

İLETKEN KAOLİNİT-POLİ( ORTO-ANİSİDİN )  
KOMPOZİTİNİN HAZIRLANMASI,  
KAREKTERİZASYONU VE SENSÖR  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FİLİZ BEKTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
2011

T.C.  
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İLETKEN KAOLİNİT-POLİ(ORTO ANİSİDİN) KOMPOZİTİNİN  
HAZIRLANMASI, KAREKTERİZASYONU VE SENSÖR  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FİLİZ BEKTAŞ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI: Doç. Dr. SEVİL ÇETİNKAYA  
II. DANIŞMAN: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA

SİVAS  
2011

Bu alışma Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Ayten ATEŐ

\_\_\_\_\_

ye ( Danışman ) : Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

\_\_\_\_\_

ye : Yrd. Doç. Dr. H. Bayram ZENGİN

\_\_\_\_\_

### ONAY

Bu tez çalışması 31/01/ 2011 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri yeleri tarafından kabul edilmiştir.

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Mustafa DEğİRMENCİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24.09.2008 tarihli ve 007 sayılı toplantısında kabul edilen Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

# İLETKEN KAOLİNİT-POLİ(ORTO ANİSİDİN) KOMPOZİTİNİN HAZIRLANMASI, KAREKTERİZASYONU VE SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Filiz BEKTAŞ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

II. Danışman: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA

2011, 103 sayfa

Nanoteknoloji ve malzeme kimyası alanında, iletken polimerler ile metal oksitler ve tabakalı silikatlar gibi inorganik materyallerden hazırlanan mikro ve nano kompozitler yeni bir malzeme sınıfını oluşturmaktadırlar. Kompozitler çok farklı kimyasal bileşimlere sahip iletken polimerler ve inorganik bileşenler kullanılarak bu malzemeler arasındaki kimyasal etkileşim ile hazırlanmaktadır. Bu kompozitlerin termal kararlılığı, mekanik direnci, alev karşı dirençlilik, adsorpsiyon, elektriksel iletkenlik gibi özellikleri geliştirilebilmektedir.

Bu çalışmada, uygun yükseltgenler kullanılarak, kaolinit malzemesi varlığında orto-anisidinin kimyasal polimerizasyonu ile iletken polimer-kaolinit kompozitleri hazırlanmıştır. Kompozitlerin iletkenliği üzerine polimerizasyon şartlarının etkisi incelendi. Kompozitlerin karakterizasyonu FTIR (Fourier Geçişli Infrared Spektroskopisi), TGA (Termogravimetrik Analiz), SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) and XRD (X-ray difraksiyonu) teknikleriyle yapıldı ve sensör özellikleri incelendi. En yüksek iletkenliği ve POA ( poli(*o*-anisidin) ) verimini veren en iyi polimerizasyon şartları; 0.5 M sulu nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) asit ortamında, 0.2 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ve 0.3 M *o*-anisidin ile 2 saat için 20 °C olarak belirlendi. Termogravimetrik analizi hazırlanan kompozitin termal kararlılığının saf polimer malzemesi ve kaolinitin arasında olduğunu göstermektedir. POA/kaolinit kompozitinin FTIR spektrumu saf POA'in ve kaolinitin

ana karakteristik bantlarını göstermektedir. XRD analizi polimer ile kaolinitin modifiye olmadığını ancak polimerin kaolinit yüzeyine kaplandığını ve kristalin yapıyı değiştirmedini göstermektedir. Sensör özellikleri sonucunda, iyi nem ve sıcaklık algılama özelliğinden dolayı POA/kaolinit kompozitinin sensör uygulamaları için aday olduğu söylenebilir.

Anahtar kelimeler: Kaolinit, nanokompozit, iletken polimer, kimyasal polimerizasyon

## ABSTRACT

Master Thesis

### PREPARATION OF CONDUCTIVE KAOLINITE-POLY(ORTHO-ANISIDNE) COMPOSITE, INVESTIGATION OF CHARACTERISATION AND SENSING PROPERTIES

Filiz BEKTAŞ

Master of Science Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

II. Supervisor: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA

2011, 103 pages

In the area of nanotechnology and materials chemistry, micro and nanocomposites which are prepared from inorganic materials such as conductive polymers, metal oxides and layered silicates have formed a new class of materials. Composites prepared by using conductive polymers and inorganic materials which have very different chemical composition, with chemical interaction between these materials. These composites' properties as thermal stability, mechanical resistance, resistant against flammability, adsorption and electrical conductivity can be improved.

In this study, conductive polymer- kaolinite composites have been prepared by chemical polymerization of orto-anisidine in the presence of kaolinit material using appropriate oxidants. Effect of polymerizations conditions on the composites conductivity was examined. The composites were characterized by FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy), TGA (Thermogravimetric Analysis), SEM (Scanning Electron Microscopy) and XRD (X-ray diffraction) techniques and examined sensor properties. The best polymerization condition obtained highest conductivity and POA (Poli(*o*-anisidine)) content, was determined at 20 °C for 2 h with 0.3 M *o*-anisidine and 0.2 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in 0.5 M aqueous nitric acid (HNO<sub>3</sub>) medium. Termogravimetric analysis indicated that thermal stability of the prepared composite was between pure polymer material and kaolinite. POA/kaolinit composite's FTIR spectrum showed the

main characteristic bands of pure POA and kaolinite. The XRD analysis indicated that kaolinite wasn't modified by polymer but polymer was covered surface of kaolinite and not changes crystalline structure. As a result of the sensor properties can be sayed that the POA/ kaolinite composites were a candidate for sensor applications due to good moisture and temperature sensing.

Keywords: Kaolinite, nanocomposite, conductive polymer, chemical polymerization



## TEŞEKKÜR

Bu alıőmayı yapabilmem için bütn imkanları sağlayan her aıdan bilgi, tecrübe ve hoőgörüsünden yararlandığım, yüksek lisans çalıőmamı planlayan ve yönlendiren sadece bilimsel çalıőmalarımda değil, hayatımın bütün alanlarında kelimenin tam anlamıyla “danıőmanım” olan, değerli hocam sayın Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA’ya sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalıőmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım ikinci danıőmanım olan sayın hocam Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA’ya ve bu tez kapsamında katkılarını gördüğüm Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’ndeki tüm hocalarıma teőekkürü bir borç bilirim.

Çalıőmalarımın her aşamasında sabırla yanımda olan, maddi manevi destek ve yardımlarını gördüğüm hayatta en değerli varlığım olan sevgili aileme ve emeği geçen tüm dostlarıma sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

<b>ÖZET</b> .....	iv
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	viii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xiv
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xv
<b>1 GİRİŞ</b> .....	1
<b>2 GENEL BİLGİLER</b> .....	3
2.1 Tabakalı Silikatlar ve Silika Nanokompozitler.....	3
2.1.1 Doğadaki nanoyapılar.....	3
2.1.2 Nanoölçek bilim ve teknolojisindeki bazı kilometre taşları.....	4
2.1.3 Nanokompozitler.....	4
2.1.3.1 Kompozitlerin tanımı.....	4
2.1.3.2 Kompozit materyaller.....	4
2.1.4 Nanoetki.....	5
2.1.4.1 Kritik skala.....	5
2.1.4.2 Nanokompozitlerde nanoetki.....	5
2.1.5 Silikatın sınıflandırılması.....	6
2.1.5.1 Tabakalı silikatın ve benzer bileşiklerin sınıflandırılması.....	6
2.1.5.2 Tabakalı silikat minerallerinin kimyasal bileşimi.....	7
2.1.6 Kil Minerallerinin bazı tabakalı silikatlarının kristal yapısı.....	8
2.1.7 Bazı başlıca kil minerallerinin kristal yapıları.....	10
2.1.7.1 Kaolinit.....	10
2.1.7.2 Montmorillonit.....	11
2.1.7.3 İllit.....	15
2.1.7.4 Klorit.....	17
2.1.7.5 Sepiolit.....	18
2.1.7.6 Karışık tabakalı kil mineralleri.....	19
2.2 Polimerler ve Polimerizasyon.....	19
2.2.1 Polimerler ve nanokompozitlerde polimerlerin sınıflandırılması.....	19
2.2.2 Polimer sınıflaması.....	21
2.2.2.1 İşlev ve uygulama ile sınıflama.....	22
2.2.3 İletken polimerler.....	22
2.2.3.1 İletkenlik mekanizması.....	24
2.2.3.2 İletken polimer hazırlanmasında doping işlemi.....	26
2.2.3.3 Soliton, polaron ve bipolaron yapıları.....	26
2.2.3.4 Atlama (hopping) olayı.....	28
2.2.3.5 İletken polimerlerin sentezi.....	30
2.2.4 Polianilin ve türevlerinin yapısı.....	32
2.2.4.1 Halka-yan gruplu polianilinler.....	32
2.2.4.2 N-yan gruplu polianilinler.....	34
2.2.5 Polianilin ve türevlerinin sentezi.....	35
2.2.6 Poli(o-anisidin).....	39

2.2.7 İletken polimer uygulamaları .....	42
2.3 Polimer Bazlı Nanokompozitler.....	44
2.4 Polimer-İnorganikNanokompozitlerin Sınıflandırılması.....	44
2.5 Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Teknolojileri.....	45
2.5.1 Hazırlama methodları.....	46
2.5.2 Sentez.....	46
2.5.3 Nanokompozitler için stabilizasyon amaçları.....	47
2.5.4 Kovalent bağ, iyonik bağ ve benzerlik etkileri ile nanokompozitlerin oluşumu.....	47
2.5.5 Polimer/Tabakalı silikat nanokompozitlerinin polimerleşme yöntemleri.....	47
2.5.6 Nanokompozitler için interkalasyon kimyası.....	49
2.5.6.1 Kaolinitin interkalasyonu.....	50
2.5.6.2 Kaolinitin interkalasyonunda partikül boyutunun etkisi.....	53
2.5.6.3Kaolinitin tabakaları arasının açılması için yapılmış bazı çalışmalar	57
2.5.6.4 Kaolinitin interkalasyonunda kullanılan analiz yöntemleri.....	64
<b>3 MATERYAL ve METOD.....</b>	<b>66</b>
3.1 Materyaller.....	66
3.2 Metod.....	68
3.2.1 İletken poli(o-anisidin)(POA)/kaolinit kompozitinin hazırlanması....	68
3.2.2 Kompozit hazırlama koşullarının kompozitin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi.....	68
3.2.2.1 Yükseltgen türü.....	68
3.2.2.2 Asit türü.....	68
3.2.2.3 Monomer derişimi.....	69
3.2.2.4 Polimerizasyon sıcaklığı .....	69
3.2.2.5 Yükseltgen derişimi .....	69
3.3 Karakterizasyon.....	69
3.3.1 Direnç ölçümleri.....	69
3.3.2 Fourier transform infrared spektrometre (FTIR).....	69
3.3.3 Termogravimetrik analiz (TGA).....	70
3.3.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	70
3.3.5 X-ışını kırınım difraksiyonu (XRD).....	70
3.3.6. Termal ve nem sensör özellikleri.....	70
<b>4 DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMALAR.....</b>	<b>72</b>
4.1 Kompozit Hazırlama Koşullarının Kompozitin İçerdiği POA Miktarı ve Kompozitin İletkenliği Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	72
4.1.1 Yükseltgen türünün POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi.....	72
4.1.2 Asit türünün POA/kaolinit kompozitlerinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi.....	73
4.1.3 o-Anisidin derişiminin POA/kaolinit kompozinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi.....	75
4.1.4 Yükseltgen türünün tekrar incelenmesi.....	76
4.1.5 Sıcaklığın POA/kaolinit kompozinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi.....	77

4.1.6 Anisidin derişiminin POA/kaolinit kompozinin içerdđđ POA miktarı ve iletkenliđđ üzerine etkisi.....	79
4.1.7 Yükseltgen derişiminin POA/kaolinit kompozinin içerdđđ POA miktarı ve iletkenliđđ üzerine etkisi.....	80
4.2 Kaolinit /POA Kompozitlerinin Karakterizasyonu.....	83
4.2.1 X-ışını kırınım difraksiyonu.....	83
4.2.2 FTIR spektrumları.....	85
4.2.3 Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları.....	87
4.2.4 SEM ile yüzey incelemeleri.....	88
4.3. Sıcaklık Sensör Özelliđđ.....	89
4.4. Nem Sensör Özelliđđ.....	90
<b>5 SONUÇLAR.....</b>	<b>94</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>97</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>103</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Silika tetrahedronun ve silika yaprağının taslak haritası.....	8
Şekil 2. Alümina oktahedronun ve alümina yaprağının taslak haritası.....	9
Şekil 3. Kaolinitin diyagramatik taslağı.....	10
Şekil 4. Pirofilit'nin diyagramatik taslağı.....	12
Şekil 5. MMT'nin diyagramatik taslağı.....	13
Şekil 6. 2:1 tabakalı kilin diyagramatik taslağı.....	14
Şekil 7. Kaolinit, illit ve MMT'nin yapısının karakteristikleri.....	17
Şekil 8. Klorit'nin diyagramatik taslağı.....	18
Şekil 9. Çözelti içerisinde polimer zincir modeli.....	20
Şekil 10. Ataktik ve izotaktik polipropilenin zincir yapısı.....	20
Şekil 11. Bazı metaller ve doplanmış iletken polimerlerin iletkenlikleri...	23
Şekil 12. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.....	24
Şekil 13. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken için enerji aralığı gösterimi....	25
Şekil 14. Polimer zincirleri arası yük atlaması. Yüklü solitonlar karşı iyonu tarafından sarılmış durumda iken nötral solitonlar kolayca hareket edebilirler.....	28
Şekil 15. Yük taşınması a) Zincir üzerinde yükün taşınması b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Partiküller arasında yükün taşınması.....	29
Şekil 16. PA yapısında zincirler arası geçişin şematik gösterimi.....	29
Şekil 17. Polianilin'in asıl yapısı ( $n+m=1$ ).....	32
Şekil 18. Halka Yan Gruplu Polimerler.....	32
Şekil 19. CH <sub>3</sub> -PAN'ın baz ve tuz yapıları. N-N ekseninde halkanın bükülme hareketinden dolayı her benzen üzerinde metil grubunun farklı yerleşim olasılıkları .....	34
Şekil 20. N-yan gruplu polimerler.....	35
Şekil 21. Anilin radikal katyonunun oluşumu ve rezonans yapıları.....	36
Şekil 22. Emeraldin baz ve emeraldin tuz durumlarındaki POAS'nin şematik gösterimi.....	41
Şekil 23. Poli(o-metoksi anilin) (POMA) zincirinin şematik formülü.....	42
Şekil 24. İletken polimerlerin teknolojik uygulamaları.....	43
Şekil 25 . Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinin 3 farklı tipinin şematik gösterimi.....	48
Şekil 26. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinin polimerleşme metodları.....	49
Şekil 27. Kil ve alkoksilanlar arasındaki olası reaksiyonların şematik gösterimi.....	53
Şekil 28. Kao-EP'nin sentezi için alternatif yolların şematik diyagramı...	58
Şekil 29. Kopolimer- KAc Kaolinit kompozitinin TEM görüntüsü.....	59
Şekil 30. KAc-kaolinit bileşeninin ve ondan PMMA-kaolinit interkalasyon kompozitinin hazırlanışı.....	63
Şekil 31. % RH ölçümü için deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	71
Şekil 32. HNO <sub>3</sub> asit derişiminin POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi.....	75
Şekil 33. o-Anisidin derişiminin POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozit iletkenliği üzerine etkisi.....	76

Şekil 34. Sıcaklığın POA/Kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi.....	78
Şekil 35. o-anisidin derişiminin POA/Kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi.....	80
Şekil 36. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> derişiminin POA/Kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi .....	81
Şekil 37. Saf kaolinit ve % 37 POA içeren iletken POA/kaolinit kompozit örneklerinin XRD spektrumları.....	83
Şekil 38. (a) Saf kaolinit, (b) HNO <sub>3</sub> ile dop edilmiş POA ve (c) % 37 POA içeren iletken POA/kaolinit kompozit örneklerinin FTIR spektrumları.....	85
Şekil 39. Saf kaolinit, HNO <sub>3</sub> dop edilmiş POA ve % 37 POA içeren iletken POA/kaolinit kompozit örneklerinin termogramları.....	87
Şekil 40. Saf kaolinit (a), POA (b) ve POA/kaolinit kompozitinin (c) SEM mikrografikleri.....	88
Şekil 41. Saf POA ve POA/kaolinit kompozitinin 0-60 °C sıcaklık aralığında beş kez gerçekleştirilen ısıtma-soğutma döngüleri sırasındaki direnç değerlerinin değişimi .....	90
Şekil 42. Saf POA örneklerinin % 30-85 arasında değişen bağıl neme sahip ortamlarda yapılan nemlendirme-kurutma döngüleri sırasında yalnızca nemli ortamlardaki direnç değerlerinin değişimi.....	92
Şekil 43. POA/kaolinit kompozit örneklerinin % 30-85 arasında değişen bağıl neme sahip ortamlarda yapılan nemlendirme-kurutma döngüleri sırasında yalnızca nemli ortamlardaki direnç değerlerinin değişimi	93

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. IUPAC'a göre gözeneklerin tanımlanması.....	4
Çizelge 2. Tabakalı Silikat ve Bileşiklerin Sınılandırılması.....	6
Çizelge 3. Tabakalı Silikat Kristallerinin Sınılandırılması.....	7
Çizelge 4. Kil Minerallerinin Tabakalı Silikatlarının Kimyasal Bileşimleri.....	7
Çizelge 5. Na-MMT partiküllerinin su içindeki dağılımı.....	15
Çizelge 6. Kil minerallerinin üç türünün fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kristal yapısı.....	17
Çizelge 7. Bazı kil minerallerine adsorplanan su miktarı.....	18
Çizelge 8. Kullanılan kaolinitin özellikleri.....	67
Çizelge 9. Yükseltgen türünün POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozit iletkenliği üzerine etkisi.....	72
Çizelge 10. Asit türünün POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi .....	74
Çizelge 11. HNO <sub>3</sub> çözeltisinde yükseltgen türünün POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi .....	77
Çizelge 12. Sıcaklığın POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi .....	78
Çizelge 13. Anisidin derişimi ile POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliğinin değişimi.....	79
Çizelge 14. Amonyum persülfat derişimi ile POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliğinin değişimi...	81
Çizelge 15. POA/kaolinit kompozitinin hazırlanmasında en iyi iletkenliğin elde edildiği şartlar .....	82

## SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ

nm	nanometre
eV	elektrovolt
S.cm <sup>-1</sup>	İletkenlik birimi
M	molarite
Å	Angstrom
kW	kilovat
µm	mikrometre
MB	megabayt
CEC	Kasyon değişim kapasitesi
RH	Bağıl nem
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınım difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
TEM	Transmission Elektron Mikroskopisi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
PP	Polipropilen
PE	Polietilen
PVC	Polivinilklorür
PS	Polistiren
IBM	Kaliforniyada araştırma merkezi



## 1. GİRİŞ

İki veya daha fazla malzemenin, iyi özelliklerini bir araya toplayarak ortaya yeni bir özellik çıkarmak için, mikro veya makro seviyede heterojen karışımıyla oluşan malzemeye Birleşik veya Kompozit Malzeme denir. Kompozit malzemelerin avantajı bileşenlerin en iyi özelliklerini bir araya getirmesidir. Bu özellikler, dayanım kırılma tokluğu, yüksek sıcaklık özellikleri, ısıl iletkenlik, elektrik iletkenliği, ağırlık ve fiyattır [1].

Kompozit malzemeler birçok şekilde sınıflandırılabilirler. Ancak yapılabilecek en genel sınıflandırma kompozitlerin matrislerine göre yapılan sınıflandırmadır. Buna göre kompozit malzemeler; metal matrisli kompozitler, seramik matrisli kompozitler, polimer matrisli kompozitler, nano kompozitler olarak sınıflandırılabilirler [2].

Redoks davranışlarından dolayı büyük ilgi gören iletken polimerlerin redoks davranışı farklı dopantlar ve dopant konsantrasyonlarında farklı özellikler sergilemektedir. Redoks davranış iletken polimerleri algılama (sensing) için olası aday yapmaktadır [3]. Özellikle polimer, polimer kompozitleri ve hidrofilik özellikleriyle modifiye edilmiş polimerler nem sensör cihazlarında kullanılmaktadır [4]. Uluslar arası satandartlara göre; kompozit materyallerin birçok faz ile birer katı olması farklı fiziksel ve kimyasal özellikler ile iki ya da daha çok materyallerin kombinasyonudur [5]. Son zamanlarda, polimer nanokompozitler olarak bilinen organik-inorganik nanohibrid malzemeler; birçok uygulamalarda bilinen polimer kompozitler için etkili bir alternatif haline gelmiştir [6]. Kompozitlerin bu türünün hazırlanmasında killer, kimyasal yapıları, parçacık boyutu ve şekillerinden dolayı kompozitlere yeni ve üstün özellikler sağlamada kullanılmaktadır [7]. Ayrıca iletken polimerlerin kompozit formlarının, tek bileşenlerine karşı kıyaslandığında farklı özelliklere sahip olduğu rapor edilmiştir [3].

Polimer kil tabakaları arasına girmez ve bağımsız fazlar oluşursa; mikrokompozit, düzgün kil tabakaları (sandviç gibi) arasına polimer zincirleri girerse; ara faz nanokompoziti (intercalated nanokompozit), polimer zincirleri rastgele dağılmış kil tabakaları arasına karışmış ise; dağılmış tabakalı (exfoliated) nanokompozit elde edilir [8].

Kimyasal polimerizasyon iletken polimerlerin çoğunu hazırlamak için en kullanışlı metottur. Kimyasal polimerizasyon monomerlerin radikal katyonlara yükseltgenmesini

ve dikasyonlar oluşturmak için bağlanmayı ve bu sürecin polimeri oluşturana kadar tekrarını takip eder. Konjuge polimerlerin bütün sınıfları bu teknikle sentezlenebilir [9]. Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücüde çözülüp, bir yükseltgen, indirgen madde ve katalizör kullanılarak polimerleştirilir. Yükseltgen ve indirgen madde olarak genellikle bir asit, baz ve tuz kullanılır. Bu yöntemin avantajı; istenilen miktarda ve ucuz maliyetle ürün elde edilebilmesidir. Dezavantajı ise yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlık içermesidir [10]. Kil-polimer nanokompozit sentezinde daha çok üç farklı kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Bunlar yerinde polimerleşme, çözücü polimerleşmesi ve erimiş tabakalaşma polimerleşmesidir. Yerinde (in situ) polimerleşme; sıvı monomer veya monomer çözeltisinde şişirilen kilin üzerine başlatıcının (yükseltgen) ilavesi şeklinde uygulanır. Çözücü polimerleşmesi; polar bir çözücüde (toluen veya N, N-dimetilformamid gibi) şişirilmiş kilin üzerine polimer ilavesi şeklinde gerçekleştirilir. Erimiş tabakalaşma (melt intercalation) polimerleşmesi ise erimiş polimerin kille karıştırılırken ortamın ısıtılması şeklinde uygulanır [8].

Kaolinit (1:1) iki farklı tabakaya sahip,  $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$  formülü olan dioktahedral alüminosilikat yapılı, alümina silikatların özellikle feldispatların bozunması sonucu oluşan alüminyum hidrosilikatlar şeklinde bir kil mineralidir. Kaolin grubu minerallerin kristal yapısı, dörtyüzlü silika tabakası ile sekizyüzlü alümina tabakasından oluşan birim dörtyüzlü-sekizyüzlü tabakalarından oluşmaktadır [5].

Bu çalışmada; kaolinit ile iletken polimer-kaolinit kompozitlerinin hazırlanması amaçlanmaktadır. Kaolinitin ve iletken bir monomer olan orto-anisidin ile kompozit oluşturulup, özellikleri hammaddelerinden tamamen farklı bir materyal elde edilmeye çalışılmıştır. Kompozit verimi ve iletkenliği üzerine yükseltgen türü ve derişimi, asit türü ve derişimi, monomer derişimi, sıcaklık gibi polimerizasyon şartları incelenmiştir ve karakterizasyonu FTIR, XRD, SEM ve TGA gibi tekniklerle yapılarak sensör özelliklerine bakılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Tabakalı Silikatlar ve Silika Nanokompozitler

#### 2.1.1. Doğadaki nanoyapılar

Doğadaki nanoyapılar çeşitli şekillerde bulunabilirler. Doğal formdaki nanoyapılar yalnızca cansız formlarda değil ayrıca canlı formlarda da mevcuttur. Biyolojik sistemlerde; organeller, hücreler, dokular ve organlar içinde kompleks kendi toplanan nanoyapıların büyük farklılıkları vardır. Doğa, nanoyapılar içine kendini yerleştirme eğilimindedir. Doğanın takım yapıları ve biçim düzeni araştırma için çok faydalıdır. Organik makromoleküller ve biyolojik moleküller nanoyapıları ya da biyolojik sistemlerdeki kompozit yapıları inşa etmek için doğa tarafından dizayn edilirler. Moleküler bağlanma bilim adamlarının büyük ilgisini çekmektedir ve araştırmaları nanoteknoloji ve nanobilime teşvik etmektedir.

Doğadaki nanoyapılar özellikle minerallerde bulunmaktadır ve tabakalı silikatlardan söz edilmektedir. Farklı minerallerde, örneğin Montmorillonit, talk, mika, illit, saponit, atapulgit nanometre boyutundaki tabakalı silikatlar bulunabilir. Tabakalı silikatlardaki doğal nanoyapılar, petro kimya endüstrisinde kullanılan zeolit ve taşıyıcı ZSM-5, MCM-42, MCM-41 gibi insan yapımı materyallerde de ayrıca görülmektedir. Bu materyaller ya nanometre boyutundaki gözeneklere ya da nanosakala parçacık yapılarına sahiptirler. Taşıyıcı materyaller, tek nanometreden birkaç on nanometreye kadar gözenek çapına sahip zeolitler gibi doğal nanoyapıların taklit edilmesi ile hazırlanırlar. Pd, Pt, Rh gibi katalizörler taşıyıcı materyallerin yüzeyine nanogruplar olarak yayıldığında, sonuçtaki katalitik materyaller yağ kreaking için kullanılır. Özellikle, Ziegler-Natta katalizörleri taşıyıcı  $MgCl_2$  ya da silika ile karışımı üzerine çöktildiğinde, aktif katalizör bileşenleri 1 nm'den birkaç on nanometre inceliğindedirler ve poliolfifin polimerizasyonu için uygundur.

Literatürdeki kapsamlı çalışma minerallerin doğal meydana geldiğini ya da insan yapımı olduğunu gösterir ve teşhis edilebilen doğal nanoyapıdır. IUPAC bu minerallerin gözenek çapları için tanımlamaları vermiştir. Bu tanımlamaya göre gözenekli taşıyıcılar nanogözenekli olarak adlandırılırlar ve kendi nanopartiküllerinden farklıdır. Ya nanogözenekler ya da nanopartiküller ile materyaller genellikle nanomateryaller olarak tanımlanırlar.

## Çizelge 1. IUPAC'a göre gözeneklerin tanımlanması

Gözenek Tanımı	Gözenek Çapı (nm)
Mikro gözenek	< 2
Mezo gözenek	20-50
Makro gözenek	> 50

### 2.1.2. Nanoölçek bilim ve teknolojisindeki bazı kilometre taşları

1959'da Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman, Kaliforniya üniversitesindeki problem derslerinden birinde *Atomları istediğimiz gibi yerleştirebilirsek ne olurdu?* diye sordu. Bu sorunun modern nanoteknoloji ve nanobilimin yaratılışının teorik kaynağı olduğu düşünülür. 1980'lerde taramalı tünelleme mikroskopunun ve atomik güç mikroskopunun gelişimi bir diğer kilometre taşıydı. Taramalı nanoaraştırma mikroskoplarının buluşu son 20 yıl içinde nanoteknoloji ve nanobilimin gelişimini teşvik etmektedir.

Geçen yüzyılın literatüründe nanopartiküllerin, nanotozların ve nanoölçekli materyallerin hazırlanması için çoğu kimyasal metodların tartışmaları kolaylıkla bulunabilir. Örneğin, sol-gel tekniği nanometryellerin farklı formlarda hazırlanması için iyi bilinir. Tarihe göre, kolloid kimyası bir asırdan daha fazla süredir bilinmektedir ve bu alanda çoğu nanomateryallerin hazırlanması için prosedürler bulunabilir. Kolloid kimyası 1 nm'den 1000 nm'ye kadarki partiküller olan kolloidal partikülleri tanımlamaktadır.

### 2.1.3. Nanokompozitler

#### 2.1.3.1. Kompozitlerin tanımı

Kompozitler genellikle; birbiriyle çok yakın temasta bulunan iki ya da daha çok birbirini etkileyen materyallerdir. Yakın temas atomik ya da moleküler seviyeye kadar düşürülebilir. Polimer bilimi; farklı fazların birleştirilmesi ile materyalin oluşması gibi kompozit kavramını kullanır. Fazların birleştirilmesinin birçok yolu vardır ve bunlar; doldurma, harmanlama, birleştirme, karıştırma, eritme ve toplama'dır.

#### 2.1.3.2. Kompozit materyaller

Uluslar arası standartlara göre; kompozit materyallerin birçok faz ile birer katı olması farklı fiziksel ve kimyasal özellikler ile iki ya da daha çok materyallerin

kombinasyonudur. Kompozit materyallerde, diğ er faz dağı lan faz olarak adlandırılan takviye materyal iken, bir faz genellikle sü rekli ve matris olarak adlandırılır. Kendi birleş en sistemlerde, template filmi sü rekli faz olabilirken, takım yapısı dağı lan fazdır.

Organik – İnorganik Kompozit Materyaller: Bu; bir faza organik moleküller ya da polimerler, diğ er faza da inorganik moleküller ya da polimerler uydurulduğ u kompozit materyallerden bahseder. Bundan dolayı, polimer-inorganik kompozitler bu kategoriye aittir.

Organik - İnorganik Nanokompozitler: Nanokompozitler; partiküller, lifler ve tüpler gibi nano ölçek morfolojisine sahip inorganik fazdaki kompozitlerden söz etmektedir.

Polimer – İnorganik Nanokompozitler: Bu genellikle, organik polimerin inorganik nanopartiküller ile kompozit oluşturan nanokompozitlerden söz eder. Örnek; BiI<sub>3</sub>-Naylon nanokompoziti, ve montmorillonit-poliester nanokompozitleri.

#### 2.1.4. Nanoetki

##### 2.1.4.1. Kritik skala

Nanomalzemeler ya da nanokompozitler ve onlarla ilgili teoriler kritik skala ya da nanoskala kavramına dayanır. Nanopartiküllerin kritik skalası için, eğer nanopartiküller kritik boyutun altında ise; nanokompozit özellikleri, saf matris karş ılık gelen ile kıyaslandığında üstün özellik meydana getirir. Malzeme yapısı 100 nm kritik skaladan az tek boyuta sahip olduğ u zaman, onun malzeme özelliklerinin davranış ları tamamen farklı gözük ebilir. Bilimadamları, yüzlerce molekül grupları ve tekli atom molekülleri arasında skala seviyelerine neden olan anormal doğ al olayları belirlemiştir. Nanokompozit özellikleri iki görüş iç ermek zorundadır: “nanoskala” ve “nanoetki”. Kritik skalada, nanokompozit malzemelerin özellikleri, bazen özelliğ in ters değ iş imine neden olabilir. Örneğ in; eğer demet boyutu birkaç nanometreden az olursa, demir magnetik performansı sü per manyetiğ e dönüşürken metal gümüş ün iletkenlik davranış ı 14 nm’den az partikül boyutunda yalıtkan olarak değ iş ecektir.

##### 2.1.4.2. Nanokompozitlerde nanoetki

Nanokompozitlerdeki nanoetkiler; anormal optik olaylar, sıvı kristal olaylarının indüksiyonu, polimer içinde kristalizasyonun indüksiyonu, polimer kristalizasyonunun hızlandırılması gibi birkaç forma sahiptir. Nanoetkinin, morfoloji ya da etkileş im

değişimi ve agretasyon'dan dolayı performansının değişiminden doğabilmesi malzeme özelliklerindeki sonraki değişime yol açar. Matriksin genellikle makromolekül ya da polimer olarak önerildiği matriks ile seçimli nanopartiküllerin in-situ polimerizasyonu ya da birleştirme, harmanlama, karıştırma boyunca nanoetkiler meydana gelir.

#### 2.1.5. Silikatın sınıflandırılması

##### 2.1.5.1. Tabakalı silikatın ve benzer bileşiklerin sınıflandırılması

Tabakalı silikatların ve benzer bileşiklerin sınıflandırılması; onların özelliklerinin ve nanokompozit içerisindeki etkilerinin daha iyi anlaşılması için, tabakalı yapılarına dayandırılır. Tabakalı maddeler ve benzer bileşikler birçok farklı kategoriye ayrılabilirler.

Bu kategoriler;

- (1) Metal olmayan grafit, asfalt mezofazları
- (2) Tabakalı silikatlar, doğal ve/veya yapay kil mineralleri ( çizelge 2'de görülmektedir.)
- (3) Tabakalı bileşikler ( çizelge 2'de görülmektedir.)
- (4) Geçişli metal oksitler
- (5) Çift tabakalı hidroksitler (LDH)
- (6) Fosfatlar ve metal fosfatlar

#### Çizelge 2. Tabakalı Silikat ve Bileşiklerin Sınıflandırılması

İnorganik	Örnek
Tabakalı Bileşikler	MoS <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoSe <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub> , SnS <sub>2</sub> , ZrSe <sub>2</sub> , PbI <sub>2</sub> , BN, BiI <sub>3</sub>
Tabakalı Silikatlar	Bentonit, kaolinit, montmorillonit, kil saponit, talk, illit, klorit, sepiolit, hektorit, vermikulit, atapulgit, magadit

Tabakalı silikatlar ve bileşiklerinin sınıflandırılması çizelge 2'de gösterildi. Tabakalı silikat incelemelerimizde, bu mineraller birim kristal lamelin bağlı içeriğine ve türüne göre kısaca sınıflandırılır (çizelge 3).

Çizelge 3'te, iki birim kristal yaprağının(tabaka) bağlı oranına göre tabakalı silikatlar üç kategori içerisine bölünür:

1:1 tipi. Birim lamel kristali, alümina oktahedralin bir kristal lameli ile birleşmiş silika tetrahedralin bir kristal yaprağından oluşmuştur.

2:1 tipi. Birim lamel kristali, aralarına alümina oktahedralin bir kristal yaprağı ile birleşmiş silika tetrahedralin iki kristal yaprağından oluşmuştur.

2:2 tipi. Birim lamel kristali, silika tetrahedralin kristal yaprakları ve alümina ya da magnezyum oktahedralin sıra ile yerleştirildiği dört kristal yapraktan oluşmuştur.

Karışık lameller ve zincirimsiyapı: Bu yapıda, silika tetrahedral yapraklarından oluşan lamel altıgen halkaları en aşağıdan doğru yöndeki bir diğerinin karşısına yerleştirilmiştir.

Çizelge 3. Tabakalı Silikat Kristallerinin Sınıflandırılması

Birim Kristal Lamel Türü	Kil ailesi	Kil Örnekleri
1:1	Kaolinit ailesi İllit ailesi	Kaolinit, perlit kil vs. İllit vs.
2:1	Saponit ailesi Hidromika ailesi	Montmorillonit, saponit, vermikulit İllit, glauconite
2:2	Krolit ailesi ve diğerleri	klorit
Karışık tabaka ve zincir yapısı	Saponit ailesi	Sepiolit, atapulgit, palyorskite

#### 2.1.5.2. Tabakalı silikat minerallerinin kimyasal bileşimi

Tabakalı silikatların kimyasal bileşimine, nanokompozitlerin hazırlanması için kullanılacağı zaman dikkat edilmelidir. Stabil bileşimler doğrudan nanokompozit ürünlerinin kesin özelliklerine yol açarlar. En popüler ve elverişli kilin tabakalı silikatları üç tip olmaktadır: kaolinit, montmorillonit ( MMT ) ve illit(hidro-mika). Bunların kimyasal bileşimleri çizelge 4’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. Kil Minerallerinin Tabakalı Silikatlarının Kimyasal Bileşimleri

Kil Adı	Kimyasal Bileşim	nSiO <sub>2</sub> /nAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kaolinit	Al <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ] (OH) <sub>8</sub> veya 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4SiO <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	2:1
Montmorillonit	(Al <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> )(Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) (OH) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	4:1
İllit	(K,Na,Ca <sub>2</sub> )m (Al,Mg) <sub>4</sub> (Si,Al) <sub>8</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> .nH <sub>2</sub> O (m<1)	4:1

Killer farklı kimyasal bileşimlere sahiptir:

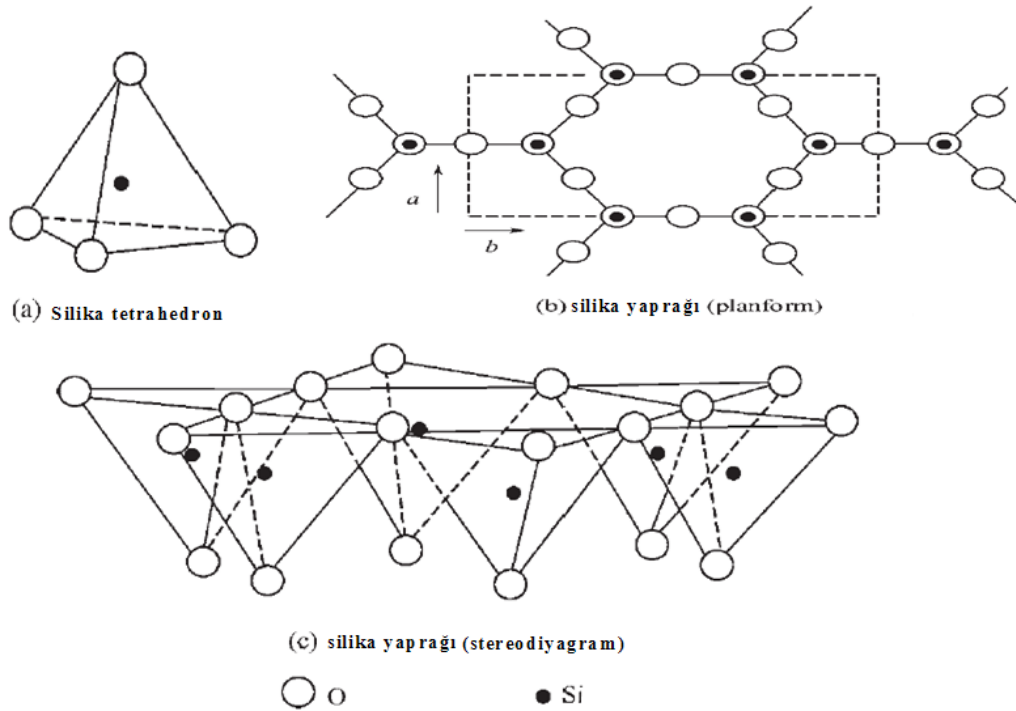
- ✓ Kaolinit yüksek alümina içeriğine ve düşük silika içeriğine sahiptir;
- ✓ MMT düşük alümina ve yüksek silika içeriğine sahiptir;
- ✓ İllit ise yüksek  $K_2O$  içeriğine sahiptir.

Doğadaki kil minerallerinin tabakalı silikatlarının kimyasal bileşimi onların uygulamaları için referans parametredir ve ayrıca kil türlerini teşhis etmek için kimyasal analizde kanıt olarak önemlidir.

## 2.1.6. Kil Minerallerinin Bazı Tabakalı Silikatlarının Kristal Yapısı

### 2.1.6.1. Silika tetrahedron ve kristal yaprağı

Birim yapı olarak silika tetrahedral X-ray difraksiyonun sonuçlarından elde edilmiştir ve şekil 1'de gösterilmiştir. Dört oksijen atomu, merkezdeki silikon atomuna kovalent bağlar ile bağlanarak silika tetrahedralin köşesine yerleştirilmiştir. Silikon atomu, üç oksijen atomundan itibaren aynı uzaklığa sahiptir. Çoğu tabakalı silikat minerallerinde, silika tetrahedron üç köşedeki paylaşılan oksijen atomları ile planar form içerisinde hegzagonal yapıyı düzenler(şekil 1.b). Silika tetrahedron(4 üçgen yüzlü yani dört yüzlü) aslında ağ stereo yapısıdır (şekil 1.c) ya da silika tetrahedron kristal yaprağıdır.

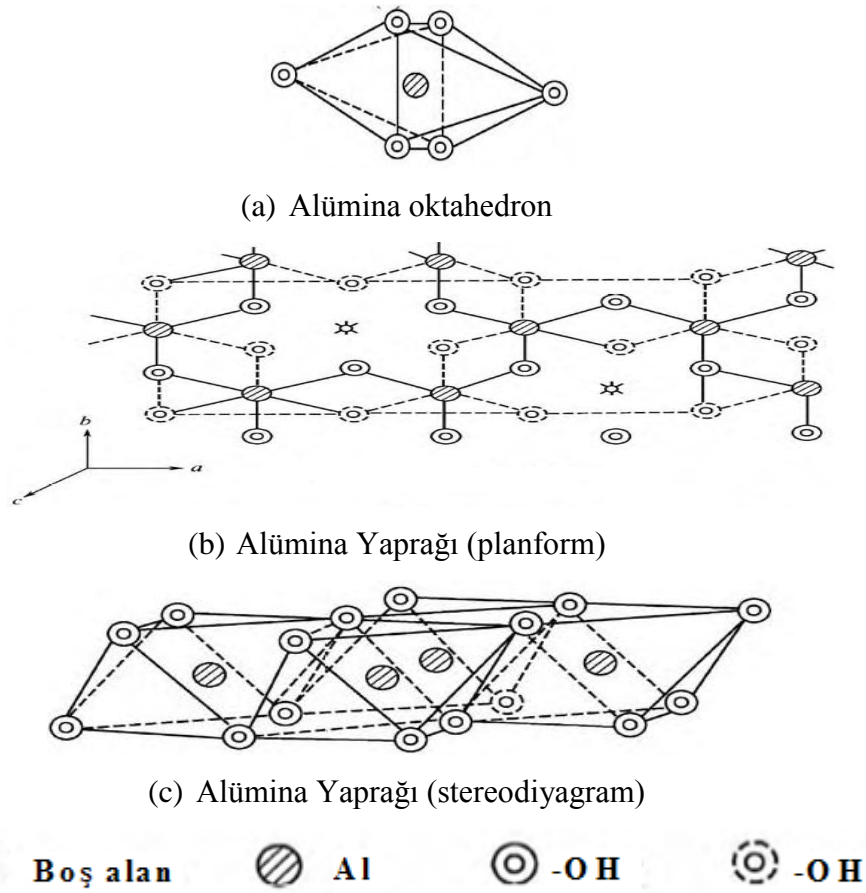


Şekil 1. Silika tetrahedronunun ve silika yaprağının taslak haritası



### 2.1.6.2. Alümina oktahedron ve oktahedral kristal yaprağı

Altı hidroksil iyonu; alüminyum, demir ya da magnezyum iyonunun merkez konumunda olduğu oktahedronun köşelerinde şekil 2(a)'da gösterildiği gibi bulunmaktadır. Şekil 2(b) göstermektedir ki yalnızca oktahedral yerleri oktahedral yaprağı içinde  $Al^{+3}$  iyonları ile bulundurulmaktadır ve yıldız işareti boş konumun üçte birini gösterir.  $Al^{+3}$  ve  $Fe^{+3}$  gibi gezen metal iyonları oktahedral yaprakların merkez bölgelerinin tam iki-üçüncüsünde duruyorsa ve diğer bir üçüncü merkezler boşsa eğer, kristal yaprağının bu çeşidi dioktahedral kristal yaprağı olarak bilinir. Kristal yaprağının bütün oktahedral merkezleri  $Mg^{+2}$  ya da  $Fe^{+2}$  gibi divalent metal iyonu ile bulundurulduğu zaman, şekil 2(c)'de gösterilen trioktahedral kristal yaprağı oluşturulur.



Şekil 2. Alümina oktahedronun ve alümina yaprağının taslak haritası

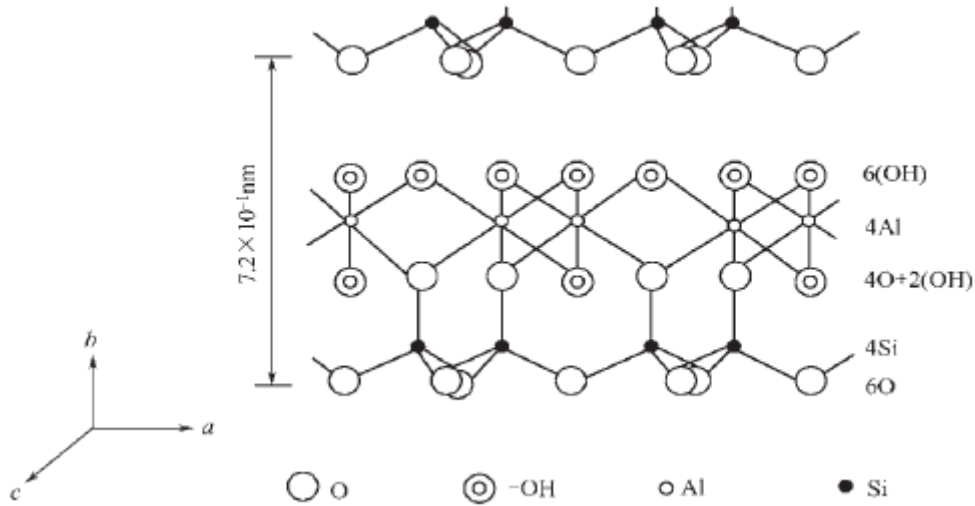
### 2.1.6.3. Kristal yapraklarının bileşimi

Tetrahedral ve oktahedral yaprakları; oksijen atomlarının paylaşılması ve beraber tutulması ile birbirine bağlanır, kristal tabakalar oluşur. Bu kristal yapı bir

tetrahedral yaprağı ve bir oktahedral yaprağından (kaolinit söylenebilir) oluştuğu zaman, oksijen atomları ile oluşan hegzagonal ağ aynı plan içine maruz bırakılır.

Kil minerallerinin yapısı iki tetrahedral ve bir oktahedral yaprağından meydana geldiği zaman, oktahedral yaprağı iki tetrahedral yaprağı arasına sıkışır ve silika tetrahedronların zirvesindeki oksijen atomları içeriye uzanır ve her bir oktahedron içindeki iki hidroksilin paylaşılan oksijen atomları ile yer değiştirdiği oktahedral yaprağının tarafında olur. Bu takdirde, hegzagonal oksijen-atom ağı kristal tabakasının alt ve üst yüzey alanı olarak bırakılır.

Tetrahedral silika yaprağı ve oktahedral alümina yaprağı birim kristal tabakası oluşturmak için kovalent bağlar ile birbirine bağlanmışlardır. Kristal tabakalar kristal yapı oluşturmaya gider. C işareti bitişik tabakalar arasındaki dikey uzaklığı göstermek için kullanılır. Şekil 3 C'nin  $0,72 \text{ nm}$  olduğu kaolinit tabakasının diyagramatik taslağını gösterir.



Şekil 3. Kaolinitin diyagramatik taslağı

## 2.1.7. Bazı başlıca kil minerallerinin kristal yapıları

### 2.1.7.1. Kaolinit

Kaolinit tetrahedral silika yaprağı ve oktahedral alümina yaprağından oluşur (şekil 3). Tetrahedral yaprağının temel oksijen atomları hegzagonal biçim düzeni oluşturur ve bütün tetrahedranın tepesindeki ya da en üstündeki oksijen atomları yaprağa dikeydir. Tetrahedral ve oktahedral yaprakları paylaşılan oksijen atomları ile

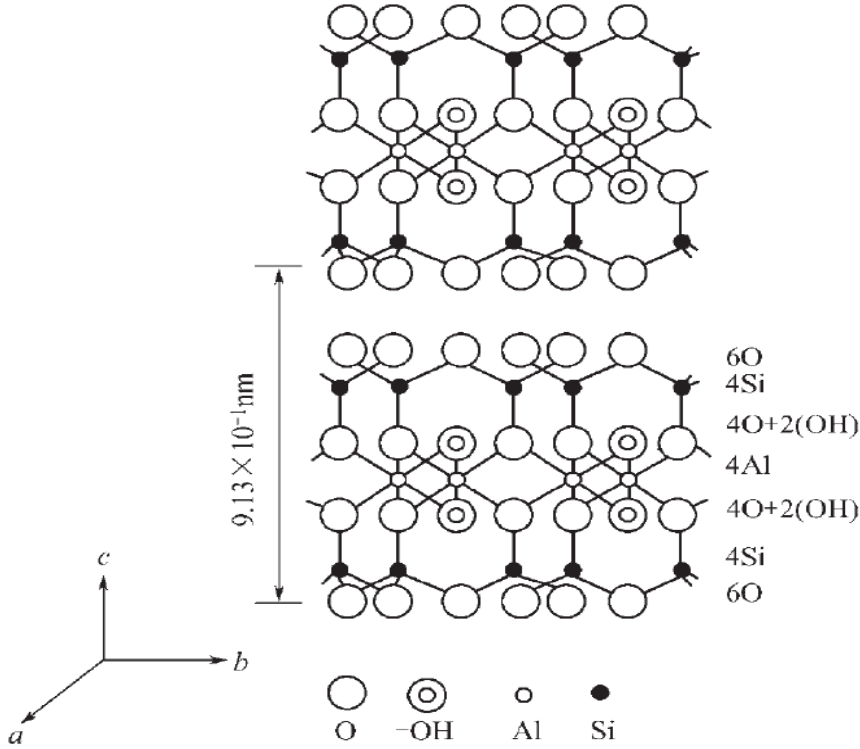
bağlanmışlardır. Tabakalar içinde doluluk miktarı hemen hemen dengelenmiştir ve kimyasal formülü  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$  ya da  $2Al_2O_3.4SiO_2.4H_2O$ 'dur. Tabakaların c-ekseni boyunca istiflendiği ve a ve b ekseninden oluşan düzlemi genişlettiği bir tetrahedral yaprağı ve bir oktahedral yaprağından oluşan yapıdan dolayı kaolinit 1:1 tabakalı mineral tipi olarak adlandırılır.

Peş peşe kaolinit tabakaları; tabakanın en üstündeki oktahedral hidroksil iyonları ve üstteki tabakanın üstündeki tetrahedral oksijen atomları arasında OH-O eşleşmesi ile oluşan hidrojen bağları ile beraber tutulur. Bitişik tabakalar arasındaki uzaklık  $7.2 \times 10^{-1}$  nm'ye ulaşır.

Kaolinit yapısının doğası nedeniyle, bu minerallerin kation değiştirme kapasitesi diğerlerine göre düşüktür ve iç tabakaya giriş, su molekülleri için zordur. Sonuç olarak, kaolinit kil minerallerin şişmeyen türüne aittir. Bu nedenle, zayıf hidrotasyondan ve yetersiz çamurlaşma yeteneğinden dolayı kation değişiminden kaolinit nanokompozit madde hazırlanmasında kullanılmayabilir. Bununla birlikte, kaolinitin kullanılması ile nanomaddelerin hazırlanmasını içerebilen diğer metodlar vardır. Örneğin, kaolinit nanomaddeleri hazırlamada kullanılmadan önce, içine polar organik moleküller yerleştirilebilir.

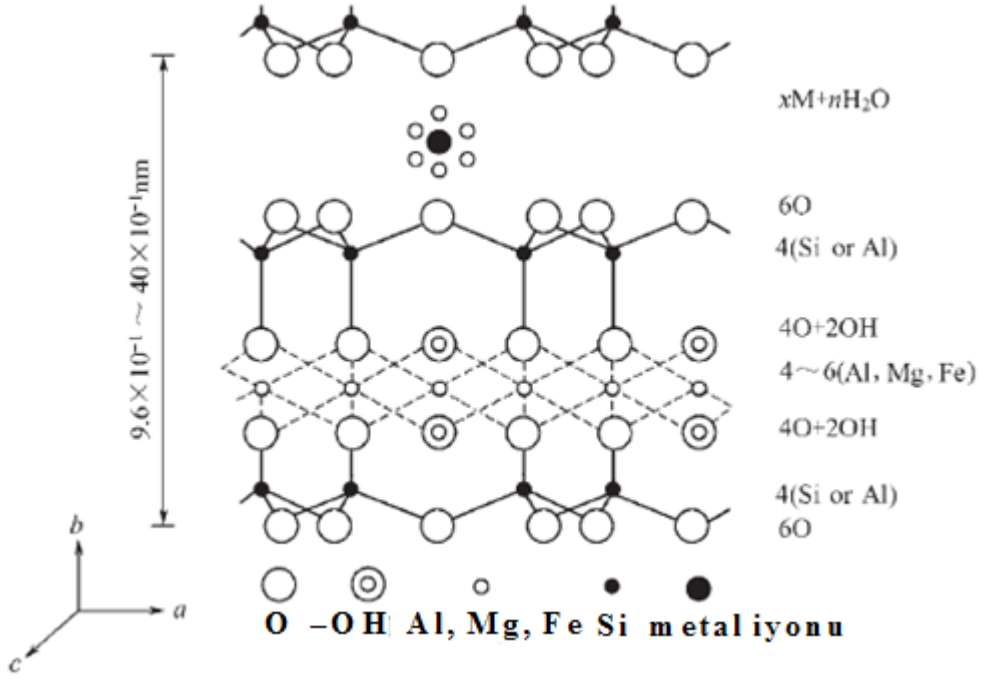
#### 2.1.7.2. Montmorillonit (MMT)

MMT, pirofilit'in türevidir. Pirofilit için formül  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_2$ ' dir. Pirofilit, şekil 4'te gösterildiği gibi arasına alüminanın kenara dayalı (an edge-shared) oktahedral yaprağının sıkıştığı iki birleşmiş silika tetrahedral yaprağından oluşan 2:1 tabakalı yapıya sahiptir. Tetrahedral yaprağının tepesindeki oksijen atomları oktahedral yaprağı ile tamamen birleşmiştir. Bu tür tabakalar b ve a eksenini ile oluşturularak düzlem içerisinde sürekli büyür ve c eksenini yönünde istiflenir, bu şekilde bütün kristal yapısı biçimlenir.



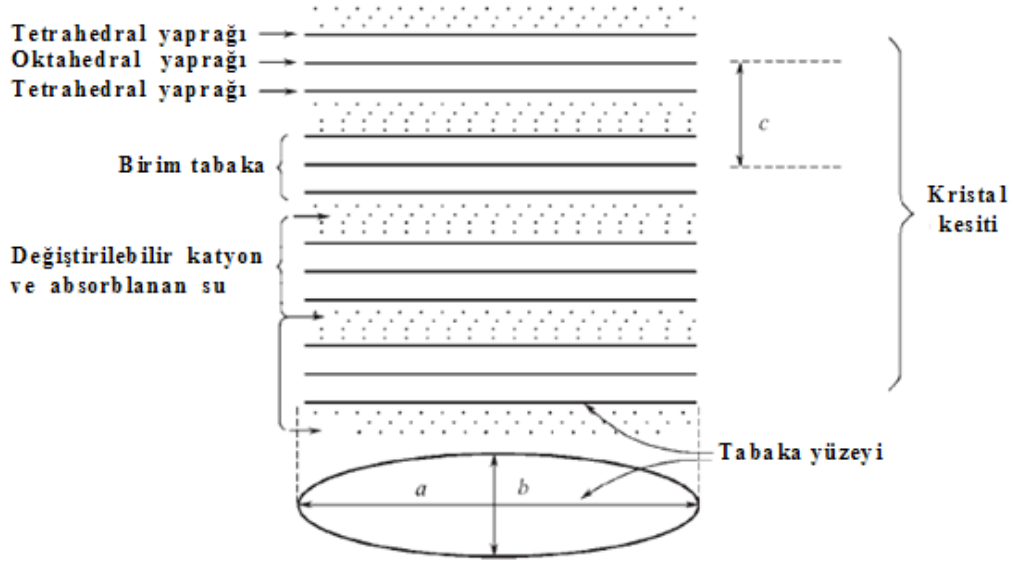
Şekil 4. Pirofilit'in diyagramatik taslağı

MMT ve pirofilit'in kristal yapıları arasındaki fark şudurki, birincisi izomorfik yer değiştirmeden dolayı tabaka yüküne sahipken ikincisi nötrdür. Kristal yapısındaki bazı atomlar; kristal yapının taslağı içerisinde hiç değişmeksizin farklı değerlikli diğer atomlar ile tekrar doldurulduğu zaman izomorfik yer değiştirme meydana gelir. Örneğin, oktahedral kafesi içerisinde  $\text{Al}^{+3}$  için  $\text{Mg}^{+2}$ 'nin izomorfik yerine kullanılması olduğu durumda ortamdaki çözüldüden katyonların adsorplanması ile genellikle dengelendirildiği eksi bir negatif yükleme meydana getirilir. izomorfik yer değiştirme, hem oktahedral hem de tetrahedral kafesler içerisinde meydana gelebilir. Örneğin, tetrahedral yaprağındaki  $\text{Si}^{+4}$  kısmı  $\text{Al}^{+3}$  ile tekrar doldurulabilir ve oktahedral yaprağındaki  $\text{Al}^{+3}$  bölümü  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  ya da  $\text{Zn}^{+2}$  yerine kullanılabilir. Oktahedral yaprağındaki ilk dördüncü  $\text{Al}^{+3}$  ve tetrahedral yaprağındaki ilk sekizinci  $\text{Si}^{+4}$  sırasıyla  $\text{Mg}^{+2}$  ve  $\text{Al}^{+3}$  ile yer değiştirilirse eğer, bu tür MMT'nin kimyasal formülü  $(\text{Al}_{3.34}\text{Mg}_{0.66})(\text{Si}_{7.0}\text{Al}_{1.0})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ' tür. MMT'nin kristal yapısı şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5. MMT'nin diyagramatik taslağı

Üst bölümdeki bütün durumlar ve MMT'nin kafes tabakalarının temeli tamamen oksijen atomları ile doludur. Bu tabakalar, nispeten zayıf intermoleküler güç ile beraber tutulur. Sonuç olarak; su molekülleri kolaylıkla iç tabaka bölgelerine girer ve kafesin genişlemesine sebep verebilir. Metaller arasındaki izomorfik yer değiştirmeden dolayı negatif yüklemeli MMT, montmorillonitinkine eşit elektrik miktarı ile katyonları adsorplayabilir. Sonrasında bitişik tabakalar arasındaki uzaklık içinde artışa yol açan bu durum; su ile karıştırarak bileşik meydana getiren katyonların iç tabaka bölgesine girmesidir. Bundan dolayı, MMT genişleyebilen kil mineralidir ve koloidal aktiviteye sahiptir. İç ve dış yüzeyi içeren tabakaların bütün yüzeyi su ile karıştırılarak bileşik meydana getirilebilir ve katyonların değişen reaksiyonu burada meydana gelebilir (şekil 6). MMT,  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  kadar büyüklükte spesifik yüzey alanına sahiptir.



Şekil 6. 2:1 tabakalı kilin diyagramatik taslağı

MMT'nin genişleme derecesi, değiştirilebilir katyonun sınıfı ile belirlenir. Na iyonlarının Na-MMT olarak adlandırılan adsorban katyonların çoğunluğunu içinde oluşturduğu MMT'nin genişleme basıncı çok yüksektir, bu exfoliation'a ya da ince partiküllerin veya düz tekli tabakalar türündeki kristalin dispersiyonuna yol açar. Partiküllerin boyutu ölçülür, fakat bu zordur çünkü; kil minerali çok incedir, şekli düzensizdir ve boyut dağılımı çok geniştir. Kahn'ın süpersantrifüj kullanarak Na-MMT'nin boyut çalışmasındaki modern görsel aygıtlar ve sonuçları çizelge 5'da listelenmiştir. Çizelge 5'deki veri göstermektedir ki kil partiküllerinin genişliği ve kalınlığı eşit küresel yarıçap içerisindeki düşüş ile düşer. Aynı sonuçlar ayrıca X-Ray difraksiyonu (kırınım) ve görsel dağınık ölçümlerden de elde edilir. Görüntüler süper santifürüj ile ayrılmış kalın Na-MMT kesitinin elektron mikroskopisi ile elde edilir. Örneklenirse 3-4 birim tabakalar düzenli olarak istiflenir ve silika oluşturulur.  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  ve amonyumun baskın değiştirilebilir katyonlar olduğu zaman, dispersiyon derecesi diğerlerine göre düşüktür ve partikül boyutu diğerlerine göre büyüktür.

Çizelge 5. Na-MMT partiküllerinin su içindeki dağılımı

Sıra	Kütle oranı (%)	$R_E$ eş değer küre yarıçapı ( $\mu\text{m}$ )	$L$ ( $\mu\text{m}$ )		$B$ ( $10^{-1}$ nm)	Her partiküldeki tabakaların ortalama sayısı
			Elektron optik kırılmasıyla	Elektron mikroskopuyla		
1	27,3	>0,14	2,5	1,4	146	7,7
2	15,4	0,14-0,08	2,1	1,1	88	4,6
3	17,0	0,08-0,04	0,76	0,68	28	1,5
4	17,9	0,04-0,023	0,51	0,32	22	1,1
5	22,4	0,023-0,007	0,49	0,28	18	1,0

Not:  $R_E$  kilin tabakalı silikatının eşit küresel yarıçapıdır,  $L$  kilin ölçülen maksimum genişliği,  $B$  kilin ölçülen inceliği.

Kahn'ın çalışmasında kilin tabakalı silikatlarının ortalama özelliklerini tanımlamak için "equivalent sphere" (eşit küre ya da alan) kavramını kullandı. Hacmi düzensiz kil partikülünükine eşit olan küre eşit küre (equivalent sphere) olarak adlandırılır. Eşit kürenin boyut hesaplanması için metod burada belirtilir. Kil partikülünün, yassı fakat küre topluluğu olduğu farzedildiği hacmi yaklaşık olarak aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır;

$$V_g = L^2B$$

Burada  $V_g$  kil partikülünün hacmi( $\mu\text{m}^3$ ),  $L$  kil partikülünün ölçülen maksimum genişliği ve  $B$  kil partikülünün ölçülen kalınlığıdır( $\mu\text{m}$ ). Kilin tabakalı silikatının su içindeki dağılımı için, ölçülen sonuçlar çizelge 5'i referans örneği olarak göstermektedir.

### 2. 1.7.3. İllit

İllit ayrıca hidromika olarak adlandırılır. İllit'in teorik formülü (burada  $m < 1$ );  $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_m(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_4(\text{Si}, \text{Al})_8(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$ 'dur.

İllitin ana mineralleri mika ve biyotit (karamika)'dir. Mikanın yavaş yavaş illite çevrildiği proses boyunca, mika partikülleri aşama aşama incelmeye başlar ve sonuç olarak özgül yüzeyi artar. Yüzey üzerinde açığa çıkan potasyum iyonları tabaka yapısı içerisindekilere daha kolay su ile karışarak bileşik meydana getirir ve diğer katyonlarla yer değiştirir. Tabakalar arasındaki  $\text{K}^+$  kısmı  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  ve  $(\text{H}_3\text{O})^+$  ile yer değiştirir. Kimyasal analizler göstermektedir ki illit az miktarda potasyum ve ana

minerallerinden daha fazla su molekülleri içerir, bu nedenle hidromika olarak adlandırılır.

İllitin kristal yapısı MMT'ninkine benzerdir. İllitteki temel farklılık; izomorfik durumun genellikle  $Si^{+4}$  için  $Al^{+3}$  ile tetrahedral yapıda meydana gelmesidir. Çoğu durumda 1'e 4 tetrahedral koordinatları üzerindeki katyon  $Al^{+3}$ 'tür. İzomorfik durum ayrıca oktahedral yapıda da bulunabilir ( genellikle  $Al^{+3}$  için  $Mg^{+2}$  ve  $Fe^{+2}$  ). İllitteki birim hücrenin ortalama negatif yükü MMT'ninkinden (0,25-0,6) daha büyük olarak 0,6 – 1,0'dır ve üretilen negatif yük  $K^{+}$  ile dengelenir.

İllit kafesinin genişletilmesi çok zordur çünkü su molekülleri giriş tabaka bölgesine yaklaşımda çok zorlanmaktadır. Negatif yükün yüzeye yakın tetrahedral yapı üzerinde bulunmasından dolayı tabakalarda negatif yük ve  $K^{+}$  arasında güçlü elektrostatik etkileşim oluşmaktadır. Ek olarak potasyum iyonları bitişik tabakalardaki yüzey oksijen atomları ile boşluklar içerisine iyice yerleşirler ve sonuç olarak bağlantı çok sıkıdır. Bununla birlikte katyon değişimi her kil partikülünün dış yüzeyinde gerçekleşir. O nedenle hidrasyon dış yüzeye sınırlıdır ve illit içerisinde hidrasyon ile meydana gelen hacim artışı MMT'de olduğundan çok daha azdır.

İllit su içerisinde dağılıbilir ve partiküllerin eşdeğer küresel yarıçapı 0,15  $\mu m$ 'dir ve genişliği 0,7  $\mu m$  civarındadır. Ayrıca bazı illitler, kafeslerin genişletilmesi, tabakaların hidrasyonu ve iç tabaka bölgelerinden bazı potasyum iyonlarının kaçmasından düşük formda bulunabilirler. Yinede, illit MMT'ninkine benzer hidrasyon seviyesine ulaşamayabilir.

İllit, Çin'de ya da belkide dünyada kil minerallerinin en bol tabakalı silikatlarından biridir ve bütün jeolojik devirlerden genellikle Paleozoik (1. zamana ait) çökeltiler içinde var olmaktadır. Dağılıbilirlik ve genişleyebilirlik nanosistemlerin hazırlanmasında gerekli özelliklerdir. İllit sürfaktanın sulu çözeltisi içinde askıda kaldığı zaman, sürfaktan büyümeye neden olan tabaka aralığına nüfuz edebilir. Organik monomerlerle polimerizasyon ya da sonradan ısıtmalı prosesler kullanılarak dağılan nanoölçekli illit tabakaları ile kompozit malzeme hazırlanabilir. Bazı uygulamaları içinde, yağ sondajı gibi, sondaj kuyusunun duvarının yüzeyinin korunması mümkündür ve illit süspansiyonları (asıltı) sondaj akışkanı olarak kullanılabilir.

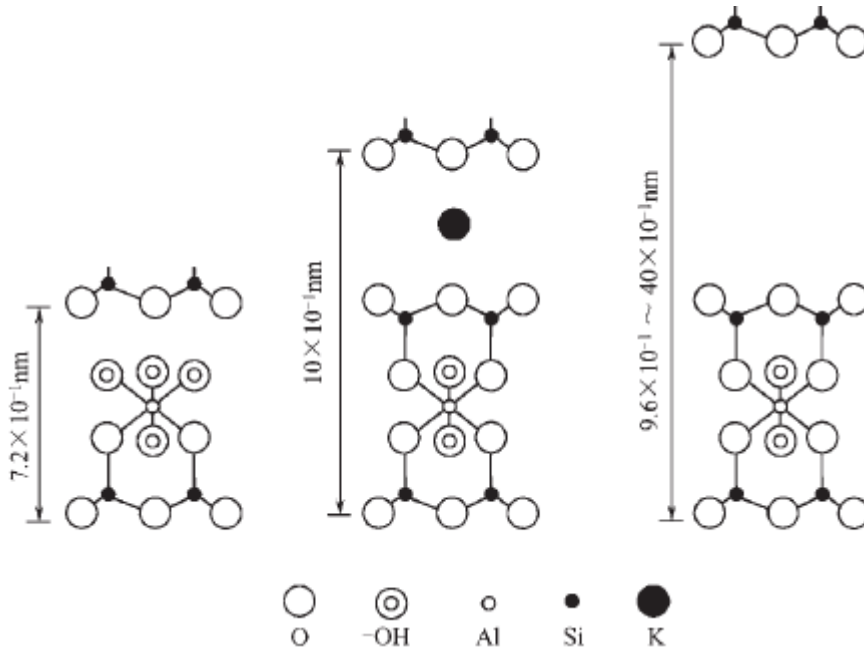
Genellikle, kil minerallerinin özellikleri kristal yapı ile tamamen ilgilidir ve yüzey özelliklerinin bilinmesinde gereklidir. Kil minerallerinin üç yaygın tabakalı silikatlarının karakteristiklerinin karşılaştırılması detaylarıyla çizelge 6'da ve şekil 7 'de



verilmiştir. Ayrıca kil ile reaksiyonlardan önce ve sonra bitişik tabakalar arasında aralık değişiminin hesaplanması ile kilin genişleme özellikleri sıklıkla belirlenebilir.

Çizelge 6. Kil minerallerinin üç türünün fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kristal yapısı

Kil minerali	Tabaka tipi	Yakın tabakalar arası uzaklık ( $10^{-1}$ nm)	Tabakalar arası etkin güç	CEC (mmol/100 g kil)
Kaolinit	1:1	7.2	Hidrojen bağı, çok güçlü	3-15
Montmorillonit	2:1	9.6-40.0	İç moleküler güç, zayıf	70-130
İllit	2:1	10.0	Elektrostatik, güçlü	20-40



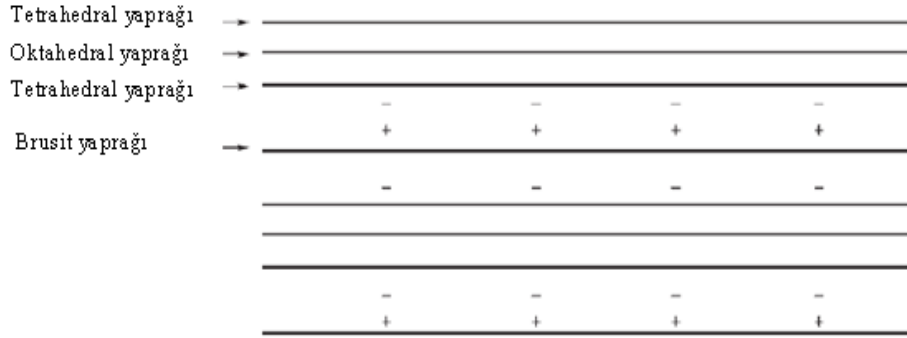
Şekil 7. Kaolinit, illit ve MMT'nin yapısının karakteristikleri

#### 2. 1.7.4. Klorit

Klorit (klor asidi tuzu)'in tabaka yapısı sırasıyla istiflenmiş profilit (bir çeşit alüminyum silikat)'imsi yapraklar ve brusit (doğal magnezyum hidrat) yapraklardan meydana gelir (şekil 8). Negatif yük tetrahedral yaprağındaki  $Si^{+4}$ 'ün yerine  $Al^{+3}$  ün kullanılması ile meydana getirilir, fakat net yük çok küçüktür. Brusit yaprağında

Mg<sup>+2</sup>'nin yerine Al<sup>+3</sup> kullanılır ve negatif yük ile dengelenen bazı pozitif yükler üretilir.

Formülü;



Şekil 8. Klorit'in diyagramatik taslağı

Genelde, klorit içinde giriş tabaka suyu yoktur. Buna rağmen bazı bozulmuş kloritte brusit yapraklarının bir kısmı kaldırılmıştır. Sonuç olarak giriş tabaka suyu ve kafes genişlemesi bazı boyutlarda gözükür. Klorit paleozoik çökeltilerde çok boldur.

#### 2. 1.7.5. Sepiolit

Sepiolit (Deniz köpüğü) (eskişehirtaşı) grubunun popüler adı “anti-tuz” kildir. Şimdiye kadar bu kil mineralleri ile ilgili literatürler zengin değildir. Sepiolite su içeren ve lifli yapıya sahip olan Al-Mg silikat türüdür. Kil mineralleri su moleküllerinin içine nüfuz edebildiği yapısı içinde çoğu boş kanallardan dolayı çok büyük iç yüzeye sahiptir. Sepiolite, SiO<sub>2</sub>'nin MgO'ya oranının yaklaşık 1,5 olan su ile birleşerek bileşik oluşturan magnezyum silikattır. Formülü tam olarak belirlenememiştir. Fakat genellikle 4MgO·6SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O olarak ifade edilir.

Sepiolite benzersiz lifli kristal yapıya sahiptir. Lifler birbirini keserek ağ çerçevesini oluşturur, bu süspansiyonu dengede tutmak için önemli bir faktördür. Sonuç olarak; Sepiolite grubunun süspansiyonunun akışkan davranışları partiküller arasındaki elektrostatik etkileşimden ziyade lifli yapıya dayanır.

Suyun büyük miktarlarının adsorplanmasına yol açan kil minerallerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri özel kimyasal yapıdan dolayı diğer minerallerden farklıdır (çizelge 7) .

Çizelge 7. Bazı kil minerallerine adsorplanan su miktarı

Kil minerali	Adsorplanan suyun kütle oranı (%)
montmorillonit	20.2
kaolinit	2.0
paligorskit	24.3
muskovit	5.4

#### 2. 1.7.6. karışık tabakalı kil mineralleri

Bazı killerde kil tabakalarının farklı türleri bazı kil minerallerinin kristal yapısında istiflenirler. Bu killer karışık tabakalı killer olarak adlandırılır. Karışık tabakalı yapıda tabakaların farklı türleri karşılıklı olarak üst üste gelmektedir. Tabaka sırası genellikle düzensizdir. Bazen bununla birlikte düzenli istiflenme bulunabilir. İllit/MMT ve klorit/vermikülit tabakaları çok iyi bilinen karışık tabakalı yapılardır. Genellikle karışık tabakalı kil mineralleri, özellikle karışık tabakalı kilin bir bileşeninin genişleyebilir olduğu zaman, su içerisinde diğer kil minerallerinden çok daha kolay dağılır ve genişler.

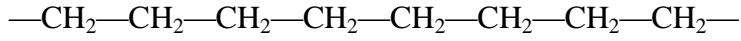
Arındırılmış MMT'nin küçük bir kısmı nanokompozitler için prekürsör (öncü) olarak kullanılmaktadır. Nanopartikül malzemeler için MMT'nin bu türleri nanokompozitlerin hazırlanmasında monomerler ile polimerizasyon ya da kopolimerizasyon için uygun oldukları anlamına gelen polimer-kalite olarak dikkate alınmaktadırlar. Bu polimer-kalite MMT'nin dışında MMT için birçok uygulama bulunmaktadır.

## 2.2. Polimerler ve Polimerizasyon

### 2.2.1. Polimerler ve nanokompozitlerde polimerlerin sınıflandırılması

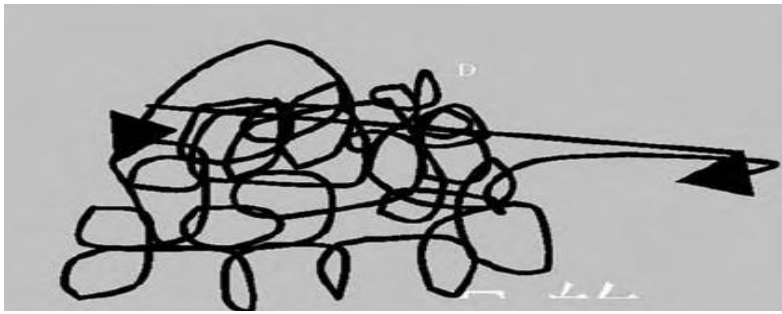
Polimer-İnorganik nanokompozitlerde, organik polimerler monomerler ya da tekrarlanan birimlerden oluşmuş moleküler zincir yapısı ile karakterize edilir. Flory, zincir yapısının özellikleri araştırmalarına dayanarak polimerleri sınıflandırdı. Diğer çalışmalardaki sınıflandırmalarla birlikte Flory'nin sınıflandırmasının birleştirilmesi sonucu polimer yapısı için üç seviye belirlenir.

1- Zincir yapısının birinci seviyesi: Birinci seviye zincir yapısından söz etmektedir, örneğin: Polietilen molekülünün basit zinciri aşağıdaki yapıya sahiptir;



Bu zincir genelde zig zag yapıda olur. Polimer zincir yapısı polimerin bulunduğu ortama bağlıdır. Örneğin; polimer çözelti içerisinde olduğu zaman yumak şeklinde sarılmaktadır. Ortalama uzaklık şekil 9’da gösterilmektedir ve iki okla gösterilmiştir.

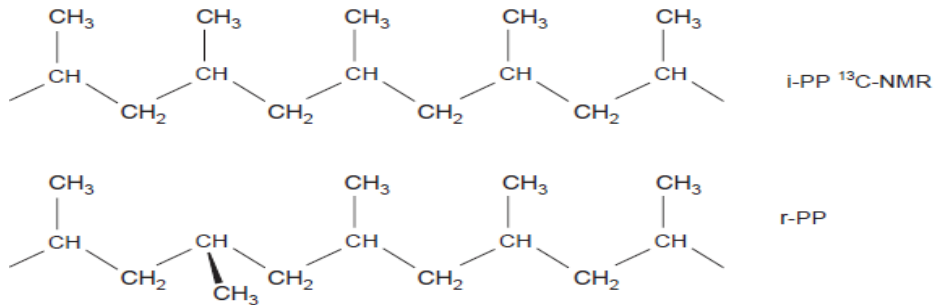
Poliamid ya da poliester nanokompozitlerinin molekül ağırlıklarının ölçümü için küçük açılı ışık saçılımı metodu gel yayılma kromatografisi ile birlikte sıklıkla kullanılır. Uygun moleküler ağırlığı ile birlikte bu nanokompozitler ortak çözücülerde iyi çözünürler ve böylece molekül ağırlıkları belirlenebilir. İnorganik fazın sonuçları etkilediği düşünülmektedir. Bununla birlikte, inorganik fazı çözücünden ayırmak zordur.



Şekil 9. Çözelti içerisinde polimer zincir modeli

2- İkinci seviye : zincir konformasyonu: İkinci seviye doğrudan polimer özelliklerine bağlı olan zincir konformasyonudur. Örneğin; şekil 10’da zincir konformasyonu ile gösterilen izotaktik propilen ve ataktik ( veya random ) propilen tamamen farklı fiziksel özelliklere sahiptir.

İzotaktik propilen birçok nanokompozit hazırlanmasında kullanılırken, silika ya da MMT ile nanokompozit hazırlanması için ataktik propilen uygun değildir.



Şekil 10. Ataktik ve izotaktik polipropilenin zincir yapısı.

3- Kondensat haldeki yapının üçüncü seviyesi: Yapının üçüncü seviyesi polimerlerin kondensat yapısıdır. Bu kondensat yapılarında, kristal küresel yapılar genellikle yarı-kristalin polimerler içinde görülürler.

Propilen, polietilen, polibutilen tereftalat gibi çoğu polimerler içinde, küresel morfoloji TEM ile görülür.

Benzer morfolojiler literatürlerde tartışılmaktadır. Polimer- kondensat hali için dört faz durumu vardır: amorf, geçişken, sıvı kristalin ve kristalin durum. Kristalin durumda, polimorfizm (çok şekillilik) bilgileri fazla dikkat çekmektedir.

Nanopartiküller kompozit yapmak için organik polimerler içine yerleştirildiği zaman, bu polimorfizm genellikle kendi indüksiyonlarından meydana gelir ve araştırılan nanokompozitler için başlangıç noktasıdır.

### 2.2.2. Polimer sınıflaması

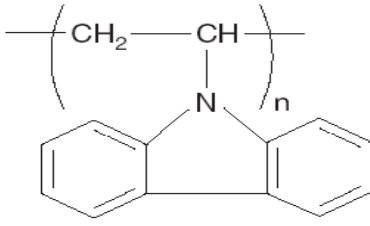
Organik polimer maddeler çok yüksek verimde üretilirler. Polimerler ultra ince toz için ana uygulama alanı olmaya başlamıştır. Polimerler işlevlerine ve uygulamalarına göre sınıflandırılmıştır. Bu sınıflamada; organik polimerler genellikle plastikler, kauçuklar ve liflere ayrılırlar. Polimerler ortak kullanım için, özel uygulamalar için, fonksiyonel amaç ve biyolojik uygulamalar için polimerler içinde bölünürler.

a) Genel ya da bütün amaç kullanımı için polimerler: Bu polimerler esasen PP, PE, PVC ve PS gibi poliolefinler; PET, naylon, poliamid, poliakrilonitril(PAN) ve polivinil alkol(PVA); kauçuklar butadien stiren(SBR) kopolimeri, cis-butadien kauçuğu (cis-BR), isopentan kauçuğu (IR) ve etilen propilen kopolimer kauçuğu (EPR)'dur.

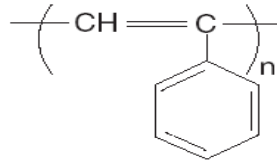
b) Yüksek performans ile özel tip polimerler: Bazı polimerler 100 °C'nin üstündeki sıcaklıklara karşı dirençlidir; bunlar yüksek performanslı polimerler ve mühendislik plastikleridir. Birçok çok amaçlı polimerler mühendislik plastiklerinin hazırlanması için modifiye edilirler.

c) Fonksiyonel polimerler: Bu polimer maddeler ve kompozitler yararlı optik, ses(ses dalgalarıyla ilgili), elektriksel ve magnetik işlevlere ve özelliklere sahiptir:

1- Optik duyarlı polimerler: Optiğe duyarlı polimerler polietilen carbazole ve polifenil eten'dir. Polifenil eten yarı iletken polimer iken polietilen carbazole elektrik iletken polimerdir.



[Polyethylene carbazole]



[Poly phenyle ethene]

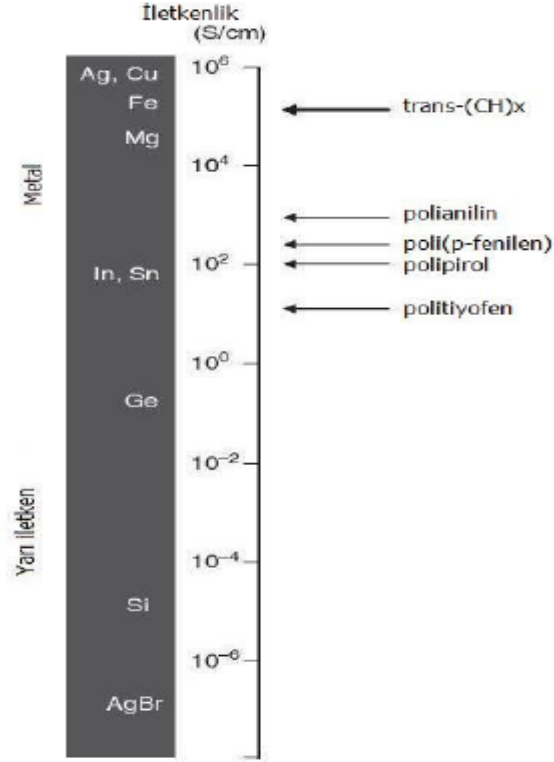
2- Diverse sıvı kristalin polimerler: Bu polimerler poli fenil tereftalamid gibi liyotropik (hemen eriyen) sıvı kristalleri (LLC), ya da polikarbonat ester gibi termotropik sıvı kristal (TLC) polimerleri içerir.

3- Polimer ayıraç ve katalizlerin farklı türleri: Polistiren katalizör kariyerinde iyi bilinen bir polimerdir. İyon değiştirme ajanı olarak polimerler, sülfonat ajanları, polimerlerin akril ajanları ve katalizör olarak sülfonlanmış polistiren – dietil benzenin kopolimerleri gibi diğer örnekleri de bulunmaktadır

d) Biyopolimerler ya da Biyomakromoleküller: Biyomakromoleküller biyolojik sistemler içerisindeki makromoleküllerdir ve medikal uygulamalar için insan yapımı polimerlerdir. Biyomakromoleküller, nanomadde biliminin branşı olmaya başlamıştır [5].

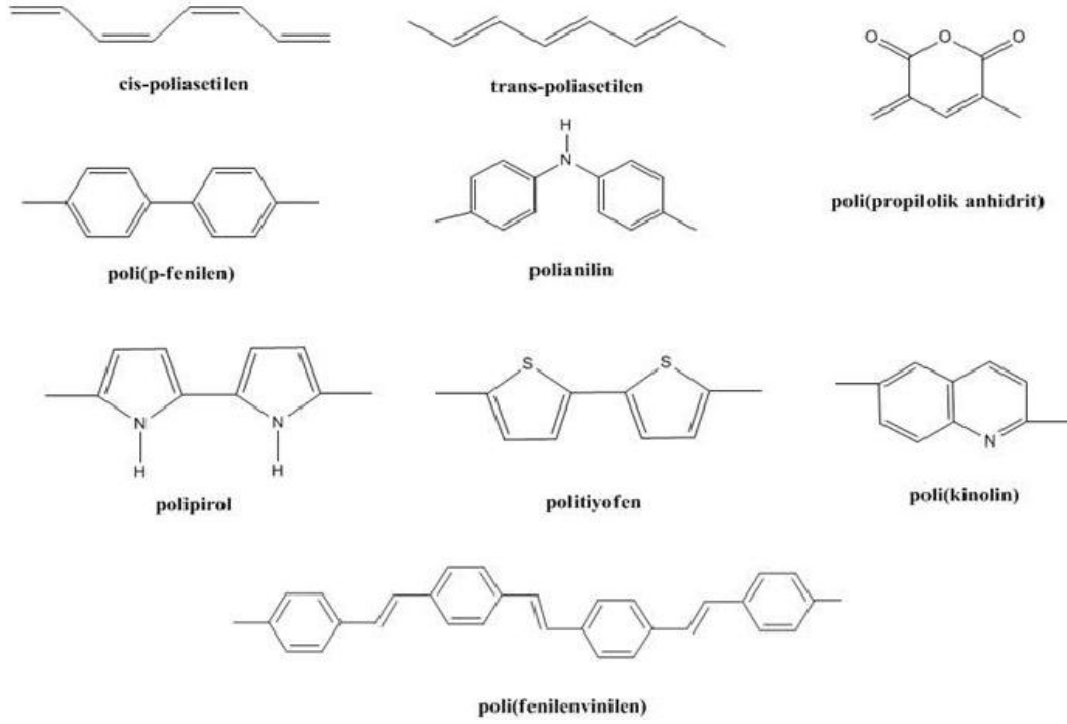
### 2.2.3. İletken polimerler

Elektriğin taşınmaması, çoğu polimerleri metallere farklı kılan özelliklerden biridir. Bununla birlikte, elektrik kablolarının yalıtkan polimerlerle kaplanması gibi pek çok plastik uygulama için yalıtkanlık özelliği önemli bir avantajdır. Fakat, elektriği neredeyse metaller kadar iyi iletebilen polimerlerin oluşturduğu organik polimerler sınıf keşfedilmiştir. Pek çok uygulama alanına sahip iletken polimerler, sentetik metaller olarak adlandırılan materyaller içerisinde sınıflandırılır.



Şekil 11. Bazı metaller ve doplanmış iletken polimerlerin iletkenlikleri [9].

İletken polimerlerin iki grubundan söz edilmektedir. Karbon siyahı ya da metal parçacıkları gibi iletken dolgularla birlikte tutturulmuş polimerin kullanılmasıyla elde edilen kompozit yapıların birinci grubu oluşturduğu belirtilir. Bu iletken polimer sistemlerin sorunlarından birinin, büyük yüzde ile kullanılan dolgu materyalinin aynı zamanda mekanik özellikleri kötüleştiği bildirilmiştir. Diğer grup ise; iskeletinde yük aktarabilmeyi sağlayan bir düzeneğe sahip olan ve polimerin kendisinin iletken olduğu yapılardır. Bir polimerin delokalize moleküler dalga fonksiyonunun oluşumuna izin veren moleküler orbitallerinin üst üste gelmesi elektriksel iletkenliğe sahip olabilmek için gereklidir. Ayrıca polimer iskeletinden elektronların serbest hareketini sağlayabilmek için moleküler orbitallerin kısmi dolu olması gerekmektedir. Bu polimerlerin ana zincir boyunca konjuge çift bağa sahip olması iletkenliği mümkün kılmaktadır. Bununla birlikte konjuge polimerler kararlı halde 1,5 ve 3 eV arasındaki bant aralığıyla yarı iletkenlerdir. Konjuge  $\pi$  sistem elektronlarına kısmi dolu bantlara etkiyerek elektron eksiltilebilir ya da eklenerek yükseltgenme-indirgenme ile metal benzeri bir iletkenliğe ulaşılabilir [9].



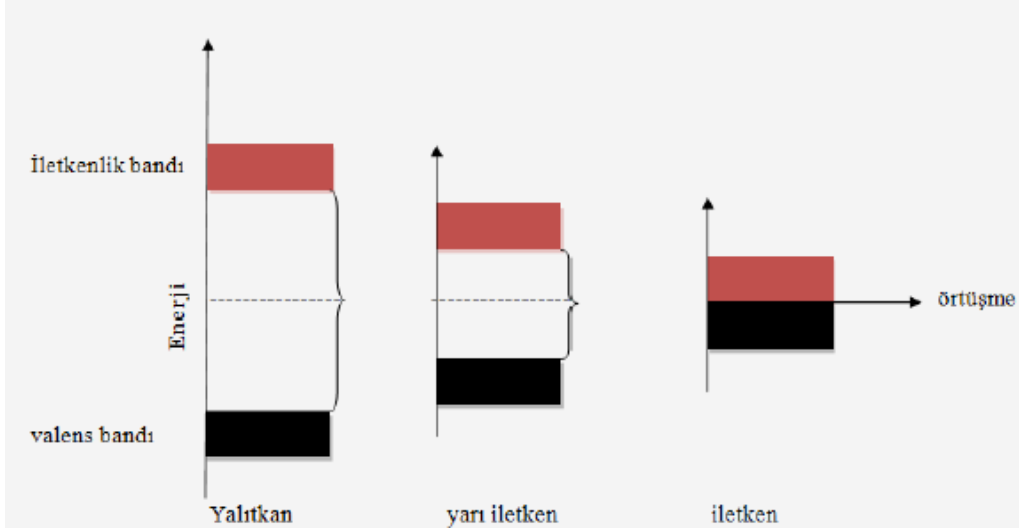
Şekil 12 .Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları [9].

### 2.2.3.1. İletkenlik mekanizması

Elektronik yapısıyla materyallerin elektronik özellikleri belirlenir. Bir atomun elektronlarının spesifik olduğu ya da mümkün olan enerji seviyelerine sahip olabileceği kuantum kimyası ile ileri sürülmüştür. Fakat, kristal kafeste ayrı atomların elektronik enerjileri farklı olabilmektedir ve enerji seviye bantları atomlar sıkışık olduğu zaman oluşmaktadır. Materyalin elektriksel özellikleri ise bantların nasıl olduğuna bağlıdır. Yani iletkenlik, bantlar tamamen dolu ya da boş olduğu zaman elde edilemez. Oda sıcaklığı altında, bant aralığı darsa eğer valens banttan iletkenlik bandına elektronların termal uyarılması elektriksel iletkenliğe sebep olur, fakat bant aralığı geniş ise oda sıcaklığındaki termal enerji elektronları uyarmak için yeterli değildir. İletkenlerde ise bant aralığı mevcut değildir dolayısıyla valens bandı iletkenlik bandıyla üst üste gelir ve yüksek iletkenlik oluşur [9].

Nötral konjuge polimerlerin yarı iletken olduğu düşünülmektedir. Konjuge polimerler, bant teorisine göre valens bandını oluşturan en yüksek doldurulmuş elektronik seviyeler ve iletkenlik bandını oluşturan, en düşük doldurulmamış seviyeler olmak üzere iki ayrı enerji bandından oluşmaktadır.





Şekil 13. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken için enerji aralığı gösterimi [9]

Materyalin içsel elektriksel özelliklerini valens ve iletkenlik bandı arasındaki bant aralığı belirler. Lineer  $\pi$  konjuge sistemlerin valens bandı-iletkenlik bandı aralığına zincir uzunluğu, bağ uzunluğu değişimi, düzlemsellik gibi bazı yapısal durumlar, elektron alıcı-verici bileşenlerin varlığı ve aromatik halkaların rezonans dengeleme enerjileri etkimektedir. Nötral konjuge polimerlerde, bant aralığı  $\pi$ -  $\pi^*$  geçiş başlangıç enerjisini kapsamaktadır ve bu bant aralığı UV-VIS spektrumunda  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişinin absorpsiyonunun başlangıcından tahmin edilebilir. Elektronların verilen bandı doldurmak için belirli bir enerjiye sahip olması gerektiği belirtilmiştir, dolayısıyla valens banttaki elektronların iletkenlik bandına taşınması için ekstra enerji gerekir. Ne boş bantların ne de dolu bantların elektriği taşıyamamasından dolayı, elektriksel iletkenliği sağlayabilmek için bantların kısmi dolu olması gerekir.

Bant aralığı, yalıtkan ve yarı iletkenlerde tamamen dolu ya da tamamen boştur. Bu duruma çoğu konvansiyonel polimerlerin birbirinden geçiş enerji aralığıyla ayrılan dolu valens bantlarına ya da tamamen boş iletkenlik bantlarına sahip olması örnek verilebilir. Konjuge polimerlerde bant aralığı dardır ve doplama ile valens bandından elektron alınarak (p-doping) ya da iletkenlik bandına elektron verilerek (n-doping) bant yapıları değiştirilir. Polimerlerin iletkenlikleri yükseltgen/indirgen bileşenlerle veya elektron alıcı/verici radikallerle doplama işlemi ile birkaç kat artırılabilir.

Konjuge polimerlerin iletkenliğine etkiyen en önemli faktör doplama seviyesidir. Bunun dışında polimer zincirinin yönlenmesi ve materyallerin saflığı diğer bazı

faktörlerdir. Kalıp (sınırlanmış) sentezler, sıvı kristal ve/veya manyetik alan yardımcı sentezler, polimer örneklerinin mekanik gerilmesi ve ikincil doplamaya bağlı konformasyonel değişimler gibi düzenli materyaller yapılarak bazı konjuge polimerlerin iletkenlikleri arttırılabilmektedir [9].

#### 2.2.3.2. İletken polimer hazırlanmasında doping işlemi

Polimerler yalıtkan ya da yarı iletken özellik sergileyen elektronik yapıya sahiptir. Doping yöntemiyle  $1,0 \times 10^{-8} \text{ Sm}^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$  aralığında iletkenliğe sahip olan polimerlerin iletkenlikleri  $1,0 \times 10^2 \text{ Sm}^{-1}$ - $1,0 \times 10^6 \text{ Sm}^{-1}$  aralığına yükseltilebilmektedir. İletken polimerler, konjuge  $\pi$  bağlarına sahip olan polimerleri uygun bir reaktif ile indirgeyerek veya yükseltgeyerek doping işleminin gerçekleştirilmesi ile hazırlanır.

İletkenliğin doping işlemiyle sağlanması, konjuge polimerlerin değerlik kabuğundaki elektronlarının ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilmesi ve değerlik kabuğunun pozitif hale gelmesi veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilmesi şeklinde açıklanabilir. Bu işlemlerden p-türü doping yükseltgenmeye karşılık gelmekte ve n-türü doping indirgemeye karşılık gelmektedir [10].

1. Gaz fazında doping,
2. Çözelti ortamında doping,
3. Elektrokimyasal doping,
4. Radyasyon kaynaklı doping,
5. İyon değişimi dopingi

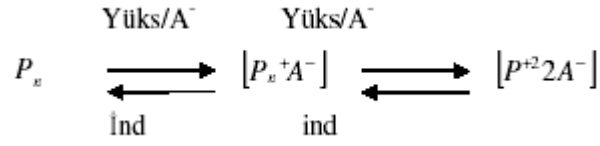
polimerler yukarıdaki gibi tekniklerle doplanabilirler.

Yukarıda bahsedilen yöntemlerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında doping yönteminde, polimerler vakum altında dopantın buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında doping yöntemi ise; doping maddesinin çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilmektedir [11].

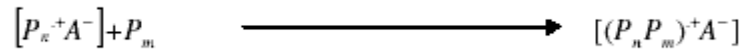
#### 2.2.3.3. Soliton, polaron ve bipolaron yapıları

Polimerlerin doplanması, polimerin uygun bir reaktif kullanılarak tuzunun hazırlanması ile veya elektrokimyasal yöntemle potansiyel uygulanarak katyon ve

anyonlarını oluşturma yoluyla gerçekleştirilir. Yükseltgenme tepkimesi aşağıdaki şekilde gösterilebilir. Bu tepkimede polimer

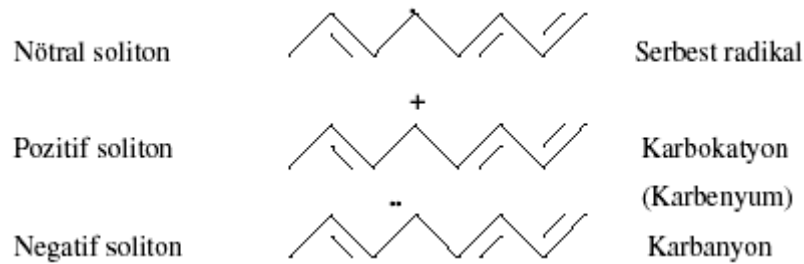


zincirinin bir kısmı P<sub>n</sub> ile, polimer ise P<sub>m</sub> ile gösterilmiştir. Burda, polaron veya soliton olarak adlandırılan bir anyon ve katyon radikali oluşumu birinci basamak olarak, ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon ve dianyonun olduğu bipolaran oluşumu ise ikinci basamaktır. İlk indirgeme tepkimesinden sonra polimerin yüklü ve nötral kısımları arasında yük transfer kompleksleri oluşabilmektedir.



Soliton, polaron ve bipolaran yapılarını kısaca şöyle özetleyebiliriz. İletkenliğin doping yapma yolu ile artırılabilirdi önceden ifade edilmişti. p-doping maddelerini (AsF<sub>5</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> veya HClO<sub>4</sub> vb. ) kontrollü ilave etmek şartıyla yapıdan bir elektron koparılmakta ve pozitif soliton veya nötral bir soliton oluşturulmaktadır. Negatif soliton benzer biçimde polimer, verici bir molekülle veya n-doping maddesiyle etkileştirilerek orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilave edilmesi şeklinde oluşur ve bu yapı içinde karbenyum (karbokatyon) farklı monomer birimleri üzerindeki yük dağılımı kararlı kılar.

Soliton bölgeleri yüksek doping oranlarında üst üste binme ile yeni orta enerji bandları oluşturabilirler ve yeni enerji bandlarıyla birleşip yük odacıkları oluşturarak yüksek oranda elektron akışına izin vermektedirler.

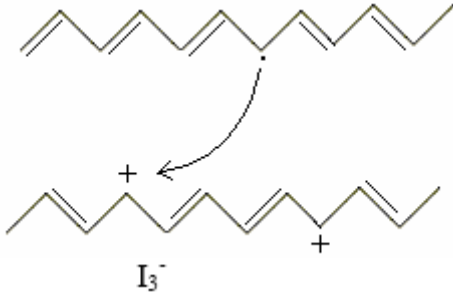


İletkenlik, bir yük taşıyıcının çok sayıda yük odacığında boyunca ilerlemesi ve herhangi bir yük odacığında kalış süresinin az olması şeklindeki band modeli ile açıklanmaktadır. Ayrıca yeni bir denge oluşturmak ve polarize olmak için bu yük taşıyıcı engellenebilir ve belirli bir noktaya ilerleyebilir. Fakat polaronlar ilk enerji engeli aşılmadıkça hareket edemezler. Bu sebeple hopping olayı olarak adlandırılan atlama hareketini yapabilirler. Bu şekilde bir çiftine bipolaron denilen izole edilmiş bir yük taşıyıcı polaronlar oluşturulur ve iki radikalın birleşerek yeni bir  $\pi$  bağı oluşturması ile bipolaronlar meydana gelir ki polaronlarla kıyaslandığında bipolaronlar daha kararlı yapı oluştururlar [10].

#### 2.2.3.4. Atlama (hopping) olayı

İletken polimerlerin mekanizmasının aydınlatılması çalışmalarıyla, daha önce bahsedilen doplama (doping), dopant, andoplama (undoping) kavramlarına ilaveten hopping (hopping) adı verilen yeni bir kavram ortaya çıkartılmıştır.

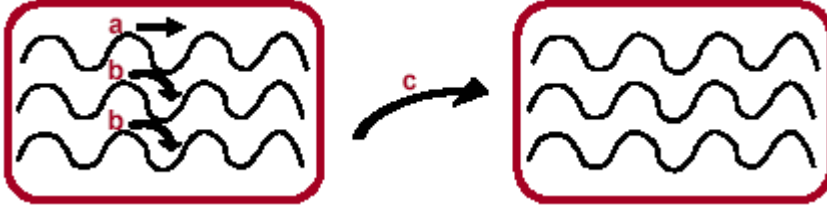
Zincirler arasında iletimin sağlanması bir polimerin yığın halinde elektriksel iletkenlik gösterebilmesini sağlar. Hopping mekanizması; farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımını açıklamaktadır. Yüksüz solitonlar kendilerinin bulunduğu polimer zincirlerine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonların elektronları, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar (Şekil 14).



Şekil 14. Polimer zincirleri arası yük atlaması. Yüklü solitonlar karşı iyonu tarafından sarılmış durumda iken nötral solitonlar kolayca hareket edebilirler [12].

Elektronik yükün hareketi polimer zincirinde üç şekilde gerçekleşmektedir:

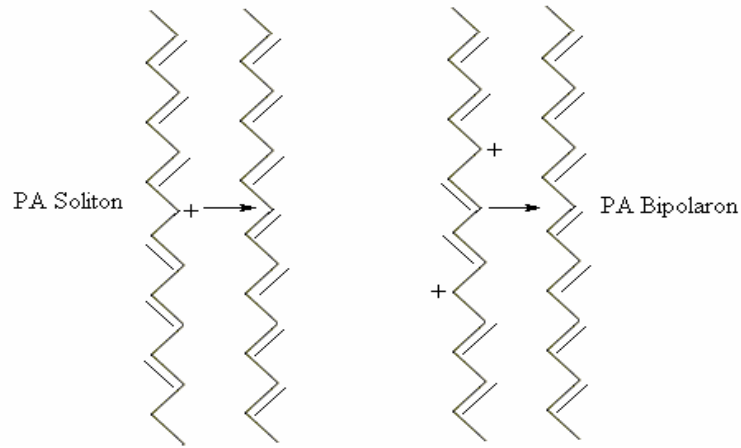
- 1- Kristal bir yapıda zincir üzerinde
- 2- Kristal bir yapıda zincirden zincire
- 3- Amorf bir bölgede zincirden zincire



Şekil 15. Yük taşınması a) Zincir üzerinde yükün taşınması b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Partiküller arasında yükün taşınması [11].

Zincir boyunca , zincirler arası ve bloklar arası yük transferi olarak belirtilen taşıyıcıların etkin hareketliliğini belirleyen bu üç unsur ağ örgüdeki bir karışıklığı göstermektedir. Böylelikle, moleküller arası yani zincir içi ya da zincirler arası etkileşim durumuna göre hareketlilik ve buna bağlı olarak iletkenlik tespit edilmektedir.

Dop edilmiş PA ( poliasetilen) 'de iletkenliğin hopping mekanizmasıyla gerçekleştiği belirtilmiştir ve PA yapısında zincirler arasındaki yük transferiyle birlikte zincir üzerinde bipolaron oluşumu şekil 15'de gösterilmektedir. Zincirler arası geçiş PA sistemindeki düzensizlik olarak sağlamaktadır ve bu geçişin etkin taşıyıcı transferi ile daha kolay olduğu düşünülmektedir. Fakat, yüklü bir soliton PA'da sonlu bir zincir göz önüne alınırsa diğer zincire atlayamaz. Soliton teorisi, bu atlama sonucunda bağ uzunluğunun tekrar düzenlenmesi için gerekli olan enerjinin fazla olmasından dolayı sonlu zincirler için uygun değildir. Ancak, bipolaronların sonlu zincir üzerinden diğer bir zincire atlayabilecekleri gösterilerek bu teori çürütülmüştür [13].



Şekil 16. PA yapısında zincirler arası geçişin şematik gösterimi [12].

### 2.2.3.5. İletken polimerlerin sentezi

İletken polimerler Witting, Horner ve Grignard reaksiyonları, polikondensasyon süreçleri ve metal katalizli polimerizasyon tekniklerinden yararlanılan yöntemler kadar iyi standart polimerizasyon teknikleri kullanılarak sentezlenebilmektedir. Bunlar; kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon, fotokimyasal polimerizasyon, metatez polimerizasyon, yoğun emülsiyon polimerizasyonu, katılma polimerizasyonu, katı hal polimerizasyonu, plazma polimerizasyonu, proliz, çözünebilir başlatıcılı polimer hazırlanması teknikleridir.

Kimyasal polimerizasyon, iletken polimerlerin çoğunu hazırlamak için yukarıda sayılan yöntemlerin arasında en kullanışlı olanıdır. Bu metod, monomerlerin radikal katyonlara yükseltgenmesini ve dikatyonlar oluşturmak için bağlanmayı sağlayarak bu sürecin polimeri oluşturana kadar tekrarını takip eder. Konjuge polimerlerin bütün sınıflarının bu teknikle sentezlenebildiği de ayrıca belirtilmiştir [9]. İletken polimerin sentezinde ise monomerin uygun bir çözücüde çözülüp, bir yükseltgen, indirgen madde veya katalizör kullanılarak polimerleştirildiği ifade edilmiştir. Çoğunlukla, yükseltgen ve indirgen madde olarak asit, baz ve tuz kullanılmaktadır. Bunun dışında, yükseltgenme basamağı kontrol edilememekte ve elde edilen ürün safsızlık içermektedir. Bu, kimyasal polimerizasyon yönteminin dezavantajı olduğunu gösterir. Buna rağmen, istenilen miktarda ve ucuz maliyetle ürün elde edilebilmektedir ki bu da yöntemin avantajıdır [10].

Potansiyometrik olarak uygun bir güç sağlanması yani potansiyometrik galvanostat kullanılarak gerçekleştirilebilen elektrokimyasal polimerizasyon; genelde tek veya iki bölümlü hücrede uygun çözücü kullanılarak destek elektrolit varlığında her ikisinde çözüldüğü standart üç elektrot konfigürasyonu ile gerçekleştirilir. İnce filmler elde etmek için potansiyostatik koşullar önerilirken, kalın filmler elde etmek için galvanostatik koşullar önerilmektedir. Bu teknik, basitlik ve eş zamanlı olarak doplanmış iletken polimer elde etme gibi avantajları sebebiyle büyük ilgi görmektedir. Bununla birlikte, elektrokimyasal polimerizasyon sürecinde dopant iyon olarak kullanılan katyon ve anyonların geniş seçimi oldukça kullanışlıdır [9].

Kimyasal polimerleşme yöntemi ile Elektrokimyasal polimerleşme yöntemi kıyaslandıklarında; Elektrokimyasal polimerleşme yönteminin metal yüzeyine kolaylıkla film oluşturabilme, elde edilen ürünün kirlilik içermemesi ve kimyasal

polimerleşme ile sentezi zor olan polimerlerin sentezlenmesi gibi birtakım üstünlükler sağladığı belirtilmiştir [14].

Polimerizasyon reaksiyonunu fotoduyarlayıcıların varlığında başlatmak için fotonlardan yararlanılan fotokimyasal polimerizasyon yöntemi güneş ışığı varlığında gerçekleştirilir. Örneğin, pirol fotoduyarlayıcı olarak rutenyum (II) komplekslerini kullanarak sentezlenebilir ve bu sentez fotoaydınlanma altında rutenyum (II)'nin rutenyum (III)'e yükseltgenmesi ile polimerizasyonun bir elektron transfer yükseltgenme süreciyle başlayarak gerçekleştirilir. Ayrıca fotoduyarlayıcı olarak bakır kompleksleri kullanılarak polipirol filmlerinin elde edildiği bildirilmiştir.

Metatez polimerizasyonunun ziegler Natta polimerizasyonundan geliştirildiği ve çoğunlukla kullanılan katalizörlerin bu polimerizasyondakilerle benzer olduğu belirtilmiştir. Ayrıca metatez polimerizasyonunun monomerdeki bütün çift bağların polimerde olduğu gibi kalmasıyla diğer bütün polimerizasyonlardan ayrıldığı ifade edilmektedir. Metatez polimerizasyonu; siklo olefinlerin halka açılma metatezi (ROMP); aclin-akrilik ya da sikliklerin metatezi; diolefinlerin metatezi olmak üzere üç sınıfa ayrılabilir.

İletken polimer sentezlemek amacıyla kullanılan en eski yaklaşımlardan birisi de pirolizdir. Bu yöntem eklenmiş aromatik yapılar oluşturmak için ısıtma ile polimerden heteroatomların çıkarılması ile gerçekleştirilir.

Avantajı geleneksel kaplama süreçleri için gerekli çeşitli adımları elimine etmek olan plazma polimerizasyonu; uygun substratta kuvvetlice bağlanan ultra ince düzgün tabakalar hazırlayan bir tekniktir [9]. Uyarılmış atomlar, iyonlar ve serbest elektronlardan oluşan ortama plazma denilmektedir. Plazma yüksek oranda iyonlar bulunan kızgın plazma ve iyonların yanı sıra radikal, elektron, uyarılmış atom ve önemli miktarda molekül bulunan soğuk plazma olmak üzere iki şekilde elde edilmektedir. Eğer plazma ortamında katyonlar sabit iken anyonlar hareketliyse katı faz plazması, anyon ve katyonlar sıvı içinde birbirlerinden bağımsız olarak hareket ediyorsa sıvı faz plazması gerçekleşir. Bu şekilde gerçekleştirilen plazma polimerizasyonu ile fonksiyonel grup veya çift bağ içermeyen maddelerin de polimerleştirilmesi sağlanmıştır [15]

Emülsiyon polimerleşmesi; başlıca monomer, su, yüzey gerilimini düşüren yüzey aktif madde (surfactant) ve başlatıcıdan oluşan bir emülsiyon ortamındaki

heterojen fazlar arası tepkimelerle gerçekleştirilmektedir. Eklenen zincir transfer ajanları ile molekül kütesini kontrol edebilme avantajı verir [8].

#### 2.2.4. Polianilin ( PAn) ve türevlerinin yapısı

PAn iskeletinde, halkaya ya da N atomuna bir yan grubun ( R-CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ve SO<sub>3</sub>H gibi elektron alan gruplar) bağlanması PAn'ın kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerini değiştirir. Polianilin türevleri için aşağıdaki kısaltmalar yapılmıştır:

Poli(toluidin) = poli(metil anilin) = CH<sub>3</sub>-PAn;

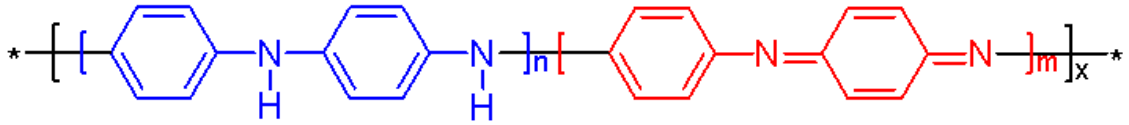
Poli(etil anilin) = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- PAn;

Poli(anisidin) = poli(metoksi anilin) = OCH<sub>3</sub>-PAn ;

Poli(etoksi anilin) = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-PAn ;

Poli(halo anilin) = X- PAn

Sülfolanmış polianilin = S-PAn

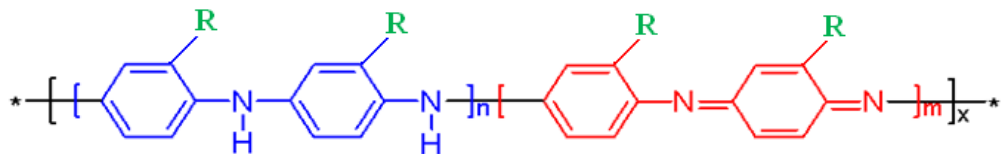


Şekil 17. Polianilin asıl yapısı (n+m=1)

Halka-yan gruplu ve N-yan gruplu olmak üzere polianilin iki farklı türev oluşturmaktadır.

##### 2.2.4.1. Halka-yan gruplu polianilinler

Halka yan-gruplu polianilinlerin ( R-PAn) genel formülünün şekil 17'deki gibi olduğu ve R-PAn'ların, PAn'larla aynı deneysel yöntemlerle kimyasal ya da



elektrokimyasal olarak elde edilebildiği belirtilmiştir.

Şekil 18. Halka Yan Gruplu Polimerler



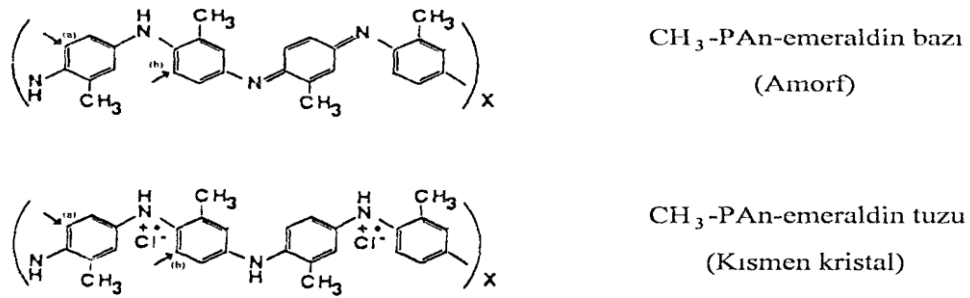
Sentez sırasında PAn ve R—PAn 'ların tuz yapıları kısmen elde edilebilir. Polimerin tuz yapısı istenirse uygun bir bazla (NH<sub>3</sub>, NaOH gibi ) muamele edilerek, baz yapısına dönüştürülebilir ve asitle de yeniden protonlanabilir. Protonlanmış PAn'ın tuz yapısının yeşil; baz yapısının ise ışık geçirgenliğinden dolayı mavi renkli olduğu belirtilmiş, ayrıca R— PAn'ların renklerinin de PAn'a benzediği ifade edilmiştir. R — PAn baz yapısının, organik çözücülerde, PAn'dan daha fazla çözüldüğü belirtilmiştir. Yan grupları OCH<sub>3</sub> ya da OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> olan polimerin hidroklorür tuzlarının, aseton gibi bir organik çözücüde ıslandıktan sonra suda çözünebileceği ve polimerin bu çözeltisinden iletken film hazırlanabileceği belirtilmiştir. R = CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> olan polimerin baz yapılı çözeltilerinde, çözünen-çözücü etkileşimlerinde çözücü molekülünden, çözünen polimere elektron geçişi sonucunda oluşan değişim olarak açıklanan solvatokromik etkinin belirgin olduğu gözlenmiştir. R — PAn 'ın iletkenliğinin ( 10<sup>-1</sup> - 10<sup>-3</sup> S.cm<sup>-1</sup> ) protonlanmış PAn'ın iletkenliğinden (1-5 S.cm<sup>-1</sup> ) yaklaşık 100 kat daha küçük olduğu ve bu iletkenlik düşüşünün nedeninin, R-PAn' lardaki sterik engelle ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine bağlı olduğu ifade edilmiştir.

PAn ile OCH<sub>3</sub>-PAn ve OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-PAn'ın gaz geçirgenlikleri (He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazlarıyla) araştırılmıştır ve gaz geçirgenliklerinin yan grubun büyüklüğüyle arttığı gözlenilmiştir. Bu sonuç, R — PAn'ların yan grupları nedeniyle daha az istiflenmesi ve gözenekli bir yapı oluşturmasından dolayı beklenmektedir. Seçicilikler ise bazı gaz çiftleri için artmış ve ya aynı kalmıştır. Ayrıca gazların moleküler çapları ile difüzyon katsayıları arasında ve gazların çözünürlük katsayıları ile kaynama noktaları arasında bağıntılar bulunmuştur. Komşu fenil halkaları arasındaki bükülme açısının yan gruplar tarafından arttığı ve bu nedenle konjügasyon uzunluğunun azaldığı bildirilmiştir. Bununla birlikte gaz geçirgenliğinin de yan grupların büyüklüğüyle serbest hacmin artmasından dolayı arttığı ve gaz geçirgenliğinde özgül serbest hacmin kontrollü bir fiziksel parametre olduğu belirtilmiştir.

Zincir üzerindeki azota bağlı hidrojen atomunun OCH<sub>3</sub> ya da OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> grubundaki oksijen atomu ile molekül içi ya da moleküller arası hidrojen bağı yapmasından dolayı, PAn'lar R — PAn 'lara göre, daha çok çözücü [N-metil piroolidon (NMP)] tutmaktadır. Bu sebeple azota bağlı hidrojen atomu NMP'deki C=O bağı ile daha az hidrojen bağı yapar ve örgü ile NMP'nin C=O bağı arasındaki etkileşimin azalmasıyla çözücü daha kolay ayrılır. Yan grupların ana zincirin bükülme engelini arttırmasından ve OCH<sub>3</sub>-PAn ve OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-PAn filmlerinin az miktarda atık NMP içermesinden, her iki filmin de

PAN'dan daha kırılğan olduğu belirtilmiştir.

CH<sub>3</sub> - PAn 'ın yapısal özelliklerinin araştırıldığı çalışmalar CH<sub>3</sub>-PAn'ın baz yapısının amorf, hidroklorür tuz yapısının ise kısmen kristal olduğunu göstermektedir (şekil 19). CH<sub>3</sub>- PAn 'ın kristal kısmının, polimer zincirinin zikzak açısını arttırdığı, zincirler arası aralığı büyütüğü ve düzensizlik artışına rağmen CH<sub>3</sub> gruplarının varlığının, polimer zincirindeki yığılmayı azalttığı X-ışını analiz verilerinden belirlenmiştir. CH<sub>3</sub>-PAn'ın bir çok özelliğinin, PAn'a benzemesi yanında, tek büyük farklılığın CH<sub>3</sub>-PAn'ın emeraldin hidroklorür yapısının iletkenliğinin, PAn'ın iletkenliğinden 1000 kat daha az olduğu belirtilmiştir.



Şekil 19. CH<sub>3</sub>-PAn'ın baz ve tuz yapıları. N-N ekseninde halkanın bükülme hareketinden dolayı her benzen üzerinde metil grubunun farklı yerleşim olasılıkları

Alkil-halka ve halojen-halka yan gruplu anilin, çözücü içeren sulu asidik ortamda kimyasal olarak polimerleştirilmiştir. 2-kloranilin diğerlerinden farklı olarak aprotik bir çözücüde polimerleştiği belirtilmiştir. Bununla birlikte halka yan gruplu polimerlerin genellikle kendilerine karşılık gelen takırsız emeraldinden daha düşük yükseltgenme basamağına (imin/amin oranı) sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca uçucu olmayan bir asidin (HClO<sub>4</sub> gibi) aşırısıyla yüklendiklerinde, 2-kloranilin, 3-kloranilin ve 2-etilanilin baz yapıları polimerlerinin, hemen hemen %50'ye yakın protonlama düzeyi sağlanacağı öne sürülmüştür.

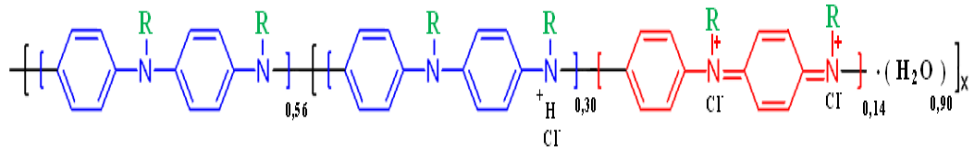
#### 2.2.4.2. N-yan gruplu polianilinler

Polianilindeki ilgili N atom orbitallerinin iletim mekanizmasından direkt sorumlu olmasından dolayı polianilinler, heteroatom içeren ve iletken olan diğer polimerlerden farklıdır. Örneğin polipirolda iletkenlik, karbon ana zincirinin dışında

gerçekleşirken, polianilinlerde N üzerindeki hidrojen atomu kısmen ya da tamamen organik ya da anorganik gruplarla değiştirilebilir. Polimerin kimyasal ve fiziksel özellikleri ise bununla birlikte büyük oranda değişir.

Halojen-yan gruplu polimerlerde, yan grubun ayrılma oranının polimerin yapısını büyük oranda değiştirdiği ve genellikle polianilin'in p- konumundan, halojen yan gruplu polimerlerin ise orto- (o-) ya da meta- (m-) konumundan polimerleştiği bildirilmiştir. Polimerin renginin ise yeşilden maviye dönüşmesinin, emeraldinin nigraniline yükseltgendiğinin göstergesi olduğu ve bununda C/N oranını büyüttüğü belirtilmiştir.

N-yan gruplu polianilinler, PAn ve halka-yan gruplu PAn'a benzer yöntemlerle elde edilebilirler. Kimyasal olarak sentezlenen polimerin ( $\sigma = 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ) elementel analiz ve magnetik çalışmaların, şekil 18'de gösterilen etkin bipolaronik yapıyla tutarlı olduğu ve bu yapının, protonu alınmış polimerdeki amin azot ( $\text{— NH —}$ ) atomlarının protonlanmış halini göstermesiyle yapıdan ısıtıldığında su ve HCl'in uzaklaştığı ( $\sigma = 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ ) belirtilmiştir.



Şekil 20. N-yan gruplu polimerler

Fenil hidrazin gibi bir madde tarafından deprotonlanmış polimerin, tam indirgenmesiyle, gri-kahverengi bir toz elde edilir. Elde edilen bu ürün havayla yavaş yavaş oksitlenerek koyu mavi renge döner. Bunun dışında yukarıda anlatılan deprotonlanmış polimerin sulu  $\text{NH}_4\text{OH}$  çözeltisiyle de hidrolizlenebileceği ortaya konularak yeni bir indirgeme yöntemi belirlenmiştir.

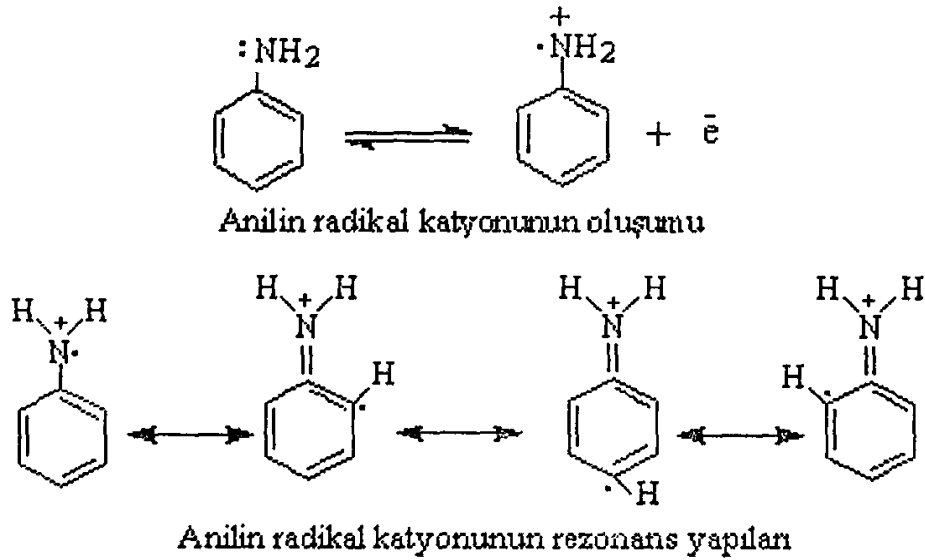
### 2.2.5. Polianilin ve türevlerinin sentezi

Polianilin ve türevleri;

- 1- Kimyasal yükseltgenlerle anilinin doğrudan yükseltgenmesiyle,
  - 2- Kimyasal olarak değişmeyen (inert) bir elektrot üzerinde anilinin anodik yükseltgenmesiyle
- olmak üzere başlıca iki yolla elde edilebilir.

1) Kimyasal polimerleşme yöntemi: Yan grupların zayıf indüktif etki ve sterik engel oluşturmasından dolayı o- ve p- yan gruplu polianilinlerin polimerleşmediği varsayılsa da o- ve m- yan gruplu anilinlerin polimerleştiği literatürde yer almaktadır.

Polimerleşmenin p- konumunun daha kararlı olması nedeniyle her ne kadar o- ve p- konumunda radikal varsa da genellikle p- konumundan gerçekleştiği belirtilmiştir (Şekil 21).



Şekil 21. Anilin radikal katyonunun oluşumu ve rezonans yapıları

Çözünür oligomerlerden ya da monomerdeki çift bağların kompleks oluşturmasından dolayı anilinin yükseltgenme kondensasyonu süresince, çözüldüde renklenme olduğu ve siyah bir çökelek elde edildiği belirtilmiş ve renklenmenin şiddetinin, ortamın yapısına ve yükseltgenin derişimine de bağlı olduğu ifade edilmiştir.

PAn, amonyum persülfat  $[(NH_4)_2S_2O_8]$ , potasyum dikromat  $(K_2Cr_2O_7)$ , seryum sülfat  $[Ce(SO_4)_2]$ , sodyum vanadat  $(NaVO_3)$ , potasyum ferrisiyanür  $K_3[Fe(CN)_6]$ , potasyum iyodat  $(KIO_3)$  ve hidrojen peroksit  $(H_2O_2)$  gibi yükseltgenlerin ve anilinin, seyreltik bir asitteki [hidroklorik asit  $(HCl)$ , sülfürik asit  $(H_2SO_4)$ , nitrik asit  $(HNO_3)$  perklorik asit  $(HClO_4)$  gibi] çözeltisinin tepkimesi ile kimyasal olarak elde edilir. Anilin monomerinin kondensasyon yoluyla kimyasal polimerleşme yönteminde konjuge çift bağ içeren PAn'a dönüştüğü belirtilmiştir. Ortamda yüksek iyonik şiddetin oluşması ve

yükseltgen maddenin fazlası kullanıldığında, elde edilen polimerin molekül ağırlığının ve iletkenliğinin düşmesi bu yöntemin dezavantajlarındandır.

Çeşitli sentez yöntemleri bulunan kimyasal olarak sentezlenen polianilin yapılarını ve tepkimenin yönünü;

1. Polimerleşme ortamı
2. Yükseltgenin derişimi
3. Tepkime süresi
4. Ortamın sıcaklığı

olmak üzere dört önemli faktörün etkilediği belirtilmiştir.

**a) Polimerleşme ortamı**

Polianilin kimyasal sentezinde ortamın; düşük iyonik şiddette olması, uçucu olması, korozif olmaması gerekir.

Hiç bir ortamın yukarıda istenilen şartların hepsini birden karşılayamayacağı belirtilmiştir ki;  $H_2SO_4$  kullanımının kaynama noktasının yüksek olmasından dolayı ortamdaki uzaklaştırılmasının zor olması nedeniyle sınırlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca  $H_2SO_4$  derişiminin düşük olmasıyla istenmeyen katyonların uzaklaştırdığı ve bunun sonucunda oluşan  $SO_4^{2-}$  iyonlarının ise polimerin 1 M HCl ile yıkanmasıyla uzaklaştırılabileceği belirtilmiştir. Bundan başka 0.5 M sodyum sülfat ( $Na_2SO_4$ ) içeren,  $H_2SO_4$  (pH=1) ortamının da PAN'ın kimyasal sentezinde kullanıldığı ifade edilmiştir.

Polimerleşme çözeltisindeki HCl'in derişiminin 2 M 'dan, 6 M'a artırılması durumunda kalorimetre ile ölçülen anilin polimerleşme hızının düştüğü belirtilmiştir. Polimer iskeletine kovalent olarak bağlanan Cl miktarının HCl derişiminin artmasıyla arttığı iddia edilmiştir. Konjügasyonun Cl yan grubunun artması ile azalmasından dolayı hazırlanan polimerin iletkenliğinin düştüğü belirtilmiştir. 1 M'dan daha yüksek derişimde hazırlanan polimerlerin işlenemediğini elde edilen sonuçlardan ileri sürülmüştür.

**b) Yükseltgenin Derişimi**

Yükseltgenler arasında amonyum persülfatın çok yaygın olarak kullanıldığını ve başlangıçtaki anilin/amonyum persülfat mol oranı (r)'nin,  $r \leq 1.15$  olması durumunda, PAN'ın yükseltgenne derecesi, iletkenlik, verim ve elementel bileşiminin r'den bağımsız olduğu belirtilmiştir. Ayrıca PAN'ın aşırı yükseltgenmesinde  $r \geq 1.15$  olmasıyla verimin ve iletkenliğin düştüğü, polimerin yapısında da belirgin değişimler gözlemlendiği, bu

durumun hem element analizinden, hem de ürünün yakılmasından tespit edildiği belirtilmiştir.

**c) Tepkime Süresi**

PAn'ın yüzde veriminin  $r \leq 1.15$  olması durumunda, ilk 2 saatte zamanla arttığı, daha sonra tepkime süresinin artmasıyla polimerin elementel bileşimi, iletkenliği ve veriminde çok az değişiklik olduğu belirtilmiştir.

**d) Sıcaklığın Etkisi**

Anilinin kimyasal yükseltgenme süreci; tepkimeye girenlerin derişimine, tepkime sıcaklığına ve pH'ına bağlı ve çözeltideki çözünmüş olan oksijenden bağımsız endotermik ve yavaş olan birinci adım sonrasında yükseltgenin derişimine ve sıcaklığa bağlı ekzotermik ve hızlı olan ikinci adım olmak üzere iki aşamadan oluşur. Ayrıca polimerleşme tepkime hızının, 0-80°C aralığında, sıcaklığa bağlı olarak değiştiği ve toplam tepkime entalpisinin bu bölgede yaklaşık sabit ( $\Delta H$  372 kJ / mol) kaldığı belirtilmiştir.

Kimyasal yükseltgenin standart indirgenme potansiyelinin yukarıda bahsedilen bu ana parametreler dışında, polimerin yapısı ve verimine olan etkisinin incelenmesi sonucunda; yükseltgenin standart indirgenme potansiyelinin PAn'ın verimini önemli ölçüde etkilediği, amonyum persülfatın yüksek standart indirgenme potansiyeline sahip olması, metal içermemesi, indirgen maddelerle etkileşmemesi nedenleriyle anilinin polimerleşmesinde iyi bir yükseltgen olduğu ifade edilmiştir.

2) Elektrokimyasal Polimerleşme Yöntemi: PAn ve onun <sup>15</sup>N - ve halka-yan gruplu türevlerinin, hiç işlem görmemiş (iletken), alkali işlem görmüş (yalıtkan) ve elektrokimyasal olarak indirgenmiş (yalıtkan) hallerinin raman spektrumu alınmış ve alınan spektrum sonuçlarının, bağlanmanın kafadan-kuyruğa ve p- konumundan olduğunu gösterdiği bildirilmiştir.

CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub> gibi o- ve m- konumundaki elektron verici ve Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, COCH<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>H gibi elektron alıcı yan gruplara sahip halka-yan gruplu anilinler 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiş ve OCH<sub>3</sub>-PAn'ın elektronik değişimlerinin, CH<sub>3</sub>-PAn'a benzer olduğu belirtilmiştir. Fakat metoksi-anilinin m-izomerinin dimerik ürünler oluşturmasından dolayı CH<sub>3</sub>-PAn'in tersine, polimerleşmesinin mümkün olmadığı ifade edilmiş ve anilinkine göre yan gruplu

anilinlerin elektropolimerleşmesinin daha zor olduğu ve çoğunlukla elde edilemediği vurgulanmıştır.

Elektropolimerleşme tepkimelerinin; başlama ve sonlanma adımlarını iyi kontrol edebilen yeni bir polimerleşme yöntemi sağlaması ve sahip olduğu elektrokimyasal stokiometriyle iletken polimerlerin geliştirilmesini sağlaması olmak üzere iki ilginç özelliği belirtilmiştir. Elektronik hal, tekrarlanan birim başına hem proton hem de elektron sayısının değişmesiyle kontrol edilebilen yapı anlamına gelen elektroaktif yapıya ve iyi elektrot davranışına sahip film hazırlamada elektrokimyasal polimerleşme yönteminin kullanışlı bir yöntem olduğu ve polianilin de bu özelliği sağlayan tek polimer olduğu ifade edilmiştir. Bu; kullanım aşamasında elektronların reaktifler kadar doğal kirletici olmamasına, elektrokimyasal tepkimelerin, kimyasal tepkimelere göre daha az kirlilik oluşturmaya dayandırılmıştır. PAN'ın ara radikal katyon içeren bimoleküler bir tepkime olan elektrokimyasal polimerleşmesi yoluyla hazırlanan filmlerinin yükseltgenmiş halde iken polianilin katyonlarını gösterdiği belirtilmiştir. F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> gibi çözültedeki zıt yüklü anyonların bu polimer katyonlarının yük dengesini sağladığı ifade edilmiştir. Genellikle inert bir elektrot üzerinden yürütülen anilinin anodik yükseltgenmesinde kullanılan anot maddeleri; yükseltgenmesi anilinden daha zor olan, Pt veya camın dışında Fe, Cu ve Au gibi çeşitli metallerdir.

Elektrokimyasal olarak hazırlanan OCH<sub>3</sub>-PAN filmlerinin yapısına monomer derişiminin ve elektrot iletkenliğinin etkisi elektron mikroskopuyla incelenmiş ve yan gruplu PAN'ın çözünürlüğünü arttırıcı etkisi olduğu, buna rağmen teknolojik olarak kullanımı için bir elektrot maddesi olarak kullanılan OCH<sub>3</sub>-PAN filmlerinin morfolojisi (kristal özelliklerinin belirlenmesi), yapısı ve pürüzülülüğü vb farklı özelliklerinin kontrol edilmesi gerektiği gibi bazı özelliklerinin anlaşılması gerektiği belirtilmiştir [16].

#### 2.2.6. Poli(*o*-anisidin) ( POA)

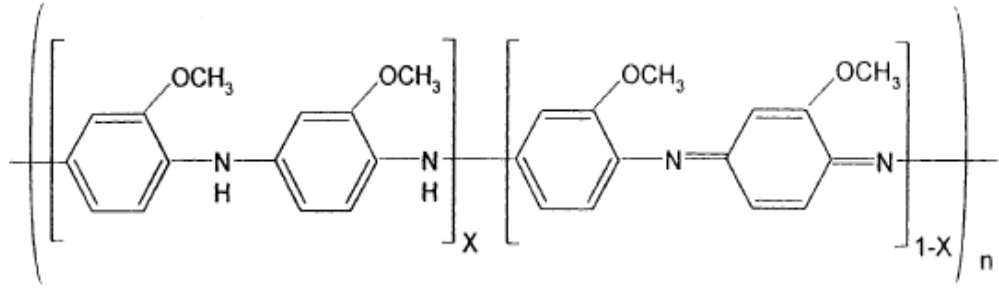
Birçok teknolojik uygulamalar için ince film yapısında, tercihen moleküler paketleme ile ve bilinen kalınlıklarda polianilinlerin hazırlanmasının istek uyandırdığı iyi bilinmektedir. Bu amaçlar için monomer ya da polimer omurgasında yer değişimli grupların kullanılması ile polianilinlerin işlenebilirliğindeki artış önemlidir. Değiştirilen polianilinler elektronik ve optik cihaz teknolojilerindeki uygulama için daha iyi işlenebilirlik sağlar. Monomer ya da polimerik zincirdeki yer değişimli gruplar (-CH<sub>3</sub>, -

OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> gibi) elektronik lokalizasyondaki önemli artıştan dolayı PAn'in iletkenliğini düşürken organik çözücülerde çözünürlüğün artmasından dolayı işlenebilirliğini arttırmışlardır. [17].

Bunların arasında en gelecek vadeden iletken polimerlerden biri olan polianilin oksijen ve suyun varlığında iyi kararlılığından, kolay sentezlenmesinden [18,19], protonik asitlerle doplanma yeteneğinden [20] ve depolamadaki kolaylığı ile doplanmış haledeki kısmen yüksek iletkenliği [21] gibi eşsiz özelliklerinden, düşük fiyatı ve alan-etkili transistörlerdeki, piller, elektrik ve optoelektronik cihazlar, sensörler ve entegre devrelerdeki geniş uygulamalarından [22] optik ve katalitik özelliklerinden [23], termoelektronik özelliklerinden [24], dolayı büyük ilgiye maruz kalmaktadır. Polianilinlerin kimyası diğer iletken polimerlere (CP) nazaran genelde daha karışıktır. Bu durum, hem lökoemeraldin baz (LB) (tamamen indirgenmiş form), emeraldin baz (EB) (%50 yükseltgenmiş form) ve pernigranilin baz (PB) (tamamen yükseltgenmiş form) olarak bilinen üç farklı form ile tanımlanan yükseltgenme durumları hem de pH değerine bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. En önemlisi EB formudur ve iletkenlik özelliklerinin güçlü artışından, protonik asitten sağlanan H<sup>+</sup> iyonlarının aracılığıyla protonlanmasının emeraldin tuz formunu (ES) vermesi sorumludur [25]. Yani, polianilin doplanma prosesi; temel yerlere H<sup>+</sup> iyonlarının eklenmesi ile oluşturulan bölgesel bozunmalardan dolayı polimerik zincirin uygun modifikasyonu ile ilgilidir. Bu bozunmalar, düzenlerinin değiştirilmesi ile oluşturulan filmlerin morfolojisini etkiler ve iletken polimerin saf elektriksel özelliklerine karşı önemli bir rol oynar [26]. Buna rağmen, yaygın organik çözücülerdeki zayıf çözünürlüğü, düşük termal kararlılığı, polimer iskeletinin(backbone) sertliğinden dolayı erimez olma niteliği ve bitişik zincirlerin amin kısımları arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerinin endüstriyel uygulamalarını kısıtlaması PAn'in en önemli dezavantajlarıdır [27]. Bu problem toluidin, anisidin, N-metil veya N-etil anilin gibi anilinin yerine türevlerinin kullanılmasıyla bir ölçüde giderilir. Anilinin yerine geçen türevlerinin polimerleri daha iyi çözünürlük sergiler. Fakat, iletkenliği değiştirilmeyen polianilininkinden daha düşük bulunur. Bu polimerlerin iletkenlikleri farklı protonik asitlerle doplanmaları ile veya işlevselleştirilmiş protonik asitlerin kullanımı ile değiştirilebilir. Bu işlevselleştirilmiş asitler, sonuçtaki polimer kompleksin m-kresol, toluen, ksilen ve kloroform gibi yaygın organik çözücülerde çözünebilmesini mümkün kıldığı kadar polimer iletkenliğini de iyi yapmaktadır [20].







Şekil 23. Poli(o-metoksi anilin) (POMA) zincirinin şematik formülü [32].

### 2.2.7. İletken polimer uygulamaları

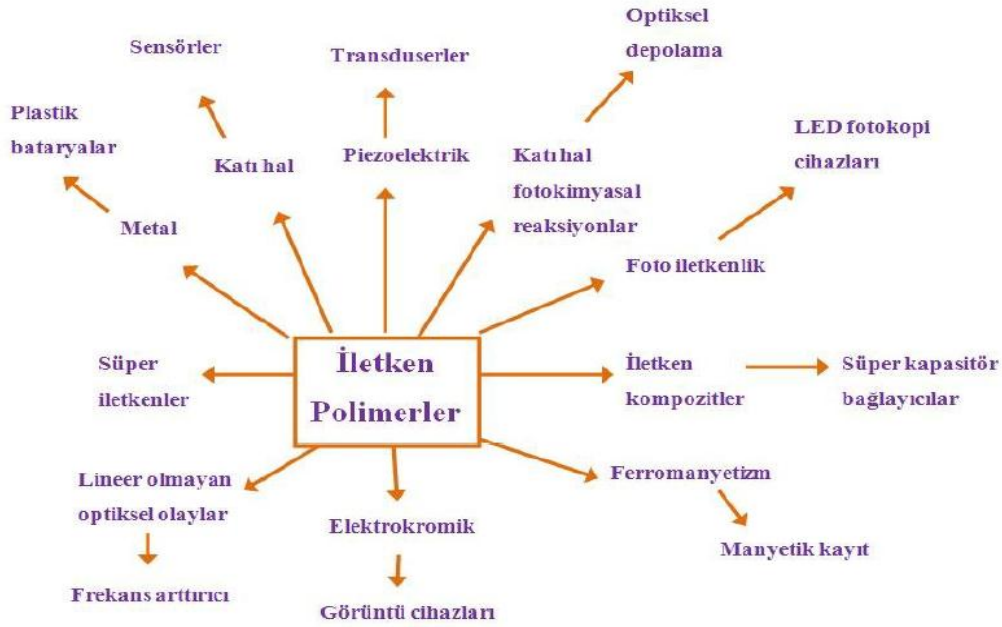
Özellikle düşük analit konsantrasyonunda ve girişim yapan bileşenlerin varlığında seçicilik sorunu analitik kimya için çok önemlidir. Çünkü; seçiciliği yüksek ve kullanması kolay sensörlerin gelişimi önemlidir ve iletken polimerler çeşitli sensörlerin geliştirilmesi için yeterli özelliğe sahiptir. Elektrot yüzeyi modifikasyonunun olanağı, iletken polimerlerin yeni ve ilginç özellikler sağlamasıyla artmaktadır. Bunlar elektrokatalizde, membranlarda ve kromatografide uygulanmışlardır.

Şarj edilebilir bataryalar için poliasetilen, politiyofen, poliindol, polipirol, polianilin gibi pek çok iletken polimer elektrot materyali olarak kullanılmış ve iletken poliheterosikliklerin elektrokromik monitörler ve termal akıllı pencerelerde iyi bir aday olduğunun gösterildiği belirtilmiştir. Polipirol filmleri beyine ilaç salım sistemi olarak bir nörotransmitterde kullanılmıştır. İletken polimerler için elektronik ve fotonikler (lineer olmayan optikler) alanında potansiyel çok büyüktür ve bu polimerler diyotlar, kapasitörler, alan etki transistörler ve baskı devrelerin üretiminde kullanılmışlardır. Hitachi-Maxell polianilini 4 MB'lık baryum ferrit disketin anti statik kaplaması için kullanılmıştır.

Statik dağılma ve elektromanyetik koruma için doplanmış polianilin, politiyofen ve türevleri kullanılmıştır. Yığın iletkenlik ve fotoiletkenlikleri nedeniyle, poliasetilen, polipirol ve polianilin içeren iletken polimerler şarj edilebilir bataryalar, sensörler, yapay erişim düzenekleri ve fotodedektörlerde kullanılmaktadır. Ayrıca, polianilin ve polipirol gibi bazı konjuge polimerlerin potansiyel uygulamaları elektrokromik görüntü cihazları, metallerin korozyondan korunması, kaynak materyalleri, protein ya da gaz ayırma için geliştirilmektedir. Bunun dışında, doğrusal olmayan optik cihazlar (NLO)'da iletken polimer kullanımı, plastik transistörler, ışık yayan diyotlar (LED) ve

polimerik lazer sistemleri yeni gelişmelerdir. Kontrollü ilaç salınımı da başka bir uygulama alanıdır. Antenlerde, Salisbury ekranları, kamuflaj ve diğer koruyucu tip cihazlarda radar absorberleri olarak iletken polimerler askeri alanda da ilgi çekmektedir.

Farklı iyonların polimerlerin yapısına dahil olmasıyla polimerlerin iskeletinde yapısal değişiklikler meydana gelmekte ve bununla hacmi %30'lara kadar arttırabilmesi oksidasyon (doping) sırasında iletken polimerlerin şişme özelliği olduğunu göstermektedir. Bu gibi elektromekaniksel özellikler polimer esaslı yapay kasların üretilmesine olanak sağlamaktadır. Polipirol esaslı bir yapay kas üretimi gerçekleştirilmesi buna örnek verilebilir.



Şekil 24. İletken polimerlerin teknolojik uygulamaları [9].

Spektroskopik cihazlarda elektromanyetik girişimi perdeleme etkisini önlemek için iletken polimerler kullanılmaktadır. Bu alanda en çok polianilin, polipirol, politiyofen ve türevleri kullanılmaktadır. Polivinilchlorür, polivinilasetat ya da başka bazı çok bilinen polimerik materyallerin karbon siyahı yerine dolgu maddesi olarak kullanılması düşünülmektedir. Sub-mikron düzeyde ve yüksek çözünürlükte direkt yazı yazma metodu olarak bilinen elektron demeti litografi tekniği için yük dağıtıcı olarak polianilinin kullanıldığı IBM tarafından bildirilmiştir [9].

### 2.3. Polimer bazlı nanokompozitler

21. y.y.'da nanokompozitler çok hızlı gelişen ve ilerleyen kompozit maddelerden biri olacaktır. Polimer bazlı nanokompozitler; dağılım evrelerinin 1 ile 100 nm aralığında olması ile tanımlanır. Süper ince toz, polimer bazlı nanokompozit oluşturmak için polimer matriksi ile karıştırılır.

Kompozitlerin birçok türü eritme, çözücü karıştırması, birlikte çökenlerin toplanması ve farklı blok polimerlerin basit bir şekilde harmanlanmasından polimerler ile bu inorganik tozların karıştırılmasından hazırlanır.

Polimer bazlı nanokompozitler kendi özellikleri ve performansları içerisinde aşağıda tartışıldığı gibi özel avantajlara sahiptirler.

1- Özelliklerin geliştirilmesi: Maddelerin ısıl bozunma sıcaklığı, kristalin oranı, mekanik özellikler ve diğer fonksiyonel özellikler (sonik, optik) gibi özellikleri geliştirilmektedir.

2- Ekonomik kompozit kaynakları:

Ana hammaddeler hazır olarak kullanılabilir. Örneğin organik polimerler, inorganik MMT doğal ürünlerdir.

3- İleri sürülen orijinal teknolojiler:

Bu nanometaryellerin bileşenleri genellikle ekipman değişikliği olmaksızın kurulmuş teknolojilerin kullanımını kapsar. Bu önemli nitelik, bu nanokompozitlerin, hızla sanayileşmeye başlaması için, üretimine sebep olabilmektedir.

Bu dağılım faz sınıflamasına göre polimer/polimer ya da polimer/oligomer sistemler ve polimer/katkı maddesi sistemleri vardır. Polimer / katkı maddesi sistemleri; metal partikülleri, metallsiz tozlar ve yarı iletken maddeler ya da iletken tozlar içeren katkı maddelerinin içinde bulunduğu organik/inorganik sistemlerdir.

Polimer / Polimer sistemler arabirim ölçeği nanometre boyutunda olan makrokompozitlerin karıştırılması ile elde edilebilmektedir. Polimerler ayrıca; polimer / katkı maddesi sistemlerindeki özellikleri karşılayamayan modifiye edilmiş diğer polimerlerin kullanılabilirdiği oligomerler olabilir.

### 2.4. Polimer-inorganiknanokompozitlerin sınıflandırılması

Dağılım fazı üç tür içerisinde sınıflandırılan polimer - inorganik nanokompozitlere dayanan farklı morfoloji ve şekillere sahiptir.

- ❖ 1-D bir boyutlu nanokompozitler: Dispersiyon fazı tel gibidir. Örneğin; atapulgit / poliolefin nanokompozitlerinin nanotelleri.
- ❖ 2-D İki boyutlu nanokompozitler : dispersiyon fazı tabaka gibidir. Örneğin; tabakalı silikat/poliimid nanokompozitleri.
- ❖ 3-D Üç boyutlu nanokompozitler: Dağılım fazı küre gibidir. Örneğin; polimer SBS/nano CaCO<sub>3</sub> nanokompozitleri.

Polimer - inorganik nanokompozitler ayrıca aşağıdaki şekle göre de sınıflandırılmıştır:

- ❖ H-H Nanokompozitler ( H homojen fazı simgelemektedir) : iki fazdan meydana gelir.
- ❖ H-S Nanokompozitler ( S faz ayrılmasını simgeler): kısmen faz ayrımı olan iki fazdan meydana gelir.
- ❖ S-S Nanokompozitler ( tamamen faz ayrımının olduğu ya da bütün fazların ayrıldığı iki fazdan meydana gelir.)

Bu sınıflama toplam tanımlamada faydalıdır. Nanokompozitlerde partiküllerin morfolojisi ya düzenli ya da gelişigüzel toplanmıştır. Matriksteki nanopartiküllerin dağılımı homojen, heterojen ya da aglomerdir ki bunlar nanokompozitlerin özelliklerini etkileyen faktörlerdir.

## 2.5. Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Teknolojileri

Nanopartiküllerin ya da kompozit nanopartiküllerin hazırlanması için birçok method vardır. Sol-gel tekniği, kimyasal buhar birikmesi (CVD) ve top öğütücü teknikleri kapsamlı bir şekilde nanopartiküller için uygulanılır. Nanokompozit materyallerinde, partikül dağılımı bir çok acil problemlerden birine hitap eder. Partikül dağılımını görmek için, partikül yüzey davranışı uygunluk içerisinde polimer matrikse eşleştirme gerekli olabilir.

Yüzey davranışı doğrudan nanopartikülün stabilitesiyle ilişkilidir. Polimerlerde nanopartikül dağılımı için CVD ve gaz buhar birikmesi (GVD) gibi partiküllerin dış taraflarındaki tabakaların kaplanması ya da çökeltme için kullanılan birkaç dağılım teknikleri vardır. Tortulaşmış tabakalar hem organik hem de inorganik maddeler olabilir. Yüzey davranışlarının çoğu organiktir; oligomerler, sürfektantlar ya da polimer filmler gibi. Polimer tozları ayrıca iyonlarına ayırma, bozunma ya da süper ince organik tozlar ile uyumluluğu geliştirmek için mekanik öğütme teknikleri ile işlenir.

### 2.5.1. Hazırlama methodları

1-) Sol-gel Metodu: Bu metodun kullanımında, işlem(treating) ajanı hidrotasyon prosesi ile sol oluşturmak için nanopartikül prokürsörüne eklenir. Sonra çözücüde çözülebilir ya da suda çözülebilen polimerlerinin bazı monomerleri tanımlanır: bir kap (pot) içerisinde nanokompozitler hazırlanır. Bu metod organik polimerler ve nanomateryaller için dar seçicilik aralığına sahiptir. Fakat nanokompozitler için çok popülerdir.

2-)Nanoprokürsör Metodları: Tabakalı silikatlar, tabakalı bileşikler, metal tozları ve oksit bileşiklerinin bir çok hammaddeleri vardır. Hemen hemen oksit bileşiklerinin hepsi ya da onların partikülleri süper ince tozlara dönüştürülebilir. Bazıları kompozit nanopartiküllerin ya da nanokompozitlerin hazırlanması için uygun olmayan karmaşık oluşuma sahiptir. Bu maddeler aşırı yüksek saflıkla homojen hammaddenin elde edildiği prokürsör olarak adlandırılan ara form içerisinde dönüştürülürler.

3-) İnterkalasyon metodu: Tabakalı bileşikler ya da silikatlar için ajanlar ya da iyileştirici ayıraçları tabakalar arasındaki yüzey içerisine girerler. Bu araya girenler tabaka morfolojisi kontrolü ile nanomaddeler prokürsörüdürler ve polimerizasyon reaksiyonu boyunca dağılırlar.

4-) Karıştırma Metodları: Nanopartiküller sol-gel prosesi yolu ile hazırlanırlar ve sürfektantlar, düşük moleküler ağırlıktaki moleküller, oligomerler ya da polimerler gibi iyileştirme ajanı ile karıştırılırlar. Harmanlama ya da karıştırma ile iyileştirme ajanı ile kaplanan partiküller elde edilir. İyileştirme ajanı polimer olduğu zaman, genellikle merkez yani içi inorganik – kabuk polimer kaplı yapı elde edilir. Nanopartiküller doğrudan polimerler ile karıştırılmazlar fakat ara maddeler ile karıştırılırlar.

5-) Doldurma Metodları: Kompozit nanopartiküller ya da nanokompozitler inorganik partikül gözenekleri içerisine, yüzeylerine ve arayüzelere polimerlerin ya da inorganik moleküllerin doldurulması ile hazırlanırlar. Bu metod çok yönlüdür ve geniş uygulamaları vardır.

### 2.5.2. Sentez

Polimer-İnorganik nanokompozitlerde, sentez için sentetik yollar genellikle polimerizasyon koşullarına bağlıdır. Bu nanokompozitlerin sentezi ekonomik, gerçekleştirilmesi kolay ve makul olmalıdır.

### 2.5.3. Nanokompozitler için stabilizasyon amaçları

Nanokompozit hazırlanmasının önemli bir noktası partikül yüzey davranışıdır. Literatürde sıklıkla söylenenler çökme reaksiyon modifikasyonu, yüzey kimyası modifikasyonu, mekanik güç kimyasal modifikasyonu, yüksek enerji ile modifikasyon ve jelatin ile modifikasyon ve interkalasyondur. Bu modifikasyonlar nanomalzemelerin sağlamlıklarını geliştirirler, böylelikle heterojen toplanmasını, aglomerasyonun önlenmesi ve matriksten nanopartiküllerin ayrılmasının sağlanması problemleri çözümler.

Polimerin reaksiyona giren grupları ve nanopartiküller arasındaki etkileşim polimerin kimyasal yapısına, nanopartikül yüzeyinin yüküne ve nanopartikül üzerindeki kırılan ve asılı duran bağlara bağlıdır. Bu etkileşimlerin kovalent bağlar, iyonik bağlar, kiral bağlar ve bu bağların karışımı olduğu tartışılmaktadır.

### 2.5.4. Kovalent bağ, iyonik bağ ve benzerlik etkileri ile nanokompozitlerin oluşumu

Polimer zincirleri üzerindeki gruplar kovalent bağ ile polar grup etkileşimi oluşturabilirler. Örneğin, karboksil grupları, amid ya da amin grupları nanopartiküller üzerinde hidroksil gruplar ile kovalent bağ oluşturabilirler.

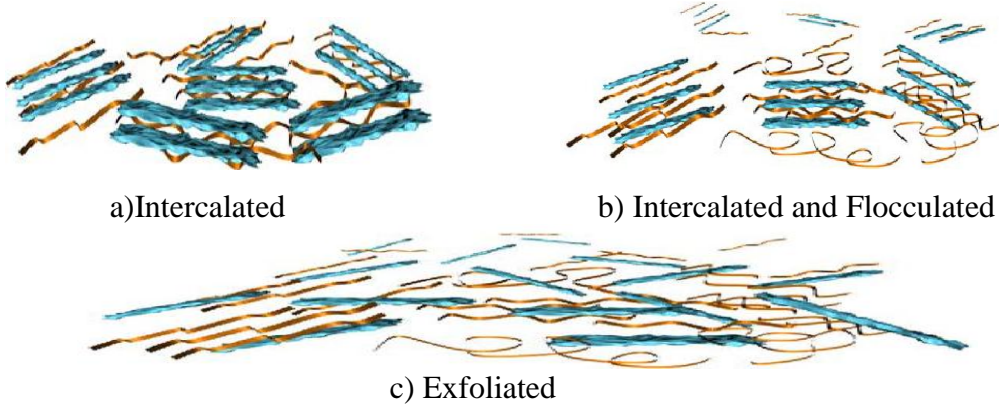
İyonik bağ, pozitif ve negatif yükler arasındaki kolumbik etkileşimi ile kimyasal bağ oluşumudur. Genellikle seçilen polimer zincirleri ve nanopartiküller zıt yüklere ve aralarındaki nanokompozit sistemleri stabilize eden iyonik etkileşime sahiptir.

Polimer zincirleri içerisindeki gruplar için nanopartiküllerin yüzey benzerliği güçlü etkileşim oluşturur. Bu benzerlik polimer matriksi içerisine nanopartiküllerin homojen dağılımını sağlar [5].

### 2.5.5. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinin polimerleşme yöntemleri

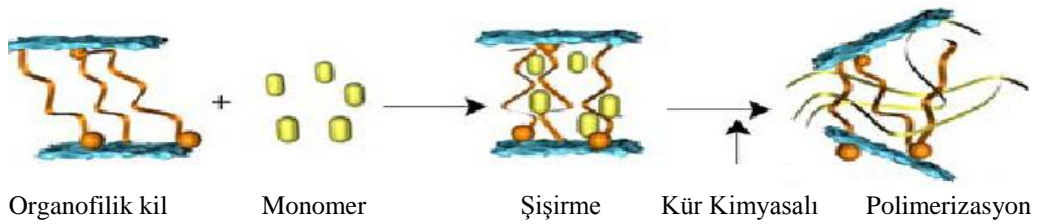
Son zamanlarda, polimer nanokompozitler olarak bilinen organik-inorganik nanohibrid malzemeler; bir çok uygulamalarda bilinen polimer kompozitler için etkili bir alternatif haline gelmiştir. Polimer-tabakalı silikat (PLS) nanokompozitler gibi nanokompozitler; nanometre derecesinde en azından bir karakteristik boyuta sahiptirler. Azalan gaz geçirgenliği, geliştirilen alev geciktirme özellikleri ve artan çözücü direncine ilaveten iyi derecede mekanik ve termal özellikler sergiler. İlk polimer-tabakalı silikat nanokompoziti vinil monomerlerinin montmorillonitin arasına katılarak polimerizasyonu ile sentezlendi. Bundan sonra, simektitler PLS nanokompozitlerin

hazırlanmasında geniş çapta kullanılmıştır. Genelde polimer-tabakalı kil nanokompozitlerinin iki türü elde edilebilir, araya ilave etme (interkalate) ve dağılma (exfoliates). Tabakalar arasındaki çekici güçler düzenli olarak ayrılmış yığın içerisinde bunları tutarken tabaka aralığının arttığı yöntemde tek polimer zincirinin kil tabakaları arasında bulunduğu zaman araya katılmalar elde edilir. Tabaka aralığının tabakalar arasındaki etkileşimleri ortadan kaldırmaya yetecek düzeyde arttığı zaman elde edilen exfoliates'ler sürekli polimer matrisi içerisinde rastgele dağılırlar [6].

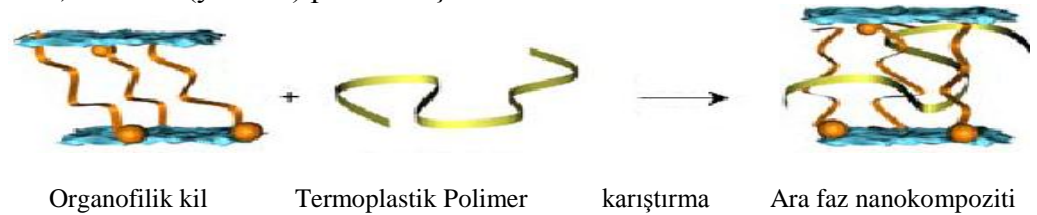


Şekil 25 . Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinin 3 farklı tipinin şematik gösterimi [33].

Erimiş tabakalaşma (Melt interkalasyonu); güçlü polar naylondan non-polar polistirene kadar polimerlerin geniş alanda uygulanabilirliği gibi PLS nanokompozitlerinin sentezlenmesinin en yaygın metodudur. Diğer stratejiler önden monomerin araya ilave edildiği in-situ polimerizasyonunu ve çözelti polimerizasyonunu içerir [6].

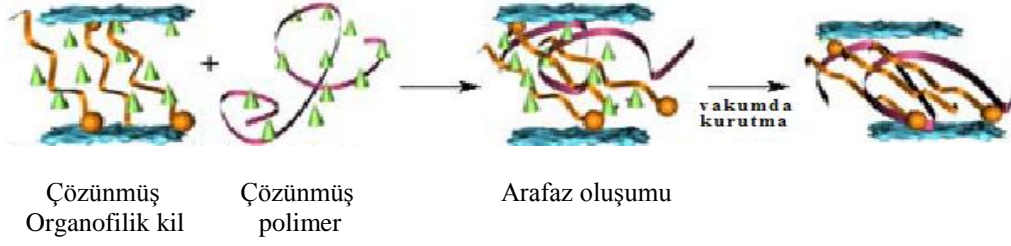


a) İn-situ (yerinde) polimerleşme



b) Erimiş tabakalaşma (melt interkalation) polimerleşmesi





### c) Çözeltide polimerleşme

Şekil 26. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinin polimerleşme metodları [33]

Araya ilave edilmiş polimer-kaolinit nanokompozitlerinin birkaç örneği bildirilmiştir. Polietilen glikolün, eriyikten direk araya ilave edilmesi ilk olarak rapor edilmiştir. Eriyik interkalasyonunun diğer örnekleri, polietilen oksit ve polihidroksi bütirat'ı içerir. Diğer polimer-kaolinit nanokompozitlerinin hazırlanması; ya polimerizasyon ile takiben monomerin araya ilave edilmesiyle ya da saf konukların yer değiştirme metodu kullanılarak polimerin direk araya ilave edilmesi ile sağlanır. İlk yaklaşımın örneği poliakrilonitril, poliakrilamid, poli( $\beta$ -anilin) ve naylon-6 durumunda ve ikincisi poli(vinilprolidon)' durumunda bildirilmiştir. 60'lı yılların ortasından beri, birkaç polistiren-montmorillonit nanokompozitleri literatürde kullanılan farklı hazırlama teknikleriyle rapor edilmiştir [6].

#### 2.5.6. Nanokompozitler için interkalasyon kimyası

Genellikle, organik polimer-inorganik nanokompozitlerde, kilin tabakalı silikatları inorganik faz için uygun seçimdir. İç tabaka uzaklığının 1 nm olduğu yerde, 50 nm \* 100 nm \* 1 nm tabaka birim yapısına sahiptirler. Bozulmamış tabaka yapısı further exfoliated'dir ve interkolasyon polimerizasyon reaksiyonu içinde nanopartikülleri meydana getirir.

Polimer-kil nanokompozitlerin çoğu iki basamağa bölünen interkalasyon polimerizasyon prosesi ile hazırlanır. Birinci basamak "interkalasyon" olarak adlandırılan quaternary amonyak tuzunun organik ajanları ile kilin işlenmesidir. İkinci basamak ise saf polimerlerin yapımı için kullanılan benzer koşullardaki polimerizasyondur. Bu polimerizasyon interkalasyonu çoğu polimer-MMT nanokompozitleri hazırlamada kullanılır. Bu polimerler PS, PI, PET'dir [5].

### 2.5.6.1. Kaolinitin interkalasyonu

İnterkalasyon olgusu; kristalin maddesinin yapısal kısmı içerisine yabancı moleküllerin kimyasal katılımından bahseder. İnterkalasyon tersinir bir prosestir ve tabakalardan katyon değişimini, iyon-dipol etkileşimler boyunca polar moleküllerin adsorpsiyonunu, hidrojen bağlanmasını ve proton naklini içerebilir [34].

İnorganik nano tabakalı kaolinit ve organik polimer içeren nanokompozit materyaller son zamanlarda oldukça büyük dikkat çekmektedir. Özellikle, inorganik tabakalı ana kafes içerisine organik polimerin interkalasyonu, organik-inorganik nano sistem yapmak için etkili bir yoldur. İnterkalasyon kimyası için kil mineralleri yaygın ana mineraller grubundandır. Kaolinit, benzersiz yapısı ve yüksek kristalinitesinden dolayı nanokompozitlerin ana materyali için adaydır. Tetrahedron  $\text{SiO}_4$  bileşimindeki sikson tabakaları yaklaşık olarak aynı düzlemde konumlanmışlardır ( eş düzlemlidir) ve tepedeki  $\text{O}_2$  atomları OH grupları ve alüminyum iyonları içeren ikinci tabakaya bağlantılıdır [35]. Kaolinit benzersiz asimetrik tabakalı yapısından dolayı mineral öncüsü olarak da ilgi çekmektedir. Bu asimetri, ince tabakalı yapı içinde büyük çakıştırılmış dipoller yaratır. Sonuç olarak, kaolinit interkalasyon kimyası sulu Al silikatlarınkinden daha az gelişmiştir [36]. Bazı moleküllerin kaoliniti şişirebilmelerinin nedeni; şişirilmiş kaolinit içindeki yüzeyler arasında araya ilave edilen moleküllerin siloksan ya da gibsit gibi yüzeyler ile güçlü hidrojen bağları oluşturmalarıdır [37].

Kaolinitin öğütülmesi çalışmalarına oldukça büyük bir zaman periyodu boyunca girişilmiştir. Öğütülmüş kaolinit artan yüzey alanı gösterir. Kuru öğütme boyunca mekanokimyasal hareketlenme; Si-O, Al-O-Si, Al-OH ve O-H bağlarının kırılmasıyla kaolinitin kiristal yapısında bozulmalar meydana gelir. Kaolinit yüzey özellikleri çalışmaları kaolinitin hidroksil-gerilme bölgelerinde belirgin değişiklikler meydana geldiğini göstermektedir. Kaolinit yüzeyinin hidratlaştırıldığı, hidroksil tabakasının bozulması hidratlaşan su oluşumu ile sonuçlanır. Hidratasyonun, basit adsorpsiyon ve kimyasal reaksiyon yoluyla yüzeyin hidratasyonu olarak iki türü gözlenmiştir [38].

Kil mineralleri; adsorpsiyon, interkalasyon ve katyon değişimi gibi yöntemlerin birisi yoluyla hem organik hem de inorganik kimyasallar ile etkileşebilirler. İnterkalasyon reaksiyonlarının temel ilkeleri kaolinit poliformları için Logaly tarafından aydınlatılmış ve açıklanmıştır. Araya ilave edilen reaktif moleküller iç tabaka aralıklarına girer ve kaolinit tabakaları genişler. Reaktif moleküller kil etkileşimine bağlı olarak gruplar içerisinde sınıflandırılır. Grup A; örneğin hidrazin, üre, formamid,

asetamid gibi silikat tabakaları ile güçlü hidrojen bağları oluşturan bileşenlerden oluşur. Grup B; silikat tabakaları ile etkileşebilen güçlü dipol etkileşimli moleküllerden oluşur ve dimetil sülfoksit (DMSO) gibi molekülleri içerir. Grup C ise özellikle asetik ve protonik asitler içinde kısa zincirli yağ asitlerinin alkali tuzlarından oluşur. Bu son durumda, anyonlar güçlü hidrojen bağlanma etkileşimleri aracılığıyla kaolinitin hidroksil grupları ile etkileşirler. Özellikle araya ilave edilen moleküllerin bu grubu içerisinde, katyon interkalasyon prosesinde önemli bir rol alır [39].

Nanokompozitlerin sentezi genel olarak polimerizasyon ile takiben uygun monomerin interkalasyonunu içerir. Monomerin tamamlayıcı rolü; ana partiküllerin dağılımını ve tabakalar halinde dizilimi düzenlemektir. Ne var ki, tabakalar arasındaki hidrojen bağından dolayı dimetil sülfoksit (DMSO), formamid, N-metil formamid (NMF), dimetil formamid, asetamid, pridin N-oksit, potasyum asetat, metanol, döteryumlanmış DMSO ve oktadekilamin [40] gibi yalnızca sınırlı sayıdaki polar organik bileşenler direk olarak araya ilave edilebilirler [35]. Çünkü; yakın tabakalar arasındaki hidrojen bağlanması kaolinitin 7,14 Å temel aralığının ötesinde genişlemesine engel olmaktadır. Buna rağmen bu temel aralık farklı deneysel koşullar altında katılan polar organik bileşenler ile genişleyebilir. İç tabaka açıklığının uzunluğu giren moleküllerin dizilmesine ve boyutuna bağlı olmaktadır [34]. Bununla birlikte, bu sadece kaolinitin özelliklerine değil araya ilave edilen moleküllerin türlerine de bağlı olmaktadır [41]. Bu yolla, bu kaolinit interkalasyon bileşenleri ön madde olarak kullanılır. Çünkü kaolinit interkalasyon reaksiyonları, daha önceden araya ilave edilen türlerin yer değiştirmesi ile yeni türün araya ilave edildiği yer değiştirme metodu ile devam ettirilir [35]. Ayrıca, konuk türlerin çeşitliliği ile kaolinitin interkalasyonu yer değiştirme reaksiyonlarıyla uzatılabilir. Bu uzatma, örneğin NMF ya da DMSO gibi ön araya ilave edilen organik türlerin organik moleküllerin çeşitli türleri ile yer değiştirmesidir. Amonyum asetat, laktam, akrilamid, etilen glikol ve amino alkoller gibi bazı organik moleküller; ara mamül olarak kaolinit/NMF ( ya da DMSO) interkalasyon bileşeni kullanılması ile araya ilave edilirler [42].

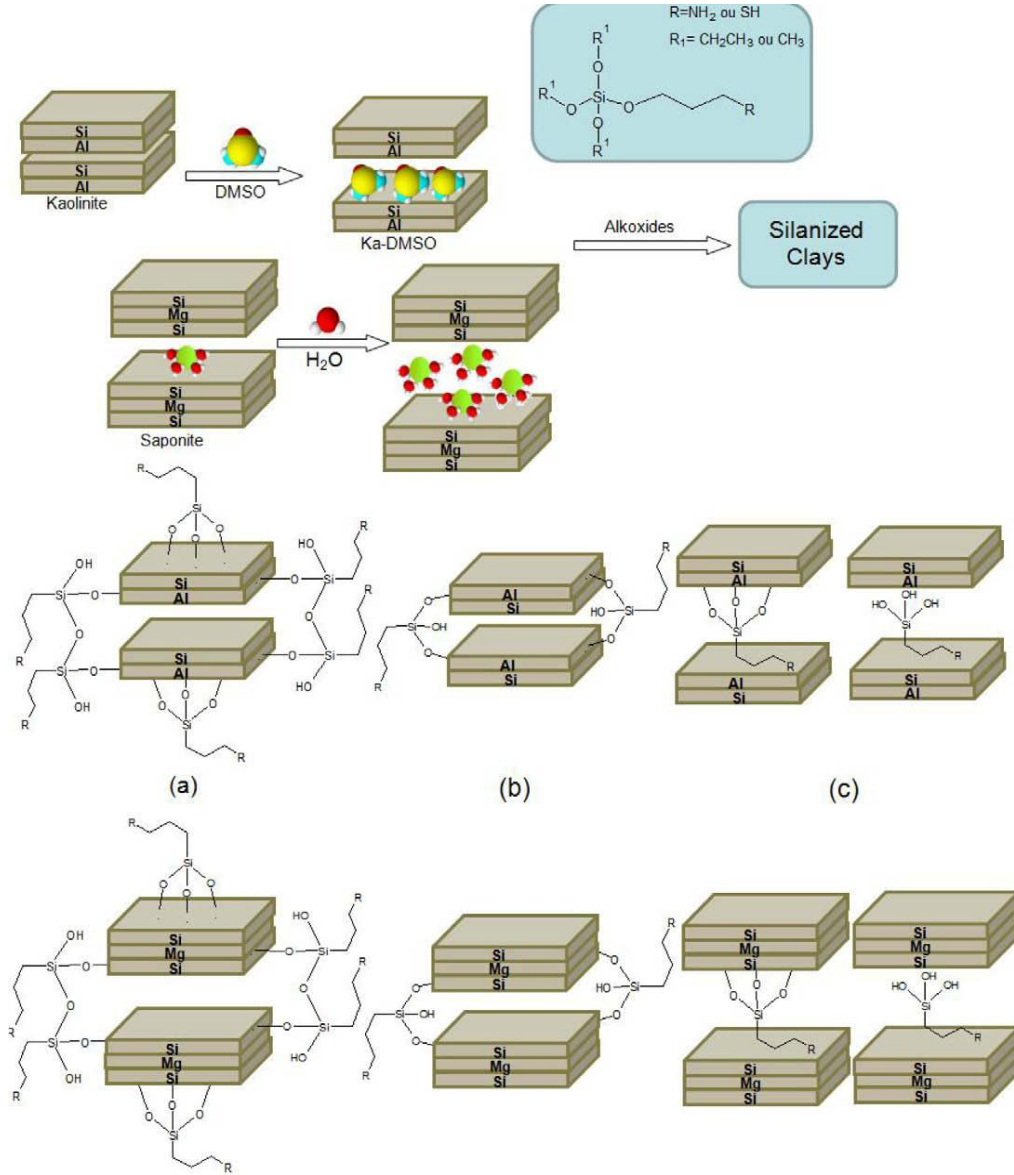
Çoğu teknolojik önemli polimerler için; monomer interkalasyon-delaminasyon yaklaşımı oldukça sınırlıdır. Çünkü uygun monomer her zaman mevcut değildir. Moleküllerin kaolinit içerisine başarılı bir şekilde ilave edilmesini karşılayacak 6 çeşit işlem vardır. Bunlardan ilki hidrojen bağlarının kırılması olmalıdır. İkinci olarak, kilin d-açıklığı uygun skala için genişletilmelidir. Üçüncüsü, kaolinit organofilitesinin

modifiye edilmesidir. Güçlü polarite ve araya ilave edilen monomerin uygun skalası sırasıyla dördüncü ve beşinci işlemlerdir. Sonuncusu ise arası açılacak molekülün  $Al_2(OH)_4$  oktahedral yapraklarının hidroksili,  $SiO_4$  tetrahedronun oksijen atomu ve bunların her ikisi gibi bazı fonksiyonel gruplar ile bağlı olması gerektiğidir. Kaolinitin interkalasyon reaksiyonunun seçiciliği dikkate alındığında; çok yönlü ve geçerli yararlı yaklaşım son zamanlarda yer değiştirme interkalasyonuna dayandırılarak bulunmuştur. Proses ise kaolinit organofilitisinin modifiye edilmesini, öncü-kaolinit sentezini, monomer interkalasyonunu ve polimer-kaolinit nanokompozitlerinin polimerizasyonunu içerir [35].

İnorganik ve organik bileşenler ile kaolin minerallerinin interkalasyonu bilimsel ve endüstriyel uygulamalar için geniş potansiyele sahiptir. Kaolinitin interkalasyonu çoğu kez yapısal düzensizliğe sebep olur. Bu nedenle, araya ilave edilen konuk bileşenler kaolin minerallerinin kristalografisi ve reaktivitesinin incelenmesinde prob olarak fonksiyon gösterebilmektedir. Kaolinit; uzun zincirli alkilaminler, yağ asidi tuzları ve bir kaç polimer ile hidrofobik hale gelerek modifiye edilir. Modifiye edilmiş kaolinit mineralleri polimer endüstrisinde kullanılabilir özel termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Araya ilave etme reaksiyonu iri taneli kaoliniti tabakalara ayırma da ayrıca kullanılır [43].

İnorganik ve organik bileşenler, hemen hemen her oranda, hibrid organik-inorganik nanokompozitler denilmesine yol açan nanometre ölçeğinde karıştırılabilirler. Zeolitler, silika ve diğer matrisler hibrit nanokompozitlerin hazırlanması için inorganik konuk olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler son derece ilgi çekicidir. Çünkü ara yüzeyde bileşenlerinin özelliklerini birleştirirler. Böylece diğerleri arasında optoelektronikler, katalizörler ve biyomalzemeler gibi alanlarda spesifik uygulamalar için eşsiz manyetik, radyasyon emilimi sonrası ışık üretme, mekanik, optik, optoelektronik iletken ve katalitik özellikler ile kompozitler meydana getirilir. Bu malzemeler, polimerler, biyomoleküller, alkoksitler ve makromoleküller gibi organik moleküller ile çoğunlukla inorganik matriksin yüzey modifikasyonu ile hazırlanırlar. İnorganik yüzeyin işlevselleştirilmesi; hidrojen, van der Waals veya iyonik bağ gibi zayıf bağlar ile ya da kovalent bağ gibi güçlü kimyasal bağlar boyunca meydana gelebilmektedir. Bu malzemelerin hazırlanmasında kullanılan koşullar inorganik matrikse bağlıdır. Diğer taraftan amino alkoksilan, metakrilat alkoksilan, glisidil alkoksilan ve polidimetil siloksan gibi çeşitli organofonksiyonel alkoksilanlar inorganik

matrikslerin işlevselleştirilmesi için kapsamlı olarak kullanılmışlardır. Hidroliz ve yoğunlaşmadan sonra, üretilen hibrit organo-inorganik malzeme karışımı katısının yüzeyinde bulunan OH grupları ile alkoksi grupların reaksiyona girdiği “silanization” olarak adlandırılan proses inorganik matriks ve alkoksilanlar arasındaki reaksiyon ile meydana gelir [44].



Şekil 27. Kil ve alkoksilanlar arasındaki olası reaksiyonların şematik gösterimi [44].

### 2.5.6.2. Kaolinitin interkalasyonunda partikül boyutunun etkisi

Kaolinitin interkalasyonu üzerine çalışmalar 1960’larda başladı ve bu konuda çok sayıda uygulamalar mevcuttur. Genellikle; diğer kimyasal reaksiyonlar ile

kıyaslandığında kaolinitin interkalasyonunda partikül boyutunun ters (zıt) reaktivite eğilimine sahip olduğu gözlenir: ince kaolinit partikülleri iri taneli partiküllerden daha yavaş araya ilave edilenlerdir. Bazı ince kaolinit partiküllerinin hiçbir şekilde aralarına ilave yapılamayabilir. Bazı araştırma grupları olası nedenleri tartışmaktadır, ancak hiçbir görüş birliğine varılamamıştır. Potasyum asetat ile kaolinitin interkalasyon çalışmasında, Wiewiora ve Brindley, 0,5  $\mu\text{m}$ 'nin % 4'ünden daha az kısmı bir haftalık reaksiyon periyodunda araya ilave edilirken 1 $\mu\text{m}$  büyüklüğündeki kaolinitin potasyum asetat (KOAc) ile interkalasyonunun 1 hafta içerisinde tamamlandığını bildirmişlerdir. Weiss, üre ile kaolinitin interkalasyonunda benzer reaktivite eğilimini bildirmiştir: partikül boyutu 9,5  $\mu\text{m}$ 'den 0,68  $\mu\text{m}$ 'ye düşerken, interkalasyon oranı öncelikle 3,8'den 5  $\mu\text{m}$  kesrinde maksimum değere artmış ve sonra düşmüştür. Bu; tam interkalasyona ulaşmak için 0,68 ile 0,80  $\mu\text{m}$  kesrinde 65 gün tutarken, 3,8 ile 5  $\mu\text{m}$  kesri için 20 gündür. Gomes, hidrazin ile 5 kaolinit örneğinden 0,5  $\mu\text{m}$ 'den küçük partiküllerin interkalasyon kapasitelerini araştırmıştır ve ayrıca ince partiküllerin iri taneli olanlarından daha yavaş aralarına ilave edildiklerini göstermiştir. Uwins ve arkadaşları farklı partikül boyutu, biçimi ve bozuk dağılma ile kaolinitlerin geniş çeşitliliğinin interkalasyon oranlarını incelemiştir. Öncelikle örnekleri hidrazin hidrat ile kimyasal tepkimeye maruz bırakmışlar ve sonra hidrazin ile muamele ettirilmiş kaolinitin reaktivitesini N-metilformamid'e (NMF) karşı incelemiştir. 2  $\mu\text{m}$ 'den büyük kesirler birden bire tamamlamaya yakın tepki göstermiştir, fakat 0,3  $\mu\text{m}$ 'den küçüklerin % 28'inden daha azı uzun işlemlerle bile NMF ile araya ilave edilebilmişlerdir. İnterkalasyonda ince kaolinit partiküllerin düşük reaktivitesi ayrıca Chen ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir.

Wiewiora ve Brindley, ince kaolinit partiküllerinin düşük reaktivitelerini yüksek kristalinitelerine bağlamışlardır. Yüksek kristalli kaolinitlerin bununla birlikte bir çok çalışmada potasyum asetat ile hızlı interkalasyona uğradığı bildirilmiştir. Uwins tarafından bildirildiğine göre NMF ile interkalasyonda düzenli kaolinit (iyi sıralı), yetersiz düzenlikte kaolinitten ayrıca daha yüksek interkalasyon verimi göstermektedir. Bununla birlikte, ince kısımlar mineralin başlangıcına dayanan iri taneli kısımlardan daha iyi kristaliniteyle birlikte zayıf kristaliniteye sahip olabilirler. Aslında partikül boyutuyla, kristaliniti ilişkisi içerisinde hiçbir tutarlı eğilim yoktur ve yüksek kristalimsi kaolin mineralleri; ince kaolinit partiküllerinin aralarının daha yavaş açıldığı ve hatta

hiç tabakalar arası ilave edilemeyebilmesinin muhtemelen sebebinin daha iyi kristallilik olmadığı interkalasyon önerisine daha duyarlıdır.

Weiss ve arkadaşları zıt partikül boyutu etkisini “ halka mekanizması” nı kullanarak açıklamışlardır. Onların varsayımına göre; araya ilave edilen moleküller kaolinitin kenarlarında sıkışmış olarak görev yapar ve tabakaların elastik olarak bozulmasına (deforme olmasına) sebep olur. Kristal içerisindeki elastik olarak deforme olmuş bölgelerin uzunluğu “ yardımcı kuvvet uzunluğu” ( $a_0$ ) olarak isimlendirilmiştir. Araya ilave edilen moleküller bölgedeki zayıf kohezyondan dolayı deforme olmuş bölgeye hızlı bir şekilde nüfuz ederler. Tabakaların elastik özellikleri yardımcı kuvvet uzunluğunun belirlenmesinde bir faktördür. Daha iyi kristalli partiküller uzun  $a_0$ 'a sahiptir ve daha hızlı araya ilave edilirler. Uzun kristaller üzerine interkalasyon “ halka mekanizması” nı veren bütün kenarlardan başlayabilir ve bundan dolayı daha hızlı reaksiyon hızına sahiptir. Küçük kristaller için interkalasyon, bir kenardan interkalasyon ile başlatılmış elastik deformasyondan dolayı bütün kenarların partikül boyunca geçilmesinden ve zıt kenardaki tabakaların büzülmesine sebep vermesinden olmayabilir. Küçük parçacıklar üzerinde interkalasyon “tek-yüz mekanizması ” ile düşük hızda devam eder. Bu mekanizma ile yüksek kristallik kristalleri aralarının açılması için daha zor olmalıdır. Çünkü bu uzun “ yardımcı kuvvet bölgesi ” ni açmak için daha fazla enerji gerektirir. Bu mekanizma, niçin bazı ince kaolinitin tabakaları arasına ilave yapılamayabileceğini bu nedenle açıklayamayabilir.

Raussell-Colom ve Serratos kaolinitin interkalasyon kapasitesinin belirlenmesindeki faktörleri özetlemişlerdir. İnterkalasyon kapasitelerinin kaolinit yığınlarının kohezyon enerjilerine dayandığı sonucuna varmışlardır. Kaolinit içindeki yığının yapısal düzensizlik (bozukluk) veya kristal hata ile güçlü bir şekilde ilişkisi vardır. İnterkalasyon kapasitesinin niçin partikül boyutuna dayandığının nedeni kristal boyutunun kristal hatayla ilişkili olmasıdır. Kaolinitteki hataların veya bozuklukların büyük ölçüde açık (boş) oktahedral bölgelerin konumundaki hatalardan dolayı var olduğu ve hataların dikit tabakalarının başlangıcını oluşturduğu bulunmuştur. Dikit ve nakritin IR bandları düşük sıcaklıklarda bazı parçalarına ayrılmış kaolinit örneklerinde belirlenmiştir. Bu dikit ve nakrit yığın dizilişinin toplam oranı bazı kaolinit örneklerinde azalan partikül boyutu ile artmaktadır. Dikit, nakrit ve kaolinit hidrojen bağında değişikliklere sebep olan ancak tabakalar arasında dolaşmalarla farklı yapıyla benzer kimyasal bileşimlere sahip 1:1 tabakalı silikat mineralleridir. Hidrojen bağındaki

farklılıklar araya ilave edilen ajanlarda farklı reaktiviteye neden olabilirler. Kaolinit içerisinde bu istifleme hatalarının belirmesi toplam interkalasyon hızını etkiler. Örneğin; hidrazin monohidrat ile işlem gördüğü zaman dikitin kaolinitten daha yavaş interkalasyon hızına sahip olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte; 5 µm ila 10 µm dikitin yüksek miktarı düşük bozukluklarla hidrazin monohidrat ile 1,024 nm'ye kadar araları açılabilmiştir ve interkalasyon 2 günlük reaksiyon periyodu içerisinde neredeyse tamamlanmıştır. Benzer şekilde, nakritin KOAc veya N-metil asetamid tarafından birkaç gün içerisinde arasının açılması neredeyse tamamlanır. Dikit ve nakritin interkalasyonlarının neredeyse tamamlanması önermektedir ki; eğer örneğe birkaç günlük uzun reaksiyon zamanı için izin verilirse kaolinit içerisindeki dikitimsi veya nakritimsi fazların arasına ilaveler fazlasıyla gerçekleştirilmiş olacaktır. Diğer bir ifadeyle, kaolinit içerisinde dikit, nakrit veya yığın hataları ince kaolinit partiküllerinin düşük interkalasyonu için ana neden olduğu muhtemelen değildir. Gomes hataların diğer türünü bildirmiştir. Bu simektit veya illitin rastgele başka tabakalar arasında tabaka olarak bulunan tek tabakaların varlığının interkalasyon özellikleriyle son derece ilişkili olmasıdır. Bozuklukların bu türleri küçük partikül boyutu kesirlerinde çok boldur ve genellikle  $\alpha 1$  x-ray yansımasının asimetrisinden ve düşük interkalasyon kapasitesinden sorumludur. Başka tabakalar arasında tabaka olarak bulunma, kristali daha küçük alanlara ayırır ve bu küçük kaolinit bölgelerinin niçin interkalasyonda daha az aktif olduğunu açıklamayabilir. İrlanda "bondclay" kaolinitinin 0,1 µm'den küçük ve 0,1 ila 0,2 µm kesirlerinin asimetri indeksleri (göstergeleri) genellikle aynıdır. Fakat; 0,1 ila 0,2 µm parçacığının % 35'inin tabakaları arasına ilave yapılabilirken, 0,1 µm kesrinden küçük parçaların sadece % 13'ünün tabakaları arası açılabilmiştir. İnterkalasyon hızının veya kapasitesinin belirlenmesinde, aynı asimetri indeksleri ama farklı interkalasyon kapasiteleri, partikül boyutunun illit veya simektitin tesadüfen tabakaları arasında tabaka olarak bulunması ile hataların oluşmasına sebep olmasından daha önemlidir. Uwins ve arkadaşları ayrıca benzer şekilde NMF ile aralanmış kaolinitin bağıl veriminin belirlenmesinde partikül boyutunun, hatalı dağılımdan daha önemli kontrol faktörü olarak görüldüğü sonucuna varmışlardır.

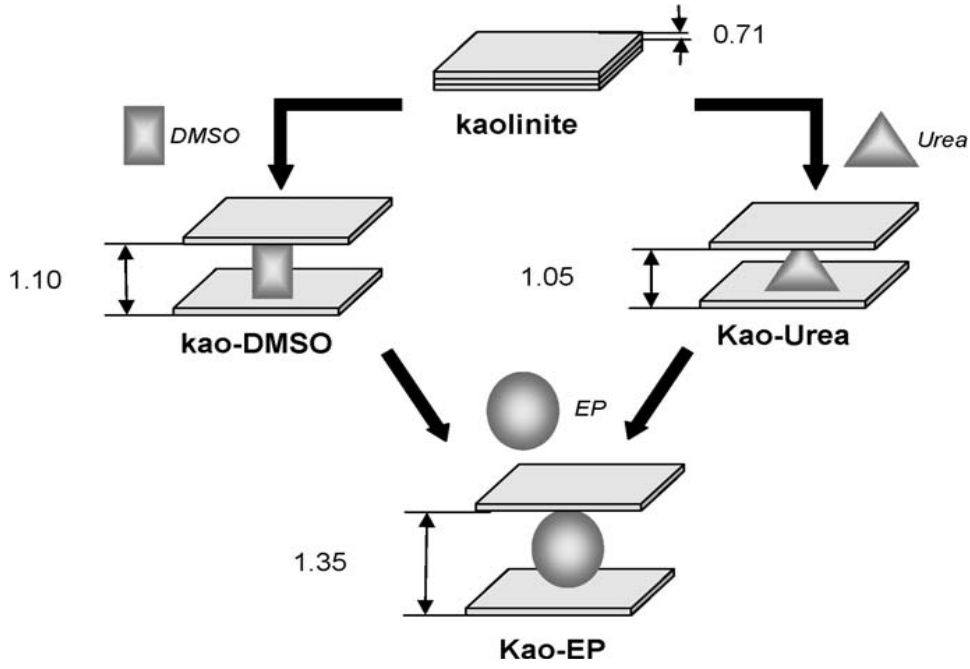
Yapısal gerilimin interkalasyonda itici güç olduğu önerilmektedir. Kaolinit, oktahedral Al yaprağı ile tepedeki  $O^{2-}$  iyonlarını paylaşan tetrahedral Si yaprağını içeren yapısıyla 1:1 tabakalı silikattir. Tetrahedral tabakasının enine boyutu oktahedral tabakasınınkinden daha büyüktür. Yapısal gerilim 1:1 tip bağlanımda tetrahedral ve



oktahedral yaprağının uyumsuzluğundan uyarılmıştır. Kaolinit tabakaları aralandığı zaman yapısal sitresin (gerilimin) bir bölümü hafifleyebilir. İri taneli partiküllerin büyük yapısal gerilmelerinden dolayı daha hızlı tabakaları arasına ilave yapılıır. Çünkü, gerilme tetrahedral ve oktahedral yaprakların uyumsuzluğu ile ilgilidir ve tabakalar arasındaki hidrojen bağından kaynaklanan baskılar azaldığı zaman yapraklar içerisinde bazı deformasyonların meydana geleceği beklenmektedir [43].

#### 2.5.6.3. Kaolinitin tabakaları arasının açılması için yapılmış bazı çalışmalar

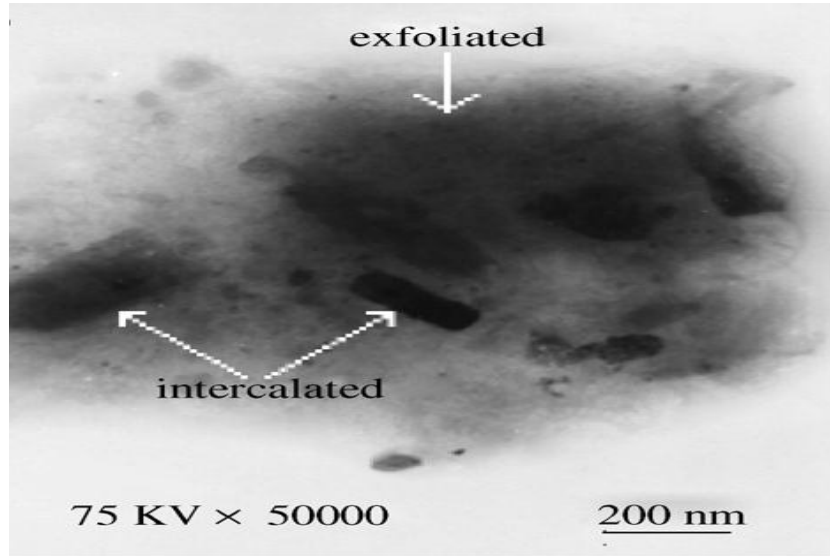
Letaief ve arkadaşları, kaolinitin iç tabakalarının yerlerinde organik katyonun klorit tuzunun (1-etil pridinyum klorid: EP) melt interkalasyonunun başlangıç maddesi olarak DMSO ile tabakaları arası açılmış kaolinit kullanılarak yapıldığını daha önceden rapor ettiklerini ve kaolinitten direk interkalasyonun başarısız olduğunu bildirmişlerdir. Bunun yanında, tuzun interkalasyon olması halinde, interkalasyon prosesinin “intersalation” olarak adlandırıldığını belirtmişlerdir. Yukarıda bahsedilen çalışmanın devamı olarak; 8 g üreyi 5 g kaolinit ile karıştırarak 2,5 saat manuel öğütücüde ve bunu takiben oda sıcaklığında 15 dak boyunca mekanik öğütücüde çektirdikten sonra oluşan karışımı izopropanol ile 3 kez yıkamışlardır. Bu aşamada elde edilen ürünü kao-üre olarak adlandırarak bir sonraki aşamanın başlangıç maddesi olarak kullanmışlardır. Bir sonraki aşamada 1,6 g EP’yi 400 mg kao-üre’ye ekleyerek ( EP / kao-üre = w/w = 4/1 ) oda sıcaklığında katı karışımı nitrojen gazı altında sıcaklığı 150 °C’ye arttırarak ısıtmışlardır. Isıtma süresince, EP 100 °C civarında erir ve modifiye edilen kil (kao-üre) eriyik içerisinde süspansiyon oluşturur. Süspansiyon daha sonra nitrojen akışı altında 2 saat boyunca 150 °C’de magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Erimiş aşırı tuz izopropanol kullanılarak santrifüj ile uzaklaştırılmıştır. Sonuçta elde edilen ürün kao-EP’dir ve 60 °C’de bir gece kurutulmuştur. Bu çalışmayla kaolinitin tabakaları arasının 1,35 nm’ye kadar açılabilirdiği gösterilmiştir [36].



Şekil 28. Kao-EP'nin sentezi için alternatif yolların şematik diyagramı [36].

Polar organik monomerler ile kıyaslamada saf akrilik asitin ne skalası ne de polaritesi kaolinit ile interkalasyon için uygun değildir. Akrilik asitin karboksilinden dolayı, sıvı asit molekülleri, farklı moleküller arasındaki iç hidrojen bağı boyunca beraber iç içe olabilmektedir. İç içe yapı kırılmalıdır ya da kaolinit içerisine iç içe interkalasyon konuklarının doldurulması kolayca mümkün olmalıdır. Böylece sodyum hidroksit içeriye sokulur. Sodyum hidroksit ile akrilik asitin reaksiyonundan sonra, karışım konuk sistemi sağlanır. Bileşen sistemi saf asite kıyaslandığında önemli ölçüde geliştirilen interkalasyon özelliği sunar. Zhang ve arkadaşları bu açıklamaları yanında, DMSO ve KAc ile kaolinitin tabakalarının arasını açmaya çalışmışlardır. İlk olarak 50 g ham kaoliniti 80 °C'de 5 M (mol/L) 60 ml HCl çözeltisinde 1 saat boyunca karıştırmışlardır. Karışım  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  gibi polimerizasyonun başlaması için kötü olan zararlı katyonların uzaklaştırılması amacıyla ana çözeltinin pH değerinin 7 olana dek defalarca distile su ile yıkanarak süzölmüştür. Sonrasında temizlenen kaolinit 5 saat boyunca 100 °C'de vakum altında kurutulmuştur. İkinci olarak, 2 g arındırılmış kaolinit 120 saat boyunca 85 °C'de %13 (v/v) metanol içeren 20 ml DMSO çözeltisi ile karıştırılmış, sonrasında süspansiyon halindeki sistem süzülerek aşırı DMSO ve metanolü uzaklaştırmak için sıcak etanol ile yıkanmıştır. 24 saat 60 °C'de dinamik vakum altında kurutulan bu ürünü K1 olarak adlandırarak 2 g'ını almışlar ve 10 saat

boyunca 50 °C’de 30 ml 5 M KAc/H<sub>2</sub>O çözeltisinde karıştırmışlardır. Karışım süzülüp distile su ile arındırıldıktan sonra vakumda 24 saat boyunca 80 °C’de kurutulmuştur. Sonuçta oluşan KAc-öncü ürününü K2 olarak adlandırmışlardır. Bu işlemlerle saf kaolinitin tabaka aralığını 0,72 nm’den 1,43 nm’ye kadar genişletilebildiğini XRD analizleriyle göstermişlerdir. Ayrıca bu çalışmanın devamında poli(akrilik asit) (PAA) ve poli(sodyum akrilat) (PAA<sub>Na</sub>) kopolimerinin kaolinitin tabakaları arasına ilavesinin denendiğini ve CH<sub>2</sub>=CH-COOH’ ın hidrojenine bağlı SiO<sub>4</sub> tetrahedronunun oksijeni ve CH<sub>2</sub>=CH-COO<sup>-</sup>’nun sadece oksijenine bağlı iç yüzey hidroksilleri hidrojeninin birleştirilmesi ile kaolinitin iç tabaka alanlarında KAc moleküllerinin AA ve AA<sub>Na</sub> monomerleri ile hemen hemen tamamen yer değiştirdiği bildirilmiştir. Kilin polimer içerisinde nanopartiküler olarak dökülmüş ve dağılmış olduğu TEM analiz sonuçlarından (şekil 28) gözlemişlerdir [35].



Şekil 29. Kopolimer- KAc Kaolinit kompozitinin TEM görüntüsü [35].

Franco ve Cruz kaolinitin potansiyel kullanımının yüzey reaktivitesiyle yakından ilgili olduğunu ve reaktivitenin yalnızca kaolinitin özelliklerine değil tabakalarının arasına ilave edilen moleküllerin türlerine de bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Potasyum asetat (KAc), formamid (FMD), dimetil sülfoksit (DMSO) ve hidrazin (Hz) ile çalışmışlardır. KAc’nin 5 ml doymuş çözeltisi (25,8 M) içerisine 300 mg kaolinit katılarak oda sıcaklığında 2 gün karıştırmışlardır. Aşırı çözeltiyi santrifüj ile uzaklaştırarak, su ile ya da daha seyreltik çözelti ile yıkama KAc’nin kısmen kaybolmasına sebep olduğundan dolayı 7,2 M KAc çözeltisi ile yıkadıklarını ifade

etmişlerdir. Tam kuruma her ne kadar oda sıcaklığında elde edilemese de kaolin-KAc ürününün XRD analizinden önce oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldığı belirtilmiştir. Kaolin-FMD'yi oda sıcaklığında 2 ve 7 gün süreyle 5 ml FMD içerisinde 300 mg kili karıştırarak hazırlamışlar ve gene santrifüjle aşırı çözeltiyi uzaklaştırmışlardır. Kaolin-DMSO komplekslerini; kaolini 50 °C'de 2 ve 7 gün boyunca DMSO atmosferinde tutarak ve 300 mg kaolini oda sıcaklığında 7 gün boyunca 5 ml susuz DMSO içerisinde karıştırıp santrifüjle katı ürünü ayırmak şeklinde 2 ayrı presedürü takip ederek hazırlamışlardır. Son olarak kaolin-Hz komplekslerini de 300 mg kaolinin oda sıcaklığında 2 ve 7 gün boyunca 2 ml Hz içerisine daldırılıp santrifüjlendikten sonra 2 saat oda sıcaklığında kurutulması ve birkaç damla Hz'nin direk olarak kullanılması olmak üzere 2 farklı metodla elde etmişlerdir. Bu ürünlerin analiz sonuçlarından;

- 1- sıvı DMSO içerisinde kaolin örneğinin dağılımından elde edilen interkalasyon derecesinin buhar fazından elde edilenden bir hayli yüksek olduğuna,
- 2- bazı küçük değişikliklere rağmen reaksiyon zamanının 2'den 7 güne arttırılmasındaki artışın yalnızca DMSO ve FMD'nin araya ilave edilmesi durumunda interkalasyon oranında belirgin bir artışa yol açtığına,
- 3- Hz için kısa reaksiyon zamanının en uygun metod olduğuna,
- 4- FMD ve DMSO kompleksleri için interkalasyon derecesinin yalnızca reaksiyon zamanına bağlı olduğuna,

varmışlardır. Ayrıca kütle ve dipol moment parametrelerinin ikisinin ya interkalasyon oranını ya da açılan tabakanın aralığının kararlılığını doğrudan etkilediğini ve molekül kütlesi yahutta molekül boyutunun interkalasyon hızının kontrolünde önemli bir faktör olabildiği varsayımının yapılabileceğini ifade etmişlerdir. Bu faktörün Hz'nin yüksek interkalasyon oranını ve DMSO ile elde edilen düşük interkalasyon oranını açıklayabildiğini, fakat KAc ile elde edilen yüksek interkalasyon oranı ve bazı FMD kompleksleri içinde belirlenen düşük değerleri açıklayamadığını belirtmişlerdir. Suyun Hz ve KAc ile birlikte tabakaların arasına girmesinin bu reaktifler ile interkalasyonun yüksek derecede başarılmasının ana faktörü olduğu, diğer taraftan da dipol momentin interkalasyon derecesi üzerine açık bir etkiye sahip olmamasına rağmen komplekslerin stabilitesini kontrol eden belirleyici faktör olduğuna değinmişlerdir [41].

Komori ve arkadaşları kaolinit/amonyum interkalasyon bileşenlerinin, alkilaminler, amonyum propanat, akrilonitril ve vinil-2-prolidon'nun kaolinitin

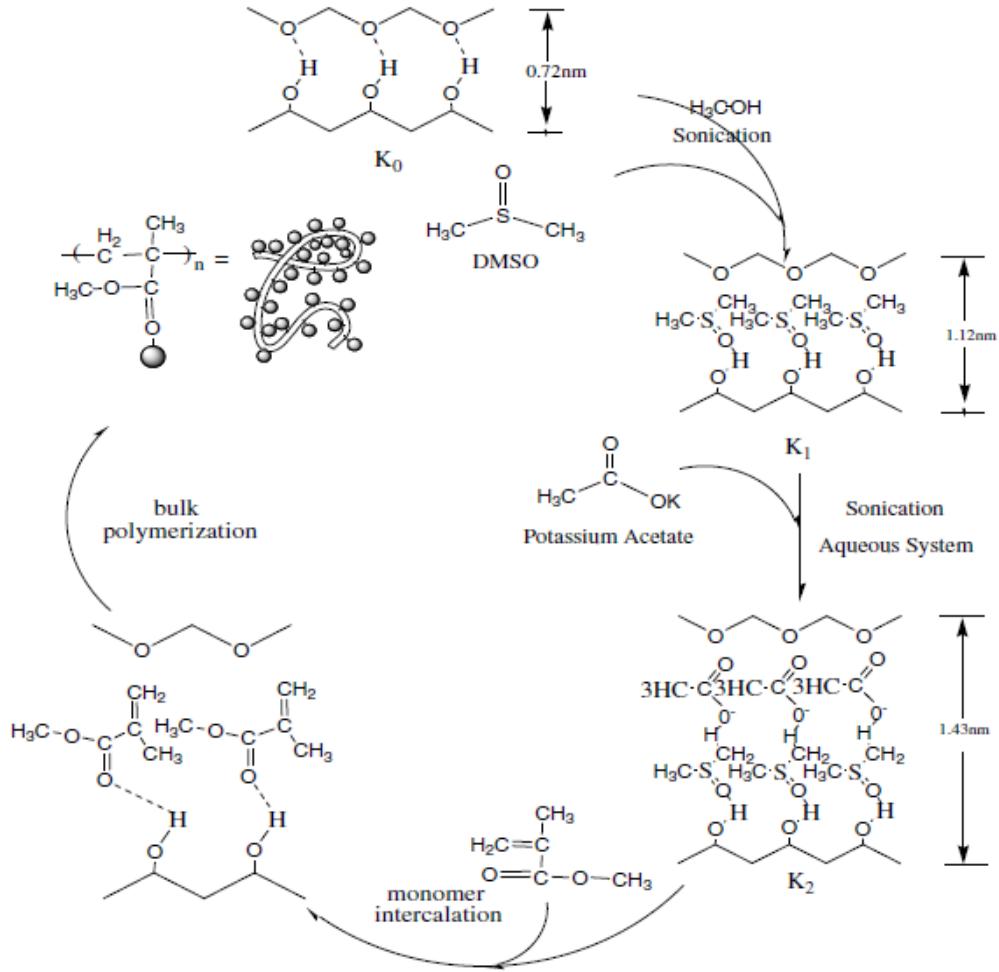
tabakaları arasına ilave edilmesi için başlangıç materyali olarak kullanıldığını belirtmişlerdir. Kendi çalışmalarında ise metanolü araya ilave etmek için kaolin/NMF interkalasyon bileşenini başlangıç materyali olarak kullanmışlardır. Metanol başlangıç maddesine eklenerek 5 gün boyunca karıştırılmış ve karışımın çözeltisi hergün taze metanol ile değiştirilmiştir. Reaksiyondan sonra ürün santrifüjlenerek örnek ayrılmış ve kaolinit/metanol interkalasyon bileşeninin temel tabaka aralığı 1,11 nm olarak ölçülmüştür. Bu değer metanol ile yalnızca örnek ıslak koşullar altında saklandığı zaman elde edildiği ve havada kurutmanın temel aralığı 0,86 nm'ye kadar düşürdüğü bildirilmiştir [42].

Lopes ve arkadaşları, DMSO-kaolinit bileşenini teflon reaktör kullanarak sabit sıcaklık ve basınç otojeninde sentezlediklerini rapor etmişlerdir. Bunu reaktörde 1 g kaolinite 10 ml DMSO ekledikten sonra 423 K (150 °C)'de 2 saat için fırına yerleştirip ardından filtre kağıdında süzdükten sonra aşırı DMSO'yu metil alkol ile yıkayarak uzaklaştırıp 24 saat boyunca havada kurutarak gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir. Bu işlemler sonucunda kullandıkları kaolinin tabaka açıklığını 0,712 nm'den 1,1104 nm'ye arttırabilmişlerdir [34].

Frost ve arkadaşları, Macaristan'nın Szeg (örnek B) ve Kiralyhegy (örnek C) şehrinden alınan iki ayrı kil örneği üzerinde tabaka açıklığını arttırabilmek için üre ve potasyum asetat kullanmışlardır. Kaolinitin, üre ile yapılan çalışmada 10 M üre çözeltisi ile 65 °C'de sabit sıcaklık banyosunda sadece karıştırıldığını ve potasyum asetat ile yapılan çalışmada ise 300 mg'ının 30 cm<sup>3</sup> 7,2 M doygun potasyum asetat çözeltisi ile oda sıcaklığında 80 saat boyunca çalkaladıklarını ardından kaolinit üzerindeki aşırı sıvıyı ultrasantrifüj ile uzaklaştırarak ürünü birkaç gün havada kuruttuklarını belirtmişlerdir. Bu örneklerin XRD analiz sonuçlarının örnek C'nin üre ve potasyum asetat ile etkileştirilmesinden sonra tabaka aralığının sırasıyla 7,1677 Å'dan 10,772 Å'a ve 14,164 Å'a arttırıldığını, örnek B için ise aynı işlemler sonucunda tabaka aralığının sırasıyla 7,207 Å'dan 10,762 Å'a ve 13,87 Å'a arttırıldığını gösterdiğini bildirmişlerdir [39].

Elbokl ve Detellier kaolinit-DMSO bileşenini 20 g kaoliniti 100 ml DMSO içerisinde maksimum interkalasyonun oluşması için 2 ay boyunca karıştırarak hazırlamışlar ve ürünü filtre ettikten sonra 1,4-dioksan ile aşırı DMSO'yu uzaklaştırmak için yıkayıp sonrasında havada kurutmuşlardır. Bu şekilde kaolinitin tabaka açıklığını 0,712 nm'den 1,11 nm'ye arttırdıklarını bildirmişlerdir [6].

Li ve arkadaşları, PMMA-kaolinit kompozitlerinin az bulunduğunu ve metil metakrilat monomerinin polaritesinin zayıf olmasından dolayı kaolinitin tabakaları arasına direk olarak girmesinin zor olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle kaolinit interkalasyon bileşenlerini prekürsör olarak kullanıp sonraki reaksiyon için MMA monomerleriyle yer değiştirmelerini sağlamışlardır. Organik-kaolinit prekürsörünü şu şekilde hazırlamışlardır: 5 g kaoliniti 80 °C'de 60 ml 5 M HCl asit çözeltisi içerisinde 8 saat karıştırmadan sonra karışımı filtre etmişler ve  $Ca^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  gibi yararsız kasyonları uzaklaştırmak için ana çözeltinin pH'ı 7 olana kadar distile su ile yıkamışlardır. Sonra saflaştırılan kaoliniti 5 saat boyunca 100 °C'de vakum altında kurutmuşlardır. Saflaştırılan kaolinitin 2 g'ını 85 °C'de % 9 metanol (v/v) içeren 20 ml DMSO çözeltisi ile 12 saat karıştırmışlar ardından, süspansiyon sistemini filtre edip aşırı DMSO ve metanolü uzaklaştırmak için ürünü sıcak etanolle yıkamışlardır. Yıkanan kaoliniti 60 °C'de 24 saat dinamik vakum altında kurutmuşlardır. Bu deneysel şartlar altında kaolinitin tabaka aralığını 1,12 nm'ye kadar açabildiklerini belirtmişlerdir. Burdan elde edilen 2 g kaolinit-DMSO bileşenini 30 ml 5 M KAc/H<sub>2</sub>O çözeltisinde 50 °C'de en az 10 saat boyunca karıştırmışlar ve karışımı filtre ettikten sonra distile su ile arındırarak 80 °C'de 24 saat boyunca dinamik vakum altında kurutmuşlardır. Bu işlem sonucunda tabaka aralığını 1,43 nm'ye çıkarttıklarını bildirmişlerdir. Bu son ürünü kullanarak in-situ polimerizasyon yöntemi ile direk kaolinit kullanılarak hazırlanması imkansız iken KAc ile monomerin yer değiştirmesi sonucu PMMA-kaolinit interkalasyon kompozitini hazırlayabildiklerini ve tabaka aralığının değişmediğini ifade etmişlerdir [40].



Şekil 30. KAc-kaolinit bileşeninin ve ondan PMMA-kaolinit interkalasyon kompozitinin hazırlanışı [40].

Avila ve arkadaşları, 25 g saflaştırılmış kaoliniti 180 ml DMSO ve 20 ml su karışımında 10 gün boyunca 60 °C’de çalkaladıklarını ve katıyı santrifüjle ayırdıktan sonra etanol ile yıkayarak 60 °C’de fırında kurduklarını belirtmişlerdir. Sonuçta kaolinitin tabaka aralığını 0,714 nm’den 1,13 nm’ye arttırdıklarını bildirmişlerdir [44].

Patakfalvi ve arkadaşları; suda kaolinitin ince tabakalarının ayrılıp dağıtılmasını 24 saat ve 65 °C de karıştırma altında 20 g kaolinit/ 100 cm<sup>3</sup> DMSO süspansiyonu içerisinde DMSO’nun interkalasyonu ile meydana getirmişlerdir. Gereğinden fazla olan DMSO, çökeltinin metanol ile 5 gün boyunca dikkatlice boşaltılarak tekrarlanan yıkanması ile uzaklaştırdıklarını belirtmişlerdir. Bu işlemlerden sonra kaolinitin tabaka aralığı d’nin 1.12 nm olarak ölçüldüğünü bildirmişlerdir [45].

Kristof ve arkadaşları; 300 mg kaoliniti 80 h boyunca oda sıcaklığında 30 cm<sup>3</sup> 1 M sezyum asetat çözeltisinde karıştırdıktan sonra aşırı sıvıyı santrifüj ile uzaklaştırarak ıslak kili 2 hafta boyunca havada kuruttuklarını ve bu yolla 90 % 'nın üzerinde interkalasyon derecesine ulaşılabildiğini bildirmişlerdir [46].

Cabedo ve arkadaşları; kaolinitin tabaka aralığını 3 aşamada büyütmeyi denemişlerdir. Birinci adımda kaoliniti su/DMSO solüsyonu içerisinde 50 °C'de 3 gün karıştırarak 0,72 nm'den 1.12 nm tabaka aralığına ulaşmışlardır. İkinci adımda, birinci adımda elde edilenden bir miktar alınarak metanol ile sulandırdıklarını ve kilin yüzeyine solventlerin absorpsiyonunu sağlamak için 2 gün boyunca 50 °C'de tuttuklarını bildirmişlerdir. Böylelikle tabaka açıklığı 1,13 nm'ye çıkmıştır. Üçüncü ve son adımda, kil ile tam absorpsiyon gerçekleşene kadar, bir önceki adımdaki kısmın bir miktarı alkilamin, oktadekilamin ile ayrıca işleme tabi tutularak bu tabaka açıklığının 3 nm'den daha büyük oranlara ulaştığını belirtmişlerdir [47].

#### 2.5.6.4. Kaolinitin interkalasyonunda kullanılan analiz yöntemleri

Killer arasındaki küçük yapısal farklılıklar x-ray ışınımı (XRD) veya termoanalitik metodlarla saptanamayabilir. Bu nedenle, interkalasyon bileşenlerinin yapılaşması kaolinitin farklı türlerinin ayırımında hassas bir yöntem olarak kullanılır. Kaolinit kil mineralindeki önemli yapısal değişikliklerin aydınlatılması; malzemenin bu türlerinin yapısı ve özelliklerinin yorumlanmasında büyük ölçüde katkı sağlayabilir [46].

Hidrazin, üre, formamid ve asetamid gibi hem proton donörleri (verici) hem de akseptör (alıcı)'ler olarak davranabilen moleküller genelde kaolinit içerisine kolaylıkla ilave edilirler. Bu tür interkalasyon çalışmaları hem x-ray (kırınım) difraksiyonu ile hem de çok çeşitli spektroskopik metodlarla devam ettirilebilir. Genellikle, yüksek derecede düzenli kaolinitler kolaylıkla araya ilave edilirken karışık (düzensiz) kaolinitler daha zor araya ilave edilirler.

Raman spektroskopisinin arası açılan kaolinitlerin moleküler yapısının belirlenmesi için çok kullanışlı olduğu bildirilmiştir. İnfrared spektroskopisi de kullanılmaktadır. Çoğunlukla, DMSO ya da potasyum asetat ile kaolinitlerin tabakalar arası açıldığında, eklenen bağlar Raman spektrumunda gözlenir. Bununla birlikte araya eklenen molekül hidroksil yaprağı ile etkileşmediği zaman, arası açılan kaolinitlerin



Raman spektrasındaki değişiklikleri gözlemek daha zordur. Değişiklikler araya ilave edilen molekülün yalnızca raman spektrum çalışması ile görülebiliyor [37].

### 3. MATERYAL ve METOD

#### 3.1. Materyaller

Kullanılan monomer (o-anisidin) Merck firmasından ve iletken polimerik kompozit hazırlamak için kullanılan diğler bileşen kaolinit ise Esan Endüstriyel Hammaddeler Sanayi ve Ticaret A.Ş. (İSTANBUL)'den temin edildi. Çizelge 1'de kullanılan kaolinitin kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri görölmektedir.

Asit türünün etkisinin incelendiği çalışmada daha ileri bir saflaştırma yapılmadan kullanılan; hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO<sub>3</sub>), sülfirik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), okzalik asit ( H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), formik asit (HCOOH), asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH) Merck firmasından temin edildi.

Yükseltgen türünün etkisinin incelendiği çalışmada kullanılan, potasyum dikromat (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), demir (III) klorür (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>), potasyum persülfat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), potasyum iyodat (KIO<sub>3</sub>), potasyum bikromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), amonyum persülfat ( (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ) maddeleri Merck firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 8. Kullanılan kaolinitin özellikleri

Kimyasal Analiz		
	%	+ / -
SiO <sub>2</sub>	47.50	1.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.00	min.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.70	max.
TiO <sub>2</sub>	0.90	max.
CaO	0.60	max.
MgO	0.40	max.
Na <sub>2</sub> O	0.40	max.
K <sub>2</sub> O	1.50	max.
LOI	13.00	1.00
Partikül Boyutu Dağılımı		
+ 63 mikron	1.00	max.
-2.7 mikron	64.00	min.
Rasyonel Analiz (%)		
Kaolinit	88.00	
K-Feldispat	5.00	
Na- Feldispat	1.50	
Kuartz	2.50	
Diğerleri	3.00	
Döküm Özellikleri		
Döküm Konsantrasyonu (%)	65.50	1.50
Elektrolit İçeriği (%)	0.50	0.10
Kuru Kopma Modülü (kg/cm <sup>2</sup> )	12.00	min.
Kuru Küçülme (%)	1.50	1.00
Toplam Küçülme (%)	11.00	1.00
Su Absorplama (%)	12.00	max.
Döküm Hızı (mm <sup>2</sup> /min.)	1.00	min.
Beyazlık (L)	93.00	

### 3.2. Metod

#### 3.2.1. İletken Poli(o-anisidin)(POA)/kaolinit kompozitinin hazırlanması

İletken POA/kaolinit kompoziti; kaolinit partikülleri varlığında, uygun yükseltgen kullanılarak asidik ortamda o-anisidinin kimyasal polimerizasyonu ile hazırlandı. Polimerizasyonlar 100 mL hacimli tüplerde karıştırma hızı ve sıcaklığı ayarlanabilen karıştırıcılar üzerinde gerçekleştirildi. 1 g'lık kütleler halinde tartılan kaolinit tüpler içerisine konulduktan sonra üzerlerine uygun derişimde asit çözeltisinden belli hacimde eklenerek dispers bir karışım elde etmek için 10 dk karıştırıldı. Karışım üzerine o-anisidin monomerinin ilavesinden sonra uygun derişimdeki yükseltgen çözeltisi damla damla ilave edilerek polimerizasyon başlatıldı.

Belirlenen sıcaklık ve sürelerde tamamlanan polimerizasyon sonunda oluşan kompozitler süzülerek ayrıldı. Daha sonra distile su, metil alkol ve seyreltik asit çözeltisi ile yıkandı ve 50 °C'de vakum altında 24 saat süre ile kurutuldu ve tartıldı.

P( o-anisidin) /kaolinit kompozitlerinin içerdikleri P(o-anisidin) miktarları (verimi, %) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmaktadır:

$$P(\text{o-anisidin}) \text{ miktarı (\%verimi)} = 100 \times \frac{(W-W_0)}{W_0}$$

Burada;  $W_0$  kaolinitin orijinal ağırlığıdır ve  $W$  da kompozitin polimerizasyon prosesinden sonraki ağırlığıdır.

#### 3.2.2. Kompozit hazırlama koşullarının kompozitin içerdği POA miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi

##### 3.2.2.1. Yükseltgen türü

Yükseltgen türünün belirlenmesi amacıyla  $K_2CrO_4$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $KIO_3$  ve  $(NH_4)_2S_2O_8$  gibi yükseltgenler seçilerek gerçekleştirilen polimerizasyonlar sonunda hazırlanan kompozitlerin içerdikleri POA miktarları ve iletkenlik değerleri ölçülerek en yüksek POA içeren ve en yüksek iletkenliğe sahip kompozitlerin elde edilebildiği yükseltgen türü belirlenmiştir.

##### 3.2.2.2. Asit türü

En yüksek POA miktarı ve iletkenlik değerlerinin elde edilebildiği yükseltgen türü sabit tutularak 0,1-2 M aralığında belirlenen 5 farklı derişimde HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,

H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH olmak üzere 6 farklı asit türünde incelemeler yapıldı. En yüksek POA içeren ve en yüksek iletkenliğe sahip kompozitlerin elde edilebildiği asit türü ve derişimi belirlendi.

#### 3.2.2.3. Monomer derişimi

0,05 - 0,6 M aralığından belirlenen o-anisidin derişimlerinde çalışılarak kompozitin iletkenliği ve polimer verimi açısından en uygun o-anisidin derişimi belirlenmiştir.

#### 3.2.2.4. Polimerizasyon sıcaklığı

Polimerizasyon ortamı 0-60 °C aralığında dört farklı sıcaklıkta hazırlanarak, sıcaklığın POA verimine ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi incelenmiştir ve en yüksek verim ve en yüksek iletkenliğe sahip kompozitlerin elde edilebildiği sıcaklık belirlenmiştir.

#### 3.2.2.5. Yükseltgen derişimi

Amonyum persülfatın 0,015 – 0,4 M aralığında belirlenen yedi farklı derişimi ile POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliğinin değişimi incelenerek en uygun yükseltgen derişimi belirlenmiştir.

### **3.3. Karakterizasyon**

#### 3.3.1. Direnç ölçümleri

Toz halindeki kompozit örnekleri 5 dakika boyunca 80 kN basınç altında 1,3 cm diskler oluşturularak hazırlandı ve kompozit örneklerinin dirençleri iki nokta (two probe) tekniği uygulanarak Keithley 6517A elektrometre ile oda sıcaklığında ölçüldü. Kompozit örneklerinin iletkenlik değerleri ölçülen direnç verilerinden hesaplandı.

#### 3.3.2. Fourier geçişli infrared spektrometresi (FTIR)

FTIR spektroskopisi analizleri KBr'ün referans olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Seramik havanda 100 mg KBr tuzu içerisine 2-3 mg örnek eklenerek 15 dk süreyle karışımın öğütülmesinden sonra yaklaşık 6 tonluk yükleme altında 10 dakika süre ile bekletilerek şeffaf peletler elde edilmiştir. Saf kaolinit, saf

POA ve Kaolinit / POA kompozit örneklerinin FTIR spektrumları, Mattson 1000 model FTIR spektrometresi kullanılarak alınmıştır.

### 3.3.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

Saf kaolinit, saf POA ve Kaolinit / POA kompozit örneklerinin termogravimetrik analizleri Shimadzu TA50 termal analizör kullanılarak 10 °C/dk ısıtma hızı ve nitrojen (N<sub>2</sub>) atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

### 3.3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Saf Kaolinit ve Kaolinit/POA kompozit örneklerinin mikrografikleri JEOL JMS 6060 LV Model taramalı elektron mikroskobu ile alınarak yüzey morfolojileri incelenmiştir.

### 3.3.5. X-ışını kırınım difraksiyonu (XRD)

Kompozitin ve bileşenlerinin XRD analizleri 35 kW ve 15 mA' de ışın saçan CuK $\alpha$  ( 1.541871 Å ) kullanılarak Rigaku DMAX IIC model X-ışınları difraktometresinde ( Filtre=Ni, Kağıt aralığı=2 $\theta$ =5-65° )gerçekleştirildi. Veriler 2°/ dk tarama hızında toplanmıştır.

### 3.3.6. Termal ve nem sensör özellikleri

Kompozitin ve saf POA'nin öz direncinin sıcaklığa bağlılığı 0'dan 120 °C'ye kadar 2 °C aralıklarla ölçüldü. Sıkıştırılmış disk örneği sıcaklık kontrol bölgesine yerleştirildi ve öz direncin sıcaklıkla değişimi kaydedildi.

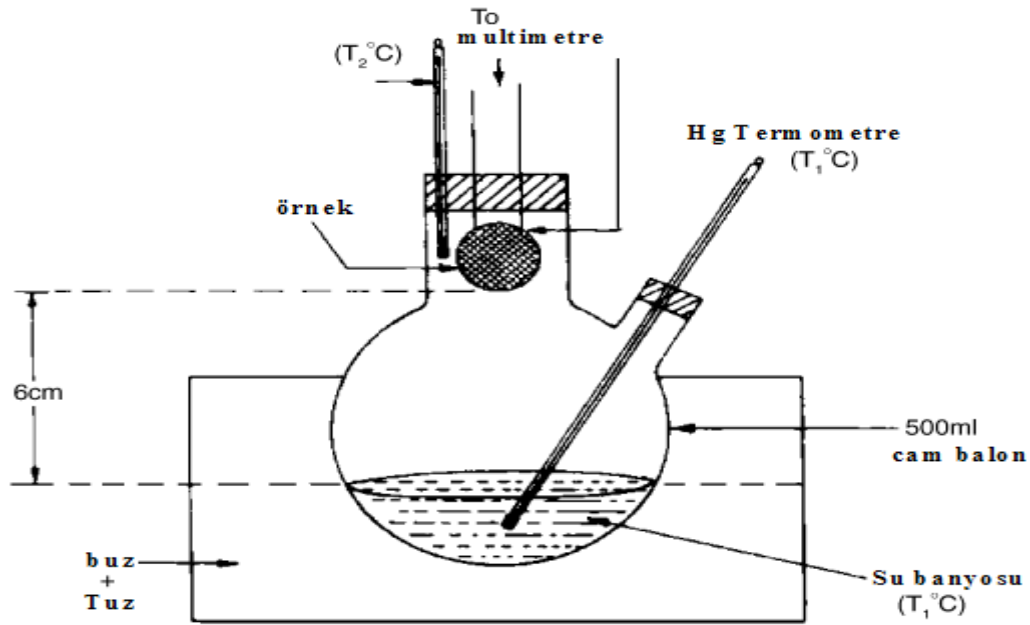
Kompozitin ve saf POA'nin sıkıştırılmış disk örneklerinin % bağıl neme karşı davranışı iki-sıcaklık metodu ile karakterize edildi. İki-sıcaklık metodu ile değişken ve ölçülen nem için kullanılan dinamik nem bölgesinin şematik diyagramı şekil 30'de gösterilmiştir. Bu nem sistemi kısmen su ile doldurulmuş hazne ve bunun içerisinde tutulduğu ikinci bir kaptan oluşmaktadır. Dış kap suyun seviyesine eşit olacak şekilde buz ile dolduruldu. Kabın sıcaklığı gerektiğinde su ve buz karışımı ile ayarlandı. Böylelikle cam balonun içerisindeki suyun sıcaklığı (T<sub>1</sub>) değişir ve örnek peletinin sıcaklığındaki (T<sub>2</sub>) değişim incelenir. Örnek peleti su yüzeyinden 6 cm yükseklikte cam balonun içerisine yerleştirilerek sensör duyuna bağlandı ve örneğin sıcaklığı (T<sub>2</sub>) çalışılan örnekle aynı seviyedeki termometre ile ölçüldü. İzole edilmiş hazne içerisinde

tutulan bütün bu sistem 2' si termometreler için ve 2' si sensör elektrodları için adet olmak üzere 4 boşluklu thermocol ile donatılmıştır.

Peletin öz direnci not edilmeden 5 dak içinde her sıcaklık değişiminde sistemin dengeye gelmesine izin verilir. Farklı % RH değerleri, oda sıcaklığından 0°C' ye buz ve su karışımı ile cam balon içerisindeki suyun sıcaklığının ayarlanmasıyla elde edildi ve cam balon içerisindeki bağıl nem yüzdesi; örnek sıcaklığı T<sub>2</sub>'deki ve suyun sıcaklığı T<sub>1</sub>'deki doymuş suyun buhar basınçlarının oranlarının alınmasıyla hesaplandı. Doymuş buhar basınç değerleri CRC Handbook of Chemistry and Physics'den alındı. Cam balon içerisindeki % RH aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı;

$$\%RH = \frac{P(T_1)}{P(T_2)} \times 100$$

Burada P(T<sub>1</sub>) ve P(T<sub>2</sub>), sırasıyla suyun ve örnek peletin sıcaklıklarındaki doymuş suyun buhar basınçlarını göstermektedir [3,20,48 - 50].



Şekil 31. % RH ölçümü için deney düzeneğinin şematik gösterimi [20]

#### 4. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMALAR

##### 4.1. Kompozit Hazırlama Koşullarının Kompozitin İçerdiği POA Miktarı ve Kompozitin İletkenliği Üzerine Etkisinin İncelenmesi

4.1.1. Yükseltgen türünün POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi

Yükseltgen türünün etkisinin incelendiği deney setinde  $K_2CrO_4$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $KIO_3$  ve  $(NH_4)_2S_2O_8$  gibi yükseltgenler seçilerek 0.3 M o-anisidin içeren 1.0 M HCl ortamında, 2 saat süre ile 20 °C'de her bir yükseltgen ile gerçekleştirilen polimerizasyonlar sonunda hazırlanan kompozitlerin içerdikleri POA miktarları ve iletkenlik değerleri Çizelge 9.'da verilmiştir. Çizelgeden Cr iyonları içeren yükseltgenler ile hazırlanan kompozitlerin içerdikleri POA miktarlarının diğerlerine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ancak iletkenlik açısından değerlendirildiği zaman  $K_2Cr_2O_7$  ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik değerlerinin en yüksek olduğu belirlendi. Bu nedenle POA/kaolinit kompozitlerinin hazırlanmasında bu yükseltgen tercih edildi.

Çizelge 9. Yükseltgen türünün POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozit iletkenliği üzerine etkisi

Yükseltgen türü	Poli(o-anisidin) verimi (%)	İletkenlik (S/cm)
$K_2Cr_2O_7$	27.4	$3.4 \times 10^{-5}$
$K_2CrO_4$	25.5	$2.5 \times 10^{-5}$
$KIO_3$	17.4	$0.8 \times 10^{-8}$
$KMnO_4$	5.2	$0.4 \times 10^{-8}$
$K_2S_2O_8$	15.4	$0.85 \times 10^{-6}$
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	5.9	$0.11 \times 10^{-6}$

[o-anisidin]: 0.3 M, [HCl]: 1.0 M, polimerizasyon süresi: 2 saat, sıcaklık: 20°C, toplam hacim: 20 mL, kaolinite: 1.0 g



#### 4.1.2. Asit türünün POA/kaolinit kompozitlerinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi

Çizelge 9’ da elde edilen sonuçlara göre en yüksek POA miktarı ve iletkenlik değerlerinin elde edildiği yükseltgen türü sabit tutularak farklı derişimlerde 6 farklı asit türünde ( HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH) incelemeler yapıldı. Denenen asitler içerisinde asetik asit ile polimer oluşumu gözlenmedi. Bu, tuz yapısı içerisinde anilin moleküllerini dönüştüren, H<sup>+</sup> iyonlarının yeterli sayıda oluşumunu engelleyen CH<sub>3</sub>COOH’ın düşük iyonizasyon sabitinden dolayı düşük polimer içeriğinin mümkün olmasıyla açıklanabilir. Kompozitin iletkenliği ve polimer içeriği üzerine protonik asit anyonlarının etkisi polimer zincirlerinin oluşumdaki farklılıklar ile açıklanabilir. Bu dopantların ayırma (bölme) etkisi ile etkilenmektedir. Dopantların ayırma etkisi, onların hidrodinamik ve yığın hacimlerindeki farklılık ve çözünme derecesiyle ilgilidir [7].

Çizelge 10’ dan da görüldüğü gibi asitler içerisinde iletkenlik açısından en yüksek değere sahip kompozit, HNO<sub>3</sub> ile hazırlandığı için bundan sonraki çalışmalarda HNO<sub>3</sub> tercih edildi. Ayrıca çizelgeden iletkenliğin 0.5 M HNO<sub>3</sub> derişimine kadar artarken daha yüksek derişimlerde azaldığı da gözlenmiştir. Asit derişimi artarken POA veriminin düştüğü görülmektedir. Düşük POA veriminden dolayı kaolinit partikülleri üzerinde zincirlerin kısa konjügasyonunun oluşumu sonuçta elde edilen kompozitin iletkenliği üzerine negatif etkiye sahiptir. Bununla birlikte artan asit derişimi ile kompozitin iletkenliğinin artması kompozitteki polimerin kristalinitesiyle açıklanabilir. Düşük asit derişimlerinde, zincirlerin benzer yük birimleri arasındaki elektrostatik itme lineer yapı oluşumu için zincirleri zorlar. Konformasyonun bu tipi polimerin iletkenliğindeki artışla yakından ilgisi olan polimer kristalinitesini geliştirir. Bunun yanı sıra, yüksek asit derişimlerinde polimer zincirlerinin tamamen protonlanmasından sonra kristalinitenin düşmesine sebep olan zincir konformasyonu kısa sarmal-yapı’ya doğru değişmeye başlar. Bu, asidin H<sup>+</sup> ve anyonlarının ayırma (bölme) etkisi ile açıklanabilir [7]. Ayrıca bu sonuçlara göre; HNO<sub>3</sub> derişiminin artmasıyla NO<sub>3</sub><sup>-</sup> yan grubunun arttığı ve bu artıştan dolayı konjügasyonun azaldığı ve buna bağlı olarak da hazırlanan polimerik kompozitin iletkenliğinin düştüğü söylenebilir.

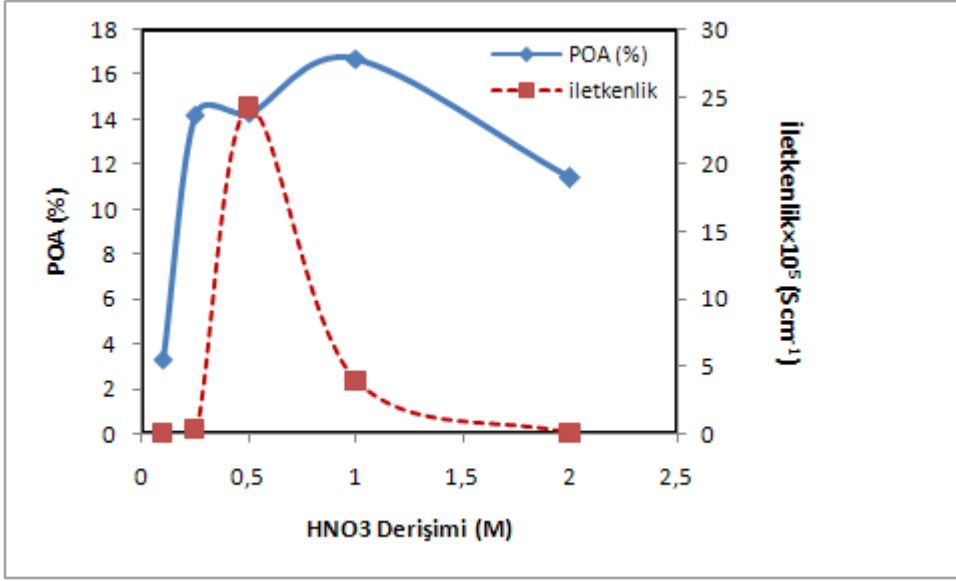
Çizelge 10. Asit türünün POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi

Asit derişimi (M)	Hidroklorik Asit		Sülfürik Asit		Nitrik Asit		Okzalik Asit		Formik Asit	
	POA (%)	$\sigma$ (S/cm)	POA (%)	$\sigma$ (S/cm)	POA (%)	$\sigma$ (S/cm)	POA %	$\sigma$ (S/cm)	POA %	$\sigma$ (S/cm)
0.10	17.0	$0.08 \times 10^{-6}$	12.4	$4.8 \times 10^{-7}$	3.3	$0.5 \times 10^{-7}$	0.8	$23.3 \times 10^{-8}$	0.0	
0.25	12.3	$0.15 \times 10^{-7}$	17.2	$1.4 \times 10^{-6}$	14.2	$2.8 \times 10^{-6}$	12.2	$155 \times 10^{-8}$	0.0	
<b>0.50</b>	11.8	$0.43 \times 10^{-5}$	24.6	$8.8 \times 10^{-5}$	<b>14.3</b>	<b><math>24.2 \times 10^{-5}</math></b>	5.9	$867 \times 10^{-8}$	3.4	$525 \times 10^{-8}$
1.00	10.1	$0.87 \times 10^{-5}$	27.2	$15.4 \times 10^{-5}$	16.7	$3.9 \times 10^{-5}$	2.7	$102 \times 10^{-7}$	7.9	$573 \times 10^{-8}$
2.00	8.6	$2.21 \times 10^{-5}$	***	***	11.4	$<4.8 \times 10^{-8}$	1.3	**	9.9	$625 \times 10^{-8}$

[o-anisidin]: 0.3 M, [  $K_2Cr_2O_7$  ]: 0.07 M, polimerizasyon süresi: 2 saat, sıcaklık: 20°C, toplam hacim: 20 mL, kaolinite: 1.0 g

\*\* : Okzalik asit çözeltisi hazırlanamadı

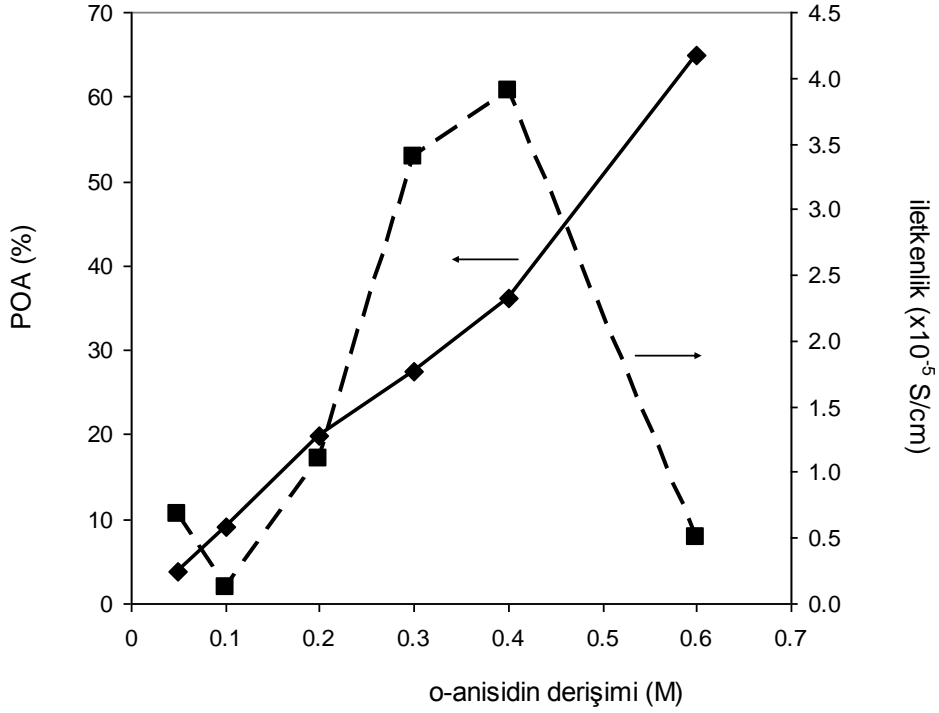
\*\*\* : numune kurutulamadı



Şekil 32. HNO<sub>3</sub> asit derişiminin POA/kaolonit kompozitinin içerdđi POA miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi

#### 4.1.3. *o*-Anisidin derişiminin POA/kaolinit kompozinin içerdđi POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi

POA/kaolinit kompoziti 0.5 M HNO<sub>3</sub> çözeltilisinde K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> yükseltgeni kullanılarak incelenen koşullarda daha yüksek iletkenliğe sahip kompozit elde edildiğinin belirlenmesinden sonra, bu koşullar sabit tutularak *o*-anisidin derişiminin POA miktarı ve iletkenlik üzerine etkisi Şekil 33' de gösterildi. Şekilden de görüldüğü gibi en yüksek iletkenlik ve POA miktarına, 0.4 M POA derişiminde ulaşıldığı belirlendi.



Şekil 33. *o*-Anisidin derişiminin POA/kaolinit kompozitinin içerdđi POA miktarı ve kompozit iletkenliği üzerine etkisi

([K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]: 0.07 M, [HNO<sub>3</sub>]: 0.5 M, polimerizasyon süresi: 2 saat, sıcaklık: 20°C, toplam hacim: 20 mL, kaolinite: 1.0 g)

Polimer zincirindeki büyük metoksi gruplarının varlığı, zincirler arası aralığın ve sulandırıcının yük taşıyıcılarını etkilemesindeki düşüşe neden olmaktadır. Ayrıca benzen halkasının orto pozisyonundaki eklemenin varlığı polimer omurgası boyunca ekstra deformasyona sebep olmaktadır. Bu sırasıyla konjügasyon derecesinin düşüşü ve bundan dolayı oluşan iletkenliğin azalmasıyla sonuçlanır ve tekrarlanan birimler arasındaki bükülme açısının sübtitüe polianilinde daha büyük olduğunu göstermektedir [20]. Aynı zamanda bu, monomer derişimi arttıkça iletkenliğin düşmesini de açıklamaktadır.

#### 4.1.4. Yükseltgen türünün tekrar incelenmesi

Asit türü, asit ve monomer derişimlerinin etkisinin incelenmesinden sonra 0.5 M HNO<sub>3</sub> çözeltisinin yüksek iletkenlikli POA/kaolinit kompozitinin eldesi için uygun olduğuna karar verilerek, yükseltgen türü denemesi tekrar edildi ve elde edilen sonuçlar

Çizelge 11’ de verildi. Çizelgeden de görüldüğü gibi daha önce denenmemiş olan  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  yükseltgeninin çok iyi sonuç verdiği gözlenerek bundan sonraki deneylere bu yükseltgen kullanılarak devam edildi.

Çizelge 11.  $\text{HNO}_3$  çözeltisinde yükseltgen türünün POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi

Yükseltgen türü	POA (%)	İletkenlik (S/cm)
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	42.1	$4.6 \times 10^{-5}$
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	40.0	$3.8 \times 10^{-5}$
$\text{KIO}_3$	37.6	$14.8 \times 10^{-8}$
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	38.1	$153.5 \times 10^{-5}$
$\text{KMnO}_4$	9.3	$1.6 \times 10^{-8}$
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	30.5	$10.7 \times 10^{-6}$
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22.4	$0.55 \times 10^{-6}$

[*o*-anisidin]: 0.4M, [ $\text{HNO}_3$ ]: 0,5 M, polimerizasyon süresi: 2 saat, sıcaklık: 20°C, toplam hacim: 20 mL, kaolinite: 1.0 g.

4.1.5. Sıcaklığın POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi

İncelenen dört farklı sıcaklıkta elde edilen verilere göre 20 °C’ nin kompozitin iletkenliği açısından en uygun sıcaklık olduğu belirlendi. Verim ve iletkenliğin, sıcaklık 20°C’ye kadar artarken arttığı gözlemlendi. Sıcaklığın artması ile iletkenlikteki bu artış, polimer zincirleri ve dopant arasındaki yük transfer etkinliğinin artmasından dolayı oluşmaktadır. Ayrıca, ısıl kütleme konjügasyon uzunluğunun artışına yol açan polimer zincirinin yerleşimini etkiler ve bu da iletkenliğin artışını sağlar [20].

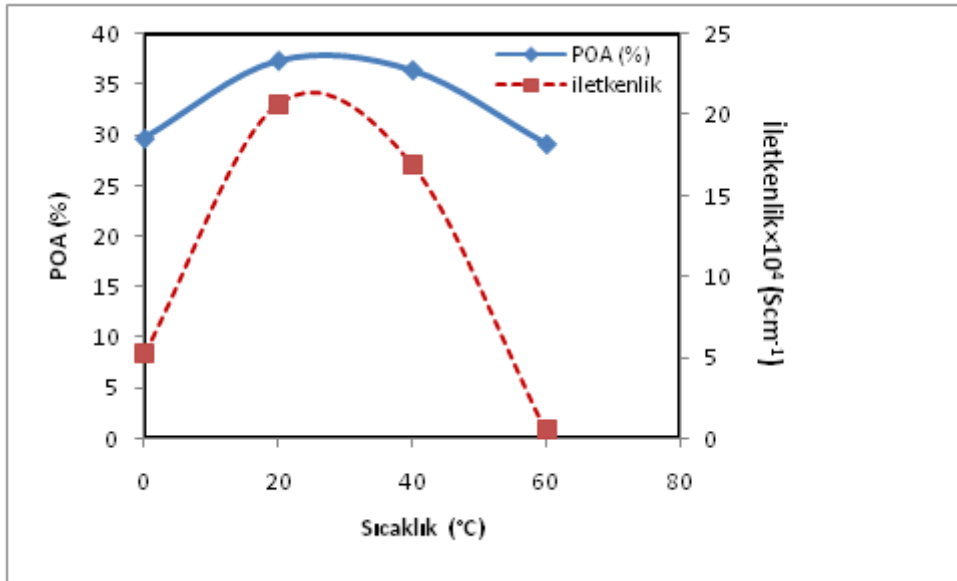
20°C sıcaklıktan yüksek sıcaklıklarda verimin düşmesi, yüksek sıcaklıkların anilinin ekzotermik polimerizasyonunu engellemesiyle açıklanabilmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda PAn’in hidrolizi, kompozitte PAn verimini potansiyel olarak azaltıcı ikinci bir faktördür [51]. Poli(*o*-anisidin)’nin polianilinin türevi olmasından dolayı aynı durum *o*-anisidin monomeri için de geçerlidir. Bununla birlikte, sıcaklık

artışı; aşırı ısı oluşumundan dolayı çözeltide düşük moleküler ağırlıklı çözülebilir yan ürünlerin oluşumuna sebep olur. Ayrıca şekil 34'ten POA'nın 20 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda degradasyona (bozunma) uğramaya başladığı ve bundan dolayı düşük molekül kütleli polimerlere yol açtığı söylenebilir. Polimerin molekül kütlelerindeki düşüş, kesilen iletim yoluyla ayrıca kompozitin iletkenliğini de düşürür [38].

Çizelge 12. Sıcaklığın POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi

Sıcaklık (°C)	POA (%)	$\sigma \times 10^{-4}$ (S/cm)
0	29.65	5.24
20	37.30	20.67
40	36.37	16.96
60	29.11	0.55

[o-Anisidin]: 0.4, [HNO<sub>3</sub>]: 0.5, [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]: 0.2 , süre: 2 st, hacim: 20 mL, kaolinite: 1.0 g.



Şekil 34. Sıcaklığın POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi.

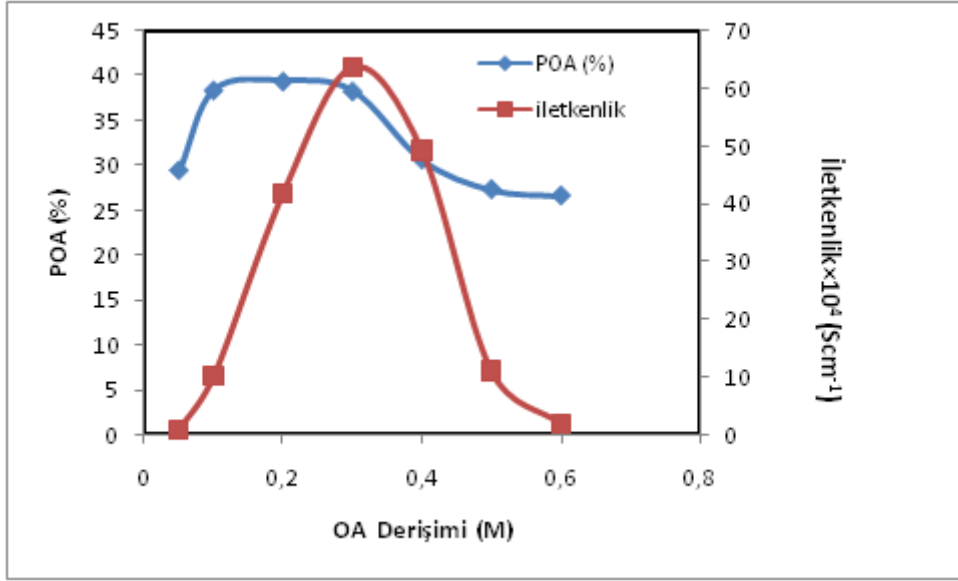
4.1.6. Anisidin derişiminin POA/kaolinit kompozinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi

Kompoziti elektriksel olarak iletken yapan ana bileşen poli-*o*-anisidin'dir. Dolayısıyla, anisidin monomerinin farklı derişimlerinde kompozitin elektrik iletkenliğine bağlılığı incelenmiştir. Anisidin derişiminin POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi incelenerek sonuçlar Çizelge 13' de verilmiştir. Çizelgeden 0.3 M anisidin derişiminin kompozitin iletkenliği açısından en uygun derişim olduğu görölmektedir.

Çizelge 13. *o*-Anisidin derişimi ile POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliğinin değişimi.

Anisidin derişimi (M)	POA (%)	$\sigma \times 10^{-4}$ (S/cm)
0.05	29.42	1.0
0.1	38.39	10.29
0.2	39.39	41.94
0.3	38.28	63.67
0.4	30.62	49.28
0.5	27.29	11.14
0.6	26.59	1.96

[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]: 0.2, [HNO<sub>3</sub>]: 0.5, polim. süresi: 2 st, sıcaklık: 20°C, hacim: 20 mL, kaolinite: 1.0 g.



Şekil 35. o-anisidin derişiminin POA/Kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi.

Kompozitin; o-anisidin derişiminin 0,2 M'dan yüksek değerlerinde POA veriminin ve 0,3 M'dan sonra da iletkenliğinin azaldığı gözlenmiştir. Elektiriksel iletkenlikteki bu keskin artış perkolasyon teorisi temelinde göre açıklanabilir [31]. Ayrıca, ortamdaki monomer derişiminin artmasıyla, çok sayıda monomerik aktif merkez oluşur. Polimerizasyon ortamında oluşabilecek çok sayıda monomerin aktif merkezlerin çözünebilir özellikteki oligomerik türlerin oluşumuna yol açması sonucunda kompozitin içerdiği POA veriminde düşme gözlenir. Artan o-anisidin derişimi ile gözlenen bu düşüş, kompozit yapısına katılan POA'nın kısa zincirli olmasına yol açar ve bu kısa konjügasyon kompozitin iletkenliğinde azalış meydana gelmesine sebep olur [52].

#### 4.1.7. Yükseltgen derişiminin POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi

Amonyum persülfat derişimi ile POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliğinin değişimi Çizelge 14' de görülmektedir. Çizelgeden yükseltgen derişiminin artması ile POA miktarında artış olurken iletkenlik değerinde de artış olduğu, fakat 0,2 M'dan sonra düştüğü gözlenmektedir. Bu nedenle uygun yükseltgen derişimi 0,2 M olarak seçildi. Yükseltgen derişiminin artmasıyla iletkenliğin

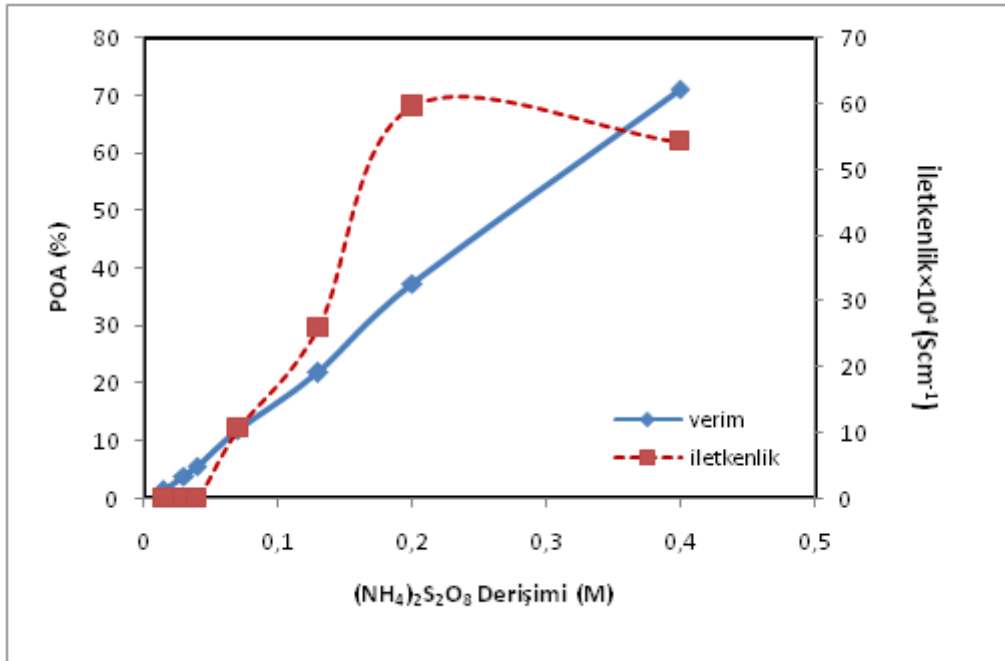


düşmesi, yüksek oksidant derişimlerinde aşırı radikal katyonların oluşmasında rol alan radikal katyonların aşırı oksidasyonu ile açıklanabilir ve polimer zincirlerinin kısa konjüasyonu iletkenlikte düşüşe neden olur [53].

Çizelge 14. Amonyum persülfat derişimi ile POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve kompozitin iletkenliğinin değışimi

Yükseltgen derişimi (M)	POA (%)	$\sigma \times 10^{-4}$ (S/cm)
0.015	1.22	0.0009
0.03	3.83	0.0012
0.04	5.59	0.0067
0.07	12.00	10.63
0.13	21.88	26.01
0.2	37.30	59.67
0.4	71.11	54.23

[o-anisidin]: 0.3, [HNO<sub>3</sub>]: 0,5, polim. süresi: 2 st, sıcaklık: 20°C, hacim: 20 mL, kaolinite: 1.0 g.



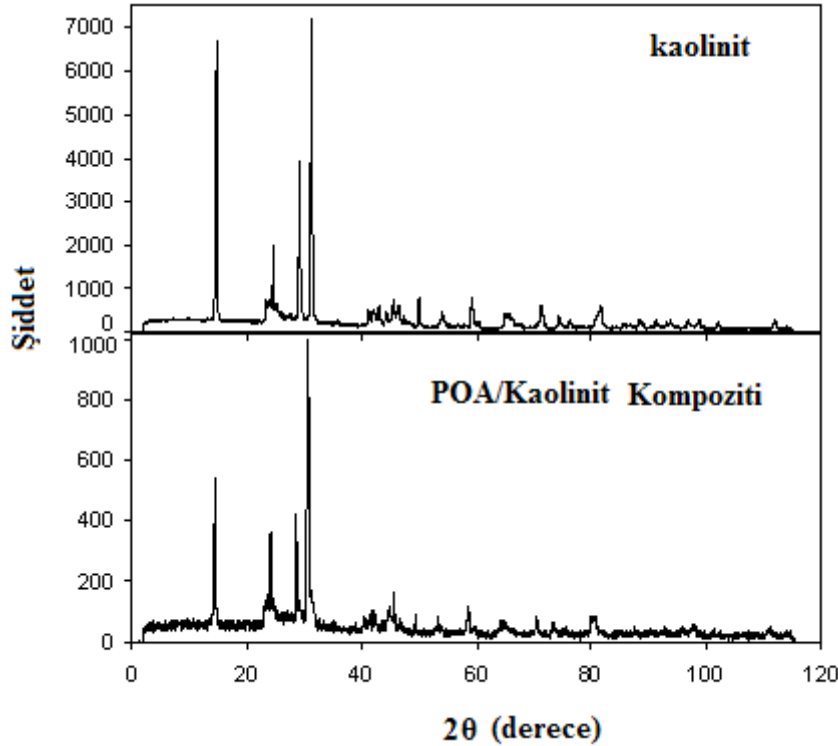
Şekil 36. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> derişiminin POA/Kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi

Çizelge 15. POA/kaolinit kompozitinin hazırlanmasında en iyi iletkenliğin elde edildiği şartlar

Asit türü	Nitrik asit (HNO <sub>3</sub> )
Asit derişimi (M)	0,5
Yükseltgen türü	Sodyum Tiyosülfat [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]
Yüksletgen derişimi (M)	0.2
Monomer derişimi (M)	0.3
Deney süresi (saat)	2
Deney sıcaklığı (°C)	20
Kompozitin İletkenliği (S/cm)	59.67×10 <sup>-4</sup>
Verim (%)	37,3

## 4.2. Kaolinit /POA Kompozitlerinin Karakterizasyonu

### 4.2.1. X-ışını kırınım difraksiyonu

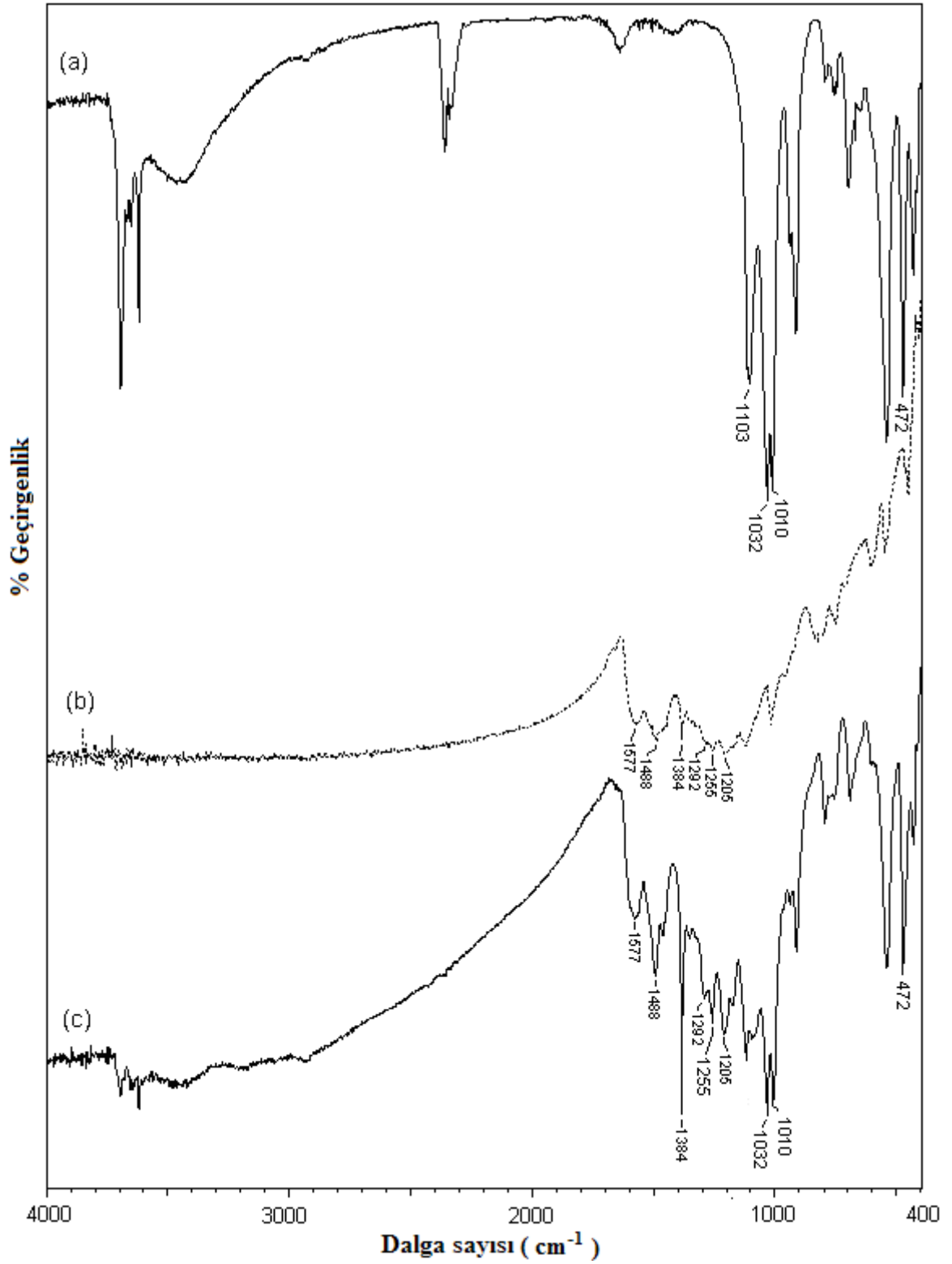


Şekil 37. Saf kaolinit ve % 37 POA içeren iletken POA/kaolinit kompozit örneklerinin XRD spektrumları.

Saf kaolinit ve %37 POA içeren iletken kompozit örneklerinin XRD spektrumları  $2\theta = 5-115^\circ$  bölgesinde gösterilmiştir. POA'nın x-ray difraksiyonu literatürde belirlenmiştir ve protonlanmış POA'nın XRD şeklinin  $5$  ve  $30^\circ$  arasındaki  $2\theta$  bölgesindeki piklerle kristalimsi davranış verdiğini gösterdiği bildirilmiştir [54]. Ayrıca,  $25^\circ$  de merkezlenmiş  $2\theta = 15 - 29^\circ$  de geniş amorf difraksiyon piklerinin POA polimer zincirlerinin periyodik dikey çizgisine atfedildiği belirtilmiştir [55]. POA/kaolinit kompoziti ile kaolinit XRD şekil düzeni benzerdir. Beklendiği gibi kompozitteki kaolinitin varlığı Şekil 37'den gözükmemektedir. POA'ye ilişkin difraksiyon pikleri kaolinitin pikleriyle üst üste geldiğinden dolayı kompozitin difraksiyon şeklinden seçilememektedir. Ayrıca saf kaolinitin ve kompozitin XRD spektrumları karşılaştırıldığında, saf kaolinitin temel aralığında titreşimin şiddeti dışında hiçbir değişiklik gözlenmemiştir. Buna dayanarak, polimerin kaolinitin tabakaları arasına

girmediyini ancak kaolinit partikülleri yüzeyine kaplandığını ve kristalin yapıyı değiştirmediyini söyleyebiliriz [53]. Kaolinitin spektrumuna bakıldığında görülen  $2\theta = 14,64^\circ$ deki keskin, dar ve şiddetli bant kaolinitin karakteristik temel aralığına karşılık gelmektedir. POA/kaolinit kompozitine ait spektruma bakıldığında ise bu bandın mevcut olduğu ancak şiddetinin düştüğü açıkça görülmektedir. Bu düşüşü kaolinite kaplanan polimerden dolayı oluşan düşük saçılmayla açıklayabiliriz [7].

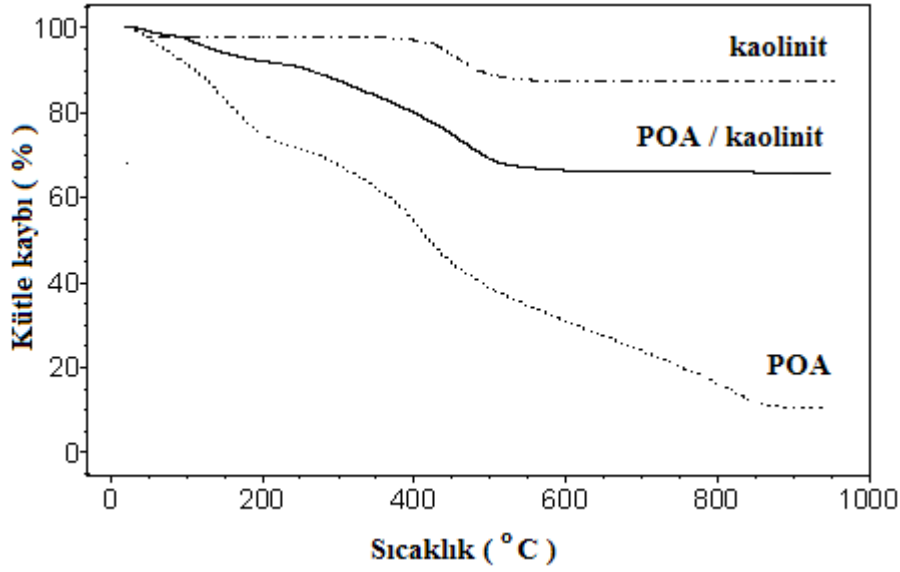
#### 4.2.2. FTIR spektrumları



Şekil 38. (a) Saf kaolinit, (b) HNO<sub>3</sub> ile dop edilmiş POA ve (c) % 37 POA içeren iletken POA/kaolinit kompozit örneklerinin FTIR spektrumları.

Kaolinit içerisinde dış-yüz hidroksili, iç-yüz hidroksili, içteki hidroksil ve absorplanmış suyun hidroksili olmak üzere 4 çeşit hidroksil grubu vardır [40]. Saf kaolinitin Şekil 38 (a)'da gösterilen spektrumu 3694, 3667 ve 3650  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar kaolinitin tabakalı yapısının yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarını gösterir [56]. Bunlar sırasıyla iç-yüz hidroksili, dış-yüz hidroksili ve absorplanmış suyun karakteristik titreşim bantlarıdır [40]. 3622  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant ise kaolinit matriksi içerisine gömülmüş hidroksil gruplarına yani içteki hidroksil grubuna dayanmaktadır [56]. 1032 ve 1010  $\text{cm}^{-1}$ 'deki 2 şiddetli gerilmeler kaolinitin iç düzlem Si-O-Si titreşimini gösterir. 1103  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant kaolinitte bulunan Si-O gerilmesidir [57]. 470  $\text{cm}^{-1}$ 'deki karakteristik bant ise Si-O-Al gerilme titreşimi ile ilgilidir [35]. Şekil 38 (b)'de  $\text{HNO}_3$  ile dolanmış POA'nın FTIR spektrumu, simetrik olmayan  $\text{C}_6$  halkası gerilme durumuna ait 1500 ve 1600  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu etrafındaki iki bandın varlığı ile polimerin amin ve imin birimlerinden oluştuğunu açıkça göstermektedir [20]. C=N ve C=C gerilme durumları kinon ve benzoid halkaları için 1577 ve 1488  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında meydana gelir. 1255 ve 1008  $\text{cm}^{-1}$  deki bantlar POA'deki o-metoksi grubunun varlığını belirtir. Yaklaşık 1205  $\text{cm}^{-1}$  deki bant, POA üzerine elektronların delokalizasyon derecesinin ölçüsü olarak nitelendirilir. Yaklaşık 803  $\text{cm}^{-1}$  deki bant ise orto-süstitüe benzen halkasına işaret etmektedir [48]. POA/kaolinit kompozitinin FTIR spektrumundan (Şekil 38.c ) ise saf POA'nın ve kaolinitin ana karakteristik bantlarının belirdiği görülebilmektedir.

#### 4.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları



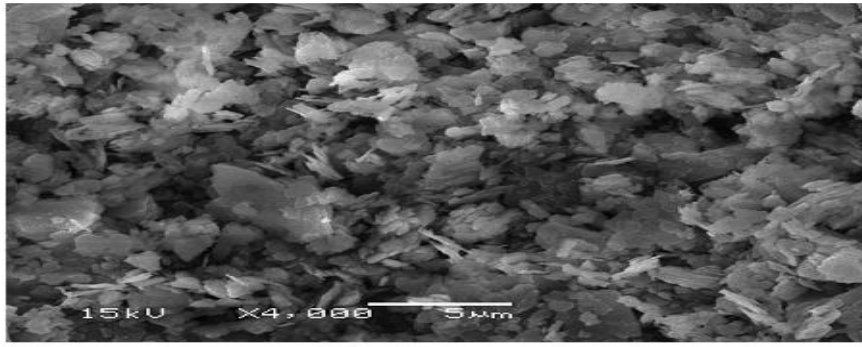
Şekil 39. Saf kaolinit, HNO<sub>3</sub> dop edilmiş POA ve % 37 POA içeren iletken POA/kaolinit kompozit örneklerinin termogramları.

Doplanmış POA, saf kaolinit ve %37 POA içeren kompozitin 30 °C ve 900 °C arasında elde edilen terogramları şekil 39 'da gösterilmiştir. 65 °C' ye kadar olan ~ % 2' lik ilk ve küçük kütle kaybı su moleküllerinin küçük bir miktarının ve yüzeye adsorplanması mümkün olan diğer uçucuların uzaklaşması ile ilgilidir. 500 °C civarlarında metakaolinitin oluşumunun sonuçlanması ile kristal yapının endotermal dehidrosilasyonu ile ilgili olarak ~ % 13,8 'lik ikinci kütle kaybı gözlenmiştir [44]. Kaolinitin 900°C'deki toplam kütle kaybı %14'tür. POA'in termal davranışı polianilininkine benzerdir ve 3 aşamalı bozunma yapısı sunmaktadır. Birinci aşamada yaklaşık oda sıcaklığından başlayıp 110 °C'ye kadarki kütle kaybı polimer matrisi içerisindeki su moleküllerinin / nemin kaybolmasından dolayıdır. İkinci aşamada 110 °C'den 320 °C'ye kadar gözlenen kayıp polimer zincirlerinden dopantın kaybolmasına (dedoping) bağlanmaktadır. Üçüncü adım 320 °C'den sonraki kayıp degradasyonun (bozunma) tamamlanmasından ve polimer iskeletinin parçalanmasından kaynaklanmaktadır [20]. HNO<sub>3</sub> ile dop edilmiş POA'nin 900 °C'ye kadar olan toplam kütle kaybı ~ % 90'dır. Saf kaolinit ve HNO<sub>3</sub> ile dop edilmiş POA aynı sıcaklıkta sırasıyla %14 ve %90 oranlarında kütlelerini kaybederlerken kompozit 900 °C'de %35'lik kütle kaybını kaybetmiştir. Örneklerin parçalanma sıcaklıkları karşılaştırılırsa;

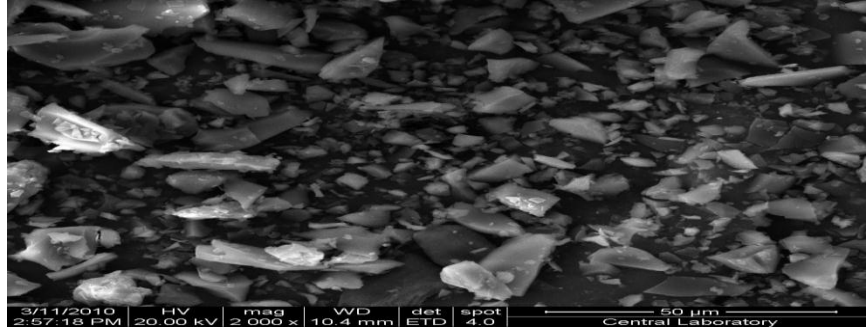
kaolinit ve POA'nin parçalanmaya sırasıyla 430 °C ve 320 °C'de başladığı, kompozitin ise 370 °C'de başladığı görülmektedir. Bu sonuçlar kompozitin termal kararlılığının POA ve kaolinitin arasında olduğunu göstermektedir.

#### 4.2.4. SEM ile yüzey incelemeleri

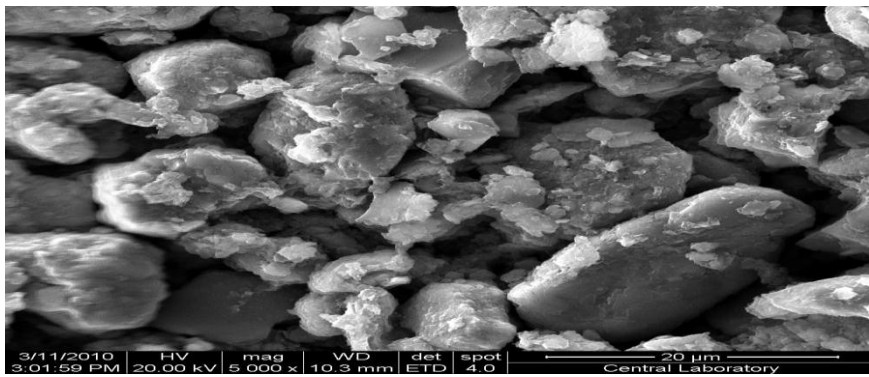
Saf kaolinitin SEM mikrografından (Şekil 40a) ince tabakalı partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Yaklaşık % 35 POA içeren kompozitin mikrografından tabaka şeklindeki kaolinit partiküllerin kaybolduğu, şekilsiz iri taneli ve düz yüzeyli POA parçacıklarından (Şekil 40b) da farklı morfoloji de yapıyla karşılaşıldı.



(a)



(b)

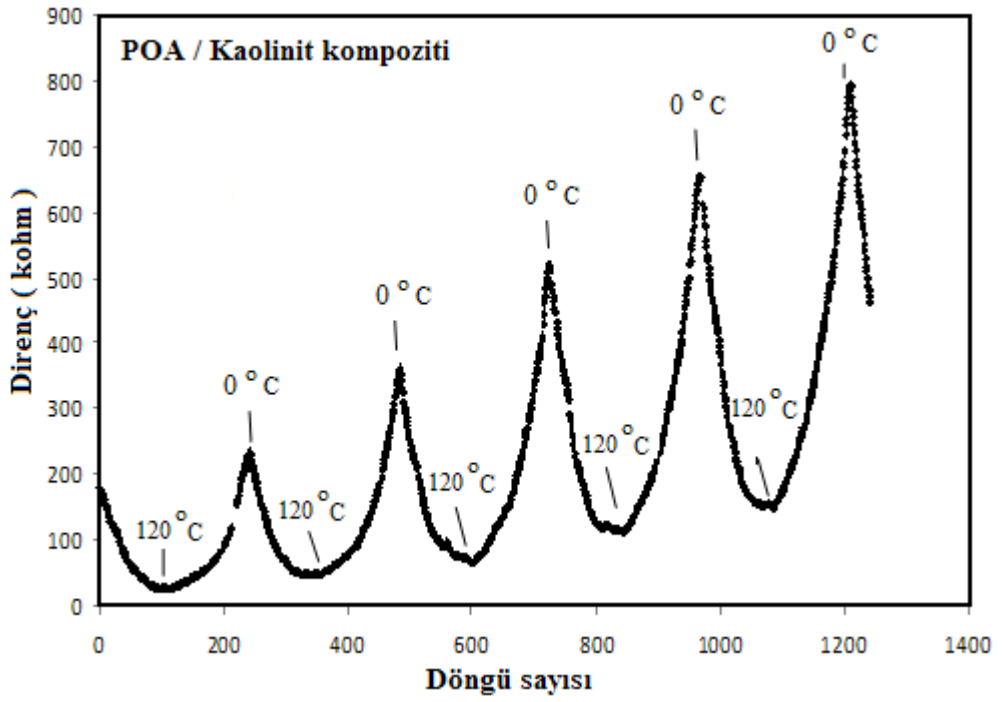
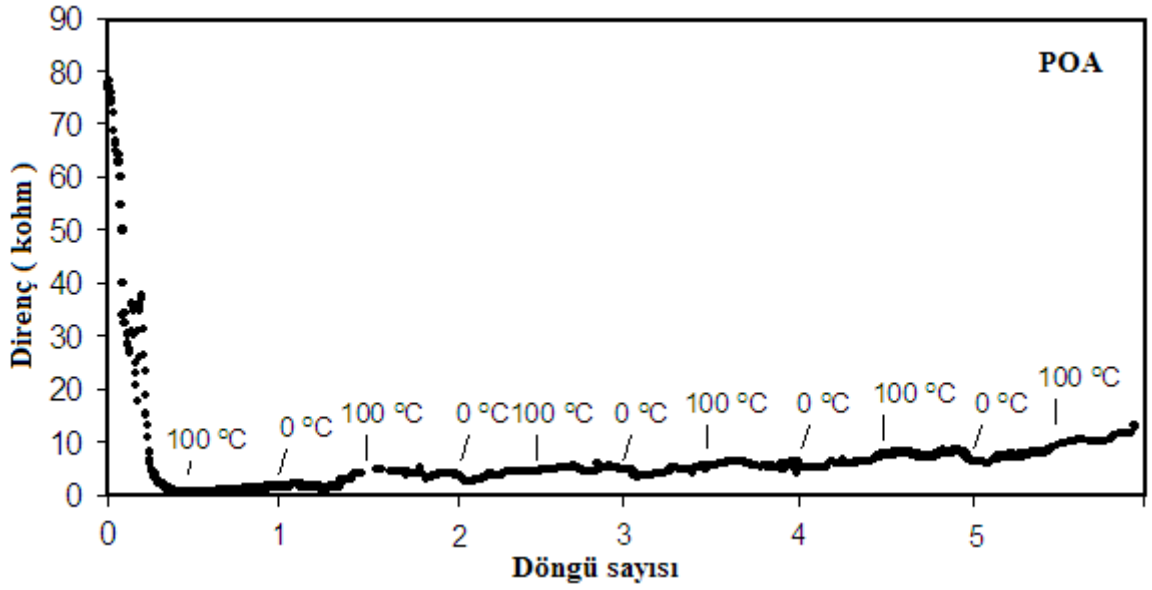


(c)

Şekil 40. Saf kaolinit (a), POA (b) ve POA/kaolinit kompozitinin (c) SEM mikrografikleri





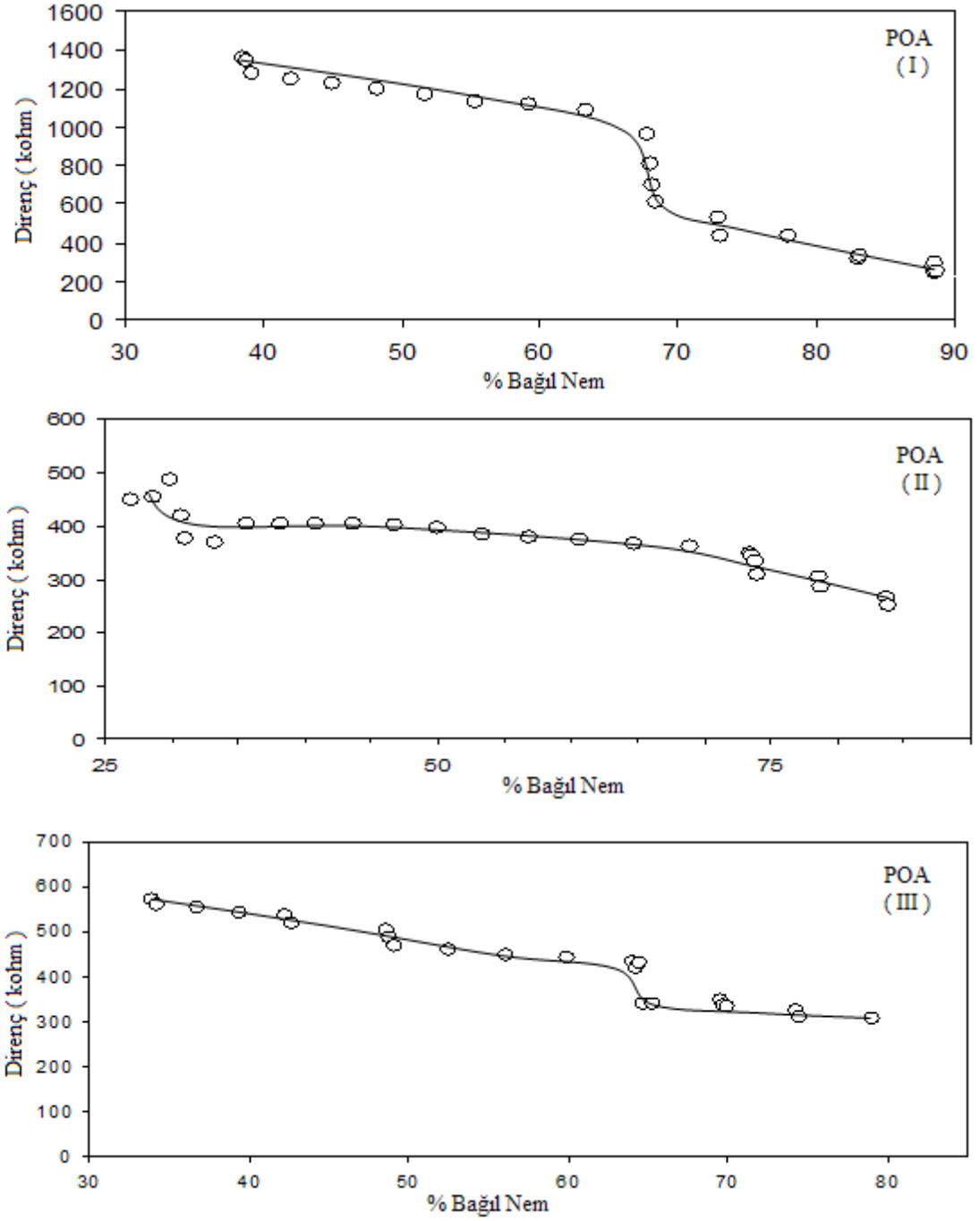


Şekil 41. Saf POA ve POA/kaolinit kompozitinin 0-60 °C sıcaklık aralığında beş kez gerçekleştirilen ısıtma-soğutma döngüleri sırasındaki direnç değerlerinin değişimi

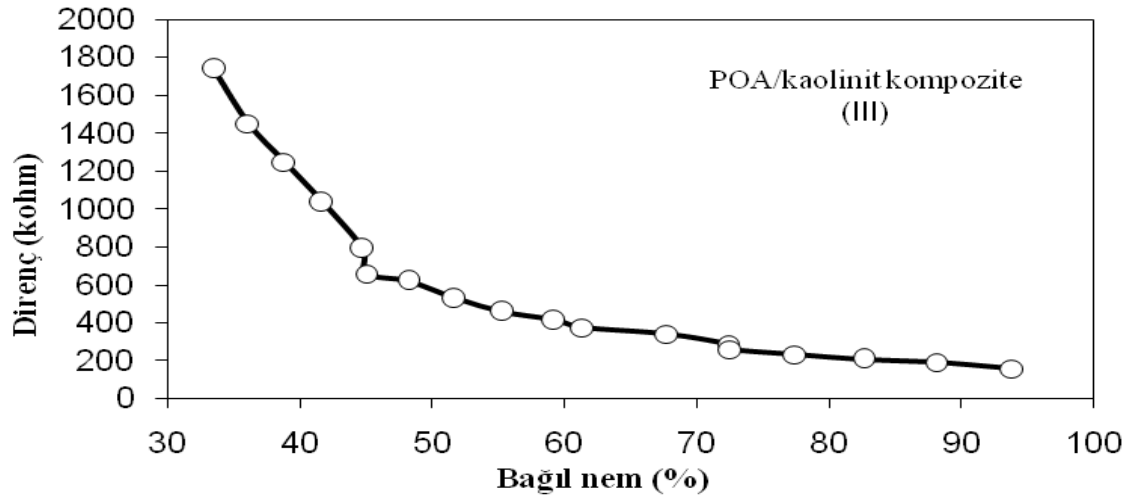
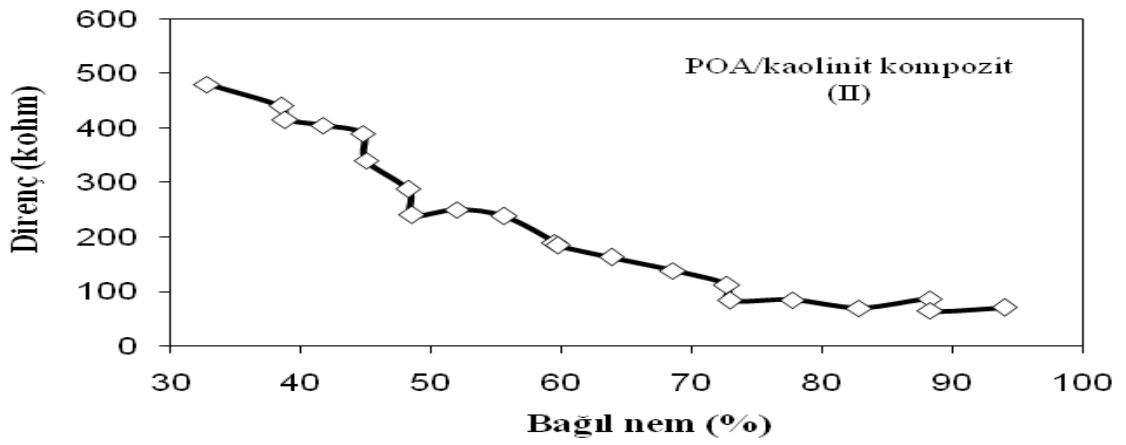
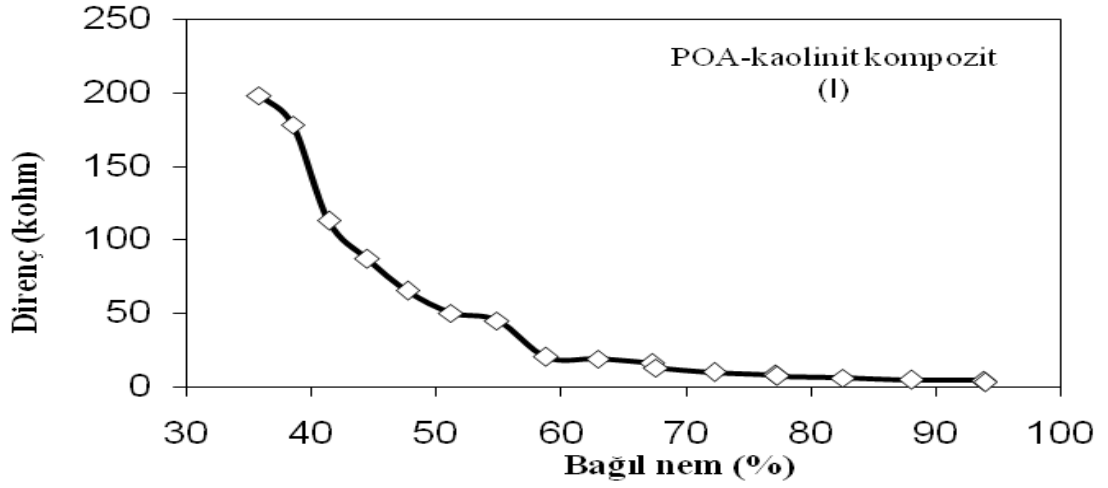
#### 4.4. Nem Sensör Özelliği

Saf POA'nın ve % 37 POA içeren POA/kaolinit kompozitinin nem algılama özelliği, 3 kez tekrarlanan nemlendirme-kurutma prosesi boyunca elektriksel öz direncinin izlenmesiyle ölçülerek deneysel sonuçlar elde edildi. Şekil 42 saf POA ile

birlikte POA/kaolinite kompozitinin bağıl nem oranı %30-95 aralığında değiştirilen ortamlarda tutulan malzemelerin dirençlerinin değişimini gösterir. Her iki eğride de, nemin artışı ile direnç değeri düşmektedir. Nemlendirme sonrasında, örnekler fosfor pentaoksit ortamında direnç değerleri sabitleşinceye kadar kurutuldu, bu sırada dirençte artış gözlemlendi. Tekrar edilen nemlendirme-kurutma işlemleri sonrasında, POA örneğinin direnci II. nemlendirmeden sonra tekrar aynı değere ulaştı ve tekrar edilen nemlendirme şartlarında benzer değişim gösterdi.



Şekil 42. Saf POA örneğinin % 30-85 arasında değişen bağıl neme sahip ortamlarda yapılan nemlendirme-kurutma döngüleri sırasında yalnızca nemli ortamlardaki direnç değerlerinin değişimi.



Şekil 43. POA/kaolinit kompozit örneğinin % 30-85 arasında değişen bağıl neme sahip ortamlarda yapılan nemlendirme-kurutma döngüleri sırasında yalnızca nemli ortamlardaki direnç değerlerinin değişimi.

## 5. SONUÇLAR

1. Yapılan çalışmalar, kaolinit varlığında ortoanisidin ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ile  $\text{HNO}_3$  ortamında polimerizasyonu ile POA içeren iletken kompozitlerin hazırlanabileceğini göstermiştir.
2. Polar organik bileşenlerin kaolinitin interkalasyon verimi üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasında, kaolinitin tabakaları arasının yeterli oranda açılmadığı gözlemlendi. Dolayısıyla bundan sonraki polimerik kompozit çalışmalarına saf kaolinit kullanılarak devam edilmesinin uygun olduğu görülmüştür.
3. Asit türünün ve derişiminin POA/kaolinit kompozitlerinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi incelendi. En yüksek iletkenlik değerine sahip kompozitin 0.5 M  $\text{HNO}_3$  ile hazırlandığı gözlemlendi. En yüksek POA verimi ise 1 M  $\text{HNO}_3$  derişiminde elde edilmiştir. En uygun polimerizasyon ortamının 0.5 M  $\text{HNO}_3$  olduğu görülmüştür.
4. Yükseltgen türünün POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisinin incelendiği çalışmada; en yüksek iletkenlik ve POA verimine  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  yükseltgeni ile ulaşıldığı gözlemlendi.
5. Sıcaklığın POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi incelendi ve 20 °C' nin kompozitin iletkenliği açısından en uygun sıcaklık olduğu belirlendi.
6. Anisidin derişiminin POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisinin incelendiği çalışmadan, kompozitin o-anisidin derişiminin 0,2 M'dan yüksek değerlerinde POA veriminin ve 0,3 M'dan sonra da iletkenliğinin azaldığı gözlemlendi. 0.3 M o-anisidin derişiminin kompozitin iletkenliği açısından en uygun derişim olduğu görülmüştür.
7. Yükseltgen derişiminin POA/kaolinit kompozitinin içerdiği POA miktarı ve iletkenliği üzerine etkisi çalışmasında, yükseltgen derişiminin artması ile POA miktarında artış olurken iletkenlik değerinde de artış olduğu, fakat 0.2 M'dan sonra düştüğü gözlemlendi. Bu nedenle en uygun yükseltgen derişimi 0.2 M olarak belirlendi.
8. X-ışını kırınım difraksiyonuna bakıldığında, protonlanmış POA'nın XRD şeklinin 5 ve 30° arasındaki 2θ bölgesindeki piklerle kristalimsi davranış verdiğini gösterdiği gözlemlenmiştir. 25° de merkezlenmiş 2θ = 15 – 29 ° de geniş amorf difraksiyon piklerinin POA polimer zincirlerinin periyodik dikey çizgisine atfedilmiştir. POA/kaolinit kompoziti ile kaolinit XRD şekil düzeni benzer olduğu ve kompozitteki kaolinitin

varlığı gözükmemektedir. POA'ye ilişkin difraksiyon pikleri kaolinitin pikleriyle üst üste geldiğinden dolayı kompozitin difraksiyon şekline seçilemediği gözlemlenmiştir. Ayrıca saf kaolinitin ve kompozitin XRD spektrumları karşılaştırıldığında, saf kaolinitin temel aralığında titreşimin şiddeti dışında hiçbir değişiklik gözlenmemiştir. Bu polimerin kaolinitin tabakaları arasına girmediğini ancak kaolinit partikülleri yüzeyine kaplandığını ve kristalin yapıyı değiştirmediğini göstermektedir. Kaolinitin temel aralığına karşılık gelen  $2\theta = 14,64^\circ$ 'deki karakteristik bantı gözlenmiştir. POA/kaolinit kompozitinde ise bu bantın mevcut olduğu ancak kaolinite kaplanan polimerden dolayı oluşan düşük saçılmayla şiddetinin düştüğü gözlenmiştir.

9. FTIR spektrumlarına bakıldığında,  $3694$ ,  $3667$  ve  $3650 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar kaolinitin tabakalı yapısının yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarını gösterir. Bunlar sırasıyla iç-yüz hidroksili, dış-yüz hidroksili ve absorplanmış suyun karakteristik titreşim bantlarıdır.  $3622 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bant ise kaolinit matriksi içerisine gömülmüş hidroksil gruplarına yani içteki hidroksil grubuna dayanmaktadır.  $1032$  ve  $1010 \text{ cm}^{-1}$ 'deki 2 şiddetli gerilmeler kaolinitin iç düzlem Si-O-Si titreşimini gösterir.  $1103 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bant kaolinitte bulunan Si-O gerilmesidir.  $470 \text{ cm}^{-1}$ 'deki karakteristik bant ise Si-O-Al gerilme titreşimi ile ilgilidir.  $\text{HNO}_3$  ile dolanmış POA'nın FTIR spektrumuna göre, simetrik olmayan  $\text{C}_6$  halkası gerilme durumuna ait  $1500$  ve  $1600 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyu etrafındaki iki bantın varlığı ile polimerin amin ve imin birimlerinden oluştuğunu açıkça göstermektedir. C=N ve C=C gerilme durumları kinon ve benzoid halkaları için  $1577$  ve  $1488 \text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında meydana gelir.  $1255$  ve  $1008 \text{ cm}^{-1}$  deki bantlar POA'deki o-metoksi grubunun varlığını belirtir. Yaklaşık  $1205 \text{ cm}^{-1}$  deki bant, POA üzerine elektronların delokalizasyon derecesinin ölçüsü olarak nitelendirilir. Yaklaşık  $803 \text{ cm}^{-1}$  deki bant ise orto-süstitüe benzen halkasına işaret etmektedir. POA/kaolinit kompozitinin FTIR spektrumunda ise saf POA'nın ve kaolinitin ana karakteristik bantlarının belirdiği görülebilmektedir.

10. Doplanmış POA, saf kaolinit ve %37 POA içeren kompozitin  $30^\circ\text{C}$  ve  $900^\circ\text{C}$  arasında elde edilen terogramlarına bakıldığında, saf kaolinitin termogramına göre  $65^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan  $\sim 2\%$  lik ilk ve küçük kütle kaybı su moleküllerinin küçük bir miktarının ve yüzeye adsorplanması mümkün olan diğer uçucuların uzaklaşması ile ilgilidir.  $500^\circ\text{C}$  civarlarında metakaolinitin oluşumunun sonuçlanması ile kristal yapının endotermal dehidrosilasyonu ile ilgili olarak  $\sim 13,8\%$  lik ikinci kütle kaybı gözlenmiştir. Kaolinitin  $900^\circ\text{C}$ 'deki toplam kütle kaybı  $14\%$ 'tür. POA'nın termal

davranışı polianilininkine benzerdir ve 3 aşamalı bozunma yapısı sunmaktadır. Birinci aşamada yaklaşık oda sıcaklığından başlayıp 110 °C'ye kadarki kütle kaybı polimer matrisi içerisindeki su moleküllerinin / nemin kaybindan dolaydır. İkinci aşamada 110 °C'den 320 °C'ye kadar gözlenen kayıp polimer zincirlerinden dopantın kaybolmasına (dedoping) bağlanmaktadır. Üçüncü adım 320 °C'den sonraki kayıp degradasyonun (bozunma) tamamlanmasından ve polimer iskeletinin parçalanmasından kaynaklanmaktadır. HNO<sub>3</sub> ile dop edilmiş POA'nin 900 °C'ye kadar olan toplam kütle kaybı ~ % 90'dır. Saf kaolinit ve HNO<sub>3</sub> dop edilmiş POA aynı sıcaklıkta sırasıyla %14 ve %90 oranlarında kütlelerini kaybederlerken kompozit 900 °C'de %35'lik kütle kaybetmiştir. Örneklerin parçalanma sıcaklıkları karşılaştırılırsa; kaolinit ve POA'nin parçalanmaya sırasıyla 430 °C ve 320 °C'de başladığı, kompozitin ise 370 °C'de başladığı görülmektedir. TGA profilinde, POA'ye kıyasla kompozit için daha yüksek bozunma sıcaklığının gözlenmesi; örneğin termal kararlılığının arttığı bir göstergesi niteliğindedir

11. Kolay sentezlenebilmesinden ve iyi derecede nem ve sıcaklık algılama özelliğinden dolayı POA/kaolinit kompoziti sensör uygulamaları için aday olabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Ulcay, Y., Akyol, M. ve Gemci, R. (2002). Polimer Esaslı Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Arabirim Mukavemeti Üzerine Farklı Kür Metotlarının Etkisinin İncelenmesi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, Sayı 1, Cilt 7.
- [2] Eserci, D. (2007). Alümina, Zirkonya ve Alümina-Zirkonya Kompozit Malzeme Üretimi, Karakterizasyonu ve Etkin Difüzyon Sabitinin Bulunması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [3] Singla, M., L., Awasthi, S. and Srivastava, A. (2007). Humidity sensing; using polyaniline/Mn3O4 composite doped with organic/inorganic acids, Sensors and Actuators B, Vol. 127, 580–585.
- [4] Adhikari, B. and Majumdar, S. (2004). Polymers in sensor applications, Prog. Polym. Sci., Vol. 29, 699–766.
- [5] Stroeve, P., KE, Y.C. (2005). Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites, Elsevier, USA.
- [6] Elbokl, T., A. and Detellier, C. (2006), Aluminosilicate nanohybrid materials. Intercalation of polystyrene in kaolinite, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 67, 950–955.
- [7] Duran, N., G., Karakışla, M., Aksu, L. and Saçak, M. (2009), Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties, Materials Chemistry and Physics, Vol. 118, 93–98.
- [8] Oğuz, İ. (2005). İletken Polimer/Kırmızı Çamur Nanokompozitlerinin Kimyasal Yöntemle Hazırlanması Ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [9] Katalizör Popüler Kimya Dergisi, 2008, Yıl 1, Sayı 2, Sayfa: 15-21.
- [10] Erişti, Ç. (2006). Poliinden/Kaolin İletken Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektroeolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [11] Türkaslan, B., E. (2006), İletken Polimer-Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Bu Kompozitlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

- [12] Toptaş, N. (2006), Anilin Ve Poliakrilonitril Kullanarak Kimyasal Polimerizasyon Yöntemi İle İletken Kompozit Lif Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [13] Kutanis, S. (2002), Poli(etilen teraftalat) Dokumalar üzerine Anilinin Kimyasal polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [14] Yalçınkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B. ve Erbil, M. (2007), Pirol-o-Anisidin-o-Toluidin Ter Polimerinin Yumuşak Çelik Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi, 21. Ulusal Kimya Kongresi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [15] Basan, S. (2001). Polimer Kimyası, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.
- [16] Özdemir, C. (1998), Poli(o-anisidin)'in Kimyasal Sentezi, Çözünürlüğü ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antakya.
- [17] Bertocello, P., Notargiacomo, A., Riley, D., J., Ram, M., K., Nicolini, C. (2003), Preparation, characterization and electrochemical properties of Nafion doped poly (ortho-anisidine) Langmuir-Schaefer films, *Electrochemistry Communications*, Vol. 5, 787-792.
- [18] Kumar, D. (2001), Poly(o-toluidine) polymer as electrochromic material, *European Polymer Journal*, Vol. 37, 1721-1725.
- [19] Kumar, D. (1999), Electrochemical and optical behaviour of conducting polymer: poly(o-toluidine)", *European Polymer Journal*, Vol. 35, 1919-1923.
- [20] Kulkarni, M., V. and Viswanath, A., K. (2005). Spectroscopic, thermal and electrical properties of sulphonic acids doped poly(o-anisidine) and their application as humidity sensor, *Sensors and Actuators B*, Vol. 107, 791–797.
- [21] Kulkarni, M., V., Viswanath, A., K. and Mulik, U.P. (2005). Studies on chemically synthesized organic acid doped poly(o-toluidine)", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 89, 1–5.
- [22] Jiang, J., Ai, L.-H. and Liu, L.-Y. (2010). Poly(aniline-co-o-toluidine)/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> composite: Preparation and characterization, *Materials Letters*, Vol. 64, 888–890.
- [23] Borole, D.D., Kapadi, U.R., Mahulikar, P.P. and Hundiware, D.G. (2006). Electrochemical synthesis and characterization of conducting copolymer: Poly(o-aniline-co-o-toluidine), *Materials Letters*, Vol. 60, 2447–2452.

- [24] Reddy, K. R., Lee, K-P., Lee, Y. and Gopalan, A., I. (2008). Facile synthesis of conducting polymer–metal hybrid nanocomposite by in situ chemical oxidative polymerization with negatively charged metal nanoparticles, *Materials Letters*, Vol. 62, 1815–1818.
- [25] Valentini, L., Bavastrello, V., SturaI, E., Armentano, I., Nicolini, C. and Kenny, J., M. (2004). Sensors for inorganic vapor detection based on carbon nanotubes and poly(o-anisidine) nanocomposite material, *Chemical Physics Letters*, Vol. 383, 617–622.
- [26] Bavastrello, V., Erokhin, V., Carrara, S., Sbrana, F., Ricci, D. and Nicolini, C. (2004). Morphology and conductivity in poly(ortho-anisidine) / carbon nanotubes nanocomposite films, *Thin Solid Films*, Vol. 468, 17– 22.
- [27] Kulkarni, M., V. and Viswanath, A., K. (2004). Comparative studies of chemically synthesized polyaniline and poly(o-toluidine) doped with p-toluene sulphonic acid, *European Polymer Journal*, Vol. 40, 379–384.
- [28] Fatuch, J., C., Soto-Oviedo, M., A., Avellaneda, C., O., Franco, M., F., Romao, W., Paoli, M., Nogueira, A., F. ( 2009), Synthesis and characterization of aniline copolymers containing carboxylic groups and their application as sensitizer and hole conductor in solar cells, *Synthetic Metals*, Vol. 159, 2348-2354.
- [29] Bernard, M., C., Goff, A., H., Arkoub, H. and Saidani, B. (2007). Characterization of substituted polyaniline films using Raman spectroscopy III. Study of a methoxylated polymer: POMA, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, 5030–5038.
- [30] Motheo, A., J., Pantoja, M., F. and Venancio, E., C. (2004). Effect of monomer ratio in the electrochemical synthesis of poly(aniline-co-o-methoxyaniline), *Solid State Ionics*, Vol. 171, 91–98.
- [31] Khan, A., A. and Khan, A. (2009). Synthesis, characterization and electrical conductivity measurement studies of poly-o-anisidine Sn(IV) phosphate [POASn(IV)P] nano-composite cation-exchange material, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 158, 92–97.
- [32] Drelinkiewicz, A., Hasik, M., Sobczak, J., W., Sobczak, E., Bernasik and A., Bielan´ska, E. (2005). Physicochemical and catalytic properties of palladium supported on poly(o-methoxyaniline), *Materials Research Bulletin*, Vol. 40 869–889.
- [33] Oral, A. (2007). Polimer Kil Nanokompozitinin Sentezi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İZMİR.

- [34] Lopes, P., C., Dias, F., A. and Silva, L., R., D. (2003). Decomposition kinetics by thermogravimetry for the intercalation of kaolin with dimethylsulphoxide, *Materials Letters*, Vol. 57, 3397– 3401.
- [35] Zhang, B., Li, Y., Pan, X., Jia, X. and Wang, X. (2007). Intercalation of acrylic acid and sodium acrylate into kaolinite and their in situ polymerization, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 68, 135–142.
- [36] Letaief, S., Elbokl, T., A. and Detellier, C. (2006). Reactivity of ionic liquids with kaolinite: Melt intersalation of ethyl pyridinium chloride in an urea-kaolinite pre-intercalate, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 302, 254–258.
- [37] Frost, L., R., Van Der Gaast, S., J., Zbik, M., Kloprogge, J., T. And Paroz, G., N. (2002), Birdwood kaolinite: a highly ordered kaolinite that is difficult to intercalate—an XRD, SEM and Raman spectroscopic study, *Applied Clay Science*, Vol. 20, 177–187.
- [38] Frost, R., L., Kristof, J., Mako, E. And Horvath, E. (2003). A DRIFT spectroscopic study of potassium acetate intercalated mechanochemically activated kaolinite, *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 59, 1183-1194.
- [39] Frost, R., L., Tran, T. and Kristof, J. (1997). FT-Raman spectroscopy of the lattice region of kaolinite and its intercalates, *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 13, 175-186.
- [40] Li, Y., Zhang, B. and Pan, X. (2008). Preparation and characterization of PMMA–kaolinite intercalation composites”, *Composites Science and Technology*, Vol. 68, 1954–1961.
- [41] Franco, F. and Ruiz Cruz, M., D. (2004). Factors influencing the intercalation degree (‘reactivity’) of kaolin minerals with potassium acetate, formamide, dimethylsulphoxide and hydrazine, *Clay Minerals*, Vol. 39, 193–205.
- [42] Komori, Y., Sugahara, Y. and Kuroda, K. (1999). Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate, *Applied Clay Science*, Vol. 15, 241–252.
- [43] Deng, Y., Norman White, G. and Dixon, J., B. (2002). Effect of Structural Stress on the Intercalation Rate of Kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 250, 379–393.
- [44] Avila, L., R., Faria, E., H., Ciuffi, K., J., Nassar, E., J., Calefi, P., S., Vicente, M., A. and Trujillano, R. (2010). New synthesis strategies for effective functionalization of

kaolinite and saponite with silylating agents, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 341, 186–193.

[45] Patakfalvi, R., Oszko, A. and Dekany, I. (2003). Synthesis and characterization of silver nanoparticle/kaolinite Composites, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 220, 45-54.

[46] Kristof, J., Frost, R.L., Felinger, A., Minka, J. (1997). FTIR spectroscopic study of intercalated kaolinite, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 410-411, 119- 122.

[47] Cabedo, L., Enrique Gimenez, E., Lagaron, J., M., Gavara, R. and Saura, J., J. (2004). Development of EVOH-kaolinite nanocomposites, *Polymer*, Vol. 45, 5233–5238.

[48] Patil, D., Seo, Y., Hwang, Y., K., Chang, J. and Patil, P. (2008). Humidity sensing properties of poly(*o*-anisidine)/WO<sub>3</sub> composites, *Sensors and Actuators B*, Vol. 128, 374–382.

[49] Patil, D., Patil, P., Seo, Y. and Hwang, Y., K. (2010). Poly(*o*-anisidine)–tin oxide nanocomposite: Synthesis, characterization and application to humidity sensing, *Sensors and Actuators B*, Vol. 148 41–48.

[50] Somani, P., R., Viswanath, A., K., Aiyer, R., C. and Radhakrishnan, S. (2001). Novel dye + solid polymer electrolyte material for optical humidity sensing, *Organic Electronics*, Vol. 2, 83-88.

[51] Çetinkaya, S., Karakışla, M., Özer, A. and Saçak, M. (2007). Conductive potassium feldspar/polyaniline composites prepared by in situ chemical polymerization, *Synthetic Metals*, Vol. 157, 702-707.

[52] Anaklı, D. (2008). Poli (2- etil anilin) – Kaolinit Kompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, SİVAS.

[53] Anaklı, D. and Çetinkaya, S. (2010). Preparation of poly(2-ethyl aniline)/kaolinite composite materials and investigation of their properties, *Current Applied Physics*, Vol. 10, 401-406.

[54] Fonseca, L.H.M., Rinaldi, A.W., Rubira, A.F., Cotica, L.F., Medeiros, S.N., Paesano, A., Santos, I.A. and Giroto, E.M. (2006). Structural, magnetic, and electrochemical properties of poly(*o*-anisidine)/maghemite thin films, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 97, 252-255.

- [55] Jiang, J., Ai, L. and Liu, A., (2009). A novel poly(o-anisidine)/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multifunctional nanocomposite: Preparation, characterization and properties, *Synthetic Metals*, G Model SYNMET-12838.
- [56] Wang, Y., Lee, B., Chang, K., Chiu, H., Lin, F. and Lin, C. (2007). Characterization, fluoride release and recharge properties of polymer-kaolinite nanocomposite resins, *Composites Science and Technology*, Vol. 67, 3409–3416.
- [57] Elbokl, T., A. and Detellier, C. (2008). Intercalation of cyclic imides in kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 323, 338–348.
- [58] ZUO, F., Angelopoulos, M., MacDiarmid, A. G. and Epstein, A. J., (1987). Transport studies of protonated emeraldine polymer: A granular polymeric metal system. *Phys. Rev. B.*, Vol. 36, 3475-3476.
- [59] Kobayashi, A., Ishikawa, H., Amano, K., Satoh, M. and Hasegawa, E. (1993). Electrical conductivity of annealed polyaniline, *J. Appl. Phys.*, Vol. 74, 296-299.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel bilgiler

Adı Soyadı Filiz BEKTAŞ  
Doğum Yeri ve Tarihi Balıkesir, 12/02/1986  
Medeni Hali Bekar  
Yabancı Dil İngilizce  
İletişim Adresi 119/23 sok. No:36 Bornova / İZMİR  
E-posta Adresi [filizbektas35@hotmail.com](mailto:filizbektas35@hotmail.com)

### Eğitim ve Akademik Durumu

Lise Suphi Koyuncuoğlu Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı Bölüm),  
2003  
Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2008  
Yüksek Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, Devam ediyorum.