

İLETKEN POLİMER KATKILI KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE BAZI RADYOAKTİF İYONLARIN ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI

Aylin KURT

DOKTORA TEZİ KİMYA ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMMUZ 2019

Aylin KURT tarafından hazırlanan "İLETKEN POLİMER KATKILI KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE BAZI RADYOAKTİF İYONLARIN ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Bekir SARI

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet SAÇAK Kimya Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Mehlika PULAT Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN Kimya Ana Bilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 22/07/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Aylin KURT 22/07/2019

İLETKEN POLİMER KATKILI KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE BAZI RADYOAKTİF İYONLARIN ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI

(Doktora Tezi)

Aylin KURT

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2019

ÖZET

Bu doktora tez çalışmasında, kimyasal polimerleşme yöntemi ile politiyofen (PT) ve değişik kütle yüzdelerinde poli(4-stiren sülfonik asit)/cis-1,4-poliizopren/politiyofen (PSS/PI/PT) özgün üclü kompozitleri sentezlendi. PT sentezinde yükseltgen olarak demir (III) klorür kullanıldı ve monomer/yükseltgen mol oranı 1:4 olarak alındı. PT %89 verimle sentezlendi. Elde edilen PT ve üçlü kompozitler çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edildi. Polimer ve üçlü kompozitlerin iletkenlikleri dört nokta tekniği ile oda sıcaklığında ve farklı sıcaklıklarda ölçüldü. Oda sıcaklığında PT'nin iletkenliği 4,2x10⁻⁴ S cm⁻¹ olarak ölçüldü. FTIR analizi ile PT ve üçlü kompozitlerin sentezini doğrulayan bandlar elde edildi. Gouy terazisi ölçümlerinden PT ve kompozitlerin polaron yapıda olduğu belirlendi. Sentezlenen PT ve PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelendi ve genel olarak gözenekli ve süngerimsi yapının hakim olduğu gözlendi. Termogravimetrik Analiz (TGA) ile PT ve üçlü kompozitlerin ısıl özellikleri incelendi. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizlerinden PT ve kompozitlerin kristal yapısı incelendi ve amorf vapıda oldukları tespit edildi. Sentezlenen kompozitlerin pH, sıcaklık, süre ve adsorbant miktarı gibi adsorpsiyon parametreleri belirlendi ve optimize edildi. Üçlü kompozitlerin belirlenen adsorpsiyon koşullarında Sr-90 ve Pb-210 radyoizotoplarını adsorplama kapasiteleri belirlendi.

Bilim Kodu	:	20115
Anahtar Kelimeler	:	Politiyofen, poli(4-stiren sülfonik asit), cis-1,4-poliizopren, adsorpsiyon, radyoaktivite
Sayfa Adedi	:	137
Danışman	:	Prof. Dr. Bekir SARI

PREPARATION OF COMPOSITES DOPED WITH CONDUCTING POLYMER, CHARACTERIZATION AND USING THEM IN ADSORPTION OF SOME RADIOACTIVE IONS

(Ph. D. Thesis)

Aylin KURT

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2019

ABSTRACT

In this Ph. D. thesis, the polythiophene (PT) and poly(4-sytrene sulphonic acid)/cis-1,4polyisoprene/polythiophene (PSS/PI/PT) original ternary composites at different mass percentages were synthesized by chemical polymerization method. Iron (III) chloride was used as the oxidant in PT synthesis and monomer/oxidant mole ratio was taken as 1:4. PT was synthesized in 89% yield. The resulting PT and ternary composites were characterized by using various techniques. The conductivity of the polymer and ternary composites have been measured at room temperature and different temperatures by four probe technique. The conductivity of PT was measured as 4,2x10⁻⁴ S cm⁻¹ at room temperature. Bands confirming the synthesis of PT and ternary composites were obtained by FTIR analysis. It was determined that PT and composites were polaron from Gouy scale measurements. The surface morphology of the synthesized PT and PSS/PI/PT ternary composites was examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and it was observed that the porous and spongy structure was dominant in general. Thermal properties of PT and ternary composites were investigated by Thermogravimetric Analysis (TGA). From X-Ray Diffraction (XRD) Analysis, the crystal structures of PT and composites were examined and found to be amorphous. Adsorption parameters such as pH, temperature, time and amount of adsorbent were determined and optimized for the synthesized composites. Under the determined adsorption conditions, adsorption capacities of the ternary composites were determined for Sr-90 and Pb-210 radioisotopes.

Science Code	:	20115
Key Words	:	Polythiophene, poly (4-styrene sulphonic acid), cis-1,4-polyisoprene, adsorption, radioactivity
Page Number	:	137
Supervisor	:	Prof. Dr. Bekir SARI

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin hazırlanması ve yürütülmesinde, değerli bilgilerini ve kıymetli zamanını benimle paylaşan, her türlü fedakarlık ve yardımı esirgemeyen, her daim örnek alacağım Saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Bekir SARI'ya teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum. Bu tez çalışmasının yürütülmesinde desteklerinden dolayı Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet SAÇAK ve Sayın Hocam Prof. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK'e teşekkür ederim.

Çalışmam süresince vakit ayırıp deneyimlerini benimle paylaşan Yüksek Kimyager Serpil EŞSİZ'e ve her türlü desteğini benden esirgemeyen Kimyager Ayşenur ASLAN'a sonsuz sevgimi ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu tez kapsamında sentezlediğim polimer ve kompozitlerin tanecik boyutunu belirlemede destek olan Sayın Hocam Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a ve ölçümleri gerçekleştiren Arş. Gör. Gökçe ÇALIŞ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her daim yanımda olan ve bu doktora çalışmamı tamamlayabilmek için beni sürekli motive eden canım annem Nezahat ÖZGÜN'e, canım babam İbrahim ÖZGÜN'e ve görev yaptığım kurumda manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen tüm çalışma arkadaşlarıma sonsuz sevgimi ve şükranlarımı sunuyorum.

Bu tez çalışmamın başından sonuna kadar maddi ve manevi her türlü yardımı benden esirgemeyen, yoğun ve stresli geçen zamanlarda bana sabır gösterdiği için eşim Fatih KURT'a, huzurlu bir ortamda çalışmamı sağlayan canım oğullarım Yiğitalp ve Gökalp'e sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca bu tez çalışmasına verdiği destekten dolayı Türkiye Atom Enerjisi Kurumu'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. İletken Polimerler	3
2.1.1. İletken polimerlerde doping işlemi	5
2.1.2. Soliton, polaron ve bipolaron yapıları	6
2.1.3. Atlama (hopping) olay1	7
2.1.4. İletken polimerlerin sınıflandırılması	8
2.1.5. İletken polimerlerin sentez yöntemleri	9
2.1.6. İletken polimerlerin kullanım alanları	10
2.1.7. Politiyofen	11
2.1.8. Poli(4-stiren sülfonik asit)	14
2.1.9. Cis-1,4-poliizopren	15
2.2. Radyoaktivite	16
2.2.1. Radyasyon	18
2.2.2. Radyoaktif bozunma	22

Sayfa

2.2.3. Radyoaktivite birimleri		
2.2.4. Radyasyon ölçüm sistemleri	25	
2.2.5. Radyasyonun biyolojik etkileri	29	
2.3. Adsorpsiyon	32	
2.3.1. Adsorpsiyona etki eden faktörler	33	
2.3.2. Adsorpsiyon türleri	34	
2.3.3. Adsorpsiyon termodinamiği	35	
2.3.4. Adsorpsiyon izotermleri	36	
2.3.5. Adsorpsiyon denklemleri	38	
2.3.6. Adsorpsiyonun kullanım alanları	42	
3. MATERYAL VE METOT	45	
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler	45	
3.1.1. Kimyasal maddeler	45	
3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler	46	
3.2. Politiyofen Sentezi	50	
3.3. PSS/PI/PT Üçlü Kompozitlerin Sentezi	51	
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	53	
4.1. PT ve PSS/PI/PT Üçlü Kompozitlerin Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yığın Yoğunluk Tayini Sonuçları	53	
4.2. İletkenlik ölçümleri	55	
4.2.1. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) üçlü kompozitin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları	55	
4.2.2. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) üçlü kompozitin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları	55	
4.2.3. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) üçlü kompozitin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları	56	

Sayfa

4.3. Zeta-Sizer Tanecik Boyutu Ölçümü Sonuçları	57
4.4. FTIR Analizi Sonuçları	58
4.4.1. Tiyofen ve PT'nin FTIR analizi sonuçları	58
4.4.2. Homopolimerler ve PSS/PI/PT kompozitlerin FTIR analizi sonuçları	59
4.5. Adsorpsiyon Deneyleri	60
4.5.1. Sr ²⁺ miktarının değiştirilmesi	63
4.5.2. pH'nın etkisi	69
4.5.3. Sürenin etkisi	75
4.5.4. Sıcaklığın etkisi	80
4.5.5. Adsorbantın (kompozitin) etkisi	85
4.5.6. Sr-90 aktivitesinin etkisi	91
4.5.7. Pb-210 aktivitesinin etkisi	98
4.6. PT ve PSS/PI/PT Üçlü Kompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları	102
4.7. PI, PT ve Üçlü Kompozitlerin Termogravimetrik (TGA) Analiz Sonuçları	105
4.8. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları	109
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	113
KAYNAKLAR	115
EKLER	125
EK-1. PT ve kütlece farklı yüzdelerde PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin Zeta- Sizer tanecik boyutu ölçüm sonuçları	126
EK-2. PT, PSS, PI ve kütlece farklı yüzdelerde PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin FTIR spektrumları	130
EK-3. PT, PI ve kütlece farklı yüzdelerde PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin TGA eğrileri	132

	Sayfa
ÖZGEÇMİŞ	136



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri	5
Çizelge 2.2. Radyasyon terimleri ve birimleri	24
Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler	45
Çizelge 4.1. PT ve PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yığın yoğunluk değerleri	53
Çizelge 4.2. PT ve üçlü kompozitlerin tanecik boyutu ölçüm sonuçları	57
Çizelge 4.3. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin Sr ²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi sonuçları	64
Çizelge 4.4. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin Sr ²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi sonuçları	65
Çizelge 4.5. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin Sr ²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi sonuçları	67
Çizelge 4.6. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin pH ile adsorpsiyon değişim sonuçları	69
Çizelge 4.7. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin pH ile adsorpsiyon değişim sonuçları	71
Çizelge 4.8. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin pH ile adsorpsiyon değişim sonuçları	72
Çizelge 4.9. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin süre ile adsorpsiyon değişim sonuçları	75
Çizelge 4.10. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin süre ile adsorpsiyon değişim sonuçları	76
Çizelge 4.11. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin süre ile adsorpsiyon değişim sonuçları	78
Çizelge 4.12. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin sıcaklık ile adsorpsiyon değişim sonuçları	80
Çizelge 4.13. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin sıcaklık ile adsorpsiyon değişim sonuçları	81

Çizelge

Sayfa

Çizelge 4.14.	PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin sıcaklık ile adsorpsiyon değişim sonuçları	83
Çizelge 4.15.	PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin adsorbant miktarı ile adsorpsiyon değişim sonuçları	85
Çizelge 4.16.	PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin adsorbant miktarı ile adsorpsiyon değişim sonuçları	86
Çizelge 4.17.	PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin adsorbant miktarı ile adsorpsiyon değişim sonuçları	88
Çizelge 4.18	. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin Sr-90 aktivitesi ile adsorpsiyon değişim sonuçları	92
Çizelge 4.19.	PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin Sr-90 aktivitesi ile adsorpsiyon değişim sonuçları	94
Çizelge 4.20.	PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin Sr-90 aktivitesi ile adsorpsiyon değişim sonuçları	95
Çizelge 4.21.	Kompozitlerin optimize edilen adsorpsiyon koşulları ve maksimum % adsorpsiyon değerleri	97
Çizelge 4.22.	PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin Pb-210 aktivitesi ile adsorpsiyon değişim sonuçları	99
Çizelge 4.23.	PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin Pb-210 aktivitesi ile adsorpsiyon değişim sonuçları	100
Çizelge 4.24.	PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin Pb-210 aktivitesi ile adsorpsiyon değişim sonuçları	101
Çizelge 4.25.	PI, PT ve üçlü kompozitlerin TGA analizi sonuçları	106

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İletkenlik cetveli	4
Şekil 2.2. Polimerlerin yükseltgenme-indirgenme tepkimesi	6
Şekil 2.3. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması	8
Şekil 2.4. İletken polimerlerin kullanım alanları	10
Şekil 2.5. PT'nin molekül yapısı	11
Şekil 2.6. FeCl3 dopantı ile tiyofenin kimyasal polimerleşme tepkimesi	11
Şekil 2.7. Tiyofenin polimerleşme mekanizması	13
Şekil 2.8. PSS'nin molekül yapısı	14
Şekil 2.9. PI'nın molekül yapısı	15
Şekil 2.10. Kararlı çekirdeklere ait kararlılık kuşağı ve kararlı izotopların oluşturduğu bant	17
Şekil 2.11. Radyoaktif seriler	18
Şekil 2.12. Radyasyon çeşitleri	19
Şekil 2.13. Alfa bozunma tepkimesi	20
Şekil 2.14. Beta (-) bozunma tepkimeleri	20
Şekil 2.15. Beta (+) bozunma tepkimesi	20
Şekil 2.16. Gama ışıma tepkimesi	21
Şekil 2.17. Radyasyonun giricilikleri	22
Şekil 2.18. Radyoaktif bozunma dengeleri	23
Şekil 2.19. İyon odası dedektörü	25
Şekil 2.20. Sintilasyon dedektörü	27
Şekil 2.21. Sintilasyon vialinden sinyal alımı	27

Şekil Sa	ıyfa
Şekil 2.22. Sr-90'ın radyoaktif bozunmasının şematik gösterimi	30
Şekil 2.23. Sıvı sintilasyon spektrometresinde elde edilen Sr-90/Y-90'ın spektrumları	31
Şekil 2.24. Pb-210'un radyoaktif bozunmasının şematik gösterimi	32
Şekil 2.25. Adsorpsiyonun şematik gösterimi	33
Şekil 2.26. Adsorpsiyon türleri	35
Şekil 2.27. Adsorpsiyon izotermlerinin karakteristik tipleri	37
Şekil 2.28. Freundlich adsorpsiyon izotermi	38
Şekil 2.29. Adsorpsiyonun kullanım alanları	42
Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü	47
Şekil 3.2. PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin sentez basamakları	52
Şekil 4.1. PT'nin polaron yapısı	54
Şekil 4.2. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) üçlü kompozitin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi	55
Şekil 4.3. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) üçlü kompozitin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi	56
Şekil 4.4. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) üçlü kompozitin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi	57
Şekil 4.5. Tiyofen'in ve PT'nin FTIR spektrumları	58
Şekil 4.6. PI, PSS, PT ve PSS/PI/PT üçlü kompozitinin FTIR spektrumları	59
Şekil 4.7. (a-e). Adsorpsiyon için kullanılan malzeme ve cihazlar	62
Şekil 4.8. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh altı) Sr ²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi.	64
Şekil 4.9. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh üstü) Sr ²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi	65
Şekil 4.10. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh altı) Sr ²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi	66
Şekil 4.11. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh üstü) Sr ²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi	66

xv

Şekil 4.12.	PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh altı) Sr ²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi	67
Şekil 4.13.	PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh üstü) Sr ²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi.	68
Şekil 4.14.	PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh altı) pH ile adsorpsiyon değişimi	69
Şekil 4.15.	PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh üstü) pH ile adsorpsiyon değişimi	70
Şekil 4.16.	PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh altı) pH ile adsorpsiyon değişimi	71
Şekil 4.17.	PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh üstü) pH ile adsorpsiyon değişimi	72
Şekil 4.18.	PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh altı) pH ile adsorpsiyon değişimi	73
Şekil 4.19.	PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh üstü) pH ile adsorpsiyon değişimi	73
Şekil 4.20.	PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh altı) süre ile adsorpsiyon değişimi	75
Şekil 4.21.	PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh üstü) süre ile adsorpsiyon değişimi	76
Şekil 4.22.	PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh altı) süre ile adsorpsiyon değişimi	77
Şekil 4.23.	PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh üstü) süre ile adsorpsiyon değişimi	77
Şekil 4.24.	PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh altı) süre ile adsorpsiyon değişimi	78
Şekil 4.25.	PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh üstü) süre ile adsorpsiyon değişimi	79
Şekil 4.26.	PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh altı) sıcaklık ile adsorpsiyon değişimi	80
Şekil 4.27.	PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh üstü) sıcaklık ile adsorpsiyon değişimi	81

xvi

Şekil 4.28. PSS/P adsorp	'I/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh altı) sıcaklık ilepsiyon değişimi	32
Şekil 4.29. PSS/P adsorp	PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh üstü) sıcaklık ile osiyon değişimi	32
Şekil 4.30. PSS/P adsorp	PI/PT (%51/%31/%19) kompozitin (35 mesh altı) sıcaklık ile osiyon değişimi	33
Şekil 4.31. PSS/P adsorp	PI/PT (%51/%31/%19) kompozitin (35 mesh üstü) sıcaklık ile osiyon değişimi	34
Şekil 4.32. PSS/P ile ads	PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh altı) adsorbant miktarısorpsiyon değişimi	35
Şekil 4.33. PSS/P ile ads	PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh üstü) adsorbant miktarı sorpsiyon değişimi 8	36
Şekil 4.34. PSS/P ile ads	'I/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh altı) adsorbant miktarısorpsiyon değişimi	37
Şekil 4.35. PSS/P ile ads	PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh üstü) adsorbant miktarısorpsiyon değişimi	37
Şekil 4.36. PSS/P ile ads	'I/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh altı) adsorbant miktarısorpsiyon değişimi	38
Şekil 4.37. PSS/P ile ads	PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh üstü) adsorbant miktarısorpsiyon değişimi	39
Şekil 4.38. PT ve	PSS polimer zincirlerinin Sr ²⁺ iyonları ile etkileşimi) 0
Şekil 4.39. PSS/P adsorp	PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh altı) aktivite ile osiyon değişimi	93
Şekil 4.40. PSS/P adsorp	PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh üstü) aktivite ile osiyon değişimi	93
Şekil 4.41. PSS/P adsorp	PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh altı) aktivite ile osiyon değişimi	94
Şekil 4.42. PSS/P adsorp	PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh üstü) aktivite ile osiyon değişimi	95
Şekil 4.43. PSS/P adsorp	PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh altı) aktivite ile osiyon değişimi	96

Şekil

xvii

Şekil 4.44.	PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh üstü) aktivite ile adsorpsiyon değişimi.	96
Şekil 4.45.	PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin Pb-210 aktivitesi ile adsorpsiyon değişimi	99
Şekil 4.46.	PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin Pb-210 aktivitesi ile adsorpsiyon değişimi	100
Şekil 4.47.	PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin Pb-210 aktivitesi ile adsorpsiyon değişimi	101
Şekil 4.48.	PI ve PT'nin TGA eğrileri	106
Şekil 4.49.	PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin TGA eğrileri	107
Şekil 4.50.	PT'nin X-ışını kırınımı spektrumu	109
Şekil 4.51.	%19 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin X-ışını kırınımı spektrumu	110
Şekil 4.52.	%28 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin X-ışını kırınımı spektrumu	110
Şekil 4.53.	%38 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin X-ışını kırınımı spektrumu	111

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	yfa
Resim 4.1. PT'e ait SEM Fotoğrafi (550X ve 1500X)	103
Resim 4.2. %38 PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitin SEM fotoğrafı (1000X ve 1500X)	104
Resim 4.3. %28 PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitin SEM fotoğrafı (1000X ve 1500X)	104
Resim 4.4. %19 PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitin SEM fotoğrafı (1000X ve 1500X)	105

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar		
σ	İletkenlik		
σο	İletkenlik sabiti		
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı		
k	Boltzmann sabiti		
Ea	Aktifleşme enerjisi		
μі	Taşıyıcı mobilitesi		
ni	Yük taşıyıcı türlerin sayısı		
εi	Taşıyıcı üzerindeki yük		
J	Akım yoğunluğu		
Е	Elektrik alan		
Xg	Gram manyetik duyarlılık		
Tb	Başlangıç bozunma sıcaklığı		
T _{mak}	Maksimum bozunma sıcaklığı		
Ts	Bozunmanın sonlandığı sıcaklık		
$T_{d(1/2)}$	Yarı ömür sıcaklığı		
Tr	Bozunmadan kalan madde miktarı		
°C	Derece Celsius		
S	Siemens		
Т	Mutlak sıcaklık		
V	Potansiyel, gerilim		
t1/2	Yarılanma süresi		
Kısaltmalar	Açıklamalar		
A A	A 1-111-11-14		

AAm	Akrilamit
AC	Alternatif akım
PI	Cis-1,4-poliizopren

Kısaltmalar	Açıklamalar
FeCl ₃	Demir (III) klorür
DC	Doğru akım
FTIR	Fourier transform infrared spektrometresi
PAn	Polianilin
PBT	Polibitiyofen
PSS	Poli(4-stiren sülfonik asit)
PFu	Polifuran
P2ClAn	Poli(2-kloroanilin)
PPP	Poli(p-fenilen)
РРу	Polipirol
PS	Polistiren
РТ	Politiyofen
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PVA	Poli(vinil alkol)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışını kırını kırınımı

1. GİRİŞ

Polimerler; çok sayıda monomer adı verilen küçük moleküllerin kimyasal bağlarla bir araya gelerek oluşturdukları uzun zincirli yapılardır. Polimerler hafif, ucuz, işlenmesi kolay, değişik mekanik özelliklere sahip, dekoratif amaçlı kullanılabilen, inert ve korozif olmayan materyaller oldukları için sadece kimya biliminin değil makine, tekstil, fizik ve endüstri mühendisliği alanlarının da ilgisini oldukça çekmektedir. Artık polimerler tek başına kullanılmaktansa kompozit, blend veya kopolimerleri hazırlanarak istenen özellikte yeni malzemeler üretilmektedir. Kompozit veya blend hazırlamadaki amaç, farklı maddelerin iyi özelliklerini bir malzeme altında toplayabilmektir [1].

Gelişen teknoloji ile birlikte polianilin (PAn), polipirol (PPy) ve politiyofen (PT) gibi iletken polimerlerin optik, elektronik ve diğer endüstriyel uygulama alanları da çeşitlilik kazanmaktadır. Diğer iletken polimerlerde olduğu gibi PT'nin çözünme ve işlenme güçlükleri nedeniyle uygulama alanları sınırlı kalmaktadır. PT'nin modifiye edilmesi amacıyla; poli(vinil klorür) (PVC) üzerine kimyasal ve elektrokimyasal olarak PT aşılanarak kopolimerleri hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir [2]. Sentezlenen kopolimerin iletkenliği PT'nin iletkenliğinden daha düşük çıkmasına rağmen çözünürlük ve işlenebilme özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir. Eşsiz ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada [3], PPy ve poli(vinil asetat)/polistiren/polipirol (PVAc/PS/PPy) üçlü kompozitleri kimyasal yöntemle sentezlenmiş, elde edilen sıcaklık duyarlı, katlanabilen üçlü kompozitler çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Gün geçtikçe uygulama alanları artan polimerlerin filmleri, membranları veya jelleri hazırlanarak adsorplama kapasiteleri incelenmektedir. Örneğin bir çalışmada [4]; akrilamit (AAm)'in 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS) ve bentonit (Bent) gibi bir kil ile polimerleştirilip polielektrolit kompozit hidrojelleri hazırlanarak Uranil (UO2²⁺) iyonunu adsorplama özellikleri incelenmiştir. Nükleer enerji kullanımı sırasında veya nükleer patlamalar sonrası oluşan yağışlar, suları kirletebilmektedir. Bu radyoaktif kirliliğin tespitinde polimerik membranlar kullanılmaktadır. Bir çalışmada [5], yeraltı sularından Radyum izotopunun uzaklaştırılması için stiren-divinilbenzen jeli kullanılmıştır.

2005 yılında tamamlanan bir doktora tez çalışmasında [6], Türkiye'deki kil örnekleri üzerinde radyoaktif izleme tekniği kullanılarak Sezyum-137 izotopunun adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Adsorbant miktarının, çözelti başlangıç derişiminin, parçacık büyüklüğünün, temas süresinin ve yapının adsorpsiyona etkileri araştırılmıştır.

Bir başka çalışmada [7], uzun ömürlü radyonüklitlerin sulardan ayrıştırılmasında polimerik elyaf materyaller sorbent olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre lifli ve gözenekli yapıdaki sorbentlerin, nükleer tesislerde meydana gelen kazalar sonucu açığa çıkan uzun ömürlü radyonüklitlerin uzaklaştırılmasında etkili oldukları gözlemlenmiştir.

Bu doktora tez çalışmasında, politiyofen (PT) iletken polimeri ile literatürde rastlanmayan değişik kütle oranlarında PT içeren poli(4-stiren sülfonik asit)/cis-1,4-poliizopren/politiyofen (PSS/PI/PT) üçlü kompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan polimer ve kompozitler çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu kompozitler toz halde Stronsiyum-90 (Sr-90) ve Kurşun-210 (Pb-210) radyoizotoplarını içeren sular ile temas ettirilerek, radyoaktif iyonların toz haldeki kompozit yüzeyine adsorpsiyonu incelenmiştir. Radyoizotopların ne kadarının adsorplandığını belirlemek amacıyla toplam alfa/beta ve beta sayıcıları kullanılmıştır.

Bu çalışmada, sentezlenen kompozit elemanlarından PT; yapısında delokalize olabilen π orbitallerinin bulunması, dopinglendiğinde yüksek iletkenlik göstermesi, elektriksel özellikleri ve çevresel kararlılıklarından dolayı tercih edilmiştir. Diğer kompozit elemanı cis-1,4-poliizopren (PI) doğal kauçuk yapısında olup, elastomer özellik göstermektedir. Kompozit yapısına esneklik kazandıracağı için kullanılmıştır. Polielektrolit yapıdaki poli(4-stiren sülfonik asit) (PSS) ise, kompozit yapısında iyonik etkileşimin oluşmasına katkıda bulunmuştur. Bu etkileşim sayesinde üçlü kompozitlerin radyoaktif iyonları (Sr-90 ve Pb-210) adsorplama özellikleri incelenerek adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerler

Çok eski yıllardan beri polimerler yalıtkan makro moleküller olarak düşünülmekteydi. Bilim adamlarının yaptığı çalışmalar sonucunda konjuge iletken polimerler, yük transfer polimerleri, iyonik olarak iletken polimerler ve iletkenle katkılanmış polimerler olmak üzere dört ana yarı iletken polimer sınıfı geliştirilmiştir [8]. İletken dolgulu polimerler ilk önce 1930'da korona deşarjının önlenmesi için yapılmıştır [9]. İletken polimerlerin gelişmesindeki anahtar bir buluş, 1960 yılında inorganik polimer poli(sülfür nitrit)'in bir metal gibi yüksek iletkenliğe sahip olduğunun keşfi oldu. 1970'lerin ortalarına gelindiğinde Shirakawa tarafından tesadüfen elektrik iletebilen ilk polimer olan Poliasetilen üretildi [10]. İletken polimerlerin buluşunu ve geliştirilmesini sağlayan MacDiarmid, Shirakawa ve Heeger 2000 yılındaki Kimya Nobel Ödülü'nü almaya hak kazanmışlardır [10-12]. İletken polimer çalışmaları, tamamen yeni bilimsel kavramlar ve yeni teknolojiler için potansiyel üretmiştir.

Elektriksel özellikler, tersinir doping-deoping işlemleri, kontrol edilebilir kimyasalelektrokimyasal özellikler ve basit işlenebilirlik gibi olağanüstü özellikleri nedeniyle; poliasetilen (PA), polianilin (PAn), polipirol (PPy), poli(p-fenilen)ler (PPP), politiyofen (PT), ve polifuran (PFu) gibi iletken polimerler nanoteknoloji alanındaki çalışmalarda bilim adamlarının dikkatini çekmiştir [13-15].

İletkenlik elektronların serbestçe hareket etme özelliği olup, iyonik ve elektriksel iletkenlik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İyonik iletkenlik, katı bir elektrolitin sıvı içerisinde çözünmesi sonucu oluşan iyonik hareketliliktir. Elektrolit olarak kullanılan materyaldeki anyon veya katyonların her ikisi veya biri, polimer zincirindeki gruplara zayıfça bağlanarak iyonların polimer zincirleri arasında taşınmasını sağlar. Ortama elektriksel bir potansiyel uygulanırsa tek yönde ilerleyen iyon hareketi ile iyonik iletkenlik oluşacaktır.

Elektriksel iletkenlik; akım, sıcaklık, zaman, dış atmosfer ve potansiyele bağlıdır. Metaller, yarı iletkenler ve konjuge polimerler elektriksel iletkenlere örnek olarak verilebilir. Elektriksel iletkenlik sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir (Eş. 2.1).

$$\sigma = \sigma_o e^{-Ea/kT}$$

Arrhenius tipindeki bu eşitlikte, σ : İletkenlik (S cm⁻¹), σ_0 : Sabit, E_a: Aktifleşme enerjisidir. Bu enerjideki değişiklikler polimerlerde sıklıkla camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir. k: Boltzmann sabiti, T: Mutlak sıcaklıktır.

Elektriksel iletkenlik Band Teorisi ile açıklanmaktadır. Band Teorisine göre atom veya moleküllerin değerlik elektronlarının bulunduğu orbitaller, bağ yapan ve yapmayan orbitalleri oluştururlar. Bu orbitaller iki enerji seviyesine ayrılarak değerlik ve iletkenlik bandlarını meydan getirirler. Yalıtkan bir maddede değerlik bandı elektronlarla tamamen dolu ve iletkenlik bandı ile arasındaki enerji farkı büyüktür. Metallerde ise bu iki enerji bandı üst üste geldiği için elektronlar kolayca hareket edebilecek ve böylece iletkenlik sağlanmış olacaktır. Buna göre metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip olan polimerlere iletken polimerler denir. Bu tür polimerlerde iletkenliğin büyüklüğü, yük taşıyıcıların sayısı (n_i), her bir taşıyıcının üzerindeki yük (ϵ_i) ve taşıyıcının mobilitesi ile doğru orantılıdır (Eş. 2.2).

$$\sigma = \sum \mu_i \, n_i \, \varepsilon_i \tag{2.2}$$

İletken polimerlerin karakteristik özelliği konjuge moleküller olmalarıdır. Polimer zinciri boyunca delokalize olabilen π elektronları içermektedirler. Polikonjuge polimerlerin iletkenliği 1,0x10⁻⁶-1,0x10² S cm⁻¹ aralığında değişmektedir [16].



Şekil 2.1. İletkenlik cetveli

2.1.1. İletken polimerlerde doping işlemi

Konjuge π bağlarına sahip olmak polimeri iletken yapmak için tek başına yeterli değildir. Konjuge polimerlerin uygun reaktiflerle indirgenme veya yükseltgenme işlemlerine *doping* denir. İletkenlik doping yoluyla şu şekilde sağlanmaktadır: Konjuge polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılır ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verir. Bu işlemler sırasıyla yükseltgenmeye karşılık olmak üzere *p*-*doping*, indirgenmeye karşılık olmak üzere *n*-*doping* olarak adlandırılır. Polimerik bir maddeye alıcı (akseptör) veya verici (donör) bir maddenin ilave edilmesi de, doping yapmanın başka bir tanımıdır.

Polimer	Үарізі	Keşfedilme Tarihi	Doping Yöntemi	İletkenliği (S cm ⁻¹)
Poliasetilen		1977	Kimyasal Elektrokimyasal (AsF5, I2, Li, K)	10 ³ -1,7x10 ⁵
Poli (p-fenilen)		1979	(AsF ₅ , Li, K)	10 ² -10 ³
Polipirol		1979	Elektrokimyasal	10 ² -7,5x10 ³
Politiyofen		1981	Elektrokimyasal	10-10 ³

Çizelge 2.1. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri [8]

Bazı iletken polimerlerin çeşitli kimyasal maddelerle doping edilmiş iletkenlik değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Katkılama işleminde doping molekülleri polimer atomlarıyla yer değiştirmez, yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerinde yardımcı olurlar. Doping yapıcı maddeler veya dopantlar ya güçlü indirgen ya da güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler [17]. İletken polimerleri katkılama işlemi farklı yöntemlerle gerçekleştirilmektedir:

- Gaz fazında katkılama,
- Çözelti ortamında katkılama,
- Elektrokimyasal katkılama,
- Radyasyon kaynaklı katkılama,
- İyon-değişimi katkılamadır.

Maliyeti daha az olduğu için ilk üç yöntem daha çok kullanılmaktadır. Gaz fazında katkılama işleminde, vakum altındaki polimer katkı maddesinin buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında katkılama işleminde ise; katkı maddesinin çözünebildiği bir çözücü kullanılmalıdır [18].

2.1.2. Soliton, polaron ve bipolaron yapıları

Bir polimerlere doping işlemi kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle yapılır. Yükseltgenme-indirgenme tepkimesi Şekil 2.2'deki gibi gösterilebilir.

$$P_n \xrightarrow{y \ddot{u} k/A^-} [P_n^+ A^-] \xrightarrow{y \ddot{u} k/A^-} [P^{2+}_2 A^-]$$

ind

Şekil 2.2. Polimerlerin yükseltgenme-indirgenme tepkimesi

Burada P_n, polimer zincirinin bir kısmını gösterir. İlk basamak polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu gösterir. İkinci basamak ise, ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon veya dianyonun oluştuğu bipolaron oluşumudur.

Soliton, polaron ve bipolaron yapılarını kısaca şöylece özetleyebiliriz: İletkenlik doping (katkılama) yoluyla arttırılmaktadır. AsF₅, Br₂, I₂ ya da HClO₄ gibi p-doping maddeleri kontrollü olarak ilave edildiğinde yapıdan bir elektron koparılır ve pozitif bir soliton veya nötral bir soliton oluşturulur.



Negatif bir solitonda; polimer, verici bir molekül ile veya n-doping maddesi ile muamele edilir ve bu muamele sonucunda orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilave edilmiş olunur. Oluşan soliton yapıları içinde, farklı monomer birimleri üzerindeki yük dağılımı karbenyumu (karbokatyon) kararlı kılar. Yüksek doping oranlarında soliton bölgeleri üst üste binme ve yeni orta enerji bandları oluşturma eğilimindedir. Bu yeni enerji bandları ile birleşerek yük odacıkları oluştururlar ve oldukça fazla bir elektron akışına izin verirler.

Solitonların aksine polaronlar ilk enerji engeli yenilmedikçe hareket edemezler. Bu sebeple atlama (hopping) hareketi yapabilirler. Bu nedenle izole edilmiş bir yük taşıyıcı bir polaron oluşturur. Bu yüklerin bir çiftine bipolaron denilir. Bipolaronlar iki radikalin birleşerek yeni bir π bağı oluşturması ile meydana gelirler. Polaronlara göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır. Poli(p-fenilen) ile diğer konjuge iletken polimerlerin çoğunda iletkenlik, polaron ve bipolaronlar sayesinde oluşur [19].

2.1.3. Atlama (hopping) olayı

İletken polimerlerde iletkenlik sadece uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmaz. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktör de rol oynamaktadır. Bu olaya atlama (hopping) denir [19].



Şekil 2.3. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması [20]

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi; kristal bir yapıda zincir üzerinde, zincirden zincire ve amorf bir bölgede zincirden zincire olmak üç şekilde olmaktadır (Şekil 2.3). Sadece b ve c gösterimlerinde hopping (atlama) olayı gözlenmektedir. Konjuge sistemlerde hopping olayının arttırılmasına çalışılmaktadır. Bu durum, son yıllarda aşı ve karışım türü polimerlerin hazırlanmasına yol açmıştır.

2.1.4. İletken polimerlerin sınıflandırılması

İletken polimerler genellikle homopolimerler, kopolimerler ve kompozitler-blendler olmak üzere üç ayrı kısımda incelenmektedir.

Homopolimerler

Tek tür merden oluşan polimerler olup polianilin, politiyofen, polipirol ve polifuran iletken homopolimerlere örnek olarak gösterilebilir. Bir çalışmada; pirol monomeri FeCl₃ dopantı ile kimyasal yöntemle polimerleştirilerek PPy homopolimeri hazırlanmıştır [21].

Kopolimerler

İki ayrı merden oluşan polimere kopolimer denir. Sarı ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada [22]; pirol ve anilin monomerlerinin çeşitli çözücü ve elektrolit içeren çözelti ortamında elektropolimerleşmesi sağlanarak polianilin üzerine polipirolün kaplanmasıyla kopolimerleri elde edilmiştir. Anilin ve N-metilpirolün monomer olarak kullanıldığı bir çalışmada [23]; homopolimer ve kopolimerler hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntem ile sentezlenerek özellikleri incelenmiştir.

Kompozit ve blendler

İletken polimerlerin mekanik ve işlenebilme özelliklerini iyileştirmek veya zayıf yönlerini tümden yok etmek için çeşitli polimerlerle kompozitleri hazırlanır. Kompozit hazırlanırken iletken bir polimer filmi diğer bir iletken veya yalıtkan polimer üzerine kaplanır. Ancak bu iki polimer tabakası üst üste değişik şekillerde yerleşebilir. Bunlardan birincisinde yüzeyler arasında herhangi bir kimyasal bağ yoktur. Bu tür yerleşmeye *bilayer* veya *ikili tabaka* denir. İkincisinde polimer tabakaları arasında kimyasal bağlanma olur. Bu türe de *blok kopolimer* denir. Üçüncü halde ise iç tabaka içine dış tabaka difüzlenerek *kompozit* oluşur.

PAn ve PPy'nin çeşitli dopantlar kullanılarak kimyasal sentez ile elde edilen kompozitlerinin süper kapasitör olarak uygulanabilirliklerine ilişkin araştırmalar da yapılmıştır [24–27].

Bu konuda yapılan bir başka çalışmada [28], polifuran (PFu) ve poli(2-kloroanilin) (P2ClAn) homopolimerlerinden oluşan kompozitler sulu ve susuz ortamda kimyasal yöntem ile sentezlenmiştir. PFu/P2ClAn kompozitinin P2ClAn/PFu kompozitinden ve homopolimerlerden ısıl olarak daha kararlı olduğu ve daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

PPy'nin yalıtkan polimerler olan poli(vinil asetat) (PVAc), polistiren (PS) ve poli(vinil klorür) (PVC) ile kimyasal olarak blendlerinin hazırlandığı bir çalışmada [29], blendlerin iletkenlik özelliğinin PPy'nin iletkenliği kadar iyi olduğu tespit edilmiş ve bu blendlerden hazırlanan filmler için gaz sensörü çalışmaları yapılmıştır.

2.1.5. İletken polimerlerin sentez yöntemleri

İletken polimerler aşağıdaki yöntemlerle sentezlenebilirler:

- 1. Kimyasal polimerleşme yöntemi
- 2. Elektrokimyasal polimerleşme yöntemi
- 3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin birlikte kullanıldığı polimerleşme yöntemi
- 4. Polimer-metal kompleksleri (Koordinasyon polimerleri)
- 5. Fotokimyasal polimerleşme yöntemi
- 6. Emülsiyon polimerleşme yöntemi

- 7. Gaz fazı polimerleşme yöntemi
- 8. Ara yüzey polimerleşme yöntemi
- 9. Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi yöntemi
- 10. Piroliz yöntemi
- 11. Plazma polimerleşme yöntemi bunlardan bazılarıdır.

2.1.6. İletken polimerlerin kullanım alanları

İletken polimerlere olan ilginin artmasıyla, iletken polimerlerin ticari uygulama alanları da genişlemektedir. Düşük kütleli olma, işlenebilme, yüksek çevresel kararlılıkta olma ve elektriği iletebilme gibi özelliklerinden dolayı klasik polimerlerle birlikte kullanılarak yeni uygulama alanları geliştirilmektedir. Şekil 2.4'te iletken polimerlerin kullanım alanları görülmektedir.



Şekil 2.4. İletken polimerlerin kullanım alanları

2.1.7. Politiyofen

Tiyofen, yapısında kükürt bulunduran beş üyeli aromatik halkalı bir monomerdir. Tiyofenin çeşitli metotlarla polimerleşmesinden elde edilen PT ve türevlerinin, elektriksel özellikleri, çevresel ve ısıl kararlılıklarından dolayı birçok uygulama alanları bulunmaktadır. PT; yapısında aromatik halkaların ard arda dizilmesi, delokalize olabilen π orbitallerine sahip olması ve kolay polimerleşebilmesinden dolayı bir çok araştırmaya konu olmuştur.



Şekil 2.5. PT'nin molekül yapısı

PT'nin kimyasal modifikasyonu için en çok kullanılan üç yaklaşım şunlardır: (i) Zincir kenarındaki β karbonuna fonksiyonel grupların eklenmesi [30], (ii) işlenebilir polimerlerle PT'nin kopolimerlerinin sentezi [31], (iii) iki yöntemin de bir arada uygulanmasıdır [32].

Çözücü olarak kloroform ve dopant olarak FeCl₃'ün kullanıldığı bir çalışmada [33], tiyofen kimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Sentezlenen PT'nin cam yüzeyinde filmleri hazırlanarak çeşitli özellikleri incelenmiştir. Yükseltgen olarak yine FeCl₃'ün kullanıldığı ve n_{monomer}/n_{yükseltgen} oranının 1/2 alındığı bir çalışmada [34]; PT'nin iletkenlik değeri 1,90x10⁻³ S cm⁻¹ olarak bulunmuş ve iletkenlik mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğü belirtilmiştir. Tiyofenin kimyasal polimerleşme mekanizması Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6. FeCl3 dopantı ile tiyofenin kimyasal polimerleşme tepkimesi

Elektrokimyasal yöntemde, monomer ilk önce yüksek oranda ayrışan bir elektrolit çözücü (susuz FeCl₃, ZnCl₂, tetra-butil amonyum perklorat gibi) içinde çözülür ve polimerleşme

Pt elektrotların yüzeyinde gerçekleşir. Uygun bir potansiyelin uygulanması ile polimerleşme reaksiyonu başlatılır [35]. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(stiren sülfonat) (PEDOT/PSS) blend çözeltilerinden PEDOT/PSS filmlerinin hazırlandığı bir diğer çalışmada [36] ise, lityum tuzları kullanılmıştır. Filmlerin elektriksel özellikleri, yapıları ve yük taşıma kapasiteleri incelenmiştir. En yüksek iletkenlik değeri 522 S cm⁻¹ ile LiClO₄ tuzu ile hazırlanan PEDOT/PSS blend filminde elde edilmiştir.

FeCl₃'ün yükseltgen olarak kullanıldığı farklı bir çalışmada [37] ise, tek duvarlı karbon nanotüpler (SMNT) üzerinde tiyofen kimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Elde edilen SWNT-PT kompozitlerinin elektriksel ve ısıl özellikleri ile yüzey morfolojileri incelenmiştir. İletkenliğin 0,41 S cm⁻¹ değeri ile PT filmlerinden oldukça yüksek olduğu, ısıl olarak PT kadar kararlı bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.

Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle PVC üzerinde tiyofenin polimerleştirilerek PVC-aşı-PT kopolimerinin sentezlendiği bir çalışmada [38], kopolimerin ortalama molekül kütlesi 62,400 g mol⁻¹ olarak belirlenmiştir. İletkenliği PT'den daha düşük bulunsa da, bu özelliğinin çözünme ve işlenebilme maliyetlerini düşüreceği öngörülmüştür.

Başka bir çalışmada [39]; polistiren (PS), poliamit (PA) ve PT'den oluşan üçlü kompozite çok katmanlı karbon nanotüpler ilave edilerek farklı bir kompozit yapısı elde edilmiştir. Bu kompozitin çeşitli yöntemlerle yapısı karakterize edilmiş ve elektriksel iletkenliğin 0,09-0,15 S cm⁻¹ aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Hazırlanan kompozitin, PT'den daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

Bakır (II) nitrat trihidrat [Cu(NO₃)_{2.}3H₂O]'ın yükseltgen olarak kullanıldığı bir çalışmada [40]; PT emülsiyon polimerleşmesi yöntemi ile sentezlenmiştir. Hazırlanan PT'nin organik bir çözücüde, cam bir substrat yüzeyinde kaplanarak filmleri hazırlanmıştır. Hazırlanan filmler, FTIR, SEM, XRD ve UV gibi çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir.



Şekil 2.7. Tiyofenin polimerleşme mekanizması

Tiyofenin kimyasal polimerleşme mekanizması Şekil 2.7'de görülmektedir. Tiyofen ve pirolün kimyasal metotla FeCl₃ yükseltgeni ve asetonitril çözücüsü ortamında polimerleşmesinden poli(tiyofen-ko-pirol) kopolimeri sentezlenmiştir [41]. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda kopolimerin süperkapasitör olarak kullanılabileceği öngörülmüştür.

Poli(3-heksiltiyofen)'in poli(metil metakrilat) ile nanofiberlerinin ve AuCl₃ ile dopinglenmiş nanofiber kompozit filmlerin hazırlandığı bir araştırmada [42]; iletkenlik, atmosferik kararlılık ve mekanik gerilim ölçümleri yapılmıştır. Nanofiber kompozit filmlerin iletkenliği 4,1 S cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Dopinglenmiş nanofiber kompozit filmlerin, nanofiberden daha kararlı olduğu tespit edilmiştir.

2.1.8. Poli (4-stiren sülfonik asit)

Şekil 2.8'de molekül yapısı görülen poli(4-stiren sülfonik asit) (PSS)'nin ortalama molekül kütlesi 75,000 olup, %18'lik sulu çözeltisi kullanılmıştır. PSS'nin birçok uygulama alanı mevcuttur. Anilinin amonyum persülfat (NH₄)₂S₂O₈ dopantı ile PSS içeren çözeltide polimerleştirilmesiyle PAn-PSS kompozitlerinin hazırlandığı bir çalışmada [43], kompozitlerin elektriksel ve ısıl davranışları incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda kompozitin; kapasitörlerdeki dielektrik malzemelerde, anahtar malzemesi olarak, nem algılamada ve mikrodalga cihazlarda kullanılabileceği öngörülmüştür. Benzer bir çalışmada da [44], PPy ve PAn homopolimerleri kimyasal yöntem ile sentezlenerek PAn-PSS kompozitleri hazırlanmıştır. Homopolimerler ve kompozitlerin elektrik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 2.8. PSS'nin molekül yapısı

Poli(stiren sülfonik asit-ko-maleik asit) (PSS-MA) kopolimerinin poli(vinil alkol) (PVA) ile iyon değiştirici elyaflarının hazırlandığı bir çalışmada [45], çapraz bağlanma derecesi ve sıcaklık ile yapının değişimi incelenmiştir. İyon değiştirici elyafların çapraz bağlanma derecesi arttıkça sudaki çözünürlüğün azaldığı tespit edilmiştir. PVA ile PSS blendlerinin süperkapasitörler için elektrot olarak kullanıldığı farklı bir çalışmada [46] ise, blendlerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Elektrolit filmin iletkenliğinin sıcaklıkla arttığı tespit edilmiş ve en yüksek iletkenlik değeri 2x10⁻² S cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Hazırlanan blend elektrotların süperkapasitör olarak oldukça kararlı şarj-deşarj döngülerine sahip olduğu ve yüksek verimlilik gösterdiği tespit edilmiştir.

PVA ve poli(vinil alkol-b-stiren sülfonik asit) polimerlerinden katyon değişim membranlarının hazırlandığı bir araştırmada [47]; membranların iyon değişim kapasiteleri, direnç ölçümleri ve su tutma kapasiteleri belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışma sonucunda; hazırlanan membranların elektrodiyaliz sistemlerinde kullanılabileceği öngörülmüştür.

2.1.9. Cis-1,4-poliizopren

Belirli bitkilerin (en önemlisi kauçuk ağacı) sütlü lateksinden üretilen doğal kauçuk cis-1,4-izoprenden (PI) (Şekil 2.9) meydana gelmektedir. Doğal kauçukta polimer zincirleri düzensiz bir konformasyona sahip iken, bir gerilim uygulandığında polimer zincirleri kristal bir yapıda düzenlenirler. Oda sıcaklığında cis-1,4-poliizopren amorf bir elastomer iken, trans-1,4-poliizopren yarı kristalin bir yapıdadır. Farklı oranlarda cis ve trans-1,4-poliizoprenlerin karıştırılmasıyla elde edilen blendlerin ısıl ve reolojik özelliklerinin incelendiği bir çalışmada [48]; her bir blend tek bir camsı geçiş sıcaklığı (Tg) göstermiştir. Bu çalışmada, cis-1,4-poliizoprenin Tg'si -62,1°C olarak tespit edilirken, trans-1,4-poliizoprenin Tg'si -67,4°C bulunmuştur.



Şekil 2.9. PI'nın molekül yapısı
Alüminyum (Al) tozu ile cis-poliizopren ve trans-poliizoprenin blendlerinin hazırlandığı çalışmada [49], ısıl ve mekanik özellikler incelenmiştir. Blendlerin yapısına katılan Al tozu miktarı arttıkça, blendlerin camsı geçiş sıcaklıklarının yükseldiği, mekanik ve ısıl özelliklerin iyileştiği belirlenmiştir. Bu durum, Al tozunun blendlerin kristalinitesini ve çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığını göstermiştir.

Poliizoprenin montmorillonit (bir çeşit kil olup mikroskobik kristal yapıda, çok yumuşak bir silikat grubudur) ile emülsiyon polimerleşmesi yöntemi kullanılarak kompozitlerinin hazırlandığı bir başka çalışmada [50] ise, mekanik özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Kompozitlerin doğal kauçuktan daha iyi çekme dayanımı, kopma noktasında uzama ve elastikiyet modülüne sahip oldukları belirlenmiştir.

2.2. Radyoaktivite

İngiliz Kimyager ve Fizikçi John Dalton 1802 yılında Modern Atom Teorisini geliştirmiştir. Bu teoride elementlerin birbiri ile nasıl bağlandıklarına açıklama getirilse de atomun bölünemezliğine dair bir varsayımı da içermekteydi. İngiliz Fizikçi Joseph John Thomson atom altı parçacıklar üzerinde çalışmalar yaptığı sırada icat ettiği katot tüpü yardımıyla 1897'de elektronu keşfetti. Bu keşif, Dalton'un atom bölünemez varsayımını çürütmüş oldu. 1895'te Wilhelm Conrad Röntgen tarafından X ışınları keşfedildi. Bu X-ışınları ve uranyum tuzlarının fosfor esanslığı üzerinde çalışmalar yapan Fransız Fizikçi Henri Becquerel uranyum tuzlarının görünmez ışınlar yaydığını fark etmiştir. Becquerel'in 1896 yılında radyoaktiviteyi buluşu, atomun proton ve elektronlardan oluştuğunu doğrulamıştır. 1902'de Marie Curie ve eşi Pierre Curie uranyum ile deney yaparken benzer ışınlara rastlamışlar ve bu deneyde polonyum ve radyumun oluştuğunu görmüşlerdir. 1911 yılında bu çalışma ile Nobel ödülü aldılar. Rutherford ise alfa parçacıkları saçılma deneyinde ve birçok deneyde radyoaktifliğin kararsız çekirdek bozunması sonucu oluştuğunu gösterdi.



Şekil 2.10. Kararlı çekirdeklere ait kararlılık kuşağı ve kararlı izotopların oluşturduğu bant

Atom çekirdeğini oluşturan proton ve nötron gibi parçacıklara *nükleon* denir. Şekil 2.10'da da görüldüğü üzere çekirdek kararlılığında en büyük faktör, atom çekirdeklerindeki *nötron/proton* (n/p) oranıdır. Küçük çekirdeklerin kararlı olabilmeleri için n/p \cong 1 olmalıyken, büyük çekirdeklerde bu oran n/p \cong 1,5 olmalıdır. Bu oran 1,5 değerinin üzerine çıktığı durumlarda çekirdek içindeki itme-çekme kuvvetlerinde denge bozulur ve bu sebeple çekirdek kararlılığında azalma görülür. Çift sayıda proton ve nötron taşıyan çekirdekler daha kararlıdır. Doğada kararlı çekirdek sayısı oldukça azdır ve bu kararsız çekirdeklerin radyoaktif ışımalar yaparak kararlı hale geçmelerine *radyoaktivite* denir. En büyük atom numarasına sahip kararlı çekirdek ²⁰⁹₈₃Bi çekirdeğidir. Bizmuttan daha yüksek atom numarasına sahip çekirdekler radyoaktiftir.

Bu kararsız çekirdekler adım adım bozunarak bir *radyoaktif seri* oluştururlar. Önce bir α (alfa) parçacığı, sonra bir α veya β (beta) parçacığı atılır ve bu atılmalar kararlı bir çekirdek oluşuncaya kadar devam eder. Son nüklit genellikle kurşun izotopudur. Şekil 2.11'de görüldüğü gibi doğal olarak bulunan nüklitlerin oluşturduğu seriler; thoryum (²³²Th), uranyum (²³⁸U) ve uranyum (²³⁵U) serileridir. Nükleer reaksiyonlarda ve laboratuvarlarda üretilen yapay seri ise neptünyum (²³⁷Np)'dur.





2.2.1. Radyasyon

Radyasyon; elektromanyetik dalga, parçacık veya foton adı verilen enerji paketleri ile enerjinin yayınımı veya aktarımıdır. Radyasyon günlük hayatımızda sıklıkla karşılaştığımız bir kavramdır. Cep telefonu, radyo ve televizyon gibi cihazlardaki iletimi sağlayan elektromanyetik dalgalar, güneş ışınları, tıpta ve endüstride görüntüleme amaçlı kullanılan bazı ışınlar yaşam boyu maruz kaldığımız radyasyon çeşitleridir.

Doğal radyasyon

Evrende kendiliğinden oluşan radyasyondur. Kozmik ışınlar, toprak ve kayaların yapısındaki radyoaktif elementlerin yaydığı ışınlar, canlıların vücudunda doğal olarak bulunan radyoizotopların (Karbon-14, Potasyum-40, Radyum-226 vb.) yaydığı ışınlar örnek olarak verilebilir.

Yapay radyasyon

İnsanların yaptığı çalışmalar sonucu elde edilen radyoaktif maddelerden yayılan radyasyondur. Radyasyonun barışçıl amaçlarla kullanılması gerekmektedir. Yapay

radyasyon; tıpta tanısal amaçlı, endüstriyel uygulamalarda, nükleer tıpta ve nükleer güç santrallerinde kullanılmaktadır.

Radyasyon bir ortamda yayılırken ortamdaki atom veya moleküllerle çarpışır. Radyasyon hedef bir atom ile etkileşerek atomdan elektron kopararak, pozitif ve negatif elektrik yüklü bir iyon çifti oluşturuyorsa bu tip radyasyona *iyonlaştırıcı radyasyon* denir. Madde ile etkileştiğinde iyonlaşma meydana getirmeyen radyasyonlara *iyonlaştırıcı olmayan radyasyon* denir. İyonlaştırıcı radyasyon, parçacık ve dalga özelliğinde olabilir. Belirli bir kütleye sahip olan α , β veya hızlandırılmış elektronlar parçacık özelliğindedir. Dalga özelliğinde olup ışık hızı ile hareket eden ve foton olarak adlandırılan enerji paketçiklerine X ve γ (gama) ışınları, radyo dalgaları, mikro dalgalar, kızılötesi (infrared), görünür ışık ve mor ötesi (ultraviyole) ışınları örnek olarak verilebilir. Şekil 2.12'de iyonlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olmayan radyasyon çeşitleri görülmektedir.



Şekil 2.12. Radyasyon çeşitleri

İyonlaştırıcı radyasyon

Şekil 2.12'de de görüldüğü gibi iyonlaştırıcı radyasyonlara alfa (α), beta (β), gama (γ), X ışınları, nötronlar ve kozmik ışınlar örnek olarak verilebilir.

Alfa bozunması

 α parçacıkları; iki proton ve iki nötrondan oluşan Helyum atomu çekirdekleri olup, temsili olarak ${}^{4}_{2}He$ şeklinde gösterilmektedir. Atom numarası 83'ten büyük olan yani kararlılık kuşağının ötesindeki elementler, kararlı n/p oranına erişmek için hem proton hem de nötron kaybedip kararlılık kuşağına ulaşmaya çalışırlar. Şekil 2.13'te Amerisyum-241'in alfa bozunma tepkimesi görülmektedir.

$$^{241}_{95}Am \rightarrow ^{237}_{93}Np + ^{4}_{2}He + 5,63 MeV$$

Şekil 2.13. Alfa bozunma tepkimesi

Beta bozunması

Kararlılık kuşağının üstündeki elementler n/p oranını azaltarak yüksek enerjili elektronlar yayınlayarak kararlı hale geçerler. Beta bozunmalarına ait tepkimeler Şekil 2.14 ve 2.15'te görülmekedir.

Beta (-) bozunması (negatron): Bir nötronun bir proton ile bir elektrona dönüşmesi olayıdır.

$${}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e$$

$${}^{45}_{20}Ca \rightarrow {}^{45}_{21}Sc + {}^{0}_{-1}e + 0,258\,MeV \qquad {}^{89}_{38}Sr \rightarrow {}^{89}_{39}Y + {}^{0}_{-1}e + 1,490\,MeV$$

Şekil 2.14. Beta (-) bozunma tepkimeleri

Beta (+) *bozunması (pozitron):* Çekirdekten elektron yerine bir pozitron ayrılır. Pozitron, bir protonun bir nötrona dönüşmesinden oluşur:

$${}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{+1}e \qquad {}^{22}_{11}Na \rightarrow {}^{22}_{10}Ne + {}^{0}_{+1}e$$

Şekil 2.15. Beta (+) bozunma tepkimesi

 α ve β bozunması sırasında birçok atom çekirdeği yüksek enerjili hale (uyarılmış) ulaşırlar. Bu tür yüksek enerjili çekirdekler, γ ışıması yardımı ile kararlı hale geçerler. Gama ışımasını yapan bir çekirdeğin atom kütle numarası ve atom numarası değişikliğe uğramaz (Şekil 2.16).

$$\begin{array}{c} ^{234}_{92}U \rightarrow \left[^{230}_{90}Th \right]^* + ^{4}_{2}He & \left[^{230}_{90}Th \right]^* \rightarrow ^{230}_{90}Th + \gamma \\ \text{uyarılmış hal} & \text{temel hal} \end{array}$$

Şekil 2.16. Gama ışıma tepkimesi

Xışınları

Isıtılan bir flamandan yayınlanan elektronların yüksek potansiyel farklar altında hızlandırılarak tungsten gibi hedef metallere çarptırılması sonucu oluşan elektromanyetik bir radyasyondur. Gama ışınları gibi giriciliği çok yüksektir.

Nötronlar

Elektriksel olarak yüksüzdürler ve giricilikleri çok yüksektir. Nükleer bir reaktörde meydana gelen reaksiyonlarda veya güneşte oluşan nükleer patlamalar sırasında kararsız atom çekirdeğinden yayınlanırlar.

Kozmik Işıma

Uzaydan dünyamıza gelen çok enerjili yüklü proton kaynaklı parçacık ışımasıdır. Bu ışıma, dünyamızı koruyan atmosferin üst katmanlarında oldukça yoğundur.

Radyasyonun giriciliği



Şekil 2.17. Radyasyonun giricilikleri

 α , β ve γ radyasyonlarının birbirlerine göre giricilik gücü (nüfuz etme) Şekil 2.17'de gösterilmektedir. α parçacıkları derinin ilk tabakası tarafından tutulurken, β parçacıkları parçacığın enerjisine bağlı olarak insan derisinin 1-2 cm derinliğinde durdurulur. γ radyasyonları çok giricidir, elden tamamen geçer ve şiddetini azaltmak için kalın beton engeller veya kurşun bloklar gereklidir.

2.2.2. Radyoaktif bozunma

Radyoaktif bir maddenin birim zamanda bozunan çekirdek sayısına *bozunma hızı* denir ve R(t) ile gösterilir. Radyoaktif bir maddenin, bir t anında N tane radyoaktif çekirdeği olsun. Birim zamanda bozunma hızı:

$$R(t) = \lambda N(t)$$
; $R = -\frac{dN}{dt}$ (λ : Birim zamanda bozunma olasılığı)

Eşitlikler birleştirilirse;

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad ; \quad N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \tag{2.3}$$

(N₀: Başlangıç anındaki (t=0) radyoaktif çekirdek sayısı)

Radyoaktif bir maddedeki radyoaktif çekirdeklerin yarısının bozunması için geçen süreye yarılanma süresi denir ve $t_{1/2}$ olarak gösterilir.

$$N\left(t_{\frac{1}{2}}\right) = N_0 \ e^{-\lambda t_{\frac{1}{2}}} \ ; \ \frac{N_0}{2} = N_0 \ e^{-\lambda t_{\frac{1}{2}}} \ ; \ e^{-\lambda t_{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2} \ ; \ t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$$
(2.4)

$$A \xrightarrow{\lambda a} B \xrightarrow{\lambda b} C \xrightarrow{\lambda c} \dots \dots \xrightarrow{\lambda y} Z$$

Yukarıdaki tepkimedeki gibi radyoaktif bir bozunmanın ilk olarak başladığı asıl çekirdeğe (A) *ana çekirdek*, ondan oluşan çekirdeğe *kız çekirdek* (B) ve kız çekirdeğin bozunmasından oluşan çekirdeğe *torun çekirdek* denir.

Ana çekirdeğin yarılanma süresi, kız ve torun çekirdeklerinkinden daha fazladır. Radyoaktif bozunma devam ettikçe kız çekirdek sayısı artar ve birim zamandaki parçalanma yani aktivite yükselir. Birim zamanda oluşan kız çekirdek sayısı, aynı sürede bozunan ana çekirdek sayısına ulaştığında *radyoaktif denge*ye ulaşılır [52].



Şekil 2.18. Radyoaktif bozunma dengeleri

Ana çekirdeğin yarılanma süresi, kız çekirdeğinin yarılanma süresinden kısaysa, radyoaktif denge kurulmaz. Bu durumda, bozunma zincirinde oluşma hızı ve bozunma hızı eşit olamaz. Ana çekirdeğin aşırı uzun bir yarılanma süresine sahip olması durumunda seküler radyoaktif denge mevcuttur. Bu tür bir denge, doğada özellikle önemlidir. Dünya tarihinin 4,5 milyar yılı aşkın bir süredir, özellikle Uranyum-238, Uranyum-235 ve Toryum-232 ve bozunma zincirlerinin üyeleri, ana çekirdek ile çeşitli soyundan gelenler arasında radyoaktif dengeye

ulaşmışlardır (Şekil 2.18). Geçici radyoaktif denge ise, ana çekirdeğin yarılanma süresinin, kız çekirdeğin yarılanma süresinden daha uzun olması durumunda ortaya çıkar. Bu durumda, ana ve kız çekirdekler esasen aynı oranda bozunur [53].

2.2.3. Radyoaktivite birimleri

İyonlaştırıcı radyasyonla yapılan çalışmalarda radyasyon miktarını belirtebilmek için kullanılan çeşitli tanımlamalar mevcuttur. Uluslararası Radyasyon Birimleri Komitesi (ICRU) radyasyon kavramları olan aktivite, ışınlama dozu, soğurulma dozu ve doz eşdeğeri için özel birimler (Curie (Ci), Röntgen (R), Rad ve Rem) tanımlamıştır. Günümüzde Uluslararası Birimler Sistemi (SI) kullanılmakta olup, bu birimler Becquerel (Bq), Coulomb/kg (C/kg), Gray (Gy) ve Sievert (Sv) olarak belirlenmiştir. Çizelge 2.2 'de radyasyon terimleri ve birimleri görülmektedir.

TERİM	BiRİMİ		DÖNÜŞÜM
	ESKÍ	YENİ	
AKTİVİTE	<u>Curie:</u> Saniyede 3,7x10 ¹⁰ parçalanma veya bozunma gösteren maddenin aktivitesidir.	<u>Becquerel:</u> Saniyede 1 parçalanma yapan çekirdeğin aktivitesidir.	1 Ci = $3,7x10^{10}$ Bq 1 Ci = 37 GBq 1 Ci = $3,7x10^{10}$ Bq
IŞINLANMA DOZU	<u>Röntgen:</u> Normalhavaşartlarındahavanın1kg'ında $2,58 \times 10^{-4}$ C'lukelektrikyüküdeğerinde pozitif ve negatif iyonlaroluşturan X ve γ ışını miktarıdır.	<u>Coulomb/kg:</u> Normal hava şartlarında havanın 1 kg'ında 2,58x10 ⁻⁴ C'luk elektrik yükü değerinde pozitif ve negatif iyonlar oluşturan X ve γ ışını miktarıdır.	1 R = 2,58x10 ⁻⁴ C / kg 1 C/kg = 3,88x10 ³ R
SOĞURULMUŞ DOZ	<u>Rad:</u> Işınlanan maddenin 1 kg'ına 10 ⁻⁴ joule'lük enerji veren radyasyon miktarıdır. Soğurulan enerji parçacık veya foton olabilir.	<u>Gray:</u> Işınlanan maddenin 1 kgʻına 1 joule'lük enerji veren radyasyon miktarıdır.	1 Rad = 0,01 Gy 1 Gy = 100 Rad
DOZ EŞDEĞERİ	<u>Rem:</u> Farklı tip radyasyonlardan soğurulan enerjiler eşit olsa bile biyolojik etkileri farklı olabilir. Rem = Soğurulan Doz x Faktörler	<u>Sievert:</u> 1 Gray'lik X ve γ ile aynı biyolojik etkiyi meydana getiren radyasyon miktarıdır.	1 Rem = 10 ⁻² Sv 100 Rem = 1 J/kg

Çizelge 2.2. Radyasyon terimleri ve birimleri [54]

2.2.4. Radyasyon ölçüm sistemleri

Radyoaktif parçalanmanın bulunup şiddetinin ölçülmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler uygulanırken nükleer ışımanın atomları iyonlaştırma özelliğinden faydalanılır. Radyoaktif ışımanın analizi için gazlı dedektörler, sintilasyon dedektörleri, yarı iletken dedektörler ve nötron dedektörleri kullanılmaktadır.

Gaz dolgulu dedektörler

Yüklü parçacıkların gaz odalarında iyonlaştırılması prensibine dayanır. Gazlı dedektörlere iyonlaşma odası dedektörü, orantılı sayaçlar ve Geiger-Müller dedektörleri örnek olarak verilebilir.



İyon odası dedektörü



İyon odası dedektöründe X ışınları, γ ışınları ve β parçacıklarının ölçümü yapılır (Şekil 2.19). Düşük radyasyon şiddetine duyarlı olmayıp, yüksek dozları ölçmede son derece yararlıdır. Çeşitli radyasyonları ayırt etme özelliği yoktur. Genellikle 60-300 V çalışma aralığında ve gaz olarak atmosfer basıncındaki hava kullanılarak çalıştırılır. Göstergeleri C/kgs, R/h (X) veya Sv/h (X) dır. İyon odası, pozitif olarak yüklenmiş bir anot tel içeren gazla doldurulmuş metal bir odadır. Gazın içinden geçen bir foton, serbest elektronlar ve pozitif iyonlar üretir.

Gaz orantılı sayaçlar

 α ve β gibi yüklü parçacıkların sayılmasında kullanılan en yaygın yöntem olup bu parçacıkların bir gaz içinde meydana getirdikleri iyonlaşmadan yararlanılır. Düşük enerjili X ve γ ışınları da ölçülebilir. İyon odasına açılan naylon veya mikalardan yapılmış ince pencere ile alfa parçacıklarının ölçümü yapılır. Gazın çoğaltma faktörü 105-106 iken çalışma voltaj aralığı 1500-4000'dür. Bu tür cihazların α ve β parçacıklarını ayırt etme özelliği vardır.

Geiger-Müller Dedektörü

Bu dedektörler 900-1300 V'luk çalışma aralığında etkindir. Az iyonlaşma meydana getiren yüklü parçacıklarla düşük enerjili X ve γ ışınlarının ölçümü yapılır. Bu dedektörlerle parçacık enerjisi ölçülemez ve parçacık türlerinin ayrımı yapılamaz. Odanın önüne bir zırh yerleştirilip β parçacıkları tutulup, yalnızca γ ışınları sayılabilir.

Çalışma prensibi şu şekildedir: Katot tüpün ince bir penceresinden giren parçacıklar ortamdaki Ar gazını iyonlaştırır, Ar⁺ iyonları elektrotlar arasına gerilim uygulandığında elektriksel boşalmaya neden olarak puls verirler ve bu pulsların şiddeti artırılarak otomatik olarak sayılır.

Sintilasyon dedektörleri

Sintilasyon; sodyum iyodür (NaI), sezyum iyodür (CsI), antrasen ve naftalin gibi bazı maddelere tek yüklü parçacık, X ışını veya γ ışını çarptığı zaman bu maddelerin bir ışık parıltısı yayması olayıdır. Sıvı sintilasyon (Parıltı) sayım sistemi, alfa ve beta radyasyonu yayan çeşitli radyonüklitlerin çok düşük tayin seviyelerinde kullanılmak üzere geliştirilmiş ve dünyada yaygın olarak kullanılmakta olan bir sistemdir. Radyonüklitlerin kısa sürede, çok düşük seviyede, güvenilir ve yüksek doğrulukla analiz edilebilmesi bu sistemin en önemli avantajlarındandır. Sistemin kullanıldığı belli başlı uygulama alanları arasında içme sularının güvenilirlik testleri, gıda kontrolleri, nükleer reaktörlerden kaynaklanan olası radyoaktif yayılmaların takibi ve çevresel radyoaktivitenin izlenmesi sayılabilir.



Şekil 2.20. Sintilasyon dedektörü

Bir elektronu yerinden koparmak için verilen enerji yeterli gelmezse elektron uyarılır ve tekrar eski haline dönerken görünür ışık yayar. Sintilatörlerin yaydığı ışık fotoçoğaltıcı tüpler (PMT) tarafından toplanarak voltaj pulsu haline getirilir. Bu pulsun büyüklüğü radyasyonun enerjisi ile orantılıdır. Bu tip dedektörlerde hem sayım hem de enerji ayrımı yapılabilir (Şekil 2.20).



Şekil 2.21. Sintilasyon vialinden sinyal alımı

Bu teknik; basitçe plastik veya camdan yapılmış sintilasyon viali denilen bir kaba radyoaktivite ölçümü yapılacak numunenin konulması ve varolan aktivitenin sayaç tarafından algılanmasını sağlamak üzere bir sintilasyon kokteyli ile karıştırılması esasına dayanmaktadır. Şekil 2.21'de radyoaktif bir numunenin vial içerisinde sayımı yapılırken gerçekleşen olaylar görülmektedir. Sayım cihazının aktiviteyi algılanmasına yardımcı olan sintilasyon kokteylinin ticari yollardan temin edilmesi mümkündür ve bu kokteyl, radyoaktif madde ile uyumlu olmalıdır.

Sıvı sintilasyon işleminde ilk basamakta sintilasyon kokteylindeki çözücü molekülleriyle radyoaktivite etkileşir. Bu çözücü molekülleri organik olmalı ve en az bir aromatik halka içermelidir. Örnek tarafından yayımlanan nükleer radyasyonun büyük bir kısmını kokteyl çözeltisindeki çözücü molekülleri absorplamaktadır. Uyarılan organik çözücü molekülleri

enerjilerini organik sintilatöre veya flora transfer ederler. Organik sintilatörlerin kullanılmasının sebebi; organik çözücülerde çözünebilmeleri ve uyarılmış çözücü molekülünden kolayca enerjiyi transfer ederek uyarılmış sintilatör molekülü oluşturabilmeleridir. Uyarılmış sintilatör molekülleri hızlı bir şekilde enerjilerini kaybederek floresans yoluyla temel hale geri dönerler. Bu enerji, her bir bozunma için 375-430 nm dalgaboyunda bir ışık açığa çıkarır. Işığın yayımlanması kokteyldeki çözünmüş olan sintilatöre bağlıdır. Işık yoğunluğu ve parlaklığı, enerjinin ve radyoaktif bozunma şeklinin bir fonksiyonudur.

Sintilatör kokteylinde absorplanan nükleer bozunma enerjisi, bir pil gibi ve kokteyl de pil tarafından beslenen bir ışık kaynağı veya lamba olarak düşünülebilir. Pilin enerjisi ışığın yoğunluğunu belirler. Bu sintilasyon kokteylinin esas amacıdır. Enerji ne kadar yüksek olursa ışığın parlaklığı ve parıltıları o kadar fazla olur. Örneğin; düşük enerjili β parçacığı yayımlayan Trityum (E_{max}:18,6 keV), kokteylde absorplanan her bir β parçacığı için sanki bir lambanın sönük ışığı gibi düşük yoğunlukta parıltılar açığa çıkarır. Yüksek enerjili β parçacığı yayımlayan ³²P (E_{max}:1710 keV) ise kokteylde 100 kat daha parlak ışık açığa çıkarır. Buradan anlaşılıyor ki, bir sintilasyon kokteyli tarafından yayımlanan ışığın yoğunluğu, nükleer bozunma enerjisini göstermektedir. Birim zamanda oluşan ışık parıldamalarının sayısı bu sürede oluşan bozunmaların sayısıyla orantılıdır ve buna da örneğin radyoaktivitesi denir [55].

Yarı iletken dedektörler

Yarı iletkenler, kristal yapısındaki atomlar iyonlaştığı zaman iletkenlik özelliği gösteririler. Yarı iletken dedektörler de radyasyonun bu maddelerde oluşturduğu iyonizasyon ilkesi ile çalışırlar ve radyasyonun enerjisini ölçmek için kullanılırlar. Genellikle Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) gibi yarı iletken maddeler kullanılır. Ge dedektörlerin çalışma sıcaklığı, Si detektörlere göre daha düşüktür. Bu yüzden Ge dedektörlerini, termal yük taşıyıcı üretimini uygun seviyeye düşürmek için soğuk tutmak gerekir. Dedektörler 77 K'deki sıvı azot içinde bulunan bir vakum odasında tutulurlar. Dedektörlerin soğukta tutulması; elektronların enerji aralığını geçerken ısıl uyarılmalarını ve dedektörün ürettiği taban sayımın gürültüsünü azaltır.

Nötron dedektörleri

Diğer radyasyonların ölçüldüğü sistemlerle (n, α), (n, β), (n, p) ve (n, γ) reaksiyonları sonucunda oluşan ikincil iyonlaştırıcı ışınlar ölçülür. Nötron etkileşmesinden doğan izotopun kendisi radyoaktif olabileceğinden bu yöntem çoğunlukla indium, tantal ve altın plakaları bir araya getirerek kaza dozimetresinde kullanılır.

2.2.5. Radyasyonun biyolojik etkileri

Yaşantımızın her anında radyasyona maruz kalmaktayız. Radyasyonun insan sağlığı üzerinde yaratabileceği etkiler de uzun zamandır bilinmektedir. Radyasyonun sağlık etkileri dozun büyüklüğüne ve vücudun ışınlanan bölgelerinin özelliklerine göre değişik zamanlarda ve farklı tiplerde ortaya çıkabilir. Bu etkilerin bazıları; radyasyon yanıkları, kanser ve gelecek nesillerdeki genetik bozukluklardır. Hatta, çok büyük miktarlarda radyasyon dozuna maruz kalınması halinde ani ölümlere bile rastlamak mümkündür. Radyasyonun etkileri deterministik (erken) etkiler ve stokastik (ertelenmiş) etkiler olarak sınıflandırılır.

Deterministik (erken) etkiler

Çok büyük dozlardaki radyasyona maruz kalınmasından birkaç saat veya birkaç hafta sonra görülen etkileridir. Erken etkiler, öldürücü olabilen radyasyon yanıkları ve radyasyon hastalıklarıdır. Bir veya iki gün içerisinde toplam 6 Sv doza maruz kalan gözlerde de bazı hasarlar meydana gelebilir, göz lensleri berraklığını kaybeder ve bulanıklaşmaya başlar. Bu durum katarakt olarak adlandırılır. Vücudun herhangi bir yerinde bir defada alınan doz miktarı 10 Sv'i aştığı takdirde, ikinci derece yanıklar oluşur.

Stokastik (ertelenmiş) etkiler

Düşük dozlarda ortaya çıkması olası etkilerdir. Etkinin ortaya çıkması için bir eşik değer söz konusu değildir. Düşük dozlara maruz kalmış kişilerde kanser ortaya çıkması halinde, bunun radyasyon nedeni ile olup olmadığını belirlemek mümkün değildir. Bunu ortaya koyacak somut veriler yoktur. Ancak, bu düşük dozların etkileri yıllar sonra ortaya çıkabilir. Bu etkiler, ışınlamaya maruz kalan kişinin kansere yakalanması veya çocuklarında genetik bozukluklar şeklinde kendini gösterir.

Stronsiyum-90 (Sr-90)

Stronsiyumun radyoizotopları; nükleer silah denemelerinden, izinli veya izinsiz nükleer faaliyetlerden ve nükleer kazalardan doğaya yayılmaktadır. Çevrede, yiyeceklerde ve canlılardaki bulaşmayı (kontaminasyon) belirleyebilmek için çeşitli çalışmalar yürütülmektedir [56].

Sr-90, uzun fiziksel ve biyolojik yarılanma süresine sahip olan en zararlı radyoizotoplardandır. Vücuda alımı durumunda insan sağlığı için çok tehlikeli radyonüklitlerden biri olan Sr-90, kimyasal özellikleri bakımından kalsiyuma benzemekte olup çok kolay bir şekilde gıda zincirine dahil olarak kemiklerde birikim yapmaktadır. Tayini analitik yöntemlerle ve toplam beta sayımına dayanan nükleer yöntemlerle oldukça uzun ve zor olan Sr-90, sıvı sintilasyon spektrometresi ve gaz orantılı sayaçlarda analiz edilebilmektedir.



Şekil 2.22. Sr-90'ın radyoaktif bozunmasının şematik gösterimi

Sr-90 bir β ışıması ile kız radyoizotopu olan İtriyum-90 (Y-90)'a bozunmaktadır. Y-90'ın yarılanma süresi yaklaşık 64 saattir (Şekil 2.22). Y-90 da bir β ışıması ile kararlı Zirkonyum'a dönüşmektedir. Analiz edilecek numuneye çeşitli kimyasal işlemler uygulanarak, numuneden Stronsiyum veya İtriyum ayrılır, gaz orantılı sayaçlarda veya sıvı sintilasyon spektrometrelerinde numunenin aktivitesi belirlenir.



Şekil 2.23. Sıvı sintilasyon spektrometresinde elde edilen Sr-90/Y-90'ın spektrumları [57]

Şekil 2.23'te Sr-90 ve Y-90'ın sıvı sintilasyon spektrometresinden elde edilen spektrumları görülmektedir. Analiz edilen numuneden Sr-90 ayrıldığı andan itibaren an be an Y-90 oluşmaya başlar. Bu durum iki radyoizotop dengeye gelene kadar (yaklaşık 21 gün) devam eder. Bu süre sonunda Sr-90'ın aktivitesi Y-90 üzerinden hesaplanabilir.

Cerenkov radyasyonu olarak ifade edilen ışıma; yüksek enerjili β parçacıkları yayan Y–90'ın yaydığı radyasyondur. Sıvı sintilasyon sayım tekniği ile enerjisi 263 keV'den yüksek olan β parçacıkları, su veya diğer sıvı ortamlar içerisinde sintilasyon kokteyli kullanılmadan tespit edilebilmektedir. Cerenkov etkisi sayesinde numuneler, saf halde bulunan bir sıvı içerisine konulup kolayca analiz edilebilmektedirler. Beta parçacığı gibi yeterli enerjiye sahip yüklü parçacıklar; su, organik çözücüler, plastik ve cam gibi ortamlar içerisinde ışıktan daha yüksek bir hızda yol kat edebilmektedirler. Bu olay sırasında yüklü parçacıklar, ultraviyole dalga boyundan görünür bölge dalga boyuna geçiş yaparlar.

Kurşun-210 (Pb-210)

Pb-210, Uranyum-238 radyoaktif bozunma serisinden doğal olarak oluşan 22,3 yıl gibi uzun bir yarılanma süresine sahip bir radyoizotoptur. Pb-210 hızlı bir şekilde Bizmut-210 (Bi-210) ve Polonyum-210 (Po-210) radyoizotoplarına bozunarak seküler radyoaktif dengeye ulaşırlar [58]. Pb-210'un fiziksel ve kimyasal özellikleri ile radyoaktif bozunma parametreleri, Pb-210'un doğru olarak tespit edilmesinde sıkıntılar ortaya

çıkarabilmektedirler. Bu yüzden, Pb-210 radyoizotopunun aktivitesinin doğru ve güvenilir bir şekilde tespit edilebilmesi için birçok analitik metot geliştirilmiştir.



Şekil 2.24. Pb-210'un radyoaktif bozunmasının şematik gösterimi

Şekil 2.24'te de görüldüğü gibi Pb-210, β ve γ ışımalarıyla Bi-210'a dönüşmektedir. Bi-210 radyoizotopu da β ışımasıyla Po-210'a dönüşmektedir. Po-210 radyoizotopu, yüksek enerjili bir α ışımasıyla kararlı Pb-206'ya dönüşmektedir. Pb-210 da Sr-90 gibi nükleer silah denemelerinden, nükleer faaliyetlerden veya nükleer kazalardan doğaya yayılmaktadır. Doğaya yayılan Pb-210; canlıların hayatını devam ettirebilmek için kulllandıkları su, gıda, toprak, hava vb. materyalleri etkileyebilirler. Bu nedenle, her türlü materyalde Pb-210 radyoaktivitesinin belirlenmesi için halen yeni metotlar geliştirilmektedir.

2.3. Adsorpsiyon

Katı ve sıvıların iç kısımlarında bulunan iyonlar, atomlar veya moleküller etraflarındaki diğer iyonlar veya moleküller tarafından sarılarak her doğrultuda çekildiklerinden çekim kuvvetleri dengelenir. Halbuki yüzeydeki moleküller kolayca yukarı çekilemediğinden çekim kuvvetleri dengelenemez ve yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı serbest bulunmaktadır. Bu nedenle; katı ve sıvı yüzeyleri, değmekte oldukları gaz ve sıvı moleküllerini yüzeylerine çekerek, onları yüzeylerinde tutarlar. Bu şekilde katı veya sıvı yüzeyinde maddelerin tutunmasına *adsorpsiyon* denir (Şekil 2.25). Yüzeyde tutulan maddeye *adsorplanan*,

yüzeyine çeken (adsorpsiyon yapan) maddeye *adsorplayan* veya *adsorplayıcı* denilmektedir. Tutunan atom, molekül veya iyonların yüzeyden ayrılmasına *desorpsiyon* denir [59].



Şekil 2.25. Adsorpsiyonun şematik gösterimi

Günlük hayatımızda adsorbantlardan pek çok alanda yararlanmaktayız. Örneğin sigara dumanı ile kirlenmiş ve kokan bir odada mum yakılırsa, mum eridikçe sıvı parafin adsorbant görevi görerek sigara kokusunu emecektir. Çevre kirliliğinin kontrolünde, endüstride ve kimya sanayinde adsorpsiyondan çokça faydalanılmaktadır.

Sulu çözeltiden kadmiyum [Cd (II)] ve bakır [Cu (II)] iyonlarının uzaklaştırılmasında kitosan/ipek lif kompozitleri kullanılmıştır [60]. Kitosan; karides, ıstakoz ve yengeç gibi hayvanların kabuklularından yapılan bir tür adsorbanttır. Bu kompozitin adsorpsiyonuna etki eden pH, adsorbant miktarı ve süre parametreleri incelenmiştir. Çalışma sonunda bu kompozitin sadece Cd ve Cu için değil tüm ağır metaller için iyi bir adsorbant olduğuna karar verilmiştir.

2.3.1. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorbantın yüzey alanı büyüdükçe adsorbe edilecek madde ile teması artacak ve dolayısıyla adsorpsiyon da artacaktır. Adsorbantın gözenek büyüklüğünün artırılması adsorbe olacak moleküllerin bu gözeneklere daha iyi tutunmasını sağlayacak ve adsorpsiyonu artıracaktır.

Adsorbe olacak maddenin çözünürlüğü ile adsorpsiyon ters orantılıdır. Çözeltide adsorbe olacak moleküller çözücü ile güçlü bağ kurarsa, adsorbant ile etkileşime geçmesi zorlaşacak ve adsorpsiyon azalacaktır. Adsorbe olan moleküllerin büyüklüğü arttıkça adsorpsiyonda azalma meydana gelir. Büyük moleküllerin adsorbantın gözeneklerine yerleşmesi daha zordur.

Adsorpsiyon çözeltisinin pH değeri; adsorpiyona etki eden parametrelerden biridir. Hangi pH'da en yüksek adsorpsiyonun gerçekleştiği tespit edilmelidir. Adsorpsiyon tepkimeleri genelde ekzotermiktir. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Fakat tepkime endotermik ise adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

2.3.2. Adsorpsiyon türleri

Katı yüzeylerde gazların adsorpsiyonunun incelendiği birçok çalışma sonucunda, adsorpsiyonda her zaman aynı kuvvetlerin etkin rol almadığı görülmüştür. Yüzeyde tutulmada etkili olan kuvvetlere göre adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki türdür.

Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda katı yüzeyinde tutunan tanecikler yüzeye kovalent bağlarla bağlanırlar. Yüzeydeki atomlarla adsorbe olacak tanecikler arasında ortaklaşa elektron kullanımı olur (Şekil 2.26). Kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı -200 kJ/mol civarındadır [61]. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı yani monomoleküler olup, tersinmez olarak gerçekleşen bir olaydır. Gümüş yüzeyinde O₂ gazının, tungsten yüzeyinde CO gazının adsorpsiyonu, kimyasal adsorpsiyona örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.26. Adsorpsiyon türleri

Fiziksel adsorpsiyon

Adsorbe edilecek atom, iyon veya molekül gibi tanecikler ile katı yüzey arasında uzun mesafeli fakat zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Geçici dipolleşme sonucu oluşan Van der Waals kuvvetleri değişik doğrultularda adsorbanta bağlanma gerçekleştirir. Bu durum adsorpsiyonun çok tabakalı yani multimoleküler olarak gerçekleşmesine neden olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir (-20 kJ/mol). Fiziksel adsorpsiyon dengesi çabuk kurulur ve tersinir olarak yürür.

2.3.3. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon, sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani *adsorpsiyon serbest entalpisi* ΔG° daima negatiftir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamda düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak genellikle daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani *adsorpsiyon entropisi* ΔS daima negatiftir.

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \tag{2.5}$$

Eş. 2.5 uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin Δ H'nin daima negatif işaretli olması gerekmektedir. Δ H'nin negatif işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Katı yüzeyindeki kuvvetlerle, adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden adsorpsiyon ısısı oluşmaktadır.

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir. Bir gazın katı bir yüzeyde adsorpsiyon dengesi,

KATI + $GAZ_{(P)}$ \rightleftharpoons KATI-ADSORPLANMIŞ FAZ

şeklinde yazılabilir. Sabit sıcaklık ve basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli (μ_a), gazın kimyasal potansiyeline $\mu = \mu^o + RT \ln (p/p^o)$ eşit olacaktır.

$$\mu_a = \mu^{\circ} + RT \ln (p/p^{\circ})$$
; $\ln (p/p^{\circ}) = (\mu_a - \mu^{\circ})/RT = \Delta G^{\circ}/RT$ (2.6)

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln (p/p^{\circ}) = -RT \ln K$$
(2.7)

eşitlikleri yazılabilir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında K = p°/p bağıntısı vardır. ΔG° adsorpsiyon serbest entaplisini ifade etmektedir. Eş. 2.6 ve 2.7 kullanılarak Gibbs-Helmholtz denklemi ile,

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_n = -\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} = \frac{q_{iz}}{RT^2}$$
(2.8)

şeklindeki Van't Hoff eşitliği bulunur. ΔH° , adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşittir ve *izosterik adsorpsiyon ısısı* olarak da adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entalpisi arasındaki

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$
(2.9)

eşitliğinden adsorpsiyon entropisi bulunur [61].

2.3.4. Adsorpsiyon izotermleri

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermleri Şekil 2.27'de şematik olarak gösterilmiştir. Daha çok buhar fazı için çizilen bu izotermler çözelti fazındaki adsorpsiyon için de geçerlidir. P/P₀ bağıl denge basıncı, C/C₀ bağıl denge derişimi, P₀ ve C₀ doygun buhar basıncını ve derişimini, P ve C denge basıncını ve derişimini göstermektedir. P/P₀ ve C/C₀ bire eşitlendiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir ve izoterm eğrileri dikey şekil alırlar.



Şekil 2.27. Adsorpsiyon izotermlerinin karakteristik tipleri

- I. İzoterm, monomoleküler olan kimyasal adsorpsiyon izotermi olup k ve n eğrilerine benzemektedir.
- II. İzotermin ab parçası tek tabakalı, bc parçası çok tabakalı adsorpsiyonu göstermektedir.
 b noktasının uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi okunabilir.
- III. İzoterm, adsorplama gücü çok düşük olan katılarda görülmektedir.
- IV. Tip izotermler mikro gözenekli katılarda görülmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon farklı yollar izlemektedir. İzotermde ab parçasında tek tabakalı, bc parçasında çok tabakalı adsorpsiyon gözlenirken cd boyunca kılcal yoğunlaşma meydana gelir.
- V. İzotermin ac parçasında yüzey, tek veya çok tabakalı olarak kaplanır, cd boyunca kılcal yoğunlaşma oluşur. Adsorplama gücü düşük olan mezo gözenekli katılarda görülmektedir.
- VI. İzoterm basamaklıdır ve nadiren görülmektedir [59].

2.3.5. Adsorpsiyon denklemleri

Adsorpsiyon türleri çok farklı olduğu için hepsine uygulanacak tek bir bağıntı geliştirilememiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre çeşitli denklemler kullanılabilir.

Freundlich denklemi

1907 yılında ilk olarak kullanılan bu adsorpsiyon denklemi, birçok adsorpsiyon izotermi ile uygunluk gösterdiğinden yaygın olarak kullanılmaktadır.

$$\frac{x}{y} = y = kP^{1/n}$$
(2.10)
 $y = k C^{1/n}$
(2.11)

y: 1,0 g adsorbantın adsorbe ettiği miktar, x: adsorplanan madde miktarı, k ve n sabitler, P ve C gazların basıncı ve derişimidir. Eş. 2.11'in logaritması alınırsa;

$$\ln y = \ln k + \frac{1}{\ln C} \tag{2.12}$$

bağıntısı elde edilir. lny'ye karşı lnC grafiğe geçirilirse eğim 1/n, kayma ise lnk değerlerine eşit olur.



Şekil 2.28. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Şekil 2.28'de de görüldüğü üzere Freundlich denklemindeki n değeri büyük olursa adsorpsiyon şiddetli demektir. n=1 olduğunda bu bağıntı gerçek çözeltiler için geçerli olan Henry denklemine dönüşür.

Langmuir denklemi

Bu bağıntı deneysel verilerle daha çok uygunluk gösterir. Gaz fazındaki moleküllerin yüzeyde tutunma hızları ile yüzeyde tutunan moleküllerin tekrar gaz fazına dönme hızları eşittir. Başlangıçta adsorpsiyon hızlıdır, daha sonra adsorpsiyon hızı azalmaya desorpsiyon hızı artmaya başlar. Adsorbantın yüzeyi bir birim alınırsa, herhangi bir zamanda moleküllerin örttüğü yüzey kesri θ ile gösterildiğinde, adsorbantın örtülü olmayan kısmı $(1-\theta)$ olur. Adsorpsiyon hızı;

$$V_{adsorpsiyon} = k_1 (1 - \theta) P \qquad V_{desorpsiyon} = k_{-1} \theta$$
(2.13)

 $k_{-1} =$ desorpsiyon hız sabiti $k_1 = adsorpsiyon h_1z sabiti$

Gazın P ve örtülmemiş alan ne kadar büyükse, yüzeyde tutunma daha çok olur. Desorpsiyon hızı da örtülü yüzey ile doğru orantılıdır. Adsorpsiyon dengeye ulaştığında $V_{adsorpsiyon} = V_{desorpsiyon}$ olduğundan,

$$k_1(1-\theta)P = k_{-1}\theta$$
; $\frac{k_1}{k_{-1}} = K = b = \frac{\theta}{(1-\theta)P}$; $\theta = \frac{bP}{1+bP}$ bağıntıları elde edilir.

K denge sabitidir. Adsorplanan madde miktarı (y=x/m), yüzeyin örtülü kesri ile orantılıdır.

$$\frac{x}{m} = y = k\theta$$
; $y = k\frac{bP}{1+bP}$ bağıntıları elde edilir. kb= a alınırsa,
 $y = \frac{aP}{1+bP}$ (2.14)

Eş. 2.14'de gösterilen bağıntıya Langmuir adsorpsiyon izotermi denir. Deneysel olarak tayin edilen a ve b incelenen sistem için karakteristik sabitlerdir. Eşitliğin her iki tarafı P'ye bölünürse; $\frac{y}{p} = \frac{a}{1+bP}$; $\frac{P}{y} = \frac{1}{a} + \frac{bP}{a}$; $\frac{C}{y} = \frac{1}{a} + \frac{bC}{a}$ bağıntıları elde edilir. P/y veya

(2.14)

C/y karşı P veya C grafiğe geçirilirse, eğim b/a ve kayması 1/a'ya eşit olur. Örtülü yüzey kesri;

$$\theta = \frac{n}{n_m} = \frac{V}{V_m} \tag{2.15}$$

n ve V, 1,0 g adsorbantın dengede iken adsorpladığı gazın mol sayısı ve hacmi; n_m ve V_m , 1,0 g katı adsorbant yüzeyini tek tabaka olarak kaplamak için gerekli gazın mol sayısı ve hacmidir.

$$\theta = \frac{n}{n_m} = \frac{V}{V_m} = \frac{bP}{1+bP}$$
; $\frac{P}{n} = \frac{1}{bn_m} + \frac{P}{n_m}$ (2.16)

P/n'e karşı P grafiğe geçirilirse b ve n_m değerleri hesaplanabilir.

Langmuir denklemi $y = \frac{aP}{1+bP}$ basınca bağlı olarak irdelenirse;

- Küçük basınçlarda 1+bP≅ 1 alınır, y=aP olur ve bu şartlarda Henry denklemi geçerli hale gelir (y=kP).
- Yüksek basınçlarda 1+bP≅ bP alınır, y=sabit olur ve bu şartlarda adsorplama P'ye bağlı değildir.
- Ara basınç değerlerinde Langmuir denklemi, Freundlich denklemine dönüşür.

B.E.T. denklemi

Langmuir ve Freundlich denklemleri tek tabakalı adsorpsiyonlara uygulanabilir. Çok tabakalı adsorpsiyon için Brunauer, Emmett ve Teller tarafından aşağıdaki bağıntı önerilmiştir.

$$V = \frac{V_m k P}{(P_\circ - P) \left[1 + (k-1) \frac{P}{P_\circ} \right]}$$
(2.17)

P, gaz basıncı; P₀, deney şartlarında gazın doygun buhar basıncı; V, 0°C ve 1 atm'de adsorbe edilen gazın hacmi; V_m, 1,0 g adsorbantın yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek gazın 0°C ve 1 atm'deki hacmi; k, sabittir.

$$\frac{1}{V} = \frac{(P-P\circ)\left[1+(k-1)\frac{P}{P\circ}\right]}{V_m k P} \quad ; \quad \frac{P}{P\circ-P}\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{mk}} + \frac{k-1}{V_m k P\circ} \text{ bağıntısında P/P}_0 = x \text{ (gazın bağıl basıncı)}$$

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m k} + \frac{(k-1)x}{V_m k}$$
(2.18)

Eş. 2.18'deki $\frac{x}{V(1-x)} = y$ ile x arasında çizilen grafikten V_m ve k değerleri hesaplanabilir. Hesaplanan V_m değerinden Eş. 2.19 kullanılarak adsorbantın yüzey alanı hesaplanır. S, adsorbantın toplam yüzey alanı; A, tek bir gaz molekülünün yüzeyde kapladığı alanı göstermektedir [59].

$$S = \frac{A N V_m}{22415}$$

(2.19)



2.3.6. Adsorpsiyonun kullanım alanları

Şekil 2.29. Adsorpsiyonun kullanım alanları

Su insan yaşamı için hayati öneme sahip bir bileşiktir. Gıda üretimi, giyim, sağlığımız ve çevremizin korunması için önemli bir kaynaktır [62]. Güvenli içme suyuna erişim tüm dünyada çok önemlidir. Çeşitli endüstrilerin fazla miktarda zararlı kimyasal atıkların bertarafı su krizini daha da artırmaktadır [63]. Kirleticiler fiziksel, kimyasal, biyolojik ve radyolojik olmak üzere dört kategoriye ayrılabilir [64]:

- Fiziksel kirleticiler temel olarak suyun fiziksel görünümünü veya diğer fiziksel özelliklerini etkiler (örneğin, toprağın erozyonundan suya geçen sediment veya diğer materyaller).
- Doğal olarak oluşan veya insan yapımı olabilecek elementler veya bileşikler kimyasal kirleticiler (örneğin çamaşır suyu, böcek ilacı, metal, ilaçlar, kozmetikler, bitki sağlığı ürünleri).

- Biyolojik kirleticiler mikroplar veya mikrobiyolojik kirleticilerdir (örneğin bakteri, virüs ve parazitler).
- Radyolojik kirleticiler, kararsız atomlara sahip iyonlaştırıcı radyasyon yayan kimyasal elementlerdir (örneğin, sezyum, plütonyum ve uranyum).

Şekil 2.29'da adsorpsiyonun kullanım alanları görülmektedir. Kullanım alanlarının en başında ağır metallerin sulardan uzaklaştırılma çalışmaları gelmektedir. Elektrokaplama, metalurji ve pil üretimi gibi endüstrilerin atıkları arasında kadmiyum, kurşun, nikel, krom, bakır gibi metaller sıkça görülmekedir. Bu metallerin sulara karışıp suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılara zararları oldukça fazladır. Sulu çözeltiden kadmiyum [Cd (II)] ve bakır [Cu (II)] iyonlarının uzaklaştırılmasında kitosan/ipek lif kompozitlerinin kullanıldığı bir çalışmada [60], kompozitin sadece Cd ve Cu için değil tüm ağır metaller için iyi bir adsorbant olduğuna karar verilmiştir.

Adsorpsiyon filtrasyon tekniği yardımıyla demir kaplı kumun sulardan kurşun ve kadmiyumun uzaklaştırıldığı çalışmada [65], pH ve adsorbant miktarının değişimine göre adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Demir kaplı kum düşük maliyetli bir adsorbant olmasına rağmen, kurşun ve kadmiyumun adsorpsiyonunda son derece etkili ve kararlı olduğu görülmüştür. Benzer bir çalışmada [66], aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur kullanılarak fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolün sulu çözeltiden adsorpsiyonu, ortam pH'sı, başlangıç kirletici derişiminin ve bağlı grupların fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu parametrelerin adsorpsiyon hızına etkisi belirlenerek adsorpsiyon izotermleri tespit edilmiştir.

Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen birçok parametre vardır. Bu faktörler; çözeltinin pH'sı, adsorbant derişimi, temas süresi, ağır metal iyonlarının başlangıç derişimi ve sıcaklıktır [67, 68]. Bu koşulların optimize edilmesi, ağır metallerle ilgili çalışmaların gelişmesinde önem arz etmektedir.

Yapılan bir çalışmada [69], PAn esaslı nanoadsorbantlar ve türevlerinin ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili olduğu tespit edilmiştir. Atık sulardan veya çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında ekonomik nanoadsorbantlar tasarlanmış ve hazırlanmıştır.

Atık suların arıtılmasında adsorbant olarak killer ve bentonitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sezyum-134, Stronsiyum-90, Baryum-133 ve Europinyum-152 radyoizotoplarının radyoaktivite bulaşmış çözeltilerden bentonit yardımıyla uzaklaştırıldığı bir çalışmada [70], adsorpsiyon parametreleri incelenerek hangi adsorpsiyon izotermine uygun oldukları tespit edilmiştir.

Nükleer tıpta ilaç olarak kullanılan Galyum-67, çay fabrikalarının katı atıklarının adsorbant olarak kullanıldığı farklı bir araştırmada radyoaktif çözeltiden adsorpsiyon ile uzaklaştırılmıştır. Adsorpsiyon; sıcaklık, pH, karıştırma hızı, tanecik büyüklüğü ve adsorbant miktarı gibi parametrelerle incelenmiştir. ΔG ve ΔH değerleri hesaplanarak adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir [71].

Fukişima Daiichi Nükleer Güç Santrali kazası sonrasında içme suyu dahil birçok yer radyasyondan etkilenmiştir. Uzun yarılanma süresine sahip radyoaktif iyot, sezyum, stronsiyum, baryum ve zirkonyum zararlı fizyon ürünleridir. Farklı su saflaştırıcılarının (zeolit) kullanıldığı bir çalışmada [72], % 40-85 oranında bu radyoziotoplar sulardan uzaklaştırılmıştır.

Selenyum-75 radyoizotopunun Tokat Reşadiye'de bulunan bentonitlerle adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bulunan bentonitler değişik şekillerde modifiye edilerek, Selenyum-75 radyoizotopunu hangi koşullarda adsorbe ettikleri tespit edilmiştir. Adsorpsiyon dengesinin Langmuir izotermini izlediği ve adsorpsiyon veriminin %7'den %100'e çıkartılabileceği belirlenmiştir [73].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler

3.1.1. Kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Temin Edilen Üretici Firma	
Tiyofen (≥ %99 saflıkta, d= 1,051 g/cm ³)	Sigma Aldrich	
Demir (III) klorür (susuz, M _A =162,21 g/mol, ≥ %98 saflıkta)	Merck	
Cis-1,4-poliizopren [\overline{M}_w = 38,000, %97'lik, T _g = -67°C, T _e = 36 °C, d= 0,91 g/cm ³ , n_D^{20} = 1,516 (refraktif indeks), levha/yığın şeklinde]	Sigma Aldrich	
Poli(4-stiren sülfonik asit) $[\overline{M}_{w} = 75,000, \%18'lik, d= 1,11 \text{ g/cm}^{3}, \text{ pH}=$ 1,55 (25°C), $n_{D}^{20} = 1,3718$ (refraktif indeks), $\eta = 20 \text{ cP} (20 \text{ rpm}, 25°C)]$	Acros Organics	
Kloroform (d=1,479-1,489 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	Sigma Aldrich	
Potasyum tiyosiyanat (M _A =97,18 g/mol, %98 saflıkta)	Merck	
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	PTB (Physikalisch-Technishe Bundesanatalt)	
Pb-210 radyoaktif çözeltisi (3,6 kBq/g, 10 g, Pb(NO ₃) ₂ , 2006, $t_{1/2} = 22,3$ yıl, 61 keV)	Isotope Product Laboratories	

3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler

<u>Etüv</u>

Sentezlenen polimer ve kompozitler, dijital göstergeli, sıcaklık aralığı 10-260°C olan, Memmert marka UNE 400 model (Germany) etüvde kurutuldu.

<u>Terazi</u>

Deneyde 0,01 g duyarlılıkta 220 g kapasiteli tartım yapabilen Precisa Marka 320XB 220A Model (Dietikon, Switzerland) terazi kullanıldı.

Dijital kumpas

İletkenlik ve yoğunluk ölçümleri için pelet haline getirilen örneklerin kalınlıkları milimetre cinsinden Black&Decker Marka (Towson, Maryland, United States) dijital kumpas ile ölçüldü.

Pelet pres aleti

Sentezlenen polimer ve kompozit örneklerinin FTIR, iletkenlik ve yığın yoğunluk ölçümlerinde kullanılan peletlerin hazırlanması için maksimum basma gücü 25 ton olan ve 13 mm çapında "Die" ataçmanına sahip ALMAN MALI, RETSCH marka, PP 25 model pelet pres aleti kullanıldı.

Elek

Sentezlenen kompozitler, Retsch 5657 marka Alman malı elekten geçirildi. Kullanılan eleğin gözenek büyüklüğü 35 mesh yani 0,5 mm'dir. Kompozitler 35 mesh altı ve üstü olarak ayrılıp, adsorpsiyon çalışmalarında kullanıldı.

Dört nokta iletkenlik ölçer (Four Probe) cihazı ve iletkenlik ölçümü

Pelet haline getirilen polimerlerin iletkenlik ölçümleri; doğru (DC) veya alternatif akım (AC) kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile gerçekleştirilebilir. DC ölçümlerinde net yük sadece polimerin içinden geçmekte iken, AC ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişebilen bir elektrik alan frekansının fonksiyonu olarak ölçülür.

Van Der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniği yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte sıkıştırılarak pelet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere dört adet elektrot yerleştirilir. İkisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden akım ölçülür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü

Polimerin iletkenliği Eş. 3.1 ile hesaplanabilir:

$$\sigma = 1/[(\pi/\ln 2) (V/I) dk]$$
 (3.1)

σ: İletkenlik (S cm⁻¹), V: Polimere uygulanan potansiyel, d: Pelet kalınlığı (mm),

I: Pelet içinden geçen akım, k: Düzeltme katsayısı (k=0,01)

Sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri oda sıcaklığında ve 0-50°C aralığında ölçüm yapabilen ENTEK ELEKTRONİK FPP 470 model dijital dört nokta iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak ölçüldü. 0,065 g standart kütlede tartılan örnekler 5 ton cm⁻² basınç altında sıkıştırılıp 1,3 cm çapında, 0,65-0,83 mm kalınlıklarında peletleri hazırlandı. Hazırlanan

örneklerin DC iletkenlikleri prop aralığı 1 mm, prop çapı 0,1 mm olan dört nokta iletkenlik ölçer cihazı ile oda sıcaklığında iletkenlik ölçümü yapıldı. Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri de dört nokta tekniği kullanılarak yapıldı ve sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimleri belirlendi.

Yığın yoğunluk ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin kütleleri ve hacimleri belirlenerek yoğunlukları hesaplandı. Yaklaşık 0,06 g tartılan polimer numuneleri 7 ton cm⁻² basınç altında sıkıştırıldı. Pelet haline getirilen numunelerin kalınlıkları (h) dijital kumpas ile ölçüldü. Silindirin $V=\pi r^2 h$ formülünden hacmi g cm⁻³ olarak hesaplandı. Örneklerin yığın yoğunlukları d=m/V formülü ile hesaplandı.

Mekanik alaşımlama değirmeni

Hazırlanan kompozit ve polimerler Retsch MM 400 marka bilyalı değirmende 30 Hz sabit frekansında 5 dakika boyunca öğütüldü.

Gouy terazisi

Örneklerin manyetik duyarlılık (gram manyetik suseptibilite) ölçümleri Sherwood Marka, Scientific MKI Model (St Louis, UK) Gouy Terazisi ile oda sıcaklığında yapıldı. İnce toz haline getirilen örnekler, boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan pyreks tüp içine 1,5 cm'den az olmamak üzere konuldu. Sonra bu tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana kadar beklenerek ölçümler alındı. Gram manyetik duyarlılık (χ_g) Eş. 3.2 ile hesaplandı.

$$\chi_g = \frac{C_{Bal} \times L \times (R - R_o)}{10^9 \times m}$$
(3.2)

Bu eşitlikte,

χ_g: gram manyetik duyarlık (cm³ g⁻¹),
C : cihazın kalibrasyon sabiti (1002/R_{std}-R₀),
L: cam tüpteki numune boyu (cm),

R: numunenin ölçüm değeri,

 \mathbf{R}_{0} : boş tüpün ölçüm değeri,

m: numune kütlesi (g)'ni ifade etmektedir.

Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Örneklerin FTIR spektrumları Nicolet 6700 FTIR (USA) spektrometre kullanılarak 525–4000 cm⁻¹ aralığında alındı.

Zeta-Sizer tanecik boyutu ölçümü cihazı

Sentezlenen PT ve kompozitlerin tanecik boyutu, Zeta-Sizer-Nano-ZS marka cihazla 10⁻⁴ M NaCl çözeltisinde dağıtılması ile ölçüldü.

<u>pH ölçer</u>

Eutech Instruments marka pH 700 model pH ölçer cihazı ile çözeltilerin pH'sı ayarlandı.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi

Adsorpsiyon çalışmalarında VARIAN marka AA280FS model Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanıldı.

Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)

Hazırlanan polimer ve kompozitlerin ısıl bozunmaları ve kütle kayıpları; 10°C/dakika ısıtma hızında, N₂(g) atmosferinde, 25-800°C sıcaklık aralığında, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK), Radyasyon ve Hızlandırıcı Dairesi Başkanlığı (RHTD) Laboratuvarlarında bulunan TA Instruments SDTQ600 model TGA cihazı ile belirlendi.

X-ışını kırınımı cihazı (XRD)

PT ve değişik kütlede PT içeren kompozitlerin XRD spektrumları TAEK RHTD Laboratuvarlarında DS Advance Bruker Model X-ışını Kırınım Cihazı ile alındı. Spektrumlar dalga boyu 1,54 Å olan Cu K_{α} ışınları ile 10-60° aralığında 2°/dakika tarama hızında alındı.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

PT ve PSS/PI/PT kompozitlerine ait SEM fotoğrafları, TAEK RHTD Laboratuvarlarında JSM-7000F JEOL Model cihaz ile alındı.

Gaz orantılı sayaç

Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında Pb-210 aktivitesi, Protean Instrument Corporation marka MPC 9604 model çoklu dedektörlü Alfa/Beta Sayım Sistemi ile belirlendi.

S1v1 sintilasyon spektrometresi

Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında Sr-90 aktivitesi, Perkin Elmer Quantulus 1220 marka Sıvı Sintilasyon Spektrometresi kullanarak belirlendi.

3.2. Politiyofen Sentezi

Politiyofen (PT) sentezinde çözücü olarak kloroform ve yükseltgen olarak FeCl₃ kullanıldı. $n_{monomer}/n_{yükseltgen}$ oranı 1/4 olacak şekilde 0,12 mol FeCl₃'e (19,63 g) 50 mL kloroform eklenerek üç boyunlu balona alındı. FeCl₃ çözeltisi, 50-55°C sıcaklıktaki su banyosunda geri

soğutucu altında N₂(g) atmosferinde 30 dakika süresince karıştırıldı. Daha sonra 50 mL kloroform eklenen 0,03 mol (2,41 mL, 2,53 g) tiyofen çözünmekte olan FeCl₃ çözeltisine damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra N₂(g) kapatılarak sistem oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen karışım gouch krozesinde, su trompuyla 90°C'daki sıcak su ile yıkandı. Süzüntüdeki FeCl₃ varlığı KSCN ile test edilerek süzüntü berrak oluncaya kadar yıkama işlemine devam edildi. Fe³⁺ ile tiyosiyanat [SCN]⁻ iyonları arasında meydana gelen kompleksin oluşum tepkimesi şöyledir:

$$\operatorname{Fe}^{3+} + [\operatorname{SCN}]^{-} \longrightarrow [\operatorname{FeSCN}]^{2+}$$
 (3.3)

Sentezlenen PT, 70°C'deki etüvde 24 saat boyunca kurutuldu ve polimerleşme verimi %89 olarak belirlendi.

3.3. PSS/PI/PT Üçlü Kompozitlerin Sentezi

PSS/PI/PT iletken üçlü kompozitlerin sentezi için yükseltgen olarak FeCl₃ ve çözücü olarak kloroform kullanıldı. PT sentezinde olduğu gibi üçlü kompozit sentezlerinde de n_{monomer}/n_{yükseltgen} oranı 1/4 olarak alındı. Her bir yüzdeden 5,0 g kompozit hazırlamak için gerekli polimerlerin hesaplamaları yapıldı. Kompozit sentezinde önce PI üç boyunlu balona alınarak kloroform içinde yaklaşık 50°C'de karıştırarak çözünmesi beklendi. Sonra üzerine FeCl₃ eklenerek 50-55°C sıcaklıktaki su banyosunda 30 dakika N₂(g) geçirilerek karıştırıldı. Daha sonra kloroform+tiyofen karışımı damla damla ilave edildi. Tiyofen ilavesi bittikten sonra N₂ gazı kapatılarak sistem oda sıcaklığında yaklaşık 24 saat daha karıştırıldı. Sentezlenen kompozit, su trompu yardımıyla gouch krozesinde 90°C'deki sıcak su ile yıkanarak etüvde 70°C'de 24 saat boyunca kurutuldu. Elde edilen PI/PT kompozitine PSS eklenerek geri soğutucu altında 30 dakika süreyle 50-60°C sıcaklıktaki su banyosunda karıştırıldı. Süre sonunda elde edilen siyah renkli karışım behere alınarak çözücüsü kontrollü olarak buharlaştırıldı.

Elde edilen üçlü kompozit etüvde 70°C'de 24 saat boyunca kurutuldu. Kompozitteki PT içeriği gravimetrik (%m/m) olarak tayin edildi. Şekil 3.2'de kompozitlerin hazırlanma basamakları görülmektedir.


CHCl₃



TİYOFEN



PSS





Şekil 3.2. PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin sentez basamakları

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. PT ve PSS/PI/PT Üçlü Kompozitlerin Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yığın Yoğunluk Tayini Sonuçları

FeCl₃ tuzu ile hazırlanan politiyofenin, %19, %28 ve %38 PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yığın yoğunluk değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. PT ve PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yığın yoğunluk değerleri

Kompozit, Polimer (%m/m)	PT'nin polimerleşme verimi (%m/m)	İletkenlik (S cm ⁻¹)	Kütle Manyetik Duyarlılık (X _g , cm ³ /g)x10 ⁷	Yığın Yoğunluk (g/cm ³)
PSS/PI/PT (%31/%31/%38)	86	4,72x10 ⁻⁵	47	0,94
PSS/PI/PT (%41/%31/%28)	90	1,45x10 ⁻⁴	46	1,03
PSS/PI/PT (%51/%30/%19)	94	1,02x10 ⁻⁵	38	1,06
РТ	89	4,20x10 ⁻⁴	14	1,41
PSS	-	-	-	1,11
PI	-	-	-	0,91

Çizelge 4.1'de n_{monomer}/n_{yükseltgen} oranı 1/4 alınarak kimyasal yöntemle sentezlenen PT'nin kütlece %89 verimle elde edildiği görülmektedir. PT'nin oda sıcaklığındaki iletkenliği 4,20x10⁻⁴ S cm⁻¹ olarak ölçüldü. Asetonitril ve diklorometan çözücülerinin bir arada kullanıldığı bir çalışmada [74]; PT'nin iletkenliği 1,0x10⁻⁴ S cm⁻¹ olarak bulunmuştur. PT'nin FeCl₃ kullanılarak kimyasal yöntemle sentezlendiği başka bir çalışmada da iletkenlik 4x10⁻⁴ S cm⁻¹ olarak tespit edilmiştir [75]. Bu sonuçlardan sentezlenen PT'nin iletkenliğinin, literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Sentezlenen PT'nin manyetik duyarlılık değeri +14x10⁻⁷ cm³ g⁻¹ olarak bulundu. Bu sonuçtan PT'nin paramanyetik özellikte olduğu ve iletkenlik mekanizmasının polaronlar üzerinden gerçekleştiği anlaşılmaktadır [34]. Gouy terazisi ölçüm sonuçlarına göre PSS/PI/PT kompozitlerinin PT'de olduğu gibi paramanyetik özellik gösterdiği ve iletkenlik mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğü tespit edildi (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. PT'nin polaron yapısı

PSS/PI/PT kompozitlerin iletkenlik değeri PT'nin iletkenlik değerinden daha düşüktür. Kompozit yapısındaki PI gibi yalıtkan yapılar iletkenliği düşürmektedir. %19 PT ve %38 PT içeren kompozitlerin iletkenliği sırasıyla 1,02x10⁻⁵ ve 4,72x10⁻⁵ S cm⁻¹'dir. Kompozit yapısında PT miktarı arttıkça iletkenlikte artış gözlenmiştir. %28 PT içeren kompozitin iletkenliği 1,45x10⁻⁴ S cm⁻¹'dir. Bu kompozitin iletkenliğinin diğer iki kompozitin iletkenliğinden yüksek olmasının nedeni; iletken PT ve polielektrolit PSS'nin uygun oranlarda karışarak iletkenliği yüksek bir kompozit oluşturmasıdır. Bu durum, polielektrolit yapısındaki PSS'nin PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitinin iletkenliğine daha fazla katkıda bulunduğunu göstermektedir.

Üçlü kompozitlerdeki PT'nin polimerleşme verimi Çizelge 4.1'de görülmektedir. Bu sonuçlara göre kompozit yapısındaki PSS ve PI miktarlarının değişmesiyle PT polimerleşme verimi de değişiklik göstermektedir.

Çizelge 4.1'de homopolimerlerin ve PSS/PI/PT kompozitlerin yığın yoğunluk sonuçları görülmektedir. Çizelgeye göre PSS ve PI'nın yoğunlukları sırasıyla 1,11 ve 0,91 g cm⁻³ iken PT'nin 1,41 g cm⁻³'tür. %19 PT içeren kompozitin yoğunluğu (1,06 g cm⁻³), %28 PT ve %38 PT içeren kompozitlerin yoğunluklarından (1,03 ve 0,94 g cm⁻³) daha yüksektir. Kompozit bünyesinde yüksek yoğunluğa sahip polimerler PSS ve PT'dir. %19 PT içeren kompozitte %51 PSS bulunurken, %28 PT ve %38 PT içeren kompozitlerde ise sırasıyla %41 PSS ve %31 PSS bulunmaktadır. Kompozit yapısındaki PSS miktarının azalması, yoğunluğun düşmesine de sebep olmaktadır.

4.2. İletkenlik Ölçümleri



4.2.1. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) üçlü kompozitin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları

Şekil 4.2. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) üçlü kompozitin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

%38 PT içeren üçlü kompozitin 10-50°C sıcaklık aralığında iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı Şekil 4.2'de görülmektedir. En yüksek iletkenlik değeri 20°C sıcaklığında gözlenmiştir. İletkenliğin artması, kompozit yapısındaki PT'den kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 20°C'den 50°C'ye artırıldığında iletkenlikte düşüş gözlenmiştir. Bu düşüşün nedeni, kompozit yapısındaki PI'nın yumuşayarak PT ve PSS'ye ait iyonların mobilitesini ve yük transferlerini azaltması ile açıklanabilir.

4.2.2. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) üçlü kompozitin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları

PSS/PI/PT (%41/%31/%28) üçlü kompozitin artan ve azalan sıcaklık değerlerine bağlı olarak 10-50°C sıcaklık aralığında iletkenliği ölçüldü. Şekil 4.3'te görüldüğü üzere 25°C sıcaklığına kadar kompozit yapısında PT'nin varlığı iletkenliği artırmıştır. Artan sıcaklık ile

polimer yapısında moleküler hareketliliğin artması, zincir içi ve zincirlerarası yük transferlerinin (hopping) ve iletkenlikten sorumlu yüklerin aktif hale geçmesi iletkenlik değerlerinde artışa neden olmaktadır [76]. İletkenlikteki bu artış; polimerin konjugasyon uzunluğuna, polimerdeki dopant miktarına ve yük taşıyıcı miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir [77].



Şekil 4.3. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) üçlü kompozitin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

25-50°C sıcaklık aralığında ise iletkenlikte düşüş gözlenmiştir. PI'nın erime sıcaklığının ($T_e=36$ °C) düşük olması sebebiyle; kompozitteki PI yumuşayarak değişik konformasyonal hareketler göstermekte, bunun sonucunda kompozitteki iyonların mobilitesini ve yük transferlerini azaltarak iletkenlikte azalmalara sebep olmaktadır.

4.2.3. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) üçlü kompozitin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları

PSS/PI/PT (%51/%30/%19) üçlü kompozitin 10-50°C sıcaklık aralığında artan ve azalan sıcaklık değerlerine bağlı olarak iletkenliği ölçüldü. Şekil 4.4'te görüldüğü üzere 30°C sıcaklığına kadar kompozit yapısında PT'nin varlığı iletkenliği artırmıştır. Artan sıcaklık ile

polimer yapısında moleküler hareketlilik artmaktadır. 30°C'den sonra ise iletkenlikte düşüş görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla kompozit yapısındaki PI yumuşayarak değişik konformasyonal hareketler göstermekte, dolayısıyla iyonların mobilitesi azalmakta ve iletkenlikte düşüş gözlenmektedir.



Şekil 4.4. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) üçlü kompozitin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

4.3. Zeta-Sizer Tanecik Boyutu Ölçümü Sonuçları

Çizelge 4.2. PT ve üçlü kompozitlerin tanecik boyutu ölçüm sonuçları

	Tanecik Boyutu (35 mesh altı)	Tanecik Boyutu (35 mesh üstü)
PT	38	308
PSS/PI/PT(%38)	1755	2298
PSS/PI/PT(%28)	2652	2954
PSS/PI/PT(%19)	1419	3575

Sentezlenen PT ve üçlü kompozitler 35 mesh (0,5 mm) gözenek büyüklüğüne sahip elekten geçirilerek elek altı ve üstü olarak ayrıldı. Ayrılan PT ve üçlü kompozitlerin 10⁻⁴ M NaCl çözeltisinde dağılması sağlanarak Zeta-Sizer cihazı ile tanecik boyutu ölçümleri yapıldı. Bu sonuçlara göre PT, tanecik boyutu en yüksek polimerdir. Çizelge 4.2'de elekten geçen taneciklerin boyutunun daha küçük, elek üstünde kalan taneciklerin boyutunun daha büyük olduğu görülmektedir.

4.4. FTIR Analizi Sonuçları

4.4.1. Tiyofen ve PT'nin FTIR analizi sonuçları

Şekil 4.5 ve 4.6'da tiyofen, PT, PSS, PI ve PSS/PI/PT (%41,%31,%28) üçlü kompozitinin FTIR spektrumları görülmektedir. Tiyofen monomerinin FTIR spektrumunda 3109 ve 3071 cm⁻¹'de görülen bandlar simetrik ve asimetrik C-H gerilmelerine aittir. 1587 ve 1408 cm⁻¹'deki bandlar sırasıyla simetrik ve asimetrik C=C gerilme bandlarıdır. 1036-1257 cm⁻¹'de aromatik C-H düzlem içi eğilme bandları, 829 cm⁻¹'de aromatik düzlem dışı eğilme bandı ve 706 cm⁻¹'de C-S gerilme bandı gözlenmektedir [34].



Şekil 4.5. Tiyofen'in ve PT'nin FTIR spektrumları

PT'nin FTIR spektrumunu incelediğimizde; C-H gerilme bandının 3060 cm⁻¹'de çıktığı görülmektedir. 1319 ve 1490 cm⁻¹'de simetrik ve asimetrik C=C gerilme bandları, 1026-1196 cm⁻¹'de aromatik C-H düzlem içi eğilme bandları ve 782 cm⁻¹'de aromatik C-H düzlem dışı eğilme bandı bulunmaktadır. C-S gerilme bandı ise 692 cm⁻¹'de görülmektedir [78]. PT'ye ait bandların tiyofene göre daha yayvan bir şekil aldığı ve bu bandların frekanslarının kaydığı görülmektedir [79]. Bu değişim, polimerleşen tiyofen halkalarında konjugasyonun artmasından kaynaklanmaktadır.

4.4.2. Homopolimerler ve PSS/PI/PT kompozitlerin FTIR analizi sonuçları

Cis-1,4-poliizopren'e ait FTIR spektrumu (Şekil 4.6) incelendiğinde; 2724-3038 cm⁻¹'de görülen bandlar alkan yapısındaki C-H gerilme bandlarıdır. 1367-1673 cm⁻¹ aralığındaki bandlar metilen (-CH₂) grubuna ait C-H gerilmesine ait bandlardır. 753 ve 840 cm⁻¹'de görülen bandlar cis alkenlerde C=C gerilme titreşimine aittir.



Şekil 4.6. PI, PSS, PT ve PSS/PI/PT üçlü kompozitin FTIR spektrumları

Poli(4-stiren sülfonik asit) (PSS) spektrumunda 3336 cm⁻¹'de görülen yayvan band yapısında bulunan –OH gerilme bandıdır. 1635 cm⁻¹'de metilen (-CH₂) grubuna ait gerilme bandıdır. 1121-1177 cm⁻¹'de görülen bandlar S=O gerilme bandlarıdır.

%28 PT içeren PSS/PI/PT kompozitinin FTIR spektrumunda 3401 cm⁻¹'de görülen band PSS'deki –OH'ın gerilme bandına aittir. 2864 ve 2926 cm⁻¹'deki bandlar alkil C-H gerilme bandlarıdır. 1936-2322 cm⁻¹ aralığındaki bandlar aromatik bileşiklerdeki zayıf C-H gerilmelerine aittir. 1592 cm⁻¹ civarındaki bandlar aromatik C=C gerilme bandlarıdır. 1375-1456 cm⁻¹'deki bandlar –CH₃ gruplarının gerilme bandlarıdır. 1135 cm⁻¹'deki band S=O gerilme bandıdır. C-S gerilmesine ait band 998 cm⁻¹'de görülmektedir. 834 cm⁻¹ civarındaki bandlar disübstitüe C-H gerilmelerine aittir.

Sonuç olarak, kompozit için elde edilen FTIR spektrumunda politiyofenle benzerlikler bulunmaktadır. Aynı zamanda kompozitteki PI ve PSS polimerlerine ait bandlar da gözlenmektedir. Bu polimerlerin PT'ye katılmasıyla, kompozitin FTIR spektrumunda PI ve PSS'ye ait bandlar da gözlenmekte ve bu yapılar bazı kaymalara neden olmaktadır. Bu kaymalar yapıda hem PI ve PSS'nin hem de PT'nin olduğunu kanıtlamaktadır. Elde edilen FTIR bandlarından PT, PI ve PSS'nin homojen bir karışım oluşturduğu söylenebilir [80].

4.5. Adsorpsiyon Deneyleri

Sular etrafindaki toprak, kaya vb. diğer materyallerle devamlı etkileşim halinde olduğundan çevredeki radyoaktif izotopların sulara geçme olasılıkları son derece yüksektir. Toprağın içeriğindeki doğal radyoizotoplar, aşınma olayları sonucunda sulara bulaşabilmektedir. Bu da yer altı ve yüzey sularını radyoaktif hale getirmektedir. Bu kontaminasyona (bulaşmaya) doğal olduğu kadar yapay kaynaklar da neden olabilmektedir. Örneğin nükleer bir serpinti veya kaza sırasında açığa çıkan Sr-90 veya Cs-137 suya, toprağa ve birçok yere kolaylıkla bulaşabilmektedir. Radyoaktif atık sıvılardan Sr-90'ın uzaklaştırıldığı bir çalışmada [81], adsorbant olarak Santa Barbara amorf 15 (SBA-15) kodlu bir silika kullanılmıştır. SBA-15 yüksek pH'da ve kısa sürede en iyi adsorbant özelliğini göstermiştir. SBA-15'in etkili bir şekilde radyoaktif olarak kirli suların arındırılmasında kullanılabileceği öngörülmüştür.

Kimyasal yöntem ile sentezlenen PT iletken polimerinin Sr²⁺ iyonunu adsorplama kapasitesini belirlemek amacıyla çeşitli adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar

sonucunda PT'nin Sr^{2+} iyonunu maksimum %3-5 aralığında adsorpladığı belirlenmiştir. PT'nin adsorplama kapasitesinin tek başına yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Bu sebeple; sentezlenen PSS/PI/PT kompozitlerin elekten geçirildikten sonra sulardan bazı radyoaktif iyonların uzaklaştırılmasında etkili olup olmayacağı araştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden faktörler olan Sr^{2+} miktarı, adsorbant miktarı, süre, pH ve sıcaklık parametreleri değiştirilerek adsorpsiyon deneyleri yapıldı, atomik absorpsiyon spektroskopisi ile adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan Sr^{2+} iyonları derişimi tespit edilerek % adsorpsiyon değerleri hesaplandı. Belirlenen optimum koşullarda Sr-90 ve Pb-210 radyoizotoplarının adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Adsorpsiyon deneylerinde belli miktarda alınan kompozit (adsorbant) belli sürede Sr^{2+} ve Pb²⁺ çözeltisi içinde karıştırıldı. Süre sonunda kompozit ve çözelti süzülerek ayrıldı. Çözelti içinde kalan Sr^{2+} ve Pb²⁺ miktarları tespit edilerek % adsorpsiyon değerleri hesaplandı.





a) 35 mesh elek

b) 35 mesh eleğin gözenek büyüklüğü



c) Kompozitlerin adsorpsiyon çalışmaları





d) Pb-210 aktivitesinin belirlendiği toplam alfa/beta sayım sistemi



e) Sr-90 aktivitesinin belirlendiği sıvı sintilasyon spektrometresi

Şekil 4.7. (a-e). Adsorpsiyon için kullanılan malzeme ve cihazlar

$$A = \frac{N}{60 \times Eff \times V} \tag{4.1}$$

A: Aktivite (Bq/L, Bq/kg)
Eff: Sistemin sayım verimi (cpm/dpm)
60: Dönüşüm faktörü (dakika/saniye)

N: Numunenin net sayım hızı (cpm) V: Numunenin miktarı (L, kg)

Aşağıdaki Eş. 4.2 kullanılarak % adsorpsiyon değerleri hesaplandı.

$$\% ADS = \frac{A_{i-}A_{s}}{A_{i}} \times 100$$

Bu eşitlikte;

A_i: Başlangıç aktivite (dpm, dps)

As: Adsorpsiyon sonrası ölçülen aktivite (dpm, dps)

1 Bq= 1 dps (disintegration per second) = 1 saniyedeki parçalanma sayısı

1 dpm = 1 dakikadaki parçalanma sayısı (disintegration per minute)

4.5.1. Sr²⁺ miktarının değiştirilmesi

Sentezlenen PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitinin (35 mesh altı ve üstü olarak) sulardan Sr-90 radyoizotopunu uzaklaştırmak için değişen parametrelere göre adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Belirli derişimde hazırlanan Sr(NO₃)₂ stok çözeltisinden 25 mL hacminde, derişimi 10, 15, 20 ve 25 mg/L olacak şekilde 4 farklı çözelti hazırlandı. Bu çözeltiler, aynı miktarda kompozit ilave edilerek 20 dakika boyunca oda sıcaklığında 160 rpm karıştırma hızında karıştırıldı. Süre sonunda adsorbant ve Sr²⁺ çözeltisi ayrıldı. Elde edilen çözeltideki Sr²⁺ miktarı belirlenerek % adsorpsiyon değerleri hesaplandı. Tüm çizelgelerde verilen adsorpsiyon deneyleri en az 3 deney sonucunda elde edilmiş olan optimize sonuçlardır.

(4.2)

Kompozit Miktarı (g)	Sr ²⁺ Miktarı (mg/L)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
0,02	10	15,53	18,60
0,02	15	12,07	9,53
0,02	20	38,11	33,97
0,02	25	10,03	11,82

Çizelge 4.3. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin Sr²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi sonuçları

35 mesh: 0,5 mm

Çizelge 4.3'te %38 PT içeren kompozitin 35 mesh altı ve üstünden 0,02 g alınarak pH=2'de 20 dakika süre ile Sr^{2+} miktarına bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon değerleri görülmektedir.



Şekil 4.8. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh altı) Sr²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.9. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh üstü) Sr²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.8 ve 4.9'da görüldüğü üzere %38 PT içeren kompozitin 35 mesh altı 20 mg/L Sr²⁺ iyonunu %38,11 adsorplarken, 35 mesh üstü %33,97 oranında adsorplamıştır.

Çizelge 4.4. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin Sr²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi sonuçları

Kompozit Miktarı (g)	Sr ²⁺ Miktarı (mg/L)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
0,02	10	39,61	40,67
0,02	15	20,04	28,55
0,02	20	17,02	19,85
0,02	25	4,34	17,95

35 mesh: 0,5 mm

%28 PT içeren kompozitin 35 mesh altı için en yüksek adsorpsiyon 10 mg/L Sr²⁺ ile %39,61 iken 35 mesh üstünün adsorpsiyon değeri %40,67'dir.



Şekil 4.10. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh altı) Sr²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.11. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh üstü) Sr²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi

%28 PT içeren kompozitte Sr^{2+} miktarı arttıkça adsorpsiyonda bir azalma görülmektedir (Şekil 4.10 ve 4.11). Bu azalma kompozit yapısında adsorpsiyon yapacak aktif uç sayısının sınırlı olmasından kaynaklanmaktadır. Sr^{2+} miktarı arttıkça, ortamda adsorplama yapacak aktif uçlar doygunluğa ulaşmakta ve adsorpsiyon değerlerinde düşme gözlenmektedir.

Kompozit Miktarı (g)	Sr ²⁺ Miktarı (mg/L)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
0,02	10	14,54	9,98
0,02	15	27,27	30,87
0,02	20	18,94	10,73
0,02	25	5,88	15,89

Çizelge 4.5. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin Sr²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi sonuçları



Şekil 4.12. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh altı) Sr²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.13. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh üstü) Sr²⁺ miktarı ile adsorpsiyon değişimi

%19 PT içeren kompozitin 35 mesh altı için en yüksek adsorpsiyon %27,27 ile 15 mg/L Sr^{2+} 'nin bulunduğu çözeltide gözlenirken, 35 mesh üstü için %30,87'lik bir adsorpsiyon yine 15 mg/L Sr^{2+} 'nin bulunduğu çözeltide gözlenmiştir.

%38, %28 ve %19 PT içeren kompozitlerin Sr²⁺ miktarının değişmesi adsorpsiyonda da değişikliklere neden olmuştur. %38 PT içeren kompozitte 20 mg/L stronsiyuma kadar adsorpsiyonda artış gözlenmiştir. %28 PT içeren kompozitin adsorpsiyonu, stronsiyum miktarı arttıkça azalmaktadır. %19 PT içeren kompozit için yapılan adsorpsiyon çalışmasında; en yüksek adsopsiyon 15 mg/L Sr²⁺ içeren çözeltide gerçekleşmiştir. Ortamdaki Sr²⁺ miktarının artması aynı yükler arasındaki itme kuvvetlerinin artışı ile kompoziti oluşturan polimerlerdeki ilgili yük merkezlerine atak yapma ve adsorplanma yeteneklerini azaltmış olabilir.

Radyoaktif atık sıvılardan Sr-90'ı uzaklaştırmak için adsorbant olarak Santa Barbara amorf 15 (SBA-15) kodlu bir silikanın kullanıldığı çalışmada [81], Sr²⁺ derişimi arttıkça adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir.

4.5.2. pH'nın etkisi

PSS/PI/PT kompozitlerin belirlenen miktarda Sr²⁺ içeren çözelti ortamında adsorpsiyonun pH ile değişimi incelendi. pH değişimleri 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ile sağlanmıştır. Kompozitlerin en yüksek adsorpsiyonu gösterdikleri Sr²⁺ çözeltisinde pH=2-10 aralığındaki adsorpsiyon yüzdeleri belirlendi.

Kompozit Miktarı (g)	рН	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
0,02	2	38,11	33,97
0,02	4	14,96	21,03
0,02	6	7,05	7,57
0,02	8	5,90	14,31
0,02	10	4,87	8,42
35 mesh: 0.5 mm			

Çizelge 4.6. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin pH ile adsorpsiyon değişim sonuçları



Şekil 4.14. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh altı) pH ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.15. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh üstü) pH ile adsorpsiyon değişimi

%38 PT içeren kompozitin 20 mg/L Sr²⁺'nin bulunduğu çözeltide en yüksek adsorpsiyon pH=2'de gözlenmiştir. Şekil 4.14 ve 4.15'te de görüldüğü gibi bu değerler 35 mesh altı için pH=2'de %38,11 iken 35 mesh üstü için %33,97'dir.

Düşük Sr²⁺ derişimlerinde Sr²⁺ adsorpsiyonunda kaolinin kullanıldığı bir çalışmada [82]; pH ile dağılma katsayısının (K_D) değişimi incelenmiştir. pH=6,5'da bulunan dağılma katsayısı, pH=4,1'deki dağılma katsayısından 17 kat büyük olarak tespit edilmiştir.

Adsorbant olarak uçucu kömür külünün kullanıldığı bir çalışmada [83]; Cs-137 ve Sr-90 radyoizotoplarının adsorpsiyonu incelenmiştir. pH değeri arttıkça (pH>10) adsorpsiyon değerinin arttığı (%90) gözlenmiştir.

Kompozit Miktarı (g)	рН	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
0,02	2	39,61	40,67
0,02	4	12,62	23,13
0,02	6	9,71	10,54
0,02	8	15,24	14,11
0,02	10	9,62	9,70

Çizelge 4.7. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin pH ile adsorpsiyon değişim sonuçları



Şekil 4.16. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh altı) pH ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.17. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh üstü) pH ile adsorpsiyon değişimi

%28 PT içeren kompozitin 10 mg/L Sr^{2+} iyonunun bulunduğu çözeltide en yüksek adsorpsiyon pH=2'de gözlenmiştir. Bu değerler 35 mesh altı için %39,61 iken 35 mesh üstü için %40,67'dir (Şekil 4.16 ve 4.17).

Çizelge 4.8. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin pH ile adsorpsiyon değişim sonuçları

Kompozit Miktarı (g)	рН	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
0,02	2	27,27	30,87
0,02	4	13,14	22,34
0,02	6	15,50	15,74
0,02	8	20,43	7,24
0,02	10	4,94	4,44

%19 PT içeren kompozitin 15 mg/L Sr^{2+} 'un bulunduğu çözeltide en yüksek adsorpsiyon pH=2'de gözlenmiştir. Şekil 4.18 ve 4.19'da görülen bu değerler 35 mesh altı için %27,27 iken 35 mesh üstü için %30,87'dir.



Şekil 4.18. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh altı) pH ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.19. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh üstü) pH ile adsorpsiyon değişimi

PSS/PI/PT kompozitleri değişen pH'larda farklı adsorpsiyon özellikleri gösterdi. Üç farklı polimerin bir arada bulunduğu kompozitlerde, farklı pH değerlerinde polimer zincirleri arasındaki etkileşim farklı olacağından Sr²⁺ iyonunu adsorplama özellikleri de farklılık göstermiştir.

Hazırlanan kompozitlerin pH arttıkça adsorpsiyon değerlerinde meydana gelen düşme, ortamın bazik olması ile derişimi artan OH⁻¹ iyonlarının Sr²⁺ iyonları ile etkileşerek kompozitlerin adsorplama kapasitesini düşürmesinden kaynaklanabilir.

Sulu çözeltiden Pb²⁺'nin uzaklaştırılmasında palamut kabuğunun kullanıldığı bir çalışmada [84], pH=2-6 aralığında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. pH değiştikçe adsorpsiyon değerlerinde artma ve azalmalar gözlenmiştir.

Bir tür kil olan kaolinin adsorbant olarak kullanıldığı bir çalışmada [85], Cs-137 ve Sr-90 radyoizotoplarının adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. pH=4-10 aralığında yapılan adsorpsiyon deneyinde hem Cs-137'nin hem de Sr-90'ın pH arttıkça adsorplama kapasitelerinin arttığı gözlenmiştir.

MnO₂-ZrO₂ nanokompozitinin inorganik adsorbant olarak kullanıldığı bir araştırmada [86], pH'nın adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Hazırlanan kompozit, stronsiyumun nükleer atıklardan uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminde sulu çözeltinin pH'sı, temas süresi ve metal iyonlarının başlangıç derişimleri gibi pek çok parametre incelenmiştir. MnO₂-ZrO₂ nano parçacıklarının düşük pH değerlerinde, oksit yüzeyi pozitif yüklü olduğundan stronsiyuma duyarlılığı azalmıştır. Yüksek pH değerlerinde yüzey negatif yüklü hale geldiğinden adsorpsiyonda artış gözlenmiştir [87-89].

Literatür çalışmaları incelendiğinde genelde adsorbant olarak kil, jel veya nanokompozitler kullanılmıştır. Bu tür adsorbantların pH'nın artmasıyla genellikle adsorpsiyon kapasitelerinin de arttığı gözlenmiştir. Bu çalışmada ise kullanılan PT katkılı PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin adsorpsiyon kapasitelerinin, pH'nın artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, sentezlenen kompozitlerin yaygın olarak kullanılan diğer jel, kil ve reçinelerden farklı özellikte olduğunu göstermektedir.

4.5.3. Sürenin etkisi

PSS/PI/PT kompozitlerin gerekli Sr²⁺ ortamında ve uygun pH'da sürenin adsorpsiyona etkisi incelendi. Adsorpsiyon deneyleri 10-90 dakika aralığında değişen sürelerde yapılarak % adsorpsiyon değerleri belirlendi.

Kompozit Miktarı (g)	Süre (Dakika)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
0,02	10	23,74	12,41
0,02	20	38,11	33,97
0,02	30	16,50	16,73
0,02	60	19,14	21,18
0,02	90	6,57	3,47

Çizelge 4.9. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin süre ile adsorpsiyon değişim sonuçları



Şekil 4.20. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh altı) süre ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.21. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh üstü) süre ile adsorpsiyon değişimi

20 mg/L derişiminde Sr^{2+} iyonunu içeren pH=2'deki çözeltide belirli hızda karıştırılan PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin 35 mesh altı ve üstü 20 dakika sonunda en yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşmıştır. Şekil 4.20 ve 4.21'de görüldüğü üzere bu değerler sırasıyla %38,11 ve %33,97'dir.

Çizelge 4.10. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin süre ile adsorpsiyon değişim sonuçları

Kompozit Miktarı (g)	Süre (Dakika)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
0,02	10	27,65	16,39
0,02	20	39,61	40,67
0,02	30	17,69	27,70
0,02	60	14,48	13,92
0,02	90	9,62	6,17



Şekil 4.22. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh altı) süre ile adsorpsiyon değişimi

%28 PT içeren kompozitin 35 mesh altı ve üstünün, 10 mg/L Sr^{2+} içeren pH=2'deki çözeltide 20 dakika süren adsorpsiyon sonucunda sırasıyla %39,61 ve %40,67 oranında adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları belirlenmiştir (Şekil 4.22 ve 4.23).



Şekil 4.23. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh üstü) süre ile adsorpsiyon değişimi

Kompozit Miktarı (g)	Süre (Dakika)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
0,02	10	13,14	10,09
0,02	20	27,27	30,87
0,02	30	35,08	34,51
0,02	60	19,98	14,73
0,02	90	11,49	4,92

Çizelge 4.11. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin süre ile adsorpsiyon değişim sonuçları

35 mesh:0,5 mm

Çizelge 4.11'de görüldüğü üzere %19 PT içeren kompozitin 15 mg/L Sr²⁺ iyonunu içeren pH=2'deki çözeltide yapılan adsorpsiyon çalışmasında; 35 mesh altı için 30 dakika sonunda %35,08 oranında adsorpsiyon gözlenirken, 35 mesh üstü için aynı sürede %34,51 oranında adsorpsiyon gözlenmiştir.



Şekil 4.24. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh altı) süre ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.25. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh üstü) süre ile adsorpsiyon değişimi

%38 ve %28 PT içeren kompozitlerin 35 mesh altı ve üstü için 20 dakika, %19 PT içeren kompozitin 35 mesh altı ve üstü için 30 dakika sonunda en yüksek adsorpsiyon değerleri bulunmuştur. Kompozit yüzeyi doygunluğa ulaşıncaya kadar adsorpsiyon süresi artmakta, doygunluğa ulaştıktan sonra adsorpsiyon azalmaktadır. Kompozit yapısındaki üç farklı polimere ait zincirlerin farklı yapısal/konformasyonal düzenlenmeleri sonucunda kompozitlerin adsorpsiyon kapasitelerinde değişkenlik gözlenmiştir.

Kompozitlerin maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği süre sonunda desorpsiyon olayı başlar ve bu olay da adsorpsiyonun düşmesine neden olmaktadır. Süre uzadıkça kararlı yapı bozulmaya başlıyor ve kompozite tutunan Sr²⁺ iyonları Brown hareketleri ile kompozitten ayrılıyor olabilir.

Nükleer atık sulardan Stronsiyumun uzaklaştırılması için MnO₂-ZrO₂ nanokompozitinin adsorbant olarak kullanıldığı çalışmada [86], pH=5,5'da 60 dakika sonunda yüzey doygunluğa ulaşmış ve en yüksek adsorpsiyon gözlenmiştir. Adsorbant olarak bentonitin kullanıldığı bir başka çalışmada [90], Sr-90'ın adsorplanma koşulları belirlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon değerine 30 dakika gibi kısa bir sürede ulaşılmıştır. Bu durum adsorpsiyonun hızlı gerçekleşen ve dengeye ulaşılan bir işlem olduğunu göstermektedir.

Literatür çalışmaları da göstermektedir ki, adsorpsiyon olayı belirli bir süreye kadar artmakta yüzey doygunluğa ulaştıktan sonra azalmaktadır.

4.5.4. Sıcaklığın etkisi

PSS/PI/PT kompozitlerin 35 mesh altı ve üstünün gerekli Sr²⁺ ortamında belirlenen sürede ve pH'da çözeltileri hazırlanarak su banyosunda 20-60°C sıcaklık aralığında adsorpsiyonun değişimi incelendi.

Adsorpsiyon Adsorpsiyon Kompozit Sıcaklık (°C) (%) (%) Miktarı (g) (35 mesh altı) (35 mesh üstü) 0,02 20 38,11 33,97 0,02 30 15,61 29,66 0,02 40 16,45 14,61 0,02 50 9,84 16,51 0,02 60 11,60 8,74

Çizelge 4.12. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin sıcaklık ile adsorpsiyon değişim sonuçları



Şekil 4.26. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh altı) sıcaklık ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.27. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh üstü) sıcaklık ile adsorpsiyon değişimi

%38 PT içeren kompozitin sıcaklıkla adsorpsiyon değişimi Şekil 4.26 ve 4.27'de görülmektedir. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitinin 35 mesh altı ve üstü için en yüksek adsorpsiyon değeri 20°C'de gözlenmiştir (%38,11 ve %33,97).

Çizelge 4.13. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin sıcaklık ile adsorpsiyon değişim sonuçları

Kompozit Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
0,02	20	24,09	16,89
0,02	30	39,61	40,67
0,02	40	12,02	25,61
0,02	50	8,74	15,32
0,02	60	7,02	2,39

35 mesh: 0,5 mm

PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitinin 35 mesh altı ve üstü için sıcaklıkla adsorpsiyonun değişimi Şekil 4.28 ve 4.29'da görülmektedir. En yüksek adsorpsiyon değerleri 30°C'de %39,61 ve %40,67 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.28. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh altı) sıcaklık ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.29. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh üstü) sıcaklık ile adsorpsiyon değişimi

Kompozit Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
0,02	20	35,08	34,51
0,02	30	41,53	40,69
0,02	40	22,92	19,98
0,02	50	14,62	11,21
0,02	60	10,35	9,21

Çizelge 4.14. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin sıcaklık ile adsorpsiyon değişim sonuçları



Şekil 4.30. PSS/PI/PT (%51/%31/%19) kompozitin (35 mesh altı) sıcaklık ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.31. PSS/PI/PT (%51/%31/%19) kompozitin (35 mesh üstü) sıcaklık ile adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.30 ve 4.31'de görüldüğü gibi %19 PT içeren kompozitin 35 mesh altı ve üstü için 30°C sıcaklığında gözlenen en yüksek adsorpsiyon değerleri sırasıyla %41,53 ve %40,69'dur.

Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon değerlerinde düşme gözlenmiştir. Sıcaklığın artması ile kompozit yapısındaki PI'nın daha da yumuşayarak değişik konformasyonal hareketler göstermesi nedeniyle Sr²⁺ iyonlarının adsorplanma hızı olumsuz etkilenmektedir. Bu etki, adsorpsiyonda düşüşe neden olmaktadır. Sıcaklığın artması sulu ortamda disperse olmuş polimer zincirlerinin ortalama kinetik enerjilerini ve Brown hareketlerini arttırır. Bu durum desorpsiyon hızını arttırarak adsorpsiyonda düşüşe neden olmuş olabilir.

Poliakrilonitril (PAN)/Zeolit kompozitinin adsorbant olarak kullanıldığı bir çalışmada [91], Sr²⁺ iyonlarının sıcaklık ile adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon değerlerinde azalma gözlenmiştir. Polipirol ve bu polimerin sawdust (talaş) ile hazırlanan kompozitinin Seryum-139 (Ce) radyoizotopunu adsorplama koşulları belirlenmiştir. Sıcaklık 20°C'den 40°C'a çıkarıldığında kompozitin % adsorpsiyon değerinin %95'ten %100'e çıktığı gözlenmiştir [92]. Literatür çalışmaları da göstermektedir ki; kompozit bileşenlerine bağlı olarak adsorpsiyon sıcaklığı değiştiğinde adsorplama kapasitelerinde farklılık görülmektedir.

4.5.5. Adsorbantın (kompozitin) etkisi

PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin pH=2'de 20 mg/L Sr²⁺ iyonu ortamında 20°C sıcaklığında 20 dakika boyunca adsorbant miktarı ile adsorpsiyon değişimi incelendi.

Çizelge 4.15. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin adsorbant miktarı ile adsorpsiyon değişim sonuçları

Adsorbant (Kompozit) Miktarı (g)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
0,02	38,11	33,97
0,04	27,07	18,99
0,06	16,11	10,64
0,08	7,34	9,05
0,10	3,80	8,31



Şekil 4.32. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh altı) adsorbant miktarı ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.33. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh üstü) adsorbant miktarı ile adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.32 ve 4.33'te görüldüğü üzere PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin 35 mesh altı ve üstü için en yüksek adsorpsiyon değerleri 0,02 g adsorbantın kullanıldığı deneyde elde edilmiştir.

Adsorbant	Adsorpsiyon	Adsorpsiyon
(Kompozit) Miktarı	(%)	(%)
(g)	(35 mesh altı)	(35 mesh üstü)
0,02	39,61	40,67
0,04	20,06	34,36
0,06	12,66	25,74
0,08	16,88	7,92
0,10	7,02	2,39

Çizelge 4.16. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin adsorbant miktarı ile adsorpsiyon değişim sonuçları

%28 PT içeren kompozit; pH=2'de, 10 mg/L derişiminde Sr²⁺ iyonu içeren çözeltide, 30°C'de ve 20 dakika boyunca adsorpsiyona tabi tutuldu. Kompozitin 35 mesh altı ve üstü için adsorbant miktarı ile adsorpsiyonun değişimi incelendiğinde (Şekil 4.34 ve 4.35), en yüksek adsorpsiyon değerleri sırasıyla %39,61 ve %40,67 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.34. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh altı) adsorbant miktarı ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.35. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh üstü) adsorbant miktarı ile adsorpsiyon değişimi
Adsorbant	Adsorpsiyon	Adsorpsiyon				
(Kompozit)	(%)	(%)				
Miktarı (g)	(35 mesh altı)	(35 mesh üstü)				
0,02	41,53	40,69				
0,04	12,81	17,94				
0,06	14,27	18,40				
0,08	8,52	8,16				
0,10	5,98	8,11				

Çizelge 4.17. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin adsorbant miktarı ile adsorpsiyon değişim sonuçları



Şekil 4.36. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh altı) adsorbant miktarı ile adsorpsiyon değişimi

Çizelge 4.17'de %19 PT içeren kompozitin 35 mesh altı ve üstü için adsorbant miktarı ile değişen % adsorpsiyon değerleri görülmektedir. Kompozit, 15 mg/L Sr^{2+} çözeltisinde, pH=2'de, 30°C'de ve 30 dakika boyunca adsorpsiyona tabi tutuldu. Bu çizelgeye göre en yüksek adsorpsiyon 0,02 g kompoziti içeren çözeltide gözlenmiş ve % adsorpsiyon değerleri sırasıyla 41,53 ve 40,69 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.37. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh üstü) adsorbant miktarı ile adsorpsiyon değişimi

Adsorbant miktarı arttıkça, genelde adsorpsiyon değerlerinin azaldığı görülmektedir. Kompozit elemanları olan polimer zincirlerinin miktarının artışı ile zincir hareketliliği kısıtlanmaktadır. Bu etki, uygun geometride iyonik etkileşimlerin sayısını azaltmakta ve adsorpsiyonu düşürmektedir.

Şekil 4.38'de Sr²⁺ iyonunun PT ve PSS polimerleri ile etkileşimi görülmektedir. Stronsiyum iyonları kompozit yapısındaki PT ve PSS polimer zincirlerindeki negatif elektrik yüklü bölgelerle iyonik etkileşime girerek kompozit yüzeyinde tutunmaktadırlar. Ayrıca kompozit miktarı arttıkça, adsorbant başına düşen adsorplanan madde miktarı azalmakta dolayısıyla adsorpsiyon değerlerinde azalma görülmektedir.



Şekil 4.38. PT ve PSS polimer zincirlerinin Sr²⁺ iyonları ile etkileşimi

Hidroksiapatit (HAP) kemik ve dişlerle biyouyumlu bir tür mineral olup kimyasal formülü Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂'dir. Adsorbant olarak HAP ve zeolitin seçildiği bir çalışmada [93]; adsorbant miktarları 0,02-0,12 g alınarak oda sıcaklığında 10-60 dakika süre ile Sr-90 radyoizotopunun adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Sr-90'ın HAP tarafından uzaklaştırılması %90'ın üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu tez kapsamında yapılan adsorpsiyon çalışmalarında literatür ile uyumlu olacak şekilde adsorbant miktarları (0,02-0,10 g) belirlenmiştir.

Dietil[3-metoksidimetilsilil)propil]fosfonat (DMPP) polimeri sentezlenerek stronsiyumun adsorpsiyonunda kullanılmıştır [94]. pH=3'te Sr²⁺'un adsorpsiyon değeri %53,46, değişen sürelerde maksimum adsorpsiyon %37,51 ve adsorbant miktarı 5-200 mg olarak kullanıldığında elde edilen en yüksek adsorpsiyon değeri %37,53 olarak ölçülmüştür. Bu çalışmaya göre DMPP polimerinin, stronsiyumun uzaklaştrılmasında etkili olduğu gözlenmiştir.

Farklı bir çalışmada poli(akrilamit-genişletilmiş perlit) [P(AAm-EP)] sentezlenerek Uranyum ve Toryum serilerindeki bazı radyoizotopların adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir [95]. Perlit bir tür volkanik kayaç türüdür. İncelenen radyoizotoplar; Talyum-208, Radyum-226, Bizmut-212, Kurşun-212 ve Aktinyum-228'dir. P(AAm-EP) polimerinin bu radyoizotopları adsorplama kapasitesi; Talyum-208 > Kurşun-212 > Bizmut-212 > Aktinyum-228 > Radyum-226 şeklinde sıralanmaktadır. Bu sonuçlara göre polimerin, bu beş radyoizotopa karşı yüksek duyarlılıkta olduğu tespit edilmiştir.

İncelenen adsorpsiyon çalışmalarında da görüldüğü üzere; bu tez çalışmasında olduğu gibi adsorbant olarak polimer ve kompozitler kullanıldığında çok yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşılamazken, kil veya jellerin kullanıldığı çalışmalarda yüksek adsorpsiyon değerleri elde edilebilmektedir.

4.5.6. Sr-90 aktivitesinin etkisi

Sentezleri tamamlanarak elekten geçirilen %38, %28 ve %19 PT içeren kompozitlerin adsorpsiyon parametreleri optimize edildikten sonra Sr-90 radyoizotopunu içeren çözeltilerde Sr-90 aktivitesinin adsorpsiyonu incelendi. Belirli aktivitelerde Sr-90 içeren çözeltilerde kompozitler uygun koşullarda karıştırıldı. Süre sonunda kompozit ve radyoaktif olan sulu çözelti ayrıldı. Çözelti kısmı sıvı sintilasyon spektrometresinde sayıma tabi tutuldu. Çözeltide kalan aktivite belirlendikten sonra adsorplanan aktivite ve % adsorpsiyon değerleri hesaplandı.

%38 PT içeren kompozitten 0,02 g alınarak pH=2'de, 20°C sıcaklığında, 20 dakika süre ile 5, 10, 15 ve 20 Bq aktiviteli Sr-90 radyoizotopunu içeren çözeltilerde adsorpsiyon işlemine tabi tutuldu.

Aktivite (Bq)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)				
5	9,76	12,91				
10	45,45	7,38				
15	24,20	30,05				
20	6,05	24,12				

Çizelge 4.18. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin Sr-90 aktivitesi ile adsorpsiyon değişim sonuçları

35 mesh: 0,5 mm

%38 PT içeren kompozitin Sr-90 radyoizotopunu adsorplama kapasitesine ait veriler Çizelge 4.18'de görülmektedir. 35 mesh altı kompozit 10 Bq'lik Sr-90 aktivitesini %45,45 oranında adsorplarken, 35 mesh üstü kompozit 15 Bq Sr-90 aktivitesini %30,05 oranında adsorplamıştır (Şekil 4.39 ve 4.40).

Adsorpsiyon ortamında aktivite arttıkça, sıvı fazdan katı faza radyonüklitin aktivitesinin geçişine karşı bir direnç oluşmaktadır. Bu durum, yüksek aktivitide sabit miktardaki adsorbant için adsorpsiyon bölgelerinin artan aktivite ile doyurulmasıyla adsorpsiyon kapasitesinde düşüşe neden olmaktadır [96].



Şekil 4.39. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin (35 mesh altı) aktivite ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.40. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitinin (35 mesh üstü) aktivite ile adsorpsiyon değişimi

%28 PT içeren kompozitten 0,02 g alınarak pH=2'de, 30°C sıcaklığında, 20 dakika süre ile 5, 10, 15 ve 20 Bq aktiviteli Sr-90 radyoizotopunu içeren çözeltilerde adsorpsiyon işlemine tabi tutuldu. Çizelge 4.19'da %28 PT içeren kompozitin Sr-90 radyoizotopunu adsorplama verileri görülmektedir.

Aktivite (Bq)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
5	17,81	14,10
10	34,66	38,47
15	45,04	49,24
20	30,04	31,17

Çizelge 4.19. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin Sr-90 aktivitesi ile adsorpsiyon değişim sonuçları



Şekil 4.41. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh altı) aktivite ile adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.41 ve 4.42'de görüldüğü gibi %28 PT içeren kompozitin 35 mesh altı 15 Bq aktiviteli Sr-90'ın %45,04'ünü maksimum adsorplarken, 35 mesh üstü yine 15 Bq aktiviteli Sr-90'ın maksimum %49,24'ünü adsorplamıştır.



Şekil 4.42. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin (35 mesh üstü) aktivite ile adsorpsiyon değişimi

%19 PT içeren kompozitten 0,02 g alınarak pH=2'de, 30°C sıcaklığında, 30 dakika süre ile 5, 10, 15 ve 20 Bq aktiviteli Sr-90 radyoizotopunu içeren çözeltilerde adsorpsiyon işlemine tabi tutuldu.

Çizelge 4.20. PSS/PI/PT (%51/%30/%19)) kompozitin Sr-90 aktivitesi ile adsorpsiyon
değişim sonuçları	

Aktivite (Bq)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
5	17,26	20,59
10	10,77	16,14
15	50,86	40,56
20	41,97	51,11

35 mesh: 0,5 mm



Şekil 4.43. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh altı) aktivite ile adsorpsiyon değişimi



Şekil 4.44. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin (35 mesh üstü) aktivite ile adsorpsiyon değişimi

%19 PT içeren 35 mesh üstü kompozitin 20 Bq aktiviteli Sr-90 çözeltisini %51,11 oranında adsorplayarak en yüksek adsorpsiyon değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Etilen glikol dimetakrilat (EGDM) ile metakrilik asit (MA)'in çapraz bağlanma ile kopolimerlerinin hazırlandığı bir çalışmada [97], Sr-90 radyoizotopunu içeren çözeltide 60 dakika boyunca 0,02 g kopolimer adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. β aktivitesi ölçüm sonuçlarına göre atık sulardan radyoaktif Sr²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasında metakrilik asit fonksiyonel gruplu kopolimerin etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

	Adsorpsiyon Parametreleri ve % Adsorpsiyon Değerleri						
Kompozit	Sr ²⁺ Miktarı (mg/L)	рН	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	Adsorbant Miktarı (g)	Aktivite (Bq)	
%31PSS/%31PI/%38PT (35 mesh altı)	20	2	20	20	0,02	10 (%45.45)	
		Maksim	um adsorpsiyon değe	eri: %38,11		(//////////////////////////////////////	
%31PSS/%31PI/%38PT (35 mesh üstü)	20	2	20	20	0,02	15 (% 30 05)	
(co mon usu)		Maksim	um adsorpsiyon değe	eri: %33,97		(1000,00)	
%41PSS/%31PI/%28PT	10	2	30	20	0,02	15 (% 45 04)	
(55 mosti ani)		(70+3,0+)					
%41PSS/%31PI/%28PT (35 mesh üstü)	10	2	30	20	0,02	15	
		(%49,24)					
%51PSS/%30PI/%19PT (35 mesh altı)	15	2	30	30	0,02	15	
	Maksimum adsorpsiyon değeri: %41,53					(%50,86)	
%51PSS/%30PI/%19PT	15	2	30	30	0,02	20	
(35 mesh ustu)	Maksimum adsorpsiyon değeri: %40,69					(51,11)	

Çizelge 4.21'de kompozitlerin optimize edilen adsorpsiyon koşulları ve maksimum
% adsorpsiyon değerleri görülmektedir. En yüksek adsorpsiyon değeri %19 PT içeren 35
mesh üstü kompozitin 20 Bq Sr-90 aktiviteli çözeltisinde %51,11 olarak belirlenmiştir.

Kadmiyum-109 (Cd-109) radyoizotopunun sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında polipirol/selüloz bazlı talaş [PPy/(Sawdust), SD)] kompozitinin kullanıldığı bir çalışmada [96]; pH, süre ve sıcaklık gibi adsorpsiyon parametreleri incelenmiştir. Adsorpsiyon 3 saat gibi kısa bir sürede %46-99 aralığında değerler almıştır.

Bu çalışmada; PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin Sr-90 aktivitesini adsorplama kapasitesi maksimum %51,11 olarak belirlenmiştir. Bu değer, yukarıda atıfları yapılan polimerlerin kullanıldığı diğer adsorpsiyon çalışmaları ile uyumludur. Kompozitte belirli boyutta bulunan taneciklerin Brown hareketleri ile çözelti içindeki tanecik hareketlerinin farklı olması ve polimer zincir boyutlarının farklılığına göre dopant anyonlarının sayısının farklı olması gibi kinetik faktörler adsorpsiyonu etkilemektedir.

4.5.7. Pb-210 aktivitesinin etkisi

Sentezleri tamamlanarak elekten geçirilen %38, %28 ve %19 PT içeren kompozitlerin optimize edilen adsorpsiyon koşullarında Pb-210 radyoizotopunu adsorplama kapasiteleri belirlendi. Belirli aktivitelerde Pb-210 içeren çözeltilerde kompozitler optimize edilen koşullarda (Çizelge 4.21) adsorpsiyona tabi tutuldu. Süre sonunda kompozit ve radyoaktif olan sulu çözelti ayrıldı. Pb-210 aktivitesini belirlemek için numuneler gaz orantılı sayaçta sayıma tabi tutuldu. Çözeltide kalan aktivite belirlendikten sonra adsorplanan aktivite ve % adsorpsiyon değerleri hesaplandı.

Aktivite (Bq)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)			
5	22,09	7,75			
10	16,74	11,52			
15	14,30	19,61			
20	18,17	16,92			

Çizelge 4.22. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin Pb-210 aktivitesi ile adsorpsiyon değişim sonuçları

%38 PT içeren kompozitin 35 mesh altı ve üstü fraksiyonlarından 0,02 g alınarak optimize edilmiş koşullar olan (Çizelge 4.21) pH=2'de, 20 dakika süreyle, 20°C'de; 5-20 Bq aralığındaki aktiviteye sahip Pb-210 çözeltisinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ait veriler Çizelge 4.22'de görülmektedir. %38 PT içeren kompozitin 35 mesh altı için Pb-210'u en yüksek adsorplama değeri %22,09 iken, 35 mesh üstü için %19,61'dir (Şekil 4.45).



Şekil 4.45. PSS/PI/PT (%31/%31/%38) kompozitin Pb-210 aktivitesi ile adsorpsiyon değişimi

Aktivite (Bq)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)
5	2,54	5,96
10	12,24	10,82
15	23,23	21,82
20	8,19	30,19

Çizelge 4.23. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin Pb-210 aktivitesi ile adsorpsiyon değişim sonuçları

%28 PT içeren kompozitin her bir fraksiyonundan (35 mesh altı ve üstü) 0,02 g alınarak pH=2'de, 30°C'de ve 20 dakika boyunca 5-20 Bq aktivite aralığındaki Pb-210 radyoizotopunu adsorplama yüzdeleri Çizelge 4.23 ve Şekil 4.46'da görülmektedir. 35 mesh altı kompozit 15 Bq aktiviteye sahip Pb-210'u %23,23 oranında adsorplarken, 35 mesh üstü kompozit 20 Bq'lik aktiviteyi % 30,19 oranında adsorplamıştır.



Şekil 4.46. PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitin Pb-210 aktivitesi ile adsorpsiyon değişimi

Aktivite (Bq)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh altı)	Adsorpsiyon (%) (35 mesh üstü)			
5	1,61	7,19			
10	8,08	9,45			
15	17,05	21,93			
20	5,51	13,58			

Çizelge 4.24. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin Pb-210 aktivitesi ile adsorpsiyon değişim sonuçları

Şekil 4.47'de %19 PT içeren kompozitin pH=2'de, 30 dakika süreyle 30°C'de Pb-210 aktivitesiyle adsorpsiyonun değişimi görülmektedir. 15 Bq'lik Pb-210 aktivitesini, 35 mesh altı kompozitin %17,05 ve 35 mesh üstü kompozitin %21,93 oranında adsorpladığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.47. PSS/PI/PT (%51/%30/%19) kompozitin Pb-210 aktivitesi ile adsorpsiyon değişimi

Poliakrilamit (PAA)'in apatit [kimyasal formülü Ca₅(PO₄)₃(OH)_{0,3333}F_{0,3333}Cl_{0,3333} olan bir tür mineral] ile mikrokompozitinin hazırlandığı bir çalışmada [98], Pb²⁺, Th⁴⁺ ve UO₂²⁺ iyonlarının sıcaklık ve iyon derişimine bağlı adsorpsiyon parametreleri incelenmiştir. %53,2'lik bir adsorpsiyon değeri ile en yüksek oranda uzaklaştırılan Pb²⁺ iyonu olmuştur.

Pb-210 radyoizotopunu, kalsiyum hidroksiapatit adsorbantı ile radyoaktif ve endüstriyel atıklardan uzaklaştırmak için çeşitli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır [99]. Bu deneylerde adsorpsiyonun sıcaklık, pH, temas süresi ve adsorbant miktarı ile değişimi incelenmiştir. Hidroksiapatitin 2,0 g kullanıldığı, pH=6,4'te 90 dakikalık deney sonunda % 94,5'lik en yüksek adsorpsiyon değerine ulaşılmıştır.

Pb-210 radyoaktivitesinin adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen en yüksek adsorpsiyon değeri %30,19'dur. Yukarıda atıfları yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde; adsorbant olarak genellikle kil, jel ve reçinelerin kullanıldığı görülmektedir. Dolayısıyla bu tür maddelerin adsorpsiyon yüzdeleri de yüksek çıkabilmektedir. Bu tez çalışmasında; literatürde rastlanmayan PSS/PI/PT üçlü kompozitleri kullanılarak Sr-90 ve Pb-210 radyoizotoplarının adsorplanma yüzdeleri belirlenmiştir. Bu değerlerin kil, jel ve reçinelerinki kadar yüksek olmasa da bazı polimer ve kopolimerlerin sahip olduğu adsorpsiyon değerlerine yakın olduğu görülmüştür [94].

Sentezlenen üçlü kompozitlerin yapısındaki polimer zincirleri farklı boyutlarda bir arada bulunmaktadır. Adsorpsiyon için kompozitin alındığı bölgede polimerlerin dizilişi, zincir hareketleri, zincir uzunlukları vb. özellikleri farklı olduğundan Sr-90 ve Pb-210 gibi radyoizotoplara karşı farklı davranışlar sergilenmiştir. Sonuçta farklı adsorpsiyon yüzdeleri elde edilmiş ve bu yüzdeler kil, jel ve reçinelerin adsorpsiyon yüzdelerinden daha düşük çıkmıştır.

4.6. PT ve PSS/PI/PT Üçlü Kompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

Sentezlenen PT'nin ve kompozitlerin yüzey morfolojileri SEM fotoğrafları ile incelenmiştir. PT'ye ait SEM fotoğrafi incelendiğinde tanecikli ve süngerimsi yapıda olduğu görülmektedir (Resim 4.1). PT ile ilgili yapılan çalışmalarda PT'nin yüzey morfolojisinin gözenekli ve süngerimsi bir yapıda olduğu tespit edilmiştir [34,80].



Resim 4.1. PT'e ait SEM Fotoğrafi (550X ve 1500X)

Resim 4.2, Resim 4.3 ve Resim 4.4 incelendiğinde PSS/PI/PT üçlü kompozitlerine ait SEM fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflarda PT'e ait tanecikli yapılar ile PI'nin yapısından kaynaklı tabakalı yapılar gözlenmektedir. Kompozit yapısındaki PT miktarı azaldıkça tanecikli bölgelerin azaldığı tespit edilmiştir.

Pirol ve tiyofenin polimerleştirilmesi ile elde edilen kopolimerin yüzey morfolojisinin incelendiği bir çalışmada [100], tiyofenin olduğu bölgelerde yuvarlak şekilli çatlaklar ve karnabahar görüntüsünde partiküller olduğu tespit edilmiştir. PSS/PI/PT kompozitlerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde PT'nin olduğu bölgelerde karnabaharı andıran tanecikli yapılar göze çarpmaktadır.



Resim 4.2. %38 PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitin SEM fotoğrafı (1000X ve 1500X)



Resim 4.3. %28 PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitin SEM fotoğrafı (1000X ve 1500X)



Resim 4.4. %19 PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitin SEM fotoğrafi (1000X ve 1500X)

4.7. PI, PT ve Üçlü Kompozitlerin Termogravimetrik Analizi (TGA) Sonuçları

PI ve PT'nin termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 4.48'de ve PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 4.49'da verilmiştir. Çizelge 4.25'te ısıl analiz sonucu elde edilen bozunma sıcaklıkları (T_b , T_{mak} , T_s) ve bozunmadan sonra kalan madde miktarları (BKM) görülmektedir. Analiz sonucuna göre homopolimerler tek basamakta bozunurken, tüm kompozitler iki basamakta ısıl bozunma göstermiştir.

	Bozunma (I)			Bozunma(II)			800°C'da
Polimer ve Kompozitler	T _b	T _{mak}	Ts	T _b	T _{mak}	Ts	BKM
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(70, 111)
PI	360	390	420	-	-	-	0
РТ	260	460	650	-	-	-	54
PSS/PI/PT(%38)	260	320	360	420	450	490	45
PSS/PI/PT(%28)	265	320	360	360	420	470	50
PSS/PI/PT(%19)	260	300	340	400	420	480	40

Çizelge 4.25. PI, PT ve üçlü kompozitlerin TGA analizi sonuçları

T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı

T_{mak}: Maksimum bozunma sıcaklığı

 $T_s:$ Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

BKM: Bozunmadan kalan madde miktarı



Şekil 4.48. PI ve PT'nin TGA eğrileri

Çizelge 4.25 ve Şekil 4.48 incelendiğinde PT'nin 260-650°C sıcaklık aralığında yavaş bir bozunma ile tek basamakta bozunduğu görülmektedir. PT kütlesinin yaklaşık %46'sını kaybetmiştir. Yapılan bir çalışmada PT'nin bozunma basamağının 175°C'de başlayıp 500°C'de sonlandığı belirtilmiştir [75]. Karbon Nanotüp ile PT kompozitlerinin hazırlandığı

bir başka çalışmada; PT 300-600°C sıcaklık aralığında tek basamakta ısıl bozunma gerçekleştirmiştir [37].

PI'nın ısıl bozunma verileri incelendiğinde bozunmanın 360-420°C sıcaklık aralığında gerçekleştiği ve PI'nin tamamının bozunduğu görülmektedir. PI'nın ısıl bozunmasının incelendiği bir çalışmada [101], T_{mak} bozunma sıcaklığı 373°C olarak gözlenirken bozunma 500°C'de kütlenin %0,5'inin kalmasıyla sonlanmıştır. Bu tez çalışması kapsamında kullanılan PT ve PI homopolimerlerinin literatür ile uyumlu ısıl davranışlar gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.49. PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin TGA eğrileri

Şekil 4.49'da PT iletken polimeri ile hazırlanan PSS/PI/PT kompozitlerine ait TGA eğrileri görülmektedir. Üçlü kompozitlere ait bozunma sıcaklıklarını içeren Çizelge 4.25 incelendiğinde kompozitlerin iki basamakta bozunduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda yani 100-150°C sıcaklığına kadar gerçekleşen kütle kayıpları; çözücü, polimer yapısında absorplanan nem, monomer veya dopant anyonu gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanabilir.

Üçlü kompozitlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları (T_b), 260-265°C sıcaklık aralığında olup, her üç kompozit de yaklaşık aynı sıcaklıklarda bozunmaya başlamıştır. PI, PT'den daha yüksek sıcaklıkta bozunmaya başlamasına rağmen kompozit yapısında iletken PT daha baskın özellik göstermiştir. Bu yüzden kompozitlerin bozunma sıcaklıklarında düşüş gözlenmiştir. Bu durum, polimerlerde iletkenliğin artışı ile ısıl kararlılıkta azalmanın meydana geldiğini tespit eden bir çalışma [102] ile de desteklenmektedir. Üçlü kompozitler iki basamakta bozunmuştur. Polisülfon polimerine PSS'nin aşılanarak membranlarının hazırlandığı bir çalışmada [103] da; ısıl bozunma iki basamakta gerçekleşmiştir. 250°C sıcaklığı civarındaki ilk bozunma basamağında sülfonik gruplar bozunarak membran yapısından ayrılmıştır. Bu durum, PSS/PI/PT üçlü kompozitlerinin 260-360°C sıcaklıkları göstermektedir. Yaklaşık 500°C sıcaklığında sonlanan ikinci basamakta, farklı boyuttaki polimer zincirleri bozunarak yapıdan uzaklaşmıştır [104]. Bu durum, kompozitlerin hem PT'nin hem de PI'nın ısıl özelliklerini taşıdığını göstermektedir.

Üçlü kompozitlerin ısıl bozunmaları sonucunda geriye kalan kütle miktarları sırasıyla %38, %28 ve %19 PT içeren kompozitler için %45, %50 ve %40'tır. Kompozit yapısına PT'nin eklenmesiyle bozunmadan kalan kütle miktarlarının arttığı gözlenmiştir.

Yapılan TGA analizleri ile homopolimer ve kompozitlerin ısıl kararlılıkları incelenmiştir. PT ile hazırlanan üçlü kompozitler, PT'nin başlangıç bozunma sıcaklığı civarında bozunmaya başlamıştır. Sentezlenen kompozitlerin üç homopolimerin özelliklerini de taşıdığı tespit edilmiştir. Bu durum, kompozitlerin homojen olarak karıştığını ve yüksek sıcaklıklarda ısıl olarak kararlı olduklarını göstermektedir.

4.8. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

PT'ye ait X-ışını kırınımı spektrumu (Şekil 4.50) incelendiğinde PT'nin X-ışını saçılması $2\theta=20^{\circ}$ 'de geniş ve zayıf bir pik verdiği görülmektedir. Karbon nanotüpler ile PT'nin kompozitlerinin hazırlandığı bir çalışmada [37] da; sentezlenen PT'ye ait X-ışını kırınımı spektrumunda $2\theta=20^{\circ}$ 'de geniş bir pik gözlenmiştir. Sübstitüe PT'nin sentezlendiği diğer bir çalışmada [105]; kristalimsi yapıya sahip polimerin kırınım eğrisi piklerinin daha keskin elde edildiği tespit edilmiştir.

PT'nin X-ışını kırınımının incelendiği bir başka araştırmada [106] da, $2\theta=22,2^{\circ}$ 'de geniş bir pik gözlenmiştir. Bu geniş pik PT'nin kısmen kristalin bir yapıda olduğunu göstermiştir. $2\theta=22,2^{\circ}$ 'deki zincirden zincire istiflenme mesafesi ile ilgili olan bu pik, PT ana zincirindeki amorf bölgelere aittir [107-109].



Şekil 4.50. PT'nin X-ışını kırınımı spektrumu

PT'nin X-ışını kırınımı spektrumundan elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu ve PT'nin amorf bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.51. %19 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin X-ışını kırınımı spektrumu



Şekil 4.52. %28 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin X-ışını kırınımı spektrumu



Şekil 4.53. %38 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin X-ışını kırınımı spektrumu

%19, %28 ve %38 PT içeren kompozitlerin X-ışını kırınımı spektrumları Şekil 4.51-4.53'te görülmektedir. %19 ve %28 PT içeren kompozitlerin X-ışını spektrumlarında $2\theta=18^{\circ}$ 'de geniş bir pik gözlenmektedir. %38 PT içeren kompozitin spektrumunda ise $2\theta=20^{\circ}$ ve 42° 'de iki tane pik gözlenmiştir. %38 PT içeren kompozitin spektrumundaki kırınım şiddeti, diğer iki kompozitin kırınım şiddetinden daha yüksektir. Bu durum, kompozit yapısında PT miktarının artmasının kompozitin kristalliğini kısmen artırdığını göstermiştir [104].



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Bu doktora çalışmasında, FeCl₃ kullanılarak kimyasal polimerleşme yöntemi ile PT ve PSS/PI/PT üçlü kompozitleri sentezlendi. PT ve PSS/PI/PT üçlü kompozitlerinde n_{monomer}/n_{yükseltgen} oranı 1/4 alınarak, üç farklı yüzdede PT içeren üçlü kompozitler hazırlandı.
- Oda sıcaklığında dört nokta tekniğiyle yapılan iletkenlik ölçümlerine göre, PT için iletkenlik değeri 4,2x10⁻⁴ S cm⁻¹ iken, %19 PT içeren üçlü kompozitin 1,02x10⁻⁵ S cm⁻¹, %28 PT içeren kompozitin 1,45x10⁻⁴ S cm⁻¹ ve %38 PT içeren kompozitin iletkenliği ise 4,72x10⁻⁵ S cm⁻¹ olarak tespit edildi. Kompozit yapısında PT miktarı arttıkça genellikle iletkenlikte artış olduğu gözlendi. %28 PT içeren kompozitin iletkenliğinin diğer iki kompozitin iletkenliğinden yüksek olmasının nedeni; iletken PT ve polielektrolit PSS'nin uygun oranlarda karışarak iletkenliği yüksek bir kompozit oluşturmasından kaynaklanabilir. Bu durum, polielektrolit yapısındaki PSS'nin PSS/PI/PT (%41/%31/%28) kompozitinin iletkenliğine daha fazla katkıda bulunduğunu göstermektedir.
- Sentezlenen PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin sıcaklığı 10°C'dan 50°C'a kadar artacak ve daha sonra 50°C'dan 10°C'a düşecek şekilde sıcaklığa bağlı olarak iletkenlikleri ölçüldü. 10-50°C sıcaklık aralığındaki döngülerinden iletkenliğin belirli bir sıcaklığa kadar arttığı ve daha sonra iletkenlikte azalma meydana geldiği görüldü.
- PT ve üçlü kompozitlerin Gouy terazisi ölçüm sonuçlarına göre pozitif manyetik duyarlılık değerlerine sahip oldukları belirlendi. Buradan homopolimer ve kompozitlerin paramanyetik özellikte olduğu ve iletkenlik mekanizmalarının polaronlar üzerinden yürüdüğü tespit edildi.
- FTIR analizi sonucunda; polimerleşmeyi ve kompozit oluşumunu destekleyen bandlar elde edildi.

- PSS/PI/PT üçlü kompozitlerinin adsorpsiyon parametreleri incelendi. Belirlenen koşullarda Sr-90 ve Pb-210 radyoizotoplarının sulu çözeltiden adsorpsiyonu çalışmaları yapıldı. %19 PT içeren 35 mesh üstü kompozit 20 Bq'lik aktiviteye sahip Sr-90 radyoizotopunu %51,11 bir oranla adsorplayarak en yüksek adsorpsiyon değerine sahip olduğu anlaşıldı. 20 Bq aktiviteli Pb-210 radyoizotopunu ise %19 PT içeren PSS/PI/PT 35 mesh üstü kompozit %30,19 oranında adsorpladı.
- Sentezlenen PT'nin ve kompozitlerin yüzey morfolojileri SEM fotoğrafları ile incelendi. PT'nin tanecikli ve süngerimsi bir yapıda olduğu, PI'nin ise tabakalı bir yapıya sahip olduğu gözlendi. Kompozit yapısındaki PT miktarı azaldıkça tanecikli bölgelerin azaldığı tespit edildi.
- TGA analizi ile homopolimerlerin ve kompozitlerin ısıl bozunma sıcaklıkları tespit edildi. Analiz sonuçlarına göre PT ile hazırlanan üçlü kompozitlerin, PI ve PT'nin başlangıç bozunma sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta bozunmaya başladığı görüldü. Sentezlenen kompozitlerin üç homopolimerin özelliklerini de taşıması, kompozitlerin homojen olarak karıştığını ve yüksek sıcaklıklarda ısıl olarak kararlı olduklarını göstermektedir.
- PT ve PSS/PI/PT üçlü kompozitlerinin XRD spektrumunda 2θ~20°'de, yayvan bir pik gözlendi. PT'nin amorf yapıya sahip olması, kompozitlerin de amorf yapı göstermesine neden oldu. Sadece %38 PT içeren kompozitin XRD spektrumunda kırınım şiddetinin diğer iki kompozitten fazla olduğu iki tane (2θ=20° ve 42°) pik gözlendi. Bu durum, kompozit yapısında PT miktarının artmasının kompozitin kristallik oranını arttırdığını gösterdi.
- Sentezlenen PT ve PSS/PI/PT özgün üçlü kompozitlerinin, sahip oldukları iletkenlik ve ısıl özelliklerinden dolayı elektronik malzemelerde, elektrot yapımında ve korozyon önleyici malzeme yapımında kullanılabilir. Ayrıca hazırlanan kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinden dolayı sulardan ağır metallerin ve radyoizotopların uzaklaştırılmasında kullanımı mümkündür.

KAYNAKLAR

- 1. Saçak, M. (2012). Polimer Kimyası. (Altıncı baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 440-460.
- 2. Kundakçı, S., Üzüm, Ö.B. ve Karadağ E. (2011). Behaviors of polyelectrolyte AAM/AMPS/bentonite composite hydrogels in uptake. *Polymer Composites*, 32, 994-1001.
- 3. Eşsiz, S. ve Sarı, B. (2014). Temperature-sensitive composite films synthesis and characterization of poly(vinyl acetate)/polystyrene/polypyrrole ternary composites. *Advances in Polymer Technology*, 33 (S1).
- 4. Massoumi, B., Farnoudian-Habibi, A. and Jaymand, M. (2016). Chemical and electrochemical grafting of polythiophene onto poly(vinyl chloride): Synthesis, characterization, and materials properties. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20, 489–497.
- 5. Deng, S. (2005). Polymeric adsorbent for radium removal from groundwater. *Adsorption*, 11, 805–809.
- 6. Uğur, F. A. (2005). Kil Minerallerinin Radyoaktif Maddeleri Tutma Özelliklerinin, Kilin Yapısına ve İşlem Koşullarına Bağlılığının İncelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- 7. Zubareva, A. V., Kravtsov, A. G. and Zotov, S. V. (2013). Polymeric fibrous material as a component of a combined sorbent for long-lived radionuclides. *Fibre Chemistry*, 44 (6), 37-41.
- 8. Kumar, R., Singh, S. and Yadav, B. C. (2015). Conducting polymers: synthesis, properties and applications. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 2 (11), 110-124.
- 9. Bredas, J. L. and Street, G. B. (1985). Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18, 309-315.
- Heeger, A. J. (2001). Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2591-2611.
- 11. MacDiarmid, A. G. (2001). A novel role for organic polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2581-2590.
- 12. Shirakawa, H. (2001). The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2574-2580.
- 13. Lu, X. F., Zhang, W. J., Wang, C., Wen, T. C. and Wei, Y. (2010). One dimensional conducting polymer nanocomposites: synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 36, 671-712.

- 14. Stejskal, J., Sapurina, I. and Trchova, M. (2010). Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Progress in Polymer Science*, 35, 1420-1481.
- 15. Little, W. A. (1964). Possibility of synthesizing an organic superconductor. *Physical Review*, 134, 1416-1424.
- 16. Seanor, D. A. (1982). Electrical properties of polymers. *Academic Press Inc.*, New York, USA: 3.
- 17. Mazeikiene, R. and Malinauskas, A. (2000). Doping of polyaniline by some redox active organic anions. *European Polymer Journal*, 36, 1347-1353.
- 18. Bernasik, A., Haberko, J., Wlodarczyk-Miskievicz, J., Raczkowska, J., Luzny, W., Budkowski, A., Kowalski, K. and Rysz, J. (2005). Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline-polystyrene thin films. *Synthetic Metals*, 53, 516-522.
- 19. Sarı, B. (1998). Anilin ve Türevlerinin Elektrokimyasal Polimerleşmesi, Bazı Kompozitlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-48.
- Winslow, F. H., Baker, W. O. and Yager, W. A. (1955). Odd electrons in polymer molecules. *Journal of the American Chemical Society Communications*, 77, 4751-4756.
- 21. Waghuley, S. A., Yenorkar, S. M., Yawale, S. S. and Yawale, S. P. (2008). Application of chemically synthesized conducting polymer-polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 128, 366–373.
- 22. Sarı, B. ve Talu, M. (1998). Electrochemical copolymerization of pyrrole and aniline. *Synthetic Metals*, 94, 221-227.
- 23. Arjomandi, J., Heydari, F. and Habibi, D. (2015). The synthesis and morphological analysis of conducting homopolymers and copolymers of aniline and *N*-methylpyrrole. *Journal of the Iranian Chemistry Society*, 12, 447–456.
- 24. Dhawale, D., Vinu, A. and Lokhande, C. D. (2011). Stable nanostructured polyaniline electrode for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 56, 9482-9487.
- 25. Palaniappan, S. and Devi, S. L. (2008). Novel chemically synthesized polyaniline electrodes containing a fluoroboric acid dopant for supercapacitors. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 1887–1892.
- 26. Palaniappan, S., Sydulu, S. B. and Srinivas, P. (2010). Synthesis of copolymer of aniline and pyrrole by inverted emulsion polymerization method for supercapacitor. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 1695–1701.
- 27. Subramania, A. and Lakshmi, S. D. (2008). Short communication polyaniline nanofibers by surfactant-assisted dilute polymerization for supercapacitor applications. *Polymers for Advanced Technologies*, 19, 725–727.

- Gök, A., Sarı, B. ve Talu, M. (2003). Chemical preparation of conducting polyfuran/poly(2-chloroaniline) composites and their properties: A comparison of their components, polyfuran and poly(2-chloroaniline). *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2924-2931.
- 29. Hosseini, S. H. and Entezami, A. A. (2003). Conducting polymer blends of polypyrrole with poly(vinyl acetate), polystyrene, and poly(vinyl chloride) based toxic gas sensors. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 49-62.
- Vamvounis, G., Jonsson, M., Malmstrm, E. and Hult, A. (2013) Synthesis and properties of poly(3-n-dodecylthiophene) modified thermally expandable microspheres. *European Polymer Journal*, 49, 1503–1509.
- Bendrea, A. D., Fabregat, G., Torras, J., Maione, S., Cianga, L., del Valle, L. J., Cianga, I. and Aleman, C. (2013) Polythiophene-g-poly(ethylene glycol) graft copolymers for electroactive scaffolds. *Journal of Materials Chemistry B*, 1, 4135–4145.
- 32. Das, S., Chatterjee, D. P. and Nandi, A. K. (2014). Water-soluble dual responsive polythiophene-g-poly(methoxyethoxy ethyl methacrylate)-copoly(N,N-diethylamino ethyl methacrylate) for different applications. *Polymer International*, 63, 2091–2097.
- 33. Kamat, S. V., Puri, V. and Puri, R. K. (2012). Room temperature synthesis and characterization of polythiophene thin films by chemical bath deposition (CBD) method. *Materials Chemistry and Physics*, 132, 228–232.
- 34. Özgün, A., Sarı, B., Uygun, A., Ünal, H. İ. ve Çakanyıldırım, Ç. (2009). Conducting composites and blends of polythiophene and polyoxymethylene. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 14: 469–480.
- 35. Bag, D. S., (1992). M. Sc. Dissertation: Studies on Thiophene and Pyrrole Polymers. *Indian Institute of Technology*, Kharagpur, India.
- 36. Zhu, Z., Song, H., Xu, J., Liu, C., Jiang, O. and Shi, H. (2015). Significant conductivity enhancement of PEDOT:PSS films treated with lithium salt solutions. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 429–434.
- 37. Karim, M. R., Lee, C. J. and Lee, M. S. (2006). Synthesis and characterization of conducting polythiophene/carbon nanotubes composites. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 44, 5283–5290.
- 38. Massoumi, B., Farnoudian-Habibi, A. and Jaymand, M. (2016). Chemical and electrochemical grafting of polythiophene onto poly(vinyl chloride): synthesis, characterization, and materials properties. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20, 489–497.
- 39. Alia, W., Kausara, A. and Iqbalb, T. (2015). Reinforcement of high performance polystyrene/polyamide/polythiophene with multi-walled carbon nanotube obtained through various routes. *Composite Interfaces*, 22 (9), 885–897.

- 40. Sakthivel, S. and Boopathi, A. (2012). Synthesis and preparation of polythiophene thin film by spin coating method. *International Journal of Science and Research*, 2319-7064.
- Khademi, S., Pourabbas, B. and Foroutani, K. (2018). Synthesis and characterization of poly(thiophene-co-pyrrole) conducting copolymer nanoparticles via chemical oxidative polymerization. *Polymer Bulletin*, 75, 4291–4309.
- 42. Aronggaowa, B., Toda, Y., Ito, N., Shikinaka, K. and Shimomura, T. (2013). Transparent conductive films fabricated from polythiophene nanofibers composited with conventional polymers. *Polymers*, 5, 1325-1338.
- 43. Murtaza, G. and Ahmad, I. (2016). Synthesis, study of electrical, thermal behavior of polyaniline-polysytrene sulphonic acid composite. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 11, 1261-1269.
- 44. Murtaza, G., Ahmad I., Hakeem, A., Maoc, P. and Guohua, X. (2016). Synthesis, study of electrical, thermal behavior of polypyrrole, polyaniline and polyaniline-polysytrene sulphonic acid composite. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 11, 477–488.
- Nitanan, T., Akkaramongkolporn, P., Rojanarata, T., Ngawhirunpat, T. and Opanasopit, P. (2013). Thermally crosslinkable poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)/poly(vinyl alcohol) (PVA) ion-exchange fibers. *Polymer Bulletin*, 70, 1431–1444.
- 46. Kumar, M. S. and KrishnaBhat, D. (2009). Poly(vinyl alcohol)–polystyrenesulphonic acid blend electrolyte for supercapacitor application. *Physica B*, 404, 1143–1147.
- 47. Higa, M., Nishimura, M., Kinoshita, K. and Jikihara, A. (2012). Characterization of cation-exchange membranes prepared from poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl alcoholb-styrene sulfonic acid). *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 6161-6168.
- 48. Baboo, M., Sharma, K. and Saxena, N. S. (2012). Mechanical and thermal properties of composites of cis and trans-polyisoprene blends filled with Al-powder. *Powder Technology*, 231, 54–62.
- 49. Wu, Y., Yao, K., Nie, H. and He, A. (2018). Confirmation on the compatibility between cis-1,4-polyisoprene and trans-1,4-polyisoprene. *Polymer*, 153, 271–276.
- 50. Boonchoo, P., Rempel, G. L. and Prasassarakich, P. (2014). Synthesis of polyisoprenemontmorillonite nanocomposites via differential microemulsion polymerization and application of PIP–Mt in natural rubber. *Applied Clay Science*, 88–89, 186–193.
- 51. Lapp, R. E. and Andrews, H. L. (1972). *Nuclear Radiation Physics*. (4th Revised Edition). Pitman Publishing.
- 52. Türkiye Atom Enerjisi Kurumu. (2015). Radyoaktivite Ölçüm ve Analiz Birimi Laboratuvarları Bilgi Notları. Ankara, TAEK.

- 53. Lamarsh, J. R. and Baratta, A. J. (2001). *Introduction to Nuclear Engineering*. 3rd (Third) edition. Hardcover.
- 54. Türkiye Atom Enerjisi Kurumu. (2019). Radyasyon Bilgi Notları. Ankara, TAEK.
- 55. L'Annunziata, M. F. (2004). *Handbook of Radioactivity Analysis*. (Second Edition). Avusturia: Academic Press, 348-404.
- 56. Vajda, N., and Kim, C-K. (2010). Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology. *Applied Radiation and Isotopes*, 68, 2306–2326.
- 57. Wang, J-J. (2013). A quick liquid scintillation counting technique for analysis of ⁹⁰Sr in environmental samples. *Applied Radiation and Isotopes*, 81, 69–174.
- 58. Bonczyk, M. (2013). A determination of the concentration level of lead ²¹⁰Pb isotope in solid samples for the assessment of radiation risk occuring in coal mines. *Journal of Sustainable Mining*, 12 (2). 1-7.
- 59. Atalay, T. (2004). Kolloid kimyası. (Birinci Baskı). Konya: Dizgi Ofset Matbaacılık, 103-122.
- 60. Ramya, R. and Sudha, P.N. (2013). Adsorption of Cadmium (II) and Copper (II) ions from Aqueous Solution using Chitosan Composite. *Polymer Composites*, 233-240.
- 61. Sarıkaya, Y. (2000). Fizikokimya. (Genişletilmiş 3. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 633-659.
- 62. Zare, E. N., Mansour Lakouraj, M. and Ramezani, A. (2016). Efficient sorption of Pb (II) from an aqueous solution using a poly (aniline-co-3-aminobenzoic acid)-based magnetic core–shell nanocomposite. *New Journal of Chemistry*, 40, 2521–2529.
- 63. Huang, Y., Li, J., Chen, X. and Wang, X. (2014). Applications of conjugated polymer based composites in wastewater purification. *RSC Advances*, 4, 62160–62178.
- 64. Bernard, J. and Nebel, R. T. W. (1999). *Textbook of Environmental Science: The Way the World Works*. (7th ed.) Prentice Hall.
- 65. Ahmedzeki, N. S. (2013). Adsorption filtration technology using iron-coated sand for the removal of lead and cadmium ions from aquatic solutions. *Desalination and Water Treatment*, 1-7.
- 66. Yener, J. ve Aksu, Z. (1999). Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science*, 23, 93-104.
- 67. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. and Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184.

- 68. Zare, E. N., Lakouraj, M. M. and Ramezani, A. (2015). Effective adsorption of heavy metal cations by superparamagnetic poly(aniline-co-m-phenylenediamine) at Fe₃O₄ nanocomposite. *Advances in Polymer Technology*, 34, 1–11.
- 69. Zare, E. N., Motaharib, A. and Sillanpaac, M. (2018). Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review. *Environmental Research*, 162, 173–195.
- Seliman, A. F., Lasheen, Y. F., Youssief, M. A. E., Abo-Aly, M. M. and Shehata, F. A. (2014). Removal of some radionuclides from contaminated solution using natural clay: bentonite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 300, 969–979.
- 71. Eroğlu, H., Varoğlu, E., Yapıcı, S. ve Şahin, A. (2010). An environmentally friendly batch bioadsorption study of the radionuclides ⁶⁷Ga from aqueous solutions by fibrous tea waste. *Chemical Engineering Journal*, 165, 563–572.
- 72. Sato, I., Kudo, H. and Tsuda, S. (2011). Removal efficiency of water purifier and adsorbent for iodine, cesium, strontium, barium and zirconium in drinking water. *The Journal of Toxicological Sciences*, 36(6), 829-834.
- 73. Hacıyakupoğlu, S. ve Oruçoğlu, E. (2013). ⁷⁵Se radioisotope adsorption using Turkey's Reşadiye modified bentonites. *Applied Clay Science*, 86, 190–198.
- 74. Sang Soo, J., Soo Jung, Y., Kee-Jung, L. and Seung Soon, I., (2010). A facile and rapid synthesis of unsubstituted polythiophene with high electrical conductivity using binary organic solvents. *Polymer*, 51: 4069-4076.
- 75. Ballav, N. and Biswas, M. (2005). Conducting composites of polythiphene and polyfuran with acetylene black. *Polymer International*, 54: 725-729.
- 76. Omastova, M., Podhradska, S., Prokes, J., Janigova, I. and Stejskal, J. (2003). Thermal ageing of conducting polymeric composites. *Polymer Degradation and Stability*, 82, 251-256.
- 77. Karim, M. R., Lee, C. J. and Lee, M. S. (2007). Synthesis of conducting polypyrrole by radiolysis polymerization method. *Polymers for Advanced Technologies*, 18, 916–920.
- 78. Kıralp, S. ve Küçükyavuz, Z. (2003). Preparation and characterization of conducting polybutadiene/polythiophene composites. *Turkish Journal of Chemistry*, 27, 417-422.
- 79. Sarı, B., Talu, M., Yıldırım, F. ve Balcı, E. K. (2003). Synthesis and Characterization of Polyurethane/Polythiophene Conducting Copolymer by Electrochemical Method. *Applied Surface Science*, 205, 27-38.
- 80. Gümüş, Ö. Y., Ünal, H. İ., Erol, Ö. ve Sarı, B. (2011). Synthesis, characterization and colloidal properties of polythiophene/borax conducting composite. *Polymer Composites*, 32, 418-426.

- Zhang, N., Liu, S., Jiang, L., Luo, M., Chi, C. and Ma, J. (2015). Adsorption of strontium from aqueous solution by silica mesoporous SBA-15. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303, 1671–1677.
- Ning, Z., Ishiguroa, M., Koopalb, L.K., Satoc, T. and Kashiwagia, J. (2017). Strontium adsorption and penetration in kaolinite at low Sr²⁺ concentration. *Soil Science and Plant Nutrition*, 63, 14-17.
- 83. Apak, R., Atun, G., Güçlü, K. ve Tütem, E. (1996). Sorptive removal of Cesium-137 and Strontium-90 from water by unconventional sorbents. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 33, 396-402.
- 84. Çelebi, H. ve Gök, O. (2017). Use of AQIS for adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution. *Sigma Journal of Engineering and Natural Science*, 35(1), 69-75.
- Jeong, C. H. (2001). Mineralogical and hydrochemical effects on adsorption removal of Cesium-137 and Strontium-90 by kaolinite. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 36(6), 1089–1099.
- 86. Ahmadi, S. J., Akbari, N., Shiri-Yekta, Z., Mashhadizadeh, M. H. and Hosseinpour, M. (2015). Removal of strontium ions from nuclear waste using synthesized MnO₂-ZrO₂ nano-composite by hydrothermal method in supercritical condition. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(3), 478-485.
- 87. Mishra, S. P., Dubey, S. S. and Tiwari, D. (2004). Ion-exchangers in radioactive waste management Part XIV: Removal behavior of hydrous titanium oxide and sodium titanate for Cs(I). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 261(2), 457-463.
- 88. Vesely, V. and Pekarek, V. (1972). Synthetic inorganic ion-exchangers—I: Hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals. *Talanta*, 19(3), 219-262.
- 89. İnan, S., Tel, H. ve Altaş, Y. (2006). Sorption studies of strontium hydrous zirconium dioxide. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 267(3), 615-621.
- 90. Khan, S. A., Rehman, R. and Khan, M.A. (1995). Sorption of strontium on bentonite. *Waste Management*, 15(8), 641-650.
- Yusan S. ve Erentürk S. (2011). Adsorption characterization of strontium on PAN/Zeolite composite adsorbent. World Journal of Nuclear Science and Technology, 1, 6-12.
- 92. Olatunji, M. A., Khandaker, M. U. and Ekramul Mahmud, H. N. M. (2018). Investigation of cerium-139 radioisotope adsorption by conducting polymer composite. *Polymer Bulletin*, 75, 2491–2509.
- 93. Nishiyama, Y., Hanafusa, T., Yamashita, J., Yamamoto, Y. and Ono, T. (2016). Adsorption and removal of strontium in aqueous solution by synthetic hydroxyapatite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 307, 1279–1285.

- 94. Bhosle, S. M., Ponrathnam, S., Tambe, S. S. and Chava, N. N. (2016). Adsorption of strontium (II) metal ions using phosphonate-functionalized polymer. *Bulletin of Material Science*, 39(6), 1541–1556.
- 95. Akkaya, R. (2012). Removal of radionuclides of the U- and Th-series from aqueous solutions by adsorption onto Polyacrylamide-expanded perlite: Effects of pH, concentration and temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 688, 80–83.
- 96. Olatunji, M. A., Khandaker, M. A., Amin, Y. M. and Mahmud, H. N. M. E. (2016). Cadmium-109 radioisotope adsorption onto polypyrrole coated sawdust of dryobalanops aromatic: Kinetics and Adsorption Isotherms Modelling. *Plos One*. 1-14.
- 97. Özeroğlu, C. ve Keçeli, G. (2006). Removal of strontium ions by a crosslinked copolymer containing methacrylic acid functional groups. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 268(2), 211–219.
- 98. Ulusoy, U. ve Akkaya, R. (2009). Adsorptive features of polyacrylamide–apatite composite for Pb²⁺, UO₂²⁺ and Th⁴⁺. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 98–108.
- 99. Aslan, N. ve Özçayan, G. (2019). Adsorptive removal of lead-210 using hydroxyapatite nanopowders prepared from phosphogypsum waste. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 319(3), 1023-1028.
- 100. Simitzis, J., Triantou, D. and Soulis, S. (2013). Binary conducting copolymers based on benzene, biphenyl, thiophene and pyrrole. *Conducting Polymers*, U.S.:Nova Science Publishers, Chapter 2.
- 101. Kind, D. and Hull, T. R. (2012). A review of candidate fire retardants for polyisoprene. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 201-213.
- 102. Gök, A., (2002). Sübstitüe Polianilin/Polifuran İletken Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 75-80.
- 103. Patel, R., Im, S. J., Ko, Y. T., Kim, J. H. and Min, B. R. (2009). Preparation and characterization of proton conducting polysulfone grafted poly(styrene sulfonic acid) polyelectrolyte membranes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 299–303.
- 104. Zhu, Y., Xu, S., Jiang, L., Pan, K. and Dan, Y. (2008). Synthesis and characterization of polythiophene/titanium dioxide composites. *Reactive and Functional Polymers*, 68, 1492-1498.
- 105. Hu, X. and Xu, L., (2000). Structure and properties of 3-alkoxy substitued polythiophene synthesized at low temperature. *Polymer*, 41, 9147-9154.

- 106. Zabihi, O., Khodabandeh, A. and Mostafavi, S. M. (2012). Preparation, optimization and thermal characterization of a novel conductive thermoset nanocomposite containing polythiophene nanoparticles using dynamic thermal analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 3-13.
- 107. Senthilkumar, B., Thenamirtham, P., and Kalai, S. R. (2011). Structural and electrochemical properties of polythiophene. *Applied Surface Science*, 257, 9063.
- 108. Li, Y., Vamvounis, G. and Holdcroft, S. (2002). Tuning optical properties and enhancing solid state emission of poly(thiophene)s by molecular control: a postfunctionalization approach. *Macromolecules*, 35, 6900.
- 109. Lee, S. J., Lee, J. M., Cheong, I. W., Lee, H. and Kim, J. H. (2008). A facile route of polythiophene nanoparticles via Fe³⁺ catalyzed oxidative polymerization in aqueous medium. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chem*, 46, 2097-107.


EKLER

EK-1. PT ve kütlece farklı yüzdelerde PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin Zeta-Sizer tanecik boyutu ölçüm sonuçları



Şekil E.1. PT'nin tanecik boyutu dağılımı grafiği





Şekil E.2. %38 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin 35 mesh altının tanecik boyutu dağılımı grafiği

EK-1. (devamı) PT ve kütlece farklı yüzdelerde PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin Zeta-Sizer tanecik boyutu ölçüm sonuçları



Şekil E.3. %38 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin 35 mesh üstünün tanecik boyutu dağılımı grafiği

			Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm):	2652	Peak 1:	180.3	100.0	12.59
Pdl:	1.000	Peak 2:	0.000	0.0	0.000
Intercept:	1.26	Peak 3:	0.000	0.0	0.000
Result quality :	Refer to quality report				



Şekil E.4. %28 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin 35 mesh altının tanecik boyutu dağılımı grafiği

EK-1. (devamı) PT ve kütlece farklı yüzdelerde PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin Zeta-Sizer tanecik boyutu ölçüm sonuçları





Şekil E.5. %28 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin 35 mesh üstünün tanecik boyutu dağılımı grafiği

			Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm):	1419	Peak 1:	658.5	100.0	100.5
Pdl:	0.722	Peak 2:	0.000	0.0	0.000
Intercept:	0.912	Peak 3:	0.000	0.0	0.000
Result quality :	Refer to quality report				



Şekil E.6. %19 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin 35 mesh altının tanecik boyutu dağılımı grafiği

EK-1. (devamı) PT ve kütlece farklı yüzdelerde PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin Zeta-Sizer tanecik boyutu ölçüm sonuçları



Şekil E.7. %19 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin 35 mesh üstünün tanecik boyutu dağılımı grafiği



EK-2. PT, PSS, PI ve kütlece farklı yüzdelerde PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin FTIR spektrumları

Şekil E.8. PT'nin FTIR spektrumu



Şekil E.9. PI'nın FTIR spektrumu

EK-2. (devamı) PT, PSS, PI ve kütlece farklı yüzdelerde PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin FTIR spektrumları



Şekil E.10. PSS'nin FTIR spektrumu



Şekil E.11. PSS/PI/PT kompozitinin FTIR spektrumu



EK-3. PT, PI ve kütlece farklı yüzdelerde PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin TGA eğrileri

Şekil E.12. PT'nin TGA eğrisi



Şekil E.13. PI'nın TGA eğrisi



EK-3. (devamı) PT, PI ve kütlece farklı yüzdelerde PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompozitlerin TGA eğrileri

Şekil E.14. %19 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin 35 mesh altının TGA eğrisi



Şekil E.15. %19 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin 35 mesh üstünün TGA eğrisi



EK-3. (devamı) PT, PI ve kütlece farklı yüzdelerde PT içeren PSS/PI/PT üçlü komozitlerin TGA eğrileri

Şekil E.16. %28 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin 35 mesh altının TGA eğrisi



Şekil E.17. %28 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin 35 mesh üstünün TGA eğrisi



EK-3. (devamı) PT, PI ve kütlece farklı yüzdelerde PT içeren PSS/PI/PT üçlü kompoizitlerin TGA eğrileri

Şekil E.18. %38 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin 35 mesh altının TGA eğrisi



Şekil E.19. %38 PT içeren PSS/PI/PT kompozitin 35 mesh üstünün TGA eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: KURT, Aylin
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 03.04.1980, Ankara
Medeni hali	: Evli
e-mail	: aylin.kurt@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	Devam ediyor
Yüksek lisans Gazi	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	2005
Tezsiz Y. lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Öğrt.	2005
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	2002
Lise	Malatya Turgut Özal Süper Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-Halen	Türkiye Atom Enerjisi Kurumu	Kimyager
2005-2006	Mehmet Şahin Dershanesi	Kimya Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- 1. Sarı, N., Kahraman, E., Sarı, B. ve Özgün, A. (2006). Synthesis of some polymer-metal complexes and elucidation of their structures. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43(8), 1227-1235.
- 2. Özgün, A., Sarı, B., Uygun, A., Ünal, H. İ. ve Çakanyıldırım, Ç. (2009). Conducting composites and blends of polythiophene and polyoxymethylene. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 14: 469–480.

- 3. Seferinoğlu, M, Aslan, N., Kurt, A., Erden, P. E. ve Mert, H. (2014). Determination of plutonium isotopes in bilberry using liquid scintillation spectrometry and alpha-particle spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, 87, 81–86.
- 4. Aslan, N., Yücel, Ü., Kahraman, G., Kurt, A., Yeltepe, E., Özvatan, S., Kaya, N., Gündoğdu, G. ve Mert, H. (2015). Determination of ⁹⁰Sr via cherenkov counting and modified eichrom methods in bilberry matrix in the context of BIPM supplementary comparison. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303, 2019–2026.

Hobiler

Kitap okuma, doğa yürüyüşü, el sanatları



GAZİ GELECEKTİR,..