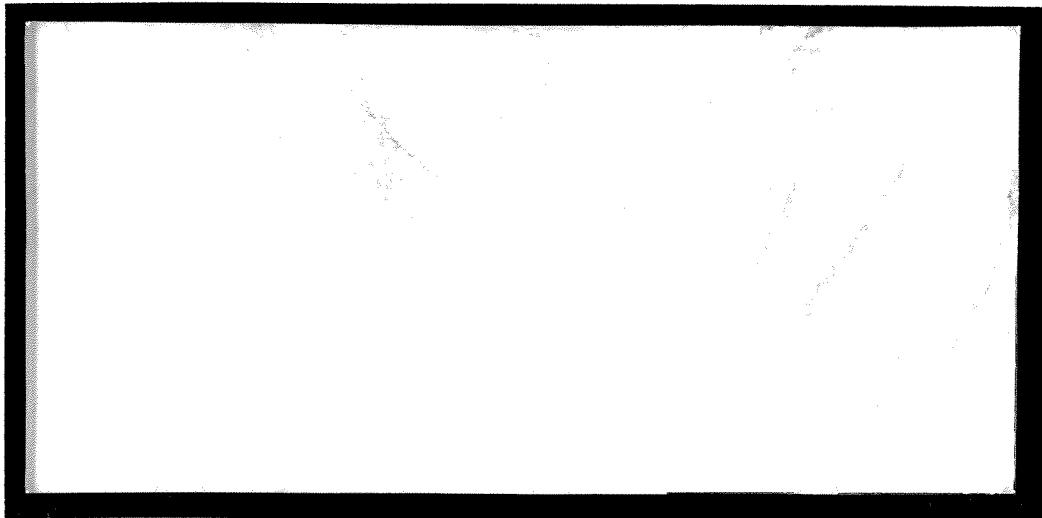


2002-225



TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Temel Bilimler Araştırma Grubu  
Basic Sciences Research Grant Committee

## **İLETKEN AŞI KOPOLİMERLERİNİN YAPISAL ANALİZİ**

**PROJE NO : TBAG-1997 (100T132)**

**PROF.DR. JALE HACALOĞLU  
PROF.DR. LEVENT TOPPARE  
AR.GÖR. CEREN ÖZDİLEK  
ANİL LEVENT**

**NİSAN 2002  
ANKARA**

## **İÇİNDEKİLER**

Özet	i
Abstract	ii
Şekillerin Listesi	iii
Çizelgelerin Listesi	iv
<b>I. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>II. DENEYLER VE TARTIŞMA</b>	<b>4</b>
<b>1. DENEYSEL DÜZENEKLER</b>	<b>4</b>
a. Elektrokimyasal çalışmalarda	4
b. Piroliz kütle spekrometre analizlerin	4
<b>2. ELEKTROKİMYASAL SENTEZLER</b>	<b>4</b>
a. Polipirol	4
b. Poli (-2-metilbutil 2-(3-thienil)asetat)	4
c. PMBTA/PPY	6
<b>3. PİROLİZ-KÜTLE SPEKROMETRE ANALİZLERİ</b>	<b>7</b>
a. POLİPIROL	7
b. Poli (2-metilbutil 2-(3-thienil)asetat)	17
c. PMBTA/PP	34
<b>III. SONUÇLAR</b>	<b>48</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>50</b>

## ÖZET

Bu çalışmada amacımız, polipirolün mekanik özelliklerini geliştirmek için elektrokimyasal teknikler kullanarak, polipirol ve poli(2-metilbutil-2(-3-tienil)asetat)'ın oluşturduğu iletken bir kopolimer sentezlemektir. Yapısal analiz için iki değişik piroliz kütle spektrometre tekniği, direkt piroliz kütle spektrometre ve Curie noktası piroliz gaz kromatografi kütle spektrometre teknikleri, kullanılmıştır. Kopolimerin ve ilgili homopolimerlerin piroliz verilerinin karşılaştırılması sonunda, elde edilen kopolimerin blok kopolimer yapısına sahip olduğu saptanmıştır. Ayrıca, deney sonuçları ıslık kararlılığının arttığını ve polipirolde gözlenen ağısı yapının azaldığını göstermiştir. Yapılan çalışma direkt piroliz tekniğinin polimerlerin yapılarının, ıslık kararlılıklarının ve ıslık bozunum mekanizmalarının belirlenmesinde daha etkin olduğunu göstermiştir. Curie noktası piroliz tekniği ise sadece direkt piroliz verilerinin desteklenmesinde değil, aynı zamanda da kararlı ıslık bozunum ürünlerinin belirlenmesinde etkilidir.

## **ABSTRACT**

In this study, our aim is to synthesise a conducting copolymer of polypyrrole and poly(2-methylbutyl-2(3-thienyl)asetate) by using electrochemical techniques in order to improve the mechanical properties of polypyrrole. For structural analysis two different pyrolysis mass spectrometry techniques, namely direct insertion probe pyrolysis mass spectrometry and Curie point pyrolysis gas chromatography mass spectrometry techniques have been applied. Comparison of pyrolysis data of the copolymer with those of the corresponding homopolymers indicated that the copolymer prepared is a block copolymer. Furthermore, enhancement in thermal stability and decrease in the extent of network structure have been also determined. Present work also shows that the direct pyrolysis mass spectrometry analysis is more effective in determining the structure, the thermal stability and the thermal degradation mechanisms of polymers. Curie point pyrolysis data not only supports the direct pyrolysis findings but also supplies valuable information to investigate stable thermal degradation products.

## **Şekillerin Listesi**

Şekil 1.	Polipirolün toplam iyon verimi-sıcaklık profili	7
Şekil 2.	Polipirolün TGAsı	8
Şekil 3.	Polipirolün (PPY) ve katkı maddesinin (PTS) piroliz kütle spektrumları	9
Şekil 4.	PPY'nin pirolizi sırasında oluşan bazı iyonların iyon verimi sıcaklık eğrileri	12
Şekil 5.	PTS'nin CN-GCMS kromatogramı	13
Şekil 6.	PPY'nin CN-GCMS kromatogramı	15
Şekil 7.	MTBA'nın a) $40^0\text{C}$ 'deki ve b) $200^0\text{C}$ 'deki kütle spektrumları	19
Şekil 8.	TBATFB'ın kütle spektrumu	20
Şekil 9.	PMTBA'nın toplam iyon verimi sıcaklık profili	22
Şekil 10.	PMTBA'nın a) çözünen b) çözülmeyen kısımlarının toplam iyon verimi sıcaklık profilleri	25
Şekil 11.	PMBTA'nın pirolizi sırasında oluşan bazı iyonların iyon verimi sıcaklık eğrileri	26
Şekil 12.	PMBTA'nın 19 eV toplam iyon verimi sıcaklık profili	27
Şekil 13.	PMBTA'nın TGA'sı	29
Şekil 14.	PMBTA'nın Curie noktası pirolizi GCMS kromatogramı	31
Şekil 15.	PMBTA/PPY'nin toplam iyon verimi-sıcaklık profili	34
Şekil 16.	PMBTA/PPY'nin $360^0\text{C}$ 'de piroliz kütle spektrumu	35
Şekil 17.	PMBTA/PPY'nin pirolizi sırasında oluşan PPY kaynaklı bazı iyonların iyon verimi sıcaklık eğrileri	39
Şekil 18.	PMBTA/PPY'nin pirolizi sırasında oluşan PMBTA kaynaklı bazı iyonların iyon verimi sıcaklık eğrileri	40

Şekil 19. PMBTA, çözünen ve çözünmeyen kısımların pirolizi sırasında oluşan bazı iyonların iyon verimi sıcaklık eğrileri	42
Şekil 20. PMBTA/PPY, PMBTA ve PPY'nin pirolizi sırasında oluşan bazı iyonların iyon verimi sıcaklık eğrileri	43
Şekil 21. PMBTA/PPY'nin TGAsı	44
Şekil 22. PMBTA/PPY Curie noktası pirolizi GCMS kromatogramı	45

## **Çizelgelerin Listesi**

Çizelge 1. Poliprolün değişik sıcaklıklardaki kütle spektrumlarında gözlenen şiddetli ve karakteristik pikler.	10
Çizelge 2. PTS'nin Curie noktası pirolizi sonunda gözlenen ürünler	14
Çizelge 3. PPY'nin Curie noktası pirolizi sonunda gözlenen ürünler	16
Çizelge 4. PMTBA'nın ıslı bozunumu sırasında ölçülen kütle spektrumlarında gözlenen şiddetli ve/veya karakteristik pikler.	23
Çizelge 5. PMTBA'nın ıslı bozunumu sırasında ölçülen 19 eV kütle spektrumlarında gözlenen şiddetli ve/veya karakteristik pikler.	28
Çizelge 6. PMBTA'nın Curie noktası pirolizi sonunda gözlenen ürünler.	32
Çizelge 7. PMBTA/PPY'nin değişik sıcaklıklardaki kütle spektrumlarında gözlenen şiddetli ve karakteristik pikler.	37
Çizelge 8. PMBTA/PPY'nin Curie noktası pirolizi sonunda gözlenen ürünler.	46
Çizelge 9. Sentezlenen polimerlerin iletkenlik değerleri.	47

# İLETKEN AŞI KOPOLİMERLERİNİN YAPISAL ANALİZİ

## I. GİRİŞ

Son 20 yılın en önemli gelişmeleri arasında polimerlerin iletken özellik içeren türlerinin sentezlenmesi ve bunların elektrik ve elektronik endüstrisinde uygulama alanı bulması sayılabilir<sup>1-6</sup>. İletken polimerler, genellikle iyi mekanik, ıslı ve diğer fiziksel özelliklere sahip olmakla birlikte, geleneksel termoplastik özelliklerinden yoksundurlar. İşlenme aşamasında karşılaşılan zorluklar uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. İletken polimer-plastik karışımlarının kullanılması ya da iletken polimerlerin diğer işlenebilir polimerler üzerine aşılanması yöntemi ile aşı kopolimerleri sentezlenmesi sorunun çözümüne yönelik çalışmalar olarak dikkati çekmektedir. Örneğin, polipirol/polikarbonat kompozitinin ilgili mekanik karışma göre farklı bir davranış gösterdiği saptanmıştır; bu durum daha iyi homojenlikle, olası hidrojen bağları ve belli bir miktarda aşı polimer elde edilmiş olması ile açıklanmıştır<sup>7-8</sup>. Yakın geçmişte, polipirol ve poli[(metilmetakrilat)-co-(2-N-pirol)etilmetakrilat]’ın elektrokimyasal blok polimerizasyonuna dikkat çekilmiştir. Elde edilen blok kopolimerin iletkenliği, polipirolün iletkenliğine eşdeğerken ıslı kararlıkta önemli artış saptanmıştır<sup>9-11</sup>. Fonksiyonel grup içeren polimer başlatıcılarının kullanımı iletken polimer sentezinde önem kazanmıştır. Yaşayan polimerizasyon fonksiyonel uç gruplar içeren çeşitli iyi tanımlanmış polimerlerin sentezine olanak vermektedir. Tetrahidrofuran gibi siklik eterlerin zincir transferi ve sonlandırma olmadan polimerleştirilebildiği gösterilmiştir<sup>10</sup>. Politetrahidrofuranın canlı uç grupları nükleofillerle tepkimeye girerek çeşitli işlevsel grupların olmasını sağlamaktadır<sup>12-14</sup>.

Elektrokimyasal olarak sentezlenen iletken polimerlerin ve aşı kopolimerlerinin çapraz bağ yapısı çözünürlüğünü düşürmekte ve bu maddelerin klasik teknikler kullanılarak analiz edilmesini limitlemektedir. Bu durumda, iletken polimerlerin geliştirilmeleri için önemli ipuçları verecek yapısal analiz ve ona bağlı olarak irdelenebilecek polimerleşme mekanizmasının belirlenmesi mümkün olmamaktadır.

Son yıllarda grubumuzun yaptığı çalışmalar, elde edilen ürünlerin yapısını incelemekte kullanılan birçok spektrometrik yöntem arasında, piroliz kütlespektrometre tekniklerinin öne çıktığını göstermiştir. Isıl analiz teknikleri, polimerlerin isıl kararlılığının, isıl bozunum ürünlerinin, parçalanma mekanizmalarının belirlenmesi, fiziksel ve mekanik özelliklerinin değiştiği sıcaklıkların ve katkı maddelerinin isıl davranışım üzerindeki etkilerinin saptanması gibi bir çok amaç için uygulanmaktadır<sup>14-23</sup>. Ülkemizde piroliz sistemlerinin kütlespektrometreleri ile birlikte uygulanmasına 1990'lardan itibaren grumuzda başlanmıştır. Metil bağlanmasıının polisitirenin isıl davranışımı üzerindeki etkisi, rastgele ve blok kopolimerlerde isıl davranışları, elektrokimyasal yöntemlerle hazırlanmış kopolimerlerin yapısı, uygulanan polimerleşme yönteminin isıl davranışım üzerindeki etkileri gibi bir çok konuda doğrudan, dolaylı ve flaş piroliz kütlespektrometre teknikleri uygulanmıştır<sup>23-27</sup>.

Uygulanan piroliz tekniğinde isıl parçalanma, kütlespektrometresinin yüksek vakum şartlarında gerçekleştiği zaman kararlı ve/veya kararsız isıl parçalanma ürünleri birarada analiz edilebilmektedir. Bununla beraber isıl parçalanmayı takip eden iyonlaşma sırasında ikinci parçalanma nedeni ile piroliz kütlespektrometresi çok karmaşık bir yapıya sahip olmakta ve çoğu kez yapı analizinin yapılabilmesi mümkün olamamaktadır. Bu durum polimerleşme mekanizmasının saptanmasını, dopant ve polimerin arasındaki ilişkinin belirlenmesini olanaksız kılmaktadır.

İndirekt piroliz tekniğinde piroliz kütlespektrometresi dışında bir reaktörde gerçekleştirilmekte ve açığa çıkan gazlar ve buhar basıncı yüksek maddeler yine kütlespektrometresi ile analiz edilmektedir. Bu teknik kararlı ürünlerin ayırt edilmesine olanak vermekle birlikte oluşan ürünler yine bir karışım olduğu için elde edilen kütlespektrumları direkt pirolizdeki kadar olmasa bile yine oldukça karmaşık bir yapı göstermektedir. Eğer piroliz bir reaktörde gerçekleştirilir ve bozunum ürünleri gaz kromatografisi gibi karışım analizlerinde yaygın olarak kullanılan bir sistemden

geçirilerek kütle spektrometresinde analiz edilirse oluşan bozunum ürünlerini tek tek tanımlamak olasıdır.

Bu projede, kütle spektrometresine bir gaz kromatografi ünitesi bağlanarak, kararlı ıslı parçalanma ürünlerinin kütle spektrometresinin iyonlaşma odasına ulaşmadan ayrılmasını ve tanımlanmasını sağlamıştır. Kararlı parçacıkların tanımlanması ve ilgili piklerin ayırt edilmesi ile yapısal analiz için gerekli olan direkt piroliz verileri daha sağlıklı bir şekilde analiz edilebilmiştir. Elde edilen piroliz-GCMS verileri direkt piroliz MS verileri ile karşılaştırılarak her iki tekninin avantajları ve limitleri saptanmıştır. Geliştirilen sistemlerle elektrokimyasal olarak laboratuvarımızda sentezlenen çeşitli iletken polimerlerin ve aşırı kopolimerinin analizleri gerçekleştirmiştir, yapı ve polimerleşme mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada yapılan çeşitli örneklerden, p-toluen sülfonik asit, (PTS), katkılı polipirol, (PPY), poli(2-metilbutil 2-(3-thienil)asetat), PMTBA) ve PMTBA zincirine takılı tiyofen halkaları üzerinden elektrokimyasal olarak sentezlenen PPY/PMTBA kopolimerinin piroliz kütle spektrometre teknikleri kullanılarak yapılan analizleri sonucunda elde edilen bulgular tartışılmıştır.

## DENEYLER VE TARTIŞMA

### 1. DENEYSEL DÜZENEKLER

- a. Elektrokimyasal çalışmalarında Wenking 73 Potenstiotat kullanılmıştır. Çalışma ve karşı elektrot olarak  $1.5 \text{ cm}^2$  yüzey alanlı Pt plakalar, referans elektrot olarak  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektrodu kullanılmıştır. Elektrokimyasal sentezler sırasında ortamdan  $\text{N}_2$  geçirilerek  $\text{O}_2$ 'nin varlığından kaynaklanacak tepkimeler engellenmiştir.
- b. Piroliz kütle spekrometre analizlerinde Hewlett Packard 5973 model EI kuadropol kütle spektrometresi kullanılmıştır. Direkt piroliz deneyleri SIS direkt yerleştirme probu ile 0.010 mg örnekler  $10^\circ\text{C}/\text{dak}$  ve  $900^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızı ile yapılmıştır.

Curie Noktası piroliz sistemi kullanıldığı zaman açığa çıkan ürünler model gaz kromatografi kütle spektrometresi sistemi ile analiz edilmiştir. Piroliz için 445 ve  $590^\circ\text{C}$  Curie noktası olan ferromanyetik folyeler kullanılmıştır.

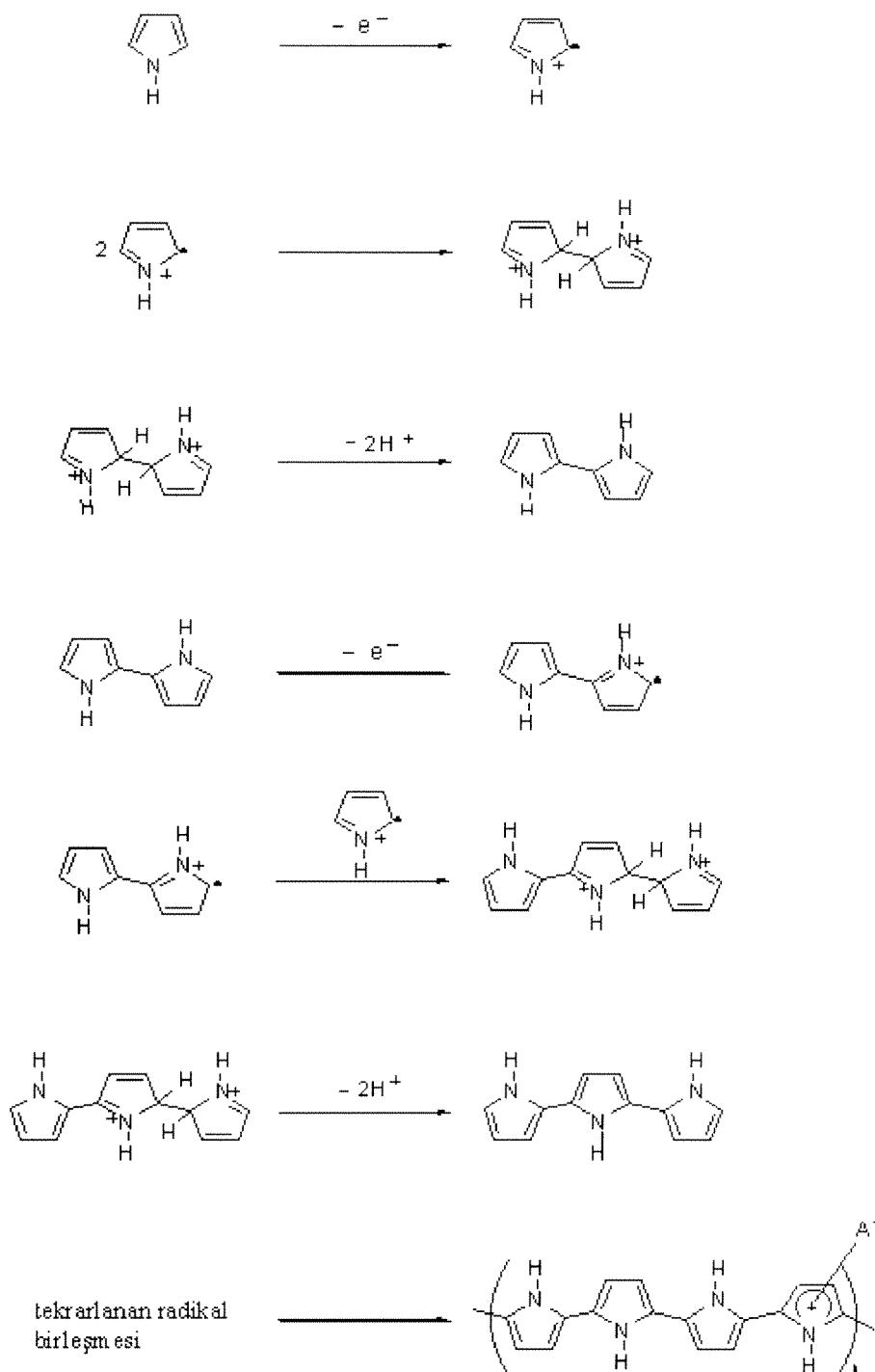
Kütle spektrumlar her iki piroliz deneylerinde 70 ve 19 eV iyonlaşma enerjisi kullanılarak saniyede 2 spektrum ölçme hızında ölçülmüştür.

### 2. ELEKTROKİMYASAL SENTEZLER

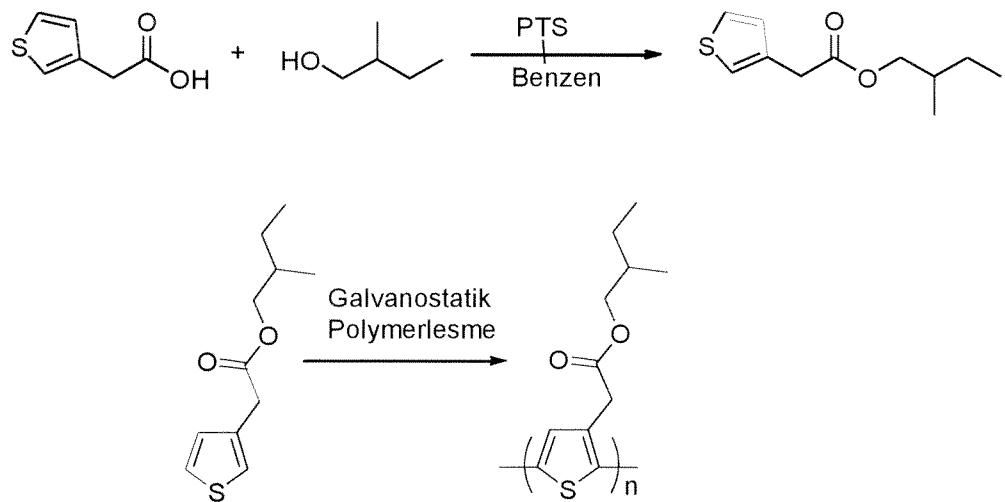
- a. **Polipirol:** Merck firmasından sağlanan pirol vakumda damıtma ile saflaştırılmıştır. P-toluen sülfonik asit, (PTS) (Aldrich) elektrolit olarak kullanılmış ve polipirol, (PPY) sulu çözeltide 1.1V'da sentezlemiştir. Polimerleşme mekanizması Mekanizma 1'de gösterilmiştir.
- b. **Poli(2-metilbutil 2-(3-thienil)asetat):** Poli ((S)-2-metilbutil 2-(3-thienil)asetat), (PMBTA) kendi monomerinden (İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde sentezlenen (S)-2-metilbutil 2-(3-thienil)asetat)) sabit akımda elektrokimyasal olarak elde edilmiştir. Elektrolit olarak  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{BF}_4$

(TBATFB) (Merck) ve çözücü olarak  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kullanılmıştır. Mekanizma 2'de önerilen polimerleşme mekanizması gösterilmektedir.

### Yordam I. Pirolün elektrokimyasal oluşum mekanizması

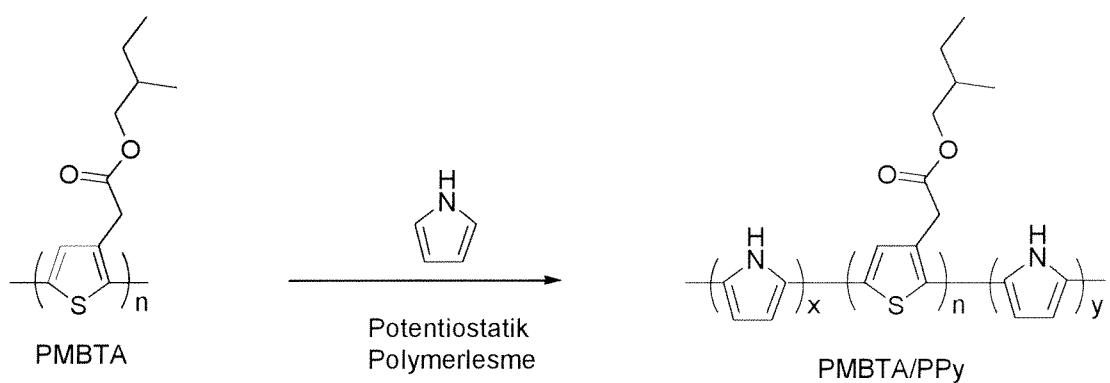


**Yordam 2** PMBTA'nın önerilen elektrokimyasal oluşum mekanizması



c. **PMBTA/PPY** : PMBTA/PPY kopolimeri sulu çözeltide PMBTA kaplı çalışma elektrodu ile PTS katkı maddesi olarak kullanılarak 1.1 V da elde edilmiştir.

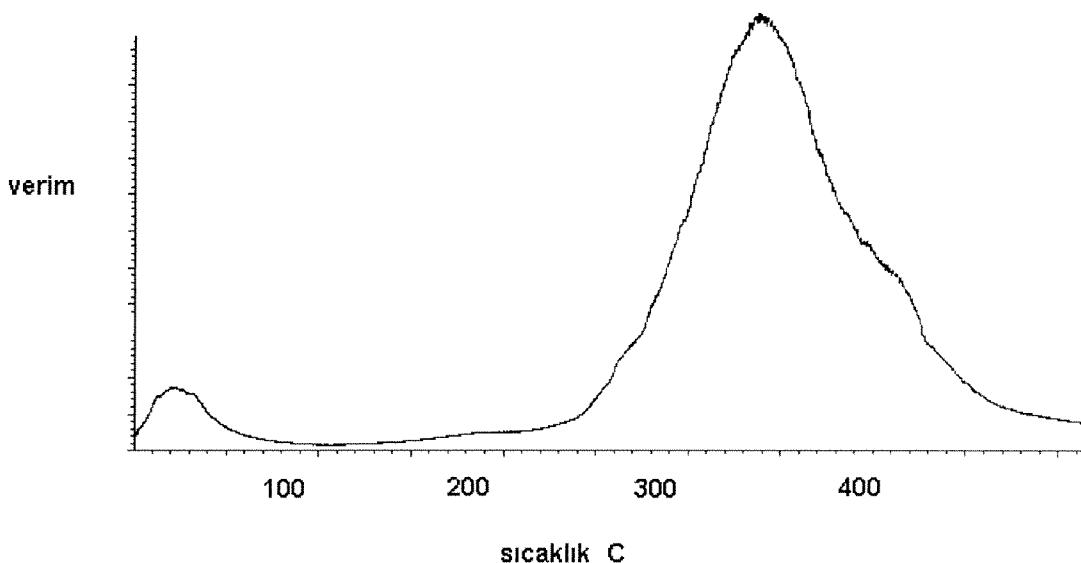
**Yordam 3.** PMBTA/PPY'nin önerilen oluşma mekanizması



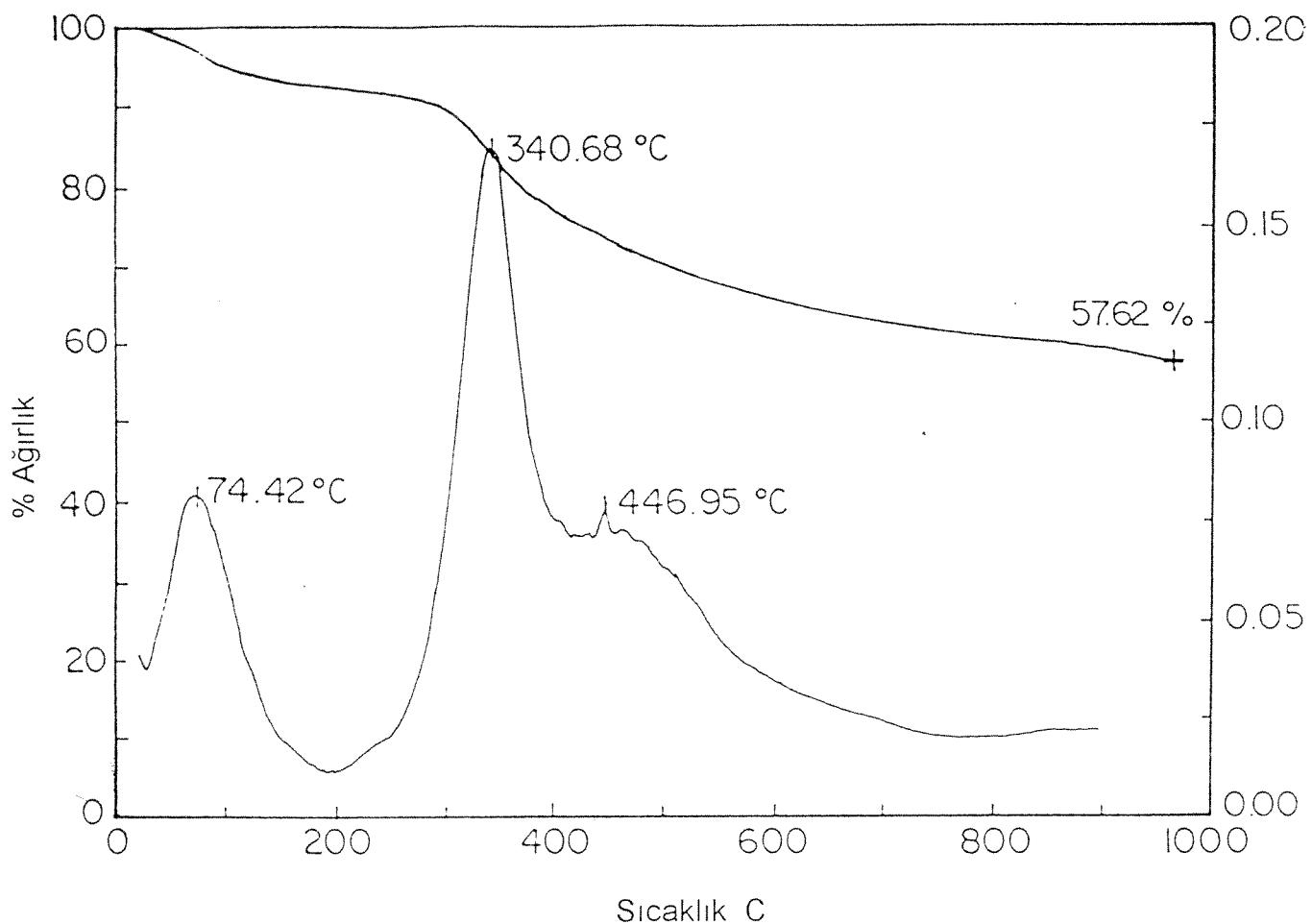
### **3. PİROLİZ-KÜTLE SPEKROMETRE ANALİZLERİ**

#### **A. POLİPIROL**

Polipirolün,  $PPY\ 10^0C/dak$  ısıtma hızı ile elde edilen pirolizörü sonunda iyon verimi sıcaklık profilinde gözlenen davranışları, iyon veriminin maksimuma çıktığı sıcaklıklar,  $340$  ve  $440^0C$ , TGA da gözlenen bozunum sıcaklık değerleri ile uyumludur (Şekil 1 ve 2). Şekilden de görülebileceği gibi bozunum ürünleri geniş bir sıcaklık bölgesinde görülmekte ve maksimum iyon verimi  $340^0C$ 'de oluşmaktadır. Pirolizin ilk aşamalarında  $50$  ve  $200^0C$ 'lerde zayıf tepecikler ve  $440^0C$ 'de bir omuz yer almaktadır. Şekil 3'de poliprolin bu sıcaklıklarda ölçülen kütle spektrumları ve PTS'nin kütle spektrumu görülmektedir. İlgili veriler Çizelge 1'de özetlenmiştir. Karşılaştırma yapılabilmesi için PTS ve pirole özgü kütle spektrum verileri de çizelgede verilmiştir.

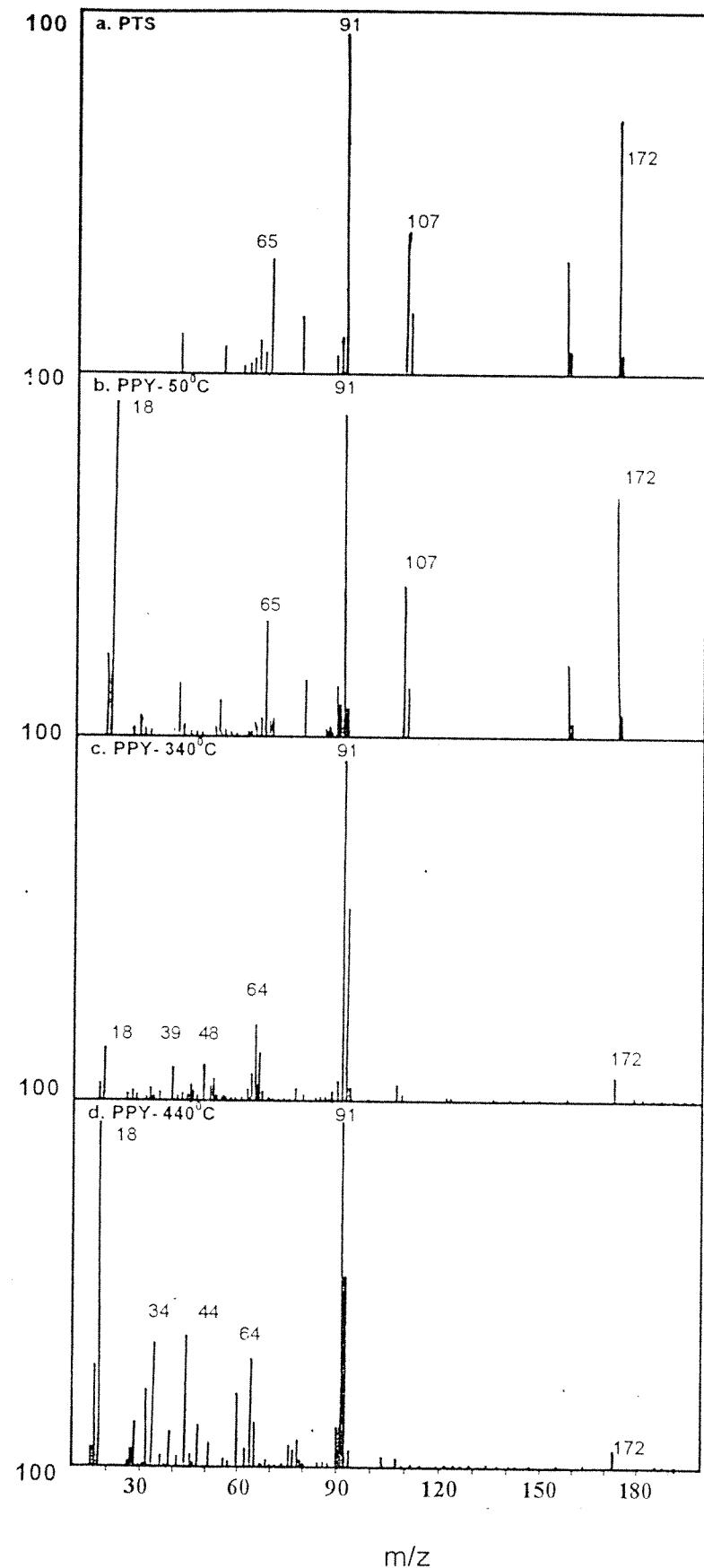


Şekil 1. Polipirol'ün toplam iyon verimi-sıcaklık profili



Şekil 2. Polipirolün TGAsı

$100^{\circ}\text{C}$ 'nin altında su ve pirole özgü piklerin varlığı tepkimeye girmemiş pirolün ve çözücüünün ( $\text{H}_2\text{O}$ ) polimer tarafından adsorblandığını göstermektedir. Piroliz sırasında monomer, dimer ve trimere özgü zayıf pikler gözlenmekle birlikte kütle spektrumlarında  $\text{CN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{HCN}$  ve  $\text{C}_2\text{H}_3$ 'e özgü piklerinin varlığı pirol halkasının parçalandığına işaret etmektedir. Bu durum, monomer ve oligomer piklerinin zayıflığı ve pirol halkasının parçalanması ağısı bir yapıya işaret etmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CO}_2$ 'e özgü piklerin varlığı polipirolün bir miktar oksitlendiğini göstermektedir. Oksitlenmenin sentez sırasında mı ve/veya sentezle analiz arasında geçen sürede mi olduğunu saptamak için deneyler yaşlandırılmış



Şekil 3. Polipirolün (PPY) ve katkı maddesinin (PTS) piroliz kütle spektrumları

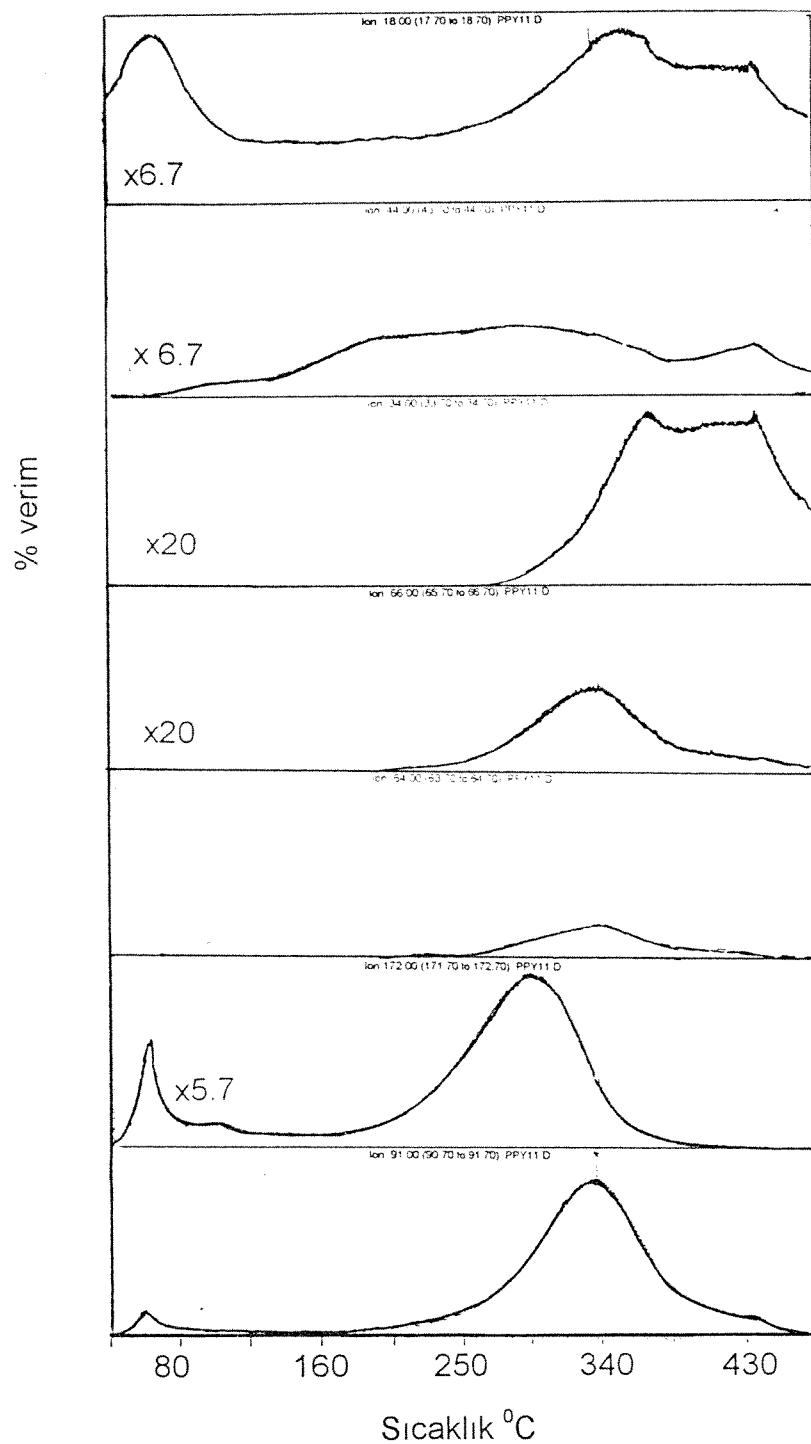
Çizelge 1. Poliprolün değişik sıcaklıklardaki kütle spektrumlarında gözlenen şiddetli ve karakteristik pikler.

m/z	Göreceli verim				
	PPY		PTS		
	50 <sup>0</sup> C	340 <sup>0</sup> C	440 <sup>0</sup> C		
<b>18</b>	1000	138	960		H <sub>2</sub> O
<b>26</b>	5	5	13		CN, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
<b>27</b>	27	15	40		HCN, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>
<b>39</b>	134	88	98	219	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
<b>48</b>	11	90	131		SO
<b>51</b>	77	60	72	163	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>
<b>64</b>	41	216	298	109	SO <sub>2</sub>
<b>65</b>	323	136	124	686	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
<b>66</b>	21	24	32		M-H
<b>67</b>	18	2	10		Monomer, (Py)
<b>77</b>	194	34	52	468	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>91</b>	917	1000	1000	1000	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> , PyC≡CH
<b>92</b>	85	555	545	220	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> , PyC≡N, PyCH=CH
<b>93</b>	11	42	47	16	PyC=NH, PyCH=CH <sub>2</sub>
<b>94</b>		2	7		PyCH=NH
<b>107</b>	406	51	33	420	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O
<b>119</b>		0.5	4		HN=C=Py=C=NH
<b>131</b>		0.2	3		D-H
<b>132</b>	2	0.2	2		Dimer
<b>155</b>	220	6	5	340	PTS-OH
<b>172</b>	695	7	55	740	p-toluene sülfonik asit
<b>196</b>		0.1			T-H
<b>197</b>	1	0.1			Trimer

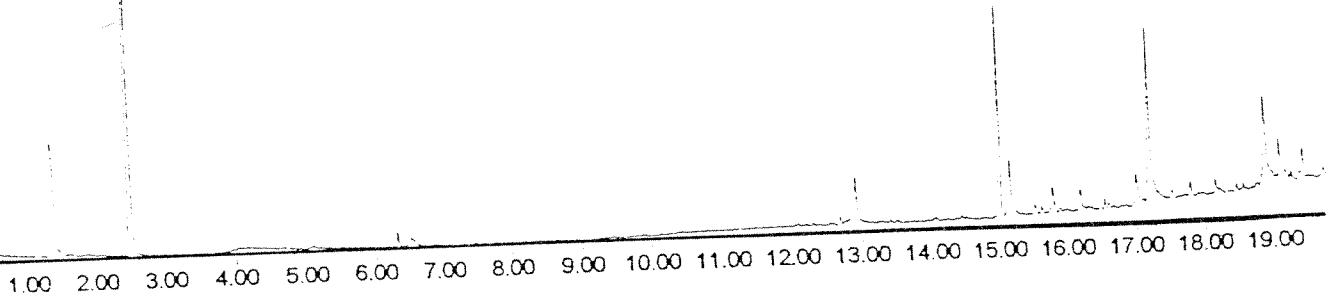
halkalarına OH takıldığını ve açık havada uzun süre bekletilmesi ve/veya ısıl yaşlandırma sonunda oksitlenmenin C=O oluşumuna neden olduğuna işaret etmektedir<sup>28-29</sup>.

Katkı maddesine, yani p-toluen sülfonik asite özgү pikler 100<sup>0</sup>C'nin üzerinde belirginleşmektedir. PTS'ye özgү piklerin, moleküler iyon (m/z=173), C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> (m/z=91), SO<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/z=64) ve H<sub>2</sub>S<sup>+</sup> piklerinin şiddetlerinin sıcaklık artışına göre gösterdiği farklılıklar özellikle dikkati çekmektedir. Şekil 4'de C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, PTS moleküler iyonunun, SO<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>, CO<sub>2</sub><sup>+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>nun iyon verimi sıcaklık eğrileri verilmiştir. Moleküler iyonun (m/z= 172) C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> iyonundan (m/z= 91) daha düşük sıcaklıklarda gözlenmesi, ayrıca H<sub>2</sub>S oluşumunun yüksek sıcaklıklarda görülmesi PTS'nin önemli bir miktarının buharlaşmadığına ve pirolizin son aşamalarında parçaladığına işaret etmektedir. Deneyler düşük elektron enerjilerinde tekrarlandığı zaman PTS moleküler piki yanında m/z= 92 (toluen) ve m/z= 34 (H<sub>2</sub>S) piklerinin şiddetlerinde önemli artışlar dikkati çekmektedir. Bu davranışım bu maddelerin piroliz sırasında olduğunu ve kütle spektrometresindeki iyonlaşma sırasında tekrar parçalanması sonucunda oluşmadıklarını kanıtlamaktadır. PTS'nin tek başına pirolizi sırasında ise her hangi bir bozunumun gözlenmemekte ve PTS'nin klasik kütle spektrumu elde edilmektedir. Bu veriler ışığında PTS ve polipirol arasında güçlü, hatta kimyasal bir etkileşmenin düşünülmesi gereği öne sürülmüştür<sup>28-30</sup>. Deneyler ısıtma hızını 900<sup>0</sup>C/dak'ya artırarak tekrarlanmış, fakat bozunum ürünlerinde bir farklılık saptanmamıştır.

Currie noktası piroliz gaz kromatografi kütle spektrometre (CP-GCMS) analizleri öncelikle PTS için yapılmıştır. Şekil 5'de oluşan ürünlerin gaz kromatogramı gösterilmiştir. Her kromatogram pikinin kütle analizi sonunda tanımlaması yapılmış ve Çizelge 2 de veriler özetlenmiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H en önemeli piroliz ürünleri olarak saptanmıştır. Bunun yanında az miktarda HSC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH ve CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>'ün varlığı gözlenmiştir.



Şekil 4. PMBTA'nın pirolizi sırasında oluşan bazı iyonların iyon verimi sıcaklık eğrileri



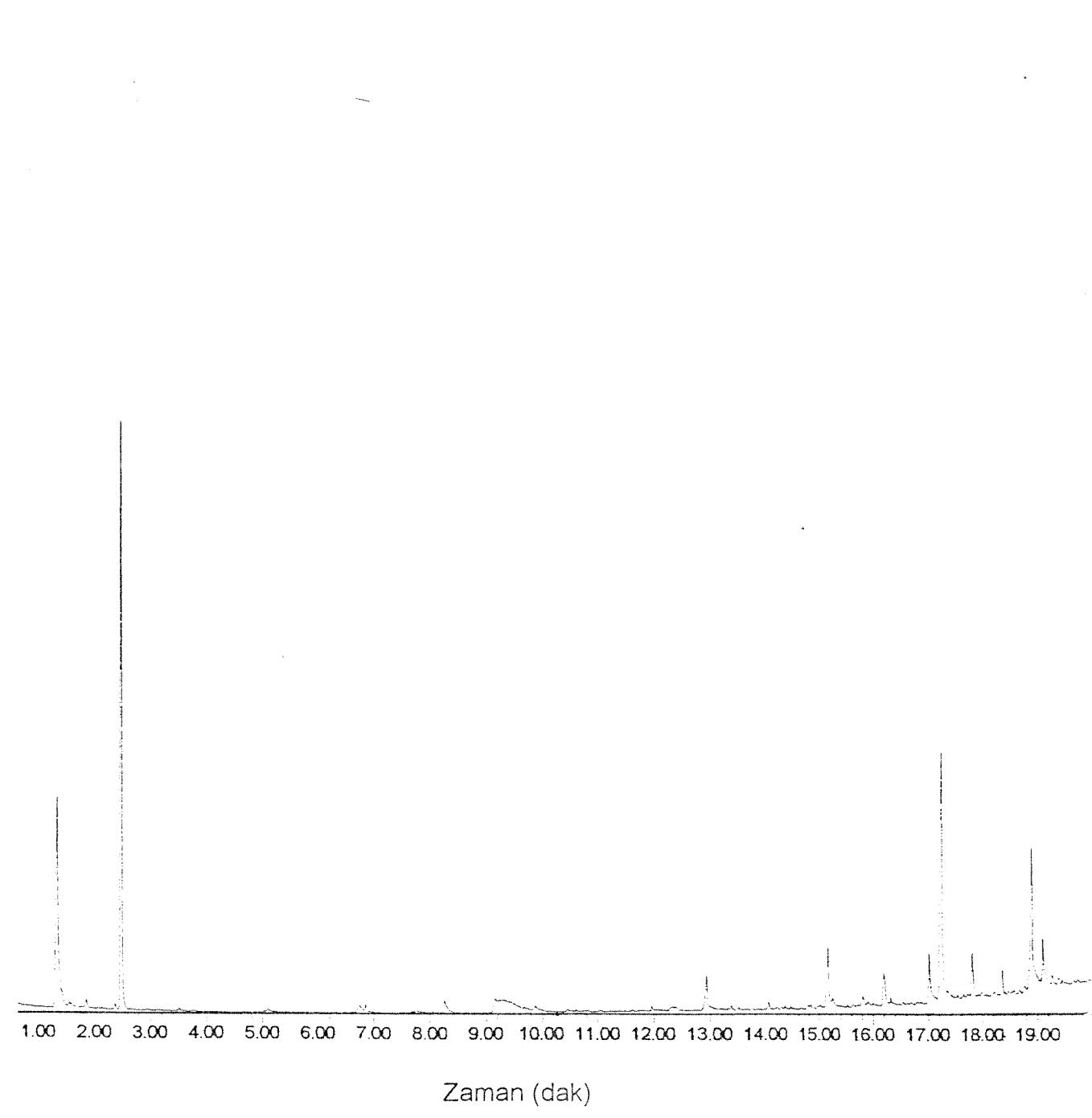
Zaman (dak)

Şekil 5. PTS'nin CN-GCMS krokatogramı

Çizelge 2. PTS'nin Curie noktası pirolizi sonunda gözlenen ürünler

RT	Ürün
1.30	SO <sub>2</sub>
1.35	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
2.48	Toluен
3.52	Benzene, 1,3 dimetil
6.33	HSC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
6.51	HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
13.04	3-3'-dimetilbifenil
13.50	4-4'-dimetilbifenil
15.0	PTS
15.78	1,1'bifenil, 2-2'-dimetoksi
18.15	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S-S- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>

PTS katkılı polipirolün bozunumu sonunda elde edilen kromatogram PTS'ninkinden belirgin olarak farklıdır (Şekil 6). Kullanılan GC kolonu düşük molekül ağırlıklı gaz moleküllerini ayırt etmeye olanak vermediği için direkt piroliz sonunda saptanan H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> HCN, CH=CH gibi maddeleri saptamak/ya da ayırt etmek olanaksızdır. Bununla birlikte pirol, SO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>'nin oluşumu tespit edilebilmiştir (Çizelge 3). Ayrıca çok zayıf olmakla birlikte 1,5 heksadien 3-yne'nin gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar pirol halkasının parçalandığına işaret etmektedir. Dikkat çekici bir nokta da CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H'nin varlığının saptanamamış olmasıdır. Fakat en önem bulgu benzonitril, 3- metil'in varlığının tespitiidir. Çünkü bu madde ancak PTS ve polipirol'ün tepkimesi sonunda oluşmuş olabilir. Maddenin PTS ve



Şekil 6. PPY'nin CN-GCMS kromatogramı

kimyasal etkileşmenin sentez sırasında gerçekleşmiş olabileceği de önemli bir olasılık olarak dikkati çekmektedir. Bu maddeye ait bulgular direkt prolizle elde edilememiştir. Kuşkusuz, deney sırasında şartlar piroliz bir reaktörde gerçekleştirildiği için direkt piroliz şartlarından önemli ölçüde farklıdır. Kaldı ki direkt piroliz sırasında elde edilen kütle spektrumları bir çok benzer fonksiyon grupları içeren maddeyi kapsadığı için tanımlama kimi kez olanaksızdır. Ayrıca, p-tolüen sulfonik asitin CN-GCMS analizleri sonunda hiç gözlenememesi, ortamda serbest p-tolüen sulfonik asitin önemli miktarda olmadığı önerimizi de desteklemektedir.

Çizelge 3. PPY'nin Curie noktası pirolizi sonunda gözlenen ürünler

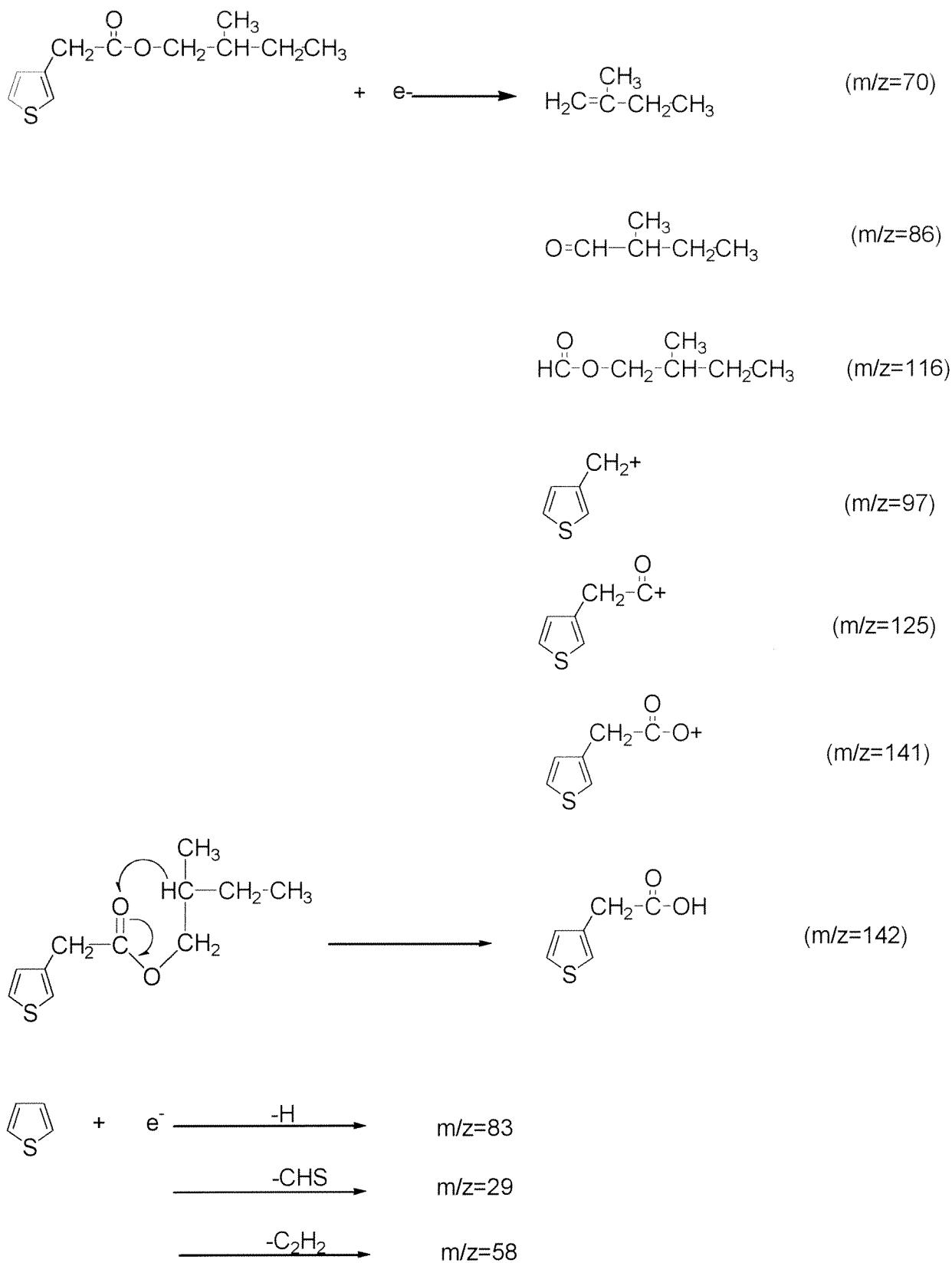
RT	ürün
1.32	SO <sub>2</sub>
1.36	CS, CO <sub>2</sub>
1.58	CH <sub>2</sub> =CH-NH
1.87	1,5 heksadien-3yne
2.37	Pirol
2.49	toluen
3.52	Benzene-1,3 dimetil
6.84	Benzonitril-3-metil

## B. Poli (2-metilbutil 2-(3-thienil)asetat)

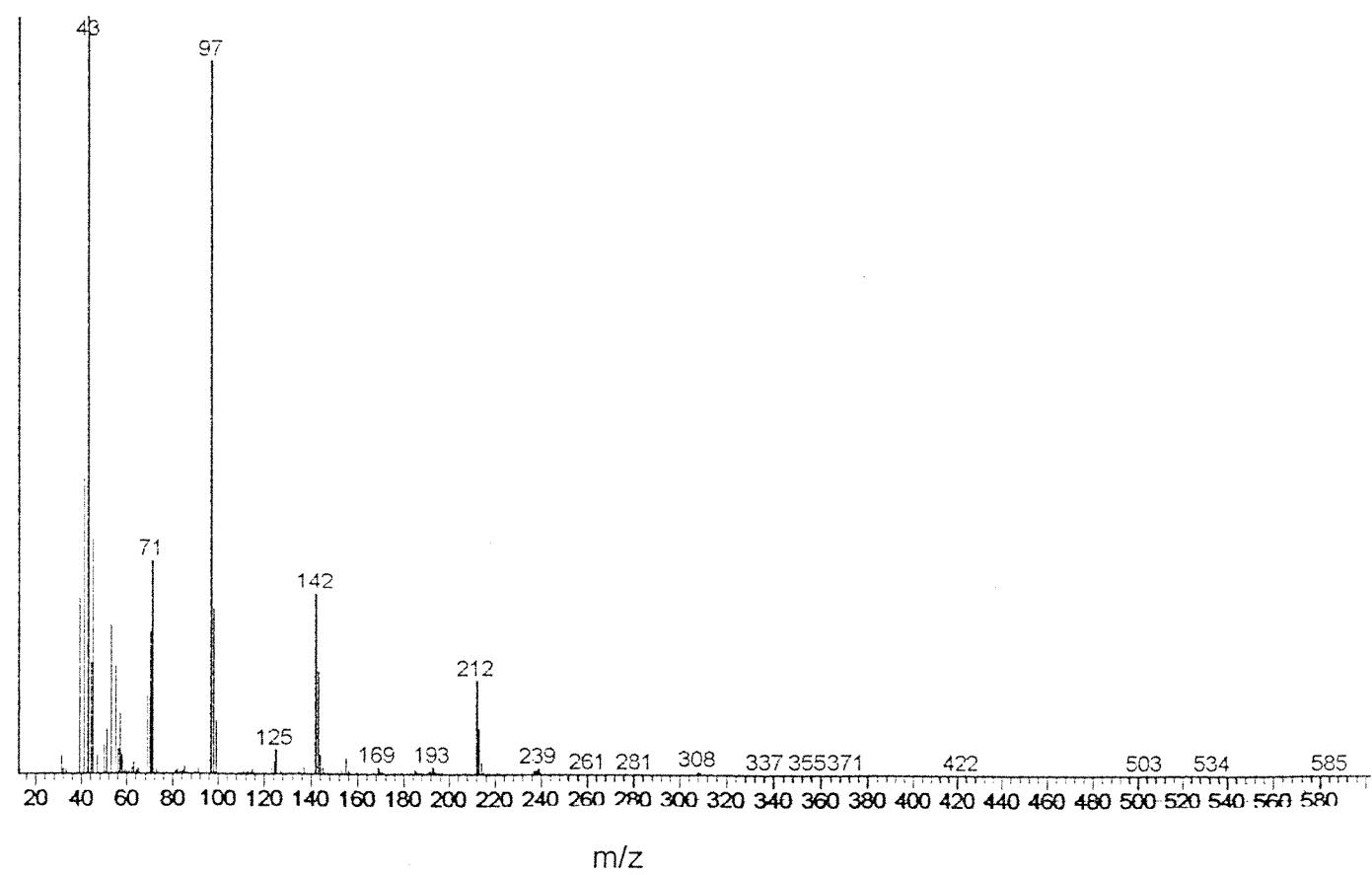
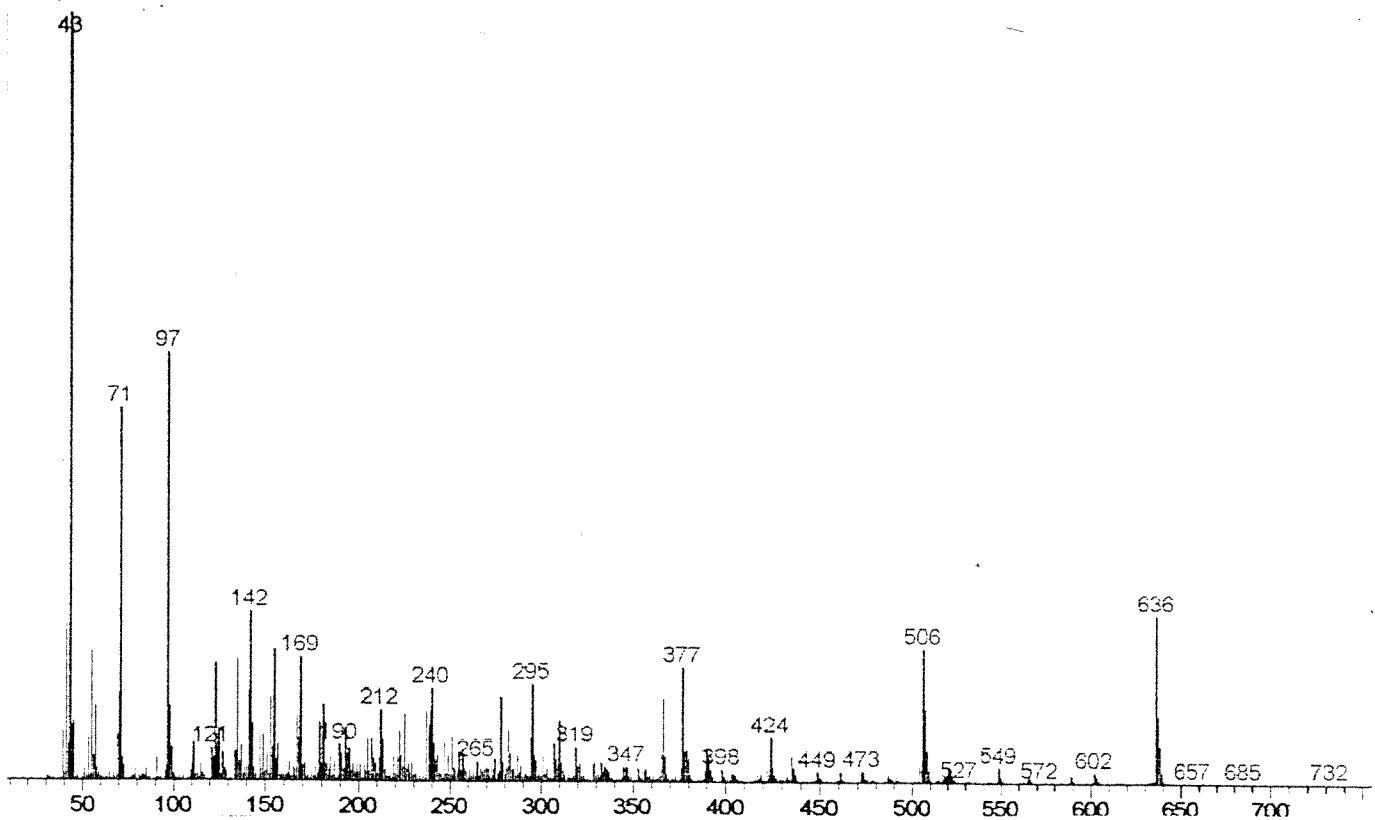
Her hangi bir polimerin kütle spektrumlarını sağlıklı bir şekilde analiz edebilmek için monomerin kütle spektromunun ve parçalanma mekanizmasının bilinmesi gereklidir. Bu nedenle (S)-2-metilbutil 2-(3-thienil)asetat'ın (MBTA), kütle spektrumları  $25^{\circ}\text{C}$ - $445^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında  $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızı ile 2spektrum/san hızı ile ölçülmüştür. Sıcaklık düşük değerlerde iken sadece monomere özgü pikler spektrumda yer almaktadır. Şekil 7a'da MBTA'nın  $40^{\circ}\text{C}$ 'de ölçülenen kütle spektrumu verilmektedir. Spektrumda gözlenen karakteristik ve önemli pikler Çizelge 4'de özetlenmiştir.

Sıcaklık artırıldığı zaman dimer ve trimere özgü pikler de spektrumda yer almaya başlamıştır (Şekil 7b). Monomere bağlı alkil grubunun kopması ile oluşan şiddetli piklerin yanında monomerin moleküller iyon piki oldukça zayıftır. Dimer ve trimere özgü piklerin şiddetlerinin daha fazla olması dikkat çekicidir. Bu durumda maddenin yüksek sıcaklıkta polimerleşebildiği düşünülmüştür. Fakat yüksek sıcaklıkta polimerleştirme çalışmaları bir sonuç vermemiştir. Kütle spektrometresi içindeki yüksek vakum şartları ve filamandan kaynaklanan yoğun radyasyon şartlarının sağlanamamış olması olumsuz sonuç almamızı açıklayabilir.

Kütle spektrumların detaylı analizi sonunda, esterlerin klasik parçalanma mekanizmasının, uzun hidrokarbon zincirlerinde gözlenen kopmaların ve tiyofen halkasının parçalanma mekanizmasının oluşturduğu piklerin spektrumda birarada görüldüğü anlaşılmıştır. Örneğin  $m/z=97$  iyonu  $\text{CH}_2$  ve karbonil bağıının kopması ile oluşurken,  $m/z=43$  iyonu alkil grubunun parçalanması ile meydana gelmiştir.  $m/z=212$  de gözlenen moleküller iyon piki oldukça belirgindir. Bu parçalanmaların ardından ürünlerin, H transferi ve kopması ile, daha kararlı yapıya geçikleri iyon verimlerinin karşılaştırılması ile anlaşılmıştır. Ayrıca Mc Lafferty yerdeğiştirme mekanizması doğrultusunda oluşan pikler spektrumda gözlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında MTBA'nın parçalanma mekanizması aşağıda Mekanizma 4 'te önerilmiştir.

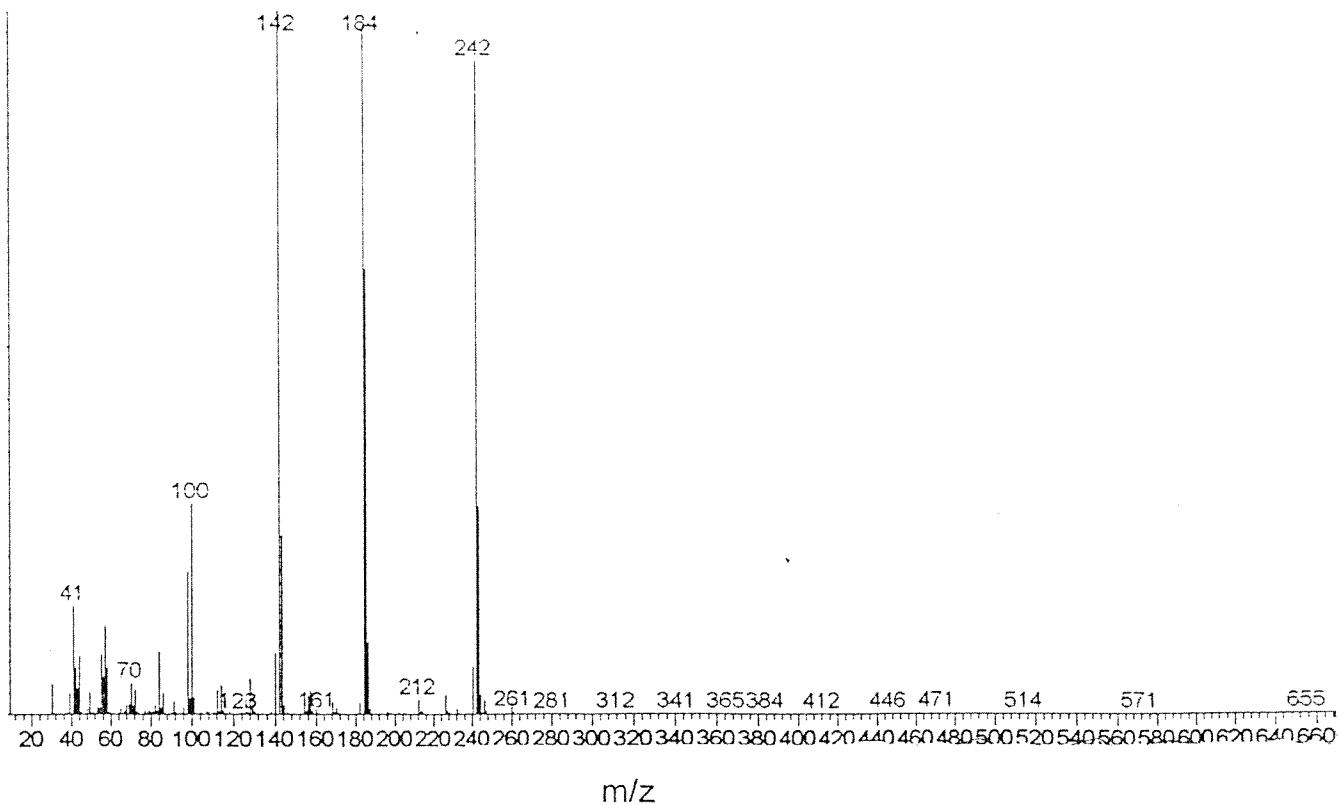


Yordam 4. MBTA'nın parçalanma mekanizması



Şekil 7. MTBA'nın a) 40°C'deki ve b) 200°C'deki kütle spektrumları

Piroliz deneyleri sentez sırasında katkı maddesi olarak kullanılan tetrabutylamonyumtetrafloroborat,  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{BF}_4$  (TBATFB) için de tekrarlanmıştır. Toplam iyon verimi eğrisindeki pikin maksimumunda ölçülen kütle spektrumunda (Şekil 8) yer alan karakteristik ve/veya önemli pikler yine Çizelge 4'de verilmiştir. Elde edilen veriler TBATFB'a özgü piklerin  $200^{\circ}\text{C}$ 'den sonra spektrumda belirmeye başladığını ve  $362^{\circ}\text{C}$ 'de maksimum şiddete erişiklerini göstermektedir. Farklı iyonlara özgü piklerin sıcaklığa davranışları aynıdır. Bu durum TBATFB'in herhangi bir bozunuma uğramadan buharlaştığını göstermektedir.



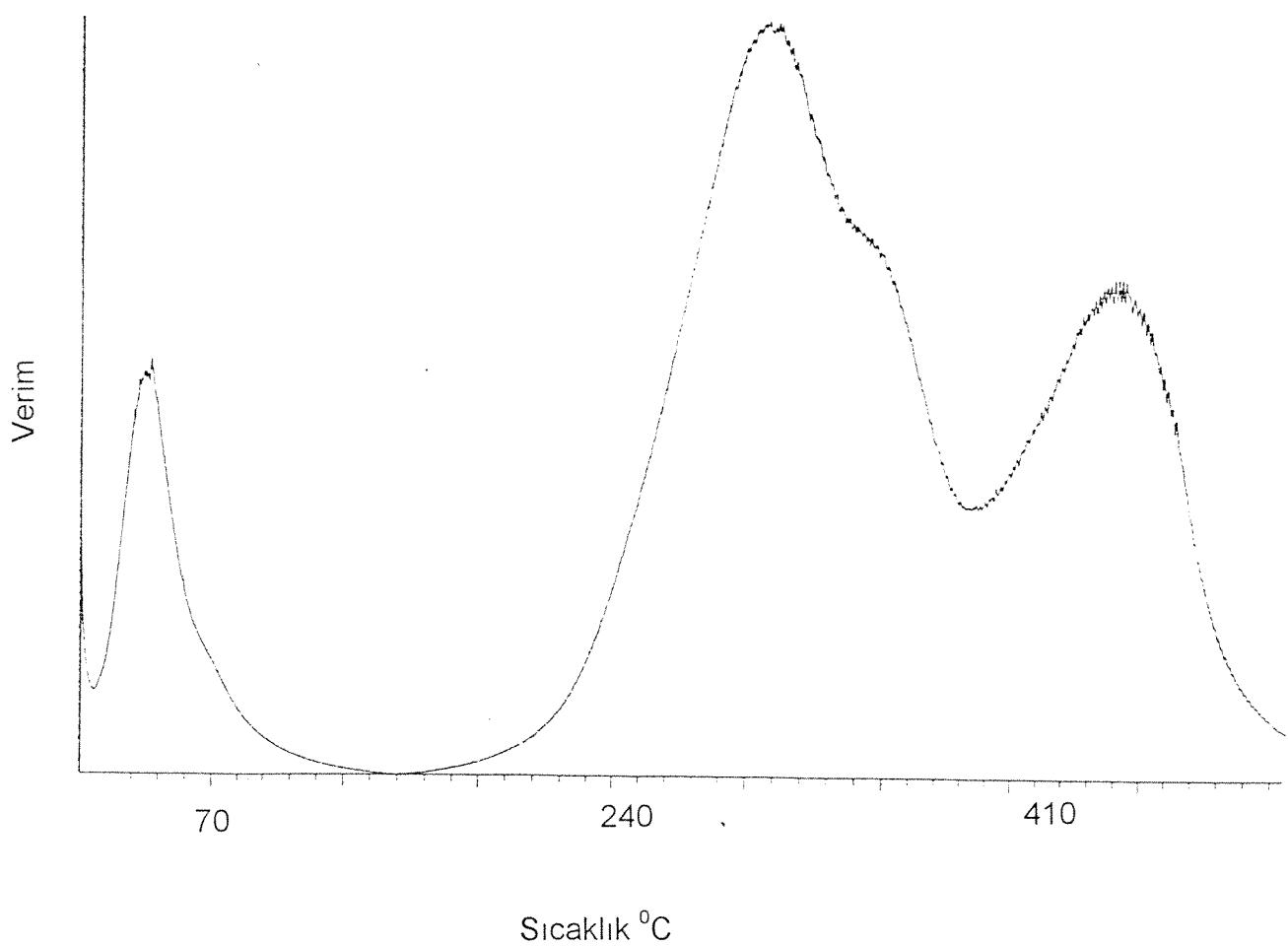
Şekil 8. TBATFB'ın kütle spektrumu

Poli((S)-2-metilbutil 2-(3-thienil)asetat))'ın (PMBTA)  $10^0$ C/dak ısıtma hızı ile pirolizi sırasında bozunum ürünleri geniş bir sıcaklık bölgesinde Şekil 9'dan da görüleceği gibi, oluşmaktadır. Toplam iyon profilinde üç şiddetli ve geniş pik ve bir omuz dikkati çekmektedir. Bu tür bir profil ya çok basamaklı kompleks bir bozunum mekanizmasına ya da birden çok bileşkenin varlığına işaret etmektedir. Toplam iyon profilinde başlangıçta yer alan ve maksimum verime  $55^0$ C'de ulaşan pikin kütle spektrometrik analizi bu pikin temelde düşük molekül ağırlıklı  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{SCH}_2\text{COOH}$  ve  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  gibi maddelerin buharlaşmasına özgү olduğunu göstermektedir.  $180-290^0$ C sıcaklık aralığında ise polimerin sentezi sırasında kullanılan elektrolite, TBATFB'a özgү piklerin belirgin olduğu görülmüştür. Bu piklerin varlığı polimerin saf olmadığını kanıtlamaktadır. Pirolizin son aşamasında ise monomere ve düşük molekül ağırlıklı oligomerlere özgү pikler piroliz kütle spektrumlarında yer almaktadır. Çizelge 4'te toplam iyon verimi profilindeki piklerin maksimumlarında ölçülen kütle spektrumlarındaki şiddetli ve/veya önemli pikler özetlenmiştir.

Genelde, örneğimizde olduğu gibi ana zincire takılı zayıf gruplar içeren polimerlerin ısıl bozunum mekanizması genelde bu grupların kopması ile başlamaktadır. Bu şartlarda monomere ve oligomere ait pikler spektrumda oldukça zayıf olmaktadır. Polimerin ve monomerin kütle spektrumları sadece ısıl bozunum depolimerizasyon mekanizması ile gerçekleşiyorsa birbirlerine çok benzemektedir. PMBTA ve MBTA'nın kütle spektrumlarının birbirine benzer olması zaten beklenmemektedir. Kaldı ki polimer filmi aynı zamanda zorunlu olarak katkı maddesi TBATFB içermektedir.

Polimerde saptanan safsızlığı gidermek için örnek  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'de bir süre yıkandıktan sonra çözülen ve çözünmeyen kısımlarının ayrı ayrı piroliz kütle spektrometre analizleri yapılmıştır. Şekil 10 a ve b'de çözünen ve çözünmeyen polimerlerin toplam iyon verimi eğrileri görülmektedir. Beklenildiği gibi çözülen örneğin pirolizi çözülmeyen filme göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Kütle spektrumlarının analizi polimere adsorphanmış düşük molekül ağırlıklı maddelerin ve katkı maddesi, TBATFB büyük ölçüde yıkama sonunda ortamdan ayrıldığını

göstermiştir. Fakat saflaştırılmış polimerin elektrot yüzeyine tekrar kaplanamaması aşırı kopolimeri sentezinde PMBTA'nın kullanılabilmesine engel teşkil etmektedir. Bu nedenle PBTA'nın analizi yıkanmamış örnek kullanılarak tamamlanmış, sonuçlar çözünen ve çözünmeyen örneklerin bulguları ile sonuçlar desteklenmiştir.



Şekil 9. PMTBA'nın toplam iyon verimi sıcaklık profili

Çizelge 4. PMTBA'nın ısıl bozunumu sırasında ölçülen kütle spektrumlarında gözlenen şiddetli ve/veya karakteristik pikler.

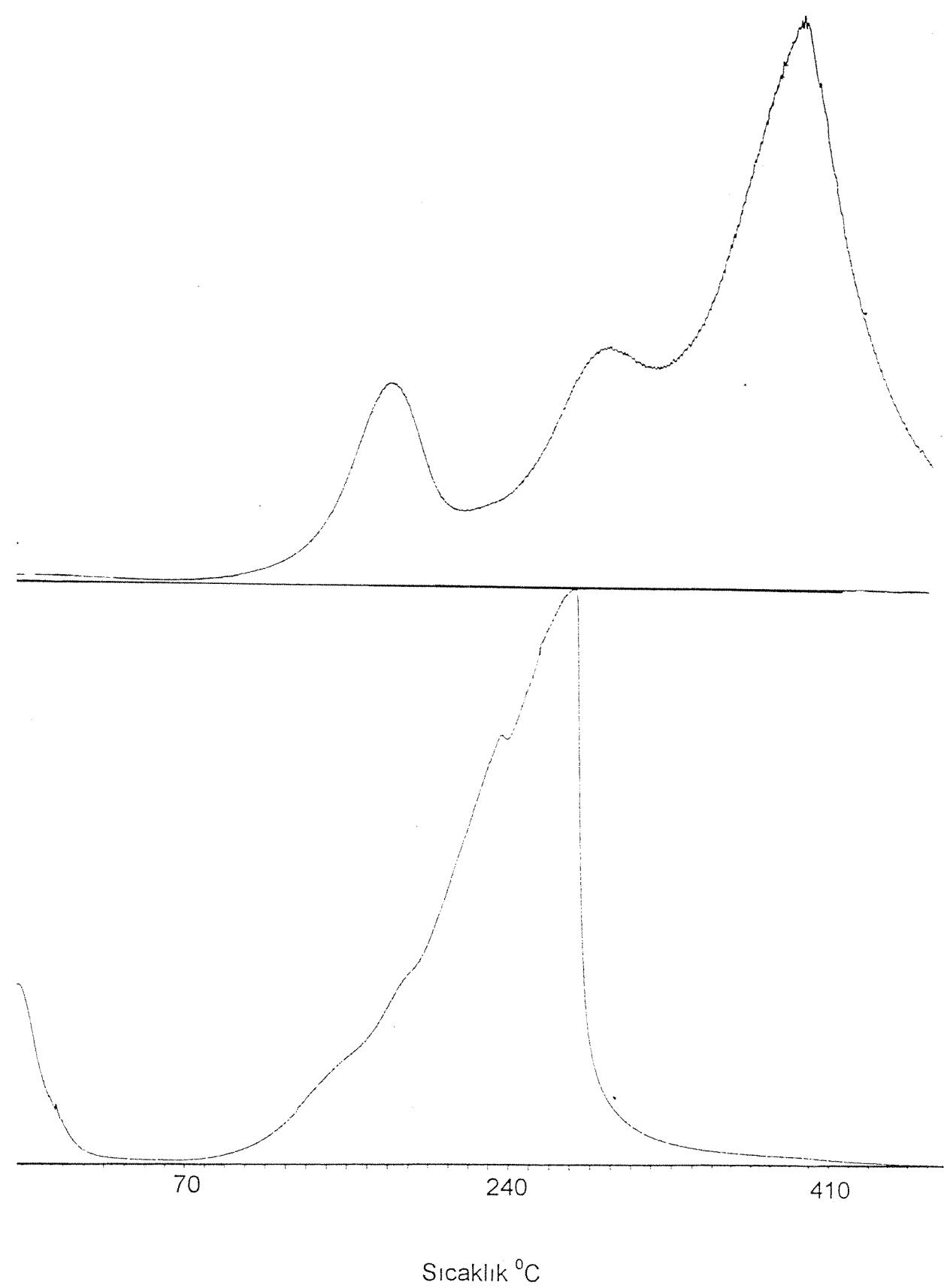
	PMBTA					MBTA	TBATFB	
m/z	60 °C	292°C	333°C	349°C	427°C	40°C	362°C	
41	285	246	507	650	384	383	154	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , CHCO
42	67	91	235	349	286			C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , CH <sub>2</sub> CO
43	337	78	142	144	84	1000	37	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>2</sub> CHO
44	58	161	267	384	517	139		CO <sub>2</sub> , CS, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
45	67	10	22	29	17	302		COOH
49	1000	49	17	13	8		32	BF <sub>2</sub>
55	191	103	517	1000	1000	141	84	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>
57	403	223	343	347	128	76	125	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
59	10	6	10	11	5	8		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
68	70	11	24	22	13		14	BF <sub>3</sub>
70	195	83	288	520	482	191	44	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
71	146	27	47	48	33	294	12	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
83	10	3	6	6	2	3	6	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S
84	8	58	134	120	4	5	89	Tiyofen, NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
97	194	4	11	17	12	954		CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S
98	29	80	148	96	6	217	202	CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S, NC <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
100	4	319	358	162	8		298	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
115	6	2	2	4	1	7	4	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OCO, NC <sub>7</sub> H <sub>17</sub>
124	5	3	7	7	2	16	4	(C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S)CH=CO
125	9	1	2	3	2	33	1	(C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S)CH <sub>2</sub> CO
142	88	1000	1000	468	21	241	1000	NC <sub>9</sub> H <sub>20</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S)CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
155	9	6	6	7	1	24	4	Monomer-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
166	13	1		6			1	Tiyofenin dimeri
183	4	13	57	40	1	4		Monomer-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
184	2	246	22	14	1		981	[N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> -H], Monomer-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>

Çizelge 4.'ün devamı

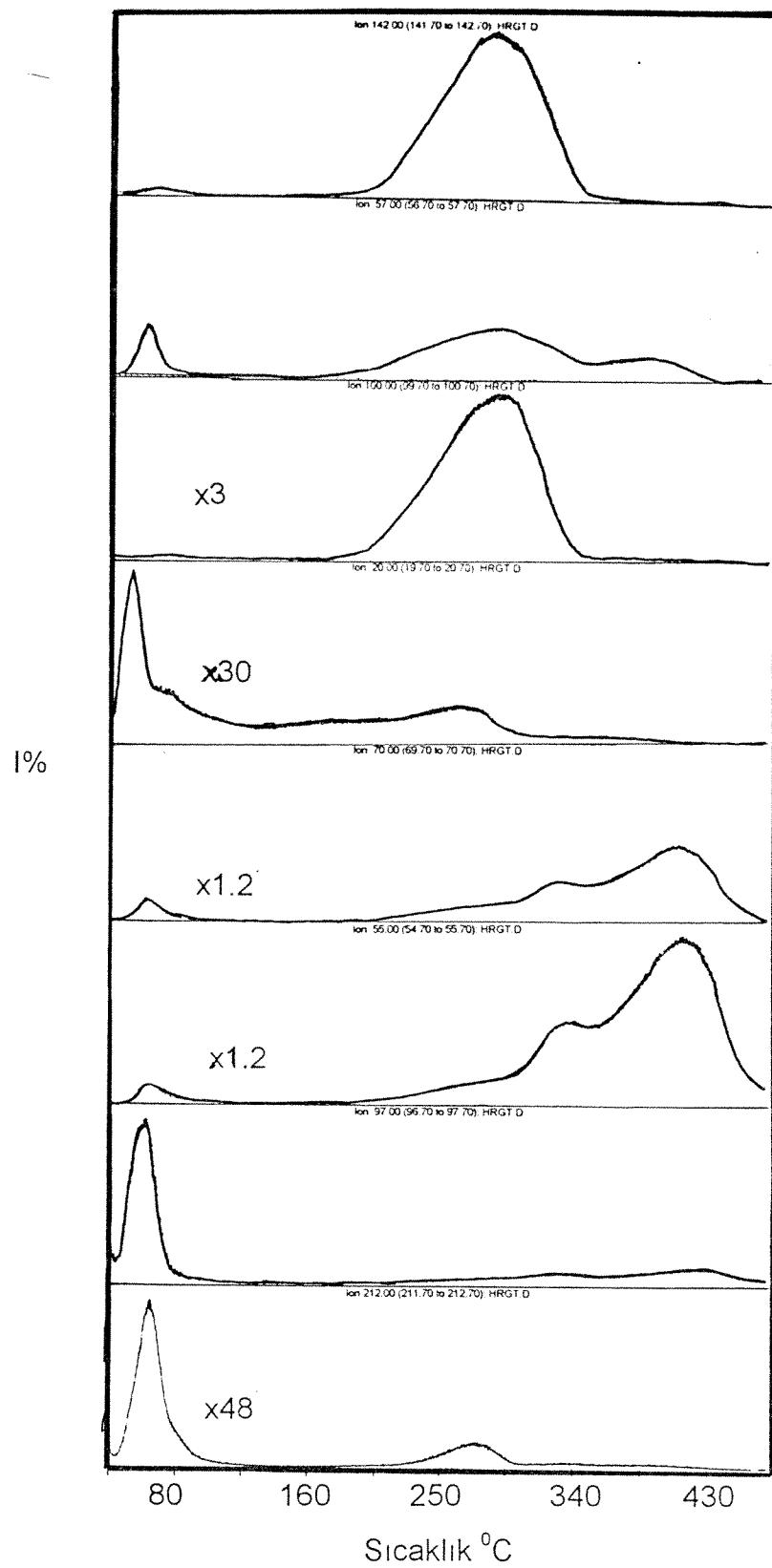
185	3	135	75	32	2	5	632	$N(C_4H_9)_3$
194	2		1	2	1	3		$CH_2C_4H_3S$ 'nin dimeri
212	40	2	1	2	1	133	21	Monomer, MBTA
242	1	947	95	63	3		929	$N(C_4H_9)_4$
248	9			1				Tiyofenin trimeri
282	11							$(C_4H_3S)CH_2COOH$ 'in dimeri

Şekil 11'de PMBTA'nın önemli piklerinin sıcaklığa bağlı oluşma profilleri görülmektedir. Katkı maddesine özgü  $m/z= 142$  piki aynı zamanda da monomerin kütle spektrumunda da yer almaktadır. Fakat bu pikin gözlendiği sıcaklık bölgesi TBATFB'inkine oldukça yakındır. Yine katkı maddesine özgü  $m/z=100$  piki'nin profili aynı bölgede görülmektedir. Dolayısı ile katkı maddesinin bu bölgede buharlaştığı düşünülebilir. TBATFB'in anyonuna özgü  $BF_3$ ,  $BF_2$ ,  $BF$  ve  $HF$  pikleri pirolizin ilk aşamasında kaydedilen kütle spektrumlarında belirmeye başlamaktadır. Fakat daha az şiddetli olsa bile yine aminin oluştuğu bölgede de anyona özgü pikler gözlenmektedir.

Polimerin parçalanmasına özgü piklerin davranışlarında önemli farklılıklar dikkati çekmektedir. Monomer ve dimere ait pikler pirolizin başlangıcında oldukça güçlündür. Polimerin oda sıcaklığında ısıl parçalanması mümkün olmadığına göre, deney sonuçlarımızörnekte tepkimeye girmemiş monomer ve düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin varlığına işaret etmektedir. Tiyofen halkasına takılı zincirin parçalanması ile oluşan  $m/z= 70$  ve  $m/z= 55$  gibi piklerin yüksek sıcaklık bölgesindeinde gözlenmesi polimerin ısıl parçalanmasının ana zincire takılı grupların parçalanması ile başladığını kanıtlamaktadır.

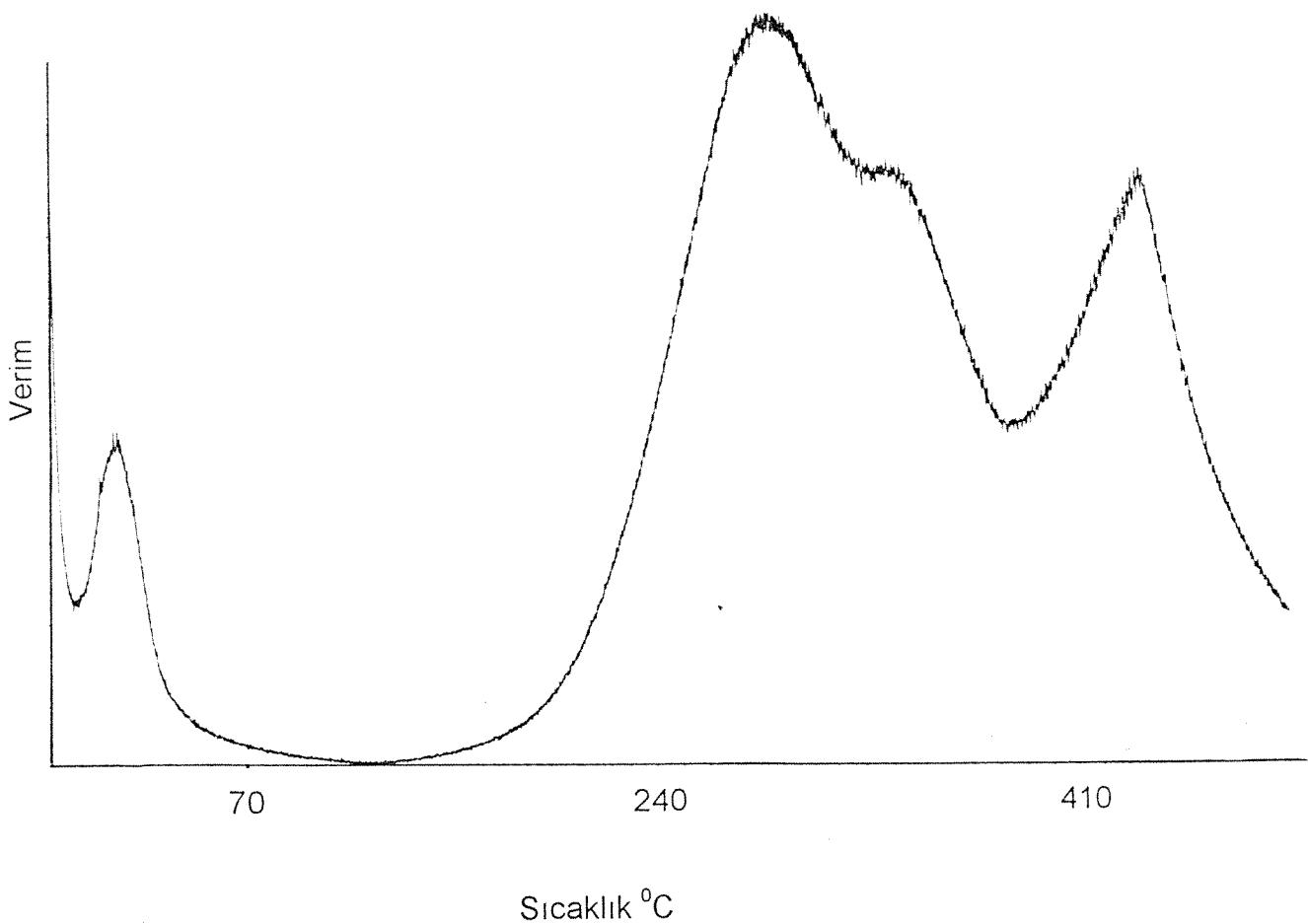


Şekil 10. PMTBA'nın a) çözünen b) çözülmeyen kısımlarının toplam iyon verimi sıcaklık profilleri



kıl 11. PMBTA'nın pirolizi sırasında oluşan bazı iyonların iyon verimi sıcaklık eğrileri

Deneysel ısıtma hızı  $900^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ 'ya artırılarak tekrarlanmış fakat önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Her iki ısıtma hızında 19 eV iyonlaşma enerjisi kullanılarak yapılan piroliz deneysleri ile kütle spektrometresi içindeki ikincil parçalanma sınırlanmaya çalışılmıştır.  $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızı ile elde edilen toplam iyon verimi sıcaklık profili Şekil 12'de görülmektedir. Yüksek sıcaklık bölgesindeki pikin şiddetinde belirgin bir artış kaydedilmiştir. Buna karşın bu bölgede kaydedilen kütle spektrumlarında monomer ve dimere özgü piklerin şiddetlerinde önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Toplam iyon verimi sıcaklık profilinde yer alan pik maksimumlarındaki kütle spektrumlarında gözlenen şiddetli ve karakteristik pikler Çizelge 5'te özetlenmiştir.

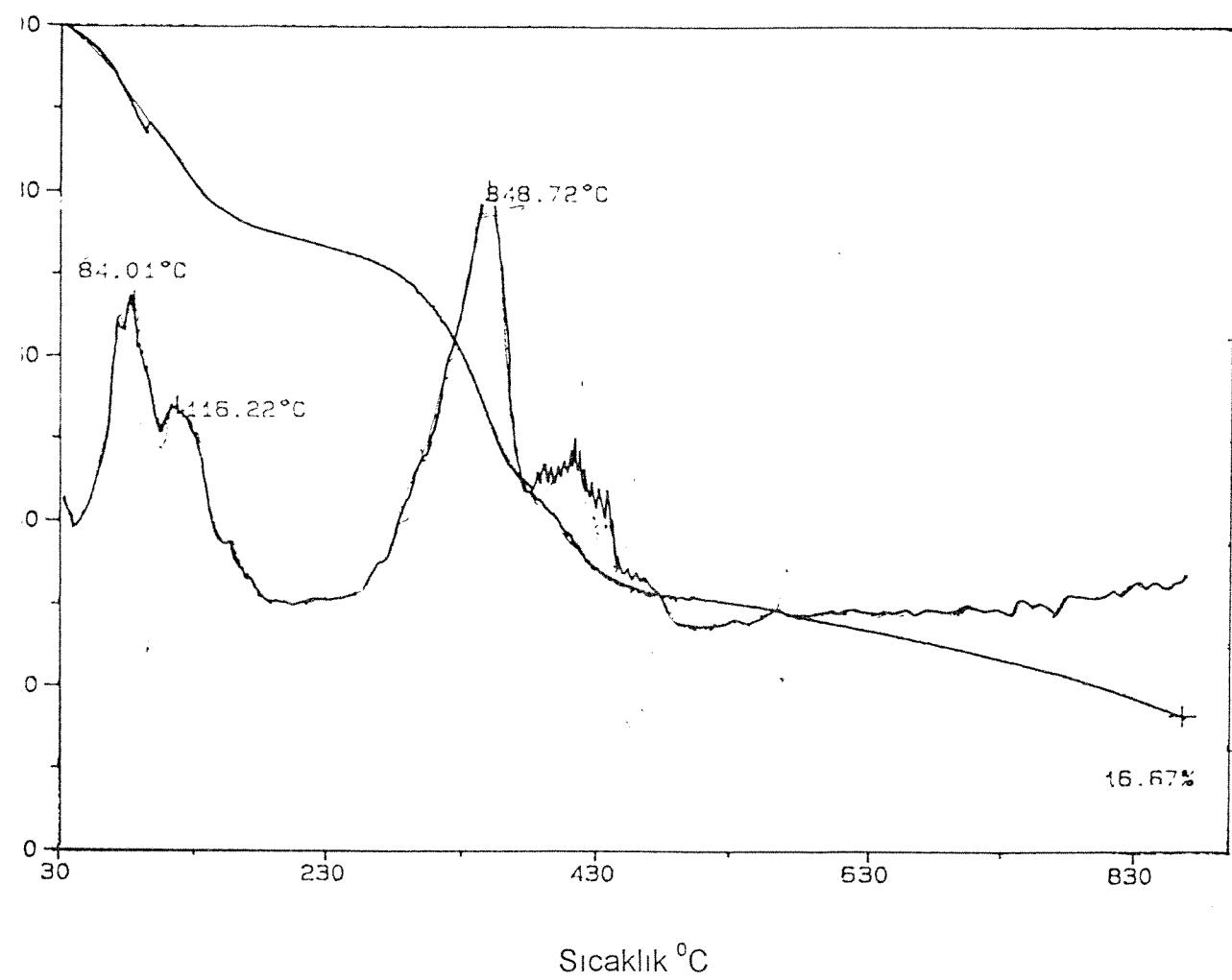


Şekil 12. PMBTA'nın 19 eV toplam iyon verimi sıcaklık profili

Çizelge 5. PMTBA'nın ısıl bozunumu sırasında ölçülen 19 eV kütle spektrumlarında gözlenen şiddetli ve/veya karakteristik pikler.

	PMBTA				
m/z	60 °C	292°C	349°C	427°C	
41	170	139	294	316	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
43	1000	43	97	85	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
49	108	11			BF <sub>2</sub>
55	220	57	369	1000	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>
57	295	177	294	143	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
68	16	2	6	14	BF <sub>3</sub>
70	417	78	282	614	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
71	390	25	55	44	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
83	8	2	3	2	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S
84	21	20	67	8	Tiyofen
97	478	2	10	11	CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S
98	93	26	74	7	CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S
100	23	223	282	12	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
125	20			3	(C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S)CH <sub>2</sub> CO
142	365	981	1000	39	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S)CH <sub>2</sub> COOH
155	8	5	4		Monomer-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
166	72		3		Tiyofenin dimeri
183	8	12	50		Monomer-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
184	10	246	17		[N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> -H], Monomer-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
185	10	132	71	2	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>
212	110	2			Monomer, MBTA
242		1000		6	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
248	21				Tiyofenin trimeri
282	27				(C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S)CH <sub>2</sub> COOH'in dimeri

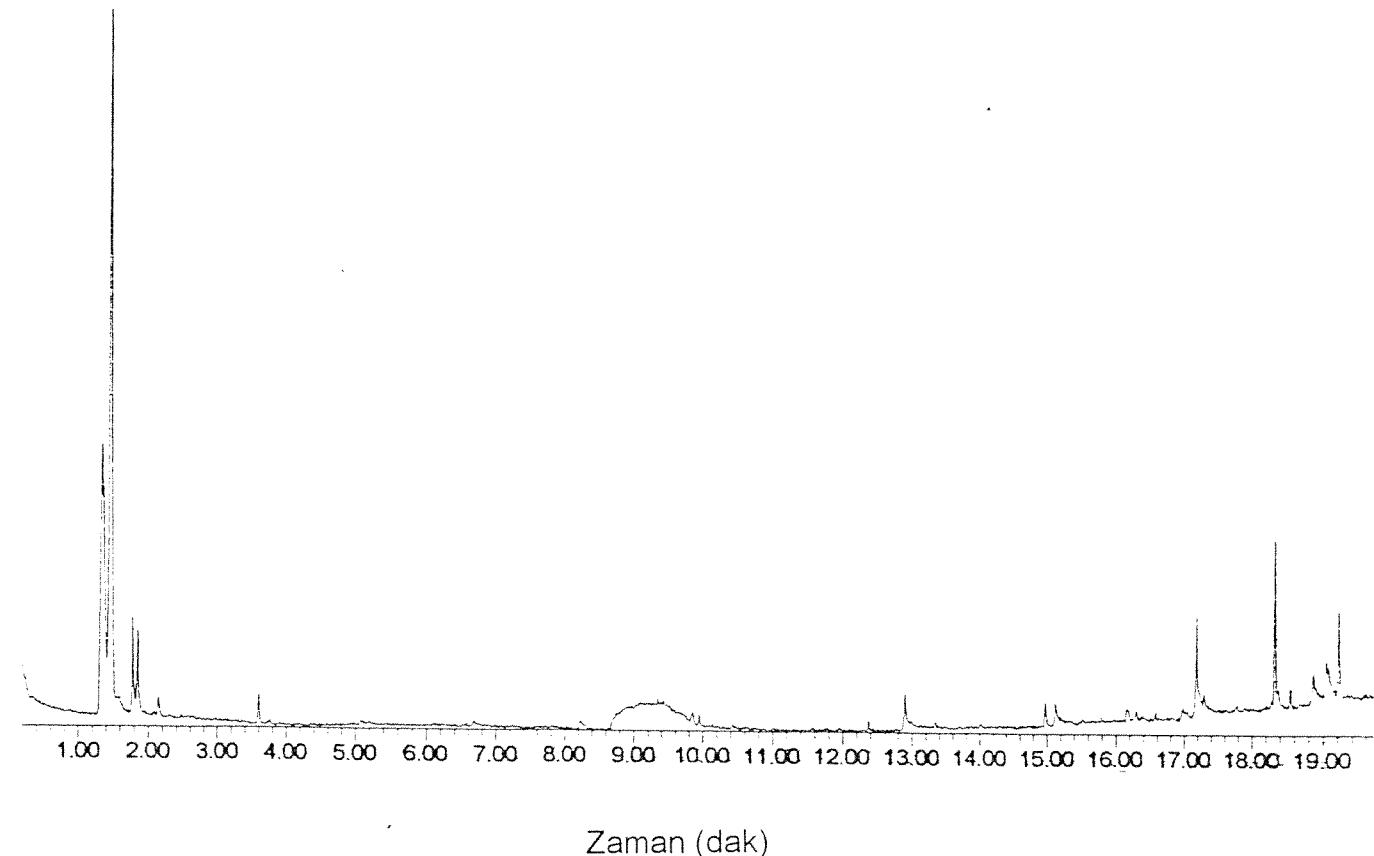
Termal gravimetri analizlerinde (TGA) birden fazla bölgede ağırlık kaybı olması direkt pirolizde gözlenen davranışları desteklemektedir. En belirgin ağırlık kaybı (%60)  $348^{\circ}\text{C}$ 'de olmaktadır.  $830^{\circ}\text{C}$ 'de %16 ağırlık kaybı olması ise polimerin ana zincirinin parçalanmasının çok yüksek sıcaklıkta direkt piroliz limitlerinin üstünde olduğuna işaret etmektedir. Şekil 13'te PMBTA'nın TGA'sı verilmiştir.



Şekil 13. PMBTA'nın TGA'sı

Direkt piroliz kütle spektrometre bulguları ile TGA deney sonucu yine oldukça paraleldir.  $100^{\circ}\text{C}$ 'nin altında gözlenen ağırlık kaybına polimere adsorblanmış çözücü, monomer ve düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin yüksek vakum şartlarında buharlaşması neden olmaktadır.  $250\text{-}380^{\circ}\text{C}$  arasında ise polimere adsorblanmış TBATFB'in ve bu molekülün bozunduğu çeşitli alkin aminlere buharlaşmasından kaynaklanan pikler gözlenmektedir. Yine bu sıcaklıklarda başlayan  $443^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar devam eden bölgede ise polimerin ana zincirine takılı yan grupların kaybuından oluşan parçacıklar piroliz kütle spektrumlarında saptanmaktadır.

Monomer, katkı maddesi ve polimer Curie Noktası Piroliz GCMS sistemi verileri direkt piroliz kütle spektrometre verilerini desteklemektedir. Şekil 14'te PMBTA'nın Curie noktası GCMS kromatogramı verilmiştir. Polimerin  $590^{\circ}\text{C}$ 'deki pirolizi sonunda bir çok molekül oluşmuştur. Kolonun katkı maddesine özgü piklerin varlığı analizi bir miktar güçlendirilmektedir. Kromatogramda yer alan piklerin kütle spektrumları tek tek analiz edilmiş, zemin düzeltmesi uygulanmış ve bulgular kütüphane verileri ile karşılaştırılmıştır. Kromatogramda gözlenen her pik yeterince tanımlanamamıştır. 1,1-dimetil siklopropanın oldukça şiddetli pik vermesi polimerin ana zincirine bağlı grupların kopmasının ısıl bozunum mekanizmasındaki önemini bir kez daha desteklemektedir. Monomer, tiyofen ve tiyofen halkası içeren ürünlere ait pikler ise oldukça zayıftır. Tiyofen halkasınıneparçalanması ile oluşan CS ve asit grubunun bozunumu ile oluşan  $\text{CO}_2$ 'i birbirinden ayırmak mümkün değildir. Direkt piroliz kütle spektrometre verilerini destekleyen bir başka bulgu kromatogramda 9 dakika civarında yer alan geniş pikin çeşitli alkil aminlere özgü olmasıdır. TBATFB'in PMBTA'nın üzerine adsorblanlığı kesin olarak kanıtlanmıştır. Gözlenen ve tanımlanabilen kararlı ürünler Çizelge 5 özetiyle özetlenmiştir.



Zaman (dak)

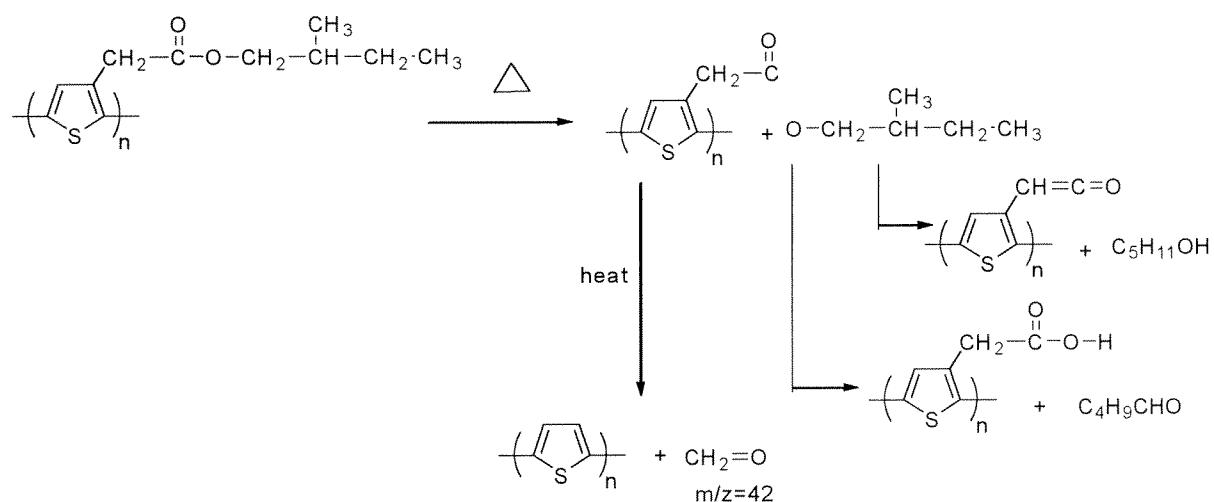
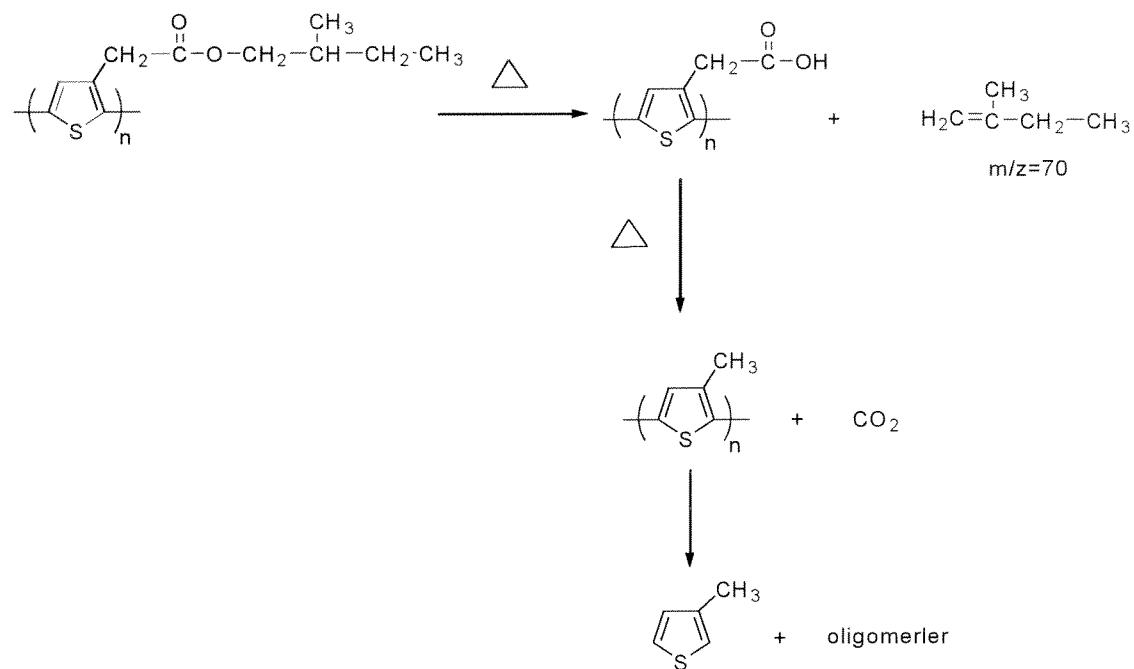
Şekil 14. PMBTA'nın Curie noktası pirolizi GCMS kromatogramı

Çizelge 6. PMBTA'nın Curie noktası pirolizi sonunda gözlenen ürünler

RT (dak)	Ürün
1.33	CO <sub>2</sub> , CS
1.35	2metil-1-propin
1.45	1,1 dimetil siklopropan
1.78	CH <sub>2</sub> =CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1.84	2-metil-butanal
3.61	2-metil tiyofen
9.30	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>
9.58	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> F
12.4	2-tiyofen asetik asit
19.2	Monomer

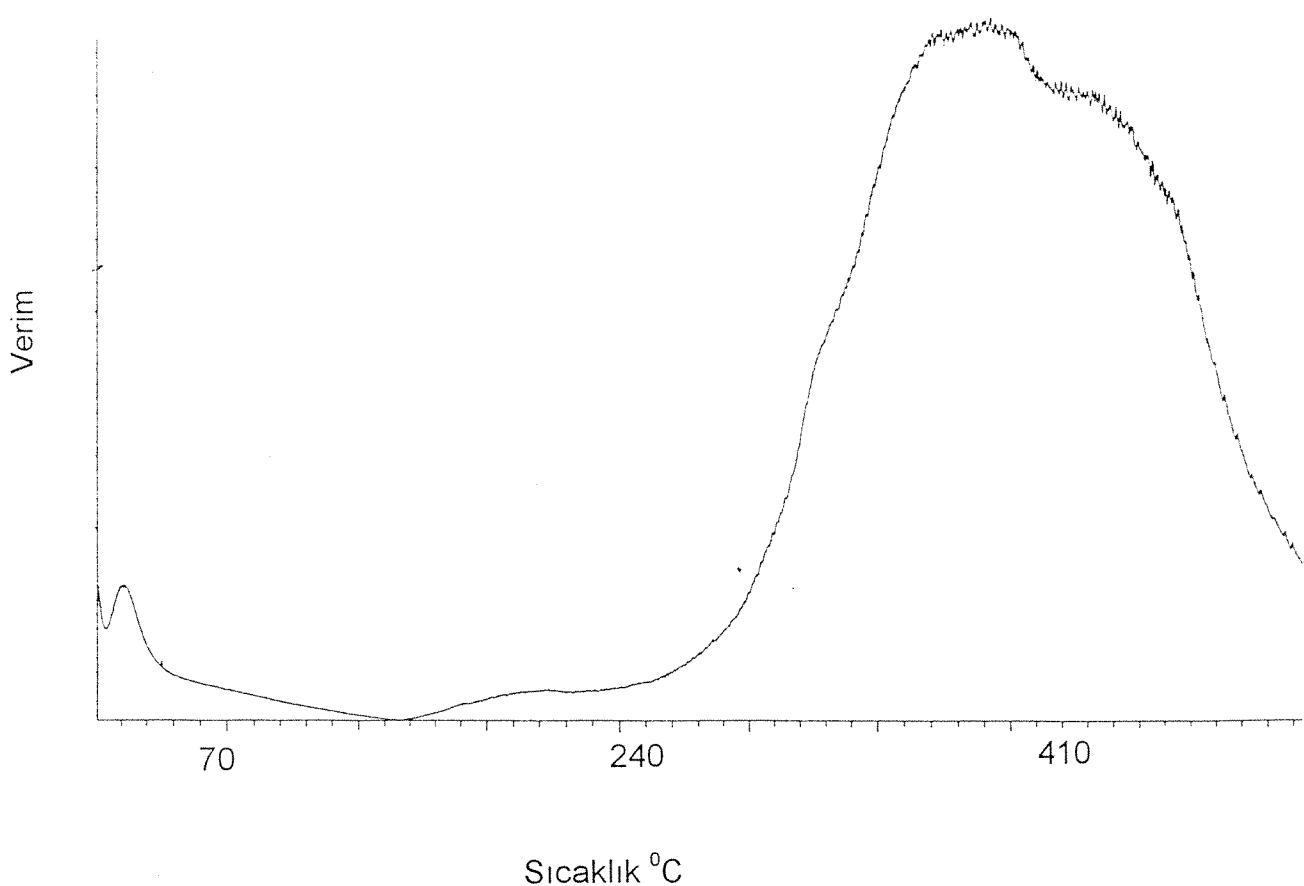
Bu bulgular ışığında PMBTA'nın ısıl bozunum mekanizması önerilmiş ve Mekanizma 4'de verilmiştir. Piroliz kütle spektrometre sonuçları MBTA'nın tiyofen halkası üzerinden polimerleştiğini göstermektedir. Fakat deney şartları saf PMBTA'nın eldesine olanak vermemiştir. Polimer oldukça çok miktarda TBATFB içermektedir. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kullanılarak katkı maddesi polimerden uzaklaştırılabilmektedir. Bu durumda ise polimeri tekrar elektroda kaplamak olanaksızdır.

**Yordam 5.** PMBTA'nın önerilen ısıl bozunum mekanizması

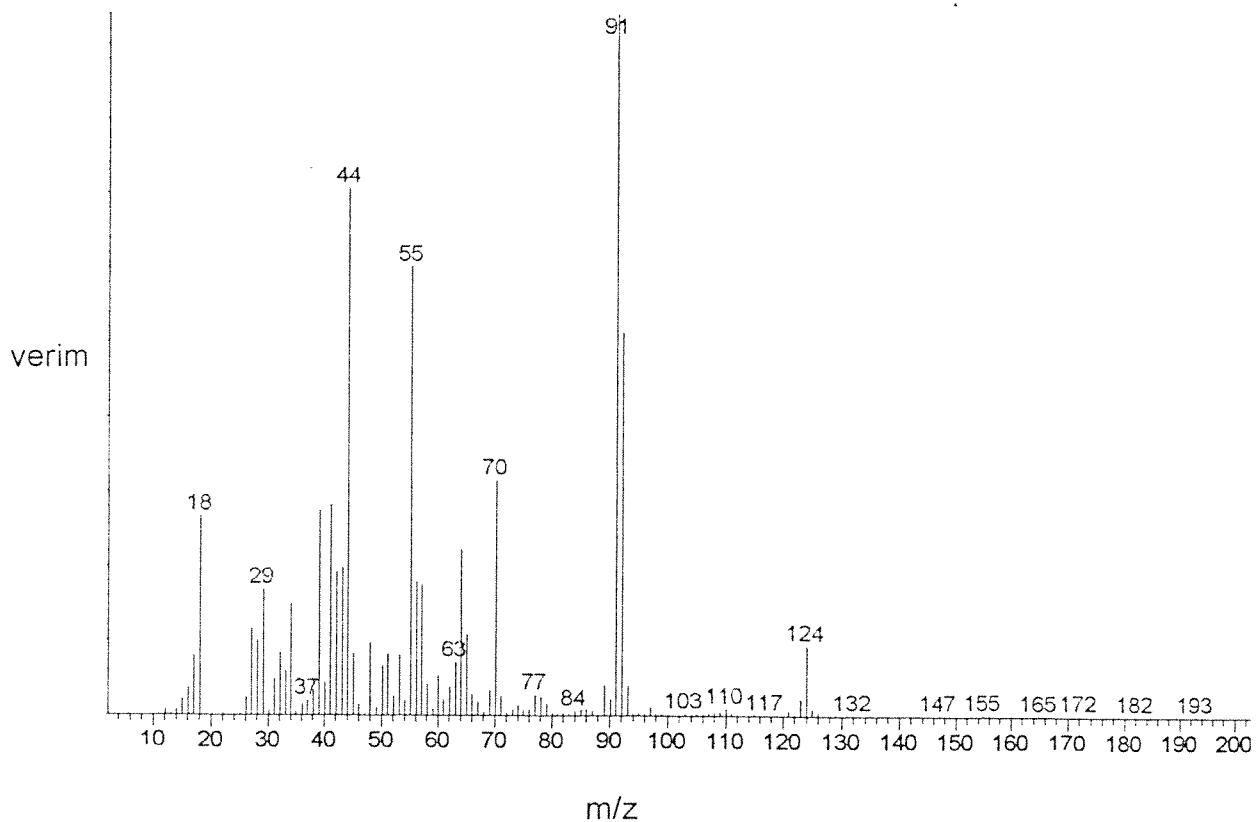


### 3. PMBTA/PPY kopolimeri

PMBTA/PPY kopolimer olduğu düşünülen örneğin direkt pirolizi sırasında elde edilen toplam iyon verimi sıcaklık profili Şekil 15'te verilmiştir. Bozunum  $200^{\circ}\text{C}$  dolaylarında başlamakta ve geniş bir sıcaklık bölgesinde bozunum ürünleri oluşmaktadır. İyon verimi  $360^{\circ}\text{C}$ de maksimum değere çıkmaktadır. Başlangıçta yer alan pikte kaydedilen kütle spektrumları bu bölgede çözücü olarak kullanılan  $\text{H}_2\text{O}$  ve monomerin buharlaştığını göstermektedir.  $200^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde yer alan geniş pik üzerinde bir çok omuz dikkati çekmektedir. Değişik sıcaklıklarda kaydedilen kütle spektrumları incelemiştiğinde PPY'nin piroliz sonuçlarında olduğu gibi  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ye özgü  $M/z= 91$  pikinin en şiddetli olduğu saptanmıştır (Şekil 16).



Şekil 15. PMBTA/PPY'nin toplam iyon verimi-sıcaklık profili



Şekil 16. PMBTA/PPY'nin  $360^{\circ}$ deki piroliz kütle spektrumu

Çizelge 7'de toplam iyon verimi sıcaklık profilinde yer alan pik maksimumlarda ve omuzlarda ölçülen kütle spektrumlarındaki şiddetli/veveya karakteristik pikler özetlenmiştir.

Şekil 17 ve 18'de PMBTA/PPY'de gözlenen daha önce incelen sırası ile PPY bazlı ve PMBTA bazlı iyonların iyon verimi sıcaklık verimleri yer almaktadır. Şekil 17'den görüleceği gibi PPY'e özgü piklerin davranışını kopolimerde homopolimerde gözlenen davranışılara oldukça benzerdir. PTS'nin parçalanmasına özgü toluen  $C_6H_5CH_3$  ve  $SO_2$  iyonları benzer profil gösterirken ve aynı sıcaklıkta maksimum verime ulaşırken, yine PTS'nin moleküller iyonu daha düşük sıcaklıklarda kütle spektrumunda yer almaktadır. Fakat bu defa PTS'nin moleküller iyonunun verimi daha düşüktür. Kopolimerde  $H_2O$ ,  $CO_2$  ve  $H_2S$  pikleri PPY'e göre farklılık göstermektedir.  $H_2O$  piki özellikle başlangıçta çok şiddetlidir. Öte yandan  $CO_2$  piki yüksek sıcaklıklarda daha güçlündür. Düşük sıcaklık bölgesinde  $H_2O$ 'nun fazlalığı madde üzerine adsorblanmış suyu göstermektedir. Öte yandan örneğin  $COO^-$  grubu içermesi yüksek sıcaklıklardaki  $CO_2$  artışını açıklayabilir. PMBTA/PPY örneğinde de pirole özgü pikin ve oligomer piklerinin verimleri oldukça düşüktür. Yine pirol halkasının parçalandığına işaret eden moleküller spektrumda yer almaktadır. Dolayısı ile polipirolin ağsı bir yapı içerdığı önerilebilir.

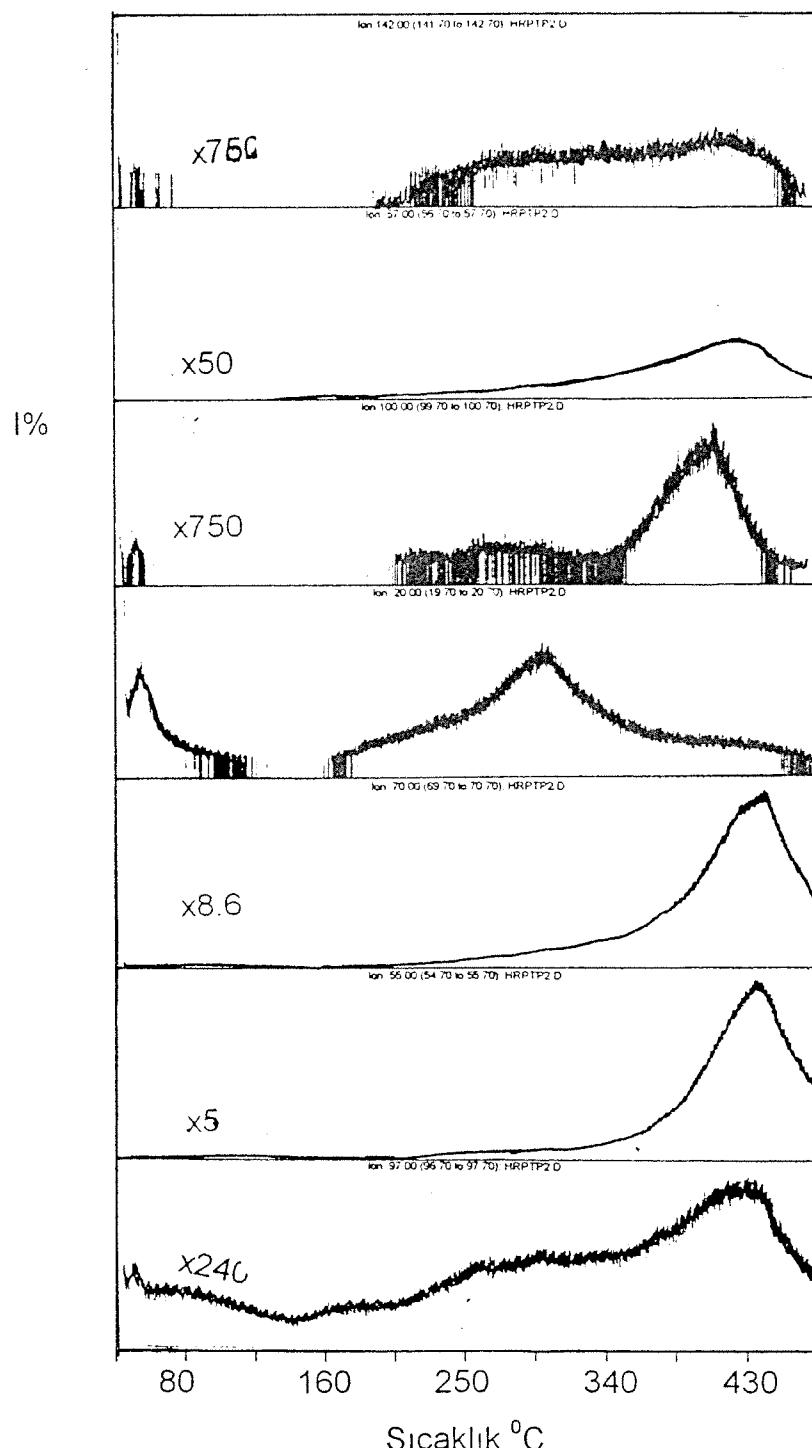
Kopolimerde PMBTA'ya özgü piklerin iyon veriminde oluşan farklılıklar son derece belirgindir. TBATFB'tın amin kısmının karakteristik pikleri hemen hemen tamamıyla yok olmuştur. Benzer şekilde TMBTA'nın monomer piki de spektrumda yer almamaktadır.  $C_4H_9^+$  piki ( $m/z=57$ ) sadece TBATFB'tan kaynaklanmaktadır. Bu pik aynı zamanda da MBTA'nın karakteristik pikidir. Bu şartlarda PMBTA'ya adsorblanan katkı maddesi, monomer ve düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin pirolün elektrolizi sırasında matrisden uzaklaştığı düşünülebilir. Fakat, daha düşük verimde olmakla birlikte PMBTA'nın esas parçalanma ürünü olarak saptanan, ana zincire bağlı yan grupların kopması ile oluşan parçacıklara özgü piklerin spektrumda yer alması elde edilen örneğin her iki polimer grubunu da içerdığını işaret etmektedir.

Çizelge 7. PMTBA/PPY'nin ısıl bozunumu sırasında ölçülen kütle spektrumlarında gözlenen şiddetli ve/veya karakteristik pikler.

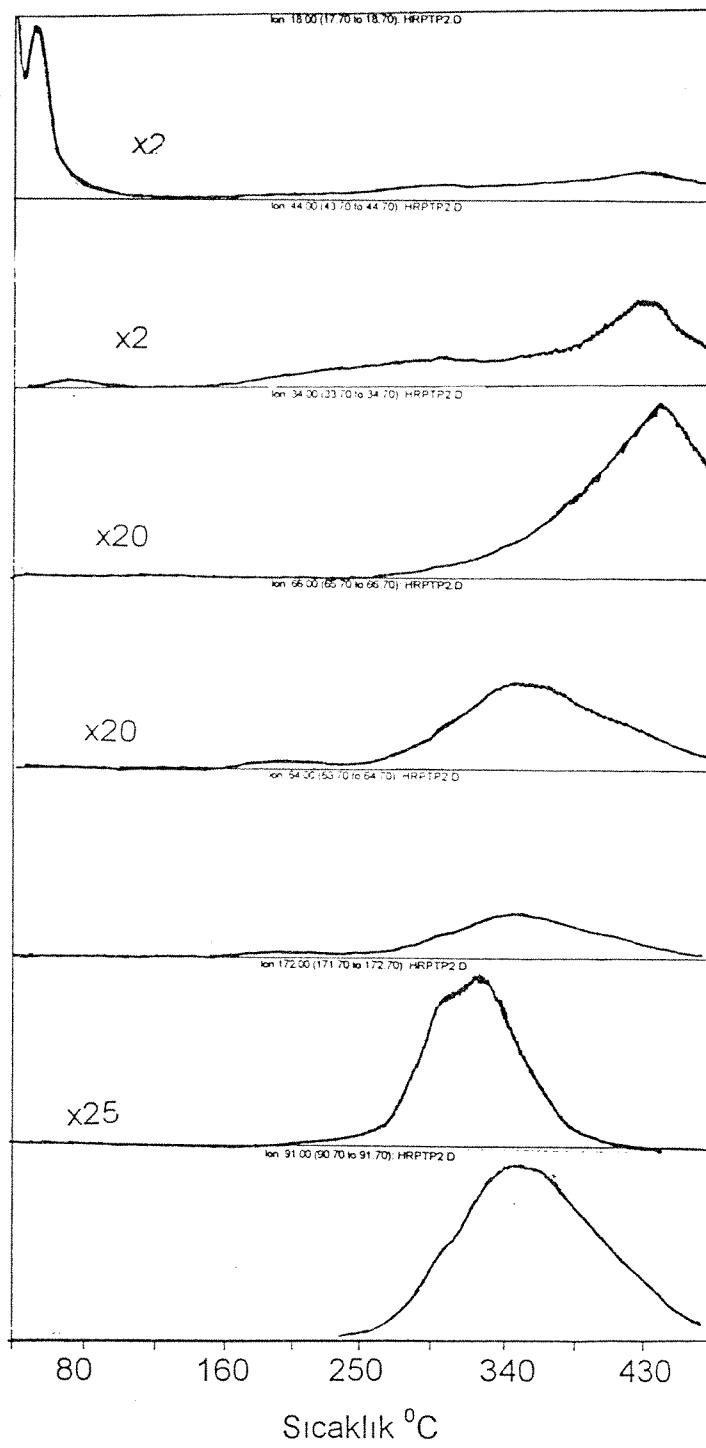
PMBTA			
m/z	360°C	427°C	
18	57	133	H <sub>2</sub> O
26	8	21	CN, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
27	24	66	HCN, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>
39	95	159	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
41	42	141	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , CHCO
42	17	93	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , CH <sub>2</sub> CO
43	86	361	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>2</sub> CHO
44	101	327	CO <sub>2</sub> , CS, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
45	33	51	COOH
48	108	102	SO
49	6	7	BF <sub>2</sub>
51	61	66	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>
55	29	208	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>
57	31	105	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
59	2	8	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
64	254	239	SO <sub>2</sub>
65	120	111	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
66	25	25	M-H
67	3	8	Monomer, (Py)
68	1	3	BF <sub>3</sub>
70	25	129	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> , NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
71	4	12	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
77	19	21	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
83	1	3	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S
84	3	5	Tiyofen, NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
91	1000	1000	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> , PyC≡CH
92	601	574	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> , PyC≡N, PyCH=CH

Çizelge 7'nin devamı

93	47	44	PyC=NH, PyCH=CH <sub>2</sub>
94	2	3	PyCH=NH
97	2	6	CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S
98	1	2	CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S, NC <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
100		2	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
107	10	4	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O
115	1	1	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OCO, NC <sub>7</sub> H <sub>17</sub>
119		1	HN=C=Py=C=NH
124	20	62	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S)CH=CO
125	2	7	(C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S)CH <sub>2</sub> CO
131		1	D-H
132		1	Dimer
142		1	NC <sub>9</sub> H <sub>20</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S)CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
155	2	2	PTS-OH, Monomer-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
172		3	p-toluene sülfonik asit (PTS)



Şekil 17. PMBTA/PPY'nin pirolizi sırasında oluşan PMBTA kaynaklı bazı iyonların iyon verimi sıcaklık eğrileri

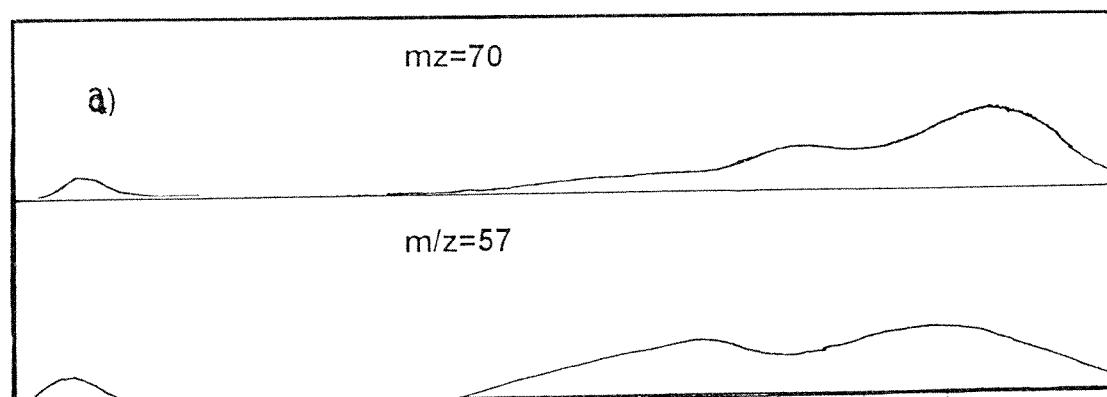
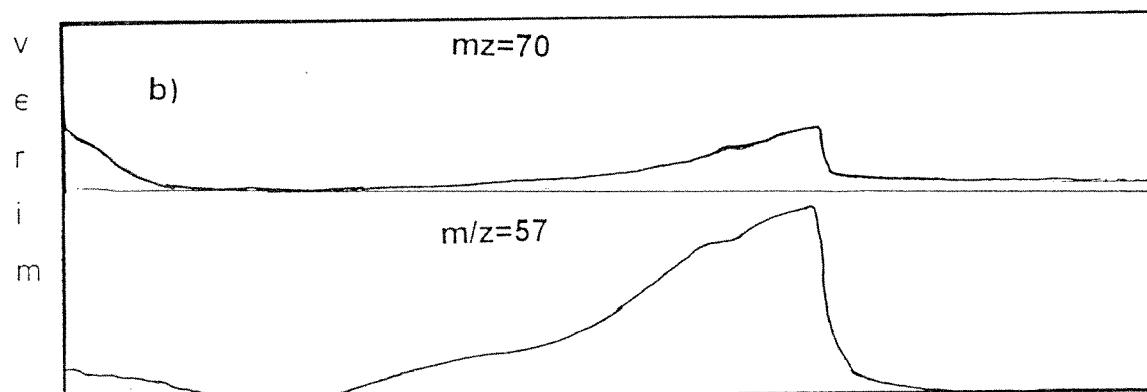
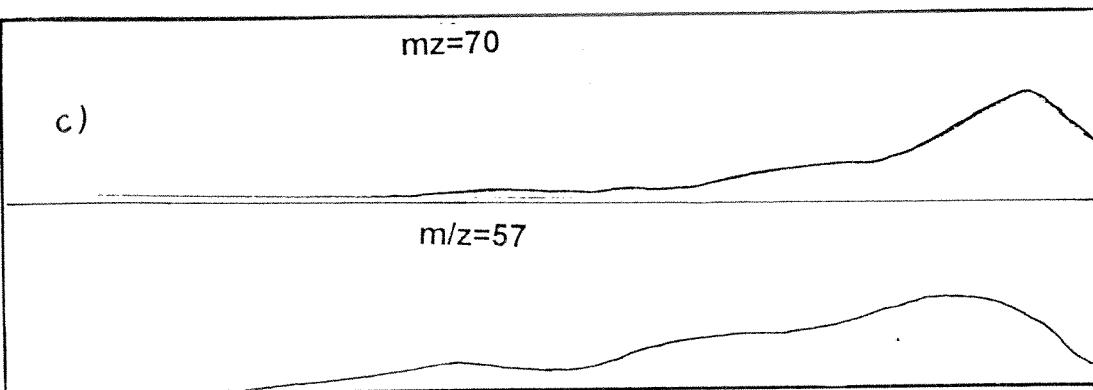


Şekil 18. PMBTA/PPY'nin pirolizi sırasında oluşan PPY kaynaklı bazı iyonların iyon verimi sıcaklık eğrileri

İddiamızı kesinleştirmek için örnek olarak  $m/z=70$  deki ( $C_5H_{10}$  ve  $NC_4H_8$ ) ve  $m/z=57$  deki ( $C_4H_7$ ) piklerin PMBTA'da polimerin çözünen ve çözünmeyen kısmında, PPY'de ve PMBTA/PPY'de saptanan iyon verimi sıcaklık eğrileri Şekil 19 ve 20'de verilmiştir. Şekil 19'dan da görüleceği gibi  $m/z=70$  ve  $m/z=57$  pikleri düşük sıcaklıklarda ağırlıklı olarak TBATFB'in parçalanmasından, yüksek sıcaklıklarda ise polimer ana zindrine bağlı yan grupların kopmasından kaynaklanmaktadır. Bu pikler PPY'de de C, H, O ve N oluşturmuş olduğu tanımlanmamış yapılarda bir miktar ile bulunmaktadır. Fakat şekillerden de görülebileceği gibi oluşum sıcaklıkları tamami ile PMBTA'ya göre farklıdır. Şeillerden de açıkça anlaşılabileceği gibi yüksek sıcaklıklarda PMBTA'nın bozunumu gerçekleşmektedir.

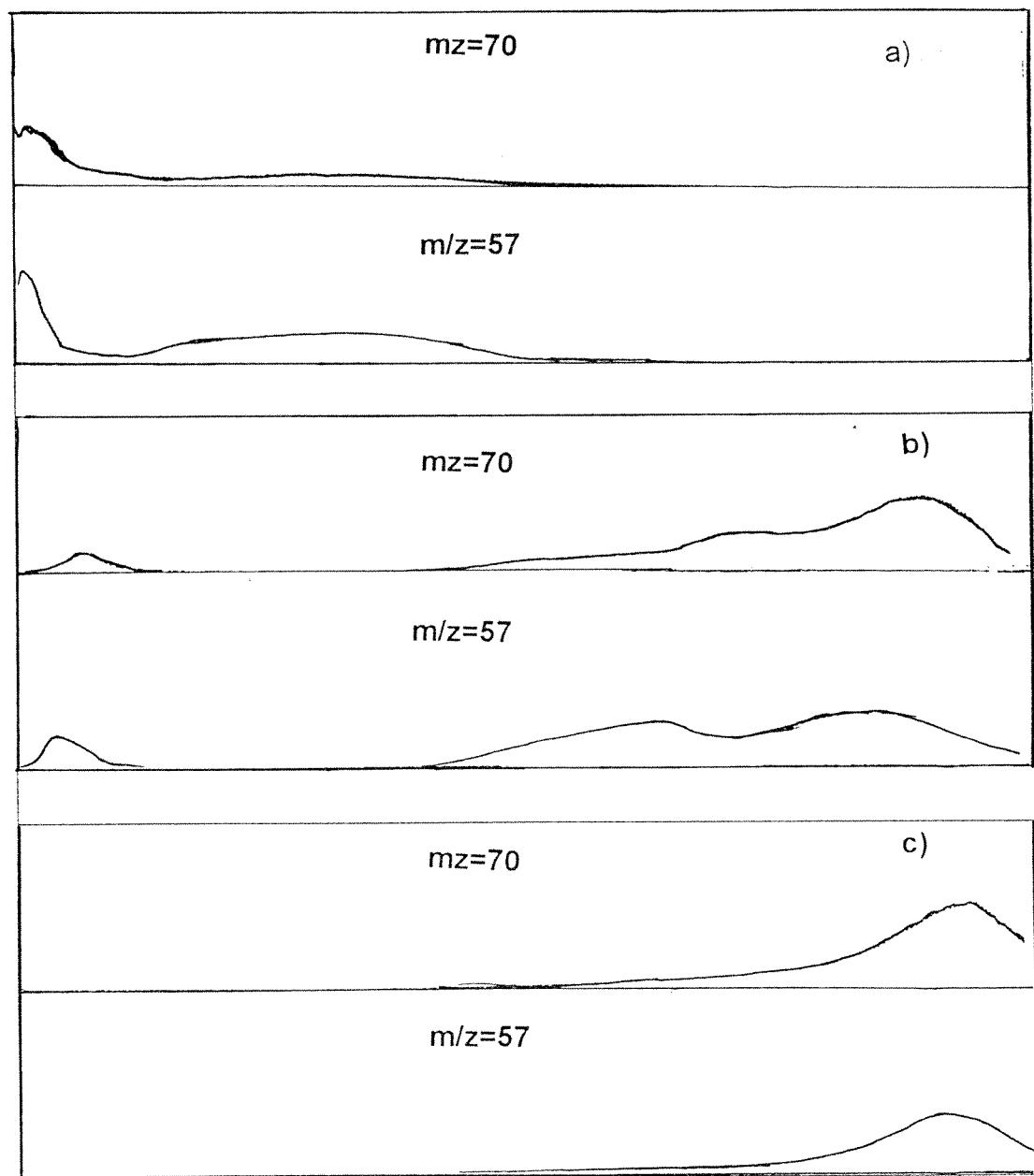
Kopolimerde yer alan PPY ve PMBTA'ya özgü parçacıklara özgü piklerin farklı sıcaklıklarda gözlenmesi elde edilen kopolimerin blok kopolimeri olduğuna işaret etmektedir.

Kopolimerin termal gravimetri analizleri de yapılmış ve TGA'sı Şekil 20'de verilmiştir. Fakat örneğin çok miktarda su içermesi analiz sonuçlarını etkilemiştir. Fakat yine de önemli miktarda ağırlık kaybının  $300^0$ nin üzerinde başladığı ve oldukça geniş bir bölgede gerçekleştiği görülmektedir.



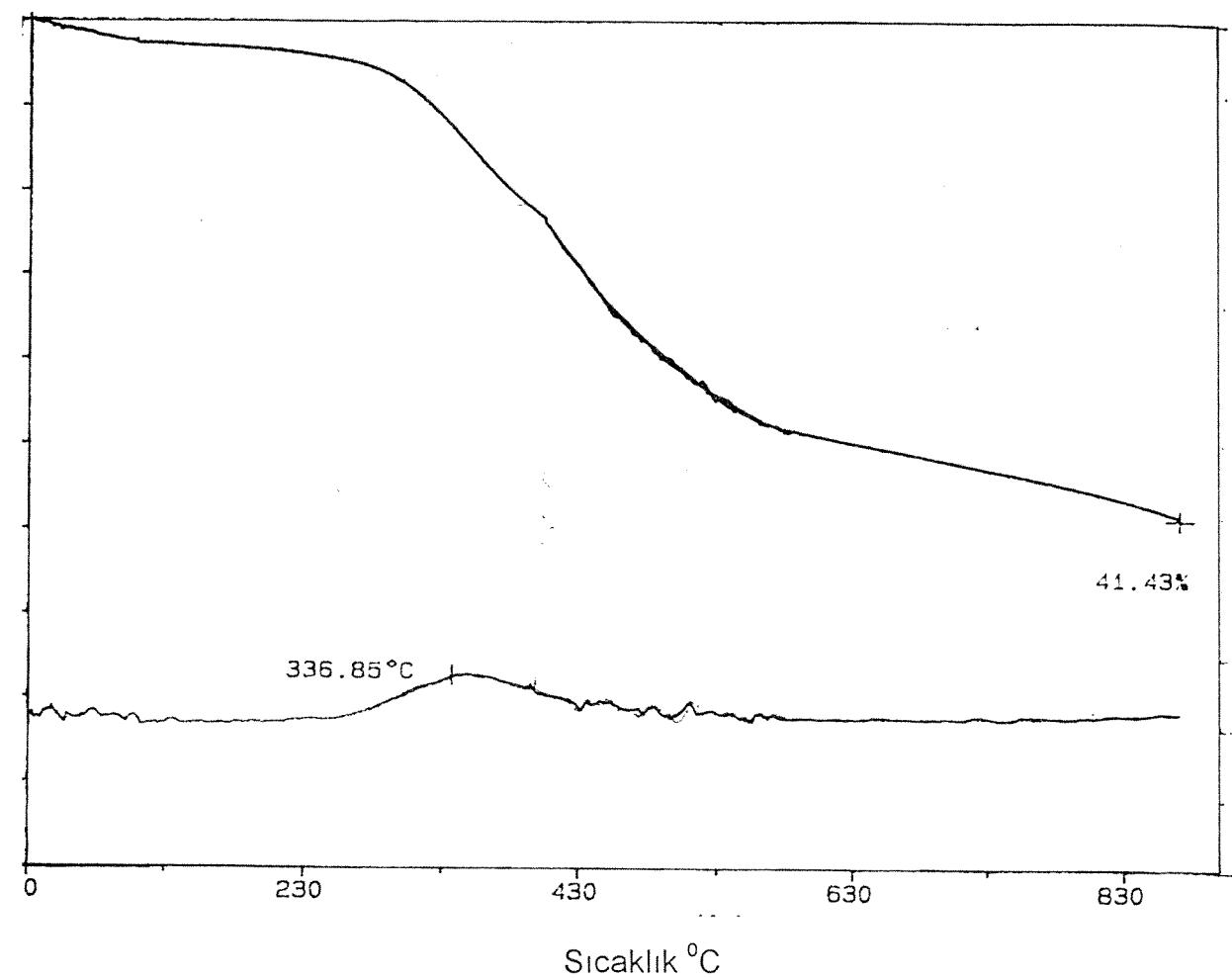
Sıcaklık  $^{\circ}\text{C}$

Şekil 19. a)PMBTA'nın, b)çözünen ve c)çözünmeyen pirolizi sırasında oluşan bazı iyonların iyon verimi sıcaklık eğrileri



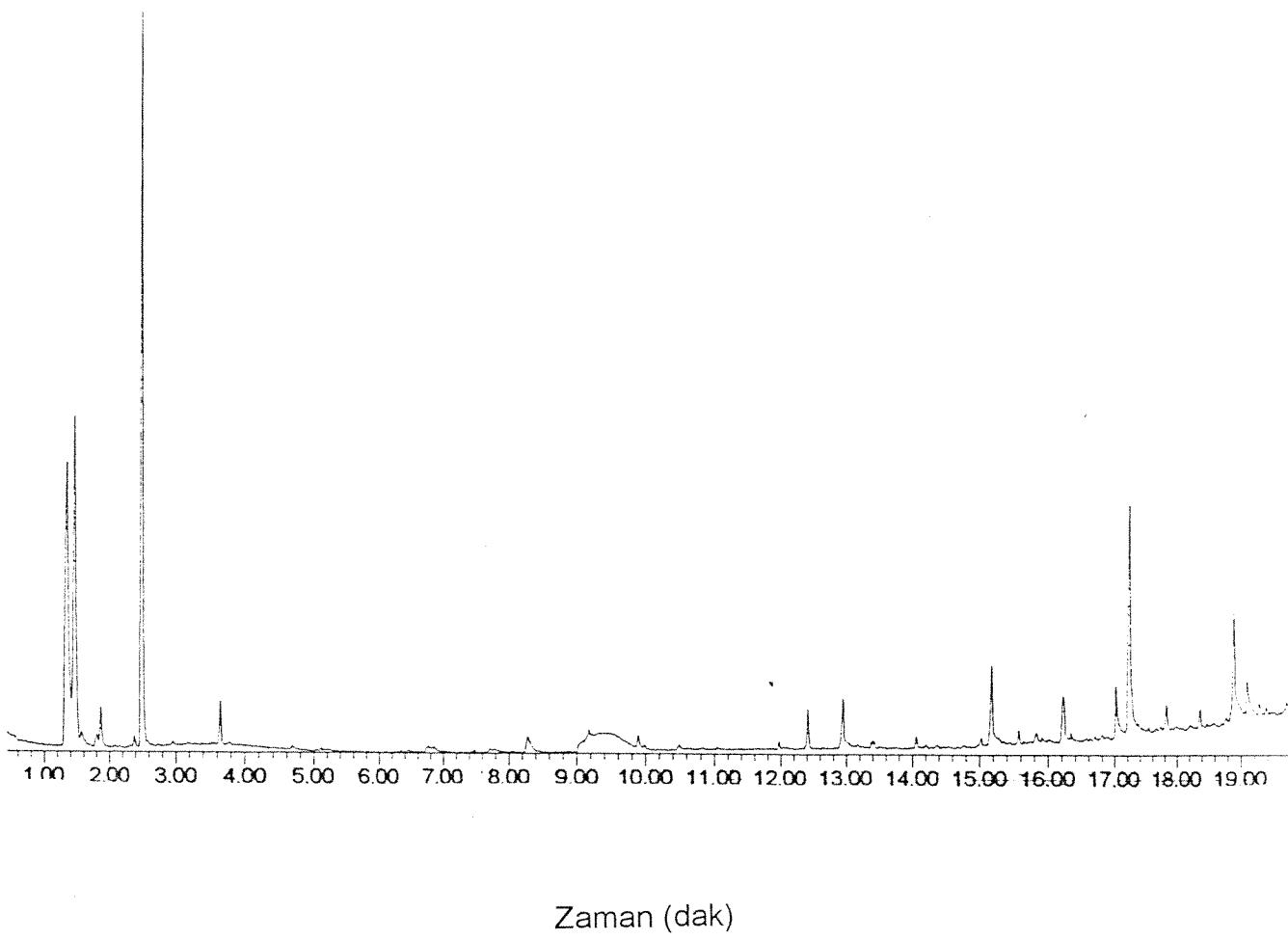
Sıcaklık  $^{\circ}\text{C}$

Şekil 20. PMBTA/PPY, PMBTA ve PPY'nin pirolizi sırasında oluşan bazı iyonların iyon verimi sıcaklık eğrileri



Şekil 21. PMBTA/PPY'nin TGA'sı

PMBTA/PPY örneğin Currie noktası pirolizi sonunda elde edilen kromatogramda hem PMBTA'nın hem de PPY'nin bozunumu sırasında gözlenen moleküllere özgü pikler yer almaktadır. CN-GCMS kromatogramı Şekil 22 'de verilmiştir. Bu piklerde kaydedilen kütle spektrumlarının analizi sonunda tanımlanan moleküller Çizelge 8'de yer almaktadır.



Zaman (dak)

Şekil 22. PMBTA/PPY Curie noktası pirolizi GCMS kromatogramı

Çizelge 8. PMBTA/PPY'nin Curie noktası pirolizi sonunda gözlenen ürünler

RT (dak)	ürün
1.33	CO <sub>2</sub> , CS
1.35	2metil-1-propin
1.45	1,1 dimetil siklopropan
1.57	CH <sub>3</sub> COOH
1.84	2-metil-butanal
2.38	pirol
2.49	toluen
3.63	1-butanal-2-metilasetat
7.72	Benzoik asit
8.28	Dekanal
9.30	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>
9.58	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> F
12.4	2-tiyofen asetik asit
13.38	Dietil fitalat
19.2	Monomer

Bu sonuçlardan, sentezlenen örneğin kopolimer olduğunu göstermektedir. PPY'de pirol piki çok zayıfken, gerçekte daha az hassas olan GCMS analizinde ilgili pikin daha şiddetli olması kopolimerdeki ağsı yapının saf polimere göre daha az olduğu şeklinde açıklanabilir. Yine elde edilen veriler PPY'nin ıslık kararlılığının kopolimerde daha aryttığını göstermektedir. Sentezlenen polimerlerin iletkenlik değerleri Çizelge 9'da verilmiştir. Bu şartlarda

Çizelge 9. Sentezlenen Polimerlerin İletkenlik Değerleri

Polimer	Elektrot tarafı	Çözücü tarafı
PMBTA	$8 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-3}$
PPY	$10^2$	
PMBTA/PPY	$2 \times 10^{-1}$	$4 \times 10^{-1}$

Kopolimerin çözünürlüğünün ve ıslık kararlılığının artması mekanik özelliklerin aryttığını göstermektedir. İletkenlik değerleri ise kopolimerde her iki bileşkenin varlığını bir kez daha desteklemektedir.

### **III. SONUÇLAR**

1. Bu çalışmanın ilk aşamasında elektrokimyasal olarak polipirol, (PPY), poli(2-metilbutil 2-(3-thienil)asetat), (PMBTA) ve PMBTA/PPY kopolimeri sentezlenmiştir. Polimerlerin FTIR, TGA , DSC ve SEM analizlerinin elde edilen polimerlerin yapısını aydınlatmakta yeterli olmadığı saptanmıştır.
2. Sentezlenen polimerlerin piroliz kütle spektrometre analizleri direkt diroliz kütle spektrometre ve Curie noktası gaz kromatografi kütle spektrometre teknikleri kullanılarak yapılmıştır.
  - a. Polipirolün ıslı bozunumu sırasında monomere ve oligomere özgү piklerin zayıflığı yanında pirol halkasının parçalandığını gösteren piklerin kütle spektrumlarında yer alması polimerin ağısı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Katkı maddesinin buharlaşmadan önce parçalanması, yüksek sıcaklıklarda  $H_2S$  oluşumu ve Curie noktası pirolizi sonunda 3-metil benzonitrilin oluşumunun saptanması, katkı maddesi ile polipirol arasında güçlü, büyük bir olasılıkla kimyasal etkileşim olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, bulgularımız polipirolün sentez ve saklanma süresinde önemli ölçüde oksitlendiğini göstermiştir.
  - b. Piroliz kütle spektrometrik analizler poli(2-metilbutil 2-(3-thienil)asetat'ın ıslı bozunumunun ana zincire bağlı yan grupların kopması ile başladığını göstermiştir. Bulgularımız polimerörneğinde, oldukça önemli miktarda, galvonastatik elektroliz sırasında kullanılan elektrolitin, monomerin ve düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin adsorblanlığı yönündedir. Elde edilen veriler kullanılarak monomerin parçalanma mekanizması ve PMBTA'nın ıslı bozunum mekanizması önerilmiştir.
  - c. Kopolimerin piroliz kütle analizleri her iki homopolimer grubunun birbirinden bağımsız davranışını göstermektedir. Bu durum elde edilen kopolimerin blok yapıya sahip olduğu önerisini desteklemektedir. Deney

sonuçları örgü polimerinde yer alan safsızlıkların, polipirolün tiyofen halkası üzerinden polimerleşmesi sırasında ortamdan uzaklaştığını göstermiştir. Polipirolde gözlenen ağısı yapının kopolimerde azaldığının saptanması, kopolimerin çözünürlüğündeki artışla da desteklenmiştir. Bu bulgulara rağmen ısıl kararlılıkta belirlenen artış kopolimerin mekanik özelliklerindeki olumlu yöndeki gelişmeyi desteklemektedir.

3. Bu çalışma, piroliz kütle spektrometre tekniklerinin polimerlerin yapısı, safsızlıkların saptanması, polimerlerin ısıl kararlılığı, ısıl bozunum mekanizmaları ve ürünlerini saptamaktaki önemini göstermektedir. Direkt piroliz kütle spektrometre tekniği daha çok yapısal ve ısıl özelliklerin analizlerinde yarar sağlarken bozunum ürünlerinin belirlenmesinde Curie noktası piroliz GCMS tekniği öne çıkmaktadır.

## Kaynaklar

1. Skotheim T.A. (Ed) "Handbook of Conducting Polymers", Maecel Dekker Inc., New York (1986).
2. Lindenberger, H., Schafer-Siebert, D., Roth, S., and Hanack, H., Synth. Met., 18, 37(1987).
3. Quian, R., and Qui, J., and Shen, D. , Syth. Met. 18, 12 (1987).
4. Chen, X.B., Issi, J.-P., Devaux, J., and Billaud J. D., Mat. Science 32 1515, (1997).
5. Mathys, G.I. , and Truong, V.-T , Synth. Met. 89, 103, (1997).
6. Thieblemont, J.C. , Brun, A. , Marty, J., Planche, M. F., and Calo, P., Polymer 36 (1997).
7. Selampınar, F. , Akbulut, U. , Yalcin, T., Süzer, S., and Toppare, L., Synth. Met., 62, 201, (1994).
8. Wang, H.L., Toppare,L., and Fernandez, J.E., Macromolecules, 23, 1053, (1998).
9. Stanke, D., Hallensleben, M.L. , and Toppare, L., Macromol. Chem. Phys., 196, 75, (1995).
10. Stanke, D. , Hallensleben, M.L., and Toppare, L., Synth. Met. 72,89, (1995).
11. Stanke, D. Hallensleben, M.L., Toppare, L, Macromol. Chem. Phys., 196, 1697, (1995).
12. D'Haese, F., and Goethals, E.J. ,Br. Polym. J., 20,103,(1998).
13. Tezuka,Y., and Goethals, E.J., Eur.Polym. J. 18,991, ( 1982).

14. Hızal, G., Yagci, Y., and Schnabel, W. , Polymer 20, 4443, (1994).
15. Önen, A. , and Yagci, Y. Angew. Makromol. Chem. 243, 143, (1996).
16. Başkan, A., Denizligil, S., and Yagci, Y. , Polm. Bull., 36,27, (1996).
14. McNeil, I.C. , Polym. Eng. Sci., 20, 668, (1980).
15. Emmerich, W.D., Janoschek, J. and Kaisersberger, E., J. Therm. Anal. 35, 1067, (1989).
16. Barnes , P.A., Thermochim . Acta., 114,1, (1987).
17. Cameron, G.G., Bryce, W.A., and McWalter, I.T., Eur. Polym. J. 20, 563, (1984).
18. Holdiness, M.R. , Thermochim. Acta, 75, 361, (1984).
19. Morelli, J.J. , J. Appl. Pyrol., 18,1, (1990).
20. Wang, F.C.Y , Gerhart, B.A., and Smith, P.B., Anal. Chem. 67,3536, (1995).
21. Monobe, T., Ohtani, H., Usami, T., and Mori , T., J. Anal. and App. Pyrolysis, 33,121, (1995).
22. Schulten, H.R., and Görtz, W., Anal. Chem. 50,428, 1978
23. Fares, M.M. , Yaçın, T., Hacaloğlu, J. , Güngör, A., and Süzer, Ş., Analyst , 119, 693 (1994).
24. Vatansever, F., Akbulut, U., Toppore, L., and Hacaloğlu, J. , Polymer ,37, 1103, (1996).
25. Yiğit, S., Hacaloğlu, J., Akbulut, U., and, Toppore, L., Synth. Met., 84,205, (1997).
26. Hacaloğlu, J., and Ersen, T., Rapid Com. Mass Spec. 12,1793, (1998).

27. Hacaloğlu , J., Fares, M.M., Ertugrul, N., Ersen, T., and, Süzer, Ş., Europ. Polym. J., 35,939, (1999).
28. Uyar, T., Toppare,T., and Hacaloğlu, J., Macromol. Rap Comm.22, 199, (2001).
29. Uyar, T., Toppare,T., and Hacaloğlu, J., Synt. Metals, 119, 307, (2001).
30. Uyar, T., Toppare,T., and Hacaloğlu, J., "Spectroscopic investigation of oxidation of p-toluene sulfonic acid doped polypyrrole" Synthetic Metals' 123, 335, 2001.
31. Uyar, T., Toppare,T., and Hacaloğlu, J., J.M.S. Pure and Appl. Chem. A38, 1141, (2001).
32. Uyar, T., Toppare,T., and Hacaloğlu, J., J. Anal. App. Pyrol. 64(1) 1-13( 2002).

## PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: TBAG-1997 (100T132)

Proje Başlığı:

### İLETKEN AŞI KOPOLİMERLERİNİN YAPISAL ANALİZİ

Proje Yürüttücsü ve Yardımcı Araştırmacılar:

Prof. Dr. Jale Hacaloğlu

Prof. Dr. Levent Toppare

Ceren Özدilek

Anıl Levent

Projenin Yürüttüldüğü Kuruluş ve Adresi

Orta Doğu Teknik Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü  
06531 Ankara

Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:

Orta Doğu Teknik Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü  
06531 Ankara

Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1.2.2001-1.2.2002

Öz (en çok 70 kelime)

Bu çalışmada, iletken polimerlerin mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla elektrokimyasal olarak sentezlenen aşı kopolimerlerinin yapışal analizde direkt piroliz kütle spektrometre ve Curie noktası piroliz gaz kromatografi kütle spektrometre teknikleri kullanılmış ve elde edilen kopolimerin blok kopolimer yapısına sahip olduğu saptanmıştır. Sonuçlarımız, direkt piroliz tekniğinin polimerlerin yapılarının, ısıl kararlılıklarının ve ısıl bozunum mekanizmalarının belirlenmesinde daha etkin olduğunu göstermiştir. Curie noktası piroliz tekniğinin ise kararlı ısıl bozunum ürünlerinin belirlenmesinde etkili olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler:

Piroliz Kütle spektrometresi  
İletken Polimerler  
İletken Aşı Kopolimerleri  
Isıl Bozunum

Projeden kaynaklanan Yayınlar:

1. C. Özدilek, L. Toppare, J. Hacaloğlu "Characterization of p-toluene sulfonate doped polypyrrole grown on polymer matrix by direct insertion probe mass spectrometry" *J. Anal. and App. Pyrol* 64(2), 363-378, 20002.
2. A. Levent, J.Hacaloğlu, L. Toppare, Y.Yağcı "Synthesis and characterization of a new copolymer of PTSA doped Polypyrrole" *Synthetic Metals* düzeltilmiş kopya yollandı. 2002.
3. C. Özdilek, L. Toppare, J. Hacaloğlu "Characterization of p-toluene sulfonate doped polypyrrole grown on polymer matrix by direct insertion probe mass spectrometry" *Synthetic Metals* hakem aşamasında 2001.
4. A. Levent, J. Hacaloğlu, L. Toppare, "Synthesis and characterization of a new copolymer of BF<sub>4</sub> doped Polypyrrole", 2002 hazırlık aşamasında
5. A. Levent, J. Hacaloğlu, L. Toppare, "Synthesis and characterization of BF<sub>4</sub> doped Polypyrrole/Poly(2-methylbutyl 2-(3-thienyl) acetate)" 2002 hazırlık aşamasında.

Bilim Dalı : Fizikokimya

Doçentlik B. Dalı Kodu : Polimer