

**POLİANİLİN VE KLORO SÜLFOLANMIŞ POLİETİLENDEN  
TABAKALI KAPLAMA YOLU İLE İNCE FİLM  
OLUŞTURULMASI VE RADYASYONLA BAŞLATILAN  
İLETKENLİĞİN İNCELENMESİ**

**LAYER-BY-LAYER ASSEMBLY OF POLYANILINE AND  
CHLOROSULPHONATED POLYETHYLENE AND  
INVESTIGATION OF THEIR RADIATION INDUCED  
CONDUCTIVITY**

**BEGÜM YARAR**

**Prof. Dr. OLGUN GÜVEN**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

olarak hazırlanmıştır.

2013

**BEGÜM YARAR**'ın hazırladığı “**Polianilin ve Kloro Sülfolanmış Polietilenden Tabakalı Kaplama Yolu İle İnce Film Oluşturulması ve Radyasyonla Başlatılan İletkenliğin Ölçülmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Danışman

Prof. Dr. Olgun GÜVEN

Üye

Prof. Dr. Murat ŞEN

Üye

Doç. Dr. Uğur Adnan SEVİL

Üye

Yrd. Doç. Dr. İrem EREL

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

06.06.2013

İmza

Begüm Yazar

## ÖZET

# POLİANİLİN VE KLORO SÜLFOLANMIŞ POLİETİLENDEN TABAKALI KAPLAMA YOLU İLE İNCE FİLM OLUŞTURULMASI VE RADYASYONLA BAŞLATILAN İLETKENLİĞİN İNCELENMESİ

**BEGÜM YARAR**

**Yüksek Lisans, Kimya Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. OLGUN GÜVEN**

**Haziran 2013, 89 sayfa**

Bu çalışmada, ITO kaplı PET yüzey üzerinde polianilin-baz ve kloro sülfolanmış polietilenden (KSPE) tabaka tabaka kaplama yöntemi ile 10 ve 20 çift tabaka sayısında ince filmler hazırlanmıştır. Filmlerin kalınlığı elipsometre ile ölçülmüştür ve sırasıyla  $12\pm 2$  nm,  $29\pm 3$  nm kalınlığında filmler elde edilmiştir.

Hazırlanan 10 ve 20 çift tabakalı filmler 100 kGy' e kadar farklı dozlarda ışınlanmıştır. Işınlama ile kloro sülfolanmış polietilenden asidik grupların ayrılarak, yalıtkan formdaki polianilin bazı katkılanması sağlanmıştır. Filmlerin elektriksel iletkenlikleri dörtlü uç yöntemi ile ölçülmüştür ve artan doz ile iletkenliğin artışı görülmüştür. En belirgin iletkenlik artışı 50 kGy ışınlanmış filmlerdedir. En düşük iletkenlik değeri (ışınlanmamış),  $1\times 10^{-8}$  S/cm (10 çift tabakalı film); en yüksek iletkenlik değeri (100 kGy ışınlanmış),  $1,4\times 10^{-4}$  S/cm (20 çift tabakalı film) olarak bulunmuştur.

Tabaka tabaka hazırlanan filmlerin tamamen iletken (HCl buharına tutulmuş), tamamen yalıtkan (NH<sub>3</sub> buharına tutulmuş) formları ve 100 kGy ışınlanmış filmin UV-görünür bölge spektrumları ve iletkenlikleri karşılaştırılmıştır. Asit ile muamele edilmiş filmin iletkenliği ( $8\times 10^{-5}$ ), 100 kGy ışınlanmış film iletkenliğinden ( $1,2\times 10^{-5}$ ) biraz yüksektir. Bu sonuç KSPE'nin radyasyon kimyasından ileri gelmektedir. 100

kGy'de KSPE'den asidik grupların salımı durmakta ve polianilin zinciri üzerinde katkılanacak merkezler olmasına karşın katkılama durduğu için iletkenlik artışı da durmaktadır.

İletkenlik ölçümlerinden elde edilen sonuçların aydınlatılması için UV-görünür bölge ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi kullanılmıştır. UV-görünür bölge spektrumlarında, artan doz ile polianilin baza ait olan 600 nm'deki bant şiddetinde azalma ve polianilinin iletken hale (emeraldin-tuz) geçtiğini gösteren 800 nm civarındaki bant şiddetinde artış görülmüştür. XPS çalışmaları sonucunda, ışınlama ile polianilin zincirindeki N<sup>+</sup>/N oranında artış olduğu görülmüştür. Bu oran 100 kGy ışınlanmış filmlerde 50 ve 75 kGy ışınlanmış filmlere göre düşüktür.

Hazırlanan 10 çift tabakalı filmlerin elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Işınlanmamış filmin voltamogramında, polianilinin dört farklı yükseltgenme basamağına ait pikler görülmüştür. Aynı pikler 100 kGy' e kadar farklı dozlarda ışınlanmış tüm filmlerde görülmüştür ancak akım yoğunluğunda düşüş vardır. Akım yoğunluğunun düşüş sebebi, ışınlamanın havada yapılmasından kaynaklı oksidasyon ürünlerinin oluşması ve KSPE'nin radyasyon etkisi ile çapraz bağlanmasıdır.

Tabaka tabaka hazırlanmış film, asit ile muamele edilerek tamamen iletken hale getirilmiş film ve 100 kGy ışınlanmış tabaka tabaka hazırlanmış filmin, çözültüden dökülmüş saf polianilin ve kloro sülfolanmış polietilen filmler ile temas açıları ve yüzey enerjileri karşılaştırılmıştır PANi tabakası kaplı filmin asidik karakteri, saf PANi filme göre daha yüksektir. Işınlanmış (100 kGy) ve asit ile muamele edilmiş filmlerin asidik karakterinde, PANi tabakası kaplı filme göre artış görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Tabaka tabaka kaplama tekniği, iletken polimer, polianilin, kloro sülfolanmış polietilen, radyasyon duyarlı iletkenlik, dörtlü uç yöntemi

**Danışman:** Prof. Dr. Olgun Güven, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Polimer Kimyası Anabilim Dalı

## **ABSTRACT**

### **LAYER-BY-LAYER ASSEMBLY OF POLYANILINE AND CHLOROSULPHONATED POLYETHYLENE AND INVESTIGATION OF THEIR RADIATION INDUCED CONDUCTIVITY**

**BEGÜM YARAR**

**Master of Science, Chemistry Department**

**Thesis Advisor: Prof. Dr. OLGUN GÜVEN**

**June 2013, 89 pages**

In this study, layer-by-layer assembled thin films were prepared with a number of 10 and 20 bilayers onto ITO coated PET surface with polyaniline-base and chloro sulfonated polyethylene (CSPE). Thickness of the films were measured by ellipsometer and obtained as  $12\pm 2$  nm and  $29\pm 3$  nm respectively. Prepared 10 and 20 bilayered films were irradiated with various doses up to 100 kGy. With irradiation, acidic groups were removed from chloro sulfonated polyethylene in order to provide insulated form of polyaniline-base doping. Electrical conductivity of the films were measured by four-probe technique and it was investigated that conductivity increased with an increase in dose. The most significant conductivity increase was observed in 50 kGy irradiated films. The least conductivity value (without radiation) was found to be as  $1\times 10^{-8}$  S/cm (10 bilayer film), and the highest conductivity value (100 kGy irradiated) was found to be as  $1,4\times 10^{-4}$  S/cm (20 bilayer film).

UV-Visible spectra and conductivities of layer-by-layer assembled films that were prepared in totally conductive (treated with HCl vapor), totally insulator (treated with  $\text{NH}_3$  vapor) forms and 100 kGy irradiated were compared. The conductivity of

acid-treated film ( $8 \times 10^{-5}$ ) is slightly higher than the conductivity of 100 kGy irradiated film ( $1,2 \times 10^{-5}$ ). This result is coming from the CSPE's radiation chemistry. At 100 kGy, the acid release was stopped and although there are doping centers on polyaniline chain the conductivity was also stopped. In order to enlighten the results obtained from conductivity measurements, UV-visible spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were used. In UV-Visible spectra, there is a reduction at the intensity of the polyaniline-base band at 600 nm with an increase in dose and an increase in the intensity of the emeraldin-salt band at 800 nm in which indicates that polyaniline becomes a conductor. Through XPS studies, with irradiation an increase in  $N^+/N$  ratio of the polyaniline chain was observed. This ratio is relatively smaller for 100 kGy irradiated films, compared with 50 and 75 kGy irradiated films.

Electrochemical behavior of 10 bilayered films were investigated with cyclic voltammetry. In the voltammogram of the non-irradiated film, the peaks coming from four different oxidation states of polyaniline were observed. After irradiation, same peaks were observed up to 100 kGy irradiated film, but there were a decline in the current density. The reason for the decline in current density was the formation of oxidation products due to irradiation in air and cross-linking of CSPE due to irradiation effect.

Contact angles and surface energies of layer-by-layer assembled film, acid-treated totally conductor film and 100 kGy irradiated layer-by-layer assembled film were compared with solution cast polyaniline and chloro sulfonated polyethylene films. The acidic character of the PANi layer coated film is higher than the pure PANi film. Irradiated (100 kGy) and acid-treated films have an increase at their acidic character, compared to the PANi layer coated film.

**Key Words:** Layer-by-layer assembly technique, conductive polymer, polyaniline, chloro sulfonated polyethylene, radiation sensitive conductivity, four-probe technique

**Advisor:** Prof. Dr. Olgun Güven, Hacettepe University, Chemistry Department, Polymer Chemistry Division

## TEŞEKKÜR

Lisans eğitimime başladığım günden itibaren beni her zaman destekleyen, tez çalışmam boyunca sahip olduğu bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, yol gösterici ve değerli katkılarını benden esirgemeyen, danışman hocam Prof. Dr. Olgun GÜVEN'e;

Deneyimlerini benimle paylaşan Prof. Dr. Murat ŞEN'e;

Manevi desteklerini esirgemeyen, Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY'a ve Doç. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI'ya,

Dönüşümlü voltametri ölçümlerindeki yardımları ve desteğinden dolayı Prof. Dr. Kadir PEKMEZ'e,

Elipsometre ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya

Bilgi birikimini benimle paylaşan Doç. Dr. Adnan SEVİL'e,

Tez çalışmam boyunca, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan Dr. Murat BARSBAY ve Dr. Murat TORUN'a;

Çalışmalarım sürecinde beni her zaman destekleyen ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, Semiha Duygu SÜTEKİN, Dr. Meshude AKBULUT ve Tahsin ÇAĞLAYAN'a;

Cihaz kullanımı hakkındaki bilgi birikimini benimle paylaşan, Uzman Dr. Feyza GENÇ KIRAÇ'a;

Çalışmalarım süresince manevi olarak destek veren grubumuz üyelerine;

Bu süreçte bana destek olan tüm arkadaşlarıma,

Bu tez çalışmasını destekleyen Hacettepe Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Birimine ( Proje No: 012 D11 601 002 ),

Hayatım boyunca bana destek olan, canımdan çok sevdiğim aileme;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

Kabul ve ONAY SAYFASI.....	i
ETİK.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	viii
ŞEKİLLER.....	xi
ÇİZELGELER.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xv
1.GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİ .....	3
2.1. Tabaka Tabaka Kaplama Tekniği (Layer-by-layer Assembly).....	3
2.1.1. Tabaka Tabaka Kaplama (TTK) Tekniğinin Ortaya Çıkışı ve Gelişimi... 3	
2.1.2.Tabaka Tabaka Kaplama Tekniğinde Kullanılan Polielektrolitlerin Özellikleri.....	5
2.1.3. Polielektrolit Çoklu Tabakaların Düz Yüzeyler Üzerinde Oluşturulması 8	
2.1.3.1 Mekanizması.....	8
2.1.3.2. Kontrol Faktörleri .....	10
2.1.3.3. Polielektrolitlerin Adsorpsiyonu .....	12
2.1.4. Tabaka Tabaka Kaplama Tekniğinde Bileşenlerin Seçimi.....	13
2.1.5. Tekrarlanabilirlik ve Birikme Koşulları Seçimi.....	14
2.1.6. Tabaka Tabaka Kaplanmış Filmlere Sıcaklık ve Nem Etkisi .....	16
2.1.7.Tabaka Tabaka Kaplanmış Filmlerin ve Partiküllerin Uygulama Alanları .....	17
2.1.8. Tabaka Tabaka Kaplanmış Çok Bileşenli Filmlerin Karakterizasyon Yöntemleri.....	18
2.1.8.1.UV-Görünür Bölge Spektroskopisi .....	18
2.1.8.2. Kalınlık Ölçümleri.....	19

2.1.8.3. Diğer Karakterizasyon Yöntemleri .....	19
2.2. İletken Polimerler .....	21
2.2.1. İletken Polimerlerde Katkılama (Doping) İşlemi.....	22
2.3. Polianilin .....	23
2.3.1. Polianilin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri .....	24
2.3.1.1. Yükseltgenme Basamağı.....	25
2.3.1.2. Asit-Baz Davranışları .....	26
2.3.1.3. Çözünürlük.....	26
2.3.2. Polianilin Fiziksel Özellikleri .....	27
2.3.2.1. Morfoloji ve Yapı .....	27
2.3.2.2. Manyetik Özellikleri.....	28
2.3.2.3. İletkenlik Mekanizması.....	28
2.3.2.4. Termal Kararlılık .....	29
2.3.3. Polianilin Radyasyon Kimyası.....	29
2.3.4. Tabaka Tabaka Kaplama Tekniğinin Polianilin İçeren İnce Filmlere Uygulanması .....	33
<b>3. DENEYSEL KISIM .....</b>	<b>34</b>
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	34
3.2 YÖNTEM .....	35
3.2.1 PANi-KSPE Tabaka Tabaka Kaplanmış İnce Filmlerin Hazırlanması ..	35
3.3. Deneysel Ölçümler.....	37
3.3.1. İletkenlik Ölçümleri .....	37
3.3.2. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi.....	39
3.3.3. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) .....	39
3.3.4. Elipsometre Ölçümleri .....	39
3.3.5. Değme Açısı ve Yüzey Enerjisi Ölçümleri .....	39
3.3.6. Dönüşümlü Voltametre Ölçümleri.....	39
3.3.7. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM).....	40
<b>4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>41</b>
4.1. Işınlama Öncesi Karakterizasyon .....	41
4.1.1. UV- Görünür Bölge Spektroskopisi.....	41
4.1.2. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) .....	44

4.1.3. İletkenlik Ölçümleri .....	46
4.1.4. Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri .....	47
4.1.5. Elipsometri Ölçümleri .....	48
4.1.6. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) .....	49
4.2. Işınlama Sonrası Karakterizasyon .....	50
4.2.1. UV- Görünür Bölge Spektroskopisi .....	50
4.2.1.1. 25 kGy Işınlanmış Filmlerin UV- Görünür Bölge Spektroskopisi ...	50
4.2.1.2. 50 kGy Işınlanmış Filmlerin UV- Görünür Bölge Spektroskopisi ...	52
4.2.1.3. 75 kGy Işınlanmış Filmlerin UV- Görünür Bölge Spektroskopisi ...	54
4.2.1.4. 100 kGy Işınlanmış Filmlerin UV- Görünür Bölge Spektroskopisi .	56
4.2.2. Işınlanmış, Tamamen İndirgenmiş ve Tamamen Yükseltgenmiş Filmlerin Karşılaştırılması .....	58
4.2.3. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) .....	60
4.2.3.1. 100 kGy Işınlanmış Saf KSPE Filmin X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi .....	60
4.2.3.1. 50 kGy Işınlanmış Filmlerin X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi .....	61
4.2.3.2. 75 kGy Işınlanmış Filmlerin X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi .....	62
4.2.3.3. 100 kGy Işınlanmış Filmlerin X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi .....	63
4.2.4. İletkenlik Ölçümleri .....	65
4.2.5. Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri .....	67
4.2.6. Değme Açısı ve Yüzey Enerjisi Ölçümleri .....	69
4.2.7. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) .....	74
<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>76</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>78</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>89</b>

## ŞEKİLLER

- Şekil 2.1.** Tabaka Tabaka Kaplama Tekniğinin Şematik Gösterimleri A) Adsorpsiyon basamakları B) Beher içinde yüzeyde biriktirme C) Yüzeye spray püskürtme..... 4
- Şekil 2.2.** TTK tekniğinde kullanılan tipik polianyon ve polikasyonlar ..... 6
- Şekil 2.3.** Farklı yüklü yüzey üzerinde adsorplanan zayıf polielektrolitlerin konformasyonu (a) yüksek yük yoğunluğunda ve (b) düşük yük yoğunluğunda... 13
- Şekil 2.4.** Klasik sentez ve Tabaka Tabaka Birikme ..... 14
- Şekil 2.5.** (A) Sıcaklık ve bağıl nem etkisi ile aynı bileşimli (PSS/PAH) çoklu tabakaların film kalınlığı değişim grafiği (B) A'daki ile aynı sonuçlar ancak başlangıçtaki film kalınlığı ile normalize edilmiş haldeki kalınlık değişim grafiği ... 17
- Şekil 2.6.** (A) (PSS/PAH)n filmlerine ait UV-Görünür bölge spektrumları, (B) Artan tabaka sayısına karşılık absorbans değerindeki artış grafiği..... 19
- Şekil 2.7.** PSS ve PAH birikimi sırasında, 4 adsorpsiyon basamağının (4,5,6 ve 7. tabaka sayılarında) devamlı (continuous) QCM (kuvars kristal mikroterazi) diagramı ..... 20
- Şekil 2.8.** PAH/PSS çok tabakalı filmin oluşumu sırasındaki zeta potansiyeli ölçüm grafiği ..... 20
- Şekil 2.9.** Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları. .... 21
- Şekil 2.10.** Polianilin'in farklı formları. .... 24
- Şekil 2.11.** Polianilin'in indirgenmiş ve yükseltgenmiş formları ..... 25
- Şekil 2.12.** Polianilin'in lökoemeraldin bazı formu..... 25
- Şekil 2.13.** Polianilin'in pernigranilin bazı formu..... 25
- Şekil 2.14.** Polianilin'in emeraldin yükseltgenme basamağı ..... 26
- Şekil 2.15.** PANi/PVC ve PVDC karışımlarının radyasyonla başlatılan iletkenlik mekanizması ..... 32
- Şekil 2.16.** PANi/PSS çift tabakaların birikimi sırasında farklı polianilin çözeltisi derişimlerinde adsorplanan PANi miktarı ( daldırma süresi 5 dakikadır) [98] ..... 33
- Şekil 2.17.** Polianilin/hidrojen bağı yapabilen polimerlere ait absorbans-tabaka sayısı artış grafiği ..... 34
- Şekil 3.1.** Kullanılan polimerlerin kimyasal formülleri ..... 34
- Şekil 3.1.** PANi/KSPE filmlerin tabaka tabaka hazırlanmasının şematik gösterimi ..... 36

<b>Şekil 3.2.</b> A) Ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi B) Dörtlü ucun şematik gösterimi.....	37
<b>Şekil 3.3.</b> PANi/KSPE 10 çift tabakalı filmin tipik bir I-V grafiği .....	38
<b>Şekil 3.4.</b> Dönüşümlü voltametre ölçümlerinde kullanılan düzenek ve giriş-çıkışlar [Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Elektrokimya Laboratuvarları] .....	40
<b>Şekil 4.1.</b> ITO kaplı PET yüzey ve 10 çift tabakalı film için her bir çift tabakanın UV-görünür bölge spektrumları .....	42
<b>Şekil 4.2.</b> 10 çift tabakalı film için tabaka sayısının artışı ile 600 nm dalga boyunda absorbans değerindeki artış grafiği .....	42
<b>Şekil 4.3.</b> 20 çift tabakalı film için her bir çift tabakanın UV-görünür bölge spektrumları.....	43
<b>Şekil 4.4.</b> 20 çift tabakalı film için tabaka sayısının artışı ile 600 nm dalga boyunda absorbans değerindeki artış grafiği .....	43
<b>Şekil 4.5.</b> En üst tabakası PANi ve KSPE olan tabaka tabaka filmlerin ve saf KSPE filmin genel tarama spektrumları.....	44
<b>Şekil 4.6</b> En üst tabakası PANi ve KSPE olan tabaka tabaka filmlerin ve saf KSPE filmin C, N ve Cl atomları için ayrıntılı spektrumları .....	45
<b>Şekil 4.7.</b> Polianilin'in yükseltgenme basamakları .....	47
<b>Şekil 4.8.</b> 10 çift tabakalı filmin dönüşümlü voltamogramı .....	48
<b>Şekil 4.9.</b> Kalınlık Ölçümünde Kullanılan Model.....	49
<b>Şekil 4.10.</b> (A) ITO kaplı PET yüzey (B) pozitif yüklü yüzeyin üç boyutlu AFM görüntüleri .....	50
<b>Şekil 4.11.</b> 25 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge Spektrumları A) Işınlama öncesi 10 çift tabaka ve 25 kGy ışınlama B) 10.çift tabaka ve 25 kGy ışınlama.....	51
<b>Şekil 4.12.</b> 25 kGy ışınlanmış 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları A) Işınlama öncesi 20 çift tabaka ve 25 kGy ışınlama B) 20.çift tabaka ve 25 kGy ışınlama.....	52
<b>Şekil 4.13.</b> 50 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları A) Işınlama öncesi 10 çift tabaka ve 50 kGy ışınlama B) 10.çift tabaka ve 50 kGy ışınlama.....	53
<b>Şekil 4.14.</b> 50 kGy ışınlanmış 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları A) Işınlama öncesi 20 çift tabaka ve 50 kGy ışınlama B) 20.çift tabaka ve 50 kGy ışınlama.....	54

- Şekil 4.15.** 75 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları A) Işınlama öncesi 10 çift tabaka ve 75 kGy ışınlama B) 10.çift tabaka ve 75 kGy ışınlama..... 55
- Şekil 4.16.** 75 kGy ışınlanmış 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları A) Işınlama öncesi 20 çift tabaka ve 75 kGy ışınlama B) 20.çift tabaka ve 75 kGy ışınlama..... 56
- Şekil 4.17.** 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları A) Işınlama öncesi 10 çift tabaka ve 100 kGy ışınlama B) 10.çift tabaka ve 100 kGy ışınlama..... 57
- Şekil 4.18.** 100 kGy ışınlanmış 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları A) Işınlama öncesi 20 çift tabaka ve 100 kGy ışınlama B) 20.çift tabaka ve 100 kGy ışınlama..... 58
- Şekil 4.19.** 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı PANi/KSPE filmin ve tamamen indirgenmiş/yükseltgenmiş formlarının UV-görünür bölge spektrumları ..... 59
- Şekil 4.20.** 100 kGy ışınlanmış KSPE film için A) genel tarama spektrumu ve B) Cl ve C atomları için ayrıntılı tarama spektrumları ..... 61
- Şekil 4.21.** 50 kGy ışınlanmış 10 ve 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmler için A) genel tarama spektrumları ve B) N, Cl ve C atomları için ayrıntılı tarama spektrumları..... 62
- Şekil 4.22.** 75 kGy ışınlanmış 10 ve 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmler için A) genel tarama spektrumları ve B) N, Cl ve C atomları için ayrıntılı tarama spektrumları..... 63
- Şekil 4.23.** 100 kGy ışınlanmış 10 ve 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmler için A) genel tarama spektrumları ve B) N, Cl ve C atomları için ayrıntılı tarama spektrumları..... 64
- Şekil 4.24.** Farklı dozlarda ışınlanmış 10 ve 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmlerin iletkenliğinin değişim grafiği..... 67
- Şekil 4.25.** PANi/KSPE tabaka tabaka hazırlanmış filmlerinin ışınlama etkisi ile renk değişimi A) ışınlanmamış 10 çift tabakalı film B) 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı film ..... 67
- Şekil 4.26.** 10 çift tabakalı filmlerin ışınlama sonrası dönüşümlü voltamogramları **a)** 10 çift tabakalı filmin ışınlama öncesi, **b)** 25 kGy ışınlanmış, **c)** 50 kGy ışınlanmış, **d)** 75 kGy ışınlanmış, **e)** 100 kGy ışınlanmış ..... 68
- Şekil 4.27.** 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı filmin dönüşümlü voltamogramı .. 69
- Şekil 4.28.** Filmlerin temas açısı görüntüleri **A)** Polianilin tabaka kaplı film **B)** KSPE tabakası kaplı film **C)** Asit ile muamele edilmiş 10 çift tabakalı film ..... 72
- 4.29. (A)** 10 Çift tabakalı PANi/KSPE film **(B)** 10 çift tabakalı filmin ışınlama sonrası yüzeyinin üç boyutlu AFM görüntüleri ..... 75

## ÇİZELGELER

<b>Çizelge 3.1.</b> Kullanılan Malzemelerin Adı ve İçeriği .....	35
<b>Çizelge 4.1.</b> En üst tabakası PANi ve KSPE olan tabaka tabaka kaplanarak hazırlanmış 10 çift tabakalı filmlerin ve saf KSPE filmin N ve Cl atomlarının yüzdeleri.....	46
<b>Çizelge 4.2.</b> Işınlama öncesi ve sonrasında yüzeydeki film bileşimindeki N ve Cl atomlarının yüzdeleri .....	65
<b>Çizelge 4.3.</b> Değme açısı belirlemede kullanılan sıvıların 20°C'deki yüzey enerji bileşenlerinin değerleri (mJ/m <sup>2</sup> ) .....	71
<b>Çizelge 4.4.</b> PANi, KSPE tabakası kaplı film ve saf PANi, KSPE filmlerin temas açıları .....	73
<b>Çizelge 4.5.</b> PANi, KSPE tabakası kaplı film ve saf PANi, KSPE filmlerin Yüzey enerjisi bileşenleri (mJ/m <sup>2</sup> ).....	74

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$pK_a$	Etkin ayrışma sabiti
$pK_0$	Gerçek ayrışma sabiti
$\mu$	Mikro
$k_B$	Boltzmann sabiti
$\gamma$	Gama

### Kısaltmalar

TTK	Tabaka tabaka kaplama
PANi	Polianilin
KSPE	Kloro sülfolanmış polietilen
LB	Langmuir-Blodgett
PSS	Polistiren sülfonat
PAA	Poli(akrilik asit)
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopisi
XPS	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
QCM	Kuvars Kristal Mikroterazi



# 1.GİRİŞ

Nano teknoloji ve nano malzemelerin tasarımı kimya, fizik ve malzeme bilimi alanlarında son zamanlarda üzerinde en çok çalışılan araştırma konularıdır. Bu nedenle, özellikle elektronik malzemelerin kaplamalarında kullanılan ince filmlerin oluşturulmasında nano malzemelerin tasarımından yararlanılmaktadır. Tabaka tabaka kaplama (TTK) tekniği nano boyutta kontrollü bir biçimde ince film oluşturulmasında son 20 yıldır en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntem özellikle polielektrolit bileşenlere sahip ince filmlerin hazırlanmasına olanak sağlamaktadır. Korozyon önleyici, ışığı yansıtmayan kaplamalar, biyosensörler, mikroreaktörler, biyo uyumlu malzemeler gibi birçok alanda kullanılmaktadır [1].

TTK tekniği için birçok kaplama mekanizması, substrat ve farklı şekilde yüzey vardır. Bu teknik, zıt yüklü türlerin basit elektrostatik çekimi dışında, kovalent olmayan; hidrojen bağı, stereokompleksleşme, dipol etkileşimleri ve kovalent olan; çit-çit (click) kimyası, tiyol-en-kimyası ve diğer mekanizmaları içermektedir. Çok çeşitli moleküller, makromoleküller, nanopartiküller ve biyolojik türler; dendrimerler, blok-kopolimer miseller, bakteriler, grafen, karbon nano tüpler bu teknikle hazırlanan malzemelerin bileşiminde kullanılabilecek türlerdir.

İletken polimerler ile ince film oluşturulması, yüksek iletkenliğe sahip formlarının çözünmemesi, kolay kontrol edilememesi ve erimemesi gibi nedenlerden dolayı çok zor bir işlem olarak görülmüştür. Bu tür malzemelerin iletken hali ile çalışmak, sonuçta hazırlanan ince filmlerin kimyasal yolla yükseltgenmesini (doplanmasını) önlemek açısından çok önemlidir [2]. Bu tür çok tabakalı ince filmler; konjuge/konjuge olmayan poliiyonlar, konjuge/konjuge poliiyonlar ve öncül polimer/konjuge poliiyonlar içeren polianyon/polikasyon kombinasyonu ile tabaka tabaka oluşturulurlar. Ayrıca TTK tekniğinde kullanılan konjuge polimerlerin çok yüksek molekül ağırlığına sahip olması gerekmemektedir. Bu yaklaşım çok tabakalı ince filmlerin kalınlık ve moleküler düzeyde mimari kontrolünü sağlamakla birlikte basit ve tekrarlanabilir. İki farklı polimer çözeltisine daldırılan yüklü substrat bir çift tabaka oluşturur ve her tabaka oluşumundan sonra yüzey yıkama çözeltisi ile yıkanır. Bu üçlü döngünün tekrarı ile ince filmler oluşturulur.

Elektriksel iletkenliğe sahip polimerler arasında polianilin; yüksek çevresel kararlılığı, kontrol edilebilir elektriksel iletkenliği, monomerinin ucuz olması, yüksek

verimi sağlayabilmek için polimerizasyon reaksiyonunun kontrolü kolay olması, mükemmel termal ve kimyasal kararlılığı ile son yıllarda üzerinde en çok çalışılan iletken polimerdir. Polianilin, üç farklı yükseltgenme basamağı vardır. Bunlar; lökoemeraldin, emeraldin ve pernigralindir. Emeraldin tuzu halinde iken iletkenliğe sahiptir. Ancak emeraldin tuzu çözünmez, baz halinde iken bir çözücüde çözünebilir. İletkenlik kazandırmak için her konjuge iletken polimerde olduğu gibi polianilin de katkılanması gerekir. Polianilin, indirgenme-yükseltgenme yoluyla ya da asit/baz kimyası ile iletkenliği sağlanır. Polianilin kimyasal olarak katkımasının (doping) yanı sıra karışım ve kompozitlerinin iyonlaştırıcı radyasyonla ışınlanmasıyla da aynı işlemin gerçekleştirilebileceği birçok çalışmada kanıtlanmıştır [3]. Polianilin ve klorlanmış polimer çiftleri ile yapılan çalışmalarda artan doz ile iletkenliklerinin arttığı görülmüştür. Ancak çok yüksek dozlarda polianilin ana zincirinde katkılanacak (doping) merkezlerin sınırlı sayıda olması ve yapıda meydana gelen bozunmalardan dolayı iletkenlikte düşüş gözlenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında, ince film oluşturulmasında yeni bir teknik olan tabaka tabaka kaplama ile polianilin ve kloro sülfolanmış polietilen tabakalı film İTO kaplı PET yüzey üzerinde oluşturulmuştur. Hazırlanan bu filmlerde artan ışınlama dozu ile iletkenlik artışı incelenmiştir. Kaplama işlemine başlamadan önce substrat, İTO kaplı PET yüzeylere uygulanan modifikasyonla pozitif yüklü hale getirilmiştir. Polianilin ve asit salma özelliğine sahip polimerlerin ince filmlerinde iletkenlik kontrolü genel olarak kimyasal yolla gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada hiçbir katkılayıcı (dopant) kullanılmadan sadece ışınlama etkisi ile iletkenlik kontrol edilmiştir ve polianilin yalıtkan formu olan emeraldin bazı kullanılmıştır. Film kalınlığı nanometre mertebesinde elde edilmiştir. Filmler 10 ve 20 çift tabakalı olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin farklı dozlarda ışınlanması ile meydana gelen değişiklikler ve ışınlanmamış örneklerin yapıları UV-görünür bölge ve XPS spektroskopisi teknikleri ile incelenmiş ayrıca temas açısı ölçümleri ile yüzey enerjisi analizi yapılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİ

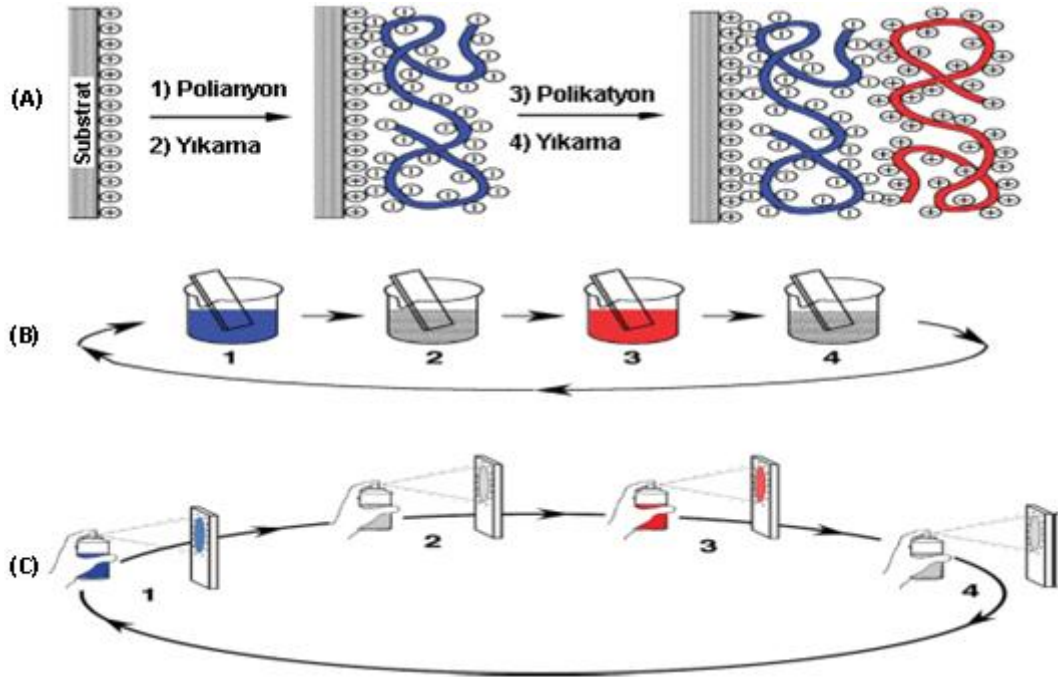
### 2.1. Tabaka Tabaka Kaplama Tekniği (Layer-by-layer Assembly)

#### 2.1.1. Tabaka Tabaka Kaplama (TTK) Tekniğinin Ortaya ıkışı ve Gelişimi

Nano yapılı çok tabakalı filmlerin üretiminde ilk olarak Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmıştır. Bu teknikte tek bir tabaka su yüzeyinde oluşturuluyor [1] ve oluşturulan bu yüzey daha sonra katı destek üzerine transfer ediliyordu [4,5]. 1960'ların sonunda H.Kuhn ve arkadaşları, LB tekniğini kullanarak nano boyutta organik moleküllerin çoklu kompozitlerinin (multicomposites) oluşturulmasına öncülük etmiştir [6]. Verici ve alıcı (donor/acceptor) boyalar ile farklı tabakalı LB filmler oluşturulması, nano boyutta Förster enerji transferinin mesafeye bağımlılığını doğrudan kanıtlamasını sağlamıştır. Bu alışma ile angstrom kesinliğinde, her bir moleküler tabakanın mekanik olarak birleşip ayrılmalarına yönelik ilk doğru nanomanipölasyonu (nanomanipulation) yapılmıştır [7]. LB tekniği teorik olarak çok düzenli olmasına rağmen, LB-birikmesi (deposition) için moleküler bileşenleri açısından kısıtlamalar vardır. Bu nedenle tabaka tabaka kaplama (TTK) olarak adlandırılan teknik, çok tabakalı filmlerin oluşturulmasında sınırsız sayıdaki tür içerisinden seçme olanağı tanıyan ve nano ölçekli çok materyalli malzemeler elde edilmesine yönelik oldukça yeni bir yöntemdir. Ayrıca yüzey kaplama tekniği olarak da değerlendirilmektedir.

20 yılı aşkın süredir TTK tekniği yüzey fonksiyonlandırma ve ince film oluşturma metodu olarak kullanılmaktadır. Bu teknik yuvarlak şekilli amfifillerle (bola-shaped amphiphiles) başlamış [8], hızlı bir şekilde polielektrolitlere [9] ve protein ya da DNA içeren fonksiyonel makromoleküllere [10,11,12] kadar kullanımı genişletilmiştir. Nihayet 1994'te çok tabakalı filmlerin bileşimine, biyolojik nanopartiküller [13] ve inorganik nanopartiküller [14,15], manyetik ve altın nanopartikülleri eklenmiştir. 1990'ların sonunda tabaka tabaka kaplama tekniğinin mimarisi ve hazırlanışı açıklığa kavuştuktan sonra düzlemsel olmayan yüzeylere yani mikro partiküllere uygulanabileceği ilk olarak T.Mallouk tarafından 1995'te ortaya konmuştur [16]. Bu konu birkaç yıl sonra H. Möhwald ve grubu tarafından geniş bir şekilde araştırılmıştır [17,18]. Polielektrolitler ile çoklu tabakalar nanopartiküller üzerinde de oluşturulabilmektedir. Böylelikle tabaka tabaka kaplama tekniği çok küçük ve çok fonksiyonlu destek malzemeler üzerine bile

uygulanabilecek şekilde geliştirilmiştir [19,20]. Tekniğin basitliği, polielektrolit çok tabakalar ve bağlantılı sistemler için sınırsız sayıda bileşen olasılığından dolayı günümüzde malzeme bilimi ve doğa bilimlerinde kullanımı yaygındır. Sadece 2010 yılında bu konu ile ilgili 1000 civarında makale yayınlanmıştır. Şekil 2.1' de TTK tekniği şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.1 A' da pozitif yüklenmiş substrattan başlayarak adsorbsiyonun ilk iki basamağı şematik olarak gösterilmiştir. Burada elektrostatik etkileşimler olduğu için her bir kaplama sırasında zıt yükler yüzeyde adsorplanır. Şekil 2.1 B' de cam yüzey üzerinde, beher içinde biriktirme ile oluşturulan filmlerin şematik gösterimi bulunmaktadır. Burada 1. ve 3. Basamaklar polianyon ve polikasyon adsorpsiyonunu, 2. ve 4. basamaklar yıkama işlemini göstermektedir. Şekil 2.1 C' de tabaka tabaka kaplama tekniğinin a ve b şikkında gösterilen polielektrolit tabakaların daldırılmalı kaplama tekniği dışında yüzeye spray püskürtme ile de oluşturulabileceği gösterilmiştir [1]



**Şekil 2.1.** Tabaka Tabaka Kaplama Tekniğinin Şematik Gösterimleri A) Adsorpsiyon basamakları B) Beher içinde yüzeyde biriktirme C) Yüzeye spray püskürtme

Bu teknik; polianyonlar ve polikasyonlar arasında elektrostatik etkileşimler ve kompleks oluşumu ile polielektrolitlerin çok moleküllü, çok tabakalı birleşmelerine olanak sağlar. Prensipde, adsorplanan moleküller bir eş yükten fazlasını taşıyarak yüzeyin tersinir yüklenmesine izin verir. Bu işlemin iki önemli sonucu vardır: (i) eş

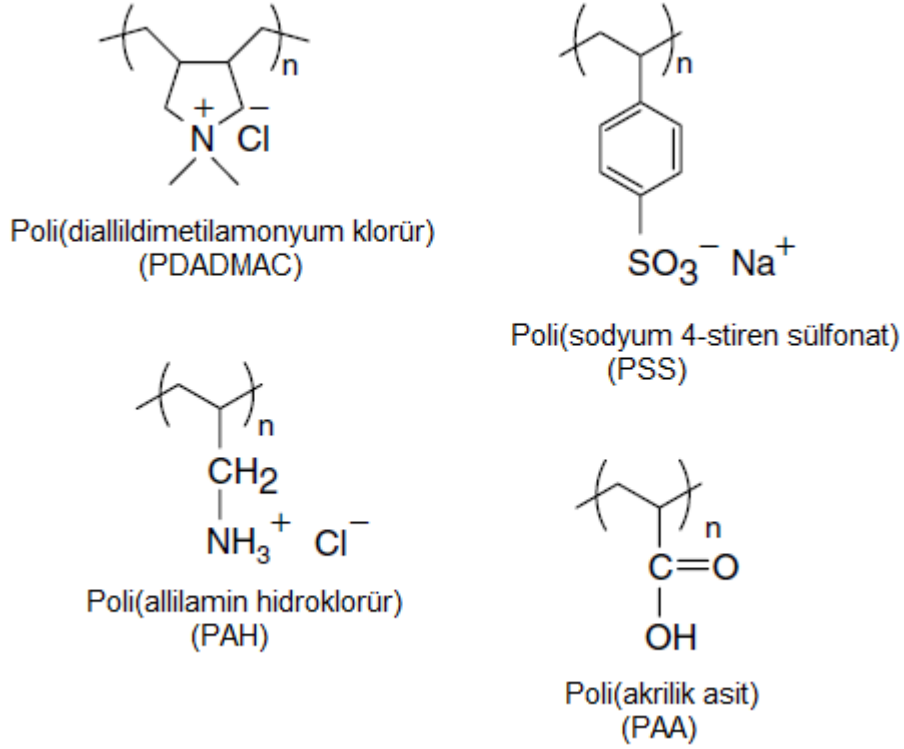
miktarda yüklenmiş moleküllerin birbirini itmesi ile adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşir ve tek bir tabaka ile sınırlanır, (ii) zıt yüklü molekülün adsorbe edilebilmesi ikinci basakta, ikinci tabakanın birinci tabaka üstüne gelmesini sağlar. Bu açıklamalar, maksimum sayıda tabakanın yüzey üzerinde birikmesi için hiçbir limit olmadığını göstermektedir ve 1000 üzerinde tabaka içeren filmler hazırlanmıştır [21,22].

Bu teknik birçok avantajı ile karakterize edilir:

- (i) Hazırlama prosedürü basittir ve karmaşık düzeneklere gerek yoktur.
- (ii) Çok çeşitte suda çözünebilen poliyon kullanılabilir.
- (iii) Her bir tabaka belli moleküler kalınlığa sahiptir.
- (iv) Herhangi bir yüklü yüzey ile çalışmak mümkündür.
- (v) Proses çok kolay tekrarlanabilir.
- (vi) Çözücü olarak genellikle su kullanıldığı için çevre dostudur.

### **2.1.2.Tabaka Tabaka Kaplama Tekniğinde Kullanılan Polielektrolitlerin Özellikleri**

Polielektrolitler, çok sayıda iyonik ya da iyonlaşabilen grup içeren yüklü makromoleküllerdir. Uygun koşullar altındaki çözeltilerde, polielektrolitteki iyonlaşabilen gruplar ayrılarak poliyon ve birçok küçük iyon oluşturur [23]. Bu küçük iyonlar zıt yüklüdürler ve karşıt iyonlar olarak adlandırılırlar. Polielektrolitler sahip oldukları iyonik gruplara göre polikasyon ve polianyon olarak sınıflandırılırlar. Şekil 2.2' de kendiliğinden düzenlenen tabaka tabaka birleşmede kullanılan tipik polianyon ve polikasyon örnekleri gösterilmiştir. Ayrıca, polielektrolitlerin özel bir grubu olan poliamfolitler (polyampholytes) ise kovalent bağlı anyonik ve katyonik gruplar içeren makromoleküllerdir. Bu özellik birçok proteinin yapısında bulunmaktadır.



**Şekil 2.2.** TTK tekniğinde kullanılan tipik polianyon ve polikasyonlar

Polielektrolitler sulu ortamda ayrışma derecesine göre, zayıf ve güçlü olarak sınıflandırılırlar. Polistiren sülfonat (PSS) ve polidiallilmetilamonyum klorür (PDADMAC) gibi güçlü polielektrolitler sulu çözeltilerinde tamamen iyonlaşırlar ve polimerin tekrarlanan birimlerine bağlı güçlü asidik ve bazik gruplarına göre toplam pH 0 ve 14 arasındadır. Buna karşın, zayıf polielektrolitlerin ( poliakrilik asit (PAA) ve poliallilamin hidroklorür gibi) iyonlaşma miktarı tamamen çözeltinin pH'ına bağlıdır. Bunlar, belli pH aralığına bağlı olarak poliiyon-karşit iyon sistemini oluştururlar ve sırası ile asit aralığında ayrışmayan poliasit ya da alkalın aralığında ayrışmayan polibaz olarak kalırlar.

Eşitlik 2.1' de zayıf polianyonların pH değerine ilişkin eşitlik verilmiştir [24].

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \\ &= \text{pK}_0 + \Delta\text{pK} + \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \end{aligned} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte,  $\alpha$  asidik grupların iyonlaşma derecesi,  $\text{pK}_a$  etkin ayrışma sabitinin (effective dissociation constant) negatif logaritması ve  $\text{pK}_0$  ise gerçek ayrışma sabitinin (intrinsic dissociation constant) negatif logaritmasıdır.  $\Delta\text{pK}$ , tek bir grubun

iyonlaşmasının standart serbest enerjisinin polielektrolit bölgeye katkısıdır. Diğer bir deyişle  $\Delta pK$ , polianyonda bulunan negatif yüklü grupların sayısına,  $n$ , göre değişen elektrostatik serbest enerji ( $G_e$ ) değişimine bağlıdır ve ayrışma sabitindeki değişimi ifade eder [24].

$$\Delta pK = \frac{0.4343}{kT} \left( \frac{\delta G_e}{\delta n} \right)_K \quad (2.2)$$

Genel olarak, polianyonlar monomer halindeki asite (monomer acid) göre daha yüksek  $pK_a$  ve polikasyonlar monomer halindeki baza (monomer base) göre daha düşük  $pK_a$  değerine sahiptir. Ayrıca titrasyon eğrileri küçük mol kütleli benzerlerine göre daha geniş olacaktır. Örneğin, asetik asitin  $pK_a$  değeri 4.8 iken PAA görünen  $pK_a$  değeri yaklaşık 5.8'tir ve çözeltinin iyonik gücüne bağlı olarak daha yüksek olabilmektedir [24].

Polielektrolitler, polimer zinciri boyunca yüklü grupların kimyasal bağlarla ve uzak mesafede etkili elektrostatik etkileşimlerle sınırlandırılmasından dolayı beklenmedik fiziksel özellikler gösterebilirler. Çözeltide bu yüklerin birbirini itmesi polimer zinciri boyunca, ana zincir ya da yan grupların yüklenmesi ile sonuçlanır. Genel olarak, çözeltideki polimer molekülü gerilmeye zorlanır. Düşük molekül ağırlıklı tuzların, çözelti iletkenliğini arttırmasına ek olarak Debye perdeleme (screening) uzunluğunu düşürmektedir. Bu durum yüklerin birbirini itmesine ve polimerin yumak konformasyonuna geçmesine sebep olmaktadır [25].

Debye-Hückel teorisine göre, polielektrolitteki Coulomb alanları Debye perdeleme uzunluğu (Debye screening length) ( $\kappa^{-1}$ ) ile perdelenir.

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{\epsilon k_B T}{4\pi e^2 n} \right)^{0.5} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte;  $\epsilon$  dielektrik sabiti,  $k_B$  Boltzmann sabiti,  $T$  sıcaklık,  $e$  elektron yükü,  $n$  iyonların derişimidir. Düşük iyonik güçte,  $\kappa^{-1}$  değeri büyüktür ve polielektrolit zinciri, nötral polimerin rastgele yumak formuna göre çok daha uzanmış konformasyondadır. Daha yüksek iyonik güçte ise;  $\kappa^{-1}$  değeri küçüktür, aynı yüklü birimlerin birbirini itmesinden dolayı polielektrolit zinciri küçülür ve rastgele yumak konformasyonunu alır.

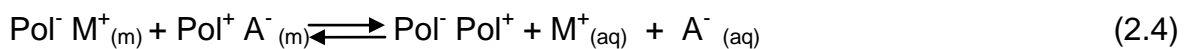
Yukarıda bahsedilen çözeltinin pH ve iyonik gücü dışında; yük yoğunluğu, iyonların doğası, molekül ağırlığı, van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağı ve diğer moleküller arası etkileşimler gibi Coulomb etkileşimleri olmayan etkileşimler de makromoleküllerin konformasyonunu belirlemede çok önemli rol oynar. Polielektrolitlerin çözelti davranışı yüzey üzerinde adsorpsiyonundan da etkilenebilmektedir.

### 2.1.3. Polielektrolit Çoklu Tabakaların Düz Yüzeyler Üzerinde Oluşturulması

Polielektrolit çoklu tabakaların yüklü yüzeyler üzerinde oluşturulması oldukça kolay bir prosedürdür. Şekil 2.1' de de görüldüğü gibi, eğer pozitif yüklü substrat üzerinde film oluşumu başlarsa, yüzeyde birikecek ilk tabaka polianyon çözeltisine daldırılarak oluşturulur. Genellikle, yüklenmiş yüzeye sahip olan katı bir destek, zıt yüklü poliyon çözeltisine kısa bir süre daldırılır. Adsorpsiyon basamakları tipik olarak 1 dakika ve bir saat arasında sonlandığı için bu metod nispeten hızlıdır. Uygun koşullar altında, stoikiometrik yük sayılarından daha fazla (substrata bağlı) adsorplanan polimerik malzeme, yüzey yükünün değiştiğinin bir göstergesidir. Substrat polikasyon içeren ikinci çözelti ile muamele edildiğinde, ek bir polielektrolit tabaka adsoplanır. Bu işlem yüzey yükünü tekrar tersine döndürür. Polianyon ve polikasyonların birbirini takip eden bu döngüler ile adsorplanması sonucunda basamak basamak büyüyen polimer filmler oluşur. Her bir polielektrolit çözeltisine, daldırma işleminden sonra yıkanarak adsorplanan fazla polimerler yüzeyden uzaklaştırılır. Ancak bu yüzeyden uzaklaştırılan polimerler kuvvetli bağlanmış zincirler değildir [26].

#### 2.1.3.1 Mekanizması

Polielektrolit çok tabakalı filmlerin oluşturulması fikri çok basit olmasına rağmen teorik açıklaması her bir tabakanın Coulomb etkileşimlerinden dolayı oldukça karmaşıktır. Polielektrolitlerin en basit adsorpsiyon teorisi 'iyon-değişim' modelidir [27]. Adsorpsiyon sırasındaki entropik kazanımdan dolayı, adsorplanan polielektrolit başarılı bir şekilde küçük iyonlarla yarışır ve yüzey yüklerini dengeler. Aşağıdaki eşitlikte yüklü polimer segmentleri;  $Pol^-$  ve  $Pol^+$ , iyon çifti; ;  $Pol^- Pol^+$ , ve  $M^+$  ve  $A^-$  tuz karşıt iyonlardır. Alt simge olan 'm' çok tabakalı yüzeyi ifade etmektedir [28]





Tuz iyonları radyoaktif olarak işaretlenir ise, bu iyonların polielektrolitler ile yer değişimi yerinde gözlenebilmektedir. İyon-değişimi modeli termodinamik dengeye dayanmaktadır. Bu nedenle, adsorblanan polielektrolit miktarı; polielektrolitlerin yük yoğunluğuna, yüzey yük yoğunluğuna, iyonik güce ve pH değişimine bağlıdır. Bütün faktörler bu model ile açıklanmakta ve nitel olarak deneylerle doğrulanmıştır. Ancak bazı özellikler basit iyon-değişim teorisi çerçevesinde anlaşılammaktadır. Bunlar tersinmezlik ve aşırı derecede oluşumdur (overcompensation). Bu sebeple, kinetik olarak gizlenmiş denge modeli (kinetically hindered equilibrium) önerilmiştir [29]. Adsorpsiyon iki basamakta ilerler; bunlar başlangıç taşıma-adsorpsiyonu (initial transport-adsorption) ve tekrar şekillenme (reconformation) basamaklarıdır. Eğer tekrar şekillenme adsorpsiyondan daha yavaş ise, aşırı oluşum beklenir. Adsorpsiyon sırasında, polielektrolit zincirleri sadece bazı yüklü grupları ile yüzeye bağlanır ve komşusundaki yüzeyin yüklü kısımlarına yerleşmesi için tekrar düzenlenme zamanına sahiptir. Daha sonra kalan kısımlar diğer polielektrolit zincirleri ile doldurulur. Bağlanmış polimer molekülleri büyüyen bir şekilde aşırı yük oluşturur. Elektrostatik bariyer, diğer polielektrolit zincirlerini iterek bağlanmasını önler. Bu olay 'tekrar düzenlenme' dir. Polielektrolit molekülleri, yüzey tarafından elektrostatik olarak itilene kadar adsorblanır. Ancak, bu durum bağlı kısımların doygunluğa ulaştığı zamana kadar değil, doğru denge ile uyumlu olana kadar gerçekleşir.

İnce filmlerin oluşturulması sırasında tabaka kalınlığındaki değişim incelendiğinde, kullanılan substratın etkisine bağlı olarak yüzeyde biriken ilk ve son tabaka kalınlıklarının birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Substrat, polielektrolit çoklu tabakalardan daha sert ve yumuşak olduğunda zincirlerin karışması mümkün olmaz. Bu nedenle polielektrolit farklı miktarda adsorbe olur. Sonuç olarak, bu durum ilk birkaç tabaka oluşumu için çok tabakaların kalınlığında doğrusal olmayan büyümeye sebep olur. Başlangıçta gerçekleşen doğrusal olmayan büyümenin birçok örneği gözlenmiştir. Her polianyon/polikasyon çifti için kalınlık artışı sabitlenene kadar birkaç tabakanın adsorbe edilmesi gerekir [30].

### 2.1.3.2. Kontrol Faktörleri

Bu moleküler filmlerin bir özelliği ise makroskopik özelliklerin mikroskopik yapısı tarafından kontrol edilebilir olmasıdır. Kendiliğinden düzenlenen bu filmlerin kalınlıkları, genellikle sulu ortamdaki poliyon daldırma çözeltilerine tuz eklenerek arttırılır [31]. Çözelti içindeki polielektrolitlerin zincir konformasyonu tuz varlığından şiddetli bir şekilde etkilenir. Polielektrolit çözeltilere tuz eklenmediğinde zincir neredeyse tamamen uzanmış, çubuk konfigürasyonda mevcut olduğu gibi polielektrolit zincirler içindeki benzer yükler birbirini iter. Ortama tuz ilave edildiğinde, karşıt iyonlar bazı yükleri sararak (screen), polielektrolit zincirinin rastgele yumak konfigürasyonuna katlanmasına izin verir. Zincir, çözeltideki konfigürasyonunu substrata adsorbladığında korursa, çok tabakalı filmin yapısal özellikleri tuz derişiminden kuvvetli bir şekilde etkilenecektir. Artan tuz konsantrasyonu ile artan kalınlık, zincir yapısındaki değişim nedeni ile oluşur, aynı zamanda film yüzeyi ile polielektrolit arasındaki elektrostatik etkileşimin azalması ile sonuçlanır. Bu da yumaklaşma etkisine bağlı olarak film kalınlığındaki belirgin artışa karşı gelmektedir. Eklenen tuz ile polielektrolitlerin yüzeyde birikmesini sağlamak için, polimer ile yüzey arasındaki etkileşime ek olarak genellikle kovalent olmayan etkileşimlere (örn; hidrofobiklik, dipolar etkileşimler), başvurulması gerekmektedir. Polielektrolit çok tabakalı ince filmlerin büyümeleri büyük ölçüde polielektrolitlerin yük yoğunluğundan etkilenmektedir. Belli bir kritik yük yoğunluğunun altında, çoklu tabakaların oluşmadığı gözlenmiştir. Birçok çalışmada, yüklü ve yüksüz monomer birimleri içeren kopolimerlerin kullanılması ile değişimli olarak biriktirilmiş kuvvetli polielektrolit (PSS) çoklu katmanlarının eldesinde yük yoğunluğunun rolü incelenmiştir. [26, 32]. Kritik yük yoğunluğu üzerinde adsorblanan miktarların yük yoğunluğu ile düzenli olmadığı ve maksimum ara değer gösterdiği bulunmuştur. Ancak, yüzey yükünü telafi etmek için azalan yük yoğunluğu ile yüzeye daha fazla molekül adsorbladığı görülmüştür. Kritik bir yük yoğunluğunun altında, iki durum ayırt edilebilir. (i) çok düşük polimer yüklerinde, polimer molekülleri arasındaki etkileşimler yüzey kompleksleşmesine yol açmak için çok zayıftır, (ii) daha yüksek polimer yüklerinde, kompleksleşme oluşur fakat belirli kopolimer zincirleri zayıf olarak bağlıdır. Bir sonraki adsorbsiyon adımlarında, karşıt yüklü polielektrolite maruz bırakma zayıf bağlanmış kopolimer zincirlerinin uzaklaşmasına sebep olur. Elektrostatik etkileşimlerden entalpik kazanım küçük olduğunda, zayıf yüklü malzemelerde olduğu gibi, kompleksin

oluşumunda entropik tercih göz önünde bulundurulur. Sebebi ise, kompleksler içerisinde bulunan polielektrolitlerin bir yüzeyde bulunan çoklu tabakalara göre daha fazla serbestlik derecesine sahip olmasıdır. Kritik yük yoğunluğu, polielektrolitler arasında H-bağları, hidrofobik ve yük transferi gibi elektrostatik olmayan etkileşimler mevcut ise değeri çok düşük olacaktır. Schoeler ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [33], PAA'da çok tabakalı oluşumu ve düşük miktarda yüklü akrilamid içeren kopolimerin ancak %8 oranındaki yük yoğunluklarında mümkün olduğu, bunun sebebinin ise ikincil etkileşimlere (Hidrojen bağı) bağlı olduğu açıklanmıştır. Ayrıca, sadece H-bağı etkileşimleri kullanarak yüksüz polimerler ile çoklu tabakaları oluşturmak mümkündür. Bununla beraber, PSS ve dialildimetil amonyum klorür (DADMAC) ve N-metil-N-vinilasetamit (NMWA) 'in kopolimerinden çoklu tabakaların oluşumunda kararlı filmlerin oluşturulabilmesi için yük yoğunluğunun %75 ile %53 arasında olması gerekmektedir [34]. Zayıf polielektrolit çoklu tabakaların, moleküler düzenlenmesi, yapısı, ve kalınlığı daldırma çözeltisinin pH değerine son derece duyarlıdır. Bu durum öncelikle zayıf elektrolitin lineer yük yoğunluğunun, polimerin pKa değerine yakın olan değerlerdeki pH değişimi ile açıklanmaktadır [35]. Bu nedenle, daldırma çözeltisinin pHındaki basit bir ayarlama yolu ile PAA ve PAH gibi zayıf elektrolitlerin lineer yük yoğunluğunu sistematik olarak değiştirmek mümkündür. Örneğin PAA (pKa ~ 5), düşük pH'da (<4) biriktirildiğinde, kısmen iyonlaşmış PAA düğümce zengin konformasyonlarda adsorplanır. Bunun tam tersi olarak, PAA yüksek pH'da (>6) biriktirildiğinde, tamamen yüklenmiş moleküller ince, düz katmanlar oluşturmaktadır. Daldırma çözeltisinin pH'ı sadece adsorplanan polimerin iyonlaşma derecesinden değil yüzeye önceden adsoblanan polimerden de etkilenebilir. Bu durum, moleküler düzenlenmenin değiştirilebilmesi için karmaşık bir parametre oluşturmaktadır. Shiratori ve Rubner [36] adsorblanan polikasyonun veya polianyonun katman kalınlığının basitçe pH'ı kontrol ederek, 5 ile 80 °A arasında değişebileceğini göstermişlerdir. Tamamen yüklü zincir, hemen hemen tam olarak yüklenmiş karşıt yüklü zincir ile birleştirildiğinde çok kalın tabakalar elde edilmiştir. PAA/PAH sistemi için, tabakaların bileşiminin, tabaka nüfuz etme (interpenetration) derecesinin ve yüzeyin ıslanabilirliğinin çözeltilerin pH'larını değiştirerek kontrol edilebileceği gösterilmiştir. Buna ek olarak, önceden biçimlendirilmiş PAA/PAH çoklu tabakalarının pH-indüklenmiş [37] veya tuz

indüklenmiş [38] çok tabakalardan nanoporoz filmlerin elde edilebileceği belirtilmiştir.

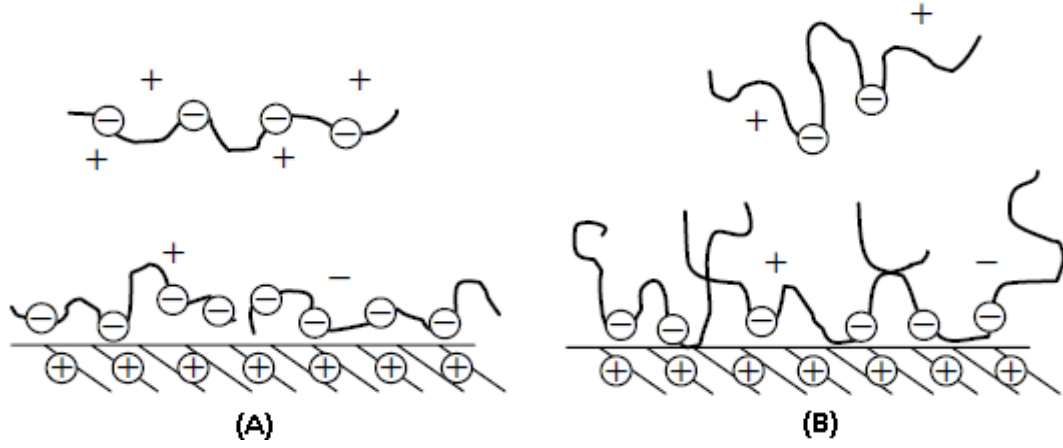
### 2.1.3.3. Polielektrolitlerin Adsorpsiyonu

Katı yüzeyle etkileşim halinde olan yüklü makromoleküllerin fiziksel özellikleri benzer yüzeye sahip yüksüz makromoleküllerden temel olarak farklıdır. Nötral polimerlerde, polielektrolit tabakalar elektrostatik etkileşimler tarafından baskılanmıştır. Yüklü polimer zincirleri arasındaki itme; polielektrolit moleküller arasındaki elektrostatik etkileşimleri, yüzeyi, substratla etkileşimin kuvvetini ve tabakaların fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Yüzeye adsorbe olan polielektrolitlerin (ve genellikle polimerler) konformasyonları üç alt zincir başlığı altında isimlendirilir: Bunlar, substratla bütün birimleri etkileşim halinde olan *zincir kısmı*, iki zinciri birleştiren ve yüzeyle etkileşimi olmayan *düğüm kısmı*, ve adsorbe olmayan zincir sonları *kuyruk kısmıdır* [39].

Polielektrolitler arasındaki elektrostatik etkileşimler ve zıt yüklere sahip yüzey adsorpsiyonunda önemli rol oynamasına rağmen, adsorpsiyonda entalpiden çok entropi yürütücü kuvvettir [40]. Poliyonların zıt yüklü yüzeylerle kompleksleşmesi karşı iyonların ortaya çıkmasına neden olur ve sistemin entropisi artar. Entropi artmasının diğer bir nedeni de çözücü moleküllerinin polimer-bağlı iyon gruplarını çözmesidir. Yüzey-karşı iyon ve polielektrolit-karşı iyon etkileşimleri, yüzey-polielektrolit ve anyon-katyon etkileşimleri ile yer değiştirdiği için entalpi değişimi düşük olmaktadır.

Elektrostatik etkileşimlerin öneminden dolayı, polielektrolitlerin adsorpsiyonu, pH, iyonik kuvvete bağlı olan yüzey ve polimer yükleri gibi elektrostatik parametrelerden çok etkilenir. Zıt yük içeren yüzeye kuvvetli bir elektrolit adsorplandığında, zincirler arasındaki itme kuvvetlerinden dolayı ince tabakalar oluşur [41]. Ortama tuz eklenmesi ile adsorplanan miktarın artmasının yanında adsorplanan tabaka da daha kalın olacaktır.

Zayıf elektrolitler için pH değişimi, tuz eklenmesi, molekül ağırlığı ve elektrostatik olmayan etkileşimlere bağlı olarak adsorpsiyon karakteri değişir [42]. pH değeri azaldıkça, polielektrolitler üzerindeki yükler azalacaktır. Bu durumda, zincir-zincir arasındaki itme kuvvetleri daha az baskın hale gelecek ve adsorplanan miktar artacaktır (Şekil 2.3).



**Şekil 2.3.** Farklı yüklü yüzey üzerinde adsorplanan zayıf polielektrolitlerin konformasyonu (a) yüksek yük yoğunluğunda ve (b) düşük yük yoğunluğunda [42]

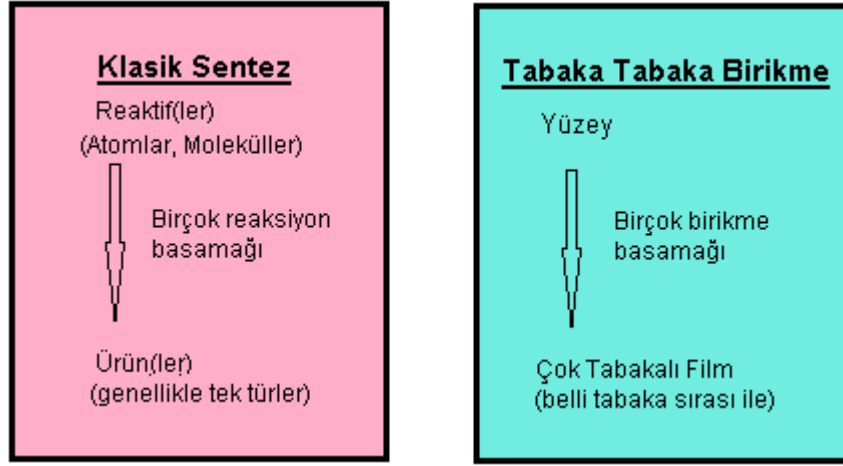
Eğer yüzey ve polianyon zıt yüklere sahipse ve zincirlerle yüzey arasındaki etkileşim çok büyük değilse, pK değerinin 1-1.5 birim altındaki pH değerlerinde maksimum adsorpsiyon olur. Eğer pH değeri çok düşükse, polielektrolitlerdeki elektrostatik yük değeri düşer [43]. Polielektrolit ve yüzey arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri yok olur ve adsorplanan miktarda düşüş görülür.

Polielektrolitlerin adsorpsiyonu tuz etkisi ile artabilir (kuvvetli polielektrolitler) veya azalabilir (düşük yük yoğunluğu olan zayıf polielektrolit).

Polielektrolit adsorpsiyonunun bir önemli davranışı da aşırı yüklemidir. Düzlemsel yüzeyin yükü, zıt yüklü polielektrolitlerin adsorpsiyonu nedeniyle değişebilmektedir.

#### 2.1.4. Tabaka Tabaka Kaplama Tekniğinde Bileşenlerin Seçimi

Tabaka tabaka kaplama tekniği çoğu zaman tek bir tabaka üzerinde önceden tanımlanan tek ve belli bir tabakanın birikmesi işlemidir. Bu özelliği ile kimyasal tepkime düzenine benzer. Farklı bileşikler ya da maddeler arasında kimyasal tepkime ile her bir sentez basamağında belli bir verimle belli bir molekül oluşturulurken, tabaka tabaka kaplama tekniğinde tek bir tür ya da karışım adsorpsiyonu ile belli bir verimle, öngörülen tabaka sırasıyla yüzeyde birikme ve çok tabakalı filmlerin oluşumu vardır. Molekül sentezinde birçok tepkime basamağı olduğu gibi tabaka tabaka kaplama tekniğinde de birçok adsorpsiyon basamağı ile çok tabakalı filmler oluşturulur. Ancak kimyasal sentez için gerekli olan reaktifler belli moleküller ile sınırlıyken, tabaka tabaka kaplama tekniğinde kullanılacak malzemeler çok çeşitlidir ve sayıları oldukça fazladır. Şekil 2.4 'de klasik sentez ve tabaka tabaka birikme arasındaki benzerlik gösterilmiştir.



**Şekil 2.4.** Klasik sentez ve Tabaka Tabaka Birikme

Bugün çok tabakalı filmlerin oluşturulmasında genel olarak elektrostatik etkileşimler kullanılmaktadır. Ancak bunun dışında birçok etkileşim bulunmaktadır. Bunlar, verici/alıcı etkileşimler, hidrojen köprüsü, adsorpsiyon/kurutma döngüleri, kovalent bağlar, stereo kompleks oluşumu ya da spesifik tanımlama olarak sınıflandırılabilir [1]. Filmi oluşturacak bileşenler arasındaki etkileşimi test etmek için ilk olarak, kullanılan reaktiflerin her ikisini de çözen çözücü ile çözeltileri hazırlanır. Bu çözeltiler birbiri ile karıştırıldığında çökme gerçekleşiyor ise tabaka tabaka kaplama tekniği için uygundur. Ancak bu çok basit bir testtir. Çökme gerçekleşmeyen bazı bileşenler için de tabaka tabaka kaplama yapmak mümkündür.

Her bir tabakanın kesin yapısı ve sonuçta hazırlanmış çok tabakalı filmin özellikleri; derişim, adsorpsiyon zamanı, iyonik kuvvet, pH ya da sıcaklık gibi parametrelerin kontrolüne bağlıdır.

#### **2.1.5. Tekrarlanabilirlik ve Birikme Koşulları Seçimi**

Tek bir tabakanın en belirgin özelliği, kaplama yapılan yüzeyin doğasına ve birikme koşullarına bağlı olan kalınlığıdır. Kaplama yapılan yüzeyle ilişkili olarak önemli kabul edilen parametreler, yüklenmiş grupların doğası ve yoğunluğu, bölgesel hareketlilikleri (polimerik yüzey olması durumunda) ve yüzey pürüzlülüğüdür. Diğer önemli parametreler ise çözücü, adsorbe edilen türlerin derişimi, adsorpsiyon zamanı, sıcaklık, eklenen tuzun konsantrasyonu ve yapısı, temizleme zamanı, ortamdaki havanın nemliliği, kurutma, adsorpsiyon, daldırma hızı ve benzeridir.

Doğru birikme koşullarının seçimi kolay değildir. Çünkü deneysel kısıtlamalar araştırma ve uygulamasına göre farklılık gösterir. Hedef kalınlığı, hedef pürüzlülüğü, hedef fonksiyonelliği gibi film parametrelerine karar verilmeli ve optimize edilmiş bir birikme (deposition) prosedürünün sonucu olmalıdır. Polielektrolit çok tabakalı filmlerin hazırlanmasında kullanılan bazı yol gösterici ilkeler [1]:

- 1) Daha uzun adsorpsiyon süreleri tekrarlanabilir sonuçlar verilmesini sağlar. Şu bir gerçektir ki, adsorpsiyon plato değerine adsorpsiyon süresi ve adsorbe edilen bileşenlerin derişimine bağılı olarak ulaşılır. Adsorpsiyon zamanını saniye skalasında tekrarlayabilmek çok zordur. Bu durum özellikle adsorpsiyon platosundan çok uzaklaşılırsa, büyük ya da gelişigüzel şekilli yüzeyler üzerine kaplama yapılmışsa gerçekleşir. Adsorpsiyon zamanındaki küçük farklılıklar dahi adsorpsiyon başlangıç fazında adsorplanmış kütlede büyük farklılıklara yol açar. Ancak adsorpsiyon zamanındaki daha büyük farklar adsorpsiyon platosuna yakın olan adsorplanan kütlede yalnızca küçük farklılıklara yol açacaktır. Adsorpsiyon kinetikleri, kuvars kristal mikroterazi (quartz crystal microbalance) ile takip edilebilir.
- 2) Temizleme çözeltisi hacmi, birikme çözeltisinde istenmeyen kirlenmeleri önlemek açısından oldukça önemlidir. Bu durum özellikle daldırmalı kaplama tekniği ile hazırlanan çok tabakalı filmler için geçerlidir. Temizleme çözeltisi hacmi dikkatli bir şekilde hesaplanmalı ve istenmeyen kirlilikler önlenmelidir. Substrat biriktirme çözeltisine daldırıp çıkarıldığında, birikme çözeltisi substrat yüzeyine tutunarak ince bir film oluşturur. Bu yüzeye tutunan filmin kalınlığının birkaç mikron olduğu tahmin edilir. İlk yıkama çözeltisinin seyreltme faktörü yapışan sıvının tahmini hacminin ilk yıkama çözeltisi hacmine bölünmesi ile bulunur. Diğer her bir yıkama çözeltisi için seyreltme faktörü artacaktır. Yıkama çözeltilerinin sayısı ve hacmi seçiminde tüm seyreltme faktörü en az  $1:10^6$  olmalıdır. Aksi takdirde, substrat yüzeyine tutunan sıvı bir sonraki birikme çözeltisinde kirlenmelere sebep olacaktır. Özellikle büyük yüzey alanlarında ve çok sayıda biriktirilmiş tabakalarda çapraz kirlenme ve adsorplanan moleküllerin derişimlerinin düşüşü dikkate alınmamaktadır.

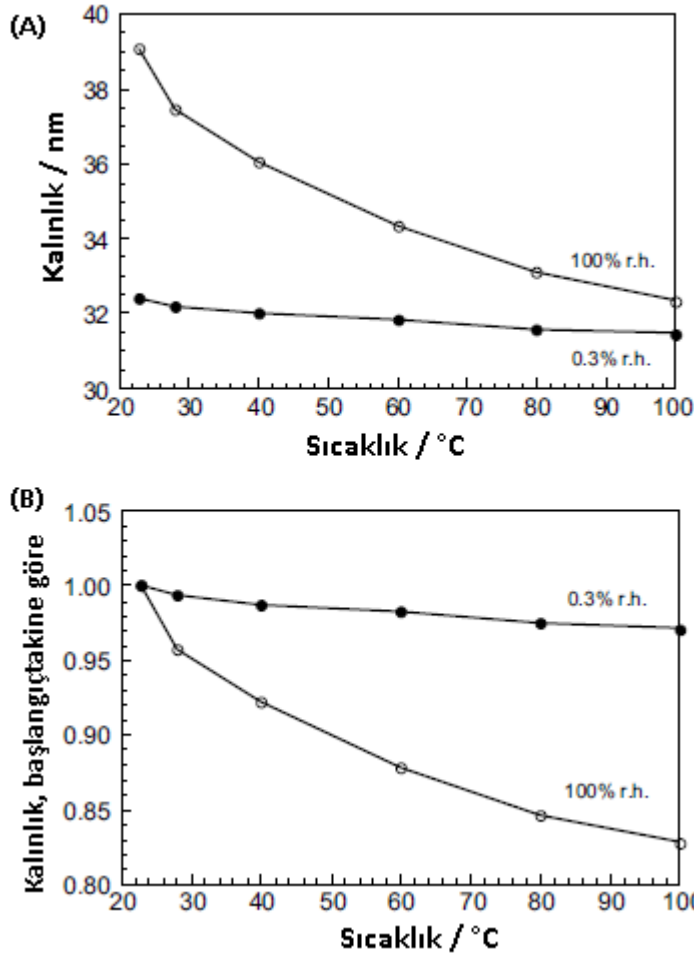
- 3) Tekrarlanabilirliği sağlaması için kaplanacak yüzeyin fonksiyonel gruplarla kaplanması önemli bir parametredir. Birçok tabaka tabaka kaplanmış film tabaka sayısından bağımsız olarak, fonksiyonel grupların yoğunluğu ile doğrusal büyüme gösterir. Ancak bu duruma her zaman rastlanmaz. Tabaka büyümesinin durması, genel olarak sadece birkaç fonksiyonel grup içeren molekül ya da objeler ile ilişkilidir. Çok fazla sayıda fonksiyonel grup içeren moleküller (rneğin, yüksek polimerizasyon derecesi) için bu tür tercih edilmeyen düzenlenmelere tabaka büyümesi sırasında daha az rastlanır. Ancak tekrarlanabilir tabaka tabaka birleşmelerde sadece iki farklı fonksiyonel grup içeren moleküller kullanılır.

Tabaka tabaka kaplama tekniğinin iyi bir şekilde sonuç verebilmesi için birikme koşullarının mümkün olduğunca sabit tutulması gerekir. Bu durum tekrarlanabilir sonuçlar alınmasını da sağlayacaktır. Eğer bu koşullar sağlanırsa, örneğin 10 tabakalı hazırlanmış filmlerin kalınlığı yaklaşık %1 'i kadar değişim gösterir.

#### **2.1.6. Tabaka Tabaka Kaplanmış Filmlere Sıcaklık ve Nem Etkisi**

Hazırlanan çok tabakalı filmlerin analiz sonuçlarını karşılaştırırken, sadece birikme koşullarının sağlanması yeterli değildir. Bunun dışında ölçümler sırasındaki diğer çevresel koşullarda önemlidir [44]. şekil 2.5' de her bir birikme zltisi 2M sodyum klorür içeren, (PSS/PAH)<sub>8</sub> ok tabakalı film kalınlığına ölçümler sırasındaki sıcaklık ve nem etkisi gösterilmiştir. şekil 2.5.(a)'da belli sıcaklıklarda film kalınlığındaki farklılık tamamen filmdeki su içeriğinin değişmesine bağlıdır, negatif genleşme sabitine ise bağlı değildir. Bu fark suyun filmde uzaklaştırıldığı yüksek sıcaklıklarda belirginliğini kaybetmiştir. şekil 2.5.(b)' de ise şekil 2.5. a'daki grafiğin başlangıç film kalınlığına göre normalize edilmiş hali verilmiştir. Böylece sıcaklıkdaki ya da nemdeki çok küçük farklar, filmlerin şişebilirliğine bağlı olarak film kalınlığında %5-10'u kadar değişime sebep olduğu gösterilmiştir.





