

**SODYUM BENTONİT İLE BAZI İLETKEN POLİMERLERİN
KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

Ercan DEMİRTAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KASIM 2007
ANKARA**

Ercan DEMİRTAŞ tarafından hazırlanan SODYUM BENTONİT İLE BAZI İLETKEN POLİMERLERİN KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Muzaffer TALU

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. Muzaffer TALU

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Serpil AKSOY

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Senay TAŞÇIOĞLU

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Tarih: 16 / 11 / 2007

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ercan DEMİRTAŞ

**SODYUM BENTONİT İLE BAZI İLETKEN POLİMERLERİN
KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Ercan DEMİRTAŞ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Kasım 2007

ÖZET

Bu çalışmada kimyasal yöntem ile Polipirol / Na-Bentonit iletken kompoziti hazırlanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla kloroformlu ve kloroformsuz olmak üzere iki ortam kullanılmıştır. Sodyum bentonit deiyonize su veya saf etil alkolde bekletilerek şişirilmiştir. Daha sonra FeCl_3 tuzu dopant olarak kullanılmak suretiyle polimerleşme sağlanmıştır. Kompozitler hazırlanırken kütlece farklı oranlarda Polipirol / Na-Bentonit yapısı oluşturulmaya çalışılmıştır. Deiyonize su veya saf etil alkolde şişirilerek 45 °C’ de hazırlanan kompozitlerde kütlece oranlar 2:1, 1:1, 2:3 ve 1:2 olarak seçilmiştir. Ayrıca kloroform kullanılmadan çözücü olarak yalnızca deiyonize suyun kullanıldığı örneklerden 1:1 oranında hazırlanan kompozit için 30 °C, 45 °C, 60 °C ve 75 °C sıcaklıklar seçilmiştir. Kloroform kullanılmadan çözücü olarak yalnızca saf etil alkolün kullanıldığı örneklerden 1:2 oranında hazırlanan kompozitler için 30 °C, 45 °C, 60 °C ve 75 °C sıcaklıkları seçilmiştir. Kloroformlu ortamda çözücü olarak deiyonize suyun kullanıldığı örneklerden 1:2 oranında ve çözücü olarak saf etil alkolün kullanıldığı örneklerden 1:2 oranında hazırlanan kompozitler için 30 °C, 45 °C ve 60 °C sıcaklıklarda kompozitler hazırlanmıştır. Kompozitler FTIR (Fourier Transform Infrared), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu),

TGA (Termogravimetrik Analiz), XRD (X-Işını Difraksiyonu) ile karakterize edilmiş ve adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. İletkenlik ölçümleri dört nokta tekniği ile yapılmıştır. FTIR ve XRD sonuçları kompozit oluştuğunu kanıtlamaktadır. XRD sonuçlarına göre sodyum bentonitin tabakaları arasındaki uzaklığın artması polipirolün tabakalar arasına girdiğini göstermektedir. SEM sonuçlarından ise polipirolün sodyum bentonit yapısına farklı oranlarda girerek sodyum bentonitin morfolojisini değiştirdiği gözlemlendi. Adsorpsiyon sonuçları sodyum bentonitin polipirolü adsorplayarak yüzey alanının ve gözenek hacminin küçüldüğünü ıspatlamaktadır. Yapılan iletkenlik ölçümleri sonucunda sodyum bentonitin yapısına giren polipirol miktarı arttıkça iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir.

Bilim Kodu	: 201. 1. 117
Anahtar Kelimeler kompozit, kil.	: İletken polimerler, sodyum bentonit, polipirol,
Sayfa Adedi	: 76
Tez Yöneticisi	: Prof. Dr. MUZAFFER TALU

**SYNTHESIS AND IMPROVING OF SOME CHARACTERISTICS FOR
SOME COMPOSITES OF CONDUCTIVE POLYMERS USING SODIUM
BENTONITE
(M.Sc. Thesis)**

ERCAN DEMİRTAŞ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
Kasım 2007**

ABSTRACT

In this study, it was aimed to prepare Polypyrrole / Na-Bentonite conductive composites by using chemical method. It has used two medium as with chloroform kept at the sodium bentonite deionized water or pure ethyl alcohol to be blown up. Polymerization has enabled by using FeCl_3 salt. When preparing composites Polypyrrole / Na-Bentonite structure has tried to prepare at different ratios by weight. The composites prepared at 45 °C by blowing up at the medium of deionized water or pure ethyl alcohol have chosen the ratio of 2:1, 1:1, 2:3 and 1:2 by weight. Moreover the samples that prepared by using deionized water as a solvent without chloroform medium, it has chosen the temperature 30 °C , 45 °C , 60 °C ve 75 °C for the composite of 1:1 ratio by weight. The samples that prepared by using pure ethyl alcohol as a solvent without chloroform medium, it has chosen the temperature 30 °C, 45 °C, 60 °C ve 75 °C for the composite of 1:2 ratio by weight. The samples that prepared by using deionized water as a solvent with chloroform medium 1:2 ratio by weight

and the samples that prepared by using ethyl alcohol as a solvent with chloroform medium 1:2 ratio by weight. It has chosen the temperature of 30 °C, 45 °C and 60 °C for that composites. FTIR (Fourier Transform Infrared) SEM (Scanning Electron Microscope), Adsorption Specifications, TGA (Thermal Gravimetric Analysis), XRD (X Ray Diffraction) specifications of the composites has evaluated and the measurement of conductivity has done by using four point techniques. The results of FTIR and XRD proved that it was composite. Increasement of the distance between sodium bentonite layers showed that polypyrrole involved in the layers. According to SEM results polypyrrole reacted with sodium bentonite with different ratios and changing of morphology of sodium bentonite has observed. Adsorption results proved that sodium bentonite adsorbed polypyrrole and surface area and volume of pores decreased. The conductivity measurements showed that when the amount of polypyrrole increased at the structure of sodium bentonite the conductivity has increased directly proportional.

Science Code : 201. 1. 117

Key words : Conductive polymer, sodium bentonite, polypyrrole, composites, clay.

Page Number : 76

Adviser : Prof. Dr. MUZAFFER TALU

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Muzaffer TALU'ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Adsorpsiyon sonuçlarının alınmasında ve çalışmalarımda bana yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA ve Doç. Dr. Müşerref ÖNAL'a, İletkenlik sonuçlarının alınmasında yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Tülin KIYAK'a, XRD sonuçlarının alınmasında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK ve Araş. Gör. Dr. Adem TATAROĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman sabır ve anlayışla beni yalnız bırakmayan, desteğini ve yakın ilgisini esirgemeyen çok değerli aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. İletken Polimerler	2
2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması	2
2.3. İletken Polimer Hazırlamada Doping İşlemi	4
2.3.1. Atlama (hoping) olayı	7
2.3.2. Soliton, polaron ve bipolaron yapıları	8
2.4. İletken Polimerlerin Polimerleşme Mekanizmaları	9
2.5. İletkenlik Ölçüm Teknikleri	11
2.5.1. İki nokta tekniği	11
2.5.2. Dört nokta tekniği	11
2.6. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	12
2.6.1. Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezi	13
2.6.2. Elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezi	13
2.6.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezi.....	14

	Sayfa
2.7. İletken Polimerlerin Sınıflandırılması	14
2.7.1. Homopolimerler	14
2.7.2. Kopolimerler	14
2.7.3. Kompozitler	14
2.8. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	15
2.9. Pirol	17
2.9.1. Pirolün yapısı	17
2.9.2. Pirolün önemli türevleri	17
2.9.3. Pirol ve türevleri için yapılan önemli çalışmalar	19
2.10. Polipirol	20
2.10.1. Kimyasal yöntemle polipirol sentezi	20
2.10.2. Elektrokimyasal yöntemle polipirol sentezi	21
2.11. Polipirol ile İlgili Yapılan Çalışmalar	21
2.12. Polipirolün İletkenliğini Etkileyen Faktörler	23
2.12.1. Çözücü etkisi	23
2.12.2. Sıcaklığın etkisi	23
2.12.3. Reaksiyon süresinin etkisi	24
2.12.4. Oksidant etkisi	24
2.13. Bentonit Killeri	24
2.14. Bentonit Killeri ile İlgili Yapılan Çalışmalar	27
3. DENEYSEL KISIM	37
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar	37
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	37
3.1.2. Aletler cihazlar ve teknikler	37
3.2. Polipirol / Na-Bentonit İletken Kompozitlerin Sentezi	40
3.2.1. Kloroform-su çözücü sisteminde gerçekleştirilen sentezler.....	40
3.2.2. Kloroform-etil alkol çözücü sisteminde gerçekleştirilen sentezler....	41
3.2.3. Deiyonize suda gerçekleştirilen sentezler	41
3.2.4. Etil alkolde gerçekleştirilen sentezler	42
3.2.5. Kloroform-su çözücü sisteminde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sentezler.....	42
3.2.6. Kloroform-etil alkol çözücü sisteminde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sentezler	43

	Sayfa
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	44
4.1. Kompozitlerin Verimleri ve İletkenlikleri	44
4.2. XRD Analizi	47
4.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi	57
4.4. Adsorpsiyon Özellikleri	61
4.5. FTIR Analizleri	64
4.6. Termal Analiz Sonuçları	65
5. SONUÇLAR	71
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	76

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri	5
Çizelge 2.2. Pirolün kimyasal özellikleri	20
Çizelge 3.1. Kloroform-su çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları ve kompozitlerin verimleri.....	41
Çizelge 3.2. Kloroform-etil alkol çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları ve kompozitlerin verimleri.....	41
Çizelge 3.3. Deiyonize su çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları, sıcaklıkları ve kompozitlerin verimleri.....	42
Çizelge 3.4. Etil alkol çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları, sıcaklıkları ve kompozit verimleri.....	42
Çizelge 3.5. Kloroform-su çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları, sıcaklıkları ve kompozitlerin verimleri.....	43
Çizelge 3.6. Kloroform-etil alkol çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları, sıcaklıkları ve kompozitlerin verimleri.....	43
Çizelge 4.1. Kloroform-su ve kloroform-etil alkol çözücü sisteminde hazırlanan Polipirol /Na-Bentonit kompozitlerinin verimleri ve iletkenlikleri.....	44
Çizelge 4.2. Kloroformsuz ortamda hazırlanan Polipirol / Na-Bentonit kompozitlerinin farklı sıcaklıklardaki verimleri ve iletkenlikleri.....	45
Çizelge 4.3. Kloroformlu ortamda hazırlanan Polipirol / Na-Bentonit kompozitlerinin farklı sıcaklıklardaki verimleri ve iletkenlikleri.....	46
Çizelge 4.4. Kloroformlu ortamda hazırlanan kompozitlerin kısaltmaları.....	47
Çizelge 4.5. Kloroformsuz ortamda hazırlanan kompozitlerin kısaltmaları.....	47

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.6. Sodyum bentonit, polipirol ve PPy / NaB kompozitlerinin XRD Sonuçları.....	47
Çizelge 4.7. Saf Na-Bentonit ve PPy / NaB. kompozitlerinin yüzey alanları ve mikrogözenek hacimleri.....	62
Çizelge 4.8. Saf sodyum bentonit, polipirol ve PPy / NaB kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları.....	66

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İletkenlik Cetveli.....	3
Şekil 2.2. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi a)Zincir üzerinde yükün taşınması b)Zincirler arasında yükün taşınması c)Partiküller arasında yükün taşınması	7
Şekil 2.3. Pirol için alfa ve beta pozisyonlarından gerçekleşen polimerleşme	10
Şekil 2.4. Polimerleşmiş aromatik hidrokarbonların doping reaksiyonu	10
Şekil 2.5. Pirol, tiyofen ve furan aromatik bileşiklerinin polimerleşme mekanizması	10
Şekil 2.6. Four Probe aletinin şematik gösterimi	12
Şekil 3.1. Kompozitlerin hazırlandığı deney düzeneği	38
Şekil 4.1. Saf Na-Bentonit kilinin X- ışını difrogramı.....	49
Şekil 4.2. Polipirol X- ışını difrogramı.....	50
Şekil 4.3. PPy / Na-B.1. kompozitinin X- ışını difrogramı	51
Şekil 4.4. PPy / Na-B.2. kompozitinin X- ışını difrogramı.....	52
Şekil 4.5. PPy / Na-B.3. kompozitinin X- ışını difrogramı	53
Şekil 4.6. PPy / Na-B.4. kompozitinin X- ışını difrogramı	54
Şekil 4.7. PPy / Na-B.5. kompozitinin X- ışını difrogramı.....	55
Şekil 4.8. Saf sodyum bentonit, polipirol, PPy / Na-B.1, PPy / Na-B.2, PPy / Na-B.3 PPy / Na-B.4, PPy / Na-B.5 kompozitlerinin X-ışını difrogramları.....	56
Şekil.4.9. PPy / Na-B.1. kompozitinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	62
Şekil.4.10.PPy / Na-B.3. kompozitinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	63

Şekil	Sayfa
Şekil.4.11. PPy / Na-B.4. kompozitinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi63	63
Şekil 4.12. Na-Bentonitin IR spektrumu64	64
Şekil 4.13. Polipirrolün IR spektrumu64	64
Şekil 4.14. Polipirrol / Na-B.1 kompozitinin IR spektrumu65	65
Şekil 4.15. Saf sodyum bentonitin TGA termogramı.....66	66
Şekil.4.16. Polipirrolün TGA termogramı.....67	67
Şekil 4.17. PPy / NaB.1 kompozitinin TGA termogramı.....68	68
Şekil 4.18. PPy / NaB.5 kompozitinin TGA termogramı.....68	68
Şekil 4.19. Saf sodyum bentonit, polipirrol ve PPy / Na-B.1'in TGA termogramları	
a. Saf sodyum bentonitin TGA termogramı.	
b. Polipirrolün TGA termogramı.....69	69
c. Kloroformlu ortamda hazırlanan PPy / Na-B.1. kompozitinin TGA termogramı.	
Şekil 4.20. Saf sodyum bentonit, polipirrol ve PPy / Na-B.5'in TGA termogramları	
a. Saf sodyum bentonitin TGA termogramı	
b. Polipirrolün TGA termogramı	
c. Kloroformsuz ortamda hazırlanan PPy / Na-B.1. kompozitinin TGA termogramı.70	70

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim.4.1. Saf sodyum bentonitin SEM mikrografı	58
Resim.4.2. Polipirolün SEM mikrografı	58
Resim.4.3. Polipirol / Na-B.1. kompozitinin SEM mikrografı	59
Resim.4.4. Polipirol / Na-B.2. kompozitinin SEM mikrografı	59
Resim.4.5. Polipirol / Na-B.3. kompozitinin SEM mikrografı	60
Resim.4.6. Polipirol / Na-B.4. kompozitinin SEM mikrografı	60
Resim.4.7. Polipirol / Na-B.5. kompozitinin SEM mikrografı	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
σ	İletkenlik
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
k	Boltzmann sabiti
E_a	Aktifleşme enerjisi
eV	Elektron volt
μ_i	Taşıyıcı mobilitesi
n_i	Yük taşıyıcı türlerin sayısı
ε_i	Taşıyıcı üzerindeki yük
P_n	Polimer zincirinin bir kısmı
P_m	Polimer
V	Potansiyel fark
I	Akım
L	Uzunluk
W	Genişlik
H	Yükseklik
ρ	Direnç
S	Probe aralığı
d	Numunenin kalınlığı

Kısaltmalar	Açıklama
AA	Azot adsorpsiyonu
AFM	Atomik güç mikroskobu
AC	Alternatif akım
CaB	Kalsiyum bentonit
CaM	Kalsiyum montmorillonit
CEC	Kasyon değiştirme kapasitesi
DC	Doğru akım
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Türevli termal gravimetrik analiz
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi

Kısaltmalar**Açıklama****IR**

Infrared Spektrometresi

KDK

Kasyon değiştirme kapasitesi

PSD

Partikül boyut dağılımları

PIN

Poliindol

PPy

Polipirol

SEM

Taramalı Elektron Mikroskopu

TGA

Termogravimetrik Analiz

UV

Ultraviyole

XRD

X ışını difraksiyonu

1. GİRİŞ

Yaşantımızın büyük bir parçasını oluşturan eşya ve aletlerin büyük bir kısmı polimerik maddelerden oluşmuştur. Polimerik maddeler fiziksel bakımdan dayanıklı olmaları, mikroorganizmalara ve bakterilere karşı mukavemetleri, hafif, kolay işlenebilme ve ucuz olmaları gibi özelliklerinden dolayı büyük önem taşımaktadır. Ayrıca polimer yerine kullanılan doğal maddelerin, doğal kaynaklarının tükenme tehlikesi de bunların önemini artırmaktadır.

Günümüzde polimer konusunda çalışan bilim adamlarının ilgi alanı, yeni polimer madde sentezinden ziyade polimerin mekanik, termal dayanıklılığı, çözücülere karşı direncin artırılması ve endüstride işlenebilme kolaylığının sağlanabilmesi gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi yönündedir. Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile kullanım alanlarının artması ve bu alanların bazılarında polimerin yalıtkan özelliklerinin yanı sıra iletken özelliklerinin de önemli duruma gelmesi sonucunda polimerin iletken olabilme özellikleri de araştırılmış ve bunun sonucunda konjuge π bağlarına sahip olan pirol gibi az sayıda organik maddelerden değişik koşullarda iletken polimerler sentezlenmiştir. İletken polimerlerin iletkenliklerini sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardandır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda son yirmi yılda kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle pek çok iletken polimer sentezlenmiştir.

Bu çalışmada kimyasal yöntem ile Polipirol / Na-Bentonit iletken polimerlerin kompoziti hazırlanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla kloroformlu ve kloroformsuz olmak üzere iki ortam kullanılmıştır. Na-Bentonit deiyonize su veya saf etil alkolde bekletilerek şişirilmiştir. Daha sonra FeCl_3 tuzu dopant olarak kullanılmak suretiyle polimerleşme sağlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerler

Bu konudaki ilk çalışmalar 1835 yılında anilinın yükseltgenmesi ile başladı ve sentezlenen polianilin için ilk defa "anilin siyahı" terimi kullanıldı. Birkaç yıl sonra, aromatik aminlerin kimyasal yükseltgenmesi ile polimerler sentezlendi. Daha sonraki yıllarda sulu sülfürik asit çözeltisinde anilin elektrokimyasal olarak yükseltgenerek platin elektrot üzerinde koyu kahverenkli bir çökelek şeklinde polianilin elde edildi. 20. yüzyılın ortalarına kadar kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler ile iletken polimer sentezine yönelik ileri araştırmalar yapılmadı. Sonraki yıllarda polimerlerin iletkenlikleri fark edildi ve iletken polimer terimi literatüre girdi. İletken polimerlerle ilgili yoğun çalışmalar 1975'de polisülfür nitrilin düşük sıcaklıklarda iletkenlik göstermesi ile yoğunlaştı. Bu konuda ilk önemli çalışma, 1977 yılında poliasetile'nin iyot ile hazırlanan tuzunun bakırla yarışacak seviyede iletkenlik göstermesi ile başladı. İletkenliğin polimer zinciri içindeki elektronların bir hareketi gibi gözükmesi çok hızlı gelişen "sentetik metaller" adı altında bir bilim dalının ortaya çıkmasına sebep olmuştur [1].

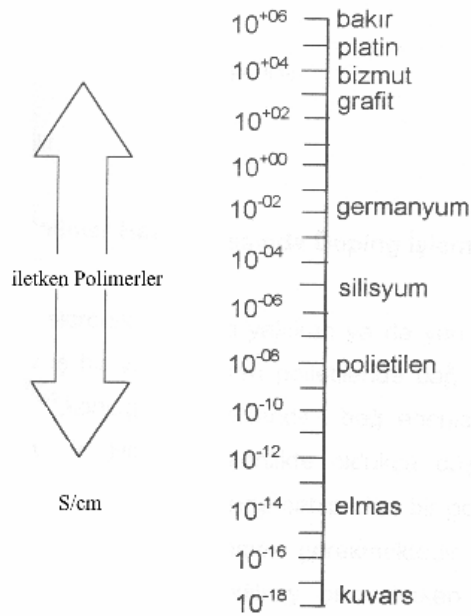
İletken polimer çalışmaları sonucunda proteinli maddelerin de fotoiletkenlik özelliğe sahip olduğu ortaya koyulmuş ve bunun sonucunda bazı organik katı polimerler ve diğer maddeler elektrofiziksel açıdan incelenmiştir [2]. Günümüzde ise, iletken polimerlerin sentezlenmesi ve özelliklerinin incelenmesine yönelik pek çok çalışmalar yapılmaktadır.

2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Atomik bağ sistemine sahip olan katılarda elektronlar belirli enerji seviyelerinde hareket ederler. Her enerji seviyesinin kendisine özgü elektron alabilme yeteneği vardır. Bu seviyeler dolu ya

da boş olabilir. Enerji düzeyleri metallerde tam boş veya tam dolu olmadığından elektronlar enerji düzeyleri arasında kolayca hareket ederek elektriği iletirler. Yalıtkanlar da ise bu seviyeler tam boş veya tam dolu olduğundan iletkenlik gözlenmez.

Elektronlar içeren en yüksek enerji bandına değerlik bandı ve bunun üstündeki boş enerji bandına da iletkenlik bandı adı verilir. Bu iki band arasındaki aralığa band eşiği denir. Yalıtkanlarda band eşiği elektronların geçişlerine izin vermeyecek kadar geniş olduğundan iletkenlik gözlenmez. Günümüzde bazı polimerlerin metallere yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip olduğu bilinmektedir. Bu polimerler iletken polimerlerdir. Fotoiletken polimerlerde iletkenlik fotokimyasal yöntemle gerçekleşmektedir. Normal hallerinde yalıtkan olan bazı polikonjüge polimerlerin yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlanır. Bu şekilde metallere karşılaştırılabilecek düzeyde iletken polimerler elde edilir. Polikonjüge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ile $1,0 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ arasında değişir [2]. Şekil 2.1 de iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. İletkenlik cetveli [2]

Yarı iletkenler ve konjüge polimerler için elektiriksel iletkenlik, değıştirilebilen bir elektrik alanında, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üstel olarak değışmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlik verir [2].

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

σ : iletkenlik (Scm^{-1}), σ_0 : Sabit, E :Aktifleşme enerjisidir ve bu enerjideki değışiklikler polimerlerde sıklıkla camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir.

K : boltzmann sabiti, T : mutlak sıcaklık.

Elektiriksel iletkenlik (σ), aynı zamanda yük taşıyıcı türlerin sayısı (n_i), her bir taşıyıcının üzerindeki yük (e_i) ve taşıyıcının mobilitesi (μ_i) ile de doğru orantılıdır.

Bu ifade de :

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

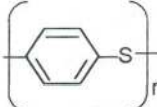
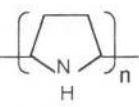
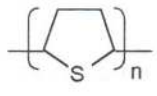
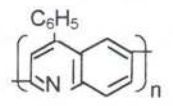
eşitliği ile verilir [2].

2.3. İletken Polimer Hazırlamada Doping İşlemi

Polimerlerin elektronik yapısı ya yalıtkan ya da yarı iletken özellik gösterir. Örneğin polietilen gibi doymuş yapı gösteren polimerlerde bağ enerjisi 5eV, iletkenlik ise $1,0 \times 10^{-17} \text{ Scm}^{-1}$, konjüge poliasetilende bağ enerjisi 1,5 eV iletkenlik ise $1,0 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ 'dir. Her iki iletkenlikte oldukça düşüktür. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmeleri için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasının sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjüge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. İletken polimer hazırlamak için konjüge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile yükseltgemek veya indirmek gerekmektedir. Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. İletkenliği arttırmak için polimerlere doping işlemi uygulanır.

Doping yoluyla iletkenliğin sağlanması şu şekilde açıklanabilir; Polimerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya bir yükseltgen reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif yüklü hale gelir ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına elektron verebilir. Bu işlemler sırasıyla yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-tipi doping, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-tipi doping olarak isimlendirilir. Polimerik bir maddeye verici (donör) veya alıcı (akseptör) bir maddenin ilave edilmesi de doping yapmanın başka bir tanımıdır. Doping işlemi sırasında doping moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez. Doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerinde yardımcı olurlar. Bir polimeri iletken hale dönüştürebilmek için polimerin kütlece %10-%50' si aralığında dopant ilave etmek gerekir [2]. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri Çizelge 2.1'de verildi.

Çizelge 2.1. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri[2]

Polimer	Yapısı	Doping metodu	İletkenliği (Scm^{-1})
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF_5 , I_2 , Li, K)	$500-1.5 \times 10^5$
Polifenilen		Kimyasal (AsF_5 , Li, K)	500
Poli(fenilensülfür)		Kimyasal (AsF_5)	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100
Poli(fenil-kinolin)		Elektrokimyasal Kimyasal (Sodyum naftalür)	50

Polimerin iskelet yapısına doping yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda küçük ama önemli bir değişme sağlar. Bu değişme ile uç yük boşluklarından biri ortaya çıkar. Bunlar polaron, bipolaron ve soliton olarak adlandırılır.

İletken polimerlerde ardışık tek ve çift bağlar mevcuttur. Materyal yapısının kararlılığı rezonans yolu ile sağlanmaktadır. Delokalizasyon derecesi sterik, konformasyonel faktörler ve yük etkileşimi ile sınırlıdır. Bu da Si ve Ge gibi yarı iletkenlerdekine benzer enerji uçurumlarının oluşmasına neden olur. Bu uçurum bandının ortası Fermi enerji seviyesidir ve bir elektronun elektrokimyasal potansiyeline karşılık gelir. Polipirol ve polianilin gibi popüler iletken polimerler p-tipi yarı iletkenlerdir. Polimer sistemlerine dopant iyonları yerleştirilebilmesine rağmen bu polimerler kararlı değildir ve iletkenlikleri zayıftır. Ancak politiyofen tipi polimerler ise doping yapılsada yapılmıyada kararlıdır. Doplama işlemi polimer yapısının kimyasal modifikasyonu boyunca polimer zincirinde yük taşınmasını oluşturur ve bu yük değişimi polimer ve dopant türleri arasında gerçekleşir. Yapıdaki her tekrarlanan birim potansiyel redoks merkezidir ve bu konjuge polimerler n-tipi veya p-tipi şeklinde doplanabilir. Nötral zincir doplanarak kısmi olarak yükseltgenebilir veya indirgenebilir. Oksidasyon için Lewis asitleri ve halojenler, indirgenme için ise alkali metaller kullanılmaktadır. Dopant iyonları polimer sistemine kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyon boyunca yerleştirilebilir. Bu iyonlar polimerde yük dağılımının dengelenmesinde önemli rol oynarlar ve yapılan çalışmalarda doplanmış polimerlerde elektriksel iletkenliğin arttığı görülmüştür. Dopant anyonunun doğası materyalin morfolojisini etkilemektedir. Örneğin AFM kullanılarak yapılan çalışma sonucunda tetrafloroborat ve p-toluen sülfonat ile doplanmış polipirol filmlerinin yapısının farklı olduğu bulunmuştur. Ayrıca dopant iyonları polimer iskeletindeki pozitif yükün dağılımını da etkilemektedir. Dopantlar ve indirgeyici bipolaronların yapıya sokulması ile elektriksel iletkenlik mekanizması ortaya çıkar. Bu olay polimer iskeletinin tekrarlanan her birimindeki bir elektronun komşu birimin çekirdeğine etki etmesi sonucu polimer zinciri boyunca yük dağılımının oluşması ile gerçekleşir. Burada anlatılanlar birincil dopantlardır ve polimerin elektronik, optik, magnetik ve yapısal

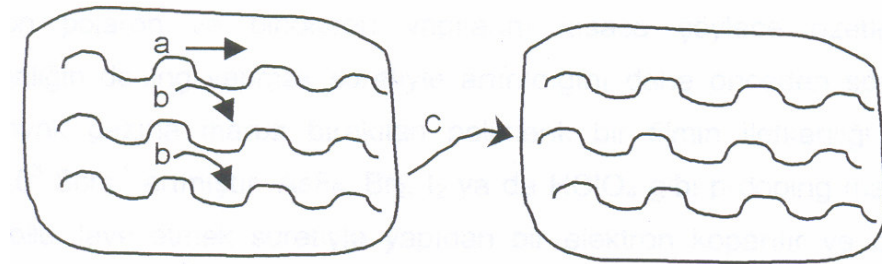
özelliklerini etkiledikleri gibi iletkenlikte de büyük artışa neden olurlar. İkincil dopantlar ise birincil dopantların uygulandığı polimerlerin özelliklerini değiştiren maddelerdir. Polimerin diğer moleküllerle etkileşimi hidrojen bağlanması Van Der Waals veya kovalent kuvvetlerle olabilir ve bunlar materyallere elektronik, optik, magnetik özellikler kazandırır [3].

2.3.1. Atlama (Hoping) olayı

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Buna atlama (hopping) denilmektedir [2].

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır.

1. Kristal bir yapıda zincir üzerinde,
2. Kristal bir yapıda zincirden zincire,
3. Amorf bir bölgede zincirden zincire.

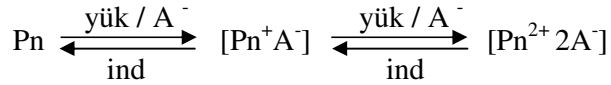


Şekil 2.2. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi [2]

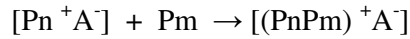
- a) Zincir üzerinde yükün taşınması
- b) Zincirler arasında yükün taşınması
- c) Partiküller arasında yükün taşınması

2.3.2. Soliton, polaron ve bipolaron yapıları

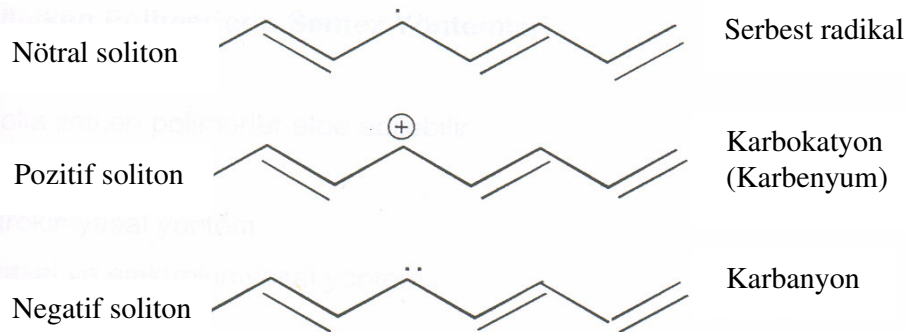
Bir polimerin doping edilmesi işlemi, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle olur. Yükseltgenme reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilir.



Burada Pn, polimer zincirinin bir kısmını gösterir. İlk basamak polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu gösterir. İkinci basamak ise, ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon veya dianyonun oluştuğu bipolaron oluşumudur. Ayrıca ilk redoks reaksiyonundan sonra polimerin yüklü ve nötral kısımları arasında bir yük transfer kompleksleri oluşabilir. (Pm polimeri gösterir)



Soliton, polaron ve bipolaron yapıları kısaca şöyle açıklayabiliriz. Doping işlemini anlatırken iletkenliğin doping işlemi ile artırılabilmesini söylemiştik. Amonyak gazına maruz bırakılan polimerik bir filmin iletkenliği yaklaşık $1,0 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ artmıştır. AsF_5 , Br_2 , I_2 ya da HClO_4 gibi p-doping maddelerini kontrollü ilave etmek suretiyle yapıdan bir elektron koparılır ve pozitif bir soliton oluşturulur.

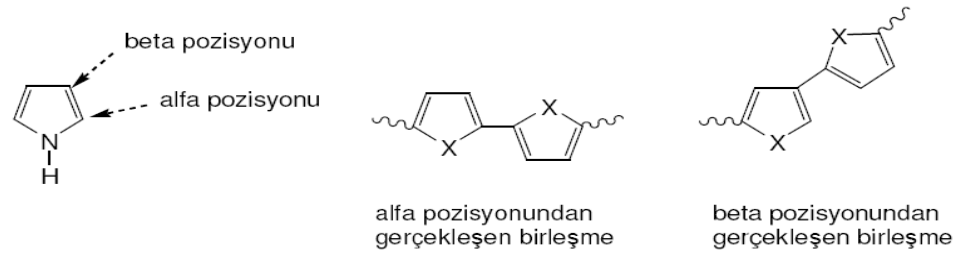


Benzer şekilde negatif bir solitonda, polimeri verici bir molekül ile veya doping maddesi ile muamele ederek orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilave edilmesi ile oluşur. Oluşan soliton yapılar içinde, farklı monomer birimleri üzerindeki yük dağılımı karbenyum (karbokasyon) kararlı kılar. Yüksek doping oranlarında soliton bölgeleri üst üste binme ve yeni orta enerji bantları oluşturma eğilimindedir. Bu yeni enerji bantları, değerlik ve iletkenlik bantları ile birleşerek yük odacıkları oluştururlar ve oldukça fazla sayıda elektron akışına izin verirler.

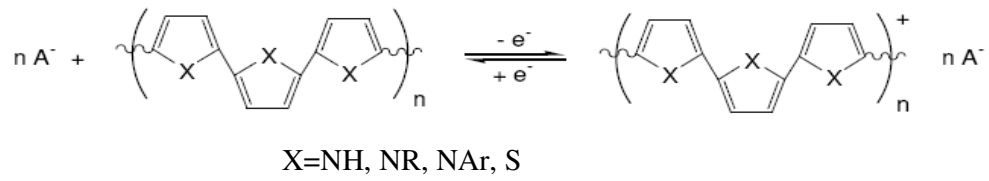
Band modeline göre iletkenlik, bir yük taşıyıcının çok sayıda yük odacığı boyunca yol alması ve herhangi bir yük odacığı üzerinde kalma süresinin az olması ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte bir yük taşıyıcı engellenebilir ve yeni bir denge durumu oluşturmak ve polarize olmak için belirli bir noktaya doğru ilerleyebilir. Bu deforme olmuş yapıya yük taşıyıcıya polaron veya radikal kation denilir. Solitonların aksine polaronlar ilk enerji engeli yenilmedikçe hareket edemezler. Bu sebeple atlama (hoping) hareketi yapabilirler. Bu nedenle izole edilmiş bir yük taşıyıcı bir polaron oluşturur. Bu yüklerin bir çiftine bipolaron denilir. Bipolaronlar iki radikalın birleşerek yeni bir π bağı oluşturmaları ile meydana gelirler. Polaronlara göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitelerinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır. Poli(p-fenilen) ile diğer polikonjüge iletken polimerlerin çoğunda iletkenlik, polaron ve bipolaron sayesinde oluşur [2].

2.4. İletken Polimerlerin Polimerleşme Mekanizmaları

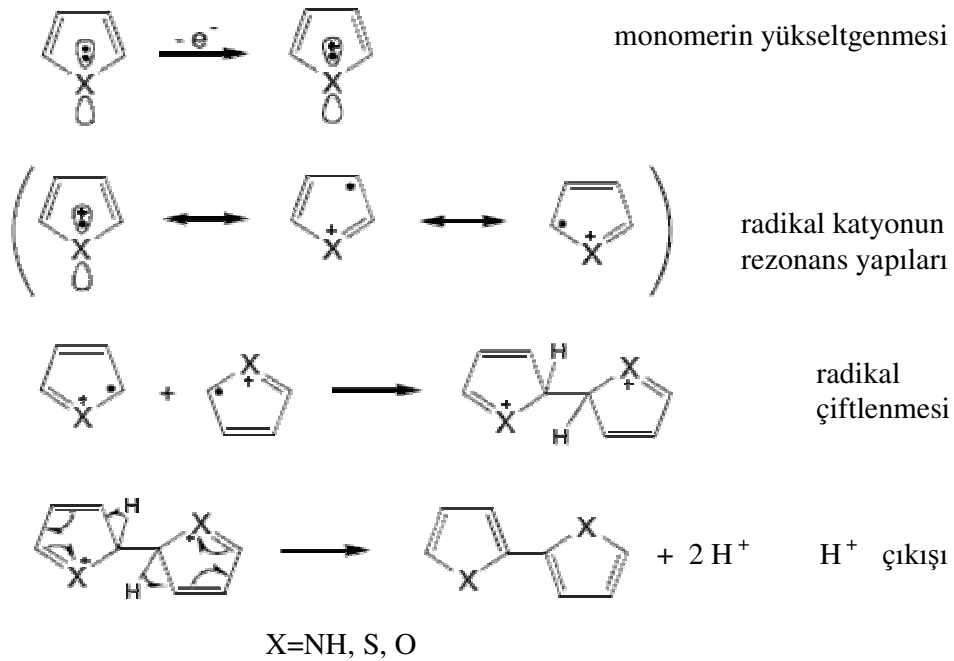
Konjuge polimerlerdeki (polipirol gibi) doping işlevi ise aslında polimerin kısmen yükseltgenmesiyle (nadiren indirgenmesi) meydana gelen bir yük değişim reaksiyonudur. İletken polimerlerde, delokalize band yapısıyla yüzey boyunca yük iletiminin sağlandığı düşünülmektedir. Bununla beraber, polimer zincirleri ile çözelti içindeki türler (karşıt iyonlar, çözücü molekülleri) arasındaki etkileşimden kaynaklanan iyonik iletkenliğinde polimerlerin elektronik iletkenliğini arttırdığı bilinmektedir [4].



Şekil 2.3. Piyol için alfa ve beta pozisyonlarından gerçekleşen polimerleşme [4].



Şekil 2.4. Polimerleşmiş aromatik hidrokarbonların doping reaksiyonu [4].



Şekil 2.5. Piyol, tiyofen ve furan aromatik bileşiklerinin polimerleşme mekanizması [4].

2.5. İletkenlik Ölçüm Teknikleri

İletken polimerlerin iletkenlik ölçümleri için çeşitli teknikler kullanılmaktadır.

Bunların başlıcaları:

- a) 2 nokta tekniği (Two Probe)
- b) 4 nokta tekniği (Four Probe)

2.5.1. İki nokta tekniği

Bu teknikle belirli kalınlık veya genişlikte hazırlanan polimer örneklerine uygun iki elektron yerleştirilir. Elektronlara potansiyel uygulanırken polimer örneğinin iki ucunda akım ölçülür. İletkenlik aşağıdaki formülle bulunur:

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{WH}{L}$$

ρ :Direnç, V:Potansiyel far, I: Akım, L: Uzunluk, W: Genişlik, H:Yükseklik

2.5.2. Dört nokta tekniği

Sıkıştırılarak pellet (disk) haline getirilen veya film halindeki iletken polimerin iletkenlikleri doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) iki veya dört nokta tekniği ile ölçülebilir. DC ölçümlerinde net yük sadece polimerin içinden geçtiği halde AC de iletkenlik değişebilen bir elektrik alan frekansının fonksiyonu olarak ölçülebilir. En sık kullanılan teknik Vanderfouw tarafından geliştirilen 4 nokta tekniğidir. Bu teknikte sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere 4 adet elektrot yerleştirilir ikisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisindende akım ölçülür.

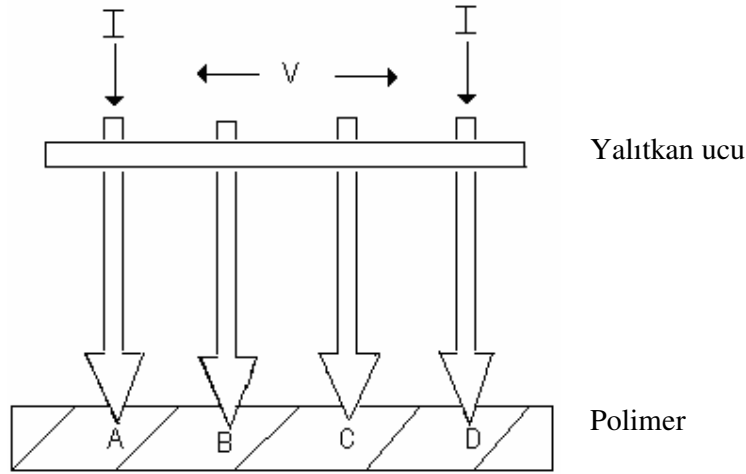
$\rho = V/I \times 2 \pi S$ eşitliğinden

ρ (direnç) bulunur ve $\sigma = 1/\rho$ formülünde yerine yazılarak σ (iletkenlik Scm^{-1}) olarak hesaplanır. S: probe aralığı

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

yukarıda verilen formülden de yararlanarak σ (iletkenlik Scm^{-1}) hesaplanılabilir.

d: numunenin kalınlığı, I: numuneden geçen akım, V: polimere uygulanan potansiyeldir.



Şekil 2.6. Four Probe aletinin şematik gösterimi

2.6. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerlerin iletkenlik, çözünürlük ve işlenebilirlik gibi mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde sistematik değişiklikler yapmak için değişik yöntemler uygulanmaktadır. İletken polimerler genellikle üç yöntemle elde edilirler.

1. Kimyasal Yöntem
2. Elektrokimyasal Yöntem
3. Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntem

2.6.1. Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezi

Bu yöntemde monomer uygun bir çözücünde çözülüp, katalizör ve bir yükseltgeme veya indirgeme aracı kullanılarak polimerleştirilir. Kimyasal polimerleşme için, yükseltgenme olayı çözeltideki kimyasal bir tuz tarafından sağlanır. Doping yapıcı maddeler veya dopantlar ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli bir rol oynar.

Tüm sentez yöntemleri arasında, kimyasal polimerleşme büyük miktarlarda iletken polimer sentezlemek için kullanışlı bir metottur. Bu avantajına rağmen yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken husus polimerleştirme esnasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesidir. Ayrıca uygun doping maddesi ve katalizör kullanılması da önemli bir husustur. Kimyasal polimerleşmede monomerlerin radikal katyonlar oluşturarak bunların birbirleri ile birleşmeleri gerçekleşmektedir.

2.6.2. Elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezi

Bu yöntemde monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan anyon, katyon veya radikal oluşumuna göre anyonik, katyonik ve radikalik bir polimerleşme sağlanmış olur. Polimerleşme çözeltide olabileceği gibi elektrot üzerinde polimerleşme olduğunda elde edilen polimer iletken değilse polimerleşme devam etmez ama iletken ise polimerleşme devam eder. Elektrokimyasal polimerleşmede polimerleşmenin başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilmesi mümkündür. Bu nedenle kimyasal yönteme göre daha saf ürün elde edilir.

2.6.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntem ile iletken polimer sentezi

Bu yöntem elektrokimyasal yöntemden pek farklı değildir. Tek farkı değişik amaçlar için kullanılan monomerler önce kimyasal bir işleme tabi tutularak dimer, trimer haline veya iki monomerin birbirine bağlanmasından oluşan yeni bir monomere dönüştürülür. Sonra elektrokimyasal işlem uygulanır.

2.7. İletken Polimerlerin Sınıflandırılması

Zincir yapısına göre iletken polimerler üç sınıfa ayrılır;

Homopolimerler,
Kopolimerler,
Kompozitler.

2.7.1. Homopolimerler

Tek tür merden oluşan polimere homopolimer denir. Polipirol, polifuran ve politiyofen homopolimerlere örnek olarak verilebilir.

2.7.2. Kopolimerler

İki ayrı merden oluşan polimerlere kopolimer denir. İki ayrı tür monomer içeren çözeltiden polimerleştirme yöntemi uygulanarak elde edilen kopolimere rastgele kopolimer denir. Değişik reaktivite oranlarında kopolimer sentezlenerek mer oranının değişimiyle kopolimerlerin iletkenliği değiştirilebilir.

2.7.3. Kompozitler

İletken polimerler oldukça yüksek bir iletkenliğe sahip oldukları halde, mekanik ve işlenebilme özellikleri bakımından pek uygun değildir. İyi mekanik özelliklere sahip polimerler iletken polimerlerin birlikte kullanımı ile iyi özelliklere sahip

kompozit malzemeler elde edilebilmektedir. Kompozit hazırlanırken iletken bir polimer filmi diğer bir iletken veya yalıtkan polimer üzerine kaplanır. Bu iki polimer tabakası üst üste değişik şekillerde yerleşebilir. Birincisinde yüzeyler arasında herhangi bir kimyasal bağ yoktur. Bu tür yerleşmeye ikili tabaka denir. İkincisinde polimer tabakaları arasında kimyasal bağlanma olur. Buna da blok kopolimer denir. Üçüncü halde iç tabaka içine dış tabaka difüzlenererek kompozit oluşur.

2.8. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler konusunda yapılan çalışmalar modern bilim çalışmalarının önemli bir parçasını oluşturmaktadır. İletken polimerler yalıtkan polimerlerle birlikte kullanarak teknolojiye bir çok uygulama alanı bulmuştur. Bunlardan başlıcaları şunlardır: şarj olabilen pil yapımında, pH sensörlerinde, gaz sensörlerinde, biyosensörlerde, elektronik aletlerde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, elektrokromik aletlerde, iyon seçici elektrot yapımında, korozyon inhibitörü olarak kullanılır.

Yarı iletken polimerler yoğun olarak kimyasal sensör olarak kullanılmaktadır. Kimyasal sensörler otomotiv endüstrisinde hava-yakıt karışımının oksidasyon ve redüksiyon karakterini belirlemek ve maksimum etkinlikte en az kirlenmeye yol açacak olan hava-yakıt karışımının motorun gereklerine adapte edilmesini sağlamaktadır. Medikal sektörde ise kimyasal sensörler kan pH'ını ve kandaki K, Ca ve glikoz konsantrasyonlarını incelemek için kullanılır. İletken polimerlerin en ümit veren yakın gelecek uygulamalarından biri de şarj edilebilir bataryalardır (pil, akümülatör vb.). Bunlar polimerleri aktif elektrotlar olarak kullanacaklar, çünkü polimerler, hafif, esnek, yüksek kapasitede tersinir kabul edilebilir ve elektrikle şarj edilirler. En son ileri teknolojilerde, yarı iletken polimerler bilgisayar teknolojisinde kendini yenileyebilen çip yapımında, hafızasını geliştirebilen bilgisayar bellekleri ve işlemcileri yanında kullanılmak üzere çalışmalar vardır.

İletken polimerler son yıllarda korozyon önleyici kaplamalar, enerji depolama sistemleri, gaz sensörleri, elektrokatalitik, elektrokromik ve elektrokemilüminesans gibi çeşitli aletlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son on yıldan bu yana

polimerler biosensörlerin yapımında ve geliştirilmesinde artan bir şekilde yer almaktadır. Enzimler tek başlarına iken zayıf iletkenlerdir, çünkü redoks merkezleri kalın bir protein tabakası ile çevrelenerek yalıtılmıştır. İletken polimerler ise bu tabakadan işleyerek redoks merkezleri ile elektrot yüzeyi arasında direkt bir elektriksel iletkenlik sağlayabilirler. Bu olay iletken polimer grup serilerinin redoks yüklerinin delokalizasyonu ile başarılı ve polimerler burada elektron transfer ortamları olarak davranırlar. Sonuç olarak elektron transferinin gerçekleşmesi için herhangi bir ek difüzyon ortamına ihtiyaç duyulmaz. Burada sensörlerin uzun süreli kararlılığı açısından bazı avantajlar vardır; çünkü membranın kirlenmesi önlenmiştir. Bu da bu tip biosensörlerin kullanımını kolaylaştırmaktadır.

Polianilin biosensör uygulamalarında özel bir öneme sahiptir. Çünkü hem hazırlanması kolaydır hem de uzun süre kararlıdır. Ayrıca bu iletken polimerlerin havada da oldukça kararlı olduğu bilinmektedir. Polianilin biosensörlerde biokompozitler için immobilizasyon platformu ve elektron transfer ortamı olarak davranmaktadır. Başka bir önemli rolü ise polianilin elektroaktifliğinden kaynaklanmaktadır. İletken polimer filmler sensörlerin kirlenmezlik özelliğinin artırılması geliştirilmesi içinde kullanılmaktadır. Bu kirlenmeler hem elektroaktif girişimlerden hem de protein türlerinden kaynaklanabilir [5].

İletken polimerlerin bazıları pH ile renk değiştirirler ve bu yüzden pH sensörü olarak da kullanılabilirler. Polipirol, polianilin ve sübstütie polianilin hem görünür hem de yakın IR bölgelerindeki absorpsiyondan dolayı optik ve fiber optik pH sensörlerinin geliştirilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu pH sensörleri bazı avantajlara sahiptir ; (1) sensörün kolay fabrikasyonu (2) geniş dinamik aralık (3) yakın IR bölgesinde ölçüm alabilme. Ancak bu sensörlerin kullanımında da bazı kısıtlamalar vardır ; (1) polimerde yavaş difüzyondan dolayı geç cevap verme süresi (2) Diğer indirgeyici yükseltgeyici ajanlar ve diğer iyonların girişim etkisi (3) her ölçümden önce şartların tekrar optimize edilmesi [6].

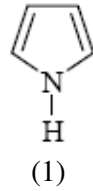
Polipirol gibi elektroaktif polimerler yaşayan hücreler ile ilgi çekici bir biçimde birleşme eğilimindedir. Biokolonileşme karakteristikleri farklı dopant iyonları

kullanılarak yapısal modifikasyon ile modifiye edilmiştir. Bu da bu tür materyalleri son derece ilgi çekici hale getirmektedir.

2.9. Pirol

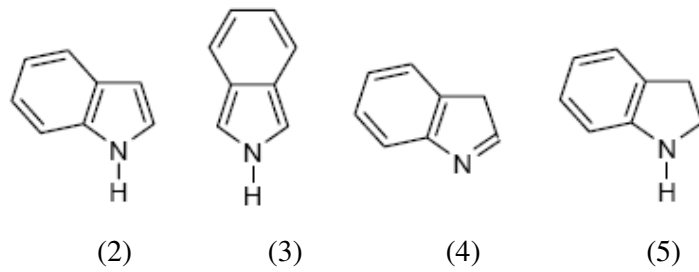
2.9.1. Pirolün yapısı

Pirol (1) , kaynama noktası 131°C olan renksiz bir sıvıdır. Taş kömürü katranında, kemik ve boynuz gibi hayvansal artıkların destilasyonundan elde edilen katranlarda bulunur. Kemik siyahı elde edilmesi esnasında ele geçen yağda da bulunur ki, en kolay olarak buradan elde edilir. Pirolün kemik yağındaki varlığı buharlarının, mineral asitleri ile ıslatılmış çam yongalarını kırmızıya boyaması ile saptanır. Bu karakteristik hareket şekli pirolün ve basit türevlerinin tanınmasında kalitatif bir deneme olarak kullanılmaktadır. Ancak pirol, 1858'e kadar bu kaynaklardan saf halde elde izole edilememiştir.

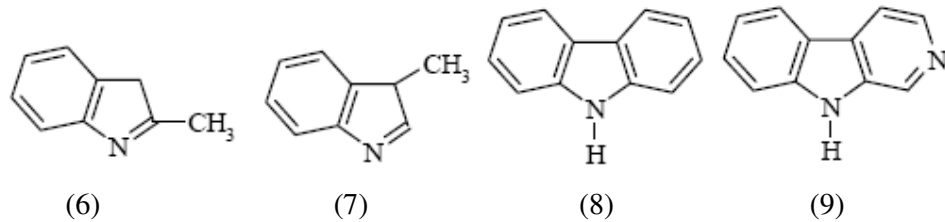


2.9.2 Pirolün önemli türevleri

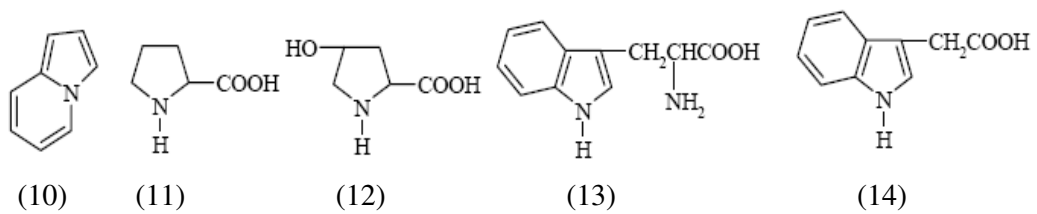
Pirolün 2,3-benzo- ve 3,4-benzo- olmak üzere iki tane monobenzo türevi vardır ki bunlar sırasıyla indol (2) ve izoindol (3) adı ile bilinir. İndolenin (4), indolün izomeri, indolin (5) ise dihidro türevidir.



İndolün iki önemli türevi α -metilindol (6) ve β -metilindoldür (7). Skatol adı ile bilinen β -metilindol, triptofanın bağırsaklardaki enzimatik bozunmasından oluşur. Dibenzopirolele karbazol (8) adı verilir. 2,3-pozisyonlarından bir piridin halkası ile birleşmiş indollere karbolinler denir. Piridin azotunun durumuna göre dört izomer karbolin (örneğin 2-karbolin (9) gibi) vardır.



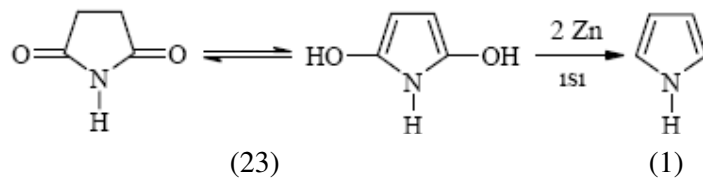
Birleşmiş pirol ve piridin halkalarını içeren bir halka sistemi indolizin (pirokolin) (10) adını almaktadır. Proteinlerin bileşiminde bulunan doğal aminoasitlerden pirolin (pirolidin-2 karboksilli asit) (11) ile hidroksipirolin (4- hidroksipirolidin-2- karboksilik asit) (12) de pirol türevleri arasındadır. Triptofan (13) birçok proteinde bulunan önemli bir amino asit, β indolilasetik asit (14) ise bir bitki yetiştirme hormonu olarak da tanınan bir bileşiktir.



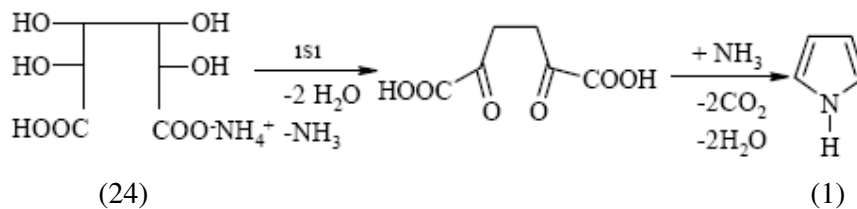
Pirolün hayat için önemli bazı doğal türevleri de vardır. Kan boyar maddesi kırmızı renkli pigment hemin, bitkilerde yeşil renkli pigment klorofil, safra boyar maddesi bilirubin ve vitamin B12 alkillenmiş pirol halkalarını içeren bileşiklerdir [7].

2.9.3. Pirol ve türevleri ile yapılan çalışmalar

Pirolün yapısı en iyi şekilde süksinimidin (23) çinko tozu ile destilasyonu sonucu oluşması ile anlaşılmıştır.



Pirolerin sentetik olarak elde edilmesi için en iyi yol şeker asitlerinin (glarik asitlerinin) amonyum tuzlarının amonyak gazı akımında ısıtılmasıdır. En iyi verim veren amonyum sakkarat ise elde edilmesinin kolaylığı nedeni ile muhat asidinin (musik asit) amonyum tuzu (amonyum mukat) (24) kullanılır. Bu tuzların kuru kuruya ısıtılmalarından meydana gelen serbest asidin dehidrasyonu, dekarboksilasyonu ve amonyak ile reaksiyonum sonucu pirol (1) oluşur. Bu reaksiyonun yürüyüşü 1,4-dikarbonil ara ürünü üzerinden gerçekleşmektedir.



Piroler, çoğu doğal ürünlerin özünü oluşturduğundan dolayı heterosiklik kimyada pirolerin sentezinin önemli bir yeri vardır. Çeşitli alkilpirol türevlerinin çok iyi bir derecede biyolojik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Bundan dolayı pirolerin sentezi amacıyla kullanışlı birçok metot olmasına rağmen bu metotların birçoğu çok

fazla sentetik basamak içerdiklerinden dolayı sonuçta oluşan pirol türevlerinin verimleri yeteri kadar yüksek olmamaktadır. Bundan dolayı pirol türevlerinin sentezi için yapılan çalışmalar halen yapılmaya devam etmektedir. Bu makalede pirol hakkında kısa bir bilgi verildikten sonra pirolün sentezi için son yirmi yıl içerisinde yapılan çalışmalar incelenmiştir [7].

Çizelge 2.2. Pirolün kimyasal özellikleri

Kimyasal adı	Pirol , Pyrrole ve Prrole
Kimyasal formülü	C_4H_5N
Molekül ağırlığı	67.09 g/mol
Yoğunluk	0.967 g/cm ³
Kaynama noktası	131 °C
Donma noktası	-23 °C

2.10. Polipirol

Polipirol (PPy) teknolojik uygulamalar için kullanışlı optik ve elektriksel özellikleri, oksitlenmiş haldeki kararlılığı, sentezinin kolaylığı gibi bir takım sebeplerden dolayı en çok çalışılan iletken polimerlerden birisidir [8].

2.10.1. Kimyasal yöntemle polipirol sentezi

Günümüzde polipirol yüksek elektiriksel iletkenlik, çevresel kararlılık, azot zincirinin ilginç redoks özellikleri gibi nedenlerden dolayı en fazla ilgilenilen iletken polimerlerden biri olmuştur. Polipirolü sentezlemek için genellikle iki metod kullanılır:

- 1) Çözeltide kimyasal polimerizasyon
- 2) Elektrokimyasal polimerizasyon

Araştırmacıların çoğu ikinci metodla ilgilenmiş ve elektrokimyasal sentezlenmiş polipirolün elektiriksel, morfolojik, mekaniksel özellikleri ile ilgili olarak 300'den fazla makale yayınlanmıştır. Diğer taraftan, 1916'dan itibaren uygulanan kimyasal polimerizasyon sistematik araştırmalarda sıkça kullanılmaktadır. Ancak; kimyasal polimerizasyonun makul bir maliyetle istenilen miktarda ve yüksek verim ve iletkenlikle ürün elde etmek gibi avantajları vardır.

Oksidant olarak FeCl_3 ve çözücü olarak su, etil alkol, metil alkol, benzen, etilen glükol ve asetonitril'in kullanıldığı bir çalışmada en iyi çözücünün metil alkol olduğu belirtilmiş ve metil alkolde hazırlanan polipirol'ün iletkenliği 190 Scm^{-1} olarak bulunmuştur [9].

2.10.2. Elektrokimyasal yöntemle polipirol sentezi

Elektrokimyasal yöntemlerle polipirol sentezi susuz çözeltiler (örneğin: asetonitril) ve sulu çözeltiler içerisinde gerçekleştirilmiştir [9].

2.11. Polipirol ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Pirol radikal katyonlarını stabilize eden ve reaksiyonun spektroskopik ve spektroeletrokimyasal olarak takibini sağlayan akrilamid varlığında pirolün elektropolimerizasyonu sırasında çözünen pirol oligomerleri karakterize edildi. Uygulanan elektriksel şartların rolü ve akrilamid varlığının çözeltide oluşan pirol oligomerlerine ve elektrot yüzeyindeki sonuç polimerine etkisi araştırıldı. Çözünen ve çözünmeyen ürünler dört nokta tekniği, döngülü voltamogram, UV-görünen ve FTIR spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi. Polipirol ve Poli(pirol-akrilamid) serbest duran filmleri sırasıyla 90 ve 1 S/cm iletkenlik değerleri vermiştir. Spektroskopik siklovoltametik ve iletkenlik sonuçları ara ürünlere akrilamidin katıldığını desteklemiştir ki bu endüstride uygulama alanları bulabilir. Bu çalışmada pirolün polimerizasyonu sırasında çözünen pirol oligomerleri elde edildi ve elektrod yüzeyindeki sonuç polimerine ve çözeltideki oligomerlerin stabilitesine uygulanan elektriksel şartların ve akrilamidin etkisi araştırıldı. Sonuç polimerinde akrilamidin

varlığı spektroskopik ve elektrokimyasal ölçümlerle desteklenmiştir. Olası uygulamalar için yeni polimerin redoks özellikleri karşılaştırmalı olarak çalışıldı. Pirolakrilamid kopolimerinin iletkenliği yaklaşık 100 kat düşmesine rağmen saf polipirole göre daha iyi mekanik özelliklerle hala ciddiye alınabilecek bir iletkenliğe sahiptir. Ayrıca, pirol oligomerleri ile akrilamidin olası etkileşimi dolayısıyla bu oligomerlerin çözeltide stabil kalması pirolün mekanizmasını aydınlatmak açısından yardımcıdır. Akrilamidin polipirol içerisine girişi akrilamidin anyonik yapısından dolayı sonuç polimerine çözünürlük kazandırmaktadır. Bu da antistatik kaplama ve iletken tekstil gibi bir takım uygulamalar bulunmasını sağlar [8].

Murugendrappa ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada polipirol sentezi yükseltgen olarak amonyum persülfat kullanılarak vanadyum pentaoksit ile kimyasal oksidasyon metodu ile gerçekleştirilmiştir. Polipirol / vanadyum pentaoksit kompozitleri hazırlanırken polipirol içine çeşitli kütleli yüzdelerde (10, 20, 30, 40 ve 50) vanadyum pentaoksit ilave edilmiştir. Elde edilen kompozitler XRD, IR ve SEM spektroskopisi ile analiz edilmiştir. SEM sonuçları vanadyum pentaoksitin polipirol içinde homojen bir şekilde dağıldığını doğrulamaktadır. IR sonuçlarına bakıldığında ise polipirolün karakteristik gerilme bandları daha düşük frekans değerlerine kaymıştır. XRD verileri ise polipirol içinde vanadyum pentaoksitin homojen bir şekilde dağılması sonucu bir çok gözeneğin oluştuğunu ortaya koymaktadır. İletkenlik çalışmaları ise 102 ile 107 Hz arasında çalışılmıştır. Çalışmanın sonucunda iletkenliğin 106 Hz’de sabitlendiği daha sonra ise hızla arttığı görülmüştür [10].

Biri organik sodyum montmorillonit diğeri organomodifiye montmorillonit olmak üzere iki motmorillonit türü montmorillonit / polipirol kompozitlerinin hazırlanması için kullanılmıştır. Montmorillonit partikülleri anyonik yüzey aktif maddeler olarak dodesilbensensülfonik asitin sulu çözeltisinde, su metanol karışımında ve polipirolün sentezlenmesi ile hazırlanmıştır. Demir klorür her durumda yükseltgen olarak kullanılmıştır. Geniş açılı X ışını saçılması ölçümleri sodyum montmorillonit içinde polipirolün araya eklenmesi ile gerçekleştiğini göstermektedir. Bunun aksine organik modifiye montmorillonit ile polipirol kompoziti için bu tabakalanmanın şartlara bağlı

olduğu görülmüştür. Metanol su karışımında sentezlenen organik modifiye montmorillonit ile polipirol kompoziti için elektriksel iletkenlik düşük olarak bulunmuştur. Ve yine bu kompozit için elektriksel iletkenlik %13,3 polipirol içeriğinde ve dodesil benzen sülfonik asitte $1,1 \text{ Scm}^{-1}$ bulunurken aynı şartlar altında sentezlenen sodyum montmorillonit polipirol kompoziti için polipirol içeriği %15,6 iken $0,26 \text{ Scm}^{-1}$ 'dir. X ışını fotoelektron spektroskopisi sodyum montmorillonit polipirol kompoziti için yüzeyin montmorillonit açısından organik modifiye montmorillonit ile polipirol kompoziti için ise yüzeyin polipirol açısından zengin olduğunu göstermektedir. Kompozitlerin iletkenliği XPS sonuçları ile bulunmuş ve N/Si atomik oranı ile karşılaştırılmıştır [11].

2.12. Polipirolün İletkenliği Etkileyen Faktörler

Kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenen PPy'nin iletkenliği etkileyen başlıca faktörler aşağıda açıklanmıştır.

2.12.1. Çözücü etkisi

Machida ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada farklı çözücüler kullanılarak elde edilen PPy'nin iletkenlik değerleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarda PPy'nin iletkenliği polimerizasyonun su ve alkol gibi OH grubuna sahip protik çözücülerde gerçekleştirildiğinde en yüksek değerleri aldığı gözlenmiştir. Tetrahidrofur, asetonitril, gibi çözücüler FeCl_3 'le etkileştiği ve çözücü olarak kullanılmadığı bulunmuştur. Metil alkol kullanıldığında iletkenlik 190 Scm^{-1} 'e ulaşmış ve PPy sentezlemek için en iyi çözücünün metil alkol olduğu belirtilmiştir.

2.12.2. Sıcaklık etkisi

Sıcaklığın iletkenlik üzerine etkisi, metalik iletkenler ile yarı iletkenler için farklı olmaktadır. Metallerde ve metalik özellik gösteren maddelerde sıcaklık artışı ile iletkenlik azalmaktadır. Buna karşılık yarı iletkenlerde sıcaklık artışı ile iletkenlikte keskin bir artışa sebep olmaktadır. PPy'nin iletkenliğinin düşük sıcaklıkla

değişiminin incelendiği çalışmalarda genel olarak yüksek iletkenlik düşük sıcaklıklarda elde edilmiştir.

2.12.3 Reaksiyon süresinin etkisi

Reaksiyon süresi de PPy'nin iletkenliğini etkileyen başlıca faktörlerden biridir. Bu optimum süre çözeltideki monomerin molar oranı ve oksidant konsantrasyonu gibi tepkime şartlarına bağlı olarak değişmektedir.

2.12.4 Oksidant etkisi

Okside edici maddenin türü ve konsantrasyonu'da iletken polimerlerin iletkenliğini etkileyen faktörlerdendir. PPy'nin sentezi için en yaygın olarak kullanılan okside edici maddeler şunlardır: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{CuCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [9].

2.13. Bentonit Killeri

Bentonit, başlangıçta Wyoming'de (USA) Ford-Benton yakınlarında bulunmuştur. Kolloidal özellik gösteren, plastisitesi yüksek olan bir kil çeşididir. Amerikada bentonit adı altında tanınmıştır. Daha sonra Fransa'nın Montmorillon bölgesinde de aynı kil bulunduğu için bu kil mineraline Montmorillonit adı verilmiştir. Bentonit ile birlikte kuvars, mika, feldspat, pirit ve bazı mineraller bulunur.

Kimyasal özelliklerine göre iki gruba ayrılır. Sodyum bentonit ve kalsiyum bentonit olarak. Sodyum bentonit genelde ağırlıklı olarak sondaj bentoniti ve döküm bentoniti olarak işlenir ve kullanılır. Kalsiyum bentonit özellikle ağır toprak olarak işlenir ve kullanılır. Kalsiyum bentoniti su ile temasta kendi hacminin 2-3 katı kadar şişer ancak bu oran sodyum bentonitinde 8-10 kata kadar ulaşabilmektedir. Bentonitlerin rengi beyaz, gri, sarı, pembe ve yeşil olabilir. Yoğunluğu $2,6 \text{ g/cm}^3$ tür. İyonlaşma kapasitesi yüksektir.

Inorganik ve organik molekül ya da iyonların adsorplama ve değiştirme gleri yanında katalitik etkinlikleri de yüksek olan killer yüzden fazla alanda endüstriyel ham madde olarak kullanılmaktadır. Kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, attapulgit ve sepiolit gibi kil minerallerinin bir veya bir kaçı ile magnezit, dalomit, kuars ve korendum gibi diğer minerallerin bir veya birkaçının karışımı olan killer kayaların doğal aşınmasıyla oluşmuştur.

Kaolinit, montmorillonit, illit ve klorit gibi çoğu kil mineralleri tabakalı yapıdaki hidratlaşmış alüminyum silikatlar olduğu halde attapulgit ve sepiolit gibi kil mineralleri lifli yapıdaki hidratlaşmış magnezyum silikatlardır. Tabakalı yapıdakiler değişik oranda alümina ve silika tabakalarını, lifli yapıdakiler ise magnezyum ve silika yapılarını içermektedirler. Alümina tabakası, merkezinde Al^{+3} iyonu, köşelerinde oksijen veya hidroksil iyonu bulunan okta hedronların birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde olacak şekilde istiflenmesi ile; silika tabakası ise, merkezinde Si^{+4} iyonu, köşelerinde oksijen veya hidroksil iyonu bulunan tetrahedronların birer yüzeyleri aynı düzlemde olacak şekilde istiflenmesiyle oluşmuştur.

Bir alümina tabakası ile bir silika tabakasının birbirine bağlanması kaolinit mineralinin birim katmanı, bir alümina tabakasının iki silika tabakası arasına girip tetrahedronların tepeleri ile bağlanmasından ise montmorillonit minerallerinin birim katmanı ortaya çıkmıştır. Yüzlerce birim katmanı'nın st üste istiflenmesiyle partikül boyutu 2 μm 'den daha küçük olan mineral tozları ve bu tozların da gelişi güzel istiflenmesiyle kil mineralleri meydana gelmiştir. Partikül boyutlarının çok küçük olması nedeniyle hava akımıyla taşınabilen ve suyla uzun ömürlü süspansiyonlar verebilen kil mineralleri, bu özelliklerinden dolayı diğer minerallerden ayrılarak saflaştırılabilmektedir. Kil süspansiyonları'nın kolloidal özellikleri, mineralojik yapı ve izomorfik iyon değişimlerine bağlı olarak değişmektedir.

Bir yüzeyi alümina tabakası diğer yüzeyi ise silika tabakası olan birim katmanlardan oluşan kaolinit mineralinin yüzey özellikleri ile her iki yzeyide silika tabakası olan montmorillonit mineralinin yüzey özellikleri birbirinden oldukça farklıdır. Kaolinit

birim katmanları arasına kolaylıkla giremeyen su montmorillant birim katmanları arasına girerek mineralin az ya da çok şişmesine yol açmaktadır.

Montmorillonit mineralinin silika tabakalarındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Fe^{+2} gibi; alümina tabakalarındaki oktahedronlardan bazılarının merkezlerine ise Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , ve Li^{+} gibi yükseltgenme basamağı daha küçük iyonların geçmesi nedeniyle mineral içinde bir negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu yük fazlalığı katmanlar arasına giren Na^{+} , K^{+} , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi katyonlar tarafından dengelenerek elektronötrallik sağlanmaktadır. Katmanlar arasında bulunan bu iyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebildiklerinden dolayı “değişebilen katyonlar” olarak adlandırılmaktadırlar. Sodyum iyonu, katmanlar arasına çok miktarda suyun girerek mineralin şişmesine yol açarken; kalsiyum iyonu, az miktarda suyun girmesini ve mineralin de daha az şişmesine yol açmaktadır. Böylece çok şişen ve az şişen montmorillonitlerde denilmektedir.

Montmorillonitten izoformik iyon değişimiyle oluşan kil minerali “simektit grubu” adı altında toplanmıştır. Montmorillonitin silika tabakalarındaki tetrahedronların merkezlerindeki Si^{+4} iyonlarının en çok %15’nin yerine Al^{+3} iyonlarının geçmesiyle “illit” ya da “hidratize mika” denilen kil minerali oluşmuştur. İllit içindeki yük denkliliği katmanlar arasına girerek mineralin şişmesini önleyen ve minerale kolaylıkla uzaklaştırılamayan K^{+} iyonları tarafından sağlanmaktadır.

Ana kil minerali montmorillonit ya da smektit grubun bir başka elemanı olan killere özel olarak “bentonit” adı verilmiştir. Bentonit, volkanik kül veya tuf gibi, camsı volkanik gerecin kimyasal ayrışmasıyla ve bozulmasıyla ortaya çıkan ve son derece küçük kristaller halindeki kil minerallerinden (başlıca montmorillonit) oluşan ve büyük ölçüde kollidal silisten ibaret, yumuşak, şekillendirilebilir, gözenekli ve açık renkli bir kayadır. Formülü : $(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Al}, \text{Mg})_6 (\text{Si}_4\text{O}_{10})_3 (\text{OH})_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

Bir kil çeşidi olan bentonit birçok sanayi dalında kullanılmaktadır. Başlıca kullanıldığı alanlar: Döküm kumu ve paletleme, sondajlarda, gıda sanayi

[berraklaştırma işleminde (şarap, meyve suyu, bira), ağartma işleminde (yağ sanayinde)], ilaç sanayi, seramik sanayi, kağıt sanayi, lastik sanayi, gübre sanayi, yangın söndürücülerde, boya sanayinde ve katalizör olarak kullanılır.

2.14. Bentonit Killeri ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Kütahya bölgesinden alınan beyaz kalsiyum bentonit %35 opal CT ve %65 Ca içerikli CaM (kalsiyum montmorillonit) içerir. Numuneler iki saat boyunca 100-1300 °C arasında çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmıştır. Termal gravimetrik (TG), türevli termal gravimetrik (DTG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri elde edilmiştir. Sıvı azot sıcaklığında azotun adsorpsiyon ve desorpsiyonu, sıcaklık uygulanan numunelerde incelenmiştir. Bunun yanı sıra X ışını kırınımı (XRD) ve kation değiştirme kapasitesi (CEC) verileri de elde edilmiştir. d(001) değerinin ve CaM'nin kristal yapısının deformasyonu sıcaklığa bağlıdır. Buradaki deformasyon kilin dehidrojenasyon, dehidroksilasyon ve kristallenme gibi özelliklerindeki değişimler olarak tanımlanmıştır. CaB'nin dehidrasyon ve dehidroksilasyon ile ilgili olan aktivasyon enerjileri termogravimetrik verilerden sırası ile 33 ve 59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama deformasyon entalpileri ise 200-700 ve 700-900 °C sıcaklık aralıklarında sırası ile 25 ve 205 kJ/mol olarak CEC verileri ile bu çalışmada hesaplanmıştır. Spesifik yüzey alanı (S) ve spesifik mikrogözenek makrogözenek hacimleri (V) adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri ile bulunmuştur. S ve A değerleri ısıtılmayan bentonit için sırası ile 43 m²/g ve 0,170cm³/g olarak hesaplanmıştır. 500 °C'ye kadar ısıtılan bu bentonitin yukarıda belirtilen değerleri ise sırası ile 89 m²/g ve 0,149 cm³/g olarak hesaplanmıştır. XRD verileride açıkça göstermektedir ki; 500 °C'de tersinmez bir deformasyon gerçekleşmektedir. Ve CaM'nin gözenekliliği maksimuma ulaşmaktadır [12].

Ana kil minerali olarak Ca-montmorillonit ve kil dışı mineral olarakta oldukça büyük oranda α-kristobalit içeren açık pembe renkli bir bentonit Giresun yöresinden alınmıştır. Bu bentonit farklı dozajlar da soda ile aktiflenmiştir. Soda aktivasyonları; kimyasal analiz, diferansiyel termal analiz, x ışınları difraksiyon analizi, partikül boyut dağılımı analizi ve pH ölçümleri ile incelenmiştir. Soda aktivasyonu sırasında

bentonitin kimyasal ve minerolajik yapısındaki değişmeler tartışılmıştır. Soda aktivasyonu ile kalsiyum bentonitin sodyum bentonite dönüştüğü görülmüştür. Orjinal ve soda ile aktiflenmiş bentonit örnekleri ile farklı bentonit / su oranlarında süspansiyonlar hazırlanmıştır. Soda aktivasyonu sırasında viskozite ve kayma gerilimi gibi reolojik özelliklerin aktivasyondaki soda yüzdesi süspansiyondaki bentonit / su oranı ve aktivasyondan sonra geçen zaman ile değişimi belirlenmiştir. Aktivasyondaki soda yüzdesi % 2,5 ve süspansiyondaki bentonit / su oranı %20 iken viskozite ve kayma geriliminin maksimuma ulaştığı görülmüştür [13].

Türkiye'nin farklı bölgelerinden sağlanan dokuz bentonit örneği incelenmiştir. Kil minerali olarak yalnızca montmorillonit içeren Giresun bentoniti (beyaz) sülfirik asit ve sodyum karbonat ile aktiflenmiştir. Asit aktivasyonunun adsorplama, soda aktivasyonunun ise reolojik özelliklere etkisi yanında her iki aktivasyonunda partiküler boyut dağılımına etkisi incelenmiştir ayrıca, yüzey alanı gözenek hacmi ve ağartma gücünün aktivasyondaki asit yüzdesi yanında kimyasal ve mineralojik değişmelere bağlılığı tartışılmıştır. Kalsiyum bentonitin sodyum bentonite dönüştüğü soda aktivasyonu sırasında görünür viskozluk, plastik viskozluk ve akma gerilimi gibi reolojik özelliklerin aktivasyondaki soda oranı, süspansiyondaki bentonit oranı ve aktivasyondan sonra geçen zaman değişimi ile belirlenmiştir. Aktivasyondaki soda oranı % 2,5 ve süspansiyondaki bentonit oranı % 20 iken görünür viskozluk ve akma geriliminin maksimuma ulaştığı gözlenmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarının X-ışınları difraksiyonu çalışmaları ile birleştirilmesinden kil minerallerinin farklı iki yapıtaşından oluştuğu ortaya çıkmıştır. Merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen iyonları bulunduran birinci yapıtaşı düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) şeklindedir. Kimyasal formülü SiO_4^- şeklinde yazılabilen bu düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlemde kalmak üzere köşelerinde oksijen köprüleri ile altılı halkalar vererek birleşmesinden “tetrahedron tabakası” (T) veya diğer adıyla silika tabakası ortaya çıkmıştır. Merkezinde alüminyum iyonu köşelerinde ise oksijen iyonu bulunduran ikinci yapıtaşı düzgün sekizyüzlü (oktahedron) şeklindedir. Kimyasal formülü AlO_6^- şeklinde yazılabilen düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinde oksijen köprüleri ile birleşmesinden “oktahedron tabakası” (O) ortaya çıkmıştır. İki silika tabakasındaki bazı

tedrohedronların tepeleri ile bu tabakalar arasına giren bir alümina tabakasındaki oktahedronların paralel iki yüzeyindeki köşelerden bazılarının oksijen köprüleri ile birbirine bağlanmasından montmorillonit mineralinin “TOT” şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur. Çok sayıda TOT birim katmanının üst üste istiflenmesiyle kil mineralinin kendisi ortaya çıkmıştır [14].

Reşadiye / Tokat yöresinden alınan bentonit örneği biri saf sodyum montmorillonit olmak üzere beş fraksiyona ayrılmıştır. İyon değişimi ile sodyum montmorillonit (Na-M) kalsiyum montmorillonite (Ca-M) kısmen dönüştürülmüştür. Orijinal bentonit, Na-M, Ca-M ve diğer fraksiyonlar kimyasal analiz (KA), katyon değiştirme kapasitesi (KDK) tayini, termogravimetri (TG), x ışınları difraksiyon analizi ve azot absorpsiyonu (AA) teknikleri ile incelenmiştir. Na-M ile alkilamin yanında alkil amonyum ve kuaterner amin tuzları karıştırılarak çeşitli organomontmorillonit (OM)’ler hazırlanmıştır. Metiltribütilamonyumklorürden Na-M’nin KDK’sının yüzdesi 20, 40, 60 ve 80’ine eşdeğer ölçülerde alınarak OM’ler hazırlanmıştır. Tüm OM örnekleri XRD, TG ve AA teknikleri ile incelenmiştir. Kullanılan organik madde tipi ve miktarının Na-M2’nin kristal yapısı yanında özgül yüzey alanı ve özgül gözenek hacmi gibi adsorplama özelliklerine etkisi tartışılmıştır [15].

Orijinal Kütahya bentoniti yanında onun 900-1300 °C arasındaki sıcaklıklarda 2 saat ve 1050 °C’de 24 saat kızdırılmasından elde edilen örneklerin X ışınları difraksiyonu (XRD) desenleri elde edilmiştir. XRD desenlerindeki 20~22°’deki $d(101) \approx 0,4$ nm karakteristik pikinin ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak değişimi tartışılmıştır. Opal-CT, Opal C ve α -kristobalit için karakteristik olan bu XRD pikinin yükselen sıcaklık ile sola kaydığı yani $d(101)$ değerinin yükseldiği, pik şiddetinin iki katına çıktığı ve yarı yükseklik pik genişliğinin azaldığı belirlenmiştir. Karakteristik pike ilişkin yukarıda sıralanan özelliklerin bir tam kristal olan α -kristobalit için bu ölçüde değişmediği bilindiğinden bentonit içinde opal C ve opal CT yarı kristallerinden birinin bulunduğu sonucuna varılmıştır. Ortofosforik asit eritisi sırasında bentonitin tümü ile çözünmesi bu sonucu doğrulamıştır. XRD izlerinin daha ayrıntılı değerlendirilmesi ile bentonit içinde opal CT’nin bulunma olasılığının daha yüksek olduğu sonuncuna varılmıştır [16].

Kütahya bentonitinin sülfürik asit aktivasyonu ve ısıtma işleminden elde edilen örneklerin katyon değiştirme kapasiteleri ve şişmeleri belirlenmiştir. Şişmenin aktivasyondaki asit yüzdesi ve ısıtma işlem sıcaklığı ile değişimi tartışılmıştır. Smektit mineralinin 2:1 tabakaları arasındaki katyonların yerine hidrojen iyonlarının girmesi ile şişmenin büyük ölçüde düştüğü belirlenmiştir. Şişmenin elektrostatik etkileşimlerden çok 2:1 tabakalarının yüzeyleri ile su molekülleri arasındaki Van Der Waals kuvvetlerinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Asit aktivasyonu sırasında ortaya çıkan 2:1 tabakalarındaki deformasyonların şişme üzerine önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Isıtma işlemi sırasında ortaya çıkan 2:1 tabakalarındaki deformasyonların şişme yanında katyon değiştirme kapasitesini de düşürdüğü gözlemlenmiştir [17].

Asit oranı %0-70 arasında değiştirilerek Kütahya bentoniti yaş yöntem uyarınca H_2SO_4 ile aktiflenmiştir. Orijinal bentonit ve aktiflenmiş örnekler üzerinde azotun 77 K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi farklı yöntemler uyarınca özgül yüzey alanları belirlenerek uyumları tartışılmıştır. Desorpsiyon izotermi mezogözenek boyut dağılımı eğrilerine geçilmiştir. Bu eğrilerden özgül mezogözenek hacimleri ve özgül mikrogözenek hacimleri bulunmuştur. Bu niceliklerin aktivasyondaki H_2SO_4 yüzdesi ile değişimi tartışılmıştır. Asit aktivasyonu ile daha çok mezogözeneklerin değiştiği sonucuna varılmıştır [18].

Sıcaklık 100-1300 °C arasında değiştirilerek Kütahya bentoniti termal işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen örnekler üzerinde azotun 77 K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinden değişik yöntemler ile hesaplanan özgül yüzey alanlarının uyumu tartışılmıştır. Desorpsiyon verilerinden mezogözenek boyut dağılımı eğrilerine geçilmiştir. Bu eğrilerden özgül mikrogözenek hacimleri ve özgül mezogözenek hacimleri bulunmuştur. Bunların termal işlem sıcaklığı ile değişimleri tartışılmıştır. Mikrogözeneklerin smektit mineralinin 2:1 tabakaları arasındaki boşluklardan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Sıcaklık 600 °C'ye yükselirken mikrogözeneklerin daha çok etkilendiği

daha yüksek sıcaklıklarda ise mikrogözeneklerin tümü kapanırken mezo gözeneklerin büyük ölçüde azaldığı anlaşılmıştır [19].

Asit oranı % 0-70 arasında değiştirilerek Kütahya bentonitinin sülfirik asit ile aktivasyonundan elde edilen örneklerin soya yağı ve pamuk çekirdeği yağlarını ağartma gücü bir Lovibond tintometresi ile belirlenmiştir. Aktivasyondaki asit yüzdesi 40 iken özgül mikrogözenek-mezogözenek ve özgül yüzey alanı maksimuma ulaştığı halde asit yüzdesi 20 iken ağartma gücü maksimuma ulaşmıştır. Bu durum ağartma gücünün daha çok mezogözenek boyut dağılımına bağlı olduğunu göstermektedir. Maksimum ağartmayı veren örneğin mezogözenek yarı çaplarının 1-10 nm arasında dağıldığı ve ortalama mezogözenek yarıçapının 3,5 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Yağlardaki renk verici organik pigmentlerin daha çok kendi boyutlarına yakın büyüklükteki mezogözeneklerde adsorplandıkları sonucuna varılmıştır [20].

Reşadiye (Tokat/Türkiye) bentonitinin HCl+NaCl eklenerek hazırlanan sulu süspansiyonun dan dekantasyonla eser ölçüde opal C içeren bir sodyum smektit (NaS) elde edilmiştir. CaC_2 ile iyon değişimi yapılarak NaS kısmen kalsiyum smektite (CaS) dönüştürülmüştür. Elde edilen smektitler X-ışınları difraksiyonu Fourier Transform Infrared Spektroskopisi, kimyasal analiz ve 77 K'deki azot adsorpsiyonu teknikleri ile incelenmiştir. Örneklerin kimyasal formülleri, özgül yüzey alanları, özgül gözenek hacimleri ve mezogözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Azotun adsorpsiyon verilerinden farklı yöntemlere göre hesaplanan özgül yüzey alanlarının uyuşumu irdelenmiştir. İyon değişiminin smektitlerin kristallliği ve gözenekliliği üzerine etkisi tartışılmıştır [21].

Reşadiye / Tokat bentonitinin saflaştırılmasıyla bir sodyum smektit (RS1) elde edilmiştir. Kalsiyum klorür ile iyon değişimi yapılarak RS1'den kalsiyum smektite (RS2)'ye geçilmiştir. RS1 ve RS2 örneklerinin TGA ve DTA eğrileri belirlenmiştir. Bu eğriler göz önüne alınarak smektit mineralinin dehidratasyonu, dehidroksilasyon ve rekristalizasyonu tartışılmıştır. TGA verilerinden bulunan bozunma kesirleri kullanılarak örneklerle ilişkin Coats-Redfern doğruları çizilmiştir. Bu doğrulardan

örneklerin dehidratasyon ve dehidroksilasyonuna ilişkin aktivasyon enerjileri (E) ve üstel önü faktörleri (A) hesaplanmıştır. RS1 ve RS2'nin dehidratasyonları için 19 kJ/mol ve 33 KJ/mol, A değerleri ise 16 dak⁻¹ ve 1538 dak⁻¹ olarak bulunmuştur. Dehidroksilasyonlar için sırasıyla E değerleri ise 28 kJ/mol ve 39 kJ/mol, A değerleri ise 26 dk⁻¹ ve 31dk⁻¹ değerleri elde edilmiştir [22].

Montmorilonit ve ilit gibi kil mineralleri ile klinoptilolit, opal c, kuartz, kalsit ve dolomit içeren orijinal bentonitler X-ışını kırınımı ile belirlenmiştir. Orijinal bentonit sulu çözeltilerinden dekantasyon ile dört fraksiyona ayrılmıştır. Orijinal bentonit ve fraksiyonları üzerinde azotun adsorpsiyon ve desorpsiyonu 77 K'de incelenmiştir. Numunelerin spesifik yüzey alanları, adsorpsiyon verileri kullanılarak Brunauer-Emmett-Teller, De Boer-Lippens ve Harkins-Jura metoduna göre hesaplanmıştır. Mezogözenek boyutunun dağılım eğrileri ise desorpsiyon verileri ile elde edilmiştir. Spesifik mikrogözenek ve spesifik mikrogözenek-mezogözenek hacimleri eğrilerin ekstrapolasyonu ile belirlenmiştir. Spesifik yüzey alanları ve spesifik mikrogözenek-mezogözenek hacimleri arasındaki korelasyon tartışılmıştır [23].

İyi alüminyum tozları hazırlamak için optimum koşullar altında emülsiyon hazırlanır. Bu emülsiyon, optiksel mikroskopi ile hazırlanan alüminyum tozları ise elektron mikroskopisi ile karakterize edilmiştir. Partiküller, gözenekli kürelerden oluşmuştur ve bunların boyutları 1-10 µm arasındadır. Toz numuneler 700 °C ve 1600 °C arasındaki çeşitli sıcaklıklarda sinterleştirilmiştir. Numuneler üzerinde azotun adsorpsiyon ve desorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorpsiyon verileri kullanılarak spesifik yüzey alanları farklı prosedürler ile hesaplanmış ve aralarındaki korelasyon tartışılmıştır. Spesifik mikrogözenek-mezogözenek hacimleri desorpsiyon verilerinden hesaplanmıştır. Partikül sinterleşmesi arasındaki bazı kinetik ve termodinamikler, sinterleşme sıcaklığının bir fonksiyonu olan spesifik mikrogözenek-mezogözenek hacimlerinin değişmesine göre oluşturulmuştur [24].

Yağ içinde kararlı su emülsiyonu farklı molaritelerdeki Al(NO₃)₃ çözeltilisinden hazırlanmıştır. Koyu kahverengi tozlar; ısıtılmış mineral yağ içine hazırlanan emülsiyonun damla damla ilave edilmesinden elde edilmiştir. Bu tozlar 1000 °C 'de

kalsine edilerek α -Al₂O₃ oluşturulmuştur. Tozların fotorafları elektron mikroskopisi kullanarak çekilmiş ve partikül boyut dağılımları tayin edilmiştir. Tozların şekil ve boyutları tartışılmıştır. Mezogözenek boyut dağılımı 77 K'de azotun desorpsiyonundan elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve Al(NO₃)₃ çözeltilerinin konsantrasyonları arasındaki ilişki incelenmiştir [25].

Kütahya bölgesinden alınan beyaz kalsiyum bentonit (CaB), H₂SO₄ çözeltisinde 97°C'de 6 saat boyunca ısıtılarak aktive edilmiştir. Bentonit asit karışımındaki, H₂SO₄'ün kütlece yüzdesi 0 ile 70 arasında değiştirilmiştir. Kimyasal analiz (CA), kation değiştirme kapasitesi (CEC), diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri ve X ışını kırınımı analizleri ile numuneler incelenmiştir. Spesifik yüzey alanı (A) spesifik mikrogözenek-mezogözenek hacmi (V), sırası ile sıvı azot sıcaklığında , azotun adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri ile elde edilmiştir. CA, CEC, DTA ve XRD verileri kullanılarak kristal yapının oluşumunun açıklanması sırasında CaB'nin bozunduğu yerde CaM (kalsiyum montmorilanit) 'in nasıl oluştuğu açıklanmıştır. Asit aktivasyonu boyunca CaB'nin gözenekliliğinden oluşan çeşitlilik ile bağlantılıdır ve bu çalışmada tartışılmıştır. Orijinal bentonitte A ve V değerleri sırası ile 43 m²g⁻¹ ve 0,107 cm³g⁻¹ bulunmuşken, bu değerler %40 H₂SO₄ aktivasyonundan sonra sırası ile 134 m²g⁻¹ ve 0,295 cm³g⁻¹ bulunmuştur. Ana kil minerali montmorilanit veya simektit olan killer genelde bentonit olarak adlandırılırlar. Bentonitlerin 25'den fazla farklı kullanım alanı bulunmaktadır; bu alanlardan en önemlisi endüstriyel materyal yapımıdır. Bentonitlerin kimyasal ve mineralojik yapıları güçlü asitlerle ısıtarak aktive etmek gibi farklı dönüşümlerle yapılabilir [26].

Çökmüş halde alüminyum elde etmek için 4 saat boyunca aşırı üre varlığında 0,1 M Al⁺³ içeren sulu çözelti kaynatılmıştır. Elde edilen çökelti birkaç parçaya ayrılmış ve her porsiyon 4 saat boyunca 100-1100 °C arasındaki çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmıştır. Isıtılan numuneler X-ışını kırınımı (XRD), diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelenmiştir. Partikül boyut dağılımları (PSD) ve 77K'de azotun adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi aynı numunede incelenmiştir. XRD verileri göstermektedir ki , elde edilen amorf tozlar 850 °C'de δ - Al₂O₃ ve 1100 °C'de α -Al₂O₃ halindedir.

TGA verileri; Coats Redfern eşitliğine göre; dehidrasyon ve dehidroksilasyon için aktivasyon enerjilerinin kullanılmasında da hesaplanmıştır. Adsorpsiyon verileri de spesifik mikrogözenek-mezogözenek hacimleri (V)'nin hesaplanmasında kullanılmıştır. 100°C 'de A ve V değerleri sırası ile $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,030$ 'dur. Sıcaklığın yükselmesi ile bu değerler artar ve maksimum değerlere ulaşır. Bunlarda; 900°C 'de $117 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $0,350 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 'dir ve 1000°C 'de hızla azalır [27].

Reşadiye (Tokat / Türkiye) bentonitinden elde edilen ve mikro-mezo gözenekli bir materyal olarak bilinen smektitin optimum miktarını elde etmek için bir prosedür geliştirilmiştir. Bu prosedür başarı ile uygulandığında ileride Reşadiyeye ekonomik olarakta yarar sağlayacaktır. Orijinal bentoniti karakterize etmek için, fraksiyonları ve yüksek sağlıkta smektit içeren ürünler, X-ışını kırınımı, difarensiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon teknikleri kullanılmıştır. Orijinal bentonit kütlece % 50 Na açısından zengin smektit (NaS) ve % 10 sodyum kalsiyum smektit (NaCaS) içermektedir. Ayrıca bu bentonit illit, (I), klinoptilolit (CIn) analkim (An), feldspar (F), kalsit (C), dolomit (D), quartz (Q) ve opal-c 'de (OC) içermektedir. Tayin NaCaS'nin yaprak haline geldiğini ancak NaS'nin yaprak haline gelmediği ortamda yapılmıştır. Orijinal bentonitin ve NaS'nin yüzey alanları sırası ile $27 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, spesifik mikrogözenek-mezogözenek hacimleri ise sırası ile $0,055 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ve $0,065 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bulunmuştur. Gözenekliliğin saflaştırma işleminden sonra arttığı anlaşılmıştır. Burada mikrogözenek-mezogözenekli materyallerin izole edilebilme olasılığı tartışılmıştır. Prosüdür herhangi bir kimyasal ajan kullanılmasını gerektirmez ve mümkün olduğunca düşük enerji kullanılmaktadır [28].

Poliglisidil metakrilat / sodyummontmorillonit nanokompozitleri, disperse montmorillonit içeren glisidilmetakrilat'ın serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Glisidil metakrilat'ın konsantrasyonu değiştirilerek birkaç polimer / kil nanokompoziti hazırlanmış ve hazırlanan nanokompozitler x ışını kırınımı, FTIR, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve Termogravimetri (TGA) ile karakterize edilmiştir ve sonuçlar göstermektedir ki kompozitlerin özellikleri önemli derecede geliştirilmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçları nanokompozitin bozulma

sıcaklığının saf polimerden daha yüksek olduğunu termal bozulma hızının ise daha düşük olduğunu göstermiştir. Taramalı elektron mikroskopisi ile yapılan incelemeler sonucunda kil tabakalarının polimer matriksi içinde homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. Son yıllarda polimer kil nanokompozitleri hem kil hemde polimerin kimyasal, fiziksel ve yapısal özelliklerinin birlikte kombine edilebilmesinden dolayı önem kazanmıştır. Polimerlerin kil ile modifiye edilmesi sonucunda iyon değiştirme kapasiteleri, termal ve çözücü kararlılıkları gibi birçok özellikleri iyileştirilebilir. Bu tür mekanik özelliklerin iyileştirilmesi ile bu kompozitler elektronik, iletişim, taşıma ve yapım gibi birçok alanda yer almaktadır. Nanokompozitler iki şekilde elde edilebilir: ilk oluşum şeklinde polimer zincirleri kil tabakaları arasında dağılırken ikinci oluşumda kil tabakaları polimer matriksinde dağılmıştır. Sodyum montmorillonit kili bu tür amaçlar için kullanılan en yaygın silika yapılı kildir. Çok düşük oranda montmorillonit kullanılması ile polimerin fiziksel özelliklerinde çok büyük gelişmeler elde edilmiştir. Ayrıca kil yüzeyinde bulunan hidrofilik gruplar organik polimer fazında homojen dağılmayı sağlarlar. Glisidilmetakrilat önemli vinil monomerlerinden biridir ve yüksek dayanıklılık düşük toksiklik özelliklerinden dolayı diğer vinil monomerlerine nazaran daha yaygın kullanılır. Ancak termal kararlılık ve zayıf fiziksel özelliklerinden dolayı kompozitler hazırlanarak özellikleri iyileştirilmelidir. Son yıllarda bazı polimer kil nanokompozitleri sentezlenmiştir. Bu kompozitler naylon 6, naylon 10,10: polistiren, polipirrol, poliinit, poliakrilat ve poliakrilonitril içermektedir. Bu çalışmadaki amaç poliglisidilmetakrilat / sodyummontmorillonit nanokompozitlerinin serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmesi ve hazırlanan bu nanokompozitlerin absorpsiyon nem gibi fiziksel özelliklerinin incelenmesi ayrıca nanokompozitlerin termal ve morfolojik özelliklerinin karakterize edilmesidir [29].

Ayrıca bu polimer kil nanokompozitleri gelişmiş plastik materyallerde mekanik ve termal özelliklerinden dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu nanokompozitler için kullanılan killer aynı zamanda inorganik dolgu maddeleri oldukları için maliyeti de düşmektedir. Metakrilamid en önemli vinil monomerlerinden biridir ve hidrofilik yapısından dolayı monomerleri polimerik katılma tepkimesi verebilir. Metakrilamide dayanan polimerler yüksek molekül

ağırlıklıdır ve suda çok çözünürler ancak zayıf termal ve mekaniksel özelliklerinden dolayı kompozitlerin hazırlanması gerekmektedir. Materyal içerisindeki su miktarının azalması ile bu nanokompozitlerin dayanıklılıkları artmakta bununla beraberde kullanım alanları genişlemektedir. Sonuç olarak yapılan tüm analizlerde polimer içerisinde çapraz yapının oluşması ile su moleküllerinin yapıya girme oranı azalmış ve dayanıklılık artmıştır. Polimetilakrilamit / sodyum montmorillonit nanokompozitlerinin hazırlanması ve özellikleri bu çalışmada incelenmiştir. Bu materyaller benzoin peroksit kullanılarak metilakrilamit ve montmorillonit'in serbest radikal polimerizasyonundan sentezlenmiştir. Nanokompozitler FTIR, XRD, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve termal analiz ile karakterize edilmiştir [30].

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler Cihazlar ve Teknikler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Na-Bentonit: $\text{Si}_8(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}^{+}_{0,67}n\text{H}_2\text{O}$

Tokat Reşadiye' den temin edildi.

Pirol : ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, MA: 67,09 g/mol) Fluka (Almanya) firmasından temin edildi.

Kloroform: (CHCl_3 , MA: 119,38 g/mol) Emir Kimya (Türkiye) firmasından temin edildi.

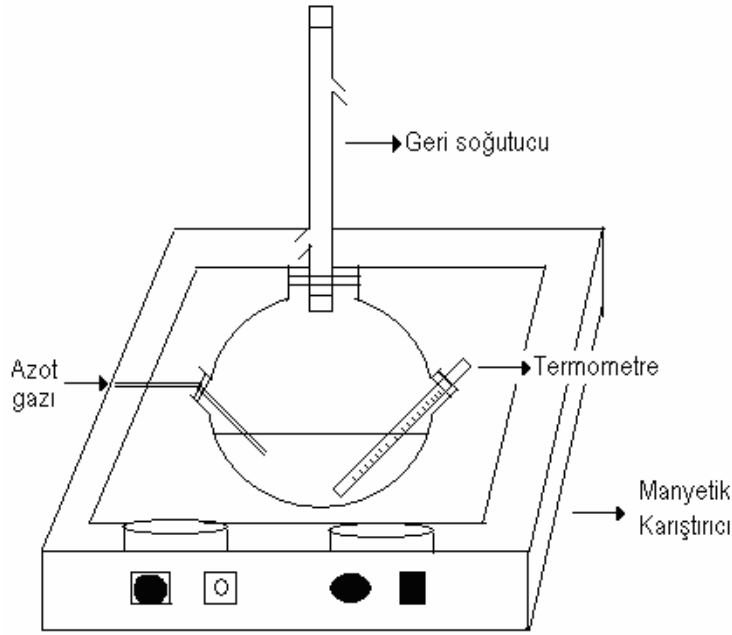
Demir (III) klorür: (FeCl_3 MA: 172,35 g/mol) Emir Kimya (Türkiye) firmasından temin edildi.

Etil alkol (Mutlak) : ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, MA:46,06 g/mol) Riedel-de Haen (Almanya) firmasından temin edildi.

3.1.2. Aletler cihazlar ve teknikler

Deney düzeneği

Deneyde üç boyunlu cam balon, geri soğutucu, manyetik karıştırıcı, termometre ve su banyosu kullanıldı. Üç boyunlu balona: termometre, geri soğutucu ve azot gazı bağlanarak su banyosu içinde üç saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak sabit sıcaklıkta kompozitler hazırlandı. Su banyosu kullanılarak sıcaklığın sabit kalması sağlandı. Su banyosu içine bırakılan bir termometre ve kompozitlerin olduğu cam balon içine bırakılan bir başka termometre ile sıcaklık ölçülerek deney süresince sıcaklık kontrol altında tutuldu. Kompozitlerin hazırlandığı deney düzeneği Şekil 3.1'de verildi.



Şekil 3.1 Kompozitlerin hazırlandığı deney düzeneği

Vakum etüvü

Setezlenen polimer ve kompozitler 100 mbar'a kadar düşük basınçlara inebilen Heraeus D-6450 Hanua model vakum etüvünde kurutulmuştur.

Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Örneklerin IR'leri saf KBr içinde disk hazırlanarak Mattson-1000 model spektrometre kullanılarak alınmıştır.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Numuneleri altın kaplamak için Polaron SC502 Sputter Coater marka cihaz kullanılmıştır. Altın kaplanmış numunelerin yüzey mikrografları değişik büyütmelerde, 10000 büyütme kapasitesine sahip olan Jeol Jsm-6060 model taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır.

X-ışını difraksiyonu (XRD)

Numunelerin XRD analizleri dalga boyu 0,15418 nm olan CuK α X-ray kullanılarak Bruker Axs D8 Discover marka ışın kırıcıda yapıldı.

Termogravimetrik analiz

Numunelerin çeşitli termal geçişlerini incelemek için azot gazı atmosferinde ve dakikada 10 °C ısıtma hızında, 0 °C-900 °C sıcaklık aralığında Mettler Toledo Star System termal analiz cihazı kullanıldı.

Dört nokta iletkenlik ölçer (Four Probe) ve iletkenlik ölçümü

Deneylerde iletkenlik ölçümü için dört nokta tekniği kullanıldı. Sentezlenen polimer numuneleri 0,075 g standart kütlelerde alınıp 10 tonluk basınç altında sıkıştırılarak pelletler haline getirildi. Sıkıştırılarak pellet haline getirilen numuneler DC (doğru akım) kaynağı kullanılarak dört nokta tekniği ile ölçüldü. Pelletlerin kalınlığı Pirrior marka Nikon Objektif Mikrometresinde standart ışık mikroskobu ile 4'lü objektifte ölçüldü. Pelletlerin kalınlığı 23 mikron (0,0575 cm) olarak ölçüldü. Kompozitlerin iletkenlik ölçümleri 10 dakika boyunca dört nokta tekniğine göre hazırlanmış ohmmetre cihazında ölçülen dirençlerin kaydedilerek, çıkan direnç değerlerin ortalamalarının alınıp iletkenlik formülünde yerine yazılması ile hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon ölçümleri

Saf Na- Bentonit ve PPY / Na-B. kompozitlerinin yüzey alanları Brunauer-Emmet-Teller metoduna göre azot adsorpsiyonu verileri kullanılarak yapıldı [31].

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET denklemi :

$$\frac{P / P^0}{n(1 - P / P^0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} \frac{P}{P^0}$$

şeklinde yazılabilir. Bağlı denge basıncı p / p^0 yerine bağlı denge derişimi c / c^0 alınarak çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde $0,05 < p / p^0 < 0,35$ aralığında bir doğru bulunmaktadır. Bu doğrunun eğimi ve kayması sırayla $(c-1)/n_m c$ ve $1/n_m c$ niceliklerine eşitlenerek bulunan iki denklemin ortak çözümünden v_m tek tabaka kapasitesi ile c sabiti bulunur. Tek tabaka kapasitesi $A = (v_m / 22400)L$ $a_M = n_M L$ a_M eşitliğinde yerine konularak özgül yüzey alanına geçilir. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan c sabiti $c = \exp [(q_1 - q_L) / RT]$ olarak verilmektedir. Buradaki q_1 birinci tabaka adsorpsiyon ısını, $q_1 - q_L = q$ net adsorpsiyon ısını göstermektedir. Yoğunlaşma ısı belli olduğundan c sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın q_1 adsorpsiyon ısı bulunur. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğundan q_1 çok büyük olacak ve q_L sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca c sabiti de çok yüksek olacaktır. Bu durumda BET denklemine göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi $1/n_m$ olur [32].

3.2. Polipirol / Na-Bentonit İletken Kompozitlerin Sentezi

3.2.1. Kloroform-su çözücü sisteminde gerçekleştirilen sentezler

Kloroform-su çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde pirol miktarı sabit tutularak sodyum bentonit miktarı artırıldı. Sodyum bentonit 5 ml deiyonize suda 1 saat bekletildi. 1 gram $FeCl_3$ 20 ml kloroformla birlikte sodyum bentonit üzerine ilave edildi. Sıcaklık $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaştığında 0,5 gram pirol damla damla ilave edildi. Deney süresi 3 saat tutuldu ve bu süre boyunca azot gazı geçirilerek sistem manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Elde edilen Kompozitler 24 saat bekletildikten sonra 1 saat $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de etüvde kurutuldu. Kompozitler tartılarak verimleri hesaplandı. Hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları ve verimleri Çizelge 3.1'de verildi.

Çizelge 3.1. Kloroform-su çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları ve kompozitlerin verimleri

Kompozitler	Pirol Miktarı (g)	Na-Bentonit Miktarı (g)	Verim (%)
PPy / Na-Bentonit (2:1)	0,50	0,25	24,0
PPy / Na-Bentonit (1:1)	0,50	0,50	36,0
PPy / Na-Bentonit (2:3)	0,50	0,75	34,0
PPy / Na-Bentonit (1:2)	0,50	1,00	45,0

3.2.2. Kloroform-etil Alkol çözücü sisteminde gerçekleştirilen sentezler

Kloroform-su çözücü sisteminde sadece çözücü olarak kloroform-etil alkol kullanılarak deney daha önce kloroform-su çözücü sistemindeki gibi yapıldı. Hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol, sodyum bentonit miktarları ve kompozitlerin verimleri Çizelge 3.2’de verildi

Çizelge 3.2. Kloroform-etil alkol çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları ve kompozitlerin verimleri

Kompozitler	Pirol Miktarı (g)	Na-Bentonit Miktarı (g)	Verim (%)
PPy / Na-Bentonit (2:1)	0,50	0,25	27,0
PPy / Na-Bentonit (1:1)	0,50	0,50	36,0
PPy / Na-Bentonit (2:3)	0,50	0,75	39,0
PPy / Na-Bentonit (1:2)	0,50	1,00	42,0

3.2.3. Deiyonize suda gerçekleştirilen sentezler

Çözücü olarak deiyonize su kullanmak suretiyle pirol ve sodyum bentonit oranları bütün deneylerde 1:1 alınarak sıcaklık 30 °C, 45 °C, 60 °C ve 75 °C olmak üzere değiştirilerek deneyler tekrarlandı. Hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları, sıcaklık ve verimleri Çizelge 3.3’de verildi.

Çizelge 3.3. Deiyonize su çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları, sıcaklıkları ve kompozitlerin verimleri

Kompozitler	Pirol Miktarı (g)	Na-Bentonit Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
PPy / Na-Bentonit (1:1)	0,50	0,50	30	58,3
PPy / Na-Bentonit (1:1)	0,50	0,50	45	56,8
PPy / Na-Bentonit (1:1)	0,50	0,50	60	30,5
PPy / Na-Bentonit (1:1)	0,50	0,50	75	32,7

3.2.4. Etil alkolde gerçekleştirilen sentezler

Çözücü olarak etil alkol kullanmak suretiyle pirol ve sodyum bentonit oranları bütün deneylerde 1:2 alınarak sıcaklık 30 °C, 45 °C, 60 °C ve 75 °C olmak üzere değiştirilerek deneyler tekrarlandı. Hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları, sıcaklık ve verimleri Çizelge 3.4’de verildi.

Çizelge 3.4. Etil alkol çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları, sıcaklıkları ve kompozitlerin verimleri

Kompozitler	Pirol Miktarı (g)	Na-Bentonit Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
PPy / Na-Bentonit (1:2)	0,50	1,00	30	42,0
PPy / Na-Bentonit (1:2)	0,50	1,00	45	45,0
PPy / Na-Bentonit (1:2)	0,50	1,00	60	45,0
PPy / Na-Bentonit (1:2)	0,50	1,00	75	49,0

3.2.5. Kloroform-su çözücü sisteminde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sentezler

Sıcaklık 30 °C, 45 °C ve 60 °C olarak değiştirilerek kloroform-su çözücü sisteminde kütlece pirol-sodyum bentonit oranı 1:2 alınarak deneyler tekrarlandı. Kloroform - su çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları, sıcaklıkları ve kompozitlerin verimleri Çizelge 3.5’de verildi.

Çizelge 3.5. Kloroform-su çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları, sıcaklıkları ve kompozitlerin verimleri

Kompozitler	Pirol Miktarı (g)	Na-Bentonit Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
PPy / Na-Bentonit (1:2)	0,50	1,00	30	41,1
PPy / Na-Bentonit (1:2)	0,50	1,00	45	45,0
PPy / Na-Bentonit (1:2)	0,50	1,00	60	49,3

3.2.6. Kloroform-etil alkol çözücü sisteminde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sentezler

Sıcaklık 30 °C, 45 °C ve 60 °C olarak değiştirilerek kloroform-etil alkol çözücü sisteminde kütlece pirol-sodyum bentonit oranı 1:2 alınarak deneyler tekrarlandı. Kloroform-etil alkol çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları, sıcaklıkları ve kompozitlerin verimleri Çizelge 3.6'da verildi.

Çizelge 3.6. Kloroform – etil alkol çözücü sisteminde hazırlanan kompozitlerde kullanılan pirol ve sodyum bentonit miktarları, sıcaklıkları ve kompozitlerin verimleri

Kompozitler	Pirol Miktarı (g)	Na-Bentonit Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
PPy / Na-Bentonit (1:2)	0,50	1,00	30	43,2
PPy / Na-Bentonit (1:2)	0,50	1,00	45	42,0
PPy / Na-Bentonit (1:2)	0,50	1,00	60	43,2

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. Kompozitlerin Verimleri ve İletkenlikleri

Kloroform-su ve kloroform-etil alkol çözücü sisteminde sabit sıcaklıkta (45°C) hazırlanan kompozitlerin ölçülen iletkenlikleri ile birlikte verimleri Çizelge 4.1’de, kloroformsuz ortamda farklı sıcaklıklarda hazırlanan kompozitlerin ölçülen iletkenlikleri ile birlikte verimleri Çizelge 4.2’de, kloroformlu ortamda farklı sıcaklıklarda hazırlanan kompozitlerin ölçülen iletkenlikleri ile birlikte verimleri de Çizelge 4.3’de verildi.

Çizelge 4.1. Kloroform-su ve kloroform-etil alkol çözücü sisteminde hazırlanan Polipirol /Na-Bentonit kompozitlerinin verimleri ve iletkenlikleri

Polimer	Çözücü	Verim (%)	İletkenlik ($\times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$)
PPy / Na-Bentonit (2:1)	Deiyonize su	24,0	52,6
PPy / Na-Bentonit (1:1)	Deiyonize su	36,0	51,2
PPy / Na-Bentonit (2:3)	Deiyonize su	34,0	36,2
PPy / Na-Bentonit (1:2)	Deiyonize su	45,0	35,4
PPy / Na-Bentonit (2:1)	Etil alkol	27,0	51,2
PPy / Na-Bentonit (1:1)	Etil alkol	36,0	49,2
PPy / Na-Bentonit (2:3)	Etil alkol	39,0	48,0
PPy / Na-Bentonit (1:2)	Etil alkol	42,0	44,6

Hazırlanan kompozitlerde sodyum bentonit oranı arttıkça iletkenlik azaldığı gözlemlendi (Çizelge 4.1). Bunun nedeni, polipirolün sodyum bentonit yapısında daha az yer alması ve sonuçta iletkenliğin azalmasıdır. Sodyum bentonit oranının polipirol oranına göre az olması durumunda ise polimerin sodyum bentonit tabakaları içine daha iyi yayılması sağlandı. Bu nedenle deiyonize su ve etil alkolde hazırlanan PPy / Na-Bentonit (2:1) kompozitinde iletkenliğin diğer kompozitlere göre daha yüksek olduğu gözlemlendi (Çizelge 4.1). Su ile şişirilerek hazırlanan kompozitlerin iletkenliklerindeki azalma alkol ile şişirilerek hazırlanan kompozitlerin iletkenliklerindeki azalmadan daha fazladır. Bunun nedeni sodyum bentonitin suyu daha fazla adsorplayarak sodyum bentonit tabakaları arasının açılmasını sağlaması ve

polipirolün sodyum bentonit tabakaları arasında daha çok yayılarak polimerleşmesidir. Polimerin sodyum bentonit yapısında daha fazla yer almasının iletkenliğin artmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.2. Kloroformsuz ortamda hazırlanan Polipirol / Na-Bentonit kompozitlerinin farklı sıcaklıklardaki verimleri ve iletkenlikleri.

Polimer	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Verim (%)	İletkenlik ($\times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$)
PPy / Na-Bentonit (1:1)	Deiyonize su	30	58,3	60,9
PPy / Na-Bentonit (1:1)	Deiyonize su	45	56,8	58,3
PPy / Na-Bentonit (1:1)	Deiyonize su	60	30,5	53,3
PPy / Na-Bentonit (1:1)	Deiyonize su	75	32,7	54,7
PPy / Na-Bentonit (1:2)	Etil alkol	30	42,0	52,2
PPy / Na-Bentonit (1:2)	Etil alkol	45	45,0	49,2
PPy / Na-Bentonit (1:2)	Etil alkol	60	45,0	48,6
PPy / Na-Bentonit (1:2)	Etil alkol	75	49,0	49,8

Polipirol ve sodyum bentonit oranları sabit tutularak hazırlanan kompozitlerde farklı sıcaklıklarda iletkenlikleri Çizelge 4.2’de verildi. PPy / Na-Bentonit 1:1 oranında deiyonize suda hazırlanan kompozitlerde sıcaklık arttıkça (30°C-60°C) iletkenlik azaldı. Bunun sebebi sıcaklık arttıkça FeCl_3 tarafından oluşturulan polimerleşme merkezlerinin sayısının artmasıdır. FeCl_3 tarafından oluşturulan merkezlerin sayısının çok olması daha kısa zincirli polimerler oluşmasına sebep olur. Küçük molekül ağırlıklı polimer zincirleri içeren kompozitlerin daha düşük iletkenlik göstermesi beklenir. PPy / Na-Bentonit 1:2 oranında etil alkolde hazırlanan kompozitlerde sıcaklık artırıldıkça (30 °C-60 °C) iletkenlik azaldı. Aynı durumun etil alkolde hazırlanan kompozitler için de geçerli olduğu söylenilebilir.

Çizelge 4.3. Kloroformlu ortamda hazırlanan Polipirol / Na-Bentonit kompozitlerinin farklı sıcaklıklardaki verimleri ve iletkenlikleri

Polimer	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Verim (%)	İletkenlik ($\times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$)
PPy / Na-Bentonit(1:2)	Deiyonize su	30	41,1	55,6
PPy / Na-Bentonit(1:2)	Deiyonize su	45	45,0	51,2
PPy / Na-Bentonit(1:2)	Deiyonize su	60	49,3	50,5
PPy / Na-Bentonit(1:2)	Etil alkol	30	43,2	56,0
PPy / Na-Bentonit(1:2)	Etil alkol	45	42,0	44,6
PPy / Na-Bentonit(1:2)	Etil alkol	60	43,2	54,8

Polipirol ve sodyum bentonit oranları sabit tutularak hazırlanan kompozitlerde farklı sıcaklıklarda iletkenlikleri Çizelge 4.3’de veridi. Kloroformlu ortamda da sıcaklık artıkcı iletkenliğin azaldığı gözlendi (Çizelge 4.3).

Kloroformlu ortamda 30 °C, 45 °C ve 60 °C sıcaklıklarda hazırlanan kompozitlerin iletkenlikleri aynı sıcaklıklarda kloroformsuz ortamda hazırlanan kompozitlerin iletkenliklerinden daha düşüktür. Bunun sebebi kloroformlu ortamda polipirol bağlanması kloroformsuz ortama nazaran az olmasıdır. Kloroformlu ortamda polimerleşmenin daha düşük olması beklenen bir durumdur. Kloroformlu ortamda kloroformsuz ortama nazaran çözücüye transfer söz konusudur. Kloroform kullanıldığında polimerleşme sırasında oluşan radikaller kloroformla sonlanmaya daha yatkındır [33].

Hazırlanan kompozitlerden bazılarının XRD (X-ışını difraksiyonu), SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu), adsorpsiyon özellikleri, TGA (Termogravimetrik Analiz), FTIR (Fourier Transform Infrared) analizleri yapıldı. Bu kompozitler ve kompozitler için kullanılan kısaltmalar Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5’de verildi.

Çizelge 4.4. Kloroformlu ortamda hazırlanan kompozitlerin kısaltmaları

Kompozitler	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Kısaltma
Polipirol / Na-Bentonit (2:1)	Deiyonize su	45	PPy/NaB.1
Polipirol / Na-Bentonit (2:3)	Deiyonize su	45	PPy/NaB.2
Polipirol / Na-Bentonit (2:1)	Etıl alkol	45	PPy/NaB.3

Çizelge 4.5. Kloroformsuz ortamda hazırlanan kompozitlerin kısaltmaları

Kompozitler	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Kısaltma
Polipirol / Na-Bentonit (1:1)	Deiyonize su	45	PPy/NaB.4
Polipirol / Na-Bentonit (1:1)	Deiyonize su	75	PPy/NaB.5

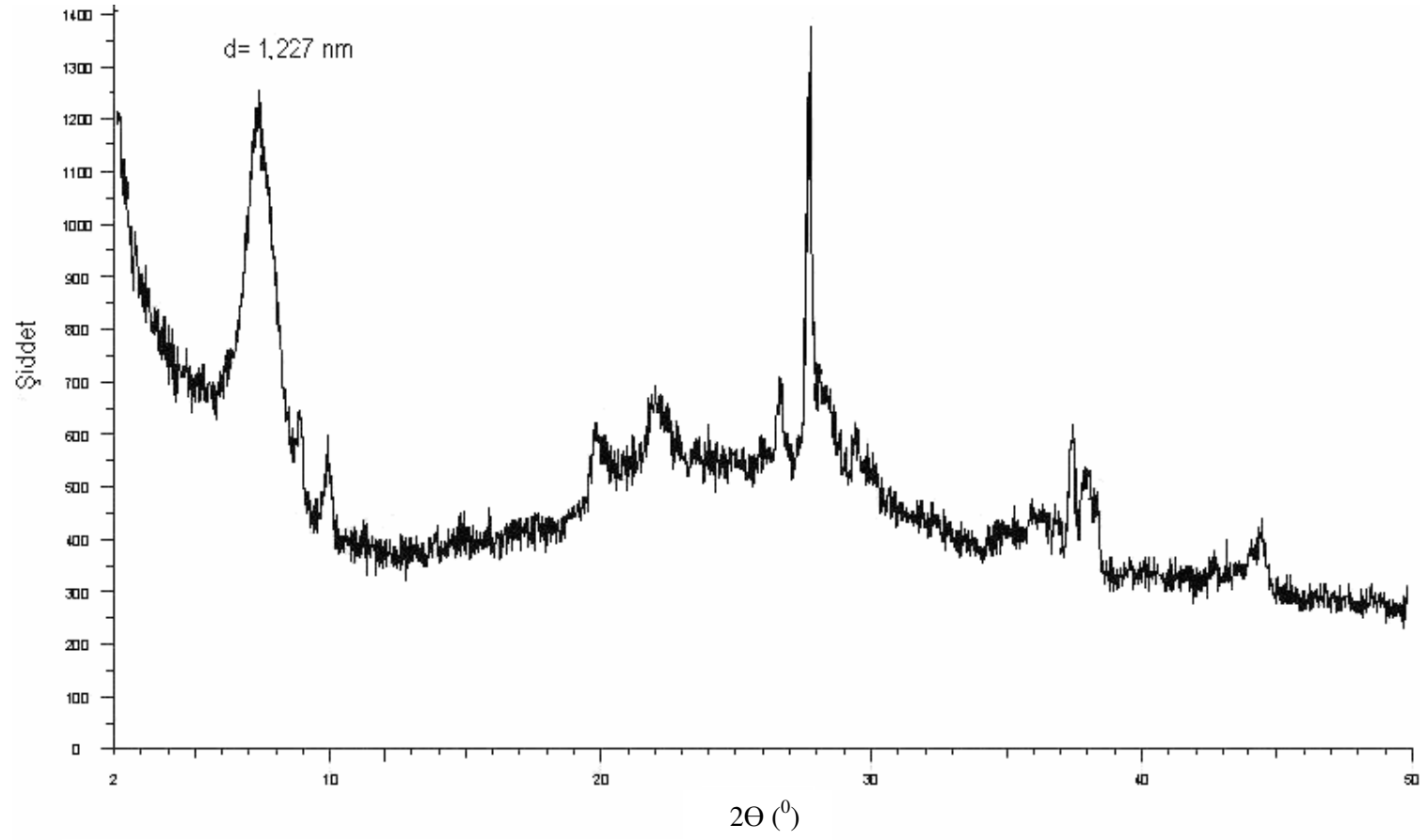
4.2. XRD Analizi

X-ışınları difraksiyonu (XRD) kullanılarak sodyum bentonit içinde bulunan sodyum bentonit mineralinin ya da sodyum bentonit dışı minerallerin yüzeylerin de parılayan ışınları şiddetine bağılı olarak oluşan XRD pikleri standartlarıyla kıyaslanılarak nitel mineralojik analiz yapılmıştır [13]. Piklere karşılık gelen düzlemler arası uzaklıklar Bragg denklemi ($2d\sin\theta = n\lambda$) kullanılarak hesaplanmıştır [29]. Sodyum bentonit , polipirol ve hazırlanan kompozitlerden PPy/NaB.1, PPy/NaB.2, PPy/NaB.3 PPy/NaB.4 ve PPy/NaB.5 kompozitlerinin pik pozisyonları ve tabakalar arası uzaklıkları Çizelge 4.6'da verildi.

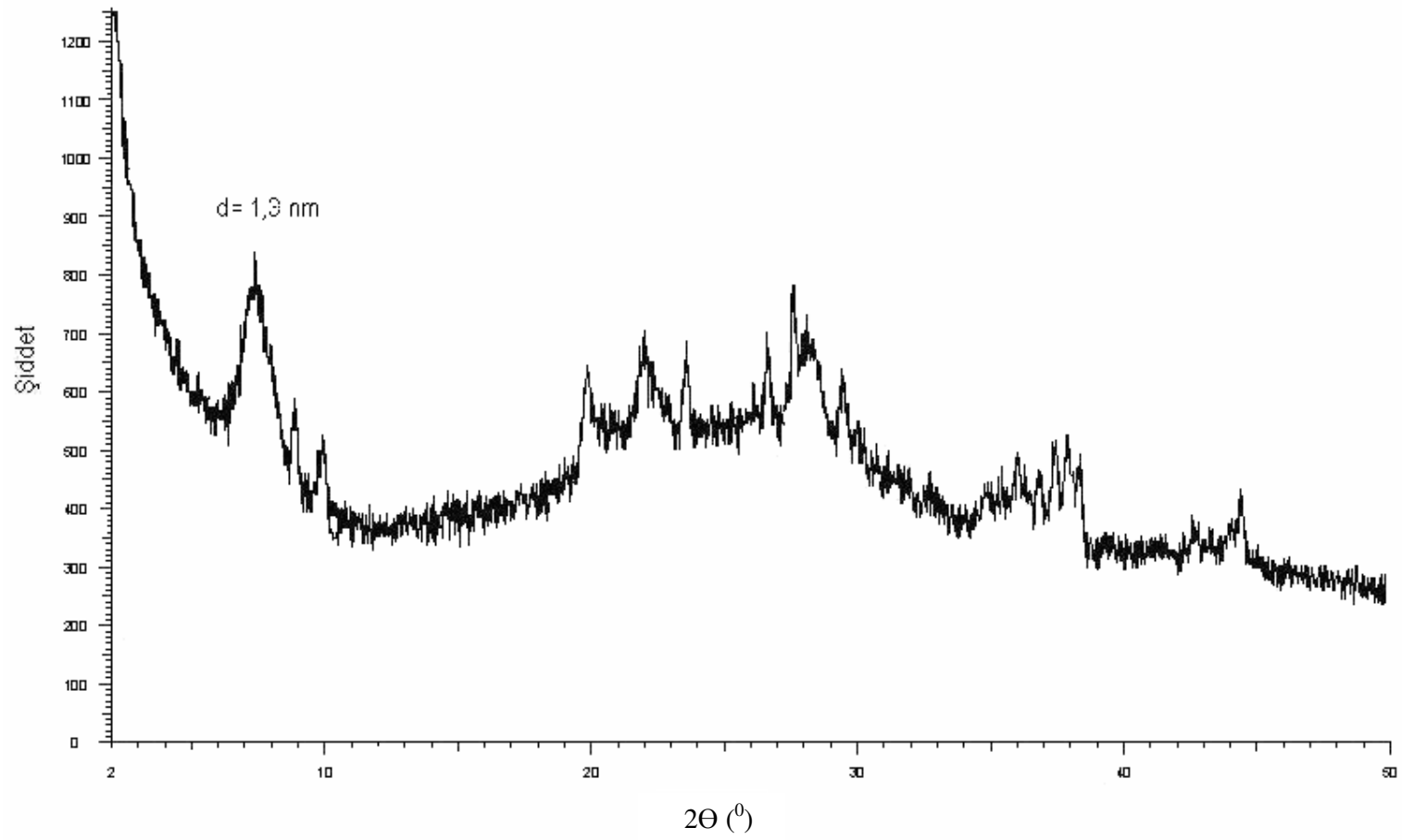
Çizelge 4.6. Sodyum bentonit, polipirol ve PPy / NaB kompozitlerinin XRD sonuçları

Polimer	Pik pozisyonu (2θ) (°)	Tabakalar arası uzaklık (nm)
Saf Na-Bentonit	7,2	d = 1,2
Polipirol	6,8	d = 1,3
PPy / NaB.1	5,0	d = 1,7
PPy / NaB.2	5,4	d = 1,6
PPy / NaB.3.	5,8	d = 1,5
PPy / NaB.4.	4,8	d = 1,8
PPy / NaB.5.	5,4	d = 1,6

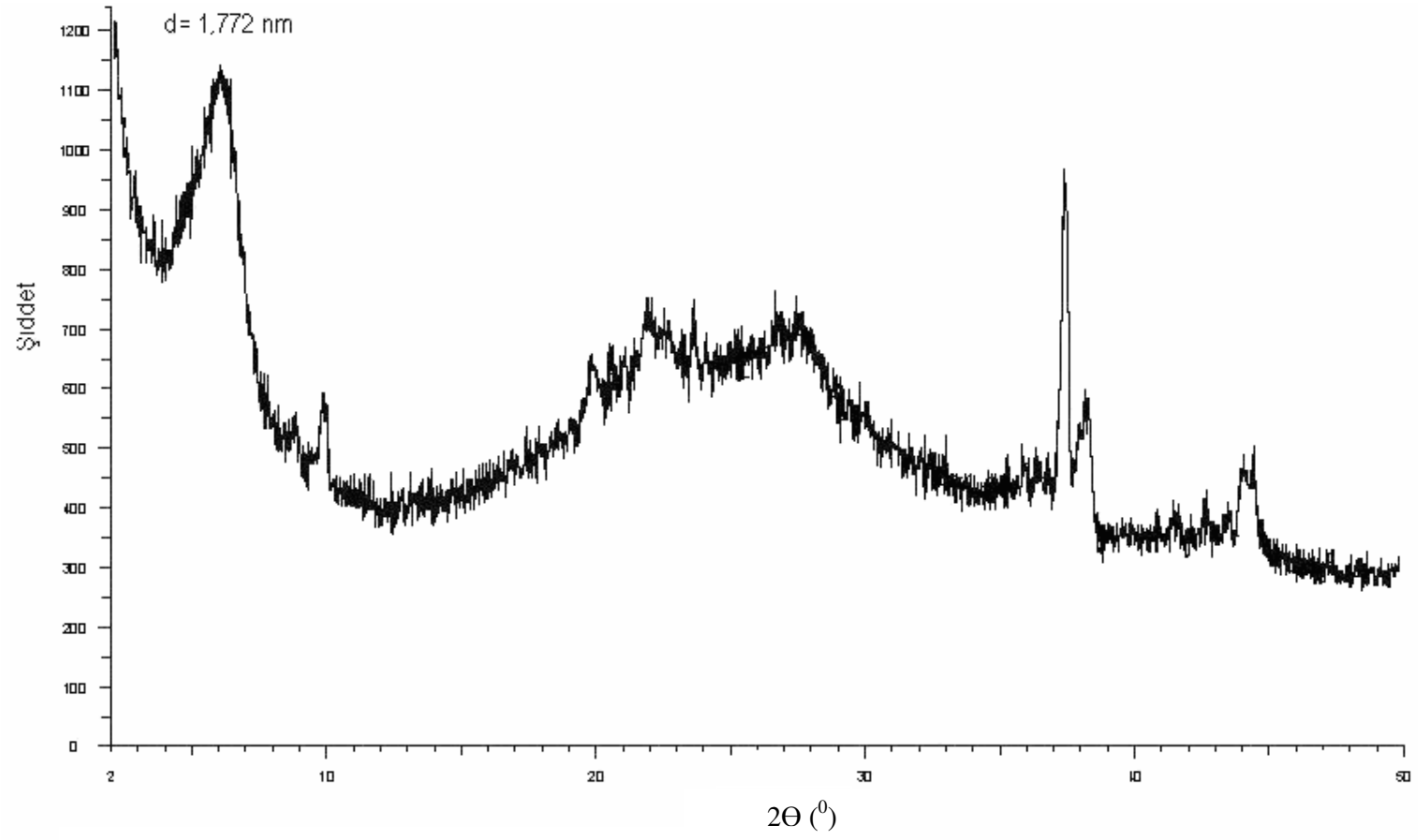
Hazırlanan kompozitlerin 2° ile 50° arasında çekilen difrogramları XRD sonuçlarına göre sodyum bentonitin tabakaları (TOT) arasındaki uzaklığın $1,2\text{ nm}$ 'den en fazla $1,8\text{ nm}$ 'ye kadar çıkabildiği gözlemlendi(Şekil 4.6). Bu sonuç polipirol moleküllerinin sodyum bentonit tabakaları (TOT) arasına girerek tabakalar arası uzaklığı artırdığını ispat etmektedir. Nanokompozitler iki şekilde elde edilebilirler. İlk oluşum şeklinde polimer zincirleri kil tabakaları arasına dağılırken (interkelatlaşma), ikinci oluşumda kil tabakaları polimer matriksinde dağılmıştır (exfoliated) [29]. XRD sonuçlarına göre hazırlanan kompozitlerde polipirolün sodyum bentonit tabakaları arasına dağıldığı söylenebilir. Na-Bentonit, Polipirol ve PPy/NaB.1, PPy / NaB.2, PPy/NaB.3, PPy/NaB.4, PPy/NaB.5 kompozitlerin X ışını difrogramları sırasıyla Şekil 4.1-8 arasında verilmiştir.



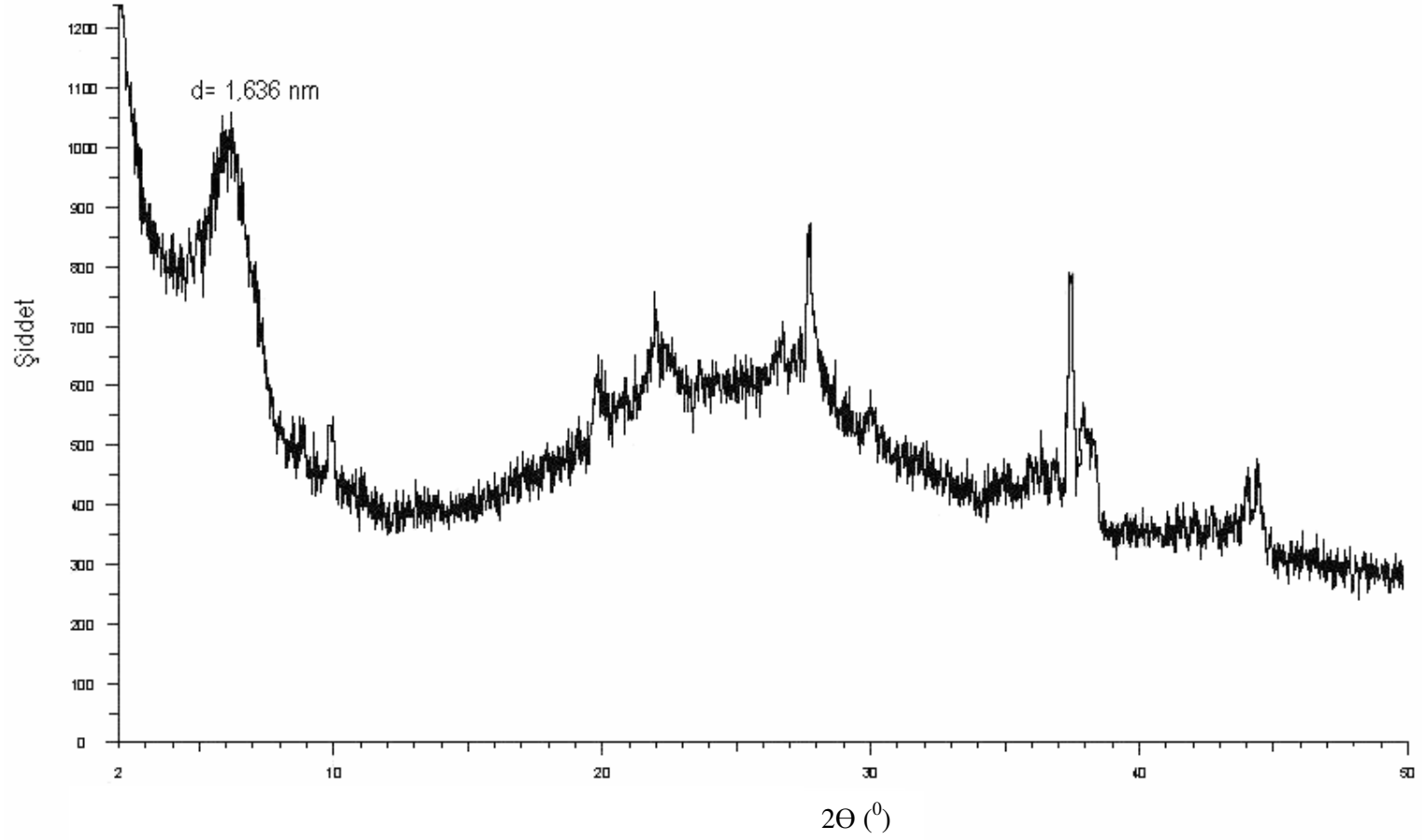
Şekil 4.1. Saf Na-Bentonit kilinin X- ışını difrogramı



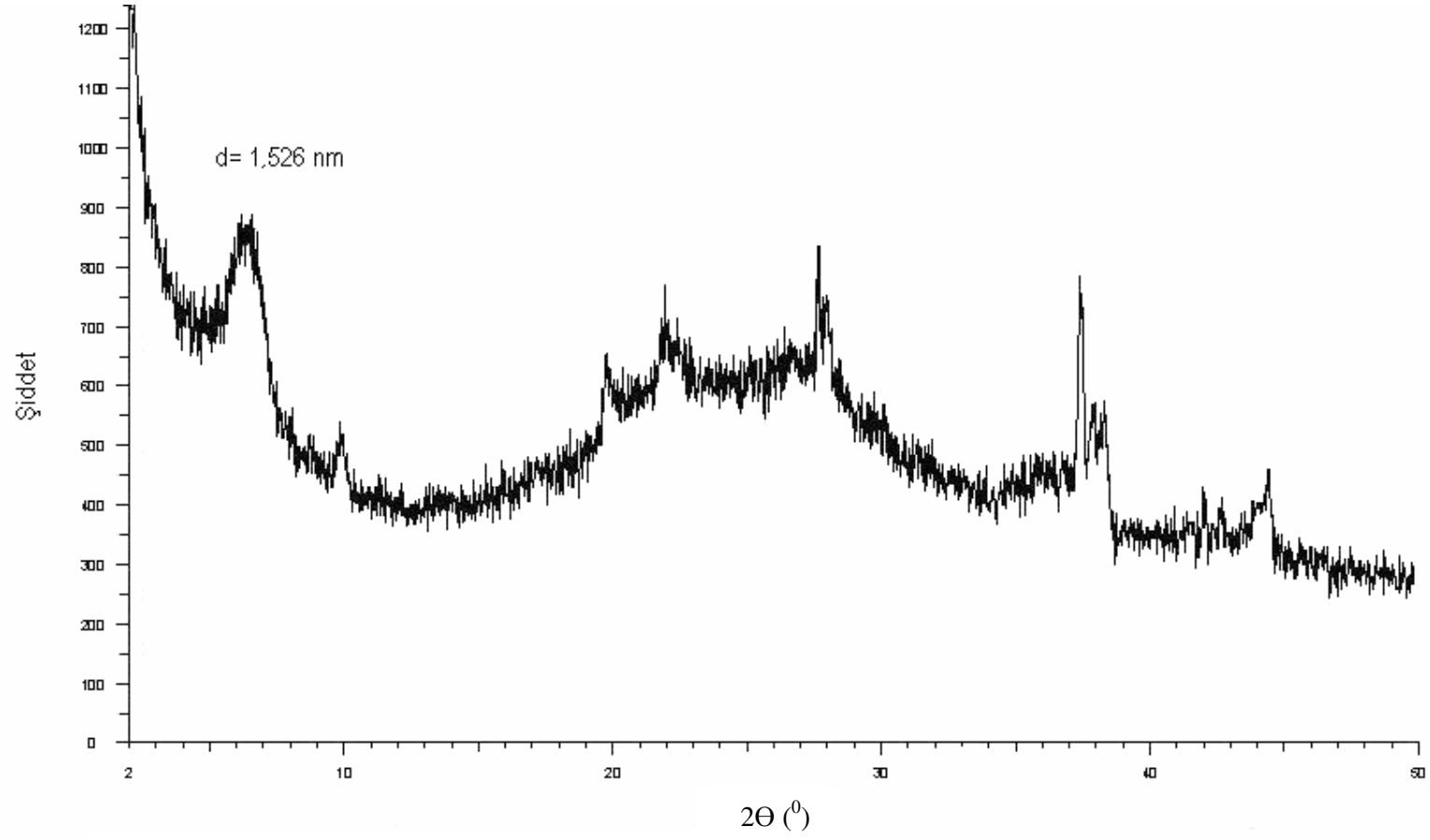
Şekil 4.2. Polipirrolün X- ışını difrogramı



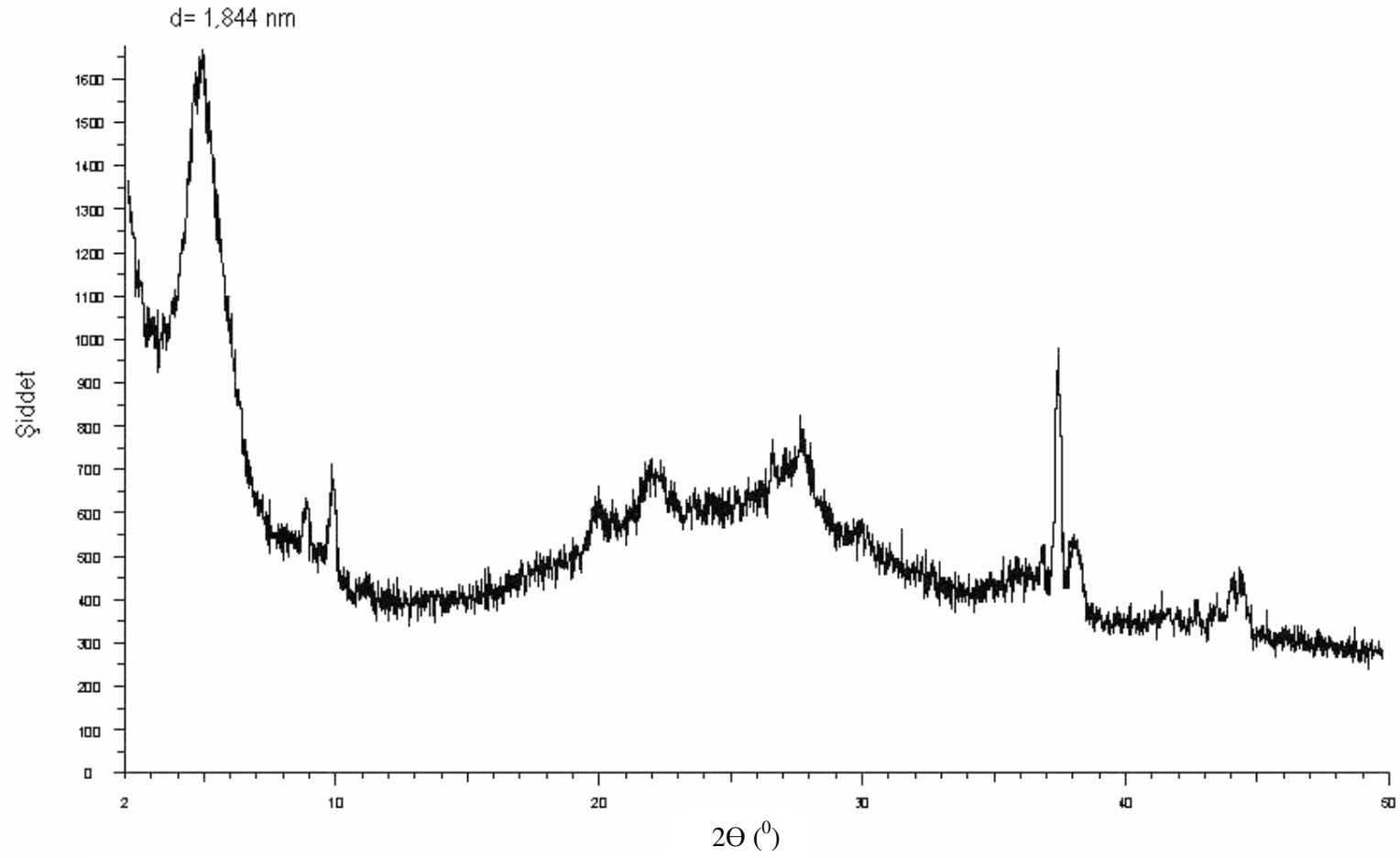
Şekil 4.3. PPy / Na-B.1. kompozitinin X- ışını difrogramı



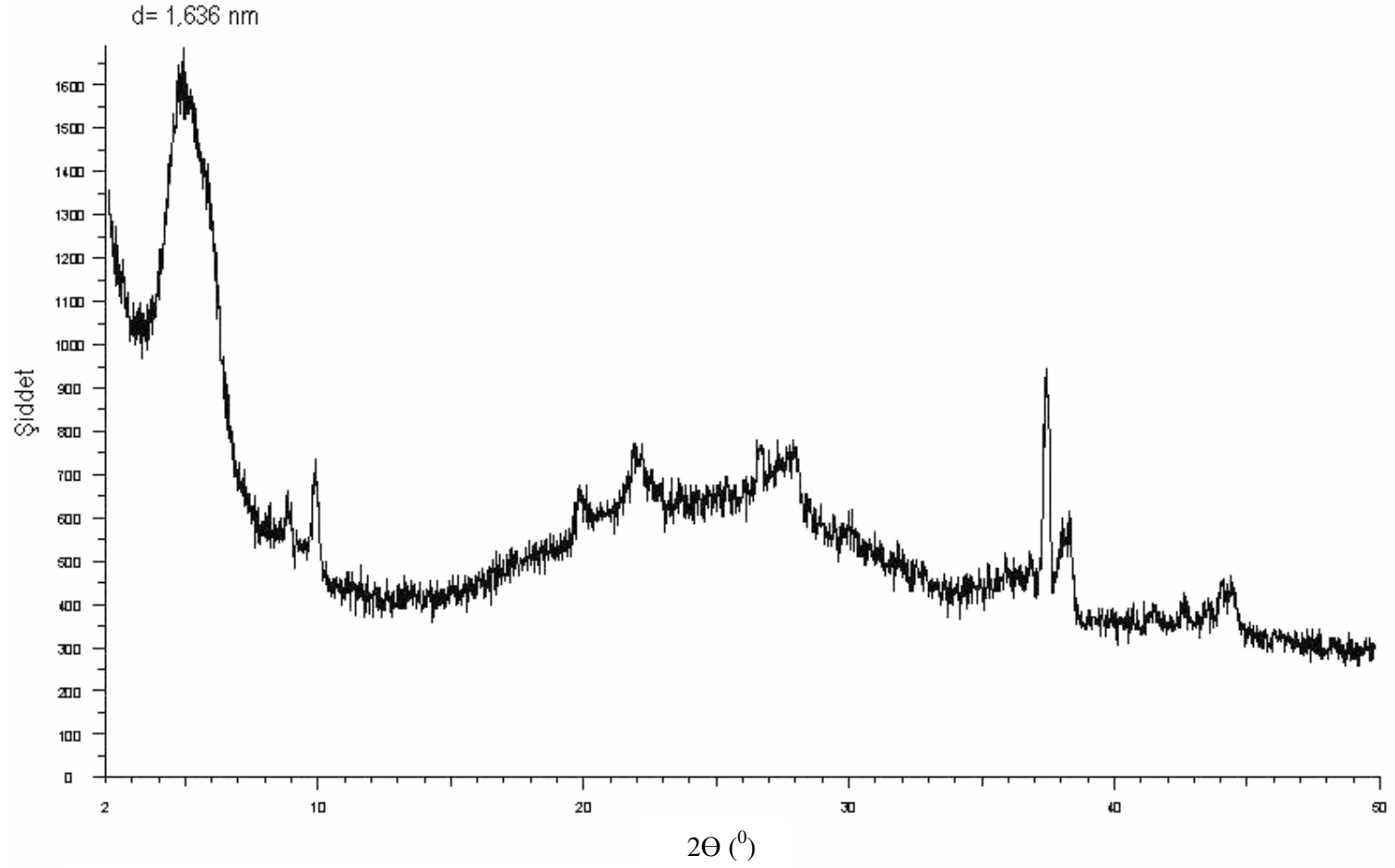
Şekil 4.4. PPY / Na-B.2. kompozitinin X- ışını difrogramı



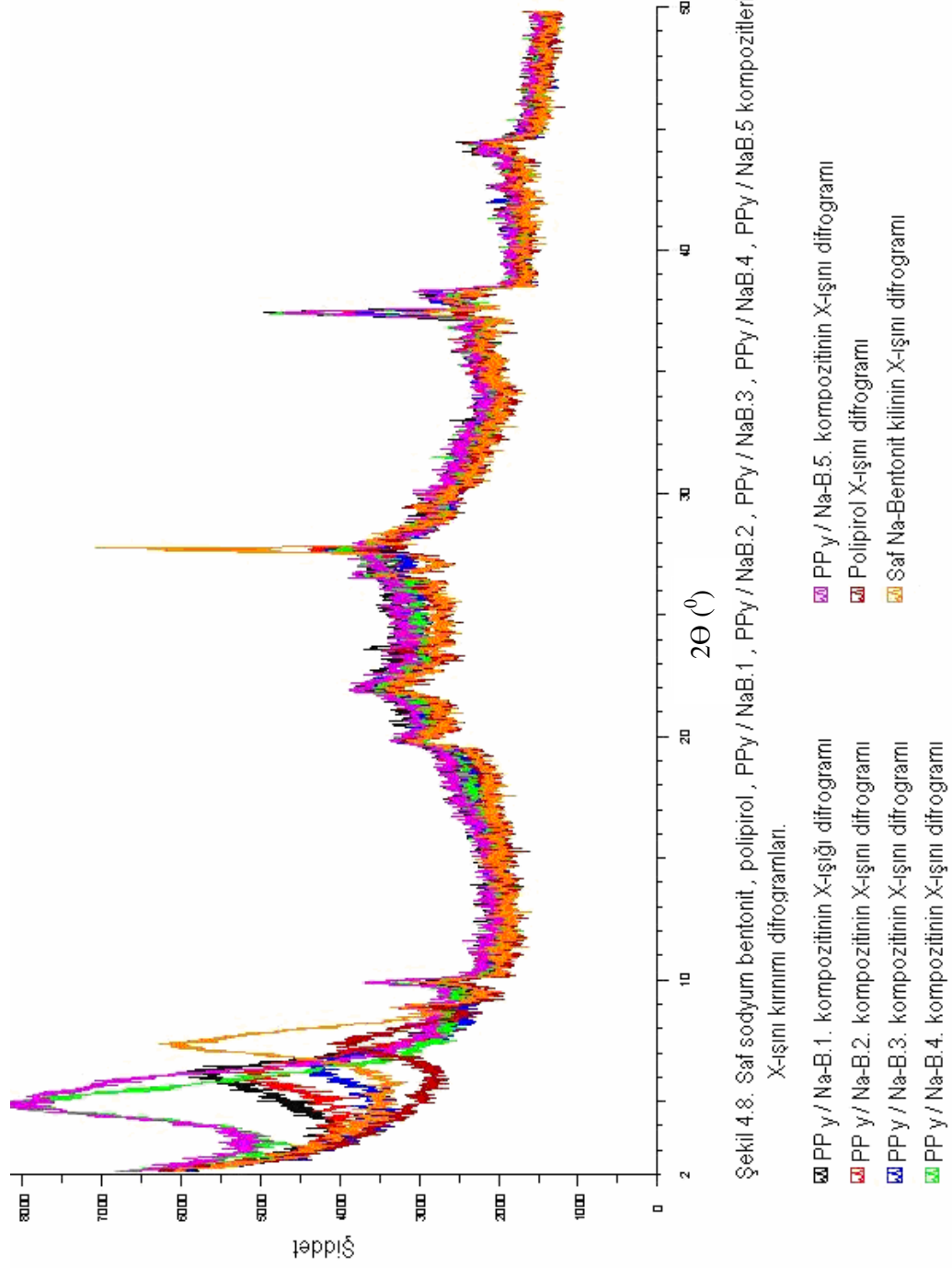
Şekil 4.5. PPy / Na-B.3. kompozitinin X- ışını difrogramı



Şekil 4.6. PPy / Na-B.4. kompozitinin X- ışını difrogramı



Şekil 4.7. PPy / Na-B.5. kompozitinin X- ışını difrogramı



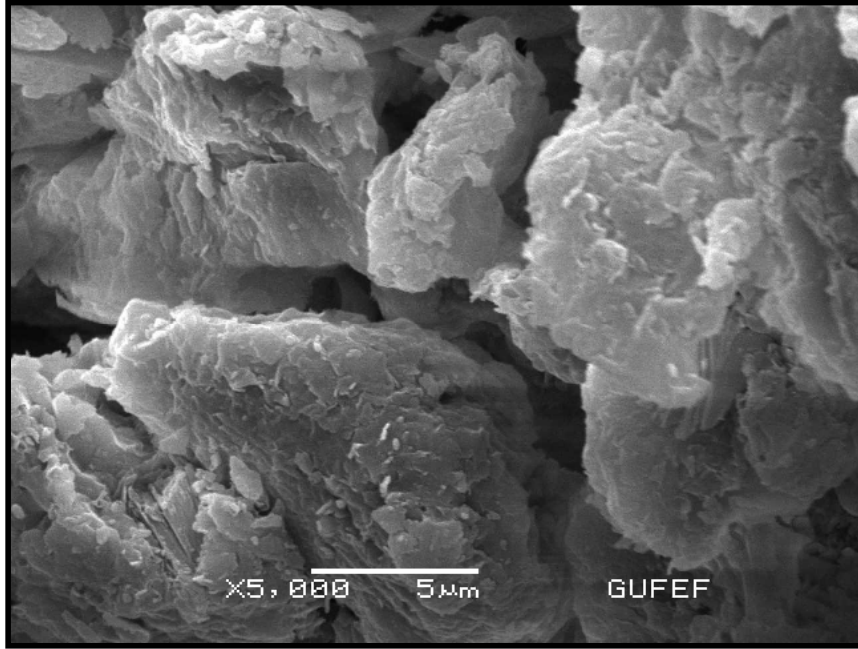
Şekil 4.8. Saf sodyum bentonit, polipirol, PP_y / NaB.1, PP_y / NaB.2, PP_y / NaB.3, PP_y / NaB.4, PP_y / NaB.5 kompozitlerinin X-ışını kırınım difragramları.

4.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi

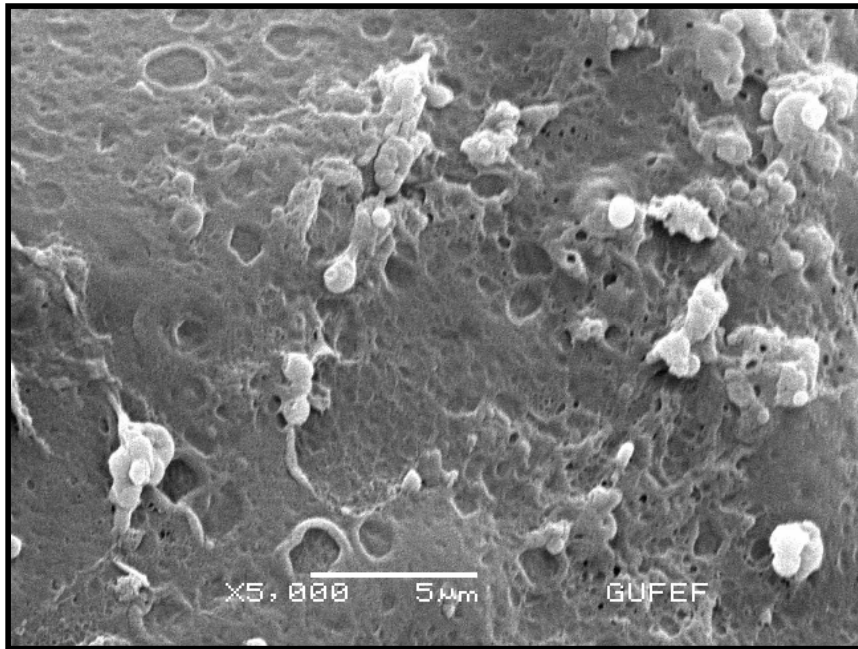
Polipirol / Na-Bentonit kompozitlerinin yüzey yapılarını tanımlamak için elektron taramalı mikroskopi (SEM) analizi çok kullanışlı bir araçtır [31]. Saf Na-Bentonit, polipirol ve Polipirol / Na-Bentonit kompozitlerinin SEM mikrografları 5000 kat büyültme ile alındı ve birbirleriyle karşılaştırıldı (Resim 4.1-7). Saf sodyum bentonitin SEM mikrografı Resim 4.1 incelendiğinde sodyum bentonitin tabakaları arasında boşluklar olduğu söylenilebilir. Polipirol / Na-Bentonit kompozitlerinin SEM mikrografları (Resim 4.3-7) incelendiğinde polipirol polimerinin sodyum bentonit tabakaları arasına girdiği gözlenebilir. Saf sodyum bentonitin SEM mikrografı ile hazırlanan kompozitlerin SEM mikrografları karşılaştırıldığında sodyum bentonitin morfolojisinin değiştiği ve kompozit oluştuğu gözlenebilir.

PPy / NaB.1 kompoziti ile (Resim 4.3) PPy / NaB.2 (Resim 4.4) kompozitinin SEM mikrografları karşılaştırıldığında polipirolün PPy / NaB.1 kompozitinde tabakalar arasına daha iyi yayıldığı görülmektedir. Ayrıca bu iki kompozitten PPy / NaB.1 kompoziti PPy / NaB.2 kompozitine göre daha iletkendir (Çizelge 4.1). O halde bu durum iletkenlik sonuçları ile de uyum içindedir.

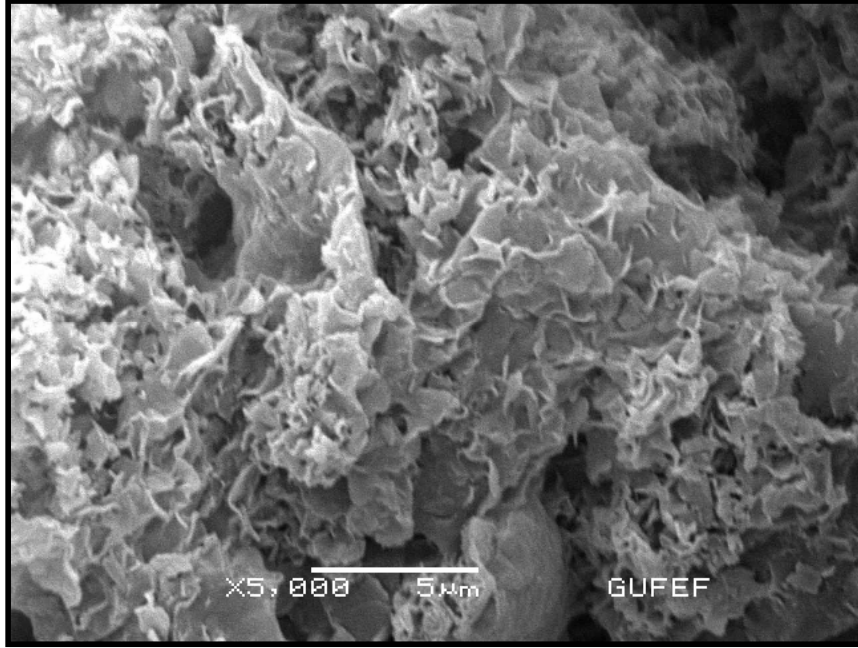
Polimerin, PPy / NaB.3. ve PPy / NaB.5. kompozitleri içerisine diğer örneklerden daha az yayıldığı Resim 4.5 ve Resim 4.7'deki mikrograflara bakılarak söylenilebilir. Bu durumu iletkenlik ölçümleri (Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2) ve XRD sonuçları (Şekil 4.5 ve Şekil 4.7) desteklemektedir. İletkenlik ölçümlerinde iletkenlikteki azalma, XRD sonuçlarında sodyum bentonit tabakaları arasındaki uzaklığın diğer kompozitlere oranla daha az olması ile paralel gitmektedir.



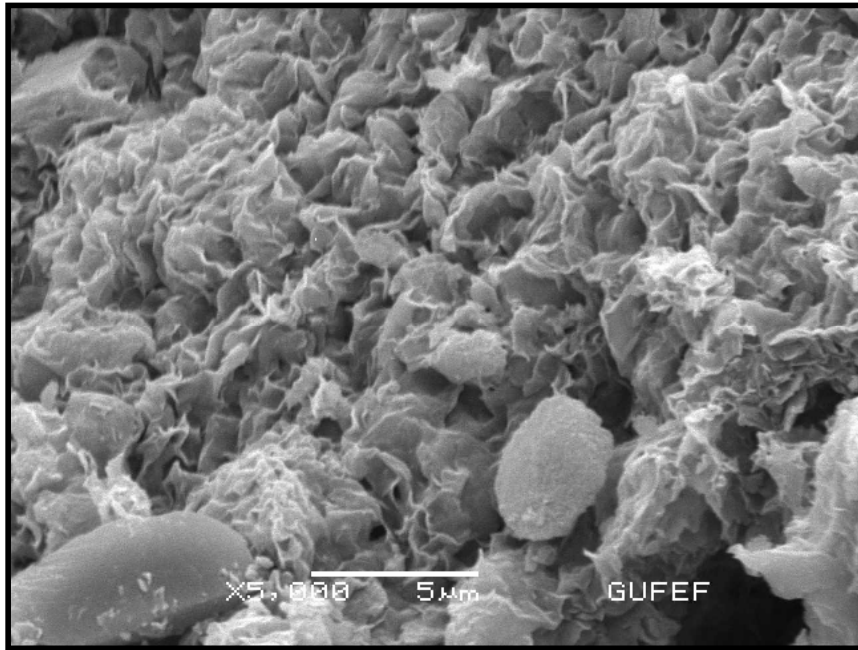
Resim 4.1. Saf sodyum bentonitin SEM mikrografi



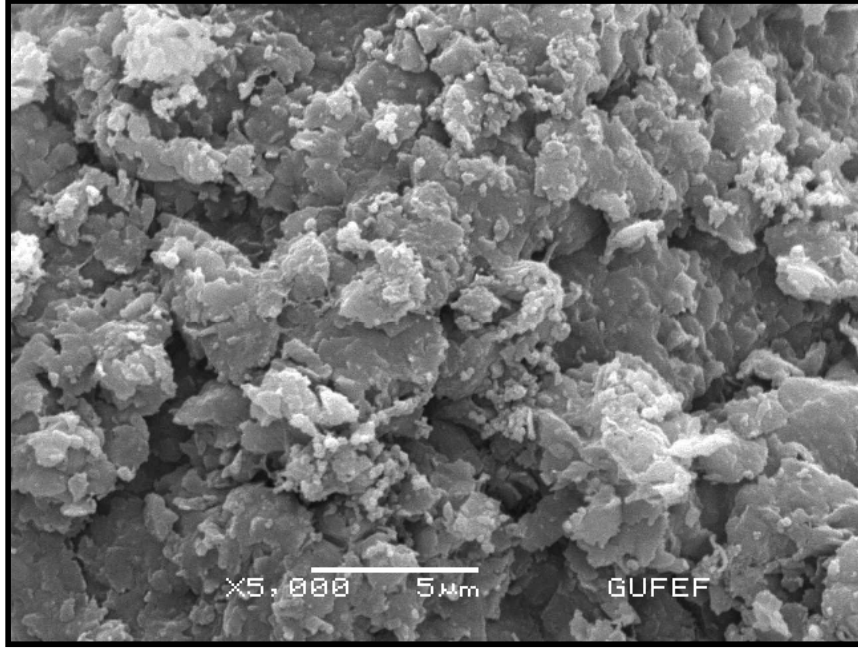
Resim 4.2. Polipirolün SEM mikrografi



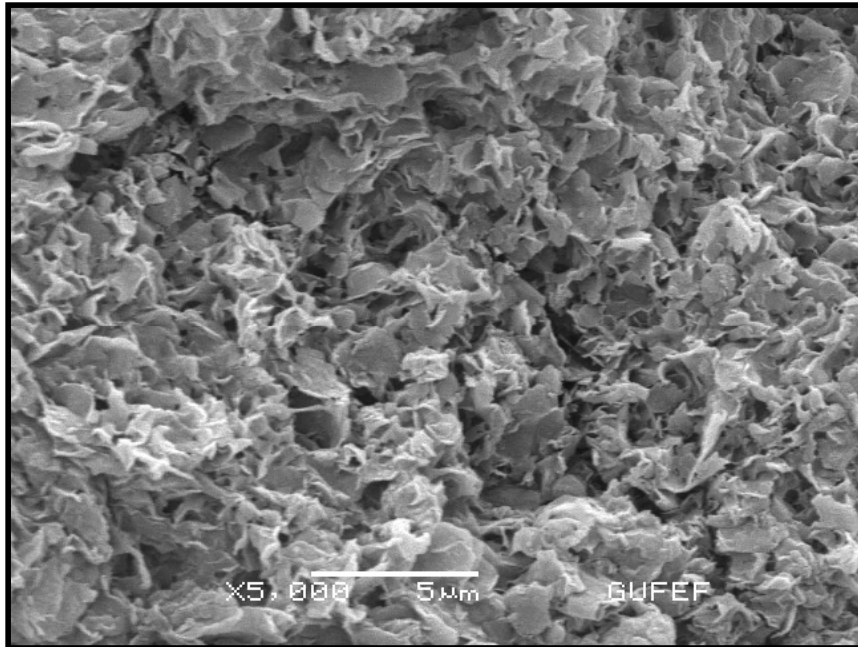
Resim 4.3. Polipirol / Na-B.1. kompozitinin SEM mikrografı



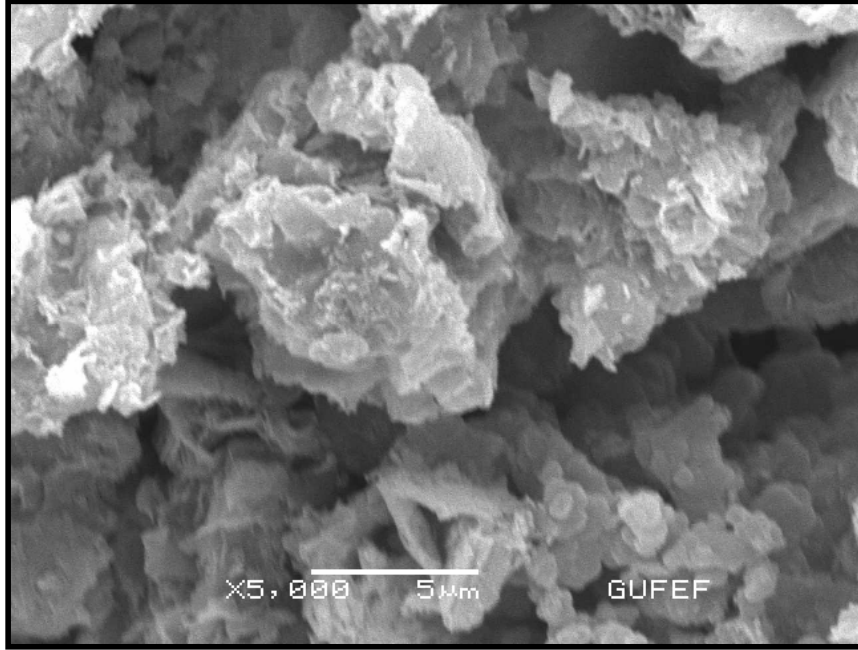
Resim 4.4. Polipirol / Na-B.2. kompozitinin SEM mikrografı



Resim 4.5. Polipirol / Na-B.3. kompozitinin SEM mikrografi



Resim 4.6. Polipirol / Na-B.4. kompozitinin SEM mikrografi



Resim 4.7. Polipirol / Na-B.5. kompozitinin SEM mikrografı

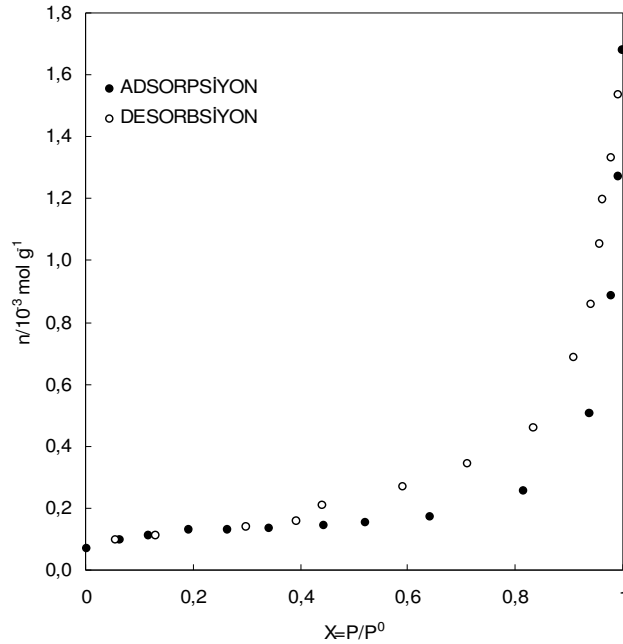
4.4. Adsorpsiyon Özellikleri

Saf Na- Bentonit ve PPy / Na-B. kompozitlerinin yüzey alanları Brunauer-Emmet-Teller metoduna göre azot adsorpsiyonu verileri kullanılarak yapıldı. Gözenek hacimleri desorpsiyon bilgilerinden hesaplandı. PPy / Na-B. kompozitlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri Şekil 4.9-11 arasında verilmiştir. Burada p adsorpsiyon denge basıncı p^0 sıvı azotun doymuş buhar basıncı, $p / p^0 = x$ bağıl denge basıncı ve $n / \text{mol g}^{-1}$ mol sayısıdır. Şekil 4.9-11 arasında çizilen grafiklerde y eksenini mol sayısını x eksenini bağıl denge basıncını göstermektedir. [31]. Saf Na-Bentonit ve PPy / NaB. kompozitlerinin yüzey alanları ve mikrogözenek hacimleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

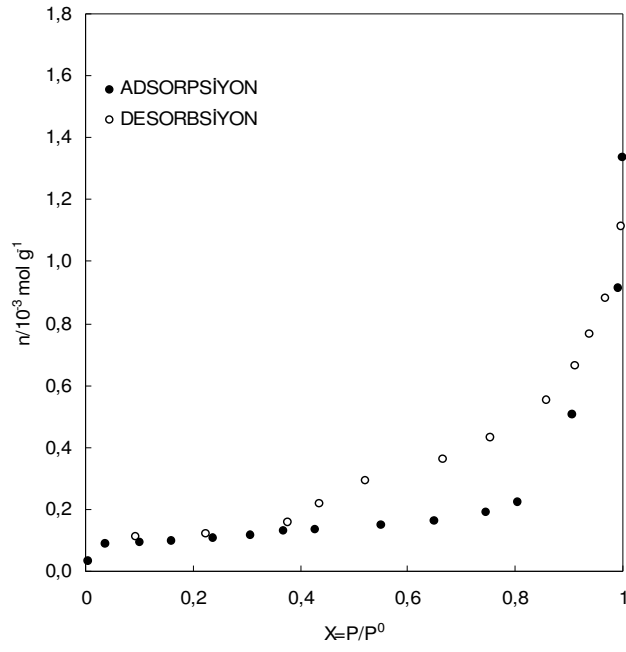
Çizelge 4.7. Saf Na-Bentonit ve PPy / NaB. kompozitlerinin yüzey alanları ve mikrogözenek hacimleri

Örnek	Yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Gözenek hacimleri ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Saf Na-B.	42	0,070
PPy/ NaB.1	9,6	0,042
PPy/ NaB.3	7,9	0,030
PPy/ NaB.4	7,0	0,026

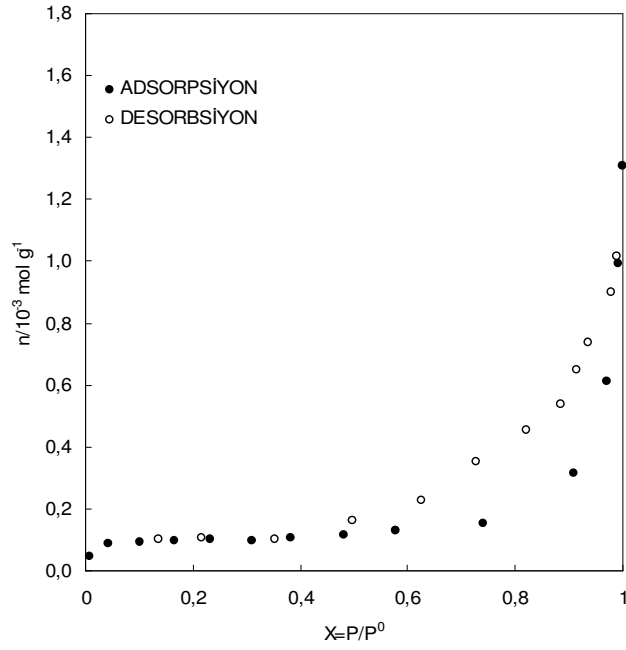
Hazırlanan kompozitlerin yüzey alanları ve gözenek hacimleri saf sodyum bentonitin yüzey alanı ve gözenek hacmi ile karşılaştırıldığında yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin azaldığı gözlemlendi. Saf sodyum bentonitin yüzey alanı $42 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ve gözenek hacmi $0,07 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ 'den PPy / NaB.4 kompozitinde yüzey alanı $7,0 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ve gözenek hacmi $0,026 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ kadar azaldı . Bu durum bize polipirolün sodyum bentonit tabakaları arasındaki boşlukları PPy / NaB. kompozitleri oluşturarak doldurduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.9. PPy / NaB.1. Kompozitinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi



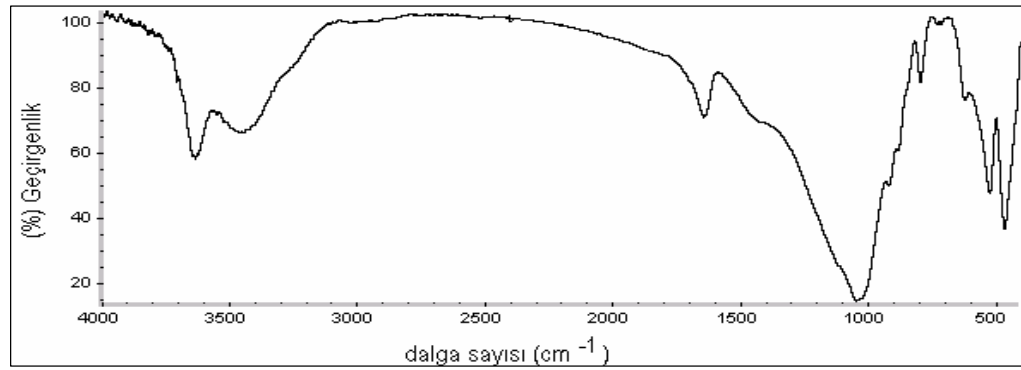
Şekil 4.10. PPy / NaB.3. Kompozitinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi



Şekil 4.11. PPy / NaB.4. Kompozitinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

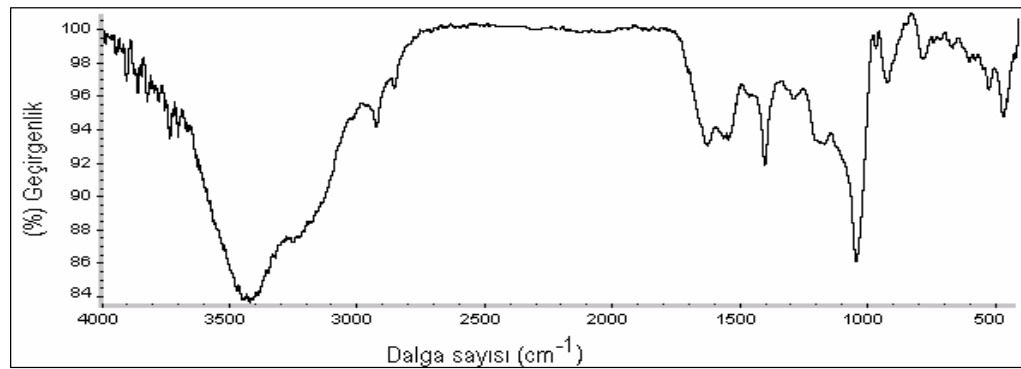
4.5. FTIR Analizleri

Şekil 4.12’de Na-Bentonitin, Şekil 4.13’de polipirolün FTIR spektrumları görülmektedir. Şekil 4.14’de ise Polipirol / Na-Bentonit kompozitinin FTIR spektrumları görülmektedir.



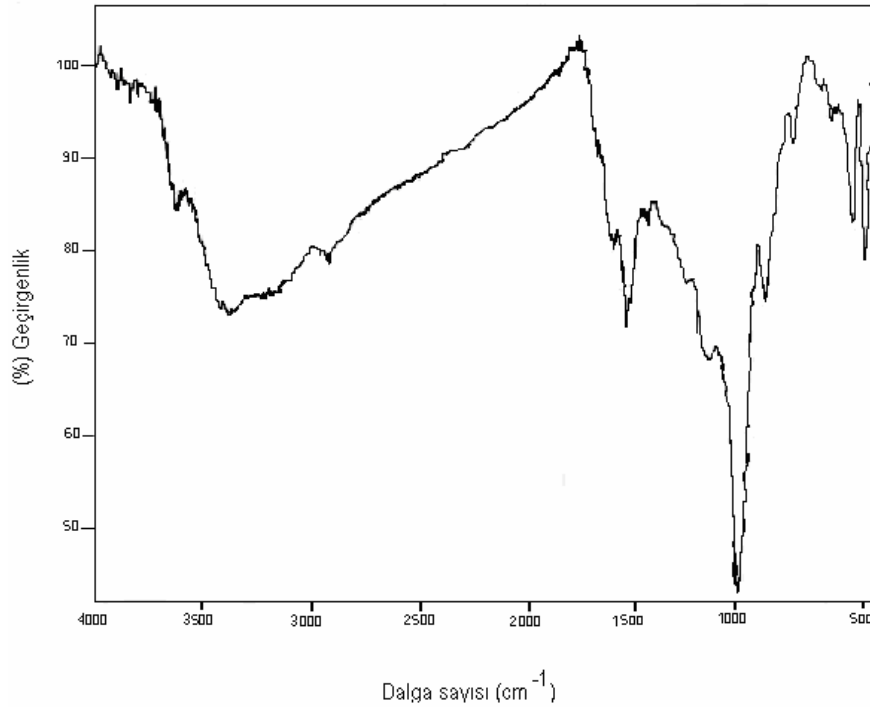
Şekil 4.12 Na-Bentonitin IR spektrumu

Saf Na-Bentonitin IR spektrumunda 470 cm^{-1} ’de Si-O-Si eğilme piki, 550 cm^{-1} ’de Si-O-Al eğilme piki, 1030 cm^{-1} ’de Si-O gerilme piki, 1634 cm^{-1} ’de suyun O-H eğilme piki, 3525 cm^{-1} ’de suyun O-H gerilme piki ve 3636 cm^{-1} ’de kilin yüzey alanlarındaki O-H gerilme bandı gözlemlendi (Şekil 4.12) [28].



Şekil 4.13 Polipirolün IR spektrumu

Polipirolün IR spektrumunda 3400 cm^{-1} 'de N-H gerilme piki, 3150 cm^{-1} 'de C-H piki 1620 cm^{-1} 'de C=C gerilme piki, 750 cm^{-1} 'de C-H eğilme pikleri gözlemlendi (Şekil 4.13).



Şekil 4.14. Polipirol / NaB.1 kompozitinin IR spektrumu

Sodyum bentonit, polipirol ve PPy / NaB.1'deki piklere bakıldıktan sonra kompozitlerden PPy / NaB.1 kompozitinin pikleri incelendi. Piklerin çakışıp çakışmadığına bakıldı. Şekil 4.14' e bakıldığında pirolün 3400 cm^{-1} 'de N-H gerilme pikinin yayvanlaştığı görülmektedir. Buda pirolün sodyum bentonit tabakaları arasına girerek polimerleşip, kompozit oluşturduğunu gösterir.

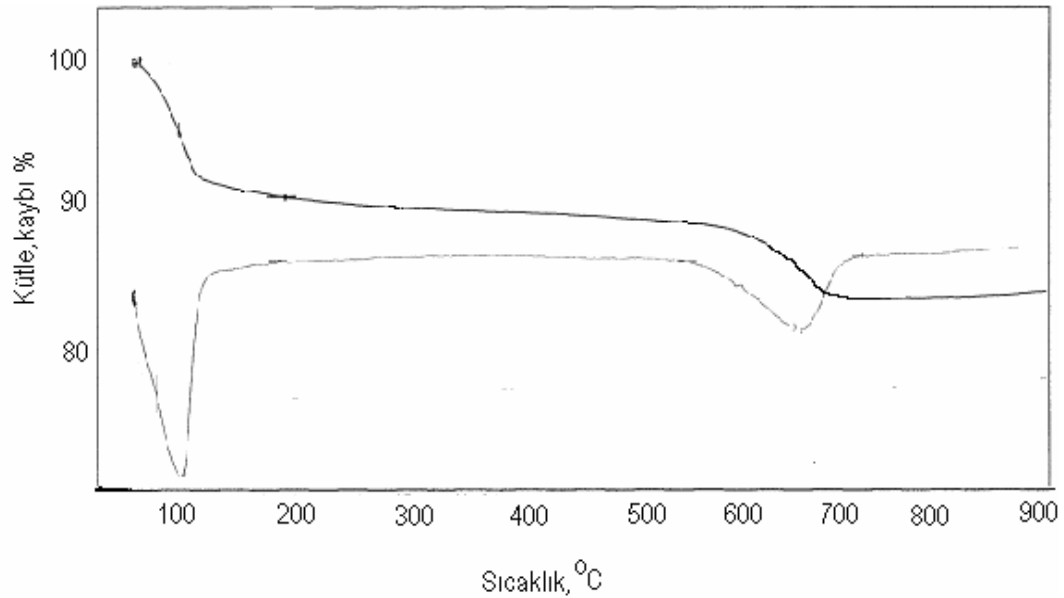
4.6. Termal Analiz Sonuçları

Saf sodyum bentonit, polipirol ve Polipirol / Na-Bentonit kompozitlerinde iki bozunma basamağı gözlemlendi. Birinci bozunma basamağına kadar olan sıcaklıklar Çizelge 4.8 'de verildi.

Çizelge 4.8. Saf sodyum bentonit, polipirol ve PPy / NaB kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları

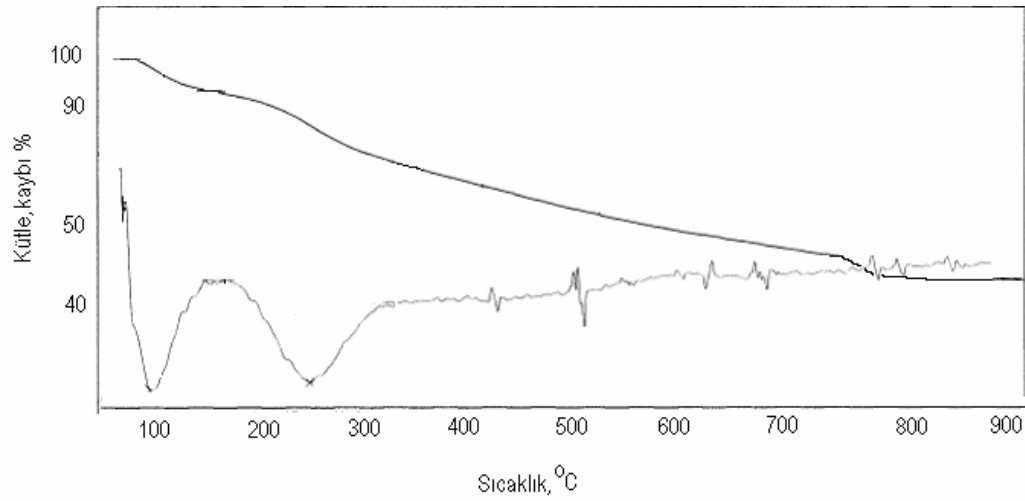
Polimer	Bozunma Sıcaklıkları (°C)
Saf Sodyum Bentonit	160,0
Polipirol	115,6
PPy / NaB.1	235,8
PPy / NaB.2	280,0
PPy / NaB.3	277,0
PPy / NaB.4	213,0
PPy / NaB.5	259,7

Saf sodyum bentonitin Şekil 4.15’de verilen TGA termogramı incelendiğinde iki basamakta bozunma olduğu gözlenir. Birinci basamakta 160 °C’ye kadar olan sıcaklıkta kütle kaybının % 8,05 olduğu gözlemlendi. Bunun sebebi sodyum bentonitin adsorpladığı fiziksel bağlı su moleküllerinin buharlaşmasıdır. İkinci basamakta kütle kaybı % 12,34’ tür. Bu durum OH⁻ gruplarının sodyum bentonitin yapısından uzaklaştığını kanıtlamaktadır.



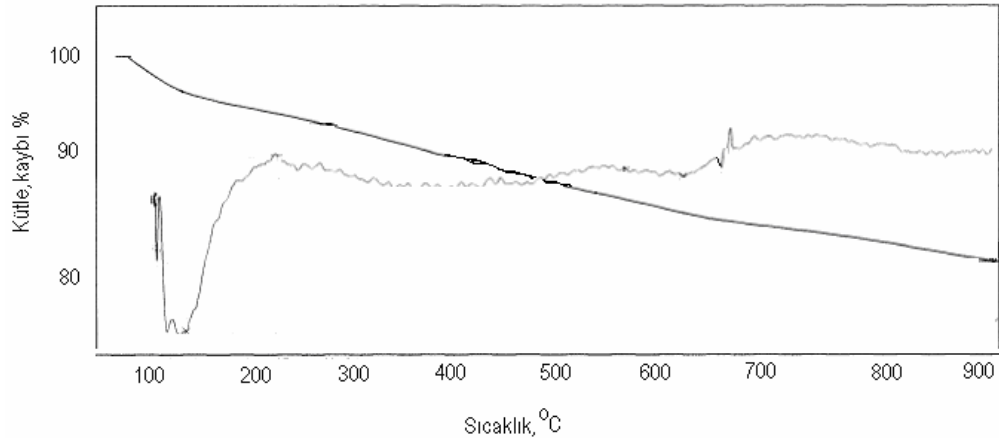
Şekil 4.15. Saf sodyum bentonitin TGA termogramı

Polipirolün iki bozunma basamağı geçirdiği Şekil 4.16'da verilen TGA termogramı ile gözlemlendi. Birinci basamakta 115 °C ye kadar olan sıcaklıkta kütle kaybı % 6,89 olduğu gözlemlendi. Bu basamakta su moleküllerinin buharlaştığı tahmin edilmektedir. İkinci basamakta kütle kaybının % 53,75 olduğu gözlemlendi. Polipirol molekülündeki kütle kaybının daha düşük sıcaklıkta başlaması (115 °C) polipirolün termal dayanıklılığının 160 °C'de bozunmaya başlayan saf sodyum bentonite göre oldukça düşük olduğunu göstermektedir.



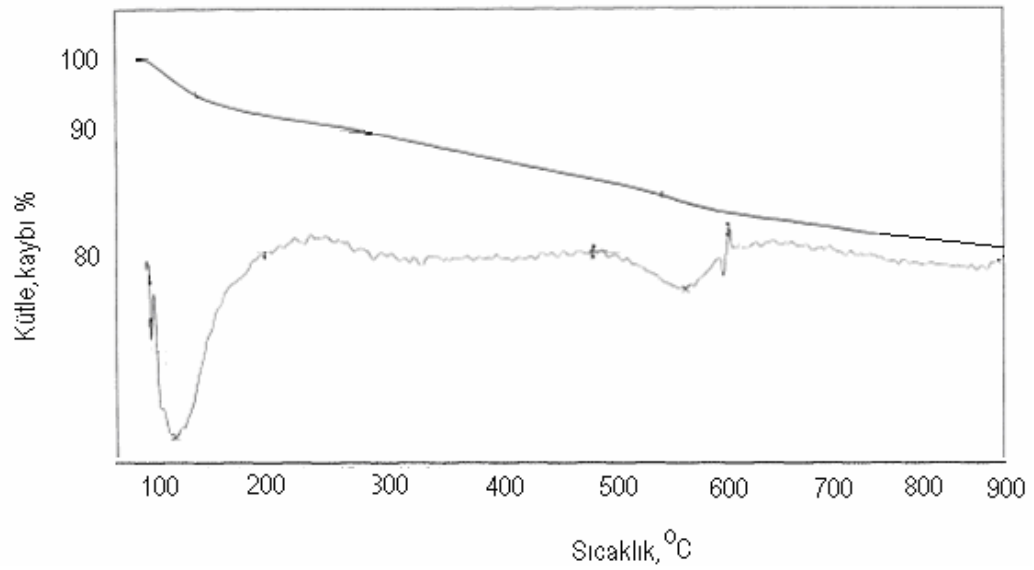
Şekil 4.16. Polipirolün TGA termogramı

PPy / NaB.1 kompozitinin Şekil 4.17'de verilen TGA termogramı incelendiğinde bozunmanın iki basamakta olduğu gözlenmektedir. Birinci basamakta 235 °C ye kadar olan sıcaklıkta kütle kaybının % 6,37 olduğu ikinci basamakta 895 °C ye kadar olan sıcaklıkta kütle kaybının % 18,89 olduğu gözlemlendi. Bu durum polipirol / sodyum bentonit kompozitlerinin termal dayanıklılığının polipirol'den daha fazla olduğunu gösterir. Polipirol 115 °C'de, sodyum bentonit 160 °C'de, polipirol / Na-B.1 kompozitinin ise 235 °C'de bozunmaya başladığı gözlemlendi. Oluşan kompozitin termal dayanıklılığı polipirol ve sodyum bentonitin termal dayanıklılığından fazladır.



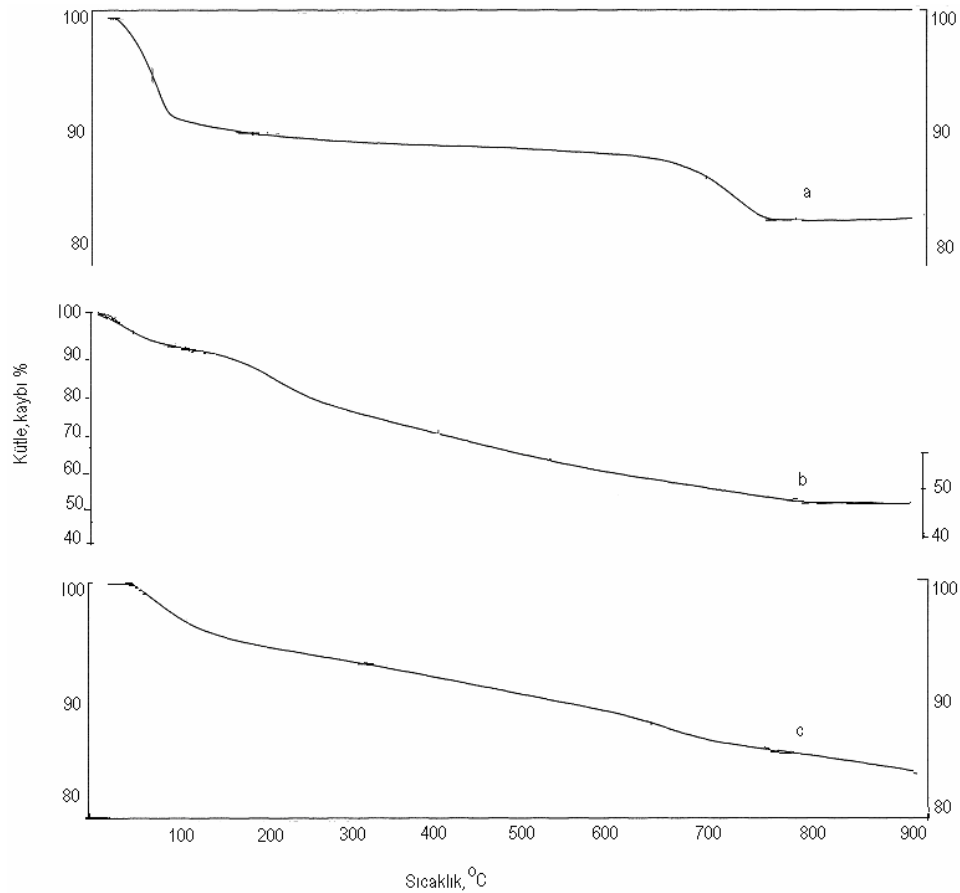
Şekil 4.17. PPy / NaB.1 kompozitinin TGA termogramı

Kloroformsuz ortamda hazırlanan PPy / NaB.5 kompozitinin TGA termogramı şekil 4.18 'de verildi. 259 °C kadar olan sıcaklıkta PPy / NaB.5 kompozitinin kütlece % 6,52 bozunmuştur. 259 °C 'den 895 °C'ye kadar olan sıcaklıkta ise kütlece % 16,81 bozunmuştur. Kloroformsuz ortamda hazırlanan kompozitlerin de termal dayanıklılıkları yüksektir.

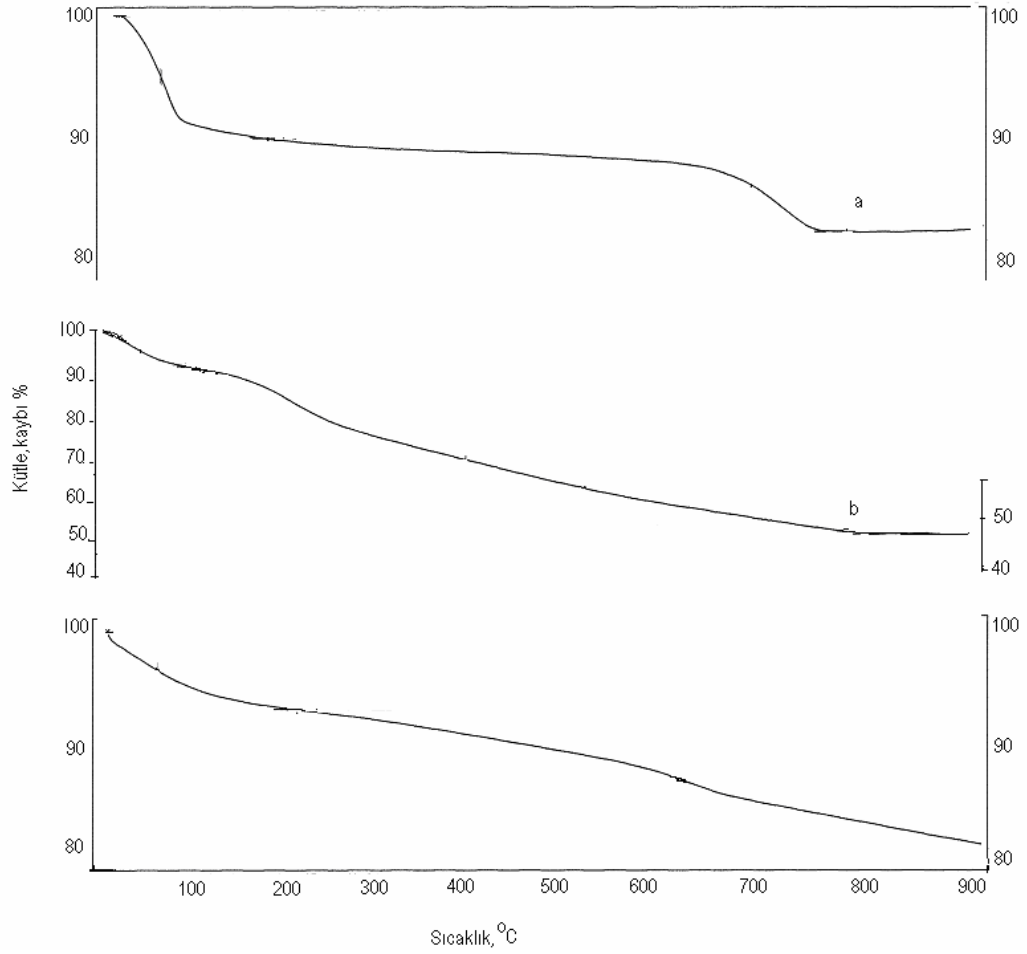


Şekil 4.18. PPy / NaB.5 kompozitinin TGA termogramı

Termal analiz sonuçları kompozitlerin saf polipirol ve saf sodyum bentonite nazaran daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başladığını göstermektedir. Bu durum hazırlanan kompozitlerin özelliklerini geliştirme açısından olumlu bir sonuçtur. TGA termogramları büyük oranda organomontmorillonit oluştuğunu göstermektedir. Yani polipirol sodyum bentonit tabakaları arasına girerek kompozit oluşturmuştur. Saf sodyum bentonitin, polipirol ve kloroformlu ortamda hazırlanan PPy / NaB.1 kompozitinin TGA termogramları birlikte Şekil 4.19 a-c arasında verilmiştir. Saf sodyum bentonitin, polipirol ve kloroformsuz ortamda hazırlanan PPy / NaB.5 kompozitinin TGA termogramı Şekil 4.20 a-c arasında verilmiştir.



Şekil 4.19. Saf sodyum bentonit, polipirol ve PPy / Na-B.1'in TGA termogramları
a. Saf sodyum bentonitin TGA termogramı.
b. Polipirolün TGA termogramı.
c. Kloroformlu ortamda hazırlanan PPy / Na-B.1.kompozitinin TGA termogramı



Şekil 4.20. Saf sodyum bentonit, polipirol ve PPy / Na-B.5'in TGA termogramları
 a. Saf sodyum bentonitin TGA termogramı.
 b. Polipirolün TGA termogramı.
 c. Kloroformsuz ortamda hazırlanan PPY / Na-B.5. kompozitinin TGA termogramı.

Saf sodyum bentonit, polipirol ve PPy / Na-B.1'in TGA termogramları incelendiğinde (Şekil 4.19) kompozitin başlangıçtaki su kaybının polipirolünkine benzemesi bentonitteki tabakalar arası boşluklarda ve yüzeylerde polipirol varlığını göstermektedir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Hazırlanan kompozitlerin verimleri hesaplanıp iletkenlikleri ölçülerek değerlendirildi. Elde edilen kompozitlerin iletkenlik sonuçları kendi aralarında ve polipirol ile saf sodyum bentonit ile karşılaştırıldı. Kompozitlerin içerdiği polipirol oranı arttıkça iletkenliklerinin arttığı gözlemlendi. Bu sonuçlardan sodyum bentonit tabakaları arasında polipirolün oluşum oranı daha çok artırılırsa iletkenliğinde daha çok artacağı gözlenmektedir.
2. Kompozitlerin XRD analizleri yapıldı. XRD sonuçlarına göre saf sodyum bentonit tabakaları arasındaki uzaklık 1,2 nm iken hazırlanan kompozitlerde polipirol / sodyum bentonit oranına göre tabakalar arasındaki uzaklık Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi bulundu. Tabakalar arası uzaklığın en fazla olduğu kompozit PPy / NaB.4'de 1,8 nm 'dir. Bu durum polipirolün sodyum bentonit tabakaları arasına girerek sodyum bentonitin yapısına bağlandığını göstermektedir. Termal analiz sonuçları da polimerin sodyum bentonit yapısında oluştuğunu desteklemektedir.
3. SEM analizlerinden kompozit yapısında sodyum bentonit tabakaları arasındaki polipirol yumakları gözlenmektedir. Yani saf sodyum bentonitin morfolojisi değişmiştir. Bu durum kompozit oluştuğunu göstermektedir.
4. FTIR analizleri sonuçlarında polipirolde gözlenen N-H piklerinin, sodyum bentonit tabakaları arasına polipirolün girmesiyle keskin N-H pikinin yayvanlaştığı gözlemlendi. Bu durum kompozit oluştuğunu kanıtlamaktadır.
5. Adsorpsiyon sonuçlarına göre kompozitlerin yüzey alanları ve gözenek hacimleri sodyum bentonite oranla azalmıştır. Saf sodyum bentonitin yüzey alanı $42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'den hazırlanan kompozitlerde en fazla $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e kadar azalmıştır. Saf sodyum bentonitin gözenek hacmi $0,07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 'den hazırlanan kompozitlerde en fazla $0,026 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 'e kadar azalmıştır.

6. TGA analizleri sonuçlarından hazırlanan kompozitlerin bozunma sıcaklıklarının sodyum bentonit ve polipirole nazaran daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Polipirol bozunma sıcaklığı 115,6 °C, saf sodyum bentonitin bozunma sıcaklığı 160°C ve hazırlanan kompozitlerden bozunma sıcaklığı en yüksek olan PPy / NaB2. kompozitinin bozunma sıcaklığı 280°C'dir. Diğer hazırlanan kompozitlerin bozunma sıcaklıkları da polipirol ve saf sodyum bentonitten yüksektir. Bozunma sıcaklıkları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

7. Kloroformlu ortamda polipirol bağlanması daha azdır. Kloroformlu ortamda hazırlanan kompozitlerin iletkenliği daha düşük, gözeneklerin hacmi daha büyük, tabakalar arası uzaklığı daha düşük, SEM mikrografında polipirol ile kaplanması daha az ve TGA termogramı incelendiğinde eğrilerin daha yukarıdan giderek daha kararlı olduğunun gözlenmesi polipirol bağlanmasının daha az olduğunu göstermektedir.

Sonuçta elde edilen kompozitler sodyum bentonitten ve polimerden daha iyi özellik taşımaktadır. Sodyum bentonitin yapısına giren polipirol oranına göre yalıtkan olan sodyum bentonit çok küçük derecelerde de olsa iletkenlik kazanmaktadır. Termal dayanıklılık açısından kompozitler önem kazanmaktadır. O halde kompozitler, sodyum bentonitten daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabileceği gibi, iletkenlik gerektiren yerlerde de kompozitler tercih edilmelidir.

KAYNAKLAR

1. Sarı, B., “Anilin ve türevlerinin elektrokimyasal polimerleşmesi, bazı kompozitlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 3 (1998)
2. Fati, Y., “Furan ve tiyofenden elektrokimyasal yöntemle polimer sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 3-10 (2000)
3. Persaud Krishna, C., “polymers for chemical sensing”, **Materialstoday**, 8(4):38-44 (2005).
4. Hüseyin, Ç., “Polipirol ile modifiye edilmiş karbon elektrot kullanılarak ASV yöntemiyle Pb ve Cu tayini”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü**, Ankara, 13-32 (2001)
5. Grennan, K., Killard, A., Hanson, C., Cafallo, A. and Smyth, R., “Optimization and characterisation of biosensors based on polyaniline”, **Talanta**, 68(5): 1591-1600 (2006).
6. Lin, J., “Recent development and applications of optical and fiber optic pHsensors”, **Trends in Analytical Chemistry**, 19(9):541-552 (2000).
7. Dede, B., “Önemli bir beş üyeli heteroaromatik bileşik : Pirol”, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi**, 22 (1-2):121-141 (2006).
8. Sönmez, G., Saraç, Z., “Akrilamid varlığında pirol oligomerlerinin spektroeletrokimyası”, **İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi**, 1(1): 23-31 (2002)
9. Şahin, D., “Polipirolün elektroeolojik özelliklerinin incelenmesi, sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 47-49 (1996).
10. Murugendrappa, M.V., Parveen, A., Ambika Prasad, M.V.N., “Synthesis, characterization and ac conductivity studies of polypyrrole-vanadium pentaoxide composites” **Materials Science and Engineering**, 459 (1-2):371-374 (2007),
11. Mravcakova, M., Omastova, M., Olejnikova K., Pukanszky, B., M. Chehimi, M. “The preparation and properties of sodium and organomodified-Montmorillonite / polypyrrole composites: A comparative study” **Synthetic Metals**, 157(8-9):347-357 (2007).
12. Sarıkaya, Y., Önal, M., Baran, B., and Alemdaroğlu, T., “The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite” **Clays and Clays Minerals**, 48 (5): 557-562 (2000).

13. Sarıkaya, Y., Önal, M., Ceylan, H., Bozdoğan, İ., "Giresun yöresinden alınan bir kalsiyum bentonitin soda aktivasyonu ", *Türk Kimya Dergisi* ,18: 11-20 (1994)
14. Sarıkaya, Y., Önal, M., ,Ceylan, H.,Bozdoğan, İ.,,"Bentonitlerin teknolojik özelliklerinin belirlenmesi",*8.Ulusal Kil Sempozyumu*,Kütahya,117-124 (1997).
15. Sarıkaya, Y., Önal, M., "Saflaştırılan Reşadiye bentoniti ile hazırlanan çeşitli organomontmorillonitlerin adsorblama özellikleri",*8.Ulusal Kil Sempozyumu*, Kütahya, 213-220 (1997).
16. Sarıkaya. Y., Önal, M., Alemdaroğlu, T., Çalışkan, N., Noyan, H., Demir, E., Kahraman, S., "Bentonitler içinde silika polimorflarının araştırılması", *10.Ulusal Kil Sempozyumu* ,Konya,334-340(2001).
17. Sarıkaya. Y., Önal, M., Alemdaroğlu, T., Çalışkan, N., Noyan, H.,,"Bir bentonitin katyon değiştirme kapasitesi ile şişmesi arasındaki ilişki" *10.Ulusal Kil Sempozyumu* , Konya ,27-31 (2001).
18. Sarıkaya. Y., Önal, M., Alemdaroğlu, T., Bilge, Y.,,"Bir bentonitin ağartma gücünün gözenekliliğine bağlılığı",*10.Ulusal Kil Sempozyumu*, Konya, 39-45 (2001).
19. Önal, M., Sarıkaya,Y., Alemdaroğlu, T., Bozdoğan, İ., "Bir bentonitin gözenekli yapısının termal işlem ile değişimi",*10.Ulusal Kil Sempozyumu*, Konya, 71-77(2001).
20. Önal, M., Sarıkaya,Y., Alemdaroğlu, T., Bozdoğan, İ.," Bir bentonitin gözenekli yapısının asit aktivasyonu ile değişimi",*10.Ulusal Kil Sempozyumu* , Konya, 32-38 (2001).
21. Önal, M., Sarıkaya,Y., Alemdaroğlu, T.,Bozdoğan, İ., " Smektitlerin bazı fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi",*10.Ulusal Kil Sempozyumu*, Konya, 11-17 (2001).
22. Önal, M., Sarıkaya,Y., Alemdaroğlu, T., Noyan, H., "Smektitlerin termal bozunma kinetiği" *10.Ulusal Kil Sempozyumu* , Konya ,65-70 (19-22 Eylül 2001).
23. Önal, M., Sarıkaya,Y., Alemdaroğlu, T., " Investigation of the microporous and mesoporus structures of the Reşadiye (Tokat / Turkey) bentonite and its fractions", *Turkish Journal of Chemistry* ,25: 241-249 (2001).

24. Sarıkaya, Y., Sevinç, İ., Önal, M., Alemdaroğlu, T., "Determination of some of the physicochemical properties of fine alumina powders prepared by emulsion evaporation", *Turkish Journal of Chemistry*, 25: 283-291 (2001).
25. Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T., Önal, M., "Determination of the Shape, size and prosity of fine α -Al₂O₃ powders prepared by emulsion evaporation", *Journal of the European Ceramic Society*, 22: 305-309 (2002).
26. Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T., Bozdoğan, İ., "The effect of acid activation on some physicochemical properties of a bentonite", *Turkish Journal of Chemistry*, 26: 409-416 (2002).
27. Ada, K., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T., Önal, M., "Thermal behaviour of alümina precursor obtained by the aluminium sulphate-urea reaction in boiling aqueous solution", *Cramics International*, 1-6 (2002).
28. Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T., Bozdoğan, İ., "Isolation and characterization of a smectite as a micro-mesoporous material from a bentonite", *Turkish Journal of Chemistry*, 683-693 (2003).
29. Çelik, M., Önal, M., "Synthesis and characterization of poly(glycidylmethacrylate) / Na-Montmorillonite Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 94: 1532-1538 (2004).
30. Önal, M., Çelik, M., "Polymethacrylamide / Na-montmorillonite nanocomposites synthesized by free-radical polymerization", *Materials Letters*, 60: 48-52 (2006).
31. Çelik, M., Önal, M., "Preparation and characterization of Polymethacrylamide / Na-montmorillonite nanokomposites", *Journal of Macromolecular Science*, 43: 933-943 (2006).
32. Sarıkaya, Y., "Fizikokimya", *Gazi Kitabevi*, Ankara, 642-643 (2000).
33. Pulat, E. and Talu. D., *De La Faculte Des Sciences De 'L Universite D' Ankara*, 199-205 (1981).

ÖZGEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Soyadı, adı : DEMİRTAŞ, Ercan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 23.08.1981
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 286 19 54
Cep telefonu : 0 532 769 89 60
e-mail : *ercan_kimyager_1981@hotmail.com*

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2007
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2004
Lise	Kılıçarslan Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004-2007	Vizyon dershanesi	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce