

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI MONTMORİLLONİT TİPİ
KİLLER KULLANILARAK POLİANİLİN NANOKOMPOZİT
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sakine KAPLANER

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI MONTMORİLLONİT TİPİ
KİLLER KULLANILARAK POLİANİLİN NANOKOMPOZİT
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sakine KAPLANER
(506071035)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 06 Mayıs 2010
Tezin Savunulduğu Tarih: 09 Haziran 2010**

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ramazan KIZIL (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. A. Tunçer ERCİYES (İTÜ)

Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ (İTÜ)

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca benden ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Ramazan Kızıl'a, her türlü destek ve anlayışıyla bana rehberlik yapan sevgili yöneticim sayın Hilkat Erkalfa'ya ve TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Yönetimi'ne içtenlikle teşekkür ederim.

Başta Engin Açıkalın ve Kerim Çoban olmak üzere tez çalışmalarım sırasında tecrübelerini benimle paylaşan değerli çalışma arkadaşlarıma; analiz ve ölçümlerde emeği geçen TÜBİTAK MAM personeline de ayrı ayrı teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak hayatımın her döneminde ihtiyacım olan maddi manevi her türlü desteği ve yardımı bana cömertçe sundukları için sevgili ailem ile özellikle çalışmalarımın son aşamalarında kendisinden çaldığım zamanı anlayışla karşılayan sevgili eşim Ahmet Kaplaner'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2010

Sakine (Karagöz) Kaplaner
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	5
2.1 İletken Polimerler.....	8
2.2 İletkenlik Ölçümü.....	16
3. POLİANİLİN İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR	19
3.1 Polianilin Sentezi	20
3.2 Polianilin Montmorillonit Nanokompozitleri	30
3.3 Kil-polianilin nanokompozit sentez mekanizması.....	39
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
4.1 Kullanılan Malzemeler.....	43
4.2 Numune Hazırlama	43
4.2.1 Polianilin hazırlama	44
4.2.2 Kil polianilin nanokompozit hazırlama.....	44
4.3 Hazırlanan Numuneler	47
4.4 Karakterizasyon Yöntemleri	47

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	51
5.1 FTIR Analizi	51
5.2 XRD Analizi.....	52
5.3 SEM Görüntüleri	59
5.4 UV/Görünür Bölge Spektrum Analizi.....	61
5.5 İletkenlik Ölçümü.....	63
5.6 Termogravimetrik Analizler (DT/TGA)	64
KAYNAKÇA	73
EKLER	79
ÖZGEÇMİŞ	95

KISALTMALAR

2M2HT	: Dimetil, Dehidrojene Kuyruklu Kuarterner Amonyum
AC	: Alternatif Akım
APS	: Amonyumperoksodisülfat ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)
C20A	: Cloisite® 20A
CB	: İletkenlik Bandı
CNa+	: Cloisite® Na+
DBSA	: Dodesilbensensülfonik asit
DC	: Direct Current, Doğru Akım
DDQ	: Diklorodisiyanobenzokinon
DSC	: Differential Scanning Calorimetry, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EB	: Emeraldin Baz
EE	: Enerji Enstitüsü
EMI	: Electromagnetic Interference; Elektromanyetik Parazit
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
ES	: Emeraldine Salt, Emeraldin Tuzu
Et	: Etil
FTIR	: Fourier Transform Infra Red
HDPE	: Yüksek Yoğunluklu Lineer Polietilen
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbitals, Bağ Bandının En Üst Enerji Düzeyi
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
LB	: Leucoemeraldine Baz
LDPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
LED	: Light-Emitting-Diodes
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbitals, İletkenlik Bandının En Alt Enerji Düzeyi
MAM	: Marmara Araştırma Merkezi
ME	: Malzeme Enstitüsü
MMT	: Montmorillonit
NaMMT	: Sodyum Montmorillonit

NMP	: 1-Methyl-2-pyrrolidone
OMMT	: Organik Modifiyeli Montmorillonit
PADPA	: Para- (p-aminodifenilamin)
PAni	: Polianilin
PB	: Pernigraniline Baz
PET	: Poli(etilen tereftalat)
Pr	: Propil
PSS	: Polistirensülfonat
PVC	: Poli(vinil klorür)
SEM	: Scanning Electron Microscope, Taramalı Elektron Mikroskobu
SEP	: Standart Elektrod Potansiyeli
TEM	: Transmission Electronic Spectroscopy, Transmisyon Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
UV	: Ultraviyole (mor ötesi)
VB	: Valens (değerlik) bandı
XRD	: X-Ray Diffraction

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Ticari polimerlerin kronolojik gelişimi [8].	7
Çizelge 4.1: Hazırlanan Numuneler.	47
Çizelge 5.1: Kullanılan MMT'lerin 2θ ve d aralıkları.	55
Çizelge 5.2: PAni/Na ⁺ -MMT nanokompozitleri 2θ ve d aralıkları.	56
Çizelge 5.3: PAni/ Viscobent SB3 nanokompozitleri 2θ ve d aralıkları.	58
Çizelge 5.4: PAni/ Cloisite® 20A nanokompozitleri 2θ ve d aralıkları.	59
Çizelge 5.5: PAni/ MMT Nanokompozitleri UV/Görünür Bölge Spektrumları.	63
Çizelge 5.6: Kullanılan Killer İçin DTA Kütle Kaybı Sonuçları Tablosu.	66
Çizelge 5.7: Hazırlanan Örnekler İçin DTA Kütle Kaybı Sonuçları Tablosu.	69
Çizelge 5.8: Hazırlanan örneklerin kütlece % MMT miktarları	71
Çizelge A. 1: Hazırlanan örneklerin FTIR spektrumlarından elde edilen sonuçlar,[4,5,62,64,83,87].	84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Bazı yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerin iletkenlik değerleri ve iletken polimerlerde doplama işleminin etkisi [22]	11
Şekil 2.2: Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulunduğu enerji düzeyi [17].	11
Şekil 2.3: Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı [17].	13
Şekil 2.4: Nötr ve doplanmış polimerler için yüklü parçacıklar, BP: Bipolaron, P: Polaron.	14
Şekil 2.5: Emeraldin bazın protonik asit ile doplanması [25].	15
Şekil 2.6: Trans-poliasetilende p-tipi doplama [20].	16
Şekil 2.7: İletkenlik ölçüm tekniği – 2 problu ölçüm sistemi [26].	17
Şekil 2.8: İletkenlik ölçüm tekniği – 4 problu ölçüm sistemi [23].	18
Şekil 3.1: Anilin (Fenilamin, Aminobenzen, Benzenamin).	20
Şekil 3.2: Karakteristik polianilin tiplerinin şematik gösterimi [33].	21
Şekil 3.3: Leucomeraldine bazın oksidatif doplanması (p-doping) ve Emeraldin bazın protonik asitle doplanması (n-doping) ile iletken emeraldin tuzu oluşumu [35].	22
Şekil 3.4: Monomer oksidasyonu ile anilin radikali oluşumu.	24
Şekil 3.5: Radikal birleşmesi ve rearomatizasyon.	24
Şekil 3.6: Zincir büyümesi	25
Şekil 3.7: Emeraldin tuzu	25
Şekil 3.8: Karakteristik polianilin renkleri [37].	25
Şekil 3.9: Emeraldin hidroklorür	26
Şekil 3.10: Nanodolguların parçacık boyutları [6].	31
Şekil 3.11: Montmorillonit yapısı [53].	32

Şekil 3.12: Kil-Polimer kompozit yapı çeşitleri [50].	33
Şekil 3.13: (a) Polianilin kil nanokompozitinin in-situ (yerinde) polimerleşmesinin ve (b) PANi-MMT nanokompozit yapısının şematik gösterimi [68].	41
Şekil 4.1: Deney düzeneği.	44
Şekil 4.2: Cloisite® 20A Modifiye edicisi [48].	45
Şekil 4.3: Perkin Elmer FT-IR System Spectrum PX, BX with ATR Unit	48
Şekil 4.4: SHIMADZU XRD-6000 X-Işını Difraktometre Cihazı.	48
Şekil 4.5: SEM JEOL 6335F Taramalı Elektron Mikroskobu.	49
Şekil 4.6: Perkin Elmer Precisely Lambda 750S UV/VIS Spectrometer.	49
Şekil 4.7: Ölçüm Sistemine ait Prob Başlığı ve Sourcemeter Ünitesi.	50
Şekil 4.8: SII Nanotechnology EXSTAR6000 TG/DTA6300 Thermogravimetry / Differential Thermal Analyzer	50
Şekil 5.1: X-Işınlarının kristal düzlemler tarafından kırılması [76].	53
Şekil 5.2: Polianilin XRD spektrumu literatür karşılaştırması [45].	54
Şekil 5.3: Kullanılan MMT killerin XRD spektrumları.	54
Şekil 5.4: PANi/Na ⁺ -MMT Nanokompozitleri XRD Spektrumları.	56
Şekil 5.5: PANi/Viscibent SB3 nanokompozitleri XRD spektrumları.	57
Şekil 5.6: PANi/ Cloisite® 20A nanokompozitleri XRD spektrumları.	58
Şekil 5.7: σ , π ve n orbitallerinin bağıl enerji seviyeleri ve ilgili antibağ orbitalleri [74].	61
Şekil 5.8: Polianiline ait UV/Görünür bölge spektrum	63
Şekil 5.9: Kullanılan Montmorillonitlere ait DTA eğrisi.	65
Şekil 5.10: Hazırlanan Nanokompozitlere ait DTA eğrisi.	68
Şekil A. 1: Anilin için FTIR spektrumu.	80
Şekil A. 2: Anilin - Polianilin için FTIR spektrumu.	80
Şekil A. 3: Polianilin – Ticari Polianilin için FTIR spektrumu.	81
Şekil A.4: Cloisite® Na ⁺ için FTIR spektrumu.	81

Şekil A. 5: Viscobent SB3 ve Cloisite® 20A için FTIR spektrumu.....	82
Şekil A. 6: PANi-SB3 nanokompozitleri için FTIR spektrumu.....	82
Şekil A. 7: PANi-C20A nanokompozitleri için FTIR spektrumu.....	83
Şekil A. 8: PANi-CNa+ nanokompozitleri için FTIR spektrumu.....	83
Şekil A. 9: Numunelere ait SEM fotoğrafları.....	89
Şekil A. 10: NMP’de çözülmüş numunelerin UV/VIS spektrumları; (a) Viscobent SB3 – Pani nanokompozitleri, (b) Cloisite® Na+- PANi nanokompozitleri, (c) Cloisite® 20A – PANi nanokompozitleri.....	91
Şekil A. 11: Viscobent SB3’ün PANi-MMT elektrik iletkenliği üzerine etkisi.....	92
Şekil A. 12: Cloisite® 20A’nın PANi-MMT elektrik iletkenliği üzerine etkisi.....	92
Şekil A. 13: Cloisite® Na+’nın PANi-MMT elektrik iletkenliği üzerine etkisi.....	93

FARKLI MONTMORİLLONİT TİPİ KİLLER KULLANILARAK POLİANİLİN NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada, kimyasal oksidatif polimerleşme yöntemi kullanılarak polianilin sentezlenmiş ve yine aynı yöntem ile nano-kil (Montmorillonit, MMT) dolgu maddesi kullanarak, yerinde (in-situ) polimerleşme ile Polianilin-Kil nanokompozitleri hazırlanmıştır.

Hazırlanan nanokompozitlerin spektral, ısı, elektriksel ve biçimsel özellikleri incelenmiştir.

FTIR sonuçları sentezlenen ürünün polianilinin iletken formu olan emeraldin olduğunu göstermiştir. Kil kullanılarak oluşturulan yapının literatürle uyumlu olarak, PANi-MMT karışımı değil, PANi MMT nanokompoziti olduğu belirlenmiştir.

XRD bulgularına göre; Cloisite® 20A ve Viscobent SB3 karşılaştırıldığında, teorik olarak %3, 5 ve 10 oranlarında Cloisite® 20A içeren numuneler için tabakalar arası açıklık çok az da olsa daha fazladır. Bu da kil polimer etkileşiminin daha fazla olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Cloisite® Na⁺'nın hidrofilik yapısı nedeni ile polimerin organik yapısı arasındaki etkileşimin az olması sonucunda Cloisite® Na⁺ için tabakalar arası açıklık oldukça az artmıştır. %1 Viscobent SB3 içeren örnekte ise kil piki kaybolmuştur. Bu da bu yapının karışık yapı olarak da isimlendirilen dağılmış-yapraklanmış (intercalated-exfoliated; I-E) yapı olduğunu göstermektedir.

SEM görüntüleri incelendiğinde, organik grupla modifiye edilen nanokillerle hazırlanan nanokompozitlerin, saf nano-kil olan Na-MMT ile hazırlanan nanokompozitlere göre polianilinle daha iyi etkileşmiş olduğu görülmektedir. Sonuçlar XRD ve TGA sonuçları ile de desteklenmektedir.

Polianilin ve polianilin kil nanokompozitlerine ait UV/Görünür bölge spektrumları incelendiğinde, kil içeren kompozitler için çok belirgin olmasa da, benzenoid yapısından quinoid halkaya elektron geçişinden kaynaklanan pikte maviye kayma görülmüştür. Bu kayma, kompozit malzemelerde bulunan PANi konjüge zincirinin azalmasından dolayı meydana gelmektedir. Ayrıca, ilave edilen kil miktarına bağlı olarak, π - π^* geçişinden kaynaklanan pikte görülen yayvanlaşma (şiddetinde azalma), “son grup etkisi” nedeniyle, π - π^* geçiş birimi miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır.

Sentezlenen saf Polianilinin iletkenliği, doplanmamış halde iken $1,4 \times 10^{-2}$ S/cm olarak bulunmuştur. Elektriksel iletkenliğin kil ilavesi ile azaldığı görülmektedir. Organik olarak modifiye edilmiş killer ile modifiye edilmemiş, saf Na-MMT içeren PANi-MMT nanokompozitlerinin elektrik iletkenliği karşılaştırıldığında organik modifiyeli kil içeren PANi-MMT’lerin az da olsa daha yüksek iletkenlik verdiği görülmektedir.

DTA eğrileri incelendiğinde, kullanılan kil miktarı arttıkça, numunelerin ısı dayanımlarının da arttığı görülmüştür. Nanokompozitlerin ısı bozunması üç aşamada tamamlanmıştır. Sonuçlardan MMT nanotabakaların, ısı bozunmaya karşı bir

bariyer görevi görmesi nedeniyle, polimer matrisinin ısıl dayanımını artırdığı görülmektedir. Ayrıca ilave edilen kil miktarı ile polimerleşme verimi düşmüştür. TGA sonrası kalan MMT miktarları göz önüne alınarak içerdiği gerçek % MMT miktarları hesaplanmıştır. Organik modifiye edici içermeyen Cloisite® Na⁺'nın polimer ile iyi etkileşmediği söylenebilir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYANILINE NANOCOMPOSITES BY USING DIFFERENT TYPES OF MONTMORILLONITE CLAY

SUMMARY

In present study polyaniline (PAni) was synthesized by using chemical oxidative polymerization, and then, polyaniline-nanoclay nanocomposites were prepared by using in-situ polymerization method in the presence of montmorillonite, MMT nanoclay that acted as a filling material. The spectral, thermal, electrical and morphological properties of the nanocomposites were investigated.

FTIR results showed that the synthesized product was the emeraldine, conductive form of polyaniline. The structures containing clay were found out to be PAni-MMT nanocomposites instead of PAni-MMT blends.

XRD results showed that, when Cloisite® 20A and Viscobent SB3 were compared, the nanocomposites which contained theoretically 3%, 5% and 10% Cloisite® 20A d spacing was larger than those of Viscobent SB3. This meant that the interaction between the clay-polymer was stronger. For Cloisite® Na⁺, increase in d spacing was very low due to the hydrophilic structure of the aforementioned clay. The clay peak was disappeared for the samples containing 1% Viscobent SB3. That result showed that the structure of the nanocomposite was intercalated-exfoliated; I-E.

SEM views showed that the interaction between the polymer and clay was stronger in the nanocomposites which were prepared by using modified clay when compared with that of unmodified clay. These results supported by the XRD and TGA results.

When the UV/Vis spectra of the polyaniline and the polyaniline-clay nanocomposites were investigated, it was seen a blue shift (very slightly) due to the electron transfer from benzenoid structure to the quinoid ring for the nanocomposites. This result showed that conjugated structure found in the PAni chain decreased in presence of the clay. Also with the increasing clay content, the peak which came from the π - π^* transfer became wider (decrease in the amplitude) due to the end group effects.

The conductivity of the undoped polyaniline was found to be 1.4×10^{-2} S/cm. The electrical conductivity decreased with the increasing amount of clay in the nanocomposites. Nanocomposites which were prepared by using modified clay showed slightly higher conductivity than those prepared by using unmodified clay.

When DTA curves were examined, it was seen that the thermal stability of the samples increased with the increasing clay contents. The degradation of nanocomposites was completed in three stages. The results showed that MMT nanosheets were able to improve the thermal stability of the polymer matrix since they behaved as a barrier against thermal degradation. However, increasing clay content decreased the polymerization yield. MMT content percentage of the nanocomposites was calculated from the DTA results. According to these results, it was found that interaction between the Cloisite® Na⁺ which was not modified with any organic groups and polyaniline was not good enough.

1. GİRİŞ

Polianilin (PAni), yüksek iletkenlik değeri, kolay işlenebilirlik ve çevre koşullarına dayanım gibi özellikleri nedeniyle önemli iletken polimerlerden biridir. Ayrıca diğer iletken polimerler arasında kolay doplanma ve dedoplanma prosesleri ile iletken ve yalıtkan haller arasında geçiş yapabilmesi açısından da oldukça dikkat çekici bir polimerdir [1,2]. PAni'nin bu özellikleri batarya elektrodları, elektrokromik cihazlar, enerji depolama cihazları, fotoelektrik hücreler, ayırma membranları, sensörler, korozyona karşı koruyucu boya, gibi birçok alanda uygulama bulmasını sağlar [3,4].

Tüm bu olumlu özelliklerine karşın, saf PAni'nin sahip olduğu kırılgenlik, çözünmezlik, ergitilemezlik, işlenemezlik gibi olumsuz özelliklerini geliştirmek için organik-organik ve inorganik-organik iletken polimer kompozitler hazırlanabilmektedir [5].

Kompozit malzemeler iki ya da daha fazla basit malzemenin birleşmesi ile oluşan katı fazda malzemelerdir. Nanokompozit ise en az bir boyutu nano-seviyede (1-100 nm) olan parçacıkların (nanofiller, nano-dolgu) dağılmış faz olarak kullanıldığında oluşan kompozit yapıdır [6,7]. Nanokompozitlerin, geleneksel kompozitlerle ya da saf polimerin kendisiyle kıyaslandığında daha iyi mekanik, ısı, optik ve elektrokimyasal özellik gösterdiği bilinmektedir [7].

Son yıllarda polimerik kompozit ve nanokompozit alanında küçük parçacık boyutuna ve geniş yüzey alanına sahip montmorillonit (MMT) minerallerinin önemi oldukça artmıştır. Polimer içerisinde çok düşük oranlarda da dağıtılsa polimerin mekanik özelliğini kendisinden beklenmeyen derecede artırdığı yapılan çalışmalarda görülmüştür. Polimetilmetakrilat, bütadien akrilonitril, epoksi, polioksietilen metakrilat, Nylon ve polianilin gibi çok geniş bir polimer çeşidi içerisinde uygulama alanı bulmuştur [3].

Bu çalışmanın amacı polimer ve kil malzemelerini bir arada barındıran termal özellikleri gelişmiş, hibrid yeni bir nanokompozit hazırlamaktır. Nanokompozit hazırlamak için öncelikle dağıtma ortamını oluşturacak olan polimer, PAni, kimyasal

oksidatif polimerleşme yöntemi kullanılarak sentezlenecektir.

Polianilin-Kil nanokompozitleri, yerinde (in-situ) polimerleşme tekniği ile sentezlenecektir. Nanokompozitler, kullanılan kil sınıfına göre kompozit özelliklerinin nasıl değiştiğini incelemek için “Bentonit” ailesinden olan değişik sınıfta “Montmorillonit” killer ile hazırlanacaktır. Modifiye edilmemiş saf Na-Montmorillonit ve “Organik Modifiyeli” Montmorillonitlerin, nanokompozit özelliklerinde (elektriksel, termal ve fiziksel) farklılığa sebep olup olmadığı incelenecektir.

Saf Na-Montmorillonit olarak Southern Clay Inc.’den temin edilen Cloisite® Na+ kullanılacak ve modifiye edilmiş killerden farklı davranıp davranmadığı incelenecektir. Edirne/Enez bölgesinden elde edilen ve Viscobent SB3 organik modifiyeli kil ve bunun yanında yine organik modifiyeli Cloisite® 20A kil kullanıldığında elde edilen nanokompozit özellikleri arasında fark olup olmadığı incelenecektir.

Hazırlanan nanokompozitlerin spektral, ısı, elektriksel ve biçimsel özellikleri ayrıntıları ile incelenecektir. FTIR ile nanokompozit kimyasal yapısı ve kil ile polimer matrisinin nasıl ilişkiye girdiği araştırılacaktır. X-ray analizleri ile nanokompozitte kristal ve amorf yapılar tetkik edilecek ve kil ile polimer arasındaki etkileşim ve tabakalaşma durumu belirlenecektir. Hazırlanan nanokompozitler elektron mikroskopu altında SEM analizleri ile incelenerek kil molekülleri ile polimer zinciri arasında etkileşim gösterilecektir. UV spektrofotometre ile iletken polimerin konjuge bağ yapıları serbest halde ve kompozit halinde olmak üzere incelenecektir. İletken polimer-kil nanokompozitinin elektriksel iletkenlik değeri 4 probe ölçüm metodu ile belirlenecektir. Son olarak nanokompozitlerin ısı özellikleri termal gravimetrik yöntemler kullanarak incelenecek ve iletken polimer PANi'nin özellikleri ile kıyaslanacaktır.

Çalışma boyunca 13’ü kitap, 59’u makale, 1’i Doktora Tezi, 2’si patent, 12’si internet sitesi olmak üzere toplam 87 adet kaynaktan faydalanılmıştır.

Tüm bilgi ve bulgular İstanbul Teknik Üniversitesi Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu’nda belirtilen esaslara uygun olarak yazılmıştır.

Yüksek lisans çalışmalarına yol gösterici olması açısından ve yüksek lisans tezinin hazırlanmasında kullanılan kaynaklar “Kaynakça” başlığı altında, tezde kullanıldığı

sırada listelenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Polimerler birçok endüstriyel ürünün temel malzemeleridir. Teknolojinin gelişmesi, sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin artması, hayatımızı kolaylaştırması ve daha ucuz olması nedeniyle günlük hayatta faydalandığımız eşya, malzeme, gıda gibi birçok üründe kullanımı hızla yaygınlaşmaktadır.

Polimer kelimesi, Yunanca “çok” anlamına gelen “poly” ve “parça” anlamına gelen “meros” kelimelerinin birleştirilmesi ile oluşmuştur. Bazı bilim adamları, polimer kelimesi yerine “makromolekül” ya da “büyük molekül” isimlerini de tercih etmektedirler [8].

Polimerler, başlangıçta kimyacıların uzmanlık alanında imiş gibi görülse de, plastiklerle, fiberlerle ve elastomerlerle ilgilenmesi açısından tasarım, üretim ve test etme alanları göz önüne alındığında mühendislikle de yakından ilintili bir konudur [9]. Bu bakımdan ele alındığında, birçok kimyacı ve kimya mühendisinin polimer bilim ve teknolojisi içerisinde yer alması nedeniyle, Carraher, çağımızı “Polimer Çağı” olarak nitelendirmektedir [8].

Polimer bilimi, başta plastikler olmak üzere, doğal ve sentetik fiberler, kauçuk, kaplama, yapıştırıcı, sızdırmazlık sağlayıcı gibi birçok alanda uygulama bulmaktadır [9].

Plastik malzemelerin keşfi ve ilk uygulamaları çok eski zamanlara dek uzansa da gelişmiş ülkelerde yaygın kullanımı İkinci Dünya Savaşı’ndan sonra yaygınlaşmıştır. Tüm dünyada, 1940 yılında 1 milyon ton olan plastik üretimi, 1950’de 2,5 milyon ton, 1960’ta 10 milyon ton olarak açıklanmıştır. 2007 yılına gelindiğinde ise, tüm dünyada 260 milyon ton plastik üretildiği raporlanmıştır. Bu miktarın 65 milyon ton’u sadece Avrupa’da üretilmiş, 4,9 milyon ton’unun üretimi ise Türkiye’de gerçekleştirilmiştir. 2010 yılında bu değerin 300 milyon tonu aşması beklenmektedir [10,11].

İnsanlık tarihinin erken dönemlerinden beri plastik üretilmiş ve kullanılmıştır: Aminoasit ve enerji kaynağı olarak da kullanılan protein hayatımızın temel yapı

taşlarından biridir. İlk insanların, hayvan derisinde bulunan protein yapıyı tabaklayarak ve kaplumbağa kabuklarını ısıtarak ham plastikten sanatsal ürünler de çıkardığı görülmüştür. Ayrıca, bekleterek ve pişirerek et içerisinde bulunan proteini parçalamışlar ve yumurtayı ısıtarak ya da sirke ekleyerek doğal olmayan yumurta albümini elde edebilmişlerdir. Yün ve ipeğin protein yapılı lifleri ile keten ve pamuğun karbonhidratlı liflerini işlemeyi, boyamayı ve dokumayı öğrenmişlerdir. [8].

1828’de Wohler’in inorganik bileşiklerden üre sentezlemesine dek organik kimya alanında küçük gelişmeler yaşanmıştır [8]. Ancak ilk kez polimer kelimesi, İsveçli bilim adamı J. J. Berzelius tarafından 1832’de kullanılmıştır. Benzen’in Etin’in polimeri olduğunu açıklamış, bu açıklama zaman içinde bazı değişikliklere uğramıştır [9,12]. 1850’lerde Kekule’ yapısal formülleri yazabilmek için bir teknik geliştirmesiyle organik kimyayı anlama alanında ufak da olsa bir gelişme olmuştur. Teorisinin temeli şudur: Karbon kararlı bileşiklerinde dört bağ yapar ve diğer karbon atomlarına bağlanarak uzun zincir yapılı ve kararlı bileşikler oluşturabilir. Atom ve bağların birden fazla örgüsü ile temel bileşim oluşturulabileceği için yapısal izomerler oluşturması da mümkündür [12,13].

Charles Goodyear, çocukken tesadüfen kauçuk şişesinin dipinde bir madde görmüş, daha sonra bu tecrübesini hatırlayıp kauçuğun özelliklerini geliştirmek için çalışmaya başlamıştır. 1839’da bir parça kükürt ile karışmış kauçuğu yanlılıkla kızgın soba üzerine düşürmüş, kauçuğun erimeden kömürleştiğini görmüştür. Ancak vulkanizasyon prosesini keşfettiğini farketmesi yıllar almıştır. Günümüzde gelişen kompozit teknolojinin başlangıcı vulkanizasyon prosesidir [8].

Çok kullanılan poli(vinil klorür) (PVC) ilk olarak 1872 yılında Baumann tarafından bulunmuş olsa da “vinil çağı” 1926’da B. F. Goodrich’in levha ve yapıştırıcı yapımını keşfetmesiyle başlamıştır. Aynı şekilde 1839’da Simon tarafından bulunan polistiren, neredeyse 100 yıl sonra, 1935’te şeffaf ve cama benzer plastik eşya yapımında ticari anlamda kullanılmaya başlanmıştır [8].

Polimer kimyasında bazen tesadüfler sonucunda, bazen yoğun çalışmalar sonunda yaşanan gelişmeler Çizelge 2.1’de özet halinde verilmiştir.

Çizelge 2.1: Ticari polimerlerin kronolojik gelişimi [8].

Tarih	Polimer	Tarih	Polimer
1800'den önce	Pamuk, keten, yün, ipek, doğal kauçuk, deri gibi doğal malzemeler.	1941	Poli(etilen tereftalat) (PET)
1839	Kauçuğun vulkanizasyonu (Charles Goodyear)	1943	Florokarbon reçineler (Teflon; Plunkett)
1845-1846	Selüloz esterler ve selülozun nitratlanması (Schönbein)	1943	Silikonlar
1862	Polianilin (Letheby)	1943	Poliüretanlar (Baeyer)
1889	Selüloz nitrat fotoğraf filmleri (Reichenbach)	1950	Poliester lifler (Whinfield and Dickson)
1908	Selüloz asetat fotoğraf lifleri	1950	Poliakrilonitril lifler
1913	Poly(vinil asetat)	1952	Blok kopolimerler
1920	Üre-formaldehit reçineleri	1953	Polikarbonatlar (Whinfield and Dickson)
1923	Selüloz nitrat otomobil cilası	1957	Yüksek yoğunluklu lineer polietilen (HDPE)
1934	Epoksi reçineler (Schlack)	1957	Polipropilen

Çizelge 2.1: (devam) Ticari polimerlerin kronolojik gelişimi [8].

Tarih	Polimer	Tarih	Polimer
1937	Polistiren	1965	Stiren-bütadien blok kopolimerleri
1939	Nylon 6 (Schlack)	1966	Sıvı kristaller
1941	Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)	1974	Poliasetilen

Birçok polimer, hafiflik, kolay işlenebilirlik, dayanıklılık ve ucuzluk gibi özellikleri ile tercih edilen yalıtkan malzemelerdir. Kimyagerler, polimerlerin moleküler yapılarını tasarlayarak metallerle karşılaştırılabilir düzeyde elektrik iletkenliği olan ve hala polimer olmanın verdiği avantajları muhafaza eden yeni malzemeler geliştirmişlerdir [8].

İletken polimerler; metaller ve yarı iletken malzemelerin elektronik özelliklerini taşıırken; aynı zamanda, polimerlerin işlenebilme avantajı ile kimyasal ve mekanik özelliklerini birleştiren “sentetik metaller” olarak da bilinen yeni bir malzeme sınıfıdır. Kendi örgüleri içerisinde, elektronlarla elektrik iletkenliği sağlayabilirler.

İletken polimerler, görünmezlik (stealth) ya da elektrostatik yük dağılımı (electrostatic charge dissipation) ve EMI (Electromagnetic Interference: elektromanyetik parazit) kalkını (shielding) gibi teknolojiler üzerinde önemli rol oynarlar [14,15]. Ayrıca yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler [16], antistatik kaplama, antistatik ambalaj, transistör, diod, güneş ışığı paneli gibi çok çeşitli alanlarda uygulamalara sahiptirler [17].

2.1 İletken Polimerler

Birçok polimer, hafiflik, kolay işlenebilirlik, dayanıklılık ve ucuzluk gibi özellikleri ile tercih edilen yalıtkan malzemelerdir. Kimyagerler, polimerlerin moleküler yapılarını tasarlayarak metallerle karşılaştırılabilir düzeyde elektrik iletkenliği olan ve hala polimer olmanın verdiği avantajları muhafaza eden yeni malzemeler

geliştirmişlerdir [18].

Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarda, tesadüfen, farkedilmiştir.

1958 yılında, Natta ve çalışma arkadaşları, geliştirdikleri yeni katalizörle ($\text{Et}_3\text{Al/Ti}(\text{OPr})_4$ (Et = etil, Pr = propil)), asetilen gazını polimerleştirerek iletkenliği 10^{-11} ile 10^{-3} S/cm arasında olan yarı iletken polimer elde etmeyi başarmışlardır. Bu buluşları 1963 yılında Nobel ile ödüllendirilmiştir [19,20].

1970'lerin başında, Japonya'da Hideki Shirakawa ve çalışma arkadaşları Ziegler-Natta tekniğinden faydalanarak yüksek kaliteli poliasetilen filmler hazırlamışlardır. 78°C 'de, toluen içerisinde $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ve Et_3Al çözeltisine kontrollü miktarlarda asetilen gazı göndermiş ve tamamı cis-poliasetilenen oluşan, bakırımsı renkte bir film elde etmiştir. Aynı katalizörün 150°C 'de n-hekzadekan içindeki çözeltisine poliasetilen gazı gönderildiğinde tamamı trans-poliasetilenen oluşan gümüşümsü renkte bir film elde etmişlerdir [21].

Aslında Shirakawa, başta katalizör miktarını yanlışlıkla artırmış (neredeyse bin katı kadar) ve gümüşümsü trans-poliasetilen filmini elde etmiştir [20]. Bu şaşırtıcı sonuç sonrasında koşulları ve katalizör konsantrasyonunu değiştirerek bakır renkli cis-poliasetilen filmi hazırlamıştır. Shirakawa, $(\text{CH})_x$ polimer filmlerin, cis- formunda 10^{-10} - 10^{-9} S/cm; trans- formunda ise 10^{-5} - 10^{-4} S/cm değerleri arasında zayıf elektrik iletkenliğine sahip olduğunu göstermiştir. Buluş, Tokyo'da düzenlenen bir seminere katılan ve Amerika'da o sırada $(\text{SN})_x$ 'i iyotla modifiye etme konusu üzerine çalışan kimyacı Alan MacDiarmid ile fizikçi Alan Heeger'in dikkatini çekmiştir. MacDiarmid, aynı işlemi $(\text{CH})_x$ polimer filmi için de denemiştir. Heeger'in ölçtüğü sonuçlara göre gümüşümsü renkteki trans-poliasetilen, halojenle muamele sonrasında, 38 S/cm değerinde elektrik iletkenliği vermiştir [21]

Poliasetilenin iletkenliğini yükselten bu buluş, kimyaya ve fiziğe yeni bir malzeme, J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa'ya 2000 yılında Kimya dalında Nobel ödülü kazandırmıştır [22].

İletkenlikle İlgili Ön Bilgi

İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Ohm yasasına göre potansiyel (V) ve akım (I) arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir [17].

$$V = IR \quad (2.1)$$

Eşitlikte yer alan potansiyel, volt; akım, amper birimindedir. Orantı katsayısı olan R ise ohm (Ω) biriminden direnci gösterir, direncin tersi iletkenlik olarak bilinir [17].

Ohm yasasına uygun şekilde elektriği ileten maddelerin dirençleri örnek uzunluğu (l) ile doğru, kesit alanı (A) ile ters orantılı olarak değişir [17].

$$R = \rho l/A \quad (2.2)$$

Bağıntıdaki ρ , Ω cm biriminden özdirençtir; özdirencin tersine öziletkenlik (σ) denir [17].

$$\sigma = 1/\rho \quad (2.3)$$

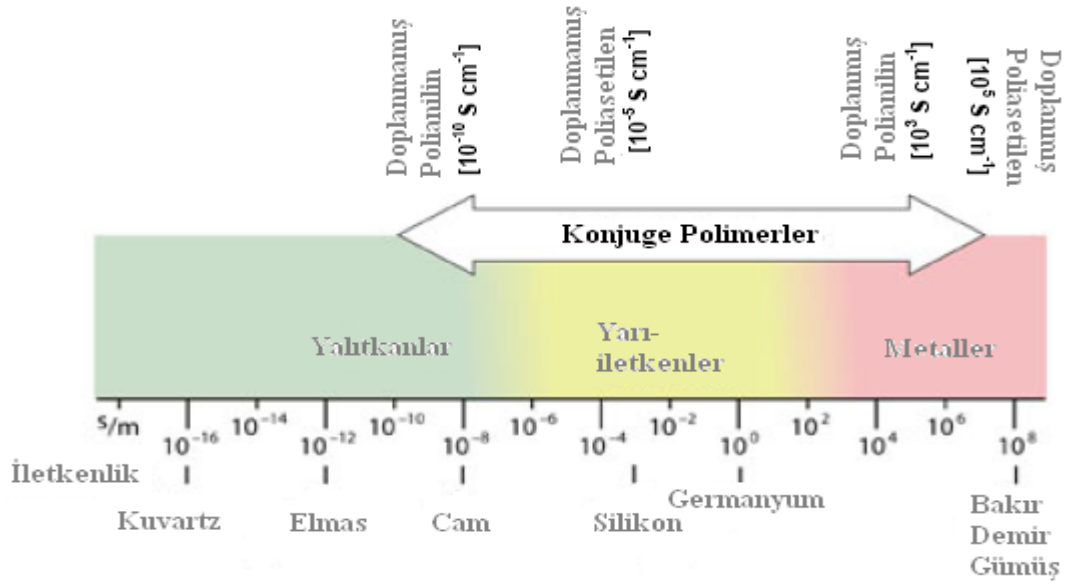
Öziletkenlik birimi bu durumda $1/\Omega$ cm dir. $1/\Omega$ birimi için ayrıca Siemens (S) tanımı kullanılır ve öziletkenlik birimi S türünden S/cm olur [17].

Bir maddenin iletkenliğinin büyüklüğü, örgüsündeki yük taşıyıcıların sayısı (n) ve bunların hareket yetenekleriyle (μ) yakından ilişkilidir. Bu ilişki, e elektron yükünü göstermek üzere aşağıdaki gibidir [17].

$$\sigma = n\mu e \quad (2.4)$$

İletken polimerler organik yapı taşlarından oluşan “organik metaller” olarak da adlandırılan mühendislik malzemeleridir. Metaller ve yarı iletken malzemelerin elektronik özelliklerini taşıırken; aynı zamanda, polimerlerin işlenebilme avantajı ile kimyasal ve mekanik özelliklerini birleştiren “sentetik metaller” olarak da bilinen yeni bir malzeme sınıfıdır. Kendi örgüleri içerisinde, elektronlarla elektrik iletkenliği sağlayabilirler. Bunun olabilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınabilmesini sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekmektedir. Bu koşulu ana zincirinde ***konjüge (eşlenik) çift bağlar*** bulunan polimerler sağlarlar. İletken polimerler birbirini izleyen tek ve çift bağların konjüge yapıları ile karakterize edilir. Bu özellikleri, π – elektron sistemlerinin doğasından gelir. Ancak konjügasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. İletken polimerlerin uygun ortamda yükseltgenerek ya da indirgenerek aktif hale getirilmesi ile (***Dop işlemi, doplama, dop etme***) yük taşıyıcıların sayısı artırılır ve böylece

iletkenlikleri geliştirilebilir (Şekil 2.1) [17,23].

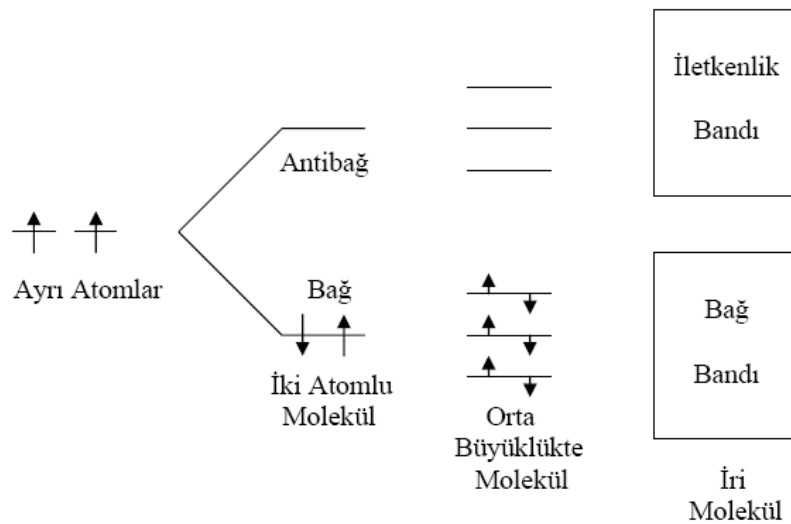


Şekil 2.1: Bazı yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerin iletkenlik değerleri ve iletken polimerlerde doplama işleminin etkisi [22]

İletkenlik mekanizması en iyi **band kuramı** ile açıklanabilir [17].

Band Kuramı

Bir elektronlu iki atomdan oluşmuş en basit bir molekülde bile bağ oluşumu sırasında yeni iki enerji düzeyi ortaya çıkar: (1) Elektronların bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali), (2) Boş olan anti bağ enerji düzeyi (antibağ orbitali) (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulunduğu enerji düzeyi [17].

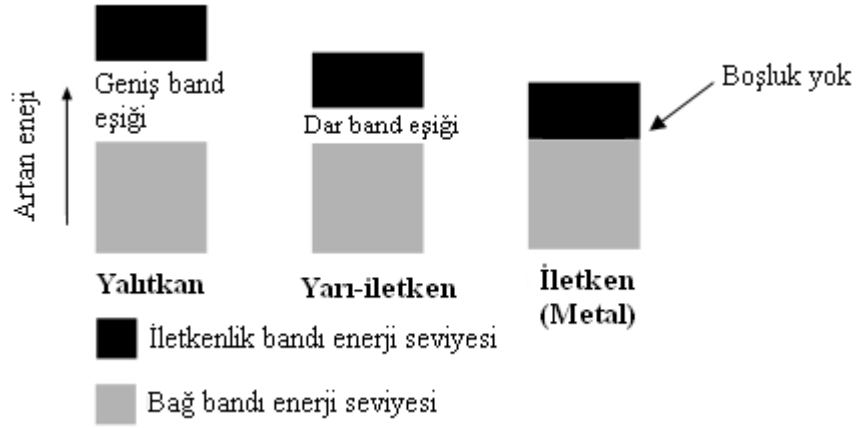
Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha

yüksek enerjili anti bağ enerji düzeyine çıkabilirler. Yapıya katılan her bir atoma göre molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve anti bağ enerji düzeyi eklenir. Karmaşık moleküller arasındaki bağ oluşumu da aynı şekilde açıklanabilir. Ancak molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı da artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda **bağ bandı (valens (değerlik) bandı, VB)** denilir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yer değiştirebilirler. Buna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan anti bağ orbitalleri de bir karşı enerji bandı oluşturur (**iletkenlik bandı, CB**). Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır.

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa **band eşiği (veya band aralığı)**, bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise **band eşik enerjisi** adı verilir (Şekil 2.3). Maddelerin yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir. Elektriksel iletkenlik, iletkenlik bandında, bağ bandında ya da band eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar vasıtası ile sağlanır. Bu tür serbest elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket ederler.

Yalıtkanlar: Bağ bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak oldukça zordur. Isı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeydeki enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanlarda band eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösteren yalıtkan malzemelerdir.

İletkenler: Metaller bilinen en iyi iletkenlerdir. Çoğu metal atomu tek elektrona sahiptir. Komşuluğundaki bir başka metal atomu ile kovalent bağ yapmaz. Yani metallerin bağ bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Ayrıca elektronların hareketine engel olan band eşiği de bulunmaz. Elektron iletimi, kısmen dolu valens ya da iletkenlik bandı üzerinden band eşiği geçişi ile kolayca sağlanır.



Şekil 2.3: Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı [17].

Yarı-iletkenler: Band eşik enerjisi yalıtkanlardan daha düşüktür. Bu düzeydeki malzemelerin elektrik iletkenliği 10^{-6} ile 10^2 S/cm arasındadır. Poliasetilen gibi art arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı iletkenlik gösterebilirler. Oluşturulan serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilir. Elektronlar, iletkenlik bandı içerisinde yük taşıyıcı görevi yaparak zincir boyunca + yüklü yöne doğru ilerler. Bağ bandı içerisinde kalan + yük boşluğu polimer zinciri üzerinde elektronla ters yönde hareket eder [17].

Doplama

Temel “**Doplama**” işlemi, bir organik polimerin yükseltgenmesi (oksidasyon, oxidation) ya da indirgenmesi (redüksiyon, reduction) ile yük taşıyıcı yaratılması işlemidir [19]. Yani organik bir polimer ile bir “dopant” (doplayıcı) arasındaki yük-transferi reaksiyonudur [23].

Kimyasal doplama sırasında, bir polimerden yük uzaklaştırıldığında ya da polimere yük verildiğinde bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi bazı geometrik parametreler değişir. Yük, tekrarlayan birim içeren bölge üzerinde yerleşir [23].

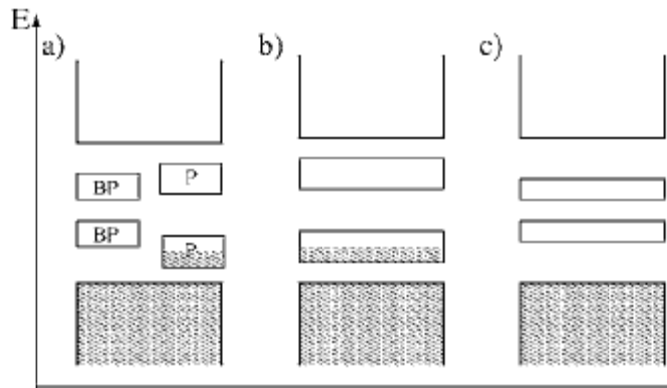
Yükseltgenmede, elektron uzaklaştırılır ve polimer pozitif yüklenir. Bu **p-doping** olarak adlandırılır. **n-doping**’de ise, elektron verilerek negatif yüklü polimer zinciri elde edilir [20].

Polimere elektron verildiğinde, bu elektronlar iletkenlik bandının en alt enerji düzeyine (LUMO, Lowest unoccupied molecular orbitals) yerleşirler. Yükseltgenme ile ise bağ bandının en üst enerji düzeyindeki (HOMO, Highest occupied molecular orbitals) elektronlar alınır. Yerleşen yükler polimer zinciri boyunca hareket eder.

Fakat poliasetilen üzerinde yapılan çalışmalarda, doplanmış poliasetilenin iletkenliğinin polimerdeki çiftleşmemiş elektronların sağladığı iletkenlikten daha yüksek olduğu görülmüştür. Elektriksel iletkenlik polimer zinciri içerisindeki iletimi *spinsiz iletkenlik* kavramı ile açıklanmaktadır. Bu kavrama göre elektrik iletkenliği, polimer zincirinde doplama ile oluşturulmuş kusurlu yerler üzerinden ilerler [17]. Bunlar iletken polimerler içerisinde “*yük taşıyıcılar*” olarak kabul edilir. Bu yarı parçacıklar, yük ve spinlerine göre “*soliton*”, “*polaron*” ve “*bipolaron*” olarak adlandırılırlar [23].

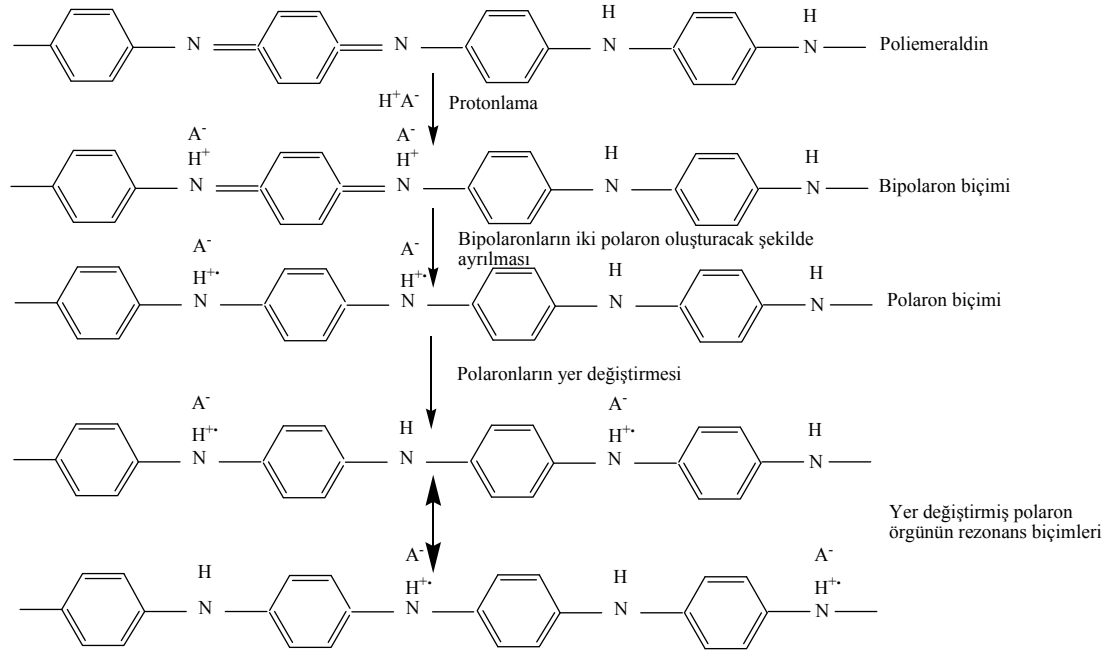
“Poliasetilen”e doplama ile verilen elektronlar iletkenlik bandına değil, band aralığında bulunan ara enerji düzeyine yerleşir ve *radikal anyon (polaron, eksi polaron)* oluşur. İkinci bir elektron polarona verildiğinde ise *bipolaron (dianyon)* oluşur. Eğer polimer yapıda, karbon atomu üzerinden bir elektron koparılsa *radikal katyon (artı polaron)*, ikinci bir elektron daha koparılsa *dikasyon (artı bipolaron)* oluşur [17].

Şekil 2.4, p-doping ile uyarılmış poly(3-hexylthiophene) (P3HT) polimerinde meydana gelen metal-yalıtkan geçişi ile ilgili üç olası senaryo göstermektedir. Gölge alanlar dolu elektronik bandları gösterir. (a)’da doplama nedeniyle meydana gelen bipolaron ve polaron oluşma enerjileri arasında çarpaz geçiş görülmektedir. Şekilden de anlaşılabileceği gibi alttaki polaron bandı kısmen doludur. (b) senaryosunda polaron bandları genişler ve sürekli yapı oluşturacak şekilde birleşirler. (c)’de ise (b)’ye benzer olarak bipolaron bandları genişler ve sürekli yapı oluşturacak şekilde birleşir [24].



Şekil 2.4: Nötr ve doplanmış polimerler için yüklü parçacıklar, BP: Bipolaron, P: Polaron.

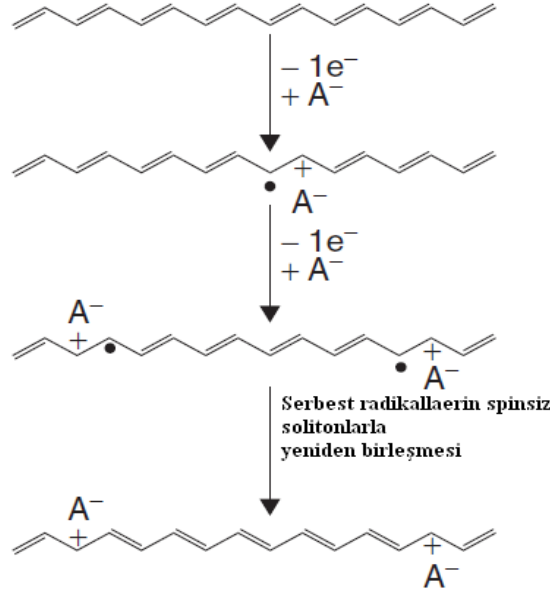
Şekil 2.5, Polianilinin protonik asit ile doplandığında bipolaron ve polaron oluşumunu göstermektedir.



Şekil 2.5: Emeraldin bazın protonik asit ile doplanması [25].

π -konjüge polimerler için kusurlu ve kusursuz temel haller farklıdır. Kusurlu temel hal **soliton** olarak adlandırılır. Yük taşımada önemli rol oynarlar. Poliasetilen, $(CH)_x$, iki muhtemel konfigürasyon verebilen kusurlu temel hale sahip tek polimerdir. Poliasetilenin p-tipi oksidatif doplanması Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Polimerin kimyasal oksidasyonu karbonyum katyonları ve radikalleri üretir ve eş zamanlı olarak da polimer zincirleri arasına, yükü nötrleştirecek anyonların girmesini sağlar. Daha sonra iki radikal yeniden birleşerek, **pozitif soliton** adı da verilen ve yük taşıyıcı olarak görev yapan spinsiz dikasyon oluşturur [20].

Solitonlar, polaronlara göre yük taşıyıcı olarak daha önemlidir. Bipolaronlar iki ayrı eksi solitona ayrılır ve enerji düzeyini düşürür. Akım, bu durumda ara enerji düzeyinde bulunan yüklü solitonlar tarafından taşınır [17].



Şekil 2.6: Trans-poliasetilenle p-tipi doplama [20].

Polimer zincirleri arasındaki iletkenlik *atlama prosesi* ile (*hopping*) açıklanır. Bu kurama göre bir nötral soliton kendisine yakın zincirdeki soliton ile etkileşir ve solitonun elektronu etkileştiği nötral zincirdeki kusurlu yere atlar [17].

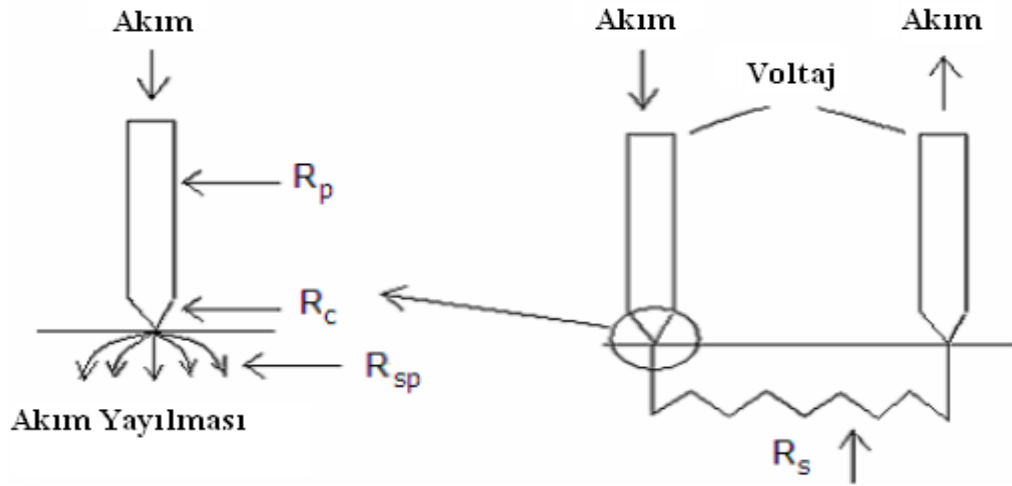
2.2 İletkenlik Ölçümü

Yarı iletkenler düşük potansiyelde Ohm yasasına uygun şekilde elektriği iletir. Akım şiddeti serbest taşıyıcı yoğunluğuna ve hızlarına bağlıdır. Taşıyıcı sayısının elektrik alandan bağımsız olduğu farz edilirse, Ohm yasasına göre iki tip taşıyıcının da ortalama hızları alanla orantılıdır. Elektronlar sürekli hareket halindedir. Bu elektronlar üzerine sabit kuvvet uygulanarak hızlandırılırlar. Metal ve yarı iletkenler içerisindeki herhangi bir düzensizlik akımın akmasına direnç gösterecektir. Yarı iletken bir malzemenin elektrik iletkenliği iki nokta problu sistem veya dört nokta problu sistem ölçüm metodları ile ölçülebilir. İki problu ölçüm tekniğinde iki prob arasındaki toplam direnç ölçülür. Bu dirençler, Prob direnci, R_p , metal prob ile malzeme yüzeyi arasındaki kontakt direnci, R_c ve her probun altındaki yayılma direnci, R_{sp} ile malzeme R_s direncidir. R_{sp} metal prob ve malzeme arasındaki akım taşınması nedeni ile oluşur. R_c ve R_{sp} ayrı ayrı ölçülemezler. Belirli kalınlık veya genişlikte hazırlanan polimer örneklerine uygun iki elektrot yerleştirilir. Elektrotlara potansiyel uygulanırken polimer örneğinin iki ucunda akım ölçülür, (Şekil 2.7).

Direnç aşağıdaki formülle hesaplanır [26].

$$\rho = (V/I) \times (S/L) \quad (2.5)$$

Burada, ρ : Hacim direnci, V: Potansiyel fark, I: Akım, L: Uzunluk, S: İletkenliği ölçülen numunenin kesit alanıdır.



Şekil 2.7: İletkenlik ölçüm tekniği – 2 problu ölçüm sistemi [26].

Yarı iletken malzemelerin iletkenlik ölçümünde sıklıkla, iki problu sisteme nazaran daha avantajlı olan dört problu ölçüm sistemi kullanılır. İki prob akım taşıırken kalan iki prob ise potansiyel farkı ölçer. Sıkıştırılarak pellet (disk) haline getirilen veya film halindeki iletken polimerin iletkenlikleri **doğru akım (DC)** veya **alternatif akım (AC)** ile ölçülebilir.

DC ölçümlerinde net yük sadece polimerin içinden geçtiği halde AC ölçümlerinde iletkenlik değişebilen bir elektrik alan frekansının fonksiyonu olarak ölçülebilir. Sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve kesit alanlarında hazırlanan polimerlere dört adet elektrot yerleştirilir ikisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür (Şekil 2.8). Malzemenin direnci aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\rho = (2\pi \times S \times F) \times (V/I) \quad (2.6)$$

S, problar arasındaki uzaklık; F, numune geometrisine bağlı düzeltme faktörüdür. Çok ince numuneler için 1 alınabilir. V, potansiyel farkı, I ise akımı gösterir.

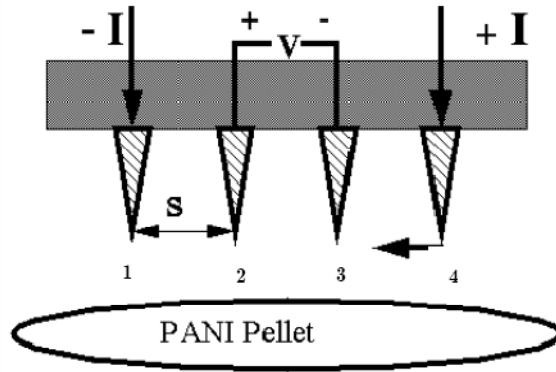
Hacim direnci, aşağıdaki formülle hesaplanabilir, d numune kalınlığını gösterir:

$$\rho = (\pi x d) / \ln 2 x (V/I) \quad (2.7)$$

İletkenlik formülünde direnç yerine konulup eşitlik düzenlendiğinde, yarı iletken malzemenin iletkenlik formülü aşağıdaki gibi olur [26]:

$$\sigma = 1/\rho = 1/(((\pi x d)/\ln 2) x (V/I)) \quad (2.8)$$

$$\sigma = (I/V) x (\ln 2/(\pi x d)) \quad (2.9)$$



Şekil 2.8: İletkenlik ölçüm tekniği – 4 problu ölçüm sistemi [23].

3. POLİANİLİN İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Polianilin (PAni) elektronik/iletken polimerler içerisinde en dikkat çekici olandır. Çevresel dayanımı, iyi işlenebilirlik özelliği, ucuz olması nedeni ile oldukça ümit vaat eden bir polimerdir. LED (Light-Emitting-Diodes), organik görüntü, ikincil bataryalar gibi elektronik cihazlarda ve EMI kalkanı olarak kullanılabilir. [27].

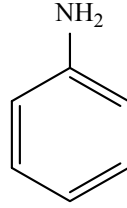
PAni'nin elektriksel özellikleri, tersinir olarak, hem yük-taşıma doplama (charge-transfer doping) ile, hem de protonlama ile kontrol edilebilir. PAni, pH fonksiyonuna bağlı olarak, kolaylıkla Emeraldin Tuzu (Emeraldine Salt, ES) olarak bilinen iletken biçiminden, Emeraldin Baz (EB) adı verilen ve yalıtkan biçimine geçebilir. Polimer asidik ortamlarda doplanması sonucunda iletkenlik özelliği kazanır [28]. PAni ile diğer polimer ya da inorganik malzemelerin oluşturduğu karışım ve kompozitler bu malzemelerin tek başlarına gösterdiği etkiden farklı yeni sinerjistik özellikler gösterebilir [29].

Monomer olarak anilin, ilk kez, 1826 yılında Otto Unverdorben tarafından “indigo” ağacından elde edilen bitkisel bir boya maddesinin pirolitik damıtılması ile elde edilmiş ve iyi biçimli kristaller halinde olduğu için de “Krystallin” adı verilmiştir. 1834'te Friedrich Runge, kömür katranı ile kireç klorür tepkimesi sonucunda mavi renkli, Kyanol ya da Cyanol adı verilen bir madde izole etti [30].

1841 yılında, C. J. Fritzsche, indigoyu kostik potasyum karbonat ile tepkimeye soktu ve renksiz bir yağ elde etti. Indigo bitkisinin bir meyvesi olan “indigofera anil” kelimesinden esinlenerek “Anilin” adını verdi. Sanskritçe *nīla* koyu mavi; *nīlā* ise indigo bitkisi demektir. Aynı zamanlarda, N. N. Zinin, nitrobenzeni indirgeyerek “benzidam” adını verdiği bir baz elde etti. August Wilhelm von Hofmann tüm bu bulunan malzemeleri inceledi ve 1855'te bunların birbirinin aynısı olduğunu kanıtladı. Bulunan maddeler literatürde anilin ya da fenilamin olarak kabul edildi. İlk endüstriyel ölçek kullanımı; “mauvine” adı verilen bir boyar madde üretimi sırasında, 1856 yılında, William Henry Perkin'in mor renkli bir boya bulması sonucunda gündeme geldi. Mauvinin bulunduğu zamanda anilin pahalı bir

laboratuvar bileşiği idi fakat Antoine Béchamp bir proses geliştirerek tonlarla üretmeyi başardı. Sentetik boya endüstrisi 1850 ve 1860’larda bulunan anilin temelli boyalar sayesinde hızla gelişmiştir. Deri ve pamuk boyamacılığı, fotoğrafçılık, matbaacılık gibi alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır [30, 31].

Anilin, C_6H_7N kapalı formülüne sahip, oda koşullarında sıvı halde, yanıcı, su ile karışabilen bir maddedir (Şekil 3.1). Molekül ağırlığı 93,13 g/mol’dür [30].



Şekil 3.1: Anilin (Fenilamin, Aminobenzen, Benzenamin).

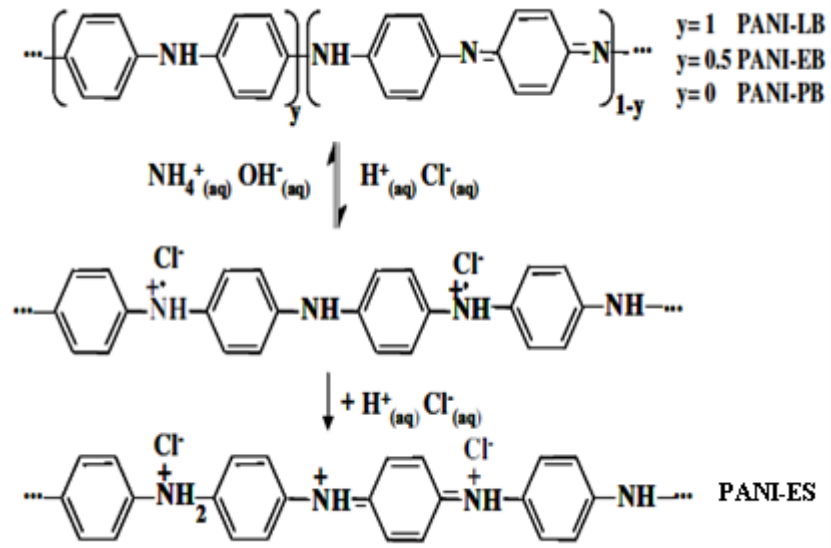
3.1 Polianilin Sentezi

Polianilin (PAni) sentezi ilk kez Letheby tarafından, anilinin asidik ortamda elektrokimyasal ya da kimyasal oksidasyonu sülfürik asitli ortamda, 1862 yılında, “College of London Hospital”da gerçekleştirmiştir. Yine de iletken polimerlerin ilginç dünyasına ulaşacak kadar kimya, fizik ve polimer biliminin gelişmesi 100 yıldan fazla zaman aldı [21].

Polianilin 100 yıldan fazla süredir araştırma konusu olan bir polimer olsa da tam olarak tanımlanamamış biçimleri raporlanmıştır. Bunlar, anilinin oksidatif kimyasal ya da elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirilmesi ile sentezlenirler ve “anilin siyahı”, “emeraldin”, “nigranilin” gibi isimler alırlar. Gerçekleştirilen kimyasal ve elektrokimyasal çalışmalarda; yükseltgenmiş (oksitlenmiş) formların iletkenliğinin yüksek olması, iletkenliğin, çözeltinin pH değerine ve polimerin maruz kaldığı ortamın nemine bağlı olduğunu göstermektedir [32].

Polianilin, Benzen halkaları ve Azot atomlarının birbirini sırayla izlediği bir düzen içeren eşsiz bir yapıya sahiptir. Azot atomları imin formunda bulunabildiği gibi (sp^2 hibritleşme düzeyi), amin formunda da (sp^3 hibritleşme düzeyi) bulunabilmektedir. Azot’un her iki düzeyinin bağıl bileşimine, kuvarternize halde olup olmadıklarına ve sahip olduğu üç oksitlenme durumuna bağlı olarak çeşitli biçimlerde polianilin oluşabilir [19].

PAni'nin, belirgin yükseltgenme derecesine sahip iki yalıtkan hali Şekil 3.2'de gösterilmektedir: (i) tam indirgenmiş hal ($y = 1$) olan sadece Benzenoid kısımdan oluşmuş "Leucoemeraldine" (PANI-LB), (ii) tam yükseltgenmiş hal ($y = 0$) olan ve sadece Quinoid azot içeren "Pernigraniline" bazdır (PANI-PB). Diğer yandan, çevresel kararlılığı daha yüksek olan PAni'nin yarı iletken hali ($y=0,5$) "Emeraldine" baz (PANI-EB) olarak isimlendirilmiştir. Polimerik iskeletin protonlanma derecesi değiştirilerek iletkenlik değeri yüksek "Emeraldine" tuz (PANI-ES) elde edilebilir [33].

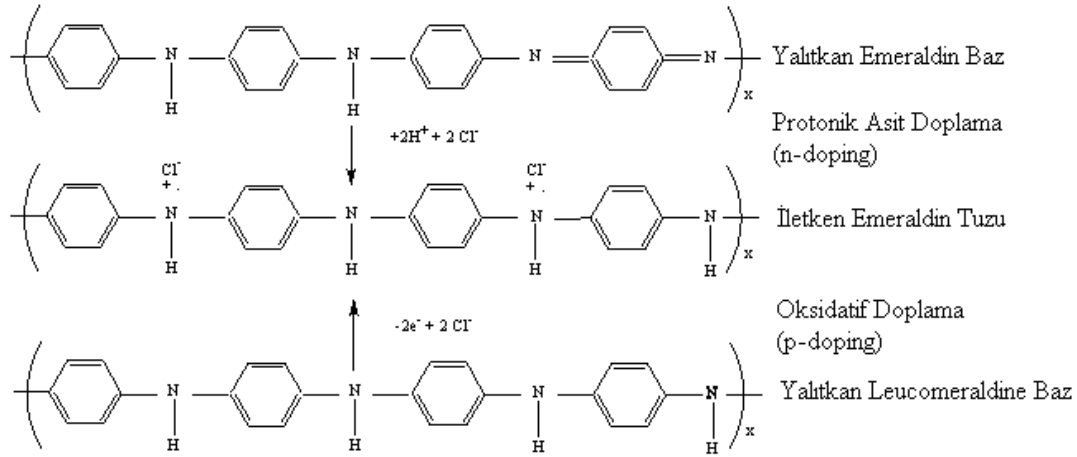


Şekil 3.2: Karakteristik polianilin tiplerinin şematik gösterimi [33].

PAni; baş-kuyruk polimerleşmesi ile polimerleşmiş "merdiven polimer"dir. Bu tür polimerlerin yapısı, düzenli çapraz bağlarla birbirine bağlanmış iki polimer zincirine benzer. Gerçekte iki ayrı polimer zincir yoktur ya da iki zincirin çapraz bağlanmasıyla sentezlenmezler. Bu tip polimerler aromatik grupların iki noktadan birbirine bağlanmasıyla hazırlandığı için, polimer zincirleri merdiven görüntüsü alır. Merdiven polimer çözülmeye eğilimli değildir. Zincir kırılması iki bağın kopmasını gerektirdiği için dayanıklıdır ve ısı kararlılıkları da iyidir [17].

PAni, iletkenliği ile bilinen polipirol ve politiyofenden, polimerleşme sırasında Azot (N) atomunun doğrudan yer alması yönü ile farklıdır. N heteroatomu, polimerin iletken formunun konjügasyonu içerisinde, polipirolün azotu ya da politiyofenin sülfüründen daha etkin rol alır. Ayrıca PAni, asit veya bazla muamele edilerek pH'ı değiştirildiğinde baz ve tuz formlarına dönüştürülebilmektedir. Tersinir redoks ve pH

kaydırma özellikleri beraberinde, elektrik ileten emeraldine tuzu oluşturur [25]. Redoks ile doplama, polimer zincirindeki pi-sistemden kısmen elektron uzaklaştırmak (oksidasyon) ya da elektron eklemek (redüksiyon) suretiyle gerçekleştirilir (Şekil 3.3) [34].



Şekil 3.3: Leucomeraldine bazın oksidatif doplanması (p-doping) ve Emeraldin bazın protonik asitle doplanması (n-doping) ile iletken emeraldin tuzu oluşumu [35].

Polianilin sentez yöntemleri aşağıda sıralanmıştır [25]:

- Elektrokimyasal Polimerleşme
- Kimyasal Polimerleşme
- Fotokimyasal Başlatıcılı Polimerleşme
- Enzim-Katalizli Polimerleşme
- Elektron Alıcılar Kullanılarak Gerçekleştirilen Polimerleşme

PAni, genellikle, anilin monomerlerinin asidik ortamda, kimyasal ya da elektrokimyasal polimerleşme yöntemi ile sentezlenir [25].

“Elektrokimyasal Polimerleşme”de polimerleşmeyi başlatacak aktif türler (radikal, anyon, katyon) elektrotlar üzerinde ilerleyen tepkimelerden sağlanmaktadır. Anilinin bu yöntemle polimerleştirilmesi, asidik sulu çözeltisinde gerçekleştirilir. Düşük pH anilin çözünürlüğünü artırmak ve polianilinin tek iletken hali olan emeraldine tuz elde etmek için gereklidir. Aşırı oksitlenmeyi engellemek için sabit gerilim ya da potansiyodinamik teknikler kullanılmaktadır. Aşırı oksitlenmede görünüş bozuklukları görülür. Bu durumu bir teori, çapraz bağlanma oluşumu ile diğer bir görüş ise parakinon (paraquinone) oluşumundan sonra zincir açılması ile açıklamaktadır. “Fotokimyasal Başlatıcılı Polimerleşme”de monomerler görünür bölgede ya da UV-ışınları etkisi ile polimerleşirler. Anilinin bu yöntemle polimerleşmesi, başlatıcı olarak $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ve kurban oksidant olarak

metilviyologen (MV^{2+}) içeren, iki ya da tek katmanlı filmlerin görünür ışık radyasyonu ile olur. “Enzim Katalizli Polimerleşme”de ise; “Horseradish (yabanturba) enzimi” katalizörlüğünde PANi sentezlenir. Peroksit gibi oksidantlar kullanılır. En çevreci polimerleşme türü budur. Ancak düşük molekül ağırlıklı ve dallanmış ürünler oluşur. Bu sıkıntı, polielektrolitler ya da polistirensülfonat (PSS) şablonlar kullanılarak aşılabılmıştır. Ayrıca bu yöntemle yüksek pH değerlerine sahip ortamlarda bile PANi sentezlenebilmiştir. “Elektron Alıcılar Kullanılarak Gerçekleştirilen Polimerleştirme” ise, iletken emeraldine tuzu, anilinin dodesilbenzensülfonik asit (DBSA) tuzunun ya da 2-metoksianilinin güçlü organik elektron alıcı diklorodisiyanobenzokinon (DDQ) ile kloroform çözücüsü içerisinde reaksiyonu ile elde edilmiştir. Bu yolla optik olarak aktif polianilin elde edildiği raporlanmıştır. Bunlardan başka daha kolay işlenebilir PANi elde etmek için, emülsiyon polimerizasyonu, koloidal polianilin dispersiyonu gibi metodlar da kullanılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonunda anilin monomer oksidasyonu, DBSA içeren ksilen/su ya da kloroform/su emülsiyonlarında gerçekleştirilir. Polimer fibril (lifcik) yapısındadır. Bu lifcikleri çözeltiden ayırmak zor olduğu için önce aseton ile çöktürme işlemi yapılır. Koloidal polianilin dispersiyonu yöntemi ile polimerizasyon ise ticari açıdan en çok tercih edilen yöntemdir. PANi çözeltiye ilave edilen sterik ve elektrostatik stabilizörler varlığında anilin monomerinin ($S_2O_8^{2-}$) ile oksidasyonundan elde edilir. Stabilizörler dopant işlevi görür [25].

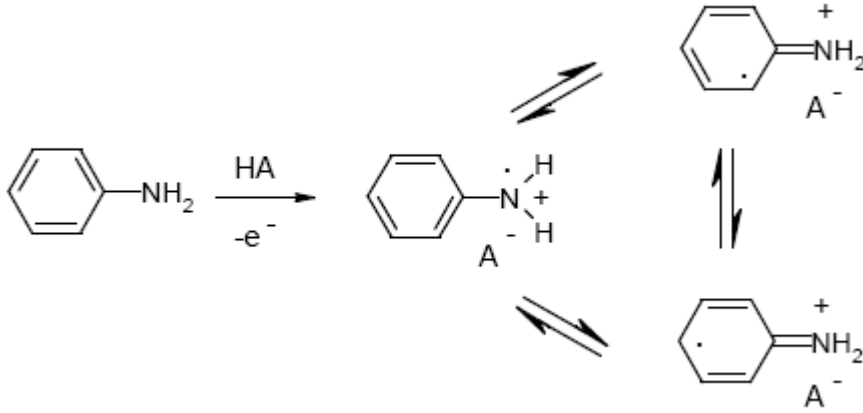
Tez kapsamında yapılan çalışmalarda polianilin kimyasal oksidasyon yöntemi ile sentezlenecektir.

Kimyasal oksidasyon sentezi bulk miktarlarda polianilin üretmek için ticari olarak da benimsenmiş bir metottur. Bu yöntemde polimerleşme için oksitleyici yükseltgen kuvvet çözelti içerisinde bulunan kimyasal bir oksidant vasıtası ile sağlanır. Kimyasal oksidant olarak genellikle suda amonyumperoksodisülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$; APS) çözeltisidir. Bu bileşik PANi.HA ürünü içerisinde HSO_4^-/SO_4^{2-} nin dopant anyonu A^- ile birleşmesine öncülük eder. Anilinin sudaki çözünürlüğüne yardımcı olması ve istenmeyen dallanmış ürünlerin oluşumunun engellenmesi için ortam asidik ($pH \leq 3$) olmalıdır [25].

Anilinin Kimyasal Oksidasyon Yöntemi İle Polimerleşme Mekanizması [25,36]

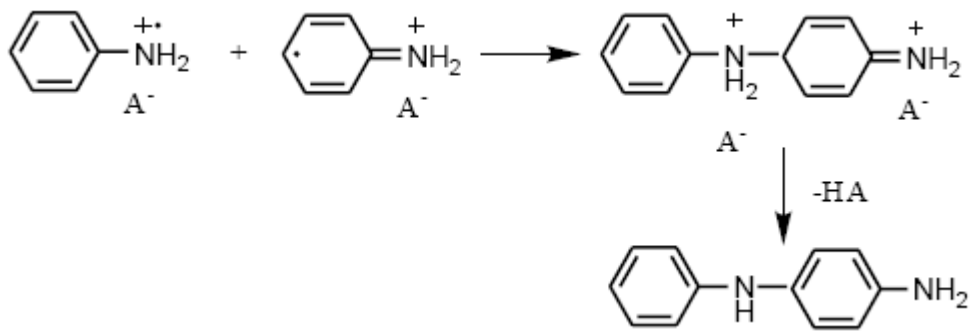
Adım 1. Monomer oksidasyonu ile anilin radikali oluşumu: Anilinin polimerleşmesi

reaksiyonunun en yavaş basamağıdır ve bu yüzden hız belirleyici adımı bu adımdır (Şekil 3.4).



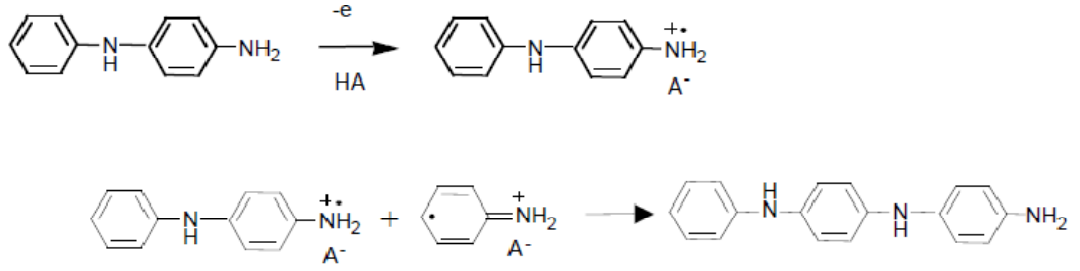
Şekil 3.4: Monomer oksidasyonu ile anilin radikali oluşumu.

Adım 2. Radikal birleşmesi ve rearomatizasyon: İki proton eliminasyonu ile radikaller birleşir ve N- (N-N'-difenilhidrazin) ve para- (p-aminodifenilamin, PADPA) dimer (polimerleşme reaksiyonunda serbest radikal ve monomer etkileşimiyle oluşan ilk monomerik aktif merkez), diğer bir monomer birimini katarak dimere dönüşür [17]. Oluşan çözelti PADPA nedeniyle pembe renklidir. PADPA daha sonra diradikal katyonuna yükseltgenir. Baş-kuyruk birleşmesi baskın olsa da orto- pozisyonunda da birleşme mümkündür ve bu durum oluşan polimer ürünün konjugasyonunu bozduğu için istenmez, (Şekil 3.5) [25].



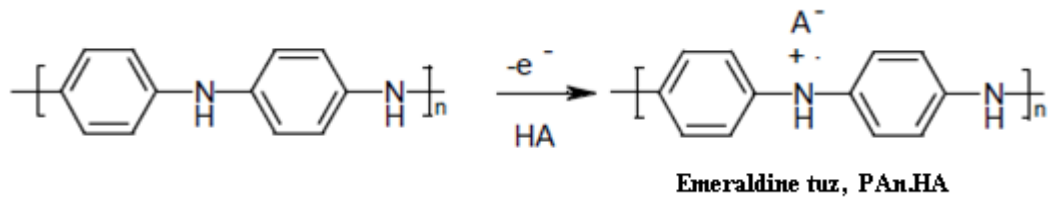
Şekil 3.5: Radikal birleşmesi ve rearomatizasyon.

Adım 3: Zincir büyümesi: başlangıçta oluşan polimer ürünün, polianilin hali olan pernigranilin tuzu olduğu spektroskopik çalışmalarda görülmüştür. 3. Adımda ise oluşan pernigranilin protonlanmış hali çözeltiye koyu mavi renk verir, (Şekil 3.6) [25].



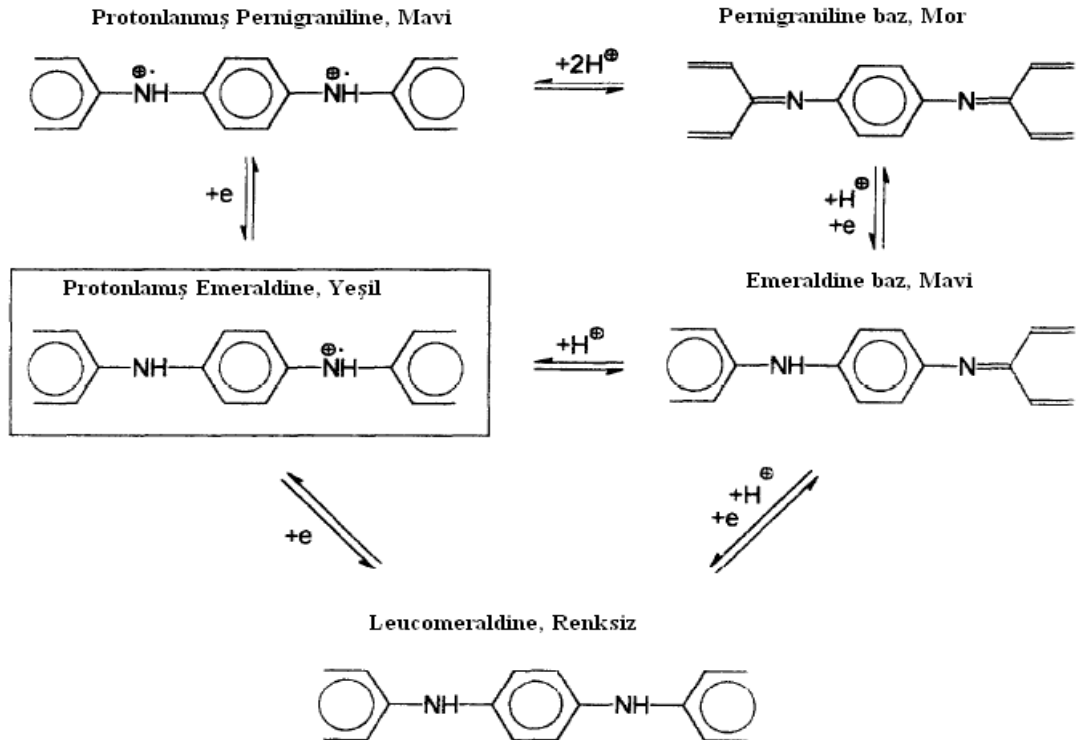
Şekil 3.6: Zincir büyümesi

Adım 4: Oksidantın tamamı kullanıldığında kalan anilin çözeltisi, pernigranilini son ürün olan yeşil renkli emeraldine tuzuna indirger, (Şekil 3.7) [25].



Şekil 3.7: Emeraldin tuzu

Karakteristik Polianilin renkleri Şekil 3.8’de verilmiştir.



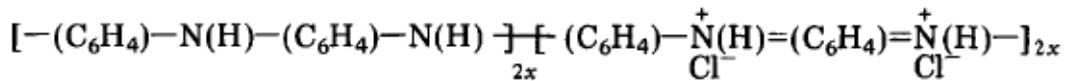
Şekil 3.8: Karakteristik polianilin renkleri [37].

Polianilinin elektrik iletkenliği, morfolojisi, molekül ağırlığı, stereodüzenliliği gibi birçok özelliği uygulanan polimerleşme koşullarına göre değişim gösterir

[25].

Literatür incelendiğinde kimyasal yolla polianilin sentezlemek için çok çeşitli yollar olduğu görülmektedir. Bu durumu Stejskal ve çalışma arkadaşları (2002), IUPAC tarafından çıkarılan teknik raporlarında, “ne kadar üzerinde çalışan insan varsa o kadar farklı polianilin vardır” diye özetlemiştir [38].

Jin ve MacDiarmid, (1986), yayınladıkları çalışmada, APS’nin sulu çözeltisini yavaşça 1 M sulu HCl (hidroklorik asit) çözeltisinde çözünmüş anilin monomer üzerine yaklaşık 5°C sıcaklıkta ilave etmiştir. 1 saat sonra çökelek süzülüş, 1 M HCl ve destile su ile yıkanmıştır. Daha sonra dinamik vakum altında yaklaşık 48 saat kurumaya bırakılmıştır. Oluşan ürün aşağıda formülü verilen emeraldin hidroklorürdür. Emeraldin tuz ile çalışılacaksa, HCl gibi uçucu bir asitle çalışılması önerilmiştir. Ayrıca, bileşimi tam olarak tanımlanmamış bir polianilin çeşidinin iletkenliğinin, maruz kaldığı sulu asit çözeltisinin pH’ı ile nasıl ilişkisi olduğu gösterilmiştir. Buna göre maksimum iletkenlik, 1 N asit çözeltisinde ~ 5 S/cm olarak raporlanmıştır. İletkenlikteki bu artış, iletken polimerin yeni bir yöntemle, protonik asit ile doplanması, tekniği ile sağlanmıştır. Böylelikle, geleneksel (oksidatif) p-doplama ile elde edilen karbonyum iyonları yerine, azot temelli tuzu oluşmuştur, (Şekil 3.9). Yeni geliştirilen bu doplama metodu, diğer iletken polimerlerin p-doplanmasında olduğu gibi, π sistemin kısmi yükseltgenmesinden farklı olarak polimere bir proton eklenmesi ile meydana gelir. Proton ilavesi π sisteminin kısmen azaltılmasına sebep olur. Potansiyel reaktifliği yüksek olan karbonyum iyonu yerine azot temelli tuz oluşumu malzemenin çevresel kararlılığını artırmıştır. Polimer zincirdeki geniş ölçüde bulunan π konjugasyonu nedeni ile polianilinin emeraldin tuzu formunun iletkenliği gayet yüksektir. Diğer iletken polimerlerden farklı olarak, polianilinin iletkenliğinin hem oksitlenme derecesine hem de protonlanma derecesine bağlı olduğu görülmüştür [32].



Şekil 3.9:Emeraldin hidroklorür.

Anilinin kimyasal polimerleşmesini HCl çözeltisi içerisinde dört çeşit yükseltgeme ajanı ile çalışan Pron ve arkadaşları (1988), polimerleşme prosesinin, bozulma prosesinden çok daha az oranda redoks potansiyeline bağlı olduğu görülmüştür.

Bozulma, kimyasal hazırlama koşullarına bağlı olarak yavaşlatılabilir. H_2O_2 'nin uygun bir reaktif olmadığı da bu çalışma ile belirlenmiştir. $(NH_4)_2S_2O_8$, $K_2Cr_2O_7$ ve KIO_3 kullanılarak hazırlanan örnekler benzer sonuçlar göstermişse de KIO_3 sentez parametreleri açısından (anilin/oksitleyici oranı, reaksiyon süresi ve pH) en uygun oksitleme ajanıdır [39].

Armes ve Miller (1988) HCl ve APS kullanarak polianilin sentezlemiş ve oksitleyici/monomer oranı üzerine çalışmıştır. Buldukları sonuçlara göre, oksitleyici/monomer oranı, r , yaklaşık olarak 1,5 veya daha az ise iletkenlik, verim, elementel bileşim ve oksitlenme derecesinin r 'ye bağlı olmadığı görülmüştür. r , 1,5'ten fazla ise de aşırı oksitlenme gözlenir ve elde edilen ürünün iletkenliği düşer [40].

1989 yılında, Cao ve arkadaşları, H_2SO_4 , CH_3SO_3H , CF_3SO_3H ve HCl ortamlarında, yükseltgen olarak $(NH_4)_2S_2O_8$, $K_2Cr_2O_7$, KIO_3 , $FeCl_3$, $KMnO_4$, $KBrO_3$, $KClO_3$ kullanarak polimerleşme prosesini, pH, reaktanlar ve reaktanların birbirlerine göre oranları, polimerleşme sıcaklığı ve süresi gibi parametreler açısından incelenmiştir [29]. Verimin incelenen birçok parametreyle önemli oranda değişmediği saptanmıştır. Viskozite, elektrik iletkenliği ve verim açısından incelendiğinde optimum sentez koşulları $(NH_4)_2S_2O_8$ (Amonyumperoksodisülfat, APS) kullanıldığında elde edilmiştir. Ayrıca, protonlama amacı ile derişik HCl çözeltisinde uzun süreli karıştırmanın polianilinin viskozitesini biraz artırdığı, buna karşılık emeraldin tuz yapısını da önemli derecede bozduğu görülmüştür [29].

Tan ve arkadaşları 1991'de yayınladıkları bir çalışmada polianilin üzerinde sentez koşullarının etkisini karşılaştırmalı olarak incelemiştir [41]. Anilinin, H_2SO_4 , HCl ve $Cu(ClO_4)_2$ içerisinde hazırlanan çözeltileri, $(NH_4)_2S_2O_8$, $K_2Cr_2O_7$, KIO_3 ve $Cu(ClO_4)_2$ ile yükseltgenerek polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, HCl'de hazırlanan Emeraldin tuzların, ortam koşullarında kolayca hidratlandığı ve bu nedenle de elektrik iletkenliğinde önemli yükselmeler görüldüğü raporlanmıştır. EM-HCl polimerlerin protonlanma seviyesi 3M'a kadar artar, daha yüksek derişimlerde, polimere önemli miktarda klorin kovalent bağlarla dahil olur ve imine ait azot protonlanmadan kalır. Bu da elektrik iletkenlik değerinin 3-4 derece birden düşmesine neden olur. Yıkamada kullanılan çözelti ve çözücülerin (H_2O , asetonitril, metanol, seyreltik HCl, seyreltik H_2SO_4) ürün yapısına etkisi olmadığı görülmüştür. En fazla tamamlanmış protonlanma seviyesi, ürünün halkalı ek gruplar içermediği

H₂SO₄ ortamında hazırlanan üründe, en yüksek doplama seviyesine de protonsız bakır perklorat ile ulaşılmıştır [41].

Yasuda ve arkadaşları (1993) anilini, kimyasal oksidasyon yöntemi ile suda FeCl₃ çözeltisi kullanarak polimerleştirmiştir. Sonuçlar (NH₄)₂S₂O₈ kullanılarak sentezlenen polianilinle karşılaştırılmıştır. Elde edilen ürün (NH₄)₂S₂O₈ kullanılarak sentezlenen polianilinle aynı özelliklerdedir. FeCl₃ (SEP: 0,771 V), (NH₄)₂S₂O₈'in standart elektrod potansiyelinden (SEP 1,94 V) daha düşük bir değere sahip olduğu için, daha uygun bir yükseltgen olduğu açıklanmıştır [42]. 1995'te ise Davied ve çalışma arkadaşları FeCl₃ kullanılarak sentezlenen polianilin molekül ağırlığının (NH₄)₂S₂O₈ kullanılarak sentezlenen polianilininkinden daha yüksek olduğunu raporlamıştır [43].

Boara ve Sparpaglione (1995) anilinin, HCl ve H₃PO₄'lü ortamda (NH₄)₂S₂O₈ ile polimerleşmesi prosesinde kullanılan malzeme özellikleri ve bağlı derişimleri üzerine çalışmıştır. Oksidatif polimerizasyonun 99 °C'ye kadar gerçekleştiği görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda polianilin bozunur. İstenmeyen yan ürünler oluşur ve iletkenlik düşer. Sıcaklık oda sıcaklığı civarında kontrol edilebilirse elektrik iletkenliğinin arttığı görülmüştür. Kullanılan asit tipi ve asit/anilin oranının da elektrik iletkenliği değerinde artışa sebep olduğu görülmüştür. Oran yüksek olduğunda iletkenlik artarken, malzemenin bozulması da hızlanmıştır [44].

Stejskal ve çalışma arkadaşlarının (2002) gerçekleştirdikleri bir projede, farklı ülkelerdeki beş enstitüden sekiz araştırmacı standart bir prosedüre göre, ortam sıcaklığında ve APS ile sulu ortamda anilin hidroklorür sentezlemiştir. Anilin hidroklorür çözelti molaritesi 0,2 M değerinde sabit tutulmuştur. Literatürde karşılaşılan yükseltgen/anilin monomer molaritesi denenmiştir. Artık halde kalan Anilin monomeri miktarını en aza indirmek ve oluşan PANi verimini artırmak için sitokiyometrik peroksidisülfat/anilin oranı 1,25 olarak belirlenmiştir. Verim % 90'ın üzerinde olmuştur. 59 numunenin iletkenlik değeri ortalama 4,4 ± 1,7 S cm⁻¹ olarak bulunmuştur [38].

Sancaktar ve Liu, (2003), sulu protonik asit çözeltisi içerisinde polimer sentezini gerçekleştirerek Emeraldin tuzu (Emeraldine Salt, ES) elde etmişlerdir. 250 ml, oksitleme ajanı APS'nin sulu 1,0 M HCl çözeltisi yavaşça ve kuvvetli karıştırma sürerken aynı molariteye sahip 250 ml 1,0 M HCl'de anilin çözeltisi üzerine ilave

edilir. 1,0 M HCl içerisinde Anilin monomer ve APS molaritesi 0,219 M olacak şekilde hazırlanmıştır. Oksitleyici, reaksiyon karışımının sıcaklığının artmasını önlemek için 1,38-4,17 ml/dakika hızla ilave edilmiştir. Polimerleşme, su banyosunda, $0 \pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. APS'nin tamamı ilave edildikten sonra polimerleşmenin ilerlemesi için 4 saat $0 \pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki su banyosunda manyetik karıştırıcıda karıştırılarak bekletilmiştir. Koyu yeşil renkli ES balondan alınmış, süzölmüş, destile su ile süzöntü renksiz oluncaya kadar yıkanarak süzölmüştür. Kalan katı kısım metanol ile süzöntü renksiz oluncaya kadar yıkanmış, en sonunda da iki kez etil eterle yıkanarak oda sıcaklığında vakumda 48 saat sabit tartıma ulaşıncaya kadar kurutulmuştur. Son ürün 15 saat 1,0 M HCl çözeltisi içerisinde karıştırılarak doplanmıştır. Tekrar süzölmüş, son olarak oda sıcaklığında kurutularak nihai ürün ES toz elde edilmiştir [28].