**Şekil 2.5.** (A) Sıcaklık ve bağıl nem etkisi ile aynı bileşimli (PSS/PAH) çoklu tabakaların film kalınlığı değişim grafiği (B) A'daki ile aynı sonuçlar ancak başlangıçtaki film kalınlığı ile normalize edilmiş haldeki kalınlık değişim grafiği [44]

### 2.1.7. Tabaka Tabaka Kaplanmış Filmlerin ve Partiküllerin Uygulama Alanları

Tekniğin basit ve çok amaçlı olmasından dolayı çok bileşenli filmlerin ve partikül kaplamaların olası bir çok uygulama alanı araştırılmaktadır. Elektronik ve fotonik malzemelerde konjuge polimerlerin, yarı iletken nano partiküllerin ve boyaların çok bileşenli ince filmleri kullanılmaktadır. Işık yayan diyotlarda (LED) poliyonlar, konjuge polimerler [45] ya da yarı iletken nanopartiküllerin [46] çok bileşenli ince filmleri kullanılır. Son zamanlarda alan etkili transistörlerin (field effect transistors) yapımında katyonik ve anyonik ftalosiyanın türevlerinin [47] çok tabakalı filmleri kullanılmaktadır. Ayrıca, fotovoltajik cihazlar boyaya-duyarlı güneş pilleri,  $TiO_2$  ve bir polielektrolitin [48] tabaka tabaka kaplanması ile elde edilir. Çok tabakalı olarak hazırlanmış azo-polimerler ve küçük boya molekülleri optik depolamada [49], yüzey destekli optik ağlarda (surface-relief gratings) [50] ve lineer olmayan optik

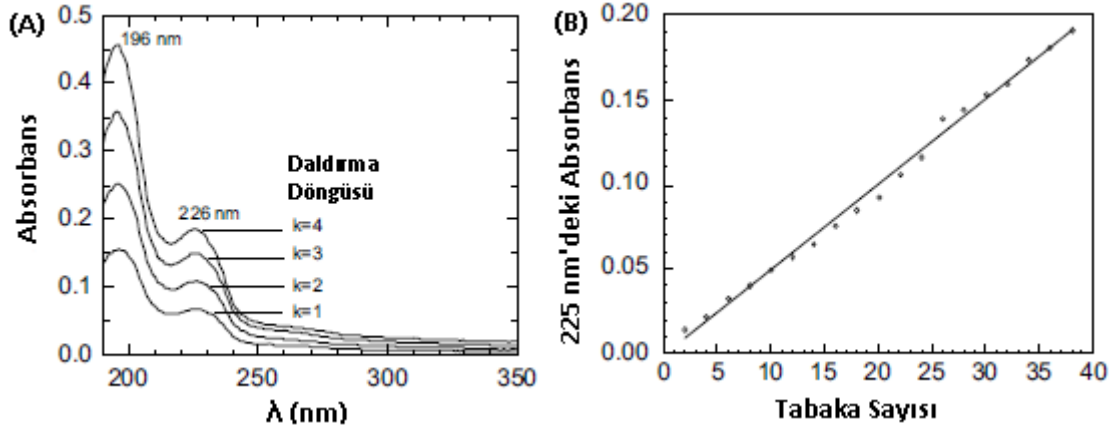
cihazlarda [51] uygulamalara sahiptir. Proteinlerin birçoğu suda çözünür ve amfoteriktir. Bu nedenle çok çeşitteki proteinin organize olması ve hiyerarşik olarak birleşmesinde elektrostatik adsorpsiyon oldukça uygundur. Bu şekilde hazırlanmış filmlerin biyosensörler [52] ve enzim immobilizasyonu [53] gibi birçok uygulama alanı vardır. Belli kimyasal ve fiziksel özelliğe sahip, film bileşiminde yeri kesin olarak belirlenmiş inorganik partiküller ve levhaların sayısız potansiyel uygulama alanı vardır. Kil tabakalar ( montmorilonit [54] ve hektorit [15] ) organik-inorganik kompozitlere dahil olmaktadır. Hibrit polimer-kil düzenlenmeleri benzersiz mekanik, elektriksel ve gaz geçirgenlik özelliklere sahiptir. Sonuç olarak, bu tür filmler gaz geçirgen membranlarda kullanılmaktadır. Rubner ve grubu PAH/PAA çok tabakalı filmleri, metalik (Ag) ve yarı iletken nano partiküllerin (PbS) [55] her ikisi içinde nanoreaktör olarak değerlendirilebileceğini bildirmişlerdir. Diğer potansiyel uygulama alanları ise, ayırma membranları [56], kromatografi kolonları [57], yüksek yük yoğunluklu piller [58] ve ışığı yansıtmayan yüzeylerdir [59].

Polielektrolitlerin kullanıldığı içi boş (hollow) kapsüllerin potansiyel uygulamaları ilaç salımı ve mikoreaktörlerdir. Küçük ilaç molekülleri ya da proteinler boşluklu kapsüllerde depo edilebilir ve uygun koşullarda (pH, tuz ve yükseltgenme) salımı gerçekleşebilir [60].

## **2.1.8. Tabaka Tabaka Kaplanmış Çok Bileşenli Filmlerin Karakterizasyon Yöntemleri**

### **2.1.8.1.UV-Görünür Bölge Spektroskopisi**

Renkli malzemelerde ve çok bileşenli filmlerde tabaka oluşumunun takibi için UV-Görünür bölge spektroskopisi kullanılmaktadır. Şekil 2.6.'da poli(stiren sülfonat)/ poli(allilamin) (PSS/PAH)<sub>n</sub> filmlerine ait UV-Görünür bölge spektrumu verilmiştir. Şekil 2.6.(a)' da çok tabakalı PSS/PAH filminin hazırlanışı sırasında, farklı adsorpsiyon döngüsü sayısındaki spektrumlar verilmiştir [61]. Şekildeki k= 1,2,3,4 değerleri çift tabaka sayısını belirtmektedir. 195 nm ve 226 nm' deki bant PSS' nin yapısındaki stirene ait aromatik kromofor gruplarına aittir. Şekil 2.6.(b)' de PSS'nin 225 nm'deki bant absorpsiyonunun yüzeyde biriken tabaka sayısına karşı grafiği verilmiştir. Grafikteki her bir tabakadaki absorbans artışı sabittir. Her bir tabakadaki absorbans Şekil 2.6.(a)' ya göre daha azdır. Çünkü birikme çözeltisindeki tuz derişimi farklıdır. Bir günlük biriktirme döngüsü gerçekleştiği için 26 tabakadan sonra doğrusal artıştan hafif sapma vardır.



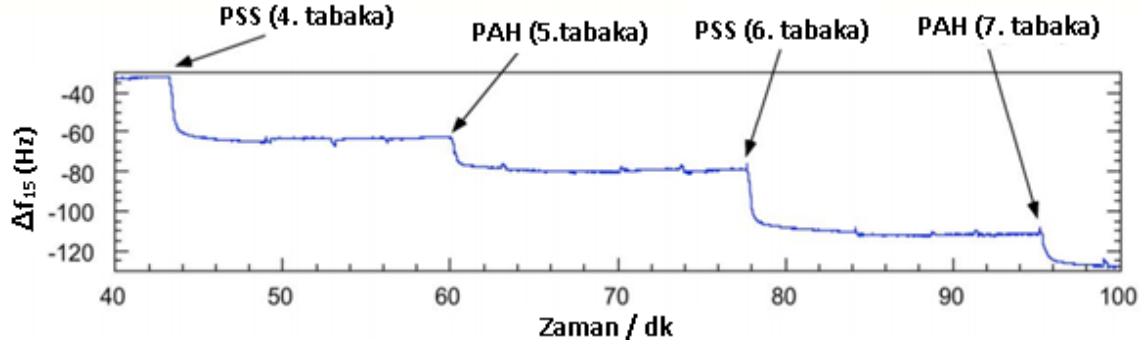
**Şekil 2.6.** (A) (PSS/PAH)<sub>n</sub> filmlerine ait UV-Görünür bölge spektrumları, (B) Artan tabaka sayısına karşılık absorbans değerindeki artış grafiği [61]

### 2.1.8.2. Kalınlık Ölçümleri

Tabakaların kalınlığı ve oluşturulan çok tabakalı filmlerin kalınlığının ölçümü için elipsometre ya da X-ışını refraktometresi kullanılmaktadır. Bu karakterizasyon metotları doğrudan kalınlık değerini verir. Ancak bu ölçümlerin yapılabilmesi için birikmenin durdurulması gerekmektedir. Bunun dışındaki birçok durumda istenmediği halde ölçümlerin kuru olarak yapılması gerekebilmektedir [1].

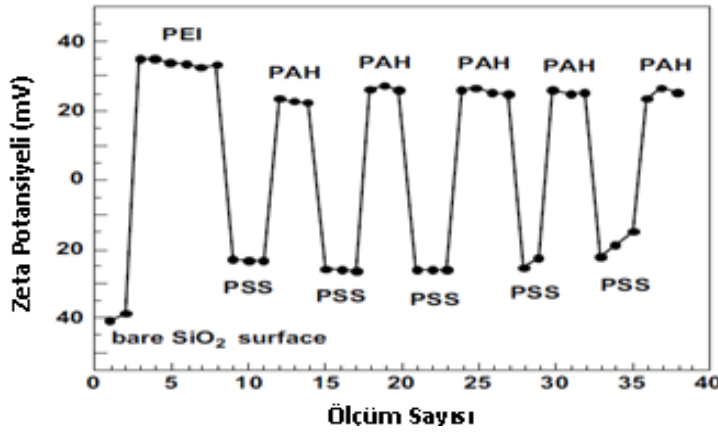
### 2.1.8.3. Diğer Karakterizasyon Yöntemleri

Bazı örnekler için yerinde (in-situ) metotlar uygundur ve bu örneklerin kuru olması mümkün değildir. Zaman ayırıcılığına (time resolution) bağlı olarak, bu metotlar adsorpsiyon kinetiğinin ve/veya çok tabakalı tekrar düzenlenmenin takibinde kullanılabilir. Kuvars kristal mikroterazi (Şekil 2.7) ve zeta potansiyeli ölçümleri (Şekil 2.8) sonuçları dışında tipik yerinde metotlarda yüzey plazmon spektroskopisi, OWLS (optical wave-guide lightmode spectroscopy), akış hücrelerinin durgun noktasında optik refraktometre, taramalı açı refraktometresi (SAR), yerinde elipsometri, yerinde AFM, yüzey kuvveti ölçümleri, ATR-FTIR spektroskopisi, X-ışınları ve nötron refraktometresi kullanılabilir. Kuvars kristal mikroterazi yeni bileşenlerin adsorpsiyon kinetiğini incelemek ve adsorpsiyon koşullarını optimize etmek için uygundur. Şekil 2.7'de polistiren sulfonat (PSS) ve poliallil amin (PAH) bileşenlerinin ard arda birikimine ait QCM (quartz crystal microbalance) sonuçları gösterilmiştir. Burada görülüyor ki, adsorpsiyon kinetikleri kaplama başlangıcında oldukça hızlıdır (her bir tabaka için yaklaşık 1-2 dakika) ve her bir tabakanın kalınlığı kendiliğinden sınırlanır. Yüzey temizleme işleminden sonra görülen bir desorpsiyon yoktur.



**Şekil 2.7.** PSS ve PAH birikimi sırasında, 4 adsorpsiyon basamağının (4,5,6 ve 7. tabaka sayılarında) devamlı (continuous) QCM (kuvars kristal mikroterazi) diagramı [1]

Tabaka tabaka birleşmeye ait ilk çalışmalarda, elektrostatik olarak tabaka oluşturmak sadece bir düşünceydi ve polielektrolit kaplamanın yüzey potansiyeli sadece bazı boyutlarda tartışılıyordu. Bu sırada birçok Zeta potansiyeli ölçümleri yayınlanmıştır. Şekil 2.8' de gösterilen diagramın ölçümlerinde kuvars kapiler kullanılmıştır ve P.Shaaf, J.C.Voegel, G. Decher ve gruplarının ortak çalışmasının sonucudur [62]. İlk tabakada polietilen imin (PEI), diğer 5 biriktirme döngüsünde PSS ve PAH kullanılmıştır. Burada görülüyor ki, çoklu tabakaların oluşumu tamamen elektrostatik çekme (yeni gelen tabaka) ve elektrostatik itme (tek bir tabaka ile sınırlanma) ile oluştuğunun bir kanıtı değildir. Bu tür ölçümler çoklu tabakaların oluşumunda, pozitif ve negatif yüklü bileşenlerin elektrostatik katkısını göstermektedir.

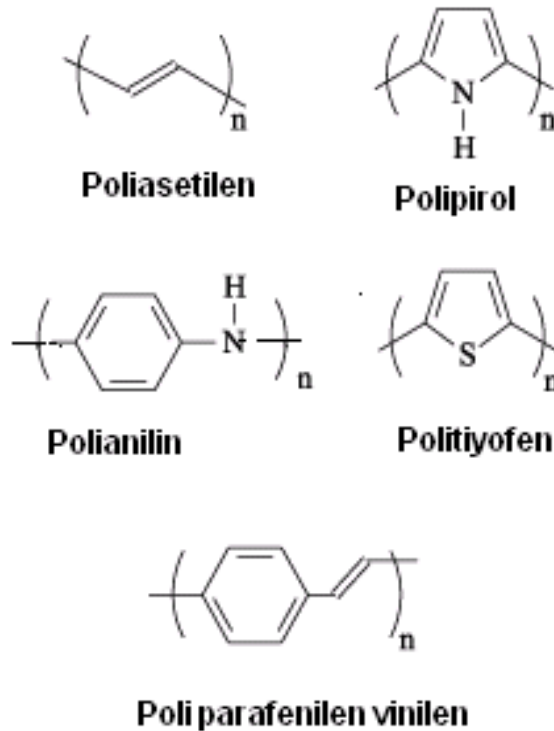


**Şekil 2.8.** PAH/PSS çok tabakalı filmin oluşumu sırasındaki zeta potansiyeli ölçüm grafiği [62]

## 2.2. İletken Polimerler

İletken polimerler, metallere kimyasal yapı ve bağ karakterleri ile diğer polimerlerden ise içerdikleri konjuge bağların varlığı ile ayırt edilebilmektedir. Bu polimerler keşfedilmeden önce, polimerler uzun yıllar yalıtkan malzemeler olarak bilinmekteydi. 1980' li yılların başında bazı polimerlerin yüksek iletken özellik gösterdiğini rapor eden bir çalışmayla konjuge polimerlere olan ilgi oldukça artmıştır [63].

Son zamanlarda son derece yoğun bir araştırma alanı haline gelmesi ise, 1977 yılında Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa' nın basit bir polikonjuge sistem olan poliasetileni klor, brom veya iyot buharı kullanarak yükseltgediklerini ve sentezlenen filmlerin iletkenliğinin oldukça yüksek olduğunu açıklaması ile başlamıştır [64]. Bu şekilde, polimer zincirleri arasına iyonların yerleşmesi ile zincir üzerinde yük taşıyıcıların oluşturulması işlemine katkılama (doping) adı verilir [65]. Poliasetilenin katkılı halinin iletkenliği 105 S/m olarak belirlenmiş olup daha önceki polimerlerden oldukça yüksek değerdedir. Şekil 2.9' da bazı iletken polimerlerin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.

### 2.2.1. İletken Polimerlerde Katkılama (Doping) İşlemi

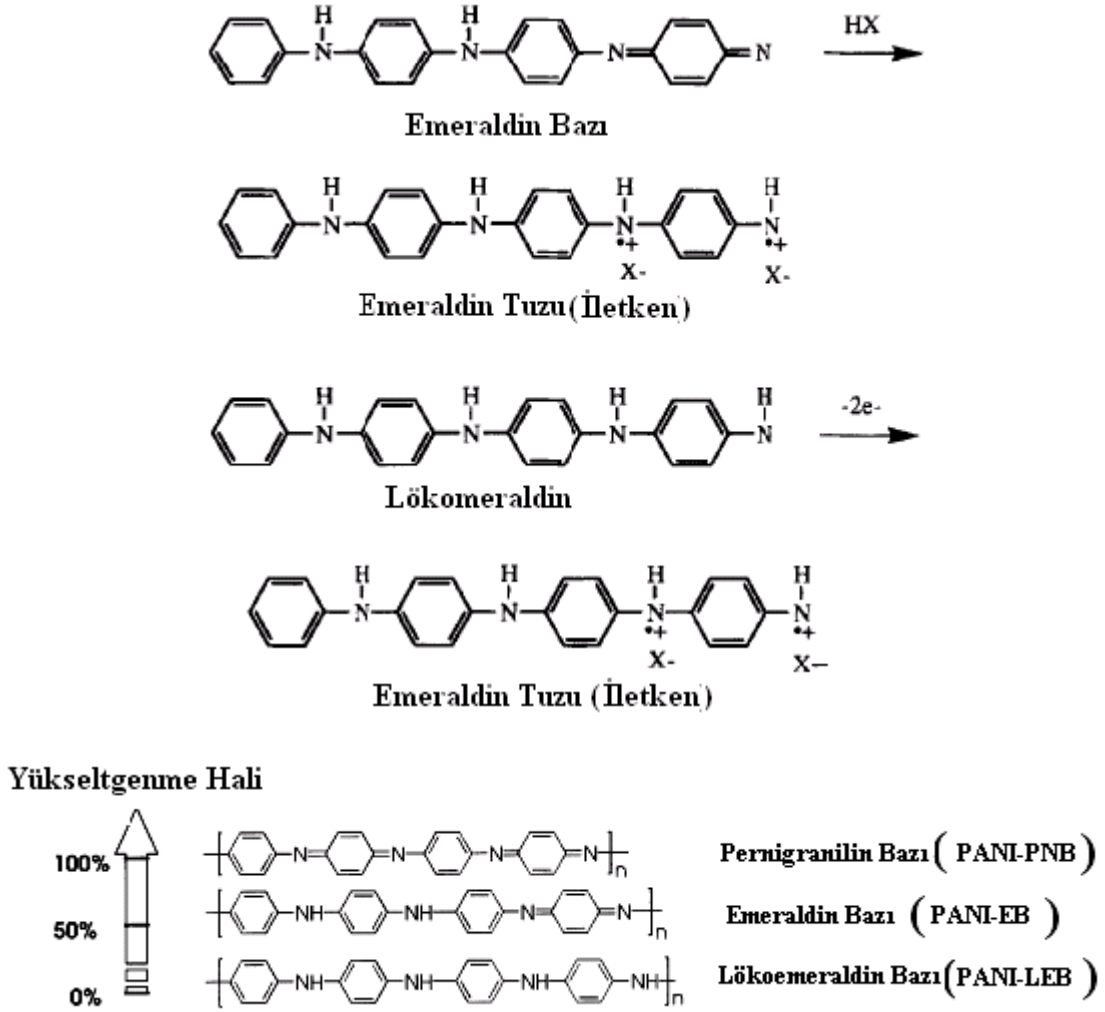
Bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesine veya elektron uzaklaştırılmasına doplama veya katkılama denir. Polimerin iletkenliğini yükseltmek için, yükseltgeyici/ indirgeyici sübstitüentler kullanılarak katkılama işlemi yapılabilir [66]. Katkılama konjuge polimerin gaz ya da çözelti fazında olan yük transfer ajanı (dopant) ile doğrudan muamelesi, ya da elektrokimyasal indirgenme/ yükseltgenme ile gerçekleştirilebilir. Katkılayıcılar ya da dopantlar, kuvvetli indirgeyici ya da yükseltgeyici maddelerdir. Bunlar nötral moleküller ve bileşikler ya da inorganik tuzlar olabilirler. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen, organik ya da polimerik dopantlardır. Dopantın yapısı ve özellikleri, iletken polimerin kararlılığında önemli rol oynar. Polimerler aşağıdaki tekniklerle katkılanabilirler [66]:

1. Gaz fazında katkılama,
2. Çözelti ortamında katkılama,
3. Elektrokimyasal katkılama,
4. Kendiliğinden gerçekleşen katkılama (self doping),
4. Radyasyon ile başlatılan katkılama,
5. İyon değişimi ile katkılama.

İlk üç teknik, kolay oluşu ve ucuz maliyetinden dolayı diğerlerine göre daha çok tercih edilmektedir. Gaz fazında katkılama prosesinde, polimer vakum altında katkılayıcı (dopant) buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında katkılama ise, çözücü varlığında gerçekleşir ve katkılama ürünlerinin hepsi kullanılan çözücüde çözünmelidir. Radyasyon ile başlatılan katkılamada hiçbir dopant madde kullanılmadan iletken polimer ile asit salabilme özelliğine sahip farklı bir polimer etkileştirilir. Diğer polimer zinciri üzerindeki yan grupların (katkılayıcı özelliğe sahip) kopması ile iletken polimer zincirinin katkılanması gerçekleşir. Kendiliğinden gerçekleşen katkılamada, iletken polimere doğrudan kimyasal sentezle dopant madde bağlanır. Elektrokimyasal katkılamada ise, elektrolitik hücre içindeki elektrotların biri ya da hepsinde iletken polimer, elektrolit çözeltisi olarak dopant çözeltisi (iyonlarına ayrışabilen bileşikler) kullanılır. İyon değişimi ile katkılamada, polimer ile aynı çözücüde çözünebilir bir tuz (ayrıştığında anyon ya da katyon dopant gibi davranacak) ilavesi ile iyon değişimi sağlanır.

### 2.3. Polianilin

İletken polimerler arasında polianilin, uzun yıllardan beri üzerinde en çok araştırma yapılan, fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından en çok dikkat çeken polimerlerden birisi olmuştur. Polianilin; anilin monomerinin ucuzluğu, polimerizasyon verimi, iletkenliğinin yüksek, kimyasal kararlılığının mükemmel oluşu ve termal özelliklerinin iyi oluşu nedeniyle diğer iletken polimerlere göre daha yaygın kullanılmaktadır. Ayrıca yalıtkan formdaki PANi-bazın (emeraldin bazı) katkılanarak iletken özellik gösteren PANi-tuza (emeraldin tuzu) dönüşebilmesi ve özellikle yalıtkan formda değişik organik ve inorganik çözücülerde çözünebilir olması gibi özelliklerinden dolayı ilgi çeken bir polimer olmuştur [67]. Polianilin; elektrik, elektronik ve diğer endüstri alanlarında kullanılmaktadır. Özellikle şarj edilebilir pillerin yapımında, polimer esaslı elektronik malzemelerde, korozyon önleyici malzemeler, aktüatörler, elektrokromik malzemeler ve sensör uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır [68]. Polianilinin yapısında; tümüyle indirgenmiş benzenoid halkaların tekrarlandığı lökomeraldin türü; nötral veya kısmen yükseltgenmiş ve kısmen indirgenmiş emeraldin türü ve tamamen yükseltgenmiş pernigranilin türleri tek başlarına veya bu türlerin değişen oranlarda karışımı halinde bulunmaktadır [69]. Polianilinin yükseltgenme basamağına göre farklı formları Şekil 2.10' da gösterilmiştir. PANi elektrokimyasal ve kimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal metot ile polimerizasyon sırasında kontrol edilebilir fiziksel ve kimyasal özellikte PANi sentezlenebilir.



**Şekil 2.10.** Polianilinin farklı formları.

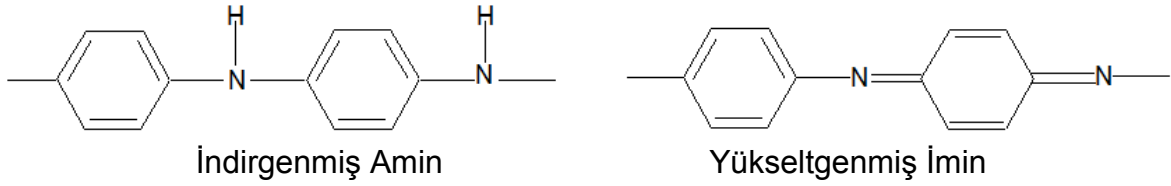
### 2.3.1. Polianilinin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

İletken polimerlerin birçoğunda iletkenlik yükseltgenme basamağının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Burada nötral polimerin ana zincirinde bulunan  $\pi$  bağlarına katılan ya da ayrılan elektron sayısına bağlı iletkenlikten bahsedilmektedir. Oysa polianilinde iletkenlik iki farklı değişkenin aynı anda bulunmasına bağlıdır. Bunlardan biri polimerin yükseltgenme basamağı, diğeri ise polimerin ana zincirinde bulunan azot atomlarının protonlanma derecesidir [70,71].



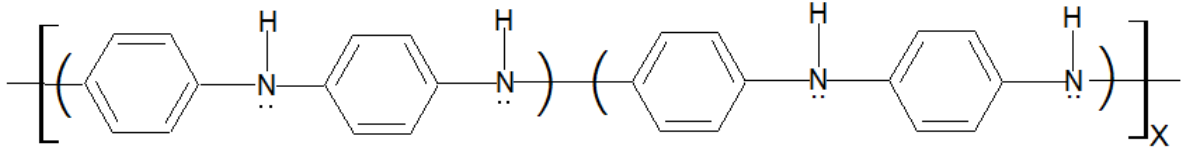
### 2.3.1.1. Yükseltgenme Basamağı

Polianilin, değişik oranlarda indirgenmiş amin ve yükseltgenmiş imin gruplarından meydana gelmektedir.



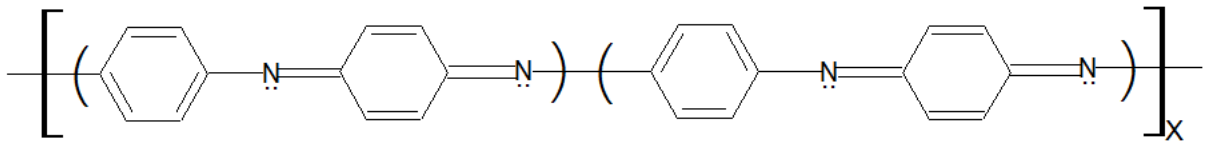
**Şekil 2.11.** Polianilinin indirgenmiş ve yükseltgenmiş formları

Polimerin yükseltgenmiş birimlerinin kesri (imin gruplarının içeriği), (1-y) formülü ile verilmektedir. Bu eşitlikte y, polimerin yükseltgenme seviyesine bağlı olarak 1, 0.5 ve 0 değerini alabilir ve polimer ana zincirindeki amin gruplarını ifade eder. (1-y)=0 olduğunda, polimer yapısında yükseltgenmiş (imin grubu) herhangi bir grup yoktur. Bu demektir ki, polimer zinciri üzerinde yalnızca amin grupları vardır ve polianilinin bu formu 'lökoemeraldin bazı' olarak adlandırılmaktadır. Lökoemeraldin bazı formu açık sarı renktedir.



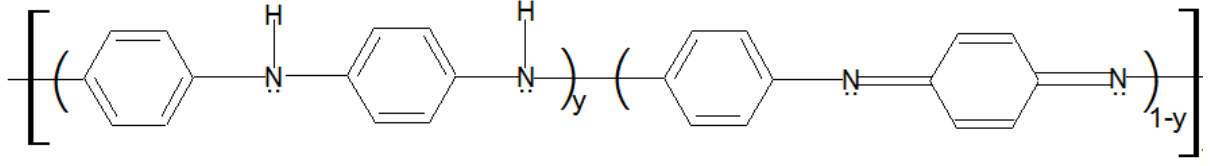
**Şekil 2.12.** Polianilinin lökoemeraldin bazı formu

Tamamen yükseltgenmiş formunda ise, (1-y)=1 'dir ve 'pernigranilin baz' olarak adlandırılmaktadır. Pernigranilin bazı formu açık mor renktedir.



**Şekil 2.13.** Polianilinin pernigranilin bazı formu

Yarı yükseltgenmiş formunda, indirgenmiş grup (amin) sayısı ile yükseltgenmiş (imin) sayısı birbirine eşittir ve (1-y)=0.5' tir. Polianilinin bu yapısı çok özel bir öneme sahiptir ve 'emeraldin' yükseltgenme basamağı olarak adlandırılmaktadır. Emeraldin-baz formu koyu mavi, protonlanmış emeraldin-tuz formu yeşil renklidir.



**Şekil 2.14.** Polianilin'in emeraldin yükseltgenme basamağı

### 2.3.1.2. Asit-Baz Davranışları

Polianilin'in asitlik sabitinin belirlenmesi çalışmalarında,  $H_2SO_4$  içinde amonyum persülfatla yükseltgenmesi sonucu elde edilen polianilin'in, kuvvetli ve zayıf asit olmak üzere iki asitlik fonksiyonu olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca bu çalışmalarda, bu iki asitlik özelliğinin polimerizasyon sıcaklığına ve yükseltgeyici derişimine bağlı olmadığı belirlenmiştir. İki asitlik fonksiyonunun varlığı, sülfat ve klorür komplekslerinin oluşması ile kanıtlanmıştır. Özellikle zayıf asidik özelliği, anyonun türüne göre değişmektedir.  $pK$  asitlik sabitinde meydana gelen değişikliklerin polimer ve katkılayıcı (dopant) anyonlar arasında meydana gelen elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığı açıklanmıştır [72].

MacDiarmid tarafından yapılan [73] XPS çalışmalarında, protonik asitlerde emeraldin bazının protonlanmasının azot atomları üzerinden gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu sonuca polimer zincirlerinde lokal geometrik değişikliklerin oluşması ve elektronik yüklerin azot atomları üzerinde lokalize olmasının neden olduğu belirtilmiştir.

### 2.3.1.3. Çözünürlük

İletken polimerler içinde polianilin azda olsa çözünebilen tek polimerdir. Polianilin'in bu kadar az çözünürlüğe sahip olmasının açıklığa kavuşturulmasında iki temel nokta üzerinde durulmaktadır. Bunlardan birincisi, gerçekten çözünmeyen kısmın yüksek molekül ağırlığına sahip polimer kesri olup olmadığı, ikincisi ise çözünmeyen bu kesrin çapraz bağlı olup olmadığıdır [74].

PANi-tuz formu genellikle bazı aminler ve hidrojen bağı içeren çözücüler tarafından azda olsa çözünebilmektedir. Pirolidon ve 3-propilamin gibi çözücülerde daha kolay çözünebilmektedir [75]. Ayrıca, polianilin tuz yapısının DMF ve THF de hiç çözünmediği ancak % 97'lik  $H_2SO_4$  çözücüsünde tamamen çözündüğü belirtilmiştir. PANi- tuz (emeraldin-tuz) yapısı çok az çözünürlüğe sahip olmasına karşın, PANi – baz (emeraldin-baz) formu bazı organik ve inorganik asitlerle ve

çözücülerde çok daha iyi çözünürlüğe sahiptir. PANi-baz (emeraldin-baz) ile yapılan çalışmalar sonucunda, oda sıcaklığında; % 80 sulu asetik asit, % 60 ve % 88 sulu formik asit, dimetil sülfoksit (DMSO), dimetil formamit, N-metilpirolidon (NMP) ve tetrahidrofuran (THF) çözücülerinde oldukça iyi çözüldüğü belirtilmiştir [74,75].

### **2.3.2. Polianilin'in Fiziksel Özellikleri**

#### **2.3.2.1. Morfoloji ve Yapı**

PANi filmin elektrot üzerindeki homojenliği ve tutunabilmesi (adherence) uygulanan sentez yöntemine bağlıdır. Diaz, [76] sabit potansiyel uygulayarak yaptığı sentezde PANi filminin elektrot yüzeyine tutunmasının daha zayıf, buna karşılık; potansiyel döngüsü (potential cycling) uygulanarak yapılan sentezle elde edilen PANi filmin tutunmasının daha iyi olduğunu göstermiştir. Kitani ve grubu [77] Diaz'ın geliştirdiği metodu kullanarak PANi'nin polimerizasyonunu gerçekleştirirken, elektrot üzerinde, başlangıçta ince ve homojen olan bir tabakanın oluştuğunu ve sonrasında amorf yapıda toz polimerin oluştuğunu dolayısı ile elektrot yüzeyinden kolayca ayrıldığını belirtmiştir. Ayad ve grubu [78] PANi filmler ile yaptıkları çalışmalarda, 150 nm' den daha kalın olan birikmelerde homojen film elde edilmediğini göstermiştir. Monomerin doğrudan elektrot üzerinde yükseltgenme ihtimali ilk tabakaların oluşmasından sonra yükseltgenmesi ihtimalinden daha büyük olduğu için ilk PANi tabakaların daha yoğun olacağı sonucunu çıkarmışlardır.

Bu nedenle PANi zincirinin çok sayıda olası kimyasal yapısı mevcuttur. Yapısının hem elektronik olarak uyarılması ve indirgenmesi, hem de safsızlıklardan dolayı protonlanması ve protonlarının uzaklaştırılmasından dolayı moleküler düzenlenmenin kesin olarak açıklığa kavuşturulması çok zordur. Nötral ve protonlanmış PANi' de birbirine komşu konumda olan aromatik hidrojen atomları birbirlerini iter.

Langer [79] yapmış olduğu teorik yapı analizi sonucunda para-birleşme (para-coupling) ile cis-cisoid, trans-cisoid ve trans-transoid yapıların oluştuğunu göstermiştir. PANi, trans-transoid yapıda bile olsa altı-üyelik halkaların kuvvetli sterik engelleme sebep olacağı için düzlemsel yapıda olamayacağı sonucuna varılmıştır.

Genel olarak, ister kimyasal ya da elektrokimyasal yolla sentezlensin polimerin kimyasal yapısı ve fiziksel özellikleri tamamen sentez yöntemine ve pH, reaktantların ve ürünlerin derişimlerine, yükseltgenme potansiyeli gibi koşullara bağlıdır [80,81].

Nötral PANi'nin yükseltgenmesi sonucunda, indirgenmiş halinin gerçek yapısı bozularak kinonoid yapı oluşturur ve yeni orbitaller ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, spektroskopik çalışmalar sırasında uyarılmalar ve iyonlaşmalar meydana gelmektedir. Bu durum verilerin yorumlanmasını güçleştirmektedir. Yapı analizlerinde (X-ışınları difraksiyonu gibi) karşılaşılan en önemli sorun ise bu polimerin amorf karakterli olmasıdır.

Taramalı elektron mikroskopu kullanılarak yapılan bir çalışmada katılanmış (doplanmış) amorf PANi' de bir termal geçiş belirlenmiş ve polimer içinde yönelmeler ile kısmi kristalin bölgeler olduğu belirtilmiştir [82].

### **2.3.2.2. Manyetik Özellikleri**

Landerich ve Tranayrd tarafından yapılan elektron spin rezonans (ESR) deneyleri PANi'nin oldukça paramanyetik olduğunu ve değerinin 1019 ile 1023 spin/g olduğunu göstermiştir. Polianilin'in Pauli spini ilk olarak MacDiarmid ve Epstein'in kimyasal yolla sentezlediği PANi'de görülmüştür [83]. Bu gözlem çok önemlidir çünkü PANi'nin metalik karakterini ortaya koymaktadır [84]. Genius ve Lapkowski [85] ESR deneyleri ile PANi'nin voltametrik döngüsü boyunca iki polaron-bipolaron bileşmesini açıkça göstermiştir. Spin sayıları ileri ve geri voltametrik döngülerde artar ve azalır, PANi'nin iki redoks döngüsü arasındaki geçişlerinde değer neredeyse sıfırdır.

### **2.3.2.3. İletkenlik Mekanizması**

Polianilin'in iletkenlik mekanizmasını açıklamak için yapılan çalışmalar sonucunda, PANi-tuz (emeraldin-tuz) ve PANi-baz (emeraldin-baz) şeklinde pH' ye duyarlı iki farklı kimyasal yapısının olduğu görülmüştür. Bu polimerin iletken olan formunda (emeraldin-tuz yapısı) iletkenlik, konjüge  $\pi$  bağlarında bulunan  $\pi$  elektronları üzerinden sağlanmaktadır [86].

Wnek [87] yaptığı bir çalışmada elektrokimyasal yöntemle hazırlanmış PANi için önerdiği iletkenlik mekanizmasında, PANi'nin protonlanması esnasında katyonların geliş güzel reaksiyonlarla yarı kinon radikal-katyonlara (polaron) dönüştüğünü ve

gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucunda oluşan polaron yapıların tüm zincir boyunca taşınması sonucunda iletkenliğin sağlandığını belirtmiştir.

MacDiarmid ve grubu yaptıkları çalışmada [83], ideal emeraldin-baz yapısının 1:1 diamin ve diimin birimlerinin tekrarlanması ile elde edilen kopolimer olduğunu belirtmiş ve bu yapının Brönsted asitleri ile etkileştiğinde, imin grubunda bulunan azot atomları protonlanarak indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri ile radikal katyonları oluşturdukları tespit edilmiştir. Bu durum, diamin ve diprotone diimin yapılarının kararsızlığı olarak bilinmekte ve elektronik yapının yeniden düzenlenmesi ile semikinon radikal katyonlar oluşturmaktadır. Böylece polaron yapı ortaya çıkmaktadır. Bu açıklamalara göre, protonlanma derecesi ve bunun sonucunda iletkenlik, protonlanma amacı için kullanılan Brönsted asitlerinin pH değişimi ile kontrol edilmektedir [88]. PANi ile etkileştirilen asitin pH' sı 4' den büyük olursa, emeraldin formundaki PANi protonlanmamıştır (undoped) ve yalıtkan özellik göstermiştir. Bunun sebebi, protonlanmamış imin azot atomları ve bağlı olduğu kinonoid grupların, zincir boyunca ve zincirler arasında gerçekleşen elektron iletimi için engel oluşturmasıdır. pH 4'den düşük olduğunda ise iletken olarak davranmaya başlar, 1'den düşük olursa kinon diimin kısımları tamamen protone olur ve iletkenlik en yüksek değerine ulaşır.

#### **2.3.2.4. Termal Kararlılık**

Polianilinin termal özellikleri, yapılan birçok araştırma sonucunda belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, polianilinin ısısal davranışının diğer polimerlerden farklı olduğu görülmüştür. Polimerler için genel ısısal davranış; camsı geçiş sıcaklığı (Tg), yumuşama sıcaklığı, erime sıcaklığı(yarı-kristalin) ve son olarak bozunma sıcaklığı şeklinde olurken, polianilin için erime sıcaklığından bahsedilemez. Çünkü PANi, yumuşama ya da erime sıcaklığına ulaşmadan bozunmaya başlamaktadır. Mohilner [89] elektrokimyasal olarak hazırlanan, amorf PANi'nin 0 °C ve 300 °C arasında kararlı olduğunu ve yeşilden mora renk değişimi görüldüğünü açıklamıştır. Langer ve arkadaşları [79] aynı gözlemleri kimyasal olarak hazırlanan PANi için de doğrulamıştır.

#### **2.3.3. Polianilinin Radyasyon Kimyası**

Polianilinin ve diğer iletken polimerlerin yüksek enerjili radyasyonlarla etkileşimi üzerine yapılan çalışmalar çok azdır. Yapılan çalışmaların çoğu bu polimerlerin kimyasal, fizikokimyasal ve elektronik özelliklerinin incelenmesine yöneliktir.

İletken polimerlerin ve kompozitlerinin radyasyon kimyası hakkında açıklığa kavuşturulmamış birçok husus vardır.

İletken polimerlerin radyasyon kimyasına yönelik ilk çalışmalardan biri de, Güven ve grubu tarafından yapılan polipirole gama radyasyonunun etkisinin araştırılmasıdır. [90]

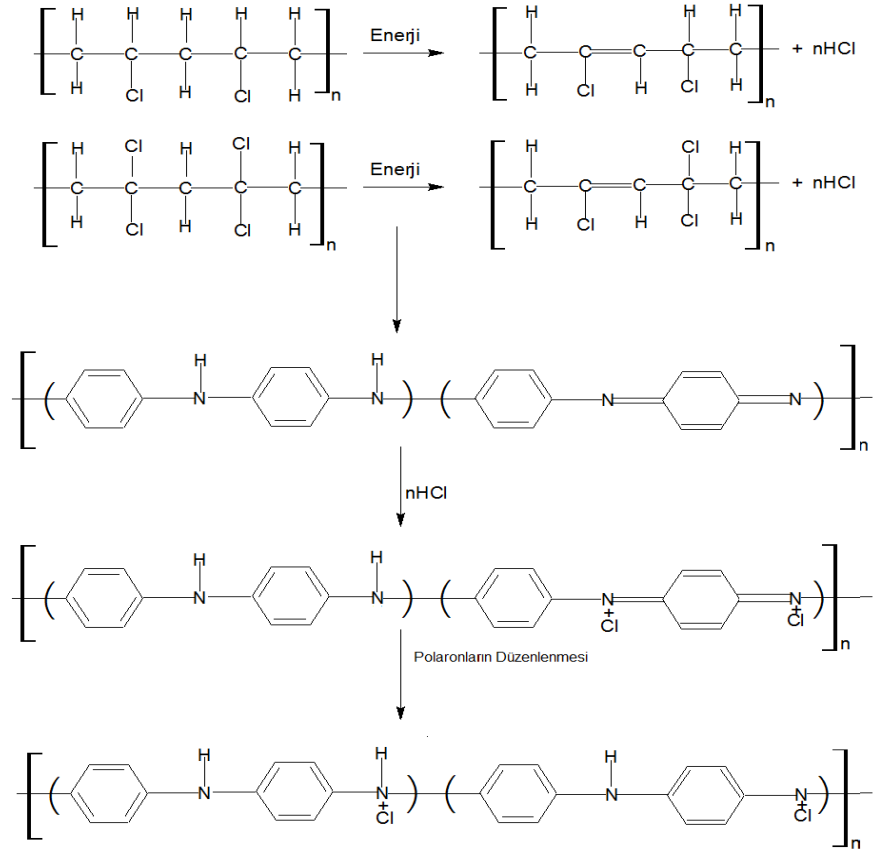
Wolszczak ve diğerleri [91,92], polianilin, polipirol ve politiyofenin kimyasal, fiziksel ve iletkenlik özelliklerinde radyasyon etkisi ile meydana gelen değişiklikleri incelemiştir. Bu çalışmada, toz ve pelet halinde hazırladıkları örnekleri, vakum altında gama ışınları ve/veya elektron demeti ile ışınlamışlar ve örneklerde meydana gelen iletkenlik değişimlerini incelemiştir. Pelet halindeki PANi-tuz'un iletkenliğinin, artan doza bağlı olarak (düşük doz bölgesi) azaldığı belirtilmiştir. Radyasyon etkisi ile iletkenlikte meydana gelen azalmanın, ışınlama sonucunda ortaya çıkan yapısal bozulmalardan kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu bozulmaların, ışınlamadan önce polimerin yapısında bulunan yük aktarım merkezlerinin hareketliliğini engellediği ve bunun sonucu olarak da iletkenlikte azalmaya neden olduğu belirtilmiştir. Wolszczak ve grubu aynı çalışmada, gama ışınları ile ışınlanan polianilinin iletkenliğinde meydana gelen belirgin azalmanın, emeraldin tuzu halindeki polimer zincirleri arasında radyasyon etkisi ile homojen olmayan çapraz bağlanmalardan kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Sonuç olarak, polimer zincirleri arasında gerçekleşen gelişmiş güzel etkileşimlerden dolayı, aynı zincir üzerinde olması gereken polaron (radikal iyon) göçünün engellenmesi ve buna bağlı olarak iletkenliğin belirgin bir şekilde azalması gerçekleşmektedir.

Laranjeira ve grubu [93] cam yüzey üzerine polianilin kaplanmış ince filmlerin morfolojisine radyasyon etkisini incelemek için AFM tekniğini kullanmıştır. AFM sonuçları, emeraldin bazı formundaki PANi filmlerin, ışınlama öncesi ve sonrasında, yüzeyinde belirgin bir değişim olmadığını göstermiştir. Ancak diğer yandan, globül boyutunda ışınlama sonrasında artış olmuştur (ışınlanmamış örneklerde  $150 \pm 50$  nm, 5 ve 10 kGy ışınlanmış örneklerde sırasıyla;  $205 \pm 22$  nm,  $316 \pm 87$  nm) ve bu davranışın polimer zincirindeki polaron yoğunluğunun artışı ile ilişkili olduğu görülmüştür. Bu büyüklük artışının polaronların yüksek yoğunluğundan dolayı oluşan Coulomb kuvvetinden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca polimer moleküllerinin konformasyonel değişimi ya da

moleküllerarası çapraz bağlanmanın da bu etkiye sebep olabileceğini belirtmişlerdir.

Sevil ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada [94], PANi/ PVC kompozit ve karışımlarına radyasyon etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada, ışınlamadan önce yalıtkan halde olan kompozit ve karışımların ışınlama etkisi ile iletken hale geçtiği ve iletkenlik değerinin artan ışınlama dozu ile önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. İletkenlik, artan doz ile  $10^6$  kat artarak  $10^{-8}$ 'den  $10^{-2}$  S/cm<sup>-1</sup> çıkmıştır. Bir başka çalışmada, polianilin ile farklı oranlarda PVC, klorlanmış polipropilen (PPCI) kompozitleri hazırlanmış, artan ışınlama dozu (5-150 kGy aralığı) ile PANi/PVC ve PANi/PPCI karışımlarının dirençlerinde azalma olduğu görülmüştür. Ayrıca gama ışınları ile ışınlanmış karışımlar üzerinde doz hızının belirgin bir etkisi görülmemiştir. Ancak elektron demeti ile ışınlanmış örnekler ile gama ışınları ile ışınlanmış örnekler karşılaştırıldığında direnç değerlerinde azda olsa farklılık olduğu görülmüştür [95].

Bodugöz ve Güven tarafından yapılan bir başka çalışmada [96], farklı kompozisyonda hazırlanmış olan klorlanmış polimerler ile polianilin karışımlarının radyasyonla başlatılan elektriksel iletkenliği incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda, radyasyon ile başlatılan iletkenlik mekanizması açıklığa kavuşturulmuş ve PANi-baz 'ın ona eşlik eden polimerin ışınlama etkisi ile HCl vererek katkılı olduğu (doplandığı) deneysel ölçümler ile kanıtlanmıştır. Şekil 2.15' te PANi/PVC ve PVDC (poliviniliden klorür karışımlarının radyasyonla başlatılan iletkenliğine ait mekanizma gösterilmiştir.



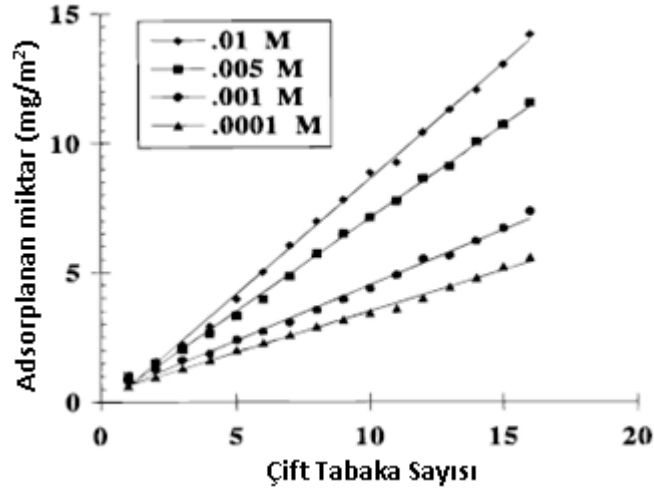
**Şekil 2.15.** PANi/PVC ve PVDC karışımlarının radyasyonla başlatılan iletkenlik mekanizması [96]

Yukarıdaki mekanizmada her iki polimerde de (PVC ve PVDC) radyasyon etkisi ile HCl ayrılması ve PANi-baz formunun katılanması (doplanması) gerçekleşmektedir. Bu çalışmalar genişletilerek polianilin/poli(VDC-co-VAc) (poli(viniliden klorür-ko-vinil asetat)'ın farklı oranlardaki karışımlarının radyasyonla başlatılan iletkenliği, iletkenlik kontrolü, film kalınlıkları ve sıcaklık etkisi incelenmiştir [97]. Filmler  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  kaynağı ile 800 kGy'ye kadar ışınlanmıştır. İletkenliğin,  $10^{-9}$  S/cm'den  $10^{-1}$  S/cm'e kadar çıktığı gözlenmiştir. 500 kGy'e kadar iletkenlik artışı olurken daha yüksek dozlarda iletkenlikte düşüş gözlenmiştir. Ayrıca çok yüksek dozda ışınlanan (800 kGy) saf polianilin-tuz formunun iletkenliğinde azalma olduğu görülmüştür. Aynı sonuç karışım halindeki filmlerde de gözlenmiş ve bu olayın sebebinin polianilin zincirinde katılanabilecek (doplanabilecek) merkezlerin sınırlı sayıda olması ve ev sahibi polimerin (host polymer) radyolizi ile yapıda bozulmalar olması ile açıklanmıştır.



### 2.3.4. Tabaka Tabaka Kaplama Tekniğinin Polianilin İçeren İnce Filmlere Uygulanması

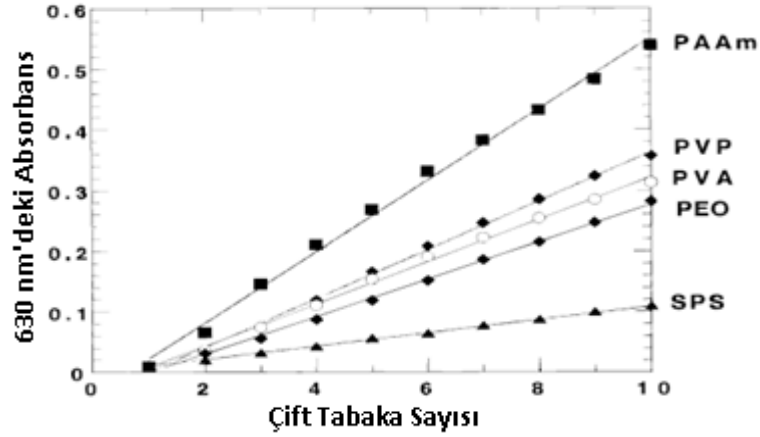
İletken polimerler arasında polianilin kontrol edilebilir özelliklerinden dolayı ince film oluşturmada en çok kullanılan polimerdir. Rubner ve grubunun yapmış olduğu bir çalışmada kısmen katkılanmış (dopanmış) polianilin ve sülfolanmış polistiren (PSS) tabaka tabaka kaplanmış ve 40-2000 Å kalınlık aralığında filmler elde edilmiştir [98]. Deneyler PANi'nin kararlı olduğu 2-7 pH aralığında yapılmıştır. Yüzeyde biriktirme zamanı 2-15 dakika, yıkama çözeltisinde bekletme süresi ise 15 saniye olarak belirtilmiştir. UV-Görünür bölge spektrumlarında 630 nm merkezli bantta artan absorpsiyon değerleri görülmüştür. Tek bir tabaka adsorpsiyonu için uygun zamanın en derişik çözeltide yaklaşık 5 dakika, en seyreltik ( $1 \times 10^{-4}$  M) çözeltide yaklaşık 25 dakika olduğu belirtilmiştir. PANi/PSS çift tabakaların oluşturulması sırasında, artan PANi çözeltisi derişim ile adsorplanan PANi miktarının arttığı Şekil 2. 16' da gösterilmiştir.



**Şekil 2.16.** PANi/PSS çift tabakaların birikimi sırasında farklı polianilin çözeltisi derişimlerinde adsorplanan PANi miktarı (daldırma süresi 5 dakikadır) [98]

Bir başka çalışmada PANi ve iyonik olan/olmayan, suda çözünebilen ve hidrojen bağı yapabilen polimerler; poli(vinil prolidon), poli(vinil alkol), poli(akrilik asit) ve poli(etilen oksit) tabaka tabaka kaplanarak ince filmler oluşturulmuştur [99]. Şekil 2.17' de polianilin kuvvetli eksitonik absorpsiyon bandı verdiği 630 nm dalga boyunda, artan tabaka sayısı ile absorbans artışı gösterilmiştir. Bu grafikteki doğrusal artış, her bir çift tabakada yüzeyde adsorplanan polianilin miktarının aynı olduğunu göstermektedir ve tekrarlanabilir. Bir başka sonuç ise, hidrojen bağı

yapabilen polimerler ile hazırlanan ince filmlerin, elektrostatik etkileşimle oluşturulan ince filmlere göre daha kalın olduğudur. Rubner ve grubu yapmış oldukları bu çalışmalarla iletken bir polimer olan PANi ile farklı polimerlerin TTK tekniği ile ince filmler oluşturabileceğini kanıtlamıştır.

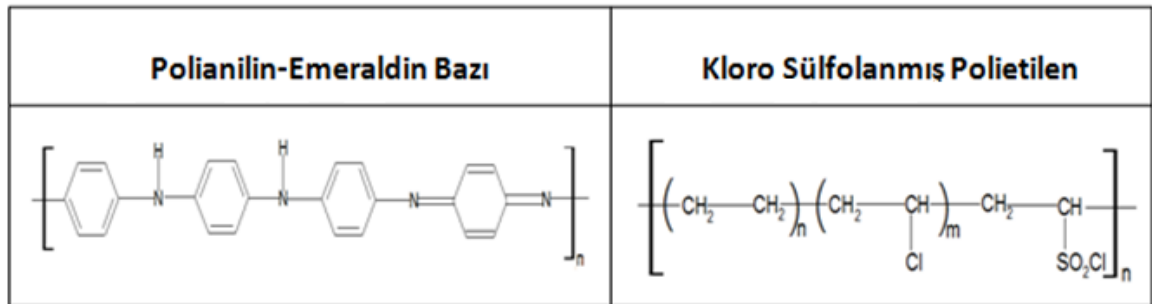


**Şekil 2.17.** Polianilin/hidrojen bağı yapabilen polimerlere ait absorbanst-tabaka sayısı artış grafiği [99]

### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1. Kullanılan Malzemeler

Tabakalar oluşturulurken, her çift tabakada polianilin ve kloro sülfolanmış polietilen (Aldrich) çözeltileri kullanılmıştır. Her iki polimeri çözmek için N,N dimetil asetamid (Aldrich) kullanılmıştır. Substrat olarak ITO kaplı PET (Aldrich) yüzey seçilmiş yüzeyi temizlemek için kloroform/metanol (Aldrich) karışımı, hidrofilik özellik kazandırmak için amonyak (Aklar Kimya), son olarak pozitif yüklü hale getirmek için toluen/N-[3-(Trimetoksilil)propil]-etilendiamin (Aldrich) kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan polimerler ve formülleri Şekil 3.1'de, maddeler ve kimyasallar Çizelge 3.1 de verilmiştir.



**Şekil 3.1.** Kullanılan polimerlerin kimyasal formülleri

**Çizelge 3.1.** Kullanılan Malzemelerin Adı ve İçeriği

Bileşimin Adı	Bileşimin İçeriği
Polianilin-Emeraldin Bazı (Aldrich)	Ortalama Molekül Ağırlığı ~ 65.000
Kloro Sülfolanmış Polietilen (Aldrich)	Ortalama Molekül Ağırlığı ~ 195.000 Ağırlıkça % 1.1 S , % 43 Cl
N,N Dimetil Asetamit (Aldrich)	Molekül ağırlığı: 87,12 g/mol Saflik: ≥99.9%, pH: 12 Yoğunluk: 0,937 g/ml 25 °C' de
N-[3-(Trimetoksilil)propil]-etilendiamin (Aldrich)	Molekül Ağırlığı: 222.36 g/ mol Saflik: 97% Yoğunluk: 1.028 g/mL 25 °C'de
Amonyak (Aklar Kimya)	Kütlece %25'lik çözelti
Metanol (Aldrich)	Molekül Ağırlığı: 32.04 g/ mol Saflik: ≥99.9% Yoğunluk: 0.791 g/mL 25 °C'de
ITO Kaplı Pet (Aldrich)	Yüzey Gerilimi: 60Ω/ alan Yüzeydeki ITO kalınlığı: 1000 Å
Kloroform (Aldrich)	Molekül Ağırlığı: 119.38 g/ mol Saflik: ≥99.8% Yoğunluğu: 1.48 g/mL 25 °C' de

## 3.2 YÖNTEM

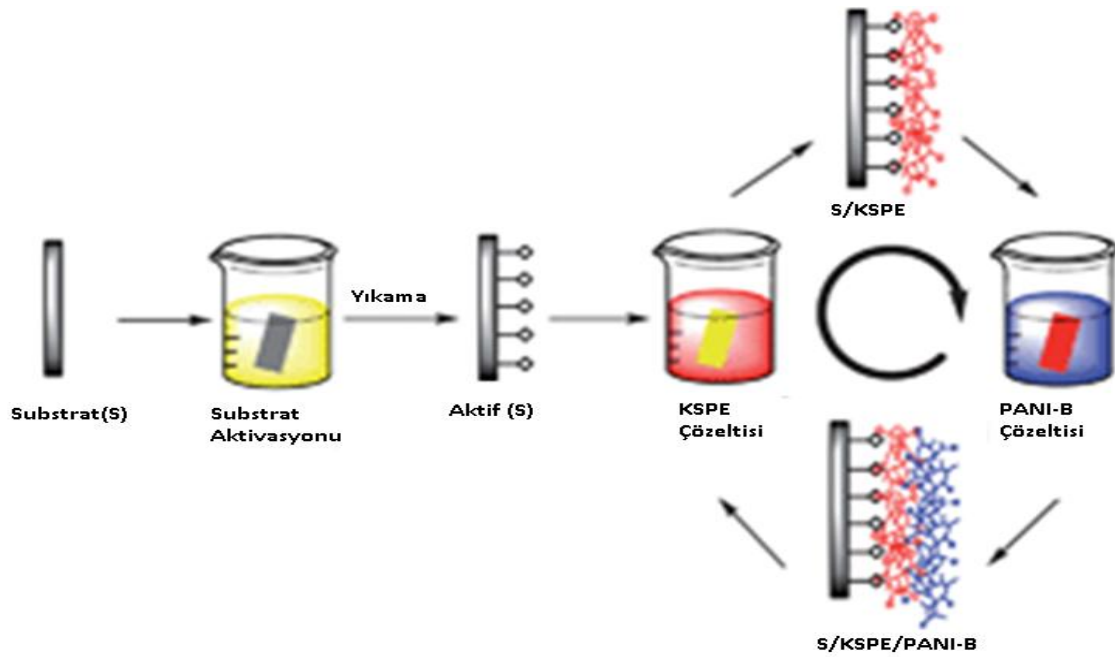
### 3.2.1 PANi-KSPE Tabaka Tabaka Kaplanmış İnce Filmlerin Hazırlanması

PANi-baz ve KSPE N,N-Dimetil Asetamit çözücüsünde çözünerek, derişimi 1mg/ mL olan çözeltileri hazırlanmıştır. Çözünme için oda sıcaklığında, 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırma ve 5 saat ultrasonik karıştırıcıda karıştırma yapılmıştır. Çözeltiler filtre kağıdı ile süzölmüştür.

Kaplama yapılacak yüzeyin kaplama işlemine hazırlanması için ITO kaplı yüzeylere uygulanan yöntem izlenmiştir. ITO kaplı PET yüzey öncelikle metanol/ kloroform ile yıkanmıştır. Bu işlemin ardından yüzeyi hidrofilik yapmak için sulu

amonyak içerisinde 5 dakika bekletilmiştir. Son olarak yüzeyin pozitif yüklü hale getirilmesi için substrat önce toluen içerisinde 2 saat ardından toluen içinde %5'lik N-[3-(Trimetoksilil)propil]-etilendiamin çözeltisinde 24 saat bekletilmiştir. Hazırlanan filmler deiyonize su ile yıkanmadan önce sırası ile toluen, metanol/toluen, toluen içinde bekletilir.

Polimerlerin çözünmesi ve substrat aktivasyonu tamamlandıktan sonra tabaka tabaka kaplama işlemine başlanmıştır. Substrat sırası ile KSPE çözeltisi, PANi baz çözeltisi, deiyonize su içine daldırılır. Daldırma süresi 5 dakikadır. Her daldırma işleminden sonra filmler 10 dakika hava ortamında bekletilerek kurutulmuştur. KSPE /PANi-baz çözeltilerine daldırılmış filmlerde bir çift tabaka oluşur. Bu işlemin tekrarlanması ile 10 ve 20 çift tabakalı filmler hazırlanmıştır. Şekil 3.1 'de PANi/KSPE ince tabakalı filmlerin hazırlanışı şematik olarak gösterilmiştir.



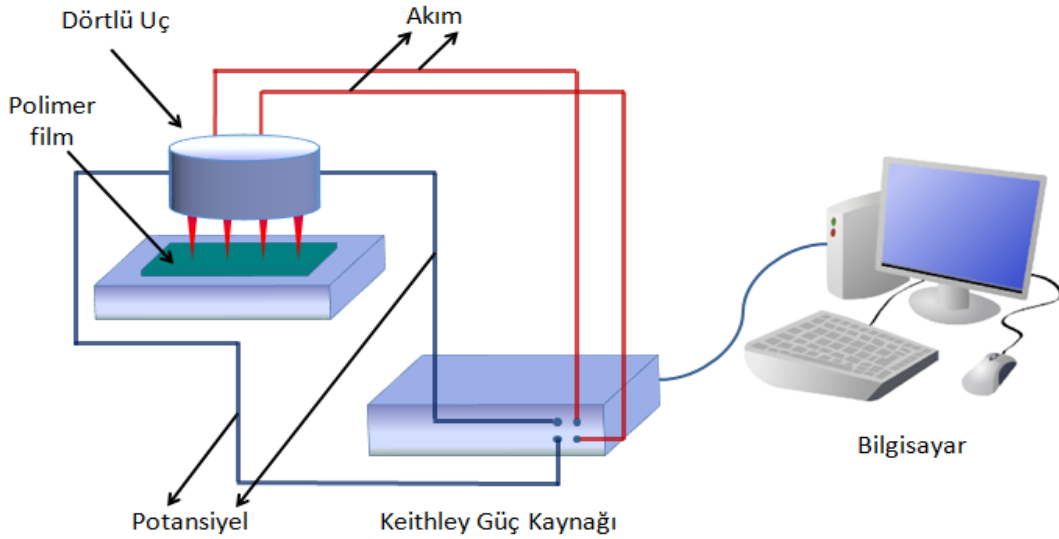
**Şekil 3.1.** PANi/KSPE filmlerin tabaka tabaka hazırlanmasının şematik gösterimi

Çift tabakaların oluşumu öncelikle UV-GÖR Bölge spektrofotometresi ile incelenmiştir. Hazırlanan 10 ve 20 çift tabakalı filmlerin ışınlama öncesindeki iletkenlikleri standart dört nokta yöntemi ile ölçülmüştür. Filmler daha sonra <sup>60</sup>Co-γ kaynağı ile 25, 50, 75 ve 100 kGy ışınlanmıştır. Işınlama ile PANi-bazın KSPE'den asit kopması ile katkılanması sağlanmıştır. Katkılama ile filmlerin iletkenlik artışı yine standart dört nokta yöntemi ile ölçülmüştür.

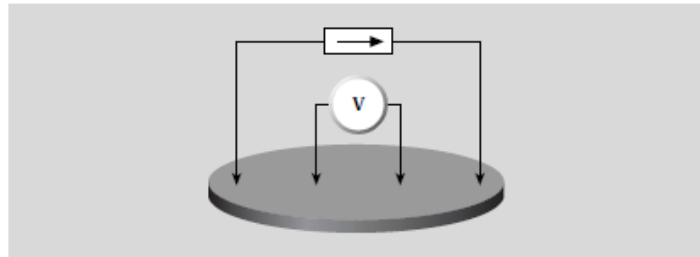
### 3.3. Deneysel Ölçümler

#### 3.3.1. İletkenlik Ölçümleri

10 ve 20 çift tabakalı filmlerin ışınlama öncesi ve sonrasındaki iletkenlikleri DC (doğru akım) altında ve standart dörtlü uç tekniği kullanılarak incelenmiştir. Örnek yüzeye değen dört uçtan dıştaki ikisine akım verirken, içteki iki uçtan voltaj okunmuştur. Dörtlü uç (Kluwer) örnek yüzeyine aynı doğrultuda değmektedir ve uçlar arasındaki mesafe 1.0 mm'dir. Keithley 2410 marka güç kaynağı, voltaj ve akım kaynağı olarak kullanılmıştır. Elde edilen akım değerleri, voltaj değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir ve örneklerin dirençleri I-V grafiğinin eğiminden hesaplanmıştır. Şekil 3.2' de deneysel düzenek ve dörtlü uç şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 3.3'de PANi/KSPE 10 çift tabakalı filmin tipik bir I-V grafiği gösterilmiştir.

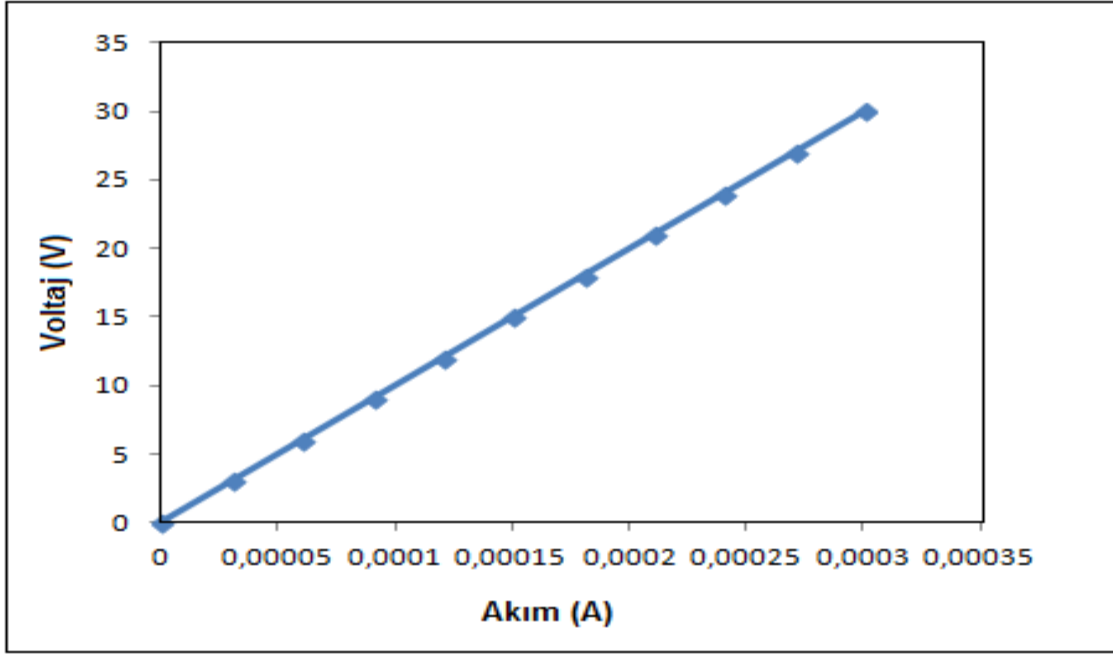


(A)



(B)

**Şekil 3.2.** A) Ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi B) Dörtlü ucun şematik gösterimi



**Şekil 3.3.** PANi/KSPE 10 çift tabakalı filmin tipik bir I-V grafiği

Dörtlü uç ile yapılan ölçümlerde kullanılan genel formül, eşitlik 3.1' de verilmiştir. Burada  $\rho$ , I-V grafiğinin eğiminden hesaplanan hacim direncidir. V uygulanan direnç değeridir birimi volt, I ölçülen akım değeridir birimi amperdir, s uçlar arasındaki uzunluktur birimi cm'dir ve k korelasyon faktörüdür. Korelasyon faktörü, ölçüm yapılan malzemenin kalınlığının uç ayırımına (prob separation) oranına dayalıdır.

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{V}{I} \times s \times k \quad (3.1)$$

Çok ince filmlerin iletkenlik ölçümlerinde, filmin direnç değeri bulunurken eşitlik 3.2 kullanılmaktadır. V uygulanan direnç değeridir birimi volt, I ölçülen akım değeridir birimi amperdir, t, film kalınlığıdır ve birimi cm'dir.

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{V}{I} \times t \quad (3.2)$$

İletkenlik,  $\sigma$  değeri eşitlik 3.2 ile hesaplanmaktadır ve birimi S/cm'dir.

$$\sigma = 1/\rho \quad (3.3)$$

### **3.3.2. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi**

Her bir çift tabaka oluşumu, ışınlama öncesi ve sonrasında filmde meydana gelen değişimler UV-görünür bölge (Varian, Cary100) çalışmaları ile incelenmiştir. Her bir spektrum 330-800 nm dalga boyu arasında, 1,000 nm ayırıcılıkla elde edilmiştir.

### **3.3.3. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)**

Tabaka tabaka hazırlanan filmlerin ve çözeltilerden dökülen KSPE filmlerin ışınlama öncesi ve sonrasındaki analizi için “ Thermo Scientific Al K –Alpha-Monochromated High- Performance” XPS spektrometresi kullanılmıştır. Ölçümler yaklaşık  $3 \times 10^{-8}$  mBar vakum uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Genel tarama için geçiş enerjisi 150 eV ve detaylı tarama için 30 eV’ dur. Tüm analizler 400 µm spot boyutuna sahip X-ışınları ile yapılmıştır.

### **3.3.4. Elipsometre Ölçümleri**

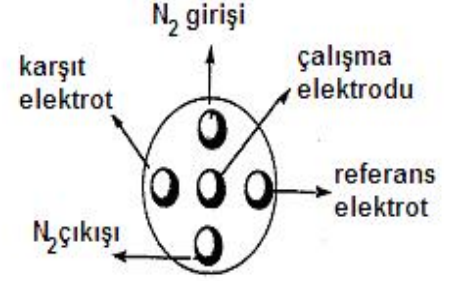
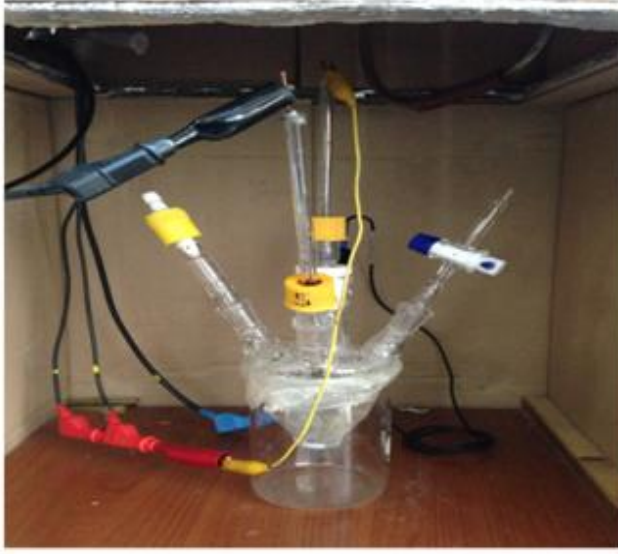
Hazırlanan 10 ve 20 çift tabakalı filmlerin kalınlıklarını ölçmek için DRE, ELX-20C/01R (Almanya) model elipsometre kullanılmıştır. Kullanılan He-Ne lazerin dalga boyu 532 nm’dir ve ölçümler 70 derecelik açı ile alınmıştır.

### **3.3.5. Değme Açısı ve Yüzey Enerjisi Ölçümleri**

Saf PANi ve KSPE filmlerin, tabaka tabaka kaplanmış filmlerin PANi ve KSPE tabakalarının temas açılarının ve yüzey enerjilerinin karşılaştırılması için Krüss DSA 100 model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır.

### **3.3.6. Dönüşümlü Voltametre Ölçümleri**

Dönüşümlü voltametre ölçümlerinde Autolab-PGSTAT100 model potansiyostat-galvanostat kullanılmıştır. Taramalar -0,5V - +0,7 V aralığında ve 100 mV/s hızla yapılmıştır. Referans elektrot olarak, doygun kalomel elektrot, karşıt elektrot olarak, Pt spiral elektrot, çalışma elektrodu olarak ise, İTO kaplı PET yüzey üzerine kaplanan 10 çift tabakalı PANi/KSPE filmler kullanılmıştır. Hücrede kullanılan elektrolit çözeltisi, sulu ortamda 0,1 M NaHSO<sub>4</sub> tür (18Mohm).



**Şekil 3.4.** Dönüşümlü voltametre ölçümlerinde kullanılan düzenek ve giriş-çıkışlar  
[Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Elektrokimya Laboratuvarları]

### 3.3.7. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

PANi/KSPE ince tabakalı filmlerin AFM görüntülerini elde etmek için Veeco Multimode™ V taramalı mikroskop (Veeco Metrology LLC, Santa Barbara, CA) kullanılmıştır. Analizler  $f_0$  değeri 70-92 kHz olan Si tiplerle (Veeco, MPP-11100-140), tıklama (tapping) yöntemiyle oda sıcaklığında yapılmıştır. Yüzeyin farklı noktalarından görüntüler alınmıştır.

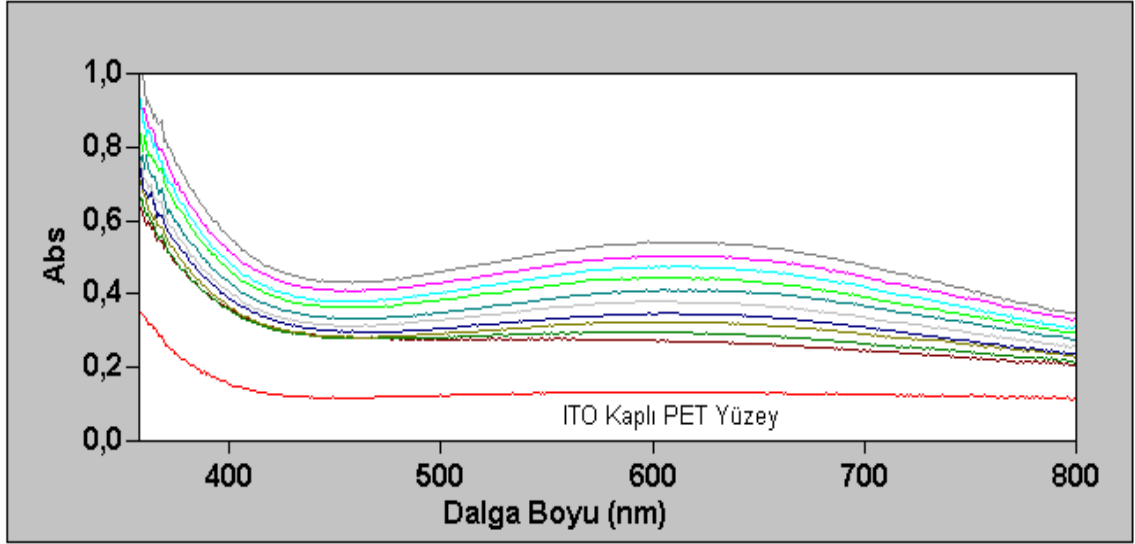


## 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

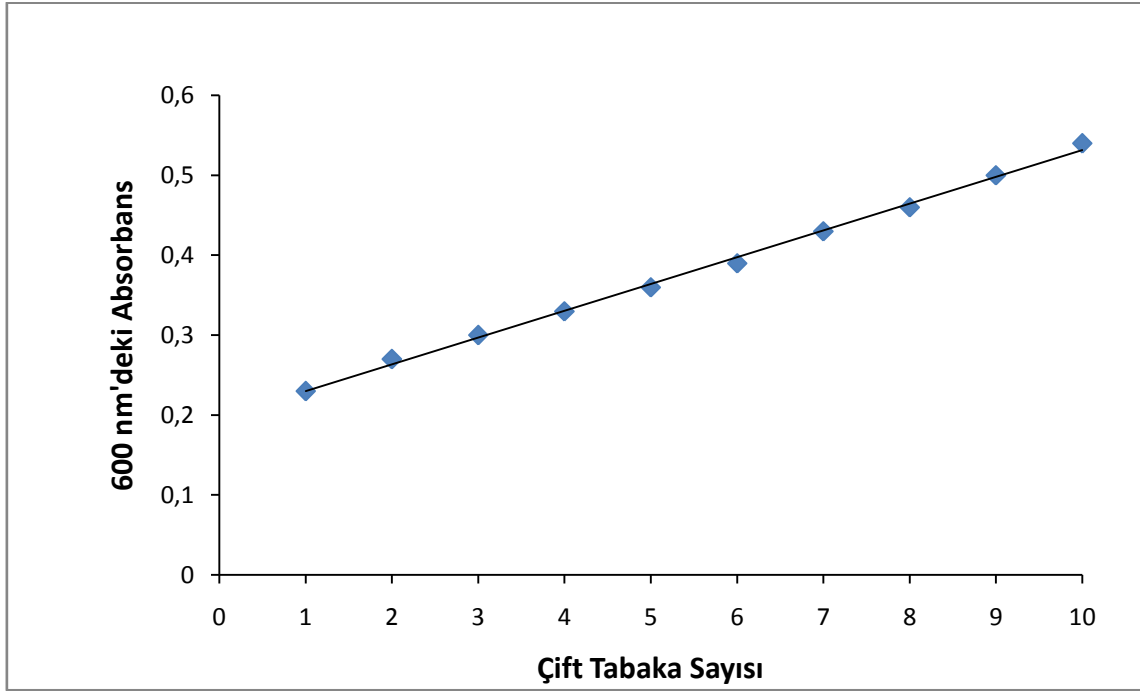
### 4.1. Işınlama Öncesi Karakterizasyon

#### 4.1.1. UV- Görünür Bölge Spektroskopisi

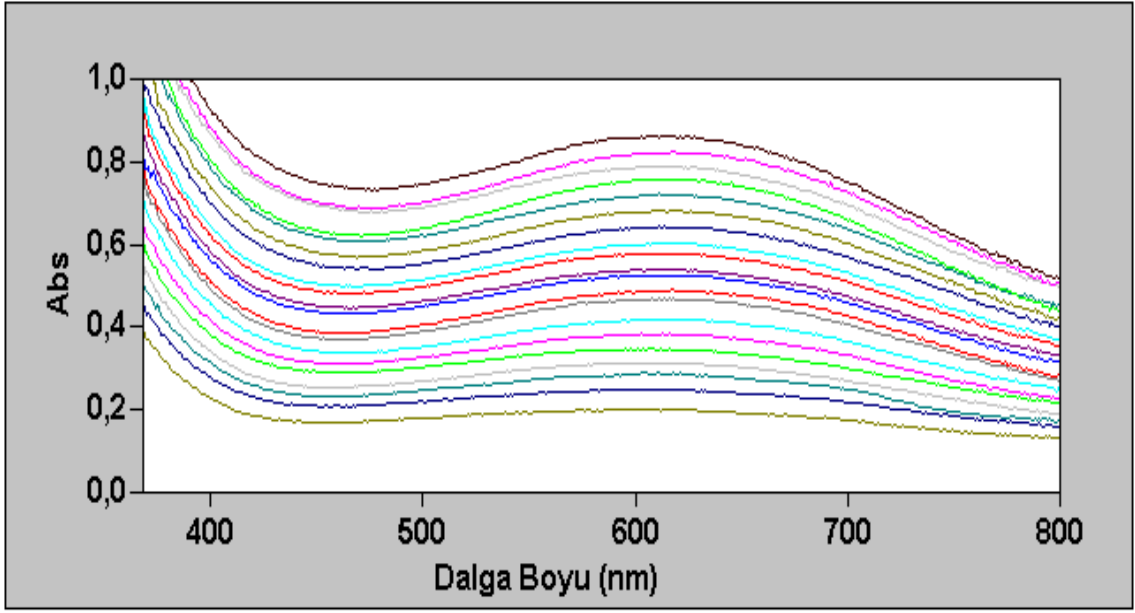
PANi bazın UV-görünür bölge spektrumunda iki önemli bant gözlenmektedir. 340 nm civarındaki bant (kuvvetli), ana zincir üzerinde bulunan benzenoid halka ( $C_6H_4-NH$ ) yapısında gözlenen  $\pi - \pi^*$  geçişlerini temsil eder [100]. 600 nm civarında gözlenen bant en yüksek dolu enerji düzeylerinden yük transfer geçişine karşılık gelmektedir [101]. Bu nedenle, bu bant PANi-baz yapısında kinoid yapıların varlığını göstermektedir. PANi/PSS'nin tabaka tabaka kaplanmış filmlerinin UV-görünür bölge spektrumlarında maksimum dalga boyunun 630 nm olduğu ve artan çift tabaka sayısı ile doğrusal absorbands artışı olduğunu görülmektedir [98]. Bu çalışmada hazırlanan 10 ve 20 çift tabakalı filmlerin spektrumlarında PANi-baz formuna ait 350-400 nm aralığında ve 600 nm'de bantlar görülmüştür. 600 nm'deki (maksimum absorbandsın görüldüğü dalga boyu) absorbands değerlerinde, hem 10 hem de 20 çift tabakalı filmler için her bir çift tabaka oluşumunu gösterecek şekilde doğrusal artış görülmüştür. Polianilin üzerindeki amin grupları ve KSPE'nin yan gruplarındaki  $-SO_2Cl$  ve  $-Cl$ 'nin tabakaların birikimi sırasında birbiri ile etkileşimi vardır. Tabakaların birleşmesinde dipol-dipol etkileşimleri baskındır. Şekil 4.1' de 10 çift tabakalı filmin oluşumu sırasındaki ITO kaplı yüzey üzerinde arka arkaya alınan spektrumları, Şekil 4.2.'de 10 çift tabakalı film için maksimum dalga boyunda (600 nm) tabaka sayısına karşı absorbands artış grafiği, Şekil 4.3' de 20 çift tabakalı filmin oluşumu sırasındaki spektrumları ve Şekil 4.4' de 20 çift tabakalı film için (600 nm) tabaka sayısına karşı absorbands artış grafiği verilmiştir. Her iki spektrumda en alttaki 1., Şekil 4.1.'de en üstteki 10. ve Şekil 4.3.' de 20. çift tabakaya karşılık gelmektedir.



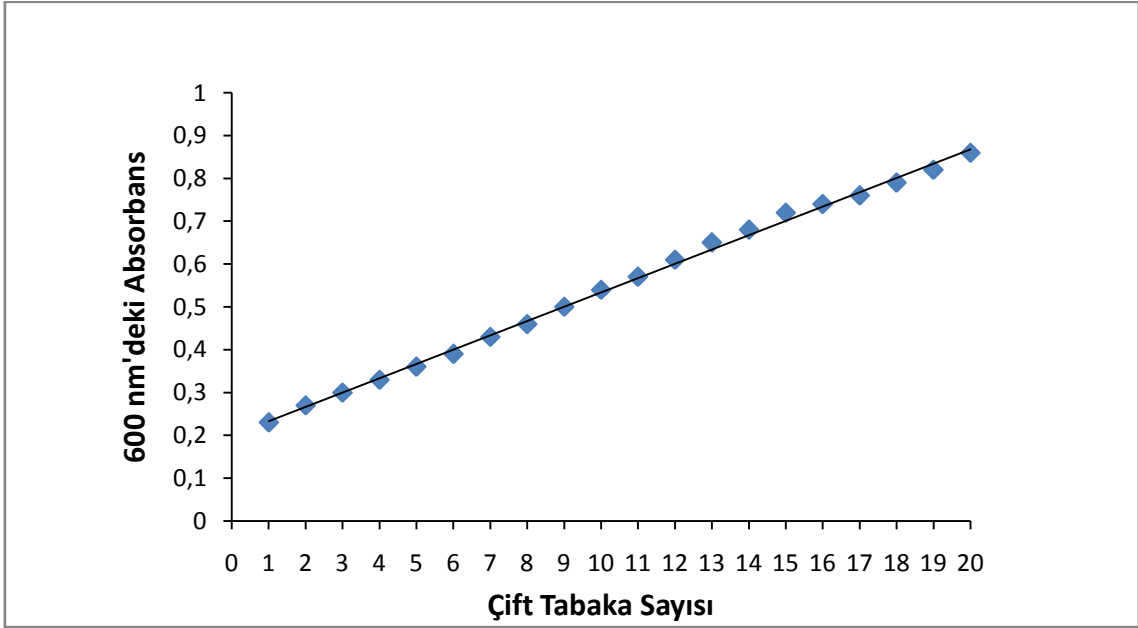
**Şekil 4.1.** ITO kaplı PET yüzey ve 10 çift tabakalı film için her bir çift tabakanın UV-görünür bölge spektrumları



**Şekil 4.2.** 10 çift tabakalı film için tabaka sayısının artışı ile 600 nm dalga boyunda absorbans değerindeki artış grafiği



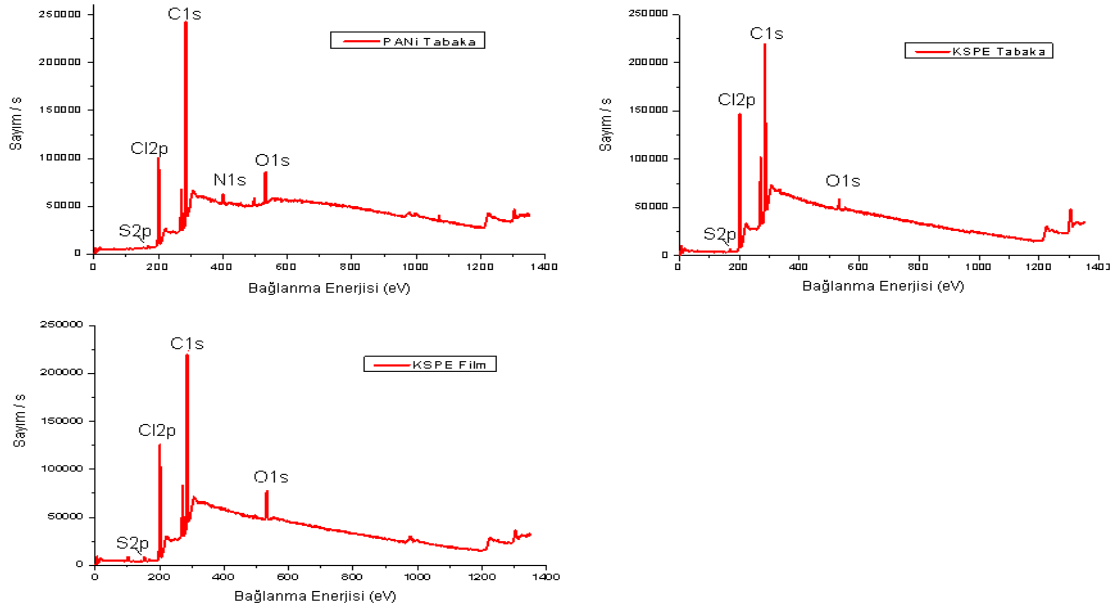
**Şekil 4.3.** 20 çift tabakalı film için her bir çift tabakanın UV-görünür bölge spektrumları



**Şekil 4.4.** 20 çift tabakalı film için tabaka sayısının artışı ile 600 nm dalga boyunda absorbans değerindeki artış grafiği

#### 4.1.2. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Hazırlanan 10 ve 20 çift tabakalı filmlerin ışınlama öncesinde kimyasal yapısının analizi için XPS kullanılmıştır. C1s, N1s ve Cl2p piklerinin yüksek çözünürlükte analizleri değerlendirilmiştir. Şekil 4.5' de en üst tabakasının PANi ve KSPE olduğu tabaka tabaka filmlerin ve saf KSPE filmin genel tarama spektrumları verilmiştir.



**Şekil 4.5.** En üst tabakası PANi ve KSPE olan tabaka tabaka filmlerin ve saf KSPE filmin genel tarama spektrumları

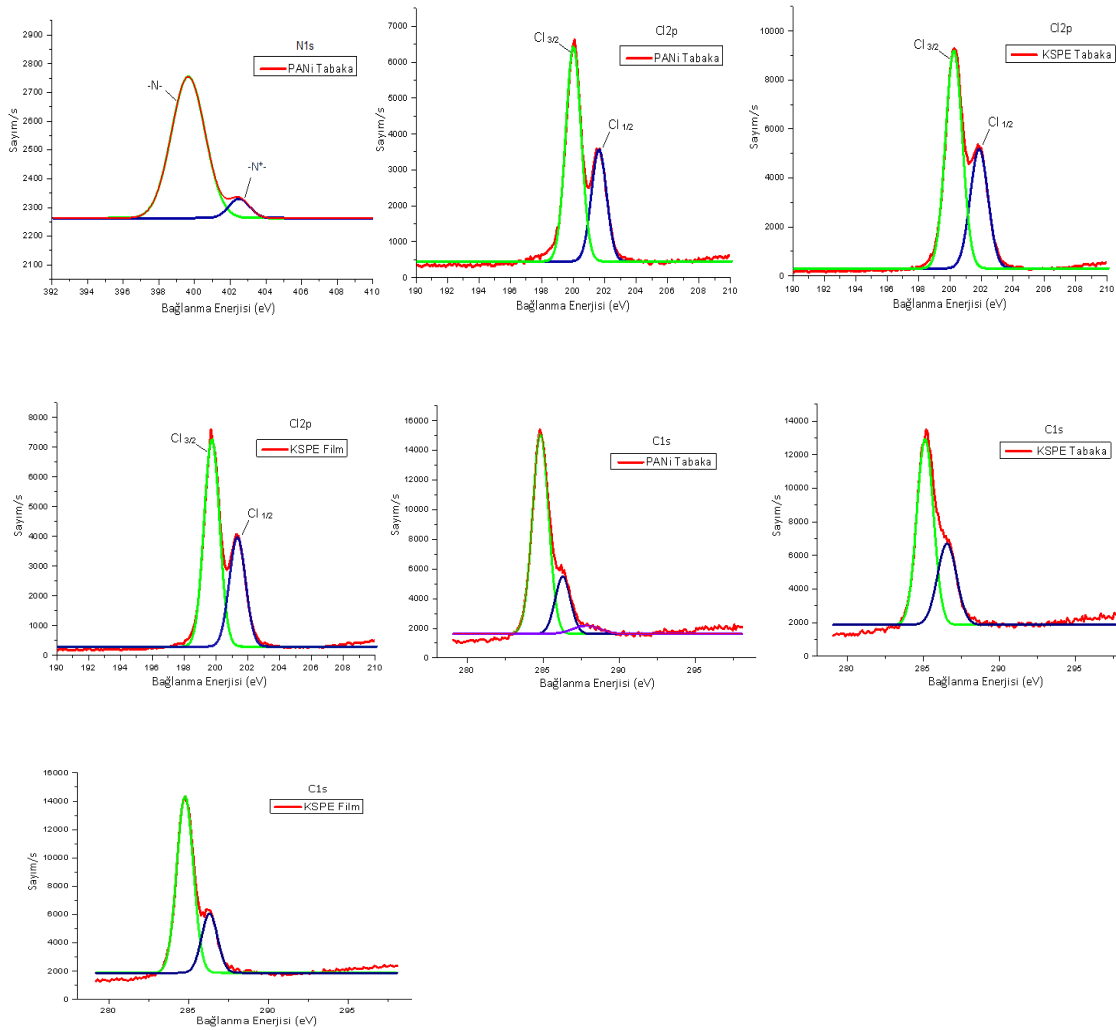
Ayrıntılı taramada, farklı dozlarda ışınlanmış örneklerle karşılaştırma yapabilmek için C1s, N1s ve Cl 2p pikleri incelenmiştir. Şekil 4.6' da PANi tabaka kaplı, KSPE tabaka kaplı ve saf KSPE filmin N ve Cl atomları için ayrıntılı spektrumları Şekil 4.6' da ve yüzdeleri Çizelge 4.1' de verilmiştir. Şekil 4.6'daki spektrumlarda 3 farklı bölge incelenmiştir:

1.390-410 eV'lik bağlanma enerjisine sahip atomların izlediği bölgede azota ait pikler ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Bu bölge azot atomunun N1s enerji seviyesine ait [88] olup ışınlama öncesinde iki pik gözlenmektedir. Enerjisi yüksek olan, -N<sup>+</sup>- iyonuna, düşük olan ise -N- nötral atomuna aittir.

2.190-210 eV'lik bağlanma enerjisine sahip atomların izlediği bölgede klora ait pikler ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Bu bölge, Cl atomunun Cl 2p enerji seviyesine

ait olup değişik şiddette 2 spin dublet vermektedir. Klor atomuna ait bölgede 200 eV'lik enerjide gözlenen  $Cl_{3/2}$  dublet, 201 eV'lik enerjide gözlenen  $Cl_{1/2}$  dublettir.

3. 280-295 eV'lik bağlanma enerjisine sahip atomların izlediği bölgede karbona ait pikler ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Karbon atomunun  $C_{1s}$  enerji seviyesine aittir ve gözlenen ana pik kullanılan her iki polimerin kimyasal yapısındaki farklı bağlanmalara bağlı olarak PANi tabakada 3 ayrı pikin (C-C~284 eV, C-N~286 eV, C-N<sup>+</sup>~287 eV) KSPE tabaka ve filmde 2 ayrı pikin (C-C~284 eV, C-S~286.5) toplamından ve örtüşmesinden oluşmaktadır. Karbona ait piklerin gerçekleşen kimyasal olayların aydınlatılmasına katkısı yoktur.



**Şekil 4.6** En üst tabakası PANi ve KSPE olan tabaka tabaka filmlerin ve saf KSPE filmin C, N ve Cl atomları için ayrıntılı spektrumları

**Çizelge 4.1.** En üst tabakası PANi ve KSPE olan tabaka tabaka kaplanarak hazırlanmış 10 çift tabakalı filmlerin ve saf KSPE filmin N ve Cl atomlarının yüzdeleri

	N 1s(-N-)		Cl 2p <sub>3/2</sub>		Cl 2p <sub>1/2</sub>			
	B.E. (eV)	%	B.E. (eV)	%	B.E. (eV)	%	B.E. (eV)	%
PANi Tabaka	399.65	92.3	402.51	7.7	200.01	66.1	201.44	33.9
KSPE Tabaka					200.25	63.3	201.85	36.7
KSPE Film					199.73	63.8	201.35	36.2

#### 4.1.3. İletkenlik Ölçümleri

10 ve 20 çift tabakalı filmlerin ışınlama öncesi iletkenlikleri dörtlü uç tekniği kullanılarak incelenmiştir. Filmlerin ışınlama öncesi iletkenlik değerleri:

10 Çift tabakalı PANi/KSPE film:  $1 \times 10^{-8}$  S/cm

20 Çift tabakalı PANi/KSPE film:  $2 \times 10^{-7}$  S/cm

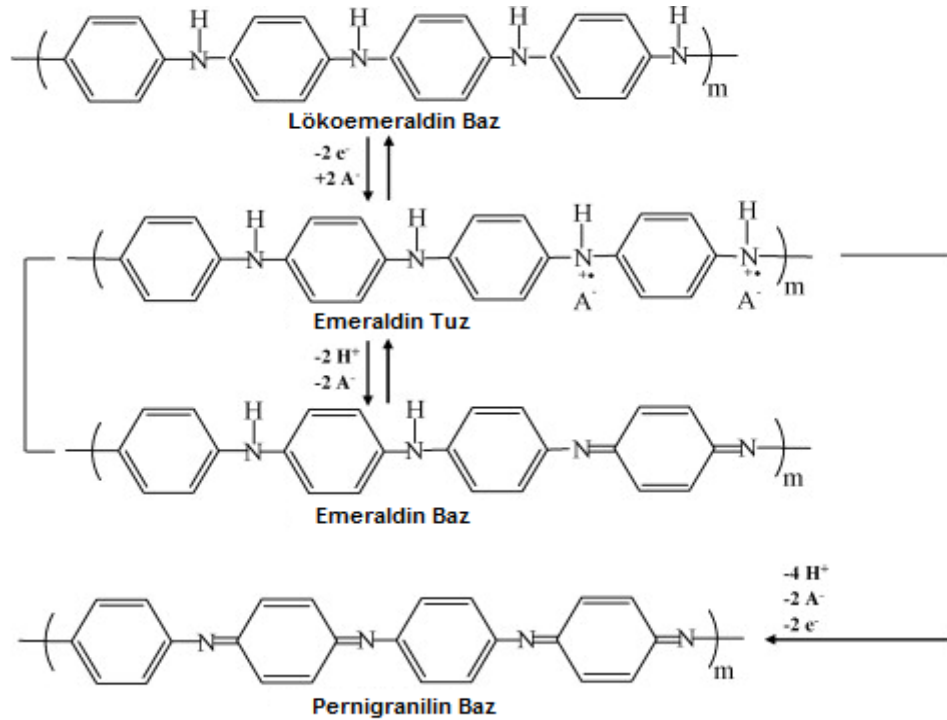
Kalınlığın iki katına çıkması ile iletkenlik 10 yaklaşık kat artmıştır. İletkenliğin kalınlık artışı ile artmasının sebebi, tabaka tabaka filmlerin moleküler düzenlenmelerinin kolaylaşması ve PANi'de yüklerin taşınmasını kolaylaştıran molekül içi ve moleküller arası yük atlamalarına olanak sağlanmasıdır.

Granholm ve arkadaşları [102] film kalınlığının artışının iletkenliği arttırdığını, sebebinin ise zincir içi yük atlamaları (intra-chain hopping) olduğunu belirtmiştir. Film kalınlığının iletkenliğe etkisini incelemiş olan Bodugöz ve Güven [103], P(VDC-CO-VAc)/PANi karışımları ile yaptıkları çalışmalarda ışınlanmamış filmlerde, 50-150 µm kalınlık aralığında, kalınlık artışı ile iletkenliğin arttığını ancak 150 µmden sonra iletkenlik değerinin değişmediğini belirtmiştir. P(VDC-CO-VAc)'nin mol oranı 0.7 olan, P(VDC-CO-VAc)/PANi karışımları için 150 µm kalınlığındaki film iletkenliği ( $5 \times 10^{-5}$  S/cm), 50 µm kalınlığındaki film iletkenliğinin ( $4 \times 10^{-6}$  S/cm) yaklaşık 10 katıdır.

#### 4.1.4. Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri

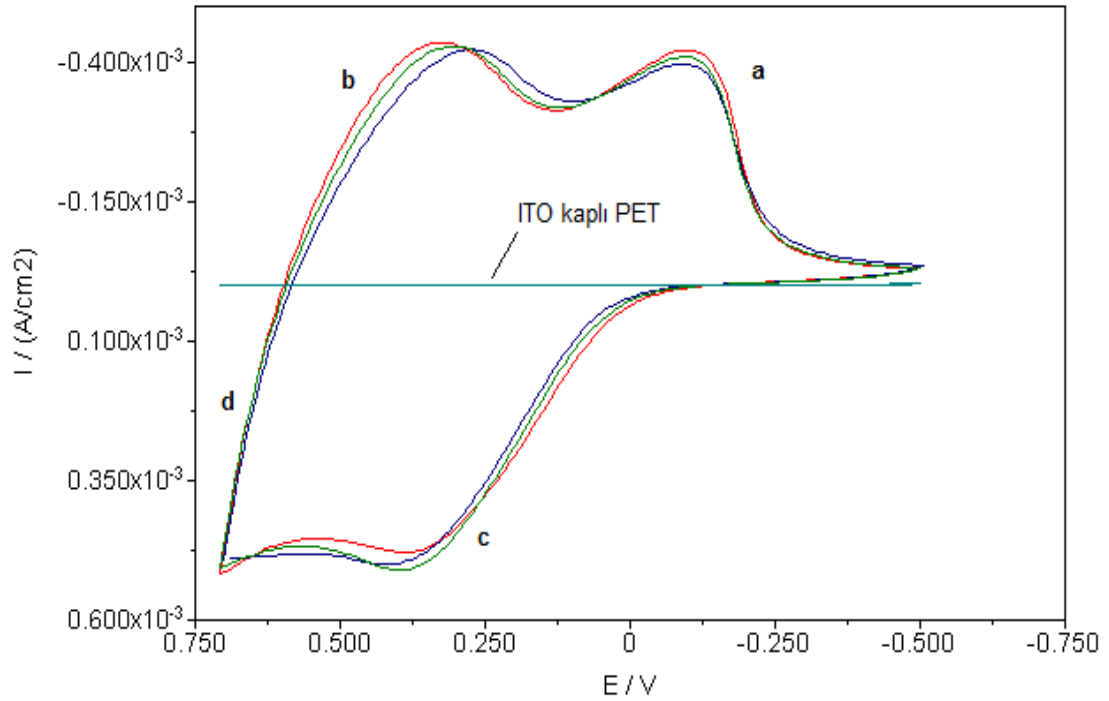
Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip-yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi olup olmadığını ve oluşan ürünlerin kararlı olup olmadığını anlamak mümkündür.

10 çift tabakalı filmin dönüşümlü voltametrisinde, 3 farklı ölçüm yapılmıştır. İlk olarak hiçbir işlem uygulanmadan 10 çift tabakalı filmin dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Sonrasında sırasıyla,  $-0,5\text{ V}$ ' de 5 dk indirgeyerek ve  $+0,7\text{ V}$ ' de 1 dk yükseltgeyerek voltamogramları alınmıştır. Ölçümler sırasındaki tarama hızı sabittir ve  $100\text{ mV/s}$ ' dir. Şekil 4.8' de, koyu yeşil renkli (düz çizgi) voltamogram kaplama işlemi uygulanmamış ITO kaplı PET'e, kırmızı renkli olan voltamogram hiçbir işlem uygulanmamış 10 çift tabakalı filme, yeşil renkli olan voltamogram 5 dk indirgenmiş 10 çift tabakalı filme ve mavi renkli olan voltamogram 1 dk yükseltgenmiş 10 çift tabakalı filme aittir. Polianilin dört farklı yükseltgenme basamağına sahiptir. Bunlar, emeraldin-tuz, pernigranilin yükseltgenmiş formları, lökoemeraldin, emeraldin-baz indirgenmiş formlarıdır [45]. PANi'nin dört yükseltgenme basamağının birbirine dönüşüm mekanizması Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Polianilin yükseltgenme basamakları

Tabaka tabaka kaplanmış filmlerin dönüşümlü voltametre çalışmaları bu dört yükseltgenme basamağına ait pikler belirgin bir şekilde görülmüştür. 10 çift tabakalı PANi/KSPE filmin voltamogramında Şekil 4.8' de a)emeraldin-bazın lökoemeraldine indirgenmesi ( $\sim -0,125$  V), b)pernigranilinin emeraldin-baza indirgenmesi ( $\sim -0,400$  V), c) lökoemeraldinin emeraldin-tuza yükseltgenmesi ( $\sim -0,375$  V) d) emeraldin-tuzun pernigraniline yükseltgenmesine ( $\sim -0,700$  V) ait piklerdir. Sonuç olarak, 10 çift tabakalı filmlerin indirgenme-yükseltgenme sırasında elektroaktifliğini kaybetmeden, dört farklı yükseltgenme basamağına dönüşebildiği dönüşümlü voltametri ölçümleri ile açık bir şekilde görülmüştür.



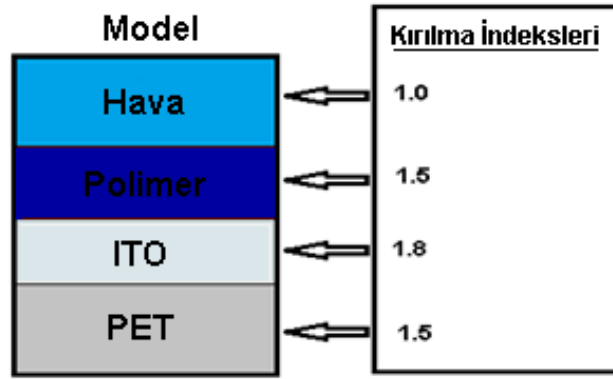
**Şekil 4.8.** 10 çift tabakalı filmin dönüşümlü voltamogramı

#### 4.1.5. Elipsometri Ölçümleri

Hazırlanan 10 ve 20 çift tabakalı filmlerin kalınlıklarını ölçmek için elipsometre kullanılmıştır. Elipsometre, ışığın bir malzemeden geçmesi veya yansması sırasında kutuplanmasında oluşan değişikliği ölçer. Kutuplanmada ki değişim genlik oranı  $\Psi$  ve faz değişimi  $\Delta$  ile ifade edilir. Elde edilen veriler, her bir malzemenin optik özelliklerine ve ölçülen filmin kalınlığına bağlıdır. Kırılma indeksi, absorpsiyon katsayısı ve film kalınlığı genel olarak parametrelerle ifade edilmiş bir model uygulanarak ölçülmektedir. Bu çalışmada, PET/ITO/Polimer/Hava dört fazlı



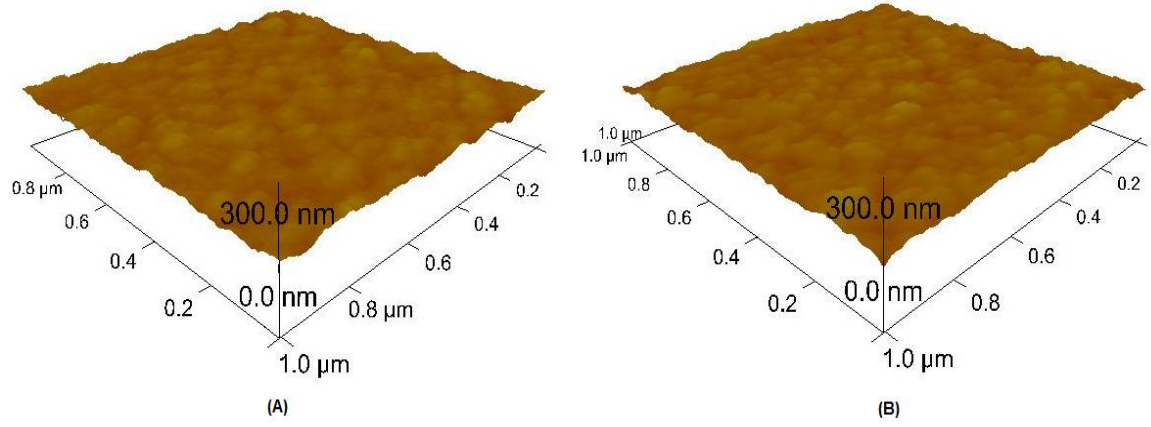
model kullanılarak ölçümler alınmıştır. Uygulanan modelde, her bir tabakanın Şekil 4.9.'da verilen kırılma indeksleri [104] kullanılarak kalınlıklar ölçülmüştür. 10 çift tabakalı filmin kalınlığı:  $12 \pm 2$  nm, 20 çift tabakalı filmin kalınlığı:  $29 \pm 3$  nm olarak bulunmuştur. 20 çift tabakalı film kalınlığı, 10 çift tabakalı film kalınlığının 2 katına yakındır. Rubner ve arkadaşları [98] seyreltik çözeltide ( $0,0001$  M), 5 dk daldırma süresi ile tabaka tabaka kaplanmış PANi/PSS'nin film kalınlığı ölçümlerinde tek bir çift tabakanın kalınlığını  $12 \text{ \AA}$ , 10 çift tabaka için 12 nm olarak bulmuştur. Bu çalışmadaki, 10 ve 20 çift tabakalı film kalınlıkları ile uyumludur.



**Şekil 4.9.** Kalınlık Ölçümünde Kullanılan Model

#### 4.1.6. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

Hiçbir işlem uygulanmamış ITO kaplı PET yüzey ile metanol/ kloroform ile yıkanıp ardından sulu amonyak içerisinde bekletilip hidrofilik hale getirilen, son olarak yüzeyin pozitif yüklü hale getirilmesi için önce toluen içerisinde 2 saat ardından toluen içinde %5'lik TMS çözeltisinde 24 saat bekletilen ITO kaplı PET yüzeyin AFM görüntüleri karşılaştırılmıştır. Şekil 4.10' da her iki yüzeyin üç boyutlu AFM görüntüleri ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  alanda) verilmiştir. Her iki yüzeyin pürüzlülük değeri birbirine çok yakındır. ITO kaplı PET yüzeyin farklı noktalarından alınan ortalama yüzey pürüzlülük değeri (roughness)  $7,56 \text{ nm}$  (A), pozitif yüklü yüzeyin ortalama pürüzlülük değeri (roughness):  $7,6 \text{ nm}$  (B) olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.10.** (A) ITO kaplı PET yüzey (B) pozitif yüklü yüzeyin üç boyutlu AFM görüntüleri

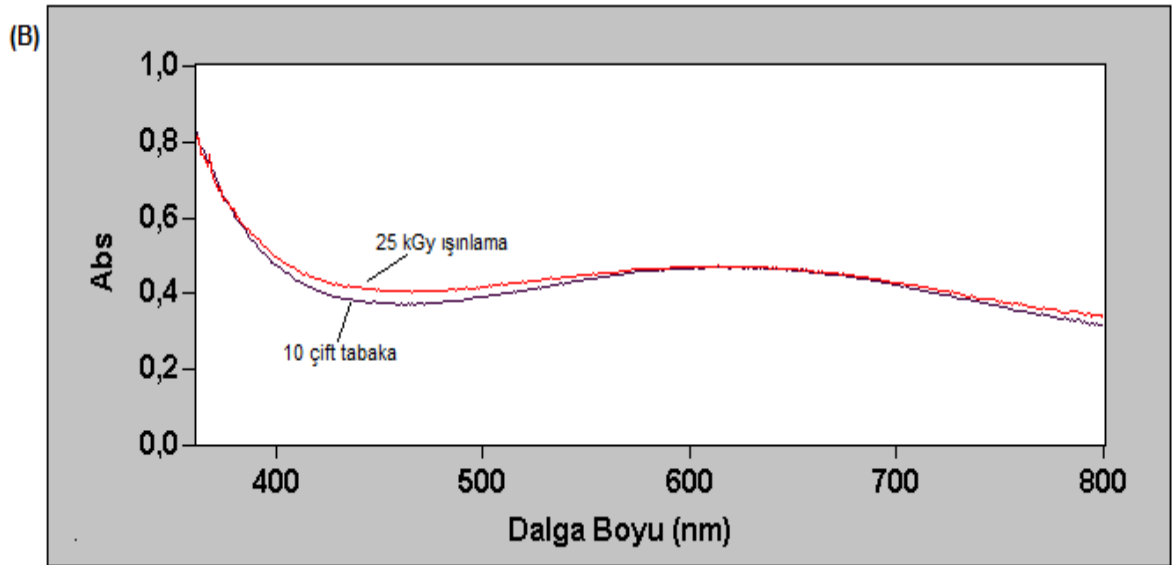
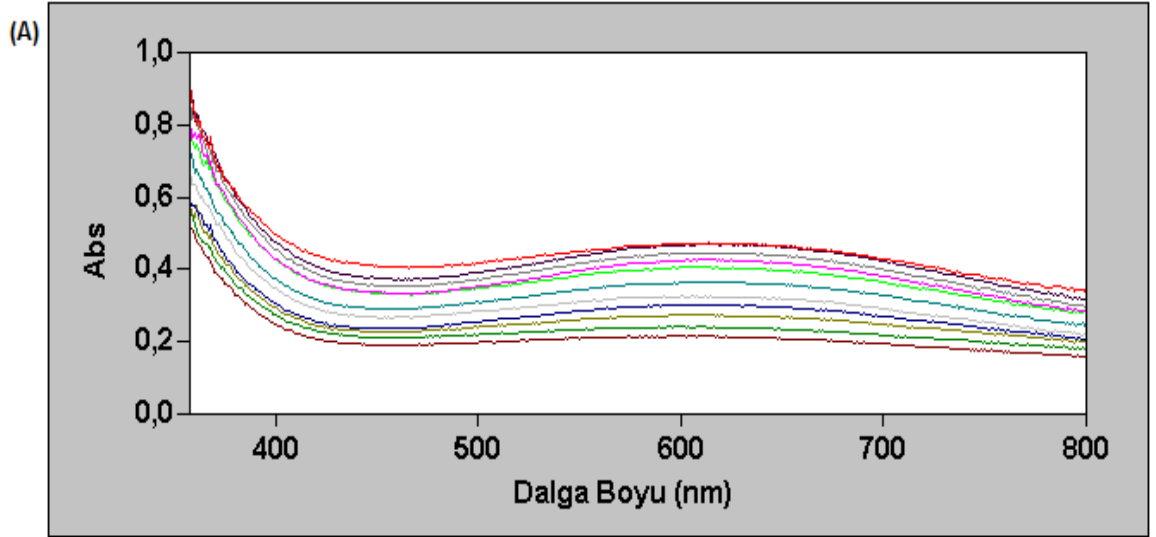
## 4.2. Işınlama Sonrası Karakterizasyon

### 4.2.1. UV- Görünür Bölge Spektroskopisi

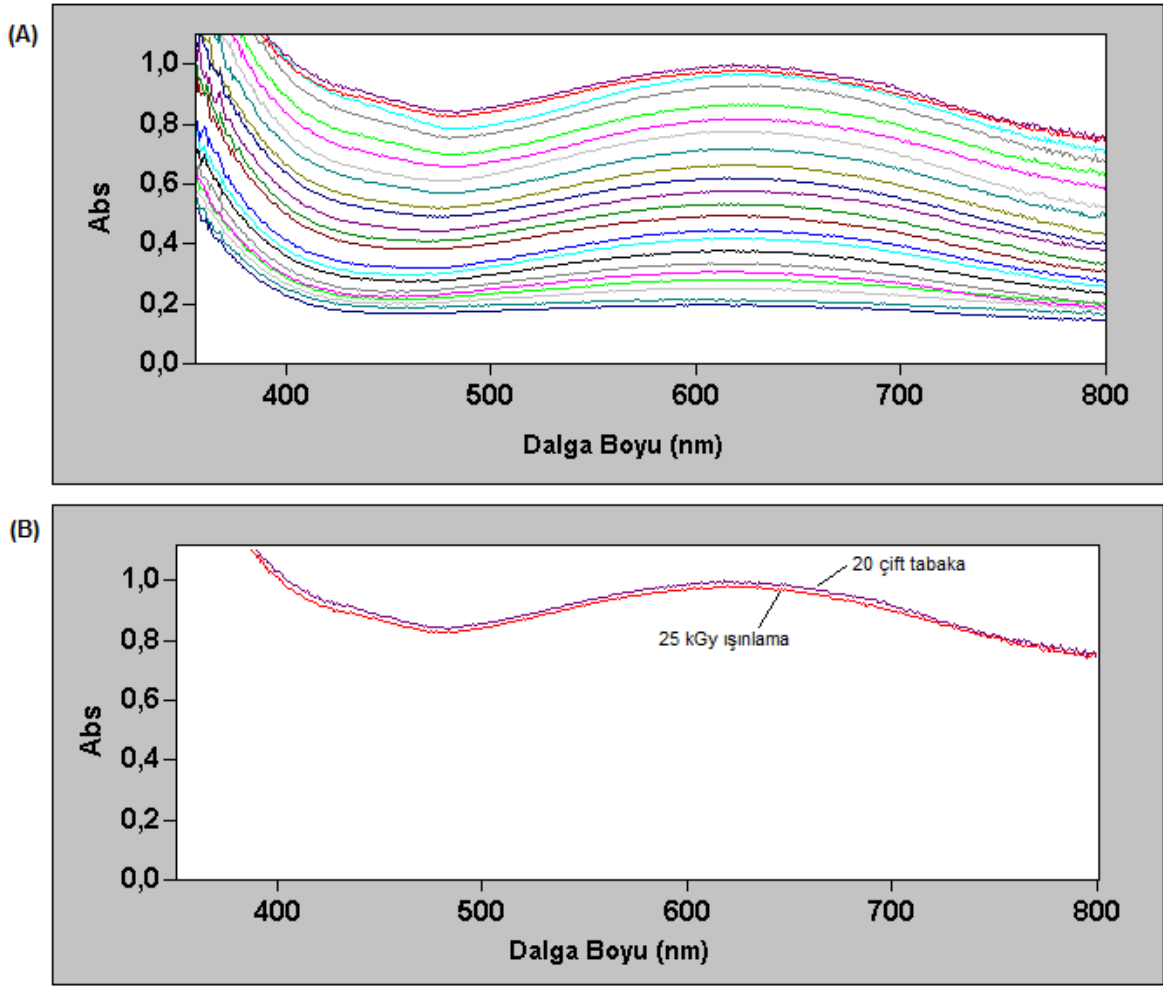
Tabaka tabaka kaplanmış 10 ve 20 çift tabakalı filmlerin sırasıyla 25, 50, 75 ve 100 kGy ışınlaması ile kimyasal yapılarında meydana gelen değişiklikler UV-görünür bölge spektroskopisi ile incelenmiştir. Filmler yalnızca hava ortamında ışınlanmıştır.

#### 4.2.1.1. 25 kGy Işınlanmış Filmlerin UV- Görünür Bölge Spektroskopisi

PANi-baz ve klorlanmış polimerlerin karışımları ile yapılan çalışmada [103] UV-görünür bölge spektrumunda, ışınlanan örneklerde 635 nm'de görülen bandın kaybolduğu ve PANi'nin polaron bandının uyarılmasından dolayı 440 nm ve 800 nm'de iki bant oluşumu olduğu görülmüştür. Ayrıca artan ışınlama dozu ile iletkenlik değerinin artışına paralel olarak, bu iki bant şiddetinde de artış görülmüştür. Hazırlanan 10 ve 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmler öncelikle 25 kGy ışınlanmıştır. Örneklerin hazırlanması sırasında UV-görünür bölge spektroskopisi ile her bir çift tabakanın birikimi takip edilmiştir. Daha sonra ışınlama etkisi ile değişimi incelenmiştir. Şekil 4.10 ve 4.11'de görüldüğü gibi 10 ve 20 çift tabakalı filmlerin 25 kGy ışınlaması ile spektrumlarında belirgin bir değişim gözlenmemiştir.



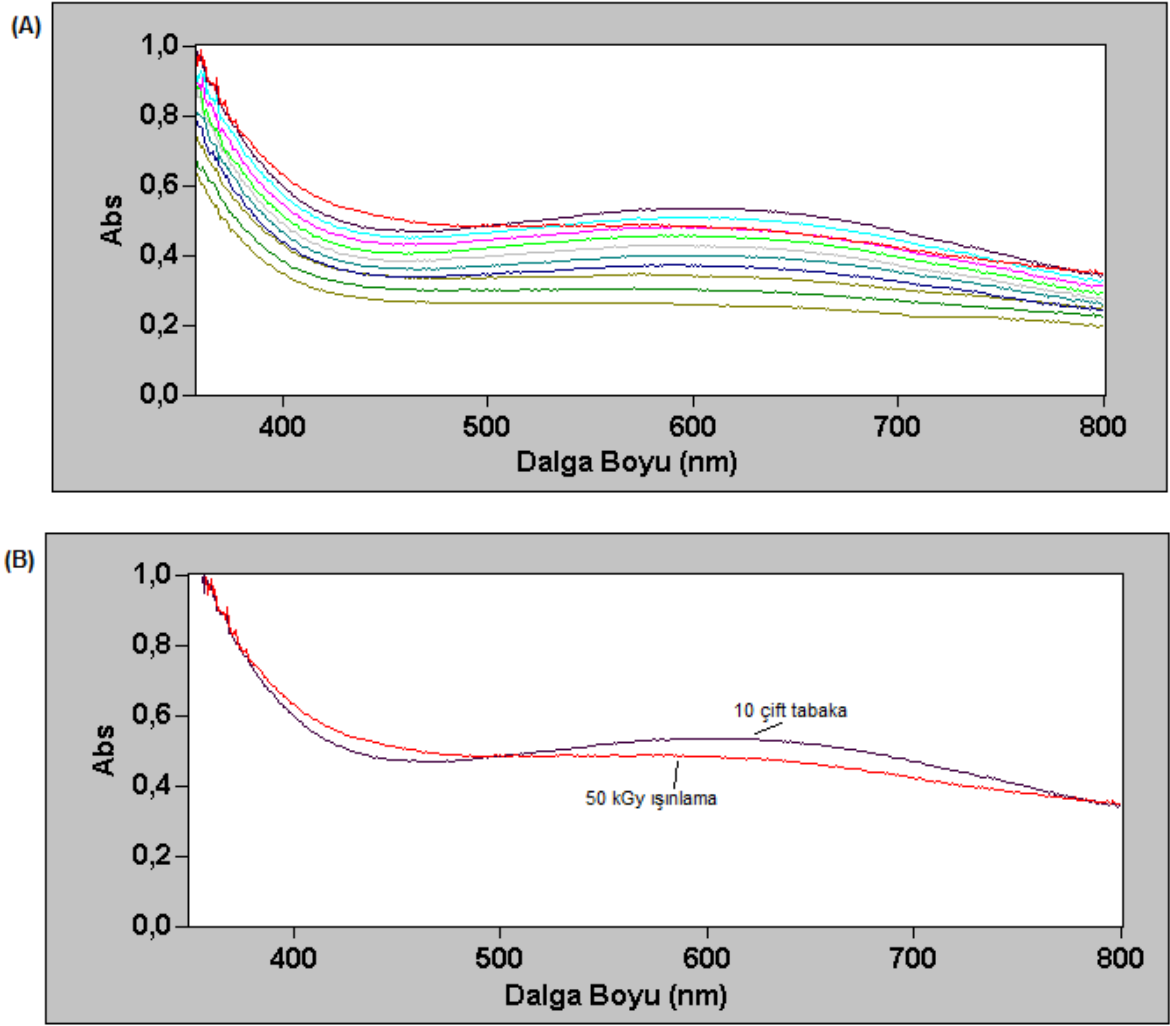
**Şekil 4.11.** 25 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge Spektrumları A) Işınlama öncesi 10 çift tabaka ve 25 kGy ışınlama B) 10.çift tabaka ve 25 kGy ışınlama



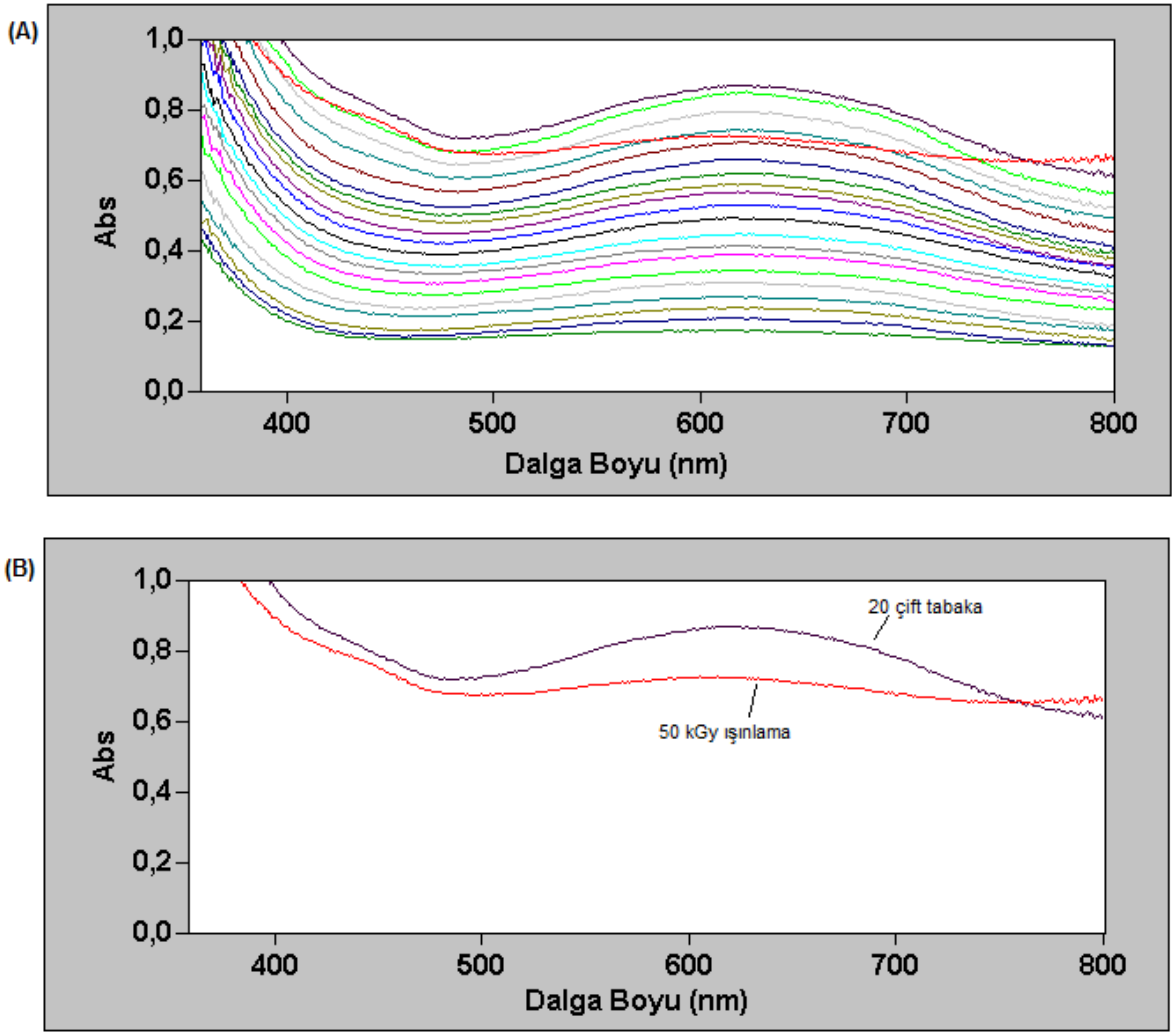
**Şekil 4.12.** 25 kGy ışınlanmış 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları A) Işınlama öncesi 20 çift tabaka ve 25 kGy ışınlama B) 20.çift tabaka ve 25 kGy ışınlama

#### 4.2.1.2. 50 kGy Işınlanmış Filmlerin UV- Görünür Bölge Spektroskopisi

50 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.13' te verilmiştir. 10 çift tabakalı filmin spektrumlarında, 600 nm'deki bant şiddetinde bir azalma vardır ve 440 nm'deki bant şiddetinde artma gözlenmeye başlamıştır. 50 kGy ışınlanmış 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.14' te verilmiştir. 600 nm'deki bant şiddeti belirgin bir şekilde azalmıştır ve 800 nm civarında görülen bant absorpsiyonu artmaya başlamıştır.



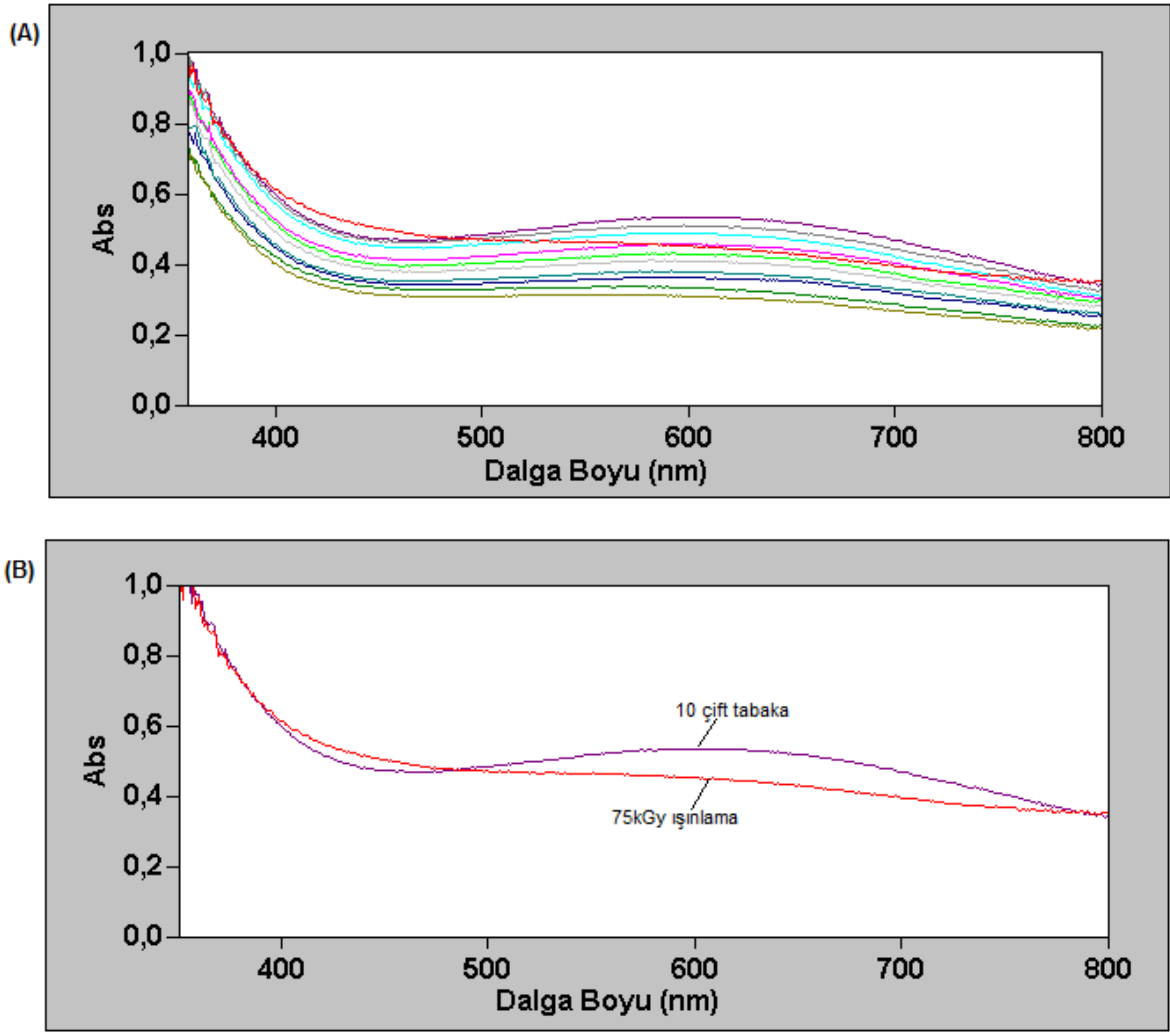
**Şekil 4.13.** 50 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları A) Işınlama öncesi 10 çift tabaka ve 50 kGy ışınlama B) 10.çift tabaka ve 50 kGy ışınlama



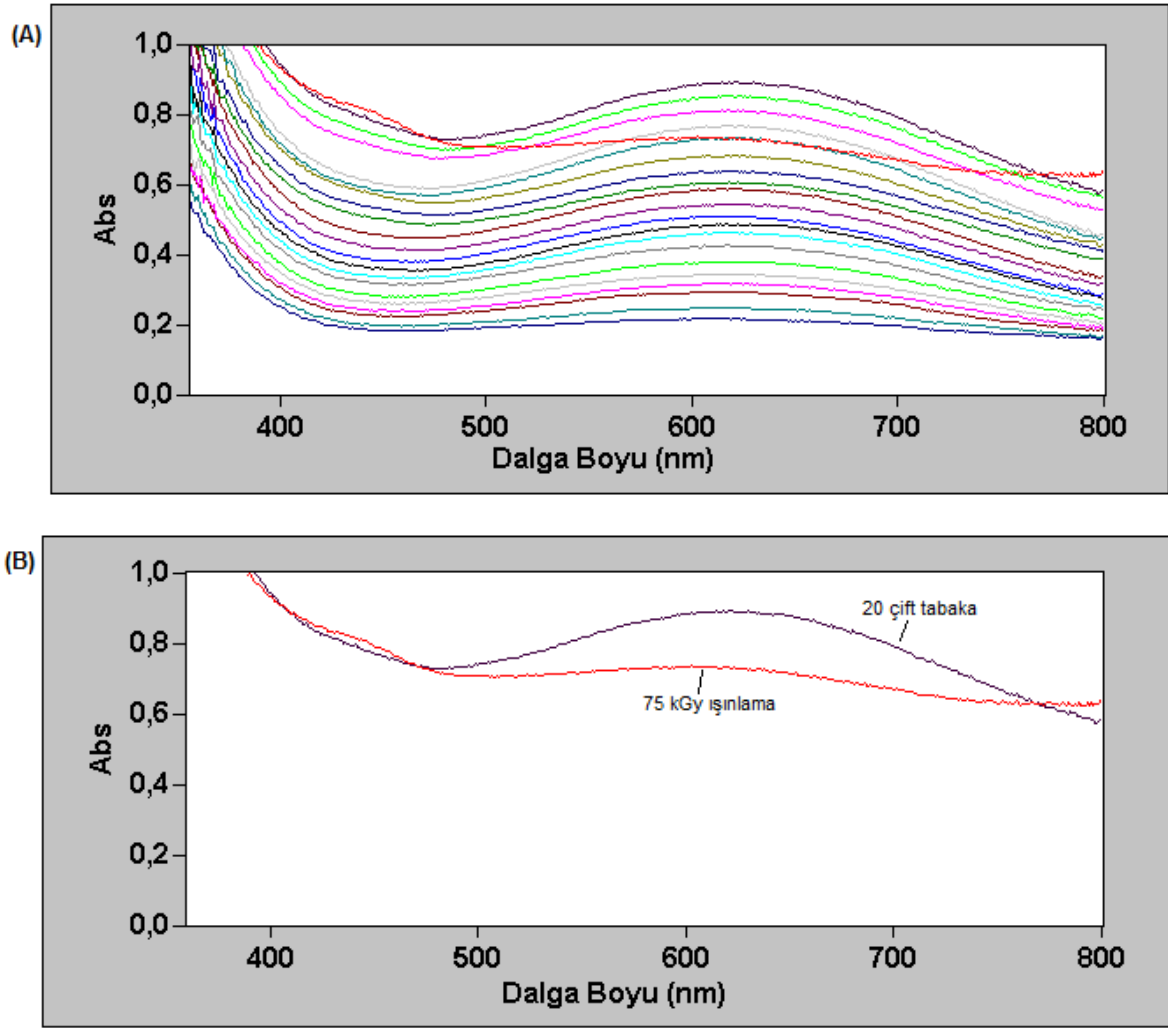
**Şekil 4.14.** 50 kGy ışınlanmış 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları A) Işınlama öncesi 20 çift tabaka ve 50 kGy ışınlama B) 20.çift tabaka ve 50 kGy ışınlama

#### 4.2.1.3. 75 kGy Işınlanmış Filmlerin UV- Görünür Bölge Spektroskopisi

75 kGy ışınlanmış 10 ve 20 çift tabakalı filmlerin UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.15 ve 4.16 'da gösterilmiştir. Şekil 4.15'te görüldüğü gibi, 600 nm'deki bant çok azalmıştır ve 440 nm'deki banttaki absorbans artışı 50 kGy ışınlanmış filme göre daha belirgindir. 20 çift tabakalı filmin UV-görünür bölge spektrumlarında (Şekil 4.16), 10 çift tabakalı filmlerin spektrumlarına benzer bir şekilde 600 nm'deki bant çok azalmıştır. 50 kGy ışınlanmış 20 çift tabakalı filmlerin spektrumlarından farklı olarak 440 nm'de bant oluşumu görülmektedir.



**Şekil 4.15.** 75 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları A) Işınlama öncesi 10 çift tabaka ve 75 kGy ışınlama B) 10.çift tabaka ve 75 kGy ışınlama

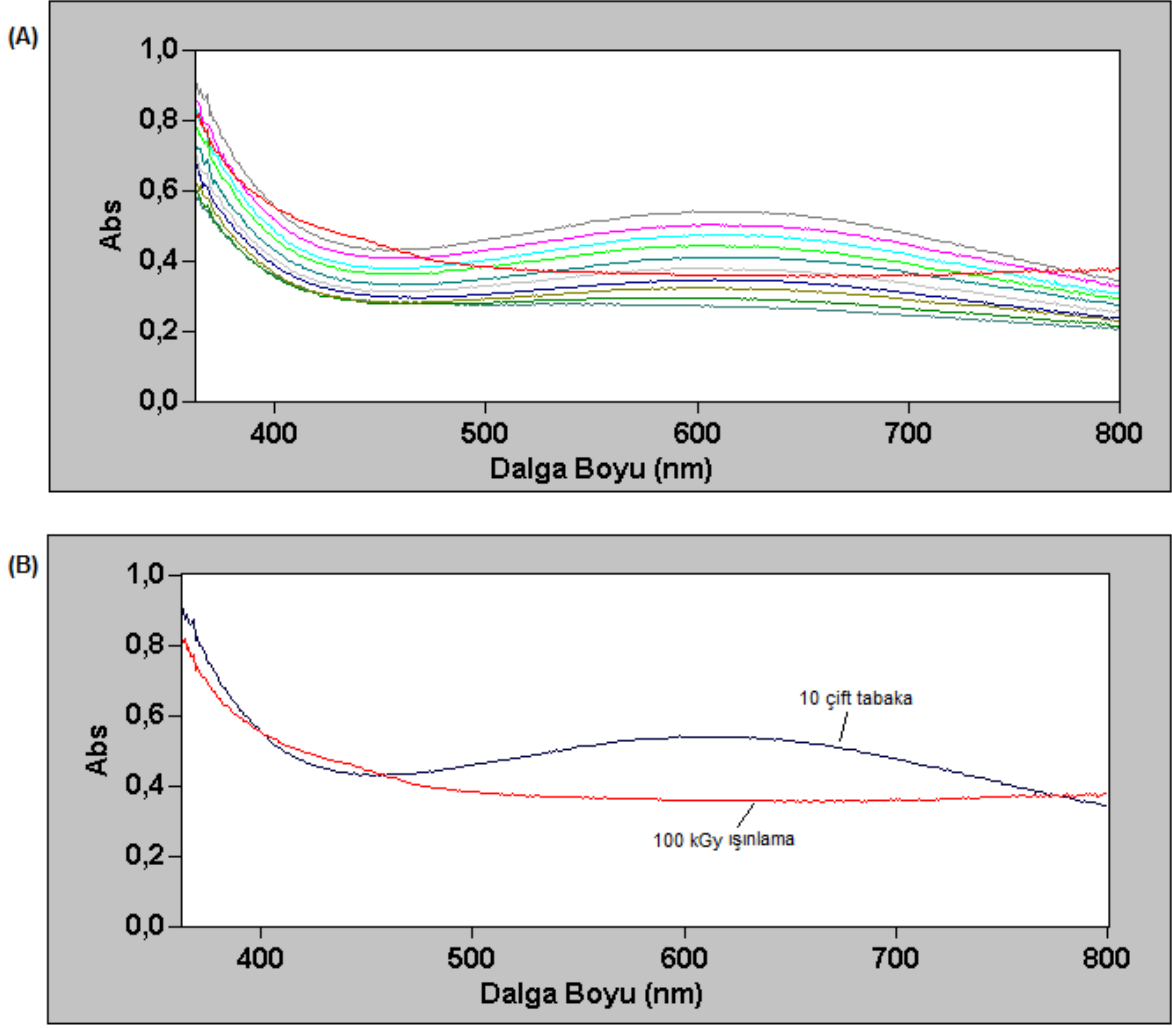


**Şekil 4.16.** 75 kGy ışınlanmış 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları A) Işınlama öncesi 20 çift tabaka ve 75 kGy ışınlama B) 20.çift tabaka ve 75 kGy ışınlama

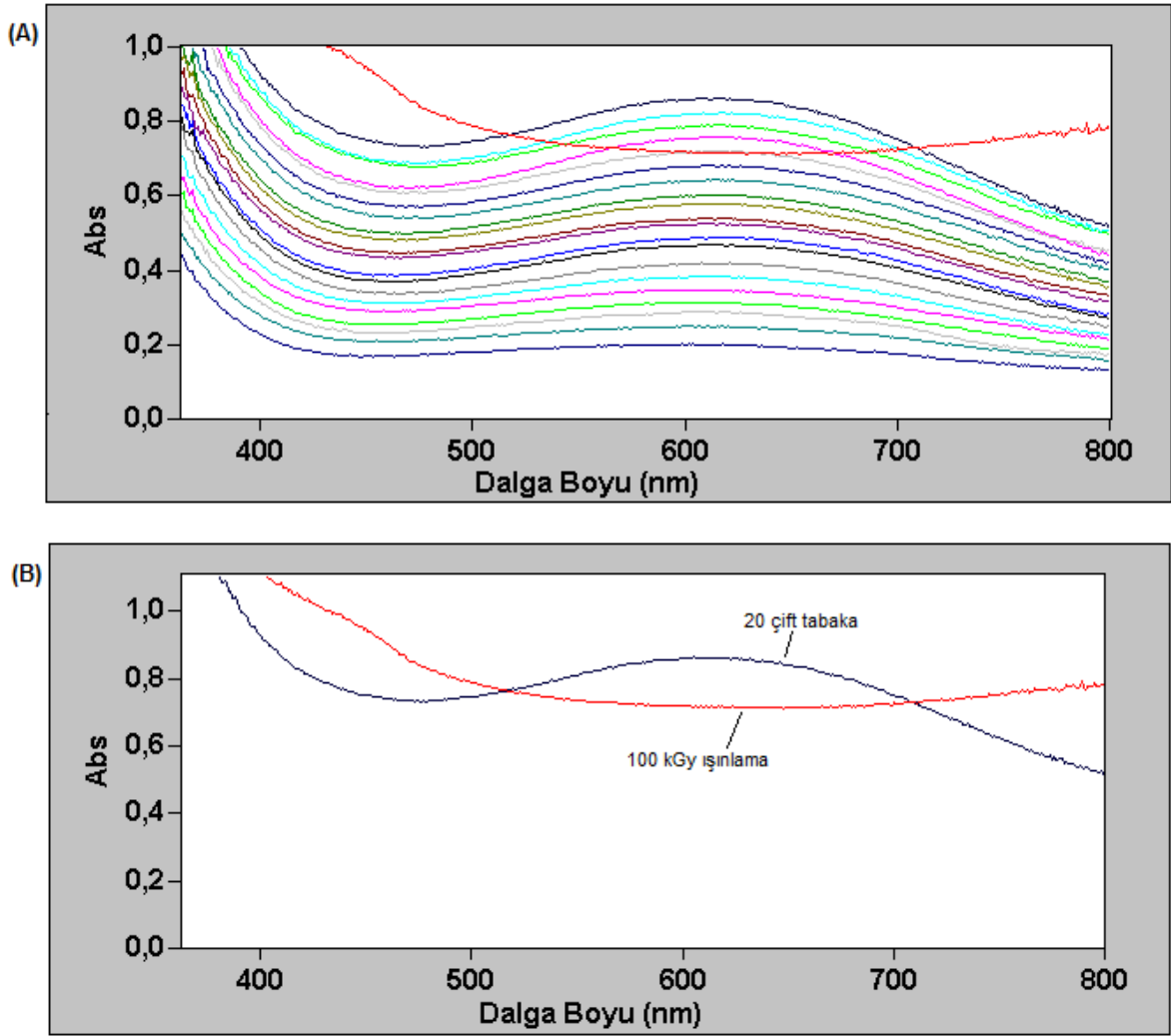
#### 4.2.1.4. 100 kGy Işınlanmış Filmlerin UV- Görünür Bölge Spektroskopisi

Şekil 4.17 ve 4.18' de 100 kGy ışınlanmış sırası ile 10 ve 20 çift tabakalı filmlerin UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. 100 kGy ışınlanmış 10 ve 20 çift tabakalı filmlerin 600 nm'deki absorpsiyon piki kaybolmuştur. 440 nm'de belirgin absorbans artışı görülmüştür. 800 nm civarındaki bant (iletkenliği ifade etmektedir) 50 ve 75 kGy ışınlanan örneklerle göre daha belirgindir. 50 kGy ışınlanmış örneklerden itibaren UV-görünür bölge spektrumlarında görülen bu değişimler, ışınlama etkisi ile KSPE'den ayrılan HCl, HSO<sub>3</sub>Cl gruplarının filmlerin bileşiminde bulunan PANi-baz ile etkileşmesi sonucunda PANi-tuz yapısına dönüştüğünü göstermektedir.





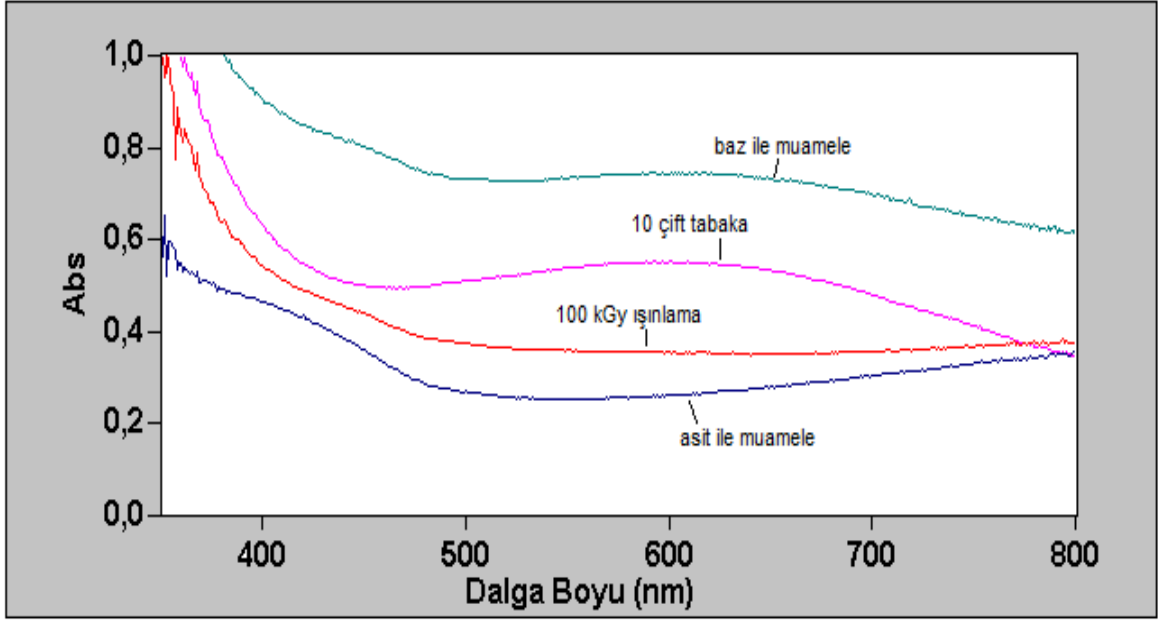
**Şekil 4.17.** 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları A) Işınlama öncesi 10 çift tabaka ve 100 kGy ışınlama B) 10.çift tabaka ve 100 kGy ışınlama



**Şekil 4.18.** 100 kGy ışınlanmış 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmin UV-görünür bölge spektrumları A) Işınlama öncesi 20 çift tabaka ve 100 kGy ışınlama B) 20.çift tabaka ve 100 kGy ışınlama

#### 4.2.2. Işınlanmış, Tamamen İndirgenmiş ve Tamamen Yükseltgenmiş Filmlerin Karşılaştırılması

10 çift tabakalı filmin 100 kGy ışınlanması ile tamamen yükseltgenmiş (iletken), tamamen indirgenmiş (yalıtkan) formlarını karşılaştırmak için UV-görünür bölge spektrumları ve iletkenlikleri karşılaştırılmıştır. Hazırlanan 10 çift tabakalı filmi tamamen yalıtkan hale getirmek için  $\text{NH}_3$  buharına tutulmuş, tamamen iletken hale getirmek için HCl buharına tutulmuştur. Bu işlem sırasında hazırlanan filmlerde maviden yeşile renk değişimi görülmüştür. Şekil 4.19' daki asit ile muamele edilen film ve 10 çift tabakalı filmin UV-Görünür bölge spektrumları karşılaştırıldığında, 600 nm'deki bandın yok olduğu, 440 nm'de ve 700-800 nm aralığında bant oluştuğu görülmektedir.



**Şekil 4.19.** 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı PANi/KSPE filmin ve tamamen indirgenmiş/yükseltgenmiş formlarının UV-görünür bölge spektrumları

Hazırlanan bu filmlerin iletkenlikleri birbiri ile karşılaştırılmıştır. Ölçümler sonucunda, baz ile muamele edilerek tümüyle yalıtkan hale getirilmiş filmin iletkenliği;  $3 \times 10^{-11}$  S/cm, asit ile muamele edilmiş tümüyle iletken hale getirilmiş filmin iletkenliği;  $8 \times 10^{-5}$  S/cm, 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı filmin iletkenliği,  $1,2 \times 10^{-5}$  S/cm, 10 çift tabakalı film ışınlama öncesi iletkenliği,  $1 \times 10^{-8}$  S/cm olarak bulunmuştur. Asit ile muamele ile yalıtkan halde olan PANi-baz katkıları ile polaron (radikal katyon) yapıların oluşması sağlanır. Elektronların zincir boyunca delokalizasyonu ile iletken özellik kazanır. Işınlama ile KSPE'den HCl, HSO<sub>3</sub>Cl ayrılması ile PANi-baz katkıları ve böylece iletkenlik sağlanmaktadır. Asit ile muamele edilmiş film ile 100 kGy ışınlanmış filmin iletkenliği  $10^{-5}$  S/cm mertebesinde ancak 100 kGy ışınlanmış filmin iletkenliği asit ile muamele edilmiş filme göre iletkenliği biraz düşüktür. İletkenlik değerleri, 100 kGy ışınlanmış 10 tabakalı filmin polianilin tabakasında katkılanmamış bazı merkezlerin bulunduğunu göstermektedir.

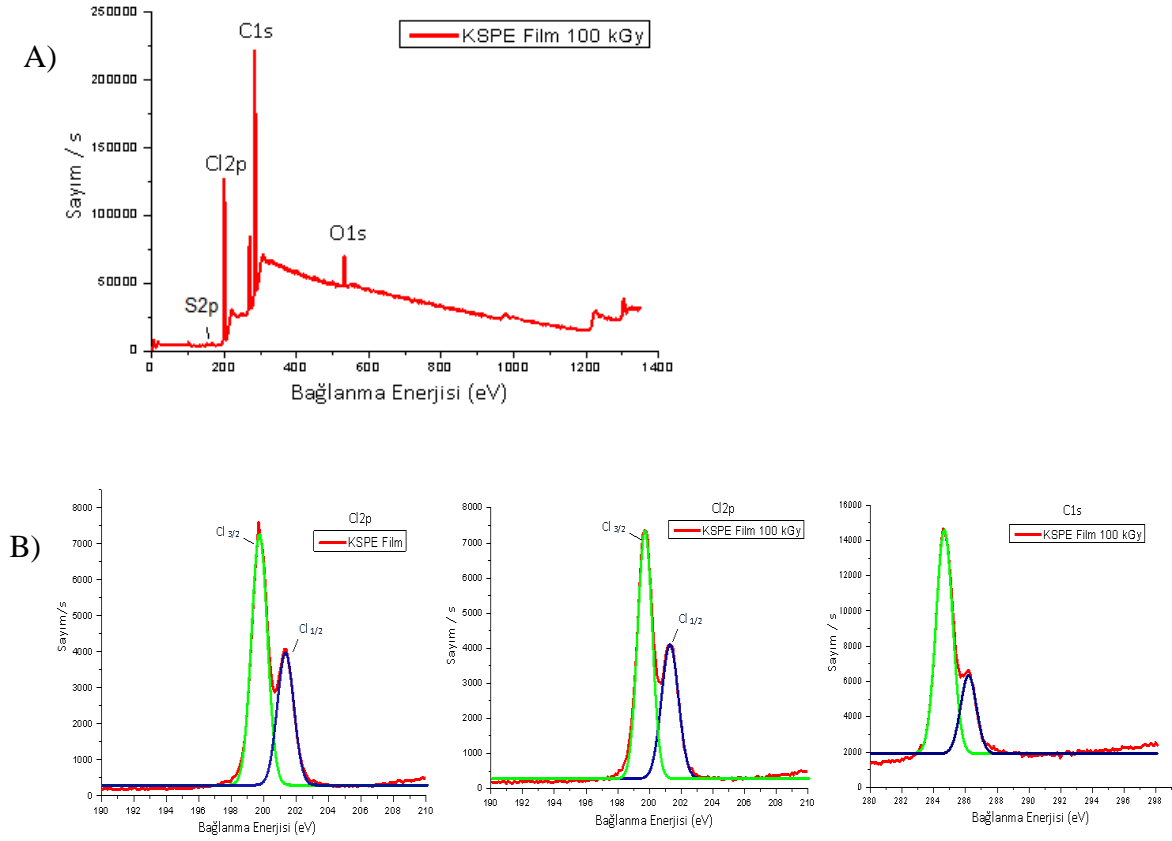
### **4.2.3. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)**

Hazırlanan 10 ve 20 çift tabakalı filmlerin ışınlama sonrasında kimyasal yapısındaki değişimin analizi için XPS kullanılmıştır. C1s, N1s ve Cl2p piklerinin yüksek çözünürlükte analizleri değerlendirilmiştir.

#### **4.2.3.1. 100 kGy Işınlanmış Saf KSPE Filmin X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi**

Bu çalışmada çözüldüden dökülen KSPE filmlerde, ışınlama öncesi ve sonrasında Cl atomuna ait XPS spektrumları incelenmiştir. KSPE filmin bileşimindeki Cl atomları 2 farklı dublet piki vermektedir. 100 kGy ışınlama sonrasında KSPE filmde iki dublet gözlenmiştir. 100 kGy ışınlanmış KSPE filmin XPS'leri Şekil 4.20' de verilmiştir.

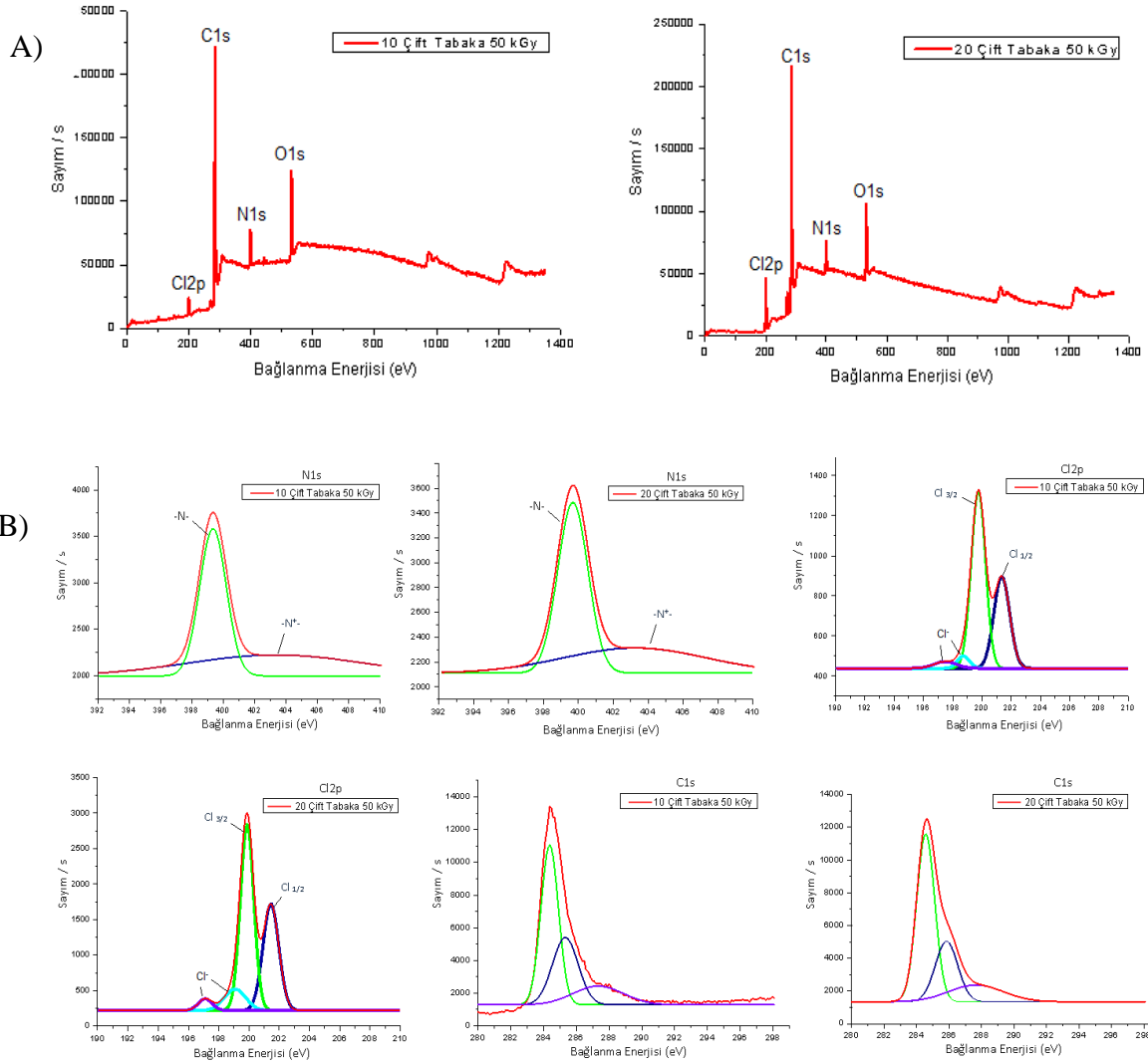
Klora ait dubletlerden biri olan 201.0 eV' de görülen Cl2p<sub>3/2</sub>, C-Cl bağlarının bozunmamış olduğunu dolayısıyla yapıdan klor kopması olmadığını göstermektedir ve 199.0 eV'de görülen diğer Cl2p<sub>3/2</sub> dublet iyonik Cl<sup>-</sup> ye aittir. Işınlanmış polianilin ve poli(vinil klorür)ün kompozitlerinin XPS çalışmalarında [105], ışınlama ile PVC'den ayrılan grupların (HCl gibi) hemen komşusundaki PANi tarafından yakalanması ile iletkenliğin sağlandığı bulunmuştur.



**Şekil 4.20.** 100 kGy ışınlanmış KSPE film için A) genel tarama spektrumu ve B) Cl ve C atomları için ayrıntılı tarama spektrumları

#### 4.2.3.1. 50 kGy Işınlanmış Filmlerin X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi

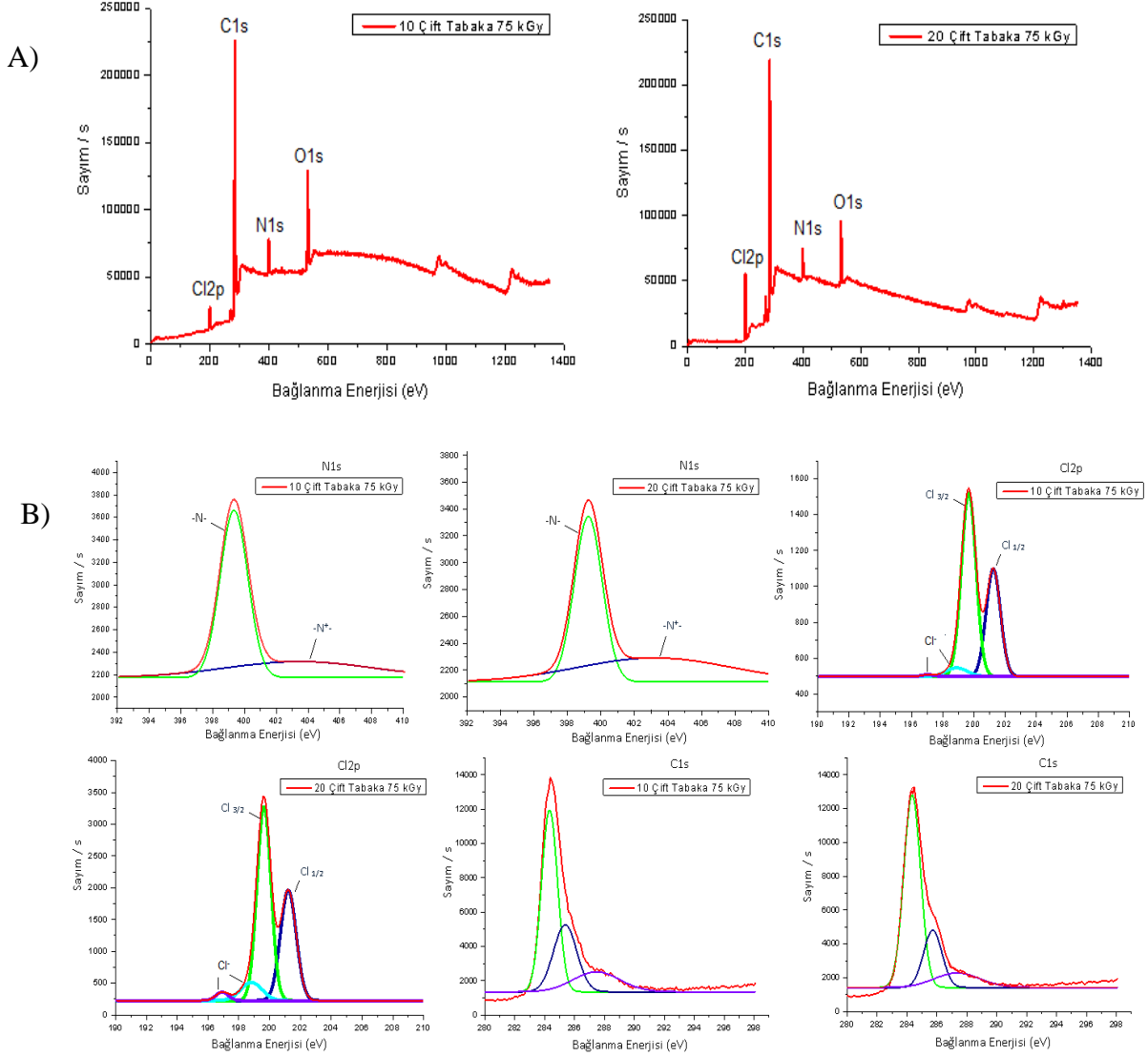
50 kGy ışınlanmış filmlerin XPS'leri Şekil 4.21' de verilmiştir. XPS çalışmalarından elde edilen Çizelge 4.2' deki değerlere göre 50 kGy ışınlanmış filmin bileşimindeki  $N^+/N$  oranında ışınlanmamış filme göre artmıştır ve 10 ve 20 çift tabakalı filmler için bu oranın birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca ışınlanmamış örneklerde görülmemiş olan  $Cl^-$  iyonuna ait iki pik (197 ve 199 eV civarında) görülmüştür. Işınlamaya bağlı olarak gözlenen bu değişimler, radyasyon etkisi ile KSPE'nin ortama verdiği HCl ve  $HSO_3Cl$ 'ün, PANi'deki azot atomları tarafından tutularak iletkenliğin sağlandığını göstermektedir. Polianilin/poli(vinil klorür) kompozitlerine radyasyon etkisinin incelendiği çalışmada [94], PANi-baz/PVC kompozitlerinin N1s (295-305 eV) ve Cl2p (195-205 eV) spektrumları incelenmiştir. PANi/PVC kompozitlerin bileşimindeki  $N^+$  iyonunun miktarında artan doz ile artış görülmüştür ve  $Cl^-$  iyonuna ait pikler oluşmuştur.



**Şekil 4.21.** 50 kGy ışınlanmış 10 ve 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmler için A) genel tarama spektrumları ve B) N, Cl ve C atomları için ayrıntılı tarama spektrumları

#### 4.2.3.2. 75 kGy Işınlanmış Filmlerin X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi

75 kGy ışınlanmış örneklerde, 395-405 eV aralığında N<sub>1s</sub> enerji seviyesine ait iki pik gözlenmektedir. N<sub>1s</sub> piklerinden bağlanma enerjisi yüksek olan -N<sup>+</sup>- iyonuna, düşük olan ise, -N- nötral atomuna aittir. 195-205 eV aralığında Cl 2p enerji seviyesine ait iki spin dublet ve iyonik Cl<sup>-</sup> 'ye ait 2 farklı pik görülmektedir. 75 kGy ışınlanmış filmin bileşimindeki N<sup>+</sup>/N oranı 10 ve 20 çift tabakalı filmler için aynı mertebededir ve 50 kGy ışınlanmış filmlerdeki orana yakın olduğu görülmüştür.

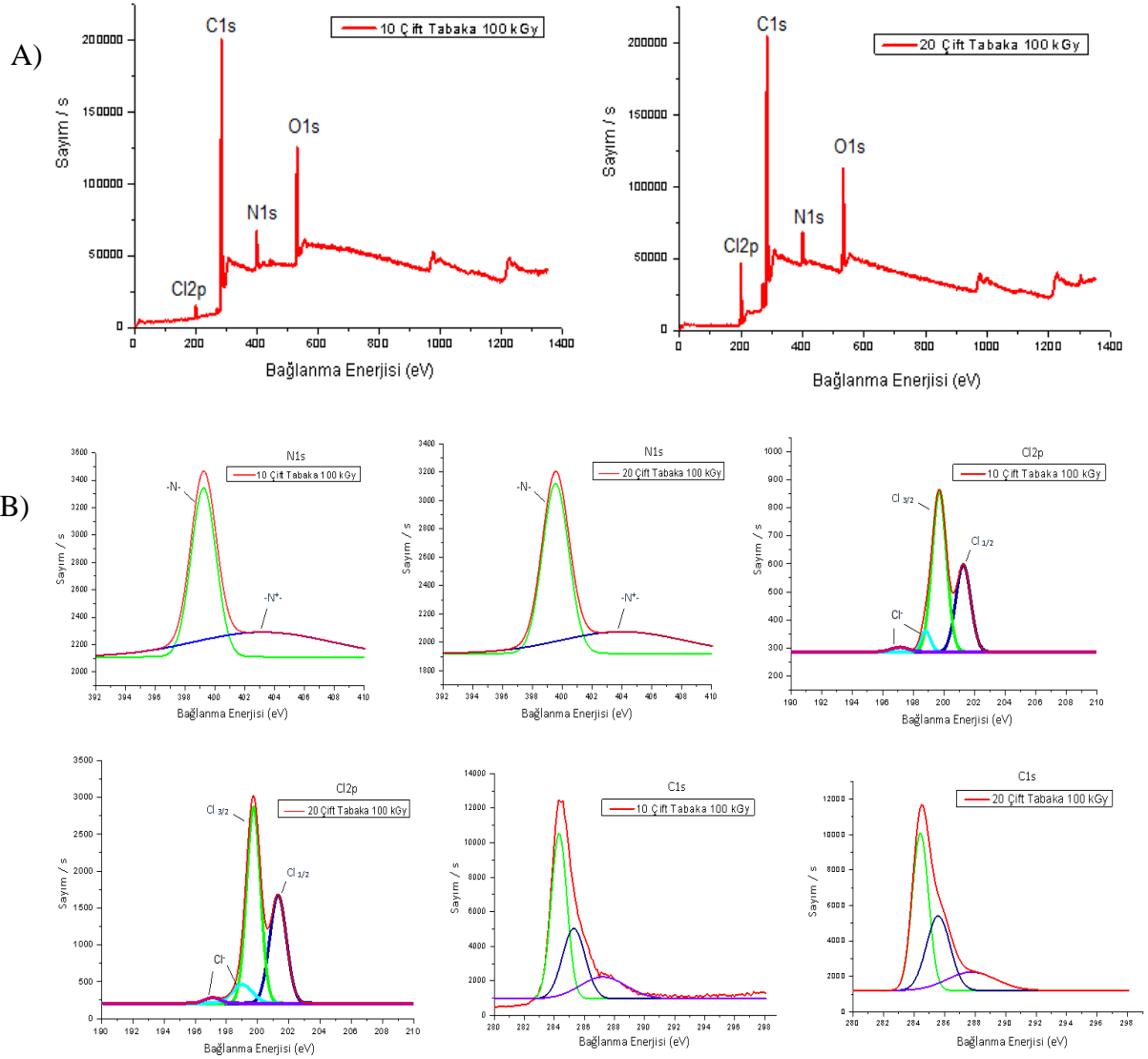


**Şekil 4.22.** 75 kGy ışınlanmış 10 ve 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmler için A) genel tarama spektrumları ve B) N, Cl ve C atomları için ayrıntılı tarama spektrumları

#### 4.2.3.3. 100 kGy Işınlanmış Filmlerin X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi

100 kGy ışınlanmış filmlerin XPS'leri Şekil 4.23' te verilmiştir. 100 kGy ışınlanmış filmin bileşimindeki  $N^+/N$  oranı ışınlanmamış örneklere göre yüksektir. Ancak bu oranda, 50 ve 75 kGy ışınlanmış örneklere göre bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca 100 kGy ışınlanmış 10 ve 20 çift tabakalı filmlerin bileşimindeki  $Cl^-$  iyonlarının miktarında da düşüş görülmektedir. Işınlamaya bağlı olarak XPS çalışmasında görülen bu değişimler, KSPE'den ayrılan HCl ve  $HSO_3Cl$  gruplarının PANi-bazdaki azot atomlarına bağlanarak iletkenliğin sağlandığını göstermektedir. Ancak, 100 kGy ışınlama ile  $N^+/N$  oranındaki azalma dolaylı olarak KSPE'nin radyasyon

kimyasından ileri gelmektedir. 100 kGy ve daha yüksek dozlarda yapıdan asidik grupların ayrılması neredeyse durmaktadır ve çift bağ sayısı sabit kalmaktadır [106]. XPS yöntemi ile elde edilen bu sonuçlar, diğer deneysel tekniklerle de kanıtlanmıştır.



**Şekil 4.23.** 100 kGy ışınlanmış 10 ve 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmler için A) genel tarama spektrumları ve B) N, Cl ve C atomları için ayrıntılı tarama spektrumları



**Çizelge 4.2.** Işınlama öncesi ve sonrasında yüzeydeki film bileşimindeki N ve Cl atomlarının yüzdeleri

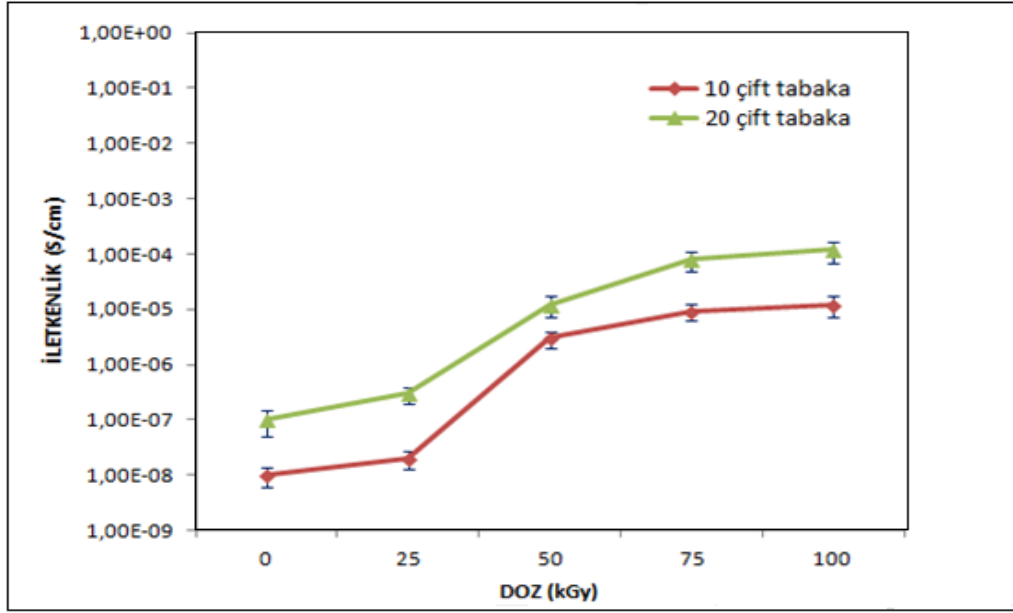
	N1s(-N-)		N1s(-N <sup>+</sup> -)		Cl2p <sub>3/2</sub>		Cl2p <sub>1/2</sub>		Cl <sup>-</sup>		Cl <sup>+</sup>		İletkenlik (S/cm)
	B.E.(eV)	%	B.E.(eV)	%	B.E.(eV)	%	B.E.(eV)	%	B.E.(eV)	%	B.E.(eV)	%	
<b>PANi Tabaka</b>	399.65	92.3	402.51	7.7	200.01	66.1	201.44	33.9					1x10 <sup>-8</sup>
<b>KSPE Tabaka</b>					200.25	63.3	201.85	36.7					
<b>KSPE Film</b>					199.73	63.80	201.35	36.20					
<b>KSPE Film 100 kGy</b>					199.68	64.6	201.38	35.4					
<b>10 Çift Tabaka 50 kGy</b>	399.30	52.4	403.36	48.6	199.76	61.1	201.35	33.7	197.18	0.9	198.56	4.3	3x10 <sup>-6</sup>
<b>10 Çift Tabaka 75 kGy</b>	399.58	59.0	403.18	41.0	199.87	52.1	201.44	35.1	197.10	3.3	199.07	9.5	9,3x10 <sup>-6</sup>
<b>10 Çift Tabaka 100 kGy</b>	399.33	66.2	403.45	33.8	199.67	60.3	201.25	34.9	197.04	0.5	198.90	4.3	1,2x10 <sup>-5</sup>
<b>20 Çift Tabaka 50 kGy</b>	399.68	59.0	403.24	41.0	199.63	54.8	201.21	35.2	197.01	2.2	198.81	7.9	1,3x10 <sup>-5</sup>
<b>20 Çift Tabaka 75 kGy</b>	399.24	55.3	403.21	44.7	199.69	59.3	201.26	33.1	197.11	2.2	198.79	5.4	8x10 <sup>-5</sup>
<b>20 Çift Tabaka 100 kGy</b>	399.55	62.5	404.01	37.5	199.74	54.7	201.31	36.0	197.11	1.8	199.01	7.5	1,4x10 <sup>-4</sup>

#### 4.2.4. İletkenlik Ölçümleri

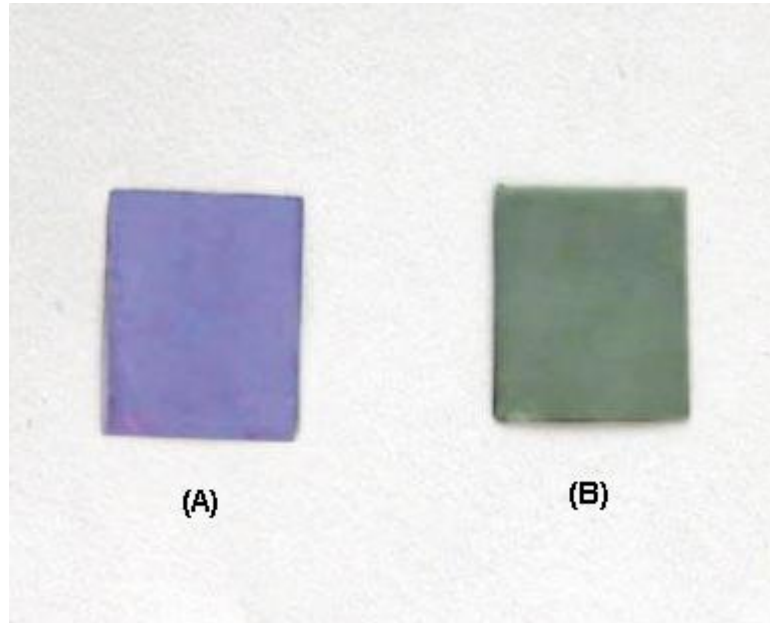
Güven ve grubu, PANi/klorlanmış polimerlerin karışım ve kompozitleri ile yaptığı çalışmalarda artan ışınlama dozu ile iletkenlik artışı olduğunu göstermiştir [3, 94, 95, 96, 97]. Ancak çok yüksek dozlarda (500-800 kGy) iletkenlikte düşüş görülmüştür [97]. Bu çalışmada hazırlanan 10 ve 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmler sırası ile 25, 50, 75 ve 100 kGy ışınlanmıştır. Işınlama dozuna bağlı

iletkenlik değişimleri incelenmiştir. Şekil. 4.24' de görüldüğü gibi artan doz ile iletkenlik her iki filmde de yaklaşık 1000 kat artmıştır. Bu artış en belirgin 50 kGy ışınlanmış örneklerde ortaya çıkmaktadır. Ancak 75-100 kGy aralığında iletkenlik artışı çok azdır. Filmlerin başlangıçtaki yüksek iletkenlik artışının sebebi radyasyon etkisi ile PANi zinciri üzerinde polaronların oluşmasıdır [103]. Ancak asit ile muamele edilmiş filmin iletkenliği ( $8 \times 10^{-5}$  S/cm), 100 kGy ışınlanmış ( $1,2 \times 10^{-5}$  S/cm) filminden biraz yüksektir. KSPE' nin yapısında kütlece % 43 Cl vardır. Bu oran PANi zincirindeki azot atomlarının katkılanması için yeterlidir. Ancak KSPE'nin radyasyon kimyası üzerine yapılan çalışmalar sonucunda çapraz bağlanmanın baskın olduğu görülmüştür [107]. Ayrıca bir başka çalışmada, 100 kGy ve daha yüksek dozlarda KSPE'den  $SO_2Cl$  gruplarının ayrılmasının durduğu belirtilmiştir [106]. Bu nedenle PANi zinciri üzerinde katkılanabilecek merkezler olmasına rağmen ortamda katkılayacak tür bulunmadığı için iletkenlik artışı durmaktadır. Ayrıca bu durumun aydınlatılması için 100 kGy ışınlanmış film tekrar asit buharına tutulduğunda iletkenlik ( $9,1 \times 10^{-5}$  S/cm) artışı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, polianilin yapısındaki aromatik halkalardan dolayı radyasyona karşı dirençlidir, fakat ana zincir üzerinde bulunan azot atomları birçok farklı bağlanmaya sahiptir. Bu nedenle farklı değerlik orbitali ve iletkenlik orbitali vardır. Örneğin, =N çift bağlı azot atomu, -N tek bağlı azot atomu, radikal katyon azot atomu,  $NH_2^+$ ,  $HN^+Cl$  vb. yapılar çok kararlı değildirler ve ışınlama etkisi ile başka tepkimeler vererek bozunabilirler [108]. Bu bozunmalarda iletkenlik artışının durmasına sebep olmaktadır.

Ayrıca filmlerde ışınlama etkisi ile renk değişimi görülmüştür. Şekil 4.25'te ışınlanmamış filmlerde, PANi-baza ait mavi renkten ışınlama etkisi ile PANi-tuz formuna ait yeşil renge geçiş görülmektedir.



**Şekil 4.24.** Farklı dozlarda ışınlanmış 10 ve 20 çift tabakalı PANi/KSPE filmlerin iletkenliğinin değişim grafiği

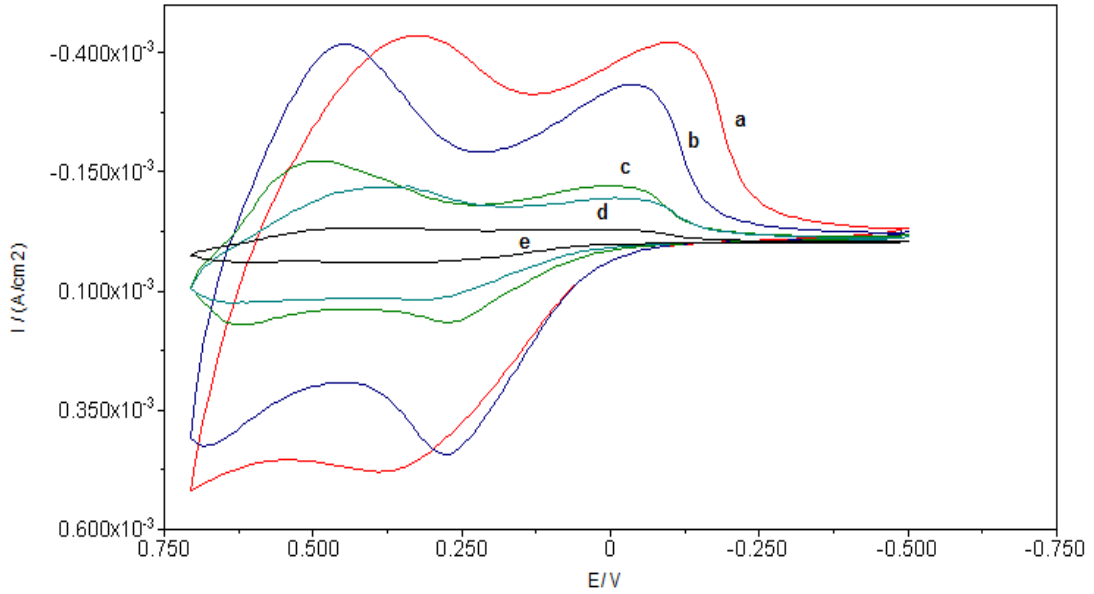


**Şekil 4.25.** PANi/KSPE tabaka tabaka hazırlanmış filmlerinin ışınlama etkisi ile renk değişimi A) ışınlanmamış 10 çift tabakalı film B) 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı film

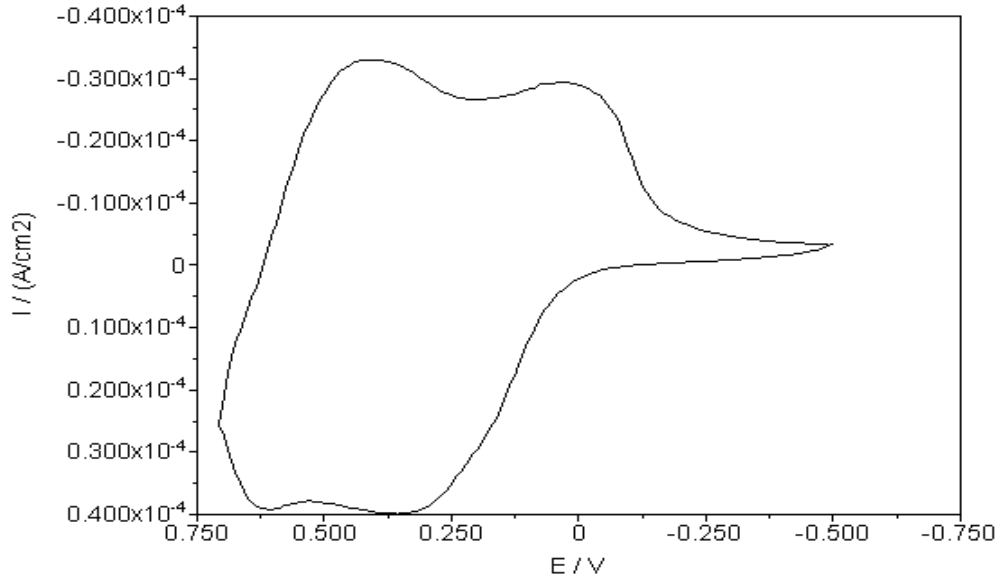
#### 4.2.5. Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri

Işınlama etkisi ile 10 çift tabakalı filmlerin elektro aktifliği (indirgenme/yükseltgenme) davranışı dönüşümlü voltametre ile incelenmiştir. Şekil 4.26' da a) 10 çift tabakalı filmin ışınlama öncesi, b) 25 kGy ışınlanmış, c) 50 kGy

ışınlanmış, d) 75 kGy ışınlanmış, e) 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı filmlerin dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. 10 çift tabakalı filmin artan doz ile pik alanları ve şiddetlerinde belirgin azalma görülmüştür. Ancak Şekil 4.27’de görüldüğü gibi film 100 kGy ışınlanmış olsa dahi elektroaktifliğini korumaktadır ve polianilin dördü farklı yükseltgenme basamağına ait pikler belirgin bir şekilde görülmektedir. Yüksek dozlarda filmin indirgenmesi/yükeltgenmesi sırasında ortamda bulunan  $H^+$  iyonlarının difüzyonunu zorlaştığı için akım yoğunluğunda düşüş vardır. KSPE’nin radyasyon kimyası üzerine yapılan çalışmalarda çapraz bağlanmanın baskın olduğu görülmüştür [107]. Başka bir çalışmada, KSPE’nin ışınlanmasıyla klorür ve klorosulfonik gruplarının yapıdan ayrılması ile hidroklorik asit, sülfür dioksit ve aynı zamanda serbest makro radikaller ve C=C birimleri oluştuğu belirtilmiştir [106]. PANi tabakanın altındaki KSPE tabakasının yüksek dozda çapraz bağlanması, filmlerin hava ortamında ışınlanmasından dolayı oksitlenmenin gerçekleşmiş olması difüzyonun zor olmasına sebep olabilmektedir.



**Şekil 4.26.** 10 çift tabakalı filmlerin ışınlama sonrası dönüşümlü voltamogramları  
a) 10 çift tabakalı filmin ışınlama öncesi, b) 25 kGy ışınlanmış, c) 50 kGy ışınlanmış, d) 75 kGy ışınlanmış, e) 100 kGy ışınlanmış



**Şekil 4.27.** 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı filmin dönüşümlü voltamogramı

#### 4.2.6. Değme Açısı ve Yüzey Enerjisi Ölçümleri

Yüzey enerjisi hesaplamalarında asit-baz metoduna uyarlanmış Young eşitliği kullanılmıştır. Young eşitliği ile katı yüzeyinde duran sıvı damlasının faz sınırlarındaki  $\gamma_{KG}$ ,  $\gamma_{SG}$  ve  $\gamma_{KS}$  gibi yüzey enerji bileşenlerinin termodinamik dengesi tanımlanır. Burada  $\gamma_{KG}$ ,  $\gamma_{SG}$  ve  $\gamma_{KS}$  ile sıvı (S), katı (K) ve sıvının doymuş buharından (G) oluşan ara yüzeylerin serbest enerji bileşenleri gösterilmektedir. Ayrıca, Young eşitliğinde fazların karşılıklı dengede olduğunun kabul edilmesi yanında katı yüzeyindeki sıvı damlasının basıncı ( $\pi$ ) ihmal edilmiştir.  $\gamma_{SG} = \gamma_S$  kabul edilerek, Young eşitliği hem apolar hem de polar etkileşimleri kapsamış olur.

$$\gamma_{SG} \cos \theta = \gamma_{KG} - \gamma_{KS} \quad (4.1)$$

$$\gamma_S^{TOP} (1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_K^{LW} \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_K^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_K^- \gamma_S^+}) \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.1'de,  $\gamma_{SG}$ , katı-buhar ara yüzey enerjisini,  $\gamma_{KS}$ , katı-sıvı ara yüzey enerjisi ve  $\gamma_{KG}$  sıvı-gaz ara yüzey enerjisini ifade etmektedir. Kullanılan asit-baz metoduna göre, katının ve onunla temas halinde olan sıvı damlanın yüzey serbest enerjisinin polar kısmı elektron alıcı kısım,  $\gamma^+$  (Lewis asidi) ve elektron verici kısım,  $\gamma^-$  (Lewis bazı) olmak üzere kısma ayrılmıştır. Eşitlik 4.2' de;  $\gamma_S^{LW}$ ,  $\gamma_S^-$  ve  $\gamma_S^+$  sırası ile apolar, elektron verici ve elektron alıcı bileşenlerdir.  $\gamma_S^{TOP}$ , sıvının toplam yüzey enerjisini belirtmektedir.

Kullanılan metotta, önce bir apolar sıvı ile ölçülen değme açısının kullanılması ile katının  $\gamma_K^{LW}$  yüzey enerji bileşeni hesaplanır [109]. Daha sonra diğer iki polar sıvı ile ölçülen değme açılarının kullanılmasıyla da katının diğer yüzey enerji bileşenleri hesaplanır. Apolar sıvı için  $\gamma_S^+ = \gamma_S^- = 0$  ve  $\gamma_S = \gamma_S^{LW}$  olduğundan “Eş. 4.2” aşağıdaki biçimde yazılır.

$$\gamma_S(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_K^{LW}\gamma_S^{LW}} \quad (4.3)$$

Buradan  $\gamma_K^{LW}$  belirlenir ve daha sonraki eşitliklerde kullanılır. Daha sonra eşitlik 4.2' nin su ve diğer bir sıvı ile ölçülen değme açıları için iki defa yazılmasıyla  $\gamma_K^+$  ve  $\gamma_K^-$  yüzey enerji bileşenleri belirlenir.  $\gamma_K^+$  ve  $\gamma_K^-$  değerleri Eş. 4.4 yada 4.5 de kullanılarak Lewis asit-baz bileşeni  $\gamma_K^{AB}$  hesaplanır.

$$\gamma_K^{AB} = 2\sqrt{\gamma_K^+\gamma_S^-} \quad (4.4)$$

Eğer  $\sqrt{\gamma_K^+} < 0$  ve  $\sqrt{\gamma_K^-} > 0$  ise Eş. 4.4 aşağıdaki şekilde yeniden yazılır.

$$\gamma_K^{AB} = 2\sqrt{\gamma_K^+\gamma_K^-} \quad (4.5)$$

$\sqrt{\gamma_K^+}$ 'in negatif olması, yüzey asidik karakterinin  $\sqrt{\gamma_K^{TOP}}$  'a negatif katkı yaptığını gösterir. Katıların toplam yüzey enerjisi  $\gamma_K^{TOP}$  ;

$$\gamma_K^{TOP} = \gamma_K^{LW} + \gamma_K^{AB} \quad (4.6)$$

eşitliği ile belirlenir. Elde edilen  $\gamma_K^{LW}$ ,  $\gamma_K^+$ ,  $\gamma_K^-$ ,  $\gamma_K^{AB}$  ve  $\gamma_K^{TOP}$  değerleri ortalama olarak verilir.

Yüzey enerjisi hesaplamalarında kullanılan sıvıların  $\gamma^{LW}$ ,  $\gamma^+$  ve  $\gamma^-$  değerleri bilinmesi gerekmektedir. Çizelge 4.3' de deneylerde ve hesaplamalarda kullanılan sıvıların

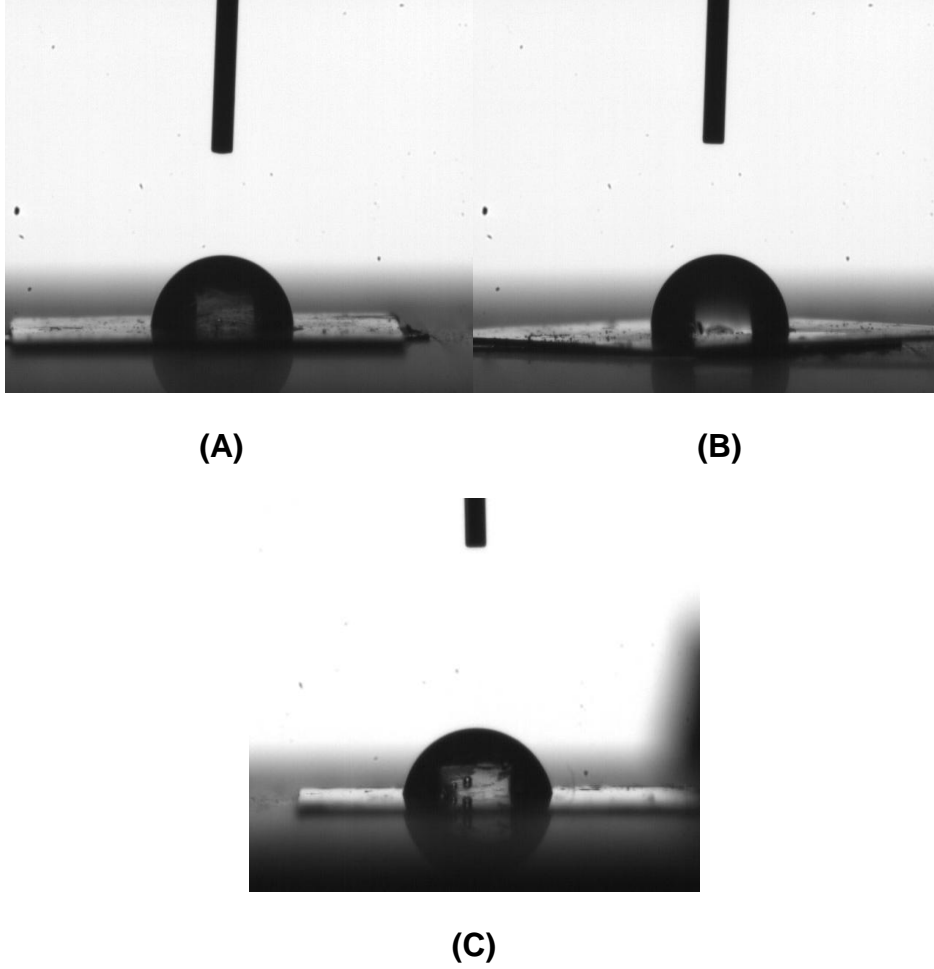
$\gamma_S$ ,  $\gamma_S^{LW}$ ,  $\gamma_S^+$ ,  $\gamma_S^-$ ,  $\gamma_S^{AB}$  değerleri verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Değme açısı belirlemede kullanılan sıvıların 20°C'deki yüzey enerji bileşenlerinin değerleri (mJ/m<sup>2</sup>) [109]

Sıvı	$\gamma_s$	$\gamma_s^{LW}$	$\gamma_s^{AB}$	$\gamma_s^+$	$\gamma_s^-$
<u>APOLAR</u> Parafin	28,9	28,9	0,0	0,0	0,0
<u>POLAR</u> Su	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5
Etilen glikol	48,0	29,0	19,0	1,92	47,0

Bu çalışmada, en üst yüzeyi PANi ve KSPE olan tabaka tabaka kaplanmış 10 çift tabakalı filmlerin yüzey enerjileri ve temas açıları, çözüldüden dökülen saf PANi-baz ve KSPE filmler ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca tabaka tabaka kaplanmış en üst yüzeyi PANi olan film ile 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı film ve asit (HCl) buharına tutularak tamamen iletken hale getirilmiş 10 çift tabakalı filmin temas açıları ve yüzey enerjilerindeki karşılaştırılmıştır.

Temas açıları Çizelge 4.4'de gösterilmiştir. Her değer için 7 kez ölçüm yapılmıştır. PANi tabakası kaplı film, KSPE tabakası kaplı film, saf PANi-baz film, saf KSPE film, 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı film ve tamamen iletken hale getirilmiş 10 çift tabakalı filmin için polar bir sıvı olan su ile ölçülen temas açıları sırasıyla; 83.2° ± 0.6°, 90.7° ± 0.1°, 83.0° ± 0.9°, 89.4° ± 0.8°, 78.0° ± 0.3° ve 75.1° ± 0.2° olarak belirlenmiştir. Saf PANi film ile PANi tabaka kaplı film temas açısı değerleri ve saf KSPE film ve KSPE tabakası kaplı film için temas açısı değerleri neredeyse aynıdır. 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı film, PANi tabakası kaplı filme göre daha hidrofilik karakter göstermiştir. KSPE'den ışınlama ile ayrılan asidik gruplar PANi tabaka ile etkileşerek yüzeyin hidrofilik karakterini arttırmıştır. Şekil 4.28'de, A) Polianilin tabaka kaplı film B) KSPE tabakası kaplı film C) Asit ile muamele edilmiş 10 çift tabakalı film için temas açısı görüntüleri verilmiştir.



**Şekil 4.28.** Filmlerin temas açısı görüntüleri **A)** Polianilin tabaka kaplı film ( $\theta = 83.2^\circ \pm 0.6^\circ$ ) **B)** KSPE tabakası kaplı film ( $\theta = 90.7^\circ \pm 0.1^\circ$ ) **C)** Asit ile muamele edilmiş 10 çift tabakalı film ( $\theta = 75.1^\circ \pm 0.2^\circ$ )

Katının apolar ( $\gamma_k^{LW}$ ) yüzey enerji bileşeni, katının toplam yüzey enerjisi içindeki apolar etkileşimlerin katkısını gösterir. Ayrıca bu bileşen, bir maddenin toplam yüzey enerjisi içinde önemli bir kısmı oluşturur. Tabaka tabaka kaplanmış filmlerin ve ışınlanmış 10 çift tabakalı filmin, çözülden dökülmüş saf filmlere göre apolar Lifshitz-van der Waals bileşen ( $\gamma_k^{LW}$ ) değerlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. PANi-baz ve KSPE tabakası kaplı filmlerin, saf PANi-baz ve KSPE filmlerin, 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı filmin ve tamamen iletken hale getirilmiş 10 çift tabakalı filmin sırası ile elektron alıcı bileşenleri ( $\gamma_k^+$ ) sırasıyla, 0.83, 2.44, 0.15, 3.47, 4.44, 10.56 ve elektron verici bileşenleri ( $\gamma_k^-$ ) sırasıyla, 10.56, 2.70, 15.4, 3.03, 5.25, 7.42 olarak bulunmuştur. Buna göre tabaka tabaka kaplanmış PANi/ KSPE filmin ( $\gamma_k^+$ ) bileşeninde, saf filmlere göre artış olduğu için daha asidik karakterlidir. Ayrıca, 100 kGy ışınlanmış filmin ve tamamen iletken hale getirilmiş



10 çift tabakalı filmin elektron alıcı bileşeni ( $\gamma_K^+$ ), PANi tabakası kaplı filme göre artış göstermiştir. Bu nedenle daha asidik karakterlidir. Işınlama ile KSPE'den asit gruplarının ayrılarak PANi tabakasını katkılama yüzeyin asidik karakterini arttırmaktadır. Toplam yüzey enerjisine, apolar Lifshitz-van der Waals bileşenin ( $\gamma_K^{LW}$ ) katkısı, elektron verici yüzey enerji bileşeninin ( $\gamma_K^+$ ) ve elektron alıcı yüzey enerji bileşenine ( $\gamma_K^-$ ) göre daha yüksek değerde olduğu söylenebilir. Filmler için yüzey enerjisi bileşenleri Çizelge 4.5' te verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** PANi, KSPE tabakası kaplı film ve saf PANi, KSPE filmlerin temas açıları

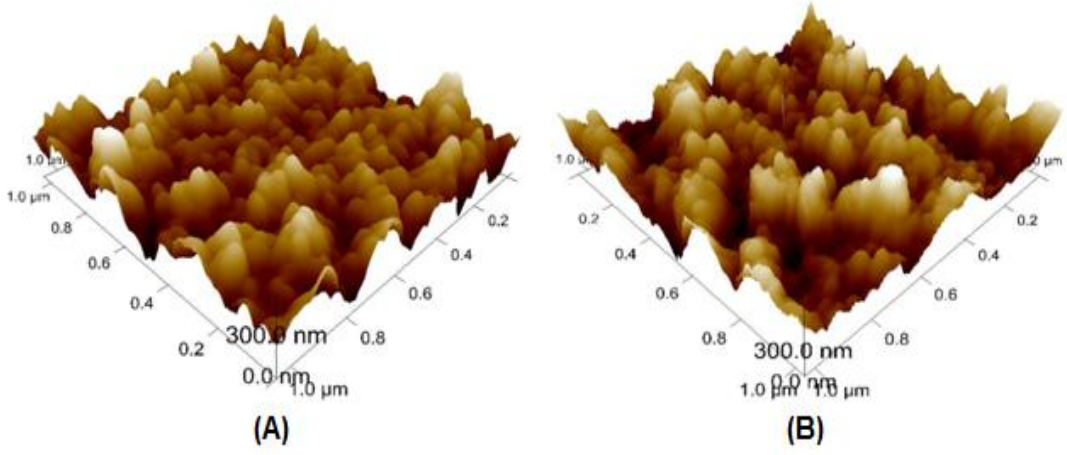
Örnek	Su	Etilen Glikol	Parafin
PANi Tabakası Kaplı Film	83.2° ± 0.6°	66.4° ± 0.5°	52.2° ± 0.6°
KSPE Tabakası Kaplı Film	90.7° ± 0.1°	60.3° ± 0.7°	54.8° ± 0.2°
Saf PANi-baz Film	83.0° ± 0.9°	75.2° ± 0.5°	59.1° ± 0.4°
Saf KSPE Film	89.4° ± 0.8°	57.9° ± 0.6°	61.3° ± 0.3°
100 kGy Işınlanmış 10 Çift Tabaka	78.0° ± 0.3°	38.2° ± 0.4°	44.6° ± 0.6°
Asit ile Muamele Edilmiş 10 Çift Tabakalı Film	75.1° ± 0.2°	37.5° ± 0.5°	46.2° ± 0.7°

**Çizelge 4.5.** PANi, KSPE tabakası kaplı film ve saf PANi, KSPE filmlerin Yüzey enerjisi bileşenleri (mJ/m<sup>2</sup>)

mj/m <sup>2</sup>	$\gamma_K^{LW}$	$\gamma_K^+$	$\gamma_K^-$	$\gamma_K^{AB}$	$\gamma_K^{TOP}$
PANi Tabakası Kaplı Film	17.83	0.83	10.56	5.92	23.75
KSPE Tabakası Kaplı Film	17.96	2.44	2.70	5.13	23.09
Saf PANi-baz Film	16.55	0.15	15.4	3.04	19.59
Saf KSPE Film	15.84	3.47	3.03	6.49	22.38
100 kGy Işınlanmış 10 Çift Tabaka	18.08	4.64	5.25	9.87	27.95
Asit ile Muamele Edilmiş 10 Çift Tabakalı Film	20.26	4.71	7.42	11.8	30.13

#### 4.2.7. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

Atomik kuvvet mikroskopu analizi ile 10 çift tabakalı film ile 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı filmin AFM görüntüleri karşılaştırılmıştır. Şekil 4.29' de her iki yüzeyin üç boyutlu AFM görüntüleri (1µm x 1 µm alanda) verilmiştir. Ayrıca her iki yüzeyin pürüzlülük değeri birbirine çok yakındır. 10 çift tabakalı film yüzeyinin farklı noktalarından alınan ortalama yüzey pürüzlülük değeri (roughness) (A), 61.4 nm ve 10 çift tabakalı filmin ışınlama sonrası ortalama pürüzlülük değeri (roughness): 63.7 nm olarak bulunmuştur. Hiçbir işlem uygulanmamış ITO kaplı PET yüzeye göre (7.56 nm) yüzeyin ortalama pürüzlülük değerinde artış görülmüştür.



**4.29. (A)** 10 Çift tabakalı PANi/KSPE film **(B)** 10 çift tabakalı filmin ışınlama sonrası yüzeyinin üç boyutlu AFM görüntüleri

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada TTK tekniği ile polianilinin emeraldin baz ve dopant polimer olarak kloro sülfolanmış polietilen kullanılarak ITO kaplı PET yüzey üzerinde farklı çift tabaka sayısında ince filmler oluşturulmuştur. Filmlerin ışınlama öncesi ve sonrasındaki analiz sonuçları aşağıda verilmiştir:

- PANi-baz ve KSPE'nin N,N-dimetil asetamit çözücüsünde çözünerek hazırlanmış çözeltileri kullanılarak ITO kaplı PET yüzey üzerinde TTK tekniği ile 10 ve 20 çift tabakalı ince filmler biriktirilmiştir. Her bir çift tabakanın yüzeyde birikimi UV-görünür bölge spektroskopisi ile takip edilmiştir ve maksimum dalga boyunda (600 nm) artan çift tabaka sayısı ile absorbans artışının doğrusal olduğu görülmüştür. Filmlerin iletkenlikleri dörtlü uç tekniği ile ölçülerek 10 çift tabaka için iletkenlik,  $1 \times 10^{-8}$  S/cm, 20 çift tabaka için iletkenlik,  $2 \times 10^{-7}$  S/cm olarak bulunmuştur. Filmlerin kalınlığı elipsometre ile ölçülmüştür ve 20 çift tabakalı film kalınlığının ( $29 \pm 3$  nm) 10 çift tabakalı film kalınlığının ( $12 \pm 2$  nm) yaklaşık iki katı olduğu bulunmuştur.
- Işınlama öncesinde 20 çift tabakalı filmin iletkenlik değeri 10 çift tabakalı filmin 10 katı olarak bulunmuştur. Artan ışınlama dozu ile film iletkenliği artmıştır. En belirgin artış 50 kGy ışınlanmış örneklerde görülmüştür. 75-100 kGy aralığında iletkenlik birbirine çok yakındır. 10 çift tabakalı film için en düşük iletkenlik değeri (ışınlanmamış),  $1 \times 10^{-8}$  S/cm; en yüksek iletkenlik değeri (100 kGy ışınlanmış),  $1,2 \times 10^{-5}$  S/cm'dir. 20 çift tabakalı film için en düşük iletkenlik değeri (ışınlanmamış),  $2 \times 10^{-7}$  S/cm, en yüksek iletkenlik değeri (100 kGy ışınlanmış),  $1,4 \times 10^{-4}$  S/cm olarak bulunmuştur.
- Hazırlanan 10 çift tabakalı filmler  $\text{NH}_3$  ve HCl buharına tutularak tamamen yalıtkan ve iletken haldeki filmlerin iletkenlik ve UV-görünür bölge spektrumları karşılaştırılmıştır. Işınlanmış film ile HCl buharına tutulmuş filmin spektrumları benzerdir. HCl buharına tutulmuş filmin iletkenlik değeri, 100 kGy ışınlanmış filmde daha yüksektir.
- İletkenlik sonuçlarını doğrulamak için ayrıca spektroskopik ölçümler yapılmıştır. Işınlanmış filmlerin spektrumlarında PANi-baza ait 600 nm'deki bant şiddeti azalmış ve yüksek dozlarda kaybolmuştur. Buna ek olarak, 800 nm'deki bant şiddeti artmıştır. Filmlerin kimyasal bileşimini incelemek için

XPS analizi yapılmıştır. Ayrıntılı taramalarda, ışınlanmamış filmlere göre ışınlanmış filmlerde  $N^+/N$  oranı artmış ve  $Cl^-$  iyonuna ait pikler oluşmuştur.

- Dönüşümlü voltametre ile filmlerin indirgenme ve yükseltgenme davranışı incelenmiştir. Işınlama öncesi alınan 10 çift tabakalı filmin voltamogramında polianilin dördü farklı yükseltgenme basamağı belirgin bir şekilde görülmüştür. Işınlama sonrasında, artan doz ile pik şiddetleri azalmıştır ve akım yoğunlukları düşmüştür. Yüksek dozlarda KSPE tabakasının çapraz bağlanarak, hidrojenin iyonunun difüzyonunu engellemesi bu duruma sebep olabilmektedir.
- PANi-baz ve KSPE tabakası kaplı filmlerin, saf PANi-baz ve KSPE filmlerin, 100 kGy ışınlanmış 10 çift tabakalı filmin ve tamamen iletken hale getirilmiş 10 çift tabakalı filmin temas açıları ve yüzey enerjileri karşılaştırılmıştır. PANi tabakası kaplı filmin asidik karakteri, saf PANi filme göre daha yüksektir. Işınlama sonrasında (100 kGy) filmin asidik karakterinde, PANi tabakası kaplı filme göre artış vardır. Işınlama ile KSPE'den ayrışmış PANi tarafından tutulan gruplar ( $HCl$ ,  $HSO_3Cl$ ) yüzeyin asidik karakterini arttırmaktadır. Ayrıca, tamamen iletken hale getirilmiş 10 çift tabakalı filmin asidik karakterinin, PANi tabakası kaplı filmin asidik karakterinden yüksek olduğu görülmüştür.
- Kaplama işlemi yapılmadan önce ITO kaplı PET ve pozitif yüklü hale gelmiş yüzeyin, ışınlama öncesi ve sonrasında PANi/KSPE filmin yüzey topografisi AFM ile incelenmiştir. PANi/KSPE filmin ortalama yüzey pürüzlülük değerinin (61.4 nm), ITO kaplı PET yüzeyin ortalama yüzey pürüzlülük değerine göre (7.56 nm) arttığı görülmüştür.
- Hazırlanan filmler atmosfer ortamında bekletilerek, belli zaman aralıkları ile iletkenlikleri ölçülmüştür. Filmlerin 6 aya kadar kararlı olduğu görülmüştür.
- Bu çalışmada, yalıtkan halde olan polianilin emeraldin baz formunun dopant polimer olan KSPE ile moleküler düzeyde etkileşimi sağlanarak tabaka tabaka kaplanabileceği gösterilmiştir. Yukarıda sıralanan sonuçlar gösteriyor ki, tabaka tabaka kaplanmış PANi/KSPE filmlerin iyonlaştırıcı radyasyon etkisi ile radyasyonla başlatılan iletkenliği dolaylı olarak sağlanmıştır. İletkenliğin artışı, ışınlama ile KSPE'den ayrılan asidik grupların PANi zinciri tarafından tutulması ile gerçekleşmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Decher, G., Layer-by-Layer Assembly (Putting Molecules to Work). *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 1-21, **2012**
- [2] Fou, A.C., Rubner, M.F., Molecular-level processing of conjugated polymers. 2. Layer-by-Layer manipulation of in-situ polymerized p-type doped conducting polymers, *Macromolecules*, 28, 7115-7120, **1995**
- [3] Güven, O., Radiation-induced conductivity control in polyaniline blends/composites, *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1302-1307, **2007**
- [4] Blodgett, K.B., Monomolecular films of fatty acids on glass, *Journal of the American Chemical Society*, 56, 495, **1934**
- [5] Blodgett, K.B. and Langmuir, I., Build-up films of barium stearate and their optical properties, *Physical Review*, 51, 964–982, **1937**
- [6] Kuhn, H. and Möbius, D., Systems of Monomolecular Layers—Assembling and Physico-Chemical Behavior, *Angewandte Chemie International Edition*, 10, 920–637, **1971**
- [7] Inacker, O., Kuhn, H., Möbius, D., and Debuch, G., Manipulation in molecular dimensions, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 101, 337–360, **1976**
- [8] Decher, G., Hong, J.D., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: I. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles, *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 46, 321–327, **1991**
- [9] Decher, G., Hong, J.D., Schmitt, J., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, *Thin Solid Films*, 210/211, 831–835, **1992**
- [10] Decher, G., Lehr, B., Lowack, K., Lvov, Y., Schmitt, J., New nanocomposite films for biosensors - layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolytes, proteins or DNA, *Biosensors and Bioelectronics*, 9, 677–684, **1994**
- [11] Lvov, Y., Decher, G., and Sukhorukov, G., Assembly of thin films by means of successive deposition of alternate layers of DNA and poly(allylamine), *Macromolecules*, 26, 5396–5399, **1993**

- [12] Sukhorukov, G.B., Möhwald, H., Decher, G., and Lvov, Y.M., Assembly of polyelectrolyte multilayer films by consecutively alternating adsorption of polynucleotides and polycations, *Thin Solid Films*, 284/285, 220–223, **1996**
- [13] Lvov, Y., Haas, H., Decher, G., Möhwald, H., Michailov, A., Mtchedlishvily, B., Morgunova, E., and Vainshtain, B., Successive deposition of alternate layers of polyelectrolytes and a charged virus, *Langmuir*, 10, 4232–4236, **1994**
- [14] Kleinfeld, E.R., Ferguson, G.S., Stepwise formation of multilayered nanostructural films from macromolecular precursors, *Science*, 265, 370–373, **1994**
- [15] Keller, S.W., Kim, H.N., Mallouk, T.E., Layer-by-layer assembly of intercalation compounds and heterostructures on surfaces: Towards molecular “beaker” epitaxy, *Journal of the American Chemical Society*, 116, 8817–8818, **1994**
- [16] Keller, S.W., Johnson, S.A., Brigham, E.S., Yonemoto, E.H., Mallouk, T.E. Photoinduced charge separation in multilayer thin films grown by sequential adsorption of polyelectrolytes, *Journal of the American Chemical Society*, 117, 12879–12880, **1995**
- [17] Caruso, F., Caruso, R.A., Möhwald, H., Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating, *Science*, 282, 1111–1114, **1998**
- [18] Donath, E., Sukhorukov, G.B., Caruso, F., Davis, S.A., Möhwald, H., Novel hollow polymer shells by colloid-templated assembly of polyelectrolytes, *Angewandte Chemie International Edition*, 37, 2202–2205, **1998**
- [19] Schneider, G., Decher, G., Functional core/shell nanoparticles via layer-by-layer assembly. Investigation of the experimental parameters for controlling particle aggregation and for enhancing dispersion stability, *Langmuir*, 24, 1778–1789, **2008**
- [20] Schneider, G., Decher, G., Nerambourg, N., Praho, R., Werts, M.H.V., Blanchard-Desce, M., Distance-dependent fluorescence quenching on gold nanoparticles ensheathed with layer-by-layer assembled polyelectrolytes, *Nano Letters*, 6, 530–536, **2006**

- [21] Bertrand, P., Jonas, A., Laschewsky, A., Legras, R., Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties, *Macromolecular Rapid Communications*, 21, 319, **2000**
- [22] Decher, G., Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, *Science*, 277, 1232–1237, **1997**
- [23] Dautzenberg, H., Jaeger, W., Kötzt, J., Philipp, B., Seidel, Ch., Stscherbina, D., *Polyelectrolytes: Formation, characterization and application*, Hanser Publishers, Munich, 1-4, **1994**
- [24] Wandrey, C., Hunkeler, D., Study of polyion counterion interaction by electrochemical methods, *Handbook of Polyelectrolytes and Their Application*, American Scientific Publishers, 147-172, **2002**
- [25] Cohidar, H.B., Characterization of polyelectrolytes by dynamic laser light scattering, *Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications*, American Scientific Publishers, 123 -146, **2002**
- [26] Castelnovo, M., Joanny, J.-F., Formation of polyelectrolyte multilayers, *Langmuir*, 16, 7524-7532, **2000**
- [27] Lowack, K., Helm, C.A., Molecular mechanisms controlling the self-assembly process of polyelectrolyte multilayers, *Macromolecules*, 31, 823-833, **1998**
- [28] Dubas, S.T., Schlenoff, J.B., Factors controlling the growth of polyelectrolyte multilayers, *Macromolecules*, 32, 8153-8160, **1999**
- [29] Kayushina, R., Lvov, Y., Stepina, N., Belyaev, V., Khurgin, Y., Construction and X-ray reflection study of self-assembled lysozyme/polyion multilayers, *Thin Solid Films*, 284–285, 246-248, **1996**
- [30] Schlenoff, J.B. and Dubas, S.T., Mechanism of polyelectrolyte multilayer growth: Charge overcompensation and distribution, *Macromolecules*, 34, 592-598, **2001**
- [31] Lehr, B., Seufert, M., Wenz, G., Decher, G., Fabrication of poly (p-phenylene vinylene) (PPV) nanoheterocomposite films via layer-by-layer adsorption, *Supramolecular Science*, 2, 199, **1995**



- [32] Hoogeveen, N.G., Cohen Stuart, M.A., Fler, G.J., Bohmer, M.R., Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes, *Langmuir*, 12, 3675-3681, **1996**
- [33] Schoeler, B., Poptoshev, E., Caruso, F., Growth of multilayer films of fixed and variable charge density polyelectrolytes: Effect of mutual charge and secondary interactions, *Macromolecules*, 36, 5258, **2003**
- [34] Schoeler, B., Kumarswamy, G., Caruso, F., Investigation of the influence of polyelectrolyte charge density on the growth of multilayer thin films prepared by the layer-by-layer technique, *Macromolecules*, 35, 889, **2002**
- [35] Yoo, D., Shiratori, S.S., Rubner, M.F., Controlling bilayer composition and surface adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes, *Macromolecules*, 31, 4309-4318, **1998**
- [36] Shiratori, S.S., Rubner, M.F., pH-Dependent thickness behavior sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes, *Macromolecules*, 33, 4213-4219, **2000**
- [37] Mendelsohn, J.D., Barrett, C.J., Chan, V.V., Pal, A.J., Mayes, A.M., Rubner, M.F., Fabrication of microporous thin films from polyelectrolyte multilayers, *Langmuir*, 16, 5017-5023, **2000**
- [38] Fery, A., Schöler, B., Cassagneau, T., Caruso, F., Nanoporous thin films formed by salt-induced structural changes in multilayers of poly(acrylic acid) and poly(allylamine), *Langmuir*, 17, 3779-3783, **2001**
- [39] Fler, G.J., Cohen Stuart, M.A., Scheutijens, J.M.H.M., Cosgrove, T., Vincent, B. *Polymers at interfaces*, Chapman & Hall, London, 30-32, **1993**
- [40] Bertrand, P., Jonas, A., Laschewsky, A., Legras, R., Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interface: suitable materials, structure and properties, *Macromolecular Rapid Communications*, 21, 319-348, **2000**
- [41] Shubin, V., Linse, P., Self-consistent-field modeling of polyelectrolyte adsorption on charge-regulating surfaces, *Macromolecules*, 30, 5944-5952, **1997**
- [42] Linse, P., Adsorption of weakly charged polyelectrolytes at oppositely charged surfaces, *Macromolecules*, 29, 326-336, **1996**

- [43] Vermeer, A.W.P., Leermakers, F.A.M., Koopal, L.K., Adsorption of weak polyelectrolytes on surfaces with a variable charge. Self-consistent-field calculations, *Langmuir*, 13, 4413-4421, **1997**
- [44] Decher, G., Polyelectrolyte multilayers, an overview, *Multilayer thin films: sequential assembly of nanocomposite materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 1-46, **2003**
- [45] Ram, M.K., Salerno, M., Adami, M., Faraci, P., Nicolini, C., Physical properties of polyaniline films: Assembled by the layer-by-layer technique, *Langmuir*, 15, 1252-1259, **1999**
- [46] Gao, M.Y., Lesser, C., Kirstein, S., Möhwald, H., Rogach, A.L., Weller, H., Electroluminescence of Different Colors from Polycation/CdTe Nanocrystal Self-Assembled Films, *Journal of Applied Physics*, 85, 2297- 2302, **2000**
- [47] Locklin, J., Shinbo, K., Onishi, K., Kaneko, F., Bao, Z., Advincula, R.C., Ambipolar Organic thin film transistor-like behavior of cationic and anionic phthalocyanines fabricated using layer-by-layer deposition from aqueous solution, *Chemistry of Materials*, 15, 1404-1402, **2003**
- [48] He, J.-A., Mosurkal, R., Samuelson, L.A., Li, L., and Kumar, J., Dye-sensitized solar cell fabricated by electrostatic layer-by-layer assembly of amphoteric TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Langmuir*, 19, 2169-2174, **2003**
- [49] Natansohn, A., Rochon, P., Gosselin, J., Xie, S., Azo Polymers for reversible optical storage. 1. Poly[4'- [ [2- (acr yloyloxy)ethyl] ethylaminol-4-nitroazo benzene], *Macromolecules*, 25, 2268-2273, **1992**
- [50] Viswanathan, N.K., Balasubramanian, S., Li, L., Kumar, J., and Tripathy, S.K., Surface initiated mechanism for the formation of relief gratings on azo polymer, *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 6064-6070, **1998**
- [51] Breit, M., Gao, M., von Plessen, G., Lemmer, U., Feldmann, J., Cundiff, S.T., Formation dynamics of layer-by-layer self-assembled films probed by second harmonic generation, *Journal of Chemical Physics*, 117, 3956-3960, **2002**
- [52] Galeska, I., Hickey, T., Moussy, F., Kreutzer, D., Papadimitrakopoulos, F., Characterization and biocompatibility studies of novel humic acids based films as membrane materials for an implantable glucose sensor, *Biomacromolecules*, 2, 1249-1255, **2001**
- [53] Onda, M., Lvov, Y., Ariga, K., Kunitake, T., Sequential reaction and product separation on molecular films of glucoamylase and glucose

oxidase on an ultrafilter, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 82, 502-506, **1996**

- [54] van Duffel, B., Schoonheydt, R.A., Grim, C.P.M., De Schryver, D., Multilayer clay films: atomic force microscopy study and modeling, *Langmuir*, 15, 7520-7529, **1999**
- [55] Joly, S., Kane, R., Radzilowski, L., Wang, T., Wu, A., Cohen, R.E., Thomas, E.L., Rubner, M.F., Multilayer nanoreactors for metallic and semiconducting particles, *Langmuir*, 16, 1354-1359, **2000**
- [56] Kotov, N.A., Magonov, S., Tropsha, E., Layer-by-layer self-assembly of aluminosilicate-polyelectrolyte composites: mechanism of deposition, crack resistance, and perspectives for novel membrane materials, *Chemistry of Materials*, 10, 886-895, **1998**
- [57] Kapnissi, C.P., Akbay, C., Schlenoff, J.B., Warner, I.M., Analytical separations using molecular micelles in open-tubular capillary electrochromatography, *Analytical Chemistry*, 74, 2328-2335, **2002**
- [58] Cassagneau, T., Fendler, J.H., High density rechargeable lithium-ion batteries self-assembled from graphite oxide nanoplatelets and polyelectrolytes, *Advanced Materials*, 10, 877-881, **1998**
- [59] Hattori, H., Anti-reflection surface with particle coating deposited by electrostatic attraction, *Advanced Materials*, 13, 51-54, **2001**
- [60] Antipov, A.A., Sukhorukov, G.B., Leporatii, S., Radtchenko, I.L., Donath, E., Möhwald, H., Polyelectrolyte multilayer capsule permeability control (2002) *Colloids and Surfaces A*, 198, 535-541, **2002**
- [61] Decher, G., Hong, J.-D., Schmitt, J., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, *Thin Solid Films*, 210/211, 831-835, **1992**
- [62] Ladam, G., Schaad, P., Voegel, J.C., Schaaf, P., Decher, G., Cuisinier, F., In-situ determination of the structural properties of initially deposited polyelectrolyte multilayers, *Langmuir*, 16, 1249-1255, **2000**
- [63] Pron, A., Rannou, P., Processible conjugated polymers: From organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Progress in Polymer Science*, 27, 135-190, **2002**

- [64] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., Synthesis of electrically conducting organic polymers - halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 475, 578- 580, **1977**
- [65] Kitai, A., *Luminescent materials and applications*, Wiley, England, 170, **2008**
- [66] Kumar, D., Sharma, R. C., Advances in conductive polymers, *European Polymer Journal*, 34, 1053-1060, **1998**
- [67] Macdiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F., Polyaniline: New Concept in conducting polymers, *Synthetic Metals*, 18, 285-290, **1987**
- [68] Gospodina, N., Terlemezyan, L., Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline, *Progress in Polymer Science*, 23,1443-1484, **1998**
- [69] Syed, A. A., Dinesan, M. K., Polyaniline: Reaction stoichiometry and use as an ion exchange polymer and acid base indicator, *Synthetic Metals*, 36, 209-215, **1991**
- [70] Pron, A., Genoud, F., Menardo, C., Nechtshein, M., The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline, *Synthetic Metals*, 24, 193-201, 1988
- [71] Ray, A., Asturias, G. E., Kershner, D.L., Richter, A. F., Macdiarmid, A. G., Epstein, A. J., Polyaniline: Doping, structure and derivatives, *Synthetic Metals*, 29, 141-150, **1989**
- [72] Cao, Y., Qui, J., Smith P., Effect of solvents and cosolvents on the processibility of polyaniline.1. Solubility and conductivity studies, *Synthetic Metals*, 69 (1-3), 187, **1995**
- [73] Salaneck, W. R., Lundström, I., Hjertberg, T., Duke, C. B., Paton, A., Conwell, E. M., Huang, W.S., Somasiri, N. L. D., Richter, A.F., MacDiarmid, A.G., Electronic structure of some polyanilines, *Synthetic Metals*, 18, 291, **1987**
- [74] Angeopoulos, M., Asturias, G.E., Ermer, S.P., Ray, A., Scherr, E.M., MacDiarmid, A.G., Polyaniline: solutions, films and oxidation state, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 160, 151-163, **1988**

- [75] Cao, Y., Treacy, G.M., Smith, P., Heeger, A.J., Solution-cast films of polyaniline, optical-quality transparent electrodes, *Applied Physics Letters*, 60, 2711-2713, **1992**
- [76] Diaz, A., Vasquez Vallejo, J.M., Martinez Duran, A., [Pt]Polypyrrole. A new organic electrode materials, *IBM Journal of Research and Development*, 25, 42-50, **1981**
- [77] Kitani, A., Kaya, M., Yano, J., Yoshikaw, K., Sasaki, K., Polyaniline: Formation reaction and structure, *Synthetic Metals*, 18, 341-346, **1987**
- [78] Ayad, M.M., Shenashin, M.A., Film thickness studies for the chemically synthesized conducting polyaniline, *European Polymer Journal*, 39, 1319-1324, **2003**
- [79] Langer, J.J., Conformations of aniline black (polyaniline) molecules, *Synthetic Metals*, 20, 35-41, **1987**
- [80] Chen, S., Fang, W., Electrically conductive polyaniline-poly(vinyl alcohol) composite films: Physical properties and morphological structures, *Macromolecules*, 24, 1242-1248, **1991**
- [81] Yang, C.Y., Cao, Y., Smith P., Heeger, A.J., Morphology of conductive, solution-processed blends of polyaniline and poly(methyl methacrylate), *Synthetic Metals*, 53, 293-301, **1993**
- [82] Wessling, B., Hiesgen, R., Meissner, D., STM investigations on primary particle morphology of polyaniline, *Acta Polymerica*, 44, 132-134, **1993**
- [83] MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F., Somasiri, N.L.D., Epstein, A.J., Polyaniline: Synthesis and characterization of the emeraldine oxidation state by elemental analysis, *Conducting Polymers*, D. Riedel Publishing Company, 105-120, **1987**
- [84] Travers, J.P., Chroboczek, J., Devreux, F., Genoud, F., Nechtschein, M., Syed, A., Genies, E.M., Tsintavis, C., Transport and magnetic resonance studies of polyaniline, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121, 195-199, **1985**
- [85] Genies, E.M., Lapkowski, M., Electrochemical redox mechanism, *Synthetic Metals*, 24, 61, **1988**
- [86] Monkman, A.P., Bloor, D., Stevens, G.C., Stevens, J.C.H., Wilson, P., Electronic structure and charge transport mechanisms in polyaniline, *Synthetic Metals*, 29, 277-284, **1989**

- [87] Wnek, G.E., A proposal for the mechanism of conduction in polyaniline, *Synthetic Metals*, 15, 213-218, **1986**
- [88] Yue, J., Epstein, A.J., XPS study of self-doped conducting polyaniline and parent systems, *Macromolecules*, 24, 4441-4445, **1991**
- [89] Mohilner, D.M., Adams, R.N., Argersinger, W.J., Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode, *Journal of American Chemical Society*, 84, 3618, **1962**
- [90] Arca, M., Arca, E., Yıldız, A., Güven, O., Preparation of an electroactive copolymer by radiation induced grafting of n-vinyl 4-pyridine onto polypyrrole, *Radiation Physics and Chemistry*, 31, 647, **1998**
- [91] Wolzack, M., Kroh, J., Abdel-Hamid, M.M., Some aspects of the radiation processing of conducting polymers, *Radiation Physics and Chemistry*, 45, 71-78, **1995**
- [92] Wolzack, M., Kroh, J., Abdel-Hamid, M.M., Effect of ionizing-radiation on polyaniline solutions, some aspects of radiation processing of conducting polymers, *Radiation Physics and Chemistry*, 47, 859-867, **1996**
- [93] Laranjeira, J.M.G., Silva, E.F., Azevedo, W.M., Vasconcelos, E.A., Khoury, H.J., Simao, R.A., Achete, C.A., AFM studies of polyaniline nanofilms irradiated with gamma rays, *Microelectronics Journal*, 34, 511-513, **2003**
- [94] Sevil, U.A., Güven, O., Süzer, Ş., Spectroscopic investigation of onset and enhancement of electrical conductivity in PVC/PANI composites and blends by  $\gamma$ -ray or UV irradiation, *The Journal of Physical Chemistry*, B 102, 3902-3905, **1998**
- [95] Sevil, U.A., Kovacs, A., Slezsak, I., Gamma and electron dose response of the electrical conductivity of polyaniline based polymer composites, *Radiation Physics and Chemistry*, 67, 575-580, **2003**
- [96] Bodugöz, H., Güven, O., Radiation induced dehydrochlorination as in-situ doping technique for enhancement of the conductivity of polyaniline blends, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 236, 153-159, **2005**

- [97] Bodugöz-Şentürk, H., Güven, O., Enhancement of conductivity in polyaniline-[poly(vinylidene chloride)-co-(vinyl acetate)] blends by irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 80, 153-158, **2011**
- [98] Cheung, J.H., Stockton, W.B., Rubner, M.F., Molecular-level processing of conjugated polymers. 3. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via electrostatic interactions, *Macromolecules*, 30, 2712-2716, **1997**
- [99] Stockton, W.B., Rubner, M.F., Molecular-level processing of conjugated polymers.4. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions, *Macromolecules*, 30, 2717-2725, **1997**
- [100] Albuquerque, J.E., Mattoso, L.H.C., Balogh, D.T., Faria, R.M., Masters, J.G., MacDiarmid, A.G., A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines, *Synthetic Metals*, 113, 19-22, **2000**
- [101] Xia, Y., Wiesinger, J.M., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., Camphorsulfonic acid doped polyaniline emeraldine salt: Conformations in different solvents studied by an ultraviolet/visible/near-infrared spectroscopic method, *Chemistry of Materials*, 7(3), 443-445, **1995**
- [102] Granholm, P., Paloheimo, J., Stubb, H., Charge transport in thin film of polyaniline: Variable-range hopping in a parabolic quasi-gap, *Basic Solid State Physics*, 225(1), 315-318, **1998**
- [103] Bodugöz Şentürk, H., Radiation Induced Conductance In The Blends of Poly(aniline base) With Poly(vinyl chloride) And Poly(vinylidene chloride-co-vinyl acetate), Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2004**
- [104] Nakamura, T., Tsutsumi, N., Juni, N., Fujii, H., Thin film waveguiding mode light extraction in organic electroluminescent device using high refractive index substrate, *Journal of Applied Physics*, 97, **2005**
- [105] Süzer, Ş., Birer, Ö., Sevil., U.A., Güven, O., XPS investigations on conducting polymers, *Turkish Journal of Chemistry*, 22, 59-65, **1998**
- [106] Ivan, G., Giurginca, M., Zaharescu, T., Behaviour of chlorosulfonated polyethylene on gamma radiation, *Macromolecular Symposia*, 129, 163, **1994**
- [107] Foucault, F., Esnouf, S., Le Moel, A., Irradiation/temperature synergy effects on degradation and ageing of chlorosulponated polyethylene, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 185, 311-317, **2001**

- [108] Sevil, U.A., Poli(aniline) Esaslı Poli(vinilklorür) Kompozitlerin Ve Karışımların Radyasyon Duyarlılığı, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2007**
- [109] Adao, M.H., De Ruijter, M., Voue, M., De Coninck, J., Droplet spreading on heterogeneous substrates using molecular dynamics, *Physical Review E*, 59, 746-750, **1999**



# ÖZGEÇMİŞ

## Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Begüm Yarar

Doğum Yeri : Kadıköy

Medeni Hali : Bekar

E-posta : begumyarar@gmail.com

Adresi : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası A.B.D.  
Beytepe/ANKARA

## Eğitim

Lise : Maltepe (YDA) Lisesi, 2005

Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2010

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Polimer Ana Bilim Dalı,  
2013

## Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İyi

Almanca : Başlangıç

## İş Deneyimi

-----

## Deneyim Alanları

-----

## Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Hacettepe Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Birimi, Destek Projesi-11,400 TL

## Tezden Üretilmiş Yayınlar

-----

## Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

12th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, 2011, Sözlü Sunum

IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 2012, Sözlü Sunum