

**T.C.  
HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ANİLİNİN OKSİDATİF POLİMERLEŞMESİ İLE  
ÇEŞİTLİ TAKVİYE MALZEMELİ KOMPOZİTLERİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Merve DENİZ**

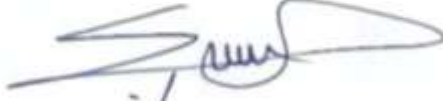
**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Satılmış BASAN**

**OCAK 2012  
ÇORUM**

Takviye Malzemeli Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 17./01./2012 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ tezi olarak kabul edilmiştir.

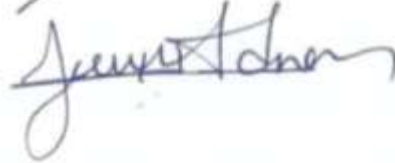
Prof. Dr., Satılmış BASAN



Doç. Dr., Sevil ÇETİNKAYA



Doç. Dr., Uğur Adnan SEVİL



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 19.01.2012 tarih ve 2012/2.. sayılı kararı ile Merve DENİZ’ in Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ derecesi alması onanmıştır.

Doç. Dr. Ali KILIÇARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BEYANI**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yaptığımı beyan ederim.

Merve DENİZ

# ANİLİNİN OKSİDATİF POLİMERLEŞMESİ İLE ÇEŞİTLİ TAKVİYE MALZEMELİ KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

MERVE DENİZ

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
OCAK 2012

## ÖZET

Bu çalışmada, iletken polianilin/klinoptilolit ve iletken polianilin/karbon siyahı kompozitleri, anilinin klinoptilolit/karbon siyahı partikülleri varlığında asidik sıvı ortamda potasyum persülfat yükseltgeni kullanılarak kimyasal polimerleşmesi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan iletken kompozitin içerdiği polianilin miktarı ve kompozit iletkenliği üzerine yükseltgen türü, yükseltgen derişimi ve monomer derişiminin etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin karakterizasyonu TGA/DTA, SEM, XRD, FTIR teknikleri kullanılarak yapılmış, iletkenliğe karşı yüzey direnci ve mikrosertlik özellikleri incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler :** anilin, klinoptilolit, karbon siyahı, kompozit, iletken polimer

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITES  
WHICH INCLUDE VARIOUS REINFORCEMENT PARTICLES  
WITH OXIDATIVE POLYMERIZATION OF ANILINE**

MERVE DENİZ

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

JANUARY, 2012

**ABSTRACT**

In this study, conductive polyaniline/clinoptilolite and polyaniline/carbon black composites were prepared by the chemical polymerization of aniline in the presence of clinoptilolite/carbon black particles using potassium persulfate in an acidic aqueous medium. The effects of type of oxidant, concentrations of oxidant and aniline concentration upon the polyaniline amount in the composite and the electrical surface resistance of the composites were examined. The characterization of composites was made by TGA/DTA, SEM, XRD, FTIR. The change of conductivity and microhardness values of the composite with its polyaniline content were also investigated.

**Key Words :** aniline, clinoptilolite, carbon black, composite, conductive polymer

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım ve iş hayatım boyunca değerli yardım ve katkılarını esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Satılmış BASAN'a, lisans öğrenimim de dahil olmak üzere her zaman ilgi ve desteğini hissettiğim, bilimsel katkıları ve manevi desteğiyle her durumda güler yüzüyle yanımda olan Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA'ya (Cumhuriyet Üni.), değerli fikirlerini her zaman benimle paylaşan Doç. Dr. Uğur Adnan SEVİL'e, ilgi ve yardımlarından ötürü Doç. Dr. Ali KILIÇARSLAN'a, numunelerin SEM analizlerinin yapılmasında emeği geçen Arş. Gör. İbrahim BİLİCİ'ye, numunelerin iletkenlik analizlerinin yapılmasında emeği geçen Dr. Arif KÖSEMEN'e (GYTE), FTIR analizlerinin yapılması ve yorumlanmasında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Naki ÇOLAK'a, her zaman yanımda olan, maddi ve manevi olarak beni destekleyen, bilimsel katkılarıyla yardımcı olan eşim Celal Utku DENİZ'e, tüm hayatım boyunca sevgi ve destekleri ile yanımda olan anneme ve kız kardeşlerime, MUH03.11.007 nolu proje desteğinden ötürü Hitit Üniversitesi BAP Birimi' ne, teşekkürü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
RESİMLER DİZİNİ .....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Kompozit Malzemelere Giriş .....	4
2.1.1. Tarihçesi .....	4
2.1.2. Kompozit malzemelerin tanımlanması .....	5
2.1.3. Kompozit malzemelerin avantajları ve dezavantajları .....	8
2.1.4. Kompozit malzeme tipleri .....	9
2.2. Nanoyapılı Malzemelerin Eşsiz Özellikleri ve Nanokompozitler .....	11
2.3. Polimer Nanomalzemeleri .....	12
2.4. Nanoparçacıkların Genel Açıklaması .....	15
2.4.1. Güncel polimer nanokompozit teknolojisi .....	15
2.4.2. Farklı tiplerde nanoparçacıklar .....	17
2.4.3. Nanokil Dispersiyonu ve Polimer/Kil Nanokompozitleri .....	18
2.4.4. Polimer kil nanokompozitlerinin hazırlanma yöntemleri .....	24

2. 5. Uygulamalar İçin Reçine Matriks ve Nanoparçacıkların Seçimi .....	29
2.5.1. Polimer nanoyapılı malzemelerin özellikleri .....	29
2.5.2. Polimer matriksleri .....	29
2.6. İletken Polimerler .....	32
2.6.1. Yapısı ve sentezi.....	32
2.6.2. Kinetik özellikleri .....	36
2.6.3. Uygulama ve kullanım alanları .....	37
2.6.4. Polianilin (tarihçesi, adlandırılması, sentezi, yapısı, özellikleri, kullanım alanları).....	39
2.7. Literatürde Yapılan Çalışmalar .....	46
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	54
3.1. Materyal .....	54
3.2. Yöntem .....	55
3.3. Karakterizasyon Teknikleri .....	56
3.3.1. İletkenlik ölçümleri .....	56
3.3.2. Isısal analizler .....	58
3.3.3. SEM .....	58
3.3.4. XRD.....	59
3.3.5. FTIR .....	59
3.3.6. Mikrosertlik ölçümleri .....	60
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....	61
4.1. Yükseltgen Türünün, Polianilin/Klinoptilolit ve Polianilin/Karbon Siyahı Kompozitlerinin İçerdiği İletken Polianilin Miktarı ve Kompozit İletkenliği Üzerine Etkisi.....	61
4.2. Monomer (anilin) derişiminin, Polianilin/Klinoptilolit ve Polianilin/Karbon Siyahı Kompozitlerinin İçerdiği İletken Polianilin Miktarı ve Kompozit İletkenliği Üzerine Etkisi .....	62



4.3. Yükseltgen derişiminin, Polianilin/Klinoptilolit ve Polianilin/Karbon Siyahı Kompozitlerinin İçerdiği İletken Polianilin Miktarı ve Kompozit İletkenliği Üzerine Etkisi.....	65
4.4. FTIR Spektrumları.....	68
4.5. Kompozitlerin Mikrosertlik Sonuçları.....	70
4.6. XRD Desenleri.....	70
4.7. Isısal Analiz Sonuçları.....	73
4.8. SEM Analizi ile Yüzey Karakterizasyonu.....	80
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	83
KAYNAKLAR.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	89

**ÇİZELGELER DİZİNİ****Sayfa**

Çizelge 2. 1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması .....	5
Çizelge 2. 2. Polimerler için nanoparçacıkların davranışları.....	17
Çizelge 2. 3. Termoplastik ve termoset reçinelerin özelliklerinin karşılaştırılması...30	
Çizelge 2. 4. Ormecon ticari adıyla üretilen polianilin özellikleri.....	44
Çizelge 4. 1. Farklı yükseltgen türlerinde polianilin/karbon siyahı kompozitinin içerdiği polimer miktarı ve kompozit iletkenliği.....	61
Çizelge 4. 2. Farklı yükseltgen türlerinde polianilin/klinoptilolit kompozitinin içerdiği polimer miktarı ve kompozit iletkenliği.....	62
Çizelge 4. 3. Farklı monomer derişimlerinde polianilin/klinoptilolit kompozitinin içerdiği polimer miktarı ve kompozit iletkenliği.....	63
Çizelge 4. 4. Farklı monomer derişimlerinde polianilin/karbon siyahı kompozitinin içerdiği polimer miktarı ve kompozit iletkenliği.....	63
Çizelge 4. 5. Farklı yükseltgen derişimlerinde polianilin/klinoptilolit kompozitinin içerdiği polimer miktarı ve kompozit iletkenliği.....	66
Çizelge 4. 6. Farklı yükseltgen derişimlerinde polianilin/karbon siyahı kompozitinin içerdiği polimer miktarı ve kompozit iletkenliği.....	66

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2. 1. Kompozit çeşitleri .....	5
Şekil 2. 2. Fiber takviyeli kompozitler.....	6
Şekil 2. 3. Dokuma fiber takviyeli kompozit çeşitleri.....	7
Şekil 2. 4. Başlıca kompozit malzemeler.....	9
Şekil 2. 5. Nanoyapılı malzemelerin eşsizliği (Koo, 2004).....	12
Şekil 2. 6. Polimer nanokompozitlerinin hazırlanmasının şematik görünümü.....	18
Şekil 2. 7. Polimer kil nanokompozitlerinin sınıflandırılmasının şematik görünümü	19
Şekil 2. 8. Nanokil prosesinin en büyük amacı olan 8µm lik parçacıkların içine 1 milyon tabakalı yapıları dağıtmak.....	20
Şekil 2. 9. Dağılmış nanokillerin farklı mekanizmaları.....	21
Şekil 2. 10. Kilin exfoliation (dağılmış tabakalı yapısı) yaklaşımı (Anonim 2011).	23
Şekil 2. 11. Polimer / inorganik nanokompozitleri (Anonim, 2011).....	25
Şekil 2. 12. Eş-anlı (In-Situ) polimerizasyon metodunun şematik gösterimi (Köksal, 2007).....	26
Şekil 2. 13. Çözeltide harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü (Anaklı, 2008).....	27
Şekil 2. 14. Eriyikte harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü.....	29
Şekil 2. 15. Elmas(a), grafit(b), poliasetilenin(c) yapısı (Anonim, 2011).....	34
Şekil 2. 16. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları (Aydın, 2007).....	35
Şekil 2. 17. İletken polianilin olan emeraldin tuzu, bazlarla işlemde geçirildiğinde iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına dönüşür (A; dopant anyonunu gösterir).....	43
Şekil 3.1. Klinoptilolitinin parçacık boyut dağılımı.....	54
Şekil 3.2. Karbon siyahının parçacık boyut dağılımı.....	54

Şekil 3.3. Dört nokta (four-probe) iletkenlik ölçüm tekniğinin şematik görünümü (Yılmaz, 2007).....	57
Şekil 4. 1. Kompozitteki polianilin miktarının ve kompozitin iletkenliğinin monomer derişimi ile değişimi. (HCl derişimi 1M, polimerizasyon süresi 2 saat, $n_{\text{monomer}}:n_{\text{yükseltgen}}$ 1:1, sıcaklık 25°C, klinoptilolit ).....	64
Şekil 4. 2. Kompozitteki polianilin miktarının ve kompozitin iletkenliğinin monomer derişimi ile değişimi. (HCl derişimi 1M, polimerizasyon süresi 4 saat, $n_{\text{monomer}}:n_{\text{yükseltgen}}$ 1:1, sıcaklık 25°C , karbon siyahı) .....	64
Şekil 4. 3. Kompozitteki polianilin miktarının ve kompozitin iletkenliğinin yükseltgen derişimi ile değişimi. (HCl derişimi 1M, polimerizasyon süresi 2 saat, anilin derişimi 0,2M, sıcaklık 25°C, klinoptilolit).....	67
Şekil 4. 4. Kompozitteki polianilin miktarının ve kompozitin iletkenliğinin yükseltgen derişimi ile değişimi. (HCl derişimi 1M, polimerizasyon süresi 4 saat, anilin derişimi 0,3M, sıcaklık 25°C, karbon siyahı).....	67
Şekil 4. 5. Karbon siyahı, karbon siyahı/PAn kompoziti ve PAn için FTIR grafikleri.....	69
Şekil 4. 6. Klinoptilolit, klinoptilolit/PAn kompoziti ve PAn için FTIR grafikleri...	69
Şekil 4. 7. Klinoptilolit/PAn ve karbon siyahı/PAn kompozitlerinin mikrosertliklerinin % PAn ile değişimi.....	70
Şekil 4. 8. Karbon siyahı, karbon siyahı/PAn kompoziti ve PAn için XRD desenleri.....	72
Şekil 4. 9. Klinoptilolit, klinoptilolit/PAn kompoziti ve PAn için XRD desenleri...	73
Şekil 4.10. Karbon siyahı için TGA termogramı.....	74
Şekil 4. 11. Polianilin için TGA termogramı.....	75
Şekil 4. 12. Karbon siyahı/PAn kompoziti için TGA termogramı.....	75
Şekil 4. 13. Klinoptiloliti için TGA termogramı.....	76
Şekil 4. 14. Polianilin için TGA termogramı.....	76
Şekil 4. 15. Klinoptilolit/PAn kompoziti için TGA termogramı.....	77

Şekil 4.16. Klinoptilolit, klinoptilolit/PAn kompoziti ve PAn için DTA termogramları.....	78
Şekil 4.17. Karbon siyahı, karbon siyahı/PAn kompoziti ve PAn için DTA termogramları.....	79

**RESİMLER DİZİNİ****Sayfa**

Resim 2. 1. Aralanmış sıralı tabaka ve dağılmış tabaka nanokompozitlerin yapısı (Manias, 2006).....	22
Resim 2. 2. Nanokompozit a; Konvansiyonel faz-ayırımı mikrokompzozit b; sıralı intercalated kompozit c; exfoliated nanokompozit (Çeliker, 2011).....	24
Resim 4. 1. Karbon siyahının SEM fotoğrafı.....	80
Resim 4. 2. Karbon siyahı/PAn kompozitinin SEM fotoğrafı.....	81
Resim 4. 3. Klinoptilolit SEM fotoğrafı.....	81
Resim 4. 4. Klinoptilolit/PAn kompozitinin SEM fotoğrafı.....	82

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

Simgeler	Açıklama
nm	nanometre
µm	mikrometre
S	Siemens
Ω	ohm
T <sub>g</sub>	camsı geçiş sıcaklığı

### Kisaltmalar

Kisaltmalar	Açıklama
PAn	polianilin
PANI	polianilin
PPy	polipirol
PT	politiyofen
PNs	polimer nanokompozitleri
PNM <sub>s</sub>	polimer nanoyapılı malzemeler
PNM	polimer nanoyapılı malzeme
ER	elektreolojik
PCN	polimer karbon nanokompoziti
SEM	taramalı elektron mikroskobu
TEM	geçirimli elektron mikroskobu
TGA	termogravimetrik analiz
DTA	diferansiyel termal analiz
FTIR	infrared spektroskopisi
XRD	x-ışını kırınımı

## 1. GİRİŞ

Kompozitler farklı maddelerin istenilen amaca yönelik, belli düzende bir araya getirilmesi ile hazırlanan malzemelerdir. Kompoziti oluşturan maddelerin arasında birincil kimyasal etkileşimler bulunmaz ve çoğu kez kompozitteki bileşenlerin birbirleri ile temas ettiği noktalar gözle ayırt edilebilir. Kompozit malzemeleri hazırlamaktaki temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini tek bir yapı altında birleştirebilmektir (Saçak, 2005).

Kolay biçim verilebilir olması, metallere oranla düşük yoğunlukta olması ve korozyona karşı dayanımı ile öne çıkan polimerik malzemelerin, sertlik ve düşük dayanım gibi özelliklerini iyileştirebilmek amacıyla geliştirilen polimerik kompozitler ise dayanım, termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunarlar (Basan, 2001).

1977 yılında poliasetilenin bulunmasıyla gerçekleşen ilk iletken polimer keşfinden bu yana iletken polimer araştırmaları beklenmedik şekilde artan bir hız ile gelişmektedir. İletken polimerler sahip oldukları yüksek konjuge çift bağı uzunluğu, iletkenlik mekanizmaları ve doplama/de-doplama proseslerinin tersine çevrilebilmesi özellikleri ile eşsiz fotonik ve elektronik fonksiyonlu malzemeler olmaktadır (Pan ve ark., 2010).

İletken polimerler hem akademik hem de endüstriyel uygulamalarda iletken kaplamalar, ışık yayan diyotlar, şarj edilebilir piller, gaz sensörleri ve anistatik malzemeler olarak büyük ilgi görmektedir (Kutunis ve ark., 2007).

Son yıllarda ise metal oksitler ve tabakalı silikatlar gibi inorganik malzemelerle iletken polimer kompozitleri hazırlanmaya çalışılmaktadır (Anaklı ve ark., 2010). Bu sayede iletken polimerlerin özellikleri iyileştirilebilecek ve çeşitli teknolojik alanlarda kullanılabilecek olan iletken kompozitler hazırlanabilecektir. İletken polimerler ve inorganik malzemelerle; yüksek elektriksel iletkenliğe sahip, termal



olarak kararlı, mekanik özellikleri ve alev dayanımları yüksek kompozitler elde edilebilecektir (Çetinkaya ve ark., 2007).

Önceden belirtildiği üzere iletken polimerlerin yaygınlaşması ile birlikte, organik-inorganik kompozit sentezinde kullanımları da artmıştır. Bu kompozitlerin özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda nano ölçekteki katkı maddelerinin öneminin anlaşılmasından beri de özellikleri en çok geliştiren inorganik katkının bulunması yönünde çalışmalar başlamıştır. Bu çalışmanın amacı, mikro ve nano ölçekteki inorganik katkılarla iletken polimer kompozitlerinin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesidir. Bu amaca yönelik olarak, teknolojinin gelişmekte olan alanlarında kullanıma sunulabilecek; elektriksel iletkenlik, termal kararlılık, mekanik dayanım, yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi istenilen özelliklere sahip kompozit maddelerin hazırlanabileceğinin gösterilmesine çalışılacaktır.

İletken polimerler arasında polianilin düşük maliyeti, kolay sentezlenebilmesi, yüksek iletkenliği, çevresel kararlılığı ve redoks özellikleri nedeniyle geniş uygulama alanı bulmaktadır (Kutanis ve ark., 2007). PAN kompozitleri birçok araştırmacı tarafından farklı maddeler kullanılarak hazırlanmıştır (Ansari, 2005; Gemeay ve ark., 2005; Kutanis ve ark., 2007; Çetinkaya ve ark., 2007; Duran ve ark., 2009; Bayramoğlu ve ark., 2009; Anaklı ve ark., 2010; Gupta ve ark., 2010; Joubert ve ark., 2010).

Yapılan çalışmada kompozit takviye malzemesi olarak kullanılan karbon siyahı (CB) kauçuk endüstrisi, mürekkep pigmentleri, kaplama plastiği ve kompozit takviyelerini içeren uygulamalarda çeşitli şekillerde kullanımından dolayı büyük ilgi görmektedir (Sharif ve ark., 2009). Organik dolgular arasında karbon siyahı kısmen düzenli nanoyapısı, düşük yoğunluğu, geniş yüzey alanı, yüksek termal kararlılığı, iyi elektriksel iletkenliği, düşük maliyeti, korozyon direnci, perkolasyon için düşük malzeme gereksinimi, polimer içine işlenmesinin kolay olmasından dolayı pek çok avantaja sahiptir (Reddy ve ark., 2009).

Tez çalışması kapsamında kullanılan bir diğer takviye malzemesi olan zeolitler doğal ve sentetik olarak üç boyutlu  $[\text{SiO}_4]_4^-$  ve  $[\text{AlO}_4]_4^-$  çok yüzlü yapılarına dayanan alüminosilikat minerallerinden meydana gelirler (Chuapradit ve ark., 2005). Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme, adsorpsiyon ve buna bağlı olarak moleküller elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanımlarına neden olmuştur (Dönmez, 2006). Klinoptilolit doğada en yaygın olarak bulunan zeolit mineralidir. Klinoptilolit tetrahedral (Si,Al)O<sub>4</sub> lerden oluşan iki boyutlu tabakalı yapıya sahiptir ve tabakalar arasında oksijen atomları vardır (Olad ve Naseri, 2010).

Bu çalışmada amaç iletken karbon siyahı/PAn ve iletken klinoptilolit/PAn kompozitlerinin hazırlanması ve hazırlanan iletken kompozitlerin mekanik ve ısısal özelliklerinin iyileştirilmesidir. Ayrıca bu kompozitlerin hazırlanma koşulları ve çalışılan malzemelere bağlılıkları belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışma çeşitli karakterizasyon teknikleri ile desteklenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Kompozit Malzemelere Giriş

#### 2.1.1. Tarihçesi

İyileştirilmiş malzeme özellikleri ile yeni malzeme sistemlerinin yapılması tarihte birçok örnekle belgelenmiştir. Örneğin, Firavunların altında birleşmiş olan antik İsraili işçiler, tuğlanın yapısal bütünlüğünü arttırmak amacıyla içerisine saman katmışlardır. Japon samuray savaşçıları arzu ettikleri malzeme özelliklerini elde edebilmek için kılıçlarını çok katlı metalden dövmüşlerdir. Daha yakın zamanlarda, yüzyılın inşaat mühendisleri bilinen en iyi kompozit malzemeyi başka bir deyişle betonarmeyi yapabilmek için çimento ve agrega içerisine inşaat demiri koymuşlardır. Modern çağın kompozit malzemeleri olan fiberglas polimer matris kompozitlerinin ise ikinci dünya savaşı sıralarında kullanılmaya başlandığı söylenilebilir.

Yeni, yüksek performanslı kompozit malzemelerin tanımlanmasına, malzeme sınıfının nelerden oluştuğunun tam olarak açıklanarak, başlanması gerekir. Ayrıca, sistemleri yeterince tanıtabilmek için malzeme karakterizasyon ölçeği veya seviyesini de tanımlamanız gerekir. Bu, herhangi bir tanım ve sınıflandırma şemasının biraz keyfi olduğu anlayışı ile yapılır.

Yukarda yapılan tanımlama oldukça geniş bir tanımlamadır, birçok malzemedен oluşan sistemlerinin tanımlanması için farklı seviyelerde karakterizasyon yöntemlerinin kullanılmasını gerektirmektedir. Ayrıca böyle sistemlerin modellenmesi için de çeşitli analitik araçlara ihtiyaç duyulabilir. Yukarıdaki tanımın basitleştirilmiş bir örneği olarak bakır ve titanyumdan meydana gelen elektronik devrelerde kullanılan kompozitler düşünülebilir. Böyle bir kompozit sistem makroskopik düzeyde düşünüldüğünde, bakır ve titanyum metallerinin termal genişleme katsayılarının uyumsuzluğuna bağlı olarak, üstün bir sıcaklık davranışı sergilemesi beklenmektedir. Bu malzeme sistemi, birbirine benzemeyen malzemelerden oluşmasına ve kompozit malzeme tanımı içerisine girmesine rağmen,

kompozit malzemelerin uzay, otomotiv ve diğer teknik alanlardaki uygulamalar için kullanılan modern kompozit tanımı için kabul edilebilir değildir.

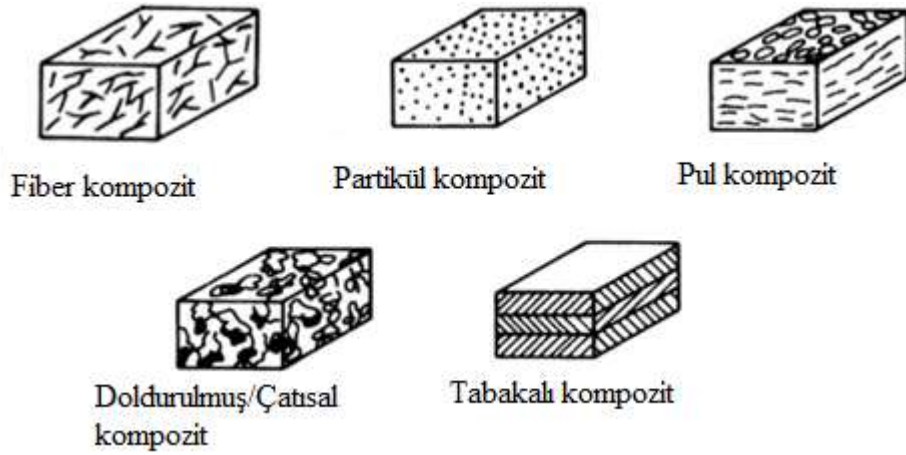
### 2.1.2. Kompozit malzemelerin tanımlanması

Öncelikli olarak, gelişmiş kompozit malzemeler için günümüze uygun bir tanımlama geliştirebilmek için, aşağıdaki tipik bileşen öğelerinin, kullanım amacına göre yapısal sınıflandırmaları çizelge haline getirilmiştir.

**Çizelge 2. 1.** Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Yapısal aşamalar		
1	Temel/Doğal	Tek moleküller, kristal hücreleri
2	Mikroyapısal	Kristaller, fazlar, bileşenler
3	Makroyapısal	Matrisler, partiküller, fiberler

Kabul edilen yapısal çatı sınıflandırmasıyla devam edelim. Malzeme kombinasyonlarının bir sınıflandırması Çizelge 2.1 de gösterilmiş ve tanımlanmıştır.



**Şekil 2. 1.** Kompozit çeşitleri

Fiber Bir matriks malzemesi içinde sürekli veya süreksiz halde (uzun ya da kıyılmış iplikcikler) asılı bulunma.

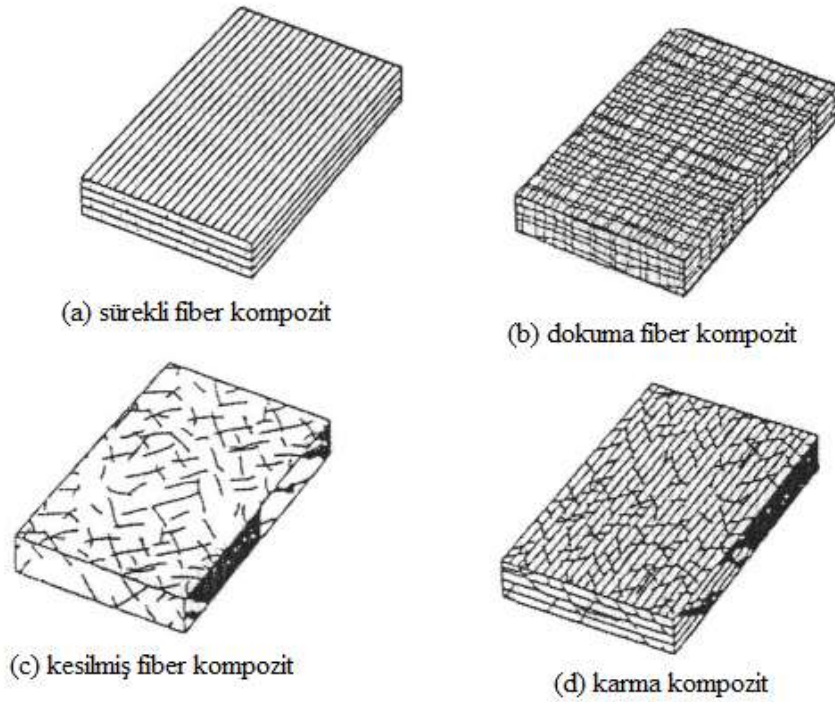
Partikül Bir matriks malzemesi içinde askıda bulunan parçacıklar.

Pul Bir matriks içinde pul benzeri çok küçük düzlem alanına sahip şekilde askıda bulunma.

Doldurulmuş/Çatısal İkinci bir malzeme tarafından kesiksiz bir iskelet biçiminde matriks içinde bulunma.

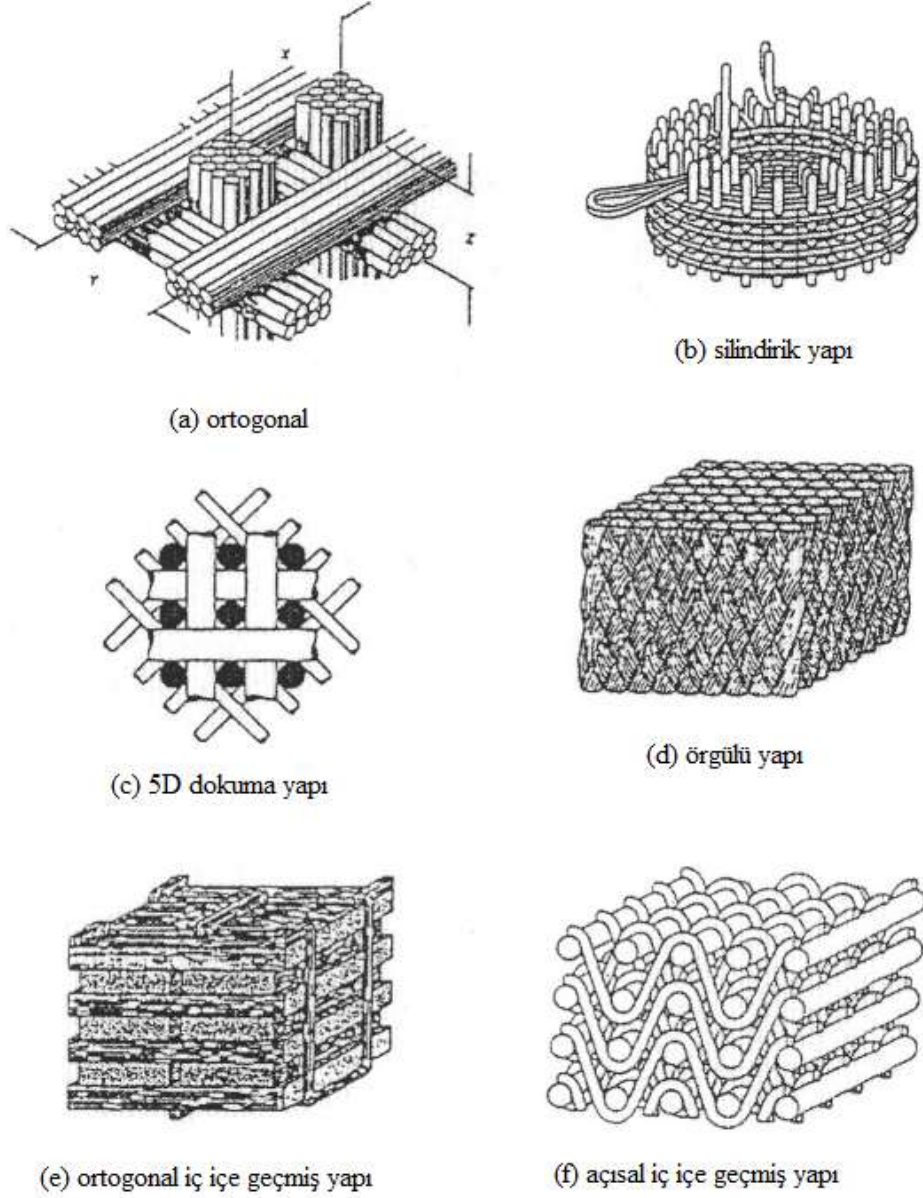
Tabakalı Matriks malzemesi tarafından bir arada tutulan tabakalardan oluşan yapı.

Çizelge 2.1. de yapılan fiber kompozit sınıflandırması, yapının yönüne ve yerleşimine göre kendi içinde sınıflandırılabilir. Fiber takviyeli kompozit çeşitleri şekil 2.2 de sınıflandırılmıştır.



**Şekil 2. 2.** Fiber takviyeli kompozitler

Yukarıda görülen dokuma kompozitlerin çeşitli konfigürasyonları, geometrik mimarileriyle şekil 2.3 de gösterilmiştir.



**Şekil 2. 3.** Dokuma fiber takviyeli kompozit çeşitleri

Çizelge 2.1 de tanımlanan kompozit malzemelerden fiber kompozitler son yıllarda cam, kevlar ve grafit gibi  $\text{psi}/20\text{GPa}$ 'yı aşan modüllere sahip ileri teknoloji ürünü fiberlerin gelişimiyle büyük ilgi odağı olmuştur. Bu fiber çeşitlerinin uygun madde/matrikslerle (metal, metal olmayan, seramik vb.) birleşmesi sonucu sinerjik

bir etkiyle kompoziti oluşturan bileşenlerle karşılaştırıldığında benzersiz özelliklere sahip kompozit malzemelere sahip olunabilmektedir (Vinson ve Sierakowski, 2004).

### **2.1.3. 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.

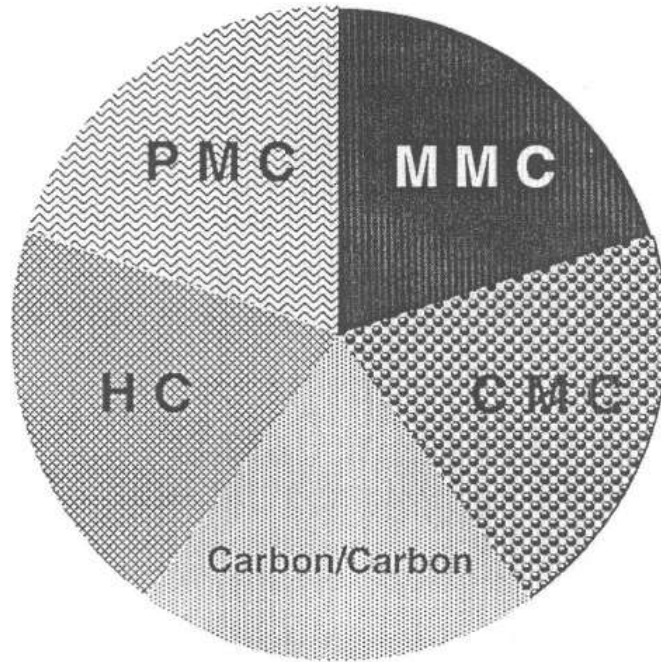
Isıya ve ateşe dayanıklılığı: Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşabilen kompozitlerin ısıya dayanıklılık özelliği, yüksek ısı altında kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır.

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

- Kompozit malzemelerdeki hava zerrecikleri malzemenin yorulma özelliklerini olumsuz etkilemektedir.
- Kompozit malzemeler değişik doğrultularda değişik mekanik özellikler gösterirler.
- Aynı kompozit malzeme için çekme, basma, kesme ve eğilme mukavemet değerleri farklılıklar gösterir.
- Kompozit malzemelerin delik delme, kesme türü operasyonları liflerde açılmaya neden olduğundan, bu tür malzemelerde hassas imalattan söz edilemez (Aydın, 2007)

#### 2.1.4. Kompozit malzeme tipleri

Gelişmiş kompozitlerin en yaygın kullanıma sahip beş ana çeşidi şekil 2.4 de görülmektedir.



**Şekil 2. 4.** Başlıca kompozit malzemeler

Şekil 2.4 de gösterilen kompozit çeşitleri Polimer Matriks Kompozitler(PMC), Metal Matriks Kompozitler(MMC), Seramik Matriks Kompozitler(CMC), Karbon-Karbon (CC) ve adı geçen matriks veya fiberlerin hibritleridir. 2001 yılında kompozit malzemelere bakıldığında cam fiberler en çok kullanılan malzemelerdir. Ayrıca



elektriksel ve E-glass fiberler kullanılan toplam cam fiberlerin de %90'ını oluşturmaktadır. Geri kalan %10'luk kısmı da genellikle E-glass fiberlerden %40–70 daha güçlü olan S-glass fiberler oluşturmaktadır. Ayrıca S-2 cam fiberlerde 1960'lı yıllarda askeri uygulamalar için geliştirilmiştir. Günümüzde en sık kullanılan iki fiber tipi de Karbon ve Aramid (Kevlar) fiberlerdir. Matriks malzemesi olarak da en çok polimerik reçineler kullanılmaktadır. Metal ve seramik matriksler ise sadece özel uygulamalar için kullanılmaktadır. Polimerik reçineler iki grup altında toplanabilir: Termosetler ve termoplastikler. Termoset reçineler uygulama sırasında çapraz bağlanarak sonuçta sert bir biçim almaktadır. Termoplastik reçineler yüksek sıcaklıklarda işlenmekte ve elde edilen plastik yeniden ısıtılabilir ve şekil verilebilir nitelikte olmaktadır. Ancak 2001 verilerine göre kompozitlerde kullanılan polimerik reçinelerin büyük bölümünü termoset reçineler oluşturmaktadır.

Termosetler: Bu matriks polimer zincirlerinin işlem sırasında yüksek miktarda çapraz bağ yapmasıyla karakterize edilir. İşlem sona erdiğinde elde edilen sert bir malzemedir ve şekil değiştirmez. Bu matriksler kompozitlerin yüksek sıcaklık uygulamaları için avantajlıdır.

En sık kullanılan termoset reçineler arasında doyurulmamış poliester, halojenlenmiş poliester, vinilester, epoksi, fenolik, poliüretan ve polibütadien bulunmaktadır.

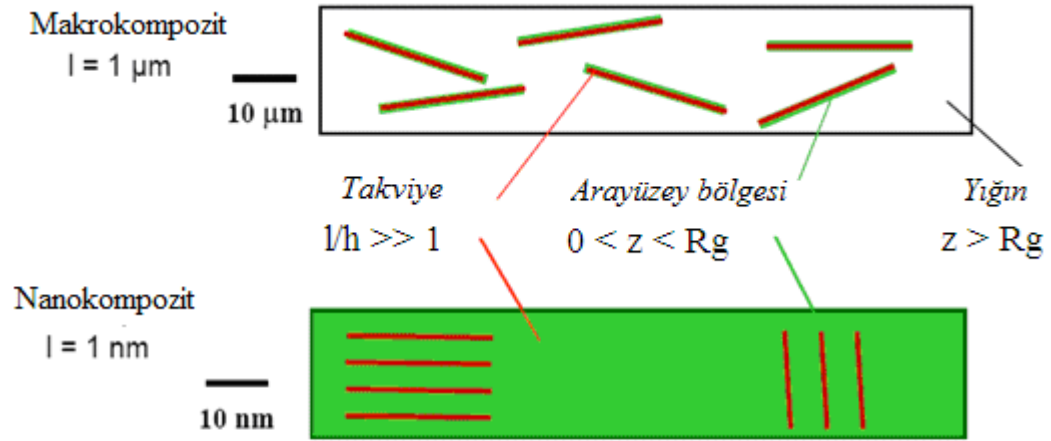
Termoplastikler: Bu matriks polimer zincirlerinde çapraz bağlanma olmamasıyla karakterize edilir. Yaklaşık olarak işlem gördüğü sıcaklığa getirildiğinde tekrardan şekil verilebilir niteliktedirler. Bu matriksler seçildiğinde, ürünün kullanım sıcaklığının işlem sıcaklığının altında tutulmasına dikkat edilmelidir.

En çok kullanılan termoplastik reçineler arasında polietilen, polistiren, polipropilen, akrilonitrit-bütadien stiren (ABS), asetal, polikarbonat (PC), polivinil klorür (PVC), polisülfon (PSF), polifenilen sülfid (PPS) ve naylon (yarı kristalin poliamid) bulunmaktadır (Vinson ve Sierakowski, 2004).

## 2.2. Nanoyapılı Malzemelerin Eşsiz Özellikleri ve Nanokompozitler

On yıllardır dolgulu polimerler gibi nanokompozitleri kullanmaktayız ki şekil. 2.5 de görüldüğü gibi polimer dolgularının uzunluk ölçeği mikrometrelerdir. Takviye uzunluk ölçeği mikrometrelerdedir ve dolgu maddelerinin ara yüzeyi yığın polimer matriksi ile kapalıdır. Nanokompozitler, takviyelerin (nanoparçacıklar) uzunluk ölçeği nanometre ölçeği olduğunda, hacim başına çok geniş yüzey alanına sahiptir ve polimerle doldurucu bileşenler arasındaki mesafeler aşırı derecede kısadır. Polimer zincirlerinin çapı 40 nm dir ve nanoparçacıklar polimerler gibi aynı büyüklüktedir. Polimer ve nanoparçacıkların etkileşimleri sonucunda geleneksel polimerlerin sahip olmadığı, nadir malzeme özelliklerinde polimer nanokompozitleri elde edilmektedir.

Devrim yapacak malzemeleri geliştirmek için bize uygun şartları nano ölçek bilimi ve teknolojisi verir. Nano ölçek bilimi ve teknolojisi neredeyse her bilim ve mühendislik disiplinini kapsayan yeni bir alandır. Malzeme bilimin yeni bir dalı olan nanofaz ve nanoyapılı malzemelerin büyüklüğü, onların elektronikler, optikler, kataliz, seramikler, manyetik bilgi deposu ve polimer nanokompozitler gibi uygulama alanlarından dolayı ilgi çekicidir. Nanomalzemelerin eşsiz özellikleri ve geliştirilmiş performansları onların boyutları, yüzey yapıları ve parçacık arası etkileşimleri tarafından belirlenir. Tanecik boyutuna göre gözlenen davranış, taneciğin kimyasal bileşimiyle karşılaştırılır, tanecik davranışını tasarlamak ve kontrol etmek için başka bir parametre eklenilir (Koo, 2006).



### Özellikleri

Hacim başına oldukça geniş arayüzey alanı  
Yüksek fraksiyonlu arayüzey malzemesi  
Bileşenler arasında kısa mesafe



HİYERARŞİK  
MORFOLOJİ  
KONTROLÜ  
Nano, mezo, mikro

**Şekil 2. 5.** Nanoyapılı malzemelerin eşsizliği (Koo, 2004)

Nanobilim ve nanoteknolojinin odak noktaları, küçük boyutlarda baskın hale geçen temel fizik araştırması içeren konuların yanında, atomik boyutlarda görüntüleme deneysel yöntemlerin geliştirilmesi, Angstrom altı ( $10^{-10}$  metreden küçük) boyutlarda ölçüm yapabilme teknikleri, küçük boyutlarda eş tip malzeme üretebilme, malzeme yapısını atomik boyutlarda kontrol edebilme, kızılaltı ve morötesi radyasyonlara tepkisi kontrol edilebilir malzeme ve özel amaca yönelik aygıt geliştirme yöntemleridir (Köksal, 2007).

### **2.3. Polimer Nanomalzemeleri**

Nanomalzemeler, nanoyapılı malzemeler ve nanofaz/nanoparçacık malzemeleri içinde sınıflara ayrılabilir. Nanometre boyutu 1 nm den 100-200 nm ye kadar geniş bir alanı kaplar. Nanomalzemeleri yığından ayırt etmek, nanomalzemelerin eşsiz özelliklerini ve onların bilim ve teknolojiye beklenen etkisini göstermesi için çok önemlidir.

Polimer sistemlerinin içine, inorganik nanoparçacıklar gibi kimyasal katkıların eklenmesinin sonucu olarak, polimer nanokompozitlerinin sahip oldukları çok özellikli yapılar, geleneksel dolgulu polimerik malzemelerin sahip olduğundan çok ötede, yüksek performans polimer özellikleri gösterirler. Bu yeni malzemelerin gelişimi, yeni özelliklere erişilmesi ve malzemelerin arasındaki eşsiz görevdeşlikten yararlanılması ile klasik malzeme performansının ilerisine geçilmesine imkân sağlayacaktır. Bu, ısı direnci ve/veya alev direnci, nem direnci, küçülme geçirgenliği, şarj dağılımı ve kimyasal direncin iyileştirilmesinden oluşan polimer nanokompozitleri multifonksiyonellik özelliklerine dayandırılabilir. Nanoölçek düzeyindeki kimyasal katkılar kontrolden geçirilip/düzeltilirse geçerli olan askeri, havacılık, uzay ve ticari uygulamalar gibi ihtiyaçları karşılamak ya da geçmek için, seçilen polimer sistemlerinin artan özellikleri maksimize edebilir.

Takviyeli polimerlerde kullanılan dolgular; organik veya inorganik malzemeler olabilir. Polimer nanokompozitleri ya da daha genel deyişle polimer nanoyapılı malzemeler (PNMs), geleneksel dolgulu polimerler ya da polimer kompozisyonları için, güçlü bir alternatif olarak gösterilir. Mikron düzeyinde takviyeli geleneksel polimer sistemlerinin aksine, polimer nanokompozitlerine birkaç nanometre düzeyinde farklı öğeler örnek olarak gösterilebilir. Nanoboyutlu dolguların (nanoparçacıklar) düzgün dağılımı, nanoparçacık ve polimer arasında hacim başına oldukça geniş ara yüzey alanları ortaya çıkarır. Çok büyük iç ara yüzey alanı ve nanoskopik boyutlar, geleneksel dolgulu plastik ve kompozitlerle polimer nanoyapılı kompozitlerin nanoparçacıkları arasındaki önemli farklılıktır. Bu malzemelerin özellikleri basit olarak ifade edildiğinde PNMs'nin ayrıntılı performansı, geleneksel polimer kompozitleri için uygulanan basit ölçüm kuralları ile anlaşılabilir. Böylece yeni kombinasyonların özellikleri PNMs'nin nanoölçek yapısından çıkarılmıştır. Fiziksel ve mekanik özellikler için gösterilen önemli ilerlemelerle ilgili pek çok örnek literatürde bulunabilir. Özelliklerin benzerliklerini tanımlamak için nanokompozit terimi kullanıldığında, geleneksel dolgulu ve dolgusuz polimerler ve fiber takviyeli olmayan polimer matriks kompozitlerine dair ilişki kurmak amaçlanmaktadır.

PNM teknolojisinin değeri yalnızca katkısız reçinenin mekanik çoğalmasa üstüne dayanmamıştır. Doğrusu onun değeri doğal süreci ve katkısız reçinenin mekanik özelliklerini gözden çıkarmaksızın, katkısız reçinede mevcut olmayan değer ekleme özelliklerini sağlamaktan geliyor. Geleneksel olarak multifonksiyonellilikle bir karışım veya kompozit hazırlamak için; istenen performans, mekanik özellikler, fiyat ve proseslendirilebilirlik arasındaki dengeye ihtiyaç duyulur.

Mikroölçek ve nano ölçek boyutlarda, çok özellikli malzemelerin geliştirilmesi, şu dört ayrı alanı bir arada dengelemelidir: bileşen seçimini, süreci, fabrikasyonu ve performansı. İki ana PNM süreci metodolojisi geliştirilmektedir: in- situ (eş-anlı) ve exfoliation (dağılmış tabakalı). Halen, dağılmış kaplama silikatlar, karbon nanofiber/nanotüpleri ve polihedral oligomerik siloksan yararlı mal ve yüksek performans reçineleri tüm dünyada hükümet, akademik ve endüstriyel enstitüler tarafından araştırılan PNMs'dir (Koo, 2004).

Nanoteknolojinin amaçları doğrultusunda geliştirilen nanokompozitler; bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşurlar. Nanokompozitler genellikle inorganik parçacıklar (nano boyuttaki dolgu maddeleri) ile güçlendirilmiş polimer matrikslerden meydana gelirler. Nanoteknoloji ile nano ölçekteki olayların değerlendirilip, benzerlerinin geliştirilerek uygulanmasıyla bilimde yeni ufuklar açılmaktadır.

Nanokompozitlerin getirdiği avantajları sıralarsak; yüksek mekanik dayanımı ve sertliği, yüksek darbe dayanımı, yüksek süneklik, düşük ergime ve sinterleme sıcaklığı, yüksek hacimli uygulamalarda kullanılabilmesi, yüksek difüzyon katsayısı, hafif olmaları, yüzeylerinin geniş olduğu için kimyasal tepkimelerde ideal bir katalizör olarak kullanılabilmesidir. Nanokompozitlerin avantajları dikkate alındığında belirgin ticari potansiyel sunan özelliklere sahip bir malzeme çeşidi olduğu düşünülebilir.

Nanokompozit yapılarda matris olarak polimerler, seramikler ya da metaller kullanılmaktadır. Bu alanda ilk aşamalar polimerler kullanılarak kaydedildiği için şimdiye kadar en sık kullanılan matris malzemeleridir (Özer, 2011).

## **2.4. Nanoparçacıkların Genel Açıklaması**

### **2.4.1. Güncel polimer nanokompozit teknolojisi**

Polimer-kil nanokompozitleri, polimerlerin mekaniksel ve termal özelliklerini fazlasıyla arttırır. Nanokompozitler, diğer bir malzeme ile nanometre ölçeğindeki bir takviye fazın bileşiminden oluşur.

Boyut: Nanokompozit takviyesinin boyutu, tayin edilebilen en temel sınıflandırmaların biridir. Örnek olarak nanoparçacık-takviye sistemi sıfır-boyutlu nanokompozite uygundur. Bir matristeki nanofiber veya nanolif, bir boyutlu bir nanokompoziti oluşturur. İki boyutluluk durumu, bir matrisin içine başlı başına tabakalar olarak gömülmüş şekilde tanımlanır. Bir üç boyutlu nanokompozit, nanofiberlerin iç içe geçmiş ağlarından oluşur.

Polimer takviyeleri: Polimer üretmek şartıyla, polimerler inorganik rijit (katı) dolgu maddeleriyle güçlendirilir. Malzemeler; silikatlar (mika, talk, silika ve fiberglas), metal oksitleri, kalsiyum karbonat ve karbon siyahını içerir.

Polimer kil nanokompozitleri, nanometre ölçeğindeki kil parçacıklarının düşük miktarlarını içeren ( $< 5\%$ ) güçlendirilmiş polimerler sınıfıdır (Patil, 2005).

Polimer nanokompozit olarak adlandırılan malzeme grubu; polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik ya da inorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, elyaf, tabaka vs.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca “nano dolgulu polimer kompozitler” ya da “inorganik-organik hibrit malzemeler” olarak da adlandırılmaktadır (Köksal, 2007).

Bu mineraller polimerlerin mekanik ve termal özelliklerini; ateş direncini, duman emisyonlarını, kimyasal direncini, yüzey görünüşünü, elektriksel iletkenliğini ve bariyer özelliklerini iyileştirerek, oldukça artırırlar.

Eğer kil, 20-500 nanometre çapıyla, yaklaşık bir nanometre kalınlığındaki tek tabakanın içine tamamen dağıtılsa (exfoliated) en iyi ürünler meydana getirilir. Dağılma sırasında, kil tanecikleri sadece çok daha küçük olmaz, kübik bloklardan düz levhalara değişiklik yaratılır. Bir kil levhasının şekillenmesi genellikle onların görünüş oranları ile ifade edilir, oran çap ve kalınlık arasındadır. Onların küçük boyutlarının bir sonucu olarak, kil levhaları yaklaşık olarak  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  olan geniş bir özellikli yüzey alanına sahiptir. Küçük boyut ayrıca bir polimer kil nanokompozitinde levha arası mesafelerin küçüklüğü sonucunu verir. % 1 (wt) kil yüklendiğinde onların mesafeleri yaklaşık 250 nm olurken, % 20 (wt) kil yüklendiğinde onlar sadece 10 nm ayrı olurlar (Patil, 2005).

Polimer nanokompozitleri (PNs) bir polimerik malzeme (termoplastikler, termosetler ya da elastomerler gibi) ve bir takviyeli nanoölçek malzeme (nanoparçacık) den oluşur. Nanoparçacığın nanometre ölçeği en azından bir boyutludur. Polimer nanokompozitleri mekanik özellikler, gaz bariyer özellikleri, termal kararlılık, alev iletmemeye ve diğer alanlarda büyük ilerlemeler göstermektedir. Polimer nanokompozitlerinin özelliklerini etkileyen pek çok faktör vardır:

- Eriyik birleştirme (melt compounding), çözücü karıştırma (solvent blending), eş-anlı polimerleşme (in-situ polymerization) ve emülsiyon polimerleşmesi gibi sentez metotları
- Polimer nanokompozitlerinin morfolojisi
- Nanoparçacıkların tipleri ve onların yüzey davranışları
- Polimer matriksi –kristallik, molekül ağırlığı, polimer kimyası ve termoplastik veya termoset oluşu gibi–

Polimer nanokompozitlerinin özellikleri arasından ilerlemeyle ilgili özelliklerin bilinmesi çok karmaşık bir konudur. Çizelge 2.2 de nanoparçacıklar polimer matriks içerisinde birleştiğinde karşılaşılan birkaç fayda ve dezavantajlar görülüyor.

**Çizelge 2. 2.** Polimerler için nanoparçacıkların davranışları

Düzelen Özellikler	Dezavantajlar
Mekanik özellikler (çekme dayanımı, rijitlik, tokluk)	Viskozite artışı
Gaz bariyeri	
Sinerjistik, alev iletmemeye kimyasalı (katkı maddesi)	Dağılma zorlukları
Boyutlu denge	Optikle ilgili sorunlar
Termal yayılma	
Termal iletkenlik	Sedimentasyon
Ablasyon direnci	
Kimyasal direnç	Farklı karbon içeren nanoparçacıklar kullanıldığında siyah renk
Takviye	

#### 2.4.2. Farklı tiplerde nanoparçacıklar

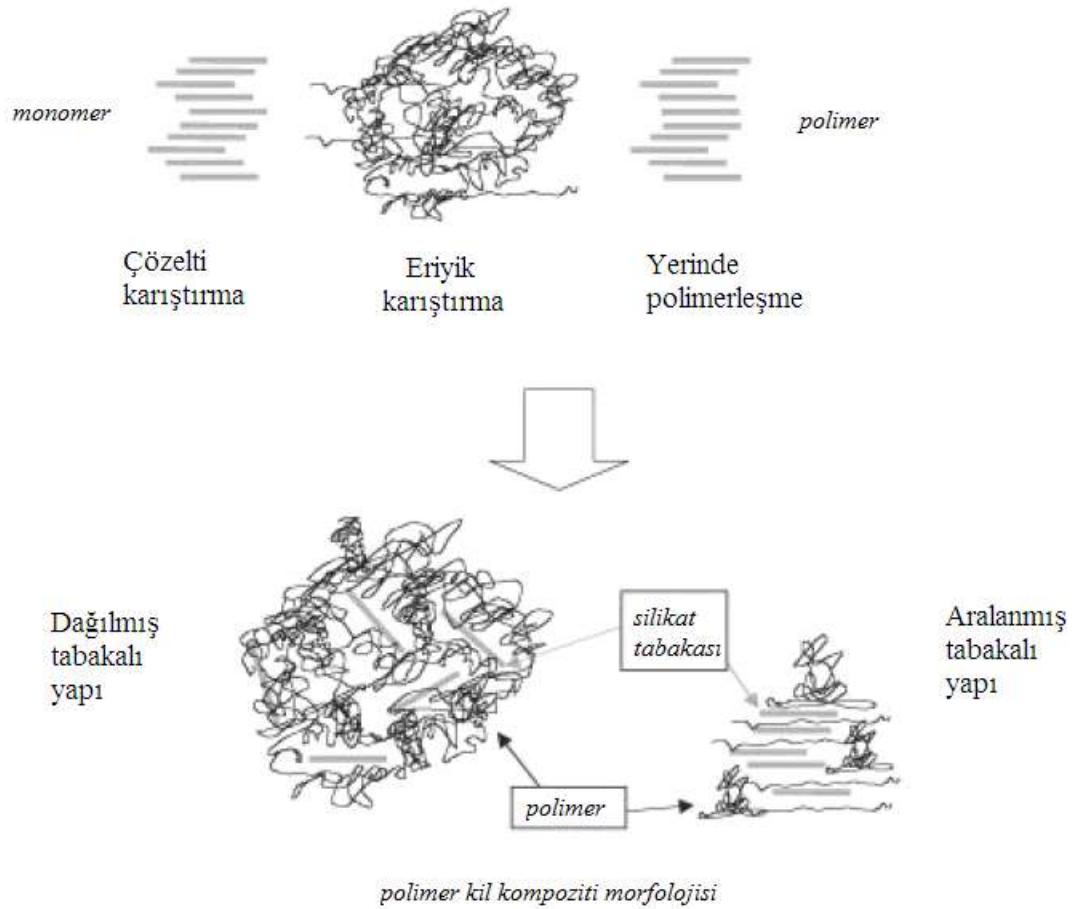
Polimer nanokompozitleri formunda, polimer matriks içinde birleştirilebilen farklı tiplerde ticari olarak kullanılan nanoparçacıklar vardır. Bağlı oldukları uygulamalarda araştırmacılar, istenilen sonuçları sağlamak için nanoparçacıkların tiplerini belirlemek zorundadır. Literatürde çoğunlukla kullanılan nanoparçacıklar:

- Montmorillonite organokiller (MMT)
- Karbon nanofiberler (CNFs)
- Polihedral oligomerik silseskioksan (POSS)
- Karbon nanotüpler [çok duvarlı (MWNTs), küçük çaplı (SONTs) ve tek duvarlı (SWNTs)]



- Nanosilika (N-silica )
- Nanoalüminyum oksit ( $Al_2O_3$ )
- Nanotitanyum oksit ( $TiO_2$ )
- Diğerleri

### 2.4.3. Nanokil Dispersiyonu ve Polimer/Kil Nanokompozitleri

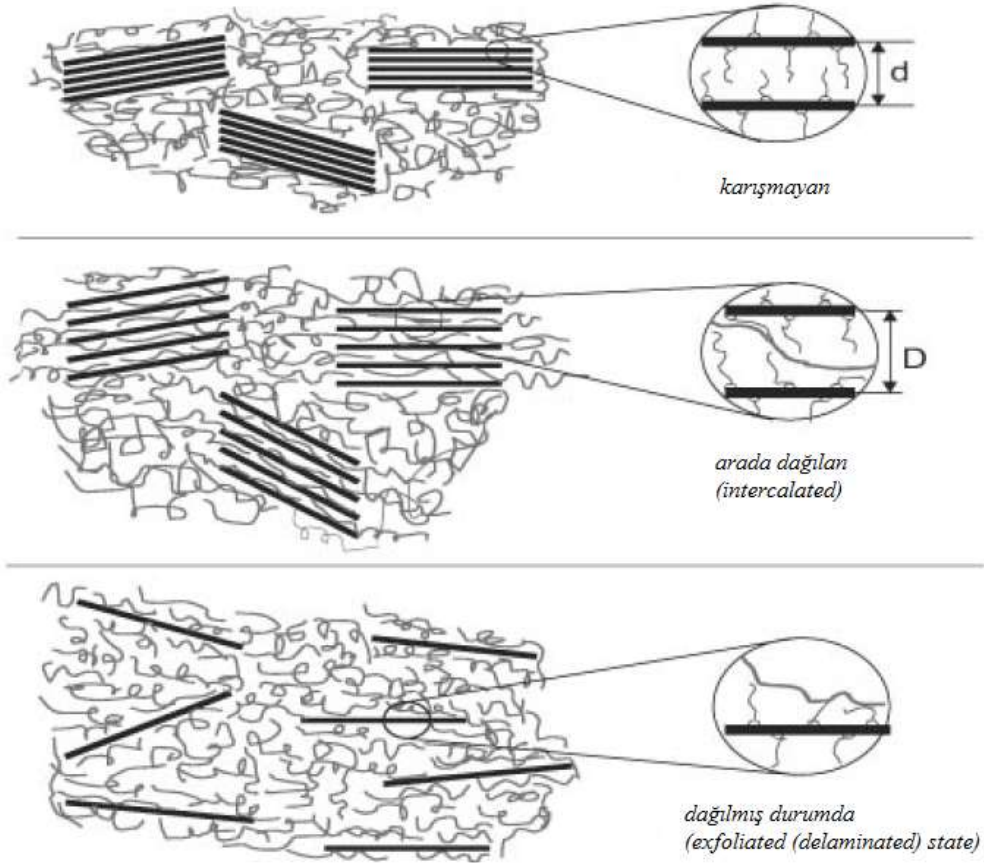


**Şekil 2. 6.** Polimer nanokompozitlerinin hazırlanmasının şematik görünümü

Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanması açıkça şekil 2.6 da tasvir edilmiştir. Polimerlerin fiziksel koşula bağlı olmasından, polimer-kil nanokompozitleri formuna solüsyon karıştırma (solution blending), eriyik karıştırma (melt blending) ya da eş-anlı (in-situ) polimerleşme prosesleri ile polimer içine kil dahil edilebilir. Polimer kil nanokompozitleri şekil 2.7 de görüldüğü gibi morfolojilerine göre

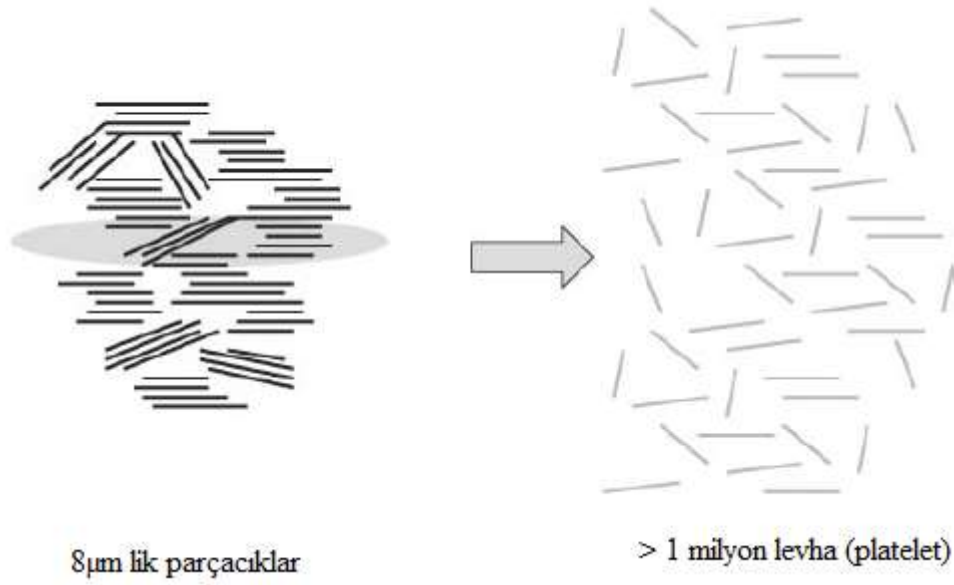
- (a) karışmayan  
 (b) arada dağılan (intercalated)  
 (c) dağılmış durumda [ exfoliated (delaminated) states]

olarak sınıflandırılabilirler.



**Şekil 2. 7.** Polimer kil nanokompozitlerinin sınıflandırılmasının şematik görünümü

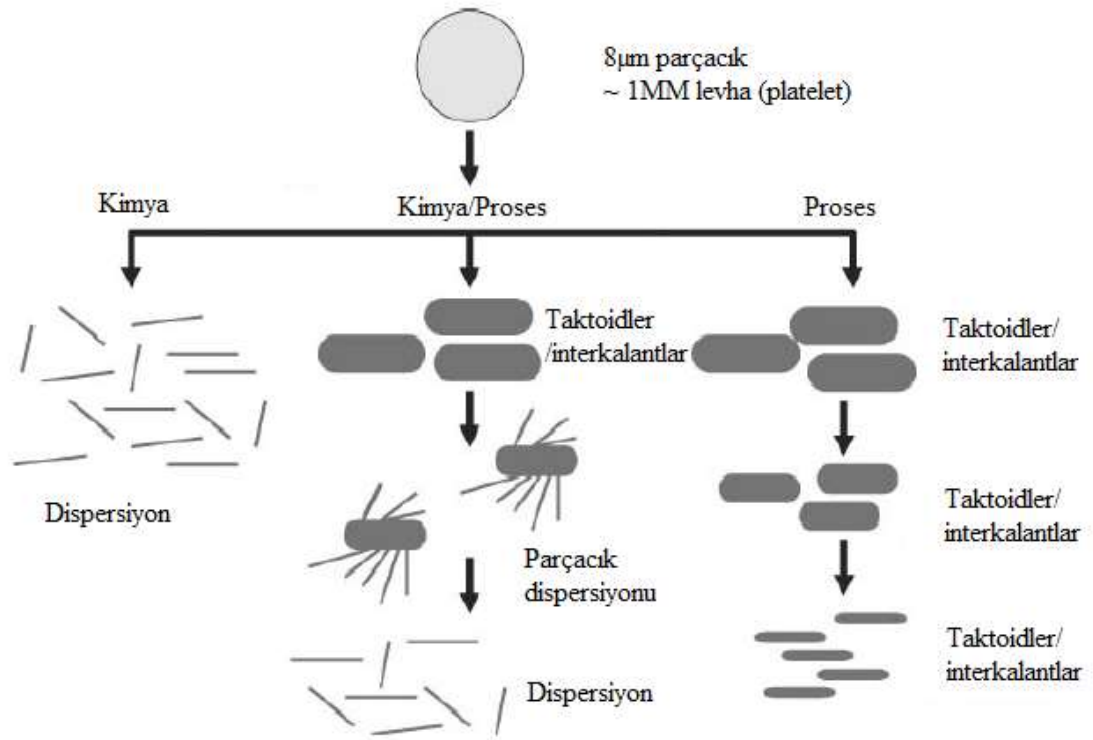
Polimer kil nanokompozitleri için en cazip istenilen morfolojik yapı, arada dağılım (intercalation) tarafından takip edilen dağılmış tabakalı (exfoliation) yapıdır. Nanokil prosesinin en büyük amacı şekil 2.8 de gösterildiği gibi, uygun proses tekniği kullanılarak  $8\mu\text{m}$  lik parçacıkları 1 milyon tabakanın içine dağıtmaktır.



**Şekil 2. 8.** Nanokil prosesinin en büyük amacı olan 8µm lik parçacıkların içine 1 milyon tabakalı yapıları dağıtmak

Dispersiyon mekanizması;

- (a) eş-anlı (in-situ) polimerleşme gibi bir kimyasal yol üzerinden
- (b) ekstrüzyon gibi bir süreç üzerinden  
ya da
- (c) kimyasal ve ekstrüzyon süreçlerinin şekil 2.9 da özetlendiği gibi bir araya getirilmesi vasıtasıyla olabilir (Koo, 2004).



**Şekil 2. 9.** Dağılmış nanokillerin farklı mekanizmaları

#### Intercalated nanokompozitler (aralanmış sıralı tabaka yapılı nanokompozitler)

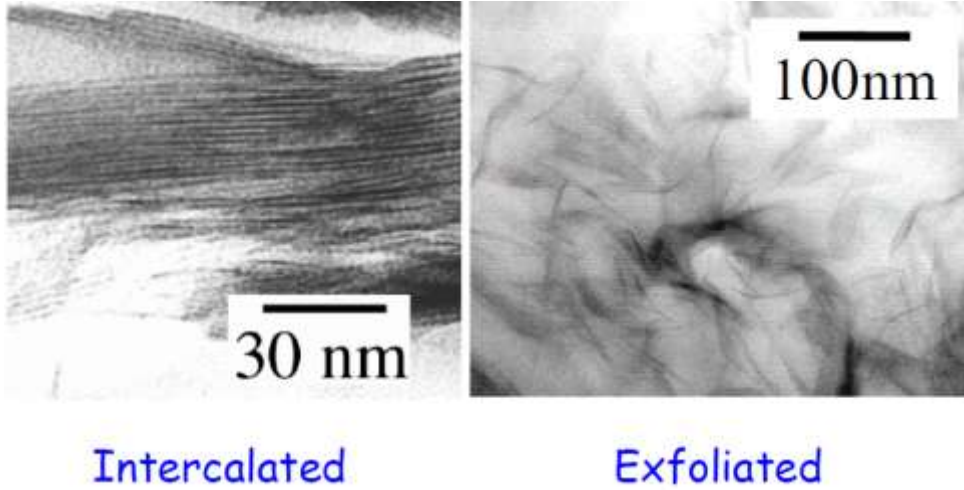
Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapı aralanmış tabaka yapısına sahip nanokompozittir (intercalated) (Köksal, 2007).

Plakalar birbirinden eşit mesafelerle paralel olacak şekilde ayrıldığı zaman intercalated kompozit olarak adlandırılırlar.

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 (Anaklı, 2008).

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” polimerleşme ile sentezlenirler (Köksal, 2007).

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 (Anaklı, 2008).



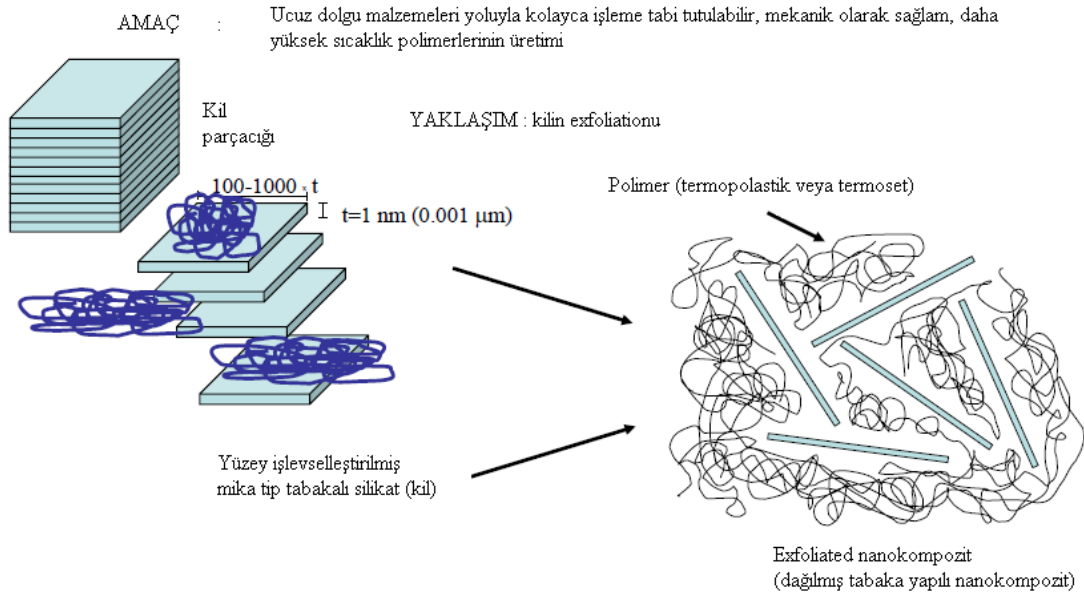
**Resim 2. 1.** Aralanmış sıralı tabaka ve dağılmış tabaka nanokompozitlerin yapısı  
(Manias, 2006)

#### Ayrılmış fazlı nanokompozit yapılar (Flocculated nanokompozitler)

Kavramsal olarak bu da intercalated nanokompozitlerle aynıdır. Plakaların daha sonraki aşamada dağınık bir şekilde ayrılması exfoliated yapı (dağılmış tabaka) ile birlikte bariyer özelliği de kazandırmaktadır. Ayrıca, tabakalı silikatlar bazen silikat tabakaların hidroksillenmiş sınır sınır etkileşimine bağlı olarak topaklaşırlar (Anaklı, 2008).

### Dağılmış tabaka yapılı nanokompozit yapılar (Exfoliated nanokompozitler)

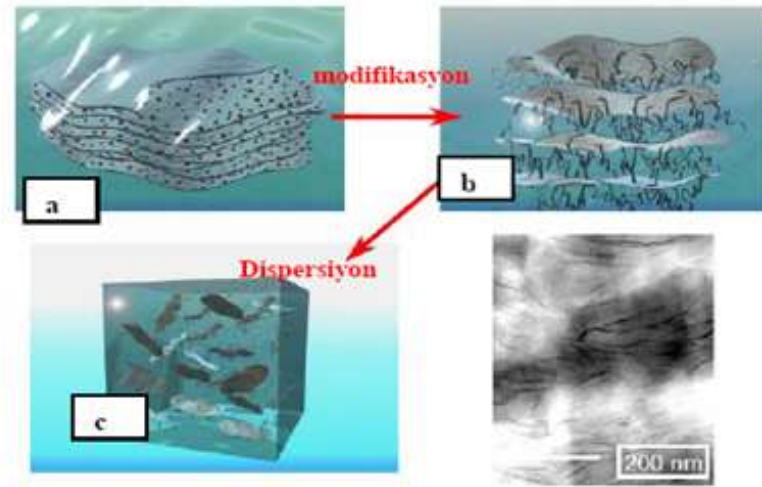
Dağılmış tabakalı nanokompozit yapı (exfoliated), polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığılma yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer/kil nanokompozit bileşimleri için, dağılmış polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalar arası nanokompozit yapılı olanlara göre daha fazladır. Bu sebeple dağılmış yapılı nanokompozitlerin eldesi genellikle çoğu polimer/kil nanokompoziti için hedeflenen durumdur. X-Işını analiz yöntemlerinde, kil tabakalarının düzenli yapısını belirten herhangi bir pik gözlenmez ve TEM (taramalı elektron mikroskobu) fotoğraflarında kil tabakalarının boyutları ve dağılımı açıkça görülebilmektedir. Dağılmış yapıdaki polimer nanokompozitlerin eriyik şekillendirme süreçleri ile şekillendirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda, bazı şekillendirme prosesleri ve şartlarının kil tabakalarının yönlenmesine yol açtığı ve bu yönlenmenin malzemenin mekanik özelliklerinde kayıplara sebep olduğu bildirilmiştir (Köksal, 2007).



**Şekil 2. 10.** Kilin dağılmış tabakalı (exfoliation) yaklaşımı (Anonim 2011)

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

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 (Anaklı, 2008).

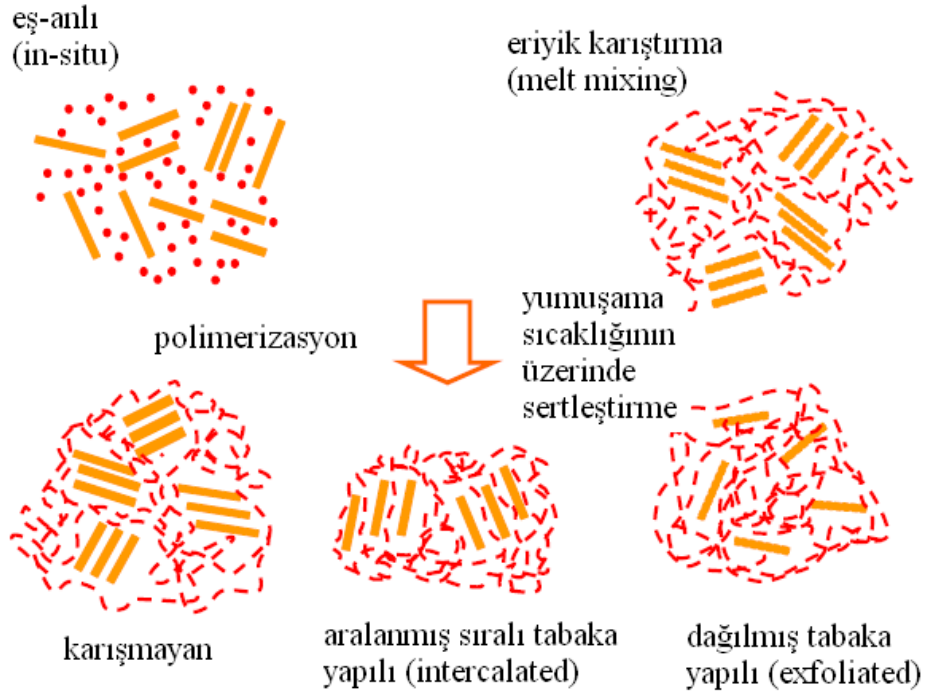


**Resim 2. 2.** Nanokompozit a; Konvansiyonel faz-ayrılmış mikrokompozit b; sıralı intercalated kompozit c; exfoliated nanokompozit (Çeliker, 2011)

#### 2.4.4. Polimer kil nanokompozitlerinin hazırlanma yöntemleri

Belirli bir polimer matriksin seçiminden ve özellikli bir uygulama için nanoparçacıkların ayrılmasından sonra bir sonraki aşama istenilen polimer nanokompozitini yapmak için uygun sentez yöntemine karar vermektir.





**Şekil 2. 11.** Polimer / inorganik nanokompozitleri (Anonim, 2011)

Genellikle katı termoset reaktif prepolimerler ya da katı nanoparçacıklarla birlikte termoplastik polimerler için şu ana metotlar tavsiye edilir:

- Çözelti interkalasyonu (Solution intercalation)
- Eriyik interkalasyonu (Melt intercalation)

Sıvı termoset reaktif polimerler ya da katı nanoparçacıklarla birlikte termoplastik polimerler için şu metotlar tavsiye edilir:

- Eş-anlı (In-situ) polimerleşmesi
- Emülsiyon polimerleşmesi
- Yüksek hızla karıştırma (High-shear mixing) (Koo, 2004).

Yine de proses tekniklerine ve başlangıç materyallerine bağlı olarak tabakalı silikatların hazırlanma metotları üç ana gruba ayrılmıştır. Bunlar çözülden ön-

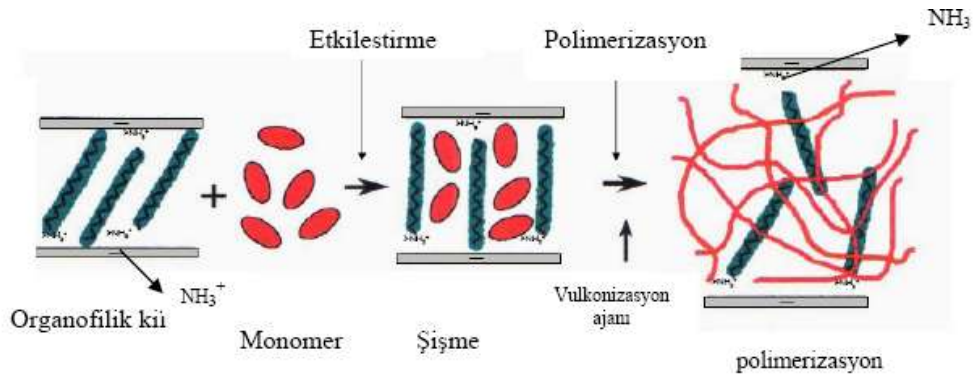


polimer ya da polimerin interkalasyonu, yerinde interkalatif polimerleşme metodu ve de eriyik interkalasyon metodudur (Anaklı, 2008).

### Eş-anlı (in-situ) polimerleşme metodu

Bu yöntem; sıvı monomer içinde tabakalı silikatın şişmesi işlemidir. Polimerleşme mineral kil tabakaları arasında gerçekleşir ve bunun sonucunda tabakalar arası uzaklık artar. Polimerleşme ısı veya uygun bir başlatıcı ile başlatılır.

Şekil 2.12’de eş-anlı (in-situ) polimerleşme metodunun şematik gösterimi görülmektedir.



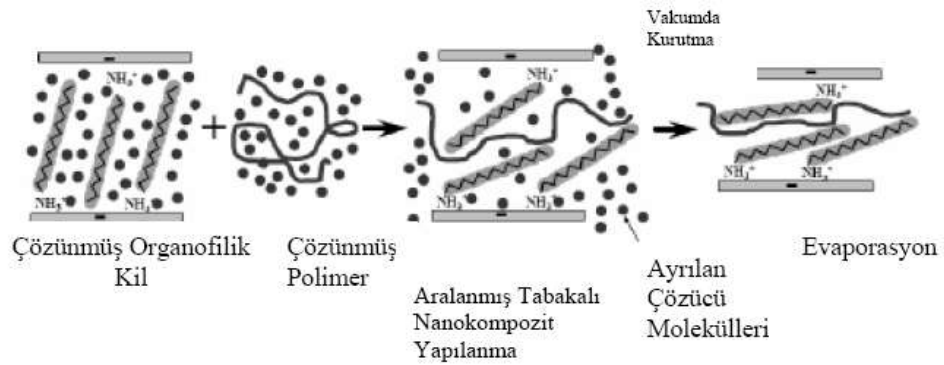
**Şekil 2. 12.** Eş-anlı (In-Situ) polimerleşme metodunun şematik gösterimi (Köksal, 2007)

### Çözeltiden ön-polimer hazırlama metodu (polimerin interkalasyonu)

Polimer ya da ön-polimerin çözünebilir olduğu ve de silikat tabakalarının şişebilir olduğu çözücü sistemine dayanmaktadır. Polimer ve organokilin dağılımını sağlamak için bir çözücü kullanılır. Öncelikle tabakalı silikat su, kloroform ya da toluen gibi çözücüde şişer. Polimer ve tabakalı silikat çözeltileri karıştıklarında, polimer zincirleri araya girmekte (intercalate) ve silikatın ara tabakalarından çözücüyle yer değiştirmektedir. Çözücünün uzaklaştırılması ile homojen bir polimer karışımı ve tabakalı silikat elde edilir.

Suda çözünebilir polimerler, örneğin polietilen oksit (PEO), polivinil alkol (PVA), poli (N-Vinil piroleden) (PVP), bu metodu kullanarak kil galerilerinin arasına sokulmuşlardır (intercalate). 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 yönlendirilmiş 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.



**Şekil 2.13.** Çözeltide harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü (Anaklı, 2008)

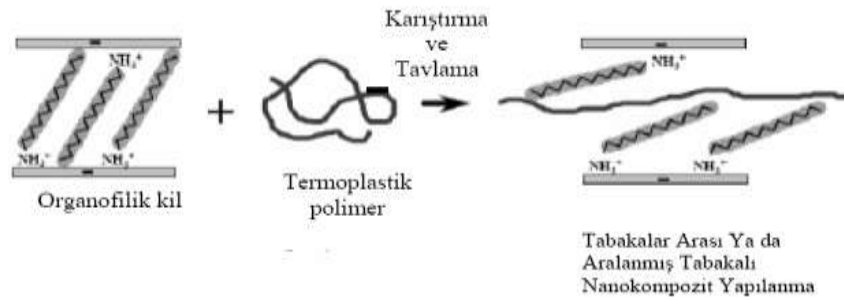
### Eriyikle Harmanlama (Melt Intercalation) Metodu

Erimiş durumdaki polimer matriks ile tabakalı silikatın karıştırılmasıdır. Tabaka yüzeyi, seçilen polimer ile yeterli derecede uygun olduğunda, polimer, kil tabakalarını aralanmış tabaka yapılı (intercalated) veya dağılmış tabaka yapılı (exfoliated) nanokompozit şeklinde ayırır. Şekil 2.14'de eriyikte harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü verilmiştir (Köksal, 2007).

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 polimerleşme 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 ekstruzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi. Eriyik interkalasyon metodu daha önceleri yerinde polimerleşme 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 katyonu ile 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 (Anaklı,2008).



**Şekil 2. 14.** Eriyikte harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü

## 2. 5. Uygulamalar İçin Reçine Matriks ve Nanoparçacıkların Seçimi

### 2.5.1. Polimer nanoyapılı malzemelerin özellikleri

İlgilenilen polimer için istenilen nanoparçacığın seçiminden sonra polimer nanoyapılı malzemeleri geliştirmek için iki ana yöntem vardır. İlki, polimer matriksi ile bir ara yüzey etkileşimi ve /veya uygunluğu olması istenen nanoparçacığın seçimidir. İkincisi, nanoparçacıklar veya nanoparçacık agregatlarının polimer matriks içerisinde uniform dağılması ve düzenlenmesi için uygun işleme tekniği seçilmelidir.

Pek çok durumlarda polimer nanoyapılı malzemeler multifonksiyonellik gösterir. Bu malzemelerin fonksiyonlarından birkaçı aşağıda listelenmiştir:

- Isısal: Artan ısı direnci, yüksek camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) ya da ısı dönüşüm sıcaklığı (HDT), ısı genişleme katsayısını azaltmak (CTE)
- Mekaniksel: Modülleri arttırmak (increased modulus), mukavemet, tokluk, uzama (bazı durumlar için)
- Kimyasal: Çözücü direncini iyileştirmek, nem direncini iyileştirmek
- Elektriksel: Termal iletkenliği iyileştirmek, daha düşük direnç (nanoparçacıklara bağlı olarak)
- Bariyer: Oksijeni azaltmak, nem geçirme
- Optik: Ayırıcı/seçici sistemlerde temizlik, şeffaflık sağlamak
- Diğerleri: Aşınma direnci, küçülme miktarını azaltmak

### 2.5.2. Polimer matriksleri

Genelde polimerler reçinelerin isimleriyle termoplastikler, termosetler ve elastomerler olarak üç ana grup içerisinde sınıflandırılabilirler. Aşağıdaki tabloda termoset ve termoplastik reçine sistemlerinin birkaç özelliği listelendirilmiştir.

**Çizelge 2. 3.** Termoplastik ve termoset reçinelerin özelliklerinin karşılaştırılması

Termoplastik Reçine	Termoset Reçine
Yüksek MA katı	Düşük MA sıvı ve katı
Kararlı malzeme	Artan viskozite
Yeniden işletilebilir, geri çevrilebilir	Yeniden işletilememe
Amorf (şekilsiz) ya da kristalin	Sıvı ya da katı
Lineer ya da dallanmış polimer	Düşük MA oligomerler
Sıvı Çözücü direnci	Mükemmel çevre ve çözücü direnci
Kısa işletme devri	Uzun işletme devri
Katkısız dolgu	
Enjeksiyon/sıkıştırma/ekstrüzyon	pregreg, pulrusion
Sınırlanmış yapı bileşenleri	Çok yapıli bileşenler
Katkısız reçine + nanoparçacıklar	Katkısız ya da fiber takviye+nanoparçacıklar
Ürün: Otomotiv için yüksek performans alanları, uzay taşıtı	Ürün: İnşaatlar için ileri teknolojik malzemeler, denizcilik, havacılık ve uzay oyuncaklar, elektrikli ev eşyaları

### Termoplastik temelli nanokompozit

Malzemeler sıklıkla metaller, seramikler veya polimerler gibi sınıflandırılırlar. Polimerler diğer malzemelerden yöntemlerinin farklılığından dolayı ayrıdır. Fakat genellikle düşük yoğunluk gösterirler. Düşük yoğunluklu polimerlerin uygulamalarda gösterdiği hafif ağırlık avantajı talep edilir. Termoplastik malzemeler ürünlerin birçok safında kullanılır. Otomotiv alanında iç kısımdaki parçaları için vb. kullanılır. Paketleme uygulamaları alanı termoplastikler için, karbonatlı içecek şişelerinden plastik giysilere kadar geniş bir alandır. Pek çok termoplastikler polimerlerin içerisine nanoparçacıkların birleşmesiyle polimer nanokompozitleri içerisine nano modifiye olmaktadır.

### Termoset temelli nanokompozitler

Termoset tipi reçineler gözlenemeyen erime noktasıyla bir yüksek molekül ağırlıklı ürün içinde sertleştirme (cures) ya da çapraz bağlama (crosslinks) olan katı, yarı-katı ya da sıvı organik malzemelerden oluşur. Termoset reçinelerin temel özelliği, polimerleşme gibi kimyasal bir reaksiyona uğraması sıcaklığın çevreden 450 °F ın üzerine yükseltilmesi şartıyla gerçekleşir. Termoset reçinelerin fiziksel, elektriksel, termal ve kimyasal özelliklerindeki kendiliğinden artma önemli bir faktör durumundadır çünkü kimyasal çapraz bağlama polimerleşme reaksiyonu, bu arttırılan özellikler şiddetli çevresel etkilere maruz bırakıldığında muhafaza etmek ve elde bulundurmak için onların yeteneğine katkıda bulunur. Bir termoset türü geri ısıtma ile tekrar şekillendirilemez. Genellikle termoset kompozisyonları iki ya da daha çok bileşenlerden oluşur: Ara ürün, malzemenin oda sıcaklığında polimerize olmasına neden olan bir polimerleşme ajanıyla (curing agent) bir reaktif reçinemsiz malzeme ya da bir düşük molekül ağırlıklı reçinemsiz malzeme ve yükseltilmiş sıcaklığa maruz kaldığında polimerleşme ve sertleştirmeyi başlatacak olan polimerleşme ajanıdır (curing agent).

Pek çok termoset reçineler, termoset reçinelerin içine nanoparçacığın sokulması vasıtasıyla polimer nanokompozitlerine nanomodifiye olmaktadır bu ara ürün termoset nanokompozitleri cam, silika, kuvars, karbon-grafit, aramid, polietilen, boron veya seramik gibi fiber takviyeler içine ve nanomodifiye polimer matriks kompozitleri üzerine emdirilebilir.

### Elastomer temelli nanokompozitler

Polimerlerin bir diğer önemli grubu elastomerler olarak bilinen elastik ya da kauçuk benzeri olan gruptur. Bu elastomerik malzemeler blok kopolimer ya da yumuşak kısımlar (düşük Tg) ve sert kısımlar (yüksek Tg, muhtemelen kristalin) içeren çok fazla sistemler olabilir. Onlar termoplastik koşullar altında işlenebilirler. Elastomer nanokompozitleri içinde nanomodifiye olabilen birkaç elastomer vardır (Koo, 2004).

## 2.6. İletken Polimerler

Sentetik polimerler bulunmadan önce, doğal kauçuk, selüloz, nişasta, vb. gibi doğal polimerik maddeler endüstride kullanılmaktaydı. Doğal polimerlerin kullanımı, çok eski tarihlere uzanır. Son yıllarda, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilimidler, vb. gibi önemli polimerik maddeler geliştirilmiştir.

Uzun yıllar boyunca polimerlerin elektriksel iletkenlikleri üzerinde pek durulmamış ve çeşitli amaçlarla izolasyon maddeleri olarak kullanılmışlardır. Oldukça zayıf iletkenliğe sahip oldukları bilinen çeşitli polimerlerdeki bu durum polimerin üç boyutlu ve gözenekli yapısı (polimer matriks) içerisinde zayıfca tutunmuş olan protonlarla (H) açıklanmaktaydı. Sonraki yıllarda, dopinglenmiş olarak yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan yeni bir polimer türünün keşfedilmesi ile iletken polimerlere bir ilgi ve merak ortaya çıkmıştır.

İletken polimerlerin en cazip ve ilgi çekici özelliği metaller ile kıyaslanabilecek kadar iyi iletkenliğe sahip olmaları ve beraberlerinde korozyon diye bir sorun getirmemeleridir. Tersinir küçük bir etki ile, örneğin yapıya bir çeşit iyonun dahil edilmesi gibi, iletken polimerin özelliklerinde önemli değişikliklere yol açabilmektedir. Katılan iyonun boyutları ve hazırlama tekniği değiştirilerek redoks özellikleri değiştirilebilir (Başbilen, 2006).

### 2.6.1. Yapısı ve sentezi

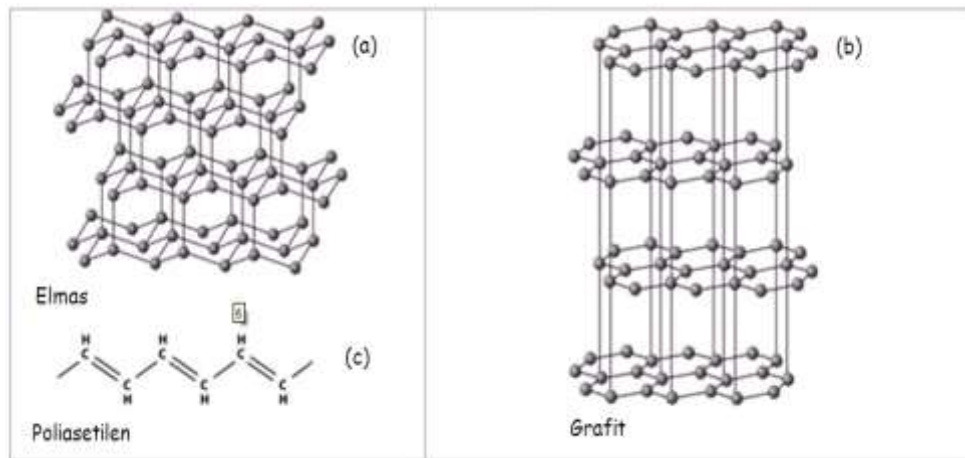
İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır.

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjüge çift bağ bulunan polimerler sağlar (Saçak, 2004).

Elektronların taşınması, redoks polimerleri üzerinde yer alan birbirine komşu redoks bölgeleri arasında elektron alışverişi şeklinde gerçekleşirken iletken polimerler olarak adlandırılan (polianilin, polipirol gibi) yapılarda konjuge sistemler arasında delokalize elektronların hareketi ile sağlanır (Başbilen, 2006).

Konjügasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjüge çift bağlı polimerler iletkenliği dop işlemiyle arttırılır. Dop işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. 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 ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektronlar iletilir.

Bazı maddeler anizotropi gösterirler. Bu maddelerin optik, mekanik ve elektriksel özellikleri inceleme yönüne bağlı olarak değişir. Anizotropi, elektriksel iletkenlik için de geçerlidir. Şekil 2.15 a ve b de yalnız karbon atomlarından oluşan elmas ve grafitin yapıları verilmiştir. Elmas,  $sp^3$  hibritleşmesine uygun olarak  $\sigma$ -bağları üzerinde bağlanmış karbonlardan oluşur. Elmasta her bir karbon atomu 4 tane başka karbon atomuna bağlanmıştır, homojen, ağ örgülü bir yapıdadır (Şekil 2.15.a). Bu nedenle elmas simetriktir ve izotropi gösterir.



Şekil 2. 15. Elmas(a), grafit(b), poliasetilenin(c) yapısı (Anonim, 2011)



Grafitte de yalnız karbon atomları bulunur, ancak hibritleşme türü  $sp^2$  dir. Bir karbon atomu, 3 karbona bağlıdır. Karbonlardan birisine çift bağ ile bağlanmıştır. Bu çift bağlardan birisi s-bağı diğeri elektronların hareket etmesine uygun olan p-bağıdır. Şekil 2.15.b de görüldüğü gibi elmasın üç boyutlu ağ yapısına karşın grafit iki boyutlu, tabakalı bir yapıdadır. Tabakalar boyunca konjügasyondan dolayı elektriksel iletkenlik bir dereceye kadar sağlanırken, tabakalara dik doğrultuda elektrik iletimi zordur. Bu nedenle grafitin tabakalara paralel yöndeki elektriksel iletkenliği dik yöndekinden  $10^6$  kat fazladır.

Yine şekil 2.15.c de yapısı verilen poliasetilen, grafitte benzer şekilde elektriksel iletkenlik açısından anizotropik davranış gösterir. Poliasetilen zincir boyunca iyi olan elektriksel iletim, zincirlere dik yönde zayıflar. Poliasetilen filmler çekme ile yönlendirilerek anizotropik özelliği artırılırsa, iletkenliği 100 kat kadar artar (Saçak, 2004).

Bu yeni materyallerin hazırlanmasında ve karakterize edilmelerinde elektrokimyanın ve elektrokimyacıların önemli rolü vardır. Bu materyallerin kontrollü olarak sentezlenmeleri ve belli bir oksidasyon basamağına getirilmeleri elektrokimyasal tekniklerle kolayca sağlanabilmektedir. Elektriksel iletkenliğe sahip polimerik malzemelerin hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulama alanlarına yönelik araştırmalar halen elektrokimyanın en çok çalışılan konularındandır. İletken polimerlerin yapısına çeşitli katkıların (dopingleme) eklenmesi ile iletkenliklerinin çok daha artırabildiği bilinmektedir. İletken polimerlerin yapısına göre çeşitli kullanım alanları şöyle sıralanabilir; enerji depolama, elektrokataliz, organik elektrokimya, biyoelektrokimya, fotoelektrokimya, yarı iletkenler, çeşitli sensörler, çeşitli görüntü sistemleri, mikrodalga görüntüleme teknikleri ve korozyon önlenmesi. Aşağıdaki şekilde bazı iletken polimerlerin yapıları gösterilmiştir.

Polimer	Yapısı
Poliasetilen	
Polipirol	
Politiyofen	
Poli-parafenilen	
Polianilin	

**Şekil 2. 16.** Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları (Aydın, 2007)

İletken polimerlerin çoğunu kimyasal ya da elektrokimyasal tekniklerden herhangi birisi ile hazırlamak olanaklıdır. Redoks polimerlerin (indirgenme ve yükseltgenme özelliğine sahip ) büyük çoğunluğu kimyasal yolla sentezlenirler. İster kimyasal isterse elektrokimyasal yolla elde edilsin, polimerin eldesi genellikle monomerin yükseltgenmesi ile başlayan ve zincirleme devam eden bir yükseltgenme polimerleşmesidir. Eğer polimerin bol miktarda elde edilmesi gerektiyse kimyasal polimerleşme tercih edilen yöntemdir. Kimyasal sentezle elde edilen polimerler yükseltgenmiş durumda olduğundan, yüksek iletkenliğe sahiptir ve sentezin gerçekleştirildiği çözeltilerden bazı iyonları içerir.

### 2.6.2. Kinetik özellikleri

Elektriksel iletken polimerler elektrokimyasal ya da kimyasal yollarla kolaylıkla yalıtkan hali ile iletken hali arasındaki formlarından birisine getirilebilir. Bu özellik elektriksel iletkenliğe sahip materyaller arasında bir tek polimerlere mahsustur ve bu materyallerin cazibesini arttırmaktadır. Polimerlerin oksidasyon basamağı değiştirildiğinde yalnızca iletkenliği değil aynı zamanda renk gibi başka özellikleri de değişir. Polimerin renginin yükseltgenme basamağına bağlı değişmesi birçok pratik uygulama da yararlanılabilecek bir özelliktir.

Birtakım kimyasal işlemlerle elektron fazlası bulunan katkıların polimer matrikse dahil edilmesi ile n-doping olayı gerçekleştirilmiş olur ve sonuçta polimer negatif yüklenmiş olur. Bazı durumlarda bir yalıtkan polimerin iletkenliğini  $1.10^3 \text{ s.cm}^{-1}$  aralığına kadar arttırılması mümkün olmaktadır. Bu aralıkta bir iletkenlik değeri metallerle kıyaslanabilecek büyüklüktedir.

Polimer filmin elektronik iletkenliğe sahip olduğu potansiyel aralığında, polimer filmin çıplak metale göre bir tepkimeyi katalizlemesine sayısız örnek verilebilir. Örneğin, oksijen indirgenmesi,  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{I}^{-1}$ ,  $\text{Br}^{-1}$ , ferrosiyanür, hidrazin ve hidrokinonun PANI üzerinde yükseltgenmeleri, oksijen ve bromun poliparafenilen üzerinde indirgenmeleri. Öte yandan, bazı diğer reaksiyonların hızları ise film iletken formda dahi olsa azalmaktadır. Sözü edilen polimer etkinliği ve reaksiyon kinetiği üzerine etkisi arasındaki basit ilişki her zaman geçerli değildir (Başbilen, 2006).

### 2.6.3. Uygulama ve kullanım alanları

İletken polimerlerin en önemli uygulama alanlarından birisi doldurulabilir pillerdir. Bunun yanında bu malzemelerin elektronikte ve elektrokimyasal çalışmalarda önemli uygulamaları ortaya çıkarılmıştır. Poliasetilenin elektrokimyasal yöntemlerle hem anyonik hem de katyonik olarak katkılanabileceğinin bulunması ile doldurulabilir pillerde elektrot malzemesi olarak kullanımı gerçekleştirilmiştir. Kurşun asitli akü ile

karşılaştırıldığında poliasetilen pilinin çok hafif olduğu ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu anlaşılmıştır.

Ancak poliasetilen pilinin hava oksijeni ile bozunduğu ve termal kararlılığının katkılama ile azaldığı saptanmıştır. 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 (Özer, 2001).

İletken polimerlerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hali arasındaki oksidasyon basamaklarına kolaylıkla getirilebilmesi ve bu işlemin tersinir olması şarj edilebilir bataryalarda kullanımlarına olanak sağlamıştır. İletken polimerlerin kullanıldığı ilk prototipler Varta-BASF firması tarafından geliştirilen Li/polipirol ve Li/polianilindir (Başbilen, 2006).

İletken polimerlerin diğer bir uygulama alanı da elektrokatalizdir. Polipirol içinde tutuklanmış ftalosiyanın anyonunun oksijenin elektro indirgenmesini katalizlediği kanıtlanmıştır.

İletken polimerler fotoelektrokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. Örneğin elektrokimyasal olarak hazırlanmış politiyofen güneş ışığı ile aydınlatıldığında önemli miktarda fotoakımın oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılan yan iletken elektrotlar veya tozlar iletken polimerlerle kaplandığında istenmeyen fotokorozyon olayının önlendiği bulunmuştur. Buna ek olarak iletken polimerlerin bünyesine sokulabilecek ve görünür bölgede ışığı absorblayan bir boyar madde yardımı ile elektrot tepkimesi hassaslaştırılabilmekte ve güneş enerjisi ile daha verimli bir biçimde hidrojen gazı üretilmektedir. Bu tür bir uygulamada polipirolle kaplı nTiO<sub>2</sub> üzerine anyon halinde yerleştirilen florosein yardımıyla fotokatalitik yoldan hidrojen oluşumu gerçekleştirilmiştir. Bundan başka polipirolle kaplı altın mikroelektrotlarla kimyasal transistorun yapımı gerçekleştirilmiştir. İletken polimerlerin iletkenlik değerleri

katkılanmayla orantılı olarak yalıtkan ve metalik değerler arasında değiştirilebildiğinden, bunların açma-kapama ve hafıza elemanı olarak elektro optik uygulamalarda kullanılmaları da mümkün olmaktadır.

Ayrıca yukarıda özetlenen uygulamalar dışında iletken polimerler nem sensörü, gaz sensörü ve radyasyon detektörü olarak da kullanılmaktadır. Bu tür sensör uygulamaları polimerlerin iletkenlik değerlerinin ortamdaki nem miktarı, radyasyon miktarı ve NO, NO<sub>2</sub>, CO kısmi basınçlarıyla değişmesi esasına dayanmaktadır.

Bazı ilaçların elektriksel sinyaller uygulanarak mikrodozajlar düzeyinde belli zaman aralıklarında ve istenilen bir hızda bir yüzeyden belli bir ortama salınması, modern tıp uygulamalarında önemlidir (Özer, 2001).

Teknik önemi büyük olan bir uygulama alanı spektroskopik cihazlarda elektromanyetik girişimi perdeleme etkisi önleme amacıyla kullanılmalarıdır. Polianilin, polipirol, politiofen ve türevleri bu alanda en çok kullanılan iletken polimerlerdir.

Polivinilklorür, polivinilasetat ya da başka bazı çok bilinen polimerik materyaller de, karbon siyahı yerine dolgu maddesi olarak kullanılmaları üzerinde düşünülmektedir.

Bir diğer örnek uygulama da sub-mikron düzeyde ve yüksek çözünürlükte direkt yazı yazma metodu olan elektron demeti litografi tekniği için iletken polimerler yük dağıtıcı olarak kullanılmaktadırlar. PANI'nin bu amaçla kullanıldığı bilinmektedir.

İletken polimerler gözenekli yapıda olduklarından membran olarak gaz veya sıvıların ayrılmasında kullanılabilirler. Kimyasal olarak hazırlanan PANI filmleri gazlar için membran görevi görürler.

İletken polimerler korozyonu önlemeye yönelik koruyucu tabakalar olarak metalik yüzeyleri kaplamada kullanılabilirler. PANI, PPy, PT ve bunların türevleri bu amaçla kullanılırlar. Korozyonun önlenmesinin mekanizması ve etkinliği henüz yeterince

açık değildir. Ancak polimerler kaplamanın yüzeyde bir tür bariyer gibi davranarak, metalik malzemenin korozif ortamla temasını önlediği bilinmektedir. Öte yandan, demirin yüzeyinde anodik bir koruma sağlandığı düşünülmektedir.

İletken polimerler oksidasyon (doping) sırasında şişme özelliği gösterirler. Farklı iyonların polimerlerin yapısına eklenmesi ile polimerin iskeletinde yapısal değişiklikler meydana gelebilir ve hacmi %30'lara kadar bazı durumlarda artabilir. Böyle elektromekaniksel özellikler polimer esaslı yapay kasların üretilmesinde olanak sağlar. PPy esaslı bir yapay kas üretilmiştir (Başbilen, 2006).

#### **2.6.4. Polianilin (tarihçesi, adlandırılması, sentezi, yapısı, özellikleri, kullanım alanları)**

Syed ve Dinesan (1991) 'ın bildirdiğine göre, polianilin (PANI), ilk olarak 1835 yılında anilinün yükseltgenmesiyle elde edilmiş ve bu şekilde elde edilen her ürün için "anilin siyahı" terimi kullanılmıştır. Bir kaç yıl sonra Fritzsche (1840), aromatik aminin kimyasal olarak yükseltgenmesiyle elde edilen ürünlerin analizini yapmıştır. Bundan sonra Lethebey (1862), sulu sülfürik asit çözeltisiyle elde edilen son ürünün, koyu kahverengi bir çökelek olduğunu bulmuştur. Sonraki araştırmacılar da, sulu HCl içindeki anilinün çözeltisinin benzer bir yükseltgenme gösterdiğini bulmuşlardır (Gilchris, 1904). Bucherer (1907), günümüz anlayışına aykırıdır.

PANI 'nin bulunmasından sonraki yıllarda yapılan araştırmalar, "polianilin siyahı" olarak yapılan adlandırmanın yetersiz olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle, o zamandan bu yana olan çalışmalarda, eski görüşlere dayanan adlandırmalar değiştirilmiş, polianilin için yeni bir yapı formüllendirilmiştir. Syed ve Dinesan (1991)'ın bildirdiğine göre, Gren ve Woodhead (1910), PANI için çeşitli adlar vermişler, polimerin yapısını yeterince bilmediklerinden, PANI'nın oktamerlerden oluştuğuna inanmışlardır.

PANI'nin adlandırılmasında, eski adlandırmalar temel olarak alınmış, sadece önceki adlandırmanın önüne "poli" öneki getirilmiştir. Örneğin eski "emeraldin" terimi yerine şimdi "poliemeraldin" terimi kullanılmaktadır (Başbilen, 2006).

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 (Saçak, 2004).

Polianilin kimyasal yolla, başta amonyum persülfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) olmak üzere potasyum dikromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), seryum sülfat (Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), sodyum vanadat (NaVO<sub>3</sub>), potasyum ferrisiyanür (K<sub>3</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>)), potasyum iyodat (KIO<sub>3</sub>) ve hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) gibi yükseltgenlerin seyreltik asidik çözeltisi (bu asit çözeltisi hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), nitrik asit (HNO<sub>3</sub>), perklorik asit (HClO<sub>4</sub>), gibi) ile anilinin seyreltik asidik çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla hazırlanır. Bu yöntemle anilin monomeri, konjuge çift bağ içeren polianiline kondenzasyon yoluyla dönüşür. Syed ve Dinesan (1988), bu yöntemin dezavantajının, ortamın yüksek iyonik şiddeti ile yükseltgen maddenin aşırısının deney sonuçlarını olumsuz yönde etkilemesi olduğunu söylemiştir. Sübstitüye anilinlerin sterik ve zayıf indüktif etkilerinden dolayı, o- ve m- sübstitüye anilinler, p- pozisyonunda kolaylıkla polimerleştirilebilirler. Her ne kadar p- ve o- pozisyonu radikal görünmese de, pozisyonunun daha kararlı olması nedeniyle, genellikle p- pozisyonundan polimerleşme olur. Yükseltgenme yoluyla polianilin elde edilirken çözelti aşama aşama renklenir ve siyah bir çökelek elde edilir. Çözeltinin renklenmesi belki de çözünür oligomerlerden dolayıdır. Renklenmenin şiddeti, yükseltgenin derişimi ve ortamın yapısına bağlıdır (Başbilen, 2006).

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, anilin moleküllerinin hidroklorik asit gibi bir maddeyle kimyasal reaksiyon boyunca polimerleşme yapılmaktadır. Bu da genellikle anilin moleküllerini oksitleyerek ve de polianilin oluşturmak için yavaşça karıştırılarak oluşturulmaktadır. Polianilinin 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 (Anaklı, 2008).

Polianilinin kimyasal polimerleşme dopant olarak hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit, okzalik asit, p-toluen sülfonik asit gibi değişik asitler; yükseltgen olarak demir(III)klorür, hidrojen peroksit, potasyum bikromat, potasyum permanganat gibi kimyasallar kullanılır. Polianilin, diğer iletken polimerler gibi, erimez ve çözünmez karakterdedir (Saçak, 2004).

Doplanmış PANI, doplama yüküyle birlikte değişik iletkenliklere sahip olacaktır. Kimyasal doplama için araç olarak davranan protonik asit, LiCl gibi nötral tuzlar ya da  $FeCl_3$ ,  $SnCl_4$  ve  $I_2$  gibi diğer bazı oksitler olabilmektedirler. Ekolojik problemler ortaya çıktığından, iletken PANI'nın işlenmesi sürecinde water-soluble (suyla çözebilen) 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 çözünebilen 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. (Anaklı, 2008).

Anilinin asidik sulu çözeçteki yükseltgenme potansiyeli 1,0 volt dolayındadır. Bu potansiyelde yapılacak elektroliz sırasında, anot olarak kullanılan elektrotun yüzeyi yeşil renkli polianilinle kaplanır. Ancak, bu kaplama iyi bir film halinde alınamaz, kazındığı zaman toz halinde dökülür. Elektroliz sırasında çözültide de toz halinde polianilin oluşur. Bir dereceye kadar mekanik özellikleri iyileştirilmiş



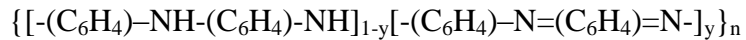
polianilin filmler, -0,2 V ve 0,8 V arasında yapılacak çok taramalı elektrolizle elde edilir (Saçak, 2004).

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

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 (Anaklı, 2008).

Polianilinin sentezinde kullanılan birçok yöntem, değişik özellikte ve yapıda ürünler vermektedir. Genellikle polimerleşme işleminde monomerin radikal bir katyonu, bir diğer radikal katyon ile iki proton ayrılması sonucu bir dimer oluşturmaktadır. Monomerin yükseltgenmesi için gerekli olan voltajda, ortamda bulunan dimer ya da oligomerler de yükseltgenir ve bunlar, anilin zinciri oluşturmak üzere daha sonra monomerin radikal katyonu ile tepkimeye girerler.

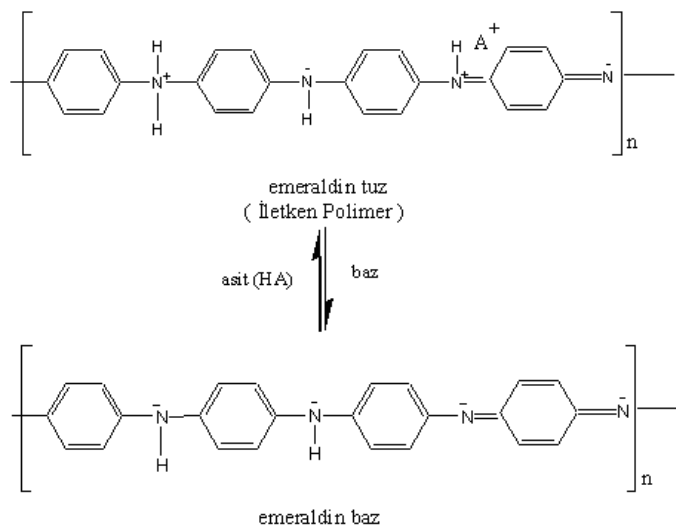
Porter ve ark. (1991)'nin bildirdiğine göre, PANI'nin yapısı için aşağıdaki genelleme yapılmıştır.



Yukarıdaki genel formülde  $y = 0$  için leucoemeraldin,  $y = 0,25$  için protoemeraldin,  $y = 0,5$  için emeraldin,  $y = 0,75$  için nigranilin ve  $y = 1$  için pernigranilin yapıları oluşmaktadır.  $n$  ise polimerleşme derecesini göstermektedir. Syed ve Dinesan (1991) 'ın bildirdiğine göre, Gren ve ark. (1913) anilinin kimyasal yükseltgenmesiyle elde edilen ürün için para-(p-) konumundaki kinon-imin modelinin doğrusal oktamerik yapısını önermişlerdir. Oktamerin temel yapısı, dört farklı yükseltgenme hali gösteren, leucoemeraldin yapısıdır. Ara yükseltgen haller, protoemeraldin,

emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir. 1935 yılında, Yausui bir karbon elektrot üzerinde, anilinin anodik yükseltgenmesiyle ilgili bir tepkime düzeneği önermiştir. (Başbilen, 2006).

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 13'deki yapılar önerilmiştir (Saçak, 2004).



**Şekil 2. 17.** İletken polianilin olan emeraldin tuzu, bazlarla işleminden geçirildiğinde iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına dönüşür (A; dopant anyonunu gösterir)

Polianilinin bir yarı-iletken çeşidi olması onu eşsiz bir polimer türü yapmaktadır. Polianilin geniş bir aralıkta iletim için ayarlanabilmekte, yalıtım için tamamen iletken değilmiş gibi kullanılabilen ve diğer elektriksel kullanım amaçlarında ise oldukça yüksek iletken olarak davranabilmektedir. Polianilin diğer polimerler gibi son derece esnek, bu da onu üretim için son derece cazip hale getirmektedir. Polianilin organik bir kimyasalla karıştırılabilen 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. Polianilin saf toz olarak kullanılmak

istenildiğinde ise, çözünemeyen ve eriyemeyen bir yapıya sahip olduğundan, yalnızca dağılma (dispersiyonla) işlenebilmektedir (Anaklı, 2008).

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 (Saçak, 2004).

Polianilin reaktif bir polimerdir ve bir metal olarak da demir ya da bakırdan daha asıldır. 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 (Anaklı, 2008).

Aşağıdaki çizelgede Ormecon (zipperling kessler & Co.) ticari adıyla üretimi yapılan toz halindeki polianilin özellikleri görülmektedir (Saçak, 2004).

**Çizelge 2. 4.** Ormecon ticari adıyla üretilen polianilin özellikleri

ÖZELLİK	GÖZLEM
Görünüş	Toz
Renk	koyu yeşil
İletkenlik	5 S/cm
Nem miktarı	% 3-4
Yoğunluk	1,4 g/cm <sup>3</sup>
Maksimum işleme sıcaklığı	240°C
Sürekli kullanım sıcaklığı	100°C
Erime noktası	erimez, 320°C üzerinde
Çözünürlük	çözünmez

En önemli özellikleri ve özelliklerinin kombinasyonları şöyledir:

1. Yeniden üretilebilir kimyasal oluşu ya da başka bir deyişle polimerin değişik iletken halleri arasında elektrolitik “anahtarlama” (değiştirme)

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 pencereler
- Tanımlanan saf PANI kaplamaları hazırlamak için, asıl olarak araştırmalarda kullanılmak üzere organik çözücülerdeki saf polianilin dağılımları
- Sensörler
- Gaz ayrımı için membranlar
- Elektrokromik göstergeler

Polianilinin 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, polianilinin üretim dünyasının çehresini değiştireceği, elektronik aksamlar için hızlı ve kolay

konstrüksiyona, izolatörlere (yalıtıcılara) ve modern toplum içinde geniş bir alanda araçlara ve teçhizatlara imkân 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 (Anaklı, 2008).

## 2.7. Literatürde Yapılan Çalışmalar

Zaragoza-Contreras ve ark. (2011) elektriksel olarak iletken olan karbon siyahı polistiren kompozitlerini süspansiyon polimerizyon metodu ile sentezlemişlerdir. TEM sonuçları Pickering emülsiyon polimerleşme metodunda olduğu gibi karbon siyahı parçacıklarının polistiren parçacıklarının yüzeyi üzerine adsorplandığını göstermiştir. 200  $\Omega$ cm olan kompozitin elektriksel direnci karbon vulkan parçacıklarının direk temasından kaynaklanmaktadır.

Bao ve ark. (2011) ahududu gibi karbon siyahı / polistiren kompozit mikro kürelerini heterokoagölasyon metodu ile hazırlamışlardır. SEM parçacıkların ahududu gibi olduğunu ve karbon siyahı içeriğini doğruladı. Ayrıca kompozitin süper hidrofobik bir yüzeye sahip olduğunun da kanıtı oldu.

Costa ve Henry (2011), iletken polimerlerin ve onların kompozitlerinin yük taşınım mekanizmasını anlamının, yarı iletken cihazların başarılı bir şekilde üretilebilmesi için önemli olduğunu düşünmüşlerdir. Bu nedenle polistiren matris içindeki karbon siyahı parçacıklarının DC iletkenliğini 80-250 K sıcaklık aralığında, kritik sızıntı derişiminin altındaki derişimlerde incelemişlerdir. Sızıntı teorisi kullanılarak iletkenlik analizlenmiş, hem sızıntı eşiği hem de kritik üs değerleri farklı sıcaklıklarda belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda bu parametrelerin sıcaklıktan etkilenmediği bulunmuştur.

Baybaş ve Ulusoy (2011) doğal ve sentetik zeolit kullanarak poliakrilamid kompozitleri hazırlayıp analiz etmişlerdir. Minerallerin ve kompozitlerinin soğurma özellikleri radioizleyici olarak  $^{137}\text{Cs}$  kullanılarak izotropik izleme metoduyla, nadir

toprak elementi (Terbiyum) için incelenmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki Z ve PAAm kompoziti  $Tb^{3+}$  ve nadir toprak elementleri için fiyat bakımından uygun bir absorbanttır.

Gupta ve ark. (2010) negatif yüklü gümüş nanoparçacıkları varlığında başlatıcı olarak amonyum peroksidisülfat kullanarak anilin kimyasal oksidatif polimerleşmesi yoluyla polianilin/gümüş nanokompozitini başarıyla sentezlemişlerdir. TGA ve DSC sonuçları polianilin gümüş nanokompozitinin daha kristalin yapıda ve daha kararlı olduğunu göstermiştir. Kompozitin iletkenliğinin içindeki gümüş parçacıklarının artması ile saf polianiline göre daha da artmakta olduğu görülmüştür. Bu yolla polianilin uygun nanoparçacıkla doplanması durumunda optik ve elektriksel özelliklerinin iyileştirilebileceği görülmüştür.

Joubert ve ark. (2010) polianilin ve poliakrilattan bir kompozit film sentezleyerek onun kimyasal sensör özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçlar göstermektedir ki bu kolayca sentezlenebilen ve işlenebilen kompozitler amonyağa duyarlıdır ve hava kirliliğine maruz bırakıldığında hızlı bir şekilde cevap vermektedir.

Anaklı ve Çetinkaya (2010) oksidant olarak potasyum kromat kullanarak kaolin parçacıkları varlığında sulu HCl ortamında anilin kimyasal polimerleşme ile iletken poli(2-etil anilin)/kaolin kompozitini hazırlamışlardır. Kompozitin iletkenliği ve polimer (PEAn) içeriği üzerine monomer ve oksidant derişimi, polimerleşme süresi ve sıcaklığı gibi etkileri incelemişlerdir. Kompozitin PEAn içeriği arttığında mikrosertlik değerinin de arttığını görmüşlerdir.

Olad ve Naseri (2010) doğal klinoptilolitle polianilin nanokompoziti hazırlamışlardır. Hazırladıkları kompozitin korozyon önleyici olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Sonuçlar saf polianilin kaplamaya göre polianilin/klinoptilolit kompozitinin asidik ortamda korozyon önleyici olarak daha etkili olduğunu göstermiştir.

Bayramoğlu ve ark. (2009) poliakrilonitril fiberlerinin yzeylerine, oksidasyon ajanı olarak kullanılan potasyum dikromat varlığında iletken polianilini kimyasal polimerleşme ile modifiye etmişlerdir. Kompozit fiberlerin elektriksel yzey direnci ve aşılama verimliliğine anilin derişiminin etkisi incelenmiştir. İletken kompozit fiberlerin yzey dirençleri 8 ve 0,5 k $\Omega$ /cm olarak bulunmuştur. Poliakrilonitril fiberleri üzerinde aşılanmış polianilin miktarının artması kompozit fiberin elektriksel direncini düşürmektedir.

Duran ve ark. (2009) oksidant olarak potasyum dikromatı kullanarak in situ kimyasal polimerleşme metoduyla polianilin (PAn)/kaolin kompoziti sentezlemişlerdir. Kompozitin iletkenliği ve iğerdiği PAn miktarının anilin/oksidant molar oranına, sıcaklığa ve HCl derişimine bağlılığını araştırmışlardır. Çalışmalarının sonucunda kompozitin iğerdiği PAn miktarının, iletkenlik ve mikrosertlik değerlerine etki ettiğini tespit etmişlerdir.

Dumitrescu ve ark. (2009) dodesilbenzen sülfonik asit ve polivinilpirolidon varlığında kimyasal olarak sentezlenen polianilinin sulardaki çözünürlüğünü arttırmak amacıyla bir çalışma yapmışlardır.

Reddy ve ark. (2009) karbon siyahı iğereren nanoyapılı polianilin kompozitlerini yerinde kendinden oluşum süreci ile hazırlamışlardır. Sentez, oksitleyici ajan olarak amonyum peroksidisülfat (APS) kullanılarak p-toluensülfonik asitle farklı ağırlık yzdelilerindeki CB bulunan bir misel çözeltide anilinin polimerleşme dayanır. Sonuçlar, nanokompozitlerin iğerdiği CB ının morfoloji, termal kararlılık ve elektriksel iletkenlik üzerine anlamlı bir şekilde etki ettiğini göstermiştir. 1.38 S / cm maksimum elektriksel iletkenlik ile CB-PANI nanokompozitlerin elde edilmiştir, bu saf PANI e oranla en az üç kat daha yüksek bir sonuçtur.

Şen ve ark. (2009) bir seri zeolit/polifuran (Z/PFu) kompozitleri sentezlenmiş ve özelliklerini incelenmiştir. Kimyasal oksidasyon ile sentezlenen polifuran (PFu) ve zeolit/polifuran kompozitlerinin yapıları farklı tekniklerle aydınlatılmıştır. Spektroskopik analizler polifuranın zeolit yapısına girdiğini ve bazı bandlarda kaymalara sebep olduğunu göstermiştir. TGA sonuçları; kompozitlerin termal

kararlılık açısından zeolitler ve homopolimer arasında bir davranışta bulunduğunu göstermiştir. Analiz süresince ortamda kalan madde miktarları karşılaştırıldığında kompozitlerin yaklaşık %80 zeolit içerdiği doğrulanmıştır. PFu ( $3.99 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ) ve zeolit kompozitlerinin (3A/PFu:  $3.34 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ , 4A/PFu:  $9.87 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ , 5A/PFu:  $8.47 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ ) yarı iletkenler seviyesinde iletkenlik değerlerine sahip oldukları görülmüştür.

Al-Saleh ve ark. (2008) tarafından yapılan bu çalışma, karışmayan polimer karışımlarının ara yüzeyinde karbon siyahının seçici lokalizasyonunun kullanılmasını kapsayan bir çalışmadır. Amaç sızıntı eşik derişimini azaltmak ve karışımın iletkenliğini arttırmaktır. Deneysel çalışmalar göstermiştir ki, bileşenlerin farklı oranlarda karıştırılmasıyla yüksek iletkenlik değerine sahip kompozitler elde edilebilmiştir.

Çetinkaya ve ark. (2007) iletken potasyum feldspat /polianilin kompozitini sulu asidik ortamda potasyum dikromat kullanarak K-feldspat parçacıkları varlığında anilinin kimyasal polimerleşme ile hazırlamışlardır. Kompozitin mikrosertlik değerinin polianilin miktarının artmasıyla arttığını ancak bir noktadan sonra düşmeye başladığını bulmuşlardır. SEM çalışmaları K-feldspat parçacıklarının yüzeyinin pürüzlü polianilin tabakasıyla kaplı olduğunu göstermiştir.

Kutunis ve ark. (2007) oksidant olarak potasyum dikromat kullanarak sulu HCl ortamında poli(etilen tereftalat) üzerine anilinin kimyasal polimerleşme ile iletken bir kompozit sentezlemişlerdir. Üretilen kompozitin elektriksel yüzey direnci ve polianilin içeriği üzerine sıcaklık, oksidant, anilin ve HCl derişimleri gibi bazı polimerleşme koşullarının etkisini incelemişlerdir. Kompozitin elektriksel yüzey direncinin vakum altında havadaki koşullara nazaran beş kattan daha fazla azaldığı gözlenmiştir.

Wu ve ark. (2007) tarafından çekirdek kabuk formunda polianilinle karbon siyahının kaplanması, farklı karbon siyahı (%5-30 wt) içeriğinde in situ polimerleşme metodu ile gerçekleştirilmiştir ve bir mikrodalga absorplayıcı olması için epoksi reçine içine



sokulmuştur. Polianilin/karbon siyahı kompozitinin formasyon prosesinin spektroskopik karakterizasyonu Fourier dönüşümlü infrared, UV-vis spektrofotometre, X-ray kırınımı, SEM, TEM ve elektrospin rezonans kullanılarak çalışılmıştır. Mikrodalga absorplama özellikleri free space metodu kullanılarak 2-18 ve 18-40 GHz mikrodalga frekans aralığında yansıma kaybı ölçülerek incelenmiştir. Sonuçlar şunu göstermiştir ki, geniş bir absorpsiyon frekans aralığı, polianilinin içine farklı miktarlarda karbon siyahı eklenerek elde edilebilir.

Vitoratos ve ark. (2007) farklı miktarlarda zeolit içeren zeolit/polianilin ve zeolit/polipirool karışımlarının DC iletkenliklerinin ( $\sigma$ ) 80-320 K aralığında ölçmüşlerdir. Üstelik  $\sigma$ ' nın termal bozunmasını, karışımları 70°C a ısıtarak çevresel koşullar altında ve yaklaşık olarak 0-600 saat arasında incelemiştir. Zeolit/polipirool kompozitlerindeki zeolit içeriğinin artırılmasıyla iletkenlik artmış ve termal kararlılık gelişmiştir. Aksine zeolit/polianilin örneklerinin davranışı zeolit içeriğinden bağımsızdır.

Kaygun ve Akyil (2007) bir kompozit adsorban kullanarak sulu ortamdan toryumun adsorpsiyon davranışını kesikli yöntemle incelemiştir. Bunun için kullandıkları kompoziti klinoptilolit ve poliakrilonitril kullanarak hazırlamışlardır. Poliakrilonitril/zeolit kompozitinin adsorban olarak ekonomik olduğunu ve Th(IV) için seçici olduğunu bulmuşlardır.

Ansari (2006) polianilini kimyasal olarak sentezleyip dökme metodu ile formik asit varlığında talaş üzerine kapladı. Asitle doplanan polianilinin asidik çözelti ortamında Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılması için kullanılabileceğini buldu. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında talaş/polianilin kompozitinin sulardan Cr(VI) un adsorpsiyonu için kullanılabilecek hem basit hem de etkili bir metot olduğu bazı araştırmacılar tarafından rapor edildi.

Kumar ve ark. (2006), anilin-formaldehit kondenzasyonu ile oluşan ve AFC olarak adlandırılan bir polimerin uygulanabilirliğini inceleyerek atık sudan Cr(VI) iyonunu uzaklaştırmayı amaçlamışlardır. Silika jel ile kaplanmış AFC polimeri sulu

çözeltisinden Cr(VI) uzaklaştırmak için kesikli sistemde bir adsorbent olarak kullanılmıştır. Reaksiyon pH'sı, silika jel kaplı AFC miktarı, bastaki krom derişimi, anilinin formaldehite oranı gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Optimum pH 3 olarak gözlenmiştir. Desorpsiyon boyunca NaOH, EDTA ve mineral asitler tarafından adsorbe edilen krom %40 - 84 oranında geri kazanılmıştır (Kabaş, 2007).

Zhang ve ark. (2006) iyi gaz seçiciliğine sahip iletken bir kompoziti çözelti karıştırma metodu ile hazırlamışlardır. Kompozit, karbon nanofiber ve karbon siyahının birleştirilmesiyle elde edilen hibrit dolgu ile polistiren kullanılarak hazırlanmıştır. Bu hibrit kompozitlerin gaz sensor malzemeleri olarak çok umut vaat edici malzemeler olduğu ve pek çok organik buharın belirlenmesinde ve ayırt edilmesinde sensor olarak kullanılacakları bulunmuştur.

Luo ve ark. (2005) polianilin ve karbon siyahı (PAni/CB) nin çekirdek-kabuk nanokompozitini asidik anilin ve karbon siyahı süspansiyonunda elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. SEM ve TEM gözlemlerine göre HClO<sub>4</sub> ortamında sentezlenen PAni bir boyutta büyüme (1D) göstermektedir ve koraloid bağlanan dallarla düzenlenen PAni katmanındaki bir gözenek yaklaşık olarak 2µm çapa sahiptir. Aksine, CB süspansiyonu varlığında PAni/CB çekirdek-kabuk nanokompozitleri çubuğa benzer şekilde üretilmektedir ve ortalama çap yaklaşık olarak 200 nm ye kadar düşmektedir. Elektrik iletkenliği ölçümleri elektrokimyasal sentezle CB üzerine birleştirmenin elde edilen iletkenliği arttırdığını göstermektedir.

Gemeay ve ark. (2005) polianilin/mangan dioksit (MnO<sub>2</sub>) kompozitini oksidant olarak MnO<sub>2</sub> içeren asidik ortamda anilinin oksidatif polimerleşmesi ile kimyasal olarak hazırlamışlardır. Sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorik asit ve fosforik asit kullanmışlardır. Hazırlanan kompozitin kristallik derecesinin kompanse asit anyonlarına ve kompozitin içerdiği polianilin miktarının ise kullanılan asite bağlı olduğunu bulmuşlardır. Termogravimetrik çalışmalar sonucunda kompozitin düşük polianilin içermesi durumunda daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir.

Maity ve ark. (2005) eriyikte veya toluende 13X zeolit ile n-vinilkarbazol ü polimerleştirmişlerdir. Sonra kompoziti izole etmişlerdir. 13X zeolitle polipirol ve polianilin kompozitlerini ise oksidant içeren suda 13X zeoliti disperse edip monomerleri polimerleştirerek ortam sıcaklığında hazırlamışlardır.

Chuapradit ve ark. (2005) CO e doğru polianilin/zeolit kompozitlerinin elektriksel iletkenlik yanıtını dopant tipi, dopant derişimi, zeolit LTA içeriği ve zeolit gözenek boyutu açısından incelemiştir.

Densakulprasert ve ark. (2005) polianilin/zeolit kompozitinin karbon monoksite elektriksel iletkenlik yanıtı üzerine zeolit içeriği, gözenek boyutu ve iyon değiştirme kapasitesi etkilerini incelemiştir.

Çabuk (2005) polianilin ve polianilin/pomza kompozitini serbest radikal polimerleşme yöntemiyle sentezledi. Polianilin, pomza ve kompozitin yalıtkan silikon yağı içerisinde çeşitli derişimlerde süspansiyonlarını hazırladı. Hazırlanan süspansiyonların ER aktivitelerini inceledi. ER aktivite üzerine derişim, kayma hızı, elektrik alan kuvveti, viskozite, frekans ve kayma geriliminin etkilerini araştırdı. Sonuç olarak, iletken polianilin ile yalıtkan pomzanın kompozitini oluşturarak yarı iletken bir kompozit sentezi yaptı. Oluşturduğu kompozitin elektroeolojik aktivite gösterdiği ve en yüksek elektroeolojik aktivitenin %3 derişimde hazırlanan süspansiyonda oluştuğunu belirtti.

Ruotolo ve ark. (2004), iletken polimer filmleri kullanarak Cr(VI) redüksiyonu üzerine çalışmışlardır. Geniş bir ağlanmış camısı karbon substrat yüzey üzerine yalıtılmış ince polianilin filmlerini kullanmışlardır. Reaksiyon hızı üzerine elektrolitin etkisi, elektrik potansiyeli gibi etkiler incelenmiştir (Kabaş, 2007).

Li ve ark. (2003) polistiren ve karbon siyahı içeren polimer temelli amorf kompozitleri, gaz sensor malzemeleri olarak sentezlemişlerdir. Karbon siyahı varlığında polistirenin in situ polimerleşme ile düşük sızıntı eşiğine sahip

kompozitler elde edilmiştir. Kompozitlerin seçici duyarlılığa sahip olduğu deneysel sonuçlarla gösterilmiştir.

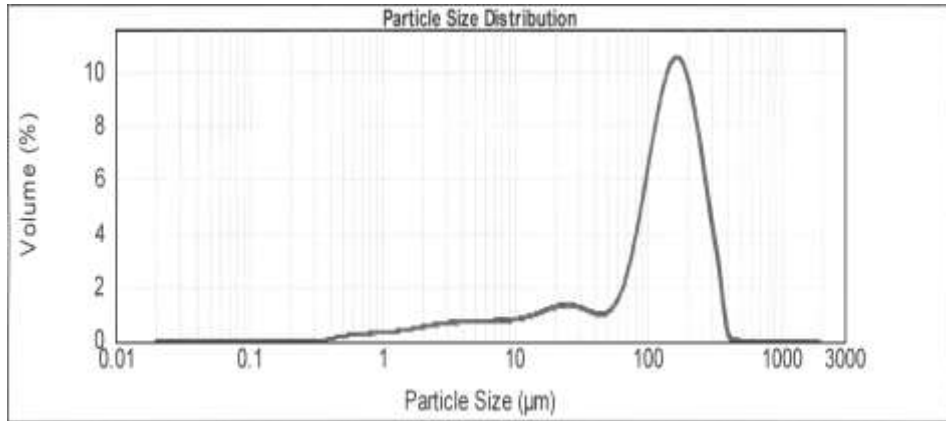
Bagheri ve ark. (2002), sulu çözeltilerden farklı organik kompozitlerin derişimi için SPE materyali olarak bazı anilin-baz karışımı iletken polimerlerin etkisini incelemiştir. Poli-N-metilanilin (PNMA), polianilin ve polidifenilamin olarak üç farklı iletken polimer sentezlenmiş ve bunları sudaki bazı fenolik kompozitlerin katı faz ekstraksiyonunda sorbent olarak kullanılmıştır. Ayırma ve tayin işlemi gaz kromatografisi (GC), elektron yakalama ve alev iyonizasyon tayini yoluyla yapılmıştır. Geri kazanımda PNMA daha iyi sonuç vermiştir. PNMA kapasitesi kloro, metil benzen, dekan, dekanol, sikloheksan ve sikloheksanol gibi diğer nonpolar kompozitlerle de ekstrakte etmek için ölçülmüştür. Bu polimerin aromatik kompozitlere karşı alifatiklerden daha duyarlı olduğu görülmüştür (Kabaş, 2007).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

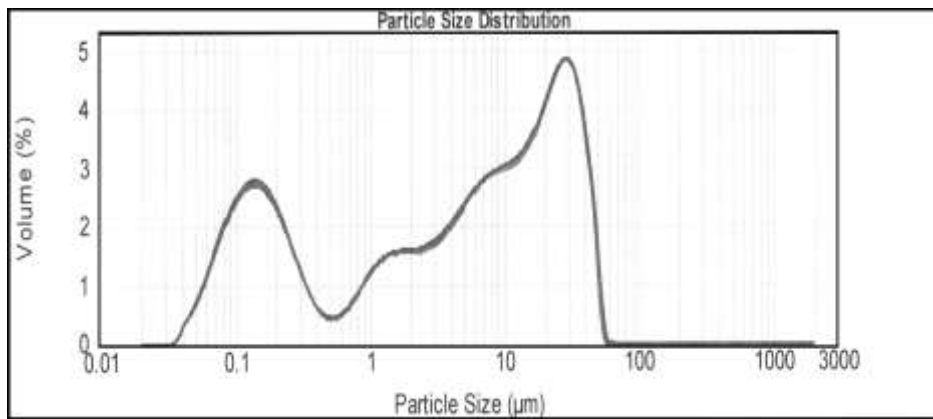
#### 3.1. Materyal

Çalışmalarda hazırlanan kompozitin bileşeni olan klinoptilolit Esen Dış Ticaret A.Ş. (Çiğli/İzmir) den, karbon siyahı ise Arsan Kauçuk' tan temin edildi.

Klinoptilolit ve karbon siyahının tanecik boyutu ODTÜ Merkez Laboratuvarı' nda Malvern Mastersizer 2000 marka cihaz ve yaş metot kullanılarak belirlendi. Klinoptilolit'in yüzey alanı  $0,32 \text{ m}^2/\text{g}$ , yüzey ağırlıklı ortalaması  $18,729 \mu\text{m}$ , hacim ağırlıklı ortalaması ise  $137,485 \mu\text{m}$  dir. Karbon siyahının yüzey alanı  $14,8 \text{ m}^2/\text{g}$ , yüzey ağırlıklı ortalaması  $0,407 \mu\text{m}$  ve hacim ağırlıklı ortalaması ise  $11,567 \mu\text{m}$  dir.



Şekil 3.1. Klinoptilolit'in parçacık boyut dağılımı



Şekil 3.2. Karbon siyahının parçacık boyut dağılımı

Yapılan çalışmada, anilin monomeri, HCl, dispersiyon ajanı Tween 80, yükseltgen türünün etkisinin incelenmesi amacıyla kullanılan potasyum dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ), potasyum kromat ( $K_2CrO_4$ ), amonyum peroksidisülfat ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ), bakır (II) klorür ( $CuCl_2$ ), demir (III) klorür ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ), potasyum persülfat ( $K_2S_2O_8$ ), potasyum iyodat ( $KIO_3$ ) maddeleri Merck firmasından temin edildiği gibi kullanılmıştır.

### 3.2. Yöntem

İletken polianilin/klinoptilolit ve polianilin/karbon siyahı kompozitlerinin hazırlandığı bu çalışmada, asitli sulu ortamda ve klinoptilolit/karbon siyahı parçacıkları varlığında, anilinin kimyasal polimerleşmesi gerçekleştirildi.

Polimerleşme, polimerleşme tüplerinde karıştırma hızı ve sıcaklığı ayarlanabilen karıştırıcılar üzerinde gerçekleştirildi. Klinoptilolit/karbon siyahı ön tartımdan sonra ( $\sim 1$  g), uygun derişimde hazırlanan 17 ml sulu HCl çözeltisi içeren polimerleşme tüpüne konuldu.  $\sim 15$  dk mekanik karıştırıcıda belirli bir hızda karıştırıldıktan sonra içine damla damla, karıştırılarak yavaşça HCl in içine eklenerek hazırlanan 3 ml yükseltgen çözeltisi konuldu.  $\sim 2$  dk süre boyunca karıştırıldıktan sonra onun üzerine de belirlenen miktarda monomer (anilin) eklenmesiyle polimerleşme başlatıldı. Polimerleşme süresi polianilin/klinoptilolit kompoziti için 2 saat, polianilin/karbon siyahı kompoziti için ise 4 saat olarak belirlendi. Belirlenen süre ve sıcaklıkta tamamlanan polimerleşme sonucunda oluşan koyu yeşil renkli kompozit, ürün karışımından süzülerek ayrıldı. Yükseltgen ve reaksiyona girmemiş 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,  $50^\circ C$  'daki etüvde 16 saat süre ile kurutuldu ve tartıldı.

Kompozitteki polianilin yüzdesi (yüzde polianilin verimi) gravimetrik yolla hesaplandı.

$$\text{Polianilin verimi (\%)} = [(W - W_0) / W] \times 100$$

Burada;  $W_0$ , kilin orijinal ağırlığı ve  $W$ , polimerleşmeden sonraki kompozit ağırlığıdır.

Kimyasal polimerleşmeyle hazırlanan kompozitlerin içerdiği iletken polianilin miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine yükseltgen türü ve derişimi, anilin derişimi gibi polimerleşme parametrelerinin etkisi incelendi. Kompozitin karakterizasyonu TGA/DTA, SEM, XRD, FTIR teknikleri ile yapıldı. Ayrıca kompozitlerin iletkenlik ve mikrosertlik değerlerinin değişimleri de incelendi (Çetinkaya ve ark., 2007; Anaklı, 2008; Duran ve ark., 2009; Anaklı, 2010).

### 3.3. Karakterizasyon Teknikleri

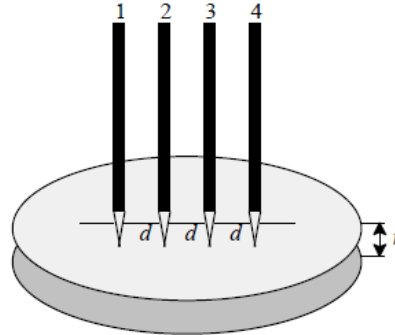
#### 3.3.1. İletkenlik ölçümleri

Bir polimerin elektriksel iletkenliği akım yoğunluğunun ( $J$ ) elektrik alanına ( $E$ ) oranı şeklinde tanımlanır.

$$\sigma = J/E$$

İletken polimerlerin yaygın çözücülerdeki zayıf çözünürlüğü katı halde iletkenlik ölçümlerinin alınması için önemli bir nedendir. Polimerlerin iletkenliği hem DC (doğru akım) hem de AC (alternatif akım) kullanılarak dört nokta veya iki nokta tekniği ile ölçülmektedir. DC (doğru akım) iletkenlik ölçümlerinde yalnız polimerin içinden geçen net yük ölçülür. Aksine AC (alternatif akım) iletkenlik ölçümlerinde, elektriksel iletkenlik değişen elektrik alanının frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülür. Sıkıştırılarak hazırlanan peletlerin veya polimer filmlerinin katı durumda iletkenliğini ölçen dört nokta tekniği (four-probe) Van der Pauw tarafından geliştirilmiştir. Dört nokta tekniğinde sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimere dört adet elektrot yerleştirilir.

Elektrotların ikisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür (Türktaş, 2006).



**Şekil 3.3.** Dört nokta (four-probe) iletkenlik ölçüm tekniğinin şematik görünümü (Yılmaz, 2007)

Dört nokta ölçüm yönteminde çok ince (kalınlık  $\ll s$ ) ve çapı problemler arası mesafeden çok geniş (yatay boyutta çap  $\gg s$ ),  $s$  burada problemler arasındaki mesafedir, olan bir örneğin direncini veren eşitlik;

$$\rho = (\pi / \ln(2)) t (V/I)$$

Burada  $\rho$  direnç,  $t$  pelet kalınlığı,  $V$  uygulanan potansiyel ve  $I$  pelet içinden geçen akımdır.

Sonlu bir genişliğe ve ihmal edilemeyecek bir kalınlığa sahip örnekler için, bu eşitlik  $f_1$  ve  $f_2$  düzeltme katsayıları ile çarpılmalıdır.

$$\rho = [(\pi / \ln(2)) t (V/I)] f_1 f_2$$

$f_1 = f_1(t/s)$  = sonlu kalınlık düzeltme faktörü:

$f_1 = f_{11}(t/s)$  = yalıtkan alt sınır

$$f_{11} = \ln(2) / \ln[\sinh(t/s) / \sinh(t/2s)]$$

$f_1 = f_{12}(t/s)$  = iletken alt sınır

$$f_{12} = \ln(2) / \ln[\cosh(t/s) / \cosh(t/2s)]$$

$$t \ll s \text{ ise } f_{11} \approx 1 \quad \text{ve} \quad \rho \approx [(\pi / \ln(2)) t (V/I)] f_2 = 4,5324 t (V/I) f_2$$



$$f_{12} \approx 8/3 \ln(2) (s^2/t^2) \quad \text{ve} \quad \rho \approx 8\pi/3 (s^2/t) (V/I) f_2$$

$$t \gg s \text{ ise} \quad f_{11} = f_{12} \approx 2 \ln(2) (s/t) \quad \text{ve} \quad \rho \approx 2\pi s (V/I) f_2$$

$f_2$  = sonlu genişlik düzeltme faktörü

$f_2 = f_{2C} (d/s)$  = çapı  $d$  olan daire biçimli örnek için

$f_2 = f_{2R} (a/d, d/s)$  = genişliği  $d$  ve uzunluğu  $a$  olan dikdörtgen biçimli örnek için

$d/s \gg 1$  ise  $f_{2R} = f_{2C} \approx 1$  (Schoeder, 1990).

Pelet haline getirilmiş toz haldeki numunelerin iletkenlik analizleri dört nokta ölçüm yöntemine göre GYTE Fizik Bölümü' nde Keithley 6517A elektrometre ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Cihazın prob aralığı 1 mm dir.

### 3.3.2. Isısal analizler

Numunelerin TGA ve DTA analizleri Setaram Labsys TGA/DTA marka eşzamanlı termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz sistemi kullanılarak ODTÜ Merkez Laboratuvarı' nda yapıldı. Karbon siyahı, klinoptilolit, karbon siyahı/polianilin kompoziti, klinoptilolit/polianilin kompoziti ve saf polianiline (içerisinde karbon siyahı/klinoptilolit olmadan diğer koşullar aynı olmak üzere sentezlendi) ait termogramlar azot atmosferi altında ve 10 °C/dk ısıtma hızında 20-900 °C sıcaklık aralığında elde edildi.

### 3.3.3. SEM

Taramalı elektron mikroskobu ışık yerine elektronların kullanıldığı bir mikroskoptur. Bir örnek parçasının yüzeyini ya da içini elektronlar yardımı ile gösteren büyüteçlere elektron mikroskobu denir (Köksal, 2007).

Karbon siyahı, klinoptilolit, karbon siyahı/polianilin kompoziti, klinoptilolit/polianilin kompoziti ve saf polianiline (içerisinde karbon siyahı/klinoptilolit olmadan diğer koşullar aynı olmak üzere sentezlendi) ait SEM fotoğrafları Ankara Üniversitesi' nde çekilmiştir.

### 3.3.4. XRD

X-ışını kırınımı kristal yapıdaki malzemelerin tanımlanabilmesi için çok yönlü kullanılan analitik bir tekniktir. X-ışınları, dalga boyları yaklaşık  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ) olan elektromanyetik dalgalar olup 1895 yılında William Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Max von Laue 1912 yılında bir kristaldeki atomların düzenli konumlarda sıralandığını ve sıralar arası uzaklığın  $1 \text{ \AA}$  mertebesinde olduğunu düşünüp bir kristalin X-ışınları için üçboyutlu bir kırınım ağı olarak kullanılabileceğini belirlediler.

Bir kristali, düzenli aralıklarla sıralanmış özdeş ve birbirine paralel düzlemler olarak düşünülebilir. Düzlemlere belirli bir  $\Theta$  açısıyla yaklaşan bir elektromanyetik dalga kristale çarptığında her atomdan X-ışınlarının bir bölümü kırılır. Kırınıma uğrayan dalgalar Bragg yasası ile belirlenen doğrultularda yapısal girişim yaparak kırınım şiddetleri elde edilir. X-ışını kırınım desenleri farklı  $2\theta$  pozisyonlarında, farklı şiddetlerdeki piklerden oluşmaktadırlar. Bu desenler her kristal fazı için parmak izi gibi karakteristiktir (Uzun, 2009).

Karbon siyahı, klinoptilolit, karbon siyahı/polianilin kompoziti, klinoptilolit/polianilin kompoziti ve saf polianiline (içerisinde karbon siyahı/klinoptilolit olmadan diğer koşullar aynı olmak üzere sentezlendi) ait XRD analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda Rigaku Ultima-IV X-ışını Kırınım Cihazı ile  $5-65^\circ$  tarama aralığında,  $2^\circ/\text{dk}$  tarama hızında, anot Cu, gerilim 40 kV ve akım 30mA olmak üzere yapılmıştır.

### 3.3.5. FTIR

Karbon siyahı, klinoptilolit, karbon siyahı/polianilin kompoziti, klinoptilolit/polianilin kompoziti ve saf polianiline (içerisinde karbon siyahı/klinoptilolit olmadan diğer koşullar aynı olmak üzere sentezlendi) ait toz numunelerin FTIR spektrumları, Hitit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde bulunan Thermo Scientific Nicolet 6700 marka ATR-FTIR cihazı ile yapılmıştır.

### 3.3.6. Mikrosertlik ölçümleri

Klinoptilolit/PAn kompozitlerinin ve karbon siyahı/PAn kompozitlerinin mikrosertlik değerleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda mikro indentation cihazında ölçülmüştür.

Indentation cihazı değişik malzemelerin (yumuşak ,sert , kırılğan ve esnek) ve bu malzemelerden oluşturulan ince filmlerin mekanik özelliklerini (Sertlik , Elastik Modülüs) belirlemede kullanılır. Uygun bir indenter kullanılarak örnek yüzeyine dik olacak şekilde belirlenen bir maksimum değere kadar yük uygulanır ve bu maximum yük değerine ulaştıktan sonra tekrar dereceli olarak geri yükleme yapılır. Yükleme ve geri yükleme sonucunda elde edilen YÜK (N) - DERİNLİK (nm) eğrileri analiz edilerek örneğin mekanik özellikleri belirlenir (Anonim, 08.01.2012).

#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

##### 4.1. Yükseltgen Türünün, Polianilin/Klinoptilolit ve Polianilin/Karbon Siyahı Kompozitlerinin İçerdiği İletken Polianilin Miktarı ve Kompozit İletkenliği Üzerine Etkisi

Çalışmada, yükseltgen türünün belirlenmesi amacıyla  $K_2Cr_2O_7$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $KIO_3$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $CuCl_2$  gibi farklı yükseltgenlerin, kompozitlerin içerdiği polianilin miktarı ve kompozitlerin iletkenlikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Polianilin kimyasal polimerleşmesinde yükseltgen olarak demir(III)klorür, hidrojen peroksit, potasyum bikromat, potasyum permanganat gibi kimyasallar kullanılır (Saçak, 2004).

En yüksek verim ve iletkenliğin sağlandığı  $K_2S_2O_8$  yükseltgeni hem klinoptilolit hem de karbon siyahı kompozitleri için deneylerin devamında kullanılmak üzere seçilmiştir. Aşağıdaki çizelgede farklı yükseltgen türlerinde elde edilen yüzde verim değerleri görülmektedir.

**Çizelge 4. 1.** Farklı yükseltgen türlerinde polianilin/karbon siyahı kompozitinin içerdiği polimer miktarı ve kompozit iletkenliği

Yükseltgen türü	% Polianilin	$\sigma$ ( S/cm)
$K_2Cr_2O_7$	18,15	0,093
$K_2CrO_4$	19,75	0,132
$(NH_4)_2S_2O_8$	17,59	0,121
<b><math>K_2S_2O_8</math></b>	<b>19,95</b>	<b>0,149</b>
$KMnO_4$	9,07	-
$KIO_3$	19,37	-
Sıcaklık 25°C, anilin derişimi 0,2M, HCl derişimi 1M, polimerleşme süresi 4 saat		

**Çizelge 4. 2.** Farklı yükseltgen türlerinde polianilin/klinoptilolit kompozitinin içerdiği polimer miktarı ve kompozit iletkenliği

Yükseltgen türü	% Polianilin	$\sigma$ ( S/cm) x 10 <sup>-4</sup>
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	43,52	-
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	32,17	0,290
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	22,64	0,245
<b>K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	<b>19,42</b>	<b>24,419</b>
KMnO <sub>4</sub>	15,27	0,002
KIO <sub>3</sub>	32,76	1,054
CuCl <sub>2</sub>	5,63	-
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	5,62	-
Sıcaklık 25°C, anilin derişimi 0,2M, HCl derişimi 1M, polimerleşme süresi 2 saat		

Sonuçlara göre hem klinoptilolit hem de karbon siyahı için seçilen yükseltgen K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> olmuştur.

#### **4.2. Monomer (anilin) derişiminin, Polianilin/Klinoptilolit ve Polianilin/Karbon Siyahı Kompozitlerinin İçerdiği İletken Polianilin Miktarı ve Kompozit İletkenliği Üzerine Etkisi**

Yükseltgen türünün belirlenmesinden sonra, kompozitin içerdiği polianilin miktarı ve kompozit iletkenliği açısından en iyi sonucu sağlayacak monomer derişiminin belirlenmesi için, beş farklı derişim değeri çalışılmıştır. Bu değerler 0,05M ; 0,1M ; 0,2M ; 0,3M ; 0,5M dır. Monomer derişiminin belirlenmesi deneylerinde yükseltgen derişimi n<sub>monomer</sub>:n<sub>yükseltgen</sub> oranı 1:1 olacak şekilde seçilmiştir.

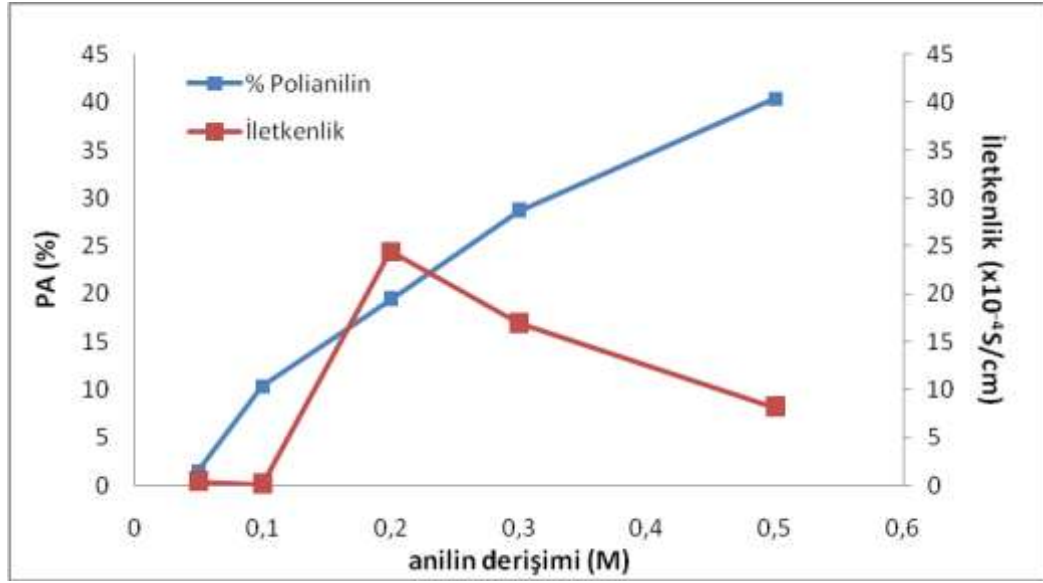
Aşağıdaki çizelge ve grafiklerde monomer derişiminin değışimi ile kompozitteki polianilin miktarında ve iletkenlik değerlerinde meydana gelen değışimler görülmektedir.

**Çizelge 4. 3.** Farklı monomer derişimlerinde polianilin/klinoptilolit kompozitinin içerdiği polimer miktarı ve kompozit iletkenliği

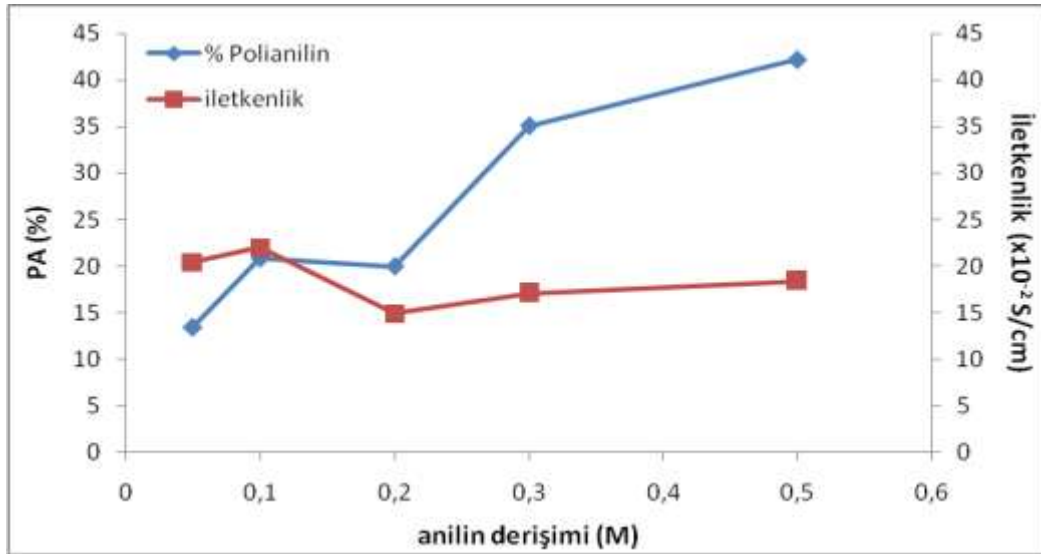
Monomer derişimi	% Polianilin	$\sigma$ ( S/cm) x 10 <sup>-4</sup>
0,05	1,5	0,410
0,1	10,37	0,138
0,2	19,42	24,419
0,3	28,65	16,903
0,5	40,37	8,174
Sıcaklık 25°C, n <sub>monomer</sub> :n <sub>yükseletgen</sub> 1:1, HCl derişimi 1M, polimerleşme süresi 2 saat		

**Çizelge 4. 4.** Farklı monomer derişimlerinde polianilin/karbon siyahı kompozitinin içerdiği polimer miktarı ve kompozit iletkenliği

Monomer derişimi	% Polianilin	$\sigma$ ( S/cm)
0,05	13,43	0,204
0,1	20,80	0,220
0,2	19,95	0,149
0,3	35,07	0,171
0,5	42,20	0,184
Sıcaklık 25°C, n <sub>monomer</sub> :n <sub>yükseletgen</sub> 1:1, HCl derişimi 1M, polimerleşme süresi 4 saat		



**Şekil 4. 1.** Kompozitteki polianilin miktarının ve kompozitin iletkenliğinin monomer derişimi ile değişimi. (HCl derişimi 1M, polimerleşme süresi 2 saat,  $n_{\text{monomer}}:n_{\text{yükseltgen}}$  1:1, sıcaklık 25°C, klinoptilolit )



**Şekil 4. 2.** Kompozitteki polianilin miktarının ve kompozitin iletkenliğinin monomer derişimi ile değişimi. (HCl derişimi 1M, polimerleşme süresi 4 saat,  $n_{\text{monomer}}:n_{\text{yükseltgen}}$  1:1, sıcaklık 25°C , karbon siyahı)

Şekil 4.1 ve 4.2 den görüldüğü üzere kompozitteki polianilin miktarı monomer derişiminin artması ile artmaktadır. Monomer derişiminin artması ile aktif merkez sayısının arttığı ve dolayısıyla oluşan iletken polimer miktarının arttığı yorumu yapılabilir.

Yine şekil 4.1 ve 4.2 den görüldüğü üzere kompozitlerin iletkenlik değerleri sırasıyla 0,2 M lık ve 0,1 M lık monomer derişimine kadar artmış ve daha sonra düşmüştür. İletkenliğin belirli bir değerden sonra azalmasının nedeni şu şekildedir; monomer derişimi ile polianilin miktarı artar ancak artan aktif merkez sayısı oluşan zincirlerin kısa kalmasına ve suda çözünebilir oligomerlerin oluşmasına yol açar. Bu nedenle iletkenliği tersine etkileyen konjügasyon kesintileri meydana gelir (Kutaniş ve ark., 2007).

Diğer bir ifade ile derişiminin artması polimerleşme ortamında oluşabilecek monomerik radikal katyonlarının sayısını arttırarak çözeltide çözünme olasılığı yüksek kısa zincirli oligomerlerin oluşmasına neden olur. Bu da oluşan polianilin veriminde düşme gözlenmesine neden olmaktadır (Anaklı, 2008).

İletken polimerler yapılarında uzun konjüge çift bağı zincirler bulunması nedeniyle iletkenlik özelliğine sahiptirler (Özer, 2001).

Zaten konjügasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değilken kısa konjügasyon kompozitin iletkenliğindeki azalışa neden olmaktadır (Saçak, 2004).

#### **4.3. Yükseltgen derişiminin, Polianilin/Klinoptilolit ve Polianilin/Karbon Siyahı Kompozitlerinin İçerdiği İletken Polianilin Miktarı ve Kompozit İletkenliği Üzerine Etkisi**

Yapılan deneyde yükseltgen olarak kullanılan  $K_2S_2O_8$  in iletken kompozit yapısına katılan polianiline ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi incelendi. 5 farklı derişimde (n:1, n:2, n:6, n:8, n:12) hazırlanan  $K_2S_2O_8$  çözeltisi ile polimerleşme gerçekleştirildi.

Aşağıdaki çizelge ve grafiklerde yükseltgen derişiminin değişimi ile kompozitteki polianilin miktarında ve iletkenlik değerlerinde meydana gelen değişimler görülmektedir.

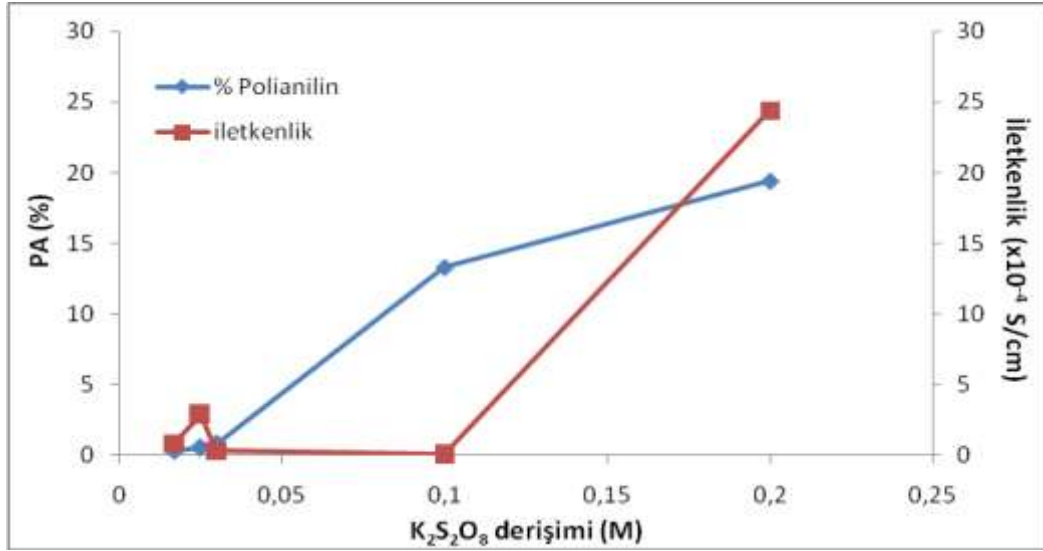


**Çizelge 4. 5.** Farklı yükseltgen derişimlerinde polianilin/klinoptilolit kompozitinin içerdiği polimer miktarı ve kompozit iletkenliği

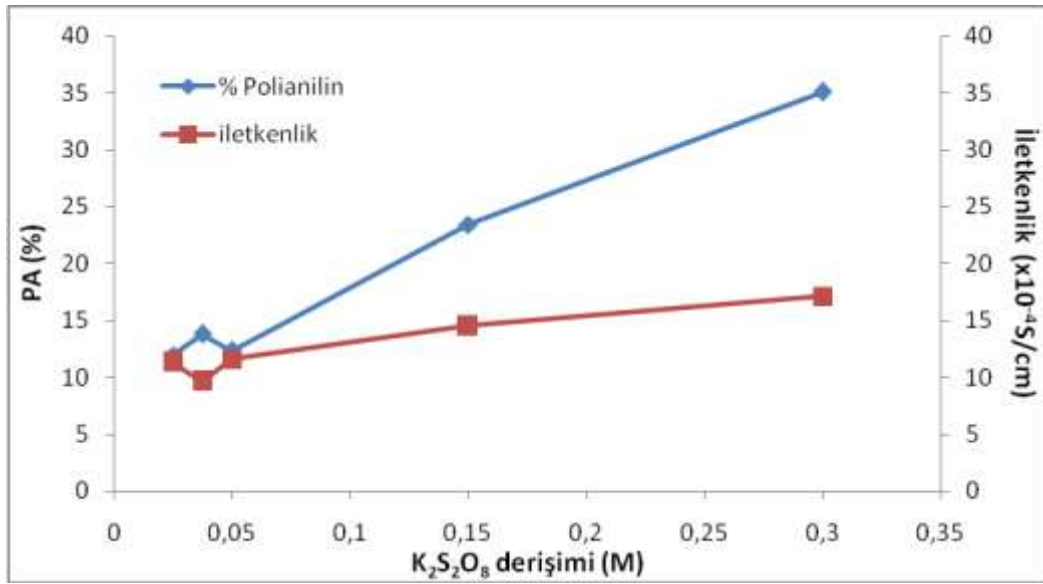
Yükseltgen oranı	Yükseltgen derişimi	% Polianilin	$\sigma$ ( S/cm) x 10 <sup>-4</sup>
n/1	0,200	19,42	24,419
n/2	0,100	13,30	0,039
n/6	0,030	0,78	0,304
n/8	0,025	0,53	2,853
n/12	0,017	0,33	0,827
Sıcaklık 25°C, 0,2M anilin, HCl derişimi 1M, polimerleşme süresi 2 saat			

**Çizelge 4. 6.** Farklı yükseltgen derişimlerinde polianilin/karbon siyahı kompozitinin içerdiği polimer miktarı ve kompozit iletkenliği

Yükseltgen oranı	Yükseltgen derişimi	% Polianilin	$\sigma$ ( S/cm)
n/1	0,300	35,07	0,171
n/2	0,150	23,41	0,145
n/6	0,050	12,32	0,116
n/8	0,0375	13,80	0,096
n/12	0,025	11,94	0,113
Sıcaklık 25°C, 0,3M anilin, HCl derişimi 1M, polimerleşme süresi 4 saat			



Şekil 4. 3. Kompozitteki polianilin miktarının ve kompozit iletkenliğinin yükseltgen derişimi ile değişimi. (HCl derişimi 1M, polimerleşme süresi 2 saat, anilin derişimi 0,2M, sıcaklık 25°C, klinoptilolit)



Şekil 4. 4. Kompozitteki polianilin miktarının ve kompozit iletkenliğinin yükseltgen derişimi ile değişimi. (HCl derişimi 1M, polimerleşme süresi 4 saat, anilin derişimi 0,3M, sıcaklık 25°C, karbon siyahı)

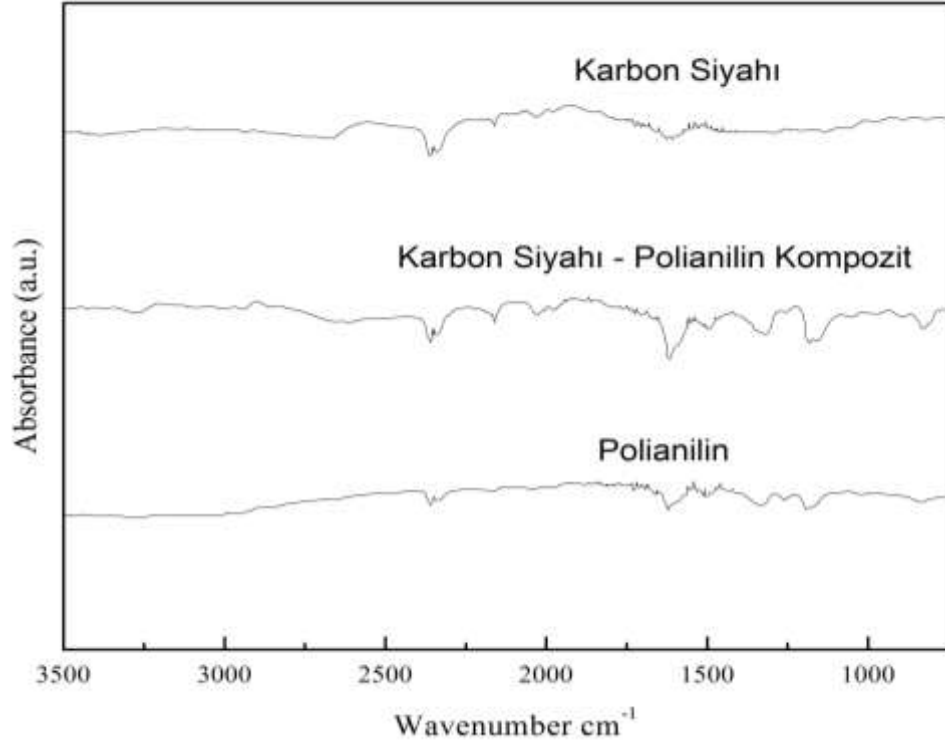
Şekil 4.3 ve 4.4 de görüldüğü gibi incelenen aralıkta  $K_2S_2O_8$  miktarı arttıkça kompozitteki polianilin miktarının arttığı gözlenmektedir. Monomer derişiminin artması ile aktif merkez sayısının arttığı ve dolayısıyla oluşan iletken polimer miktarının arttığı yorumu yapılabilir.

#### 4.4. FTIR Spektrumları

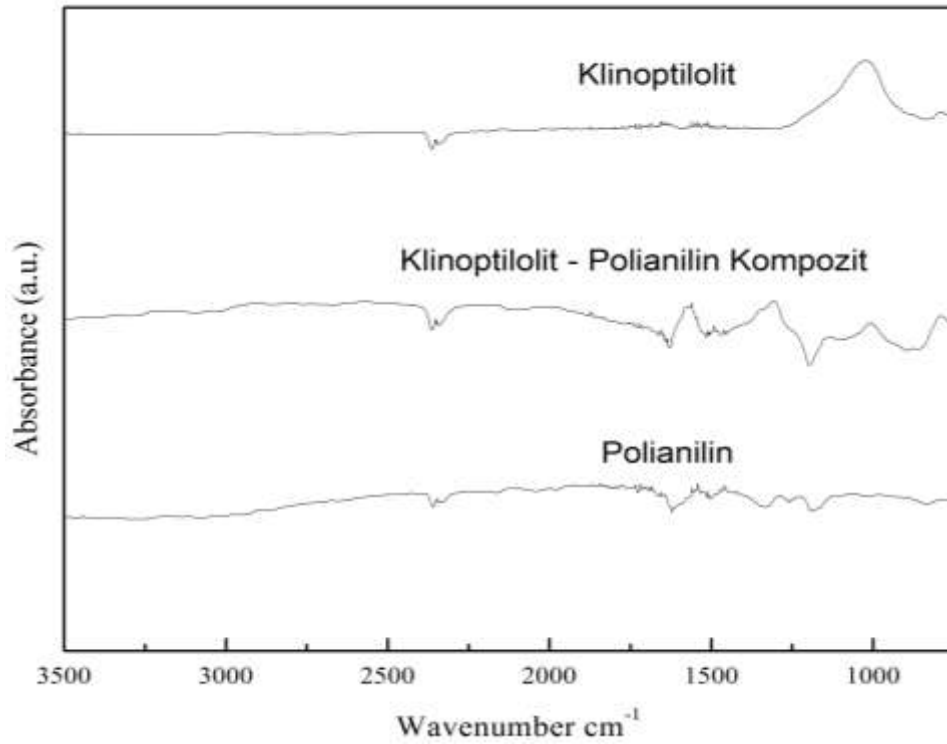
Şekil 4.5 de karbon siyahı, karbon siyahı/PAn kompoziti ve PAn için FTIR grafikleri görülmektedir. Polianiline ait spektrumda,  $1190\text{ cm}^{-1}$  de görülen pik asit molekülünün anyonik radikalinden (Cl<sup>-</sup>),  $1250\text{ cm}^{-1}$  de görülen pik ikincil aromatik aminin C-N gerilmesinden,  $1335\text{ cm}^{-1}$  de görülen pik C-N+C-C gerilmesinden,  $1520\text{ cm}^{-1}$  de görülen pik C=C gerilmesinden,  $1619\text{ cm}^{-1}$  de görülen pik N-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Karbon siyahı/PAn kompozitine ait FTIR spektrumu, PAn in spektrumuna benzemektedir. Bu durum PAn in, karbon siyahı parçacıklarının etrafını sarması diğer bir deyişle karbon siyahı parçacıklarının yüzeyinde PAn in oluşması şeklinde yorumlanabilir. PAn a ait spektrumda  $1619\text{ cm}^{-1}$  de görülen pikin şiddeti, karbon siyahının dahil olması nedeniyle kompozite ait spektrumda fark edilebilir derece artmıştır.  $1500$  ve  $1750\text{ cm}^{-1}$  arasındaki PAn ve kompozite ait piklerin farklılığının nedeni karbon siyahını konjuge yapısıyla PAn moleküllerinin quinoid halkalarının arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bu durum polimer zincirinin yük delokalizasyonunun derecesinin artmasına yol açmaktadır (Wu ve ark., 2008; Reddy ve ark., 2009; Nahar ve Zhang, 2011).

Şekil 4.6 da klinoptilolit, klinoptilolit/PAn kompoziti ve PAn için FTIR grafikleri görülmektedir. PAn a ait grafikte  $1170\text{ cm}^{-1}$  de görülen pik N-quinoid halkasından gerilme titreşiminden,  $1335\text{ cm}^{-1}$  de görülen pik benzonoid halkalarındaki gerilmelerden ve benzonoid halkasındaki C-N gerilmesinden,  $1517\text{ cm}^{-1}$  de görülen pik quinoid halkasındaki C=N gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Chuapradit, 2005; Densakulprasert, 2005).

FTIR spektrumunda kompozite ait karakteristik pikler, klinoptilolit kanallarına PAn in adaptasyonu ve klinoptilolitle PAn arasındaki olası etkileşimlere ilişkin anlamlı bilgiler verir. Kompozit kendisini oluşturan iki bileşene ait karakteristik pikleri gösterebilir. Kompozitte PAn için gözlenen piklerin daha düşük dalga boylarına kayması PAn ve klinoptilolit arasındaki etkileşimlerin varlığını ve ayrıca klinoptilolit ve PAn arasındaki hidrojen bağları gibi fizikokimyasal etkileşimlerin varlığını ortaya koyar (Olad ve Nasari, 2010).



Şekil 4.5. Karbon siyahı, karbon siyahı/PAn kompoziti ve PAn için FTIR grafikleri

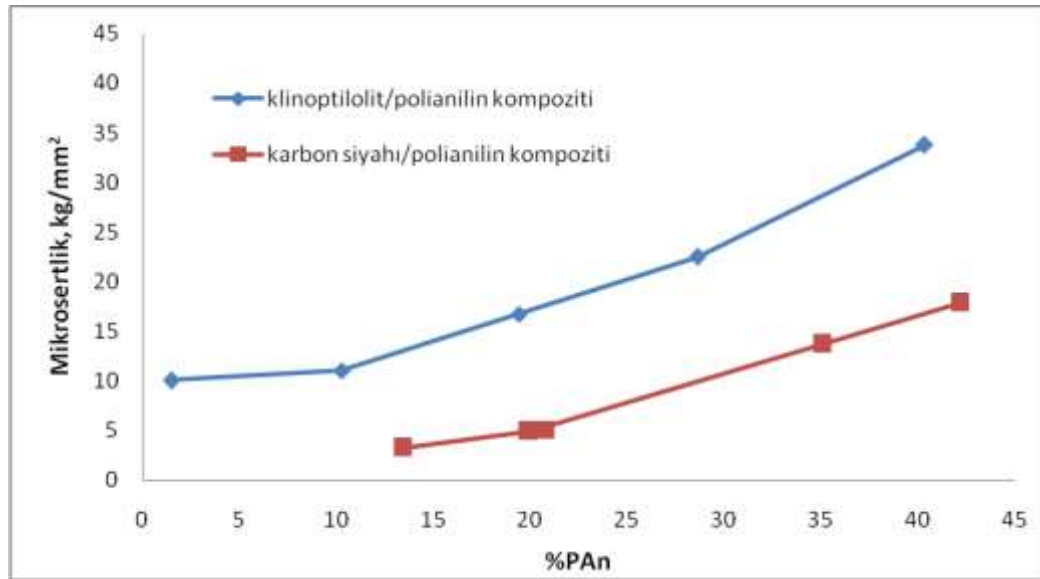


Şekil 4.6. Klinoptilolit, klinoptilolit/PAn kompoziti ve PAn için FTIR grafikleri

#### 4.5. Kompozitlerin Mikrosertlik Sonuçları

Kompozitin içerdiği PAn miktarının değişiminin, kompozitin mikrosertlik değeri üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, farklı monomer derişimlerinde hazırlanan kompozitlerin mikrosertlikleri mikro indentation metodu ile ölçüldü. Bunun için toz haldeki numunelerden peletler hazırlandı ve her peletin farklı yerlerinden ölçüm alınarak ortalama sertlik değeri hesaplandı.

Her iki kompozitte de PAn miktarının artması mikrosertliği arttırmaktadır. Klinoptilolit içeren kompozitin karbon siyahı içeren kompozite kıyasla mikrosertliğinin daha yüksek olduğu görülmektedir.



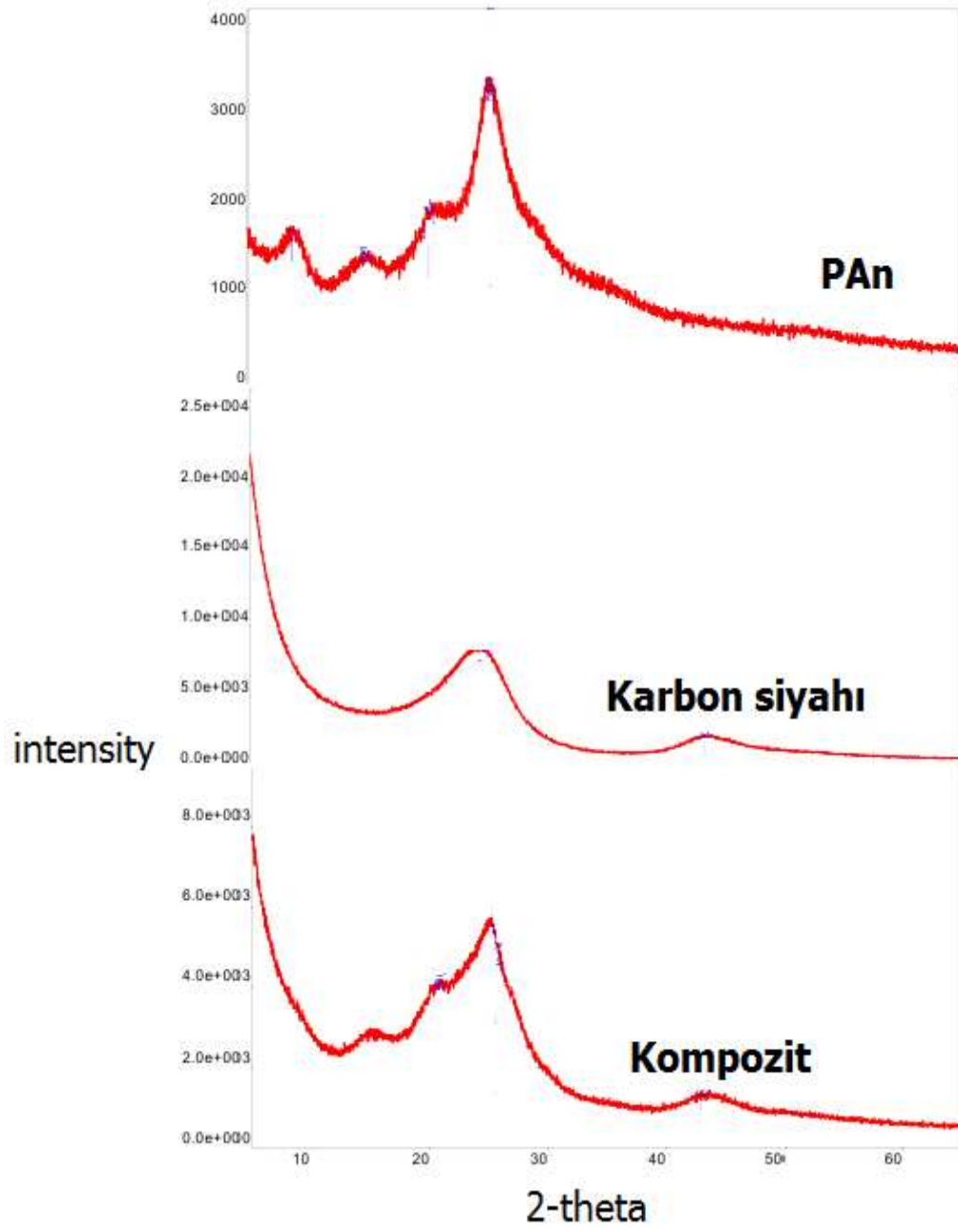
Şekil. 4.7. Klinoptilolit/PAn ve karbon siyahı/PAn kompozitlerinin mikrosertliklerinin % PAn ile değişimi

#### 4.6. XRD Desenleri

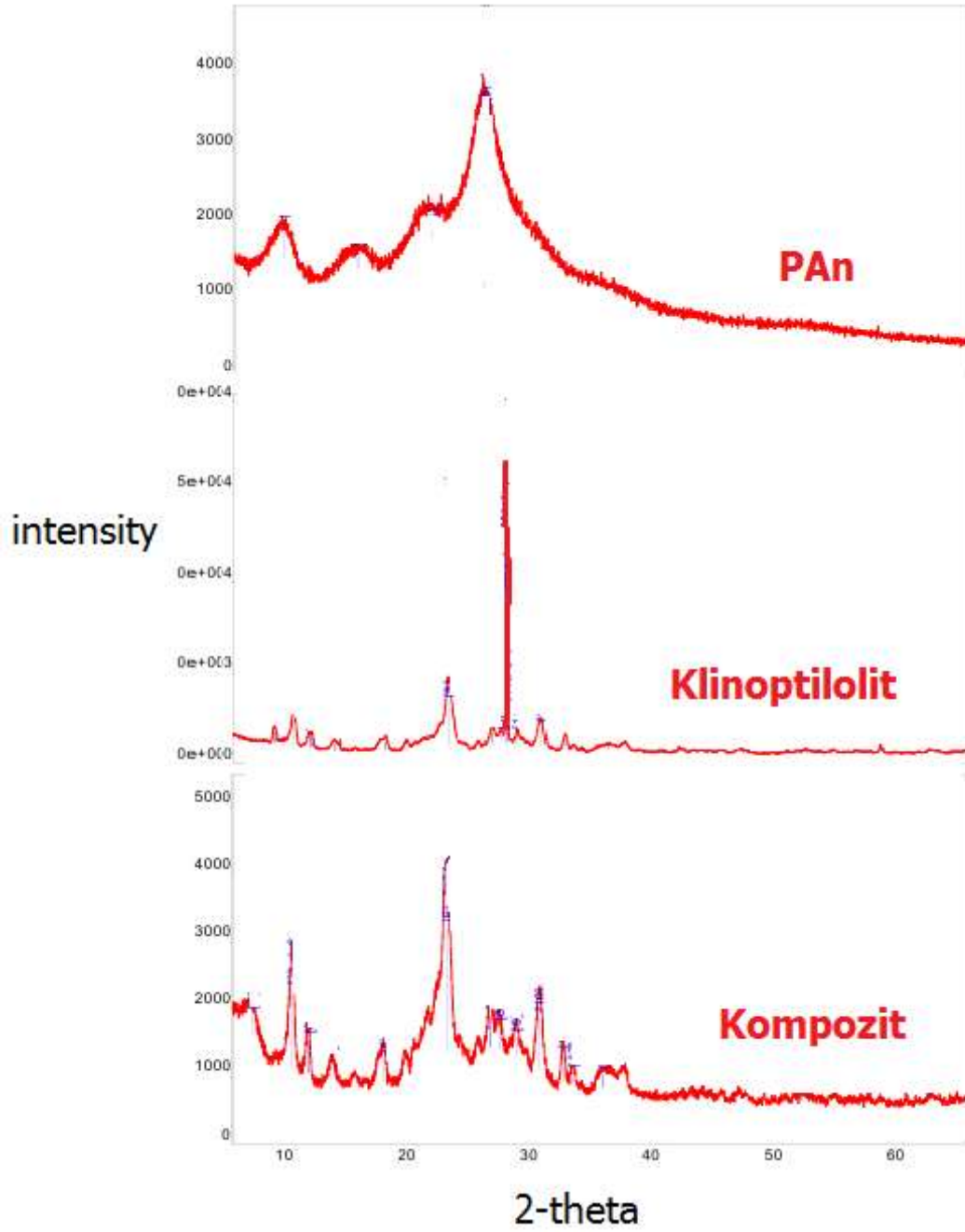
XRD kırınımı kristal faz varlığının belirlenmesi ve gerilme, faz bileşimi, tane boyutu, kristal yönelim ve kusurlar gibi fazın yapısal özelliklerini analiz etmek için kullanılan çok amaçlı ve zararsız bir analizdir (Olad ve Naseri, 2010). Şekil 4.8 de karbon siyahı, karbon siyahı/PAn ve PAn için XRD desenleri vardır ve karşılaştırmalı olarak görülebilmektedir. Karbon siyahına ait eğride görülen  $24,66^\circ$

deki kısmen kuvvetli pik ve  $43,41^\circ$  deki zayıf pik karbon siyahı parçacıklarının kristal yapıda olduğunu göstermektedir. PAn a ait eğride görülen  $25,42^\circ$  ve  $20,21^\circ$  deki kırınım pikleri PAn zincirleri için periyodik olarak paralel ve dikey olarak yorumlanabilir. Karbon siyahına ait pikler kompozite ait eğride görülmektedir. Kompozite ait eğride  $\sim 25^\circ$  de görülen ve PAn a ait olan pik, aynı bölgedeki karbon siyahına ait pik ile çakışmıştır. Ayrıca pikin şiddeti karbon siyahınıninkinden yüksektir.  $43^\circ$  de kompozite ait eğride görülen ve PAn ın eğrisinde de bulunan karbon siyahı piki, karbon siyahı parçacıklarının polimer matrisi içerisinde sarmalandığını gösterir. XRD sonuçları kompozitin saf PAn dan daha iyi kristalliğe sahip olduğunu göstermektedir (Luo, 2005; Reddy, 2009).

Şekil 4.9 da klinoptilolit, klinoptilolit/PAn kompoziti ve PAn için XRD eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Klinoptilolitin karakteristik pikleri  $9,882^\circ$ ,  $22,424^\circ$  ve  $30,159^\circ$  de görülmektedir. Kompozit için kaydedilmiş XRD eğrisinde bu piklerin varlığı, kompozitin bileşimindeki klinoptilolitin varlığını doğrular. XRD eğrilerindeki piklerin şiddeti kristallikten veya kompozit yapısındaki PAn zincirlerinden etkilenebilir. XRD eğrileri PAn ın bir dereceye kadar amorf yapıya sahip olduğunu göstermektedir, fakat klinoptilolit kanallarına PAn in sarmalanmasıyla PAn zincirlerinin gruplaşması ve sıralanması anlamlı olarak iyileşmektedir ve sonuçlara göre kompozite bağlı pik şiddeti artmaktadır (Olad ve Naseri, 2010).



**Şekil 4.8.** Karbon siyahı, karbon siyahı/PAn kompoziti ve PAn için XRD desenleri



Şekil 4.9. Klinoptilolit, klinoptilolit/PAn kompoziti ve PAn için XRD desenleri

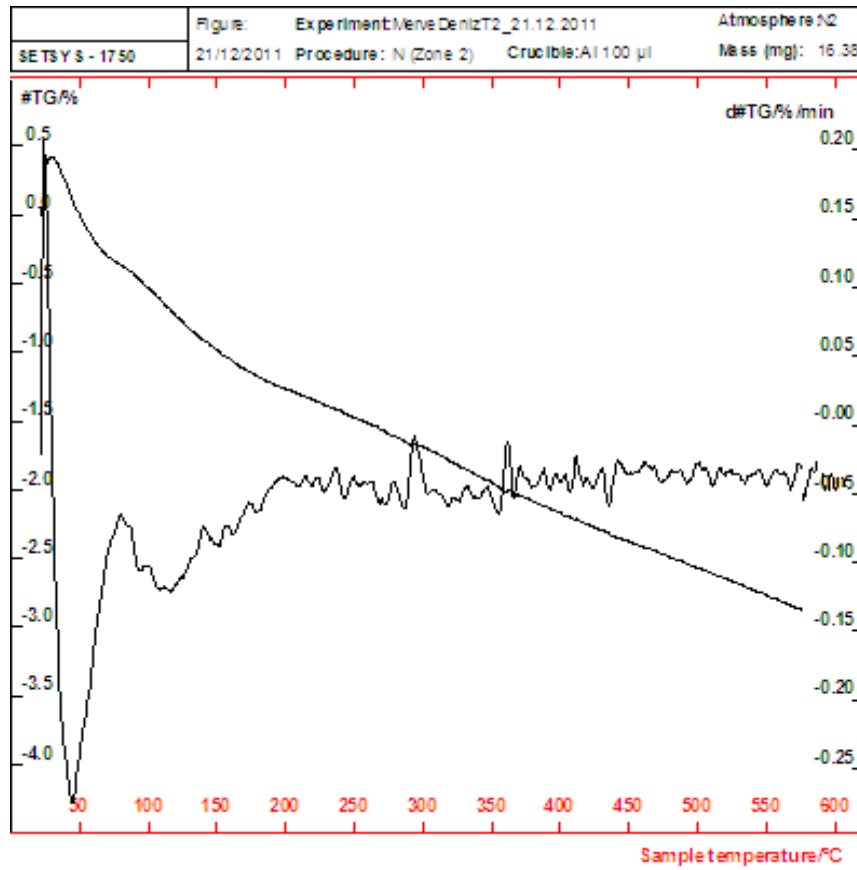
#### 4.7. Isısal Analiz Sonuçları

Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12 deki termogramlarda karbon siyahı, karbon siyahı/PAn kompoziti ve PAn için TGA eğrileri verilmiştir. Karbon siyahı/PAn kompozitinin PAn dan termal olarak daha kararlı olduğu termogramdaki bozunma sıcaklıklarını

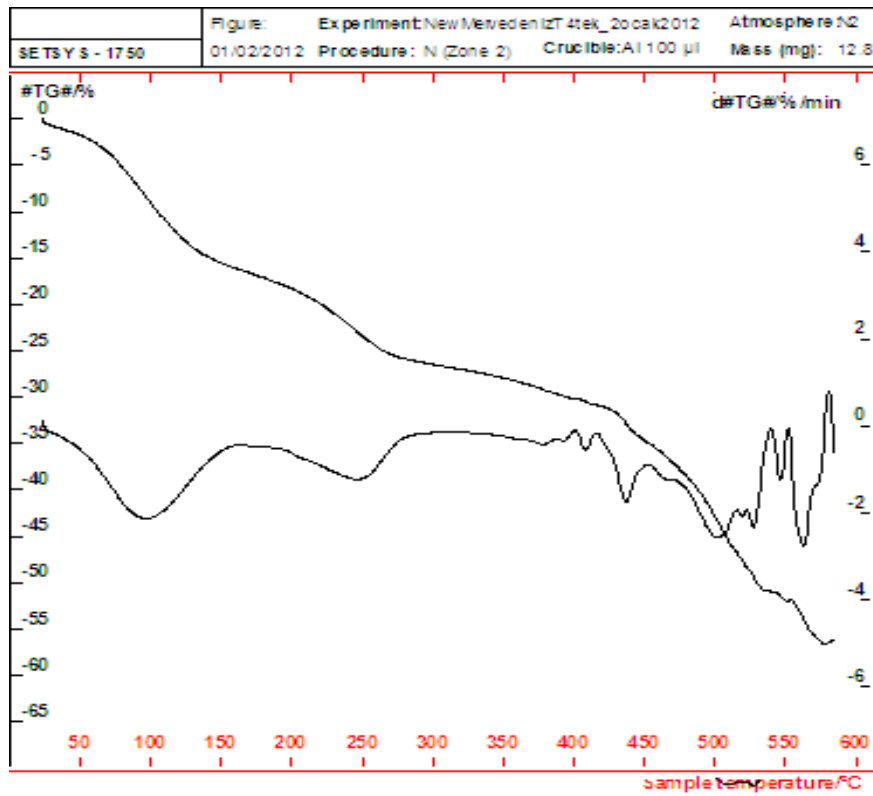


karşılaştırılmasıyla da görülebilmektedir. Kompozitte sağlanan termal kararlılık PAn ve karbon siyahı tanecikleri arasındaki etkileşimden kaynaklanır. TGA eğrilerinden görüldüğü üzere PAn daha hızlı bozunurken kompozitin bozunma hızı daha yavaştır.

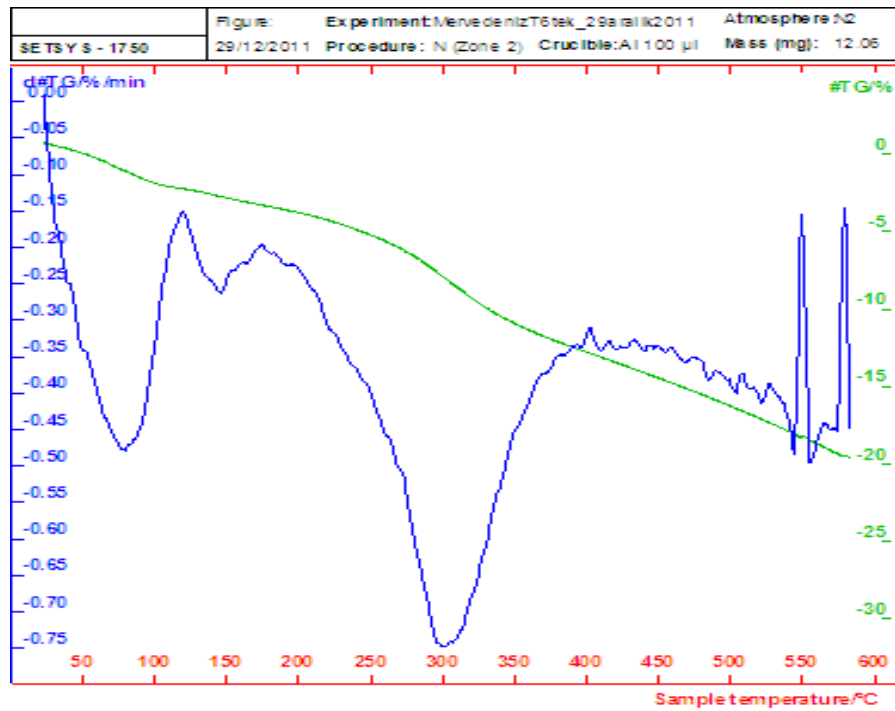
PAn polimerinin higroskopik yapıya sahip olması nedeniyle 100°C nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleşen kütle kaybı su moleküllerinden/nemden kaynaklanmaktadır. PAn ın 260°C ye kadar olan kütle kaybı oligomerlerden, 260°C den sonra gerçekleşen kütle kaybı ise PAn zincirindeki birimlerin bozunmasından kaynaklanmaktadır. (Reddy, 2009).



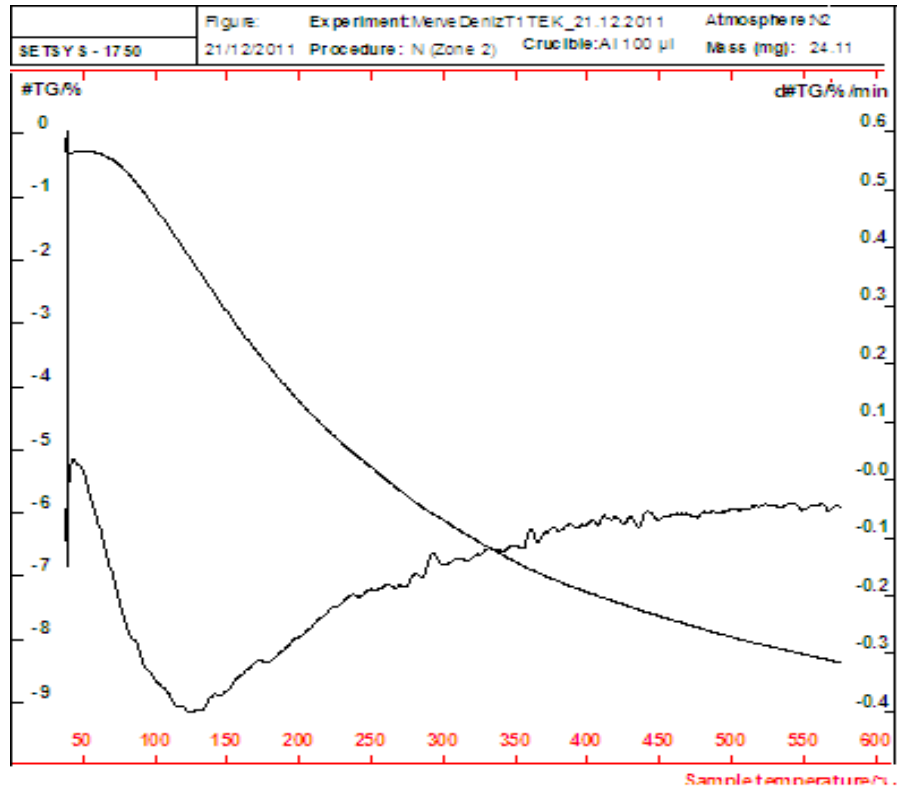
Şekil 4.10. Karbon siyahı için TGA termogramı



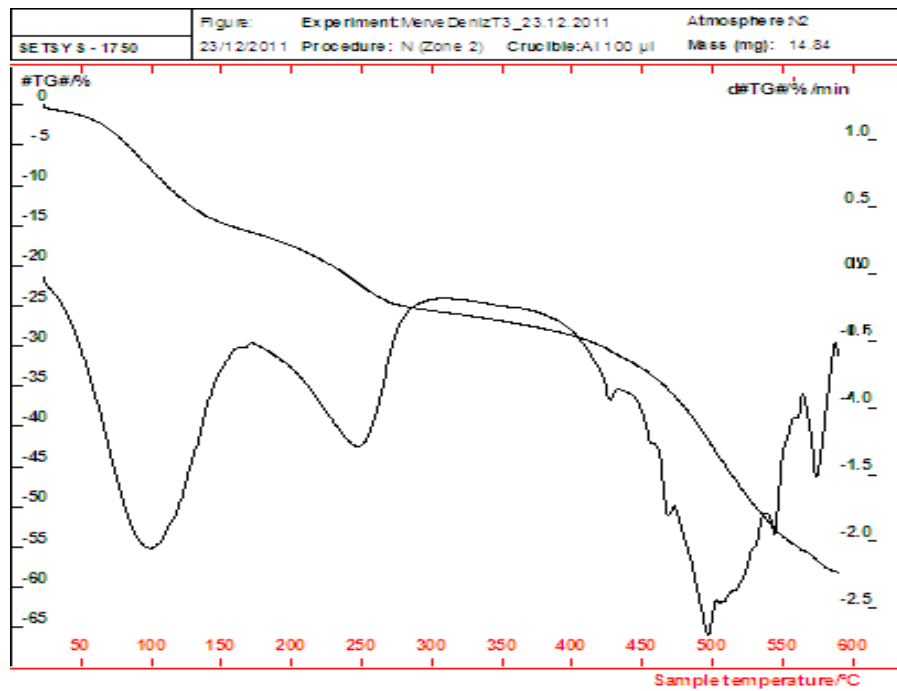
Şekil 4.11. Polianilin için TGA termogramı



Şekil 4.12. Karbon siyahı/PAn kompoziti için TGA termogramı

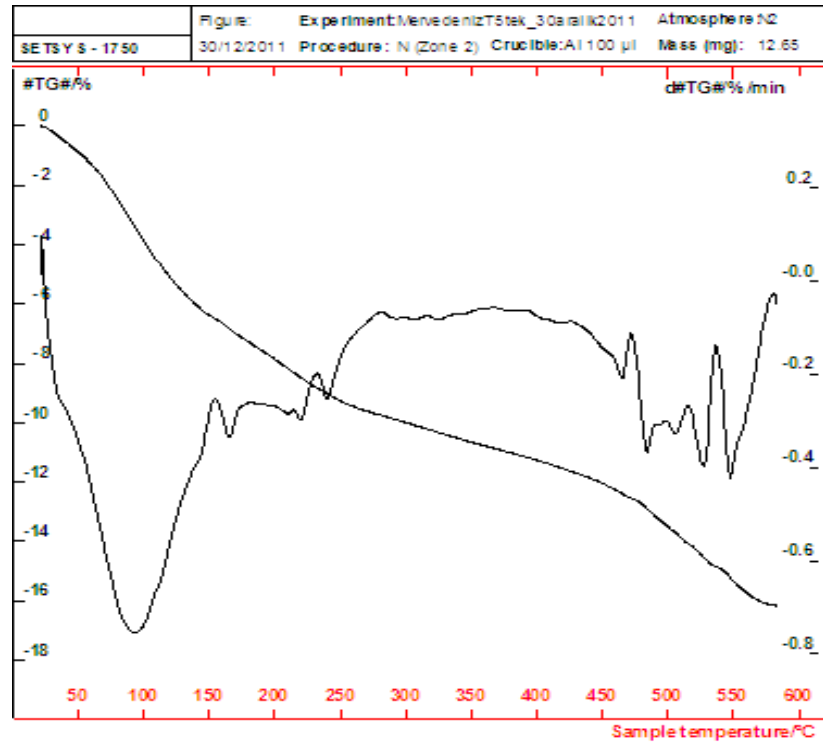


Şekil 4.13. Klinoptiloliti için TGA termogramı



Şekil 4.14. Polianilin için TGA termogramı

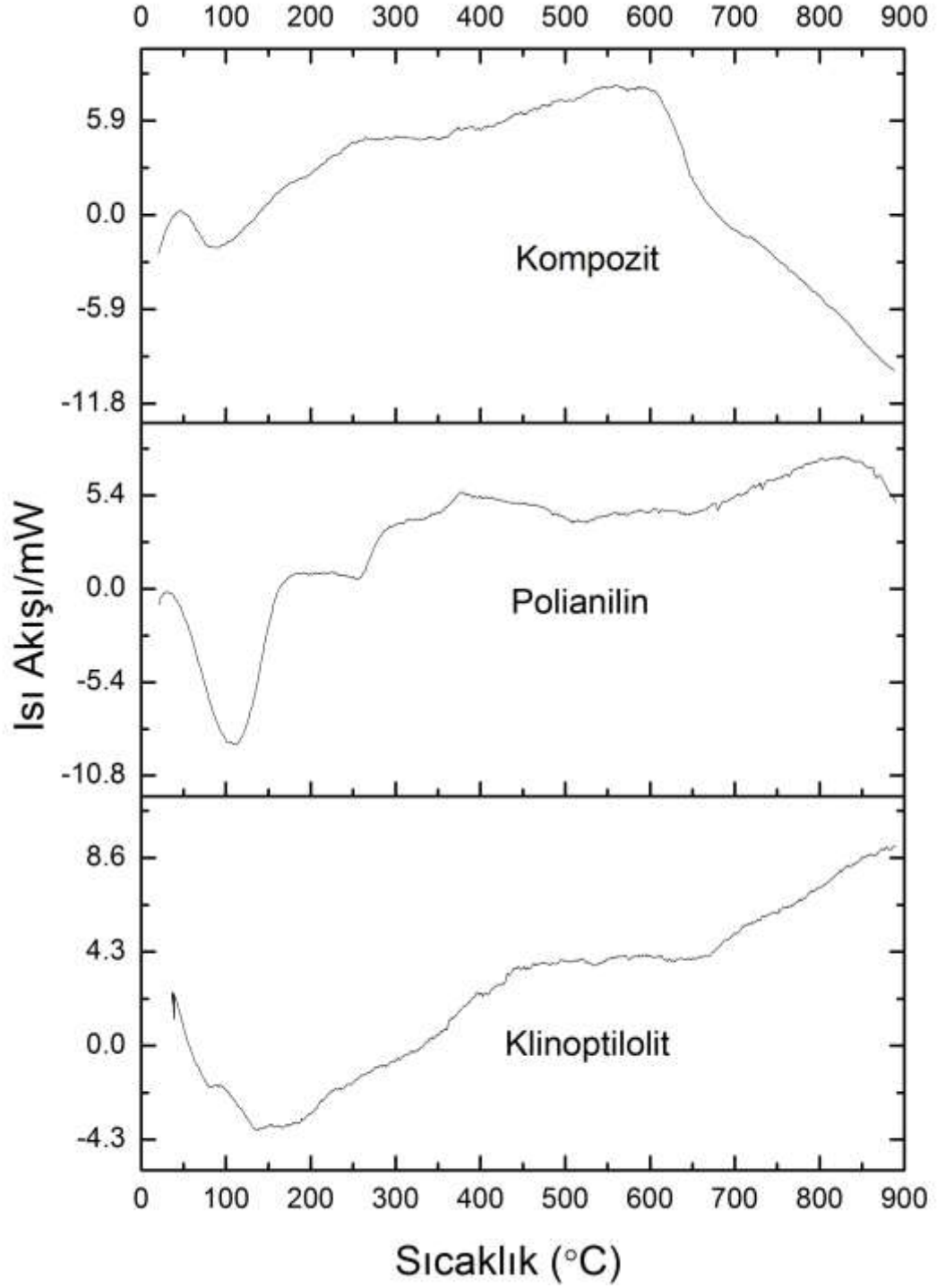
Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15 deki klinoptilolit, klinoptilolit/PAn kompoziti ve PAn a ait termogram eğrilerinden de benzer sonuçlar görülmektedir. Termogramda görülen çok düşük sıcaklıklarda, düşük yüzdelere karşılık gelen kütle kayıpları polimerlerde absorplanmış nem ve çözücü gibi düşük mol kütlelerine karşılık gelmektedir. Tek aşamalı bozunma gösteren polimerler ve kompozitlerde 150-250°C sıcaklık aralığında görülen kütle kaybı polimer yapısında dopant anyonların uzaklaşarak polimer yapısının bozunmaya başladığını göstermektedir. Daha sonra ise 500°C üzerindeki sıcaklıklarda polimer ve kompozitlerin yapısı tamamen bozunmuştur (Türkaslan, 2006). Kompozitin başlangıç bozulma sıcaklığı (~200°C), PAn ın başlangıç bozunma sıcaklığından (~160°C) daha büyük olduğu için, termal olarak daha kararlı olduğu yorumu yapılabilir.



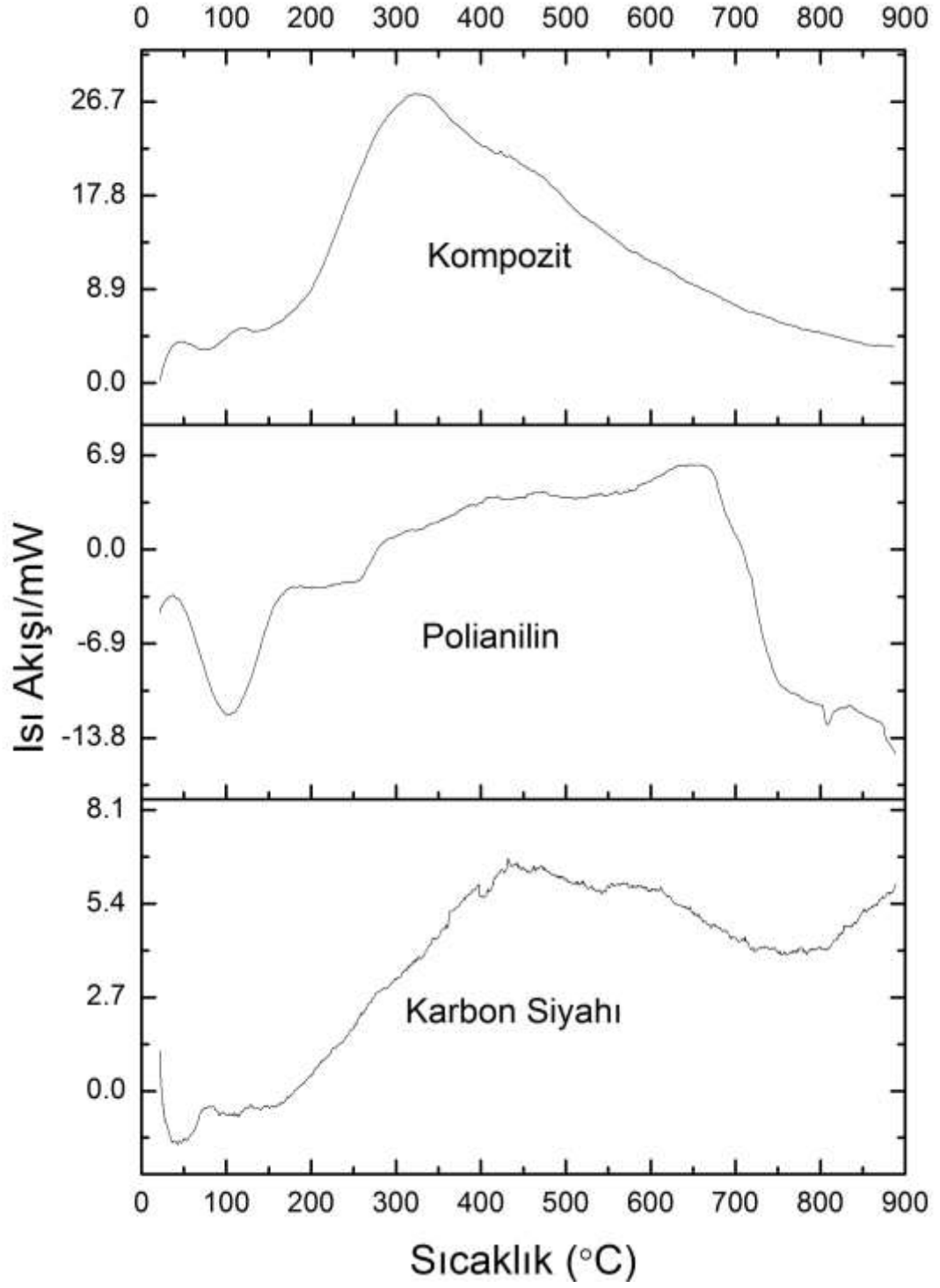
Şekil 4.15. Klinoptilolit/PAn kompoziti için TGA termogramı

Şekil 4.16 ve 4.17 de görülen DTA termogramlarında, düşük sıcaklıklarda görülen ilk endotermik pikler, polimer ve kompozit yapısında absorplanmış su moleküllerinin uzaklaşması ile oluşan geçişlere aittir. Daha sonra gözlenen endotermik pikler polimer ve kompozit yapısından dopant iyonların uzaklaşmasından dolayı oluşan

pikleri gösterirken sıcaklık arttıkça gözlenen diğer pikler ise polimer ve kompozit yapılarının bozunduğunu göstermektedir (Türkaslan, 2006).



**Şekil 4.16.** Klinoptilolit, klinoptilolit/PAn kompoziti ve PAn için DTA termogramları

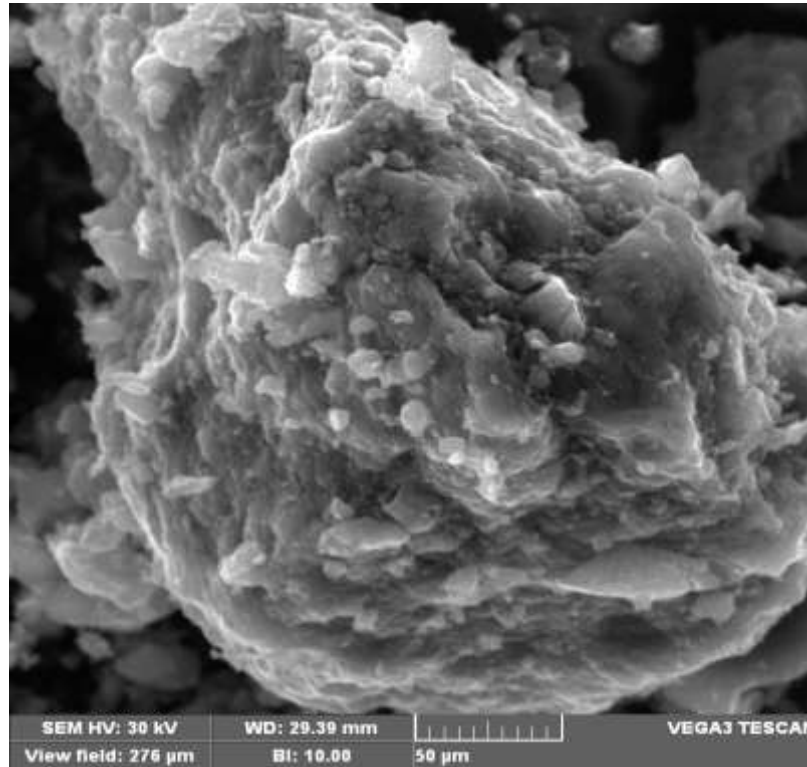


Şekil 4.17. Karbon siyahı, karbon siyahı/PAn kompoziti ve PAn için DTA termogramları

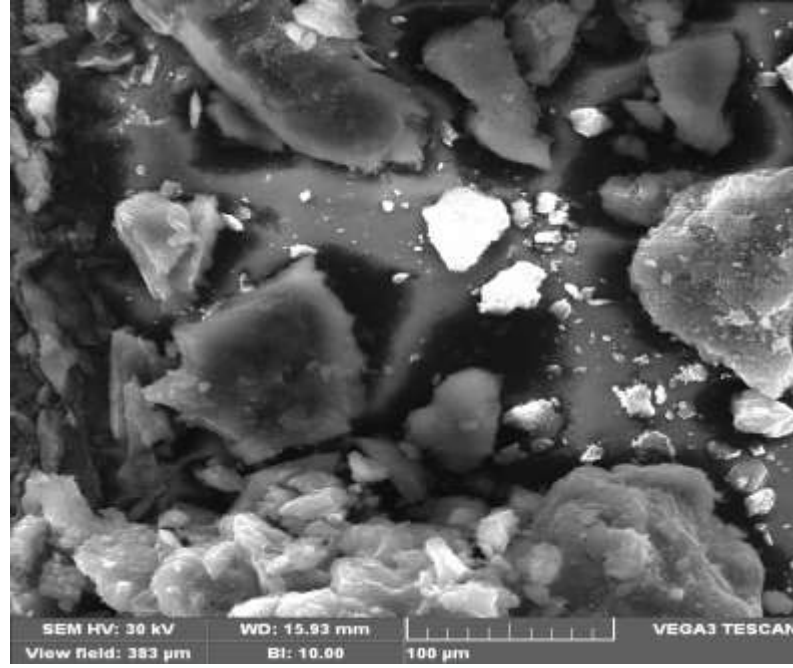
#### 4.8. SEM Analizi ile Yüzey Karakterizasyonu

Aşağıdaki dört resimde, karbon siyahı, karbon siyahı/PAn kompoziti, klinoptilolit ve klinoptilolit/PAn kompoziti için SEM fotoğrafları verilmiştir. Klinoptilolit yüzeyinin polimerizasyon işleminden sonra PAn ile kaplanmış olduğu resim 4.3 ve 4.4 den görülmektedir. Buna göre ya anilin polimerizasyonu klinoptilolit parçacıkları üzerinde gerçekleşmiştir ya da polimerizasyon ortamında oluşan PAn tamamen parçacıkların yüzeyinde adsorplanmışlardır denilebilir (Çetinkaya ve ark., 2007). Ayrıca klinoptilolit XRD analizinde görülen kristal yapısı, SEM fotoğrafı ile doğrulanmaktadır.

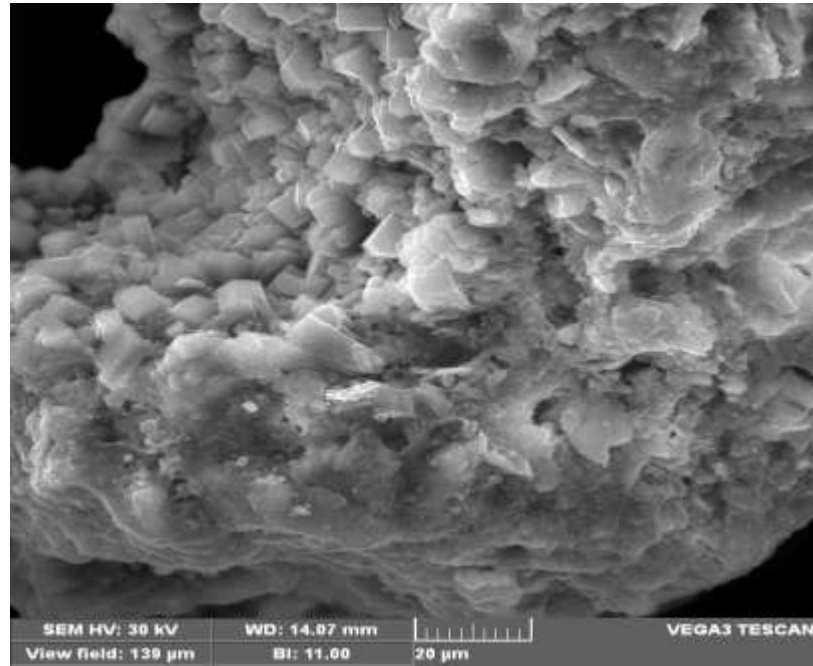
Karbon siyahına ait resimlerden oluşan kompozitlerin granüler-tabaka şeklinde oldukları ve genelde düzensiz bir yapıya sahip oldukları yorumu yapılabilir.



**Resim 4.1.** Karbon siyahının SEM fotoğrafı

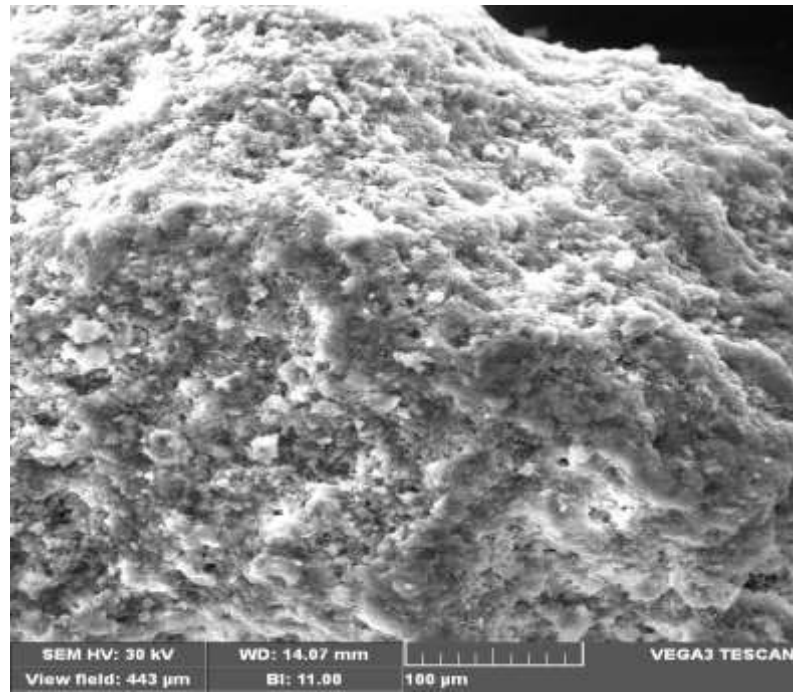


**Resim 4.2.** Karbon siyahı/PAn kompozitinin SEM fotoğrafı



**Resim 4.3.** Klinoptilolitin SEM fotoğrafı





**Resim 4.4.** Klinoptilolit/PAn kompozitinin SEM fotoğrafı

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, karbon siyahı ve klinoptilolit parçacıklarının takviye olarak kullanılmasıyla HCl ortamında ve  $K_2S_2O_8$  yükseltgenliğinde, anilinin kimyasal polimerleşmesi ile kompozitler hazırlanabileceği gösterilmiştir.

Yükseltgen türünün, yükseltgen derişiminin ve monomer derişiminin kompozit iletkenliği ve kompozitin içerdiği PAn yüzdesine etkisi araştırılmıştır. Karbon siyahı kompoziti için en uygun monomer derişimi 0,3M ve klinoptilolit kompoziti için en uygun monomer derişimi 0,2M olarak bulunmuştur. Her iki kompozit için de yükseltgen derişimi monomer derişimi ile 1:1 oranında seçilmiştir. Monomer ve yükseltgen derişimlerinin artması kompozitteki %PAn miktarını pozitif yönde etkilemiştir.

Kompozitlerin mikrosertlik değerlerinin içerdikleri PAn miktarı ile orantılı olarak arttığı tespit edildi.

FTIR spektrumunda her iki kompozit için de farklı dalga boylarında görülen bazı pikler, PAn ve tanecikler arasındaki etkileşimi göstermiştir.

SEM fotoğrafları anilinin karbon siyahı ve klinoptilolit tanecikleri üzerinde polimerleştiğini göstermiştir. Bu analiz sonucunu destekleyen XRD grafikleri ise karbon siyahı kompoziti için taneciklerin PAn ile kaplandığını göstermektedir. Ayrıca klinoptilolit kompoziti için de taneciklerinin de PAn ile kaplandığı sonucunu vermektedir.

TGA ve DTA termogramlarında görülen pikler kompozitlerin termal kararlılığının arttığını göstermiştir.

## KAYNAKLAR

- Al-Saleh, M.H., Sundararaj, U., 2008. Nanostructured carbon black filled polypropylene/polystyrene blends containing styrene-butadiene-styrene copolymer: Influence of morphology on electrical resistivity. *European Polymer Journal*, 44, 1931-1939.
- Anaklı, D., Çetinkaya, S., 2010. Preparation of poly(2-ethyl aniline)/kaolinite composite materials and investigation of their properties. *Current Applied Physics*, 10, 401-406.
- Anaklı, D., 2008. Poli(2-Etil Anilin)-Kaolinit Malzemelerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Anonim, 2012. ODTÜ Merkez Laboratuvarı, Nano-Mikro Mekanik Test Cihazı, <http://www.centallab.metu.edu.tr/?q=node/200> (08.01.2012).
- Anonim, 2011. Organik Elektronik Araştırma Grubu, İletken polimerler, <http://www.polimerler.com/iletken%20polimerler/iletken%20polimerler.htm> (08.12.2011).
- Anonim, 2011. PropertiesLecture 15: Hierarchically OrderedBCP-Nanoparticle Composites, [http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-063-polymer-physics-spring-2007/lecture-notes/lec15\\_07.pdf](http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-063-polymer-physics-spring-2007/lecture-notes/lec15_07.pdf) (05.12.2011).
- Ansari, R., 2006. Application of polyaniline and its composites for adsorption/recovery of chromium (VI) from aqueous solutions. *Acta Chim. Slov.*, 53, 88-94.
- Aydın, Z., 2007. İletken Poli(Etilen Teraftalat)/Polipirol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bao, Y., Li, Q., Xue, P., Huang, J., Wang, J., Guo, W., Wu, C., 2011. Tailoring the morphology of raspberry-like carbon black/polystyrene composite microspheres for fabricating superhydrophobic surface. *Materials Research Bulletin*, 46, 779-785.
- Basan, S., 2001. Polimer Kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları No:88, Sivas, 367 s.
- Başbilen, B. , 2006. Yüzeği Polianilinle Kaplanmış Pirincin Klorürlü Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- Baybaş, D., Ulusoy, U., 2011. Polyacrylamide–clinoptilolite/Y-zeolite composites: Characterization and adsorptive features for terbium. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 241-249.
- Bayramoğlu, G., Karakışla, M., Altıntaş, B., Metin, A.U., Saçak, M., Arica, M.Y., 2009. Polyaniline grafted polyacrylonitrile conductive composite fibers for reversible immobilization of enzymes: Stability and catalytic properties of invertase. *Process Biochemistry*, 44, 880-885.
- Chuapradit, C., Wannatong, L.R., Chotpattananont, D., Hiamtup, P., Sirivat, A., Schwank, J., 2005. Polyaniline/zeolite LTA composites and electrical conductivity response towards CO. *Polymer*, 46, 947-953.
- Costa, L.C., Henry, F., 2011. DC electrical conductivity of carbon black polymer composites at low temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 1741-1744.
- Çabuk, M., 2005. Polianilin-Pomza Kompozitinin Elektroeolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Çeliker, G, 2011. Nanotechnology In Packaging Industry And Its Applications, <http://www.indeksiletisim.com/images/Makale/NANOTECHNOLOGY%20in%20PACKAGING%20INDUSTRY%20and%20its%20APPLICATIONS.pdf> (05.12.2011).
- Çetinkaya, S., Karakışla, M., Özer, A., Saçak, M., 2007. Conductive potassium feldspar/polyaniline composites prepared by in situ chemical polymerization. *Synthetic Metals*, 157, 702-707.
- Densakulprasert, N., Wannatong, L., Chotpattananont, D., Hiamtup, P., Sirivat, A., Schwank, J., 2005. Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO. *Materials Science and Engineering B*, 117, 276-282.
- Dönmez, R., 2006. Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Dumitrescu, I., Nicolae, C.A., Mocioiu, A.M., Gabor, R.A., Grigorescu, M., Mihailescu, M., 2009. Synthesis and characterization of conductive polymers with enhanced solubility. *U.P.B. Sci. Bull., Series A*, 71(4), 63-72.
- Duran, N.G., Karakışla, M., Aksu, L., Saçak, M., 2009. Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties. *Materials Chemistry and Physics*, 118, 93-98.

- Esencan Türkaslan, B., 2006. İletken Polimer-Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Bu Kompozitlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Gemeay, A.H., Mansour, I.A., El-Sharkawy, R.G., Zaki, A.B., 2005. Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids. *European Polymer Journal*, 41, 2575-2583.
- Gupta, K., Jana, P.C., Meikap, A.K., 2010. Optical and electrical transport properties of polyaniline–silver nanocomposite. *Synthetic Metals*, 160, 1566-1573.
- Joubert, M., Bouhadid, M., Begue, D., Iratçabal, P., Redon, N., Desbrieres, J., Reynaud, S., 2010. Conducting polyaniline composite: From syntheses in waterborne systems to chemical sensor devices. *Polymer*, 51, 1716-1722.
- Kabaş, N.G., 2007. Modifiye Edilmiş Pomza İle Ağır Metal Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Kılınçarslan Kaygun, A., Akyıl, S., 2007, Study of the behaviour of thorium adsorption on PAN/zeolite composite adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 357-362.
- Koo, J. H. , 2006. *Polymer Nanostructured Materials For High-Temperature Applications: Fabrication, Characterization & Performance*. McGraw Hill, USA, 289 s.
- Köksal, S., 2007. Nanokompozit Malzemeler. Bitirme Ödevi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Kutanis, S., Karakışla, M., Akbulut U., Saçak, M., 2007. The conductive polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite fabrics. *Composites: Part A*, 38, 609-614.
- Li, J.R., Xu, J.R., Zhang, M.Q., Rong, M.Z., 2003. Carbon black / polystyrene composites as candidates for gas sensing materials. *Carbon*, 41, 2353-2360.
- Luo, K., Guo, X., Shi, N., Sun, C., 2005. Synthesis and characterization of core–shell nanocomposites of polyaniline and carbon black. *Synthetic Metals*, 151, 293-296.
- Maity, A., Ballav, N., Biswas, M., 2006. Conducting composites of poly(*N*-vinylcarbazole), polypyrrole, and polyaniline with 13X-Zeolite. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 913-921.
- Manias, E., 2006. Polymer/inorganic nanocomposites: Opportunities for food packaging applications. <http://www.ift.org/knowledge-center/read-ift->

[publications/science-reports/research-summits/~media/Knowledge%20Center/Science%20Reports/Research%20Summits/Packaging/Packaging\\_PolymerBasedNanocomposites\\_Manias.pdf](http://publications/science-reports/research-summits/~media/Knowledge%20Center/Science%20Reports/Research%20Summits/Packaging/Packaging_PolymerBasedNanocomposites_Manias.pdf)  
(05.12.2011)

- Nahar, M.S., Zhang, J., 2011. Charge Transfer in Anionic Doped Polyaniline. International Proceedings of Computer Science and Information Technology, 21, 216-221.
- Olad, A., Naseri, B., 2010. Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite. Progress in Organic Coatings, 67, 233-238.
- Özer, M., 2011. Gıda Endüstrisinde Nanoteknoloji Uygulamaları, <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB08B89614C9154F631> (05.12.2011).
- Özer, Y., 2001. Yarı İletkenler ve Polimerler. Bitirme Ödevi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Isparta.
- Pan, L., Qui, H., Dou, C., Li, Y., Pu, L., Xu, J., Shi, Y., 2010. Conducting Polymer Nanostructures: Template Synthesis and Applications in Energy Storage. Int. J. Mol. Sci., 11, 2636-2657.
- Patil, N.V., 2005. Nanoclays Make Polymers Stronger, <http://www.asminternational.org/static/Static%20Files/IP/Magazine/AMP/V163/I12/amp16312p039.pdf?authtoken=d2a27d3a40a7efe01eb55562a8882ad6b2e404f4> (05.12.2011).
- Reddy, K.R., Sin, B.C., Ryu, K.S., Noh, J., Lee, Y., 2009. In situ self-organization of carbon black–polyaniline composites from nanospheres to nanorods: Synthesis, morphology, structure and electrical conductivity. Synthetic Metals, 159, 1934-1939.
- Saçak, M., 2004. Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, Ankara, 525 s.
- Saçak, M., 2005. Polimer Teknolojisi. Gazi Kitapevi, Ankara, 431 s.
- Schroder, D.K., 2006. Semiconductor Material and Device Characterization. Wiley-Interscience, Arizona, 781.
- Sharif Sh, M., Fard, F.G., Khatibi, E., Sarpoolaky, H., 2009. Dispersion and stability of carbon black nanoparticles, studied by ultraviolet–visible spectroscopy. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 40, 524-527.
- Şen, S., Bardakçı, B., Yavuz, A.G., Uygun Gök, A., 2009. LTA tip zeolit/polifuran kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu. Kibited, 1(3), 197-208.

- Uzun, P., 2009. Klinoptilolit Sentezi ve İyon Değişimi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Vinson, J.R., Sierakowski, R.L., 2004. The Behavior of Structures Composed of Composite Materials. Kluwer Academic Publishers, USA, 446 s.
- Vitoratos, E., Sakkopoulos, S., Dalas, E., Malkaj, P., Anestis, Ch., 2007. D.C. conductivity and thermal aging of conducting zeolite/polyaniline and zeolite/polypyrrole blends. *Current Applied Physics*, 7, 578-581.
- Wu, K.H., Ting, T.H., Wang, G.P., Ho, W.D., Shih, C.C., 2008. Effect of carbon black content on electrical and microwave absorbing properties of polyaniline/carbon black nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 483-488.
- Yılmaz, F., 2007. Polyaniline: Synthesis, Characterization, Solution Properties and Composites. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zaragoza-Contreras, E.A., Hernández-Escobar, C.A., Navarrete-Fontes, A., Flores-Gallardo, S.G., 2011. Synthesis of carbon black/polystyrene conductive nanocomposite. Pickering emulsion effect characterized by TEM. *Micron*, 42, 263-270.
- Zhang, B., Fu, R., Zhang, M., Dong, X., 2006. Studies of the vapor-induced sensitivity of hybrid composites fabricated by filling polystyrene with carbon black and carbon nanofibers. *Composites: Part A*, 37, 1884-1889.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : DENİZ, Merve  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 01.09.1985-Sivas  
Medeni hali : Evli  
Telefon : 05052682687  
e-mail : merveokutandeniz@gmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi	2008
Lise	Sivas Kongre Lisesi (YDA)	2003

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-	Hitit Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayınlar

1. Yılmaz, S., Bayrak, S., Okutan, M., Karadurmuş, E., "Tıbbi Atıkların Kuru Isı Sterilizasyon Yöntemi İle Berterafi", Üniversite Öğrencileri 5. Çevre Sorunları Kongresi, İstanbul, Bildiri Kitabı, sayfa 132-137, Fatih Üniversitesi, 20-21 Mayıs 2010.
2. Türkoğlu, İ.B., İlgin, S., Maral, T., Okutan, M., Karadurmuş, E., "Akarsu Sistemlerinde Net Geçiş Süresinin Belirlenmesi ", Üniversite Öğrencileri 5. Çevre Sorunları Kongresi, İstanbul, Bildiri Kitabı, sayfa 139-143, Fatih Üniversitesi, 20-21 Mayıs 2010.



3. İlgin, S., Maral, T., Deniz, C. U., Okutan, M., Karadurmuş, E., " Nehirlerde Kirlenici Kaynak Analizleriyle Su Kalitesinin Belirlenmesi", Üniversite Öğrencileri 5. Çevre Sorunları Kongresi, İstanbul, Bildiri Kitabı, sayfa 159-163, Fatih Üniversitesi, 20-21 Mayıs 2010.
4. Kaynak, G., Özdemir, E., Deniz, M., Karadurmuş, E., "Yıkama Sanayi Atıksularında Yağ-Gres Miktarlarının Değişik Adsorbanlarla Belirlenmesi", 1.Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, Çorum, Bildiri Kitabı, sayfa 77-81,, Hitit Üniversitesi, 12-14 Mayıs 2011.