2004 yılına geldiğimizde, Stejskal ve arkadaşları tarafından polianilin çeşitli organik ve inorganik asitler kullanılarak 20 ile -50°C sıcaklıklarda anilinin APS ile oksidasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Kuvvetli asitler kullanıldığında protonlanmış polianilin elektrik iletkenliği 1-10 S/cm arasında bulunmuştur. HCl ve H_2SO_4 10 S/cm iletkenlik değerini vermiştir. Aynı koşullarda karboksilik asit kullanıldığında elde edilen ürünün iletkenlik değeri 0,01-0,1 S/cm arasında değişmiştir. Oksitleyici olarak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kullanıldığında, PANi'nin homojen biçimde protonlanması sülfürik asit ile sağlanmıştır. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen polimerleşme daha yüksek molekül ağırlıklı PANi vermiştir. Düşük sıcaklık ve yüksek asitlikli ortamlarda sentezlenen ürünlerin elektrik iletkenlik değerleri daha yüksek bulunmuştur [45]. Aynı yıl Prokes ve Stejskal anilini APS ile HF, HCl, HBr, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_3 , metansülfonik asit, $\pm$ camphorsulfonic asit, dodesilbenzensülfonik asit gibi organik ve inorganik asitler varlığında oksidatif polimerleştirmişler ve oluşan polimerin ısıl kararlılığını incelemişlerdir. En kararlı yapının metansülfonik ya da hidroklorik asit ile protonlanmış örneklerle ait olduğu raporlanmıştır [46]. Doplanmış polianilinin çözücüler içerisinde düşük çözünürlüğe sahiptir [47].

Nano yapıları PANi sentezlemek için daha birçok yöntem kullanılmaktadır. Miselar ortamda, gözenekli metal ya da membran yüzey şablonları kullanılarak ya da gözenekli inorganik veya organik konaklar (hosts) üzerindeki boşluklar içerisinde gerçekleştirilen polimerler bunlara örnek olarak verilebilir. Bahsi geçen son yöntemle elde edilen nanokompozitler, diğer iletken polimerlere göre mekanik,

optik, kimyasal ve elektronik bakımdan daha iyi özelliklere sahiptirler [33].

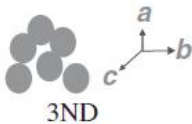
Huang ve Kaner, 2004 yılında yayınladıkları bir çalışmalarında geleneksel kimyasal oksitleme yöntemi ile sentezlenen polimerlerin, polimerleşme ortamına ilave edilen farklı yapısal yönlendiriciler ile nanofiberler, nanoteller, nanoçubuk ve nanotüpler gibi değişik nanoyapılara sahip olabileceğini söylemişlerdir. Yapısal yönlendiriciler, yumuşak şablonlar (soft templates) olarak da adlandırılan, yüzey aktif maddeler, organik doplayıcılar, polielektrolitler gibi maddeler olabildiği gibi, sert şablonlar olarak da anılan gözenekli membranlar ya da zeolitler de olabilir. Bu yöntemlerle elde edilen polimerler sensör uygulamalarında tercih edilmektedirler. 1 M HCl çözeltisi içerisinde geleneksel yöntemle hazırlanan polianilin, APS ilavesinden sonra ikincil büyüme (secondary growth) nedeniyle fiber yapıların yanında parçacıklardan da oluşan düzensiz yapıya sahip olur. Yüzeyler arası polimerleşme (interfacial polymerization), sadece yüzeyde gerçekleştiği için oksitleyici ve monomer gerektiği kadar bir araya gelir. Oluşan emeraldin tuzu, hidrofilik olduğu için, su fazına geçer ve polimerleşme ortamından uzaklaşır. Böylece, oluşan polimerin ikincil büyümesi engellenmiş olur. Ayrıca geleneksel yöntemle sentezlenen polimerin şekli üzerinde karıştırmanın da etkisi olduğu, hızlı karıştırmanın daha düzenli nanofiber yapı verdiği raporlanmıştır [16].

3.2 Polianilin Montmorillonit Nanokompozitleri

Kompozit malzemeler iki ya da daha fazla basit malzemenin birleşmesi ile oluşan katı fazda malzemelerdir. Polimer, metal, seramik gibi sürekli bir faz içerisinde cam yünü, karbon parçacıkları, silika tozu, kil mineralleri vb. dağılmış fazlardan oluşurlar. Oluşan bu yeni malzeme, kendisini oluşturan malzemelerin ayrı ayrı sahip olduğu özelliklerden farklı özelliklere sahiptir ve bu özellikleri endüstriyel alanda oldukça ilgi çekici olmuştur. Nanokompozitlerin kabul görmüş genel tanımına göre nanokompozit, en az bir boyutu nano-seviyede olan parçacıkların (nanofiller, nano-dolgu) dağılmış faz olarak kullanıldığında oluşan kompozit yapıdır. Nanodolguların parçacık boyutları Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Şekle göre smektitler (smectites) gibi fillosilikatların (phyllosilicates) oluşturduğu kil-polimer nanokompozitler 1-nanoboyutlu (1ND) nanokompozitlerdir [6].

Polimer nanokompozitlerinde en sık kullanılan inorganik parçacıklar, 2:1

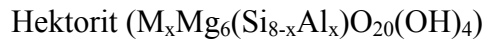
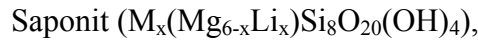
fillosilikatlar (phyllosilicates) genişleyen kristal örgüye sahip kil minerali ailesine aittir [48]. Kristal yapıları iki silikon oksit tetrahedral tabakası arasına yerleşmiş alüminyum ya da magnezyum hidroksit oktahedral tabakadan oluşmuştur. Her tabaka için kalınlık 1 nm civarındadır ve taban mesafesi 30 nm’den birkaç mikrona kadar değişebilir [49].

Büyüklik/Boyut	Şekil	Örnekler
$a, b, c: 1-100 \text{ nm}$ 3-nano-boyutlu	 3ND	silika nanoparçacıkları karbon siyahı fullerenler allofanlar
$a, b: 1-100 \text{ nm}$ $c > 100 \text{ nm}$	 2ND	nanoteller (metaller) nanofiberler (sepiolit) nanotipler (karbon)
2-nano-boyutlu $c: 1-100 \text{ nm}$ $a, b > 100 \text{ nm}$	 1ND	smektitler, kaolinitler tabakalı çift hidroksitler (layered double hydroxides, LDH)
1-nano-boyutlu		

ND, nano-dimensional; nano-boyut

Şekil 3.10: Nanodolguların parçacık boyutları [6].

Tabakalı killeri, doğal killeri olduğu kadar

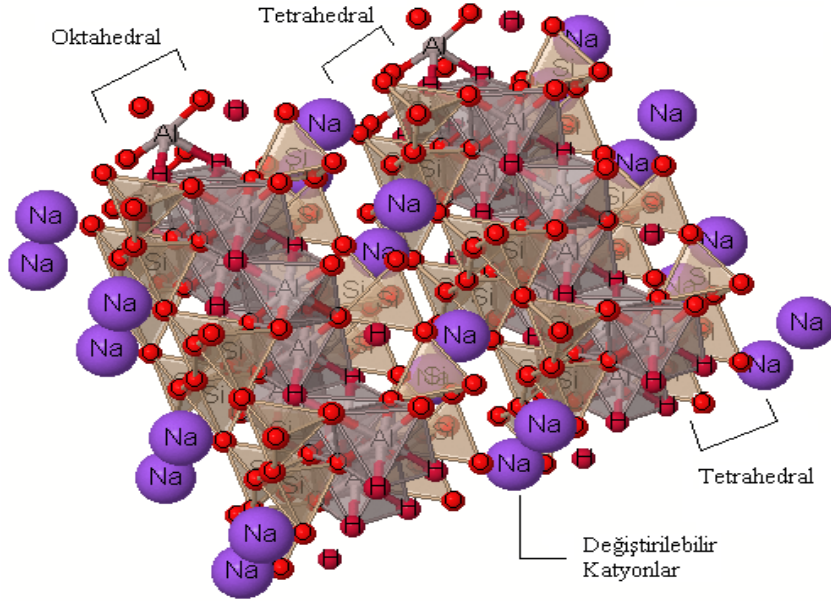


gibi sentezlenmiş tabakalı silikatlara da verilen bir isimdir (M: tek değerlikli katyon, x: 0,5-1,3 arasında eşyapılı yer değiştirme derecesi) [50].

Tabakalı killeri, boya, mürekkep, yağ ve kozmetik endüstrisinde reolojik düzenleyici, zehirli gazlar için soğurucu, atık arıtma ve ilaç taşıma sistemleri gibi çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. Polimer nanokompozitlerinde en sık kullanılan kil “Bentonit”in ana bileşeni olan “Montmorillonit”tir (MMT). “Aspect Ratio” olarak bilinen boy/çap oranının büyük olmasının, oluşturulan matrisin kuvveti üzerinde etkisinin önemli olduğu bilinmektedir. MMT saflaştırıldıktan sonra, yapısındaki mineral plakaların, boyu ve eni 200-400 nm iken kalınlığı sadece 1 nm’dir. Bu kadar

küçük boyutlu olduğu için tek gram kil bile milyonun üzerinde plaka içerir [51].

Bir alümina tabakasının iki silika tabakası arasına girip tetrahedronların tepeleri ile bağlanmasından montmorillonit minerallerinin birim katmanı ortaya çıkmıştır $((Na,Ca)_x(Al,Mg)_2(OH)_2[Si_2O_5]_2 \cdot nH_2O)$ (Şekil 3.11) [52].



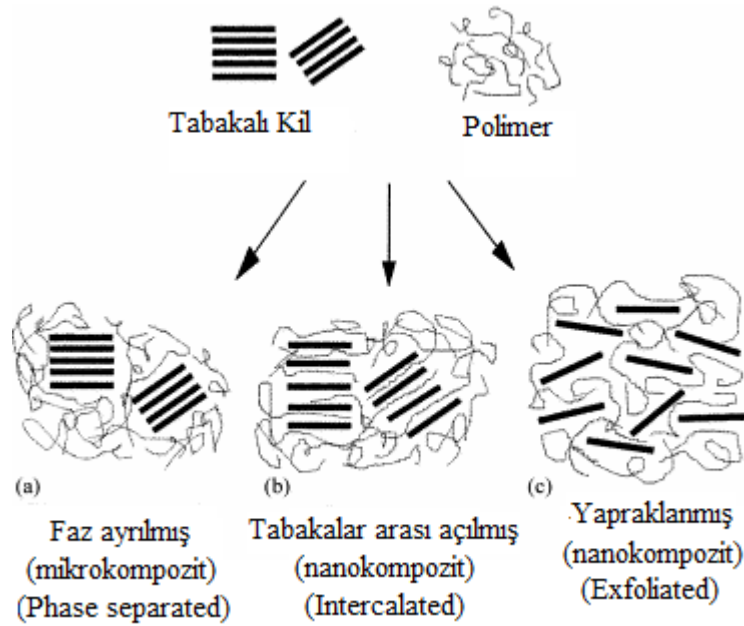
Şekil 3.11: Montmorillonit yapısı [53].

Yüzlerce birim katmanın üst üste istiflenmesiyle mineral tozları ve bu tozların da gelisi güzel istiflenmesiyle kil mineralleri meydana gelmiştir. Partikül boyutlarının çok küçük olması nedeniyle hava akımıyla taşınabilirler ve suyla uzun ömürlü süspansiyonlar verebilmektedirler [53]. Ayrıca içeriğindeki atomlar arasındaki bağ, tabakaların, tabakalara paralel yönde çok iyi mekanik özellik göstermesini sağlar. Tabaka doğrultusunda Young Modülü'nün tipik bir polimerin 50 ile 400 katı arasında olduğu görülmüştür. Binlerce tabaka birbirine zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmıştır. Eğer bu tabakalar iyi ayrılırsa ideal nanokompozitlere ulaşılmış olur [52].

Kullanılan bileşenlerin doğasına (tabakalı kil (Silika), organik katyon ve polimer matris) ve hazırlama yöntemine bağlı olarak üç ana tipte tabakalı kil - polimer kompozit elde edilir [50].

Eğer polimer zincirleri kil tabakaları arasına giremiyorsa oluşan yapı Şekil 3.12, (a)'da gösterilen faz ayrılmış yapıdır. Özellikleri geleneksel mikrokompozitler

gibidir. Nanokompozit yapılar ise iki şekilde oluşur. Tabakalar arası açılmış yapıda Şekil 3.12, (b) kil tabakaları arasındaki tünellere bazen tek bazen de birden fazla polimer zinciri uzanmıştır (intercalation). Kil katmanları kendi yerlerini korur ve paralel halde bulunurlar. Birbirini izleyen polimerik ve inorganik tabakalardan oluşan iyi düzenlenmiş bir morfolojiye sahip yapı gösterir. Tabakalar arasındaki açıklık artmıştır. Bu artış XRD gibi tekniklerle gözlenebilir. Eğer kil tabakaları polimer matris içerisinde tamamen dağılılabilmişse Şekil 3.12, (c)'de gösterilen yapraklanmış (exfoliated, delaminated) yapı oluşur. Polimer ve kil arasındaki yüzey alanı oldukça artmıştır. MMT için yüzey alanı $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a ulaşmış çalışmalar raporlanmıştır. Bu iki nanokompozit yapıyı birbirinden ayırt edebilmek için iki temel teknik kullanılmaktadır XRD (X-Ray Diffraction); tabakalar arası açılmış yapıları tayin etmek için kullanılır. Tabakaların arasına yerleşen polimer zincirleri kullanılan kilin “Tabakalar Arası Uzaklık (d_{001})” değerini artırır. Ayrıca kırılma pikini daha düşük açı değerine doğru kaydırır. Yapraklanmış yapılarda XRD ile belirlenebilen bir kırılma piki görülemez. Çünkü açıklık oldukça fazladır. Yapraklanmış yapıları daha iyi karakterize edebilmek için TEM (transmission electronic spectroscopy) mikrografları kullanılır. Elde edilen ara yapılar için kırılma piklerinin genişlemesi de görülebilir ve TEM görüntüleri de yapının tümünü tanımlayabilmek için kullanılır [50].



Şekil 3.12: Kil-Polimer kompozit yapı çeşitleri [50].

Sadece %3-6 civarında silikat bile nanokompozit yapının fiziksel ve mekanik özelliklerinde önemli gelişmeler sağlamıştır. Bu gelişmiş mekanik ve termal özellikleri otomotiv endüstrisinde motor kaputu içi uygulamalarında kullanılmıştır. Mükemmel bariyer özelliği iyi şeffaflık ile birleştirilebildiği için paketlenme uygulamalarında da tercih edilmektedir [51].

Polianilin, kolay doplanma ve dedoplanma prosesleri, ısı ve çevresel kararlılık gibi özellikleri nedeni ile elektrik iletkenliği olan polimerler içerisinde oldukça önemli bir yer tutar. “Benzenoid” ve “Quinoid” halkalarının birleşimi farklı yükseltgenme hallerine sahip olmasını sağladığı için polianilin diğer iletken polimerler üzerine üstünlüğü vardır. Ancak saf PANi, kırılkan, çözünmez, ergimez ve işlenemezdir. Bu da PANi ile organik-organik ve inorganik-organik iletken polimer kompozitleri hazırlama üzerine yoğun araştırmalar yapılmasını sağlamıştır [5].

1988’de Okada ve arkadaşları, poliamid gibi organik bir malzeme ile kalsiyum karbonat, mika ve birbirine iyonik bağlarla bağlı tabakalı silikatlardan (fillosilikat) oluşan kil mineralleri gibi inorganik malzemelerin, birbirine homojen şekilde karıştırılması ile yüksek mekanik dayanıma ve ısı direncine sahip yeni bir kompozit malzeme bulmuşlardır. Ancak bu inorganik malzemelerin polimere ilavesi, aralarındaki inorganik-organik etkileşiminin zayıf olması sonucunda polimerin kırılkanlığının artmasına neden olmuştur. Bu durum polimerin içerisine ilave edilecek inorganik madde miktarını sınırlar. Ancak parçacıkların “boy/kalınlık” oranı olarak tanımlanan “aspect ratio” değeri büyük olan vermikülit fleykler kullanılarak hazırlanan poliamid polimer matrisinin geleneksel reçinelerden daha iyi olduğu görülmüştür. Vermikülit fleyklerin kırılmaları nedeni ile yeterince büyük “aspect ratio” değerine ulaşamaz [54].

Kawasumi ve arkadaşları (1988) tabakalı killeri, incelik, yüksek yüzey alanı ve “aspect ratio” değerlerine sahip olma ve iyi mekanik ve ısı direnci özellikleri nedeni ile kullanarak, (1) bir araya gelme, (2) karışma ve (3) polimerleşme diye üç aşamada tanımladığı yeni bir polimerleştirme metodu kullanmış ve polimer zincirlerini kil tabakaları arasında oluşturmuştur. İlk aşamada kil minerali, su gibi dağıtıcı bir ortamda, şişirici ajanla biraraya getirilir. Bu adımda monomerin erime noktasının daha yüksek bir sıcaklıkta, monomer ile şişirilmiş kompleks yapı içeren dağılma ortamı elde edilmiş olur. Ardından oluşan karışım kurutularak kompleks tozu

oluşturulur. Karıştırma basamağında ise kompleks yapı poliamid monomeri ile karıştırılır. Son aşama olan polimerleşme basamağında ise karışım ısıtılarak polimerleşme işlemi tamamlanır [55].

Ticari alanda ilk olarak, bu metod ile Nylon/Montmorillonit (MMT) nanokompozitleri hazırlayan Toyota, otomobillerin kaporta altı uygulamalarında kullanmıştır. Bununla birlikte polimer kil/polimer nanokompozitler dikkat çekici bir araştırma ve uygulama konusu olmuştur. Kırılğanlaşmadan, çekme mukavemeti ve modülünün artması ile gelişmiş bir tokluk dengesi gösterirler. Ayrıca ısı kararlılık ve alev geciktirme gibi özellikleri de dikkat çekicidir [56].

Nanokompozit yaklaşımı, oldukça düşük dolgu maddesi kullanılması ile istenilen özellikleri geliştirebilmesi açısından geleneksel fiber ile kuvvetlendirilmiş kompozitler üzerinde üstünlük sağlar. Kil/Polimer nanokompozitleri ise nanoteknolojinin belirgin bir uygulamasıdır. Polimer özelliklerini geliştirmek için genellikle hektorit, montmorillonit (MMT) sentetik mika gibi smektit tipi killer kullanılır [52]

Frisch ve arkadaşları (2000), düşük sıcaklık interkalasyon tekniği ile PAni/kil hibritleri hazırlamıştır. pH'ı 1 olan HCl ortamında anilini MMT-su süspansiyonu ile karıştırmış ve anilin/APS oranı 4 olmak üzere polimerleştirme işlemini 0 °C'de gerçekleştirmiştir. Daha sonra elde ettiği ürünün kil içeriğini bulmak için, örneği 560 °C'ye kadar ısıtarak PAni'nin tamamen kaybolmasını beklemiş ve ürünün içerdiği gerçek kil miktarını hesaplamıştır. Numunelerin manyetik ve elektrik iletkenlik özelliklerini incelemiştir. Hibrit polimerlerin spin yoğunluğunun yüksek olduğu raporlanmıştır. Çalışma, DC iletkenliğinin numunedeki PAni içeriğinin lineer bir fonksiyonu olmadığını fakat perkolasyon eşiği teorisi ile tutarlı olduğunu göstermiştir [57]. Perkolasyon, monomerleri herhangi bir anda p olasılığı ile periyodik bir örgünün köşelerini işgal ediyormuş gibi ve bağları ise bu köşeleri birleştiren kenarlar olarak düşünülebilir. Sadece, işgal edilmiş veya açık bağlar ile bağlanmış en yakın komşular kümeler oluşturabilirler. Belli bir ara kritik noktada ($p=p_c$) sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan sonsuz bir küme oluşmaya başlar. Bu nokta perkolasyon eşiği olarak adlandırılır. Bu noktada, “sızma kümesi” olarak adlandırılan en büyük küme sistemi bir uçtan diğer uca bağlar [58].

Yeh ve arkadaşları (2001) yerinde polimerleşme yöntemi ile kil parçacıklarını

polimer matris içerisinde iyice dağıtıp, emeraldin baz-kil nanokompozitleri sentezlemiştir. Düşük oranda kil içeren kompozitler saf polianilinle korozyona karşı koruma etkisi yönünden incelenmiştir. Saf polianilin içeren geleneksel kaplamalara göre polianilin kil nanokompozitlerinin korozyona karşı performanslarının daha iyi olduğu görülmüştür. Hazırladıkları PAni-MMT nanokompozitlerin inorganik içerik yüzdelerini TGA yöntemi ile hesaplamışlardır. TGA ile bulunan inorganik madde oranının, belirlenenden daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum anilin monomerlerin polimerleşme veriminin kil varlığında daha düşük olduğunu göstermektedir. Ayrıca gaz geçirgenliği, ısı kararlılığı ve mekanik kuvveti gibi özellikler de incelenmiştir. Serbest filmler halindeki polimer kil nanokompozit filmlerin, saf polianilin kaplamalara göre O₂ gazı geçirgenliğinin % 400 oranında düştüğü görülmüştür. Ancak polimer matrisinin içerisine giren kil tabakalarının polimerin molekül ağırlığını düşürmesi nedeniyle yapının mekanik dayanımı azalmış, ısı bozulma sıcaklığı düşmüştür [59].

2002 yılında Kim ve çalışma arkadaşlarının Na-MMT kil varlığında emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile emülsiyeye edici olarak yüzey aktif madde olan DBSA kullanarak sentezledikleri Kil-PAni nanokompozitinin XRD spektrumları incelendiğinde, PAni'nin kil tabakaları arasına nano boyutta yerleştiği (interkalasyon) görülmüştür. Yük taşıyıcıların yerlerindeki bozulmalar nedeni ile DC iletkenlik değerinde düşme görülmüştür. Ayrıca kil-PAni nanokompozitinin IR piklerinde de kayma gözlenmiştir. Bu sonuçlar, zincirler arası etkileşimden ve düzenin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, interkalasyonun nanokompozitin ısı dayanımını artırdığı TGA sonuçlarından görülebilmektedir [60].

Zeng ve grubunun 2002 yılında yürüttüğü bir çalışmada, yerinde interkalatif (araya girme) polimerleşme yöntemi ile organik modifiyeli MMT tabakaları arasında stiren monomeri ve Na ve Cu- MMT tabakaları arasında da anilin monomeri polimerleştirilmiştir. Önce monomer çözeltisi ile MMT güzelce karıştırılmış daha sonra da stiren için 2,2-azobis isobütironitril başlatıcı; anilin için ise APS başlatıcı kullanılarak polimerleşme gerçekleştirilmiştir. XRD incelemeleri sonucunda, MMT tabakalarının polistiren içerisinde tamamen düzensiz biçimde dağıldığı ve yapraklanmış nanokompozit yapıya ulaşabildiği görülmüştür. Bu sonuç, organik modifiyeli kilin çözünme etkisi kadar, monomerin kimyasal yapısından kaynaklanan kil-monomer etkileşimin de elde edilen nanokompozitin yapısına etki ettiğini

göstermiştir. Polianilin-kil nanokompozitleri için tabakaların açıldığı söylenebilir ancak, oldukça düzenli bir yapı elde edilmiştir. Polianilin-MMT nanokompoziti için polianilin ile MMT arasındaki etkileşim dipol-dipol etkileşimdir. Polistirende ise durum daha farklıdır. Polimer zincirleri, tabakalar arası boşlukta, konak MMT ile konuk polistiren arasında etkiyen ve dipol dipol etkileşime göre daha zayıf olan iyon-indüklenmiş dipol kuvveti ve kil tabakaları arasındaki suyun uzaklaşması nedeniyle tabakalar arası boşluğun daralması ile düzenlenir [61].

Azevedo ve arkadaşları, 2004 yılında, geleneksel yöntemlerin dışında bir yoldan polianilin kil nanokompozitleri hazırlamıştır. Polimerleşme mekanizması tam olarak belirlenememiş olsa da iki ihtimal üzerinde durulmuştur. İlki, kullanılan kilin içerisinde bulunan % 5 oranındaki demirin, polimerleşme sırasında anilin monomeri yükseltgediği düşünülmektedir. Bu durum epoksinin smektit killerin içerisinde kendiliğinden polimerleşme mekanizmasına benzetilebilir. Burada özellikle kil tabakaları arasındaki boşluklarda bulunan değişebilen katyonlardan kaynaklanan asitlik, epoksinin kendi kendine polimerleşmesini kataliz eder (hızlandırır). Bir diğer düşünce de polimerizasyon ortamında bulunan demir yerine havadaki oksijenin anilini oksitlediği ihtimalidir. XRD sonuçları, anilinin nanometre ölçekteki Itapuama kili tabakaları arasına yerleşerek burada polimerleştiğini göstermiştir [62].

2006 yılında, Nascimento ve arkadaşları oksitleyici olarak persülfat iyonları içeren kamforsülfonik asit (camphorsulfonic acid) çözeltisi ile anilin-kil sulu süspansiyonunu polimerleştirmişlerdir. Elde ettikleri polimer kil nanokompozitlerinin iletkenlik değeri azalan polimer/kil (kütlece) oranına göre 10^{-1} ile 10^{-4} S/cm arasında değişmiştir. Nascimento ve arkadaşları, % 7,1 ve % 0,076 (kütlece) oranında Na⁺-MMT ile hazırladığı numunelerde kile ait pikin kaybolduğunu görmüşlerdir ve kil tabakalarının kaotik olarak polimer faz içerisinde dağıldığı sonucuna varmışlardır [63].

Anbasaran (2006), geleneksel yöntemle, kili 1 M HCl-Anilin çözeltisi içerisinde dağıtmış ve peroksidisülfatın potasyum tuzu ile azot atmosferi altında 45 °C'de polimerleştirmiştir. Kompozitteki kil miktarının artmasıyla, polimerleşme hızının düştüğünü ve polimerleşmenin kile göre birinci dereceden olduğunu raporlamıştır. Yine kil miktarının artmasıyla, % verim, monomer radikal katyonunun kil tarafından hapsedilmesi nedeniyle düşmüştür. Yapılan DSC çalışmaları, PAni ya da

nanokompozitlerinin çarpaz bağlanma nedeniyle erime piki vermediğini göstermiştir. Yapı ısıtıldığında HCl PANi ana zincirinden uzaklaşır ve anında çarpaz bağlanma (crosslinking) meydana gelir. Kil yapısı da erime piki vermemiştir. Ayrıca kil ilavesi ile hazırlanan nanokompozitin bozulma sıcaklığının da arttığı görülmüştür. Polimer nanokompozitin alev geciktirici özellik kazandığı söylenebilir. İletkenlik ölçümü sonuçları, ilave edilen kil miktarına bağlı olarak DC iletkenliğin arttığını göstermiştir. Kil ilavesinin viskozite üzerine etkisi incelendiğinde, ilave edilen kilin anilinyum radikal katyonlarının etkileşimini kısıtladığı için viskoziteyi düşürdüğü görülmüştür [64].

2008 yılında Song ve ekibi, PANi ve Na⁺-MMT nanokompoziti Na⁺-MMT'nin anilin monomer, sodyum lauril sülfat ve pentanol karışımı içerisinde, ultrasonik banyo kullanarak şişmesini sağlayarak mikroemülsiyon polimerleşme yöntemi ile sentezlemiştir. PANi'nin Na⁺-MMT tabakaları arasına yerleştiğini doğrulamak için XRD analiz yöntemini kullanmıştır. $2\theta=7,76^\circ$ 'de d aralık değeri 11,4 Å'dur. PANi/Na⁺-MMT için bu değerlerin, $2\theta=6,44^\circ$ 'ye kaydığı, d aralığının da 13,7 Å'a yükseldiği gözlenmiştir. d-aralığındaki bu artış PANi'nin Na⁺-MMT tabakaları arasına yerleştiğini gösterir. Ayrıca $2\theta=5,24^\circ$ 'te bulunan MMT'ye ait pikin kaybolduğu da görülmüştür [1].

Narayanan (2009) ve arkadaşları kimyasal oksidasyon polimerleşme metodu ile basit ve ucuz yoldan yapraklanmış kil-polimer nanokompozit sentezlediğini raporlamıştır. Çalışmasında geçiş metalleri iyonları ile MMT kil tabakaları arasındaki katyonları değiştirmiş ve anilinin polimerleşmesini bu kil tabakaları arasında gerçekleştirmiştir. İki tetrahedral silika plakalar arasına yerleşmiş oktahedral aluminadan oluşan MMT kil bazı Al³⁺'un Mg²⁺ ile substitüsyonu nedeniyle yüzey tabakaları üzerinde net negatif yük gösterir. Tabakalar arasında bulunan Na⁺ ve Ca²⁺ gibi katyonlar net negatif yükü denkleştirir. Narayanan (2009) iyon değiştirme ile tabakalara ayrılmış kil tabakalarının yapraklanmış polianilin kil yapı oluşmasına sebep olduğunu açıklamıştır. Bunun da pozitif yüklü geçiş metali iyonu ile negatif yüklü kil tabakaları yüzeyi arasındaki iyonik etkileşimle açıklamıştır [65].

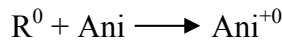
Abbes ve Srasra, 2010 yılında literatürde PANi sentezlemede kullanılan geleneksel malzemeleri kullanıp farklı bir yöntemle PANi-MMT nanokompoziti sentezlemişlerdir. Katı halde gerçekleştirdikleri bu yöntemde, anilin hidroklorür ve

kil, APS (molar oran APS/Anilin için 1,25) ile katı halde karıştırılmış ve bir havanda ezilerek güzelce karıştırılmıştır. Karışım 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra koyu yeşil renkli polianilin-kil nanokompoziti elde edilmiştir. Bu mekanik/kimyasal (mekanokimyasal) metod diğer geleneksel sentezleme yöntemlerine göre oldukça pratiktir. Öğütme işlemi kilin oktahedral yapısını etkilemiş ve anilin monomerin Fe^{3+} iyonları yardımıyla oksitlenmesini sağlamıştır. FTIR ve UV sonuçları sentezlenen yapının polianilinin iletken hali olan emeraldin oluştuğunu göstermiştir. TGA sonuçlarından oluşan nanokompozit yapının ısı dayanımının saf polimere göre daha iyi olduğu da bu çalışmada bir kez daha raporlanmıştır. Ölçülen AC iletkenlik değeri $0,18-5,6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 'dir [66].

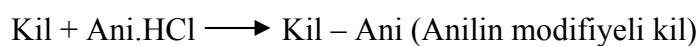
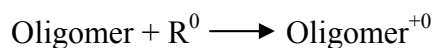
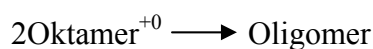
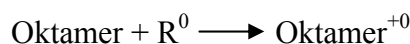
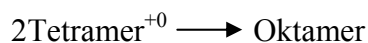
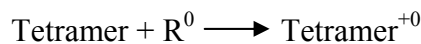
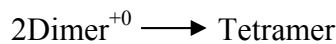
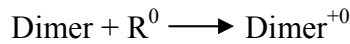
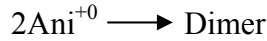
3.3 Kil-polianilin nanokompozit sentez mekanizması

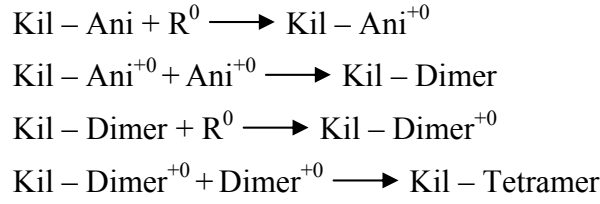
Polianilin kil nanokompoziti hazırlama esnasında meydana gelen reaksiyon mekanizması, Anbasaran ve arkadaşları (2006) tarafından aşağıdaki gibi başlama, ilerleme ve sonlanma olmak üzere üç aşama ile açıklanmıştır. PAni'nin kil tabakaları arasına doğrudan yerleşmesi (interkalasyon), uzun PAni zincileri, zayıf çözünen-çözünen (kil ve PAni) ve çözünen-çözücü ilişkileri ile anilinin düşük polimerleşme tamamlanma periyodu nedenleriyle imkansızdır [64].

