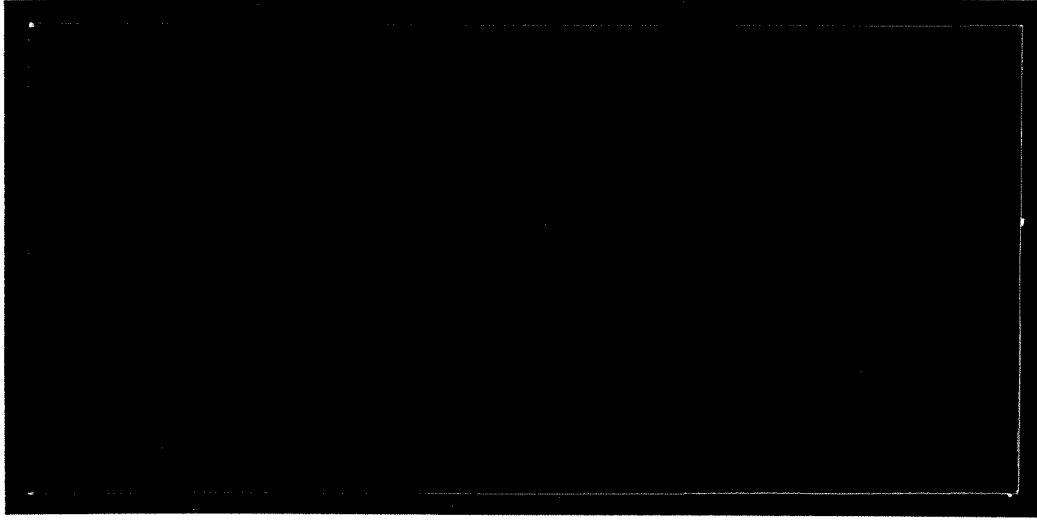




1997-495

TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Temel Bilimler Araştırma Grubu

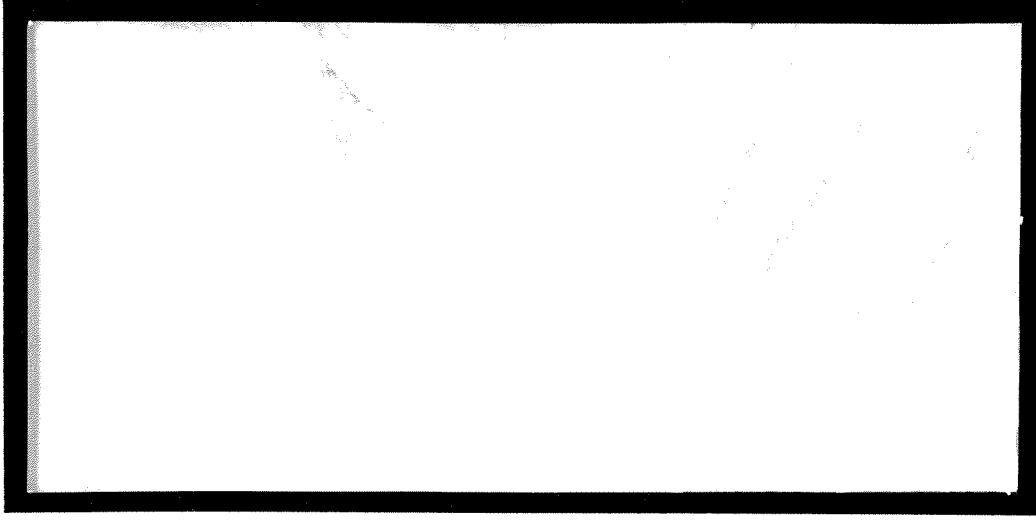
Basic Sciences Research Grant Committee



1997-495

TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Temel Bilimler Araştırma Grubu

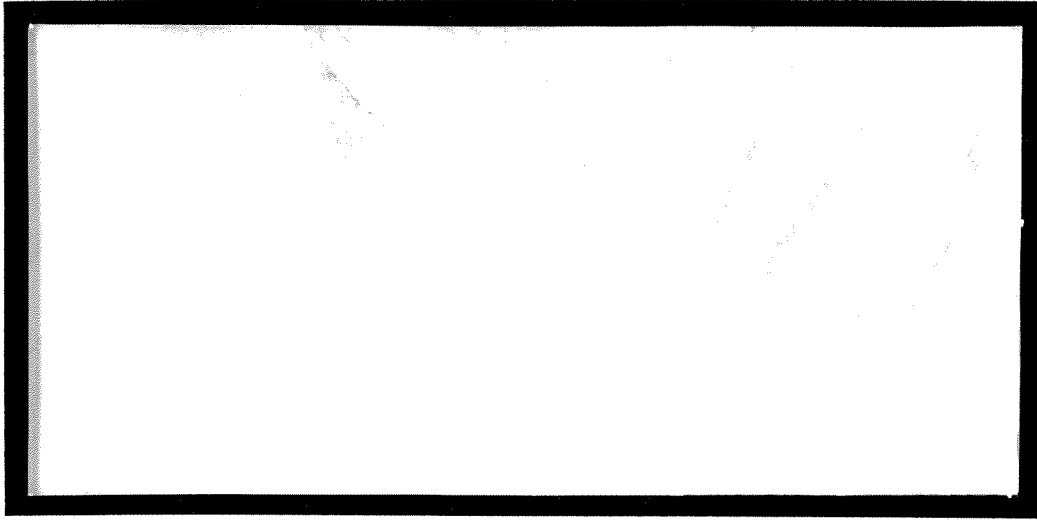
Basic Sciences Research Grant Committee



1997-495

TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Temel Bilimler Araştırma Grubu

Basic Sciences Research Grant Committee

İLETKEN POLİMERLERİN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE
MODİFİYE ELEKTROD OLARAK
KULLANIMI

PROJE NO: TBAG-1275

Prof. Dr. Zuhâl Küçükyavuz

(Proje Yürütücüsü)

Prof. Dr. İnci Biryol

Murat Özyalçın

Pınar Yıldırım

Bengi Uslu

MART 1997

ANKARA

ÖNSÖZ

Bu projeden sağlanan destekle iletken polimerler konusunda araştırmalar yapan araştırıcı grubu, bunların elektrokimyasal yöntemle de sentezi olanaklarına kavuşmuştur. Polimer elektrotların yapımı konusunda O.D.T.Ü Kimya Bölümü ile A.Ü. Eczacılık Fakültesi arasında bilimsel işbirliğinin ilk adımları atılmıştır. Üç yüksek lisans öğrencisinin tezi desteklenmiştir. Araştırmaların sonuçları uluslararası dergilerde yayınlanmış ve yayınlanmak üzeredir. Projeyi destekleyerek bize bu olanakları sağlayan TÜBİTAK' a içten teşekkürlerimizi sunarız.

İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	1
ABSTRACT.....	2
BÖLÜM I	
İLETKEN POLİ(N-VİNİLİMİDAZOL) VE POLİPİROL-POLİ(N-VİNİLİMİDAZOL) KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	
1.1 GİRİŞ.....	3
1.2 DENEYSEL YÖNTEM.....	3
1.2.1 POLİMER SENTEZİ.....	3
1.2.2 İYOTLAMA İŞLEMİ.....	3
1.2.3 ELEKTROKİMYASAL SENTEZ.....	3
1.2.4 POLİPİROL-POLİ(N-VİNİLİMİDAZOL) KOMPOZİT SENTEZİ.....	7
1.3 SONUÇLAR.....	7
1.3.1 İYOTLANMIŞ POLİ(N-VİNİLİMİDAZOL)'ÜN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU.....	7
1.3.2 POLİ(N-VİNİLİMİDAZOL)'ÜN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU.....	14
1.3.3 POLİPİROL-POLİ(N-VİNİLİMİDAZOL) KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU.....	19
BÖLÜM II	
CİS-1-4-POLİBÜTADİENDEN İLETKEN POLİMER ELDE EDİLMESİ	
2.1 GİRİŞ.....	29
2.2 DENEYSEL YÖNTEM.....	29
2.3 ÖLÇÜMLER.....	30
2.4 SONUÇLAR.....	30
2.5 CİS-1-4-POLİBÜTADİEN-POLİPİROL İLETKEN KOMPOZİTLERİNİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ	42
2.5.1 DENEYSEL YÖNTEM.....	42

2.5.2 SONUÇLAR.....	43
BÖLÜM III	
İMİPİRAMİN HİDROKLORÜR VE AMİTRİPTİLİN HİDROKLORÜR MİKTARININ POLİMER MODİFİYE KARBON PASTA ELEKTROT KULLANILARAK VOLTAMETRİK TAYİNİ.....	54
KAYNAKLAR.....	55

TABLoların LİSTESİ

- 1.1 PVI örneklerinin element analizi
- 1.2 Elektroliz sonucu elde edilen PVI spektrum tanımlaması
- 1.3 Ppy-PVI kompoziti içinde PVI'ya ait piklerin tanımlaması
- 2.1 Yükleme reaksiyonlarında kullanılan I_2 /mol BD birim
- 2.2 Mekanik test sonuçları
- 2.3 Element analizi sonuçları
- 2.4 Ppy-PB kompozitlerinde iletkenliğin % Ppy ile değişimi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

- 1.1 Işık saçılma metoduyla molekül ağırlığı tayini
- 1.2 İyotlama reaksiyonu
- 1.3 IPVI'nın iletkenliğinin zamana göre değişimi
- 1.4a PVI'nın FTIR spektrumu
- 1.4b IPVI'nın FTIR spektrumu
- 1.5 PVI ve IPVI için DSC eğrileri
- 1.6 IPVI'nın gösterdiği iletkenlik-sıcaklık bağıntısı
- 1.7 Vinilimidazol'ün 0.1M TBAFB/CH₃CN çözeltisindeki CV çalışması
- 1.8 0.1 M NaClO₄-CH₃CN sisteminin CV çalışması
- 1.9 Elektroliz şartları altında alınan ESR spektrumu
- 1.10 Elektroliz sırasında PVI polimerleşme mekanizması
- 1.11 Pirol'ün 0.1M NaClO₄/CH₃CN çözeltisindeki CV çalışması
- 1.12 PVI kaplanmış elektrot üzerinde Pirol'ün 0.1M NaClO₄/CH₃CN çözeltisindeki CV çalışması
- 1.13 Kompozit sentezi sırasında akımın zamanla değişim grafiği

- 1.14 Kompozitler içerisindeki Ppy yüzdesine bağlı iletkenlik dağılımı
- 1.15 Yıkılmış kompozit filmlerinin SEM çalışması
- 1.16 Yıkılmamış kompozit filmlerinin SEM çalışması
- 1.17 Elektrokimyasal sentezlenen örneklerin iletkenlik-sıcaklık değişim grafikleri
 - 2.1 Yükleme işleminden önce cis-1-4-polibütadienin FTIR spektrumu
 - 2.2 Yükleme işleminden sonra cis-1-4-polibütadienin FTIR spektrumu
 - 2.3 I₂ ile yükleme işleminden önce cis-1-4-polibütadienin DSC eğrisi
 - 2.4 I₂ ile yükleme işleminden sonra cis-1-4-polibütadienin DSC eğrisi
 - 2.5 Yükleme yapılmış ve yapılmamış cis-1-4-polibütadienin stres-gerilme grafiği
 - 2.6 I₂ ile yükleme işleminden sonra cis-1-4-polibütadienin TGA eğrisi
 - 2.7 cis-1-4-polibütadien için sıcaklık grafikleri (a) Arrhenius (b) VRH Teori
 - 2.8 Polipirol'ün Ag/Ag⁺ referans elektroduna karşı CV çalışması
 - 2.9 Polipirol'ün cis-1-4-polibütadien kaplı elektrot üzerinde Ag/Ag⁺ referans elektroduna karşı CV çalışması
- 2.10 Ppy-PB Kompozit sentezi süresince akım-zaman değişimi
- 2.11 Polipirol'ün FTIR spektrumu
- 2.12 Ppy-PB kompozitinin FTIR spektrumu
- 2.13 Kompozitlerin SEM çalışması
- 2.14 Kompozitlerin sıcaklık-iletkenlik değişimi

ÖZ

Bu proje kapsamında bazı iletken polimerler ve polimer kompozitleri elde edilmiştir. İletken polimerlerin sentezinde kimyasal yöntemlerin yanında özellikle elektrokimyasal yöntemler de kullanılmıştır. Elde edilen tüm ürünler element analizi, FTIR, difransiyel taramalı kalorimetre (DSC), termal gravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Poli(N-vinilimidazol) (PVI) elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiş ve destek elektrolitinin yükleyici etkisinden dolayı iletken bir materyal olarak elde edilmiştir. Yalıtkan bir polimer olan PVT'nın, iletken bir polimer olan polipirol ile çeşitli bileşimlerde iletken kompozitleri elektrokimyasal yöntemle elde edilmiştir.

Kimyasal yöntemle elde edilen PVT'nın yapısı, iyotla reaksiyona girilerek değiştirilmiştir. Bu yöntemle yükleyici iyodun polimerle daha kararlı bir yük-transfer kompleksi oluşturduğu görülmüş ve daha kararlı bir iletkenlik elde edilmiştir.

Cis-1-4-Polibütadien (PB), I₂ yükleme yoluyla iletken bir materyal olarak elde edilmiştir. PB ve Ppy iletken kompozitleri de elektrokimyasal yöntemle sentez edilmiş ve çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Bu polimerik materyallerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi "Mott Değişken Aralıklı Atlama" teorisine uymaktadır.

Poli(N-vinilimidazol)'ün karbon pasta elektroda eklenmesi ile polimer modifiye elektrod elde edilmiştir. Bu polimer elektrod, İmpiramin hidroklorür ve amitriptilin hidroklorür'ün voltametrik tayininde kullanılmıştır. Polimer-modifiye elektrodla daha hassas sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler : İletken Polimer, Poli(N-vinilimidazol), Polipirol, cis-1-4-Polibütadien, Yükleme, İletkenlik-Sıcaklık Bağıntısı, Polimer Elektrod, Elektrokimyasal Polimerleşme.

ABSTRACT

In this project, some conductive polymers and polymer composites were obtained. For synthesis of conductive polymers electrochemical method were used in particular as well as chemical methods. All the products were characterized by elemental analysis, FTIR, differential scanning calorimeter (DSC), thermal gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) techniques.

Poly(N-vinylimidazole) (PVI) was synthesized electrochemically and obtained as conductive material due to doping with supporting electrolyte. The composites of PVI as an insulating polymer with polypyrrole (Ppy) as a conductive polymer were obtained electrochemically in several compositions.

Chemically synthesized PVI was modified by reacting with iodine. By this method more stable charge-transfer complex of dopant I_2 with polymer was obtained and more stable conductivity was achieved.

cis-1-4-Polibütadiene (PB) were obtained as a conductive polymer via doping with iodine. Conductive composites of PB with Ppy were also synthesized electrochemically and characterized with several methods.

Temperature dependence of these conductive polymers obeys "Mott Variable Range Hopping Theory"

Polymer modified electrode were obtained by adding Poly(N-vinylimidazole) to carbon paste electrode. This polymer electrode was used for voltammetric determination of imipramine hydrochloride amitriptyline hydrochloride. More precise results were obtained compared to unmodified electrode.

Key words : Conductive Polymer, Polymer Composites, Polypyrrole, cis-1-4-Polybutadiene, Doping, Temperature Dependence of Conductivity, Polymer Electrode, Electrochemical Polymerization.

BÖLÜM I

İLETKEN POLİ(N-VİNİLİMİDAZOL) VE POLİPİROL-POLİ(N-VİNİLİMİDAZOL) KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

1.1 GİRİŞ

Polimerlerin iletken bir malzeme olarak sayılabilmesi için üç önemli şart vardır; elektiriksel iletkenlik, işlenebilirlik ve atmosferik şartlarda iletkenliğin sürekliliği (Shijin,1991). Şimdiye kadar bu konuda yayınlanmış birçok makalede, iletkenliğin atmosferik şartlarda dayanıklılık göstermediği görülmüştür. Ancak, polipirol, politiofen ve polianilinle yapılan çalışmalarda, polimer yapısında bulunan nitrojen ve sülfür gibi heteroatomların daha dayanıklı bir iletkenliğe yol açtığı saptanmıştır (Shacklett,1982) . Genellikle bu tip polimerler için seçilen yükleyiciler Lewis asitlerdir. Polimerin yapısında bulunan bazik karakterli ya da elektron ilgisi yüksek gruplar, polimerin elektron çekme ya da verme özelliklerini değiştirdiğinden, seçilen dopantlarla daha dayanıklı yük-transfer kompleksleri yapabilmesine olanak sağlar.

Daha önce poli(N-vinilimidazol) ile yapılan iletken polimer çalışmasında (Abbasnejad,1995) iyot yükleyici olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada iyot hem imidazol halkasına bağlanmış, hemde dopant olarak kullanılmıştır. Buradaki amaç daha sağlam bir yük transfer kompleksi oluşturarak iletkenliği daha uzun süreli bir özellik haline getirmektir. Böylece elde edilen polimerde iletkenliğin daha yüksek ve atmosfer koşullarında daha uzun süre dayanıklı olduğu görülmüştür.

Çalışmamızda iletken poli(N-vinilimidazol) eldesi elektrokimyasal yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve ayrıca polipirol-poli(N-vinilimidazol) kompozitleri elektroliz metodu ile sentezlenmiştir.

1.2 DENEYSEL YÖNTEM

1.2.1 Polimer Sentezi

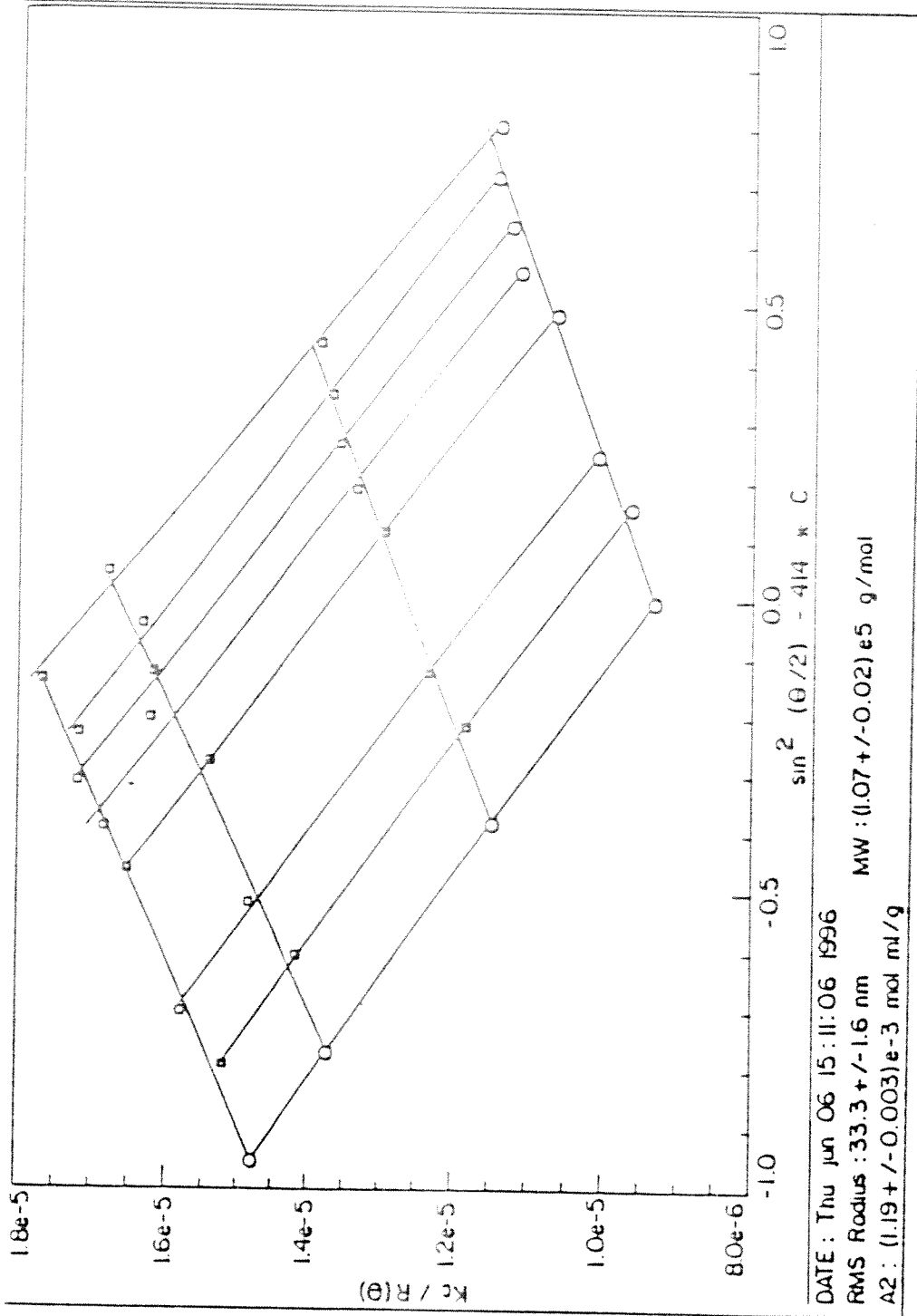
N-vinilimidazol vakum altında saflandırıldıktan sonra başlatıcı olarak kullanılan azobisbütüronitril ve çözücü olarak kullanılan benzen maddelerinin bulunduğu cam balona konulmuş ve vakum altında balonun ağzı eritilerek kapatılmıştır. 60 derece 24 saat süresince polimerleşme gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürün filtre edilerek vakum altında kurutulmuştur. Verim % 91,6 olarak hesaplanmış ve polimerin molekül ağırlığı ışık saçılması metoduyla $1.07 \cdot 10^5$ g/mol olarak saptanmıştır. (Şekil 1.1)

1.2.2 İyotlama İşlemi

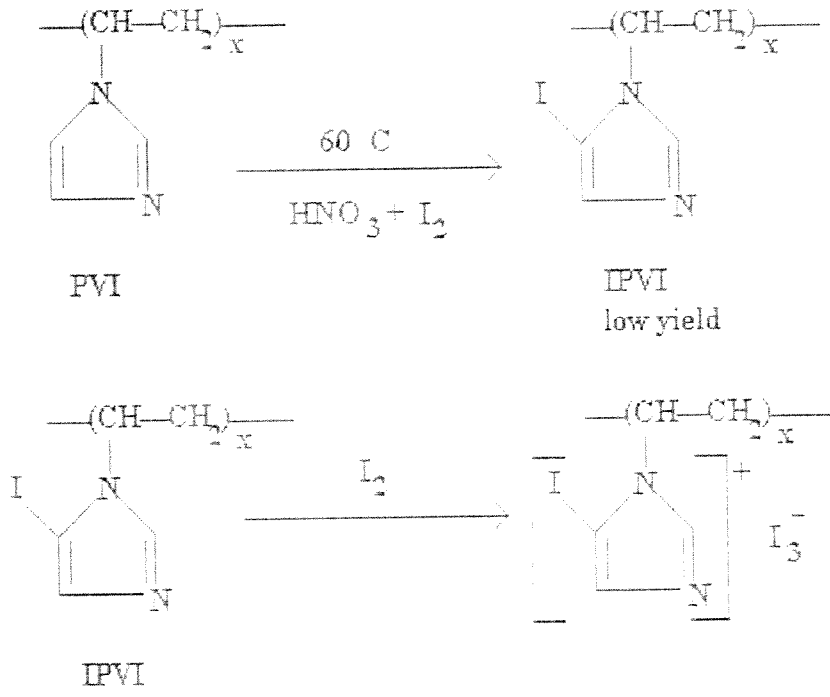
Poly(N-Vinilimidazol) (PVI) ve iyot, metanol içerisinde çözüldükten sonra 65 derecede 15 dakika boyunca geri soğutma altında tutulmuş ve bunu izleyen 3 saat boyunca damla damla HNO_3 eklenmiştir. Reaksiyon sonunda dipte elde edilen kahve rengi çökelek filtre edilmiş ve reaksiyona girmeyen PVI'dan ve iyottan arındırmak için metanol ile birçok kere yıkanmıştır. Reaksiyon Şekil 1.2' de gösterilmiştir.

1.2.3 Elektrokimyasal Sentez

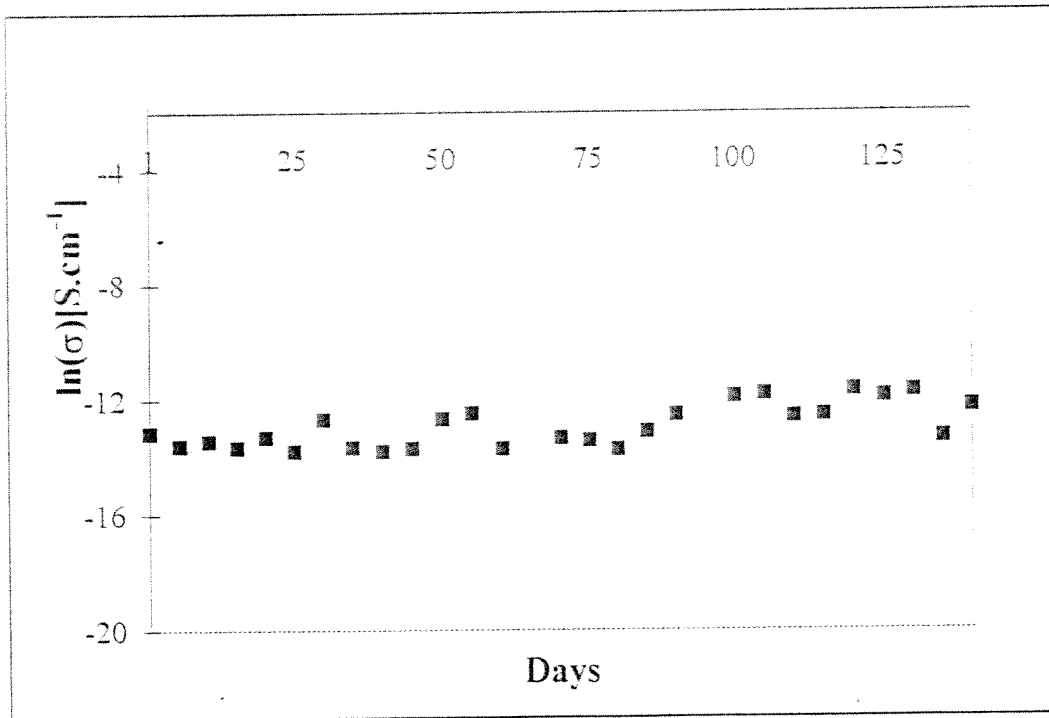
N-Vinilimidazol polimerleşmesi oda sıcaklığında üç elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Destekleyici elektrolit çözeltisi olarak asetonitril ile



Şekil 1.1 Işık saçılma metoduyla molekül ağırlığı tayini



Şekil 1.2 İyotlama Reaksiyonu



Şekil 1.3 IPVI'nin iletkenliğinin zamana göre değişimi

hazırlanmış 0.1 M NaClO₄ çözeltisi kullanılmıştır. Potensiyostada bağlanmış elektroliz hücresinden reaksiyon süresince nitrojen gazı geçirilmiştir. Elektroliz için gümüş referans elektroduna karşı -2V' luk bir potansiyel uygulanmıştır. Dönüşümlü Voltametre (CV) ve Elektron spin rezonans (ESR) ölçümleri içinde aynı çözeltiler kullanılmıştır.

1.2.4 Polipirol-Poli(N-vinylimidazol) Kompoziti Sentezi

Kompozitlerin sentezi için ilk olarak, çalışma elektrotu yalıtkan poli(N-vinylimidazol) çözeltisi (0.1 g/ ml) ile kaplanmıştır. Bu PVI kaplı elektrotun üzerinde polipirol +1 V altında polimerleştirilmiştir. Elektroliz çözeltisi olarak yine asetonitril içerisinde hazırlanmış 0.1 M NaClO₄ kullanılmıştır. Değişik polipirol yüzdesi barındıran kompozitler elektroliz işleminin çeşitli sürelerde kesilmesiyle elde edilmiştir.

1.3 SONUÇLAR

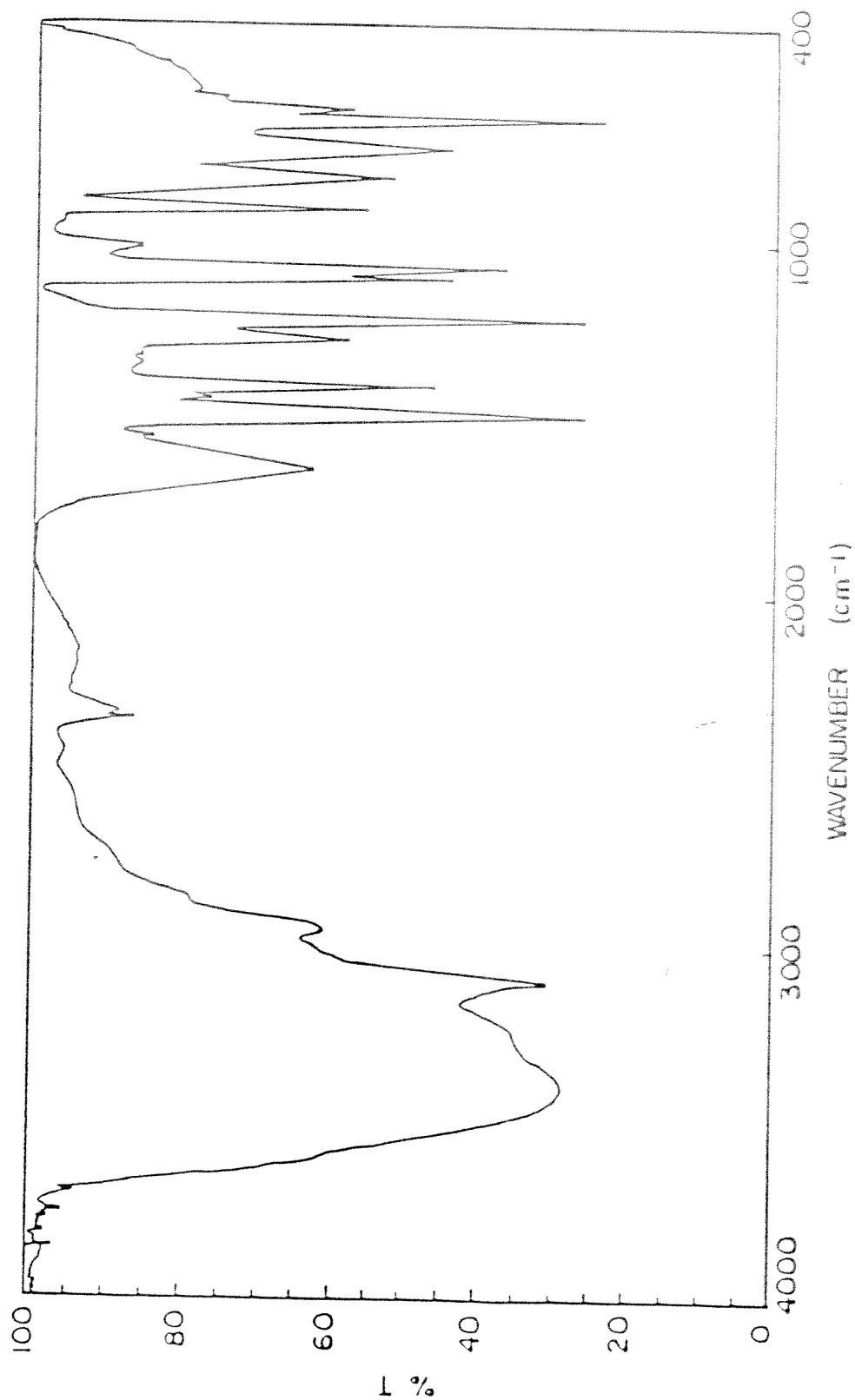
1.3.1 İyotlanmış Poli(N-vinylimidazol)'ün Sentezi ve Karakterizasyonu

İyotlama reaksiyonu sonucunda elde edilen ürün kurutulduktan sonra kahve rengi, sert ve camsı bir yapıya bürünmüştür. Ürün içerisindeki iyot miktarı Shöniger metodu (Shöniger,1955) kullanılarak ağırlıkça % 20.4 olarak tespit edilmiştir. İyotlanmış PVI (IPVI)'ün iletkenliği 10⁻⁵ S.cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. Bu değer sadece iyot doplaması yapılmış PVI (Abbasnejad,1995) örneğinin iletkenliğinden daha yüksek bir değerdedir. Ayrıca literatürdeki bu iyot doplama çalışmasında elde edilen 10⁻⁷ S.cm⁻¹ değerindeki iletkenlik bir kaç günde 10⁻¹⁰ S.cm⁻¹ den daha düşük bir düzeye inmiştir. Ancak bu çalışmada elde edilen IPVI, iletkenliğini Şekil 1.3' de görüldüğü

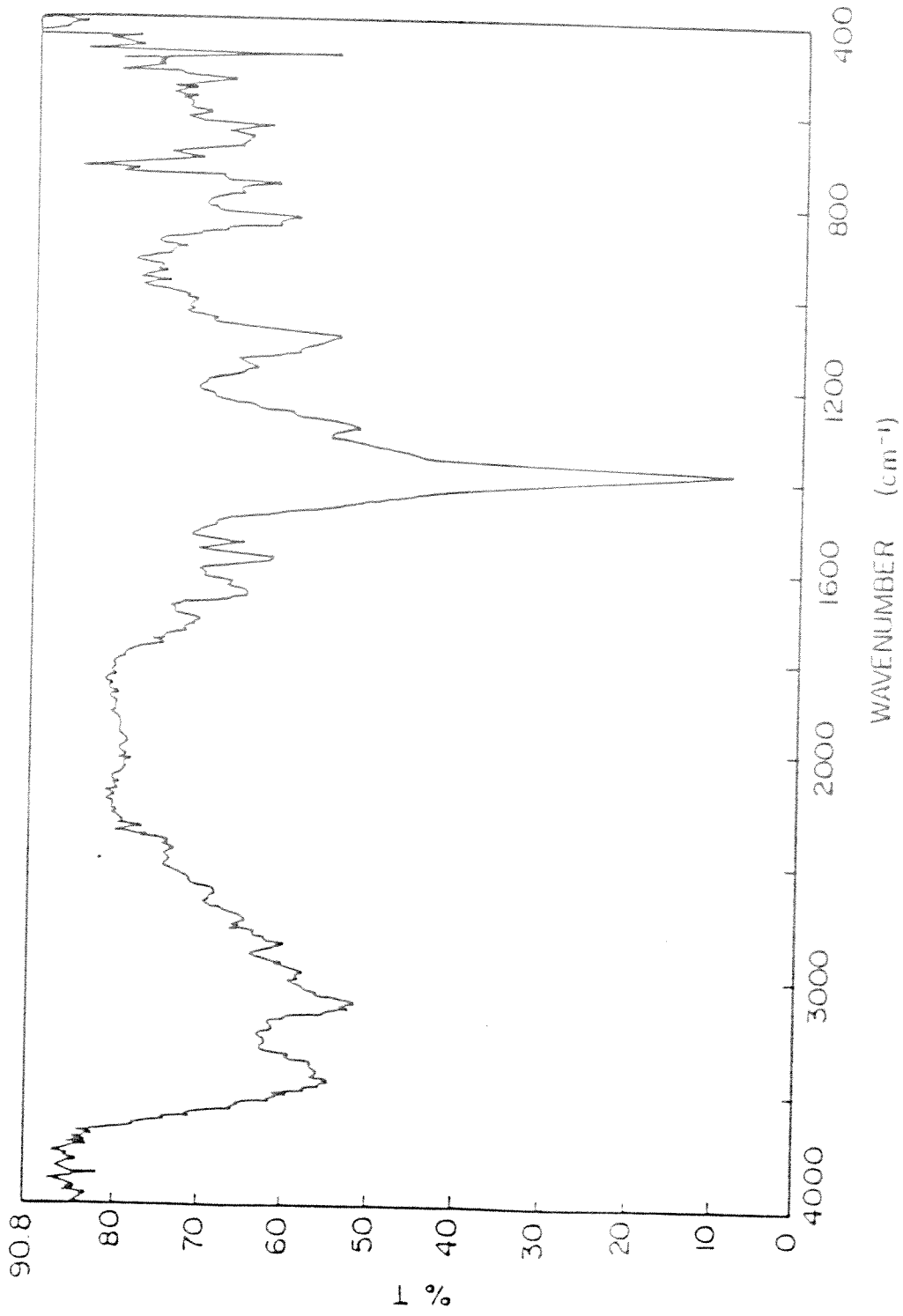
gibi aylar boyunca korunmuştur. Bu olay polimerin daha dayanıklı bir yük-transfer kompleksi yaptığının bir göstergesidir. İyotlama reaksiyonu I_2/I_3^- dengesini barındıran sulu metanol çözeltisinin içerisinde yapıldığından Şekil 1.1 deki gibi artı yüklü polimerin I_3^- ile bir yük-transfer reaksiyonu gerçekleştirmesi mümkündür.

Şekil 1.4 de verilen FTIR spektrumları IPVI yapısı hakkında önemli ipuçları vermektedir. Piklerin karakterizasyonu daha önce Perchard ve Novak grubunun N-metilimidazol ve imidazol için yaptıkları, halkadaki bağları R_n modları ile numaraladıkları çalışmaları referans olarak alınmıştır (Nowak,1968). Buna göre 936 cm^{-1} deki pikin iyotlama sonrası kaybolması I^- köprülü imidazol-imidazol kompleks formasyonunun işareti olabilir. Ayrıca 1350 cm^{-1} (R_3) ve 1452 cm^{-1} (R_4) deki piklerin yoğunluklarının artarak tek bir pik haline gelmesi R_3 ve R_4 bağlarının arasında bulunan N atomundan da dallanma olabileceğini göstermektedir. 1242 cm^{-1} 'deki R_5 bağı üzerinde bulunan C-H bağı gösteren pikin kaybolması iyotlama işleminin Şekil 1.1 deki taraftan gerçekleştiğini göstermektedir. Bunun bir başka ispatı ise 470 cm^{-1} de oluşan yoğun piktir. Bu pik White'in (White 1991) poliizopiren ve iyot ile yaptığı benzer bir çalışmada C-I bağı varlığının işareti olarak verilmektedir.

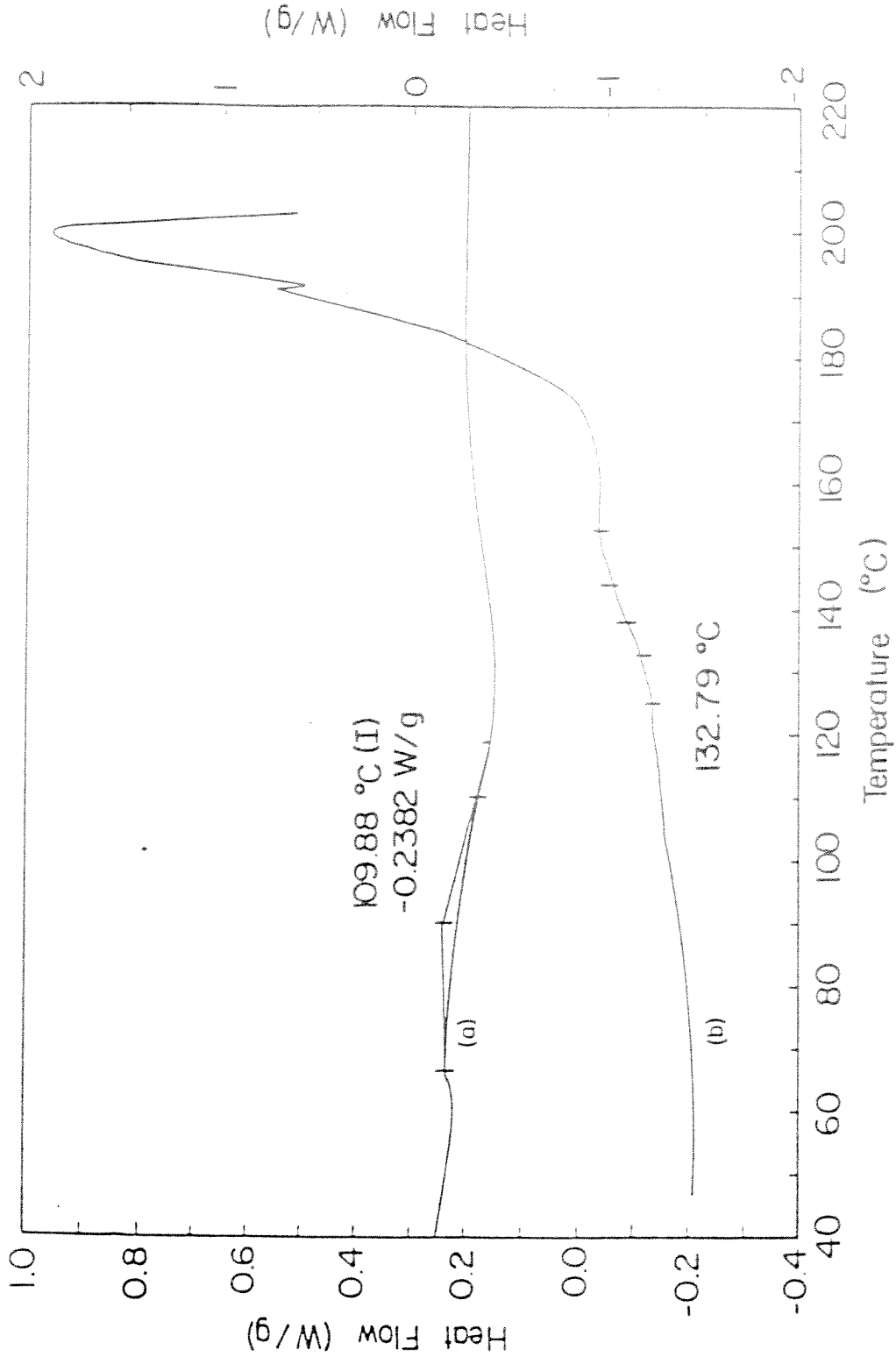
Şekil 1.5'de verilen DSC spektrumlarında PVI ve IPVI için camı geçiş sıcaklıkları (T_g) gösterilmektedir. Kimyasal yolla sentezlenen PVI 109.9 derecede geçiş gösterirken IPVI 'da bu geçişin 132.8 dereceye yükseldiği görülmektedir. Bu sonuçlar iyotlama işleminin başarılı olduğunun bir başka göstergesidir. Daha önce sadece iyot yüklenmiş PVI çalışmalarında, yüleme işleminin T_g üzerine bir etkisi olmadığı bilinmektedir. Halka yapısına bağlanmış iyot polimer zincirinin hareketini sınırladığından T_g 'deki bu yükselme gözlemlenmiştir. Ayrıca FTIR sonuçlarından gözlemlenen I^- köprülü polimer yapısında bu artışa etken olması mümkündür.



Şekil 1.4a PVI'nin FTIR Spektrumu



Şekil 1.4b IPVTm FTIR Spektrumu



Şekil 1.5 PVI(a) ve IPVI(b) için DSC eğrileri

C-H-N mikroanalizi iyotlama öncesi ve sonrasında uygulanmış sonuçlar Tablo 1.1'de verilmiştir. İyotlama sonrası Karbon içeriğinde % 37 düşüş olmuş, fakat Azot içeriğinde % 11 lik bir düşme görülmüştür. Prensipite polimer içerisindeki iyot miktarı C ve N yüzdelerindeki benzer düşüş ile tahmin edilebilir. Ancak bizim çalışmamızda iyotlama reaksiyonu sırasında oluşan nitro maddelerin polimerin yapısında kalması muhtemeldir. Çünkü oksidasyon sırasında HNO₃ kullanılmıştır.

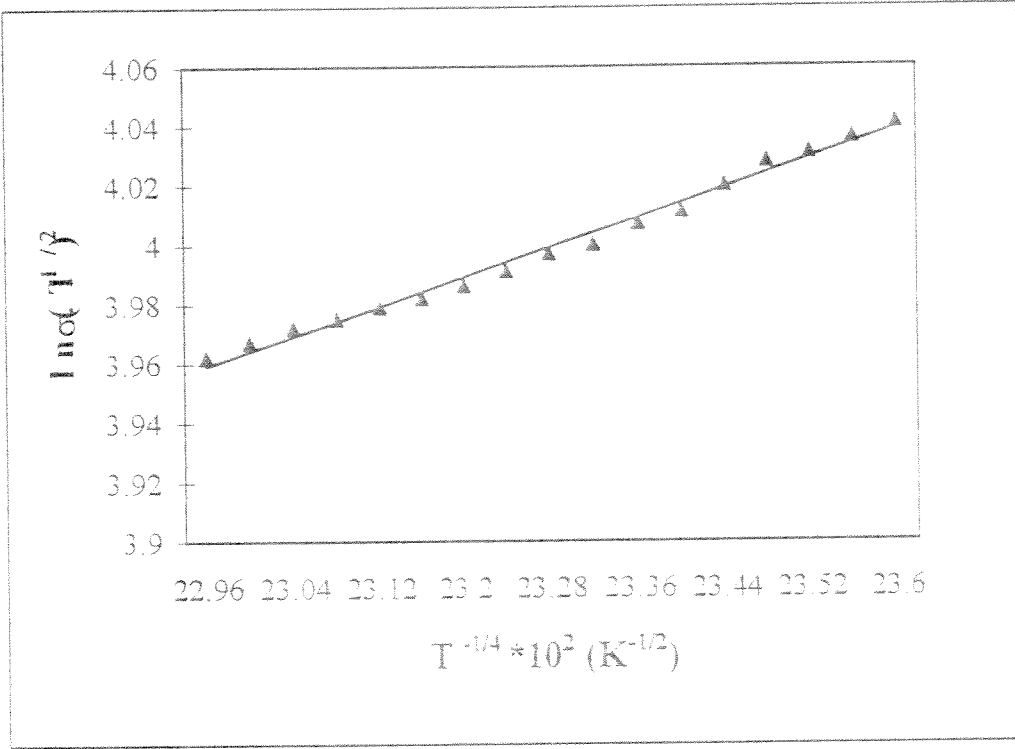
Tablo 1.1 PVI örneklerinin element analizi

Örnek İsmi	Hesaplanan Değer			Deneysel Değer		
	%N	%C	%H	%N	%C	%H
PVI	29.8	63.8	6.4	27.9	59.9	6.9
IPVI				24.9	37.5	4.6

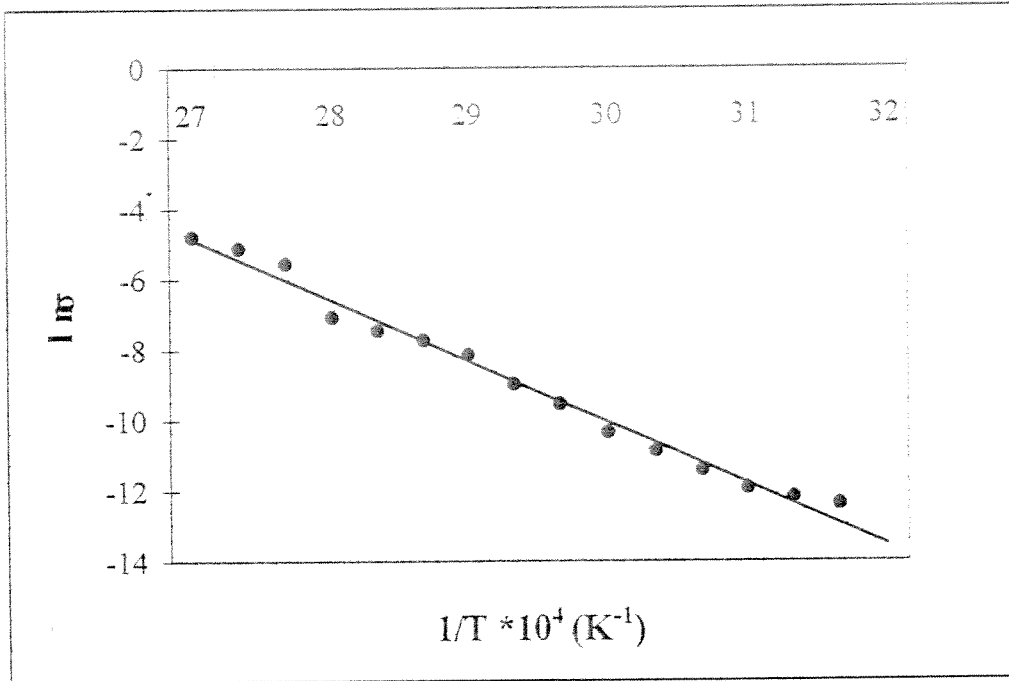
Şekil 1.6'da iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı iki farklı teoriye uygulanarak gösterilmiştir. Sıcaklık iletkenlik grafiklerine bakıldığında sonuçların Arrhenius teorisinin yanında VRH (Mott,1979) teorisinde uyduğu görülmüştür. Bu teori aşağıdaki eşitliği kabul etmektedir.

$$\sigma (T) = (\sigma_0 / T^{1/2}) \exp[-(T_0 / T)^{1/4}]$$

burada σ_0 , sonsuz sıcaklıktaki iletkenlik, T_0 ise karakteristik sıcaklıktır. Bu teoride yük taşıyıcısının çeşitine herhangi bir sınırlama getirilmediğinden IPVI örneği için uygundur.



Şekil 1.6a IPVI'nın VRH Teorisine göre sıcaklık-iletkenlik değişimi

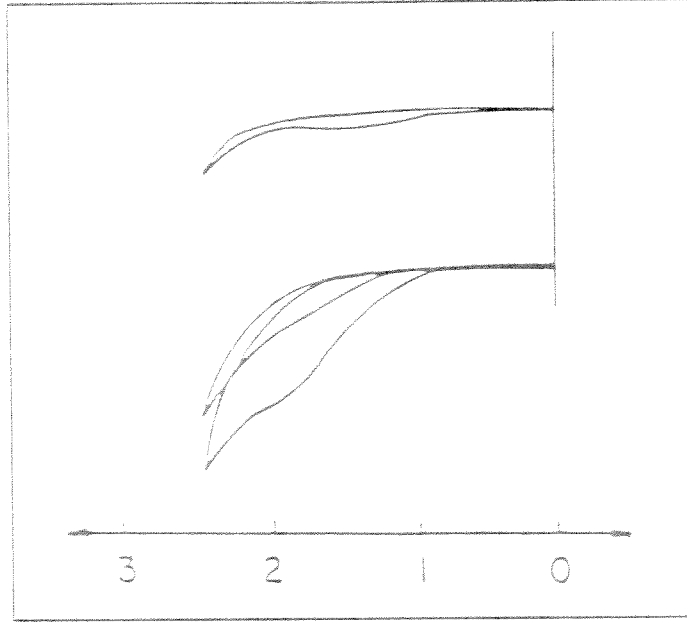


Şekil 1.6b IPVI'nın VRH Teorisine göre sıcaklık-iletkenlik değişimi

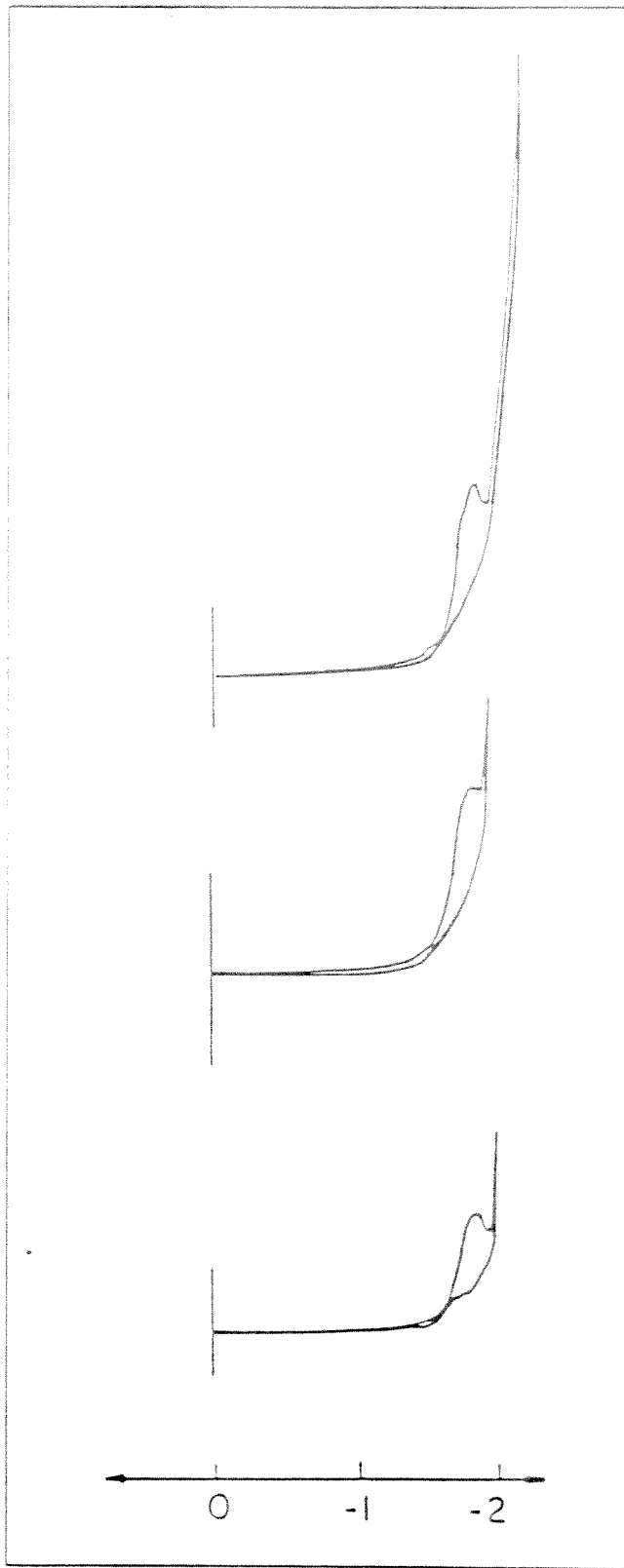
1.3.2 Poli(N-vinilimidazol)'ün Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterisasyonu

Senteze başlanmadan önce monomerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyeli ve elektroliz ortamında elektrolit olarak kullanılan NaClO_4 ve çözücü olarak kullanılan asetonitril maddelerinin bu potansiyellerdeki davranışlarının incelemek için CV tekniği kullanılmıştır. CV çalışması için iki farklı elektroliz ortamı kullanılmıştır. İlkinde N-Vinilimidazol'ün elektrokimyasal davranışı, TBAFB-acetonitril sisteminde araştırılmıştır. Bu elektrolit çözeltisi $\pm 3\text{V}$ aralığında herhangi bir yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonuna uğramamaktadır. Şekil 1.7 'de görüldüğü üzere monomerin yükseltgenmesi ilk taramada görülmekte fakat ikinci taramada görülmemektedir. Elektrodun çıkarılıp oluşan polimerin yakılarak uzaklaştırılması aynı voltogramın tekrar görülmesine neden olmaktadır. Anodik akımın ilk taramadan sonra belirlenememesi elektrodun yalıtkan PVI ile kaplandığını göstermektedir. Şekil 1.8'de verilen voltomogram VI, NaClO_4 -asetonitril sistemi ile yapılan CV çalışmasından elde edilmiştir. Şekildende görüldüğü gibi -1.75V da katodik potansiyel gözlemlenmektedir. VI ve asetonitril bu potansiyelde herhangi bir yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonuna maruz kalmadığından bu, elektrolit katyonu olarak ortamda bulunan Na^+ 'ın Na metaline indirgenme potansiyelidir.

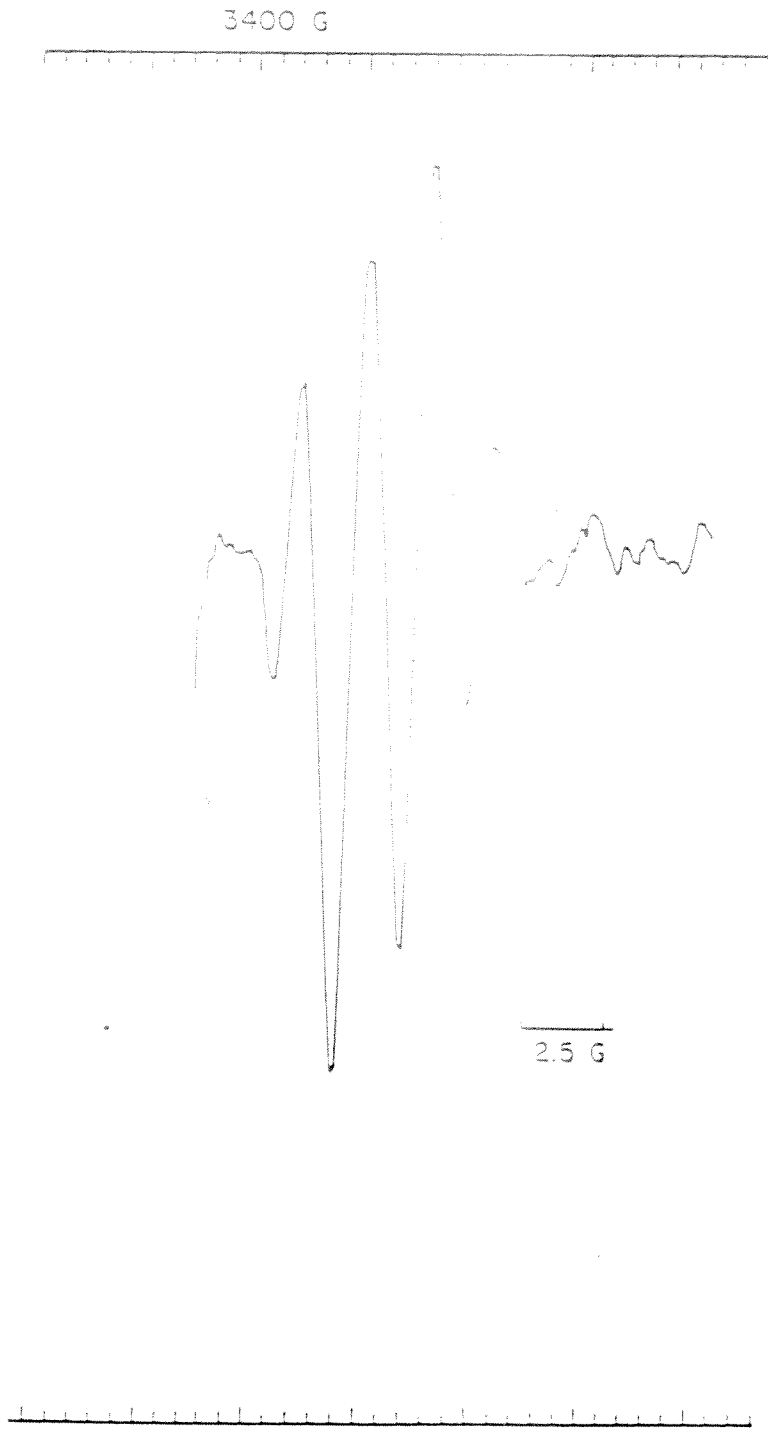
Bu sonuçların ışığında -2 V potansiyel uygulanarak yapılan polimerleşmede elektroliz hücrelerinde yüksek verim elde edildiği görülmüş, çok kısa bir sürede polimer elde edilmiştir. Bu reaksiyonda monomerin dolaylı bir indirgenme mekanizması ile polimerleşmesi söz konusudur. Reaksiyon sırasında oluşması beklenen Na tarafından sağlanan radikal oluşumu ESR çalışması ile onaylanmıştır. Şekil 1.9' da verilen radikal spektrumu aynı elektroliz şartlarının ESR hücrelerinde sağlanması ile -2 V altında elde edilmiştir. Bu verilere dayanarak polimerleşme için Şekil 1.10'daki mekanizmayı önermek mümkündür.



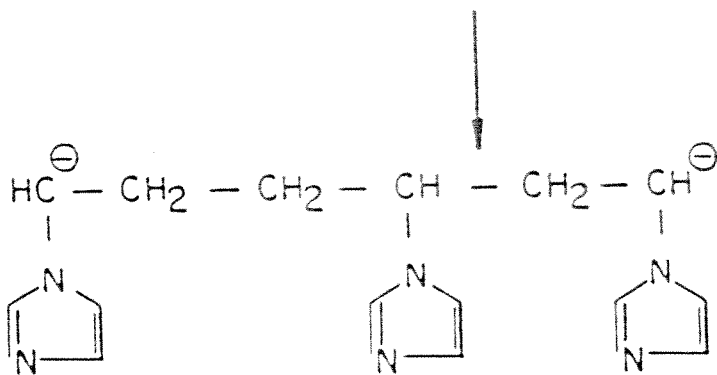
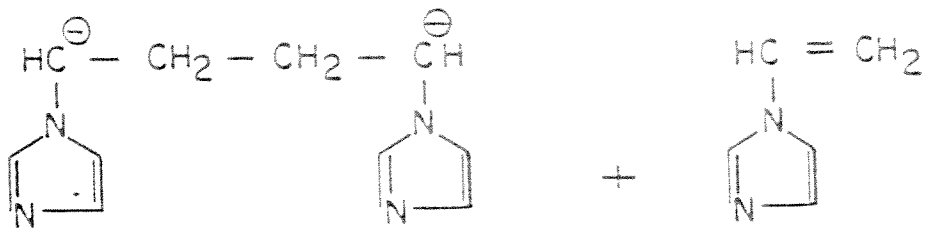
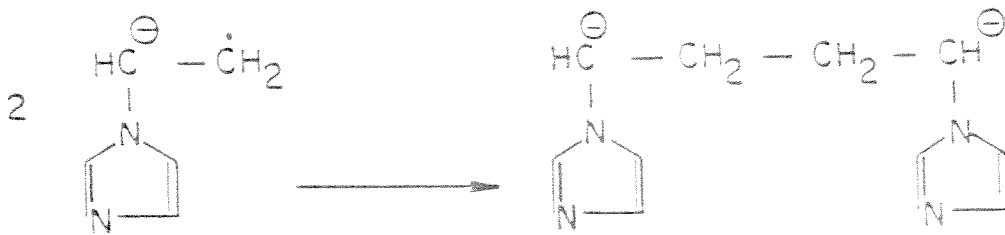
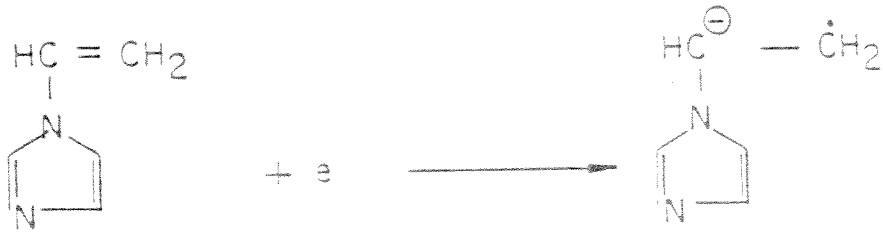
Şekil 1.7 Vinilimidazol'ün 0.1 M TBAFB/CH₃CN çözeltisindeki CV Çalışması



Şekil 1.8 0.1 M NaClO₄-CH₃CN sisteminin CV Çalışması



Şekil 1.9 Elektroliz şartları altında alınan ESR Spektrumu



Şekil 1.10 Elektroliz ortamında PVI polimerleşme mekanizması

Tablo 1.2 de FTIR spektrumunda gözlenen PVI'a ait karakteristik pikler verilmiştir. Elektroliz sonucu elde edilen PVI'nın spektrumunun incelenmesi polimerleşmenin radikal mekanizması izleyerek gerçekleşen bir işlem olduğunu onaylamaktadır. Çünkü polipirol gibi elektrokimyasal yükseltgenme mekanizması ile elde edilen polimerlerin spektrumları düşük yoğunluklu ve ayırt edilemeyen piklerden oluşmaktadır. Bunun sebebi, elektrokimyasal polimerleşme sırasında polimerin çaprazbağlı ve dallanmalı bir büyüme göstermesinden kaynaklanmaktadır.

Elektroliz sırasında PVI elektrot çevresinde büyüyen bir film halinde elde edilememiştir. Polimerin reaksiyon süresince tüm hücreyi kaplaması, iletkenlik ölçümleri için elde edilen polimeri peletler haline getirilmesini zorunlu kılmıştır. Polimerleşme sırasında elektrolit anyonunun (ClO_4^-) dopant olarak işlev görmesiyle 10^{-5} - 10^{-6} S.cm⁻¹ aralığında bir iletkenlik elde edilmiştir.

1.3.3 Polipirol-Poli(N-vinilimidazol) Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

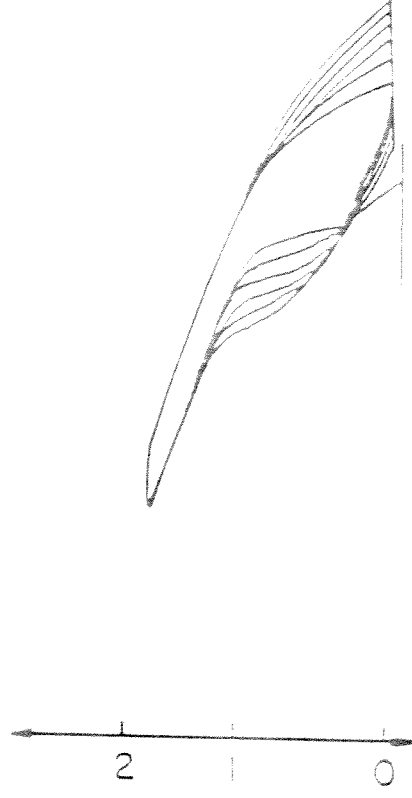
Polipirol-Poli(N-vinilimidazol) kompozitlerinin sentezinden önce çalışma potansiyelinin ayarlanmasında CV tekniği kullanılmıştır. Tüm çalışmalar referans elektrotu olarak Ag/Ag^- ve elektrolit olarak NaClO_4 -Asetonitril ikilisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pirol'ün bu sistem içerisinde çıplak Pt üzerindeki anodik ve katodik potansiyelleri Şekil 1.11'de görülmektedir. Potansiyel taraması -0.3V- 1.5V aralığında yapılmıştır.

Şekil 1.12' de 0.1 g/ml PVI çözeltisi ile kaplanmış Pt elektrot üzerinde pirol polimerleşmesi gösterilmektedir. Görüldüğü gibi tarama süresi uzadıkça anodik ve katodik akımlar artmış, bu da pirol'ün kaplanmış elektrota difüzenerek polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermiştir.

Table 1.2 Elektroliz Yöntemi ile elde edilen PVI'nin spektrumunun tanımlaması

Pik Frekansları (cm-1)	Tanımlama
3183	ν CH(halka)
2910	ν CH, ν CH ₂ (zincir)
1550	R ₁ ν C-C, C-N
1453	R ₄ (ν halka)
1287	R ₃ [δ CH (halka) - ν C-N (halka)]
1116	δ CH (halka)
1087	δ CH (halka) - ν (halka)
923	R ₅ (ν halka + δ halka)
728	γ CH + γ halka
664	ν N-C + δ halka
632	γ halka

ν ; gerilim, δ ;düzlem içi eğilim, γ ; düzlem dışı eğilim



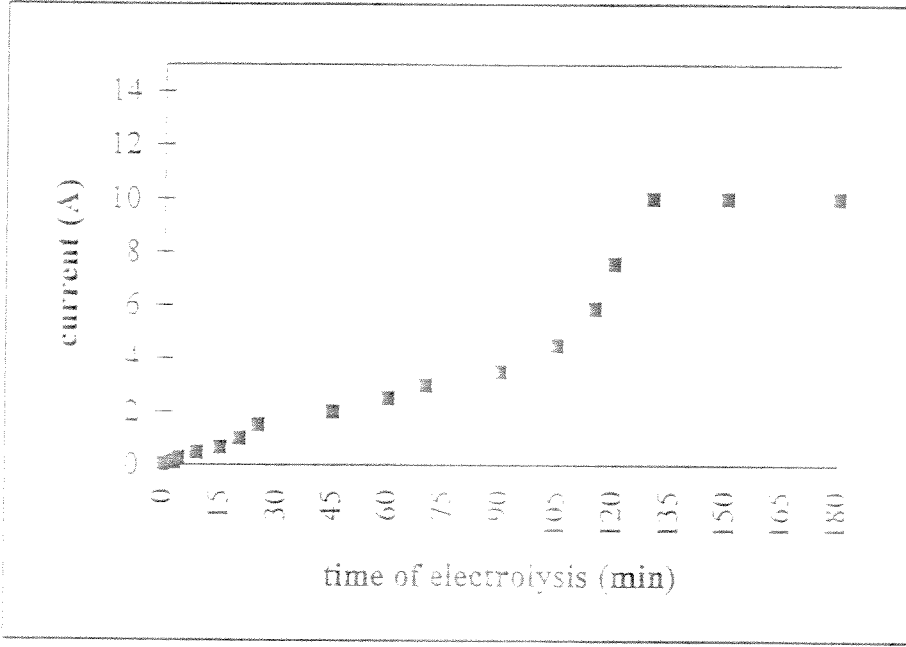
Şekil 1.11 Pirool'ün 0.1M NaClO₄/CH₃CN çözeltisindeki CV çalışması



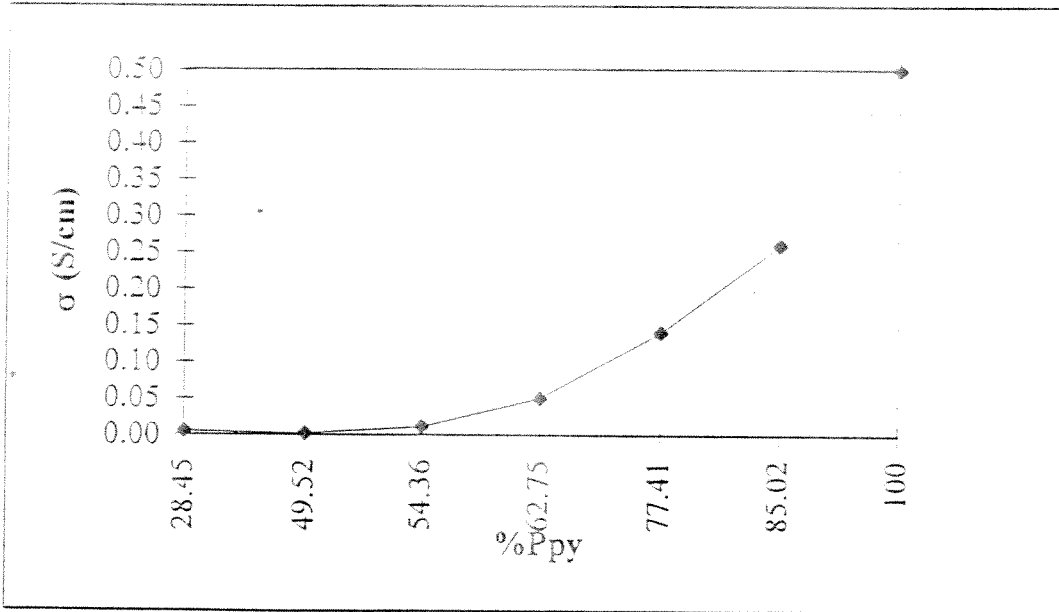
Şekil 1.12 PVI kaplanmış elektrot üzerinde Pirol'ün 0.1M NaClO₄/CH₃CN çözeltilisindeki CV çalışması

Aynı şartlarda gerçekleştirilen elektroliz sonucu, Ppy-PVI kompozitleri filmler halinde elektrot üzerinde sentezlenmiştir. Elektroliz sürelerini çeşitli zamanlarda keserek değişik Ppy yüzdeli kompozisyonlar elde edilmiştir. Elde edilen kompozitlerdeki en düşük Ppy yüzdesi % 28.45, en yüksekide % 85.02 olarak belirlenmiştir. Elde edilen tüm kompozitler asetonitril ve PVI'nin güçlü bir çözücüsü olan metanol içerisinde yıkanmış, % 0.5- % 3 arasında ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Değişik oranlarda Ppy ihtiva eden kompozitler $0.26-5.5 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ arasında iletkenlik değerleri taşımaktadırlar. Şekil 1.13'de polimerleşme süresince akımdaki değişiklikler, Şekil 1.14'de Ppy kompozisyonu ile iletkenliğin değişim grafikleri verilmiştir.

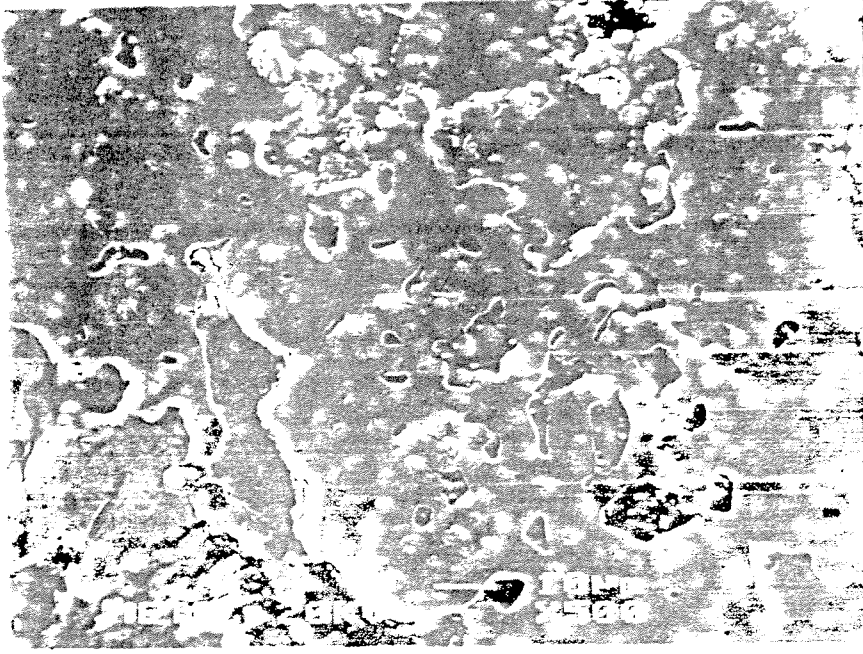
Kompozitlerin yüzey özellikleri filmlerin taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiştir (Şekil 15, 16). Metanol ile yıkanmış ve yıkanmamış filmlerin yüzey özellikleri karşılaştırıldığında yıkanmanın yüzey görünümüne etki etmediği görülmüş ve bu da iki polimer arasındaki etkileşimin yalnızca fiziksel bir tutunmadan kaynaklanmadığını göstermiştir. Şekillerden görüldüğü gibi filmlerin elektrot ve çözeltiler tarafının görünüşü farklıdır. Bu Niwa (Niwa 1984) Modeli ile açıklanabilir. Bu modele göre monomer ve elektrolit molekülleri önce elektrot ile elektrot üzerindeki kaplanmış polimer arasına difüz ederek polimerleşmeye başlar ve bu polimerleşme çözeltiler tarafına doğru ilerler. Elektrot ve çözeltiler taraflarının görünümünün farkına rağmen iletkenlik değerlerinin aynı olduğunu görülmüştür. SEM çalışmaları sırasında yapılan EDX analizi hem elektrot hemde çözeltiler tarafında aynı seviyede Cl olduğunu göstermiş, bu da dopantın yalıtkan polimere difüzyonunun gerçekleşmiş olduğunu ispatlamıştır. Tamamen aynı şartlarda elde edilen saf polipirrol'ün ve kompozitlerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında kompozitler içerisinde PVI'ya ait karakteristik pikler görülmüş, ve bu veriler Tablo 1.3 de verilmiştir. Bu da kompozit yapısında PVI olduğunu ispatlamaktadır.



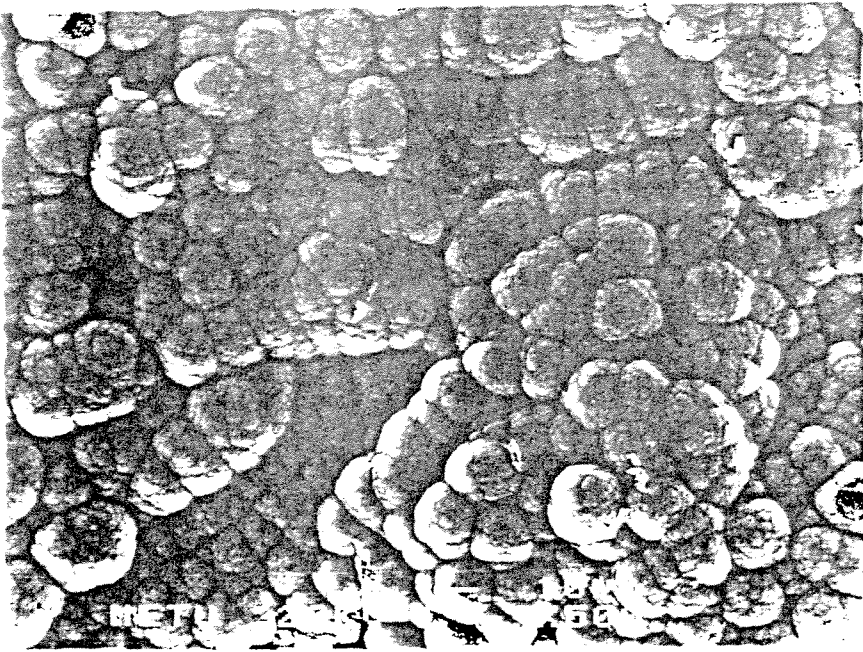
Şekil 1.13 Ppy-PVI Kompozitlerinin sentezi süresince akımın zamanla değişim grafiği



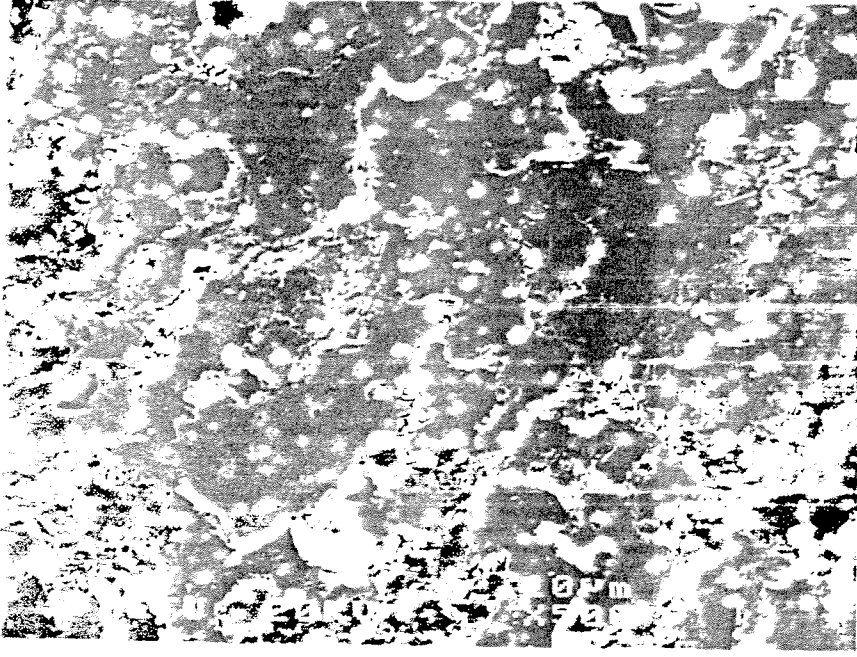
Şekil 1.14 Kompozit yapısında Ppy yüzdesine bağlı iletkenlik analizi



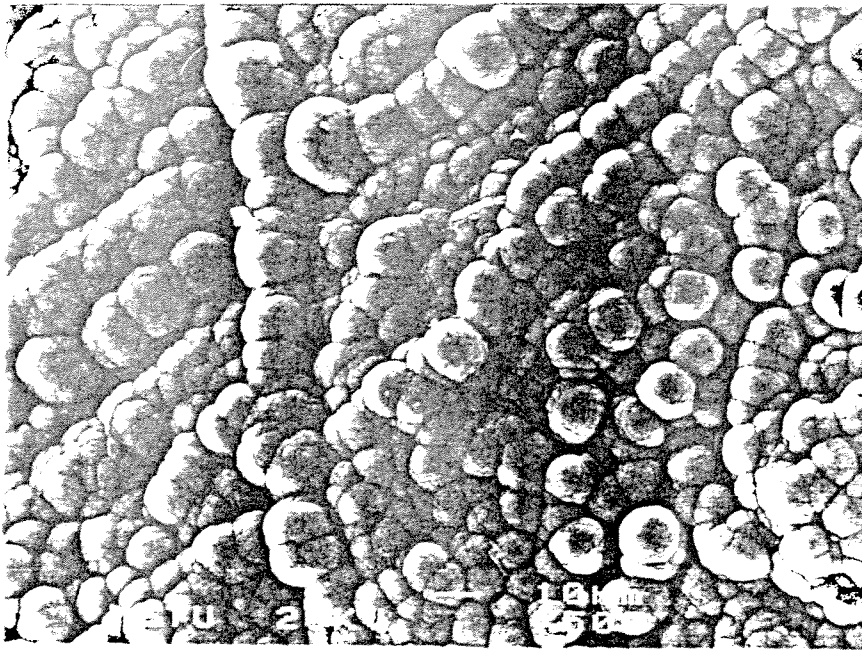
Şekil 1.15a Elektrot yüzeyinin SEM Analizi (Yıkanmamış)



Şekil 1.15b Çözelti yüzeyinin SEM Analizi (Yıkanmamış)



Şekil 1.16a Elektrot yüzeyinin SEM Analizi (Yıkanmış)



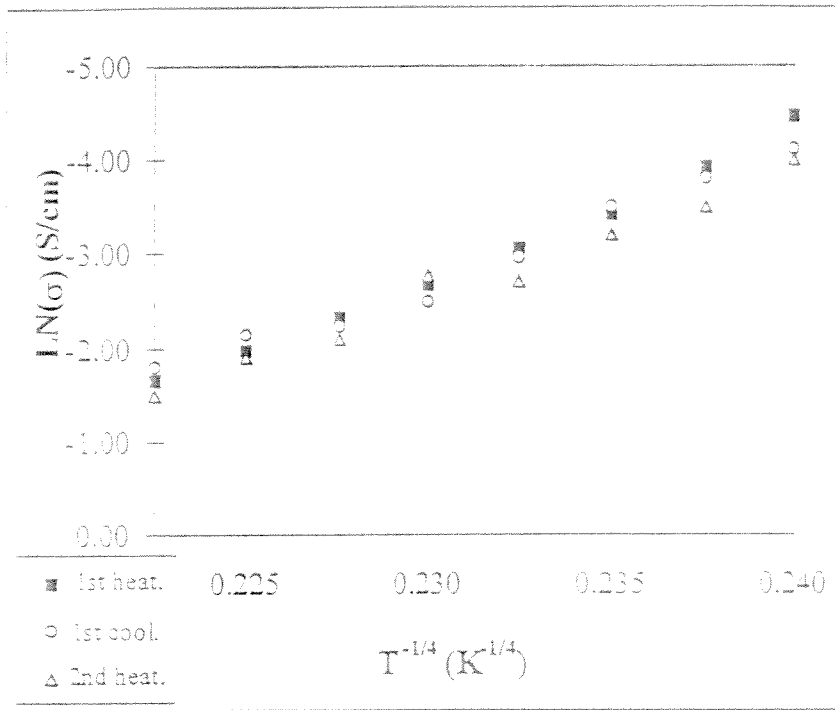
Şekil 1.16b Çözelti yüzeyinin SEM Analizi (Yıkanmış)

Tablo 1.3 Ppy-PVI Kompoziti içinde PVI ya ait pikler

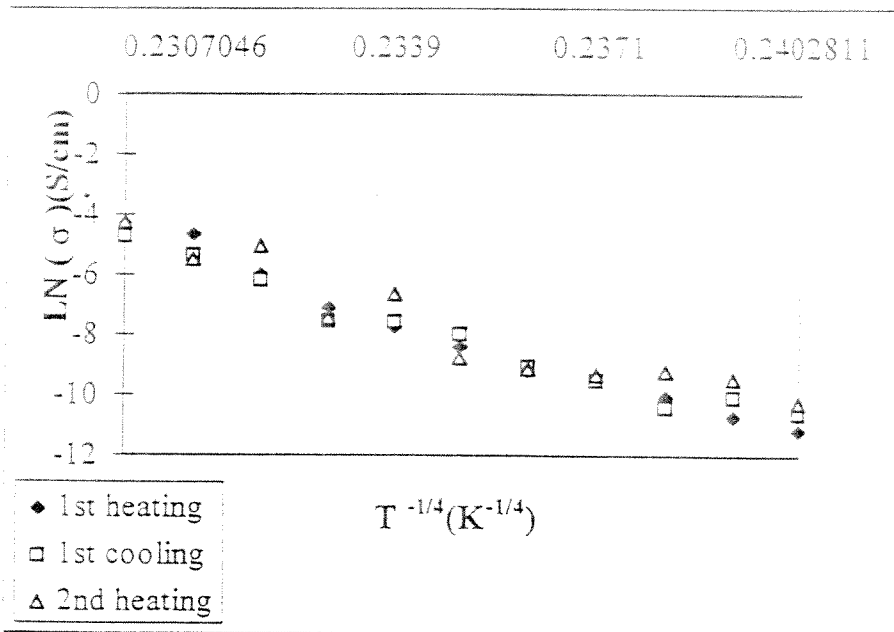
Pik frekansları (cm ⁻¹)	Tanımlama
670	ν N-C + δ halka
1234	δ CH (halka) + ν C-N (halka)
1288	R ₃ [δ CH (halka) + ν C-N (halka)]
1420	R ₁ (ν halka)

ν : gerilim, δ : düzlem içi eğilim, γ : düzlem dışı eğilim

Kompozitlerin ve elektroliz sonucu sentezlenmiş PVI' nin iletkenlik-sıcaklık bağıntıları için VRH teorisine göre ısıtmalı ve soğutmalı sıcaklık taramaları grafikleştirilmiştir. (Şekil 1.17). Görüldüğü gibi kompozitlerin sıcaklığa bağlı iletkenliğinin daha tekrarlanabilir olduğu görülmektedir. Ancak bu tekrarlanabilirlik PVI için bu derecede düzgün değildir.



Şekil 1.17a Ppy-PVI kompozitlerinin sıcaklık-iletkenlik değişimi



Şekil 1.17b PVI'nın sıcaklık-iletkenlik değişimi

BÖLÜM II

CIS-1,4-POLIBUTADİEN 'DEN İLETKEN POLİMER ELDE EDİLMESİ

2.1 GİRİŞ

Polimerler uzun yıllardır yalıtkan bir malzeme olarak kullanılmıŒ, ilk olarak 1970'lerin ortalarında poliasetilen den metalik parlaklıkta iletken filimler elde edilmiŒtir (Shirakava, 1970). Bu iletkenlik çeŒitli elektron alıcı ve vericilerle onlarca kat artırılarak p-tip veya n-tip yarıiletken veya iletken kompleksler elde edilmiŒtir. 1988 'e kadar polimerlerin iletken olabilmeleri için ardışık çift bağların (konjuge) bulunmasının gerekli olduğu düşünülüyordu. Ardışık çift bağ içermeyen polimerlerinde yükleme ile iletken olabilmeleri ilk olarak (Thakur, 1988) çalışması ile gösterilmiŒtir. Daha önceki çalışmalarda (Thakur 1988, Hudson 1990) trans-polibütadien ve cis-1-4 poliizopren' in iyot yükleme ile iletken olabileceği fakat cis-1-4-polibütadien'den iletken polimer elde edilemeyeceği iddia ediliyordu. Bu çalışmada daha önce rapor edilenlerin aksine cis-1-4-polibütadien'den de I₂ yükleme yoluyla yarıiletken elde edilebileceği gösterilmiŒtir.

2.2 DENEYSEL YÖNTEM

Buhar fazında doplama işle mi polimer filmlerinin iyot buharına tutulması ile gerçekleştirildi.

Çözeltide yükleme için cis-1,4-polibutadien kloroform içinde çözüldü. Belirlenen miktarda tartılan iyot da aynı solüsyon içerisinde çözüldü.

Kloroform buharlaştırıldıktan sonra iyot yüklenmiş polimer koyu kahverengi bir film olarak elde edildi ve vakumlu etüvde kurutuldu.

2.3 ÖLÇÜMLER

Örneklerin FTIR spektrası Mattson FTIR Spektrometresi kullanılarak alındı. Örnekler KBr ile karıştırılarak pelet haline getirildi. Termal analizlerde T-A General V41c 2000 Diferensiyal Taramalı Kalorimetre kullanıldı. İletkenlik ölçümleri standart iki nokta ya da dört nokta yöntemi kullanılarak yapıldı. Mekanik ölçümler Instron Mekanik Ölçüm Cihazı kullanılarak yapıldı. Termal gravimetrik analiz Dupont 200 TGA ile yapıldı.

2.4 SONUÇLAR

Cis-1,4-Polibütadien'nin lineer ve çaprazbağlı örnekleri çalışıldı. Her iki örnekte de buhar fazında ve çözeltide I₂ yükleme yöntemi ile 10⁻⁶ S/cm mertebesinde bir iletkenliğe ulaşıldığı gözlemlendi.

Çözelti içinde yüklemelerde farklı oranlarda I₂ kullanıldı. Bu oranlar iletkenlikte önemli bir rol oynamaktadır (Tablo 2.1). Çaprazbağlı örneklerde yükleme oranı I₂ (mol) / BD birim (mol) 0.64 den büyük olduğu zaman cis-1,4-Polibütadien iletken oldu. Maksimum I₂ (mol) / BD birim (mol) oranı 1.00 oldu. Örnek 6 ve örnek 7c deki veriler karşılaştırıldığında, lineer örneklerde iletken bir polimer elde etmek için I₂ (mol) / BD birim (mol) oranının en az 0.75 olması gerektiği görülmektedir. Lineer örnekler kuvvetli bir vakum altında tutulduğunda iletkenliğini kaybetti. Bu sonuca göre, çaprazbağlı örneklerin lineer örneklere göre I₂ absorblamasının daha kolay olduğu görülmektedir.

Tablo 2.1 Yükleme reaksiyonlarında kullanılan I₂ (mol) / BD birim (mol) oranı

Örnek	I ₂ (mol)	BD birim (mol)	I ₂ (mol) / BD birim (mol)	İletkenlik (S/cm)
1 c	5.00 . 10 ⁻³	4.68 . 10 ⁻³	1.07	10 ⁻⁵
2	4.98 . 10 ⁻³	4.69 . 10 ⁻³	1.06	10 ⁻⁵
3	4.97 . 10 ⁻³	4.68 . 10 ⁻³	1.03	10 ⁻⁵
4 c	5.00 . 10 ⁻³	4.68 . 10 ⁻³	1.01	10 ⁻⁵
5 c	2.12 . 10 ⁻²	2.12 . 10 ⁻²	1.0	10 ⁻⁵
6	5.24 . 10 ⁻³	6.99 . 10 ⁻³	0.75	*
7 c	3.30 . 10 ⁻³	4.67 . 10 ⁻³	0.64	10 ⁻⁵
8	2.49 . 10 ⁻³	4.68 . 10 ⁻³	0.53	*
9	4.73 . 10 ⁻³	9.41 . 10 ⁻³	0.50	*
10	1.25 . 10 ⁻³	4.68 . 10 ⁻³	0.27	*
11	3.47 . 10 ⁻⁵	2.77 . 10 ⁻⁴	0.13	*

c: çaprazbağlı örnekler

*10⁻¹³ S/cm'den düşük iletkenlik değerleri

Tablo 2.2 Mekanik Test Sonuçları

Örnek	Kopmadaki % Uzama	Kopmadaki Stres (Mpa)	Uzama Modulusü (MPa)
PBD	2.96	0.187	1260
DPBD	760	29.6	1.7

Cis-1,4-Polibuadien iyot ile oda sıcaklığında reaksiyona girdi. Cis-1,4-Polibuadien'nin FTIR spektrumu Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Cis ve trans isomerler 2700-3000 cm^{-1} bölgesindeki karakteristik $-\text{CH}_2$ ve CH- gerilme bantları ile ayırt edilebilir. Polimerin iyot ile reaksiyonunu yaklaşık 480 cm^{-1} bandında C-I gerilme titreşimine ait yeni bir pik göstermektedir.

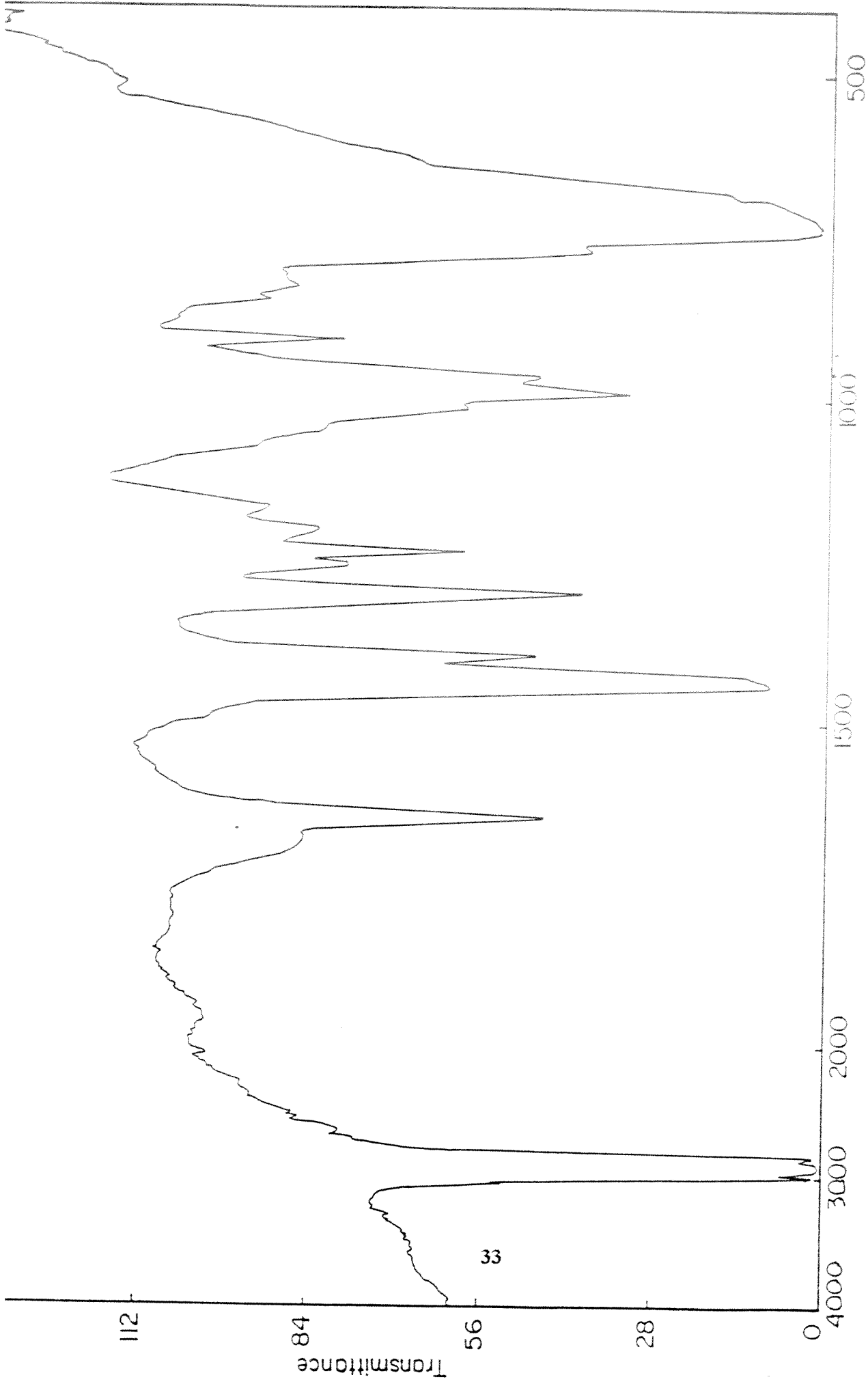
Camsı geçiş sıcaklığı ölçümlerinin sonuçları Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'de görülmektedir. Elde edilen polimer sert olmasına rağmen, camsı geçiş sıcaklığı saf polimere göre fazla değişmemiştir. ($\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$).

Mekanik özelliklerindeki değişiklikler Instron Mekanik test cihazı ile test edildi. Polimerin mekanik özelliklerinin dopinge bağlı olarak çok fazla değiştiği görülmektedir (Şekil 2.5, Tablo 2.2). Polimerin yapısı "yumuşak ve zayıf" dan "sert ve kırılğan" hale dönüşmüştür.

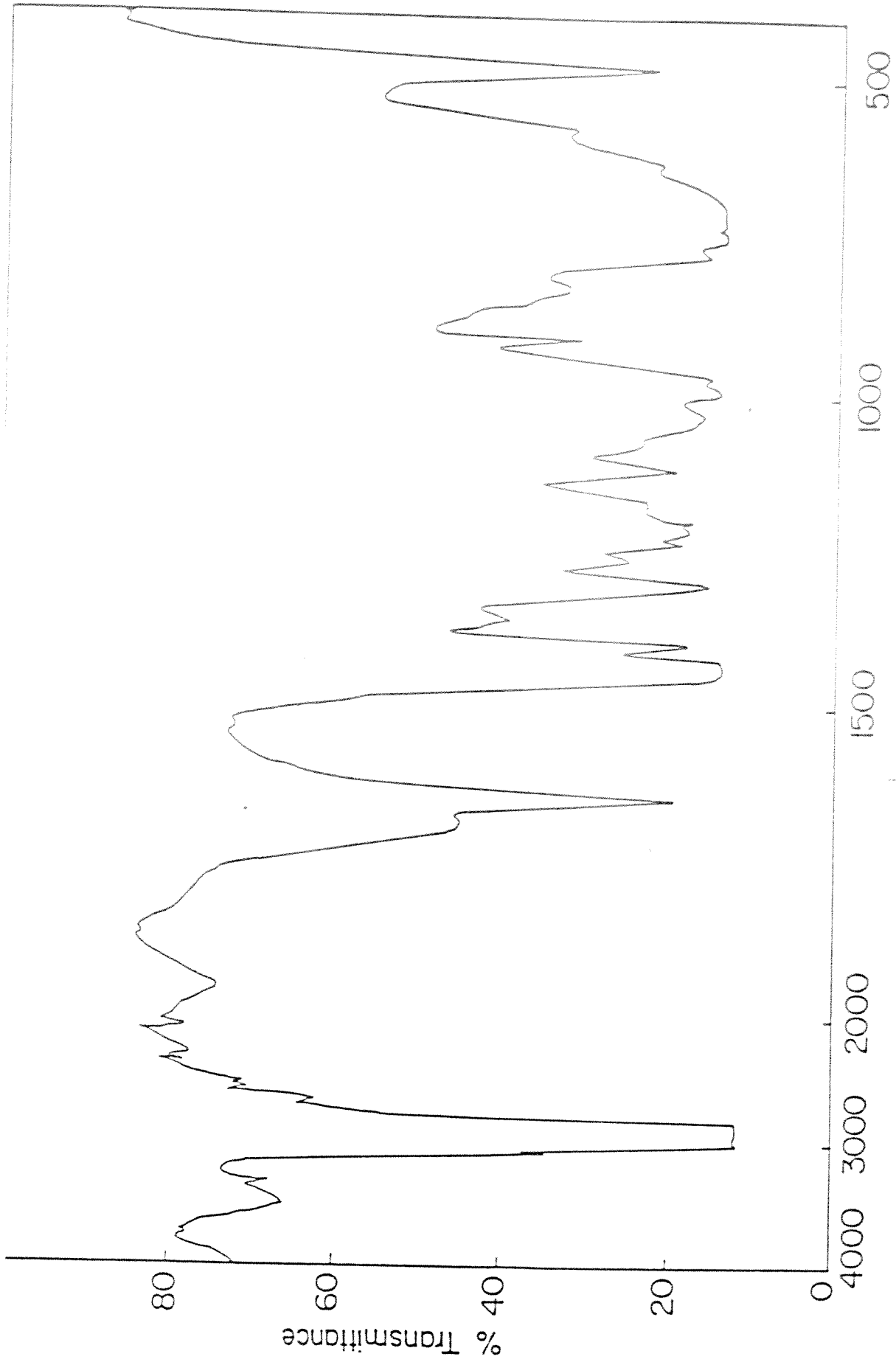
Element Analizi sonuçları Tablo 2.3'de görülmektedir. Sarı polimerin % C oranı teorik olandan düşük % H miktarı teorik olandan yüksektir (% C'nin teorik değeri 92.6, % H'nin teorik değeri 7.4 tür). Bu fark örneklerin az miktarda antioksidant içerdiğini ve bazı çift bağların atmosferik şartlarda doyduğunun göstergesi olabilir. Element analizi sonuçları yüklenmiş cis-1,4-Polibutadienin ağırlıkça % 64 iyot içerdiğini göstermektedir.

Tablo 2.3 Elemental Analiz Sonuçları

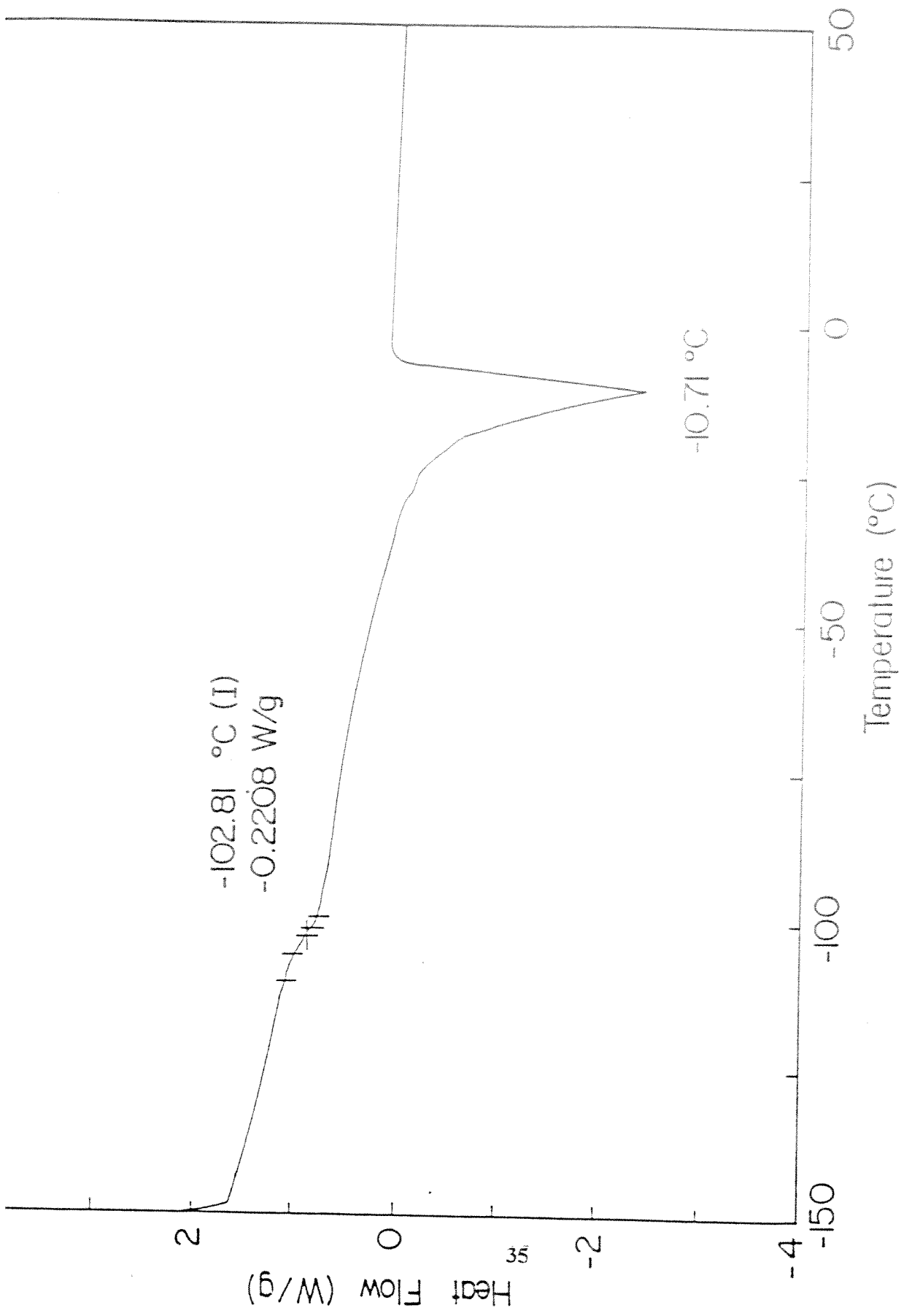
Örnek	% C	%H
PBD	88.32	11.43
DPBD (Örnek 4c)	30.75	3.779



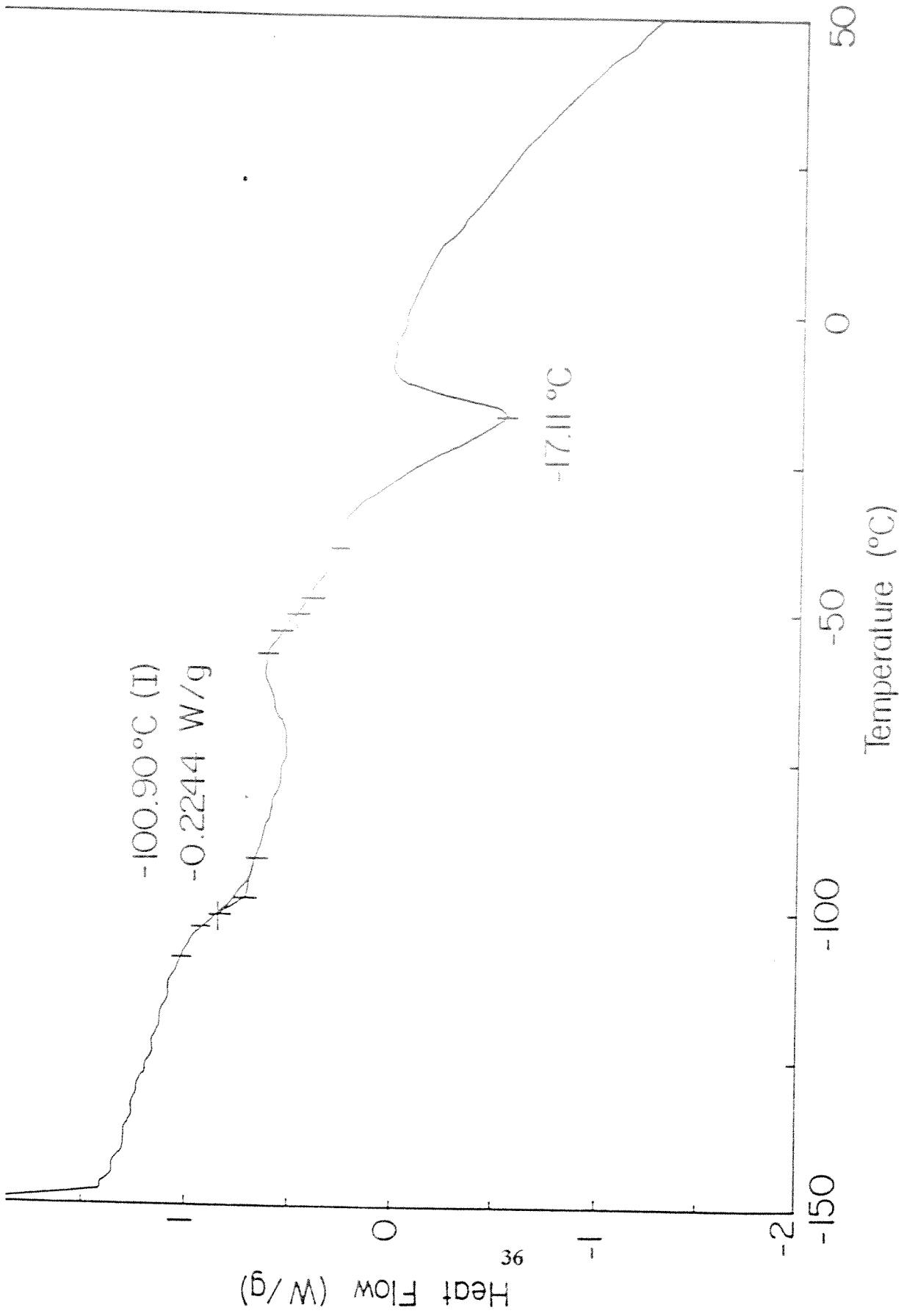
Şekil 2.1 Yükleme işleminden önce cis-1-1-polibitadienin FTIR Spektrumu



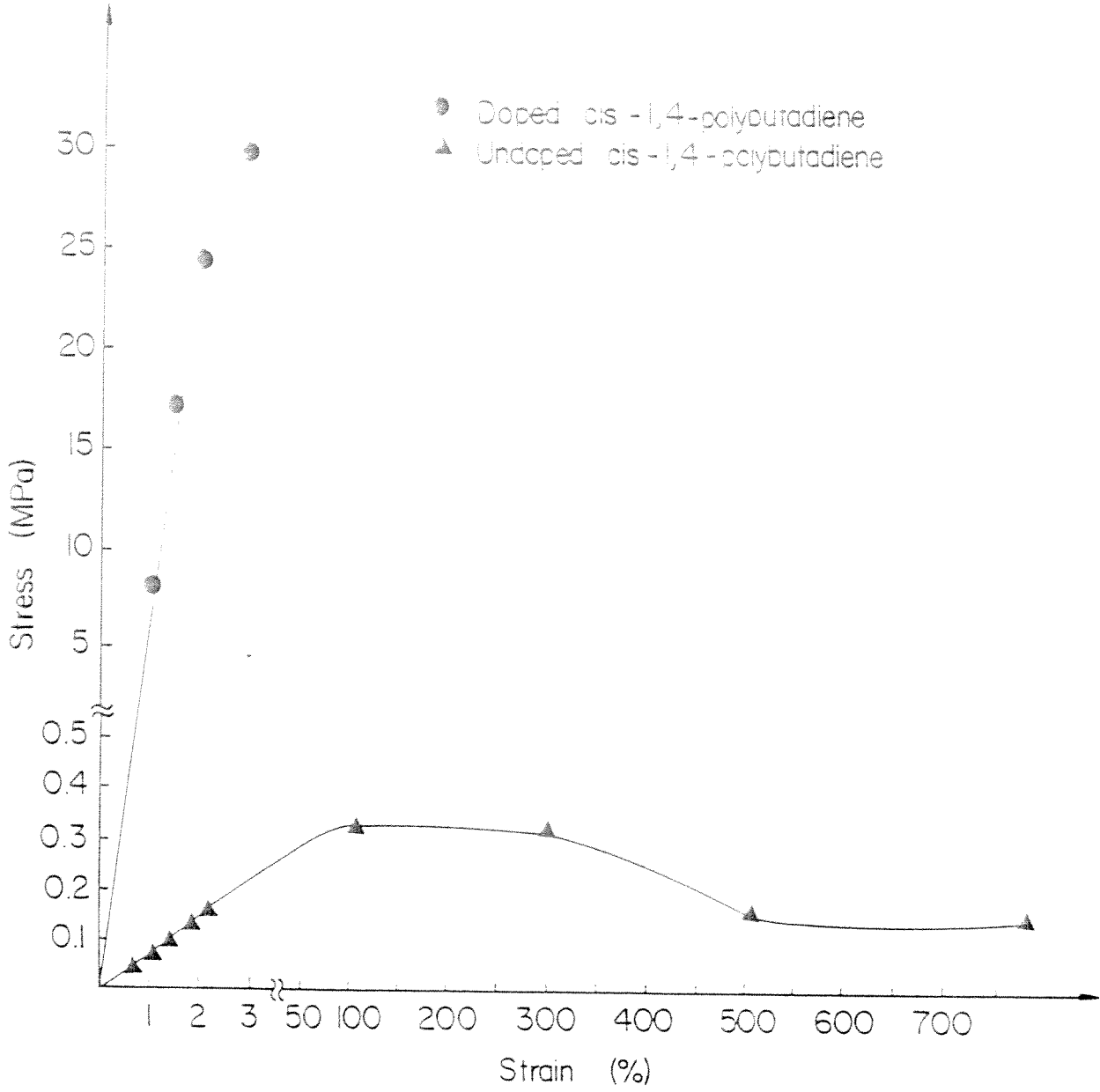
Şekil 2.2 Yüklene işleminden sonra cis-1-4-polibütadienin FTIR Spektrumu



Şekil 2.3 I₂ ile yükleme işleminden önce cis-1,4-polibütadienin DSC Eğrisi



Şekil 2.4 I₂ ile yükleme işleminden sonra cis-1,4-polibütadienin DSC Eğrisi



Şekil 2.5 Yükleme yapılmış ve yapılmamış cis-1-4-polibütadien'in stres-gerilme grafiği

Termal gravimetrik analiz sonuçlarına göre 192.3 °C birinci ağırlık azalması iyot kaybedilmesine bağlıdır. 485.5 °C de polimer bozunmuştur.(Şekil 2.6)

Yukarıdaki ölçümlere ek olarak iletkenliğin sıcaklıkla bağıntısı incelendi. İletkenliğin sıcaklıkla bağıntısı incelenirken en çok kullanılan eşitliklerden biri Arrhenius eşitliğidir.

$$\sigma = A \exp(-E/RT)$$

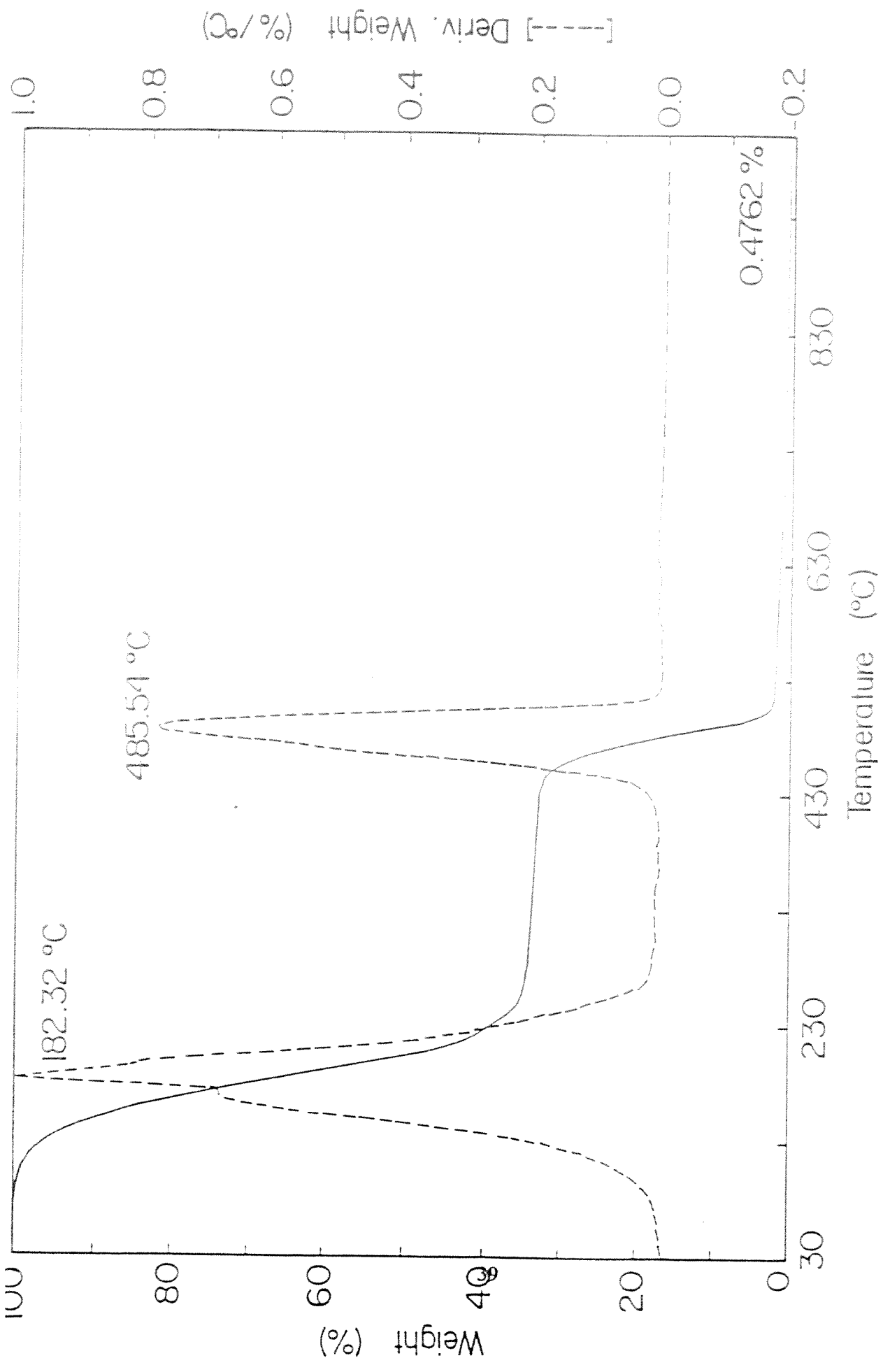
Bu eşitlikte σ iletkenlik, E aktivasyon enerjisi, T sıcaklık ve A da bir sabiti gösterir. $\ln \sigma$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği çizildiğinde sıcaklık bağıntısının 'Arrhenius Eşitliği' ne uyduğu görülmektedir. (Şekil 2.7a)

Diğer bir sıcaklık bağıntısı değerlendirme yöntemi ise Mott Değişken Aralıklı Akılama teorisidir. Bu teori aşağıdaki eşitliği kabul etmektedir.

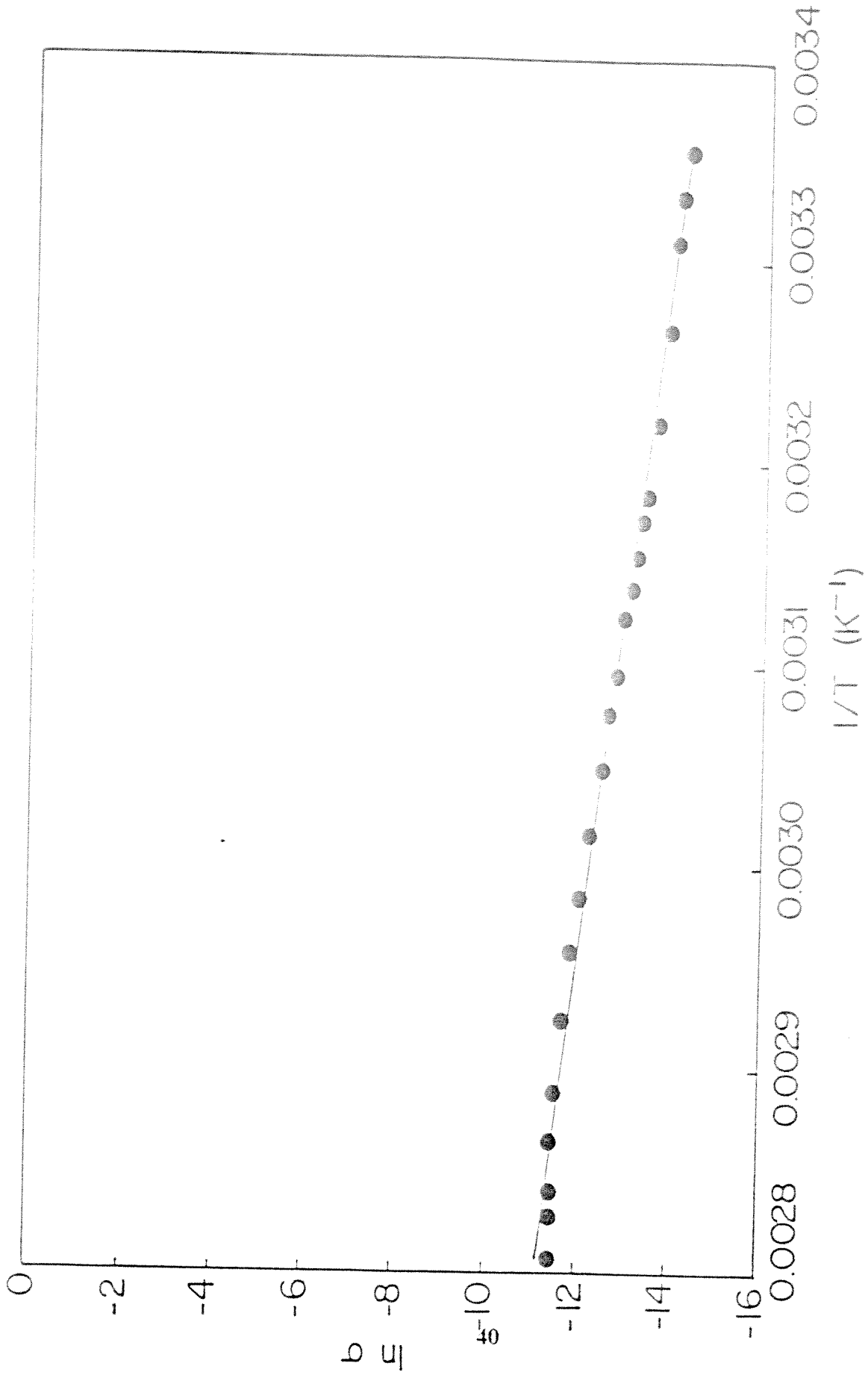
$$\sigma(T) = \sigma_0 T^{1/2} \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$$

Burada σ_0 sonsuz sıcaklıktaki iletkenlik, T_0 karakteristik sıcaklığı temsil etmektedir. $\ln \sigma T^{1/2}$ 'ye karşılık $T^{-1/4}$ grafiği çizildiği zaman elde edilen doğru verilerin bu teoriyle tutarlı olduğunu göstermektedir.(Şekil 2.7b)

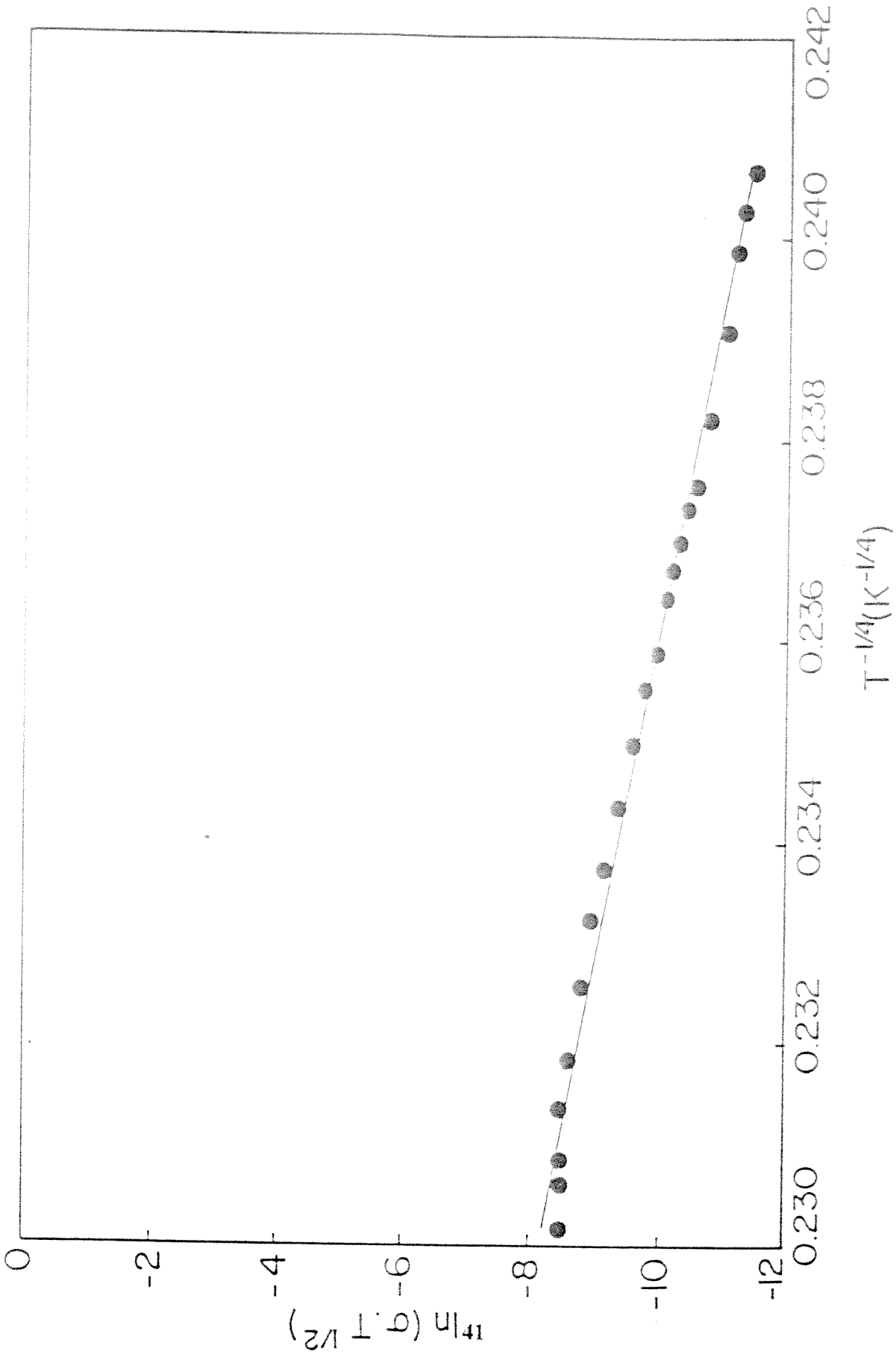
Bu çalışmada oda sıcaklığında cis-1,4-Polibutadien'nin I₂ yüklemesi ile iletken olduğunu gösterilmiştir. Bu yükleme reaksiyonlarında farklı oranlarda BD birime



Şekil 2.6 I₂ ile yükleme işleminden sonra cis-1,4-polibütadienin TGA Eğrisi



Şekil 2.7a Cis-1-4-polibütadien için Arrhenius Teorisine göre sıcaklık-iletkenlik değişimi



Şekil 2.7b Cis-1-4-polybutadien için VRI Teorisine göre sıcaklık-iletkenlik değişimi

karşılık mol I_2 kullanılmıştır. Bu oranlar iletkenlikte önemli rol oynamaktadır. Bu sonuçlar iletkenliğin sıcaklıkla değişiminin hem Arrhenius eşitliğine hem de Mott VRH teorisine uyduğunu göstermektedir.

2.5 Cis- 1-4- POLİBÜTADİEN -POLİPIROL İLETKEN KOMPOZİTLERİNİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ

2.5.1 DENEYSEL YÖNTEM

Dönüşümlü Voltametri

Çalışma ve karşı elektrotlar olarak Pt, referans elektrot olarak Ag/Ag^+ kullanıldı. Monomer konsantrasyonu 10^{-3} M olarak alındı. Destekleyici elektrolit olarak 0.01 M'lık TBAFB (tetra butil amonyum tetra floro borat) kullanıldı.

Kompozitlerin Sentezi

Sentezler üç bölümlü, CH_3CN / TBAFB içeren ve monomer konsantrasyonu 10^{-3} M olan hücrelerde yapıldı. Ağırlıkça %1 lik çözeltiler cis-1,4-polibütadien' i kloroform içerisinde çözmek suretiyle hazırlandı. Pt elektrodun her iki yüzeyi çözelti içerisindeki kloroform uçurularak cis-1,4-polibütadien ile kaplandı. Daha sonra bu elektrot, elektroliz sırasında çalışma elektrodu olarak kullanıldı. Pirool, elektroliz yöntemi ile PB kaplı elektrot yüzeyinde polimerleştirilerek çeşitli bileşimlerde PB/PPy kompozitleri elde edildi.

2.5.2 SONUÇLAR

Polipirol ve polipirol / polibutadien 'in elektrokimyasal davranışları asetonitril-TBAFB sisteminde Dönüşümlü Voltametri kullanılarak incelendi. Bu çalışmadaki bütün ölçümler Ag/Ag⁻ referans elektroduna karşı olarak yapıldı. Şekil 2.8. polipirolün Pt elektrodunda -2.0 V' dan +2.0 V'a dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. Anodik pik'in (0.55)V 'da, katodik pik'in (0.35)V 'da geldiği görülmektedir. Şekil 2.9. Polipirol'ün cis-1,4-polibutadien kaplı elektrodunda 2.0 V' dan -2.0 V'a dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. Her iki voltamogram karşılaştırıldığında Polipirol'ün Pt elektrodun üzerinde daha keskin bir yükseltgenme ve indirgenme peak'i verdiği ve polimerleşme sırasında daha kısa zaman içerisinde daha çok akım geçtiği görülmektedir.

Şekil 2.10'da Polipirol'ün cis-1,4-polibutadien kaplı elektrot üzerinde, sabit pottansiyelde (1.00V) polimerleşirken akım değişimi kaydedilmiştir.

İletkenliğin polipirol yüzdesine göre değişimi Tablo 2.4'de gösterilmiştir. Polipirol'ün yüzdesi arttıkça iletkenlik de artmaktadır.

Tablo 2.4 İletkenliğin % PPy' a göre değişimi

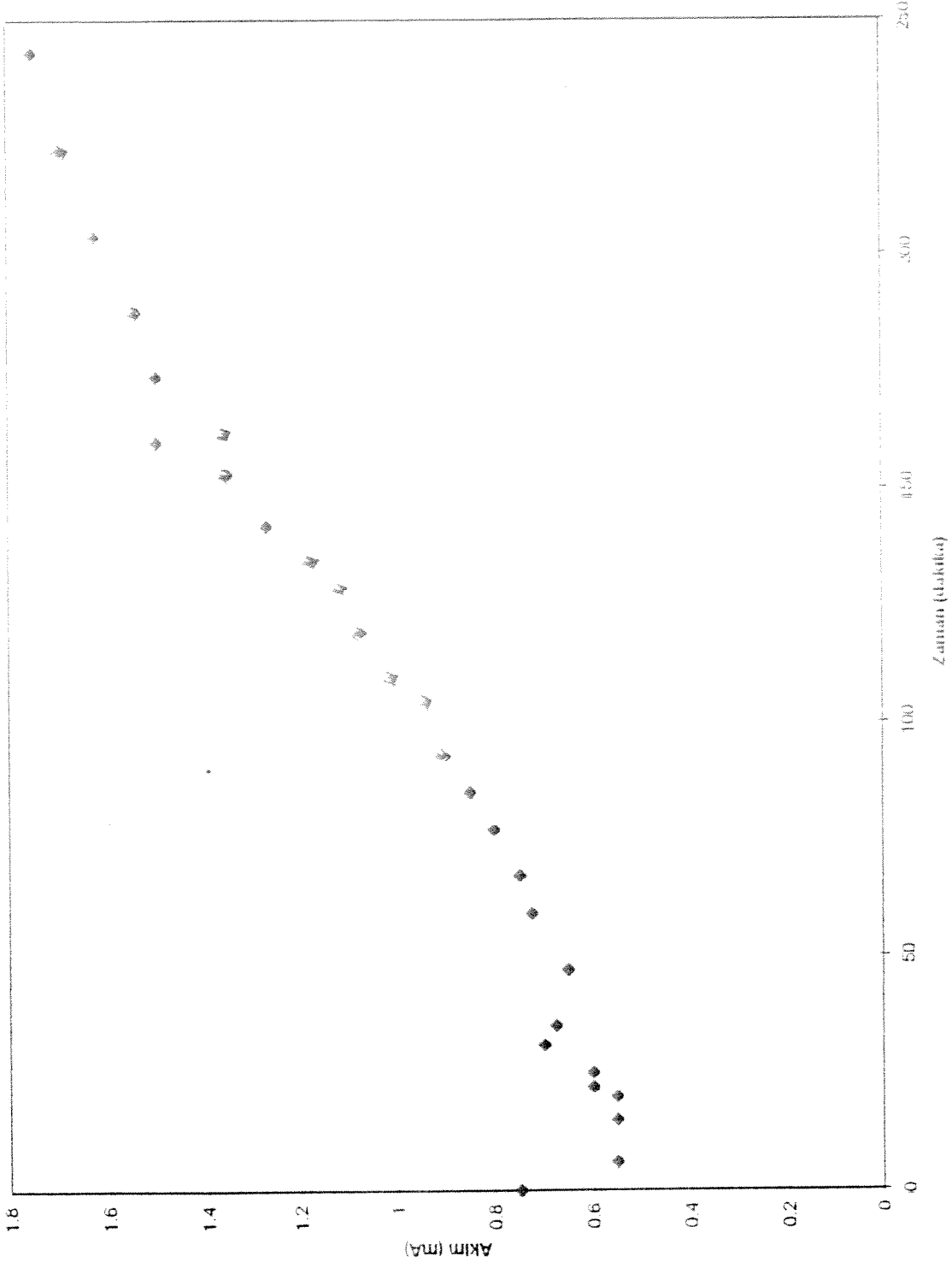
%Ppy	İletkenlik (S/cm)
31.0	$6.67 \cdot 10^{-16}$
42.3	$9.80 \cdot 10^{-14}$
53.6	$8.85 \cdot 10^{-13}$
75.0	$3.33 \cdot 10^{-13}$
88.4	$5.00 \cdot 10^{-12}$
90.8	$1.00 \cdot 10^{-11}$



Şekil 2.8 Polipirol'ün Ag/Ag⁺ referans elektrotuna karşı CV çalışması



Şekil 2.9 Polipirol'ün cis-1-4-bütadien kaplı elektrot üzerinde Ag/Ag⁻ referans elektroduna karşı CV çalışması



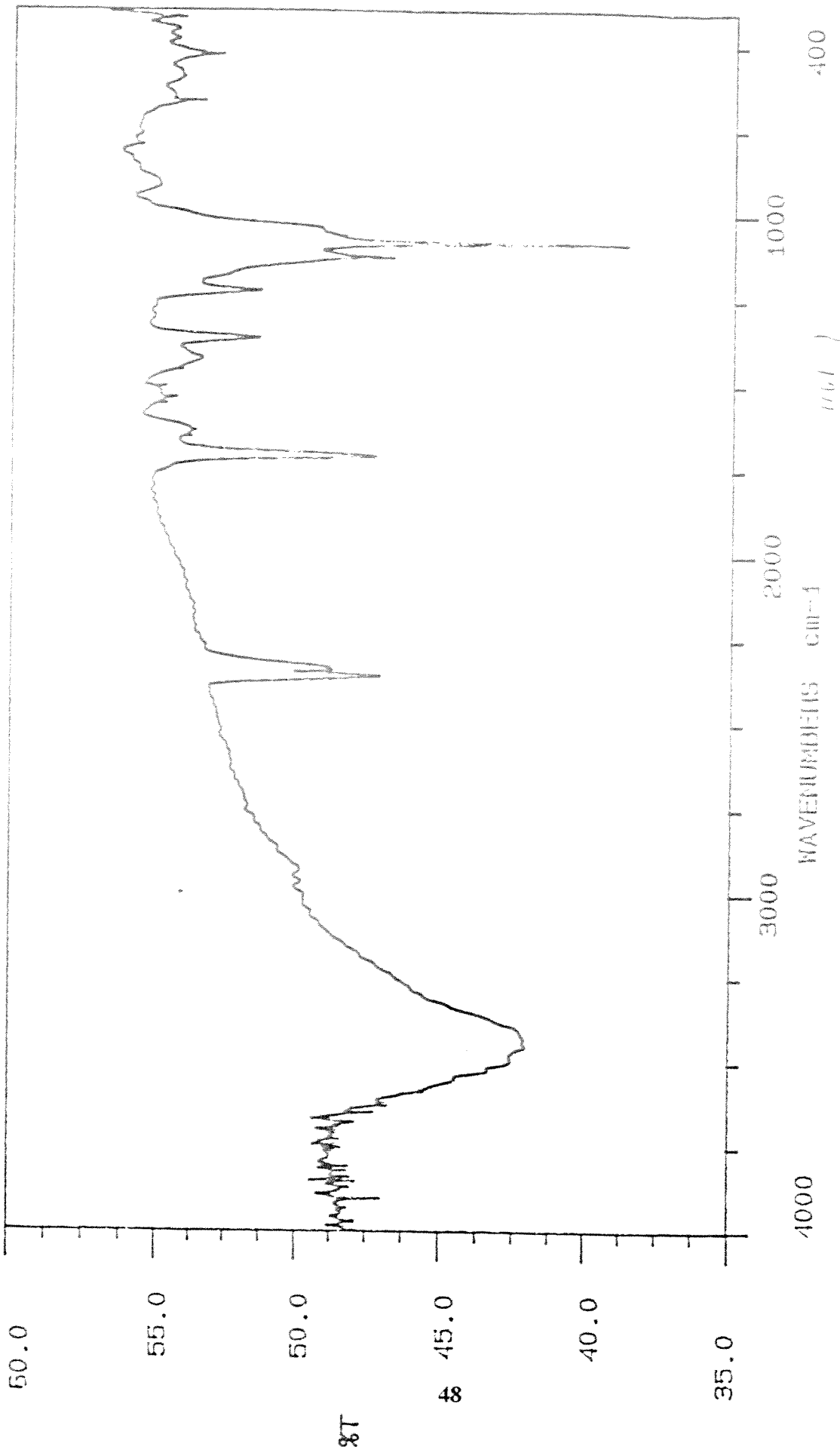
Şekil 2.10 Ppy-PB kompozit sentezi süresince akım-zaman değişimi

Polipirol-Polibutadien filmlerinin karakterizasyonunda FTIR kullanılmıştır. Şekil 2.11'de polipirol'ün, Şekil 2.12'de kompozit'in FTIR spektrumu gösterilmiştir. Polipirol'ün FTIR spektrumunda 1083 cm^{-1} 'de dopant (BF_4)'den gelen güçlü bir pik vardır. Kompozitin FTIR spektrumunda polipirol'ün pikleri ve cis-1,4-polibutadien'in 733 cm^{-1} 'de, 1654 cm^{-1} 'de 2953 cm^{-1} 'deki karakteristik pikleri görülmektedir.

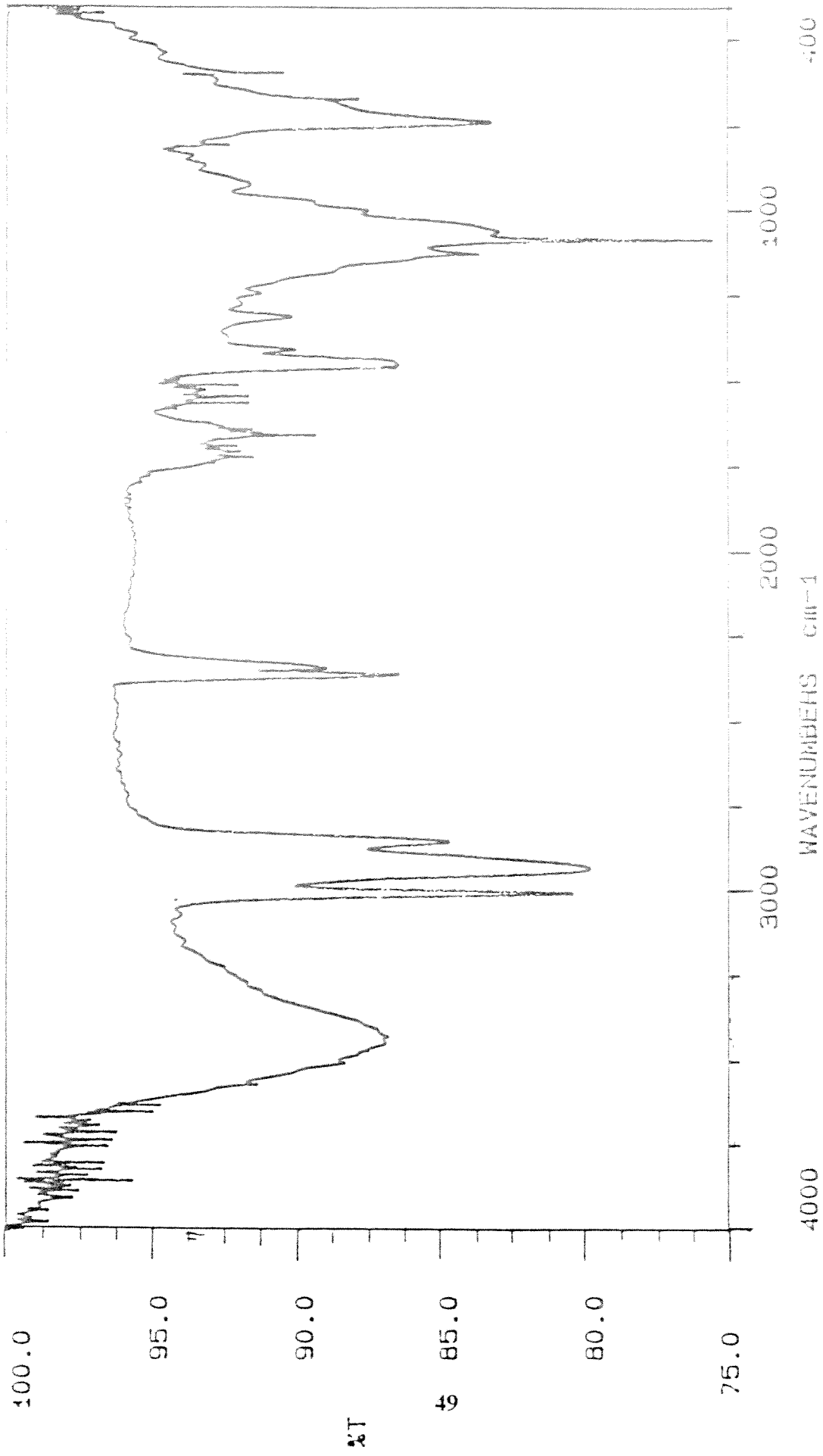
Polipirol ve cis-1,4-polibutadien'in kompozit filmleri kloroform ile yıkanmıştır. Yıkanmış ve yıkanmamış filmlerin yüzey özelliklerini görebilmek için Taramalı Elektron Mikroskop'unda çekilen mikrograflar Şekil 2.13'de görülmektedir. Kompozitlerin bu mikrografları Polipirol'ün Polibutadien içerisinde düzenli bir şekilde polimerleştiğini göstermektedir. Polibutadien içerisinde polimerleştiğini göstermektedir. Polibutadien içerisinde polimerleşen polipirol karnabahara benzer yapılar oluşturmuştur.

İstisnalar olmasına rağmen, yalıtkan bir polimerle iletken bir polimerin elektrokimyasal olarak sentezlenen kompozitinde, genellikle, elde edilen kompozit filminin elektrot ve çözelti taraflarının yüzeyleri farklıdır. Bu olay Niwa Modeli ile açıklanabilir. Bu model'e göre; monomer, elektron transfer etmek için, elektroda yalıtkan polimer içinden difuze ederek ulaşır. Polimerizasyon reaksiyonu elektrot üzerinde olur, büyüyen zincir geri difuze ederek çözeltiliye ulaşır. Mikrograflarda da görüldüğü gibi filmleri elektrot yüzeyi ve çözelti yüzeyi çok farklıdır. Eğer edilen film basit bir homojen film olsaydı, çözünebilir kısımları (PBD), çözücüsüyle (kloroform) yıkanarak ayrılabilirdi. Fakat fotoğraflarda yıkanan ve yıkanmayan filmler arasında fazla bir fark olmadığı açıkça görülmektedir.

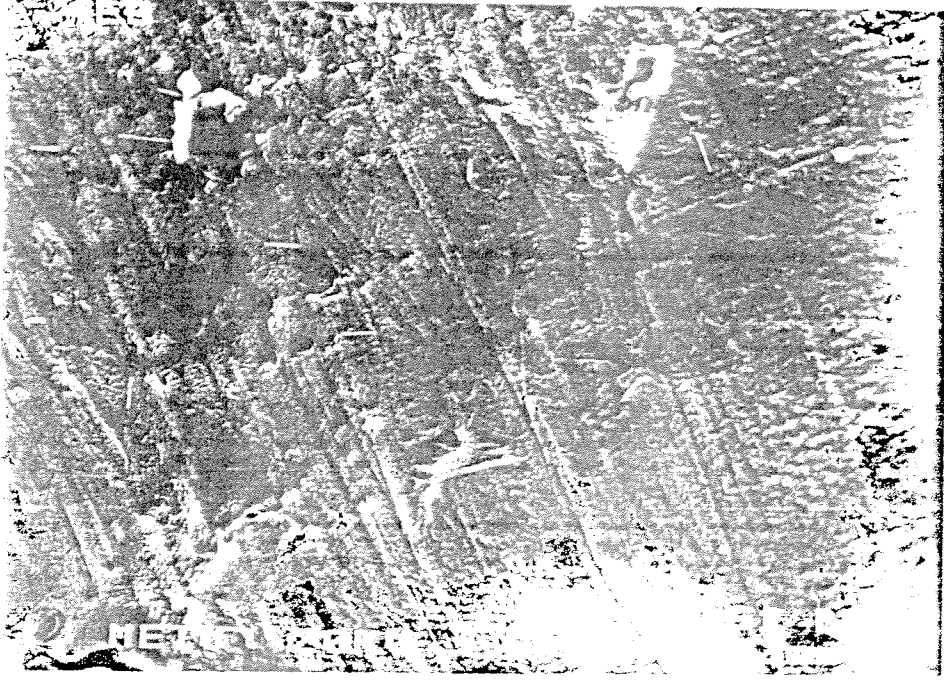
İletkenliğin sıcaklık bağıntısı Şekil 2.14'de verilmiştir. $\ln \sigma$, ile $T^{1/4}$ doğru orantılıdır



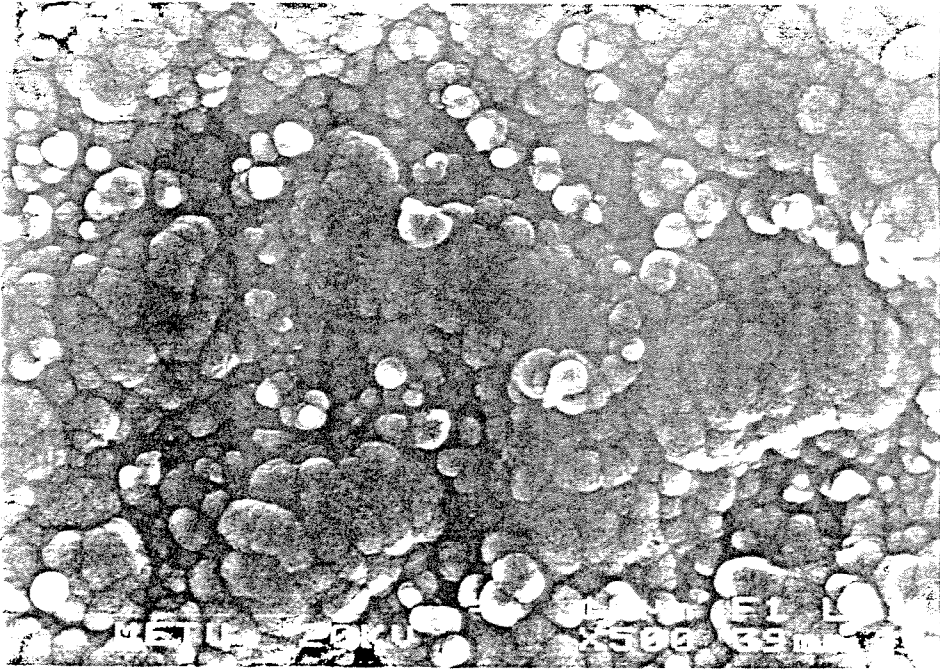
Şekil 2.11 Polipropilen FTIR Spektrumu



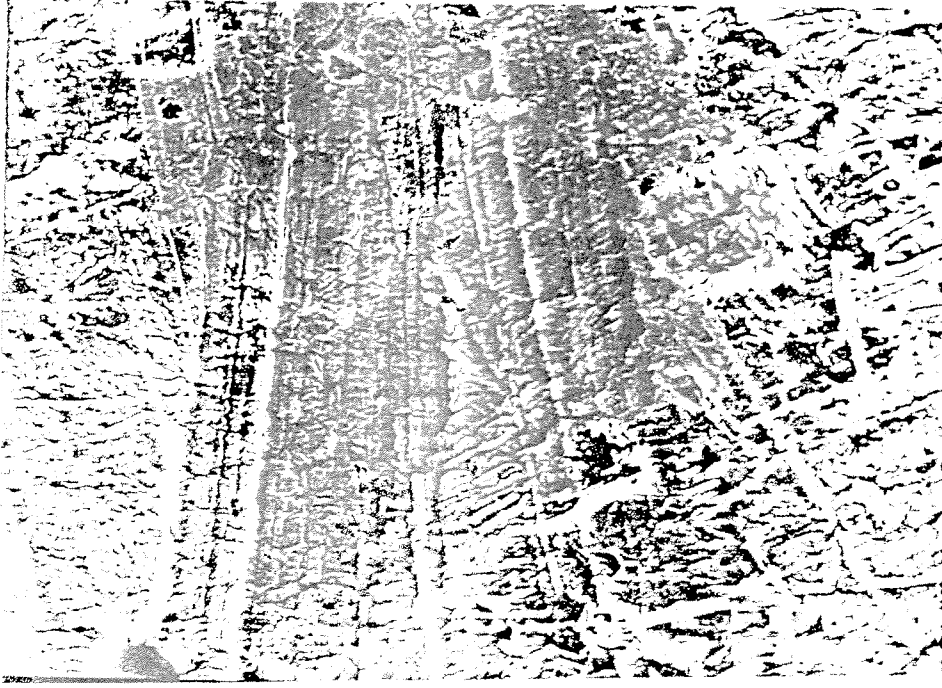
Şekil 2.12 Ppy-PB Kompozitinin FTIR Spektromu



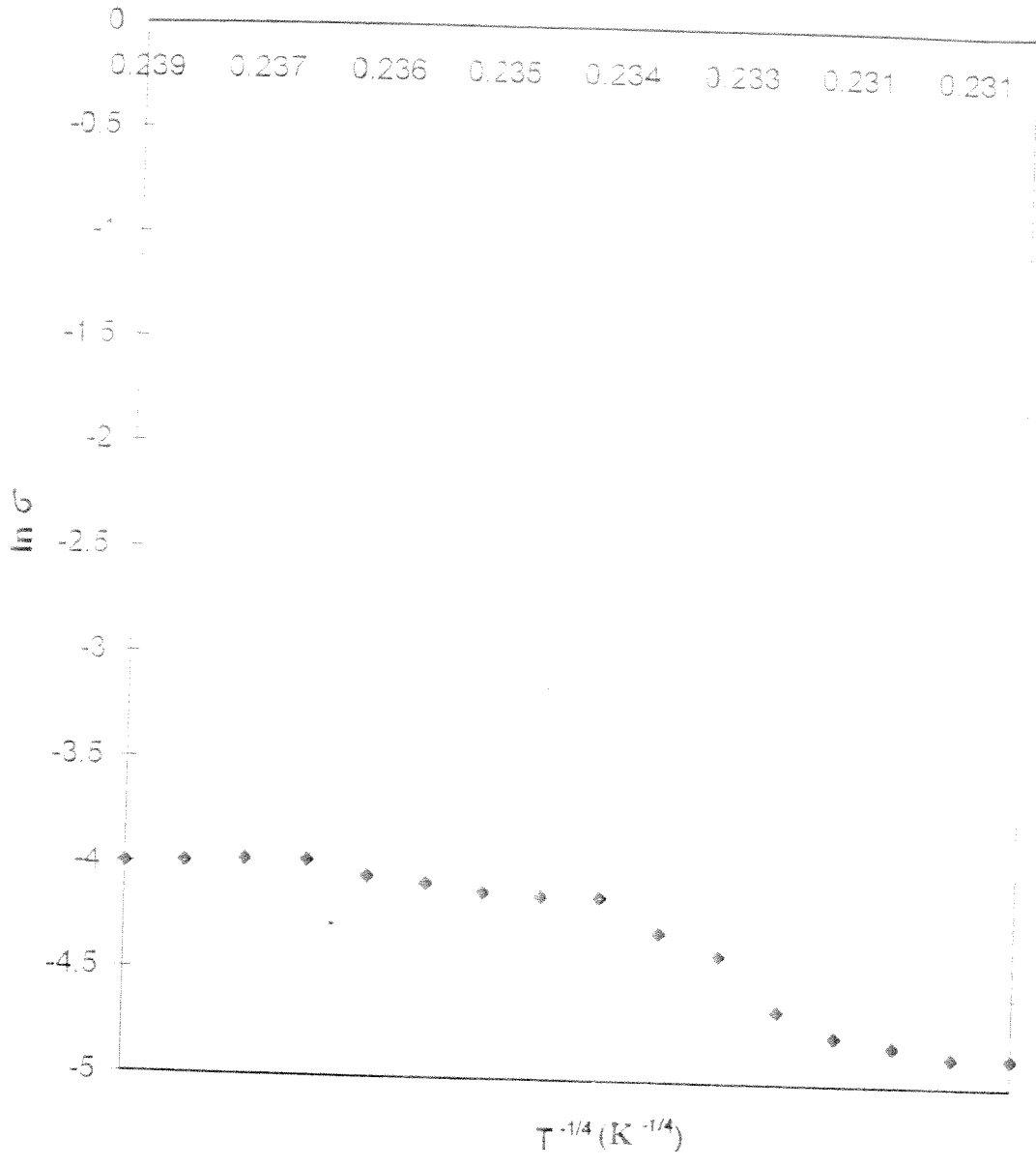
Şekil 2.13a Elektrot yüzeyinin SEM Analizi



Şekil 2.13b Çözelti yüzeyinin SEM Analizi



Şekil 2.136 Yıkanmış filmin SEM Analizi



Şekil 2.14 Kompozit filmlerinin iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi

Sonuç olarak Polibutadien'in Polipirol ile iletken kompozitleri elektrokimyasal yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Kompozitlerin çeşitli yöntemlerle karakterizasyonu ürünleerin basit bir karışım olmayıp bileşenler arasında kimyasal bağlar olduğunu gösteriyor. Kompozit oluşumu ile cis-1,4-polibutadien'in mekanik özellikleri bir değişmekle birlikte daha işlenebilir bir hale gelmiştir. Elektroliz zamanının ayarlanması ile çeşitli iletkenlikte polimer kompozitler elde edilmiştir.

BÖLÜM III

İMİPİRAMİN HİDROKLORÜR ve AMİTRİPTİLİN HİDROKLORÜR MİKTARININ POLİMER-MODİFİYE KARBON PASTA ELEKTROT KULLANILARAK VOLTAMMETRİK TAYİNİ

Literatürde polimer elektrotlar genellikle bir elektrot materyali üzerine elektrokimyasal ve kimyasal olarak polimer kaplamak suretiyle oluşturulmaktadır. Bu proje kapsamında kaplama elektrotlar genellikle dayanıklılık sorunu çıkarmıştır. Bundan sonra grafit tozu ve mineral oil karıştırılarak hazırlanan karbon pasta elektroda Poli(N-vinilimidazol) katılarak hazırlanan elektrot Amitriptilin, imipramin, sefotaksim, seftriakson gibi ilaçların analizlerine uygulanmıştır. Elektrodun dayanıklı olduğu ve elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin tekrar edilebilirliğinin iyi olduğu gözlenmiştir. Sefolosporin türevi iki antibiyotik olan sefotaksin ve seftriakson için polimer katkılı elektrotla elde edilen sonuçların katkısız karbon pasta elektrottan pek farklı olmadığı görülmüştür. İmipramin içinse polimer katkılı elektrodun normal karbon pasta elektroda göre akı artırdığı saptanmıştır. Akım artışının optimum olduğu polimer miktarı amitriptilin ve imipramin için farklı bulunmuştur. Amitriptilin literatürde elektroaktif bir madde olarak geçmektedir. İlk kez bu elektrotla voltammetrik cevap alınmıştır. Hem imipramin ve hem amitriptilin için bu elektrodu kullanarak voltammetrik olarak miktar tayininin yapılabileceği gösterilmiştir. Sonuçlar Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 15, 371-381 (1996) da yayınlanmıştır. Reprint ektedir. Ayrıntılı bilgi yayında verilmiştir.

KAYNAKLAR

- 1- Xiaochang, L., Yangsheng, J., Shijin, L. *Eur. Polym. J.* , 27, (1991), 1345
- 2- Shacklett, J. E., Elsenbaummer, T. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 361, (1982)
- 3- Abbasnejad, N., Kucukyavuz, Z., Kucukyavuz, S. *Polymer* , 37,3215, (1996)
- 4- W. Shöniger, *Microchim. Acta.*, 123, (1955)
- 5- N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1979)
- 6- C. Perchard, A. Novak. *Spectrochim. Acta, Part A*, 23a, 1953, (1968)
- 7- L. Dai, W. J. White. *Polymer*, 32, 2120, (1991)
- 8- O. Niwa, T. Tanamura, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, 817, (1984)
- 9- M. Thakur, *Macromolecules*, 21, 661, (1988)
- 10- Shirakawa H., Ikeda S. *Polymer J.*, 231, (1971)
- 11- Quai-Yuan S, Shekhar P., Hudson B., *Macromolecules*, 1886, (1990)

İBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU	
Proje No:TBAG-1275	2- Rapor Tarihi: 14.3.1997
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15/11/1994 - 15/11/1996	
Projenin Adı: İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi ve Modifiye Elektrod Olarak Kullanımı.	
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştıncılar: Prof.Dr.Zühal Küçükyavuz (Yürütücü) Prof.Dr.İnci Biryol, Murat Özyalçın, Pınar Yıldırım, Bengi Uslu	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ Fen Edebiyat Fak.Kimya Bölümü	
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK	
Öz (Abstract): Bu projede özellikle elektrokimyasal yöntemle bazı iletken, poli- merler ve polimer kompozitleri elde edilmiştir. Elde edilen ürünler FTIR,DSC, TGA ve SEM teknikleri ile karakterize edilmiştir. Poli (N-vinilimidazol) (PVI) elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiş ve destek elektrolitin yükleyici etkisin- en dolayı iletken bir polimer olarak elde edilmiştir. PVI'nın polipirol ile eşitli bileşimlerde iletken kompozitleri elektrokimyasal yöntemle elde edilmiş- tir. İS-1,4-Polibutadien (PB), I ₂ yükleme yoluyla iletken bir materyal olarak elde edilmiştir.PB ve PPy iletken kompozitleri de elektrokimyasal yöntemle sentez edilmiş ve çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. İletkenliklerin sıcaklıkla eğişimi "Mott Değişken Aralıklı Atlama" teorisine uymaktadır. VI'nın karbon pasta elektroda eklenmesi ile polimer modifiye elektrod elde edilmiş ve bu elektrod bazı antidepresanların voltametrik tayininde kullanılmıştır.	
Anahtar Kelimeler: İletken Polimer, Elektrokimyasal Polimerleşme, Polimer elektrod.	
Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler Üç uluslararası yayın basıldı, birisi ayına kabul edildi. Üçü yayına hazırlanıyor. Beş tebliğ sunuldu.	
- Bilim Dalı: Doçentlik B. Dalı Kodu:405.04.01 Uzmanlık Alanı Kodu: 405.04.02	
ISIC Kodu:	
- Dağıtım (*): <input type="checkbox"/> Sınırlı <input checked="" type="checkbox"/> Sınırsız	
- Raporun Gizlilik Durumu : <input type="checkbox"/> Gizli <input checked="" type="checkbox"/> Gizli Değil	

Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğimizi kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz