



THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTIVE COMPOSITE FILMS OF POLYANILINE AND POLY(VINYL ACETATE)

Gülhan GÜNGÖR & Meral KARAKIŞLA*

*Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100-Ankara, TÜRKİYE
karakis@science.ankara.eu.tr

ABSTRACT

Polyaniline/poly(vinyl acetate (undoped PAn/PVAc) composite films were prepared by doping of films obtained by casting of the solution of undoped PAn and PVAc in dimethylformamide (DMF). The electrical conductivity of films was increased up to 60/40 PAn/PVAc ratio and then level off. The change of the conductivity of films with film thickness and doping time was investigated. The maximum conductivity was obtained by doping of undoped films in aqueous 2.0 M HCl solution with one hour. Surface morphology of conductive PAn/PVAc composite films was examined by SEM technique. The characterization of composite films was also performed by conductivity measurements, FTIR and TGA techniques.

Key Words: *Conductive polymer, composite, poly(vinyl acetate)*

POLİANİLİN VE POLİ(VİNİL ASETAT) KULLANARAK İLETKEN KOMPOZİT FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

İletken polianilin/poli(vinil asetat) (PAn/PVAc) kompozit filmleri, undop PAn ve PVAc ın dimetilformamit (DMF) deki çözeltisinden elde edilen filmlerin dop edilmesi ile hazırlandı. Filmlerin iletkenliği PAn/PVAc kütle oranı 60/40 olana kadar arttı ve daha yüksek PAn değerlerinde fazlaca değişmedi. Film iletkenliği üzerine, film kalınlığı ve dop etme süresinin etkisi araştırıldı ve en yüksek elektriksel iletkenlik sulu 2.0 M HCl çözeltisinde 1 saat dop ile elde edildi. PAn/PVAc kompozit filmlerinin yüzey morfolojisi SEM ile incelendi, karakterizasyonları iletkenlik ölçümleri, FTIR ve TGA teknikleri kullanılarak yapıldı.

Anahtar Kelimeler : *İletken polimer, kompozit, poli(vinil asetat), polianilin*

1. GİRİŞ

PAn; yüksek çevresel kararlılığı, kontrol edilebilir elektriksel iletkenliği, monomerinin ucuz ve sentezinin kolay olması gibi avantajlarından dolayı üzerinde çok çalışılan iletken polimerlerden biridir. Ancak PAn' nin zayıf mekanik özellikleri, erimez ve çözülemez olması işlenebilirliğini engellediği için teknolojik uygulama alanlarını sınırlar [1,2].

PAn' nin zayıf mekanik özelliklerini geliştirmek için farklı yaklaşımlardan yararlanılır. Bunlardan birisi, mekanik özellikleri iyi olan yalıtkan polimerler ile PAn ın, elektrokimyasal [3,4] veya kimyasal [5,6] yöntemlerle kompozitlerini hazırlamaktır. Kimyasal yöntem, büyük boyutlarda kompozit filmlerin hazırlanmasına olanak sağladığı için elektrokimyasal yöntemle göre daha avantajlıdır ve farklı şekillerde uygulanabilir. Örneğin, anilinin polimerizasyonu yalıtkan polimerin çözeltisinde gerçekleştirilir ve oluşan karışım cam gibi düz bir yüzeye döküldükten sonra çözücüsü buharlaştırılarak *yalıtkan polimer-PAn* iletken filmi hazırlanabilir [7]. Bir başka yöntemde, iletken PAn, yalıtkan polimer çözeltisi ile fiziksel olarak karıştırılır ve çözelti yine düz bir yüzeye dökülerek kompozit filmler elde edilir [8].

Sözö edilen yaklaşımlarda PAn ın seçilen çözücülerdeki çözünme düzeyi önemlidir. Dodesil benzen-sülfonik asit [9], okzalik asit [10], malonik asit [11] gibi organik asitlerle dop edilen PAn' nin; DMF, DMSO ve NMP gibi organik çözücülerde belli bir dereceye kadar çözünebildiği bilinmektedir. Aynı zamanda, undop PAn' nin çözünürlüğü, iletken PAn' den daha yüksektir [12]. Bu iki özellik göz önüne alınarak, DMF içerisinde undop PAn ve PVAc çözüldükten sonra filmler hazırlandı ve daha sonra dop edilerek iletken hale dönüştürüldü. PAn/PVAc filmlerin iletkenliği üzerine, içerdikleri PAn miktarının, film kalınlığının ve dop etme süresinin etkileri incelendi. Filmlerin karakterizasyonu ise FTIR, TGA ve SEM teknikleri ile yapıldı.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Materyal

Anilin vakum altında destillendi. PVAc (mol kütlesi 150 000, Merck), potasyum bikromat ($K_2Cr_2O_7$) (Merck), okzalik asit, HCl (Merck) temin edildiği şekilde kullanıldı.

2.2. İletken PAn/PVAc Kompozit Filmlerin Hazırlanması

Anilinin polimerizasyonu, $K_2Cr_2O_7$ yükseltgeni kullanılarak 1.0 M okzalik asit çözeltisinde, 25 °C' de, 24 saat sürdürüldü. Polimerizasyonda anilin/yükseltgen oranı 6/1 olarak seçildi. Polimerizasyon sonunda toz halinde elde edilen iletken PAn örnekleri 2.0 M NH_3 çözeltisi ile 8 saat karıştırıldı, süzöldü ve daha sonra bol su ile yıkanarak dopantı uzaklaştırılmış undop PAn haline getirildi.

Kompozit filmleri hazırlamak amacıyla DMF içerisinde belli miktarlarda undop PAn ve PVAc çözüldü ve belli hacimlerde $1 \times 2 \text{ cm}^2$ lik cam yüzeyler üzerine döküldü. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra undop PAn/PVAc kompozit filmler cam yüzeyinde alındı. Daha sonra filmler 2.0 M HCl çözeltisinde belli süre bekletilerek yeniden iletken PAn formuna dönüldü.

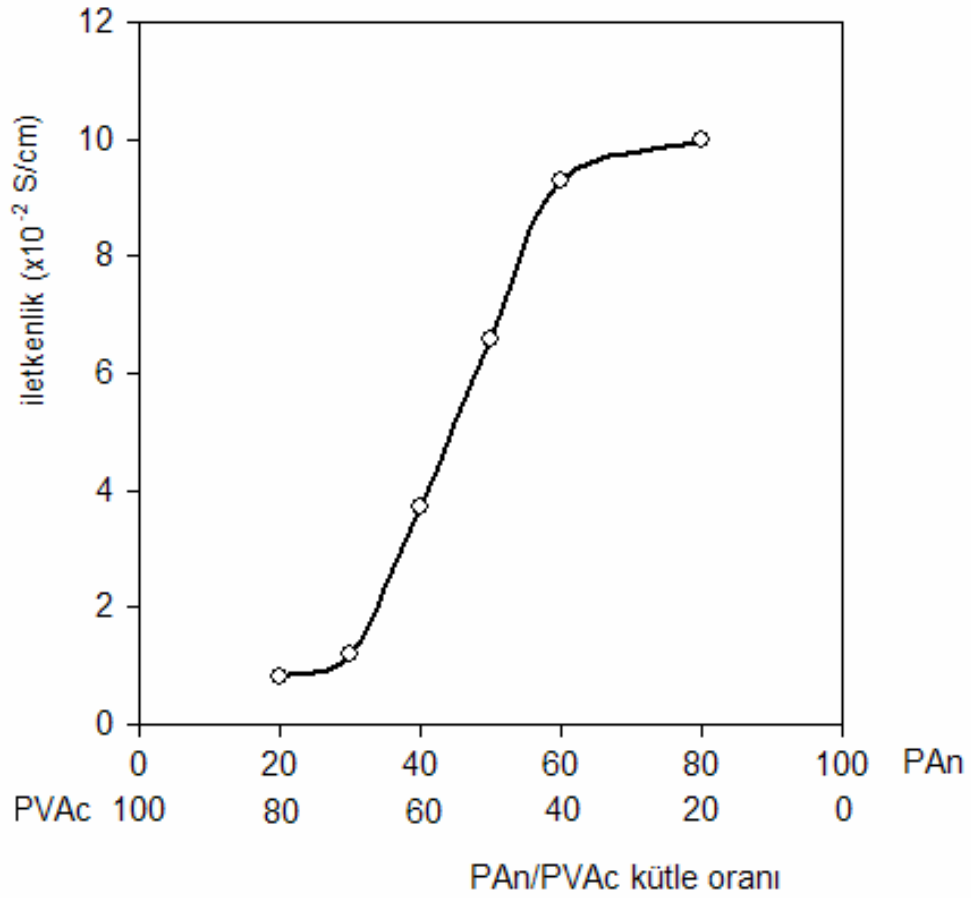
3. SONUÇLAR

İlk denemelerde PVAc'ın DMF içerisinde kütlece %1-30 aralığında çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden cam plakalar üzerine 0.5 mL damlatıldı ve çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen PVAc filmlerin mekaniksel dayanımı incelendi. %10 PVAc içeren DMF çözeltisinden elde edilen PVAc filmlerin cam yüzeyinden kolay ayrıldığı ve kırılğan olmadığı gözlemlendi. Bu nedenle undop PAn/PVAc filmlerin hazırlanmasında en fazla toplam %10 PAn + PVAc içeren çözeltiler kullanıldı.

Sözö edilen filmler, DMF de hazırlanmış uygun miktarlarda PVAc ve undop PAn çözeltilerinin uygun miktarlarda karıştırılması (PAn/PVAc kütle oranı 5/95 ile 80/20 arasında değişen) ve bu çözeltilerin cam yüzeyine dökülmesi ile hazırlandı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra cam yüzeyinden alınan filmler deneysel kısımda belirtildiği gibi 2.0 M HCl çözeltisinde [13] 1 saat bekletilerek tekrar dop edildi. Kalınlıkları 15 µm dolayında olan bu filmlerin iletkenliklerinin PAn/PVAc oranı ile değişimi Şekil 1'de görölmektedir.

PAn/PVAc kompozit filmlerin iletkenlikleri, içerisindeki PAn miktarının artışına bağlı olarak artmakta ve PAn/PVAc oranı 60/40 olan çözeltilerden hazırlanan filmlerde en yüksek iletkenlik değerine ($9.7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$) ulaşılmaktadır. Daha yüksek PAn içeren, bir başka deyişle PAn/PVAc kütle oranı 80/20 olan filmlerde iletkenlik fazlaca değişmemektedir. Ayrıca, PAn/PVAc oranı 60/40 dan yüksek oranlarda filmlerin mekanik dayanımları düşüktü ve bu nedenle cam yüzeyinden alınırken kırılmalar gözlemlendi.

Şekil 2, saf PVAc ve PAn/PVAc oranı 60/40 olan iletken filmlerin 2000 büyütmede elde edilen SEM mikrografiklerini gösterir. Saf PVAc filmin SEM görüntüsündeki dairesel kısımlar çözücünün buharlaşması sırasında oluşan kabarcıklardan kaynaklanır (Şekil 2a). Kompozit filmin görüntüsünden, PAn ın PVAc içerisinde sürekli faz halinde (açık renkli bölgeler) dağıldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca saf PVAc SEM indeki gibi çözücünün buharlaşmasının neden olduğu dairesel kısımlar da bulunmamaktadır. Bu gözlem, kompozit yapısındaki PAn taneciklerinin çözücünün buharlaşma hızını yavaşlattığı şeklinde açıklanabilir.



Şekil 1. HCl ile dop edilen PAn/PVAc kompozit filmlerin iletkenliklerinin içerdikleri PAn miktarı ile değişimi (dop etme süresi: 1 saat, dopant derişimi: 2.0 M HCl).



THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTIVE COMPOSITE FILMS OF POLYANILINE AND POLY(VINYL ACETATE)

Gülhan GÜNGÖR & Meral KARAKIŞLA*

*Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100-Ankara, TÜRKİYE
karakis@science.ankara.eu.tr

ABSTRACT

Polyaniline/poly(vinyl acetate (undoped PAn/PVAc) composite films were prepared by doping of films obtained by casting of the solution of undoped PAn and PVAc in dimethylformamide (DMF). The electrical conductivity of films was increased up to 60/40 PAn/PVAc ratio and then level off. The change of the conductivity of films with film thickness and doping time was investigated. The maximum conductivity was obtained by doping of undoped films in aqueous 2.0 M HCl solution with one hour. Surface morphology of conductive PAn/PVAc composite films was examined by SEM technique. The characterization of composite films was also performed by conductivity measurements, FTIR and TGA techniques.

Key Words: *Conductive polymer, composite, poly(vinyl acetate)*

POLİANİLİN VE POLİ(VİNİL ASETAT) KULLANARAK İLETKEN KOMPOZİT FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

İletken polianilin/poli(vinil asetat) (PAn/PVAc) kompozit filmleri, undop PAn ve PVAc ın dimetilformamit (DMF) deki çözeltisinden elde edilen filmlerin dop edilmesi ile hazırlandı. Filmlerin iletkenliği PAn/PVAc kütle oranı 60/40 olana kadar arttı ve daha yüksek PAn değerlerinde fazlaca değişmedi. Film iletkenliği üzerine, film kalınlığı ve dop etme süresinin etkisi araştırıldı ve en yüksek elektriksel iletkenlik sulu 2.0 M HCl çözeltisinde 1 saat dop ile elde edildi. PAn/PVAc kompozit filmlerinin yüzey morfolojisi SEM ile incelendi, karakterizasyonları iletkenlik ölçümleri, FTIR ve TGA teknikleri kullanılarak yapıldı.

Anahtar Kelimeler : *İletken polimer, kompozit, poli(vinil asetat), polianilin*

1. GİRİŞ

PAn; yüksek çevresel kararlılığı, kontrol edilebilir elektriksel iletkenliği, monomerinin ucuz ve sentezinin kolay olması gibi avantajlarından dolayı üzerinde çok çalışılan iletken polimerlerden biridir. Ancak PAn' nin zayıf mekanik özellikleri, erimez ve çözülemez olması işlenebilirliğini engellediği için teknolojik uygulama alanlarını sınırlar [1,2].

PAn'nin zayıf mekanik özelliklerini geliştirmek için farklı yaklaşımlardan yararlanılır. Bunlardan birisi, mekanik özellikleri iyi olan yalıtkan polimerler ile PAn ın, elektrokimyasal [3,4] veya kimyasal [5,6] yöntemlerle kompozitlerini hazırlamaktır. Kimyasal yöntem, büyük boyutlarda kompozit filmlerin hazırlanmasına olanak sağladığı için elektrokimyasal yöntemle göre daha avantajlıdır ve farklı şekillerde uygulanabilir. Örneğin, anilinin polimerizasyonu yalıtkan polimerin çözeltisinde gerçekleştirilir ve oluşan karışım cam gibi düz bir yüzeye döküldükten sonra çözücüsü buharlaştırılarak *yalıtkan polimer-PAn* iletken filmi hazırlanabilir [7]. Bir başka yöntemde, iletken PAn, yalıtkan polimer çözeltisi ile fiziksel olarak karıştırılır ve çözelti yine düz bir yüzeye dökülerek kompozit filmler elde edilir [8].

Sözö edilen yaklaşımlarda PAn ın seçilen çözücülerdeki çözünme düzeyi önemlidir. Dodesil benzen-sülfonik asit [9], okzalik asit [10], malonik asit [11] gibi organik asitlerle dop edilen PAn' nin; DMF, DMSO ve NMP gibi organik çözücülerde belli bir dereceye kadar çözünebildiği bilinmektedir. Aynı zamanda, undop PAn' nin çözünürlüğü, iletken PAn' den daha yüksektir [12]. Bu iki özellik göz önüne alınarak, DMF içerisinde undop PAn ve PVAc çözüldükten sonra filmler hazırlandı ve daha sonra dop edilerek iletken hale dönüştürüldü. PAn/PVAc filmlerin iletkenliği üzerine, içerdikleri PAn miktarının, film kalınlığının ve dop etme süresinin etkileri incelendi. Filmlerin karakterizasyonu ise FTIR, TGA ve SEM teknikleri ile yapıldı.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Materyal

Anilin vakum altında destillendi. PVAc (mol kütlesi 150 000, Merck), potasyum bikromat ($K_2Cr_2O_7$) (Merck), okzalik asit, HCl (Merck) temin edildiği şekilde kullanıldı.

2.2. İletken PAn/PVAc Kompozit Filmlerin Hazırlanması

Anilinin polimerizasyonu, $K_2Cr_2O_7$ yükseltgeni kullanılarak 1.0 M okzalik asit çözeltisinde, 25 °C' de, 24 saat sürdürüldü. Polimerizasyonda anilin/yükseltgen oranı 6/1 olarak seçildi. Polimerizasyon sonunda toz halinde elde edilen iletken PAn örnekleri 2.0 M NH_3 çözeltisi ile 8 saat karıştırıldı, süzöldü ve daha sonra bol su ile yıkanarak dopantı uzaklaştırılmış undop PAn haline getirildi.

Kompozit filmleri hazırlamak amacıyla DMF içerisinde belli miktarlarda undop PAn ve PVAc çözüldü ve belli hacimlerde $1 \times 2 \text{ cm}^2$ lik cam yüzeyler üzerine döküldü. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra undop PAn/PVAc kompozit filmler cam yüzeyinde alındı. Daha sonra filmler 2.0 M HCl çözeltisinde belli süre bekletilerek yeniden iletken PAn formuna dönüldü.

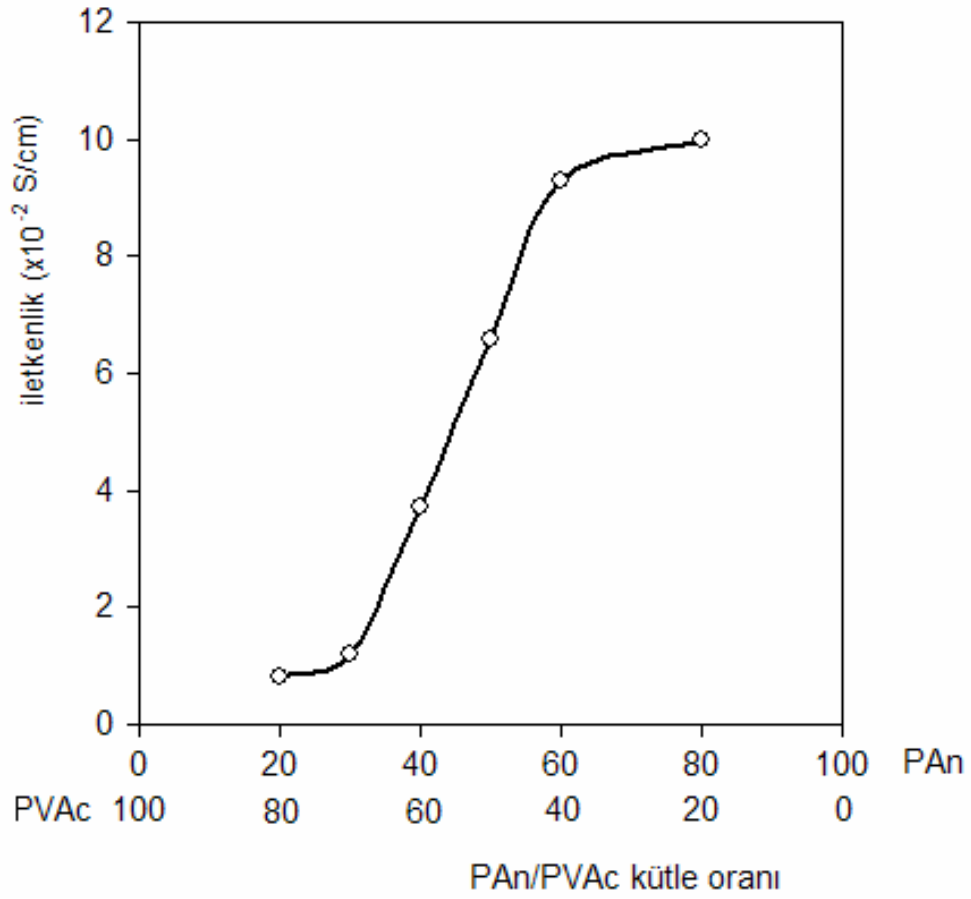
3. SONUÇLAR

İlk denemelerde PVAc'ın DMF içerisinde kütlece %1-30 aralığında çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden cam plakalar üzerine 0.5 mL damlatıldı ve çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen PVAc filmlerin mekaniksel dayanımı incelendi. %10 PVAc içeren DMF çözeltisinden elde edilen PVAc filmlerin cam yüzeyinden kolay ayrıldığı ve kırılğan olmadığı gözlemlendi. Bu nedenle undop PAn/PVAc filmlerin hazırlanmasında en fazla toplam %10 PAn + PVAc içeren çözeltiler kullanıldı.

Sözö edilen filmler, DMF de hazırlanmış uygun miktarlarda PVAc ve undop PAn çözeltilerinin uygun miktarlarda karıştırılması (PAn/PVAc kütle oranı 5/95 ile 80/20 arasında değişen) ve bu çözeltilerin cam yüzeyine dökülmesi ile hazırlandı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra cam yüzeyinden alınan filmler deneysel kısımda belirtildiği gibi 2.0 M HCl çözeltisinde [13] 1 saat bekletilerek tekrar dop edildi. Kalınlıkları 15 µm dolayında olan bu filmlerin iletkenliklerinin PAn/PVAc oranı ile değişimi Şekil 1'de görölmektedir.

PAn/PVAc kompozit filmlerin iletkenlikleri, içerisindeki PAn miktarının artışına bağlı olarak artmakta ve PAn/PVAc oranı 60/40 olan çözeltilerden hazırlanan filmlerde en yüksek iletkenlik değerine ($9.7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$) ulaşılmaktadır. Daha yüksek PAn içeren, bir başka deyişle PAn/PVAc kütle oranı 80/20 olan filmlerde iletkenlik fazlaca değişmemektedir. Ayrıca, PAn/PVAc oranı 60/40 dan yüksek oranlarda filmlerin mekanik dayanımları düşüktü ve bu nedenle cam yüzeyinden alınırken kırılmalar gözlemlendi.

Şekil 2, saf PVAc ve PAn/PVAc oranı 60/40 olan iletken filmlerin 2000 büyütmede elde edilen SEM mikrografiklerini gösterir. Saf PVAc filmin SEM görüntüsündeki dairesel kısımlar çözücünün buharlaşması sırasında oluşan kabarcıklardan kaynaklanır (Şekil 2a). Kompozit filmin görüntüsünden, PAn ın PVAc içerisinde sürekli faz halinde (açık renkli bölgeler) dağıldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca saf PVAc SEM indeki gibi çözücünün buharlaşmasının neden olduğu dairesel kısımlar da bulunmamaktadır. Bu gözlem, kompozit yapısındaki PAn taneciklerinin çözücünün buharlaşma hızını yavaşlattığı şeklinde açıklanabilir.



Şekil 1. HCl ile dop edilen PAn/PVAc kompozit filmlerin iletkenliklerinin içerdikleri PAn miktarı ile değişimi (dop etme süresi: 1 saat, dopant derişimi: 2.0 M HCl).



THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTIVE COMPOSITE FILMS OF POLYANILINE AND POLY(VINYL ACETATE)

Gülhan GÜNGÖR & Meral KARAKIŞLA*

*Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100-Ankara, TÜRKİYE
karakis@science.ankara.eu.tr

ABSTRACT

Polyaniline/poly(vinyl acetate (undoped PAn/PVAc) composite films were prepared by doping of films obtained by casting of the solution of undoped PAn and PVAc in dimethylformamide (DMF). The electrical conductivity of films was increased up to 60/40 PAn/PVAc ratio and then level off. The change of the conductivity of films with film thickness and doping time was investigated. The maximum conductivity was obtained by doping of undoped films in aqueous 2.0 M HCl solution with one hour. Surface morphology of conductive PAn/PVAc composite films was examined by SEM technique. The characterization of composite films was also performed by conductivity measurements, FTIR and TGA techniques.

Key Words: *Conductive polymer, composite, poly(vinyl acetate)*

POLİANİLİN VE POLİ(VİNİL ASETAT) KULLANARAK İLETKEN KOMPOZİT FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

İletken polianilin/poli(vinil asetat) (PAn/PVAc) kompozit filmleri, undop PAn ve PVAc in dimetilformamit (DMF) deki çözeltisinden elde edilen filmlerin dop edilmesi ile hazırlandı. Filmlerin iletkenliği PAn/PVAc kütle oranı 60/40 olana kadar arttı ve daha yüksek PAn değerlerinde fazlaca değişmedi. Film iletkenliği üzerine, film kalınlığı ve dop etme süresinin etkisi araştırıldı ve en yüksek elektriksel iletkenlik sulu 2.0 M HCl çözeltisinde 1 saat dop ile elde edildi. PAn/PVAc kompozit filmlerinin yüzey morfolojisi SEM ile incelendi, karakterizasyonları iletkenlik ölçümleri, FTIR ve TGA teknikleri kullanılarak yapıldı.

Anahtar Kelimeler : *İletken polimer, kompozit, poli(vinil asetat), polianilin*

1. GİRİŞ

PAn; yüksek çevresel kararlılığı, kontrol edilebilir elektriksel iletkenliği, monomerinin ucuz ve sentezinin kolay olması gibi avantajlarından dolayı üzerinde çok çalışılan iletken polimerlerden biridir. Ancak PAn' nin zayıf mekanik özellikleri, erimez ve çözülemez olması işlenebilirliğini engellediği için teknolojik uygulama alanlarını sınırlar [1,2].

PAn' nin zayıf mekanik özelliklerini geliştirmek için farklı yaklaşımlardan yararlanılır. Bunlardan birisi, mekanik özellikleri iyi olan yalıtkan polimerler ile PAn ın, elektrokimyasal [3,4] veya kimyasal [5,6] yöntemlerle kompozitlerini hazırlamaktır. Kimyasal yöntem, büyük boyutlarda kompozit filmlerin hazırlanmasına olanak sağladığı için elektrokimyasal yöntemle göre daha avantajlıdır ve farklı şekillerde uygulanabilir. Örneğin, anilinin polimerizasyonu yalıtkan polimerin çözeltisinde gerçekleştirilir ve oluşan karışım cam gibi düz bir yüzeye döküldükten sonra çözücüsü buharlaştırılarak *yalıtkan polimer-PAn* iletken filmi hazırlanabilir [7]. Bir başka yöntemde, iletken PAn, yalıtkan polimer çözeltisi ile fiziksel olarak karıştırılır ve çözelti yine düz bir yüzeye dökülerek kompozit filmler elde edilir [8].



THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTIVE COMPOSITE FILMS OF POLYANILINE AND POLY(VINYL ACETATE)

Gülhan GÜNGÖR & Meral KARAKIŞLA*

*Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100-Ankara, TÜRKİYE
karakis@science.ankara.eu.tr

ABSTRACT

Polyaniline/poly(vinyl acetate (undoped PAn/PVAc) composite films were prepared by doping of films obtained by casting of the solution of undoped PAn and PVAc in dimethylformamide (DMF). The electrical conductivity of films was increased up to 60/40 PAn/PVAc ratio and then level off. The change of the conductivity of films with film thickness and doping time was investigated. The maximum conductivity was obtained by doping of undoped films in aqueous 2.0 M HCl solution with one hour. Surface morphology of conductive PAn/PVAc composite films was examined by SEM technique. The characterization of composite films was also performed by conductivity measurements, FTIR and TGA techniques.

Key Words: *Conductive polymer, composite, poly(vinyl acetate)*

POLİANİLİN VE POLİ(VİNİL ASETAT) KULLANARAK İLETKEN KOMPOZİT FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

İletken polianilin/poli(vinil asetat) (PAn/PVAc) kompozit filmleri, undop PAn ve PVAc ın dimetilformamit (DMF) deki çözeltisinden elde edilen filmlerin dop edilmesi ile hazırlandı. Filmlerin iletkenliği PAn/PVAc kütle oranı 60/40 olana kadar arttı ve daha yüksek PAn değerlerinde fazlaca değişmedi. Film iletkenliği üzerine, film kalınlığı ve dop etme süresinin etkisi araştırıldı ve en yüksek elektriksel iletkenlik sulu 2.0 M HCl çözeltisinde 1 saat dop ile elde edildi. PAn/PVAc kompozit filmlerinin yüzey morfolojisi SEM ile incelendi, karakterizasyonları iletkenlik ölçümleri, FTIR ve TGA teknikleri kullanılarak yapıldı.

Anahtar Kelimeler : *İletken polimer, kompozit, poli(vinil asetat), polianilin*

1. GİRİŞ

PAn; yüksek çevresel kararlılığı, kontrol edilebilir elektriksel iletkenliği, monomerinin ucuz ve sentezinin kolay olması gibi avantajlarından dolayı üzerinde çok çalışılan iletken polimerlerden biridir. Ancak PAn' nin zayıf mekanik özellikleri, erimez ve çözülemez olması işlenebilirliğini engellediği için teknolojik uygulama alanlarını sınırlar [1,2].

PAn' nin zayıf mekanik özelliklerini geliştirmek için farklı yaklaşımlardan yararlanılır. Bunlardan birisi, mekanik özellikleri iyi olan yalıtkan polimerler ile PAn ın, elektrokimyasal [3,4] veya kimyasal [5,6] yöntemlerle kompozitlerini hazırlamaktır. Kimyasal yöntem, büyük boyutlarda kompozit filmlerin hazırlanmasına olanak sağladığı için elektrokimyasal yöntemle göre daha avantajlıdır ve farklı şekillerde uygulanabilir. Örneğin, anilinin polimerizasyonu yalıtkan polimerin çözeltisinde gerçekleştirilir ve oluşan karışım cam gibi düz bir yüzeye döküldükten sonra çözücüsü buharlaştırılarak *yalıtkan polimer-PAn* iletken filmi hazırlanabilir [7]. Bir başka yöntemde, iletken PAn, yalıtkan polimer çözeltisi ile fiziksel olarak karıştırılır ve çözelti yine düz bir yüzeye dökülerek kompozit filmler elde edilir [8].

Sözö edilen yaklaşımlarda PAn ın seçilen çözücülerdeki çözünme düzeyi önemlidir. Dodesil benzen-sülfonik asit [9], okzalik asit [10], malonik asit [11] gibi organik asitlerle dop edilen PAn' nin; DMF, DMSO ve NMP gibi organik çözücülerde belli bir dereceye kadar çözünebildiği bilinmektedir. Aynı zamanda, undop PAn' nin çözünürlüğü, iletken PAn' den daha yüksektir [12]. Bu iki özellik göz önüne alınarak, DMF içerisinde undop PAn ve PVAc çözüldükten sonra filmler hazırlandı ve daha sonra dop edilerek iletken hale dönüştürüldü. PAn/PVAc filmlerin iletkenliği üzerine, içerdikleri PAn miktarının, film kalınlığının ve dop etme süresinin etkileri incelendi. Filmlerin karakterizasyonu ise FTIR, TGA ve SEM teknikleri ile yapıldı.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Materyal

Anilin vakum altında destillendi. PVAc (mol kütlesi 150 000, Merck), potasyum bikromat ($K_2Cr_2O_7$) (Merck), okzalik asit, HCl (Merck) temin edildiği şekilde kullanıldı.

2.2. İletken PAn/PVAc Kompozit Filmlerin Hazırlanması

Anilinin polimerizasyonu, $K_2Cr_2O_7$ yükseltgeni kullanılarak 1.0 M okzalik asit çözeltisinde, 25 °C' de, 24 saat sürdürüldü. Polimerizasyonda anilin/yükseltgen oranı 6/1 olarak seçildi. Polimerizasyon sonunda toz halinde elde edilen iletken PAn örnekleri 2.0 M NH_3 çözeltisi ile 8 saat karıştırıldı, süzöldü ve daha sonra bol su ile yıkanarak dopantı uzaklaştırılmış undop PAn haline getirildi.

Kompozit filmleri hazırlamak amacıyla DMF içerisinde belli miktarlarda undop PAn ve PVAc çözüldü ve belli hacimlerde $1 \times 2 \text{ cm}^2$ lik cam yüzeyler üzerine döküldü. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra undop PAn/PVAc kompozit filmler cam yüzeyinde alındı. Daha sonra filmler 2.0 M HCl çözeltisinde belli süre bekletilerek yeniden iletken PAn formuna dönüldü.

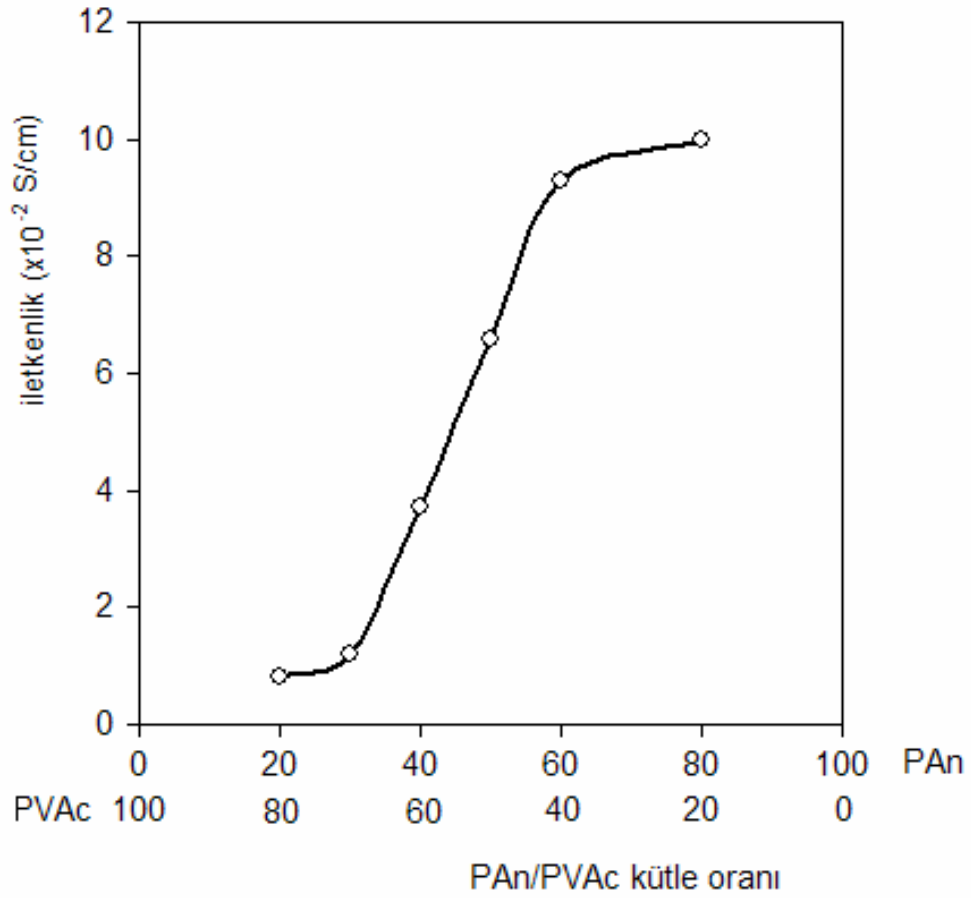
3. SONUÇLAR

İlk denemelerde PVAc'ın DMF içerisinde kütlece %1-30 aralığında çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden cam plakalar üzerine 0.5 mL damlatıldı ve çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen PVAc filmlerin mekaniksel dayanımı incelendi. %10 PVAc içeren DMF çözeltisinden elde edilen PVAc filmlerin cam yüzeyinden kolay ayrıldığı ve kırılğan olmadığı gözlemlendi. Bu nedenle undop PAn/PVAc filmlerin hazırlanmasında en fazla toplam %10 PAn + PVAc içeren çözeltiler kullanıldı.

Sözö edilen filmler, DMF de hazırlanmış uygun miktarlarda PVAc ve undop PAn çözeltilerinin uygun miktarlarda karıştırılması (PAn/PVAc kütle oranı 5/95 ile 80/20 arasında değişen) ve bu çözeltilerin cam yüzeyine dökülmesi ile hazırlandı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra cam yüzeyinden alınan filmler deneysel kısımda belirtildiği gibi 2.0 M HCl çözeltisinde [13] 1 saat bekletilerek tekrar dop edildi. Kalınlıkları 15 µm dolayında olan bu filmlerin iletkenliklerinin PAn/PVAc oranı ile değişimi Şekil 1'de görölmektedir.

PAn/PVAc kompozit filmlerin iletkenlikleri, içerisindeki PAn miktarının artışına bağlı olarak artmakta ve PAn/PVAc oranı 60/40 olan çözeltilerden hazırlanan filmlerde en yüksek iletkenlik değerine ($9.7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$) ulaşılmaktadır. Daha yüksek PAn içeren, bir başka deyişle PAn/PVAc kütle oranı 80/20 olan filmlerde iletkenlik fazlaca değişmemektedir. Ayrıca, PAn/PVAc oranı 60/40 dan yüksek oranlarda filmlerin mekanik dayanımları düşüktü ve bu nedenle cam yüzeyinden alınırken kırılmalar gözlemlendi.

Şekil 2, saf PVAc ve PAn/PVAc oranı 60/40 olan iletken filmlerin 2000 büyütmede elde edilen SEM mikrografiklerini gösterir. Saf PVAc filmin SEM görüntüsündeki dairesel kısımlar çözücünün buharlaşması sırasında oluşan kabarcıklardan kaynaklanır (Şekil 2a). Kompozit filmin görüntüsünden, PAn ın PVAc içerisinde sürekli faz halinde (açık renkli bölgeler) dağıldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca saf PVAc SEM indeki gibi çözücünün buharlaşmasının neden olduğu dairesel kısımlar da bulunmamaktadır. Bu gözlem, kompozit yapısındaki PAn taneciklerinin çözücünün buharlaşma hızını yavaşlattığı şeklinde açıklanabilir.



Şekil 1. HCl ile dop edilen PAn/PVAc kompozit filmlerin iletkenliklerinin içerdikleri PAn miktarı ile değişimi (dop etme süresi: 1 saat, dopant derişimi: 2.0 M HCl).



THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTIVE COMPOSITE FILMS OF POLYANILINE AND POLY(VINYL ACETATE)

Gülhan GÜNGÖR & Meral KARAKIŞLA*

*Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100-Ankara, TÜRKİYE
karakis@science.ankara.eu.tr

ABSTRACT

Polyaniline/poly(vinyl acetate (undoped PAn/PVAc) composite films were prepared by doping of films obtained by casting of the solution of undoped PAn and PVAc in dimethylformamide (DMF). The electrical conductivity of films was increased up to 60/40 PAn/PVAc ratio and then level off. The change of the conductivity of films with film thickness and doping time was investigated. The maximum conductivity was obtained by doping of undoped films in aqueous 2.0 M HCl solution with one hour. Surface morphology of conductive PAn/PVAc composite films was examined by SEM technique. The characterization of composite films was also performed by conductivity measurements, FTIR and TGA techniques.

Key Words: *Conductive polymer, composite, poly(vinyl acetate)*

POLİANİLİN VE POLİ(VİNİL ASETAT) KULLANARAK İLETKEN KOMPOZİT FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

İletken polianilin/poli(vinil asetat) (PAn/PVAc) kompozit filmleri, undop PAn ve PVAc in dimetilformamit (DMF) deki çözeltisinden elde edilen filmlerin dop edilmesi ile hazırlandı. Filmlerin iletkenliği PAn/PVAc kütle oranı 60/40 olana kadar arttı ve daha yüksek PAn değerlerinde fazlaca değişmedi. Film iletkenliği üzerine, film kalınlığı ve dop etme süresinin etkisi araştırıldı ve en yüksek elektriksel iletkenlik sulu 2.0 M HCl çözeltisinde 1 saat dop ile elde edildi. PAn/PVAc kompozit filmlerinin yüzey morfolojisi SEM ile incelendi, karakterizasyonları iletkenlik ölçümleri, FTIR ve TGA teknikleri kullanılarak yapıldı.

Anahtar Kelimeler : *İletken polimer, kompozit, poli(vinil asetat), polianilin*

1. GİRİŞ

PAn; yüksek çevresel kararlılığı, kontrol edilebilir elektriksel iletkenliği, monomerinin ucuz ve sentezinin kolay olması gibi avantajlarından dolayı üzerinde çok çalışılan iletken polimerlerden biridir. Ancak PAn' nin zayıf mekanik özellikleri, erimez ve çözülemez olması işlenebilirliğini engellediği için teknolojik uygulama alanlarını sınırlar [1,2].

PAn'nin zayıf mekanik özelliklerini geliştirmek için farklı yaklaşımlardan yararlanılır. Bunlardan birisi, mekanik özellikleri iyi olan yalıtkan polimerler ile PAn ın, elektrokimyasal [3,4] veya kimyasal [5,6] yöntemlerle kompozitlerini hazırlamaktır. Kimyasal yöntem, büyük boyutlarda kompozit filmlerin hazırlanmasına olanak sağladığı için elektrokimyasal yöntemle göre daha avantajlıdır ve farklı şekillerde uygulanabilir. Örneğin, anilin polimerizasyonu yalıtkan polimerin çözeltisinde gerçekleştirilir ve oluşan karışım cam gibi düz bir yüzeye döküldükten sonra çözücüsü buharlaştırılarak *yalıtkan polimer-PAn* iletken filmi hazırlanabilir [7]. Bir başka yöntemde, iletken PAn, yalıtkan polimer çözeltisi ile fiziksel olarak karıştırılır ve çözelti yine düz bir yüzeye dökülerek kompozit filmler elde edilir [8].

Sözö edilen yaklaşımlarda PAn ın seçilen çözücülerdeki çözünme düzeyi önemlidir. Dodesil benzen-sülfonik asit [9], okzalik asit [10], malonik asit [11] gibi organik asitlerle dop edilen PAn' nin; DMF, DMSO ve NMP gibi organik çözücülerde belli bir dereceye kadar çözünebildiği bilinmektedir. Aynı zamanda, undop PAn' nin çözünürlüğü, iletken PAn' den daha yüksektir [12]. Bu iki özellik göz önüne alınarak, DMF içerisinde undop PAn ve PVAc çözüldükten sonra filmler hazırlandı ve daha sonra dop edilerek iletken hale dönüştürüldü. PAn/PVAc filmlerin iletkenliği üzerine, içerdikleri PAn miktarının, film kalınlığının ve dop etme süresinin etkileri incelendi. Filmlerin karakterizasyonu ise FTIR, TGA ve SEM teknikleri ile yapıldı.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Materyal

Anilin vakum altında destillendi. PVAc (mol kütlesi 150 000, Merck), potasyum bikromat ($K_2Cr_2O_7$) (Merck), okzalik asit, HCl (Merck) temin edildiği şekilde kullanıldı.

2.2. İletken PAn/PVAc Kompozit Filmlerin Hazırlanması

Anilinin polimerizasyonu, $K_2Cr_2O_7$ yükseltgeni kullanılarak 1.0 M okzalik asit çözeltisinde, 25 °C' de, 24 saat sürdürüldü. Polimerizasyonda anilin/yükseltgen oranı 6/1 olarak seçildi. Polimerizasyon sonunda toz halinde elde edilen iletken PAn örnekleri 2.0 M NH_3 çözeltisi ile 8 saat karıştırıldı, süzöldü ve daha sonra bol su ile yıkanarak dopantı uzaklaştırılmış undop PAn haline getirildi.

Kompozit filmleri hazırlamak amacıyla DMF içerisinde belli miktarlarda undop PAn ve PVAc çözüldü ve belli hacimlerde $1 \times 2 \text{ cm}^2$ lik cam yüzeyler üzerine döküldü. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra undop PAn/PVAc kompozit filmler cam yüzeyinde alındı. Daha sonra filmler 2.0 M HCl çözeltisinde belli süre bekletilerek yeniden iletken PAn formuna dönüldü.

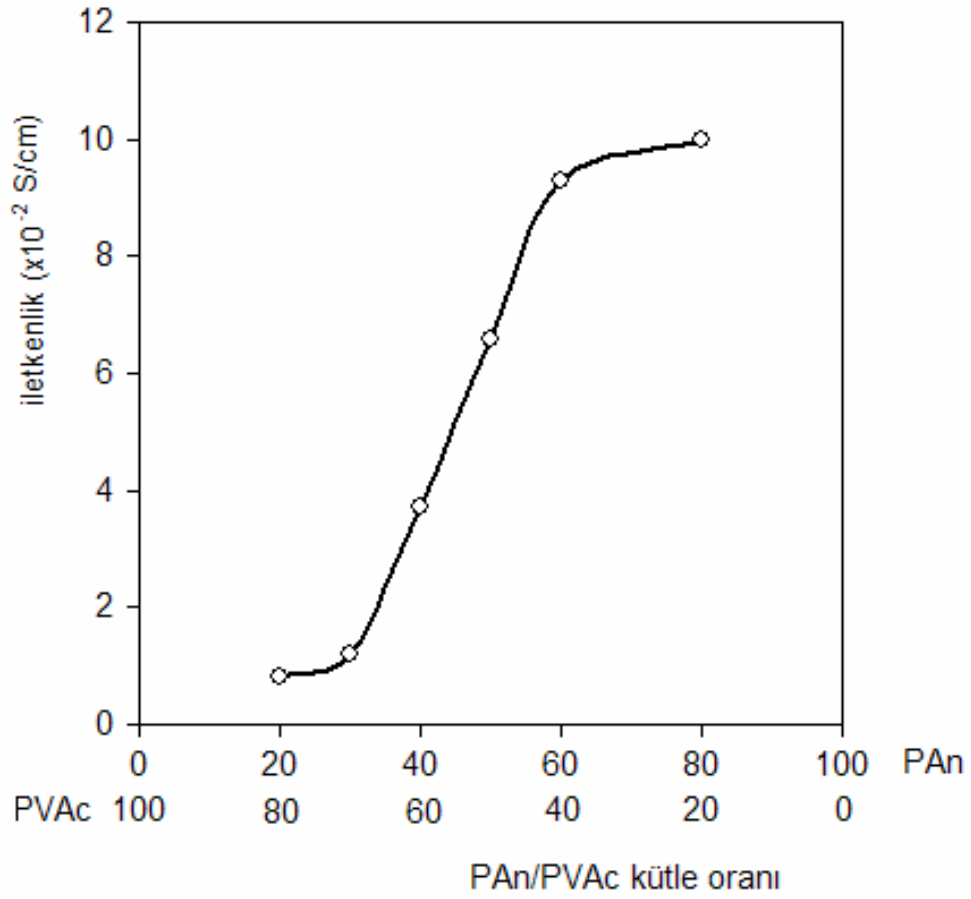
3. SONUÇLAR

İlk denemelerde PVAc'ın DMF içerisinde kütlece %1-30 aralığında çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden cam plakalar üzerine 0.5 mL damlatıldı ve çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen PVAc filmlerin mekaniksel dayanımı incelendi. %10 PVAc içeren DMF çözeltisinden elde edilen PVAc filmlerin cam yüzeyinden kolay ayrıldığı ve kırılğan olmadığı gözlemlendi. Bu nedenle undop PAn/PVAc filmlerin hazırlanmasında en fazla toplam %10 PAn + PVAc içeren çözeltiler kullanıldı.

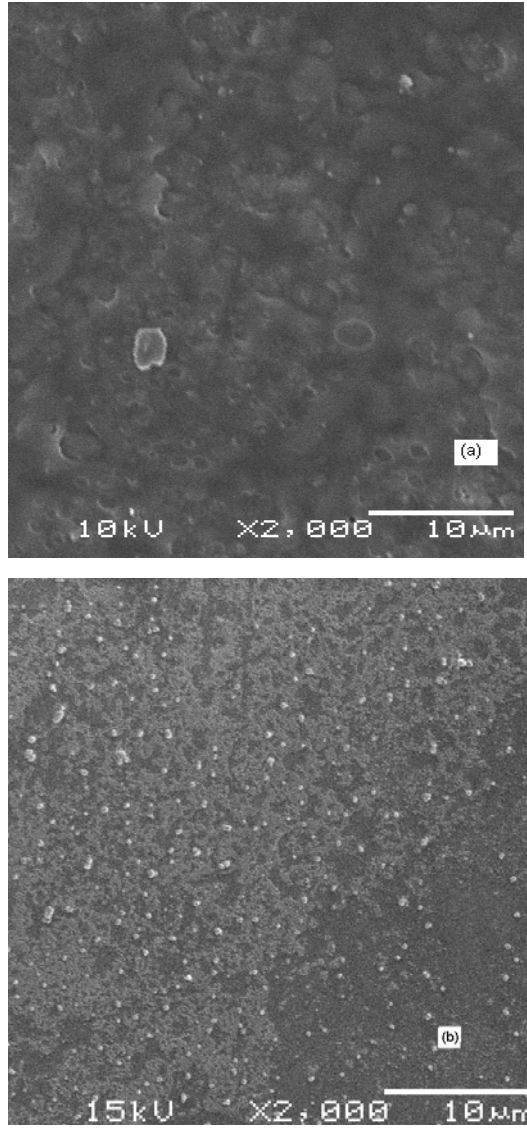
Sözö edilen filmler, DMF de hazırlanmış uygun miktarlarda PVAc ve undop PAn çözeltilerinin uygun miktarlarda karıştırılması (PAn/PVAc kütle oranı 5/95 ile 80/20 arasında değişen) ve bu çözeltilerin cam yüzeyine dökülmesi ile hazırlandı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra cam yüzeyinden alınan filmler deneysel kısımda belirtildiği gibi 2.0 M HCl çözeltisinde [13] 1 saat bekletilerek tekrar dop edildi. Kalınlıkları 15 µm dolayında olan bu filmlerin iletkenliklerinin PAn/PVAc oranı ile değişimi Şekil 1'de görölmektedir.

PAn/PVAc kompozit filmlerin iletkenlikleri, içerisindeki PAn miktarının artışına bağlı olarak artmakta ve PAn/PVAc oranı 60/40 olan çözeltilerden hazırlanan filmlerde en yüksek iletkenlik değerine ($9.7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$) ulaşılmaktadır. Daha yüksek PAn içeren, bir başka deyişle PAn/PVAc kütle oranı 80/20 olan filmlerde iletkenlik fazlaca değişmemektedir. Ayrıca, PAn/PVAc oranı 60/40 dan yüksek oranlarda filmlerin mekanik dayanımları düşüktü ve bu nedenle cam yüzeyinden alınırken kırılmalar gözlemlendi.

Şekil 2, saf PVAc ve PAn/PVAc oranı 60/40 olan iletken filmlerin 2000 büyütmede elde edilen SEM mikrografiklerini gösterir. Saf PVAc filmin SEM görüntüsündeki dairesel kısımlar çözücünün buharlaşması sırasında oluşan kabarcıklardan kaynaklanır (Şekil 2a). Kompozit filmin görüntüsünden, PAn ın PVAc içerisinde sürekli faz halinde (açık renkli bölgeler) dağıldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca saf PVAc SEM indeki gibi çözücünün buharlaşmasının neden olduğu dairesel kısımlar da bulunmamaktadır. Bu gözlem, kompozit yapısındaki PAn taneciklerinin çözücünün buharlaşma hızını yavaşlattığı şeklinde açıklanabilir.



Şekil 1. HCl ile dop edilen PAn/PVAc kompozit filmlerin iletkenliklerinin içerdikleri PAn miktarı ile değişimi (dop etme süresi: 1 saat, dopant derişimi: 2.0 M HCl).

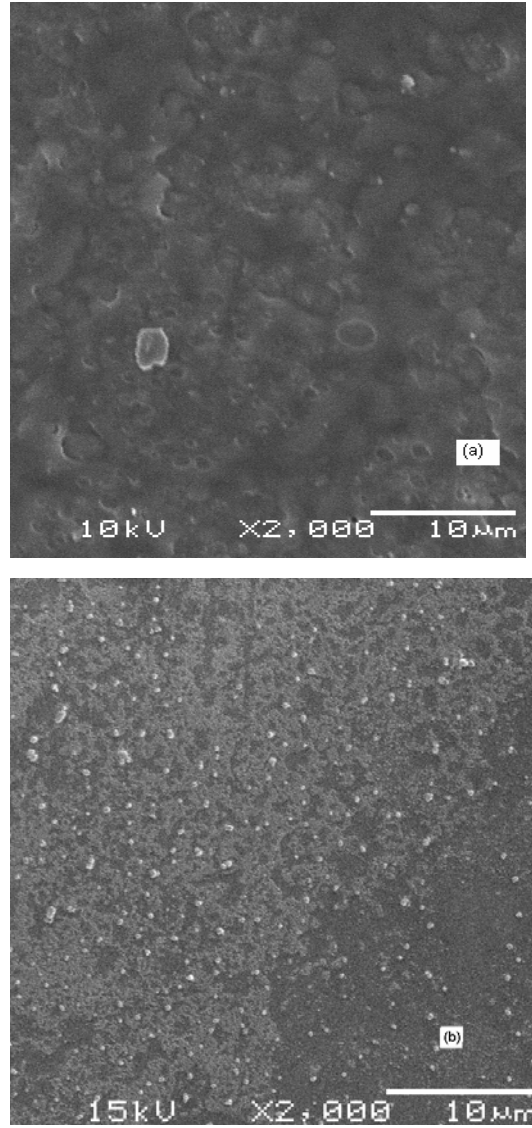


Şekil 2. (a) Saf PVAc filmin ve (b) PAN/PVAc oranı 60/40 olan iletken kompozit filmin SEM mikrografikleri.

PAN/PVAc kompozit filmlerin elektriksel iletkenliği, undop PAN ve PVAc dan hazırlanan filmlerin dop edilmesi sırasında, dopant anyonları olan Cl⁻ iyonlarının film içerisine difüzyon yeteneğine yakından bağlıdır.

Bu nedenle araştırmanın bu kısmında, dopant anyonlarının difüzyonunda önemli birer parametre olan film kalınlığı ve dop etme süresinin etkisi incelenmiştir. Şekil 3 de sözü edilen iki parametrenin PAN/PVAc kompozit filmlerin elektriksel iletkenliği üzerine etkileri görülmektedir.

İletkenlik, film kalınlığı 10 µm den 15 µm ye çıkartıldığında artmış, daha kalın olan 25 µm lik filmde ise difüzyon sınırlaması nedeni ile azalmıştır. Dop etme süresi başlangıçta film iletkenliğini artırıcı etki yapmakla



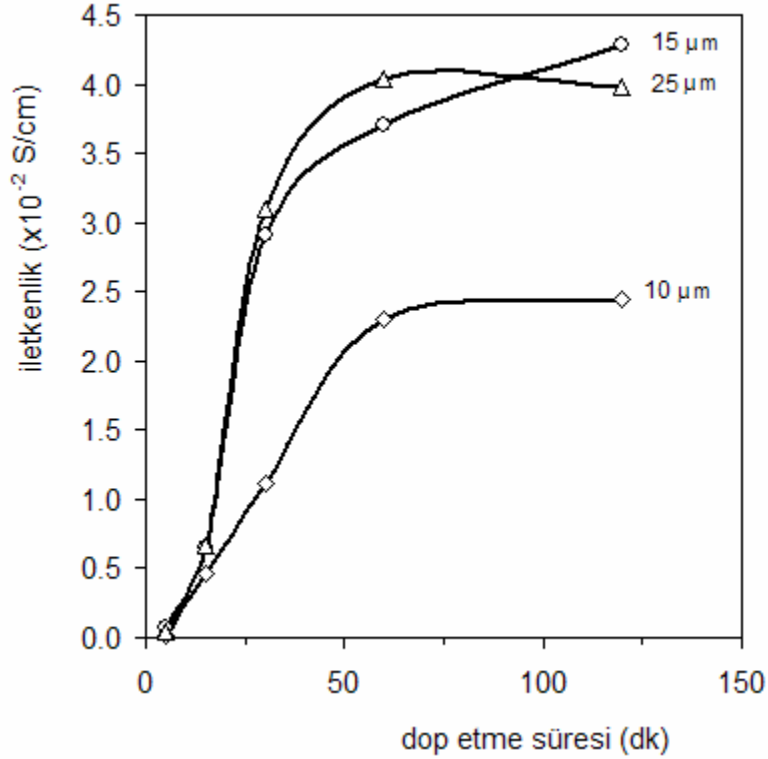
Şekil 2. (a) Saf PVAc filmin ve (b) PAN/PVAc oranı 60/40 olan iletken kompozit filmin SEM mikrografikleri.

PAN/PVAc kompozit filmlerin elektriksel iletkenliği, undop PAN ve PVAc dan hazırlanan filmlerin dop edilmesi sırasında, dopant anyonları olan Cl^- iyonlarının film içerisine difüzyon yeteneğine yakından bağlıdır.

Bu nedenle araştırmanın bu kısmında, dopant anyonlarının difüzyonunda önemli birer parametre olan film kalınlığı ve dop etme süresinin etkisi incelenmiştir. Şekil 3 de sözü edilen iki parametrenin PAN/PVAc kompozit filmlerin elektriksel iletkenliği üzerine etkileri görülmektedir.

İletkenlik, film kalınlığı 10 µm den 15 µm ye çıkartıldığında artmış, daha kalın olan 25 µm lik filmde ise difüzyon sınırlaması nedeni ile azalmıştır. Dop etme süresi başlangıçta film iletkenliğini artırıcı etki yapmakla

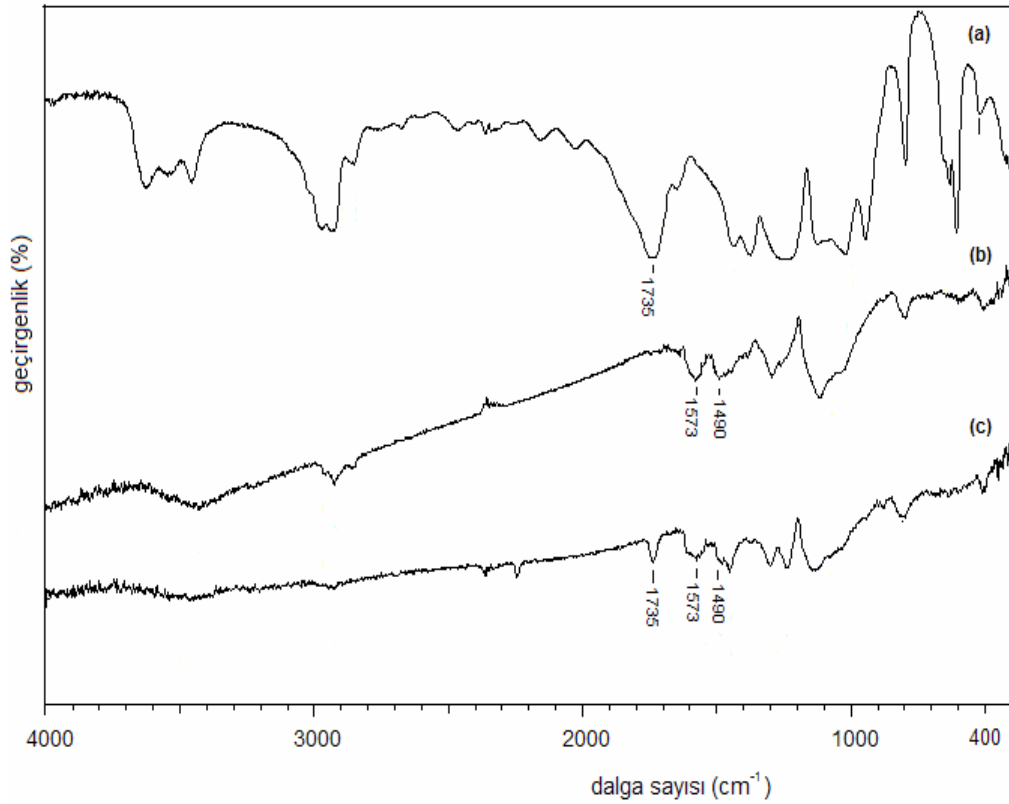
birlikte, yaklaşık 60 dk sonra her kalınlıktaki filmin iletkenliği en yüksek değerine ulaşmakta ve daha sonra fazlaca değişmemektedir.



Şekil 3. PAn/PVAc oranı kütlece 60/40 olan kompozit filmlerin iletkenliğinin film kalınlığı ve 2.0 M HCl’ de dop etme süresi ile değişimi.

3.1. FTIR Spektrumları

Saf PVAc, HCl ile dop edilmiş saf PAn ve PAn/PVAc oranı kütlece 60/40 olan iletken kompozit filmlerin FTIR spektrumları birlikte Şekil 4’ de verilmiştir. Saf PVAc spektrumunda ester C=O grubuna ait olan 1735 cm⁻¹ deki band (Şekil 4a), kompozit filmin spektrumunda gözlenmektedir (Şekil 4c). Benzer şekilde diğer bileşen olan saf PAn in benzenoid ve kinoid yapılarından kaynaklanan ve C-N ve C=N gruplarına karşılık gelen 1573 ve 1490 cm⁻¹ deki titreşim pikleri kompozit film spektrumunda da aynı frekanslarda yer almaktadır (Şekil 4b).

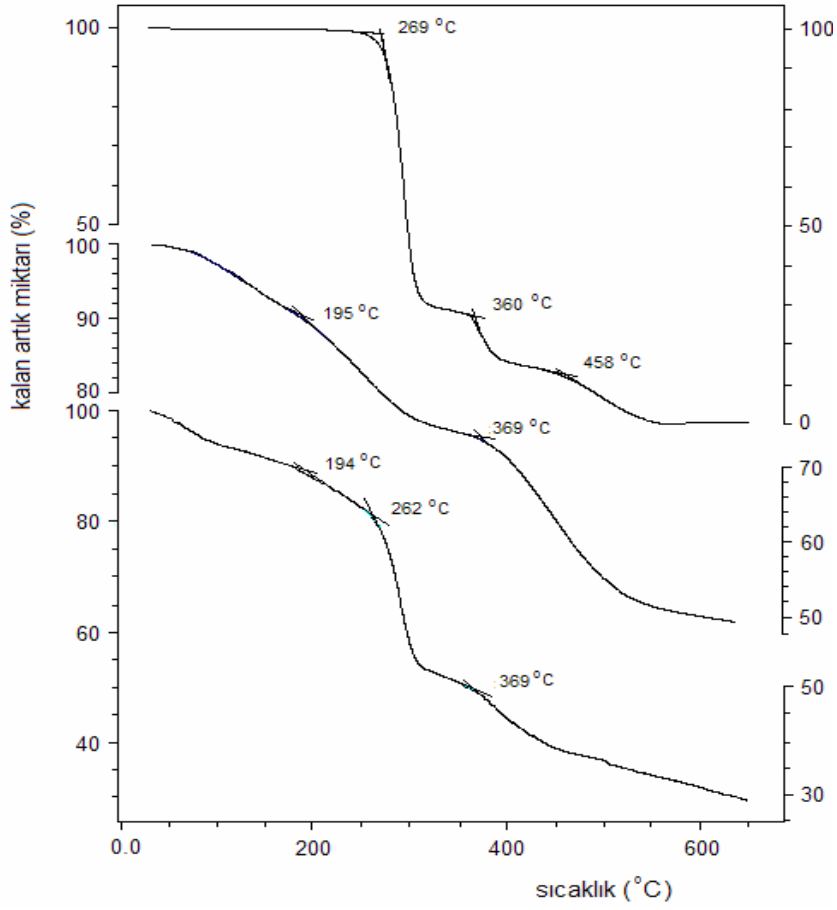


Şekil 4. (a) PVAc, (b) HCl ile dop edilmiş saf PAN ve (c) PAN/PVAc oranı kütlece 60/40 olan iletken kompozit filmin FTIR spektrumları.

3.2. TGA

Şekil 5, Saf PVAc, HCl ile dop edilmiş saf PAN ve PAN/PVAc oranı kütlece 60/40 olan iletken kompozit filmlerin termogramlarını gösterir. 30-600 °C aralığında çekilen bu voltamogramlarda PVAc (Şekil 5a) ve saf PAN (Şekil 5b) üç aşamalı kütle kaybetmektedir (Şekil 5b). PAN' nin 30-200 °C arasında verdiği 2 aşamalı kütle kaybı, film yapısındaki su ve dopantın uzaklaşmasından kaynaklanır [14]. 369 °C deki kütle kaybı ise PAN' nin bozulmasına karşılıktır.

Kompozit filmin 369 °C de başlayan ve 600 °C'e kadar devam eden kütle kaybı ise PAN bozulması ile başlayan ve PVAc polimerinin bozulmasının da etkisi ile devam eden bir kütle kaybıdır. PVAc, 600 °C hemen hemen tamamen bozunurken (Şekil 5a), bu sıcaklıkta PAN' in toplam kütle kaybı % 49 dur. Kompozitin 600 °C de gözlenen % 68 lik kütle kaybı değeri, kompozitin termal kararlılığının saf PVAc' a göre geliştiğini gösterir.



Şekil 5. (a) Saf PVAc, (b) HCl ile dop edilmiş saf PAn ve (c) PAn/PVAc oranı kütlece 60/40 olan iletken kompozit filmin termogramları.

KAYNAKLAR

- [1] Stejskal, J., Hlavata, D., Holler, P., "Trchova, M., Polyaniline prepared in the presence of various acids: a conductivity study", *Polym. Int.*, 53: 294-300 (2004).
- [2] Vecino, M., Gonzalez, I., Munoz, M.E., "Santamaria, A., et al, Synthesis of polyaniline and application in the design of formulations of conductive paints", *Poly. Adv. Tech.*, 15: 560-563 (2004).
- [3] [Niva, Q., Kakuchi, M., Tamamura, T., "Mechanical Properties of Flexible Polypyrrole-Based Conducting Polymer Alloy Films", *Polym. J.*, 19: 1293-1301 (1987).
- [4] Qin, C., Pires, A.T.N., Belfiore, A.L., "Spectroscopic investigations of specific interactions in amorphous polymer-polymer blends: poly(vinylphenol) and poly(vinyl methyl ketone)", *Macromolecules*, 24: 666-670 (1991).
- [5] Wang, H.L., Fernandez, J.E., "Conducting polymer blends: polypyrrole and poly(vinyl methyl ketone)", *Macromolecules*, 25: 6179-6184 (1992).
- [6] Radhakrishnan, S., Budger, M.V., Graham, N.B., *Polymer*, 36: 707-712 (1995).
- [7] Yang, S. and Ruckenstein, E., "Processable conductive composites of polyaniline/poly(alkyl methacrylate) prepared via an emulsion method", *Synth. Met.*, 59: 1-12 (1993).
- [8] Patil, R.C.T., Aoyanagi, M., Nakayana, K. Ogura, "Preparation and characterization of conducting polymer coating on ABS substrate", *J.Appl.Polym.Sci.*, 81: 2661- (2001).
- [9] Jia, W., Tchoudakov, R., Segal, E., Narkis, M., Siegmann A., "Electrically conductive, melt-processed ternary blends of polyaniline/dodecylbenzene sulfonic acid, ethylene/vinyl acetate, and low-density polyethylene", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 42: 3750-3758 (2004).
- [10] Erdem, E., Saçak, M. and Krakışla, M., "Synthesis and properties of oxalic acid-doped polyaniline", *Polym. Int.*, 39: 153-1159 (1996).
- [11] Karakışla, M., Saçak, M., Erdem, E. And Akbulut, U., "Synthesis and characterization of malonic acid-doped polyaniline", *J. Appl.Electrochem.*, 27: 309-316 (1997).
- [12] Wei, Y., Sun, Y., Tang, X., *J. Phys. Chem.*, 93: 4878-4885 (1989).
- [13] Karakışla, M., Erdem, E., Saçak, M., "Conductive composite films prepared using undoped polyaniline and poly(methyl methacrylate)", *Polymer Journal*, 35: 879-883, 2003.
- [14] Ruckenstein, E., Yang, S., "An emulsion pathway to electrically conductive polyaniline-polystyrene", *Synth.Met.*, 53: 283-292 (1993).