273}{(12.5277 - 12.5273) + (12.5282 - 12.5277)} \cdot 100 = \% 45$$

$$\%PT = \frac{12.5282 - 12.5277}{(12.5277 - 12.5273) + (12.5282 - 12.5277)} \cdot 100 = \% 55$$

8.1.20. %50 Poliakrilamid + %50 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 13.0184 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 13.0186 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 13.0188 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -1.6 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 1 \text{ saat } 15 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{13.0186 - 13.0184}{(13.0186 - 13.0184) + (13.0188 - 13.0186)} \cdot 100 = \% 50$$

$$\%PT = \frac{13.0188 - 13.0186}{(13.0186 - 13.0184) + (13.0188 - 13.0186)} \cdot 100 = \% 50$$

8.1.21. %25 Poliakrilamid + %75 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 12.6605 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 12.6607 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 12.6613 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -1.295 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 15 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{12.6607 - 12.6605}{(12.6607 - 12.6605) + (12.6613 - 12.6607)} \cdot 100 = \% 25$$

$$\%PT = \frac{12.6613 - 12.6607}{(12.6607 - 12.6605) + (12.6613 - 12.6607)} \cdot 100 = \% 75$$

8.1.22. %37.5 Poliakrilamid + %62.5 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 13.4090 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 13.4093 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 13.4098 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -1.25 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 20 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{13.4093 - 13.4090}{(13.4093 - 13.4090) + (13.4098 - 13.4093)} \cdot 100 = \% 37.5$$

$$\%PT = \frac{13.4098 - 13.4093}{(13.4093 - 13.4090) + (13.4098 - 13.4093)} \cdot 100 = \% 62.5$$

8.1.23. %20 Poliakrilamid + %80 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 12.5271 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 12.5274 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 12.5286 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -1.281 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 15 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{12.5274 - 12.5271}{(12.5274 - 12.5271) + (12.5286 - 12.5274)} \cdot 100 = \% 20$$

$$\%PT = \frac{12.5286 - 12.5274}{(12.5274 - 12.5271) + (12.5286 - 12.5274)} \cdot 100 = \% 80$$

8.1.24. %29.58 Poliakrilamid + %71.42 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 12.5268 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 12.5272 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 12.5282 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -1.19 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 25 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{12.5272 - 12.5268}{(12.5272 - 12.5268) + (12.5282 - 12.5272)} \cdot 100 = \% 29.58$$

$$\%PT = \frac{12.5282 - 12.5272}{(12.5272 - 12.5268) + (12.5282 - 12.5272)} \cdot 100 = \% 71.42$$

8.1.25. %36 Poliakrilamid + %64 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 13.4088 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 13.4092 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 13.4099 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -1.285 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 15 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{13.4092 - 13.4088}{(13.4092 - 13.4088) + (13.4099 - 13.4092)} \cdot 100 = \% 36$$

$$\%PT = \frac{13.4099 - 13.4092}{(13.4092 - 13.4088) + (13.4099 - 13.4092)} \cdot 100 = \% 64$$

8.1.26. %25 Poliakrilamid + %75 Politiyofen konsantrasyonlu film eldesi

$$Pt = 13.0172 \text{ g}$$

$$Pt + PAA = 13.0174 \text{ g}$$

$$Pt + PAA + PT = 13.0180 \text{ g}$$

$$\text{Elektroliz Gerilimi} = -1.305 \text{ V}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 20 \text{ dakika}$$

$$\text{Elektroliz Akım Yoğunluğu} = 5 - 10 \text{ mA/cm}^2$$

$$\%PAA = \frac{13.0174 - 13.0172}{(13.0174 - 13.0172) + (13.0180 - 13.0174)} \cdot 100 = \% 25$$

$$\%PT = \frac{13.0180 - 13.0174}{(13.0174 - 13.0172) + (13.0180 - 13.0174)} \cdot 100 = \% 75$$

9. İLETKENLİĞİN DENEYSEL HESAPLANMASI

Değişik konsantrasyonlarda elde edilen yarı iletken PAA ve PT filmlerinin deneysel iletkenliği %0 ile %50 ve %50 ile % 80 arasındaki değerlerde gözlemlendi.

$$\%25 \text{ PAA} + \%75 \text{ PT filmi için; } \delta = \frac{1}{388 \times 4.2 \times 40 \times 10^{-4}} = 0.153 \text{ s / cm'dir.}$$

$$\%28.5 \text{ PAA} + \%71.5 \text{ PT filmi için; } \delta = \frac{1}{526 \times 4.2 \times 40 \times 10^{-4}} = 0.112 \text{ s / cm'dir.}$$

$$\%66 \text{ PAA} + \%34 \text{ PT filmi için; } \delta = \frac{1}{744 \times 4.2 \times 40 \times 10^{-4}} = 0.080 \text{ s / cm'dir.}$$



10. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

10.1. Sonuç

Destek elektrod yüzey olarak tanımladığımız PAA filminin belirli kalınlıkları dışında, bu yüzeyde tiyofen polimerleşmesi gerçekleşmedi. Çünkü PAA yalıtkan bir malzeme olduğundan, elektrod yüzey iletkenliğini olumsuz yönde etkiledi. Bu olumsuzluğu yok etmek için, susuz ortam karışımında, tiyofenin polimerizasyonuna gerekli olan gerilimin daha fazlası uygulandı. Fakat bu durum, tiyofenin susuz ortamda bozunmasına sebep oldu. Sonuçta uygulanabilen maksimum PAA kalınlık oranı %66 olarak saptandı.

Elde edilen PAA+PT filminin kompozit yada kopolimer olduğunu anlamak için önce çözünürlük denemesi yapıldı. Elde edilen filmin (PAA+PT) önce sabit tartımı alındı. Suda 1 gün bekletildi ve tekrar ağırlık kaybı saptandı. Sonuçta PAA suda çözüldüğünden malzemenin kopolimer olmadığı belirlendi. FTIR cihazı ile ortamın PAA ve PT ayrı ayrı karakteristik dalga sayıları belirlendi (Şekil-10.1).

PT'de temel bandlar; 3445 cm^{-1} , 2825 cm^{-1} , 2300 cm^{-1} , 1675 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} 'dir (Şekil-10.2). PAA'da ise; 3340.16 cm^{-1} , 3193.60 cm^{-1} , 2931.32 cm^{-1} ve 1558.51 cm^{-1} 'dir (Şekil-10.3).

%20 PAA + %80 PT filminin FTIR spektrumunda, PT'e ait 3368 cm^{-1} , 2825 cm^{-1} , 2300 cm^{-1} , 1675 cm^{-1} ve 758 cm^{-1} bandları ile PAA'ya ait 3340.16 cm^{-1} , 3193.60 cm^{-1} , 2931.32 cm^{-1} ve 1558.51 cm^{-1} .bandlarının değişmediği görüldü. Buna karşın PAA'da 3500 cm^{-1} 'de iki band görülmüştür. Bu durum bandların PAA'ya ait olduğunu gösterir (Şekil-10.4).

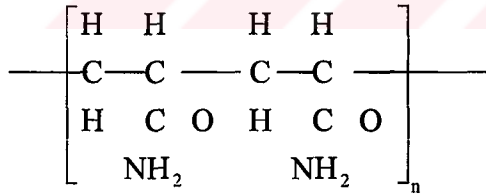
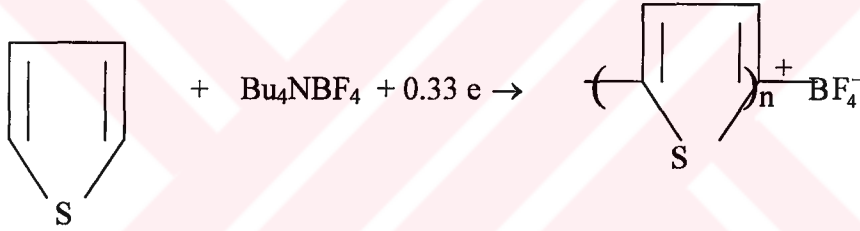
%34 PAA + %66 PT filminin FTIR spektrumunda, PT'e ait 3368 cm^{-1} , 3200 cm^{-1} , 2425 cm^{-1} , 2300 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} ve 740 cm^{-1} bandları ile PAA'ya ait 3340.16 cm^{-1} , 3193.60 cm^{-1} , 2931.32 cm^{-1} ve 1558.51 cm^{-1} bandlarının değişmediği görüldü. Fakat PAA'da 3500 cm^{-1} 'de iki band görülmüştür. Bu durum bandların PAA'ya ait olduğunu gösterir (Şekil-10.5).

%45 PAA + %55 PT filminin FTIR spektrumunda, PT'e ait 3368 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , 2300 cm^{-1} , 700 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} bandları ile PAA'ya ait 3340.16 cm^{-1} , 3193.60 cm^{-1} , 2931.32 cm^{-1} ve 1558.51 cm^{-1} bandlarının değişmediği görüldü. Buna karşın PAA'da 3500 cm^{-1} 'de iki band görülmüştür. Bu durum bandların PAA'ya ait olduğunu gösterir (Şekil-10.6).

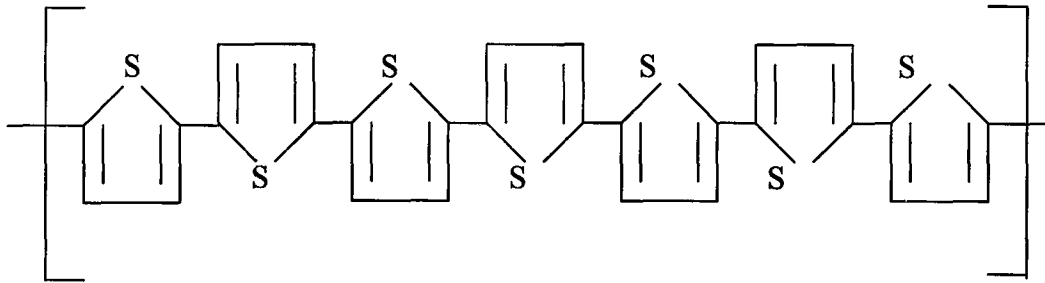
10.2. Değerlendirme

PAA + PT filminin blend bir malzeme olup olmadığını kesin olarak tanımlamak için SEM ile çekilen fotoğrafları değerlendirildi. Değerlendirme yapmadan önce elektrod yüzeyinde oluşan reaksiyonu tanımlamak gerekir.

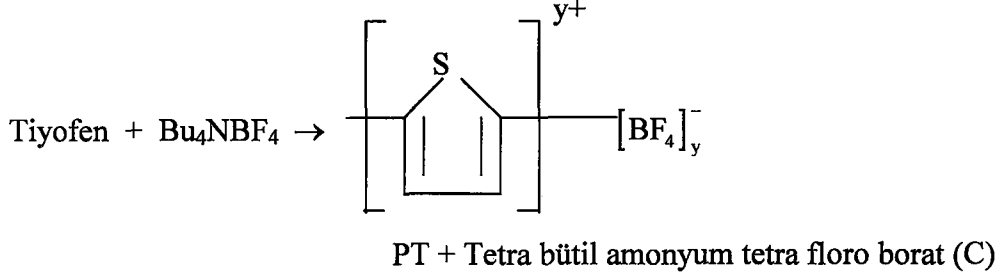
Reaksiyon mekanizması;



Poli Akril Amid (A)



Politiyofen (B)



%34 PAA + %66 PT filmi sonucunda; A + B + C \rightarrow BLEND

%22 PAA + %78 PT filminin kesit yüzeyi SEM ile incelendiğinde matriks yüzeye değişik küresel büyüklükte yerleşmiş PT ile bunun üzerine serpiştirilmiş gibi duran taşıyıcı elektrolit kristallerine rastlanmaktadır. PT kristal kürelerin yerleşimi üniform değildir (Şekil-10.7).

%22 PAA + %78 PT içeren filmin SEM incelenmesinde yüzeye yapışmış PT filmi ile yüzeye yerleşmiş taşıyıcı elektrolit (BF_4^-) kristallerine rastlanmaktadır. PT filmi matriks PAA filminin tamamını örtmemekte ve yer yer boşluklar görülmektedir (Şekil-10.8).

%10 PAA + %90 PT içeren filmin üst görünüşü SEM ile incelendiğinde; matriks yüzeye karnabahar biçiminde yerleşmiş PT kristallerine rastlanmaktadır. Bu kristal yapıya girmiş tek tek taşıyıcı elektrolit kristallerini görmekteyiz. Politiyofen kristallerinin oluşumu ve yerleşimi bize malzemenin blend yapıda olduğunu göstermektedir (Şekil-10.9).

%10 PAA + %90 PT içeren filmin kesit yapısı SEM ile incelendiğinde matriks yüzeye rastgele yerleşmiş taşıyıcı elektrolitlerle, politiyofen kristallere rastlanmaktadır (Şekil-10.10).

Bu dört adet filmin SEM ile incelenmesinden çıkan sonuç şu olmaktadır.

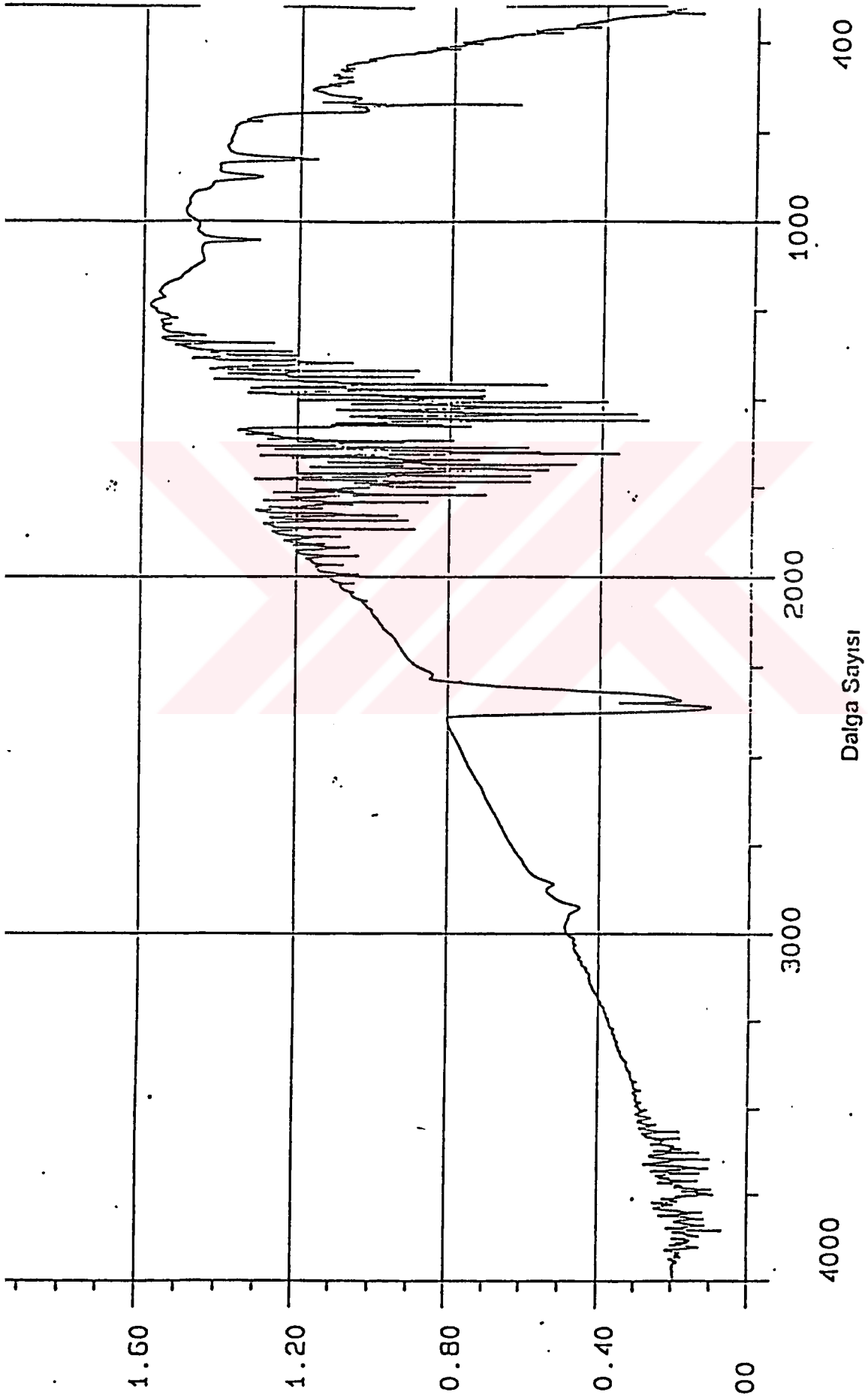
a) Politiyofen kristalleri poliakrilamid filminin üzerine rastgele ve üniform olmayan küresel büyüklükte yerleşmekte ve poliakrilamid filmi ile kimyasal bir etkileşmeye girmemektedir.

b) Politiyofen kristallerinin büyüklükleri aynı olmayıp, üst üste kümeleşen kristal yapısı ile bize malzemenin blend yapıda olduğunu göstermektedir.

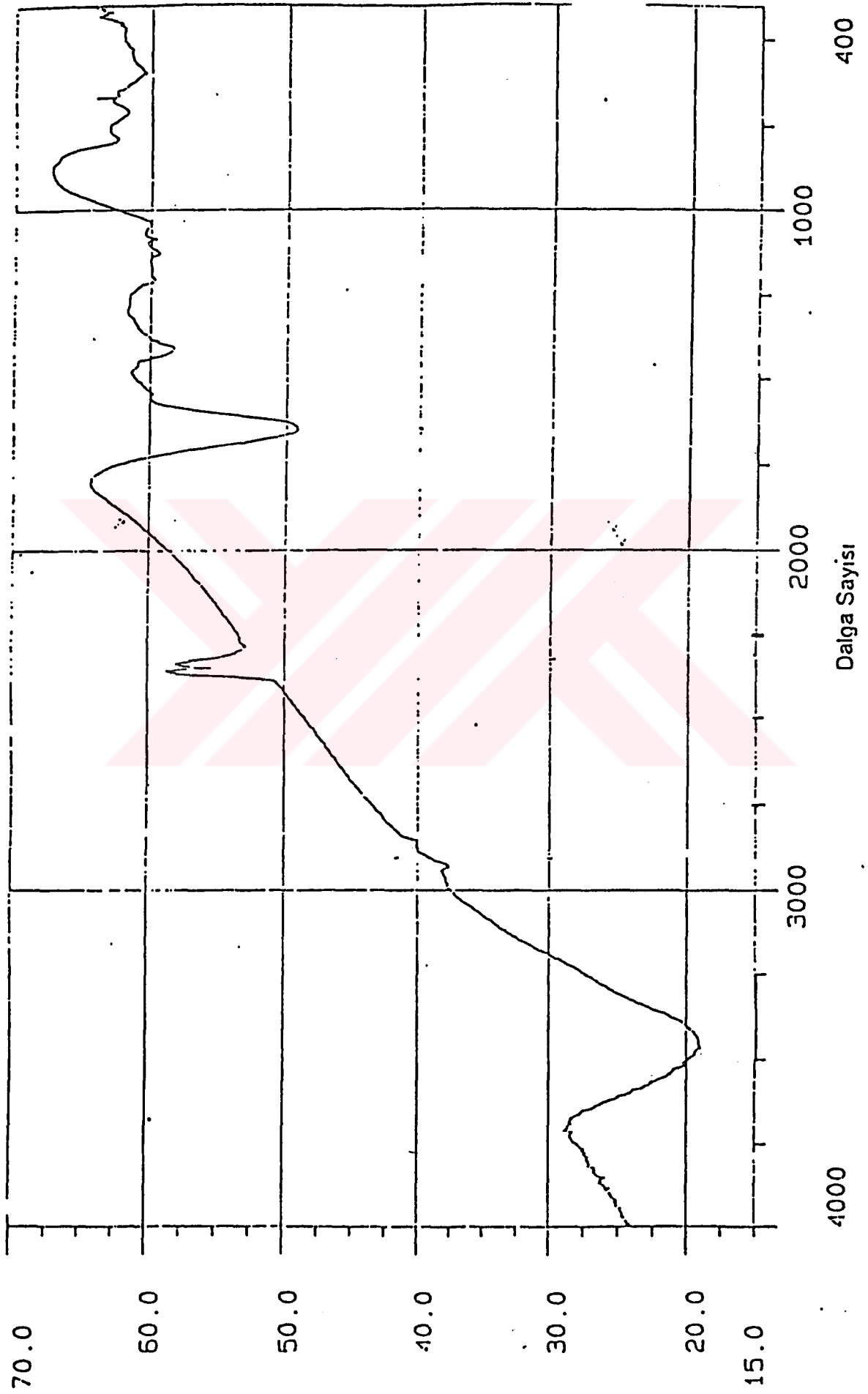
c) Taşıyıcı elektrolit kristallerinin büyüklüğü ve yüzeye yerleşim biçimi rastgele olmakta ve politiyofen kristalleri ile kimyasal bir bağ oluşturmamaktadır.

10°C/dakika artışına göre DTG grafiği incelendiğinde 100°C'da ve 350°C'da 2 pik değişimi görülmekte, aynı malzemenin DSC grafiğinde ise 90°C'da tek pik görüldü. Bunun nedeni %5 PAA + %95 PT nedeniyle sadece PT 'in kalori değerini görebildik. Bu her iki grafik bize iki karışım malzemenin kompozisyonunu göstermektedir (Şekil-10.11 , Şekil-10.12).

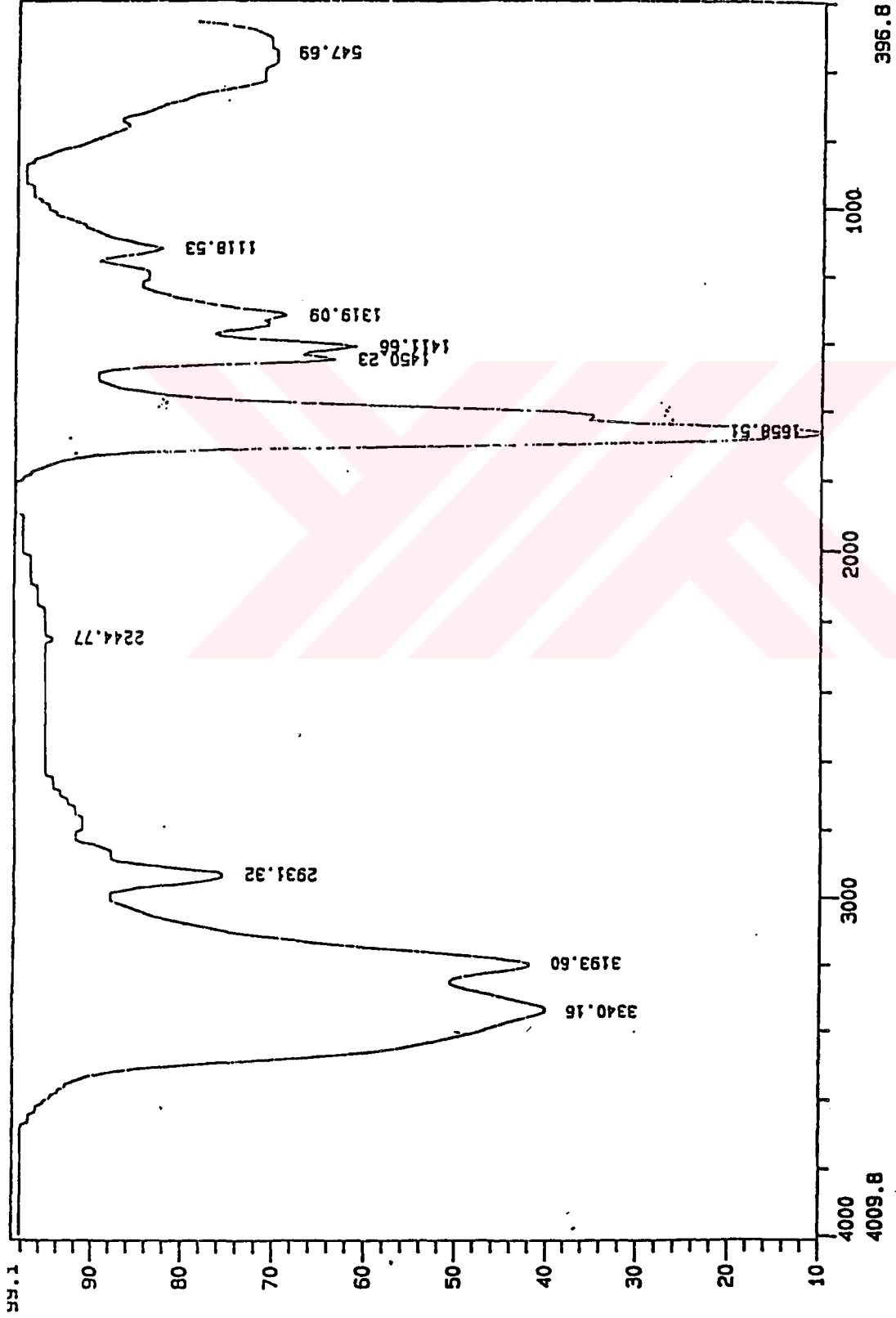
Tüm bu veriler malzemenin blend yapıda olduğunu göstermektedir.



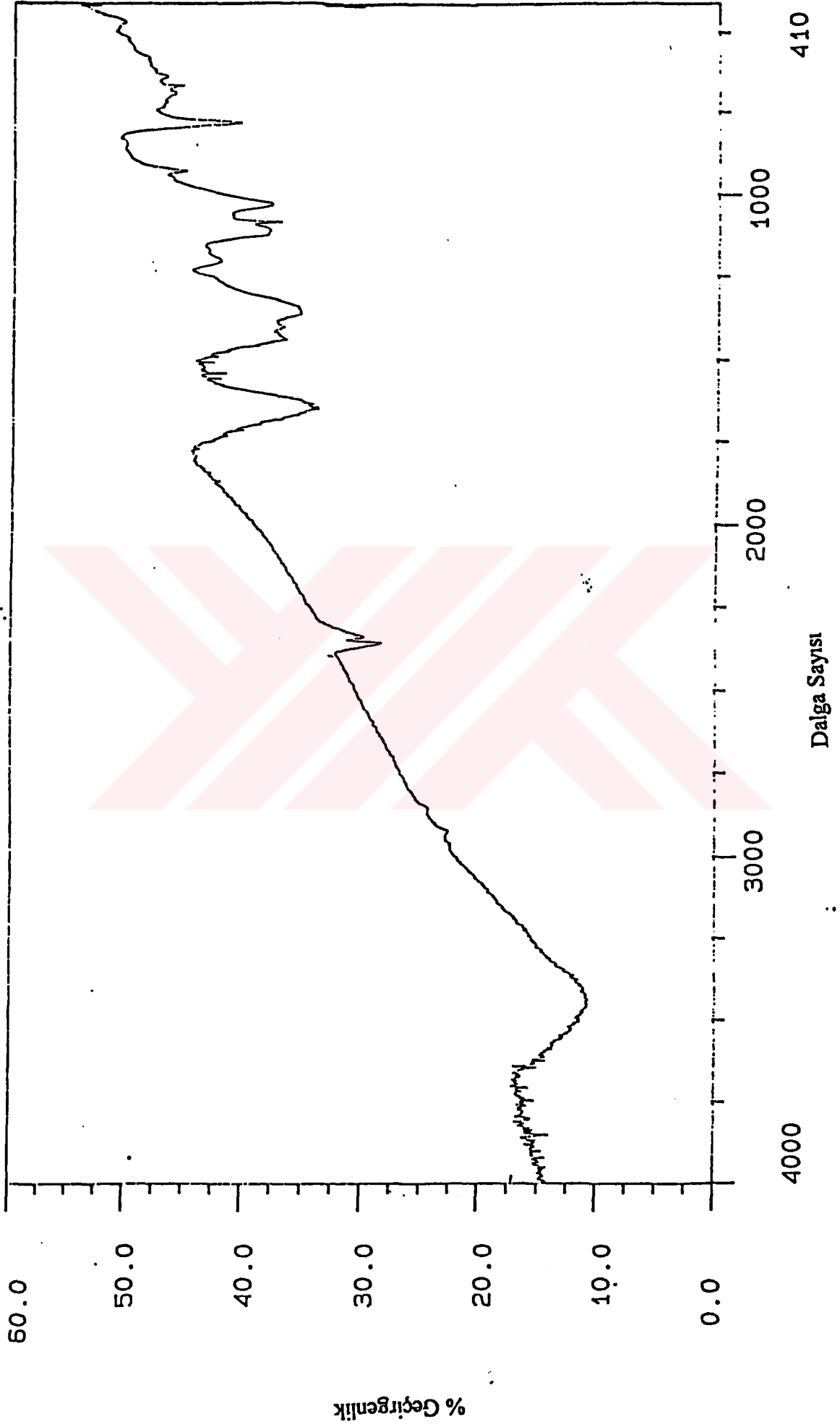
Şekil-10.1. Ortanın IR'si



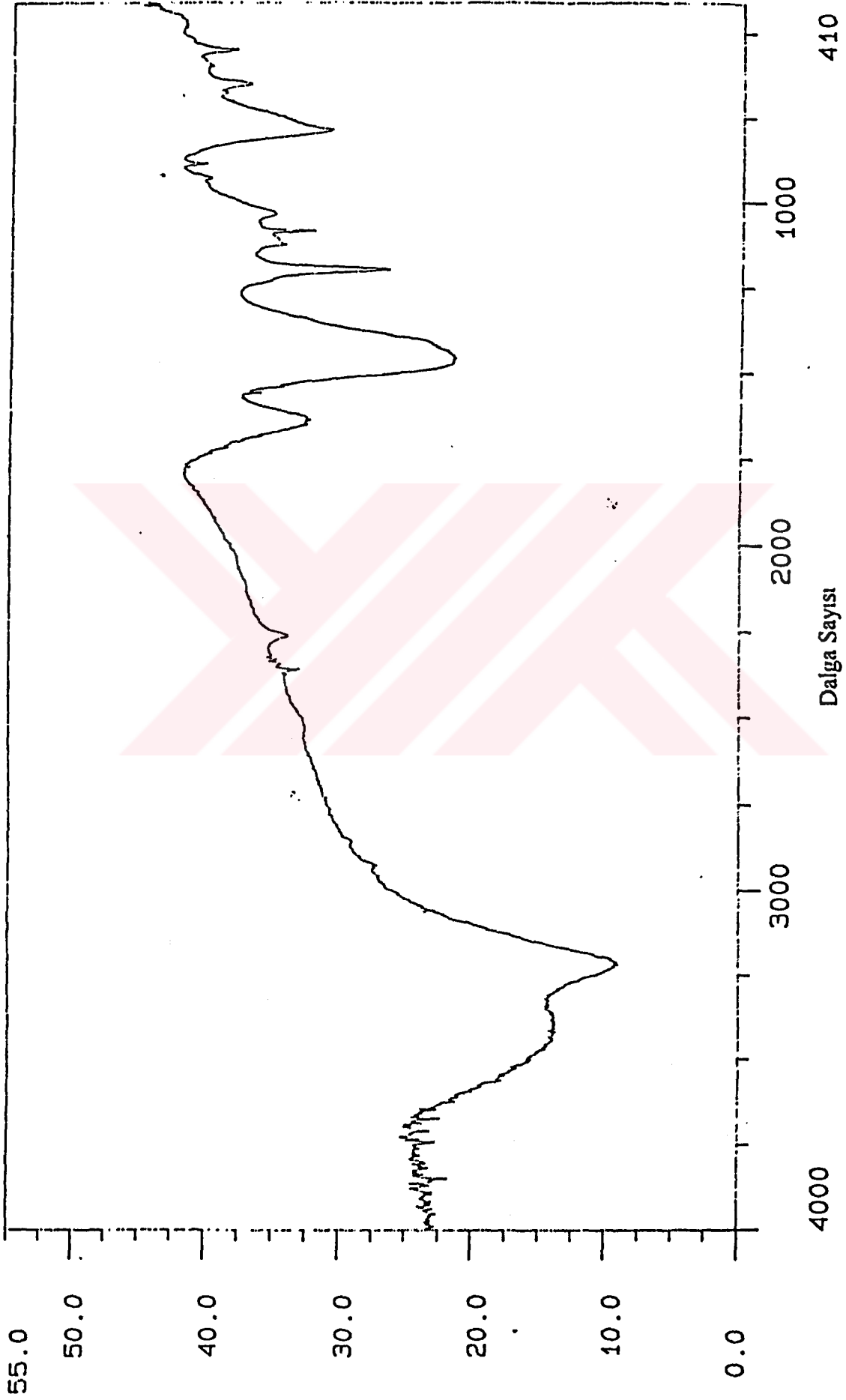
Sabit 10.2 DT'nin VR ile Alınan ID'ni



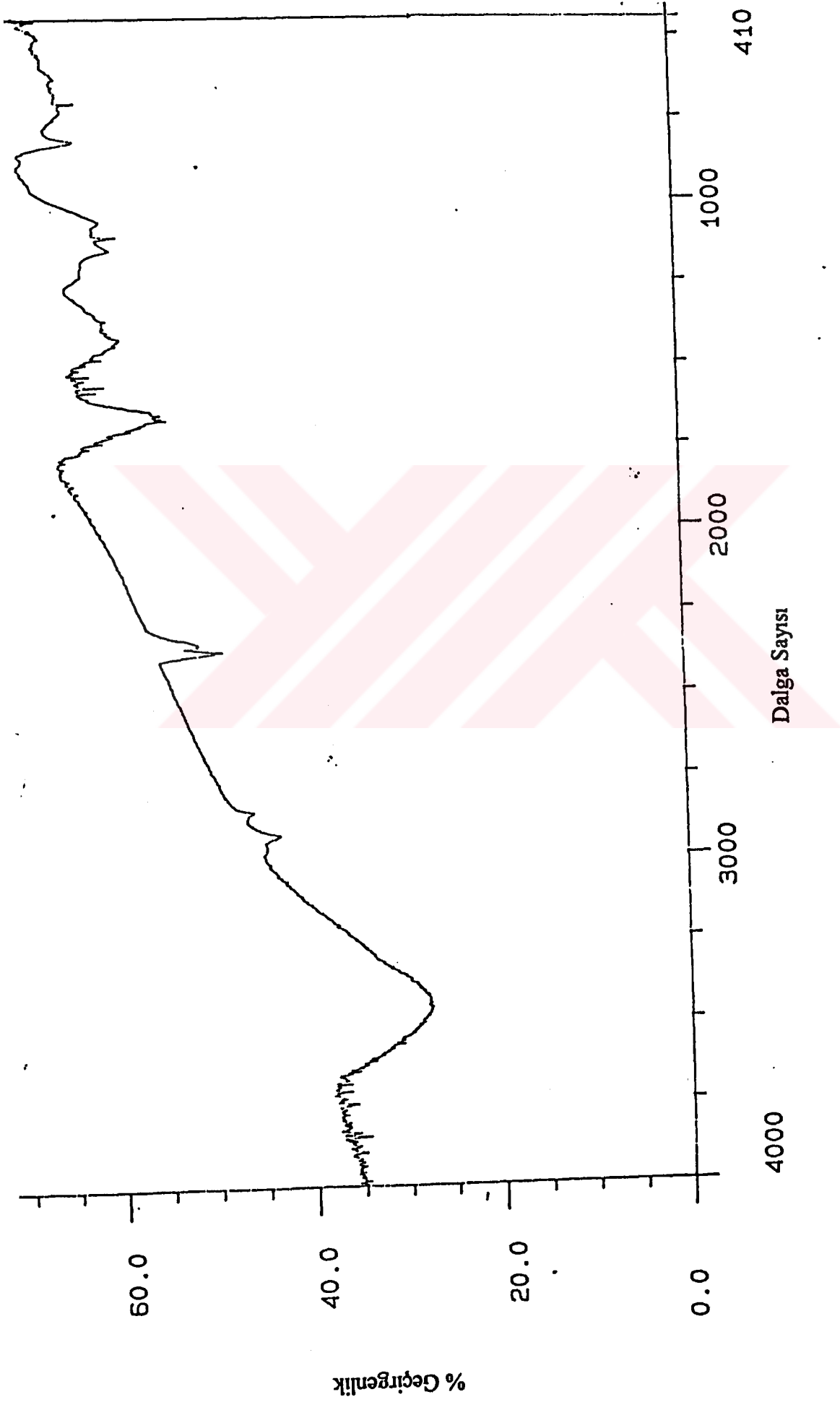
Şekil-10.3. PAA'nın KBr ile Alınan IR'si



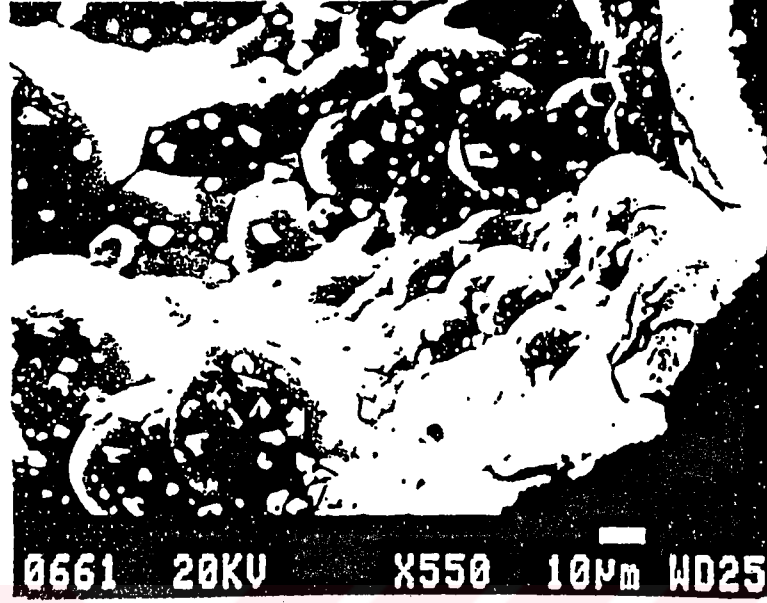
Şekil-10.4. %20 PAA + %80 PT Filminin KBr ile Alınan IR'si



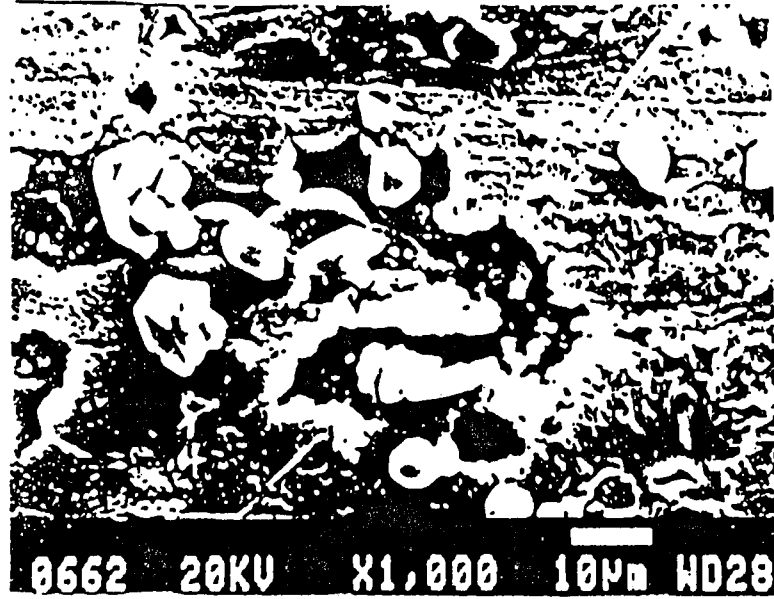
Şekil-10.5. %34 PAA + %66 PT Filminin KBr ile Alınan IR'si



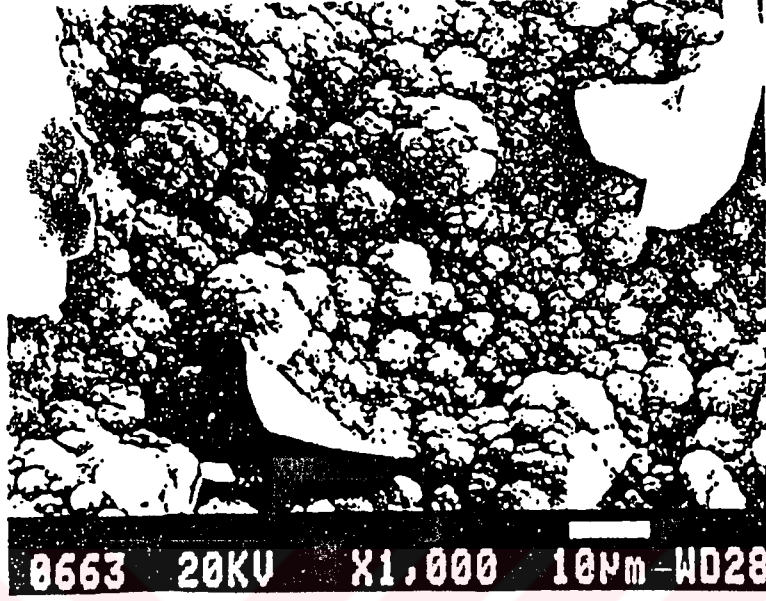
Şekil-10.6. %45 PAA + %55 PT Filminin KBr ile Alınan IR'si



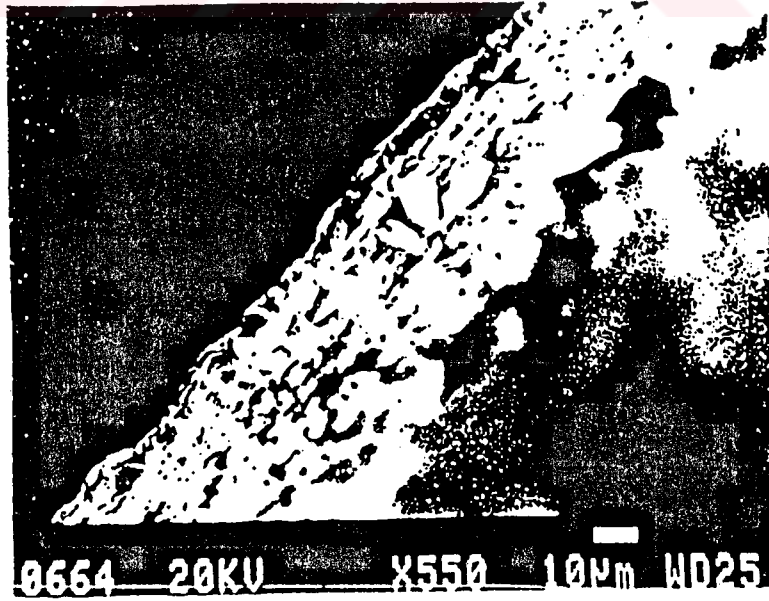
Şekil-10.7. %22 PAA + %78 PT numunesinin yüzey topografyası ve üst yüzet bağlantılı kesit yüzeyi



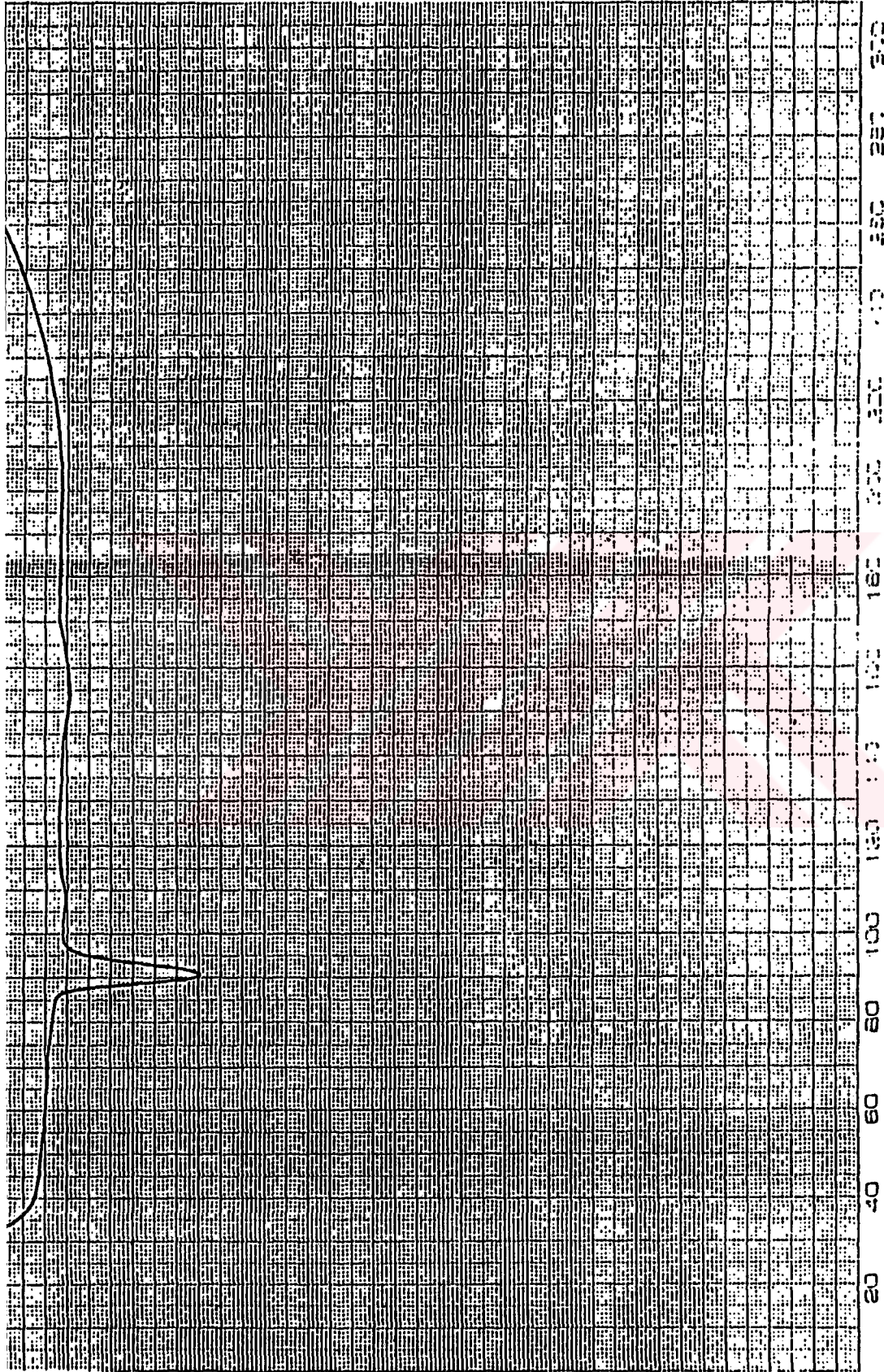
Şekil-10.8. %22 PAA + %78 PT numunesinin kırık yüzey tane morfolojisi



Şekil-10.9. %10 PAA + %90 PT numunesinin yüzey topografyası ve üst yüzet bağlantılı kesit yüzeyi



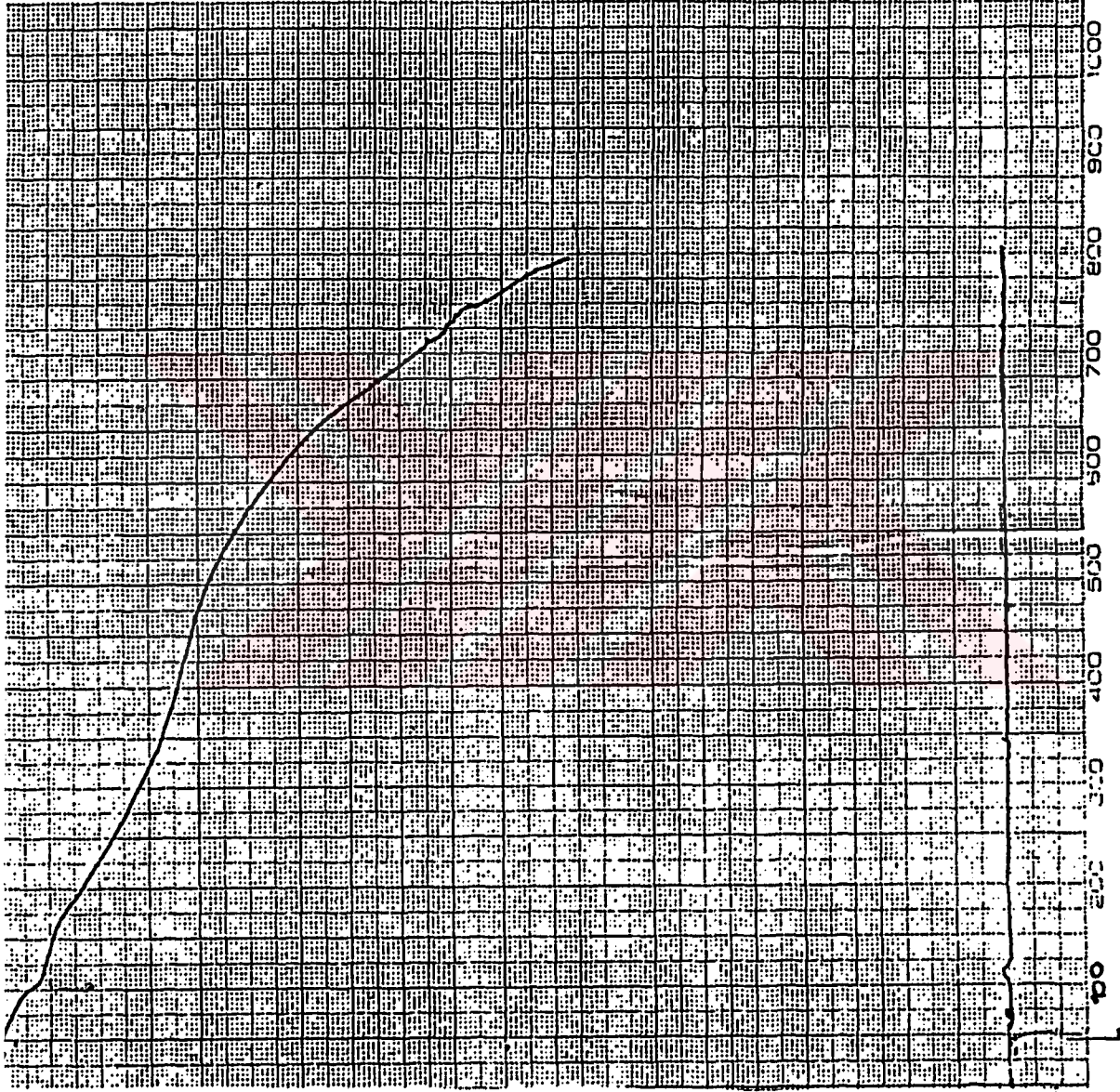
Şekil-10.10. %10 PAA + %90 PT numunesinin kırık yüzey tane morfolojisi



Kalori

Sıcaklık

Şekil-10.11. DSC



Ağırlık Kaybı

Şekil-10.12. DTG

KAYNAKLAR

1. V. Bocci and G.P. Gardini, *J. Chem. Soc. Communication*, 148,(1986).
2. O. Niwa and T. Tamamura, *J. Chem. Soc. Communication*, 817,(1984).
3. M. DePaoli, R.J. Waltmann, A.F.Diaz and J.Bargon, *J.Chem. Soc., Chem. Communication*, 1015, (1984).
4. B. Tieke and W. Gabriel, *Polymer*, 31,20, (1990).
5. H.Shirakawa, E. J. Louis, EA. G. Mac Diarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J. Chem . Soc. Chem. Commun*, 578 (1977).
6. H.L.Wang, L.Toppare and J.E.Fernandez, *Macromolecules*, 23, 1053, (1990).
7. G.P.Zhang, G.R.Peng and X.T.BI, *Syn. Met.*, 55-57, 1123-1128, (1993).
8. E.Ruckenstein, J.H.Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 1209-1218, (1993).
9. B.Zinger and D.Kijel, *Syn. Met.*, 41-43, 1013-1023, (1991).
- 10.E.Ruckenstein and J.H.Chen, *Polymer*, 32, 7, 1230-1235, (1991).
- 11.L.Toppare, *Tr.J. of Chemistry*, 21, 30-34, (1997).
- 12.Nicholson. R. S, *Shan. I ; Analytical Chemistry*, Vol.36, 706-723,(1994).
- 13.T.F.Otero, R.Tejada and A.S.Elola, *Polymer*, 28, 651-656, (1987).
- 14.T.F.Otero, J.Rodriguez and E.de Larrate-Azelain, *Polymer*, 31, 220-228, (1990).
- 15.K.K.Kanazawa, A.F.Diaz, R.H.Geiss, W.D.Gill, J.F.Kwak, J.A.Logan, J.F.Rabolt and G.B. Street, *J. Chem. Soc., Chem. Communication*, 854, (1979).
- 16.G.Tourillon, *In Handbook of Conducting Polymers*, Vol.1, ed. T.A.Skotheim, Marcel Dekker, New York, 293-350, (1986).
- 17.T.A.Skotheim, M. Delker, *Handbook of Conducting Polymers*, Inc New York.

ÖZGEÇMİŞ

- Doğum Tarihi : 01.05.1972
Doğum Yeri : İstanbul
İlk Öğrenimi : Hırka-i Şerif İlkokulu (1978-1983)
Orta Öğrenimi : Ahmet Rasim Ortaokulu (1983-1986)
Lise Öğrenimi : Pertevniyal Lisesi (1986-1989)
Yüksek Öğrenimi : Y.T.Ü. Kimya-Metalürji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
(1990-1994)
: Y.T.Ü.Yabancı Diller Bölümü
İngilizce Hazırlık (1994-1995)

