

**İLETKEN POLİMER-KİL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE BU
KOMPOZİTLERİN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Banu ESENCAN TÜRKASLAN

**Yüksek Lisans Tezi
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA BÖLÜMÜ
ISPARTA 2006**

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İLETKEN POLİMER-KİL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE BU
KOMPOZİTLERİN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

BANU ESENCAN TÜRKASLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA BÖLÜMÜ

ISPARTA 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
TEŞEKKÜR	ix
SİMGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması	3
2.2. İletken Polimer Hazırlanmasında Doping İşlemi	5
2.2.1. Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları	7
2.3. Atlama (hopping) Olayı	10
2.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	10
2.5. Polianilin ve Türevlerinin Sentezi	13
2.5.1. Kimyasal Polimerleşme	13
2.5.2. Elektrokimyasal Polimerleşme	18
2.6. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	21

2.6.1. Şarj Olabilen Pil Yapımlarında	22
2.6.2. pH Sensörleri	22
2.6.3. Gaz Sensörleri	23
2.6.4. Biyosensörler	23
2.6.5. Elektronik Aletlerde	24
2.6.6. Fotoelektrokimyasal Hücrelerde.....	25
2.6.7. Elektrokromik Aletlerde.....	25
2.6.8. İyon Seçici Elektrot Yapımlarında.....	26
2.6.9. Korozyon İnhibitörü Olarak	26
2.7. İletken Kompozit, Blend ve Kopolimer Sentezi	27
2.8. Adsorpsiyon	29
2.8.1. Adsorban Maddeler	30
2.8.2. Adsorpsiyon Türleri	31
2.8.3. Adsorpsiyon İzotermi	31
2.8.3.1. Langmuir İzoterm Denklemi	32
2.8.3.2. Freundlich İzoterm Denklemi	33
2.8.3.3. BET İzoterm Denklemi	33
2.8.4. Adsorpsiyon Hızı	34
2.8.5. Karışımların Adsorpsiyonu	34
2.8.6. Adsorpsiyon Özelliklerini Etkileyen Parametreler	34
2.8.7. Adsorpsiyon Termodinamiği	35

2.9. Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu	35
2.9.1. Krom	36
3. MATERYAL VE METOD	41
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler , Aletler ve Cihazlar	41
3.1.1. Kimyasal Maddeler	41
3.1.2. Aletler ve Cihazlar	42
3.1.2.1. pH-metre	42
3.1.2.2. Vakum Etüvü	42
3.1.2.3. Altın Kaplama Cihazı	42
3.1.2.4. Dijital Mikrometre	42
3.1.2.5. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR)	42
3.1.2.6. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV)	42
3.1.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	43
3.1.2.8. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TG)	43
3.1.2.9. Toz X-Işını Kırınım Cihazı	43
3.1.2.10. İletkenlik Ölçümleri	43
3.2. Homopolimer Sentezleri	45
3.2.1. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ Tuzu ile PAn Sentezi	45
3.2.2. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ Tuzu ile P2ClAn Sentezi	46
3.2.3. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ Tuzu ile POT Sentezi	46
3.3. Kompozit Sentezleri	47

3.3.1. PAn/Pm Kompozitinin Hazırlanması	47
3.3.2. P2ClAn/Pm Kompozitinin Hazırlanması	47
3.3.3. POT/Pm Kompozitinin Hazırlanması	48
3.4. Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi	48
3.4.1. Adsorban Madde Miktarı ile Değişimin İncelenmesi	48
3.4.2. Konsantrasyon ile Değişimin İncelenmesi	49
3.4.3. Sıcaklık ile Değişimin İncelenmesi	50
3.4.4. Zaman ile Değişimin İncelenmesi	51
3.4.5. pH ile Değişimin İncelenmesi	52
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	54
4.1. İletkenlik Sonuçları	54
4.2. FTIR Analizi	56
4.2.1. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin FTIR Analiz Sonuçları	56
4.2.2. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin FTIR Analiz Sonuçları	58
4.2.3. POT, Pm ve POT/Pm'nin FTIR Analiz Sonuçları	60
4.3. UV-Görünür Bölge Spektrum Sonuçları	62
4.3.1. Pm, PAn, POT, P2ClAn Homopolimerleri ve Kompozitlerinin UV-Görünür Bölge Spektrumları	62
4.3.1.1. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin UV-Görünür Bölge Analiz Sonuçları	63
4.3.1.2. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin UV-Görünür Bölge Analiz Sonuçları	63
4.3.1.3. POT, Pm ve POT/Pm'nin UV-Görünür Bölge Analiz Sonuçları	64
4.4. Termal Analiz	64

4.4.1. Termogravimetrik Analiz (TG-DTA)	64
4.5. Pm, PAn, POT, P2ClAn Homopolimerleri ve Kompozitlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	71
4.6. Pm, PAn, POT, P2ClAn Homopolimerleri ve Kompozitlerinin Cr(VI) Adsorpsiyon Özelliklerin incelenmesi.....	76
4.6.1. Cr (VI) Adsorpsiyonuna pH Etkisi	76
4.6.1.1. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna pH Etkisi	77
4.6.1.2. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna pH Etkisi	78
4.6.1.3. P2ClAn, Pm, P2ClAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna pH Etkisi	79
4.6.2. Cr (VI) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	80
4.6.2.1. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	81
4.6.2.2. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	82
4.6.2.3. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	83
4.6.3. Cr (VI) Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi	83
4.6.3.1. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi	84
4.6.3.2. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi	85
4.6.3.3. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi	85
4.6.4. Cr (VI) Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi	86
4.6.4.1. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi	87
4.6.4.2. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi	88
4.6.4.3. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi	89
4.6.5. Cr (VI) Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi	90

4.6.5.1. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi.....	90
4.6.5.2. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi.....	92
4.6.5.3. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi.....	92
4.6.6. Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Oluşan FTIR Spektrumlarının Karşılaştırılması	93
4.6.6.1. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Oluşan FTIR Spektrumlarının Karşılaştırılması	93
4.6.6.2. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Oluşan FTIR Spektrumlarının Karşılaştırılması	96
4.6.6.3. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Oluşan FTIR Spektrumlarının Karşılaştırılması	98
4.6.7. Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Gözlenen UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Karşılaştırılması	100
4.6.7.1. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Gözlenen UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Karşılaştırılması	100
4.6.7.2. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Gözlenen UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Karşılaştırılması	101
4.6.7.3. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Gözlenen UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Karşılaştırılması	101
4.6.8. Adsorbantların Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Oluşan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçlarının Karşılaştırılması	102
4.7. X-Işınımı Kırınımı Analizi Sonuçları	112
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	116
6. KAYNAKLAR.....	118
ÖZGEÇMİŞ.....	130

ÖZET

İLETKEN POLİMER-KİL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE BU KOMPOZİTLERİN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, polianilin/pomza (PAn/Pm), poli(o-toluidin)/pomza (POT/Pm) ve poli(2-kloranilin)/pomza (P2ClAn/Pm) kompozitleri amonyum persülfat tuzu kullanılarak kimyasal yöntemle sentezlendi. Kompozitlerin hazırlanma şartlarında anilin, o-toluidin ve 2-kloranilin polimerleştirildi ve özellikleri kompozitlerin özellikleri ile karşılaştırıldı. Homopolimer ve kompozitlerin yapıları FTIR ve UV-görünür bölge analizleri ile aydınlatıldı ve spektrumlardan polimerleşmeyi ve kompozit oluşumunu destekleyen bandlar görüldü. Örneklerin termal özellikleri TG/DTA ile, kristal yapıları ise x-ışını kırınımı analizleri ile incelendi. PAn'ın termal kararlılığı pomza ile kompoziti hazırlanarak artırıldı. Homopolimer ve kompozitlerin yüzey yapıları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelendi. İletkenlik ölçümleri 25°C'den 100°C'ye değişen sıcaklık aralıklarında dört nokta tekniği ile yapıldı ve homopolimer ve kompozitlerde iletkenliğin sıcaklıkla değişiminin benzer davranış gösterdiği belirlendi. PAn/Pm kompozitinde PAn'ın termal kararlılığı artarken iletkenlik değeri azaldığı görüldü. Çalışmada sentezlenen ve yapısı aydınlatılan kompozitler Cr(VI) anyonunun adsorpsiyonunda adsorban madde olarak kullanıldı. Adsorpsiyon parametreleri olarak değişen pH, sıcaklık, zaman, derişim ve adsorban miktarı seçilerek, Cr(VI) adsorpsiyonu homopolimer, kompozitler ve pomza üzerinde incelenmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonun kompozitlerde pomzadan oldukça yüksek olduğu belirlendi. Cr(VI) adsorpsiyonu SEM ve FTIR analizleri ile de desteklendi. Adsorpsiyon sonuçlarından adsorban maddeler üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonunun hem Freundlich hem de Langmiur izotermine uyduğunu görüldü.

ANAHTAR KELİMELE: Polianilin, poli(o-toluidin), poli(2-kloranilin), pomza, kompozit, adsorpsiyon, Cr(VI) anyonu.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF CONDUCTING POLYMER-CLAY COMPOSITES AND INVESTIGATION ADSORPTION PROPERTIES OF THESE COMPOSITES

In this study, polyaniline/pumice(PAn/Pm), poly(o-toluidine)/pumice(POT/Pm) and poly(2-chloroaniline)/pumice(P2ClAn/Pm) composites were synthesized using ammonium persulfate oxidant. Aniline, o-toluidine and o-chloroaniline were polymerized in experimental conditions of composites and their properties were compared with those of composites. Structures of homopolymers and composites were clarified using FTIR and UV-visible analysis and bands supporting polymerization were seen from spectra. Thermal properties and crystal structures of samples were investigated by TG/TDA and X-ray diffraction analysis, respectively. The thermal stability of PAn was increased preparing composite with pumice. Surface morphologies of homopolymers and composites were investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM). The conductivity measurements were done in the temperature ranges changing from 25°C to 100°C using four-probe technique and similar behavior was obtained for both homopolymers and composites. The conductivity value of PAn decreased whereas its thermal stability increased in PAn/Pm composite. The composites investigated and synthesized in this work were used as adsorbent in adsorption of Cr(VI). Temperature, pH, time, concentration, adsorbent amount were selected as adsorption parameters and Cr(VI) adsorption onto homopolymers, composites and pumice was investigated. The composites have higher adsorption capacity than pumice. The adsorption of Cr(VI) was also supported with SEM and FTIR analysis. The results of adsorption were fitted to both the Langmuir and Freundlich models and coefficients indicated favorable adsorption of Cr(VI) on the adsorbents.

KEY WORDS: Polyaniline, poly(o-toluidine), poly(2-chloroaniline), pumice, composite, adsorption, Cr(VI) anion.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım problemlerin çözümünde desteğini ve güler yüzünü esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Ayşegül GÖK'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca benden yardımlarını esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Fethiye GÖDE'ye teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi bu çalışmada da desteği ve sabrından dolayı eşime teşekkür ederim.

Numunelerin analiz aşamasında yardımlarından dolayı Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve uygulama Merkezi öğretim görevlilerinden Songül ŞEN' e teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında verdiği emek ve manevi desteği için sevgili Sibel ÇAKICI'ya, bu süreç içerisinde karşılaştığım tüm zorluklarda yanımda olan arkadaşlarıma ve iplik boya ekibine teşekkür ederim.

SDÜ Araştırma Projeleri Yönetim Birimine 0983-YL-05 nolu proje desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Simgeler (Kısaltmalar) Dizini

k	Boltzman sabiti	
σ	İletkenlik	
ε_i	Taşıyıcı üzerindeki yük	
n_i	Yük taşıyıcı türlerin sayısı	
μ_i	Taşıyıcı mobilitesi	
E_a	Aktifleşme enerjisi	
T	Mutlak sıcaklık	
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı	
T_b	Başlangıç bozunma sıcaklığı	
T_s	Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık	
A_s	Adsorpsiyon kapasitesi	
K_b	Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit	
ΔG°	Standart serbest enerji değişimi	
ΔH°	Standart serbest entalpi değişimi	
ΔS°	Standart entropi değişimi	
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetresi	
FTIR	Fourier transform spektroskopisi	
NMP	N-metil pirolidon	
PAn	Polianilin	
P2ClAn	Poli(2-kloranilin)	
POT	Poli(o-toluidin)	
SEM	Taramalı elektron mikroskobu	
TGA	Termogravimetrik analiz	
UV-vis	Ultraviyole görünür bölge	spektroskopisi

Şekiller Dizini

	Sayfa
Şekil 2.1 İletkenlik cetveli	4
Şekil 2.2. a) Zincir üzerinde yükün taşınması	10
b) Zincirler arasında yükün taşınması	
c) Partiküller arasında yükün taşınması	
Şekil 2.3. İletken polimerlerin polimerleşme mekanizması	13
Şekil 2.4. Polianilinin farklı yapıları	15
a) Lökoeemeraldin b) Emeraldin temel yapısı	
c) İletken emeraldin d) Pernigranilin	
Şekil 2.5. N-metilanilinin $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ tuzu kullanılarak kimyasal polimerleşme mekanizması	17
Şekil 2.6. Polianilin oluşmasındaki ilk adım	19
Şekil 2.7. Anilinin yükseltgenmesinde oluşan radikal katyonun kararlı rezonans yapıları	20
Şekil 2.8. Anilinin elektrokimyasal polimerleşme mekanizması	20
Şekil 2.9. Polimer alan etkili bir transistör	24
Şekil2.10. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi	32
Şekil 2.11. Sulu çözeltilere bulunabilecek krom türleri	37
Şekil 2.12. 1×10^{-6} M Konsantrasyonunda, pH 1-14 aralığında bulunabilecek Cr^{+6} türleri	38
Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü .	44
Şekil 4.1. PAn'nın iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi	54

Şekil 4.2.	PAn/Pm'nin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi	55
Şekil 4.3.	Pm, PAn, PAn/Pm'nin FTIR spektrumu	57
Şekil 4.4.	Pm, P2ClAn, P2ClAn/Pm'nin FTIR spektrumu	59
Şekil 4.5.	Pm, POT, POT/Pm'nin FTIR spektrumu	61
Şekil 4.6.	İki aşamada bozunma gösteren PAn'ın TG-DTA eğrisi	67
Şekil 4.7.	İki aşamada bozunma gösteren PAn/Pm'nin TG-DTA eğrisi	67
Şekil 4.8.	Tek aşamada bozunma gösteren Pm'nin TG-DTA eğrisi	68
Şekil 4.9.	Tek aşamada bozunma gösteren POT'nin TG-DTA eğrisi	68
Şekil 4.10.	Tek aşamada bozunma gösteren POT/Pm'nin TG-DTA eğrisi	69
Şekil 4.11.	Tek aşamada bozunma gösteren P2ClAn'ın TG-DTA eğrisi	69
Şekil 4.12.	Tek aşamada bozunma gösteren P2ClAn/Pm'nin TG-DTA eğrisi	70
Şekil 4.13.	Pm'nin SEM mikrografı	72
Şekil 4.14.	PAn'ın SEM mikrografı	73
Şekil 4.15.	PAn/Pm'nin SEM mikrografı	73
Şekil 4.16.	POT'nin SEM mikrografı	74
Şekil 4.17.	POT/Pm'nin SEM mikrografı	74
Şekil 4.18.	P2ClAn'nin SEM mikrografı	75
Şekil 4.19.	P2ClAn/Pm'nin SEM mikrografı	75
Şekil 4.20.	PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi	77
Şekil 4.21.	POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi	78

Şekil 4.22.	P2ClAn, Pm, P2ClAn /Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi	79
Şekil 4.23.	PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	81
Şekil 4.24.	POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	82
Şekil 4.25.	P2ClAn, Pm ve P2ClAn /Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	83
Şekil 4.26.	PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI)adsorpsiyonuna zamanın etkisi	84
Şekil 4.27.	POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna zamanın etkisi.....	85
Şekil 4.28.	P2ClAn, Pm ve P2ClAn /Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna zamanın etkisi	86
Şekil 4.29.	PAn, Pm vePAn/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna derişimin etkisi	87
Şekil 4.30.	POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna derişimin etkisi	88
Şekil 4.31.	P2ClAn, Pm ve P2ClAn /Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna derişimin etkisi	89
Şekil 4.32.	PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	91
Şekil 4.33.	POT, Pm, POT/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	92
Şekil 4.34.	P2ClAn, Pm ve P2ClAn /Pm 'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	93
Şekil 4.35.	Pm, PAn, PAn/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR spektrumu	95
Şekil 4.36.	Pm, POT, POT/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR spektrumu	97

Şekil 4.37.	Pm, P2ClAn, P2ClAn/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR spektrumu	99
Şekil 4.38.	Pm' nin SEM mikrografi	105
Şekil 4.39.	Pm' nin Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra SEM mikrografi	105
Şekil 4.40.	PAn'in SEM mikrografi	106
Şekil 4.41.	PAn'in Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra SEM mikrografi	106
Şekil 4.42.	PAn/Pm'nin SEM mikrografi	107
Şekil 4.43.	PAn/Pm'nin Cr/(VI) adsorpsiyonundan sonra SEM mikrografi	107
Şekil 4.44.	POT'nin SEM mikrografi	108
Şekil 4.45.	POT'nin Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra SEM mikrografi	108
Şekil 4.46.	POT/Pm'nin SEM mikrografi	109
Şekil 4.47.	POT/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra SEM mikrografi	109
Şekil 4.48.	P2ClAn'nin SEM mikrografi	110
Şekil 4.49.	P2ClAn'nin Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra SEM mikrografi	110
Şekil 4.50.	P2ClAn/Pm'nin SEM mikrografi	111
Şekil 4.51.	P2ClAn/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan sonra SEM mikrografi	111
Şekil 4.52.	PAn'in toz X-ışınımı kırınım eğrisi	113
Şekil 4.53.	Pm'nin toz X-ışınımı kırınım eğrisi.....	114
Şekil 4.54.	PAn/Pm'nin toz X-ışınımı kırınım eğrisi	115

Çizelgeler Dizini

Çizelge 2.1.	Doping edilmiş bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri	7
Çizelge 2.2.	Soliton, polaron ve bipolaronların özellikleri	8
Çizelge 4.1.	PAn, Pm ve PAn/Pm'nin maksimum absorbands dalga boyları	63
Çizelge 4.2.	P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin maksimum absorbands dalga boyları	64
Çizelge 4.3.	POT, Pm ve POT/Pm'nin maksimum absorbands dalga boyları	64
Çizelge 4.4.	Pm, PAn, POT, P2ClAn ve kompozitlerinin termal analiz sonuçları	65
Çizelge 4.5	Cr(VI) adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri	90
Çizelge 4.6.	PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra gözlenen maksimum absorbands dalga boyları	100
Çizelge 4.7.	POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra gözlenen maksimum absorbands dalga boyları	101
Çizelge 4.8.	P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra gözlenen maksimum absorbands dalga boyları	102

1. GİRİŞ

Son yıllarda, polimerlerin kullanım alanlarının artması, polimer bilim ve teknolojisindeki çalışmalara hız kazandırmış ve bilim adamları yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Bunlar içerisinde iletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardandır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle pek çok iletken polimer sentezlenmiştir (Randriamahazaka vd., 2005).

İletken polimerlerin kompozitleri veya blendleri hazırlanarak daha işlenebilir polimerler elde edilmektedir. İletken polimerler günümüzde bilimsel çalışmalarda, şarj olabilen pil yapımında (Rahmanifar vd., 2004), sensör yapımlarında (Luo vd., 2005), diyot (Pan vd., 2005), transistör ve mikroelettronik aletlerde (Chen vd., 1996; Topart ve Hourquebie, 1999; Athawale vd., 2005), modifiye elektrot yapımlarında, elektronik gösterge panolarında (Athawale vd., 2005) ve biyokimyasal analizlerde (Ayad vd., 2003) oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

İletken polimerlerin iletkenliklerini, mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için farklı yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden birisi iletken polimerlerin kopolimerlerini (Hu vd., 2005) veya kompozitlerini (Bliznyuk vd., 2005) hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği kimyasal yöntemlerdir. Başka bir yöntem ise plastikleştirici rolü oynayan uygun bir dopant ile iletken polimerlerin blendlerini (Randriamahazaka vd., 2005) hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği fiziksel yöntemlerdir (Gupta ve Singh, 2005).

Son yıllarda organik-inorganik hibrit materyaller yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Konjuge polimerlerin kompozitleri bireysel olarak özellikleri birleştirdiğinden dolayı potansiyel bir ilgiye sahiptir. İletken polimerler arasında Polianilin (PAn) kararlı elektriksel, optik, elektrokimyasal özelliklerinden dolayı en çok çalışılanlardan biridir (Wang ve Tan, 2005; Hu vd., 2005). PAn kompozitlerinin sentezi birçok araştırmacı tarafından farklı maddeler (montmorillonit (Ray ve Okamoto, 2003),

SiO_2 (Ballav ve Biswas, 2006) Al_2O_3 , kil, kırmızı çamur (Gök ve Oğuz, 2006) (Maity ve Biswas, 2003; 2004) ve MnO_2 (Biswas vd., 1999) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

PAn/montmorillonit kompoziti Yang ve arkadaşları tarafından elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir ve bu kompozitin fiziksel özellikleri ve yapısal değişimleri Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Chen ve Yang, 2003).

Son zamanlarda, zeolit ile PAn kompozitleri sentezlenmiş ve elektronik cihazlarda kullanımı geliştirilmiştir. Chuapredit ve arkadaşları sentezledikleri PAn/zeolit-LTA kompozitinin CO sensörü olarak kullanımını geliştirmişlerdir (Shuapredit vd., 2005).

Yapılan literatür çalışmamıza dayanarak, çalışmamızda PAn'ın, ülkemizin doğal ve bol kaynağı olan kil yapısındaki pomza ile kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Volkanik bir kaya olan pomza kil yapısına sahip olup birçok amaçla farklı alanlarda uygulama bulmaktadır (Akbal, 2005). Bu çalışmada pomzanın, iletken polimer yapısına katkısı planlanmıştır.

İletken polimer olarak Polianilin (PAn), Poli(o-toluidin) (POT) ve Poli(2-kloranilin) (P2ClAn) seçilmiştir. Anilin yapısına süstitütüe olan elektron itici ($-\text{CH}_3$) ve elektron çekici ($-\text{Cl}$) gruplar bağlanarak elde edilen POT/Pm ve P2ClAn/Pm kompozitlerinin özellikleri PAn/Pm kompoziti ile karşılaştırıldı.

Çalışmamızda, sentezlediğimiz kompozitler zehirli bir endüstriyel atık olan Cr(VI) 'nın uzaklaştırılmasında pomzanın kullanılabilmesi için, pomzanın adsorpsiyon özelliklerini iyileştirmek amacı ile de kullanılarak bu alanda da bir katkı sağladığına inanıyoruz.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir.

İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Buna göre elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler. Elektronların ise bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir.

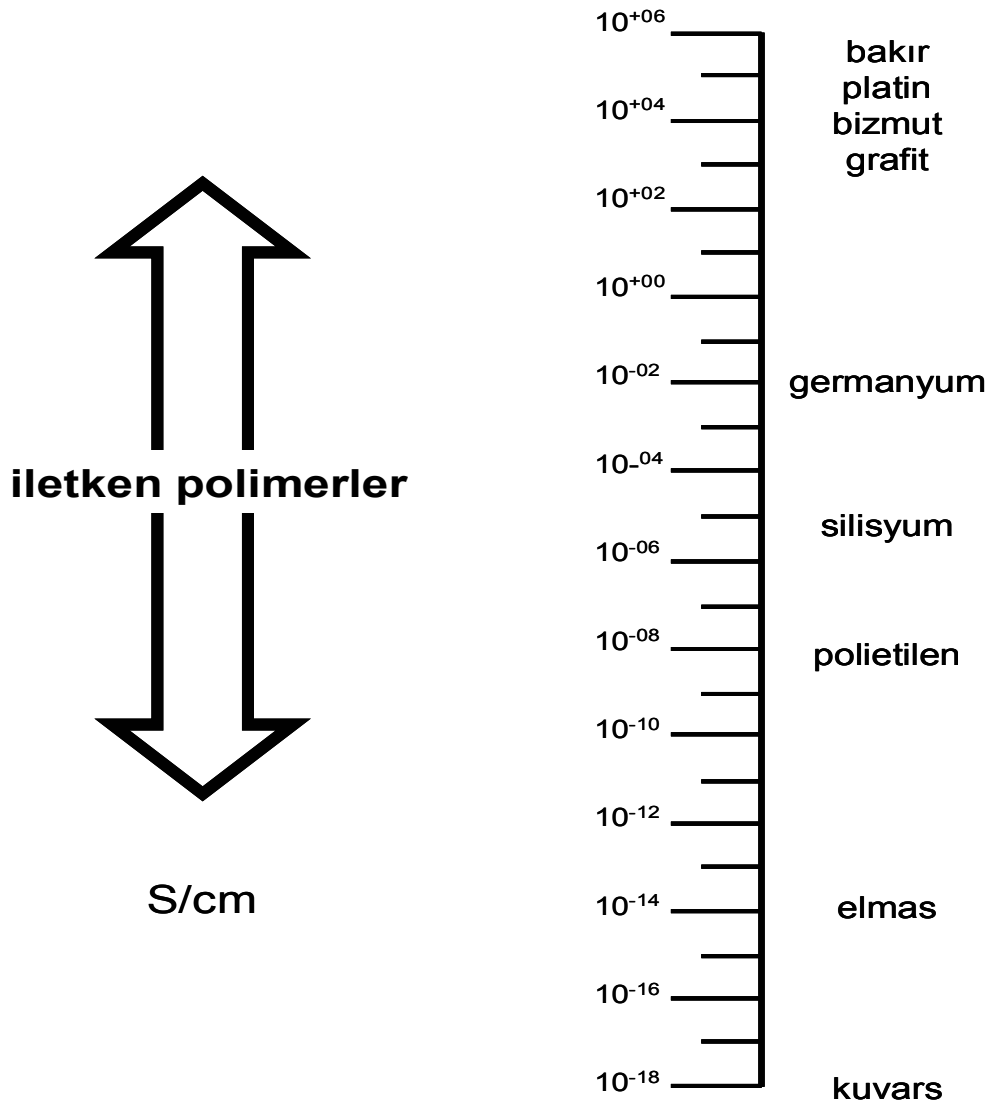
Her enerji düzeyinin kendine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Yalıtkanlarda bu enerji düzeyleri tam boş veya tam dolu olduğundan iletkenlik sağlanamazken, metallerde bu seviyeler tam boş veya tam dolu olmadığı için iletkenlik gözlenmektedir.

Elektron içeren en yüksek enerji düzeyine değerlik (valans) düzeyi ve bunun üstündeki boş enerji düzeyine ise iletkenlik düzeyi denir. Bu iki enerji düzeyi arasındaki geçişi sağlamak için gerekli enerjiye band eşik enerjisi adı verilmektedir. Eğer bir madde de enerji bandlarının biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise elektronlar iletkenlik bandına geçebilmek için yeterli enerjiye sahip olmadıklarından madde yalıtkandır. Yarı iletkenlerde ise band eşik enerjisi yalıtkanlardan daha küçük olduğundan, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik düzeyine geçebilirler ve band içerisinde hareket ederek iletkenliği sağlarlar.

Metallerde ise değerlik düzeyi ile bunun üstündeki boş enerji düzeyi üst üste gelip elektronlar kolayca hareket edebileceğinden iletkenlik sağlanmış olur. Buna göre bazı polimerler metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptir. Bu polimerlere iletken polimerler denir. Fotokimyasal yöntemle elde edilen polimerlere fotoiletken polimerler denir ve bu polimerlerde iletkenlik fotokimyasal yöntemle

gerçekleşmektedir. Polikonjuge polimerler normal hallerinde yalıtkandırlar ve yükseltgen veya indirgen madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallerle yarışacak düzeyde iletken polimerler elde edilir (Randriamahazaka vd., 2005).

Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ile $1,0 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ aralığında değişir (Seanor, 1982). Şekil 2.1'deki iletkenlik cetvelinde çeşitli maddelerle birlikte iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. İletkenlik cetveli (Roth ve Graupner, 1993)

Yarı iletkenler ile konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, akımın; zamana, sıcaklığa, dış atmosfere ve potansiyele bağlı bir fonksiyonu olarak verilir. Elektriksel iletkenlik, sıcaklıkla üstel olarak değişimin gözlendiği Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$$

Bu eşitlikte, σ : İletkenlik ($S\ cm^{-1}$), σ_0 : Sabit, E_a : Aktifleşme enerjisidir ve bu bu enerjideki değişiklikler polimerlerde camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir. k : Boltzman sabiti, T : Mutlak sıcaklıktır.

Elektriksel iletkenlik (σ), aynı zamanda yük taşıyıcı türlerin sayısı (n_i), her bir taşıyıcının üzerindeki yük (ϵ_i) ve taşıyıcının mobilitesi (μ_i) ile de doğru orantılıdır. Bu ifade;

$$\sigma = \sum \mu_i \cdot n_i \cdot \epsilon_i$$

eşitliği ile verilir.

2.2. İletken Polimer Hazırlanmasında Doping İşlemi

Doping yapma işlemi, iletken polimerler hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltgemek ile gerçekleştirilir (Trung vd., 2005).

Polimerler aşağıdaki tekniklerle doplanabilirler (Bernasik vd., 2005):

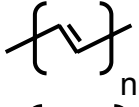
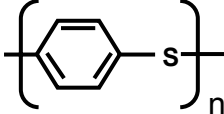
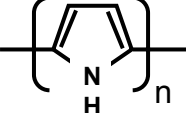
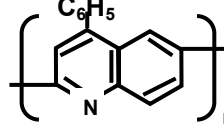
1. Gaz fazında doping,
2. Çözelti ortamında doping,
3. Elektrokimyasal doping,
4. Radyasyon kaynaklı doping,
5. İyon değişimi dopingi.

Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında doping işleminde, polimerler vakum altında dopantın buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında doping işlemi ise; doping maddesinin çözünbildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir.

Doping yoluyla iletkenliğin sağlanabilmesi şu şekilde açıklanabilir: Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere **p-türü doping**, indirgenmeye karşılık olmak üzere **n-türü doping** olarak isimlendirilir. Doping işlemi sırasında doping moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar.

Doping yapıcı maddeler veya dopantlar ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler (Randriamahazaka vd., 2005). Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Örneğin, poliasetilen perklorik asitle doplandığı zaman su ve oksijene karşı dayanıklıdır. Benzer şekilde sodyum florürle doplu poliasetilenin elektrokimyasal dopingi oksijene karşı onu daha dayanıklı yapar. Poli(3-metiltiyofen) SO_3CF_3^- ile doplandığı zaman atmosferik şartlarda kararlılığı daha da artar (Cambra vd., 2003). İletken polimerlerin kararlılığı benzokinon, azobisizobütironitril gibi antioksidantlarla veya iyon aşılama ile artırılabilir. Çizelge 2.1’ de çeşitli kimyasal maddelerle doping edilmiş bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir.

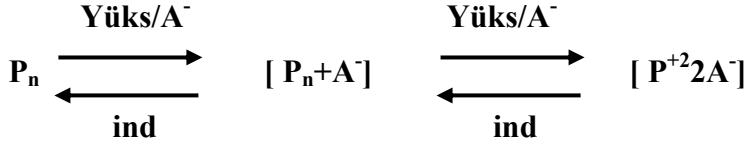
Çizelge 2.1. Doping edilmiş bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri

Polimer	Yapısal formülü	Doping	İletkenliği (Scm ⁻¹)
Poliasetilen		(I ₂ , Br ₂ Li, AsF ₅ , Na)	10 ⁴
Poli-p-fenilen		(AsF ₅ , Li, K)	10 ³
Poli-fenilensülfür		(AsF ₅)	1
Polipirol		(BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻)	500-7,5X10 ³
Politiyofen		(BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , FeCl ₄ ⁻)	10 ³
Poli(fenil-kinolin)		(Sodyum naftalür)	50

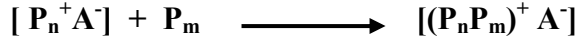
2.2.1. Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları

Polimerlerin iletkenlikleri yükseltgen/indirgen süstitüentlerle veya elektron alıcı/verici radikallerle doping yapılarak birkaç kat artırılabilir (Cataldo ve Maltese, 2002; Anunziata vd., 2005). Bir polimerin doping edilmesi, polimerin kimyasal yöntemle uygun bir reaktif kullanılarak tuzunun hazırlanması ile veya elektrokimyasal yöntemle potansiyel uygulayarak katyon ve anyonlarını oluşturmak suretiyle olur.

Yükseltgenme reaksiyonu genellikle şu şekilde gösterilebilir (Sarı B., 1998);



Burada P_n : Polimer zincirinin bir kısmını, P_m : polimeri gösterir. Buna göre ilk basamak, polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu, ikinci basamak ise ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon veya dianyonun oluşturduğu bipolaron oluşumu gösterir. Ayrıca; ilk redoks reaksiyonundan sonra polimerin yüklü veya nötral kısımları arasında bir yük transfer kompleksleri oluşabilir.



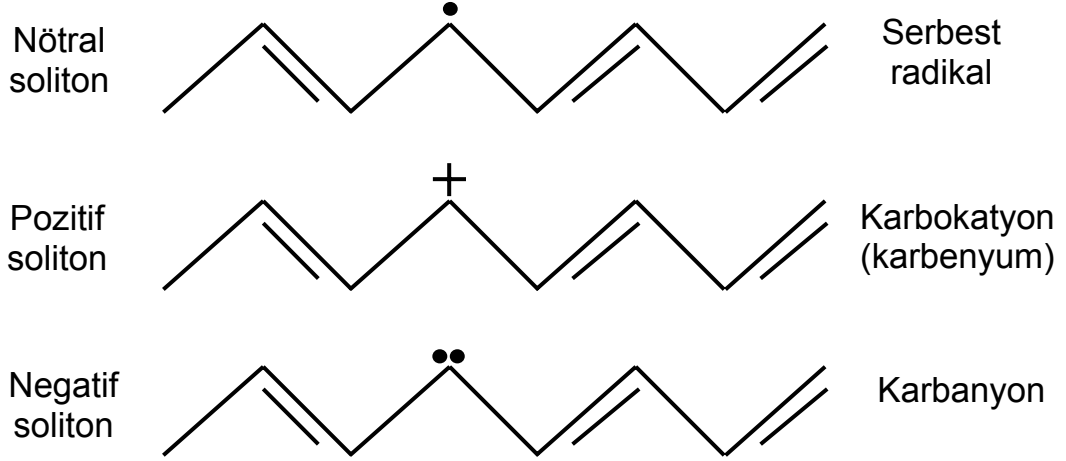
Polimerlerde doping sonucu değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanarak, polimerin doping yapma yoluyla iletkenliği artırılabilir (Khanna vd., 2005). Amonyak gazına maruz bırakılan polimerik bir filmin iletkenliği yaklaşık $1,0 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ artmıştır. Polimerin iskelet yapısına doping yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda bir değişme sağlar. Bu değişme ile üç yük boşluklarından birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak söylenir (Rajapakse vd., 2005). Çizelge 2.2’de soliton, polaron ve bipolaronların yük ve spin özellikleri verilmektedir.

Çizelge 2.2. Soliton, polaron ve bipolaronların özellikleri

Yapı	Spin	Yük
Soliton	nötral 1/2	0
Soliton	yüklü 0	+e veya -e
Polaron	yüklü 1/2	+e veya -e
Bipolaron	yüklü 0	+2e veya -2e

Poliasetilenin kontrollü doping işlemi ile yapıdan bir elektron koparılır ve nötral veya yüklü bir soliton oluşturulur. Oluşan soliton yapılar içinde, farklı monomer birimleri

üzerindeki yük dağılımı karbenyum (karbokasyon) kararlı kılar. Benzer şekilde negatif bir solitonda, polimeri verici bir molekül ile veya n-doping maddesi ile muamele ederek orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilave edilmesi ile oluşur.



Yüksek doping oranlarında soliton bölgeleri üst üste binme ve yeni orta enerji bandları oluşturma eğilimindedir. Bu yeni enerji bandları, değerlik ve iletkenlik bandları ile birleşerek yük odacıkları oluştururlar ve oldukça fazla bir elektron akışına izin verirler.

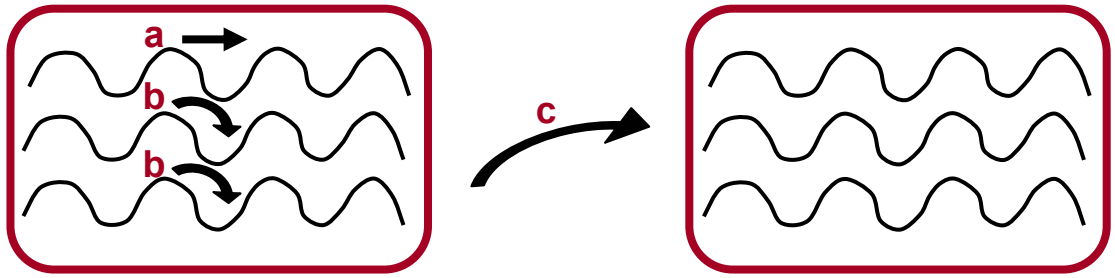
Band modeline göre iletkenlik, bir yük taşıyıcının çok sayıda yük odacığı boyunca yol alması ve herhangi bir yük odacığı üzerinde kalma süresinin az olması ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte bir yük taşıyıcı engellenebilir ve yeni bir denge durumu oluşturmak ve polarize olmak için belli bir noktaya doğru ilerleyebilir. Bu deforme olmuş yapı ile yük taşıyıcıya “polaron” veya “radikal katyon” denilir. Solitonların aksine polaronlar ilk enerji engeli yenilmedikçe hareket edemezler. Bu sebeple atlama (hopping) hareketi yapabilirler. Bu durumda izole edilmiş bir yük taşıyıcı polaron oluşturulur. Bu yüklerin bir çiftine “bipolaron” denilir. Bipolaronlar iki radikalın birleşerek yeni bir π bağı oluşturmaları ile meydana gelirler. Polaronlara göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır.

2.3. Atlama (hopping) Olayı

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Buna atlama (hopping) denilmektedir (Wang vd., 1992).

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır:

- a) Kristal bir yapıda zincir üzerinde
- b) Kristal bir yapıda zincirden zincire
- c) Amorf bir bölgede zincirden zincire



Şekil 2.2. a) Zincir üzerinde yükün taşınması

b) Zincirler arasında yükün taşınması

c) Partiküller arasında yükün taşınması

Buradan yola çıkılarak ve konjuge sistemlerden biraz taviz verilerek yukarıda bahsedilen hopping olgusunun artırılmasına çalışılmaktadır. Bu ise, son yıllarda aşı ve karışım türü polimerlerin ele alınmasına yol açmıştır.

2.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler aşağıdaki tekniklerle sentezlenebilirler:

1. Kimyasal polimerleşme
2. Elektrokimyasal polimerleşme
3. Fotokimyasal polimerleşme

4. Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme
3. Emülsiyon polimerleşmesi
4. Katı-hal polimerleşmesi
5. Plazma polimerleşmesi
8. Piroliz

Kimyasal polimerleşme; diğer iletken polimer sentez yöntemleri arasında daha fazla polimer elde edildiği için kullanışlı bir metottur. Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücünde çözülerek (Bereket vd., 2005), katalizör eşliğinde, bir yükseltgenme ve indirgenme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak polimer sentezlenir. Kimyasal yöntemde uygun doping maddesi ve katalizör kullanılması önemlidir. Örneğin polianilin farklı tuzlar $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{KIO}_3, \text{FeCl}_3, \text{KMnO}_4]$ kullanılarak sentezlendiğinde, elde edilen polimerlerin farklı özelliklere sahip olduğu görülmüştür (Cao vd., 1989). Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir.

Elektrokimyasal yöntemle polimer sentezi yapılırken, monomer uygun bir çözücü ve destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda, elektrolit yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilmektedir. Polimerleşme hücresi genellikle, çalışma, karşı ve referans elektrotlardan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir. Hücre içine konulan sulu ve susuz oramdaki monomer çözeltisinin, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile uygun bir voltamagramı alınarak sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşmesi gerçekleştirilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü olarak, destek elektrolit veya elektrotların reaksiyon vermemesidir. Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal katyon zinciri büyümekte ve bunlar da iletken polimer zincirlerini oluşturmaktadır (Borole vd., 2002).

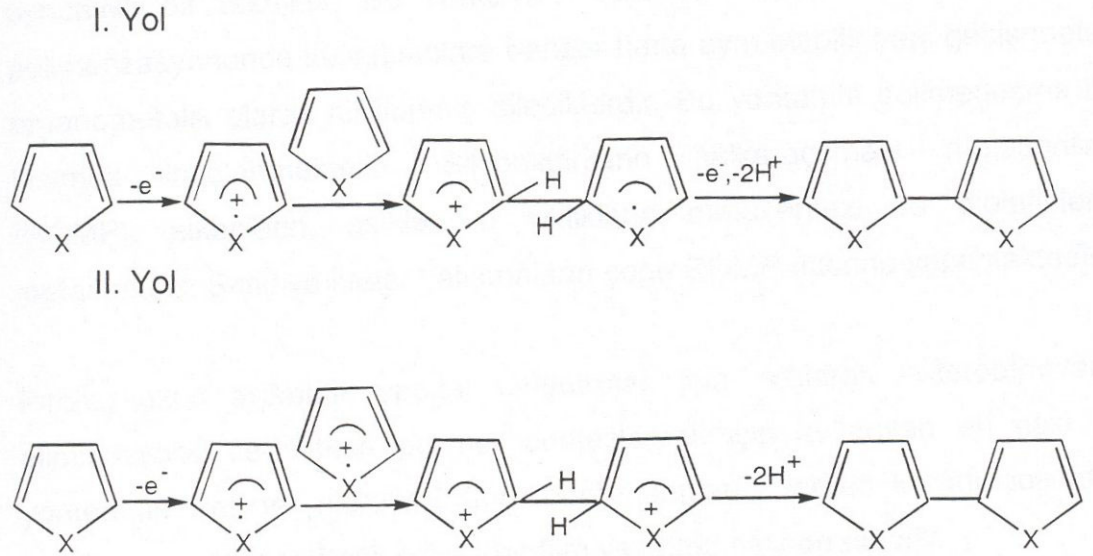
Fotokimyasal polimerleşme, güneş ışığında gerçekleşmektedir. Bu teknik, fotobaşlatıcılarla polimerizasyon reaksiyonunun başlatılmasına dayanır (Yağcı vd., 2005).

Plazma polimerleşmesi oldukça ince, düzgün tabakaların (50-100 Å) hazırlanması için kullanılan bir tekniktir. Elektrik deşarjı düşük sıcaklıkta “soğuk” plazma yaratmak için kullanılmaktadır. Bu tekniğin avantajı dönüşümlü kaplama için farklı adımların elimine edilmesidir.

Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme işleminde, monomerdeki tüm çift bağların polimerde kaldığı diğer tüm polimerizasyonlardan farklılığı ile ayrıcalıklı bir tekniktir. Bu yöntemle polimerleşme üç kısımda gerçekleşirken, kullanılan katalizörler Ziegler-Natta polimerizasyonunda kullanılanlara benzer geçiş metali organometalik olarak alkillenmiş bileşiklerdir.

Piroliz, uzun aromatik yapılar oluşturmak için polimer ısıtılarak heteroatomların eliminasyonu ile iletken polimer sentezlemek için kullanılan bir yöntemdir.

İletken polimerlerin sentezi polimerlerin sentezi gibi gerçekleştirilmektedir. Başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarını içermektedir. Başlama reaksiyonu, monomerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucunda radikal katyonun oluşması ile gerçekleşmektedir. Büyüme basamağı, monomer katyonlarının çiftlenme reaksiyonu ile zincir, zincir üzerindeki reaktif merkezlerde de zincir büyümesi gerçekleşmektedir. Sonlanma reaksiyonu ise monomer radikallerinin ve zincirler üzerindeki aktif merkezlerinin çiftleşmesi ile gerçekleşir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. İletken polimerlerin polimerleşme mekanizması

2.5. Polianilin ve Türevlerinin Sentezi

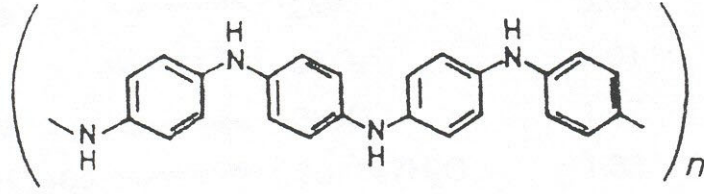
Son yıllarda PAn kuvvetli iletkenlik, düşük maliyet, iyi elektriksel özellikler, ısı ve çevresel faktörler karşısındaki kararlı yapısı (Wang ve Tan, 2005) ayrıca elektrokromik cihazlar, şarj edilebilen piller (Hu vd., 2005), biyokimyasal kapasitörler (Wang ve Tan, 2005) ve sensörler (Jang vd., 2005) gibi pek çok endüstride sahip olduğu kullanım alanıyla ilgi çeken bir polimer haline gelmiştir (Gupta ve Singh, 2005). Anilin ve türevlerinden kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezi yapılmaktadır (Khanna vd., 2005; Randriamahazaka vd., 2005).

2.5.1. Kimyasal Polimerleşme

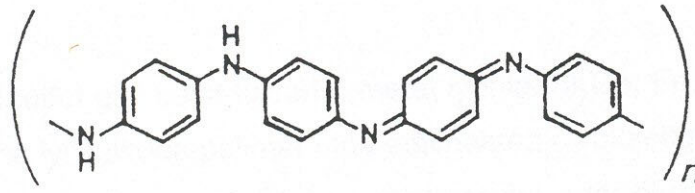
Kimyasal polimerleşmede yükseltgenme çözelti içindeki kimyasal bir tuz ile sağlanır. Sentezlenen polimerlerin özellikleri kaplama işleminde kullanılan çözücüye bağlıdır ve çözücüye bağlı olarak daha yüksek ve daha düşük iletkenliğe sahip polimerler sentezlenebilir. Ayrıca çözücünün özellikleri dışında polimerleşme sıcaklığının da polianilin fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisi vardır (Trchova vd., 2005). Sentez için tercih edilen yükseltgen amonyum persülfattır.

Anilinin amonyumperoksidisülfat, potasyum iyodat, potasyum dikromat, demir-III-klorür gibi yükseltgenlerle ve hidroklorik, sülfürik, nitrit ve perklorik asit gibi sulu asitlerle reaksiyonu sonucunda iletkenlikleri 20 Scm^{-1} 'e kadar çıkan pek çok PAn sentezlenmiştir (Khanna vd., 2006).

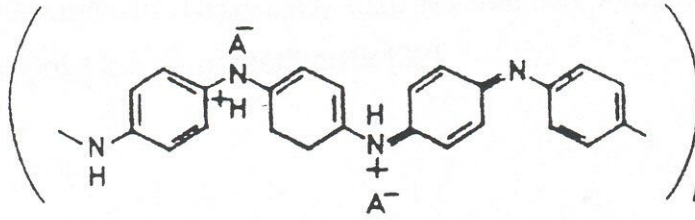
Yapılan çalışmalar sonucunda anilinin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürün para pozisyonunda kinon-imin türünde, doğrusal oktamerik bir yapıda olduğu görülmüştür (Ayad vd., 2003; Bernasik vd., 2005). Temel tetramerik yapı lökemeraldin olup, dört ayrı yükseltgenme yapısı göstermektedir (Krishna vd., 2005) (Şekil 2.4). Bunlardan protoemeraldin, emeraldin ve nigranilin yarı yükseltgenmiş halleri karakterize eder. Lökoemeraldin tamamen indirgenmiş PAn'i pernigranilin ise tamamen yükseltgenmiş PAn' i temsil eder (Ayad vd., 2003; Wang ve Tan, 2005).



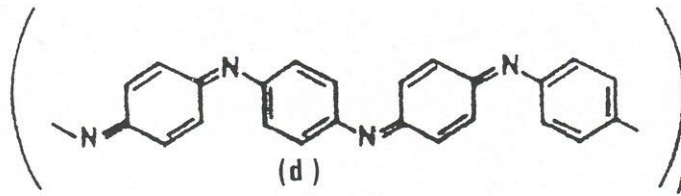
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 2.4. Polianilinin farklı yapıları

a) Lökoeemeraldin

b) Emeraldin temel yapısı

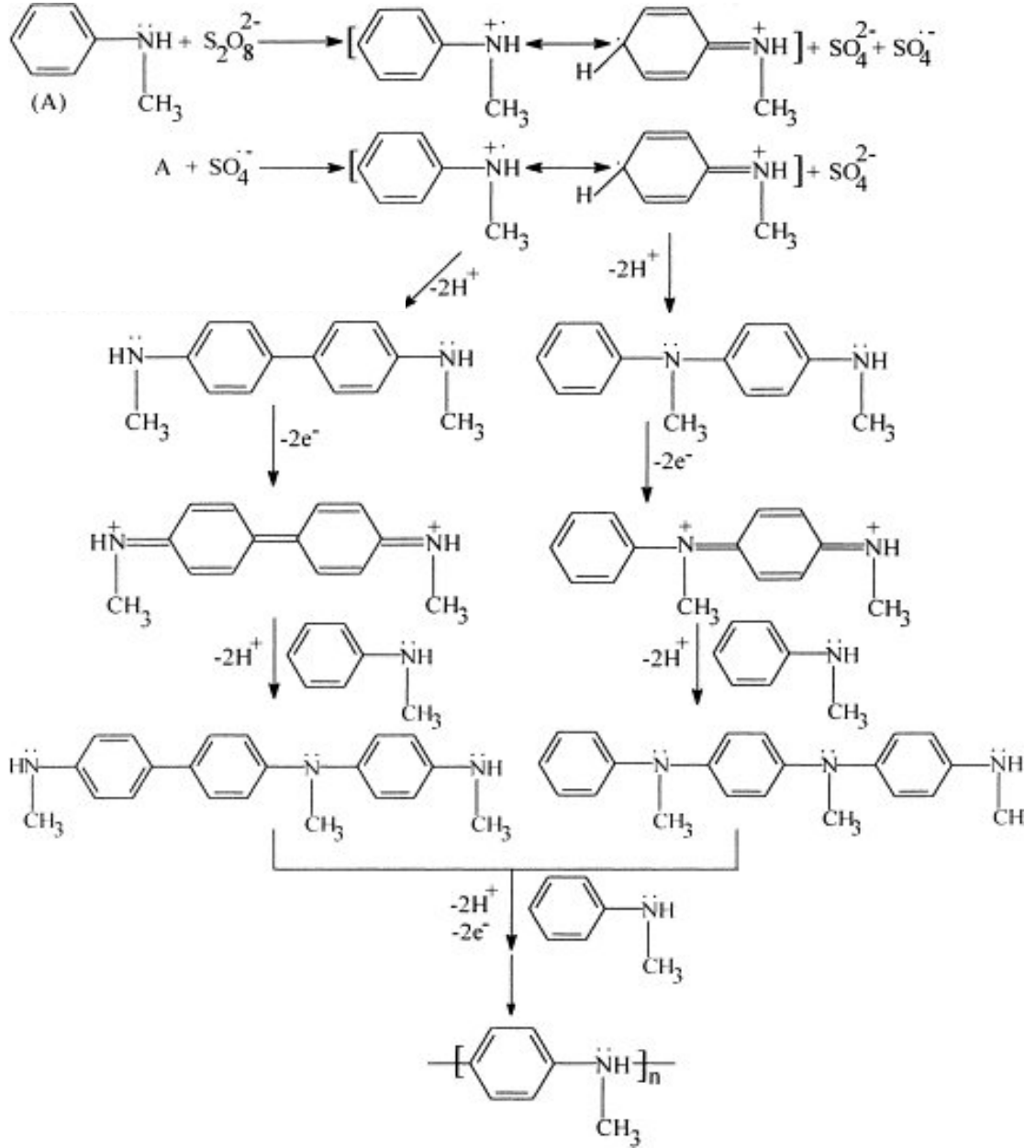
c) İletken emeraldin

d) Pernigranilin

Anilin asidik şartlar altında (pH=1-3) farklı tuzlar kullanılarak, kimyasal yöntemle polimerleştirilebilirler (Krishna vd., 2005). Aşağıda anilin polimerleşmesinde kullanılan bazı tuzların standart elektrod potansiyelleri verilmiştir.

<u>Reaksiyon</u>		<u>E°(V)</u>
$F_{2(g)} + 2H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2HF$ 3,06
$S_2O_8^{2-} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2SO_4^{-2}$ 2,01
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2H_2O$ 1,77
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	$\rightleftharpoons$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$ 1,33
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^-$	$\rightleftharpoons$	$2I_2 + 3H_2O$ 1,09

Amonyum persülfat gibi basit tuzlarla, metal iyonlarını (Ce, Fe, Mn, Co) içeren tuzlardan daha iyi kalitede polimer elde edilmektedir. Yükseltgen tuzun görevi, ortamda bulunan ürünlerle güçlü bir koordinasyon bağı oluşturmada, anilin molekülünden bir proton koparmaktır (Li vd., 2005). Ortamın pH'ı polianilin oluşumu lehinedir. N-metilanilin (NH₄)₂S₂O₈ tuzu kullanılarak kimyasal polimerleşme mekanizması Şekil 2.5'de verilmektedir (Siakumar vd., 2002).



Şekil 2.5. N-metilanilinin $(NH_4)_2S_2O_8$ tuzu kullanılarak kimyasal polimerleşme mekanizması

PAn sentezinde elde edilen ürünlerden tamamen indirgenmiş yapıdaki amin ve tamamen yükseltgenmiş yapıdaki imin türlerinin yalıtkan özellik gösterdiği belirtilmiştir (Trychova vd., 2006).

Matveeva tarafından da kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle sentezlenen PAn'ın üç temel yapısı olan lökoemeraldin ve pernigralinin doping olmamış, temel yapılarının yalıtkan olduğu belirtilmiştir (Trychova vd., 2006). Başka bir çalışmada analitik saflıkta sentezlenen ve yalıtkan özellik gösteren emeraldin temel yapısındaki PAn ($\sigma=1,0 \times 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$), sulu asitlerle muamele edilmiş ve Şekil 2.4'de gösterilen iletken emeraldin tuzları sentezlenmiş, iletkenliğinin de 10 Scm^{-1} 'e kadar arttığı görülmüştür (Epstein vd., 1987).

Polianilinin en büyük dezavantajı, organik çözücülerdeki çözünürlüğünün az olması (Ballav ve Biswas, 2006; Khanna vd., 2006) nedeniyle uygulama alanlarının sınırlı olmasıdır. Polianilinin çözünürlüğünü arttırmak için kullanılan bir yöntem, anilin çekirdeğindeki bir veya daha fazla hidrojenin, bir alkil, alkoksi veya bir amino grubu ile süstitüsyonunu gerçekleştirmektir. Polialkilanilinlerin sentezi bu süstitüentlerin elektron verici etkilerini artırdığından dolayı, yük taşıyıcıların kararlılıklarını da artırır (Cataldo ve Maltese, 2002). Manohar ve arkadaşları doping edilmiş ve $1,0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ iletkenliğe sahip olan siyah-yeşil renkli N-metilanilinin polimerleşmesini gerçekleştirdiler (Manohar vd., 1989). Daha sonra bu araştırmacılar anilinle beraber süstitüe anilinlerin kütlece 1:1 kopolimerlerini sentezleyerek, iletkenliklerinin $1,0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 'e yükseldiğini belirlemişlerdir.

Başka bir çalışmada süstitüe polianilinlerin kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşmesi üzerine yoğun araştırmalar yapılmış ve kimyasal sentez ürünü polimerin daha yüksek molekül kütlesine sahip olduğu görülmüştür (Dao vd., 1989). Daha ileri çalışmalar göstermiştir ki orto-fenil, flor, klor, nitro, meta-metoksi gibi süstitüentlerin varlığında elektrod yüzeyinde hiç bir polimer film oluşmazken orto-metil, metoksi, etil, amino, meta-metil, etil ve para süstitüe fenil varlığında elektrokimyasal film oluşmaktadır (Bissessur ve White, 2005).

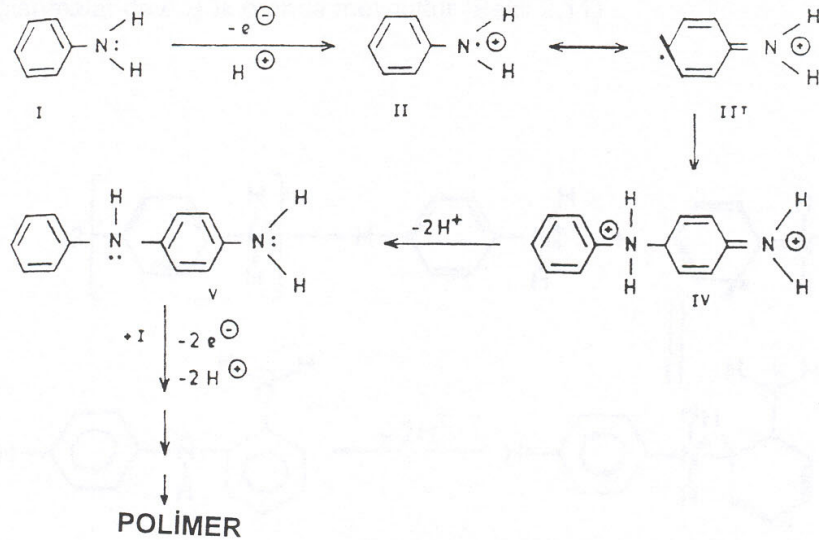
2.5.2. Elektrokimyasal Polimerleşme

Elektrokimyasal yöntemle PAn sentezlemek için, çalışma, karşı ve referans elektrod olmak üzere üç elektrodlu sistemlerden yararlanılmış; anilinin anodik

yükseltgenmesi ile Pt, Au, Cu, Pd, karbon ve grafit (Tsakova vd., 2001) gibi maddelerden yapılmış olan inert elektrodlar üzerinde polimeri elde edilmiştir (Trung vd., 2005). Çalışma elektrodu olarak Ag ve Al, anilinden daha hızlı oksitlendiği için inert elektrod olarak tercih edilmezler

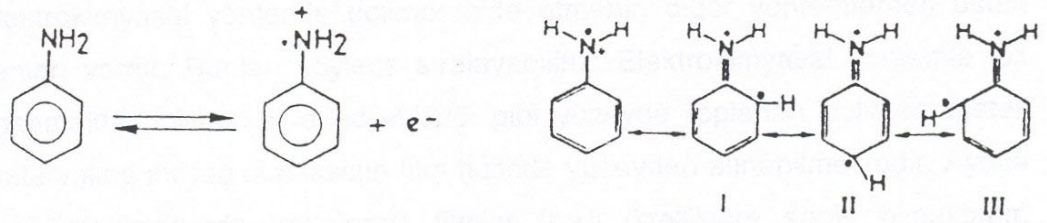
Anilinin elektrokimyasal polimerleşmesi daha düzenli ve ince bir film halinde polimer elde etmek için tercih edilen bir metottur (Travas-Sejdic vd., 2005). Anilinin iletken polimeri güçlü asidik ortamlarda elde edilmektedir. Çünkü anilinin monomeri yalnız asidik şartlarda çözünür ve polianilinin iletken şekli sadece asidik şartlar altında oluşmaktadır (Pan vd., 2005).

Anilinin elektrokimyasal polimerleşme mekanizmasında ilk basamak radikal katyon oluşumudur ve pH'dan bağımsız olarak gerçekleşir (Genies vd., 1990).



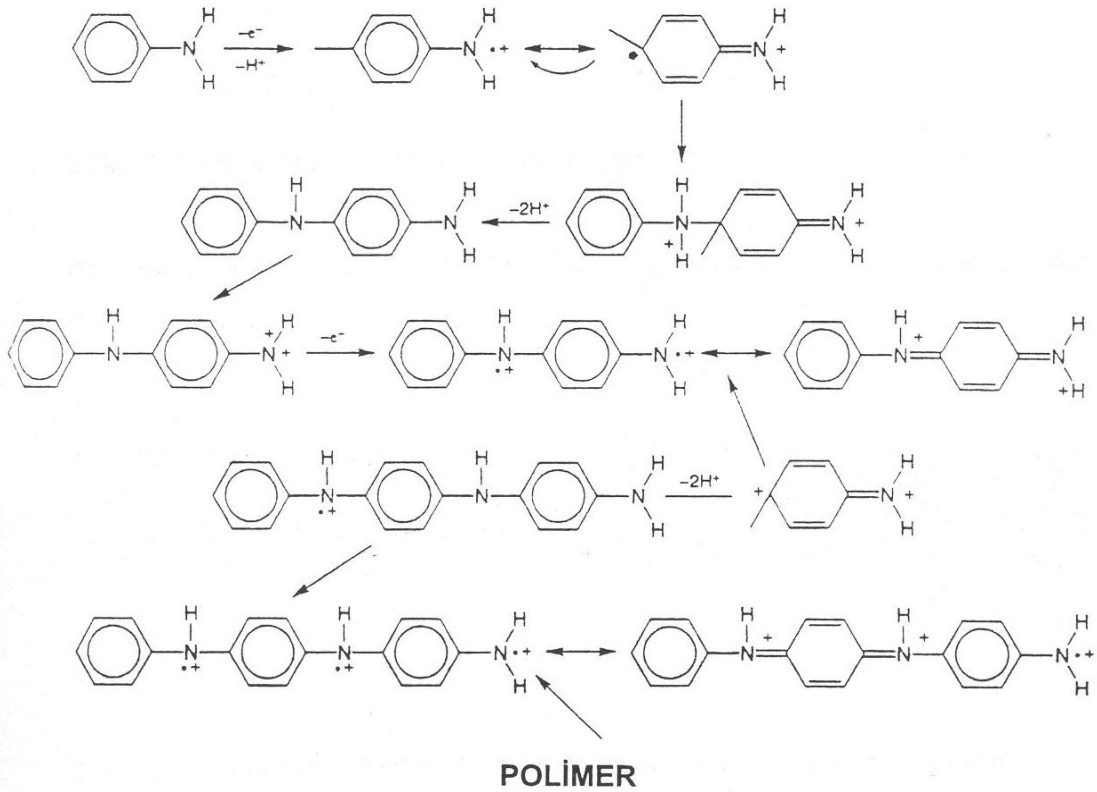
Şekil 2.6. Polianilin oluşmasındaki ilk adım

Bu radikal katyon Şekil 2.7'de gösterildiği gibi kararlı rezonans yapıları göstermektedir.



Şekil 2.7. Anilinin yükseltgenmesinde oluşan radikal katyonun kararlı rezonans yapıları

Oluşan radikal katyonda hızlı bir elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal reaksiyonlarla para pozisyonundan büyüyen zincirlerle polimeri oluşturur (Ma vd., 2005). Oluşan radikal katyonlar üzerinden zincirin büyümesi ve polimerleşme mekanizması da Şekil 2.8’de görülmektedir.



Şekil 2.8. Anilinin elektrokimyasal polimerleşme mekanizması

Elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmenin diğer yöntemlerden üstün yanları vardır. Elektrokimyasal yöntemle tek basamakta polimer elde edilebildiği gibi yüzeyde toplanan polimer destek materyaline ihtiyaç olmaksızın film halinde yüzeyden alınabilmektedir (Bereket vd., 2005). Ayrıca farklı elektrolitlerde hazırlanan filmler farklı özelliklere sahip olmaktadır. Kimyasal yöntemle PAn sentezi daha kolay bir yöntem gibi gözükse de iletkenlik ve elektrokimyasal aktivite açısından elektrokimyasal yöntemle sentez daha uygun görülmektedir (Akbal, 2005).

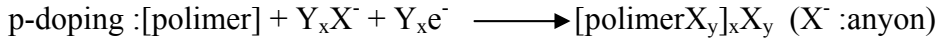
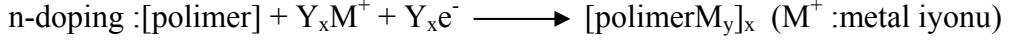
2.6. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler üzerine yapılan çalışmalar, modern bilimin önemli bir parçası olmaktadır. İletken polimerler yalıtkan polimerlerle birlikte kullanılarak teknolojiye birçok uygulama alanı bulmuştur. Bunlardan başlıcaları şunlardır:

- ✓ Şarj olabilen pil yapımlarında
- ✓ pH sensörlerinde
- ✓ Gaz sensörlerinde
- ✓ Biyosensörlerde
- ✓ Elektronik aletlerde
- ✓ Fotoelektrokimyasal hücrelerde
- ✓ Elektrokromik aletlerde
- ✓ İyon seçici elektrot yapımlarında
- ✓ Korozyon inhibitörü olarak

2.6.1. Şarj Olabilen Pil Yapımlarında

İletken polimerlerin önemli uygulama alanlarından biri tersinir doping özelliklerinden dolayı şarj olabilen pillerde elektrot olarak kullanılmalarıdır. Bu olayı şöyle gösterebiliriz:



bu olay susuz ve sulu sistemlerde incelenmiştir.

İletken polimerlerin ilk önemli ticari uygulaması Bridge-Stone Seiko'nun (Nakajima ve Kawagoe, 1989) düğme hücreli pilleridir. Bu şarjlı piller anot olarak polianilini, katot olarak lityum-alüminyum alaşımını ve elektrolit olarak da propilen karbonat ve 1,2-dimetoksietan karışımındaki LiBF₄'ı içermektedir.

Başka bir çalışmada (Genie vd., 1988) katot olarak Li-Al ve elektrolit olarak LiClO₄ kullanılarak benzer bir pil sistemi gerçekleştirilmiştir.

Susuz ortamda yapılan pil çalışmalarından bir tanesinde LiClO₄/propilen karbonat elektroliti içindeki PAn pozitif elektrodunun şarj/deşarj olayı süresince kütle değişimi elektrogravimetrik teknikle gözlenmiştir. Elektrolit içindeki PAn'in kütlesinin şarj sırasında doğrusal olarak arttığı vedeşarj sırasında da azaldığı belirtilmiştir (Rahmanifar vd., 2004; 2005).

2.6.2. pH Sensörleri

Bazı iletken polimer çözeltilerinin iletkenliğine pH etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş ve bu sistemin bir pH sensörü olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Talaie, 1997). Polipirolklorür (PPy/Cl), polipirol-polivinilsülfonikası (PPy/PVS), polianilinklorür (PAn/Cl) gibi polimer tuzları ile PPy/PVS-PAn/Cl kompozitinin

farklı çözeltilerde ve farklı pH'larda ki iletkenlik özellikleri periyodik olarak ölçülmüştür.

Sonuç olarak, bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç vb. iletkenlik özellikleri incelenerek bu maddelerin pH sensörü olarak kullanılabilecekleri gösterilmiştir (Kaempgen ve Roth, 2006).

2.6.3. Gaz Sensörleri

Çeşitli organik maddelerin buharlarına maruz bırakılan iletken polimer filmlerinin iletkenliklerinde azalmalar görülmüştür. Tekrar hava ile temas ettirilen filmlerin iletkenliklerinin tekrar eski değerlerine ulaştığı gösterilmiştir. İletkenlikteki değişim de muhtemelen polimer filminin içerdiği nem miktarındaki değişimden kaynaklanmaktadır. Organik madde buharına maruz bırakılan polimerin tersinir bir indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Gazlar kuvvetli yükseltgen ve indirgen özellik gösterebildiklerinden, doğal olarak polimer filmlerinin iletkenliklerini etkiler. İletken polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır.(Virji vd., 2004)

2.6.4. Biyosensörler

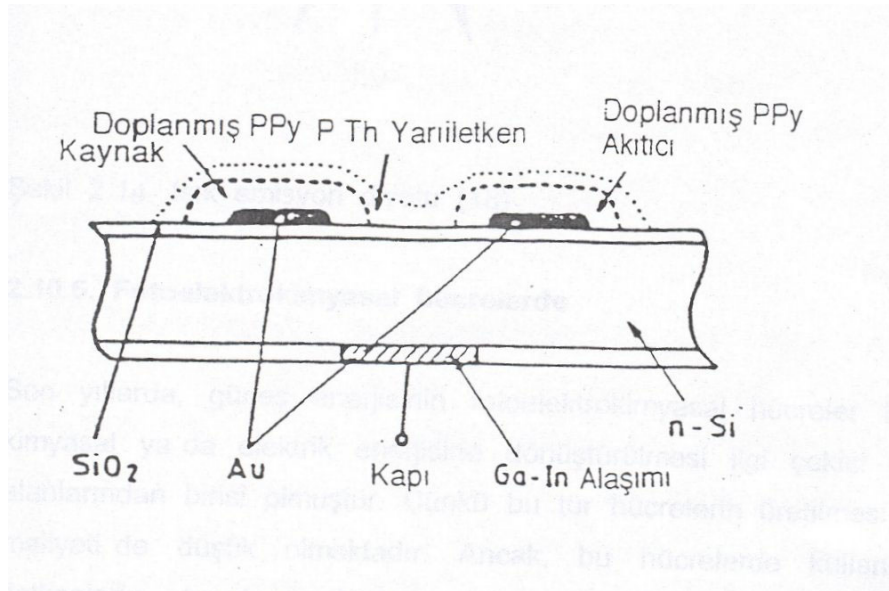
İletken polimerlerin kullanıldığı sensörlerin birçok türü hem kimyasal hem de biyolojik amaçlı olarak kullanılmaktadır. Biyolojik sensörler, analitik, biyokimya ve mikroelektronik bilim dallarının birlikte uyumlu kullanılması ile oluşturulan cihazlardır. Bu cihazlar, bulanık biyolojik akışkanlar için kullanışlı olup, basit bir görünüme sahiptirler. Bir biyosensör, genel olarak, uygun bir enerji iletim cihazı ile yakın temasta olan bir biyolojik bileşenin kullanılması ile oluşur. Analiz çözeltisi ile biyolojik bileşenin biyokimyasal reaksiyonu sonucunda oluşan sinyaller, dedektörde elektrik sinyaline çevrilerek okunur. Biyolojik çözeltinin pH'sındaki değişime cevap olarak ölçülen iletken polimerin elektronik iletkenliğindeki değişiklik, biyolojik moleküller için sensör amaçlı kullanılabilir. İstenilen molekül tayini için polimer matriksi içine enzimin immobilize edilmesi gereklidir (Raffa vd., 2003; Forzani vd.,

2004). Çözeltideki spesifik bir gaz veya iyonu tayin etmek için sensör olarak polipirölün uygulanması önemlidir. Polianilin ve türevleri alkol buharları için sensör olarak kullanılmaktadır (Xian vd., 2005). Yine iletken polimerler ilaç endüstrisinde ve tıp alanında da sensörler olarak kullanılmaktadır.

2.6.5. Elektronik Aletlerde

İletken polimerler kullanılarak, diyot, transistör gibi elektronik alet ve cihazlar da yapılmıştır (Randriamahazaka vd., 2005). Bu cihazlarda, polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine bağlı olan kimyasal sinyaller, elektrik sinyaline çevrilerek okunabilmektedir.

İki farklı veya aynı polimerin kontrollü doping yapılmasıyla üretilen bir transistör de (Maiti, 1994), politiyofen (PT) yarı iletken, p-toluen sülfonat depolanmış polipiröl (PPy) kaynak ve akıtcı elektrot olarak kullanılmıştır. Altın mikroelettrotlarının üzerine kontrollü doping ile önce ince bir PPy, sonra da PT tabakası kaplanmış ve böylece polimer alan etkili bir transistör yapılmıştır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Polimer alan etkili bir transistör

2.6.6. Fotoelektrokimyasal Hücrelerde

Son yıllarda, güneş enerjisinin fotoelektrokimyasal hücreler tarafından kimyasal ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgi çekici uygulama alanlarından birisi olmuştur. Çünkü bu tür hücrelerin üretilmesi basit ve maliyeti de düşük olmaktadır. Ancak, bu hücrelerde kullanılan yarı iletkenlerin band boşluklarının dar oluşu, bunların fotokimyasal bozunmalarına sebep olup uygulama alanlarına sınırlama getirmektedir. Bu hücrelerde kullanılan yarı iletken fotoanotların korunması amacıyla da, bu elektrotların üzeri PAn, PPy gibi iletken polimerlerle kaplanarak fotokimyasal bozunmaları en az seviyeye indirilmiş ve kararlılıkları arttırılmıştır. Bu tür bir çalışmada (Skotheim vd., 1982), ince platin film tabakası ile modifiye edilmiş olan silisyum fotoanodunun üzeri PPy ile kaplanmış, bu işlemin elektrodu daha dayanıklı ve kararlı hale getirdiği gösterilmiştir. PPy kaplanmış olan bu elektrodun, platin kaplı silisyum elektroda göre daha yüksek fotovoltaj özelliğine sahip olduğu da belirtilmiştir.

2.6.7. Elektrokromik Aletlerde

Elektrokromik cihazlar, şarj ve deşarjın elektrokimyasal işlemi esnasında tersinir renk değiştiren materyaller olarak adlandırılırlar. PAn filmlerinin yükseltgenmiş yapıları renklidir ve iletkenliği yüksektir. Buna karşılık indirgenmiş yapıları optikçe saydamdır ve düşük iletkenlik gösterirler. PAn filmlerinin elektronik reaksiyonları ve pratik uygulamaları daha çok sıvı elektrolitler içinde açıklanmıştır. PAn filmlerinin rengi, 1,0 M HCl içinde doymuş kalomel elektroda karşı potansiyel aralığı -0,2 V'dan +0,1 V'a kadar değiştirildiğinde sarıdan mora kadar tersinir olarak değişmektedir. Bu renk dönüşümleri 100 ms'den daha az aralıklarla bir kaydedici tarafından izlendiğinde 10^6 defadan daha fazla gözlenebilmektedir.

Katı hal elektrolitlerinin de sıvı elektrolitlere göre atmosferik şartlara karşı daha dayanıklı olmaları, elektronik aletlerde kullanılmaları bakımından dikkat çekici olmuştur. Yapılan bir çalışmada (Ivanov vd., 1996), iletken SnO_2 içeren bir cam yüzey üzerinde çöktürülen PAn, 275-325°C sıcaklık aralığında ve vakumda

buharlaştırılmış, cam yüzeyinde kalan PAn'ın diğer PAn filmlerinden farklı özellikte olduğu çeşitli spektroskopik çalışmalardan anlaşılmıştır. Bu filmlerin 1,0 M HCl çözeltisine maruz bırakılarak sürekli protonlanmaları ile elektronik özellikleri incelenmiş, molekül yapısındaki kusurlar sebebiyle de, daha düşük seviyede renklenme ve renk kaybolması olaylarının gerçekleştiği CV çalışmalarından görülmüştür.

2.6.8. İyon Seçici Elektrot Yapımlarında

İletken polimerlerin, elektrokimyasal yöntemle çeşitli yöntemle çeşitli elektrotlar üzerinde sentezlenmelerinin yanında, inert elektrotlar üzerinde film halinde kaplanarak çeşitli organik, inorganik ve biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları, çok sayıda modifiye elektrot yapımlarına imkan vermiştir.

İyon seçici elektrot yapımlarının gerçekleştirildiği bir çalışmada (Malinauskas ve Mazeikene, 1997) anilin, nitrik asitli ortamda platin elektrot üzerinde elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmiş ve elde edilen PAn elektrot da değişik derişimlerdeki NaNO_3 çözeltisine daldırılarak, karşı elektrot potansiyelleri ölçülmüş, NO_3^- 'e karşı duyarlı bir PAn elektrodu yapılmıştır.

2.6.9. Korozyon İnhibitörü Olarak

Korozyon elektrokimyasal bir olaydır ve elektrik akımının etkisiyle olur. İç yüzeylerde akım olmadığında uygun çevre sağlanarak korozyon azaltılabilir (Bereket vd., 2005). Korozyon iki reaksiyon içerir: Anodik yarı hücre ve katodik yarı hücre korozyon hücresi oluşturur.

En iyi korozyon koruması, çevresinden metali ayıran bir bariyer yapmaktır (Bereket vd., 2005). Korozyon öncelikle inhibitörlerin kullanımını veya katodik korumayı içeren, farklı tekniklerle korozyon kontrolünün çalışıldığı demir endüstrilerinde önemlidir.

En etkili ve verimli inhibitörler, yapılarında π -bağlarına sahip olan organik bileşiklerdir. İnhibitör olarak bir organik bileşiğin verimliliği metal yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon özelliklerine bağlıdır. Bu materyallerin adsorpsiyonu inhibitörler olarak kullanılacak moleküllerin yapısı içerisindeki $-NH$, $-N=N$, CHO , $R-OH$, $R-C=C-R$ vb gibi fonksiyonel grupların girmesinden etkilenir. Anilin de korozyon inhibitörü olarak, farklı çözelti ortamlarında kullanılmıştır. Anilin farklı derişimlerdeki hidroklorik asit çözeltilerinde yumuşak çeliği önemli oranda korozyondan koruduğu anlaşılmıştır (Sazou ve Kosseoglou, 2005). Anilin türevlerinin moleköl kütlesinin artması ile koruma etkinliğinin arttığı belirlenmiştir. Bu çalışmalardan sonra bu monomerlerin soy metaller üzerinde polimerleştirme çalışmaları yapılmıştır. İlk çalışmalar pirol, tiyofen, anilin ve bunların türevleri olan bileşiklerin inert olan altın, platin, grafit, camsı karbon gibi elektrotlar üzerinde anodik yükseltgenme polimerleşmesi üzerine yoğunlaşmıştır. İletken polimerler mekanik özellikleri nedeniyle yarı iletkenlerin, ayrıca polimerlerin sahip olduğu işlenme özelliğine sahiptir. Bu nedenle üç farklı malzemenin özelliğini kendinde toplamıştır.

2.7. İletken Kompozit, Blend ve Kopolimer Sentezi

Fiziksel, kimyasal, mekanik, ısısal, işlenebilme, çözünürlük özellikleri iyi olmayan iletken polimerlerin bu kusurlarını iyileştirmek veya yeni iletken polimerik sistemler elde etmek için çeşitli modifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bu işlemler daha çok kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle yapılmakta ve bir iletken polimerin bir yalıtkan matriksi veya başka bir iletken polimer ile karıştırılması (Randriamahazaka vd., 2005) şeklinde gerçekleştirilmektedir. Bu tür sentezlerde 3 tür yapı ile karşılaşılır.

Özellikle elektrokimyasal çalışmalarda karşılaşılan elektrot üzerinde iki polimer tabakası arasında kimyasal bağ oluşmadan üst üste tabakalı bir yerleşme söz konusu olduğunda elde edilen ikili tabaka şeklindeki sistem blend olarak tanımlanmaktadır. Genellikle iki veya daha fazla polimer mekanik olarak süspanse edilerek veya bir çözücü içinde karıştırılarak blendler (Hu vd., 2005) oluşturulur.

Kopolimer yapısında ise aynı zincir üzerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer bulunmaktadır. İkili polimer tabakası arasındaki merler arasında bir kovalent bağ oluşmuşsa oluşan yeni yapı bir iletken kopolimer yapısıdır diyebiliriz. Monomer moleküllerinin kopolimer zincirindeki diziliş biçimlerine göre rasgele, ardışık ve blok olmak üzere üç tür kopolimerleşme mekanizması bulunmaktadır (Gupta ve Singh, 2005).

Kompozit yapısı genel anlamda iki veya daha fazla farklı maddenin karıştırılması veya belli bir düzende birleştirilmesi ile hazırlanan sistemler için kullanılır. Kompozit oluşumunda iki polimer matriksi birbiri içine difüzlenerak bir karışım oluşturulmaktadır. Kompozit hazırlama yönteminde genellikle bir polimer süspanse edilmekte veya çözülme ve bu sistemin üzerinde başka bir monomer polimerleştirilerek kompozit elde edilmektedir. Yalıtkan polimer matriksi kullanılarak iletken kompozit hazırlanmasındaki temel amaç hem yalıtkan polimer matriksinin mekanik özelliklerini taşıyan hem de iletken polimerlere yakın iletkenlik gösteren kompozitler oluşturmaktır.

Son yıllarda iletken polimerler arasında kararlı yapısı, elektriksel iletkenliği, korozyon direncinin yüksek olması, sensörler ve şarj edilebilen pillerin yapımı (Travas-Sejdic vd., 2005) gibi geniş kullanım alanlarına sahip olan PAN'nin kompozitleri, blendleri ve kopolimerleri oluşturularak bilimsel araştırmalarda çok kullanılan polimerik maddeler oluşturulmaktadır (Gupta ve Singh, 2005).

PAN'nin PAN/PVC ve PAN/PS kompozitleri hazırlanarak saf PAN ile karşılaştırıldığında kompozit yapılarının oluşumu ile iletkenliğin azaldığı gözlenmiştir (Gupta ve Singh, 2005). Yapılan bir çalışmada PAN/PPy blendleri hazırlanarak iletken yapılar olduğu gözlenmiştir (Vitorators, 2005).

2.8. Adsorpsiyon

Birçok endüstri atık suları, çeşitli su standartlarına göre istenmeyen konsantrasyonlarda bakır, çinko, kurşun, mangan, civa, demir, krom, kadmiyum gibi ağır metal iyonlarını içermektedir. Atık sularda bulunan bu metaller suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı hayatı için tehlike oluşturmaktadır. Örneğin Cd^{2+} böbreklere hasar vermekte, Pb kırmızı kan hücrelerine, sinir sistemine ve böbreklere (Ulmanu vd., 2003) zarar vermektedir. Dünya sağlık örgütü (WHO) içme sularındaki civa limitini 1 ng/ml olarak belirlemiştir (Krishna vd., 2005). Ayrıca yüksek oranda Cr'a maruz kalmakta sistemik zehirlenme neden olmaktadır (Potgieter vd., 2005).

Son yıllarda teknolojide metallerin sıvılardan ayrıştırılması yeni sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemlerin en önemlileri kimyasal çökelme, filtrasyon, iyon değiştirme ve membran sistemleridir (Krishna vd., 2005). Tüm bu teknikler doğal avantajlara sahip olmakla birlikte uygulama zorlukları gibi dezavantajları da vardır.

Son birkaç yıl içerisinde adsorpsiyon prosesi atık su sistemlerinden ve çözeltilerden çözülmüş halde bulunan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında alternatif bir metod olarak ortaya çıkmıştır (Potgieter vd., 2005). Fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tip adsorpsiyondan söz edilebilir (Park ve Jang, 2004).

a) Fiziksel Adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, Van der Waals kuvvetleridir. Fiziksel adsorpsiyon hızı düşüktür. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuk dengeye gelir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler.

b) Kimyasal adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyonda (kemisorpsiyon), adsorplanan moleküller adsorbanın yüzeyine tıpkı moleküllerde atomları bir arada tutan kuvvet gibi kovalent bağlarla tutunurlar. Bir mol gazın fiziksel olarak adsorplanmış olması için gerekli ısı, genellikle 20 kJ' den daha azdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise bir mol

molekölün adsorpsiyonu için gerekli enerji, genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır (100-500 kJ). Kemisorpsiyon belli bir aktivasyon enerjisini gerektirir ve bu sebeple yavaş bir prosestir. Bunun yanısıra Van der Waals adsorpsiyonu hiç aktivasyon enerjisi gerektirmez ve bu sebeple kemisorpsiyondan daha hızlı bir şekilde meydana gelir. Kemisorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka molekülleri tek bir tabakadır. Ayrıca birçok hallerde, kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir.

c) İyonik adsorpsiyon: Yüzeydeki yüklü bölgelere, çözeltideki iyonik karakterli adsorplananların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. Yüzeye tutulan iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi olayına iyon değişimi adı verilir. Pek çok farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, kimi kez birlikte veya ard arda oluşurlar.

2.8.1. Adsorban Maddeler

Su arıtımında, adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere, bir kristal yapıya sahip olan veya olmayan, tüm katılar değişen oranlarda adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler (Catalfamo vd., 2005) ve çeşitli metal filizleri şeklinde (Deng ve Bai, 204), yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanırlar. Makroporöz reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir (Akbal, 2005).

Adsorban madde olarak en başarılı etkiyi granül halinde bulunan C' lar göstermektedir (Catalfamo vd., 2005) fakat bunların çok pahalı olması nedeniyle uygulama giderlerini en aza indirmek için daha düşük maliyetli adsorbanlar araştırılmaya başlanmıştır (Potgieter vd., 2005). Örneğin tarım yan ürünler (Samantaroy vd., 1997), atık materyaller (Namasivayam ve Yamuna, 1995),

biosorbentler (Ülkü ve Haluk, 2001; Pino vd., 2005), kil materyalleri (Harvey ve Chantawong, 2001), silika jeller ve pomzadır (Akbal, 2005).

Pomza hafif, poröz yapıda volkanik bir kayadır. Süngerimsi bir yapıda olması ve geniş yüzey alanlarına sahip olması nedeniyle kolay işlenebilir bir materyaldir (Yang vd., 2005). Bu materyal toz ve süngerimsi halde aşındırma ve parlatma etkisine sahiptir. Süngerimsi halde bulunan pomza, sudan fosfor iyonlarının uzaklaştırılmasında oldukça etkili bir maddedir (Akbal, 2005; Anunziata vd., 2005; Krishna vd., 2005).

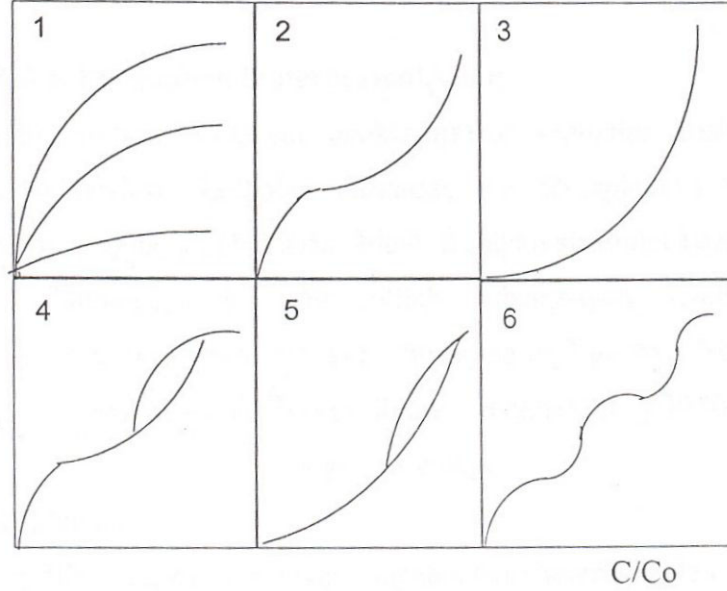
2.8.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması, tutulacak maddenin ayrılacak çözücüden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özellik birlikte ele alınır. Bu özellikleri etkileyen çözünürlük gibi faktörler; adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde çözücüden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında, katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlarındaki derişimleri, adsorpsiyon verimi açısından önem taşır.

2.8.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorban tarafından tutulan maddenin miktarı, tutulan maddenin konsantrasyonunun (C) ve sıcaklığın (T) birer fonksiyonudur. Genellikle tutulan maddenin büyüklüğü sabit bir sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak belirlenir ve sonuç, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Deneysel izoterm verilerini tanımlamak için çok sık kullanılan denklemler Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) tarafından geliştirilmiştir. Freundlich ve Langmuir tarafından geliştirilen izotermi atık su arıtımında aktif karbon, reçine uygulamalarında çok yaygın olarak kullanılır. Şekil 2.10'da şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrileri, yapılan değişik deneyler sonucundan çıkarılmıştır. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen

bu izotermelerin bazıları çözeltilerden olan adsorpsiyon için de geçerlidir (Şekil 2.10 C/C° bağıl denge derişimini göstermektedir).



Şekil 2.10. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

2.8.3.1. Langmuir İzoterm Denklemi:

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi deneysel olarak ifade edilir.

$$C/q = 1/A_s K_b + C/A_s$$

Denklemden;

q: birim adsorban ağırlığı başına adsorblanan madde miktarı (g/g)

C: Adsorpsiyondan sonra çözeltilde kalan maddenin konsantrasyonu

A_s: Adsorpsiyon kapasitesi

K_b: Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit

Langmuir izoterm denklemi, hepsi aynı enerjiye sahip olan, adsorban yüzey üzerinde bulunabilen sabit bir sayıda alanlar ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımları temeli üzerine geliştirilmiştir. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır. Adsorpsiyonun ilerleme hızı, belli bir

konsantrasyonda adsorbe olabilecek miktar ve adsorbe olmuş miktar arasındaki fark olan ve adsorplanacak madde hareketini oluşturan kuvvetle orantılıdır. Denge konsantrasyonunda bu fark sıfırdır.

2.8.3.2. Freundlich İzoterm Denklemi

Çoğu sistem, Langmuir denkleminde sapmalar gösterir. Bunun sebebi çoğunlukla yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin meydana gelmesidir. İdeal olmayan sistemler bazı ampirik izotermelere uyabilirler. Bunlardan biri Freundlich adsorpsiyon izotermidir. Freundlich adsorpsiyon izotermi, sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorplanmış miktar ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi temsil eder ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Raji ve Anirudhan, 1998; Akbal, 2005).

$$q = kC^{1/n}$$

$$\log q = \log k + 1/n \log C$$

Denklemden;

q: Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (g/g)

C: Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

k, n: Ampirik sabitler

Denklemden sabitler q'ya karşı C'nun logaritmik kağıttaki grafiğinden çıkarılabilir.

2.8.3.3. BET İzoterm Denklemi

Başlangıçta adsorplanan tabaka, ileri adsorpsiyon için yeni bir yüzey olarak davranabilirse, izoterm eğrisinin belli bir doygunluk değerine düzleşmesi yerine sonsuza gidecek bir şekilde büyümesi beklenebilir. Çok tabakalı adsorpsiyonla ilgili en yaygın olarak kullanılan izoterm, S. Brunauer, P. Emmett ve E. Teller tarafından geliştirilen BET izotermidir. BET izoterminin matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir.

$$q_e = (B.C.Q_s)/(C_s - C)[1 + (B - 1)(C/C_s)]$$

Denkleimde;

B,Q: sabitler

B: yüzey enerji alışverişi ile ilgili bir sabit

C_s : Adsorplanan maddenin doymuluk konsantrasyonu

C: Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

2.8.4. Adsorpsiyon Hızı

Adsorpsiyon işlemi iki basamakta incelenebilir; Adsorplanacak moleküllerin adsorban tarafından etrafındaki film tabakasına doğru taşınımı ve eğer adsorban gözenekli bir yapıya sahipse moleküllerin gözeneklere difüzyonu.

Gözenekli olmayan adsorbanlar birkaç dakika gibi bir süre içinde dengeye ulaşabilir.

1. ve 2. adımlar genellikle hızı sınırlandırır. Adsorpsiyon hızı çözelti içine hareket eden veya yayılan moleküllerin hızına veya film tabakası ve gözenekteki kullanılabilir alanlara ulaşabilen moleküllerin hızına bağlıdır.

2.8.5. Karışımların Adsorpsiyonu

Atık su arıtımında adsorpsiyon uygulamalarında bileşiklerin karışımlarına rastlanır. Çok bileşikli bir çözeltide herhangi bir bileşiğin adsorplanmasında bir azalma olacağı halde, adsorbanın toplam adsorplama kapasitesi, tek bileşiğin adsorplamasından çok daha büyük olabilir. Rekabet halinde ise adsorpsiyon, adsorbe olan moleküllerin büyüklüğüne, bunların adsorbe olabilirlik eğilimlerine ve yine bunların konsantrasyonlarına bağlıdır (Lv vd., 2006).

2.8.6. Adsorpsiyon Özelliklerini Etkileyen Parametreler

Kapasite parametreleri, kinetik parametreleri, yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, parçacık büyüklüğü, sıcaklık, adsorbanın konsantrasyonu, pH, temas süresi gibi parametreler adsorpsiyon işlemlerini etkiler (Potgieter vd., 2005).

2.8.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

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

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Eşitliği uyarınca adsorpsiyon entalpisinin negatif işaretli olması gerekmektedir. Adsorpsiyon entalpisinin negatif işaretli olması, adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermektedir (Raji ve Anirudhan, 1998). Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki kuvvetlerle, adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır. Adsorpsiyon denge sabiti tayin edilerek,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Bağıntısından adsorpsiyon serbest enerji değişimi adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir (Raji ve Anirudhan, 1998; Göde ve Pehlivan, 2003).

2.9. Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu

Elektrokaplama, metal bitirme, metallurji, kimyasal üretim, madencilik ve pil üretimi gibi endüstrilerin yan atıkları arasında kadmiyum, kurşun, nikel, krom, bakır gibi metallerin sıkça görülmesi ve bu metallerin akarsulara karışarak suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı hayatı için tehlike oluşturması bu metallerin sıvılardan ayrıştırılması için yapılan çalışmaları arttırmıştır (Potgieter vd., 2005).

Bu metallerin bazıları biyolojik yaşamda gerekli olup, örneğin yeterli miktarda alglerin çoğalmasını sınırlandırabilir. Ancak özellikle metal kaplama ve demir çelik endüstrilerinden gelen atık sular içindeki ağır metaller besin zinciriyle girdikleri canlı

bünyesinden atılmadıkları için canlılarda birikime neden olurlar. Bünyede belirli sınır konsantrasyonlarının aşılması halinde ise canlıda toksik özellikler söz konusu olur.

Bazı Cr' lu bileşiklerin yer altı ve yer üstü sularına karışması ile suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı hayatında toksik, mutajen, teratojen ve kalsinojen (Akbal, 2005) gibi zararlı sonuçlar oluşturmaktadır.

2.9.1. Krom

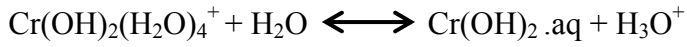
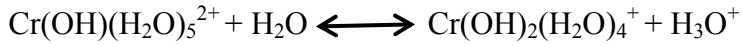
Krom metale, endüstrinin hemen her dalında rastlanır. Isı değiştiricilerinde korozyon inhibitörü olarak, soğutma sularında pompaları korumak için birçok alaşımının yapısında (Deng ve Bai, 2004) ve metal kaplamada (Ruotolo ve Gubulin, 2004), tekstil boyalarında (Akbal, 2005), tekstil endüstrisinde (Göde ve Pehlivan, 2003) alglerin kontrol altında tutulmasında ve dericilikte krom bileşiklerine çok rastlanır.

Kromun en bilinen ve krom eldesinde kullanılan minerali kromittir ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). Kromun diğer oksitleri krom (VI) oksit, CrO_3 , krom peroksit, CrO_5 'tir. Bu oksitlerin oluşturduğu hidroksit veya asitleri krom (III) hidroksit, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, kromat asidi H_2CrO_4 , perkromat asitleri, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ve H_3CrO_8 'tir. Krom (III) oksit, kromat ve bikromatların kızdırılması ile elde edilir.

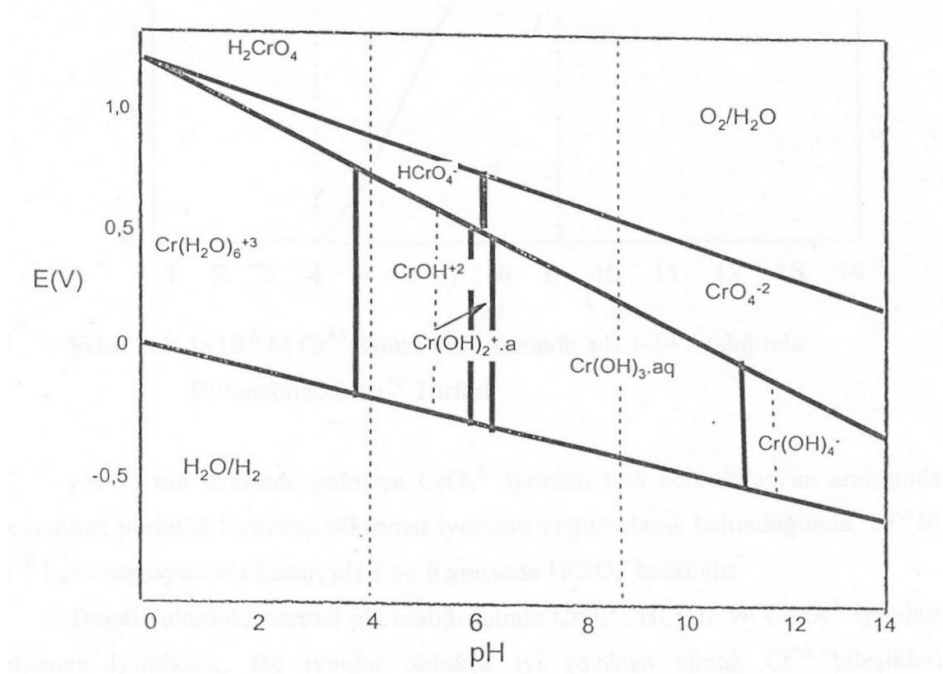
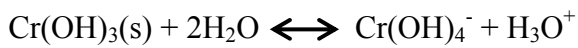
En bilinen krom bileşikleri:

- a) Alkali kromat ve bikromatlar (NaCrO_4 ; $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
- b) Çeşitli baziklikteki krom sülfatlar ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)
- c) Kromik asit anhidritidir (CrO_3)

Cr “0” dan “VI” ya farklı yükseltgenme basamaklarında bulunabilir. Kompleksleştirici bulunduğunda, ya da H_2O ya da OH^- olduğunda $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ olarak ve onun hidroliz ürünleri (Şekil 2.11) oluşur. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ az çok kuvvetli asidik ortamdır,

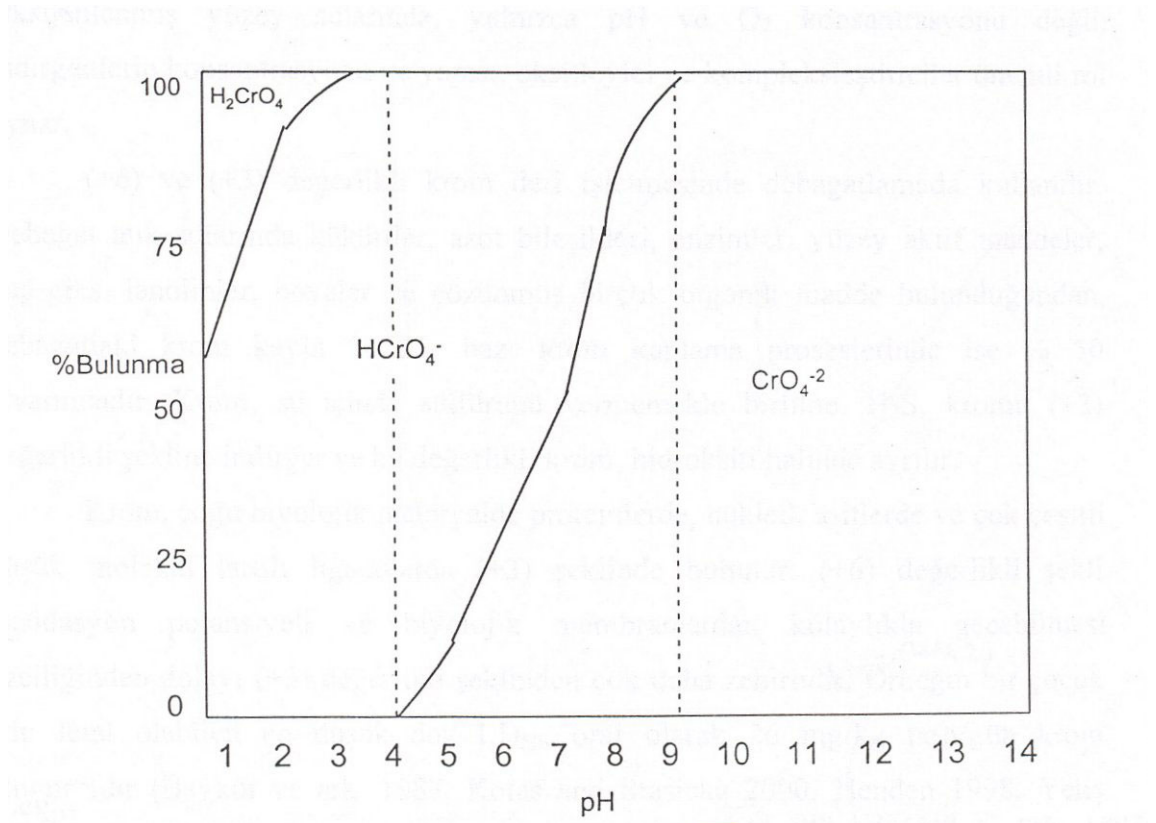


$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{aq}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+ \cdot \text{aq}$, ve $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{aq}$ olarak formüle edilen protonlanmış halinin bozulması pH 4-10 arasında olmuştur. $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{aq}$ amfoterik davranış gösterir ve yüksek pH'ta tetrahidroksi komplekslerine kolayca çözünerek dönüşmektedir, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ [pK=15,4 ya da 18,3].



Şekil 2.11. Sulu çözeltilere bulunabilecek krom türleri

Cr^{+6} hem pH hem de toplam Cr^{+6} konsantrasyonlarına dayanan belli oranlarla, çeşitli türlerle oluşur. pH'ya bağlılık Şekil 2.12'de gösterilmiştir (Park ve Jang, 2002).



Şekil 2.12. 1×10^{-6} M Konsantrasyonunda, pH 1-14 aralığında bulunabilecek Cr^{+6} türleri

pH 7'nin üzerinde CrO_4^{2-} yalnızca iyonları tüm konsantrasyon aralığında mevcuttur; portakal kırmızısı dikromat iyonu yoğun olarak bulunduğunda, 10^{-2} M Cr^{+6} konsantrasyonuna kadar, pH 1-6 arasında HCrO_4^- baskındır.

Doğal sulardaki normal pH aralığı içinde CrO_4^{2-} , HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları beklenen iyonlardır. Bu iyonlar oldukça iyi çözünen birçok Cr^{+6} bileşikleri oluştururlar ve böylece çevrede hareketlidirler.

Kirlenmiş bölgelerdeki krom konsantrasyonları daha yüksek olabilir. Atık sulardaki krom konsantrasyonundaki lokal artışa, metalürji endüstrisi, elektro kaplama ve deri endüstrilerinden, boyamadan, su soğutma tankları ve diğer kimyasal endüstrilerden gelen atık sular sebep olmaktadır. Akıntılardaki mevcut olan krom türlerinin tipi ve sayısı endüstriyel işlemlerde kullanılan kromun yapısına bağlıdır.

Oksijensiz ortamda yalnızca Cr^{+3} bulunmaktadır. Oksijenlenmiş sulu çözeltilerde, Cr^{+3} , $\text{pH} \leq 6$ da karardır. Halbuki $\text{pH} \geq 7$ de CrO_4^{2-} iyonları baskın olmaktadır. Aradaki pH değerlerinde $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$ oranı O_2 konsantrasyonuna dayanmaktadır. Oksijenlenmiş yüzey sularında, yalnızca pH ve O_2 konsantrasyonu değil, indirgenlerin konsantrasyonu ve yapısı, oksitleyici ve kompleksleştiriciler önemli rol oynar.

Krom, çoğu biyolojik materyalde, proteinlerde, nükleik asitlerde ve çok çeşitli düşük molekül tartılı ligandlarda (+3) değerlikli şeklinde bulunur. (+6) değerlikli şekli oksidasyon potansiyeli ve biyolojik membranlardan kolaylıkla geğebilmesi özelliğinden dolayı (+3) değerlikli şeklinde çok daha zehirlidir. Amerika da içme sularındaki Cr konsantrasyonunun kabul edilebilir en yüksek seviyesi 0,1 mg/l olarak belirlenmiştir (Deng ve Bai, 2004).

Elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak Cr(VI) anyonları negatif yüklü partiküller tarafından çok az miktarda adsorbe edilirler ve bununla birlikte sıvı ortamda hareket edilirler. Cr (VI) yapısının Cr(III) yapısından daha toksik olması nedeniyle Cr (VI), Cr(III)'e indirgenerek toksik etkinin azaltılması sağlanır. Fakat bu yöntemin uygulama açısından pratik olmaması ve yüksek maliyetli olması nedeniyle tercih edilmemektedir (Deng ve Bai, 2004).

Adsorpsiyon, sıvı çözeltilerdeki kromun uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerden biridir. Metal iyonlarının adsorbanlar üzerine adsorpsiyonunu elektrostatik etkileşim, yüzeysel tutunma ve iyon değişimi mekanizmalarıyla açıklanmaktadır. Pratikte adsorban yüzeyindeki karboksil ve amino gruplarının krom iyonunun adsorpsiyonunda etkili rol oynamaktadır (Deng ve Bai, 2004).

Aktive edilmiş karbon, biomateryaller (Deng ve Bai, 2004), Cr'un sıvı çözeltilerden adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanlar arasındadır. Fakat bu adsorbanların bazıları yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmamakla birlikte uzun adsorpsiyon zamanına ihtiyaç duyarken bazıları ise hızlı ve yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalarına rağmen tekrar üretimleri ve kullanımları zordur.

Son yıllarda ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan yeni bir uygulama adsorban olarak polimer lifleri kullanmaktır. Bu lifler geniş yüzey alanına sahip olmaları, yüksek adsorpsiyon kinetiği ve düşük maliyetli olmaları nedeniyle tercih edilmektedir (Deng ve Bai, 2004).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasal Maddeler

<u>Kimyasal madde</u>	<u>Temin Edilen Üretici Firma</u>
Anilin	Aldrich
2-Kloranilin	Merck
o-toluidin	Aldrich
Amonyum persülfat	Merck
Potasyum bikromat	Merck
Hidroklorik asit	Merck
Sodyum hidroksit	Merck
Pomza	SDÜ Pomza Merkezi (Nevşehir Pomzası)
% 72,11 SiO_2	
% 14,07 Al_2O_3	
% 2,01 Fe_2O_3	
% 1,35 CaO	
% 3,80 Na_2O	
% 3,90 K_2O	
% 2,76 Diğerleri	

3.1.2. Aletler ve Cihazlar

3.1.2.1. pH-metre

Polimer çözeltilerinin pH'ları Crison Basic 20 Model pH metre ile ölçüldü.

3.1.2.2. Vakum Etüvü

Sentezlenen polimer ve kompozitler, D-63450 VT6060 Model vakum etüvünde kurutuldu.

3.1.2.3. Altın Kaplama Cihazı

Polimerlerin taramalı elektron mikroskopunda yüzey yapılarının incelenebilmesi için bakır levhalardan yapılmış olan staplara yapıştırılan örneklerin yüzeyi Polaron SC7620 Sputter Coater Model altın kaplama cihazında 75 saniye süreyle altın kaplandı.

3.1.2.4. Dijital Mikrometre

Elektronik dijital mikrometre ile polimerlerin kalınlıkları ölçüldü.

3.1.2.5. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)

Numunelerin FTIR'leri saf KBr içinde disk hazırlanarak Perkin Emler BX model spektrometre kullanılarak alındı.

3.1.2.6. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV)

Örneklerin optik özelliklerini incelemek amacıyla UV-Görünür bölge spektrumları, N-metil pirolidon (NMP) içerisinde 0,5 mg/10 ml derişiminde çözeltileri

hazırlanarak Perkin Elmer Lambda UV 20 Model UV-vis spektrofotometre kullanılarak alındı.

3.1.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Altın kaplanmış numunelerin yüzey mikrografları değişik büyütmelerde 75000 büyütme kapasitesine sahip olan JEOL JSM 5600 LV Model taramalı elektron mikroskobu ile alındı.

3.1.2.8. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TG-DTA)

Numunelerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları 0-950 °C sıcaklık aralığında ve N₂ atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında Perkin Elmer Pyris Model analiz cihazı ile incelendi.

3.1.2.9. Toz X-Işını Kırınım Cihazı

Sentezlenen örneklerin toz X-ışını kırınımı analizleri $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$ aralığında CuK α ($\lambda=1,54184 \text{ \AA}$) radyasyon kaynağı kullanılarak farklı Philips model X-ışını ile yapıldı.

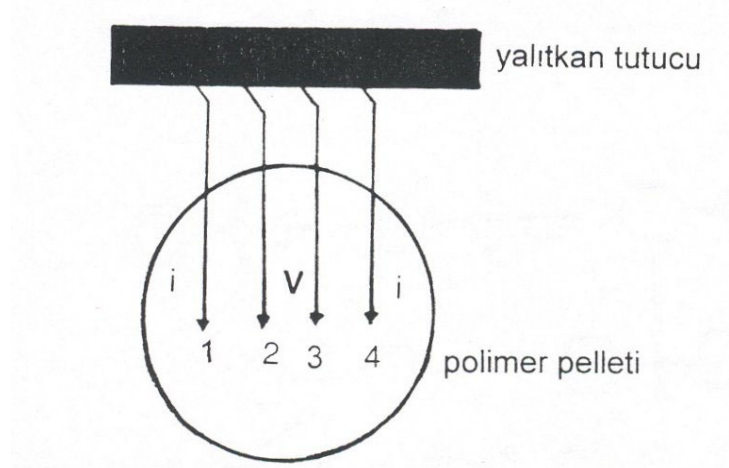
3.1.2.10. İletkenlik Ölçümleri

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 ölçölür. Sıkıştırılarak hazırlanan pelletlerin 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 ölçölür (şekil 3.1).



şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü

İletkenlik ölçümü için kullanılan formöl;

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \times \frac{i}{V}$$

Burada; d: örneğin kalınlığı, V: polimere uygulanan potansiyeli ve i: pellet içinden geçen akımı göstermektedir. Bu çalışmada sentezlenen polimerlerin iletkenliği dört-nokta (four-probe) tekniği ile ölçölüdü. Belli kütlelerde tartılan polimer örneklerinin basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında pelletleri hazırlandı. Pelletlerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi, bilgisayar konyrollü ve prob aralığı 0,1 cm olan four-probe cihazı ile ölçölüdü.

3.2. Homopolimer Sentezleri

Bütün homopolimerlerin kimyasal yöntemle sentezinde tuz ve monomer oranı $n_{\text{tuz}}/n_{\text{monomer}}=1$ olacak şekilde hazırlandı. Polianilin sentezinde saf su içindeki anilin monomeri üzerine damla damla $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ tuzu ilave edilerek polianilin sentezlendi. Poli(2-kloranilin) ve politoluidin sentezlerinde ise ayrı deney düzeneklerinde saf su içerisinde bulunan 2-kloranilin ve toluidin monomerleri üzerine damla damla $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ tuzu ilave edilerek poli(2-kloranilin) ve politoluidin sentezlendi.

3.2.1. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ Tuzu ile PAn Sentezi

0,043 mol (4 g; 3,91 ml) anilin üzerine 200 ml saf su ilave edildi ve üç boyunlu cam balona konuldu. Sıcaklık 25 °C aralığında iken su banyosunda geri soğutucu altında çözeltinin içinden 15 dakika süreyle N_2 gazı geçirildi. $n_{\text{tuz}}/n_{\text{monomer}}=1$ olacak şekilde 0,043 mol (9,72 g) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ tuzu 100 ml saf suda çözüldü ve hazırlanan çözelti damlatma hunisiyle 1 saat içinde monomer çözeltisine ilave edildi. Bu sırada çözeltiden N_2 gazı geçirilmeye devam edildi. Monomer çözeltisinin renginin yavaş yavaş değişerek koyu renkli oligomerlerin oluşması ile polimerleşmenin başladığı gözlemlendi. Tuz çözeltisi tamamen monomer çözeltisine ilave edildikten sonra sistemden 1 saat daha azot gazı geçirildi ve sistem 24 saat sürekli karıştırılarak polimerleşme tamamlandı. Bu sırada çözeltinin değişen renginin deney sonucunda koyu yeşil olduğu ve balon içerisinde süspanse katı partiküller oluştuğu gözlemlendi. 24 saat sonucunda elde edilen polimer katısı vakum altında süzüldü ve safsızlıkları uzaklaştırmak için saf su ile çözeltinin rengi berraklaşmaya kadar yıkandı. Daha sonra elde edilen polimer 24 saat süreyle 60 °C de etüvde ve 48 saat süreyle 70 °C de vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 6,5 g polimer elde edildi. Verim %160. Aynı monomer çözeltisiyle tekrarlanan radikalik polimerleşme deneyi sonucunda toplam 12,5 g PAn sentezlendi.

3.2.2. (NH₄)₂S₂O₈ Tuzu ile P2ClAn Sentezi

0,03 mol (4 g ; 3,31 ml) 2-kloranilin üzerine 200 ml saf su ilave edilerek üç boyunlu cam balona konuldu. Oksidant maddenin ilavesinden önce, 25 °C ve geri soğutucu altında sistemden 15 dakika N₂ gazı geçirildi. Oksidant çözeltisi olarak $n_{\text{tuz}}/n_{\text{monomer}}=1$ olacak şekilde 0,043 mol (9,72 g) (NH₄)₂S₂O₈ tuzu 100 ml saf suda çözüldü ve bu hazırlanan çözelti damla damla karışıma ilave edildi. Bu sırada çözeltiden N₂ gazı geçirilmeye devam edildi. Yükseltgen tuzun ilavesinden sonra sistemden 1 saat daha azot gazı geçirildi. PAn sentezinde olduğu gibi rengin değiştiği ve PAn'den farklı olarak kahverengi renk oluşumu gözlemlendi. Sistem 24 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen karışım süzüldü ve tepkimeye girmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için saf su ile süzüntü berraklaşınca kadar yıkandı. Daha sonra elde edilen polimer 24 saat 60 °C de etüvde ve 48 saat süreyle 70 °C de vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen ürün 2,6 g olarak tartıldı. Kütlece verim % 65. Aynı şartlar altında yapılan iki deney sonucunda toplam 4,6 g P2ClAn sentezlendi.

3.2.3. (NH₄)₂S₂O₈ Tuzu ile POT Sentezi

0,037 mol (4 g ; 4 ml) o-toluidin üzerine 200 ml saf su ilave edilerek üç boyunlu cam balona konuldu. Geri soğutucu altında, 25 °C çözeltinin içinden 15 dakika N₂ gazı geçirildi. Daha sonra 100 ml saf suda çözülmüş olan 0,043 mol (9,72 g) (NH₄)₂S₂O₈ tuzu yavaş yavaş 1 saat içinde çözeltiye ilave edilirken sistemden azot gazı geçirilmeye devam edildi. Damlatma işlemi devam ederken PAn ve P2ClAn sentezindeki gibi çözeltinin renginde oluşan değişim ile polimerleşmenin başladığı gözlemlendi. Yükseltgen tuzun ilavesinden sonra sistem 24 saat süreyle karıştırıldı. POT çözeltisinin renginin polimerleşme süreci sonucunda mor olduğu gözlemlendi. Elde edilen polimer katısı vakum altında süzüldü su ile çözeltinin rengi berraklaşınca kadar yıkandı. POT katısı 24 saat 60 °C' de etüvde ve 48 saat 70 °C de vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen polimer 4,4 g olarak tartıldı. Verim % 53. Aynı şartlar altında yapılan iki deney sonucunda 4,4 g POT sentezlendi.

3.3. Kompozit Sentezleri

(NH₄)₂S₂O₈ tuzu ile sentezlenen PAn, P2ClAn ve POT iletken homopolimerlerinin Nevşehir pomzası ile uygun deney ortamında kompozitleri hazırlandı. Sentezlenen kompozitlerin özellikleri farklı teknikler kullanılarak incelendi.

3.3.1. PAn/Pm Kompozitinin Hazırlanması

0,043 mol (4 g; 3,91 ml) anilin tartıldı ve üç boyunlu cam balona konuldu. Üzerine 200 ml saf su ve 2,5 g Nevşehir pomzası ilave edildi. Su banyosu içinde geri soğutucu altında çözelti 1 saat karıştırıldı. Yükseltgen tuz çözeltisi ilave edilmeden önce 15 dakika süreyle karışım içinden N₂ gazı geçirildi. Daha sonra 100 ml suda çözülmüş 0,043 mol (9,72 g) (NH₄)₂S₂O₈ tuzu damlatma hunisiyle çözeltiye ilave edildi. Tuz ilavesinden önce çözeltinin rengi pomzanın rengine yakın kirli beyaz görünümünde iken oksidant ilavesi ile rengin koyulaşıp yeşile dönüştüğü gözlemlendi. Damlatma işlemi bittikten 1 saat sonra N₂ gazı kapatıldı. Çözelti 24 saat sürekli karıştırılarak bekletildi. 24 saat sonunda elde edilen kompozit süzüldü ve tepkimeye girmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için saf su ile süzüntü berraklaşınca kadar yıkandı. Daha sonra elde edilen polimer 24 saat süreyle 60 °C 'de etüvde ve 48 saat süreyle 70 °C de vakum etüvünde kurutuldu.

3.3.2. P2ClAn/Pm Kompozitinin Hazırlanması

0,03 mol (4 g ; 3,31 ml) 2-kloranilin tartıldı ve üç boyunlu cam balona konuldu. Üzerine 200 ml saf su ve 1,5 g Nevşehir pomzası ilave edildi. Su banyosu içinde geri soğutucu altında çözelti 1 saat karıştırıldı. Yükseltgen tuz çözeltisinin ilavesinden önce 15 dakika süreyle karışım içinden N₂ gazı geçirildi. Sonra 100 ml suda çözülmüş 0,043 mol (9,72 g) (NH₄)₂S₂O₈ tuzu damlatma hunisiyle çözeltiye ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten 1 saat sonra N₂ gazı kapatıldı. Oksidant madde ilavesinden sonra çözeltinin rengi daha önce P2ClAn sentezinde olduğu gibi kahverengi olarak gözlemlendi. 24 saat sonunda elde edilen kompozit süzüldü ve saf su

ile süzüntü berraklaşınca kadar yıkandı. Daha sonra elde edilen polimer 24 saat 60 °C 'de etüvde ve 48 saat süreyle 70 °C de vakum etüvünde kurutuldu.

3.3.3. POT/Pm Kompozitinin Hazırlanması

0,037 mol (4 g ; 4 ml) o-toluidin tartıldı ve üç boyunlu cam balona konuldu. Üzerine 200 ml saf su ve 2,2 g Nevşehir pomzası ilave edildi. Karışım çözeltisi geri soğutucu altında 1 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda yükseltgen tuz çözeltisi ilave edilmeden önce 15 dakika süreyle karışım içinden N₂ gazı geçirildi. Daha sonra 100 ml suda çözülmüş 0,043 mol (9,72 g) (NH₄)₂S₂O₈ tuzu damlatma hunisiyle çözeltiye ilave edildi. Tuz ilavesinden sonra çözelti önce lila olmak üzere oksidant maddenin tamamen ilavesiyle homopolimerleşme tepkimesinde de olduğu gibi mor rengine dönüştüğü gözlemlendi. 24 saat sürelik polimerleşme sürecinden sonra edilen kompozit süzüldü ve saf su ile süzüntü berraklaşınca kadar yıkandı. Daha sonra elde edilen polimer 24 saat süreyle 60 °C 'de etüvde ve 48 saat 70 °C de vakum etüvünde kurutuldu.

3.4. Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen iletken polimerlerin ve bu polimerlerin kompozitlerini değişen parametrelerde Cr(VI) adsorpsiyon özelliklerine bakıldı.

3.4.1. Adsorban Madde Miktarı ile Değişimin İncelenmesi

Stok çözeltisi olarak kullanılacak olan 1×10^{-3} M 1000 ml K₂Cr₂O₇ hazırlandı. PAn, P2ClAn, POT ve Pm 0,025; 0,05; 0,1; 0,125; 0,150 g olarak belirlenen miktarlarda her biri ayrı ayrı tartıldı ve 100 ml'lik şişelere konuldu. Her bir adsorbana ait değişen madde miktarlarında 5 ayrı tartım yapılmak üzere toplam 20 şişe hazırlandı. Üzerlerine 30 ml hazırlanan stok çözeltisinden ilave edildi ve 2 saat 20 °C' de sabit sıcaklıkta çalkalandı. Daha sonra 2 saat sonunda vakum altında süzüldü. Üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı. Örneklerin

0,1 g olarak yapılan tartımlarında süzme işlemi sonunda kroze üzerinde kalan maddeler film kutusuna alınarak analizi yapılmak üzere etüvde kurutuldu.

Adsorban madde miktarı ile değişimin incelenmesinde ikinci aşama olarak sentezlenen PAn/Pm, P2ClAn/Pm, POT/Pm kompozitleri de 0,025; 0,05; 0,1; 0,125; 0,150 g olarak belirlenen miktarlarda ayrı ayrı tartıldı. Üzerlerine 30 ml $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden ilave edildi ve 2 saat aynı sıcaklıkta çalkalandı. 2 saat sonunda vakum altında süzüldü ve üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı. Kompozitlerin 0,1 g olarak yapılan tartımlarında süzme işlemi sonunda kroze üzerinde kalan maddeler de film kutusuna aktarılıp analizi yapılmak üzere etüvde kurutuldu.

3.4.2. Konsantrasyon ile Değişimin İncelenmesi

Konsantrasyonla değişimin ölçülmesi için sırasıyla 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} , 8×10^{-4} M olan değişen derişimlerde 100 ml $K_2Cr_2O_7$ çözeltileri hazırlandı. PAn, P2ClAn, POT ve Pm 0,1 g tartıldı ve şişelere konuldu. Öncelikle 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden üzerlerine 30 ml ilave edildi ve 2 saat $20^\circ C$ ' de çalkalandı. Daha sonra vakum altında süzüldü ve üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı.

İkinci aşama olarak homopolimerler 0,1 g tartılıp uygun şişelere konuldu ve üzerlerine 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden 30 ml ilave edildi ve 2 saat aynı sıcaklıkta çalkalandı. Bir önceki derişim miktarında olduğu gibi 2 saat sonunda vakum altında süzüldü ve üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı.

Homopolimerlerin tartılmasıyla başlayıp vakum altında süzülmeyle tamamlanan bu işlemler 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} ve 8×10^{-4} M olarak değişen $K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonlarında tekrarlandı ve konsantrasyonla değişimin ölçülmesi için uygun şişelere aktarıldı.

Homopolimerlerin ve pomzanın konsantrasyonla değişimin incelenmesinde son aşama olarak adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesinde kullanılmak üzere hazırlanmış olan stok çözeltisi kullanıldı. PAn, P2ClAn, POT ve Pm 0,1 g olarak tartıldı ve üzerlerine 30 ml 1×10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden ilave edilip 2 saat süreyle 20 °C sıcaklıkta çalkalandı. Daha sonra vakum altında süzüldü ve üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı.

Sentezlenen PAn/Pm, P2ClAn/Pm, POT/Pm kompozitlerinin konsantrasyonla değişiminin ölçülmesi için 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} ve 8×10^{-4} M 100 ml $K_2Cr_2O_7$ çözeltileri hazırlandı. Kompozitler 0,1 g tartıldı ve uygun şişelere konuldu. Öncelikle 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden üzerlerine 30 ml ilave edildi ve 2 saat aynı sıcaklıkta çalkalandı. Daha sonra vakum altında süzüldü ve üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı.

Daha sonra kompozitler 0,1 g tartılıp uygun şişelere konuldu ve üzerlerine 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden 30 ml ilave edilip 2 saat çalkalandı. Bir önceki derişim miktarında olduğu gibi 2 saat sonunda vakum altında süzüldü ve üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı. Kompozitler 0,1 g olarak tartılıp sırasıyla 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} ve 8×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltileri ile karıştırılıp vakum altında süzme işlemleri yapıldı ve analizleri yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı.

Kompozitlerin konsantrasyonla değişimin incelenmesinde son aşama olarak 1×10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi kullanıldı. PAn/Pm, P2ClAn/Pm, POT/Pm kompozitleri 0,1 g olarak tartıldı. Üzerlerine 30 ml 1×10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden ilave edilip 2 saat süreyle çalkalandı. Daha sonra vakum altında süzüldü ve üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı.

3.4.3. Sıcaklık ile Değişimin İncelenmesi

Sentezlenen PAn, P2ClAn, POT ve Pm adsorbantlarından 0,1 g tartıldı ve ayrı ayrı şişelere konuldu. Üzerlerine 1×10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden 30 ml ilave edildi.

Başlangıç sıcaklığı 20 °C olarak ayarlanıp bu sıcaklıkta çözeltiler 2 saat süreyle karıştırıldı. Çözeltiler 2 saat sonunda vakum altında süzüldü ve üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı.

PAn, P2ClAn, POT ve Pm 0,1 g tartıldı ve şişelere konuldu. Üzerlerine stok çözeltisinden 30 ml ilave edilip 2 saat süre ile bir sonraki sıcaklık değeri olan 35 °C çalkalandı. Adsorpsiyon zamanından sonra çözeltiler süzüldü ve üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere şişelere aktarıldı.

Sentezlenen homopolimerler sırasıyla 50 ve 65 °C değerleri için de diğer sıcaklıklarda yapılan deneylerde olduğu gibi 0,1 g olarak tartılıp ayrı ayrı şişelere konuldu. Üzerlerine 1×10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden 30 ml ilave edildi ve 2 saat çalkalandı. 2 saat sonunda vakum altında süzüldü ve üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı.

Sıcaklık ile değişimin incelenmesinde ikinci aşama olarak sentezlenen PAn/Pm, P2ClAn/Pm, POT/Pm kompozitleri değişen 20, 35, 50 ve 65 °C sıcaklıklarının her biri için 0,1 g olarak tartılıp ayrı ayrı şişelere konuldu. Üzerlerine stok çözeltisinden 30 ml ilave edilip belirlenen sıcaklık değerlerinde 2 saat çalkalandı. 2 saat sonucunda vakum altında süzüldü ve üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı.

3.4.4. Zaman ile Değişimin İncelenmesi

PAn, P2ClAn, POT ve Pm 5, 10, 20, 30, 60, 120, 1440 ve 2880 dakika olan değişen zaman aralıklarında ölçüm yapılmak amacıyla sabit miktarlarda 0,1 g olarak tartılıp ayrı ayrı şişelere konuldu. Her bir adsorban maddeye ait farklı zamanlar için sekiz aynı miktarda tartım yapılmak üzere toplam 24 tane şişe hazırlandı. Üzerlerine 1×10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden 30 ml ilave edildi ve 5 dk ile başlayıp 48 saat ile sonuçlanan farklı zaman aralıklarının her biri için ayrı ayrı 20 °C sabit sıcaklıkta çalkalandı. Çalkalama süresi tamamlanan çözeltiler belirlenen farklı zamanlarda

bekletilmeden vakum altında süzöldü üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı.

Sentezlenen PAn/Pm, P2ClAn/Pm, POT/Pm kompozitlerinden 0,1 g tartılıp ayrı ayrı şişelere konuldu. Üzerlerine stok çözeltisinden 30 ml ilave edilip 5, 10, 20, 30, 60, 120, 1440 ve 2880 dakikalık zaman periyotlarında her biri için ayrı ayrı çalkalandı. Farklı zamanlarda sonuçlanan çalkalama işlemi sonucunda çözeltiler ayrı ayrı vakum altında süzöldü üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı.

3.4.5. pH ile Değişimin İncelenmesi

Stok maddesi olarak kullanılan 1×10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin pH değerlerini 3, 4, 5, 6 ve 7 olmak üzere değişen değerlerde ayarlayabilmek için 0,1 M 50 ml HCl ve 0,1 M 50ml NaOH çözeltileri hazırlandı. PAn, P2ClAn, POT ve Pm 0,1 g olarak tartıldı ve şişelere konuldu. Üzerlerine manyetik karıştırıcıda uygun çözeltinin damla damla ilavesiyle pH değeri 3 olarak ayarlanmış $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden 30 ml ilave edildi ve 2 saat 20 °C sabit sıcaklıkta çalkalandı. 2 saat sonucunda vakum altında süzöldü ve üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı.

PAn, P2ClAn, POT ve Pm 0,1 g tartılıp ayrı ayrı şişelere konuldu. Her bir homopolimere ait farklı pH değerleri için 4 aynı miktarda tartım yapılmak üzere toplam 12 tane şişe hazırlandı. Üzerlerine pH değerleri manyetik karıştırıcıda uygun çözeltinin damla damla ilavesiyle sırasıyla 4, 5, 6 ve 7 olarak ayarlanmış çözeltilerden 30 ml ilave edildi ve 2 saat 20 °C sabit sıcaklıkta çalkalandı. Daha sonra vakum altında süzöldü ve üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun şişelere aktarıldı.

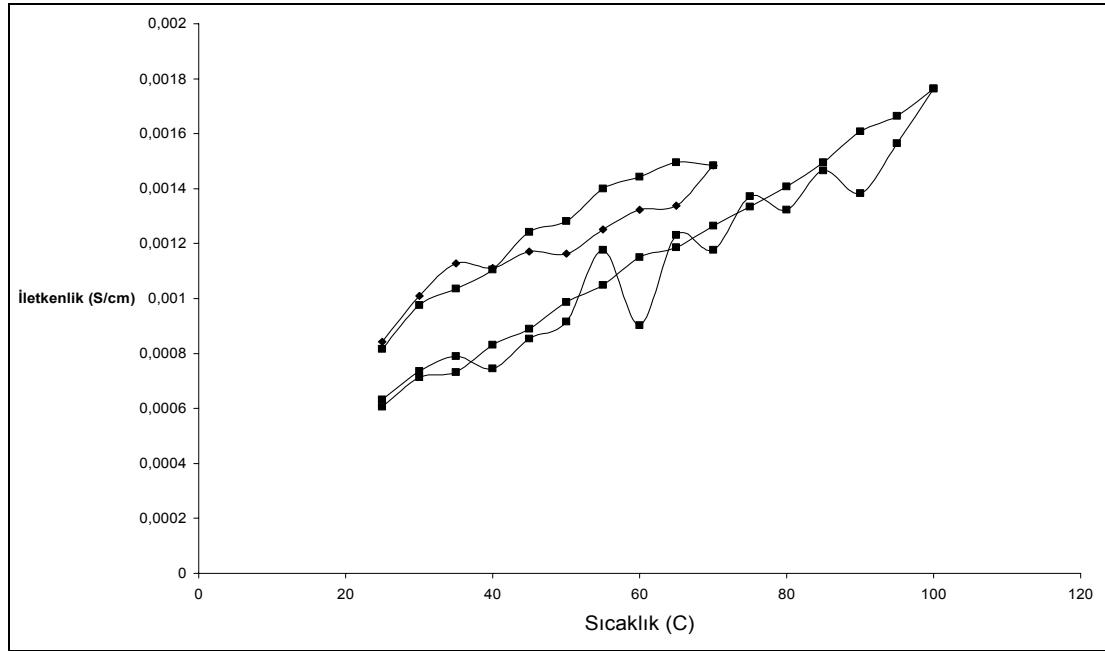
PAn/Pm, P2ClAn/Pm, POT/Pm kompozitlerinden 0,1 g tartılıp ayrı ayrı şişelere konuldu. Her bir kompozite ait pH değerleri için 5 aynı miktarda tartım yapılmak üzere toplam 15 tane şişe hazırlandı. Üzerlerine pH değerleri manyetik karıştırıcıda uygun çözeltinin damla damla ilavesiyle sırasıyla 3, 4, 5, 6 ve 7 olarak ayarlanmış

  zeltiilerden 30 ml ilave edildi ve 2 saat 20  C sabit sıcaklıkta çalkalandı. Daha sonra vakum altında s  z  ld   ve üzerlerine 20 ml saf su ilave edilerek analizi yapılmak üzere uygun öğelere aktarıldı.

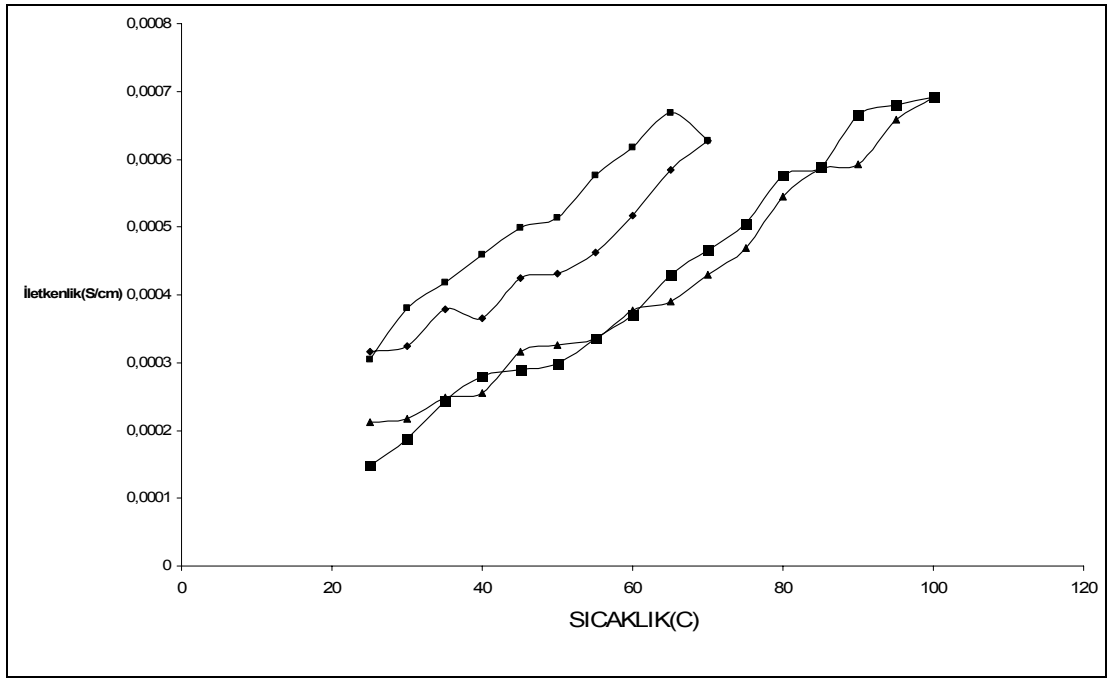
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. İletkenlik Sonuçları

PAn ve PAn/Pm kompozitinin iletkenlik ölçümleri Şekil 4.1-2 'de görülmektedir. PAn ve PAn/Pm kompoziti için iletkenlik ölçümleri önce 25°C'den 70°C'ye artırıldı, daha sonra 25°C'ye tekrar soğutuldu. Aynı örnek tekrar 25°C'den 100°C'ye tekrar ısıtma ve soğutma işlemi uygulanarak iletkenlikleri ölçüldü. Hem PAn hem de PAn/Pm artan sıcaklıkla benzer termal-iletkenlik davranışı göstermiştir. Dolayısıyla sıcaklıkla artan iletkenlik, mekanizmanın yarı iletken yapılarinkine benzer olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.1. PAn'nın iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.2. PAn/Pm'nin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

PAn ve kompozitinin iletkenliklerindeki farklılığın ölçülmesi için belirlenen sıcaklıkta (25 °C); PAn iletkenliğinin kompozitin iletkenliğinden yüksek olduğu görülmüştür. İncelenen literatürlerden iletkenlik değeri arttıkça termal kararlılığın azaldığı görülmüştür (Ding vd., 1999; Maria vd., 2003). PAn'nin bozunma sıcaklığının (214°C) dolayısıyla termal kararlılığının; PAn/Pm kompozitinin bozunma sıcaklığından (243 °C) daha düşük olduğu sonucu da iletkenlik ölçümlerini desteklemektedir.

P2ClAn ve POT çok sert ve parlak yüzey yapılarına sahip oldukları için iletkenlik farklı sıcaklıklar için ölçülemedi. POT için iletkenlik $5,23 \times 10^{-6}$ S/cm olarak ölçülürken POT/Pm için iletkenlik değeri $7,32 \times 10^{-6}$ S/cm olarak alınmıştır. POT yapısı için de kompozitin termal kararlılığının (214 °C), homopolimerden (225 °C) düşük olması da iletkenlik ölçümlerini doğrulamaktadır.

4.2. FTIR Analizi

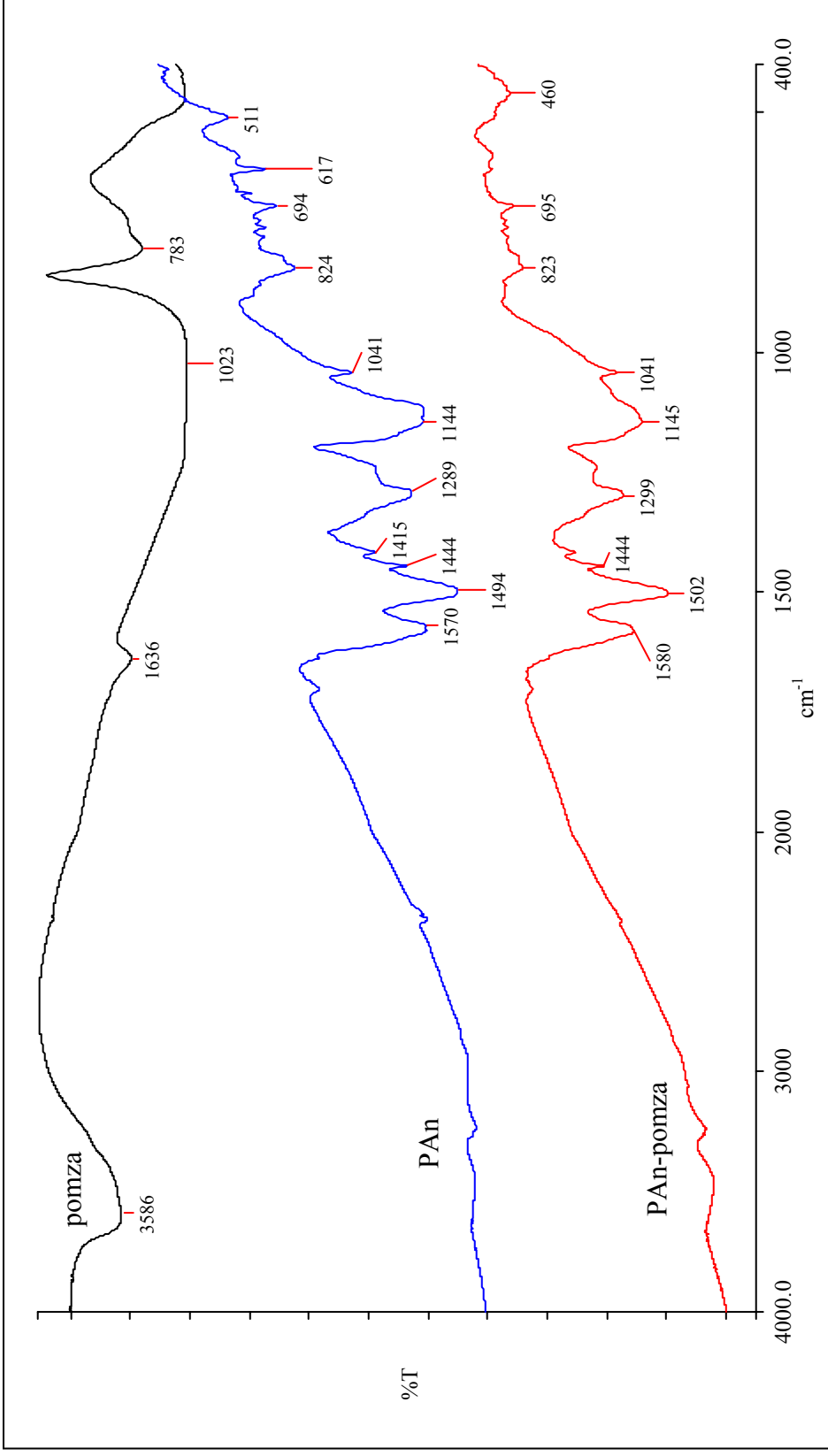
4.2.1. PAn, Pm ve PAn/Pm' nin FTIR Analiz Sonuçları

Şekil 4.3'de Pm, PAn ve PAn/Pm kompozitinin FTIR spektrumları görülmektedir. Pm'nin FTIR spektrumunda $460-783\text{ cm}^{-1}$ ve 1023 cm^{-1} de görülen band Si-O-Si titreşimlerini göstermektedir. PAn' nin FTIR spektrumu incelendiğinde PAn için karakteristik olan bandlar 1570 cm^{-1} (C=C kinon halkası), 1494 cm^{-1} (C=C benzen halkası), 1289 cm^{-1} (C-N gerilmesi) ve 1144 cm^{-1} , de görüldü (Anunziata vd., 2005; Hiamtup vd., 2006; Trychovavd., 2006).

PAn/Pm kompozitinin FTIR spektrumu incelendiğinde PAn'e ait titreşimlerin baskın olduğu bununla birlikte; bazı bandların frekanslarında kaymalar görülmektedir. Özellikle PAn' nin kinona benzer halkalarındaki C=C gerilmesine ait 1570 cm^{-1} değerinde gözlenen band kompozit yapısında 1580 cm^{-1} 'e kayma gösterirken, 1494 cm^{-1} , de görülen C=C (benzen halkası) gerilmelerine ait pik kompozit yapısında 1502 cm^{-1} frekans değerinde ortaya çıkmaktadır.

Kompozit yapısında 460 cm^{-1} 'de görülen band Pm'ya ait olup, 3586 cm^{-1} 'de görülen bandın genişlemesi yine Pm'nin varlığından kaynaklanmaktadır. PAn/Pm kompozitinin FTIR spektrumunda görülen band kaymaları PAn ve Pm arasındaki etkileşimleri göstermektedir (Anunziata vd., 2005).

Pm, SiO_2 ve Al_2O_3 bileşiminden oluşmakta ve bu gruplardan kaynaklanan negatif yüklü uçlara sahiptir. PAn yapısındaki $-\text{NH}^{3+}$ grupları bu negatif uçlara bağlanabilir. Bu bağlanmalar PAn'nin konjugasyon yapısında, büyük hacimlerden dolayı konjugasyon bozuklukları yaratabilir. PAn/Pm kompozitinin FTIR spektrumunda PAn'den kaynaklanan 1580 ve 1502 cm^{-1} bandlarının PAn homopolimerine göre daha yüksek frekansda görülmesi yorumlarını desteklemektedir.

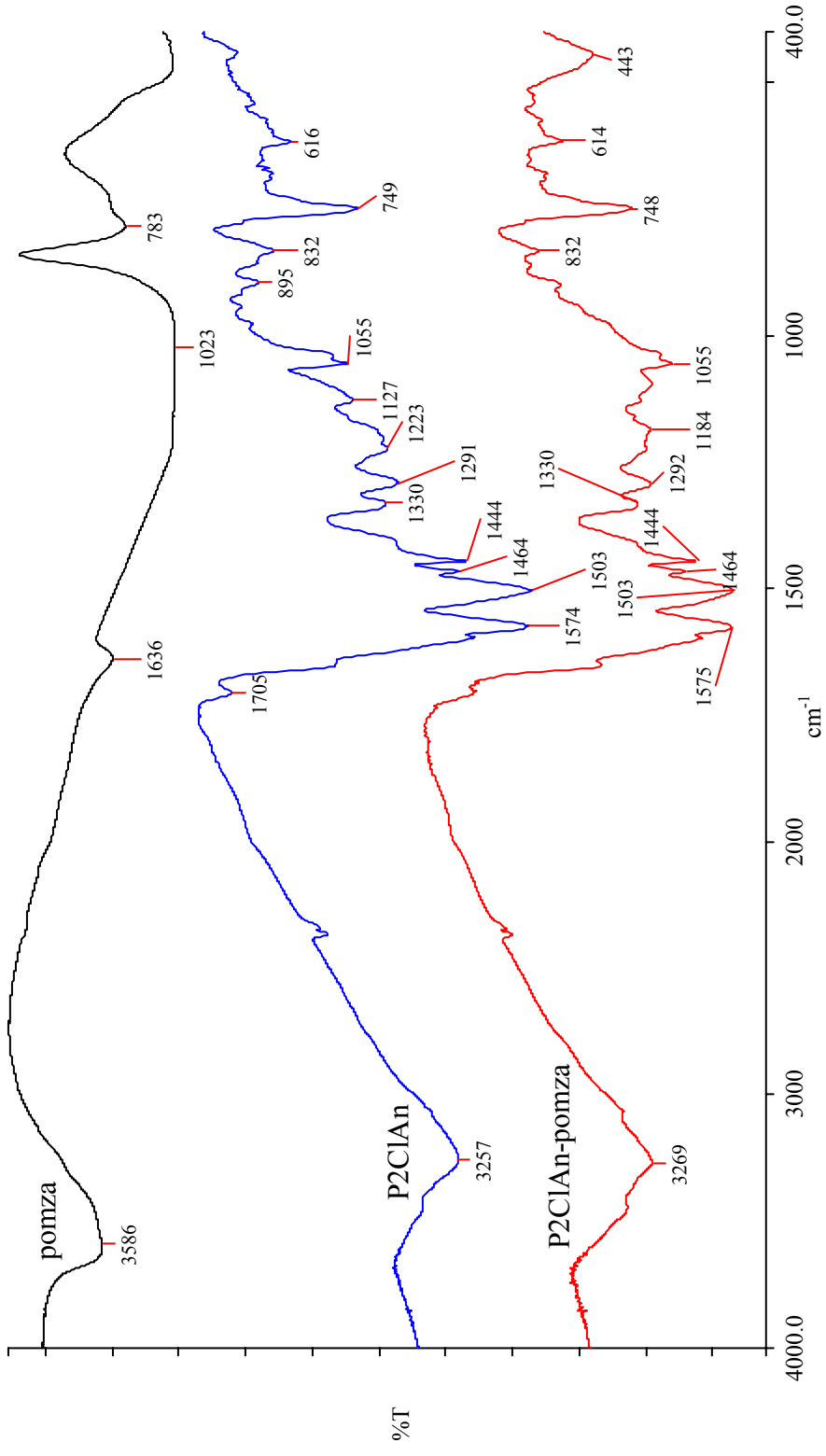


Şekil 4.3. Pm, PAn, PAn/Pm'nin FTIR spektrumu

4.2.2. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin FTIR Analiz Sonuçları

Şekil 4.4'de Pm, P2ClAn ve P2ClAn/Pm'nin karşılaştırmalı FTIR spektrumları verilmektedir. P2ClAn'nin FTIR spektrumunda 3257 cm^{-1} frekans değerinde N-H titreşimlerine karşılık gelen titreşim bandı kompozit yapısında 3269 cm^{-1} 'e, kinon halkalarındaki C=C gerilmesine ait 1574 cm^{-1} frekans değeri kompozitte 1575 cm^{-1} değerine kaymıştır. Yine P2ClAn'de 1289 cm^{-1} 'de görülen C-N gerilmelerine ait pik, kompozitte 1299 cm^{-1} 'de görülmektedir. P2ClAn'de 1041 cm^{-1} 'de görülen halojen süstitüe polianilinlerin karakteristik bandı kompozit yapısında aynı frekans değerinde gözlenmektedir.

Sonuç olarak P2ClAn/Pm kompozitinin FTIR spektrumunda baskın olarak PClAn homopolimer yapısı görülmekle birlikte, kompozitte 443 cm^{-1} 'de görülen band ise Pm'nin varlığını göstermektedir.



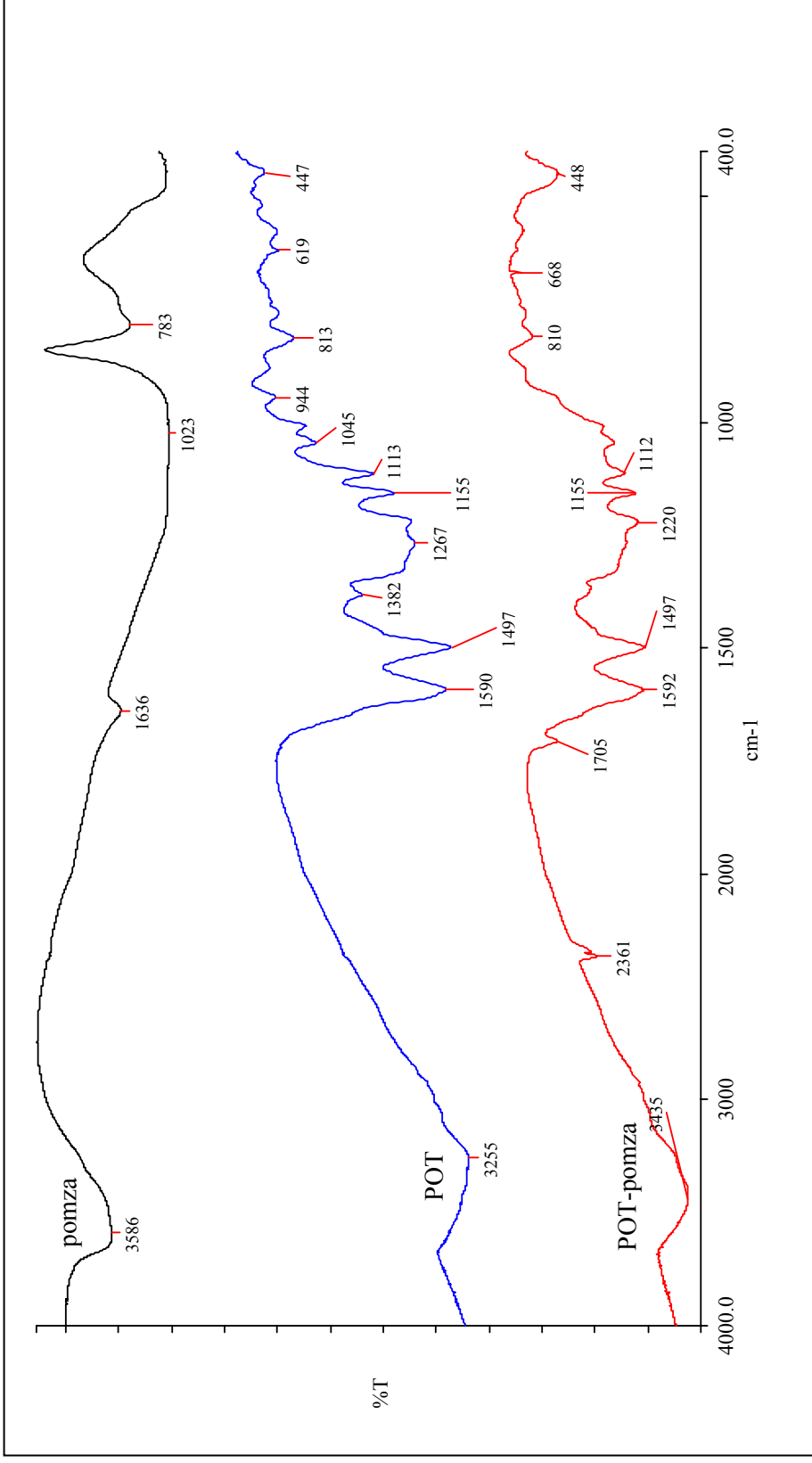
Şekil 4.4. Pm, P2ClAn, P2ClAn/Pm'nin FTIR spektrumu

4.2.3. POT, Pm ve POT/Pm'nin FTIR Analiz Sonuçları

Pm, POT ve POT/Pm kompozitinin FTIR spektrumları Şekil 4.5'de görülmektedir. PAn için karakteristik olan bandlar POT'nin FTIR spektrumunda da görülmektedir. PAn' de (Şekil 4.3) 1570 ve 1494 cm^{-1} 'de kinon ve benzen halkalarındaki C=C titreşimlerine karşılık gelen bandlar POT de $-\text{CH}_3$ gruplarının etkisinden ve anilinin süstitüsyonundan dolayı 1590 ve 1497 cm^{-1} de görüldü. POT'nin 3255 cm^{-1} de görülen aminlere karşılık gelen N-H titreşim bandı polimerleşmenin N- üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.

POT/Pm'nin FTIR spektrumunda görülen C=C ve N-H titreşim bandları POT'e göre daha yüksek frekans da ortaya çıkmıştır.

Sonuç olarak POT/Pm kompozitinin FTIR spektrumunda Pm ve POT'nin her ikisine de ait karakteristik bandlar görülmekle birlikte 1705 cm^{-1} frekans değerinde yeni bir band oluşumu da gözlenmektedir.



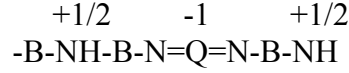
Şekil 4.5. Pm, POT, POT/Pm'nin FTIR spektrumu

4.3. UV-Görünür Bölge Spektrum Sonuçları

4.3.1. Pm, PAn, POT, P2ClAn Homopolimerleri ve Kompozitlerinin UV-Görünür Bölge Spektrumları

Pm, PAn, POT, P2ClAn homopolimerleri ve kompozitlerinin N-metil pirolidon içerisinde 0,5 mg/10 mL'lik derişimlerde çözeltileri hazırlanarak UV-görünür bölge spektrumları alınarak polimerlerin elektronik geçişleri incelendi.

Polimerlerin UV-görünür bölge spektrumlarında iki keskin band gözlemlendi Çizelge (4.1-3). İlk band, polimer yapısındaki benzen (B) halkalarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelirken, ikinci band polimere ortalama yarım elektron katkıda bulunan komşu benzen halkalarında yük transferini arttıran kinon (Q) halkasında lokalize olmuş bir uyarılmaya yani $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir (Ayad vd., 2003; Anunziata vd., 2005; Lv vd., 2006). Bu yapılar;



şeklinde gösterilebilir.

4.3.1.1. PAn, Pm ve PAn/Pm' nın UV-Görünür Bölge Analiz Sonuçları

Çizelge 4.1'de Pm, PAn ve PAn/Pm için UV-vis spektrumlarından elde edilen maksimum dalga boyları listelenmiştir.

Optik spektrumlarından elde edilen birinci pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olup, polimer zincirindeki komşu fenil halkaları arasındaki konjugasyon derecesini göstermektedir. İkinci band ise kinon halkalarındaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini gösterir (Lv vd., 2006).

Çizelge 4.1. PAn, Pm ve PAn/Pm' nın maksimum absorbans dalga boyları

Örnek	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
Pm	-	-
PAn	364	574
PAn/Pm	360	595

Çizelge 4.1 incelendiğinde Pm'nin λ_1 ve λ_2 geçişlerine ait band vermediği gözlenmektedir. PAn/Pm kompozitinin benzen halkaların ait band geçişlerine yani λ_1 değerlerine bakıldığı zaman daha kısa dalga boylarına kayma gözlenmektedir bu da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait enerjinin artmasından kaynaklanmaktadır.

4.3.1.2. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm' nın UV-Görünür Bölge Analiz Sonuçları

Pm, P2ClAn ve P2ClAn/Pm kompozitinin maksimum absorbans dalga boyları Çizelge 4.2'de verilmektedir.

P2ClAn ve P2ClAn/Pm'nin spektrumunda $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait band gözlenmemiştir.

Çizelge 4.2. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm' nin maksimum absorbands dalga boyları

Polimer, Kompozit	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
Pm	-	-
P2ClAn	496	-
P2ClAn/Pm	352	-

4.3.1.3. POT, Pm ve POT/Pm' nin UV-Görünür Bölge Analiz Sonuçları

Pm, POT ve POT/Pm kompozitinin maksimum absorbands dalga boyları Çizelge 4.3.' de verilmektedir

Çizelge 4.3. POT, Pm ve POT/Pm' nin maksimum absorbands dalga boyları

Polimer, Kompozit	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
Pm	-	-
POT	343	557
POT/Pm	311	582

Çizelge 4.3.'de görüldüğü gibi Pm'nin UV-görünür bölge spektrumunda λ_1 ve λ_2 geçişlerine ait band gözlenmedi. POT/Pm kompozitinin oluşumundan sonra benzer halkalarına ait band geçişlerine yani λ_1 değerlerine bakıldığı zaman daha kısa dalga boylarına kayma gözlenirken, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde λ_2 değerinde daha uzun dalga boyuna kayma gözlenmiştir.

4.4. Termal Analiz

4.4.1. Termogravimetrik Analiz (TG-DTA)

Homopolimerlerin, kompozitlerin ve pomzanın (TG-DTA) termogramlarından (Şekil 4.6-12) elde edilen bozunma sıcaklıkları ve 950 °C 'da bozunmadan kalan madde miktarları Çizelge 4.4'de verilmiştir. P2ClAn, POT homopolimeri, P2ClAn/Pm, POT/Pm kompoziti ve Pm tek aşamalı, PAn homopolimeri ile PAn/Pm kompoziti ise iki aşamalı bozunma göstermektedir. Çizelge 4.4.'de 950 °C 'da bozunmadan kalan

miktarlar incelendiğinde Pm'nın % 92'sinin bozunmadan kaldığı gözlenmiştir. Aynı sıcaklıkta homopolimerler içerisinde % 46-55 aralığında belli kütleler bozunmadan kalırken, kompozitler içerisinde ise bozunmadan kalan kütle yüzdelерinin % 56-66 arasında değiştiğı görölmektedir.

Çizelge 4.4. Pm, PAn, POT, P2ClAn ve kompozitlerinin termal analiz sonuçları

Örnek	*T _b (°C)	*T _m (°C)	*T _s (°C)	950 °C'da bozunmadan kalan (%)
Pm	171	310	448	92
PAn	214	393	575	55
	575	682	793	
PAn/Pm	243	414	593	56
	593	707	829	
POT	229	471	718	46
POT/Pm	214	371	536	66
P2ClAn	225	507	786	48
P2ClAn/Pm	221	493	757	62

*T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı

*T_m: Maksimum bozunma sıcaklığı

*T_s: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

Termogramlarda (Şekil 4.6-12) görölen çok düşük sıcaklıklarda, düşük yüzdelere karşılık gelen kütle kayıpları polimerlerde absorplanmış nem ve çözücü gibi düşük mol kütlelerine karşılık gelmektedir (Lv vd., 2006). Tek aşamalı bozunma gösteren polimerler ve kompozitlerde 171-229°C sıcaklık aralığında görölen kütle kaybı polimer yapısında dopant anyonların uzaklaşarak polimer yapısının bozunmaya başladığını göstermektedir. Daha sonra ise 718-786°C sıcaklık aralığında polimer ve kompozitlerin yapısı tamamen bozunmuştur (Anunziata vd., 2005). Pm ise tek aşamada 171-448 °C aralığında % 8'lik kütle kaybı ile safsızlık ve nemin yapıdan uzaklaştığı anlaşılmaktadır.

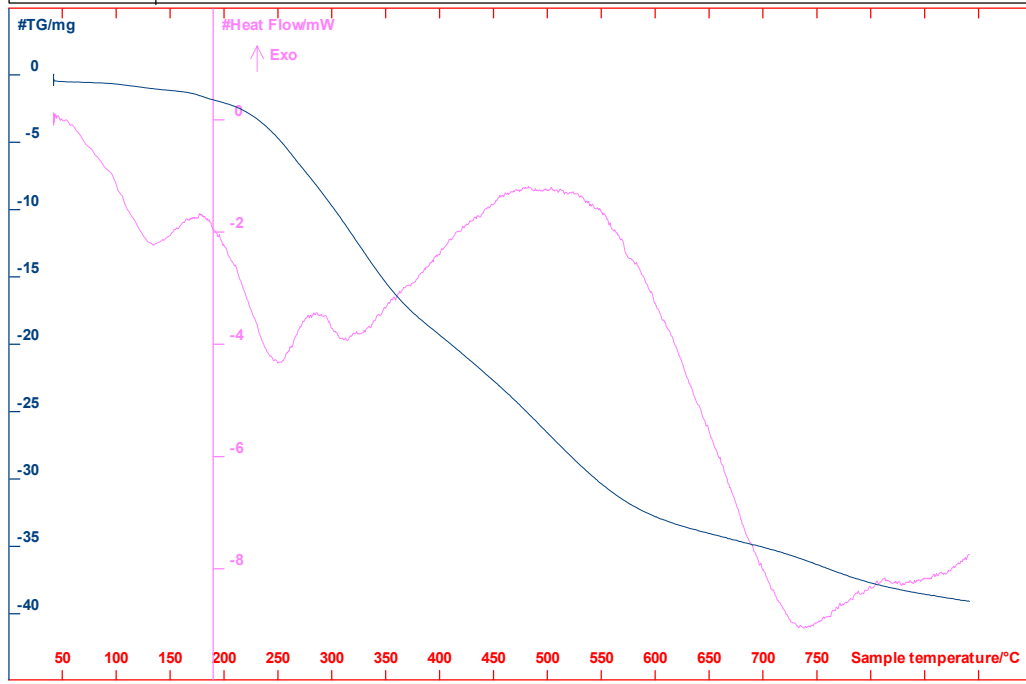
İki basamakta yapısı bozulan PAn homopolimeri ve PAn/Pm kompoziti için ilk kütle kaybı 214-593 °C sıcaklık aralığında yapıdan su, monomer gibi birimlerin uzaklaştığını göstermektedir. Şekil 4.6.'da 575-829 °C aralığında görülen ikinci bozunma basamağı polimer yapısından dopant anyonların uzaklaşması ile birlikte yapının bozunmasına aittir.

Homopolimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında en yüksek bozunma sıcaklığına POT 'nin (229 °C) sahip olduğu görülmektedir. Dolayısı ile POT homopolimeri en yüksek termal kararlılığa sahip olmaktadır. Çizelge 4.4 incelendiğinde kompozitler içerisinde en yüksek termal kararlılığa PAn/Pm' nin (243 °C) sahip olduğu görülmektedir.

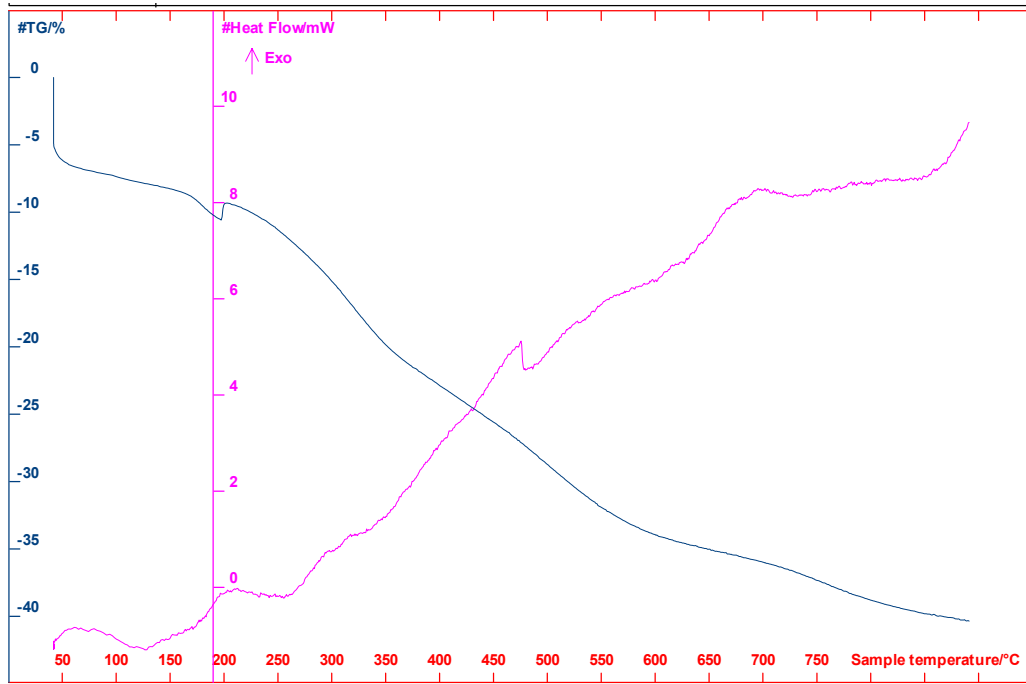
PAn/ Pm kompozitinin bozunma sıcaklığının (243 °C); PAn'nin (214 °C) ve Pm' nin (171 °C) bozunma sıcaklığından daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla PAn/Pm kompoziti oluşturularak PAn'nin termal kararlılığı artırılmıştır. POT/Pm, P2ClAn/Pm kompozitlerinin bozunma sıcaklıkları incelendiğinde termal bozunmaların homopolimer ve Pm'nin bozunma sıcaklıklarının arasında olduğu görülmektedir. 950 °C'de bozunmadan kalan madde miktarlarının ise kompozit yapısında daha yüksektir.

Genel olarak termal bozunmalar karşılaştırıldığında PAn/Pm kompozitinin P2ClAn/Pm ve POT/Pm 'ya göre daha uyumlu karışımlar verdiğini söyleyebiliriz.

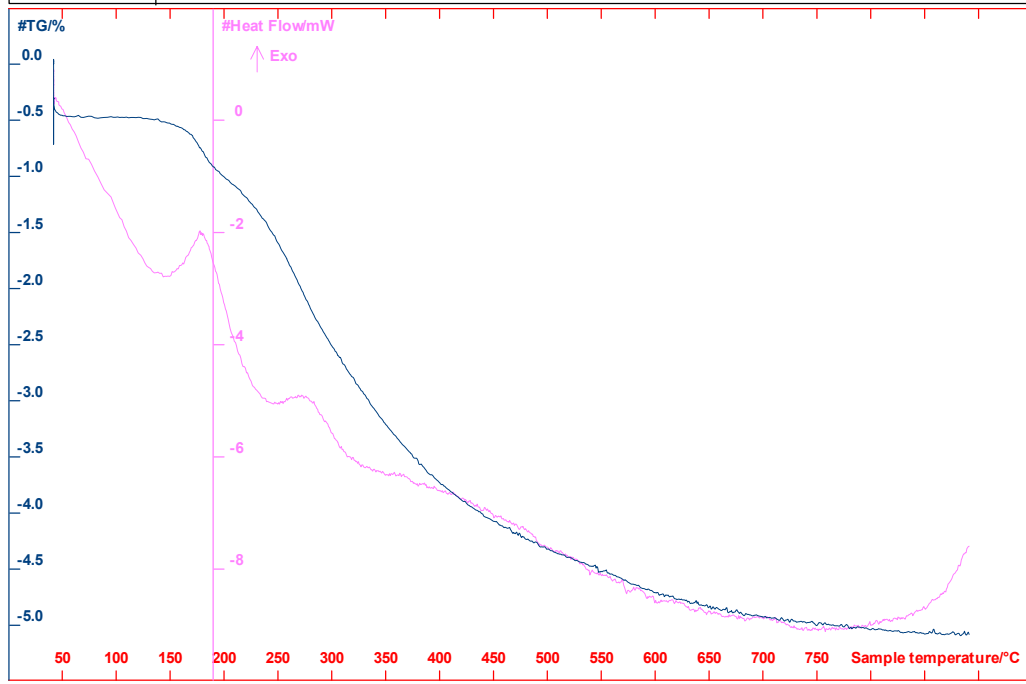
Şekil (4.6-12)'deki homopolimer ve kompozit yapılarına ait DTA eğrileri incelendiğinde genel olarak endotermik geçişler gözlenmektedir. Buna göre PAn; 4, PAn/Pm; 3, P2ClAn; 4, P2ClAn/Pm; 3, POT; 4, POT/Pm; 5 adet olmak üzere endotermik pikler gözlenmektedir. Düşük sıcaklıklarda görülen ilk endotermik pik, 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.



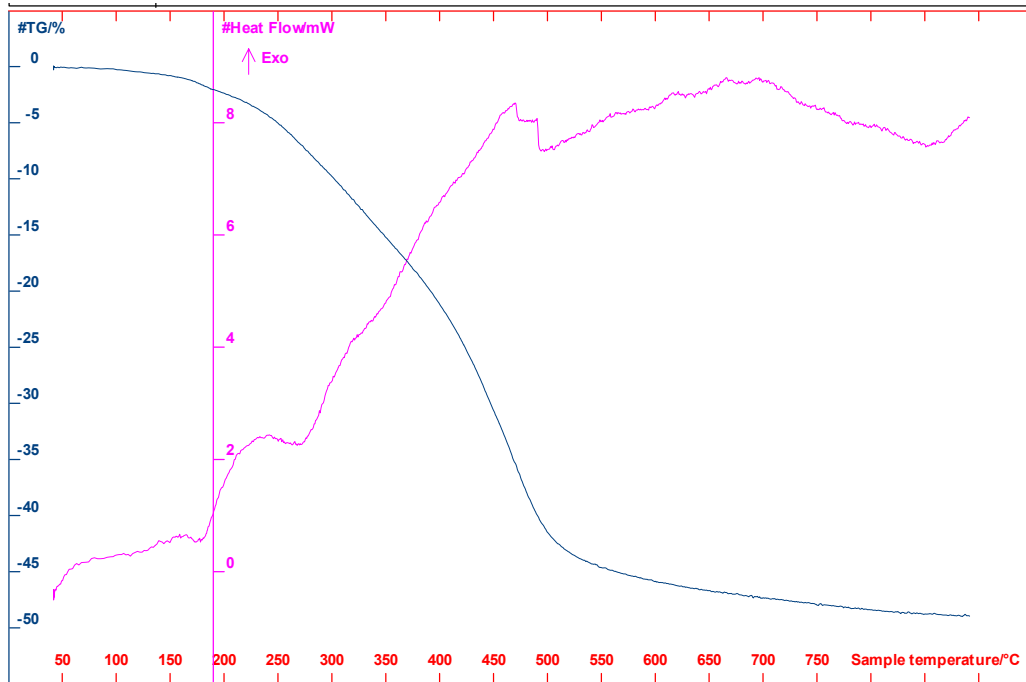
Şekil 4.6. İki aşamada bozunma gösteren PAn'ın TG-DTA eğrisi



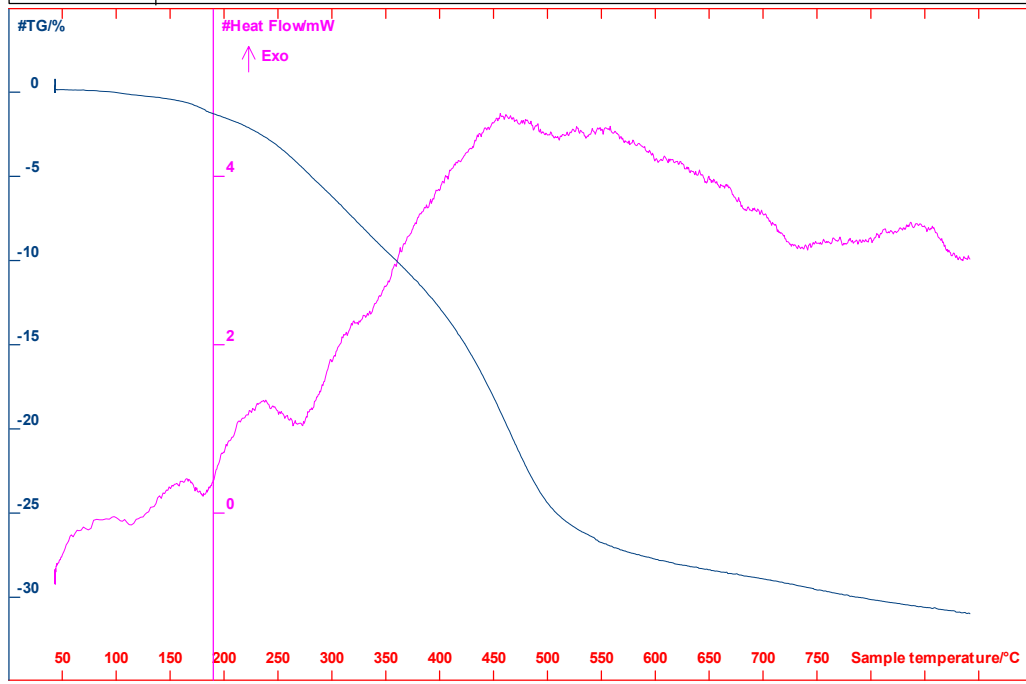
Şekil 4.7. İki aşamada bozunma gösteren PAn/Pm'nın TG-DTA eğrisi



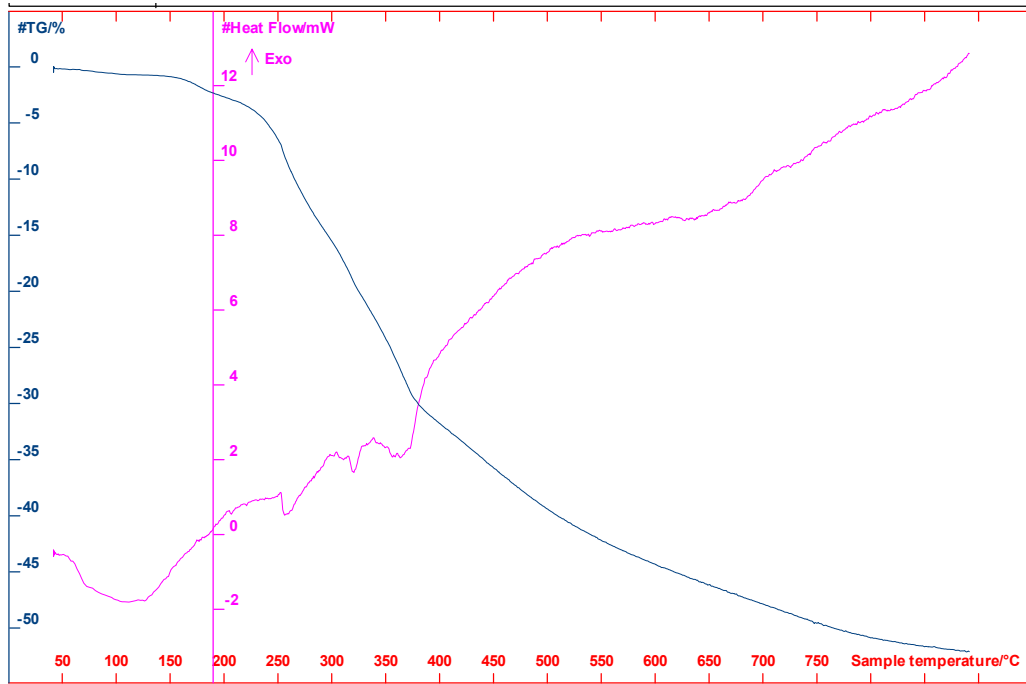
Şekil 4.8. Tek aşamada bozunma gösteren Pm'nin TG-DTA eğrisi



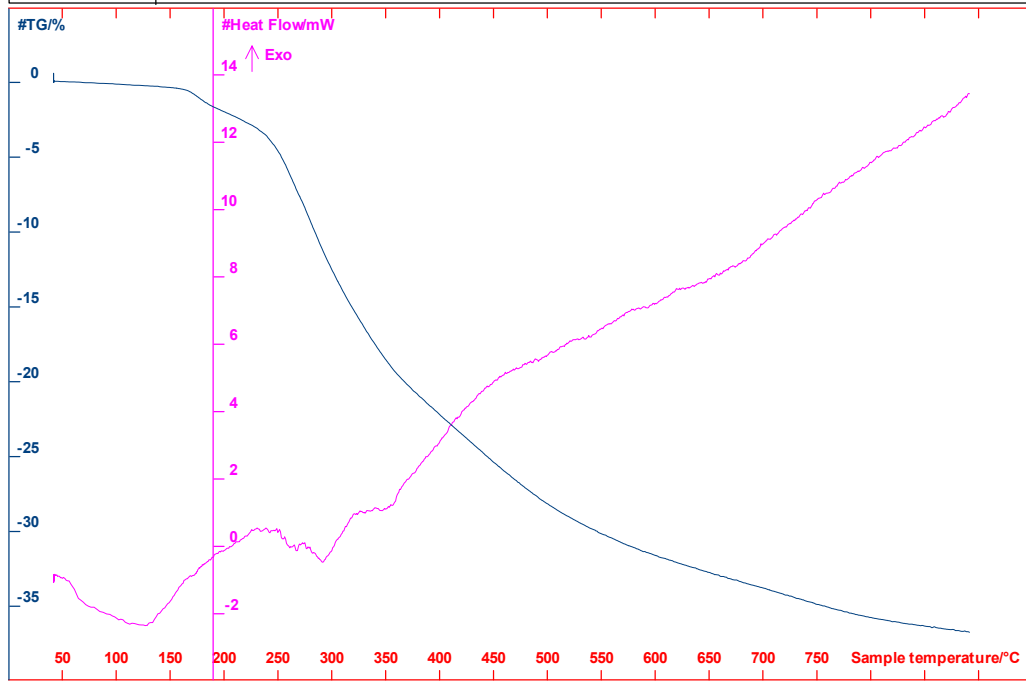
Şekil 4.9. Tek aşamada bozunma gösteren POT'nin TG-DTA eğrisi



Şekil 4.10. Tek aşamada bozunma gösteren POT/Pm'nın TG-DTA eğrisi



Şekil 4.11. Tek aşamada bozunma gösteren P2ClAn'ın TG-DTA eğrisi



Şekil 4.12. Tek aşamada bozunma gösteren P2ClAn/Pm'nin TG-DTA eğrisi

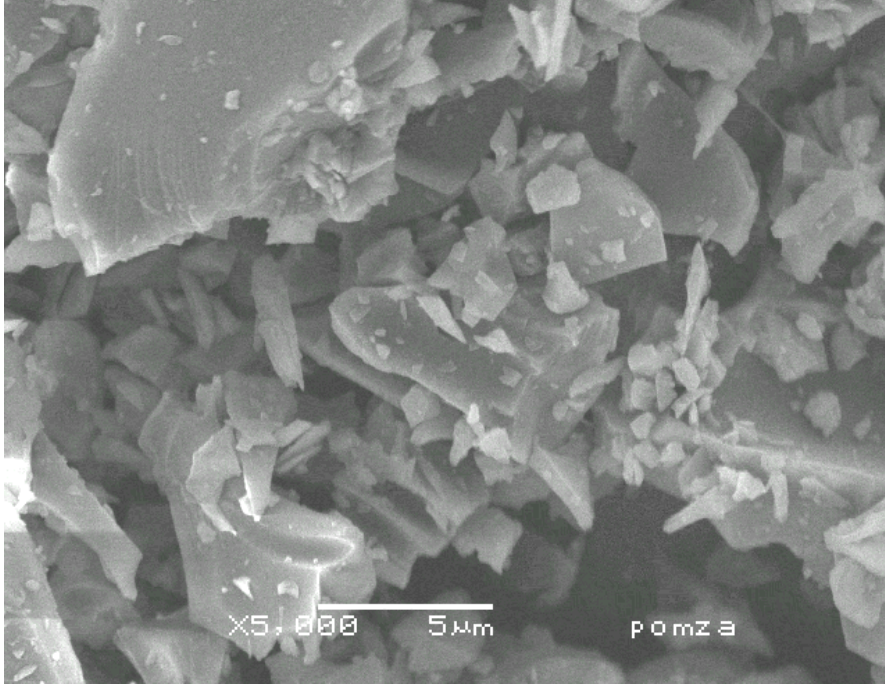
4.5. Pm, PAn, POT, P2ClAn Homopolimerleri ve Kompozitlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Pm, PAn, POT ve P2ClAn ile PAn/Pm, POT/Pm ve P2ClAn/Pm kompozitlerin SEM mikrografları Şekil 4.13-19'da verilmiştir. Pm'nin SEM mikrografı (Şekil 4.13) incelendiğinde iri, gözeneksiz, farklı boyutlarda tabakalı ve tanecikli bir yapıdan oluştuğu gözlenmiştir.

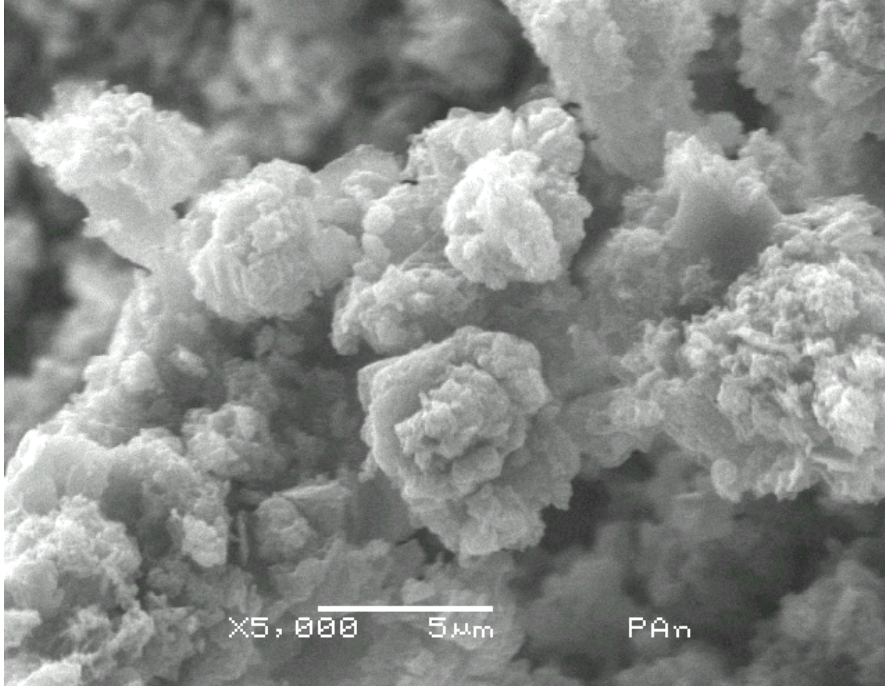
Şekil 4.14-15.'de PAn ve kompozitinin SEM mikrografları görülmektedir. PAn'nin yüzey yapısında, irili ufaklı aralarında boşluklar oluşacak şekilde yerleşmiş süngerimsi ve karnabahar görüntüsünde yapılar gözlenirken, PAn/Pm kompozitinin yüzey morfolojisinde süngerimsi yapıların daha küçük boyutlarda gözleendiği, aralara Pm'nin yüzey yapısına benzerlik gösteren sivri, gözeneksiz yapıların yerleştiği gözlenmektedir.

Şekil 4.16-17'de POT ve kompozitinin SEM mikrografları görülmektedir. POT homopolimeri belirli bölgelerde yan yana irili ufaklı istiflenmiş, gözeneksiz küçük taneciklerden oluşurken, POT/Pm kompozitinde yan yana sık istiflenmiş küçük taneciklerinin bazılarının arasına iri, gözeneksiz Pm'nin yüzey morfolojisine benzerlik gösteren büyük kütlelerin yerleştiği bir yapı göstermektedir.

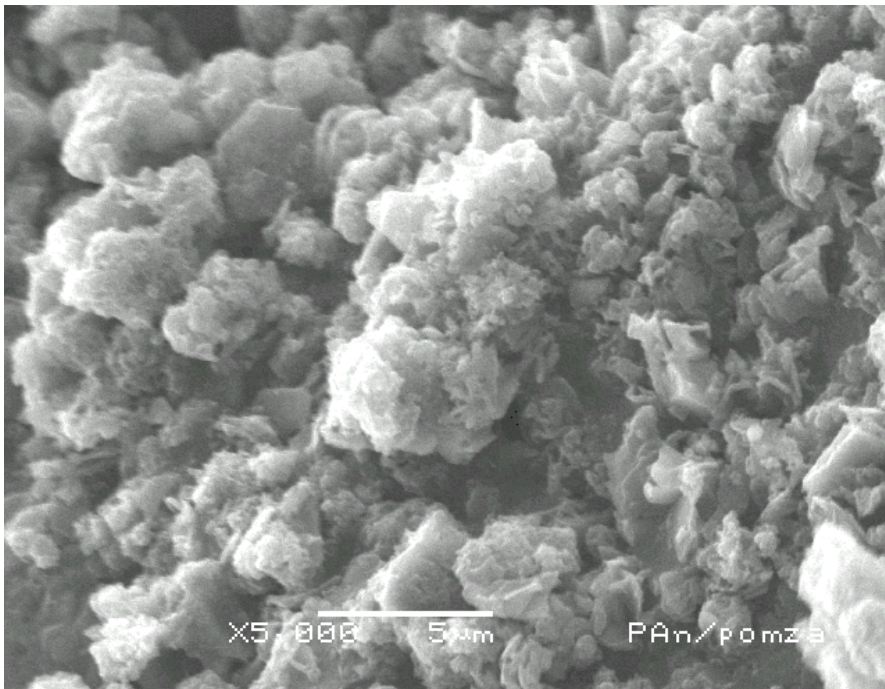
P2ClAn homopolimerinin yüzey yapısı incelendiğinde iç içe girmiş küçük tanecikler ile bu taneciklerin arasına yerleştiği daha iri gözeneksiz tanecikler olmak üzere iki ayrı yapıdan oluştuğu gözlenmektedir. P2ClAn'nin morfolojisi POT ve PAn'den oldukça farklı olup daha iri tanecikli bir yapıya sahiptir. P2ClAn/Pm kompozitinin oluşumu ile sadece iri taneciklerden oluşan gözeneksiz bir yapı gözlenmektedir. Homopolimer yapısının kompozit yapısının sadece bir kısmını yansıttığı düşünülürse kompozit oluşumu ile homopolimer yapının yüzey morfolojisinin değiştiği anlaşılmaktadır.



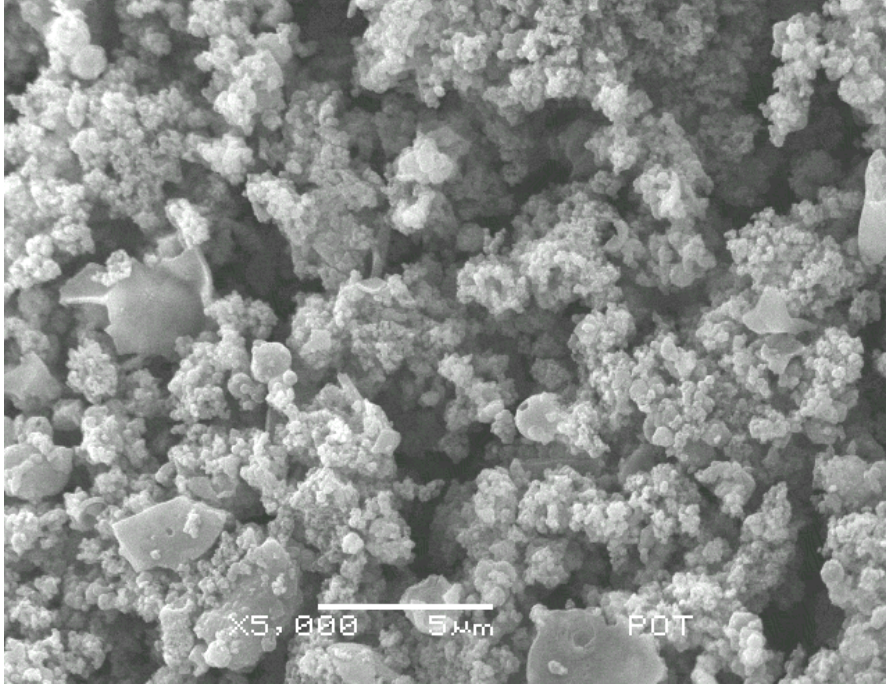
Şekil 4.13. Pm'nın SEM mikrografı



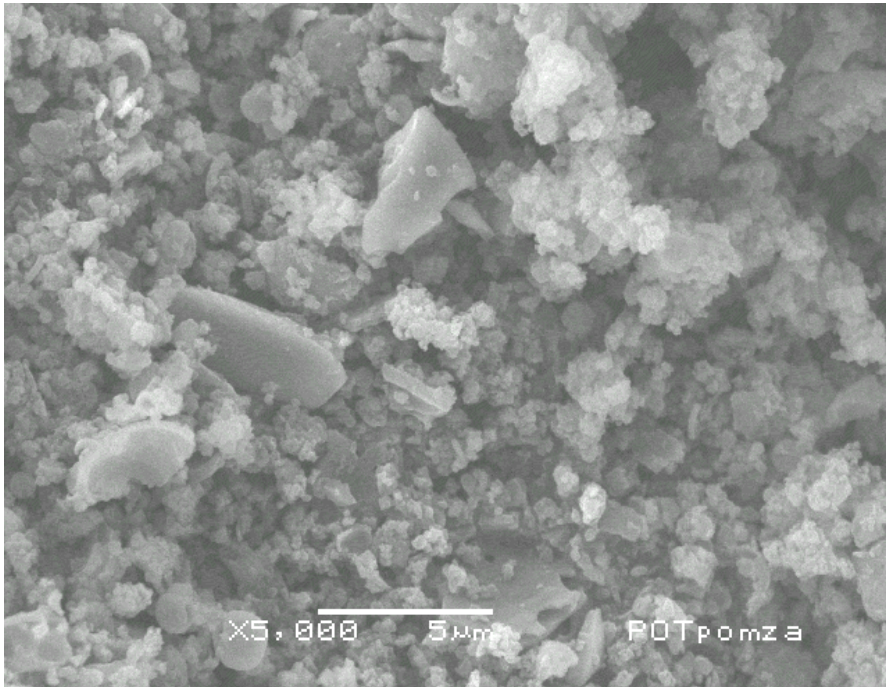
Şekil 4.14. PAn'in SEM mikrografi



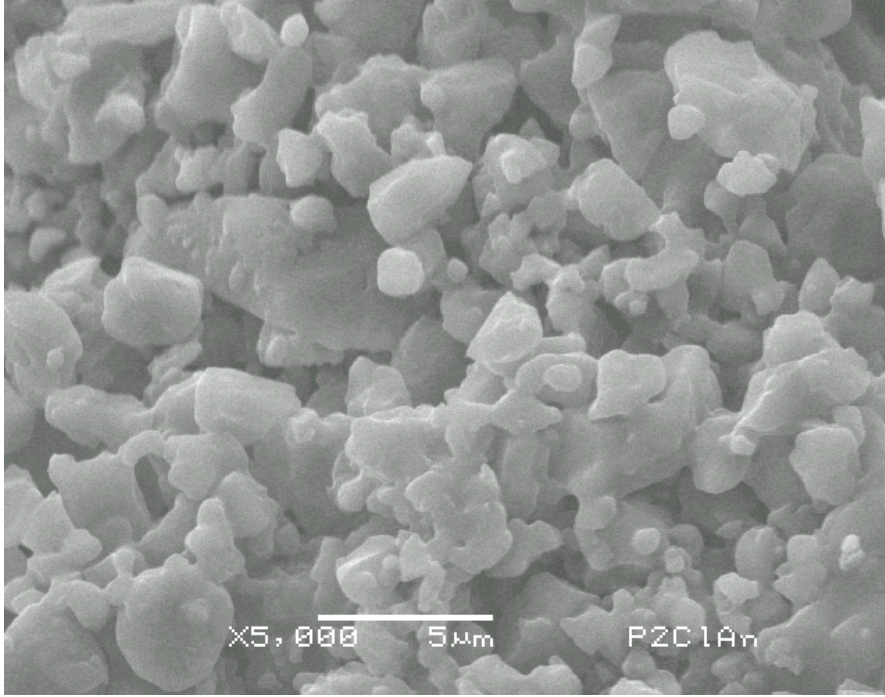
Şekil 4.15. PAn/Pm'nin SEM mikrografi



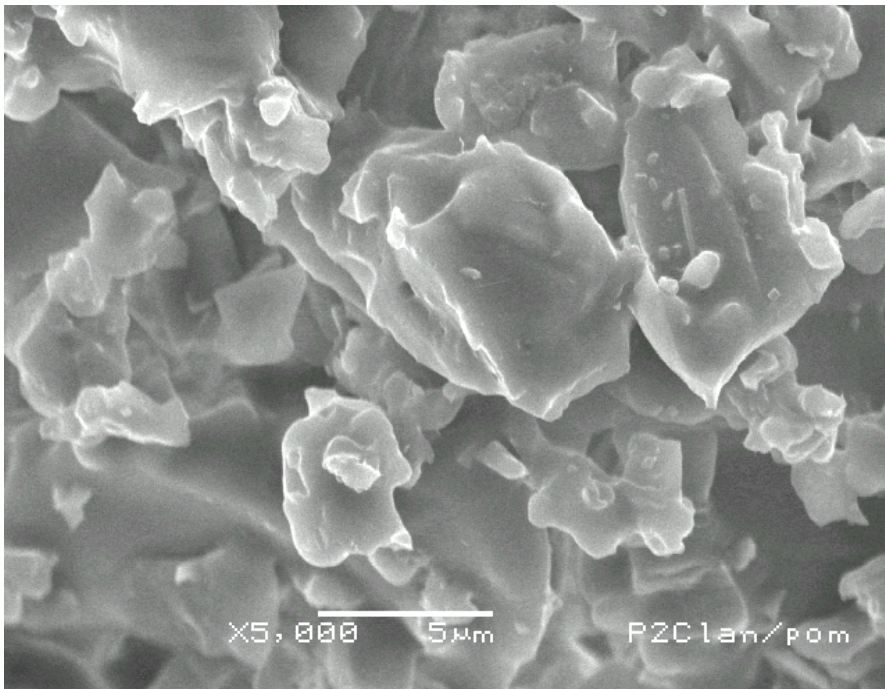
Şekil 4.16. POT'nin SEM mikrografi



Şekil 4.17. POT/Pm'nin SEM mikrografi



Şekil 4.18. P2ClAn'nin SEM mikrografi



Şekil 4.19. P2ClAn/Pm'nin SEM mikrografi

4.6. Pm, PAn, POT, P2ClAn Homopolimerleri ve Kompozitlerinin Cr(VI) Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

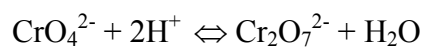
Deneysel izoterm verilerini tanımlamak için Freundlich ve Langmuir denklemleri kullanılmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermlerinin her ikisi de pomza ile adsorpsiyon işlemlerine uygulanabilir (Gupta vd., 2004).

Langmuir izoterm denklemi, hepsi aynı enerjiye sahip olan adsorban yüzeyi üzerinde bulunabilen sabit bir sayıda alanlar ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımları temeli üzerine geliştirilmiştir. Adsorpsiyonun ilerleme hızı, belli bir konsantrasyonda adsorbe olabilecek miktar ve adsorbe olmuş miktar arasında fark olan hareketi oluşturan kuvvetle orantılıdır. Denge konsantrasyonunda bu fark sıfırdır.

4.6.1. Cr (VI) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

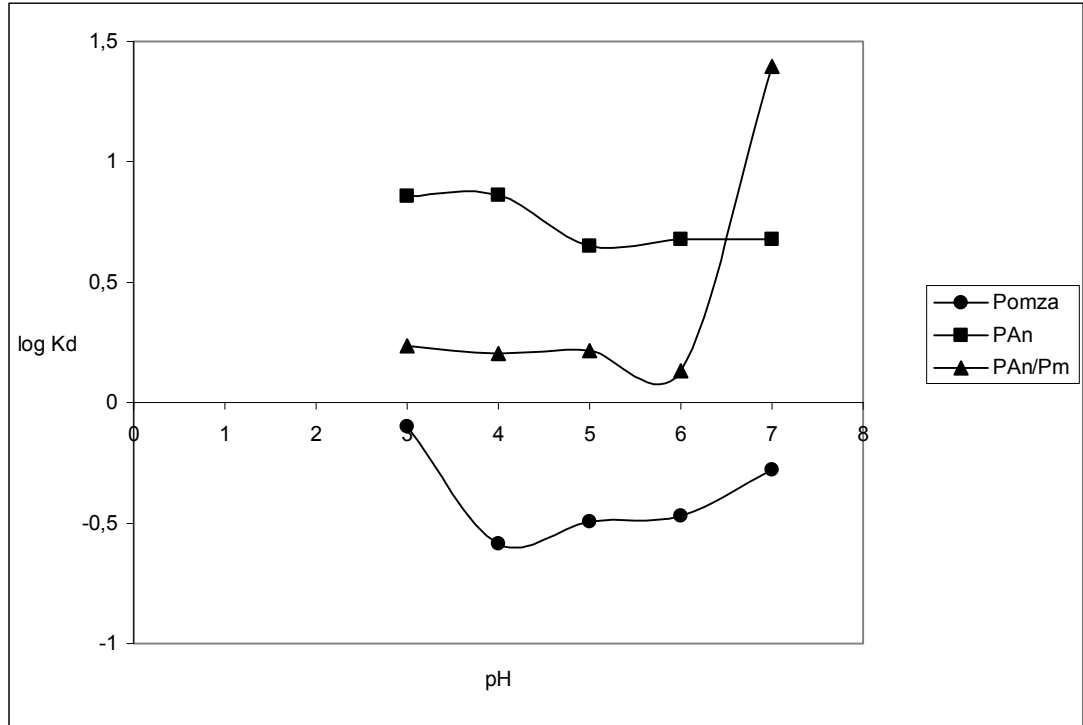
Adsorban maddeler, üzerine ağır metal adsorpsiyonunu etkileyen en önemli faktörlerden birisi pH 'dır (Potgieter vd, 2005). Yapılan deneylerde 1×10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ kullanılarak hazırlanan sulu çözeltilerdeki Cr (VI) iyonlarının adsorban madde üzerindeki denge dağılımı ölçülmüştür. Adsorban maddedeki metal iyon derişiminin sulu fazdaki metal iyonu derişimine oranı olan dağılma katsayısından (K_d), adsorban maddenin Cr (VI) iyonuna karşı olan adsorpsiyon davranışı gözlenmiştir.

Değişen pH değerlerinde Cr(VI), dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$), hidrokromat ($HCrO_4^-$) ve kromat (CrO_4^{2-}) olmak üzere değişik yapılarda bulunmaktadır (Deng ve Bai, 2004). Cr(VI) pH=8 civarında (CrO_4^{2-}) yapısında iken pH'ın 3-6 değerlerine azalmasıyla yapı aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi dikromata ($Cr_2O_7^{2-}$) dönüşmektedir (Raji ve Anirudhan, 1998; Potgieter vd., 2005).



4.6.1.1. PAn, Pm ve PAn/Pm 'nın Cr(VI) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Farklı pH değerlerine sahip sulu çözeltilerdeki Cr (VI) iyonlarının PAn, Pm ve PAn/Pm kompoziti üzerine denge dağılımı Şekil 4.20'de görülmektedir.



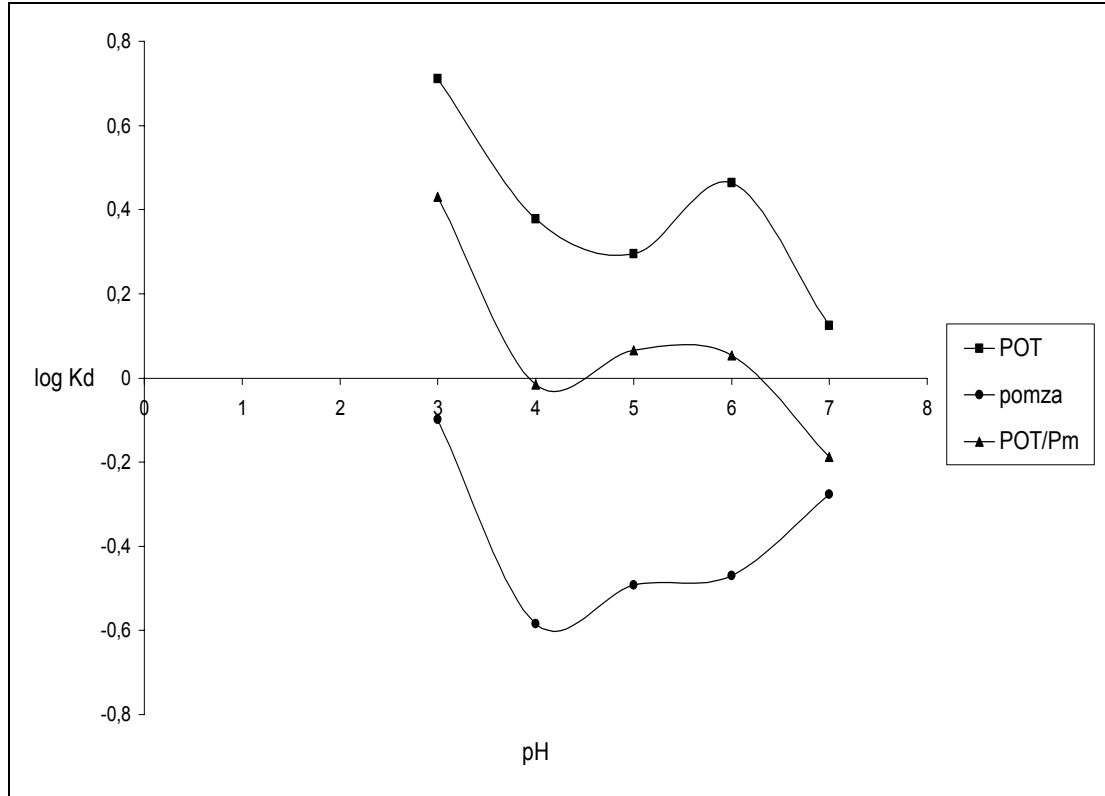
Şekil 4.20. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi

PAn ve Pm için pH=3 değerinde en yüksek adsorpsiyon gözlenirken pH'ın arttırılmasıyla Pm'nin adsorpsiyon değerinde ani bir azalma gözlenirken bu azalma PAn için pH=4 civarında gözlenmiştir. PAn/Pm kompozitinin adsorpsiyon izotermi incelendiğinde pH'ın arttırılmasıyla K_d değerinin çok fazla değişmediği, pH=5 civarında bir miktar azalma gözlenirken pH =6'dan sonra adsorpsiyon değerinde de doğrusal bir artış gözlenmektedir.

Adsorpsiyon izotermi incelendiğinde Cr(VI) tutması için PAn/Pm'nin en kuvvetli adsorban olduğu gözlenirken Pm en düşük adsorban olarak görülmektedir. Dolayısıyla sentezlenen PAn/Pm kompoziti ile Pm'nin adsorban özelliği güçlendirilmiştir.

4.6.1.2. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr (VI) iyonlarını adsorpsiyonunda pH ile $\log K_d$ 'nin değişimi Şekil 4.21'de görülmektedir.



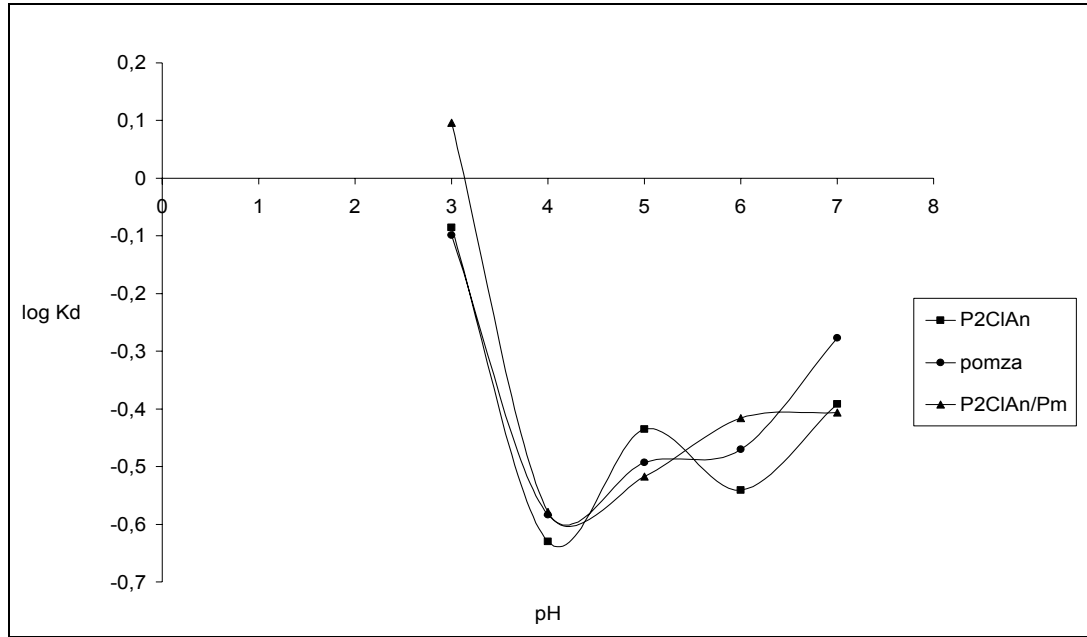
Şekil 4.21. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi

PAn, Pm ve PAn/Pm izotermelerinde olduğu gibi POT, Pm ve POT/Pm için de en yüksek adsorpsiyon değeri pH=3'de gözlenmiştir. pH'ın arttırılmasıyla POT, Pm ve POT/Pm'nin $\log K_d$ değerlerinde doğrusal olarak azalma gözlenirken, pH'nın daha da arttırılmasıyla pH=4 değerinden sonra azalan bir izoterm gözlenmektedir.

Adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde POT'nin en kuvvetli adsorban olduğu gözlenirken Pm en düşük adsorban olarak görülmektedir. PAn/Pm kompozitinde olduğu gibi sentezlenen POT/Pm kompoziti ile Pm'nin adsorban özelliği güçlendirilmiştir.

4.6.1.3. P2ClAn, Pm, P2ClAn /Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi

1×10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ kullanılarak hazırlanan sulu çözeltideki Cr (VI) iyonunun P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm' nin üzerindeki denge dağılımı Şekil 4.22'de görülmektedir.



Şekil 4.22. P2ClAn, Pm, P2ClAn /Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi

P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonunda en yüksek adsorpsiyon pH=3 değerinde gözlenmiştir.

P2ClAn/Pm kompoziti P2ClAn ve Pm 'ya göre daha kararlı izotermeler göstermektedir. P2ClAn, pH=4' e kadar düzgün azalan bir izoterm gösterirken, 4'den sonra dalgalanmalar göstermiştir. P2ClAn/Pm kompoziti ve Pm yüksek adsorpsiyon değeri verdikleri pH=3 önce düzgün azalan izotermeler verirken daha sonra azalan ve artan bir grafik göstermektedirler.

Şekil 4.22'deki izotermelere bakıldığı zaman en yüksek adsorpsiyonu P2ClAn/Pm kompozitinin verdiği görüldü.

4.6.2. Cr (VI) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Sentezlenen homopolimerlerin, kompozitlerin ve pomzanın 1×10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ kullanılarak hazırlanan sulu çözeltilerindeki Cr (VI) iyonu adsorpsiyonu dört farklı sıcaklık (20, 35, 50 ve 65°C) değerinde ölçüldü. Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonunda sıcaklığın dağılma katsayısı (K_d) üzerine etkisi incelenerek, değişen sıcaklık değerlerinde adsorban olarak kullanılan maddelerin Cr (VI) iyonuna karşı olan adsorpsiyon davranışı gözlenmiştir.

Sabit basınç (1 atm) altında sıcaklığın fonksiyonu olan ve artan sıcaklık değeriyle değişim gösteren termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmaktadır (Gupta vd., 2004).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

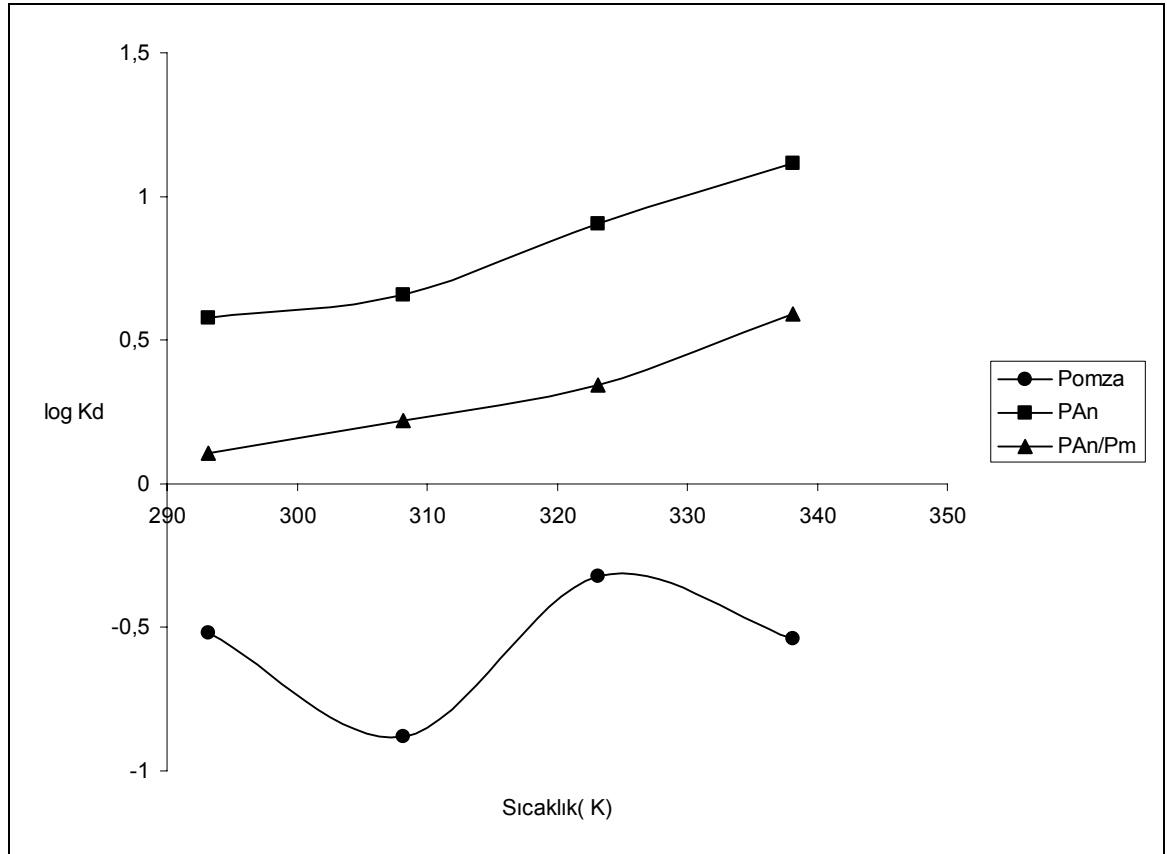
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Burada; ΔH° , ΔS° ΔG° , sırasıyla standart entalpi, entropi ve enerji değişikliklerini ifade etmektedir. ΔH° : sabit basınç altında yürüyen tepkimeler için ısı alışverişini göstermektedir. Bu değer negatif olması sistemin ısı veren yani ekzotermik, pozitif olması ise tepkimenin ısı alan yani endotermik olduğunu göstermektedir (Raji ve Anirudhan, 1998). ΔS° : tepkimedeki düzensizliğin göstergesidir. Dolayısıyla düzensizlik arttıkça entropi artacak, düzensizlik azaldıkça ise entropi azalacaktır. ΔG° : standart entalpi ve entropinin birlikte oluşturduğu durumu karakterize eder. $\Delta G^\circ < 0$ ise tepkime kendiliğinden belirtilen yönde oluşacak, $\Delta G^\circ > 0$ ise tepkimenin tersi kendiliğinden belirtilen yönde yürür (Raji ve Anirudhan, 1998). Clarius-Clapeyron denkleminde $\ln K_d - 1/T$ ' ye karşı grafiği çizilirse eğimden $-\Delta H^\circ/R$ ($R=8,314$), kesim noktasından ise ΔS° değeri hesaplanabilir (Gupta vd., 2004).

4.6.2.1. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr (VI) iyonunu adsorpsiyonu dört farklı sıcaklık (20, 35, 50 ve 65°C) değerinde ölçüldü. Değişen sıcaklıklarda oluşan adsorpsiyon izotermi Şekil 4.23'de görülmektedir.



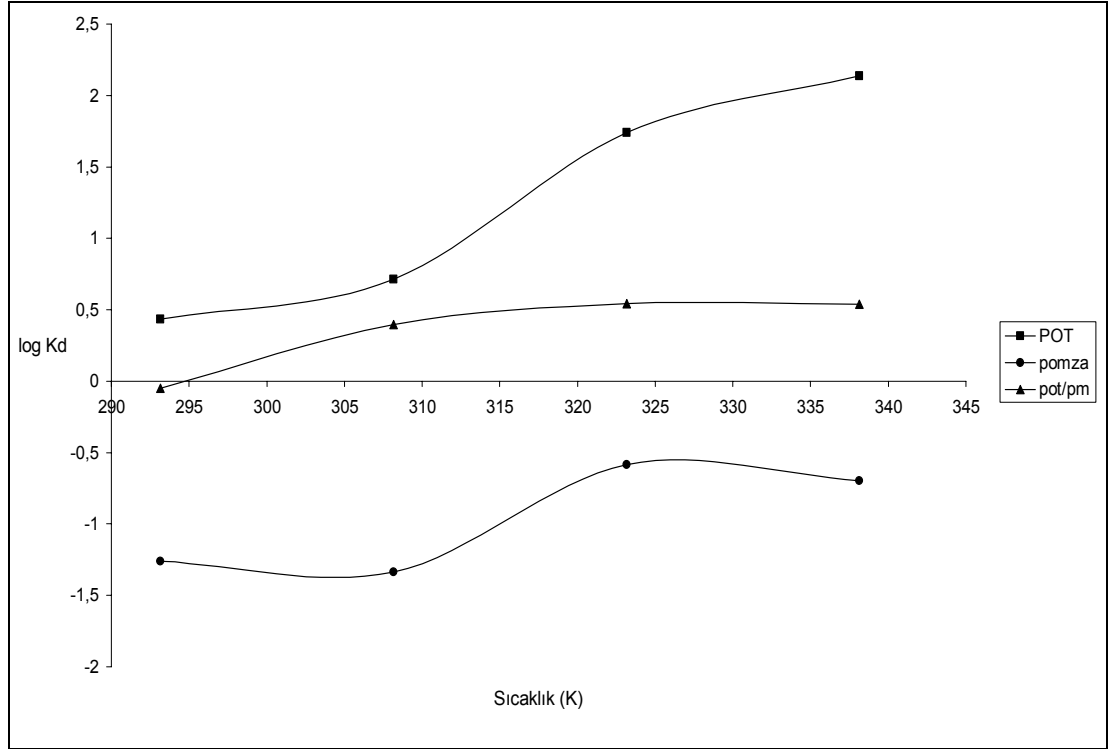
Şekil 4.23. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Adsorpsiyon izotermine bakıldığı zaman sıcaklık arttırıldıkça PAn ve PAn/Pm'nin denge sabitinin yani adsorpsiyonun arttığı görülmektedir. Dolayısıyla sistemin ΔG° değeri sıfırdan küçük olduğu görülmektedir bu da bize Cr (VI) adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir. Sıcaklık arttıkça bir sistemi oluşturan taneciklerin düzensizliği artacağından entropisi de artacaktır.

Pomzanın sıcaklığın yükselmesiyle adsorpsiyon değerlerinde düzgün olmayan artışlar ve azalmalar gözlenmektedir. Sentezlenen kompozit yapısı ile Pm'nin adsorpsiyon özelliği güçlendirilmiştir.

4.6.2.2. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr (VI) iyonlarını adsorpsiyonunda sıcaklık ile log Kd'nin değişimi Şekil 4.24'de görülmektedir.

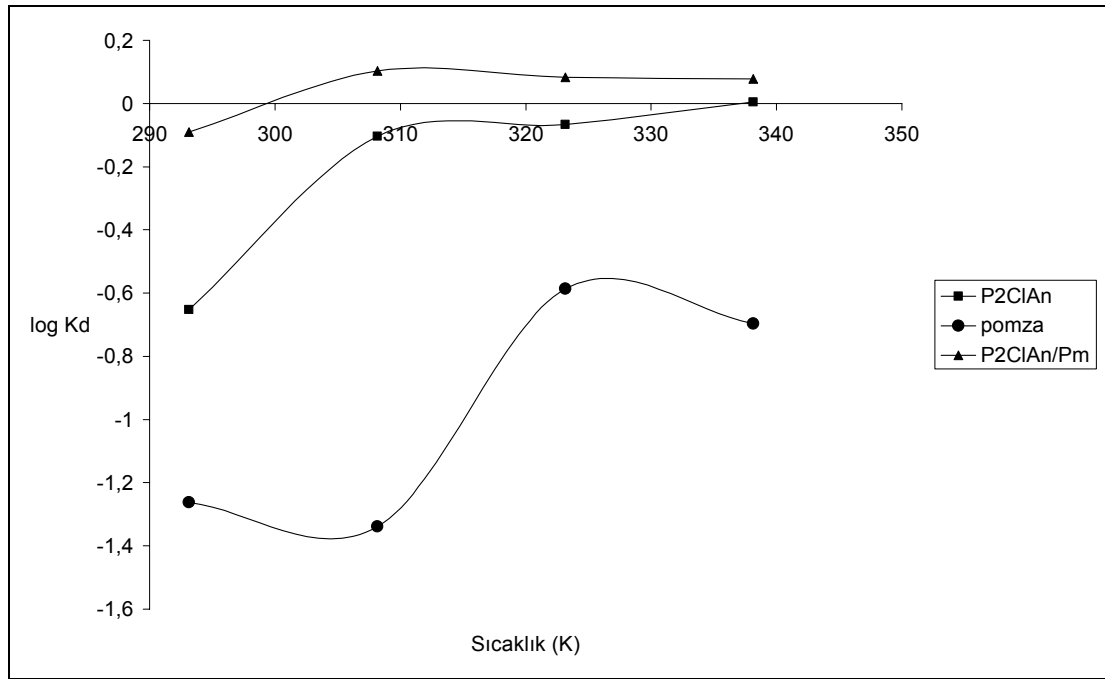


Şekil 4.24. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Şekil 4.24 incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla POT ve POT/Pm ve Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonunda artış gözlemlendi. En yüksek adsorpsiyon POT'de gözlenirken Pm'nin adsorpsiyonu eksi değerlerde gözlemlendi. Denge sabitinin eksi değerleri göstermesi Pm'nin ΔG^0 değerini pozitif hale getirmesinden dolayı Pm üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunu düşük verimle gerçekleştirmiştir. Sıcaklığın artışıyla düzensizlik artmıştır. Sıcaklığın arttırılmasından dolayı Cr (VI) iyonunun adsorpsiyonu ısı olarak yürüyen yani endotermik bir tepkime dir.

4.6.2.3. P2ClAn, Pm ve P2ClAn /Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

P2ClAn, Pm ve P2ClAn /Pm'nin Cr (VI) iyonunu adsorpsiyonu dört farklı sıcaklık (20, 35, 50 ve 65°C) değerinde ölçüldü. Değişen sıcaklıklarda oluşan adsorpsiyon izotermi Şekil 4.25'de görülmektedir.



Şekil 4.25. P2ClAn, Pm ve P2ClAn /Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Şekil 4.25 incelendiğinde PAn ve POT'nin homopolimer ve kompozit yapılarının aksine P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin adsorpsiyonu çok küçük değerler göstermektedir. Sıcaklığın artırılmasıyla Cr(VI) adsorpsiyonunda artış gözlenirken en yüksek adsorpsiyonu P2ClAn/Pm kompoziti göstermektedir.

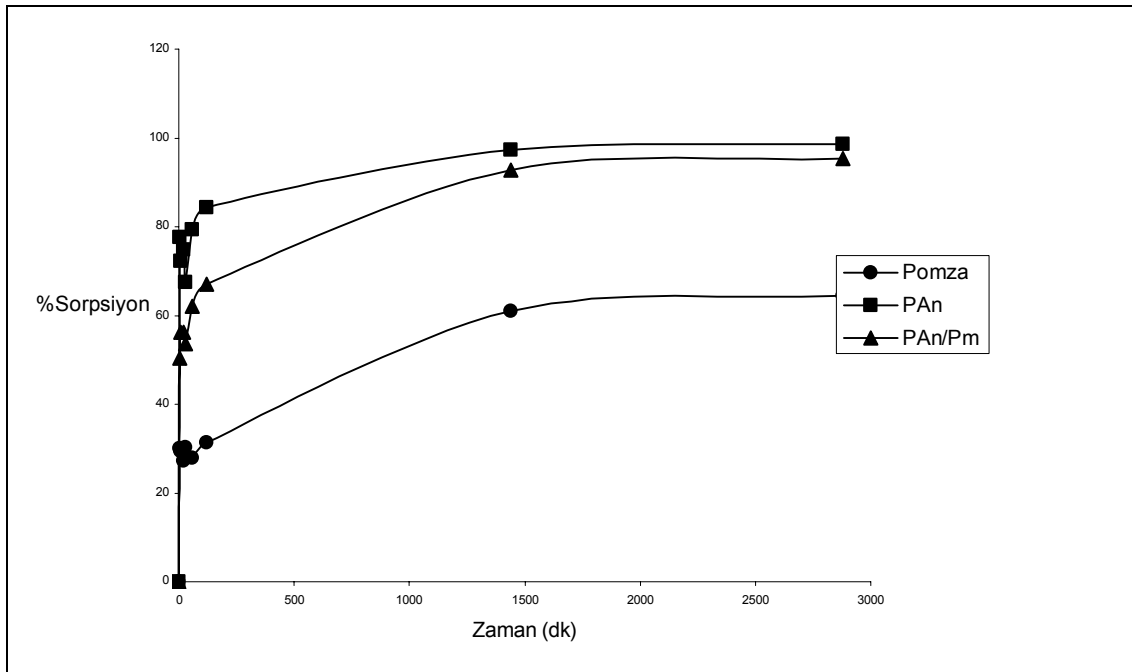
4.6.3. Cr (VI) adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi

Derişimi 1×10^{-3} M olan $K_2Cr_2O_7$ kullanılarak hazırlanan sulu çözeltideki Cr (VI) iyonunun sabit (0,1 g) miktarda adsorban madde kullanılarak farklı çalışma sürelerinde (5, 10, 20, 30, 60, 120, 1440, 2880 dk) adsorpsiyonu ölçüldü. Farklı

çalkalama sürelerinde adsorban olarak kullanılan maddelerin, Cr (VI) iyonuna karşı olan adsorpsiyon davranışı gözlemlendi. Genel olarak Cr (VI) iyonu ile adsorbanların temas süresi arttırıldıkça Cr (VI) adsorpsiyonunun arttığı gözlenirken dengeye ulaşma süresi de uzamıştır (Gode ve Pehlivan, 2005).

4.6.3.1. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi

PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr (VI) iyonunu adsorpsiyonunun, farklı çalışma sürelerinde oluşan adsorpsiyon izotermi Şekil 4.26'da görülmektedir.

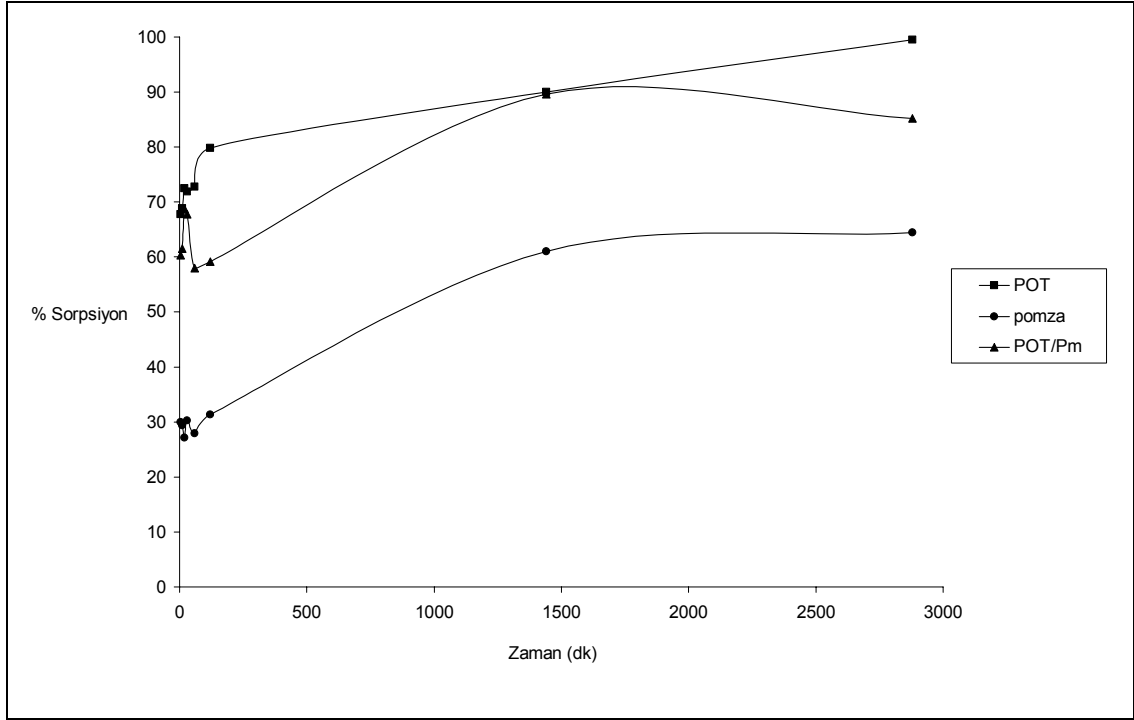


Şekil 4.26. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna zamanın etkisi

Adsorpsiyon izotermi incelendiğinde çalışma süresi uzun tutuldukça yani Cr(VI) 'nın adsorban maddeler ile temas süresi arttırıldıkça PAn, Pm ve PAn/Pm'nin adsorpsiyonu artmıştır. Yaklaşık 1500 dakika sonra PAn %100 ' e yakın adsorpsiyon gösterirken, PAn/Pm kompozitinde de adsorpsiyon değeri %80'i geçmiştir. Aynı sürede Pm' nin adsorpsiyon yüzdesinin 60 değerine ulaştığı görülmektedir.

4.6.3.2. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi

POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr (VI) iyonlarını adsorpsiyonunda farklı çalışma süreleri ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.27'de görülmektedir.

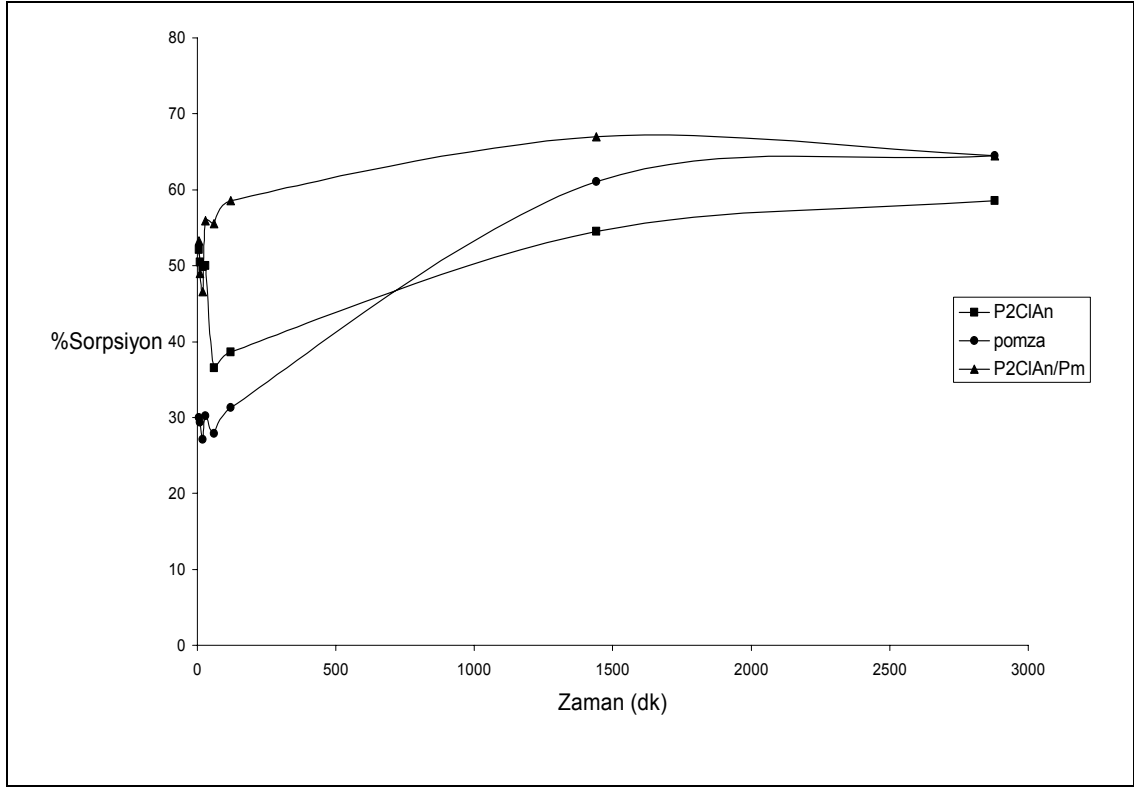


Şekil 4.27. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna zamanın etkisi

Adsorpsiyon izotermeleri incelendiği zaman, POT 'nin temas süresi arttırıldıkça süreyle doğru orantılı olarak adsorpsiyon yüzdesinde de düzgün olarak artış gözlenmiştir. POT/Pm' nin yaklaşık 1500 dakika sonra %80 adsorpsiyonu tamamlanmıştır. Pm' nin adsorpsiyonunda süreyle doğru orantılı oluşan artış, 2500 dakika sonunda dengeye ulaşılmasıyla tamamlanmıştır. POT ' de aynı sürede %100'e yakın adsorpsiyon gözlenmiştir.

4.6.3.3. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm 'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna zamanın etkisi

P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm 'nin Cr (VI) iyonunu adsorpsiyonuna zamanın etkisi Şekil 4.28'de görülmektedir.



Şekil 4.28. P2ClAn, Pm ve P2ClAn /Pm 'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna zamanın etkisi

İzotermeler incelendiğinde temas süresi arttırıldıkça süreyle doğru orantılı olarak adsorpsiyon yüzdelerinde artış gözlenmiştir. Pm' nin 500-1500 dakikaları arasında adsorpsiyon yüzdesi yaklaşık % 35' den % 60 değerine ulaşmıştır. P2ClAn/Pm için ise 500 dakika tamamlanmadan % 60 'a yakın adsorpsiyon sağlanırken bu süreden sonra adsorpsiyon da aynı hızlı artış görülmemektedir. P2ClAn'nin sürenin artışıyla doğru orantılı oluşan adsorpsiyon yüzdesindeki artış 500 dakika sonunda % 40 değerine ulaşırken 2500 dakika sonunda dengeye ulaşılmış ve yaklaşık % 55 adsorpsiyon tamamlanmıştır.

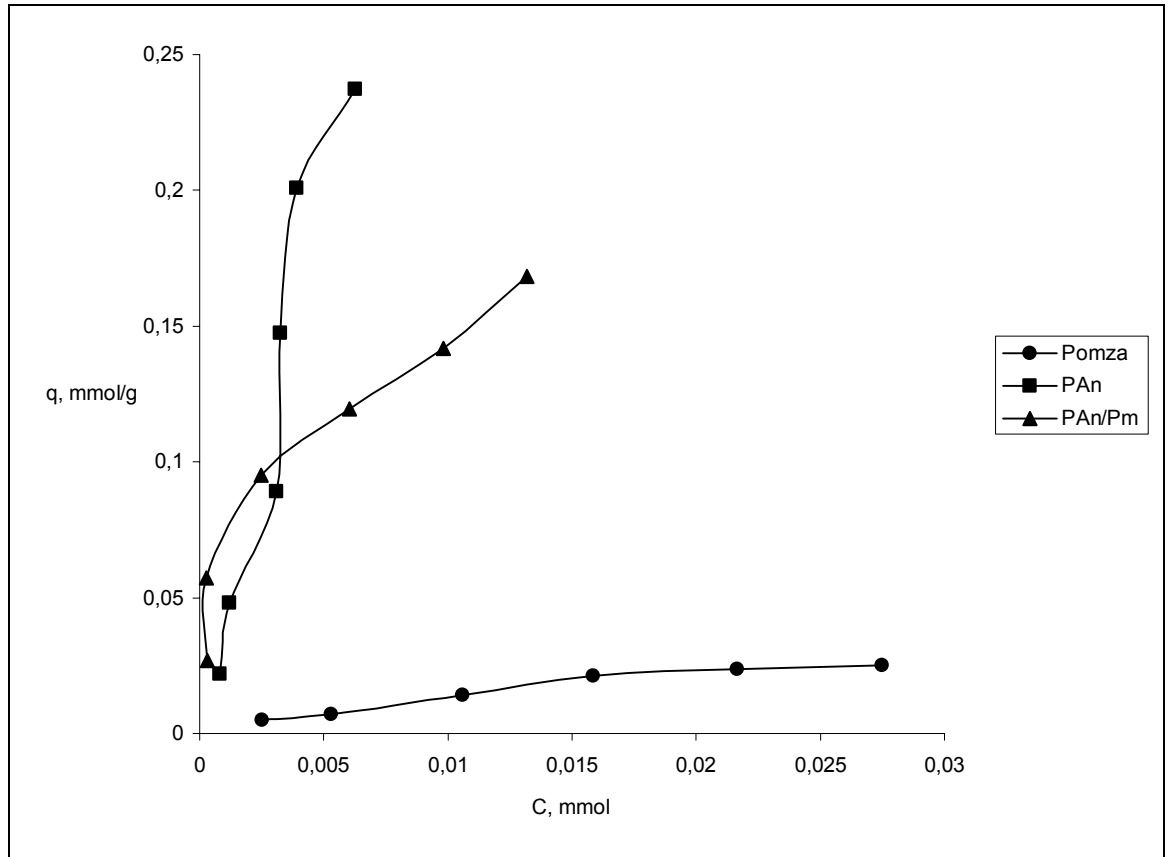
4.6.4. Cr (VI) adsorpsiyonuna derişimin etkisi

Cr (VI) iyonunun farklı konsantrasyonlarda (1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} , 8×10^{-4} M) çözeltileri hazırlanarak, sabit miktarlarda (0,1 g) kullanılan adsorbanlara bu iyonun adsorpsiyonu incelendi. Sabit adsorban miktarlarında, çözeltinin artan derişimiyle adsorplanan miktar artarken adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır. Yüksek derişimlerde,

uygun bölgelere adsorpsiyon daha az olmakta ve sonuç olarak Cr (VI) iyonunun uzaklaştırılması başlangıç derişimlerine dayanmaktadır (Potgieter vd., 2005).

4.6.4.1. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi

Farklı derişimlerdeki Cr (VI) iyonunun PAn, Pm ve PAn/Pm kompozitine olan adsorpsiyon izotermi Şekil 4.29'da görölmektedir.



Şekil 4.29. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna derişimin etkisi

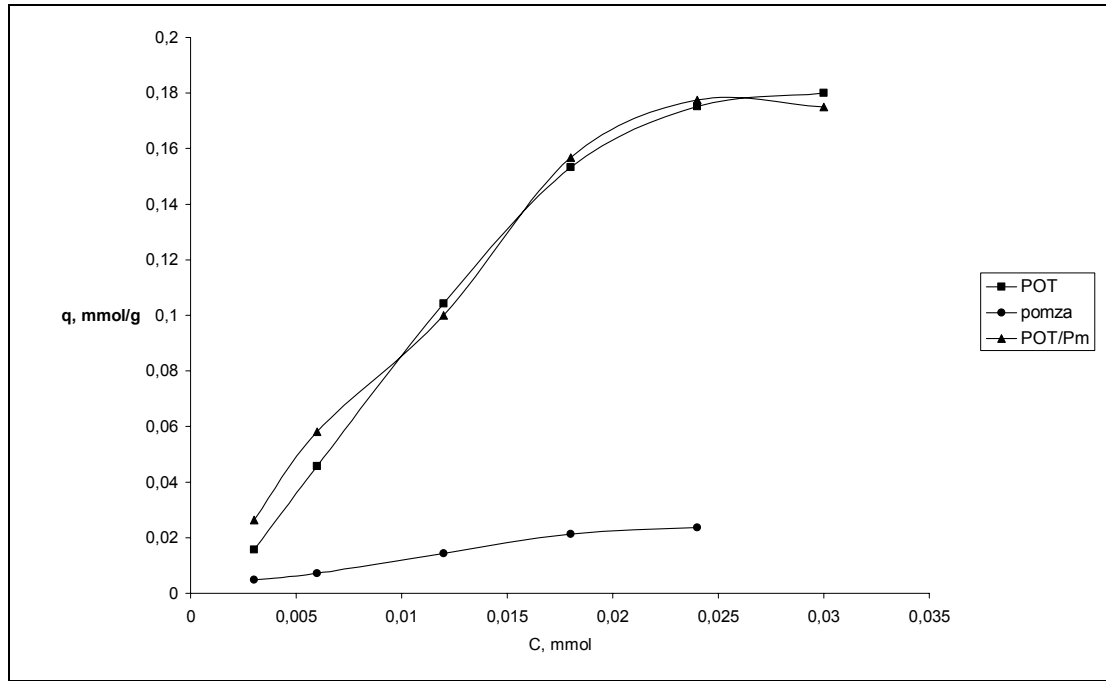
Şekil 4.29 incelendiği zaman genel olarak derişim arttıkça tutunmadan geçen iyon miktarının arttığı görölmektedir. Düşük konsantrasyon değerlerinde Cr(VI) iyonunun pomzaya adsorpsiyonu yüksektir ve dengeye daha çabuk ulaşmaktadır.

PAn'nin Pm'ya göre daha iyi tutucu olduğu ve Cr(VI) 'yı daha iyi adsorpladığı görölmüştür. Pomzanın yüzeyinden adsorplanmadan geçen Cr(VI) iyonunun

fazlalığının sebebi olarak Pm'nin PAN'e göre daha gözenekli yapıda olması düşünülmektedir.

4.6.4.2. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna derişimin etkisi

Farklı derişimlerdeki Cr (VI) iyonunun POT, Pm ve POT/Pm kompoziti ile oluşturduğu adsorpsiyon izotermi Şekil 4.30'da görölmektedir.

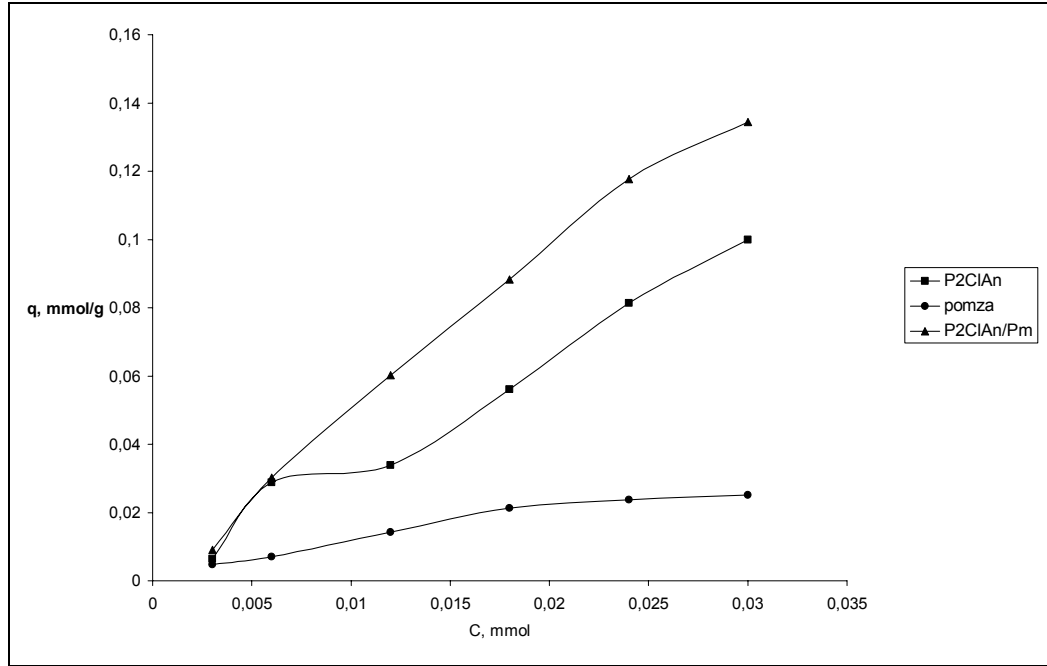


Şekil 4.30. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna derişimin etkisi

Şekil 4.30 incelendiğinde artan Cr (VI) konsantrasyonlarında POT'nin Pm'ya göre daha iyi tutucu olduğu ve Cr (VI) iyonunu adsorpsiyonunun derişimle doğru orantılı olarak arttığı görölmüştür. POT/Pm kompozitinin adsorpsiyon değerleri de artan iyon konsantrasyonuyla artmaktadır. POT/Pm'nin adsorpsiyonunun Pm 'ya göre oldukça yüksek değerlere çıkması sentezlenen kompozitle Pm'nin adsorpsiyonunun artırıldığı görölmektedir.

4.6.4.3. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi

P2ClAn, Pm ve P2ClAn /Pm'nin farklı derişimlerde hazırlanan Cr (VI) iyonuna olan adsorpsiyon özellikleri Şekil 4.31'de görölmektedir.



Şekil 4.31. P2ClAn, Pm ve P2ClAn /Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna derişimin etkisi

Adsorpsiyon izotermi incelenildiği zaman konsantrasyonla orantılı olarak en yüksek adsorpsiyonu P2ClAn/Pm'nin verdiği görölmektedir. Cr (VI) iyonlarına karşı en zayıf adsorban olarak Pm görölmektedir. Daha önceki homopolimer ve kompozitlerinde olduğu gibi genel olarak pomza en zayıf adsorban olarak görölmüştür ve bunun sebebi olarak da gözenekli yapısı olması söylenebilir.

Freundlich ve Langmuir denklemlerinden çıkarılan adsorpsiyon izotermi Çizelge 4.5' de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Cr(VI) adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

Örnek	Langmuir			Freundlich		
	A _s	K _b	R ²	k	n	R ²
Pm	0,054	34,48	0,98	0,42	1,33	0,98
PAn	0,45	164,88	0,86	93,52	0,87	0,95
PAn/Pm	0,184	517,60	0,98	0,77	2,77	0,88
P2ClAn	0,210	33,33	0,82	3,00	1,09	0,85
P2ClAn/Pm	0,600	18,50	0,77	23,9	0,83	0,92
POT	0,210	769	0,99	0,81	3,30	0,85
POT/Pm	0,200	833	0,97	0,68	3,56	0,88

*A_s: mmol/g*K_b: l/mmol

*k: mmol/g

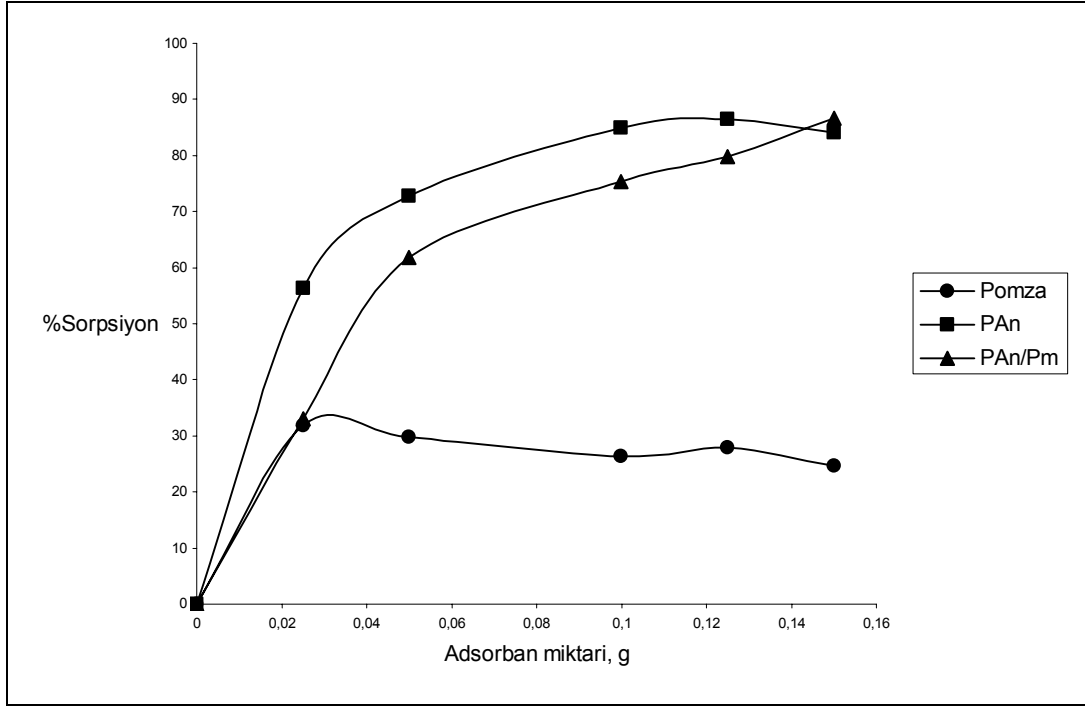
Çizelge 4.5 incelendiğinde homopolimer ve kompozitlerin, Cr(VI) adsorpsiyon izotermelerinin bazıları Freundlich bazıları ise Langmuir adsorpsiyon izotermelerine daha yakın olduğu gözlenirken genel olarak her iki adsorpsiyon izotermine de uygun olduğu görülmüştür.

4.6.5. Cr (VI) Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Değişen miktarlarda (0,025; 0,05; 0,1; 0,125; 0,150 g) hazırlanan adsorbanların, derişimi 1×10^{-3} M olan K₂Cr₂O₇ kullanılarak hazırlanan sulu çözeltideki Cr (VI) iyonu adsorpsiyonuna olan etkisi incelenmiştir.

4.6.5.1. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Değişen miktarlarda tartılan PAn, Pm ve PAn/Pm'nin sabit derişimdeki Cr(VI) iyonuna karşı olan % adsorpsiyon değerleri Şekil 4.32'de görülmektedir.



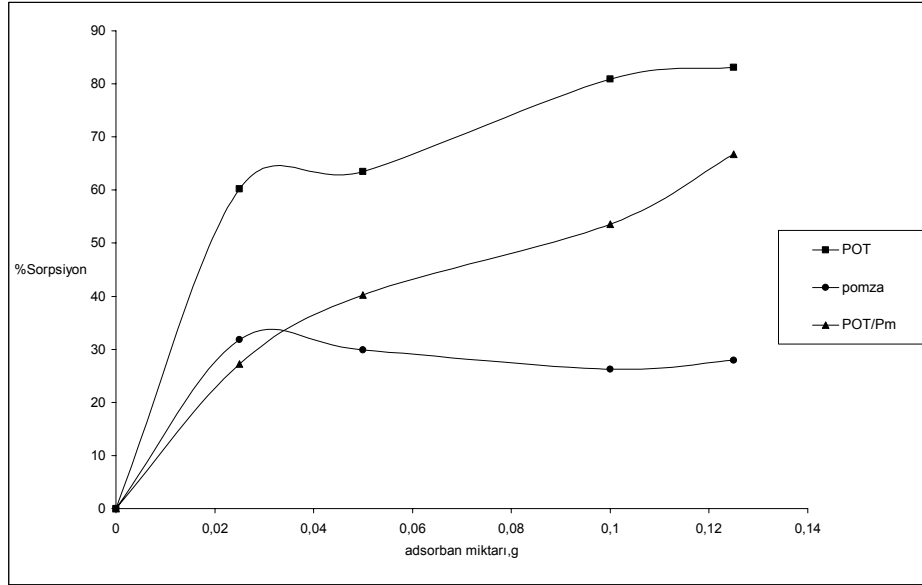
Şekil 4.32. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Şekil 4.32 incelendiğinde adsorban miktarı 0,04 değerinden 0,1 değerine arttırıldığı zaman PAn/Pm'nin adsorpsiyonu % 50'den yaklaşık % 70 değerine artarken, PAn'in adsorpsiyonu % 70'lerden yaklaşık % 85 değerine ulaşmıştır. Pm için ise adsorpsiyon miktarı arttıkça kısa süreli artan daha sonra madde miktarının arttırılmaya devam edilmesiyle sabit kalan % adsorpsiyon değeri görülmektedir.

Adsorban miktarı arttıkça uygun adsorpsiyon bölgelerinin sayısı çoğalmaktadır, (Potgieter vd., 2005) dolayısıyla Cr (VI)'nin % adsorplanan miktarı artarken çözelti içindeki konsantrasyonu azalmaktadır. Çözelti içinde azalan Cr (VI) yoğunluğuyla doğru orantılı olarak adsorpsiyonun da yoğunluğu azalmaktadır. Bundan dolayı başlangıçta çözeltide bulunan Cr (VI) konsantrasyonuna göre artan adsorban miktarı ile denge konsantrasyonun azaldığı görülmüştür (Gode ve Pehlivan, 2005).

4.6.5.2. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Değişen miktarlarda tartılan POT, Pm ve POT/Pm'nin sabit derişimdeki Cr(VI) iyonuna karşı olan % adsorbans iyon değerleri Şekil 4.33'de görülmektedir.

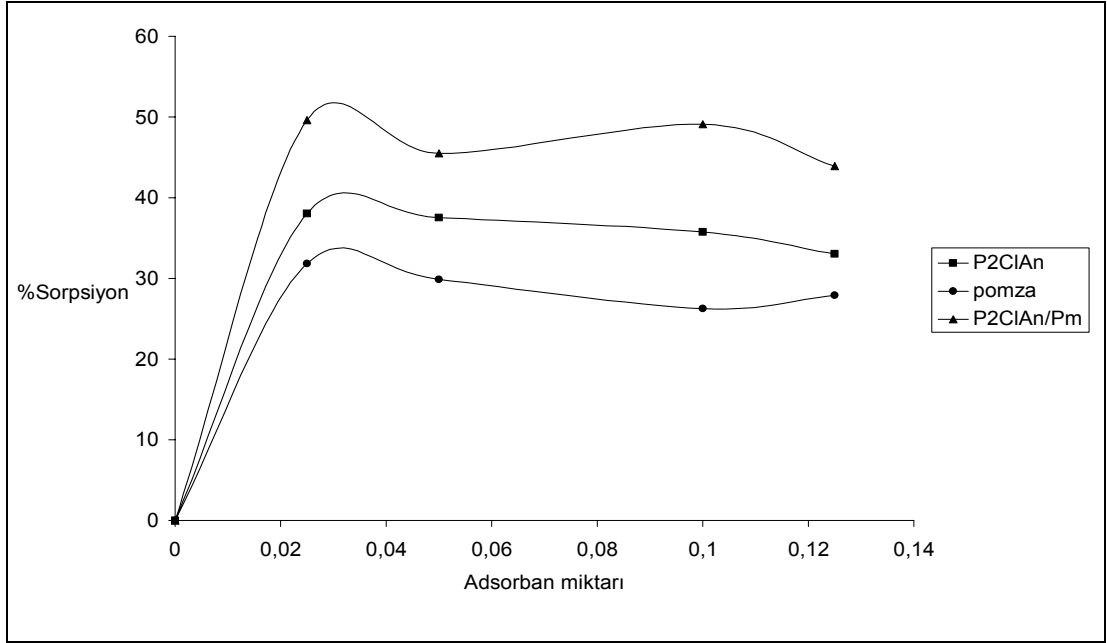


Şekil 4.33. POT, Pm, POT/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Şekil 4.33 incelendiğinde artan adsorban miktarıyla en yüksek Cr(VI) adsorpsiyon yüzdesinin POT'e ait olduğu görülmektedir. Adsorban madde miktarı 0,02 g'dan yaklaşık 0,15 g değerine artırıldığı zaman POT 'nin adsorpsiyonu % 60 değerinden % 90' a kadar artarken POT/Pm kompozitinin adsorpsiyonu % 25 değerinden % 60' a kadar artmıştır. Pm' nın farklı yapısından dolayı adsorban miktarında çok fazla bir değişim görülmemektedir.

4.6.5.3. P2ClAn, Pm ve P2ClAn /Pm'nin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Değişen miktarlarda tartılan P2ClAn, Pm, P2ClAn /Pm'nin sabit derişimdeki Cr(VI) iyonuna karşı olan % adsorpsiyon değerleri Şekil 4.34'de görülmektedir.



Şekil 4.34. P2ClAn, Pm ve P2ClAn /Pm 'nın Cr(VI) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Adsorpsiyon izotermeleri incelendiği zaman adsorpsiyon yüzdelerinde diğer iki homopolimer ve kompozitlerinde gözlenen artışlara rastlanmazken; P2ClAn, Pm ve P2ClAn/ Pm adsorpsiyonlarında azalmalar gözlenmektedir.

4.6.6. Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Oluşan FTIR Spektrumlarının Karşılaştırılması

4.6.6.1. PAn, Pm ve PAn/Pm' nın Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Oluşan FTIR Spektrumlarının Karşılaştırılması

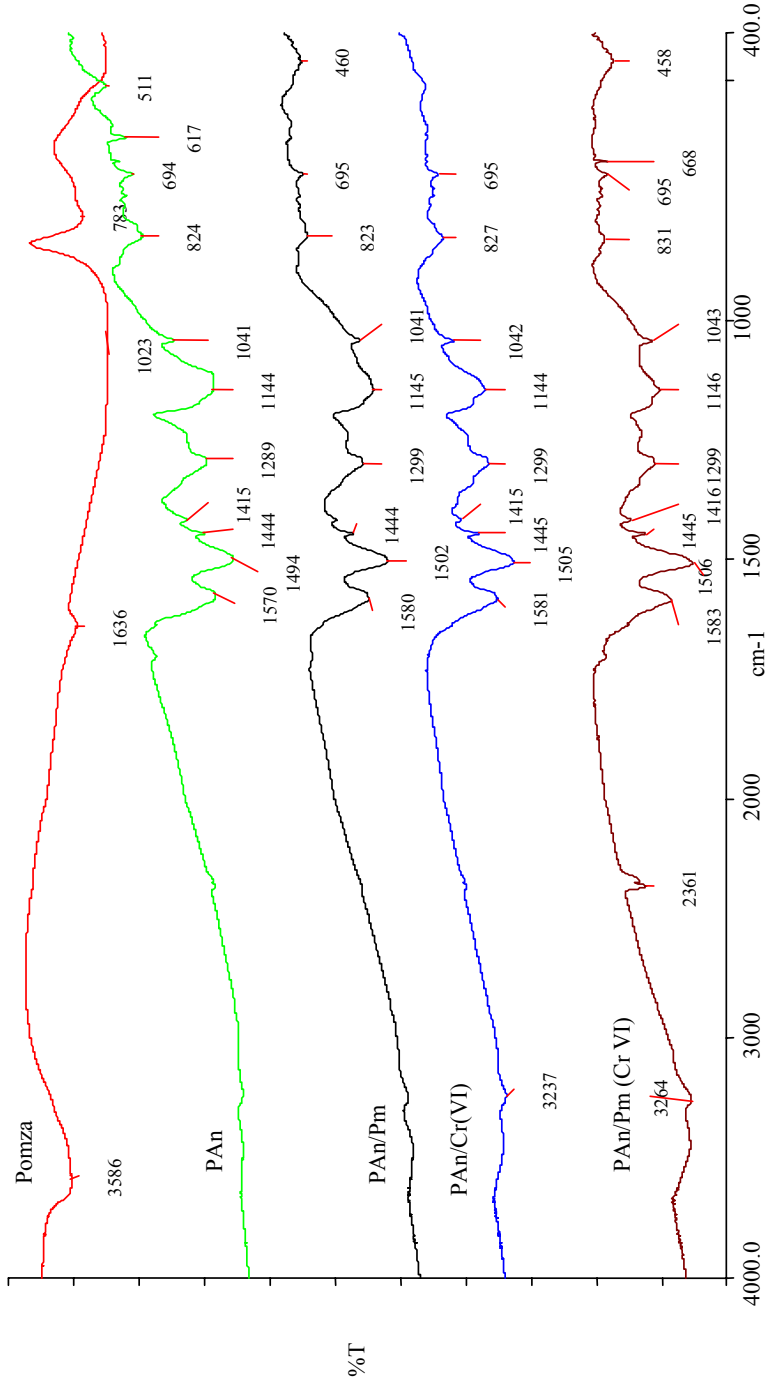
PAn, Pm ve PAn/Pm nın Cr (VI) adsorplanmadan önce ve sonraki FTIR spektrumları Şekil 4.35'de görülmektedir.

PAn' nin Cr (VI) yapıya adsorplanmadan önce kinona benzer halkalarındaki C=C gerilmesine ait 1570 cm^{-1} değerinde gözlenen pik Cr (VI) yapıya adsorplandıktan sonra 1581 cm^{-1} 'e kaymıştır. Yine PAn'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce 1494

cm^{-1} ' de görülen benzen halkalarındaki C=C gerilmelerine ait pik adsorpsiyondan sonra 1505 cm^{-1} frekans değerine kaymıştır.

PAn/Pm kompozit yapısına bakıldığında da Cr (VI) adsorpsiyonundan önce 1580 cm^{-1} de gözlenen pik adsorpsiyondan sonra 1583 cm^{-1} değerine kayarken, benzen halkalarındaki C=C gerilmelerine ait pik 1502 cm^{-1} 'den Cr (VI) adsorpsiyondan sonra 1506 cm^{-1} değerine kaymıştır.

Genel olarak yapıya Cr (VI) 'nın doplanmasından sonra homopolimer ve kompozit yapısında daha uzun dalga boylarına kayma gözlenmiştir. PAn ve PAn/Pm kompozitinin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonraki değerler karşılaştırıldığında PAn'deki kaymalar PAn/Pm'ya göre oldukça yüksektir. Bu da yapıya Cr (VI) iyonlarının girdiğini göstermektedir.



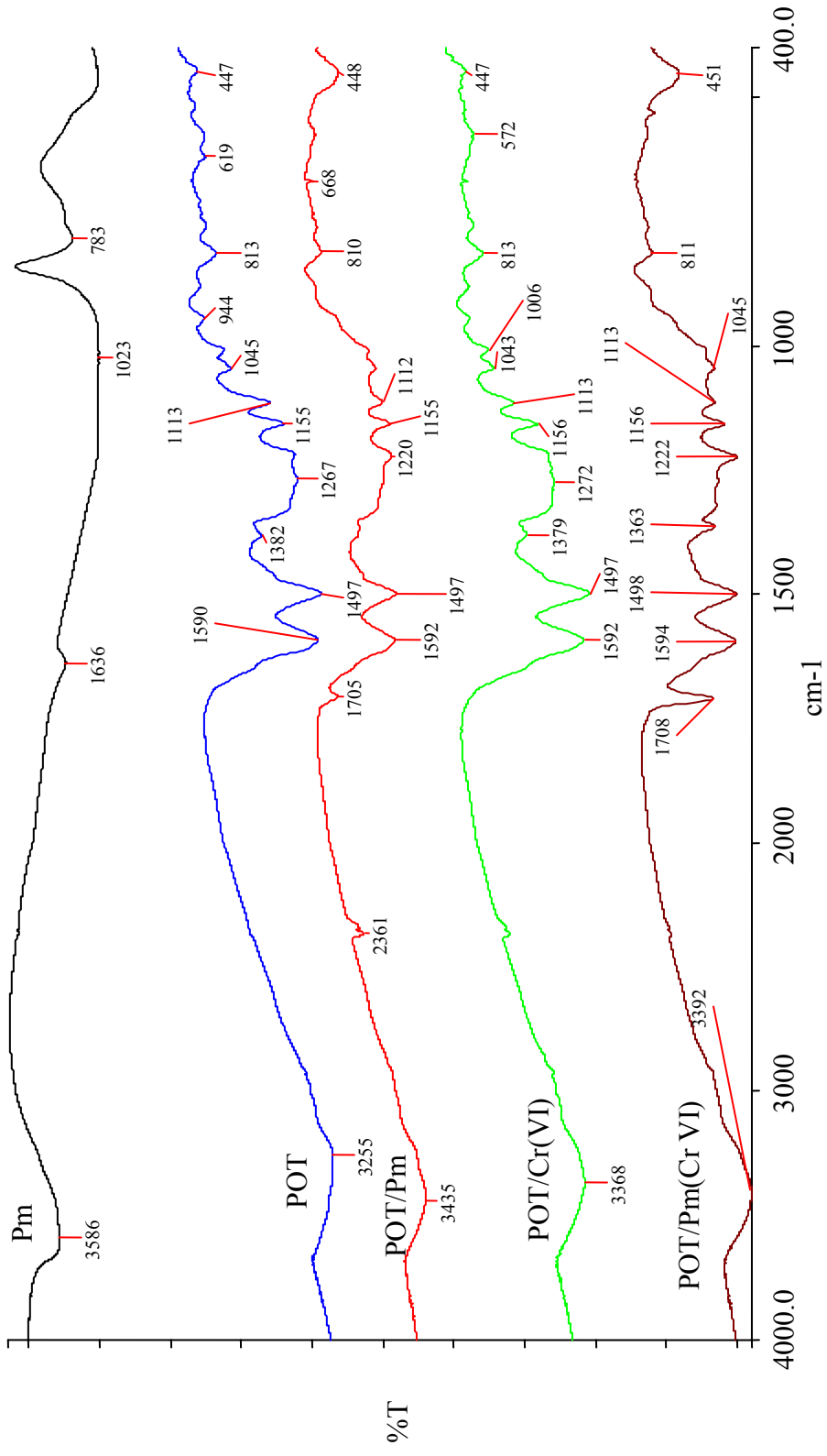
Şekil 4.35. Pm, PAn, PAn/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR spektrumu

4.6.6.2. POT, Pm ve POT/Pm' nin Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Oluşan FTIR spektrumlarının Karşılaştırılması

POT, Pm ve POT/Pm' nin Cr (VI) adsorplanmadan önce ve sonraki FTIR spektrumları Şekil 4.36'da görülmektedir.

POT' nin Cr (VI) yapıya adsorplanmadan önce FTIR spektrumunda 3255 cm^{-1} frekans değerinde aromatik birimlere karşılık gelen N-H titreşim bandında adsorpsiyondan sonra 3368 cm^{-1} 'e kayma gözlenirken, diğer bandların frekans değerlerinde Cr (VI)' nin yapıya adsorplanmasından önce ve sonra arasında farklılık gözlenmemektedir.

POT/Pm kompozit yapısına bakıldığında da Cr (VI) adsorpsiyonundan önce 3435 cm^{-1} ' de gözlenen pik adsorpsiyondan sonra 3392 cm^{-1} değerinde daha kısa dalga boyuna kayarken, diğer gözlenen piklerin frekans değerlerinde yapıya Cr (VI)' nin yapıya adsorplanmasından sonra çok küçük değerlerde olmak üzere daha uzun dalga boylarına kaymalar gözlenmiştir.



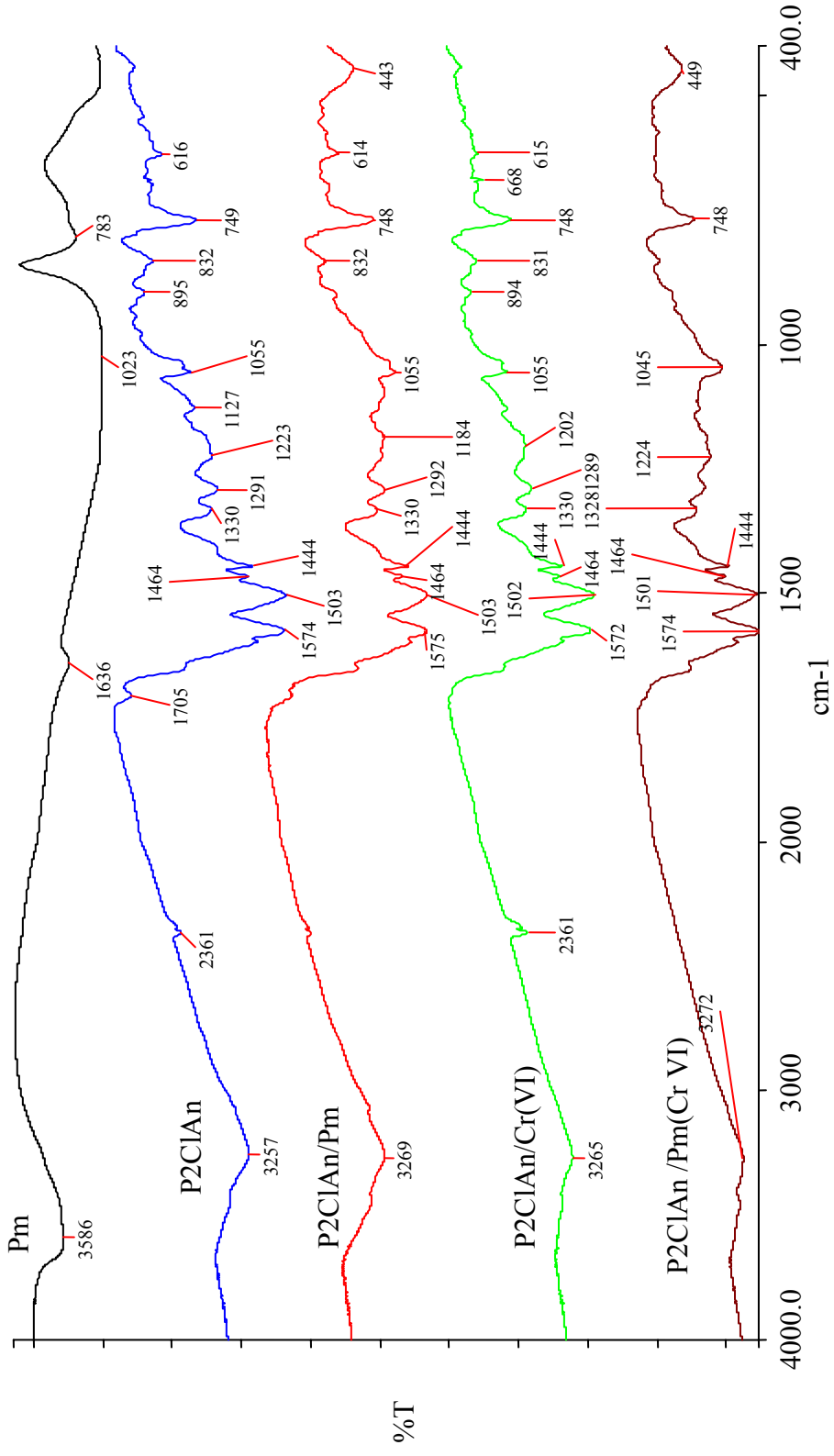
Şekil 4.36. Pm, POT, POT/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR spektrumu

4.6.6.3. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra oluşan FTIR Spektrumlarının Karşılaştırılması

P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin Cr (VI) adsorplanmadan önce ve sonraki FTIR spektrumları Şekil 4.37'de görülmektedir.

P2ClAn' nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce FTIR spektrumunda 3257 cm^{-1} frekans değerinde aromatik birimlere karşılık gelen N-H titreşim bandı adsorpsiyondan sonra 3265 cm^{-1} olmak üzere daha uzun dalga boyuna kayma gözlenirken diğer bandların frekans değerlerinde Cr (VI)' nın yapıya adsorplanmasından önce ve sonra arasında farklılık gözlenmemektedir.

P2ClAn/Pm kompozit yapısına bakıldığında da Cr (VI) adsorpsiyonundan önce 3269 cm^{-1} de gözlenen pik adsorpsiyondan sonra 3272 cm^{-1} değerinde daha uzun dalga boyuna kayarken, diğer gözlenen piklerin frekans değerlerinde yapıya Cr (VI)'nın yapıya adsorplanmasından sonra çok büyük farklılıklar gözlenmemiştir.



Şekil 4.37. Pm, P2ClAn, P2ClAn/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR spektrumu

4.6.7. Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Gözlenen UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Karşılaştırılması

4.6.7.1. PAn, Pm ve PAn/Pm' nin Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Gözlenen UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Karşılaştırılması

PAn, Pm ve PAn/Pm kompozitinin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra gözlenen maksimum absorbans dalga boyları Çizelge 4.6'da verilmektedir.

Çizelge 4.6. PAn, Pm ve PAn/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra gözlenen maksimum absorbans dalga boyları

Örnek	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
Pm	-	-
PAn	364	574
PAn/Pm	360	595
Pm Cr(VI)	322	-
PAn Cr(VI)	369	560
PAn/Pm Cr(VI)	368	572

Çizelge 4.6'dan görüldüğü gibi Cr'un adsorpsiyonundan sonra benzen yapısındaki geçişlere karşılık gelen dalga boylarında kırmızıya kaymalar gözlenmiştir. Bu durum Cr (VI)'nın yapıya doplanarak bağlanması sonucu konjugasyon derecesinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun yanında konjugasyon derecesini gösteren λ_1 değerinin Cr (VI) adsorpsiyonundan sonra artması $K_2Cr_2O_7$ 'nin iletken polimeri aktif hale getirerek zincirin uzamasına yol açması şeklinde yorumlanabilir.

Polaron yapıdaki geçişlere karşılık gelen λ_2 bandında ise Cr(VI)'nın adsorpsiyonundan sonra maviye (kısa dalga boyuna) kayma gözlenmektedir.

4.6.7.2. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Gözlenen UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Karşılaştırılması

POT, Pm ve POT/Pm kompozitinin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra gözlenen maksimum absorbans dalga boyları Çizelge 4.7'de verilmektedir.

Çizelge 4.7. POT, Pm ve POT/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra gözlenen maksimum absorbans dalga boyları

Polimer, Kompozit	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
Pm	-	-
POT	343	557
POT/Pm	311	582
Pm Cr(VI)	322	-
POT Cr(VI)	369	560
POT/Pm Cr(VI)	308	564

Çizelgeden görüldüğü gibi Cr'un adsorpsiyonundan sonra homopolimerin λ_1 değerlerinde daha uzun dalga boylarına kaymalar gözlenirken, kompozit yapısına Cr(VI)'nın doplanarak bağlanması sonucu dalga boyunda çok küçük değerde azalma gözlemlendi.

Polaron yapıdaki geçişlere karşılık gelen λ_2 bandında ise Cr(VI)'nın adsorpsiyonundan sonra maviye (kısa dalga boyuna) kayma gözlenmektedir.

4.6.7.3. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Gözlenen UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Karşılaştırılması

P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm kompozitinin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra ki maksimum absorbans dalga boyları Çizelge 4.8'de verilmektedir.

Çizelge 4.8. P2ClAn, Pm ve P2ClAn/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra gözlenen maksimum absorbans dalga boyları

Polimer, Kompozit	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
Pm	-	-
P2ClAn	496	-
P2ClAn/Pm	352	-
Pm Cr(VI)	322	-
P2ClAn Cr(VI)	497	-
P2ClAn /Pm Cr(VI)	349	-

Çizelge 4.8'den görüldüğü gibi Cr (VI)'nın adsorpsiyonundan sonra homopolimerin λ_1 değerlerinde çok küçük bir değişim gözlenirken, kompozit yapısına Cr(VI)'nın doplanarak bağlanması sonucu kısa dalga boyuna kayma gözlemlendi.

Polaron yapıdaki geçişlere karşılık gelen λ_2 bandında ise Cr(VI)'nın adsorpsiyonundan önce ve sonra band oluşumu gözlenmedi.

(NH₄)₂S₂O₈ tuzu ile sentezlenen polimer ve kompozitlerin UV-görünür bölge spektrumların genel olarak incelendiği zaman PAn'nin, POT' e göre daha uzun dalga boylarında absorpsiyon verdiği gözlenmiştir. Bu durum (NH₄)₂S₂O₈ tuzu ile sentezlenen PAn'nin daha konjuge bir yapıda olduğunu göstermektedir. PAn/Pm ile POT/Pm kompozitlerinin absorpsiyon değerleri incelendiğinde homopolimerlerden daha düşük dalga boylarında maksimum absorpsiyon verdikleri gözlenmiştir.

4.6.8. Adsorbanların Cr (VI) Adsorpsiyonundan Önce ve Sonra Oluşan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçlarının Karşılaştırılması

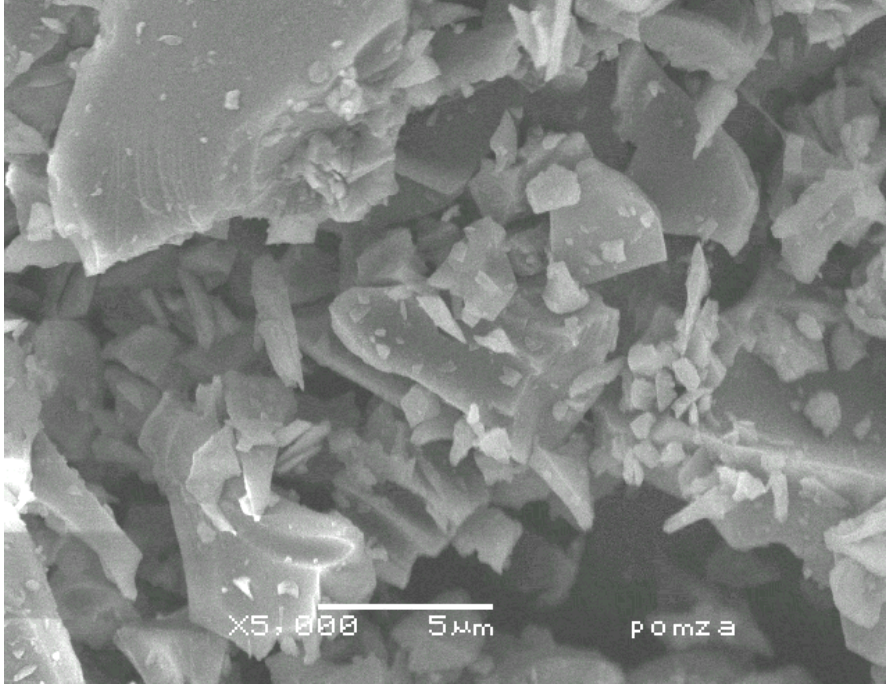
Pomzanın ve (NH₄)₂S₂O₈ tuzu ile sentezlenen PAn, P2ClAn ve POT homopolimerleri ile PAn/Pm, P2ClAn/Pm ve POT/Pm kompozitlerinin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra gözlenen SEM mikrografları Şekil 4.38-51'de verilmiştir. Pm' nin SEM mikrografları incelendiğinde iri, gözeneksiz, belli bölgelerde daha sivri taneciklerin üzerine dağılmış aynı yüzey görüntüsüne sahip bu

iri tanelerden koparılıp ufalanmış bir görüntü sergileyen küçük taneciklerden oluşmaktadır. Cr (VI)'nın Pm'ya adsorpsiyonundan sonra adsorpsiyon öncesi yapısında gözlenen iri, gözeneksiz tanecikler yapıda kalırken, bu iri taneciklerin üzerine dağılmış olarak gözlenen küçük tanecikler adsorpsiyondan sonra gözlenmemektedir.

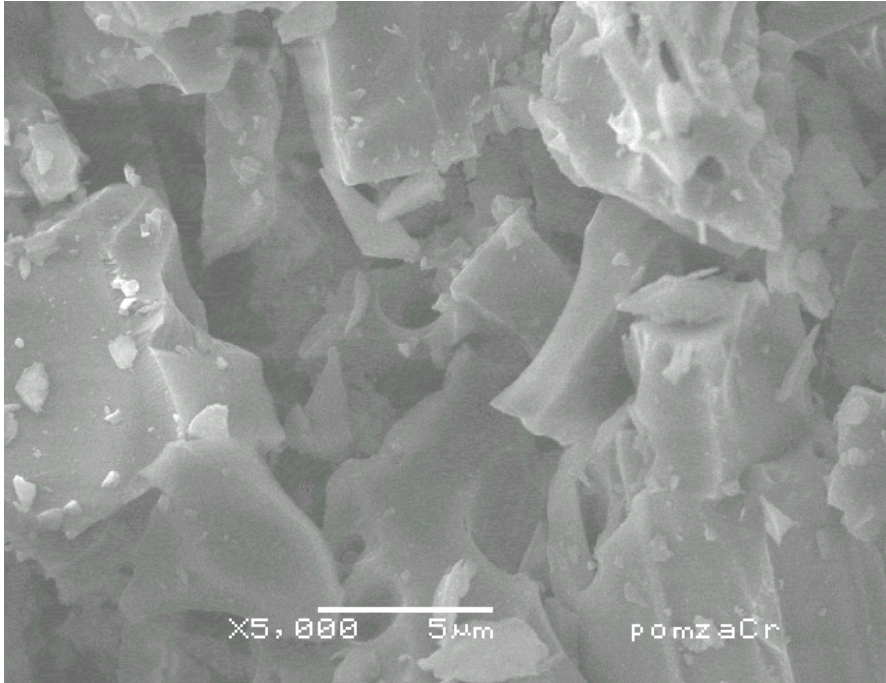
Şekil 4.40-43'de PAn ve kompozitinin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra gözlenen SEM mikrografları görülmektedir. PAn'nin yüzey yapısında, irili ufaklı aralarında boşluklar oluşacak şekilde yerleşmiş süngerimsi yapılar gözlenmektedir. Yapıya Cr (VI)'nın adsorplanmasından sonra süngerimsi yapılar açılarak aralıklı bir dağılım gösterirken, sünger yapısında ki görüntülerin yerini de daha sivri yüzey morfolojilerinin aldığı gözlenmektedir. PAn/Pm kompozitinin yüzey morfolojisinde ise süngerimsi yapıların daha küçük boyutlarda gözlemlendiği, aralara Pm' nın yüzey yapısına benzerlik gösteren sivri, gözeneksiz yapıların yerleştiği görülmektedir. Homopolimer yapısında Cr (VI)'nın yapıya doplanmasından sonra gözlemlendiği gibi kompozit yapısında da adsorpsiyondan sonra süngerimsi yapılar açılarak daha aralıklı bir yerleşim gösterirken bu görüntünün yerini yer yer sivri yapılar almaktadır.

POT homopolimeri belirli bölgelerde yan yana irili ufaklı istiflenmiş, gözeneksiz küçük taneciklerden oluşurken, yapıya Cr (VI) adsorplandıktan sonra yüzey morfolojisinde çok büyük bir değişiklik görülmemektedir. Genel olarak ufak yapıların gözlemlendiği ve bu yapıların aralarında hiç boşluk bırakmadan daha sıkı bir istiflenmenin olduğu yüzey morfolojisi görülmektedir. POT/Pm kompozitinde yan yana sık istiflenmiş küçük taneciklerinin bazılarının arasına iri, gözeneksiz Pm'nın yüzey morfolojisine benzerlik gösteren büyük kütlelerin yerleştiği bir yapı gözlenmektedir. Homopolimerin yapısına Cr (VI)' nın doplanmasından sonra oluşan daha sıkı istiflenmiş küçük tanecikli yapı kompozit yapısına Cr (VI) adsorplanmasından sonra da gözlenmektedir. Cr (VI)'nın kompozit yapısına doplanmasından önce yapıda gözlenen Pm'nın yüzey morfolojisine benzer yapılar adsorpsiyondan sonra daha az görülmektedir.

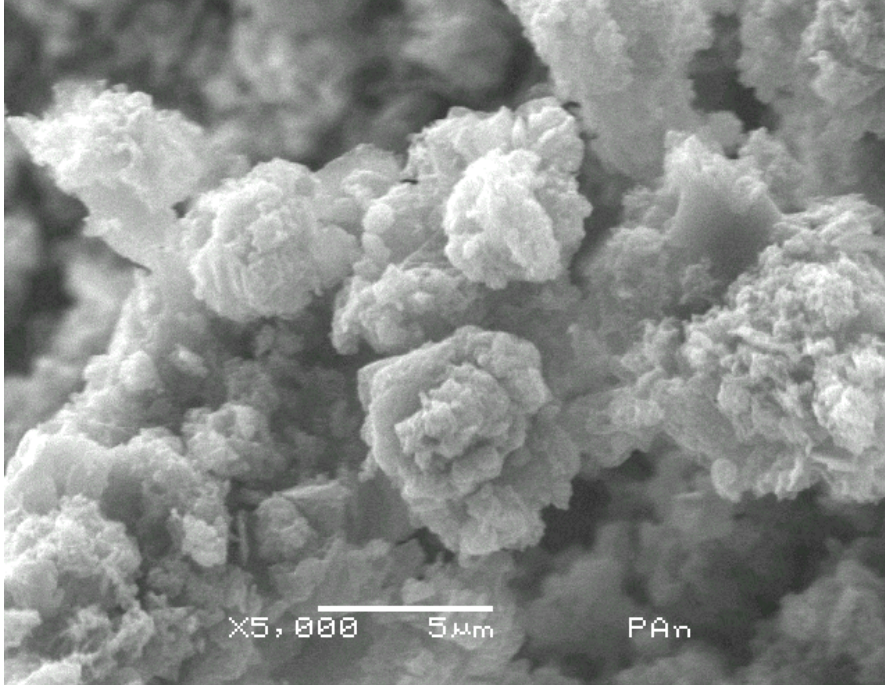
P2ClAn homopolimerinin yüzey yapısı incelendiğinde iç içe girmiş küçük tanecikler ile bu taneciklerin arasına yerleştiği daha iri gözeneksiz tanecikler olmak üzere iki ayrı yapıdan oluştuğu gözlenmektedir (Gök, 2002). Cr (VI)'nın adsorpsiyonundan sonra P2ClAn yüzey yapısı birbirine daha yakın büyüklükteki taneciklerin oluşturduğu, kısmen daha küçük boyutta olanlar tarafından etrafı sarılmış gözeneksiz iri taneciklerden oluşan iki ayrı yapıya dönüşmektedir. Şekil 4.50-51'de P2ClAn/Pm kompozitinin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra gözlenen SEM mikrografları görülmektedir. P2ClAn/Pm kompozitinin oluşumu ile sadece iri taneciklerden oluşan gözeneksiz bir yapı gözlenirken yapıya Cr (VI)'nın adsorpsiyonundan sonra iri taneciklerin yerini farklı boyutlarda ufalanmış üst üste yığılmış tanecik kümeleri almaktadır.



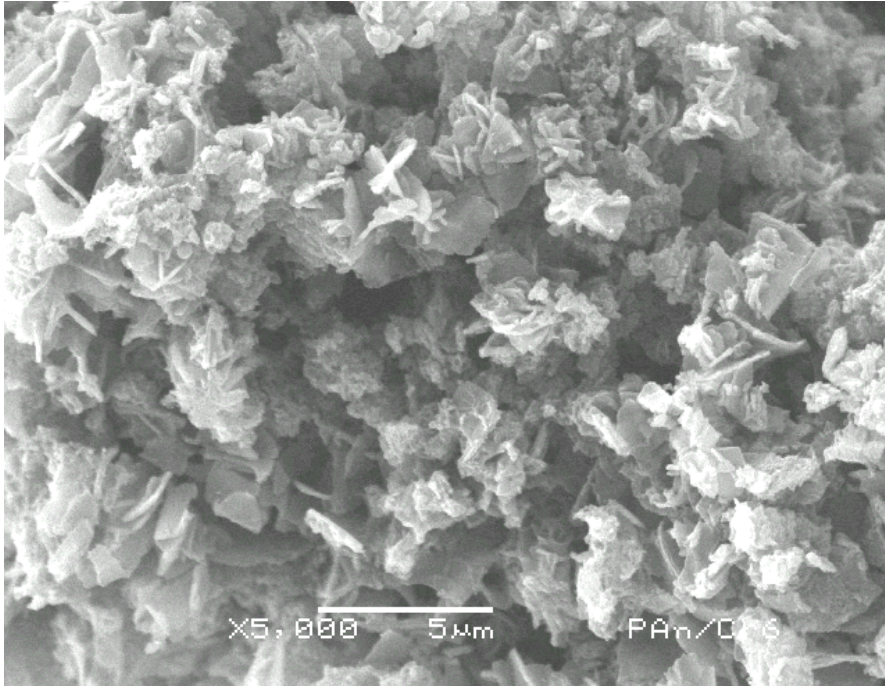
Şekil 4.38. Pm' nın SEM mikrografı



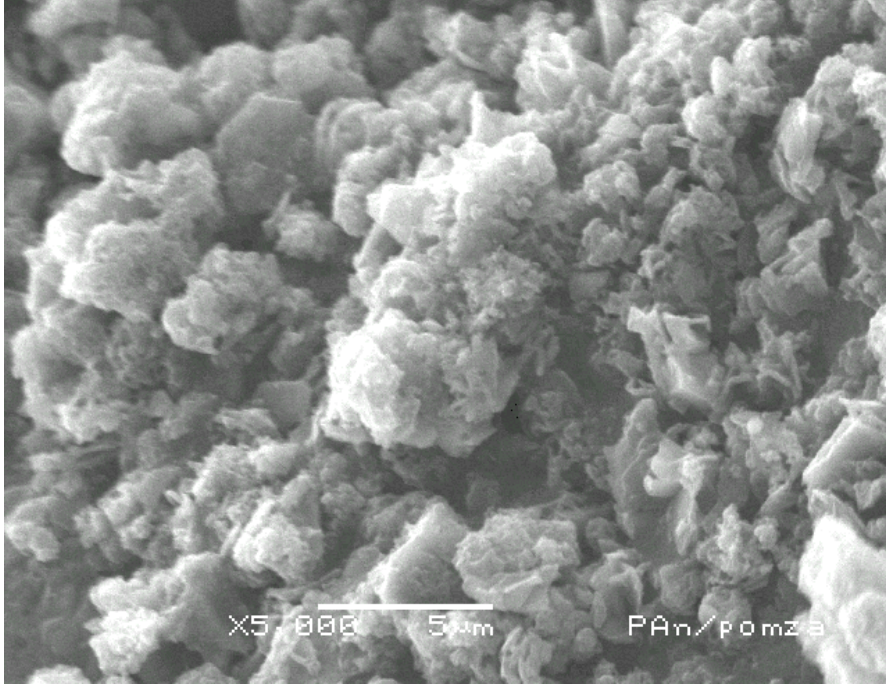
Şekil 4.39. Pm' nın Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra SEM mikrografı



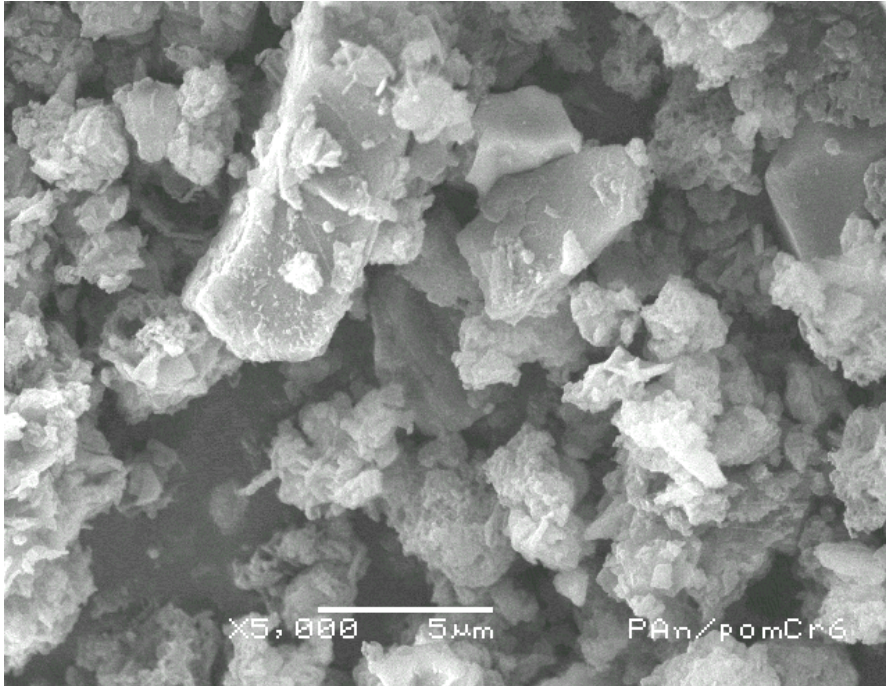
Şekil 4.40. PAn'in SEM mikrografi



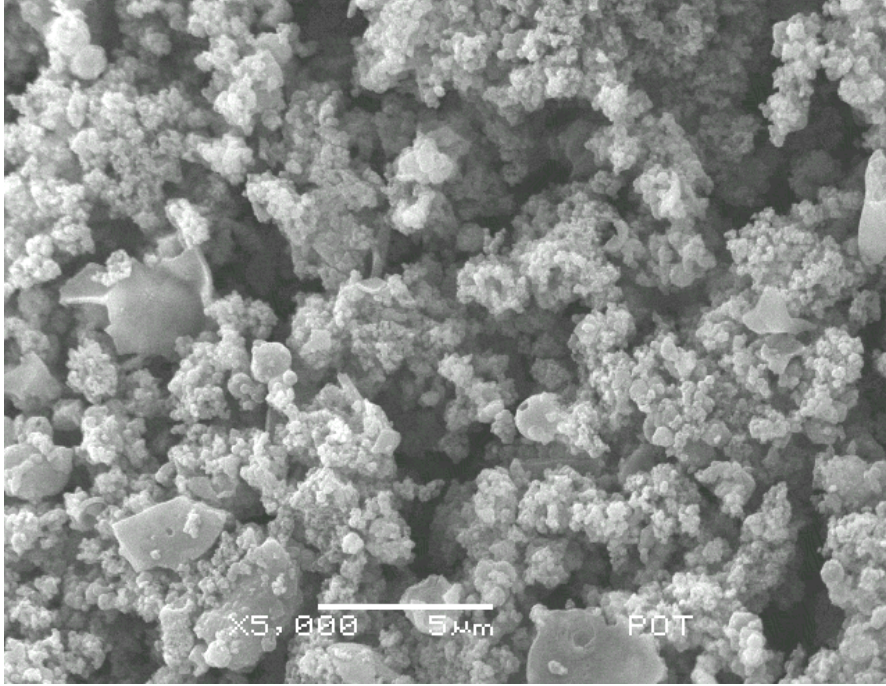
Şekil 4.41. PAn'in Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra SEM mikrografi



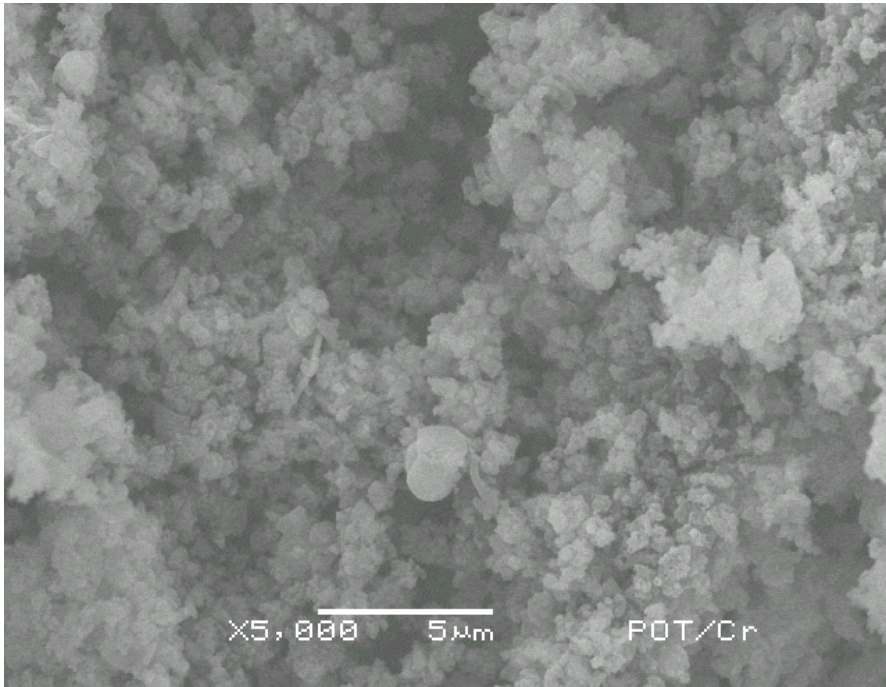
Şekil 4.42. PAn/Pm'ninSEM mikrografi



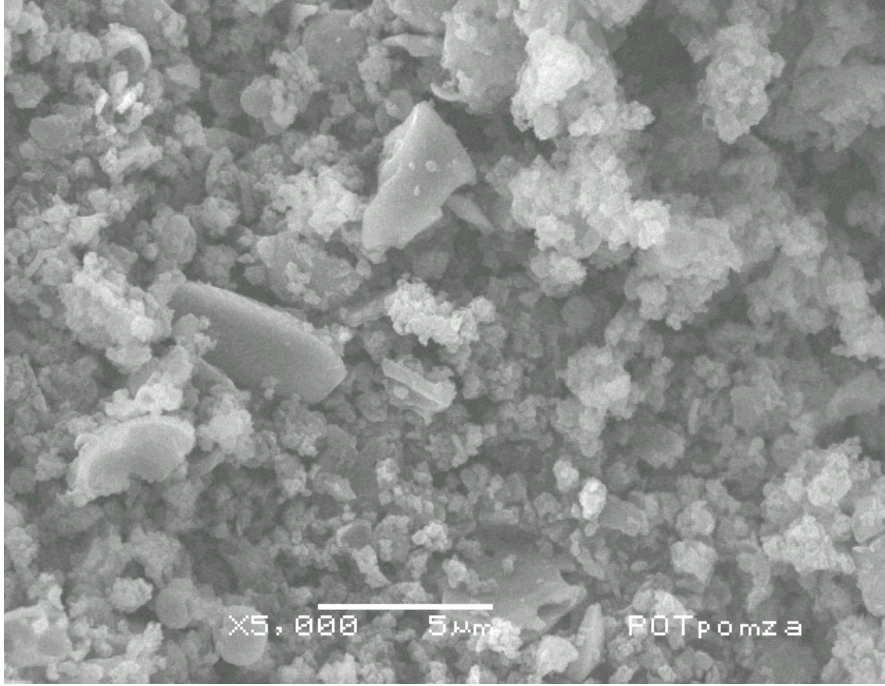
Şekil 4.43. PAn/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan sonra SEM mikrografi



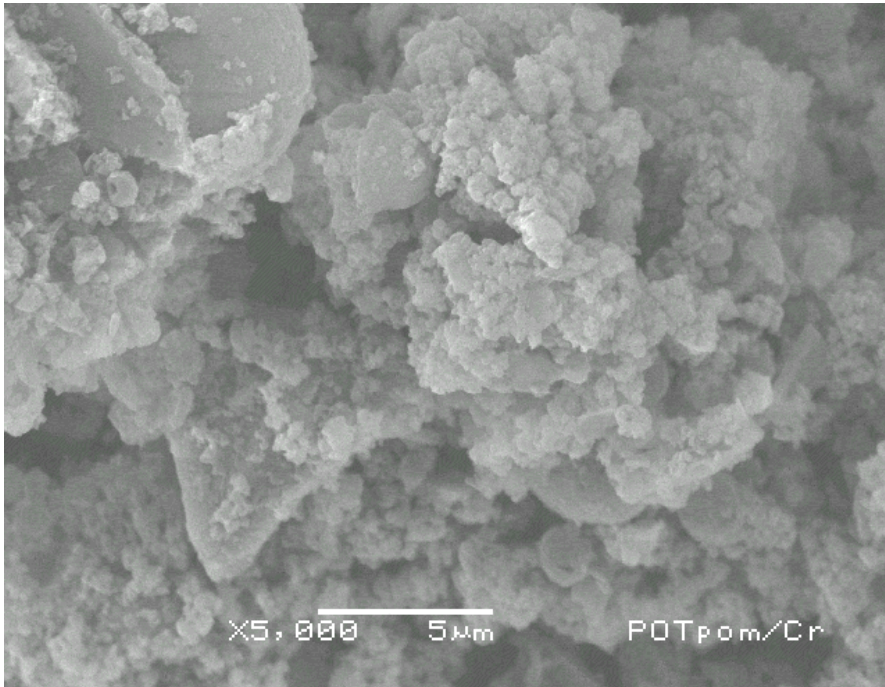
Şekil 4.44. POT'nin SEM mikrografi



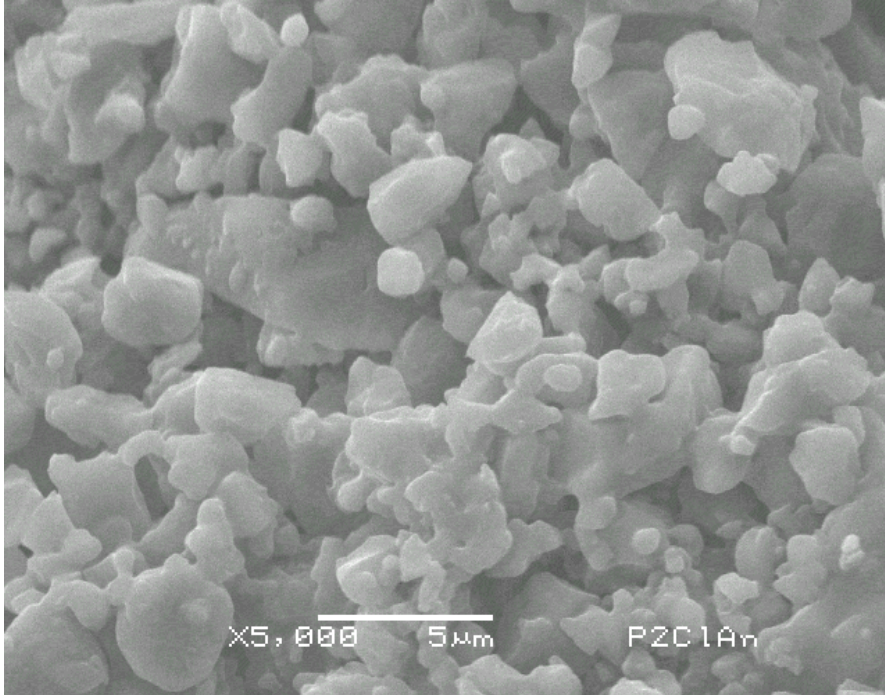
Şekil 4.45. POT'nin Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra SEM mikrografi



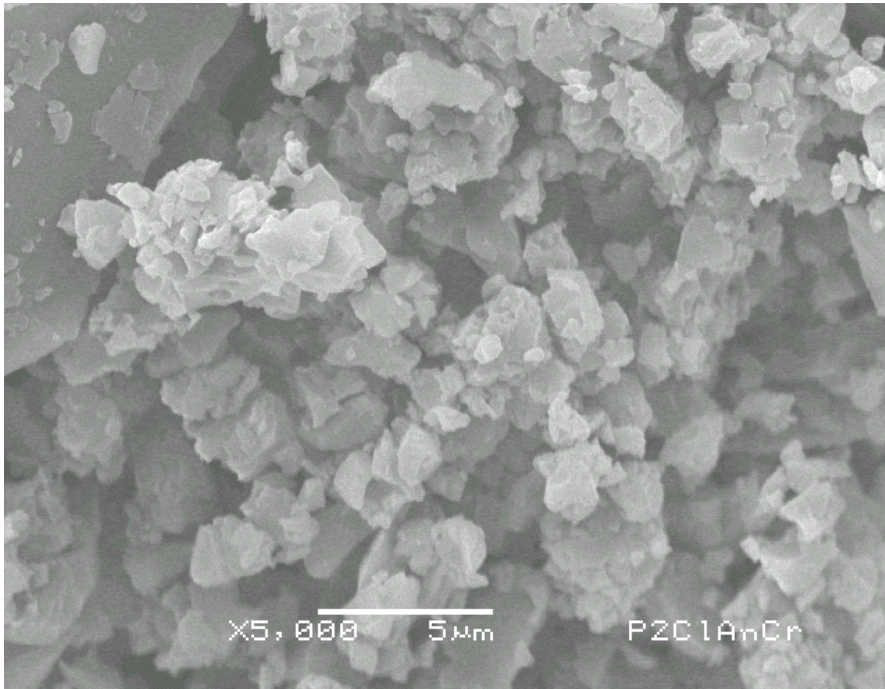
Şekil 4.46. POT/Pm'nin SEM mikrografi



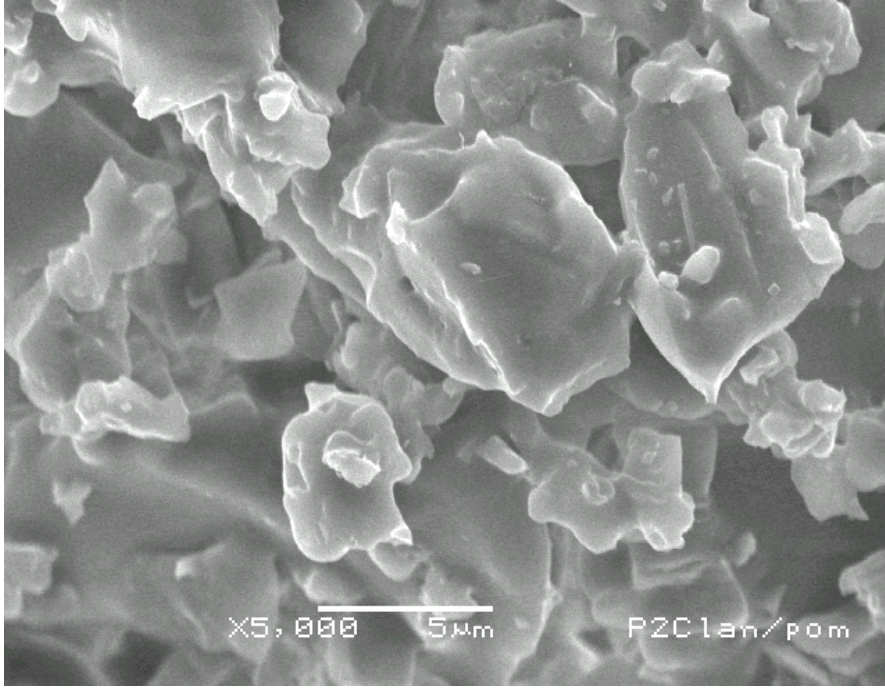
Şekil 4.47. POT/Pm'nin Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra SEM mikrografi



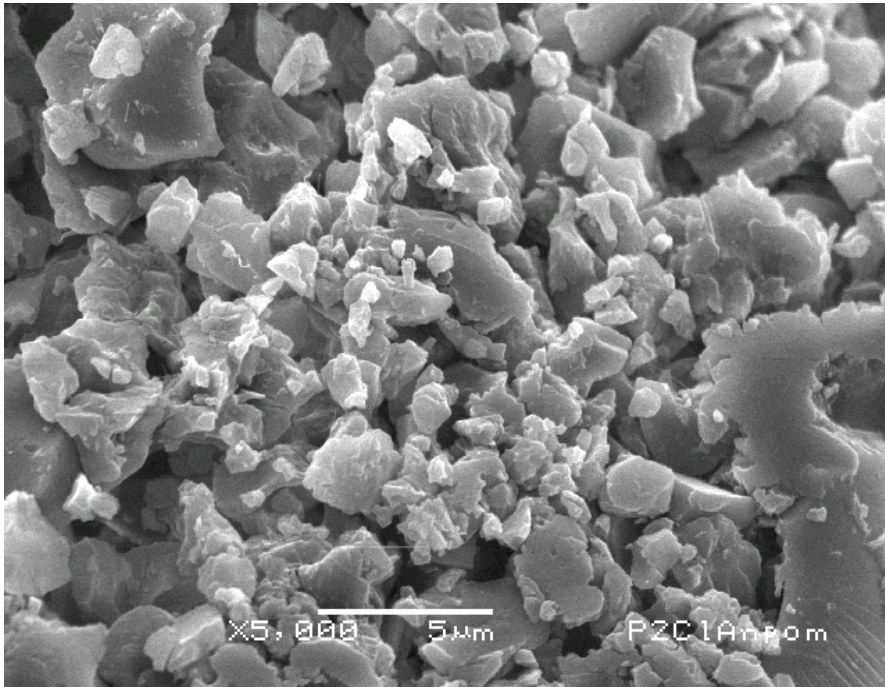
Şekil 4.48. P2ClAn'nin SEM mikrografi



Şekil 4.49. P2ClAn'nin Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra SEM mikrografi



Şekil 4.50. P2ClAn/Pm'nin SEM mikrografi



Şekil 4.51. P2ClAn/Pm'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan sonra SEM mikrografi

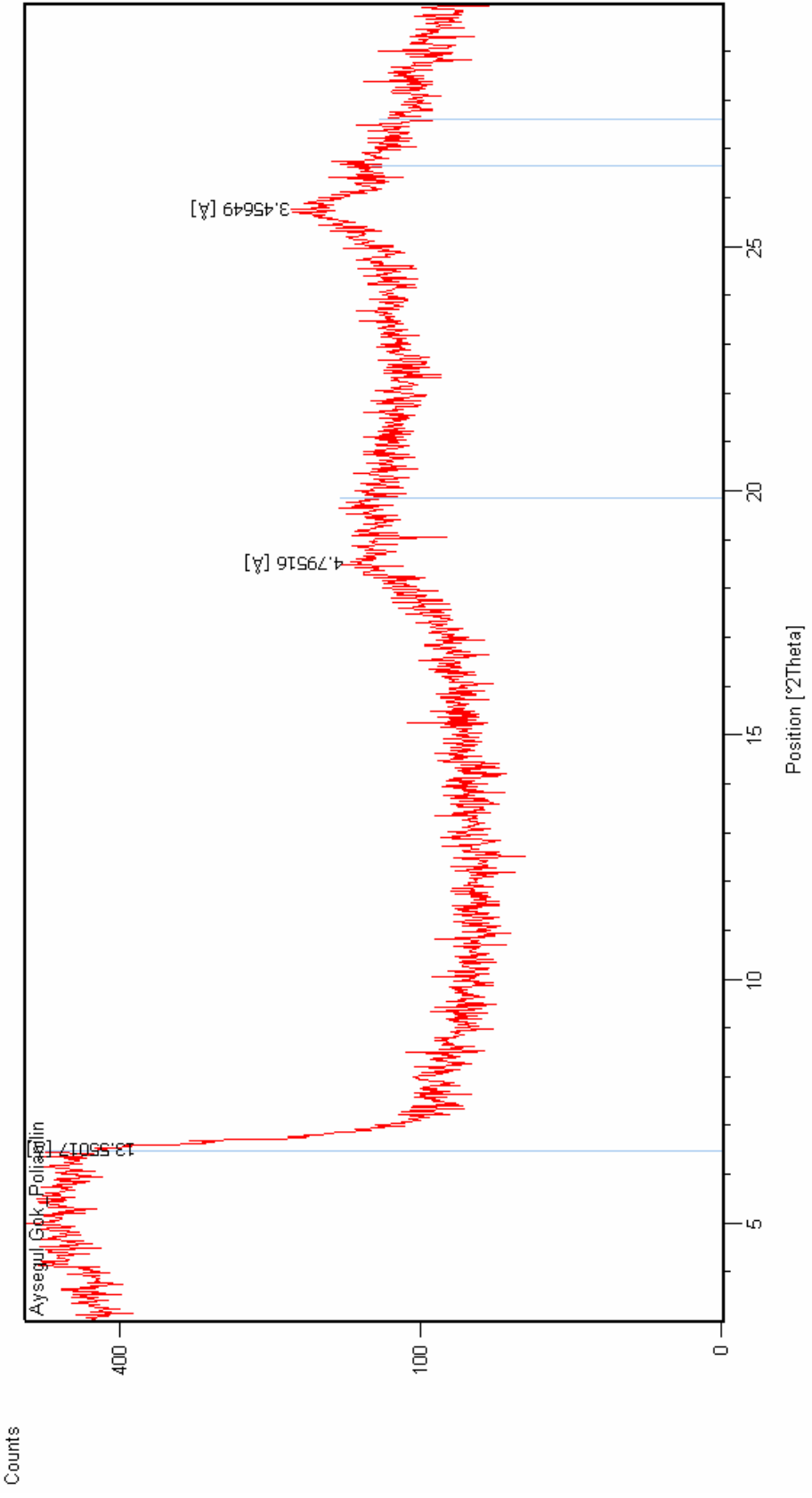
4.7. X-Işını Kırınımı Analizi Sonuçları

Şekil 4.52-54'de PAn, Pm ve PAn/Pm'nin X-ışını kırınım spektrumları görülmektedir. PAn'ın X-ışını kırınım pikleri kimyasal yöntemle sentezlenen toz PAn için karakteristik piklerdir (Dongxue vd., 2005). Saçılmalara karşılık gelen d ve θ değerleri pikler üzerinde görülmektedir.

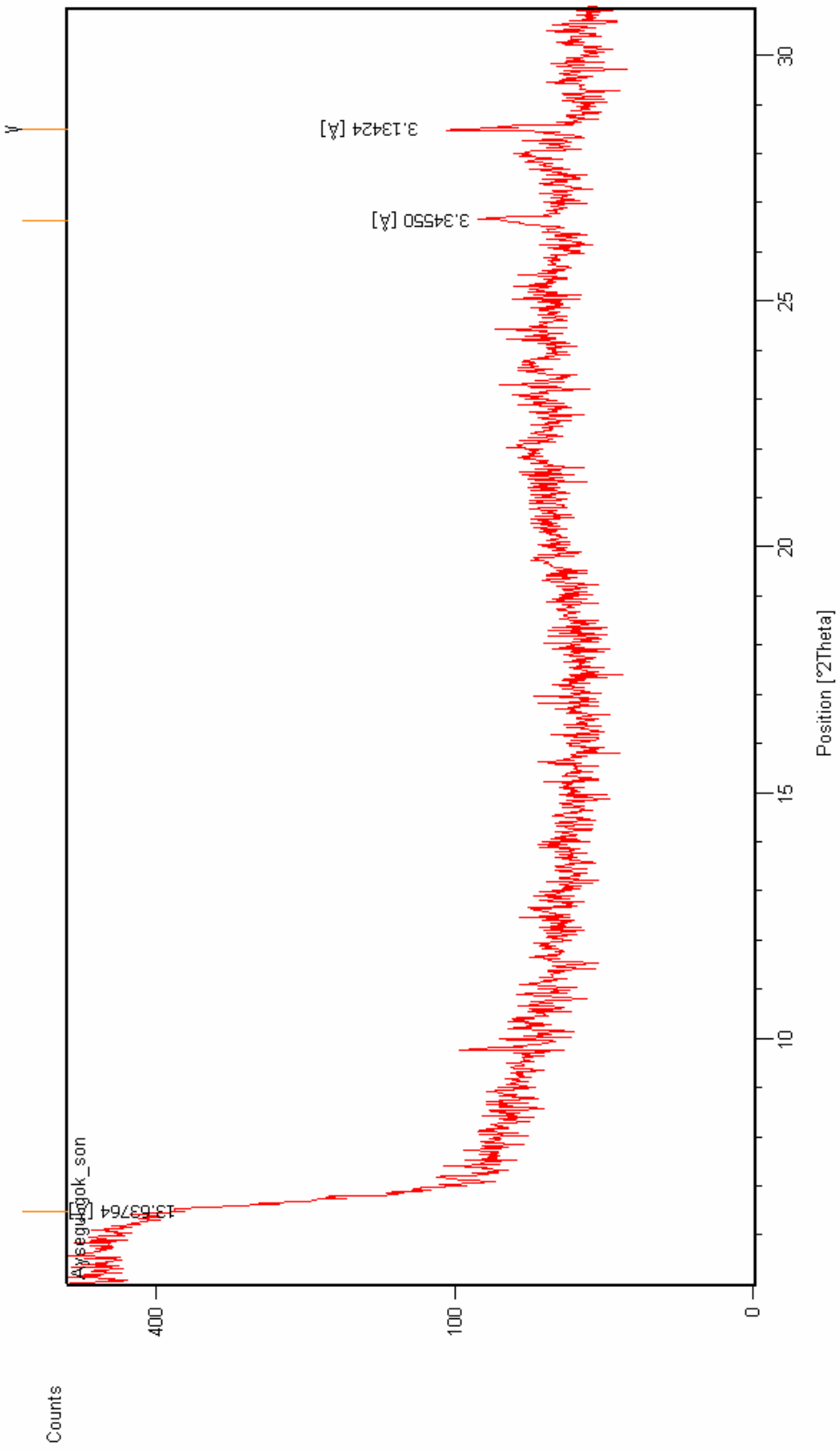
Şekil 4.52'den görüldüğü gibi doplu PAn için kristalinite de düşüktür. $\theta = 26^\circ$ 'da görülen pik düzlem arası boşluktaki polianilin zincirlerinden kaynaklanan saçılmaları göstermektedir (Xingwei vd., 2005).

Pm $\theta = 7- 26,5- 28,5^\circ$ de saçılmalar göstermektedir. Bu saçılmalar Pm yapısındaki kısmen tabakalı montmorillon yapısından kaynaklanmaktadır. PAn/Pm kompozit yapısında Pm' ya ait 26,5 ve 28,5 pikleri kaybolmuştur. Kristalinite düşmüştür. Bu gözlemler PAn ve Pm arasındaki etkileşimleri göstermektedir. Pm, PAn'ın bulk bir polimer oluşturmasını sınırlandırmaktadır.

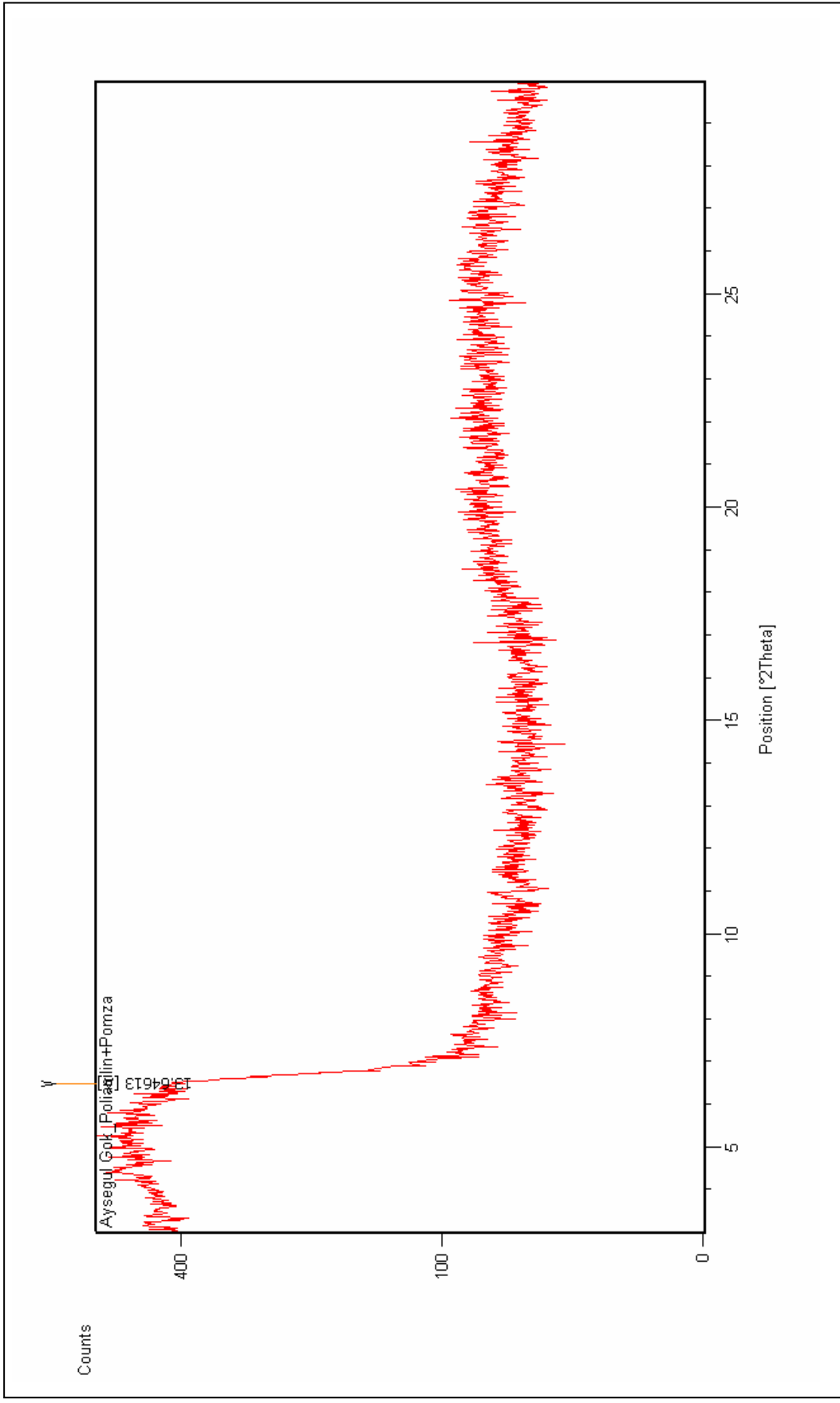
Benzer sonuçlar diğer PAn sistemleri içinde gözlenmiştir. (Cao ve Heeger, 1992; Han vd., 2002)



Şekil 4.52. PAn'in toz X-ışınları kırınım eğrisi



Şekil 4.53. Pm'nin toz X-ışınları kırınım eğrisi



Şekil 4.54. PAn/Pm'nin toz X-ışınları kırınım eğrisi

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. Homopolimer ve kompozitlerinin iletkenlik değerleri 25°C incelendiği zaman, P2ClAn ve kompotinin yüzeyi parlak olduğu için iletkenlik alınamamıştır. POT ve kompoziti için sırasıyla $5,23 \times 10^{-6}$ ve $7,32 \times 10^{-6}$ S cm⁻¹ olarak ölçüldü.
2. PAn, POT ve kompozitlerinin iletkenlik değerlerinin azalan termal kararlılıkları ile artması bu iki fiziksel özellik arasındaki ters orantıyı destekleyici sonuçlar olarak görüldü.
3. UV-görünür bölge spektrumlarında yapıya Cr(VI)'nın doplanarak bağlanmasından sonra alınan spektrumlarda, adsorpsiyondan önce alınan spektrumlara göre PAn, POT homopolimerleri ile kompozitlerinin maksimum absorbans dalga boylarında kaymalar gözlenirken, P2ClAn ve kompozit yapısında bir değişiklik görülmemiştir.
4. Genel olarak termal bozunmalar karşılaştırıldığında sentezi yapılan PAn/Pm kompozitinin P2ClAn/Pm ve POT/Pm kompozitlerine göre daha uyumlu karışımlar verdiğini söyleyebiliriz.
5. Sentezi yapılan homopolimerlerden en yüksek termal kararlılığa PAn'nin sahip olduğu belirlendi.
6. Cr (VI)'nın adsorpsiyonundan önce ve sonra alınan SEM mikrograflarından polimer ve kompozitlerinin bazılarının yüzey morfolojisinin benzer bazılarının ise farklı yapıda olduğu belirlendi.
7. Adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyonuna pH'ın etkisine bakıldığı zaman pH=3 değerinde en yüksek adsorbansın gözlemlendiği ve sentezlenen PAn/Pm, P2ClAn/Pm ve POT/Pm kompozitleri ile Pm'nin adsorbans özelliğinin güçlendirildiği görülmüştür.

8. Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisine bakıldığı zaman sıcaklık arttırıldıkça adsorpsiyonun arttığı görülmüştür.
9. Cr(VI) adsorpsiyonuna zamanın etkisine bakıldığı zaman, adsorban maddeler ile Cr(VI)'nın temas süresi arttırıldıkça adsorpsiyonun arttığı görülmüştür.
10. Sabit adsorban miktarlarında Cr(VI) adsorpsiyonuna derişimin etkisine bakıldığı zaman çözeltinin artan derişimi ile adsorplanan Cr(VI) miktarının arttığı gözlenmiştir.
11. Artan konsantrasyon miktarıyla doğru orantılı olarak en yüksek adsorpsiyonu P2ClAn/Pm kompoziti gösterirken en zayıf adsorbanım Pm olduğu gözlenmiştir.
12. Değişen miktarlarda adsorbanlar kullanılarak yapılan Cr(VI) adsorpsiyonunda adsorban miktarı arttıkça % adsorplanan Cr(VI) miktarının arttığı görülmüştür.
13. FTIR analizi sonuçlarına göre polimerleşmenin olduğunu destekleyici sonuçlar görüldü. Cr(VI)'nın adsorpsiyonundan sonra PAn ve POT homopolimerleri ile kompozitlerinde daha uzun dalga boylarına kaymalar gözlenirken, P2ClAn ve kompozitinin dalga boyunda değişim gözlenmemiştir.
14. POT ve P2ClAn homopolimerler ve kompozitlerinin X-ışınımı kırınımı analizleri madde miktarının yetersizliğinden dolayı alınamadı. PAn için karakteristik olan X-ışınımı kırınım pikleri gözlendi.
15. Sentezlenen polimer ve kompozitlerin iletken polimerlerin kullanım amaçlarına yönelik birçok bilimsel ve teknolojik alanlarda, ve yine Cr(VI) anyonunun uzaklaştırılmasında potansiyel bir adsorban olarak kullanılabileceğini öneriyoruz.

6. KAYNAKLAR

- Akbal F., 2005. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 455-458.
- Akbal F., 2005. Sorption of phenol and chlorophenol onto pumice treated with cationic surfactant, *Journal of Environmental Management*, 74, 239-244.
- Anunziata O.A., Costa M.B.G., Sanchez R.D., 2005. Preparation and characterization of polyaniline-containing Na-ALMCM-41 as composite material with semiconductor behaviour, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 509-516.
- Athawale A.A., Bhagwat S.V., Katre P.P., 2005. Nanocomposite of Pd-polyaniline as a selective methanol sensor, *Sensors and Actuators, Basimda*, 1 Temmuz 2005.
- Ayad M.M., Salahuddin N., Shenashin M.A., 2003. The optimum HCl concentration for the in situ polyaniline film formation, *Synthetic Metals*, 142, 101-106.
- Ballav N., Biswas M., 2006. Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with MoO₃, *Materials Letters*, 60, 514-517.
- Bereket G., Hür E., Şahin Y., 2005. Electrodeposition of polyaniline, poly(2-iodoaniline) and poly(aniline-co-2-iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel, *Applied Surface Science*, 252, 1233-1244.
- Bernasik A., Haberkow J., Włodarczyk-Miskiewicz J., Raczkowska J., Luzny W., Budkowski A., Kowalski K., Rysz J., 2005. Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline-polystyrene thin films, *Synthetic Metals*, 53, 516-522.

- Bissessur R., White W., 2005. Novel alkyl substituted polyanilines/molybdenum disulfide nanocomposites, *Materials Chemistry and Physics*, Basimda, 28 Kasım 2005.
- Biswas M., Ray S.S., Liu Y., 1999. Water dispersible conducting nanocomposites of poly(N-vinylcarbazole), polypyrrole and polyaniline with nanodimensional manganese (IV) oxide, *Synthetic Metals*, 105, 99-105.
- Bliznyuk V.N., Baig A., Singamaneni S., Pud A.A., Fatyeyeva Y.K., Shapoval G.S., 2005. Effects of surface and volume modification of poly(vinylidene fluoride) by polyaniline on the structure and electrical properties of their composites, *Polymer*, 46, 11728-11736.
- Borole D.D., Kapadi U.R., Kumbhar D.G., Hundiware D.G., 2005. Influence of organic and inorganic supporting electrolytes on the electrochemical synthesis of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolymer thin films, *Materials Letters*, 56, 685-691.
- Cambra A., Redondo M.I., Gonzalez-Tejera M.J., 2003. Influence of counter-ion concentration on properties of electrochemically generated poly-N-methylpyrrole (PNMPy/ClO₄), *Synthetic Metals*, 139, 21-27.
- Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P., 1989. Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline, *Polymer*, 30, 2305-2311.
- Cao Y., Smith P., Heeger A.J., 1992. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers, *Synthetic Metals*, 48, 91-97.

- Cataldo F., Maltese P., 2002. Synthesis of alkyl and N-alkyl-substituted polyanilines A study on their spectral properties and thermal stability, *European Polymer Journal*, 38, 1791-1803.
- Catalfamo P., Arrigo I., Primerano P., Corigliano F., 2005. Efficiency of zeolitized pumice waste as a low-cost heavy metals adsorbent, *Journal of Hazardous Materials, Basimda*, 1 Aralık 2005.
- Chen A.S., Chuang K.R., Chao C.I., Lee H.T., 1996. White light emission from electroluminescence diode with polyaniline as the emitting layer, *Synthetic Metals*, 82, 207-210.
- Chen K.H., Yang S.M., 2003. Polyaniline-Montmorillonite composite synthesized by electrochemical method , *Synthetic Metals*, 135, 151-152
- Choi J., Kim Y., Lee J., Cho K., Jung H., Park J., Park I., Sung Y., 2005. A polyaniline supported PtRu nanocomposite anode and a Pd-impregnated nanocomposite Nafion membrane for DMFCs, *Solid State Ionics*, 176, 3027-3030.
- Chuapradit C., Ruangchuay Wannatong L., Chotpattananont D., Hiamtup P., Sirivat A., Schwank J., 2005. Polyaniline/zeolite LTA composites and electrical conductivity response towards CO, *Polymer*, 46, 947-953.
- Dao L.H., Leclerc M., Guay J., Chevalier J.W., 1989. Synthesis and characterization of substituted poly(anilines), *Synthetic Metals*, 29, 377.
- Deng S., Bai R., 2004. Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms, *Water Research*, 38, 2424-2432.

- Ding L., Wang X., Gregory R.V., 1999. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder, *Synthetic Metals*, 104, 73-78.
- Epstein A.J., Ginder J.M., Zuo F., Bigelow R.W., Woo H.S., Taner D.B., Richter A.F., Huang W.S., Mac Diarmid A.G., 1987. Insulator-to-metal transition in polyaniline, *Synthetic Metals*, 18, 303-309.
- Forzani E.S., Zhang H.Q., Nagahara L.A., Amlani I., Tsui R., Tao N.G., 2004. A conducting polymer nanojunction sensor for glucose detection, *Nano Letter*, 4, 1785-1788.
- Genie E.M., Hendy P., Santier P., 1988. A rechargeable battery of the type polyaniline carbonate-LiClO₄-Li-Al, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18, 751-756.
- Genies E.M., Boyle A., Lapkowski M., Tsintavis C., 1990. Polyaniline: A historical survey, *Synthetic Metals*, 36, 139-182.
- Gode F., Pehlivan E., 2005. Adsorption of Cr(III) ions by Turkish Brown coals, *Fuel processing technology*, 86, 875-884.
- Gode F., Pehlivan E., 2003. A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 100, 231-243.
- Gök A., 2002. Süstitüe polianilin/polifuran iletken kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu. G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, sf 144-146, Ankara.
- Gök A., Oğuz İ., 2006. Structural and thermal characterisation of poly(2-chloraniline)/red mud nanocomposite material, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 2101-2108.

- Gupta R.K., Singh R.A., Dubey S.S., 2004. Removal of mercury ions from aqueous solutions by composite of polyaniline with polystyrene, *Separation and Purification Technology*, 38, 225-232.
- Gupta R.K., Singh R.A., 2005. Preparation and characterization of polymer composites of polyaniline with poly(vinyl chloride) and polystyrene, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2022-2028.
- Han D., Chu Y., Yong L., Liu Y., Lv Z., 2005. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles, *Colloids and surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects*, 259, 179-187.
- Han M.G., Cho S.K., Oh S.G., Im S.S., 2002. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution, *Synthetic Metals*, 126, 53-60.
- Hiamtup P., Sirivat A., Jamieson M.A., 2006. Electrorheological properties of polyaniline suspensions: Field-induced liquid to solid transition and residual gel structure, *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, 270-278.
- Hu Z., Shang X., Yang Y., Kong C., Wu H., 2005. The electrochemical synthesis of polyaniline/polysulfone composite films and electrocatalytic activity for ascorbic acid oxidation, *Electrochimica Acta*, Basımda, 3 Kasım 2005.
- Ivanov V.F., Nekrasov A.A., Gribkova O.L., Vannikov A.V., 1996. Electrochromic properties of vacuum-evaporated polyaniline films, *Synthetic Metals*, 83, 249-251.
- Jang J., Bae J., Choi M., Yoon S., 2005. Fabrication and characterization of polyaniline coated carbon nanofiber for supercapacitor, *Carbon*, 43, 2730-2736.

- Kaempgen M., Roth S., 2006. Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors, *Journal of Elektroanalytical Chemistry*, 586, 72-76.
- Khanna P.K., Kulkarni M.V., Singh N., Lonkar S.P., 2006. Synthesis of HCl doped polyaniline-CdS nanocomposite by use of organometallic cadmium precursor, *Materials Chemistry and Physics*, 95, 24-28.
- Khanna P.K., Singh N., Charan S., Viswanath A.K., 2005. Synthesis of Ag/polyaniline nanocomposite via an in situ photo-redox mechanism, *Materials Chemistry and Physics*, 92, 214-219.
- Krishna B.M.V., Karunasagar D., Rao S.V., Arunachalam J., 2005. Preconcentration and speciation of inorganic and methyl mercury in waters using polyaniline and gold trap-CVAAS, *Talanta*, 68, 329-335.
- Li G., Yan S., Zhou E., Chen Y., 2005. Preparation of magnetic and conductive NiZn ferrite-polyaniline nanocomposites with core-shell structure, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Basımda, 29 Kasım 2005.
- Li X., Wang G., Li X., 2005. Surface modification of nano-SiO₂ particles using polyaniline, *Surface and Coatings Technology*, 197, 56-60.
- 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.
- Lv R., Tang R., Kan J., 2006. Effect of magnetic field on properties of polyaniline doped with dysprosium chloride, *Materials Chemistry and Physics*, 95, 294-299.

- Ma X., Wang M., Li G., Chen H., Bai R., 2005. Preparation of polyaniline-TiO₂ composite film with in situ polymerization approach and its gas-sensitivity at room temperature, *Materials Chemistry and Physics*, Basımda, 10 Kasım 2005.
- Maiti S., 1994. Recent trends in conducting polymers: Problems and promises, *Journal Chemistry*, 33, 524-539.
- Maity A., Biswas M., 2003. Alumina-based water-dispersible conducting nanocomposites of polypyrrole and polypyrrole with poly(II-vinylcarbazole), *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1058-1065.
- Maity A., Biswas M., 2004. Water-dispersible conducting nanocomposites of binary polymer systems. I. Poly(II-vinylcarbazole)-polyaniline-Al₂O₃ nanocomposite system, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 803-811.
- Malinauskas A., Mazeikene R., 1997. Potentiometric response of polyaniline electrode to dissolved nitrate, *Synthetic Metals*, 89, 77-79.
- Manohar S.K., Mac Diarmid A.G., Cromack K.R., Ginder J.M., Epstein A.J., 1989. N-Substituted derivatives of polyaniline, *Synthetic Metals*, 29, 349-356.
- Nakajima T., Kawagoe T., 1989. Polyaniline-structural-analysis and application for battery, *Synthetic Metals*, 28, 629-638.
- Namasivayam C., Yamuna R.T., 1995. Adsorption of chromium(VI) by low cost adsorbent: biogas residual slurry, *Chemosphere*, 30, 561-578.
- Omastova M., Trchova M., Pionteck J., Prokes J., Stejskal J., 2004. Effect of polymerization conditions on the properties of polypyrrole prepared in the presence of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate, 143, 153-161.

- Pan W., Yang S.L., Li G., Jiang J.M., 2005. Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites, *European Polymer Journal*, 41, 2127-2133.
- Park S.J., Jang J.S., 2004. Pore structure and surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption mechanism and rate of Cr(VI), *Journal of Colloid Interface Science*, 34, 2564-2569.
- Pino G.H., Mesquita L.M.S., Torem M.L., Pinto G.A.S., 2005. Fibers of coconut shell as a biosorbent for heavy metals removal: a case study, In: *Proceedings of Processing and Disposal of Minerals Industry Wastes 2005 conference*.
- Potgieter J.H., Potgieter-Vermaak S.S., Kalibantonga P.D., 2005. Heavy metals removal from solution by palygorskite, *Minerals Engineering*, Basımda, 28 Kasım 2005.
- Raffa D., Leung K.T., Battaglini F., 2003. A microelectrochemical enzyme transistor based on an n-alkylated poly(aniline) and its application to determine hydrogen peroxide at neutral pH, *Analytic Chemistry*, 75, 493-4987.
- Rahmanifar M.S., Mousavi M.F., Shamsipur M., Heli H., 2005. A study on open circuit voltage reduction as a main drawback of Zn-polyaniline rechargeable batteries, *Synthetic Metals*, 155, 480-484.
- Rahmanifar M.S., Mousavi M.S., Shamsipur M., Ghaemi M., 2004. What is the limiting factor of the cycle-life of Zn-polyaniline rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*, 132, 296-301.
- Rajapakse R.M.G., Krishantha D.M.M., Tennakoon D.T.B., Dias H.V.R., 2005. Mixed-conducting polyaniline-Fuller's Earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation, *Electrochimica Acta*, Basımda, 24 Ağustos 2005.

- Raji C., Anirudhan T.S., 1998. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: Kinetics and thermodynamics, *Water Research*, 32, 3772-3780.
- Randriamahazaka H., Noel V., Guillerez S., Chevrot C., 2005. Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 157-166.
- Ray S.S., Okamoto M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing, *Progress Polymer Science*, 28, 1539-1641.
- Roth S., Graupner W., 1993. Conductive polymers-evaluation of industrial applications, *Synthetic Metals*, 57, 3623-3631.
- Ruotolo L.A.M., Gubulin J.C., 2005. Chromium(VI) reduction using conducting polymer films, *Reactive & Functional Polymers*, 62, 141-151.
- Samantaroy S., Mohanty A.K., Misra M., 1997. Removal of hexavalent chromium by Kendu fruit gum dust, *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1485-1494.
- Sarı B., 1998. Anilin ve türevlerinin elektrokimyasal polimerleşmesi, bazı kompozitlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara.
- Sazou D., Kosseoglou D., 2005. Corrosion inhibition by Nafion-polyaniline composite films deposited on stainless steel in a two-step process, *Electrochimica Acta*, Basımda, 25 Ağustos 2005.
- Seanor D.A., 1982. Electrical properties of polymers, Academic Press Inc., s3, New York, USA.

- Siakumar C., Gopalan A., Vasudevan T., Wen T.C., 2002. Kinetics of polymerization N-methyl aniline using UV-VIS spektroskopy, *Synthetic Metals*, 126, 123-135.
- Skotheim T., Petersson L.G., Inganas O., Lundstrom I., 1982. Photoelectrochemical behaviour of n-Si electrodes protected with Pt-polypyrrole, *Journal of Electrochemical Society Electrochemical Science and Technology*, 129, 1737-1741.
- Talaie A., 1997. Conducting polymer based pH detector: A new outlook to pH sensing technology, *Polymer*, 38, 1145-1150.
- Topart P., Hourquebie P., 1999. Infrared switching electroemissive devices based on highly conducting polymers, *Thin Solid Films*, 352, 243-248.
- Travas-Sejdic J., Soman R., Peng H., 2005. Self-assembled polyaniline thin films: Comparison of poly(styrene sulphonate) and oligonucleotide as a polyanion, *Thin Solid Films*, Basımda, 16 Kasım 2005.
- Trchova M., Sedenkova I., Stejskal J., 2005. In-situ polymerized polyaniline films 6. FTIR spectroscopic study of aniline polymerization, *Synthetic Metals*, 154, 1-4.
- Trung T., Trung T.H., Ha C., 2005. Preparation of cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures, *Electrochimica Acta*, 51, 984-990.
- Trychova M., Matejka P., Brodinova J., Kalendova A., Prokes J., Stejskal J., 2006. Structural and conductivity changes during the pyrolysis of polyaniline base, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 114-121.

- Tsakova V., Winkels S., Schulltze J.W., 2001. Crystallization kinetics of Pd in composite films of PEDT, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500, 574-583.
- Ulmanu M., Anger I., Lakatos J., Aura G., 2003. Contribution to some heavy metals removal from aqueous solution using peat, *Proceeding of the First International Conference on Environmental Research and Assessment*, 27, 185-192.
- Ülkü Y., Haluk Ç., 2001. Biosorption of Ni(II) and Pb (II) by phanerochaete chrysosporium from a binary metal system-kinetics, *Water SA*, 27, 15-20.
- Virji S., Huang J.X., Kaner R.B., Weiller B.H., 2004. Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanism, *Nano Letters*, 4, 491-496.
- Vitoratos E., 2005. An analysis of DC conductivity in terms of degradation mechanisms induced by thermal ageing in polypyrrole/polyaniline blends, *Current Applied Physics*, 5, 579-582.
- Wang T., Tan Y., 2005. Understanding electrodeposition of polyaniline coatings for corrosion prevention applications using the wire beam electrode method, *Corrosion Science*, Basımda, 25 October 2005.
- Wang Z.H., Scherr E.M., Mac Diarmid A.G., Epstein A.J., 1992. Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional metallic states, *Physical Review B*, 45, 4190-4202.
- Xian Y., Hu Y., Xian Y., Wang H., Jin L., 2005. Glucose biosensor based on Au nanoparticles-conductive polyaniline nanocomposite, *Biosensors and Bioelectronics*, Basımda, 4 Kasım 2005.

- Yağcı Y., Yılmaz F., Kıralp S., Toppare L., 2005. Photoinduced polymerization of thiophene using iodonium salt, *Macromolecular Chemistry and Physics* 2005, 206, 1178-1182
- Yang Y., Yang Z., Cao W., 2005. Stable thin films and hollow spheres composing chiral polyaniline composites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 503-508.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Konya’ da doğdu. İlkokulu Konya da tamamladı. Ortaokul ve lise öğrenimini Ankara’ da tamamladıktan sonra 2002 yılında Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2003 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans programına kaydoldu.