Başlama

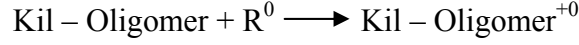


İlerleme

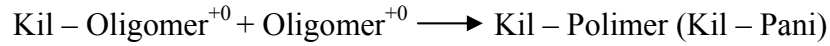
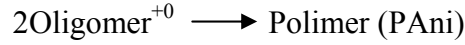




.....
.....



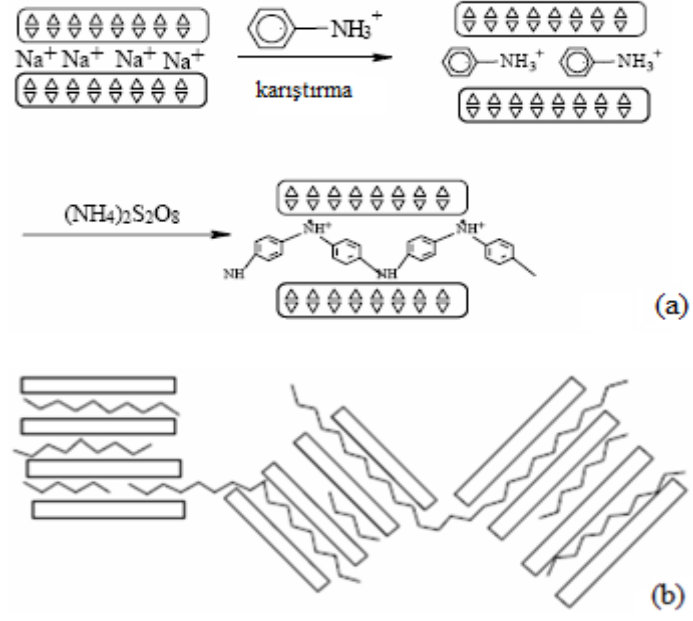
Sonlanma



Yapraklanmış nanokompozit yapı tabakaların her yüzeyinin polimer ile bulunduğu, polimer kil etkileşiminin en yüksek olduğu yapıdır [65]. Yukarıdaki mekanizmada da görüldüğü gibi anilin kil tabakaları arası açıklıklara yerleşebilir fakat yapraklanma oluşturmazlar [64].

Literatürde, yapraklanma sadece bir dereceye kadar gerçekleştiğinde oluşan yapı karışık yapı olarak da isimlendirilen dağılmış-yapraklanmış (intercalated-exfoliated; I-E) yapı olarak tanımlanmıştır. Bu karışık sistemlerde birçok kez, az sayıda dağılmış kil tabakaları gelişigüzel bir şekilde polimer örgü içerisine dağılmıştır. Poliakrilamid, polieterimid, poliimid gibi polimer örgülerinde görülen bu durum polianilin-MMT nanokompoziti için de geçerlidir [67].

Şekil 3.13'te kil tabakaları arasına polianilin yerleşimi ve yapraklanma oluşumu görülmektedir. Anilin monomer, MMT'nin asidik süspansiyonuna ilave edilir ve anilin katyonları, iyon değişimi metodu ile MMT tabakalarının iç tarafından ayrılan sodyum iyonlarının yerine geçer. MMT miktarı anilinden çok daha az olduğu için çok miktarda anilin çözelti, kil tabakaları dışarısında kalır. Yükseltgenin ilavesinden sonra, hem kil tabakalarının içerisinde bulunan, hem de dışarısında bulunan anilin polimerleşmeye başlar. Böylece MMT yapısını kaybetmeyerek polimer matris içerisinde dağılmış bir faz olarak kalır [5].



Şekil 3.13: (a) Polianilin kil nanokompozitinin in-situ (yerinde) polimerleşmesinin ve (b) PAni-MMT nanokompozit yapısının şematik gösterimi [68].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması, Polimer Hazırlama, Kil-Polimer Nanokompozit Sentezi ve Nanokompozitin yapısal, elektriksel, termal ve biçimsel özelliklerinin belirlenmesi (karaterizasyon) olmak üzere üç aşamada gerçekleşecektir.

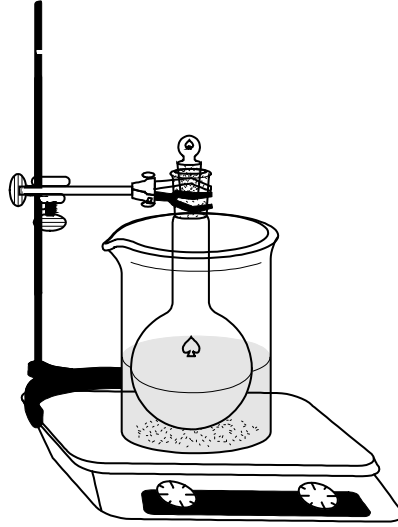
4.1 Kullanılan Malzemeler

Anilin ($C_6H_5NH_2$)	Fluka AG
Panipol® F	Panipol Ltd.
Hidroklorik asit (HCl)	Merck
Amonyum peroksodisülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$)	Merck
Viskobent SB3	Bensan Aktifleştirilmiş Bentonit Sanayi ve Ticaret A.Ş.
Cloisite® 20A	Southern Clay Products Inc.
Cloisite® Na ⁺	Southern Clay Products Inc.
Aseton (C_3H_6O)	Zag Kimya Araştırma Geliştirme ve Kalibrasyon Laboratuvarı (Ticari)
1-Methyl-2-pyrrolidone (C_5H_9NO)	Merck
Destile su	Millipore Elix 5DV (TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Laboratuvarı)

4.2 Numune Hazırlama

Tez çalışmaları kapsamında, örneklerin hazırlanması TÜBİTAK MAM ME laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Numuneler IUPAC tarafından belirlenen

oranlara sadık kalınarak Narayanan ve arkadaşlarının (2009) hazırladığı anilin ve APS miktarları ile hazırlanmıştır (Şekil 4.1) [38, 65].



Şekil 4.1: Deney düzeneği.

4.2.1 Polianilin hazırlama

1 M HCl içerisinde 0,2 M anilin monomer çözeltisi, 0,25 M APS çözeltisi ilave edilerek polimerleştirildi. APS'nin tamamı, reaksiyon karışımının sıcaklığının artmasını önlemek için reaktöre ~ 2 ml/ dakika hızla damla damla ilave edildi. İlave işlemi sıcaklığı 0°C olarak ayarlanmış su banyosu içerisinde gerçekleştirildi. 24 saat polimerleşmesi için su banyosunda 0°C'de karıştırıldı. Süzüldü. Süzüntü renksiz olana kadar destile su ile yıkandı. Çökelti, oligomerik safsızlıkların, yükseltgenin fazlasının ve polimerleşmeden kalan anilinin uzaklaştırılması amacı ile aseton ile yıkandı [65]. 50°C'de vakum etüvde kurumaya bırakıldı.

4.2.2 Kil polianilin nanokompozit hazırlama

PAni/tabakalı silikat nanokompozit yapılar genellikle monomerlerin doğrudan yerinde polimerleşme yöntemi (in-situ polymerization) ile kil tabakalar arasına yerleşip polimerleşmesi ve tabakalar arası boşluğu genişletmesi ile sentezlenir. Bu yöntemde, başta, anilinin MMT tabakaları arasına yerleşmesi sağlanır, ardından yükseltgen ilave edilerek, anilin, kil tabakaları arasında (galleries) kimyasal-oksidatif yöntemle polimerleştirilir [4,5,7,33,59,65,69-71].

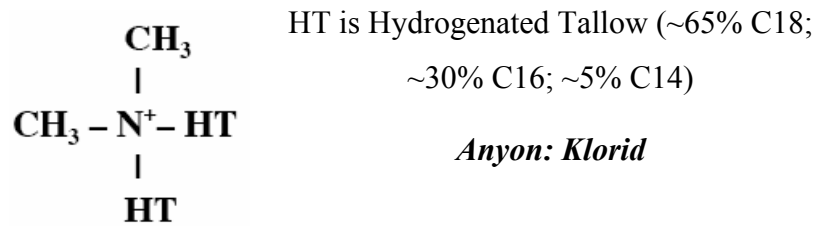
MMT, yapısı arasındaki boşlukta bulunan ve yük dengesini sağlayan hidratlanmış

katyonların, iyon değişimi ile anilinle yer değiştirebilmesi; polimerleşmenin kontrolünü sağlayan yükseltgenme-indirgenmeye karşı inert olması ve polimerleşmeden sonra da iki boyutta düzenli yapıya sahip olması avantajları nedeniyle en yaygın kullanılan konak malzemedir [68].

Bu çalışmada kullanılan killer, montmorillonit ailesinden olan, Viscobent SB3 (Bensan), Cloisite® 20A ve Cloisite® Na⁺ (Southern Clay Product) ticari isimleri ile satılan doğal killerdir.

Bentonit, kil minerali Montmorillonit içeren kaya ya da cevher halidir. VISCOBENT SB 3 (SB3), Edirne/Enez bölgesine ait bentonit ocaklarından çıkarılan ham bentonitin işlenmesi ile özel olarak saflaştırılmış montmorillonit kil çözeltisinin iki farklı tür quaterner amonyum klorid tuzu ile reaksiyonu sonucu üretilmektedir [72].

Cloisite® nanometre ölçekte organik modifiye edici içeren tabakalı magnezyum, alüminyum silikat levhacıklardır. Genellikle 1 nm kalınlıkta ve 70-150 nm genişliktedirler. Yüzeyleri organik yapılarda tam dağılmayı kolaylaştırması açısından organik moleküllerle modifiye edilmiştir. Cloisite® 20A (C20A) dimetil, dehidrojene kuyruklu kuarterner amonyum (2M2HT: dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium, Şekil 4.2) ile modifiye edilmiş montmorillonit kildir. Modifiye edici konsantrasyonu 95 meq/100 g kil olarak açıklanmıştır ve yapısı aşağıda gösterilmektedir [48].



Şekil 4.2: Cloisite® 20A Modifiye edicisi [48].

Viscobent SB3 ve Cloisite® 20A yapısındaki inorganik katyon gruplarının (Na⁺, Ca²⁺ vb) alkil amonyum grupları gibi organik katyonlarla değiştirilmesi, MMT'nin hidrofilik (su seven) yapısını organofilik (organik madde seven) yapıya dönüştürür [3]. Cloisite® Na⁺ ise rafine edilmiş ve herhangi bir organik müdahaleye uğramamış montmorillonittir [48]. Katyon değişim kapasitesi 0,926 meq/g'dır [73].

Tabakalar arası açılmış nanokompozit sentezinin tipik uygulama biçimi, alkil amonyum katyonları ile modifiye edilmiş killerin, uygun monomerle, yerinde polimerleşme yöntemi ile polimerleştirilmesidir [61].

Viscobent SB3 ve Cloisite® 20A için organik modifiye edici kullanılmış, Cloisite® Na⁺ için ise kullanılmamıştır. Bu koşulların Pani-Kil nanokompozit fiziksel ve karakteristik özellikleri ile elektriksel özelliklerini etkileyip etkilemeyeceği araştırılacaktır.

Yapılan literatür araştırmasında en iyi sonuçların Kütlece % 2-5 oranında kil içeren numunelerde elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle kullanılan kil dolgu maddesi değil, katkıdır [52,56].

Teorik olarak aniline göre kütlece % 1, 3, 5, 10 kil içerecek şekilde Montmorillonit kil (Viscobent SB3, Cloisite® 20A ve Cloisite® Na⁺) tartılarak anilin monomer - 1 M HCl çözeltisi içerisinde bir süre karıştırıldı. 0,25 M APS çözeltisi reaksiyon karışımının sıcaklığının artmasını önlemek için reaktöre ~ 2 ml/ dakika hızla damla damla ilave edildi. İlave işlemi sıcaklığı 0°C olarak ayarlanmış su banyosu içerisinde gerçekleştirildi. 24 saat polimerleşmesi için su banyosunda 0°C'de karıştırıldı. Süzüldü. Süzüntü renksiz olana kadar destile su ile yıkandı. Çökelti, oligomerik safsızlıkların, yükseltgenin fazlasının ve polimerleşmeden kalan anilinin uzaklaştırılması amacı ile aseton ile yıkandı [65]. 50°C'de vakum etüvde kurumaya bırakıldı.

İletkenlik ölçümü için, numuneler havanda iyice öğütüldükten sonra 10 tonluk kuvvet uygulanarak 13 mm çapında pellet haline getirildi.

4.3 Hazırlanan Numuneler

Çizelge 4.1: Hazırlanan Numuneler.

Numune	Anilin Monomer/ 1 M HCl (M)	MMT (%, kütlece)	APS/ 1 M HCl (M)	APS/Anilin (R)
Saf Polianilin	0,2	-	0,25	1,25
1-SB3-PAni	0,2	1	0,25	1,25
3-SB3-PAni	0,2	3	0,25	1,25
5-SB3-PAni	0,2	5	0,25	1,25
10-SB3-PAni	0,2	10	0,25	1,25
1-C20A-PAni	0,2	1	0,25	1,25
3-C20A-PAni	0,2	3	0,25	1,25
5-C20A-PAni	0,2	5	0,25	1,25
10-C20A-PAni	0,2	10	0,25	1,25
1-CNa ⁺ -PAni	0,2	1	0,25	1,25
3-CNa ⁺ -PAni	0,2	3	0,25	1,25
5-CNa ⁺ -PAni	0,2	5	0,25	1,25
10-CNa ⁺ -PAni	0,2	10	0,25	1,25

4.4 Karakterizasyon Yöntemleri

Örneklerin karakterizasyonu ve ölçümleri, TÜBİTAK MAM ME ve EE alt yapıları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

FTIR Analizi

Yapılan çalışmalarda TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nde bulunan Perkin Elmer Spectrum BX model FT IR (Şekil 4.3) cihazı ile nanokompozitlerin kimyasal yapısı 800-4000 cm^{-1} bölgesinde incelenecektir. Polimer ve kil menşeli pikler belirlenecek ve kilin polimer içerisinde dağılımı sonucu oluşacak değişim izlenecektir.



Şekil 4.3: Perkin Elmer FT-IR System Spectrum PX, BX with ATR Unit

X-Işını Analizleri

XRD analizleri, TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsünde bulunan, dalga boyu λ (lambda) = 1,5418 Å olan SHIMADZU XRD-6000 (Şekil 4.4) marka X-Işını Difraktometre cihazında, $\text{CuK}\alpha$ X-ışını kullanılarak yapılacaktır.

Difraktometre 30kV ve 30mA'de 2θ değerleri 2 ile $69,98^\circ$ arasında tarama hızı 2,0 derece/dakika olacak şekilde çalışılacaktır.

X-Ray analizleri ile amorf ve kristalin bölgeler incelenip, nanokompozitte tabaka yapıların varlığı araştırılacaktır.



Şekil 4.4: SHIMADZU XRD-6000 X-Işını Difraktometre Cihazı.

Elektron Mikroskop Görüntüleme

Toz numunelerin yüzeylerinin nanometre boyutuna kadar morfolojik karakterizasyonu TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Laboratuvarlarında bulunan

SEM JEOL 6335F Taramalı Elektron Mikroskobu (Şekil 4.5) ile gerçekleştirilecektir.



Şekil 4.5: SEM JEOL 6335F Taramalı Elektron Mikroskobu.

UV/Görünür Bölge Spektrum Analizi

TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer Precisely Lambda 750S UV/VIS Spectrometer (Şekil 4.6) kullanarak analizler yapılacaktır. Nanokompozit uygun bir çözücünde çözüldükten sonra, 800-300 nm dalga boyları arasında araştırma gerçekleştirilecektir.



Şekil 4.6: Perkin Elmer Precisely Lambda 750S UV/VIS Spectrometer.

Polimerin iletken özelliğine neden olan pi bağları durumu yani konjugasyon derecesi ve kilin bu özellik üzerine etkisi gösterilecektir.

İletkenlik Ölçümü

İletkenlik ölçümü için, numuneler havanda iyice öğütüldükten sonra 10 tonluk

kuvvet uygulanarak 13 mm çapında pellet haline getirilir. TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü’nde bulunan bir sourcemetre ve 4 probe’dan oluşan ölçüm sistemi olan “4 Nokta Temaslı Elektriksel İletkenlik lme Cihazı” (şekil 4.7) yardımıyla malzemenin ohmik davranışı incelenecektir.



şekil 4.7: lm Sistemine ait Prob Başlığı ve Sourcemeter nitesi.

Termogravimetrik Analizler (DT/TGA)

“SII Nanotechnology EXSTAR6000 TG/DTA6300 Thermogravimetry / Differential Thermal Analyzer” termal analiz cihazı (şekil 4.8) kullanılarak nanokompozitin ısıl özellikleri incelenecektir.



şekil 4.8: SII Nanotechnology EXSTAR6000 TG/DTA6300 Thermogravimetry / Differential Thermal Analyzer

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 FTIR Analizi

Kovalent bağlı moleküller IR (Infrared; kızıl ötesi) radyasyonu soğurabilirler. Bu soğurma nicelendirilir ve böylece sadece belirgin frekanslarda IR radyasyonu soğurulur. Radyasyon (enerji) soğurulduğunda moleküller bir üst enerji düzeyine çıkar. Bu enerji de moleküllerin mümkünse dönmesine ve titreşmelerine neden olur. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), bir molekülde bulunan kimyasal bağların IR soğurmalarından faydalananarak, bu bağların türlerini “parmak izi” gibi belirlemek için kullanılan bir yöntemdir [74].

FTIR çalışmaları, EK A.1’de şekil ve çizelge halinde verilmiştir.

“Anilin”e ait FTIR spektrumu Şekil A.1’de verilmiştir. 2000 cm^{-1} ’nin üzerindeki frekanslarda PAni’nin tipik iletken formunun göstergesi olan geniş pikler görülmektedir. Bu bandın serbest yük taşıyıcıların doplanmış polimere absorpsiyonu nedeni ile oluşmaktadır. 1590 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} civarında görülen ana pikler “quinone” ve “benzen” halkalarına aittir. 1300 cm^{-1} civarında görülen band polimerin protonlanması ile elde edilen p-elektron delokalizasyonundan kaynaklanmıştır. Sonuçlar literatür ile uyumludur [66].

Protonlanmış formda 1243 cm^{-1} ’de görülen karakteristik pik, polaron yapıdaki C-N^+ “stretching vibration” olarak yorumlamıştır. 1135 cm^{-1} ’deki ise, yine protonlanmadan kaynaklanan $\text{NHC}^+=$ yapısından kaynaklanır [66]. Bu sonuçlara benzer olarak, sentezlenen saf Polianilin FTIR spektrumu saf anilin monomer ile kıyaslanmıştır (Şekil A.2). Monomerde 1° amin ($3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$) pikleri kaybolmuştur. 1600 ve 1500 cm^{-1} ve $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ bandlarında bulunan $\text{C}=\text{C}$ ve C-N pikleri yerlerini “Quinoid” yapısına ait $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ ile “Benzenoid” yapısına ait $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ piklerine bırakmıştır. Ayrıca $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ ’de iletken yapıyı gösteren doplanmış C-N^+ 2° aromatik amin piki görülmüştür. Bu da polimerleşmenin gerçekleşmiş olduğunu göstermektedir.

Şekil A.3’teki grafikte sentezlenen polianilin FTIR spektrumu ticari polianilinin

(Panipol® F) FTIR spektrumu ile karşılaştırılmış ve karakteristik piklerin çakıştığı görülmüştür. Bu da sentezlenen ürünün polianilin tuzu olarak bilinen emeraldin tuzu olduğunun kanıtıdır.

Tez çalışmaları kapsamında kullanılan killerin FTIR spektrumları Şekil A.4 ve Şekil A.5'te verilmektedir. Şekillerde de görüldüğü gibi organik modifiyeli killeri, bulundurdıkları C-H bağları nedeniyle Na⁺-MMT'den oldukça farklı bir yapı göstermektedir.

PAni/MMT nanokompozitleri için farklı yükseltgen/momoner oranları için, emeraldin tuzuna ait pikler sırası ile 1577-1583, 1490, 1313-1319, 1259-1263 ve 1145-1149 cm⁻¹'de görülmüştür. 3438 ve 1640 cm⁻¹'de görülen pikler serbest su bandlarıdır ve PAni/MMT polimerizasyonundan sonra ortadan kaybolmuştur. Bu durum ya kil içerisindeki serbest su moleküllerinin polianilin polimerleşmesi sırasında görev almasından ya da polianilin molekülleri ile yer değiştirmesinden kaynaklanmış olabilir [66].

MMT kil matrisinin 1052 cm⁻¹'deki Si-O-Si gerilme frekansının kompozit içerisinde 1116 cm⁻¹'de bulunan pik ile birleşmiş ve pikin daha geniş görünmesini sağlamıştır. Bu da kil ile PAni arasında kuvvetli bir etkileşim olduğunu gösterir. 1240 ve 1300 cm⁻¹'de görülen pikler ise C-N gerilme titreşimleri ise oksidasyon ya da protonlama (doplama) işlemlerinden kaynaklanmaktadır. PAni içerisindeki piklerde kayma görülmesinin nedeni ise kil tabakalarının varlığına bağlanmaktadır [65].

Hazırlanan örneklerin FTIR spektrumları Şekil A.6 – Şekil A.8 arasında verilmektedir.

5.2 XRD Analizi

XRD spektrumu numunenin kristallik derecesi hakkında bilgi verir. Geniş bandlar amorf yapıların, keskin pikler ise kristal yapıların göstergesidir [75].

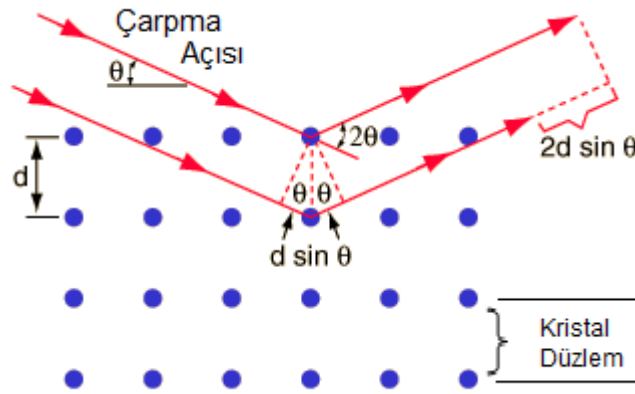
XRD, tabakalar arası açılmış yapıları (intercalated) belirlemek için de kullanılan bir yöntemdir. Söz konusu nanokompozitler, içerisinde korunan ve birbirini izleyen çok tabakalı yapılar içerir. XRD ile tabakalar arası uzaklık ölçülebilir. Polimer zincirlerinin araya girmesi bu açıklığı artırır ve kırma pikinin açi değerini daha düşük açi değerlerine kaydırır. Böylece yapının nanokompozit olup olmadığı belirlenebilir.

Yapraklanmış yapılarda XRD ile belirlenebilen bir kırılma piki görülemez. Çünkü açıklık oldukça fazladır. Kristal yapının aç ve tabaka aralığı değerleri Bragg formülü ile açıklanır [3,50].

d , kristal düzlemler arasındaki uzaklık; θ , X-ışınının düzleme çarpma açısı, λ , X-ışını dalga boyu olmak üzere, Bragg Formülü [74].

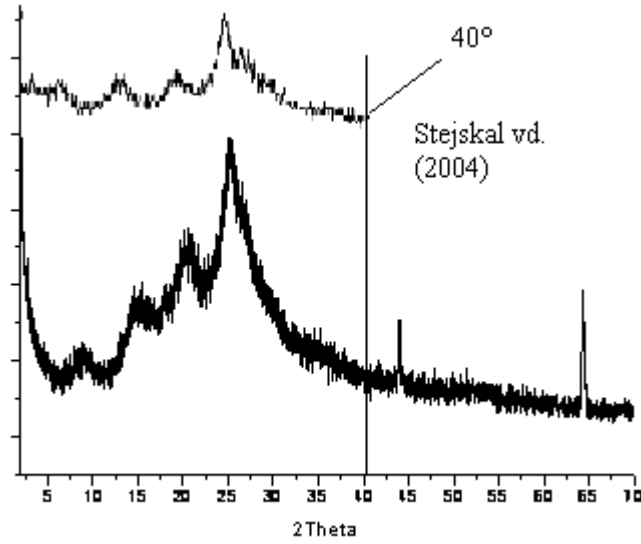
$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (5.1)$$

Bu eşitliğin önemli sonucu, belirli bir çarpma açısında, sadece belirli dalga boyuna sahip X-ışınları aynı fazda kalır ve daha sonra yeniden kuvvetlendirilerek kristal tarafından kırılır (Şekil 5.1) [74].



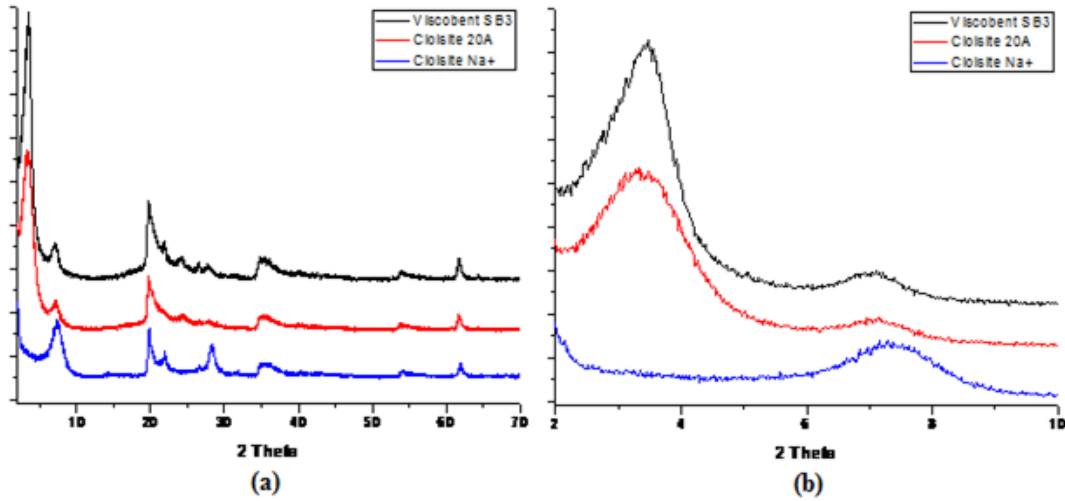
Şekil 5.1: X-Işınlarının kristal düzlemler tarafından kırılması [76].

Sentezlenen polianilin spektrumu, Stejskal ve arkadaşlarının (2004) -50 °C’de sentezledikleri PANi-HCl’e ait XRD spektrumunun $2\theta = 40^\circ$ ’ye kadar verilen kısmı ile karşılaştırılmıştır (Şekil 5.2). Literatüre uygun olarak Şekil 5.2’de sentezlenen Polianilin yapısı ile uyumlu olduğu görülebilmektedir. Sentezlenen PANi’nin % 47-52’sinin kristal yapıda olduğu söylenebilir [45].



Şekil 5.2: Polianilin XRD spektrumu literatür karşılaştırması [45].

Şekil 5.3'te, kullanılan MMT'lerin XRD spektrumları karşılaştırılmaktadır. Organik olarak modifiye edilmiş Cloisite® 20A ve Viscobent SB3 kil yapılarının, FTIR spektrumları sonuçlarını destekler biçimde, iki yapının benzer olduğunu göstermektedir. Cloisite® Na⁺'ya ait XRD spektrumu daha farklıdır. 2θ ve d değerlerindeki bu farklar, Çizelge 5.1'de açıkça görülebilmektedir.

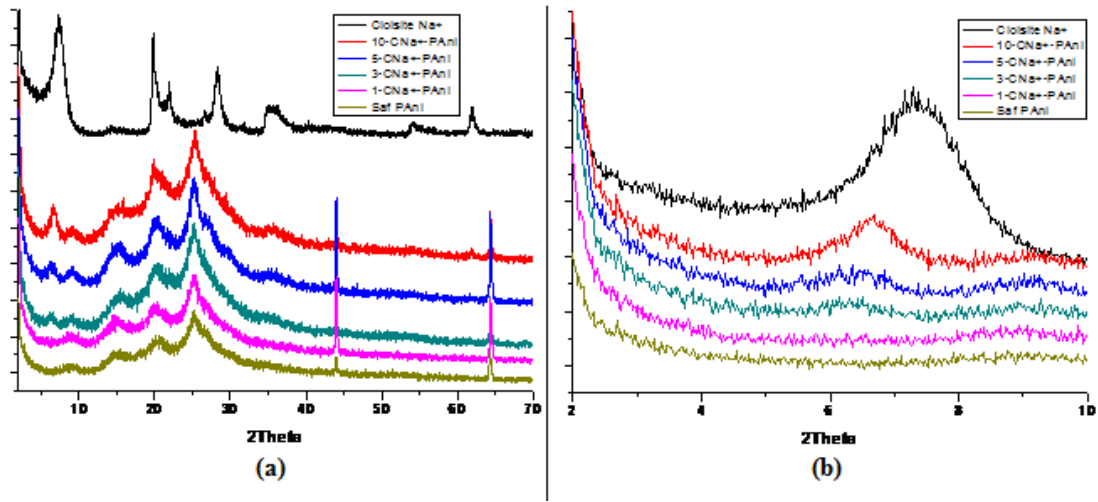


Şekil 5.3: Kullanılan MMT kilerin XRD spektrumları.

Çizelge 5.1: Kullanılan MMT'lerin 2θ ve d aralıkları.

Numune	2θ (°) (1. Pik)	d aralığı (Å)	2θ (°) (2. Pik)	d aralığı (Å)
Viscobent SB3	3,3782	26,13305	7,0550	12,51958
Cloisite® 20A	3,4273	25,75877 (Teorik değeri: 24,2 Å (Southern Clay Products, Product Bulletin/Cloisite 20A))	7,1308	12,38667
Cloisite® Na+	5,24	16,85127	7,37 7,76[1]	11,98518 11,4[1]

Cloisite® Na⁺ ile hazırlanan örneklerin XRD spektrumları ve d aralık değerleri Şekil 5.4 ve Çizelge 5.2'de verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde 1-CNa⁺-PAni nanokompozitinde kil pikinin kaybolduğu görülmüştür. Kil tabakalarının kaotik olarak polimer faz içerisinde dağıldığı söylenebilir. Ancak XRD yapraklanmış yapıyı ayırd etmek için çok güvenilir değildir. Bu yansıma kaybı pik genişlemesinden ya da kil miktarının çok düşük olmasından kaynaklanıyor olabilir [63]. Bu nedenle yapıların karışık yapı olarak da isimlendirilen dağılmış-yapraklanmış (intercalated-exfoliated; I-E) yapı olduğu söylenebilir [67].

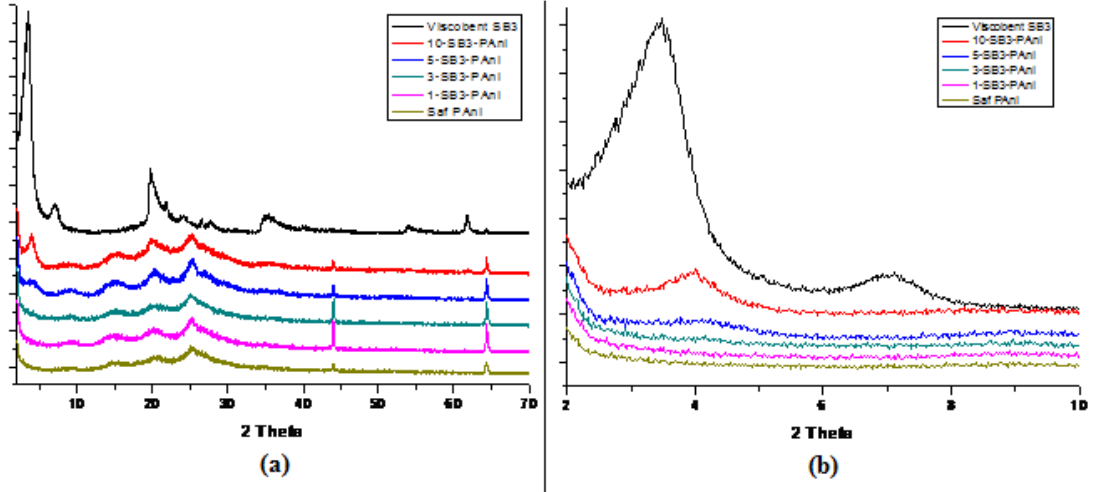


Şekil 5.4: PANi/Na⁺-MMT Nanokompozitleri XRD Spektrumları.

Çizelge 5.2: PANi/Na⁺-MMT nanokompozitleri 2θ ve d aralıkları.

Numune	Kütlece		d aralığı (Å)	2θ (°) (2. Pik)	d aralığı (Å)
	MMT içeriği %	2θ (°) (1. Pik)			
Cloisite® Na+		5,24	16,85127	7,37	11,98518
1-CNa+-PANi	6,50	-	-	-	-
3-CNa+-PANi	7,05	-	-	6,32	13,97384
5-CNa+-PANi	7,60	-	-	6,28	14,06275
10-CNa+- PANi	12,33	-	-	6,63	13,32114

3-CNa+-PANi ve 5-CNa+-PANi nanokompozitleri için içerdikleri kütlece % kil miktarları ile d aralığı artışı değerleri uyumludur. 10-CNa+-PANi için d aralığı artışı 3-CNa+-PANi ve 5-CNa+-PANi nanokompozitlerine ait değerlere göre daha düşüktür. Bu da polimer ile kil minerallerinin etkileşiminin, kil miktarı arttıkça azaldığını göstermektedir.



Şekil 5.5: PANi/Viscobent SB3 nanokompozitleri XRD spektrumları.

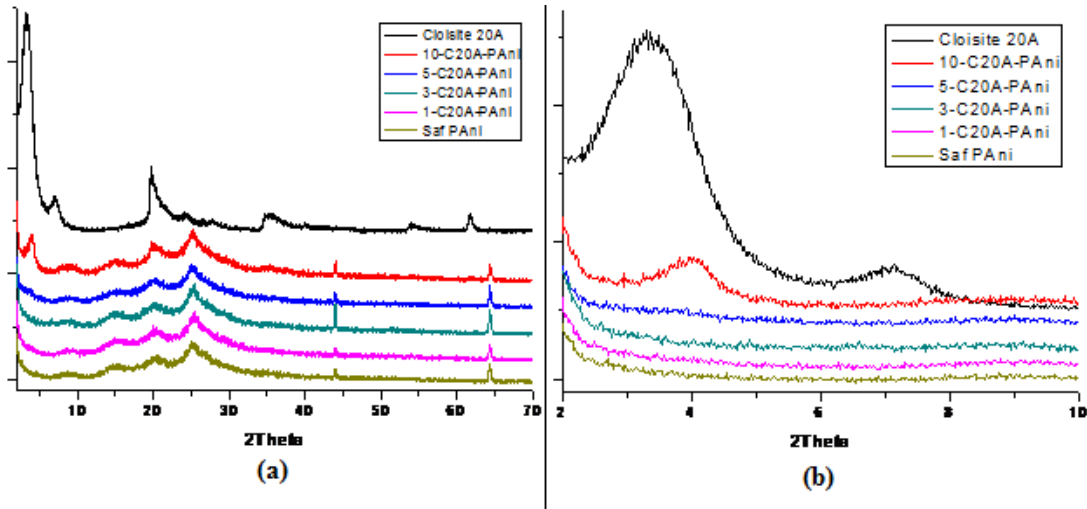
Viscobent SB3 ile hazırlanan örneklerin XRD spektrumları ve d aralık değerleri Şekil 5.5 ve Çizelge 5.3'te verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde 1-SB3-PAni nanokompozitinde kil pikinin kaybolduğu görülmüştür. % 2 organokil kullanarak Polianilin sentezleyen Salahuddin ve arkadaşları (2008) $2\theta=6^\circ$ 'deki pikin kaybolduğunu görmüş ve daha fazla polimer zincirinin kil tabakaları arasına girerek tabakalı kil yapısını düzensizleştirdiğini raporlamıştır [3]. Benzer olarak % 2,8 oranında kil içeren 1-SB3-PAni nanokompozitinin, karışık yapı olarak da isimlendirilen dağılmış-yapraklanmış (intercalated-exfoliated; I-E) yapıya sahip olduğu söylenebilir [67].

3-SB3-PAni ve 5-SB3-PAni ve 10-SB3-PAni nanokompozitleri için d aralığı değerlerinin arttığı görülmüştür. Artış oranının Viscobent SB3 miktarına bağlı olmadığı söylenebilir. Cloisite® Na⁺ ile hazırlanan numunelerle (d aralık artışı ~ 2 Å) karşılaştırıldığında d aralık artışının daha fazla olduğu görülmüştür (d aralık artışı ~ 9 Å). Viscobent SB3 organik gruplara sahip olduğu için polimer ile etkileşimi daha iyi olmuştur. Bu da PANi'nin kil tabakaları arasına daha iyi girerek, d aralığının daha da artmasına sebep olmuştur.

Çizelge 5.3: PAni/ Viscobent SB3 nanokompozitleri 2θ ve d aralıkları.

Numune	Kütlece				
	MMT	2θ (°)	d aralığı	2θ (°)	d aralığı
	içeriği	(1. Pik)	(Å)	(2. Pik)	(Å)
	%				
Viscobent SB3		3,3782	26,13305	7,0550	12,51958
1-SB3-PAni	2,80	-	-	-	-
3-SB3-PAni	7,33	-	-	4,1650	21,19792
5-SB3-PAni	11,38	-	-	4,1800	21,12188
10-SB3-PAni	15,59	-	-	3,9628	22,27906

Cloisite® 20A ile hazırlanan örneklerin XRD spektrumları ve d aralık değerleri Şekil 5.6 ve Çizelge 5.4’te verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde kil miktarından bağımsız olarak d aralığı değerleri ~ 7 Å civarında artmıştır.



Şekil 5.6: PAni/ Cloisite® 20A nanokompozitleri XRD spektrumları.

Sonuç olarak:

Cloisite® 20A ve Viscobent SB3 organik modifiyeli kil kullanılarak hazırlanmış örnekler birbirine benzer sonuçlar vermiştir.

Cloisite® 20A ve Viscobent SB3 karşılaştırıldığında, teorik olarak %3, 5 ve 10 oranlarında C20A içeren numuneler için tabakalar arası açıklık daha fazladır. Bu da kil polimer etkileşiminin az da olsa daha fazla olduğunu göstermektedir.

CNa⁺'nın hidrofilik yapısı nedeni ile polimerin organik yapısı arasındaki etkileşimin az olması nedeni ile Cloisite® Na⁺ için ise tabakalar arası açıklık çok az artmıştır.

%1 SB3 içeren örnekte kil piki kaybolmuştur. Bu da bu yapıların karışık yapı olarak da isimlendirilen dağılmış-yapraklanmış (intercalated-exfoliated; I-E) yapı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.4: PAni/ Cloisite® 20A nanokompozitleri 2θ ve d aralıkları.

Numune	Kütlece MMT içeriği %	2θ (°) (1. Pik)	d aralığı (Å)	2θ (°) (2. Pik)	d aralığı (Å)
			25,75877 (Teorik değeri: 24,2 Å (Southern Clay Products, Product Bulletin/Cloisite 20A))		
Cloisite® 20A		3,4273		7,1308	12,38667
1-C20A-PAni	2,40	-	-	4,44	19,88558
3- C20A -PAni	7,33	-	-	4,18	21,12188
5- C20A -PAni	10,5	-	-	3,8875	22,71043
10- C20A -PAni	12,83	-	-	3,7266	23,69061

5.3 SEM Görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Scanning Electron Microscopy) görüntüleri, hızlandırılmış elektron demetlerinin numune yüzeyinden yansımaları ile elde edilir. Elektronlar numune yüzeyine çarptıklarında tekrarlayan rastgele saçılmalar ve dış

tabakanın 100 nm ile 5 mikron arasında değişen derinlikleri içerisinde soğurulmaları nedeniyle enerjilerini kaybederler. Elektron demeti ile numune yüzeyi arasındaki bu etkileşim birçok sinyal açığa çıkarır. Bunların en önemlisi elektron demeti ve numunenin iletkenlik bandında bulunan zayıf bağlı elektronların etkileşimi sonucu oluşur. İkincil elektron da denilen geri saçılan bu elektronlar, 0,4-0,7 nm çözünürlükte yüzey biçimini veren sinyalleri oluşturur [77].

SEM görüntüleri Ek A.3 Şekil A.9’da verilmektedir. (a), (b) ve (c)’ de sırasıyla Viscobent SB3, Cloisite® 20A ve Cloisite® Na⁺ ‘ya ait SEM görüntüleri yer almaktadır. MMT’ye ait tabakalı yapı, pul pul olan doku ile açıkça görülebilmektedir [63,69,78].

Saf Polianiline ait SEM görüntüsü (d)’de değişik büyütmelerde yer almaktadır. Yapının kümelenmiş halde silindirik nanoteller halinde oluştuğu grlmektedir [79].

(e) ve (f)’de %5 oranında organik modifiyeli kil içeren PAni-MMT nanokompozitlerinin SEM görüntüleri gösterilmektedir. (e), (f), (h) ve (i)’de polimer matris içerisine yerleşmiş organik modifiyeli kile ait nano tabakalar ve bu tabaka yüzeylerinin PAni ile kaplanmış görüntüleri yer almaktadır. Ayrıca nanokompozitteki polimer zincir boylarının saf polianiline göre daha kısa olduğu grlmektedir.

Görüntüler (g), (j) ve (k)’daki görüntülerle karşılaştırıldıklarında Na-MMT kil yapısının tabakadan çok kütle halinde bulunduğu ve polimer zincirlerinin kil yüzeyi ile etkileşiminin de düşük olduğu görülebilmektedir.

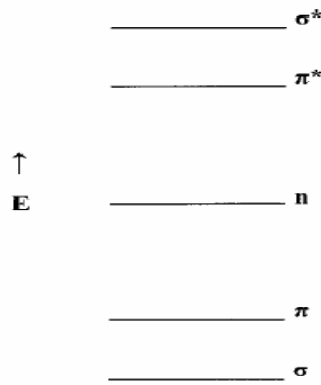
Organik grupla modifiye edilen nanokillerle hazırlanan nanokompozitlerin, saf nanokil olan Na-MMT ile hazırlanan nanokompozitlerle karşılaştırıldığında polianiline daha iyi etkileşmiş olduğu grlmektedir. Sonuçlar XRD sonuçları ile de desteklenmektedir.

Viscobent SB3 ve Cloisite® 20A yapısındaki inorganik katyon gruplarının (Na⁺, Ca²⁺ vb) alkil amonyum grupları gibi organik katyonlarla değiştirilmesi, MMT’nin hidrofilik (su seven) yapısını organofilik (organik madde seven) yapıya dönüştürür [3]. Kile kazandırılan bu özelliğin organik polimer ile etkileşiminin daha iyi olmasını sağladığı dşnlmektedir.

5.4 UV/Görünür Bölge Spektrum Analizi

Analitik kimyada kullanılan ilk fiziksel metod belki de renkli çözeltilerin renk niteliğine (renk tonu, koyuluğu, siddeti vb.) dayanmaktadır. Bu teknik, geçmişte kolorimetri olarak da isimlendirilmiştir. Beyaz ışık bir çözeltiden geçerken, örneğin, kırmızı ışık ortaya çıkarırsa çözelti kırmızı olarak görülür. Bunu başka bir şekilde şöyle de ifade edebiliriz: Beyaz ışık çözeltiden geçerken, çözelti tarafından kırmızının tamamlayıcı renkleri olan sarı ve mavi ışığı soğurur ve kırmızının geçmesine izin verir. Böylece çözelti göz tarafından kırmızı olarak algılanır [74].

UV ışımaları, görünür ışığın mavi ucundan başlar (yaklaşık 400 nm) ve yaklaşık 200 nm'de son bulur. Atom ve moleküllerdeki değerlik elektronlarını uyarmaya yetecek kadar enerjiye sahiptirler. Görünür ışık da UV ışınları gibi davranır (800-400 nm). Bu nedenle spektroskopik tarama 800-200 nm arasında gerçekleştirilir [74].



Şekil 5.7: σ , π ve n orbitallerinin bağıl enerji seviyeleri ve ilgili antibağ orbitalleri [74].

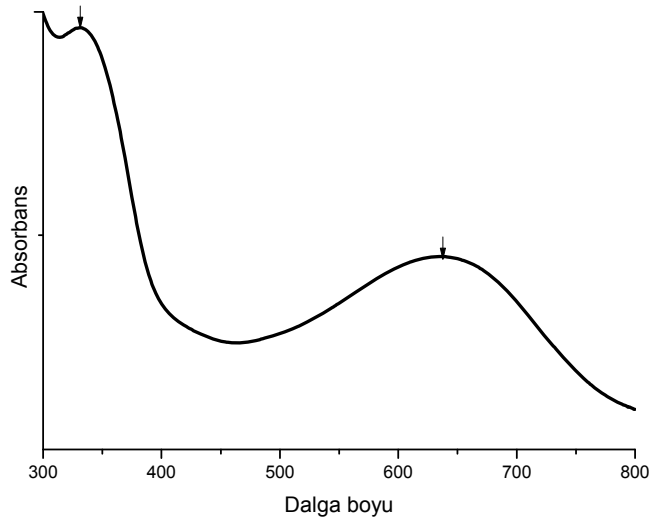
Şekil 5.7, σ , π ve n orbitallerinin bağıl enerji seviyelerini göstermektedir. Moleküller elektronik seviyede uyarıldıklarında, elektronlar en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO), genellikle, antibağ orbitali olan en düşük boş orbitale (LUMO) hareket eder. π bağındaki elektronlar, antibağ π^* orbitaline, n elektronları da σ^* ya da π^* orbitallerine uyarılırlar. Hem inorganik hem de organik moleküller UV/görünür bölge (UV/VIS) ışınmasını soğurup yayabilirler. Görünür ya da UV ışığı soğuran molekül gruplarına kromofor gruplar denir [74]. π - π^* enerji aralığı görünür bölgede olduğu için konjüge yapıya sahip moleküller, kromofor gruplara örnek olarak verilebilir, (Nitril, $R-C\equiv N$; Asetilen, $-C\equiv C-$; Alken, $>C=C<$; Aldehit, $R-C=O-H$ gibi...) [75,80].

Konjüge yapıya sahip moleküller, π - π^* enerji aralığı görünür bölgede olduğu için oldukça renklidirler. Polianilin, tam yükseltgenmiş hali olan pernigranilin halinde mor, protonlanmış pernigranilin halinde lacivert, emeraldin halinde koyu yeşil, protonlanmış emeraldin halinde koyu mavi renktedirler. Leucomeraldin konjüge yapıda olmadığı için rensizdir. Biraz yükseltgenirse açık mavi renk alır [75].

NMP içerisinde Leucomeraldine baz, emeraldine baz ve pernigraniline baz olmak üzere moleküler seviyede üç belirgin yükseltgenme halinde bulunan polianilin baz olduğu raporlanmıştır [81]. Şekil 5.8’de NMP içerisinde çözölen polianiline ait UV/görünür bölge spektrumu gösterilmektedir. Spektrumda, Emeraldin baz yapısına ait iki pik görölmektedir. 637 nm’de, benzenoid yapısından quinoid halkaya elektron geçişinden kaynaklanan geniş bir pik vermektedir. 331 nm’de gözlenen pik benzenoid yapısındaki π - π^* geçişinden kaynaklanmaktadır [63,70,81]

Emeraldin tuzu, KOH’ ın seyreltik metanolik çözeltisi, seyreltik NH₄OH çözeltisi gibi hafif bazik çözeltilerle karıştırıldığında (dedoplama), mavi renkli, iletken olmayan emeraldin baz yapısına indirgenmektedir [32,82]. Emeraldin tuzu-NMP çözeltinin renginin, NMP ile seyreltikçe, koyu yeşilden açık maviye dönmesi bu bulguyu doğrulamaktadır. NMP’nin zayıf bazik yapısının (pH 7,7; MSDS Number: M7115; CHEMTREC: 800-424-9300 (USA)) emeraldin tuzunu emeraldin bazına indirgemiş olduğu düşünölmektedir.

Polianilin ve polianilin kil nanokompozitlerine ait UV/Görünür bölge spektrumları incelendiğinde, kil içeren kompozitler için çok belirgin olmasa da, benzenoid yapısından quinoid halkaya elektron geçişinden kaynaklanan pikte maviye kayma (sağa doğru) görölmektedir (Çizelge 5.5, Şekil A.10). Bu kaymanın, kompozit malzemelerde bulunan PAni konjüge zincirinin azalmasından dolayı meydana geldiği raporlanmıştır. Ayrıca, ilave edilen kil miktarına bağılı olarak, π - π^* geçişinden kaynaklanan pikte görölen yayvanlaşma (şiddetinde azalma), “son grup etkisi” nedeniyle, π - π^* geçiş birimi miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır [71,82].



Şekil 5.8: Polianiline ait UV/Görünür bölge spektrum

Çizelge 5.5: PAni/ MMT Nanokompozitleri UV/Görünür Bölge Spektrumları.

Örnek	Dalga boyu (nm)
Polianilin	637
10-SB3-PAni	634
10-CNa ⁺ -PAni	629
10-C20A-PAni	630

5.5 İletkenlik Ölçümü

İletkenlik ölçümü, Sayfa 16’da anlatılan 4 problu ölçüm tekniği (Şekil 2.8) ile gerçekleştirilmiştir.

PAni/MMT nanokompozitlerinin elektrik iletkenliği hem konak malzeme olarak adlandırılan kilin hem de konuk malzeme olarak adlandırılan PAni’nin özelliklerine bağlıdır [69].

İletkenlik cetvelinde Polianilin iletkenliğinin, en yalıtkan halinden en iletken haline kadar 10^{-10} S/cm’den 10^3 S/cm’e dek değiştiği raporlanmıştır (Şekil 2.1). Sentezlenen saf Polianilinin iletkenliği, doplanmamış halde iken $1,4 \times 10^{-2}$ S/cm olarak

bulunmuştur. Bulunan değer, benzer yöntemle sentezlenen ve literatürde karşılaşılan değerden ($2,2 \times 10^{-3}$ S/cm) yüksektir [64].

Farklı kil tipleri ile hazırlanmış PANi-MMT nanokompozitlerinin, içerdiği kil miktarına bağlı olarak elektrik iletkenlik değerindeki değişimler Şekil A.11, Şekil A.12 ve Şekil A.13'te gösterilmektedir.

Elektriksel iletkenliğin kil ilavesi ile azaldığı görülmektedir. Tabakalar arası açılmış nanokompozit yapısında, yalıtkan özelliğe sahip her bir silikat tabakası, PANi zincirleri arasındaki zincirler arası etkileşimi engellediği için (hopping), iletkenlik saf polianiline göre daha düşüktür [3,63,69,83].

Organik olarak modifiye edilmiş killer ile modifiye edilmemiş, saf Na-MMT içeren PANi-MMT nanokompozitlerinin elektrik iletkenliği karşılaştırıldığında organik modifiyeli kil içeren PANi-MMT'lerin daha az da olsa daha yüksek iletkenlik verdiği görülmektedir. Nedeni PANi zincirinin, farklı silikat tabakaları kümeleri ile bağlantısının nanokompozitin iletkenliğini etkilemesidir. Bu bağlantı, organik modifiyeli killerin organofilik yapısından dolayı, daha uzun taşıyıcı yol ve kümeler arası daha iyi iletme neden olur [4]. PANi zincir fazlalığına bağlı olarak iletkenliğin 10^{-3} S/cm'den 10^{-1} S/cm'e dek değiştiği raporlanmıştır [33].

Ayrıca organik modifiyeli killer kullanılarak hazırlanan numunelerde, %3 ve %5 oranında kil içeren nanokompozitlerin iletkenlik değerinin, %1 kil içeren nanokompozit iletkenlik değerinden az da olsa daha yüksek elektrik iletkenliği verdiği de görülebilmektedir. PANi-MMT nanokompozitleri için, kompozitte bulunan kil miktarı arttıkça iletkenliğin arttığını raporlanmıştır. Bu artış iki sebepten kaynaklanabilir: (1) Kil içerisine hapsolmuş su, hareketli iletken tür sayısını artırır. (2) Doğal kil yapısında bulunan Si-O sayısının artışı ve ayrıca da kil ve PANi arasındaki kuvvetli etkileşim [64].

5.6 Termogravimetrik Analizler (DT/TGA)

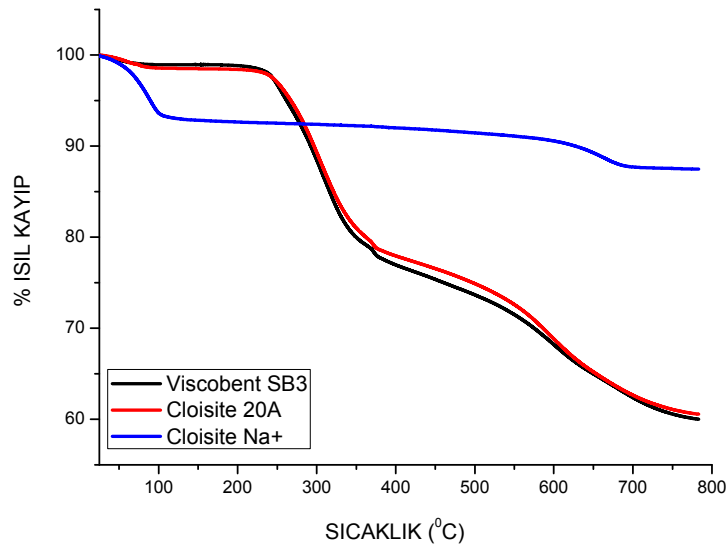
Bir madde ısıtıldığında fiziksel ve/veya kimyasal değişikliğe uğrar. Fiziksel değişiklikler erime, buharlaşma, kristallenme ve kristal yapılar arasında geçiş, metal alaşımların mikroyapılarındaki değişimler ve polimerlerin hacim değişimleri ile mekanik davranışlardaki değişimlerden oluşur. Kimyasal değişiklikler oksidasyon, korozyon, bozulma, dehidrasyon, kimyasal tutunma (Chemisorption) gibi kimyasal

olaylardan oluşur ve yeni ürün meydana getirirler. Bu kimyasal ve fiziksel değişiklikler geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. TGA (Termogravimetric Analysis) belirli bir atmosfer altında, programlanmış bir numune sıcaklığına bağlı olarak numune kütlesini ölçen bir analiz tekniğidir [74].

Saf polianilin ve polianilin-MMT nanokompozitlerin termal davranışları, Azot atmosferinde ortam sıcaklığından 800 °C'ye kadar 10 °C/dak ısıtma hızı ile incelenmiştir.

Literatürde, MMT nanoplakalarının PANi'nin ısı olarak bozunmasına karşı bariyer şeklinde davrandığından, polimer örgüsünün ısı kararlılığını geliştirdiği raporlanmıştır [65,69].

Şekil 5.9 çalışmada kullanılan killere ait DTA eğrisini göstermektedir. Na⁺-MMT iki temel aşamada [83] Organik modifiye killeri için dört temel aşamada [84] (Çizelge 5.6), PANi-MMT nanokompozitleri üç temel aşamada ısı bozunmasını tamamlar (Çizelge 5.7), [59,70].

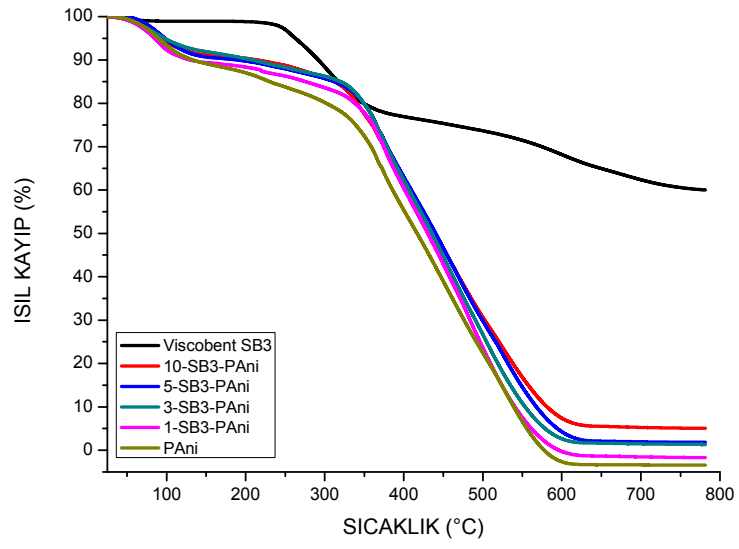


Şekil 5.9: Kullanılan Montmorillonitlere ait DTA eğrisi.

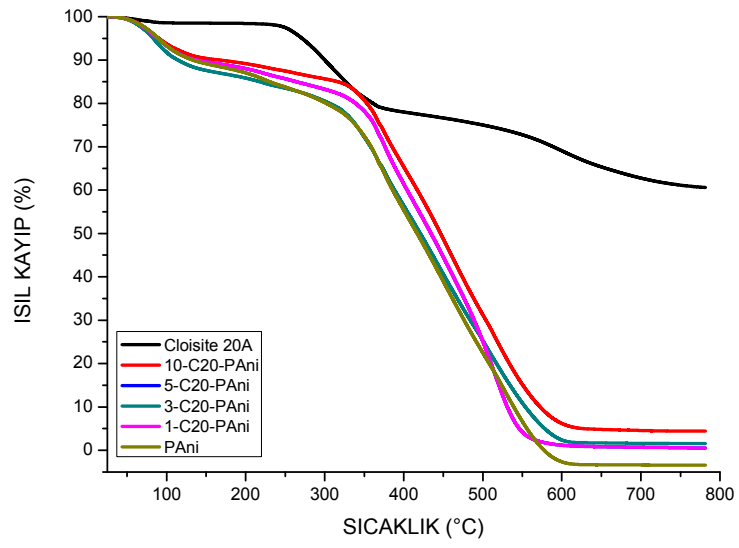
Çizelge 5.6: Kullanılan Killer İçin DTA Kütle Kaybı Sonuçları Tablosu.

Kil	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kayıp sebebi	Kütlece % Kalan
Viskobent SB3	1. 80	1. Serbest suyun uzaklaşması	1. 98,9
	2. 240-380	2. Düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin uzaklaşması	2. 78
	3. 380-600	3. Yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerin uzaklaşması	3. 68
	4. 600-780	4. Silikat yapısının dehidroksilasyonu [86]	4. 60
Cloisite® 20A	1. 80	1. Serbest suyun uzaklaşması	1. 98,7
	2. 240-380	2. Düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin uzaklaşması	2. 79
	3. 380-600	3. Yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerin uzaklaşması	3. 69
	4. 600-780	4. Silikat yapısının dehidroksilasyonu [86].	4. 61
Cloisite® Na+	1. 101	1. Serbest suyun uzaklaşması	1. 93
	2. 608-690	2. Silikat yapısının dehidroksilasyonu [75].	2. 88

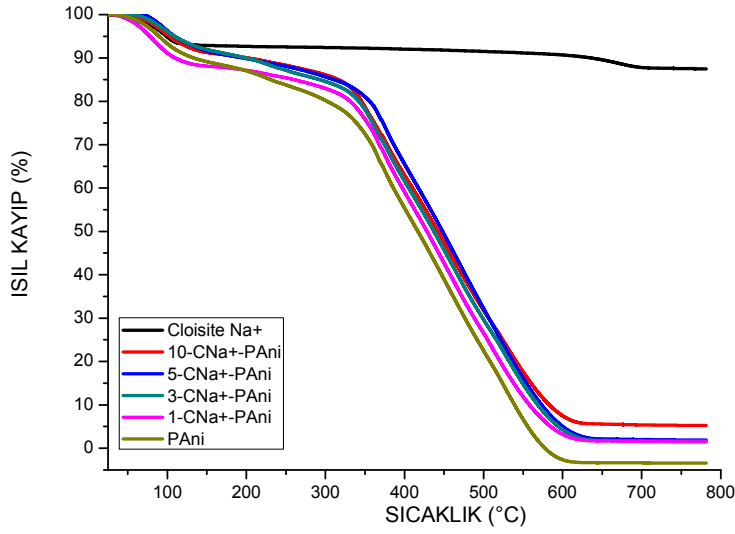
Hazırlanan örnekler için ısıl bozulmaların gözlemlendiği aşamalar Şekil 5.10 ve Çizelge 5.7’de görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.10: Hazırlanan Nanokompozitlere ait DTA eğrisi.
(a) Viscobent SB3, (b) Cloisite® 20A, (c) Cloisite® Na⁺ ile hazırlanan nanokompozitler

Sonuçlardan da görüldüğü gibi, ilk adımda görülen Polianilin ve Polianilin-MMT nanokompozit yapıları içerisinde bulunan su kaybıdır (yaklaşık 100 °C’de). İkinci adımda (100-250 °C’de) yapıdan HCl kaybı görülür. Hazırlanan numunelerde bu aşama için en yüksek kayıp saf polianilinde görülmüştür. Nanokompozitteki kil içeriğine göre kayıp miktarı azalmaktadır. Üç değişik MMT kil kullanılarak hazırlanan örneklerin DTA eğrileri incelendiğinde kullanılan kil miktarı arttıkça, numunelerin ısıl dayanımlarının da göreceli olarak arttığı görülmektedir. Üçüncü ve son aşama polianilin ana iskelet yapısının bozulması aşamasıdır. Saf polianilin 577 °C’de tamamen bozulmuştur. Nanokompozit yapılarda, bu sıcaklıktan sonra kalan kil yapısıdır [65,70].

Çizelge 5.7: Hazırlanan Örnekler İçin DTA Kütle Kaybı Sonuçları Tablosu.

Numune	Su kaybı (25-100°C)	HCl Kaybı (100-250°C)	Polimer zincir bozulması (577 °C)
PAni	6,3	10	83,7
1-SB3- PAni	7,8	6,1	84,14
3-SB3- PAni	5,7	6	83,16
5-SB3- PAni	5,7	6,6	79,72
10-SB3- PAni	5,7	5,7	77,67
1- C20A- PAni	7,4	6,8	84,1
3- C20A- PAni	8,1	8,6	78,1
5- C20A- PAni	8,6	8,4	75,6
10- C20A- PAni	5,6	6,8	78,5

Çizelge 5.2: (devam) Hazırlanan Örnekler İçin DTA Kütle Kaybı Sonuçları Tablosu.

