

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

23087

POLİETİLENADİPAT (PEA) ÜZERİNE  
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE PİROL'ÜN POLİMERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜH. SENA ÖZDEMİR (TORAMAN)

İSTANBUL-1992

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

**POLİETİLENADİPAT (PEA) ÜZERİNE  
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE PİROL'ÜN POLİMERİZASYONU**

**Tez Savunma Tarihi :**

**Tez Yöneticisi :**

**Jüri Üyeleri :**

## TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezi çalışmalarını için gerekli izni veren Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. Salih DİNÇER'e çalışmalarım sırasında değerli yardımlarını esirgemeyen tez yöneticim Sayın Yrd.Doç.Dr.Seyfettin ERTURAN'a teşekkür ederim.

Tüm öğrenim yaşamımda olduğu gibi tez çalışmalarım sırasında; her türlü yardım ve desteği veren aileme ve eşime teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında çeşitli aşamalarda destek sağlayan ODTÜ Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof.Dr. Levent TOPPARE'ye ve laboratuvar arkadaşlarına teşekkür ederim.

Tez çalışmalarında bana yardımcı olan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

## ÖZET

Bu çalışmada, polietilen adipat üzerine elektrokimyasal yöntemle pirol'ün polimerizasyonunu gerçekleştirmeye çalıştık. Elde edilen polimer filminin yapısını açıklamaya çalıştık.

Değişik konsantrasyonlarda elde edilen polietilen adipat, polipirol filminin gazlara karşı duyarlılığını ölçtük ve gaz sensör olarak kullanılıp kullanılmayacağını araştırdık.

## SUMMARY

In this study polimerization of pyrrole on polyethylene adipate by electrochemical method was teskted. The structure of the obtained polymer film was tried to be explained.

Sensitivity of poly ethylene adipate+polypyrrole in different concentrations to gases was measured. It was investigated whether gas could be used as sensor or not.



## İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA NO</u>
TEŞEKKÜR.....	11
ÖZET.....	111
SUMMARY.....	1v
İÇİNDEKİLER.....	v
TABLO LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMERLER.....	9
2.1. Genel Bilgi.....	9
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	9
3. POLİMERLERİN SENTEZİ.....	13
3.1. Kimyasal Yöntem.....	13
3.2. Elektrokimyasal Yöntem.....	15
3.2.1. Teori.....	16
3.2.2. Cihaz ve Metod.....	16
3.2.3. Başlama Reaksiyonu.....	17
3.2.4. Elektriksel İletkenlerde Temel Kavramlar.....	22
4. ELEKTROLİZ.....	26
4.1. Potansiyel Kontrollü Elektroliz.....	26
4.2. Akım Kontrollü Elektroliz.....	28
5. İLETKEN POLİMERLER.....	29
5.1. İletken Polimerlerin Teorisi.....	29
5.2. İletken Polimerlerin Hazırlanması.....	36
5.3. İletken Polimerlerin Çözeltileri ve Karışımları.....	39

5.4. İletken Polimerlerin Uygulanmaları.....	42
5.5. İletken Polipirol ile İlgili Teorik Veriler.....	45
5.5.1. Polimer Filminin Potendiodinamik Oluşumu.....	45
5.5.2. Farklı Monomer Konsantrasyonlardaki Kinetikler.....	45
5.5.3. Elektrolit Konsantrasyonun Etkisi..	49
5.5.4. Elektrolitik Proseslerde Polipirolin Etkisi.....	51
5.5.5. Polimerizasyonda Temperaturün Etkisi	53
5.5.6. Farklı Temperaturlerde Polipirolün Voltamperometrik Cevabı.....	56
5.5.7. Teorik Çalışma Sonuçları.....	59
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	62
6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	62
6.1.a. Pirol.....	62
6.1.b. Taşıyıcı Elektrolit (TBAFD).....	62
6.1.c. Solvent.....	63
6.2. Kullanılan Cihazlar.....	63
6.2.a. Siklik Voltametre Sistemi.....	63
6.2.b. Potansiyel Kontrollü-Elektroliz Sistemi.....	63
6.2.c. Fourier Transform İnfrened Spektrofotometre (FTIR).....	64

6.2. d. Differansiyel Tarama Kalori- metresi (DSC).....	65
6.2. e. 4'lü Numune İletkenlik Ölçüm Sistemi.....	64
6.2. f. Viskometer.....	64
6.2. g. Gaz Geçişi İle Direncin ve İlet- kenliğin Ölçümü.....	66
6.3. Polietilen Adipat+Polipirol Polimerinin İletkenliği.....	66
6.3.a. % 21 Polipirol+% 79 Polietilen Adipat (PEA) Filminin Eldesi....	66
6.3.b. % 84 Polipirol+ % 16 PEA Filmi- nin Eldesi.....	69
6.3.c. % 48,14 Polipirol + % PEA Filmi- nin Eldesi.....	69
6.4. Polimer Filminin Gazlara Karşı İletkenliği	70
6.4.1. H <sub>2</sub> Gazına Karşı Filmin Duyarlılığı	
6.4.2. Propan Gazına Karşı Filmin Duyarlılığı	72
6.4.3. N <sub>2</sub> Gazına Karşı Filmin Duyarlılığı	73
6.5. İletkenlikle Konsantrasyon Arasındaki İlişki	
6.6. Sonuç.....	
KAYNAKLAR.....	80



## TABLO LİSTESİ

### SAYFA NO

Tablo 3.1. Değişik Solventler İçin Referans Elektrodlar.....	19
Tablo 5.1. Farklı Monomer Konsantrasyonlarda Elektrolit Konsantrasyonlarda, Tempera- tür ve Polimerizasyon Zamanlarında, Polimerizasyon Süresince Polimere Monomerik Ünite Ekleyerek, Transfer Olan Elektron Sayısının ve Akım Et- kisinin Değişimi.....	54

## ŞEKİL LİSTESİ

### SAYFA NO

- Şekil 3.1. Solvent ve Taşıyıcı Elektrolit İçin Yararlanılan Aralıklar..... 18
- Şekil 3.2. 3 Tip Katı İçerisindeki Valans Bandı İle İletim Kanalları ve Enerji Boşlukları İlişkisi..... 20
- Şekil 4.1. Potansiyel Kontrollü Elektroliz ve Kinetik Çalışmalarda Kullanılan Potanyostatik Sistemin Blok Diyagramı..... 27
- Şekil 5.1. Polimer Filminin Alıcı Doping ve Verici ile Denkleştirerek Nötr Durumun Reversibl Şeması.....
- Şekil 5.2. İletken Polimerin İletkenlik Bağlantı Şeması..... 35
- Şekil 5.3. Farklı Polimerizasyon Zamanlarında ve Farklı Monomer Konsantrasyonlarda Elde Edilen Polimer Ağırlıkları..... 46
- Şekil 5.4. 0,1 M (1), 0,075 M (2), 0,05 M (3), 0,025 M (4) Farklı Monomer Konsantrasyonlara Sahip 0,1 M  $\text{LiClO}_4$  Sulu Çözeltilerinde Polimerizasyon Süresi 30 s (800 mV)'de Elde Edilmiş Kronoampergramlar..... 47
- Şekil 5.5. Farklı Elektrolit Konsantrasyonlarda ve Farklı Polimerizasyon Zamanlarında Elde Edilen Polimer Ağırlıkları..... 50
- Şekil 5.6. (-) Polipirollü Elektrodun veya (---) Temiz Platin Elektrodun Kullanıldığı Çözeltide Elde Edilen Siklik Voltamgramlar..... 52

Şekil 5.7. Farklı Polimerizasyon Sıcaklıklarına Göre Polimerizasyon Zamanı ile Polimer Ağırlığı Arasındaki Şekil.....	55
Şekil 5.8. Oda Temperatürde 0,1 M Piro1 ve 1 M LiClO <sub>4</sub> İçeren Sulu Çözeltilde 800 mV Potansiyelde Sentez Edilmiş 3 Polipirolün Voltammetrik Davranışları.....	57
Şekil 5.9. Farklı Denemeler Sonucunda Polipirol Film- lerinin Voltammetrik Davranışı.....	58
Şekil 5.10. Platin Elektrod Üzerinde Meydana Gelen Elektrokimyasal Reaksiyonlar.....	60
Şekil 6.1. Siklik Voltammetre Hücresi.....	65
Şekil 6.2. Potansiyel Kontrollü Elektroliz Hücresi	65
Şekil 6.3. N <sub>2</sub> , Propan ve H <sub>2</sub> Gazlarına Karşı Polipirol+PBA Filminin 6.Dakikadaki Hassasiyeti.....	67
Şekil 6.4. % 28 Polietilen Adipat + % 72 Polipirol Filminin KBr ile Alınan IR'si.....	75
Şekil 6.5. Polipirol'ün KBr ile Alınan IR'si.....	76
Şekil 6.6. % 52 Piro1+ % 48 Polietilenadipat'ın Me- kanik Hazırlanmış Filmin KBr ile Alınan IR'si.....	77
Şekil 6.7. % 48 Polietilen Adipat+ % 52 Piro1'ün KBr ile Alınan IR'si.....	78
Şekil 6.8. Polietilen AdipatınKBr ile Alınan IR'si.	79

## GİRİŞ

### İLETKEN POLİMERLER

Sentetik polimerlerin en değerli özelliklerinden biri, hem yüksek voltajlarda hem de yüksek frekanslarda elektriksel izalatör olarak hareket etme kabiliyetlerine sahip olmalarıdır. Elektrik ve elektronik endüstrisinde, metaller ve yarı iletken polimerlerle karşılaştırıldığında yapılarının ve hazırlanmalarının kolay olmasından ve ekonomik olmasından dolayı bu polimerler çekici özellik taşırlar. Özellikle lif ve film halinde polimerlerin mekaniksel özellikleri, çarpışma ve bükülebilirlik özelliklerinde olmalarıda çekiciliklerini artırmıştır. Tipik yarı iletken metallerin yüksek ilave değeri (added-value) polimer endüstrisi için büyük çekicilik gösterir.

Buna rağmen; organik metaller için yapılan araştırmalarda birçok yol izlenmiştir. Konjuge edilmiş organik moleküllerin yarı iletken özellikler gösterebildiği uzun zamandır bilinmektedir. Polimerlerin örneklerinin birçoğu erimez, çözünmez siyah tozlar halindeydi. İletken polimerlerin konjuge edilmiş (bileşik) yapı içerisinde zincir yapısı çok sıkı olduğu için zor üretir. 1970'de Shiralawa ve Ikeda (1) asetilen direk polimerizasyonu ile poliasetilen filmlerinin güçlü olduğunu kanıtlamışlardır. 1977'e kadar üretilen polimerler yarı iletken polimerlerdir ve az ilgi gösterilmiştir. MocDiarmid Levis asid ve bazları ile poliasetilenin iyileştirilmesiyle onların iletkenliğini artı-

tırabileceğini kanıtlamıştır. Bu proses, polimer zincirinden veya polimer zincirine, elektronların yerdeğiştirmesine veya ilavesine sebep olur ve bu "doping" olarak isimlendirilir. Böylece 1977'de bileşik polimer yapılarının bütün uzunları içerisinde yapılan araştırmalarda patlayan büyüme polimerlerin yeni ailesinin gelişmesine öncülük etmiştir.

Organik katılar için; organik bileşiklerin belirli sınıflarına göre elektrik iletimi üzerindeki çalışmalar 1940'dan 1950'ye kadar rapor edilmiştir. Phthalocyanine'lerin elektrik iletkenlik gösterdiği bulunmuştur. Yoğunlaştırılmış polisiklik(polycyclic) aromatik hidrokarbonların elektriksel iletimi bulunmuştur. Bunların moleküler yapısı grafitte benzer ve yüksek iletici olduğu biliniyor. Perylenebromine'in yüksek transfer kompleksi, en yüksek elektriksel iletkenlik gösterir. Yeni elektron alıcı, tetraazayendi metan (TCNO) 1960 yılında sentez edildiğinden beri; değişik katyonlu TCNO anyon radikal tuzları üzerinde yaygın olarak çalışılmıştır. 1970 yılında yeni bir elektron verici olarak tetra tri fluor (TTF) sentez edilmiştir. ve 1970 yılında, TTF-TCNO yük transfer kompleksinin tek kristalleri metalik özelliklerine göre yüksek oda sıcaklığında iletkenlik gösterdiği bulunmuştur.

Polimerlerle ilgili olarak (linear veya planar st-konjugated (bileşik) polimerler, polimerik yük-transfer kompleksleri ve polimerik katyonlu TCNO anyon radikal tuzları) üzerinde yaygın olarak çalışılmıştır. Sonuçta; yarı iletkenler sınıfına girdikleri bulunmuştur.

Poliasetilenin bulunmasıyla; bu konuda büyük ilgi başlamıştır. Poliasetilen 1000 s/cm iletkenlikte elektron alıcı veya verici ile dopant edilebilir. Budeğer metallerin iletkenlik değerine yakındır. Poliasetilen filmini, karıştırmaksız reaktör kullanarak, yüksek konsantrasyonlu katalizasetilen gazı ile maruz bırakılarak Shiyrakawa tarafından bulunmuştur. Bu film sıvı yüzeyinde ve kabın duvarları üzerinde güçlü ve incedir. Film oluşturmak için yapılan polimerizasyon Ti-C bantları içine asetilenin cis-eklenmesiyle tekrarlanarak devam eder. Oluşan polimer  $10^{10}$  s/cm iletkenliğiyle tipik bir ayırıcıdır. Cis-polimerlerin ısıtılması ile; termodinamikçe çok sabit transformlarının (geçiş-şekilleri) üretimi sağlanmıştır. Cis-polimerler zayıf yarı ileticidir ( $= 10^{-6}$  s/cm).

1979 yılında poliasetilenin elektrokimyasal doping'i Nigrey (2) tarafından gösterilmiştir. Bu gelişme tekrar doldurulabilen bataryalar (batteries) içerisinde iletken polimerlerin kullanılmasına olan ilgiyi artırmıştır. Mono ve di-yerdeğiştirilmiş (di-substituted) asetilenlerin polimerizasyonu çok yaygın olarak araştırılmıştır. Polyphenylacetylene turuncu renkte bir ayırıcıdır ( $10^{-12}$  s/cm). Buna rağmen  $10^{-5}$  s/cm civarında iletkenliği için  $I_2$  ve  $AsF_5$  ürünleri ile doping rapor edilmiştir. Polimetilasetilen (polymethylanetylene),  $I_2$  ile doping edilebilir. Fakat  $AsF_5$  ile doping edilemez. Onun doping durumdaki iletkenliği  $10^{-5}$  s/cm'dir. MocDicermid ve Heeger (3), poliasetilenin

hidrojen atomlarının % 20'sinin bromla değiştirerek; polimer ürünü elde etmek için; bromlandırılabilindiğini kanıtlamıştır. Bu ürün yüksek iletkenlikte dopant olabilen yarı ileticidir ( $10^{-5}$  s/cm) Gröbson (15) SO<sub>3</sub> gazı ile poli-asetilenin iyileştirilmesiyle iletkenliği  $10^{-1}$  s/cm olan ürün verdiğini rapor etmiştir.

Kovacık (4) CuCl<sub>2</sub>' nün stokiometrik miktarlarınınında olduğunda AlCl<sub>3</sub> ile benzenin polimerizasyonu üzerinde çalışmıştır. Elde edilen ürün poly(p-phenylene), kahverenginde toz şeklinededir. 1969'a kadar, oligomerik ürünlere sebep olan çok temiz şartlardaki benzenin elektrokimyasal oksidasyonunu rapor etmiştir. Sürekli film, % 93'lük sulu HF ve benzen içeren iki fazlı sistem içerisinde üretilebilir (5). Bu yolla üretilen filmlerin, serbest-standing fakat kırılmaz ve amorf oldukları rapor edilmiştir. Satoh (6) elektrolit olarak nitrobenzeni kullanarak; ekle ettiği filmin yüksek iletken film olduğunu rapor etmiştir. Onlar, iletkenliği 100 s/cm 'li prüzsüz ve pasif olmayan filmler elde etmişlerdir.

Waltham (7) pyrene ve fluorene içeren birkaç polycyclic aromatik hidrokarbonların elektrokimyasal polimerizasyonlarını rapor etmiştir. Waltham, elektrolit tetraetilamonyum fluoroborat ile solvent olarak asetonitril kullanmıştır.

İletken polimerlerin en önemli problemlerinden biri; onların bileşik zincirinin katıldığından dolayı işlenmesinin zor olmasıdır. Klor benzen gibi 200°C'de organik çözü-

cülerde çözünebilen ve kristalin erime noktası  $280^{\circ}$ ,  $T_g$ ' si yaklaşık olarak  $85^{\circ}\text{C}$  olan poly(p-phenylene) istisna dışındadır. Clarke (8) 1-10 s/cm aralığında iletkenlik vermek için  $\text{AsF}_5$  ile dopant olabildiğini rapor etmiştir.

Cunningham (9) hidrojen sentezi üzerinde hazırlık raporu sunmuştur. Throphene kapolimerlerin Ni-katalizörü vasıtasıyla subsitituentleri sunmuştur. En son raporda,  $\text{CuCl}_2$  vasıtasıyla kataliz edilmesiyle; butil lityum reaksiyonu ile 2,5-dibromo-3-methyl-thiophene bağlantısını sunmuştur. Alkil grubunun zincir uzunluğu yeterince uzansa, 3-pozisyonda alkilendirilmiş tiofen organik çözücüler içerisinde çözünebilirler. Tiofenin elektrokimyasal polimerizasyonu, pirolinkine oldukça benzer olduğunu Gornier (10) tarafından rapor edilmiştir. Monomerin oksidasyon potansiyeli pirolin oksidasyon potansiyelinden daha yüksektir. Polythiophene amorf yapıya sahiptir. Poly(3-methylthiophene) elektrokimyasal periyodu göre en büyük stabiliteye sahip olmasıyla çok düzenli bir polimerdir. Roncali (11) poly (3-methylthiophene) filmlerinin iletkenliği monomerin konsantrasyonu artarken düştüğünü bulmuştur. Osawa (12) polythiophenenin mekaniksel ve elektriksel özellikleri polimerizasyon süresince ultrasonik ışınlama ile geliştirilebileceğini göstermiştir. Jelgaz elektrod üzerine elektrokimyasal olarak çöktürülmüş polythiophene filmleri, absorbanans içerisinde dramatik değişimle yüksek dopant durumdan, düşük dopant duruma çok hızlı olarak geçirilebilirler.



Polianilin, anilin siyahı olarak, 100 yıl önce biliniyordu. Son zamanlarda elektroaktif organik polimer olarak yeniden canlandı. Sıkkı çözeltide dibe çöktürülen ürün asid-doped polimerdir. Sulu çözelti ammoniumpesulfat, hidroklorik veya sülfirik asid ve anilin reaktifler içerir. Birçok şartlarda polimerik filmler pasif oluyorlar. Fakat asidik sulu çözeltideki elektroliz, iletken filmler içerir. Oshaka (13)'e göre yalnızca sulu asid içinde baş-kuyruk bağlantısıyla polimer oluşur. Diğer ortamlarda baş-baş bağlantılar bileşik olmayan polimerler verir. Polianilin üzerindeki son çalışmalar MacDiarmid (15) tarafından yeniden gözden geçirilmiştir. Wkhek (14) oluşturulmuş polianilin okside olmuş izolasyon yapısı, % 50 diimine ve diamine üniteli kopolimer olduğunu ve emaraldine yapısına benzer olduğunu önermiştir. Bununla beraber Kitani (15) normal elektrokimyasal sentezle karşıt bağı polimer oluşturmayı önermiştir. Polianilin, elektronik oksidasyon durumunda, herhangi bir değişim olmaksızın, PH daki değişimle iletken durumdan izolasyon duruma dönüşebildiği zaman; nadiren doping davranışı gösterir.

Karbazole, pirolin dibenzo türevi göreneksel Grignard kimyası ile polimerize edilmiştir. Polykarbozole erimiş iyod ortamda di iyot karbozol dan kimyasal olarak sentez edilmiştir. Bu sistemde iyod, hem çözücü hem de oksitleyici bağlanma aracı olarak kullanılmıştır.

Biz benzer oksidasyonla elde edilmiş; elektrokimyasal polimerizasyonla hazırlanabilen pirol iletken polimerlerin

sentezini gözden geçirelim. Pirolin elektrokimyasal polimerizasyonu, iletken polimerik maddeleri üretmek için yapılan ilk denemelerdir. Polipirolin kimyasal sentezi, güçlü oksidasyonlarla tipik olarak Fe(III) monomerin açığa çıkmasıyla olur. Üretilen polimer, siyah tozdur. Polimer dopant çift-iyon olarak anyon içermesine rağmen dopant durum için benzer olarak oksitlenme olur. Mahummedi (16)  $FeCl_3$ 'in ve Pirolin açığa çıkmasıyla, planer maddeler üzerindeki sentezi tamamlamış ve oksidant olarak  $H_2O_2$  kullanılan benzer sentezde tartışılmıştır. Kırılabilir iletken film olarak pirol siyahının elektrokimyasal sentezi Pall'oliu (17) tarafından rapor edilmiştir. Polipirolin sentezi IBM laboratuvarlarında daha çok dikkatlice yeniden incelenmiştir. Polimerizasyon Diaz (17) tarafından tekrar araştırılmıştır. Polimerizasyon tetraetilammonyum tetrafluoroborat gibi çözünen tuz içerisinde aprotik solvante daldırılan elektrod yüzeyinde meydana gelir. Polimerizasyon görünüşe göre; kesinlikle susuz ve serbest oksijenli şartlarda meydana gelemez ve bazı indirgenebilen cinsleri, hassas potansiyellerde katot reaksiyonu olmasına imkân sağlar. Gümüş tuzları yaygın olarak kullanılmıştır. Pirol uygun elektrolitlerin sulu çözeltilerinde polimerize olabilmesine göre; su içerisinde yeterince çözülebilir. Pirol türevlerinin polimerizasyonu üzerindeki N-substratenin etkisini Diaz (18) tarafından çalışılmıştır. N-substrate pirol, filmlere göre polimerize olabilir. Polimerler benzer,

yoğunluklara sahip olmalarına rağmen; onların iletkenlikleri destek veren polimerlere göre 5 ve 6 kısım daha küçüktür. Azot atomu, yanındaki metil ile yerdeğiştirmesi halinde 5 büyüklük kadar iletkenliği azaltır. 3 ve 4 durumlarındaki maddelerde yalnızca 10-100 büyüklük iletkenliği azaltır.



