



Kriyojel/İletken Polimer Kompozitlerinin Hazırlanması Ve Sensör Olarak Uygulanabilirliğinin İncelenmesi

Proje Kodu: 1001

Proje No: 214M130

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Nurettin ŞAHİNER

Araştırmacı(lar):

Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

Doç. Dr. Kıvanç SEL

Bursiyer(ler):

Selin SAĞBAŞ

Sema YILDIZ

Suzan YANIK

Ruhsar Ela İRİŞ

Sultan BÜTÜN

Mart 2017
ÇANAKKALE

ÖNSÖZ

Son yıllardaki polimer bilimindeki gelişmeler çok değişik amaçlar için çok değişik yapıda ve bileşimde, boyutta ve gözeneklilikte ve morfolojik yapılarda polimerlerin hazırlanmasına olanak tanımıştır. Süper gözenekli yapıya sahip olan kriyojeller hidrojenlerin bir türü olup hem sentez hemde çok daha fazla çapraz bağlayıcı miktarları kullanılması bakımından hidrojenler oldukça farklıdır. Bu proje kapsamında değişik fonksiyonel gruplara sahip süper gözenekli kriyojelleri sentezlenmiş ve bunlarde iletken olarak bilinen poli(anilin) (p(An)), poli(pirol) (p(Py)) ve poli(tiyofen) (p(Th)) polimerlerinin sentezi için destek materyal olarak kullanılmıştır. Kriyojellerin üstün mekanik dayanım, elastikiyet, kontrol edilebilir iyonlaşabilen gruplar ve değişik fonksiyonel gruplara sahip olabilmelerinin yanında dış etkilere hızlı tepki verme gibi normal hidrojenlere göre çok üstün özellikleri iletken polimerlerin özellikleri ile birleştirilerek yeni sensör uygulamalarında kullanılacak kompozit materyaller hazırlanmıştır. Sentezlenen değişik fonksiyonel gruplara ve sulu ortamlarda iyonlaşabile güçlerine sahip kriyojel/iletken polimer kompozit materyallerin karakterizasyonları yapılarak HCl, NH₃ ve CO₂ gibi gazlara, metilen mavisi ve metil oranj gibi boyalara ve nitrofenolik ve herbisitler gibi bileşikler için potansiyel sensör uygulamaları incelenmiştir. Ayrıca, iletkenliğ ile bilinen grafen oksit (GO) de süper gözenekli kriyojel içireisne sentez sırasında katılarak kriyojel-GO kompozitleri hazırlanmıştır. Bu GO kriyojellerde çeşitli indirgeyici ajanların sulu çözeltileri ile muamele edilerek iletkenlik değerleri arttırıldıktan sonra yine iletken p(An), p(Py) ve p(Th) polimerleri için destek materyal olarak kullanılmıştır. Sentezlenen üstün performanslı kriyojel-grafen oksit/iletken polimer kriyojel kompozitleri de çeşitli moleküller için potansiyel sensör uygulamaları incelenmiştir.

Bu proje Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından 214M130 Nolu proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|----|
| ÖNSÖZ | i |
| İÇİNDEKİLER..... | ii |
| ŞEKİLLERİ LİSTESİ..... | v |
| TABLolar LİSTESİ | ix |
| ÖZET | x |
| ABSTRACT | xi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ..... | 5 |
| 3. GEREÇ VE YÖNTEMLER..... | 7 |
| 3.1 Materyaller | 7 |
| 3.2 Süper Gözenekli Kriyojellerin Sentezi..... | 8 |
| 3.2.1 İyonik Olmayan Süpergözenekli Kriyojellerin Sentezi..... | 8 |
| 3.2.1.1 P(AAm) Kriyojellerinin Sentezi | 8 |
| 3.2.1.2 P(HEMA) Kriyojellerinin Sentezi..... | 8 |
| 3.2.2 Anyonik Süper Gözenekli Kriyojellerin Sentezi | 9 |
| 3.2.2.1 P(AMPS) Kriyojellerinin Sentezi..... | 9 |
| 3.2.2.2 P(AAc) Kriyojellerinin Sentezi | 9 |
| 3.2.2.2.1 P(AAc) Kriyojellerinin LiOH, NaOH Ve KOH İle Aktive Edilmesi..... | 9 |
| 3.2.3 Katyonik Süpergözenekli Kriyojellerin Sentezi..... | 10 |
| 3.2.3.1 P(APTMAcI) Kriyojellerinin Sentezi | 10 |
| 3.2.3.2 P(4-VP) Kriyojellerinin Sentezi..... | 10 |
| 3.3 Süpergözenekli Kriyojel-GO Kompozitlerinin Sentezi Ve İndirgenmesi..... | 11 |
| 3.3.1 GO Sentezi | 11 |
| 3.3.2 P(HEMA)-GO Kriyojel Kompozitlerinin Sentezi Ve İndirgenmesi | 11 |
| 3.3.3 P(AAm)-GO Kriyojel Kompozitlerinin Sentezi Ve İndirgenmesi..... | 12 |
| 3.3.4 P(4-VP)-GO Kriyojel Kompozitlerinin Sentezi Ve İndirgenmesi | 12 |
| 3.4 Kriyojeller İçerisinde İletken Polimer Sentezi..... | 12 |
| 3.4.1 İyonik Olmayan Kriyojeller İçerisinde İletken Polimer Sentezi | 12 |
| 3.4.1.1 P(AAm) Ve p(AAm)-r-GO Kriyojelleri İçerisinde Poli(Anilin) Sentezi | 12 |
| 3.4.1.2 P(HEMA)-r-GO Kriyojel Kompozitleri İçerisinde Poli(Anilin) Sentezi | 13 |
| 3.4.2 Anyonik Kriyojeller İçerisinde İletken Polimer Sentezi | 13 |
| 3.4.2.1 P(AMPS) Kriyojelleri İçerisinde Poli(Anilin) Sentezi..... | 13 |
| 3.4.2.2 P(AAc) Kriyojelleri İçerisinde Poli(Anilin) Sentezi | 13 |
| 3.4.2.3 P(AAc) Kriyojelleri İçerisinde Poli(Pirol) Sentezi..... | 14 |
| 3.4.2.4 P(AAc) Kriyojelleri İçerisinde Poli(Tiyofen) Sentezi | 14 |

| | |
|--|----|
| 3.4.3 Katyonik Kriyojeller İçerisinde İletken Polimer Sentezi | 14 |
| 3.4.3.1 P(APTMACI) Kriyojelleri İçerisinde Poli(Anilin) Sentezi | 14 |
| 3.4.3.2 P(4-VP) Ve p(4-VP)-r-GO Kriyojelleri İçerisinde Poli(Anilin) Sentezi | 14 |
| 3.4.3.3 P(4-VP) Ve p(4-VP)-r-GO Kriyojelleri İçerisinde Poli(Pirol) Sentezi | 15 |
| 3.4.3.4 P(4-VP) Ve p(4-VP)-r-GO Kriyojelleri İçerisinde Poli(Tiyofen) Sentezi | 15 |
| 3.5 Karakterizasyon | 15 |
| 3.6 Sensör Uygulamaları..... | 16 |
| 3.6.1 Gaz Sensör Uygulamaları | 16 |
| 3.6.2 Boyar Madde Sensör Uygulamaları | 17 |
| 3.6.3 Herbisit Sensör Uygulamaları | 17 |
| 3.6.4 Nitro Bileşikleri Sensör Uygulamaları | 17 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 18 |
| 4.1 Kriyojellerin Sentezi Ve Karakterizasyonu | 18 |
| 4.2 P(AAc) Kriyojelleri İle Amonyak Sensör Uygulamaları | 20 |
| 4.3 Kriyojeller İçinde İletken Polimer Sentezi Ve Karakterizasyonu | 27 |
| 4.3.1 P(An) İletken Polimerinin Değişik İyonik Yapıdaki Kriyojeller İçinde Sentezi Ve Karakterizasyonu..... | 27 |
| 4.3.2 P(An), P(Py) ve P(Th) İletken Polimerlerinin Anyonik Ve Katyonik Kriyojeller İçinde Sentezi Ve Karakterizasyonu..... | 33 |
| 4.3.2.1 Anyonik p(AAc) Kriyojeli İçerisinde İletken Polimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu..... | 33 |
| 4.3.2.2 Katyonik P(4-VP) Kriyojeli İçerisinde İletken Polimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu..... | 41 |
| 4.3.2.3 İyonik Olmayan, Anyonik Ve Katyonik Kriyojeller İçerisinde İletken Polimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu | 48 |
| 4.3.3 GO İçeren Kriyojeller İçerisinde İletken Polimer Sentezi Ve Karakterizasyonu..... | 49 |
| 4.3.3.1 Nötral p(HEMA)-GO Kompozitleri İçerisinde İletken Polimer Sentezi Ve Karakterizasyonu | 49 |
| 4.3.3.2 Katyonik P(4-VP)-GO Kompozitleri İçerisinde İletken Polimer Sentezi Ve Karakterizasyonu | 56 |
| 4.4 Sensör Uygulamaları..... | 61 |
| 4.4.1 Gaz Sensörü Uygulamaları | 61 |
| 4.4.1.1 HCl Ve NH ₃ Gaz Sensörü Uygulamaları | 61 |
| 4.4.1.2 CO ₂ Gaz Sensörü Uygulamaları | 69 |
| 4.4.2 MO Ve MB Boyaları İçin Sensör Uygulamaları | 74 |
| 4.4.3 Herbisit ve Nitro Bileşikleri İçin Sensör Uygulamaları | 77 |

| | |
|----------------|----|
| 5. SONUÇ..... | 78 |
| KAYNAKLAR..... | 83 |

ŞEKİLLERİ LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Şekil 1. Kriyojel sentezinin şematik gösterimi..... | 18 |
| Şekil 2. Nötral p(AAm) ve p(HEMA), anyonik p(AMPS) ve p(AAc), ve katyonik p(APTMAcI) ve p(4-VP) kriyojellerinin SEM görüntüleri..... | 19 |
| Şekil 3. (a) LiOH, (b) NaOH ve (c) KOH ile muamele edilmiş p(AAc) kriyojellerinin şematik gösterimi ve (d) aktive edilmiş p(AAc) kriyojellerinin TGA termogramları. | 20 |
| Şekil 4. (a) P(AAc) kriyojellerinin amonyak gazına maruz bırakma düzeneği ve (b) iletkenlik ölçümleri düzeneğinin şematik gösterimi. | 22 |
| Şekil 5. P(AAc), p(AAc)-Li ⁺ , p(AAc)-Na ⁺ ve p(AAc)-K ⁺ kriyojellerinin I-V grafikleri. | 23 |
| Şekil 6. Amonyak gazına maruz bırakılmış p(AAc), p(AAc)-Li ⁺ , p(AAc)-Na ⁺ ve p(AAc)-K ⁺ kriyojellerinin I-V grafikleri..... | 24 |
| Şekil 7. P(AAc) ve p(AAc)-K ⁺ kriyojellerinin NH ₃ gazına maruz bırakılma zamanına bağlı olarak iletkenlik değerlerindeki değişimler. | 25 |
| Şekil 8. (a) Amonyak gazına maruz bırakılmış p(AAc) kriyojelinin FT-IR spektrumu, (b) p(AAc) ve (c) amonyak gazına maruz bırakılmış p(AAc) kriyojelinin SEM görüntüleri. | 26 |
| Şekil 9. (a) p(AAm) ve p(AAm)/p(An), (b) p(AMPS) ve p(AMPS)/p(An) ve (c) p(APTMAcI) ve p(APTMAcI)/p(An) kompozit kriyojellerinin hazırlanmasının şematik gösterimi ve dijital kamera fotoğrafları. | 27 |
| Şekil 10. (a) P(AAm)/p(An), (b) p(AMPS)/p(An) ve (c) p(APTMAcI)/p(An) kriyojel kompozitlerinin SEM görüntüleri..... | 28 |
| Şekil 11. (a) Nötral p(AAm) ve p(AAm)/p(An), (b) anyonik p(AMPS) ve p(AMPS)/p(An) ve (c) katyonik p(APTMAcI) ve p(APTMAcI)/p(An) kriyojel kompozitlerinin FT-IR spektrumları..... | 29 |
| Şekil 12. P(AAm), p(AMPS) ve p(APTMAcI) kriyojellerinin (a) I-V eğrileri ve (b) iletkenlik değerleri..... | 31 |
| Şekil 13. P(AAm)/p(An), p(AMPS)/p(An) ve p(APTMAcI)/p(An) kompozit kriyojellerinin (a) I-V eğrileri ve (b) iletkenlik değerleri..... | 32 |
| Şekil 14. (a) p(AAc) kriyojellerinin içerisinde (1), (2) ve (3) olarak sırasıyla p(An), p(Th) ve p(Py) sentezlenmesinin şematik gösterimi ve (b) p(AA) ve p(AAc)/p(An) kompozit kriyojelinin SEM görüntüsü..... | 34 |
| Şekil 15. P(AAc) kriyojeli, p(AAc)/p(An), p(AAc)/p(Th), ve p(AAc)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin (a) FT-IR spektrumları ve (b) TGA termogramları. | 36 |

| | |
|--|----|
| Şekil 16. P(AAc) kriyojel, p(AA)/p(An), p(AAc)/p(Th) ve p(AAc)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin (a) I-V grafikleri (b) iletkenlik değerleri..... | 38 |
| Şekil 17. (a) P(AAc)/p(An) kriyojel kompozitleri ile birbirine bağlanan sistem ve (b) sisteme elektrik verildikten sonra ampuüllerin yandığı sistemin dijital kamera fotoğrafları..... | 40 |
| Şekil 18. (a) Süpergözenekli p(4-VP) kriyojeli SEM görüntüsü ve içerisinde (b) p(An), (c) p(Py) ve (d) p(Th) iletken polimerlerinin sentezinin şematik gösterimleri ve dijital kamera görüntüleri..... | 41 |
| Şekil 19. p(4-VP) kriyojeli ve p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Th), p(4-VP)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin FT-IR spektrumları..... | 44 |
| Şekil 20. (a) P(4-VP) kriyojeli, (b) p(4-VP)/p(An), (c) p(4-VP)/p(Py), ve (d) p(4-VP)/p(Th) kriyojel kompozitlerinin SEM görüntüleri..... | 45 |
| Şekil 21. P(4-VP) kriyojeli ve p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Th), p(4-VP)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin (a) I-V eğrileri, (b) iletkenliklerindeki değişim ve (c) tekrar yükleme/polimerizasyon döngüsünün iletkenlik üzerindeki etkisi..... | 46 |
| Şekil 22. P(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojelerinin p(An), p(Py) ve p(Th) kompozitlerinin iletkenliklerinin karşılaştırılması..... | 48 |
| Şekil 23. (a) Sentezlenmiş p(HEMA)-GO kompozit kriyojelinin şematik gösterimi, (b) p(HEMA) ve (c) p(HEMA)-GO kompozit kriyojellerinin dijital kamera ve SEM görüntüleri..... | 50 |
| Şekil 24. P(HEMA), GO ve p(HEMA)-GO kompozite kriyojelerinin FT-IR spektrumları..... | 51 |
| Şekil 25. P(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO kompozit kriyojeli ve bunların indirgenmiş formlarının (a) I-V eğrileri ve (b) iletkenliklerindeki değişim..... | 52 |
| Şekil 26. P(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojelinin (a) sentezinin şematik gösterimi, (b) SEM görüntüsü ve (c) FT-IR spektrumu..... | 54 |
| Şekil 27. P(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO kompoziti, p(HEMA)-rGO kompoziti ve p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojellerine ait (a) I-V eğrileri ve (b) iletkenlik karşılaştırması..... | 55 |
| Şekil 28. (a) P(4-VP)-GO kriyojel kompozitinin şematik gösterimi, (b) p(4-VP) kriyojeli ve (c) p(4-VP)-GO kriyojel kompozitinin dijital kamera görüntüleri..... | 56 |
| Şekil 29. İndirgeyici ajanların p(4-VP)-GO kriyojel kompozitlerinin iletkenlikleri üzerindeki etkisi..... | 57 |
| Şekil 30. (a) p(4-VP)-r-GO/p(An), (b) p(4-VP)-r-GO/p(Py), ve (c) p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitlerin şematik gösterimleri ve dijital kamera görüntüleri..... | 59 |

| | |
|--|----|
| Şekil 31. (a) P(4-VP)-r-GO kriyojeli, (b) p(4-VP)-r-GO/p(An), (c) p(4-VP)-r-GO/p(Py), ve (d) p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitlerinin SEM görüntüleri.. | 60 |
| Şekil 32. P(4-VP)-GO esaslı iletken polimer içeren kriyojel kompozitlerinin iletkenliklerinin karşılaştırılması. | 60 |
| Şekil 33. Kriyojel/iletken polimer kompozitlerinin HCl ve NH ₃ buharı için sensör uygulamaların araştırılması için kullanılan düzeneğin şeması. | 62 |
| Şekil 34. (a) P(4-VP) kriyojeli, (b) p(4-VP)/p(An), (c) p(4-VP)/p(Py) ve (d) p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojelleri 15'er dakika HCl ve NH ₃ buharına maruz bırakıldıkların sonraki iletkenliklerinde meydana gelen değişim. | 63 |
| Şekil 35. P(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO ve p(HEMA)-rGO kompozit kriyojeli ile p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojellerinin 15 dakikalık (a) HCl ve (b) NH ₃ buharına maruz bırakıldıktan önce ve sonraki iletkenlikleri. | 65 |
| Şekil 36. P(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojellerinin (a) p(An), (b) p(Py) ve (c) p(Th) kompozitlerinin 15 dakika HCl buharına maruz kaldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişim. | 67 |
| Şekil 37. P(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojellerinin (a) p(An), (b) p(Py) ve (c) p(Th) kompozitlerinin 15 dakika NH ₃ buharına maruz kaldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişim. | 69 |
| Şekil 38. P(4-VP)-GO esaslı kriyojel kompozitlerinin CO ₂ gazı varlığındaki sensör uygulamalarının araştırılması için kullanılan düzeneğin şematik gösterimi. | 70 |
| Şekil 39. (a) P(4-VP)-r-GO/iletken polimer kriyojel kompozitlerinin 30 dakika CO ₂ gazına maruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimlerin karşılaştırılması, (b) p(4-VP)-r-GO/p(An), p(4-VP)-r-GO/p(Py), ve p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitlerinin CO ₂ gazına dinamik tepkilerinin karşılaştırılması [CO ₂ gazının akış hızı 200 mL/dk]. | 71 |
| Şekil 40. P(4-VP) (1), p(4-VP)-GO (2), p(4-VP)-r-GO (3), p(4-VP)-r-GO/p(An) (4) kriyojel kompozitlerinin (a) 30 dk, (b) 60 dk, (c) 120 dk ve (d) 240 dk CO ₂ gazına maruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişim ve (e) p(4-VP), p(4-VP)-GO, p(4-VP)-r-GO, p(4-VP)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitlerinin CO ₂ gazına dinamik tepkilerinin zaman karşı grafiği. [CO ₂ gazının akış hızı 200 mL/dk]. | 73 |
| Şekil 41. MO ve MB boylarına 10 saniye daldırılıp çıkartılmış (a) p(4-VP) kriyojeli, (b) p(4-VP)/p(An), (c) p(4-VP)/p(Py) ve (d) p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojellerinin iletkenliklerindeki değişim. | 75 |
| Şekil 42. P(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitlerinin MO ve MB boylarının 10 mL 50 ppm'lik çözeltilerine 10 saniye daldırılıp çıkartıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler. | 76 |

Şekil 43. P(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitlerinin 4-nitro fenol (4-NP), parakuat (P), ve glifosfatın (G) bileşiklerinin 10 mL 50 ppm'lik çözeltilerine 10 saniye daldırılıp çıkartıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler.

..... 77

TABLULAR LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Tablo 1. P(AAc), p(AAc)-Li ⁺ , p(AAc)-Na ⁺ , ve p(AAc)-K ⁺ kriyojelerinin sıcaklığa bağlı olarak bozunma miktarları..... | 21 |
| Tablo 2. P(AAc), p(AAc)-Li ⁺ , ve p(AAc)-Na ⁺ , p(AAc)-K ⁺ , kriyojelerinin amonyak gazına maruz bırakılmadan önce ve sonra iletkenlik değerleri..... | 24 |
| Tablo 3. P(AAc), p(AAc)/p(An), p(AAc)/p(Th) ve p(AAc)/p(Py) kompozit kriyojelerinin sıcaklığa bağlı olarak bozunma miktarları. | 37 |
| Tablo 4. (AAc) kriyojeli, p(AAc)/p(An), p(AAc)/p(Th), ve p(AAc)/p(Py) kompozit kriyojelerinin direnç (Ω), öz direnç (cm. Ω), ve iletkenlik ($S.cm^{-1}$) değerleri..... | 39 |
| Tablo 5. P(4-VP) kriyojelinin absorpladığı monomer miktarı, içerisinde sentezlenen iletken polimer miktarları ve polimerizasyon yüzdeleri.. | 43 |
| Tablo 6. P(4-VP) kriyojeli ve p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Th), p(4-VP)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin iletkenlik değerleri ve iletkenliklerdeki artış..... | 47 |
| Tablo 7. P(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO kompozit kriyojeli ve bunların indirgenmiş formlarının iletkenlikleri, iletken p(An) polimerinin p(HEMA)-rGO kompozit kriyojeli içerisinde sentezlenmesi ile iletkenlikteki değişim..... | 52 |
| Tablo 8. P(4-VP) kriyojeli, p(4-VP)-GO kompozit kriyojeli ve bunların indirgenmiş formlarının iletkenlikleri, iletken p(An), p(Py) ve p(Th) polimerlerinin p(4-VP)-rGO kompozit kriyojeli içerisinde sentezlenmesi ile iletkenlikteki değişim..... | 57 |
| Tablo 9. P(4-VP) esaslı kriyojellerinin sensör uygulamalarında iletkenliklerinde meydana gelen değişim. | 64 |
| Tablo 10. p(HEMA) esaslı kriyojellerin HCl ve NH ₃ buharına maruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde değişim..... | 66 |
| Tablo 11. P(4-VP) esaslı kriyojellerinin MO ve MB boya için sensör uygulamalarında iletkenliklerinde meydana gelen değişim..... | 76 |

ÖZET

Bu proje kapsamında süper gözenekli, değişik fonksiyonel gruplara ve iyonlaşabilme kapasitesine sahip poli(Akrilamit) (p(AAm)), p(2-hidroksietilmetakrilat) (p(HEMA)), p(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (p(AMPS)), p(3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorür) (p(APTMACl)), p(4-vinil piridin) (p(4-VP)) ve p(Akrilik asit) (p(AAc)) kriyojelleri sentezlenmiş ve bunlar iletken p(Anilin) (p(An)), p(Pirol) (p(Py)) ve p(Tiyofen) (p(Th)) polimerlerinin sentezi için destek materyal olarak kullanılmıştır. Ayrıca p(AAm), p(HEMA) ve p(4-VP) kriyojellerinin grafen oksit (GO) ile kompozitler sentezlenmiş ve hidroiyodik asit (HI), sodyum borhidrür (NaBH_4), hidrazin (N_2H_4), tannik asit (TA), askorbik asit (Vit C) ve polietilenimin (PEI) gibi indirgeyici ajanlar ile muamele edilerek GO yapılarının indirgenmesi (r-GO) sağlanarak iletkenliklerinin artması sağlanmıştır. Daha sonra hazırlanan p(AAm)-r-GO ve p(HEMA)-r-GO kriyojel kompozitlerinin içinde p(An), p(4-VP)-r-GO kriyojel kompozitinin için de p(An), p(Py) ve p(Th) iletken polimerleri sentezlenmiştir. Hazırlanan kriyojel iletken polimer kompozitleri Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR), termogravimetrik analizör (TGA) ve taramalı elektron mikroskop (SEM) cihazları ile karakterize edilmiştir. Daha sonra elektrometre cihazı ile elde edilen I-V grafiklerinden iletkenlikleri karşılaştırılmış ve içlerinde iletken polimer sentezlenen süper gözenekli kriyojelerin iletkenliklerinde 10 milyon kata kadar ulaşan artmalar gözlenmiştir. Ayrıca sentezlenen kriyojel/iletken polimer kompozitlerinin hidroklorik asit (HCl) ve amonyak buharı (NH_3), karbon dioksit (CO_2) gazı, metilen metil oranj (MO) ve mavisi (MB) gibi boyalar, parakuat ve glifosfat gibi herbisitler ile 4-nitrofenol (4-NP) gibi nitro bileşiklere karşı sensör uygulamaları iletkenliklerinde meydana gelen değişimler ile incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalar sonucunda sentezlenen kriyojel/iletken polimer kompozitlerinin değişik moleküllerin algılanmasında sensör uygulama potansiyellerinin olabileceği sonuçlarına ulaşılmıştır.

ABSTRACT

In this project, superporous cryogel with various functional groups and ion capacity such as p(Acrylamide) (p(AAm)), p(2-hydroxyethylmethacrylate) (p(HEMA)), p(2-acrylamido-2methyl-1-propane sulfonic acid) (p(AMPS)), p(3-acrylamidopropyltrimethyl ammonia chloride) (p(APTMAcI)), p(4-vinyl pyridine) (p(4-VP)), and p(Acrylic acid) (p(AAc)) cryogels were synthesized used as template for insitu synthesis of conductive p(Aniline) (p(An)), p(Pyrrrole) (p(Py)), and p(Thiophene) (p(Th)) polymers. Furthermore, the graphene oxide (GO) composites of p(AAm), p(HEMA), and p(4-VP) cryogels were also prepared and the GO within cryogels was reduced by using some reducing agents as hydroiodic acid (HI), sodium borohydride (NaBH_4), hydrazine (N_2H_4), tannic acid (TA), ascorbic acid (Vit C), and polyethyleneimine (PEI) to reduce GO (r-GO) and increase the conductivities. Additionally, within the prepared p(AAm)-r-GO and p(HEMA)-r-GO cryogel composite p(An) within the p(4-VP)-r-GO cryogel composites p(An), p(Py) and p(Th) conductive polymers were synthesized. The prepared cryogel/conductive polymer composites were characterized by using Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer, thermogravimetric analyzer (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Moreover, the conductivities of prepared composites were compared by using I-V curves from an electrometer device, and it was observed that the conductivities of bare cryogels can increase up to 10 million-fold after in situ synthesis of conductive polymers. Moreover, the potential sensor application of these synthesized conductive cryogel/conductive polymer composites against hydrochloric acid (HCl) and ammonia vapor (NH_3), carbon dioxide gas (CO_2), methyl orange (MO), and methylene blue (MB) dyes, and against pesticides such as paraquat, glyphosate, and toxic 4-nitro phenol was investigated based on the change in the conductivities of cryogel/conductive polymer composites. From these results it was deduced that the prepared cryogel/conductive polymer composites have promising potential in the sensing different molecules.

1. GİRİŞ

Polimerler elektriksel yalıtkanlıkları iyi olarak bilinen materyallerdir. Elektriksel yalıtkanlığın sağlanması gerektiği yerlerde bu özelliklerden dolayı önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Polimerler özellikle kolay işlenmeleri, esneklikleri, mekanik dayanımları, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları gibi önemli üstünlükleri nedeni ile birçok alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Doğal polimerik materyaller endüstrileşmenin gelişmesi ile sentetik polimerler ile beraber kullanılarak ve sentetik polimerlere olan rağbet giderek artmıştır. Bunların sebepleri doğal hammadde azlığı, ham maddelerin işlenmesinde yaşanan sorunlar, endüstriyel kullanımda ortaya çıkan problemler, ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin yeterince iyi olmaması gibi sebepler sayılabilir. Fakat hem doğal kaynaklardan elde edilen polimerler hemde sentetik olarak hazırlanan polimer günlük hayatta çok önemli bir yer işgal etmektedir. Polimerlerin birçok üstün özelliklerine birde elektriksel iletken özelliğinin katılmasıyla, polimerlerin hem endüstrideki kullanım alanları genişlemiştir hemde yeni potansiyel kullanım alanları oluşmuştur (Wudl ve ark., 1984). 1977' de Shirakawa ve arkadaşları, konjüge bağ düzenine sahip bir polimerin iyotla doplanarak iletken özellik kazanabileceğinin fikrini ortaya atmış ve bunun mümkün olabileceğini göstererek polimerlerin teknolojik gelişimi için farklı bir kapı açmışlardır (Shirakawa ve ark., 1977). Bununla beraber iletken polimerler üzerine yapılan çalışmalar arttığı ve bu tür polimerler kullanılarak üretilen birçok malzemenin ticarileştiği öngörülmektedir. Polimerlerin iletken özelliğe sahip olabilmesi için yapılarında elektron ve/ya yük transferinin gerçekleşmesi gerekmektedir. Yük transferi yapan organik bileşikler (yük transfer kompleksleri) üç grup halinde incelenirler. Bunlar; iyon radikal tuzları, organometalik türler ve konjüge organik polimerlerdir. Elektro aktif iletken polimerler daha önceden anorganik sistemlerde bulunan elektriksel ve optik özellikler benzer özellikler sergilemektedirler. İletken polimerler konjüge moleküler yapıda bulunmalarından dolayı silikon gibi anorganik kristal yarı iletkenlerden farklılık gösterirler (Thomas ve ark., 1980). İletken polimerlerin konjüge π -elektron iskeletine sahip olması sebebiyle elektriksel iletkenlik, düşük enerjili optik geçiş, düşük iyonlaşma potansiyeli ve yüksek elektron hareketi gibi elektronik özelliklere sahip oldukları bilinmektedir. Yüksek iletkenlik özelliğine sahip olan iletken polimerler, sentetik metal olarak da adlandırılırlar (Gerard ve ark. 2002). Konjüge polimerlerin iyi bir elektriksel iletken olabileceği düşüncesi ise 1960' larda MacDiarmid ve arkadaşlarının patlayıcı bir anorganik polimer olan poli(sülfürnitür) (SN)_x ün

iletken özellikler gösterdiğini bulması ile oluşmuştur (Mikulski ve ark. 1976). (SN)x' ün bu ilgi çekici elektriksel özellikleri ise bugün bildiğimiz iletken polimerlerin gelişmesinde bir adım olmuştur. Heeger ve MacDiarmid poliasetileni Shirakawa yöntemi ile 1970' lerin sonunda sentezlemiş ve iletkenliğini iyot ile yük transferi sonucu oksidatif doping meydana getirerek arttırmışlardır (Shirakawa ve ark., 1977). Konjüğe π -sistemine sahip en basit yapı poli(asetilen) p(Ac)'dir. Çok iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olan p(Ac), hava ile temas ettiği zaman çok kolay oksitlenmesi ve kararlılığının az olması nedeniyle ticari uygulamalarda yetersiz kalmıştır (Waltmann, 1986). İletken polimerler alanında yapılan araştırmalar p(Ac) in dezavantajlarından dolayı işlenebilir, atmosfer şartlarında bozunmayan ve yükseltgenmeyen yeni aromatik ve heteroatomik konjüğe sistemler üzerine araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Konjüğe polihetero halkaların gelişmesindeki en önemli adım ise pirolden (Py), oksidatif elektropolimerizasyon ile elde edilen polipirolün p(Py) yüksek iletkenlik göstermesi (100 S/cm) ile bir çok alanda potansiyel kullanım olduğu rapor edilmiştir (Tian S ve ark. 2004). Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi daha sonra diğer aromatik bileşiklere ve tiyofen, furan, anilin ve karbazol içeren heteroatomik halkalara uygulanarak iletken polimer sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bunlardan bazıları, polianilin (p(An)), polipirol (p(Py)), politiyofen (p(Ty)), polifuran (p(Fu)), poli(fenilen) (p(Pn)) ve polikarbazol (p(KB)) gibi iletken polimerlerdir ve bunlar birçok uygulama alanında kullanılmaktadırlar (Tretiak ve ark. 2003).

Kriyojellerin sentezinde monomerlerin çözücülerinin donma noktası altında polimerizasyon ve çapraz bağlanmasının gerçekleştirilmesi (kriyojenik koşullar) için birçok yöntem geliştirilmiştir (Reichelt vd., 2014; Stoyneva vd., 2014; Karaca ve Okay 2013; Koshy vd., 2014). Kriyojel hazırlamak için geliştirilen yöntemlerde özellikle suda çözünen monomerler için monomer çözeltisi ağırlıkça %90-95 oranında saf su içerir. Polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonları kriyojenik şartlar altında donmuş buz kristallerinin etrafında gerçekleşir. Polimerizasyon süresince saf suyun büyük bir kısmı buz kristalleri halini alır, donmayan sıvı faz ise başlatıcı, çapraz bağlayıcı, katalizör ve monomer gibi molekülleri içerir (Kostova vd., 2011; Petrova vd., 2011; Zheng vd., 2013). Kriyojel ağ yapılarının çok gözenekli olmasının sebebi de polimerizasyonun donmuş buz kristallerinin etrafında gerçekleşmesidir. Buz kristalleri oda sıcaklığında eridiğinde süper gözenekli kriyojeller oluşmaktadır (Chang vd., 2012; Petrov vd., 2007). Bununla birlikte kriyojellerin karakteristik özellikleri süper gözenekli olması, gözenek duvarlarının ince olması, yüksek elastisite ve mekanik

dayanıklılığa sahip olması bunları hazırlama koşullarına, su veya organik fazın miktarına, soğutma oranına, çözelti konsantrasyonuna vb değişkenlere bağlı olarak ayarlanabilir (Dainiak vd., 2010; Gunkoa vd., 2013; Lozinski vd., 2003; Ozmen ve Okay 2005).

Grafen tabakalarının mekanik olarak ayrıştırılması ile elde edilmesinden ve etkileyici özelliklerinin keşfedilmesinden (Novoselov ve ark., 2004) bugüne kadarki süreçte, grafenin çeşitli malzeme sistemleri içerisine dahil edildiği bir çok çalışma yapılmıştır (Alzari ve ark., 2011; Guo ve ark., 2010; Yang ve ark., 2010; Cai ve Song 2010). Grafenin elde edilmesinde kullanılan en yaygın metot; grafitin oksidasyonu ile grafen oksit (GO) üretilmesi ve daha sonra grafen oksitin kimyasal olarak indirgenmesiyle grafen plakaların üretilmesidir (Park ve Ruoff, 2009). Grafitin ilk oksidasyonu, 1859 yılında Brodie tarafından potasyum kloratın ($KClO_3$) grafit ve dumanlı nitrik asit (HNO_3) içeren karışıma eklenmesi ile yapılmıştır (Brodie, 1859). Staudemaier potasyum kloratı, reaksiyon sırasında ortama yavaş yavaş ekleyerek bu metodu bir adım ileri taşımıştır (Staudenmaier, 1898). 1958 yılında Hummers ve Offeman potasyum permanganat ($KMnO_4$) ve derişik sülfürik asit (H_2SO_4) kullanarak bir başka oksidasyon reaksiyonu geliştirmiştir (Hummers ve Offeman, 1958). Hummers metodu günümüzde grafit oksidasyonu için kullanılan en yaygın metottur ve bu metot ile grafitin oksidasyonu istenilen derecede değiştirilebilmektedir (Marcano ve ark., 2010). Grafen oksit (GO), oksijen içeren çeşitli fonksiyonel gruplara (karboksil, hidroksil, epoksi) sahiptir. Yapı içerisinde bulunan bu oksijenli gruplar, GO'in farklı moleküllerle fonksiyonlandırılmasına olanak sağlar. Farklı laboratuvarlarda farklı yöntemlerle elde edilebilmesi ve karakterizasyonu için tek bir analitik yöntemin bulunmaması bugün GO kesin moleküler yapısında birçok görüş oluşturmuştur. Yapısı hakkında tartışmalar olmasına rağmen, karboksil gruplarının bazal düzlemin kenarlarında, hidroksil ve epoksi gruplarının ise bazal düzlemin içinde yer aldığı üzerine bulunduğu genel olarak Kabul görmüştür (Dreyer, 2010).

Grafen ve türevleri nanoelektronik, nanokompozit, enerji depolama, etkili alan transistör (FET), organik ışık emisyon diotları (OLED), sensörler, katalizör ve biyomedikal gibi bir çok alan için olağanüstü potansiyellere sahiptirler (Krotkar, 2013; Das ve Prusty, 2013a). Üstün özelliklerinde dolayı karbon nanotüp, grafen, grafen oksit, nanoelmas ve fulleren gibi karbon nanoyapılar son yıllarda yapılan çalışmaların odak noktası olmuştur. Özellikle GO, mekanik özellikleri (yüksek Young modülü, sertlik ve esneklik) ve diğer nano yapılara göre düşük maliyetli olması nedeniyle öne çıkmaktadır (Mazaheri ve ark., 2014). Grafenin su

içerisindeki karalı dispersiyonu hidrofobik olmasından dolayı ancak uygun yüzey aktif madde varlığında sağlanabilmektedir (Pinto ve ark., 2013).

Bu proje kapsamında nötral poli(akrilamit) ((p(AAm)) ve p(2-hidroksietil metakrilat) (p(HEMA)) ve farklı iyonik yapıdaki poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (p(AMPS)), poli(3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorür) (p(APTMACl)), poli(Akrilik asit) (p(AAc)), ve p(4-vinil piridin) (p(4-VP)) kriyojelleri hazırlanarak ilk defa çok iyi bilinen iletken polimerler için kalıp ve/ya iskele (destek) malzemesi olarak kullanılmıştır. Morfolojik, yapısal ve fizikokimyasal özellikleri; taramalı elektron mikroskobu (SEM), termal gravimetrik analizör (TGA), FT-IR spektroskopisi ve iletkenlik ölçümleri ile belirlenmiştir. Sentezlenen p(AAc) kriyojelleri Li^+ , Na^+ ve K^+ gibi değişik alkali metaller ile katyon değişimi ile aktive edilerek iletkenlikleri incelenmiş ve daha sonra bu malzemelerin amonyak sensörü olarak kullanılabilme potansiyelleri araştırılmıştır. Ayrıca, p(An), p(Th) ve p(Py) iletken polimerleri sentezinde destek materyal olarak p(AAc) ve p(4-VP) kriyojelleri kullanılmış ve sentezlenen değişik iletken polimerlerin destek materyal içindeki iletkenlikleri karşılaştırılmıştır. Destek materyalin etkisini araştırmak için p(An) iletken polimeri de üç farklı yapıya sahip nötral p(AAm), anyonik p(AMPS) ve katyonik p(APTMACl) kriyojelleri içinde sentezlenmiş ve destek materyalin iletkenlik üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bunlarla beraber P(HEMA)-GO, p(AAm)-GO ve p(4-VP)-GO kompozit kriyojelleri sentezlenmiş ve hidriyodik asit (HI), hidrazin (N_2H_4), askorbik asit (Vit C), tannik asit (TA), sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ve polietilenimin (PEI) gibi çeşitli indirgeyici ajanlar kullanılarak belirtilen kriyojelleri içindeki GO'ler indirgenmiş ve iletkenlik değerlerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Ayrıca, sentezlenen p(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO ve p(HEMA)-rGO kompozit kriyojeli ile p(HEMA)-rGO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojellerinin iletkenliklerinde HCl ve NH_3 buharına oda sıcaklığında maruz bırakıldıktan sonra meydana gelen değişimler ile sensör özellikleri incelenmiştir. P(AAm) kriyojeli, p(AAm)-GO ve p(AAm)-rGO kompozit kriyojeli ile p(AAm)-rGO/p(An) kompozit yarı iç içe geçmiş ağ yapısı (semi-IPN) iletken kriyojellerinin iletkenliklerinde metil oranj (MO), metilen mavisi (MB), 4-nitrofenol (4-NP), paraquat ve glifosfat gibi moleküller varlığında meydana gelen değişimler incelenmiştir. Ayrıca p(4-VP) kriyojeli, p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py), ve p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojellerinin MO ve MB boya için sensör olarak kullanılabilmeleri incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

İletken organik moleküller elektrokromik cihazlarda, pillerde, güneş enerji sistemlerinde ve sensörlerdeki uygulamaları için oldukça ilgi çekicilerdir. Poliasetilen, politiyofen, poliindol, polipirol ve polikarbazol gibi iletken polimerler doldurulabilir pillerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilir (Saraswathi ve ark 1999). İletken polimerlerle yapılan piller, şarj edilebilir, daha uzun ömürlü ve 50 mA/cm^2 üzerinde akım yoğunluğu, 10 Watt-h/kg enerji yoğunluğu oluşturmaktadır. Politiyofenler uygulanan gerilime göre kırmızıdan maviye renk değişimi göstermekte ve optik hafıza elementi olarak kullanılmaktadırlar (Kumar ve Sharma, 1998). Gazard ve Gambert (1986), iletken poliheterosiklik maddelerin, elektrokromik cihazlarda ve termal smart pencerelerde kullanılabileceğini görmüşlerdir. Nörotransmitterlerde PPy filmleri beyine ilaç salım sistemi (kontrollü ilaç salınımı) olarak kullanım potansiyeli olduğu gösterilmiştir (Zinger ve Miller, 1984). Bunun dışında iletken polimerler diyot, kapasitör, transistör olarak da kullanılmaktadır. Hitachimaxell tarafından 4 MB'lık baryum ferrit disklerin antistatik kaplamaları için p(An) kullanılmıştır (Bondve ark., 1993).

Yetrince oksijenli fonksiyonel grupların varlığı GO'ı hidrofilik yaparak polar çözücülerde dağılabilen bir malzeme haline getirmektedir (Mazaheri ve ark., 2014). Yüksek mekanik dayanımı, geniş yüzey alanı ($2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), yüksek hidrofiliklik, iyi biyouyumluluk ve biyostabilite özellikleriyle GO biyokompozitler için ideal takviye edici dolgu maddesi olarak kabul edilmektedir (Chang ve ark., 2011; Sun ve ark., 2008). Grafen bazlı nanokompozitlerin fizikokimyasal özellikleri grafen tabakalarının polimer matriksi içindeki dağılımına ve grafen tabakaları ile polimer matriks arasında oluşan etkileşimlere bağlıdır. Saf grafen organik polimerlerle uyumlu değildir ve homojen kompozitler oluşturamaz. Buna karşılık GO tabakaları organik polimerlerle daha uyumludur ve nanokompozitlerde dolgu olarak kullanılmaktadır. Grafen iletken olmasına rağmen GO yalıtkandır, bu nedenle GO iletken nano kompozit sentezi için uygun değildir (Das ve Prusty, 2013b). Yapılan son çalışmalarda grafen ve GO içeren doku iskelelerinin mezankimal hücre ve osteoblast hücrelerin yapışmasına katkıda bulunarak doku yenilenmesini olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir (Kalbacova ve ark., 2010). Grafen ve grafen türevlerinin olumsuz biyolojik etkileri ile alakalı çok az çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğunluğu konsantrasyon bağlantılı toksiklikle alakalıdır (Pinto ve ark., 2013). Birçok çalışmada polimerlerin az miktarda GO ve grafen nano plakaları ile takviye edilmesi verimli sonuçlar vermiştir (Pan ve ark.,

2011; Song ve ark., 2011; Cao ve ark., 2010). Grafen nano plakaların ve GO sentezi sırasında, karbon nano tüplerde olduğu gibi metal katalizörleri kullanılmaz. Bu nedenle metal kalıntıları kaynaklı sitotoksisite ve inflamasyon, GO ve grafen nano plakaları için söz konusu değildir.