Numune	Su kaybı (25-100°C)	HCl Kaybı (100-250°C)	Polimer zincir bozulması (577 °C)
1- CNa+- PAni	9,1	5,6	79,4
3- CNa+- PAni	4,2	8,7	80,7
5- CNa+- PAni	4,2	7,6	81,3
10- CNa+- PAni	5,2	5,9	77,7

Monomer radikal katyonunun kil tarafından hapsedilmesi nedeniyle ilave edilen kil miktarı ile % verimin azaldığı da literatürde raporlanmıştır [64]. Hazırlanan nanokompozit yapılarıdaki PAni içeriğini karşılaştırmak için termogravimetrik analiz yöntemi kullanılmıştır [57,59,86].

Çizelge 5.8’de teorik olarak % 1, 3, 5 ve 10 (Aniline göre kütlece) MMT içeren numunelerin TGA sonrası kalan MMT miktarları göz önüne alınarak içerdiği gerçek % MMT miktarları gösterilmiştir. Teorik değerden sapma polimerleşmenin tam verimle gerçekleşmediğinin göstergesi olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.8: Hazırlanan örneklerin kütlece % MMT miktarları

Numune	Kütlece % MMT (teorik)	Numunede hesaplanan kütlece % MMT	Numune	Kütlece % MMT (teorik)	Numunede hesaplanan kütlece % MMT
1-SB3- PAni	1	2,80	5-C20A- PAni	5	10,5
3-SB3- PAni	3	7,33	10-C20A- PAni	10	12,83
5-SB3- PAni	5	11,38	1-CNa+- PAni	1	6,50
10-SB3- PAni	10	15,59	3-CNa+- PAni	3	7,05
1- C20A- PAni	1	2,40	5-CNa+- PAni	5	7,60
3- C20A- PAni	3	7,33	10-CNa+- PAni	10	12,33

Viscobent SB3 ve Cloisite® 20A karşılaştırıldığında, polimer içerisinde dağılması açısından benzer sonuçlar gösterdiği görülebilir. Bu durum bu iki kilin tipinin yapılarının FTIR sonuçlarında da görüldüğü gibi birbirine çok benzemesinden kaynaklanmaktadır. Cloisite® Na⁺ organik modifiye edici içermemektedir. Bu nedenle polimer ile iyi bir etkileşim beklenmemektedir. DTA sonuçları incelendiğinde, beklendiği gibi kil-polimer etkileşmesi en azdır. Bu nedenle kil tabakaları arasına giren polimer diğer numunelere göre daha az olduğundan tüm yapı içerisindeki kil yüzdesi beklenenden daha fazla olmuştur.

KAYNAKÇA

- [1] Song, D., H., Lee, H., M., Choi, H., J., 2008: Intercalated conducting polyaniline-clay nanocomposites and their electrical characteristics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**, pp. 1383-1385.
- [2] Huang, J., 2006: Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, *Pure Appl. Chem.*, **78**, no. 1, pp. 15-27.
- [3] Salahuddin, N., Ayad, M., M., Ali, M., 2008: Synthesis and Characterization of polyaniline-organoclay nanocomposites, *Journal of applied polymer science*, **107**, no. 3, pp. 1981-1989.
- [4] Olad, A., Rashidzadeh, A., 2008: Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites, *Progress in Organic Coatings*, **62**, no. 3, pp. 293-298.
- [5] Liu., C., Zhou, Y., Li, S., Li, L., Yu, M., 2008: Preparation and characterization of polyaniline/MMT conductive composites *Polymers for advanced technologies*, **19**, no. 12, pp. 1693-1697.
- [6] Ruiz-Hitzky, E., Van Meerbeek, A., 2006: Clay Mineral– And Organoclay– Polymer Nanocomposite. Elsevier Ltd., Netherlands.
- [7] Soundararajah, Q. Y., Karunaratne, B., S., B., Rajapakse, R., M., G., 2009: Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties, *Materials chemistry and physics*, **113**, no. 2-3, pp. 850-855.
- [8] Carraher, C., E., 2003: Polymer Chemistry. Marcel Dekker Inc., New York.
- [9] Feldman, D., 2008: Polymer History, *Designed monomers and polymers*, **11**, no. 1, pp. 1-15.
- [10] <<http://www.planete-energies.com/content/oil-gas/petrochemistry/plastics.html>> alındığı tarih 12.12.2009
- [11] <[http://www.pagev.org.tr/uploads/Turkish%20Plastics%20Industry\(1\).pdf](http://www.pagev.org.tr/uploads/Turkish%20Plastics%20Industry(1).pdf)> alındığı tarih 12.12.2009
- [12] Morawetz, H., 2002: Polymers the origin and growth of a science, 2nd Edition, Dover Phoenix Editions, USA.
- [13] Atkins, R., C., Carey, F., A., 1996: Organic Chemistry: A Brief Course, The McGraw-Hill Companies Inc., USA.
- [14] Wang, Z., Bi, H., Liu, J., Sun, T., Wu, X., 2008: Magnetic and microwave absorbing properties of polyaniline/ γ -Fe₂O₃ nanocomposite, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **320**, no. 16, pp. 2132-2139.
- [15] Phang, W. S., Tadokoro, M., Watanabe, J., Kuarmoto, N., 2008: Microwave Absorbion Behaviors of Polyaniline Nanocomposites Containing TiO₂ Nanoparticles, *Current Applied Physics*, **8**, no. 3-4, pp. 391-394.

- [16] **Huang, J., Kaner, R., B.,** 2004: Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, **43**, no. 43, pp. 5817-5821.
- [17] **Saçak, M.,** 2006: Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [18] **Craver, C., D., Carraher, C., E.,** 2000: Applied Polymer Science: 21st Century, Elsevier Science & Technology Books, Eastbourne.
- [19] **Ramakrishnan, S.,** 1997: Conducting Polymers From a Laboratory Curiosity to the Market Place, *Resonance*, **2**, no. 11, pp. 48-58.
- [20] **Freund, M., S., Deore, B.,** 2007: Self doped conducting polymers, John Wiley and Sons Ltd., England.
- [21] **Radhakrishnan, T., P.,** 2001: Renaissance of the Plastic Age Discoverers of Conducting Polymers Honoured with the Millenium Nobel Prize in Chemistry, *Resonance*, **6**, no. 2, pp. 62-70.
- [22] <http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/public.html> alındığı tarih 01.01.2010
- [23] <<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0809/0809.3552.pdf>> alındığı tarih 01.01.2010
- [24] **Sai, N., Li, Z., Q., Martin, M., C., Basov, D., N., Ventra, M., Di,** 2007: Electronic excitations and metal-insulator transition in poly(3-hexylthiophene) organic field-effect transistors, *Physical Review B.*, **75**, no. 4, pp. 045307 (1-9).
- [25] **Wallace, G., G., Spinks, G., M.,** 2003: Conductive electroactive polymers: Intelligent Materials Systems, 2nd Edition, CRC Press LLC., USA
- [26] **Köysüren, Ö.,** 2008. Preparation and characterization of conductive polymer composites, and their assessment for electromagnetic interference shielding materials and capacitors, Doktora Tezi, ODTÜ, Ankara.
- [27] **Li, Y., F., Gao, X., H., Zhu, H., L., Yang, L.,** 2009: Water-based Polyaniline/Montmorillonite/Epoxy Composite Coatings for the Corrosion Protection of Mild Steel, *Advanced Materials Research*, **79-82**, pp. 1067-1070.
- [28] **Sancaktar, E., Liu, C.,** 2003: Use of Polymeric Emeraldine Salt for Conductive Adhesive Applications, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **17**, no. 9, pp. 1265-1282.
- [29] **Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A., J., Smith, P.,** 1989: Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline, *Polymer*, **30**, no. 12, pp. 2305-2311.
- [30] <<http://en.wikipedia.org/wiki/Aniline>> alındığı tarih 10.01.2010
- [31] <<http://en.wikipedia.org/wiki/Polyaniline>> alındığı tarih 10.01.2010
- [32] **Jin, C., C., MacDiarmid, A., G.,** 1986: 'Polyaniline': protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, *Synthetic Metals*, **13**, no. 1-3, pp. 193-205.

- [33] Nascimento, G., M., Temperini, M., L., A., 2008: Structure of polyaniline formed in different inorganic porous materials: A spectroscopic study, *Macromolecular Nanotechnology*, **44**, pp. 3501-3511.
- [34] MacDiarmid, A., G., 2001: Nobel Lecture: Synthetic metals: A novel role for organic polymers, *Rev. Mod. Phys.*, **73**, pp. 701-712.
- [35] Rupprecht, L., 1999: Conductive polymers and plastics in industrial applications, Plastic Design Library, USA.
- [36] Gospodinova, N., Terlemezyan, L., 1998: Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline, *Progress in Polymer Science*, **23**, pp. 1443-1484.
- [37] Stejskal, J., Kratochvil, P., Jenkins, A., D., 1996: The formation of polyaniline and the nature of its structures, *Polymer*, **37**, pp. 367-369.
- [38] Stejskal, J., Gilbert, R., G., 2002: Polyaniline. preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **74**, pp. 857-867.
- [39] Pron, A., Genoud, F., Menardo, C., Nechtschein, M., 1988: The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline, *Synthetic Metals*, **24**, pp. 193-201.
- [40] Armes, S., P., Miller, J., F., 1988: Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate, *Synthetic metals*, **22**, pp. 385-393.
- [41] Tan, K., L., Tan, B., T., G., Khor, S., H., Neoh, K., G., Kang, E., T., 1991: The effects of synthesis conditions on the characteristics and chemical structures of polyaniline: a comparative study, *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, pp. 673-680.
- [42] Yasuda, A., Shimidzu, T., 1993: Chemical and electrochemical analyses of polyaniline prepared with FeCl₃, *Synthetic metals*, **61**, pp. 239-245.
- [43] Davied, S.; Nicolau, Y. F.; Melis, F.; Revillon, A., 1995: Molecular weight of polyaniline synthesized by oxidation of aniline with ammonium persulfate and with ferric chloride, *Synthetic metals*, **69**, pp. 125-126.
- [44] Boara, G., Sparpaglione, M., 1995: Synthesis of polyanilines with high electrical conductivity, *Synthetic metals*, **72**, pp. 135-140.
- [45] Stejskal, J., Hlavata, D., Holler, P., Trchova, M., Prokes, J., Sapurina, I., 2004: Polyaniline prepared in the presence of various acids: a conductivity study, *Polymer international*, **53**, pp. 294-300.
- [46] Prokes, J., Stejskal, J., 2004: Polyaniline prepared in the presence of various acids 2. thermal stability of conductivity, *Polymer degradation and stability*, **86**, pp. 187-195.
- [47] Wypych, G., 2004: Handbook of Plasticizers, Lippincott & Peto Inc., Canada.
- [48] <<http://www.rockwoodadditives.com>> alındığı tarih 01.05.2010
- [49] Choudalakis, G., Gotsis, A., D., 2009: Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review, *European polymer journal*, **45**, pp. 967-984.

- [50] **Alexandre, M., Dubois, P.**, 2000: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, **28**, pp. 1-63.
- [51] **Patel, H. A., Somani, R. S., Bajaj, H. C.**, 2006: Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment, *Bulletin of Materials Science*, **29**, pp. 133-145.
- [52] **Fengge, G.**, 2004: Clay/polymer composites: the story, *Materials today*, **120**, pp. 50-55.
- [53] <<http://www.mrsec.wisc.edu/Edetc/pmk/pages/montmorillonite.html>> alındığı tarih 12.06.2009
- [54] **Okada, A., Fukushima, Y., Kawasumi, M., Inogaki, S., Usuki, A., Sugiyama, S., Kurauchi, T., Kamigaito, O., all of Aichi**, 1988. Composite material and process for manufacturing the same, *US Patent*, No: US 4,739,007 dated, 19.4.1989.
- [55] **Kawasumi, M., Kohsaki, M., Kojima, Y., Okada, A., Kamigaito, O., all of Aichi**, 1988. Process for producing composite material, *US Patent*, US 4,810,734 dated 7.3.1988.
- [56] **Lofton, L.**, 2004: Clay/polymer nanocomposites for pressure-sensitive adhesives, *Adhesives & Sealants Industry*, **11**, pp. 31-36.
- [57] **Frisch, H. L., Xi, B., Qin, Y., Rafailovich, M., Yang, N., L., Yan, X.**, 2000: Synthesis and characterization of a conductive polyaniline/clay hybrid system, *High performance polymers*, **12**, pp. 543-549.
- [58] **Uğur, Ş., Pekcan, Ö.**, 2005: UV-cured polimerik filmlerde perkolasyon kümelerinin çözünmesi; floresans çalışması, *İTÜ dergisi/c fen bilimleri*, **3**, pp. 33-39.
- [59] **Yeh, J., M., Liou, S., J., Lai, C., Y., Wu, P., C.**, 2001: Enhancement of corrosion protection effect in polyaniline via the formation of polyaniline-clay nanocomposite materials, *Chemistry of materials*, **13**, pp. 1131-1136.
- [60] **Kim, B., H., Jung, J., H., Hong, S., H., Joo, J., Epstein, A., J., Mizoguchi, K., Kim, J., W., Choi, H., J.**, 2002: Nanocomposite of polyaniline and Na⁺-Montmorillonite Clay. *Macromolecules*, **35**, pp. 1419-1423.
- [61] **Zeng, Q., H., Wang, D., Z., Yu, A., B., Lu., G., Q.**, 2002: Synthesis of polymer-montmorillonite nanocomposites by in situ intercalative polymerization, *Nanotechnology*, **13**, pp. 549-553.
- [62] **Azevedo, W., M., M., Schwartz, O., E., Nascimento, G., C., Silva, E., F., Jr**, 2004: Synthesis and characterization of polyaniline/clay nanocomposite, *Physica status solidi*, **1**, s. S249 - S255.
- [63] **Nascimento, G., M., Constantino, V., R., L., Landers, R., Temperini, M., L., A.**, 2006: Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay, *Polymer*, **47**, pp. 6131-6139.

- [64] **Anbarasan, R., Sivakumaravel, S., Gopiganesh, C.,** 2006: Synthesis and Characterizations of poly(aniline)-natural clay nanocomposites, *International Journal of Polymeric Materials*, **55**, pp. 803-814.
- [65] **Narayanan, B. N.,** 2009: Preparation and characterization of exfoliated polyaniline/montmorillonite nanocomposites, *Materials Science and Engineering: B*.
- [66] **Abbes, I., B., Srasra, E.,** 2010: Characterization and AC conductivity of polyaniline–montmorillonite nanocomposites synthesized by mechanical/chemical reaction, *Reactive and Functional Polymers*, **70**, pp. 11-18.
- [67] **Carrado, K., A.,** 2003: Polymer-Clay Nanocomposites. CRC Press, USA.
- [68] **Wu, Q., Xue, Z., Qi, Z., Wang, F.,** 2000: Synthesis and characterization of PAN/clay nanocomposite with extended chain conformation of polyaniline, *Polymer*, **41**, pp. 2029-2032.
- [69] **Lee, D., Char, K., Lee, S., W., Park, Y., W.,** 2003: Structural changes of polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their effects on physical properties,. *Journal of materials chemistry*, **13**, pp. 2942-2947.
- [70] **Tang, Z., Liu, P., Guo, J., Su, Z.,** 2009: Preparation of polyaniline/vermiculite clay nanocomposites by in situ chemical oxidative grafting polymerization, *Polymer International*, **58**, pp. 552-556.
- [71] **Yeh, J., M., Chen, C., L., Chen, Y., C., Ma, C., Y., Lee, K., R., Wei, Y., Shuxi, L.,** 2002: Enhancement of corrosion protection effect of poly(o-ethoxyaniline) via the formation of poly(o-ethoxyaniline)–clay nanocomposite materials, *Polymer*, **43**, pp. 2729-2736.
- [72] <http://www.bensan.com.tr/pdf/BENSAN_VISCOBENT_SB-3_tr.pdf>
alındığı tarih 05.03.2010
- [73] **Utracki, L. A., Sepehr, M., Boccaleri, E.,** 2007: Review Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs), *Polymers for Advanced Technologies*, **18**, pp. 1-37.
- [74] **Robinson, J., W., Frame, E., M., S., Frame II, G., M.,** 2005: Undergraduate Instrumental Analysis, 6th Edition, Marcel Dekker, New York.
- [75] **Huber, T., A.,** 2003: A literature survey of polyaniline, Part 1, Defence R&D Canada Technical Memorandum, TM 2003-014, Canada
- [76] <<http://xray0.princeton.edu/~phil/Facility/Guides/XrayDataCollection.html>>
alındığı tarih 03.03.2010
- [77] <<http://cnx.org/content/m22326/latest>> alındığı tarih 21.03.2010
- [78] **Sudha, J., D., Sasikala, T., S.,** 2007: Studies on the formation of self-assembled nano/microstructured polyaniline-clay nanocomposite (PANICN) using 3-pentadecyl phenyl phosphoric acid (PDPPA) as a novel intercalating agent cum dopant, *Polymer*, **48**, pp. 338-347.

- [79] Bhadra, S., Dipak K., Nikhil K., S., Joong, H., L., 2009: Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Progress in Polymer Science*, **34**, pp. 783–810
- [80] Workman, J., Art W. S., 1998: Applied spectroscopy: a compact reference for practitioners, Academic press, Boston.
- [81] Masters, J. G., Sun, Y., MacDiarmid, A., G., Epstein, A., J., 1991: Polyaniline: allowed oxidation states, *Synthetic metals*, **41**, pp. 715-718.
- [82] Chang, K., Lai, C., M., Peng, W., C., Chen, Y., T., Yeh, J., M., Lin, C., L., Y, J., C., 2006: Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na⁺-MMT and organophilic organo-MMT clay platelets, *Electrochimica Acta*, **51**, pp. 5645-5653.
- [83] Çelik, M., Önal, M., 2007: Intercalated polyaniline/Na-montmorillonite nanocomposites via oxidative polymerization, *Journal of Polymer Research*, **14**, pp. 313-317.
- [84] Jia, W., Segal, E., Kornemandel, D., Lamhot, Y., Narkis, M., Siegmann, A., 2002: Polyaniline-DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization, *Synthetic Metals*, **128**, pp. 115-120.
- [85] Bandara, W., M., A., T., Krishantha, D., M., M., Perera, J., S., H., Q., Rajapakse, R., M., G., Tennakoon, D., T., B., 2005: Preparation, characterization and conducting properties of nanocomposites of successively intercalated polyaniline (PANI) in montmorillonite (MMT), *Journal of Composite Materials*, **39**, pp. 759-775.
- [86] Lee, H., M., Choi, H., J., 2007: Synthesis and characterization of Polyaniline-Na⁺-Montmorillonite nanocomposite by microemulsion polymerization, *Molecular crystals and liquid crystals*, **463**, pp. 221-225.
- [87] <<http://wwwchem.csustan.edu/Tutorials/INFRARED.HTM>> alındığı tarih 30.03.2010

EKLER

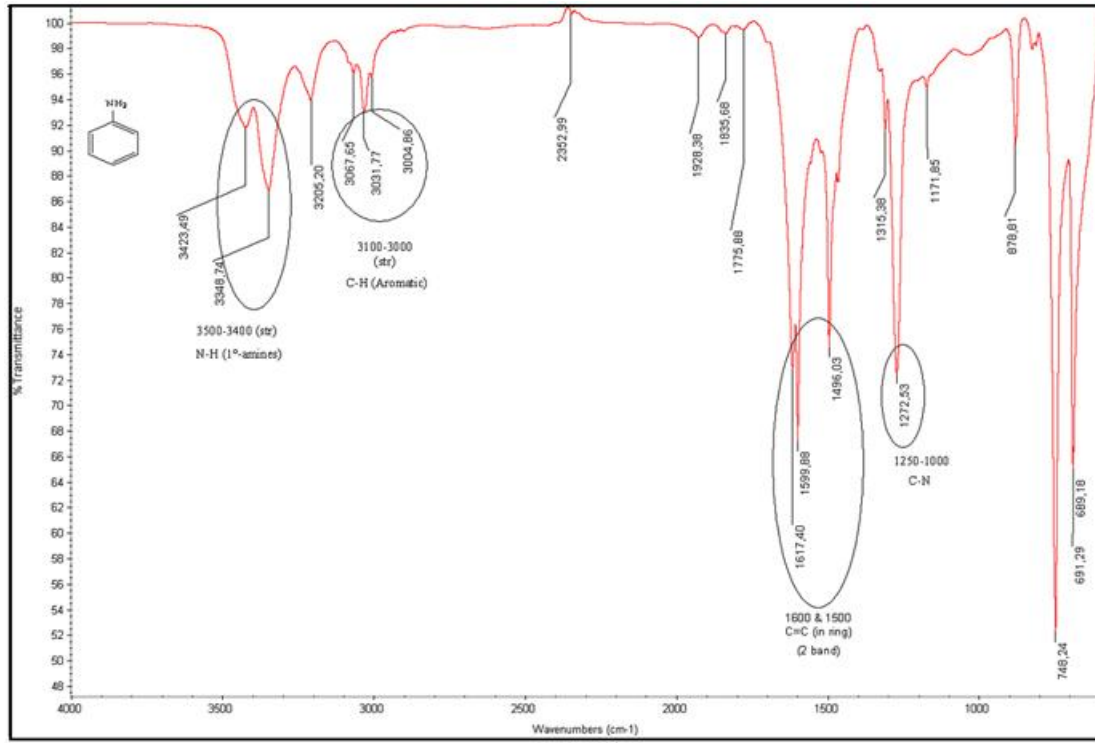
EK A.1 : FTIR Sonuçları

EK A.2 : SEM Görüntüleri

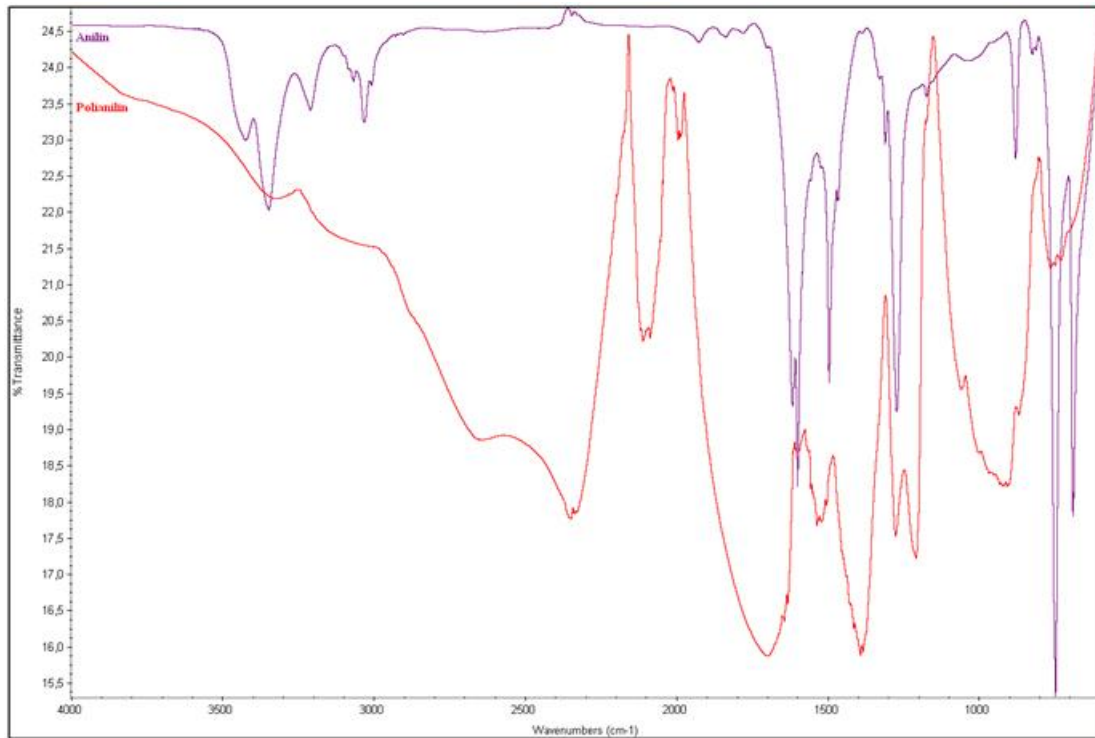
EK A.3 : UV Spektrumları

EK A.4 : İletkenlik Sonuçları

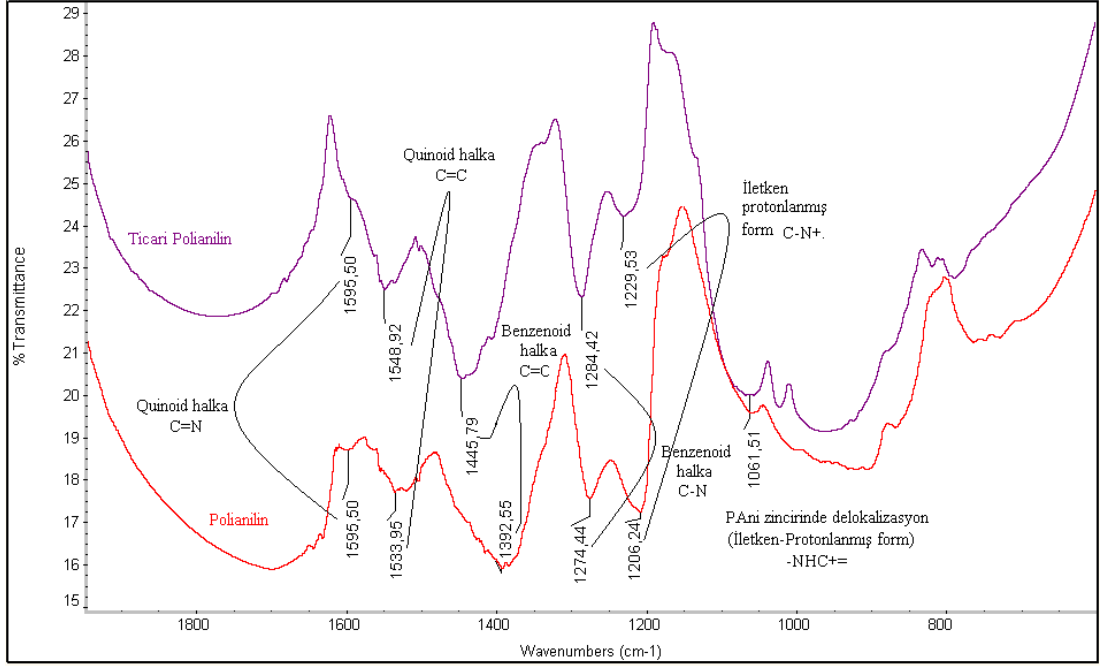
EK A.1



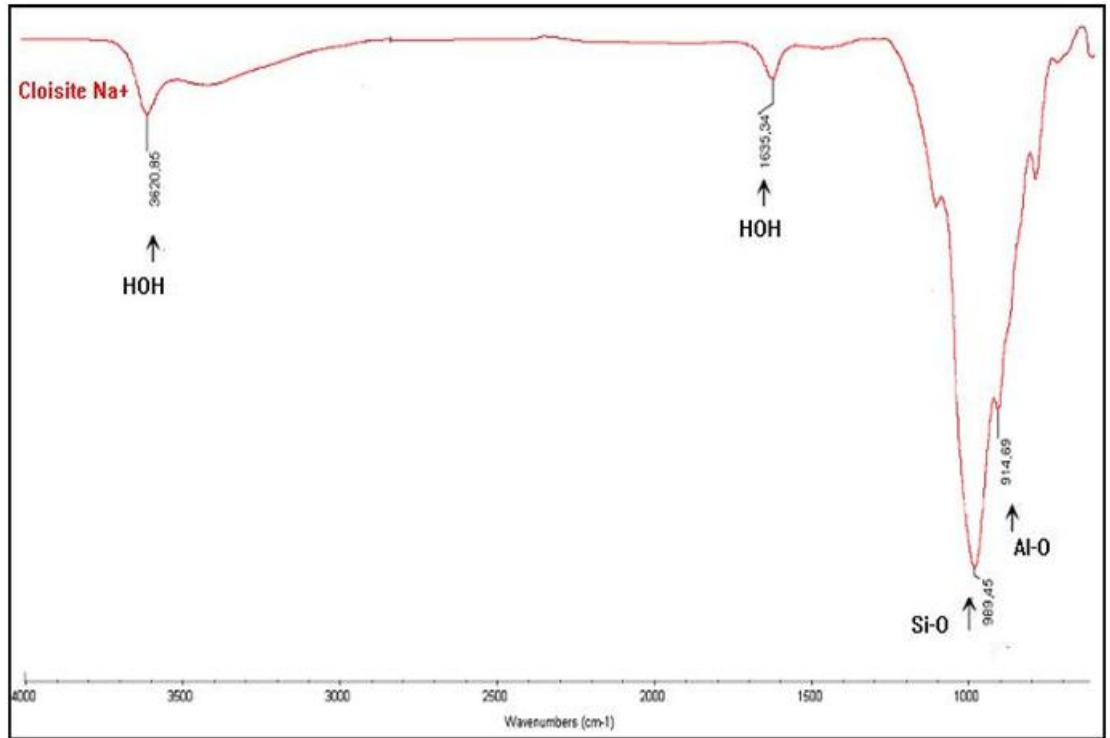
Şekil A. 1: Anilin için FTIR spektrumu.



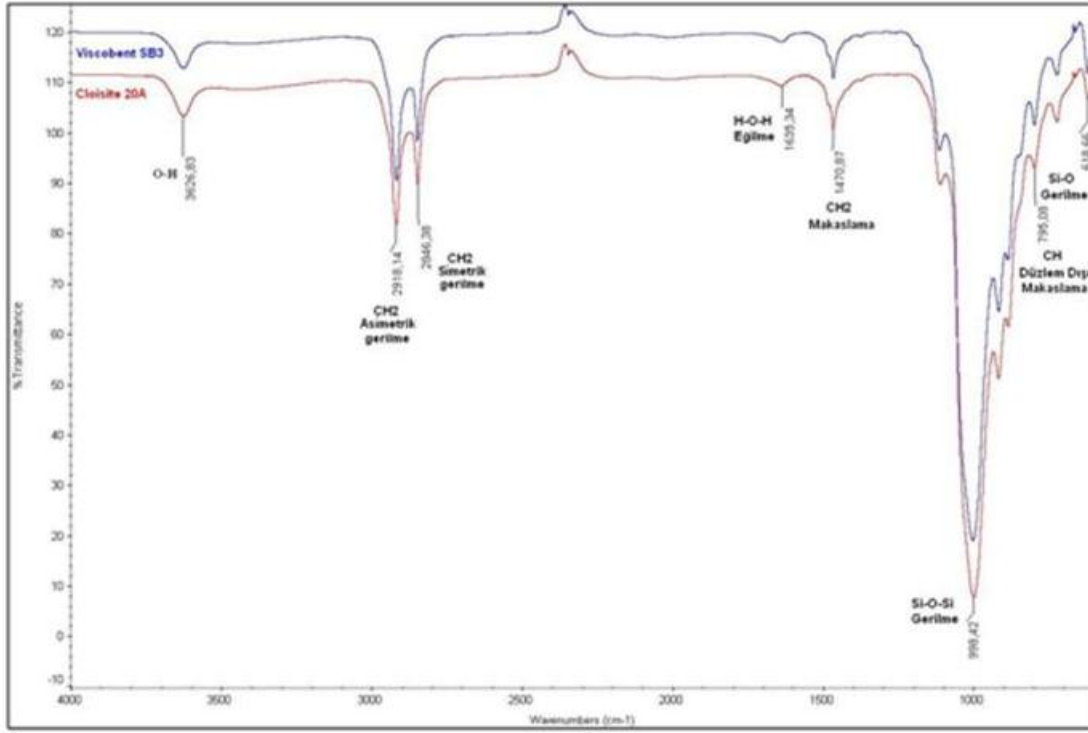
Şekil A. 2: Anilin - Polianilin için FTIR spektrumu.



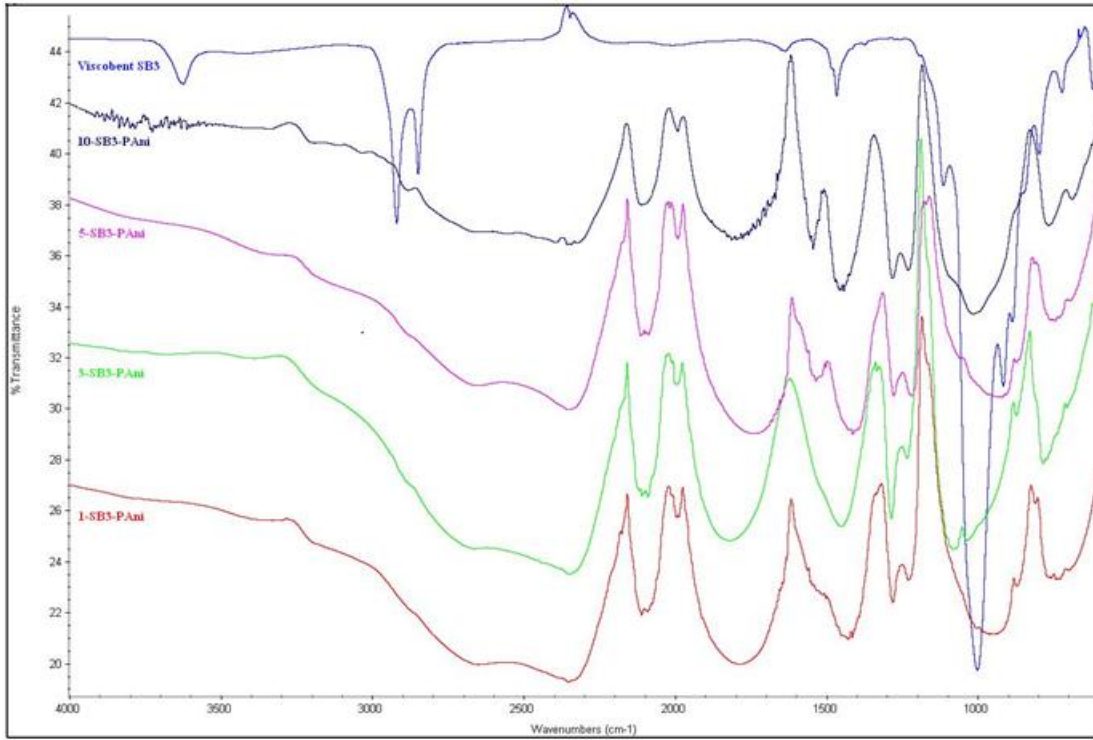
Şekil A. 3: Polianilin – Ticari Polianilin için FTIR spektrumu.



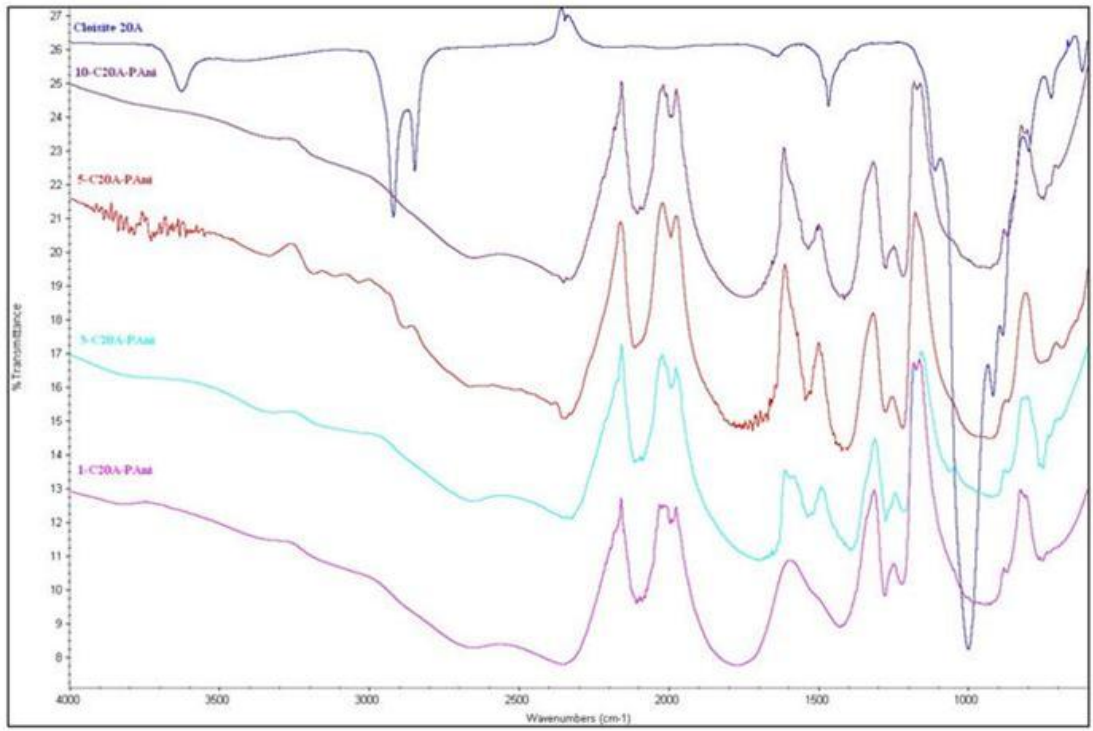
Şekil A.4: Cloisite® Na+ için FTIR spektrumu.



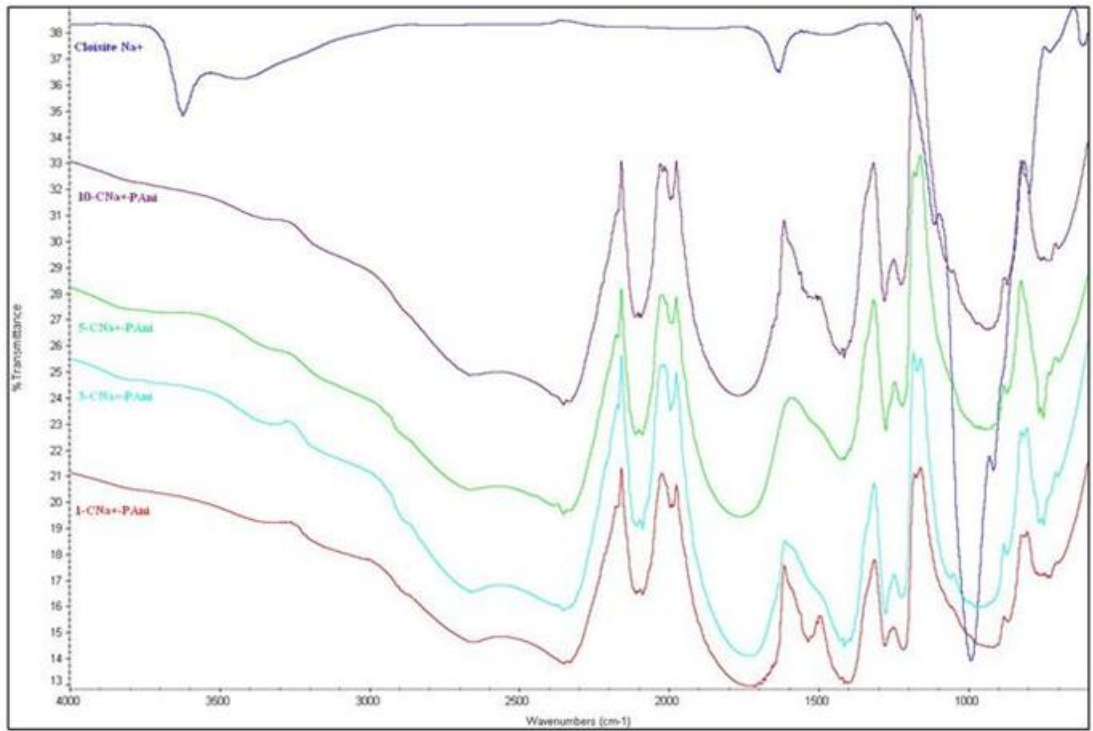
Şekil A. 5: Viscobent SB3 ve Cloisite® 20A için FTIR spektrumu.



Şekil A. 6: PAni-SB3 nanokompozitleri için FTIR spektrumu.



Şekil A. 7: PANi-C20A nanokompozitleri için FTIR spektrumu.



Şekil A. 8: PANi-CNa+ nanokompozitleri için FTIR spektrumu.

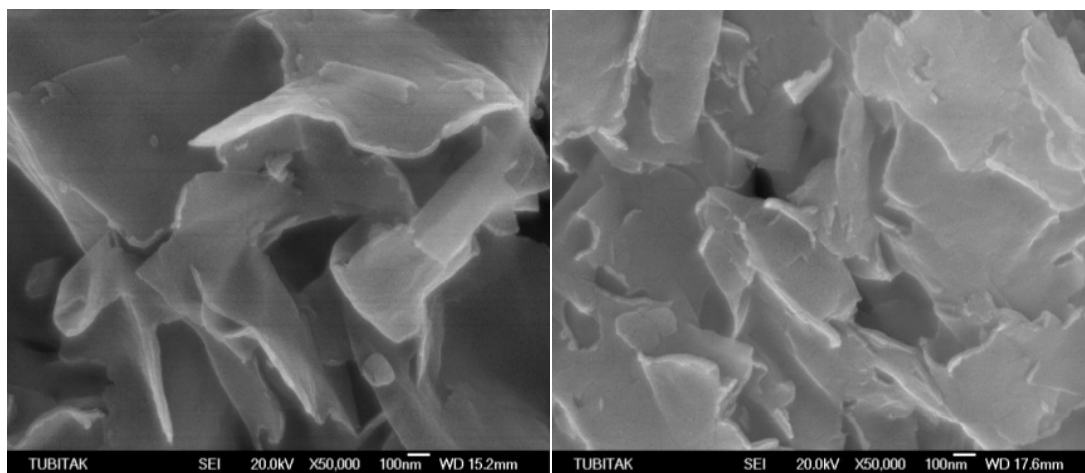
Çizelge A. 1: Hazırlanan örneklerin FTIR spektrumlarından elde edilen sonuçlar,[4,5,62,64,83,87].

Numune	Quinoid halka C=N	Quinoid halka C=C	Benzen oid halka C=C	Benzen oid halka, İkincil Aromatik k amin C-N	İkincil Aromatik amin- İletken protonlanmış form C-N ⁺ .	PAni zincirinde delokalizasy on (İletken- Protonlanmış form) - NHC ⁺ =	Si- O- Si	Al- OH	Si- O Al- O
	1610 cm ⁻¹	1566 cm ⁻¹	1498 cm ⁻¹	1394 cm ⁻¹	1243 cm ⁻¹	1169 cm ⁻¹	1098 cm ⁻¹	919 cm ⁻¹	700 cm ⁻¹
	1571 cm ⁻¹	1558 cm ⁻¹	1440 cm ⁻¹	1215 cm ⁻¹	1238 cm ⁻¹	1100 cm ⁻¹	1037 cm ⁻¹	800 cm ⁻¹	450 cm ⁻¹
Saf PAni	1596	1534	1393	1274	1206	1062			
Ticari PAni	1596	1549	1446	1284	1230	1062			
1- SB3- PAni	Kaybolmuş	1554 (Kaybol mak üzere)	1432	1284	1226	1099	1099	869	730
3- SB3- PAni	Kaybolmuş	1536 (Kaybol mak üzere)	1452	1287	1232	1081	1026	866	785
5- SB3- PAni	Kaybolmuş	1533	1415	1275	1217	1060	954	862	732

Numune	Quinoid halka C=N	Quinoid halka C=C	Benzen oid halka C=C	Benzen oid halka, İkincil Aromatik k amin C-N	İkincil Aromatik amin- İletken protonlanmış form C-N ⁺ .	PA ni zincirinde delokalizasy on (İletken- Protonlanmış form) - NHC ⁺ =	Si- O- Si	Al- OH	Si- O Al- O
	1610 cm ⁻¹	1566 cm ⁻¹	1498 cm ⁻¹	1394 cm ⁻¹	1243 cm ⁻¹	1169 cm ⁻¹	1098 cm ⁻¹	919 cm ⁻¹	700 cm ⁻¹
10- SB3- PA ni	Kaybolmuş	1547	1445	1284	1226	1099	1014	762	680
1- C20A -PA ni	Kaybolmuş	1532	1429	1283	1216			865	755
3- C20A -PA ni	Kaybolmuş	1532	1395	1274	1207	1064	901	865	752
5- C20A -PA ni	Kaybolmuş	1538 (Kaybol mak üzere)	1426	1280	1226	1068	960	865	749
10- C20A -PA ni	Kaybolmuş	1523 (Kaybol mak üzere)	1420	1277	1216	1071	967	862	762
1- CNa+ -PA ni	Kaybolmuş	1535	1407	1280	1207		916	862	765

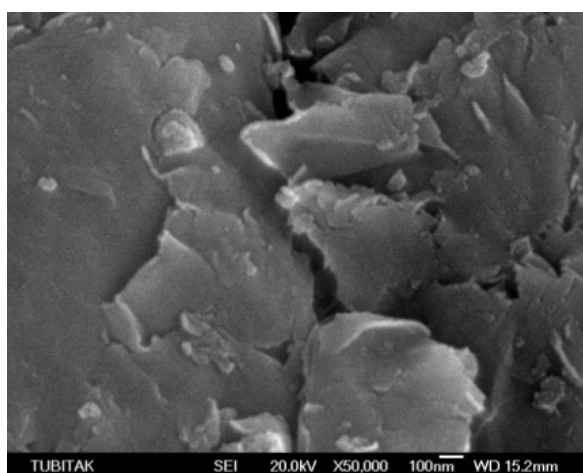
Numune	Quinoid	Quinoid	Benzen	Benzen	İkincil	PAni			
	halka	halka	oid	oid halka,	Aromatik	zincirinde	Si-	Al-	Si-
	C=N	C=C	halka	İkincil	amin- İletken	delokalizasy	O-	OH	O
			C=C	Aromati	protonlanmış	on (İletken-	Si		Al-
				k amin	form	Protonlanmış			O
				C-N	C-N ⁺ .	form) -			
						NHC ⁺ =			
	1610	1566	1498	1394	1243	1169	1098	919	700
	1571	1558	1440	1215	1238	1100	103	800	450
	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	7	cm ⁻¹	cm ⁻¹
							cm ⁻¹	1	1
3- CNa+ -PAni	Kaybolmuş	1541 (Kaybol mak üzere)	1413	1280	1226	1065	959	862	752
5- CNa+ -PAni	Kaybolmuş	1541 (Kaybol mak üzere)	1404	1277	1216	1059	974	874	752
10- CNa+ -PAni	Kaybolmuş	1538	1417	1280	1219	1065	943	862	740

EK A.2

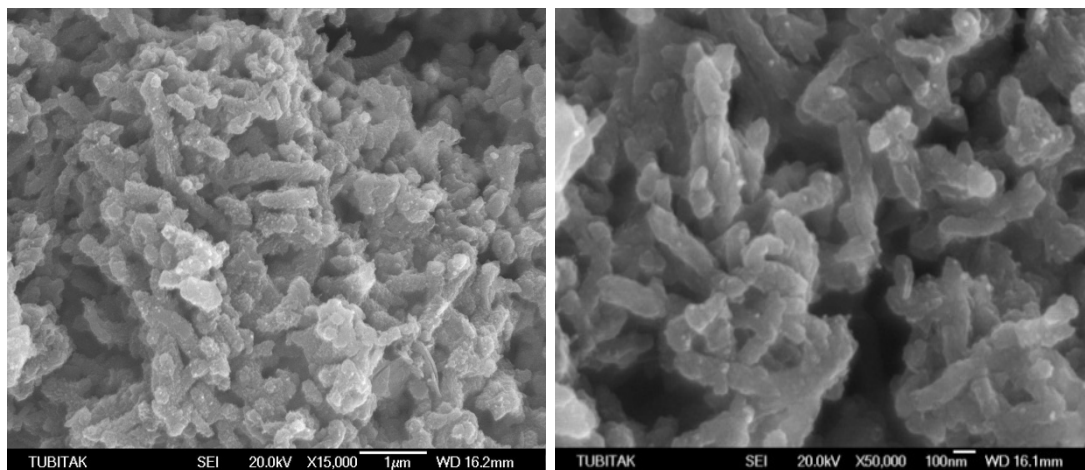


(a) Viscofent SB3

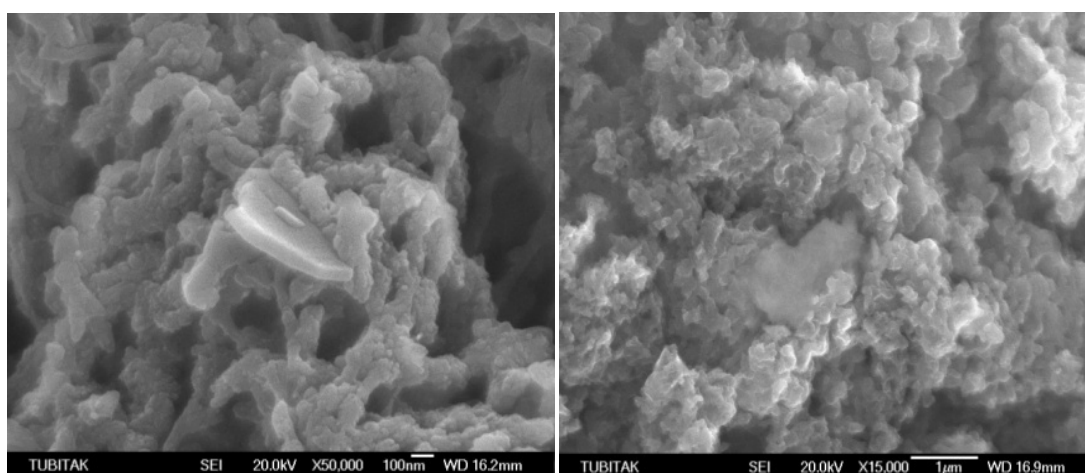
(b) Cloisite® 20A



(c) Cloisite® Na+

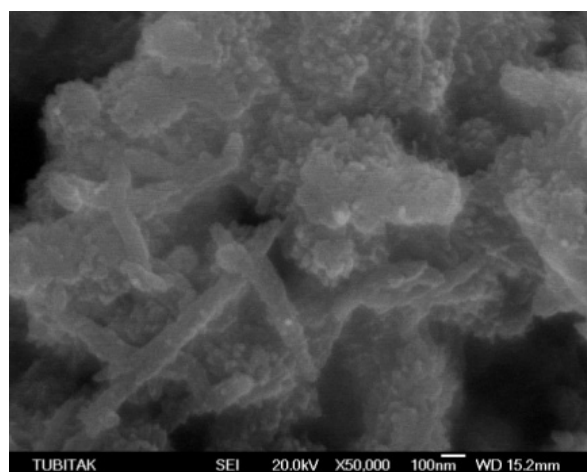


(d) Saf Polianilin

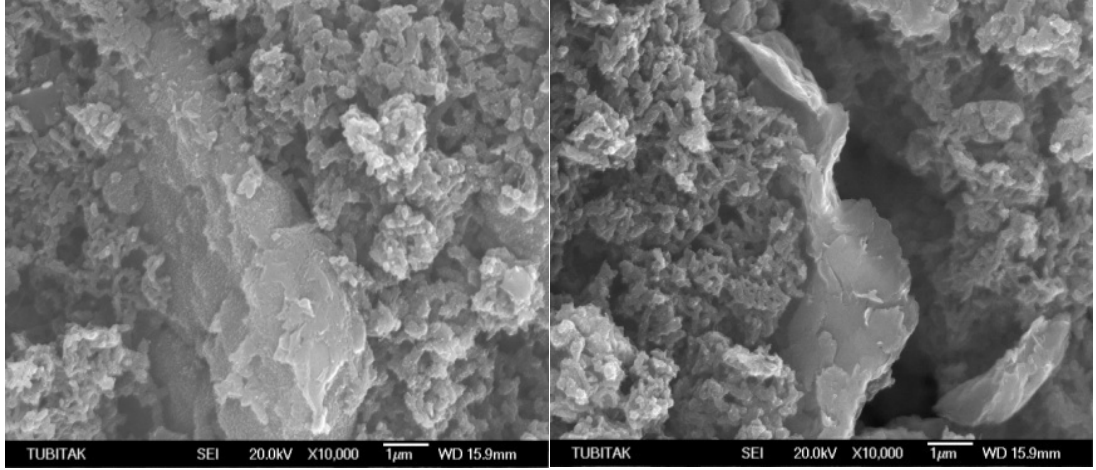


(e) 5-SB3-PAni

(f) 5-C20A-PAni

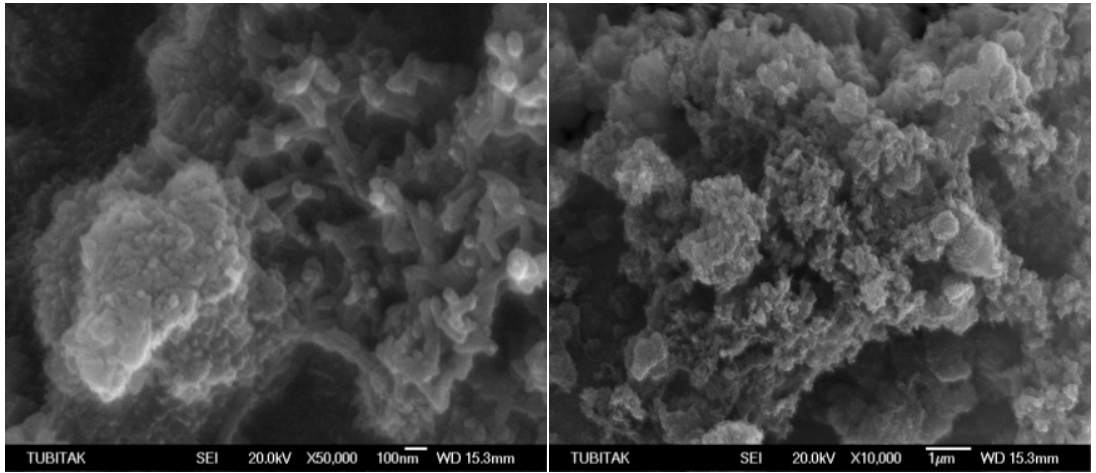


(g) 5-CNa⁺-PAni



(h) 10-SB3-PAni

(i) 10- C20A -PAni

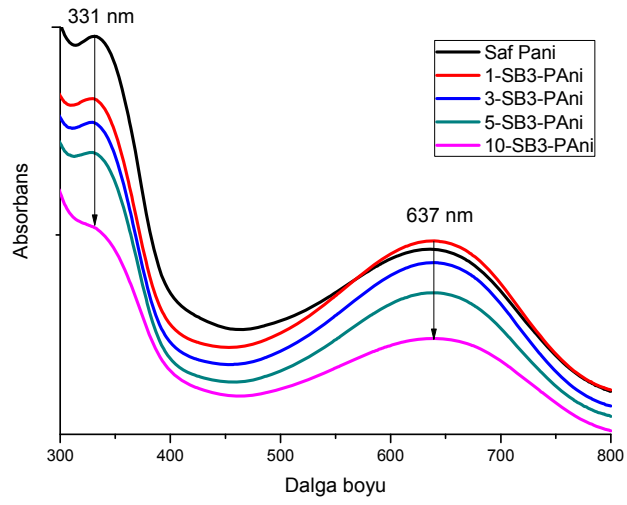


(j) 10-CNa+-PAni

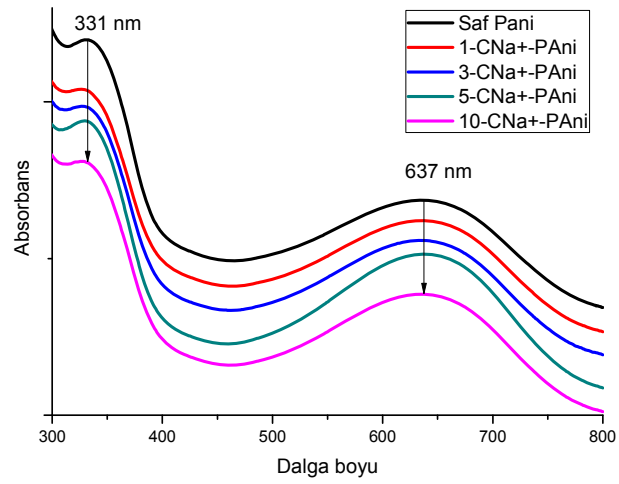
(k) 10-CNa+-PAni

Şekil A. 9: Numunelere ait SEM fotoğrafları.

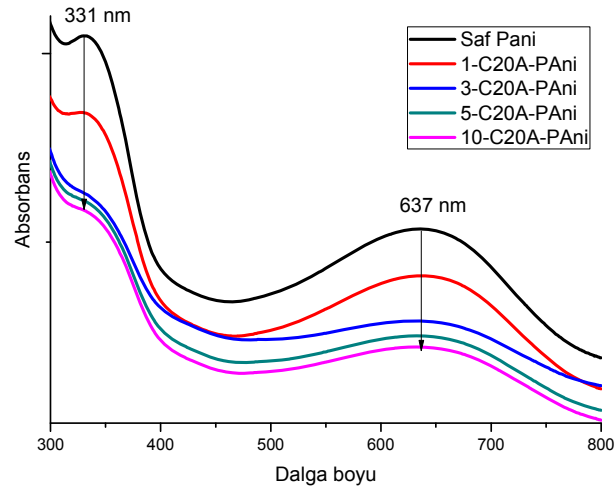
EK A.3



(a)



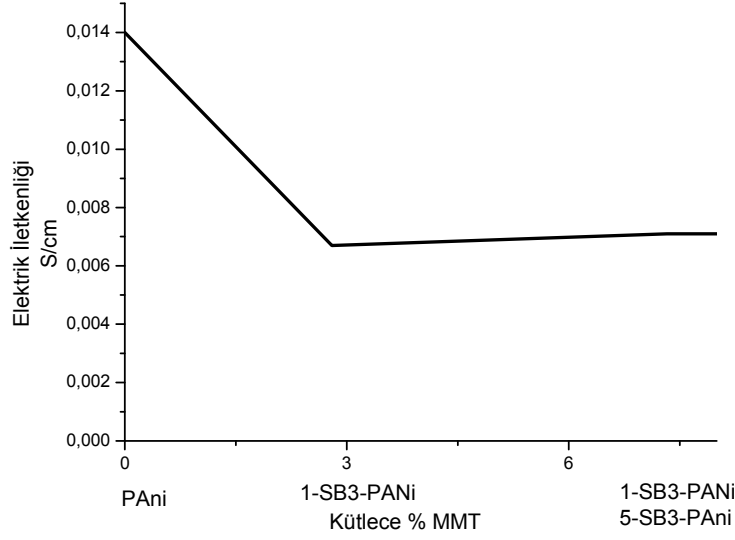
(b)



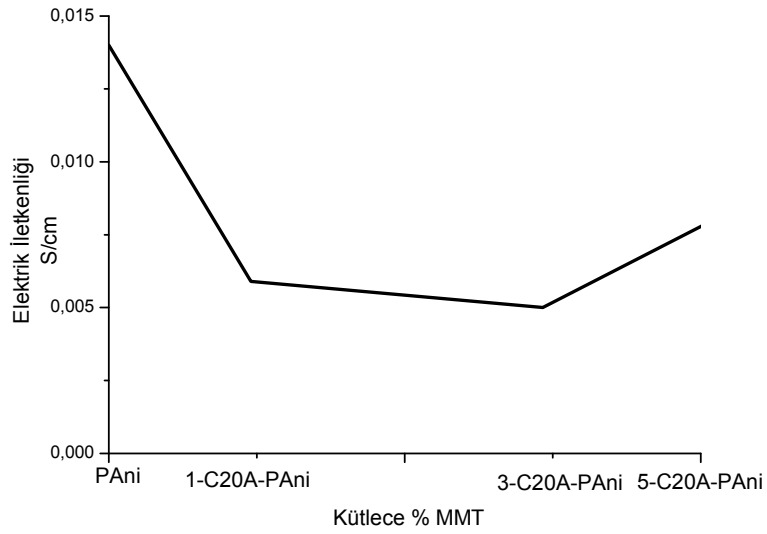
(c)

Şekil A. 10: NMP’de çözülmüş numunelerin UV/VIS spektrumları; (a) Viscobent SB3 – Pani nanokompozitleri, (b) Cloisite® Na⁺- PANi nanokompozitleri, (c) Cloisite® 20A – PANi nanokompozitleri

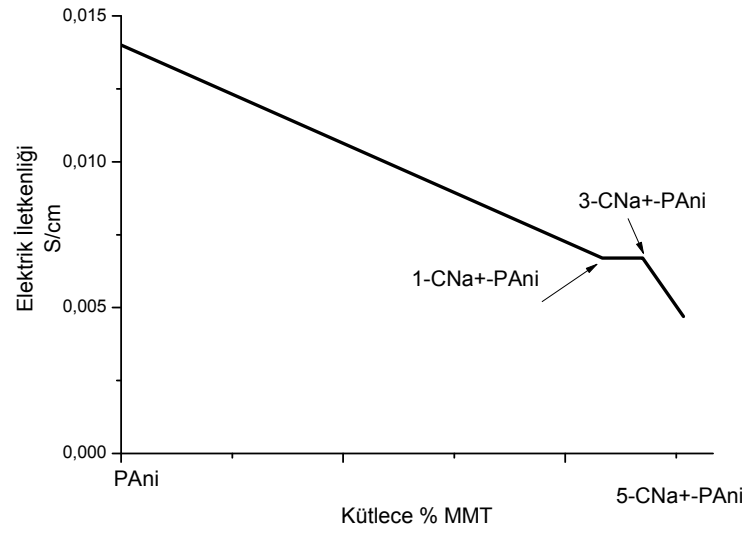
EK A.4



Şekil A. 11: Viscobent SB3'ün PANi-MMT elektrik iletkenliği üzerine etkisi.



Şekil A. 12: Cloisite® 20A'nın PANi-MMT elektrik iletkenliği üzerine etkisi.



Şekil A. 13: Cloisite® Na⁺'nın PANi-MMT elektrik iletkenliği üzerine etkisi.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Sakine (Karagöz) Kaplaner

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 22 Şubat 1981

Lisans Üniversite: Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği