



T.C.
TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**BAZI İLETKEN POLİMERLERİN KİL VE ZEOLİT KOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

ORHAN SOYLU

TOKAT
Ağustos - 2022

Her hakkı saklıdır

ETİK SÖZLEŞME

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Mustafa CEYLAN danışmanlığında hazırlamış olduğum “Bazı İletken Polimerlerin Kil ve Zeolit Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı Doktora tezinin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

05/08/2022

Orhan SOYLU

ÖNSÖZ

Üniversite yıllarımın başlangıcından itibaren gerek Yüksek Lisans ve gerekse de Doktora sürecinde her zaman değerli katkıları ile yanımda olan ve bu tezi hazırlamamda bilgi ve birikimlerinden faydalandığım başta tez danışmanım Prof. Dr. Mustafa CEYLAN olmak üzere, Prof. Dr. Muzaffer CAN ve Prof. Dr. Ahmet SARI'ya çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında bana hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen ikinci danışmanım Prof. Dr. Selçuk ŞİMŞEK'e, görüş ve önerileri ile bana her zaman yol gösteren Prof. Dr. Yakup BUDAK ve Doç. Dr. Meliha Burcu GÜRDERE'ye, çalışmalarım esnasında yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Mehmet Şahin ATAŞ'a ve değerli katkıları ile bana destek sağlayan Deniz Dündar MUSTAFA'ya teşekkür ederim.

Benim bugünlere gelmemi sağlayan değerli büyüklerim İbrahim SOYLU, Emine SOYLU ve Salih SOYLU'ya, araştırma ve yazım süreçlerinde sabırla yanımda olan eşim Deniz SOYLU, kızlarım Doğa ve Derin Su'ya teşekkür ederim.

Orhan SOYLU

5 Ağustos 2022

ÖZET

BAZI İLETKEN POLİMERLERİN KİL VE ZEOLİT KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Soylu, Orhan
Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa Ceylan
İkinci Danışman: Prof. Dr. Selçuk Şimşek
Ağustos 2022, xiii + 139 sayfa

Son yıllarda polimerlerin kullanım alanlarının genişlemesi nedeni ile yapısal, fiziksel, elektriksel ve optik özelliklerinin geliştirilmesi için polimer yapısına değişik katkı maddeleri eklenmesi ile polimer kompozitlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada monomer olarak Anilin, Pirel ve İndol, yükseltgen olarak $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (bakır perklorat hekza hidrat) ve H_5IO_6 (periyodik asit), ortamın asidik olmasını sağlamak içinde HCl (hidroklorik asit) kullanılmış ve poliindol, polipirel ve polianilin polimerlerinin değişik miktarlarda (0.5g - 1g- 2g) bentonit ve zeolit kullanılarak kompozitleri hazırlanmıştır. Daha sonra kompozit örnekleri elektriksel iletkenlik ölçümü, taramalı elektron mikroskobu (SEM), fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FTIR), termal analiz (TGA) ve X-ışını kırınımı difraktometresi (XRD) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar polimer/zeolit ve polimer/bentonit kompozitlerinin oluştuğunu göstermektedir. PPy/Zeolit - PPy/Bentonit ve PANI/Zeolit – PANI/Bentonit kompozitlerinde iletkenliklerin zeolit ve bentonit miktarlarının artmasına bağlı olarak azaldığı, PI/Bentonit (0.5g) kompozitinde ise kayda değer bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Kompozitlerin termal kararlılıklarının polimerlerin termal kararlılıklarına göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: İletken Polimerler, Kompozit, Bentonit, Zeolit, Kimyasal Polimerizasyon, İndol, Pirel, Anilin

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CLAY AND ZEOLITE COMPOSITES OF SOME CONDUCTIVE POLYMERS

Soylu, Orhan

Doctorate Thesis, Department of Chemistry

Supervisor::Prof. Dr. Mustafa Ceylan

Co-Supervisor: Prof. Dr. Selçuk Şimşek

August 2022, xiii + 139 pages

Due to the expansion of the usage areas of polymers in recent years, it is aimed to obtain polymer composites by adding different additives to the polymer structure in order to improve its structural, electrical and optical properties. In this study, Aniline, Pyrrole and Indole were used as monomers, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (copper perchlorate hexa hydrate) and H_5IO_6 (periodic acid) as oxidizers and HCl (Hydrochloric acid) were used to make the environment acidic and polyindole, polypyrrole and polyaniline polymers were used in different amounts (0.5g - 1g- 2g) bentonite and zeolite were prepared. Then, the composite samples were characterized using electrical conductivity measurement, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), thermal analysis (TGA), and X-ray diffraction diffractometry (XRD) methods. The experimental results obtained show that polymer/zeolite and polymer/bentonite composites are formed. It was determined that the conductivity of PPy/Zelite-PPy/Bentonite and PANI/Zelite-PANI/Bentonite composites decreased due to increase in the amount of zeolite and bentonite, whereas there was no significant change in the PI/Bentonite (0.5g) composite. It has been understood that the thermal stability of composites is higher than the thermal stability of polymers.

KEYWORDS: Conductive Polymers, Composite, Bentonite, Zeolite, Chemical Polymerization, Indole, Pyrrole, Aniline

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK SÖZLEŞME.....	i
JÜRİ KABUL VE ONAY	ii
ÖNSÖZ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Tarihçe.....	4
2.2 İletken Polimerler.....	5
2.2.1. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması	8
2.2.2. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri.....	24
2.2.3. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	32
2.2.4 Çalışmada Kullanılan İletken Polimer Çeşitleri.....	38
2.3. Killer	47
2.3.1. Çalışmada Kullanılan Mineraller	48
2.4. Kompozit Malzeme.....	58
2.4.1. Kompozit malzemelerin kullanım alanları.....	60
2.4.2 Kompozit türleri ve sınıflandırılması	60
2.4.3. Kil-Polimer Kompozitleri	61
2.5. İletken Polimerler İle Oluşturulan Kompozitler	65
2.5.1. İletken polimer kompozit sentezi	67
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	74

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar	74
3.1.1. Kimyasal Maddeler	74
3.1.2. Aletler ve Cihazlar	75
3.2. Yöntem Kısmı	77
3.2.1. Polimerlerin Sentezi	77
3.2.2. Kompozitlerin Sentezi	80
3.2.3. İletkenlik Ölçümü İçin Örneklerin Hazırlanması	81
3.2.4. FTIR Ölçümleri İçin Örneklerin Hazırlanması	82
3.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA) İçin Örneklerin Hazırlanması	82
3.2.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) İçin Örneklerin Hazırlanması	82
3.2.7 X-Işını Difraksiyonu (XRD) İçin Örneklerin Hazırlanması	83
4. BULGULAR	84
4.1. Polipirrol/Zeolit ve Polipirrol/Bentonit Kompozitlerin Karakterizasyonu	84
4.1.1. İletkenlik Özellikleri	84
4.1.2. Kompozitlerin Faz Analizleri	86
4.1.3. Kompozitlerin Moleküler Yapı Analizleri	87
4.1.4. Kompozitlerin Morfolojik Özellikleri	89
4.1.5. Kompozitlerin Termal Özellikleri	92
4.2. Polianilin/Zeolit ve Polianilin/Bentonit Kompozitlerin Karakterizasyonu	95
4.2.1. İletkenlik Özellikleri	95
4.2.2. Kompozitlerin Faz Analizleri	97
4.2.3. Kompozitlerin Moleküler Yapı Analizleri	99
4.2.4. Kompozitlerin Morfolojik Özellikleri	101
4.2.5. Kompozitlerin Termal Özellikleri	104
4.3. Poliindol/Zeolit ve Poliindol/Bentonit Kompozitlerin Karakterizasyonu	107
4.3.1. İletkenlik Özellikleri	107
4.3.2. Kompozitlerin Faz Analizleri	110
4.2.3. Kompozitlerin Moleküler Yapı Analizleri	111
4.3.4. Kompozitlerin Morfolojik Özellikleri	114
4.3.5. Kompozitlerin Termal Özellikleri	116

5. SONUÇ	120
KAYNAKLAR	122
ÖZGEÇMİŞ	139



ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2. 1. Üzerinde en fazla araştırma gerçekleştirilen iletken polimerlin kapalı formülleri.....	7
Şekil 2. 2. Bağ ve antibağa ait enerji düzeyleri (Saçak, 2002)	10
Şekil 2. 3. Band kuarmının iletken polimerlerde gösterimi (Saçak, 2002).....	10
Şekil 2. 4. İletkenlik üzerinde band aralığı etkisi (Saçak, 2002)	11
Şekil 2. 5. Sıcaklık ile metallerde ve iletken polimerlerde gerçekleşen iletkenlik değişimi	12
Şekil 2. 6. Katkılama öncesi ve sonrası polipirol ve politiyofendeki band yapısı.....	13
Şekil 2. 7. Polimer molekülünde oluşan bağ ve antibağ orbitalleri.	14
Şekil 2. 8. İletken , yarı iletken ve yalıtkan katıların enerji seviyeleri.	15
Şekil 2. 9. Konjugasyonun bant boşluğu üzerine etkisi	16
Şekil 2. 10. Karbonun sp^3 hibritleşmesi ve polietilen yapısı	17
Şekil 2. 11. Karbon atomuna ait sp^2p_z hibritleşmesi ve poliasetilenin yapısı	17
Şekil 2. 12. İletkenlik cetveli (Roth ve Graupner, 1993).....	19
Şekil 2. 13. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Saini ve ark., 2012).....	20
Şekil 2. 14. (a) p-türü katkılama (b) n-türü katkılama	23
Şekil 2. 15. Elektrokimyasal çalışma hücresi. Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan 3 elektrotlu sistem	28
Şekil 2. 16. Elektrokimyasal sentez yöntemi ile elde edilen heterosiklik polimerizasyona ait mekanizma (Guimard ve ark., 2007).....	29
Şekil 2. 17. Heterosiklik yapıların polimerleşme mekanizması	32
Şekil 2. 18. a) Poliindol'ün 1,3 yapısı b) Poliindolün 2,3 yapısı	40
Şekil 2. 19. Polipirol'e ait kimyasal yapı (Schab-Balcerzak, 2011)	40
Şekil 2. 20. Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı	41
Şekil 2. 21. Pirolün kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma	42
Şekil 2. 22. Polianilin yapısının genel gösterimi (MacDiarmid ve Epstein, 1989)	43
Şekil 2. 23. Anilinin elektrokimyasal polimerleşme mekanizması	44

Şekil 2. 24. Polianilinin farklı redoks yapıları, (a) Lökomeraldin baz formu, (b)Emeraldin baz formu, (c) İletken emeraldin tuzu (d) Pernigranilin baz formu	45
Şekil 2. 25. Bentonitin yapısı (Grim, 1953).....	50
Şekil 2. 26. Zeolitin kafes yapısı (Bozoğlu, 2009)	56
Şekil 2. 27. Faz ayrışık kompozit yapısı.....	62
Şekil 2. 28. Intercalated kompozit yapısı.....	62
Şekil 2. 29. Exfoliated kompozit yapısı	63
Şekil 2. 30. Polimer ve kil sentezi ile oluşan nanokompozit yapıların şematik gösterimi (Kornmann, 1999)	68
Şekil 3. 1. Perkin Elmer STA 6000 TGA cihazı.....	77
Şekil 4. 1. PPy polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) (a) zeolit ve (b) bentonit ilavesi ile üretilen kompozitlerin XRD analizleri	86
Şekil 4. 2. PPy polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) (a) zeolit ve (b) bentonit ilavesi ile üretilen kompozitlerin FT-IR analizleri	88
Şekil 4. 3. FESEM mikroyapıları: (a) Zeolit, (b) PPy/Zeorit (0.5g), (c) PPy/Zeorit (1g) ve (d) PPy/Zeorit (2g).....	90
Şekil 4. 4. FESEM mikroyapıları: (a) Bentonit, (b) PPy/Bentonit (0.5g), (c) PPy/Bentonit (1g) ve (d) PPy/Bentonit (2g).	91
Şekil 4. 5. PPy polimeri için TGA/DSC eğrisi	92
Şekil 4. 6. PPy/Zeorit (1 g) kompozit malzeme için TGA/DSC eğrisi.....	93
Şekil 4. 7. PPy/Bentonit (1 g) kompozit malzeme için TGA/DSC eğrisi.....	94
Şekil 4. 8. PANI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) zeolit ilavesi ile üretilen kompozitlerin XRD analizleri.....	98
Şekil 4. 9. PANI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) Bentonit ilavesi ile üretilen kompozitlerin XRD analizleri.....	99
Şekil 4. 10. PANI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) Zeolit ilavesi ile üretilen kompozitlerin FT-IR spektrumu	100
Şekil 4. 11. PANI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) Bentonit ilavesi ile üretilen kompozitlerin FT-IR spektrumu	101
Şekil 4. 12. FESEM mikroyapıları: (a) Zeolit, (b) PANI/Zeorit (0.5g), (c) PANI/Zeorit (1g) ve (d) PANI/Zeorit (2g).....	102

Şekil 4. 13. FESEM mikroyapıları: (a) Bentonit, (b) PANI/Bentonit (0.5g), (c) PANI/Bentonit (1g) ve (d) PANI/Bentonit (2g)	104
Şekil 4. 14. PANI polimeri için TGA/DSC eğrisi	105
Şekil 4. 15. PANI/Zeolit (1 g) kompozit malzeme için TGA/DSC eğrisi	106
Şekil 4. 16. PANI/Bentonit (1 g) kompozit malzeme için TGA/DSC eğrisi.....	107
Şekil 4. 17. PI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) zeolit ilavesi ile üretilen kompozitlerin XRD analizleri.....	110
Şekil 4. 18. PI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) bentoni ilavesi ile üretilen kompozitlerin XRD analizleri.....	111
Şekil 4. 19. PI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) Zeolit ilavesi ile üretilen kompozitlerin FT-IR spektrumu	112
Şekil 4. 20. PI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) Bentonit ilavesi ile üretilen kompozitlerin FT-IR spektrumu.	113
Şekil 4. 21. FESEM mikroyapıları: (a) Zeolit, (b) PI/Zeolit (0.5g), (c) PI/Zeolit (1g) ve (d) PI/Zeolit (2g)	115
Şekil 4. 22. FESEM mikroyapıları: (a) Bentonit, (b) PI/Bentonit (0.5g), (c) PI/Bentonit (1g) ve (d) PI/Bentonit (2g).	116
Şekil 4. 23. PI polimeri için TGA/DSC eğrisi	117
Şekil 4. 24. PI/Zeolit (1 g) kompozit malzeme için TGA/DSC eğrisi.....	118
Şekil 4. 25. PI/Bentonit (1 g) kompozit malzeme için TGA/DSC eğrisi.....	119

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2. 1. İletken polimerlerin metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlarla elektriksel iletkenliğinin karşılaştırması (Aydın, 2014).....	12
Çizelge 2. 2. İletken olan bazı polimerlerin iletkenlikleri	22
Çizelge 2. 3. Katkılama yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri ..	24
Çizelge 3. 1. Kompozit hazırlamak için kullanılan kimyasal maddeler, molekül yapıları ve temin edilen firma	74
Çizelge 3. 2. Kimyasal polimerizasyonda kullanılan monomerler, yükseltgenler ve Lewis asidi	78
Çizelge 3. 3. Sentezlenen Polimerler	78
Çizelge 4. 1. Kullanılan kil ve polipirol malzemelerinin iletkenlik ölçümleri	84
Çizelge 4. 2. PPy polimerine değişik oranlarda Bentonit ve Zeolit ilavesi ile elde edilen kompozitlerin iletkenlik ölçümleri	85
Çizelge 4. 3. Kullanılan kil ve polianilin malzemelerinin iletkenlik ölçümleri.....	95
Çizelge 4. 4. PPy polimerine değişik oranlarda Bentonit ve Zeolit ilavesi ile elde edilen kompozitlerin iletkenlik ölçümleri	96
Çizelge 4. 5. Kullanılan kil ve poliindol malzemelerinin iletkenlik ölçümleri.....	108
Çizelge 4. 6. PI polimerine değişik oranlarda Bentonit ve Zeolit ilavesi ile elde edilen kompozitlerin iletkenlik ölçümleri	109

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

KISALTMALAR

Kısaltmalar	Açıklama
Ea	Aktifleşme enerjisi
DİP	Doğal olarak iletken polimerler
FTIR	Fourier transform spektroskopisi
İP	İletken Polimerler
PA	Poliasetilen
PANI	Polianilin
PI	Poliindol
PPy	Polipirol
PT	Politiyofen
PPP	Poliparafenilen
P3MT	Poli3-metil tiyofen
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı

SİMGELER

Simgeler	Açıklama
eV	Elektron volt
S/cm	Siemens/santimetre
E _g	Band aralığı
Å	Angström
µM	Mikro molar
µg	Mikro gram
e	Elektronik yük
°C	Santigrat derece
°C/dk	Santigrat derece/dakika
M	Molar
ml	Mililitre
R	Direnç
σ	Elektriksel iletkenlik

1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojiadaki gelişmelere istinaden doğal materyallere alternatif olabilecek kolay üretilen ve geniş kullanım yelpazesi olan yeni materyallerin üretilmesi ihtiyacı doğmuş ve bu ihtiyaç doğrultusunda polimerler üzerine yapılan çalışmalar giderek daha da yaygın hale gelmiştir.

Polimerler; aynı veya farklı, fazla sayıda monomerlerin kimyasal bağlarla birbirine bağlanması sonucunda oluşan uzun zincir yapısına ve yüksek molekül ağırlığına sahip bileşiklerdir. Polimerler; üretimi ucuz, genellikle kolay şekillendirilebilen, metal maddelere göre daha hafif olan, yeterli mekanik özelliklere sahip, korozyona dayanıklı ve inert maddeler olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı kimya alanının yanı sıra daha bir çok alanda kullanım imkanı bulurlar.

Polimerler çok düşük elektriksel iletkenliğe sahip, genellikle de yalıtkan malzemelerdir. İletken polimerler ise; yapılarında bulunan çift bağlı uzun konjuge zincirler nedeni ile iletken özelliğe sahiptir. Elektronik olarak iletken polimerler (doğal olarak iletken polimerler), ilk olarak 1862 gibi erken bir zamanda sentezlenen, yüksek elektronik iletkenliğe sahip bir organik polimerler sınıfıdır (Inzelt, 2012). 1970' lerin başında öncelikle düz zincirli, sonlarında da halkalı yapıda olan polimerlerin elektriksel olarak iletkenliklerinin keşfedilmesi ile 1980'li yıllardan sonra akademik alanda yapılan çalışmalarda polimerler daha fazla kullanılmıştır. Anilinin anodik oksidasyonu yoluyla iletken yapıya sahip bir polimer olan polianilin (PANI) hazırlanarak elektrokromik davranış gösterdiği belirlenmiştir (Letheby, 1862). Ancak bu alan, şarj olabilen yeni bir polimer sınıfının keşfedildiği zamandan beri kapsamlı bir şekilde gelişmemiştir.

Poliasetilenin (PA) hazırlanması ve "doping" sonrasında iletkenliğinin keşfi bu yeni araştırma alanını başlatmıştır. Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa, "elektronik olarak iletken polimerlerin keşfi ve geliştirilmesi çalışmaları ile" 2000 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü almıştır (Chiang ve ark., 1978; Chiang ve ark., 1977; Shirakawa ve ark., 1977,).

İletken yapıya sahip olan polimerler, hem elektriksel hem de optik özellikleri nedeni ile metallere ve yarı iletkenlere benzer ve özellikleri yüzey işlevselleştirmesi ve / veya katkılama ile kolayca değiştirilebilir (Nambiar & Yeow, 2011). İletken polimerlerde yük yayılmasının temel doğası, esas olarak aşağıdaki iki mekanizmaya dayanmaktadır:

1. Doğal iletken polimerlerde (örneğin, polipirol (PPy) ve polianilin (PANI)) konjuge sistemler aracılığıyla delokalize elektronların hareketi,
2. Redoks polimerlerindeki komşu redoks bölgeleri arasında bir elektron değişim reaksiyonu (elektron atlama) yoluyla elektronların taşınması (Inzelt, 2012).

Yük yayılma modu, polimerin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu mod nedeniyle, iletken polimerler (İP) elektron ileten polimerler (redoks polimerleri ve DİP'ler) ve proton (iyon) ileten polimerler (Inzelt, 2012) olarak sınıflandırılabilir.

İletken polimerlerin iletken özellikleri onları geniş bir uygulama yelpazesi (Nezakati ve ark., 2018, Nguyen & Yoon, 2016) için önemli bir malzeme sınıfı haline getirmektedir; özellikle enerji depolama (Kausar, 2017; Kim ve ark., 2017; Kim ve ark., 2016; Wang ve ark., 2017) elektronik ve fotovoltaik cihazlar (Brabec & Sariciftci, 2000), elektrokromik ekranlar (Lu ve ark., 2004, Panero ve ark., 1993), elektrokataliz fotokataliz (Malinauskas, 1999) ve sensörler (Naveen ve ark., 2017; Wang ve ark., 2018,), vb. dir.

İletken polimerler farklı sinyal türlerini elektrik sinyallerine dönüştürebildiği için biyotıp alanında büyük ilgi toplamıştır. 1980'lerden bu yana, bu materyallerin birçok biyolojik molekülle uyumlu olduğu keşfedildiğinde, biyomedikal uygulamaları büyük ölçüde genişledi (Ravichandran ve ark., 2010). Mükemmel biyoyumlulukları nedeniyle, bu "akıllı malzemeler" hücre (hücre büyümesi ve hücre göçü) ve doku mühendisliği, biyosensörler, ilaç ve gen dağıtım sistemleri, yapay kaslar gibi biyotıp (Humpolicek ve ark., 2012; Wang ve ark., 2004) ve teşhis uygulamaları (Bendrea ve ark., 2011; Tian ve ark., 2012, Ulery ve ark., 2011) vb. gibi farklı alanlarda kullanılabilir hale geldiler.

Çok yaygın kullanım alanına sahip olan iletken polimerlerin özelliklerini geliştirebilmek adına, son yıllarda bir çok çalışma yapılmakta ve yapılan bu çalışmalarda polimerlere ait yapısal, fiziksel, elektriksel ve optik özelliklerinin geliştirilmesi için polimer yapısına değişik katkı maddeleri eklenmesi ile polimer kompozitlerin elde edilmesi amaçlanmıştır (Erdönmez, 2019).

Bu tez çalışmasında; farklı katkı maddeleri kullanılarak (bentonit ve zeolit) polimerik kompozitler hazırlanmıştır. Üç farklı monomer (indol, pirol ve anilin) ve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Bakır(II) Perklorat Hekzahidrat) ve H_5IO_6 (periyodik asit) yükseltgenleri kullanılmıştır. Kimyasal polimerizasyon yöntemi ile indol, pirol ve anilin ile değişik miktarlarda bentonit ve zeolit kompozitleri hazırlanmış ve yapılan çalışmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşama sentez kısmını içermektedir. İndol, pirol ve anilin monomerleri için uygun çözücü ortamı ve başlatıcı kullanılarak kimyasal polimerizasyon metodu ile iletken Poliindol (PI), Polipirol (PPy) ve Polianalin (PANI) polimerleri ve bunların Bentonit ve Zeolit ile kompozitleri elde edilmiştir. İkinci aşamada sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Elektriksel iletkenliklerinin belirlenmesi için Four Probe yöntemi, kristallografik özellikler ve içerdikleri fazların belirlenmesi amacıyla X ışını difraktometresi (XRD), ısısal özelliklerinin tespiti için termogravimetrik analiz (TGA), yüzey morfolojilerinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM), yapı analizleri için fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen kompozitlerde, kompoziti oluşturan bileşenlerde yalnız başına iken var olmayan bazı özelliklerin (hafiflik, dayanım, esneklik, endüstriyel kullanımında işlenmesindeki zorluklar, mekanik ve fiziksel özellikleri vb.) geliştirilmesi ve polimerlerin dezavantajlarını avantaja çevirmek amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Tarihçe

Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı monomerin düzenli bir şekilde kimyasal bağlar yoluyla bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı ve uzun zincirli moleküllerdir. Polimerler, doğal ve yapay polimer olarak iki gruba ayrılır. Çok eski zamanlardan beri doğal polimerler kullanılmaktadır. Amerika kıtasında yaşayan Azteklerin doğal kauçuğu esnek nesnelerin yapımında ve su geçirmeyecek özellikte kumaşları elde etmek için kullandıkları bilinmektedir. Doğal kauçuk, selüloz ve nişasta gibi doğal olarak polimerik yapıya sahip maddeler, sentetik polimerler bulunmadan önce endüstride kullanılmaktaydı. Ancak doğal olarak polimerik yapıya sahip maddelerin endüstriyel alanlar için kullanımında elde edilen hammaddelerin işlenebilirlik özelliğinde ki zorluklar ile ürünlerin mekanik yönden ve fiziksel olarak yetersiz olması gibi problemlerden dolayı yarı-sentetik polimerler doğal polimerlerin yerini almıştır.

Kağıt üzerindeki işaretleri silmesi nedeni ile 1770 yılında Priestley'in "rubber" olarak isimlendirdiği doğal kauçuk, 1839 yılında İngiltere'de Macintosh ve Hancock, Amerika'da C. Goodyear tarafından kükürt ilavesi ile sertleştirilerek kullanılabilir bir yapıya kavuşturulmuş ve bu sayede su geçirmez özellikteki ürünlerin üretimlerine başlanmıştır. Yarı sentetik halde bulunan doğal kauçuğun kullanımı, otomotiv sektöründeki gelişimin hızlı olması ile bağlantılı bir şekilde artmıştır. Polimerlerin bir diğer büyük grubunu oluşturan plastiklerin elde edilen ilk ürünü, Amerika'da J.W.Hyatt tarafından 1868 yılında üretilen Selüloit'tir. Bu çalışmada araştırmacı, pamuk selülozunun nitrik asit ve kamfor (kamfuru) ile etkileşime girmesini sağlayarak, plastik teknolojisinde kullanılmaya başlayan ve ilk ürün olan bu yarı-sentetik polimeri elde etmiştir. L. H. Baekeland isimli Amerika'lı araştırmacı , 1907'de tümüyle sentetik yapıya sahip olan fenol formaldehit reçinelerinin (bakalit) üretimini gerçekleştirmiştir. Bu keşfin ardından 1917 yılında, dimetil bütadien suni kauçuğunun Alman kimyacılar tarafından keşfedilmesi ile bu çalışmalar devam etmiştir. Yapılan tüm bu keşifler,

araştırmacıların polimer yapıları ile ilgili sağlıklı bilgilere sahip olmadığı dönemlerde yapılmıştır.

Anilin'in, 1862 yılında sülfirik asit çözeltisi içerisinde elektrokimyasal yöntemle yükseltgenmesi ile elde edilen mavi-siyah renkte bir katı polimerin platin elektrot üzerinde biriktiği ve su içerisinde çözünmediği izlenmiştir. Anilinin elektrokimyasal yapısı 1876' da incelenmiş ve polianilinin şarj-deşarj olabildiği görülmüştür.

Polimerlerin son yıllarda geniş kullanım alanı bulması nedeni ile bu konu üzerine yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmıştır. Yapılan çalışmalarda hem yeni polimerler sentezlenmiş hem de sentezlenen bu polimerlerin özelliklerinin her geçen gün iyileştirilmesi amaçlanarak çalışmalara devam edilmiştir.

2.2 İletken Polimerler

Polimerler uzun yıllar boyunca, ucuz, hafif, kolay şekillendirilebilen, yalıtkan ama elektriği iletmeyen maddeler olarak bilinmekteyken, metallerin ise işlenebilirliği zor, ağır, ve pahalı olması gibi özellikleri yanında yüksek elektriksel iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir. Metal ve polimerlerin verilen bu özellikleri bir araya getirilerek iletken özelliğe sahip olan polimerler elde edilmiştir. Bu konudaki ilk çalışmalar 1835 yılında ilk kez Runge tarafından anilinin yükseltilmesiyle başlamış ve elde edilen PANI için ilk kez Fritzche tarafından "anilin siyahı" adı kullanılmıştır. 1970'li yıllardan önce, organik olmayan ve de patlayıcı özellikte olan poli (sülfür nitrit) $[(SN)_x]$ 'in ($T_c = 0.26$ K) gibi düşük sıcaklıklarda süper iletken özellik gösterdiği keşfedilmiştir. Ancak bu özgün araştırmaların başlamasını sağlayan iletken polimer poliasetilendir.

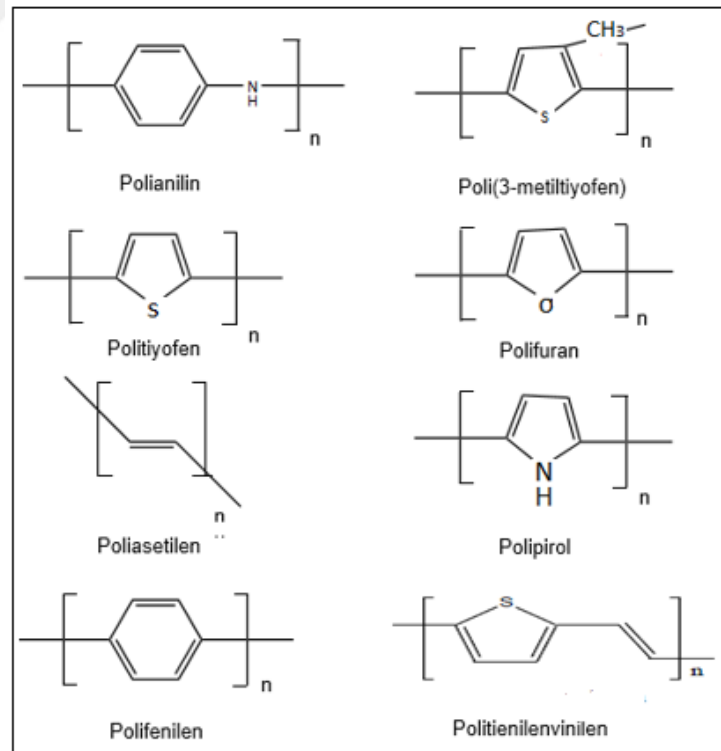
Hideki Shirakawa ve arkadaşları, Tokyo Teknoloji Enstitüsü öğrencisi iken 1974'te, Ziegler-Natta katalizini (K. Ziegler ve G. Natta: Nobel 1966 Kimya ödülü) kullanmışlardır. Bu sayede asetilenin gümüş renge ve parlak görünümüne sahip filmini hazırlamışlardır. Fakat bu film metalik görünümüne rağmen iletken özellik göstermemiştir. 1977 yılında PA ile hazırlanan filmlerin klor, brom ve iyot buharıyla etkileşimi sağlanarak veya arsenik pentaflorür ve sodyum ile katkılama yöntemi

kullanılarak metalik özelliklerinin iyileştiğini ve iletkenliğinin 10^9 kat artarak 10^5 S/cm düzeyine çıktığını belirlemişlerdir (Shirakawa ve ark., 1977). Bulunan elektriksel iletkenlik değeri gümüş ve bakır gibi metallerin sahip olduğu 10^6 S/cm iletkenliğe yakındır. Böylelikle “iletken polimer” terimi ortaya atılmış ve onaylanan ilk iletken polimer PA olmuştur. Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger yaptıkları bu çalışmalar sayesinde 2000 yılında Nobel Kimya ödülünü almışlardır (Chandrasekhar, 1999). Yapılan bu keşif ile polimerlerin daima yalıtkan olduğu görüşü de değişmiştir. 1980’li yıllardan sonra iletken polimerler daha önemli bir hale gelmiş ve geliştirilebilir bir malzeme olarak yagın şekilde kullanılabileceği anlaşılmıştır.

İlk defa sentezlendiğinde elektriksel iletkenliği çok düşük olan poliasitilenin pozitif katkılama yolu ile polimere ait zincirinde yer alan konjuge ikili bağların üzerinde iletkenliğin arttığı görülmüştür. İletken polimerler; polimere metal parçacıklarının eklenmesiyle ve polimerin yapısına karbon parçaları doldurulması ile elde edilebilmektedir. Polimer içerisine metal parçacıkların katılmasıyla metal faz yoluyla iletkenlik sağlanmıştır. Polimer içerisinde çözölen uygun bir tuz ile iyonik iletkenlikten faydalanılarak ta iletken polimerler sentezlenebilmektedir. Uygulanan metotlarda kendisi iletkenliğe katılmayan polimer elektriksel iletkenliği sağlayıcı parçacıklar açısından bağlayıcı faz rolü üstlenerek iletkenliğin elde edilmesini sağlar. (Yılmaz, 2015).

İyot ile hazırlanan Poliasetilen tuzunun yüksek iletkenlik özelliğe sahip olduğunun anlaşılması sonrasında araştırmalar iletken polimerlerin sentezi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi alanına yönelmiştir. Poliasetilen yapı olarak en kristal iletken polimer olmasına rağmen, ticari olarak kullanılan ilk iletken özellikteki polimer değildir. İşlenebilirlik özelliğinin zayıf olması, atmosferde bulunan oksijen yardımı ile kolay bir şekilde yükseltgenebilmesi ve neme karşı olan hassasiyeti nedeni ile de iletkenliğinin açık havada hızlı şekilde azalması uygulama alanlarına kısıtlamalar getirmiştir. Bu nedenle, kimyasal ve elektrokimyasal metotlarla kolayca sentezlenebilen ve çevresel kararlılığı daha iyi olan farklı iletken polimerler dikkat çekici olmuştur. Böylelikle polipirol (PPy) (Diaz ve ark., 1979), politiyofen (PT) (Tourillon and Garnier, 1982), polianilin (PANI) (Diaz, 1980, Epstein ve ark., 1987), polifuran (Tourillon and

Garnier, 1982), poli-p-fenilen (Grem ve ark., 1992), poli-p-fenilen vinilen (JH, 1990) ve polifloren (Rault-Berthelot ve Simonet, 1985) gibi elektriksel iletkenliğe sahip yeni polimerler elde edilmiştir. Şekil 2. 1'de düz zincirli ola PA gösterilmiş, tek ve ikili bağların peş peşe gelmesi şartını gerçekleştiren en basit yapılı bir poliendir. Halkalı polienler, aromatik yapıları sayesinde polianilin'den farklı olarak termal stabilite göstermektedirler. Dolayısıyla değişik uygulamalarda polipirol, politiyofen, poli(3,4-etilendioksittiyofen) (PEDOT) ve polianilin gibi poliheterosiklikler daha çok geliştirilmiştir (Uzun, 2006). Yeni iletken polimerler poliasetilenen daha fazla iletkenliğe sahip değildir ancak yapısal olarak çözünebilir ve kararlı halde olan yeni polimerler ve yapıların sentezinde yararlı olmaktadır. PA'dan daha üstün özellikler sağlayabilmek arzusuyla bu konu ile ilgili çalışmalar her geçen gün artarak devam etmektedir. Elektriksel iletkenliklerinin düşük olmasına rağmen (10^4 S/cm civarında), kullanım açısından bir çok alanda yeterli düzeyde özelliğe sahiptirler. Üzerinde en fazla araştırma yapılan iletken polimerlerin kapalı formüllerinden bazıları Şekil 2. 1'de verilmiştir.



Şekil 2. 1. Üzerinde en fazla araştırma gerçekleştirilen iletken polimerlin kapalı formülleri

2.2.1. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

Kimya Nobel Ödülü'nü 2000 yılında almış olan Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa yalıtkan özellikte olduğu bilinen polimerlerin, bağların yükseltgenme veya indirgenmesi yoluyla karbon atomları zincirinde bulunan tekli ve ikili bağları değiştirerek elektriği iletebileceğini göstermişlerdir. Kuvvetli bir elektron alıcı olan iyodür ile katkılanan polimerin iletkenliği hemen hemen metalik iletkenliğe yaklaşmaktadır (Chiang ve ark., 1977). Oda sıcaklığında katkılanmamış halde bulunan poliasetilenin cis ve trans izomerleri için elde edilen elektriksel iletkenlik ölçümleri, $1.7 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ - $4.4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 'dir (Ferraro ve Williams, 1987). Poliasetilenin iyodür ile katkılanması sonucu $1.43 \times 10^5 \text{ S/cm}$ iletkenlik elde edilir. Bulunan değer hemen hemen bakırın iletkenliğiyle eşdeğer olup iletkenlik değerinin 10^{14} kat yükselmesi anlamına gelmektedir. (Naarmann ve Theophilou, 1987).

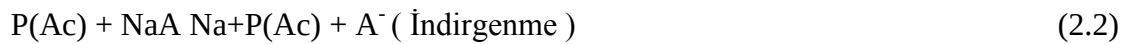
Bir malzemenin elektriksel iletkenlik özelliği, elektron yapısı ile ilgilidir. "Bant Teorisi", malzemelerin elektriksel iletkenlik yapısı için en etkili açıklamadır. Elektriksel iletkenlik açısından, malzemeler oda sıcaklığında yalıtkanlar, yarı iletkenler ve iletkenler olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir. Valens band (değerlik bandı) ile iletkenlik bandları arasında bulunan enerji boşluğuna bant aralığı (EG) denilmektedir. Yalıtkan maddelerin (izolatörlerin) valens bandı ile iletkenlik bandı arasında bulunan boşluğu (band aralığı) büyüktür. Bu nedenle, elektronun iletim bandına uyarılması zordur. Enerji yasağı aralığı küçükse (örneğin 1.0 eV), elektronlar farklı uyarma yollarıyla değerlik bandından iletim bandına uyarılabilir. Bundan sonra elektronlar bir anlamda hareketlidir. Yarı iletken malzemeler olarak adlandırılabilir. İletken bir malzeme için, iletim bantları ile değerlik bantları arasında enerji bandı boşluğu yoktur. İletim bandı kısmen doludur ve "yüksek" bir elektrik iletkenliği sağlar.

Polimer zincirinde elektronlar değerlik bandından uzaklaştıklarında lokalize pozitif yükler (delikler) oluşur ve bu durum polimerin oksidasyonu olarak adlandırılabilir. Çözeltideki anyon, bu yüklerin nötralizasyonu amacıyla polimer zincirindeki yerleştirilmiş yüklere geçer. Konjuge polimerlerde bunlar, HOMO (En Yüksek İşgal Edilen Moleküler Orbital) seviyesinden ilk π elektronlardır. Bu nedenle, p-tipi katkı

maddeleri olarak adlandırılan elektron alıcıları olarak hareket ederler. İletken polimerlerin indirgenmesi sırasında meydana gelen negatif yüklerin nötralizasyonu amacıyla katyon çözültiden polimere geçer. Bu nedenle, n-tipi katkı maddeleri olarak adlandırılan elektron vericileri olarak hareket ederler. Bu elektronlar, LUMO (En Düşük İşgal Edilen Moleküler Orbital) seviyesine yakın durumları işgal eder (Chandrasekhar, 1999).

İletken polimerlerde bulunan yarı iletken band yapısı elektron uyarımı, elektron çıkarılması veya elektron alımına izin vermektedir. Polimerlerin yükseltgenmesi sayesinde değerlik bantta bulunan elektronlar uzaklaşır ve polimer üzerinde artı yüklü (+) merkezler oluşur. Bu yükler polimer yapısı içerisinde kuvvetli şekilde delokalize olarak polimerin geometrisini daha enerjik hale getirir. Polimer indirgenğinde ise yükün iletkenlik bandına verilmesi söz konusudur. Kimyasal türlerden kaynaklanan yükseltgenme sayesinde pozitif , indirgenme yoluyla negatif yüklü iletken polimer ortaya çıkmaktadır.

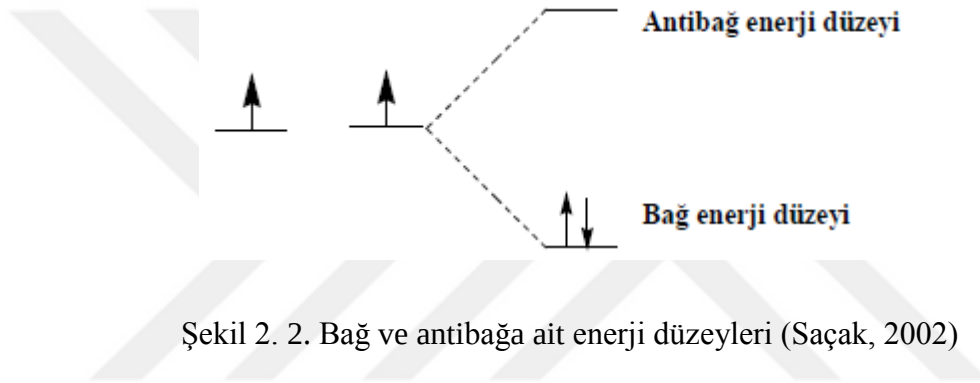
M^+ (katyon) ve A^- 'nin (anyon) olduğu yerde proseslere ait şema aşağıda verilmiştir (2.1; 2.2).



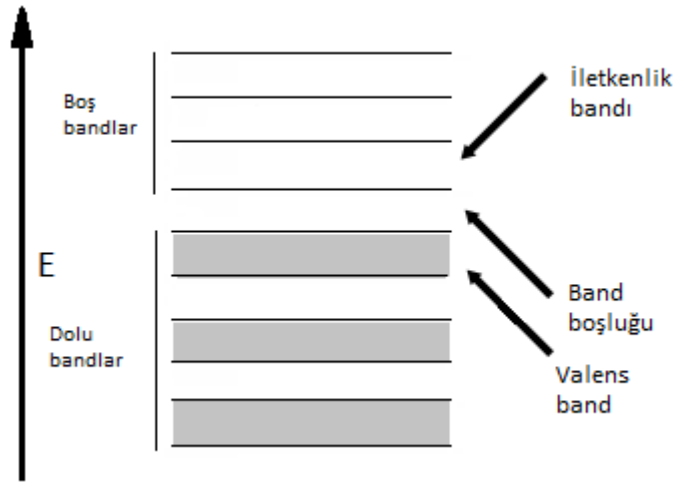
Hem yükseltgenme hem de indirgenmenin gerçekleştiği süreçlerde polimer elektriksel iletkenlik kazanmaktadır. Polimerin yükseltgenmesi yoluyla polimerde oluşan (+) yüklü merkezin anyon tarafından indirgenmesi sonucu polimerde oluşan (-) yüklü merkezin katyon tarafından kararlı hale getirilmesine katkılama denir. Katkılamada kullanılan katkı maddesine de dopant denir. İletken polimerlerin elde edilmesinde en fazla kullanılan dopantlar; klorür, triflorometan sulfonat, perklorat, tetrafloroborat, tos, p-toluen sulfonat, hekzaflorofosfat, polistiren sulfonat, proton ve sodyum dur (Chandrasekhar, 1999).

İletken polimerlerde iletkenlik mekanizmasının açıklanması amacıyla band kuramından faydalanılmaktadır. Bağ oluşması esnasında atoma ait orbitallerin birbirleriyle

örtüşmesi, iki tane yeni enerji seviyesi oluşmasını sağlamaktadır. Bunlar, Şekil 2. 2’de görüldüğü gibi anti bağ enerji düzeyi ve bağ enerji düzeyi olarak adlandırılmaktadır. Moleküle ait yapının büyümesi bağ ve anti bağ orbitallerinin sayısının artmasına ve enerji seviyeleri arasındaki farkın azalmasına neden olur. Belirli bir noktadan itibaren birbirinden belirgin şekilde ayrılan enerji seviyeleri yerini sürekli görünümde ki enerji bantlarına bırakır. Bunlar değerlik ve iletkenlik bandlarıdır. Değerlik bandında bulunan elektronlar (Şekil 2. 3) ısı, ışık veya doping (katkılama) yoluyla iletkenlik bandına çıkmaktadırlar (Saçak, 2002).



Şekil 2. 2. Bağ ve antibağa ait enerji düzeyleri (Saçak, 2002)



Şekil 2. 3. Band kuvarının iletken polimerlerde gösterimi (Saçak, 2002).

Şekil 2. 4’te görüldüğü gibi valens bandı (değerlik bandı) ve iletkenlik bandı arasında bulunan aralık band eşik enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Maddelerin elektriksel olarak iletkenlikleri yönünden sınıflandırılmasında (yalıtkan, yarı-iletken ve iletken) band eşik enerjisinin büyüklüğü belirleyicidir (Saçak, 2002).



Şekil 2. 4. İletkenlik üzerinde band aralığı etkisi (Saçak, 2002)

Polimerlerde iletkenliğin sağlanabilmesi için polimer örgüsü içerisinde yer alan elektronlarla iletkenliğin sağlanması gerekmektedir. Bu polimerlerde elektronların polimer zinciri üzerinde iletimini sağlayan alanların bulunması gerekir. Bu şartın sağlanması için de polimer yapısındaki ana zincir üzerinde konjuge sistem bulunmalıdır. p orbitallerinde bulunan elektron bulutlarının üst üste çakışması sonucu ortaya çıkan tek ve çift bağların π moleküler orbitallerini oluşturmasında konjuge sistem olarak tanımlanmaktadır (Guimard ve ark., 2007).

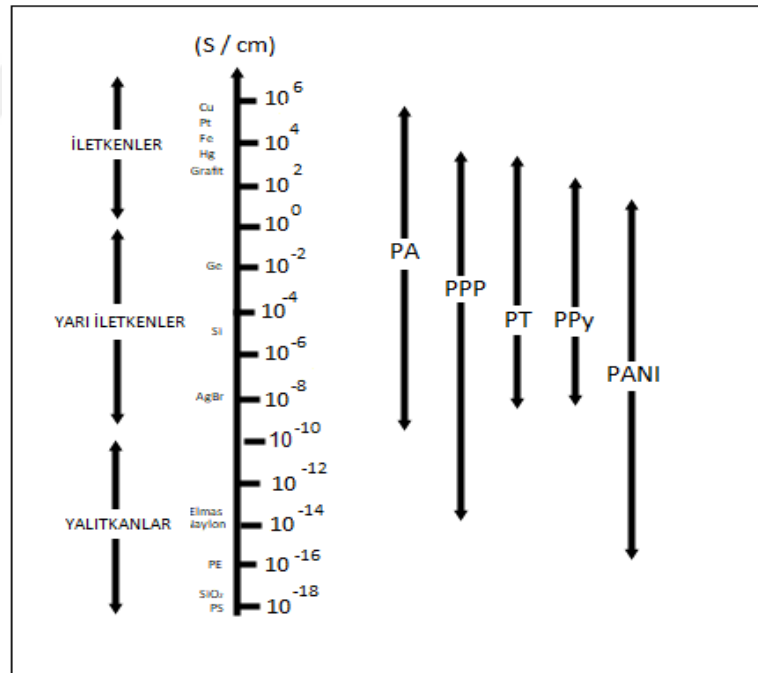
Şekil 2. 5'te görüldüğü gibi sıcaklık değerlerinin yükseltilmesi ile metallerde iletkenlik azalırken, yarı iletkenlere benzer şekilde polimerlerde de iletkenliğin arttığı görülmektedir (Saçak, 2004). Sıcaklığın artması ile birlikte elektron hareketleri artarken, değerlik bandından iletkenlik bandına geçiş yapan elektron sayıları ile birlikte iletkenlikte de artışlar görülmüştür. Metaller incelendiğinde ise iletkenlik bandına kolay bir şekilde geçen elektronlar sıcaklığın elektronlar üzerine etkisi nedeni ile etrafa saçılarak iletkenliğin düşmesine neden olmaktadır. Yarı iletken maddelerde sıcaklığın artmasına bağlı olarak elektronların enerjisi artarak iletkenlik bandına geçen elektron miktarıda artarak iletkenlikte artış görülür. Sıcaklık ile iletkenlik arasında bulunan doğru orantı bize polimerlerin yarı iletken özelliğe sahip olduğunu gösterir.



Şekil 2. 5. Sıcaklık ile metallerde ve iletken polimerlerde gerçekleşen iletkenlik değişimi

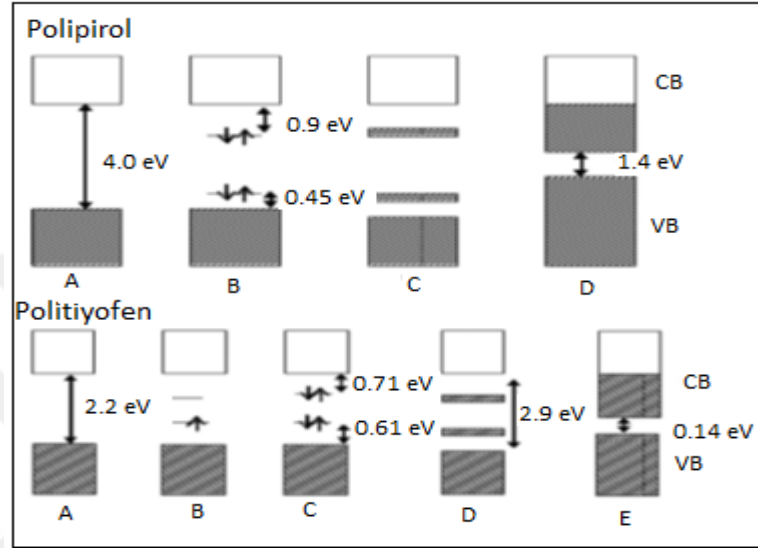
İletken polimerlerin metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlarla elektriksel iletkenliğinin bir karşılaştırması Çizelge 2.1’de aşağıda sunulmuştur.

Çizelge 2. 1. İletken polimerlerin metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlarla elektriksel iletkenliğinin karşılaştırması (Aydın, 2014).



Poliasetilene göre, düşük seviyede elektriksel iletkenliği bulunan politiyofen ve polipirol’ün yükseltgenme potansiyeli düşük olduğundan dolayı katkılama yoluyla kararlı bir yapıya dönüştürürler ve bu özelliklerinden dolayı da bu polimer üzerinde daha çok çalışma yapılmıştır. Katkılama işlemi öncesinde yalıtkan olan konjuge polimerlerin

katkılama ile yük taşıyıcısı sayısı arttırılmış olur. Polimere elektron verilmesi halinde verilen bu elektronlar band eşiğinde bulunan yeni enerji düzeylerine yerleşerek band eşik enerjisinde azalmaya neden olur (Saçak, 2004). Şekil 2.6'da katkılama öncesi ve sonrası polipirol ve politiyofendeki band yapısı verilmektedir (Guimard ve ark., 2007).



Şekil 2. 6. Katkılama öncesi ve sonrası polipirol ve politiyofendeki band yapısı (A: Katkılama öncesi, B: Orta seviyede katkılama yapılmış, C: %33 katkılama yapılmış, D: %100 katkılama yapılmış)

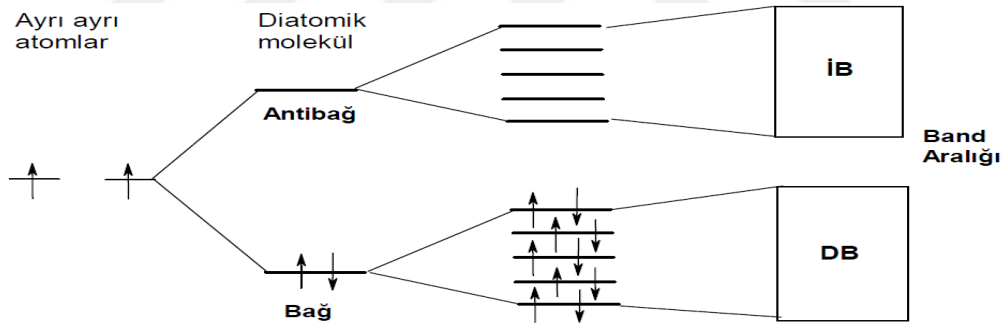
İletkenliğin arttırılması için; katkılama türü ve katkılamanın oranı, çözeltinin asidik yapıda veya bazik yapıda olması, çözücü çeşitleri ve sıcaklık en önemli faktörlerdir.

İletken polimerlerin mekanik ve iletkenlik özelliklerinden faydalanabilmek için polimer yapısına farklı malzemeler ilave edilerek kompozitleri hazırlanmalıdır. Hazırlanan bu kompozitler iletken polimerlere benzer şekilde iletken hale gelmekte ve mekanik özellikler bakımından ilave edilen yapıya benzemektedir.

Elektriksel olarak, katkılanmamış polimerler yalıtkan olarak adlandırılmaktadır. Katkılanmamış polimer zincirinde bulunan atomların kovalent bağlarla bağlı halde olması polimerin yalıtkan olmasına neden olmaktadır. Bu polimerlere katkı maddesi ilave edilerek iletkenliklerinin yalıtkanlardan metallere doğru artış göstermesi sağlanır. Metaller elektron bulutu ile çevrili, metalik bağ yapabilen ve değerlik bandında bulunan

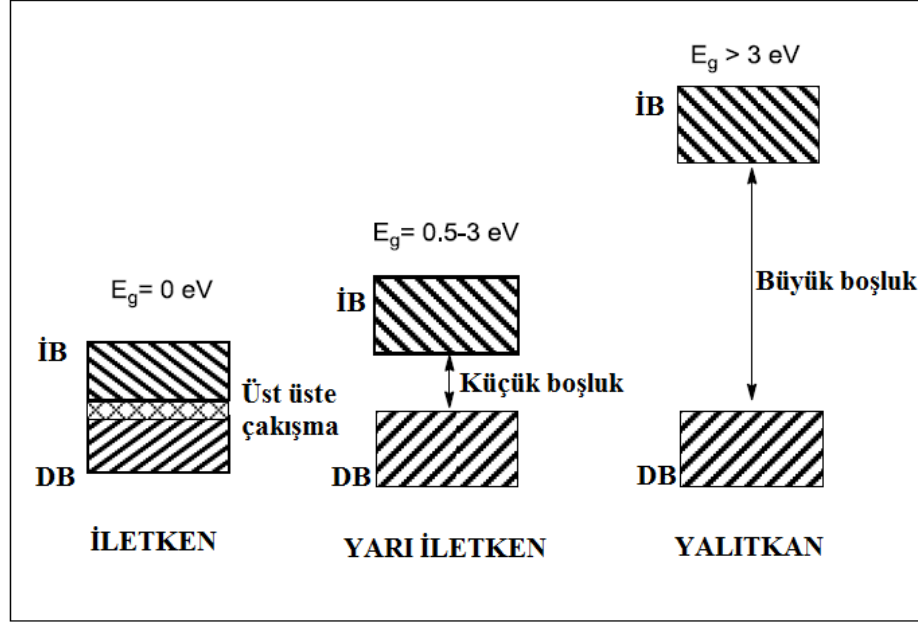
elektronlarla delokalize olan iletken maddelerdir. Karbon atomlarıyla doyurulmuş kovalent bağı olan ve karbon atomları ile doyurulan moleküllerde değerlik elektronları delokalizasyonu oluşmamaktadır. Elektronların serbest şekilde dolaşabilmesi iletkenlik olarak tanımlanmaktadır. Elektriksel iletkenliği yeni bir enerji seviyesinde bulunan ve iletkenlik bandı, valens band veya band eşiğinde yer alan çiftleşmemiş haldeki elektronlar sağlamaktadır. Sistem üzerine uygulanan potansiyel ile bu elektronların istenilen tarafa hareketi sağlanır. (Yavuz, 2010).

Atom sayısının polimer moleküllerinde fazla sayıda olması bağ ve antibağ orbitallerinin sayısının artmasına neden olmakta ve bunun neticesinde bir çok miktarda molekül orbitalleri oluşmaktadır. Bağ orbitallerinin birbirleri ile çakışması nedeniyle değerlik (valens) bandı ve fazla sayıda bulunan antibağ orbitallerinin çakışması nedeniyle de iletim bandı ortaya çıkmaktadır. Değerlik ve iletim bandını ayıran enerji aralığına band aralığı denilmekte olup Şekil 2.7’de verilmiştir (Şahmetlioğlu ve ark., 2007).



Şekil 2. 7. Polimer molekülünde oluşan bağ ve antibağ orbitalleri.

Valens bandında enerji düzeylerinin bütünüyle dolu olması halinde elektronların bir yöne akışını sağlamak güçtür. Bu akışı sağlamak için dışarıdan uygulanan ısı yada ışık gibi uyarılar yardımıyla bazı elektronların var olduğu enerji düzeyinden bir üst enerji düzeyine çıkması sağlanabilmektedir. İletkenlik bandının en alt düzeyine yerleşen ve belirli bir enerji seviyesine çıkmış elektronlar iletkenliğin oluşumunu sağlamaktadır. Band eşik enerjisi; iletken < yarı iletken < yalıtkan olarak (Şekil 2. 8)’deki gibi ifade edilir. İletken polimerler, metaller ile yalıtkanlar arasında bir iletkenliğe sahiptirler (Yavuz, 2010).



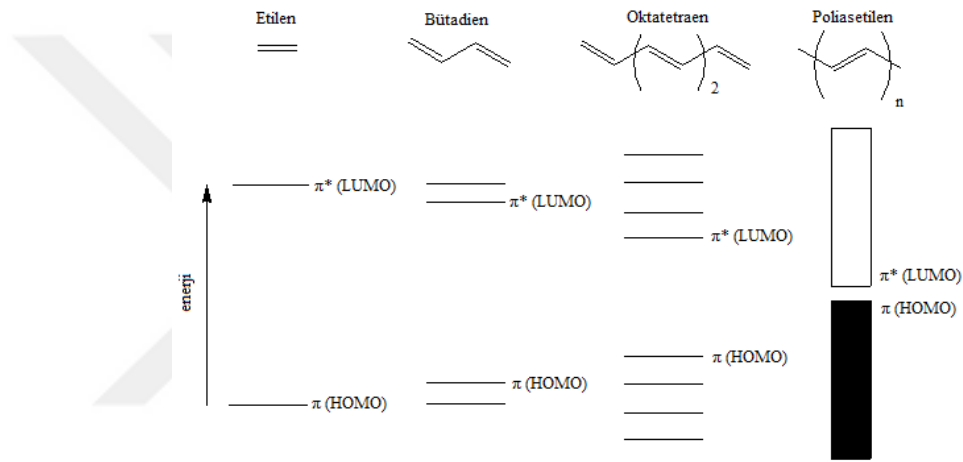
Şekil 2. 8. İletken , yarı iletken ve yalıtkan katıların enerji seviyeleri.

Metallerin yapısındaki elektronlarının metal kütlesi içinde serbestçe hareket ettiği varsayılmaktadır. Şekil 2. 8’de görüldüğü üzere metallerde boş halde bulunan iletim bandı ile değerlik bandı birbirleri ile üst üste gelmektedir. Dışarıdan verilen enerji ile valens bandından iletkenlik bandına elektronlar geçerek burada hareket etmeye başlarlar. Böylece iletkenlik sağlanmış olur.

Elektriksel olarak yalıtkan maddelerde, değerlik bandı ve iletkenlik bandı belirli bir enerji aralığı ile ayrılır ve değerlik bandı dolu, iletkenlik bandı boştur. İletkenlik bandına dışarıdan yeterli düzeyde bir enerji verilerek elektronların hareket etmesi sağlanmalıdır. Bu sebeple yalıtkanlarda iletkenlik seviyeleri çok alt düzeyde bulunmaktadır.

Yarı iletkenlerde de yalıtkanlar gibi iletkenlik bandı boş, değerlik bandı doludur. Fakat dışarıdan verilecek enerji ile bu bantlar arasındaki enerji aralığının aşılması daha kolaydır. Ortama verilen enerji ile iletkenlik bandına geçiş yapan elektronlar geldikleri yerde boşluklar oluştururlar ve elektronların bu boşluklarda elektrik alanı sayesinde hareketi gerçekleşir.

Poliasetilen ve diğer konjuge polimerlerin fotoabsorbans çalışmalarının sonuçlarına göre bu polimerlerin değerlik ve iletim bantlarını ayıran eşiğin yarı iletkenlerde olduğu gibi 1.4 ile 3 eV aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu seviyedeki iletkenliğin düşük gibi görünmesine rağmen yeterli seviyede akımı sağlayacak kadar büyüktür. Birbirini takip eden tek ve çift bağ sıralarını ana zincirlerinde içeren konjuge polimerler yarı iletken özellikler gösterebilir ve konjugasyon miktarı arttıkça HOMO ile LUMO arasındaki enerji farkı azalacak ve iletkenlik artacaktır (Koyuncu, 2008). Bu durum, Şekil 2. 9’da gösterilmiştir.



Şekil 2. 9. Konjugasyonun bant boşluğu üzerine etkisi

Metalik (organik) özellikte ve yarı iletken özellikteki polimerler, düz karbon zincirlerine sahiptir. Karbon atomunun (C6) çekirdeğinin etrafında dört tanesi değerlik elektronu olmak üzere altı elektron vardır. Küresel bir simetriye sahip olan elektriksel potansiyelin atom içerisinde veya boşlukta; 1s ve 2s orbitalleri dolu halde olup 2p orbitalinde iki elektron vardır:

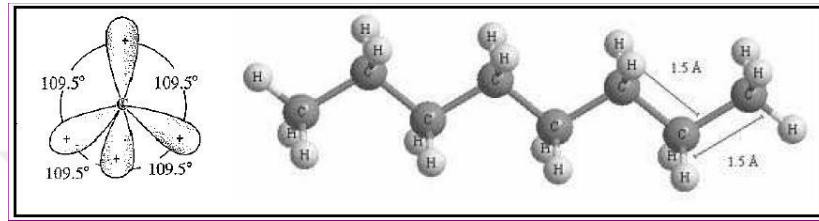
$$1s^2 2s^2 2p^2 \quad (1)$$

Yapıdaki toplam bağ enerjisini en aza indirmek için karbon esasen iki yapı oluşturabilir:

1. Elmas yapıda bulunan ve tetrahedral şekilde yönlenmiş kovalent bağlar. (Şekil 2.10)

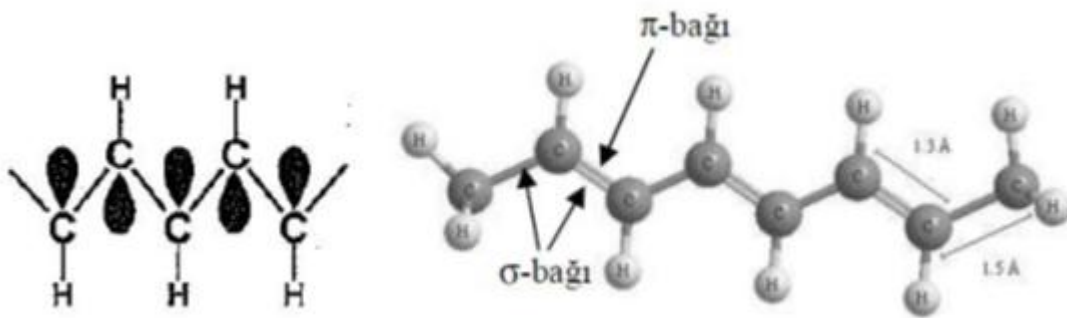
2. Grafit yapıda bulunan ve hekzagonal biçimde yönlenmiş kovalent bağlar. (Şekil 2.11)

Karbon atomunun sp^3 hibritleşmesi sayesinde meydana gelen tetrahedral yapı, karbona ait değerlik bantlarının dolu halde bulunduğu PVC ve PET gibi oldukça yaygın şekilde bilinen plastik malzemelerin oluşumunu sağlar.



Şekil 2. 10. Karbonun sp^3 hibritleşmesi ve polietilen yapısı

Doymuş halde bulunan polimerler elastiktir ve şeffaf görünümündedir. Erime noktasının düşük olması nedeniyle kolayca ısı olarak işlenebilir. Plastik olarak adlandırılan bu polimerlerin harekete sahip elektronları bulunamadığı için elektriksel olarak yalıtkan özelliktedir. Plastiğin yer aldığı bir çok alanda bu malzemeler kullanılmaktadır. Karbon atomunun sp^2 hibritleşmesiyle konjuge polimerler oluşmaktadır ve buna örnek olarak poliasetilen verilebilir.



Şekil 2. 11. Karbon atomuna ait sp^2 hibritleşmesi ve poliasetilenin yapısı

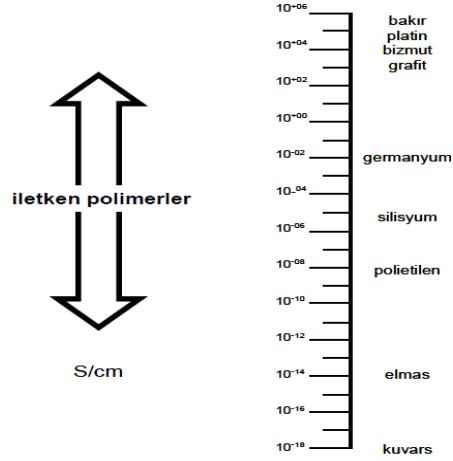
Düzlemde ikisi komşu karbonlara ve üçüncüsü hidrojen atomuna bağlı üç tane s orbitali vardır. Dördüncü elektron ise s bağları tarafından tanımlanan ortogonal düzlemin dışında, pz orbitallerindeki diğer elektronlardan bağımsız kalır. S-orbitalinin iskelet yapısında, bu eşleşmemiş pz elektronu, polimerlere bu eşsiz elektronik karakteri verir.

Karbon atomundaki eşleşmemiş p elektronu, komşu karbonlara çekilir ve zincir boyunca uzanan p elektronunu delokalize etme eğilimine yol açar. Bu eğilim gerçekleşerek zincir boyunca devam ederse polimerler metalik özellikler kazanır. sp^2 pz hibritleşmesi yapan konjuge haldeki polimerler bu nedenle yarı iletken özellik gösterir ve katkılama sonucunda iletken hale gelebilirler (Heeger ve ark., 2010).

Sentetik metal de denilen iletken özellikteki polimerlerin yapısında π orbitalleri bulunur (Gerard ve ark., 2002). Polimer yapısında bulunan boşluklarda elektron hareketi oluşmasını konjuge ikili bağlar sağlamakta olup bu sayede iletkenlik özellik kazanılır (Saçak, 2002). İletken polimerler, diğer polimerlerde bulunmayan elektriksel iletkenlik, elektronik, manyetik ve optik özellikler taşırlar (Forster ve Vos, 1992).

Fotokimyasal yolla elde edilen polimerler fotoiletken polimerler olarak adlandırılır ve bu polimerlerde iletkenlik fotokimyasal metotlarla gerçekleştirilmektedir. Yalıtkan olan polikonjuge polimerlere yükseltgen veya indirgen madde ilave edilerek tuzları hazırlandığında, metallerle rekabet edecek seviyede iletkenlik özellik kazanan polimerler elde edilir (Randriamahazaka ve ark., 2005). Polikonjuge polimerlerin bir çoğunda iletkenlik $1.0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ile $1.0 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ aralığında değişmektedir (Seanor, 2013). Şekil 2. 12’de polimerlerin iletkenlik aralıkları iletkenlik cetvelinde değişik maddelerle birlikte verilmiştir.

İletken polimerlerin yapısındaki farklılıklar nedeni ile genelde “sentetik metal” veya “organik metal” olarak isimlendirilir. İkili ve üçlü bağlı doymamış yapılarda meydana gelen metalik iletkenliğin gerçek nedeni; π bağlarında bulunan elektronlardır. Doymuş yapılar incelendiğinde ise σ elektronlarının uyarılarak zincir boyunca iletimi yüksek enerjiye gereksinim duyduğu için (yaklaşık 7-10 eV kadar) bu tarz bileşikler yalıtıcıdır (Aydın, 2014).



Şekil 2. 12. İletkenlik cetveli (Roth ve Graupner, 1993)

Konjuge polimerler ve yarı iletken polimerlerde elektriksel iletkenlik, akımın bir fonksiyonu olarak zaman, sıcaklık, potansiyel ve dış atmosfere bağlı olarak verilebilir. Sıcaklıkla üstel şekilde değişen Arrhenius eşitliği ile elektriksel iletkenlik hesaplanmaktadır.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (2.3)$$

Yukardaki eşitlikte ;

σ : İletkenlik (S cm⁻¹),

σ_0 : Sabit

E_a : Aktifleşme enerjisi

(T_g): Camı geçiş sıcaklığı

k : Boltzman sabiti

T : Mutlak sıcaklık tır.

$$\sigma = \sum \mu_i \cdot n_i \cdot e_i \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte; elektriksel iletkenlik (σ)

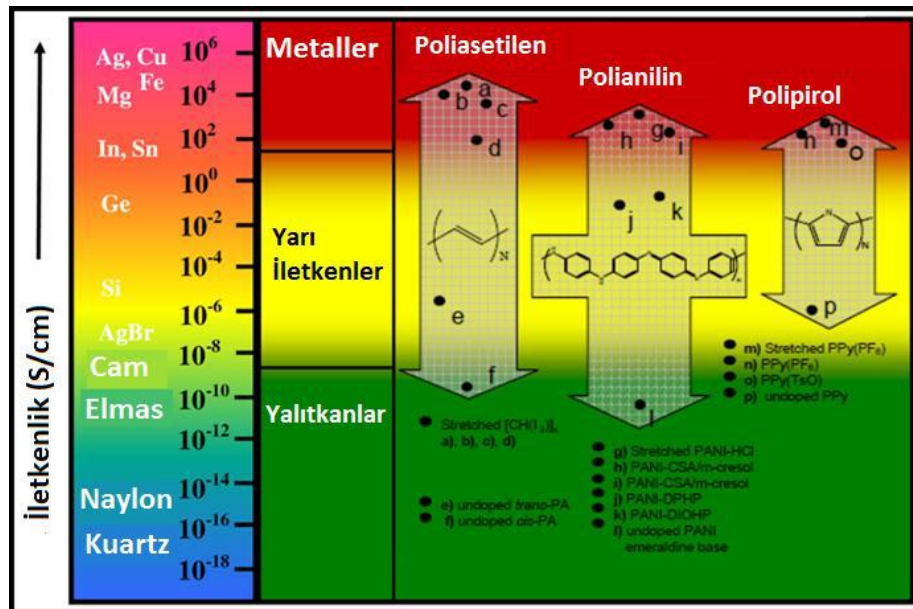
(n_i):Yük taşıyıcı türlerin sayısı

(e_i): Her bir taşıyıcının üzerindeki yük ve

(μ_i): Taşıyıcının mobilitesi ile doğru orantılıdır.

Katkılama veya doping denilen yöntem ile konjuge π -bağlarının bulunduğu polimer ana yapısına, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları ile hareket kabiliyetine sahip taşıyıcılar eklenebilir. Yüzde on'un altındaki miktarlarda ilave edilen kimyasal katkı maddeleri polimer yapısının elektriksel iletkenlik değerlerinde, yapısal, manyetik ve optik özelliklerinde önemli değişikliklerin meydana gelmesini sağlar (De Paoli & Gazotti, 2002). İlave edilen katkı maddeleri elde edilecek yapı içerisinde bulunan boşlukların ve elektronların sayısının artmasına neden olur. Oluşan boşluklara yakın bir konumdan elektron geçişi ile bu boşluklar doldurulur ve bu şekilde elektronların daha uzak noktalara taşınması gerçekleşir.

Şekil 2. 13'te görüldüğü gibi elektriksel iletkenlikler karşılaştırılmış olup polimerlere ait iletkenliğin geniş bir aralıkta yer aldığı gözlenmektedir. Kolay işlenmesi, elastik yapıda olması, estetik açıdan güzel görünüşleri, hafif olmaları ve kimyasal olarak inert yapıda bulunmaları onları bir çok açıdan üstün hale getirmektedir. Metallerin yüksek elektriksel iletkenliğe ve iyi mekanik özelliklere sahip olmalarına rağmen polimerlerden ağır, pahalı, zor şekillendirilebilen ve korozyona uğramaları gibi özellikleri nedeni ile kullanım alanları kısıtlıdır (Saçak, 2004).



Şekil 2. 13. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Saini ve ark., 2012)

Nata ve Luttinger'in 1960'larda ayrı ayrı elde ettiği siyah toz şeklindeki poliasetilenin iletkenlik özellik göstermediği ve şekil verilmesinin zor olması nedeni ile kullanışlı olmadığı belirtilmiştir (Erdem, 1997).

Yapılan başka bir çalışmada ise, emeraldin tuz yapısında olan polianilin HCl ile katkılanması sonucu oluşan iletkenlik özellikleri incelenmiştir. Polimer yapısının hem zincirleri boyunca hem de zincirleri arasında yük taşıyan metal alanlar vardır. Bu alanlar amorf alanlarla çevrili olup, iletkenliği artırmak için zincirler arasındaki etkileşimi artırmanın gerekliliğini belirtmişlerdir (Wang ve ark., 1992).

Elektrik iletiminin göstergesi olan iletkenlik, bir malzemenin içerisinde akım geçirme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Elektrik iletkenliği 10^{-8} S/cm'den düşük olan malzemeler *yalıtkan*, iletkenliği 10^{-8} ile 10^3 S/cm arasında olan malzemeler *yarı iletken* ve iletkenliği 10^3 S/cm'den büyük olan malzemeler de *iletken* olarak kabul edilmektedir. Öz direncin (ρ) tersi olan iletkenliğin (σ) birimi Ω^{-1} 'dir. İletkenlikte ölçü birimi olarak S/cm kullanılır.

İletken polimerler, elektrokimyasal veya kimyasal yollarla kolayca yalıtkan veya iletken formlara dönüştürülebilir. Elektriksel olarak iletken olan maddelere bakıldığında bu özelliğin sadece polimerlere özgü olduğu belirlenmiştir (Başbilen, 2006). Yapılan çalışmalarda, yapısında konjuge çift bağlar bulunan polimerlerde negatif veya pozitif yüklenme olmasına rağmen daha çok p tipi katkılama olduğu görülmüştür. P tipi malzemelerin oksitlenmesi kolaydır. Öte yandan, n-tipi polimerler kolayca hidrolize olma eğilimindedir. Genel olarak, p-tipi polimerler, n-tipi polimerlerden kimyasal açıdan daha kararlıdır.

Çizelge 2. 2. İletken olan bazı polimerlerin iletkenlikleri

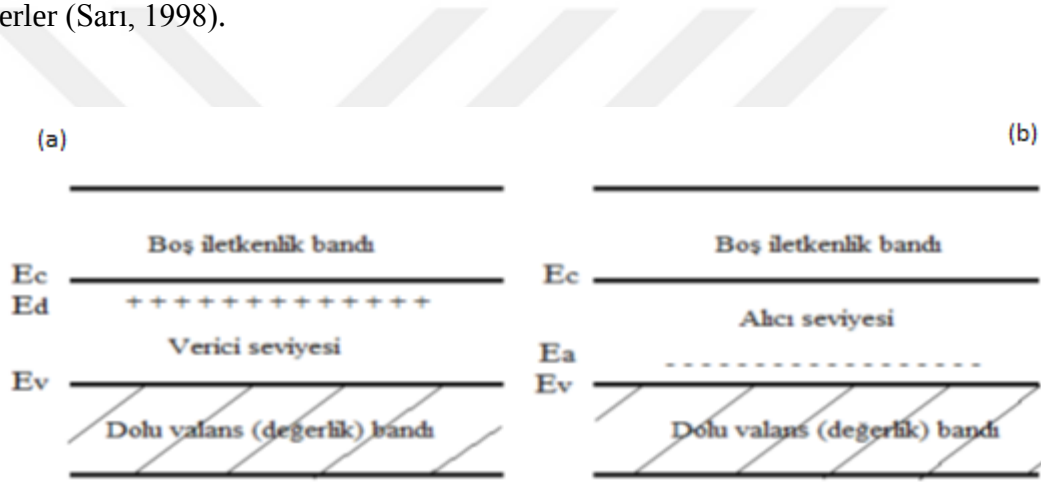
İletken Polimer	Maksimum İletkenlik (S cm ⁻¹)	Katkılama Türü
Polisetilen (PA)	200-1000	n,p
Poliparavinien (PPV)	1-1000	p
Poliparafenilen (PPP)	500	n,p
Poliparafenilen sülfid (PPS)	3-300	p
Polipirol (PPy)	40-200	p
Politiyofen (PT)	10-100	p
Poliizotiyonaften (PITN)	1-50	p
Polianilin (PANI)	5	n,p

Son dönemlerde iletken polimerler elektrokimyanın araştırma alanı haline gelmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemini ilk olarak 1900 yılında Szarvasy gerçekleştirmiştir. Ancak Szarvasy'nin araştırması geliştirilememiştir. Rembold'un, 1947 yılında doktora tezinde metil metakrilatın elektrokimyasal polimerizasyonunu ele almasına dek elektrokimyasal polimerizasyon konusunda ciddi bir çalışma yapılmamıştır. Bu dönemden sonra 1950-1970 yılları arasında bu alan ile ilgili pek çok araştırma yapılmıştır. 1970'li yıllarda Chiang'ın yaptığı çalışma iletken polimerlerin ön plana çıkmasını sağlamıştır. Chiang, yükseltgen özellikte katkı maddeleri kullanarak PA'nın iletkenliğini arttırmıştır. PPy'nin keşfinin 1960'lı yıllardan önceye dayanmasına rağmen, o zamanlarda polimerler ile ilgili çok fazla bilgi sahibi olunmaması, bu keşifte eksiklikler kalmasına yol açmıştır. Bocchi, PPy'nin elektrokimyasal olarak ilk polimerizasyonu 1968'de gerçekleştirmiştir ve yaklaşık 8 S/cm elektrik iletkenliğine sahip "pirol siyahı" ismi verilen bir madde elde etmiştir. 1979 yılına gelindiğinde havada bulunan nemden etkilenmeyen 100 S/cm iletkenliğe sahip filmler oluşturabilmiştir.

Polimerler beş farklı şekilde (gaz fazında katkılama, çözelti ortamında katkılama, elektrokimyasal katkılama, radyasyon kaynaklı katkılama ve iyon değişimi katkılama) katkılanmaktadır (Bernasik ve ark., 2005).

Bu katkılama tekniklerinden gaz fazında, çözelti ortamında ve elektrokimyasal katkılama teknikleri düşük maliyete sahip oldukları için daha fazla tercih edilmektedirler. Gaz fazında katkılama tekniğinde, vakumlu ortamda polimerlere katkılayıcı buharı verilmektedir. Çözelti ortamında doping işleminde ise, bu katkı maddesinin içinde çözünür olduğu bir çözücü kullanılır (Takami ve ark., 2005). Katkılama işleminde p tipi katkılama, yükseltgenmeye karşılık olarak, n tipi katkılama ise indirgenmeye karşılık olarak tanımlanır (

Şekil 2. 14). Katkılama yapılması esnasında katkılayıcı maddeler polimer atomları ile yer değiştirmez, enerji kabukları içerisinde sadece elektronların geçmelerine yardım ederler (Sarı, 1998).



Şekil 2. 14. (a) p-türü katkılama

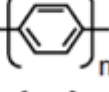
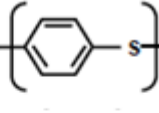
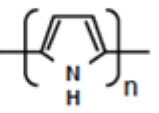
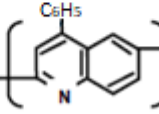
(b) n-türü katkılama

Doping (katkılama) yapılmasında kullanılan katkı maddelerinin indirgen özellikleri yada yükseltgen özellikleri kuvvetlidir. Kolay bir şekilde iyon oluşturabilen nötral yapıdaki moleküller, inorganik yapıdaki tuzlar veya bileşikler, organik yapıda ve polimerik yapıda olabilirler (Randriamahazaka ve ark., 2005).

Konjuge π bağları bulunan bir polimeri uygun reaktifle indirgemek yada yükseltgemek işlemi ile doping yapılarak iletken polimerler hazırlanabilmektedir (Trung ve ark., 2005).

'te değişik katkı maddeleri ile katkılanmış bazı iletken polimerlerin elektriksel iletkenlik değerleri ve yapıları bulunmaktadır.

Çizelge 2. 3. Katkılama yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri

Polimer	Yapısal formülü	Doping	İletkenliği (Scm ⁻¹)
Politiyofen		(BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , FeCl ₄ ⁻)	10 ³
Poli-p-fenilen		(AsF ₅ , Li, K)	1
Poliasetilen		(I ₂ , Br ₂ Li, AsF ₅ , Na)	10 ⁴
Poli-fenilensülfür		(AsF ₅)	500-7,5x10 ³
Polipirol		(BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻)	10 ³
Poli(fenil-kinolin)		(Sodyum naftalür)	50

2.2.2. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

Hazırlanma tekniği ve elektriksel iletkenlik mekanizmalarına göre iletken polimerler üçe ayrılır. Bunlar;

1. İyon-polimer katı elektrolit sistemleri
2. Elektronik iletken materyallerin iletken olmayan polimerlerle filmleri
3. Elektronik taşınma ile elektriği ileten polimerlerdir.

İyonik iletkenlik

Genellikle şarj edilebilme özelliğine sahip bataryalarda bu özellikte polimerler kullanılır (Meyer, 1998). Yapılarında bulunan iyonik grupları yük taşınmasında kullanılmaktadırlar (Abraham & Jiang, 1996). Genelde iyonik iletkenlik gösteren polimerlerin yapısında

bulunan elektron verici bir grup verilen ısı nedeni ile eğilme ve bükülme hareketleri yaparak zincirler boyunca taşınırlar (Erdemci., 2009).

Polimer (yalıtkan)-iletken materyal

Polimer içerisine metal parçaları ve benzeri iletken özelliğe sahip maddelerin eklenmesi ile yalıtkan halde bulunan polimerlere iletken özellik kazandırılmaktadır (Şahmetlioğlu, 2004). Bu yöntem ile polimer içerisinde elde edilen iletkenlik, eklenen iletken parçacıklar üzerinden ilerler.

Elektronik iletkenlik

Bu özelliği gösteren materyaller, elektriği bir elektron iletim mekanizması aracılığıyla katı halde ileten makromoleküllerden oluşur. Bu tip iletkenlik, poliasetilen gibi düzenli konjugasyon ve delokalize çift bağ içeren polimerlerde gözlenir. (Şahmetlioğlu, 2004).

İletken polimerin elde edilmesi için kullanılan monomerler aromatik bir yapıya veya konjuge çift bağ içeren bir yapıya sahiptir ve polimer sentezi sonrasında bu yapılar korunur. Bu yöntemle sentezlenen iletken yapıdaki polimerlerde π -konjugasyonunun artırılması oldukça önemlidir (Turaç, 2010).

İletken polimer sentezi sırasında kullanılan yöntemler:

İletken polimerler değişik yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemler; elektrokimyasal polimerizasyon, kimyasal polimerizasyon, metal bileşikler yardımı ile polimerizasyon, emülsiyon polimerizasyonu, fotokimyasal polimerizasyon, katılma polimerizasyonu, plazma polimerizasyonu ve metatez polimerizasyonu'dur. Bu yöntemler içerisinde en fazla tercih edilen yöntemler kimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyondur.

Kimyasal polimerizasyon

İletken polimerlerin sentezlenmesinde en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu yöntemde polimer elde edilmesi için kullanılacak monomerin uygun bir çözücü

ortamında çözülmesi (Berket ve ark., 2005) ve daha sonra indirgen veya yükseltgen bir kimyasalın (katalizör) çözelti ortamına eklenmesi yardımı ile (asit, baz yada tuz) polimer elde edilmesi amaçlanır . Bu yöntem sayesinde daha fazla miktarda polimer elde edilir. Polimerleşme için ortama ilave edilen katalizörün farklı olması sentezlenen polimerin özelliklerini değiştirmektedir. Örnek olarak; PANI sentezinde kullanılan $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, FeCl_3 , KMnO_4 , KIO_3 tuzları verilebilir (Cao ve ark, 1989).

Kimyasal polimerizasyonda yükseltgenmenin sağlanabilmesi için ortama eklenebilecek maddelerden bazıları; demir iyonları, potasyum dikromat, hidrojen peroksit ve amonyum persülfat olarak sıralanabilir (Campos ve ark., 1999, Malinauskas, 1999).

Kimyasal oksidasyon polimerizasyonu genelde polimerizasyonun gerçekleştiği çözeltinin renginde bir değişiklik olması ile anlaşılır. İlk başlangıçta renksiz olan çözeltinin rengi daha sonraları mavi veya daha koyu mavi hale gelir. Çözelti rengindeki bu değişim dimer ve oligomer oluştuğunu işaret etmektedir. Çözeltinin tümünde meydana gelen kimyasal polimerizasyon sonunda koyu mavi ya da siyah renkli olan katı haldeki polimer çökeleği oluşur. Ancak reaksiyon esnasında substratların üstünde polimerlerin bir bölümü ince bir tabaka halinde birikebilir (Malinauskas, 1999). Kimyasal polimerizasyonun gerçekleşmesi çoğu zaman otokatalitik karakterde olup başlangıçta hızlı şekilde renk değişikliği ile seyreden başlangıç periyodu sonrası polimerizasyonun devam etmesi ile örneklendirilebilir. Kimyasal polimerizasyonun hızı polimerizasyon sırasında kullanılan oksidant yapısı, reaktant derişimi vb. çeşitli değişkenlere bağlıdır (Mazeikiene & Malinauskas, 1997). Genellikle bu yöntem kullanılarak yapılan polimerleşme ile ucuz bir maliyetle istenilen miktarda ürün elde edilebilmektedir. Bu yöntemde polimerleşme sırasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesi, uygun katkılama maddesi veya katalizör kullanılması dikkat edilmesi gereken noktalardır.

Kimyasal sentez ile sadece farklı iletken polimerlerin sentezlenmesi değil, elektrokimyasal sentez yoluyla elde edilemeyen büyük miktarlarda malzemelerin de elde edilmesi sağlanır (Guimard ve ark., 2007).

Kimyasal polimerizasyonun dezavantajı ürünün saf olarak elde edilememesi ve reaksiyona ait yükseltgenme basamağının kontrol altına alınamamasıdır (Kutaniş, 2002). Kimyasal polimerizasyonda polimere ait konjuğe bağların korunması dikkat edilecek bir nokta olup, uygun katalizörün ve uygun katkı maddesinin kullanımı da önemlidir. Monomerlerin kimyasal polimerizasyonu esnasında radikal katyonlar ortaya çıkar ve bu radikal katyonlar birbirleri ile birleşirler.

Kimyasal polimerizasyon, kondenzasyon (örn: basamaklı) veya katılma polimerizasyonu (örn: radikalik, zincir büyüme ve anyonik) gibi değişik yöntemleri kapsar. Kullanılacak katalizör ve dopant oluşacak polimerin elektiriksel iletkenliği üzerinde önemli rol oynamaktadır. Poli(p-fenilen) sentezinde dopant olarak CuCl_2 ve yükseltken olarak AlCl_3 kullanıldığında polimerde elektiriksel olarak iletkenlik görülmemiştir. Fakat AsF_5 ya da Li gibi dopantlar kullanıldığında 0.3-500 S/cm aralığında değişen elektiriksel iletkenlik sonuçları elde edilmiştir (Kutaniş, 2002). Pirol monomerinin kimyasal polimerizasyonu FeCl_3 -metanol ortamında gerçekleştirilmiş ve iletkenliği yaklaşık 200 S/cm olan polipirol elde edilmiştir (Machida ve ark., 1989; Kutaniş, 2002).

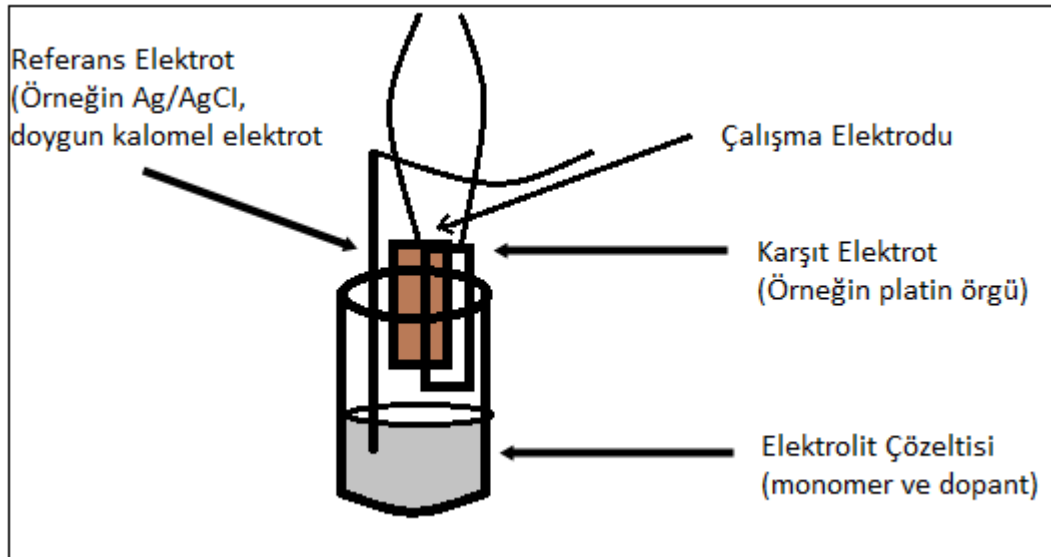
Elektrokimyasal polimerizasyon

Bu polimerizasyon yöntemi elektrokimyanın güncel bir alanını oluşturmakta ve polimerizasyon reaksiyonlarını incelemektedir (Özbağ, 2010). Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak yapılan öncül çalışma Letheyb'nin yaptığı polianilin polimerinin elde edilmesidir (Szaways, 1990). Kullanılan bu yöntem iletken polimerlerin elde edilmesinde alternatif olarak kullanılmaktadır ve yapılan sentez işlemini kolay bir hale getirir (Chadwick ve ark., 1986).

Bu yöntem kullanılarak polimer elde edilmek istenildiğinde öncelikle uygun bir çözücü ve elektrolit (destek elektrolit) kullanılarak monomerin hücre içerisinde elektrolizi gerçekleştirilerek çözeltinin içerisinde veya elektrot üzerinde polimer eldesi sağlanır (Kumar & Sharma, 1998; Turaç, 2010).

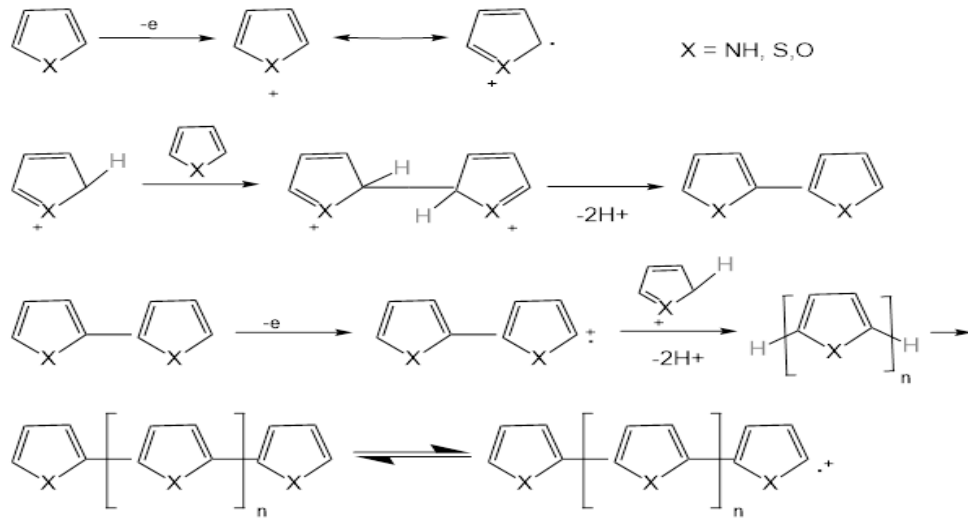
Polimerizasyon için uygun gerilim ve uygun akım değerleri kullanıldığında, elektrokimyasal polimerizasyon farklı şekillerde (potansiyodinamik-potansiyostatik ve galvanostatik) yapılabilir (Kumar ve Sharma, 1998). Şekil 2. 15’de üçlü elektrot sistemi görülmektedir.

Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde, polimerleşmenin meydana geldiği hücre içerisinde yaygın olarak üç elektrot (referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrodu) bulunmaktadır. Dönüşümlü voltametri yönteminde hücre içerisine konmuş olan monomer çözeltisinin voltamogramları ölçülerek sabit potansiyel altında yada sabit akımlarda polimerizasyon işlemi yapılır (Borole ve ark., 2002).



Şekil 2. 15. Elektrokimyasal çalışma hücresi. Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan 3 elektrotlu sistem

Bu yöntem ile monomerin yükseltgenmesi ya da indirgenmesi yoluyla oluşan radikal, anyon yada katyona göre radikalik, anyonik veya katyonik bir polimerleşme elde edilmiş olur. Şekil 2. 16’da elektrokimyasal sentez yöntemi ile elde edilen heterosiklik polimerizasyonuna ait mekanizma görülmektedir. (X: NH, S ya da O atomları)



Şekil 2. 16. Elektrokimyasal sentez yöntemi ile elde edilen heterosiklik polimerizasyona ait mekanizma (Guimard ve ark., 2007).

Elektrokimyasal polimerizasyon, standart bir yükseltgenme metodu olup konjuge çift bağ içeren polimerlerin ve düzgün yapıya sahip polimer filmlerin hazırlanması için kullanılmaktadır (Uzun, 2006). Polimerleşme esnasında zincirlerin katalitik bir şekilde büyümesi elektrot yardımı ile yapılmaktadır (Kutaniş, 2002). Polimerin oluşması için öncelikle ilk yükseltgenmenin oluşması, sonra monomere ait katyon radikali ile nötr halde bulunan bir monomerin birleşmesi ve bu yükseltgenme sonrasında da iki adet proton kaybedilmesi sonucu nötr dimer oluşumu gerçekleşmektedir (Asavapiriyonont ve ark., 1984). Daha sonra nötr dimer oluşumunda rol oynayan iki protonun kaybedilmesinin ardından katyon radikalinin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır (Genies ve ark., 1983).

Fotokimyasal polimerizasyon

Güneşten yayılan ultraviyole ışınları sayesinde fotokimyasal polimerizasyon olmaktadır. Bu yöntem, foto başlatıcılar yardımı ile polimerizasyonun başlatılması işlemine dayanmaktadır (Yagci ve ark., 2005).

Bu yöntem kullanılarak iletken polimerlerin sentezlenmesi, nano boyutlarda olan ve içerisinde boşluklar bulunan inorganik özellikteki maddelerin (TiO₂ vb.) bu

boşluklarının doldurulması açısından iyi bir uygulamadır (Murakoshi ve ark., 1997). Anilinin kullanıldığı bir çalışmada, ultraviyole ışınları yoluyla fotokimyasal olarak polimerizasyonu sağlanan TiO₂ güneş pili elde edilmesinde kullanılmıştır (Kim ve ark., 2009).

Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme

Bu yöntem ile polimer elde edilmesi sırasında monomer yapısında bulunan çift bağların tümü polimerde kalır ve bu teknik üç aşamada gerçekleşmekte olup, Ziegler-Natta polimerizasyonu için kullanılan katalizörlere benzeyen katalizörler kullanılır.

Emülsiyon polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde iki faz mevcuttur ve bu fazlar birbirleri ile karışmamaktadır. Dağıtıcı faz içerisinde monomere ait olan faz emülsiyon şeklinde dağılmıştır. Monomer fazının kararlı yapıda tutulması için emülsiyon yapıcı değişik maddeler kullanılmaktadır.

Polimerizasyon, miselleri aktive eden serbest radikallerin misellere difüzyonu ile başlar. Polimer tanecikleri ile monomer damlacıkları ters orantılı olarak hareket eder ve taneciklerin büyümesi sırasında monomer damlacıkları küçülmektedir. Kullanılan bu yöntem sayesinde de iletken polimerlerin sentezlenmesi yapılabilmektedir (Österholm ve ark., 1994).

Metatez (çifte bozunma) polimerizasyonu

Bu tarz polimerleşme yönteminde Ziegler-Natta polimerleşme yönteminde kullanılan katalizörlere benzer veya hemen hemen aynı katalizörler kullanılır ve monomer yapısında bulunan konjuge bağların polimer içerisinde kalması nedeniyle verilen diğer metotlardan farklılık gösterir.

Metatez polimerizasyonu; halkalı olefinlerde halka açılması, diolefinlerde ve alkinlerde metatez polimerleşmesi olmak üzere üç bölümde incelenmektedir (Erkaya, 2008).

Reaksiyon ortamını benzenin oluşturduğu bir çalışmada, sodyum amit ve *p*-diklorobenzen yarım gün boyunca 220 °C’de ısıtılmış ve bu sayede metatez yöntemi ile polianilin oluşumunu sağlamışlardır (Guo ve ark., 2005).

Katılma polimerizasyonu

Bu polimerizasyonda monomere ait moleküller aktif halde bulunan merkezlere ardı ardına ve ivedi şekilde katılarak zincirin büyümesini sağlarlar. Ortaya çıkan büyüme tepkimeleri monomer molekülleri ile aktif zincirler arasında meydana gelir. Yüksek moleküler ağırlıklı polimer, polimerizasyonun ilk anında oluşur ve reaksiyon sırasında ortamda sadece yüksek moleküler ağırlıklı polimer ve monomer bulunur.

Plazma polimerizasyonu

Kullanılan bu polimerizasyon tekniği, ilgili alt tabakaya sıkıca yapışan ultra ince, tek biçimli bir tabaka oluşturmayı mümkün kılar (Nastase ve ark., 2005; Nastase ve ark., 2006). Düşük sıcaklıklarda "soğuk" plazma üretmek için deşarjlar kullanılır. Saf polimerlerin yüksek manyetik alan içerisinde, üretilmek istenilen kalınlıkta ve düşük sıcaklıklarda sentezlenmesinde kullanıldığı için soğuk plazma polimerizasyonu olarak adlandırılır. Bu tekniğin avantajı, geleneksel kaplama işlemi için gerekli olan bazı adımları ortadan kaldırmasıdır. Ancak bu teknik uygulanırken çok yüksek enerjili bir ortam oluşması bir dezavantaj yaratmaktadır. Bu nedenle polimer yapısında küçük porlar meydana gelir ve çapraz bir bağlanma oluşması ile moleküler ağırlığı düşük polimer yapıları elde edilir.

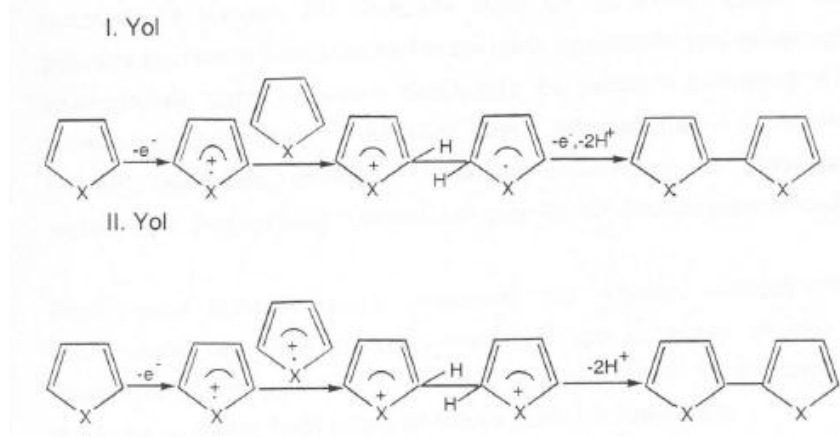
Bu yöntem kullanılarak yapılan çalışmada polipirrol filmleri elde edilmiş ve DNA dizilimi için hareketliliği kısıtlayan bir tabaka görevi icra etmesi sağlanmıştır (Zhang ve ark., 2008).

Piroliz yöntemi

Piroliz, oksijen bulunmayan bir ortamda organik yapıdaki kimyasal bağlara ısı verilerek bağların yapılarının koparılmasıdır (ısı parçalanma). Piroliz, iletken polimerlerin elde edilmesi için kullanılan eski bir tekniktir.

Bu yöntemle uzun ve aromatik yapıların oluşmasını sağlamak için hetero polimerin ısıtılması yoluyla hetero atomun uzaklaşması sağlanır ve iletken polimer elde edilir (Kumar ve Sharma, 1998; Kutanis, 2002).

İletken polimer sentezleme işlemi, polimer sentezine benzer şekilde başlatma, büyütme ve bitirme adımlarını içerir. Başlatma reaksiyonu, monomerin elektrokimyasal oksidasyonu ile radikal katyonların oluşumu ile gerçekleşir. Büyüme aşamasında, monomer katyonlarının bağlanma reaksiyonu ve zincir büyümesi, zincirin reaksiyon merkezinde meydana gelir. Sonlandırma reaksiyonu, monomer radikallerinin aktif merkezlerinin zincirine bağlanmasıyla gerçekleşir (Şekil 2. 17)



2.2.3. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

Sentez koşullarını ve yöntemlerini değiştirerek iletken polimerlerin iletkenliğinin kontrol edilmek istenilmesi önemli çalışmaların yapılmasına neden olmaktadır. Bu

yüzden hem kimyasal hemde elektrokimyasal metotlar kullanılarak bir çok iletken polimer elde edilmiştir (Randriamahazaka ve ark., 2005).

Bu polimerler ile yapılan çalışmalarda değişik kullanım alanları belirlenmiş olup bunlardan bazıları; diyotlar (LED) (Pan ve ark., 2005; Liu ve ark., 1997), fotovoltaiik cihazlar (Kim ve ark., 2009), DNA sentezi (Ner ve ark., 2010), iletken teller (Jérôme ve ark., 1999), bilgisayar korozyon inhibitörü olarak (Hur ve ark., 2007), Schottky diyodu (Nguyen ve Potje-Kamloth, 1999), enzim tutuklama (Sahmetlioglu ve ark., 2006), antielektrostatik kaplamalar (Özaslan, 2004), biyosensör ve elektrokromik aletler (Tarkuc ve ark., 2007), p-n eklemleri, transistör ve bilgi depolamak için hafıza elemanı (DRAM) (Özaslan, 2004), elektrobiriktirme (Dong ve ark., 2006), ilaç salınım sistemleri (Geetha ve ark., 2006), televizyonlarda ekran malzemesi olarak (Özaslan, 2004), nanoyapılar (Xia ve ark., 2010), ışık yayan diyotlar (Kumar ve ark., 2009), güneş pilleri (Kim ve ark., 2010), yazıcıları (Yoshioka & Jabbour, 2006), pH sensörü (Talaie, 1997), biyosensör elektrokromik aletler (Tarkuc ve ark., 2007) dir.

Şarj Olabilen Pil

İletken polimerlerin yakın gelecekte en umut verici kullanımlarından biri muhtemelen şarj edilebilir piller olacaktır. İletken polimerlerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hali arasındaki oksidasyon basamaklarına kolaylıkla getirilebilmesi ve bu işlemin tersinir olması şarj edilebilir bataryalarda kullanımlarına olanak sağlamıştır. İletken polimerlerin kullanıldığı ilk prototipler Varta-BASF firması tarafından geliştirilen Li/polipirol ve Li/polianilindir.

İletken polimerlerin ilk büyük ticari kullanımı Bridgestone Seiko düğme hücreli pilleri olmuştur (Nakajima & Kawagoe, 1989).

Yapılan farklı bir çalışmada da pil elde edilebilmesi için katot olarak lityum-alüminyum ve elektrolit olarak LiClO_4 kullanılmıştır (Genies ve ark., 1990).

Poliasetilen ile kurşun-asit karışımı akü karşılaştırması yapıldığında enerji yoğunluğu ve hafifliği nedeni ile poliasetilen pilinin özelliklerinin daha iyi olduğu bildirilmektedir. (Özaslan, 2004)

Susuz ortamda gerçekleştirilen pil çalışmalarından birinde, elektrogravimetrik yöntemle LiClO_4 /propilen karbonat elektrolit içindeki PAn pozitif elektrotunun şarj/deşarj sırasında kütle değişimi gözlemlenmiştir (Rahmanifar ve ark., 2005)

pH Sensörleri

pH değerinin, iletken polimerin iletkenliği üzerinde yaptığı etki; referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrotunun (üç elektrotlu) bulunduğu hücrede araştırılmıştır. Araştırma sonucunda kullanılan sistemin pH sensörü şeklinde kullanılabilirliği belirtilmiştir (Talaie, 1997). Benzer şekilde, asidik veya bazik olan çözelti ortamlarında farklı iletken polimerlerin elektriksel direnç, akım ve elektriksel iletkenlik özellikleri incelenerek bu maddelerin pH sensörü olarak kullanılabilecekleri gösterilmiştir (Kaempgen & Roth, 2006).

Gaz Sensörleri

Gazlar güçlü bir yükseltgen ve indirgen özelliğe sahiptir. Bu nedenle hazırlanan polimerlerde iletkenlik değerini etkilerler. Bu özelliklerinden dolayı gaz sensörleri yapımında iletken polimerler kullanılmıştır (Virji ve ark., 2004).

Polianilin ile yapılan çalışmalarda, bu iletken polimerin farklı alanlarda kullanılabileceği gösterilmiştir. Bunlardan bazıları; Amonyak (NH_3) sensörü (Bai ve ark., 2007), Petrol gazları sensörü (Joshi ve ark., 2007), NO_2 sensörü (Yan ve ark., 2007), Cl_2 sensörü (Jain ve ark., 2005), CO_2 sensörü (Dixit ve ark., 2005) ve Ozon sensörü (Ando ve ark., 2005) dür.

Biyosensörler

Biyosensörler, analitik kimya, biyokimya ve mikro elektronik biliminin uyumlu şekilde kullanımıyla oluşturulan cihazlardır. Biyomolekülün pH'ındaki değişime yanıt olarak

ölçülen ve iletken polimerin elektriksel iletkenliğinde meydana gelen değişiklik, biyomoleküllerde bir sensör olarak kullanılabilir (Raffa ve ark., 2003).

Polianilin ve türevleri alkol buharları için sensör olarak kullanılmaktadır (Xian ve ark., 2006). Yapılan bir çalışmada bakteri üremesinin tayin edilebilmesi için elektrot görevi üstlenen polivinil alkol ve polianilin filmleri kullanılmıştır (Ren ve ark., 2007).

Sulu çözeltideki amonyağı ölçmek için polipirol ile modifiye edilen elektrotlar hazırlanmıştır. Polimer ile kaplanan Bakır ve platin elektrotlar ile aminoasitlere ait puls amperometrik değerleri belirlenmiş ve bulunan değerlerden polimerin elektrot kararlılığını ve seçme gücünü arttırdığı tespit edilmiştir (Deore ve ark., 2002).

Elektronik Aletler

Elektronik cihazların yapımında (diyot, transistör vb.) iletken polimerler kullanılmaktadır (Randriamahazaka ve ark., 2005). Kullanılan cihazlarda, polimerlerde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenmeye bağlı olarak ortaya çıkan kimyasal sinyaller elektrik sinyallerine dönüştürülerek okunabilir hale getirilir.

Elektrokromik Aletler

Elektrokromik özellikteki cihazlar, elektrokimyasal şarj ve deşarj işlemi sırasında tersinir renk değiştiren malzemeler olarak isimlendirilir. Değişik yükseltgenme-indirgenme durumlarında iletken polimerlerin bir çoğu, farklı elektronik absorbsiyon spektrumu gösterirler. Bu nedenle yükseltgenme ve indirgenme bölgelerinin renkleri farklıdır (Görçay, 2010).

Anilinin kullanıldığı bir çalışmada, iletken özelliğe sahip, saydam görünümlü ve düzgün bir yapıya sahip polianilin filmleri sentezlenmiştir. Elde edilen bu filmler indiyum kalay oksit elektrotu ve grafit elektrotu üzerine kaplanarak elektrokimyasal ve spektrokimyasal açıdan kabiliyetleri incelenmiş ve sonuç olarak benzer özellikler sergiledikleri görülmüştür (Mo ve ark., 2009).

Fotoelektrokimyasal Hücreler

Güneş enerjisinin, elektrik enerjisine veya kimyasal enerjiye fotoelektrokimyasal hücreler yardımı ile çevrilmesi ilgi çeken bir araştırma konusudur. Fotoelektrokimyasal hücrelerin üretimi kolay ve üretim girdileri ucuzdur. Fakat hücrelerin yapısında kullanılan yarı iletkenlerin bant boşlukları dar olduğu için bozunmalara sebebiyet verir ve kullanım alanları sınırlı hale gelir. Hücrelerde kullanılan yarı iletken özellikteki foto anotları korumak için, kullanılan elektrotların yüzeyi iletken polimerlerle kaplanır ve fotokimyasal olarak bozunmaları bu yolla en düşük seviyeye gelir. Bu sayede kararlılıklarında artış sağlanmış olur (Skotheim ve ark., 1982).

İyon Seçici Elektrot

İyon seçici elektrot üretimi yapılmak istenilen bir çalışmada anilin, platin elektrot üzerinde nitrik asit içeren ortamda elektrokimyasal yöntemle polimerize edilmiş ve elde edilen PANI (polianilin) elektrotu karşı elektrot potansiyelini ölçmek için farklı konsantrasyonlardaki NaNO_3 çözeltilerine daldırılmıştır. Daha sonra PANINO_3 'e duyarlı elektrot üretilmiştir (Mazeikiene & Malinauskas, 1997).

Modifiye edilmiş elektrotların özelliklerini araştıran bir çalışmada, anilin ve türevlerinin CF_3COONa ve Na_2SO_4 gibi destekleyici elektrolitler içeren asidik ve bazik ortamlarda elektrokimyasal polimerizasyon ile sentezlenen polianilin filmlerinin çözelti ortam pH'ından bağımsız bir şekilde iyon seçici elektrot özelliği taşıdığı bulunmuştur (Oyama ve ark., 1985).

İletken yapıya sahip polimer membranlarda, uygun elektrik sinyalleri sayesinde membran boyunca iyon hareketleri kontrol altına alınabilir. Bu nedenle polimer membranlar yaygın bir şekilde seçici iyon transferinde kullanılabilirler (Görçay, 2010).

Katı temaslı iyon seçici elektrotlar, çok düşük konsantrasyonlarda bile çok hızlı tepki süreleri nedeniyle sıvı temaslı iyon seçici elektrotlara göre bir avantaja sahiptir (Sutter

ve ark., 2004). Diğer sensör malzemeleri arasında polipirol, katı fazlı iyon seçici elektrotların yapımında önemli bir rol oynar (Majidi ve ark., 2006).

Korozyon İnhibitörü

Korozyon, elektrik akımı uygulandığında akımın etkisi altında gerçekleşen elektrokimyasal bir olaydır. İç yüzeyden akım geçmediğinde uygun bir ortam sağlanarak korozyon azaltılabilir. Korozyon anodik ve katodik iki yarı hücre korozyon hücresini oluşturur. Korozyona karşı en iyi koruma, metali çevresinden ayıran bir engel oluşturmaktır (Bereket ve ark., 2005). Korozyon, katodik inhibitörler veya koruyucuların yardımı ile ve çeşitli teknikler kullanılarak önlenabilmektedir. Bu nedenle özellikle korozyonun kontrol altına alınmasının gerekli olduğu demir endüstrilerinde önem arz etmektedir (Sazou & Kosseoglou, 2006).

Korozyon oluşumunu engellemede kullanılan ve ön sıralarda yer alan polimerlerden biri polianilindir. İletken polimerlerden en önemlisidir. Polianilin hibrit organik ve inorganik filmlerinin, klorür içeren çözeltide çeliği korozyona karşı koruduğu bulunmuştur. Bir çelik tabakaya 20 µm kalınlığında kaplanan polianilin, oksijen ve suyun varlığında Fe_2O_3 tabakası oluşumunu katalizlediği görülmüştür (Yılmaz, 2015).

İletken polimerlerin korozyondan korunmada kullanımı üzerine yapılan ilk araştırmalarda, pirol ve anilin türevlerine ait monomer yapılardan hazırlanmış olan polimerlerin çelik ve alüminyum üzerine elektrokimyasal polimerizasyonla kaplanmasının bu metallerde korozyona karşı koruyucu olduğu belirlenmiştir (Stupniseklisac ve ark., 1992).

İletken Özellikte Mikroyapılı Malzemeler Ve İnce Film

Modifiye edilmiş sistemlerde polimerlerin kullanılmaya başlanılmasından önce, bunların mekanik ve topografik özelliklerinin kontrolü yapılmalıdır. Bantların, porların ve kalıpların dolu hale getirilmesi hazırlık işlemleri sırasında bazı sıkıntılara yol açmaktadır. Ancak iletken yapıya sahip polimerlerin bu sıkıntılara rağmen avantajlarında

bulunmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşme yöntemi kullanılarak bant aralıkları, porlar ve kalıplar dolu hale getirilebilir. Polimerlerin sağladığı bu avantajlar nedeniyle, hem film teknolojisi alanında hemde mikro elektronik sistemlerde kullanımı mümkündür. Buna örnek olarak fotoğraf filmleri için poli(3,4-etilendioksitiyofen)’in koruyucu tabaka şeklinde kullanımı verilebilir (Görçay, 2010).

Yapay Kas Üretimi

Oksidasyon esnasında şişerek farklı iyonların yapıya alınması nedeniyle polimer yapısında değişiklikler oluşur ve hacimleri yaklaşık üçte biri oranında artar. Elde edilen bu elektromekaniksel kabiliyetler nedeniyle iletken özelliğe sahip polimerler yapay kas üretiminde kullanılabilir hale gelirler. Bu konuda yapılan bir çalışmada polipirol içerikli yapay kas elde edilmiştir (Inzelt, 2012).

Metal İçerikli İletken Polimerler

Polimerler ve metaller arasında iyi bir etkileşim bulunması nedeniyle sensör yapımında ve elektronik cihaz endüstrisinde yaygın kullanım alanları bulurlar. Metalleri korunaklı hale getirebilmek için metal yüzeylerine polimer kaplaması yapılır. Metal içerikli polimer elde edebilmek için püskürtme yöntemi, elektroliz ve buharlaştırma yöntemleri kullanılabilir (Mohamed, 1998).

İletken özellikteki polimerlerin kullanıldığı başka bir alan da “akıllı pencereler” olmuştur (Toppare, 2003).

2.2.4 Çalışmada Kullanılan İletken Polimer Çeşitleri

İletken özelliğe sahip polimerler, sahip oldukları zincir yapısına göre “homopolimerler ve kompozitler” olarak ikiye ayrılmaktadır.

Homopolimer: Homopolimerizasyon yolu ile elde edilen homopolimerlerin yapısı aynı tür monomerlerden oluşmaktadır. (Örnek; Polipirol, polifuran ve politiyofen).

Kompozitler:

Heterojen karışıma sahip polimerler “kompozit malzemeler” olarak isimlendirilir (Atkins & Jones, 1999). Makroskopik ölçekte kimyasal olarak birbirinden uzak, iki veya daha fazla bileşen arasında bir arayüz bulunduran malzemeler, kompozittir. Bileşenler özelliklerini kompozit içerisinde korumaktadır. Kompozit malzemelerin avantajı, içerdiği bileşenlerin sahip olduğu en iyi özelliklerini birleştirmeleridir.

İletken polimerler yüksek iletkenlik değerlerine sahip olsalarda mekaniksel olarak ve işlenebilirlik açısından kısıtlıdır.

Kompozitlerin elde edilmesindeki asıl amaç, farklı maddelere ait iyi özelliklerin bir arada toplanılmak istenilmesidir (Saçak, 2002).

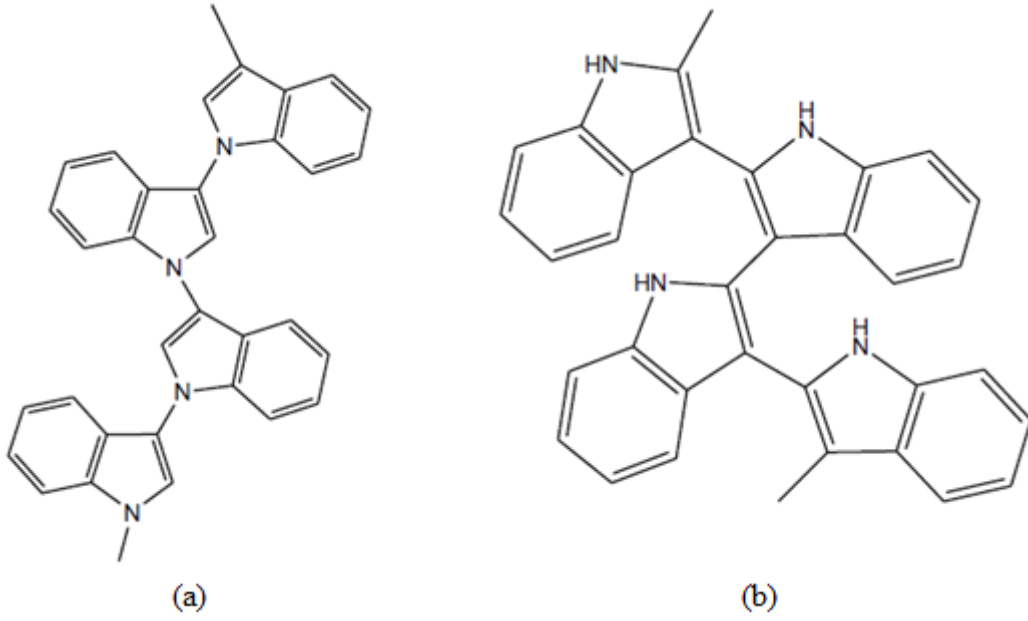
Uygun oranlarda seçilen polimer kompozitlerine ait bileşenlerin özelliklerinin iyileştirilmek istenilmesi ticari yönden dikkat çekici olmuştur (Soares ve Cario Jr, 2006).

Poliindol (PI)

Poliindol elektroaktif bir polimer olup değişik elektrolitler içerisinde doğrudan yükseltgenme ile elde edilebilir. Kimyasal ve elektrokimyasal yollarla poliindolün sentezlenmesi mümkündür. Garnier ve arkadaşları ilk kez İndolün elektrokimyasal polimerizasyonunu gerçekleştirdiler. Poliindol; kimyasal ve ısı kararlılığına ek olarak yüksek indirgenme ve yükseltgenme özelliğine sahip bir polimerdir (Nie ve ark., 2007).

Kinetik kontrollü polimerizasyon metodu ile polimerin düzenli 2,3 yapısını oluşturduğu gösterilmektedir (Talbi ve ark., 1998).

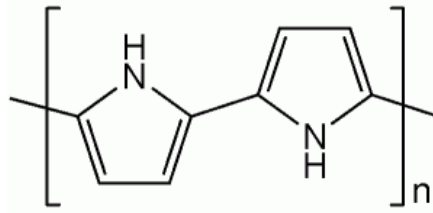
Elektriksel iletkenliği $0.1-1 \text{ Scm}^{-1}$ aralığında değişmekte olan poliindol yalıtkan halde bakır renginde, yükseltgendiğinde ise koyu yeşile doğru renk değiştirmektedir (Tüken ve ark., 2005).



Şekil 2. 18. a) Poliindol'ün 1,3 yapısı b) Poliindolün 2,3 yapısı

Polipirol (PPy)

Teknolojik uygulama alanlarında optik, elektriksel özellik, kararlılık ve sentez kolaylığı gibi avantajlarından dolayı araştırmalarda en çok tercih edilen polimerler içerisinde polipirol'de yer almaktadır (Sönmez ve Saraç, 2011).



Şekil 2. 19. Polipirol'e ait kimyasal yapı (Schab-Balcerzak, 2011)

Pirol monomerlerinde gerçekleşen yükseltgenme ile elde edilen polipirol, kimyasal metotlarla ilk defa 1916'da pirol'ün hidrojenperoksit yardımıyla yükseltgenmesi sonucunda siyah renkte bulunan toz şeklinde elde edilmiştir. Daha sonra 1937'de pirolün kimyasal polimerizasyon yöntemi ile yükseltgenmesi sonucu Pratsi tarafından elde edilmiştir. Elde edilen iletken polimer malzemelerin çözücü içerisinde çözünmediği ve ısı uygulandığında erimeye uğramadan bozunduğu ifade edilmiştir

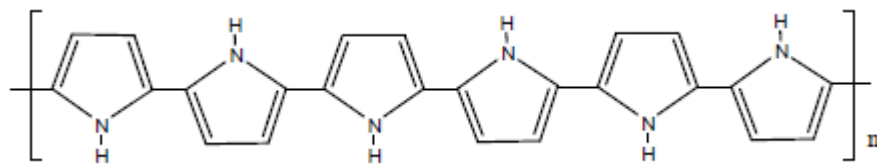
(Nagaoka ve ark., 1997). Pirolün elektrokimyasal olarak polimerleşmesinde ilk basamağın, anot yüzeyinde oluşan kararsız bir pirol katyon radikali olduğu literatürde bildirilmektedir (Chao & March, 1988).

Polipirol heterosiklik yapıda bir polimerdir ve elektrik iletkenliği yüksektir. Yapılan çalışmaların bazılarında, polipirol'un polimerizasyonunda yükseltgen olarak metal tuzları kullanıldığı belirtilmiştir (Saraç ve ark., 1994). Sentezlenen polipirol'un sert bir yapıda bulunması ve kırılğan özellikte olması gibi zayıf mekanik özellikleri uygulama alanlarına sınırlamalar getirmektedir.

Çok küçük yapıda polipirol elde etmek için kimyasal polimerleşme oldukça uygun bir yöntemdir. Bu yönteme polipirolün yükseltgenmesi için FeCl_3 ve $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ kullanıldığına literatürde de çok fazla yer verilmiştir (Erdem, 1997).

Polipirol ilk olarak 1960'da sülfürik asitli ortamda Dall'Ollio tarafından ve 1979'da da Diaz ve arkadaşları tarafından elektrokimyasal olarak destek elektroliti bulunan asetonitril çözeltisi içerisinde elde edilmiştir.

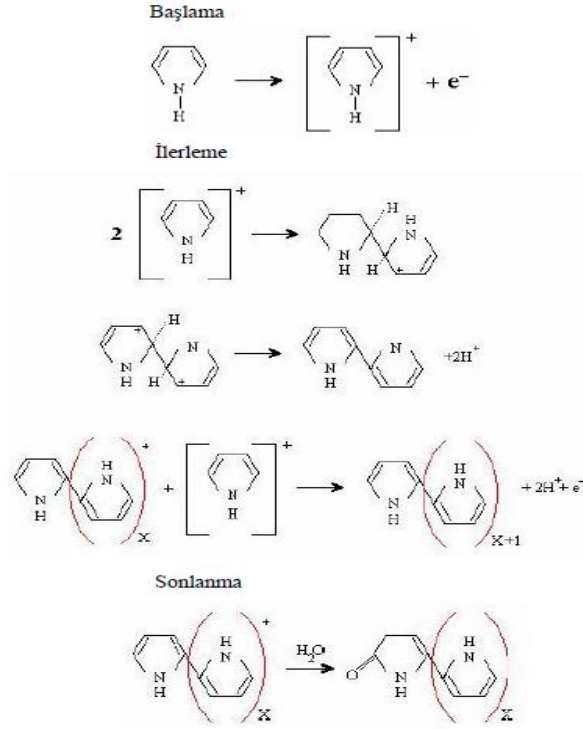
Elektrokimyasal yolla sentezlenen pirolün nötral yapısı Şekil 2. 20'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 20. Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı

Redoks reaksiyonu sırasında polipirol film yapısı üzerinde renk değişikliği gözlemlenmiştir. Polimerin indirgenmiş halinde açık kahverengi – sarı renkli, yükseltgenmiş halinde ise kadifemsi siyah bir renkte olduğu belirtilmiştir (Aydın, 2014).

Pirol'un elektrokimyasal polimerizasyonunun bir sonucu olarak elektrot yüzeyinde iletken bir film ortaya çıkar (Şekil 2. 21).



Şekil 2. 21. Piriolün kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma

Elektrokimyasal veya kimyasal polimerizasyon ile elde edilen polimerler genelde zor çözünen toz veya katı formdadır. İletken polimerleri kullanışlı bir forma kavuşturmak için araştırmacılar bir çok yöntem denemiştir (Malinauskas, 1999). Bu yöntemlere örnek olarak zeolitler, killer ve çözünebilir matrisler ile gerçekleştirilen doğrudan polimerizasyonlar verilebilir.

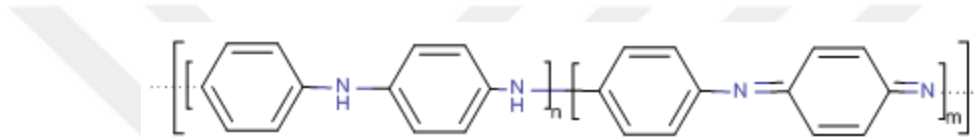
Polipiriol'ün çapraz bağları ve sert yapısı çözünebilirliğini sınırlamaktadır. Çözünülebilirliği arttırmak için piriol halkasında 3-4 konumuna alkil grubu ya da piriol azotuna farklı süstitüentler ilave edilmiştir. Kullanılan diğer başarılı yöntemler ise uzun zincirli yapıya sahip ve yüzey aktif özelliği olan katkı maddeleri ilavesidir (Oh & Jang, 2001).

Polianilin (PANI)

PANI ile ilgili ilk öncü çalışma Jazefowicz ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu konuyla ilgili birçok problem daha sonra elektrokimya alanında

alışmalar yapan farklı gruplar tarafından çözüme kavuşturulmuştur (Genies ve ark., 1990).

Polianilinin çalışmalarda en fazla tercih edilme sebepleri arasında; yüksek elektriksel iletkenliği, üretim kolaylığı, uygun maliyetli olması ve çevresel etkilere karşı dayanıklılığı sayılabilmektedir (Oyharabal ve ark., 2012). Kimyasal özellikleri ve işlenebilirliği açısından bir çok yöntemde uygulanabilir olması nedeniyle polianilin son yıllarda üzerinde en fazla çalışma yapılan polimerlerden biri olmuştur. PANI genel yapısı Şekil 2. 22'deki gibidir:



Şekil 2. 22. Polianilin yapısının genel gösterimi (MacDiarmid ve Epstein, 1989)

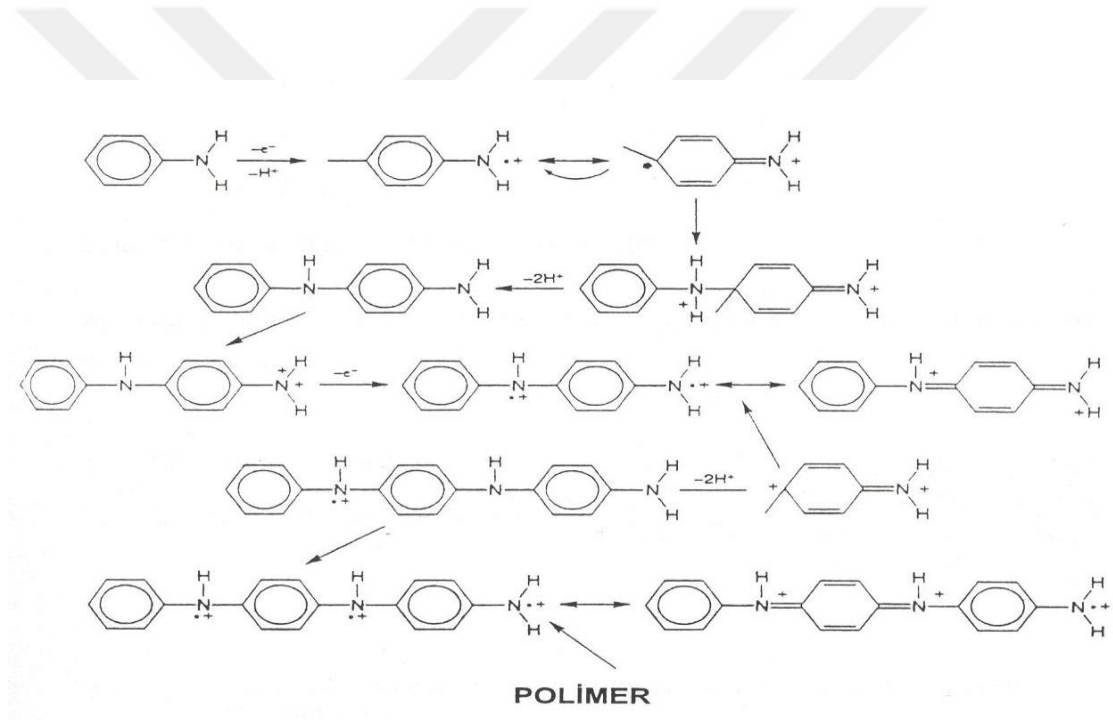
1962'de Letheby, platin elektrot üzerinde sulu bir seyreltik asit çözeltisi içinde anilinin anodik oksidasyonundan sonra koyu kahverengi bir nihai ürün elde ettiğini bildirmiştir (Genies ve ark., 1990).

İnorganik ve patlayıcı özellikte olan polisülfürnitrit'in (SN)_x, 1970'li yıllardan önce süper iletkenlik değerine (T_c=0.26 K) sahip olduğu bulunmuştur (Özaslan, 2004). Poliasetilen filmlerin, 1971'de iyot ile dopinglenmesi sonucunda, doping konsantrasyonuna bağlı olarak metal veya yarı iletken özellikler gösterdiği bulunmuştur. (Uzun, 2006).

PANI'yı elektrokimyasal olarak sentezlemek için çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olarak üç elektrotlu bir sistem kullanılmıştır. Anilin'in anodik oksidasyonu yoluyla Pt, Au, Cu, Pd, karbon ve grafit (Tsakova ve ark, 2001) benzeri malzemelerden elde edilmiş inert elektrotlar yüzeyinde PANI polimeri üretilmiştir (Trung ve ark., 2005).

Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu, daha düzenli ve daha ince bir polimer film elde etmek için tercih edilen yöntemdir (Travas-Sejdic ve ark., 2006). Anilin iletken polimerleri, kuvvetli asidik ortamlarda elde edilir. Anilin monomerleri yalnızca asidik koşullar altında çözünürken, iletken polianilinler yalnızca asidik koşullar altında oluşur (Pan ve ark., 2005).

Oluşan radikal katyonlarda elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlarla hızlı bir biçimde para pozisyonu yapısında büyümesine bağlı olarak polimer oluşur (Ma ve ark., 2006). Şekil 2. 23'te oluşan radikal katyonlarla zincir büyümesi ve polimerizasyon mekanizması verilmektedir.

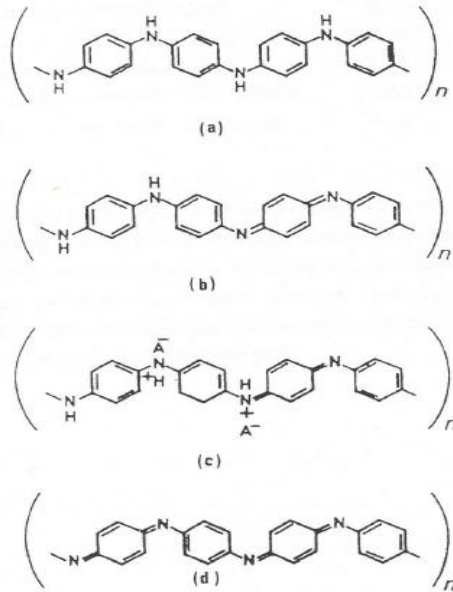


Şekil 2. 23. Anilinin elektrokimyasal polimerleşme mekanizması

Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde tek bir basamakta polimer elde edilebilir. Bunun yanı sıra destek elektrolitler yardımı olmadan da film şeklinde yüzeyde biriktirilebilir (Bereket ve ark., 2005). Kimyasal polimerizasyon yöntemi polianilin için her ne kadar kolay bir metod olarak bilinsede elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilmesi hem elektriksel iletkenlik hem de aktivasyonu açısından daha elverişlidir (Akbal, 2005).

Polianilinin fizikokimyasal açıdan özelliklerini, çözücü türünün yanı sıra polimerizasyon esnasında uygulanan sıcaklığında etkilediği bildirilmektedir (Trchová ve ark., 2005). Anilinin çeşitli yükseltgenler (KIO_3 , FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ve asitlerle (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 ve HClO_4) etkileşimi ile elektriksel iletkenlik değerleri 20 Scm^{-1} e ulaşan bir çok polianilin elde edilmiştir (Khanna ve ark., 2006).

Yükseltgenme ve indirgenme ile polianilinin lökomeraldin, emeraldin, iletken emeraldin tuzu ve pernigranilin baz formu gibi farklı redoks formları oluşmaktadır. Lökmeraldin formu asıl yapısı (tetramerik) olmakla birlikte bunun yanı sıra dört farklı yükseltgenme formu görülmektedir (Krishna ve ark., 2005). Anilinin kimyasal polimerizasyonu ile oluşan yapının, doğrusal oktamerik, kinon-imin türünde ve para pozisyonunda bulunduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2. 24. Polianilinin farklı redoks yapıları, (a) Lökomeraldin baz formu, (b)Emeraldin baz formu, (c) İletken emeraldin tuzu (d) Pernigranilin baz formu

Sentez yöntemi ile bağlantılı şekilde polianilinin elektriksel iletkenliğinde büyük değişimler (10^{-15} S/cm - 10^{-10} S/cm) görülür (Genies ve ark., 1990). Polianilinin elektriksel iletkenliğinin nem artışına bağlı olarak arttığı ve bu yüzden neme duyarlılığının fazla olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmiştir . Nem nedeniyle yapıda

bulunan suyun protonların aktarımını sağlamakta olduğu ve polimer filmlerinde iletkenliği değiştirdiği ileri sür÷lmektedir (Focke ve ark., 1987).

Yapılan diğer bir çalışmada; H-NMR ile polianilin içerisindeki su miktarı araştırılmıştır. Katı faz ve su fazdaki proton değişim miktarları belirlenmiş ve bu sayede su bulunan ortamda elektron yer değişmesinin arttığı ve iletkenliğinde sağlandığı bildirilmiştir. Aynı şekilde su buharı ile muamele edilen polianilin de protonlanmanın artışı iletkenliğide arttırmıştır (Travers & Nechtschein, 1987).

Metallerde sıcaklık artışı olduğunda elektriksel iletkenlik azalır bunun tam tersine yarı iletkenlerde ise önemli derecede artışa neden olur. Polianiline sıcaklık uygulanarak katkı maddesi olarak kullanılan anyonunun yapıdan çıkarılması halinde iletkenlik değerlerinin zamana göre değişimine bakıldığında iletkenliğin d÷řt÷đü bildirilmiştir (Matveeva, 1996). Farklı bir çalışmada ise, anilinin H₂SO₄ ile katkılanarak hazırlanan PANI'nin iletkenlik lmleri -13°C ile +2°C arasında yapılmış ve elektriksel iletkenlikte -6°C'a kadar olan sıcaklıklarda artış, -6°C' sıcaklıtan +2°C'a a kadar ise azalma olduğu sonucuna varılmıştır. Sıcaklığın d÷ř÷k olduğu ortamlarda hazırlanan polianilin de hidroliz ve benzeri istenmeyen etkileşimler ortadan kalkmakta ve bu y÷zden iyi iletkenlik değerleri elde edilmektedir. Ancak bunun tam tersi bir durumda sıcaklığın etkisi ile istenilmeyen ara r÷nler ortaya çıkararak iletkenlikte d÷ř÷ře neden olacaktır (Kuramoto & Tomita, 1997).

Polianlinin sentezi sırasında pH değerı d÷řt÷ke polimerleşme hızı artış göstermektedir. Bu nedenle sentez ortamı asidik olmalıdır. pH değerı '÷n üzerine çıktığında oluşan polimerde elektriksel iletkenlik gr÷lmemektedir. pH değerı artışına bağlı olarak iletkenlik d÷şmektedir (Wang ve ark., 2017). Protonlamanın iletkenlikte neden olduğu bu değişim politiyofen ve polipirol benzeri farklı iletken polimerlerde gr÷lmemektedir.

Polianilinde gr÷len bu davranışın  nedeni vardır;

- Polianilin yapısında y÷k dağılımının asimetrik olması nedeni ile iletkenlik bandlarında boşluk oluşumu izlenmez.

- Halka yapısında bulunan karbon ve azot atomları (elektron dağılımına katkı sağlayan) konfigürasyonları, diğer iletken polimerler ile aynı değildir.
- Polianilinde proton veya elektron sayısında oluşan değişimler nedeniyle elektronik yapıda değişiklik olması (Syed & Dinesan, 1991).

Polimerlerin iletkenliği incelendiğinde, katkı maddesinin derişimi ve türünün iletkenlik üzerinde çok önemli etkisi olduğu bilinmektedir. Polianilinin katkılanmasında redoks ve asit dopingi şeklinde değişik iki mekanizma bulunmaktadır (Matveeva, 1996).

Protonlanma ile birlikte gerçekleşen redoks katkılaması, emeraldin polimerlerine ait zincirlerde taşıyıcıların hareket etme kabiliyetini arttırır ve bu sayede iletkenlik değerlerinde 10'un katları kadar yükselmeye neden olur. Emeraldin üzerine anorganik özellikteki güçlü bir asit ile asit dopingi yapıldığında emeraldin tuzu meydana gelir ve polimer zincirini meydana getiren bileşimler de farklılaşır. Belirtilen durum redoks dopingi sırasında emeraldin ile iletken polimerlerin belirgin farklılıklarından biridir (MacDiarmid ve Epstein, 1989).

2.3. Killer

Kil, bütün bir katmanlı alüminosilikat ailesinin ortak adıdır. Form ve özelliklerine bağlı olarak seramik, dekorasyon ve endüstriyel amaçlı ürünler elde edilmesinde kullanılmaktadır. Nanokompozitlerde en sık kullanılan killer, iyi şişme davranışları ve düşük maliyetleri nedeniyle polimer-kil nanokompozitlerini sentezlemek için yaygın olarak kullanılan organik olarak modifiye edilmiş montmorillonittir (Ahlatcioğlu & Okutan, 2015). Kristal kafesleri, iki silika tetrahedral tabakanın kenar paylaşımlı oktahedral alümina veya magnezyum tabakasıyla kaynaştırılmasıyla oluşturulan iki boyutlu, 1 nm kalınlığında tabakalardan oluşur (Suh & Park, 2002).

Çok eski dönemlerden günümüze kadar uzanan ve yaygın bir kullanım alanına sahip olan killer, değişik seramiklerin (poselen, fayans vb.) yapımının yanı sıra boya , kozmetik ve kağıt hammaddeleri gibi daha pek çok sektörde de kullanılmaktadır. Doğal bir madde olan kil, yüksek oranda emme ve şişme özelliklerinden dolayı kirliliklerin

giderilmesinde de kullanılır. Polimerler içerisinde nano boyutlarda dağılması sağlanarak çok yüksek seviyelerde termal ve mekaniksel kabiliyetlere sahip nanokompozitler elde edilebilir (Lagaly & Dékány, 2013).

Doğada bol miktarlarda bulunan kil, yaygın olarak bulunan ve endüstri için önem arz eden bir madendir. Killi topraklar ve tortul kayaların alüminyumsuz silikatlı tabakaları da kil olarak ifade edilir. Hidrotermal birikmeler neticesinde ve tortul kayalarda fazla miktarda gözlenir. Kil mineralleri tetrahedral ve oktahedral şekilde koordine olmuş katyonlardan oluşur. Doğal oluşumlu killer Dünya'nın çoğu bölgelerinde rahatlıkla bulunabilmesi nedeni ile günlük hayatta çok geniş alanlarda kullanım şansı ve uygulama alanı bulmaktadır (Lagaly ve Dékány, 2013).

Genelde hidrofilik yapıya sahip olan kil minerallerinin, bulundukları alanlara göre özellikleri farklılıklar gösterebilir. Bu farklılıklar killerin değişik modifikasyonlarına ve bulundukları bölgenin dinamiklerine göre oluşur. Kil mineralleri sınıflandırılırken çok fazla özelliklerinden yararlanılabilir. Bu özellikler;

1. Tabakalarının nanometre aralığında bir ebatta olması
2. Yapısında bulunan parçacık ve katmanların kristal yapıları nedeni ile anizotropik olması
3. Dış düzlem, ara yüzey ve kenar yüzeye sahip olmaları
4. İyon değişimi, doping ve absorpsiyonun dış düzlemde gerçekleşmesi
5. Elastik ve polimerik yapı
6. Sıcaklık uygulaması sonucu sertleşme (bir çok kilde olur) dir.

2.3.1. Çalışmada Kullanılan Mineraller

Bentonit

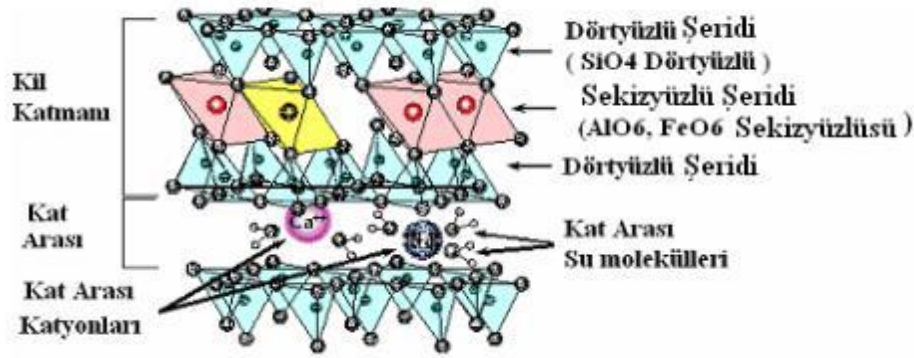
Killer çok farklı alanlarda farklı amaçlarla kullanılan maddelerdir. Çalışmalarımızda kullandığımız kil çeşidi olan bentonit üzerinde çalışma yapılması kolay olan, gıda sektöründe, tarım işlerinde, sanayide, inşaat sektöründe ve daha bir çok alanda kullanılan bir kildir. Su ile karıştırılması sonucunda kolloid özellik gösteren bentonit

kimyasal içeriğinden daha çok fiziksel özelliklerine göre kullanım alanı bulur. Bentonit, su ve atık su arıtımı için uygun maliyetli bir adsorban olup, yaygın olarak kullanılan doğal bir kil mineralidir. 1888'de Amerikalı jeolog Knight, Wyoming eyaleti Fort Benton yakınlarındaki kayalık bölgelerde ilk kez bentoniti tanımlamıştır (Grim, 1962). Bentonitin adsorpsiyon kapasitesi, sahip olduğu kimyasal yapı ve gözenek yapısına bağlıdır (İşçi, 2002). Bentonit terimi endüstriyel olarak simektit grubu minerallerinden meydana gelen killer için kullanılmaktadır. Ancak farmasötik alanında doğal, kolloidal ve hidratlı alüminyum silikat adı ile bilinmektedir.

Bentonitin yaygın şekilde kullanıldığı alanlardan bazıları aşağıda yer almaktadır (Güven, 2010).

- Sondaj işlemlerinde; sondaj çamurunu yoğun bir kıvama getirmek için
- Kalıp hazırlama işlemi sırasında döküm kumunu bağlamak amacı ile (1600°C'ye kadar)
- Demir tozlarının pelet haline getirilmesinde,
- Su ve sıvıların sızdırmazlığının istenildiği alanlarda (baraj yapımı, inşaat temeli)
- Hayvan yemlerinde
- Endüstride dolgu malzemesi olarak (İlaç, kağıt, lastik sanayinde)
- Çimento ve seramik katkı maddesi olarak
- Evcil hayvan atıklarının basit bir şekilde temizlenmesinde
- Petrol rafinerisi esnasında
- Atık su içindeki organik kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında
- Boya yapımında ve yangın söndürücü ekipmanlarda
- Toprağın ıslahında ve gübre üretiminde

Bentonitin Yapısı



Şekil 2. 25. Bentonitin yapısı (Grim, 1953)

Bentonit, katyon değişim özelliği yüksek, geniş yüzey alanı, kimyasal ve fiziksel kararlılığı gibi kendine has özelliklerinden dolayı diğer kil minerallerine göre daha avantajlıdır.

Montmorillonitler, smektik grubu killerin bir alt türüdür.

$My^+ nH_2O(Al_2yMgy)Si_4O_{10}(OH)_2$ formülü ile gösterilmektedir.

M: değişebilir katyon (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+)

Na^+ formuna sahip montmorillonit “Bentonit” olarak bilinmektedir ve

$Na_{0,33}[(Al_{1,67}Mg_{0,33})(O(OH))_2(SiO_2)_4]$ formülü ile gösterilmektedir.

Bentoniti oluşturan katmanların aralarında iyonik bağlar vardır, ancak bunlar hücreler arasındaki iyonik bağlardan daha zayıf olan van der Waals bağları ile bağlanır. Bu nedenle, sulu çözeltide bulunan çözünür maddeler ve su molekülleri katmanlar arasına kolayca nüfuz eder ve bentonitin yapısı şişer (Grim, 1953).

Bentonitlerin karakteristik özellikleri

Bentonitin parçacık boyutu katyona ve türüne bağlıdır. Örneğin, Ca bentonit, Na bentonitten daha büyük parçacıklar içermektedir. Sulu ortamlarda su tutma potansiyellerinin fazla olmasından dolayı boyutlarında değişiklikler görülmektedir. Yapılarına fazla miktarda su alıp şişmelerinden dolayı yoğunluk ölçümlerini yapmak

oldukça güçtür. Kil gruplarına ait ortalama yoğunluk değeri 2.6 g cm^{-3} tür (Güngör, 1981).

Bentonit, genellikle volkanik külün deformasyonundan elde edilen ve esas olarak smektit minerallerinden ve montmorillonitten oluşan bir kildir. Diğer smektit gruplarının mineralleri arasında hektorit, saponit, byderit ve nontronit bulunmaktadır. Smektitler en büyük boyutu $< 2\mu\text{m}$ olan ayrı ayrı kristallerden oluşan kil mineralleridir. Bu kristaller üç katmanlı yapıya sahip olup bir tane sekiz yüzlü (oktahedral) ve iki tane dört yüzlü (tetrahedral) tabakdan meydana gelmektedir.

Bentonitler su içerisinde şişebilme, jelleşme ve suyu emicilik kabiliyetlerine göre üç gruba ayrılır. Bunlar; su ile şişebilen sodyum bentonit, suda şişmenin daha az olduğu (kalsiyum ve sodyum) karışık bentonit ve su içerisinde şişmenin gerçekleşmediği Ca-bentonittir.

Sodyum bentonitler yapısında yer değiştirebilir sodyum katyonu ihtiva eder. Su ve sıvı kimyasallar ile etkileşime sokulduğunda hacimsel olarak büyümeleri ve 15 kata kadar su barındırabilmeleri nedeni ile geniş uygulama alanlarına sahip killerdir. Sondaj işleminde kullanılan çamurun önemli malzemelerinden biri olup Wyoming diye de adlandırılır.

Karışık tip bentonitler yapısında yer değiştirebilir Ca ve Na katyonları ihtiva eder. Çeşitli modifikasyon işlemleri sayesinde sodyum bentonite dönüşümü sağlanarak şişme özellikleri arttırılarak geniş kullanım alanı bulurlar.

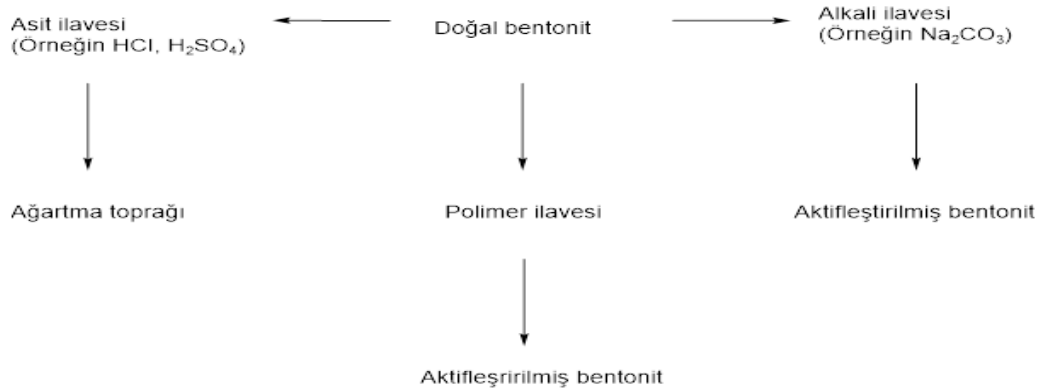
Kalsiyum bentonit yapısında yer değiştirebilir Ca katyonu ihtiva eder. Ağartma toprağı olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar. Sodyum karbonat (Na_2CO_3) ile etkileşimi sonucu sodyum ve kalsiyum iyonlarında yer değişikliği meydana gelir ve böylece şişme kapasiteleri artar. Asit ile muamele edilmesi sonrasında petrolden elde edilen yağlarda tasfiye edici rol oynar.

Kasyon Değiştirme Kapasiteleri

Kasyon değiştirme kapasitesi, mineralin 100 gramı içerisinde yer alan tüm değişebilir özellikteki kasyonların eşdeğer kütle sayısı tarafından belirlenmektedir ve killerin endüstriyel alanlarda kullanılması için çok önemlidir. Bentonit yapısında yer alan kasyonlarda (Al^{+++} , Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , K^+) farklı yapılarıdaki kasyonlar (organik ve inorganik) ile yer değiştirebilme kabiliyeti bulunmaktadır. Kasyonların değişim hızı ve kabiliyetleri ; ortam şartları (derişim, sıcaklık) ve bentonit yapısı (cinsi ve mineral tane boyutu) gibi etkenler ile değişebilmektedir (İpekoğlu ve ark., 1997).

Bentonitin Aktivasyonu

Bentoniti kimyasal olarak etkin hale getirmek , elde edilmek istenilen özellikleri kazandırmak ve istenmeyen özelliklerin ortaya çıkmasını engellemek için bazı işlemler uygulanması gerekmektedir. Bu yolla elde edilen aktif hale gelmiş ürün bir çok amaçla endüstride kullanılır. Aktivasyon işlem şeması aşağıda verilmiştir (Bozdemir., 1992).



Asit ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminde, ortama asit ilavesi ile kil içerisindeki değişebilir kasyonların yerini hidrojen iyonları alır ve belli bir oranda kil nr. Bu işlem sonucunda kristal yapı değişime uğrar, gözenek büyüklüğü ve yüzey alanı artar. Bu sayede adsorban özelliği artar.

Alkaliler ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminde, ortama alkali ilavesi ile kil içerisindeki iyonlar yer değiştirir. Böylece yapıdaki kristaller öncekine oranla ince ve

dağınık silikat tabakalara dönüşür. Sonuç olarak kristaller gevşek hale gelir ve şişme kapasiteleri artmış olur.

Polimer ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminde, ortama polimer ilavesi ile yapının kararlılığı, korozyon direnci, iletkenlik özelliği vb. niteliklerinde değişimler gerçekleştirilir.

Kil ve polimerlerin kimyasal, fiziksel ve yapısal özelliklerinin birleşiminden dolayı polimer kil nanokompozitleri günümüzde daha çok alanda kullanılmaktadır. Polimerin kil ile kompozitlerinin elde edilmesi, iyon değişim kapasitesi, ısısal ve çözücü stabilitesi gibi birçok özelliği iyileştirebilir. Mekanik özelliklerdeki bu gelişmeler nedeniyle, bu kompozitler elektronik, iletişim, ulaşım ve inşaat gibi birçok alanda uygulanmaktadır. Nanokompozitler, polimer zincirlerinin kil tabakaları içerisinde dağılması ve polimer matriksinde kil tabakalarının dağılması ile iki yolla elde edilebilir. Plastik materyallerde hem mekanik hem de termal özelliklerinden dolayı bu nanokompozitler yaygın olarak kullanılmaktadır. Nanokompozitlerde kullanılan killer inorganik dolgu maddesi olduklarından dolayı düşük maliyete sahiptirler. En önemli vinil monomerlerden birisi metakrilamittir ve hidrofilik yapıya sahip olduğu için monomerlerinde polimerik katılma tepkimesi olmaktadır. Yapılan araştırmalarda polimerde çapraz yapının oluşmasıyla su moleküllerinin yapıya girme oranlarının azaldığı ve dayanıklılığın arttığı tespit edilmiştir. Yapılan bir çalışmada montmorillonit ve polimetakrilamit/Na nanokompozitleri benzoin peroksit kullanılarak sentezlenmiş ve özellikleri TGA, SEM, FTIR ve XRD gibi yöntemlerle incelenmiştir (Önal & Çelik, 2006).

Zeolit

Zeolit' in kelime anlamı *Kaynayan Taş* ' tır. Bu adın verilmesinin nedeni ısıtılınca patlaması ve dağılmasıdır. Zeolit, doğal oluşumlu bir mineral grubu olup 50 kadar değişik mineral ihtiva eder. Kendine has kristalin bir yapıya sahiptir. Bu yapı gözenekli olmasına rağmen sulu ortamda sertliğini muhafaza eder.

Kimyasal formülü;

$M_2/nAl_2O_3.xSiO_2.yH_2O$ ile gösterilmektedir.

Zeolitler 3 çeşit yapıya sahiptir;

- 1) Sivri uca sahip veya iğnemsî şekillenmiş zincirli yapıları olan mineraller. (Örn: *Natrolit*)
- 2) Bazal açıklığı belirgin olan kristallerin yassı, basık veya tablo görünümüne sahip olduğu levha benzeri mineraller. (Örn: *Höylandit*)
- 3) İskelet yapıda, kristal ebatlarının eni ve boyu eşit olan minareller (Örn: *Şabazit*) (Selçuk, 2010).

Zeolit, bir çok katyonu (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) ihtiva eden gözenekli bir yapıda olup bu katyonları kolaylıkla başka katyonlarla değiştirme özelliğine sahiptir.

Zeolitlerin çoğu, oksijen atomları ile birbirine bağlanan ve bir kafes yapısı oluşturan tetrahedral AlO_4 ve SiO_4 yapılarından oluşan alüminize silikatlardır. Zeolitler, endüstriyel işlemlerde iyon değiştirici, katalizör, moleküler filtreler, enerji, kirlilik kontrolü, metalürji ve madencilik alanlarında da yaygın şekilde kullanılmaktadır (Soylu & Gökkuş, 2017). Zeolitlerin keşfinden yaklaşık iki yüz yıl sonra, kimyagerler Weigel ve Steinhoff tarafından yapılan araştırmalar yoluyla kullanımları hakkında bilgilere ulaşılmıştır. Zeolitler, küçük moleküllerin doğrudan geçmesine izin verirken daha büyük molekülleri yakalamak için sabit boyutta düzenli bir boşluk yapısına sahiptir. Bu özellikleri dolayısı ile moleküler elekler olarak adlandırılırlar. İlk yapay zeolit 1948'de Amerika'da Milton ve arkadaşları tarafından üretilmiştir (Davis, 1991). Bugüne kadar yapılan çeşitli çalışmalarda iki yüzden fazla zeolit sentezi yapılmıştır.

Polimerlerle hazırlanan kompozitlerde polimer matrisi içerisine katkı maddesi ilavesi yapılır. Kalsiyum karbonat, talk veya mika gibi katkı maddeleri plastik sektöründe kullanılmaktadır (Mitsuishi ve ark., 1991; Galeski ve ark., 1992; Levita ve ark., 1989).

Endüstriyel uygulamalarda, kurutma amacı ile ve saflaştırma işlemlerinde doğal zeolitler kullanım alanı bulmuşlardır. Silisyum/Alüminyum oranının düşük olduğu

zeolit minerallerinde su tutma özelliği ve katyon miktarı yüksektir. Alüminyum tetrahedral yapısında yer alan ve su ile etkileşime giren katyonlar tarafından hidrofilik alanlar oluşturulur. Bu alanlar su adsorpsiyon kapasitesini etkiler (Özkan, 1991).

Endüstriyel amaçlı olarak yapılan bir çalışmada kuru hava elde etmek için Gördes klinoptilolit mineralleri (doğal zeolit) kullanılmış ve çalışma sonunda su adsorblama kapasitesinin yüksek olduğu ve hava kurutucusu olarak kullanılabileceği bildirilmiştir. Su buharı adsorpsiyonu, DSC, TGA ve volumetrik adsorpsiyon yöntemleri ile gösterilmiştir (Ülkü ve ark., 1999).

Metal adsorpsiyonu alanında zeolitler kullanılmata olup bu alanda bir çok araştırma yapılmıştır. Zeolitin düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olması ve adsorban olarak yeniden kullanımında bazı problemlerin bulunması, zeolitin kullanılmadan önce çeşitli modifikasyonlar sayesinde uygun özellikte bir adsorban haline getirilmesini gerektirmektedir. Bundan dolayı polimerler kullanılarak zeolitlerin hibrit yapılarının oluşturulması en çok kullanılan işlemdir (Ulusoy & Simşek, 2005).

Zeolitlerin Yapısı

Zeolitler yapılarında çok fazla gözeneğe sahip olup, kafes yapısına sahip minerallerdir. Büyük hacimleri nedeni ile

Şekil 2. 26'de görüldüğü gibi düşük yoğunluğa sahip bir yapıda bulunmaktadırlar. Gözenek çapları yaklaşık olarak 2-8 Å olup renksiz ve kristal tuz yapısındadırlar (Dikmen & Orhun, 2013). Yoğunlukları 1.9-2.3 g cm⁻³ arasında bulunmaktadır. Adsorban olarak kullanılmaları halinde, zeolit yapısında yüzey seçiciliği Si / Al oranına bağlıdır (Şener, 2013).



Şekil 2. 26. Zeolitin kafes yapısı (Bozoğlu, 2009)

Zeolitler “ $M_2/n Al_2O_3 \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O$ ” formülü ile gösterilmektedir. (M; Na, K, Ca, Mg, Ba, “n” katyon değeri, “y” birim hücrede bulunan su miktarı, “x” iskelet yapıda bulunan Si sayısıdır). Lowenstein kuralına göre; birbirleri ile komşu halde bulunan tetrahedral iki Al atomu aynı oksijeni paylaşamaz ve bu nedenle $x=2$ veya $x>2$ dir (Ata & Sirkecioğlu, 2003).

Zeolitlerde kil mineralleri gibi alüminosilikatlardır ama kristal yapıları birbirinden farklıdır. Kil yapısına su girdiğinde kil tabakaları şişmekte, uzaklaştığında ise bu tabakalar daralmaktadır. Zeolit yapısında ise bunun tam tersine bal peteği görünümünde tünel ve kafesler içeren, üç boyutlu, sert ve kristal yapıda olup bu yapı içerisinde su kolayca hareket etmekte fakat zeolit yapısı rijit kalmaya devam etmektedir. Zeolit yapısında bulunan gözenekler hemen hemen aynı ebatlarda olduğundan elek vazifesi de yapmaktadır. Zeolitin gözenekli yapısı hem pozitif yüklü iyonlara hemde su moleküllerine ev sahipliği yapabilmekte ancak gözenek çapına uygun iyonlar bu yapıdan geçebilmektedir.

Zeolit mineral grubuna ait üyeler

Zaman içinde zeolitlerin gelişiminde ve oluşumunda; Al/Si ve katyon oranı, pH, sıcaklık, basınç, zaman, oluştukları kayaların yapısı, ve tuzluluk gibi çeşitli etkenler vardır (Çelenli, 1993).

Zeolit minerallerine;

Analsim ailesi: $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Analsim, Pollusit, Bikitait, Boksit)

Şabazit ailesi: $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Şabazit, Edingtonit, Erionit, Faujasit, Ferrierit)

Höylandit ailesi: $[(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5}, \text{Sr}_{0,5}, \text{Ba}_{0,5}, \text{Mg}, \text{K})_9(\text{H}_2\text{O})_{24}[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]]$ (Klinoptilolit, Hölandit, Laumontit, Mordenit)

Natrolit ailesi: $\text{Na}_2[(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mezolit, Natrolit, Paranatrolit)

Gismondin ailesi: (Amisit, Garronit, Gismondin, Gobbinsit, Gonnardit)

Harmotom ailesi: (Harmotom, Phillipsit, Wellsit)

Stilbit ailesi: (Stilbit, Barrerit, Thomsonit) örnek olarak verilebilir.

Zeolitlerin kullanım alanları

Zeolitler, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikler nedeniyle endüstriyel uygulama alanlarında kullanımı tercih edilen önemli bir hammaddedir.

- Kirlilik kontrolü: İyon değişirme ve tutunma özelliklerinden dolayı kirlilik kontrolünde kullanımı giderek artmaktadır. Bu amaçla su içerisindeki radyoaktif maddelerin tutulmasında, atık sularda azot bileşikler ve metal iyonların tutulmasında, baca gazlarının tutulmasında, petrol sızıntılarının temizliğinde, çöplerin depolanmasında ve oksijen elde edilmesinde kullanılır (Örnek; Baca gazlarının filtrelenmesi ,oksijen üretimi, şehir atık sularının arıtımı, endüstriyel atık su arıtımı, petrol sızıntılarının temizlenmesi, su kültürü uygulamaları ve çamur oluşumu, su temizlenmesi)
- Enerji: Dünyanın artan enerji talebi; fosil yakıtlar, güneş enerjisi ve nükleer enerji gibi farklı kaynaklardan karşılanabilmektedir. Bu tür kaynakların enerjiye çevrilmesi sırasında yapay ve doğal zeolitlerden gazlaştırma, temizleme, saflaştırma, uzaklaştırma, ısı değiştirici ve katalizör olarak faydalanılır (Örnek; Petrol Ürünleri Üretimi, Doğal Gazların Saflaştırılması, Kömürün Gazlaştırılması)
- Tarım ve hayvancılık: Gübre kokularını gidermek, volkanik toprakların pH' nın artırılmasını sağlamak için zeolit içeren tüfler kullanılmaktadır. Ayrıca doğal

zeolitler hayvan yemlerinde katkı olarak, zirai mücadelede ilaç taşıyıcısı ve toprağın gübrenmesinde taşıyıcı şekilde kullanılırlar.

- Madencilik ve metalürji: Maden kaynaklarının araştırılmasında ve birtakım ağır metallerin adsorbsiyonunda kullanılmaktadır.
- Diğer kullanım alanları: Sağlık, kağıt, inşaat ve deterjan benzeri bir çok sektörde katkı maddesi ve ayrıca fosfatların yerine kullanılmaktadır (DPT, 2001).

2.4. Kompozit Malzeme

Polimerlerin uygulama alanlarına bağlı olarak kullanımları da yaygınlaştığı için bu alanda yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Yeni polimerlerin elde edilmesinden çok bu polimerlere ait özelliklerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Bu nedenle farklı monomerler kullanılarak kopolimer veya kompozitler elde edilmiştir (Balci ve ark., 1997; Sarı ve ark., 2003).

Kompozit malzemelerin elde edilmek istenilmesinde ki asıl amaç kompoziti oluşturan malzemelerde bulunan en iyi özellikleri yeni elde edilen malzemede toplamak veya bu malzemelere farklı bir özellik kazandırmaktır. Kompozit iki veya daha çok, aynı veya farklı grupta yer alan malzemelerden oluşur. Kompozitin yapısı, matris faz ve takviye malzemesi olmak üzere iki bölümden oluşur. Takviye malzemesi, kompozit malzemede mukavemeti sağlayıcı, yük taşıyıcı ve termal stabiliteyi koruyucu bir görev yaparken, matris faz ise deformasyona uğraması durumunda kompozitin kopmasına ve kırılmasına engel olur. Günlük hayatta kullanılan yağmurluk örneğinden de görülebileceği gibi içerisinde bulunan kauçuk malzeme su geçirmesini engellerken, pamuk lifleri ise yamurluğun giyilebilir olmasını sağlamıştır.

Çamur içerisine saman katılması sayesinde dayanıklılığının artırılması, kompozit malzemelerin ilk örnekleri arasında yer almaktadır. Buna benzer olarak, çimento ile hazırlanan ve betona göre hem daha sert yapıda hemde daha dayanıklı olan “Horasan Harcı” da içerisinde kil, yumurta akı, kireç ve kum gibi bir çok bileşen bulunduran kompozit malzemedir (Böke ve Ark., 2004).

Termoset fenol polimeri yapısına güçlendirici malzemelerin eklenmesi ile 1900'lü yılların başlarında kompozitler ile ilgili ilk çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Daha sonra cam ile güçlendirilen plastikler ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Günümüzde ise kompozitler farklı araştırma ve uygulama alanları için yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Polimerler yapısına eklenen kil ya da zeolit kompozit-melez yapılara örnek verilebilir (Starodoubtsev ve ark., 2000). Bu şekilde oluşturulan kompozit yapılarda polimerler kil tabakaları arasında yer alan boşluklara yerleşir yada yapıların yüzeyini kaplar. Zeolitlerde ise bu mekanizma kanallara yayılma şeklinde gerçekleşir. Melez yapıyı oluşturan bu bileşenlerin özellikleri melez yapıdan fiziksel ve mekaniksel olarak değişiklikler göstermektedir (Choi & Chung, 2004).

Makroskopik açıdan iki veya daha fazla maddenin kombinasyonu sonucunda oluşturulan malzemelere kompozit denilmektedir. Kompozitlerde yapıyı meydana getiren bileşenler birbirleri içerisinde çözünmeyerek kimyasal açıdan inert özellik gösterirler. Metalik sistemlere bakıldığında ise düşük seviyelerde de olsa, bileşenler arasında kompozit özelliklerinde farklılıklar oluşturan bir kısım çözünme ve ara yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlar gözlemlenebilir. Kompozitler fiziksel olarak farklı özelliğe sahip matris (temel malzeme) ve katkı malzemesi (takviye) olmak üzere iki tür malzemeden oluşurlar. Oluşan bu kompozit yapı, bünyesinde bulunan her iki malzemeden de fiziksel olarak değişik özelliklere sahiptir. Takviye malzemesi genellikle taşıyıcı olarak görev yaparken çevresindeki matris fazı onu desteklemekte ve bir arada tutmaktadır.

Üretilmek istenilen kompozit malzemelerde; mekanik mukavemet, termal kararlılık, korozyona karşı direnç, elektriksel iletkenlik yada direnç, sertlik, hafiflik, ısı iletkenlik yada ısıya karşı direnç ve görünüm benzeri özelliklerden bir yada birden fazlasının geliştirilmesi amaç edinilmiştir. Bu amaçla kompozit malzemelerin imalatında değişik metotlar kullanılmaktadır. Tüm çalışmalarda değişmeyen ana ilke, zayıf yönleri sahip olan malzemelerin hedeflenen amaca istinaden özelliklerinin iyileştirilmesi ve bu sayede nitelik olarak daha üstün bir yapı elde etmektir.

2.4.1. Kompozit malzemelerin kullanım alanları

Uygulama alanlarının artması ile birlikte günümüzde kompozit malzemeler yaygın şekilde kullanılmaktadır. Genel kullanım alanları; uçak ve uzay araçları, otomobil parçaları, sporda kullanılan ekipmanlar, elektronik cihazların yapımı, deniz araçları imalatı, rüzgar türbin kanatları, medikal alanda üretilmekte olan araç ve gereçler ve de çok sayıda endüstriyel malzemeler olarak sayılabilir (Mallick, 2007).

Uzay alanında ve uçak imalatı sektöründe kompozit malzemelerin tercih edilmesinin asıl nedeni, ağırlığın azaltılmak istenilmesidir. Bu malzemeler kullanıldığında ağırlığın % 25 ila %30 oranlarında azaltılabildiği görülmüştür. Uçak imalatında kullanılan kompozit malzeme miktarı günümüzde %50 seviyelerini geçmiştir (Mallick, 2007).

Otomotiv sanayinde kullanılan parçalar düşük ve orta karbon içeren çelik malzemelerdir. Kullanılan bu malzemelerin ağır olması nedeni ile kompozit malzemeler zamanla bu malzemelerin yerine geçmeye başlamıştır. Hafif olması sayesinde bir avantaj sağlamakta olup bunun yanı sıra; izolasyon, titreşimin azaltılması, korozyonun engellenmesi ve üretim maliyetlerinde azalma sağlaması şeklinde ek avantajlarında bulunmaktadır (Mallick, 1997).

Ayrıca, kompozit malzemelerin ağırlıklı olarak kullanıldığı bir diğer alanda spor malzemeleri üretimidir. Bu malzemelerin kullanımı spor malzemelerinde yüksek performans sağlaması nedeni ile hızlı şekilde artmıştır. Tenis racketlerinden, kayakta kullanılan ekipmanlar dahil bir çok alanda kompozit malzemeler kullanılmaktadır (Mazumdar, 2001). Hafif olması, ve korozyona karşı gösterdiği direnç nedeniyle sürat botları, yolcu gemileri, can kurtaran yelekleri vb. bir çok deniz araç ve gereçlerinde yaygın şekilde kullanılmaktadır (Mazumdar, 2001).

2.4.2 Kompozit türleri ve sınıflandırılması

Kompozit malzemeler, yapılarını oluşturan malzemelere ve yapılış şekline göre iki farklı şekilde sınıflandırılır.

- Yapılarını Oluşturan Malzemelere Göre Kompozitler; plastik-plastik kompozitler, termoplastikler, termoset plastikler, plastik-cam elyaf kompozitler, plastik-metal fiber kompozitler, plastik- köpük kompozitler, metal matrisli kompozitler, seramik kompozitler ve kağıttır.
- Yapım Şekillerine Göre Kompozitler; karışık malzeme ve sinterleme, yüzey kaplamaları ve lif takviyesidir.

2.4.3. Kil-Polimer Kompozitleri

Naylon-6/Montmorillonit kompoziti Toyota firmasının Ar-Ge laboratuvarında yapılan çalışmalarda elde edilmiştir. Bu çalışma dünyada sentezi yapılan ilk nanokompozit olup elde edilen kompozitin hem mekanik hemde ısısal özelliklerinde iyileşmeler meydana gelmiştir (Golebiewski ve ark., 2008; Morawiec ve ark., 2005). Yapılan bu çalışma daha sonra yapılacak çalışmalara yol gösterici niteliktedir.

Polimer kompozitlerin bir çok avantajı bulunmaktadır. Bunlar arasında; yüksek dayanıklılığa sahip malzemeler üretilmesi, sıcaklık ile gerçekleşen bozunmaya karşı dayanıklılık, sert yapıya sahip malzemeler üretilebilmesi ve korozyona karşı dayanıklı malzemeler elde edilebilmesi sayılabilir. Metallerle kıyaslandığında, metaller kadar dayanıklı ve sert olmalarının yanı sıra çok hafif yapıya sahiptirler (Şahin, 2000). Üzerinde çalışma yapılan kompozitlerin yüzde doksana varan büyük bir oranı polimer matrisler ile elde edilmektedir. Genellikle polimer kompozitler amorf yapılara sahiptirler (Psarras, 2006).

Kil kullanımının bazı avantajları vardır. Bunlar;

- İyon değişim kapasitesinin yüksek olması,
- Yüzey alanı ile hacim oranının yüksek olması,
- İşlenebilirliğinin kolay olması,
- Maliyetinin düşük olması şeklindedir.

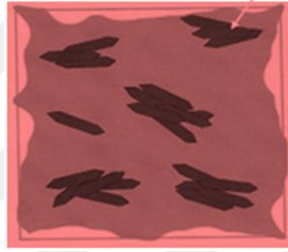
Polimerik nanaokompozit adı verilen polimer matrisler nano boyutta taneciklerin ilave edildiği kompozitlerdir. Bu malzemeler içindeki parçacıkların boyutları nedeniyle

yüksek alan ve hacime sahip olduklarından en düşük yoğunluktaki killerde dahi etkileşim ortamı fazlar açısından oldukça geniştir. Bu nedenle hem fiziksel hemde mekanik özelliklerinde ileri düzeyde artışlar sağlamaktadır.

Kil- Polimer Kompozit Çeşitleri

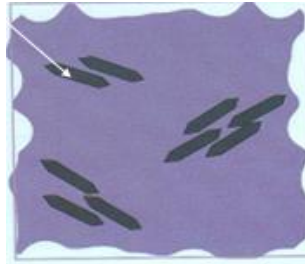
Üç tip yapı oluşturmaktadır;

- a) *Faz ayrışık*; Kil tabakaları arasındaki boşluklara polimer yerleşmez. Killer üst üste birikmiş haldedir.



Şekil 2. 27. Faz ayrışık kompozit yapısı

- b) *Intercalated kompozit*; Polimer zincirleri kil tabakaları arasına yerleşmiştir.



Şekil 2. 28. Intercalated kompozit yapısı

- c) *Exfoliated kompozit*; ayrı ayrı kil tabakaları oluşmuş ve polimer matriksine dağılmıştır. Polimer/nanokil etkileşimi en üst düzeydedir.



Şekil 2. 29. Exfoliated kompozit yapısı

Kil- Polimer Kompozitlerin Özellikleri

Kil ile hazırlanan kil-polimer nanokompozit (CPN) çalışmaları; kil tabakaları arasına monomere ait moleküllerin , atomların veya iyonların geri dönüşümlü olacak şekilde girmesi ile oluşturulan nanokompozitlerin hazırlanması şeklinde başlamıştır. Yapılan bu çalışmalarda polimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır.

Araya girme (interkalasyon) veya pul halinde dökülme (eksfoliye) şeklinde iki farklı tipte nanokompozit elde edilebilir. Bu sayede; mikrokompozit, eksfoliye kompozit ve interkalatlı yapıya sahip kompozitlerler oluşur.

Mikrokompozitler oluşturulurken, polimer yapısı içerisinde çok küçük buyutlu ve ince yapıya sahip kil mineralleri dağılımı gerçekleştirilir.

İnterkalatlı (araya girme) nanokompozitlerin elde edilmesinde, kil katmanları arasında polimer zincirlerinin düzgün bir şekilde dağılması sağlanır.

Pullanma veya dökülme (eksfoliye) şeklinde nanokompozit edle edilmesinde; kil tabakaları tek tek ayrılır ve polimer yapısı içerisinde düzensiz bir dağılım gerçekleşir. Bu nedenle kristal yapıda bozulmalar ve kil katmanlarında bağımsız yapılar gözlenir.

Nanokompozitlerin performanslarının arttırılabilmesi için; kilde her bir parçacığa düşen tabaka sayısının fazla olması, smektit grubu oluşturan fillosilikatlar bulunması (kolayca şişerek çeşitli maddeleri yapıya sokabilmektedir), polimer ve kil minerali ara yüzeyinde meydana gelen etkileşim (dayanıklılık ve deformasyonun önlenmesi) çok önemlidir.

Mekaniksel ve işlenebilirlik açısından uygun olmayan ancak iletken özelliğe sahip olan polimerlerin, kendilerinden daha üstün özelliklere sahip farklı polimerler ile kompozitleri hazırlandığında, sayılan bu özelliklerin geliştirildiği yeni kompozitler ortaya çıkmaktadır (Demirtaş, 2007). Kompozitlerde iletken dolgu maddelerinin hacimsel oranı arttıkça partiküller arasında var olan uzaklıklar azalarak veya birbirleri ile temas ederek zincir yapısı oluşturmaya başlar ve bu sayede iletken bağlantı noktaları oluşur (Hu ve ark., 1986). Elektriksel iletkenliğin anlatıldığı bu yapı “perkolasyon modeli” olarak adlandırılmaktadır. Dolgu maddelerinin hacimsel olarak az olması durumunda ortamda bir temas veya zincir yapısı mevcut hale gelmeyeceği için kompozit yalıtkan halde olacaktır. Elektriksel iletkenliğin sağlanması için elektronların iletken parçacıklar arasında hareket etmesi gerekmektedir. Kompozit oluşumuna katılan malzemelerin derişiminin artması partiküllerin birbirine fiziksel olarak daha fazla yaklaşmasına neden olur ve ortamda ağ yapısı oluşur. Bu ağ yapısının oluşabildiği ve iletkenliğin oluştuğu en düşük dolgu maddesi derişimine perkolasyon eşik konsantrasyonu denir (Çelebi, 2015). Bu konsantrasyon parçacık büyüklüğü ve biçimi, matris malzeme türü ve parçacıkların matriste dağılım şekline bağlıdır. Kompozit oluşumunda kullanılan parçacık boyutu azaldıkça perkolasyon eşik değeri de azalır. Kompozit matris malzemesinin viskozitesi azalırsa yapı içerisindeki iletkenliği sağlayan zincir sayısında artış meydana gelecektir (Gul, 1996).

Kil-Polimer Kompozitlerin Kullanım alanları

Güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarında ucuz maliyetli ve yüksek verimliliğe sahip ürünler elde edebilmek için kil-polimer kompozitleri kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra otomotiv sektöründe, havacılıkta ve paketlenme işlemi yapılan endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Nanokompozitlerin sağladığı birçok esnekliği kullanan biyomedikal endüstrisinde, protein terapisinden kontrollü ilaç salınımına, tıbbi teçhizatın protez uzuvlara kadar geniş bir alanda nanoteknolojiyi görmek mümkündür.

Günümüzde bir çok alanda kil-polimer kompozitleri kullanılmakta olup, her geçen gün kullanım alanları artmakta ve bu konuda yapılan çalışmalara daha fazla yer

verilmektedir. Galvanoplastik alanında, döküm uygulamalarında (Novák & Krupa, 2004), elektromembranlarda, biyomateryallerin ayrışımında, hidrojen kaplamalı sistemlerde, yakıt hücrelerinde, kirlilik ve ilaç kontrol sistemlerinde (Loh ve ark., 1990), güneş panellerinde, antistatik uygulamalarda (Gul, 1996), taşbaskı uygulamalarında (Angelopoulos ve ark., 1992), ince film elektroniklerinin üretilmesinde (Kimura ve ark., 1990), optoelektronik devre elemanlarının yapımında, lazer diyotlar, ışık yayıcı diyotlarda (LED) kullanılmaktadır.

Yaygın olarak naylon ismi ile bilinirliği olan poliamid, ticari olarak kullanılan ilk sentetik polimerler arasında yer almakta ve otomobil parçalarının yapımında sık olarak kullanılmaktadır.

Yapılan bir çalışmada; biyolojik yollardan parçalanabilen özellikteki bir polimere montmorillonit eklenerek nanokompozit elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda ısısal ve mekanik özelliklerindeki artıştan hareket edilerek termomekanik biyopolimer oluşturulmuştur (Ray ve ark., 2005).

Diğer bir çalışmada; genellikle tekstilde kullanılan ve atık sulara karışarak su kirliliğine neden olan Brilliant Yellow'un adsorpsiyonu için kil-polimer kompoziti (Polivinilimidazol/organo-sepiyolit) sentezlenmiştir. Bu yöntemle boyar maddelerin su ortamından uzaklaştırılması amaçlanmıştır (Kara ve ark.,2013).

2.5. İletken Polimerler İle Oluşturulan Kompozitler

İletken polimerlerin elektriksel iletkenliğinin yanı sıra mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden birisi iletken polimerlerin kopolimerlerini (Hu ve ark., 2006) veya kompozitlerini (Bliznyuk ve ark., 2005) hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği ve daha işlenebilir hale getiren kimyasal yöntemlerdir. Başka bir yöntem ise plastikleştirici rolü oynayan uygun bir dopant ile iletken polimerlerin blendlerini (Randriamahazaka ve ark., 2005) hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği fiziksel yöntemlerdir (Gupta & Singh, 2005). Bu

Çalışmaların sonucunda kompozit oluşumuna katılan bileşenlerin özelliklerini taşıyan yeni polimer karışımlar hazırlanmıştır (Sedef, 2002).

Kimyasal polimerizasyon metoduyla elde edilen kopolimerlerin, organik çözücüler içerisinde çözünürlüklerinin iyi olduğu tespit edilmiştir (Sharma ve ark., 2001). Amonyum persülfatın yükseltgen olarak kullanıldığı çalışmada, anilin ve sodyum difenilamin-4-sülfonat ile su içerisinde çözünürlük gösteren kopolimer sentezlenmiştir (Nguyen & Potje-Kamloth, 1999).

Organik ve inorganik yapıya sahip olan hibrit malzemeler ile yapılan çalışmalar son dönemlerde artmıştır. Konjuge yapıya sahip polimerlerin kompozitleri kompozit yapıyı oluşturan malzemelerin bireysel özelliklerini bir araya getirdiği için bu konuda yapılan çalışmalar ilgi konusu olmuştur. İletken polimerler içerisinde üstün özellikleri (kararlı elektriksel, optik, elektrokimyasal yapı) nedeni ile PANI en çok araştırma yapılan polimerdir. (Wang ve ark., 2017). PANI ile hazırlanan kompozitlerde bir çok farklı madde; montmorillonit (Ray & Okamoto, 2003), SiO₂ (Ballav & Biswas, 2006), Al₂O₃, kil, kırmızı çamur (Gök & Oğuz, 2006) ve MnO₂ (Biswas & ark., 1999) kullanılmıştır.

Yapılan bir çalışmada, elektrokimyasal polimerizasyonla PANI/montmorillonit kompoziti hazırlanmış ve kompozitte meydana gelen hem fiziksel hem de yapısal değişimler araştırılmıştır (Chen & Yang, 2003).

Zeolit/PANI kompozitleri hazırlanarak elektronik cihazlarda kullanımı sağlanmıştır. Hazırlanan PANI/zeolit-LTA kompoziti karbonmonoksit sensörü olarak kullanılmıştır (Chuapradit ve ark., 2005)

Son yıllarda, PAn kompozitleri, karışımları ve kopolimerleri, kararlı yapıları, yüksek iletkenlikleri, yüksek korozyon direnci ve sensörler ve şarj edilebilir pillerin yapımı dahil olmak üzere çok çeşitli alanlarda kullanılmıştır (Travas-Sejdicetal, 2006). Kompoziti hazırlanan PAn/PVC ve PAn/PS ile saf PAn'ın özelliklerine bakıldığında kompozit oluşumunun iletkenliği düşürdüğü görülmüştür (Gupta & Singh, 2005).

Bir diğerk çalışmada ise hazırlanan PAn/PPy kompozitinde elektriksel iletkenliğin arttığı görülmüştür (Vitoratos, 2005).

Polianilin ve hidrofilik yapıdaki demir oksitile nanokompozitlerin hazırlandığı diğerk bir çalışmada; yapısal ve morfolojik analizler (XRD ve TEM ile) yapılarak nanokompozitlerde kabuk (polianilin)-çekirdek (Fe_3O_4) yapısının varlığı tespit edilmiştir. Demir oksit parçacıkları miktarı ile bağlantılı olarak manyetik özelliklerine bakıldığında sonuç 0.23-0.91 emu/g şeklinde bulunmuştur (Zhang ve ark., 2010).

PANI'nın mekanik özelliklerinin incelendiğı bir çalışmada; polianilinin yaklaşık 25 °C'de pelletleri hazırlanarak polianiline ait young modülü (eksenel gerilme ve yamulma oranı) ölçümü yapılmış ve pellet hazırlanması için kullanılan şartların etkisi incelenmiştir. Pelletlerin asidik ($0,9 \pm 0,2$) ve bazik formlarda ($1,3 \pm 0,2$ GPa) elastikiyet katsayıları tespit edilmiştir. Elde edilen verilerin yaygın şekilde kullanılan polimerlerle kıyaslanabilir olduğu ifade edilmiştir. Sıkıştırmada kullanılan basıncın 300 MPa üzerine çıkması halinde polianilin pelletlerinde sıkıştırmaya zamanın herhangi bir etkisinin kalmadığı izlenmiştir (Valentová & Stejskal, 2010).

2.5.1. İletken polimer kompozit sentezi

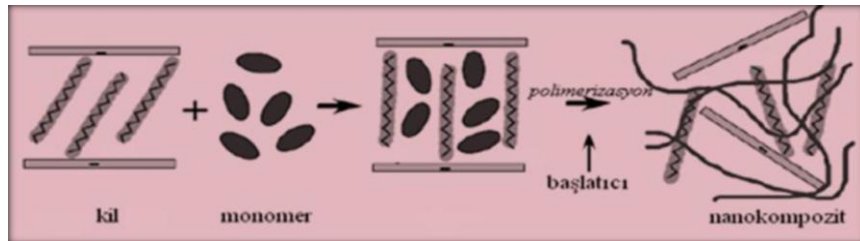
İletken polimerler, basit sentezleri, iyi çevresel kararlılıkları ve elektriksel iletkenlikleri gibi dikkat çekici özellikleri nedeniyle çekici malzemelerdir. Öte yandan iletken polimerler, çözünmeme, düşük mekanik özellikler vb. nedenlerle işlenmeleri açısından bazı sakıncalara sahiptir (Metin ve ark., 2017). Kopolimerlerin ve kompozitlerin oluşumu, bu sınırlamaların üstesinden gelmek için en yararlı yollardan biridir. Böylece bir polimerin fiziksel ve mekanik özellikleri kontrol edilebilir ve geliştirilebilir. Araştırmacılar, iletken polimerlere ait hem mekanik hem de fiziksel özellikleri geliştirmek için kopolimer veya kompozitler sentezler. Kompozitler, önemli ölçüde farklı fiziksel veya kimyasal özelliklere sahip iki veya daha fazla bileşen malzemeden oluşan malzemelerdir, Kompozit yapmanın temel amacı, bileşenlerinin iyi özelliklerini birleştirmektir. İki malzeme, kompozite benzersiz özellikler vermek için birlikte çalışır.

Bitmiş kompozit malzeme, bileşenlerine göre daha güçlü, daha hafif veya daha ucuz özellikler gibi birçok nedenden dolayı tercih edilebilir. Kompozitler, malzemelerden birinin takviye fazı ve matris malzemesi olarak adlandırıldığı iki malzemenin birleşimidir. Güçlendirme aşaması, lifler, partiküller veya tabakalar şeklinde olabilir. Güçlendirme fazı, polimer, seramik veya metal olabilen matris malzemesine gömülüdür (Börüban, 2007). Polimer kompozitler, dolgu maddesi ve polimer matris ile kombinasyonla elde edilir.

İletken polimerlerin dezavantajlarını (termal, fiziksel, kimyasal, çözünürlük vb.) avantaja dönüştürmek için değişik metotlar kullanılmaktadır. Kimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyon olarak adlandırılan bu metotlar ile iletken özellikteki bir polimer farklı bir polimer ile veya yalıtkan bir matriste sentezlenmektedir.

Yalıtkan matris içerisinde sentezlenen iletken kompozitlerde, iletkenliğin artırılmasını sağlamak ve polimer matrisine ait mekanik özellikleri taşıyan kompozitler elde etmek amaçlanmaktadır (Gul, 1996).

Polimer ve kil ile hazırlanan fiziksel karışımların hepsi ile nano yapıda kompozitler elde edilmeyebilir. Kil minerallerinin yapısında hidrate iyonlar bulunması nedeniyle (Na^+ , K^+ ve Ca^{++}) killer yalnızca hidrofilik yapıya sahip polimerler (polivinilalkol, polietilenoksit vb.) ile etkileşime girer. Polimer matrisi içerisinde kil minerallerinin dağılmasını sağlamak için öncelikle hidrofilik silikat yapıda bulunan yüzeyleri organofilik hale getirmek lazımdır.



Şekil 2. 30. Polimer ve kil sentezi ile oluşan nanokompozit yapıların şematik gösterimi (Kornmann, 1999)

Şekil 2. 30'de görüleceği üzere nanokompozit sentezinin gerçekleştirilmesi için öncelikle kil tabakalarının $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (hekzadesil trimetil amonyum bromür) benzeri

yüzey aktif olan maddelerle açılması sağlanır. Bu aşamadan sonra ortama monomer ilavesi yapılarak, monomerin tabakalar arasına girmesi ve en son olarakta ortama başlatıcı bir madde ilavesi ile polimerleşmenin başlaması sağlanarak nanokompozit yapının oluşumu gerçekleştirilir.

Polipirol'ün genelde inatçı bir yapıda olduğu anlaşıldığından, polipirol ile kompozit hazırlama girişimleri, pirolün istenilen yerde doğrudan malzeme üzerinde ve ya içinde polimerize edilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Pirol ve oksidant ihiva eden bir çözelti ortamında malzemeyi bulundurmak yoluyla, polipirol substrat üzerinde oluşturulabilir. Stratejik olarak bu kaplama dokumalar yüzeyine uygulanmıştır (Kuhn 1997). Polipirol; poliüretan köpük, akrilik, poliimit ve polistiren üzerinde oluşturulmuştur (Malinauskas, 1999). Erimiş halde bulunan LDPE, PS ve HDPE içerisinde PPy tozunu (Chen ve ark., 1997) ya da PPy tozu ve ya pullarını silikon kauçuk ya da vinil ester ortamında dağıtarak kürlleme işlemi yapılmış (Trung ve ark., 2005) ve kompozitler elde edilmiştir.

Yapılan farklı bir çalışmada; poli anilin - poliakrilik asit filmleri edle edebilmek için yüzeyinde PAA kaplaması bulunan bir altın elektrot yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile PANI kaplanmıştır. Oluşan kompozit filmlerin karakterizasyon işlemleri SEM ve elektrokimyasal metodlar yardımı ile yapılmış ve askorbik aside ait elektrokatalitik yükseltgenmelerde detaylı şekilde incelenmiştir. Çalışma sonucunda sentezi yapılan kompozit filmleri ile modifiyesi yapılan elektrotlar askorbik asit sensörü (askorbat sensörü) olarak kullanılmış ve diğer sensörlere kıyasla hem seçiciliğinde hemde duyarlılığında bariz iyileşmeler olduğu bildirilmiştir (Tang ve ark., 2010).

Bir diğer çalışmada, okzalik asit çözeltisi bulunan bir sistemde platin elektrot kullanarak, elektrot üzerinde PPy/Ch (polipirol ve kitosan) kompoziti elde edilmiştir. Kompozitin karakterizasyon işlemleri TGA, SEM ve FTIR gibi metotlarla yapılmıştır. Bu işlemler sonucunda; yüzey morfolojilerinin kompozit ile kompoziti oluşturan elemanlarda farklılık gösterdiği, kompozitin elektroaktif olduğu ve termal kararlılığının daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Yalçınkaya ve ark., 2010).

Katkılanmamış halde bulunan konjuge polimerler (PANI, PA,PP) ile iletken özelliğe sahip dolgu maddeleri (tek duvarlı nanotüpler) içerikli kompozit maddeler 2003 yılında yapılan bir çalışmada sentezlenerek, bunların hem elektrokimyasal hem de elektrofiziksel yapıları incelenmiştir. İletkenliğin dolgu maddesine ait partiküllerde bulunan yük taşıyıcılar yoluyla sağlandığını bulmuşlardır (Tchmutin ve ark., 2003).

Poliakrilonitril ve anilin ile yapılan çalışmada, ortama potasyum bikromat ilavesi yapılarak kimyasal polimerizasyon yolu ile iletken halde lifler elde edilmiştir. Kullanılan anilin miktarı, ortamın sıcaklığı, çözücü türü, polimerleşme süresi ve ortamdaki asit derişimi gibi etkenlerin polimerizasyon üzerine olan etkileri incelenmiştir. En uygun polimerizasyon süresi üç saat, sıcaklık ise 40°C olarak belirlenmiştir. Ortam sıcaklığının değiştirilmesi sonucu elektriksel iletkenlik değerlerinin ve verimin düştüğü görülmüştür. (Toptaş, 2006).

Farklı bir çalışmada da, ortama amonyum persülfat ilavesi ile anilin, 2-kloranilin ve o-toluidin monomerlerinin pomza ile kompozitleri kimyasal polimerizasyon yoluyla elde edilmiştir. Polimerler ve kompozitler aynı polimerizasyon koşullarında hazırlanarak özellikleri ile ilgili karşılaştırmalar yapılmıştır. 25-100°C arasındaki sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik değerlerinin benzerlikler gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu çalışma sonucunda, polianilin/pomza ile hazırlanan kompozitte polianilin'in termal stabilitesinin arttığı fakat elektriksel iletkenliğinin azaldığı gözlemlenmiştir (Türkarslan, 2006).

Yapılan diğer bir çalışmada anilin ve benzoil peroksit'in polietilen teraftalat lif üzerinde kimyasal yolla polimerizasyonu sonucunda iletken özellikte kompozit lif hazırlanmıştır. Elektriksel iletkenlik ve elde edilen verim üzerine; sıcaklığın, polimerleşme zamanının, ortama katılan maddelerin derişiminin ve kullanılan çözücü türünün etkileri incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda en uygun polimerizasyon süresi üç saat, sıcaklık ise 40°C olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artması veya azalması ile kompozit liflerde verim ve elektriksel iletkenliğin azaldığı gözlemlenmiştir. (Çetin, 2007).

Yapılan çalışmada, hazırlanan polianilin/silisyum dioksit kompozit filmleri hazırlanmıştır. Elektriksel iletkenliğin saf polimerin iletkenliğine göre arttığı görülmüştür. Yapısal analizlerde kompozit içerisinde silisyum dioksitin eşit olarak yayıldığı ve ortamda izole olduğu görülmüştür (Zengin ve ark., 2008).

Zeolit, fiziksel yapısı sayesinde polimer ile uzun bir temas alanı oluşturmakta ve polimeri havadaki oksijen nedeniyle bozulmaktan korumaktadır. İletken polimerler ve zeolit ile oluşturulan kompozitin polimer yapısında bulunan polaronların hopping olayı ve zeolitten kaynaklı iyonik iletkenlik birleşmekte böylece makroskobik iletkenlik elde edilmektedir. Bununla birlikte çoğu karışımın elektriksel özellikleri, elektron transferinin baskın olduğunu göstermektedir (Papathanassiou ve ark., 2007).

1989 yılında ilk defa sonradan ilave etme ile polipirol yapılarının zeolit kanallar içerisinde enkapsülasyonunun gerçekleştiği ifade edilmiştir (Bein & Enzel, 1989). Normal şekilde polimerize olmuş polipirol zincirleri ile zeolit yapısına hapsedilen PPy zincirlerine ait elektron taşıma kapasitelerinde bariz farklılıklar izlenmiştir. Buradaki en önemli sorun zeolit gözeneklerinde meydana gelen tıkanma ile ulaşılamaz hale gelmesi ve bu nedenle polimere ait zincirlerin dağılımının eşit olmaması ve de yüklenen polimerin kısıtlı kalmasıdır (Guo ve ark., 2005). Bu problemin üstesinden gelmek için, yapı olarak zeolit ve zeolite benzer inorganik bir tabakanın karışımlarında polimerizasyona dahil olabilen sürfaktanlar kullanılmaya çalışılmıştır (Ikegame ve ark., 2003).

Zeolit/polipirol kompozitler, pirolün hızlı elektron hareketi özelliği ve zeolit yapısı içerisine katyonları alma yeteneğinin birleşmesi sonucunda avantajlı hale gelmektedir (Papathanassiou ve ark., 2007). Konjuge polimerlerin zeolitlerde enkapsülasyonu ile ilgili olarak PPy, PAN ve PT üzerinde denemeler yapılmıştır. 3 yönlü ve tek yönlü zeolit türleri kullanılarak polipirol ile yapılan çalışmalar, zeolit gözeneklerinde polimer oluşumunu net bir şekilde göstermiştir. Elektron mikroskobu ile karakterize edildiğinde zeolit parçacıklarının üzerinde polimer görülmemiştir. Por çapı daha küçük olan ($4 \text{ \AA}$) zeolit ile gerçekleştirilen çalışmada pirole kıyasla küçük por çapına sahip olduğu için gözeneklerde polimer oluşum gözlenmemiştir (Bein & Enzel, 1989).

Gerek Tiyofen gerek 3-metiltiyofenin Zeolit A ile yapılan çalışmalarında da gözeneklerde polimer oluşumu izlenmemiştir. Polimerin zeolit içerisinde enkapsülasyonunun gerçekleştiğini kanıtlamak için SEM ile görüntülenen alanda polimer ve ölçülebilir bir elektriksel iletkenlik olmamalıdır (Bein & Enzel, 1989).

PANI, zeolit gözeneklerinde polimerin enkapsülasyonu açısından enteresan bir polimerdir. Hızlı bir biçimde Zeolit H'a ait olan asidik gözeneklerine kendiliğinden girebilir. Ancak mordenit ve ya Zeolit Y içerisine asidik halde bulunmayan Na şekillerinde, por içinde enkapsülasyonu oluşmamıştır (Bein & Enzel, 1989).

PA'nin farklı mikroporöz yapılar, değişik zeolit formları kullanılarak oluşabileceği belirtilmiştir (Bein, 1996). Zeolit içerisinde gerçekleşen polimer enkapsülasyonu Termo Gravimetrik Analiz, Infrared ve Raman Spektroskopisi vb. metodlar ile karakterizasyonu yapılabilir. Bu tarz kompozitler, atmosferdeki oksijenin gözenekler içerisinde yer alan polien yapısına nüfuz edememesinden dolayı kararlılırlar. Ancak ölçülebilir elektriksel iletkenlikleri farkedilmeyecek kadar düşüktür (Cardin, 2002).

Yapılan çalışmaların bir kısmı uygun zeolit ve polimer ikilisi kullanıldığında, polimere ait geçirgenlik ve seçicilik karakterinin artacağını belirtmiştir. Zeolit dolgusuna sahip polimer içerikli membranlarda gaz geçirimi, bileşenler arasında bulunan etkileşim, bileşenler içerisindeki zeolit miktarı ve bileşen özelliklerine bağlıdır (Zimmerman ve ark., 1997). 13X ve 4A yapısındaki zeolitlerin polimerik membranın azot, karbondioksit ve oksijen gazlarını birbirinden ayırmadaki performansını iyileştirdiği belirtilmiştir. (Gürkan ve ark., 1989; Süer ve ark., 1994). Ayrıca zeolit miktarı ve partikül ebatlarının zeolit ve polimerden oluşan kompozitlerin azot, karbondioksit ve oksijen gazları için geçirgenliği ve seçiciliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yüksek miktarlarda zeolit kullanıldığında geçirgenlik artışının partikül ebatlarının artışına bağlı olduğu, partikül boyutunun seçiciliğe herhangi bir etki yapmadığı belirlenmiştir (Tantekin-Ersolmaz ve ark., 2000). Ağırlıkça eşit oranda zeolit ihtiva eden polipirol ve zeolit içerikli kompozitlerde dielektrik özellikleri araştırılmıştır. Kompozitlerin $\frac{1}{4}$ oranında zeolit içermesi halinde metalik, $\frac{1}{2}$ zeolit içermesi halinde ise dielektrik özellik gösterdiği izlenmiştir (Papathanassiou ve ark., 2007). Nanokompozit yapıya sahip aletler üretmek

için zeolit ve polianilin kullanılmıştır (Bein ve Enzel, 1989, Wu & Bein 1994; Frish & Mark 1996). Fiziksel bir zeolit ve polianilin karışımı ile CO gazına maruz bırakıldığında Zeolit A nın polianilinin iletkenliği üzerindeki etkisi araştırılmış, por çapı ve zeolit oranı etkisi raporlanmıştır (Chuapradit ve ark., 2005).

Polianilinin sülfat ve zeolit ile emülsiyon polimerizasyonu kullanılarak kompozitleri elde edilmiştir. Epoksi reçinesine ait krlenmede ilave edilen zeolit oranının etkisi araştırılmış ve kürlenme sresinin zeolit oranından etkilenmediği ifade edilmiştir (Sreedhar ve ark., 2002). Termoset epoksi reçinelerini stabil ve mükemmel hale getirmek için sertlik sağlayan bir ajan ve zeolit karışımı hazırlanmış olup sonuçlar umut vericidir. Zeolitin kurutucu olarak kullanıldığı bu yöntem patent almıştır (Yasuda & Nagase, 1993).

Gümüş katyonlarıyla modifiye dilmiş doğal zeolit ve polipropilen içeren kompozitleri ekstruzyon yöntemiyle hazırlanmış, zeolit miktarı ve gümüş konsantrasyonun ısısal, mekanik ve yapısal özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır (Pehlivan ve ark., 2005). Yapılan termal çalışmalarda ortamda bulunan zeolitin varlığının polipropilenin kristalliğini arttırdığı izlenmiştir. Sonuç olarak gümüş bulunan çözelti ile zeolit ve polipropilen içeren kompozitlerin etkileştirilmesinin, antimikrobiyel özellikte film hazırlanmasında muadil bir yöntem olabileceği bildirilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

Bu çalışmada, 3 farklı polimer sentezi yapılmıştır. Bu polimerlerin sentezinde monomer olarak vakum altında destillenmiş indol, pirol ve anilin kullanılmıştır. Bu monomerlerin asetonitril ile 1M'lık çözeltileri hazırlanmış ve karanlık ortamda 0°C' de muhafaza edilmiştir . Yapılan çalışmaların tümünde çözücü olarak asetonitril (ACN) (%99,8, Aldrich) kullanılmıştır ve tüm çalışmalarda çözeltiye en son yükseltgen eklenmiştir. Ortamı asitlendirmek için boron triflorür, BF₃ (%85, Aldrich), yükseltgen olarak periyodik asit, H₅IO₆ (%99, Sigma-Aldrich), Bakır (II) perklorat hekzahidrat, Cu(CIO₄)₂.6H₂O (Alfa Aesar) hiç bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda monomer, yükseltgen, çözücü ve asit derişim ve miktarları aynı kullanılmıştır.

3.1.1. Kimyasal Maddeler

Çizelge 3. 1. Kompozit hazırlamak için kullanılan kimyasal maddeler, molekül yapıları ve temin edilen firma

Kimyasal Madde	Molekül Yapısı	Temin Edilen Firma
İndol	C ₈ H ₇ N	Merck
Pirol	C ₄ H ₅ N	Merck
Anilin	C ₆ H ₇ N	Merck
Bentonit (Na)	(Na,Ca) (Al,Mg)	Sigma Aldrich
Zeolit	6(Si ₄ O ₁₀) ₃ (OH) ₆ .n H ₂ O (M ⁺ ,M ²⁺)O.Al ₂ O ₃ .9SiO ₂ . nH ₂ O	Sigma Aldrich
Boron triflorür	BF ₃	Merck
Periyodik asit	H ₅ IO ₆	Merck
Bakır (II) Perklorat Hekzahidrat	Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O	Alfa Aesar
Asetonitril	C ₂ H ₃ N	Sigma Aldrich
Hidroklorik asit	HCl	Sigma Aldrich

3.1.2. Aletler ve Cihazlar

Bu tez çalışmasında kimyasal polimerizasyon yöntemi ile polimerler (PI, PANI ve PPy) ve kompozitler (değişik miktarlarda zeolit ve bentonit içeren; PI/Zeolit, PI/Bentonit - PANI/Zeolit, PANI/Bentonit - PPy/Zeolit, PPy/Bentonit) sentezlenmiştir.

Bu örneklerin; Fourier Dönüşümlü Infrared spektrumlarının yapılabilmesi için (FTIR) Jasco FTIR-430 cihazı , termogravimetrik analizlerin yapılabilmesi için Perkin Elmer marka Diamond TG/DTA model cihazı, yüzey analizlerinin yapılabilmesi için Quanta marka 400 FEG model taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınimleri (XRD) spektrumlarının ölçülmesi için Rigaku marka D/MAX-2200 model cihazı ve elektriksel iletkenlik ölçümlerinin yapılabilmesi için de Entek Elektronik marka Four Probe ölçüm cihazı kullanılmıştır. Örneklerin parçacık boyutlarının küçültülmesi ve homojen toz haline getirilmesi için Retsch marka bilyalı değirmen kullanılmıştır. Ayrıca polimer ve kompozit hazırlamak için kullanılan malzemelerin tartım işlemi için A&D marka AND G700 model hassas terazi kullanılmıştır. Örneklerin hazırlanması ve karakterizasyonlarının yapılması için kullanılan alet ve cihazlar ile ilgili özellik ve çalışma yöntemlerinden aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

- Bilyalı değirmen; Homojen halde tanecikler elde edebilmek ve tanecik ebatlarını küçük hale getirmek için polimerler ve kompozitler 0-30 Hertz arasında çalışan bilyalı değirmen cihazı ile öğütülerek kullanıldı.
- Hassas Terazi; Kompozit ve polimer hazırlamak için kullanılan malzemeler 0.0001 g aralığında hassasiyete sahip ve ölçüm sırasında ölçüm hatalarının oluşmaması için kapalı sisteme sahip hassas terazi ile tartılarak kullanılmıştır.
- Manyetik Karıştırıcı; Polimerler ve kompozitler 100-1250 rpm hızları arasında çalışan Heidolph marka MR3001K model cihaz üzerinde karıştırılarak sentezlendi (yaklaşık 300-350 rpm).
- Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR); Kullanılan bu yöntem, incelenecek olan madde üzerine gönderilen kızılötesi ışığın maddenin titreşimleri

tarafından absorplanması yoluyla gerçekleşir. Cihaz tarafından gönderilen ışığı sadece değişken dipol momentli moleküller absorplar. Bu sayede moleküler bağların karakterizasyonu yapılar ve yapıda bulunan bağların durumu, fonksiyonel gruplar, bağlanma noktaları ve yapının özellikleri (aromatik, alifatik vb.) hakkında bilgi edilir.

Sentezlenen polimer ve kompozitler toz haline getirilerek homojen bir yapı sağlanmıştır. Elde edilen toz haldeki numuneler KBr ile karıştırılarak 10000-15000 psi basınçta sıkıştırılmış ve şeffaf bir disk hazırlanarak cihazda ölçümler gerçekleştirilmiştir.

- Four probe iletkenlik ölçüm cihazı; Elektriksel iletkenlik ölçümlerinin yapılması için kullanılan bu yöntemde doğru veya alternatif akım uygulanır. Uygulanan akım örneğin direnci ile bağlantılı olarak gerilimde düşmelere neden olur ve iç kısımda bulunan uçlar arasından gerilim farkı ölçülür. Uygulanan akım ve bulunan gerilim farkı kullanılarak iletkenlik hesaplanır.

Sentezlenen polimerlerin iletkenlik ölçümü için numuneler basınç altında (5 ton/cm²) sıkıştırılıp pelletleri hazırlanmış ve four probe yöntemi ile ölçümleri yapılmıştır. Her örnek için farklı noktalardan ölçümler alınarak bu ölçümlerin ortalaması hesaplanmıştır.

- Taramalı Elektron mikroskobu (SEM); Elde edilen maddelerin derinliklerini (angstöm boyutunda) incelemek amacıyla elektron spektroskopisi yöntemi uygulanır. Bu spektroskopik yöntemde diğer spektroskopik yöntemlerdeki gibi ışın demeti (foton) değil bunun yerine elektron demeti kullanılır. Elektron demeti maddenin sadece 1520 Å kadar derinliklerine ulaşabilirken ışın demetlerinin binlerce Å derinliklere ulaşması söz konusudur. Bu yöntemle örneklerin sadece dışında bulunan yüzey kısımlarının incelenerek hem kimyasal hem de fiziksel yapıları hakkında bilgi elde edilmektedir.

Örneklerin yüzey mikrograflarının incelenebilmesi için SEM cihazı ile farklı büyütmelerde görüntüler alınmıştır.

- Termogravimetrik Analiz Cihazı (TG-DTA); Termogravimetrik analiz, malzemelerde sıcaklık ve zamana bağlı olarak ortaya çıkan kütle kaybı değişimlerinin saptanmasında kullanılmaktadır. Hazırlanan numuneler, belirli bir ısıtma hızında ısıtılıp, kütlede meydana gelen değişimler sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde ölçülerek kaydedilir. Kompozitlerde ve polimerlerde meydana gelen kütle değişimleri belirli sıcaklık aralığında (25-900 °C), azot (N₂) ortamında ve belirli bir ısıtma hızında (10 °C/dk) TG/DTA cihazı ile belirlendi.



Şekil 3. 1. Perkin Elmer STA 6000 TGA cihazı

- X-ışını difraksiyonu (XRD) cihazı; Kristalin fazların kendilerine has atomik dizilimleri bulunmaktadır. Bu dizimlilere bağlı olarak X-ışınlarının belirli bir düzen içerisinde kırılması yoluyla sonuçlar elde edilir. Bu yöntemle elde edilen kırınımın kristal yapıları tanımlamada parmak izi niteliğinde olduğu bilinmekte olup, Max von Laue bu konu ile ilgili ilk incelemeleri 1912’de gerçekleştirmiştir (Snyder, 1992).

3.2. Yöntem Kısmı

3.2.1. Polimerlerin Sentezi

Çalışmamızda 3 farklı monomer kullanılmıştır. Bunlar;

- İndol

- Prol
- Anilin, dir.

Yapılan tüm çalışmalarda çözücü olarak asetonitril kullanılmış ve çözelti ortamına en son yükseltgen ilave edilmiştir. Çalışmaların yapılması esnasında monomer, yükseltgen, çözücü ve asit derişim ve miktarları aynı kullanılmıştır. Polimerizasyonun tamamlanması amacıyla, hazırlanan çözelti 1 gün boyunca oda şartlarında bekletilerek daha sonra süzme işlemi yapılmıştır. Elde edilen çökelek rengi berrak bir hale gelene kadar asetonitril ile yıkanmış ve azot ortamında vakum ile kuruması sağlanmıştır.

Örneğin;

Prol (0.5 M -8.5ml) + Cu(CIO₄)₂.6H₂O (0.5 M -8.5ml) + BF₃ (0.5 M – 8.5ml)

İndol (0.5 M -8.5ml) + Cu(CIO₄)₂.6H₂O (0.5 M -8.5ml) + BF₃ (0.5 M – 8.5ml)

Kimyasal polimerizasyonda kullanılan; monomerlerden yola çıkılarak polimerlerin elde edilmesinde aşağıdaki adımlar izlenmiştir. Burada yükseltgenler değişmektedir ya da anilinde olduğu gibi HCl ilave edilmektedir. Çizelge 3. 2’de çalışmada kullanılan monomerler ile yükseltgenler ve Lewis asidi verilmiştir.

Çizelge 3. 2. Kimyasal polimerizasyonda kullanılan monomerler, yükseltgenler ve Lewis asidi

Monomer	Yükseltgen	Lewis Asidi
İndol	Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O	BF ₃
Prol	Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O	BF ₃
Anilin	H ₅ IO ₆	BF ₃ + (protonik asit olarak) HCl

Çizelge 3. 3. Sentezlenen Polimerler

Polimer Çeşidi	Formül
Poliindol (PI)	İndol+ BF ₃ + Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O
Poliprol (PPy)	Prol+ BF ₃ + Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O
Polianilin (PANI)	Anilin + BF ₃ + HCl + H ₅ IO ₆

Poliindol (PI) Sentezi

Bu çalışmada, polimerlerin sentezinde monomer olarak indol (%97, Aldrich) kimyasal maddesi kullanılmıştır. İndol monomerinden poliindol iletken polimeri, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yükseltgeni kullanılarak Lewis asitli (BF_3) ortamlarda sentezlenmiştir. Sentez işlemleri aşağıdaki prosedüre göre yapılmıştır. 100 ml'lik beher içerisinde 5 mmol indol (5M), 5 mmol BF_3 (1M) ve 5 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri ilave edilerek karıştırıldı ve karışım 24 saat beklemeye bırakıldı. Daha sonra oluşan polimer, mavi bant süzgeç kağıdıyla süzüldü ve asetonitril çözücüsü ile yıkanarak vakumlu desikatörde kurutuldu. Polimerler azot atmosferinde muhafaza edildi.

Polipirol (PPy) Sentezi

Bu çalışmada, polimerlerin sentezinde monomer olarak pirol (%97, Aldrich) kimyasal maddesi kullanılmıştır. Polipirol polimerinin sentezi için ise 5 M'lık çözeltileri hazırlanarak 5 °C'de karanlıkta saklanmıştır. Pirol monomerinden polipirol iletken polimeri, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yükseltgeni kullanılarak Lewis asitli (BF_3) ortamlarda sentezlenmiştir. Sentez işlemleri aşağıdaki prosedüre göre yapılmıştır. 100 ml'lik beher içerisinde 5 mmol pirol (5M), 5 mmol BF_3 (1M) ve 5 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri ilave edilerek karıştırıldı ve karışım 24 saat beklemeye bırakıldı. Daha sonra oluşan polimer, mavi bant süzgeç kağıdıyla süzüldü ve asetonitril çözücüsü ile yıkanarak vakumlu desikatörde kurutuldu. Polimerler azot atmosferinde muhafaza edildi.

Polianilin (PANI) Sentezi

Çözücü olarak susuz asetonitril (%99,9 Merck), yükseltgen olarak bakır (II) perklorat heksahidrat ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%98, Aldrich)), periyodik asit, H_5IO_6 (%98, Aldrich), Lewis asidi olarak bor triflorür (BF_3 (%97, Aldrich)) kullanılmıştır. Sentez işlemleri aşağıdaki prosedüre göre yapılmıştır. 100 ml'lik beher içerisinde 5 mmol anilin (5M), 5 mmol BF_3 (1M), HCl ve 5 mmol H_5IO_6 çözeltileri ilave edilerek karıştırıldı ve karışım 24 saat beklemeye bırakıldı. Daha sonra oluşan polimer, mavi

bant süzgeç kağıdıyla süzöldü ve asetonitril çözücüsü ile yıkanarak vakumlu desikatörde kurutuldu. Polimerler azot atmosferinde muhafaza edildi.

3.2.2. Kompozitlerin Sentezi

Kompozitlerin sentezinde, her polimer ile üçer farklı oranlarda 0.5g, 1g ve 2g Bentonit ve 0.5g, 1g ve 2g Zeolit kullanıldı.

Polianilin/Bentonit Kompozit Sentezi

Asetonitril (17 ml) içerisinde öncelikle anilin, BF_3 ve 0.5g bentonit eklendi ve 30 dk karıştırıldı (manyetik karıştırıcıda) daha sonra H_5IO_6 (0.5 M -8.5ml) (yükseltgen) ilave edilerek 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve 24 saat beklemeye bırakıldı. Daha sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzölerek elde edilen çökelek vakumlu desikatörde kurutuldu. (Aynı işlemler 1g ve 2g bentonit için tekrarlandı).

Poliindol/Bentonit Kompozit Sentezi

Asetonitril (17 ml) içerisinde öncelikle indol, BF_3 ve 0.5g bentonit eklendi ve 30 dk karıştırıldı (manyetik karıştırıcıda) daha sonra $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M-8.5ml) (yükseltgen) ilave edilerek 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve 24 saat beklemeye bırakıldı. Daha sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzölerek elde edilen çökelek vakumlu desikatörde kurutuldu. (Aynı işlemler 1g ve 2g bentonit için tekrarlandı).

Polipirol/Bentonit Kompozit Sentezi

Asetonitril (17 ml) içerisinde öncelikle pirol, BF_3 ve 0.5g bentonit eklendi ve 30 dk karıştırıldı. (manyetik karıştırıcıda) daha sonra $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M - 8.5ml) (yükseltgen) ilave edilerek 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve 24 saat beklemeye bırakıldı. Daha sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzölerek elde edilen

Çökelek vakumlu desikatörde kurutuldu. (Aynı işlemler 1g ve 2g bentonit için tekrarlandı).

Polianilin/ Zeolit Kompozit Sentezi

Asetonitril (17 ml) içerisine öncelikle anilin, BF_3 ve 0.5g zeolit eklendi ve 30 dk karıştırıldı (manyetik karıştırıcıda) daha sonra H_5IO_6 (0.5 M -8.5ml) (yükseltgen) ilave edilerek 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve 24 saat beklemeye bırakıldı. Daha sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek elde edilen çökelek vakumlu desikatörde kurutuldu. (Aynı işlemler 1g ve 2g zeolit için tekrarlandı).

Poliindol/ Zeolit Kompozit Sentezi

Asetonitril (17 ml) içerisine öncelikle indol, BF_3 ve 0.5g zeolit eklendi ve 30 dk karıştırıldı. (manyetik karıştırıcıda) daha sonra $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M-8.5ml) (yükseltgen) ilave edilerek 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve 24 saat beklemeye bırakıldı. Daha sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek elde edilen çökelek vakumlu desikatörde kurutuldu. (Aynı işlemler 1g ve 2g zeolit için tekrarlandı).

Polipirol/ Zeolit Kompozit Sentezi

Asetonitril (17 ml) içerisine öncelikle pirol, BF_3 ve 0.5g zeolit eklendi ve 30 dk karıştırıldı. (manyetik karıştırıcıda) daha sonra $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M-8.5ml) (yükseltgen) ilave edilerek 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve 24 saat beklemeye bırakıldı. Daha sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek elde edilen çökelek vakumlu desikatörde kurutuldu. (Aynı işlemler 1g ve 2g zeolit için tekrarlandı).

3.2.3. İletkenlik Ölçümü İçin Örneklerin Hazırlanması

Belli kütlelerde tartılan polimer örneklerinin basınç altında sıkıştırılarak 1.3 cm çapında pelletleri hazırlandı. Pelletlerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi, bilgisayar kontrollü ve prob aralığı 0.1 cm olan four-probe cihazı ile ölçüldü.

DC ve AC iletkenlik ölçümlerinden önce, kuru peletler 5 ton/cm² basınç altında toz polimer malzemesinden hazırlandı. Polimerlerin DC iletkenlik değerleri oda sıcaklığında four-probe elektriksel iletkenlik ölçüm aleti (Entek Elektronik) kullanılarak ölçüldü. Her bir kompozit için on farklı iletkenlik değerleri ölçüldü ve ölçülen değerlerin ortalaması alınmıştır.

3.2.4. FTIR Ölçümleri İçin Örneklerin Hazırlanması

Öncelikle çok az miktarda kompozit örnekleri ile 100 mg KBr havanda karıştırılarak öğütüldü ve daha sonra elde edilen homojen karışım 5-10 ton/cm²'lik basınç ile preslenerek ince pelletler oluşturuldu ve bu pelletlerin FT-IR spektrumları alındı. Polimer-KBr peletlerinin FTIR spekturumları 2300 cm⁻¹ ve 4000 cm⁻¹ den 400 cm⁻¹ e kadar olan aralıkta Jasco FTIR-430 Fourier Transform Infrared Spectrometer cihazı kullanılarak alındı.

3.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA) İçin Örneklerin Hazırlanması

Termogravimetrik analizler, PERKIN ELMER STA 6000 TGA ile (30°C ile -800°C aralığında) azot gazı altında(1dk/10°C)gerçekleştirildi. TGA ve DTG eğimleri 10 °C/dk sıcaklık oranıyla dinamik nitrojen atmosferinde PRIS Diamond TG/DTA (DSC) cihazı kullanılarak elde edildi. Platin potalar 10 mg numune ile dolduruldu ve 30 ile 500 °C sıcaklık aralığında tarandı.

3.2.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) İçin Örneklerin Hazırlanması

Örneklerin SEM mikrografikleri FEI QUANTA 450 FEG model taramalı elektron mikroskobu ile görüntülendi.

İletken özellikte olmayan numuneler, elektron ışını ile taranması esnasında yük birikmesine neden olduğundan, numuneler altın veya karbon gibi iletken bir malzeme ile kaplanılmaktadır.

3.2.7 X-Işını Difraksiyonu (XRD) İçin Örneklerin Hazırlanması

Bu yöntemde asıl amaç analizi yapılacak olan malzemelere ait kristal yapı özelliklerinin tespit edilmesidir. Her bir kristal yapının kendine has kırınım özelliklerinin bulunması nedeniyle bu metod malzemelerin bir nevi “parmak izi” özelliğini taşır. Bu yöntem uygulanırken, X ışını kaynağı vasıtası ile elde edilen (Cu) alfa (α) ve beta (β) parçacıkları minerallerin üzerine gönderilir. Gönderilen bu parçacıklar minerale ait kristal yapılarda yansımaya uğrar ve bu yansımalara ait açılar oluşur. Bu açılar belirlenmesi Bragg prensibinin de temellerini oluşturur (Yünsel ve ark., 2019).

4.BULGULAR

4.1. Polipirol/Zeolit ve Polipirol/Bentonit Kompozitlerin Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen iletken polimer/zeolit kompozitlerin iletkenlikleri, faz analizleri, moleküler yapısı, morfolojik özellikleri ve termal özellikleri; Bölüm 3.2’de ayrıntılı bir şekilde verildiği üzere, iletkenlik, XRD, FT-IR, SEM ve TGA yöntemleri ile tespit edilmiştir. Bu yöntemler kullanılarak elde edilen çalışma sonuçları aşağıda verilmektedir.

4.1.1. İletkenlik Özellikleri

Bu tez çalışmasında dört nokta (four probe) tekniği ile zeolit, bentonit ve polipirol’ün iletkenlikleri incelenmiş ve Çizelge 4. 1’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda bentonit malzemesinin iletkenliğinin düşük olduğu (3.96×10^{-6} S/cm) ve zeolitin iletkenlik özelliğinin olmadığı görülmüştür. Kullanılan iletken polimer malzeme olan polipirolün iletkenlik değerinin 5.16×10^{-2} S/cm olduğu ve literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Tarmizi ve ark., 2018).

Çizelge 4. 1. Kullanılan kil ve polipirol malzemelerinin iletkenlik ölçümleri

Malzeme Çeşidi	İletkenlik S/cm
Zeolit	*
Bentonit	3.96×10^{-6}
Polipirol	5.16×10^{-2}

* Zeolitin iletkenlik değeri ölçülememiştir

İletken polimer malzeme olan PPy polimerine farklı miktarlarda (0.5, 1 ve 2 g) zeolit ve bentonit ilave edilerek kompozit malzemeler üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin iletkenlik analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4. 2’de verilmiştir.

Çizelge 4. 2’de görüldüğü gibi bentonit miktarının artmasıyla birlikte kompozitlerin iletkenlik değerlerinde azalma gözlenmiştir. İletken PPy polimerine iletken olmayan

veya iletkenliği çok düşük olan bentonit eklenmesi ile üretilen kompozitlerin iletkenlik özellikleri gözle görülür şekilde azaltmıştır. Normalde PPy polimerinin iletkenlik değeri 5.16×10^{-2} S/cm iken bentonit ilave edilerek üretilen kompozitler de bu değerin düştüğü görülmüştür. Ölçülen iletkenlik yüzeyde olduğundan iletkenlik değeriindeki azalma, iletken PPy'nin kilin gözeneklerine tutularak kompozit yüzeyine dağıtıldığını göstermektedir. BT miktarı arttığında, BT'nin tetrahedral yapısı, zincirler arasındaki elektron iletimini sınırlandırarak PPy polimer zincirinin uzamasını ve kompozitlerin iletkenliğini etkilemektedir. Bu nedenle, BT-kil yüzeylerinde PPy'nin araya eklenmesi nedeniyle yapıda önemli değişiklikler meydana gelmiştir (Kassim ve ark., 2007; Karaer Yağmur, 2020).

Çizelge 4. 2. PPy polimerine değişik oranlarda Bentonit ve Zeolit ilavesi ile elde edilen kompozitlerin iletkenlik ölçümleri

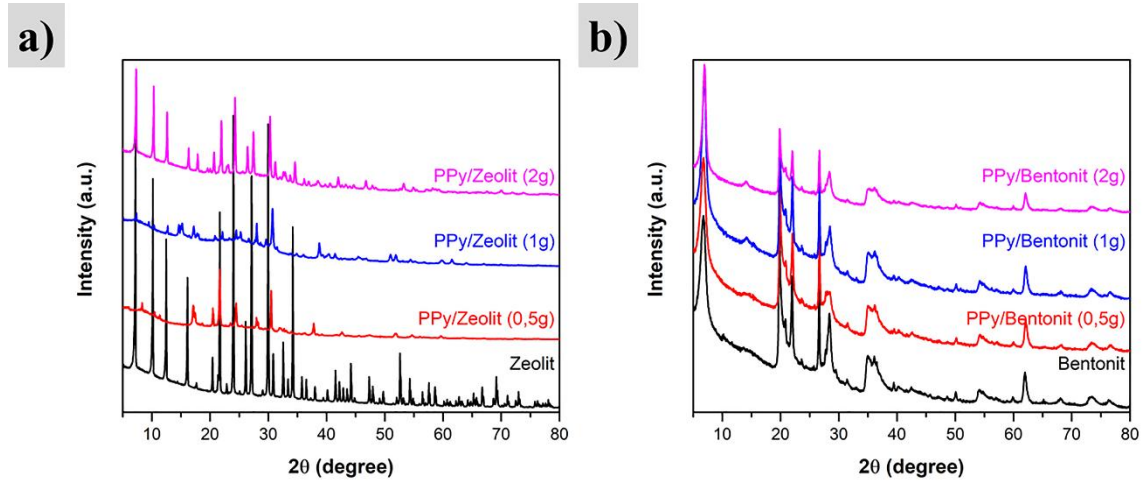
Kompozit Adı	Polimer Çeşidi	Bentonit Miktarı	Formül	İletkenlik S/cm
PPy05BT	PPy	0.5 g	Pirol + BF ₃ + Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O + 0.5g Bentonit	1.82×10^{-3}
PPy1BT	PPy	1 g	Pirol + BF ₃ + Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O + 1g Bentonit	1.73×10^{-3}
PPy2BT	PPy	2 g	Pirol + BF ₃ + Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O + 2g Bentonit	7.76×10^{-4}
PPy05Z	PPy	0.5 g	Pirol + BF ₃ + Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O + 0.5g Zeolit	1.11×10^{-2}
PPy1Z	PPy	1 g	Pirol + BF ₃ + Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O + 1g Zeolit	2.39×10^{-3}
PPy2Z	PPy	2 g	Pirol + BF ₃ + Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O + 2g Zeolit	1.45×10^{-7}

İletken PPy polimerine farklı oranlarda zeolit ilavesi ile üretilen kompozitlerin iletkenlik ölçümleri Çizelge 4. 2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda zeolit ilavesiyle iletkenlik değeriinin azaldığı ve zeolit miktarı artışına bağlı olarak azalmanın devam ettiği görülmüştür. İletkenlik değeriindeki gözle görülür düşüş PPy ve Zeolit arasındaki

moleküller arası hidrojen bağınyı zayıflatan daha yüksek miktarlarda –OH varlığı ile açıklanmaktadır (Hamidouche ve ark., 2021; Müller ve ark., 2012).

4.1.2. Kompozitlerin Faz Analizleri

Zeolit, PPy ve PPy/Zeolit (0.5, 1 ve 2g) kompozitlerinin faz analizleri XRD ile yapılmış ve XRD sonuçları ŞEKİL 4. 1.(a)'da gösterilmiştir. PPy zincirlerinin kısa menzilli düzenlemesi ile ilgili olan $2\theta=20-29^\circ$ aralığında bulunan geniş bir tepe noktası dışında, PPy'nin XRD spektrumunda keskin bir tepe gözlemlenemez (Tarmizi ve ark., 2018; Batool ve ark., 2012). Öte yandan, zeolitın XRD desenleri, sistemin kristal yapısını iyi yansıtan birçok keskin pikten oluşmaktadır. PPy matrisine 0.5 g zeolitın eklenmesiyle, zeolit ile ilgili bazı XRD piklerinin PPy'nin kambur benzeri piki ile örtüştüğü ve pik şiddetlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Zeolit miktarının 0.5g dan 2 g'a artmasıyla XRD piklerinin şiddet ve yoğunluğunu arttırmış ve PPy sisteminde zeolit içeriğinin daha da artmasıyla hafifçe daha yüksek bir açığa doğru kaymalar gözlemlenmiştir. Bu gözlem, zeolit parçacıklarının amorf PPy matrisine dahil edildiğini göstermiştir (Tarmizi ve ark., 2018; Wang ve ark., 2015).



Şekil 4. 1. PPy polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) (a) zeolit ve (b) bentonit ilavesi ile üretilen kompozitlerin XRD analizleri

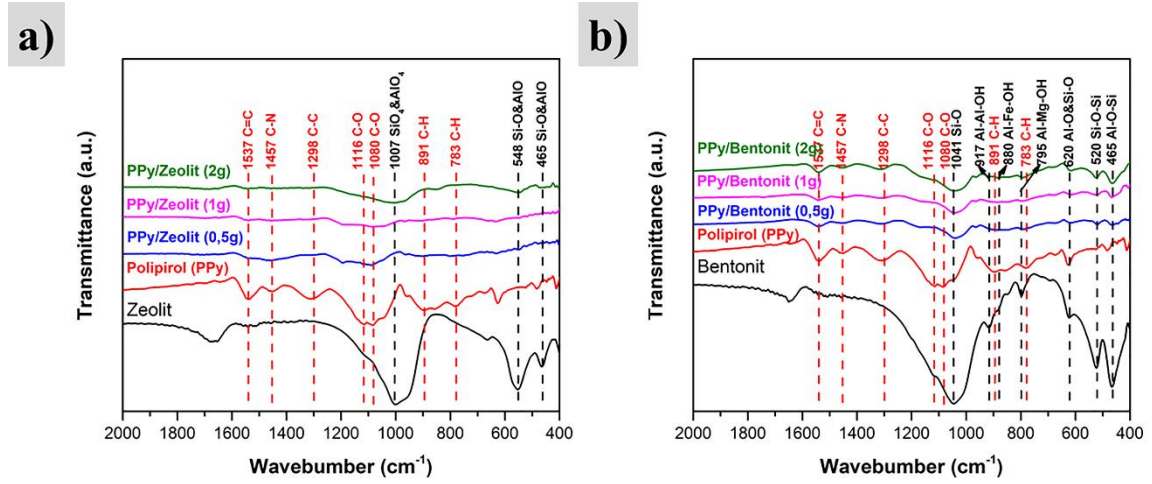
Bentonit, PPy ve PPy/bentonit (0.5, 1 ve 2g) kompozitlerinin XRD analiz sonuçları

Şekil 4. 1(b)'de verilmiştir. PPy polimerine 0.5 g bentonit ilavesi ile bentonite $2\theta=20-29^\circ$ aralığında bulunan keskin piklerin genişlediği ve PPy ile etkileştiği görülmüştür. İlave edilen bentonit miktarının artmasıyla pik genişlemelerinin ortadan kalktığı ve 2 g bentonit ilavesi ile piklerin keskinleştiği görülmüştür. Diğer taraftan, bentonit ve PPy-B kompozitinin XRD desenlerinin her ikisi de $\sim 26^\circ$ 'de keskin bir kırınım piki görülmüş ve konumu ilk bentonitte 7.46° 'den PPy-bentonit kompozitinde 7.48° 'e kaydığı tespit edilmiştir. Bu kayma, artık daha büyük düzlemler arası mesafelerin mevcut olduğunu göstermiştir (d aralığı 3.346 'dan $3.338\text{\AA}$ 'a çıkmıştır). Bu durum PPy'nin kilin silikat katmanlarını araya kattığını göstermiştir. Katyonik polipirol makromoleküllerinin bentonit ara katman bölgesine interkalasyon itici gücü, hidratlı sodyum iyonlarına adsorpsiyona ve polipirolün N-H grupları ile bentonitin yüzey oksijen atomları arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerinin oluşumuna bağlanmaktadır. Literatürde daha önce yapılan çalışmalar, mevcut çalışma ile uyumlu olduğunu ve iletken PPy'nin kil tabakaları arasında interkalasyon yaptığını göstermektedir. (Karaer Yağmur, 2020; Taunk & Chand, 2015; Bouabdallah & Djelali, 2014; Kim ve ark., 2002)

4.1.3. Kompozitlerin Moleküler Yapı Analizleri

PPy polimerlerine farklı miktarlarda Zeolit ve Bentonit ilavesi ile üretilen kompozit malzemelerin moleküler yapı özellikleri FT-IR analizleri ile yapılmış olup spektrumları Şekil 4. 2'de verilmiştir. Şekil 4. 2.(a), zeolit, PPy ve PPy/zeolit (0.5g, 1g ve 2g) kompozitlerinin FTIR spektrumlarının absorpsiyon piklerini göstermiştir. C=C, C-N ve C-C gerilme titreşimine karşılık gelen PPy'nin tipik absorpsiyon pikleri sırasıyla 1537 , 1457 , 1298 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Senguttuvan ve ark., 2022; Rajeswari ve ark., 2016). Benzer şekilde, PPy/Zeorit kompozit ve PPy'deki (1080 cm^{-1} , 891 cm^{-1} ve 783 cm^{-1}) birkaç tepe noktası, PPy'nin C-H ve C-O titreşim modlarından kaynaklanmıştır (Senguttuvan ve ark., 2022; Bhaumik ve ark., 2011; Liu ve ark., 2013). Zeolit spektrumunda, 465 , 548 ve 1007 cm^{-1} civarında gözlenen absorpsiyon pikleri, sırasıyla Si-O veya Al-O eğilme, çift halka eğilme ve SiO_4 ve AlO_4 asimetrik gerilme titreşimlerine bağlanmıştır (Tarmizi ve ark., 2018; Wang ve ark., 2015). Saf PPy ve zeolitın tüm karakteristik pikleri, PPy/zeolit kompozitlerinin spektrumlarında tespit edilmiştir. Bununla birlikte, PPy piklerinde daha yüksek dalga sayılarına doğru hafif bir

kayma meydana gelmiş ve bu davranış zeolit ile PPy arasında bir etkileşimin olduğunu göstermiş ve kompozit malzemelerin oluşumunu desteklemiştir.

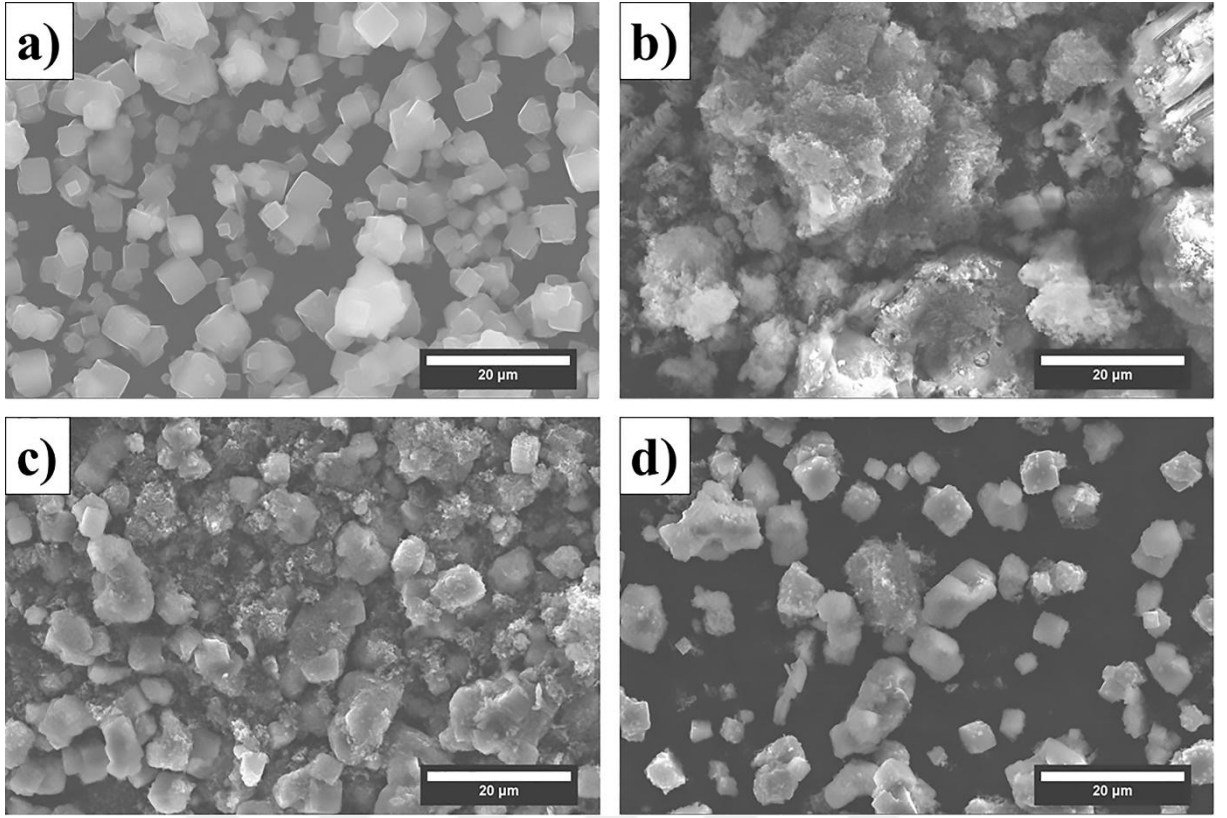


Şekil 4. 2. PPy polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) (a) zeolit ve (b) bentonit ilavesi ile üretilen kompozitlerin FT-IR analizleri

917, 880 ve 795 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla AlAlOH , AlFeOH ve AlMgOH eğilme titreşimlerine bağlanmıştır. 520 ve 465 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla Si-O-Si ve Al-O-Si eğilme titreşimlerine bağlanmıştır. Si-O gruplarının gerilme titreşimleri yaklaşık 1041 cm^{-1} 'de bulunmuştur. 618 cm^{-1} 'deki bant, birleşik Al-O ve Si-O düzlem dışı titreşimlere bağlandı. Bentonit içindeki su, 1646 cm^{-1} 'da izlenen suyun bükülme titreşimlerinin bir üst tonuna bağlı olarak gözlenmiştir (Eren & Afşin 2008). Belirlenen piklerin daha önce literatürde yayınlanmış verilerle uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Karaer Yağmur, 2020; Çelik & Önal, 2012; Eren & Afsin, 2008; Kassim ve ark., 2007; Kim ve ark., 2003). Saf PPy ve bentonitin tüm karakteristik pikleri, PPy/bentonit kompozitlerinin spektrumlarında tespit edilmiştir. İletken polimer malzeme olan PPy ile Zeolit ve Bentonit başarılı şekilde birleştirilerek kompozit malzemelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. XRD ve FT-IR analizleri ile elde edilen sonuçlarda bu üretimin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği doğrulanmıştır. Elde edilen sonuçların literatür ile uyum içinde olduğu görülmüştür (Karaer Yağmur, 2020; Cabuk ve ark., 2017; Bouabdallah ve Djelali, 2014; Senguttuvan ve ark., 2022; Tarmizi ve ark., 2018).

4.1.4. Kompozitlerin Morfolojik Özellikleri

Zeolit ve üretilen PPy/Zeolit (0.5 g), PPy/Zeolit (1 g) ve PPy/Zeolit (2 g) kompozit malzemelerin morfolojik özellikleri FESEM analizi ile yapılmış olup Şekil 4. 3'te verilmiştir. Zeolitin SEM görüntüsünde çok sayıda kanal, boşluk ve kafeslerin bulunduğu homojen tanelerden oluşan tetrahedral kristal yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4. 3.(a)). PPy polimerine 0.5 g Zeolit ilave edilmesi ile elde edilen kompozit malzemede PPy'nin zeolitin tane yüzeylerini ve boşlukları kapladığı görülmüştür (Şekil 4. 3.(b)). Zeolit ilavesi ile kompozit malzemenin daha yoğun olduğu ve zeolit tanelerinin PPy ile birbirine bağlandığı görülmektedir. Bu durum iletken polimer olan PPy ile iletkenliği ölçülemeyecek kadar düşük olan zeolitin iletkenlik değişimini desteklemektedir. Kompozit malzemenin iletkenliği PPy polimerine göre düşmüş olsa da ortamdaki PPy polimerinin zeolit yüzeylerini kapladığı ve iletkenliği sağladığı görülmüştür. Bununla birlikte zeolit miktarının 1 g'a çıkarılmasıyla kompozit malzemenin daha yoğun ve kompakt hale geldiği görülmüştür. PPy'nin zeolitin gözenekli yapısına yerleştiği ve tane yüzeyinde ve aralarında kümелendiği Şekil 4. 3.(c)'de görülmektedir. Şekil 4. 3.(d)'de PPy polimerine 2 g zeolit ilave edilerek üretilen kompozit malzemenin mikroyapısı verilmiştir. Görüldüğü üzere kompozit malzemedeki zeolit tanelerinin birbirinden uzaklaştığı ve tane yüzeyinde PPy'nin sadece tane yüzeyindeki gözeneklerde kümелendiği görülmüştür.

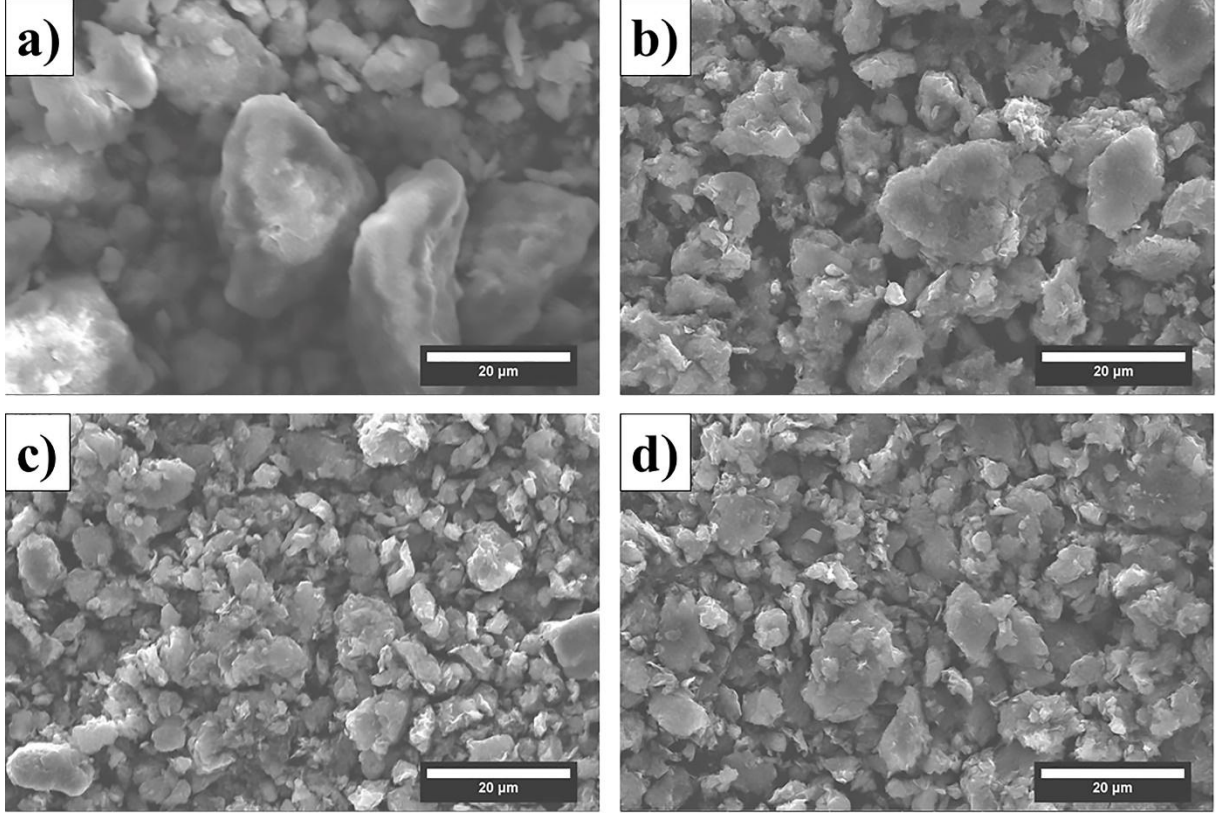


Şekil 4. 3. FESEM mikroyapıları: (a) Zeolit, (b) PPy/Zeolit (0.5g), (c) PPy/Zeolit (1g) ve (d) PPy/Zeolit (2g)

Ortamdaki zeolit miktarının artması ile tanelerinin birbirinden uzaklaştığı ve buna bağlı olarak kompozit malzemenin iletkenlik değerlerinde azalma görülmüştür. Zeolitın PPy matrisine dahil olduğu ve PPy'nin mekanik özelliklerini geliştirebilen, zeolitın boşluk yapısı tarafından sağlanan zincirinin hizalanmasını iyileştirmek için bir omurga görevi gördüğü fark edilmiştir (Tarmizi ve ark., 2018; Chougule ve ark., 2012; Deivanayaki ve ark., 2013; Zhang ve ark., 2016). Zeolit parçacıkları kompozitin yüzeyinde gözlemlenebilir, ancak PPy tabakasına da gömülür ve bu da kompozitin düzgün olmayan bir yüzeyi ile sonuçlanmaktadır. PPy/Zeolit kompozitinin SEM görüntülerinde, zeolit parçacıklarının PPy tarafından sarmalandığı görülmektedir.

Şekil 4. 4., Bentonit ve PPy/Bentonit kompozitleri arasındaki morfolojik farklılıkları göstermektedir. Bentonit'in SEM görüntüleri incelendiğinde

Şekil 4. 4.(a) iri ve karışık yapılara sahip bir kil minerali olduğu (Yıldırım, 2008) ve yapısında irili ufaklı istiflenmiş taneciklerden oluştuğu ve yüzey morfolojisinin, plaka benzeri levhalardan oluştuğu görülmektedir.



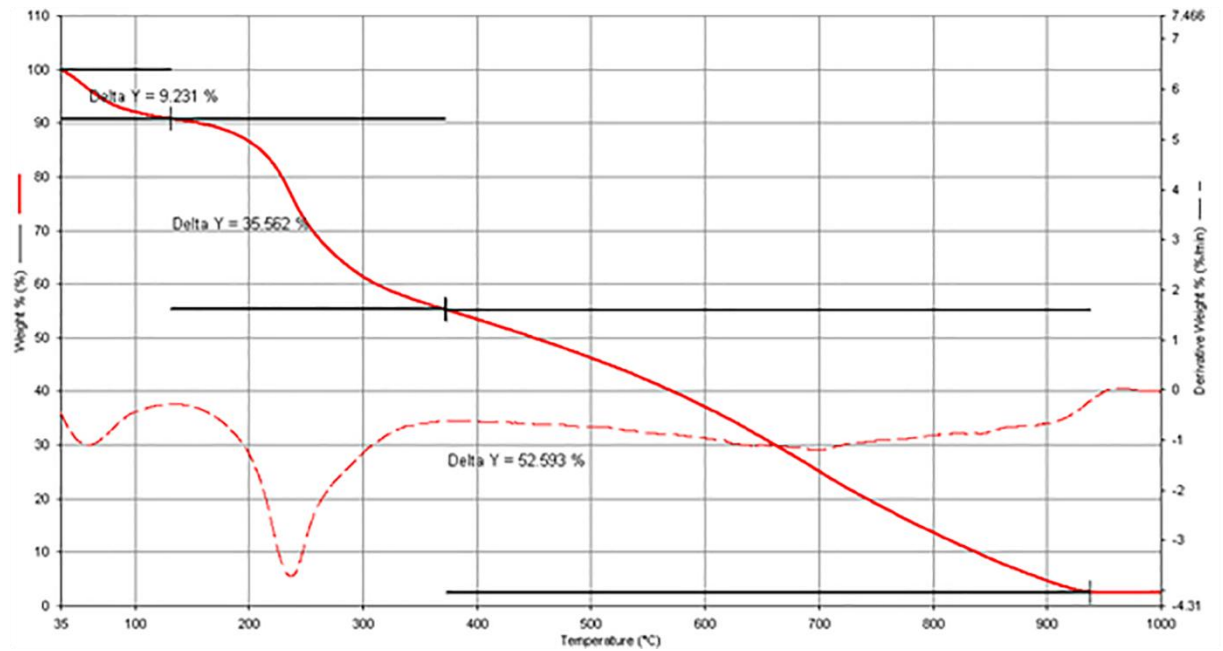
Şekil 4. 4. FESEM mikroyapıları: (a) Bentonit, (b) PPy/Bentonit (0.5g), (c) PPy/Bentonit (1g) ve (d) PPy/Bentonit (2g).

Farklı oranlarda bentonit ilavesi ile üretilen (PPy/Bentonit (0.5g), PPy/Bentonit (1g) ve PPy/Bentonit (2g)) kompozitlerin polimerizasyondan sonraki morfolojileri, Şekil 4. 4.'te görüldüğü üzere önemli değişiklikler göstermektedir. Bentonit düzgün yüzeyli parçacıklardan oluşurken PPy/Bentonit kompozitlerin pürüzlü ve homojen dağılmış parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Bu durum bentonitin negatif yüklü silikat grupları ile iletken PPy yüzey grupları arasındaki hidroksillenmiş uçtan uca etkileşimlere bağlanmaktadır. Bentonit ilavesi ile üretilen kompozitlerin yüzeylerinde PPy olarak değerlendirilebilecek bazı parlak yüzeyler görülmüştür (Karaer Yağmur, 2020; Boukerma ve ark., 2006) 0.5 g bentonit ilavesi ile PPy polimerinin Bentonit yüzeyine ve gözeneklerine yerleştiği görülmektedir. Bentonit miktarının artmasıyla (1

ve 2 g ilavesi) kompozitlerin daha sıkı bir yapıya dönüştüğü ve ortamdaki bentonit miktarının 2 g olmasıyla PPy polimerinin sadece bentonit yüzeylerinde kümелendiği görülmüştür. Ayrıca bentonit miktarının artmasıyla kompozit yüzeyinde bentonitin serildiği görülmüştür. Bu sonuçların literatürle uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir (Mravčáková ve ark., 2006).

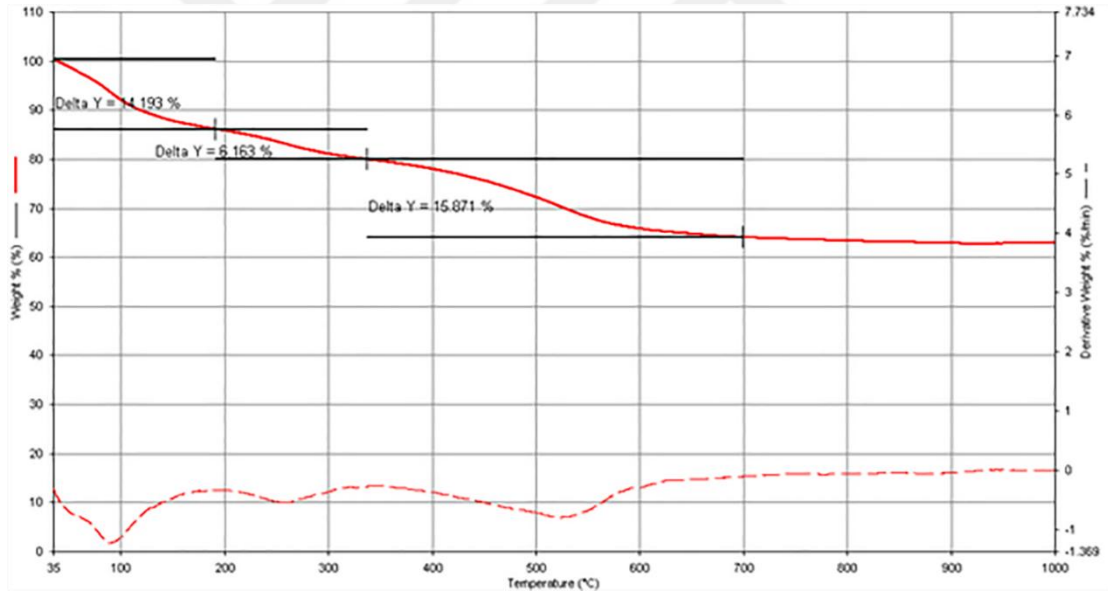
4.1.5. Kompozitlerin Termal Özellikleri

Şekil 4. 5, 35–1000°C sıcaklık aralığında PPy polimerinin termal stabilitesini göstermektedir. PPy polimeri, 35-131°C, 131-372°C ve 372-938°C aralığında meydana gelen üç aşamalı ağırlık kaybı göstermiştir. PPy, 938°C’de %88,15 toplam ağırlık kaybıyla 35°C’de ayrışmaya başlamıştır. PPy higroskopik olarak bilinir ve 100°C’de ısıtma sırasında kalan su buharlaşır. İlk adım adsorbe edilmiş suyun bertarafı ile ilgilidir ve diğer adım zincirin bozulması ile ilgilidir (Omastova ve ark., 2003; Pojanavaraphan & Magaraphan, 2010; Ramôa ve ark., 2015). Bu, saf PPy’nin bozulmasının 131°C’de başladığını ve yüzde ağırlık kaybının %35,6 olduğunu göstermiştir.



Şekil 4. 5. PPy polimeri için TGA/DSC eğrisi

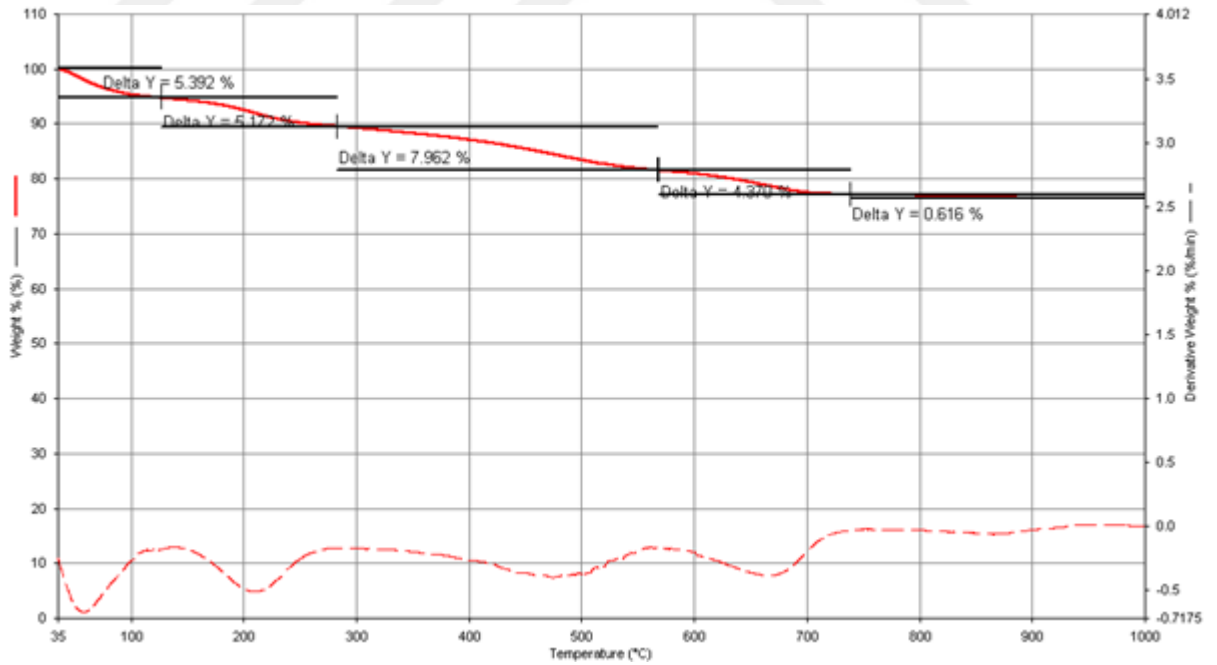
Şekil 4. 6, PPy polimerine eklenen zeolite (1g) bağlı olarak elde edilen PPy/Zeolit kompozitin termal kararlılığı TGA/DSC eğrisi ile gösterilmektedir. Genel olarak, PPy/zeolit kompoziti, saf PPy'den daha iyi termal kararlılık göstermiştir. 200°C'nin altındaki ilk ağırlık kaybı, yaklaşık olarak %14.19 esas olarak kompozit malzeme için gözlenen, ancak polimerde de bulunan ve adsorbe edilmiş suyun bertarafı ile ilgilidir. 191 ile 337°C arasında, PPy/Zeolit kompoziti için kademeli ağırlık kayıpları gözlenmektedir. 700°C'ye kadar toplam kütle kaybının PPy/Zeolit kompoziti için yaklaşık %22.03 olduğu görülmüştür. PPy/zeolit (1 g) kompoziti, PPy polimerine kıyasla çok iyi termal kararlılık göstermiştir. Bu konsantrasyonda termal stabilitenin artması, zeolitın PPy matrisine iyi dahil edilmesinden kaynaklanmaktadır. SEM ve XRD analizlerinden elde edilen sonuçlarda, zeolit yapısının dışında ve içinde PPy'nin büyümesi ile ilişkili olduğu görülmüştür (Tarmizi ve ark., 2018; Ramesan, 2013).



Şekil 4. 6. PPy/Zeolit (1 g) kompozit malzeme için TGA/DSC eğrisi

Şekil 4. 7, PPy polimerine eklenen bentonit miktarına (1 g) bağlı olarak elde edilen PPy/Bentonit kompozitin termal kararlılığını göstermektedir. 300°C'nin altındaki ilk ve ikinci ağırlık kayıpları, esas olarak kompozit malzeme için gözlenen, ancak polimerde de bulunan ve su adsorpsiyonuna atfedilen su salınımına bağlanmaktadır (Bouabdallah ve Djelali, 2014; Wang ve ark., 2004). 282 ile 567°C arasında, PPy/Bentonit kompozit için kademeli ağırlık kayıpları gözlenmektedir. 850°C'ye kadar toplam kütle kaybının

PPy/Bentonit kompoziti için yaklaşık %12.33 olduğu görülmüştür. Yerinde interkalatif polimerize PPy/Bentonit kompoziti, diğer gruplar tarafından bildirilen diğer PPy-kil kompozitlerinden daha iyi termal stabilite göstermiş, (Bouabdallah ve Djelali, 2014; Liu & Ger, 2002; Peighambardoust & Pourabbas, 2007) ve diğer gruplardan gelen verilerle tutarlı olduğu görülmüştür (Bouabdallah ve Djelali, 2014; Bhaumik, Maity ve ark., 2011). Aynı zamanda, PPy/Bentonit'in termal kararlılığı PPy/Zeolitin termal kararlılığından daha iyi olduğu elde edilen sonuçlarda görülmüştür. Bu çalışmada, PPy/Bentonit kompozitinin bozunma eğrisi, PPy'ninkine benzerdir; PPy/Bentonit bozunması esas olarak PPy tarafından kontrol edilmiştir. Gözlenen ağırlık kayıpları, kil tabakası yapısının bariyer etkisi ve PPy ile bentonit arasındaki etkileşimler nedeniyle PPy/Bentonit kompozitlerinin termal stabilitesinin arttığını göstermektedir. Pozitif yüklü polimer omurganın interkalasyonlu nano tabakası ile negatif yüklü kil tabakası yüzeyi arasındaki arayüzey etkileşimleri, termal kararlılığı arttırmak için kilit bir faktördür. Buna göre, kil plakacıkları koruyucu bir etkiye sahiptir ve kompozitin bozunma hızını yavaşlatmıştır.



Şekil 4. 7. PPy/Bentonit (1 g) kompozit malzeme için TGA/DSC eğrisi

4.2. Polianilin/Zeolit ve Polianilin/Bentonit Kompozitlerin Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen Polianilin/Zeolit ve Polianilin/Bentonit Kompozitlerin iletkenlikleri, faz analizleri, moleküler yapısı, morfolojik özellikleri ve termal özellikleri; Bölüm 3.2’de ayrıntılı bir şekilde verildiği üzere, iletkenlik, XRD, FT-IR, SEM ve TGA kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilen bulgular aşağıda verilmektedir.

4.2.1. İletkenlik Özellikleri

Bu tez çalışmasında dört nokta (four probe) tekniği ile zeolit, bentonit ve polianilin’in iletkenlikleri incelenmiş ve Çizelge 4. 3’te verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda bentonit malzemesinin iletkenliğinin düşük olduğu (3.96×10^{-6} S/cm) ve zeolitın iletkenlik özelliğinin olmadığı görülmüştür. Kullanılan iletken polimer malzeme olan polianilin iletkenlik değerinin 1.19×10^{-3} S/cm olduğu ve literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca PANI’nın iletkenlik özelliklerinin PPy polimerinden daha düşük olduğu elde edilen sonuçlarda görülmektedir. PANI polimerinin iletkenlik değeri kullanılan kil malzemelerinden daha yüksek olduğu da Çizelge 4. 3’te verilmiştir.

Çizelge 4. 3. Kullanılan kil ve polianilin malzemelerinin iletkenlik ölçümleri

Malzeme Çeşidi	İletkenlik S/cm
Zeolit	*
Bentonit	3.96×10^{-6}
Polianilin	1.19×10^{-3}

* Zeolitın iletkenlik değeri ölçülememiştir

İletken polimer malzemelerden biri olan PANI polimerine farklı miktarlarda (0.5, 1 ve 2 g) zeolit ve bentonit ilavesi yapılarak kompozit malzemeler üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin iletkenlik analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4. 4’te verilmiştir.

Çizelge 4. 4'te görüldüğü üzere PANI polimerine 0.5 g Bentonit ilavesi ile üretilen kompozitlerin iletkenlik özellikleri Bentonit kilinden yüksek olduğu ve polimer malzemenin iletkenliğinden düşük olduğu görülmüştür. Bentonit miktarının artmasıyla birlikte kompozitlerin iletkenlik değerlerinde azalma gözlenmiştir. İletken PANI polimerine iletken olmayan veya iletkenliği çok düşük 2 g Bentonit ilavesi sonucu kompozitlerin iletkenlik değeri de Bentonit'in iletkenlik değerinden daha düşük değere gerilemiştir.

Çizelge 4. 4. PPy polimerine değişik oranlarda Bentonit ve Zeolit ilavesi ile elde edilen kompozitlerin iletkenlik ölçümleri

Kompozit Adı	Polimer Çeşidi	Bentonit Miktarı	Formül	İletkenlik S/cm
PANI05B	PANI	0.5 g	Anilin + BF ₃ + HCl + H ₅ IO ₆ + 0.5g Bentonit	1.62x10 ⁻⁴
PANI1B	PANI	1 g	Anilin + BF ₃ + HCl + H ₅ IO ₆ + 1g Bentonit	3.04x10 ⁻⁵
PANI2B	PANI	2 g	Anilin + BF ₃ + HCl + H ₅ IO ₆ + 1g Bentonit	7.85x10 ⁻⁶
PANI05Z	PANI	0.5 g	Anilin + BF ₃ + HCl + H ₅ IO ₆ + 0.5g Zeolit	7.73x10 ⁻⁴
PANI1Z	PANI	1 g	Anilin + BF ₃ + HCl + H ₅ IO ₆ + 1g Zeolit	1.47x10 ⁻⁶
PANI2Z	PANI	2 g	Anilin + BF ₃ + HCl + H ₅ IO ₆ + 1g Zeolit	4.65x10 ⁻⁷

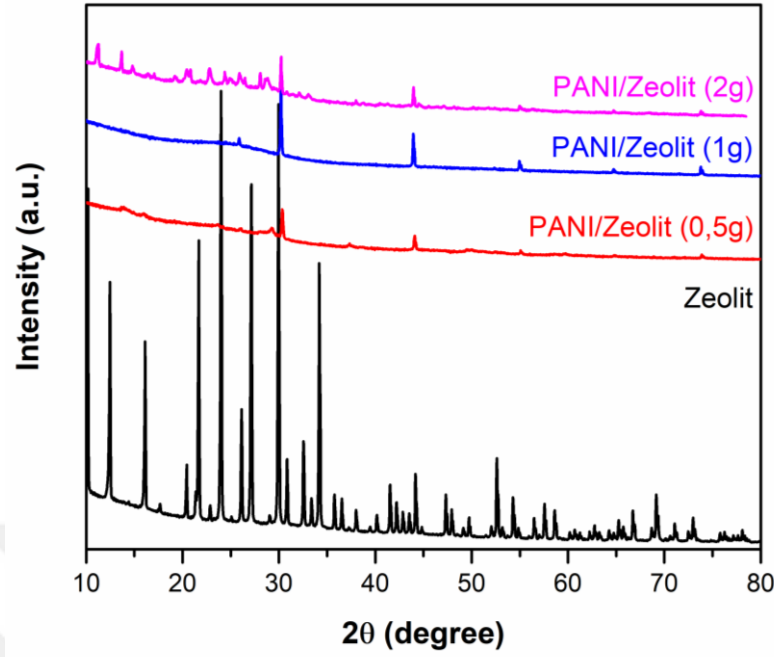
PANI polimerine Zeolit ilavesi yapılarak üretilen kompozit malzemelerin iletkenlik özellikleri ÇİZELGE 4. 4'te verilmiştir. Normalde PANI polimerinin iletkenlik değeri 1.19x10⁻³ S/cm iken zeolit ilave yapılarak üretilen kompozitler de bu değer in düştüğü görülmüştür. Ölçülen iletkenlik yüzeyde olduğundan iletkenlik değeriindeki azalma PANI polimerinin zeolit in gözeneklerine tutunarak kompozit yüzeyine dağıtıldığını göstermektedir.

Elde edilen sonuçlarda iletken bir matris içine belli oranlarda yalıtkan takviye ilavesi yapılarak üretilen kompozit malzemenin iletkenliği yük taşıyıcı tünellemeden kaynaklanmaktadır (Malkaj ve ark., 2006). Benzer polimer/zeolit malzemeler için zaten gözlemlendiği gibi, iletken olmayan zeolit bileşeninin eklenmesinin iletkenlikte önemli bir azalma ile sonuçlandığı takip edilmektedir (Jevremović ve ark., 2019; Ciric-Marjanovic ve ark., 2009).

4.2.2. Kompozitlerin Faz Analizleri

Zeolit, PANI ve PANI/Zeolit (0.5, 1 ve 2g) kompozitlerinin faz analizleri XRD ile yapılmış ve XRD sonuçlarını

Şekil 4. 8’de gösterilmiştir. Zeolitin XRD desenleri, sistemin kristal yapısını iyi yansıtan birçok keskin pikten oluşmaktadır. PANI/Zeolit için kaydedilen XRD modelinde basit tepe noktalarının varlığı, kompozitte Zeolitin varlığını doğrulamıştır. XRD modelinde piklerin yoğunluğu, kristallik veya kompozit yapıdaki poli(anilin) zincir düzeninden etkilenmektedir (Ghebach ve ark., 2016). Şekil 4. 8’e göre, Zeolitin XRD modeli, birçok şiddetli pikten oluştuğu görülmüştür. Ancak poli(anilin)’in Zeolitin yüzeyinde ve kanallarında kapsüllenmesiyle, poli(anilin) zincirlerinin hizalanması ve düzenlenmesi önemli ölçüde iyileştirildiği ve sonuç olarak, kompozitle ilgili piklerin yoğunluğunun arttığı görülmüştür. PANI matrisine 0.5 g zeolitin eklenmesiyle, zeolit ile ilgili bazı XRD piklerinin kaybolduğu ve pik şiddetlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Zeolit miktarının 0.5g dan 2g’a artmasıyla XRD piklerinin şiddet ve yoğunluğunu arttırmış ve PANI sisteminde zeolit içeriğinin daha da artmasıyla hafifçe daha yüksek bir açığa doğru kaymalar gözlemlenmiştir. Bu gözlem, zeolit parçacıklarının PANI matrisine dahil edildiğini göstermiştir (Jevremović ve ark., 2019; Ghebach ve ark., 2016).

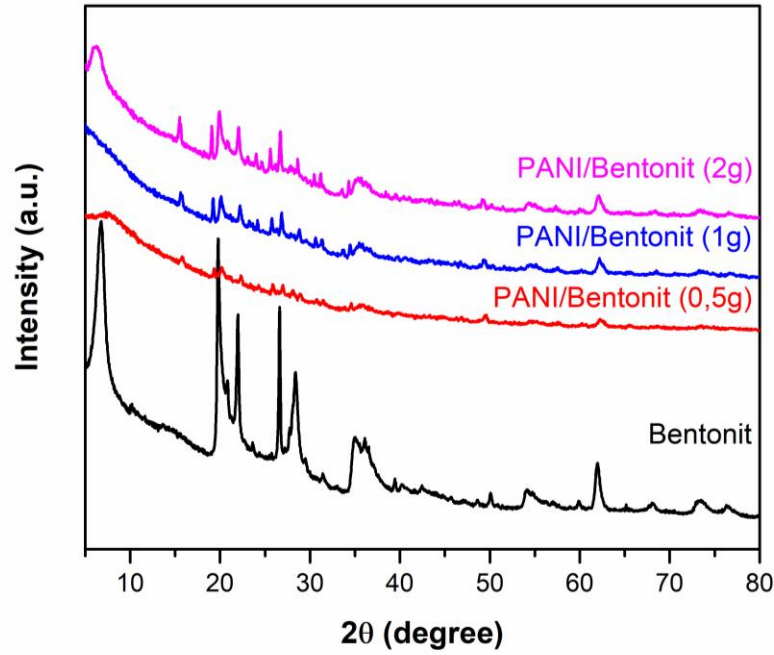


Şekil 4. 8. PANI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) zeolit ilavesi ile üretilen kompozitlerin XRD analizleri

Ham bentonit ve PANI/bentonitin XRD modellerinin karakterizasyonu

Şekil 4. 9’da gösterilmiştir. Bu, bentonit ve PANI/bentonitin mikroskobik yapılarını netleştirmek için bir teknik olarak kullanılmıştır. XRD verilerine göre, doğal bentonit ve PANI/bentonit kompozitin, 10 - 65° arasında oldukça benzer olduğu ve bu durumun bentonitin yapısının kompozit malzemenin üretim aşamasında bozulmadığını göstermektedir. Bentonit ve PANI/bentonit (0.5, 1 ve 2g) kompozitlerinin XRD analiz sonuçları

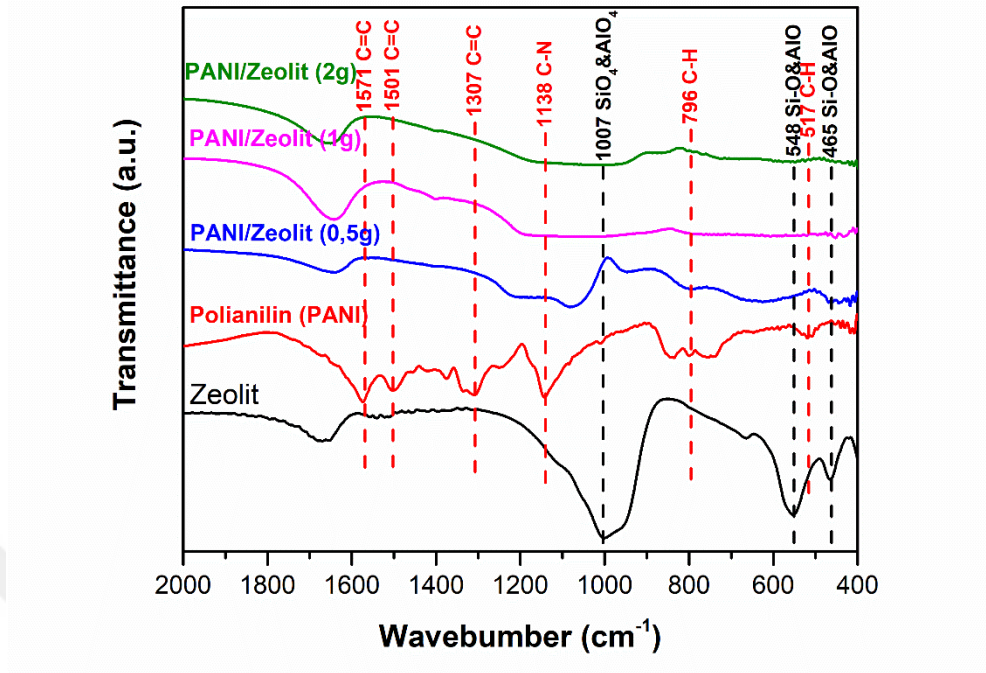
ŞEKİL 4. 9’da verilmiştir. PANI polimerine 0.5 g bentonit ilavesi ile bentonite $2\theta=20-29^\circ$ aralığında bulunan keskin piklerin genişlediği ve PANI ile etkileştiği görülmüştür. İlave edilen bentonit miktarının artmasıyla pik genişlemelerinin ortadan kalktığı ve 2 g bentonit ilavesi ile piklerin keskinleştiği görülmüştür. PANI/bentonit kırınım deseninde, $2\theta=15.636^\circ$ ’de yeni bir kırınım pikinin oluştuğu ve bu kırınım pikinin PANI’nın bentonit yüzeyinde başarılı bir şekilde oluştuğunu göstermiştir (Abukhadra ve ark., 2018; Hong ve ark., 2005; Liu ve ark., 2017).



Şekil 4. 9. PANI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) Bentonit ilavesi ile üretilen kompozitlerin XRD analizleri

4.2.3. Kompozitlerin Moleküler Yapı Analizleri

Kompozit sentezi ile kimyasal fonksiyonel gruplardaki değişim Zeolit, polianilin, polianilin/zeolit kompozitlerin FT-IR spektrumlarına göre takip edildi (Şekil 4. 10). Elde edilen absorpsiyon bantları ve ilgili kimyasal fonksiyonel gruplar Şekil 4. 10'da pik üzerinde gösterilmiştir. Başlangıç, zeolit yapısının OH yapısal grupları, Si-O-Si grupları ve Al-O grupları ile temsil edilen ana fonksiyonel gruplarını göstermiştir (Abukhadra ve ark., 2018; Bejan ve ark., 2016; Milojević-Rakić ve ark., 2013). Ek olarak, saf polianilin ortak fonksiyonel gruplarını bir amino grubunun N-H'si, C-H aromatik halka, C-N grupları, kinit halka ve benzenoid halkalar olarak elde edilmiştir (Abukhadra ve ark., 2018; Bejan ve ark., 2016; Milojević-Rakić ve ark., 2013; Liu ve ark., 2017; Densakulprasert ve ark., 2005; Zeng & Ko, 1998). Kompozitte zeolit ve polianilin arasındaki entegrasyondan sonra, FT-IR spektrumları zeolit ve polianilin arasındaki karışık fonksiyonel grupların varlığını yansıtmaktadır. Polianilin polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2 g) ilave edilen zeolite bağlı olarak elde edilen PANI/zeolit kompozit malzemelerde PANI ve zeolit tüm karakteristik pikleri FT-IR spektrumlarında tespit edilmiştir.



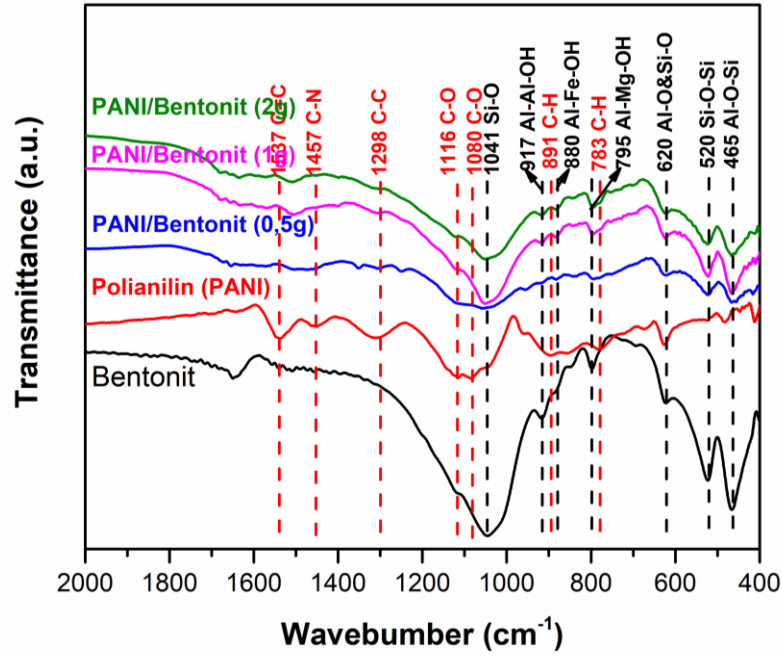
Şekil 4. 10. PANI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) Zeolit ilavesi ile üretilen kompozitlerin FT-IR spektrumu

Kompozitin sentezi ile kimyasal fonksiyonel gruplardaki değişim bentonit, polianilin ve bentonit/polianilin kompozitinin FT-IR spektrumları

Şekil 4. 11’de verilmiştir. Elde edilen absorpsiyon bantları ve ilgili kimyasal fonksiyonel gruplar

Şekil 4. 11 üzerinde belirtilmiştir. 917, 880 ve 795 cm⁻¹’deki pikler sırasıyla AlAlOH, AlFeOH ve AlMgOH eğilme titreşimlerine bağlanmıştır. 520 ve 465 cm⁻¹’deki bantlar sırasıyla Si-O-Si ve Al-O-Si eğilme titreşimlerine bağlanmıştır. Si-O gruplarının gerilme titreşimleri yaklaşık 1041 cm⁻¹’de bulunmuştur. 618 cm⁻¹’deki bant, birleşik Al-O ve Si-O düzlem dışı titreşimlere bağlandı. Bentonit içindeki su, 1646 cm⁻¹’da izlenen suyun bükülme titreşimlerinin bir üst tonuna bağlı olarak gözlenmiştir (Eren & Afşin, 2008). Belirlenen piklerin daha önce literatürde yayınlanmış verilerle uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Karaer Yağmur, 2020; Çelik & Önal, 2012; Eren & Afşin, 2008; Kassim ve ark., 2007; Kim ve ark., 2003). Ek olarak, saf polianilinin, ortak fonksiyonel gruplarını bir amino grubunun N-H’si, C-H aromatik halka, C-N grupları, kinoit halka ve benzenoid halkalar olarak elde edilmiştir. Kompozitte bentonit ve polianilin arasındaki entegrasyondan sonra, FT-IR spektrumları bentonit ve polianilin arasındaki

karışık fonksiyonel grupların varlığını yansıtmış ve iki bileşen arasındaki kombinasyonu ortaya çıkarmıştır. Bu aynı zamanda, ham bentonit ve saf polianilin fazının bireysel bileşenleri ile karşılaştırıldığında kompozitin fonksiyonel grupları için normal pozisyonlarda gözlemlenen kayma ile desteklenmiştir (Abukhadra ve ark., 2018).



Şekil 4. 11. PANI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) Bentonit ilavesi ile üretilen kompozitlerin FT-IR spektrumu

4.2.4. Kompozitlerin Morfolojik Özellikleri

Zeolit ve üretilen PANI/Zeolit (0.5 g), PANI/Zeolit (1 g) ve PANI/Zeolit (2 g) kompozit malzemelerin morfolojik özellikleri FESEM analizi ile yapılmış olup

Şekil 4. 12’de verilmiştir. Zeolitın SEM görüntüsünde çok sayıda kanal, boşluk ve kafeslerin bulunduğu homojen tanelerden oluşan tetrahedral kristal yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir (

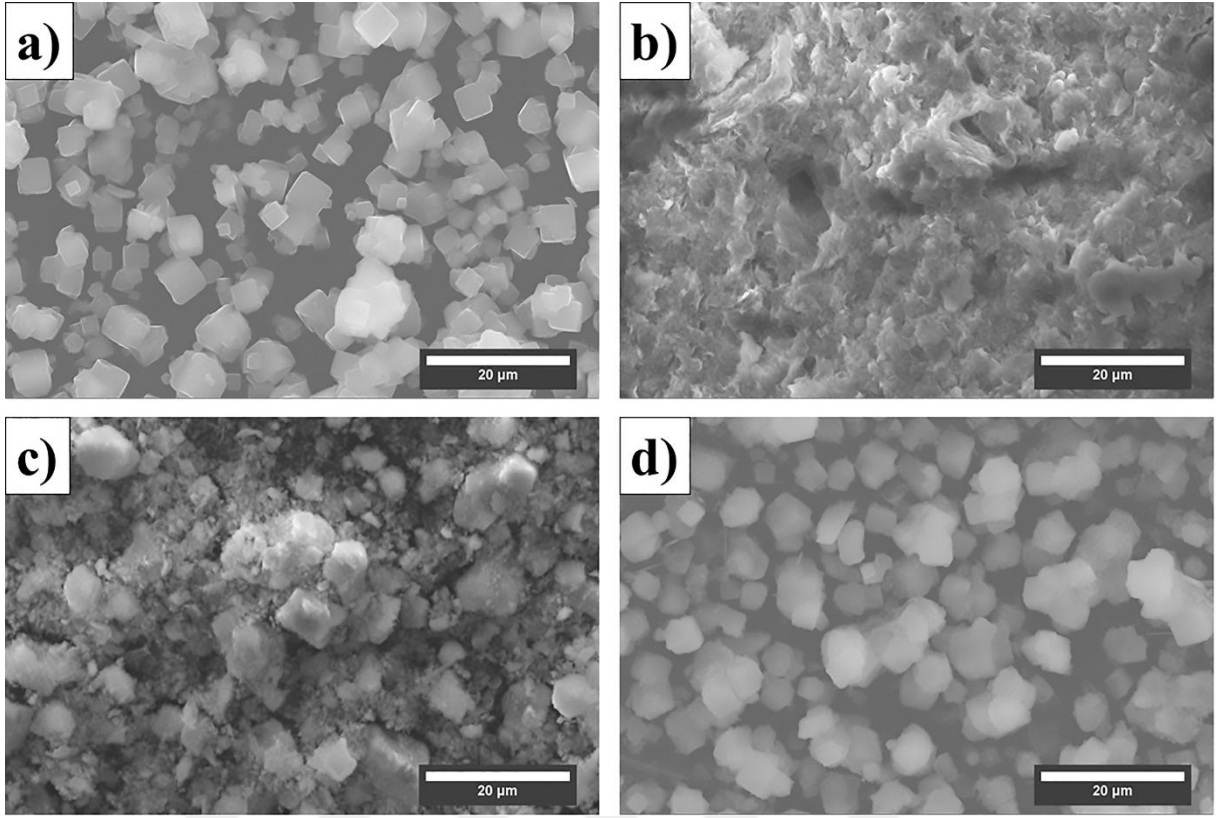
Şekil 4. 12.(a)). PANI polimerine 0.5 g Zeolit ilave edilmesi ile elde edilen kompozit malzemede PANI’nın zeolitın tane yüzeylerini ve boşlukları kapladığı ve Zeolit tanelerinin polimer tarafından sarıldığı ve tamamen kaybolduğu görülmüştür (

Şekil 4. 12.(b)). Zeolit ilavesi ile kompozit malzemenin daha yoğun olduğu ve zeolit tanelerinin PANI ile birbirine bağlandığı görülmektedir. Bu durum iletken polimer olan

PANI ile iletkenliği ölçülemeyecek kadar düşük olan zeolit in iletkenlik değişimini desteklemektedir. Kompozit malzemenin iletkenliği PANI polimerine göre düşmüş olsa da ortamdaki PANI polimerin zeolit yüzeylerini kapladığı ve iletkenliği sağladığı görülmüştür. Ayrıca PPy polimerine kıyasla PANI polimeri zeolit ile daha iyi etkileşim gösterdiği ve XRD sonucunda da 0.5 g zeolit ilavesi ile zeolit in piklerinin görülmediğı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte zeolit miktarının 1g'a çıkarılmasıyla kompozit malzemenin yoğunluğunun azaldığı ve zeolit tanelerinin belirlendiğı görülmüştür. PANI polimerinin zeolit in gözenekli yapısına yerleştığı ve tane yüzeyinde ve aralarında kümelenendiğı

Şekil 4. 12.(c)'de görülmektedir. Ayrıca ortamdaki zeolit miktarının artmasıyla XRD analizinde zeolit piklerinin ortaya çıkmaya başladığı ve kompozit malzemenin iletkenlik değerinin azaldığı görülmüştür.

Şekil 4. 12.(d)'de PANI polimerine 2 g zeolit ilave edilerek üretilen kompozit malzemenin mikroyapısı verilmiştir. Görüldüğü üzere kompozit malzemedeki zeolit tanelerinin birbirinden uzaklaştığı ve tane yüzeyinde PPy'ün sadece tane yüzeyindeki gözeneklerde kümelenendiğı görülmüştür.



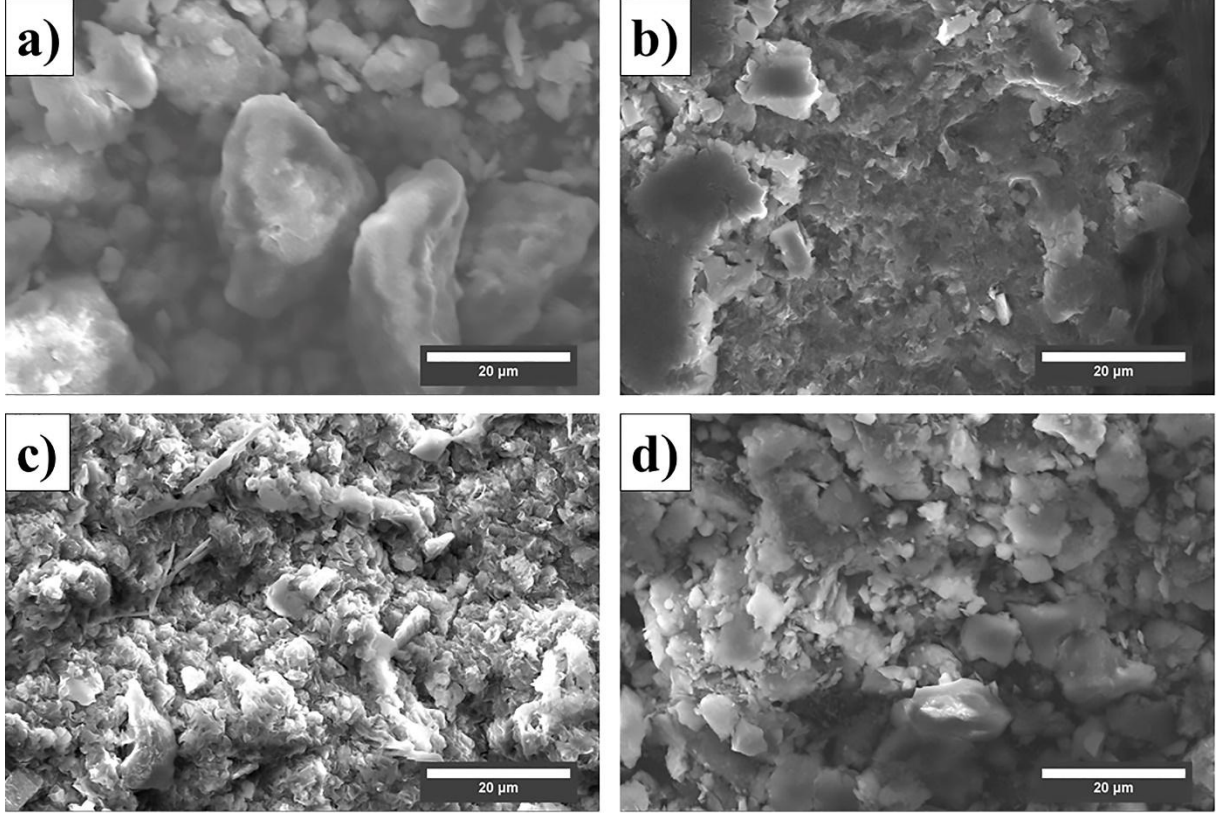
Şekil 4. 12. FESEM mikroyapıları: (a) Zeolit, (b) PANI/Zeolit (0.5g), (c) PANI/Zeolit (1g) ve (d) PANI/Zeolit (2g)

Şekil 4. 13., bentonit, kil ve PANI/Bentonit kompozitleri arasındaki morfolojik farklılıkları göstermektedir. Bentonit'in SEM görüntüleri incelendiğinde

Şekil 4. 13.(a) iri ve karışık yapıya sahip bir kil minerali olduğu (Yıldırım, 2008) ve yapısında irili ufaklı istiflenmiş taneciklerden oluştuğu ve yüzey morfolojisinin, plaka benzeri levhalardan oluştuğu görülmektedir. Farklı oranlarda bentonit ilavesi ile üretilen (PPy/Bentonit (0.5g), PPy/Bentonit (1g) ve PPy/Bentonit (2g)) kompozitlerin polimerizasyondan sonraki morfolojileri,

Şekil 4. 13'te görüldüğü üzere önemli değişiklikler göstermektedir. Bentonit düzgün yüzeyli parçacıklardan oluşurken 0.5 g bentonit ilavesi ile PANI polimerinin Bentonit yüzeyini ve gözeneklerini doldurarak tamamen sardığı görülmektedir. 0.5 g bentonit ilavesi ile elde edilen PANI/Bentonit kompozitin SEM görüntüsünde elde edilen yapının parçacıklardan ziyade levha şeklinde olduğu görülmüştür. Ayrıca XRD analizi sonucu 0.5 g bentonit ilavesinde bentonit piklerinin azaldığı ve pik şiddetlerinin düştüğü görülmüş. Bentonit miktarının artmasıyla (1 ve 2 g ilavesi) kompozitlerin sıkı

yapılarının parçacıklı yapıya dönüştüğü ve bunun da ortamdaki bentonitin artmasından kaynaklı yapının değiştiği görülmüştür. Ayrıca bentonit miktarının artmasıyla kompozit malzemenin iletkenliğinde de azalma görülmüştür.

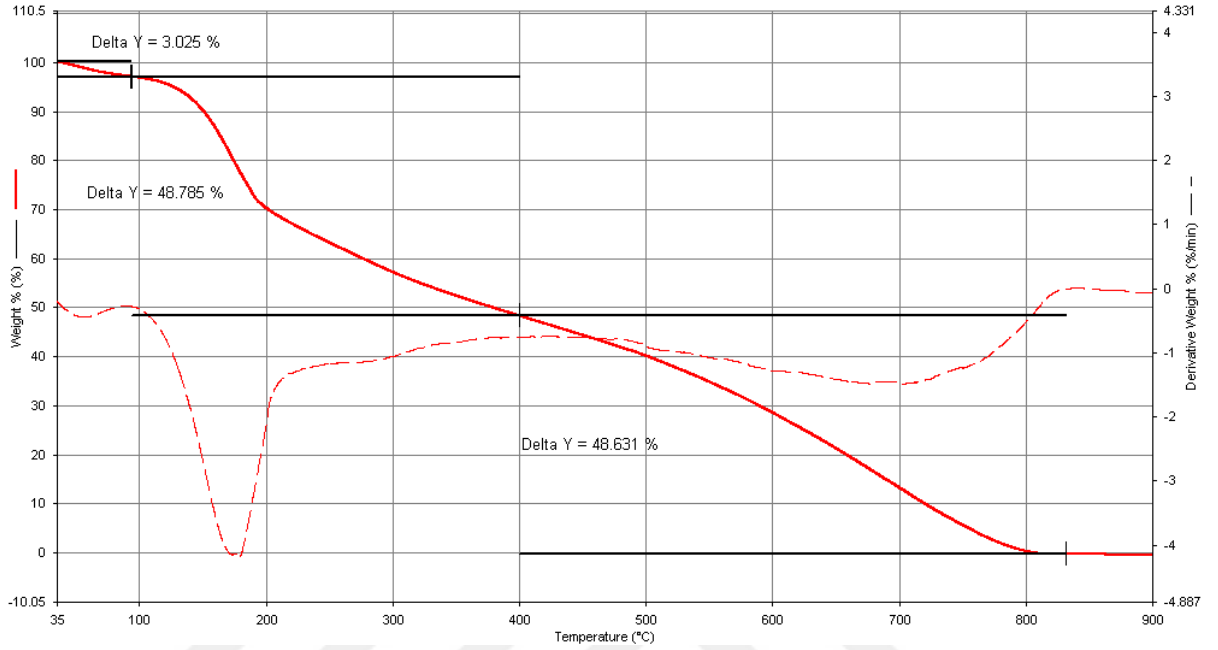


Şekil 4. 13. FESEM mikroyapıları: (a) Bentonit, (b) PANI/Bentonit (0.5g), (c) PANI/Bentonit (1g) ve (d) PANI/Bentonit (2g)

4.2.5. Kompozitlerin Termal Özellikleri

Şekil 4. 14, 35–1000°C sıcaklık aralığında PANI polimerinin termal stabilitesini göstermektedir. PANI polimeri, 35-93°C, 93-400°C ve 400-832°C aralığında meydana gelen üç aşamalı ağırlık kaybı göstermiştir. PANI, 832°C’de %97.42 toplam ağırlık kaybıyla 35°C’de ayrışmaya başlamıştır. 35 ve 93°C arasındaki ilk ağırlık kaybı muhtemelen adsorbe edilen H₂O ve küçük moleküllerin yapıdan uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. 93-400 °C’de meydana gelen ikinci ağırlık kaybı PANI polimeri yapısındaki katkı anyonlarının uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. 400-832°C’de

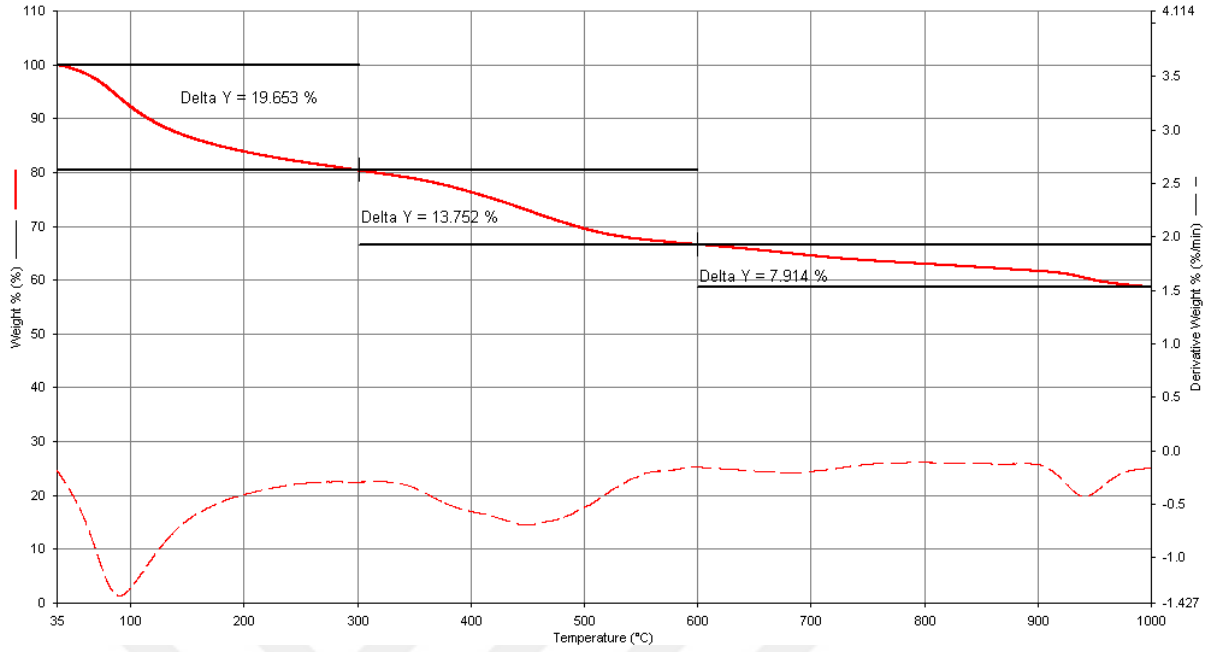
meydana gelen diğer ağırlık kaybı PANI polimerinin zincirlerinin bozulmasından kaynaklanmaktadır (Cabuk ve ark., 2017).



Şekil 4. 14. PANI polimeri için TGA/DSC eğrisi

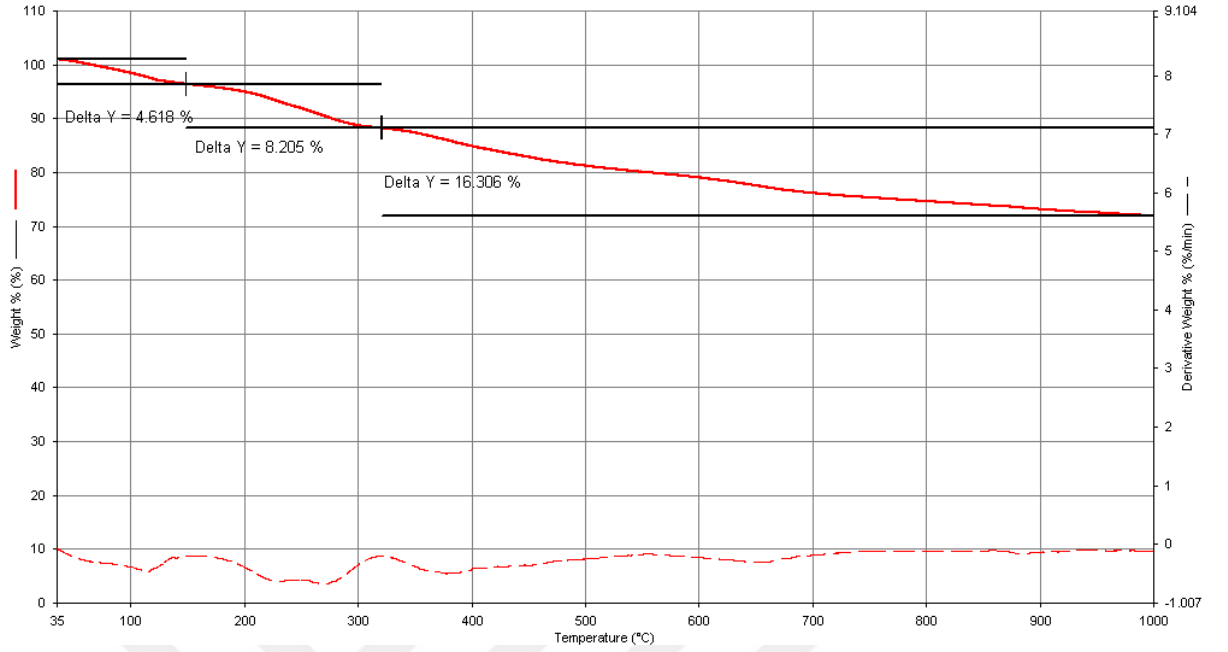
Şekil 4. 15, PANI polimerine eklenen zeolite (1 g) bağlı olarak elde edilen PANI/Zeolit kompozitin termal kararlılığı TGA/DSC eğrisi ile gösterilmektedir. Genel olarak, PANI/zeolit kompozitleri, saf PPy'den daha iyi termal kararlılık göstermiştir.

Şekil 4. 15'te gösterildiği gibi, kompozitin bozunma sıcaklıkları, hedeflendiği gibi PANI'ninkinden daha yüksektir. Bu, Zeolitin PANI zincirleri ile etkileşimlerine atfedilebilir. 1000°C'nin sonunda PANI/Zeolit kalıntı miktarı %58.69 iken PANI polimerinin kalıntı miktarı %2.58 olarak bulunmuştur. PANI/Zeolit iletken kompozitin termal stabilitesinin, kompozit yapıdaki mineralojik Zeolit tabakalarının yüksek termal stabilitesinden dolayı iyileştiği açıkça görülmektedir. PANI/Zeolit kompozitinin bu termal stabilite sonucu, potansiyel endüstriyel uygulamalarda aktif malzeme olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Jevremović ve ark., 2019) .



Şekil 4. 15. PANI/Zeolit (1 g) kompozit malzeme için TGA/DSC eğrisi

Şekil 4. 16, PANI polimerine eklenen bentonit miktarına (1g) bağlı olarak elde edilen PANI/Bentonit kompozitin termal kararlılığını göstermektedir. 35-148°C arasındaki ilk ağırlık kaybı (%4.62) muhtemelen adsorbe edilen H₂O ve küçük moleküllerin yapıdan uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. 148-321°C'de meydana gelen ikinci ağırlık kaybı PANI/BT yapısındaki katkı maddelerinin uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. 321-1000°C'de meydana gelen diğer ağırlık kayıpları PANI/Bentonit kompozit malzeme zincirlerinin bozulmasından kaynaklandığı görülmüştür. PANI/Bentonit kompozitin bozunma sıcaklıkları, hedeflendiği gibi PANI'ninkinden daha yüksektir. Bu, bentonitin katmanlarının PANI zincirleri ile etkileşimlerine bağlanmaktadır (Jevremović ve ark., 2019).



Şekil 4. 16. PANI/Bentonit (1 g) kompozit malzeme için TGA/DSC eğrisi

4.3. Poliindol/Zeolit ve Poliindol/Bentonit Kompozitlerin Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen Poliindol/Zeolit ve Poliindol/Bentonit Kompozitlerin iletkenlikleri, faz analizleri, moleküler yapısı, morfolojik özellikleri ve termal özellikleri; Bölüm 3.2’de ayrıntılı bir şekilde verildiği üzere, iletkenlik, XRD, FT-IR, SEM ve TGA kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilen bulgular aşağıda verilmektedir.

4.3.1. İletkenlik Özellikleri

Bu tez çalışmasında dört nokta (four probe) tekniği ile zeolit, bentonit ve poliindol’ün iletkenlikleri incelenmiş ve Çizelge 4. 5’te verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda bentonit malzemesinin iletkenliğinin düşük olduğu (3.96×10^{-6} S/cm) ve zeolitin iletkenlik özelliğinin olmadığı görülmüştür. Kullanılan iletken polimer malzeme olan Poliindolun iletkenlik değerinin 3.14×10^{-5} S/cm olduğu ve literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Mudila ve ark., 2019). Ayrıca PI’nın iletkenlik özelliklerinin iletken polimerler arasında en düşük seviyede olduğu görülmektedir. PI polimerinin iletkenlik değeri

kullanılan kil malzemelerinden daha yüksek olduğu ve Bentonite yakın olduğu da Çizelge 4. 5'te verilmiştir.

Çizelge 4. 5. Kullanılan kil ve poliindol malzemelerinin iletkenlik ölçümleri

Malzeme Çeşidi	İletkenlik S/cm
Zeolit	*
Bentonit	3.96×10^{-6}
Poliindol	3.14×10^{-5}

* Zeolitin iletkenlik değeri ölçülememiştir

İletken polimer malzemelerden biri olan PI polimerine farklı miktarlarda (0.5, 1 ve 2 g) zeolit ve bentonit ilavesi yapılarak kompozit malzemeler üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin iletkenlik analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4. 6'da verilmiştir.

Çizelge 4. 6'da görüldüğü üzere PI polimerine 0.5 g ve 1g Bentonit ilavesi ile üretilen kompozitlerin iletkenlik değerlerinde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. 2 g Bentonit ilavesi sonucu üretilen kompozit malzemenin iletkenliğinin iletken polimerden daha düşük olduğu görülmektedir. İletken PI polimerine iletken olmayan veya iletkenliği çok düşük 2 g Bentonit ilavesi sonucu kompozitlerin iletkenlik değeri de Bentonit'in iletkenlik değerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Polimer içeriğindeki kil miktarının artması ile iletkenlikte bir düşüşe yol açmaktadır. İletkenlikteki bu düşüş, polimer zincirleri ile güçlü bir şekilde etkileşime giren ve işlem sırasında polimer zincirlerini hareketsiz hale getiren Bentonit yapılarına atfedilmektedir (Rajasudha ve ark., 2010).

Çizelge 4. 6. PI polimerine değişik oranlarda Bentonit ve Zeolit ilavesi ile elde edilen kompozitlerin iletkenlik ölçümleri

Kompozit Adı	Polimer Çeşidi	Bentonit Miktarı	Formül	İletkenlik S/cm
PI05BT	PI	0.5 g	İndol + BF ₃ + Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O + 0.5g Bentonit	7.82x10 ⁻⁵
PI1BT	PI	1 g	İndol + BF ₃ + Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O + 1 g Bentonit	3.46x10 ⁻⁵
PI2BT	PI	2 g	İndol + BF ₃ + Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O + 2 g Bentonit	2.25x10 ⁻⁶
PI05Z	PI	0.5 g	İndol + BF ₃ + Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O + 0.5g Zeolit	1.55x10 ⁻⁵
PI1Z	PI	1 g	İndol + BF ₃ + Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O + 1 g Zeolit	2.4x10 ⁻⁶
PI2Z	PI	2 g	İndol + BF ₃ + Cu(CIO ₄) ₂ .6H ₂ O + 2 g Zeolit	7.42x10 ⁻⁷

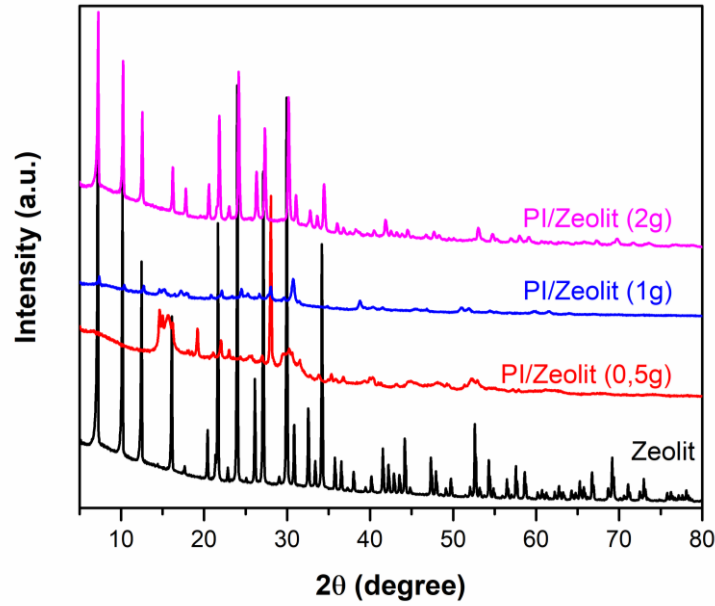
Çizelge 4. 6’da görüldüğü üzere PI polimerine farklı oranlarda Zeolit ilavesi ile üretilen kompozitlerin iletkenlik özelliklerinin düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni zeolitin iletkenlik değerinin olmaması ve polimer ilavesi ile iletkenlik değerinin düşmesidir. Elde edilen sonuçlarda polimer içeriğindeki kil miktarının artması üretilen kompozit malzemelerin iletkenlik değerlerinde bir düşüşe yol açmaktadır. İletkenlikteki bu düşüş, polimer zincirleri ile güçlü bir şekilde etkileşime giren ve işlem sırasında polimer zincirlerini hareketsiz hale getiren Zeolit yapılarına bağlanmaktadır (Malkaj ve ark., 2006). Benzer polimer/zeolit malzemeler için gözlemlendiği gibi, iletken olmayan zeolit bileşeninin eklenmesinin iletkenlikte önemli bir azalma ile sonuçlandığı takip edilmektedir (Ciric-Marjanovic ve ark., 2009; Jevremović ve ark., 2019).

4.3.2. Kompozitlerin Faz Analizleri

Zeolit ve PI/zeolit (0.5, 1 ve 2g) kompozitlerinin faz analizleri XRD ile yapılmış ve XRD sonuçları

Şekil 4. 17’de gösterilmiştir. Zeolitin XRD desenleri, sistemin kristal yapısını iyi yansıtan birçok keskin pikten oluşmaktadır. PI matrisine 0.5 ve 1 g zeolitin eklenmesiyle, zeolit ile ilgili keskin XRD piklerinin kaybolduğu ve pik şiddetlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Zeolit miktarının 0.5g dan 2 g’a artmasıyla XRD piklerinin şiddet ve yoğunluğunu arttırmış ve PI sisteminde zeolit içeriğinin daha da artmasıyla hafifçe daha yüksek bir açıya doğru kaymalar gözlemlenmiştir.

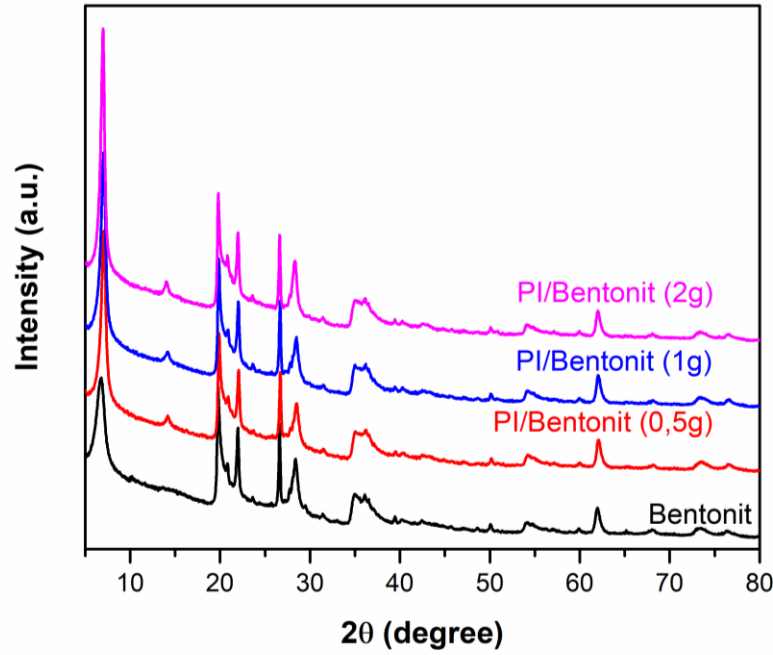
PI/Zeolit XRD deseninde ortamdaki zeolit miktarının 0.5 g olması durumunda zeolitin şiddetli piklerinin azaldığı ve bazı piklerin kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca ortamdaki zeolit miktarının 0.5 g dan 2 g çıkması ile şiddetleri azalan ve kaybolan piklerin yeniden oluştuğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatürü desteklemektedir (Gangopadhyay ve De, 2000; Rajasudha ve ark., 2010). Ayrıca bu durum üretilen kompozit malzemelerin iletkenlik özelliklerinin azalmasını da açıklamaktadır.



Şekil 4. 17. PI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) zeolit ilavesi ile üretilen kompozitlerin XRD analizleri

Bentonit ve PI/bentonit (0.5, 1 ve 2g) kompozitlerinin XRD analiz sonuçları

Şekil 4. 18’de verilmiştir. PI polimerine bentonit ilavesi ile XRD piklerinin genişlediği ve PI ile etkileştiği görülmüştür. İlave edilen bentonit miktarının artmasıyla pik genişlemelerinin ortadan kalktığı ve 2 g bentonit ilavesi ile piklerin keskinleştiği ve Bentonit ile aynı seviyeye geldiği görülmüştür. Diğer taraftan, bentonit ve PI/ Bentonit kompozitinin XRD desenlerine baktığımızda Bentonit ilavesi ile XRD piklerinde bir kaymanın meydana geldiği ve polimer ile kil arasında etkileşmenin gerçekleştiğini göstermiştir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalar, mevcut çalışma ile uyumlu olduğunu ve iletken PI ile kil tabakaları arasında bir etkileşim olduğu ve bundan dolayı pik şiddetlerinde değişim ve sağa kaymaların olduğunu göstermektedir (Taylan ve ark., 2010).



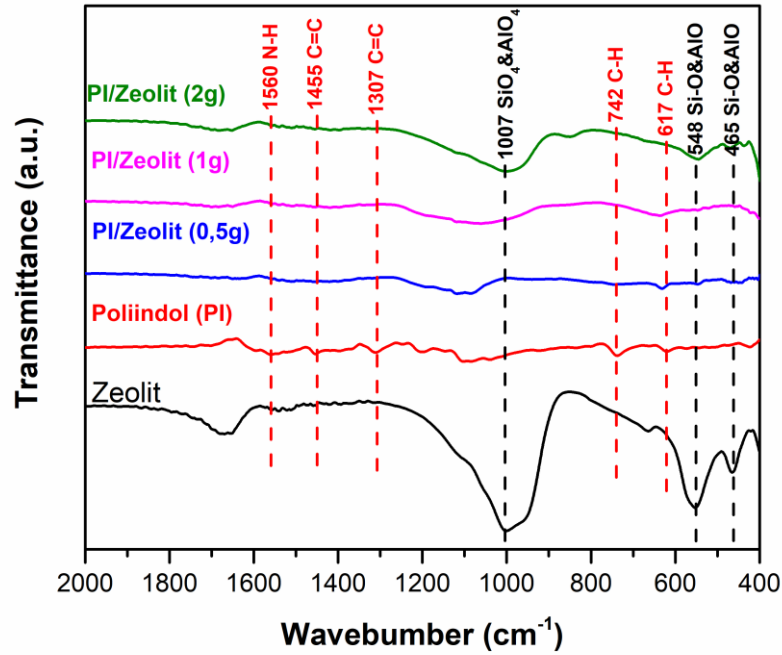
Şekil 4. 18. PI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) bentonit ilavesi ile üretilen kompozitlerin XRD analizleri

4.2.3. Kompozitlerin Moleküler Yapı Analizleri

Kompozit sentezi ile kimyasal fonksiyonel gruptaki değişim Zeolit, poliindol ve poliindol/zeolit kompozitlerin FT-IR spektrumlarına göre takip edildi (

Şekil 4. 19). Elde edilen absorpsiyon bantları ve ilgili kimyasal fonksiyonel gruplar

Şekil 4. 19'da pik üzerinde gösterilmiştir. Başlangıç zeolitinin, yapısının OH yapısal grupları, Si-O-Si grupları ve Al-O grupları ile temsil edilen ana fonksiyonel gruplarını göstermiştir (Abukhadra ve ark., 2018; Enachescu & Stefanescu, 2016; Milojević-Rakić ve ark., 2013). 1560 cm^{-1} 'deki pik, PI spektrumunda N-H gerilmesinin varlığını göstermektedir. 1455 ve 1307 cm^{-1} 'deki pik, indollere özgü C=C aromatik bağlarının titreşimini göstermiştir. Ancak PI, zincirin sonunda bir hidrojen bağı gösteren 740 ve 617 cm^{-1} 'deki pik C-H titreşimine sahiptir (Çakar ve ark., 2021; Taylan ve ark., 2010). PI polimerine farklı oranlarda zeolit ilavesi ile elde edilen FTIR spektrumlarında 0.5 g zeolit için zeolit piklerinin azaldığı ve zeolit miktarının artması ile zeolit piklerinin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu da PI polimeri ile zeolitinin etkileştiğini kanıtlamıştır (Rajasudha ve ark., 2010).

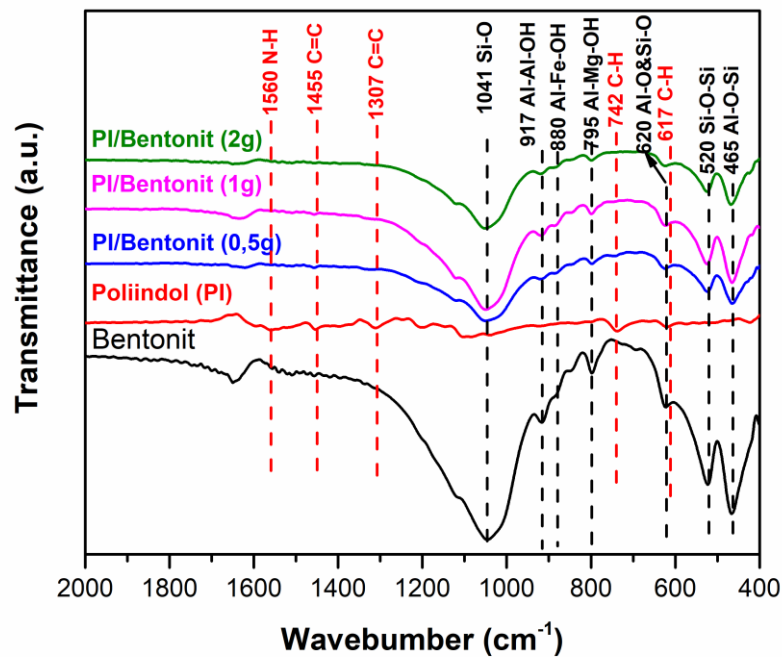


Şekil 4. 19. PI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) Zeolit ilavesi ile üretilen kompozitlerin FT-IR spektrumu

Kompozitin sentezi ile kimyasal fonksiyonel gruplardaki değişim bentonit, poliindol ve bentonit/poliindol kompozitinin FT-IR spektrumları

Şekil 4. 20’de verilmiştir. Elde edilen absorpsiyon bantları ve ilgili kimyasal fonksiyonel gruplar

Şekil 4. 20 üzerinde belirtilmiştir. 917, 880 ve 795 cm^{-1} ’deki pikler sırasıyla AlAlOH , AlFeOH ve AlMgOH eğilme titreşimlerine bağlanmıştır. 520 ve 465 cm^{-1} ’deki bantlar sırasıyla Si-O-Si ve Al-O-Si eğilme titreşimlerine bağlanmıştır. Si-O gruplarının gerilme titreşimleri yaklaşık 1041 cm^{-1} ’de bulunmuştur. 618 cm^{-1} ’deki bant, birleşik Al-O ve Si-O düzlem dışı titreşimlere bağlandı. Bentonit içindeki su, 1646 $^{-1}$ ’da izlenen suyun bükülme titreşimlerinin bir üst tonuna bağlı olarak gözlenmiştir (Eren ve Afşin, 2008). Belirlenen piklerin daha önce literatürde yayınlanmış verilerle uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Çelik ve Önal, 2012; Eren ve Afsin, 2008; Karaer Yağmur, 2020; Kassim ve ark., 2007; Kim ve ark., 2003). Ek olarak, saf poliindolün, ortak fonksiyonel gruplarını bir amino grubunun N-H ’si, C-H aromatik halka, C=C grupları elde edilmiştir. Kompozitte bentonit ve poliindol arasındaki entegrasyondan sonra, FT-IR spektrumları bentonit ve polianilin arasındaki karışık fonksiyonel grupların varlığını yansıtmış ve iki bileşen arasındaki kombinasyonu ortaya çıkarmıştır. Bu aynı zamanda, ham bentonit ve saf poliindol fazının bireysel bileşenleri ile karşılaştırıldığında kompozitin fonksiyonel grupları için normal pozisyonlarda gözlemlenen kayma ile desteklenmiştir (Arslan ve ark., 2012).



Şekil 4. 20. PI polimerine farklı oranlarda (0.5, 1 ve 2g) Bentonit ilavesi ile üretilen kompozitlerin FT-IR spektrumu.

4.3.4. Kompozitlerin Morfolojik Özellikleri

Zeolit ve üretilen PI/Zeolit (0.5, 1 ve 2 g) kompozit malzemelerin morfolojik özellikleri FESEM analizi ile yapılmış olup

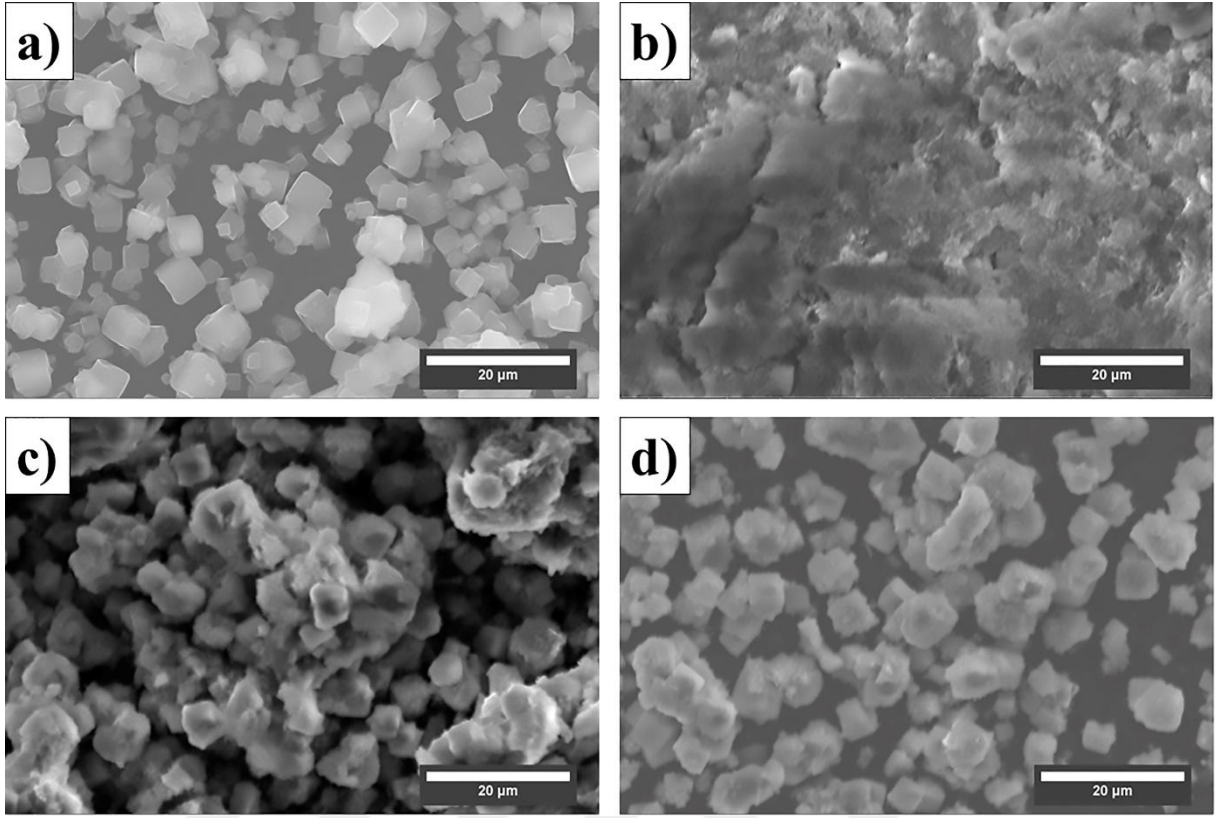
Şekil 4. 21'de verilmiştir. Zeolitin SEM görüntüsünde çok sayıda kanal, boşluk ve kafeslerin bulunduğu homojen tanelerden oluşan tetrahedral kristal yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir (

Şekil 4. 21.(a)). PI polimerine 0.5 g Zeolit ilave edilmesi ile elde edilen kompozit malzemede PI'nın zeolitin tane yüzeylerini ve boşlukları kapladığı ve Zeolit tanelerinin polimer tarafından sarıldığı ve tamamen kaybolduğu görülmüştür (

Şekil 4. 21.(b)). Zeolit ilavesi ile kompozit malzemenin daha yoğun olduğu ve zeolit tanelerinin PI ile birbirine bağlandığı görülmektedir. Bu durum iletken polimer olan PI ile iletkenliği ölçülemeyecek kadar düşük olan zeolitin iletkenlik değişimini desteklemektedir. Kompozit malzemenin iletkenliği PI polimerine göre düşmüş olsa da ortamdaki PI polimerin zeolit yüzeylerini kapladığı ve iletkenliği sağladığı görülmüştür. Hem PPy hem de PANI polimerine kıyasla PI polimeri zeolit ile daha iyi etkileşim göstermiştir. XRD sonucunda da 0.5 g zeolit ilavesi ile zeolitin piklerinin polimer tarafından kapatıldığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte zeolit miktarının 1g çıkarılmasıyla kompozit malzemenin yoğunluğunun azaldığı ve zeolit tanelerinin belirlendiği görülmüştür. PI polimerinin zeolitin gözenekli yapısına yerleştiği ve tane yüzeyinde ve aralarında kümелendiği

Şekil 4. 21.(c)'de görülmektedir. Ayrıca ortamdaki zeolit miktarının artmasıyla XRD analizinde zeolit piklerinin ortaya çıkmaya başladığı ve kompozit malzemenin iletkenlik değerinin azaldığı görülmüştür.

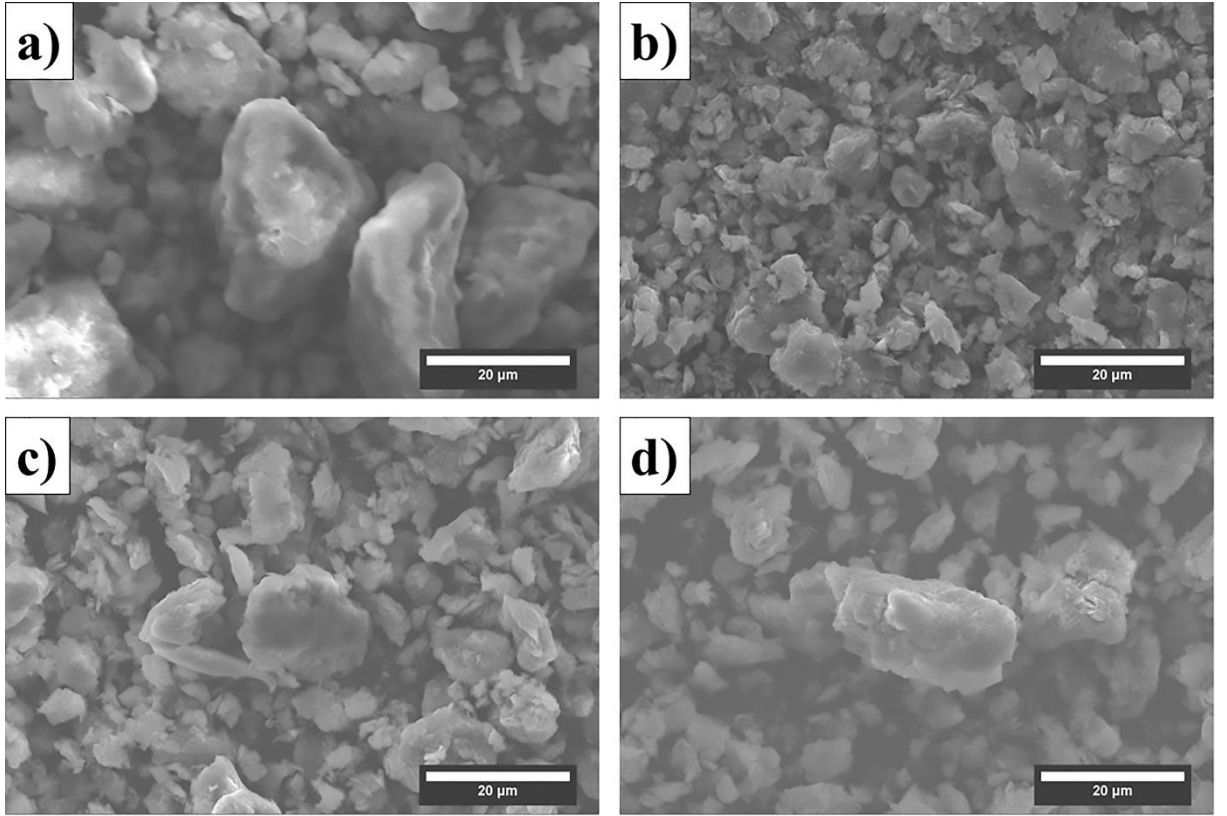
Şekil 4. 21.(d)'de PI polimerine 2 g zeolit ilave edilerek üretilen kompozit malzemenin mikro yapısı verilmiştir. Görüldüğü üzere kompozit malzemedeki zeolit tanelerinin birbirinden uzaklaştığı ve PI'ün tane yüzeyindeki gözeneklerde kümелendiği görülmüştür.



Şekil 4. 21. FESEM mikroyapıları: (a) Zeolit, (b) PI/Zeolit (0.5g), (c) PI/Zeolit (1g) ve (d) PI/Zeolit (2g)

Şekil 4. 22., bentonit ve PI/Bentonit kompozitleri arasındaki morfolojik farklılıkları göstermektedir. Bentonit'in SEM görüntüleri incelendiğinde

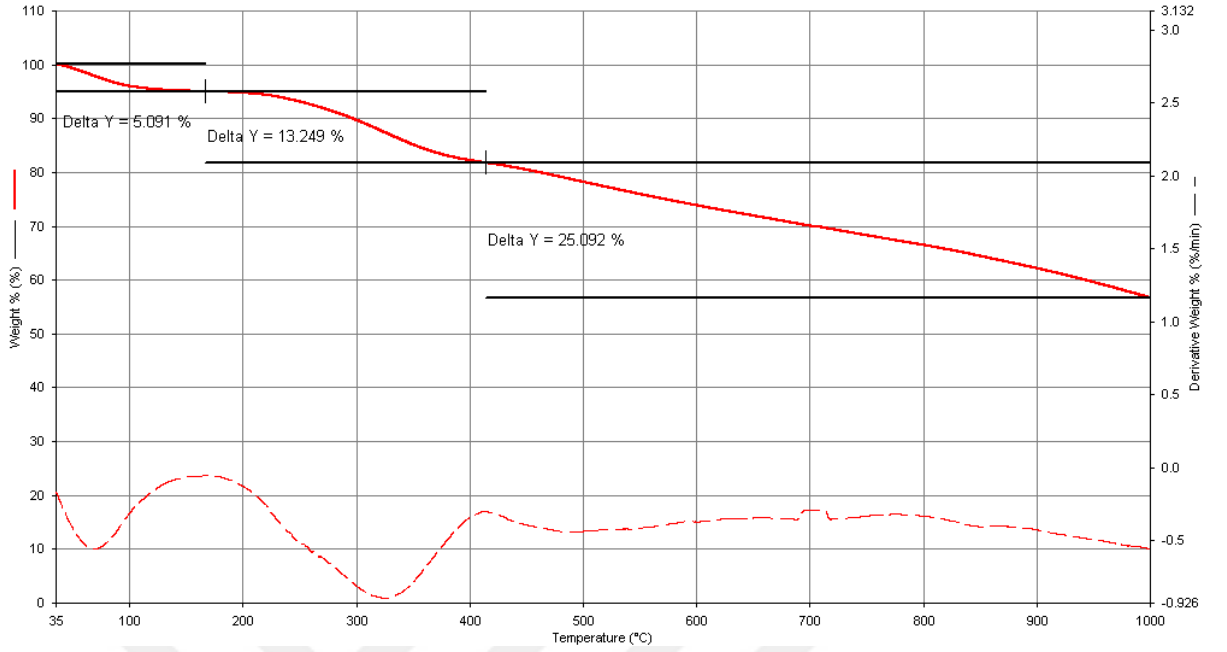
Şekil 4. 22.(a) iri ve karışık yapıya sahip bir kil minerali olduğu (Yıldırım, 2008) ve yapısında irili ufaklı istiflenmiş taneciklerden oluştuğu ve yüzey morfolojisinin, plaka benzeri levhalardan oluştuğu görülmektedir. Farklı oranlarda bentonit ilavesi ile üretilen (PI/Bentonit (0.5, 1 ve 2 g) kompozitlerin polimerizasyondan sonraki morfolojileri, Şekil 4. 22'de görüldüğü üzere önemli değişiklikler göstermektedir. Bentonit düzgün yüzeyli parçacıklardan oluşurken 0.5 g bentonit ilavesi ile PI polimerinin Bentonit yüzeyini tamamen sardığı görülmektedir. 0.5 g bentonit ilavesi ile elde edilen PI/Bentonit kompozitin SEM görüntüsünde elde edilen yapının PPy ve PANI den farklı olarak parçacıklardan oluştuğu görülmüştür. Yapılan XRD analizi sonucu 0.5, 1 ve 2 g bentonit ilavesinde bentonit piklerinde bir değişimin olmadığı görülmüş. Ayrıca bentonit miktarının artmasıyla kompozit malzemenin iletkenliğinde de azalma görülmüştür.



Şekil 4. 22. FESEM mikroyapıları: (a) Bentonit, (b) PI/Bentonit (0.5g), (c) PI/Bentonit (1g) ve (d) PI/Bentonit (2g).

4.3.5. Kompozitlerin Termal Özellikleri

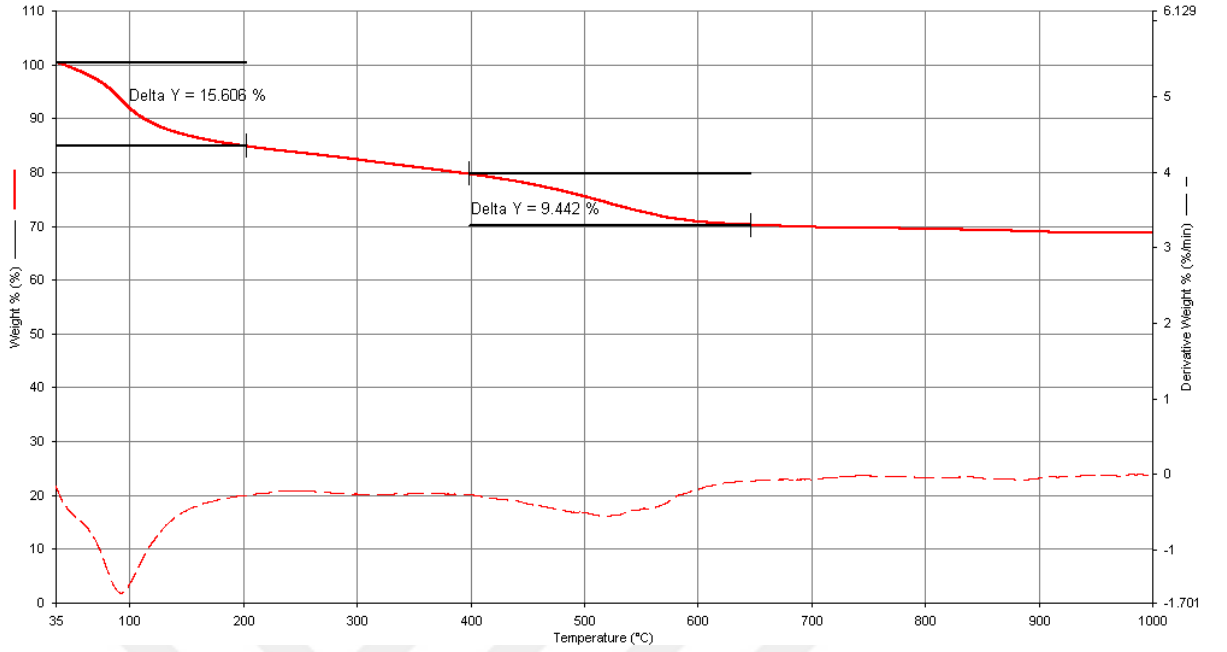
Şekil 4. 23, 35–1000°C sıcaklık aralığında PI polimerinin termal stabilitesini göstermektedir. PI polimeri, 35-167°C, 167-414°C ve 414-1000°C aralığında meydana gelen üç aşamalı ağırlık kaybı göstermiştir. PI, 1000°C’de %43.43 toplam ağırlık kaybıyla 35°C’de ayrışmaya başlamıştır. 35-167°C arasındaki ilk ağırlık kaybı muhtemelen adsorbe edilen H₂O ve küçük moleküllerin yapıdan uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. 167-414°C’de meydana gelen ikinci ağırlık kaybı PI polimeri yapısındaki katkı anyonlarının uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. 414-1000°C’de meydana gelen diğer ağırlık kaybı PI polimerinin zincirlerinin bozulmasından kaynaklanmaktadır (Taylan ve ark., 2010).



Şekil 4. 23. PI polimeri için TGA/DSC eğrisi

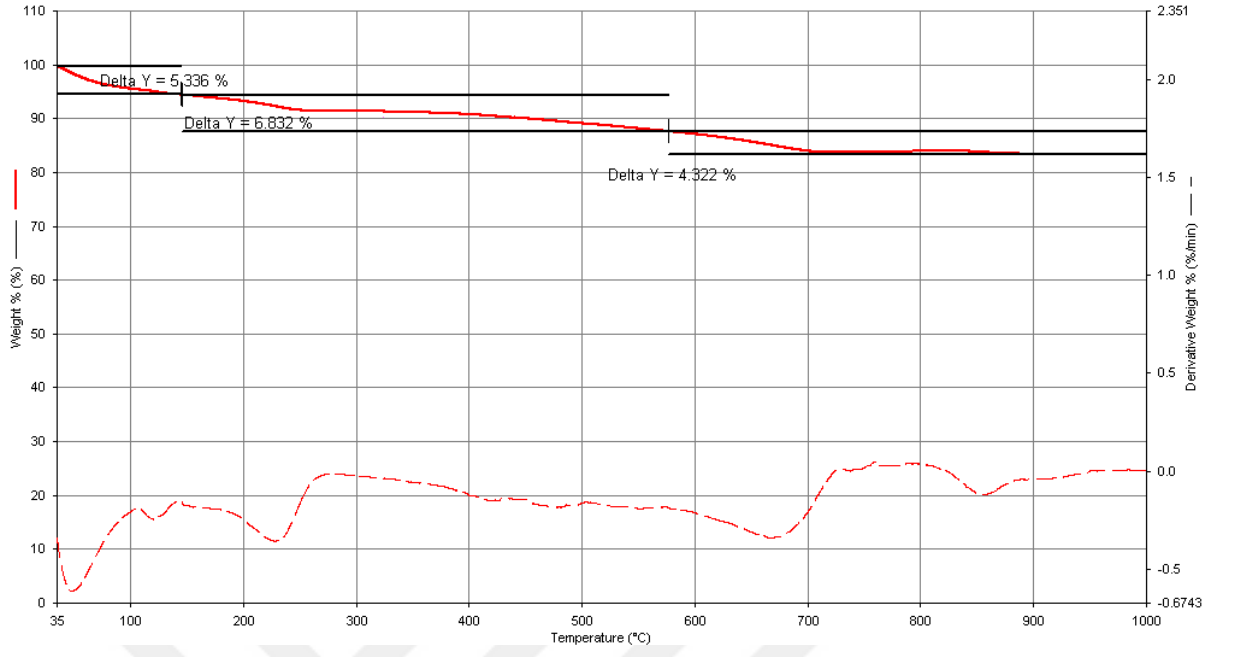
Şekil 4. 24, PI polimerine eklenen zeolite (1 g) bağlı olarak elde edilen PI/Zeolit kompozitin termal kararlılığı TGA/DSC eğrisi ile gösterilmektedir. PI/Zeolit kompoziti, 35-202°C ve 398-646°C aralığında meydana gelen iki aşamalı ağırlık kaybı göstermiştir. PI/Zeolit kompoziti, 1000°C’de %25.04 toplam ağırlık kaybıyla 35°C’de ayrılmaya başlamıştır. 35-202°C arasındaki ilk ağırlık kaybı muhtemelen adsorbe edilen H₂O ve küçük moleküllerin yapıdan uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. 398-646°C’de meydana gelen ikinci ağırlık kaybı kompozit malzemenin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Genel olarak, PI/zeolit kompozitleri, saf PI’den daha iyi termal kararlılık göstermiştir.

Şekil 4. 24’te gösterildiği gibi, kompozitin bozunma sıcaklıkları, hedeflendiği gibi PI’ninkinden daha yüksektir. Bu, Zeolitin PI zincirleri ile etkileşimlerine atfedilebilir. 1000°C’nin sonunda PI/Zeolit kalıntı miktarı %74,96 iken PI polimerinin kalıntı miktarı %56.57 olarak bulunmuştur. PI/Zeolit iletken kompozitin termal stabilitesinin, kompozit yapıdaki mineralojik Zeolit tabakalarının yüksek termal stabilitesinden dolayı iyileştiği açıkça görülmektedir (Rajasudha ve ark., 2010).



Şekil 4. 24. PI/Zelite (1 g) kompozit malzeme için TGA/DSC eğrisi

Şekil 4. 25, PI polimerine eklenen bentonit miktarına (1 g) bağlı olarak elde edilen PI/Bentonit kompozitin termal kararlılığını TGA/DSC eğrisi ile gösterilmektedir. PI/Bentonit kompozit malzemesi 35-145°C, 146-577°C ve 577-1000°C aralığında üç aşamalı ağırlık kaybı meydana gelmiştir. 1000°C sonunda toplam ağırlık kaybı %16.49 olarak elde edilmiştir. Bu durum PI polimerine ilave edilen bentonite bağlı olarak daha kararlı bir yapı elde edildiği görülmüştür. 35-145°C arasındaki ilk ağırlık kaybı muhtemelen adsorbe edilen H₂O ve küçük moleküllerin yapıdan uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. 146-577°C'de meydana gelen ikinci ağırlık kaybı PI/Bentonit yapısındaki katkı maddelerinin uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. 577-1000°C'de meydana gelen diğer ağırlık kayıpları PI/Bentonit kompozit malzeme zincirlerinin bozulmasından kaynaklandığı görülmüştür. PI/Bentonit kompozitinin bozunma sıcaklıkları, hedeflendiği gibi PI'ninkinden daha yüksektir. Bu, bentonitin katmanlarının PI zincirleri ile etkileşimlerine bağlanmaktadır (Yıldız ve ark., 2021).



Şekil 4. 25. PI/Bentonit (1 g) kompozit malzeme için TGA/DSC eğrisi

5. SONUÇ

Bu çalışmada indol, pirol ve anilin monomerlerinin kimyasal polimerizasyonu esnasında ortama değişik oranlarda zeolit ve bentonit eklenerek 18 farklı kompozit elde edilmiş olup, elde edilen kompozitlerin yapılarının aydınlatılması için çalışmalar yapılmıştır.

Kimyasal polimerizasyon esnasında sentezlenen yapıların karakterizasyonlarında Four Probe İletkenlik Ölçümü, XRD, FTIR, SEM, ve TGA yöntemleri kullanılmıştır.

Four probe iletkenlik ölçümlerine göre polimerlerin iletkenliği polipirol > polianilin > poliindol şeklinde sıralanmaktadır. Bu polimerlerle hazırlanan PPy/Zeilut – PPy/Bentonit ve PANI/Zeilut – PANI/Bentonit kompozitlerin iletkenlik değeri ortama ilave edilen Zeolit ve Bentonit miktarlarının artmasına bağı olarak azalmaktadır. Bentonit ile elde edilen kompozitlerde bu azalmanın nedeni bentonitin tetrahedral yapısının polimer zincirler arasındaki elektron iletimini sınırlaması ve polimer zincirinin uzamasını engellemesidir. Zeolit ile elde edilen kompozitlerde ise zeolit yapısında bulunan –OH grubu varlığının artmasına bağı olarak moleküller arası hidrojen bağı zayıflatmasıdır. PI/Zeilut – PI/Bentonit kompozitlerinin iletkenlik ölçümlerine bakıldığında, PI/Zeilut kompozitinde de iletkenliğin zeolit miktarı artışına bağı olarak iletkenliğinin düştüğü görülmektedir. PI/Bentonit kompozitinde 0.5g bentonit ve 1g bentonit ilavesi ile iletkenlikte kayda değeri bir değışim tespit edilememiştir.

XRD spektrumlarına bakıldığında polimerlere ilave edilen zeolit ve bentonit miktarlarına bağı olarak öncelikle kompozit yapısında bulunan keskin piklerin genişlediği daha sonra ise zeolit ve bentonit miktarları arttığında keskin piklerin yeniden görüldüğü, şiddet ve yoğunluklarının arttığı ve hafifçe daha yüksek bir açığa kaymalar olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar ve FTIR piklerinde daha yüksek dalga sayılarına doğru gerçekleşen hafif kaymalar polimerler/zeolit ve polimer/bentonit kompozit yapıların meydana geldiğini göstermektedir.

SEM sonuçları incelendiğinde; çok sayıda kanal, boşluk, ve kafes yapılarına sahip olan zeolit'in ve iri ve karışık yapılara sahip olan ve plaka benzeri levhalardan oluşan irili ufaklı istif halinde bulunan bentonit'in polimerler ile oluşturdukları kompozit malzemeler de yapısal morfolojinin değiştiği görülmektedir. Bentonit ve zeolit yüzeyine ve boşluklarına giren polimerlere bentonit ve zeolit ilavesi yapıldıkça kompozit içerisinde taneciklerin birbirinden ayrıldığı ve kümeleştiği görülmektedir.

TGA verileri incelendiğinde PI, PPy ve PANI polimerlerine kıyasla, Polimer/Zeolit ve Polimer/Bentonit kompozitlerinin daha kararlı yapıya sahip oldukları görülmekte ve bu nedenle endüstriyel uygulamalarda aktif malzeme olarak kullanılabilecekleri öngörülmüştür.

KAYNAKLAR

- Abraham, K., & Jiang, Z. (1996). A polymer electrolyte- based rechargeable lithium/oxygen battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(1), 1.
- Abukhadra, M. R., Shaban, M., Sayed, F., & Saad, I. (2018). Efficient photocatalytic removal of safarnin-O dye pollutants from water under sunlight using synthetic bentonite/polyaniline@ Ni₂O₃ photocatalyst of enhanced properties. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(33), 33264-33276.
- Ahlatcioğlu, E., & Okutan, M. (2015). Preparation and Electrical Characterization of Poly (Aniline) NanoClay Composites. *High Temperature Materials and Processes*, 34(4), 341-346.
- Akbal, F. (2005). Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of colloid and interface science*, 286(2), 455-458.
- Ando, M., Swart, C., Pringsheim, E., Mirsky, V. M., & Wolfbeis, O. S. (2005). Optical ozone-sensing properties of poly (2-chloroaniline), poly (N-methylaniline) and polyaniline films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108(1-2), 528-534.
- Angelopoulos, M., Shaw, J. M., Lee, K. L., Huang, W. S., Lecorre, M. A., & Tissier, M. (1992). Conducting polymers as lithographic materials. *Polymer Engineering & Science*, 32(20), 1535-1540.
- Arslan, A. (2012). Bazı iletken Polimerlerin Süperkapasitör Uygulamaları. In: Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- Asavapiriyant, S., Chandler, G., Gunawardena, G., & Pletcher, D. (1984). The electrodeposition of poly-N-methylpyrrole films from aqueous solutions. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 177(1-2), 245-251.
- Ata, U. H., & Sirkecioğlu, A. (2003). Antibakteriyel Klinoptilolit. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Atkins, P., Jones, L., "Chemistry 3rd Ed.", W. H. Freeman and Company, New York, 410 - 420 (1999).
- Aydın, A. (2014). Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonuna organik asit etkilerinin incelenmesi Anadolu University (Turkey)].
- Bai, H., Chen, Q., Li, C., Lu, C., & Shi, G. (2007). Electrosynthesis of polypyrrole/sulfonated polyaniline composite films and their applications for ammonia gas sensing. *Polymer*, 48(14), 4015-4020.
- Balci, N., Bayramli, E., & Toppare, L. (1997). Conducting polymer composites: Polypyrrole and poly (vinyl chloride- vinyl acetate) copolymer. *Journal of applied polymer science*, 64(4), 667-671.
- Ballav, N., & Biswas, M. (2006). Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with MoO₃. *Materials Letters*, 60(4), 514-517.
- Başbilen, B. (2006). Yüzeyi polianilinle kaplanmış pirincin klorürlü ortamdaki elektrokimyasal davranışı Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana].
- Batool, A., Kanwal, F., Imran, M., Jamil, T., & Siddiqi, S. A. (2012). Synthesis of polypyrrole/zinc oxide composites and study of their structural, thermal and electrical properties. *Synthetic Metals*, 161(23-24), 2753-2758.
- Bein, T., & Enzel, P. (1989). Encapsulation of polypyrrole chains in zeolite channels. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 28(12), 1692-1694.
- Bein, T. (1996). Conjugated and conducting nanostructures in zeolites. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 102, pp. 295-322). Elsevier.

- Bejan, L., Axinte, A., & Taranu, N. (2016). Influence of the geometric parameters on the elastic properties of textile polymeric composites. *Mat Plast*, 53, 264-268.
- Bendrea, A.-D., Cianga, L., & Cianga, I. (2011). Progress in the field of conducting polymers for tissue engineering applications. *Journal of biomaterials applications*, 26(1), 3-84.
- Bereket, G., Hür, E., & Şahin, Y. (2005). Electrodeposition of polyaniline, poly (2-iodoaniline), and poly (aniline-co-2-iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel. *Applied Surface Science*, 252(5), 1233-1244.
- Bernasik, A., Haberk, J., Włodarczyk-Miśkiewicz, J., Raczkowska, J., Łużny, W., Budkowski, A., Kowalski, K., & Rysz, J. (2005). Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline-polystyrene thin films. *Synthetic Metals*, 155(3), 516-522.
- Bhaumik, M., Leswif, T. Y., Maity, A., Srinivasu, V., & Onyango, M. S. (2011). Removal of fluoride from aqueous solution by polypyrrole/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 150-159.
- Bhaumik, M., Maity, A., Srinivasu, V., & Onyango, M. S. (2011). Enhanced removal of Cr (VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite. *Journal of hazardous materials*, 190(1-3), 381-390.
- Biswas, M., Ray, S. S., & Liu, Y. (1999). Water dispersible conducting nanocomposites of poly (N-vinylcarbazole), polypyrrole and polyaniline with nanodimensional manganese (IV) oxide. *Synthetic Metals*, 105(2), 99-105.
- Bliznyuk, V., Baig, A., Singamaneni, S., Pud, A., Fatyeyeva, K. Y., & Shapoval, G. (2005). Effects of surface and volume modification of poly (vinylidene fluoride) by polyaniline on the structure and electrical properties of their composites. *Polymer*, 46(25), 11728-11736.
- Borole, D., Kapadi, U., Kumbhar, P., & Hundiware, D. (2002). Influence of inorganic and organic supporting electrolytes on the electrochemical synthesis of polyaniline, poly (o-toluidine) and their copolymer thin films. *Materials Letters*, 56(5), 685-691.
- Bouabdallah, A., & Djelali, N.-E. (2014). Synthesis of polypyrrole's support adsorbed on bentonite. applications in wastewater treatment. *Rev. Roum. Chim*, 59(8), 627-637.
- Boukema, K., Piquemal, J.-Y., Chehimi, M. M., Mravčáková, M., Omastová, M., & Beaunier, P. (2006). Synthesis and interfacial properties of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. *Polymer*, 47(2), 569-576.
- Bozdemir, M., 1992. Bentonitlerin Sondaj Sanayi Açısından Aktifleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 12-15.
- Bozoğlu, A. (2009). Ag-klinoptilolit hazırlanması ve çocuk bezlerinde antimikrobiyel madde olarak kullanılması [Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Böke, H., Akkurt, S., & İpekoğlu, B. (2004). Tarihi yapılarda kullanılan Horasan harcı ve sıvalarının özellikleri. *Yapı dergisi*, 269, 90-95.
- Börüban, Ç. (2007). Synthesis and characterization of polypyrrole/montmorillonite and polypyrrole/polypropylene compdsites [Middle East Technical University].
- Brabec, C. J., & Sariciftci, N. S. (2000). Polymeric photovoltaic devices. *Materials Today*, 3(2), 5-8.
- Cabuk, M., A Yesil, T., Yavuz, M., & I Unal, H. (2017). Colloidal and Electrorheological Properties of Conducting Polyani line/Bentonite Composite in Silicone Oil Medium. *Current Smart Materials*, 2(1), 4-11.

- Campos, T., Kersting, D., & Ferreira, C. (1999). Chemical synthesis of polyaniline using sulphanilic acid as dopant agent into the reactional medium. *Surface and coatings Technology*, 122(1), 3-5.
- Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A. J., & Smith, P. (1989). Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. *Polymer*, 30(12), 2305-2311.
- Cardin, D. J. (2002). Encapsulated conducting polymers. *Advanced Materials*, 14(8), 553-563.
- Chadwick, I., Díaz, C., González, G., Santa Ana, M. A., & Yutronic, N. (1986). Electrochemical oxidation of monosubstituted chromium carbonyl complexes. Ligand and solvent effects. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(9), 1867-1871.
- Chandrasekhar, P. (1999). Basics of conducting polymers (CPs). In *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications* (pp. 3-22). Springer.
- Chao, T. H., & March, J. (1988). A study of polypyrrole synthesized with oxidative transition metal ions. *Journal of polymer science part A: Polymer Chemistry*, 26(3), 743-753.
- Chen, K., & Yang, S. (2003). Polyaniline-montmorillonite composite synthesized by electrochemical method. *Synthetic Metals*, 135, 151-152.
- Chen, X., Issi, J.-P., Devaux, J., & Billaud, D. (1997). The stability of polypyrrole and its composites. *Journal of materials science*, 32(6), 1515-1518.
- Chiang, C., Druy, M., Gau, S., Heeger, A., Louis, E., MacDiarmid, A. G., Park, Y., & Shirakawa, H. (1978). Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the American Chemical Society*, 100(3), 1013-1015.
- Chiang, C. K., Fincher Jr, C., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., & MacDiarmid, A. G. (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*, 39(17), 1098.
- Choi, Y. S., & Chung, I. J. (2004). An explanation of silicate exfoliation in polyacrylonitrile/silicate nanocomposites prepared by in situ polymerization using an initiator adsorbed on silicate. *Polymer*, 45(11), 3827-3834.
- Chougule, M., Sen, S., & Patil, V. (2012). Facile and efficient route for preparation of polypyrrole- ZnO nanocomposites: microstructural, optical, and charge transport properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S1), E541-E547.
- Chuapradit, C., Wannatong, L. R., Chotpattananont, D., Hiamtup, P., Sirivat, A., & Schwank, J. (2005). Polyaniline/zeolite LTA composites and electrical conductivity response towards CO. *Polymer*, 46(3), 947-953.
- Ciric-Marjanovic, G., Dondur, V., Milojevic, M., Mojovic, M., Mentus, S., Radulovic, A., Vukovic, Z., & Stejskal, J. (2009). Synthesis and characterization of conducting self-assembled polyaniline nanotubes/zeolite nanocomposite. *Langmuir*, 25(5), 3122-3131.
- Çakar, S., Soykan, C., & Özacar, M. (2021). Polyacrylonitrile/polyindole and poly (glycidyl methacrylate)/polyindole composites based quasi solid electrolyte materials for dye sensitized solar cells. *Solar Energy*, 215, 157-168.
- Çelebi, H. (2015). Poli (eter ester) çinko oksit kompozitleri: sentezi, prosesi ve karakterizasyonu Anadolu University (Turkey)].
- Çelenli, A. (1993). Bigadiç bölgesi (Balıkesir) zeolitlerinin jeokimyası ve iyon değiştirme özelliklerinin incelenmesi

- Çelik, M., & Önal, M. (2012). Synthesis, characterization, and properties of conducting polypyrrole/Na-montmorillonite nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25(4), 505-520.
- Çetin, E. (2007). Anilin ve Poli [Etilen Teraftalat] Kullanarak Kimyasal Polimerizasyon Yöntemi ile İletken Kompozit Lif Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi.
- Davis, M. E. (1991). Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts. *Industrial & engineering chemistry research*, 30(8), 1675-1683.
- De Paoli, M.-A., & Gazotti, W. A. (2002). Electrochemistry, polymers and optoelectronic devices: a combination with a future. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13, 410-424.
- Deivanayagi, S., Ponnuswamy, V., Mariappan, R., & Jayamurugan, P. (2013). Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composites by chemical oxidative method. *Optik*, 124(12), 1089-1091.
- Demirtaş, E. (2007). Sodyum Bentonit ile Bazı İletken Polimerlerin Kompozitlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İyileştirilmesi Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara].
- Densakulprasert, N., Wannatong, L., Chotpattananont, D., Hiamtup, P., Sirivat, A., & Schwank, J. (2005). Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO. *Materials Science and Engineering: B*, 117(3), 276-282.
- Deore, B. A., Shiigi, H., & Nagaoka, T. (2002). Pulsed amperometric detection of underivatized amino acids using polypyrrole modified copper electrode in acidic solution. *Talanta*, 58(6), 1203-1211.
- Diaz, A., & Logan, J. (1980). Electroactive polyaniline films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 111(1), 111-114.
- Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., & Gardini, G. P. (1979). Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*(14), 635-636.
- Dikmen, Z., & Orhun, Ö. (2013). Manyetik Modifiye Edilmiş Sentetik ve Doğal Zeolitlerin Hazırlanması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin Kıyaslanması.
- Dixit, V., Misra, S., & Sharma, B. (2005). Carbon monoxide sensitivity of vacuum deposited polyaniline semiconducting thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 104(1), 90-93.
- Dong, X., Shen, W., Gu, J., Xiong, L., Zhu, Y., Li, H., & Shi, J. (2006). MnO₂-embedded-in-mesoporous-carbon-wall structure for use as electrochemical capacitors. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(12), 6015-6019.
- DPT., 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II (Mika-Zeolit-Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu, DPT, Ankara.
- Enachescu, G., & Stefanescu, M.-F. (2016). Modeling Heat Transfer Phenomenon for Smart Composite Materials. *Materiale plastice*, 53(2), 198-201.
- Epstein, A., Ginder, J., Zuo, F., Bigelow, R., Woo, H.-S., Tanner, D., Richter, A., Huang, W.-S., & MacDiarmid, A. (1987). Insulator-to-metal transition in polyaniline. *Synthetic Metals*, 18(1-3), 303-309.
- Erdem, H. A. (1997). Pirol'ün akrilik asit ile kopolimerizasyonu
- Erdemci, G. (2009). Pozitron Teknikleriyle Polimer Elektrolitlerin İletkenlik-Serbest Hacim İlişkisinin İncelenmesi Marmara Üniversitesi (Turkey)].

- Erdönmez, S., 2019. Politiyofen, polipirol ve Poliindol Esaslı Kompozitlerin Sentezi, Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi. (Doktora Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi. Fizik Anabilimdalı, İstanbul.
- Eren, E., & Afsin, B. (2008). An investigation of Cu (II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. *Journal of hazardous materials*, 151(2-3), 682-691.
- Erkaya, E., 2008. İletken Polimerler. *Popüler Kimya Dergisi*, Katalizör, 2 15-21.
- Ferraro, J. R., & Williams, J. M. (1987). Introduction to synthetic electrical conductors.
- Focke, W. W., Wnek, G. E., & Wei, Y. (1987). Influence of oxidation state, pH, and counterion on the conductivity of polyaniline. *Journal of Physical Chemistry*, 91(22), 5813-5818.
- Forster, R., & Vos, J. (1992). *Comprehensive Analytical Chemistry*. In: Ed. G. Svehla, Elsevier, Amsterdam.
- Frisch, H. L., & Mark, J. E. (1996). Nanocomposites prepared by threading polymer chains through zeolites, mesoporous silica, or silica nanotubes. *Chemistry of materials*, 8(8), 1735-1738.
- Galeski, A., Kryszewski, M., & Kowalewski, T. (1992). High orientation of toughened chalk- filled isotactic polypropylene: Preparation and properties. *Polymer Engineering & Science*, 32(17), 1217-1227.
- Gangopadhyay, R., & De, A. (2000). Conducting polymer nanocomposites: a brief overview. *Chemistry of materials*, 12(3), 608-622.
- Geetha, S., Rao, C. R., Vijayan, M., & Trivedi, D. (2006). Biosensing and drug delivery by polypyrrole. *Analytica Chimica Acta*, 568(1-2), 119-125.
- Genies, E., Bidan, G., & Diaz, A. (1983). Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 149(1-2), 101-113.
- Genies, E., Böyle, A., Lapkowski, M., & Tsmtavis, C. (1990). Polyaniline: A historical survey. *Synth. Met*, 36, 139-182.
- Gerard, M., Chaubey, A., & Malhotra, B. (2002). Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors and bioelectronics*, 17(5), 345-359.
- Ghebach, Z., Djelali, N.-E., Zitouni, S., & Hamidouche, F. (2016). Synthesis and characterization of HY zeolite-doped poly (aniline) by chemical oxidation method. *sensors*, 1, 4.
- Golebiewski, J., Rozanski, A., Dzwonkowski, J., & Galeski, A. (2008). Low density polyethylene-montmorillonite nanocomposites for film blowing. *European Polymer Journal*, 44(2), 270-286.
- Gök, A., & Oğuz, İ. (2006). Structural and thermal characterization of poly (2-chloroaniline)/red mud nanocomposite materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(5), 2101-2108.
- Görçay, H. (2010). İyon değişim membranlarının hazırlanmasında polianilin ve türevlerinin kullanımı Anadolu University (Turkey)].
- Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B., & Leising, G. (1992). Blue electroluminescent device based on a conjugated polymer. *Synthetic Metals*, 51(1-3), 383-389.
- Grim, R. E. (1953). *Clay Mineralogy** McGraw-Hill Book Co. Inc., New York.
- Grim, R. E. (1962). *Applied clay mineralogy*.
- Guimard, N. K., Gomez, N., & Schmidt, C. E. (2007). Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in polymer science*, 32(8-9), 876-921.

- Gul, V. (1996). *Structure and Properties of Conducting Polymer Composites VSP*. Utrecht, Netherlands.
- Guo, Q., Yi, C., Zhu, L., Yang, Q., & Xie, Y. (2005). Chemical synthesis of cross-linked polyaniline by a novel solvothermal metathesis reaction of p-dichlorobenzene with sodium amide. *Polymer*, 46(9), 3185-3189.
- Gupta, R., & Singh, R. (2005). Preparation and characterization of polymer composites of polyaniline with poly (vinyl chloride) and polystyrene. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(24-26), 2022-2028.
- Güngör, N. (1981). Bentonitik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi [TÜ].
- Gürkan, T., Baç, N., Kıran, G., & Gür, T. (1989). A new composite membrane for selective transport of gases. *Proceedings of the 6th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry*, Tübingen, Germany,
- Güven, O. (2010). Farklı Bentonit Tipleri İle Stiren Bütil Akrilat Esaslı Nanokompozitlerin Üretimi Ve Karakterizasyonu Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Hamidouche, F., Ghebache, Z., Boudieb, N., Sanad, M., & Djelali, N.-E. (2021). Enhancing the supercapacitive and conductivity properties of polypyrrole via in-situ polymerization with HY zeolite nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31(2), 704-715.
- Heeger, A. J., Sariciftci, N. S., & Nardas, E. B. (2010). Semiconducting and metallic polymers.
- Hong, K. H., Oh, K. W., & Kang, T. J. (2005). Preparation of conducting nylon- 6 electrospun fiber webs by the in situ polymerization of polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(4), 983-991.
- Hu, K., Runt, J., Safari, A., & Newnham, R. (1986). Composite thermistors. In *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics* (pp. 475-479). Springer.
- Hu, Z.-A., Shang, X.-L., Yang, Y.-Y., Kong, C., & Wu, H.-Y. (2006). The electrochemical synthesis of polyaniline/polysulfone composite films and electrocatalytic activity for ascorbic acid oxidation. *Electrochimica Acta*, 51(16), 3351-3355.
- Humpolicek, P., Kasparkova, V., Saha, P., & Stejskal, J. (2012). Biocompatibility of polyaniline. *Synthetic Metals*, 162(7-8), 722-727.
- Hür, E., Bereket, G., Duran, B., Özdemir, D., & Şahin, Y. (2007). Electropolymerization of m-aminophenol on mild steel and its corrosion protection effect. *Progress in organic coatings*, 60(2), 153-160.
- Ikegame, M., Tajima, K., & Aida, T. (2003). Template synthesis of polypyrrole nanofibers insulated within one- dimensional silicate channels: hexagonal versus lamellar for recombination of polarons into bipolarons. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(19), 2154-2157.
- Inzelt, G. (2012a). Applications of conducting polymers. In *Conducting Polymers* (pp. 245-293). Springer.
- Inzelt, G. (2012b). *Conducting polymers: a new era in electrochemistry*. Springer Science & Business Media.
- İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., & Barut, A. (1997). Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16(17), 51-57.
- İşçi, S. (2002). Bentonit dispersiyonlarına organik ve inorganik katkıların adsorbsiyonunun reolojik özellikleri üzerine etkisi Fen Bilimleri Enstitüsü].

- Jain, S., Samui, A., Patri, M., Hande, V., & Bhoraskar, S. (2005). FEP/polyaniline based multilayered chlorine sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106(2), 609-613.
- Jérôme, C., Labaye, D., Bodart, I., & Jérôme, R. (1999). Electrosynthesis of polyacrylic/polypyrrole composites: formation of polypyrrole wires. *Synthetic Metals*, 101(1-3), 3-4.
- Jevremović, A., Bober, P., Mičušík, M., Kuliček, J., Acharya, U., Pflieger, J., Milojević-Rakić, M., Krajišnik, D., Trchova, M., & Stejskal, J. (2019). Synthesis and characterization of polyaniline/BEA zeolite composites and their application in nicosulfuron adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 287, 234-245.
- JH, B. (1990). Bradley DDC. Brown AR. Marks RN. Mackay K. Friend RH. Burn PL. Holmes AB. *Nature*, 347, 539.
- Joshi, S., Lokhande, C., & Han, S.-H. (2007). A room temperature liquefied petroleum gas sensor based on all-electrodeposited n-CdSe/p-polyaniline junction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123(1), 240-245.
- Kaempgen, M., & Roth, S. (2006). Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 586(1), 72-76.
- Kara, A., Tekin, N., Alan, A., & Şafaklı, A. Brilliant Yellow'un Adsorpsiyonu İçin Kil-Polimer Kompozit Uygulamalarında Doğrusal Model Parametrelerin Belirlenmesi.
- Karaer Yağmur, H. (2020). Synthesis and characterization of conducting polypyrrole/bentonite nanocomposites and in-situ oxidative polymerization of pyrrole: Adsorption of 4-nitrophenol by polypyrrole/bentonite nanocomposite. *Chemical Engineering Communications*, 207(8), 1171-1183.
- Kassim, A., Mahmud, H. E., & Adzmi, F. (2007). Polypyrrole–montmorillonite clay composites: An organic semiconductor. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 10(6), 246-251.
- Kausar, A. (2017). Overview on conducting polymer in energy storage and energy conversion system. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 54(9), 640-653.
- Khanna, P., Kulkarni, M., Singh, N., Lonkar, S., Subbarao, V., & Viswanath, A. K. (2006). Synthesis of HCl doped polyaniline–CdS nanocomposite by use of organometallic cadmium precursor. *Materials Chemistry and Physics*, 95(1), 24-28.
- Kim, J., Kim, J. H., & Ariga, K. (2017). Redox-active polymers for energy storage nanoarchitectonics. *Joule*, 1(4), 739-768.
- Kim, J., Lee, J., You, J., Park, M.-S., Al Hossain, M. S., Yamauchi, Y., & Kim, J. H. (2016). Conductive polymers for next-generation energy storage systems: recent progress and new functions. *Materials Horizons*, 3(6), 517-535.
- Kim, J., Liu, F., Choi, H., Hong, S., & Joo, J. (2003). Intercalated polypyrrole/Na⁺-montmorillonite nanocomposite via an inverted emulsion pathway method. *Polymer*, 44(1), 289-293.
- Kim, J. W., Liu, F., & Choi, H. J. (2002). Polypyrrole/clay nanocomposite and its electrorheological characteristics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 8(4), 399-403.
- Kim, Y., Lim, J.-w., Sung, Y.-E., Xia, J.-b., Masaki, N., & Yanagida, S. (2009). Photoelectrochemical oxidative polymerization of aniline and its application to

- transparent TiO₂ solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 204(2-3), 110-114.
- Kim, Y. S., Oh, S. B., Park, J. H., Cho, M. S., & Lee, Y. (2010). Highly conductive PEDOT/silicate hybrid anode for ITO-free polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(3), 471-477.
- Kimura, K., Suzuki, T., & Yokoyama, M. (1990). Photo-induced ionic conductivity switching in polymer composite film with azobenzene derivative. *Solid state ionics*, 40, 666-668.
- Kornmann, X. (1999). Synthesis and characterisation of thermoset-clay nanocomposites [Luleå tekniska universitet].
- Koyuncu, S. (2008). Güneş Pillerinde Elektrolit Olarak Görev Yapacak İletken Polimerlerin Sentezi Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü ...].
- Krishna, M. B., Karunasagar, D., Rao, S., & Arunachalam, J. (2005). Preconcentration and speciation of inorganic and methyl mercury in waters using polyaniline and gold trap-CVAAS. *Talanta*, 68(2), 329-335.
- Kuhn, H. H. (1997). Adsorption at the Liquid/Solid Interface: Conductive Textiles Based on Polypyrrole. *Textile Chemist & Colorist*, 29(12). kuhn
- Kumar, D., & Sharma, R. (1998). Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, 34(8), 1053-1060.
- Kumar, N. S., Clement, J. A., & Mohanakrishnan, A. K. (2009). Synthesis and characterization of benzo [c] thiophene analogs tethered with dibenzoheterocycles as potential OLEDs. *Tetrahedron*, 65(4), 822-830.
- Kuramoto, N., & Tomita, A. (1997). Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzenesulfonic acid aniline salt in chloroform. *Synthetic Metals*, 88(2), 147-151.
- Kutanis, S. (2002). Poli (etilen teraftalat) dokumalar üzerine anilinin kimyasal polimerizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Lagaly, G., & Dékány, I. (2013). Colloid clay science. In *Developments in clay science* (Vol. 5, pp. 243-345). Elsevier.
- Letheby, H. (1862). XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *Journal of the Chemical Society*, 15, 161-163.
- Levita, G., Marchetti, A., & Lazzeri, A. (1989). Fracture of ultrafine calcium carbonate/polypropylene composites. *Polymer Composites*, 10(1), 39-43.
- Liu, X., Cheng, C., Xiao, C., Shao, D., Xu, Z., Wang, J., Hu, S., Li, X., & Wang, W. (2017). Polyaniline (PANI) modified bentonite by plasma technique for U (VI) removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 411, 331-337.
- Liu, Y.-C., & Ger, M.-D. (2002). Modification of electropolymerized polypyrrole with Na⁺-montmorillonite. *Chemical physics letters*, 362(5-6), 491-496.
- Liu, Y., Jiang, X., Li, Q., Xu, Y., & Zhu, D. (1997). Electroluminescence devices made with poly (alkylthiophenes). *Synthetic Metals*, 85(1-3), 1285-1286.
- Liu, Y., Zhang, Y., Ma, G., Wang, Z., Liu, K., & Liu, H. (2013). Ethylene glycol reduced graphene oxide/polypyrrole composite for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 88, 519-525.
- Loh, I.-H., Moody, R. A., & Huang, J. (1990). Electrically conductive membranes: synthesis and applications. *Journal of membrane science*, 50(1), 31-49.

- Lu, W., Fadeev, A. G., Qi, B., & Mattes, B. R. (2004). Fabricating conducting polymer electrochromic devices using ionic liquids. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(2), H33.
- Ma, X., Wang, M., Li, G., Chen, H., & Bai, R. (2006). Preparation of polyaniline–TiO₂ composite film with in situ polymerization approach and its gas-sensitivity at room temperature. *Materials Chemistry and Physics*, 98(2-3), 241-247.
- MacDiarmid, A. G., & Epstein, A. J. (1989). Polyanilines: a novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 88, 317-332.
- Machida, S., Miyata, S., & Techagumpuch, A. (1989). Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole. *Synthetic Metals*, 31(3), 311-318.
- Majidi, M. R., Jouyban, A., & Asadpour-Zeynali, K. (2006). Voltammetric behavior and determination of isoniazid in pharmaceuticals by using overoxidized polypyrrole glassy carbon modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589(1), 32-37.
- Malinauskas, A. (1999). Electrocatalysis at conducting polymers. *Synthetic Metals*, 107(2), 75-83.
- Malkaj, P., Dalas, E., Vitoratos, E., & Sakkopoulos, S. (2006). pH electrodes constructed from polyaniline/zeolite and polypyrrole/zeolite conductive blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(3), 1853-1856.
- Mallick, P. K. (1997). *Composites engineering handbook*. CRC Press.
- Mallick, P. K. (2007). *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. CRC press.
- Matveeva, E. (1996). Could the acid doping of polyaniline represent the charge transfer interaction? *Synthetic Metals*, 83(2), 89-96.
- Mazeikiene, R., & Malinauskas, A. (1997). Potentiometric response of polyaniline electrode to dissolved nitrate. *Synthetic Metals*, 89(1), 77-79.
- Mazumdar, S. (2001). *Composites manufacturing: materials, product, and process engineering*. CrC press.
- Metin, A., SOĞANCI, T., Gümüşay, O., & Çukurluoğlu, S. (2017). Yeşil kimya ile iletken polimer sentezi ve elektrokromik özellikleri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(6), 753-758.
- Meyer, W. H. (1998). Polymer electrolytes for lithium- ion batteries. *Advanced Materials*, 10(6), 439-448
- Milojević-Rakić, M., Janošević, A., Krstić, J., Vasiljević, B. N., Dondur, V., & Ćirić-Marjanović, G. (2013). Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 180, 141-155.
- Mitsubishi, K., Ueno, S., Kodama, S., & Kawasaki, H. (1991). Crystallization behavior of polypropylene filled with surface- modified calcium carbonate. *Journal of Applied Polymer Science*, 43(11), 2043-2049.
- Mo, Z.-l., Zhao, Z.-l., Chen, H., Niu, G.-p., & Shi, H.-f. (2009). Heterogeneous preparation of cellulose–polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties. *Carbohydrate polymers*, 75(4), 660-664.
- Mohamed, N. A. (1998). Novel wholly aromatic polyamide-hydrazides-VII. Metallization of polymers through transition metal complexation. *European Polymer Journal*, 34, 387-398.

- Morawiec, J., Pawlak, A., Slouf, M., Galeski, A., Piorkowska, E., & Krasnikowa, N. (2005). Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 41(5), 1115-1122.
- Mravčáková, M., Boukerma, K., Omastová, M., & Chehimi, M. M. (2006). Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties. *Materials Science and Engineering: C*, 26(2-3), 306-313.
- Mudila, H., Prasher, P., Kumar, M., Kumar, A., Zaidi, M., & Kumar, A. (2019). Critical analysis of polyindole and its composites in supercapacitor application. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 8(2), 1-19.
- Murakoshi, K., Kogure, R., Wada, Y., & Yanagida, S. (1997). Solid state dye-sensitized TiO₂ solar cell with polypyrrole as hole transport layer. *Chemistry letters*, 26(5), 471-472.
- Müller, D., Mandelli, J., Marins, J., Soares, B., Porto, L., Rambo, C., & Barra, G. (2012). Electrically conducting nanocomposites: preparation and properties of polyaniline (PAni)-coated bacterial cellulose nanofibers (BC). *Cellulose*, 19(5), 1645-1654.
- Naarmann, H., & Theophilou, N. (1987). New process for the production of metal-like, stable polyacetylene. *Synthetic Metals*, 22(1), 1-8.
- Nagaoka, T., Nakao, H., Suyama, T., Ogura, K., Oyama, M., & Okazaki, S. (1997). Electrochemical characterization of soluble conducting polymers as ion exchangers. *Analytical Chemistry*, 69(6), 1030-1037.
- Nakajima, T., & Kawagoe, T. (1989). Polyaniline: Structural analysis and application for battery. *Synthetic Metals*, 28(1-2), 629-638.
- Nambiar, S., & Yeow, J. T. (2011). Conductive polymer-based sensors for biomedical applications. *Biosensors and bioelectronics*, 26(5), 1825-1832.
- Nastase, C., Nastase, F., Dumitru, A., Ionescu, M., & Stamatina, I. (2005). Thin film composites of nanocarbons-polyaniline obtained by plasma polymerization technique. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(4), 481-485.
- Nastase, F., Stamatina, I., Nastase, C., Mihaiescu, D., & Moldovan, A. (2006). Synthesis and characterization of PAni-SiO₂ and PTh-SiO₂ nanocomposites' thin films by plasma polymerization. *Progress in solid state chemistry*, 34(2-4), 191-199.
- Naveen, M. H., Gurudatt, N. G., & Shim, Y.-B. (2017). Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review. *Applied materials today*, 9, 419-433.
- Ner, Y., Invernale, M. A., Grote, J. G., Stuart, J. A., & Sotzing, G. A. (2010). Facile chemical synthesis of DNA-doped PEDOT. *Synthetic Metals*, 160(5-6), 351-353.
- Nezakati, T., Seifalian, A., Tan, A., & Seifalian, A. M. (2018). Conductive polymers: opportunities and challenges in biomedical applications. *Chemical reviews*, 118(14), 6766-6843.
- Nguyen, D. N., & Yoon, H. (2016). Recent advances in nanostructured conducting polymers: from synthesis to practical applications. *Polymers*, 8(4), 118.
- Nguyen, V., & Potje-Kamloth, K. (1999). Electrical and chemical sensing properties of doped polypyrrole/gold Schottky barrier diodes. *Thin Solid Films*, 338(1-2), 142-148.

- Nie, G., Han, X., Zhang, S., Xu, J., & Cai, T. (2007). Electrochemical copolymerization of indole and 3- methylthiophene. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(5), 3129-3136.
- Novák, I., & Krupa, I. (2004). Electro-conductive resins filled with graphite for casting applications. *European Polymer Journal*, 40(7), 1417-1422.
- Oh, E., & Jang, K. (2001). Synthesis and characterization of high molecular weight, highly soluble polypyrrole in organic solvents. *Synthetic Metals*, 119(1-3), 109-110.
- Omastova, M., Trchova, M., Kovářová, J., & Stejskal, J. (2003). Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. *Synthetic Metals*, 138(3), 447-455.
- Oyama, N., Ohsaka, T., & Shimizu, T. (1985). Electrochemically polymerized N, N-dimethylaniline film with ion-exchange properties as an electrode modifier. *Analytical chemistry*, 57(8), 1526-1532.
- Oyharçabal, M., Olinga, T., Foulc, M.-P., & Vigneras, V. (2012). Polyaniline/clay as nanostructured conductive filler for electrically conductive epoxy composites. Influence of filler morphology, chemical nature of reagents, and curing conditions on composite conductivity. *Synthetic Metals*, 162(7-8), 555-562.
- Önal, M., & Çelik, M. (2006). Polymethacrylamide/Na-montmorillonite nanocomposites synthesized by free-radical polymerization. *Materials Letters*, 60(1), 48-52.
- Österholm, J.-E., Cao, Y., Klavetter, F., & Smith, P. (1994). Emulsion polymerization of aniline. *Polymer*, 35(13), 2902-2906.
- Özaslan, H. (2004). *Pirol monomerinin değişik ortamlarda kimyasal olarak polimerizasyonu Fen Bilimleri Enstitüsü*].
- Özbağ, S. (2010). *İletken polimerlerin karakterizasyon Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*].
- Özkan, S. (1991). *Adsorbent Yatakların Dinamik Davranışının İncelenmesi Ve Doğal Kaynakların Adsorbent Olarak Değerlendirilmesi*. Ege University.
- Pan, W., Yang, S. L., Li, G., & Jiang, J. M. (2005). Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites. *European Polymer Journal*, 41(9), 2127-2133.
- Panero, S., Passerini, S., & Scrosati, B. (1993). Conducting polymers: new electrochromic materials for advanced optical devices. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 229(1), 97-109.
- Papathanassiou, A., Sakellis, I., & Grammatikakis, J. (2007). Universal frequency-dependent ac conductivity of conducting polymer networks. *Applied Physics Letters*, 91(12), 122911.
- Pehlivan, H., Balköse, D., Ülkü, S., & Tihminlioglu, F. (2005). Characterization of pure and silver exchanged natural zeolite filled polypropylene composite films. *Composites Science and Technology*, 65(13), 2049-2058.
- Peighambaroust, S., & Pourabbas, B. (2007). Synthesis and characterization of conductive polypyrrole/montmorillonite nanocomposites via one- pot emulsion polymerization. *Macromolecular Symposia*,
- Pojanavaraphan, T., & Magaraphan, R. (2010). Fabrication and characterization of new semiconducting nanomaterials composed of natural layered silicates (Na+-MMT), natural rubber (NR), and polypyrrole (PPy). *Polymer*, 51(5), 1111-1123.

- Psarras, G. (2006). Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 37(10), 1545-1553.
- Raffa, D., Leung, K., & Battaglini, F. (2003). A microelectrochemical enzyme transistor based on an N-alkylated poly (aniline) and its application to determine hydrogen peroxide at neutral pH. *Analytical Chemistry*, 75(19), 4983-4987.
- Rahmanifar, M., Mousavi, M., Shamsipur, M., & Heli, H. (2005). A study on open circuit voltage reduction as a main drawback of Zn–polyaniline rechargeable batteries. *Synthetic Metals*, 155(3), 480-484.
- Rajasudha, G., Shankar, H., Thangadurai, P., Boukos, N., Narayanan, V., & Stephen, A. (2010). Preparation and characterization of polyindole–ZnO composite polymer electrolyte with LiClO₄. *Ionics*, 16(9), 839-848.
- Rajeswari, V., Janaki, V., Shanthi, K., & Kamala- Kannan, S. (2016). Adsorption and subsequent detoxification of hexavalent chromium in aqueous solution using polypyrrole- bacterial extracellular polysaccharide nanocomposite. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35(5), 1293-1297.
- Ramesan, M. (2013). Synthesis, characterization, and conductivity studies of polypyrrole/copper sulfide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(3), 1540-1546.
- Ramôa, S. D., Barra, G. M., Merlini, C., Schreiner, W. H., Livi, S., & Soares, B. G. (2015). Production of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites through in situ oxidative polymerization of pyrrole: Effect of anionic and cationic surfactants on structure and properties. *Applied Clay Science*, 104, 160-167.
- Randriamahazaka, H., Noel, V., Guillerez, S., & Chevrot, C. (2005). Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585(2), 157-166.
- Rault-Berthelot, J., & Simonet, J. (1985). The anodic oxidation of fluorene and some of its derivatives: Conditions for the formation of a new conducting polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 182(1), 187-192.
- Ravichandran, R., Sundarrajan, S., Venugopal, J. R., Mukherjee, S., & Ramakrishna, S. (2010). Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering. *Journal of the Royal Society Interface*, 7(suppl_5), S559-S579.
- Ray, S. S., Bousmina, M., & Okamoto, K. (2005). Structure and properties of nanocomposites based on poly (butylene succinate- co- adipate) and organically modified montmorillonite. *Macromolecular materials and engineering*, 290(8), 759-768.
- Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11), 1539-1641.
- Ren, J., He, F., Zhang, L., Su, C., & Liu, Z. (2007). A new B-PAn-P system for the detection of bacteria population. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125(2), 510-516.
- Roth, S., & Graupner, W. (1993). Conductive polymers: evaluation of industrial applications. *Synthetic Metals*, 57(1), 3623-3631.
- Saçak, M. (2002). İletken polimerler. *Polimer Kimyası*, Ankara Üniversitesi, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saçak, M., Kimyası, P., & Kitabevi, G. (2004). 2. baskı. In: Ankara.

- Saini, P., Choudhary, V., Vijayan, N., & Kotnala, R. (2012). Improved electromagnetic interference shielding response of poly (aniline)-coated fabrics containing dielectric and magnetic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(24), 13403-13412.
- Saraç, A. S., Erbil, C., & Ustamehmetoğlu, B. (1994). Polypyrrole synthesized with oxidative cerium (IV) ions. *Polymer Bulletin*, 33(5), 535-540.
- Sarı, B. (1998). Anilin ve türevlerinin elektrokimyasal polimerleşmesi, bazı kompozitlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 12-15.
- Sarı, B., Talu, M., & Gök, A. (2003). Synthesis and characterization of nylon 6/polyaniline conducting composites. *Journal of applied polymer science*, 87(10), 1693-1701.
- Sazou, D., & Kosseoglou, D. (2006). Corrosion inhibition by Nafion®-polyaniline composite films deposited on stainless steel in a two-step process. *Electrochimica Acta*, 51(12), 2503-2511.
- Schab-Balcerzak, E. (2011). Electropolymerization. BoD–Books on Demand.
- Seanor, D. A. (2013). Electrical properties of polymers. Elsevier.
- Sedef, G. (2002). Polipirrol-Poliamid/Metal Eklemlerinin Hazırlanması ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tokat.
- Selçuk, S. (2010). İletken zeolit/polipirrol kompozitinin hazırlanması, karakterizasyonu ve nem ile sıcaklığa karşı sensör özelliğinin incelenmesi [Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Senguttuvan, S., Janaki, V., Senthilkumar, P., & Kamala-Kannan, S. (2022). Polypyrrole/zeolite composite—A nanoadsorbent for reactive dyes removal from synthetic solution. *Chemosphere*, 287, 132164.
- Sharma, A. L., Saxena, V., Annapoorni, S., & Malhotra, B. (2001). Synthesis and characterization of a copolymer: Poly (aniline- co- fluoroaniline). *Journal of Applied Polymer Science*, 81(6), 1460-1466.
- Shirakawa, H. (2001). The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40(14), 2574-2580.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*(16), 578-580.
- Skotheim, T., Petersson, L. G., Inganäs, O., & Lundström, I. (1982). Photoelectrochemical Behavior of n- Si Electrodes Protected with Pt-Polypyrrole. *Journal of the Electrochemical Society*, 129(8), 1737.
- Snyder, R. L. 1992. Characterization of materials. New York VCH Publishers.
- Soares, B. G., & Cario Jr, F. O. (2006). Reactive compatibilization of polystyrene/poly (ethylene-co-vinyl acetate)(EVA) blends. *Journal of applied polymer science*, 99(1), 14-22.
- Soylu, M., & Gökkuş, Ö. (2017). Türkiye'deki doğal zeolitler ve iyon değişimi uygulamaları. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 11-20.
- Sönmez, G., & Saraç, A. S. (2011). Akrilamid varlığında pirrol oligomerlerinin spektroeletrokimyası. *İTÜDERGİSİ/c*, 1(1).

- Starodoubtsev, S. G., Churochkina, N. A., & Khokhlov, A. (2000). Hydrogel composites of neutral and slightly charged poly (acrylamide) gels with incorporated bentonite. Interaction with salt and ionic surfactants. *Langmuir*, 16(4), 1529-1534.
- Stupniseklisac, E., Metikoshukovic, M., Lencic, D., Vorkapicfurac, J., Berkovic, K., 1992. Structural Investigation of N-Arylpyrroles as Iron Corrosion-Inhibitors in Hydrochloric-Acid. *Corrosion*, 48(11), 924-930.
- Suh, D. J., & Park, O. O. (2002). Nanocomposite structure depending on the degree of surface treatment of layered silicate. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(10), 2143-2147.
- Sutter, J., Radu, A., Peper, S., Bakker, E., & Pretsch, E. (2004). Solid-contact polymeric membrane electrodes with detection limits in the subnanomolar range. *Analytica Chimica Acta*, 523(1), 53-59.
- Süer, M. G., Baç, N., & Yilmaz, L. (1994). Gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes. *Journal of membrane science*, 91(1-2), 77-86.
- Syed, A. A., & Dinesan, M. K. (1991). Polyaniline—A novel polymeric material. *Talanta*, 38(8), 815-837.
- Szaways, E. (1990). Electrochemical preparation of polyaniline. *J. Chem. Soc*, 77, 207.
- Şahin, Y. (2000). Kompozit malzemelere giriş. Gazi kitabevi.
- Şahmetlioğlu, E. (2004). İletken Aşı Kopolimerlerin Sentezi ve Bunların Enzim Tutuklama Matrisleri Olarak Kullanımları. Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Şahmetlioğlu, E., Yürük, H., Toppare, L., Cianga, I., & Yagci, Y. (2006). Immobilization of invertase and glucose oxidase in conducting copolymers of thiophene functionalized poly (vinyl alcohol) with pyrrole. *Reactive and Functional Polymers*, 66(3), 365-371.
- Şahmetlioğlu, E., Toppare, L., & Demir, D. (2007). Metal İçerikli İletken Polimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu adlı Tübitak projesi sonuç raporu. In: Proje.
- Şener, A. (2013). Zeolit Süspansiyonunun Farklı Değerlikli Katyonlara Sahip İnorganik Tuzlar ile Koagülasyonu. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 70.
- Sreedhar, B., Palaniappan, S., & Narayanan, S. (2002). The effect of zeolite on the curing of epoxy resin by polyaniline: a kinetic study. *Polymers for Advanced Technologies*, 13(6), 459-465.
- Takami, K., Kuwahara, Y., Ishii, T., Akai-Kasaya, M., Saito, A., & Aono, M. (2005). Significant increase in conductivity of polydiacetylene thin film induced by iodine doping. *Surface science*, 591(1-3), L273-L279.
- Talaie, A. (1997). Conducting polymer based pH detector: A new outlook to pH sensing technology. *Polymer*, 38(5), 1145-1150.
- Talbi, H., Monard, G., Loos, M., & Billaud, D. (1998). Theoretical study of indole polymerization. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 434(1-3), 129-134.
- Tang, Y., Pan, K., Wang, X., Liu, C., & Luo, S. (2010). Electrochemical synthesis of polyaniline in surface-attached poly (acrylic acid) network, and its application to the electrocatalytic oxidation of ascorbic acid. *Microchimica Acta*, 168(3), 231-237.
- Tantekin-Ersolmaz, Ş. B., Atalay-Oral, Ç., Tatlier, M., Erdem-Şenatalar, A., Schoeman, B., & Sterte, J. (2000). Effect of zeolite particle size on the performance of

- polymer-zeolite mixed matrix membranes. *Journal of membrane science*, 175(2), 285-288.
- Tarkuc, S., Sahmetlioglu, E., Tanyeli, C., Akhmedov, I., & Toppare, L. (2007). Electrochromic properties of a soluble conducting polymer of 1-benzyl-2, 5-di (thiophene-2-yl)-1H-pyrrole. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121(2), 622-628.
- Tarmizi, E. Z. M., Baqiah, H., Talib, Z. A., & Kamari, H. M. (2018). Preparation and physical properties of polypyrrole/zeolite composites. *Results in Physics*, 11, 793-800.
- Taunk, M., & Chand, S. (2015). Chemical synthesis and charge transport mechanism in solution processed flexible polypyrrole films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 659-664.
- Taylan, N. B., Sari, B., & Unal, H. I. (2010). Preparation of conducting poly (vinyl chloride)/polyindole composites and freestanding films via chemical polymerization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(12), 1290-1298.
- Tchmutin, I., Ponomarenko, A., Krinichnaya, E., Kozub, G., & Efimov, O. (2003). Electrical properties of composites based on conjugated polymers and conductive fillers. *Carbon*, 41(7), 1391-1395.
- Tian, H., Tang, Z., Zhuang, X., Chen, X., & Jing, X. (2012). Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. *Progress in polymer science*, 37(2), 237-280.
- Toppare, L. (2003). *Bilim ve Teknik Dergisi Yayınları*. In: Kasım.
- Toptaş, N. (2006). Anilin ve poliakrilonitril kullanarak kimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken kompozit lif hazırlanması. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara*.
- Tourillon, G., & Garnier, F. (1982). New electrochemically generated organic conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 135(1), 173-178.
- Travas-Sejdic, J., Soman, R., & Peng, H. (2006). Self-assembled polyaniline thin films: Comparison of poly (styrene sulphonate) and oligonucleotide as a polyanion. *Thin Solid Films*, 497(1-2), 96-102.
- Travers, J., & Nechtschein, M. (1987). Water effects in polyaniline: a new conduction process. *Synthetic Metals*, 21(1-3), 135-141.
- Trchová, M., Šeděnková, I., & Stejskal, J. (2005). In-situ polymerized polyaniline films 6. FTIR spectroscopic study of aniline polymerisation. *Synthetic Metals*, 154(1-3), 1-4.
- Trung, T., Trung, T. H., & Ha, C.-S. (2005). Preparation and cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures. *Electrochimica Acta*, 51(5), 984-990.
- Tsakova, V., Winkels, S., & Schultze, J. (2001). Crystallization kinetics of Pd in composite films of PEDT. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500(1-2), 574-583.
- Turaç, E. (2010). Tiyofen türevi yeni tip iletken polimerlerin sentez ve karakterizasyonu.
- Tüken, T., Yazıcı, B., & Erbil, M. (2005). Electrochemical synthesis of polyindole on nickel-coated mild steel and its corrosion performance. *Surface and coatings Technology*, 200(7), 2301-2309.

- Türkarslan, B. E. (2006). İletken polimer-kil kompozitlerinin sentezi ve bu kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi [Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi].
- Ulery, B. D., Nair, L. S., & Laurencin, C. T. (2011). Biomedical applications of biodegradable polymers. *Journal of polymer science Part B: polymer physics*, 49(12), 832-864.
- Ulusoy, U., & Şimşek, S. (2005). Lead removal by polyacrylamide-bentonite and zeolite composites: Effect of phytic acid immobilization. *Journal of hazardous materials*, 127(1-3), 163-171.
- Uzun, S. (2006). Anilin, 3-metiltiyofen ve pirol monomerlerinin asidik ortamlardaki davranışları ve kimyasal polimerizasyonları [Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Ülkü, S., Balköse, D., Özmihçı, F., Akdeniz, Y., & Negi, F. (1999). Sepiolit, Klinoptilolit ve Tinkal Sı Buharını Adsorpsiyonunun incelenmesi, I. Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu Bildirileri, JMO Genel Yayın(50), 410-417.
- Valentová, H., & Stejskal, J. (2010). Mechanical properties of polyaniline. *Synthetic Metals*, 160(7-8), 832-834.
- Virji, S., Huang, J., Kaner, R. B., & Weiller, B. H. (2004). Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms. *Nano letters*, 4(3), 491-496.
- Vitoratos, E. (2005). An analysis of DC conductivity in terms of degradation mechanisms induced by thermal aging in polypyrrole/polyaniline blends. *Current Applied Physics*, 5(6), 579-582.
- Wang, G., Morrin, A., Li, M., Liu, N., & Luo, X. (2018). Nanomaterial-doped conducting polymers for electrochemical sensors and biosensors. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(25), 4173-4190.
- Wang, T., Liu, W., Tian, J., Shao, X., & Sun, D. (2004). Structure characterization and conductive performance of polypyrrol- molybdenum disulfide intercalation materials. *Polymer Composites*, 25(1), 111-117.
- Wang, W., Feng, Q., Liu, K., Zhang, G., Liu, J., & Huang, Y. (2015). A novel magnetic 4A zeolite adsorbent synthesised from kaolinite type pyrite cinder (KTPC). *Solid State Sciences*, 39, 52-58.
- Wang, X., Gu, X., Yuan, C., Chen, S., Zhang, P., Zhang, T., Yao, J., Chen, F., & Chen, G. (2004). Evaluation of biocompatibility of polypyrrole in vitro and in vivo. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 68(3), 411-422.
- Wang, Y., Mayorga-Martinez, C. C., & Pumera, M. (2017). Polyaniline/MoS₂ supercapacitor by electrodeposition. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 90(7), 847-853.
- Wang, Z., Scherr, E., MacDiarmid, A., & Epstein, A. (1992). Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional “metallic” states. *Physical Review B*, 45(8), 4190.
- Wu, C.-G., & Bein, T. (1994). Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host. *Science*, 264(5166), 1757-1759.
- Xia, L., Wei, Z., & Wan, M. (2010). Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. *Journal of colloid and interface science*, 341(1), 1-11.

- Xian, Y., Hu, Y., Liu, F., Xian, Y., Wang, H., & Jin, L. (2006). Glucose biosensor based on Au nanoparticles–conductive polyaniline nanocomposite. *Biosensors and bioelectronics*, 21(10), 1996-2000.
- Yagci, Y., Yilmaz, F., Kiralp, S., & Toppare, L. (2005). Photoinduced polymerization of thiophene using iodonium salt. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(12), 1178-1182.
- Yalçinkaya, S., Demetgül, C., Timur, M., & Çolak, N. (2010). Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrole/chitosan composite on platinum electrode: its electrochemical and thermal behaviors. *Carbohydrate polymers*, 79(4), 908-913.
- Yan, X., Han, Z., Yang, Y., & Tay, B. (2007). NO₂ gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123(1), 107-113.
- Yasuda, A., & Nagase, R. (1993). Imidazole compound-containing hardening agent composition, method of preparing the same and thermosetting epoxy resin composition. In: Google Patents.
- Yavuz, A. (2010). Süstitüe polianilin/kitosan kompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu ve biyosensör özelliklerinin incelenmesi SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Yıldırım, A. (2008). Fonksiyonel hibrit malzemeler İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri
- Yıldız, H., Tokaloğlu, Ş., & Soykan, C. (2021). Preparation of polyacrylonitrile/polyindole conducting polymer composite and its use for solid phase extraction of copper in a certified reference material. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 244, 118826.
- Yılmaz, M. (2015). Çözünür polianilin, poli (N-etilanilin), poli (N-metilanilin) sentezi, karakterizasyonu ve membran uygulamaları Anadolu University (Turkey)].
- Yoshioka, Y., & Jabbour, G. E. (2006). Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers. *Synthetic metals*, 156(11-13), 779-783.
- Yünel, T. Y., Ersoy, A., & Ehsani, A. X-Işını Difraksiyonu Yöntemi ile Kantitatif Mineral İçeriği Tayini ve Çalışma Şartlarının Etkisi. *Artıbilim: Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2), 16-28.
- Zeng, X.-R., & Ko, T.-M. (1998). Structures and properties of chemically reduced polyanilines. *Polymer*, 39(5), 1187-1195.
- Zengin, H., Erkan, B., Zengin, G., & Kalayci, G., 2008. Polianilin/silikon dioksit partikülleri kompozit maddesinin sentezi, karakterizasyonu ve iletken film yapımı.
- Zhang, X., Huang, Y., Huang, X., Huang, C., & Li, H. (2016). Synthesis and characterization of polypyrrole using TiO₂ nanotube@ poly (sodium styrene sulfonate) as dopant and template. *Polymer Composites*, 37(2), 462-467.
- Zhang, Y.-J., Lin, Y.-W., Chang, C.-C., & Wu, T.-M. (2010). Magnetic properties of hydrophilic iron oxide/polyaniline nanocomposites synthesized by in situ chemical oxidative polymerization. *Synthetic metals*, 160(9-10), 1086-1091
- Zhang, Z., Liang, P., Zheng, X., Peng, D., Yan, F., Zhao, R., & Feng, C.-L. (2008). DNA Immobilization/hybridization on plasma-polymerized pyrrole. *Biomacromolecules*, 9(6), 1613-1617.
- Zimmerman, C. M., Singh, A., & Koros, W. J. (1997). Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. *Journal of membrane science*, 137(1-2), 145-154.