Kriyojeller kimyasal yapılarına bağlı olarak birçok kullanım alanları mevcuttur. Özellikle çok büyük ve içi içe geçmiş gözenekleri onların hidrojel ile kıyaslandığında pH, sıcaklık, iyonik etki, çözücü ve diğer dış etkilere karşı daha hızlı tepki vermektedirler. Ayrıca kriyojeller hidrojel ile kıyaslandıklarında daha iyi mekanik dayanıma sahiptirler. Çok değişik fonksiyonel grup içeren monomerlerden de hazırlanabilen kriyojellerin birçok alanda kullanılmasına olanak tanımaktadır. Örneğin, yapısındaki amit grupları sayesinde hidrofilik özelliğe sahip kriyojeller (Arvidsson vd., 2002; Dainiak vd., 2005) biyoayırıcı olarak kullanılmıştır (Çimen ve Denizli 2012; Andac vd., 2013; Wang vd., 2013). Ayrıca başka bir çalışmada sdsorpsiyon bazlı kromatografi yöntemlerinde kolon materyalleri olarak kullanılmış (Wang vd., 2008; Uzun vd., 2013), ve süper gözenekli yapısı sayesinde alıkonma zamanını artırarak daha iyi bir ayırma sağlamıştır (Wang vd. 2014). Bununla birlikte hücre yapı iskelesi (scaffolds) (Hwang vd. 2010), katı faz ayırma (Kueseng vd. 2010), biyosensör (Tsujimura vd., 2010; Flexer vd., 2011; Hedström vd., 2008; Tsai vd., 2007; Fatoni vd., 2013) ve birçok çevresel uygulamalarda da (Karakutuk ve Okay 2010) kriyojeller yaygın olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

3.1 Materyaller

Akrilamit (AAm, 98%, Acros), 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA, 97%, Sigma Aldrich), 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS, 50%, Sigma Aldrich), 3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorür (APTMACl, 75%, Sigma Aldrich), kriyojel sentezi için monomer olarak, N', N metilen bis akrilamit (MBA, 98%, Sigma Aldrich) çapraz bağlayıcı olarak, N,N,N,N tetrametiletildiamin (TEMED, 98%, Merck) hızlandırıcı olarak ve potasyum persülfat (KPS, 98%, Sigma Aldrich) başlatıcı olarak kullanılmıştır. 4-vinil piridin (4-VP, 98%, Sigma Aldrich) monomer olarak kullanılmış ve poli (etilenglikol) dimetakrilat (EGDA, Mn:700 g/mol, 99%, Sigma Aldrich) çapraz bağlayıcı ve TEMED ve KPS yine hızlandırıcı ve başlatıcı olarak kullanılmıştır. Akrilik asit (AAc, 99%, Sigma Aldrich) monomerinden kriyojel sentezi için de yine MBA çapraz bağlayıcı olarak ve KPS başlatıcı olarak kullanılırken, hızlandırıcı olarak sodyum metabisülfid (SMS, 99%, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Grafit (ortalama 7-10 µm partikül boyutu, 99%, Alfa Aesar), sodyum nitrat (NaNO₃, 99.0-100.5%, Merck), sodyum hidroksit (NaOH, 98-100.5%, Sigma-Aldrich), potasyum permanganat (KMnO₄, 99%), hidrojen preoksit (H₂O₂, 30%, Merck), ve sülfirik asit (H₂SO₄, JT Beaker) grafen oksitin sentezlenmesi için kullanılmıştır. Bunlarla birlikte, hidriyodik asit (HI, 67%, Sigma Aldrich), hidrazin (N₂H₄, 64-65%, Sigma Aldrich), L-askorbik asit (Vit C, 99%, Sigma Aldrich), tannik asit (TA, puriss, Sigma Aldrich), sodyum borhidrür (NaBH₄, 98%, Merck) ve polyethylene imine (PEI) grafen oksitin indirgenmesinde indirgeyici ajanlar olarak kullanılmıştır. Lityum hidroksit (LiOH, 98%, Sigma Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH, 98-100.5 %, Aldrich), potasyum hidroksit (KOH, 85%, Merck) poli akrilik asit kriyojelleri aktive etmek (ktayon değişimi) için kullanılmıştır. Bunlarla birlikte, iletken polimer sentezi için anilin (An, 99%, Sigma-Aldrich), tiyofen (Th, 99%, Aldrich), ve pirol (Py, 98%, Aldrich) monomerleri kullanılmıştır. Hidroklorik asit (HCl, 36.5-38%, Sigma Aldrich) içinde hazırlanan amonyum persülfat (APS, 98%, Aldrich) çözeltisi poli(anilin) (p(An)) iletken polimerinin sentezi için kullanılmıştır. Kloroform (CH₃Cl, 99%, Riedel de Haen) içinde hazırlanan demir (III) klorür hekzehidrat (FeCl₃.6H₂O, 98%, Acros) çözeltisi poli(tiyofen) (p(Th)) iletken polimerinin, FeCl₃.6H₂O su içindeki çözeltisi de poli(pirol) (p(Py)) iletken polimerinin sentezi için kullanılmıştır. Saf etanol, saf aseton ve saf su hazırlanan kriyojellerin ve kriyojel-iletken polimer kompozitlerinin yıkanması için kullanılmıştır. Bunların yanı sıra, hidroklorik asit (HCl, 36-38%,

Sigma Aldrich) ve amonyak (NH₃, 25%, Sigma Aldrich) gaz kaynakları, metilen mavisi (MB, 98%, Sigma Aldrich) ve metil oranj (MO, Reagent grade, Ph. Eur., Fluka) boyar madde olarak, parakuat (ÇOMÜ, Ziraat Fakültesi) ve glifosfat (ÇOMÜ, Ziraat Fakültesi) herbisit olarak ve 4-nitrofenol (4-NP, 99%, Acros) sensör uygulamaları için kullanılmıştır. Saf etanol, saf aseton ve saf su hazırlanan kriyojellerin ve kriyojel-iletken polimer kompozitlerinin yıkanması için kullanılmıştır.

3.2 Süper Gözenekli Kriyojellerin Sentezi

3.2.1 İyonik Olmayan Süpergözenekli Kriyojellerin Sentezi

3.2.1.1 P(AAm) Kriyojellerinin Sentezi

Nötral kriyojel p(AAm) hazırlamak için 0,5 g AAm (%5 w/v) ve 0,0859 g MBA (%0,86 w/v) 6,5 ml suda çözülüş ve 50 µL TEMED eklenip ve karıştırılmıştır, bu çözelti derin dondurucuda ~-20 °C' de 4-5 dakika soğutulmuştur. Ayrı olarak 0,004 g KPS (%0,2) 1 mL suda çözülmüş ve bu çözeltide 4-5 dakika ~-20 °C' de derin dondurucuda soğutulduktan sonra monomer çözeltisine eklenip, 0,8 cm çapındaki pipetlere yerleştirilerek kriyojelasyon için derin dondurucuda 24 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda elde nötral p(AAm) kriyojelleri yaklaşık 1 cm uzunluğunda silindir halinde kesilerek 500 mL saf su içerisinde 12 saat boyunca 2 saatte bir suyu değiştirilerek yıkanarak 50 °C' de etüvde kurutulmuşlardır. Analiz ve iletken polimer sentezinde iskele materyalleri olarak kullanılmak üzere kapalı ve nemsiz ortamlarda saklanmışlardır.

3.2.1.2 P(HEMA) Kriyojellerinin Sentezi

P(HEMA) kriyojelleri kriyopolimerizasyon tekniği ile kriyojenik şartlar (-18 °C' de) altında sentezlenmiştir. Kısaca, 0,48 mL HEMA monomeri ve HEMA monomerine göre molce 8,8% MBA çapraz bağlayıcısı 7,52 mL saf su içerisinde çözülmüştür ve üzerine hızlandırıcı olarak 50 µL TEMED eklendikten sonra hızlıca karıştırılmıştır. Ayrı bir vialde hazırlanan HEMA monomerine göre molce %1'lik APS başlatıcı çözelti ile birlikte ayrı ayrı derin dondurucuya (-18 °C) 5 dakikalığına konulmuştur. Daha sonra APS çözeltisinden 1 mL alınıp monomer, çapraz bağlayıcı ve hızlandırıcı içeren vialde eklenmiş ve hızlıca karıştırıldıktan sonra 0,8 cm çapındaki pipetlere yerleştirilerek kriyojelasyon için -18 °C' de derin dondurucuda 24 saat bekletilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sentezlenen kriyojeller eşit boyutlarda yaklaşık 0,8-1,0 cm kesilerek su ile

yıkanmıştır ve daha sonraki kullanımlar için yaklaşık 50 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

3.2.2 Anyonik Süper Gözenekli Kriyojellerin Sentezi

3.2.2.1 P(AMPS) Kriyojellerinin Sentezi

Anyonik p(AMPS) kriyojellerinin hazırlanması için 0,78 mL AMPS (%9,75 w/v) ve 0,0354 g MBA (%0,44 w/v) 6,22 ml suda çözülür ve 50 µL TEMED eklenip ve karıştırılmıştır. Aynı olarak 0,0054 g KPS (%1) 1 mL suda çözülmüştür. Bu iki çözelti 4-5 dakika buz banyosunda bekletildikten sonra başlatıcıyı içeren çözelti monomer içeren çözeltiye eklenerek, 0,8 cm çapındaki pipetlere yerleştirilerek kriyojelasyon için 24 saat $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de derin dondurucuda bekletilmiştir. Bu süre sonunda elde anyonik karakterdeki p(AMPS) kriyojelleri yaklaşık 1 cm uzunluğunda silindir halinde kesilerek 500 mL saf su içerisinde 12 saat boyunca 2 saatte bir suyu değiştirilerek yıkanarak $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de etüvde kurutulmuşlardır. Analiz ve iletken polimer sentezinde iskele materyalleri olarak kullanılmak üzere kapalı ve nemsiz ortamlarda saklanmışlardır.

3.2.2.2 P(AAc) Kriyojellerinin Sentezi

Anyonik p(AAc) kriyojellerinin hazırlanması için 0,76 mL AAc (%9,5 w/v) ve 0,254 g MBA (%3,2 w/v) 5,24 mL suda çözülmüş ve ayrı olarak 0,0291 g KPS (%1) 1 mL suda ve yine ayrı olarak 0,0411 g SMS (%2) 1 mL suda çözülmüş ve KPS ve SMS çözeltileri birbirlerine karıştırılmıştır. Bu iki çözeltide 4-5 dakika buz banyosunda bekletildikten sonra başlatıcıyı içeren çözelti monomeri içeren çözeltiye eklendikten sonra 0,8 cm çapındaki pipetlere yerleştirilerek $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de derin dondurucuda 24 saat kriyojelasyon için bekletilmiştir. Bu süre sonunda elde anyonik karakterdeki p(AMPS) kriyojelleri yaklaşık 1 cm uzunluğunda silindir halinde kesilerek 500 mL saf su içerisinde 12 saat boyunca 2 saatte bir suyu değiştirilerek yıkanarak $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de etüvde kurutulmuşlardır. Analiz ve iletken polimer sentezinde iskele materyalleri olarak kullanılmak üzere kapalı ve nemsiz ortamlarda saklanmışlardır.

3.2.2.2.1 P(AAc) Kriyojellerinin LiOH, NaOH Ve KOH İle Aktive Edilmesi

Yıkanıp kurutulmuş p(AAc) kriyojelleri yapısında bulunan karboksili asit gruplarının aktive edilmesi için LiOH, NaOH, ve KOH ile muamele edilmiştir. Bunun için 0,5 gram p(AAc) kriyojeli ayrı ayrı hazırlanan 1 M 250 mL'lik LiOH,

NaOH ve KOH çözeltilisine yerleştirilmiş ve 200 rpm karıştırma hızında 4 saat karıştırılmıştır. Daha sonra, Li⁺, Na⁺ ve K⁺ ile aktive edilmiş p(AAc) kriyojelleri 4 saat boyunca 1 saatte bir suyu değiştirilerek yıkanarak fazla iyonlar uzaklaştırılmış ve 50 °C'lik etüve kurularak NH₃ gazına karşı sensör uygulamalarında kullanılmak üzere kapalı ve nemsiz ortamlarda saklanmışlardır.

3.2.3 Katyonik Süpergözenkeli Kriyojellerin Sentezi

3.2.3.1 P(APTMACI) Kriyojellerinin Sentezi

Katyonik p(APTMACI) kriyojelleri hazırlamak için 0,832 g APTMACI (%10,4 w/v) ve 0,0842 g MBA (%1,05) 6,168 mL suda çözülür ve 50 µL TEMED eklenerek ve ayrı olarak 0,0083 gram KPS (%1) 1 mL suda çözülmüştür. Bu iki çözelti 4-5 dakika --20 °C' de derin dondurucuda bekletildikten sonra başlatıcı içeren çözelti monomer içeren çözeltiliye eklenerek, 0,8 cm çapındaki pipetlere yerleştirilerek kriyojelasyon için --20 °C' de derin dondurucuda 24 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda elde katyonik karakterdeki p(APTMACI) kriyojelleri yaklaşık 1 cm uzunluğunda silindir halinde kesilerek 500 mL saf su içerisinde 12 saat boyunca 2 saatte bir suyu değiştirilerek yıkanarak 50 °C' de etüvde kurutulmuşlardır. Daha sonra analiz ve iletken polimer sentezinde iskele materyalleri olarak kullanılmak üzere kapalı ve nemsiz ortamlarda saklanmışlardır.

3.2.3.2 P(4-VP) Kriyojellerinin Sentezi

P(4-VP) kriyojelleri serbest radikal polimerizasyonu ile yine çözücünün donma noktası altında (0 °C < T) kriyojenik şartlarda sentezlenmiştir. P(4-VP) kriyojellerini hazırlamak için 7 mL suya yaklaşık 5,3 mmol 4-VP monomeri, monomere göre molce yaklaşık %7,5 poli(etilenglikol) diakrilat p(EGDA) çapraz bağlayıcısı ve 50 µL TEMED eklenerek homojen karışım hazırlanmıştır. Karışım buz banyosunda soğutulduktan sonra molce yaklaşık %2 potasyum persülfat (KPS) çözeltisi eklenip hızlıca karıştırılıp pipetlenerek yaklaşık 24 saat boyunca -18 °C'de kriyopolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sentezlenen kriyojeller eşit boyutlarda kesilerek su ile yıkanmıştır ve daha sonraki kullanımlar için yaklaşık 50 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

3.3 Süpergözenekli Kriyojel-GO Kompozitlerinin Sentezi Ve İndirgenmesi

3.3.1 GO Sentezi

Grafen oksit (GO) çok iyi bilinen ve grafen oksit sentezi için en çok kullanılan metotlardan biri olan Hummer metodu ile sentezlenmiştir. Buna göre, 1,5 gram grafit 72 mL konsantre sülfirik asit içerisine yerleştirilmiş ve 250 rpm de 10 dakika karıştırılmıştır ve bu karışıma 1,5 gram sodyum nitrat eklenmiştir ve karışım bir buz banyosu yardımı ile 0 °C'ye soğutulmuştur. Daha sonra 250 rpm de karışan bu çözeltiye 9 g potasyum permanganat yavaş yavaş eklenmiş ve bir termometre yardımı ile sıcaklığın 20 °C'nin altında kalması sağlanmıştır. Sonrasında bu karışım 35 °C'de 3 saat boyunca 500 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır ve 200 mL %3'lük hidrojen peroksit (H₂O₂) çözeltisi yavaş yavaş karışıma eklenmiş ve 98 °C'de 30 dakika daha karıştırılmıştır. Son olarak, reaksiyon ürünleri 10 dakika 10000 rpm karıştırma hızında santrifüj edilmiş ve saf su ile yıkandıktan sonra 0,5 M NaOH yardımı ile pH 7'ye ayarlanmıştır. Daha sonra tekrar santrifüj edilip yıkanarak elde edilen GO kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır.

3.3.2 P(HEMA)-GO Kriyojel Kompozitlerinin Sentezi Ve İndirgenmesi

Bölüm 3.2.1.2'de verilen p(HEMA) kriyojeli sentezi sırasında, 50 mg GO 7.52 mL saf su içerisine eklenmiş ve 10 dakika sonikatör de tutularak su içerisinde dağılması sağlanmıştır. Daha sonra bölüm 3.2.1.2 takip edilerek p(HEMA)-GO kompozit kriyojelleri sentezlenmiştir. Sentezlenen p(HEMA)-GO kompozit kriyojelleri de bol miktarda su ile yıkanarak 50 °C etüvde kurutulmuş sonraki çalışmalar için kapalı kaplarda saklanmıştır.

Daha sonra sentezlenen yıkanan ve kurutulan p(HEMA)-GO kriyojelleri sırası ile 20 mL 0,2 M hidriyodik asit (HI), 0,4 M hidrazin (N₂H₄), 0,1 M askorbik asit (Vit C), 0,02 M tannik asit (TA), ve 0,1 M sodyum borhidrürün (NaBH₄) sulu çözeltilerine yerleştirilerek 5 saat boyunca 250 rpm karıştırma hızında karıştırılmış ve p(HEMA)-GO kompozit kriyojellerinin içerdiği GO'lerin indirgenmesi sağlanmıştır. Daha sonra indirgenmiş GO içeren p(HEMA)-GO kriyojellerinin (p(HEMA)-r-GO) iletkenlikleri karşılaştırılmıştır.

3.3.3 P(AAm)-GO Kriyojel Kompozitlerinin Sentezi Ve İndirgenmesi

GO içeren p(AAm) kriyojelleri hazırlamak için 50 mg GO 6,5 mL saf su içine eklenmiş ve 10 dakika sonikatör de tutularak su içerisinde dağılması sağlanmıştır ve bölüm 3.2.1.1'de verilen p(AAm) kriyojeli sentezis sırasındaki işlemler uygulanarak p(AAm)-GO kriyojel kompozitleri sentezlenmiştir. Sentezlenen p(AAm)-GO kompozit kriyojelleri de bol miktarda su ile yıkanarak 50 °C etüvde kurutulmuş sonraki çalışmalar için kapalı kaplarda saklanmıştır.

Daha sonra sentezlenen yıkanan ve kurutulan p(AAm)-GO kriyojelleri sırası ile 20 mL 0,2 M HI asitin sulu çözeltisine yerleştirilerek 5 saat boyunca 250 rpm karıştırma hızında karıştırılmış ve p(AAm)-GO kompozit kriyojellerinin içerdiği GO'lerin indirgenmesi sağlanmıştır. Daha sonra indirgenmiş GO içeren p(AAm)-r-GO kriyojelleri iletken polimer sentezi için destek materyal olarak kullanılmıştır.

3.3.4 P(4-VP)-GO Kriyojel Kompozitlerinin Sentezi Ve İndirgenmesi

Bölüm 3.2.3.2'de verilen p(4-VP) kriyojeli sentezi sırasında, 50 mg GO 7 mL su içerisinde disperse edilmiş ve 1 M NaOH çözeltisi ile pH 7'ye ayarlanmıştır. Daha sonra bu karışıma 0,6 mL 4-VP monomeri ve 0,249 mL p(EGDA) çapraz bağlayıcı ve 50 µL TEMED eklenip karıştırılmıştır. Karışım buz banyosunda soğutulduktan sonra molce yaklaşık %2 potasyum persülfat (KPS) çözeltisi eklenip hızlıca karıştırılıp pipetlenerek yaklaşık 24 saat boyunca -18 °C'de kriyopolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sentezlenen kriyojeller eşit boyutlarda kesilerek su ile yıkanmıştır ve daha sonraki kullanımlar için yaklaşık 50 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur

3.4 Kriyojeller İçerisinde İletken Polimer Sentezi

3.4.1 İyonik Olmayan Kriyojeller İçerisinde İletken Polimer Sentezi

3.4.1.1 P(AAm) Ve p(AAm)-r-GO Kriyojelleri İçerisinde Poli(Anilin) Sentezi

Kurutulmuş p(AAm) ve p(AAm)-r-GO (HI indirgenmiş) kriyojelleri tartılıp (0,5 g) ayrı ayrı 10 mL anilin içerisinde 30 dakika boyunca 200 rpm karıştırıldıktan sonra çıkartılıp tekrar tartılarak absorpladığı anilin (An) miktarları hesaplanmıştır. Bu anilin miktarlarına göre molce 1:1,25 oranında APS içeren 50 mL 1M HCl asit çözeltisine ayrı ayrı yerleştirilmiş ve 200 rpm karıştırma hızında karıştırılmış ve An polimerizasyonunun p(AAm) ve p(AAm)-r-GO kriyojelleri içinde tamamlanması için 1 saat reaksiyon devam ettirilmiştir. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra

p(AAm)/p(An) ve p(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitleri 2 kez suyla ve 2 kez de asteenla yıkanarak 60 °C'de etüvde kurutulmuştur.

3.4.1.2 P(HEMA)-r-GO Kriyojel Kompozitleri İçerisinde Poli(Anilin) Sentezi

Hidroiyodik (HI) asit ile indigenmiş p(HEMA)-GO kompozit kriyojelerin iletken p(An) polimeri için destek materyal olarak kullanılmıştır. Bunun için 0,5 g p(HEMA)-GO kompozit kriyojeli 10 mL An içerisinde 30 dakika boyunca 200 rpm karıştırıldıktan sonra An'in p(HEMA)-GO kompozit kriyojelerine yüklenmesi sağlandıktan sonra çıkartılıp tekrar tartılarak absorpladığı An miktarı hesaplanmıştır. Bu anilin miktarına göre 1:1.25 oranında APS içeren 50 mL 1M HCl asit çözeltisine atılmış ve 200 rpmde 30 dakika karıştırılarak p(An) polimerizasyonun p(HEMA)-GO kompozit kriyojeleri içinde tamamlanması sağlanmıştır. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra HI asit ile indigenmiş p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojelleri 2 kez suyla ve 2 kez asteenla yıkanarak 60 °C'de etüvde kurutulmuştur.

3.4.2 Anyonik Kriyojeller İçerisinde İletken Polimer Sentezi

3.4.2.1 P(AMPS) Kriyojelleri İçerisinde Poli(Anilin) Sentezi

Anyonik karakterdeki kurutulan 0,5 g p(AMPS) kriyojelleri tartılarak 10 mL An içerisinde 30 dakika boyunca 200 rpm karıştırıldıktan sonra An'in p(AMPS) kriyojelerine yüklenmesi sağlanmış ve sonra çıkartılıp tekrar tartılarak absorpladığı An miktarı hesaplanmıştır. Bu An miktarına göre molce 1:1.25 oranında APS içeren 50 mL 1M HCl asit çözeltisine atılarak 200 rpm' de 3 saat karıştırılarak p(An) polimerizasyonu p(AMPS) kriyojelleri içinde gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra p(AMPS)/p(An) kriyojel kompozitleri 2 kez suyla ve 2 kez de aşırı aseton ile yıkanarak 60 °C'de etüvde kurutulmuştur.

3.4.2.2 P(AAc) Kriyojelleri İçerisinde Poli(Anilin) Sentezi

Anyonik karakterde p(AAc) kriyojelleri kurutulup tartılarak ağırlıkları belirlendikten sonra (0,5 g) 10 mL anilin içerisinde 30 dakika boyunca 200 rpm karıştırılarak An yüklemesi yapılarak çıkartılıp tekrar tartılarak absorpladığı An miktarı hesaplanmıştır. Bu An miktarına göre molce 1:1.25 oranında APS içeren 50 mL 1M HCl asit çözeltisine atılmış ve 200 rpm'de 3 saat p(An) polimerizasyonun p(AAc) kriyojelleri içerisinde tamamlanması için karıştırılmıştır. Polimerizasyon

tamamlandıktan sonra p(AAc)/p(An) kriyojel kompozitleri 2 kez suyla ve 2 kez de asteenla yıkanarak 60 °C'de etüvde kurutulmuştur.

3.4.2.3 P(AAc) Kriyojelleri İçerisinde Poli(Pirol) Sentezi

Kurutulan 0,5 g p(AAc) kriyojelleri 0,5 M 20 mL sulu pirol (Py) çözeltisine yerleştirilerek 30 dakika Py'in p(AAc) kriyojellerine yüklenmesi sağlandıktan sonra 0,5 M 40 mL FeCl₃ çözeltisine konarak p(AAc) kriyojellerinin absorpladığı Py kriyojel içinde polimerleşmesi için 16 saat 200 rpm'de karıştırılmıştır. Senetezlenen p(AAc)/p(Py) kriyojel kompozitleri 2 kez saf su 2 kez de asetonla yıkandıktan sonra 60 °C'de etüvde kurutulmuştur.

3.4.2.4 P(AAc) Kriyojelleri İçerisinde Poli(Tiyofen) Sentezi

Kurutulan 0,5 g p(AAc) kriyojelleri 20 ml 0,3 M sulu tiyofen (Th) çözeltisi içine yerleştirilmiş ve 300 rpm de 2 saat karıştırılarak p(AAc) kriyojelleri içine Th yüklenmiştir. Daha sonra Th absorplayan p(AAc) kriyojelleri kloroform içinde hazırlanan 50 mL 0,3 M FeCl₃ çözeltisine yerleştirilmiş ve 65 °C'de geri soğutucu kullanılan düzenekte 16 saat 500 rpm karıştırma hızında Th'in p(AAc) kriyojelleri içerisinde polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu p(AAc)/p(Th) kriyojel kompozitleri 10 kez etanol ile yıkanmış ve 60 °C'de etüvde kurutulmuştur.

3.4.3 Katyonik Kriyojeller İçerisinde İletken Polimer Sentezi

3.4.3.1 P(APTMACI) Kriyojelleri İçerisinde Poli(Anilin) Sentezi

Katyonik karakterdeki kurutulmuş p(APTMACI) kriyojelleri tartılarak (0,5 g) 10 ml An içerisinde 30 dakika boyunca 200 rpm karıştırıldıktan sonra An'in p(APTMACI) kriyojelleri yüklenmesi sağlandıktan sonra çıkartılıp tekrar tartılarak absorpladığı An miktarı hesaplanmıştır. Bu anilin miktarına göre 1:1.25 oranında APS içeren 50 mL 1M HCl asit çözeltisine atılmış ve 200 rpmde 3 saat karıştırılarak p(An) polimerizasyonun p(APTMACI) kriyojelleri için tamamlanması sağlanmıştır. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra p(APTMACI)/p(An) kriyojel kompozitleri 2 kez suyla ve 2 kez asteenla yıkanarak 60 °C'de etüvde kurutulmuştur.

3.4.3.2 P(4-VP) Ve p(4-VP)-r-GO Kriyojelleri İçerisinde Poli(Anilin) Sentezi

Katyonik karakterdeki kuru p(4-VP) ve p(4-VP)-r-GO kriyojelleri tartılarak (0,5 g) 20 mL An içerisinde 30 dakika boyunca 200 rpm karıştırıldıktan sonra An'in p(4-

VP) ve p(4-VP)-GO kriyojellerine yüklenmesi sağlandıktan sonra çıkartılıp tekrar tartılarak absorpladığı An miktarı hesaplanmıştır. Bu anilin miktarına göre 1:1.25 oranında APS içeren 50 mL 1M HCl asit çözeltisine atılmış ve 200 rpmde 30 dakika karıştırılarak p(An) polimerizasyonun p(4-VP) ve p(4-VP)-r-GO kriyojelleri için tamamlanması için karıştırılmıştır. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra p(4-VP)/p(An) ve p(4-VP)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitleri 2 kez suyla ve 2 kez asteenla yıkanarak 60 °C'de etüvde kurutulmuştur.

3.4.3.3 P(4-VP) Ve p(4-VP)-r-GO Kriyojelleri İçerisinde Poli(Pirol) Sentezi

Kurutulan 0,5 g p(4-VP) ve p(4-VP)-r-GO kriyojelleri 20 mL pirol (Py) içerisine yerleştirilerek 30 dakika Py'in p(4-VP) ve p(4-VP)-r-GO kriyojellerine yüklenmesi sağlandıktan sonra 0,5 M 200 mL FeCl₃ çözeltisine konarak p(4-VP) ve p(4-VP)-r-GO kriyojellerinin absorpladığı Py kriyojel içinde polimerleşmesi için 4 saat 200 rpm'de karıştırılmıştır. Sentezlenen p(4-VP)/p(Py) ve p(4-VP)-r-GO/p(Py) kriyojel kompozitleri 2 kez saf su 2 kez de asetonla yıkandıktan sonra 60 °C'de etüvde kurutulmuştur.

3.4.3.4 P(4-VP) Ve p(4-VP)-r-GO Kriyojelleri İçerisinde Poli(Tiyofen) Sentezi

Kurutulmuş 0,5 g p(4-VP) ve p(4-VP)-r-GO kriyojelleri 20 mL tiyofen (Th) içine yerleştirilmiş ve 300 rpm de 30 dakika karıştırılarak p(4-VP) ve p(4-VP)-r-GO kriyojelleri içine Th yüklenmiştir. Daha sonra Th absorplayan p(4-VP) ve p(4-VP)-r-GO kriyojelleri kloroform içinde hazırlanan 50 mL 0,3 M FeCl₃ çözeltisine yerleştirilmiş ve 65 °C'de geri soğutucu kullanılan düzenekte 16 saat 500 rpm karıştırma hızında Th'in p(4-VP) ve p(4-VP)-r-GO kriyojelleri içerisinde polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu p(4-VP)/p(Th) ve p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitleri 10 kez etanol ile yıkanmış ve 60 °C'de etüvde kurutulmuştur.

3.5 Karakterizasyon

Sentezlenen kriyojel ve kriyojel/iletken polimer kompozitleri taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri (SEM Jeol, JSM-5600) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre, ince bir şekilde kesilip freeze dryer ile kurutulmuş kriyojel ve kriyojel/iletken polimer kompozitleri alüminyum SEM numune kaplarına yapıştırılmış karbon bantlar üzerine konulduktan sonra vakum altında birkaç nm kalınlığında altın ile kaplanarak 20 kV voltaj uygulanarak SEM görüntüleri alınmıştır.

Kriyojel ve kriyojel/iletken polimer kompozit kriyojellerinin yapısal karakterizasyonu için FT-IR spektrumları çekilmiştir. FT-IR spektrumları, yaklaşık 10 mg kuru kriyojel ve kriyojel/iletken polimer kompozitleri 4 cm^{-1} ayırım gücü olan ATR tekniği ile $4000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ dalgasayısı aralığında FT-IR cihazı ile elde edilmiştir (Thermo, Nicolet iS10).

Kriyojel ve kriyojel/iletken polimer kompozitlerinin ısıl termal davranışları TGA (SII TG/DTA 6300, Exstar) cihazı ile incelenmiştir. Buna göre, yaklaşık 4-5 mg kriyojel ve kriyojel/iletken polimer kompozit kriyojel numuneleri seramik TGA küvetlerine konulmuş ve TGA cihazı ile N_2 gazı atmosferinde bünyesindeki nemi uzaklaştırmak için $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılıp 15 dk bekletilmiştir. Daha sonra nemi uçan kriyojel ve kriyojel/iletken polimer kompozitleri $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de en çok $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar 200 mL/dk N_2 gazı akışı hızında ve $10 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ sıcaklık artışları ile ısıtılırlara sıcaklık karşı %kütle kaybına grafiği geçirilerek termal bozunma grafikleri elde edilmiştir.

Kriyojel ve kriyojel/iletken polimer kompozitlerinin iletkenlik ölçümleri de elektrometre (KEITHLEY-2400) ile yapılmış ve elde edilen akım-voltaj grafiğinden hesaplanmıştır. Buna göre, uzunluğu ve alanı bilinen kriyojel ve kriyojel/iletken polimer kompozitlerinin üst ve alt kısmına karbon bant yapıştırılmış ve akım-voltaj grafikleri elde edilmiş ve iletkenliklerinde meydana gelen değişiklikler karşılaştırılmıştır.

3.6 Sensör Uygulamaları

3.6.1 Gaz Sensör Uygulamaları

Sentezlenen p(4-VP), p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py), ve p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojelleri ile p(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO kompozitleri, HI indirgenmiş p(HEMA)-r-GO kompozitleri ve HI ile indirgenmiş p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojelleri HCl ve NH_3 gazlarına 15'er dakika maruz bırakılmış ve iletkenliklerinde meydana gelen değişimler incelenerek potansiyel sensör uygulamaları araştırılmıştır. Ayrıca, sentezlenen p(4-VP), p(4-VP)-GO, p(4-VP)-r-GO, p(4-VP)-r-GO/p(An), p(4-VP)-r-GO/p(Py) ve p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitleri sırasıyla 30, 60, 120 ve 240'ar dakika 200 mL/dk akış hızıyla gönderilen CO_2 gazına maruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiş ve bu gazlara karşı potansiyel sensör özellikleri araştırılmıştır.

3.6.2 Boyar Madde Sensör Uygulamaları

Sentezlenen p(4-VP), p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py), ve p(4-VP)/p(Th) kompozit kriyojelleri 10 saniye de 10'ar ppm MO ve MB çözeltileri içerisinde, p(AAm), p(AAm)-GO, p(AAm)-r-GO ve p(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitleri 10 saniye 50'şer ppm derişimdeki MO ve MB çözeltileri içerisinde bekletilip çıkarılıp kurutulduktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler incelenerek potansiyel sensör özellikleri incelenmiştir.

3.6.3 Herbisit Sensör Uygulamaları

P(AAm), p(AAm)-GO, p(AAm)-r-GO ve p(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitleri 10 saniye 50'şer ppm paraquat ve glifosfat çözeltileri içerisinde bekletilip çıkarılıp kurutulduktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler incelenerek potansiyel sensör özellikleri incelenmiştir.

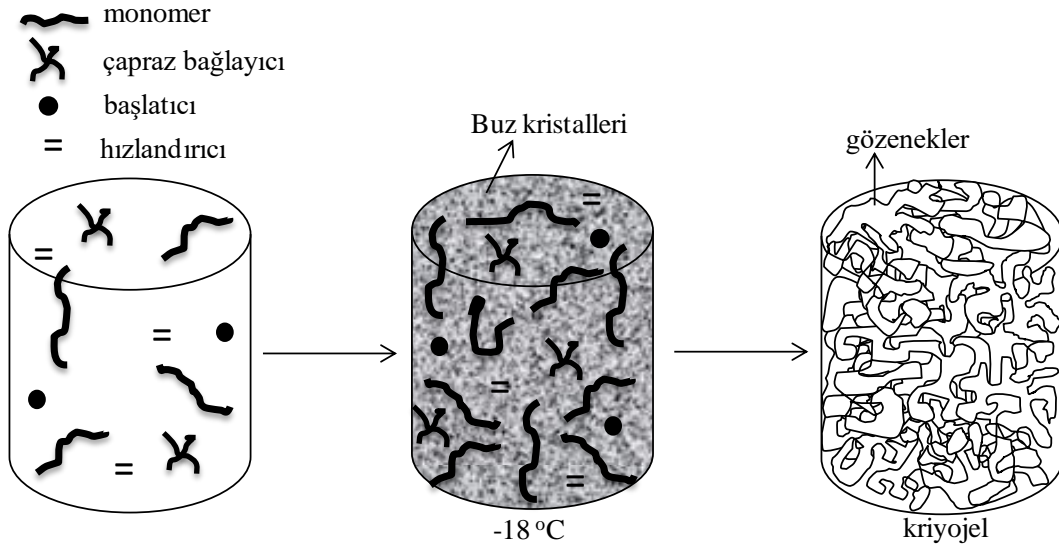
3.6.4 Nitro Bileşikleri Sensör Uygulamaları

P(AAm), p(AAm)-GO, p(AAm)-r-GO ve p(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitleri 10 saniye 50 ppm 4-NP çözeltisi içerisinde bekletilip çıkarılıp kurutulduktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler incelenerek 4-NP molekülün katışı potansiyel sensör özellikleri incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Kriyojellerin Sentezi Ve Karakterizasyonu

Hidrojellerin üstün özellikli bir türü olan kriyojellerin sentezi için kriyojelleşme reaksiyonu, monomer ve diğer çözünmüş türlerin oluşturduğu ağırlıkça büyük bir kısmın çözücünden oluştuğu dondurucu koşullardaki polimerleşme ortamında bulunan buz kristalleri arasında donmayan bir faz içerisinde konsantrasyonu artan monomerin serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle polimerleşmesi esasına dayanır. Bu yöntemde göznük oluşturucu ajan görevi gören buz kristallerinin erimesiyle, ağ yapılı polimerik matriksler içerisinde birbirine bağlantılı geniş gözenekler oluşmuş olur. Gözeneklerin boyut ve yapıları, buz kristallerinin şekil ve boyutlarına bağlı olarak değişmekle beraber genellikle 1-100 µm arasındadır. Kriyopolimerleşme reaksiyonunun genel olarak şematik gösterimi **Şekil 1.**'de verilmiştir.

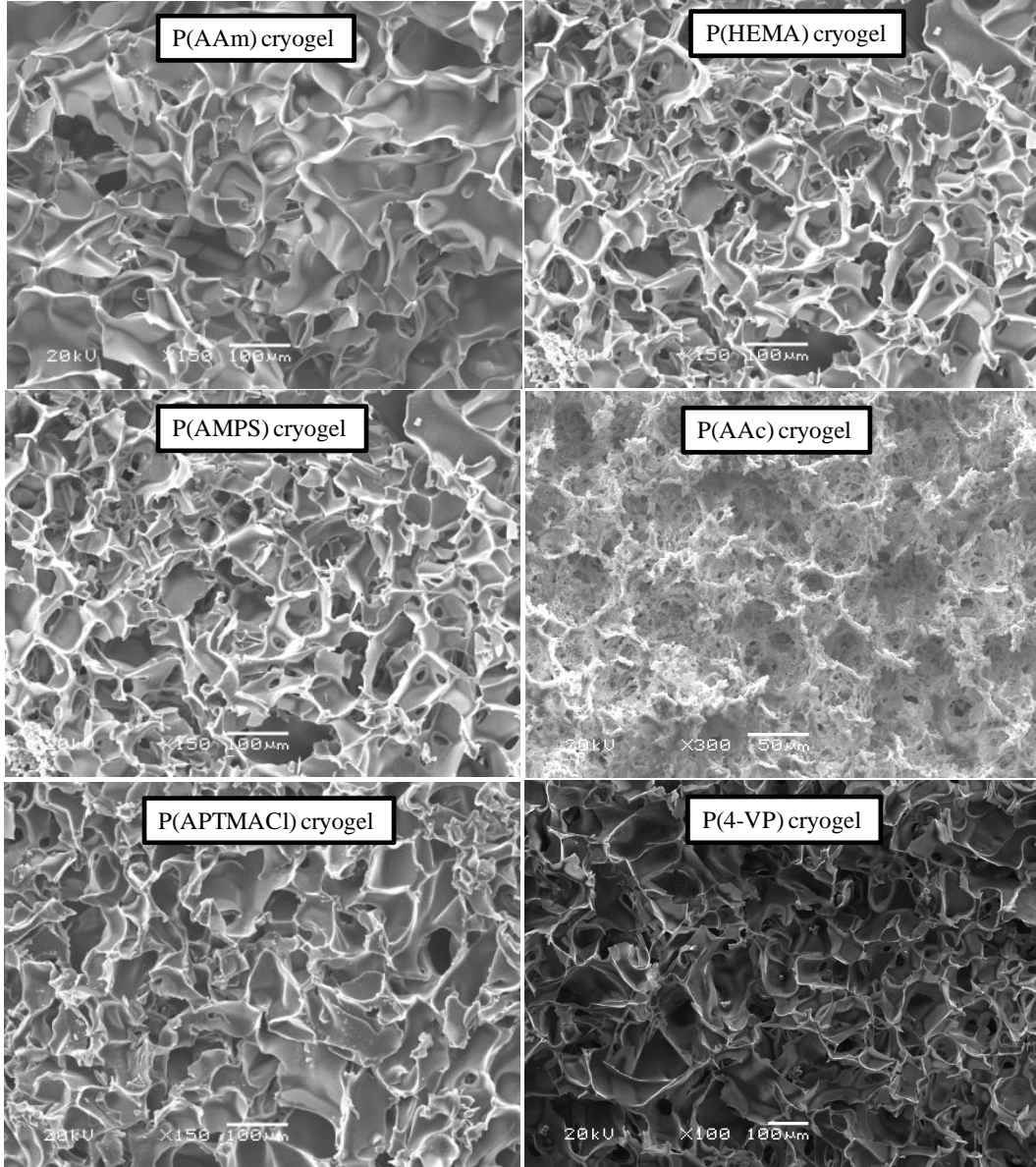


Şekil 1. Kriyojel sentezinin şematik gösterimi

Şekil 1'den görüldüğü gibi çözücünün donma noktası altındaki koşullarda oluşan buz kristalleri arasında monomer, çapraz bağlayıcı ve diğer çözünmüş türler aynı anda polimerleşme ve çapraz bağlanma ile üç boyutlu yapı oluştururlar. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına buz kristalleri eridiğinde makro boyutta gözeneklere sahip kriyojeller elde edilmiş olur.

Kontrol edilebilir gözenek boyutu ve gözenek duvar kalığı gibi özelliklere sahip değişik fonksiyonel gruplara sahip kriyojellerin birbirine bağlantılı ve oldukça geniş gözenekli yapıları SEM görüntüleri aracılığıyla kolayca belirlenebilir (Seven

ve Sahiner, 2014; Sahiner ve Seven, 2014a; Sahiner ve ark., 2015; Sahiner ve Seven, 2014b). Bu yüzden ince bir kesit alınıp doldurularak kurutulmuş iyonik olmayan p(AAm) ve p(HEMA), anyonik p(AMPS) ve p(AAc), katyonik p(APTMAcI) ve p(4-VP) kriyojellerinin SEM görüntüleri alınmış ve **Şekil 2**'de verilmiştir. Buna göre incelenen nötral karakterdeki p(AAm) ve p(HEMA) kriyojellerinin SEM görüntülerinden görüldüğü gibi gözenek boyutlarının yaklaşık olarak 10-100 μm aralığında olduğu aşikardır.

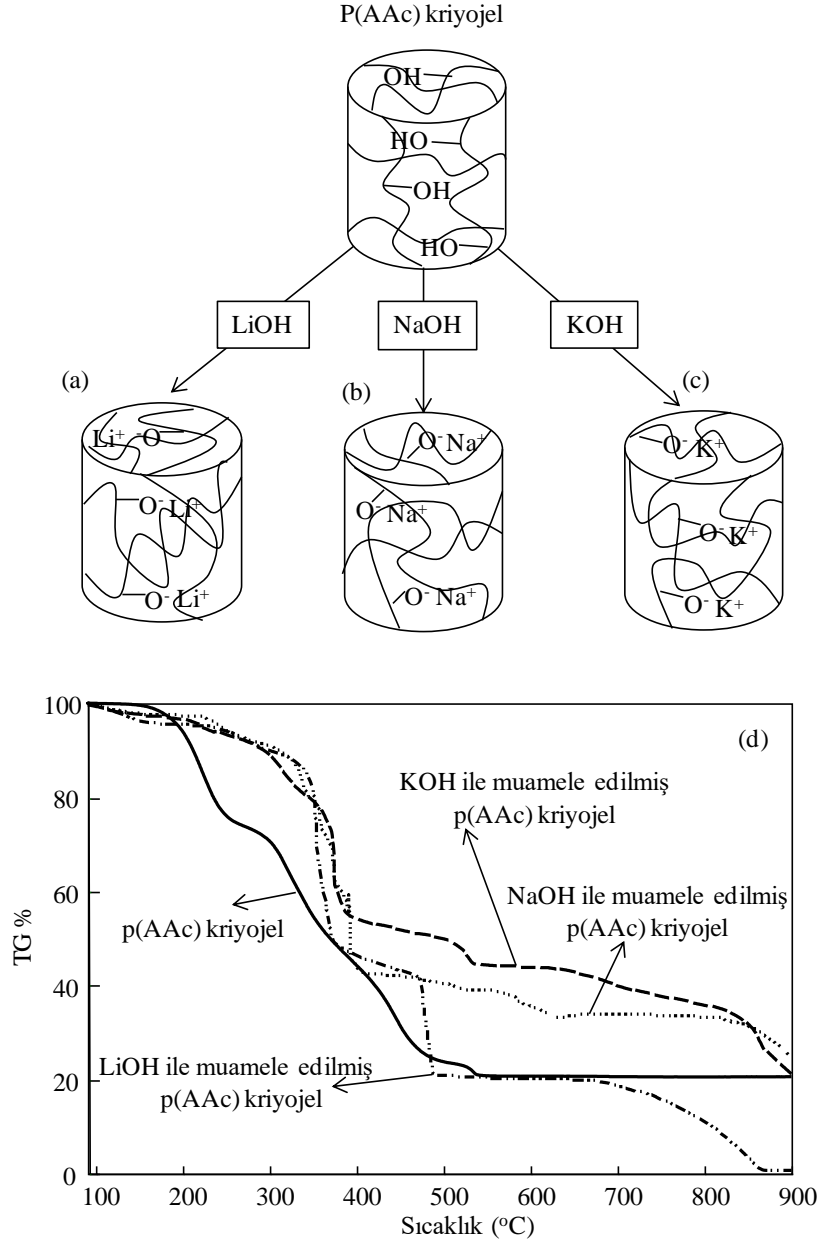


Şekil 2. Nötral p(AAm) ve p(HEMA), anyonik p(AMPS) ve p(AAc), ve katyonik p(APTMAcI) ve p(4-VP) kriyojellerinin SEM görüntüleri.

Aynı şekilde anyonik karakterdeki p(AMPS) ve p(AAc) ve katyonik karakterde ki p(APTMAcI) ve p(4-VP) kriyojellerinin yaklaşık olarak 10-100 μm aralığında ki gözeneklilikleri de SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir.

4.2 P(AAc) Kriyojelleri İle Amonyak Sensör Uygulamaları

Kriyojellerin önemli kullanım alanlarından birtaneside sensör uygulamalarıdır (Arvidsson vd., 2002; Dainiak vd., 2005). Bu nedenden dolayı Şekil 3 'te şematik gösterimi verilen p(AAc) kriyojelleri üzerinde bulunan karboksilik asit grupları LiOH, NaOH, ve KOH ile muamele edilerek Li⁺, Na⁺, ve K⁺ alkali metalleri ile hidrojen iyonun katyon değişimine tabi tutulmuş kriyojel ağ yapıları üzerinde ilgili karboksilik tuzları oluşturulmuştur.



Şekil 3. (a) LiOH, (b) NaOH ve (c) KOH ile muamele edilmiş p(AAc) kriyojellerinin şematik gösterimi ve (d) aktive edilmiş p(AAc) kriyojellerinin TGA termogramları.

Şekil 3. (a), (b) ve (c)'de görüldüğü gibi p(AAc) kriyojelleri üzerinde bulunan H⁺ iyonları LiOH, NaOH, ve KOH'in sulu çözeltileri ile muamele edildiğinde sırasıyla Li⁺, Na⁺ ve K⁺ iyonları ile yer değiştirerek bu katyonların karboksilik asit tuzlarını oluşturur ve bu durum sırasıyla gösterilmiştir. Farklı alkali metallerle muamele edilmiş p(AAc) kriyojellerinin termal davranışlarındaki değişiklikler ise TGA analizleri ile incelenmiştir. TGA analizleri azot gazı varlığında (200 mL/dk akışı) 10°C/dk'lık ısıtma hızı ile (KOH ile muamele edilmiş olan p(AAc) kriyojeller 5°C/dk'lık ısıtma hızı ile) 900°C'ye ısıtılarak oluşturulan ilgili termogramlar **Şekil 3 (d)**'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi p(AAc) kriyojelinin ilk bozunması 158-246 °C aralığında gerçekleşmiş ve %23,1'lik kütle kaybı gözlenmiştir, ikinci bozunma basamağı %75,3'lük bir kütle kaybı ile 290 °C'de başlamış ve 487 °C'ye kadar devam etmiş, 527-544 °C aralığında üçüncü bozunma basamağı %79'lük kütle kaybı ve son olarak 900°C'de %79,3'lük kütle kaybı gözlenmiştir. P(AAc) kriyojellerinin Li⁺, Na⁺, K⁺ ile modifiye veya aktive edilmesi, kriyojellerinin termal dayanıklılıkları üzerinde pek etkisi olmamıştır ve sıcaklığa bağlı olarak bozunma basamakları ve bozunma değerlerinin detayları **Tablo 1**'de verilmiştir.

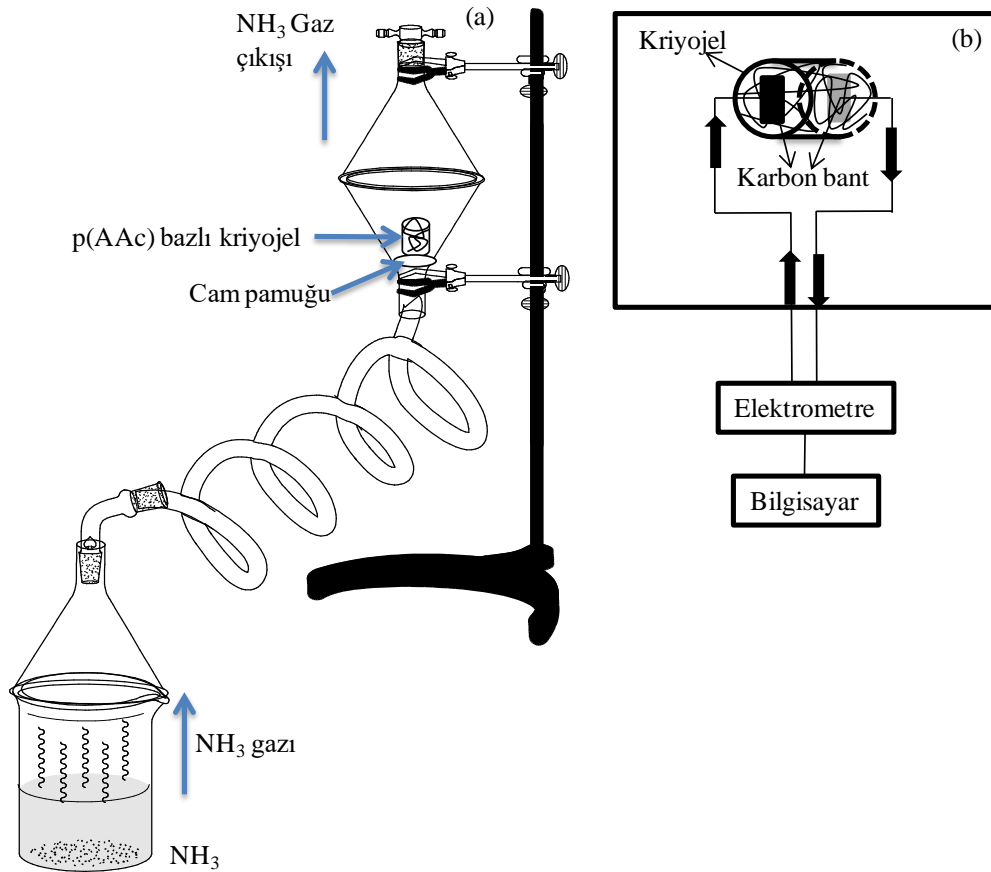
Tablo 1. P(AAc), p(AAc)-Li⁺, p(AAc)-Na⁺, ve p(AAc)-K⁺ kriyojellerinin sıcaklığa bağlı olarak bozunma miktarları

| Malzeme | Termal bozunma basamakları °C ve % kütle kaybı | | | | | |
|------------------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
| P(AAc) | 158-246 23,1 | 290-487 75,3 | 517-543 79 | 550-900 79,3 | - | - |
| P(AAc)-Li ⁺ | 90-162 4 | 238-340 14,1 | 342-374 50,8 | 472-488 77,9 | 680-867 99 | 870-900 99,3 |
| P(AAc)-Na ⁺ | 90-205 2,5 | 208-319 10,8 | 323-400 55,9 | 573-629 66,8 | 827-900 74,8 | - |
| P(AAc)-K ⁺ | 90-167 3,2 | 200-358 22,5 | 388-505 50,4 | 510-536 55,3 | 837-900 78,7 | - |

Termal bozunma basamaklarının ve %kütle kayıplarının karşılaştırıldığı **Tablo 1'den** görüldüğü gibi, Na⁺ ve K⁺ ile aktive edilmiş p(AAc) kriyojellerinin bozunma basamaklarında değişimler görülmüş olsa bile 900 °C'deki kütle kayıpları sırasıyla 74,8 ve 78,7 ile hemen hemen p(AAc) kriyojelin 900 °C'de uğradığı kütle kaybı ile aynıdır. Ancak Li⁺ ile aktive edilmiş p(AAc) kriyojelinin 900 °C'deki kütle kaybı %99,3'e yükselmiştir. Buda katyon değişiminin hem başarılı olduğunu hemde

bunun p(AAc) esaslı kriyojellerin termal karaklıkları üzerine etkisi olduğunu göstermektedir.

Değişik alkali metaller ile aktive edilen p(AAc) kriyojellerinin NH₃ gazı varlığında iletkenliklerindeki değişimler dolayısı bunların ile potansiyel sensör uygulamalarının araştırılması için kendimizin dizayn ettiği bir düzenek kullanılmış ve bu düzeneğin şematik gösterimi **Şekil 4 (a)**'da verilmiştir. Buna göre, eşit boylarda kesilen, yıkanan ve kurutulan silindirik p(AAc) kriyojeller şekilde gösterilen özel düzeneğin alt kısmında bulunan ve gazın homojen dağılmasını sağlayan cam pamuğunun üzerine konulmuştur ve ince bir hortum yardımı ile amonyak gazına maruz bırakılmıştır.



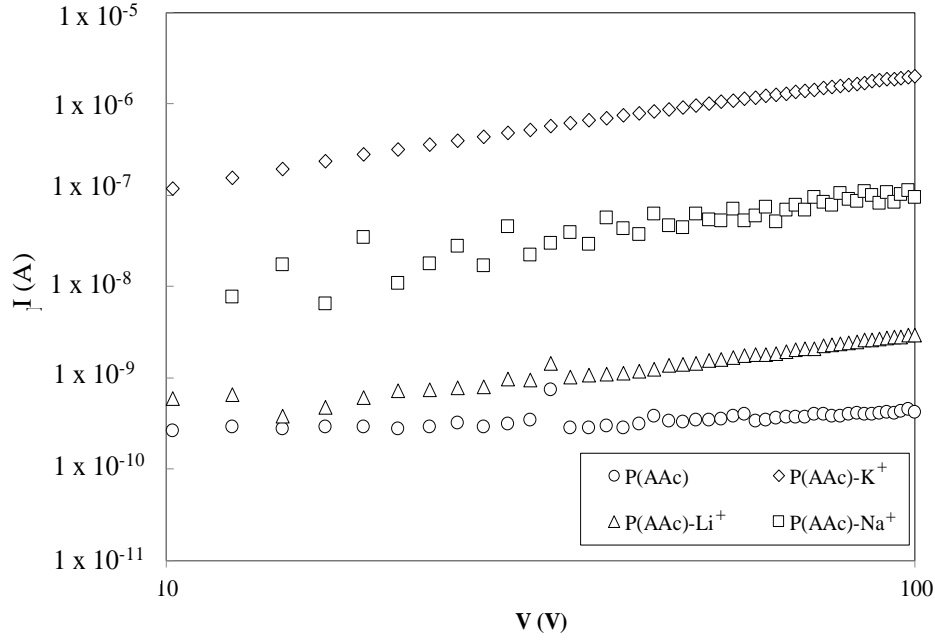
Şekil 4. (a) P(AAc) kriyojellerinin amonyak gazına maruz bırakma düzenek ve (b) iletkenlik ölçümleri düzenekinin şematik gösterimi.

Daha sonra alt ve üst kısmına karbon bant yapıştırılmış silindirik kriyojelin I-V (akım-voltaj) grafikleri **Şekil 4 (b)** şematik gösterimi verilen sistem ile karbon bantlar üzerinden elektrotların dokundurulmasıyla elde edilmiştir. Daha sonra iletkenlik değerleri elde edilen I-V grafiğinden aşağıda ki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\sigma = (1/R) \times (L/A) \quad (1)$$

Eşitlikte verilen, iletkenlik " σ ", öz direnç " $1/R$ ", uzunluk " L ", kesit alanı " A " olarak ifade edilmiştir.

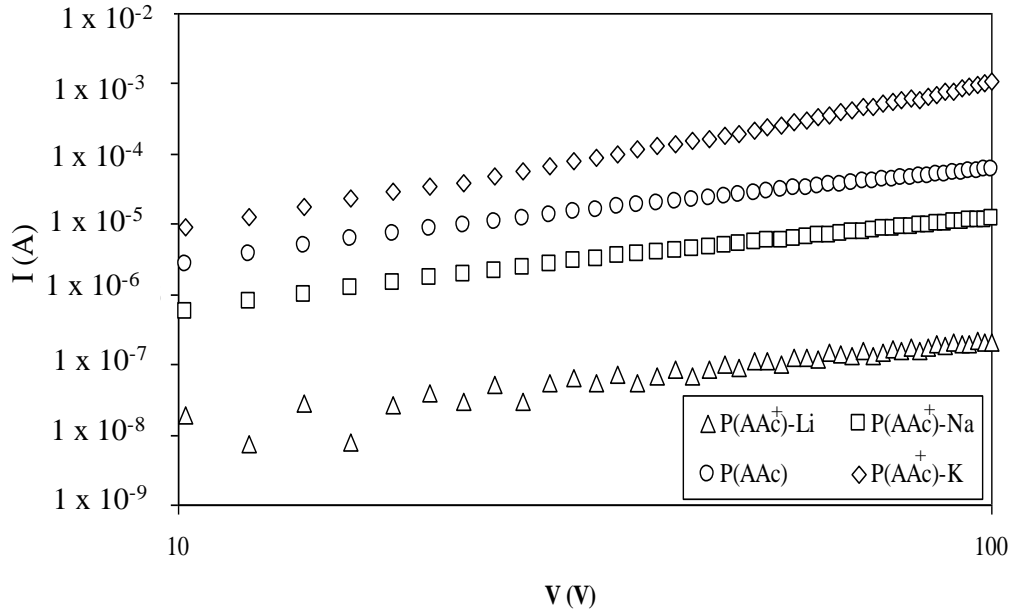
Değişik alkali metaller ile modifiye edilen p(AAc) kriyojellerinin I-V grafikleri **Şekil 5**'te verilmiştir. Buradan (1) numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanan iletkenlik değerleri p(AAc) kriyojeli için $1,94 \times 10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$ iken aktive edilmiş p(AAc)-Li⁺, p(AAc)-Na⁺ ve p(AAc)-K⁺ kriyojelleri için ise sırasıyla $1,15 \times 10^{-10}$, $5,89 \times 10^{-9}$, ve $7,35 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 5. P(AAc), p(AAc)-Li⁺, p(AAc)-Na⁺ ve p(AAc)-K⁺ kriyojellerinin I-V grafikleri.

Buna göre aktive edilmiş p(AAc) kriyojellerinin iletkenlik değerleri aktive edilmemiş p(AAc) kriyojellerine göre daha fazlayken, aktive edilirken kullanılan alkali metallere göre iletkenlik değerlerinde artışlar da farklılık göstermiştir. Li⁺, Na⁺ ve K⁺ ile aktive edilmiş p(AAc) kriyojellerinin iletkenlik değerleri, aktive edilmemiş p(AAc) kriyojellerinin iletkenlik değerlerine göre sırasıyla yaklaşık olarak 6, 300 ve 3700 kat artış göstermiştir. Bunun sebebi olarak aktive edilirken kullanılan Li, Na, ve K alkali metallerinin atomik çaplarının periyodik tabloda aşağıdan yukarıya doğru sırasıyla 90, 119, ve 152 pm olarak artması ile açıklanabilir. İyonik iletkenlik metal atomunun çapı ile artmıştır.

Daha sonra, p(AAc) ve aktive edilmiş p(AAc) kriyojelleri **Şekil 4** (a)'da gösterilen düzenek kullanılarak 3 saat NH₃ gazına maruz bırakıldıktan sonra tekrar I-V grafikleri alınmış ve **Şekil 6**'da verilmiştir.



Şekil 6. Amonyak gazına maruz bırakılmış p(AAc), p(AAc)-Li⁺, p(AAc)-Na⁺ ve p(AAc)-K⁺ kriyojelerinin I-V grafikleri.

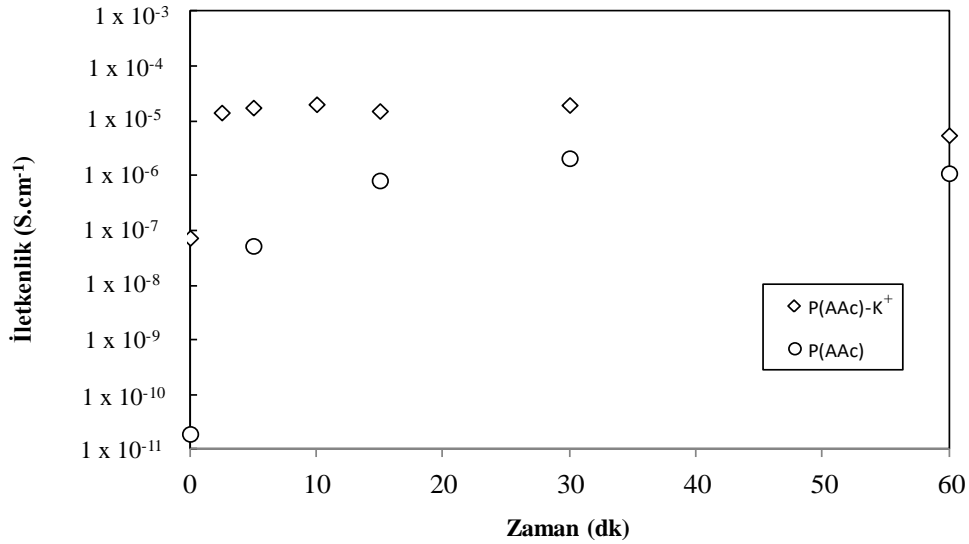
NH₃ gazına maruz bırakılmış p(AAc) ve değişik alkali metaller ile aktive edilmiş p(AAc) kriyojellerinin iletkenlik değerleri **Tablo 2.**'de verilmiştir. Buna göre, p(AAc) esaslı kriyojellerin iletkenlikleri NH₃ gazına maruz bırakıldıktan sonra artmıştır. P(AAc) kriyojelinin iletkenlik değeri 1,94x10⁻¹¹ S.cm⁻¹ değerinden 3,06x10⁻⁶ S.cm⁻¹ değerine yükselerek yaklaşık 160000 kat artmıştır. Bunun sebebi, maruz bırakılan NH₃ gazının p(AAc) kriyojelleri üzerinde NH₄⁺ katyonu dönüşmesinden dolayı oluşan tuzun iletkenliğinin daha fazla olması olarak düşünülmektedir.

Tablo 2. P(AAc), p(AAc)-Li⁺, ve p(AAc)-Na⁺, p(AAc)-K⁺, kriyojelerinin amonyak gazına maruz bırakılmadan önce ve sonra iletkenlik değerleri.

| Malzeme | İletkenlik değerleri (S.cm ⁻¹) | |
|------------------------|--|--|
| | NH ₃ gazına maruz bırakılmadan önce | 3 saat NH ₃ gazında maruz bırakıldıktan sonra |
| P(AAc) | 1,94x10 ⁻¹¹ | 3,06x10 ⁻⁶ |
| P(AAc)-Li ⁺ | 1,15x10 ⁻¹⁰ | 7,59x10 ⁻⁹ |
| P(AAc)-Na ⁺ | 5,89x10 ⁻⁹ | 3,52x10 ⁻⁷ |
| P(AAc)-K ⁺ | 7,35x10 ⁻⁸ | 6,52x10 ⁻⁶ |

Bunların yanı sıra, değişik alkali metaller ile aktive edilmiş p(AAc) kriyojellerinin iletkenlik değerleri de 3 saat NH₃ gazına maruz bırakıldıktan sonra artış

göstermiştir. Buna göre, p(AAc)-Li⁺ kriyojelinin iletkenlik değeri yaklaşık 70 kat artarak 1,15x10⁻¹⁰ S.cm⁻¹'den 7,59x10⁻⁹ S.cm⁻¹'e, p(AAc)-Na⁺ kriyojelinin iletkenlik değeri yaklaşık 60 kat artarak 5,89x10⁻⁹ S.cm⁻¹'den 3,52x10⁻⁷ S.cm⁻¹'e, ve p(AAc)-K⁺ kriyojelinin iletkenlik değeri yaklaşık 90 kat artarak 7,35x10⁻⁸ S.cm⁻¹'den 6,52x10⁻⁶ S.cm⁻¹'e yükselmiştir. NH₃ gazına maruz bırakıldıktan sonra p(AAc)-K⁺ kriyojelinin iletkenlik değerindeki artış p(AAc)-Li⁺ ve p(AAc)-Na⁺ kriyojellerine göre daha fazla olduğu için NH₃ gazına maruz bırakılma zamanına göre iletkenlikteki artış incelenmiştir ve elde edilen sonuç **Şekil 7.**'de verilmiştir.

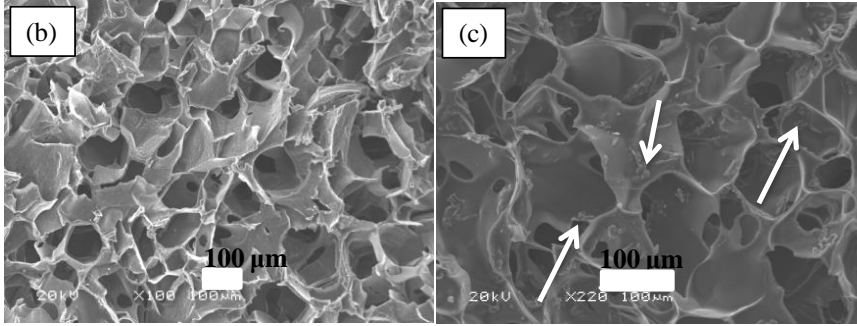
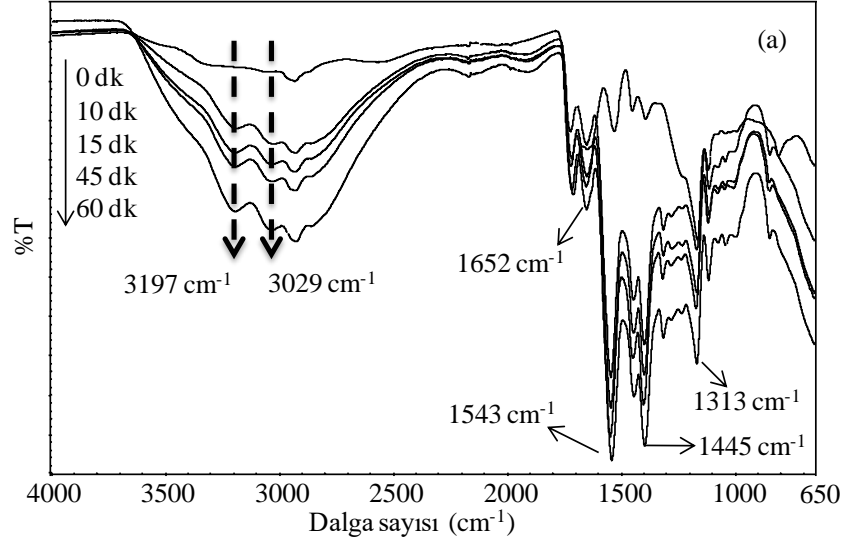


Şekil 7. P(AAc) ve p(AAc)-K⁺ kriyojellerinin NH₃ gazına maruz bırakılma zamanına bağlı olarak iletkenlik değerlerindeki değişimler.

Şekilden görüldüğü gibi p(AAc) ve p(AAc)-K⁺ kriyojelleri 0-60 dakika aralığındaki belirli sürelerde NH₃ gazına maruz bırakılmış ve iletkenlik değerlerine ölçülmüştür. Aktive edilmiş p(AAc)-K⁺ kriyojelinin iletkenlik değerindeki artış 5 dakika NH₃ gazına maruz bırakıldıktan sonra NH₃ gazına daha fazla sürede maruz bırakılma ile değişmemektedir ve sabit kalmıştır. Ancak bu değer p(AAc) kriyojelinde 30 dk olarak gözlenmiştir. Dolayısı ile p(AAc) ve aktive edilmiş p(AAc) kriyojellerinin NH₃ gazı için sensör uygulamalarında kullanılabileceği gösterilmiştir. Bilindiği üzere NH₃ önemli bir endüstriyel gaz olmasının yanında bu gaz ayrıca canlılar ve mikroorganizmalar tarafından üretilebilir ve/ya bazı canlı ve bioreksiyonlar sonucunda ortaya çıkan önemli bir gazdır.

Bununla birlikte p(AAc) ve farklı zamanlarda NH₃ gazına maruz bırakılmış p(AAc) kriyojellerinin FT-IR spektrumları alınmış ve **Şekil 8** (a)'da verilmiştir. Spektrumlardan görüldüğü gibi NH₃ gazına maruz bırakılma zamanı arttıkça

p(AAc) kriyojelinin FT-IR spektrumunda 3197 ve 3029 cm^{-1} dalga sayılarında NH_4^+ ait gerilme, 1652 cm^{-1} dalga sayısında N-H bükülme, 1543 cm^{-1} dalga sayısında NH_4^+ bükülme titreşimleri ve bunlara ek olarak 1445 ve 1313 cm^{-1} dalga sayılarında N-H eğilmesine ait titreşim bantları gözlenmiştir.



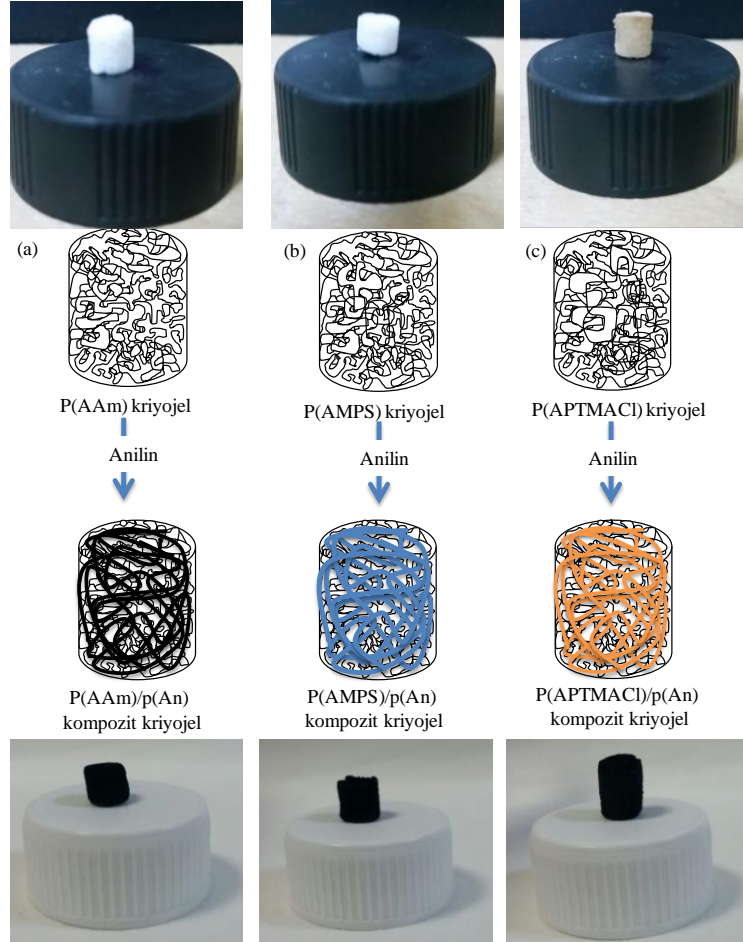
Şekil 8. (a) Amonyak gazına maruz bırakılmış p(AAc) kriyojelinin FT-IR spektrumu, (b) p(AAc) ve (c) amonyak gazına maruz bırakılmış p(AAc) kriyojelinin SEM görüntüleri.

Dahası, p(AAc) ve NH_3 gazına maruz bırakılmış p(AAc) kriyojellerinin SEM görüntüleri alınmış ve sırasıyla Şekil 8 (b) ve (c)'de verilmiştir. NH_3 gazına maruz bırakılmamış p(AAc) kriyojelinin SEM görüntülerinde gözenekler temiz iken, amonyak gazına maruz bırakılan p(AAc) kriyojellerinin gözeneklerinde ve gözenek duvarlarında NH_4^+ tuzları olduğu gözlenmiştir. Buda neden p(AAc) kriyojellerinin NH_3 gazına maruz bırakıldıktan oluşan p(AAc)- NH_4^+ yapının daha iyi iletken olduğunun bir göstergesi olarak düşünülmektedir.

4.3 Kriyojeller İçinde İletken Polimer Sentezi Ve Karakterizasyonu

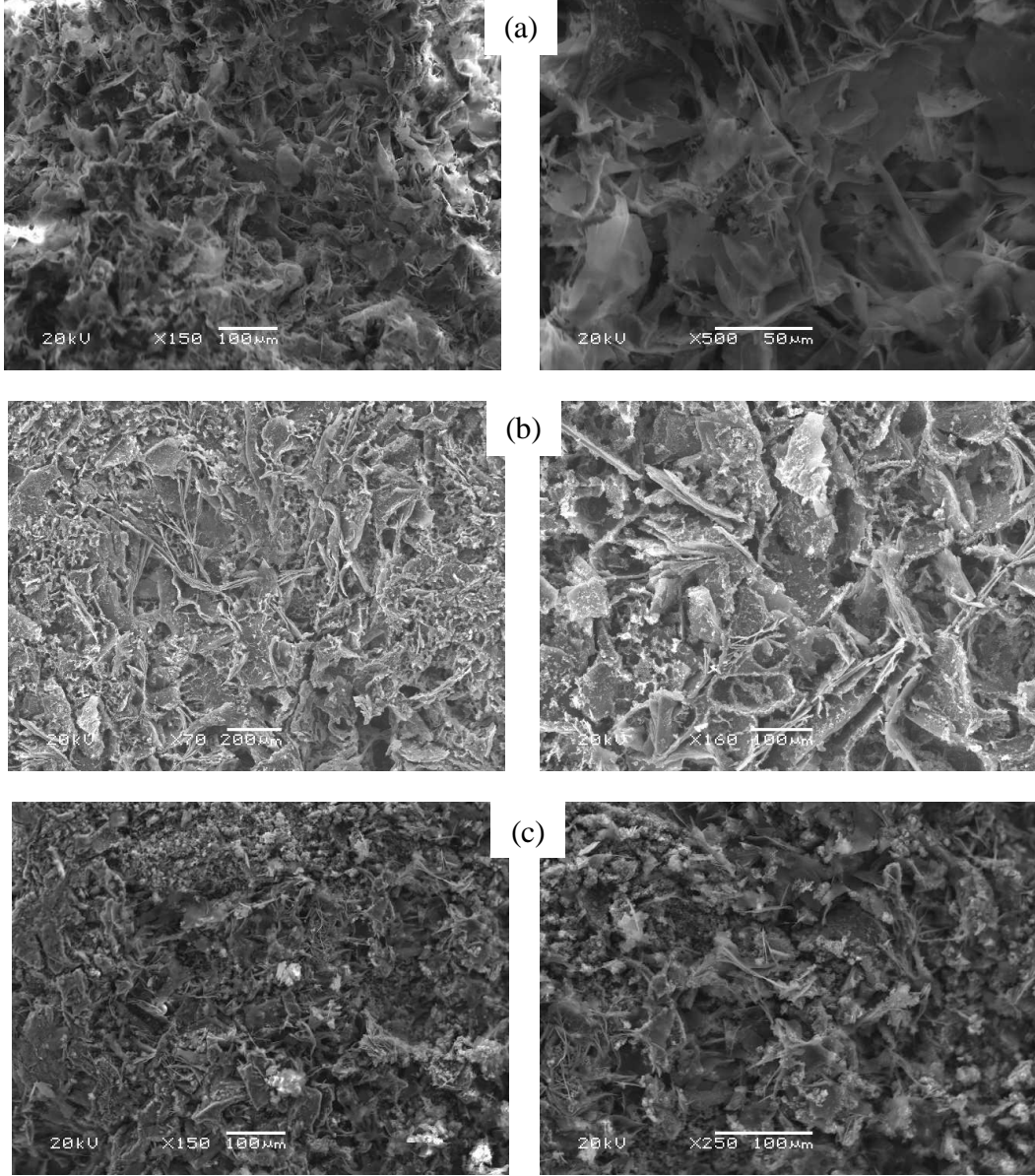
4.3.1 P(An) İletken Polimerinin Değişik İyonik Yapıdaki Kriyojeller İçinde Sentezi Ve Karakterizasyonu

Anilinin oksidasyonu ile polimerleşmesi hazırlanan nötral p(AAm), anyonik p(AMPS) ve katyonik p(APTMAcI) kriyojelleri içerisinde gerçekleştirilerek bu yapıların gözenek ve gözenek duvatlarında p(An) iletken polimerleri olan kriyojel/iletken polimer kompozitleri hazırlanışı bölüm 3.4.1.1, 3.4.2.1 ve 3.4.3.1'e de verilmiştir. Nötral p(AAm), anyonik p(AMPS) ve katyonik p(APTMAcI) kriyojelleri içerisinde p(An) sentezinin şematik gösterimi ve p(AAm), p(AMPS) ve p(APTMAcI) kriyojelleri ile bunların p(AAm)/p(An), p(AMPS)/p(An) ve p(APTMAcI)/p(An) kriyojel kompozitlerinin dijital kamera fotoğrafları sırasıyla **Şekil 9 (a), (b), ve (c)**'de verilmiştir.



Şekil 9. (a) p(AAm) ve p(AAm)/p(An), (b) p(AMPS) ve p(AMPS)/p(An) ve (c) p(APTMAcI) ve p(APTMAcI)/p(An) kompozit kriyojellerinin hazırlanmasının şematik gösterimi ve dijital kamera fotoğrafları.

Görüldüğü gibi p(AAm), p(AMPS) kriyojelleri beyaz renkte ve p(APTMACI) kriyojeli açık kahverengi renkte iken içerisinde p(An) sentezlendikten sonra bütün kriyojeller renkleri siyaha dönmüştür. Bununla birlikte, SEM görüntüleri alınan p(AAm)/p(An), p(AMPS)/p(An) ve p(APTMACI)/p(An) kriyojelleri içerisinde p(An) iletken polimerinin sentezlendiğini açıkça görülmüş ve SEM görüntüleri sırasıyla **Şekil 10 (a), (b), ve (c)**'de verilmiştir.

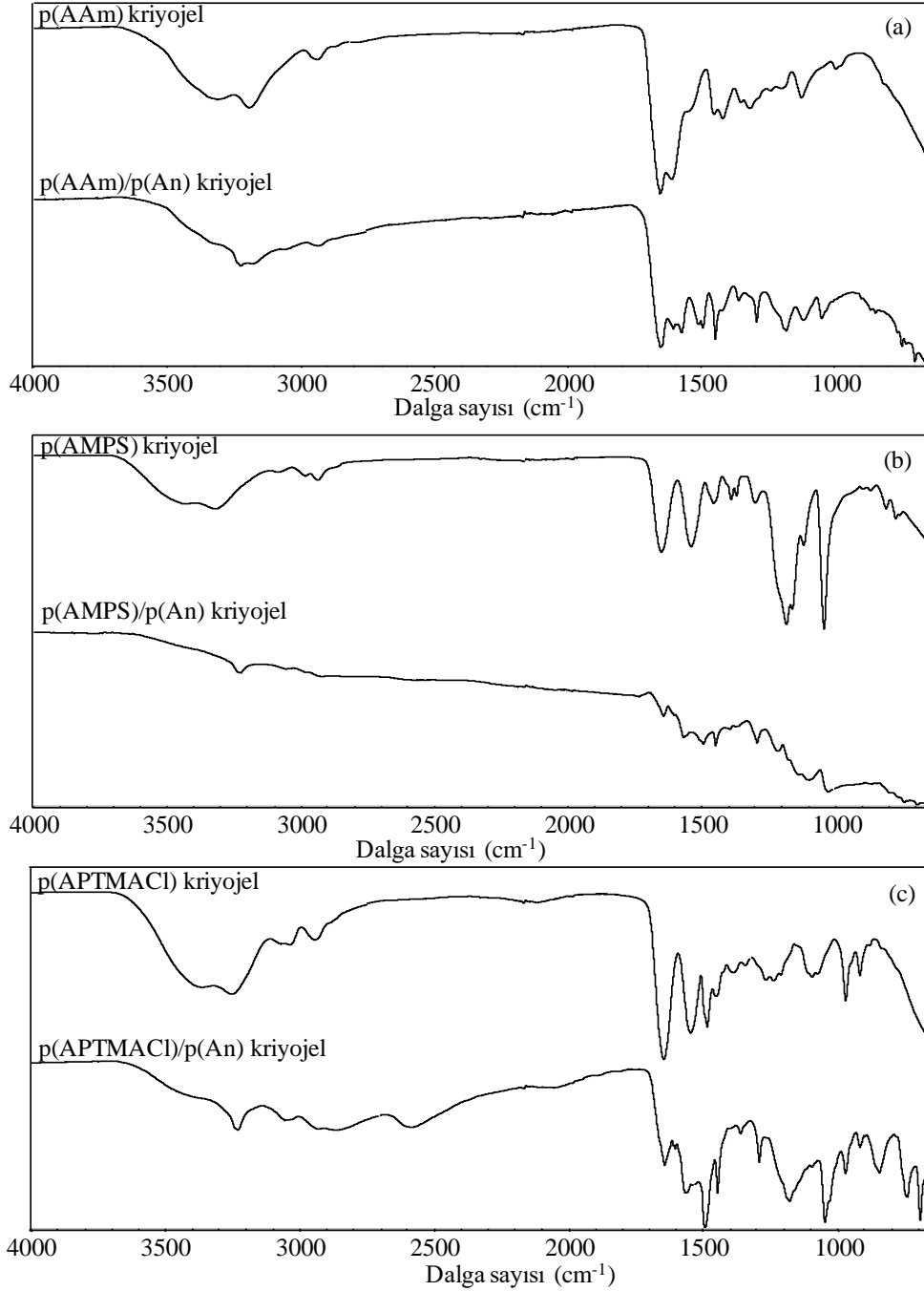


Şekil 10. (a) P(AAm)/p(An), (b) p(AMPS)/p(An) ve (c) p(APTMACI)/p(An) kriyojel kompoziterinin SEM görüntüleri.

Buna göre **Şekil 2** 'de verilen p(AAm), p(AMPS), ve p(APTMACI) kriyojellerinin gözenekleri boş ve bir biri ile bağlantılı gözenek yapıları olarak net bir şekilde görünürken, **Şekil 10 (a), (b) ve (c)**'de verilen sırasıyla p(AAm)/p(An),

p(AMPS/p(An) ve p(APTMAcI)/p(An) kompozit kriyojellerinin SEM görüntülerinde kriyojel gözeneklerinin neredeyse tamamen p(An) iletken polimerleri ile dolduğu görülmektedir.

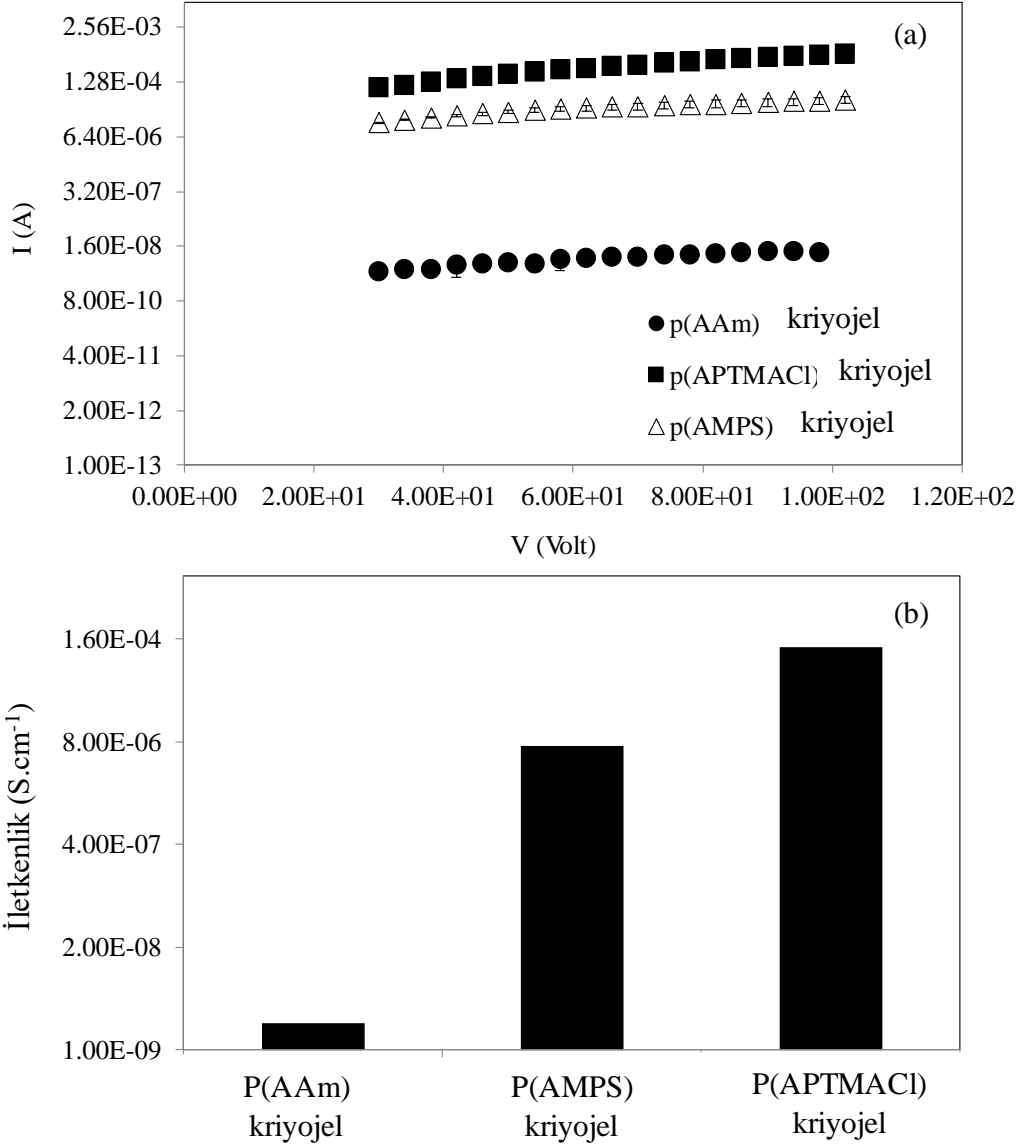
Bununla birlikte, nötral p(AAm), anyonik p(AMPS) ve katyonik p(APTMAcI) kriyojelleri ile bunların p(AAm)/p(An), p(AMPS)/p(An) ve p(APTMAcI)/p(An) kompozitlerinin FT-IR spektrumları alınmış ve sırasıyla **Şekil 11 (a), (b) ve (c)**'de verilmiştir.



Şekil 11. (a) Nötral p(AAm ve p(AAm)/p(An), (b) anyonik p(AMPS) ve p(AMPS)/p(An) ve (c) katyonik p(APTMAcI) ve p(APTMAcI)/p(An) kriyojel kompozitlerinin FT-IR spektrumları.

Şekil 11 (a)'da p(AAm) kriyojeli ile p(AAm)/p(An) kompozit kriyojelinin FT-IR spektrumları karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi p(AAm) kriyojelinin FT-IR spektrumunda amit grubundan gelen NH₂ gerilmesi piki 3311 ve 3292 cm⁻¹ dalga sayısında, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2934 cm⁻¹ dalga sayısında, C=O gerilmesine ait pik 1650 cm⁻¹ dalga sayısında, N-H eğilmesi titreşim bandı 1611 cm⁻¹ dalga sayısında ve 1407 cm⁻¹ dalga sayısında ise C-N gerilme titreşim pikleri belirgin olarak görülmüştür. Bunun yanında, p(AAM)/p(An) kriyojel kompozitinin FT-IR spektrumunda p(An)'e ait; benzenik-kinonik azot piki 1567 cm⁻¹ dalga sayısında, aromatik C-C gerilme titreşim piki 1496 cm⁻¹ dalga sayısında, 1357 cm⁻¹ dalga sayısında aromatik amin bantları ve 1174 cm⁻¹ dalga sayısında C-N-C piki gibi bazı karakteristik pikler gözlenmiştir (Vera ve ark. 2003). Bununla birlikte **Şekil 11 (b)**'de p(AMPS) kriyojeli ve p(AMPS)/p(An) kriyojel kompozitinin FT-IR spektrumları karşılaştırılmıştır. Açık bir şekilde görüldüğü gibi p(AMPS) kriyojelinin FT-IR spektrumunda 3435 ve 3319 cm⁻¹ dalga sayısında amit grubundaki N-H gerilmesi, 2987 ve 2937 cm⁻¹ dalga sayılarında alifatik C-H titreşim piki, 1648 cm⁻¹ dalga sayısında C=O gerilmesi, 1366 ve 115 cm⁻¹ dalga sayılarında sırasıyla asimetrik ve simetrik O=S=O gerilmeleri ve 1044 cm⁻¹ dalga sayısında S=O gerilmesi bantları gözlenmiştir. P(AMPS)/p(An) kriyojel kompozitinin FT-IR spektrumunda da p(An)'e ait karakteristik pikler olan 1567 cm⁻¹ dalga sayısında benzenik-kinonik azot piki, 1493 cm⁻¹ dalga sayısında aromatik C-C titreşimine ait pik, 1351 cm⁻¹ dalga sayısında aromatik amin piki, 1214 cm⁻¹ dalga sayısında C-N-C piki ve 1025 cm⁻¹ düzlem içi C-H titreşimlerinin pikleri görülmektedir ancak p(AMPS) ile olan etkileşimlerden dolayı piklerin dalga sayıları kaymıştır. Dahası, p(APTMACI) kriyojeli ve p(APTMACI)/p(An) kompozit kriyojelinin FT-IR spektrumları **Şekil 11 (c)**'de karşılaştırılmıştır. Burada p(APTMACI) kriyojeli için 3354 ve 3247 cm⁻¹ dalga sayısında amit gruplarında gelen N-H piki, 2942 cm⁻¹ dalga sayısında alifatik C-H gerilmesi, 1640 cm⁻¹ dalga sayısında kuarternize amin piki, 1540 cm⁻¹ dalga sayısında N-H eğilmesi, 1091 cm⁻¹ dalga sayısında C-N-C gerilmesi piki gözlenmiştir. Bunun yanında p(APTMACI)/p(An) kriyojelinde de p(An)'ye ait karakteristik olan 1569 cm⁻¹ dalga sayısında benzenik-kinonik azot piki, 1498 cm⁻¹ dalga sayısında aromatik C-C piki, 1348 cm⁻¹ dalga sayısında aromatik amin piki ve 1177 cm⁻¹ dalga sayısında C-N-C piki ve 1044 cm⁻¹ düzlem içi C-H titreşimlerinin bantları görülmüştür. Dolayısı ile nötral p(AAm), anyonik p(AMPS), ve katyonik p(APTMACI) kriyojeli içerisinde p(An) iletken polimerinin sentezlendiği kanıtlanmıştır. Sentezlenen p(AAm), p(AMPS) ve p(APTMACI) kriyojellerinin elektriksel iletkenlikleri için I-V eğrileri **Şekil 4 (b)**'de gösterilen düzenek ile alınmış ve ilgili

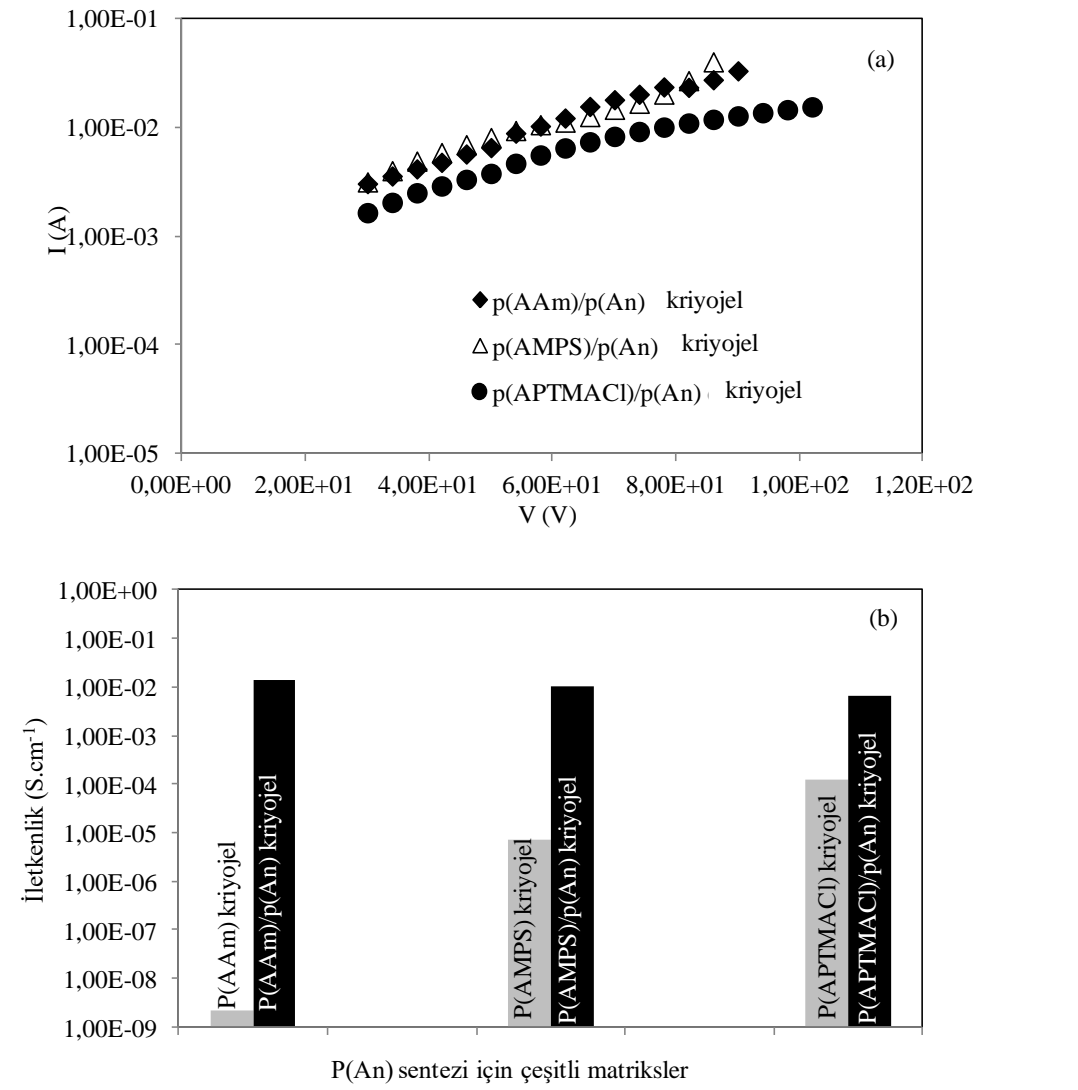
grafik **Şekil 12 (a)**'da verilmiştir. Bu I-V eğrilerinin eğiminden hesaplanan en yüksek direnç değeri $1 \times 10^{+10} \Omega$ değeri ile nötral p(AAm) kriyojeli için gözlenmiştir. Bunun yanı sıra anyonik p(AMPS) ve katyonik p(APTMACl) kriyojeli için hesaplanan direnç değerleri sırasıya $2 \times 10^{+6}$ and $1,4 \times 10^{+5} \Omega$ olarak bulunmuştur. P(AMPS) ve p(APTMACl) kriyojelleri sırasıyla anyonik ve katyonik doğalarından dolayı nötral p(AAm) kriyojellerine göre daha düşük direnç değerleri göstermiştir.



Şekil 12. P(AAm), p(AMPS) ve p(APTMACl) kriyojellerinin (a) I-V eğrileri ve (b) iletkenlik değerleri.

Şekil 12 (a)'da verilen I-V eğrilerinden eşitlik (1)'de verilen denklem ile iletkenlik değerleri hesaplanmış ve **Şekil 12 (b)**'de verilmiştir. Buna göre, nötral p(AAm) kriyojelinin iletkenlik değeri $2,2 \times 10^{-9} \pm 1 \times 10^{-10} S \cdot cm^{-1}$ olarak anyonik p(AMPS) ve

katyonik p(APTMACI) kriyojellerinin iletkenlik değerlerinde daha dūřuk olduğu gōzlenmiřtir. Anyonik p(AMPS) ve katyonik p(APTMACI) kriyojellerinin iletkenlik değerleri $7 \times 10^{-6} \pm 3 \times 10^{-7}$ ve $1,3 \times 10^{-4} \pm 7 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Anyonik p(AMPS) kriyojeli ve katyonik p(APTMACI) kriyojelinin iletkenlik değerleri iyonik iletkenlik faktōrū sebebiyle nōtral p(AAm) kriyojelinin iletkenlik değerinden sırasıyla yaklaşık $3 \times 10^{+3}$ ve $6 \times 10^{+5}$ kat daha fazla hesaplanmıştır. Bunların yanısıra, katyonik p(APTMACI) kriyojelini iletkenlik değeri Cl⁻ anyonu sebebiyle anyonik p(AMPS) kriyojelinden daha fazla çıkmıştır. Dahası, p(AAm)/p(An), p(AMPS)/p(An) ve p(APTMACI)/p(An) kriyojel kompozitlerinin I-V eğrileri de şekil 4'te gōsterilen dūzenek ile alınmış ve şekil 13 (a)'da verilmiştir.



şekil 13. P(AAm)/p(An), p(AMPS)/p(An) ve p(APTMACI)/p(An) kompozit kriyojellerinin (a) I-V eğrileri ve (b) iletkenlik değerleri.

Direnç değerleri I-V eğrilerinin eğiminden hesaplanmış ve p(AAm)/p(An), p(AMPS)/p(An) ve p(APTMACI)/p(An) kriyojel kompozitleri için sırasıyla $2 \times 10^{+3}$,

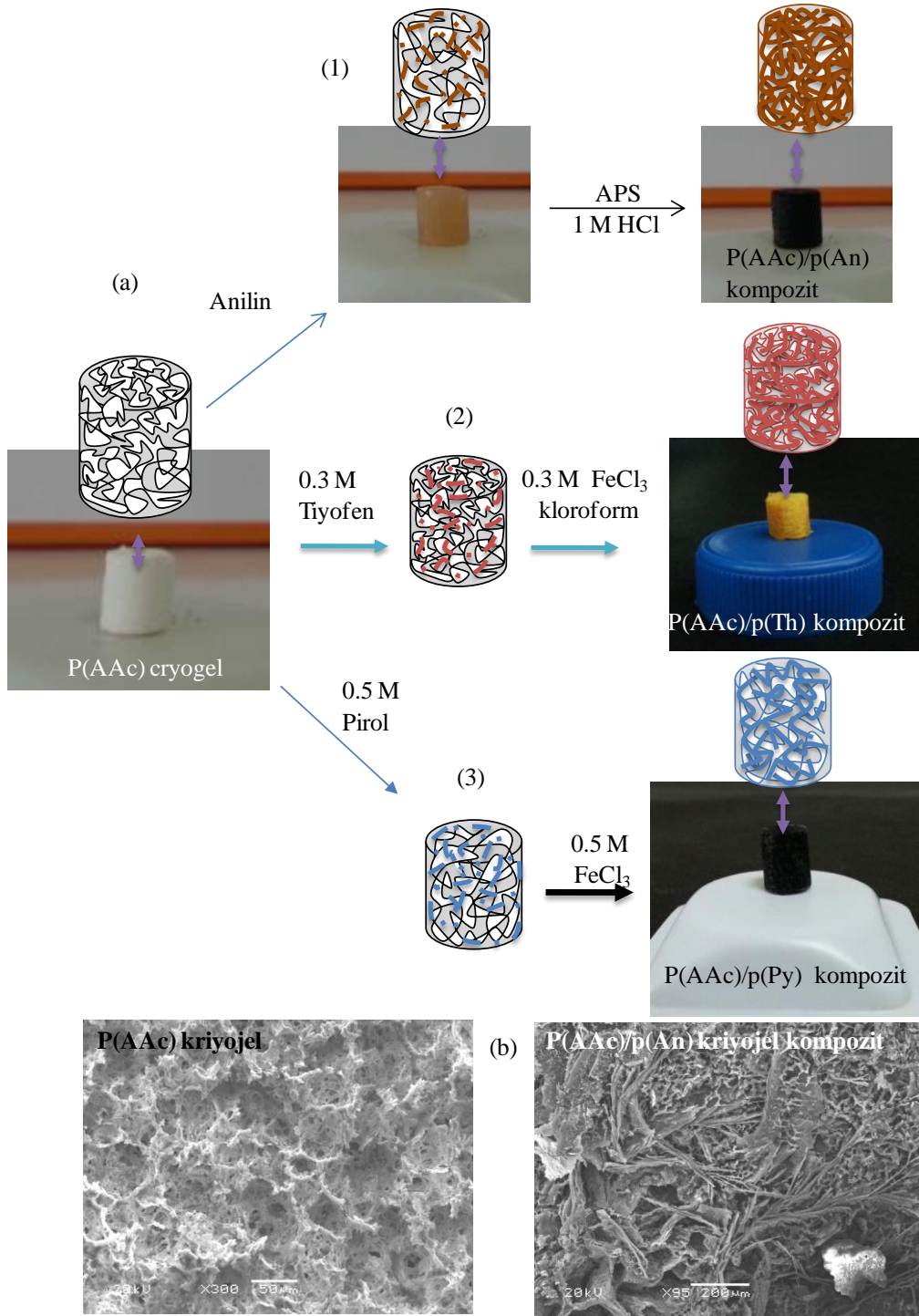
2×10^{-3} , and $5 \times 10^{-3} \Omega$ olarak bulunmuştur. Eşitlik (1)'de verilen denklemden hesaplanan iletkenlik değerlerine göre p(AAm)/p(An), p(AMPS)/p(An) ve p(APTMAcI)/p(An) kriyojel kompozitlerinin iletkenlikleri kendi aralarında ve p(AAm), p(AMPS) ve p(APTMAcI) kriyojellerinin iletkenlikleri ile karşılaştırılmıştır ve **Şekil 13 (b)**'de verilmiştir. Görüldüğü gibi p(AAm), p(AMPS) ve p(APTMAcI) kriyojellerinin iletkenlikleri içlerinde iletken p(An) polimerini sentezledikten sonra sonra yaklaşık olarak p(AAm)/p(An) kompozit kriyojelinin iletkenlik değeri p(AAm) kriyojelinden $6,4 \times 10^{-6}$ kat, p(AMPS)/p(An) kompozit kriyojelinin iletkenlik değeri p(AMPS) kriyojelinden $1,3 \times 10^{-3}$ kat, ve p(APTMAcI)/p(An) kompozit kriyojelinin iletkenlik değeri p(APTMAcI) kriyojelinden 5×10^{-1} kat daha fazla gözlenmiştir. Buna göre p(AAm)/p(An), p(AMPS)/p(An) ve p(APTMAcI)/p(An) kompozit kriyojellerinin iletkenlikleri sırasıyla $1,4 \times 10^{-2} \pm 4 \times 10^{-4}$, $1 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-4}$ and $6,4 \times 10^{-3} \pm 2,4 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Buradan da görüleceği gibi kriyojel içinde iletken polimer sentezi kriyojellerin kompozitlerini iletkenlikleri oldukça artmıştır.

4.3.2 P(An), P(Py) ve P(Th) İletken Polimerlerinin Anyonik Ve Katyonik Kriyojeller İçinde Sentezi Ve Karakterizasyonu

4.3.2.1 Anyonik p(AAc) Kriyojeli İçerisinde İletken Polimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu

Anyonik p(AAc) kriyojelleri içerisinde p(An), p(Py) ve p(Th) iletken polimerleri sırasıyla bölüm 3.4.2.2, 3.4.2.3 ve 3.4.2.4'te belirtildiği gibi sentezlenmiştir. **Şekil 2**'de p(AAc) kriyojellerinin SEM görüntüleri verilmiş ve bunların 10-60 μm aralığındaki gözenekleri olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen p(AAc) kriyojelleri iyi bilinen iletken polimerler olan p(An), p(Th), ve p(Py) sentezi için destek materyal olarak kullanılmış ve bu sentezler için şematik gösterimler ve hazırlanan kompozit yapıların dijital kamera görüntüleri **Şekil 14**.'da verilmiştir. Ağırlığı bilinen kuru p(AAc) kriyojeli (0,5 g) 10 mL anilin içerisine yerleştirilmiş 30 dakika 200 rpm'de karıştırılarak An'in p(AAc) kriyojeli tarafından absorplanması sağlanmıştır. Daha sonra, An yüklü p(AAc) kriyojeli tekrar tartılarak içerisindeki An miktarına göre molce 1:1.25 oranında APS içeren 50 mL 1M HCl çözeltisine yerleştirilerek 200 rpm karıştırma hızında 3 saat karıştırılarak p(AAc) içerisindeki p(An) dönüştürülmüştür. P(AAc) kriyojeli beyaz renkte iken, An absorplamış p(AAc) kriyojeli açık kahverengiye dönüşmüş ve An'in p(AAc) kriyojellerinin gözeneklerinde hazırlanması ile oluşturulan p(AAc)/p(An) kriyojel kompozitleri de açık kahverengiden siyaha dönmüştür ve bu An iletken monomerlerinin p(AAc)

kriyojeline yüklenmesi ve polimerizasyonundan sonra renk değişimlerine ait fotoğraf görüntüleri **Şekil 14 (a) (1)**'de verilmiştir.



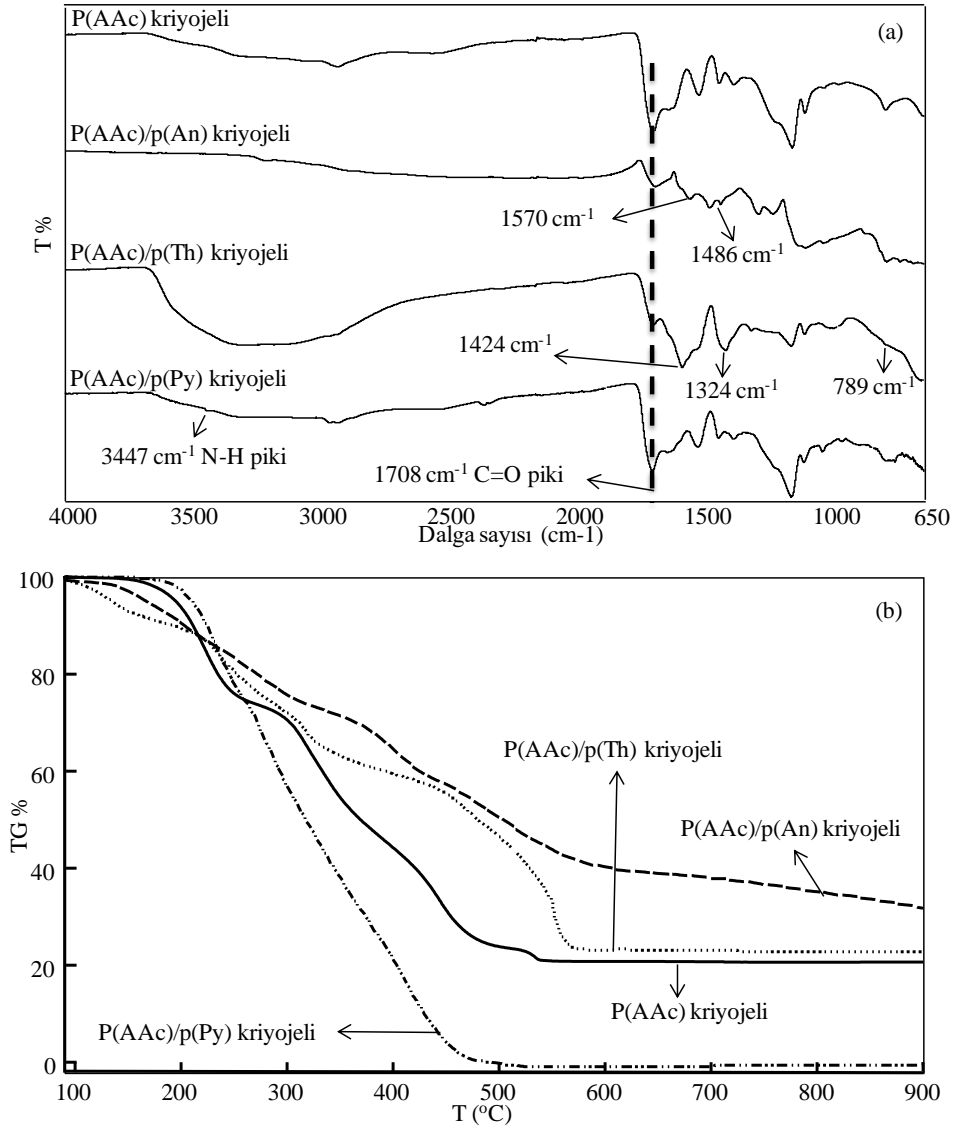
Şekil 14. (a) p(AAc) kriyojellerinin içerisinde (1), (2) ve (3) olarak sırasıyla p(An), p(Th) ve p(Py) sentezlenmesinin şematik gösterimi ve (b) p(AA) ve p(AAc)/p(An) kompozit kriyojelinin SEM görüntüsü.

P(AAc) kriyojeli içinde p(Th) sentezi için, kuru p(AAc) kriyojeli Th monomerinin 0,3 M sulu çözeltisi içine yerleştirilmiş ve Th p(AAc) kriyojeli tarafında

absorblanmıştır. Daha sonra Th absorplamış p(AAc) kriyojeli, hazırlanan 50 mL kloroform içerisinde 0,3 M FeCl₃ çözeltisine yerleştirilmiş ve 65 °C'de geri soğutucu ile hazırlanan bir düzenekte 16 saat Th polimerizasyon için 500 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Th'nin p(AAc) kriyojeline yüklenmesinin şematik gösterimi ve içerisinde p(Th) sentezlenen p(AAc) kriyojellerinin (p(AAc)/p(Th) kompozit) renklerinin koyu kahverengine dönüştüğünü gösteren dijital kamera fotoğrafları **Şekil 14 (a) (2)**'de gösterilmiştir.

Bununla birlikte, kuru p(AAc) kriyojeli yine 0,5 M Py sulu çözeltisine konulmuş ve 200 rpm de 2 saat karıştırılarak Py'nin p(AAc) kriyojeli içerisine yüklenmesi sağlanmıştır. Daha sonra Py absorblamış p(AAc) kriyojeli 0,5 M FeCl₃ sulu çözeltisine konularak 16 saat 250 rpm de karıştırılmış ve Py'ün polimerleşme reaksiyonun gerçekleştirilmiştir. İçerisinde p(Py) sentezlenen p(AAc) kriyojellerinin (p(AAc)/p(Py) kompozit) renklerdeki değişimlerde yani beyazdan siyaha dönüştüğünü gösteren dijital kamera fotoğrafları **Şekil 14 (a) (3)**'te verilmiştir. Ayrıca p(AAc) kriyojeli içerisinde p(An) hazırlamadan önceki boş p(AAc) kriyojeli ve p(An) hazırlamadan sonraki p(AAc)/p(An) kompozit kriyojellerinin SEM görüntüleri **Şekil 14 (b)**'de verilmiştir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi p(AAc) kriyojellerinin gözenekleri açıkken, p(AAc)/p(An) kompozit kriyojellerinin gözeneklerinin p(An) iletken polimerleri ile dolduğu görülmektedir.

P(AAc) kriyojeli içerisinde iletken polimer sentezlendiğini desteklemek için p(AAc) kriyojeli ve p(AAc)/p(An), p(AAc)/p(Th), p(AAc)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin FT-IR spektrumları alınmış ve **Şekil 15 (a)**'da karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi p(AAc) kriyojelinin FT-IR spektrumunda en keskin pik olarak 1708 cm⁻¹ dalga sayısındaki C=O piki, 1390 ve 1166 cm⁻¹ dalga sayılarında gelen C-O gerilme ve eğilme titreşim bantları görülmektedir. P(AAc)/p(An) kompozit iletken kriyojellerinin FT-IR spektrumlarında p(An)'e ait; 1570 cm⁻¹ dalga sayısında benzenik-kinonik azot piki, 1486 cm⁻¹ dalga sayısında aromatik C-C piki, 1305 cm⁻¹ dalga sayısında aromatik amin piki ve 1145 cm⁻¹ dalga sayısında C-N-C titreşim bantları gibi bazı karakteristik pikler gözlenmiştir (Vera ve ark. 2003). P(AAc)/p(Th) kriyojel kompozitlerin FT-IR spektrumlarında ise 789 cm⁻¹ dalga sayısında gelen pik Th moleküllerinin α-α yapısında bağlandığını göstermiştir. Bunların yanında, 1324 ve 1424 cm⁻¹ dalga sayılarında tiyofen moleküllerine ait C-H eğilme pikleri gözlenmiştir (Vera ve ark. 2003). Bunların yanında, p(AAc)/p(Py) kompozit kriyojellerinin FT-IR spektrumunda, 1360 cm⁻¹ dalga sayısında =C-H eğilmesi, 1128 cm⁻¹ de de N-C gerilmesi piki, ve 789 ve 923 cm⁻¹ deki titreşim pikleri polimerleşmiş Ph varlığında görülmektedir (Vera ve ark. 2003).



Şekil 15. P(AAc) kriyojeli, p(AAc)/p(An), p(AAc)/p(Th), ve p(AAc)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin (a) FT-IR spektrumları ve (b) TGA termogramları.

Ayrıca, p(AAc) kriyojeli, p(AAc)/p(An), p(AAc)/p(Th), ve p(AAc)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin TGA cihazı ile termal davranışları incelenmiştir ve ilgili termogramlar **Şekil 15 (b)**'de verilmiştir. Bu termogramlara göre, p(AAc) kriyojelinin birinci bozunma basamağı 172-273 °C aralığında %22'lik kütle kaybı, ikinci termal bozunma basamağı olan 329-447 °C aralığında %76'lık kütle kaybı ve son olarak 900 °C'de %86'lık kütle kaybı gözlenmiştir. Bunun yanında p(AAc)/p(An), p(AAc)/p(Th) ve p(AAc)/p(Py) kriyojellerinin sıcaklık ile bozunma basamakları detaylı olarak incelenmiş ve değerler **Tablo 3**'te verilmiştir. **Tablo 3**'ten görüldüğü gibi p(AAc)/p(An) kompozit kriyojelinin birinci bozunma basamağı 127 °C ile 372 °C arasında %31'lik kütle kaybı ile gerçekleşirken, 384 °C ile 593

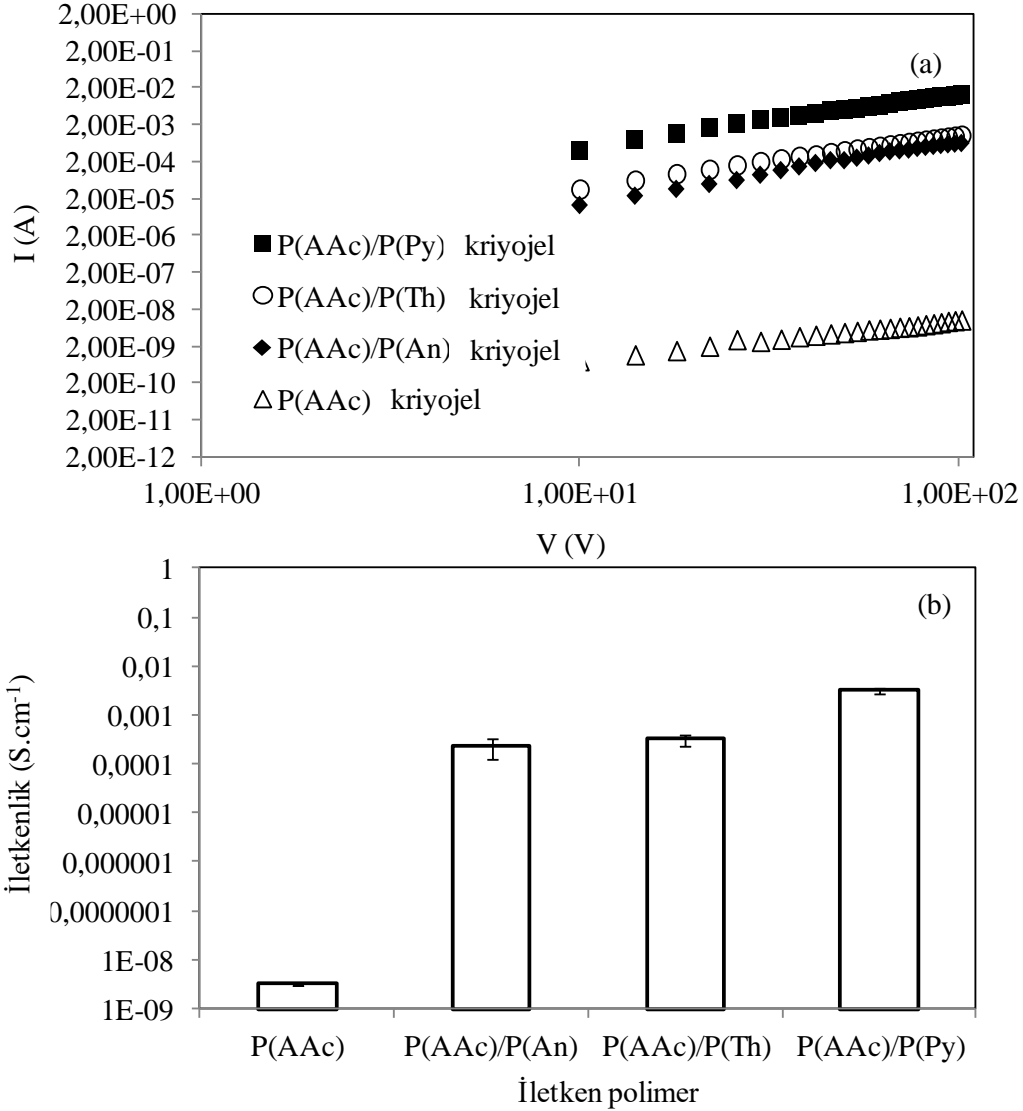
°C arasında ikinci bozunma basamağı %60'lık kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. Son olarak 900 °C'de kütlelerinin %68'ini kaybetmiştir.

Tablo 3. P(AAc), p(AAc)/p(An), p(AAc)/p(Th) ve p(AAc)/p(Py) kompozit kriyojelerinin sıcaklığa bağlı olarak bozunma miktarları.

| Malzeme | Termal bozunma sıcaklık aralıkları (°C) ve % kütle kaybı | | | | |
|--------------|--|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | I. | II. | III. | IV. | V. |
| P(AAc) | 172-273 22 | 329-447 76 | 477-900 86 | - | - |
| P(AAc)/p(An) | 127-372 31 | 384-593 60 | 600-900 68 | | |
| P(AAc)/p(Th) | 122-214 11 | 215-290 26 | 295-340 36 | 423-658 76 | 670-900 77 |
| P(AAc)/p(Py) | 185-462 98 | 470-900 99 | - | - | - |

Dahası, p(AAc)/p(Th) kriyojel kompozitleri beş bozunma basamağına sahiptir ve bunlarda sırasıyla 122-214 °C aralığında %11, 215-290 °C aralığında %26, 295-340 °C aralığında %36, 423-658 °C aralığında %76 ve son olarak 900°C'de %77'lik kütle kayıpları gözlenmiştir. Son olarak p(AAc)/p(Py) kriyojel kompozitleri için ilk bozunma basamağı 185-462 °C aralığında %98'lik kütle kaybı ile gerçekleşmiştir ve 900 °C'de kütlelerinin %99'unu kaybetmiştir. Buna göre p(AAc)/p(An) ve p(AAc)/p(Th) kompozit kriyojelerinin termal dayanıklılıkları p(AAc) kriyojeli termal dayanıklılığına göre daha iyi termal dayanıklılık göstermiştir. Diğer taraftan p(AAc)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin termal olarak p(AAc) kriyojeline göre daha dayanıksızdır.

P(AAc) kriyojeli, p(AAc)/p(An), p(AAc)/p(Th) ve p(AAc)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin iletkenlik ölçümleri için I-V eğrileri **Şekil 4** (b)'de gösterilen düzener ile elektrometre kullanılarak gerçekleştirilmiş ve bunlara ait I-V grafikleri **Şekil 16** (a)'da verilmiştir. I-V eğrileri 7 mm çapında ve 8 mm uzunluktaki silindirik kriyojel parçalarının altına ve üstüne 0,5x0,5 mm ölçülerindeki karbon bant yapıştırılıp alınmıştır. Konjüge polimerlerde iletkenlik mekanizması, konjüge polimer zinciri üzerindeki yüklerin hareketiyle yük taşıyıcılar sayesinde yürümektedir. Bu yük taşıyıcılar, ya pozitif –p tipi ya da negatif –n tipi olmak üzere sırasıyla polimerin yükseltgenip indirgenmesini sağlarlar ve iletkenlik özelliği gözlenir.



Şekil 16. P(AAc) kriyojel, p(AA)/p(An), p(AAc)/p(Th) ve p(AAc)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin (a) I-V grafikleri (b) iletkenlik değerleri.

İletken polimerlerde ise polimer zinciri yükseltgendiğinde (-p tipi doping) ve elektronun değerlik bandından uzaklaşmasıyla bir radikal katyon oluşur. Polaron olarak isimlendirilen bu radikal katyon, yapıdaki birkaç birim üzerinde kısmen delokalize olur. Elektronötralliğin sürdürülebilmesi için, polimer içine karşıt iyonlar difüz olmakta ve polimer zinciri üzerinde ikinci bir polaronun meydana gelmesi ile bipolaron oluşarak, polimerin yükseltgenmesi devam eder. Bipolaronların çoğalması ve enerji düzeyleri üst üste örtüşerek, polimerin bant boşluğunu daraltır. Benzer durum polimer indirgendiğinde de (-n tipi doping) gerçekleşmekte olup ancak burada enerji düzeyleri iletkenlik bandının altındadır (Baudoin ve ark. 1989). Bir elektrik alanda polimer zinciri boyunca hareket edebilen, polaronlar ve bipolaronlar bu özellik sayesinde elektriği iletirler. P(AAc) kriyojel, p(AA)/p(An),

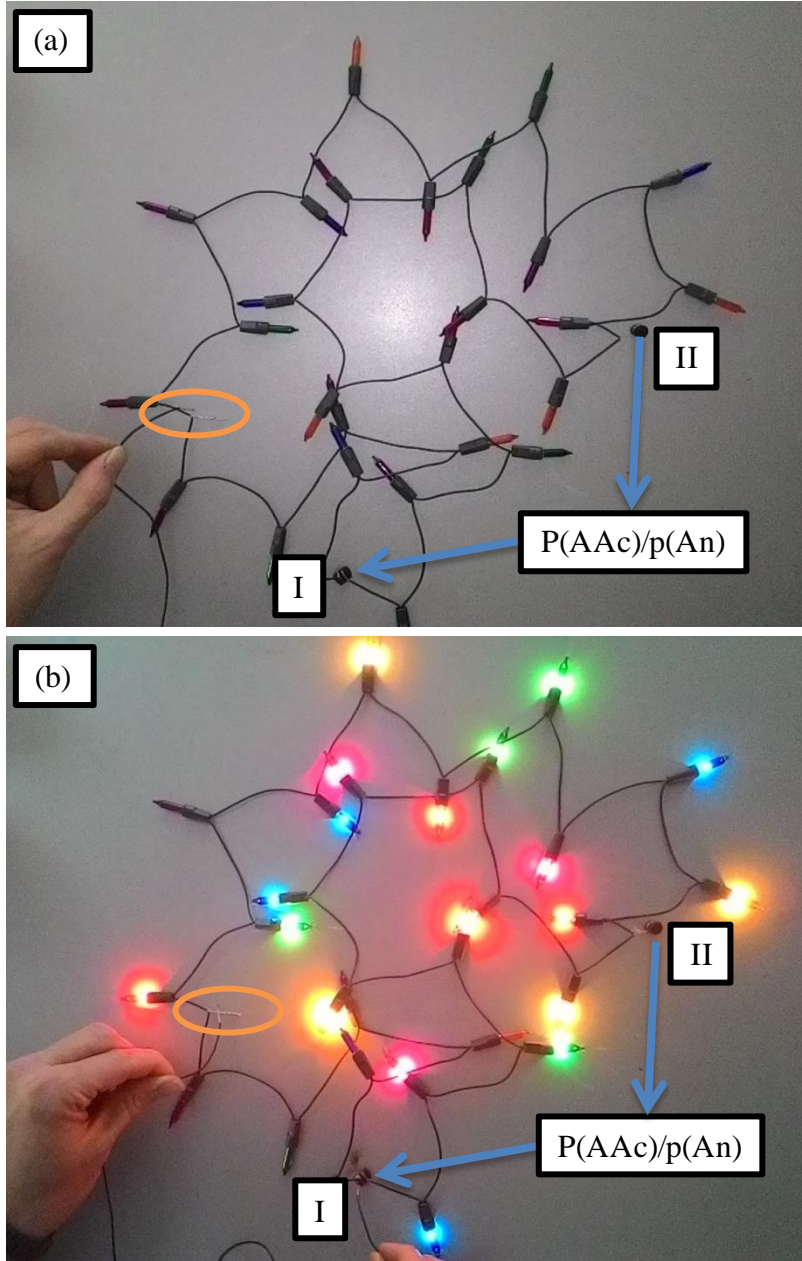
$\rho(\text{AAc})/\rho(\text{Th})$, ve $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{Py})$ kriyojel kompozitlerinin iletkenlikleri karşılaştırılmış ve ilgili grafik **Şekil 16 (b)**'de verilmiştir. P(AAc) kriyojeli, $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{An})$, $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{Th})$, ve $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{Py})$ kriyojel kompozitlerinin direnç (Ω), öz direnç (cm. Ω), ve iletkenlik (S.cm^{-1}) değerleri **Tablo 4**'te özetlenmiştir.

Tablo 4. (AAc) kriyojeli, $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{An})$, $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{Th})$, ve $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{Py})$ kompozit kriyojellerinin direnç (Ω), öz direnç (cm. Ω), ve iletkenlik (S.cm^{-1}) değerleri.

| Kriyojel | R (Ω) | ρ (cm. Ω) | σ (S.cm^{-1}) |
|--------------|--------------------|------------------------|---------------------------------|
| P(AAc) | 1×10^{10} | 312×10^6 | $3,2 \times 10^{-9}$ |
| P(AAc)/P(An) | $1,4 \times 10^5$ | 446×10^1 | $2,2 \times 10^{-4}$ |
| P(AAc)/P(Th) | 1×10^5 | 312×10^1 | $3,2 \times 10^{-4}$ |
| P(AAc)/P(Py) | 1×10^4 | 312×10^0 | $3,2 \times 10^{-3}$ |

Tablo 4'ten görüldüğü gibi $\rho(\text{AAc})$ kriyojelinin direnci ($1 \times 10^{10} \Omega$) ve öz direnci (312×10^6 cm. Ω), $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{An})$, $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{Th})$, ve $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{Py})$ kriyojel kompozitlerinin dirençleri sırasıyla $1,4 \times 10^5$, 1×10^5 , $1 \times 10^4 \Omega$ ve öz direnç sırasıyla 446×10^1 , 312×10^1 , 312×10^0 cm. Ω değerlerine göre daha yüksektir. Bu yüzden içinde iletken polimer sentezlenen $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{An})$, $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{Th})$, ve $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{Py})$ kompozit kriyojellerinin iletkenlik değerleri $\rho(\text{AAc})$ ($3,2 \times 10^{-9} \text{S.cm}^{-1}$) kriyojellerinin iletkenlik değerlerinden sırasıyla $2,2 \times 10^{-4} \text{S.cm}^{-1}$, $3,2 \times 10^{-4} \text{S.cm}^{-1}$ ve $3,2 \times 10^{-3} \text{S.cm}^{-1}$ değerleri bulunarak daha fazla çıkmıştır. P(AAc)/ $\rho(\text{Py})$ kriyojel kompozitlerinin iletkenlik değeride $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{An})$ ve $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{Th})$ kompozit kriyojellerinin iletkenlik değerlerinden daha fazla çıkmıştır.

Bu sonuçlardan sonra $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{An})$ kriyojel kompozit sisteminin iletkenliğinin normal şartlarda kullanılması göstermek üzere bir ampul yakma sisteminde düzneği hazırlanamış ve bağlantılar arasında bu $\rho(\text{AAc})/\rho(\text{An})$ kriyojel kompozit yerleştirilmişti ve bu durum **Şekil 17**.'te gösterilmiştir.