## 2. POLİMERLER

### 2.1. Genel Bilgi

Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Polimerin yapı birimleri monomere eşit yada hemen hemen eşittir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinden yüzlerce, binlerce, bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak polimerin çoğu genellikle 5000-250000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur

Polimerler doğal veya yapay olabilir. Doğal polimerik maddeler endüstriyel kullanımları sırasında birçok problemin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu problemlerden başlıcaları, hammaddenin işlenmesindeki zorluklar ve ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin yetersiz olmasıdır. Bu ve diğer dezavantajları nedeniyle, doğal polimerler yerlerine zamanla modifiye edilmiş doğal polimerlere bırakmıştır. Doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen polimere yarı sentetik polimerler denir. Buna örnek olarak doğal selülozdan elde edilmiş rejenere selüloz ve diğer selüloz türevleri gösterilebilir.

### 2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler doğal veya yapay olmaları gözönünde bulundurulmadan kimyasal bileşimlerine göre iki sınıfa ayrılabilir:

### a. Organik Polimerler

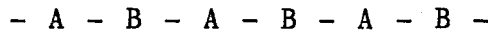
Yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomlarını bulundururlar. Eğer polimer zinciri üzerinde dizili atomların hepsi aynı türden ise bu polimerler "homozincir", farklı atomlar ise "heterozincir" polimerler olarak adlandırılırlar. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için, öncelikle en az iki değerlikli olması gerekir. Örneğin; hidrojen ve halojenler bu nedenle ana zincir üzerinde yer alamaz.

### b. İnorganik Polimerler

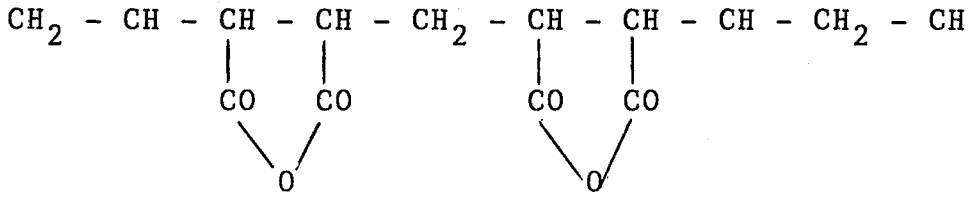
Organik polimerler kadar yaygın olarak kullanılmazlar ve ana zincirde karbon atomu yerine, periyodik cetveldeki 4-5. grup elementlerinden Si, Ge, B, P ve diğerleri homo veya heterozincir yapılar oluşturur.

Polimerler yapılarına göre de sınıflandırılabilirler. Tek bir monomer biriminin tekrarlanmasıyla oluşan polimerler "homopolimer" adını alır. Örneğin etilen grubunun tekrarlandığı polietilen bir homopolimerdir. Eğer polimerler iki monomerin karışımından oluşuyorsa "kopolimer" adını alırlar ve aşağıda gösterildiği gibi sınıflandırılabilirler:

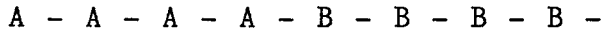
#### a. Ardarda Kopolimer



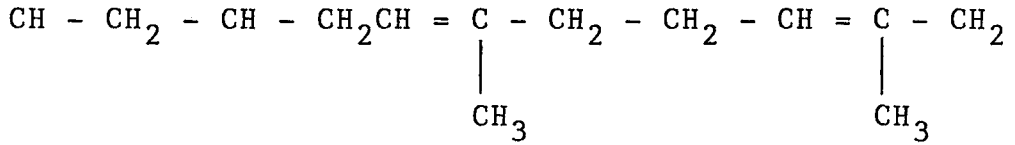
Stiren ve maleik anhidrid böyle bir kopolimer verir:



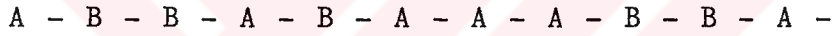
b. Blok Kopolimer



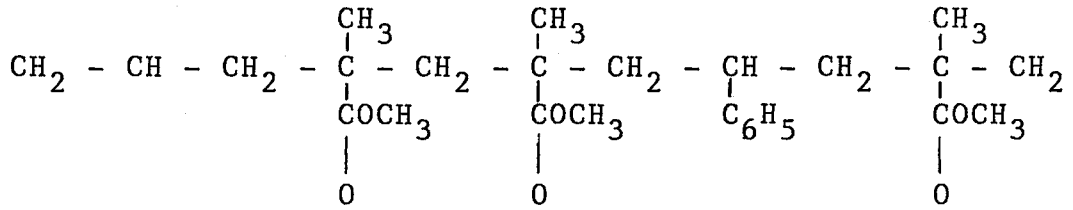
Stiren ve izoprenden bir blok kopolimer oluşabilir:



c. Rastgele Kopolimer



Stiren ve metil metakrilatın serbest radikal polimerizasyonu ile bir rastgele kopolimer elde edilir.:



Polimerler işleme şekillerine, başka bir ifadeyle ısıya ve çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre iki grup altında incelenirler:

a. Termoplastikler

b. Termosetler

Termoplastikler ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler, Bunlar doğrusal yapıdadırlar. Tekrar tekrar eritilip şekillendiri-

lebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözünebilir ve böylece "çözücü döküm" gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler.

Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez ve erimez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözmek veya eritmekle şekillendirilemezler.

Polimerler son kullanılış yerlerine göre, plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar, yapıştırıcılar olmak üzere beş ayrı grupta incelenirler.

Polimerler fiziksel durumlarına göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin "amorf", kristalin", "yarı kristalin" polimerlerden söz edilebilir. Amorf polimerlerde polimer zincirleri gelişigüzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimerik yapılarda polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristallenmiştir. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapının bazı bölümleri kristalin, diğer bölümler amorf yapıdadır.

### 3. POLİMERLERİN SENTEZİ

#### 3.1. Kimyasal Yöntem

Polimerizasyon, ufak moleküllerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak bir araya getirilmesi işlemidir. Yüzyılın başında kimyacılar, lastiğin, nişastanın, pamuğun, kovalent bağlarla bağlanmış uzun, lineer zincirler olduğunu kabul etmek istemiyorlardı. Bazı ufak moleküller "asso-siye holloid" yapıya sahiptirler. Alüminyum disabunlarının organik solventlerdeki olağan üstü kalınlaşması, ufak moleküllerden makroskopik yapıların oluşmasına bağlıdır. Ancak bütün bu bileşiklerin etkili molekül ağırlıkları, konsan-trasyon ve sıcaklıkla değiştikleri halde, kovalent bağ-larla bağlanmış hakiki polimerlerde değişmez.

Polimerlerin basit monomerlerden oluşturulması birçok varyasyonlarla gerçekleştirilebilir. Bunların bir kısmı şu şekilde sınıflandırabiliriz.

1. Kullanılan reaksiyonda her monomerin oluşturabile-ceği bağ sayısı, fonksiyonolite ile,
2. Polimerizasyon reaksiyonu idare eden kinetikleşme zincir veya adım reaksiyonu olması ile,
3. Yeni bağları oluşturmada kullanılan reaksiyon ile etil katılma esterleşmesi vs,
4. Homopolimer, kopolimer veya terpolimer vermek üze-re kullanılan monomerler sayısı ile,
5. Fiziksel düzenleme, kütle, çözelti, süspansiyon ile.



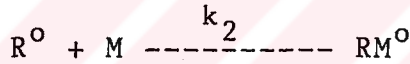
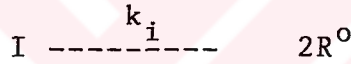
Bir monomeri adım polimerizasyonla oluşan her polimer, bir monomer veya diğer polimerlerle daha ileri reaksiyon verebilir. Zincir polimerizasyonda başlama, ilerleme, sonlanma olarak 3 kısım vardır.

1. Başlama: Serbest radikal, karbonyum gibi aktif merkezlerin oluşmasıdır.

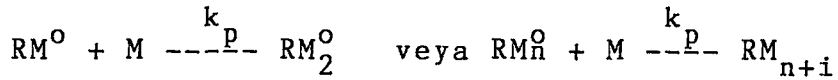
2. İlerleme: Büyümekte olan zincir ucuna daha fazla monomerin katılmasıdır. Molekül ağırlığına ekseri çok hızlı ulaşır.

3. Sonlanma: Aktif bir merkezin kaybolmasıdır.

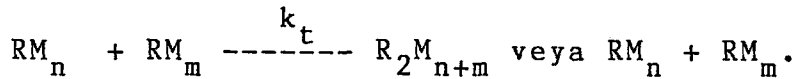
Başlama:



İlerleme



Sonlanma:



Polimer zincirinin reaktivitesinin tamamen katılan son üniteye bağlı olup daha önceki katılan ünitelere veya zincir boyuna bağlı olmaması, polimerizasyon teorisinin temel taşıdır. Dolayısıyla  $k_p$  herhangi bir zincir boyu için aynıdır.

### 3.2. ELEKTROKİMYASAL BAŞLAMA

Elektrokimyasal polimerizasyon veya elektrolit polimerizasyon olarak adlandırılan polimerizasyondur. Uygun solvent içeren elektrolit hücredeki elektrotlarda meydana gelen elektron transfer işlemiyle başlar. Elektroliz akımının kontrolü ile başlatıcı üretimini kontrol etmek mümkündür. Monomer, okside ve redüklenebilir. Elektronlar katotda artar ve kimyasal bileşikler azalır. Oksidasyonun olduğu anodda ise elektron kaybı olur. Bu değişme zincir polimerizasyonunu başlatan ana reaktifi üretebilir. Bundan sonra serbest radikal veya iyonik polimerizasyonu bu başlatma metoduyla böylece başlayabilir.

Başlama reaksiyonu için elektrokimyasal metoduna başvurulmasının nedeni işleme kolaylığının olmasıdır. Elektrokimyasal metod, başlama kademesinin kontrol edilmesinden dolayı polimerizasyonun yeni metodudur. Her bir elektronun çözelti içinden transfer olmasıyla oluşan kimyasal reaksiyon elektrod üzerinde olmalıdır.

Birkaç rekabet proses eşzamanlı olabildiği için; özel reaksiyonun belirlenmesi, elektrodun spesifik potansiyeline bağlıdır. Böylece seçicilik , mümkün olabilen kimyasal reaksiyonlar üzerinde yapılabilir. Polimerin çözünebildiği homojen sistemlerdeki reaksiyonların, kinetik analizi ve reaksiyon mekanizmanın formülasyonu istenir. Ürünün verimi, moleküller ağırlığı, elektrodun aşırı potansiyeli iyonların taşınımı elektrod üzerindeki hem ilm kaplaması hem de absorpsiyonu-desorpsiyonu, elektrod-madde üzerindeki etki-

leşimi ve diffüzyonu sistemin akım-zaman profilinden yararlanarak kontrol edilebilir.

### 3.2.1. Teori

Faraday kanununun, esas prensibi elektrokimyasal polimerizasyondur. Polimer oluşum oranını (hızını), geçen akım belirlemesine rağmen; yük transferinin toplam miktarı, polimer üretim miktarını kontrol eder.

Prosesin seçiciliği, elektrod potansiyeline göre belirlenir. Yalnızca, yüklenmiş elektrod potansiyelinden daha az veya eşit enerjide meydana gelen bu reaksiyonlar başlayabilir. Bununla beraber, denge potansiyelinden daha yüksek potansiyeller, makroakım elde etmek için yüklenmeli. Uygulanan potansiyel, yardımcı elektrodaki faradaik yardımcı elektrod ve çözelti içindeki direnç düşüşünde kapsar. Elektrod potansiyelleri, polimerizasyonun meydana gelmesine sebep olan çalışma elektrodunda kontrollü potansiyele göre uygulanır.

### 3.2.2. CİHAZ VE METOD

Tasarlanan cihaz, kimyasal karışıkları minimize etmeli ve max. randıman sağlanmalı. Elektrodlar arasındaki mesafe, özellikle organik çözeltilerdeki kayıpları minimize etmeli. Bununla beraber yardımcı elektrodaki reaksiyon ürünlerin oluşumuna çalışma elektrodunda reaksiyon ürünün oluşumuyla engel olunabilir. Bu engelleme için hücreyi 2 parçaya ayıran cam porselenden oluşmuş membrandan yararlanılır.

Potansiyel kontrollü polimerizasyonuna göre elektriksel aletde durgun potansiyelli referans elektroda bağlanan potansiyostat ve çözültiden geçen toplam yükü gösteren kometre kullanılır.

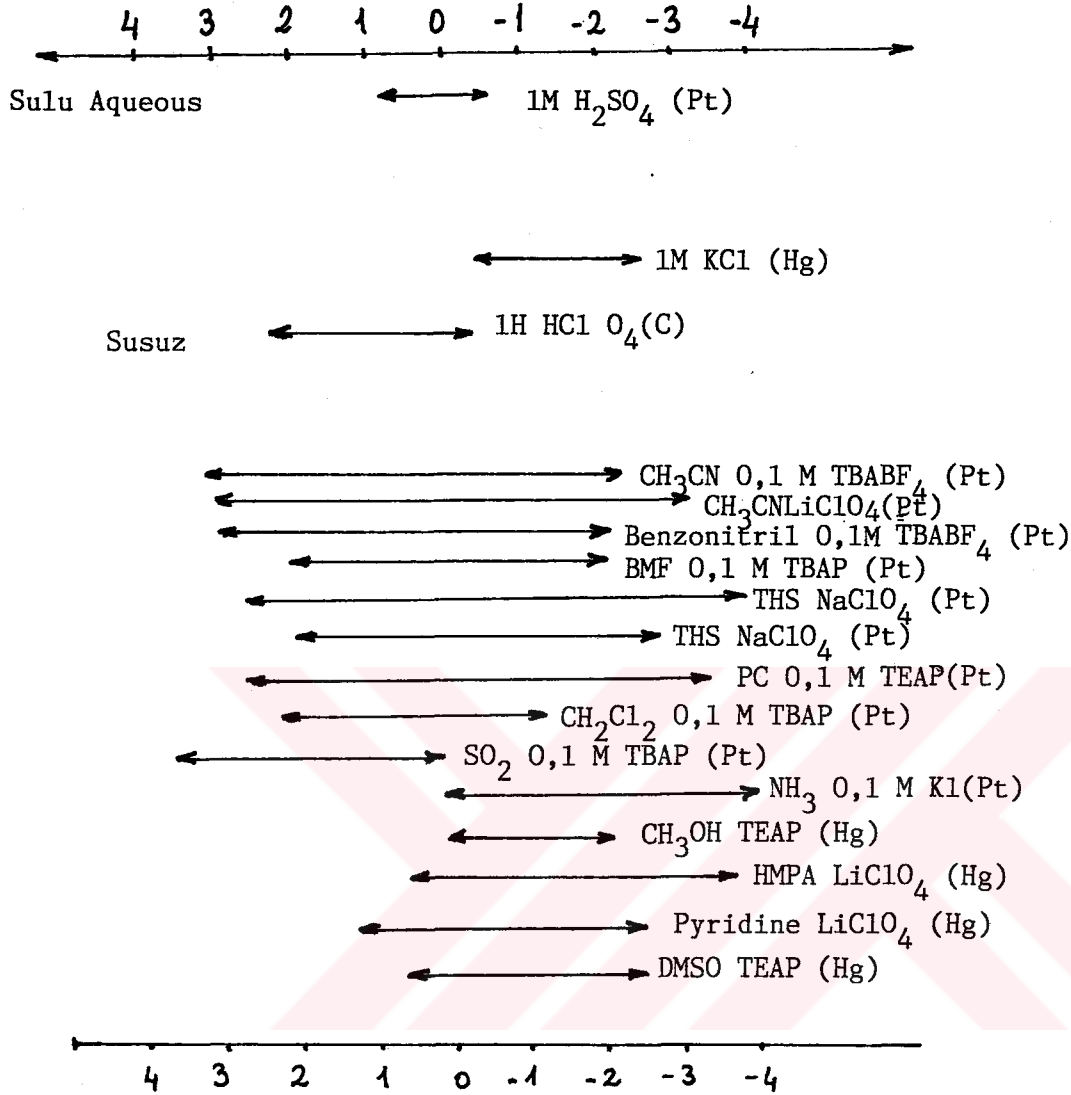
Kimyasal komponentler gerekli iletkenlik gösteren çözültide polimerin ve monomerin çözünebilmesine göre seçilir. Monomerlerin ve polimerlerin birçoğunun suda çözünebilmesi sınırlı olmasından dolayı kararlı iletken organik solvent sisteme ihtiyaç vardır. Bazı solvent ve taşıyıcı elektrolitte bileşikleri için faydalı potansiyel aralığı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Elektrolize göre seçilen solventle referans elektrod hazırlanmalıdır. Aksi taktirde, sıvının irtibat potansiyelleri değişebilen veya belirlenemeyen değerleri kabul edilir. Kararlı seçimler Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Sistemin elektrokimyasal karakteristikleri, polimerizasyonu başlamadan önce belirlenmeli. Akım-voltaj davranışı, mikro elektrotlarda, siklik voltametreya göre uygun olan belirlenmeli. Üçlü voltaj artışı çalışma elektroduna yüklenir.

### 3.2.3. Başlama Reaksiyonu

Elektrokimyasal katyonik başlama, monomerden elektrodu ardısıra elektron transferi yoluyla olur ve başlama indirekt ve direkt olmak üzere ikiye ayrılır.



Şekil 3.1. Solvent ve Taşıyıcı Elektrolit İçin Yararlanılan Aralıklar: Tuzlar

TBAP : Tetrabütülamonyum perklorat

TBABF<sub>4</sub> : Tetrabutülamonyum tetrafloraborat

TEAP : Tetraetilamonyum perklorat solventler: DMF=Dimetilfloramid

TMS : Tetrametilsülfon

THF : Tetrahidrofuran

PC : Piropil karbonat

HMPA: Hekzametilfosfotriamid

DMSO : Dimetil sülfolid

Tablo 3.1. Değişik Solventler İçin Referans Elektrodlar

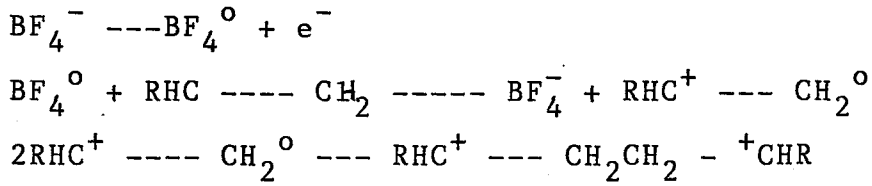
Solvent	SCE	Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Ag/AgCl	Ag/Ag <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> (Pt)H <sup>+</sup>	Pb(Hg)/Pb <sup>+</sup>
Asetik asid		+	+		+	
Asetonitril	+	(+)	-	+	(+)	
Amonyum	(+)	(+)	(+)	(+)		+
Diklorometan	+					(+)
Dimetilforamid	+	(+)	(+)			(+)
Dimetilsülfoksid	+	(+)	(+)		(+)	
Nitrometan			+	+		
Propil Karbonat	+				+	-
Sülfürik asid		+				
Tetrahidrofuran				+	+	

<sup>a</sup>Sabit referans elektrod (+)  
elverişsiz elektrod -

<sup>b</sup>standart kalomel elektrod

### 3.2.3. a) İndirekt Katyonik Başlama

İndirekt katyonik başlama, sistemde bulunan oksidasyon potansiyellerin bütün cinslerinden daha yüksek voltajlar uygulanarak meydana gelebilir. Akım-kontrollü elektrolizlerde solventler ve/veya elektrolitler olarak tuzlar kullanılır.

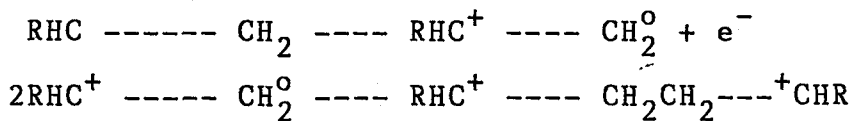


Radikal katyon, katyonik polimerizasyonla olabilir. Bununla beraber, konjige edilmiş bileşiklerin siklik voltametre ölçümleri konjuge edilmiş bileşikler tetrabutylammonyum fluoroborat'a göre kolayca okside olduklarını gösterir.

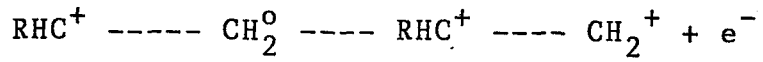
Taşıyıcı elektrolit, asetonitril içerisinde  $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$  içeren referans elektroda +3,0 V'a kadar elektrooksidasyonu karşı inerttir. Oysa monomerlerin birçoğundaki voltaj; aynı referans elektroda  $E_p$  gözlenenden daha düşüktür. İndirekt başlama mekanizması Funt ve Blain (19) tarafından kanıtlanmıştır.

