

POLİ(2-ETİL ANİLİN)-KAOLİNİT
MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Duygu ANAKLI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
2008

T.C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

POLİ(2- ETİL ANİLİN)-KAOLİNİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI
VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Duygu ANAKLI

Yüksek Lisans Tezi

Danışman:
Yrd. Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

MART-2008

SİVAS

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan:

Üye:

Üye:

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen Öğretim Üyelerine ait olduğunu onaylarım,

...../...../2008

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. H.Hüseyin BAŞIBÜYÜK

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Kaynak Araştırması.....	3
2. KURAMSAL TEMELLER	8
2.1. İletken Polimerler.....	8
2.1.1. İletken polimerlerin yapısı	10
2.1.2. İletken polimerlerin kullanım alanları.....	12
2.1.2.1. Sensörlerde.....	12
2.1.2.2. Şarj olabilen pil yapımında.....	13
2.1.2.3. İyon seçici elektrotlarda.....	14
2.1.2.4. Elektronik aletlerde.....	14
2.1.2.5. Fotokimyasal hücrelerde.....	14
2.1.2.6. Korozyon önlemede.....	15
2.1.2.7. İletken lif yapımında	15
2.1.2.8. Diğer Kullanım Alanları.....	16
2.2. İletkenlik Ölçüm Teknikleri	17
2.2.1. İki nokta tekniği (two probe).....	17
2.2.2. Dört nokta tekniği (four probe).....	17
2.3. Polianilin	18
2.3.1. Polianilin'in iletkenliği.....	23
2.3.2. Polianilin'in doplanan yapısı	23
2.3.3. Polianilin'in doplama sırasında iletkenliği.....	24
2.3.4. Polianilin'in işlenmesi.....	24
2.3.5. Polianilin-silikat nanokompozitleri.....	25
2.4. Kompozit Malzemeler.....	26
2.4.1. Kompozit teknolojisinin gelişimi.....	26
2.4.2. Kompozit malzemelerin avantajları ve dezavantajları.....	27

2.4.3. Kompozit türleri ve sınıflandırılması.....	27
2.4.3.1. Polimerik kompozitler.....	28
2.4.3.2. Metal matrisli kompozitler.....	28
2.4.3.3. Seramik kompozitler.....	29
2.5. Nanokompozitler.....	29
2.5.1. Tabakalı silikatların yapısı ve özellikleri	29
2.5.1.1. Asıl kil minerallerinden olan kaolinin kristal yapısı.....	35
2.5.2. Polimer- tabakalı silikat nanokompozitleri.....	36
2.5.2.1. Polimer-tabakalı silikat nanokompozit tipleri.....	37
2.5.3. Nanokompozitlerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler.....	39
2.5.4. Polimer-tabakalı silikat nanokompozit hazırlama metodları ve morfolojik çalışmalar.....	41
2.5.4.1. Çözültüden ön-polimer hazırlama metodu (polimerin interkalasyonu)...	41
2.5.4.2. Yerinde (in- situ) interkalatif polimerizasyon metodu.....	42
2.5.4.3. Eriyik interkalasyon (melt intercalation) metodu.....	43
2.5.5. Polimer-tabakalı silikat nanokompozit özellikleri.....	44
2.5.5.1. Mekanik özellikler.....	45
3. MATERYAL ve METOD.....	46
3.1. Materyaller.....	46
3.2. Metodlar.....	47
3.2.1. Kompozit hazırlama koşullarının kompozitin içerdiği PEAn miktarı ve kompozitin yüzey direnci üzerine etkisi.....	48
3.2.1.1. Yükseltgen türünün etkisi.....	48
3.2.1.2. Yükseltgen derişiminin etkisi.....	49
3.2.1.3. Monomer derişimi ve polimerizasyon süresinin etkisi.....	49
3.2.1.4. Yükseltgen derişimi ve polimerizasyon süresinin etkisi.....	49
3.2.1.5. Polimerizasyon sıcaklığının ve süresinin etkisi.....	49
3.3. Karakterizasyon.....	49
3.3.1. Direnç ölçümleri.....	49
3.3.2. Mikrosertlik ölçümleri.....	50
3.3.3. Fourier transform infrared spektrometre (FTIR).....	50
3.3.4. Termogravimetrik analiz (TGA) ve difreansiyel termal analiz (DTA).....	50
3.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	50
3.3.6. X-ışını kırınım difraksiyonu (XRD).....	50
4. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMALAR	53
4.1. Kaolinit/PEAn Kompozit Yapısına Katılan PEAn Miktarı ve Kompozitin İletkenlikleri Üzerine Polimerizasyon Koşullarının Etkisinin İncelenmesi.....	53

4.1.1. Yükseltgen türünün etkisi.....	53
4.1.2. Yükseltgen derişiminin etkisi.....	54
4.1.3. Etilanilin derişiminin etkisi.....	56
4.1.4. Monomer derişimi ve polimerizasyon süresinin etkisi.....	57
4.1.5. Yükseltgen derişimi ve polimerizasyon süresinin etkisi.....	59
4.1.6. Polimerizasyon sıcaklığı ve süresinin etkisi.....	61
4.1.7. Mikrosertlik değerlerinin etkisi.....	63
4.2. Kaolinit / PEAn Kompozitlerin Karakterizasyonu.....	64
4.2.1. X-ışını kırınım difraksiyonu.....	64
4.2.2. FTIR spektrumları.....	66
4.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları.....	68
4.2.4. DTA analizleri.....	70
4.2.5. SEM İle yüzey incelemeleri.....	72
5. SONUÇ	77
6. KAYNAKLAR	81
7. ÖZGEÇMİŞ	86

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİ (2- ETİL ANİLİN) – KAOLİNİT KOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Duygu ANAKLI

Cumhuriyet Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç Dr. Sevil ÇETİNKAYA

Bu çalışmada, iletken poli (2-etil anilin) (PEAn) - kaolinit kompozitleri kaolinit partikülleri varlığında asidik sıvı ortamda potasyum kromat yükseltgeni kullanılarak 2-etil anilinin kimyasal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Hazırlanan iletken poli (2-etil anilin) - kaolinit kompozitinin içerdiği PEAn miktarı ve kompozit iletkenliği üzerine yükseltgen derişimi, monomer derişimi, polimerizasyon süresi ve polimerizasyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin karakterizasyonu XRD, FTIR, TGA / DTA ve SEM teknikleri kullanılarak yapılmış, iletkenliğe karşı yüzey direnci ve mikrosertlik özellikleri incelenmiştir.

SEM analiz yöntemiyle yapılan incelemeler sonucunda kaolinit yüzeyinin polimerle kaplandığı ve hammaddeleri ile karşılaştırıldığında hazırlanan kompozitlerin özelliklerinin geliştirilmiş olduğu gözlenmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçları da hazırlanan kompozitin termal kararlılığının saf polimerden daha iyi olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler : Poli (2-etil-anilin), Kaolinit, İletken Polimer, Kompozit

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION OF POLY(2-ETHYL ANILINE) / KAOLINITE COMPOSITE
MATERIALS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Duygu ANAKLI

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assistant Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

In this work, conductive poly (2-ethyl aniline) (PEAn) - kaolinite composites were prepared by the chemical polymerization of 2- ethyl aniline in the presence of kaolinite particles using potassium chromate oxidant in an aqueous acidic medium. The effects of oxidant, and monomer concentrations, polymerization time and polymerization temperature on the conductivity and (PEAn) amount of the prepared (PEAn)-kaolinite composites were investigated. Characterization of prepared composites was performed by XRD, FTIR, TGA / DTA and SEM techniques. The surface resistance against conductivity and microhardness properties of these composites were investigated.

SEM analysis study exhibited that surfaces of kaolinite particles were covered by polymer and the prepared composites had improved properties as compared with the raw materials. In addition, thermogravimetric analysis stated that thermal stability of the prepared composite was higher than that of pure polymer material.

Keywords : Poly (2- ethylaniline), Kaolinite, Conducting Polymer, Composite

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının başlangıcından sonuna kadar ilgi, desteklerini benden esirgemeyen ve bilimsel katkılarıyla yol gösteren Danışman Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA 'ya teşekkür ve saygılarımı sunarım. Ayrıca tezin tamamlanmasında büyük emeği geçen Araş. Gör. Ali Özer'e ve desteğiyle her zaman yanımda olduğunu hissettiren Semih Kaya'ya da teşekkür ederim.

Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde tüm tez çalışması boyunca katkılarını gördüğüm tüm hocalarıma, çalışmam boyunca manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1. Eşlenik çift bağ	11
Şekil 2. Poliasetilen zinciri boyunca elektron hareketi.....	11
Şekil 3. Dört uçlu aletin şekli.....	17
Şekil 4. Polianilin'in asıl yapısı.....	19
Şekil 5. İletken polianilin olan emeraldin tuzu, bazlarla işleminden geçirildiğinde iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına dönüşür.....	20
Şekil 6. Saf halde PANI'nın yapısı.....	23
Şekil 7. Doplanan PANI için 4-halka BQ transformasyon modeli.....	24
Şekil 8. Uzun zincirlerle beraber bazı hidrofilik doplama ajanlarının yapısı.....	25
Şekil 9. Kompozit türleri.....	31
Şekil 10. a) Tetrahedral birim b) Silikat tabakaları.....	32
Şekil 11. a) Oktahedral birim b) Alümina tabakası.....	33
Şekil 12. Tabakalı silikatların yapısı.....	34
Şekil 13. Simektit grubu, 2:1 yapılı killerin atomik yapılarının ve kristal yapılarının gösterimi.....	34
Şekil 14. Kaolinin diyagram şeklinde olan taslağı.....	35
Şekil 15. Termodinamik olarak sabit olan 3 değişik polimer-kil nanokompozit tipi.....	37
Şekil 16. a) Konvansiyonel faz-ayrılmış nanokompozit (flocculated) b) aralanmış sıralı tabakalı nanokompozit (intercalated nanokompozit) c) dağılmış tabaka yapılı nanokompozit (exfoliated).....	39
Şekil 17. 3 değişik polimer türünün WAXD şekilleri ve TEM resimleri.....	40
Şekil 18. Çözeltide harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü.....	42
Şekil 19. Eş-anlı (in-situ) polimerizasyon metodunun şematik gösterimi.....	43
Şekil 20. Eriyikte harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü...	44
Şekil 21. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinin XRD analizi.....	51
Şekil 22. Nanokompozitlerin yapılarına göre XRD grafikleri.....	52
Şekil 23. Yükseltgen (K_2CrO_4) derişimi ile kaolinit / PEAn kompozitinin içerdiği PEAn miktarının değişimi.....	55
Şekil 24. Yükseltgen (K_2CrO_4) derişimi ile kaolinit / PEAn kompozitin iletkenliklerin değişimi.....	55
Şekil 25. EAn derişimi ile kaolinit / PEAn kompozitinin içerdiği PEAn miktarının değişimi.....	56
Şekil 26. EAn derişimi ile kaolinit / PEAn kompozitinin içerdiği kompozitin iletkenliklerinin değişimi.....	57
Şekil 27. Zaman ve monomer (EAn) derişiminin fonksiyonu olarak kaolinit / PEAn	

kompozitinin içerdiği PEAn miktarının değişimi.....	58
Şekil 28. Zaman ve monomer (EAn) derişiminin fonksiyonu olarak kaolinit / PEAn kompozitinin iletkenliklerinin değişimi.....	59
Şekil 29. Zaman ve yükseltgen (K_2CrO_4) derişiminin fonksiyonu olarak kaolinit / PEAn kompozitinin içerdiği PEAn miktarının değişimi.....	60
Şekil 30. Zaman ve yükseltgen (K_2CrO_4) derişiminin fonksiyonu olarak kaolinit / PEAn kompozitin iletkenliklerinin değişimi.....	61
Şekil 31. Sıcaklık ve zamanla kaolinit / PEAn kompozitin içerdiği PEAn miktarının değişimi.....	62
Şekil 32. Sıcaklık ve zamanla kaolinit / PEAn kompozitin iletkenliklerinin değişimi.....	63
Şekil 33. Kaolinit / PEAn kompozitinin mikrosertlik değerlerinin yüzde PEAn miktarı ile değişimi.....	64
Şekil 34. a) Saf kaolinit b) Saf PEAn ve c) %37 PEAn içeren PEAn/kaolinit kompoziti için XRD grafikleri.....	65
Şekil 35. a) Saf PEAn b) Saf Kaolin ve c) %37 PEAn içeren PEAn/kaolinit kompoziti için FTIR grafikleri.....	67
Şekil 36. (a) Saf kaolinitin (b) saf PEAn ve (c) %37 PEAn içeren PEAn/kaolinit kompozitinin TGA termogramları.....	69
Şekil 37. (a) Saf kaolinitin, (b) saf PEAn ve (c) %37 PEAn içeren PEAn/kaolinit kompozitinin DTA termogramları.....	71
Şekil 38. Taramalı elektron mikroskobunda (a) Saf kaolinitin 4000, (b) %37 PEAn içeren PEAn//kaolinit kompozitinin 4000 büyütmede çekilen mikrografikleri.....	73
Şekil 39. Taramalı elektron mikroskobunda (a) Saf kaolinitin 8000, (b) %37 PEAn içeren PEAn//kaolinit kompozitinin 8000 büyütmede çekilen mikrografikleri.....	74
Şekil 40. Taramalı elektron mikroskobunda (a) Saf kaolinitin 16000, (b) %37 PEAn içeren PEAn//kaolinit kompozitinin 16000 büyütmede çekilen mikrografikleri.....	75
Şekil 41. Taramalı elektron mikroskobunda (a) Saf kaolinitin 32000, (b) %37 PEAn içeren PEAn//kaolinit kompozitinin 32000 büyütmede çekilen mikrografikleri.....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.Eşlenik çift bağlı yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri.....	9
Çizelge 2. Bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri.....	10
Çizelge 3. <i>Ormecon</i> ticari adıyla üretilen polianilin özelliikleri.....	21
Çizelge 4. Kullanılan kaolinitin özellikleri.....	47
Çizelge 5. Farklı yükseltgen türlerinde hazırlanan PEAn/kaolinit kompozitinin içerdikleri PEAn miktarının ve iletkenliklerinin değişimi.....	54

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

PPy	Polipirol
PET	Poli(etilen teraftalat)
PAn	Polianilin
PEAn	Polietilanilin
PA	Poliasetilen
PP	Polipropilen
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PMMA	Polimetilmetakrilat
POT	Poli(<i>o</i> -toluidin)
PTh	Politiyofen
PVC	Poli(vinil klorür)
PVDF	Poli(vinilidenflorür)
PI	Poliimit
PDMS	Poli(dimetilsilioksan)
APS	Amonyum persülfat
SEBS	Stiren-b-etilen-b-bütülen-b-stiren
CSA	Kafursülfonik asidi
PDMS	Poli(dimetil silioksan)
HCl	Hidroklorik asit
HNO ₃	Nitrik asit
HClO ₄	Perklorik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
CH ₃ COOH	Asetik asit
K ₂ S ₂ O ₈	Potasyum persülfat
K ₂ Cr ₂ O ₇	Potasyum bikromat
FeCl ₃	Demir klorür
KMnO ₄	Potasyum permanganat
CrO ₃	Krom trioksit
KIO ₃	Potasyum iyodat
CCl ₄	Karbontetraklorür
DBSA	Dedosilbenzensülfonik asit
DMF	Dimetilformamid
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termal gravimetrik analiz
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
DTA	Diferansiyel termal analiz
XRD	X-ışını kırınım difraksiyonu
TEM	Transmission electron micrographic
WAXD	Wide angle X-Ray diffraction
PNC	Polimerik nanokompozit
DP	Polimerleşme derecesi
PAn	Polianilin

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION OF POLY(2-ETHYL ANILINE) / KAOLINITE COMPOSITE MATERIALS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Duygu ANAKLI

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assistant Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

In this work, conductive poly (2-ethyl aniline) (PEAn) - kaolinite composites were prepared by the chemical polymerization of 2- ethyl aniline in the presence of kaolinite particles using potassium chromate oxidant in an aqueous acidic medium. The effects of oxidant, and monomer concentrations, polymerization time and polymerization temperature on the conductivity and (PEAn) amount of the prepared (PEAn)-kaolinite composites were investigated. Characterization of prepared composites was performed by XRD, FTIR, TGA / DTA and SEM techniques. The surface resistance against conductivity and microhardness properties of these composites were investigated.

SEM analysis study exhibited that surfaces of kaolinite particles were covered by polymer and the prepared composites had improved properties as compared with the raw materials. In addition, thermogravimetric analysis stated that thermal stability of the prepared composite was higher than that of pure polymer material.

***Keywords :* Poly (2- ethyl aniline), Kaolinite, Conducting Polymer, Composite**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİ (2- ETİL ANİLİN) – KAOLİNİT KOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Duygu ANAKLI

Cumhuriyet Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç Dr. Sevil ÇETİNKAYA

Bu çalışmada, iletken poli (2-etil anilin) (PEAn) - kaolinit kompozitleri kaolinit partikülleri varlığında asidik sıvı ortamda potasyum kromat yükseltgeni kullanılarak 2-etil anilinin kimyasal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Hazırlanan iletken poli (2-etil anilin) - kaolinit kompozitinin içerdiği PEAn miktarı ve kompozit iletkenliği üzerine yükseltgen derişimi, monomer derişimi, polimerizasyon süresi ve polimerizasyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin karakterizasyonu XRD, FTIR, TGA / DTA ve SEM teknikleri kullanılarak yapılmış, iletkenliğe karşı yüzey direnci ve mikrosertlik özellikleri incelenmiştir.

SEM analiz yöntemiyle yapılan incelemeler sonucunda kaolinit yüzeyinin polimerle kaplandığı ve hammaddeleri ile karşılaştırıldığında hazırlanan kompozitlerin özelliklerinin geliştirilmiş olduğu gözlenmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçları da hazırlanan kompozitin termal kararlılığının saf polimerden daha iyi olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler : Poli (2-etil-anilin), Kaolinit, İletken Polimer, Kompozit

1. GİRİŞ

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde, bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Pişkin, 1987).

Polimerik sistemler termal kararlılık, düşük yoğunluk ve kolay elde edilebilirlik gibi avantajlarına dayanılarak sıklıkla tercih edilmektedirler (Kim ve Ark., 1999). İletken polimerler elektrik iletim ve dağıtım malzemelerinde; elektronik devrelerde resistör, kapasitör ve diod olarak, pillerde, mikro elektronikte, elektromanyetik girişim kalkanlarını kaplamada, mikromakinalarda kullanılabilir (Pandey ve Ark., 1993). Son yıllardaysa elektriksel iletkenliğe sahip polimerler, elektriksel ışın aletleri, korozyon engelleyiciler ve kimyasal sensörler, katalizörler, yükseltgenme-indirgenme kondensatörleri olarak kullanıldıkları için her zaman dikkat çekmişlerdir (Malinauskas, 2001). İletken polimerleri potansiyel olarak geniş bir uygulama alanında çekici kılan karakteristik özellikleri güçlü bir şekilde yapay prosedürlere, dopantın türüne, morfolojisine ve diğer değişkenlere bağlıdır (Lee ve Char, 2002). Örneğin polipirol katı hal transistörü olarak kullanılmıştır. Benzer şekilde elektriksel iletkenliğe sahip polianilin yakıt hücreleri doldurulabilir pillerde uygulamaları teknolojiye yer almaktadır.

Polianilin (PANI), iletken polimerler arasında, kimyasal olarak sentezlenmesi ve yüksek çevresel kararlılığından dolayı çalışılan, en önemli polimerlerden birisidir. (Wu ve Ark., 1995). Daha da ötesi, doplanma seviyesi değiştirilerek de iletkenliği devamlı olarak ayarlanabilmektedir (Yılmaz ve Ark., 2006). Ancak, PANI'nın düşük termal kararlılığı ve zor işlenebilirliğinin, bu elektriksel iletken polimerlerin uygulanabilirliği için, üstesinden gelinmesi gerekmektedir (Wu ve Ark., 1995). PANI matrisleri içindeki inorganik yarı iletken nanopartiküllerin birleşmesinin, yine elektronik özellikleri dolayısıyla ilgilenilen modifiye edilmiş özellikleriyle birlikte materyallerle sonuçlanması beklenmektedir. Ayrıca, zaten PANI'nın erimeden önce ayrışması ve güçlü asitler ile N- metil pirolidin (NMP) dışında yaygın çözücülerde çözünmemesinden dolayı kendisi zor işlenebilir bir materyaldir. Bu da nanokompozitin bilinen yöntemlerle, polimer çözeltisi ya da eritme yoluyla olduğu gibi, fabrikasyonunu sınırlamaktadır (Chandranthi ve Careem, 2002). Böylece, FeOCl (Wu ve Ark., 1995), MoO₃ (Bissessur ve Ark., 1993), V₂O₅ ve kil mineralleri (Wu ve Ark., 2000; Kim ve Ark., 2001; Yang ve Ark., 2003; Jia ve Ark., Yoshimoto ve Ark., 2004) gibi çeşitli tabakalı materyallerle PANI'nın oluşturduğu yeni özellikli nanokompozitler ve bunların hazırlanması üzerine birçok çalışma yayınlanmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin bu özellikleri, saf polimerlerden çok farklıdır. Bu farklılıktan dolayı elde edilen nanokompozitlerin kullanım alanları genişletilmiştir. Son on yılda, tabakalı materyallerin ara tabakalarına polimerlerin girmesi büyük önem kazanmıştır. Çünkü, polianilin moleküllerinin hapsedilmesi ile yük taşıma hareketliliğinin artması beklenmektedir (Liu ve Gong, 1999; Mehrotra ve Giannelis, 1999; Xiao ve Ark., 2000; Wu ve Ark., 2000; Robson ve Claudio, 2003; Du ve Ark., 2004).

Gelecek vadeden nanokompozit sistemlerden en önemlileri organik polimerlere dayalı hibridler ve tabakalı silikatlar olacaktır. İletken polimer – kil nanokompozitleri hazırlamak için en yaygın kullanılan metod tabakalı bir konağın içine monomer interkalasyonudur ve bunu da yerinde interkalatif polimerizasyon takip etmektedir. Tabakalı silikat, bir monomer içeren çözeltiyle şişirilmekte ve böylece interkale olmuş tabakalar arasında polimer oluşumu oksidatif ajan eklenerek meydana gelebilmektedir.

Birçok polimerik nanokompozitler, bir çözücü sistemi altında çoğunlukla bu yöntemle hazırlanmaktadır, fakat bu sistem monomer ve kil için birbiriyle uyumlu çözücü sisteminin her zaman uygun olmamasından dolayı, biraz kısıtlıdır (Yoshimoto ve Ark., 2005). Bir iletken polimer/kil nanokompozit sistemi, koloidal kararlılık ya da mekanik gerilim gibi mühendisliğe uygulanabilirliğinin ya da iyi termal, çevresel özellikler ile polipirol (PPy) ve polianilin (PANI) gibi saf iletken polimerlerin üzerine elektriksel iletkenliği de içeren fiziksel özelliklerin geliştirilmesi amacıyla tanıtılmıştır.

Tabakalı konaklarda polimer interkalasyonu, polimer/kil nanokompozitlerinin nanofaz organik- inorganik hibritlerini sentezlemede açığa çıkarılmışlardır ve genellikle ticari saf polimerlerle ya da uygun kompozitlerle karşılaştırıldığında çözücü direnci, iyonik iletkenlik, optik özellikler, ısı direnci, çekme modülü ve dayanıklılığı, indirgenmiş gaz geçirgenliği ve alevlenebilirliği gibi üst düzeyde fiziksel ve mekanik özellikler göstermektedirler. Kilin içsel galerisindeki inorganik olarak kısıtlayıcı çevre; polimer yapısında, özelliklerinde ve elektriksel iletim mekanizmalarında belirgin bir etki göstermektedir. İletken polimer/kil nanokompozit sistemi de, iletken polimerlerin fiziksel özelliklerini ya da uygulanabilirliğini geliştirmek adına ortaya çıkarılmışlardır. Bu da yalnızca daha iyi işlenebilirliği arttırmakla kalmamakta aynı zamanda karakteristiğini de arttırmaktadır. Nanaokompozit materyallerin fabrikasyonu ileri elektrokromik devreler, elektromanyetik, mekanik, termal ve kimyasal algılama uygulamaları için yüksek potansiyel göstermektedir (Sung ve Choi, 2004). Poli(anilin) / Na⁺ - montmorillonit (MMT) ile elde edilen kompozitin termal bozunmasının, saf poli(anilin)'in (PANI) ve basit bir poli(anilin) / Na⁺ - montmorillonit termal bozunmasından daha kararlı olduğu görülmüştür (Lee ve Char, 2002). Bunun nedeni poli (anilin) / Na⁺-montmorillonit'in nanotabakaları, iç tabaka boşluğundaki PANI'nın bozunmasında bariyer görevi görmüş ve özellikle de nanokompozitteki uçucu bozunma ürünlerinin engellenmesiyle ilişkili olduğu düşünülmüştür. Nanokompozit içindeki Na⁺-montmorillonit miktarının artmasıyla daha baskın duruma gelen silikatın oluşumuyla koruyucu etkinin indüklenmiş olduğu da dikkat çekmiştir. Tabakalı materyaller kullanılarak hazırlanan polimer nanokompozitlerin yüksek polimerleşmeye, termal kararlılığa, saf polimerler ile karşılaştırıldığında gelişmiş mekaniksel özelliklere sahip olacağı beklenmektedir (Yoshimoto ve Ark., 2004). Yapılan bir çalışmada, hazırlanan PANI / MMT nanokompoziti mekanik- kimyasal yöntemle hazırlanmış ve XRD, FTIR, TG-DTA yöntemleriyle de karakterizasyonu yapılmıştır.

Hazırlanan nanokompozitlerin ısı kararlılığının, saf PANI' ninkinden yüksek olduğu görülmüştür (Yoshimoto ve Ark., 2004).

Bu çalışmada, kaolinit ve 2-etil anilin kullanarak kimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken kompozit hazırlanması ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. İletken poli (2-etil anilin) / kaolinit kompozitleri kaolinit partiküleri varlığında asidik sıvı ortamda potasyum kromat yükseltgeni kullanılarak etilanilin kimyasal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Sentezlenen poli (2-etil anilin) / kaolinit kompozitinin içerdiği poli (2-etil anilin) miktarı ve kompozit iletkenliği üzerine yükseltgen derişimi, etilanilin derişimi, polimerizasyon süresinin ve monomer derişiminin etkisi, polimerizasyon süresinin ve yükseltgen derişiminin etkisi, polimerizasyon sıcaklığının ve süresinin etkisi gibi polimerizasyon koşullarının etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin yüzey direnci ve mikrosertlik değerleri gibi fiziksel özelliklerindeki değişimler incelenerek, kaolinit/PEAn kompozitlerinin karakterizasyonu XRD, FTIR, TGA/DTA ve SEM teknikleri ile yapılmıştır.

1.1. Kaynak Araştırması

Mallikarjuna ve Ark. (2004) yaptıkları çalışmada; iletken polimerlerin metal oksit nanopartiküllerle birleştirildiklerinde PNCs (polimerik nanokompozitler) üretilebilmekte olduğunu ve üretilen bu kompozitlerin özelliklerinin polimer matrisi içindeki metal oksitün kompozisyonuna bağlı olarak değişim gösterdiklerini gözlemlemişlerdir. Bazı çalışmalar, PANI/polimer karışımlarının kısmen kristalimsi PANI içinde dielektrik sabitinin 10^4 'e kadar yükselteceğini göstermiştir. PANI kullanılarak çok yüksek dielektrik sabiti veren polimerik nanokompozit hazırlamada PANI, oksidan olarak amonyum persülfatın kullanıldığı anilinin yerinde polimerizasyonunda kütlece % 2, 5 ve 10 γ -Fe₂O₃ ile dağıtılmıştır. Polimer matrisinde γ -Fe₂O₃'ün miktarı arttıkça iletkenlik de çok az olarak artmaktadır, fakat saf PANI'ya göre kıyaslanırsa dielektrik sabitleri 100-150, ve bu oran γ -Fe₂O₃'e göre 20-40 kere daha fazla arttığını gözlenmiştir.

Qiu ve Ark. (2005), bu çalışmada Fe₃O₄ nanopartikülleri varlığında anilinin yerinde polimerizasyonu ile, elektriksel ve manyetik özellikleriyle beraber bir PANI / Fe₃O₄ dielektrik nanokompozit hazırlamak için ultrasonik ışınlama tekniği kullanmışlardır. Bu çalışma anilinin kimyasal oksidatif polimerizasyonuna yardım etmede kullanılmıştır. PANI / Fe₃O₄ nanokompoziti iletkenlik ve manyetik özellikler sergilemektedir. Fe₃O₄ miktarını artırmak, PANI / Fe₃O₄ kompozitinin manyetizma özelliğini artırmakta buna karşın iletkenliğini azaltmaktadır. Çalışmada anilinin polimerizasyonu amonyum persülfat varlığında başlamıştır, sonuçlara baktığımızda APS oksidanın miktarındaki artışla, PANI'nın verimi ve de iletkenliği önce artmış sonra azalmıştır. PANI'nın maksimum verim ve iletkenliği sırasıyla oksidanın aniline 2,5:1 ve 2:1 molar oranlarında gözlemlenmiştir.

Azevedo ve Ark. (2004), bu çalışmada polianilin / kil nanokompoziti sentezinde Itapuama kilinin oksidasyon özelliklerini kullanarak anilin monomerini polimerleştirmek için amonyum

persülfat ya da diğer oksitleyici ajanlardan yararlanmak yerine değişik ve ilginç bir yol göstermişlerdir. PANI / kil hibrit nanokompozitin sentezinde, asıl materyal anilin monomerinin oksidasyon özelliğini artırarak asıl katalitik materyal olarak davranmasını sağlamışlardır. XRD sonuçlarına göre, polianilin polimeri, kaolinitin (Itapuama kilinin) boşluklarının içine yerleşmiştir ve muhtemelen de nanometre boyutundaki boşlukta, sınırlı çevreye bağlı olarak genişletilmiş, zincir uygunluğuyla birlikte tek bir zincirdir.

Biswas ve Ray (1999), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve MMT varlığında sulu bir ortamda oksidatif polimerizasyonla nano boyutta bir PANI-MMT nanokompozitinin elde edilebileceğini göstermişlerdir. Kompozit, polimerik dengeleyici olan poly (N-vinil piroolidin) varlığında uygun koşullar altında, suda kararlı olarak dağılmış bir şekilde elde edilebilmektedir. Bu dağılımların esas iletkenlikleri beslemedeki ANI ya da oksidanın çeşitli miktarlarıyla kompozite yüklenen PANI'nın artan miktarlarıyla artmaktadır.

Ünal (2004), bu çalışmada nispeten ekonomik, kimyasal yüzey aktif kimyasallarla, daha verimli ve kolay ama endüstriyel anlamda uygulama şansı en yüksek ve üstün özelliklere sahip SEBS (stiren-b-etilen-b-bütülen-b-stiren)-kil (sodyum montmorillonit) nanokompozitleri oluşturmayı amaçlamaktadır. Eriyik interkalasyon ve yerinde interkalatif polimerizasyon metodu birleştirilerek alternatif bir metod denenmiştir. Araştırmacı, kil yüzeyinin ve tabakalar arası boşluğunun verimli bir biçimde modifiye edilip, uygun metotla nanokompozit sentezleme metodu bulmaya odaklanmıştır.

Yang ve Chen (2003), tarafından yapılan çalışmada daha çok anilin monomerinin kil tabakaları arasına girmesini sağlamak için itici gücü sağlamada montmorillonit çeşitli organik kationlar tarafından modifiye edilmiştir. Polianilin /kil nanokompoziti sentezlenmesi rapor edilmiştir.

Kim ve Ark. (2001), polianilin ve Na^+ - montmorillonit nanokompozitlerini, dopant ya da emülsifiye olarak (DBSA) ve kafursülfonik asidi (CSA) kullanarak emülsiyon polimerizasyon metodundan yararlanarak, inorganik kille birlikte PAN-DBSA ve PAN-CSA nanokompozit partikülleri sentezlemişlerdir.

Chandrakanthi ve Careem (2002), tarafından yapılan bu çalışmada, CdS/PANI ve Cu_2S /PANI nanokompozitleri yeni bir kimyasal metod kullanılarak sentezlenmiştir. Sonuçlar CdS ve Cu_2S 'in başarılı bir şekilde polianilin matrisine katılabileceğini ve partikül boyutlarının konsantrasyonlarının değişimiyle çeşitlendirilebileceği gösterilmiştir. CdS/PANI ile birlikte fotovoltaj cihazlar üretilmiş ve test edilmiştir, cihazların hem kısa devre akımlarının hem de açık devre voltajlarının polimer matrisinde CdS'in konsantrasyonu ile arttığı bulunmuştur.

Pang ve Ark. (2005), bu çalışmada polianilin-vanadyum oksit nanokompozit nanoplakalarını hidrotermal koşullar altındaki tabakalı V_2O_5 ile anilinin yerinde interkalasyon polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. Polianilin - vanadyum oksit nanokompozit nanoplakalarının kalınlıkları, anilin konsantrasyonundaki artışla birlikte azalmaktadır.

Kim ve Ark. (1999), PANI - Na⁺-MMT kili nanokompozit partiküllerini emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlemişlerdir. PANI-kil nanokompoziti ve bir silikon yağından meydana gelen bir ER sıvısı test edildiğinde, örneğin artan kayma oranıyla birlikte kayma geriliminin nerdeyse sabit kaldığı tipik bir ER akış eğrisi göstermiştir.

Anilin molekülleri, MMT kilinin nano-ara katmanlı boşluklarına çözücüsüz mekanik kimyasal interkalasyon yoluyla direkt olarak interkale olmuşlardır. Mekanik kimyasal öğütmenin anilin moleküllerinin kil nano - ara katmanlarına adsorpsiyonla girmesinin engellendiği görülmüştür. PANI zincirleri ise kil ara katman boşlukları arasında sentezlendiği XRD ve FTIR analizleriyle doğrulanmıştır. Polimerizasyondan sonraki bazal boşluk bırakmadaki azalış, sentezlenen PANI zincirlerinin kilin ara katman bölgelerinde paralel şekilde düzenlenebileceğini göstermektedir. Nanokompozitlerdeki PANI zincirleri için ısı kararlılık derecesinin kil levhaları dışında yerleşmiş serbest PANI zincirleriyle güçlü bir şekilde etkilendiğini ve PANI içeriğinin azaldıkça, PANI-MMT nanokompozitlerinin ısı kararlılıklarının arttığını göstermektedir (Yoshimoto ve Ark., 2005).

Grafit nanotabakalarının ve PANI / grafit nanokompozitlerinin sentezlenmesi için mikrodalga ışınlama ve sentezlenmiş genişletilebilen grafitin sonikasyon yöntemiyle kolay prosesler geliştirilmiştir. Bu nanokompozitler, grafit nanotabakalarının varlığında anilinin yerinde polimerizasyonu ile üretilebilmektedirler. Oluşan PANI/ grafit nanokompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri saf PANI'ya göre büyük ölçüde artış göstermiştir. Yalnızca ağırlıkça % 1,5 grafit nanolevhasıyla PANI/grafit nanokompozitin iletkenliğinin 33.3 S/cm olduğu ve saf PANI'dan (yaklaşık 5 S/cm) 6 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir. Saf PANI'yla karşılaştırıldığında PANI/grafit nanokompoziti ısı kararlılıkta bir gelişme göstermiştir (Du ve Ark., 2004).

Lee ve Char (2001), yaptıkları bu çalışmada, saf Na⁺-MMT nanokompozitleri içindeki PANI'nın ısı bozunma davranışını incelemişlerdir. PANI-Na⁺-MMT nanokompozitinin termal bozunması aynı oranda PANI içeren (ağırlıkça % 74.7) basit bir PANI-Na⁺-MMT karışımından daha kararlı olarak bulunmuştur. Bunun nedeni Na⁺-MMT nanotabakalarının iç tabaka boşluğundaki PANI'nın bozunmasında bariyer görevi görmüş olması ve özellikle nanokompozitteki uçucu bozunma ürünlerinin engellenmesiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Yoshimoto ve Ark. (2004), yaptıkları bu çalışmada, mekanokimyasal interkalasyon metoduyla MMT içine katılmış anilin miktarının uygun bir çözücü metodundan çok daha fazla olduğunu göstermişlerdir.

Jia ve Ark. (2002), polianilin - DBSA (dodesilbensensülfonik asit) / organik kil nanokompozitlerini yerinde interkalatif polimerizasyon metoduyla sentezlemişlerdir. XRD analizleri, PANI-DBSA moleküllerinin organik olarak modifiye edilmiş MMT kil galerilerinin içine interkale olduğunu göstermektedir, fakat işlenmemiş Na⁺-MMT kilinde aynı sonuç gözlenmemektedir.

Wu ve Ark. (2000), interkalasyon polimerizasyon metoduyla nispeten yüksek iletkenliğe sahip PANI/kil hibrit nanokompoziti sentezlemişlerdir. Hibrit nanokompozitte polianilin % 90'ından fazlası tabakalar arasına yerleştirilmiş ve nanometre boyutundaki galeride genişletilmiş zincir oluşumuyla birlikte tek bir zincir oluşmuştur.

He (2005), tarafından yapılan çalışmada; yeni bir Pickering emülsiyon yöntemiyle polianilin/nano CeO₂ kompoziti sentezlenmiştir. Kompozitlerde PANI amorf haldedir, CeO₂ nanopartikülleriye kendi kübik kristal yapılarını korumaktadırlar. Kompozit mikroküreciklerin oluşumu için olası yeni bir mekanizma önerilmiştir. Polianilin/nano CeO₂ kompozit mikroküreciklerin yeni elektrik ve fotoelektrik devrelerde uygulamalara sahip olacağı beklenmektedir.

Yoshimoto ve Ark. (2004), yaptıkları çalışmada; MMT ve sülfat anyonlarıyla doplanmış iletken PANI içeren nanokompozitleri çevreye dost mekanokimyasal sentezleme yoluyla hazırlamışlardır. XRD sonuçları, mekanokimyasal öğütmenin, uygun bir çözücü metoduyla interkale olamayacak kadar çok PANI öncüsünün interkale olmasını sağladığını ortaya çıkartmıştır. Mekanokimyasal interkalasyon yöntemi için kil tabakalarında karşıt anyonların interkale olmuş türlerin düzenini şiddetli bir şekilde etkilemektedirler ve mekanokimyasal interkalasyon anilin-SO₄ içeriğini kontrol ederek iki çeşit değişik oluşum üretmektedir. Sonuç olarak, mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile PANI-kil nanokompozitleri örneğinde olduğu gibi polimer nanokompozitlerin sentezlenmesi için umut vaat ettiği ispatlanmıştır.

Matveeva ve Ark. (1994), bu çalışmada metallerde ve metalik iletkenlik gösteren maddelerde sıcaklık artışı ile iletkenlik azalırken, yarı iletkenlerde keskin bir artış gözlemlendiğini doğrulamıştır.

Yang ve Ark. (1996), tarafından yapılan çalışmada; PAn/PP ve PPy/PP kompozitlerinin 1,5°C - 50°C sıcaklık aralığında iletkenlik değerlerinin değişimi arasında gözlenen farklılık iki örnek arasındaki atom yapılarının farklı olması ile açıklanmıştır. PAn/PP kompozitinin tanecikleri sıkıyken, PPy/PP kompoziti çok gözenekli ve gevşektir. Bu gözenekli yapı düşük sıcaklıklarda bile devamlı polimerizasyon sağlar. 1,5°C de PPy/PP kompozitinin iletkenlik değeri 6,7 S/cm iken 10°C de 5,7 S/cm, 30°C de 3,8 S/cm ve 50°C de 0,6 S/cm olarak belirlenmiştir.

Han ve Ark. (2001), kompozitin elektriksel iletkenliğinin genellikle doping düzeyine bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Belirli dereceye kadar doping düzeyinin yükselmesiyle, kompozitin elektriksel iletkenliğinin de yükseldiğini belirlemişlerdir.

Çakmak ve Ark. (2005), yaptığı çalışmalarda, PAn/PPy, poli(dimetilsilioksan) (PDMS)/PAn/PPy, PPy/PAn, PDMS/PPy/PAn iletken kompozit filmleri farklı bileşimlerde sentezleyerek özelliklerini karşılaştırmışlardır. Hem PPy hem PAn içeren filmlerde iletkenliğe başlıca katkının PPy bileşeninden geldiği belirlenmiştir. PDMS/PPy/PAn kompozit filmlerinin PDMS/PAn/PPy kompozit filmlerinden daha iletken olduğu görülmüştür.

Çakmak ve Ark. (2005), PDMS miktarı yükseldikçe, iletkenlikte hafifçe düşüş görüldüğünü doğrulamıştır. PPy/PAn kompoziti iki tane iletken bileşen içermesine rağmen, iletkenlik PPy oranı arttıkça daha çok artmaktadır. Bunun nedeni ise saf PPy'nin iletkenliğinin (1,90 S/cm) saf PAn'ın iletkenliğinden (0,25 S/cm) daha yüksek olmasıdır.

Pud ve Ark. (1998), yaptığı çalışmada, anilinin kimyasal redoks polimerizasyonundan hazırlanan iletken PAn/PET kompozit filmlerin bisfenol A polikarbonat (PC), poliimit (PI), poli(vinilidenflorür) (PVDF), polivinil klorür (PVC) karşılaştırma filmleri olarak kullanıldığını ispatlamıştır. Asit çeşidi olarak kullanılan türlerden sadece HCl ve HBr'de sonuç elde edilmiştir.

Abbati ve Ark. (2003), yaptığı çalışmada; Poliüretan/PAn iletken aşı kopolimerinin mekanik ve elektriksel özelliklerine çapraz bağlanmanın etkilerini araştırmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. İletken Polimerler

İletken polimerler metaller ve yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip polimerlerdir. Metaller ve yarı iletkenlerde doğal olarak var olmayan bazı malzeme özellikleri iletken polimerlerle kazanıldığı için iletken polimerler genellikle sentetik metal veya organik metal olarak da isimlendirilmektedir. Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görünümleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer üstün özellikleridir.

İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan eşlenik çift bağlı zincir yapısına sahip olmaları ve yapılarındaki uzun eşlenik çift bağlı zincirler nedeniyle iletkenlik özelliği göstermeleridir. Dolayısıyla sadece eşlenik çift bağlı olmuş polimerler elektriği iletebilir. Bu polimerler çok önceleri değişik metotlarla sentezlenmişler fakat iletkenliklerinin farkına varılmadığı için önemsenmemişlerdir.

İlk kez, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla, bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği anlaşılmıştır. Shirakawa sentezlediği poliasetilenin iletkenliğini katkılama (doplama) yoluyla büyük ölçüde artırarak iletken polimerlerin dikkat çekmesinde önemli bir araştırma olmuştur (İto and Shirakawa, 1974, Shirakawa et. al., 1977).

Çizelge 1'de bazı iletken polimer zincirlerinin kimyasal yapıları gösterilmiştir.



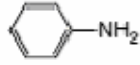

Çizelge 1. Eşlenik çift bağı yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri (Huheey, 1972)

Polimer	Yapısı
Poliasetilen	
Polipirol	
Politiyofen	
Poli-parafenilen	
Polianilin	$\left[\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH} \right]_y \left[\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=C}_6\text{H}_4\text{=N} \right]_{1-y} \right]_n$

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli (N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bunların toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. İletken polimerler içerisinde polipirol ve polianilin özel bir yeri vardır.

Aşağıdaki Çizelge 2.'de çok bilinen iletken polimerlerin monomer ve polimer yapıları verilmiştir.

Çizelge 2. Bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri

Monomer formülü	Polimer adı	Polimer yapısı
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Poliasetilen	$\left(\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$
	Poli(p-fenilen)	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$
	Politiofen	$\left[\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \right]_n$
	Polianilin	$\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \right]_n$
	Polipirol	$\left[\text{C}_4\text{H}_3\text{N} \right]_n$

Metaller; elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekanik özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluşturur. Ancak metaller polimerlerden daha ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimer gibi kolayca şekillendirilemezler.

Metallerin elektriksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek tek bir malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur.

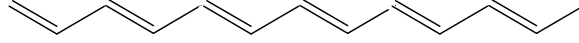
Bu amaçla yapılan ilk çalışmalar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşımdır. Bu iki yöntem polimerlere belli bir düzeyde iletkenlik kazandırır. Bu yaklaşımla hazırlanan sistemlerin iletkenlik değeri metallere göre çok düşük düzeyde kalır.

2.1.1. İletken polimerlerin yapısı

İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır.

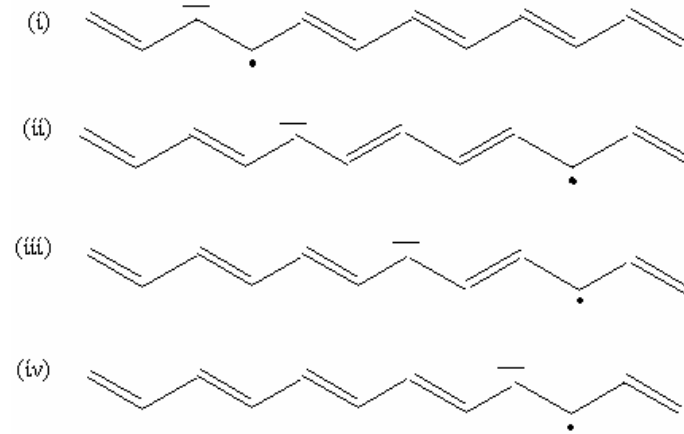
Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirde eşlenik çift bağlar bulunan polimerler sağlar. Bu koşul tek başına yeterli değildir bu nedenledir ki polieşlenik çift bağlı polimerler normal hallerinde yalıtkanlık düzeyine yakın iletkenlik gösterirler,

ancak yükseltgen ya da indirgen maddeler ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallere yarışacak düzeyde iletken polimerler elde edilebilir (Cowie, 1991).



Şekil 1. Eşlenik çift bağ

Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Dop işlemiyle (Doping) polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde eksi yüklü boşluklar oluşturulur (Şekil 2). Sentezlenen polimer, doping yardımıyla daha büyük bir iletkenliğe ulaşır. Bu iletkenlik, metallere gösterdiği iletkenliğe yakındır. İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl sağlandığı çok basit bir yaklaşımla bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler zincir boyunca yenilenerek elektrik iletir.



Şekil 2. Poliasetilen zinciri boyunca elektron hareketi

Eşlenik polimerlerdeki (polipirol gibi) doping işlevi ise aslında polimerin kısmen yükseltgenmesiyle (nadiren indirgenmesiyle) meydana gelen bir yük değişimi reaksiyonudur.

C - C tek bağına sahip yapıda sp^3 hibritleşmesi yapan karbon atomunun değerlik elektronları dört hibrit orbitaline yerleşir, bu yapılar yalıtkandır. Çünkü C-C bağındaki elektronları uyararak oldukça yüksek enerji gerektirir ve bu bileşikler oldukça geniş band aralığına sahiptirler (Huheey, 1972). Oysa sp^2 ve sp hibritleşmesinin görüldüğü C=C, C≡C bağlı bileşiklerde, hibrit orbitallerinden başka hibritleşmeye katılmayan elektron içeren p orbitalleri de bulunur. Uzun konjugasyona sahip polimerlerde p orbitallerinin düşey örtüşmeyle π bağları meydana gelir. π bağındaki π elektronları metalik iletkenliğe neden olur.

2.1.2. İletken polimerlerin kullanım alanları

İletken polimerler çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılabilirler. Özellikle, sensörler, şarj olabilen piller, fotokimyasal hücreler, elektrokromik aletler ve iyon seçici elektrotların yapımında kullanım potansiyeline sahip oldukları bilinmektedir.

2.1.2.1. Sensörlerde

Mikro elektronik teknolojisindeki inanılmaz hızlı gelişmeler, bu konuda her gün yeni bir buluş ya da yeni bir uygulama tipi geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Teknik terminolojide Sensör ve Transducer terimleri birbirlerinin yerine sık sık kullanılan terimlerdir. Transducer genel olarak enerji dönüştürücü olarak tanımlanır. Sensör ise çeşitli enerji biçimlerini elektriksel enerjiye dönüştüren cihazlardır.

İnsan ve çevrenin korunması günümüzde her şeyden önemli olduğu için, sıcaklık, basınç, nem ve kimyasal maddeler gibi fiziksel ve kimyasal değişiklikleri önlemek için yeni ve gelişmiş sensörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple, sensör olarak iletken polimerlerin kullanımı son yıllarda büyük ilgi toplamaktadır. Bunlar pH sensörleri, gaz sensörleri ve biyosensörler olmak üzere üç grupta toplanmıştır.

pH sensörleri

Bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç gibi iletken özellikleri takip edilmiş, ayrıca bazı iletken polimer çözeltilerinin iletkenliğine pH'ın etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş ve bu sistemin bir pH sensörü olarak kullanılabilmesi gösterilmiştir (Alva and Phadle 1994). Örneğin, PAN'ın iletkenliği, düşük pH'larda ve +0,5V ile +0,9V aralığında yüksektir. İletkenlik, pH artışı ile verilen potansiyelde, hızlıca düşmektedir (Talaie, 1997).

Gaz sensörleri

Bazı iletken filmlerin organik madde buharına maruz bırakılması ile iletkenliklerinde azalmalar görülmüştür. Örneğin, süzgeç kâğıdına emdirilen polipirol, oda sıcaklığında amonyak gazına karşı duyarlıdır. Gazlar kuvvetli indirgen ve yükseltgen özellik gösterebildiklerinden polimer filmlerin iletkenliklerini etkilerler. İletken polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır. Doğan ve Ark. (1993) tarafından yapılan bir çalışmada polibisfenol-A-karbonat (PC) / PAN filminin ve Karakışla ve Ark. (2002), çalışmasında poli(metil metakrilat)/PAN filminin iletkenliğinin çeşitli NH₃ buharı karşısındaki değişimi incelenmiştir. NH₃ buharının iletken filmlerin direncini arttırdığı, HCl buharının ise direnci azalttığı görülmüştür.

PAn, PPy dışında politiyofen filmlerin iletkenliği de incelenmiştir. NO gazına maruz bırakılan politiyofen filmlerin iletkenliğinin arttığı, CO ve NO₂ gazlarına maruz bırakıldığında ise iletkenliğinde az bir azalma tespit edilmiştir (Sukeerthi and Contractor, 1994).

Biyosensörler

İletken polimerlerin iletkenliklerinin biyolojik çözeltilerin pH'i ile değişmesinden yararlanarak bu polimerlerin biyolojik kökenli moleküller için sensör amaçlı kullanılabileceği ortaya çıkarılmıştır (Alva and Phadle, 1994).

Biyosensörler (biyoalgılayıcılar), bünyesinde biyolojik bir duyurgacı bulunan ve bir fizikokimyasal çevirici ile birleştirilmiş analitik cihazlar olarak tanımlanmaktadır. Bir biyosensörün amacı, bir veya bir grup analitin (analiz edilecek madde) miktarı ile orantılı olarak sürekli sayısal elektrik sinyali üretmektir. Biyosensör sistemi üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar, seçici tanıma mekanizmasına sahip “biyomolekül, biyoajan” bu biyoajanın incelenen madde ile etkileşimi sonucu oluşan fizikokimyasal sinyalleri elektronik sinyaller dönüştürülebilen “çevirici” ve “elektronik” bölümlerdir. Bu bileşenlerden en önemlisi, tayin edilecek maddeye karşı son derece seçimli fakat tersinir bir şekilde etkileşime giren, duyarlı biyolojik ajandır.

şu anda ticarî olarak piyasada olan kimyasal ve biyolojik analiz âletleri gözden geçirildiğinde, kimyasal dedektörlerin biyolojik olanlardan daha fazla gelişmiş oldukları görülecektir. Kimyasal dedektörler neredeyse saniyeler ve dakikalar içinde kimyasal maddeler hakkında bilgi verirlerken, biyolojik dedektörler için bu süre genellikle daha uzundur; çünkü daha kompleks ve yavaş çalışan mekanizmaları vardır. Problemlerden biri de, büyük ve ağır olmalarıdır. Bu sorunların çözümleri gerekmektedir; çünkü artık, kimyasal silahların tesbitinde olduğu gibi, biyo-silahların tespiti için de küçük boyuttaki robotlar ya da uçaklar kullanılmak istenmektedir.

2.1.2.2. şarj olabilen pil yapımında

En önemli iletken polimerler arasında yer alan PAn'ın diğer polimerlere göre hızlı ve kolay hazırlanabilmesi, neme ve yükseltgenmeye karşı kararlı oluşu gibi sahip olduğu avantajlarından dolayı kuru ve nemli pil yapımında kullanılabileceği önerilmiştir (MacDiarmid *et al.*, 1987).

LiClO₄ / propilen karbonat elektrotu içindeki PAn pozitif elektrodunun şarj, deşarj olayı süresince kütle değişimi elektrogravimetrik teknikle gözlenmiştir. Elektrolit içindeki PAn'ın kütesinin şarj sırasında doğrusal olarak arttığı ve deşarj sırasında da azaldığı belirtilmiştir. Polipirol (PPy) iletken polimeri kullanılarak hazırlanan bir pil performansının incelendiği çalışmada (Osaka *et al.*, 1988), önce PPy elektrokimyasal yöntemle Pt üzerinde sentezlenerek Pt/PPy elektrodu katot olarak hazırlanmıştır. Bu işlem sonunda Li / Ni'un anot, LiClO₄, LiBF₄ vb. lityum tuzlarının destek elektrolit, propilen karbonatının da çözücü olarak kullanıldığı bir pil

ortamı hazırlanarak pilin şarj-deşarj olayları sabit akımda incelenmiş, potansiyel +0,2 V'a ulaştığında hücrenin tamamendeşarj olduğu gözlenmiştir. Li/LiClO₄/PPy pilinin şarj-deşarj özelliklerinin PPy filmi hazırlanırken kullanılan anyonların türlerine bağlılığı gösterilmiştir.

Doldurulabilir piller için elektrot malzemesi olarak polipirol, politiyofen ve polianilin havada daha kararlı olduklarından poliasetilene tercih edilmektedirler. Polipiroiden yapılmış doldurulabilen pil Almanya'da BASF firması tarafından imal edilmiş olup halen denenmektedir.

2.1.2.3. İyon seçici elektrotlarda

İletken polimerler, çeşitli organik, inorganik ve biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları dolayısıyla inert elektrotlar üzerine film halinde kaplanarak, çok sayıda modifiye elektrot yapımında kullanılmaktadırlar. Modifiye elektrot özelliklerinin incelendiği çalışmalardan birinde CF₃COONa, Na₂SO₄ gibi destek elektrolit içeren asidik ve bazik ortamlarda, anilin ve türevlerinin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile sentezlenen PAN filminin çözelti pH'ından bağımsız iyon seçici elektrot karakter taşıdığı gösterilmiştir (Oyama *et al.*, 1985).

2.1.2.4. Elektronik aletlerde

Dopant ile etkileştirilen iletken polimerlerin optik spektrumlarının değişim gösterdiği gözlenmiştir. Bu özelliğinden dolayı gösterge (display) aletlerinde elektronik materyal olarak kullanımı teklif edilmiştir (Akhtar *et al.*, 1988). Son yıllarda iletken polimerlerin diyot, transistör, rezistör ve kapasitör gibi elektronik alet ve cihazların yapımında kullanıldıklarından ticari uygulama alanları bulunduğu bilinmektedir. Bu cihazlarda, kullanılan polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine bağlı olarak oluşan kimyasal sinyaller elektrik sinyaline çevrilerek okunabilmektedir. Bu konuyla ilgili olarak Paul *et al.* (1985), PAN ve mikroelektronik aletlerden yararlanarak bir kimyasal transistör elde etmiştir.

İletken polimerler, elektronik iletkenliklerinin bir sonucu olarak düşük frekanslardaki enerjiyi absorplayabilirler. Bu nedenle düşük frekanslı elektromagnetik radyasyonu absorplayarak elektromagnetik girişime karşı koruyucu bir kılıf görevi yapmaktadır.

2.1.2.5. Fotokimyasal hücrelerde

Fotokimyasal hücreler tarafından güneş enerjisinin kimyasal ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgi çeken uygulama alanlarından birisi olmuştur. Bu alanda yapılan bir çalışmada, ince Pt film tabakası ile modifiye edilmiş olan silisyum fotoanodun yüzeyi PPy ile kaplanmıştır. Bu işlemin elektrodu daha dayanıklı ve kararlı hale getirdiği gösterilmiştir. PPy kaplanmış bu elektrodun Pt kaplı silisyum elektroda göre daha yüksek fotovoltaj özelliğine sahip olduğu da belirtilmiştir (Skotheim *et al.*, 1982).

2.1.2.6. Korozyon önlemede

Korozyon, metallerde görülen ve önlenmesi oldukça zor olan doğal bir olaydır. Fakat bazı çözümlerle belirli oranlarda yavaşlatılabilir. Korozyon; malzeme yüzeyinden başlayan ve malzeme derinliklerine doğru kimyasal ve elektrokimyasal bir reaksiyonla tesir oluşturarak, bir malzemenin değişikliğe uğraması ya da aşınması olayıdır. Kontak potansiyeli farklı olan iki metal arasında nemli bir ortam olduğu zaman meydana gelen elektroliz olayından doğan çok süratli bir aşınma (korozyon) tipi, elektrokimyasal korozyondur. Demir - Bakır, Alüminyum - Bakır, Alüminyum - Paslanmaz Çelik korozyonunu önlemek çok zordur. Bu nedenle korozyondan korunmak veya korozyonu önlemek için; uygun metal seçimi, yüzey kaplaması, boyama, kurutma uygulamaları, katodik ve anodik koruma yöntemleri vb. birtakım yöntemler uygulanmaktadır.

İletken polimerlerin korozyona karşı korumada kullanılabileceğine yönelik ilk çalışmalarda, pirol ve türevleri ile anilin ve türevlerinin monomerlerinden hazırlanan polimerlerin çelik ve alüminyum gibi soy olmayan metallerin yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplandığında bu metalleri korozyondan koruduğu rapor edilmiştir.

2.1.2.7. İletken lif yapımında

İletken lifler, NASA tarafından astronomik ekipmanların elektromagnetik dalgalardan zarar görmesini engellemek amacıyla geliştirilmiştir. İletken lifler, endüstriyel elektronik aletlerin aksaklıklarını önlemekle beraber, insanları zararlı radyasyon ışınlarından korumak amacıyla da kullanılmaktadır.

Çok küçük milimetrik kalınlıktaki keyboardlar minik iletken liflerden örülmüş dokumalardan yapılmıştır. Tuşlara basılması ile birlikte dokuma yüzeyine uygulanan baskı, elektronik ilettilere çevrilir. Bu ilettiler yazılım tarafından e-mail mesajlarının harfleri ve kelimeleri haline gelen dijital komutlara çevrilir.

Cep telefonlarının yaymış olduğu zararlı elektromagnetik dalgalardan insanların özellikle çocukların ve kalp rahatsızlığı olanların etkilenmemesi için telefonların elektromagnetik dalgaları yaydıkları bölgelerde iletken lifler kullanılmıştır. Birçok endüstriyel amaçlı malzemenin yapımında da iletken liflerin ve yalıtkan polimerlerin birlikte kullanılmasıyla oluşturulan küçük eklem parçaları yer almaktadır.

Sürekli elektronik aletlerle çalışmak durumunda kalan personelin bulunduğu bölümlerde; ana örgü arasına iletken liflerin dokunması ile elde edilen halılar sıklıkla kullanılmaktadır. Bu halılar sayesinde personelin üzerinde toplanan elektrostatik yük sifıra indirilmektedir. Bu tür halılar, telefon santrallerinde, uzay ve elektronik ekipmanların üretildiği fabrikalarda ve telekomünikasyon merkezlerinde kullanılmaktadır. Çok kullanışlı, rahat, elektrostatik yükü absorbe ettiğinden dolayı sağlıklı olmalarına karşın, 5-10 yıl aralığında

değiştirilmeleri dezavantajdır. Hareket halindeki bir personelin üzerinde toplanan elektrostatik yük, 12.000 ile 35.000 V arasında değişmektedir. Bu yükü sıfıra indirmek amacıyla zemin ile hareketli personel arasına iletken liflerden dokunmuş malzemeler yerleştirilebilmektedir.

İletken lifler, askeri mühimmatlarda özellikle denizaltında kullanım yeri bularak, askeri harekât sırasında iletişim noktalarının, askeri operasyon merkezlerinin imhasında önemli bir rol oynamaktadır. İki teneke kutu arasına yerleştirilen iletken lifler bir patlatıcı yardımı ile dağılarak değdiği tüm elektronik aletlerin kısa devre yapmasına neden olmaktadır.

2.1.2.8. Diğer kullanım alanları

Polipirol "stealth" adlı radara görünmeyen uçakların, dış yüzeylerinin kaplamasında kullanılmak üzere test edilmiştir. İleride mümkün görülen, başlıca uygulama alanlarından bazıları ise; süperkapasitör ve elektrolitik tipi kapasitör yapımıdır. Ayrıca bazı iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri, bu polimerlerin; yazın, güneş ışığı altında karararı "akıllı pencereler" de kullanımına imkân sağlamaktadır.

Bu elektronik devrelerin arasında; transistörler, fotodiyotlar ve LED'ler bulunmaktadır. Özellikle polimerik LED (Light Emitting diyote - Işık yayan diyot)'ler, düşük maliyet ve hızlı üretimlerinden dolayı endüstriyel olarak çok cazip özellikler göstermektedir. Askerî sahada ve uzay teknolojisinde kullanılan araçların hafif olması çok önemlidir. Eğer elektronik devreler ve bataryalar polimerlerden yapılabilirse, kullanılan bu araçların ağırlığı yaklaşık % 90 nispetinde azalacaktır.

Günümüzün elektronik teknolojisi, moleküler boyutlara oranla, büyük ve tek parçadan oluşan kristaller üzerine kurulmuştur. Bu kristaller birleştirilerek dop edildikten sonra, diyot ve transistör vs yapımı için büyük elektrotlara bağlanır. Bilim dünyasının şu anki hayali, elektronik devrelerin özelliklerini tek bir molekülün içine koymaktır. Eğer bu gerçekleştirilebilirse, büyük bir ihtimalle bu moleküller iletken polimer telleri ile birbirine bağlanacak ve bu devrelerin boyutlarını 200 nm'den 0,2 nm'ye indirmek mümkün olabilecektir. Boyutlardaki bu düşüş, bilgisayarların hızını ve hafızasını 108 kat artırabilir. Böyle bir gelişme, günümüze kadar devam eden, kırk yıllık bilgisayar teknolojisindeki gelişmeye eşit olacaktır.

İletken plastikler, verilerin kalıcı olarak saklanması için etkili yöntemler de sağlar. Uygun dalga boyundaki bir lazerle, ışının değdiği yüzeydeki elektrik iletkenlik yok edilerek, bilgiler plastiğin üzerine yazılabilir.

İletken ve yarı iletken polimerlerin en yaygın kullanım alanlarından biri de fotonik devre elemanlarından LED'lerin yapımında kullanımınıdır. Kısa ve orta mesafeli fiber iletişimde kullanılan LED'ler de, yüksek elektroışma (elektrik alan uygulanması sonucunda ışık yayma) kapasitesi ve kolay işlenebilme özellikleri nedeniyle poli(fenilen vinilen) polimerinden yararlanılmaktadır.

2.2. İletkenlik Ölçüm Teknikleri

2.2.1. İki nokta tekniği (two-probe)

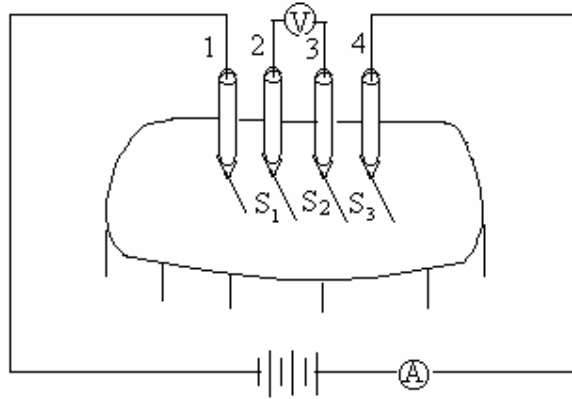
İki uçlu teknikte elektrotların ve örneğin boyutları önemlidir. Örneğin direnci ve iletkenliği arasındaki ilişki aşağıdaki denklemde verilmektedir.

$$R_s = P \cdot l / A \quad \sigma = l / P$$

Eşitlikte P ohm cm cinsinden örneğin spesifik direncini, l örnek üzerine sabitleştirilen iki elektrot arasındaki uzaklığı, A kalınlığı, σ ise S/cm yada $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ cinsinden iletkenliği göstermektedir.

2.2.2. Dört nokta tekniği (four probe)

İletkenlik ya da elektriksel direnç ölçümleri için dört nokta tekniği en çok kullanılan yöntemlerden biridir (Şekil 3). Bu yönteme göre birbirinden belirli uzaklıkta olan dört uç, iletkenliği ölçülecek olan örneğin yüzeyine yerleştirilir ve alternatif akım veya doğru akım uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnci ile orantılı olarak gerilim düşmesine neden olur ve içteki iki uç arasında gerilim farkı bulunur.



Şekil 3. Dörtlü uçlu aletin şekli

Şekil 3'de S problemler arası uzaklığı, A devredeki akımı, V potansiyeli ve 1-2-3-4 problemleri göstermektedir.

Ohm yasasına göre potansiyel (V) ve akım (I) arasındaki ilişki şu şekildedir: $V = I \cdot R$. Eşitlikte yer alan potansiyel, volt; akım, amper birimindedir. Orantı katsayısı olan R ise ohm

biriminden direnci gösterir, direncin tersi iletkenlik olarak bilinir. Ohm yasasına uygun şekilde elektriği ileten maddelerin dirençleri örnek uzunluğu (I) ile doğru, kesit alanı (A) ile ters orantılı olarak değişir. $\rho I / R = A$ bağıntıdaki ρ , Ω cm biriminden öz dirençtir; öz direncin tersine iletkenlik (σ) denir. $\sigma = 1 / \rho$ iletkenlik birimi bu durumda $1 / \Omega$ cm'dir. $1 / \Omega$ birimi için ayrıca Siemens (S) tanımı kullanılır ve iletkenlik birimi S türünden S/cm olur.

$$V = I.R \quad (I = \text{Sabit})$$

$$V_s / R_s = V_r / R_r \quad R_s = V_s.R_r / V_r$$

$$\sigma = \frac{\ln 2}{(\pi.d)} \frac{1}{R_s}$$

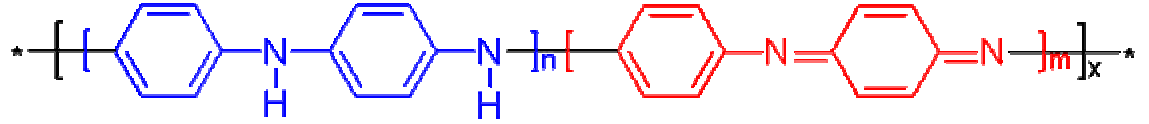
Denklemlerde yer alan R_s denklemden hesaplanan örneğin direncini, V_s örneğin potansiyelini, V_r referansın potansiyelini, R_r referansın direncini, σ S/cm cinsinden iletkenlik değerini ve d cm cinsinden örneğin kalınlığını ifade etmektedir.

2.3. Polianilin

Polianilin, anilin siyahı veya emeraldin adlarında yapısı tam olarak aydınlatılmamış bir madde olarak yaklaşık 100 yıldır bilinmektedir. Çoğu iletken polimer gibi polianilini de kimyasal ya da elektrokimyasal yolla sentezlemek olasıdır.

Polianilin (PANI), yarı esnek, doğrusal polimer ailesinden iletken bir polimerdir. Doğrusal polimerler ise, bir çeşit organik polimerler olup, uygun oksidanlar ya da katkı maddeleriyle iletken polimerlere dönüştürülebilirler; bunlara örnek olarak polianilin, poli (p-fenil oksit), poli (p-fenil sülfid) verilebilir. Polianilin hatta bazı melaninlerin içinde poliasetilen ve polipirol ile birlikte karışık kopolimerin bir parçası olarak doğal şekilde bulunmaktadır. Anilin monomerinden polimerleşmekte ve polianilin aşağıdaki 5 oksidasyon hallerinden birinde bulunabilmektedir:

- Lökoeemeraldin
- Protoemeraldin
- Emeraldin
- Nigraniline (kompleks, nitrojenous, organik tabanlı ve boyar madde anilin siyahı olarak da adlandırılabilir)
- Pernigraniline



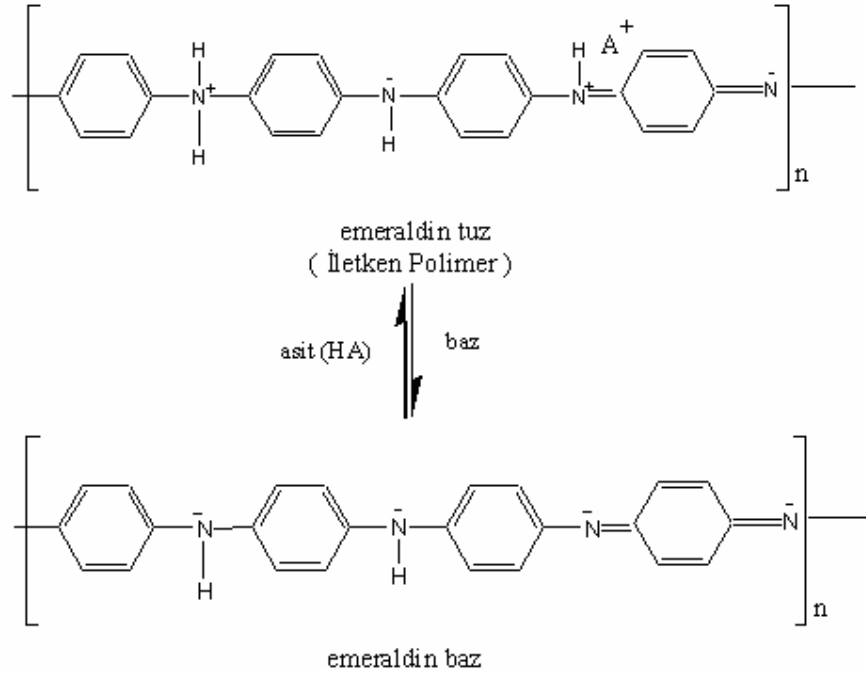
Şekil 4. Polianilin'in asıl yapısı (n+m=1)

Şekildeki x, polimerleşme derecesinin (DP) yarısına eşittir. Lökoemeraldin (n=1, m=0) ile tamamen indirgenmiş halidir. Pernigraniline (n=0, m=1) ile tamamen oksitlenmiş halidir ve amin bağlarının yerine imin bağlarına sahiptir. Polianilin'in emeraldine formu (n=m=0.5), genelde emeraldin bazı (EB) olarak tanımlanmaktadır, bu da nötral halde, kısmen indirgenmiş ya da oksitlenmiştir. Kolaylıkla oksitlenen lökoemeraldin ve kolayca indirgenen pernigraniline kıyasla emeraldin bazı oda sıcaklığındaki yüksek stabilitesine bağlı olarak polianilin'in en çok kullanılan formu olarak adlandırılmaktadır. Ek olarak protik asitle katkılandığında, emeraldin bazı bir yarı-iletken olarak davranabilmektedir (<http://en.wikipedia.org/wiki/Polyaniline>), Son erişim tarihi 05.03.2008.

Anilin'in asidik sulu çözeltilerdeki yükseltgenme potansiyeli 1,0 volt dolayındadır. Bu potansiyelde yapılacak elektroliz sırasında, anot olarak kullanılan elektrotun yüzeyi yeşil renkli polianilinle kaplanır. Ancak, bu kaplama polipirolda olduğu gibi iyi bir film halinde alınamaz, kazındığı zaman toz halinde dökülür. Elektroliz sırasında çözeltilerde de toz halinde polianilin oluşur. Bir dereceye kadar mekanik özellikleri iyileştirilmiş polianilin filmler, -0.2 V ve 0.8 V arasında yapılacak çok taramalı elektrolizle elde edilir (Saçak, 2002).

Polianilin, anilin moleküllerinin hidroklorik asit gibi bir maddeyle kimyasal reaksiyon boyunca polimerizasyonu ile yapılmaktadır. Bu da genellikle anilin moleküllerini oksitleyerek ve de polianilin oluşturmak için yavaşça karıştırılarak oluşturulmaktadır. Polianilin'in istenilen iletkenliğe bağlı olarak, sonuçta oluşan (ürün) polimer "doping" olarak adlandırılan proseste diğer kimyasallara maruz bırakılmaktadır. Doplanan polianilin daha durgun (stabil) polimerlere doğru kaymakta ve aynı zamanda da akımı iletmesine aynı ölçüde imkan tanınmaktadır (<http://www.wisegeek.com/what-is-polyaniline.htm>), Son erişim tarihi 05.03.2008.

Polianilin'in kimyasal polimerizasyonunda dopant olarak hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit, oksalik asit, p-toluen sülfonik asit gibi değişik asitler; yükseltgen olarak ise demir(III) klorür, hidrojen peroksit, potasyum bikromat, potasyum permanganat gibi kimyasallar kullanılmaktadır (Saçak, 2005).



Şekil 5. İletken polianilin olan emeraldin tuzu, bazlarla işlemden geçirildiğinde iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına dönüşür (A; dopant anyonunu gösterir)

İletken polianiline, emeraldin tuzu adı verilir. Emeraldin tuzu uygun bir bazla andop edildiğinde, iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına (nigranilin) dönüşür. Emeraldin tuzu ve bazı için Şekil 5’deki yapılar önerilmiştir.

İletken (inorganik) maddeler eklenmeksizin elektrik akımını ileten polimerler “esas iletken polimerler” olarak bilinmektedirler. Aynı zamanda polianilin (PANI), bu konuda dünya çapında limitsiz ticari elde edilebilirliğe ulaşmış bir ilk polimer olma özelliği de göstermektedir (http://www2.ormecon.de/Products/PAni/datenbla/pulver_e.html), Son erişim tarihi 05.03.2008.

Polianilin bir yarı-iletken çeşidi olması onu eşsiz bir polimer türü yapmaktadır. Polianilin geniş bir aralıkta iletim için ayarlanabilmekte, yalıtım için tamamen iletken değilmiş gibi kullanılabilmekte ve diğer elektriksel kullanım amaçlarında ise oldukça yüksek iletken olarak davranabilmektedir. Polianilin diğer polimerler gibi son derece esnektir, bu da onu üretim için son derece cazip hale getirmektedir. Polianilin organik bir kimyasalla karıştırılabilmek için granüler bir forma sokulmakta ve pürüzsüz bir tabaka oluşturmak için boyanmakta ya da bir maddenin üzerine spreylenebilir. Ayrıca 2000 yılında bir bilgisayar çipini üretmede kullanıldığı gibi çeşitli şekillerde kalıplara dökülebilmektedir (<http://www.wisegeek.com/what-is-polyaniline>).

Polianilin saf toz olarak kullanılmak istenildiğinde ise, çözünemeyen ve eriyemeyen bir yapıya sahip olduğundan, yalnızca dağılma (dispersiyonla) işlenebilmektedir.

Çizelge 3'de *Ormecon* (Zipperling Kessler & Co.) ticari adıyla üretimi yapılan toz halindeki polianilin özellikleri görülmektedir.

Ayrıca, toz halindeki polianilin ana bileşeni izopropil alkol olan çözücü karışımlarındaki veya sudaki dispersiyonları da hazırlanarak satılmaktadır. Dispersiyondaki polianilin miktarı kütlece yaklaşık % 0,5 dolayındadır.

Çizelge 3. *Ormecon* ticari adıyla üretilen polianilin özellikleri (Saçak, 2002)

Özellik	Gözlem
Görünüş	Toz
Renk	Koyu yeşil
İletkenlik	5 S / cm
Nem miktarı	% 3 - 4
Yoğunluk	1,4 g / cm ³
Maksimum işleme sıcaklığı	240 °C
Sürekli kullanım sıcaklığı	100 °C
Erime noktası	Erimez, 320 °C üzerinde bozunur
Çözünürlük	Çözünmez
Kimyasal karakterizasyon	Anilin birimleriyle ve bir organik asitle oksidatif olarak bağlanmış polimer
Kimyasal reaksiyon	Asidler, bazlar ve indirgeme ajanlarıyla reaksiyona girmektedir.

Polianilin spesifik iletkenliği yaklaşık 5 S/cm'dir. PANI- polimer karışımlarının iletkenlik değerleri 10^{-9} ila 10^2 S / cm arasında bir aralıkta değişebilmektedir.

İletken polimerler esas olarak karbon siyahından farklıdır. Metalik karakterinin yanında PANI redox-aktif bir materyaldir. İletken halde yeşildir, birçok değişik ortamlara maruz kalmasına bağlı olarak da rengini ve iletkenliğini değiştirebilmektedir. İndirgeyici durumlar altında sarıya dönüşmektedir, ancak her iki durumda da iletken değildir.

Polianilin reaktif bir polimerdir ve bir metal olarak da demir ya da bakırdan daha asildir. Elektrokimyasal serilerde gümüşe daha yakın bulunmaktadır. Polianilin, oksidatif olarak anilin monomerleri eşliğinde birleştirilmiş, eşlenik bir polimerdir ve de bir organik asitle polimerik radikal katyonik tuza dönüştürülmüştür.

Karbon siyahında ve başarısı daha önceden kanıtlanmış karbon siyahı içeren bileşiklerdeki uygulamalar için polianilin kullanılmaması tavsiye edilmiştir. Aksine bu polimerin iyileştirilmiş özellikleri geliştirilmeli ve de kullanılmalıdır.

En önemli özellikleri ve özelliklerinin kombinasyonları şöyledir:

1. Yeniden üretilebilir kimyasal oluşu ya da başka bir deyişle polimerin değişik iletken halleri arasında elektrolitik “anahtarlama” (değişirme)
2. İnce tabakalarda transparanlık
3. Renk ve kimyasal ya da elektrolitik çevrede renk değişimi
4. Doygunluk konsantrasyonunda yüksek spesifik iletkenlik, bundan dolayı da elektromanyetik engele karşı daha iyi koruma (EMI)

Karbon siyahını aşan bu avantajların bir sonucu olarak, aşağıdaki uygulamalar ticari olarak uygulanmakta, ticari denemelere maruz bırakılmakta ya da gelişim safhasında bulunmaktadır:

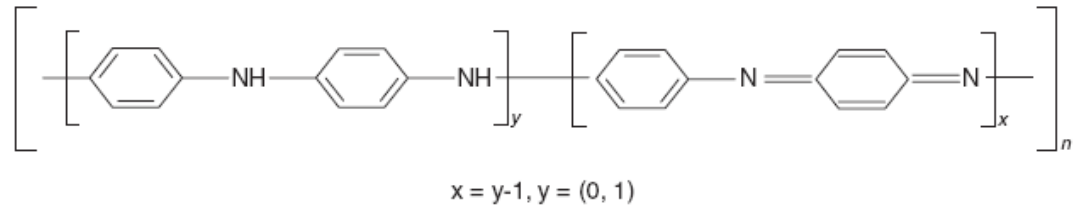
- Filmlerin kaplanması, yarı- bitmiş başlıklar (eşyalar) ve transparan, geçici olarak antistatik ürünler elde etmek için PANI dağılımlı boyalarla birlikte enjeksiyon kalıplama ürünleridir
- Antistatik davranış nemden bağımsızdır ve geniş bir alanda uygulanabilmektedir
- Basım (printing) için de geçerli olan ürünler mevcuttur (örneğin levhalar)
- Gelişme halindeki su taşıma sistemleri
- Pasivasyonla korozyon önleme
- Akıllı Pencereleler
- Tanımlanan saf PAni kaplamaları hazırlamak için, asıl olarak araştırmalarda kullanılmak üzere organik çözücülerdeki saf polianilin dağılımları
- Sensörler
- Gaz ayrımı için membranlar
- Elektrokromik göstergeler (<http://www2.ormecon.de/Products/PAni/usichte.html>), Son erişim tarihi 05.03.2008

Polianilin'in birçok çeşitli uygulamalarda kullanılmasının sebepleri arasında istenilen biçimlere sokulabilmesi için diğer polimerlerle kolayca kombine edilebilmesi gelmektedir. Genellikle bilgisayar endüstrisinde faydalanılmaktadır, burada durgun olmayan paketleme, esnek elektronik aksamlar ve elektromanyetik radyasyona karşı korumada sınıyıcı olarak kullanılmaktadır. Polianilin aynı zamanda konstrüksiyon (inşaat) uygulamalarında ve çeşitli yüzeyler için korozyona dirençli uygulamaları da içeren durumlarda karşımıza çıkmaktadır. 1990'lı yıllarda, polianilin'in üretim dünyasının çehresini değiştireceği, elektronik aksamlar için hızlı ve kolay konstrüksiyona, izolatörlere (yalıtıcılara) ve modern toplum içinde geniş bir alanda araçlara ve teçhizatlara imkan vereceği düşünölmekteydi. 2000 yılındaki bilgisayar çipinin başarılı

bir şekilde konstrüksiyonu, materyalin kullanışlı uygulamalarda da işleyebileceğini önermiştir ve bu çok yönlü materyalin çok geniş bir alandaki günlük uygulamalarını birçok imalatçı ile birlikte benimsemektedirler (<http://www.wisegeek.com/what-is-polyaniline.htm>), Son erişim tarihi 05.03.2008.

2.3.1. Polianilin'in iletkenliği

MacDiarmid tarafından verilen ilk sonuçlara bakılarak, polianilin polimerinin baş – son bağlantısı ile birlikte düz ve fenil-kinin halkasının alternatif bir yapısından oluştuğu varsayılmaktadır. Daha sonraları, 1987’de, PANI’nın geniş ölçüde kabul gören yapısı, alternatif bir fenil-kinin halkası olmayıp, 3-fenil halkasının bir kinin halkasına bağlanmış haldeki bir yapısıdır. Moleküler yapısıyla beraber PANI’nın 3:1 yapısı şöyledir.

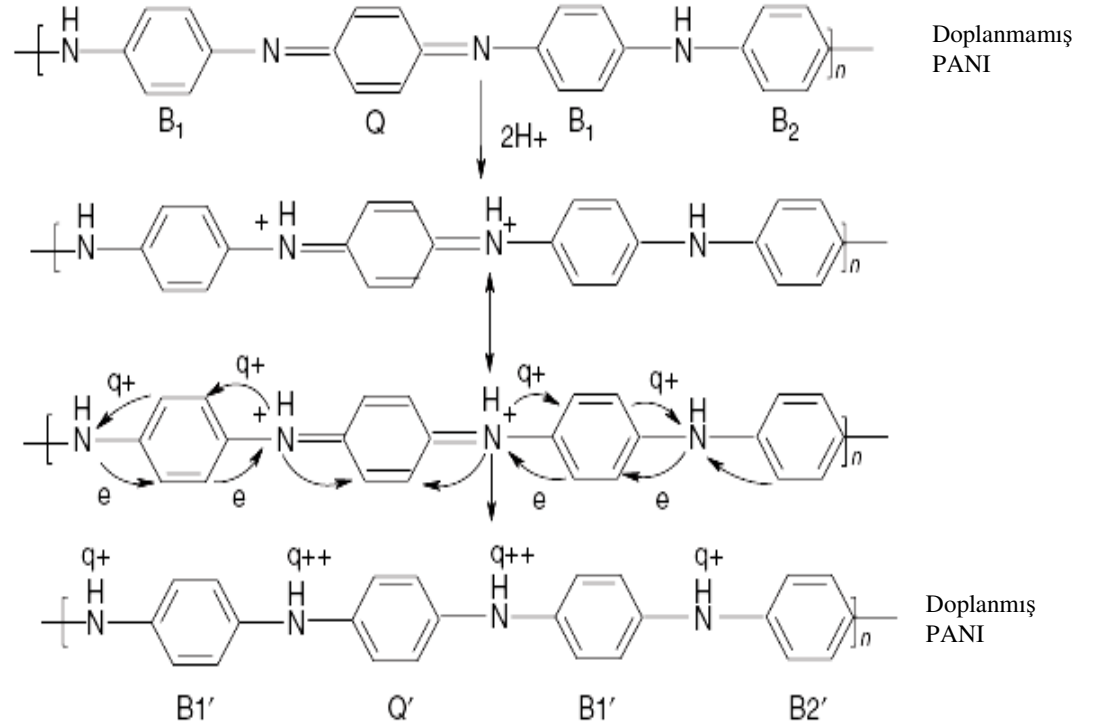


Şekil 6. Saf halde PANI’nın yapısı

MacDiarmid tarafından öngörülen yapı ne saçılım (scattering) ne de çözeltide ^{13}C -NMR metodlarından birini kullanmaksızın ilk olarak IR kullanılarak ispatlanmıştır.

2.3.2. Polianilin'in doplanan yapısı

Saf haldeki PANI’nın iletkenliği, iletken PANI’ya kimyasal ya da elektrokimyasal doplanmayla dönüştürülebilmektedir. Bu tür bir iletkenlik, doplama oranına ya da doplanmış materyalin miktarına bağlıdır. PANI’nın doplama iletkenliği için MacDiarmid modelinin yanı sıra, “4-rings BQ transformation model”olarak adlandırılan bir model önerilmektedir (Şekil 7). Bu modelde, PANI polimerlerinin 2 hali bulunmaktadır: Doplanmamış hali için B1, Q, B1 ve B2, ayrıca doplanmış hali için de B1⁺, Q⁺, B1⁺ ve B2⁺’dir.



Şekil 7. Doplanan PANI için 4-halka BQ transformasyon modeli

2.3.3. Polianilin'in doplama sırasında iletkenliği

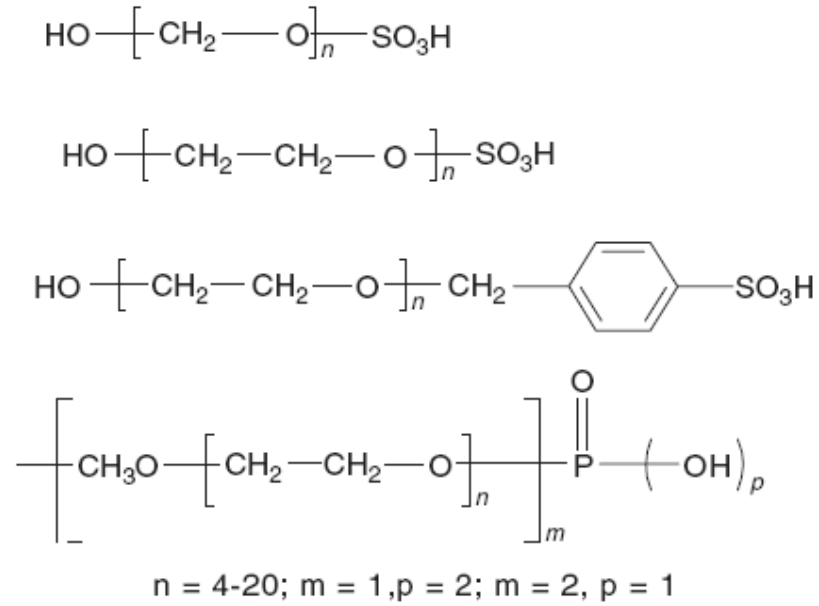
Doplanmış PANI, doplama yüküyle birlikte değişik iletkenliklere sahip olacaktır. Kimyasal doplama için araç olarak davranan protonik asit, LiCl gibi nötr tuzlar ya da FeCl₃, SnCl₄ ve I₂ gibi diğer bazı oksitler olabilmektedirler. Ekolojik problemler ortaya çıktığından, iletken PANI'nın işlenmesi sürecinde water-soluble (suyla çözülebilen) sistem çok gerekli hale gelmiştir. Aşılama (grafting) gruplarının ana zincirlerinin içine karıştırılması işleminden başka, sülfonik asit uzun metil oksijen zinciriyle ya da etil oksijen grubuyla seçilmiş veyahut da PANI için fosfin asidi doplama ajanı olarak belirlenmektedir. Suyla çözülebilen bir sistem ya da dağılma sistemi içinde iletken PANI en yüksek iletkenliği olan 10⁻¹ S/ cm ile elde edilmiş ve önemli bir oranda oksidasyon - redüksiyon özelliklerine sahip olmuştur.

2.3.4. Polianilin'in işlenmesi

N-metil pirolidin (NMP) içindeki saf haldeki PANI çözeltisinden yüksek özkütleli bir PANI membranı hazırlanmıştır. Gerilme kuvveti, Young modülü ve filmin arasında elangasyon

(uzaması) sırasıyla 87.9 MPa, 1564 MPa ve % 10.2 olduğu bulunmuştur. Protonik asitle doplanmış filmlerin elektrik iletkenliği sıkıştırılmış toz örneklerinkine benzemektedir. PANI filmi protonik asitle doplandığında ve % 10'a kadar uzatıldığında elektriksel iletkenliği 36.7 S/ cm'e ulaşmaktadır. Bu iletkenlik ve mekanik özellikler anot materyaller için uygundur.

PANI-bazlı iletken kompozitlerin, korozyona karşı korumada kaplama ve değişik dalgaları siper olan uygulamalarda birkaç tane rapor bulunmaktadır.



Şekil 8. Uzun zincirlerle beraber bazı hidrofilik doplama ajanlarının yapısı

2.3.5. Polianilin - silikat nanokompozitleri

Şimdiye kadar, birçok eşlenik polimer / inorganik konak hibrit kompozitler sentezlenmiş ve incelenmiştir, PANI /MoO₃, PANI /V₂O₅, Polipirol / Mordenites ve Politiyofen / Mordenites gibi kompozitler örnek olarak verilebilmektedir. PANI – montmorillonit nanokompozitler ise kompozitin elektronik davranışını geliştirmek için hazırlanmıştır.

Eşlenik polimerlerin birçok potansiyel uygulamalarla birlikte genellikle yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmalarından dolayı, bu tür eşlenik polimerlerin tabakalı (katmanlı) (2-boyutlu) ya da mikroporlu (3-boyutlu) inorganik konakları büyük ölçüde ilgi uyandırmıştır. İnterkalasyon polimerizasyonunda, inorganik konaklar nanometre boyutunda toplanmış bir konuk molekülün içerisinde bir kalıp (model) olarak hizmet sunmaktadır. Sınırlı çevrenin, yüksek derecede polimer sıralanmasına ve 10³ S/cm'den fazla elektriksel iletkenliğin yüksek

anizotropisine ve PANI /MoO₃ nanokompozitleri lityum şarj edilebilir bataryaların katodları olarak sunulduklarında artan kapasite ve tersinirlik gibi yararlı özelliklere öncülük etmesi beklenmektedir. Heterojen sistemlerin kompleks olması sebebiyle bazı ana problemler halen durmakta ve de nanokompozitin özellikleri ve yapısına ilişkin bazı problemler halen çözülmeyi beklemektedir (Ke ve Stroeve, 2005).

2.4. Kompozit Malzemeler

İstenen amaç için tek başlarına uygun olmayan farklı iki veya daha fazla malzemeyi istenen özellikleri sağlayacak şekilde belirli şartlar ve oranlarda fiziksel olarak, makro yapıda bir araya getirilerek elde edilen malzemeye kompozit malzeme denir.

Kompozit malzemelerde yapıyı oluşturan bileşenler birbiri içinde çözünmezler, kimyasal olarak inert davranırlar. Ancak, özellikle metalik sistemlerde düşük oranlarda bile olsa, bir miktar çözünme ile bileşenler arasında kompozit özelliklerini etkileyebilen ara yüzey reaksiyonları görülebilir.

2.4.1. Kompozit teknolojisinin gelişimi

Kompozit malzemelerin bilinen en eski ve en geniş kullanım alanı inşaat sektörüdür. Saman ile takviye edilmiş çamurdan yapılan duvarlar ilk kompozit malzeme örneklerindedir. Bugün taş, kum, kireç, demir ve çimento ile oluşturulan kompozit malzeme evlerimizi oluşturmaktadır. Kompozit malzemeye en güncel örneklerden biri de selüloz ve reçineden oluşan kâğıttır.

Günümüzde kompozit malzemelerin kullanım alanı çok geniş boyutlara ulaşmıştır. Kompozit malzemelerin başlıca kullanım alanları ve bu alanlarda sağlanan avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

Ev aletleri: Masa, sandalye, televizyon kabinleri, dikiş makinesi parçaları, saç kurutma makinesi gibi çok kullanılan ev aletlerinde ve dekoratif ev eşyalarında kullanılmaktadır.

Elektrik ve elektronik sanayi: Başta elektriksel izolasyon olmak üzere her tür elektrik ve elektronik malzemenin yapımında kullanılmaktadır.

Havacılık sanayi: Planör gövdesi, uçak modelleri, uçak gövde ve iç dekorasyonu, helikopter parçaları ve uzay araçlarında başarıyla kullanılmaktadır.

Otomotiv sanayi: Otomobil kaportası parçaları, iç donanımı, bazı motor parçaları, tamponlar ve oto lastiklerinde kullanılmaktadır.

İş makineleri: İş makinelerinin kapakları ve çalışma kabinleri yapımında da kullanılmaktadır.

İnşaat sektörü: Cephe korumaları, tatil evleri, büfeler, otobüs durakları, soğuk hava depoları, inşaat kalıpları birer kompozit malzeme uygulamalarıdır.

2.4.2. Kompozit malzemelerin avantajları ve dezavantajları

Kompozit malzemelerin birçok özelliklerinin metallerinkine göre çok farklılıklar göstermesinden dolayı, metal malzemelere göre önem kazanmışlardır. Kompozitlerin avantajları şöyledir:

Yüksek mukavemet: Kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemeti birçok metalik malzemeye göre çok daha yüksektir. Ayrıca kalıplama özelliklerinden dolayı kompozitlere istenen yönde ve bölgede gerekli mukavemet verilebilir.

Kolay şekillendirebilme: Büyük ve kompleks parçalar tek işlemlerle bir parça halinde kalıplanabilir. Bu da malzeme ve işçilikten kazanç sağlar.

Elektriksel özellikler: Uygun malzemelerin seçilmesiyle çok üstün elektriksel özelliklere sahip kompozit ürünler elde edilebilir. Bugün büyük enerji nakil hatlarında kompozitler iyi bir iletken malzemesi olarak kullanılabilirler.

Korozyona ve kimyasal etkilere karşı mukavemet: Kompozitler, hava etkilerinden, korozyondan ve çoğu kimyasal etkilere zarar görmezler. Bu özellikleri nedeniyle kompozit malzemeler kimyevi madde tankları, boru ve aspiratörler, tekne ve diğer deniz araçları yapımında güvenle kullanılmaktadır.

Isıya ve ateşe dayanıklılığı: Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşabilen kompozitlerin ısıya dayanıklılık özelliği, yüksek ısı altında kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır.

Bütün bu olumlu yanların dışında kompozit malzemelerin uygun olmayan yanları da şu şekilde sıralanabilir:

- Kompozit malzemelerdeki hava zerrecikleri malzemenin yorulma özelliklerini de olumsuz etkilemektedir.
- Kompozit malzemeler değişik doğrultularda değişik mekanik özellikler göstermektedirler.
- Aynı kompozit malzeme için çekme, basma, kesme ve eğilme mukavemet değerleri farklılık göstermektedir.
- Kompozit malzemelerin delik delme, kesme türü operasyonları liflerde açılmaya neden olduğundan, bu tür malzemelerde hassas imalattan söz edilememektedir.

2.4.3. Kompozit türleri ve sınıflandırılması

Fiber ve matris olarak kullanılabilen malzemeler amaca uygun olarak çok çeşitli olabilmektedirler. Fakat genellikle seramik, polimer ve metaller kullanılmaktadır.

2.4.3.1. Polimerik kompozitler

Polimerik kompozitler; korozyona dirençli, uzun süreli kullanımlara yatkın, işlenmeleri kolay, hafif, karmaşık geometrilerde biçimlendirilebilen, birim kütle başına yük taşıma özellikleri yüksek malzemelerdir.

Fiber olarak kullanılan plastik, yük taşıyıcı bir özelliğe sahip iken, matris olarak kullanılan plastik, esneklik verici, darbe emici ya da istenen amaca göre kullanılan plastiğin özelliğine sahip olmaktadır. Kullanılabilecek plastik türleri de iki ayrı grupta incelenebilir:

Termoplastikler: Bu tür plastikler ısıtıldığında yumuşar ve şekillendirildikten sonra soğutulduğunda sertleşir. Bu gruba giren plastikler naylon, polietilen, polistiren, karbonflorür akrilikler, selülozikler, viniller sayılabilir.

Termoset plastikler: Bu tür plastikler ise ısıtılıp şekillendirildikten sonra soğutulduklarında artık mikro yapıda oluşan değişim nedeniyle eski yapıya dönüşüm mümkün olmamaktadır. Bu grubun belli başlı plastikleri ise poliestерler, epoksiler, alkitler, aminler olarak verilebilir.

Doymamış poliestерler (UPE): Poliestер yapısındaki termoset matrisler, ana zincirindeki karbon çift bağları bulunan UPE den hazırlanırlar. UPE ise maleik anhidrit gibi anhidritler ve etilen glikol ya da propilen glikol gibi glikollerden sentezlenir. UPE reçineleri pahalı değildir. Ayrıca girdiler ve polimerizasyon koşulları ayarlanarak sert, kırılğan, esnek veya yumuşak özelliklerde poliestер kompozitler hazırlanabilir.

Mekanik özellikler açısından matrisden yüksek germe modülü, yüksek kopma dayanımı vb. özellikler beklenir. Bu özellikleri belli uygulamalarda standart polimerler olarak bilinen polietilen, polistiren vb. termoplastikler bir dereceye kadar karşılarlar, ancak yetersizdirler. Termosetlerin, bazı yüksek performanslı termoplastiklerin ve mühendislik plastiklerinin mekanik özellikleri iyidir.

Termosetler, termoplastiklerden daha iyi matris malzemeleridir ve endüstride, lif takviyeli kompozitlerin hazırlanmasında daha çok termoset polimerlerden yararlanılır.

Polimerik kompozitler, havacılık ve askeri amaçlı, uzay uygulamaları, otomobil sanayi, spor malzemeleri, deniz araçları gibi değişik alanlarda kullanılırlar (Saçak 2005).

2.4.3.2. Metal matrisli kompozitler

Metallerin ve metal alaşımlarının birçoğu yüksek sıcaklıkta bazı özellikleri sağlamalarına rağmen kırılğan olmaktadır. Fakat metalik fiberler ile takviye edilmiş metal matrisli kompozitler her iki fazın uyumlu çalışması ile yüksek sıcaklıkta da yüksek mukavemet özelliklerini

vermektedir. Bakır ve alüminyum matrisli, Wolfram ve Molibden fiberli kompozitler ve Al-Cu kompoziti bize bu kompozisyonu en iyi veren örneklerdir. Bu tip kompozitler, matrisin özelliklerini iyileştirdiği gibi bu özelliklere daha ekonomik ulaşılmasını sağlar.

Fiberlerin malzemeyi kuvvetlendirme derecesi, yüzeysel boşlukların olmayışına bağlıdır. Böylece teorik duruma yaklaşılabilir. Fiberlerin çaplarına ve matrisle olan adezyon kuvvetinin niteliğine bağlı olarak belli bir kritik uzunluktan daha kısa olmalıdır. Bu kompozitlerde metal matris içine gömülen ikinci faz, sürekli lifler şeklinde olabildiği gibi gelişi güzel olarak dağıtılmış küçük parçalar halinde de olabilmektedir.

2.4.3.3. Seramik kompozitler

Metal veya metal olmayan malzemelerin bileşiminden oluşan seramik kompozitler, yüksek sıcaklıklara karşı çok iyi dayanım göstermekle birlikte rijit ve gevrek bir yapıya sahiptirler. Ayrıca elektriksel olarak çok iyi bir yalıtkanlık özelliği gösterirler.

2.5. Nanokompozitler

Standardizasyon için Uluslararası Organizasyona göre, iki ya da daha fazla materyalin değişik fiziksel ve kimyasal özellikleriyle birlikte kombinasyonu halinde olan kompozit materyaller, birçok fazla birlikte katı haldedirler. Kompozit materyallerde, bir faz genellikle devamlı (süregelen) haldedir ve matris olarak adlandırılmaktayken, diğer faz ise destekleyici (kuvvetlendirici) olarak davranan bir materyaldir ve dağılmış faz olarak adlandırılmaktadır.

Organik-inorganik nanokompozitler:

Organik- inorganik nanokompozitlerde, nanokompozit materyaller partiküller, fiberler ve tüpler gibi inorganik fazın nanoboyutta morfolojiye sahip olduğu kompozitlere işaret etmektedir.

Polimer-inorganik nanokompozitler:

Genellikle, organik polimerin inorganik nanopartiküllerle bir kompozit oluşturduğu nanokompoziti açıklamaktadır. Örneğin, Bil₃-nylon nanokompoziti ve montmorillonit-nylon (polyester) nanokompozitleri (Ke ve Stroeve, 2005).

2.5.1. Tabakalı silikatların yapısı ve özellikleri

Killer ve diğer silikat mineraller çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. Ancak kimyasal bileşimleri 19. yüzyılda açığa çıkarılmıştır. 1930 yılında Mauguin ve Pauling çeşitli

tabakalarda X-ışınımı ölçümlerine başlamış ve kaolinitit, mika, talk hücrelerinin kristal birimlerini bulmuşlardır. Bu mineraller 2 boyutlu SiO_3^{-1} silikat tabakaları ve bunların arasında bulunan inorganik yapılardan meydana gelmektedir. Talk ve kaolinititin silikat tabakaları elektriksel olarak nötrdür (Köksal, 2007).

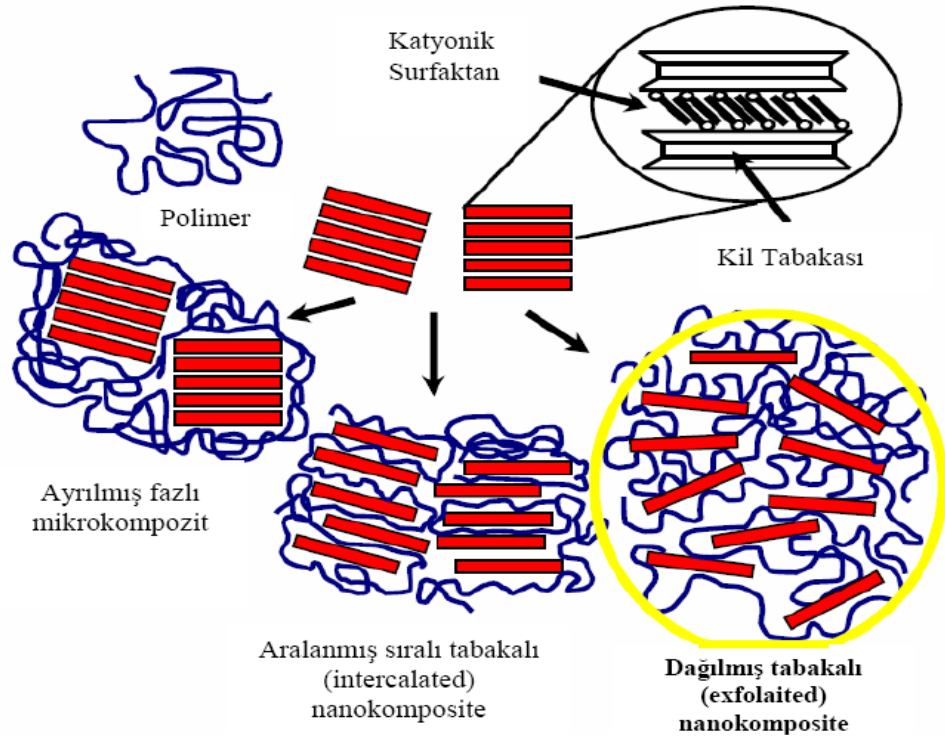
Doğal minerallerden oluşan killerin yapısı ve saflığı kompozitin performansını belirler. Nanokompozit için kullanılan killer genelde alüminyumsilikat içermektedir (Çeliker, 2005). Nanokompozitlerin hazırlanması için genellikle kullanılan tabakalı silikatlar, 2:1 tabakalı silikatlar genel sınıfına aittirler (Ünal, 2004). Killerin 2:1 filossilikat olarak bilinen bu sınıfı, montmorillonit (smektit kil), hektorit, saponit, flormika, florohektorit, vermikalit, kaolinitit ve magadayttan (megadiite) oluşan tabakalı silikat ailesindedir (Köksal, 2007). Kristal yapıları, alüminyum ya da magnezyum hidroksitin sınır paylaşımli oktahedral levhasına yerleştirilmiş iki tetrahedral olarak koordine edilmiş silisyum atomlarından yapılmış tabakaları içermektedir. Tabaka kalınlığı, özel tabakalı silikatlara bağlı olarak yaklaşık olarak 1 nm civarındadır ve de bu tabakaların yanal boyutları 30 nm'den değişik mikronlara ya da daha büyük boyutlara kadar değişmektedir (Ünal, 2004). Plakaların büyüklükleri ise 100 ile 1500 nm arasında değişir. Plakalar arasındaki mesafe kilin fonksiyonunu belirler. Bu mesafeyi oluşturacak organik bağları polimerler ile oluşturabilmek için kilin hidrofilik yapıdan organofilik yapıya geçmesi gerekir (Çeliker, 2005). Başka bir deyişle, tabiattaki en doğal hidrofilik malzeme kildir ve kil galerisinin içine organik polimer sokmak istenildiğinde hidrofilik, yer değiştirilebilir katyonları uzaklaştırmak ve yerine organofilik iyonları koymak için yer değiştirme işlemi yapılır (Zheng, 2005). Organofilik yapıya geçme de alkil amonyum tuzları ile yapılabilir. Sol-gel mekanizması ile ya da diğer ıslatma yöntemleri ile polimer plakalar arasına yerleşerek kompozit yapı oluşturur (Çeliker, 2005). Ayrıca tabakaların yığılması, tabakalar arasında düzenli bir Van der Waals boşluğuna sebep olmakta ve bu da ara tabaka ya da galeri (geçit) olarak adlandırılmaktadır (Ünal, 2004).

Polimer nanokompozitlere karşı duyulan ilgi nedeniyle yapılan çalışmalarda montmorillonit, hektorit, bentonit vb. tabakalı silikat malzemelerde olduğu gibi silikat tabakalı malzemelerin %3-5 gibi düşük yüklem seviyelerinde polimerlerin mekanik özellikleri, bariyer özellikleri ve yanma geciktirici özellikleri artırılmıştır. 1960'larda Fredlondre, Uskov ve Blumstein polistiren (PS) ve poli(metil metakrilat) (PMMA) polimerlerinin kil ile birlikte hazırlanmaları durumunda ısı stabilitenin arttığını keşfettiler. 1974 yılında Main ve Shepherd, tekil tabakalarının potansiyel takviye malzemesi olduğunu ortaya çıkarmıştır. Daha sonra 1980'lerde Toyota araştırmacıları, poliamid-6 (% 4,7) ilavesinin daha üstün mekanik özellikler sağladığını ve ısıl şekil değiştirme sıcaklığını 65 °C'den 152 °C'ye çıkararak 87 °C'lik bir artış sağladığını bulmuştur (Köksal, 2007).

Kilin, tabakalı silikatlarının örneğin büyüme (şişme) davranışı ve katyon değişimi performansı gibi eşsiz özellikleri onları birçok alanda uygulanabilir kılmaktadır. Silikatlar, suda dağıldıklarında kararlı tiksotropi jel formuna dönüşmektedirler. Jel kısmen buharlaştığında, kil

silikat partikülleri transparan kendini-destekleyici film oluşturmak için kristal a-b düzlemi ile birlikte taban tabakasına paralel olarak yığılmaktadır. Elektrik yükü özellikleri için olduğu gibi, tabakalı silikat tabakalarında adsorplanan katyonlar negatif yük ile birlikte genellikle yabancı katyonlarla beraber değiştirilmektedirler. Böyle bir katyon değişimi reaksiyonu sırasında, kilin tabakalı silikatları pratik uygulamalar için modifiye edilebilmektedirler.

Farklı nanokompozit türleri; karışmaz olarak bilinen ve kilin nano boyutta dağılmadığı, mikron boyutlu dolgu davranışı gösterdiği mikrokompzotler, kilin tamamen nano boyutta dağılımının olduğu ve kil tabakalarının orijinal kil dizilişinde kaldıkları aralanmış tabakalı (intercalated) nanokompzotler ve delaminet olarak bilinen, mükemmel nano dağılım gözlenen ve kil tabakaları arasındaki diziliş düzeninin bozulmuş olduğu dağılmış tabakalı (exfoliated) nanokompzotlerdir. Tabakaların matriks içinde dağılımı X-ışını kırınım difraksiyonuna dayanarak ölçülür. Şekil 9'da bu üç farklı malzeme polimer nanokompzot görülmektedir.



Şekil 9. Kompozit türleri (Köksal, 2007)

Kilin tabakalı silikatlarının konaklarına, konuk bileşenlerin interkalasyonu iki farklı yolla yapılabilmektedir. Biri, interlayer (ara yüzey) değişebilir katyonlarla yapılan bir katyon değişimi reaksiyonudur, ve bir diğeryise tabakalı silikatların galeri boşluklarına polar moleküllerin adsorpsiyonu yoluyla olmaktadır. Bu polar moleküller alkoller, ketonlar ve amidlerdir. Polar

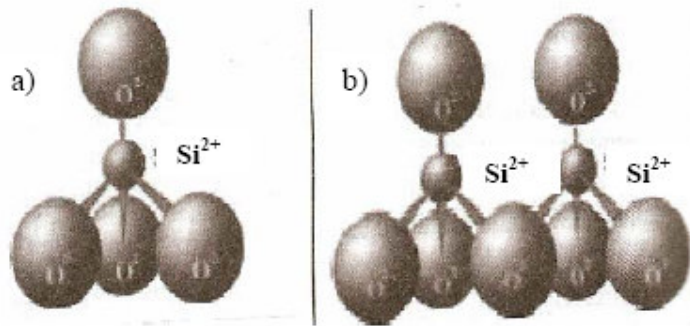
moleküller, ara yüzey katyonlarıyla birlikte iyon-dipol etkileşimlerine sahiptirler ve tabakalı silikat partiküllerinin üstündeki yüzey oksijen atomlarıyla birlikte hidrojen bağlarına da sahiptirler.

Interkalasyon reaksiyonunda, kilin tabakalı silikatlarının layer sheets (tabaka plakaları), exfoliate (dağılmış halde) olmaya yatkındırlar. Suda yoğunlaşmış yapı ya bozulmuş ya da yeniden yapılandırılmıştır; yoğunlaşmış karakteri (yapısı) XRD şekillerinde yok olmaktadır. Exfoliate olan tabakalı silikatların amorf hale geldiği düşünülmektedir. Exfoliate olan tabakalar, su ve alkol gibi çözücülerde “kolloidal kristaller” olarak anılan yapıları ya da poliestерler ve poliamidlerle eritilip karıştırıldıklarında (melt-mixed) karma kristalleri oluşturmaktadırlar. Açıkçası, exfoliate olan tabakaların kristal olup olmadıkları tartışma konusudur.

Silika da halen, nanokompozitler ve emülsiyonlardaki uygulamalarında hem kristal hem de amorf yapıya sahiptir. Matriksteki silika morfolojisi tabakalı silikatlarınkine benzer bir şekilde açıklanmaktadır (Ke ve Stroeve, 2005).

MMT, hektorit, saponit en çok kullanılan tabakalı silikatlardır. Tabakalı silikatlar iki çeşit yapıya sahiptirler: tetrahedral- yer değiştirmiş ve oktahedral- yer değiştirmiş. Tetrahedral olarak yer değiştirmiş tabakalı silikatlarda olduğu gibi, negatif yük silikat tabakalarının üzerinde yerleşmiştir ve böylece, polimer matrisler reaksiyona girebilmektedirler. Oktahedral olarak yer değiştirmiş malzemeden daha kolay olarak birbirini etkileyebilmektedirler (Ünal, 2004).

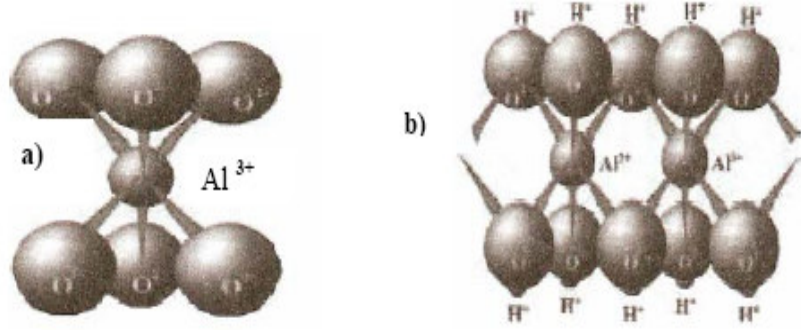
Tetrahedral birim, geometrik şekli düzgün dörtyüzlü, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen ya da hidroksil iyonlarının yer alması ile oluşan birimdir. Tetrahedral dizilim sonucunda oksijen atomlarının ortasında 0.55 \AA çapında bir boşluk oluşur. Çapı $0,5 \text{ \AA}$ olan silisyum atomu için bu boşluk çok uygun bir büyüklüktür. Tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılmasından silikat yapıları oluşur. Şekil 10'da tetrahedral birim ve silikat tabakası görülmektedir.



Şekil 10 a) Tetrahedral birim, b) Silikat tabakaları

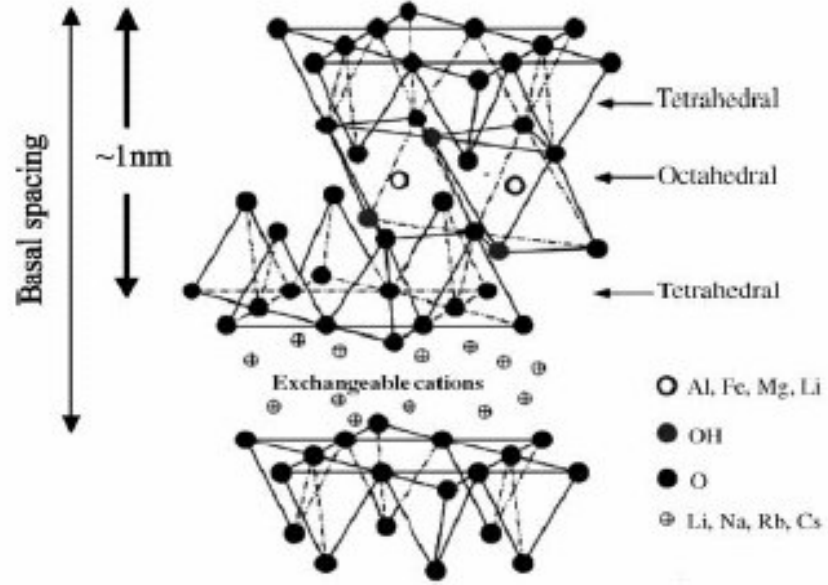
Oktahedral birim, geometrik şekli düzgün dört yüzlü, merkezde alüminyum iyonları, köşelerde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir. Oktahedrallerin, oktahedral birimler tarafından paylaşılması sonucu alümina tabakaları oluşur. İki silisyum tetrahedralinin

arasına bir alüminyum oktahedralinin girmesi sonucu simektit kil minerali birim katmanı oluşur. Şekil 11’de oktahedral birim ve alümina tabakası görülmektedir.

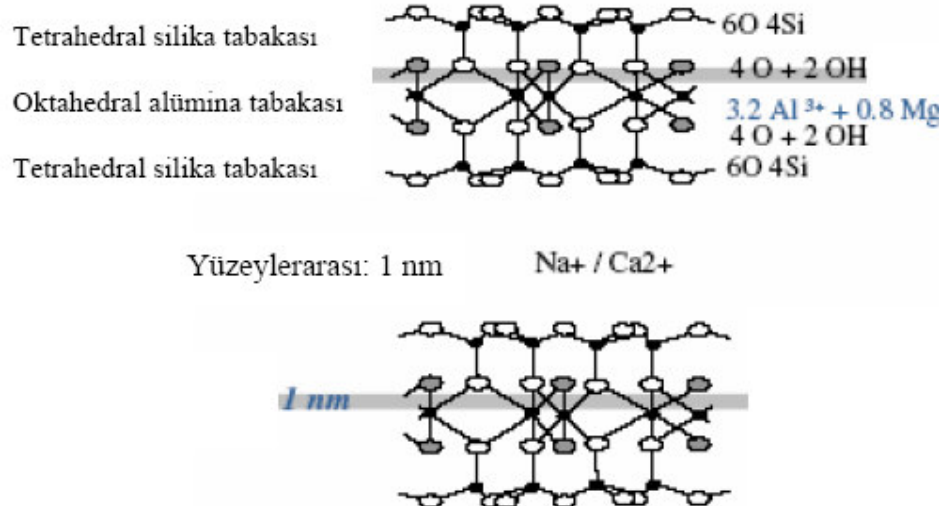


Şekil 11 a) Oktahedral birim, b) Alümina tabakası (Kocatürk ve Özdemir, 2006)

Şekil 12’de bu tabakalı silikatların yapıları hakkında detaylı bilgi verilmiştir. Polimer- kil nanokompozitler için genellikle tabakalı silikatların iki belirgin özelliği göz önüne alınmaktadır. İlki, tekil tabakalara silikat partiküllerinin yayınabilme yetenekleridir. İkinci karakteristik özellik ise, organik ve inorganik katyonlarla birlikte iyon-değişimi reaksiyonları vasıtasıyla yüzey kimyalarını ince ince ayarlayabilme kabiliyetidir. Bu iki karakteristik elbette ki belirli bir polimer matrisinde tabakalı silikatın yayınım derecesinin ara tabaka katyonuna bağlı olmasından dolayı birbirleriyle alakalıdır.



Şekil 12. Tabakalı silikatların yapısı (Ünal, 2004)

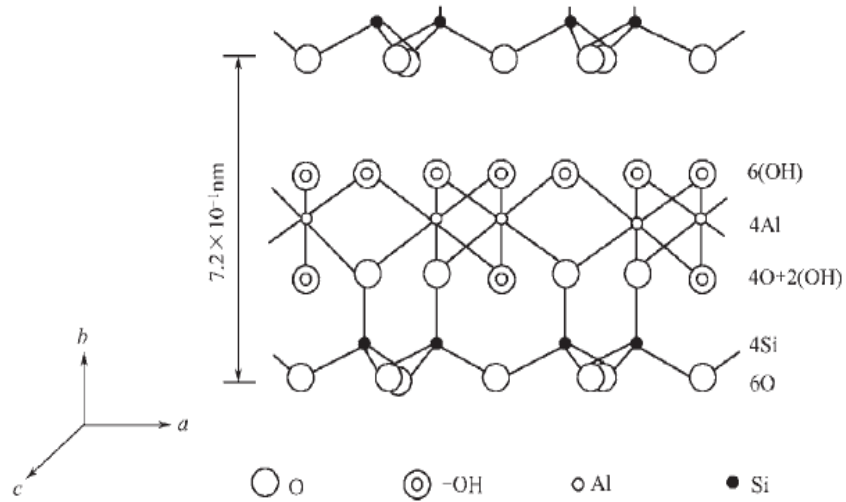


Şekil 13. Simektit grubu, 2:1 yapılı killerin atomik yapılarının ve kristal yapılarının gösterimi (Köksal, 2007)

2.5.1.1. Asıl kil minerallerinden olan kaolinitin kristal yapısı

Kaolinit bir dörtyüzlü silika tabakayla bir alüminyum dörtyüzlüsünden oluşmaktadır (Şekil 14). Dörtyüzlü tabakanın esas oksijen atomları hegzagonal (altıgen) bir model oluşturmakta ve de tüm dörtyüzlünün apikal ya da tepede bulunan oksijen atomları tabakaya doğru dikey (düşey) durmaktadırlar. Dörtyüzlü ve sekizyüzlü tabakalar (sheets) ortaklaşa kullanılan oksijen atomlarıyla birleştirilmişlerdir. Katmanlar (layers) arasındaki yükler yaklaşık olarak dengelenmiştir, kimyasal formülüyse $Al_4 [Si_4O_{10}] (OH)_8$ ya da $2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$ şeklindedir. Kaolinitin yapısı bir dörtyüzlü plaka ve de bir sekizyüzlü plakadan meydana geldiği için 1:1 tipi tabakalı mineral olarak adlandırılmaktadır. Burada tabakalar c-ekseni boyunca yığılmışlar ve a ve b eksenlerinden oluşmuş düzleme uzatılmışlardır. Altıgen ölçekli yapısal birim mikroskopik olarak gözlemlenebilmektedir.

Ardışık kaolinit tabakaları, hidrojen bağları tarafından bir arada tutulmaktadır. Bu hidrojen bağları da, tabakanın en üstündeki sekizgen hidroksil iyonlarıyla, üzerine yatan tabakanın tabanındaki dörtyüzlü oksijen atomları arasındaki OH-O paylaşımıyla oluşmaktadır. Bitişik tabakalar arasındaki uzaklık $7.2 \cdot 10^{-1}$ nm'ye ulaşmaktadır. Birbirine çok yakın olarak bulunan kaolinitin yığılmış yapısı uygun kararlılık, düşük dağılım derecesi ve yerdeğıştirmesiz olarak sonuçlanmaktadır.



Şekil 14. Kaolinitin diyagram şeklinde olan taslağı (Ke ve Stroeve, 2005)

Kaolinitin yapısının doğası gereği, bu mineralin katyon değışim kapasitesi oldukça düşüktür ve su molekülleri için arayüzey (interlayer) boşluğuna girmesi zordur. Sonuç olarak,

kaolinit kil minerallerinin genişlemeyen (şışmeyen) grubuna dahildir. Bu nedenle, kaolinit nanokompoziti hazırlamak için katyon değişimi yöntemi kullanılamamaktadır. (MMT’de olduğu gibi) , bu da kaolinitin zayıf hidratlama ve yetersiz çamur yapma kabiliyetinden kaynaklanmaktadır (Ke ve Stroeve, 2005).

2.5.2. Polimer- tabakalı silikat nanokompozitleri

Polimer nanokompozit olarak adlandırılan malzeme grubu ise; polimer içerisinde dağıtılmış nanoboyutlu organik ya da anorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, elyaf, tabaka v.s.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca “nano dolgulu polimer kompozitler” ya da “anorganik-organik hibrit malzemeler” olarak da adlandırılmaktadır.

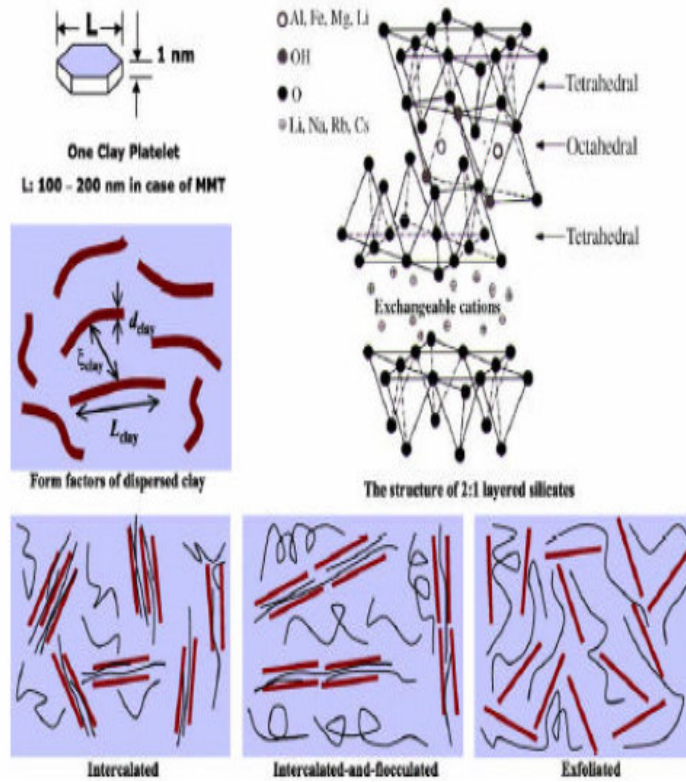
Polimer nanokompozitlerin geliştirilmesi ile birlikte, konvansiyonel dolgular (cam elyafı, kalsit, karbon siyahı vb.) ile hazırlanan kompozit malzemelerde karşılaşılan bazı problemler de büyük ölçüde ortadan kaldırılmıştır. Bu bakımdan polimer nanokompozitlerin ticari kompozit ürün tasarımıdaki önemi hızla artmaktadır (Durmuş, 2006).

Polimer - kil (Tabakalı silikat) nanokompozitleri (PCN) hem endüstride hem de akademik dünyada geniş ölçüde ilgilenilmektedir, çünkü saf polimer ya da uygun mikro ve makro-kompozitlerle karşılaştırıldığında dikkat çekecek ölçüde malzemelerin özelliklerini geliştirmektedirler. Bu gelişmeler yüksek modülleri, yükseltilmiş dayanım ve ısı rezistansı, indirgenmiş gaz geçirgenliğini ve alevlenebilirliğini ve de biyobozunabilen polimerlerin yükseltilmiş biyobozunabilirliğini içerebilmektedir.

Polimerlerin interkalasyon kimyası, uygun olarak modifiye edilmiş tabakalı ve sentetik tabakalı silikatlarla karıştırıldığında nasıl olacağını uzun süredir biliniyor olmasına rağmen, PCN (polimer-kil nanokompozit) alanı şimdilerde yeni yeni ivme kazanmaya başlamıştır. İki asıl buluş bu malzemelere olan ilgiyi artırmıştır: ilki Nylon_6/ montmorillonit (MMT) nanokompozitin Toyota’dan araştırma grubunun raporuna göre, burada ısısal ve mekanik özelliklerin geliştirilmesinde çok küçük miktarlardaki tabakalanmış silikat yüklemelerin etkili olmasıdır ve ikincisi de, Vaia et al., (1997) tarafından yapılan buluşta tabakalı silikatlarla organik çözücüler kullanmaksızın polimerlerin eritilip karıştırılabileceğinin mümkün olduğu belirtilmiştir. Günümüzde neredeyse tüm polimer matrislerinin kullanılmasıyla çalışmalar artık global olarak yürütülmektedir (Ünal, 2004).

2.5.2.1. Polimer-tabakalı silikat nanokompozit tipleri

Genelde, tabakalı silikatlar 1 nm boyutunda tabaka kalınlığına sahiptirler ve örneğin 10-1000 arasında değişebilen çok yüksek görüntü oranına sahiptirler. Polimer matrisi boyunca uygun olarak dağılmış tabakalı silikatların birkaç kütleli yüzdesi, uygun kompozitlerle karşılaştırıldığında polimer / dolgu etkileşim için daha yüksek yüzey alanı yaratmaktadır. Polimer matris ve tabakalı silikatların (modifiye edilmiş ya da edilmemiş) arasındaki ara yüzey etkileşimin gücüne bağlı olarak, 3 değişik tipte polimer-tabakalı silikat (PLS) nanokompozit termodinamik olarak mümkündür (Şekil 15) (Ünal, 2004).



Şekil 15. Termodinamik olarak sabit olan 3 değişik polimer-kil nanokompozit tipi

Intercalated nanokompozitler (aralanmış sıralı tabaka yapılı nanokompozitler): Plakalar birbirinden eşit mesafelerle paralel olacak şekilde ayrıldığı zaman intercalated kompozit olarak adlandırılırlar (Çeliker, 2005). Aralanmış tabakalı yapı için, polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzeninin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik bir yapıdır denilmektedir (Durmuş, 2006). Intercalated nanokompozitlerde, tabakalı silikatın içine bir polimer matrisin yerleştirilmesi kristalografik olarak kil polimer oranına bakılmaksızın düzenli bir şekilde

gerçekleşmektedir. Intercalated nanokompozitler, polimerin birkaç moleküler tabakasıyla normalde diğer tabakaların arasına yerleşmişlerdir. Bu kompozitlerin özellikleri seramik malzemelerin özelliklerini andırmaktadır (Ünal, 2004).

Düşük geçirgenlik ve dielektrik güçlerinin yanında, non-lineer optik özellikleri ve elektriksel iletkenlikleri bu nanokompozitlerin en önemli özellikleridir. Aralanmış tabakalı nanokompozitler polimerlerin direk araya katılmaları ya da aralanmış tabakalı nanokompozit monomerlerinin “eş-anlı” polimerizasyonu ile sentezlenirler (Rodlert ve Plummer, 2003).

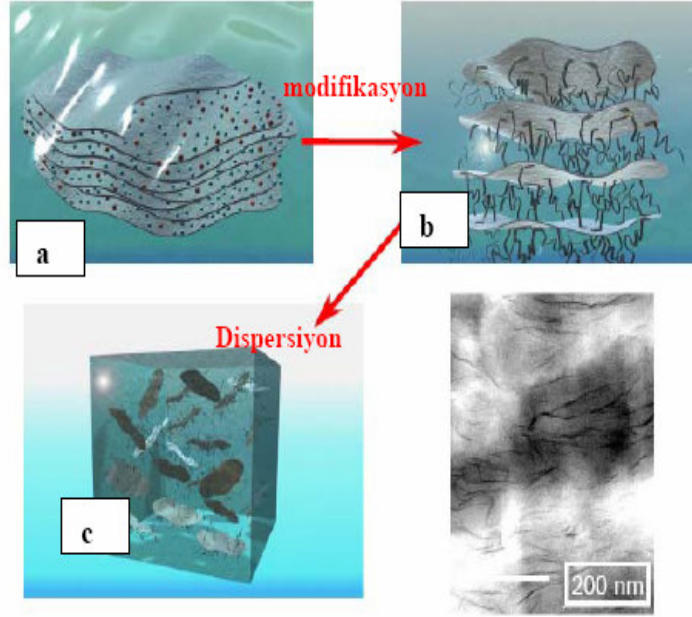
Aralanmış nanokompozit yapı gösteren polimer/kil nanokompozitlerinde, kil tabakalarının genişlemesi yanında, organokilin (org-kilin) başlangıçtaki çoklu tabaka yığılmasının, işleme süreci şartları ve bileşim etkilerine bağlı olarak genellikle daha küçük yığılımlar (tactoid) halinde parçalandığı gözlenir (Durmuş, 2006).

Flocculated nanokompozitler (ayrılmış fazlı nanokompozit yapılar): Kavramsal olarak bu da intercalated nanokompozitlerle aynıdır (Ünal, 2004). Plakaların daha sonraki aşamada dağınık bir şekilde ayrılması exfoliated yapı (dağılmış tabaka) ile birlikte bariyer özelliği de kazandırmaktadır (Çeliker, 2005). Ayrıca, tabakalı silikatlar bazen silikat tabakaların hidroksillenmiş sınır sınır etkileşimine bağlı olarak floküle olurlar.

Exfoliated nanokompozitler (dağılmış tabaka yapılı nanokompozit yapılar): Dağılmış tabakalı nanokompozit yapı (exfoliated), polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığılım yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer/kil nanokompozit bileşimleri için, dağılmış polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalar arası nanokompozit yapıları olanlara göre daha fazladır. Bu sebeple dağılmış yapılı nanokompozitlerin eldesi genellikle çoğu polimer/kil nanokompoziti için hedeflenen durumdur (Durmuş, 2006) .

Dağılmış tabakalı nanokompozit yapı (exfoliated) polimer nanokompozit sentezinde en çok kullanılan yöntem “eş-anlı” polimerizasyon yöntemidir. Bu amaç için çok şiddetli kimyasal ya da mekanik güç gerekir, çünkü dağıtılmış bir faz oluşturulması gereklidir. İdealde galerilerdeki polimerizasyon oranı katalitik katyonlara bağlıdır. Katalitik katyonlar galerilerdeki polimerizasyon oranını arttırmırlar. Diğer bakımdan galeri dışı polimerizasyon oranı galeri içi polimerizasyon oranını geçerse; dağıtılmış kompozit yerine konvensiyonel ya da en iyi aralanmış tabakalı nanokompozitler (intercalated) elde edilir (Rodlert ve Plummer, 2003).

Bir exfoliated nanokompozitte, tekil kil tabakaları devamlı bir polimer matrisinde kil yüklenmesine bağlı olarak ortalama uzaklıklar yoluyla ayrılmışlardır. Genellikle, exfoliated nanokompozitin kil kapsamı intercalated nanokompozitten çok daha düşüktür (Ünal, 2004).



Şekil 16. a) Konvansiyonel faz-ayrılmış nanokompozit (flocculated)
 b) aralanmış sıralı tabakalı nanokompozit (intercalated)
 c) dağılmış tabaka yapılı nanokompozit (exfoliated)

2.5.3. Nanokompozitlerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler

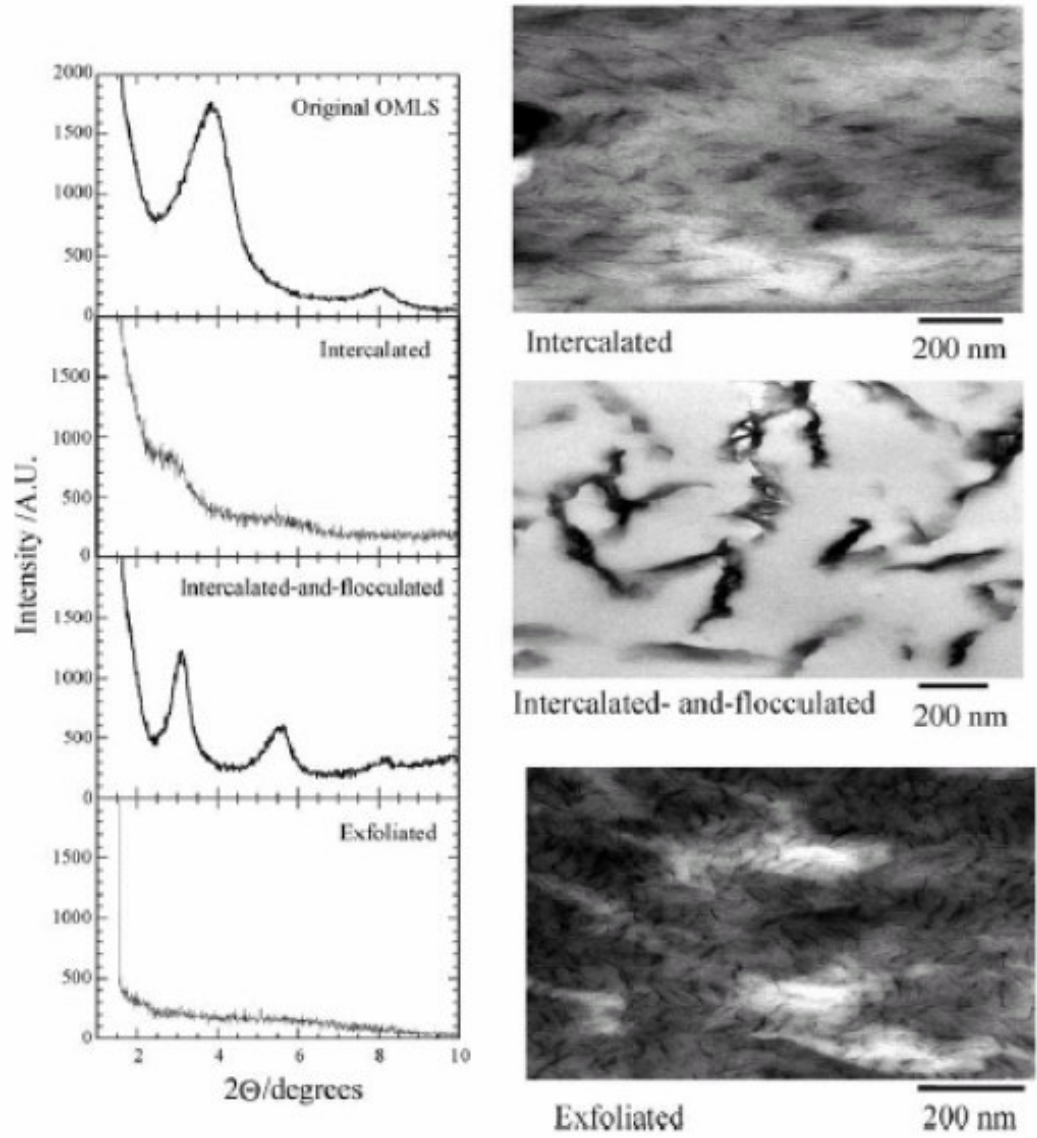
Nanokompozit materyallerde nanopartiküllerin yapısını anlamada nanoyapıların karakterizasyonu çok önemli (kritik) bir faktördür. Nanopartiküllerin sonsuz sayıda morfolojiye ve şekle sahip olduğu göz önüne alınırsa tam net bir tarifin (açıklamanın) nerdeyse imkansız olduğu görülmektedir. Bundan dolayı birçok geleneksel tekniğin nanoyapıların ve onların özelliklerinin ölçülmesinde kullanılmasını gerektirmektedir. Bu teknikler X- Işını kırınım dağılımı (XRD), partikül boyutu için ışık saçılımı, morfoloji ve moleküler ağırlıklar, partikül dağılımı ve çoklu yapı için mikroskopik metodlar, dinamik taramalı kalorimetri (DSC), ısıl bozunma gravimetrik analiz (TGA) ve nanokompozitlerin ısıl özellikleri için bağıntılı kalorimetridir (Ke ve Stroeve, 2005).

Genellikle, nanokompozitlerin yapısı tipik olarak WAXD (wide angle X-ray diffraction) analizini ve TEM (transmission electron micrographic)'i kullanarak açıklanabilir. Kolaylık ve uygunluğuna bağlı olarak WAXD nanokompozit yapısını araştırmak için en yaygın olarak kullanılan analiz yöntemidir ve bazen de polimer eriyik interkalasyonunun kinetiğini çalışmak için de kullanılabilir.

Orjinal tabakalı silikalarda ve intercalated nanokompozitlerde (1-4 nm aralığında) WAXD, silikat tabakalarda ara boşluğun belirlenmesinde uygun bir metod önermesine rağmen,

silikat tabakaların ya da nanokompozitlerdeki yapısal homojensizliklerin uzaysal dağılımlarında çok az şey söylenebilir. Böylece pik genişlemesi ve şiddetin azalması sistematik olarak çalışma yapmayı zorlaştırmaktadır. Bundan dolayı da, nanokompozit oluşum mekanizmasını ve WAXD örneklerine dayalı yapılarının incelenme sonuçları deneme aşamasındadır. Diğer taraftan, TEM içsel yapının aydınlatılmasına, çeşitli fazların uzaysal dağılımlarının nitel olarak anlaşılmasına izin vermekte ve direkt canlandırma aracılığıyla hatalı yapıyı görüntülemektedir.

Şekil 17'de WAXD örnekleri ve onu karşılayan 3 farklı nanokompozit tipinin TEM imajları verilmiştir.



Şekil 17. 3 değişik polimer türünün WAXD şekilleri ve TEM resimleri

Hem TEM hem de WAXD, nanokompozit yapısının belirlenmesindeki başlıca araçlardır. Ayrıca TEM, zaman- şiddet ve numune üzerinde bütün olarak sadece nitel bilgi verirken, tabaka boşluğunda düşük-açı pikler WAXD'de değişimlerin ölçülmesine izin vermektedir.

TGA (Termogravimetrik analiz), PCN karakterizasyonunda kullanılan diğer önemli araçlardır. TGA öncelikle muamele edilen killerde interkalasyon etkinliğini araştırmak için kullanılmaktadır, çünkü kil yapısına gömülmüş sürfaktanın (yüzey gerilimini azaltıcı) yüzdesi, sıcaklık arttıkça ilk sürfaktanın bozunacağı düşüncesiyle kolaylıkla belirlenebilmektedir. İkinci olarak, TGA PCN'nin termal dayanımını ölçmek için kullanılmaktadır.

Ayrıca DSC' de, polimerizasyon reaksiyonları için kullanılacak olan kil galerilerindeki başlatıcı moleküllerin varlığının ispatlanmasında kullanılmaktadır. DSC ayrıca sentezlenen PCN'nin ısıl davranışının araştırılmasında yardımcı olmaktadır.

2.5.4. Polimer-tabakalı silikat nanokompozit hazırlama metodları ve morfolojik çalışmalar

Polimer-inorganik nanokompozitlerin birçok geliştirilmiş özellikleri, iki farklı fazın karıştırılmasıyla ya da bağlanmasıyla oluşmaktadır. İnorganik faz, yüksek performans, termal ve mekanik özellikler sağlamaktayken organik faz proses edilmeye (işlenebilirliğe) ve adhezif özelliklere katkıda bulunmaktadır. Dağılma prosesi genellikle polimer eriyiğinde nanopartiküller için zordur. Dağılma sırasında partiküllerin bir araya geldiği (toplandığı, yığıldığı) gözlenmektedir. Birçok durumda, polimer matrisine nanopartiküllerin eklenmesi bazı özelliklerini azaltırken diğer birçok özelliğini de geliştirmektedir. Bundan dolayı, nanokompozitlerin mekanik, termal, reolojik, birleştirici ve fonksiyonel özelliklerine özel bir ilgi gösterilmektedir. Bunun yanında, eğer nanopartiküller bazı aktif ya da fonksiyonel ajanları taşırlar ve polimer eriyiğinde dağıtırlarsa, fonksiyonel özelliklerin bir kısmı gözlemlenmektedir.

Proses tekniklerine ve başlangıç materyallerine bağlı olarak tabakalı silikatların hazırlanma metodları üç ana gruba ayrılmıştır. Bunlar çözüldüden ön-polimer ya da polimerin interkalasyonu, yerinde interkalatif polimerizasyon metodu ve de eriyik interkalasyon metodudur.

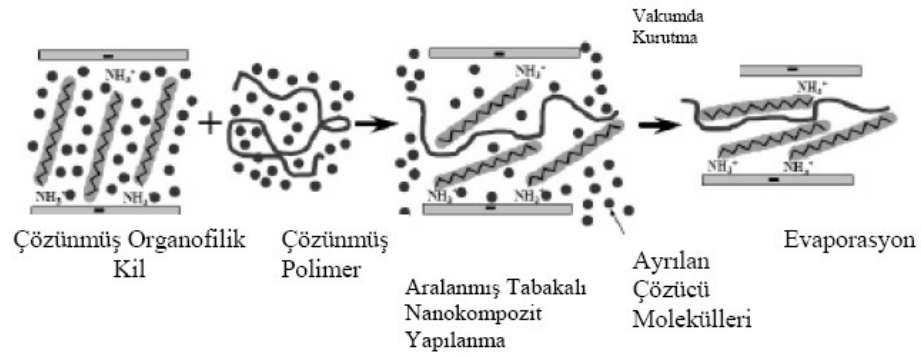
2.5.4.1. Çözüldüden ön-polimer hazırlama metodu (polimerin interkalasyonu)

Polimer ya da ön-polimerin çözünebilir olduğu ve de silikat tabakalarının şişebilir olduğu çözücü sistemine dayanmaktadır (Ünal, 2004) . Polimer ve organokilin dağılımını sağlamak için bir çözücü kullanılır (Özden, 2004). Öncelikle tabakalı silikat su, kloroform ya da toluen gibi çözücüde şişer. Polimer ve tabakalı silikat çözeltileri karıştıklarında, polimer zincirleri interkale

olmakta ve silikatın ara tabakalarından çözücüyü yer değiştirmektedir (Ünal, 2004). Çözücünün uzaklaştırılması ile homojen bir polimer karışımı ve tabakalı silikat elde edilir (Özden, 2004).

Suda çözünebilir polimerler, örneğin polietilen oksit (PEO), polivinil alkol (PVA), poli (N-Vinil piroleden) (PVP), bu metodu kullanarak kil galerilerine interkale edilmişlerdir. Su olmayan çözücülerden örnekler poly (ε-caprolacton) (PCL)/kil ve kloroformda ko-çözücü olarak polyactide (PLA)/kil ve ksilen ve benzonitrille birlikte yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) nanokompozitleridir.

Bu metod, tabakalı yapılara çok az ya da hiç polarite olmayan polimerlerin interkalasyonu için iyidir ve polimere yönelmiş kil interkalasyonlu tabakalarla birlikte ince filmlerin üretimini yönetmektedir. Ayrıca ticari yönden bakıldığında, bu metod organik çözücülerin kullanılmasını içermektedir ki bu çözücüler genellikle çevreye dost değildirler ve ekonomik olarak da önleyicidirler (Ünal, 2004).



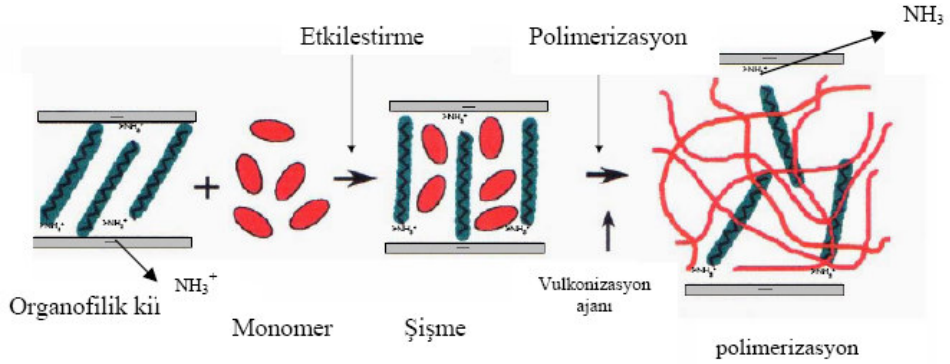
Şekil 18. Çözeltide harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü (Özden, 2004)

2.5.4.2. Yerinde (in- situ) interkalatif polimerizasyon metodu

Bu metotta, tabakalı silikat sıvı monomer ya da bir monomer çözeltisi tarafından şişirilmekte ve böylece ara tabakalı katmanlarda (intercalated sheets) polimer oluşabilmektedir (Ünal, 2004). Bu yöntem kısaca sıvı monomer içinde tabakalı silikatın şişmesi işlemidir. Monomer polimerizasyonu mineral kil tabakaları arasında gerçekleşir ve bunun sonucunda tabakalar arası uzaklık artar (Özden, 2004). Polimerizasyon ısı ya da radyasyonla, uygun bir başlatıcı ya da şişme basamağından önce ara tabakanın içinde katyon değişimi boyunca sabitlenen katalizörle başlatılabilmektedir.

PCL (poly(ε-caprolacton))'a dayalı nanokompozit hazırlamak için, Messersmith ve Giannelis protonlanmış aminolaurik asit kullanarak MMT'i modifiye etmişler ve yüksek sıcaklıkta polimerleştirmeden önce sıvı e-kaprolaktamın içine modifiye edilmiş MMT'i disperse etmişlerdir.

Nanokompozitler, birkaç saat için kurutulmuş ve taze distillenmiş e-kaprolaktamla, kütlece % 30'lara varan modifiye edilmiş MMT'le karıştırılmış ardından da 48 saat boyunca 170.8 °C'de karıştırılarak bu sırada da halka açılmasıyla polimerleştirilerek hazırlanmıştır (Ünal, 2004).



Şekil 19. Eş-anlı (in-situ) polimerizasyon metodunun şematik gösterimi (Özden, 2004)

2.5.4.3. Eriyik interkalasyon (melt intercalation) metodu

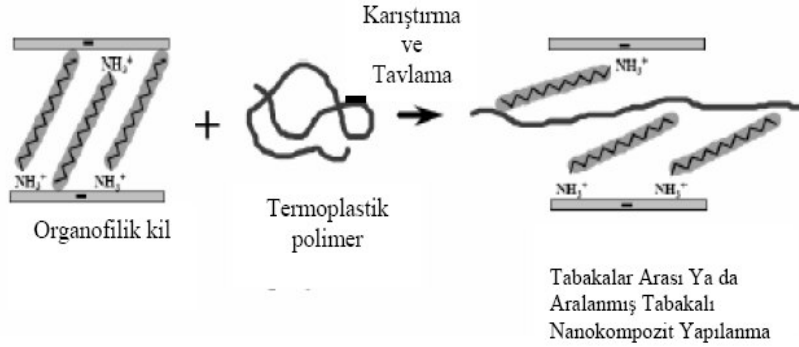
Erimiş durumdaki polimer matris ile tabakalı silikatın karıştırılmasına dayanan bir metottür. Tabaka yüzeyi, seçilen polimer ile yeterli derecede uygun olduğunda, polimer, kil tabakalarını aralanmış tabaka yapılı (intercalated) veya dağılmış tabaka yapılı (exfoliated) nanokompozit şeklinde ayırır (Özden, 2004).

Bu metod tavlama, statik olarak ya da kayma gerilimi altında, bir polimer karışımı ve polimerin yumuşama noktasının üzerinde organik olarak modifiye edilmiş tabakalı silikat (OMLS) içermektedir. Bu metod ayrıca yerinde interkalatif polimerizasyon ve de polimer çözelti interkalasyon metodlarına göre çok büyük avantajlara sahiptir. Bunlardan ilki, organik çözücülerin yokluğundan dolayı daha çevre dostudur. İkincisi, şimdilerde var olan endüstriyel proseslere uyum sağlayabilmesidir, örneğin ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi. Eriyik interkalasyon metodu daha önceleri yerinde polimerizasyon ya da çözelti interkalasyonu ile uyum içinde olmayan polimerlerin kullanımına imkan sağlamaktaydı.

Son zamanlarda, PCN'nin hazırlanmasında eriyik interkalasyon tekniği standart olmuştur. Çözeltiden polimer interkalasyonu sırasında, giren polimer halkalarının taşınması için asıl çözeltiden oldukça büyük miktardaki çözücü moleküllerinin desorbe edilmesi gerekmektedir. Bundan başka, direk eriyik interkalasyonunun çözelti interkalasyonu üzerine birçok avantajları bulunmaktadır. Örneğin, direk eriyik interkalasyonu polimer için oldukça özeldir ve daha önceden erişilemeyen yeni hibritlere neden olmaktadır.

PS, modifiye edilmiş MMT alkil amonyum katyonuyla birlikte interkalasyon tekniği kullanılarak nanokompozit hazırlanması için kullanılan ilk polimerdir. Tipik bir hazırlama

metodunda, PS öncelikle konak niteliğinde olan OMLS tozuyla karıştırılır ve sonra karışım bir pelet üzerine preslenir, ve daha sonra vakum altında 165.8 °C’de ısıtılır (Özden, 2004).



Şekil 20. Eriyikte harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü (Özden, 2004)

2.5.5. Polimer-tabakalı silikat nanokompozit özellikleri

Bir polimer ve tabakalı silikat (modifiye edilmiş olsun ya da olmasın) içeren nanokompozitler, düşük oranda (= ağırlıkça % 5) tabakalı silikat içeren saf (pristine) polimerlerle kıyaslandığında çoğunlukla büyük ölçüde geliştirilmiş mekanik ve malzeme özellikleri göstermektedir. Gelişmeler daha yüksek modül, yükseltilmiş dayanım ve ısı rezistansı, düşürülmüş gaz geçirgenliği ve alevlenebilirliği ve biyobozunabilir polimerlerin biyobozunmasını içermektedir (Ünal, 2004). Isıl kararlılık, gelişmiş mekanik özellik, su ve oksijen geçirgenliği, yanma geciktiricilik, organik çözücülere dayanım da nanokompozit bariyer filmlerin özellikleridir. Bunlara ek olarak da işlenmede ve şekil vermede (molding) kolaylık ve materyal şeklinin kontrol edilmesiyle karakterize edilmektedirler (Ke ve Stroeve, 2005). Oluşturulan nanokompozitler filtre edildiklerinde etkinlikleri oldukça artmaktadır. % 5 kil ile oluşturulan nanokompozitin oksijen geçirgenlik hızı, 12 g / m² / gün iken, bu değer azalarak 0,82 g / m² / gün değerini bulmaktadır (Çeliker, 2005).

Nanokompozitlerdeki bu geliştirilmiş özelliklerin asıl nedeni, uygun dolgulu- güçlendirilmiş sistemlerle kıyaslandığında, matris ve tabakalı silikat arasındaki daha güçlü ara yüzey etkileşimidir (Ünal, 2004). Şimdilerde polimer-inorganik kompozitler maliyet oranına kıyasla yüksek performansla birlikte pratik, çok fonksiyonel ve kendiliğinden toparlanarak (birleştirilerek) materyaller hazırlamak için çok baskın materyallerdir (Ke ve Stroeve, 2005).

2.5.5.1. Mekanik özellikler

Dinamik mekaniksel analiz: Dinamik mekanik analiz (DMA), verilen bir materyalin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak deformasyonuna verdiği cevabı ölçmektedir.

Çekme - gerilme özellikleri: Nanokompozitler tabakalı silikatlarla oluştuklarında bir polimerik malzemenin çekme modülü büyük ölçüde geliştirildiği gösterilmiştir. Birçok çalışma çekme modülünü kil miktarının bir fonksiyonu olarak rapor etmektedir.

Isıl bozunma sıcaklığı: Bir polimerik malzemenin ısı bozunma sıcaklığı (HDT), uygulanan yüke karşılık ısı rezistansının indeksidir. Nanokompozit çalışmaların birçoğu HDT'yi kil miktarının bir fonksiyonu olarak rapor etmektedirler.

Isıl kararlılık: Polimerik malzemelerin ısı kararlılıkları genellikle termogravimetrik analizle (TGA) çalışılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta bozunmadan sonra uçucu ürünlerin oluşumundan kaynaklanan kütle kaybı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak görüntülenir. İnert bir gaz akışı altında ısıtma meydana geldiğinde, hava ya da oksijenin kullanımı örneklerin oksidatif bozunmasına sebep olurken, oksidatif olmayan bir bozunma meydana gelmektedir.

Genellikle polimer matrisine kilin alınması, daha iyi bir yalıtımcı gibi davranarak ısı kararlılığını artırmakta ve bozunma sırasında uçucu ürünlere kütle transferi bariyeri oluşturmaktadır.

Ateş geciktirici özellikler: Polimerik malzemelerin ateş geciktirici özelliklerini çalışmak için masa ölçüsündeki Koni kalorimetresi en etkili metodlardandır. Ateş-anlamı özellikler, örneğin ısı yayılım hızı (HRR), ısı piki HRR, duman üretimi ve CO₂ verimi gibi özellikler malzemelerin ateş güvenliğinin belirlenmesi açısından hayati öneme sahiptirler.

Yazarlara göre, nanokompozitlerin alevlenebilirliğini etkilemek için MMT mutlaka disperse edilmelidir. Ayrıca, kil ihtiyacı da tamamen tabakalar halinde dizilimle elde edilmemelidir. Genellikle, nanokompozit geciktirilmiş alev mekanizması yüksek bir performansta karbonlu-silikat kömür içermektedir ve yanma sırasında yüzey üzerinde birikmektedir. Bu da alttaki malzemeyi yalıtmakta ve bozunmuş ürünlerin kütle kayıp hızını yavaşlatmaktadır.

Optik transparanlık: Yanal boyutta tabakalı silikatlar mikron boyutunda olmasına rağmen, aslında 1 nm kalınlığındadırlar. Böylece, tek tabakalar bir polimer matrisinde yayındıklarında, sonuçta oluşan nanokompozit görünür ışıkta optik olarak belirgindir (Ünal, 2004).

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyaller

Bu çalışmada 2-etil anilin (Merck) monomeri vakum destilasyonu ile destillendikten sonra kullanıldı.

Çalışmalarda hazırlanan kompozitin diğer bileşeni kaolinitit ise Esan Endüstriyel Hammaddeler Sanayi ve Ticaret A.Ş. (İSTANBUL)'den temin edildi. Çizelge 4'te kullanılan kaolinititin kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri görülmektedir.

Deneylerde kullanılan hidroklorik asit (HCl) Merck firmasından temin edildi. Daha ileri bir saflaştırma yapılmaksızın kullanıldı.

Polimerizasyonda yükseltgen olarak kullanılan potasyum kromat (K_2CrO_4) Merck firmasından temin edildi. Potasyum kromat limon sarısı renğinde, kokusuz bir katıdır. Deri cilalanmasında, metallerin paslanmamasında ve analitik kimyada sodyum tuzunun yerine de belirteç olarak kullanılmaktadır. Sıvı çözeltilisinin bir özelliği de iyi depolama kararlılığına sahip olmasıdır. Bunların sonucunda, kullanımı kolay ve güvenlidir.

Çizelge 4. Kullanılan kaolinititin özellikleri

Kimyasal Analiz		
	%	+ / -
SiO ₂	47.50	1.50
Al ₂ O ₃	34.00	min.
Fe ₂ O ₃	0.70	max.
TiO ₂	0.90	max.
CaO	0.60	max.
MgO	0.40	max.
Na ₂ O	0.40	max.
K ₂ 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 ²)	12.00	min.
Kuru Küçülme (%)	1.50	1.00
Toplam Küçülme (%)	11.00	1.00
Su Absorplama (%)	12.00	max.
Döküm Hızı (mm ² /min.)	1.00	min.
Beyazlık (L)	93.00	

Yapılan çalışmada, yükseltgen türünün etkisinin incelenmesi amacıyla kullanılan potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇), demir (III) klorür (FeCl₃.6H₂O), potasyum permanganat (KMnO₄), potasyum persülfat (K₂S₂O₈), potasyum iyodat (KIO₃) maddeleri Merck firmasından temin edildiği gibi kullanılmıştır.

3.2. Metodlar

Bu çalışmada iletken PEAn / kaolinitit kompozitleri kaolinitit partikülleri varlığında potasyum kromat (K₂CrO₄) kullanılarak 2-etil anilin kimyasal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Polimerizasyon 100 mL hacimli cam tüplerde karıştırma hızı ve sıcaklığı

ayarlanabilen karıştırıcılar üzerinde gerçekleştirildi. İlk olarak uygun derişimde (1.0 M) hazırlanan HCl çözeltisinden belli hacimde (17 mL) tüp içerisine konularak, yine uygun miktarda tartılan kaolinitin (1 g) çözeltiye eklenmesinden sonra belirli bir hızla karıştırma başlatıldı. Yaklaşık 15 dakika süren karıştırma sonunda belirlenen miktarda monomer (2-etil anilin) karışıma eklendi. Son olarak çözelti üzerine, 3 mL asit çözeltisinde çözülmüş K_2CrO_4 'tan damla damla ilave edilerek ve karıştırılarak polimerizasyon başlatıldı.

Belirlenen sıcaklık ve sürelerde tamamlanan polimerizasyon sonunda oluşan koyu yeşil-siyah renkli kompozit ürünler karışımdan süzme işlemiyle ayrılıp daha sonra yükseltgen, oligomer ve reaksiyona girmemiş 2-etil anilini uzaklaştırmak için ürün distile suyla yıkandı. Yıkama işlemleri sırasında iletken polimer yapısından ayrılan dopant anyonlarını tekrar geri kazanmak için o setteki derişimdeki HCl çözeltisi ile yıkanarak, 50 °C'de vakum altında 16 saat süre ile kurutulduktan sonra tartıldı.

PEAn/ kaolinit kompozitlerinin içerdikleri PEAn miktarları (PEAn verimi, %) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmaktadır:

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

Burada W_0 kaolinitin başlangıçta alınan kütlesi, W polimerizasyondandan sonraki kompozitin kütlesidir.

Bu çalışmada kimyasal polimerizasyonla hazırlanan PEAn / Kaolinit kompozitinin içerdği iletken PEAn miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine yükseltgen türü ve derişimi, EAn derişimi, polimerizasyon süresi, yükseltgen derişimi, polimerizasyon sıcaklığı gibi polimerizasyon parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

3.2.1. Kompozit hazırlama koşullarının kompozitin içerdği PEAn miktarı ve kompozitin yüzey direnci üzerine etkisi

3.2.1.1. Yükseltgen türünün etkisi

Çalışmada, yükseltgen türünün belirlenmesi amacıyla $K_2S_2O_8$, $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $KMnO_4$, K_2CrO_4 , KIO_3 gibi farklı yükseltgenlerin kompozitlerin içerdği PEAn miktarı ve kompozitlerin iletkenlikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçta, en yüksek PEAn içeren ve en yüksek iletkenliğe sahip kompozitlerin elde edilebildiği yükseltgen türü belirlenmiştir.

3.2.1.2. Yükseltgen derişiminin etkisi

0,02 - 0,4 M aralığında belirlenen 8 farklı derişimde hazırlanan K_2CrO_4 çözeltileri ile polimerizasyonlar başlatılarak en yüksek verim ve en yüksek iletkenliğin elde edildiği derişim belirlenmiştir.

3.2.1.3. Monomer derişimi ve polimerizasyon süresinin etkisi

Kompozitin içerdiği PEAn miktarı ve kompozit iletkenliği açısından şu ana kadar belirlenen en uygun hazırlama koşullarından 1.0 M HCl, 0,2 M K_2CrO_4 ve 2- etil anilin derişimleri 0,05 M, 0,1 M, 0,2 M, 0,4 M, 0,6 M olarak seçildi. Ayrıca bu 2- etil anilin derişimlerinden 0,05 M, 0,1 M, 0,2 M değerlerinde, 25 °C'de polimerizasyon süresinin de etkisi incelendi.

3.2.1.4. Yükseltgen derişimi ve polimerizasyon süresinin etkisi

0.1 - 0.3 M derişim aralığında hazırlanan K_2CrO_4 yükseltgeninin ve polimerizasyon süresi ile içerdikleri PEAn miktarının ve kompozitin iletkenliklerinin değişimi incelendi.

3.2.1.5. Polimerizasyon sıcaklığının ve süresinin etkisi

Polimerizasyon karışımları 0°C - 60°C aralığındaki sıcaklıklarda farklı sürelerde polimerizasyon sıcaklığının ve süresinin kompozitin içerdiği PEAn miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi incelendi.

3.3. Karakterizasyon

3.3.1. Direnç ölçümleri

Kimyasal polimerizasyon sonunda hazırlanan toz halindeki kompozit örnekleri, 4 dk boyunca 98 kPa basınç altında pelet haline dönüştürüldü. Peletlerin yüzey direnci değerleri, iki nokta (two probe) tekniği uygulanarak Keithley 6517A elektrometre ile oda sıcaklığında ölçüldü. İki nokta yönteminin ayrıntıları "iletkenlik ölçüm teknikleri"nin açıklandığı Bölüm 2.3'de anlatılmıştır. Her örnek için 10 farklı bölgeden ölçülen dirençlerin ortalaması alınarak sonuçlar elde edilmiştir.

3.3.2. Mikrosertlik ölçümleri

Mikrosertlik (Vickers) ölçümleri Shimadzu HMV-M3 (diamond pyramide indenter) cihazı kullanılarak yapılmaktadır. Kaolinit, saf PEAn ve kompozit peletleri eşit kütlede alınarak 98 kPa basınç altında preslenerek hazırlandılar. Her bir pelettin 5 değişik bölgesinden alınan ortalama ölçümler kg mm^{-2} biriminde mikrosertlik değeri (Vickers sertliği) olarak verildi.

3.3.3. Fourier transform infrared spektrometre (FTIR)

FTIR spektroskopi analizleri $4/\text{cm}^{-1}$ çözünürlükte 100 tarama ile ve KBr'ün referans olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. 2-3 mg örnek, yaklaşık 100 mg KBr tuz ile seramik havanda 15 dk süre ile öğütüldükten sonra, örnek yaklaşık 6 tonluk yükleme altında 10 dakika süre ile bekletilerek FTIR spektroskopi analizleri için 13 mm çapında şeffaf peletler elde edilmiştir. Saf kaolinit, saf PEAn ve Kaolinit / PEAn kompozitlerinin örnekleri FTIR spektrumları FTIR-8300 model Shimadzu marka spektroskopi cihazı ile alınmıştır.

3.3.4. Termogravimetrik analiz (TGA) ve difreansiyel termal analiz (DTA)

Termogramlar, Shimadzu marka DT-TG-50 model birleşik analizörde, C.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yapılmıştır. Örnekler (Saf Kaolinit, saf PEAn (kaolinitiz ortamda diğer koşullar aynı olmak üzere sentezlendi) ve Kaolinit / PEAn kompozitleri alettaki 2 platin kefeye sırasıyla referans madde Al_2O_3 ve yaklaşık 10 mg örnek konularak, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve N_2 atmosferi altında $20\text{ }^\circ\text{C} - 600\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında kaydedildi.

3.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

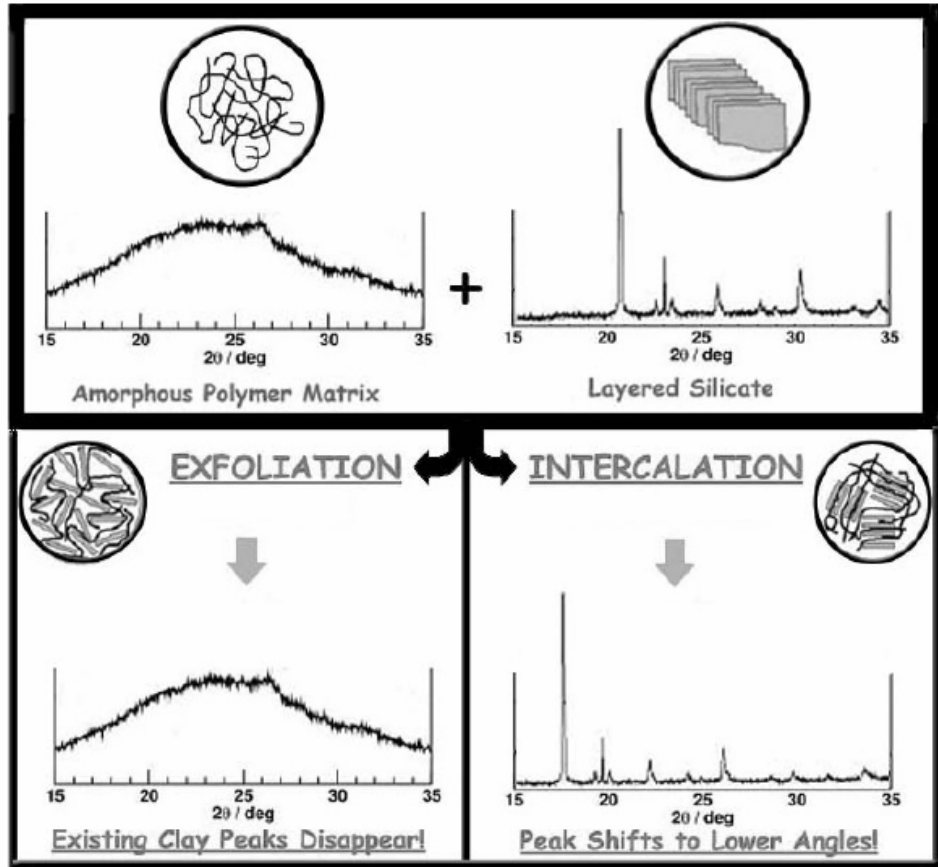
Saf Kaolinit ve Kaolinit/PEAn kompozitlerin mikrografikleri JEOL JMS 5600 Model taramalı elektron mikroskobu ile alınmıştır.

3.3.6. X-ışını kırınım difraksiyonu (XRD)

Saf Kaolinit, saf PEAn ve Kaolinit/PEAn kompozitlerin XRD çözümlenmeleri Rigaku marka DMAX IIIC model X-ışınları difraktometresinde (Anot=Cu ($\text{CuK}_\alpha=1.541871\text{ \AA}$), Filtre=Ni, Gerilim=35 kV, Akım=15 mA, Gonyometre hızı= $2^\circ/\text{dk}$, Kağıt aralığı= $2\theta=5-65^\circ$) yapılmıştır.

X-ışını kırınım difraksiyonu, kil tabakalarının dağılımı hakkında kantitatif bilgiler verir. Dağılmış tabakalı sistemlerde, tabakalar periyodik olarak düzenlenmiştir. Bu nedenle kil

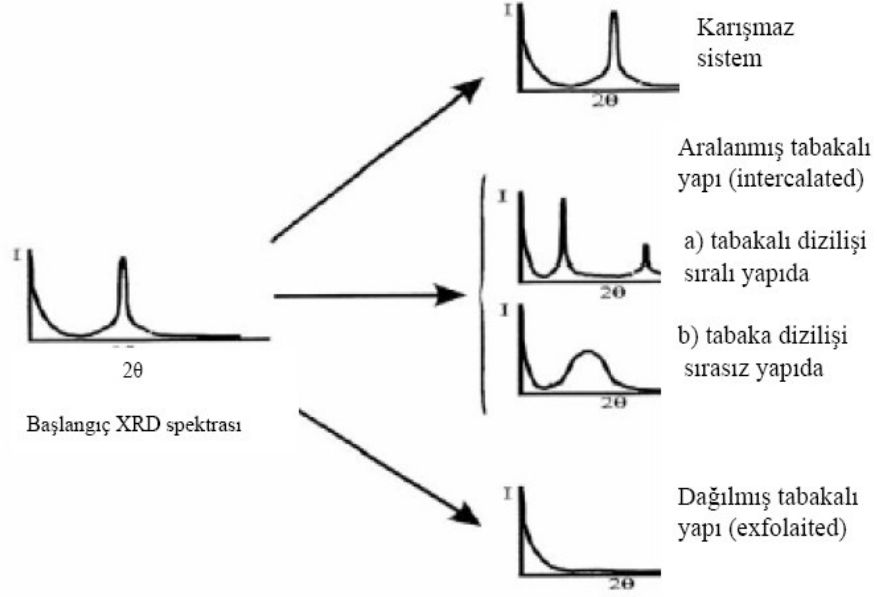
tabakalarının yansıması X-ışını kırınımı difraksiyon modelinde incelenir. Kil galerisine polimer girişi artarsa, kil tabakalarının temel açıklığı (d- açıklığı) artar ve kil piki yön değiştirir. Bundan dolayı tabakaların ayırımında periyodiklik azalır ve bu da kil piki yoğunluğunu düşürür. Dağılmış tabakalı (exfoliated) sistemlerde, kil tabakaları, polimer matrisinde rastgele dağılmıştır ve X-ışınımı modelinde kil piki izlenemez (Köksal, 2007).



Şekil 21. Polimer / tabakalı silikat nanokompozitlerinin XRD analizi (Taşan, 2005)

Şekil 22'de nanokompozitlerin farklı yapılarının XRD analizi sonucunda elde edilen grafikler görülmektedir. Buna göre eğer karışmaz sistem ise yani kil galerisi hiç açılmamış ve plakalar arasında polimer matrisi girmemiş ise XRD analizinde sadece bir tane ve dik pik gözlenir. Nanokompozit aralanmış tabakalı yapıya (intercalated) sahip ise iki farklı grafik görülmesi olasıdır. Tabakalar aralanmış ancak, tabakalar arasındaki sıralı diziliş düzeni bozulmuş yani, dağılmış tabakalı yapıya (exfoliated) daha yakın bir tabaka düzeni var ise dik olmayan bir pik

görülür. Eğer tabakalar polimer matriks içinde dağılmış ise (exfoliated) hiç pik gözlenmez (Köksal, 2007).



Şekil 22. Nanokompozitlerin yapılarına göre XRD grafikleri (Köksal, 2007).

4. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMALAR

Bu çalışmada Kaolinit/PEAn kompozitleri kaolinit partiküllerinin varlığında sulu HCl ortamında potasyum kromat yükseltgeni kullanılarak kimyasal polimerizasyonla hazırlanmıştır. Kaolinit/PEAn kompozitinin içerdiği iletken PEAn miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine yükseltgen türü ve derişimi, EAn derişimi ve polimerizasyon süresi, yükseltgen derişimi ve polimerizasyon sıcaklığı, polimerizasyon sıcaklığı ve süresi gibi sentez parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin iletkenlikleri ve mikrosertlik değerleri gibi fiziksel özelliklerindeki değişimler incelenerek, kaolinit/PEAn kompozitlerinin karakterizasyonu FTIR, TGA, DTA, SEM ve XRD teknikleri ile yapılmıştır.

4.1. Kaolinit/PEAn Kompozit Yapısına Katılan PEAn Miktarı ve Kompozitin İletkenlikleri Üzerine Polimerizasyon Koşullarının Etkisinin İncelenmesi

4.1.1. Yükseltgen türünün etkisi

Yükseltgen türünün iletken PEAn /Kaolinit kompozitinin içerdiği PEAn miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi incelendiğinde Çizelge 5’de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Yükseltgen olarak $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, KIO_3 , K_2CrO_4 , $K_2S_2O_8$ gibi altı farklı yükseltgen seçilerek kullanılmıştır. Bu incelemede kullanılan yükseltgenlerin mol miktarları, redoks reaksiyonlarında verdikleri elektron sayılarının 2-etil anilinin mol sayısına bölümünden elde edilen değere göre hesaplanmıştır. Örneğin, $K_2S_2O_8$, anilinin mol sayısının (1/2) mol sayısında, $K_2Cr_2O_7$ (1/6) mol sayısında, $FeCl_3$ aynı mol sayısında, $KMnO_4$ (1/5) mol sayısında, K_2CrO_4 (1/3) mol sayısında, KIO_3 (1/6) mol sayısında kullanılmıştır.

En yüksek PEAn veriminin K_2CrO_4 ile elde edildiği Çizelge 5’ den görülmektedir. Ayrıca yükseltgen türüne göre iletkenlik değerleri incelendiğinde, en yüksek iletkenliğe sahip kompozitlerin yine K_2CrO_4 yükseltgeni ile hazırlanabildiği gözlenmektedir.

Çizelge 5. Farklı yükseltgen türlerinde hazırlanan PEAn/Kaolinit kompozitinin içerdikleri PEAn miktarının ve iletkenliklerinin değişimi

Yükseltgen türü	% PEAn	R (kohm)	σ (S/cm)
$K_2Cr_2O_7$	15.9	3.7	2.7×10^{-4}
$KMnO_4$	1.1	31700	3.2×10^{-8}
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.4	*	*
KIO_3	8.2	18970	5.3×10^{-8}
K_2CrO_4	19.5	0.9	1.1×10^{-3}
$K_2S_2O_8$	7.9	7860	1.3×10^{-7}

Sıcaklık: 25 C, polimerizasyon süresi : 4 saat, [HCl] : 1.0 M, [EAn] : 0.2 M

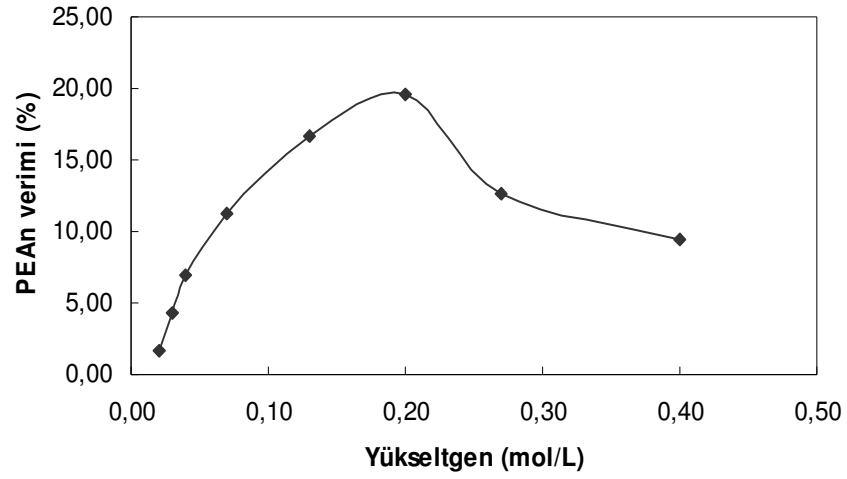
* : aletin ölçüm sınırları dışında* 32 Mohm dan yüksek

NOT : Bu verilere dayanarak, bundan sonraki deneylere K_2CrO_4 yükseltgeni ile devam edildi.

4.1.2. Yükseltgen derişiminin etkisi

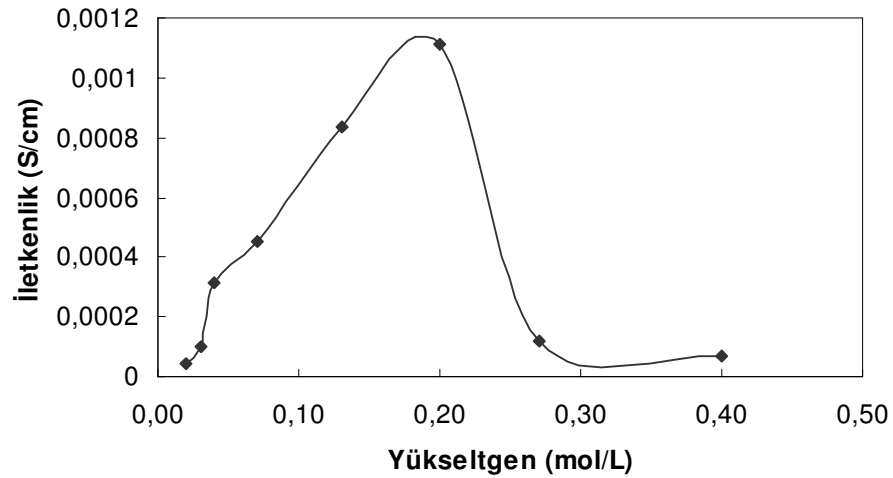
İletken kompozit yapısına katılan PEAn'nin ve kompozitin iletkenliğinin K_2CrO_4 derişimi ile değişimi incelenmiştir. Diğer polimerizasyon parametreleri aynı tutularak, derişim 0,02-0,40 M aralığında değiştirilerek polimerizasyon gerçekleştirildi.

Şekil 23'de görüldüğü gibi incelenen aralıkta K_2CrO_4 miktarı arttıkça kompozitteki PEAn miktarının 0,2 M K_2CrO_4 derişim değerine kadar hızla arttığı, bu değerden yüksek derişimlerde azaldığı gözlenmektedir. Yükseltgen derişiminin artması ile polimerizasyon ortamında oluşabilecek monomerik radikal katyonlarının sayısı artarak çözültide çözünme olasılığı yüksek kısa zincirli oligomerlerin oluşması beklenebilir. Bu da oluşan PEAn veriminde düşme gözlenmesine neden olmaktadır.



Şekil 23. Yükseltgen (K_2CrO_4) derişimi ile kaolinit/PEAn kompozitinin içerdiği PEAn miktarının değişimi ([HCl] : 1.0 M, [EAn] : 0.2 M, Sıcaklık : 25 C, polimerizasyon süresi : 4 saat)

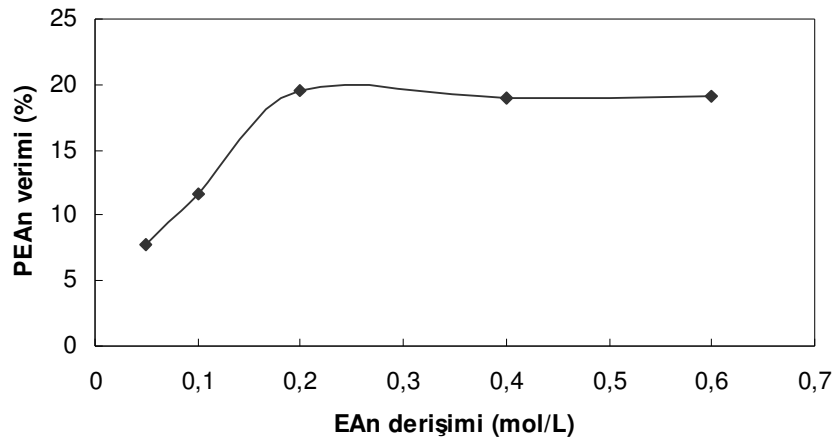
Farklı yükseltgen derişimlerinde hazırlanan kompozitlerin PEAn'nin verim değerleri ölçüldükten sonra örneklerin iletkenlikleri ölçüldü ve Şekil 24'de grafiğe geçirildi. Şekilden de görüldüğü gibi 0,2 M K_2CrO_4 değerine kadar iletkenlik artarken daha yüksek derişimlerde düşmektedir. K_2CrO_4 konsantrasyonunun artışı ile 0,2 M derişimden sonra iletkenlik değerlerinin azalmasının sebebi, polimerin kısa zincirli olması ve buna bağlı olarak konjügasyonun kesilmesi ile açıklanabilir (MacDiarmid and Chiang, 1987).



Şekil 24. Yükseltgen (K_2CrO_4) derişimi ile kaolinit/PEAn kompozitinin iletkenliklerinin değişimi ([HCl] : 1.0 M, [EAn] : 0.2 M, Sıcaklık: 25 C, polimerizasyon süresi : 4 saat)

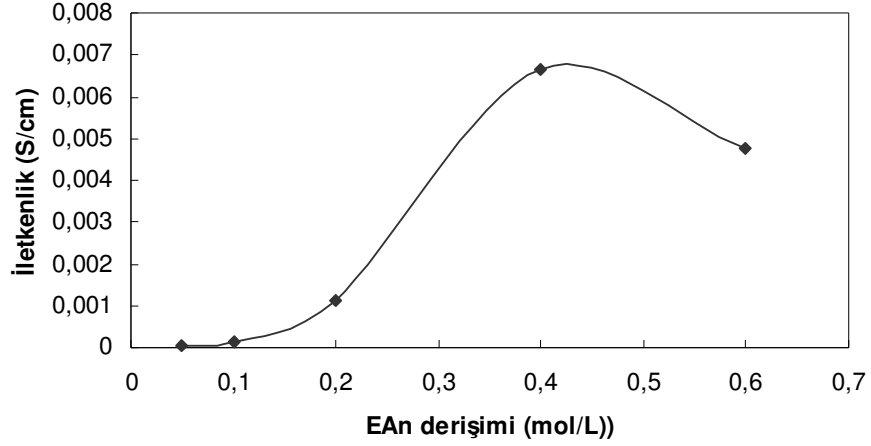
4.1.3. Etilanilin derişiminin etkisi

Monomer derişiminin kaolinit/ PEAn kompozitinin içerdiği PEAn miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisinin incelendiği çalışmada; etilanilin derişim aralığı 0,05-0,6 M olarak seçildi. Farklı monomer derişimlerinde hazırlanan kompozit filmlerin içerdiği PEAn'nin % verimi incelendiğinde; 0,05 M'da verim %7,7 iken, 0,2 M monomer derişimine kadar artış göstererek 0,2 M'da en yüksek değerine (% 19,6) ulaştığı gözlemlendi. Bu derişimden yüksek derişimlerde ise % PEAn veriminin daha yavaş bir hızla düştüğü Şekil 25'den görülmektedir. Bu sonuç şu şekilde açıklanabilir. Ortamdaki monomer derişiminin artmasıyla, çok sayıda monomerik aktif merkez oluşur. Her biri monomer katarak büyür ancak ortamda çok fazla olması nedeni ile kısa zincirler halinde kalır (Cao *et al.*, 1989, MacDiarmid and Chiang, 1987).



Şekil 25. EAn derişimi ile kaolinit / PEAn kompozitinin içerdiği PEAn miktarının değişimi ([HCl] : 1.0 M, [K₂CrO₄] : 0.2 M, Sıcaklık : 25 C, polimerizasyon süresi : 4 saat)

Bu ortamlarda hazırlanan PEAn'in iletkenlik değerleri incelendiğinde ise; PEAn veriminin en yüksek olduğu 0,2 M değerinden itibaren iletkenliğin artmaya başladığı ancak 0,4 M EAn derişiminde hazırlanan kompozitlerin en yüksek iletkenlik gösterdiği belirlendi (Şekil 26).

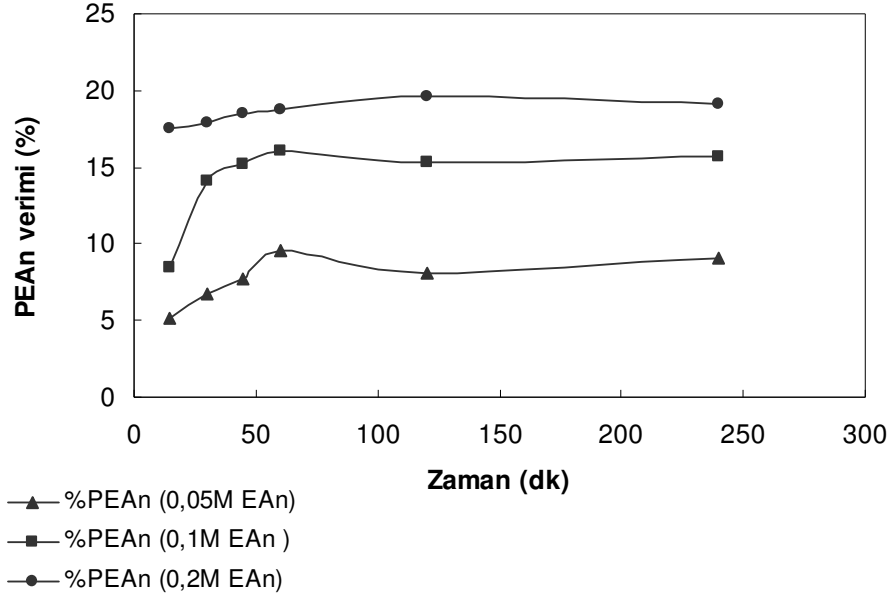


Şekil 26. EAn derişimi ile kaolinit / PEAn kompozitinin içerdđi kompozitin iletkenliklerinin değişimi ([HCl] : 1,0 M, [K₂CrO₄] : 0,2 M, Sıcaklık : 25 C, pol. süresi : 4 saat)

2-etil anilin derişiminin 0,2 M'dan yüksek değerlerinde kompozitin PEAn verimi ve iletkenliğin azalması, yüksek monomer derişimlerinde polimerizasyon ortamında oluşabilecek çok sayıdaki monomerik aktif merkezlerin çözünebilir özellikteki oligomerik türlerin oluşumuna yol açması sonucunda kompozitin içerdđi PEAn veriminde düşme gözlenebilir. Artan 2-etil anilin derişimi ile gözlenen bu düşüş, kompozit yapısına katılan PEAn'ın kısa zincirli olması ile ve bunun sonucunda kısa konjügasyon kompozitin iletkenliğindeki azalışa neden olmaktadır.

4.1.4. Monomer derişimi ve polimerizasyon süresinin etkisi

Şu ana kadar yapılan deneyler sonucunda en yüksek verim ve iletkenlik değerleri göz önünde bulundurularak belirlenen polimerizasyon şartları sabit tutularak (1,0 M [HCl] ve 0,2 M [K₂CrO₄]), polimerizasyon süreleri ile birlikte EAn derişiminin değişimiyle % PEAn verim değerlerinin değişimi incelendi. Polimerizasyon süresi 15 dakika ile 240 dakika arasında iken EAn derişimi ise (0,05), (0,1) ve (0,2) M değerlerinde incelendi. EAn derişimi, polimerizasyon süresinin arttırılması ile 0,05 M ile 0,1 M derişim değerlerinde 1 saate (60 dk) kadar PEAn veriminde az bir artış gösterdi. 0,2 M EAn derişiminde ise PEAn veriminde bir değişiklik gözlenmedi.

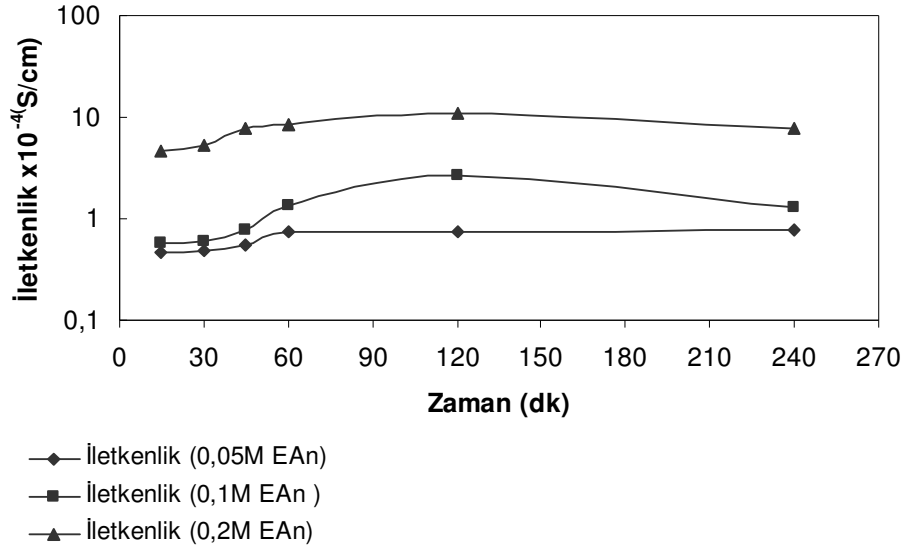


Şekil 27. Zaman ve monomer (EAn) derişiminin fonksiyonu olarak kaolinit / PEAn kompozitinin içerdđđ PEAn miktarının deđđişimi. ([HCl] : 1.0 M, [K₂CrO₄] : 0.2 M, Sıcaklık : 25 °C)

25 °C sıcaklıkta 0,2 M'lık EAn derişimi ile yapılan incelemede 2 saatlik polimerizasyon süresinin kompozit yapısına katılan en yüksek PEAn miktarı açısından yeterli olduğu gözlemlendi.

Bu koşullarda hazırlanan kompozitlerin iletkenliklerinin polimerleşme süresine bađđlı deđđişimi Şekil 28'de verildi. Polimerizasyon süresi ile iletkenlikte 1 saate kadar çok az bir artış gözlenirken daha uzun sürelerde iletkenliđđin deđđişmediđđi gözlemlendi.

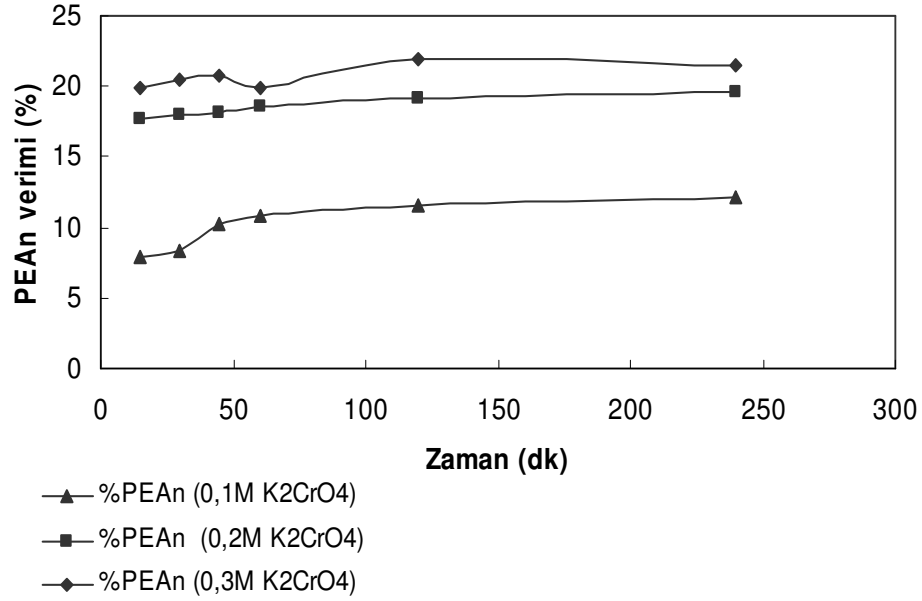
Polimerizasyonun başlangıcında hazırlanan kompozitlerin iletkenliklerinin düşük olması, başlangıçta kompozite katılan polimer zincirlerinin kısa olması ve konjügasyonun da kısa olması demektir.



Şekil 28. Zaman ve monomer (EAn) derişiminin fonksiyonu olarak kaolinit / PEAn kompozitinin iletkenliklerinin değişimi. ([HCl] : 1.0 M, [K₂CrO₄] : 0.2 M, Sıcaklık : 25 °C)

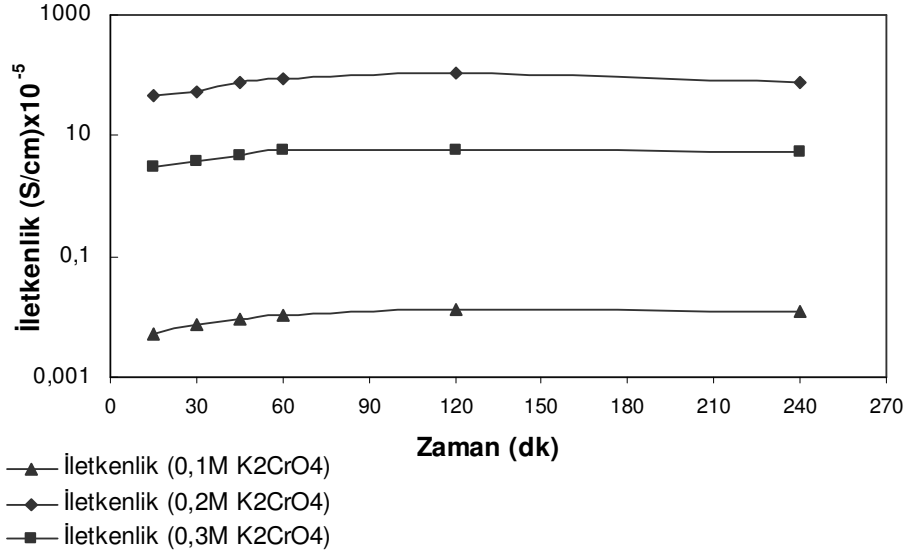
4.1.5. Yükseltgen derişimi ve polimerizasyon süresinin etkisi

Polimerizasyon süresinin ve yükseltgen derişiminin kompozitin içerdiği PEAn miktarının ve kompozitinin iletkenliklerinin değişimi üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada; polimerizasyon süresi 15 dakika ile 240 dakika aralığında değiştirilerek, yükseltgen derişimi ise (0,1), (0,2) ve (0,3) M değerlerinde çalışıldı. Yükseltgen derişimi arttıkça kompozitin içerdiği PEAn miktarının arttığı, en yüksek PEAn verimine ise 0,3 M yükseltgen derişiminde ulaşıldığı gözlemlendi. İncelenen her 3 derişimde de sürenin kompozitteki PEAn miktarı üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir (Şekil 29). Benzer şekilde, kompozitlerin iletkenliği de artan polimerleşme süresinden etkilenmemiştir (Şekil 30).



Şekil 29. Zaman ve yükseltgen (K_2CrO_4) derişiminin fonksiyonu olarak kaolinit/PEAn kompozitinin içerdđi PEAn miktarının değişimi. ([HCl] : 1.0 M, [EAn] : 0.2 M, Sıcaklık : 25 °C)

Bu sıcaklıkta yapılan incelemede 2 saatlik polimerizasyon süresinin ve 0,2 M'lık K_2CrO_4 derişiminin kompozit yapısına katılan en yüksek PEAn miktarı ve en yüksek kompozit iletkenliği açısından yeterli olduğu gözlenmiştir. Kompozit yapısına katılan en yüksek PEAn miktarı 0,3 M'lık yükseltgen derişiminde gözlenmesine rağmen, 0,2 M'lık yükseltgen derişim değerleri sonuçları da 0,3 M'lık yükseltgen derişim değerlerine çok yakın olmaktadır. Bundan dolayı çalışılan tüm K_2CrO_4 derişimi değerleri göz önüne alındığında, 0,2 M'lık yükseltgen derişiminin ve 2 saatlik polimerizasyon süresinin kompozit yapısına katılan en yüksek PEAn miktarı ve kompozitin iletkenlikleri açısından yeterli olduğu için bu süreden ve yükseltgen derişiminden sonra çalışılan tüm EAn derişimi değerleri göz önüne alındığında, PEAn verimindeki artışın azaldığı (Şekil 29) ve kompozitin iletkenlik değerlerinin de azaldığı (Şekil 30) belirlenmiştir.

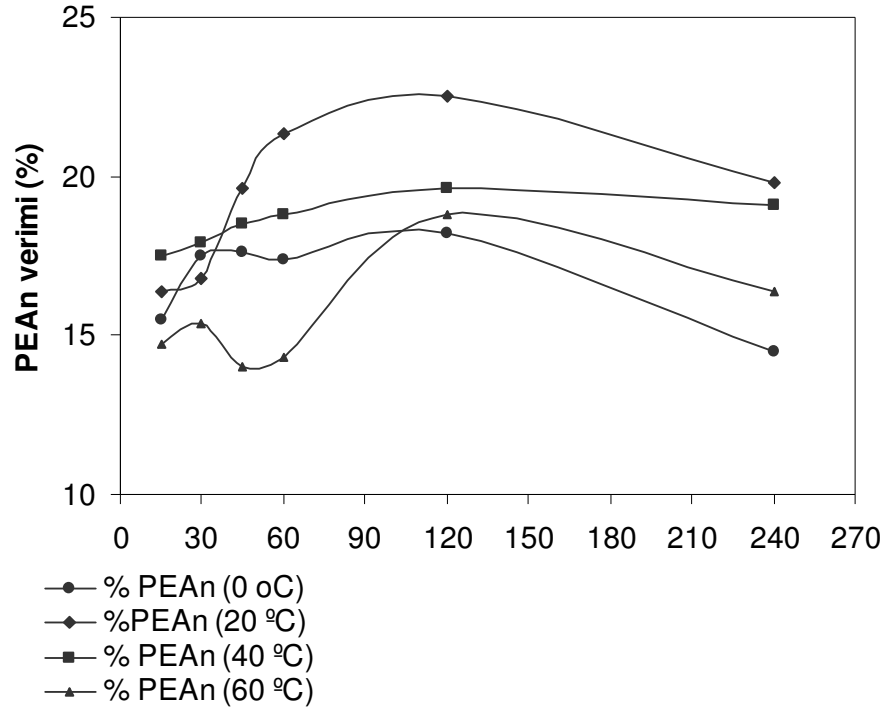


Şekil 30. Zaman ve yükseltgen (K_2CrO_4) derişiminin fonksiyonu olarak kaolinit / PEAn kompozitin iletkenliklerinin değişimi. ($[HCl]$: 1.0 M, $[EAn]$: 0.2 M, Sıcaklık : 25 °C)

4.1.6. Polimerizasyon sıcaklığının ve süresinin etkisi

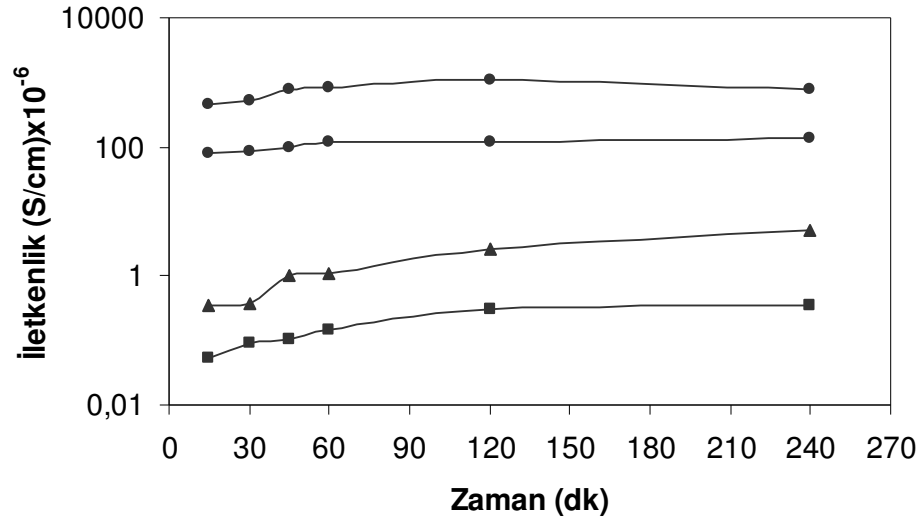
Polimerizasyon sıcaklığı ve süresinin kompozitin içerdiği PEAn miktarının ve kompozitin iletkenliklerinin değişimi üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada; diğer çalışmalarda belirlenen en yüksek PEAn verimi ve iletkenliği veren monomer derişimi ile yükseltgen derişimleri sabit tutularak (0,2 M EAn, 0,2 M K_2CrO_4), polimerizasyon süresi 15 dakika ile 240 dakika aralığında, polimerizasyon ise 0 °C, 20 °C, 40 °C ve 60 °C'deki sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Kompozitin içerdiği en yüksek PEAn verimine 20°C'de ulaşıldığı gözlemlendi, 20 °C'den yüksek sıcaklıklarda PEAn veriminde düşüş gözlemlendi. Polimerizasyon süresinin artırılması ile tüm sıcaklık değerlerinde 120 dk da PEAn veriminde en yüksek değere ulaşılmıştır. Sıcaklık ve süre için yapılan incelemede 2 saatlik polimerizasyon süresinin ve 20 °C'lik polimerizasyon sıcaklığının kompozit yapısına katılan en yüksek PEAn miktarı açısından yeterli olmaktadır.

20°C sıcaklıktan yüksek sıcaklıklarda verimin düşmesi, yüksek sıcaklıkların anilinin ekzotermik polimerizasyonunu engellemesiyle açıklanabilmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda PEAn'ın hidrolizi, kompozitte PEAn verimini potansiyel olarak azaltıcı ikinci bir faktördür (Çetinkaya ve Ark., 2007).



Şekil 31. Sıcaklık ve zamanla kaolinit / PEAn kompozitin içerdiği PEAn miktarının değişimi. ([HCl] : 1.0 M, [K₂CrO₄] : 0.2 M, [EAn] : 0.2 M)

Şekil 32’de farklı polimerizasyon sıcaklıklarında ve sürelerinde hazırlanan kompozitlerin iletkenlik değerlerinin sıcaklık ve süreye bağlı değişimleri incelenmiştir. Kompozit iletkenlik değerleri en yüksekten düşüğe doğru sırasıyla 20 °C, 0 °C, 40 °C ve 60 °C’de gözlenmektedir. Bu monomer ve yükseltgen derişimi değerlerinde yapılan incelemede 2 saatlik polimerizasyon süresinin ve 20 °C sıcaklık değerlerinin kompozit yapısına katılan en yüksek PEAn miktarı ve en yüksek kompozit iletkenliği açısından yeterli olduğu gözlenmektedir.



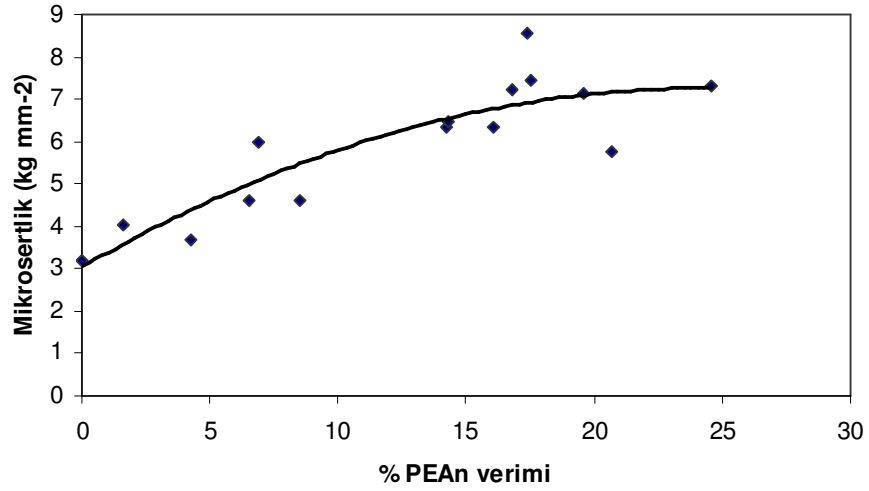
- İletkenlik (0 °C)
- İletkenlik (20 °C)
- ▲— İletkenlik (40 °C)
- İletkenlik (60 °C)

Şekil 32. Sıcaklık ve zamanla kaolinit / PEAn kompozitin iletkenliklerinin değişimi.
([HCl]: 1.0 M, [K₂CrO₄]: 0.2 M, [EAn]: 0.2 M, Sıcaklık: 25 °C)

4.1.7. Mikrosertlik değerlerinin etkisi

Mikrosertlik değerlerinin kompozitin içerdiği PEAn miktarının değişimi üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada; HCl derişimi (0,1 M) sabit tutulurken, değişik monomer ve yükseltgen derişimleri ile farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında elde edilen kompozitlerin mikrosertlik incelemeleri yapıldı. PEAn verimleri % 1,62'den % 24,55'e kadar değişen kompozitlerin mikrosertlik değerleri 3,66 ile 7,46 kg /mm² değerleri arasında değişiklik göstermektedir. PEAn miktarı arttıkça kompozitin mikrosertlik değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Yaklaşık % 25 PEAn değerinde 7,32 kg /mm² (Vickers sertliği) ölçüldü.

% PEAn miktarı ile kaolinit / PEAn kompozitinin mikrosertlik değerlerinin değişimi verileri grafiğe geçirildiğinde Şekil 33'deki gibi bir grafik elde edilmektedir. Kompozitteki PEAn verimi arttıkça mikrosertlik değerlerinin de arttığı görülmektedir.



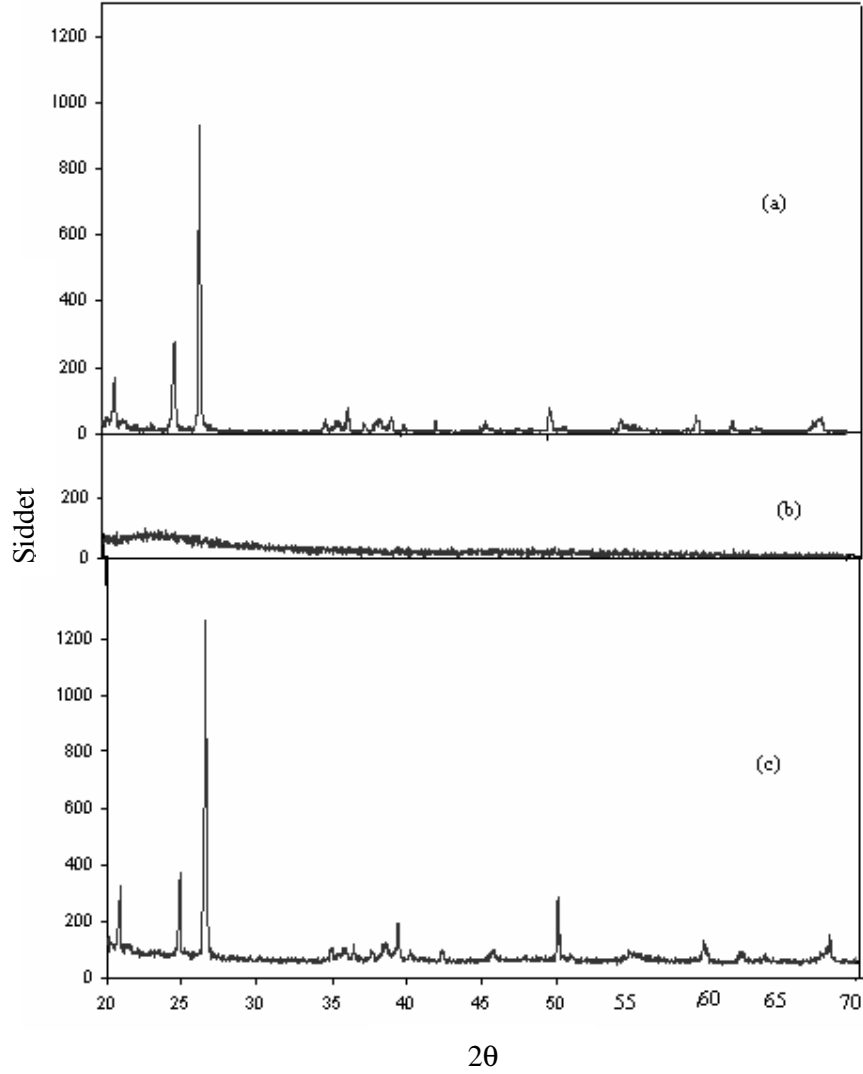
Şekil 33. Kaolinit/PEAn kompozitinin mikrosertlik değerlerinin yüzde PEAn miktarı ile değişimi. ([HCl] : 1.0 M)

4.2. Kaolinitit /PEAn Kompozitlerinin Karakterizasyonu

4.2.1. X-ışını kırınım difraksiyonu

X-ışını kırınımı difraksiyon analizi nanokompozitin kristal yapısını belirlemek için uygun bir metottür. Faz ayrımı, aralanmış tabakalı (intercalated) ve dağılmış tabakalı (exfoliated) yapılar, silikat tabakalarının bazal yansımalarının yoğunluğuna, şekline ve pozisyonuna göre tanımlanabilirler. X-ışını kırınımından ölçülen bazal açıklık; silikat tabakalarının, tabakalar arası d-açıklığını verir ve Bragg kuralına göre hesaplanır (Köksal, 2007).

Faz ayrımı olan kompozitlerde, galeriler içine polimer matriks girişi olmaz. Bu nedenle d-açıklığında bir değişim olmaz. d-açıklığı arttığında, tabakalar arası boşluğun artması ile kil galeri içine polimer matriks girişinin artması, tabakaları iterek ayırır ve sonuç olarak oluşan aralanmış tabaka yapılı (intercalated) nanokompozitler bazal açıklık farkından ayırt edilebilir. Difraksiyon gözlenmediğinde, bunun anlamı kil tabakalarının tamamen dağıldığı ve dağılmış tabakalı (exfoliated) nanokompozitin oluşmasıdır.



Şekil 34. a) Saf kaolinit b) Saf PEAn ve c) % 37 PEAn içeren PEAn/Kaolinit kompoziti için XRD grafikleri

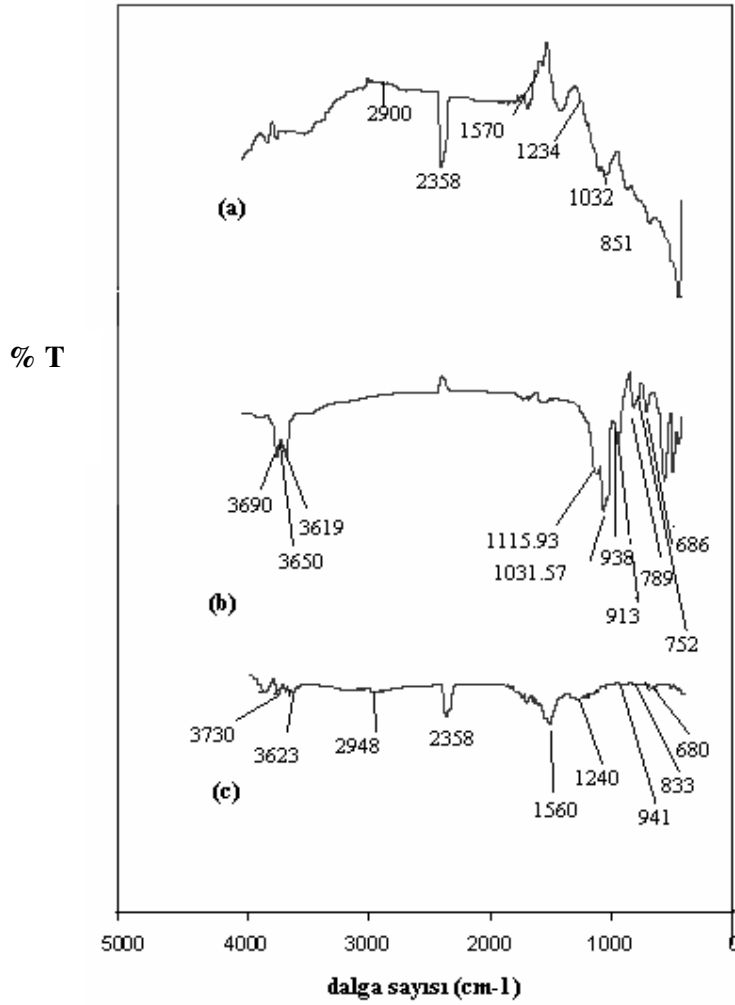
Kaolinit, poli (2-etil anilin) ve poli (2-etil anilin) / kaolinit kompozitlerinin XRD eğrileri Şekil 34'de görülmektedir. Kaolinit nanopartiküllerinin pikleri $\sim 21^\circ$, $24,9^\circ$, $26,6^\circ$, $36,5^\circ$, $50,18^\circ$, 55° ve 60° 'de gözlenmektedir. PEAn'nin XRD eğrisindeki $2\theta=25^\circ$ 'deki pik, PEAn'nin kısmen kristalimsi olduğunu göstermektedir. PEAn / kaolinit kompozitinin XRD eğrisindeki ana pikler ise $2\theta= 20,82^\circ$, $24,86^\circ$, $26,5^\circ$, 40° ve $50,14^\circ$ 'dedir ve bunlar kaolinit partiküllerinin ana piklerine benzemektedirler, bu da kaolinitin kristal yapısının poli (2-etil anilin) tarafından modifiye edilmediğini göstermektedir. PEAn'nin geniş difraksiyon piki çok zayıftır ve PEAn / kaolinit kompozitinde PEAn'nin kristallüğünün saf PEAn'ninkinden çok daha düşük olduğunu

göstermektedir (çünkü kompozitin pikleri saf kaolinite benzemektedir, PANI'dan etkilenmemiştir). Böylece, polimerizasyon sisteminde kaolinitin varlığı, oluşan PEAn'nin kristalin davranışını güçlü bir şekilde etkilemekte, bu da PEAn ve kaolinit nanopartikülleri arasındaki etkileşimlerin PEAn'nin kristalizasyonunu kısıtlamaktadır denilebilir (Qiu ve Ark, 2006). Ayrıca, bu sonuçlar poli (2-etil anilin) kompozitler içinde amorf olduğunu göstermekte bu da kaolinit nanopartiküllerinin eklenmesinin poli (2-etil anilin) moleküler zincirinin kristalizasyonunu yavaşlattığını ileri sürmektedir. Poli (2-etil anilin) kaolinit nanopartiküllerinin yüzeyinde absorplandığında, absorplanan poli (2-etil anilin) moleküler zinciri sınırlandırılmakta ve kristallik (crystallinity) derecesini azalmaktadır (He, 2005). Ayrıca kompozitte oluşan piklerinin yüksekliklerinin fazla oluşu, kristalinitesinin artmış olduğunu göstermektedir.

Amorf bir polimer olan PEAn ile tabakalı silikat grubuna giren kaolinitin oluşturdukları PEAn / kaolinit kompozitinin XRD grafiklerinde (Şekil 36 c)'de kaolinit için açığa çıkan pikler, kompozitte daha düşük açılara kaymış bulunmaktadır (Taşan, 2005). Oluşan kompozitin ise aralanmış tabakalı yapıya (intercalated) sahip olduğu görülmektedir. Tabakalar aralanmış ve tabakalar arasındaki sıralı diziliş düzeni bozulmamış sadece, görülen pikler daha düşük açılara kaydıklarından dolayı da tabaka dizilişi sıralı yapıdadır denilebilmektedir (Köksal, 2007).

4.2.2. FTIR spektrumları

Poli (2-etil anilin), kaolinit ve poli (2-etil anilin) / kaolinit kompozit örneklerinin KBr ile hazırlanan pelletlerinin FTIR sonuçları alınmıştır. Şekil 35, Saf PEAn (Şekil 35.a), saf kaolinit (Şekil 35.b) ve PEAn/kaolinit kompozitinin (Şekil 35.c) FTIR spektrumlarını göstermektedir. Şekil 35a ile verilen saf PEAn'nin FTIR spektrumunda, 851 cm^{-1} 'de gözlenen pik PEAn emeraldin tuzuna ait karakteristik bir titreşimdir (Azevedo ve Ark., 2004). 1032 cm^{-1} yakınındaki pik, SO_3 'ün gerilme titreşimi sebebiyledir ve kompozitteki PEAn'nin protonated (protonlanmış) emeraldin tuzunun karakteristik pikidir. 1234 cm^{-1} ve 1570 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırasıyla benzenoid birimi için (C-N) ve (C=N) gerilme titreşimi sebebiyledir (Yoshimoto ve Ark., 2005). 2900 cm^{-1} yakınındaki absorpsiyon bandı, polimerin alifatik (C-H) gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Polimerizasyon prosesi sırasında bu maddelerin hiçbirinin sisteme eklenmemesine rağmen spektrumda absorpsiyon pikinin ortaya çıkışı, tahminlerin ötesinde, polimerde alifatik alkil fonksiyonel grubun varlığına işaret etmektedir (Khiew ve Ark., 2003).



Şekil 35. a) Saf PEAn b) Saf kaolinit ve c) % 37 PEAn içeren PEAn / kaolinit kompoziti için FTIR grafikleri

Şekil 35 b)'de kaolinitin FTIR spektrumuna göre; 686 cm^{-1} piki kuvarısı, 913 cm^{-1} piki kaolinitin $\text{Al}(\text{OH})_3$ bağlanma titreşimini göstermektedir (Madejova vd., 1992, Voll vd., 2002). 900-1116 cm^{-1} arasında feldispatın karakteristik piki oluşur. 938 cm^{-1} piki kaolinitin yüzey OH gruplarının bağlanma titreşimini verir. 900 cm^{-1} ve ~ 1031 cm^{-1} kaolinitin Si-O-Si iç düzlem titreşimini, ~1116 cm^{-1} kaolinitin zayıf Si-O titreşim bandını, 752 cm^{-1} Si-O-Al bileşiğini ve 3690, 3650, 3619 cm^{-1} pikleri de kaolinitin yüzey OH titreşimini göstermektedir. 918 cm^{-1} pikinin olmaması Al-OH bağlarının kopması anlamına gelir. Bu pik iç hidroksil bağına aittir (Saikia vd., 2003). PANI/Kaolinit kompozitte (Şekil 35.c) kaolinite ait karakteristik kuvaris piki 680 cm^{-1} görülmektedir. 833 cm^{-1} 'de gözlenen pik PEAn emeraldin tuzundan kaynaklanır. 941 cm^{-1} 'de görülen pik kaolinitin yüzey OH gruplarının bağlanma titreşimini temsil eder. 1240 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırasıyla benzenoid birimi için (C-N) ve (C=N) titreşimi

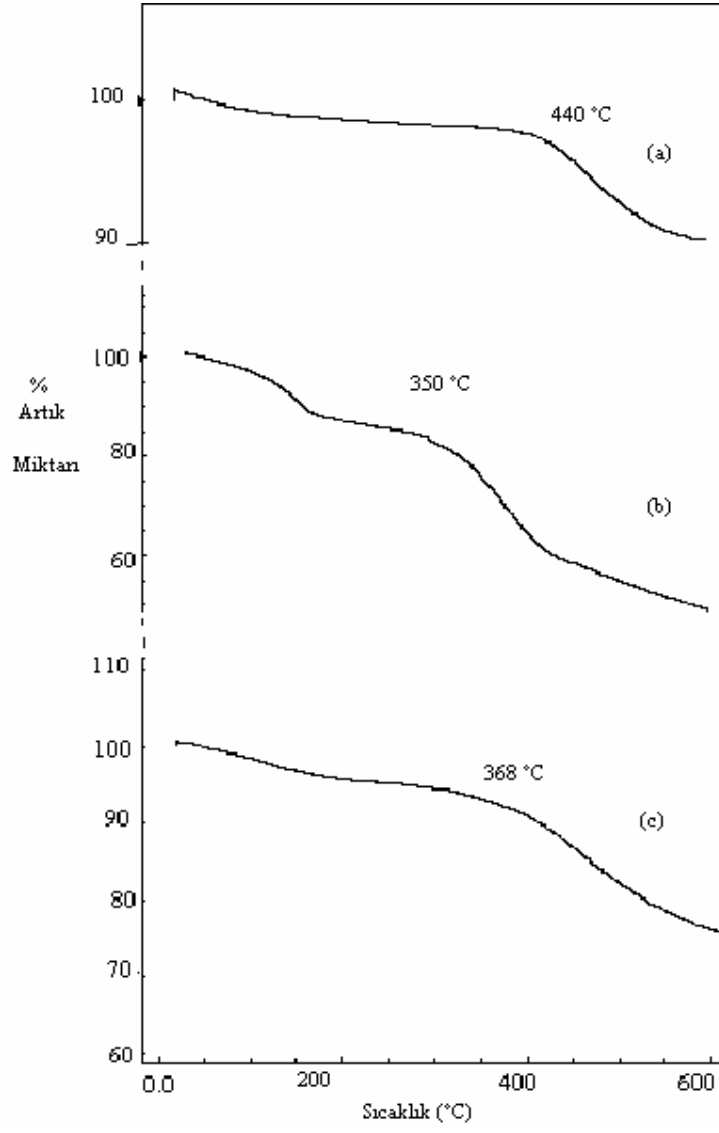
sebebiyledir. 2948 cm^{-1} 'deki pik alifatik (C-H) gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 3623 cm^{-1} ve 3730 cm^{-1} 'deki pikler ise kaolinitin yüzey OH titreşimini göstermektedir.

833 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} 'deki piklerin PANI pikleriyle kıyaslandığında daha düşük dalga boylarına kaydıkları görülmektedir. Bunun polianilin moleküler zincirlerindeki imin gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir (He, 2005). Diğer gözlemlenen piklerinse daha yüksek dalga boylarına kaydığı görülmektedir. Bu sonuçlar ise PANI ve kaolinit partikülleri arasında güçlü bir etkileşim olduğunu göstermektedir (Lee ve Ark., 2000).

4.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

Saf kaolinit, saf PEAN ve % 37 PEAN içeren PEAN /kaolinit kompozitinin TGA termogramları sırasıyla Şekil 36a, Şekil 36b ve Şekil 36c'de verilmiştir. Termogramlar incelendiğinde kaolinitin 20-200 °C arasında gözlenen yaklaşık % 2 'lik kütle kaybı, absorbe edilen su kaybını göstermektedir. 440-600 °C arasında gözlemlenen kütle kaybı ise kaolinitin dehidroksilasyonundan, diğer bir ifadeyle kaolinitin yapısındaki OH'ı verip metakaolinite dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (Ekosse, 2001) . TGA eğrisinden kaolinit için toplam kütle kaybı % 9 olarak bulunmuştur. Saf PEAN'nin (Şekil 36b) termal bozunmasında ise 3 aşamalı kütle kaybı gözlenmektedir. 200 °C'den düşük sıcaklıklarda gözlenen kütle kaybı, asıl olarak safsızlıkların, nemin ve reaksiyona girmemiş monomerlerin uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 200 °C'den 300 °C'a değişen ikinci kütle kaybının ise dopant asidin (HCl) eliminasyonundan dolayı olduğu düşünülmektedir (Lee and Char, 2002). 350 °C civarında başlayan üçüncü kütle kaybının ise PEAN zincirlerinin bozunmasına işaret etmektedir (Çetinkaya ve Ark., 2007). PEAN zincirlerinin yapısal bozunması çok geniş bir sıcaklık aralığında oluşmaktadır, bu da polimerin fark edilir bir ölçüde ısıl kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir (Khiew ve Ark., 2003). 600 °C'de toplam kütle kaybının ise % 51 olduğu görülmektedir.

İki bileşeni birlikte içeren PEAN / kaolinit kompozitinin 600 °C'a kadar toplam kütle kaybı yaklaşık % 30 civarındadır ve saf PEAN'ne kıyasla oldukça düşüktür. Kütle kaybının başladığı sıcaklık ise saf PEAN'ninkinden daha yüksek bir değer olan 368 °C'a kaymıştır (Şekil 36c). TGA profilinde, PEAN'e kıyasla kompozit için daha yüksek bozunma sıcaklığının gözlenmesi; örneğin termal kararlılığının arttığının bir göstergesi niteliğindedir (Khiew ve Ark., 2003).

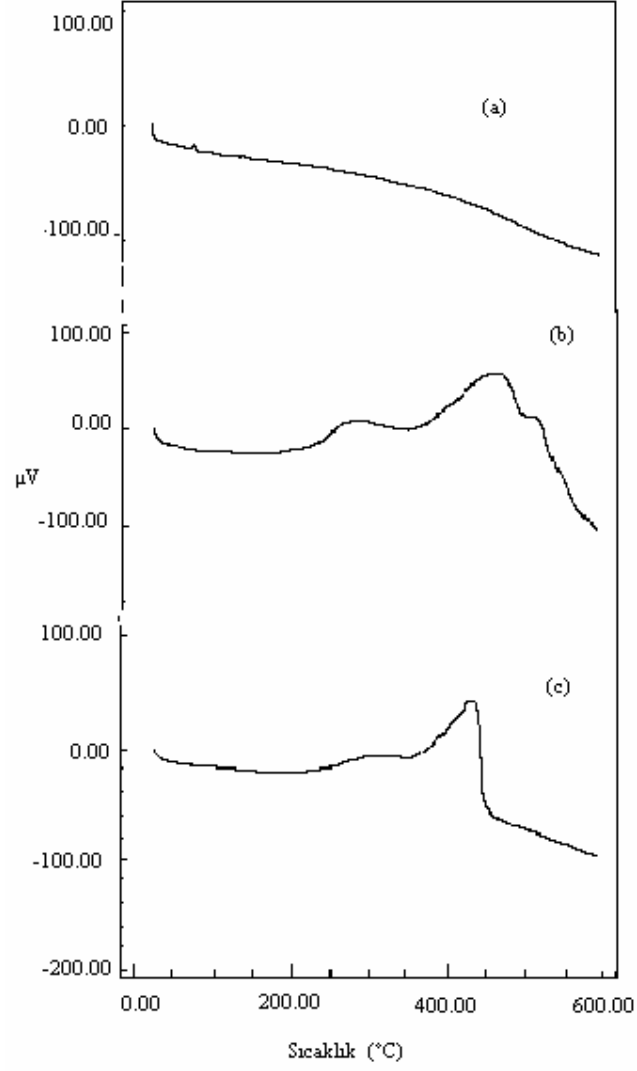


Şekil 36. (a) Saf kaolinitin, (b) saf PEAn ve (c) %37 PEAn içeren PEAn/kaolinit kompozitinin TGA termogramları

4.2.4. DTA analizleri

Saf kaolinit, saf PEAN ve % 37 PEAN içeren PEAN /kaolinit kompozitinin DTA termogramları sırasıyla Şekil 37a, Şekil 37b ve Şekil 37c'de verilmiştir. Termogramlar incelendiğinde kaolinitin 30 °C civarında gözlenen endotermik pik absorbe edilen su kaybını göstermektedir (Şekil 37a) (Çetinkaya ve Ark., 2007). Saf PEAN'nin (Şekil 37b) DTA eğrilerinde yaklaşık 200 °C'den düşük sıcaklıklarda gözlenen endotermik geniş pik safsızlıkların ve nemin uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 400 °C'de gözlenen ekzotermik pik ise, PEAN zincirlerinin bozunmasına denk geldiği varsayılabilmektedir (Mallikarjuna ve Ark., 2004).

PEAN / kaolinit kompozitinin 50 °C civarında gösterdiği küçük ekzotermik pik kompozitin bünyesindeki nemin uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 37c) ve PEAN için 400 °C civarında gözlenen ekzotermik pik kompozit için 433 °C civarında ortaya çıkmıştır. PEAN/kaolinit kompozitinin termal bozunması, saf PEAN'e göre daha yüksek sıcaklık aralığına doğru kaymıştır bu da PEAN/kaolinit kompozitler için saf PEAN' kiyasla termogravimetrik kararlılığının arttığını doğrulamaktadır. Nanokompozitler için termal kararlılıktaki bu artış, kaolinit tabaka yapısındaki bariyer etkisinden ve PEAN ile kaolinit arasındaki etkileşimden kaynaklanabilmektedir. Bundan dolayı da kil plakalarının siper olmaları (kalkan gibi davranmaları) , nanokompozitlerin bozunma hızını yavaşlatmaktadır (Yoshimoto ve Ark., 2004).

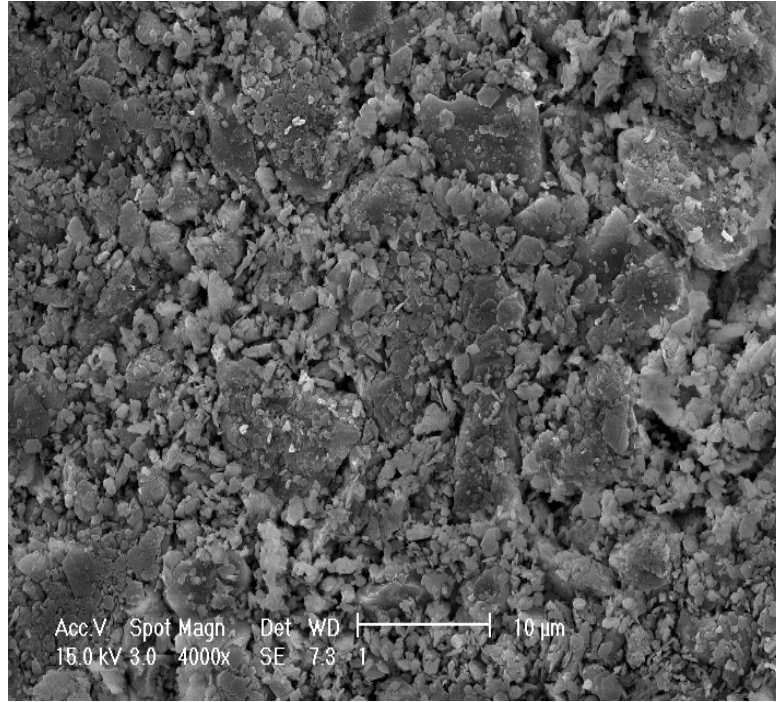


Şekil 37. (a) Saf kaolinitin, (b) saf PEAn ve(c) %37 PEAn içeren PEAn/kaolinit kompozitinin DTA termogramları

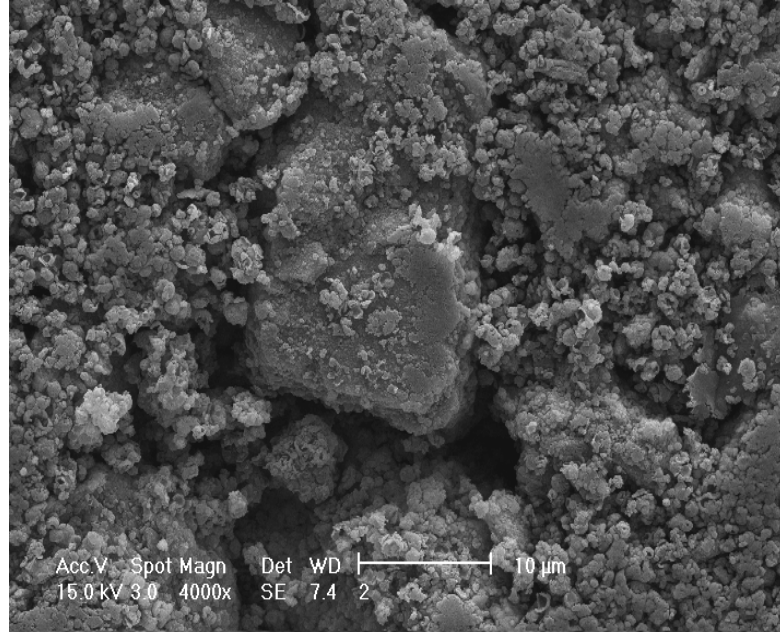
4.2.5. SEM ile yüzey incelemeleri

Saf Kaolinit ve %37 PEAn içeren PEAn//Kaolinit kompozitinin 4000, 8000, 16000 ve 32000 büyütmede çekilen mikrografikleri Şekil 38 (a ve b), Şekil 39 (a ve b), Şekil 40 (a ve b) ve Şekil 41 (a ve b)'de gösterilmektedir. Kaolinit partiküllerinin plaka-tipli yapıya sahip oldukları, kaolinitin şekil ve boyut dağılımlarının açıkça görüldüğü (Şekil 38a., Şekil 39a., Şekil 40a., Şekil 41a)'daki SEM görüntülerinden incelenebilmektedir.

Saf kaolinit ile kompozitler arasındaki farklar şekillerden de görüldüğü üzere oldukça belirgindir (Şekil 38a ve Şekil 38b, Şekil 39a ve Şekil 39b, Şekil 40a ve Şekil 40b, Şekil 41a ve Şekil 41b). Saf kaolinitin yüzeyi, anilinle polimerizasyonundan sonra pürüzlü PEAn yüzeyiyle kaplanmıştır. Oluşan kompozitlerin ise, hem plaka-tipli yapıya hem de küresel partiküllere sahip oldukları görülmektedir. Küresel partiküllerin saf PEAn oldukları da kolaylıkla tahmin edilebilmektedir (Lim ve Ark., 2001). Buna ek olarak, kaolinit partikülleri arasındaki boşluklar 16000 ve 32000 büyütmede çekilen mikrografiklerde (Şekil 40a ve Şekil 41a) açıkça görülmektedir. Bütün bu gözlemlere dayanılarak, anilin polimerizasyonu kaolinit partikülleri üzerinde gerçekleşmiştir ya da polimerizasyon ortamında oluşan PEAn tamamen partiküllerin yüzeyinde adsorplanmışlardır denilebilir (Çetinkaya ve Ark., 2007).

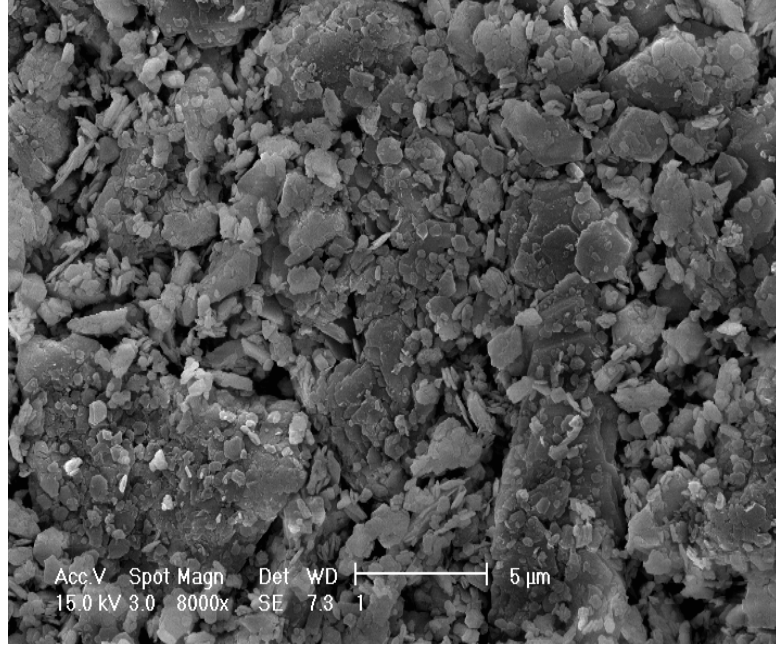


(a)

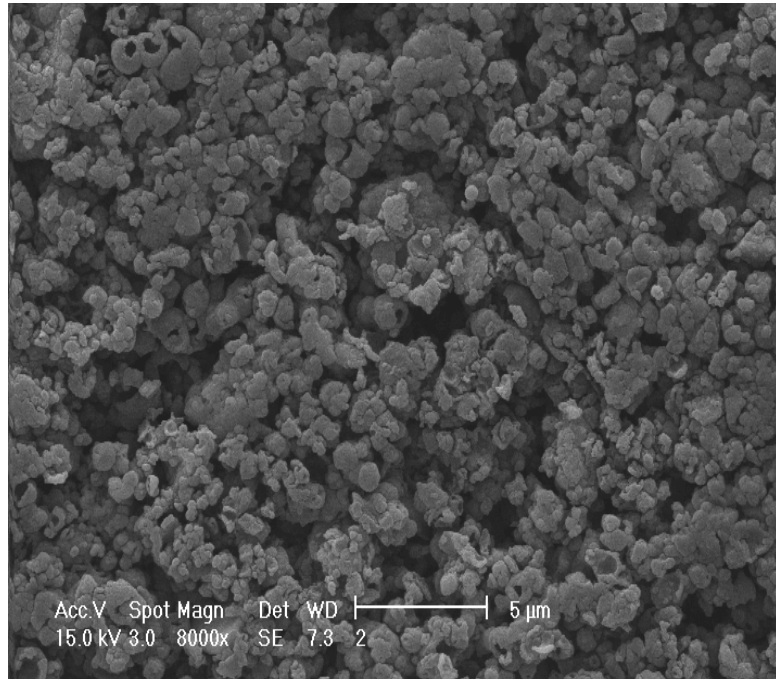


(b)

Şekil 38. Taramalı elektron mikroskobunda (a) Saf kaolinitin 4000, (b) %37 PEAn içeren PEAn//kaolinit kompozitinin 4000 büyütmede çekilen mikrografikleri

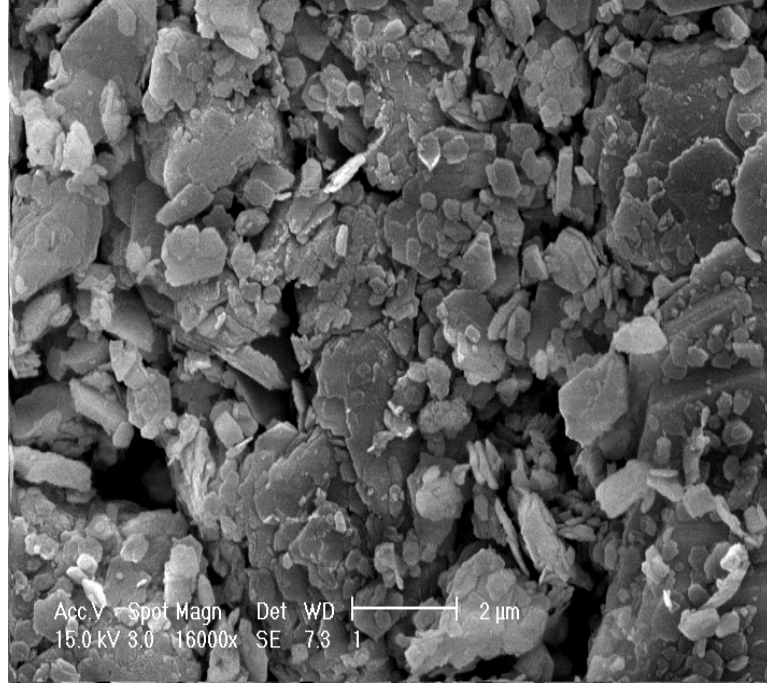


(a)

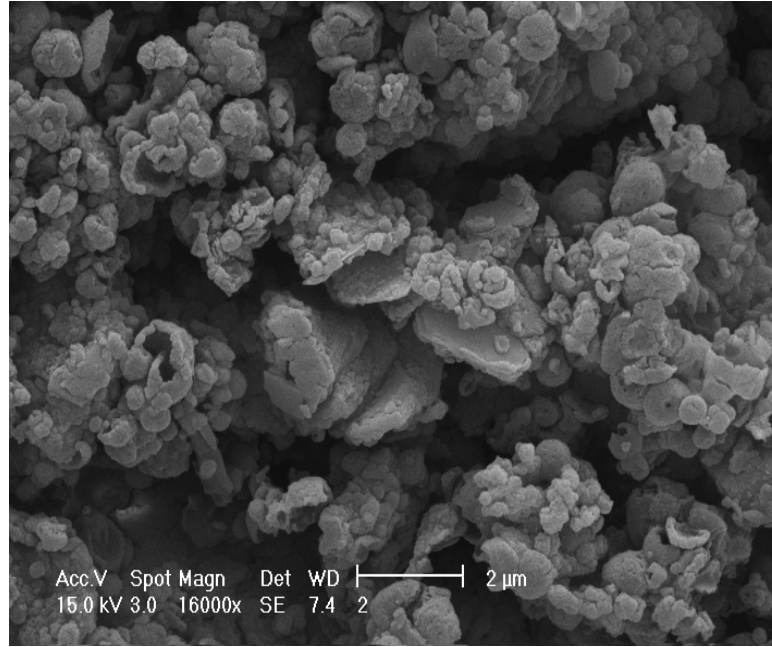


(b)

Şekil 39. Taramalı elektron mikroskopunda (a) Saf kaolinitin 8000, (b) %37 PEAn içeren PEAn//kaolinit kompozitinin 8000 büyütmede çekilen mikrografikleri

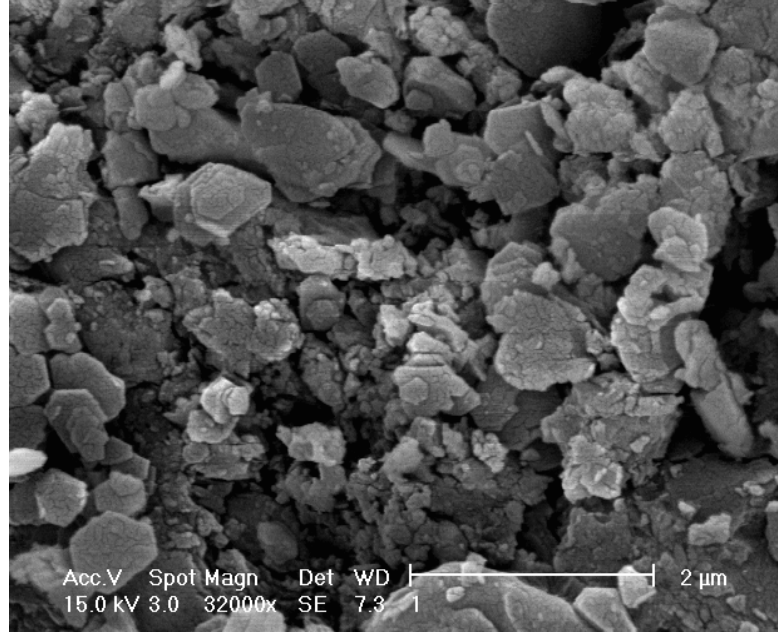


(a)

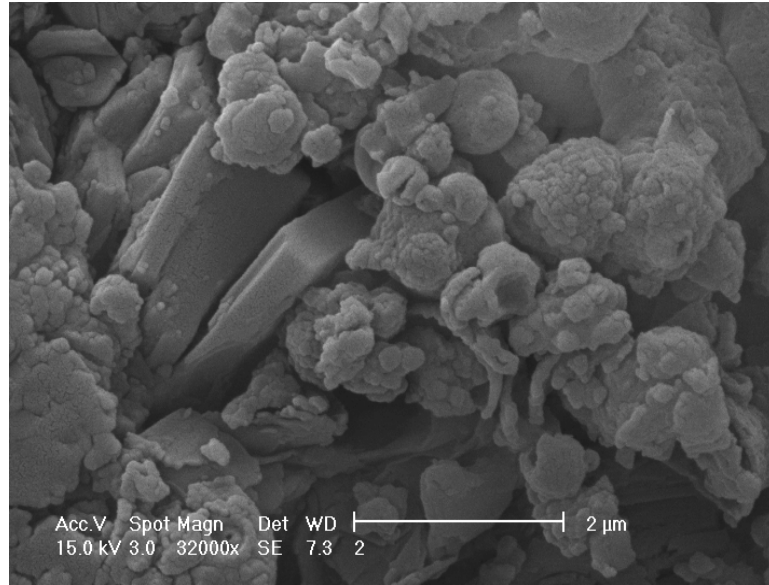


(b)

Şekil 40. Taramalı elektron mikroskopunda (a) Saf kaolinitin 16000, (b) %37 PEAn içeren PEAn/kaolinit kompozitinin 16000 büyütmede çekilen mikrografikleri



(a)



(b)

Şekil 41. Taramalı elektron mikroskopunda (a) Saf kaolinitin 32000, (b) %37 PEAn içeren PEAn//kaolinit kompozitinin 32000 büyütmede çekilen mikrografikleri

5. SONUÇ

1. Yapılan çalışmalar, kaolinit varlığında etilanolin K₂CrO₄ ile HCl ortamında polimerizasyonu ile PEAn içeren iletken kompozitlerin hazırlanabileceğini göstermiştir.

2. Yükseltgen türünün iletken PEAn/kaolinit kompozitinin içerdiği yüzde PEAn miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi incelendi. En yüksek PEAn veriminin K₂CrO₄ ile elde edildiği gözlemlendi. Ayrıca yükseltgen türüne göre iletkenlik karşılaştırıldığında en düşük yüzey direncinin yani en yüksek iletkenliğin de K₂CrO₄ yükseltgeni ile elde edildiği gözlemlendi.

3. Yükseltgen derişiminin PEAn/kaolinit kompozitinin yapısına katılan PEAn miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi çalışmasında, 0,02-0,4 M aralığında yükseltgen miktarı arttıkça kompozite kaplanan PEAn miktarının, 0,2 M K₂CrO₄ derişim değerine kadar hızla artarken bu değerden yüksek yükseltgen derişiminde 0,4 M değerine kadar hızla azaldı. En yüksek verim 0,2 M K₂CrO₄ değerinde elde edilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin iletkenlik değerleri ölçümünde 0,2 M K₂CrO₄ derişim değerinin en yüksek iletkenlikli kompozitlerin hazırlanması için uygun derişim olduğu gözlemlendi.

4. Etilanolin derişiminin PEAn/kaolinit kompozitinin yapısına katılan PEAn miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi çalışmasında, etilanolin derişim aralığı 0,05-0,6 M olarak çalışıldı. Çalışılan bu aralıkta, EAn miktarı arttıkça kompozite kaplanan PEAn miktarının, 0,2 M EAn derişim değerine kadar hızla artarken bu değerden yüksek monomer derişiminde 0,6 M değerine kadar daha yavaş bir hızla azaldığı gözlemlendi. En yüksek verim 0,2 M EAn derişim değerinde elde edilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin iletkenlik değerleri ölçümünde 0,2 M K₂CrO₄ derişim değerinin de yine en yüksek iletkenlikli kompozitlerin hazırlanması için uygun derişim olduğu gözlemlendi.

5. Polimerizasyon süreleri ile birlikte EAn derişiminin değişimiyle PEAn/kaolinit kompozitinin yapısına katılan PEAn miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi çalışmasında, monomer derişimi arttıkça PEAn veriminin arttığı, en yüksek değerine ise 0,2 M EAn derişiminde ulaşıldığı gözlemlendi. 25°C sıcaklık için yapılan incelemede 2 saatlik polimerizasyon süresinin ve 0,2 M'lık EAn derişiminin kompozit yapısına katılan en yüksek PEAn miktarı ve en yüksek kompozit iletkenliği açısından yeterli olduğu gözlemlendi. Çünkü bu süreden sonra çalışılan tüm EAn derişimi değerleri göz önüne alındığında, PEAn verimindeki artışın azaldığı ve kompozitin iletkenlikleri değişiminde de artışın azaldığı belirlendi.

6. Polimerizasyon süresinin ve yükseltgen derişiminin kompozitin içerdiği PEAn miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi incelendiğinde, yükseltgen derişimi arttıkça kompozitin içerdiği PEAn miktarının arttığı, en yüksek PEAn verimine 0,3 M yükseltgen derişiminde ulaşıldığı gözlendi. 25 °C'de yapılan deneyler sonucunda ise, en yüksek iletkenliğe sahip kompozitlerin 0,2 M K₂CrO₄ derişiminde ve 2 saatlik polimerizasyon süresinde hazırlanabildiği gözlendi. En yüksek PEAn miktarı 0,3 M'lık yükseltgen derişiminde gözlenmesine rağmen, 0,2 M'lık yükseltgen derişim değerleri sonuçları da 0,3 M'lık yükseltgen derişim değerlerine çok yakın olmaktadır. Bundan dolayı çalışılan tüm K₂CrO₄ derişimi değerleri göz önüne alındığında, 0,2 M'lık yükseltgen derişiminin ve 2 saatlik polimerizasyon süresinin kompozit yapısına katılan en yüksek PEAn miktarı ve kompozitin iletkenlikleri açısından yeterli olduğu gözlendi. Çünkü bu süreden ve yükseltgen derişiminden sonra çalışılan tüm EAn derişimi değerleri göz önüne alındığında, PEAn verimindeki artışın azaldığı ve kompozitin iletkenlik değerlerinin de azaldığı belirlendi.

7. Polimerizasyon sıcaklığının PEAn/kaolinit kompozit yapısına katılan PEAn miktarı ve kompozitin iletkenliğine etkisi çalışıldığında, en yüksek PEAn verimine 20 °C'de ulaşıldığı, bu sıcaklıktan yüksek sıcaklıklarda PEAn veriminde düşüş olduğu gözlendi. Sıcaklık ve süre için yapılan incelemede 2 saatlik polimerizasyon süresinin ve 20 °C'lik polimerizasyon sıcaklığının kompozit yapısına katılan en yüksek PEAn miktarı açısından yeterli olduğu gözlendi. En yüksek iletkenliğe sahip kompozitlerin de yine 20 °C sıcaklık ve 2 saatlik polimerizasyon süresinde hazırlanabildiği gözlendi. Tüm sıcaklık değişim değerleri ve süre de göz önünde tutularak, 0,2 M'lık yükseltgen derişiminin ve 2 saatlik polimerizasyon süresinin kompozit yapısına katılan en yüksek PEAn miktarı ve kompozitin iletkenlikleri açısından yeterli olduğu gözlendi.

8. Mikrosertlik değerlerinin kompozitin içerdiği PEAn miktarının değişimi üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada; PEAn verimleri % 1,62'den % 24,55'e kadar değişen kompozitlerin mikrosertlik değerleri 3,66 ile 7,46 kg /mm² değerleri arasında değişiklik göstermektedir. PEAn miktarı arttıkça kompozitin mikrosertlik değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Yaklaşık % 25 PEAn değerinde 7,32 kg /mm² (Vickers sertliği) ölçüldü.

9. X-ışını kırınım difraksiyonuna bakıldığında, kaolinit partiküllerinin pikleri ~ 21°, 24,9°, 26,6°, 36,5°, 50,18°, 55° ve 60°'de gözlenmektedir. PEAn'nin XRD eğrisindeki 2θ=25°'deki pik, PEAn'nin kısmen kristalimsi olduğunu göstermektedir. PEAn/ kaolinit kompozitinin XRD eğrisindeki ana pikler ise 2θ= 20,82°, 24,86°, 26,5°, 40° ve 50,14°'dedir ve bunlar kaolinit partiküllerinin ana piklerine benzemektedirler, bu da kaolinitin kristal yapısının poli (2-etil anilin) tarafından modifiye edilmediğini göstermektedir. PEAn'nin geniş difraksiyon piki çok zayıftır ve PEAn/ kaolinit kompozitinde PEAn'nin kristalliğinin saf PEAn'ninkinden çok daha düşük

olduğunu göstermektedir (Çünkü kompozitin pikleri saf kaolinite benzemektedir, PEAn'den etkilenmemiştir). Böylece, polimerizasyon sisteminde kaolinitin varlığı, oluşan PEAn'nin kristalin davranışını güçlü bir şekilde etkilemekte, bu da PEAn ve kaolinit nanopartikülleri arasındaki etkileşimlerin PEAn'nin kristalizasyonunu kısıtlamaktadır denilebilir. Ayrıca, bu sonuçlar polianilin nanokompozitler içinde amorf olduğunu göstermekte bu da kaolinit nanopartiküllerinin eklenmesinin polianilin moleküler zincirinin kristalizasyonunu yavaşlattığını ileri sürmektedir. Poli (2-etil anilin) kaolinit nanopartiküllerinin yüzeyinde absorplandığında, absorplanan polianilin moleküler zinciri sınırlandırılmakta ve kristallik derecesini azalmaktadır.

10. FTIR spektrumlarına bakıldığında, saf PANI'nin FTIR spektrumunda, 851 cm^{-1} 'de gözlenen pik PANI emeraldin tuzuna ait karakteristik bir titreşimdir. 1032 cm^{-1} yakınındaki pik, SO_3 'ün gerilme titreşimi sebebiyledir ve nanokompozitteki PANI'nin protonated halde olduğunu göstermektedir. 1234 cm^{-1} ve 1570 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırasıyla benzenoid birimi için (C-N) ve (C=N) gerilme titreşimi sebebiyledir. 2900 cm^{-1} yakınındaki absorpsiyon bandı, polimerin alifatik (C-H) gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Kaolinitin FTIR spektrumuna göre; 686 cm^{-1} piki kuvarsa, 913 cm^{-1} piki kaolinitin AlAlOH bağlanma titreşimini göstermektedir. $900\text{-}1116\text{ cm}^{-1}$ arasında feldispatın karakteristik piki oluşur. 938 cm^{-1} piki kaolinitin yüzey OH gruplarının bağlanma titreşimini verir. 900 cm^{-1} ve $\sim 1031\text{ cm}^{-1}$ kaolinitin Si-O-Si iç düzlem titreşimini, $\sim 1116\text{ cm}^{-1}$ kaolinitin zayıf Si-O titreşim bandını, 752 cm^{-1} Si-O-Al bileşimini ve $3690, 3650, 3619\text{ cm}^{-1}$ pikleri de kaolinitin yüzey OH titreşimini göstermektedir. 918 cm^{-1} pikinin olmaması Al-OH bağlarının kopması anlamına gelir. Bu pik iç hidroksil bağına aittir. PANI/kaolinit kompozitte kaolinite ait karakteristik kuvars piki 680 cm^{-1} görülmektedir. 833 cm^{-1} 'de gözlenen pik PANI emeraldin tuzundan kaynaklanır. 941 cm^{-1} 'de görülen pik kaolinitin yüzey OH gruplarının bağlanma titreşimini temsil eder. 1240 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırasıyla benzenoid birimi için (C-N) ve (C=N) titreşimi sebebiyledir. 2948 cm^{-1} 'deki pik alifatik (C-H) gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 3623 cm^{-1} ve 3730 cm^{-1} 'deki pikler ise kaolinitin yüzey OH titreşimini göstermektedir. 833 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} 'deki piklerin PANI pikleriyle kıyaslandığında daha düşük dalga boylarına kaydıkları görülmektedir.

11. Termogravimetrik analiz sonuçlarında ise, saf kaolinitde $440\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ arasında gözlemlenen kütle kaybı kaolinitin dehidroksilasyonundan, diğer bir ifadeyle kaolinitin yapısındaki OH'ı verip metakaolinite dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. TGA eğrisinden kaolinit için toplam kütle kaybı % 9 olarak bulunmuştur. Saf PEAn'nin termal bozunmasında yaklaşık $350\text{ }^\circ\text{C}$ civarında başlayan kütle kaybının PANI zincirlerinin bozunmasına işaret etmektedir. $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de toplam kütle kaybının ise % 51 olduğu görülmektedir. İki bileşeni birlikte içeren PEAn/kaolinit kompozitin ise kaolinitden daha düşük sıcaklıkta (368°C) bozunmaya başladığı görülmektedir. Kompozitin yine saf kaolinitden daha çok, PEAn'den daha az kütle kaybına %30 uğradığı

gözlenmiştir. TGA profilinde, PEAn'e kıyasla kompozit için daha yüksek bozunma sıcaklığının gözlenmesi; örneğin termal kararlılığının arttığı bir göstergesi niteliğindedir .

12. Diferansiyel termal sonuçları incelendiğinde; kaolinit için 30 °C civarında gözlenen endotermik pik absorbe edilen su kaybını göstermekteyken, saf PEAn'nin DTA eğrilerinde yaklaşık 400 °C'de gözlenen ekzotermik pik ise, PEAn zincirlerinin bozunmasına denk geldiği varsayılabilmektedir. PEAn/kaolinit kompozitinin termal bozunması, saf PEAn'e göre daha yüksek sıcaklık aralığına doğru kaymıştır (433 °C), bu da PEAn/kaolinit kompozitler için saf PEAn' kıyasla termogravimetrik kararlılığının arttığını doğrulamaktadır. Nanokompozitler için termal kararlılıktaki bu artış, kaolinit tabaka yapısındaki bariyer etkisinden ve PEAn ile kaolinit arasındaki etkileşimden kaynaklanabilmektedir.

13. SEM ile yüzey incelemeleri çalışmasında ise, kaolinit partiküllerinin plaka-tipli yapıya sahip oldukları, kaolinitin şekil ve boyut dağılımlarının açıkça görüldüğü 4000, 8000, 16000 ve 32000'deki SEM görüntülerinden incelenebilmektedir. Saf kaolinitin yüzeyi, anilinle polimerizasyonundan sonra pürüzlü PEAn yüzeyiyle kaplanmıştır. Oluşan kompozitlerin ise, hem plaka-tipli yapıya hem de küresel partiküllere sahip oldukları görülmektedir. Küresel partiküllerin saf PEAn oldukları da kolaylıkla görülebilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abbati, G., Corone, E., D'llario, L. and Martinelli, A., 2003, "Polyurethane-polyaniline conducting graft copolymer with improved mechanical properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2516-2521.
- Akhtar, M., Weakliem, H. A., Paiste, R. M. and Gaughan, K., 1988, "Polyaniline thin film electrochromic devices", *Synth. Met.*, Vol. 26, 203-208.
- Alva, S. and Phadle, R.S., 1994, "Conducting polymers in the fabrication of effect biosensors", *Ind. J. Chem.*, Vol. 33(A), 561-564.
- Azevedo, W. M. de., Schwartz, M. O. E., Nascimento G. C. do and Silva, Jr, E. F. da ., 2004, "Synthesis and characterization of polyaniline/clay nanocomposite", *phys.stat.sol.*, C.1, No.S2, 249-255.
- Bissessur, R., DeGroot, D.C., Schindler, J.L., Kannewurf, C.R., Kanatzidis M.G., 1993, "Inclusion of Polyaniline into MoO₃", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 687-689.
- Biswas, M., Ray, S.S., 2000, "Water Dispersible Nanocomposites of Polyaniline and Montmorillonite", *Applied Polymer Science*, Vol.77, 2948-2956.
- Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A.J. and Smith, P., 1989. "Influence of chemical polymerization on the properties of polyaniline". *Polymer*, Vol. 30, 2305-2311.
- Chandrakanthi, R.L.N., Careem, M.A., 2002. "Preparation and characterization of Cu₂S nanoparticle/polyaniline composite films", *Thin Solid Films* , 417, 51-56.
- Cowie, J.M.G., 1991. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Second Edition. Chapman and Hall: New York, USA, 410-420.
- Çakmak, G., Küçükyavuz, Z. and Küçükyavuz S., 2005, "Conductive copolymers of polyaniline, polypyrrole and poly(dimethylsiloxane)", *Synthetic Metals*, 151, 10-18.
- Çeliker, G., 2005. *Nanotechnology in Packaging Industry and its Applications*, IV. Ambalaj Kongresi Bildiriler Kitabı, 8-10 Aralık, İzmir, XX-XX.
- Çetinkaya S., Güler, T., Yalçın H., Akdemir, Ü., 2007. Sıhhi Tesisat Seramiği Yapımında Kullanılan Malzemenin Karakterizasyonu ve Kullanılabilirliği: T.C. Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Sonuç Raporu, Sivas.
- Çetinkaya S., Karakışla M., Özer A., Saçak M., 2007, "Conductive potassium feldspar/polyaniline composites prepared by *in situ* chemical polymerization", *Synthetic Metals*, 12054, No. of pages 6.
- Du. X.S., Xiao, M., Meng, Y.Z., 2004, "Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites", *European Polymer Journal*, Vol. 40, 1489-1493.
- Doğan, S., Akbulut, U., Yalçın, T. and Süzer, Ş., 1993, "Conducting polymers of aniline II. A composite as a gas sensor". *Synth. Met.*, 60, 27-30.
- Durmuş, A., (2006), "Poliiolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması", İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1-41.

- Ekose, G., 2001. Provenance of the Kgwakgwe kaolinit deposit in Southeastern Botswana and its possible utilization. *Applied Clay Science*, 20, 137-152.
- Han, J. S., Lee, J. Y. and Lee, D. S. 2001, "A novel thermosensitive soluble polypyrrole composite", *Synthetic Metals*, 124, 301-306.
- He, Y., 2005, "Synthesis of polyaniline/nano-CeO₂ composite microspheres via a solid-stabilized emulsion route", *Materials Chemistry and Physics*.
- Ito, T. and Shirakawa, H., 1974, "Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution", *Journal Of Polymer Science*, Vol.12, Issue. 1, 11-20.
- Jia, W., Segal, E., Kornemandel, D., Lamhot, Y., Narkis, M., Siegmann, A., 2002, "Polyaniline-DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization", *Synthetic Metals*, 128, 115-120.
- Karakışla, M. and Saçak M., 2002, "The chemical synthesis of conductive polyaniline by using benzoyl peroxide". *Journal of Macromolecular Science*, A39, 11, 1349-1359.
- Ke, Y. C., Stroeve P., 2005. *Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites*, First edition, Netherlands.
- Khiew, P.S., Huang, N.M., Radiman, S., Ahmad, Md. S., 2004, "Synthesis and characterization of conducting polyaniline-coated cadmium sulphide nanocomposites in reverse microemulsion", *Materials Letters* 58, 516-521
- Kim, J. W., Kim, S.G., Choi, H. J., Jhon, M. S., 1999," Synthesis and electrorheological properties of polyaniline-Na⁺-montmorillonite suspensions", *Macromolecular Rapid Communications*, 20, No.8, 450-452.
- Kim, B.H., Jung, J.H., Kim, J.W., Choi, H.J., Joo, J., 2001, "Physical characterization of polyaniline-Na⁺-montmorillonite nanocomposite intercalated by emulsion polymerization", *Synthetic Metals*, 117, 115-118.
- Kim, B.H., Jung, J.H., Kim, J.W., Choi, H.J., Joo, J., 2001, "Effect of dopant and clay on nanocomposites of polyaniline(PAN) intercalated into Na⁺-montmorillonite (Na⁺MMT)", *Synthetic Metals*, 121, 1311-1312.
- Kocatürk, B., Özdemir, S., 2006, "Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlanması, Özellikleri ve Bu Materyallerin Kullanımı", 1. Polimerik Kompozitler Sempozyumu ve Sergisi, 17 Kasım 2006, İzmir.
- Köksal, S., 2007, "Nanokompozit Malzemeler", Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Bitirme Tezi, İstanbul, Türkiye.
- Lee, D., Lee, S. H., Char, K., Kim, J., 2000, "Expansion distribution of basal spacing of the silicate layers in polyaniline/Na-montmorillonite nanocomposites monitored with X-ray diffraction", *Macromolecular Rapid Communications*, 21, No.16.
- Lee, D., Char, K., 2002, "Thermal degradation behavior of polyaniline in polyaniline/Na⁺-montmorillonite nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, 75, 555-560.
- Lim, Y. T., Park, J. H., and Park, O. O., 2001."Improved Electrorheological Effect in Polyaniline

- Nanocomposite Suspensions”, *Journal of Colloid and Interface Science* 245, 198-203.
- Liu, P., Gong, K., 1999, “Synthesis of polyaniline-intercalated graphite oxide by an in situ oxidative polymerization reaction” *Carbon*, Vol. 37, No.4, 706-707.
- MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F. and Epstein, A. J., 1987, “Polyaniline: A new concept in conducting polymers.” *Synthetic Metals*, Vol. 18, 285-290.
- Madejová, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1-10.
- Malinauskas, A., 2001, “Chemical deposition of conducting polymers”, *Polymer*, Vol. 42, No. 9, 3957-3972.
- Mallikarjuna, N. N., Manohar, S. K., Kulkarni, P. V., Venkataraman, A., Aminabhavi, T. M., 2004, “Novel High Dielectric Constant Nanocomposites of Polyaniline Dispersed with γ - Fe_2O_3 Nanoparticles”, *Applied Polymer Science*, Vol.97, 1868-1874.
- Matveeva, E.S., Calleja, R.D. and Martinez, E.S., 1994, “AC conductivity of thermally dedoped polyaniline” ,*Synth. Met.*, 67, 207-210.
- Mehrotra, V., Giannelis, E.P., 1991, “Metal-Insulator Molecular Multilayers Of Electroactive Polymers - Intercalation Of Polyaniline In Mica-Type Layered Silicates”, *Solid State Communications* Vol. 77, No.2, 155-158.
- Osaka, T., Naoi, K. and Ogano, S., 1988, “Effect of polymerization anion on electrochemical properties of polypyrrole and on Li/LiClO₄/Polypyrrole battery performance”, *J. Electrochem. Soc.:Electrochem, Sci. and Tech.*, Vol. 135(5), 1071-1077.
- Oyama, N., Ohsaka, T. and Shimizu, T., 1985, “Electrochemically polymerized N, N-dimethyl aniline film with ion-exchange properties as an electrode modifier”, *Anal. Chem.*, Vol. 57, Issue. 8, 1526-1532.
- Pandey, S. S., Misra, S. C. K., Beladakere, N. N., Ram, M. K., Sharma, T. P., Malhotra, B. D. and Chandra S., 1993, “Optical and electrical characteristics of electrodeposited polypyrrole films”, *Journal of Applied Polymer Science*, 50, No.3, 411 – 417.
- Pang, S., Li, G., Zhang, Z., 2005, “Synthesis of Polyaniline-Vanadium Oxide Nanocomposite Nanosheets”, *Macromolecular Rapid Communications*, 26, 1262-1265.
- Paul, E.W., Ricco, A.J. and Wrighton, M. S., 1985, “Resistance of Polyaniline Films as a Function of Electrochemical Potential and the Fabrication of Polyaniline-Based Microelectronic Devices”, *J. Phys. Chem.*, Vol. 89, 1441-1447.
- Pişkin, E., 1987, “Polimer Teknolojisine Giriş”, *İnkılap Kitabevi Yayın Sanayi ve Ticaret A.Ş.*, İstanbul, Türkiye.
- Pud, A.A., Rogalsky, S.P., Shapoval, G.S. and Korzhenko, A.A., 1998, “The polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite I. peculiarities of the matrix aniline redox polymerization”, *Synthetic metals*, 99, 175-179.
- Rodlert, M., Plummer, C., et al., (2003), “Hyperbranched Polymer/Montmorillonite Clay Nanocomposites, *Polymer*”, 45: 949-960.
- Qiu, G., Wang, Q., Nie, M., 2006, “Polyaniline/ Fe_3O_4 Magnetic Nanocomposite Prepared by Ultrasonic Irradiation”, *Applied Polymer Science*, Vol.102, 2107-2111.

- Robson, F., Claudio, A., 2003, "Synthesis and characterization of an VOPO₄-polyaniline lamellar hybrid compound", *Solid State Sci*, Vol.5, 611-613.
- Saçak, M. 2005. *Polimer Teknolojisi*. Gazi Büro Kitabevi, 275-297, Ankara, Türkiye.
- Saikia, N. J., Bharali, D. J., Sengupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, R. L., Saikia, P. C., Borthakur, P. C., 2003. Characterisation, beneficiation and utilization of a kaolinitite clay from Assam, India. *Applied Clay Science*, 24, 93-103.
- Skotheim, T., Petersson, L.G., Inganas, O. and Lundström, I., 1982, "Photoelectrochemical behavior of n-Si electrodes protected with Pt-polypyrrole", *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. and Tech.*, Vol. 129, Issue 8, 1737-1741.
- Sukeerthi, S. and Contractor, A.Q., 1994, "Applications of conducting polymers as sensors". *Ind. J. Chem.*, 33 (A), 565-571.
- Sung, J. H., Choi, H.J., 2004, "Electrorheological characteristics of poly(o-ethoxy) aniline composite", *Korea-Australia Rheology Journal*, Vol.16, No.4, pp.193-199.
- Talaie, A., 1997, "Conducting polymer based pH detector: A new Outlook top H sensing technology", *Polymer*, Vol. 38(5), 1145-1150.
- Taşan, C. C., 2005, "Production and Characterization of Resol Type Phenolic Resin/Layered Silicate Nanocomposites", *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, Türkiye.
- Ünal, M., 2004, "Preparation and Characterization of Sebs-Clay Nanocomposites", *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, Türkiye.
- Wu, C.G., DeGroot. D.C., Marcy, H.O., Schindler, J.L., Kannewurf, C.R., Bakas, T., Papaefthymiou, V., Hirpo, W., Yesinowski, J.P., Liu, Y.J., Kanatzidis, M.G., 1995, "Reaction of Aniline with FeOC1. Formation and Ordering of Conducting Polyaniline in a Crystalline Layered Host", *J. Am. Chem. Soc*, 1995, Chem., 117, 9229-9242.
- Wu, Q., Xue, Z., Qi Z., Wang, F., 2000, "Synthesis and characterization of PAN/clay nanocomposite with extended chain conformation of polyaniline", *Polymer* 41, 2029-2032.
- Xiao, P., Xiao, M., Lui, P.G., Gong, K., 2000, "Direct synthesis of a polyaniline-intercalated graphite oxide nanocomposite", *Carbon*, Vol.38, Issue.4, 626-628.
- Yang, J., Yang, Y., Hou, J., Zhang, X., Zhu W., Xu M. and Wan M., 1996, "Polypyrrole-polypropylene composite films: preparation and properties", *Polymer*, Vol. 37, Issue. 5, 793-798.
- Yang, S.M., Chen, K.H., 2003, "Synthesis of polyaniline-modified montmorillonite nanocomposite", *Synthetic Metals*, 135-136, 51-52.
- Yılmaz, H., Unal, H.İ., Sari, B., 2006, "Synthesis, Characterization and Electrorheological Properties of Poly(o-toluidine)/Zn Conducting Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.103, 1058-1065.
- Yoshimoto, S., Ohashi, F., Ohnishi, Y., Nonami, T., 2004, "Synthesis of polyaniline-montmorillonite nanocomposites by the mechanochemical intercalation method", *Synt. Met.*, Vol. 145, 265-270.

- Yoshimoto, S., Ohashi, F., Kameyama, T., 2004, "Simple Preparation of Sulfate Anion-Doped Polyaniline-Clay Nanocomposites by an Environmentally Friendly Mechanochemical Synthesis Route", *Macromol. Rapid Commun.*, Vol. 25, 1687-1691.
- Yoshimoto, S., Ohashi, F., Kameyama, T., 2005, "Characterization and Thermal Degradation Studies on Polyaniline-Intercalated Montmorillonite Nanocomposites Prepared by a Solvent-Free Mechanochemical Route", *Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol.43, 2705-2714.
- Zheng, X., 2005, "Applications of Polymer-Layered Clay Nanocomposites", Maguette University Doktora Tezi, Milwaukee, Wisconsin, 1-7

7. ÖZGEÇMİŞ

Duygu ANAKLI 12.09.1980 tarihinde Çorum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Çorum'da tamamladı. 2005 yılında Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2005 yılından itibaren Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.