



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**POLİÜRETAN / KENDİNDEN-DOPİNGLİ, DOPİNGLİ VE DOPİNGİ ALINMIŞ
FORMDAKİ POLİANİLİNLERİN BLENDLERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

AHMET MANSUROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya / HATAY

Eylül – 2008



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**POLİÜRETAN / KENDİNDEN-DOPİNGLİ, DOPİNGLİ VE DOPİNGİ ALINMIŞ
FORMDAKİ POLİANİLİNLERİN BLENDLERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

AHMET MANSUROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya / HATAY

Eylül – 2008

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİÜRETAN / KENDİNDEN-DOPİNGLİ, DOPİNGLİ VE DOPİNGİ ALINMIŞ
FORMDAKİ POLİANİLİNLERİN BLENDLERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

AHMET MANSUROĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ

K İMYA ANABİLİM DALI

Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK danışmanlığında hazırlanan bu tez 08/09/2008 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof.Dr. Nureddin ÇOLAK
Başkan



Prof.Dr. Mehmet ERBİL
Üye



Yrd.Doç.Dr. Cemile ÖZDEMİR
Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Necat AĞCA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 08 M 0501

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, sekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	<i>Sayfa</i>
İÇİNDEKİLER	I
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
ÇİZELGE LİSTESİ	VI
ŞEKİL LİSTESİ	VII
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Genel Bilgiler ve Sınıflandırma	2
1.3. Polimerlerin Isıl Özellikleri.....	9
1.4. Termal Analiz Metodları.....	11
1.4.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	12
1.4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	14
1.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	16
1.4.4. Kırmızı Ötesi (Infrared) Spektroskopisi (IR).....	16
1.4.4.1. Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FTIR).....	19
1.5. Blend Polimerler.....	20
1.5.1. Polimer Blendi Hazırlama Teknikleri.....	21
1.6. Poliüretanlar.....	22
1.6.1. Poliüretan Çeşitleri ve Kullanım Alanları.....	23
1.6.2. Poliüretan Hammaddeleri.....	24
1.6.2.1. Polioller	25
1.6.2.2. İzosiyanatlar	26
1.6.2.3. Köpürtme Ajanları.....	27
1.6.2.4. Katalizörler.....	28
1.7. Polianilin.....	29
1.7.1. Polianilin Yapısı	29
1.7.2. Polianilin Sentez Yöntemleri.....	31
1.7.2.1. Kimyasal Yöntem.....	31
1.7.2.1. Elektrokimyasal Yöntem.....	33
1.8. Isı Transferi.....	34

1.8.1. Isı İletimi.....	35
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Materyal	40
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	40
3.1.2. Kullanılan Cam Malzemeler.....	40
3.1.1. Kullanılan Cihazlar.....	40
3.2. Yöntem.....	41
3.2.1. Poliüretan Sentezi	41
3.2.2. Polianilin Sentezi	41
3.2.2.1. Kendinden dopingli Polianilin Sentezi.....	41
3.2.2.2. Dopingli Polianilin Sentezi	41
3.2.2.3. Dopingi alınmış Polianilin sentezi.....	42
3.2.3. Blend Hazırlanması	42
3.2.4. PU, PANI ve Blendlerin Toz Örneklerinin Hazırlanması.....	42
3.2.5. PU, PANI ve Blend Örneklerinden Pelet Hazırlanması.....	43
3.3 PANI, PU'nın ve PANI/PU Blendlerinin Karakterizasyonu için Yapılan Analizler.....	43
3.3.1. Termal Analizler	43
3.3.1.1. TGA Analizi.....	43
3.3.1.2. DSC Analizi.....	43
3.3.2. FTIR Analizi	43
3.3.3. Isı İletkenliği Ölçümü	44
3.3.4. Yüzey Analizi	44
3.3.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	45
4.1. Termal Analizler	45
4.2. FTIR Analizi.....	54
4.3. Isı İletkenliği	58
4.4. Yüzey Analizi.....	59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	65

TEŞEKKÜR	70
ÖZGEÇMİŞ	71

ÖZET**POLİÜRETAN / KENDİNDEN-DOPİNGLİ, DOPİNGLİ VE DOPİNGİ ALINMIŞ
FORMDAKİ POLİANİLİNLERİN BLENDELERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Sunulan çalışmada polianilin'in (PANI); kendinden dopingli (KD), dopingli (D), dopingi alınmış (DA) formları ile poliüretan (PU) polimerlerinden KD-PANI/PU, D-PANI /PU ve DA - PANI/PU blend (Polimer Alaşımları) polimerleri hazırlanmıştır.

Sentezlenen PU, KD-PANI/PU, D-PANI/PU ve DA-PANI/PU blend polimerlerin(polimer alaşımlarının) yapılarını aydınlatmak ve özelliklerini araştırmak için Fourier Transformı Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FTIR) ile spektrumları alınmıştır. Mikrofilmlerin yüzey yapıları SEM ile incelenmiş olup, Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile camı geçiş sıcaklıkları (T_g), kristal erime sıcaklık (T_e) değerleri araştırılmış ve karşılaştırılmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA) ile PU, KD-PANI/PU, D-PANI/PU ve DA-PANI/PU polimer alaşımlarının bozunma sıcaklıkları bulunmuştur. Elde edilen PU, KD-PANI/PU, D-PANI/PU ve DA-PANI/PU polimer alaşımlarının ısı iletim katsayıları bulunmuş ve ısı iletimi PU> PANI> D-PANI/PU> KD- PANI/PU> DA-PANI/PU şeklinde sıralandığı tespit edilmiştir.

2008 ,71 Sayfa

Anahtar kelimeler: Polianilin; Poliüretan; Blend;Polimer alaşımları; Isı iletkenliği, SEM, TGA, DSC, FTIR.

ABSTRACT

In the study, self doped PANI/PU, doped PANI/PU and undoped PANI/PU blend polymers are prepared from self doped, doped and undoped polyaniline(PANI) forms and polyurethane (PU) polymers.

The prepared PU, selfdoped PANI/PU, doped PANI/PU, and undoped PANI/PU polymers have been analyzed with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and The scanning electron microscope (SEM) to get information about the polymers' structure and properties. As a result of the examining the Differential Scanning Colarymetry (DSC), Glass transition temperature (Tg) and metting temperature (Te) values has been found out and compared. PU, selfdoped PANI/PU, doped PANI/PU, and undoped PANI/PU polymers' decomposition temperature have been found out with TGA. Also the heat transmission coefficients of the polymers have ben found. The polymers' grading according to heat transmission is shown below;

PU > PANI > Doped PANI/PU > Self Doped PANI/PU > Undoped PANI/PU

2008 ,71 Pages

Key Words : Polyaniline; Polyurethane; Blend; Self doped PANI; Doped PANI; Undoped PANI; SEM; TGA; DSC; FTIR.

ÇİZELGE LİSTESİ

	<i>Sayfa</i>
Çizelge 1.1. Polimerlerin zincir yapıları.....	7
Çizelge 1.2. Poliüretanlarda ürün türüne göre kullanılan monomerler.....	23
Çizelge 1.3. Bazı Poliüretan çeşitlerinin kullanım yeri ve özellikleri	24
Çizelge 1.4. Polieter polioller için kullanılan bazı başlatıcılar.....	25
Çizelge 4.1. Poliüretan örneğinin TGA Sonuçları.....	46
Çizelge 4.2. KD- PANI/PU blendinin TGA analiz sonuçları.....	47
Çizelge 4.3. D-PANI/PU blendlerinin TGA analiz sonuçları.....	48
Çizelge 4.4. DA-PANI/PU blendinin TGA analiz sonuçları.....	49
Çizelge 4.5. KD-PANI, D-PANI ve DA-PANI örneklerinin TGA Sonuçları.....	50
Çizelge 4.6. PANI'nin DSC eğrilerinden elde edilen termal geçiş sıcaklıkları	52
Çizelge 4.7. PU ve PU/PANI'nin DSC eğrilerinden elde edilen termal geçiş sıcaklıkları.....	54
Çizelge 4.8. PANI, PU ve PANI/PU blendlerinin ısı iletkenliği deney sonuçları.....	58

ŞEKİL LİSTESİ

	<i>Sayfa no</i>
Şekil 1.1. Doğrusal polimer zinciri.....	4
Şekil 1.2. Dallanmış polimer zinciri.....	4
Şekil 1.3. Çapraz bağlı.....	4
Şekil 1.4. Tek takılı etilen monomerlerinden elde edilen polimerlerin (-CH ₂ -CHR-) _n stereoregüler izomerleri.....	5
Şekil 1.5. Amorf ve Yarı- kristal polimerlerde ısı geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri.....	11
Şekil 1.6. Termal Bir Terazinin bileşenleri.....	13
Şekil 1.7. TGA Analiz Cihaz Fotoğrafları.....	14
Şekil 1.8. Perkin Elmer Diamond marka DSC Cihazının Fotoğrafı.....	15
Şekil 1.9. Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı.....	16
Şekil 1.10. Elektron demeti ve numune etkileşimi.....	17
Şekil 1.11. Taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı.....	18
Şekil 1.12. Kırmızı ötesi spektroskopisi şematik gösterimi.....	19
Şekil 1.13. Gutta Percha kimyasal yapısı.....	20
Şekil 1.14. MDI'ın hazırlanma adımları.....	27
Şekil 1.15. Anilinin kimyasal polimerizasyon reaksiyonu.....	32
Şekil 1.16. Anilinin elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonu.....	34
Şekil 1.17. Isı akısının yönü.....	36
Şekil 1.18. Düzlem duvar.....	36
Şekil 3.1. Hazırlanmış olan poliüretan kalıbı.....	41
Şekil 3.2. Hazırlanmış PANI toz örneği.....	42
Şekil 3.3. Pelet hazırlama.....	43
Şekil 3.4. Isı iletim katsayısı ölçüm deney düzeneği.....	44
Şekil 4.1. Poliüretan örneğinin TGA termogramı.....	46
Şekil 4.2. KD-PANI/PU blendinin TGA termogramı.....	47
Şekil 4.3. D-PANI/PU blendinin TGA termogramı.....	48
Şekil 4.4. DA-PANI/PU blendinin TGA termogramı.....	49
Şekil 4.5. Farklı dopingleme özelliğindeki PANI örneklerinin TGA analiz sonuçları.....	50

Şekil 4.6.	Farklı dopingleme özelliğindeki PANI örneklerinin DSC termogramları.....	52
Şekil 4.7.	PU ve KD-PANI/PU, D-PANI/PU, DA-PANI/ PU blendlerinin DSC termogramı.....	53
Şekil 4.8.	Poliüretan örneğinin FTIR spektrumu.....	54
Şekil 4.9.	KD-PANI/PU blendinin FTIR spektrumu.....	55
Şekil 4.10.	D-PANI/PU blendinin FTIR spektrumu.....	55
Şekil 4.11.	DA-PANI/PU blendinin FTIR spektrumu.....	56
Şekil 4.12.	KD-PANI örneğinin FTIR spektrumu.....	56
Şekil 4.13.	D-PANI örneğinin FTIR spektrumu.....	57
Şekil 4.14.	DA-PANI örneğinin FTIR spektrumu.....	57
Şekil 4.15.	Saf PU'ın SEM mikrografı.....	59
Şekil 4.16.	KD-PANI'nin SEM mikrografı.....	59
Şekil 4.17.	D-PANI'nin SEM mikrografı.....	60
Şekil 4.18.	DA-PANI'nin SEM mikrografı.....	60
Şekil 4.19.	KD-PANI/PU blendinin SEM mikrografı.....	61
Şekil 4.20.	D-PANI/PU blendinin SEM mikrografı.....	61
Şekil 4.21.	DA-PANI/PU blendinin SEM mikrografı.....	62

1. GİRİŞ

1.1. GİRİŞ

Doğal kauçuk 5000 yıl öncesinden beri bilinmekte olup bu gün de çok kullanılan polimerlerden biridir. Kauçuğun öz suyu (lâteks); sıvı fazda bulunmakta ve havadaki oksijenin etkisi ile zincirlerinin birbirlerine bağlanması sonucu sertleşmektedir. Lâteksin bu özelliğini keşfeden Kızılderililer kendilerine lâteks'ten ayakkabı yapmışlardır. Fakat bu ayakkabı bir gün içerisinde dağılır. Çünkü havadaki oksijen ilk olarak molekülleri birbirine bağlamasına karşın bir süre sonra oksijen, zincirleri kesmeye başlar. Bir gün sonunda yapı dağılır. 1849 yılında kauçuğun öz suyunu GOODYEAR kükürt ile kaynatarak esnek, sağlam siyaha yakın renkte bir madde elde etmiştir. GOODYEAR'ın bu buluşu günümüzde de halen kullanılmaktadır. Doğal polimerler fiziksel bakımdan daha iyi anlaşılmasına rağmen, günümüzde ihtiyacı karşılayamamaktadır. Bu nedenle doğal polimerler, yerlerini tarihsel gelişim içinde, yarı yapay ve yapay polimerlere bırakmışlardır. Bütün bu üretimler, polimerlerin yapıları hakkında teorik bilgiler olmadan yapılmıştır.

1937 yılında BAYER tarafından kauçuk yerine kullanılmak üzere poliüretan formülü elde edildi. 1940 yılında sert köpük uçak endüstrisinde kullanılmaya başlandı, sonraki yıllarda metal, cam ve kauçuk malzemelerinin birbirine yapıştırılmasında vazgeçilmez ürün olmakla beraber, 1953 yılında poliüretanın sünger sanayisine girmesiyle poliüretan vazgeçilmez bir polimer haline gelivermiştir. 1960 yıllarında poliüretanın sandviç panel üretiminde kullanılmasıyla bina yalıtımında önemli rol oynamış ve önemli bir kullanım alanına sahip olmuştur. Ayakkabı endüstrisi ve otomobillerin yedek parça imalatı gibi pek çok alanda da geniş bir kullanım alanına sahip olan poliüretan günümüzde adı burada geçmeyen pek çok endüstri dalında da kullanılmaktadır.

Polimerik maddelerden üretilen malzemeler pek çok özellikleriyle giderek daha çok ilgi çekmektedir. Mekanik özelliklerindeki üstünlüklerin yanı sıra düşük yoğunlukları ve işlenmelerinin kolay oluşu polimerik malzemeleri ön plana çıkarmaktadır

Polimer blendleri ise, amaca uygun özellikler taşıyan polimerik malzemeler hazırlamak, polimerik ürün özelliklerini geliştirmek ve maliyeti düşürmek amacıyla

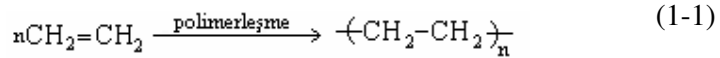
oluşturulur. Polimerlerin performanslarının artırılması için polimerlerden karışım hazırlama fikri HANCOCK'a aittir. HANCOCK izomer olan doğal kauçuk ile gutta perchayı karıştırarak su geçirmez giysilerde kullanılabilen bir polimer karışımı elde etmiştir (Utracki,1990).

Çok geniş bir kullanım alanına sahip olan polimerlerden polianilin (PANI) ve poliüretanın (PU) üstün özelliklerini birleştirmek amacıyla yapılan bu çalışmada KD-PANI, D-PANI ve DA-PANI ürünleri ile Poliüretandan yola çıkarak PANI'in üç ürününden de blend polimer (polimer alaşımı) hazırlanarak karakteristikleri araştırılmıştır.

Tezin "Giriş" bölümünde genel olarak polimerlerin yapıları, polimerlerin ısı özellikleri, polimerlerin analiz yöntemleri, polimer alaşımlarının önemi, poliüretanlar ve polianilin hakkında bilgi verilmiştir. "Önceki Çalışmalar" bölümünde PANI/PU Polimer alaşımlarının özellikleri ile ilgili önceki çalışmalara yer verilerek, tezin daha önceki çalışmalar yanındaki yeri belirlenmiştir. "Materyal ve Yöntem" bölümünde polimerin sentezi, Taramalı Elektron mikroskobu(SEM), Difrensiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri anlatılmıştır.

1.2. Genel Bilgiler ve Sınıflandırma

Polimerler; çok sayıda aynı veya farklı atomik gruplarının kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli-yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler "monomer" denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Monomerleri birbirine bağlayan tepkimelere *polimerleşme tepkimeleri* denir. Monomer ve polimer tanımları basit bir yapay polimer olan polietilen örneğiyle şöyle açıklanabilir:



Burada "*n*" *polimerleşme derecesi* olup bir polimer zincirindeki monomer (ya da mer) sayısını ifade eder. 1920 yılında STAUDINGER, polimerik maddelerin makro moleküllerden oluştuğunu ileri sürmüştür. Bu çalışmasıyla, polimer üretiminin deneme-yanılma yaklaşımından kurtulmasını sağlamış ve Nobel Ödülü almıştır (Özdemir, 1998).

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir.

Özdemir (1998), tarafından bildirildiğine göre polimerler aşağıdaki gibi sınıflandırılır;

a) Molekül Ağırlığına göre (Oligomer – Makromolekül):

Molekül ağırlığı bir kaç bin olan polimerlere *oligomer*, on binin üstünde olanlara *makromolekül* denir. Polimer zincirlerinin birbirlerine kimyasal (çapraz) bağlarla bağlanarak, büyük bir kütle haline gelmesi durumunda molekül ağırlığı sonsuz (∞) olarak alınır.

b) Doğada Bulunup Bulunmamasına göre: (doğal -yapay)

Doğada bulunan doğal kauçuk, selüloz, protein, nişasta, zambak gibi polimerler doğal polimerlerdir. Doğal lif (fiber), ipek, yün, pamuk vb. olarak kullanılan polimerler yapay olarak ilk kez 1860 yılında selüloit (plastikleştirilmiş selüloz nitrat) sentezi ile başlamıştır. Bugün polietilen, polivinilklorür (PVC), poliamid (nylon) gibi polimerler de yapay olarak elde edilmektedir.

c) Organik ve İnorganik Olmalarına göre: (organik - inorganik)

Organik polimerlerde, ana zincirde başta karbon olmak üzere hidrojen, oksijen ve azot atomları bulunur. İnorganik polimerler ise ana zincirde karbon içermeyen ve karbona dayalı olmayan (silisyum, germanyum, bor, fosfor gibi elementler bulunan) polimerlerdir. İnorganik polimerler, organik polimerlere göre, genellikle daha sert ve yüksek ısıya dayanıklıdır.

d) Isıya Karşı Gösterdiği Davranışa göre: (termoplastik-termosetting)

Termoplastikler, doğrusal ya da dallanmış polimerlerdir. Bir termoplastik, sıcakta ve basınç altında yumuşar ve yeni bir biçime sokulabilir. Gerekliğinde tekrar ısıtılıp eritilir, kalıplanabilir ve uygun bir çözücüde çözünebilir.

Termosetting plastikler, yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemlerdir. Çapraz bağlı yapı polimer zincirlerini birbirine bağladığından polimerin hem boyuna hem de enine akmasını önlemektedir. Termosetting polimerik bir malzeme ısıtıldığında eriyerek

sıvı hale geçemez. Ancak çok yüksek sıcaklıkta, bağların kırılması, nedeniyle parçalanır ve bozunur.

e) Zincirin Kimyasal Yapısına göre [düz(doğrusal) - dallanmış - çapraz bağlı]

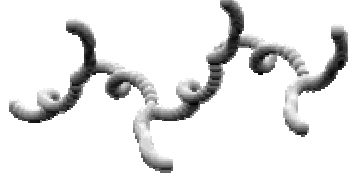
Polimeri, zincirin kimyasal yapısına göre üçe ayırmak mümkündür (*Şekil 1.1, Şekil 1.2, Şekil 1.3,).*

1. Düz (doğrusal) polimerler: Burada düz zincir “fiziksel” anlamda değil, zincirdeki her karbon atomunun diğer iki karbon ve diğer iki hidrojen atomları ile dört bağ yapması anlamında kimyasal bir tanımlamadır.



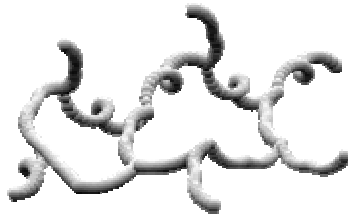
Şekil 1.1. Doğrusal polimer zinciri

2. Dallanmış polimerler: Dallanmış polimerlerde karbon atomu en az diğer üç karbon atomu ve bir hidrojen atomu ile bağ yapmaktadır. Dallanmada her dal bir zincire aittir.



Şekil 1.2. Dallanmış polimer zinciri

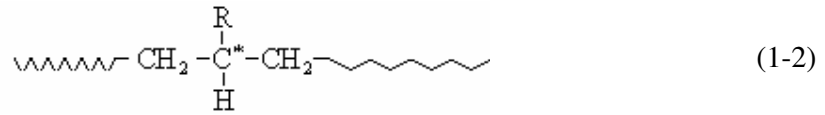
3.Çapraz bağlı polimerler: Dallar birden fazla zincire aitse (zincirler arasında ise) çapraz bağlar oluşur.



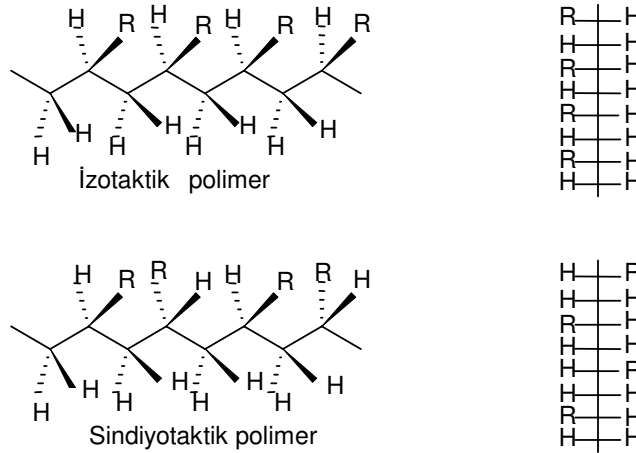
Şekil 1.3. Çapraz bağlı

f) Zincirin Fiziksel Yapısına göre (kristal-amorf):

Ana zincire bağı olan yan gruplar küçük ve düzenli ise bu tür polimerler kristalleşebilir polimerlerdir. Amorf polimer ise kristalleşemeyen polimerdir. Bazı polimerler bütünüyle amorf, bazıları bütüne yakın oranda kristal ise de, çoğu polimerler yarı-kristal özellik gösterirler. Çolak (1984)'ın bildirdiğine göre, Sharples (1966), polimerlerin çoğunun, katı kristal maddelerin ve yüksek viskozitedeki sıvıların özelliklerini birlikte gösterdiğini açıklamıştır. Bir polimer örneğinin kristalliğini belirtmek için, pratikte "taktisite" terimi kullanılır.

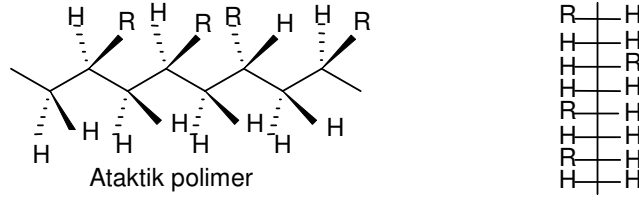


Yukarıdaki yapıda ~~~~~ ve ~~~~~ farklı iki yan grubu, R ise bir takıyı gösterir. Asimetrik merkez üzerindeki R gruplarının birbirine göre durumu tersiyer karbon atomunun farklı tipteki konfigürasyonlarını yani polimer zincirinin taktisitesini belirler. Eğer birbirini izleyen asimetrik karbon atomları üzerindeki R grupları gelişigüzel dağılmış ise polimerin bir düzeni yoktur. Böyle polimerler **ataktiktir**. Eğer zincir boyunca asimetrik karbon atomlarının konfigürasyonu aynıysa yapı **izotaktik**, bir atlayarak değişiyorsa **sindiyotaktiktir**. Bu farklı yapılar Odion (1970)'un belirttiğine göre Şekil 1.4'de gösterilmiştir (Çolak, 1984).



Şekil 1.4. Tek takılı etilen monomerlerinden elde edilen polimerlerin $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$

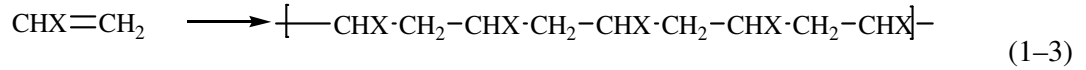
stereoregüler izomerleri



Şekil 1.4.(devamı) Tek takılı etilen monomerlerinden elde edilen polimerlerin

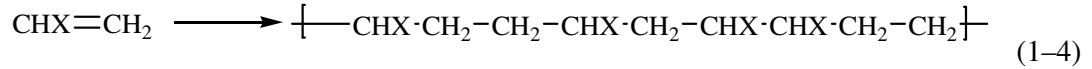


Yukarıda sözü edilen düzenler dışında, halkalı ya da çift bağlı monomerlerin polimerleşmesi sırasında takıların, sterik ve elektronik etkisi nedeniyle iki farklı yapı oluşur. Birinci yapı **kafadan-kuyruğa** olan bağlantıdır (1-3). Bu bağlantıda halkanın iki ayrı açılma yönünün enerji farkı yeteri kadar büyük olduğundan, halkalar hep aynı yerden açılır.



Kafadan-kuyruğa bağlantılar

Eğer yukarıda sözü edilen enerji farkı yeteri kadar büyük değilse, ya da polimer yüksek sıcaklıkta hazırlanmışsa, halka ters açılabilir. Bu durumda **kafa-kafaya** ya da **kuyruk-kuyruğa** bağlantı olan ikinci yapı oluşur (1-4) ve bu yapı düzensizliklere yol açar.



Kafa-kafaya ve kuyruk-kuyruğa bağlantılar

Ana zincir üzerinde bulunan yan grupların gelişigüzel dağıldığı polimerler ve kafa-kafaya ya da kuyruk-kuyruğa rasgele bağlantılı polimerler kristalleşemezler. Bununla birlikte yan grupları olduğu halde, yapısal bir düzen gösteren polimerler kristalleşebilirler (Çolak, 1984).

g) Zincir Yapısına göre: (Homopolimer - Kopolimer)

Homopolimer aynı tür monomerlerden oluşurken, **kopolimer** birden fazla sayıda farklı monomerin polimerleşmesi ile elde edilir. Üç farklı cins monomerden oluşan polimerlere **terpolimer** denir. Kopolimerler; ardışık, rasgele, blok veya graft olabilirler.

Polimerlerin zincir yapıları A, B ve C farklı monomerleri göstermek üzere, Çizelge 1.1 de gösterilmiştir.

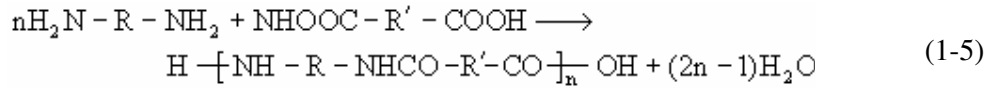
Çizelge 1.1. Polimerlerin zincir yapıları

Yapı	Zincir Yapısına göre Polimerler
-AAAAA-	Homopolimer
-AAAAABBBBB-	İkili blok kopolimer
-AAAABBB...BBBAAAA-	Üçlü blok kopolimer
-AAA...BB...AAA...BBB...AA-	Tekrarlanan blok kopolimer
<pre> BBBBBBBBBBI A A A A </pre>	Graft kopolimer
-ABC-	Terpolimer

h) Sentezleme Tepkimesine göre [basamaklı (kondensasyon), zincir (katılma)]:

Polimer kimyasının gelişmesiyle yapay polimerler özgün olarak ilk kez Carothers (1929) tarafından *kondensasyon ve katılma* polimerleri olarak sınıflandırılmıştır (Çolak, 1984).

Kondensasyon polimerleri, su gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla çok fonksiyonlu grup içeren monomerlerden oluşurlar. Örneğin poliamidler, tepkimeye giren diamin ve diasitlerden su ayrılmasıyla aşağıdaki tepkimeye göre oluşurlar:

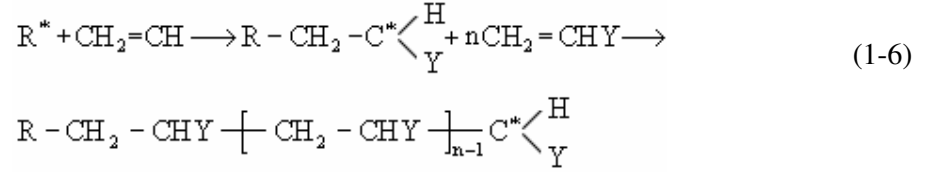


Burada R ve R', alifatik ya da aromatik bir grup olabilir. Poliamid formülündeki parantez içindeki birim, polimer zincirinde çok sayıda yinelenir ve *yinelenen birim* ya da *temel birim* adını alır (Çolak, 1984).

Katılma polimerleri, monomerlerin zincir tepkimeleri ile doğrudan doğruya polimer moleküllerine eklenmesi sonucunda meydana gelirler. Tepkimenin gerçekleşmesi sırasında su gibi küçük moleküller ayrılmaz.

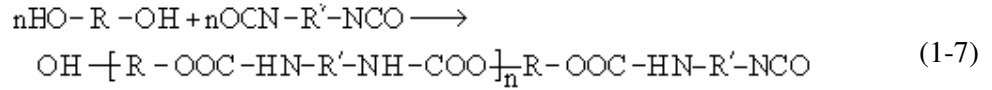
Yinelenen birimin kaba formülü, monomerin kaba formülünün aynıdır. Vinil monomerlerden oluşan polimerler, katılma polimerlerine örnek olarak verilebilir (1-6).

Bu tepkimenin oluşabilmesi için aktif bir merkeze (R^*) ihtiyaç vardır. Bu aktif merkez serbest bir radikal, katyon ya da anyon olabilir.



Burada Y; hidrojen, alkil, aril, nitril, ester, asit, keton, eter, halojen gibi bir grup ya da bir atom olabilir. Bu katılma tepkimesinin durması, ya etkin merkezin yok olması ya da başka bir zincire aktarılması ile olur.

Polimer kimyası üzerine yapılan yeni çalışmalar, Carothers (1929) tarafından yapılan sınıflandırmanın yetersiz olduğunu ortaya koydu (Çolak, 1984). Örneğin poliüretanlar, hiçbir küçük molekül ayrılmadan, diizosiyonatlar ve diollerden oluştuğundan, bileşimlerinin monomerlerle aynı olması nedeniyle Carothers (1929)'in özgün sınıflandırmasına göre, katılma polimerleri olarak sınıflandırılması gerekirdi. Oysa poliüretanların sentezinin, tepkimelerin kinetik özellikleri göz önüne alındığında, katılma polimerlerinden çok kondensasyon polimerlerine benzediği anlaşılır.



Flory (1953), bazı katılma polimerlerinin ve poliüretanların sınıflandırılmasında görülen bu tür hataları ortadan kaldırmak için polimerleri, polimer zincirlerinde bulunan grupların yapısını göz önüne alarak sınıflandırdı (Çolak, 1984).

Zincir iskeletinde tek bir fonksiyonel grup (ester, amid, eter gibi) içeren polimerler, kondensasyon polimerleri olarak tanımlanır. Kondensasyon polimerlerinin yapısı aşağıda gösterildiği gibidir:



Burada R, alifatik ya da aromatik bir grup; Z ise -OCO-, -NHCO-, -S-, -OCONH-, -O-, -OCOO-, -SO₂ gibi fonksiyonel bir gruptur. Oysa katılma polimerleri böyle bir fonksiyonel grup içermez.

Çolak (1984)'ın bildirdiğine göre, polimerlerin yapısına ve bileşimine göre yapılan sınıflandırmaya ek olarak, Flory (1953), polimerlerin oluşumları arasındaki farklara dayanarak, polimerleri *basamaklı* ve *zincir* polimerleri olarak sınıflandırmıştır. Bu iki polimerleşmenin özellikleri birbirinden farklıdır.

Basamaklı polimerler 1-5'te gösterildiği gibi, monomerlerin fonksiyonel grupları arasında basamaklar şeklinde gelişen tepkime ile düşük hızla oluşurlar. Monomerlerden sırasıyla dimer, trimer, tetramer, pentamer ve sonunda çok sayıda monomerleri içeren büyük bir polimer molekülü oluşuncaya kadar tepkime sürer.

Basamaklı polimerleşmede;

- a) Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü, tepkimeye girebilir.
- b) Monomer, tepkimenin başlamasından hemen sonra tükenir.
- c) Tepkime süresince, polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar.
- d) Büyük molekül ağırlıklı polimer elde etmek için, uzun tepkime süresi ve monomerden polimere yüksek dönüşüm yüzdesi gereklidir.
- e) Tepkimenin herhangi bir aşamasında, sistemde her büyüklükteki molekülün bir karışımı bulunur.

Zincir polimerleşmesinde ise (1-6) durum tümüyle farklıdır:

- a) Monomerler büyümekte olan zincire tek tek ve çok büyük bir hızla katılırlar.
- b) Monomer derişimi, tepkime süresince giderek azalır.
- c) Polimer zincirleri bir anda oluşur. Polimerin molekül ağırlığı tepkime süresince çok az değişir.
- d) Tepkime süresi uzatılırsa, verim artar fakat molekül ağırlığı önemli bir değişim göstermez.
- e) Tepkime karışımında yalnız monomer ve büyük molekül ağırlıklı polimer bulunur.

Sınıflandırmanın bu şeklinde olduğu Akovalı ve Ark. (1984) tarafından belirtilmiştir.

1.3. Polimerlerin Isıl Özellikleri

Amorf polimerlerde, polimer zincirleri yapısal bir düzen göstermez. Moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli boşluklar ve mesafeler yoktur. Bu tür polimerler, bir tabak pişmiş spagettiye benzetebileceğimiz, düzenli bir biçimde bir araya gelerek dizilemeyen karışık ve dağınık olarak bir arada bulunan polimer zincirlerinden oluşmaktadır.

Polimer zincirleri iri yapılarına karşın polimer örgüsü içerisindeki bazı bölgelerde düzenli bir şekilde istiflenebilirler. Bu bölgelere “Kristal bölgeler” denir. Kristal bölgeler polimerlerden son ürünler yapılırken uygulanan işlemler sırasında belli düzeyde kendiliğinden oluşur. Ancak bu aşamada tüm polimer zincirlerinin bir düzen içerisinde paketlenerek tam kristal bir yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerlerin çoğu amorf ve kristal bölgeleri birlikte örgülerinde bulundurlar. Bu yapıya da “yarı-kristal polimer” denir. Yarı-kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içine gömülmüş kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzetilir (Saçak, 2002).

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), polimer malzemede yumuşamanın başladığı sıcaklıktır. Polimer esaslı malzemelerde yumuşama sonrasında moleküler boyutta devinimler oldukça artar ve makro düzeyde kararsızlık görülür. T_g nin altındaki çalışma sıcaklıklarında polimer camsı özellikler gösterir. Yani endüstriyel anlamda kullanım aralığındadır.

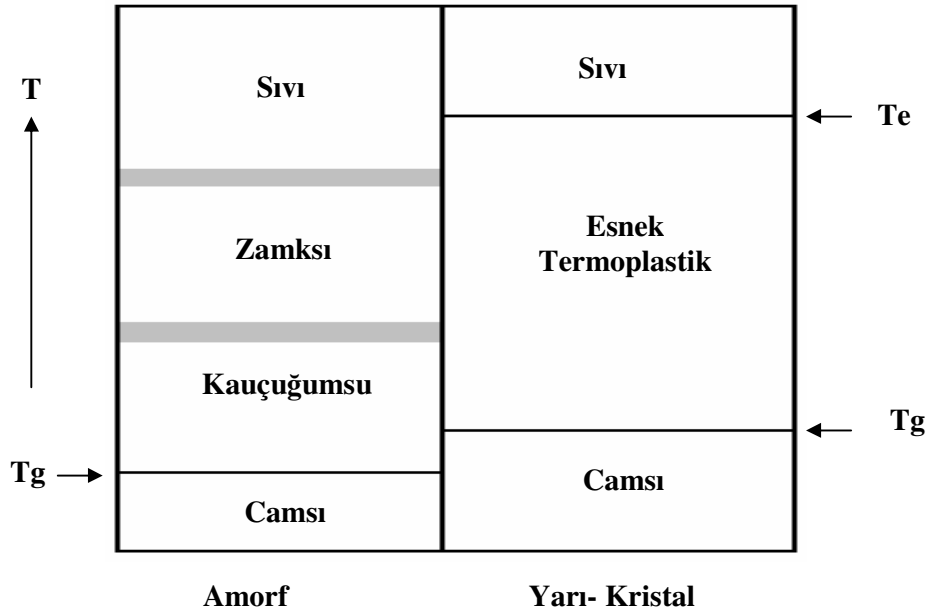
Camsı geçiş sıcaklığı, T_g , bir polimer esaslı malzemenin, yumuşak veya sert olduğuna karar verilen sıcaklıktır. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda polimer sert yani camsı yapıdadır. T_g 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise polimer yumuşaktır. Bu yumuşaklık pek arzu edilmez çünkü bu durumdaki bir polimer esaslı malzeme tamamen kullanım dışıdır. T_g aşıldıktan çok sonra yani epey yüksek sıcaklıklarda polimer, kauçuk özelliklerinden sıyrılarak yağ benzeri bir davranışa başlar. Bu durum özellikle sakınılan bir durumdur.

Camsı geçiş sıcaklığı bir polimer malzemenin karakteristik özelliğidir. Bu nedenle polimerleri daha çok T_g 'leri ile tanımlarız. T_g , camsı halden kauçuk hale geçiş sıcaklığı olduğuna göre bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda iç hareketlilik artar, malzeme yumuşar, bunun sonucu olarak da çok önemli olan fiziksel ve mekanik özellikler düşer.

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılındırlar. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığında yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamp görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir.

Yarı – kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılırlar. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. T_g sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar (T_e) termoplastik özelliklerini deyiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler.

Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler.



Şekil 1.5. Amorf ve Yarı- kristal polimerlerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri.

1.4. Termal Analiz Metotları

Termal analiz; maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir (Mackenzie, 1979).

Gündüz (2005) Tarafından; kontrollü sıcaklık altında, bir maddenin veya bu maddeden türeyen ürünlerin özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri incelemede kullanılan metotlar topluluğuna, Termal Analiz Metotları (TA) denir, şeklinde tanımlanmıştır.

Termal analiz metotları özellikle polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin, komplekslerin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerinin incelenmesinde ve ayrıca kalite kontrollerinde kullanılır. Bu çalışmada; Termogravimetrik Analiz (TGA), ve Difrensiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) yöntemleri kullanılmış ve açıklanmıştır.

1.4.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

Termogravimetrik analiz cihazı başlıca beş kısımdan meydana gelir.

Bunlar;

- Hassas bir terazi,
- İyi bir fırın,
- Bir mikrobilgisayar / mikro işlemci,
- İnert gazlı bir temizleme sistemi,
- Analiz esnasında gaz kesme veya değiştirme sistemidir

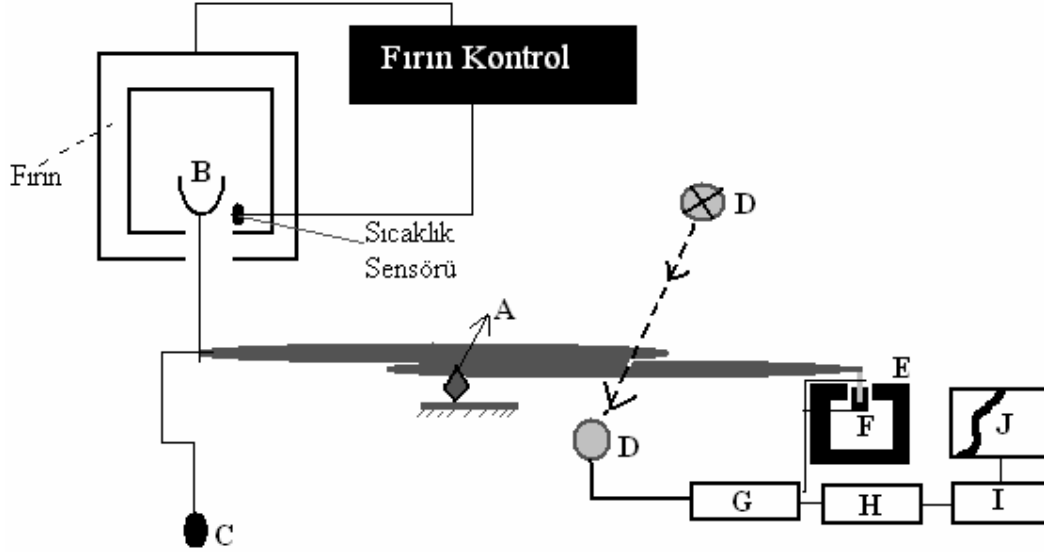
a. Terazi

Kütlesi 1 mg'dan 100 grama kadar değişen numunelerden kantitatif bilgi sağlayabilen çok sayıda termo-terazi tasarımı ticari olarak geliştirilmiştir. Bununla birlikte en fazla tercih edilen termo-terazi tasarımı 5 – 20 mg aralığında çalışandır. Böyle terazilerin numune kapları fırın içerisine yerleştirilir. Terazinin diğer kısımları bu fırından izole edilir. Çalışma esnasında numune ısınır ama terazi hiç ısınmaz. Tartma esnasında terazi kollarında meydana gelen hareketler magnetik bir sistemle dengelenir. Modern termo-terazilerde bir de bilgisayarlı sıcaklık ölçme sistemi bulunur.

b. Fırın

TGA' da kullanılan fırınların sıcaklıkları 25–1600 °C arasında değişir. Fırının ısıtma ve soğutma hızları, sıfırdan biraz daha büyük değerden 200 °C/dakika kadar bir aralık içinde seçilebilir. Fırın ısısının teraziye aktarımından kaçınmak için fırın yalıtılır ve dışardan soğutulur. Fırına konan numuneyi oksijenden korumak için genel olarak saf

azot gazı veya argon gazı kullanılır. Böylece hem numune oksitlenmekten kurtulur hem de fırının içi yabancı gazlardan temizlenir.



Şekil 1.6. Termal bir terazinin bileşenleri: A: terazi kolu, B: Numune kabı ve tutucusu, C: dengeleyen ağırlık, D: lamba ve fotodiyod, E: sarım, F: mıknatıs, G: kontrol yükselticisi, H: dara alıcı, I: yükseltici, J: kaydedici (Skoog, 1992).

c. Cihaz Kontrolü / Verilerin İşlenmesi

Bir termogramda kaydedilen sıcaklık değerleri numunenin gerçek sıcaklığı ile ideal olarak özdeş değerlerdir. Sıcaklık, numunenin içine küçük bir termoçiftin doğrudan daldırılmasıyla ölçülebilir. Modern termo terazilerde genellikle bilgisayar ile rutin bir sıcaklık kontrolü yapılır.

d. Uygulamalar

Termogravimetrik olarak elde edilen bilgiler, öteki termal metotlarla elde edilen bilgilere göre daha sınırlıdır. Çünkü termogravimetrik metotla sıcaklık yükselmesi, üzerinde çalışılan maddenin kütlelerinde değişiklik meydana getirir. Bu nedenle termogravimetrik metotlarla sadece bozunma oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon reaksiyonları incelenebilir.

Termogravimetrik analizin en iyi yanı polimerlere uygulanabilmesidir. Bunların termogramları polimerlerin parçalanma mekanizmaları hakkında çok iyi ipuçları verir. Ayrıca her polimerin kendine has bir de parçalanma karakteristiği vardır. Bunlar bazen polimer numunelerinin tanınmalarında kullanılabilirler.

e. Termogravimetrik Analizi Etkileyen Faktörler

Termogravimetrik analizi çeşitli faktörler etkiler. Bunlar başlıca:

- Isıtma hızı
- Fırın atmosferi
- Reaksiyon hızı
- Numune kabı
- Numunenin yerleştirilme şeklidir.

Bu nedenle termogravimetrik analizlerden tekrarlanabilir sonuçlar alınması oldukça güçtür. İyi sonuçlar almak, çok emek ve tecrübeyi gerektirir.



Şekil 1.7. TGA Analiz Cihaz Fotoğrafları a) Setaram Labsys TGA/DTA, b) TGA4000 Robot Termogravimetrik Analiz Cihazı, c) TGA1000 Termogravimetrik Analiz Cihazı

1.4.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC)

Diferansiyel tarama kalorimetrisi tekniğiyle diferansiyel termal analiz tekniği arasındaki temel fark, DSC tekniğinde enerji farkının ölçülmesi, DTA tekniğinde ise, sıcaklık farkının ölçülmesidir. Sıcaklık programlaması her iki metotta da aynıdır.

DSC tekniğinde grafikler, numune ve referans arasındaki ısı farkının sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilir. Grafiklerde görülen piklerin altında kalan alanlar reaksiyon esnasında numune tarafından verilen veya alınan ısıyla, piklerin yükseklikleri de reaksiyonun cereyan etme hızıyla orantılıdır.



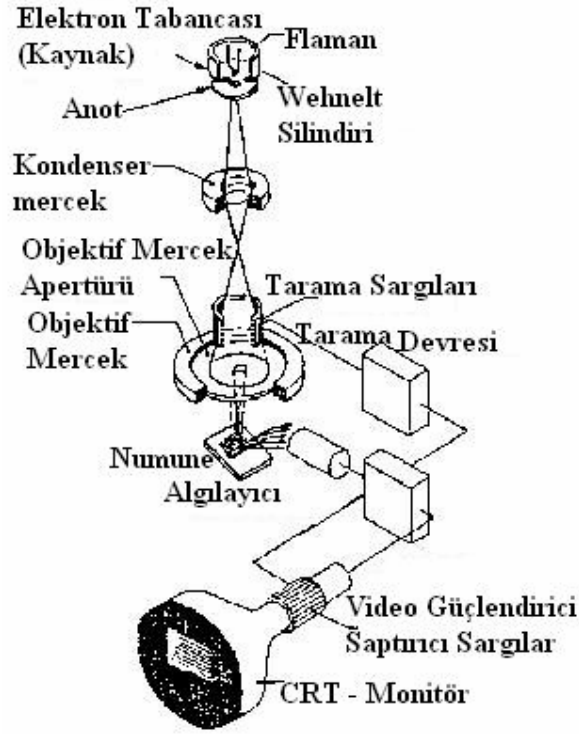
Şekil 1.8. DSC Cihazının Fotoğrafı

1.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM):

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

a. Çalışma Prensipleri:

Taramalı Elektron Mikroskobu Şekil 1.9 da görüldüğü gibi Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 1.9. Taramalı Elektron Mikroskobunun şematik yapısı.

Optik kolon kısmında;

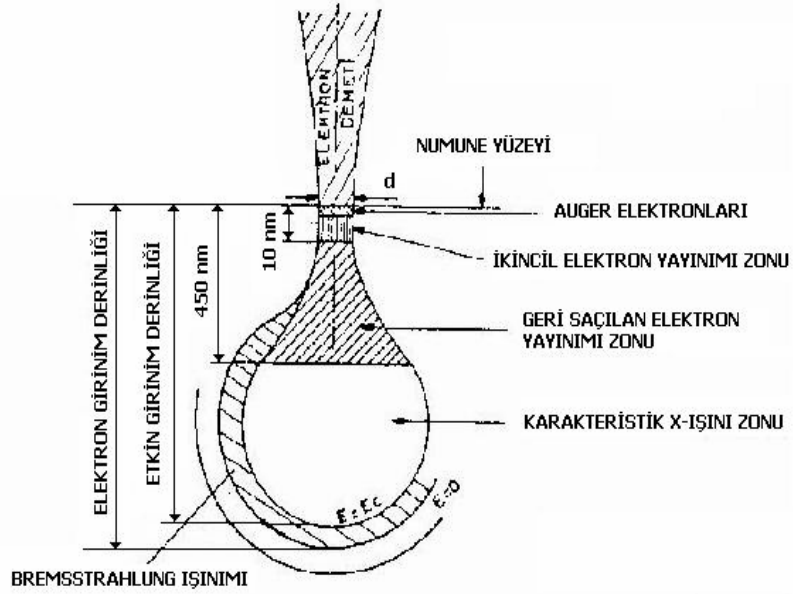
Elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apertürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

b. Demet Numune Etkileşimi ve Sonuçları:

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 1.10' de şematik olarak gösterilmektedir. Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune

atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (secondar elektron) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.



Şekil 1.10. Elektron Demeti ve numune etkileşimi



Şekil 1.11. Taramalı Elektron Mikroskobu

1.4.4. Kırmızı Ötesi (Infrared) Spektroskopisi (IR)

Çalışma ilkesi: Moleküllerin IR ışığını ($0,78 - 1000 \mu\text{m}$ dalga boylu veya $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.

Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir.

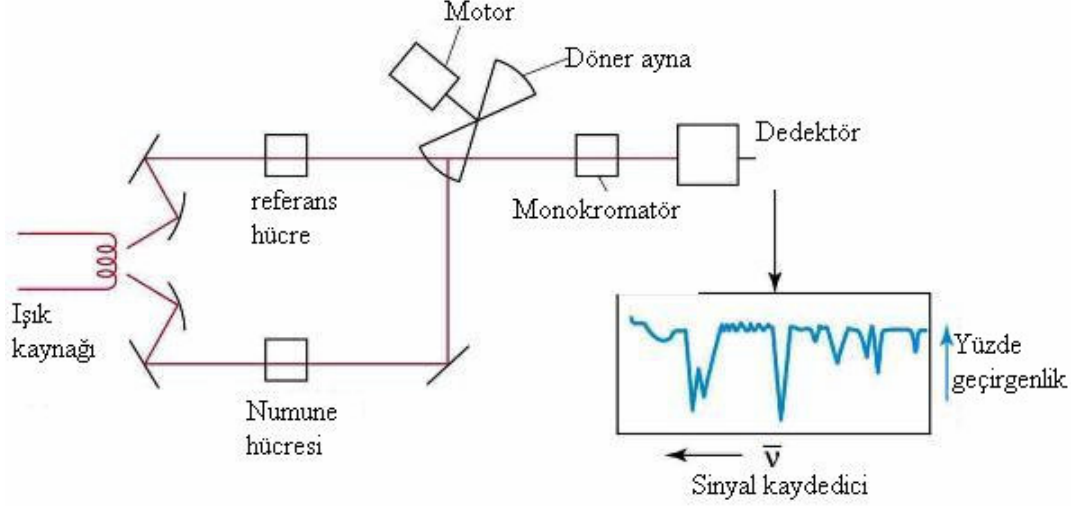
İnfrared Bölgesi üçe ayrılır:

1. Yakın ($0,78 \mu\text{m} - 2,5 \mu\text{m}$),
2. Orta ($2,5 \mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$),
3. Uzak infrared ($25 \mu\text{m} - 1000 \mu\text{m}$)

Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (Koordinasyon Bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

Dalga sayısı ($1/\lambda$), hem enerji ve hem de frekansla doğru orantılı olduğundan, infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır.

Dalga sayısı dalga boyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilmektedir.



Şekil 1.12. Kırmızı Ötesi Spektroskopisi şematik gösterimi

1.4.4.1. Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FTIR)

Kırmızı ötesi spektrometrelerinin spektrum kayıt hızının düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlığın azlığı gibi bazı sorunları olduğu bilinir. Kaynaktan çıkan ışımamın hepsi örnekten geçip detektöre gitmediği, fakat yarığın darlığı nedeniyle kaybolduğu için duyarlık azalır. Spektrum kaydı dakikalar aldığı için hızlı işlemlere, örneğin kromatografi kolonu çıkışıındaki maddelere uygulanamadı.

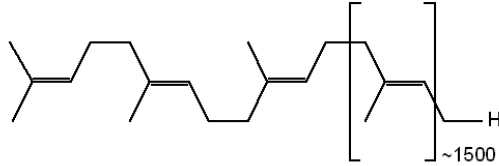
Günümüzde Kırmızı ötesi spektrumunun kaydı için yeni bir yöntem de uygulanmaktadır. Kırmızı ötesi ışımamı, iki demete ayrılmakta ve demetin biri veya ikisi örnekten geçirilmekte, fakat bir demetin diğerinden daha uzun bir yol izlemesi sağlanmaktadır. İki demetin birleştirilmesi, demetteki her dalga boyu tarafından oluşturulan girişim ağlarının toplamı olan bir girişim ağı verir. İki demet arasındaki fark sistematik olarak değiştirilirse, girişim ağları da değişerek ışımam yolları farkına bağlı olarak değişen ve dedektörde kaydedilen bir sinyal oluştururlar. Bu amaçla Michelson interferometresi kullanılır ve elde edilen sinyallerin kaydı interferogram olarak adlandırılır; bu nedenle yöntem interferometrik kırmızı ötesi spektrometresi olarak da bilinir. İnterferogramın Fourier transformasyonu dönüşümü spektrometreye bağlanmış bir bilgisayarda yapılır ve kırmızı ötesi spektruma benzer şekilde dalga boyuna karşı

soğurma kaydedilir. FT kırmızı ötesinin eski yöntemle pek çok üstünlükleri vardır. Her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir ve yarık ve prizma veya kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir; yani özetle hız ve duyarlılık açısından FT kırmızı ötesinin belirgin bir üstünlüğü olduğunu belirtmek gerekir (Erdik, 1998)

1.5. Blend Polimerler (Polimer Alaşımları)

Polimerik maddelerden üretilen malzemeler pek çok özellikleriyle giderek daha çok ilgi çekmektedir. Mekanik özelliklerindeki üstünlüklerin yanı sıra düşük yoğunlukları ve işlenmelerinin kolay oluşu polimerik malzemeleri ön plana çıkarmaktadır.

Polimer alaşımları ise, amaca uygun özellikler taşıyan polimerik malzemeler hazırlamak, polimerik ürün özelliklerini geliştirmek ve maliyeti düşürmek amacıyla oluşturulur. Polimerlerin performanslarının artırılması için polimerlerden karışım hazırlama fikri Thomas Hancock'a aittir. Thomas Hancock izomer olan doğal kauçuk ile gutta perchayı karıştırarak su geçirmez giysilerde kullanılabilen bir polimer karışımı elde etmiştir (Utracki, 1990).



Şekil 1.13. Gutta Percha kimyasal yapısı

Polimerlerin karıştırılmasıyla oluşan yapıları blend polimer (Harman polimer blendi, karışabilir blend), polimer alaşımı ve kompozit olarak açıklanabilir.

- 1. Polimer Blend:** Ağırlıkça en az %2 si dağılmış olan fazda bulunan iki ya da daha fazla polimer ve/veya kopolimerlerden oluşan karışıma verilen ad.
- 2. Karışabilir Blend (Miscible blend) :** Bir makro moleküler istatistiksel bir segmentin boyutuyla alan büyüklüğü karşılaştırılan bir blenddir. Bu blendin karışma serbest enerjisi $\Delta G_m < 0$ ve onun derişime karşı ikinci türevi pozitifdir.

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} > 0 \quad (1 - 8)$$

Genellikle karışabilirlik viskozite, molekül ağırlığı, bileşimi sıcaklık, basınç gibi bağımsız değişkenlerin dar aralığıyla sınırlıdır. Karışmama durumu daha baskındır.

3. Kompozit: Kimyasal bileşenleri farklı birbiri içerisinde pratik olarak çözünmeyen iki veya daha fazla malzemenin kullanım yerindeki aranan özellikleri verebilecek daha uygun malzeme oluşumu için makro seviyede birleştirilmesi sonucu meydana gelen malzemelerdir (Toma, 2007).

Kompozit gibi blendler plastik endüstrisinin ayrılmaz bölümleridir. Blend satışının yılda yüz milyar dolardan daha çok olduğu tahmin edilmektedir. Aslında blend teknolojisi kompleks polimer yapılarının gelişiminde kısa bir yol sunar. Bununla beraber blend oluşturma karışabilirlik ve uyumluluğun termodinamik prensiplerinden yüzey ve ara yüzey karakteristiği, morfoloji, reoloji, yöntem geliştirme ve senteze birçok disiplinde geniş bir bilgi gerektirir. Bu öğeler arasındaki karşılıklı ilişki viskoz akışın ara yüzey enerjisini, karışabilirliği, morfolojiyi ve böylece performansı etkileyen can alıcı önemindedir. Bundan başka birçok ticari blend denge halinde değildir. Ürün performansı seçilen işleme yöntemi ve yöntem değişkenlerine bağlıdır. Temel bilgi geliştikçe ve daha yüksek meteryal performansına talep oldukça, blend oluşturma rolü gittikçe artacaktır.

Poli(vinil klorür)/Doğal kauçuk (PVC/NR) karışımı modern anlamda dünyadaki ilk ticari plastik/elastomer karışımdır. Polimer blendleri genellikle mekanik özellikleri arttırmak, uygulama alanını genişletmek ve maliyeti düşürmek amacıyla hazırlanırlar. Kimyasal direnç, ısı ve boyutsal kararlılık gibi özelliklerin geliştirilmek istenmesi de polimer blendi hazırlamanın sebepleri olabilir.

1.5.1 Polimer Alaşımı Hazırlama Teknikleri

Polimer alaşımı hazırlamanın bir yolu, daha çok laboratuvar çalışmalarına uygun olan ortak çözücüde çözerek çözücüye uçurmaktır. Çözücülerin maliyeti genellikle yüksek olduğundan endüstriyel boyutta uygulanması zor olan bu yöntem aynı zamanda çözücünün çevreye zararları nedeniyle de endüstriyel boyutta uygulamaya uygun değildir. Bu yöntemde göre, blend hazırlamakta kullanılacak polimerlerin her ikisinin de çözünebildiği bir çözücü seçildikten sonra, polimerler bu çözücüde çözülür ve daha

sonra çözücü uçurular. Film halinde elde edilen alaşım dondurulabilir veya sprey kurutma yapılabilir

İkinci yöntem, tüm bileşenleri camsı geçiş sıcaklıklarının üstüne ısıtarak karıştırmaktır. Genellikle bu işlem ekstruderlerde yapılır. Karıştırma eriyik halde gerçekleştirildikten sonra soğuduğunda alaşım elde edilmiş olur (Sevinç, 2005).

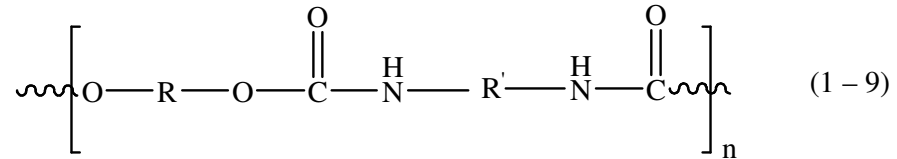
Bir diğer yöntem ise sentezlenmiş olan polimerlerden birinin uygun çözücüde çözüp diğer polimere sentez esnasında ekleyerek karıştırarak sentezlemektir. Tepkime bitip çözücü uzaklaştırıldıktan sonra alaşım polimer elde edilmiş olur.

Bu yöntemler dışında; lâteks halde karıştırma, ince toz halde karıştırma, karışımdaki diğer bileşenin çözücüsü olarak monomer kullanma ve polimerleştirme ve IPN (iç içe geçmiş ağ yapılı polimer teknolojisi) yöntemleri de polimer alaşımı hazırlamakta kullanılır (Sevinç, 2005).

1.6. Poliüretanlar

Poliüretanlar (PU), ilk kez 1937 yılında Bayer ve Ark. tarafından, hazırlanmıştır. Yapılarında diizosiyanat ve diol gruplarını çeşitli oranlarda ve kombinasyonlarda içeren geniş bir polimer grubudur. Poliüretanların, polimer grupları arasında en çok karşılaşılanı olmasının sebebi, sıvı monomerlerden, kolay, düşük enerji gereksinimi olan bir proses ile, yumuşak, doğrusal elastomerlerden, sert termoset köpüklere kadar yaygın bir ürün grubunun elde edilmesidir.

Poliüretanlar, yalnızca tektür belirli üretan grubu değil, pek çok farklı üretan grubu içeren polimerlerdir. Poliizosiyanatlar ile polieter polioller, poliester polioller hint yağı ve glikoller gibi polihidroksi bileşiklerin tepkimelerinden elde edilen poliüretanlara genel bir yapı



(1 - 9) şeklinde verilebilir. Ürün türüne göre kullanılan monomerler Çizelge 1.2'de verilmiştir.

1.6.1 Poliüretan Çeşitleri ve Kullanım Alanları

Poliüretanların kullanım alanları Çizelge 1.3 de gösterilmiştir. Çizelge1.3’de görüldüğü gibi poliüretanların en çok kullanım alanı bulunduğu sektörlerin başında mobilya, otomotiv ve inşaat sektörleri gelmektedir.

Poliüretanlar; ürün çeşidine göre dört ana grupta toplanır. Bunlar;

1. PU Köpükler
 - a. Sert (Rigid) Köpükler
 - b. Yarı sert (Semi Rigid PU)
 - c. Esnek (Fleksible) Köpükler
 - d. Elastomer (sert – esnek) Köpükler
2. PU Fiberler
3. PU Elastomerler
4. PU Kaplama malzemeleridir.

Çizelge 1.2. Poliüretanlarda ürün türüne göre kullanılan monomerler

Monomer	Oluşan Poliüretan Türü
Toluen Diizosiyanat (TDI) Polieter polioller Su	Esnek poliüretan köpük
difenilmetan – 4 – 4’ – diizosiyanat Polieter Polioller	Sert Poliüretan Köpük
difenilmetan – 4 – 4’ – diizosiyanat (MDI) Bütandiol Polieter veya Poliester Polioller	Poliüretan Elastomer

Çizelge 1.3. Bazı Poliüretan çeşitlerinin kullanım yeri ve özellikleri

Özellikleri	Ürün Tipi	Kullanım Yeri
Sağlam, dayanıklı, düşük yoğunlukta, kolay üretilebilir.	Esnek PU Köpük	Otomobil ve mobilya koltuk minderleri
Sıkışmaya dirençli, ısı iletkenliği düşük, petrol ürünlerine dirençli, su absorblamayan	Sert PU Köpük	İçi boş sistemleri minimum ağırlıkta kuvvetlendirmek, prefabrik inşaat endüstrisi, soğutucularda termal yalıtım malzemesi, frigorifik semi treyler üretiminde yalıtım malzemesi
Esnek	PU Fiber	Çok hafif giysiler, mayo ve deniz giysileri
Aşınmaya dirençli; çok esnek, yağa, petrole ve çözücülere dirençli	PU Elastomerler	Yüksek ayakkabı topukları, küçük endüstriyel tekarlekler
Aşınmaya ve çarpmaya dirençli, esnek	PU kaplama malzemeleri	Jimnastik ve dans salonları taman kaplaması, denizcilik malzemeleri ve açık havada kullanılan malzemelerin kaplanması

1.6.2 Poliüretanların Hammaddeleri

Poliüretan üretim hammaddeleri, petrol kökenli hammaddeler olup, temel olarak izosiyanat, polioller veya benzeri Polimerik bileşik ve köpürtme ajanları olmak üzere üç ana grupta toplanırlar. Tepkime hızını, hücre boyutunu, sertliğini ve çeşitli özelliklerini elde etmek için, ayrıca katkı maddeleri kullanılır.

Poliüretan üretiminde en önemli hammadde özelliği taşıyan ve polimer zincirinin temelini oluşturan maddeler polioller ve izosiyanatlardır. Endüstride kullanılan değişik tip ve özellikte polioller bulunmaktadır. Polioller kadar değişik türe sahip olmamasına karşın, poliüretanlar için değişik özellikler oluşturma imkânına sahip izosiyanatlar bu alanda yaygın olarak kullanılırlar (Erol, 1988).

1.6.2.1. Polioller

Poliollerin molekül yapıları, poliüretanların fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen en önemli faktörlerdendir. Terim olarak çok fonksiyonlu alkollere karşılık gelen poliolleri, poliüretan endüstrisinde “Polieter Polioller” ve “Poliester Polioller” olmak üzere iki grupta toplamak mümkündür. Endüstride kullanılan poliölün büyük bir kısmını Polieter Polioller oluşturur. Bir Polieter poliöl kimyasal olarak çok fonksiyonlu alkol veya eter bağlantısına sahiptir. Çok yaygın kullanılan bir poliöl türü, iki veya daha fazla organik oksit ve aktif hidrojen atomu içeren bileşenlerin polimerik tepkime ürünüdür. Aktif hidrojen atomu içeren bileşenler, sentetik polioller için başlatıcı olarak da kullanılır. Polieter Polioller için kullanılan bazı başlatıcılar Çizelge 1.4 de verilmiştir.

Poliollerde OH sayısı arttıkça eşdeğer ağırlık azalır. Fonksiyonel grup sayısı sabit kalmak şartı ile, eşdeğer ağırlık arttıkça, izosiyanat ile olan reaksiyonun hızı düşer. Bunun yanında, yoğunluk ve fonksiyonalite sabit kalmak şartı ile eşdeğer ağırlık arttıkça elde edilen köpüğün yük taşıma mukavemeti artmaktadır. Diğer tüm şartlar sabit kalmak şartı ile poliöldeki ortalama fonksiyonel grup sayısı arttıkça polimerleşme hızı artar ve çapraz bağlanma oranı arttığından dolayı da köpüğün sertliği de artar. Ancak oluşan köpüğün uzaması ve gerilme mukavemeti düşer. Köpüğün boyutsal kararlılığı fonksiyonel grup sayısı arttıkça artar. Hidroksil sayısı arttıkça köpüğün kırılma mukavemeti de yükselir.

Çizelge 1.4. Polieter polioller için kullanılan bazı başlatıcılar

Fonksiyonu	Genel İsim	Kimyasal Formül
2	Su	$\begin{array}{c} \text{H} \diagdown \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$
2	Etilen Glikol	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{OH} \end{array}$
2	1,2 Propilen Glikol	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{OH} \end{array}$

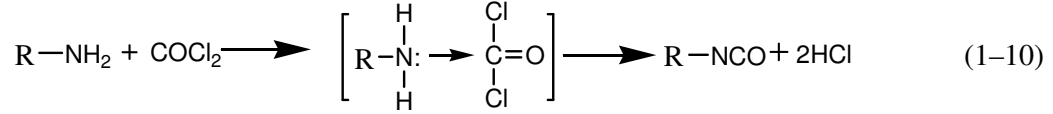
Çizelge 1.4.(devamı) Polieter polioller için kullanılan bazı başlatıcılar

Fonksiyonu	Genel İsim	Kimyasal Formül
3	Gliserin	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HC} - \text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{OH} \end{array}$
3	Trimetilol Propan	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
4	Etilen diamin	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$
4	Pentaeritrol	$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
5	Dietilen triamin	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{HN} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \end{array}$
6	Sorbitol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

1.6.2.2. İzosiyanatlar

Poliüretan endüstrisinde kullanılan izosiyanatların tümü en az iki izosiyanat grubu içerir. Poliüretanlarda en çok kullanım alanına sahip izosiyanatlar toluen diizosiyanat (TDI), difenilmetan - 4 - 4' - diizosiyanat (MDI) ve MDI'nin polimer formudur. TDI genellikle elastik köpük ve polimerik MDI ise sert köpük imalatında

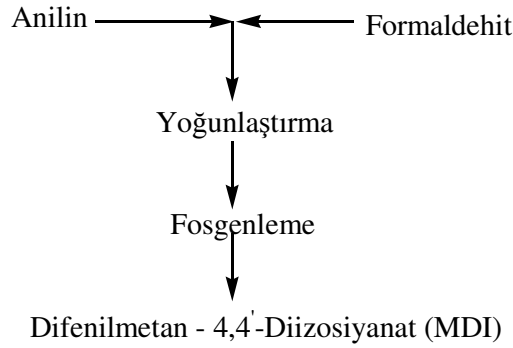
kullanılır. Aminlerin fosgenlenmesi ile elde edilen izosiyanatların ticari olarak hazırlanması, amin çözeltisinin düşük veya orta sıcaklıkta fosgenle karıştırılması ve daha sonra 120 – 150 °C civarında bir sıcaklıkta daha fazla fosgen katılması olmak üzere iki adımda gerçekleştirilir.



En fazla ticari öneme sahip olan temel izosiyanatlardan Toluen diizosiyanatın 2,4 – toluendiizosiyanat (TDI) ve 2,6 – Toluen diizosiyanat izomerlerinin karışımı Esnek poliüretan üretiminde kullanılır.

Yaygın ismi difenilmetan – 4 – 4' – diizosiyanat (MDI) olan izosiyanat, endüstride ham şekilde bulunur. Halbuki saf MDI çok açık sarı renkte, erime noktası 37 – 38 °C olan katı bir maddedir. Ham MDI'ın distillenmemiş yapısı tipik olarak %55 MDI (4,4' – 2,4' izomerleri), %25 triizosiyanat ve %20 poliizosiyanat içeren açık kahverenkli polimetilen polifenil izosiyanat olarak bilinen bir sıvıdır (Bayer Ag, 1979).

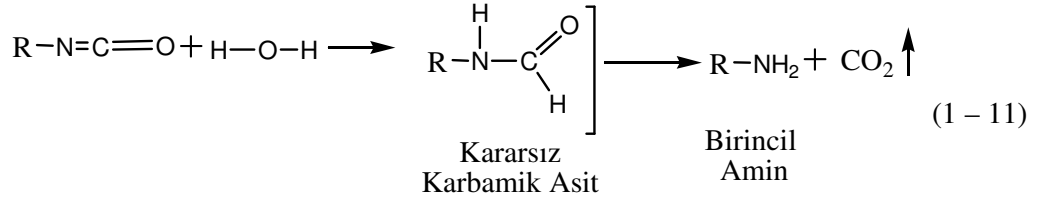
Anilin ve formaldehitten üretilen yüksek kaynama noktasına sahip bir izosiyanat karışımı olan MDI, endüstride özellikle sert poliüretan üretiminde tercih edilir.



Şekil 1.14. MDI'ın hazırlanma adımları

1.6.2.3. Köpürtme Ajanları

Poliüretan üretiminde izosiyanatla su arasında oluşan tepkime sonucu CO₂ gazı çıkması karışımın kabarmasına yardımcı olur. Böylece su, kimyasal (1 – 11) tepkimesi aracılığı ile, kabartma işlemi görür (Erol, 1988).



Poliüretan üretimi yapılırken, ikinci bir madde yardımcı köpürtme (kabartıcı) ajanı olarak kullanılır. Su gibi kimyasal kabartma ajanının yanında, trikloroflorometan (CFC – 11 veya freon – 11), metilen klorür (diklormetan) ve diklorflormetan (CFC-12 veya freon – 12) gibi fiziksel bir köpürtme ajanının kullanılması, özellikle esnek poliüretan üretiminde kaçınılmaz bir zorunluluk olmuştur. Son yıllarda floroklorokarbonun köpürtme ajanı olarak kullanımında kısıtlamalara gidilmektedir. 1996 yılına kadar kullanımı çok yaygın olan CFC – 11 (Kn : 23,8 °C) ve CFC – 12 (Kn: -30°C) yasaklanmış ve bunların yerine sırasıyla ozon tabakasına daha az zararlı Hidrokloroflorometan (HCFC 141b), CH₃CCl₂F (Kn: 32 °C) ve HFC 134a, CF₃CH₂F (Kn: -26,5 °C) kullanılmaya başlanmıştır.

1.6.2.4. Katalizörler

Sert poliüretan köpük formülasyonlarında kullanılan en etkin katalizör trietilendiamin'dir. Bunun yanında, N,N – dimetiletanolamin, dibütildindilurat da kullanılmaktadır. Poliizosiyanurat formülasyonlarında katalizör olarak kuvvetli bazik özelliği olan potasyum asetat, potasyum – 2 – etilhekzoat ve tersiyer amin kullanılır.

PU üretiminde kullanılan diğer katalizör Kalay oktoat olup, polimerizasyon tepkimesinin hızını kontrol altında tutmak için kullanılır. Kalay oktoat katalizörünün bir amin katalizörüyle karışım olarak kullanılması durumunda, kabartma/polimerizasyon (jelleşme) tepkimelerinin dengelenmesi daha kolay olur. Kalay oktoat (kalay – 2 – etilhekzonat) kalay katalizörleri arasında en yaygın kullanılanı olup, özellikle esnek poliüretan üretiminde tercih edilir.

Katalizörlere ek olarak yüzey aktif maddelerden de söz etmek mümkündür. Poliüretanlarda kullanılan silikon esaslı yüzey aktif maddelerin iki fonksiyonu vardır:

- a. Hidrofilik poliöl ile hidrofobik izosiyanatın birbiriyle homojen şekilde karışmasını sağlar.

- b. Köpük içerisindeki kapalı hücrelerin boyutunu jelleşme evresine kadar kontrol eder. Böylece PU üretiminde düzenli hücre yapısı oluşturulması ile birlikte tepkime bitiminde, oluşan gözeneklerin çökmeden kararlı bir şekilde kalmasına yardımcı olur.

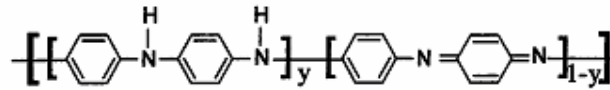
1.7. Polianilin (PANI)

Erdem (1999) tarafından bildirildiğine göre, İletken polimerlerden olan polianilin (PANI) 1843'te Runge tarafından elde edilmiştir. Anilin siyahı olarak adlandırılan bu materyal üzerine ilk çalışmaların Fritzche tarafından yapıldığı Genies ve ark. (1990) tarafından belirtilmiştir. 1980'lerden önce çok sayıda araştırmacı anilini yükseltgeyerek polianilini elde etmişlerdir. Fakat bu çalışmaların çoğunda yorumlanamamış ve kesin olmayan sonuçlar verilmiştir. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalar anilinin kimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon ürünlerinin ve PANI'nin daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır (Erdem, 1999; Mohilner,1962; McDiarmid, 1985).

İletken polimerlerin çok sayıda uygulama alanı bulması ve önemli sonuçlar ortaya çıkarması, aynı zamanda PANI'nin iyi iletken özelliğine sahip olması, polimer üzerine uygulanabilir olması, çıkış maddesi olan anilinin diğer iletken polimerlerin çıkış maddesine göre ucuz olması, diğer iletken polimerlere göre PANI'nin dış koşullardan etkilenmemesi yani kararlı bir yapıya sahip olması ve kolayca sentezlenmesi polianilini cazip kılarak PANI üzerinde yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur (Erdem, 1999).

1.7.1 PANI Yapısı

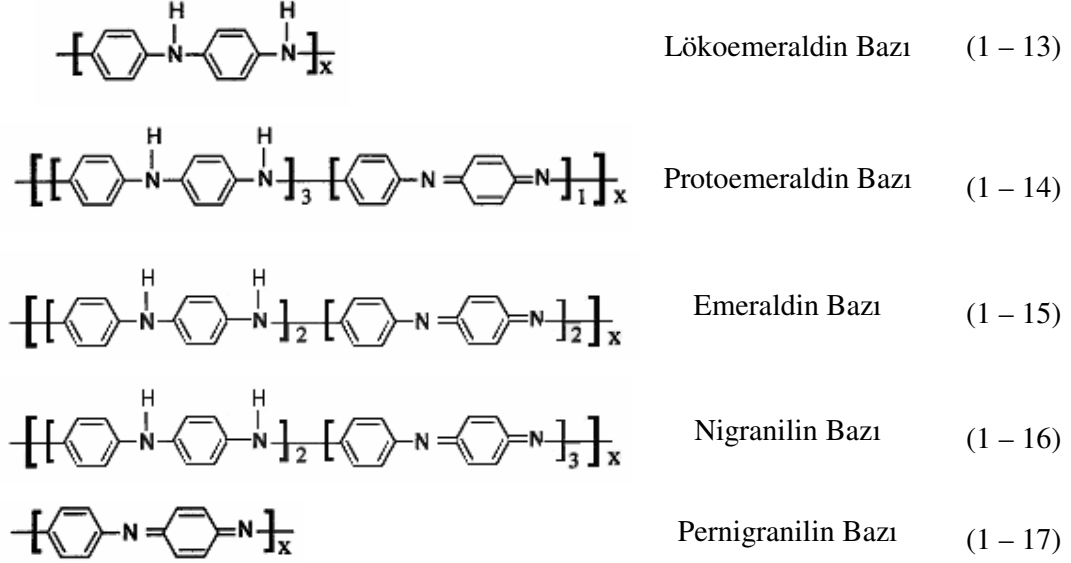
PANI'nin genel yapısı aşağıdaki gibi gösterilmektedir.



(1 – 12)

Konjuge polimerler sınıfında yer alan PANI'nin genel yapısında (y) indirgenmiş, (1 – y) ise yükseltgenmiş tekrar eden birimleri gösterir. Polianilin için temelde üç farklı oksidasyon basamağı söz konusudur. Bu oksidasyon basamaklarında PANI yalıtkan

formdadır. Bunlar L koemeraldin (leucoemeraldin), Emeraldin ve pernigranilin olarak adlandırılır. Bunlardan başka protoemeraldin ve nigranilin olarak tanımlanan ara basamaklar vardır (MacDiarmid, 1987).

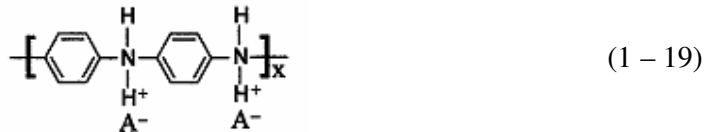


PANI baz formunda iletken değildir. İletken hale getirmek için uygun kuvvetli bir asitle etkileştirerek ozeltinin pH'sına bağlı olarak tekrar eden birimler kısmen ya da tamamen protonlanabilirler.

Buna göre, tamamen indirgenmiş yani yalıtkan PANI bazının monoprotanlanmasıyla elde edilen tekrar eden birim;



Tamamen indirgenmiş PANI'nin diprotanlanmasıyla elde edilen tekrar eden birim;



Tamamen yükseltgenmiş PANI'nin monoprotonlanmasıyla elde edilen tekrar eden birim;



Tamamen yükseltgenmiş PANI'nin diprotonlanmasıyla elde edilen tekrar edilen birim;



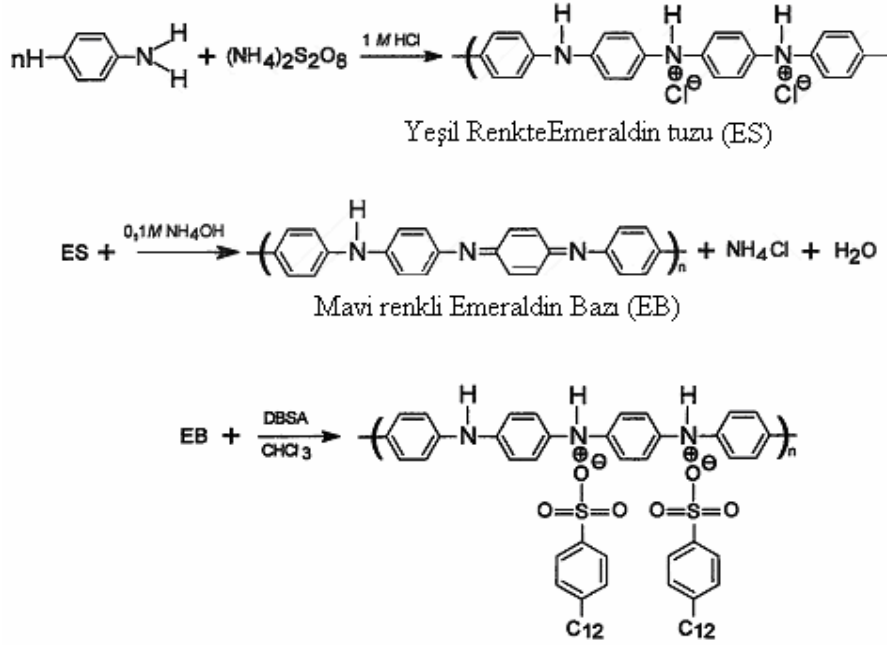
Bu basamakların oluşumu, polimerizasyon kimyasal olarak gerçekleştiğinde PANI'nin elde edildiği ortamın pH'sına, kullanılan yükseltgenin türüne ve miktarına; elektrokimyasal olarak gerçekleştiğinde ise uygulanan potansiyele bağlı olarak değişmektedir.

1.7.2. PANI'nin Sentez Yöntemleri

PANI kimyasal olarak uygun bir oksidant kullanılarak direkt anilinin yükseltgenmesiyle veya anilinin değişik elektrot materyalleri üzerinde elektrokimyasal yükseltgenmesi ile sentezlenir. En yaygın sentez yöntemleri arasında kimyasal sentez ve elektrokimyasal sentez yer almaktadır.

1.7.2.1. Kimyasal Yöntem

PANI'nin sentezi, amonyum persülfat gibi bir yükseltgen ile sulu asit içeren (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄) çözeltide anilinin yükseltgenmesi ile kimyasal olarak elde edilebilir (Pekmez, 1992). Elde edilen PANI'nin yeşil renkli Emeraldin tuz formu, 0,1M NH₃ ortamında çözeltide mavi renkli Emeraldin baz formuna geçer (Erdem, 1999). Şekil 1.15'de görüldüğü gibi, baz formundaki PANI, dodesilbensülfonik asit (DBSA) ortamında tekrar doping olarak tuz formuna dönüşür.



Şekil 1.15. Anilinin Kimyasal polimerizasyon reaksiyonu

Erdem (1999) tarafından bildirildiğine göre, Anilinin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunda, para-pozisyonunda radikal birleşmesi ile polimerin oluştuğu Mohilner (1962) ve MacDiarmid (1985) tarafından belirlenmiştir. PANI'nin kimyasal sentezi kolaydır, ancak sentez sırasında kullanılan yükseltgeyici maddenin aşırısı ve çözeltisinin yüksek iyonik şiddeti, polimerizasyonun gerçekleştiği ortamın pH'sı, polimerizasyon süresi ve sıcaklık PANI'nin özelliklerini etkilemektedir.

Pekmez (1992) tarafından bildirildiğine göre, kimyasal sentezde arzu edilen sonuçları elde etmek için düşük iyonik şiddete sahip, ayırma problemi ortaya çıkarmayan ve korozif olmayan bir ortam gereklidir. Bütün bu özelliklerin hepsini tam olarak taşıyan bir ortam yoktur. Sülfürik asitli ortamda polianilin tuzlarının kurutulması sırasında tanecikler üzerinde ince bir asit filmi kalmaktadır. Sülfürik asitli ortam ile bir başka problem, polianilinin önemli bir teknolojik uygulaması olan şarj edilebilir pillerde ortaya çıkmaktadır. Hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak sülfürik asitli ortamda elde edilebilen polianilin, özellikle propilen karbonat – LiClO₄ ortamı gibi susuz çözücülerde pil malzemesi olarak kullanılırsa, polimer üzerinde kalan SO₄²⁻ iyonu nedeniyle Li₂SO₄ çökerek pilin kullanılmasını güçleştirmektedir. Hidroklorik asit ise uçuculuğu nedeniyle oldukça koroziftir. Çok uçucu olması nedeniyle korozif ve

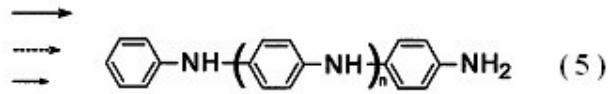
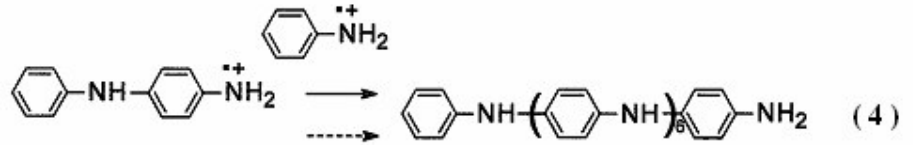
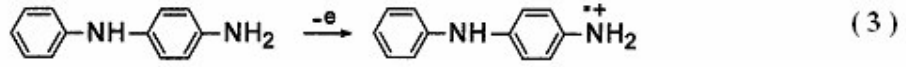
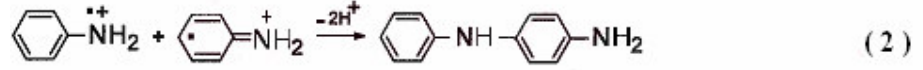
zehirli bir ortam olan $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ karışımında ise polianilin filminin oldukça iyi bir verimle elde edildiği Syed ve Ark.(1991) tarafından ileri sürülmüştür.

Polianilin kimyasal sentezinde yükseltgen olarak amonyumpersülfat, potasyumdikromat, seryum(IV)sülfat, sodyumvanadat, potasyumferrisiyanür, potasyumiyodat ve hidrojenperoksit kullanılmaktadır. Kimyasal sentezde en çok kullanılan amonyumpersülfat derişimi elde edilen polimerin iletkenliğini büyük ölçüde etkilediği ve optimum anilin/amonyumpersülfat mol oranının 1,15 olduğu bulunmuştur (Pekmez, 1992).bu oran 1,15'den büyük olduğunda polianilinin iletkenliğinin ve veriminin düşük olması söz konusudur (Armes ve ark., 1988). Hidrojenperoksit ve potasyumiyodat gibi yükseltgenler kullanıldığında ise oldukça iyi kalitede örneklerin elde edildiği ve özellikle koloidal polianilin örnekleri hazırlamak için potasyumiyodatın iyi bir yükseltgen olduğu belirtilmiştir (Armes, 1989).

1.7.2.2. Elektrokimyasal Yöntem

Elektropolimerizasyonda başlangıç ve sonlanma basamakları ile polimerin yükseltgenme derecesi çok iyi kontrol edilebilir. Elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar; elde edilen ürünün daha temiz olması ve ürünün monomerden, yükseltgen maddeden ve çözücüden ayrılması için hiçbir işlem gerektirmemesidir. Diğer üstünlük ise iletkenlik ölçümü, UV-Görünür, IR, Raman, ESR gibi spektroskopik ölçümlerin, polianilin filmi biriktirilirken aynı anda yapılabilmesidir.

Watanabe (1989) tarafından anilinin elektrokimyasal yükseltgenmesine ilişkin geliştirilen mekanizma Şekil.1.16'da gösterilmektedir. Yüksek asidik ortamda amin yapılarının büyük bir kısmı protonlanır ve katyonik halde bulunurlar. Elektrokimyasal polimerizasyon işleminde amin yapıları imin yapılarına yükseltgenir. Radikal katyon N-pozisyonunda oluşur. Nötral amin yapılarının kullanıldığı reaksiyon mekanizmasında radikal katyonlar anilinin yükseltgenmesi ile oluşmaktadır (1). Pt elektrot yüzeyindeki bu radikal katyon çiftlerinin bağlanması ile 4-amino-difenilamin (dimer) oluşur (2). Oligomer aminlerin radikal katyonları arasında gerçekleşen bu reaksiyonlarda (4) eşitliğinde gösterildiği gibi bir oktomer oluşur.



Şekil. 1.16. Anilinin elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonu

Emeraldin, oktomerler için tipik bir örnektir ve yükseltgenmiş diimin yapısına sahiptir. Çözünmeyen kısım, elektrot yüzeyinde PANI filmi oluşturur. Radikalik bağlanma reaksiyonları polimer yapısı oluşana kadar, yüksek molekül ağırlıklı radikal katyonlar arasında devam eder.

Anilinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucu anot olarak kullanılan inert elektrotlar üzerinde siyah renkli polianilin filmi birikir. Anilinin elektropolimerizasyonunda genellikle Pt elektrot kullanılmakla birlikte demir, bakır, altın ve paslanmaz çelik gibi metal elektrotlar ile inert metal filmiyle kaplanmış cam (Syed ve ark, 1991), grafit, camsı karbon (Hand ve ark, 1974), n-tipi silisyum (Noifi, 1982) gibi malzemeler kullanılabilir.

1.8. Isı Transferi

Isının bir maddeden kendisinden daha soğuk bir maddeye geçişi ısı transferi diye adlandırılır. Bu geçiş; kondüksiyon (ısı iletimi), konveksiyon (ısı taşınımı) veya radyasyon (ısı ışınımı) yoluyla olur.

1.8.1. Isı İletimi

Isı iletimi aynı katı, sıvı veya gaz ortamındaki farklı bölgeler arasında veya doğrudan fiziki temas durumunda bulunan farklı ortamlar arasında, moleküllerin farklı bir yer değiştirmesi olmaksızın moleküllerin doğrudan teması sonucunda oluşan ısı yayılımı işlemidir.

Bir maddenin sıcaklığı bu maddeyi meydana getiren moleküllerin ortalama kinetik enerjileri ile orantılıdır. Ortam içerisinde bir bölgede sıcaklığın yüksek olması o bölgedeki moleküllerin ortalama kinetik enerjilerinin yüksek olduğunu gösterir. Ortalama kinetik enerjileri yüksek olan moleküller enerjilerinin bir kısmını ortalama kinetik enerjileri düşük olan komşu bölgedeki moleküllere iletirler. İletme işlemi sıvılarda moleküllerin birbirini takip eden çarpışmaları ile olur. Katılarda ise moleküllerin ve maddenin yapısını oluşturan kafeslerin titreşimleri ve/veya yüksek sıcaklıktan alçak sıcaklığa serbest elektron sürüklenmesi ile olur. Genelde titreşimle iletilen enerji miktarı, elektron sürüklenmesi ile iletilen enerji miktarına kıyasla ihmal edilebilecek kadar az olduğundan katılarda enerji iletiminin elektron sürüklenmesiyle olduğu varsayılabilir. Bu nedenle iyi elektriksel iletkenler aynı zamanda iyi ısı iletkenlerdir.

Isı iletiminde genel olarak birim zamanda birim alandan transfer edilen ısı miktarı “q” (ısı akısı) sıcaklığa ve sıcaklık basamağına bağlıdır. Sıcaklık da en genel durumda yere ve zamana bağlıdır.

$$T = T(\vec{r}, t) \quad (1 - 22)$$

Burada $\vec{r} = \vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z$ ve \vec{i}, \vec{j} ve \vec{k} de x,y ve z yönündeki birim vektörlerdir.

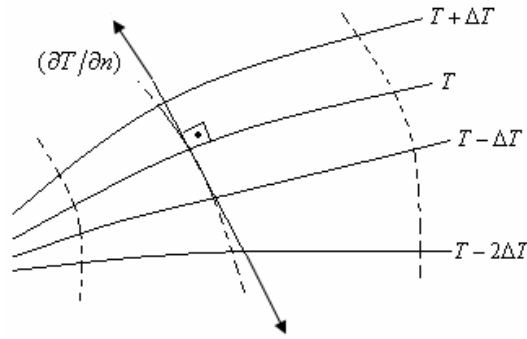
Eşitlik (1 - 22) sıcaklık alanının matematiksel ifadesidir. Verilen noktada sıcaklık zamana göre değişmiyorsa (zamanın fonksiyonu değilse) sürekli rejimden bahsedilir. Eşit sıcaklık noktalarının birleştirilmesi ile oluşan yüzeylere eş-sıcaklık (izotermal) yüzeyleri denir. Bir noktada değişik iki sıcaklık bulunamayacağından eş sıcaklık yüzeyleri birbirlerini kesmezler; ya kendi üzerlerine kapanarak bir çevrim oluştururlar, ya da sistemin sınırında son bulurlar. $T - 2\Delta T$ Şekil 1.18’ de eşsıcaklık düzlemlerinden bir grup görülmektedir. Bir sistem içerisinde en büyük sıcaklık basamağı eş sıcaklık düzlemine dik yöndedir. Buna göre sıcaklık basamağı

$$\lim_{\Delta n \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T}{\Delta n} \right) = \frac{\partial T}{\partial n} \quad (1 - 23)$$

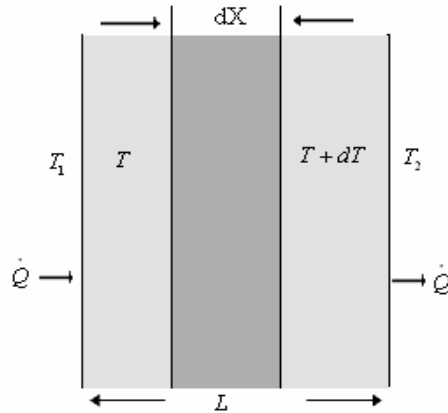
olarak tanımlanır. Sıcaklık skalar bir büyüklüktür. Sıcaklık basamağı ise eş sıcaklık düzlemine dik bir vektördür. Sıcaklığın arttığı yönde bu vektör pozitiftir. Sıcaklık basamağının negatif olması sıcaklığın düştüğünü gösterir. Sıcaklık basamağı $(\partial T / \partial n)$ ile birim zamanda ısı transferi miktarı \dot{Q} (kısaca ısı akımı) arasındaki ilişki için yüzey sıcaklıkları T_1 ve T_2 , kalınlığı L ve yüzey alanı A olan Şekil.1.19'daki sonsuz düzlem duvarında farklı T_1 ve T_2 sıcaklıklarında bu duvar üzerinde yapılan deneyler, $(T_1 - T_2)$ sıcaklık farkı duvarın özelliklerini değiştirecek büyüklükte değilse ve sıcaklıklar da zamanla değişmiyorsa (sürekli rejim) ısı akımının

$$\dot{Q} = kA \frac{(T_1 - T_2)}{L} \quad (1 - 24)$$

ifadesinden hesaplanabilir.



Şekil 1.18. Isı akısının yönü (Yüncü ve Kakaç, 1999)



Şekil 1.19 Düzlem duvar (Yüncü ve Kakaç, 1999)

Burada k sabit orantı katsayısıdır, ısı iletim katsayısı olarak adlandırılır. Genelde k sabit olmayıp sıcaklığın, bir dereceye kadar da basıncın fonksiyonudur. Eşitlik (1-24) homojen, izotropik (k herhangi bir noktada ve bütün yönlerde aynı) ortamlar Fourier ısı iletimi kanunu adını alır (Yüncü ve Kakaç, 1999).

Şekil 1.10'da görülen dx kalınlığındaki bir elemanın yüzey sıcaklıklar T ve T + dT ise Fourier ısı iletimi kanunu

$$\dot{q}_x = \frac{Q_x}{A} = -k \frac{dT}{dx} \quad (1 - 25)$$

olur. Buradan da herhangi bir n yönü için, fourier ısı iletimi kanunu

$$\dot{q}_n = -k \frac{\partial T}{\partial n} \quad (1 - 26)$$

olarak yazılabilir.

Isı akısı sıcaklığın azaldığı yönde olduğu için ($\partial T/\partial n$) negatif iken ısı akısı +n yönündedir. Bu nedenle eşitlik (1 - 25)'e (-) ilave edilerek artan n yönünde pozitif ısı akısı elde edilmiştir. Isı akısı bir vektördür, sayısal değeri ve yönü ile belirlenir. Eşitlik (1 - 26) fourier ısı iletimi kanununun genel ifadesidir. Sıcaklık sürekli rejim olayıdır ve eşitlik (1 - 26) da sürekli rejimde geçerlidir. Eşitlik (1 - 26) bir kanundan ziyade ısı iletim katsayısının tanımıdır. Isı iletim katsayısı k,

$$k = \frac{(Q_n/A)}{(\partial T/\partial n)} \quad (1 - 27)$$

Malzemenin fiziki bir özelliği olup, ısı iletme kabiliyetini gösterir. k'nın boyutu eşitlik (1 - 27) den bulunur. SI birim sisteminde ısı akımı Watt (W), yüzey alanı (m²), sıcaklık basamağı derece Kelvin/metre (K/m) olarak ifade edilirse k'nın boyutu

$$[k] = \left[\frac{W}{m^2} \right] / [k/m] = W / (m.K) \quad (1 - 28)$$

Bulunur. Isı iletim katsayısının değeri birim zamanda, birim yüzeyden, birim uzaklıkta, birim K sıcaklık düşümü halinde ısı transferi miktarını verir. Isı iletim katsayısı her madde için farklı olup, maddenin yapısına, nemliliğine ve sıcaklığına bağlıdır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Pekmez (1992) bildirildiğine göre PANI için yapılan FTIR analizinde 1610 cm^{-1} - 1520 cm^{-1} arasındaki geniş bant benzoid halkaya ait C=C gerilmesine, 1530 cm^{-1} - 1450 cm^{-1} olan bant kinoid halkaya ait C=C ve C=N gerilmesine, 1350 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} arasındaki geniş iki absorpsiyon bandı bandı C-N gerilmesine karşılık geldiğini belirtmiştir.

Babayiğit (2000) tarafından bildirildiğine göre, akrilik asit ve krotonik asitle aşılınmış poliüretan örneklerinin FTIR analizi sonucunda $1070 - 1150\text{ cm}^{-1}$ (C - O gerilme); $1260 - 1410\text{ cm}^{-1}$ (O - H bükülme); $1650 - 1710\text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilme); $1690 - 1740\text{ cm}^{-1}$ (üretan grupları); $2880 - 2890\text{ cm}^{-1}$ (C - H gerilme); $2850 - 2960\text{ cm}^{-1}$ (CH_3 Grupları) ve $3300 - 3500\text{ cm}^{-1}$ (N - H gerilme ve primer amid grupları) absorpsiyon bantlarını belirtmiştir.

Balcı (2001) tarafından yapılan çalışmada PU/politiofen (PT) Blend Polimeri sentezlenmiş olup yapılan termal analizlerden, DSC analizinde PU'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) $235\text{ }^\circ\text{C}$ ve kristal erime sıcaklığı (T_m) $400\text{ }^\circ\text{C}$ olup PU'nın kristal yapıda olduğunu ve PU/PT blend polimeri için $T_g = 124\text{ }^\circ\text{C}$ ve $T_m = 334\text{ }^\circ\text{C}$ değerlerini belirtmiştir. Balcı (2001) Yaptığı TGA analizi sonucunda homopolimer ve kopolimerlerin bazılarının tek, bazılarının iki ve bir kısmının da üç aşamada bozduğunu ve PU/PT blendinin PT'den daha yüksek sıcaklıkta bozduğunu belirtmiştir.

Abbati ve ark. (2005) İletken bir polimerin elektriksel özellikleri ve mekanik özellikleri üzerine çapraz bağlanma etkileri karboksillenmiş PU üzerine PANI'nin graft edilmesiyle elde edilmiştir. karboksillenmiş segmentlenmemiş PU üzerine PANI veya sülfonlanmış PANI graft ederek yeni elastomerik kopolimer elde etmişlerdir. Bu materyalin HCl ile doping edilmesiyle elektronik iletkenlik gösterdiğini, germe deformasyonu uygulandığı zaman ise elastomerik bir davranış gösterdiğini açıklamışlardır. Dolgu maddesi olarak hareket eden iletken polimer, yalıtkan matris oluşturan PU zincirlerinin viskoz akışını kısmen önler. Elektromanyetik olanlara karşı koruyuculuk görevi gibi bir çok pratik uygulamada kullanılan graft kopolimerlerinin iletkenliğini yaklaşık $10^{-3}\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Bundan başka germe ile polimer filmlerinin iletkenliğinin artma olasılığının germe-ölçüm cihazlarının üretimi gibi pratik uygulamalara sahip özel bir karakteristik özellik olduğunu görmüşlerdir. Bu

gözlemler ışığında etilendiamin ile PU/PANI graft kopolimerinin çapraz bağlanmasıyla materyalin elastomerik özellikleri arttırılmıştır.

Rodrigues ve ark. (2005) PU/PANI ağ yapılarının bileşen oranının sistematik değişimiyle hazırlanan bir serisinin sentezi ve özelliklerini araştırmışlardır. PU segmentinin uzunluğu sabit bırakılmış ve PANI zincirleri farklı uzunluklarda eklenmiştir. Böylece çapraz bağ yoğunluğu değiştirilmiştir. Elde edilen materyallerin elektriksel iletkenliği 10^{-4} S/cm'dir ve iyi mekanik özelliklere sahiptir. Rodrigues ve ark. (2005) sentezledikleri ürün için önerdikleri morfolojik modelde PANI zincirleri PU matriksi içinde devamlı bir süzölmüş faz şeklinde dağılmıştır. Her iki bileşenin bir karışım evresi de bulunmuş ve kullanım kolaylığı, bağlanabilirlik ve mekanik direncin muhtemelen fazla ilgili olduğunu önermişlerdir. Rodrigues ve ark. (2005)'na göre PU bileşeni farklı bileşimlerde sentezlenebildiği için, kullanılan yöntemle farklı fiziksel özelliklere sahip iletken materyaller elde edilebilecektir.

Kanda ve ark. (2005) Geleneksel bir polimer matriksine iletken polimerin katılması iletken polimerin elektriksel ve optik özellikleriyle geleneksel polimerin mekanik performansı ve iyi işlenebilirliğinin birleşme olasılığından dolayı dikkat çekmiştir. PU ve poli(*o*-metoksianilin) (POMA) blendlerinin esnek filmlerini kalıplama yöntemiyle elde etmişler ve ısısal uyarıcılı depolimerizasyon akım (TSDC) ölçümlerini yapmışlardır. (-20 °C) – (90 °C) sıcaklık aralığında iki relaksasyon piki bulmuşlardır. 24 °C'de gördükleri piki PU/POMA blendinin camsı geçiş sıcaklığıyla birleşen bir relaksasyon (yumuşama) ve 60 °C'de gördükleri piki yük boşluğu olarak açıklamışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Poliol Sistem, Tekpol A.Ş.'den alınmıştır. Herhangi bir işlem yapılmaksızın kullanılmıştır.
- MDI, Tekpol A.Ş.'den alınmıştır. Herhangi bir işlem yapılmaksızın kullanılmıştır.
- Dimetil sülfoksit (DMSO), HCl, Amonyum persülfat, Amonyak, MERCK Firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapılmaksızın kullanılmıştır.
- Anilin MERCK Firmasından temin edilmiş ve damıtma yöntemiyle saflaştırılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cam Malzemeler

- Beher,
- Balonjoje,
- Piset,
- Üç boyunlu balon,
- Baget,
- Huni,
- Goach krozesi,
- Petri kabı,
- Termometre (250 °C),
- Teflon kap,
- Damlatma hunisi,
- Saat camı,
- Magnet,
- Laboratuar kronometresi,
- Filtre kâğıdı (mavi ve siyah).

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

- Mekanik karıştırıcı,
- Isıtıcı manyetik karıştırıcı
- FTIR
- TGA
- DSC
- SEM

3.2. Yöntem

3.2.1. Poliüretan Sentezi

Poliüretan sentezinde kullanılacak monomerler aşağıdaki formüle göre hesaplanıp ayrı ayrı tartılır. Tartılan poliöl hazırlanan kalıba dökülür, daha sonra üzerine MDI eklenir ve karıştırılıp kalıp hemen kapatılır.

$$p = \frac{m}{2,22} \quad (3 - 1)$$

$$I = 1,22p \quad (3 - 2)$$

$$m = p + I \quad (3 - 3)$$

p = Kullanılacak poliöl ağırlığı

I = Kullanılacak MDI ağırlığı

m = sentezlenmesi düşünülen toplam poliüretan ağırlığı



Şekil 3.1. Hazırlanmış olan poliüretan kalıbı

3.2.2. Polianilin Sentezi

3.2.2.1. KD-Polianilin Sentezi: PANI daha önceden sentez koşulları belirlenen kimyasal polimerleşme yöntemiyle sentezlendi (Özdemir,1998).

3.2.2.2. D-Polianilin Sentezi: Doping işlemi için polimerin her tekrarlanan mol birimi başına, 4-5 mol HCl kullanılarak 24 saat magnetik karıştırıcıda karıştırıldı ve süzülerek oda sıcaklığında kurutuldu.

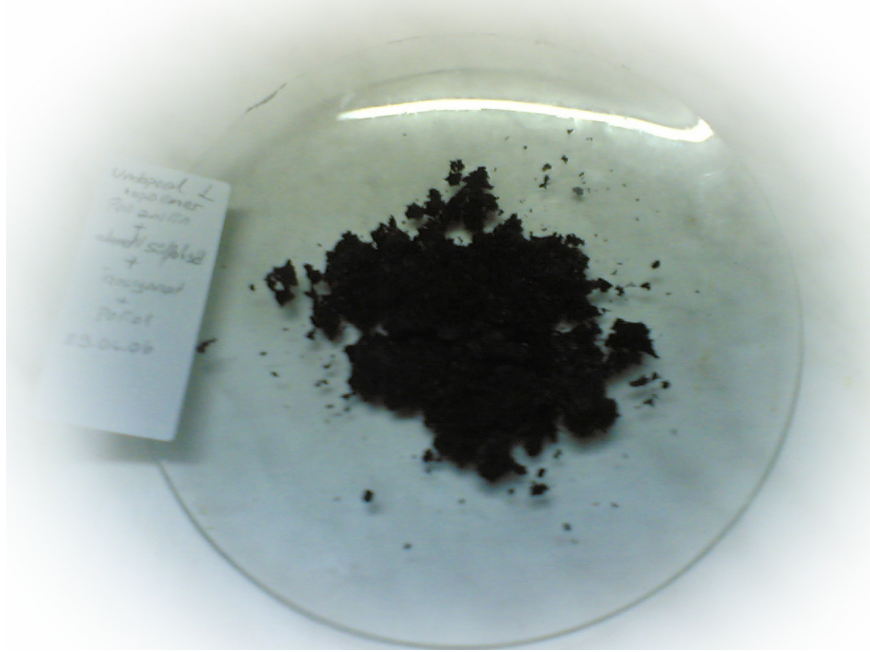
3.2.2.3. DA-Polianilinin Sentezi: D-PANI, % 10'luk NH_3 çözeltisiyle 24 saat magnetik karıştırıcıyla karıştırılarak DA-PANI formuna dönüştürüldü ve süzülerek oda sıcaklığında kurutuldu.

3.2.3 Blend (Polimer Alaşımı) Hazırlanması

Daha önce sentezlenen KD-PANI, D-PANI ve DA-PANI örnekleri DMSO içerisinde %5'lik çözeltileri hazırlandıktan sonra ayrı ayrı tartılan poliöl miktarının %50 si kadar tartılıp poliöl sistemine aktarılıp karıştırılır. Sonra hazırlanan karışım poliüretan kalıbına aktırılır ve aktarılan toplam ağırlığın %22 fazlası kadar MDI eklenip karıştırılır ve kalıbın kapağı hemen kapatılır. Daha sonra kuruması için 24 saat kalıpta bekletilir. Hazırlanan polimer alaşımları etüvde $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutularak sabit tartıma getirilir.

3.2.4. PU, PANI ve Polimer Alaşımlarının Toz Örneklerinin Hazırlanması

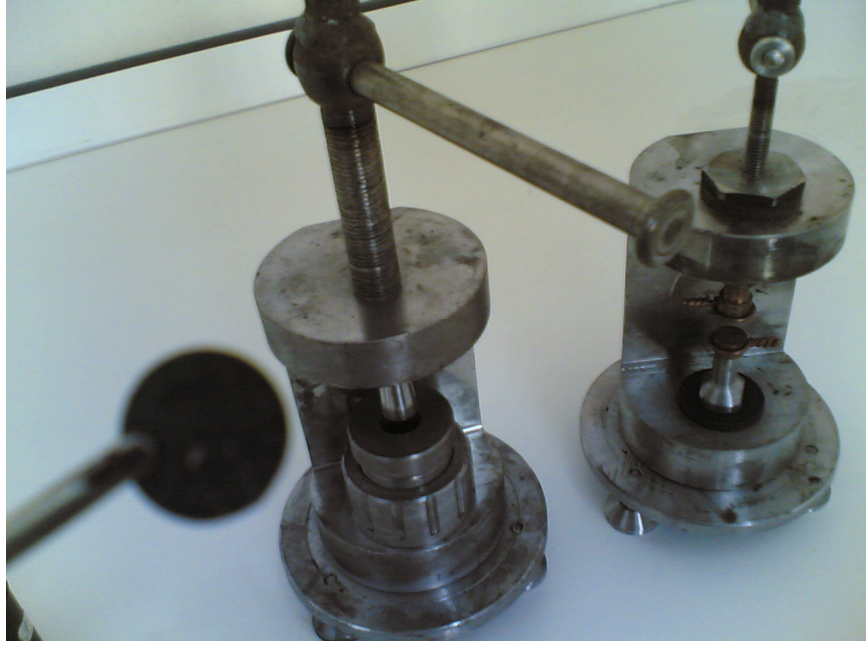
Hazırlanan PU ve polimer alaşım örnekleri katı ve sert olup testere ile yontularak toz örnekleri hazırlandı. PANI örnekleri ise havanda ezilerek toz haline getirildi.



Şekil 3.2. Hazırlanmış PANI Toz Örneği

3.2.5. PU, PANI ve Polimer Alaşımlarından Pelet Hazırlanması

Toz haline getirilen örnekler ayrı ayrı 10mm ve 119mm çaplarında pelet haline getirilip karakterizasyon için numuneler hazırlandı.



Şekil 3.3. Pelet Hazırlama

3.3. PANI, PU'nın ve PANI/PU Polimer Alaşımlarının Karakterizasyonu için Yapılan Analizler

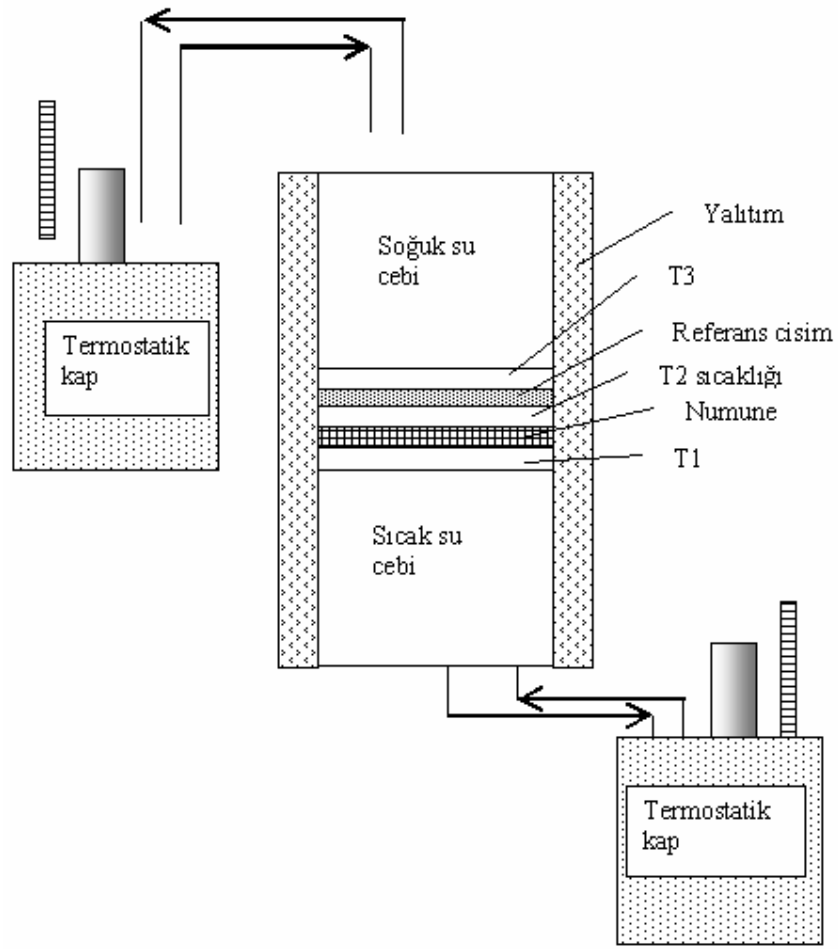
3.3.1. Termal Analizler

3.3.1.1. TGA: Isıtma hızı 10 °C/dk ve 10 ml/dk akış hızı ile dinamik N₂ atmosferi altında yapılmıştır. Shimadzu TGA 50 Model TGA cihazı kullanılmıştır. Shimadzu Workstation 60 ara birim kullanılmıştır

3.3.1.2. DSC: Isıtma hızı 10 °C/dk ve 30 ml/dk akış hızı ile dinamik N₂ atmosferi altında yapılmıştır. SHIMADZU i70453700237 seri nolu DSC60 cihazı ile analiz yapılmıştır.

3.3.2 FTIR Spektroskopisi: Perkin Elmer Spectrum One FTIR Spektroskopisi ile yapı aydınlatılmıştır.

3.3.3 Isı İletkenliği: Isı iletkenliği Şekil 3.4'teki düzenek ile ölçülmüştür



Şekil 3.4. Isı iletim katsayısı ölçümü için deney düzeneği

3.3.4. Yüzey Analizi

3.3.4.1 SEM Analizi: JEOL Scanning Electron Microscope 5500 LV cihazı ile örneklerin fotoğrafları ve SEM mikrografları alınarak yüzey analizi yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

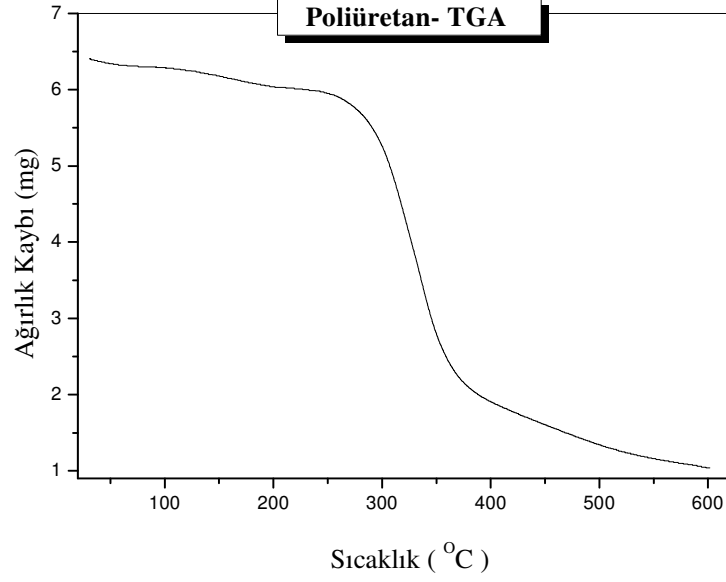
Bu bölümde hazırlanmış olan PU, PANI, KD-PANI/PU, D-PANI/PU ve DA-PANI/PU polimer alaşımları örneklerinin karakteristik özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen bulgular aşağıda alt başlıklarda sunulmuş ve tartışılmıştır.

4.1. Termal Analizler

Termal analizler Bölüm 3.4.1'de anlatıldığı gibi TGA ve DSC analizleri yapılarak incelenmiş olup elde edilen grafik ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1.1. TGA Analiz Sonuçları

PU, KD-PANI, D-PANI ve DA-PANI ile PANI/PU polimer alaşım örneklerinin 25-600 °C sıcaklık aralığında N₂ atmosferinde TGA analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.1, Şekil 4.2 Şekil, 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmiştir. Termogramlar incelendiğinde, 100 °C sıcaklıkta gözlenen ağırlık kaybı polimer matriksi içine absorbe olan su moleküllerinin yapıdan uzaklaşması sonucunda ortaya çıkmaktadır. 150 °C - 300 °C sıcaklık aralığında gözlenen ağırlık kaybı PANI ve PU/PANI blendlerinin yapısından dopant HCl'in uzaklaşmasıyla oluştuğu düşünülmektedir. Termogramlardan blend örneklerinin 600 °C'ye kadar yaklaşık olarak ağırlığının % 25'ini kaybederek bozunduğu gözlenmektedir.



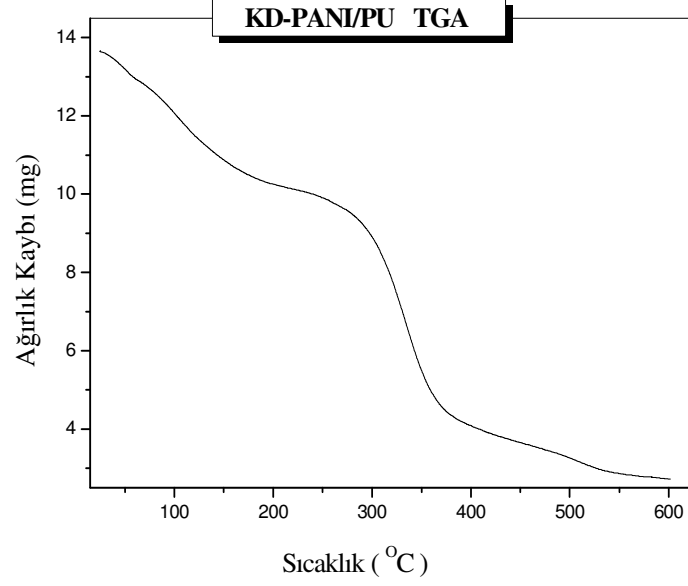
Şekil 4.1. Poliüretan örneğinin TGA grafiği

Yapılan TGA analizinde her bir polimerin ısıl analiz kriterleri (t_{ilk} , t_{orta} , t_{son} , % ağırlık kaybı) bulunmuştur. Çizelge 4.1’de poliüretanın TGA sonuçları verilmiştir:

Çizelge 4.1. Poliüretan örneğinin TGA Sonuçları

	1. bozunma	2. bozunma
t_{ilk} (°C)	109,6	264,8
t_{orta} (°C)	145,8	411,0
t_{son} (°C)	204,3	584,0
ağırlık kaybı (%)	16,87	83,13

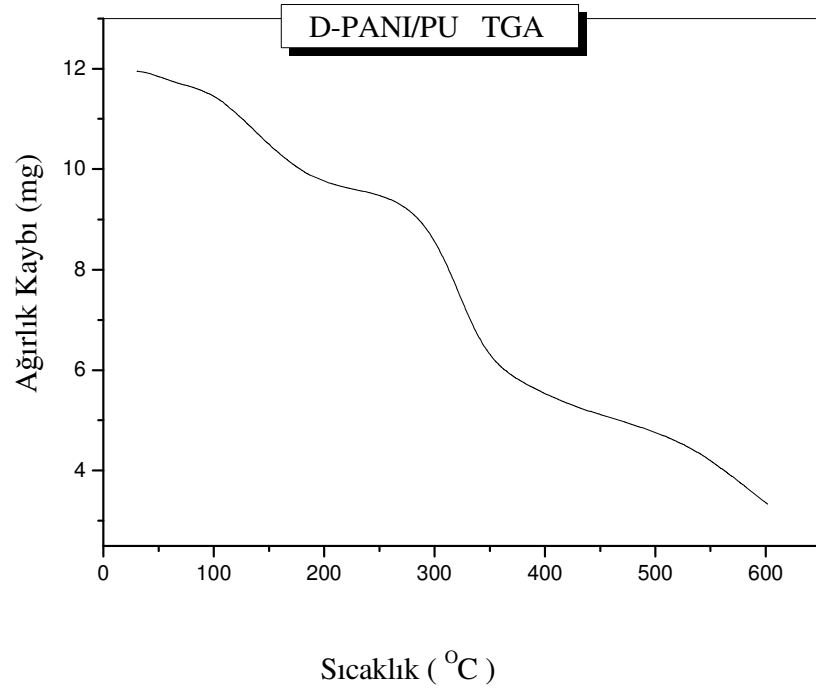
Poliüretanın TGA termogramından polimerin bozunmasının iki basamakta olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. KD PANI/PU polimer alaşımının TGA termogramı

Çizelge 4.2. KD-PANI/PU polimer alaşımının TGA analiz sonuçları

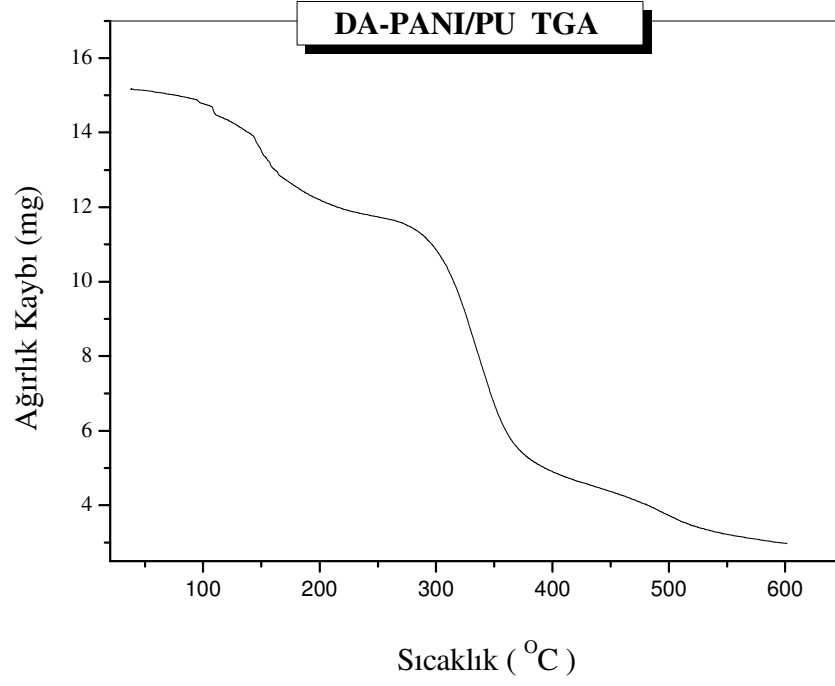
	1. bozunma	2. bozunma
t_{ilk} (°C)	62,1	276,9
t_{orta} (°C)	150,3	368,2
t_{son} (°C)	230,9	530,3
Ağırlık kaybı (%)	26,04	78,34



Şekil 4.3. D-PANI/PU polimer alaşımının TGA termogramı

Çizelge 4.3. D-PANI/PU polimer alaşımının TGA analiz sonuçları

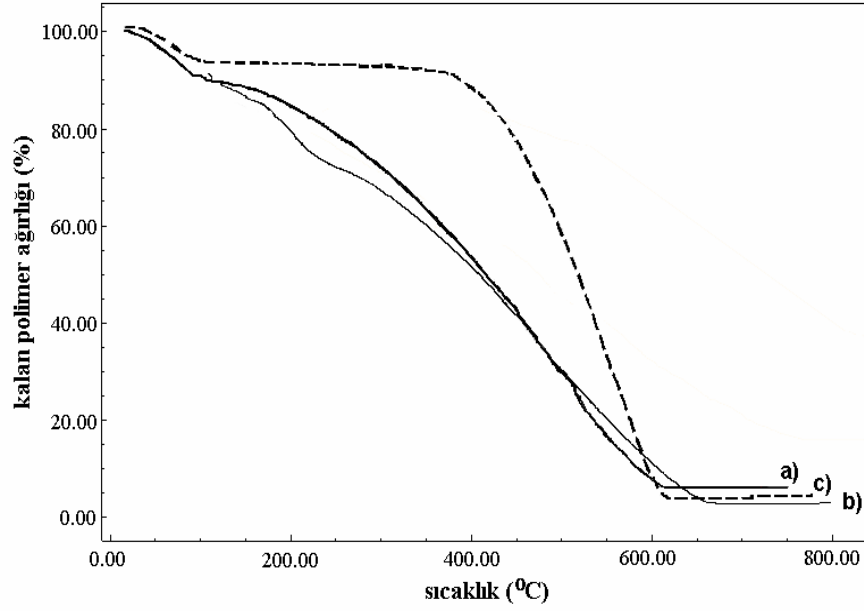
	1. bozunma	2. bozunma
t_{ilk} (°C)	91,5	285,5
t_{orta} (°C)	185,2	365,4
t_{son} (°C)	242,8	554,3
Ağırlık kaybı (%)	20,42	65,4



Şekil 4.4. DA-PANI/PU blendinin TGA termogramı

Çizelge 4.4. DA-PANI/PU blendinin TGA analiz sonuçları

	1. bozunma	2. bozunma
t_{ilk} (°C)	144,0	292,5
t_{orta} (°C)	185,6	377,0
t_{son} (°C)	268,5	557,3
Ağırlık kaybı (%)	23,50	78,93



Şekil 4.5. Farklı dopingleme özelliğindeki PANI örneklerinin TGA analiz sonuçları
a)KD- PANI b)D-PANI c)DA-PANI

Çizelge 4.5. KD-PANI, D-PANI ve DA-PANI örneklerinin TGA Sonuçları

	KD-PANI		D-PANI			DA-PANI	
	1. Bozunma	2. Bozunma	1. Bozunma	2. Bozunma	3. Bozunma	1. Bozunma	2. Bozunma
t_{ilk} (°C)	44,3	296	61,3	184	305	40,3	454
t_{orta} (°C)	61,6	437	81,8	195	471	65,9	527
t_{son} (°C)	83,2	605	111	218	692	91,6	611
Ağırlık kaybı (%)	8,79	82,4	12,2	12,9	68,4	7,19	85,4

Dopingleme özelliği farklı olan PANI örneklerinin termogramlarında, bozunma sıcaklığı aralıklarının farklı olduğu ve D-PANI'nin kendine özgü bir ağırlık kaybı eğrisi olduğu görülmektedir. D-PANI'nin 81,8 °C'de %12,2'lik, 195 °C'de % 12,9'luk ve 471 °C'de % 68,4'lük bir ağırlık kaybı olmaktadır. 195 °C'deki ağırlık kaybı yapıda yer alan düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. 437 °C ile

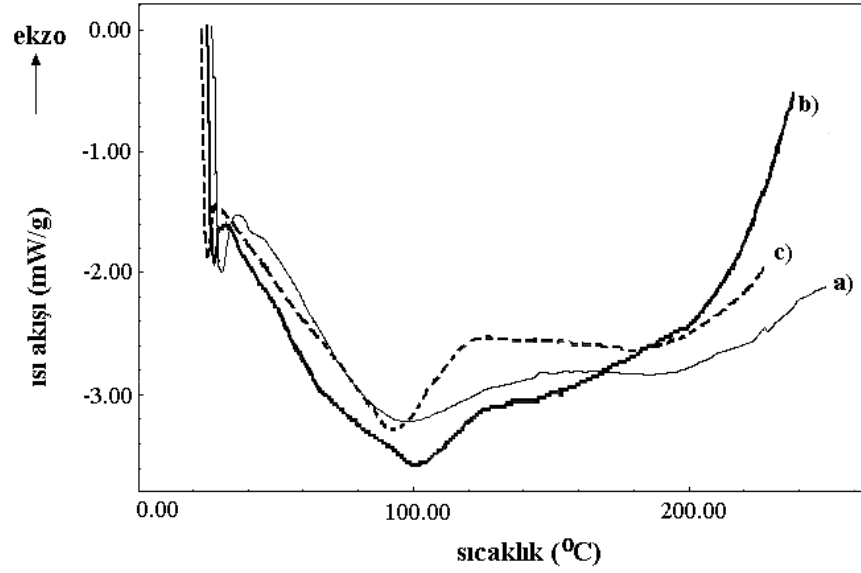
527 °C arasında meydana gelen ağırlık kaybının, polimer yapısından HCl'in uzaklaşmasıyla PANI zincir yapısının bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. D-PANI filmi 2.bozunmada % 68,4 ağırlık kaybına uğramıştır. KD-PANI ve D-PANI filmlerine göre daha az ağırlık kaybına uğraması termal olarak daha kararlı olduğunu göstermektedir.

Termogramlar incelendiğinde, ~80 °C sıcaklıkta 1. basamakta gözlenen ağırlık kaybı polimer matriksi içine absorbe olan su moleküllerinin yapıdan uzaklaşması sonucunda ortaya çıkmaktadır. 430-520 °C sıcaklık aralığında gözlenen 2. basamaktaki ağırlık kaybı polimer yapısından HCl'in uzaklaştırılmasıyla polimer iskeletinin bozunması ve degradasyonun sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.. Termogramlarda, 470 °C'ye kadar D-PANI örneklerinin ağırlığının %68,4'ünü kaybederek bozunduğu gözlenmektedir.

Şekil 4.5'de görülen termogramlarda, DA-PANI'nin KD-PANI ve D-PANI'nin bozunma sıcaklık aralığından farklı bir sıcaklık aralığında bozunduğu görülmektedir.

4.1.2. DSC Analiz Sonuçları

Isı etkisiyle meydana gelen camsı geçiş, erime ya da ısıl bozunma tepkimeleri DSC ile incelenmiştir. Şekil 4.6'da KD-PANI, D-PANI ve DA-PANI örneklerinin DSC termogramları verilmiştir.



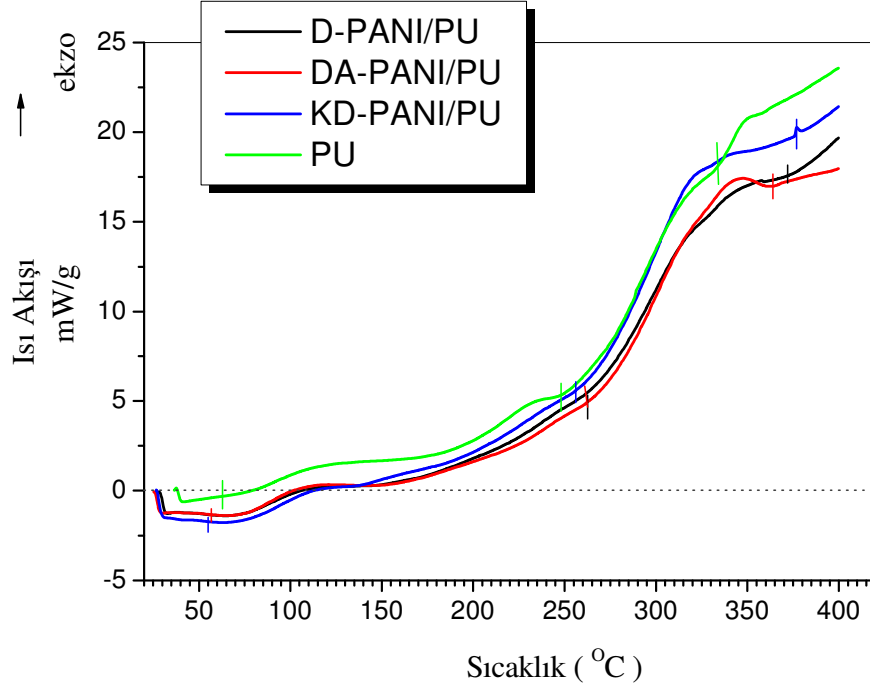
Şekil 4.6. Farklı dopingleme özelliğindeki PANI örneklerinin DSC termogramları
a)KD-PANI b) D-PANI c) DA-PANI

Şekil 4.6'daki DSC termogramlarından, 82-127 °C sıcaklık aralığında bir endotermik pik, 190-220°C sıcaklık aralığında ikinci bir endotermik pik gözlenmiştir. Birinci endotermik pikler polimer matrisindeki bağlı su moleküllerinin çıkması sonucudur. İkinci endotermik pikler ise polimer zincirlerinden HCl'in ısısal olarak ayrılmasının (termal dedoping) sonucudur. Çizelge 4.6'da PANI örneklerinin bu termal geçiş sıcaklıkları verilmiştir.

Çizelge 4.6. PANI'nin DSC eğrilerinden elde edilen termal geçiş sıcaklıkları

	Endotermik t_{su} (°C)	Endotermik t_{dopant} (°C)
KD-PANI	92	190
D-PANI	97	197
DA-PANI	85	190

Şekil 4.7’de poliüretanın ve PU/PANI polimer alaşımlarının DSC termogramları verilmiştir.



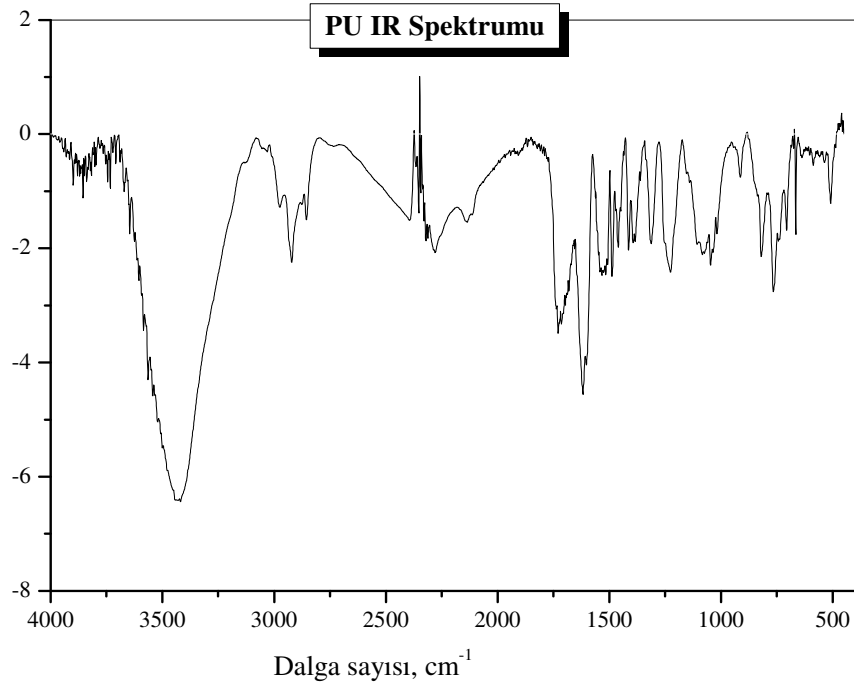
Şekil 4.7. PU ve KD-PANI/PU, D-PANI/PU, DA-PANI/ PU polimer alaşımlarının DSC termogramı

Saf poliüretanın DSC eğrisi incelendiğinde camı geçiş sıcaklığının (T_g) 247,2 °C ve kristal erime sıcaklığının (T_e) 335,5 °C civarında olduğu görülmektedir. PU/PANI polimer alaşımlarının DSC termogramı incelendiğinde ise birisi 55,1-55,8 °C ve diğeri 376,0 - 364,1 °C sıcaklık aralığı olmak üzere iki endotermik pik gözlenmiştir. PANI/PU polimer alaşımının yapısında iki polimer arasındaki etkileşimlerden dolayı blendin T_e değeri yükselmiştir. Bu durum PU/PANI arasında kimyasal bir bağ oluşmadığını dolayısıyla bu iki polimerin kopolimer değil de polimer alaşımı olduğunu desteklemektedir. Üretan grupları arasındaki zincir esnekliği arttıkça camı geçiş sıcaklığı azalır.

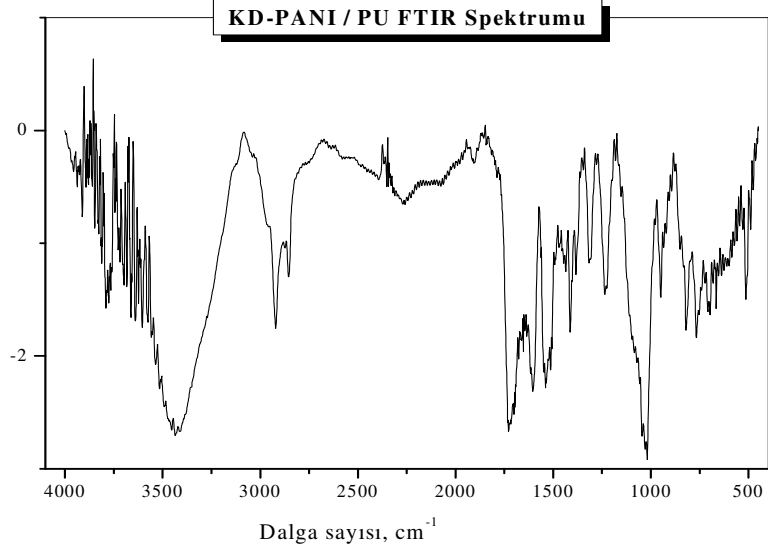
Çizelge 4.7. PU ve PANI / PU'nin DSC eğrilerinden elde edilen termal geçiş sıcaklıkları

	T _g	1. endotermik pik (°C)	2. endotermik pik T _m (°C)
PU	247,2	62,3	335,5
KD-PANI/PU blendi	256,9	55,1	376,0
D-PANI/PU blendi	261,0	55,8	372,0
DA-PANI/PU blendi	262,5	55,8	364,1

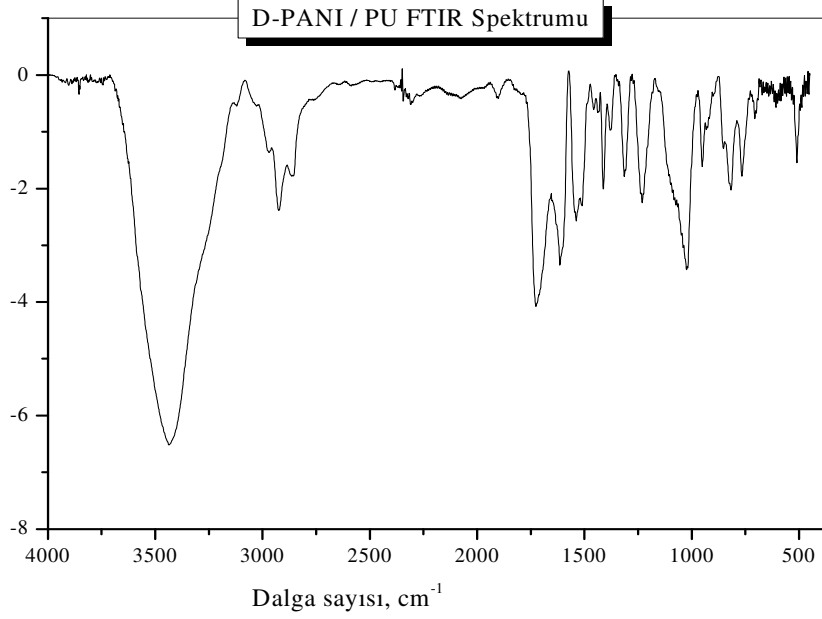
4.2.2. FTIR Grafikleri



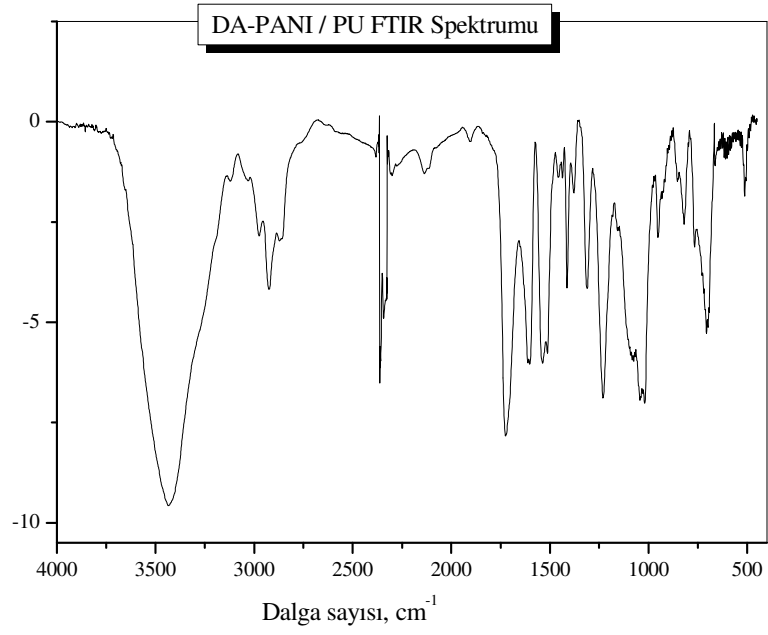
Şekil 4.8. Poliüretan örneğinin FTIR spektrumu



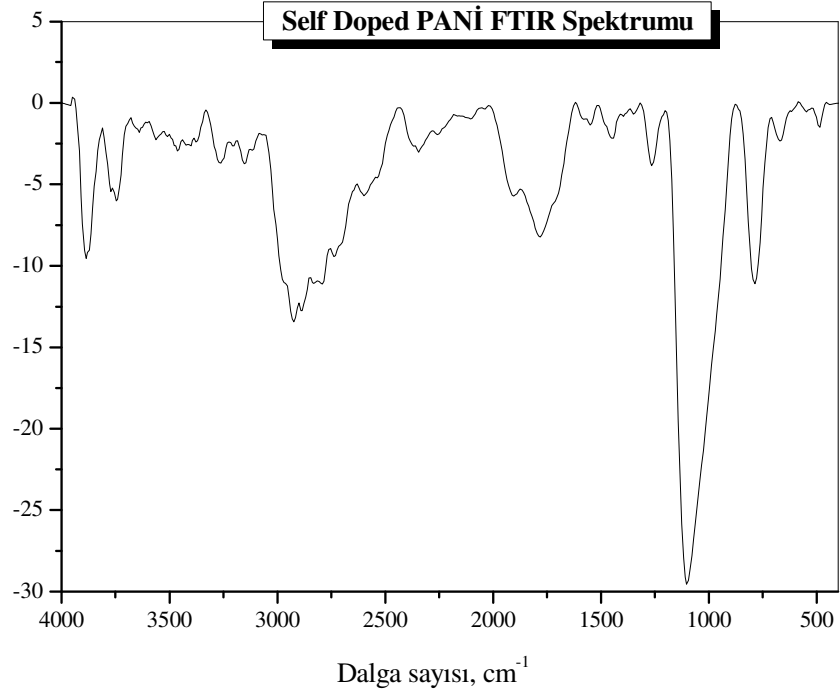
Şekil 4.9. KD-PANI/PU Polimer alaşımının FTIR spektrumu



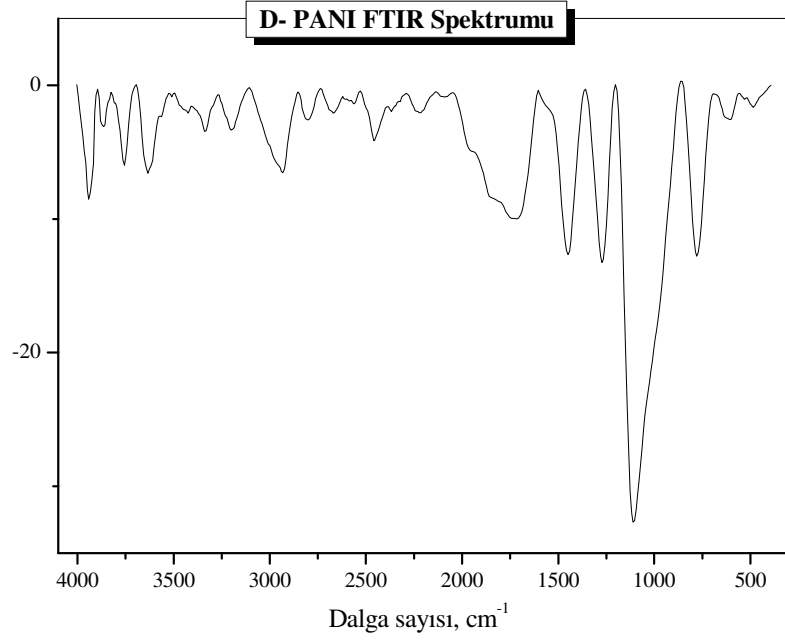
Şekil 4.10. D-PANI/PU Polimer alaşımının FTIR spektrumu



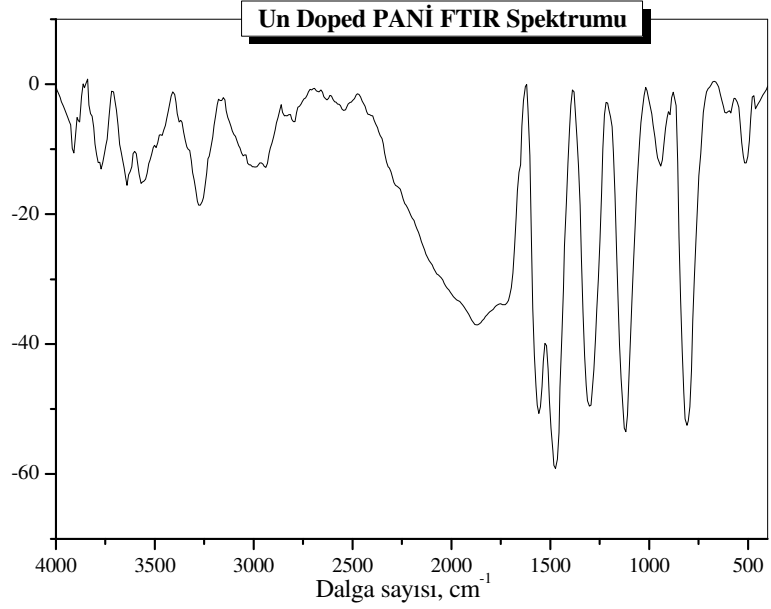
Şekil 4.11.DA-PANI/PU Polimer alaşımının FTIR spektrumu



Şekil 4.12.KD-PANI örneğinin FTIR spektrumu



Şekil 4.13. D-PANI örneğinin FTIR spektrumu



Şekil 4.14.DA-PANI örneğinin FTIR spektrumu

Elde edilen FTIR spektrumları incelendiğinde $3418-3426\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandın N-H gerilmesine ait olduğu, 1730 cm^{-1} pikinin C=O gerilmesine $2264 - 2275\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandın NCO (izosiyanat) gerilmesine ait olduğu ve bu bantların PU, KD-PANI/PU, D-PANI/PU ve DA-PANI/PU FTIR spektrumlarında görülmektedir. $2922 - 2935\text{ cm}^{-1}$ arasında tüm FTIR spektrumlarında ortak görülen C-H gerilmesine ait olduğu, $2264 - 2275\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bant ile $704 - 821\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandın aromatik halkadan kaynaklanan konjüge C=C gerilme bandına ait olduğunu göstermektedir. PANI spektrumlarında bulunan $1025 - 1117\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandın KD-PANI/PU, D-PANI/PU ve DA-PANI/PU blend polimerlerde görüldüğü fakat PU spektrumunda bulunmadığı ve FTIR spektrumlarından elde edilen KD-PANI/PU, D-PANI/PU ve DA-PANI/PU örneklerinin kopolimer değil polimer alaşımı olduğu görülmektedir.

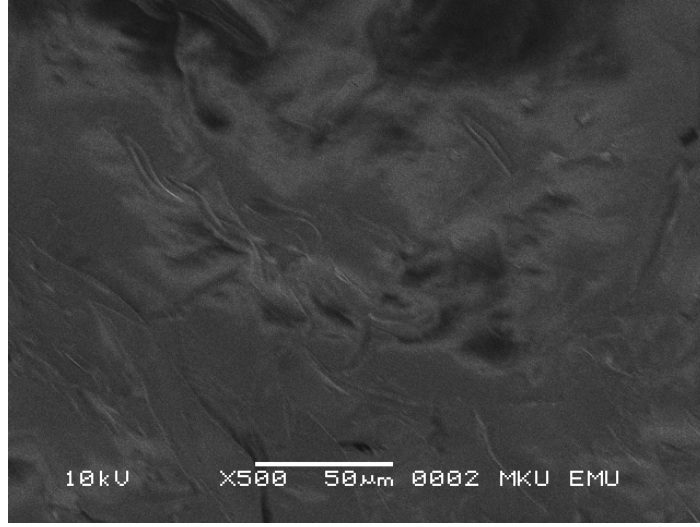
4.2.3 Isı İletkenliği

Çizelge 4.8.'den de görüldüğü gibi ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılan PU'nun ısı iletim katsayısı PANI ve polimer alaşımlarının ısı iletim katsayılarından daha yüksek olduğu, elde edilen polimer alaşımlarda en iyi yalıtımı sağlayacak polimer alaşımının DA-PANI/PU polimer alaşımı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.8. PANI, PU ve PANI/PU blendlerinin ısı iletkenliği deney sonuçları

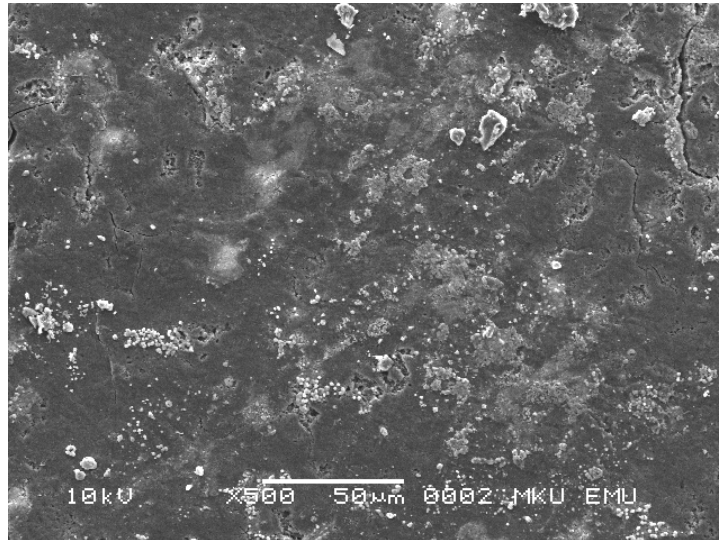
Numune	Ortalama numune kalınlığı (m)	Ortalama Numune Sıcaklığı (°C)	Isı iletim katsayısı (W/mK)
Poliüretan PU	0.0118	24.2	0.186
KD-PANI/PU	0,0125	24.0	0.176
D-PANI/PU	0.0131	24.0	0.177
DA-PANI/PU	0.0122	24.0	0.151
PANI	0.0042	24.8	0.178

4.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

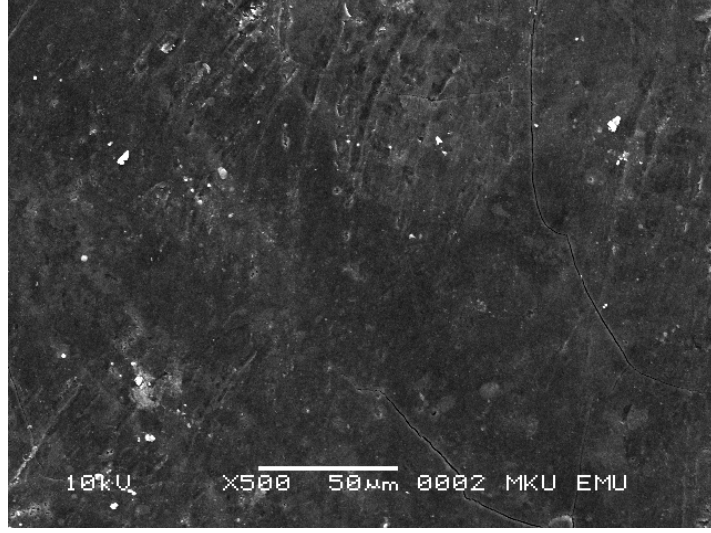


Şekil 4.15. Saf PU'nin SEM mikrografi

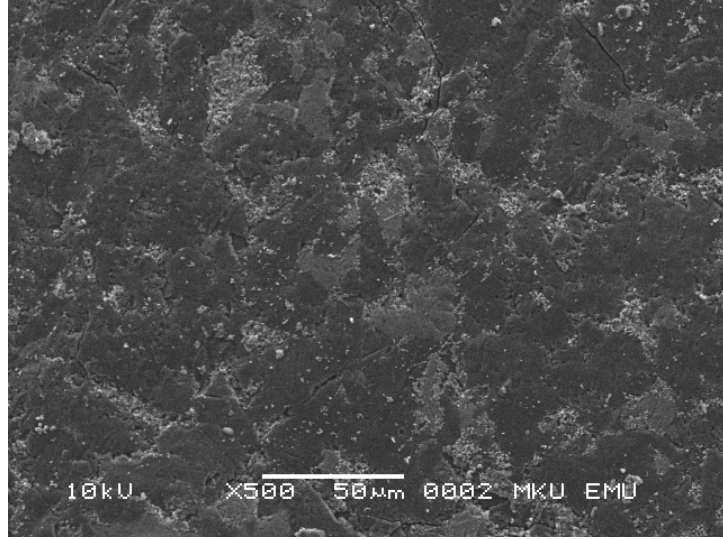
Poliüretanın (PU) yüzeyi oldukça düzgün ve gözeneksizdir.



Şekil 4.16. KD-PANI'nin SEM mikrografi

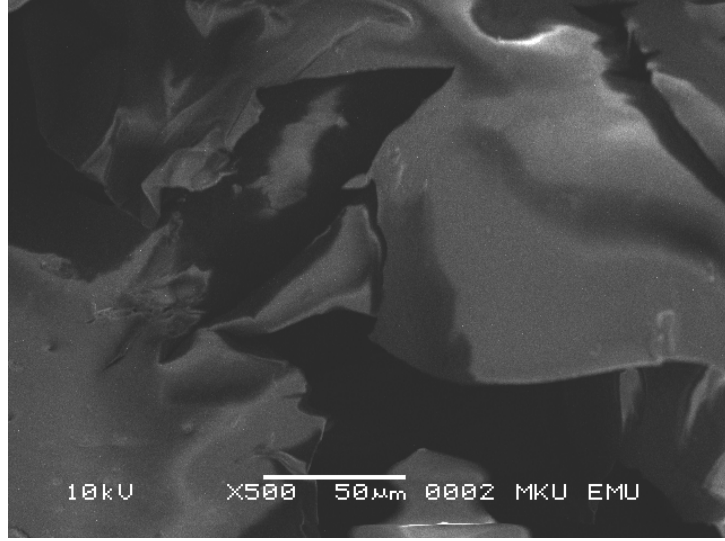


Şekil 4.17. D-PANI'nin SEM mikrografı

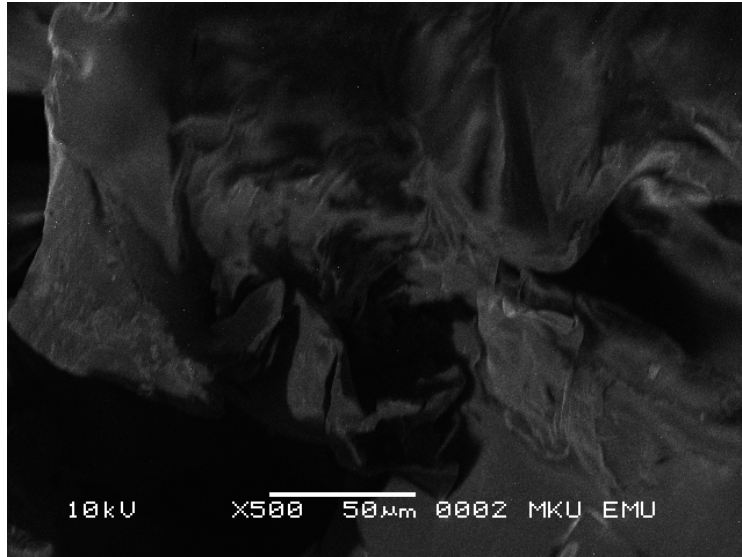


Şekil 4.18. DA-PANI'nin SEM mikrografı

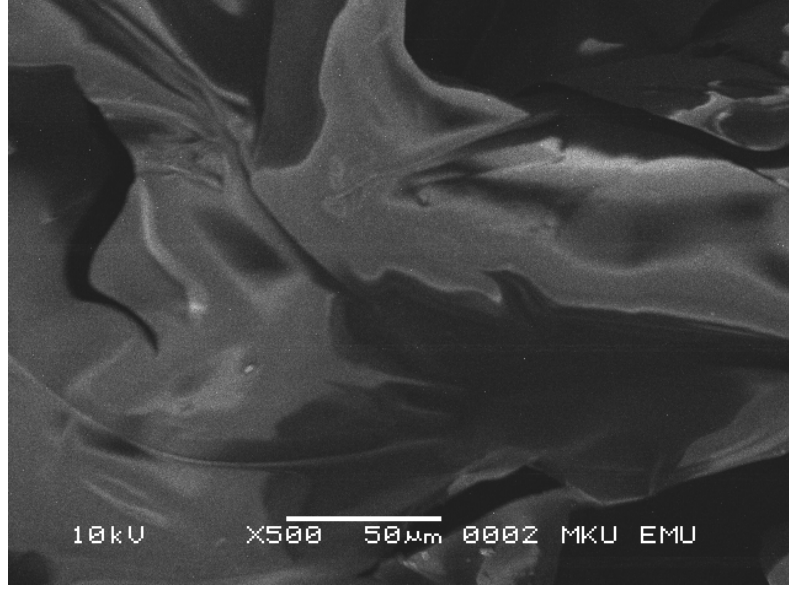
PANI örneklerinin yüzey mikrograflarının ortak özelliği dağılmış beyaz irili ufaklı taneciklerin görülmesidir. KD-PANI örneğinde birbirine yakın yer almış parçalar yanında iri beyaz tanecikler ve küçük çatlaklar yer almıştır. Örnek doping edildiğinde küçük tanecikler azalmış ve çapları düşmüştür. DA-PANI örneği ise daha homojen bir yüzey morfolojisi göstermiştir.



Şekil 4.19. KD-PANI/PU blendinin SEM mikrografı



Şekil 4.20. D-PANI/PU blendinin SEM mikrografı



Şekil 4.21. DA-PANI/PU blendinin SEM mikrografı

PANI/PU blendlerinin SEM mikrograflarında morfolojik yapıların benzer karakteristik özellikler gösterdiği ve tek bir maddeymiş gibi homojen (krema gibi) bir morfolojik yapı sergilediği görülmektedir. Bu mikrograflar incelendiğinde sık istiflenmiş polimer segmentlerinin yer aldığı anlaşılmaktadır. PU'nın yüzey morfolojisi blendlerinkine benzemekte ancak blendlerin morfolojisinde DMSO'in kaynaştırma özelliği gözlenmektedir.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. DSC analizi sonuçlarından PU'nun camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 247,2 °C ve kristal erime sıcaklığı (T_e) 335,5 °C olduğu gözlemlendi. PU'nun kristal yapıda olduğu anlaşıldı. PANI/PU polimer alaşımları incelendiğinde KD-PANI/PU blendinin T_g değeri 257 °C iken blend yapısına DA-PANI girdiğinde 262 °C'ye yükselmiştir.
2. TGA analizi sonuçlarından PU ve PANI/PU polimer alaşımlarının iki aşamada bozunduğu anlaşılmıştır. İlk bozunmanın polimerlerdeki çözücülerden olduğu ve bu nedenle polimer kararlılığını ikinci bozunma sıcaklıkları göz önüne alınarak incelendiğinde PANI / PU'nin; PU ve PANI homopolimerlerinden daha yüksek sıcaklıkta bozunduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca en iyi kararlılığa ve en düşük bozunmaya sahip polimerin D-PANI/PU polimer alaşımının olduğu görülmüştür. Bu durum PANI/PU polimer alaşımının PANI ve PU polimerlerine göre daha iyi bir termal kararlılık gösterdiği sonucunu verir.
3. SEM mikrograflarından polimer alaşımların yüzey özelliklerinin birbirine benzediği görülmüştür. PANI'nin dopingleme özelliği SEM mikrograflarından karşılaştırıldığında KD-PANI ve D-PANI'nin yüzey özelliklerinin pürüzlü olduğu, görülen beyaz taneciklerin ise polimerin sentezi sırasında eklenen amonyum persülfat tuzlarının eklenmesinden oluşan sülfat iyonlarının sentez esnasında asidik ortamda polimere katılmasından olduğu düşünülmüştür. PANI sentezlendikten sonra tuz kalıntıları ve oligomerlerin uzaklaştırılması için yıkanmasına rağmen yine de yapıda kalmıştır. DA-PANI'nin yapısında ise pürüzlülük ve beyaz toz zerrecikler azalmıştır. DA-PANI örneğinde beyaz taneciklerin azalması sülfat iyonlarının asidik ortamda oluşan protonlarla birleşmesinden olduğunu ve DA-PANI sentezinde ortama baz eklendiği için bu yapıların ortamdaki uzaklaşmasını göstermektedir. PANI/PU blendinin yüzey morfolojisi PANI ve PU'ninkilere benzemediği, alaşım hazırlama sırasında eklenen çözücünün (DMSO)'ün polimerin yüzey yapısını değiştirdiği ve PANI ile PU arasında uyumluluk ve kaynaşmayı sağladığı gözlemlenmiştir.
4. Isı yalıtım malzemesi olarak kullanılan PU'nun ısı iletim katsayısı PANI ve polimer alaşımlarından daha yüksek olduğu, elde edilen blend polimerlerde en

iyi yalıtımı sağlayacak blend polimerin DA-PANI/PU olduğu görülmektedir. Isı iletim katsayısının **PU> PANI> D-PANI/PU> KD-PANI/PU> DA-PANI/PU** şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

5. Elde edilen FTIR spektrumları incelendiğinde $3418-3426\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandın N-H gerilmesine ait olduğu, 1730 cm^{-1} pikinin C=O gerilmesine $2264 - 2275\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandın NCO (izosiyanat) gerilmesine ait olduğu ve bu bantların PU, KD-PANI/PU, D-PANI/PU ve DA-PANI/PU FTIR spektrumlarında görülmektedir. $2922 - 2935\text{ cm}^{-1}$ arasında tüm FTIR spektrumlarında ortak görülen C-H gerilmesine ait olduğu, $2264 - 2275\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bant ile $704 - 821\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandın aromatik halkadan kaynaklanan konjüge C=C gerilme bandına ait olduğunu göstermektedir. PANI spektrumlarında bulunan $1025 - 1117\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandın KD-PANI/PU, D-PANI/PU ve DA-PANI/PU polimer alaşımlarında görüldüğü fakat PU spektrumunda bulunmadığı ve FTIR spektrumlarından elde edilen KD-PANI/PU, D-PANI/PU ve DA-PANI/PU örneklerinin kopolimer değil polimer alaşımı olduğu görülmektedir.
6. Elde edilen blendlerin gerek PU'nun özellikleri gerekse PANI'nin özellikleri göz önüne alındığında iki polimer grubundan da daha iyi özelliklere sahip olduğu yapılan analizler sonucunda görülmüştür. PANI yapılan ısı iletimi deneyinde ısı iletim katsayısının PU'dan düşük olduğu görülmüştür. Bu durumda PANI'nin yalıtım malzemesi olarak PU'dan daha geniş bir kullanım alanı bulması beklenmesi gerekirdi. Fakat PANI'nin mukavemet özellikleri düşük olduğundan böyle bir kullanım alanı bulamamıştır. Elde edilen blendlerde PANI'nin bu özelliği iyileştirilmiş ve hem PANI'den hem de PU'dan daha düşük ısı iletim katsayısına sahip PANI/PU blend polimerler elde edilmiştir.
7. Elde edilen blend polimerlerin mekanik özellikleri PU ve PANI'den daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun deneysel yöntemlerle incelenmesi önerilir.

KAYNAKLAR

- Akoyalı, G.,1984, **Temel ve Uygulamalı Polimer**. A.Ü. F.F. Basımevi. Ankara.. 442s.
- Abbati, G., Carone, E., D'llario,L. Martinelli A.,2005, “**PU/PANI conducting graft copolimer with improved mechanical properties**” 2517:2521,
- Armes, S.P., Aldissi, M., 1989 “**J. Chem Soc. Chem. Commun**” 88.
- Armes, S.P., and Miller, J.F., 1988 “**Synthetic Metals**”, 22,385.
- Baysal, B., 1981. **Polimer Kimyası (Polimerizasyon Reaksiyonları)**, Vol: 1. Çağlayan Yayınevi. Ankara. 365 s.
- Bayer,O. 1942, **Ger. Pat.** 728:981
- Bayer, A.G. 1979, **Bayer Polyurethane Handbook**, pages: 280
- Babayiğit, N., 2000 “**Poliüretan membranlarda benzoil peroksit başlatıcısı kullanarak akrilik asit, krotonik asit, akrilamid ve itakonik asit aşılınması**” Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi,
- Balcı, E.K., 2001 “**Elektrokimyasal yöntemle Poliüretan – Politiyofen iletken kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu**” Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi,
- Balkan, S.P., 2004 “**Poliüretanlar için alev geciktirici kimyasal sistemlerin geliştirilmesi**” Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi,
- Barım, G., 2004 “**Poli(met)akrilat içerikli bazı polimer – polimer karışımlarının incelenmesi**” Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi,

- Chen, Z., NG, S., LI, S.F.Y., Zhong, L., Xu, L., Chan, H.S.O., 1997. **The Fabrication and Evaluation of a Vapour Sensor Based on Quartz Crystals Microbalance Coated with Poly(o-anisidine)** Langmuir-Blodgett Layers. Synth. Met., 87 (3): 201-204.
- Çolak, N., 1984. **Pruitt-Baggett Katalizörü ile Propilen Oksitin Stereospesifik Polimerleşmesi.** D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Anabilim Dalı. Doktora Tezi. Diyarbakır. 128s.
- Erdem, E. 1999 “**Dikarboksilik asit Dop edilmiş polianilin sentezi ve karakterizasyonu**” Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi,.
- Erdik, E., 1998 “**Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler**”, Gazi Kitapevi 2. baskı,
- Erol, S. 1988 “**Esnek poliüretan sünger üretim teknolojisi ve üretim sisteminde sıcaklık dağılımının modellenmesi**” Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi,
- Ekin, N., 2002 “**Polistiren ve Poli(stiren-ko-izopren-ko-stiren)’in uyuşabilirliğinin ters gaz kromatografi yöntemi ile incelenmesi ve etkilerinin parametrelerinin belirlenmesi**” Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi.
- Flory P.J., 1953. **Principles of Polymer Chemistry, Chapter II** Cornell Univesity Press. Ithaca and London. New York. 672s.
- Gennies, E.M. Boyle, A., Lapkowski, M. and Tsiantavis, C., 1990 “**Polyaniline; a historical survey. Syntetic metals**”, 36; 139-182/.
- Gündüz, T. 2005 “**İnstrümental Analiz**” 9. Baskı, Gazi Kitapevi, s-750 – 785,
- Hand, R.L. Nelson, R.F., 1974 “**J.American Chem Soc.**” 96,850.
- <http://www.purtek.com.tr/flas-haberler/flas-haberler/poliuretanin-tarihcesi.html>

- Issam, A.M. 2007 “**Synthesis of novel Y-type polyurethane containing azomethine moiety, as non-linear optical chromophore and their properties**” European Polymer Journal Volume 43, Issue 1, January, Pages 214-219.
- Kanda, D.H.F. 2005, Malmonge J.A., Alaves,W.F., Malmonge L.F., “**Electrical behavior of PU/POMA Blends**”
- Macdiarmid, A.G., Chiang, J.C., Halpern,M., Huang, W.S., Mu,S.L, Somasiri, M.L.D., Wu,W. And Yaniger,S.I. 1985 “**Polyaniline; interconversion of metallic and insulating forms**” Mol. Cryst.Liq. Cryst. 121;173-180 ,
- Macdiarmid, A.G., Yang, L.S., Huang, W.S. and Humbery, 1987. “**Polyaniline: elctryhemistry and application on rechargeable batteries sentetic metals**”
- Macdiarmid, A.G., Epstein, A.J., 1989. **Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers. Faraday Discuss.**, (88): 317-332
- Mutlu, M., 1988 “ **Poliüretan biyomateryallerinin yüzey özelliklerinin plazma polimerizasyonu ile modifiye edilmesi ve Kan – biyo materyal etkileşmesinin uyarı – cevap tekniği ile izlenmesi ve moment tekniği ile analizi**” Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi,
- Mohilner, D.M. Adams, R.N. and Argensinger, W.J. 1962 “**Invertigation of the kinetic and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueouse sulfuric acid solution at a platinumium elektrode**” J.Am. Chem. Soc.
- Noifi, R. Nozik, A.J., White, J., Warren, L.F., 1982. “**J. Elektrochem**”, Soc. 129,2261.
- Özdemir, C., 1998 “**Poli(o-Anisidin)’in Kimyasal sentezi, çözünürlüğü ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi**” Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

- Pekmez, N., 1992 “**İletken Polianilin filminin susuz ortamda elektrokimyasal olarak eldesi, elektrokimyasal ve spektrokobik yöntemlerle incelenmesi**” Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi
- Pulat, M. 1990 “**Poliüretan Membranlarının fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve biyolojik uyuşabilirliklerinin incelenmesi**” Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi,
- Rodrigues, P. C., Lisboa-Filho, P. N., Mangrich, A.S., Akcelrud, L., 2005 “**Polyaniline/polyurethane Networks. II. A spectroscopic study**”,.
- Saçak, M., 2002 “**Polimer Kimyası Kitabı**” Gazi Yayınları, Ankara,
- Skoog, A.D., Holler, J.F., Nieman, A., 1992 “**Principles of instrumental analysis**” Fifty edition,
- Sevinç, V., Atabek, E., 2005 “**PVC/PMMA blendlerinin karışabilirliğinin viskozimetrik ve spektroskopik yöntemler ile incelenmesi**” SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 9. cilt 1. sayı,
- Syed, A.A., Dinesan, M.K., 1991, **Talanta**, 38,(8), 815.
- Toma, Ç., 2007 “**Sandviç Kompozit T Bağlantılarında Gerilme Analizi**” Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü Bitirme Projesi,.
- Turan, C. 2003 “**Poliüretan Tereftalat atıklarının geri kazanılarak rigid poliüretan uygulamasında kullanılabilecek poliöl üretimi**” Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi,
- Ultracki, L.A. 1990 “**Polymer Blends Handbook**” kluwer academic Publisher, volume1, volume 2;

Watanabe, A., Mori, K., Iwasaki, Y., Murakami, S. and Nakamura, Y. 1989
“**polyanilines Preperad by Electrochemical polymerization;
moleculer Weight of polyaniline films**”. J.Polymer Science, Part A.
Polymer Chem., 27; 4431 – 4437,.

Yüncü, H., Kakaç, S. 1999 “**Temel Isı Transferi**” Bilim Yayıncılık, Ankara,

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında büyük bir titizlik, sabır ve özveriyle bana destek olan, tecrübeleriyle bana yol gösteren ve iyi bir bilimsel çalışma ortamı sağlayan danışman hocam Sayın **Prof.Dr. Nureddin ÇOLAK**'a, çalışmalarım sırasında değerli görüş, katkı, bilgi ve değerli zamanını esirgemeyen değerli hocam Sayın **Yrd. Doç. Dr. Cemile ÖZDEMİR**'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Isı iletkenlik ölçümlerinde yardımını esirgemeyen İTÜ Makine Mühendisliği Öğretim Üyelerinden Sayın **Yrd. Doç Dr. Erhan BÖKE**' ye teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen sayın **Hazal ALTUNTAŞ**'a çalışmalarımda yardımcı olan sayın **Yüksek Kimyager Nazlı DALYAN**'a ve desteğini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez yazım aşamasında yardımlarını esirgemeyen değerli kuzenim **Gökhan BAHÇECİ**'ye teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında bana destek olan aileme, Tez çalışmalarım sırasında manevi desteğini esirgemeyen nişanlım **Filiz ZUBAROĞLU**'na sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Okul hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli insan **Arif KARAOĞLAN**'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Antakya'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimini Antakya'nın Harbiye Beldesinde tamamladım. 2000 yılında girdiğim Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümünde 2001–2002 eğitim öğretim yılında Kimya Bölümü Öğrenci temsilciliği, 2002 – 2003, 2003 – 2004 eğitim öğretim yıllarında ise Fen Edebiyat Fakültesi Öğrenci Temsilciliği yaptım, aynı zamanda Antakya Belediyesi Yerel Gündem21 gençlik konseyi başkan yardımcılığı görevini yaptım. 2004 yılında Kimya lisans eğitimini tamamladım. 2005 yılında Karaoğlan Treyler San. Tic. Ltd. Şti.'de Üretim Müdürlüğü görevine getirildim, aynı yıl içerisinde Karaoğlan Treyler Spor Kulübü Başkan Yardımcılığı görevine de başladım. 2005 yılının güz döneminde Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Öğrenimine başladım ve halen kimyanın sonsuz kumsalında dolaşmakla beraber kumsalın her alanını öğrenme çabasındayım...