### 3.2.3.b) Direkt Katyonik Başlama

Katyonlar veya radikal katyonlar kendilerini ürettikleri zaman monomerler elektron transfer olayına neden olurlar. Direkt katyonik başlamada, elektron HOMO seviyeden anod haline dönüşür.



Eğer polimerizasyon potansiyeli monomerin oksidasyon pik potansiyelinden daha yüksek ise; ikinci elektron transferi meydana gelir. Bununla beraber az sabit ilk karbon iyonu sonlandırabilir ve yayılım ikinci karbonyum. doğru olabilir.



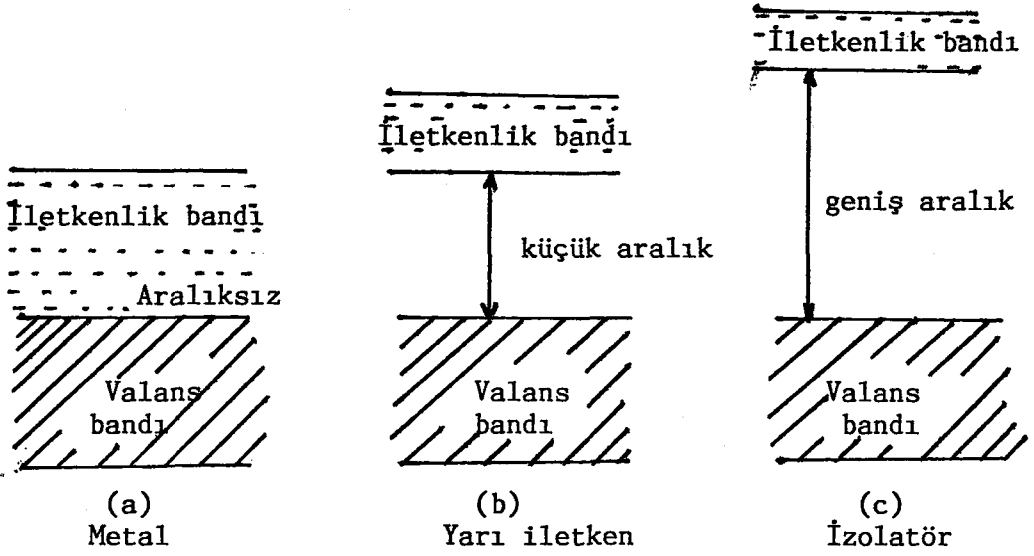


### 3.2.4. Elektriksel İletkenlerde Temel Kavramlar

Elektriksel iletim, yük taşıyıcılarının iyonlar veya elektronlar olup olmasına göre, elektronik veya iyonik olarak sınıflandırılırlar. Bu durum esas itibarıyla, elektronların transferini içeren elektronik iletimin yerine, madde (örneğin iyonlar) nin taşınımının iyonik iletime neden olduğu anlamından farklıdır. Genellikle elektronik iletim, iyonik iletim durumuna karşıt olarak basınçtaki bir artış ile artırılır.

Metallerdeki elektronları, metal kütlesi (hacmi) boyunca serbest olarak hareket ettiği, bir kutu içerisine kapatılan gaz molekülleri gibi, farzedilir. Kısmen doldurulabilen valans bandı doldurulmamış üretim bandı ile kısmen aynıdır. Böylelikle bir band içerisindeki daha yüksek bir seviyeye elektron transferi, çok küçük enerji ilavesini gerektirir. Bir sonuç olarak metalin valans elektronları, geniş bir dalga boyu aralığında ışığın absorbe edilerek daha yüksek seviyelere hareket edebilir. Böylece daha düşük enerji düzeylerine düşerlerken ışık yayarlar (Şekil 3.2).

Diagramdan gördüğümüz gibi valans bandı, iletkenlerin içindeki boş bir iletim bandı vasıtasıyla aşılır. Bu iki band, yasaklanmış bir enerji bölgesi vasıtasıyla, daha yüksek bir boş iletim bandından ayrılır. Elektriksel iletkenlik daha düşük iletim bandı içerisindeki elektronların hareketi vasıtasıyla yer alır. Yasak bölgeyi yenmek ve da-



Şekil 3.2. 3 Tip Katı İçerisindeki Valans Bandı İle İletim Bantları ve Enerji Boşlukları İlişkisi

ha yüksek iletim bandı kullanmak için gerekli enerjiyi uygulamak için hiç bir ihtiyaç yoktur.

Yarı iletkenlerdeki valans bandı ve iletim bandı arasındaki enerji farklılığı yalıtkanlara biraz az benzer. O nedenle boşluğa karşı elektronların ısıl uyarımı meydana gelebilir. Bu dopant edilmiş durum hemen hemen boş iletim bandı içerisine yerleştirir ve hemen hemen dolu valans iletim bandı içinde boşluk sayısı eşit durumlar meydana getirir. İletim, valans içinde iletim bandındaki kadar iyi hareket eden elektronları yerleştirir.

Yalıtkanlar durumunda, valans bandı üzerinde esas itibarıyla bir enerji boşluğu ile tam bir iletim bandına sahibiz. İletim bandına geniş yasak bölgeye karşı elektronları aşırılmak için ekstra bir enerji ile elektron hareketi sağla-

nır. Böylece elektriksel iletkenlik mümkün kılınabilir. Serbest duruma yakın gidiş mümkün değilse, elektron enerji elde edemeyebilecektir ve böylece madde bir yalıtkan olacaktır.

Valens boşluğu, ısısal aktifleme vasıtasıyla yük taşıyıcıları üretmek için yeterli değilse, o zaman katılar bir yarı iletkenlik özelliği gösterir. Bunlar gerçek yarı iletkenleri olarak isimlendirilir. Birçok durumda, elektron kabul eden ve elektron veren safsızlıkları, yük taşıyıcılarının üretiminde katkıda bulunurlar. Bu durumda hem elektronları hem de deliklere (boşluklar) taşınımında dominant (baskın) rol oynar. Bugerçek olmayan yarı iletkenlere, elektronlar ve boşluklar önemli yük taşıyıcıları olduğu yerde, sırasıyla, p-tip yada n-tip yarı iletkenler olarak isimlendirilirler.

Elektrik akım yoğunluğu  $J$ , kulon /s.cm<sup>2</sup> ise,

$$J = ne \quad \text{dir}$$

= birim hacim başına yük taşıyıcı sayısı (cm<sup>-3</sup>  
elektrik yük (coulomles)

$v$  = bir elektrik alan etkisi altında hareket eden  
yük taşıyıcılarının hızı (cm/s)

$v$ , hız, elektrik alanın etkinliliği (gücü) ile orantılı olarak şu şekilde ifade edilir.

$$v = E \quad (2)$$

bir oransal sabit (cm<sup>2</sup>/v.s) ve yük taşıyıcılarının mobilitesi olarak isimlendirilir.

Akım yoğunluğu o zaman şu şekilde olur.

$$J = e n E \quad (3)$$

Elektrik iletkenliğin büyüklüğü, spesifik iletkenliği  $G$  ( $s \cdot cm^{-1}$ ) veya karşılığı, spesifik resistivity (direnci)  $ohm^{-1} cm^{-1}$  şeklinde gösterilir. Spesifik iletkenlik, örneğe uygulanan birim dış elektrik alan ( $v/cm$ ) altındaki elektrodun ( $cm^2$ ) birim yüzeyine karşı akan elektrik akımını gösterir, ve olarak ifade edilir.

$$x = n \cdot e \quad (4)$$

Genellikle, iletkenlikleri  $10^{-12}$  ( $s/cm$ ) den daha az olan katılar, yalıtkandır. Elektriksel iletimde metalik özellikli katılar,  $10^2$  ( $s/cm$ )'den daha yüksek iletkenlik gösterir.  $10^{-5}$ - $10^2$  ( $s/cm$ ) arası iletkenliğe sahip katılar yarı iletkenlerdir. Oda sıcaklığında  $10^{-12}$ - $10^{-5}$  ( $s/cm$ ) iletkenlik aralığında olan katılar ne iyi bir yalıtkandır ne de iyi bir yarıiletkenlerdir. Yarıiletkenlik davranışı gösterirler ama düşük iletkenlik düzeyi nedeniyle önlemler olarak kullanılmazlar. Bu maddeleri yarı yalıtkanlar olarak ifade edebiliriz. Yarıiletkenlerden ayrılabilen metallerin önemi yerine elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı not edilmelidir. İletkenlik metaller için sıcaklıkta düşme ile artarken, yarıiletkenlerde sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik düşer. eşitlik ile,

$$= o \exp \left( - \frac{DE}{kT} \right) \quad (5)$$

#### 4. ELEKTROLİZ

Elektroliz için kullanılan metodları 2 katogoride toplarız.

1. Kontrollü- Potansiyel elektrolizi (CPE)

2. Kontrollü- Akım elektrolizi (CÇE)

##### 4.1. Potansiyel Kontrollü Elektroliz (CPE)

CPE teknolojileri ve teorileri Meites (84) ve Lingone (85) tarafından kanıtlanmıştır. Bu teknoloji elektrod prosesinde yalnızca elektron sayısını belirleme için değil, ürünün izolasyonu ve özdeşleşmesine olanak veren elektrod reaksiyon ürününün büyük miktarlarının hazırlanmasında kullanılır.

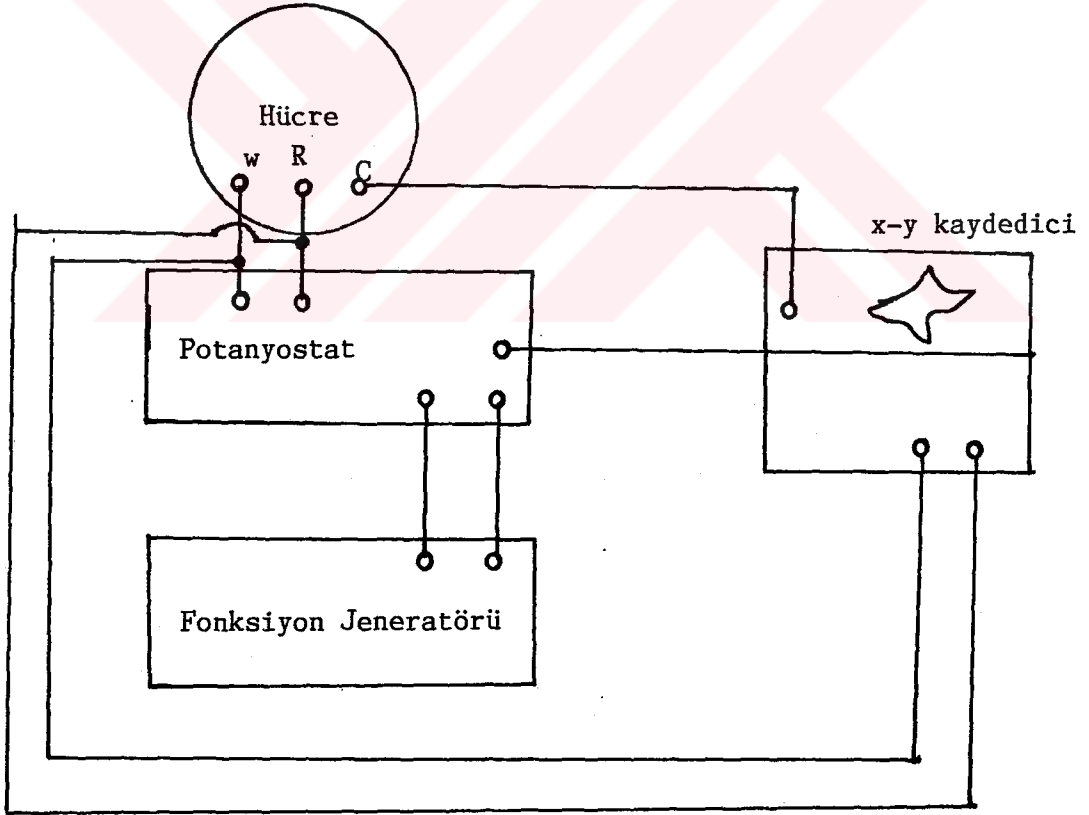
Elektrokimyasal CPE metodlarındaki genel yaklaşım genellikle zamanın fonksiyonuna göre akım ölçümünde çalışma elektrodun potansiyelini bazı durumlarda kontrol etmek içindir.

CPE'de 3'lü elektrod sisteminin (referans, çalışma ve yardımcı elektrod) kullanılmasının 3 sebebi vardır. Birincisi uygun referans elektrodla ilgili çalışma elektrodundaki istenilen potansiyeli stabilize ettirmek içindir. İkincisi, elektro reaksiyon hücresindeki IR düşüşünü yok etmek. Üçüncüsü: Referans elektroddan geçen aşırı akıma engel olmaktır.

Elektrokimyasalda kullanılan potansiyel, siklik voltametrik ölçümler sonucuna göre seçilir. Çalışma ve yardım-

cı elektrod arasında geçen elektrokimyasal akımı ampermetre gösterir. Çalışma ve referans elektrod arasından geçen akım ihmal edilir.

Çalışma elektrod ile referans elektrod arasındaki potansiyel akım değiştiği zaman potansiyostat ile istenilen değere ayarlanır. Bu denemede, referans ve çalışma elektrodlar arasındaki voltaja polimerizasyon potansiyeli denir. İstenmeyen elektroaktif cinsinin üretimi elektroliz süresince sabit potansiyelde tutularak yok edilir. CPE'nin tipik düzeni Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Kontrollü-Potansiyel Elektroliz ve Kinetik Çalışmalarda Kullanılan Potanyostatik Sistemin Şeması

#### 4.2. Akım Kontrollü Elektroliz (CCE)

DeneySEL kolaylık, yüzünden polimerizasyonda. CCE yalnızca kullanıyordu. CCE'de 2 elektrod kullanılır. Bu elektrodlar arasından geçen akım sabit olduğu esnada; elektrod potansiyeli değişir. CCE'nin bazı dezavantajları olmasına rağmen potansiyelin değişen parametre olduğu için; oksidasyonve redüksiyon ürünleri meydana gelebilir.

## 5. İLETKEN POLİMERLER

### 5.1. İletken Polimerlerin Teorisi

Elektriksel iletken polimerler, birkaç sınıf altında toplanır.

1. Lineer - konjuge edilmiş polimerler
2. Planor - konjuge edilmiş polimerler
3. Polimerik zincir-transfer kompleksleri
4. Polimerik iyon redikal tuzları
5. Metal içeren polimerler
6. Piropolimerler (konjuge edilmiş polimerler)

Konjuge edilmiş elektron bağları bulunan polimerler, düşük enerjili optik transferleri, düşük iyonizasyon potansiyelleri gibi alışılmamış elektronik özellikler gösterirler. Bu polimerler, konvensiyonel polimerden daha reversible olan ve daha kolay redüklenebilen veya oksitlenebilen polimerler sınıfındadırlar. Yük-transfer oyunları (dopant) birçok durumlarda; metalik iletkenle izole polimerden iletken polimere dönüşürken ve oksidasyonu veya redüksiyonu etkilerler. Son 10 yıl boyunca iletken polimerlerin gelişimi üzerindeki ilgi, ticari uygulamalar için potansiyel ve ana öneminin değişen bilimsel problemlere göre önemli araştırmalar alanı gösteren bu maddelerin elektronik özellikleri üzerinde olmuştur.

Birkaç farklı teorik yöntemler, değişik konjuge edilmiş polimerler üzerinde uygulanmıştır. Bu yöntemlerin başarısı, iyonizasyon potansiyelleri, optik spektro ve foto-



emisyon spektro gibi, tahmin edilen özellikler üzerinde değişir. Eğer özel elektron alıcısı, iyonize olan polimer zincir kabiliyetinde ise; iyonizasyon potansiyelinin birleşmesinde önemlidir. Bu da elde edilen alıcı dopand iletken polimerdeki en önemli basamaktır. Dopand polimerler üzerinde yapılan birçok teorik çalışma polimer üzerinde oluşmuş yük hataları üzerinde olmuştur. Bu hatalar, elektronik yapı ve çubuk geometrisi üzerinde dramatik yüke neden olur. Komşu moleküller arasında ortak elektron orbitalin maksimum olan moleküler yapıları yüksek konsantrasyon ve taşınabilme kabiliyeti lehinedir.

İletkenliğin başlangıcı, bağlı redüksiyon ve oksidasyonun durumu yüzünden artar. Böyle durumlarda polimer, kendi yapısında elektron kaybeder veya elektron kazanır. Bu duruma ilave olarak, polimer bağında karşıt bağlar oluşur. Karşıt bağların artması izomerizasyon süresi ve doping üzerinde, radikal çiftlerinin meydana gelmesine neden olur.

Zincirler arası karşıt bağ, yeni karbon-karbon sigma bağları oluşturur. Bu olay hidrojen çıkışında kayıp olmazsa polimer zincirinin konjugasyonun kesiklik gösterir. Hidrojen kaybı polimer zincirin 'deki olefinik konjugasyonu yeniden başlatır.

İlk polimer, elektronik olarak yüklenirler. Çözeltiden polimer liflerine giren zıt iyonlar nötr olarak üretilir. Bu iyonlar dopant olarak isimlendirilir.

İletkenlik ; serbest taşıyıcı konsantrasyon ( $n$ ), üretimiyle orantıdır. ve taşıyabilme kabiliyeti ( $d$ ) elektronik yük ( $e$ ) ( $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{c}$ ) ile orantılıdır.

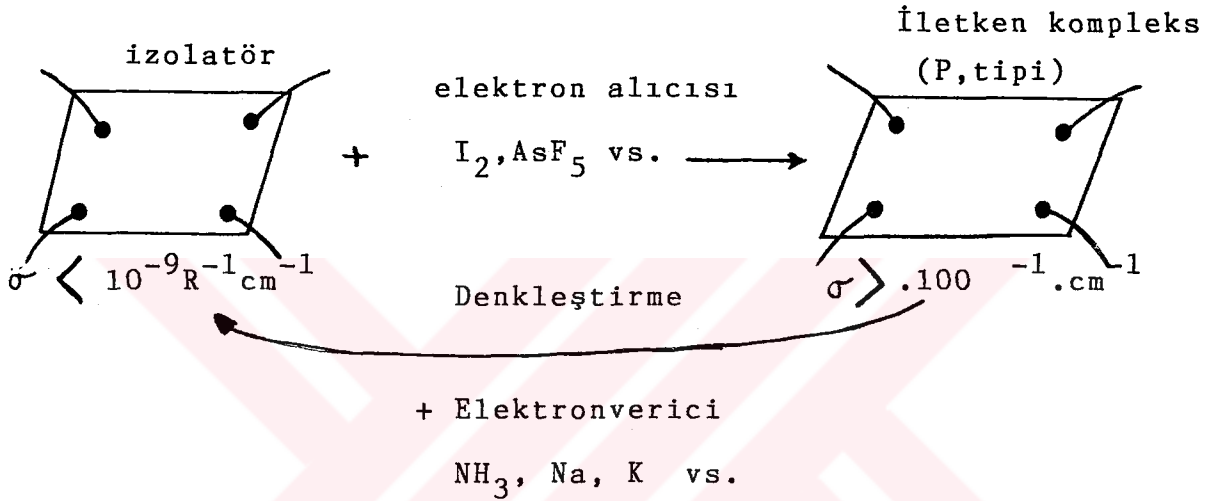
$$d = en$$

Esas iletkenlik için taşıyıcı konsantrasyon, artan band boşluğu ile azalır. Konjuge edilmiş polimerler, büyük band boşluklarıyla ilişkili olduğu için; serbest-taşıyıcı-cıların konsantrasyonu normal temperatürlerdekinden çok düşüktür. Bu yüzden konjuge olmuş polimerler, iletimi iyi olan zincir yapılarına sahiptir. Düşük konsantrasyonda iletkenlik ihmal edilebilir.

Konjuge edilmiş polimerlerin doping'i artan taşıyıcı konsantrasyon ile yüksek iletkenlikler meydana getirir. Bu sıraya göre elektron alıcıları veya vericileri vasıtasıyla oksidasyon veya redüksiyon meydana getirir. Örneğin polimer elektron alıcılarınkileriyle, elektron kaybederse okside olur. Zincirde radikal katyon oluşmuş olur. Eğer termal enerjisi ile alıcı iyonun kulom bağlama enerjisini yenebilirse; boşluk polimer boyunca hareket eder ve iletkenliğe yardım eder. Bazı durumlarda, dopant iletken polimer karışımının son ağırlığınının % 50'sini meydana getirmektedir. Bu yüzden sistem dopand polimerden ziyade, iletken yük-transfer kompleksi olarak tanımlamak daha uygun olacaktır.

Kimyasal doping, literatürlerde bulunan dopant moleküller seçilerek organik substraktelerin redüksiyonu ve oksidasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Başlıca oksitleyici

dopantlar  $\text{Br}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{AsF}_5$  gibi zayıf ve güçlü oksitleyici ajanlardır. Doping ,gaz veya sulu fazda, yük transfer ajanı ile konjuge edilmiş polimerin direkt meydana çıkararak kimyasal metotla veya elektrokimyasal oksidasyonveya redüksiyonla yapılır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 Polimer Filminin Alıcı Dopingin ve Verici İle Denkleştirerek Nötr Duruma Reversible Resmi

İletken üzerine dopantın etkisi, kare Van der Povw antlaşmasına göre polimer üzerinde etkilediği 4 noktada ölçülmüştür.

$A(\text{Akım}) = I$  komşu kontak arasında geçen akım

Voltaj düşüşü  $V = 2$  kontak arasındaki voltaj düşüşü

$O =$  İletkenlik

$d =$  numune kalınlığı (alınan numuneler arasındaki mesafeden daha azdır).

Dopant ölçmenin yapıldığı numunelerle birlikte polimer örneği içeren bölme boşaltılarak gaz fazı geçirilir.

Bu tarzda geçirilen alıcı örnekleri  $I_2$ ,  $Br_2$  ve  $AsF_5$  dir. Eğer dopant, polimer hacminin büyük kısmında diffüze olabiliyorsa, bu tarzdaki deneyde seçilen dopant ve polimer maksimum iletkenlik gösterir. Dopant konsantrasyonu, spektroskopik veya kimyasal analiz yardımıyla belirlenebilir. Gravimetrik ve elemental analizi, dopant bileşiminin ölçümünde kullanılması önerilir. İletkenlikle doping arasındaki bağlantıyı aşağıdaki deneysel çalışma ile yapılır. Polimer gücü, film yukardaki metodla depo edilir. Reaksiyonda ürün fazlalığı ve dopant fazlalığı çözücü ekstrakteyle ve/veya boşaltma yoluyla uzaklaştırılır. Polimer ürünü tartılır, ağırlık artışı kaydedilir ve dopant boşaltılır. İletkenlik, voltametre ve sbt akımlı kaynağa bağlanarak; 4 numune ile temas edilerek ölçülür. Polimer film veya pellet şeklinde oluşmuşsa; ölçüm direkt olarak örnek üzerinde yapılır. Polimer toz haline getirilerek pellet halinde basılır. Ağırlık artışından yararlanılarak, dopant boşaltımı ile birlikte iletkenlik arasında bağlantı kurulur. Havaya karşı hassas maddelerin bulunması durumunda, bu işlem inert atmosferde, vakum veya kuru kutu ortamlarda uygulanır. Proseste ki başarı, doping prosesi süresince iletkenlik ölçümü ve ağırlık ölçümü için kullanılan aletlerin durumu hakkında bilgi verir.

Elektrokimyasal doping prosesinde polimer, lityum metal gibi zıt elektrodlu, proplen karbonate içinde  $LiAsF_6$  bulunan çözelti gibi elektrolit çözeltiye yerleştirilir. Alıcı doping yerine oksidasyon olması için voltaj uygulanır ki polimer yeterli pozitif potansiyele sahip olsun. Polimer

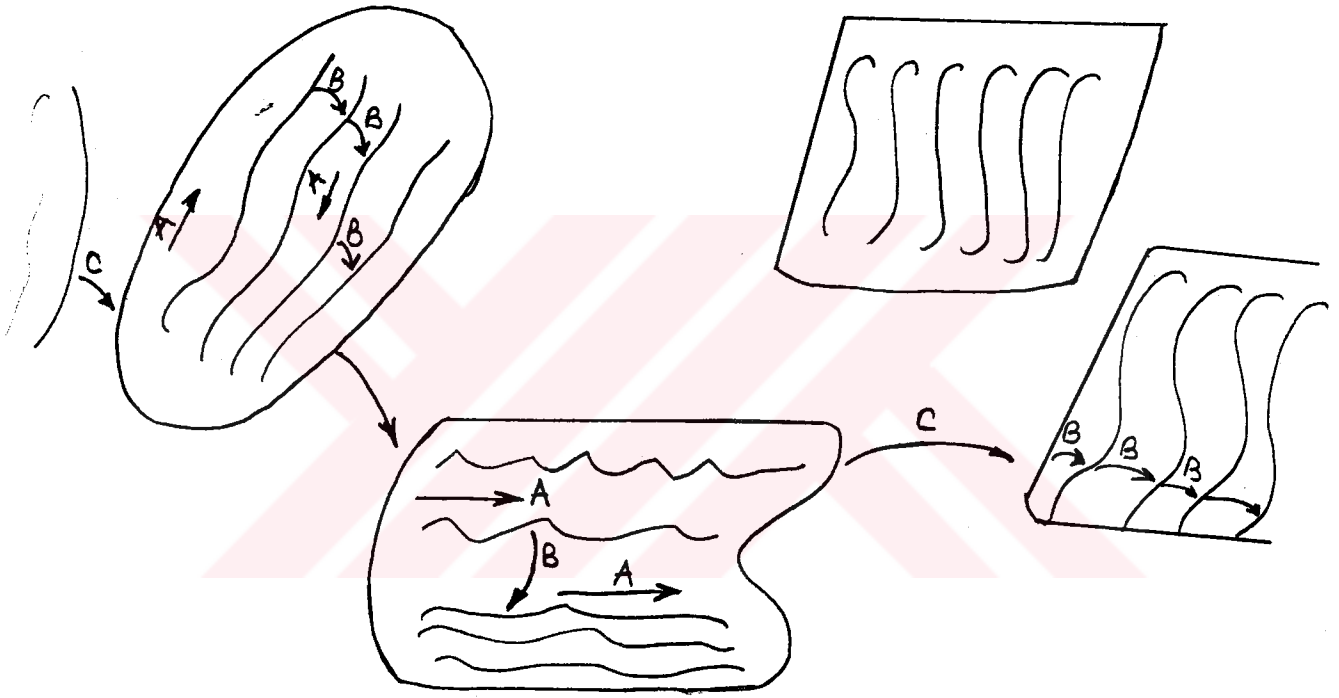
okside olurken;  $AsF_6^-$  anyonu, denge değişimi devam ettikçe polimerin içine diffüze olur.  $Li^+$  katyonu, lityum metaline redüklenir. Uygulanan voltaj, oksitlenme için yeterli olmadığı zaman elektrokimyasal doping yönteme son verilir.

Sonuç olarak, elektrokimyasal polimerizasyon, voltaj ve akım yoğunluğu gibi polimerizasyon parametreleri üzerinde kontrol iletildikçe; polimer filmde dopant courteriousun homojenasyon dahilindeki avantajlarını gösterir. Bu metod, son metoddur. Polimerin verimi, çalışma elektrodun yüzeyi ile sınırlıdır. Bu nedenle, kimyasal sentezlerde, elektrod yüzeyi ihtiyaç duyulan büyüklükte kullanılır.

Çok miktarda çaba, iletken polimerlerdeki elektriksel transferin anlaşılması ve karakterizasyonunu geliştirmiştir. İletkenliği sınırlayıcı faktör, taşıyıcı konsantrasyon değil, taşıyabilme kabiliyetidir. Doping prosesi potansiyel taşıyıcıların beslenmesini sağlar. Fakat, iletkenliğe yardımcı olmaları için, potansiyel taşıyıcıları hareketli olmalı. İletim için modelin gelişimine, taşıyabilme kabiliyetine yardımcı en az üç elementin bulunmasıyla engel olunur. Bunlar, tek zincir veya moleküller içi transport ve tanecikler arası temastır. Böylece hareketlilik ve bu yüzden iletkenlik hem mikroskopik hemde makroskopik seviyeden belirlenir (Şekil 5.2).

Polimerin oksitlenmesinde çift bağdan biri kırılır. O zaman, Polimer zincirden, positive yük veya radikal ayrılır. Radikal katyonlar, komşu yapısına doğru yayılır

ve diğer radikal katyon ile bağlantı oluşturur. 2 radikalın birleşmesiyle yeni bir bağı oluşturur. Bu bağı, 2 radikal katyon bağı A'dan daha kararlıdır. Sonuçta bipolar oluşur.



Şekil 5.2. İletken Polimerin İletkenlik Bağlantı Şeması

- A. Yükün arazincir transfer göstergesi
- B. Yükün içzincir transfer göstergesi
- C. Yükün atomlar arası transfer göstergesi

Düşük oksidasyon seviyelerinde, yüklenmiş polaranların kulom çekim kuvveti bipolaronlara radikaller ile birleşmesine engel olur. Oksidasyon seviye, dıştan uygulanan potansiyel farkıyla artırılabilir. Bu nedenle polaronların

konsantrasyonu artışı bir polimer oluşmasına sebep olur. Bu noktada, iletkenlik artar. Birkez, polimerlerin radikal komponentleri ve bağları oluşturmak için birleşmişlerdir. Artan pozitif yükler, zincir boyunca yüksek hareketlilik kazanır.

## 5.2. İletken Polimerlerin Hazırlanması

Sgün metaller, alanında polimer sentetik ve organik kimyası katı hal fiziğinin ana araştırma akını sbit kalır. Yeni polimerik katıların türü, sürekli olarak verimli bulunmuştur. Sentez akını, hızı değişen ve çekişmeli akındır.

İletken polimerlerin sentezi için kullanılan teknikler 4 tiptir.

1. Piroliz (sıcaklık tesiriyle erime)
2. Ziegler- Nokta kataliz
3. Elektrokimyasal sentez
4. Kondensasyon polimerizasyonu

Burada 2 tane teknik önemlidir. Diğer reaksiyonlardan Ziegler-Natta katalizde, monomerdeki bütün atomlar polimerle birleşir. Kondensasyon reaksiyonlarda, su gibi küçük molekülün, oluşan polimerik maddenin prosesi sırasında monomerden ayrılmasıdır.

### 5.2. a) Piroliz

Polimer piroliz, iletken organik maddelerin olduğu en eski yoldur. Piroliz ısıtma ile polimerden ayrılan heteroatomlar (halojenler, oksijen ve  $N_2$ ) içeren iletken po-

limerlerin 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 donarlar gibi hareket edebilirler. Polimer pirolizin ürününü, piroliz şartlarına başlatıcı polimerin cinsine ve şekline göre film veya lif, toz halinde olabilir.

#### 5.2. b) Zeigler-Natta Kataliz

1960'dan 1970'e kadar yapılan çalışmalar iletken polimerler üzerindedir. 1977'de poliasetilen ve poliasetilenin türevleriyle ilgilenildi. Shirakawa ve Chiang ( ),  $AsF_5$  kataliziyle (300 K) = 560 s/cm olan metalik rejimi, yarıiletken poliasetilen filmine dönüştürdüler. Ziegler-Natta katalizinin  $(Ti(O-n-C_4H_9)_4 - Al(C_2H_5)_3)$  değişik modifikasyonlarında Ziegler-Natta kataliz sistemi, en çok kullanılan sistemdir. Ziegler-Natta kataliz ürünü, kullanılan deneysel yöntemle bağlı olarak; toz halinde ve bileşikler, yönlenmiş gergin filmler, köpük kadar iyi serbest-standing filmler verir. Bununla beraber ürünler suda çözünmez ve erimez.

#### 5.2. c) 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 elektrod içinde çözünmez olması nedeniyle, iletkenlik kombineye ihtiyaç duyulmasıdır. Oluşan film ileriki çalışmalar için elektrod yüzeyinden çıkabilmeli. Elektrokimyasal sentezle oldukça az miktarda polimer üretilir. Bununla birlikte bu sentez, filmin toz halinde olmasına rağmen, serbest-standing filmlerinin kolay hazırlandığı tek methodur.

#### 5.2. d) Kondensasyon Polimerizasyonu

Kondensasyon reaksiyonu, polimerizasyon teknolojisinin, yaygın alanıdır ve son derece çeşitlidir. Bu alan, poli (p-fenilen) poli (p-fenilen sulfur) ve furan gibi iletken polimerlerin sentezi için gelecekte kullanılacak alandır.

### 5.3. İletken Polimerlerin Çözeltileri Ve Karışımları

**Çözeltiiler:** İletken polimerleri, çözmek için yapılan çalışmalar başarısız olmuştur. Bu yüzden, böyle polimerler kolay işlenmeyen kaya tozları olarak karakterize edilirler. Çözünmezlik göstermeleri, radikal iyonların, iyonların, serbest radikallerin yüksek konsantrasyonlarının olmasından dolayıdır. Bu maddelerin aynı cinsleri iletkenlik için güvenilir. Belirlenen veriler,  $A_5F_3$  ye  $I_2$  erimeyen iletken polimerlerin solvent sistemlerinin yalnızca belgelenmiş iki örneğidir. İlki çevre sıcaklığında ve basıncında sıvıdır. İkincisi, onun erimiş hali yükseltilmiş sıcaklıkta kullanılır. Her ikisinde alışılmamış solvent sistemleri göstermelerine rağmen; onların önemi, iletken polimeri çözmeyi mümkün kılmalarıdır.

Solventin yerine iletken polimerlerin  $A_5F_3$  çözeltileri, basmakalıp gaz/katı teknolojisiyle, polimerin elektriksel ve mekaniksel özelliklerinden üstün özelliklere sahip, elektriksel olarak iletken polimer filmleri oluştururlar. Örneğin bu tarzda üretilen  $A_3F_5$ -doped poli (p-fenil sülfür) filmleri, 25 s/cm iletkenliğe sahiptir. Oysa doped poli (p-fenil sülfür) ın iletkenliği  $10^{-1}$  s/cm aralığındadır. Polimerin yapışkanlığın ve esnekliğin, mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesi için; yumuşatıcı olarak solventin artık miktarda eklemek uygundur. UV- visibilite spektradan çözünmüş iletken polimerlerin optik özellikleri, onun katı durumundakilerle benzer oldukları görülmür.

Erimiş iyod, iletken polikarbazol erimesinde ve sentezinde ortam olarak kullanılmıştır. Bu sistemin monomerik komponenti, polimerizasyon prosesindeki karbazole'nin N-Alkiltio türevidir. Ayrıca iyod iyonları ile doped olur. Böylece aynı ajan, iyod hem solvent hemde dopant olarak kullanılır. Erimiş iyoddan dökme filmlerin iletkenliği 1 s/cm olarak bulunmuştur. Molekül ağırlık farkı yaklaşık olarak 5,1003 ün üstünde belirlenmiştir. Solventlerin polar kabiliyetini geliştirmek için; iyonik ortam alışılmamış substrate'e göre solventler üzerinde onların başarılarında rol oynayabilir.

**Karışımları:** İletken polimerlerin prosesinde 2. yol iletken plastiklerin karışımlarının geliştirilmesidir. İlave komponentler, esneklik, havaya karşı stabilitesi, yapışkanlık gibi kimyasal ve mekaniksel özelliklerine göre seçilirler. Esasen bu karışım, iletken polimerlerin sentezi ile veya kilitleme ve aşırı kopolimerizasyonu ile meydana getirilir. Ayrılmış taneciklerden ziyade polimer fazı sürekli karışıp sertleşecektir. Örneğin poliasetilen, butadienli karışımlardan geçirilerek elastomerler üretildi. Bu karışımlar, katalizatör doyurulmuş elastomer, asetilen gazı ile maruz bırakılarak sentez edildi.

Poli etilen oksit ve poli asetilene aşırı kopolimerleri, negatif yüklenmiş polyacetylene ile etilen oksite maruz bırakılarak hazırlanmıştır. Polimerizasyon katalizörü olarak poli asetilen 'nin kullanıldığı bu teknolojiye, etilen metil akrilat ve isoprene gibi başka monomerler kullanılmıştır. Asetilen polimerizasyonu, izolan matriks elementinin katali-

zör olarak kullanıldığı ters mekanizma ile polistiren ve poliasetilen'in blok kopolimerleri üreterek kanıtlamıştır. Bu açı ve blok kopolimerleri, havaya karşı hassas olan poliasetilen komponentinin, çevre koşullarına karşı stabilitesini artırır. Bununla beraber, bu bileşiklerin oluşumunda; iletici madde izolan matriks ile seyreltilir. Böylece, ürün polimerin iletkenliği yok olabilir veya azalabilir.

Polipirol, havaya karşı stabilitesinden dolayı tanınmıştır ve 2. iyonlar ile karışım iletken polimerler üzerindeki tesiri süpriz değildir. 2. iyonlar polipirol'lü bileşikler içerir. Bu yüzden polipirol'ü elektrokimyasal olarak üretilmesi daha yaygındır. Polipirol, elektrod üzerinde okside edilirken, onun doğal hali polimer film/ elektrod çifti içerir. Aynı şekilde, polipirole, poliasetilen iletken filmi üzerine oksitleyici poliasetilene orjinal doping seviyesinin fonksiyonu olarak polipirol/poliasetilen içeren sandeviç gibi yapıya sahiptir. Bu her iki yapıda, su ve havaya karşı stabilitesi serbest-standart poliasetilene göre daha iyidir. Şişebilen izolan plastik matrislerde, polipirole liflerinin iç içe geçen şebekeler, elektrokimyasal hücrede üretilmiştir. Elektrodlar polivinilalkol veya polivinilklorid gibi izolan polimerlerle ön kaplama yapılır. ve propilen monomerinin çözeltisine daldırılır. İzolan kaplama pirol içinden, elektrod yüzeyine diffe olur. ve pirole polimer kaplamanın kanalları içinde polimerize olur. Üretilen karışımlar elektronik iletken-

lik seviyelerine göre iyi mekaniksel özellikler gösterir.

#### 5.4. İletken Polimerlerin Uygulamaları

İletken polimerlerin planlanmış ticari uygulamaları, film oluşumu ve esneklik kabiliyetinin, elektronik iletkenliğin, ağırlığının birleşme olasılığına dayanır. Böylece, aletlerin fabrikasyonuna göre avantajları önerilir. Elektriksel iletken polimerik maddeler 2 tip halinde sınıflandırılır. Değişken potansiyelli uygulamalar iletken polimerler için uygundur. Uygulamalarda, birinci ve ikinci bataryalar, diyodlar, güneş pilleri, kimyasal reaksiyona göre elektrod maddeleri, dedektör, elektromagnetik engelle karşı koruyucu, birbirine bağlı elektronik devre, antistatik kaplamalar kullanılır.

Elektriksel plastik ileticinin bu uygulamalarda meydana getirdiği avantajları çok sayıdadır. Örneğin kolayca işlenebilen polimerler, klasik yüksek sıcaklıkta işleme süresince metalurjik gelişim sağlar. Plastiklerin hafiflik özelliği, taşınabilen aletler ve taşıtlara göre istenilen ağırlık düşüşüne uygun olanı istenir.

Yeniden doldurulabilen bataryaları kullanarak iletken polimerlerin uygulamalarına ilgi, poliasetilen'in elektrokimyasal dopinginin keşfiyle başladı. Elektrokimyasal doping işlemi, bataryanın esas elektrokimyasını teşkil eder. Bataryalarda, iletken polimerlerin uygulanmasının başarılı olması için, depolama süresi ve periyodik yaşamı yükseltmek

gerekir.

Bu maddelerin elektronik iletkenliklerinin önemi, düşük frekanslarda enerji absorblama kabiliyetleridir. Düşük frekanslı elektromagnetik ışınlamanın absorpsiyonu, elektromagnetik engele karşı koruyucu olarak iletken polimerlerin kullanılmasını temel teşkil eder.

Elektronik devre, iletken polimerlerin elektronik özelliklerinin işlenmesine göre alan belirlenir. Bu plastikler, diyodlar, kondansatörler, resistörler gibi komponentler içine dahil edilebilirler. Örneğin polipirole, katı halde transistörün özelliklerine sahip olmasına göre, karakterize edilerek mikroelektrod da kullanılmıştır. Aktive elektronik komponentlerin kullanıldığı uygulamalar, iletken polimerlerin taşıyabilme kabiliyeti uygun yarı ileticilerin taşıyabilme kabiliyetinden düşük olmasından dolayı (güneş pilleri gibi) düşük hızlaetlerle sınırlandırılacaktır. Güneş pilinin bulunduğu yarı iletken element olarak poliasetilen'in kullanılması, güneş spektrumlu polimerin optik absorpsiyonun iyi olmasından dolayı çekicidir.

Bu durumlarda, doped iletken polimerin direkt elektrokimyasal sentezi en uygundur. Siyah polipirol tabakası, altın elektrod üzerinde oluşur. Ekşit bir şekilde elektrod alanınının kaplanması, elektrodlar arasındaki aralıklara karşı polimer filminin büyümesine olanak verir. Hassas bir yapı oluşur. Hassas yapıllı ince film halinde polipirol gibi maddelerin iletkenliği çevre temperatürde, hassas gaz kont-

rolü ile ölçülür.

Polipirol filminin direnci, ya oksijen-argon yada argon karışımlarında amonyumun bulunması halinde duyarlı olduğu bulunmuştur. Hassas işlem, yüksek amonyum konsantrasyonlarında ve oda temperaturünde elde edilebilir.  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  ve birkaç aromatikler içeren ve birkaç başka gazlar içerdiğinde verimli olmaz. N-hidrojen ve  $NH_3$  arasındaki reaksiyonla  $NH_4OH$  oluşur.  $NH_4OH$  neme karşı belli duyarlılık gösterir.

Hem polipirol hemde ftalizosiyanat, p-tipi yarı iletkenlerdir. Amonyum gibi elektron gazlar eğer adsorbe edilirse; taşıyıcı yoğunluğun azaldığı yerde, ters tepki gösterir. Amonyum gazı, iletken polipirol üzerinde direnç artıcı etki gösterir.

Birçok maddeler doped şeklinde amorfudur. Öyleki moleküler yapının karakterizasyonu zordur. Birçok maddelerin, katalitik veya elektrokimyasal olarak sentez edildiğinde; yapıları düzenli olarak süngerimsidir. Makromolekül seviyesindeki maddelerde homojenlik yoktur.

Çiftleşme reaksiyonlar, yüksek molekül ağırlıklı ürünler üretmek için önemsizdir. Birçok yüksek molekül ağırlıklı ürünler üretmek için; bu metodlar, oligomerik organik sınıflarının üretiminden daha az kullanılır.

## 5.5. İletken Polipirol İle İlgili Teorik Veriler

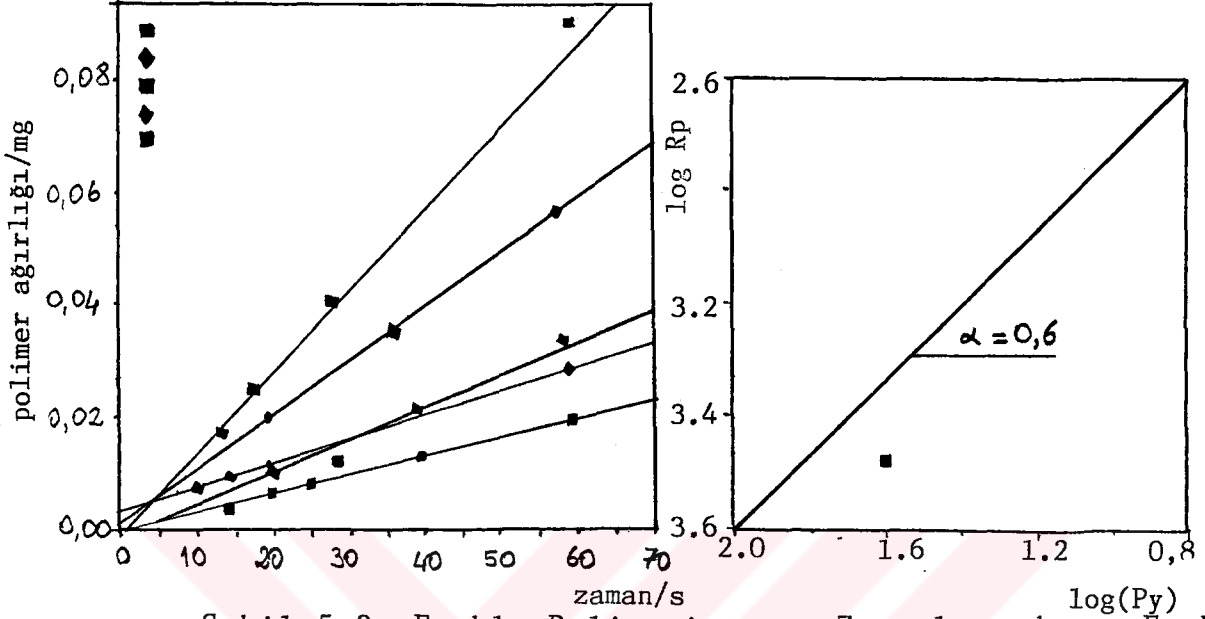
### 5.5.1. Polimer Filminin Potentiodynamik Oluşumu

Potansiyel -80 mV den 800 mV'e gelmesiyle polimer filmi oluşur. Ama okside oluşumunda temiz elektrod kullanılır. Başlangıç potansiyeli, monomer bulunduğu zaman (Şekil ) kullanılan potantiodinamik'e göre seçilir. Bu potansiyel ne monomerin oksidasyonunu nede redüksiyonunu meydana getirir. Polimerizasyon prosesinin kinetiği aşağıda tanımlanmıştır.  $10^{-7}$  g ağırlığında temiz elektrod ve polimerizasyon süresince elektrolitte monomerin temiz çözeltisi bulunur. Kaplanmış elektrod -500 mV potansiyelde indirgenir. Elektrod asetonla yıkanır, kurutulur ve sabit ağırlığa getirilir. Oluşmuş polimer filmlerinin herbiri yeni polimerizasyondan önce yıkanarak yok edilir. Her bir polimerizasyon için temiz çözelti ve elektrod kullanılır. 2. polimerizasyona kadar birinci polimerizasyon süresince kaplanan elektrod kullanılır. Başka deyişle  $t=0$ 'dan toplam polimerizasyona kadar temiz elektrod ve hücre temiz monomer çözeltisi kullanılır.

### 5.5.2. Farklı Monomer Konsantrasyonlardaki Kinetik

Şekil 5.3 a'da monomer konsantrasyon etkisi gösteriliyor. Her çizgi monomerik konsantrasyonlarda 0,1 M LiC/O<sub>4</sub> sulu çözeltisinde 800 mV'da polimerizasyonla elektrod üzerinde oluşan polimer ağırlıklarının değişimini gösterir. 0,01 M 0,025 M, 0,05 M, 0,075 M, 0,1 M'da monomer konsantrasyonlarıyla ilgili şekillerdir. Daha belirgin düz doğrular bu deneysel şartlar altında elde edilmiştir. Her





Şekil 5.3. Farklı Polimerizasyon Zamanlarında ve Farklı

Monomer Konsantrasyonlarda Elde Edilen Polimer Ağırlıkları.

a. Polimerizasyon Potansiyeli = 800 mV  
Elektrolit Konsantrasyonu=0,1 M

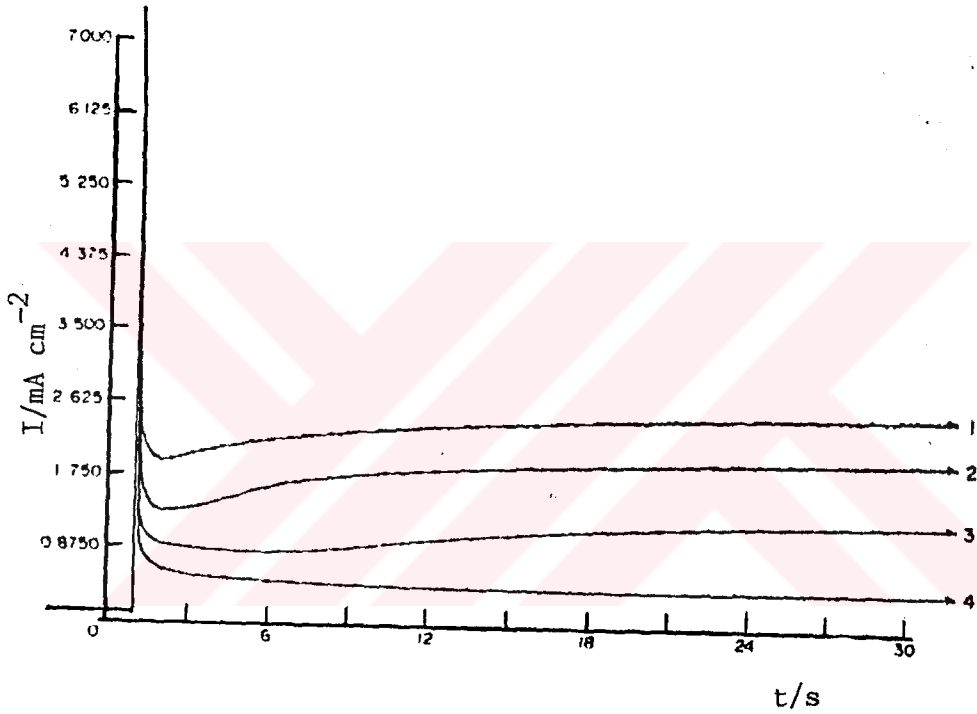
b. Log  $R_p$  ile log ( $P_y$ ) arasındaki Eğim  $R_p$ 'yi verir.

doğrunun eğimi (değişik polimer miktarlarının ikinci polimerizasyona kadar üretimi) polimerizasyon oranı  $R_p$ 'yi verir. Monomer konsantrasyonu artarken polimerizasyon oranı ( $R_p$ )'de artar. Aşağıdaki formül çıkmıştır.

$$R_p = k_p (\text{pirol})^{0,6}$$

Elektrokimyasal parametreler, polimerizasyon prosesiy-le ilgilidir. Platin elektrod 0,1 M, 0,075 M, 0,05 M, 0,025 M pirol konsantrasyonlarında 30 s. süresince potansi-

yel adımına göre kronoamperogramlar elde edildiğini Şekil 5.4'de gösterilmiştir. Başlangıç akım piki elektrod yakınında bulunan monomerin indikt oksidasyonu ve oksitli platinin oluşumunda, çift tabakanın yüküyle ilişkilidir. Bu gerçek 1,2,3 kronoamperogramları üzerinde akım yoğunluğu



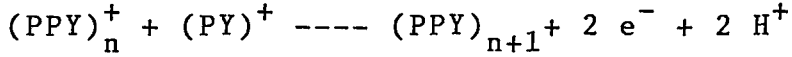
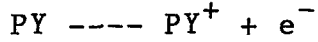
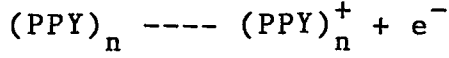
Şekil 5.4 0,1 M(1), 0,075 M (2), 0,05 M(3), 0,025 M (4) Farklı Monomer Konsantrasyonlara Sahip 0,1 M  $\text{LiClO}_4$  Sulu Çözeltilerinde Polarizasyon Süresi 30 s. (800 mV)'de Elde Edilmiş Kronoamperogramlar

arttığı yerde görülür. Monomer konsantrasyonu arttığı zaman çekirdeklenme zamanı azalan zamanla minimum ilişkilidir. Polimer film yüksek iletkenlikte elde edilir. Polimerizasyon 30 s sonra sabit akım elde edilir. Stabilize

akım yoğunluğu, monomer konsantrasyonu artarken artar. Bu durum diffüzyon tabakasının daha ince olmasından dolayıdır. Akım yoğunluğu çizgisi ve herbir kronoampergram arasındaki alanın integrasyonu, bize polimerizasyon prosesi süresince harcanan elektriksel yükü verir ( pol). Polimer filminin elektrolitte transfer olduğu zaman 200 mV/s'de 500 mV ile 500 mV voltaqramlar arasında gerçekleşir. Bu voltaqramlar anodik durumdan polimeri okside etmek için gerekli elektriksel yükü elde etmek için kullanılır (Şekil 5.9'a bak).

Polimerdeki monomerik ünitiden dolayı transfer olan elektron sayısı elde edilebilir. Polimerdeki monomerik ünitelerin sayısını tahmin edilen monomerik ağırlık  $\text{-HNC}_4\text{H}_2^-$  ile aynı ağırlıkta 65 g/molekül olarak elde edilebilir. Polimerizasyon süresince harcanan elektron sayısı kpolimerizasyon yükünden dolayı elde edilmiştir. Bu büyüklükler Tablo 5.1'de gösterilmiştir. 0,1 M  $\text{ClO}_4^-$ 'nin değeri (elektrolitin farklı konsantrasyonlarıyla ilgili olarak tabloda gösterilmiştir) ve 15 s'de polarizasyon ve 0,01 M pirolle ilgili değer çıkarılmıştır. Polimerdeki monomerik ünite nedeniyle ne transfer olan elektron sayısında ne de akım etkisi uniform değişiklik yaratmamıştır. Akım etkisinin relative sabiti polimerizasyon mekanizmasında genellikle alıcı ile ilgilidir: Monomer molekül okside edilir. Radikal katyon oluşur. 2 radikal katyon dimerize olur. Dimer okside edilir ve bileşik radikal katyon, monomerik radikal katyon, ile trimer oluşturur ve devam eder. Bu mekanizma,

polimerdeki monomer ünite ile 2 elektrona ihtiyaç vardır.



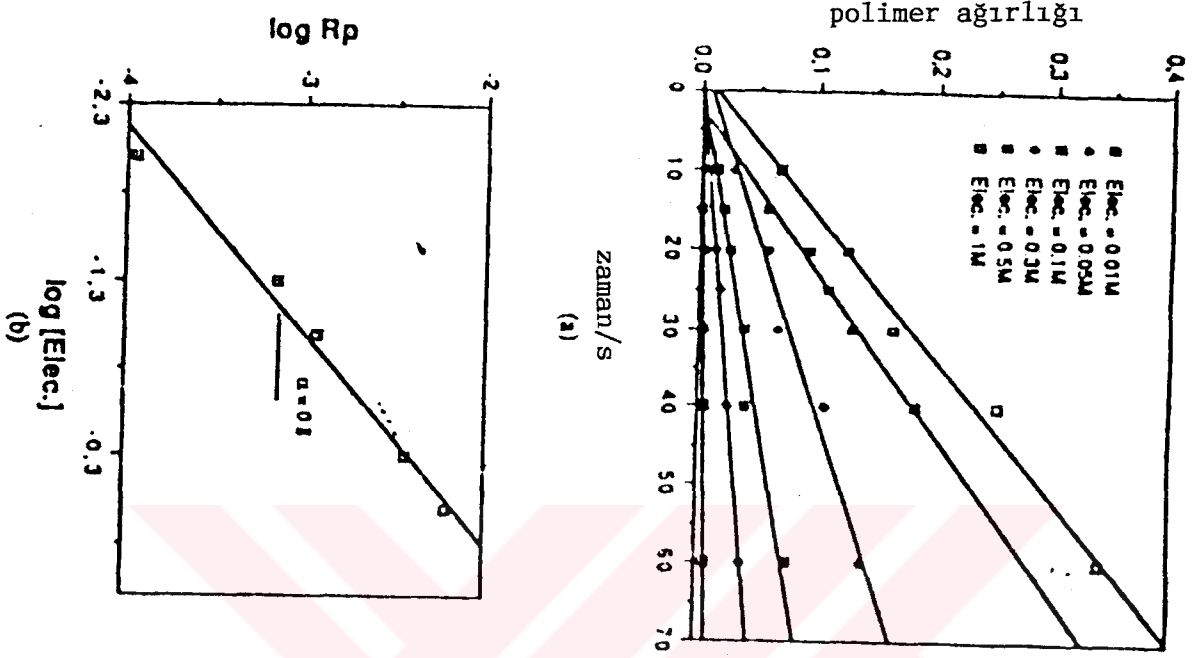
Bu denemenin sonucu olarak polimerdeki monomerik ünite ile daha düşük elektron sayısı ile olduğunu göstermiştir.

### 5.5.3. Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi

Aynı deneme, 1 M, 0,5 M, 0,3 M, 0,1 M, 0,05 M, ve 0,01M elektrolit konsantrasyonlarında yapılmıştır. Deney kronoamperogramlar farklı monomer konsantrasyonlarındaki gibi gözlenmiştir. Polimerizasyon zamanı uzun ve daha yüksek elektrolit konsantrasyonlarda çalışıldığı zaman farklı olduğu görülmüştür. Akım yoğunluğu  $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  civarından  $10,5 \text{ mA cm}^{-2}$  kadar ulaşır. 1 M  $\text{LiClO}_4$ 'de polimerizasyon süresince elektron akışı olurken bu akıma ulaşılır.

Bu gerçekten elektrolitdeki iletkenliğin artmasıyla ilgilidir. Herhangi bir durumda, polimer farklı elektrolit konsantrasyonlarında ve polimerizasyon zamanlarında çizildiği Şekil 5.5 a'yı verir. Herbir elektrolit için düz doğru gösterilmiştir. Elektrolit konsantrasyonu artarsa; daha yüksek eğimlerde farklı doğrular elde edilir. Bu eğim polimerizasyon oranı  $R_p$ 'yi verir. Eğim 0,8 olduğu doğru Şekil 5.5 b'de gösterilmiştir.

$$R_p (\text{elektrolit})^{0,8}$$



Şekil 5.5. Farklı Elektrolit Konsantrasyonlarda ve Farklı Polimerizasyon Zamanlarında Elde Edilen Polimer Ağırlıkları

- a. Polimerizasyon potansiyeli = + 800 mV  
Monomer konsantrasyonu = 0,1 M
- b. Log ( $P_p$ ) ile elektrolit konsantrasyon grafiğinin eğimi

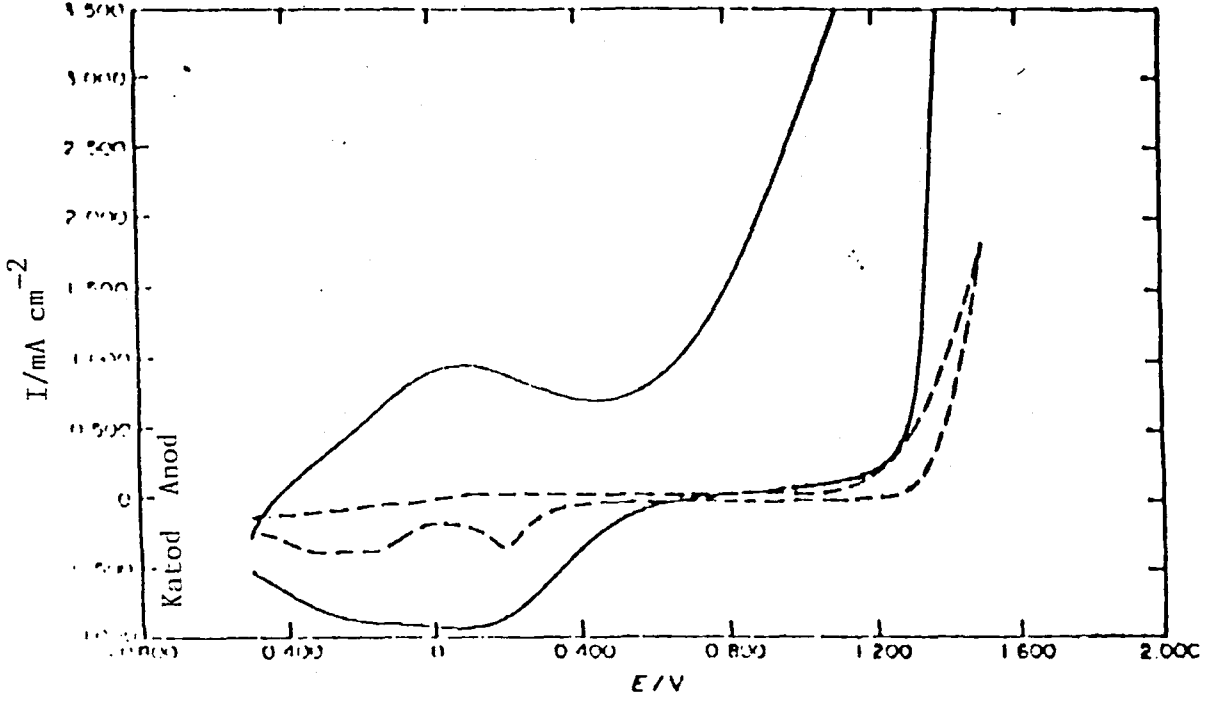
Reaksiyon, elektrolite göre monomerle daha büyük ilgili olduğu bulunmuştur. Bu büyüklüğü ve uniform bağlılığı, iletkenliğin etkisi yüzünden açıklamak zordur. Polimerizasyon prosesinde, elektrolitin katılmasında çok tahmin edilir. Bu hipotez, elektro oluşu veya olmayışında elektrolitin kimyasal olarak saflığının büyük etkisiyle desteklenmiştir.

#### 5.5.4. Elektrolit Proseslerde Polipirolün Etkisi

Platin elektrod polimerizasyon prosesinin giriş adımlarında yalnızca işlenir. Sonra polimerizasyon elektrod kaplanması, polipirol elektrod üzerinde meydana gelir. Kinetik olarak polimer filminin platin elektrod üzerinde daha teknolojik olarak kalın polimer tabakasının oluşumu ilginç ve daha etkili olmuştur. Bu bakımdan elektrolitte polipirol elektrodun elektrokimyasal olarak davranışı, voltametre ile çalışıldı. Şekil 5.6'da gösterildiği gibi temiz platin veya polipirollü elektrod kullanılarak 0,1 M  $\text{LiClO}_4$  sulu çözeltide 500 ile 1500 mv arasındaki potansiyelde 20 mv/s voltamgram elde edilmiştir. Polipirollü elektrod, 60 s süresince 0,1 M pirol ve 0,1 M  $\text{LiClO}_4$  sulu çözeltide platin elektrodun polimerizasyonu (800 mV'da) oluşturulmuştur.

Elektrolit deşarj edilmesi platin elektrod üzerinde anodik potansiyel 1200 mV'den daha yüksek potansiyelde meydana gelmiştir. Şiddetli oksidasyon prosesinde 400 mV den daha yüksek anodik potansiyelde polipirol gözlemlendi.

## Sulu çözültiden polipirol elektrojenasyonu



Şekil 5.6 (-) Polipirollü Elektrodun veya (...) Temiz Platin Elektrodun Kullanıldığı Çözeltideki Elde Edilen Siklik Voltamgramlar. Potansiyel Limitleri = - 500 ve 1500 mV'dir. Tarama hızı = 20 mV/s<sup>-1</sup>

Çevre temperaturünde 0,1 M pirol ve 0,1 M LiClO<sub>4</sub> içeren sulu çözültelerde 800 mV potansiyelde, 60 saniyelik Pt polarizasyonu ile; polipirollü elektrod oluşmuştur.

Potansiyel enerji ve iletkenliğin azalmasıyla polimeri etkileyen nükleojilik  $\text{OH}^0$  veya  $\text{O}_2$ , üretilecektir. Benzer sonuçlar, polipirol filmleri farklı anodik potansiyellerde elektrolitde kare dolgularla kontrol edildiği esnada alınır. Polimer olmayan ürünler veren uygun paralel reaksiyonların bulunmasını; herhangi bir elektrolit konsantrasyonda (Tablo 5.1) artan polimerizasyon zamanlarında akımın etkisinin kademeli olarak azalması açıklanmıştır.

#### 5.5.5. Polimerizasyonda Temperaturün Etkisi

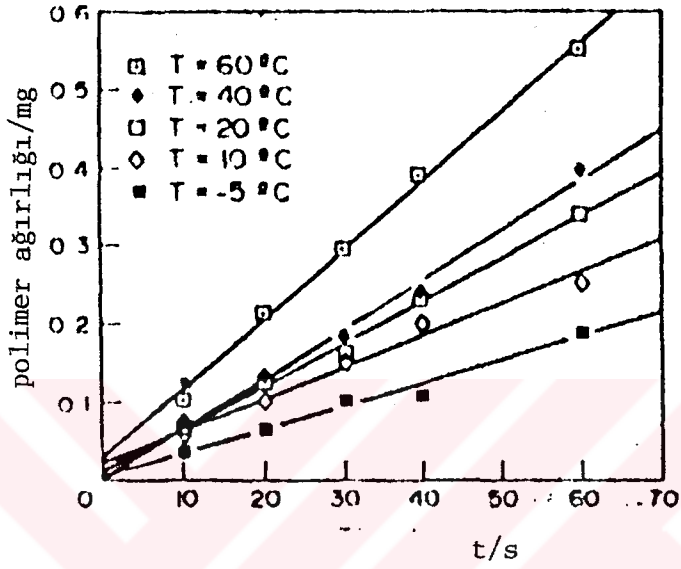
Artan temperaturlerde daha çok polimer her bir polimerizasyon zamanında elde edilmiştir (Şekil 5.7). Polimerizasyon prosesinin aktivasyon enerjisi  $15,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Deneysel kronoamperogramlar, artan temperaturlerde elektroddan geçen artan akım yoğunluğunu gösterir. Düşük temperaturlerde, akım yoğunluğu deneysel şartlarda zaman ile artar ve temperatur artarken, daha büyük akım yoğunlukları elde edilmiştir. Deneysel temperaturler  $40^\circ\text{C}$  den daha yüksek olduğu zaman maksimum akım, yoğunluğu bulunmuştur. Nucleation minimumdur. Akımın düşüşü, 15 s'den daha uzun polimerizasyon zamanlarına göre  $60^\circ\text{C}$ 'deki akım yoğunluğunda ise  $40^\circ\text{C}$  'deki akım yoğunluğu daha düşük ve maksimum olur. Bu etki şunlarla ilgilidir.

- a. Kontrollü proseste diffüzyonun olması,
- b. İlerleyen polimer passivasyonda elektrod üzerinde rakip reaksiyonların olması.



Tablo 5.1. Farklı Monomer Konsantrasyonlarda, Elektrolit Konsantrasyonlarda, Temperaturlerde ve Polimerizasyon Zamanlarında, Polimerizasyon Süresince Polimere Monomerik Ünite Eklenecek; Transfer Olan Elektron Sayısının ve Akım Etkisinin Değişimi

Elektrolit (mol/l) <sup>-1</sup>	Monomer (mol/l) <sup>-1</sup>	Temperatur (°C) <sup>-1</sup>	tipol (s) <sup>-1</sup>	(mc/cm <sup>2</sup> ) <sup>-1</sup>	Akım Etkisi x 10 <sup>4</sup>	e <sup>-</sup> monomerik
0,01	0,1	20	15	4,80	4	1,85
0,01	0,1	20	150	57,95	3	2,33
0,1	0,1	20	10	20,74	6,1	1,12
0,1	0,1	20	150	384,99	5,0	1,47
1	0,1	20	10	104,46	6,3	1,00
1	0,1	20	150	1452,37	4,9	1,40
0,1	0,010	20	15	2,96	2,0	0,39
0,1	0,010	20	150	79,47	5,4	1,26
0,1	0,050	20	10	13,74	5,8	1,19
0,1	0,050	20	150	291,41	3,8	1,78
0,1	0,075	20	10	16,32	6,3	1,10
0,1	0,075	20	150	341,32	4,4	1,55
1	0,1	60	10	184,08	5,6	1,23
1	0,1	60	150	3044,22	4,9	1,45
1	0,1	10	10	94,02	6,0	1,14
1	0,1	10	150	1320,51	4,8	1,42
1	0,1	-5	10	49,97	6,6	1,04
1	0,1	-5	150	702,84	5,0	1,37



Şekil 5.7. Farklı Polimerizasyon Sıcaklıklarına Göre Polimerizasyon Zamanı İle Polimer Ağırlığı Arasındaki Fark.

Polimerizasyon potansiyeli = 800 mV

Elektrolit konsantrasyonu = 1 M

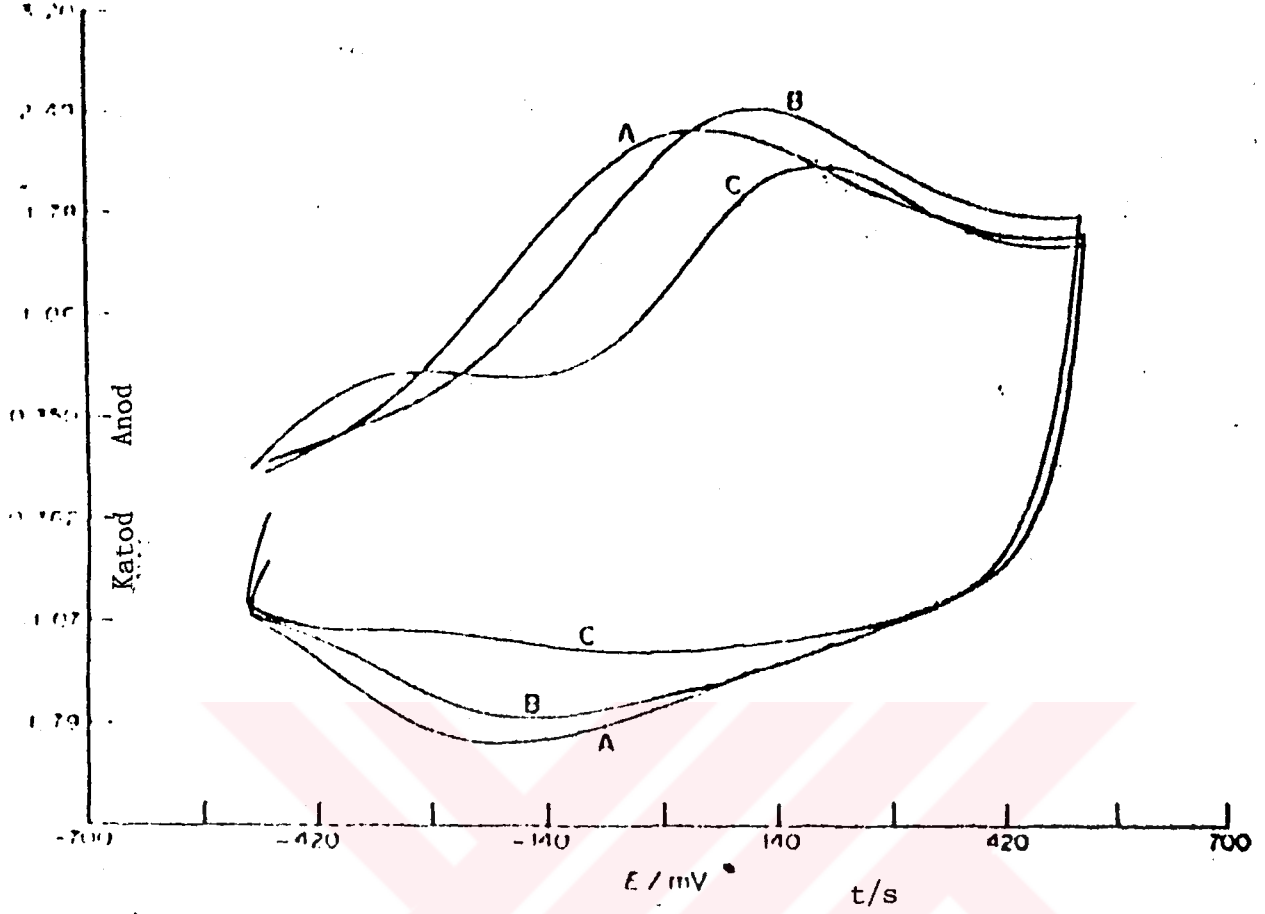
Monomer konsantrasyonu = 0,1 M

### 5.5.6. Farklı Temperatürlerde Polipirolin Voltamperometrik Cevabı

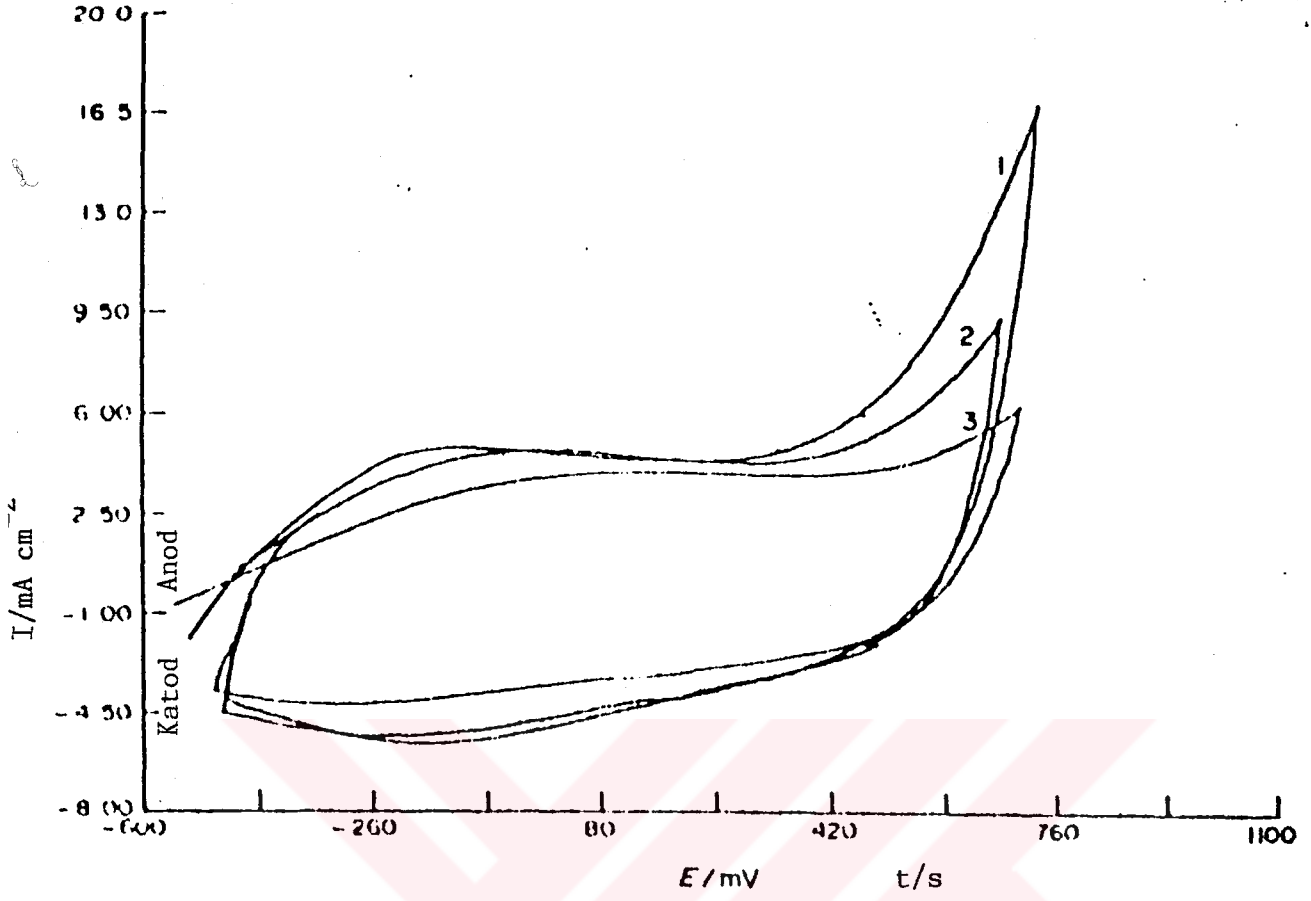
400 mv'den daha anodik potansiyelde polipirolin elektrolit deşarjı, Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Benzer sonuç politiyopende de görülmüştür. Çevre temperaturünde 0,1 M pirol ve 1 M  $\text{LiClO}_4$  konsantrasyonda 150 s süresince 800 mV polimerizasyonla oluşturulan polimer filmleri farklı temperatürde elektrolitde voltammetreyle kontrol edilerek araştırıldı (Şekil 5.8). Elektrolitin deşarjı, temperatur yükselirken azalan aşırı potansiyel gözlenmiştir. Bu proses 150 mV'de ve  $60^\circ\text{C}$ 'de meydana geldi. Daha çok anodik potansiyeller artan akım yoğunlukları, elektrolit deşarjı ile ilgili olduğu gözlenmiştir.

Bu voltamgramlar polimer filmleri, çevre temperaturünde elektrolitte sıklık voltammetre ile kontrol edilmiştir (Şekil 5.9). Sonra  $50^\circ\text{C}$ 'de -500 mV ile 1000 mV arasında polimerik passivite gözlenmiştir (Şekil 5.9 c) kontrollü voltamgramda akım yoğunlukları polimer oksidasyonun maksimum daha yüksek aşırı potansiyelde ve kontrolden önce (Şekil 5.9 a) voltamgramın kontrollü ile daha düşük olduğu gözlenmiştir. Potansiyelin anodik limiti 200 mV olduğu zaman passivasyon bulunamadı (Şekil 5.9 b). Kontrol,  $-5^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirildiği zaman, ön deneysel şartlar herhangi polimerik passivasyonu kabul olmamıştır.

Artan temperatürlerde polimerizasyon prosesi süresince su deşarjının artan katılımı akım etkisinin orifinin azalması sabit polarizasyon zamanlarında olur (Tablo 5.1).



Şekil 5.8. Oda Temperaturünde 0,1 M Piro1 ve 1 M  $\text{LiClO}_4$  İçeren Sulu Çözeltide 800 mV Potansiyelde Sentez Edilmiş 3 Polipirolün Voltammetrik Davranışları (Tarama hızı 20 mV/s, Potansiyel Aralığı -500 ile 700 mV Arası) Farklı Temperaturler (1)  $60^\circ\text{C}$  (2)  $20^\circ\text{C}$  (3)  $-5^\circ\text{C}$ .



Şekil 5.9. Farklı Denemeler Sonucunda Polipirol Filmlerinin Voltammetrik Davranışı : (+800 mV'de 150 s Süresince Oda Temperaturünde Sentez Edilmiş).

- (A) Film oluşumuna göre oda temperaturünde elde edilmiş eğri,
- (B) 60°C'de 20 mV/s tarama hızında -500 ile 200 mV arasındaki potansiyelde aynı çizeltilde voltamgram'a göre elde edilen eğri.
- (C) 60°C'de 20 mV/s tarama hızında -500 ile 1000 mV arasındaki potansiyeldeki voltamgramına göre üçlü temperaturünde elde edilen eğri.

### 5.5.7. Teorik Çalışma Sonuçları

Bütün deneysel sonuçlar farklı sonuçlara uygun sınırlayıcı reaksiyonlar modeli gerektirmiştir. Elektrodun kimyasal doğallığına göre 2 elektroda ihtiyaç vardır.

- a. Başlangıç platin elektrod
- b. Başlangıç kaplamadan sonra polipirollü elektrod.

Voltamgramlar, elektrolitde platin elektrodla elde edilmiştir.

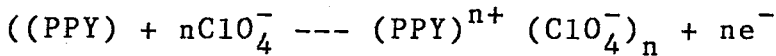
a. Polimerizasyon prosesine göre; elektrokimyasal olarak oksidli elektrodda meydana gelirler.

b. Elektrolit konsantrasyona bağlı olduğu için başlangıç monomerinin oksidasyonu/polimerizasyon prosesi  $\text{ClO}_4^-$  konsantrasyonlarına bağlıdır.

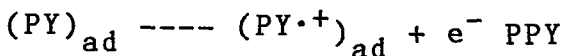
Bütün bu prosesler Şekil 5.10'da gösterilmiştir. İnce polimer film kaplamaları, elektrod elektrolitli polimer ile temas halinde olduğu zaman ve elektrokimyasal prosesler, polimer/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelmektedir.

Bütün migrogravimetrik sonuçlar kalın polimer filmle-riyle ilgilidir

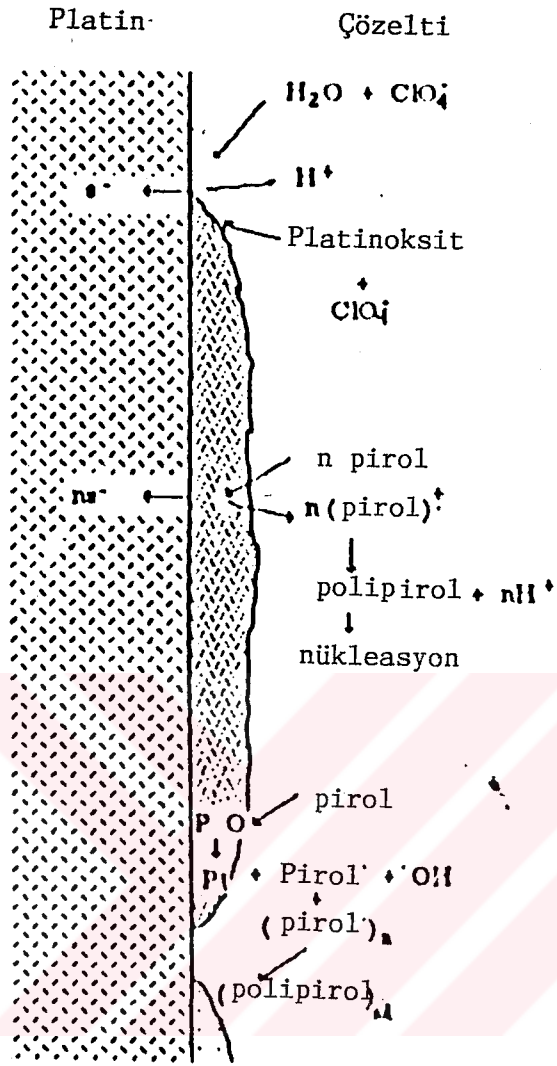
- a. Polimer oksidasyonu



- b. Monomer oksidasyonu/polimerizasyonu

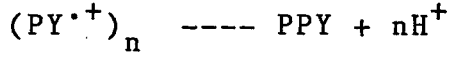


Bu prosesin olması herhangi bir durumda laboratuvar-

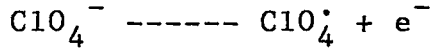


Şekil 5.10. Platin Elektrod Üzerinde Meydana Gelen Elektrokimyasal Reaksiyonlar

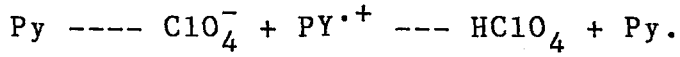
larda gerçekleştirilmiştir. Herhangi bir yerde aşağıdaki reaksiyon olur.



$ClO_4$  bağlı olan



c.  $ClO_4^{\cdot}$  monomerin radikal transferi



d. İletkenlik ve konjugasyon kaybı su deşarjı nükleojilik etkisiyle olur.

c. Protonlar b,c,d prosesleriyle oluşur. Mümkün olabilen kimyasal proses, bizim laboratuvarında geliştirdiğimiz şartlar altında olur.



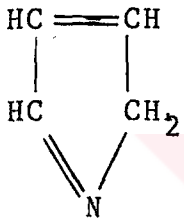
## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

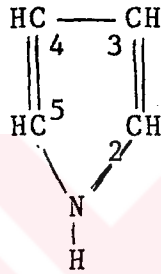
#### 6.1 a) Pirol

$C_4H_5N$  ilk olarak kemik kömüründe sonrada kömür katranında bulunmuştur. Molekülün veya polipirol şekilleri vardır.

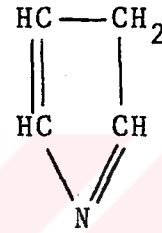
2-H veya 3-H pirol



-Pirolin(2-1-Pirol)



Pirol



-Pirolin (3H-Pirol)

Destile edildiği zaman renksiz bir sıvı olan pirol havada koyu (kahverengi) bir renk olarak sonunda reçineleşir. Bu değişme daha çok asitlerle beraberliğinde daha çabuk olur.

Bu denemede pirol vakum altında destile edilerek; siyah şişede buzdolabında saklandı.

#### 6.1.b) Taşıyıcı Elektrolit

Tetra butil ammonyum fluoroborat (TBAFB) taşıyıcı elektrolit olarak kullanıldı. Merak olan TBAFB hiç saflaştırılma yapmadan kullanıldı.

### 6.1.c) Solvent

Solvent olarak asetonitril kullanılmadan önce  $\text{CaC}_2$  içinde geri soğutucuda 2 saat destile edildi.

### 6.2. Kullanılan Cihazlar

#### a) Siklik Voltametre Sistemi (CV)

Siklik voltametre, monomerler gibi substratelerin kesin oksidasyon redüksiyon pik potansiyellerini elde etmek için uygun yoldur.

Amaca göre; sistem x-y kaydediciye bağlı fonksiyon jeneratöründen ibarettir. Monomerlerin elektrokimyasal davranışlarını belirlemek için kullanılan uclu elektroliz hücresi, çalışma ve yardımcı ve referans elektrodları içerir. Referans elektrod  $\text{Ag}^0/\text{AgBF}_4^-$  (0,1 m gümüş tetra fluoroborat) içerir. Çalışmadan önce çözeltiden azot gazı geçirilir.

#### b) Kontrollü-Potansiyel Elektroliz Sistemi (CPE)

Elektrokimyasal reaksiyonda CPE sistemi, elektrod potansiyelini herhangi bir istenen değeri otomatik olarak kontrol eder. Böylece elektroliz hücre x-y kaydedici ile potantiosta-ta bağlıdır. Sabit potansiyelde akım geçirilir. Şekil( ).

#### b.I. Elektroliz Hücre

Kontrollü-potansiyel elektroliz sistemin hücresi 3 kolla ayrılmıştır. Ve H-tipi hücredir. Bu hücrede referans elektrod çalışma elektrod ve yardımcı elektrod kısımları vardır.

Elektroliz hücre 50 ml çözelti alır. Çalışma ve yardımcı elektrod olarak isimlendirilen 2 elektrod, ortası süngerimsi sinterleşmiş cam ile katot ve anot olarak bölünmüş bölmelere yerleştirilir. Referans kısım 0,1 M TBAFB ve 0,01 M gümüş fluoroborat içeren  $Ag^0/Ag^+$  elektrod Luggin kapilerden anod kısmına bağlanır. (Şekil 6.2). Hücrenin kısımlarında, elektroliz süresinde gereken çıkış ağızları vardır. Hücrede, çözelti üzerinden veya içinden azot gazı geçmesini sağlayan ağızlar vardır.

#### c) Fourier Transform Infrared Spectrophotometer(FTIR)

Monomer, polimer ve karışımların infread spektrası KBr paletler halinde Nicolet-510 FTIR spektrofotomer ile elde edildi.

#### d) Differansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

A-Perkin-Elmer DSC sistemi, polimerin cam geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ) elde etmek için kullanıldı. Tarama hızı  $20^{\circ}C/min$  ve numunenin ağırlığı 5-10 mg civarındadır.

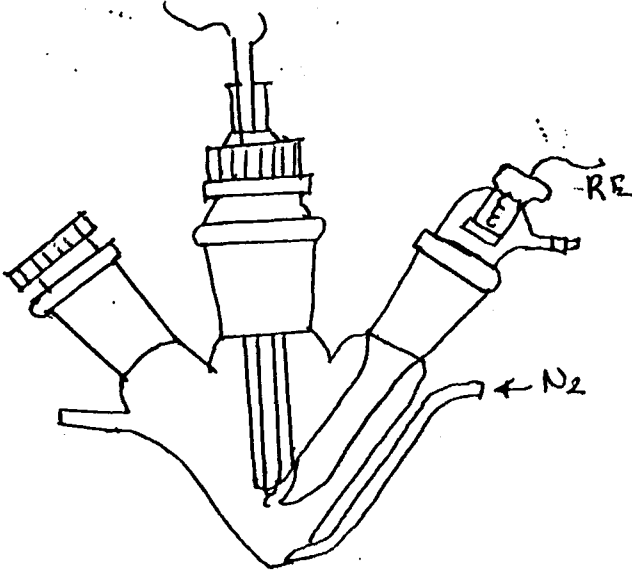
#### e)4'lü Numune İletkenlik Ölçüm Sistemi

Örneklerin iletkenlikleri 4 osmiyum uçlu weston köprüsü sistemi ile ölçüldü. Gaz geçişi Gazometre ile ayarlandı.

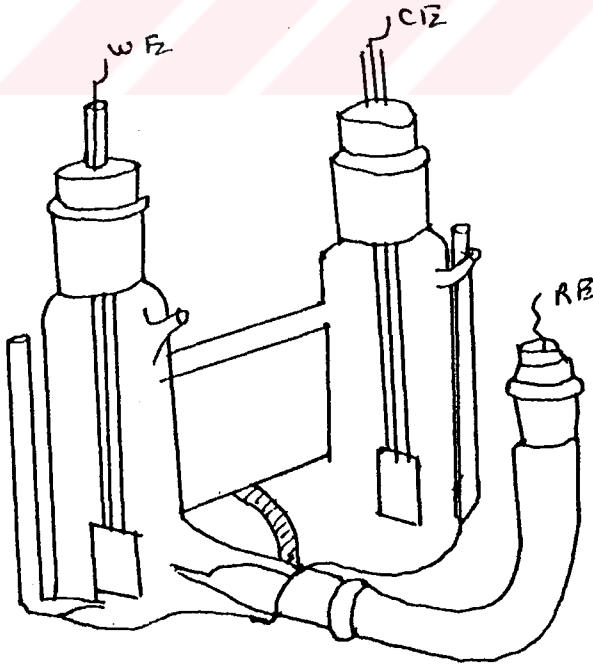
$N_2$  propan ve Azot gazlarına karşı elde edilen filmin iletkenlik hassasiyeti ölçüldü.

#### g) Viskometre

Numunelerin viskometreleri, cam viskometre ile benzen çözeltisinde ölçülür.



Şekil 6.1. Siklik Voltmetre Hücresi



Şekil 6.2. Potansiyel Kontrollü Elektroliz Hücresi

## h) Gaz Geçişi İle Direncinin Ölçümü

Belli debide numuneden gaz geçirerek belli aralıklarla direnç ölçülür. İletkenlik direnci tersi olduğundan zamana göre iletkenlik diyagramı çizilir.

### 6.3. Polietilen Adipat, Polipirol Polimerin İletkenliği

2 platin tabaka, çalışma ve yardımcı elektrod olarak kullanıldı. Birinci elektrodun yüzeyi  $1 \text{ cm}^2$  ve ikinci elektrodun yüzeyi  $4 \text{ cm}^2$  dir. Herbir polimerizasyondan önce Pt çalışma ve yardımcı elektrodlar su ve asetonitril ile yıkanıp; sabit ağırlığa kadar kurutuldu. Referans elektrod olarak Ag,  $\text{AgBF}_4$  kullanılmıştır. Denemelerden önce üç hücreli elektroliz hücresi perklorat asidi ve saf su ile yıkandı ve kurutuldu.

#### a) %21 Polipirol + %79 Polietilen Adipat Filminin Eldesi

Denemede sabit tartıma getirilmiş çalışma elektrodu tartıldı.

$$\text{Pt} = 9,9815 \text{ g}$$

Çalışma elektrodu üzerine homojen bir şekilde damlalıkla kloroformda çözülmüş %1 lık PEA çözeltisi damlatıldı.

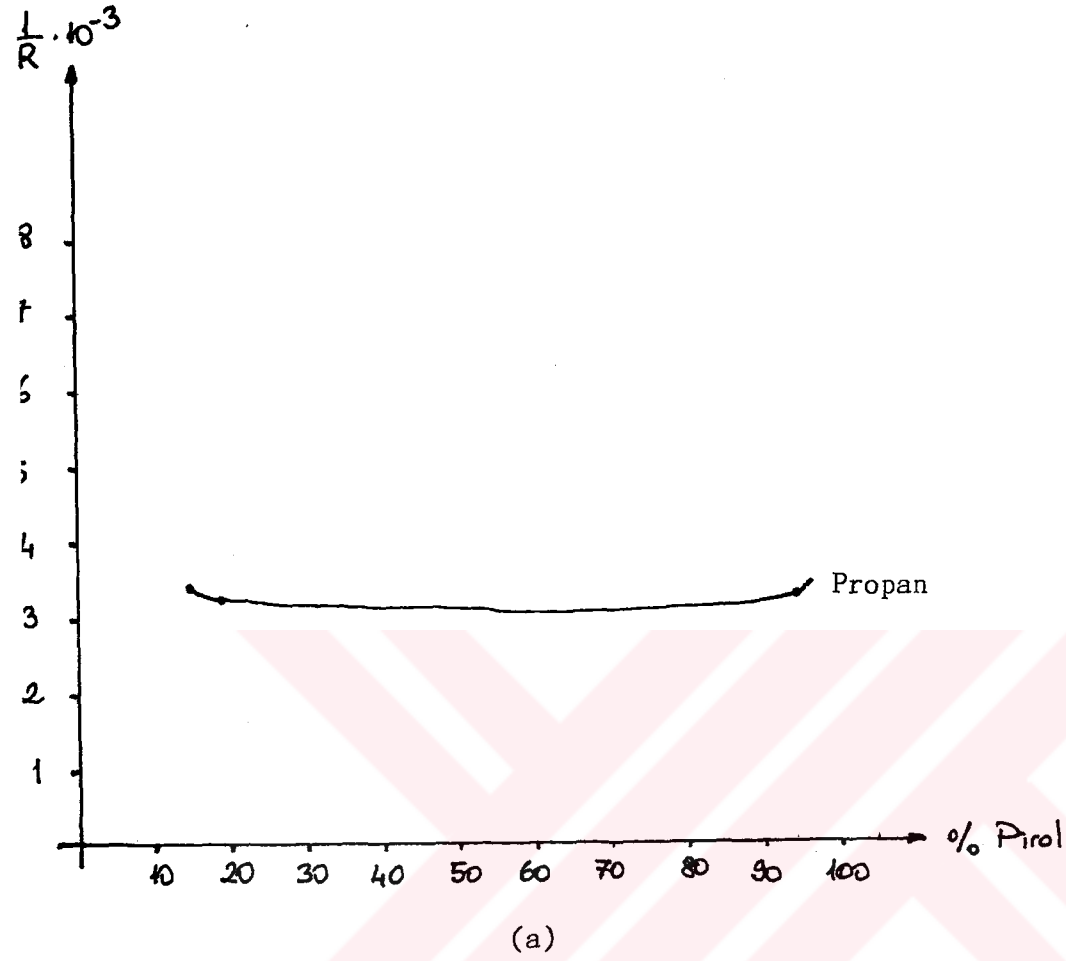
$$\text{Pt+PEA} = 9,9849 \text{ g}$$

$$\text{Pt+PEA-Pt} = 9,9849 - 9,9815 = 0,0026 \text{ g}$$

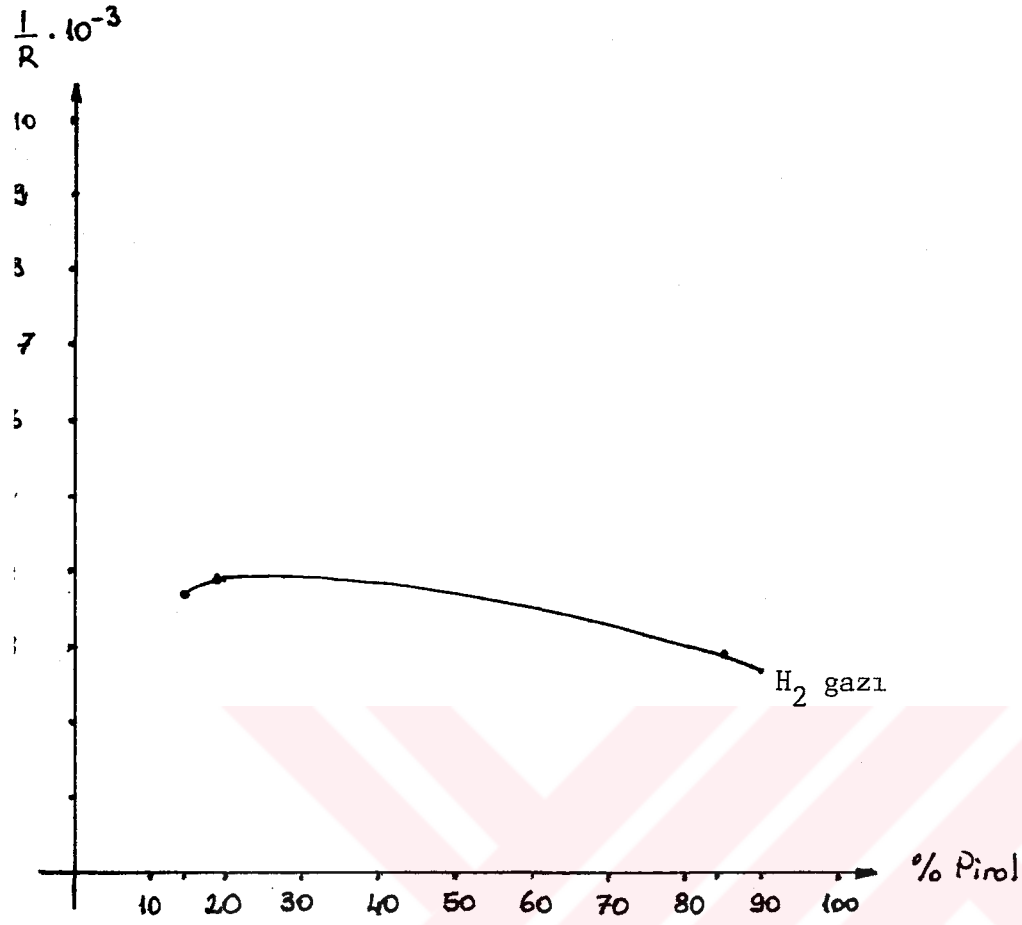
Sabit potansiyelde -800 mV elektroliz edildi, devreden geçen akım şiddeti 10 mA dir. Çalışma elektrodu tartıldı.

$$\text{Pt+PEA+Pirol} = 9,9848 \text{ g}$$

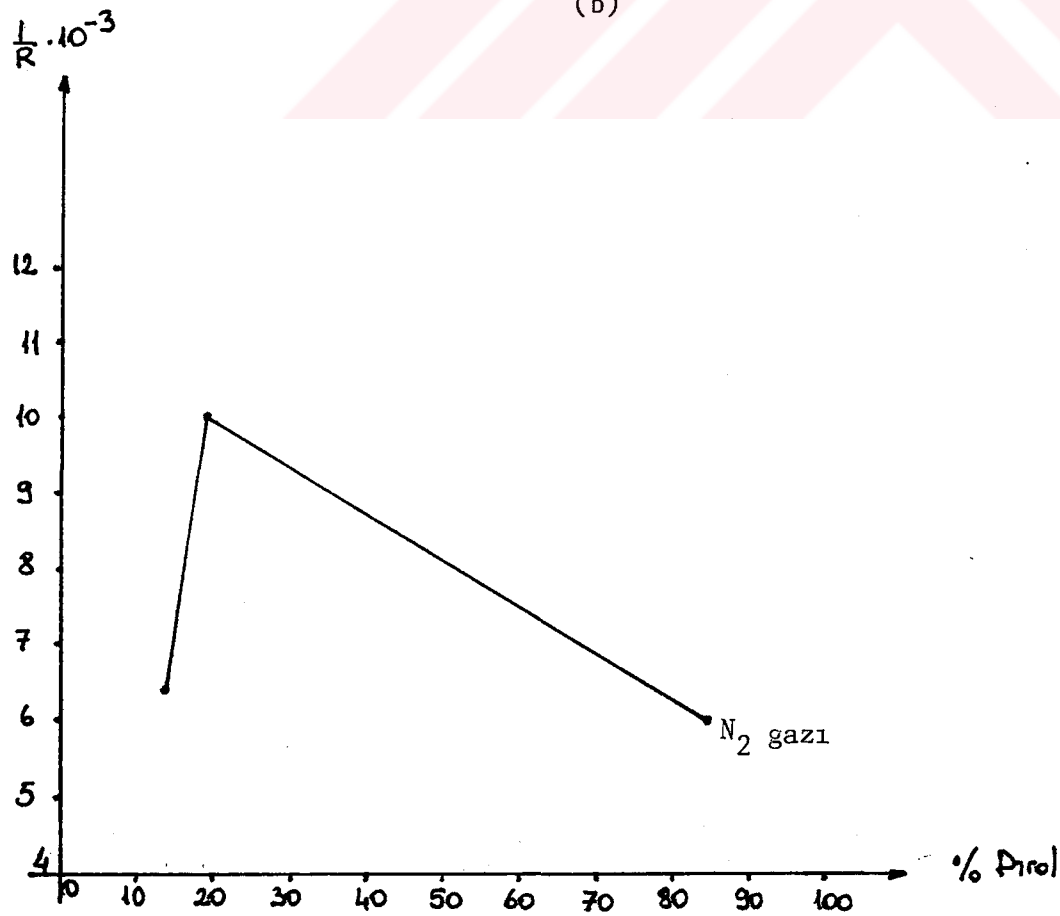
$$\text{Pirol} = 0,0007 \text{ g}$$



Şekil 6.3.  $N_2$  , Propan,  $H_2$  Gazlarına Karşı Polipirol+PEA Filminin 6. Dakikadaki Hassasiyeti



(b)



(c)

$$\% \text{ Piriol} = \frac{0,007}{0,0033} \times 100 = \%21$$

$$\% \text{ PEA} = \frac{0,0026}{0,0033} \times 100 = \%79$$

**b) %84 lük Polipiriol +PEA (%16) Polimer Filminin Eldesi**

$$\text{Pt} = 9,9646 \text{ g}$$

$$\text{Pt} + \text{PEA} = 9,9679$$

$$\text{PEA} = 0,0033 \text{ g}$$

$$\text{Pt} + \text{PEA} + \text{Piriol} = 9,9846 \text{ g}$$

$$\text{Piriol} = 0,0167$$

$$\% \text{ Piriol} = \frac{0,0167}{0,0200} \times 100 = \%84$$

$$\% \text{ PEA} = \frac{0,033}{0,0200} \times 100 = \%16$$

**c) %51,85 PEA + %48,14 Polipiriol Polimer Filminin Eldesi**

$$\text{Pt} = 13,1056 \text{ g}$$

$$\text{Pt} + \text{PEA} = 13,1084 \text{ g}$$

$$\text{PEA} = 0,0028 \text{ g}$$

$$\text{Piriol} = \text{PEA} + \text{Piriol} = 13,1110 \text{ g}$$



$$\text{Pirol} = 0,0026$$

$$\% \text{ Pirol} = \frac{0,0026}{0,0054} \times 100 = 48,14$$

$$\% \text{ PEA} = \frac{0,0028}{0,0054} \times 100 = 51,85$$

#### 6.4. Polimer Filmlerin Gazlara Karşı İletkenliği

Sabit debide gaz geçirildi.  $t = 0$  dan  $t = 10$  dak kadar ikişer dakika aralıkla dirençler ölçüldü ve iletkenlim hesaplandı.

##### 6.4.1 H<sub>2</sub> Gazına Karşı Filmin Duyarlılığı (t=zaman R=direnç x= iletkenlik)

###### a) %14,7 lik Pirol

<u>t(dak)</u>	<u>R(ohm)</u>	<u>x ohm<sup>-1</sup>(m<sup>-1</sup>)</u>
0	343	0,0029
2	306	0,0032
4	289	0,0034
6	268	0,0037
8	253	0,0039
10	259	0,0038

$$\text{Debi} = 0,366 \text{ ml/sn}$$

## b) %19 Pirel Filminin Duyarlılığı

<u>t(dak)</u>	<u>R(ohm)</u>	<u>x ohm<sup>-1</sup>(m<sup>-1</sup>)</u>
0	28,4	0,0352
2	30,2	0,0331
4	29,2	0,0342
6	25,1	0,0398
8	26,4	0,0378
10	27,1	0,0369

Debi = 0,366 ml/sn

## c) %84 Pirel Filminin Hassasiyeti

<u>t(dak)</u>	<u>R(ohm)</u>	<u>x ohm<sup>-1</sup>(m<sup>-1</sup>)</u>
0	442	0,0022
2	413	0,0024
4	369	0,0027
6	344	0,0029
8	331	0,0030
10	336	0,0029

Debi = 1,866 ml/sn.

### 6.4.2. Propan Gazına Karşı Filmin Hassasiyeti

#### a) %14,7 Pirol

<u>t(dak)</u>	<u>R(ohm)</u>	<u>x ohm<sup>-1</sup>(m<sup>-1</sup>)</u>
0	302	0,0033
2	246	0,0040
4	233	0,0042
6	219	0,0045
8	198	0,0050
10	201	0,0049

Debi = 0,333 ml/sn

#### b) %19 Pirol

<u>t(dak)</u>	<u>R(ohm)</u>	<u>x ohm<sup>-1</sup>(m<sup>-1</sup>)</u>
0	283	0,0035
2	248	0,0040
4	233	0,0042
6	230	0,0043
8	218	0,0045
10	199	0,0050

Debi = 0,166 ml/sn

## c) %84 Piro1

<u>t/dak)</u>	<u>R(ohm)</u>	<u>x ohm<sup>-1</sup>(m<sup>-1</sup>)</u>
0	282	0,003
2	250	0,004
4	242	0,0040
6	223	0,0044
8	218	0,0045
10	203	0,0049

Debi = 0,4 ml/sn

6.4.3. N<sub>2</sub> Gazına Karşı Filmin Hassasiyeti

## a) %14,7 Piro1

<u>t(dak)</u>	<u>R(ohm)</u>	<u>x ohm<sup>-1</sup>(m<sup>-1</sup>)</u>
0	5,34	0,1872
2	4,43	0,2257
4	4,34	0,2304
6	4,10	0,2439
8	3,98	0,2512
10	3,72	0,2688

Debi = 0,7 ml/sn

## b) %19 Pirol

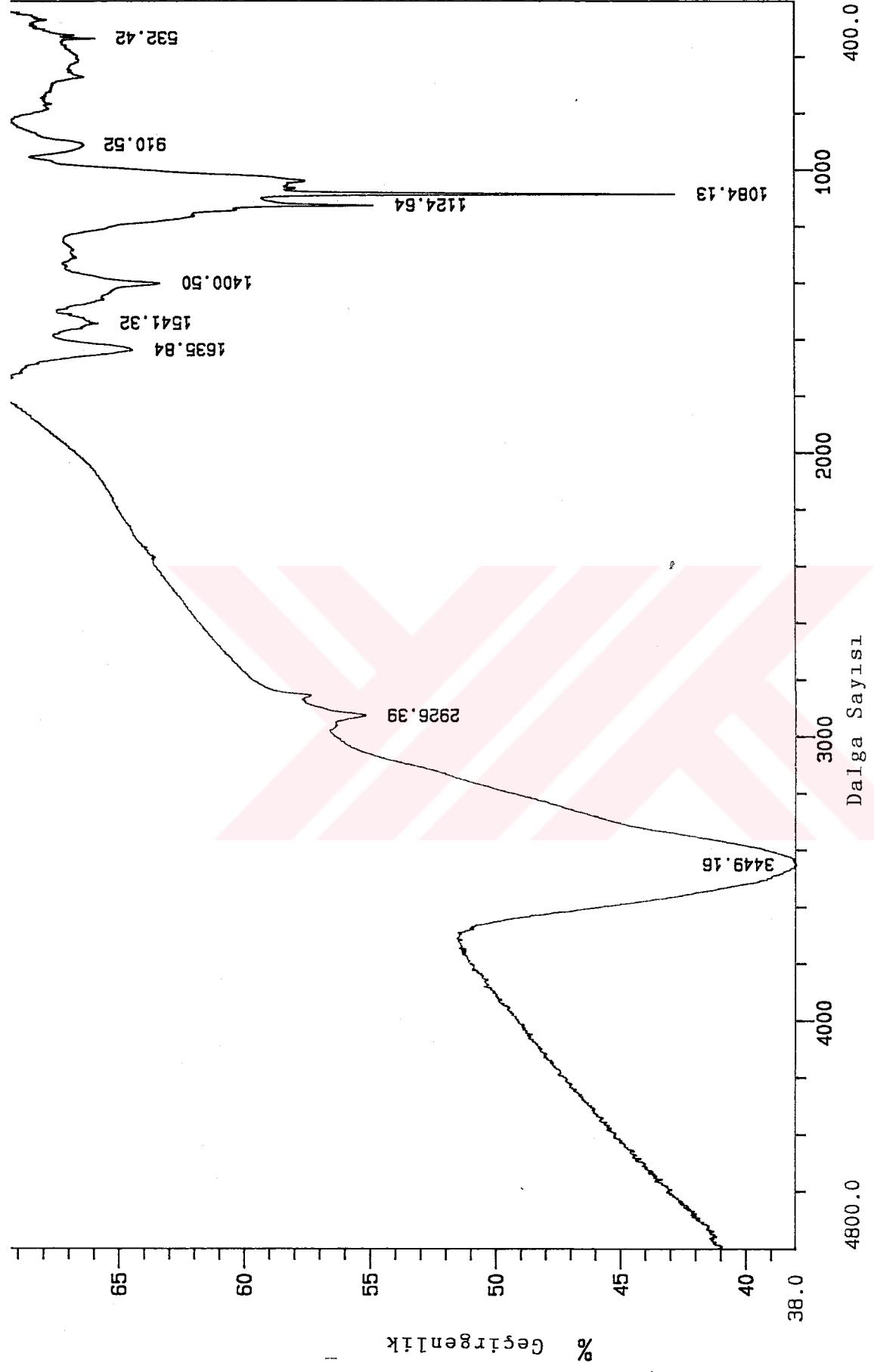
<u>t(dak)</u>	<u>R(ohm)</u>	<u>x ohm<sup>-1</sup>(m<sup>-1</sup>)</u>
0	157	0,00636
2	148	0,00675
4	159	0,00628
6	163	0,00613
8	167	0,00598
10	159	0,00628

Debi = 0,86 ml/sn

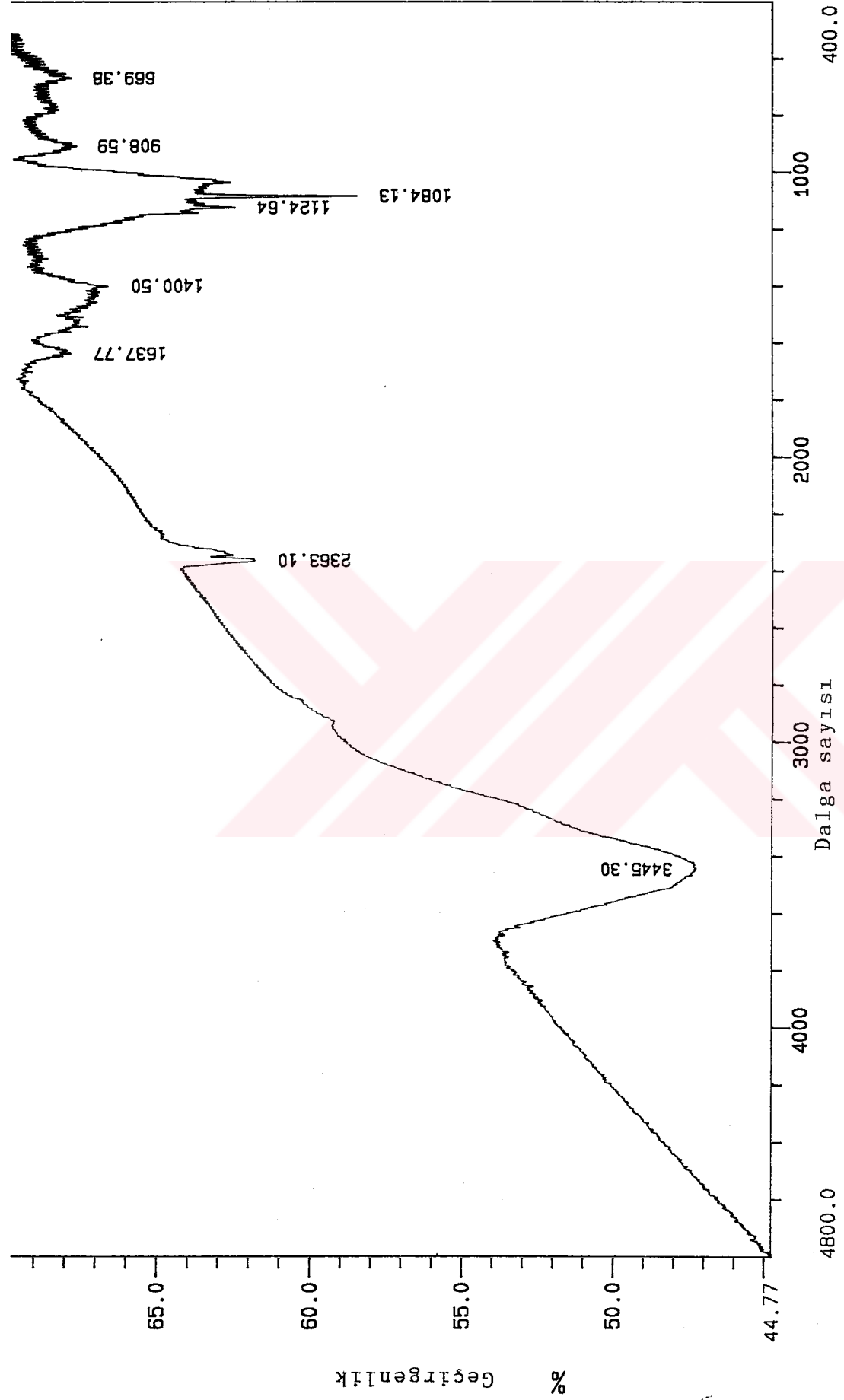
## c) %84 Pirol

<u>t/dak)</u>	<u>R(ohm)</u>	<u>x ohm<sup>-1</sup>(m<sup>-1</sup>)</u>
0	560	0,0017
2	516	0,00193
4	502	0,00199
6	493	0,0020
8	469	0,0021
10	463	0,00215

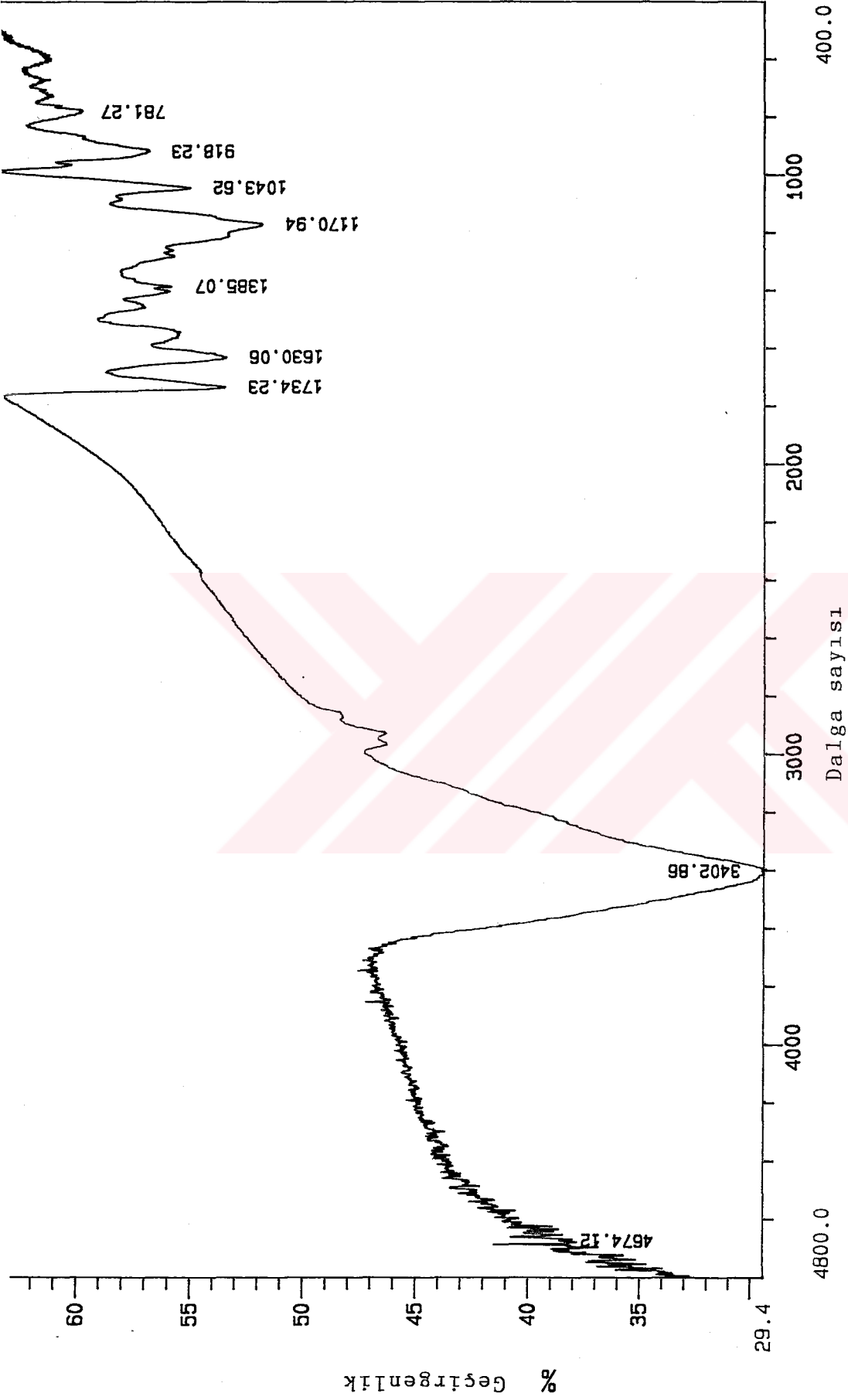
Debi = 0,73 ml/sn



Şekil 6.4. % 28 Polietilen Adipat + % 72 Polipirol Filminin KBr ile Alınan IR'si.

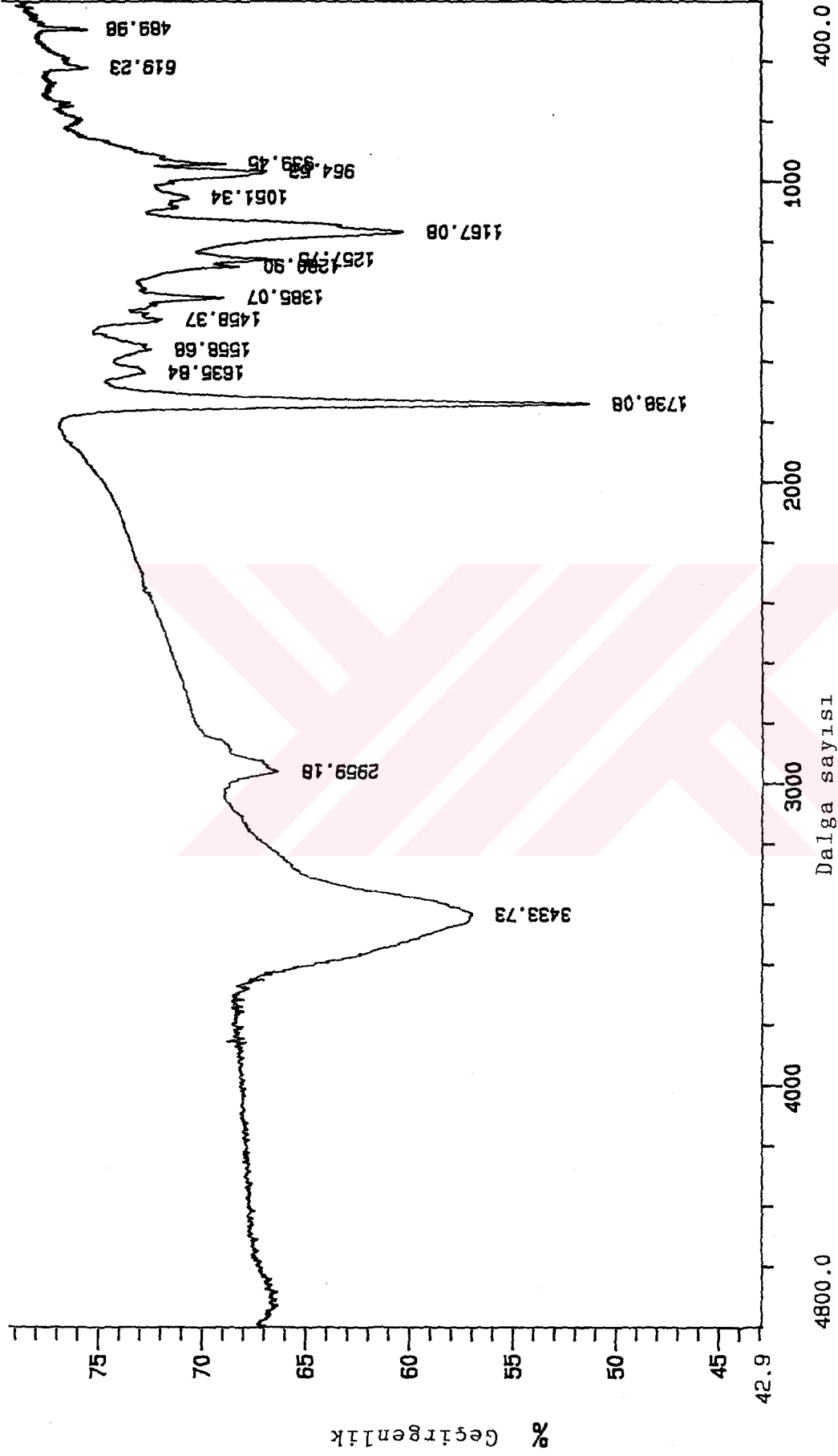


Şekil 6.5. Polipirol'ün KBr ile Alınan IR'si

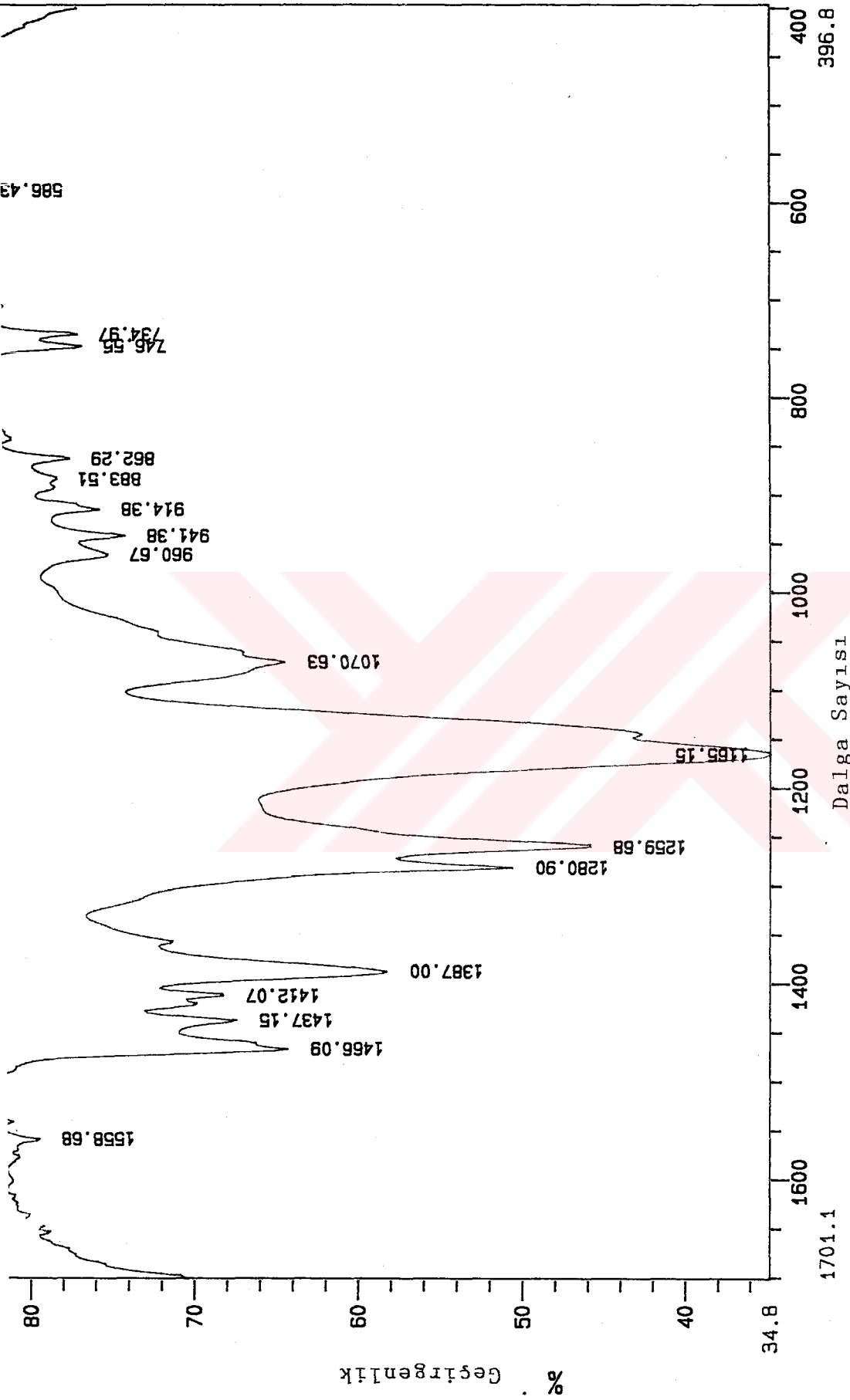


Şekil 6.6. % 52 Piro1+ % 48 Poliethilenadipat'ın Mekanik Hazırlanmış Filmin KBr ile Alınan IR'si





Şekil 6.7. % 48 Polietilen Adipat + % 52 Pirool'ün KBr ile Alınan IR'si



Şekil 6.8. Polietilenadipatın KBr ile Alınan IR'si

## KAYNAKLAR

1. Shirakawa H, and Ikeda S., J. Polymer Sci. Chem, 12, (1974), 929.
2. Nigrey P,F, Darmid A,G, and Herge, A, J. Chem, Soc. 593, (1979), 792.
3. Diarmid A, and Heeger, A., J. org, Coat. Plast, Chem, 43, (1989), 853.
4. Kovacik, P., Kyriakis A., Tetra Hedron Petters, 467 (1962).
5. Rubinstein I., d. Electrochem, Soc. 130 (1983), 1506.
6. Satoh, M., Tabato, M., Kaneto, K. Polymer Commun., 26 (1985) 356.
7. Waltman R.J. and Diaz A.F., F. Electrochem, Soc. 132 (1985) 631.
8. Clarke T.C., Reynolds J.R. kand Strect G.B., J. Polymer, Sci. Phys. 20 (1982) 117.
9. Cunningham, D.D, and Zimmer H., J. Chem. Soc. 1027 (1987).
10. Tourillion G., and Gainier F., J. Electro Anal. Chem. 135 (1982), 173.
11. Roncali J. Lemaire, M. and Garnier F., Synth. Met. 18 (1987) 139.
12. Osawa, S., and Tanaka, K., Synth. Met. 18 (1987) 145.
13. Oshaka, T., Ohnaki, Y, and Komisaka, K. J. Electroanal. Chem. 161 (1984) 399.
14. Wnek, G.E., Polymer Prepr. 27(1), (1986), 277.
15. Kifani, A., Kaya, M and Sasaki, K., Synth. Met., 18 (1987), 341.
16. Mohammadi, A. and Salonek, Synth. Met. 14(1986) 189.
17. Diaz, A.F., Chnem. Scripta, 17(1981), 145.

18. Diaz, A.F., Castillo, J., and Salmon, M., J. Electroanal. Chem., 133 (1982), 233.
19. Funt, B, L., and Blain J.J., J. Polymer Sci, 9 (1971) 115.
20. Shirakawa, H. and Chiang, C.K., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 578 (1977).
21. Pei, Q and Qian R. (China) J. of Electroanalytical, 322 (1992) 153-166.