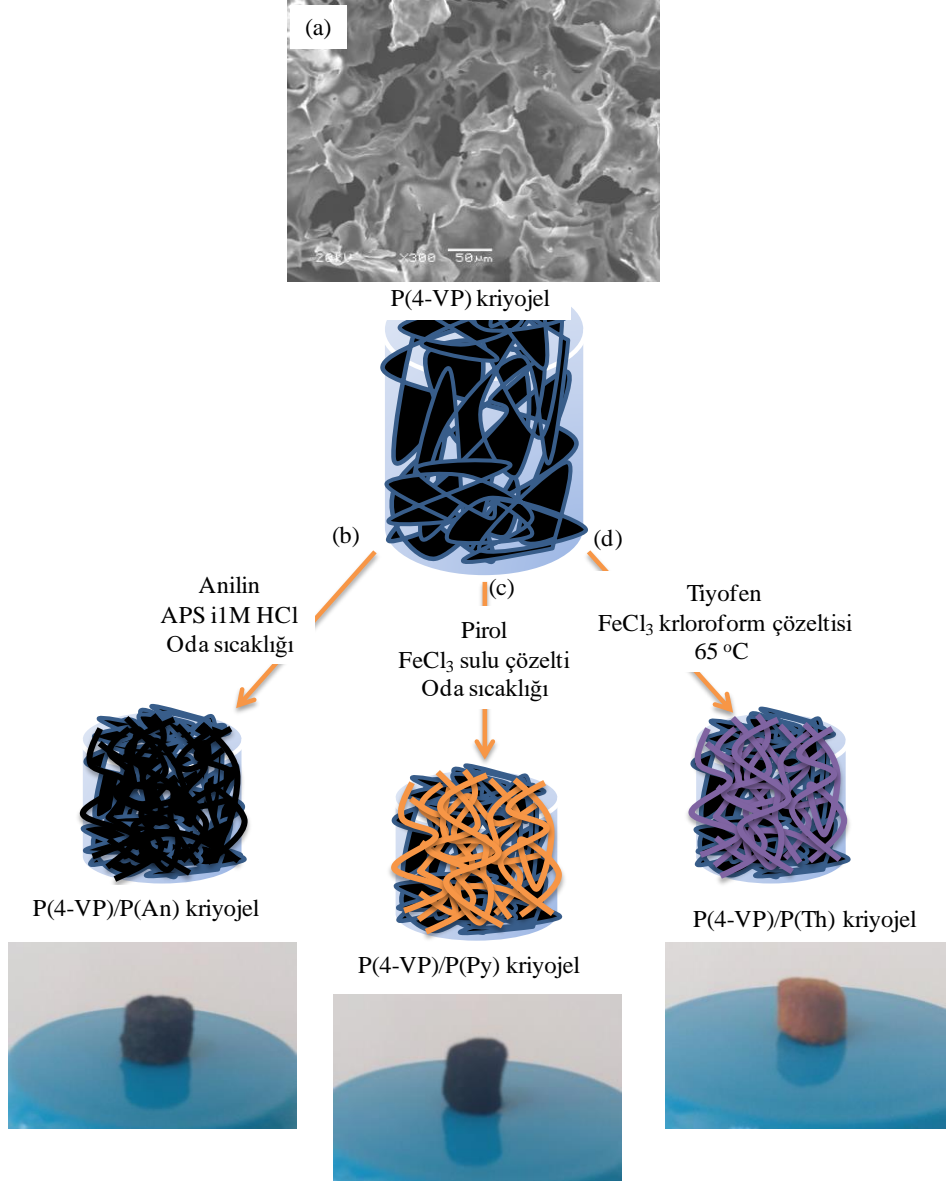


Şekil 17. (a) P(AAc)/p(An) kriyojel kompozitleri ile birbirine bağlanan sistem ve (b) sisteme elektrik verildikten sonra ampullerin yandığı sistemin dijital kamera fotoğrafları.

Şekil 17 (a)'da verilen dijital kamera fotoğrafında görüldüğü gibi p(AAc)/p(An) kompozit kriyojelleri kullanılarak sistem iki noktadan birbirine bağlanmıştır. Daha sonra **Şekil 17 (b)**'de verilen dijital kamera fotoğrafında görüldüğü gibi p(AAc)/p(An) kompozit kriyojelleri ile bağlanan sisteme jeller üzerinden elektrik akımı verilmiş ve sistemdeki ampuller yanmıştır. Bu görüntülerden anlaşıldığı gibi iletken polimerler kriyojeller içerisinde başarıyla sentezlenmiştir ve elektrik akımını iletebildiği gösterilerek birçok alanda uygulama potansiyeli olabileceği gösterilmiştir.

4.3.2.2 Katyonik P(4-VP) Kriyojeli İçersinde İletken Polimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu

Sentezlenen p(4-VP) kriyojelleri iletken polimerler olan p(An), p(Th), ve p(Py) sentezi için kalıp materyal olarak kullanılmış ve sentezlerin şematik gösterimleri ve hazırlanan kompozit yapıların dijital kamera görüntüleri **Şekil 18**'de verilmiştir.



Şekil 18. (a) Süpergözenekli p(4-VP) kriyojeli SEM görüntüsü ve içerisinde (b) p(An), (c) p(Py) ve (d) p(Th) iletken polimerlerinin sentezinin şematik gösterimleri ve dijital kamera görüntüleri.

Şekil 18 (a) de p(4-VP) kriyojelinin SEM görüntüsü verilmiştir. Görüldüğü bu kriyojel iç içe geçmiş onlarca μm ve büyük gözeneklerden oluşmaktadır. Ağırlığı bilinen kuru p(4-VP) kriyojeli (0,5 g) 20 mL anilin içerisine yerleştirilmiş 30 dakika 200 rpm'de karıştırılarak An'in p(4-VP) kriyojeli yüklenmesi sağlanmıştır. Daha

sonra, An yüklü p(4-VP) kriyojeli tekrar tartılarak içerisindeki An miktarına göre molce 1:1.25 oranında APS içeren 50 mL 1M HCl çözeltisine yerleştirilmiş 200 rpm karıştırma hızında 30 dakika karıştırılarak p(4-VP) içerisindeki p(An) dönüştürülmüştür. P(4-VP) kriyojeli krem renginde iken, An'in p(4-VP) kriyojellerinin gözeneklerinde hazırlanması ile oluşturulan p(4-VP)/p(An) kriyojel kompozitleri de açık kahverengiden siyaha dönmüştür ve bu p(An) iletken polimerlerinin p(4-VP) kriyojeli içerisinde sentezlenmesinden sonra renk değişimlerine ait fotoğraf görüntüleri **Şekil 18 (b)**'da verilmiştir. Ayrıca, kuru p(4-VP) kriyojeli yine 20 mL Py içerisine konulmuş ve 200 rpm de 2 saat karıştırılarak Py'nin p(4-VP) kriyojeli içerisine yüklenmesi sağlanmıştır. Daha sonra Py absorblamış p(4-VP) kriyojeli 0,5 M FeCl₃ sulu çözeltisine konularak 5 saat 250 rpm de karıştırılmış ve Py'ün polimerleşme reaksiyonun gerçekleştirilmiştir. İçerisinde p(Py) sentezlenen p(4-VP) kriyojellerinin (p(4-VP)/p(Py) kompozit) renklerdeki değişimlerde yani beyazdan siyaha dönüştüğünü gösteren dijital kamera fotoğrafları **Şekil 18 (c)**'de verilmiştir. Bununla birlikte, p(4-VP) kriyojeli içinde p(Th) sentezi için, kuru p(4-VP) kriyojeli 20 mL Th monomerinin içine yerleştirilmiş ve Th p(4-VP) kriyojeli tarafında absorblanmıştır. Daha sonra Th absorplamış p(4-VP) kriyojeli, hazırlanan 50 ml kloroform içerisinde 0,3 M FeCl₃ çözeltisine yerleştirilmiş ve 65 °C'de geri soğutucu ile hazırlanan bir düzenekte 16 saat Th polimerizasyon için 500 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Th'nin p(4-VP) kriyojeline yüklenmesinin şematik gösterimi ve içerisinde p(Th) sentezlenen p(4-VP) kriyojellerinin (p(4-VP)/p(Th) kompozit) renklerinin koyu kahverengine dönüştüğünü gösteren dijital kamera fotoğrafları **Şekil 18 (d)**'de gösterilmiştir. P(4-VP) kriyojelleri içinde sentezlenen iletken polimer miktarları arttırmak için tekrar yükleme/polimerizasyon döngüsü yapılmıştır. Bunun için, içlerinde iletken polimer sentezlenen p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Th) ve p(4-VP)/p(Py) kriyojel kompozitleri tekrar ilgili monomerler içerisine koyulara tekrar yüklenmesi sağlanmış ve polimerleştirilmiştir ve bu işlem 3 kez tekrar edilmiştir. P(4-VP) kriyojelinin absorpladığı monomer miktarı, içerisinde sentezlenen iletken polimer miktarları ve polimerizasyon yüzdeleride gravimetrik olarak hesaplanmış ve **Tablo 5**'te verilmiştir.

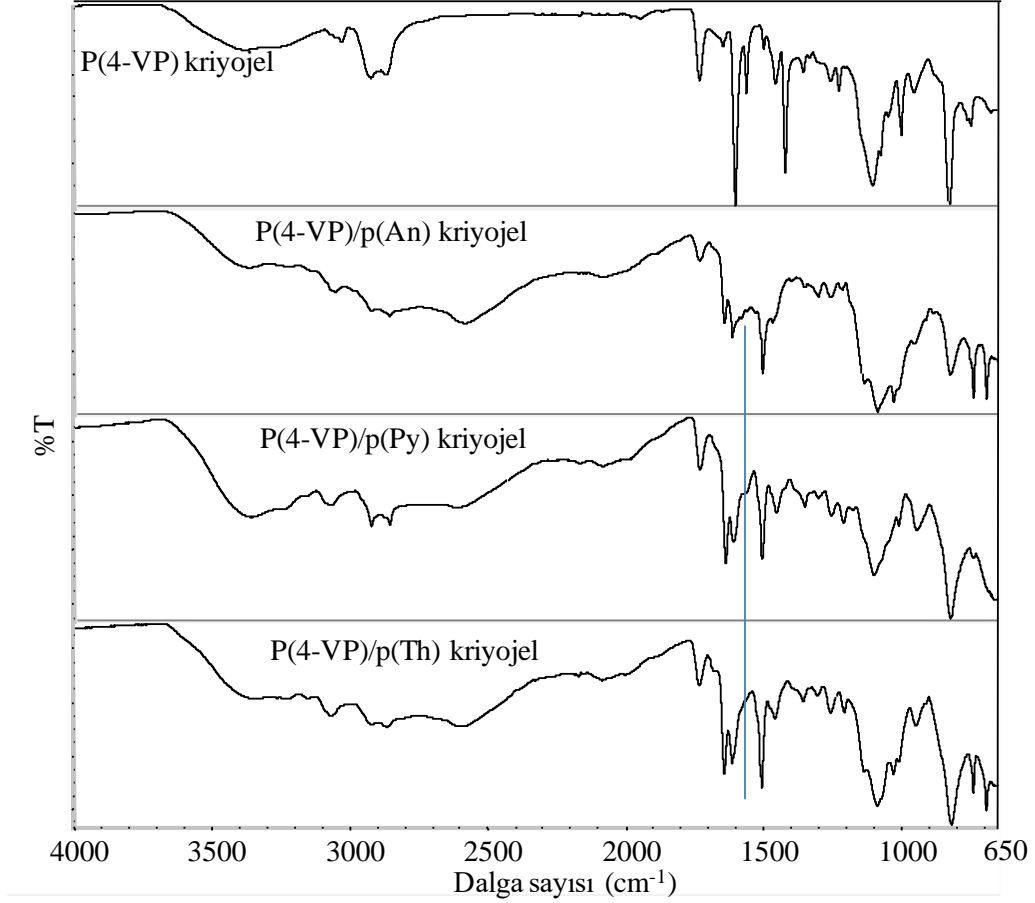
Tablo 5. P(4-VP) kriyojelinin absorpladığı monomer miktarı, içerisinde sentezlenen iletken polimer miktarları ve polimerizasyon yüzdeleri..

| P(4-VP) esaslı kriyojel/iletken polimer kompozit | Yükleme sayısı | İlgili monomerin yükleme miktarları (g/ g kriyojel) | İletken polimer miktarı (g/ g kriyojel) | P(4-VP) cryogel içerisindeki iletken polimer yüzdesi (% w) |
|--|-----------------|---|---|--|
| P(4-VP)/p(An) | 1 st | 25,1±1,6 | 4,9±0,1 | %19,5±0,2 |
| | 2 nd | 3,5±0,2 | 5,6±0,3 | %20,1±1,3 |
| | 3 rd | 1,5±0,2 | 6,0±0,6 | %26±2,1 |
| P(4-VP)/p(Py) | 1 st | 26,8±1,1 | 1,6±0,1 | %5,4±0,1 |
| | 2 nd | 5,5±0,6 | 1,9±0,3 | %4,8±0,3 |
| | 3 rd | 3,1±0,4 | 2,5±0,2 | %4,5±0,4 |
| P(4-VP)/p(Th) | 1 st | 10,3±0,6 | 3,8±0,2 | %39,3±1,2 |
| | 2 nd | 1,5±0,05 | 4,3±0,6 | %38,4±1,6 |
| | 3 rd | 0,7±0,01 | 4,5±0,3 | %41,5±2,2 |

Tablo 5'e göre 1 g p(4-VP) kriyojeli sırasıyla 25,1±16, 26,8±1,1, 10,3±0,6 g aniline, pirol ve tiyofen monomerleri yüklemiştir. Polimerizasyon işleminden sonra ise 1 g p(4-VP) kriyojelleri içinde polimerleşen iletken polimer miktarı ise sırasıyla 4,9±0,1, 1,6±0,1, ve 3,8±0,2 g p(An), p(Py) ve p(Th) iletken polimeri olarak hesaplanmıştır. P(4-VP) kriyojeli içerisinde iletken polimerin polimerizasyon yüzdesi ise sırasıyla %19,5±0,2, %5,4±0,1, ve 39,3±1,2 olarak hesaplanmıştır. Tekrar yükleme polimerizasyon işlemlerinden sonra ise 1 g p(4-VP) kriyojeli içerisinde polimerleştirilen iletken polimer miktarları 1., 2. ve 3. yükleme/polimerizasyon döngüsünden sonra p(An) için 4,9±0,1'den 6,0±0,6 g'a, p(Py) için 1,6±0,1'den 2,5±0,2 g'a, ve p(Th) için 3,8±0,2'den 4,5±0,3 g'a yükselmiştir.

P(4-VP) kriyojeli içerisinde iletken polimer sentezlendiğini desteklemek için p(4-VP) kriyojeli ve p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Th), p(4-VP)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin FT-IR spektrumları alınmış ve **Şekil 19'**da karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi 4-VP monomerine ait karakteristik pikler olan 3025 cm⁻¹ dalgasında aromatik -CH, 1594 cm⁻¹ dalgasında C=C ve 1407 cm⁻¹ dalgasında C-N gerilme titreşim pikleri açıkça görülmektedir. P(4-VP)/p(An)

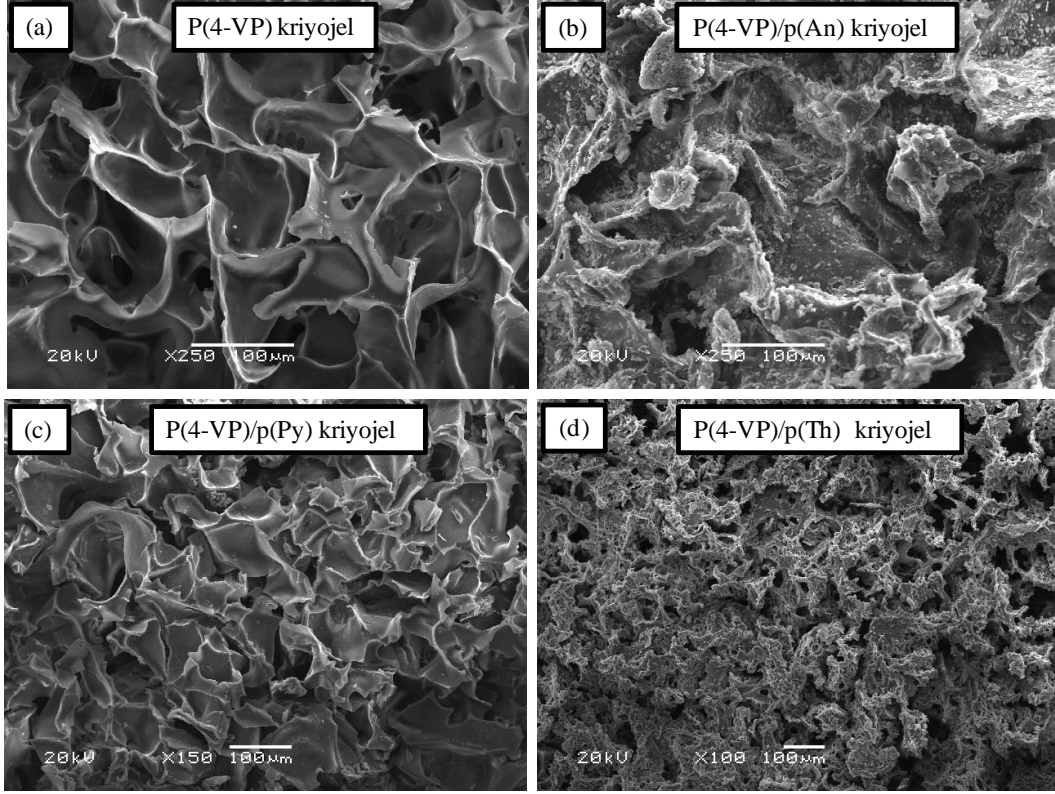
kompozit iletken kriyojellerinin FT-IR spektrumlarında p(An)'e ait 1570 cm^{-1} dalga sayısında benzenik-kinonik azot piki, 1486 cm^{-1} dalga sayısında aromatik C-C piki, 1305 cm^{-1} dalga sayısında aromatik amin piki ve 1145 cm^{-1} dalga sayısında C-N-C titreşim bantları gibi bazı karakteristik pikler gözlenmiştir (Sahiner ve Demirci, 2016a; Sahiner ve Demirci 2016b).



Şekil 19. p(4-VP) kriyojeli ve p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Th), p(4-VP)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin FT-IR spektrumları.

Ayrıca p(4-VP)/p(Py) kompozit kriyojellerinin FT-IR spektrumunda, 1360 cm^{-1} dalga sayısında $=\text{C}-\text{H}$ eğilmesi, 1128 cm^{-1} de de N-C gerilmesi piki, ve 789 ve 923 cm^{-1} deki titreşim pikleri polimerleşmiş Ph varlığında görülmektedir (Sahiner ve Demirci, 2016b). P(4-VP)/p(Th) kriyojel kompozitlerin FT-IR spektrumlarında ise 789 cm^{-1} dalga sayısında gelen pik Th moleküllerinin $\alpha-\alpha$ yapısında bağlandığını göstermiştir. Bunların yanında, 1324 ve 1424 cm^{-1} dalga sayılarında tiyofen moleküllerine ait C-H eğilme pikleri gözlenmiştir (Sahiner ve Demirci, 2016b).

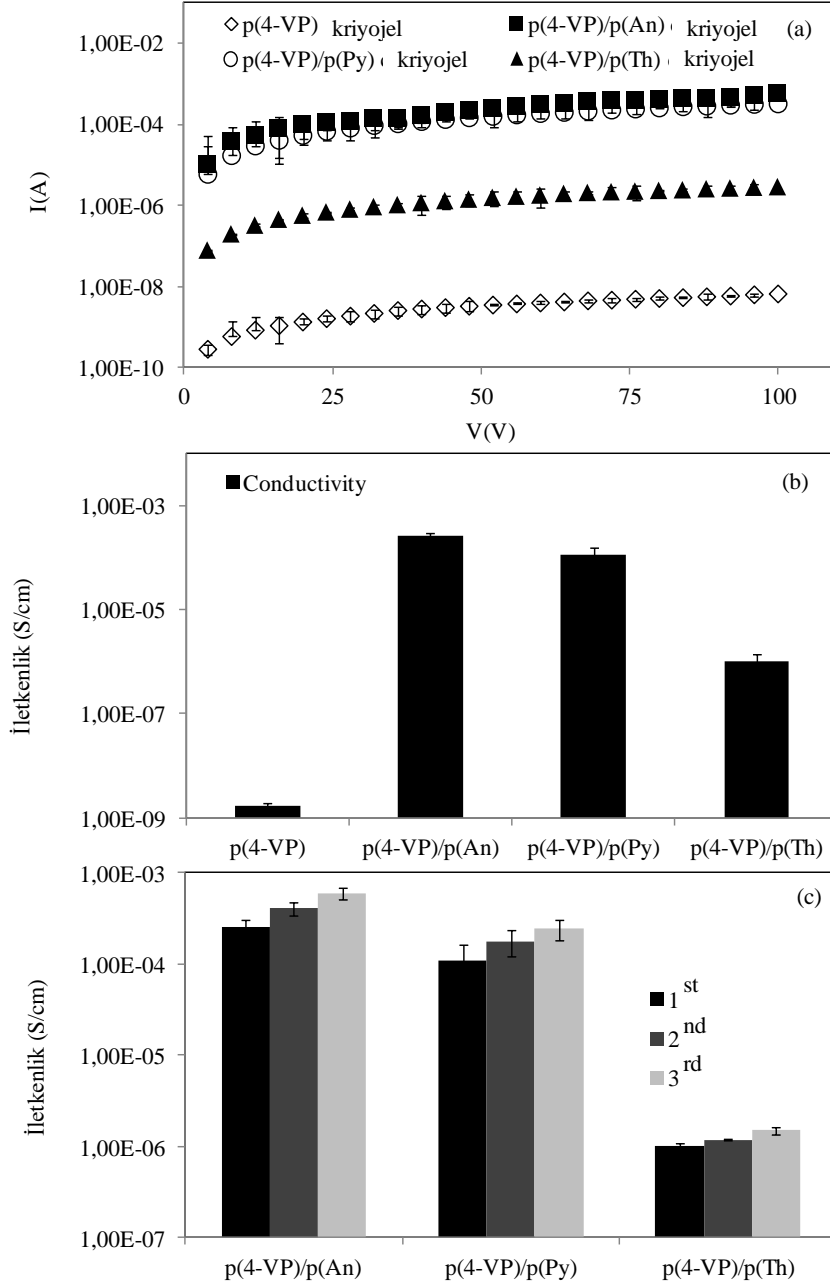
P(4-VP) kriyojeli ve p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py), p(4-VP)/p(Th) kriyojel kompozitlerinin SEM görüntüleri **Şekil 20**'da verilmiştir. **Şekil 20 (a)**'da P(4-VP) kriyojelinin SEM görüntüsünden de açıkça görüldüğü gibi p(4-VP) kriyojeli gayet temiz gözenek duvarları ve yaklaşık olarak 10-200 µm aralığında gözeneklere sahiptir.



Şekil 20. (a) P(4-VP) kriyojeli, (b) p(4-VP)/p(An), (c) p(4-VP)/p(Py), ve (d) p(4-VP)/p(Th) kriyojel kompozitlerinin SEM görüntüleri.

P(4-VP) kriyojelinin SEM görüntüsünün aksine **Şekil 20 (b), (c) ve (d)** 'de p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py), p(4-VP)/p(Th) kriyojel kompozitlerinin SEM görüntülerinde gözenek duvarlarının üzerinde ve gözeneklerde iletken polimerlerin sentezlendiği ve gözenek boyutlarının küçüldüğü açıkça görülmüştür. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına (konjugasyon) sahip olmalarıdır (Saçak, 2008; Özcan, 2008). Konjugasyon, yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği katkılama (doplama) işlemi ile artırılır. Katkılama işlemi ile polimer yapısından iletkenliği sağlayacak olan elektronlar alınarak veya elektronlar verilerek polimer örgüsünde artı yüklü

boşluklar ya da elektron fazlalığı oluşturulur (Özcan, 2008). P(4-VP) kriyojeli ve (4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Th), p(4-VP)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin **Şekil 4 (b)**'de gösterilen düzenek ile elde edilen I-V grafikleri **Şekil 21 (a)**'da verilmiştir. I-V eğrileri 5-7 mm çap aralığında ve 4-7 mm uzunluğundaki silindirik kriyojel parçalarının altına ve üstüne 3x4 mm ölçülerindeki karbon bant yapıştırılıp alınmıştır.



Şekil 21. P(4-VP) kriyojeli ve p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Th), p(4-VP)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin (a) I-V eğrileri, (b) iletkenliklerindeki değişim ve (c) tekrar yükleme/polimerizasyon döngüsünün iletkenlik üzerindeki etkisi.

İletken polimerler iletkenlik polaron ve bipolaronlar üzerinden ilerler. Pozitif yük ve bir orbitali işgal eden çiftleşmemiş tek bir elektron ihtiva eden yapı polaron olarak isimlendirilir. Katkılama ile verilen elektron iletkenlik bandına değil, bant eşiğindeki bir ara yüzeye yerleşir ve polaron oluşturur. Polaron band aralığında, π -bağının iki elektronu ve dışarıdan verilen elektron bulunur. Bir elektron daha verildiğinde bipolaron oluşur. Burada çiftleşmemiş elektron yoktur. İletkenlik bandına kolayca geçebilirler ve böylece serbest elektronlara gerek kalmadan iletkenlik sağlanmış olur (Ferenets ve Harlin, 2007).

Şekil 21 (a)'da verilen I-V eğrilerinden eşitlik (1) yardımı ile hesaplanan P(4-VP) kriyojeli ve p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Th), p(4-VP)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin iletkenlikleri **Şekil 21 (b)**'de karşılaştırılmıştır ve ilgili değerler **Tablo 6**'da verilmiştir. P(4-VP) kriyojelinin iletkenliği $1,75 \times 10^{-9} \pm 1,9 \times 10^{-10}$ S.cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Tablo 6. P(4-VP) kriyojeli ve p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Th), p(4-VP)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin iletkenlik değerleri ve iletkenliklerindeki artış.

| Materyal | İletkenlik (S.cm ⁻¹) | P(4-VP) kriyojelinin iletkenliğindeki değişim (~kat) |
|------------------|----------------------------------|--|
| P(4-VP) kriyojel | $1,75 \times 10^{-9}$ | 1 |
| P(4-VP)/p(An) | $2,55 \times 10^{-4}$ | 150K ↑ |
| P(4-VP)/p(Py) | $1,11 \times 10^{-4}$ | 65K ↑ |
| P(4-VP)/p(Th) | $1,03 \times 10^{-6}$ | 600 ↑ |

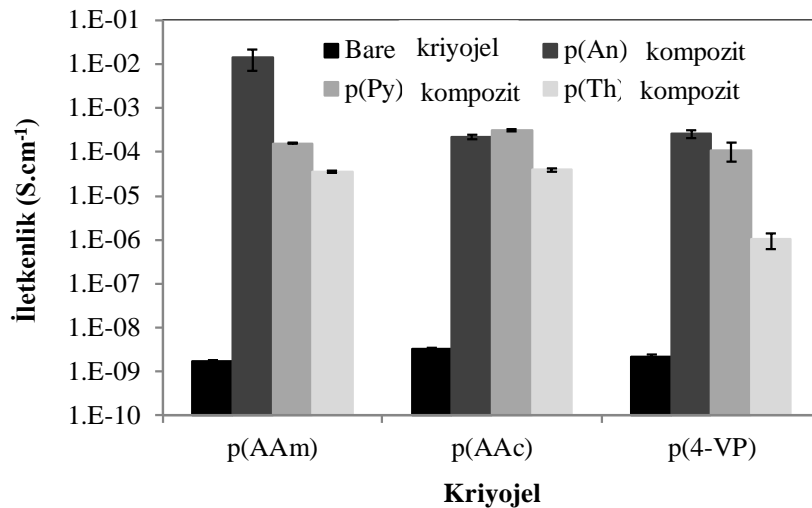
P(4-VP) kriyojeli içerisinde p(An), p(Py) ve p(Th) iletken polimerleri sentezlendikten sonra p(4-VP) kriyojelinin iletkenliği $1,75 \times 10^{-9} \pm 1,9 \times 10^{-10}$ S.cm⁻¹ 'den sırasıyla p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py), p(4-VP)/p(Th) kriyojel kompozitleri için 150 bin kat, 65 bin kat ve 600 kat artarak $2,55 \times 10^{-4} \pm 5,0 \times 10^{-5}$, $1,11 \times 10^{-4} \pm 5,0 \times 10^{-4}$ ve $1,03 \times 10^{-6} \pm 1,9 \times 10^{-7}$ S.cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca, tekrar yükleme/polimerizasyon döngüsü ile birlikte p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py), p(4-VP)/p(Th) kriyojel kompozitlerinin iletkenlik değerlerinde meydana gelen değişim **Şekil 21 (c)**'de verilmiştir. İletken polimerlerin 1., 2. ve 3. tekrar yükleme/polimerizasyon döngüsü ile p(4-VP)/p(An) kompozit kriyojelinin iletkenliği $2,55 \times 10^{-4} \pm 5,0 \times 10^{-5}$, $4,12 \times 10^{-4} \pm 7,0 \times 10^{-5}$, $6,00 \times 10^{-4} \pm 8,1 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ , p(4-

VP)/p(Py) kompozit kriyojelinin iletkenliği $1,11 \times 10^{-4} \pm 5,0 \times 10^{-4}$, $1,78 \times 10^{-4} \pm 5,5 \times 10^{-4}$, $2,45 \times 10^{-4} \pm 6,2 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹, ve p(4-VP)/p(Th) kompozit kriyojelinin iletkenliği $1,03 \times 10^{-6} \pm 4,0 \times 10^{-8}$, $1,19 \times 10^{-6} \pm 2,5 \times 10^{-8}$, $1,49 \times 10^{-6} \pm 1,3 \times 10^{-7}$ S.cm⁻¹ olarak değişmiş ve çok fazla artış gözlenmemiştir. Dolayısı çok kriyol ağ yapısına çok sayıda iletken monomer yükleme polimerizasyonu gerçekleştirme kompozit yapının iletkenliği üzerine çok fazla etkisi yoktur.

4.3.2.3 İyonik Olmayan, Anyonik Ve Katyonik Kriyojeller İçerisinde İletken Polimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu

Daha önceden sentezi ve karakterizasyon basamakları verilen anyonik p(AAc) ve katyonik p(4-VP) kriyojelerinin içinde sentezlendiği gibi iyonik olmayan p(AAm) kriyojellerinin içinde de p(An), p(Py) ve p(Th) iletken polimerleri sentezlenmiştir. İçlerinde iletken polimer sentezi ile iyonik olmayan p(AAm), anyonik p(AAc) ve katyonik p(4-VP) kriyojellerinin iletkenlikleri karışılaştırılmıştır. Buna göre p(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojellerinin p(An), p(Py) ve p(Th) iletken polimer kompozitlerin iletkenlikleri Şekil 4(b)'de verilen sistem ile elde edilen I-V graiklerinden (1) numaralı eşitlik ile hesaplanmış ve kendi aralarında karışılaştırılmıştır ve Şekil 22'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi iyonik olmayan p(AAm), anyonik p(AAc) ve katyonik p(4-VP) kriyojellerinin iletkenlikleri p(An), p(Py) ve p(Th) iletken polimer kompozitlerinin sentezinden sonra artmıştır. Sentezlenen p(AAm) kriyojellerinin iletkenlik değeri $1,75 \times 10^{-9} \pm 1 \times 10^{-10}$ S.cm⁻¹'den p(AAm)/p(An), p(AAm)/p(Py) ve p(AAm)/p(Th) kriyojel kompozitlerinin hazırlanmasından sonra sırasıyla 8 milyon (8M), 90 bin (90K) ve 20 bin (20K) kat artış göstererek $1,4 \times 10^{-2} \pm 7 \times 10^{-3}$, $1,57 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-6}$, and $3,53 \times 10^{-5} \pm 2,7 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ değerlerine çıkmıştır.



Şekil 22. P(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojelerinin p(An), p(Py) ve p(Th)

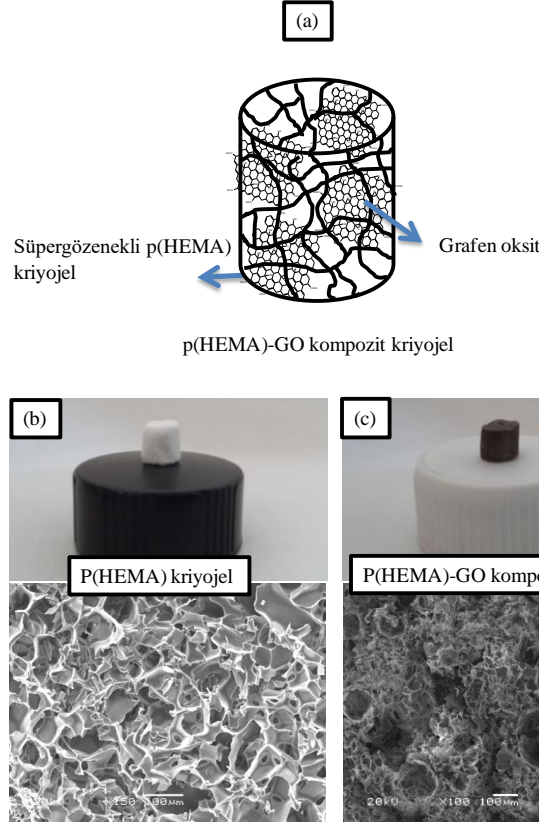
kompozitlerinin iletkenliklerinin karşılaştırılması.

Bunun yanı sıra anyonik p(AAc) kriyojelinin iletkenlik değeri de sırasıyla p(An), p(Py) ve p(Th) iletken polimerlerin p(AAc) kriyojelleri içerisinde hazırlanmasından sonra 70K, 100K ve 12K artış göstererek $3,2 \times 10^{-9} \pm 2,1 \times 10^{-10}$ S.cm⁻¹'den $2,2 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-5}$, $3,2 \times 10^{-4} \pm 2,1 \times 10^{-5}$, ve $3,9 \times 10^{-5} \pm 3,9 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ değerlerine çıkmıştır. Ayrıca p(4-VP) kriyojellerinin iletkenlik değerlerine bakıldığında da p(An), p(Py) ve p(Th) iletken polimerlerin sentezinden sonra $2,2 \times 10^{-9} \pm 1,9 \times 10^{-10}$ 'den $2,55 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-5}$, $1,11 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-5}$ ve $1,03 \times 10^{-6} \pm 4 \times 10^{-7}$ S.cm⁻¹ değerlerine çıkarak sırasıyla 110K, 50K ve 550 kat artış gösterdiği gözlenmiştir. Görüldüğü her koşulda kriyojel matrisi nötral, anyonik ve katyonik yapısına bakmadan içinde iletken polimer sentezlenmiş ile iletkenlikte çok büyük artışlar gözlenmektedir.

4.3.3 GO İçeren Kriyojeller İçerisinde İletken Polimer Sentezi Ve Karakterizasyonu

4.3.3.1 Nötral p(HEMA)-GO Kompozitleri İçerisinde İletken Polimer Sentezi Ve Karakterizasyonu

Sentezlenen p(HEMA) ve p(HEMA)-GO kompozit kriyojellerinin şematik gösterimi, dijital kamera ve SEM görüntüleri **Şekil 23**'de verilmiştir. Gözenekli HEMA monomeri MBA ile çapraz bağlanmış ve polimerizasyon sırasında ortamda bulunan GO p(HEMA) kriyojellerinin gözenek ve gözenek duvarları arasında kalmıştır ve bu durumun şematik gösterimi **Şekil 23 (a)**'da verilmiştir. Ayrıca p(HEMA) ve p(HEMA)-GO kompozit kriyojellerinin dijital kamera ve SEM görüntüleri sırasıyla **Şekil 23 (b) ve (c)**'de verilmiştir.

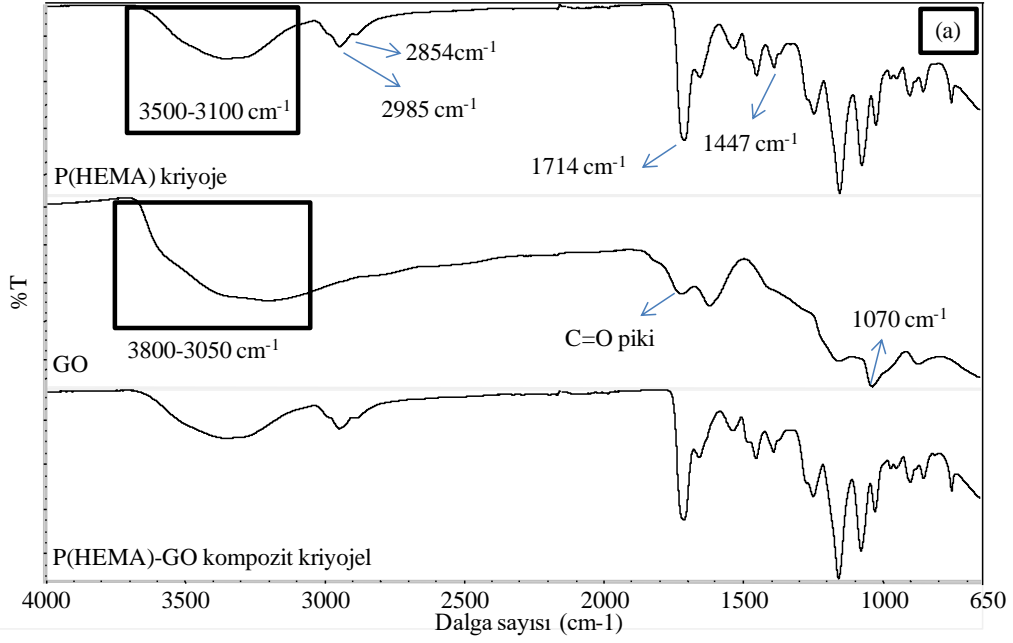


Şekil 23. (a) Sentezlenmiş p(HEMA)-GO kompozit kriyojelinin şematik gösterimi, (b) p(HEMA) ve (c) p(HEMA)-GO kompozit kriyojellerinin dijital kamera ve SEM görüntüleri.

Şekil 23 (b) ve (c)'deki dijital kamera ve SEM görüntülerinden görüldüğü gibi p(HEMA) kriyojeli beyaz renkte gözenekleri temiz ve yaklaşık olarak 10-100 μm aralığından değişirken, p(HEMA)-GO kompozit kriyojeli siyah renkte ve gözenek boyutları yaklaşık olarak 5-50 μm aralığındadır.

Ayrıca, sentezlenen p(HEMA)-GO kriyojelleri sırasıyla 20 mL 0,2 M HI asit, 0,4 M N_2H_4 , 0,1 M AA, 0,02 M TA ve 0,1 M NaBH_4 sulu çözeltilerine yerleştirilerek 5 saat boyunca 250 rpm karıştırma hızında karıştırılmış ve p(HEMA)-GO kompozit kriyojellerinin içerdiği GO'ler indirgenmiştir.

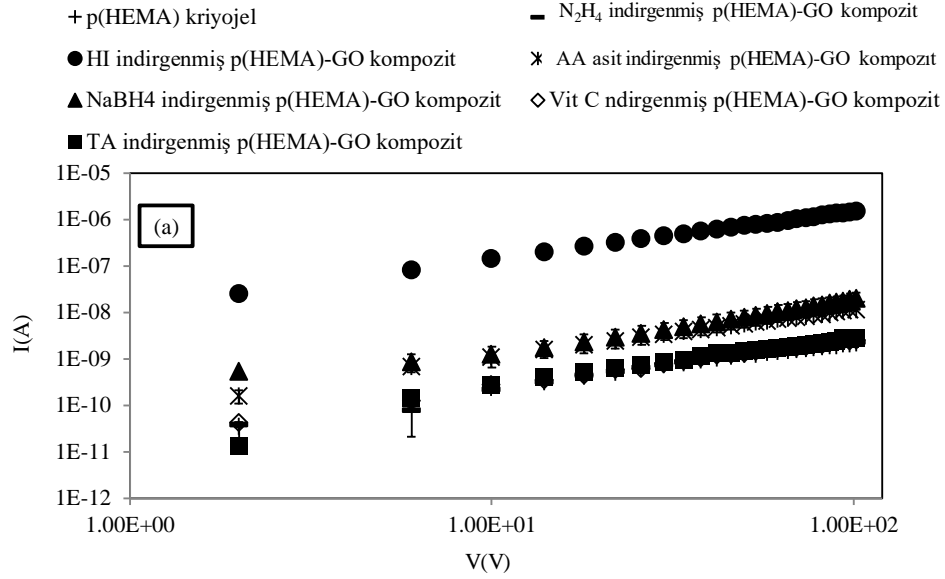
P(HEMA), GO ve p(HEMA)-GO kompozit kriyojellerinin FT-IR spektrumları alınmış ve **Şekil 24**'te verilmiştir. P(HEMA) kriyojelinin FT-IR spektrumunda O-H gerilmesi piki 3500-3100 cm^{-1} , alifatik C-H gerilme pikleri 2985 ve 2854 cm^{-1} , karbonil gerilmesi piki 1714 cm^{-1} , düzlem içi -COH eğilmesi piki 1447 cm^{-1} ve -O-C gerilmesi pikleri 1320-1210 cm^{-1} aralığındaki dalga sayılarında görülmüştür.



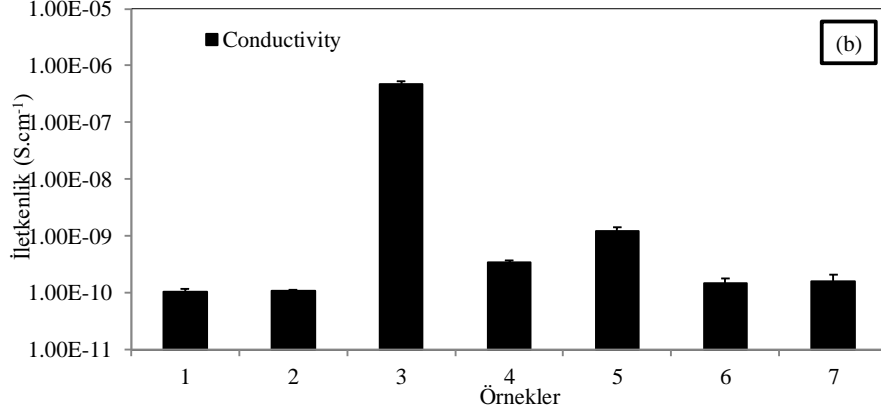
Şekil 24. P(HEMA), GO ve p(HEMA)-GO kompozite kriyojelerinin FT-IR spektrumları.

Bunun yanısıra GO ait karakteristik pikler -COOH ve -OH fonksiyonel gruplarından gelen -OH gerilmesi sırasıyla $3800-3050\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve 1070 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir (Sudesh ve ark., 2013). Ayrıca, keton türlerinden gelen -C=O gerilme titreşimleri $1850-1750\text{ cm}^{-1}$ ve $1650-1600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları aralığında gözlenmiştir. Çeşitli C-O-C titreşimleri $1130-1310\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları aralığında gözlenmiştir (Karadağ ve ark., 2002). Ayrıca, p(HEMA)-GO kompozit kriyojelinin FT-IR spektrumunda p(HEMA) kriyojeli ile karşılaştırıldığında çok büyük farklılıklar gözlenmemiştir.

P(HEMA), p(HEMA)-GO kompozit kriyojelleri ve bunların HI asit, N_2H_4 , AA, TA ve NaBH_4 ile indirgenmiş formlarının **Şekil 4 (b)**'de gösterilen düzenek ile ölçümlerinden elde edilen I-V grafikleri **Şekil 25 (a)**'da verilmiştir. I-V eğrileri 5-7 mm çap aralığında ve 4-7 mm uzunluğundaki silindirik kriyojel parçalarının altına ve üstüne 3x4 mm ölçülerindeki iletken karbon bant yapıştırılıp alınmıştır.



- 1- p(HEMA) kriyojel
 2- p(HEMA)-GO kompozit
 3- HI indirgenmiş p(HEMA)-GO kompozit
 4- N₂H₂ indirgenmiş p(HEMA)-GO kompozit
 5- NaBH₄ indirgenmiş p(HEMA)-GO kompozit
 6- Askorbik asit indirgenmiş p(HEMA)-GO kompozit
 7- TA indirgenmiş p(HEMA)-GO kompozit



Şekil 25. P(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO kompozit kriyojeli ve bunların indirgenmiş formlarının (a) I-V eğrileri ve (b) iletkenliklerindeki değişim.

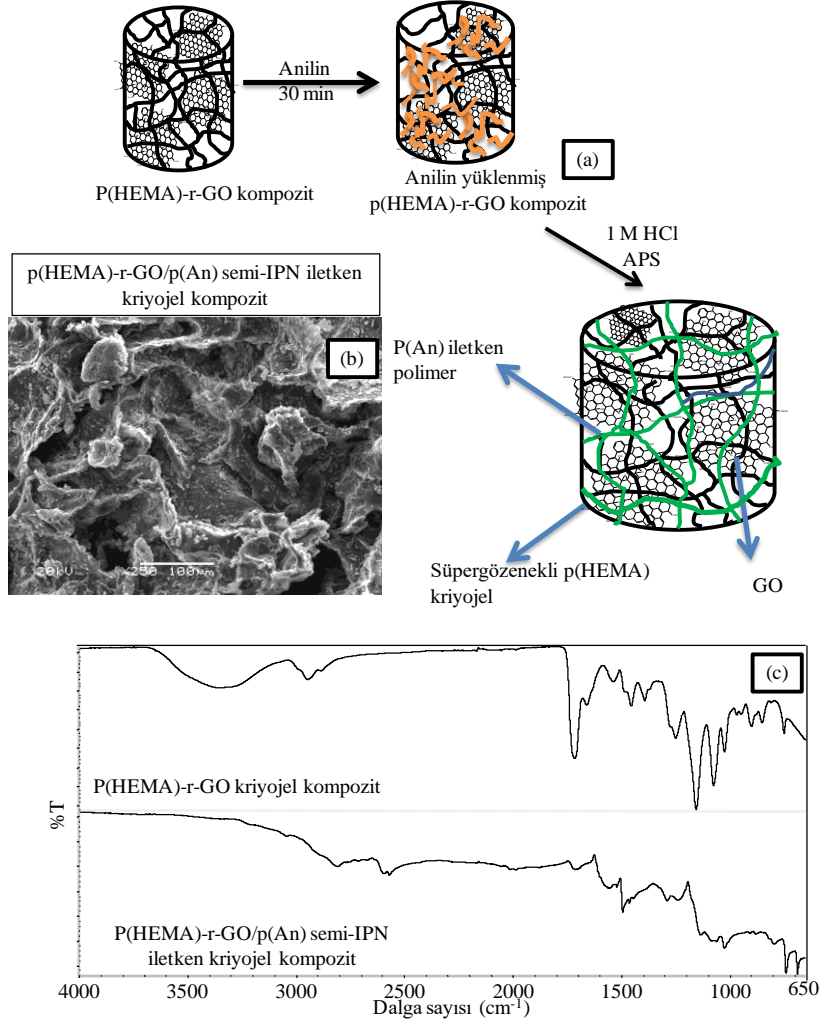
Şekil 25 (a) da verilen I-V eğrilerinden eşitlik (1) yardımı ile hesaplanan p(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO kompozit kriyojeli ve bunların indirgenmiş formlarının iletkenlikleri **Şekil 25 (b)**'de karşılaştırılmıştır ve ilgili değerler **Tablo 7**'de özetlenmiştir. P(HEMA) kriyojeli ve p(HEMA)-GO kompozit kriyojelinin iletkenliği $1,03 \times 10^{-10} \pm 1,3 \times 10^{-11}$ ve $1,08 \times 10^{-10} \pm 5,8 \times 10^{-12}$ S.cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. p(HEMA)-GO kompozit kriyojellerinin ise indirgenmiş halleri indirgenme ajanına göre iletkenlikte değişikliklere neden olmuştur.

Tablo 7. P(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO kompozit kriyojeli ve bunların indirgenmiş formlarının iletkenlikleri, iletken p(An) polimerinin p(HEMA)-rGO kompozit kriyojeli içerisinde sentezlenmesi ile iletkenlikteki değişim.

| Materyal | İletkenlik (S,cm ⁻¹) | İletkenlikteki değişim |
|--|----------------------------------|------------------------|
| P(HEMA) kriyojel | 1,03x10 ⁻¹⁰ | 1 |
| p(HEMA)-r-GO kompozit | 1,08x10 ⁻¹⁰ | Hemen hemen aynı |
| HI indirgenmiş p(HEMA)-r-GO kompozit | 4,80x10 ⁻⁷ | 4000 kat artış |
| N ₂ H ₂ indirgenmiş p(HEMA)r--GO kompozit | 3,48x10 ⁻¹⁰ | 3 kat artış |
| NaBH ₄ indirgenmiş p(HEMA)-r-GO kompozit | 1,22x10 ⁻⁹ | 10 kat artış |
| Vit C indirgenmiş p(HEMA)-GO kompozit | 1,50x10 ⁻¹⁰ | Hemen hemen aynı |
| TA indirgenmiş p(HEMA)-r-GO kompozit | 1,60x10 ⁻¹⁰ | Hemen hemen aynı |
| | | |
| p(HEMA)-r-GO kompozit (HI indirgenmiş) | 4,80x10 ⁻⁷ | 4000 kat artış |
| p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojel (HI indirgenmiş) | 1,38x10 ⁻⁴ | 1 milyon kat artış |

Buna göre sırasıyla HI asit, N₂H₄, AA, TA ve NaBH₄ ile indirgenmiş p(HEMA)-GO kompozit kriyojellerinin iletkenlikleri $4,80 \times 10^{-7} \pm 5,9 \times 10^{-8}$, $3,48 \times 10^{-10} \pm 1,9 \times 10^{-11}$, $1,22 \times 10^{-9} \pm 2,3 \times 10^{-10}$, $1,5 \times 10^{-10} \pm 2,8 \times 10^{-11}$ ve $1,6 \times 10^{-10} \pm 4,6 \times 10^{-11}$ S.cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Buna p(HEMA)-GO kompozit kriyojelinin iletkenliği HI, N₂H₄ ve NaBH₄ ile indirgendikten sonra sırasıyla 4000, 3 ve 10 kat artış gösterirken, AA ve TA ile indirgenmiş hallerinin iletkenliği hemen hemen aynı kalmıştır.

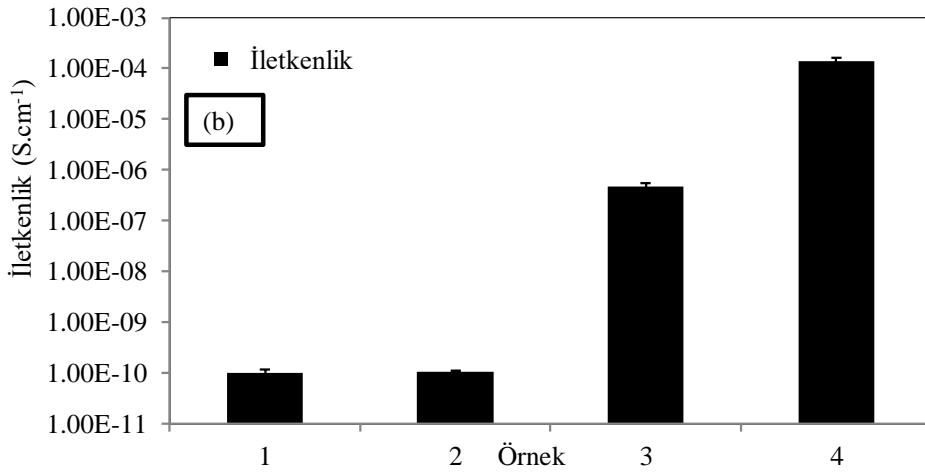
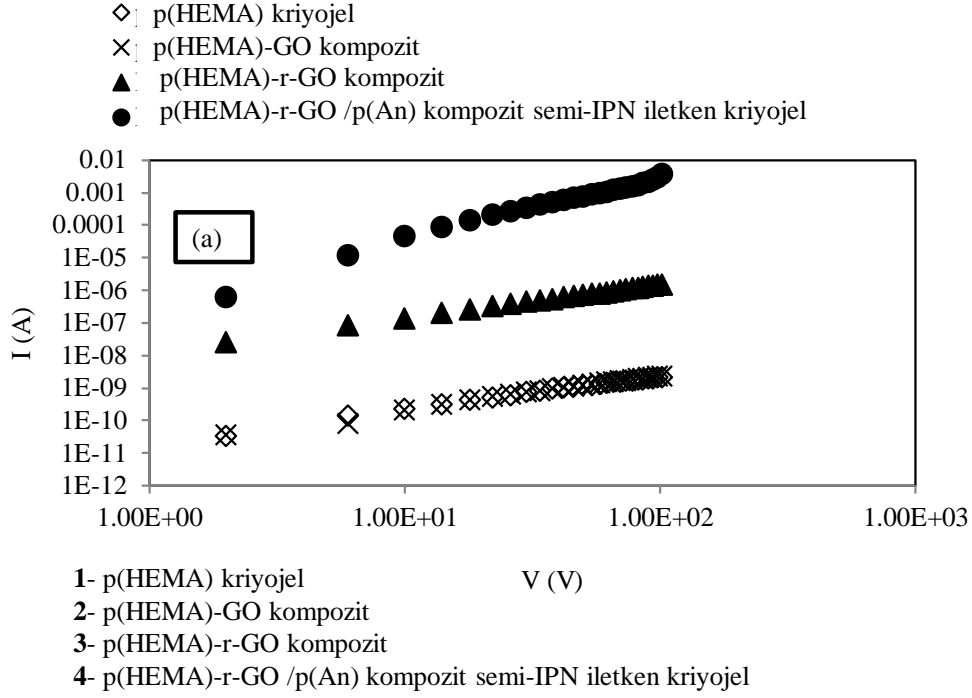
İletkenlikteki en çok değişimin olduğu HI asit ile indirgenmiş (HEMA)-GO kompozit kriyojeli p(HEMA)-r-GO kompozit olarak isimlendirilmiş ve iletken p(An) polimeri sentezi için destek materyal olarak kullanılmıştır. P(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli içinde iletken p(An) sentezinin şematik gösterimi **Şekil 26 (a)**'da verilmiştir.



Şekil 26. P(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojelinin (a) sentezinin şematik gösterimi, (b) SEM görüntüsü ve (c) FT-IR spektrumu.

Yıkılmış kurutulmuş p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli (0,5 g) 20 mL anilin içerisine yerleştirilmiş 30 dakika 200 rpm'de karıştırılarak An'in p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli tarafından absorplanması sağlanmıştır. Daha sonra, An yüklü p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli tekrar tartılarak içerisindeki An miktarına göre molce 1:1.25 oranında APS içeren 50 mL 1M HCl çözeltisine yerleştirilmiş 200 rpm karıştırma hızında 30 dakika karıştırılarak p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli içerisinde p(An) sentezlenmiştir. p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojeline ait SEM görüntüsünde **Şekil 26 (b)**'de verilmiştir ve **Şekil 23 (c)**'de gösterilen 5-50 μm gözenek boyutuna sahip p(HEMA)-GO kompozit kriyojelinin gözenekleri p(An) polimeri ile dolduğu açıkça görülmüştür. Yapılan gravimetrik hesapama ile 1 g p(HEMA)-GO kompozit kriyojelinin içinde $1,38 \pm 0,1$ g p(An) sentezlendiği bulunmuştur. P(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojelinin FT-IR spektrumu **Şekil 26 (c)**'de verilmiştir ve p(An)'e ait bazı karakteristik pikler olan benzenik-kinonik azot piki 1543 cm^{-1} , aromatik C-C piki

1486 cm^{-1} , aromatik amin piki 1305 cm^{-1} , C-N-C titreşim bantları 1145 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir (Sahiner ve Demirci, 2016a; Sahiner ve Demirci 2016b). P(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO kompoziti, p(HEMA)-r-GO kompoziti ve p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojellerine ait elektrometre cihazı ile kaydedilen I-V eğrileri **Şekil 27 (a)**'da verilmiştir.



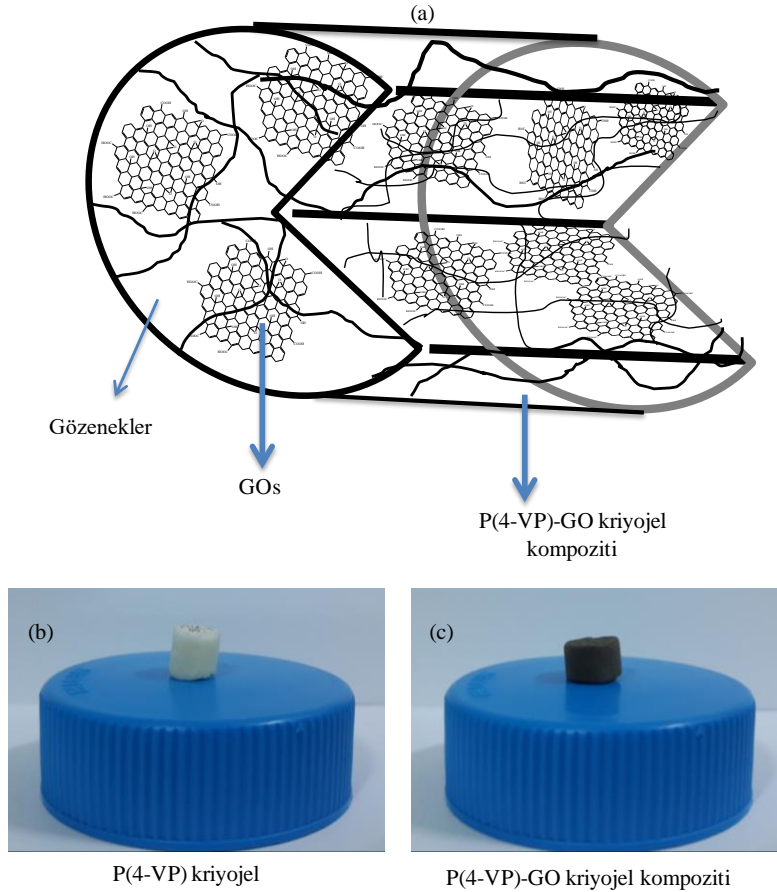
Şekil 27. P(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO kompoziti, p(HEMA)-rGO kompoziti ve p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojellerine ait (a) I-V eğrileri ve (b) iletkenlik karşılaştırması.

Şekil 27 (a) dan hesaplanan iletkenlikler **Şekil 27 (b)**'de karşılaştırılmış ve iletken p(An) sentezi ile iletkenliğin açıkça arttığı görülmüştür. Hesaplanan iletkenlik

değerleri de **Tablo 7** özetlenmiştir ve p(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO kompoziti, p(HEMA)-r-GO kompoziti ait sırayla $1,03 \times 10^{-10} \pm 1,3 \times 10^{-11}$, $1,08 \times 10^{-10} \pm 5,8 \times 10^{-12}$, ve $4,80 \times 10^{-7} \pm 5,9 \times 10^{-8}$ olan iletkenlik değerleri p(HEMA)-r-GO kompoziti içinde iltken polimer sentezlendikten sonra $1,38 \times 10^{-4} \pm 2,5 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ değerine yükselmiştir. Yani p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojeli p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojelinin iletkenlik değerinden 250 kat daha fazla çıkarken, p(HEMA) kriyojeli ve p(HEMA)-GO kompozit kriyojelinden yaklaşık 1 milyon kat daha fazla çıkmıştır.

4.3.3.2 Katyonik P(4-VP)-GO Kompozitleri İçerisinde İletken Polimer Sentezi Ve Karakterizasyonu

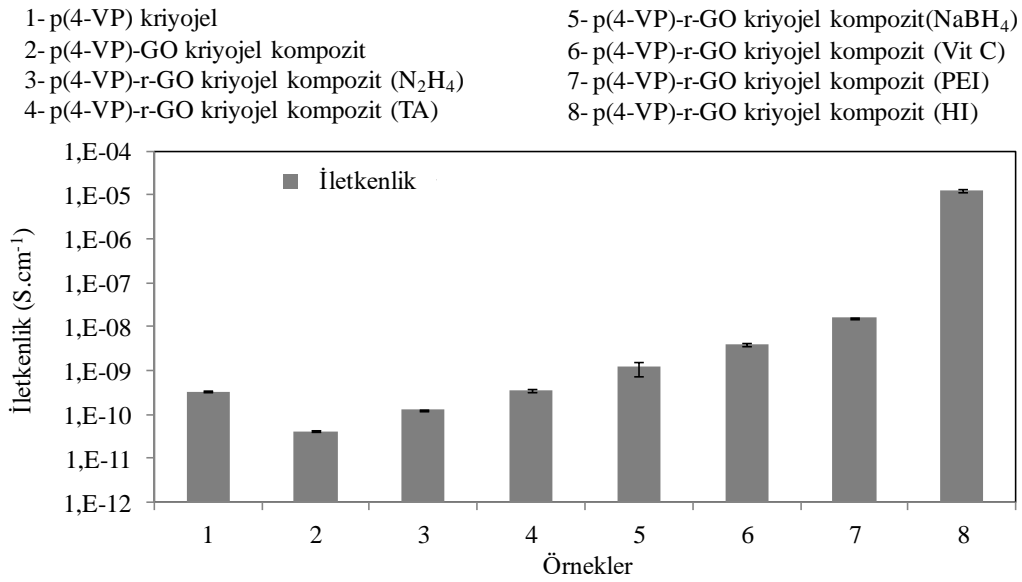
Bölüm 3.3.3'e göre sentezlenen p(4-VP)-GO kriyojellerinin şematik gösterimi **Şekil 28 (a)**'da verilmiştir. GO'ler p(4-VP) kriyojellerinin gözneklerine ve göznek duvarlarının arasında kalarak kriyojelin rengini değiştirmiştir.



Şekil 28. (a) P(4-VP)-GO kriyojel kompozitinin şematik gösterimi, (b) p(4-VP) kriyojeli ve (c) p(4-VP)-GO kriyojel kompozitinin dijital kamera görüntüleri.

P(4-VP) ve p(4-VP)-GO kriyojel kompozitlerinin dijital kamera görüntüleri sırasıyla **Şekil 28 (b) ve (c)**'de verilmiştir ve krem rengi olan p(4-VP) kriyojellerinin reginin sentez sırasında GO eklenmesi ile siyah renge dönüştüğü gözlenmiştir.

Daha sonra hazırlanan p(4-VP)-GO kriyojel kompozitleri sırasıyla 20 mL, 0,2 M HI, 0,4 M N₂H₄, 0.1 M Vit C, 0,02 M PEI, 0,02 M TA, ve 0,1 M NaBH₄ çözeltilerine yerleştirilip 4 saat 200 rpm karıştırma hızında karıştırılmış ve kriyojel içerisindeki GO'ler indirgenmiştir. Çeşitli indirgeyici ajanlar ile indirgenmiş p(4-VP)-r-GO kriyojel kompozitlerinin **Şekil 4 (b)**'de gösterilen düzenek ile I-V ölçümleri yapılmış ve denklem (1)'de verilen eşitlik ile iletkenlikleri hesaplandıktan sonra **Şekil 29**'daki grafikler oluşturulmuştur.



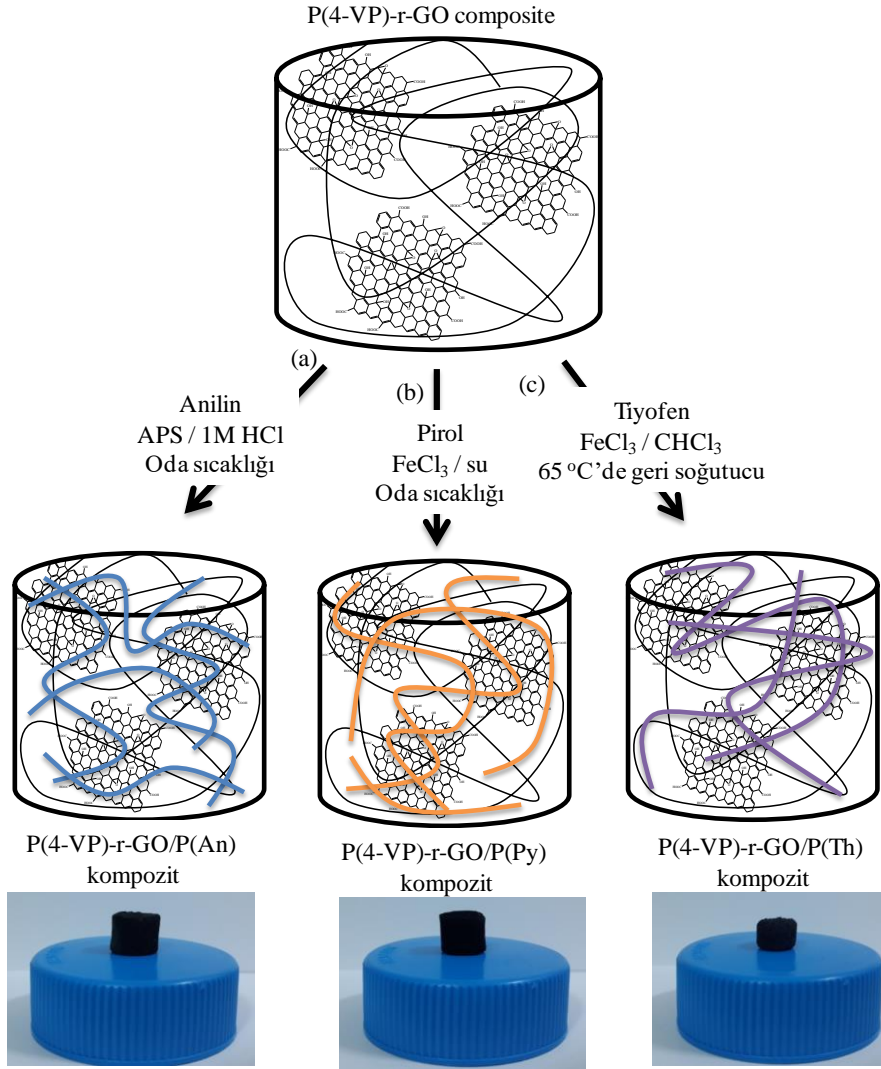
Şekil 29. İndirgeyici ajanların p(4-VP)-GO kriyojel kompozitlerinin iletkenlikleri üzerindeki etkisi.

Şekil 29'dan de açıkça görüldüğü gibi p(4-VP) kriyojelinin iletkenliği $3,3 \times 10^{-10} \pm 1,5 \times 10^{-11}$ S.cm⁻¹ iken, p(4-VP)-GO kriyojelinin iletkenliği bundan 8 kat az $4,2 \times 10^{-11} \pm 2,5 \times 10^{-12}$ S.cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. P(4-VP)-GO kriyojel kompozitlerinin iletkenlikleri indirgeyici ajanlar ile muamele edildikten sonra artmıştır ve ilgili değerler **Tablo 8**'de verilmiştir.

Tablo 8. P(4-VP) kriyojeli, p(4-VP)-GO kompozit kriyojeli ve bunların indirgenmiş formlarının iletkenlikleri, iletken p(An), p(Py) ve p(Th) polimerlerinin p(4-VP)-r-GO kompozit kriyojeli içerisinde sentezlenmesi ile iletkenlikteki değişim.

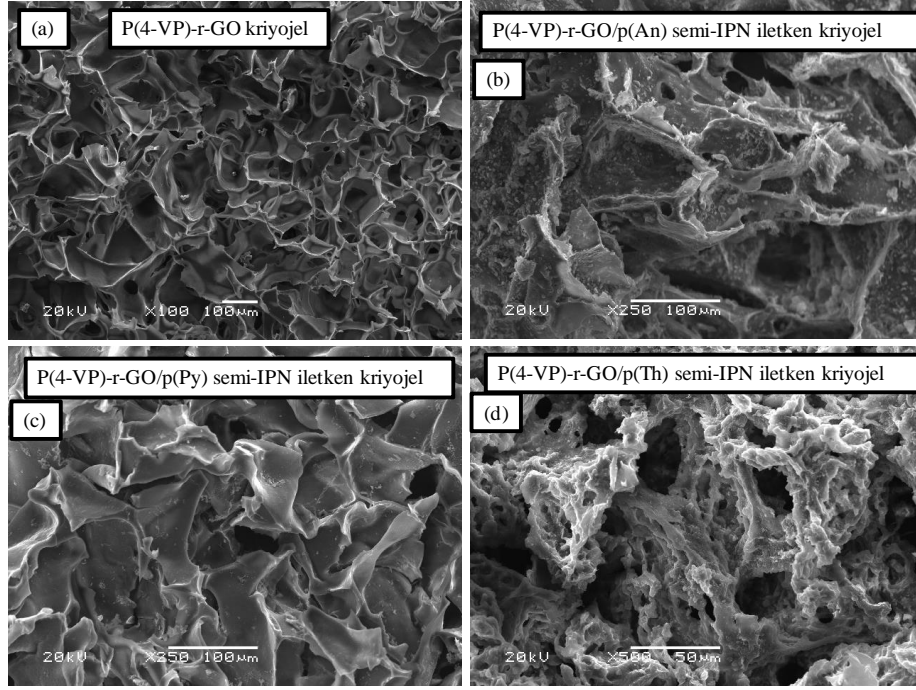
| Materyal | İletkenlik (S.cm ⁻¹) | İletkenlikteki değişim |
|--|----------------------------------|------------------------|
| P(4-VP) | 3,30 x 10 ⁻¹⁰ | 1 |
| P(4-VP)-GO kompozit | 4,20 x 10 ⁻¹¹ | 8-kat azalma |
| P(4-VP)-r-GO kompozit (N ₂ H ₄) | 1,30 x 10 ⁻¹⁰ | 3-kat artış |
| P(4-VP)-r-GO kompozit (TA) | 3,50 x 10 ⁻¹⁰ | 10-kat artış |
| P(4-VP)-r-GO kompozit (NaBH ₄) | 1,20 x 10 ⁻⁹ | 28-kat artış |
| P(4-VP)-r-GO kompozit (Vit C) | 4,00 x 10 ⁻⁹ | 95-kat artış |
| P(4-VP)-r-GO kompozit (PEI) | 1,60 x 10 ⁻⁸ | 380-kat artış |
| P(4-VP)-r-GO kompozit (HI) | 1,30 x 10 ⁻⁵ | 300K-kat artış |
| | | |
| P(4-VP)-r-GO composite (HI indirgenmiş) | 1,30 x 10 ⁻⁵ | 300K-kat artış |
| P(4-VP)-r-GO/p(Th) kompozit | 4,13 x 10 ⁻⁵ | 125K-kat artış |
| P(4-VP)-r-GO/p(Py) kompozit | 1,77 x 10 ⁻⁴ | 550K-kat artış |
| P(4-VP)-r-GO/p(An) kompozit | 3,38 x 10 ⁻³ | 10M-kat artış |

Tablo 8'de de görüldüğü gibi p(4-VP)-GO kriyojel kompozitlerinden sadece N₂H₄ ile indirgenmiş olanı p(4-VP) kriyojelinin iletkenlik değerinden düşük çıkmıştır. Sırasıyla N₂H₄, TA, NaBH₄, Vit C, PEI ve HI ile indirgenmiş p(4-VP)-r-GO kriyojel kompozitlerinin iletkenlikleri $1,3 \times 10^{-10} \pm 5,2 \times 10^{-12}$, $3,5 \times 10^{-10} \pm 3,7 \times 10^{-11}$, $1,2 \times 10^{-9} \pm 4,3 \times 10^{-10}$, $4,0 \times 10^{-9} \pm 2,4 \times 10^{-10}$, $1,6 \times 10^{-8} \pm 6,9 \times 10^{-10}$, ve $1,3 \times 10^{-5} \pm 1,1 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. P(4-VP)-GO kriyojel kompozitlerinin iletkenlikleri NaBH₄, Vit C, PEI ve HI ile indirgindikten sonra yaklaşık olarak sırasıyla 28-, 95-, 380-, 300K kat artış göstermiştir. En çok artış HI ile indirgenmiş olara p(4-VP)-r-GO kriyojel kompozitinde gözlenmiştir. Bu yüzden HI ile indirgenmiş p(4-VP)-r-GO kriyojel kompoziti p(An), p(Py) ve p(Th) için destek materyal olarak kullanılmıştır ve bu sentezlere ait şematik gösterimleri ilgili dijital kamera görüntüleri ile sırasıyla **Şekil 30 (a), (b) ve (c)**'de verilmiştir.



Şekil 30. (a) p(4-VP)-r-GO/p(An), (b) p(4-VP)-r-GO/p(Py), ve (c) p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitlerin şematik gösterimleri ve dijital kamera görüntüleri.

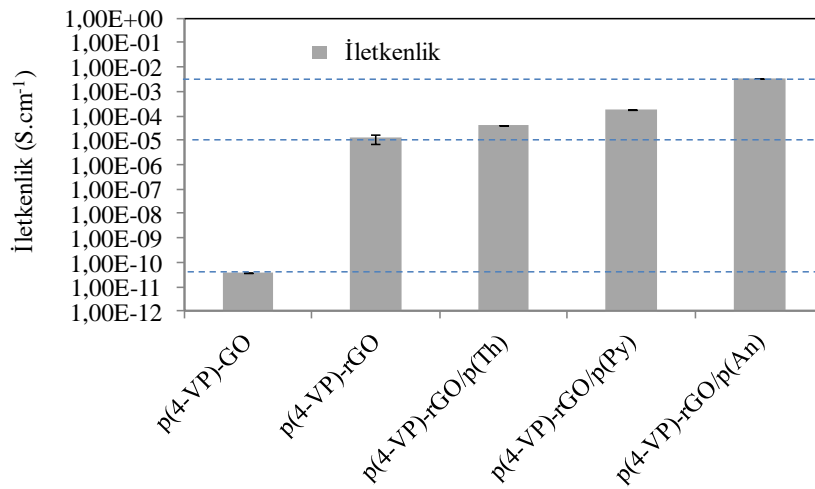
Bölüm 3.4.3.2, 3.4.3.3 ve 3.4.3.4'e göre sentezlenen p(4-VP)-r-GO/p(An), p(4-VP)-r-GO/p(Py) ve p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitlerinin dijital kamera görüntülerinden siyah renkte oldukları açıkça görülmektedir. Bu yapıların zaten iletken polimer sentezi öncesinde siyah renkte olduklarından iletken polimerin sentezinden sonra aynı siyah renk olduğu için renk değişimi gözlenememiştir. Bunun için SEM görüntüleri alınmış ve **Şekil 31**'de verilmiştir.



Şekil 31. (a) P(4-VP)-r-GO kriyojeli, (b) p(4-VP)-r-GO/p(An), (c) p(4-VP)-r-GO/p(Py), ve (d) p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitlerinin SEM görüntüleri.

SEM görüntülerinden **Şekil 31 (a)**'da verilen p(4-VP)-r-GO kriyojel kompozitlerinin gözeneklerinde ve/veya hücre duvarlarında **Şekil 31 (b), (c) ve (d)**'de sırasıyla p(An), p(Py) ve p(Th) iletken polimerleri açıkça görülmüştür.

Sentezlenen p(4-VP)-r-GO kriyojeli, p(4-VP)-r-GO/p(An), p(4-VP)-r-GO/p(Py), ve p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitlerinin iletkenlikleri yine **Şekil 4 (b)**'de gösterilen düzenek ile ölçülen iletkenlik değerleri **Şekil 32**'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 32. P(4-VP)-GO esaslı iletken polimer içeren kriyojel kompozitlerinin iletkenliklerinin karşılaştırılması.

Şekil 4 (b)'de gösterilen düzenek ile elde edilen I-V eğrilerinden hesaplan iletkenlik değerleri sırasıyla p(4-VP)-r-GO kriyojel kompozitinin iletkenliğine göre 10M, 550K ve 125K artış göstererek $3,83 \times 10^{-3} \pm 1,23 \times 10^{-4}$, $1,77 \times 10^{-4} \pm 7,67 \times 10^{-6}$ ve $4,13 \times 10^{-5} \pm 1,65 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi r-GO içeren kriyojellerin iletkenlikleri sentezlenecek iletken polimerin doğasına bağlı olarak iletkenliği 100 kat artırabilmektedir. Bunun nedeni r-GO iletken polimer zincirlerinin birbirine bağlanması sağlayan kontak noktaları gibi davranması oldu öngörülmektedir.

4.4 Sensör Uygulamaları

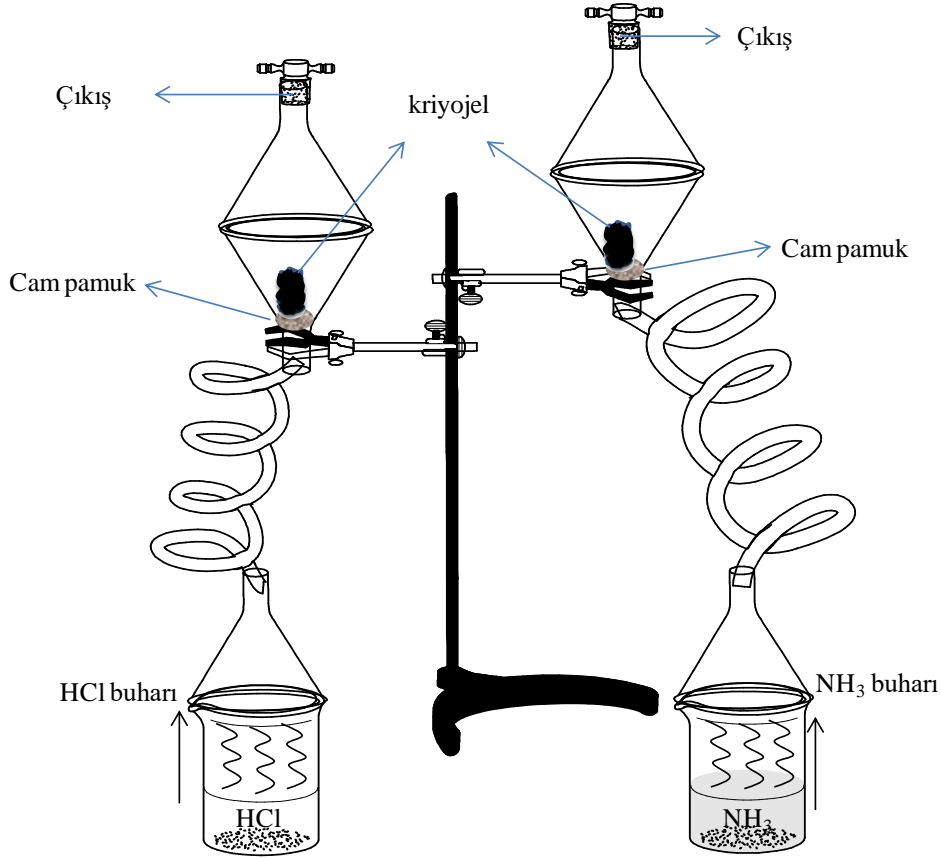
Gözenekleri iletken polimerler ile doldurulmuş semi-IPN iletken kriyojel kompozitleri birçok biyomedikal alanda geniş kullanım potansiyelleri bulunmaktadır (McEvoy ve Correll, 2015; Bloch ve ark., 2010). Bu tür kompozitler mikroelektronik cihazlar, şarj edilebilir bataryalar, kaplama malzemeleri ve sensör uygulamaları gibi birçok alanda kullanılabilirler. Dahası, süpergözenekli kriyojeller içinde iletken polimer sentezlenerek oluşturulan kompozit sensörler, değişik fonksiyonel gruplar ile sentezlenebilecek kriyojel destek materyallerinin getireceği üstün özellikler yardımı ile çeşitli analitlere farklı sensörler hazırlanması olanağı sağlar (Esteves ve ark., 2014).

4.4.1 Gaz Sensörü Uygulamaları

4.4.1.1 HCl Ve NH₃ Gaz Sensörü Uygulamaları

Sağlığa zararlı HCl gazının en büyük kaynağı olarak polivinil klorür gibi halojen içeren polimerlerin yakılması, bitkilerin yakılması, semikondüktör fabrikaları ve asit yağmurları olarak gösterilebilir (Wang ve Kumar 2014). Zararlı doğasından dolayı HCl gazının doğaya salımının tolere edilebilir miktarı 5 ppm olarak belirlenmiştir (Jeon ve ark., 2012). Bunun yanısıra, NH₃ gazı önemli bir endüstriyel gaz olmasının yanında petrokimya endüstrisinde, nitrik asit üretiminde, endüstriyel hijyen görüntülemesinde, çevresel emisyonlarda gaz karışımlarının kalibrasyonu gibi çalışmalarda çok fazla miktarda kullanılmaktadır (Alizadeh ve Ahmadian 2015). Bunlara ek olarak, bir çok biyolojik olayda ve mikroorganizmalar tarafından da NH₃ üretilmektedir. NH₃ gazının düşük miktarlarda tayini zehirli doğası sebebiyle yemek teknolojisi, ilaç salınımı, araba gazlarının salınımı, kimya mühendisliği ve endüstriyel prosesler için çok önemlidir (Tai ve ark., 2015; Chougule ve ark., 2011). Bu yüzden sentezlenen bazı kriyojel/iletken polimer kompozitlerinin HCl ve NH₃ gazları için potansiyel sensör

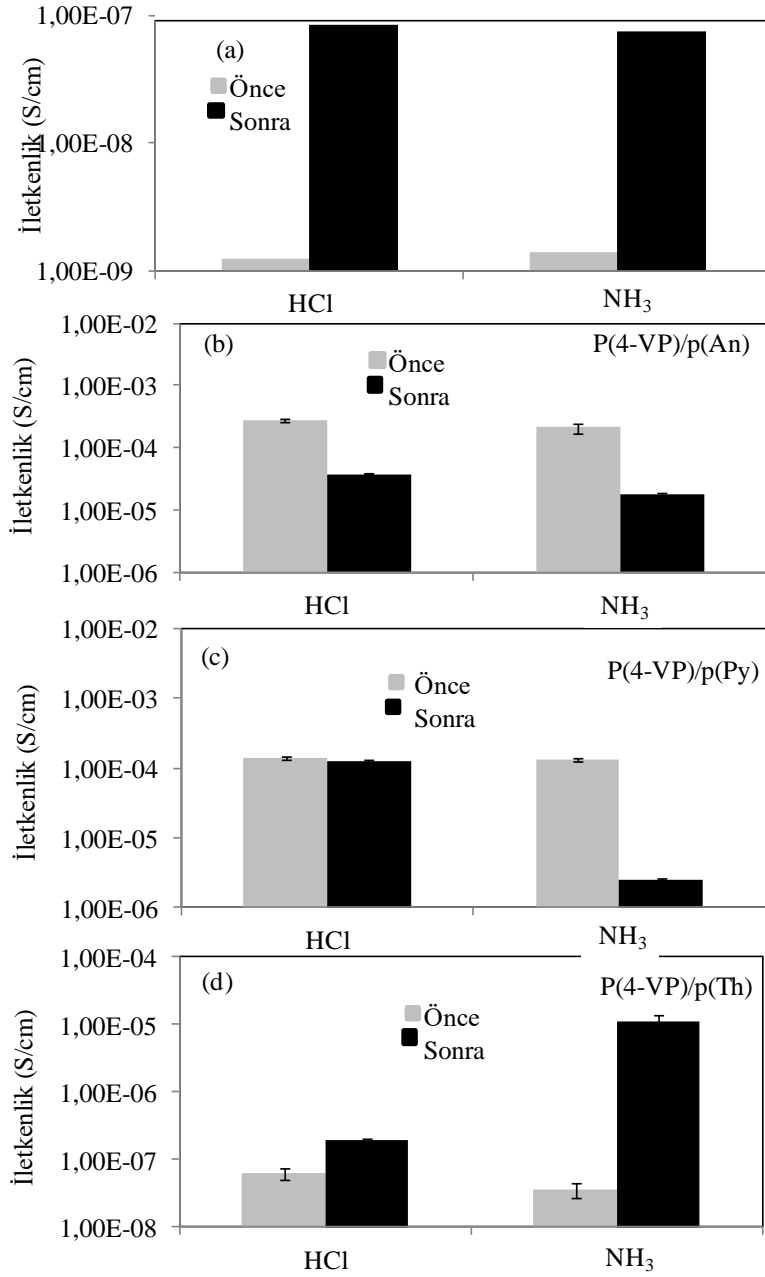
uygulamaları incelenmiştir. Bunun için düzenek **Şekil 33**'de gösterilen düzenek dizayn edilmiştir.



Şekil 33. Kriyojel/iletken polimer kompozitlerinin HCl ve NH₃ buharı için sensör uygulamalarının araştırılması için kullanılan düzeneğin şeması.

Eşit boylarda kesilen silindirik p(4-VP) esaslı kriyojeller gösterilen özel düzeneğin üst kısmında bulunan ve gazın homojen dağılmasına olanak sağlayan bulunan cam pamuğunun üzerine konulmuştur ve HCl ile NH₃ buharına maruz bırakılmıştır.

Sentezlenen p(4-VP) kriyojeli ve p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py), ve p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojeller HCl ve NH₃ buharı için sensör çalışmalarında kullanılmıştır ve ilgili grafikler **Şekil 34**'te verilmiştir. Burada p(4-VP) kriyojeli ve p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py) ve p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojelleri 15'er dakika HCl (36.5-38%), NH₃ (NH₃, 25%) buharına oda sıcaklığında maruz bırakılmış ve iletkenliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.



Şekil 34. (a) P(4-VP) kriyojeli, (b) p(4-VP)/p(An), (c) p(4-VP)/p(Py) ve (d) p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojelleri 15'er dakika HCl ve NH₃ buharına maruz bırakıldıklarının sonraki iletkenliklerinde meydana gelen değişim.

Şekil 34 (a), (b), (c) ve (d)'de görüldüğü gibi HCl ve NH₃ buharına maruz bırakılan p(4-VP) kriyojeli ve p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py) ve p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojellerinin iletkenliklerinde değişiklikler meydana gelmiştir ve değerler **Tablo 9**'da özetlenerek verilmiştir. Buna göre p(4-VP) kriyojelinin iletkenliği 15 dakika HCl ve NH₃ buharına maruz kaldıktan sonra sırasıyla 1,2x10⁻⁷

$9 \pm 2 \times 10^{-10}$ 'den $8,32 \times 10^{-9} \pm 1 \times 10^{-10}$ S.cm⁻¹ 'e ve $1,4 \times 10^{-9} \pm 1 \times 10^{-10}$ 'den $7,5 \times 10^{-9} \pm 3 \times 10^{-10}$ S.cm⁻¹'e yükselmiştir.

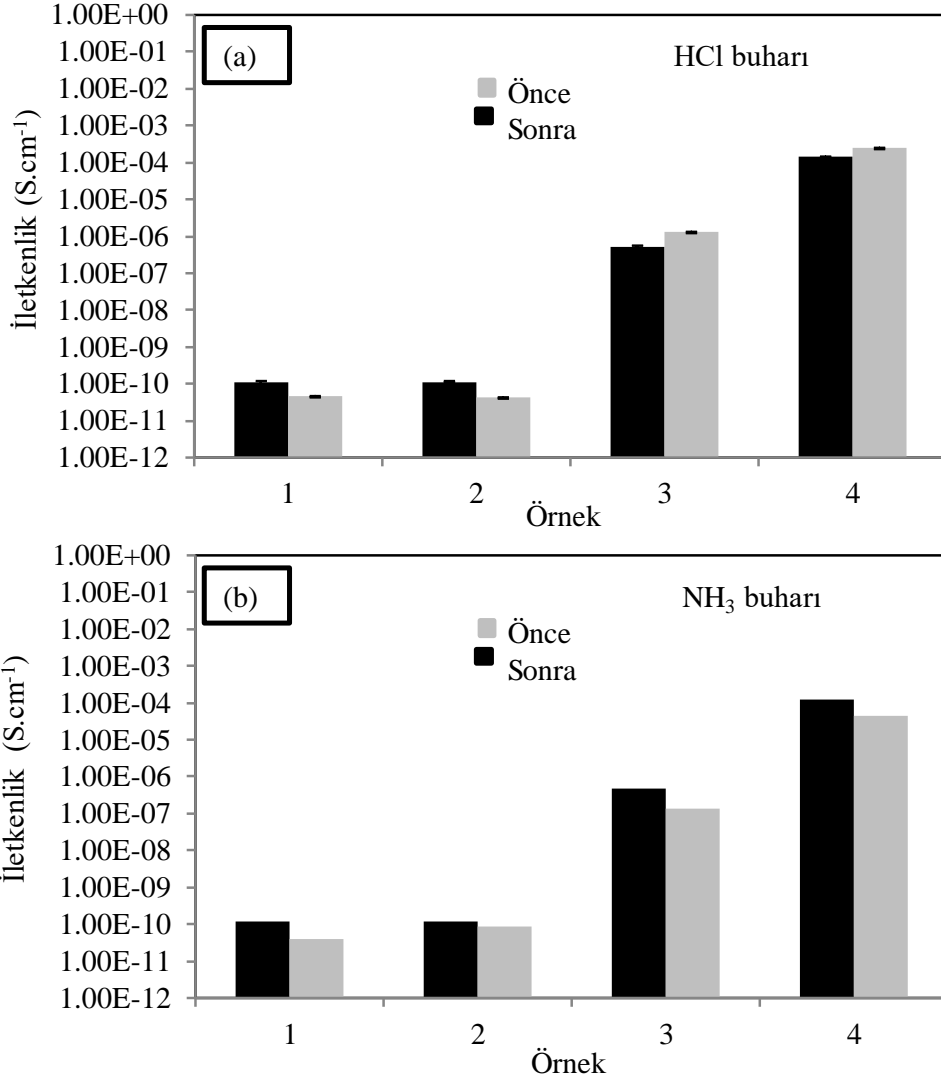
Tablo 9. P(4-VP) esaslı kriyojellerinin sensör uygulamalarında iletkenliklerinde meydana gelen değişim.

| Malzeme | HCl buharı ile iletkenlik (S.cm ⁻¹) | | | NH ₃ buharı iletkenlik (S.cm ⁻¹) | | |
|---------------|---|----------------------|------------------|---|----------------------|----------------|
| | Önce | Sonra | Değişim (~kat) | Önce | Sonra | Değişim (~kat) |
| P(4-VP) | $1,2 \times 10^{-9}$ | $8,3 \times 10^{-9}$ | 8-artış | $1,4 \times 10^{-9}$ | $7,5 \times 10^{-9}$ | 7-artış |
| P(4-VP)/p(An) | $2,8 \times 10^{-4}$ | $3,3 \times 10^{-5}$ | 12-azalma | $2,1 \times 10^{-3}$ | $1,8 \times 10^{-5}$ | 86-azalma |
| P(4-VP)/p(Py) | $1,4 \times 10^{-4}$ | $1,2 \times 10^{-4}$ | Hemen hemen aynı | $1,3 \times 10^{-4}$ | $2,5 \times 10^{-6}$ | 52-azalma |
| P(4-VP)/p(Th) | $6,4 \times 10^{-8}$ | $1,9 \times 10^{-7}$ | 3-artış | $3,6 \times 10^{-8}$ | $1,1 \times 10^{-5}$ | 300-artış |

P(4-VP)/p(An) semi-IPN iletken kriyojelinin iletkenlik değerleri 15 dakikalık HCl ve NH₃ buharına maruz kaldıktan sonra sırasıyla $2,8 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$ 'den $3,8 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹'e düşerek 12 kat ve $2,1 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-5}$ 'den $1,8 \times 10^{-5} \pm 9 \times 10^{-7}$ S.cm⁻¹'e düşerek 86 kat azalmıştır. Bunların yanında, 15 dakikalık HCl buharına maruz bırakıldıktan sonra p(4-VP)/p(Py) semi-IPN iletken kriyojelinin iletkenlik değeri $1,4 \times 10^{-4} \pm 7 \times 10^{-6}$ 'den $1,2 \times 10^{-5} \pm 9 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ değerine gelerek hemen hemen hiçbir değişiklik göstermezken, 15 dakikalık NH₃ buharı sonucunda iletkenlik değeri $1,3 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-6}$ 'den $2,5 \times 10^{-6} \pm 1 \times 10^{-7}$ S.cm⁻¹'e düşerek 52 kat azalmıştır. Dahası, p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojelinin iletkenlik değeri 15 dakikalık HCl buharı ile $6,4 \times 10^{-8} \pm 1 \times 10^{-8}$ değerinden $1,9 \times 10^{-7} \pm 1 \times 10^{-8}$ S.cm⁻¹ değerine 3 katlık bir artış gösterirken, 15 dakikalık NH₃ buharına maruz bırakıldıktan sonra 300 katlık bir artış göstererek $3,6 \times 10^{-8} \pm 9 \times 10^{-10}$ 'den $1,1 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ değerine yükselmiştir.

Bununla birlikte sentezlenen p(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO ve p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli ile p(HEMA)-rGO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojellerinde HCl ve NH₃ için sensör uygulamalarında kullanılmıştır (Sahiner ve Demirci 2017) ve ilgili grafikler **Şekil 35**'te verilmiştir. P(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO ve p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli ile p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojellerinin 15 dakika HCl gazına maruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimlerin grafiği **Şekil 35 (a)**'da verilmiştir.

- 1- p(HEMA) kriyojel
- 2- p(HEMA)-GO kompozit
- 3- p(HEMA)-r-GO kompozit
- 4- p(HEMA)-r-GO /p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojel



Şekil 35. P(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO ve p(HEMA)-rGO kompozit kriyojeli ile p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojellerinin 15 dakikalık (a) HCl ve (b) NH₃ buharına maruz bırakıldıktan önce ve sonraki iletkenlikleri.

Şekil 35 (b)'de p(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO ve p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli ile p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojellerinin 15 dakikalık NH₃ buharına maruz bırakılmalarından sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler gösterilmiştir ve sonuçlar **Tablo 10**'da verilmiştir. P(HEMA) kriyojel ve p(HEMA)-GO kompozit kriyojelinin iletkenliği 15 dakika HCl buharına maruz kaldıktan sonra sırasıyla 44 ve 40 kat düşerek yine sırasıyla $1,10 \times 10^{-10} \pm 1,3 \times 10^{-11}$, $1,15 \times 10^{-10} \pm 5,8 \times 10^{-12}$ S.cm⁻¹ iletkenlik değerlerinden $4,58 \times 10^{-10}$

$^{11}\pm 1,6\times 10^{-12}$, $4,25\times 10^{-11}\pm 3,2\times 10^{-13}$ S.cm⁻¹ değerlerine azalmıştır. Bunun aksine, p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli ile p(HEMA)-rGO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojellerinin iletkenlik değerleri 15 dakikalık HCl buharına maruz kaldıktan sonra sırasıyla $4,97\times 10^{-7}\pm 5,9\times 10^{-8}$ 'den $1,35\times 10^{-6}\pm 6,4\times 10^{-9}$ S.cm⁻¹'e 3 kat ve $1,41\times 10^{-4}\pm 2,5\times 10^{-5}$ 'den $2,54\times 10^{-4}\pm 4,6\times 10^{-7}$ S.cm⁻¹ değerine 2 kat artmıştır.

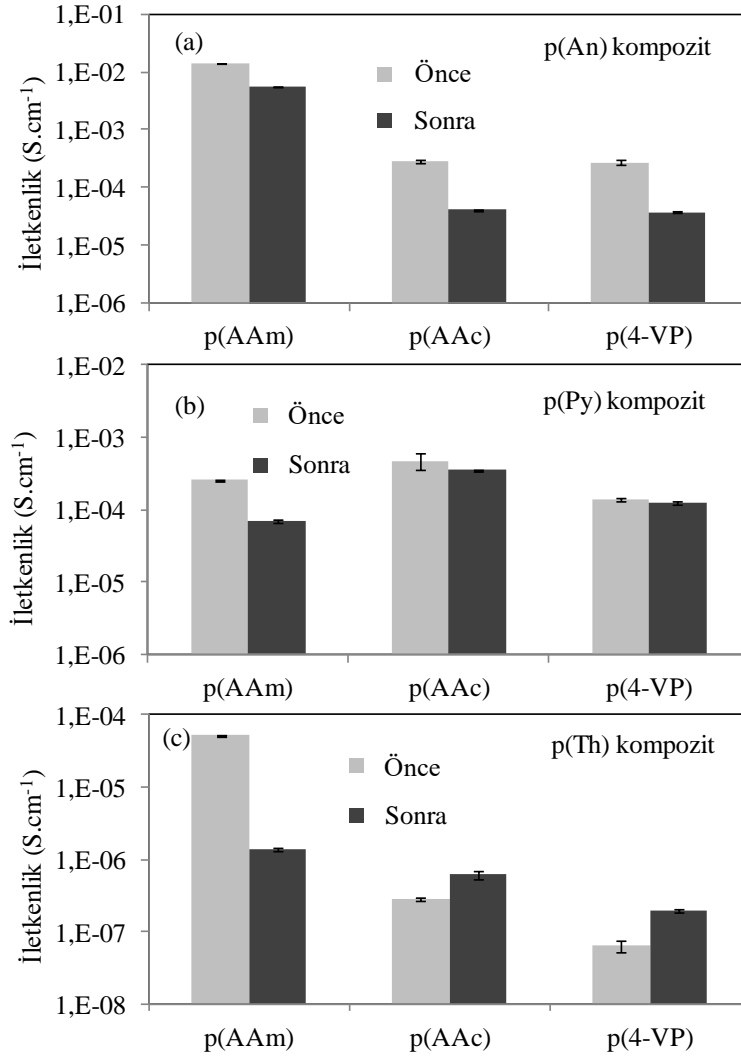
Tablo 10. p(HEMA) esaslı kriyojellerin HCl ve NH₃ buharına maruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde değişim

| Materyal | İletkenlik (S.cm ⁻¹) | | İletkenlikteki değişim (~kat) |
|--|----------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| | HCl buharı | | |
| | Önce | Sonra | |
| P(HEMA) kriyojel | $1,03\times 10^{-10}$ | $4,58\times 10^{-11}$ | 44 azalma |
| p(HEMA)-GO kompozit | $1,08\times 10^{-10}$ | $4,25\times 10^{-11}$ | 40 azalma |
| p(HEMA)-r-GO kompozit | $4,80\times 10^{-7}$ | $1,35\times 10^{-6}$ | 3 artış |
| p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojel | $1,38\times 10^{-4}$ | $2,54\times 10^{-4}$ | 2 artış |
| | | | |
| Materyal | İletkenlik (S.cm ⁻¹) | | İletkenlikteki değişim (~kat) |
| | NH ₃ buharı | | |
| | Önce | Sonra | |
| P(HEMA) kriyojel | $1,16\times 10^{-10}$ | $4,00\times 10^{-11}$ | 34 azalma |
| p(HEMA)-GO kompozit | $1,21\times 10^{-10}$ | 850×10^{-11} | 70 azalma |
| p(HEMA)-r-GO kompozit | $4,92\times 10^{-7}$ | $1,35\times 10^{-7}$ | 4 azalma |
| p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojel | $1,21\times 10^{-4}$ | $5,58\times 10^{-5}$ | 46 azalma |

Bunların yanısıra, p(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO ve p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli ile p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojellerinin iletkenlikleri 15 dakikalık NH₃ buharına maruz bırakıldıktan sonra sırasıyla $1,16\times 10^{-10}\pm 1,2\times 10^{-11}$, $1,21\times 10^{-10}\pm 4,4\times 10^{-12}$, $4,92\times 10^{-7}\pm 5,4\times 10^{-8}$, ve $1,21\times 10^{-4}\pm 1,1\times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ değerlerinden $4,00\times 10^{-11}\pm 1,4\times 10^{-12}$, $8,5\times 10^{-11}\pm 2,6\times 10^{-13}$,

$1,35 \times 10^{-7} \pm 2,9 \times 10^{-9}$, ve $4,58 \times 10^{-5} \pm 3,4 \times 10^{-7}$ S.cm⁻¹ değerlerine düşerek, sırasıyla yaklaşık olarak 34, 70, 4 ve 86 kat azalmıştır.

Bunlara ek olarak, içlerinde iletken p(An), p(Py) ve p(Th) polimerleri sentezlenen p(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojellerinin HCl ve NH₃ buharlarına potansiyel sensör uygulamaları incelenmiş ve iletkenliklerinde meydana gelen değişimler karşılaştırılmıştır. Buna göre, iletkenlikleri bilinen p(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojellerinin p(An), p(Py) ve p(Th) kompozitleri 15'er dakika HCl buharına maruz bırakılmış ve iletkenlikleri tekrar ölçüldükten sonra meydana gelen değişimleri gösteren grafik **Şekil 36 (a), (b) ve (c)**'de verilmiştir.

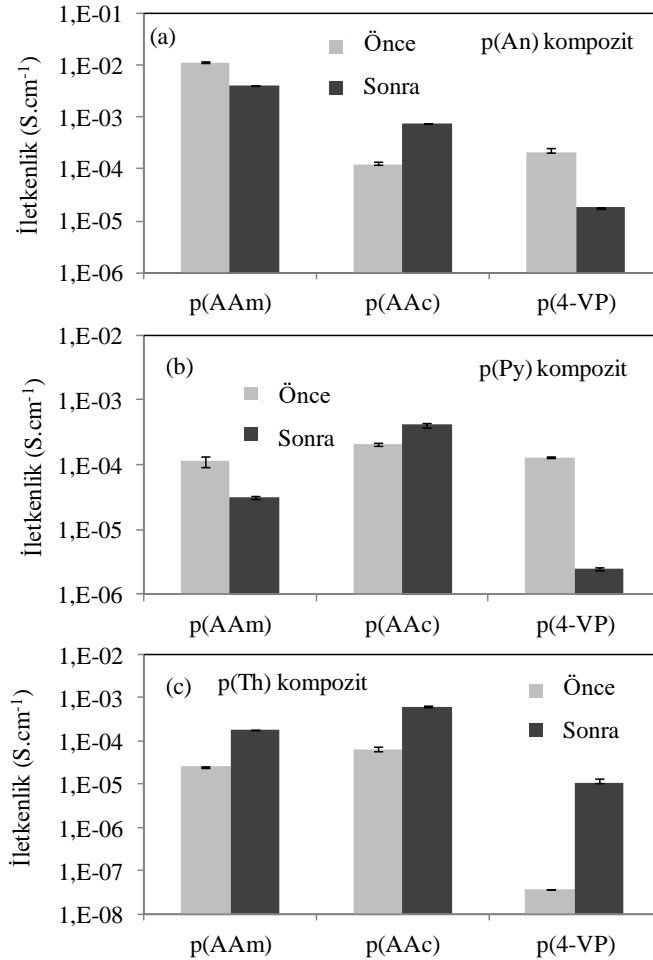


Şekil 36. P(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojellerinin (a) p(An), (b) p(Py) ve (c) p(Th) kompozitlerinin 15 dakika HCl buharına maruz kaldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişim.

P(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojellerinin p(An) kompozitlerinin iletkenliklerinde 15 dakika HCl buharına maruz kaldıktan sonra meydana gelen değişimin

karşılaştırıldığı grafik **Şekil 36 (a)**'da verilmiş ve p(AAm)/p(An), p(AAc)/p(An) ve p(4-VP)/p(An) kriyojel kompozitlerinin iletkenliklerinin sırasıyla yaklaşık olarak 2-, 5- ve 7- kat azaldıkları gözlenmiştir. P(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojellerinin p(Py) kompozitlerinin iletkenliklerinde 15 dakika HCl buharına maruz kaldıktan sonra meydana gelen değişimin karşılaştırıldığı grafik **Şekil 36 (b)**'de gösterilmiş ve p(AAm)/p(Py) kriyojel kompozitinin iletkenliğinin 2 kat azaldığı gözlenirken, p(AAc)/p(Py) ve p(4-VP)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin iletkenliklerinde önemli ölçüde değişiklik gözlenmemiştir. **Şekil 36 (c)**'de de p(Th) iletken polimeri içeren p(AAm), p(AAc), ve p(4-VP) kriyojel kompozitlerinin 15 dakika HCl maruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler karşılaştırılmış ve p(AAm)/p(An) kriyojel kompozitinin iletkenliğinin 7 kat arttığı gözlenirken, p(AAc)/p(Th) ve p(4-VP)/p(Th) kriyojel kompozitlerinin iletkenliklerinin sırasıyla 3 ve 2'şer kat azaldığı gözlenmiştir.

Aynı şekilde p(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojellerinin p(An), p(Py) ve p(Th) kompozitlerinin 15 dakikalık NH₃ gazına amruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler de sırasıyla **Şekil 37 (a), (b) ve (c)**'de karşılaştırılmıştır.



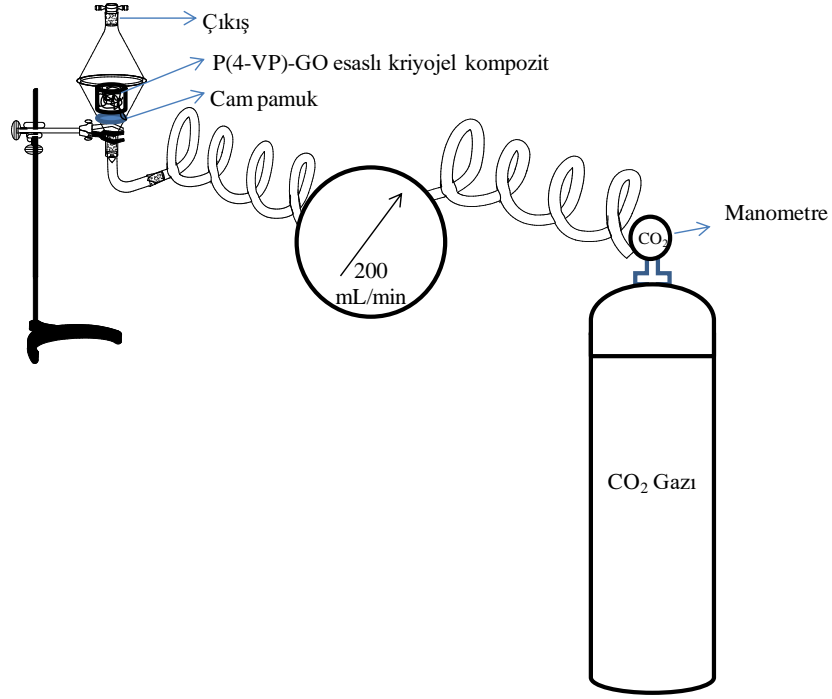
Şekil 37. P(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojellerinin (a) p(An), (b) p(Py) ve (c) p(Th) kompozitlerinin 15 dakika NH₃ buharına maruz kaldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişim.

P(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojellerinin p(An) kompozitlerinin 15 dakika NH₃ gazına maruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler **Şekil 37 (a)**'da verilmiştir ve elde edilen sonuçlarda p(AAm)/p(An) ve p(4-VP)/p(An) kriyojel kompozitlerinin iletkenlikleri sırasıyla 4 ve 7 kat azalırken, p(AAc)/p(An) kriyojel kompozitinin iletkenliğinin 3 kat arttığı gözlenmiştir. **Şekil 37 (b)**'de p(AAm)/p(Py), p(AAc)/p(Py) ve p(4-VP)/p(Py) kriyojel kompozitlerin 15 dakikalık NH₃ buharına maruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler karşılaştırılmış ve p(AAm)/p(Py) ile p(4-VP)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin iletkenliklerinde sırasıyla 4 ve 50 kat azalma gözlenirken, p(AAc)/p(Py) kriyojel kompozitinin iletkenliğinde 2 kat artış gözlenmiştir. Son olarak p(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojellerinin p(Th) kompozitlerinin iletkenliklerinde 15 dakikalık NH₃ buharına maruz bırakıldıktan sonra meydana gelen değişimler **Şekil 37 (c)**'de karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlarda p(AAm), p(AAc) ve p(4-VP) kriyojellerinin p(Th) kompozitlerinin iletkenliklerinde sırasıyla 7, 10 ve 300 kat artış gözlenmiştir.

Bütün bu HCl ve NH₃ gaz sensörü uygulamalarından görüldüğü gibi kriyojel matriksi ve iletken polimerler bu gazlar ile etkileşime girerek sistemin iletkeninde bir azalmaya veya artışa neden olmaktadır. Dolayısı kriyojel/iletken polimer kompozitler çok değişik gazlar için iletkenliklerindeki artma veya azalmaya bağlı olarak sensör olarak kullanım potansiyelleri mevcuttur.

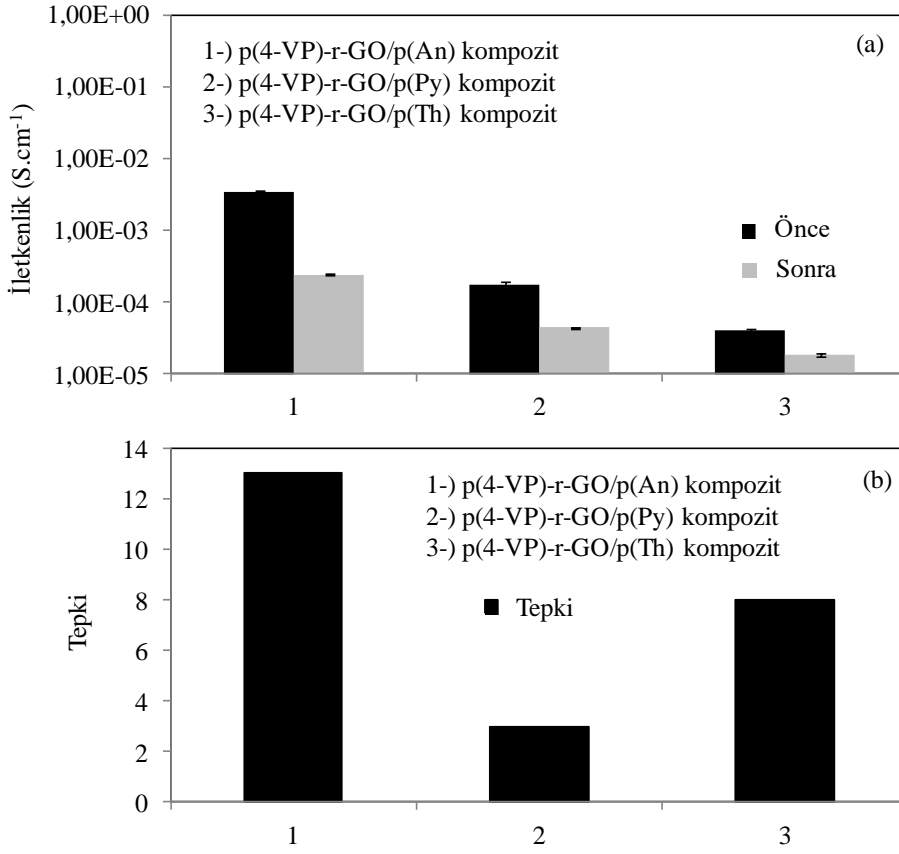
4.4.1.2 CO₂ Gaz Sensörü Uygulamaları

Endüstriyel gelişimle beraber son yıllarda CO₂ salım miktarı 280 ppm'den 404 ppm seviyelerine kadar artmıştır ve bunun küresel ısınmanın ve iklim değişikliklerinin en büyük sebeplerinden biri olduğu düşünülmektedir (Etheridge ve ark., 1996; Daisey ve ark., 2003). Bu sebeple CO₂ gaz konsantrasyonunun belirlenmesi ve kontrol edilmesi oldukça önemlidir ve acil olarak maliyeti az olan hassas CO₂ gaz sensörleri geliştirilmesi büyük oldukça önemlidir (Xiang ve ark., 2017). Son yıllarda CO₂ gazının belirlenmesinde en çok kullanılan sensörler genellikle optik (Nopwinyuwang ve ark., 2010), elektrokimyasal (Morio ve ark., 2009) esaslıdır. Bu proje kapsamında da sentezlenen p(4-VP)-GO esaslı kriyojel kompozitler CO₂ gazı için potansiyel sensör uygulamaları incelenmiştir. Kullanılan düzeneğin şematik gösterimi **Şekil 38**'te verilmiştir



Şekil 38. P(4-VP)-GO esaslı kriyojel kompozitlerinin CO₂ gazı varlığındaki sensör uygulamalarının araştırılması için kullanılan düzeneğin şematik gösterimi.

Buna göre bir akışmetreye bağlı CO₂ gaz tüpünden gelen gazın akışı 200 mL/dakika akış hızına ayarlanıp altında cam pamuk olan bu düzeneğin içine yerleştirilmiş olan p(4-VP)-r-GO ve iletken polimer esaslı kriyojel kompozitine 30, 60, 120, ve 240 dakikalık sürelerce gönderilmiş ve daha sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. İlk olarak p(4-VP)-r-GO/p(An), p(4-VP)-r-GO/p(Py), ve p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitlerinin 30 dakika CO₂ gazına maruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiş ve ilgili grafik **Şekil 39 (a)**'da verilmiştir.

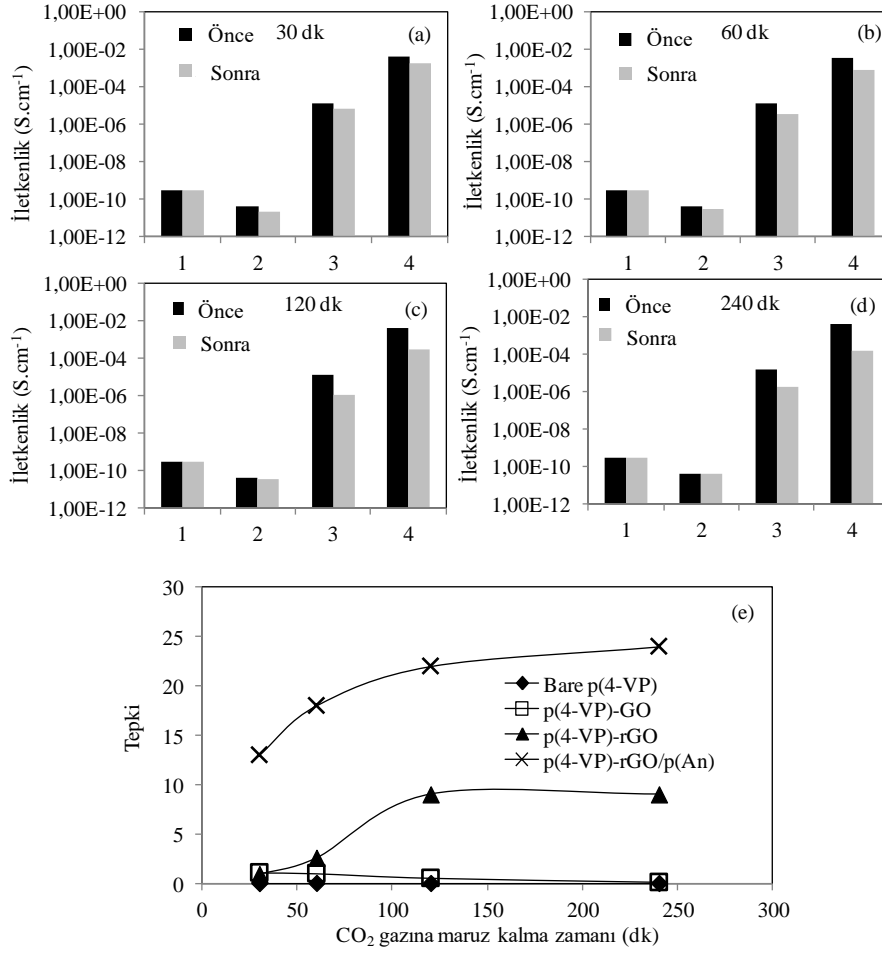


Şekil 39. (a) P(4-VP)-r-GO/iletken polimer kriyojel kompozitlerinin 30 dakika CO_2 gazına maruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimlerin karşılaştırılması, (b) p(4-VP)-r-GO/p(An), p(4-VP)-r-GO/p(Py), ve p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitlerinin CO_2 gazına dinamik tepkilerinin karşılaştırılması [CO_2 gazının akış hızı 200 mL/dk].

Buna göre, p(4-VP)-r-GO/p(An), p(4-VP)-r-GO/p(Py), ve p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitlerinin 30 dakika CO_2 gazına maruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde azalmalar meydana geldiği gözlenmiştir. P(4-VP)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitinin iletkenliği 5 kat azalarak $3,51 \times 10^{-3} \pm 1,25 \times 10^{-4}$ den $2,42 \times 10^{-4} \pm 6,75 \times 10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ değerlerine düşmüştür. Bununla birlikte, p(4-VP)-r-GO/p(Py), ve p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitlerinin iletkenlik değerleri sırasıyla $1,77 \times 10^{-4} \pm 2,1 \times 10^{-5}$ den $4,42 \times 10^{-5} \pm 1,49 \times 10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ değerine düşerek 4 kat, ve $4,13 \times 10^{-5} \pm 1,87 \times 10^{-6}$ den $1,83 \times 10^{-5} \pm 9,57 \times 10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ değerrine düşerek 2 kat azalma göstermiştir. Ayrıca p(4-VP)-r-GO/p(An), p(4-VP)-r-GO/p(Py), ve p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitlerinin CO_2 gazına dinamik tepkileri hesaplanmış **Şekil 39 (b)**'de verilmiştir. Dinamik tepki, sensör kullanılan malzeminin herhangi bir etken varlığından buna verdiği tepki olarak gösterilir ve burada bu tepki iletkenlikteki değişiklik olarak değerlendirilmiştir. Buna göre p(4-VP)-r-GO/p(An),

p(4-VP)-r-GO/p(Py), ve p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozitlerinin dinamik tepkileri sırasıyla 13, 3 ve 8 olarak hesaplanmıştır.

En çok iletkenlik dinamik tepki değeri p(4-VP)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitinde gözleendiği için p(4-VP) (1), p(4-VP)-GO (2), p(4-VP)-r-GO (3), p(4-VP)-r-GO/p(An) (4) kriyojel kompozitleri sırasıyla 30, 60, 120 ve 240'ar dakika **Şekil 38**'te verilen düzenek ile CO₂ gazına maruz bırakılarak iletkenliklerinde meydana gelen değişimler incelenerek **Şekil 40**'de verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi, p(4-VP) (1), p(4-VP)-GO (2), p(4-VP)-r-GO (3), p(4-VP)-r-GO/p(An) (4) kriyojel kompozitlerinin iletkenlik değerleri 30, 60, 120 ve 240 dk lık CO₂ gazına maruz bırakıldıktan sonra düşmektedir. P(4-VP) (1) kriyojelinin iletkenliği 30 dk'lık CO₂ gazı muamelesinden önce ve sonra sırasıyla 3,09x-10 and 3,01x-10 S.cm⁻¹ olarak hesaplanmış ve önemli bir değişimin olmadığı gözlenirken, p(4-VP)-GO (2), p(4-VP)-r-GO (3), p(4-VP)-r-GO/p(An) (4) kriyojel kompozitlerinin iletkenlik değerleri 30 dk'lık CO₂ gazı muamelesinden sonra 2'şer kat azalarak sırasıyla p(4-VP)-GO için 4,3x10⁻¹¹'den 2,0x10⁻¹¹ S.cm⁻¹ değerine, p(4-VP)-r-GO için 1,4x10⁻⁵'den 7,0x10⁻⁶ S.cm⁻¹ değerine, ve p(4-VP)-rGO/p(An) için 4,1x10⁻³'den 1,9x10⁻³ S.cm⁻¹ değerine düşmüştür ve ilgili grafik **Şekil 40 (a)**'da verilmiştir. CO₂ gazına 60 dakika maruz bırakılan 1, 2, 3, ve 4 numaralı örneklerin iletkenliklerinde meydana gelen değişimler de **Şekil 40 (b)**'de verilmiştir ve iletkenlikler sırasıyla 1 ve 2 numaralı kriyojellerin iletkenliklerinde 60 dakikalık CO₂ gazından sonra önemli değişiklikler gözlenmezken, 3 ve 4 numaralı kriyojellerin iletkenlikleri 3 numaralı için 4 kat azalma göstererek 1,3x10⁻⁵'den 3,6x10⁻⁶ S.cm⁻¹ değerine, 4 numaralı kriyojel için yine 4 kat azalma göstererek 3,6x10⁻³'den 8,7x10⁻⁴ S.cm⁻¹ değerine düşmüştür. **Şekil 40 (c)**'de ise 1, 2, 3,ve 4 numaralı kriyojellerin 120 dakikalık CO₂ gazına maruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler verilmiştir ve burada da 1 ve 2 numaralı kriyojellerin iletkenliklerinde önemli değişikliklerin olmadığı gözlenmiştir. Ancak 3 ve 4 numaralı kriyojellerin iletkenliklerinde 120 dakika CO₂ gazına maruz bırakıldıktan sonra 3 numaralı kriyojel için 11 kat azalma gözlenmiş ve iletkenlik değeri 1,2x10⁻⁵'den 1,1x10⁻⁶ S.cm⁻¹ değerine düşmüştür. 4 numaralı kriyojelin iletkenlik değeri ise 23 kat azalma göstererek 3,74x10⁻³ to 2,9x10⁻⁴ S.cm⁻¹ değerine düşmüştür.



Şekil 40. P(4-VP) (1), p(4-VP)-GO (2), p(4-VP)-r-GO (3), p(4-VP)-r-GO/p(An) (4) kriyojel kompozitlerinin (a) 30 dk, (b) 60 dk, (c) 120 dk ve (d) 240 dk CO₂ gazına maruz bırakıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişim ve (e) p(4-VP), p(4-VP)-GO, p(4-VP)-r-GO, p(4-VP)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitlerinin CO₂ gazına dinamik tepkilerinin zaman karşı grafiği. [CO₂ gazının akış hızı 200 mL/dk].

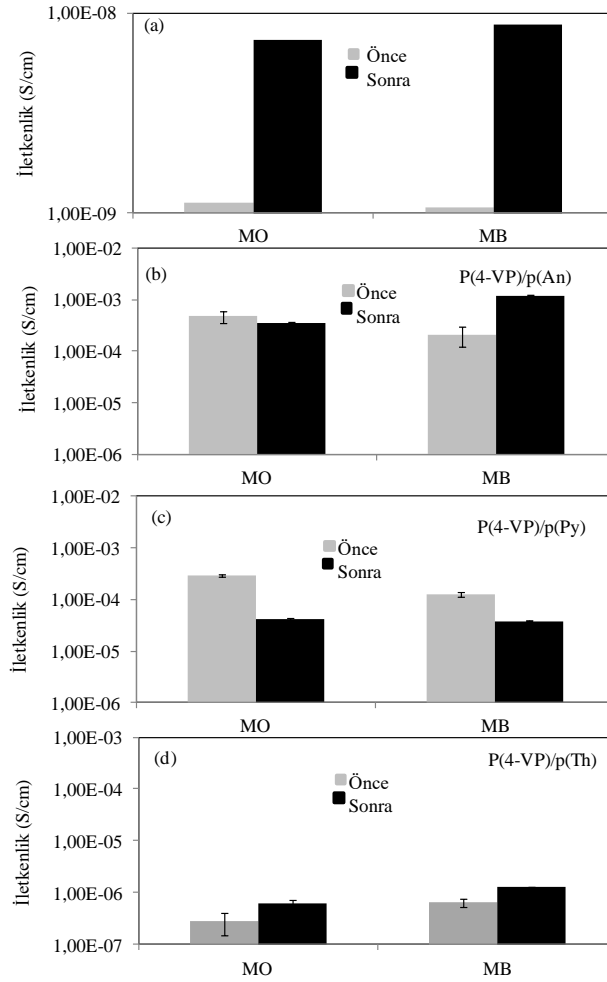
Şekil 40 (d)'de ise 240 dakika CO₂ gazına maruz bırakıldıktan sonra 1, 2, 3, ve 4 numaralı kriyojellerin iletkenliklerinde meydana gelen değişimler gösterilmiştir. 1 ve 2 numaralı kriyojellerin iletkenliklerinde önemli ölçüde değişiklik olmazken 3 numaralı kriyojelin iletkenliği 9 kat azalma ve 4 numaralı kriyojelin iletkenliği 25 kat azalma göstererek sırasıyla $1,5 \times 10^{-5}$ 'den $1,6 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ ve $3,8 \times 10^{-3}$ 'den $1,5 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹ değerlerine düştüğü gözlenmiştir. Bunların yanı sıra 1, 2, 3 ve 4 numaralı kriyojellerin CO₂ gazına gösterdikleri dinamik tepki değerlerinin zaman bağlı grafiği **Şekil 40 (e)**'de verilmiştir. Buna göre, 1 ve 2 numaralı kriyojellerin dinamik tepki değerlerinde önemli değişikliklerin olmadığı açıkça görülmektedir. Ancak 3 ve 4 numaralı kriyojellerin CO₂ gazına zamana bağlı olarak maruz

birakıldıklarında dinamik tepki değerlerinin arttığı ve dengeye geldiği görülmektedir. **Şekil 40 (e)**'den açıkça görüldüğü gibi 3 numaralı kriyojelin dinamik tepki değerleri CO₂ gazına maruz bırakılma süresi 30 dakikadan 240 dakikaya çıktığında 0,9'dan 9 değerine çıkarken 4 numaralı kriyojel için bu değerlerin 13'te 24'e çıktığı görülmüştür.

Bütün bu verilerden CO₂ gazının hem cryogel matriks hemd iletken polimer ile etkileşime girerek bir değişiklik yaratması ve değişikliğinde kalıcı olması gerekmektedir. Dolayısı ile kriyogel/iletken polimer sistemlerine CO₂ adsorblayıcı ki GO bunlardan biri olarak kabul edilerekö iletkenlikteki değişimlerin daha fazla olabileceği ve bu kriyogel/iletken polimer sistemlerinin CO₂ gazlar için sensör uygulamalarının mümkün olduğu öngörülmektedir.

4.4.2 MO Ve MB Boyaları İçin Sensör Uygulamaları

Sentezlenen p(4-VP) kriyojeli, ve p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py), ve p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojellerinin MO ve MB boyları için sensör uygulamaları test edilmiştir ve ilgili grafikler sırasıyla **Şekil 41 (a), (b), (c) ve (d)**'de verilmiştir. Buna amaç ile sentezlenen p(4-VP) kriyojeli, ve p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py) ve p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojelleri 10 ppm 20 mL MO ve MB boylarına daldırılmış ve 10 saniye tutulduktan sonra çıkartılıp kurutulduktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir ve değerler **Tablo 11**'da verilmiştir.



Şekil 41. MO ve MB boyalarına 10 saniye daldırılıp çıkartılmış (a) p(4-VP) kriyojeli, (b) p(4-VP)/p(An), (c) p(4-VP)/p(Py) ve (d) p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojellerinin iletkenliklerindeki değişim.

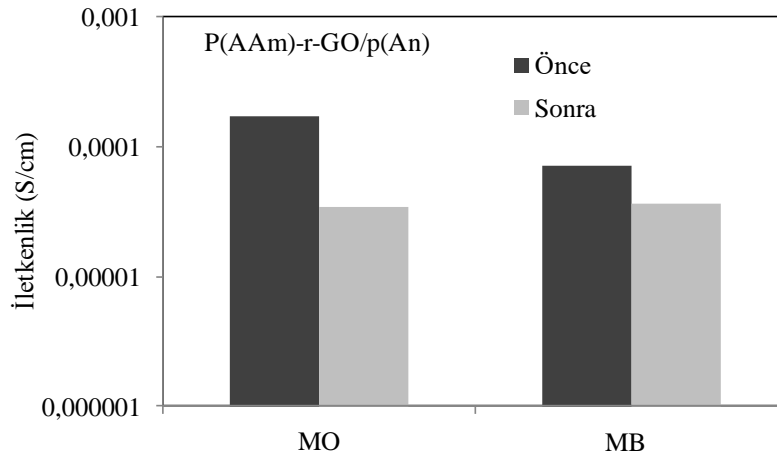
P(4-VP) kriyojellerinin iletkenlikleri 10 sn MO ve MB çözeltisine daldırılıp çıkarıldıktan sonra ölçüldüğünde sırasıyla 7 kat ve 8 kat artarak MO boyası ile $1,1 \times 10^{-9} \pm 1 \times 10^{-10}$ 'den $7,3 \times 10^{-9} \pm 1 \times 10^{-10}$ S.cm⁻¹ değerine MB boyası ile $1,1 \times 10^{-9} \pm 1 \times 10^{-10}$ 'den $8,8 \times 10^{-9} \pm 3 \times 10^{-10}$ S.cm⁻¹ değerine yükselmiştir. P(4-VP)/p(An) semi-IPN iletken kriyojelinin iletkenliği ise MO boyası ile herhangi bir değişime uğramazken MB ile 6 kat artarak $2,1 \times 10^{-4} \pm 9 \times 10^{-6}$ 'dan $1,2 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ değerine yükselmiştir. Bunlarla birlikte, p(4-VP)/p(Py) semi-IPN iletken kriyojelinin iletkenliği MO ve MB boyalarından sonra sırasıyla 7 ve 3 kat azalarak $2,9 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$ ve $1,2 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ değerlerinden $4,1 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-6}$ ve $3,8 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ değerlerine düşmüştür.

Tablo 11. P(4-VP) esaslı kriyojellerinin MO ve MB boya için sensör uygulamalarında iletkenliklerinde meydana gelen değişim.

| Malzeme | MO boyası ile iletkenlik (S.cm ⁻¹) | | | MB boyası ile iletkenlik (S.cm ⁻¹) | | |
|---------------|--|----------------------|------------------|--|----------------------|----------------|
| | Önce | Sonra | Değişim (~kat) | Önce | Sonra | Değişim (~kat) |
| P(4-VP) | 1,1x10 ⁻⁹ | 7,3x10 ⁻⁹ | 7-artış | 1,1x10 ⁻⁹ | 8,8x10 ⁻⁹ | 8-artış |
| P(4-VP)/p(An) | 4,8x10 ⁻⁴ | 3,8x10 ⁻⁴ | Hemen hemen aynı | 2,1x10 ⁻⁴ | 1,2x10 ⁻³ | 6-artış |
| P(4-VP)/p(Py) | 2,9x10 ⁻⁴ | 4,1x10 ⁻⁵ | 7-azalma | 1,2x10 ⁻⁴ | 3,8x10 ⁻⁵ | 3-azalma |
| P(4-VP)/p(Th) | 2,8x10 ⁻⁷ | 6,1x10 ⁻⁷ | 2-artış | 6,5x10 ⁻⁷ | 1,3x10 ⁻⁶ | 2-artış |

Dahası p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojelinin iletkenlikleri MO boyası ile $2.8 \times 10^{-7} \pm 1 \times 10^{-8}$ 'den $6.1 \times 10^{-7} \pm 8 \times 10^{-8}$ S.cm⁻¹ değerine ve MB boyası ile $6.5 \times 10^{-7} \pm 7 \times 10^{-8}$ 'den $1.3 \times 10^{-6} \pm 1 \times 10^{-7}$ S.cm⁻¹ değerine yaklaşık olarak 2'şer kat artmışlardır.

Dahası sentezlenen p(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitinin 10 mL 50 ppm MO ve MB çözeltilerine daldırılmış ve 10 saniye sonra geri alındıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler de incelenmiş ve **Şekil 42**'de verilmiştir.



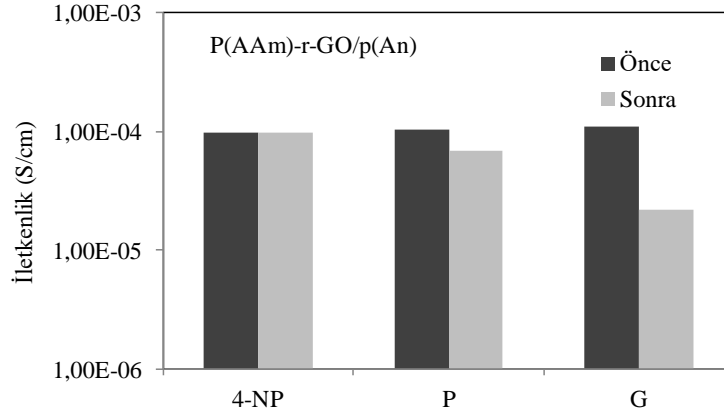
Şekil 42. P(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitlerinin MO ve MB boya için 10 mL 50 ppm'lik çözeltilerine 10 saniye daldırılıp çıkartıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler.

P(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitlerinin iletkenliği 10 mL 50 ppm MO çözeltilerine daldırılıp çıkartılıp kurutulduktan sonra ölçülmüş ve iletkenlik değerinde ilk haline göre yaklaşık 5 kat azalma olduğu gözlemlenmiş ve iletkenlik

değeri önce ve sonra sırasıyla $1,7 \times 10^{-4}$ ve $3,42 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca 10 mL 50 ppm MB çözeltisine daldırılıp çıkartılıp kurutulduktan sonra iletkenlik değerinde yaklaşık 2 kat azalma meydana gelerek $7,17 \times 10^{-5}$ 'den $3,58 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ değerine düştüğü gözlenmiştir. Dolayısı ile görüldüğü gibi çok kısa sürelerde bile boya çözeltisi ile etkileştirilen kompozit sistemlerin iletkenliklerinde değişikliklerin olması bu materyallerin boya moleküllerine karşıda sensör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

4.4.3 Herbisit ve Nitro Bileşikleri İçin Sensör Uygulamaları

Herbisit olarak parakuat (P) ve glifosfatın (G) 10 mL 50 ppm, nitro bileşiği olarak yine 10 mL 50 ppm 4-nitro fenol (4-NP) çözeltileri hazırlanmış ve iletkenlikleri bilinen p(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitleri 10'ar saniye bu çözeltiler içine daldırıldıktan sonra çıkartılıp kurutulduktan sonra tekrar iletkenlikleri ölçülmüş ve meydana gelen değişimler incelenmiştir ve ilgili grafik **Şekil 43**'ta verilmiştir.



Şekil 43. P(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitlerinin 4-nitro fenol (4-NP), parakuat (P), ve glifosfatın (G) bileşiklerinin 10 mL 50 ppm'lik çözeltilerine 10 saniye daldırılıp çıkartıldıktan sonra iletkenliklerinde meydana gelen değişimler.

Şekil 43'te görüldüğü gibi p(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitlerinin iletkenliklerinde 4-NP muamelesinden sonra hiçbir değişiklik gözlenmezken, P ve G bileşikleriyle muamele edildikten sonra iletkenliklerinin sırasıyla 2 ve 5 kat azaldığı gözlenmiştir.

Bu sonuçlar özellikle toksik türlere karşı hazırlanan kriyojel/iletken polimer kompozitlerin sensör olarak kullanılabilme potansiyellerini göstermektedir. Çok detaylı ve başka parametrelerinde göz önünde alınarak daha gelişmiş ölçüm

yapabilen cihazlar ile bu konularda yeni araştırmaların yapılabileceği öngörülmektedir.

5. SONUÇ

Bu proje kapsamında p(AAm), p(HEMA), p(AMPS), p(AAc), p(APTMAcI), ve p(4-VP) kriyojelleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Daha sonra, p(AAc) kriyojelleri LiOH, NaOH ve KOH ile muamele edilerek Li⁺, Na⁺, ve K⁺ gibi değişik alkali metal iyonları ile aktive edildikten sonra iletkenlikleri ölçülmüş ve aktive edilen p(AAc) kriyojellerinin aktive edilmemiş p(AAc) kriyojellerine göre daha iletken olduğu görülmüştür. Daha sonra p(AAc) kriyojeli ve aktive edilmiş p(AAc)-Li⁺, p(AAc)-Na⁺, ve p(AAc)-K⁺ kriyojelleri NH₃ gazına maruz bırakılarak iletkenliklerinde meydana gelen değişiklikler incelenmiş ve iletkenliklerinde p(AAc) kriyojeli için yaklaşık 160000 kat, p(AAc)-Li⁺ kriyojeli için yaklaşık 70 kat, p(AAc)-Na⁺ kriyojeli için yaklaşık 60 kat ve p(AAc)-K⁺ kriyojeli için yaklaşık 90 kat artış gözlenmiştir. İletkenlik değerlerinde meydana gelen artışlar p(AAc) kriyojelinin NH₃ gazı için sensör uygulamalarında kullanılabilir olabileceğini göstermiştir.

Bununla birlikte iletken polimer olan p(An), farklı iyonik yapılar da örneğin nötral p(AAm), anyonik p(AMPS) ve katyonik p(APTMAcI) kriyojelleri içinde sentezlenerek p(An) iletken polimerlerinin iletkenlik değerine kriyojel matriksin etkisi incelenmiştir. Doğası gereği iyonik formda olan anyonik p(AMPS) ve katyonik p(APTMAcI) kriyojellerinin iletkenlikleri nötral formda bulunan p(AAm) kriyojellerinden fazla çıkmıştır. İçlerinde p(An) iletken polimerleri sentezlenen p(AAm)/p(An), p(AMPS)/p(An), ve p(APTMAcI)/p(An) kompozit kriyojellerinin iletkenlikleri de p(AAm), p(AMPS) ve p(APTMAcI) kriyojellerine göre yüksek çıkmıştır. İyonik yapıda bulunan p(AMPS)/p(An) ve p(APTMAcI)/p(An) kriyojel kompozitlerinin iletkenlikleri karşılaştırıldığında p(APTMAcI)/p(An) kriyojel kompozitinin iletkenliğinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu durum katyonik yapıda bulunan p(APTMAcI) nin Cl⁻ iyonlarının daha hareketli olması iyonik iletkenlik katkısı olarak değerlendirilmiş ve p(An)'nı doplamasına etkisinin olabileceği öngörülmüştür.

Daha sonra p(An) iletken polimerlerinin başarıyla sentezlenmesi ile p(Py) ve p(Th) iletken polimerleride süper gözenekli kriyojelleri içinde başarıyla sentezlenmiştir. Bunun için anyonik p(AAc) kriyojelinin içinde 3 farklı iletken polimer p(An), p(Th) ve p(Py) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. İçinde iletken polimer sentezlenen p(AAc)/p(An), p(AAc)/p(Th), ve p(AAc)/p(Py) kriyojel kompozitlerinin iletkenlik değerleri p(AAc) kriyojelinin iletkenlik değerinden

sırasıyla 10^5 , 10^5 ve 10^6 kat daha fazla çıkmıştır. İletken p(AAc)/p(Py) kompozit kriyojellerinin iletkenliği p(AAc)/p(An) ve p(AAc)/p(Th) kompozit kriyojellerinin iletkenlik değerlerinde daha fazla bulunmuştur. Bunların içinden, sentezlenen p(AAc)/p(An) kompozit kriyojeli seçilerek bir ampul yakma (ışık verme) düzeneği kurulmuş ve sisteme kriyojeller üzerinden verilen elektrik ile ampullerin p(AAc)/p(An) kompozit kriyojelinden geçen elektrik akımı ile çalışabildiği gösterilmiştir. Ayrıca, sentezlenen süpergözenekli katyonik p(4-VP) kriyojelleri de p(An), p(Py) ve p(Th) iletken polimerlerinin sentezi için destek materyal olarak kullanılmıştır. Süper gözenekli p(4-VP) kriyojeli (1 g) içerisinde sırasıyla $4,9\pm 0,1$, $1,6\pm 0,1$, ve $3,8\pm 0,2$ g p(An), p(Py) ve p(Th) iletken polimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py), ve p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojellerinin iletkenlikleri $2,55\times 10^{-4}\pm 5,0\times 10^{-5}$, $1,11\times 10^{-4}\pm 5,0\times 10^{-4}$, ve $1,03\times 10^{-6}\pm 1,9\times 10^{-7}$ S.cm⁻¹ olarak hesaplanmış ve p(4-VP) kriyojellerinin iletkenliğinden sırasıyla yaklaşık olarak 150 bin kat, 65 bin kat ve 600 kat daha fazla çıkmıştır. Tekrar yükleme/polimerizasyon döngüsünün 3 kez tekrarlanması ile p(4-VP) kriyojeli içinde iletken polimerlerin miktarları p(An) için $4,9\pm 0,1$ 'den $6,0\pm 0,6$ g'a, p(Py) için $1,6\pm 0,1$ 'den $2,5\pm 0,2$ g'a, ve p(Th) için $3,8\pm 0,2$ 'den $4,5\pm 0,3$ g'a yükselirken, iletkenlik değerleri p(4-VP)/p(An) kompozit kriyojeli için $2,55\times 10^{-4}\pm 5,0\times 10^{-5}$, $4,12\times 10^{-4}\pm 7,0\times 10^{-5}$, $6,00\times 10^{-4}\pm 8,1\times 10^{-5}$ S.cm⁻¹, p(4-VP)/p(Py) kompozit kriyojeli için $1,11\times 10^{-4}\pm 5,0\times 10^{-4}$, $1,78\times 10^{-4}\pm 5,5\times 10^{-4}$, $2,45\times 10^{-4}\pm 6,2\times 10^{-4}$ S.cm⁻¹ ve p(4-VP)/p(Th) kompozit kriyojeli için $1,03\times 10^{-6}\pm 4,0\times 10^{-8}$, $1,19\times 10^{-6}\pm 2,5\times 10^{-8}$, $1,49\times 10^{-6}\pm 1,3\times 10^{-7}$ S.cm⁻¹ şeklinde hesaplanmış ve çok fazla değişimlerin olmadığı gözlenmiştir.

Dahası p(HEMA), ve p(4-VP) kriyojellerin GO'li kompozitleri sentezlenmiştir. Sentezlenen p(HEMA)-GO kompozit kriyojelleri hidriyodik asit, hidrazin, askorbik asit, tannik asit, ve sodyum borhidrür ile muamele edilerek kriyojel içerisindeki GO'lerin indirgenmesi sağlanmış ve iletkenlikler karşılaştırılmıştır. Hesaplanan iletkenlik değerlerinde p(HEMA) kriyojeli ile p(HEMA)-GO kompozit kriyojellerinin iletkenlikleri hemen hemen aynı çıkmıştır. Ancak hidriyodik asit, hidrazin ve sodyum borhidrür ile indirgenmiş p(HEMA)-GO kompozit kriyojellerinin iletkenlikleri sırasıyla 4000, 3 ve 10 kat artmıştır. En çok artışın görüldüğü hidriyodik asit ile indirgenmiş p(HEMA)-GO kompozit kriyojelleri p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli olarak adlandırılmış ve bu kriyojel de iletken p(An) polierinin sentezi için iskele yani destek materyali olarak kullanılmıştır. Yapılan iletken ölçümleride p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli içerisinde p(An) sentezlendikten sonra iletkenliğinin 250 kat arttığı ve $1,38\times 10^{-4}\pm 2,5\times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ değerine yükseldiği görülmüştür. Bununla beraber, aynı şekilde sentezlenen p(4-

VP)-GO kriyojel kompozitleri de hidrazin, tannik asit, sodyumborhidrür, askorbik asit, polietilenimin ve hidriyodik asit ile muamele edilere indirgenmiş ve iletkenlik değerleri $4,2 \times 10^{-11}$ S.cm⁻¹'den sırasıyla $1,3 \times 10^{-10} \pm 5,2 \times 10^{-12}$, $3,5 \times 10^{-10} \pm 3,7 \times 10^{-11}$, $1,2 \times 10^{-9} \pm 4,3 \times 10^{-10}$, $4,0 \times 10^{-9} \pm 2,4 \times 10^{-10}$, $1,6 \times 10^{-8} \pm 6,9 \times 10^{-10}$ ve $1,3 \times 10^{-5} \pm 1,1 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ değerlerine yükselerek sırasıyla 3-, 10-, 28-, 95-, 380- ve 300000--kat artış göstermiştir. Daha sonra en çok iletkenlik değerinin gözlemlendiği hidriyodik asit ile indirgeniş p(4-VP)-r-GO kriyojel kompoziti p(Th), p(Py) ve p(An) iletken polimerleri için destek materyal olarak kullanılmış ve sentez ile beraber iletkenlik değerlerinde sırasıyla 125K, 550K ve 10 M kat artış gözlenmiştir.

Sentezlenen p(4-VP) kriyojeli, p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py) ve p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojelleri, p(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO ve p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli ile p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojelleri HCl ve NH₃ buharları için sensör uygulama potansiyelleri için kullanılmıştır. HCl buharına 15 dakika maruz bırakılan p(4-VP) esaslı kriyojellerin iletkenliklerinde meydana gelen değişimler p(4-VP) kriyojeli için 8 kat artış, p(4-VP)/p(An) semi-IPN iletken kriyojelleri için 12 kat azalma ve p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojelleri için 3 kat artma gözlenirken, p(4-VP)/p(Py) semi-IPN iletken kriyojelleri için herhangi bir değişime rastlanmamıştır. NH₃ gazına maruz bırakılan p(4-VP) kriyojeli ve p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojellerinin iletkenlikleri sırasıyla 7 kat ve 300 kat artarken p(4-VP)/p(An) ve p(4-VP)/p(Py) semi-IPN iletken kriyojellerinin iletkenlikleri sırasıyla 86 ve 52 kat azalmıştır. Dahası, p(HEMA) esaslı kriyojellerin iletkenlikleri 15 dakika HCl gazına maruz bırakıldıktan sonra p(HEMA) kriyojeli ve p(HEMA)-GO kompoziti için sırasıyla 44 ve 40 kat azalırken, p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli ile p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojellerinin iletkenliklerini ise sırasıyla 3 ve 2 kat artmıştır. p(HEMA) kriyojeli, p(HEMA)-GO ve p(HEMA)-r-GO kompozit kriyojeli ile p(HEMA)-r-GO/p(An) kompozit semi-IPN iletken kriyojellerinin iletkenlikleri 15 dakika NH₃ buharına maruz bırakıldıktan sonra sırasıyla 34, 70, 4, 46 kat azalmıştır.

Dahası sentezlenen p(4-VP)-GO kriyojel kompozitleri hidriyodik asit ile indirgendikten sonra içlerinde p(An), p(Py) ve p(Th) sentezlendikten sonra CO₂ gazı için potansiyel sensör uygulamaları incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda ilk önce p(4-VP)-r-GO/p(An), p(4-VP)-r-GO/p(Py), p(4-VP)-r-GO/p(Th) kriyojel kompozit malzemeleri 30'ar dakika 200 mL/dk akış hızında gönderilen CO₂ gazına maruz bırakılmış ve iletkenliklerinde değişimler incelenmiştir. Böylece CO₂ gazına maruz bırakıldıktan sonra en çok hangi materyalin iletkenliğinde değişiklik olduğu bulunmuştur. İletkenlik değeri en çok p(4-VP)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitinde meydana gelmiştir ve iletkenlik değeri 30 dakikalık CO₂ gazı

muamelesinden sonra $3,51 \times 10^{-3} \pm 1,25 \times 10^{-4}$ den $2,42 \times 10^{-4} \pm 6,75 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ değerine düşmüştür. Daha sonra p(4-VP), p(4-VP)-GO, p(4-VP)-r-GO ve p(4-VP)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitleri 30, 60, 120 ve 240'ar dakika CO₂ gazına maruz bırakılmış ve CO₂ miktarına göre kriyojel kompozitlerinin iletkenliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda da p(4-VP) ve p(4-VP)-GO kriyojel kompozitlerinin iletkenlik değerlerinde CO₂ gazına maruz bırakılma süresinin artması ile önemli ölçüde değişiklikler meydana gelmemesine rağmen, hazırlanan p(4-VP)-r-GO ve p(4-VP)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitlerini CO₂ gazına maruz bırakılma zamanları arttıkça iletkenliklerinde meydana gelen azalmalarında arttığı gözlenmiştir. Buna göre p(4-VP)-r-GO kriyojel kompozitinin iletkenlik değerleri 30, 60, 120 ve 240 dakikalık CO₂ gazına maruz bırakıldıktan sonra sırasıyla 2, 4, 11, ve 9 kat azalma gözlenmiştir. Bunun yanısıra p(4-VP)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitlerinin iletkenlikleri 30, 60, 120 ve 240 dakikalık CO₂ gazına maruz bırakıldıktan sonra daha fazla azalma göstermiş ve sırasıyla 14, 19, 23 ve 25 kat azalmalar göstermiştir.

Ayrıca p(4-VP) kriyojeli, p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py) ve p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojelleri MO ve MB boya için sensör uygulamasında kullanılmış ve iletkenliklerinde meydana gelen değişimler incelemiştir. MO boyası için p(4-VP) kriyojeli ve p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojelinin iletkenlikleri sırasıyla 7 kat ve 2 kat artarken, p(4-VP)/p(Py) semi-IPN iletken kriyojelinin iletkenliği 7 kat azalmıştır. Ancak p(4-VP)/p(An) semi-IPN iletken kriyojelinin iletkenliğinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. MB boyası için ise p(4-VP) kriyojeli, p(4-VP)/p(An) ve p(4-VP)/p(Th) semi-IPN iletken kriyojellerinin iletkenlikleri sırasıyla 8, 6 ve 2 kat artarken, p(4-VP)/p(Py) semi-IPN iletken kriyojellerinin iletkenliği 3 kat azalmıştır.

Hazırlanan p(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitleride MO ve MB boya için sensör uygulamalarında kullanılmıştır. Buna göre p(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitlerinin iletkenlik değerleri MO boyasınının 10 mL 50 ppm'lik çözeltisine daldırılıp, çıkarılıp kurutulduktan sonra 5 kat azalırken aynı işlemler MB boyası için yapıldığında iletkenlik değerinde meydana gelen azalmanın 2 kat olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yine p(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitlerinin 4-NP, P, ve G gibi değişik zararlı nitro bileşikleri ve herbisitler için sensör uygulamaları iletkenliklerinde meydana gelen değişimler vasıtasıyla incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar p(AAm)-r-GO/p(An) kriyojel kompozitlerinin 10 mL 50 ppm'lik 4-NP, P, ve G çözeltilerine daldırılıp, çıkarılıp kurutulduktan sonra iletkenlik ölçümleri yapıldığında 4-NP için herhangi bir değişimin olmadığını gösterirken P ve G herbisit molekülleri için yakaşık olarak sırasıyla 2 ve 5 kat azalığını göstermiştir.

Bu proje ile yapılması planlanan kriyojel/iletken polimer kompozitlerinden p(AAm)/p(An), p(AMPS)/p(An), p(APTMACl)/p(An), p(AAc)/p(An), p(AAc)/p(Py), p(AAc)/p(Th), p(4-VP)/p(An), p(4-VP)/p(Py), p(4-VP)/p(Th) kriyojel kompozitlerinin hazırlanması ile başarıyla gerçekleştirilmiş ve karakterize edilmiştir. Ayrıca projenin B planı olarak sunulan GO içeren kriyojellerde p(AAm)-GO, p(HEMA)-GO ve p(4-VP)-GO kriyojel kompozitlerinin sentezinde başarıyla gerçekleştirilmiş ve bu kompozitlerin iletkenlikleri gerek indirgeyici ajanlar gerekse yine içlerinde iletken polimerlerin sentezlenmesi ile artırılmıştır. Ayrıca yine proje kapsamında belirtilen potansiyel sensör uygulamaları için seçilen gazlar HCl, NH₃ ve CO₂ ve boyalar madde MO ve MB ve diğer değişik zararlı moleküllerden 4-NP, P, ve G için yapılmış ve hazırlanan kriyojel/iletken polimer kompozitlerinin iletkenliklerinde değişimler meydana geldiği gösterilerek bu materyallerin bir çok hedef bileşik içi sensör olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Alizadeh, T. and Ahmadian, F. 2015. "Thiourea-treated graphene aerogel as a highly selective gas sensor for sensing of trace level of ammonia." *Anal. Chim. Acta.* 897: 87-95.
- Alzari, V.; Nuvoli, D.; Sanna, R.; Scognamillo, S.; Piccinini, M.; Kenny, J. M.; Malucelli, G.; Mariani, A. J., 2011: *Mater. Chem.*, Vol. 21, pp. 16544.
- Andac, M., Galaev, Y.I., Denizli, A. 2013. "Molecularly imprinted poly(hydroxyethyl methacrylate) based cryogel for albumin depletion from human serum", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 109, 259-265.
- Arvidsson, P., Plieva, F.M., Savina, I.N., Lozinsky, V.I., Fexby, S., Bulow, L., Galaev, I.Y., Mattiasson, B. 2002. "Chromatography of microbial cells using continuous supermacroporous affinity and ion-exchange columns", *Journal of Chromatography A*, 977, 27-38.
- Bloch, K.; Vanichkin, A.; Damshkaln, L.G.; Lozinsky, V.I.; Vardi, P., 2010. "Vascularization of wide pore agarose-gelatin cryogel scaffolds implanted subcutaneously in diabetic and non-diabetic mice.", *Acta Biomater.* 6, pp. 1200.
- Bond, S.F., Friend, R.H., Howie, A. 1993. "Scanning-Tunneling microscopy of conjugated polymers", *Journal of Microscopy-Oxford*, 171, 199-204.
- Brodie, B. C., 1859: *Philos. Trans. R. Soc. London*, Vol. 149, pp. 249.
- Cai, D.; Song, M., 2010. "Recent advance in functionalized graphene /polymer nanocomposites.", *J. Mater. Chem.*, Vol. 20, pp. 7906.
- Cao, Y., Feng, J., Wu, P., 2010. "Preparation of organically dispersible graphene nanosheet powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid) composites.", *Carbon* Vol. 48, pp. 3834-3839.
- Chang Y, Yang ST, Liu JH, Dong E, Wang Y, Cao A, Liu Y, Wang H., 2011: "In vitro toxicity evaluation of graphene oxide on A549 cells." *Toxicol Lett.*, pp. 201-210.
- Chang, K.H., Liao, H.T., Chen, J.P. 2013. "Preparation and characterization of gelatin/hyaluronic acid cryogels for adipose tissue engineering: In vitro and in vivo studies", *Acta Biomaterialia*, 9, 9012-9026.
- Chougule, M.A., Pawar, S.G., Patil, S.L., Raut, B.T., Godse, P.R., Sen, S. Patil, V.B. 2011. "Polypyrrole thin film: Room temperature ammonia gas sensor." *IEEE Sensors J.* 11: 2137-2141.

- Çimen, D., Denizli, A. 2012. "Immobilized metal affinity monolithic cryogels for cytochrome c purification", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 93, 29-35.
- Dainiak, M. B, Allan, I. U., I. Savina, N., Cornelio, L., James, E. S., James, S. L., Mikhalovsky, S. V., Jungvid, H., Galaev, I. Y. 2010. "Gelatin-fibrinogen cryogel dermal matrices for wound repair: Preparation, optimisation and in vitro study", *Biomaterials*, 31, 67-76.
- Dainiak, M.B., Plieva, F.M., Galaev, I.Y., Kaul, R.H., Mattiasson, B. 2005. "Cell Chromatography: Separation of different microbial cells using IMAc supermacroporous monolithic columns", *Biotechnology Progress*, 21, 644-649.
- Daisey, J.M., Angell, W.J., Apte, M.G. 2003. "Indoor air quality, ventilation and health symptoms in schools: an analysis of existing information." *Indoor Air.*, 13, 53.
- Das, TK., Prusty, S., 2013a. "Recent advances in applications of graphene.", *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, Vol. 4, pp. 39-55.
- Das, TK., Prusty, S., 2013b. "Graphene-Based Polymer Composites and Their Applications, *Polymer-Plastics Technol and Engineering.*", Vol. 52, pp. 319–331. 72
- Dreyer, D. R., 2010. "The chemistry of graphene oxide." *Chemical Society Reviews*, Vol. 39, pp. 228–240.
- Esteves, C.H.A.; Iglesias, B.A.; Li, R.W.C.; Ogawa, T.; Araki, K.; Gruber, J., 2014. "New composite porphyrin-conductive polymer gas sensors for application in electronic noses." *Sensor. Act. B-Chem.*, 193, pp. 136.
- Etheridge, D.M., Steele, L.P., Langenfelds, R.J., Barnola, J.M., Morgan, V.I. 1996. "Historical CO₂ records from the law dome DE08, DE08-2, and DSS ice cores." *J. Geophys. Res.- Atmos.*, 101, 4115.
- Fatoni, A., Numnuam, A., Kanatharana, P., Limbut, W., Thammakhet, C., Thavarungkul, P. 2013. "A highly stable oxygen-independent glucose biosensor based on a chitosan-albumin cryogel incorporated with carbon nanotubes and ferrocene", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185, 725-734.
- Ferenets, M., Harlin A. 2007. "Chemical In-situ Polymerization of Polypyrrole on Poly(methyl metacrylate) Substrate.", *Science Direct, Thin Solid Films* 515, pp. 5324.

- Flexer, V., Durand, F., Tsujimura, S., Mano, N. 2011. "Efficient direct electron transfer of PQQ-glucose dehydrogenase on carbon cryogel electrodes at neutral pH", *Analytical Chemistry*, 83, 5721–5727.
- Gambert J. ve Gazard M., 1986. "Attenuation Characteristics Of A Planar Dielectric Coated Metallic Wave-Guide For 10.6 μ m Radiation", *Optics Communications*, 58, 307-310.
- Gerard M., Chaubey A. ve Malhotra B.D., 2002. "Application Of Conducting Polymers To Biosensors." *Biosensors & Bioelectronics*, 17 (5): 345-359.
- Gunkoa, V.M., Turov, V.V., Zarko, V.I., Pakhlov, E.M., Prykhodko, G.P., Remeza, O.S., Leboda, R., Skubiszewska-Ziebab, J., Blitz, J.P. 2013. "High-pressure cryogelation of nanosilica and surface properties of cryosilicas", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436, 618-632.
- Guo, P.; Song, H.; Chen, X., 2010: Hollow graphene oxide spheres self-assembled by W/O emulsion, *J. Mater. Chem.*, Vol. 20, pp. 4867.
- Hedström, M., Plieva, F., Galaev, I., Mattiasson, B. 2008. "Monolithic macroporous albumin/chitosan cryogel structure: a new matrix for enzyme immobilization", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390, 907–912.
- Hummers, W. S.; Offeman, R. E., 1958. "Preparation of graphitic oxide.", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 80, pp. 1339.
- Hwang, Y., Zhang, C., Varghese, S. 2010. "Poly(ethylene glycol) cryogels as potential cell scaffolds: effect of polymerization conditions on cryogel microstructure and properties." *Journal of Materials Chemistry*, 20, 345-351.
- Jeon, H., Lee, J., Kim, M.H. and Yoon, J. 2012. "Polydiacetylene-based electrospun fibers for detection of HCl gas." *Macromol. Rapid Commun.* 33: 972-976.
- Kalbacova, M., Broz, A., Kong, J., Kalbac, M., 2010. "Graphene substrates promote adherence of human osteoblasts and mesenchymal stromal cells." *Carbon*, Vol. 48, pp. 4323-4329.
- Karacan, P., Okay, O. 2013. "Ethidium bromide binding to DNA cryogels", *Reactive and Functional Polymers*, 73, 442-450.
- Karadağ, E., Üzümlü, Ö.B., Saraydın, D., 2002. "Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels." *Eur. Polym. J.* 38, pp. 2133.

- Karakutuk, I., Okay, O. 2010. "Macroporous rubber gels as reusable sorbents for the removal of oil from surface waters", *Reactive and Functional Polymers*, 70, 585-595.
- Koratkar, A.N., 2013. "Graphene in Composite Materials: Synthesis, Characterization and Applications," pp. 164, Pennsylvania, DEStechPublication.
- Koshy, S.T., Ferrante, T.C., Lewin, S.A., Mooney, D.J. 2014. "Injectable, porous, and cell-responsive gelatin cryogels", *Biomaterials*, 35, 2477-2487.
- Kostova, B., Momekova, D., Petrov, P., Momekov, G., Toncheva-Moncheva, N., Tsvetanov, C. B., Lambov, N. 2011. "Poly(ethoxytriethyleneglycol acrylate) cryogels as novel sustained drug release systems for oral application", *Polymer*, 52, 1217-1222.
- Kueseng, P., Thammakhet, C., Thavarungkul, P., Kanatharana, P. 2010. "Multiwalled carbon nanotubes/cryogel composite, a new sorbent for determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons", *Microchemical Journal*, 96, 317–323.
- Kumar D. ve Sharma RC., 1998. "Advances in Conductive Polymers", *European Polymer Journal*, 34, 1053-1060.
- Lozinsky, V. I., Galaev, I. Y., Plieva, F. M., Savina, I. N., Jungvid, H., Mattiasson, B. 2003. "Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest", *Trends in Biotechnology*, 21, 445-451.
- Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M., 2010. "Improved Synthesis of Graphene Oxide." *ACS Nano*, Vol. 4, pp. 4806.
- Mazaheri, M, Akhavan, O., Simchi, A., 2014. "Flexible bactericidal graphene oxide–chitosan layers for stem cell proliferation." *Applied Surface Science*, Vol. 301, pp. 456-462.
- McEvoy, M.A.; Correll, N., 2015. "Materials that the couple sensing, actuation, computation, and communication." *Science*. 347, pp. 1328.
- Mikulski C.M., Macdiarmid A.G., Garito A.F. ve Heeger A.J., 1976. "Stability of Polymeric Sulfur Nitride, (SN)_x, to Air, Oxygen, and Water-Vapor." *Inorganic Chemistry*, 15 (11): 2943-2945.
- Morio, M., Hyodo, T., Shimizu, Y., Egashira, M. 2009. "Effect of macrostructural control of an auxiliary layer on the CO₂ sensing properties of NASICON-based gas sensors." *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 139, 563.

- Nopwinyuwong, A., Trevanich, S., Suppakul, P. 2010. "Development of a novel colorimetric indicator label for monitoring freshness of intermediate-moisture dessert spoilage." *Talanta.*, 81, 1126..
- Novoselov, K. S., Geim, A.; Morozov, S. V.; Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., 2004. "Electric field effect in atomically thin carbon films" *Science*, Vol. 306, pp. 666–669.
- Ozmen, M. M., Okay, O. 2005. "Superfast responsive ionic hydrogels with controllable pore size", *Polymer*, 46, 8119-8127.
- Özcan, L., 2008, Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi.
- Pan, Y., Wu, T., Bao, H., Li, L., 2011. "Green fabrication of chitosan films reinforced with parallel aligned graphene oxide." *Carbohydr. Polym.* Vol. 83, pp. 1908-1915.
- Park, S.; Ruoff, R. S., 2009. "Chemical methods for the production of graphenes." *Nat. Nano.*, Vol. 4, pp. 217.
- Petrov, P., Petrova, E., Tchorbanov, B., Tsvetanov, C. B. 2007. "Synthesis of biodegradable hydroxyethylcellulose cryogels by UV irradiation", *Polymer*, 48, 4943-4949.
- Petrova, P., Utrata-Wesołek, A., Trzebicka, B., Tsvetanova, C. B., Dworak, A., Aniol, J., Sieron, A. 2011. "Biocompatible cryogels of thermosensitive polyglycidol derivatives with ultra-rapid swelling properties", *European Polymer Journal*, 47, 981-988.
- Pinto, A.M., et. al., 2013. "Biocompatibility of poly(lactic acid with incorporated graphene-based materials." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 104, pp. 229-238.
- Pinto, A.M., Martins, J., Moreira, J.A., Mendes, A.M., Magalhaes, F.D., 2013. "Dispersion of graphene nanoplatelets in PVAc latex and effect on adhesive bond strength." *Polym. Int.*, Vol. 62, pp. 928-935.
- Reichelt, S., Prager, A., Abe, C. Knolle, W. 2014. "Tailoring the structural properties of macroporous electron-beam polymerized cryogels by pore forming agents and the monomer selection", *Radiation Physics and Chemistry*, 94, 40-44.
- Saçak, M., 2008. *Polimer Kimyası*, 4. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Sahiner, N., Demirci, S., Sahiner, M., Yilmaz, S., Al-Lohedan, H. 2015. "The use of superporous p(3-acrylamidopropyl)trimethyl ammonium chloride cryogels for removal of toxic arsenate anions", *Journal of Environmental Management*, 152, 66-74.

- Sahiner, N., Demirci, S. 2017. "The use of graphene oxide-embedded superporous poly(2-hydroxyethylmethacrylate) cryogels for p(aniline) conductive polymer synthesis and their use in sensor applications." *Mater. Des.* 120: 47-55.
- Sahiner, N., Demirci, S., 2016a. "In situ preparation of polyaniline within neutral, anionic, and cationic superporous cryogel networks as conductive, semi-interpenetrating polymer network cryogel composite systems." *J. Appl. Polym. Sci.* 133, pp. 44137.
- Sahiner, N., Demirci, S., 2016b. "Conducting semi-interpenetrating polymeric composites via the preparation of poly(aniline), poly(thiophene), and poly(pyrrole) polymers within superporous poly(acrylic acid) cryogels" *React. Func. Polym.* 105, pp. 60.
- Sahiner, N., Seven, F. 2014a. "Energy and environmental usage of super porous poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propan sulfonic acid) cryogel support", *RSC Advances*, 4, 23886-23897.
- Sahiner, N., Seven, F. 2014b. "The use of superporous p(AAc (acrylic acid)) cryogels as support for Co and Ni nanoparticle preparation and as reactor in H₂ production from sodium borohydride hydrolysis", *Energy*, 71, 170-179.
- Saraswathi R., Gerard M. ve Malhotra BD., 1999. "Characteristics of Aqueous Polycarbazole Batteries", *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 145-150.
- Seven, F., Sahiner, N. 2014. "Enhanced catalytic performance in hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis by super porous cryogel supported Co and Ni catalyts", *Journal of Power Sources*, 272, 128-136.
- Shirakawa H, Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K. ve Heeger A.J., 1977. "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of 80 Polyacetylene (CH)X", *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 16, 578-580.
- Song, P., Cao, Z., Cai, Y., Zhao, L., Fang, Z., Fu, S., 2011. "Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties." *Polymer*, Vol. 52, pp. 4001-4010.
- Staudenmaier, L. 1898: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Vol. 31, pp. 1481.
- Stoyneva, V., Momekova, D., Kostova, B., Petrov, P. 2014. "Stimuli sensitive super-macroporous cryogels based on photo-crosslinked 2-

- hydroxyethylcellulose and chitosan", *Carbohydrate Polymers*, 99, 825-830.
- Sudesh, N. Kumar, S. Das, C. Bernhard, G.D. Varma, 2013. "Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂" *Supercond. Sci. Technol.* 26, pp. 1.
- Sun X, Liu Z, Welsher K, Robinson JT, Goodwin A, Zaric S, Dai H., 2008. "Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery." *Nano Res.*, Vol. 1, pp. 203-212.
- Tai, H., Jiang, Y., Xie, G., Yu, J. and Zhao, M. 2007. "Self-assembly of TiO₂/polypyrrole nanocomposite ultrathin films and application for an NH₃ gas sensor." *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 87: 539-551.
- Thomas H.R., Salaneck W.R., Duke C.B., Plummer E.W., Heeger A.J. ve MacDiarmid A.G., 1980. "Photoelectron-Spectra of Conducting Polymers-Molecularly Doped Polyacetylenes", *Polymer*, 21, 1238-1246.
- Tian S.J., Liu J.Y., Zhu T. ve Knoll W., 2004. "Polyaniline/Gold Nanoparticle Multilayer Films: Assembly, Properties, And Biological Applications", *Chemistry of Materials*, 16, 4103-4108.
- Tretiak S., Saxena A., Martin R.L., Bishop A.R. 2003. "Photoexcited Breathers In Conjugated Polyenes: An Excited-State Molecular Dynamics Study", *Proceedings of The National Academy of Sciences of The United States of America*, 100, 2185-2190.
- Tsai, Y.-C., Huang, J.-D., Chiu, C.-C. 2007. "Amperometric ethanol biosensor based on poly(vinyl alcohol)-multiwalled carbon nanotube-alcohol dehydrogenase biocomposite", *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 3051-3056.
- Tsujimura, S., Nishina, A., Hamano, Y., Kano, K., Shiraishi, S. 2010. "Electrochemical reaction of fructose dehydrogenase on carbon cryogel electrodes with controlled pore sizes", *Electrochemistry Communications*, 12, 446-449.
- Uzun, L., Armutcu, C., Biçen, Ö., Ersöz, A., Say, R., Denizli, A. 2013. "Simultaneous depletion of immunoglobulin G and albumin from human plasma using novel monolithic cryogel columns", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 112, 1-8.
- Vera, R.A., Romero, B.H., Ahumada, E. 2003. "Synthesis and characterization of polyaniline and poly-ortho-methoxyaniline.

- Behaviour against carbon steel corrosion", *Journal of the Chilean Chemical Society*, 48, n.1.
- Waltmann R.J. ve Bargon J., 1986. "Electrically Conducting Polymers: A Review of The Electropolymerization Reaction, of The Effects of Chemical Structure on Polymer Film Properties, and of Applications Towards Technology." *Canadian Journal of Chemistry*, 64 (1): 76-95.
- Wang, C., Bai, S., Tao, S.P., Sun, Y. 2014. "Evaluation of steric exclusion chromatography on cryogel column for the separation of serum proteins", *Journal of Chromatography A*, 1333, 54-59.
- Wang, C., Dong, X.Y., Jiang, Z., Sun, Y. 2013. "Enhanced adsorption capacity of cryogel bed by incorporating polymeric resin particles", *Journal of Chromatography A*, 1272, 20-25.
- Wang, L. and Kumar, R.V. 2004. "Thick film miniaturized HCl gas sensor." *Sensor. Actuat. B. Chem.* 98: 196-203.
- Wang, L., Shen, S., He, X., Yun, J., Yao, K., Yao, S.J. 2008. "Adsorption and elution behaviours of bovine serum albumin in metal-chelated affinity cryogel beds", *Biochemical Engineering Journal*, 42, 237-242.
- Wudl F., Kobayashi M. ve Heeger A.J., 1984. "Conducting Polymers of Thiophene and Its Benzolog." *Abstracts of Papers of The American Chemical Society*, 188, (AUG): 140-poly.
- Xiong, Y., Xue, Q., Ling, C., Lu, W., Ding, D., Zhu, L., Li, X. 2017. "Effective CO₂ detection based on LaOCl-doped SnO₂ nanofibers: Insight into the role of oxygen in carrier gas." *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 31, 725.
- Yang, H.; Li, F.; Shan, C.; Han, D.; Zhang, Q.; Niu, L.; Ivaska, A., 2009: "Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement." *J. Mater. Chem.*, Vol. 19, pp. 4632.
- Zheng, S., Wang, T., Liu, D., Liu, X., Wang, C., Tong, Z. 2013. "Fast deswelling and highly extensible poly(N-isopropylacrylamide)-hectorite clay nanocomposite cryogels prepared by freezing polymerization", *Polymer*, 54, 1846-1852.
- Zinger B. ve Miller L.L., 1984. "Timed Release of Chemicals From Polypyrrole Films." *Journal of American Chemical Society*, 106 (22): 6861-6863.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

| | |
|---|---|
| Proje Yürütücüsü: | Prof. Dr. NURETTİN ŞAHİNER |
| Proje No: | 214M130 |
| Proje Başlığı: | Kriyojel/İletken Polimer Kompozitlerinin Hazırlanması Ve Sensör Olarak Uygulanabilirliğinin İncelenmesi |
| Proje Türü: | 1001 - Araştırma |
| Proje Süresi: | 24 |
| Araştırmacılar: | KIVANÇ SEL, NAHİT AKTAŞ |
| Danışmanlar: | |
| Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: | ÇANAKKALE ONSEKİZ MART Ü. FEN EDEBİYAT F. KİMYA B. |
| Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: | 15/04/2015 - 15/04/2017 |
| Onaylanan Bütçe: | 378240.0 |
| Harcanan Bütçe: | 291941.46 |
| Öz: | <p>Bu proje kapsamında süper gözenekli, değişik fonksiyonel gruplara ve iyonlaşabilme kapasitesine sahip poli(Akrilamit) (p(AAm)), p(2-hidroksietilmetakrilat) (p(HEMA)), p(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (p(AMPS)), p(3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorür) (p(APTMACl)), p(4-vinil piridin) (p(4-VP)) ve p(Akrilik asit) (p(AAc)) kriyojelleri sentezlenmiş ve bunlar iletken p(Anilin) (p(An)), p(Pirol) (p(Py)) ve p(Tiyofen) (p(Th)) polimerlerinin sentezi için destek materyal olarak kullanılmıştır. Ayrıca p(AAm), p(HEMA) ve p(4-VP) kriyojellerinin grafen oksit (GO) ile kompozitler sentezlenmiş ve hidroiyodik asit (HI), sodyum borhidrür (NaBH₄), hidrazin (N₂H₄), tannik asit (TA), askorbik asit (Vit C) ve polietilenimin (PEI) gibi indirgeyici ajanlar ile muamele edilerek GO yapılarının indirgenmesi (r-GO) sağlanarak iletkenliklerinin artması sağlanmıştır. Daha sonra hazırlanan p(AAm)-r-GO ve p(HEMA)-r-GO kriyojel kompozitlerinin içinde p(An), p(4-VP)-r-GO kriyojel kompozitinin içinde p(An), p(Py) ve p(Th) iletken polimerleri sentezlenmiştir. Hazırlanan kriyojel iletken polimer kompozitleri Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR), termogravimetrik analizör (TGA) ve taramalı elektron mikroskop (SEM) cihazları ile karakterize edilmiştir. Daha sonra elektrometre cihazı ile elde edilen I-V grafiklerinden iletkenlikleri karşılaştırılmış ve içlerinde iletken polimer sentezlenen süper gözenekli kriyojellerin iletkenliklerinde 10 milyon kata kadar ulaşan artmalar gözlenmiştir. Ayrıca sentezlenen kriyojel/iletken polimer kompozitlerinin hidroklorik asit (HCl) ve amonyak buharı (NH₃), karbon dioksit (CO₂) gazı, metilen metil oranji (MO) ve mavisi (MB) gibi boyalar, parakuat ve glifosfat gibi herbisitler ile 4-nitrofenol (4-NP) gibi nitro bileşiklere karşı sensör uygulamaları iletkenliklerinde meydana gelen değişimler ile incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalar sonucunda sentezlenen kriyojel/iletken polimer kompozitlerinin değişik moleküllerin algılanmasında sensör uygulama potansiyellerinin olabileceği sonuçlarına ulaşılmıştır.</p> |
| Anahtar Kelimeler: | Kriyojel, iletken polimer, sensör, kompozite |
| Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?: | Hayır |
| Projeden Yapılan Yayınlar: | <ol style="list-style-type: none">1- In situ preparation of polyaniline within neutral, anionic, and cationic superporous cryogel networks as conductive, semi-interpenetrating polymer network cryogel composite systems (Makale - İndekli Makale),2- Conductivity of p(AAc) Cryogel and Its Li⁺, Na⁺, and K⁺ Salts for NH₃ Sensing (Makale - İndekli Makale),3- Conducting semi-interpenetrating polymeric composites via the preparation of poly(aniline), poly(thiophene), and poly(pyrrole) polymers within superporous poly(acrylic acid) cryogels (Makale - İndekli Makale), |