



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**FARKLI POLİMER-Na/BENTONİT
NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ
VE YAPISAL KARAKTERİSTİKLERİ**

ERİM CERİT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Kadir ESMER

İSTANBUL, 2013



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**FARKLI POLİMER-Na/BENTONİT
NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ
VE YAPISAL KARAKTERİSTİKLERİ**

ERİM CERİT

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fizik Anabilim Dalı
Fizik Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Kadir ESMER

İSTANBUL, 2013

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Erim CERİT'in "Farklı Polimer-Na/Bentonit Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Yapısal Karakteristikleri" başlıklı tez çalışması, 30 Temmuz 2013 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Kadir ESMER

(Danışman)

Marmara Üniversitesi

.....(İMZA)

Prof.Dr. Uğur YAHŞİ

(Üye)

Marmara Üniversitesi

.....(İMZA).....

Yrd.Doç.Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

(Üye)

Marmara Üniversitesi

.....(İMZA).....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/08/13.. tarih ve 2013/119-62 sayılı kararı ile Erim CERİT'in Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Abdülkerim KAR

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının konusu, "Farklı Polimer - Na/Bentonit Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Yapısal Karakteristiklerinin İncelenmesi" üzerinedir. Bu çalışma, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Organik ve Kompozit Malzemeler Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmam boyunca gerek konunun belirlenmesi gerekse hoşgörü, bilgi ve desteğini benden esirgemeyen başta Tez danışman hocam sayın Prof. Dr. Kadir ESMER'e ve çalışmalarımın her aşamasında değerli katkı sağlayan adeta ikinci danışmanım konumunda sahiplenen sayın Yrd. Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ'a teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans hayatımda idareci olarak destekleyen fizik bölümü başkanı Prof. Dr. Uğur YAHSİ'ye ve tüm Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bütün hayatım boyunca beni destekleyen aileme teşekkür ederim.

Haziran, 2013

Erim CERİT

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOLLER	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimerler	3
2.1.1. Polipirol (PPy).....	4
2.1.2. Poliakrilonitril (PAN).....	7
2.2. Kil Minerali ve Tanımlayıcı Özellikleri	8
2.3. Killerin Kullanım Alanları.....	12
2.4. Kompozitler	14
2.4.1. Genel Bilgiler	14
2.4.2. Kompozit Malzemelerin Kullanım Alanları	17
3. DENEYSEL YÖNTEM	18
3.1. Nanokompozitlerin Deneysel Karakterizasyonu	18
3.1.1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	18
3.1.2. TGA.....	19
3.1.3. X-Işınları Kırınımı (XRD)	20
3.1.4. DSC	21
3.1.5. Dielektrik Ölçümleri	21
3.2. Deneysel Materyaller ve Tanımlamalar.....	24
3.3. Nanokompozitlerin Sentezi.....	24
3.3.1. Pirol-bentonit Nanokompozitlerin Sentezi.....	24
3.3.2. Poliakrilonitril (PAN) - bentonit nanokompozitlerin Sentezi	25

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	26
4.1. Pirol-Bentonit Nanokompozitler	26
4.1.1. FT-IR Sonuçları.....	26
4.1.2. TGA Sonuçları	27
4.1.3. XRD Sonuçları	29
4.1.4. Dielektrik Sonuçları	30
4.2. Poliakrilonitril-Bentonit Nanokompozitler.....	33
4.2.1. FT-IR Sonuçları.....	33
4.2.2. TGA Sonuçları	34
4.2.3. XRD Sonuçları	35
4.2.4. DSC Sonuçları.....	36
5. DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ	42

ÖZET

FARKLI POLİMER - Na/BENTONİT NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ VE YAPISAL KARAKTERİSTİKLERİ

Bu tez çalışmasında ilk olarak pirol monomerinden kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polipirol elde edildi. Daha sonra polipirola farklı bileşimlerdeki (ağırlıkça) bentonit ilave edilerek polipirol-bentonit kompozitleri oluşturuldu.

İkinci olarak, poliakrilonitril (PAN) polimeri ile farklı bileşimlerdeki (ağırlıkça) bentonit kimyasal yöntemle muamele edilerek PAN/Na-bentonit kompozitleri oluşturuldu.

Tüm nano kompozit örneklerin yapısal ve termal özellikleri FT-IR, XRD, TGA ve DSC teknikleri kullanılarak yapıldı. Ayrıca PPy/Na-bentonit kompozitlerin dielektrik özellikleri incelendi.

Tüm sonuçlar her iki polimerin bentonit ile etkileşme yaptığını aynı zamanda kompozitlerin başarılı bir şekilde oluştuğunu göstermiştir. Artan bentonit miktarına göre her iki kompozitin termal kararlılığı ve camsı geçiş sıcaklıkları artmıştır. PPy/Na-bentonit etkileşmesinin dielektrik davranışında artan bentonit miktarına göre, dielektrik kayıplarında arttığı gözlenmiştir.

Haziran, 2013

Erim CERİT

ABSTRACT

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF DIFFERENT POLYMER - NA / BENTONITE NANOCOMPOSITES

In this study first of all polypyrrole was obtained from pyrrole monomer by using chemical oxidative polymerization methods. Then polypyrrole-bentonite composites were produced by adding bentonite in different compositions to polypyrrole.

Secondly, polyacrylonitrile-bentonite (PAN/Na-bentonite) were produced by using chemical methods and bentonite was added in different percentages. Structural and thermal properties of nanocomposites obtained were studied by FT-IR, XRD, TGA and DSC techniques. Additionally dielectric properties of the PPy/Na-bentonite composites were also studied.

All results showed that there are interactions polymers and bentonites. The results also showed that the composites were produced successfully. Thermal stability and glass transition temperature increased with increasing bentonite amount.

Dielectric results of the PPy-Na-bentonite composite showed that dielectric loss increased with increasing amount of bentonites.

June, 2013

Erim CERİT

ŞEKİL LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 2.1. Si-O (silika) tetrahedral tabakası	10
Şekil 2.2. Al (Mg)-OH (alümino) oktahedral tabakası	11
Şekil 2.3. Kaolinit kil mineralinin kristal yapısı	11
Şekil 2.4. Bentonit mineralinin basitleştirilmiş ve kristal yapısı	12
Şekil 3.1. Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometrenin Görünümü.....	19
Şekil 3.2. Bragg Kırınım Yasası	20
Şekil 3.3. Standart DSC'de termal iletkenlik ölçümü için numune düzenlemesi	21
Şekil 3.4. Leybold Univex 450 Kaplama Cihazı	23
Şekil 3.5. Hewlett Packard 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer	24
Şekil 3.6. Pirolun kimyasal oksidative polimerizasyonu ve poliprol-DBSA etkileşimi.....	25
Şekil 4.1. PPy/Na-bentonit kompozitlerin FT-IR spektrumları	27
Şekil 4.2. PPy/Na-bentonit kompozitlerin TGA spektrumları	29
Şekil 4.3. PPy/Na-bentonit kompozitlerin XRD spektrumları.....	30
Şekil 4.4. Dielektrik permitivitenin reel kısmının frekansa göre değişimi.....	31
Şekil 4.5. Dielektrik permitivitenin sanal kısmının frekansa göre değişimi.....	32
Şekil 4.6. Dielektrik kayıpların frekansa göre değişimi	32
Şekil 4.7. PAN/Na-bentonit kompozitlerin FT-IR spektrumları	33
Şekil 4.8. PAN/Na-bentonit kompozitlerin TGA Sonuçları	34
Şekil 4.9. PAN/Na-bentonit kompozitlerin XRD spektrumu	36

TABLO LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 2.1. Kristal kil minerallerinin sınıflandırılması	9
Tablo 4.1. PPy/Na-bentonit kompozitlerin termal özellikleri	28
Tablo 4.2. PAN/Na-bentonit kompozitlerin termal özellikleri.....	35
Tablo 4.3. PAN/Na-bentonit kompozitlerin DSC sonuçları.....	36

SEMBOLLER

PAN	:	Poliakrilonitril
PPy	:	Polipirol
PANI	:	Polianilin
XRD	:	X-Ray diffractometer
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared Spektrometre
E	:	Elektrik alan
ϵ'	:	Dielektrik reel permitivite sabiti
ϵ''	:	dielektrik sanal permitivite sabiti
Tg	:	Camsı geçiş sıcaklığı
DSC	:	Diferansiyal taramalı kalorimetre
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
Bent	:	Bentonit
DMF	:	Dimetil formamid
DBSA	:	Dodesil benzen sülfonik asid
%w	:	Ağırlıkça yüzde
TGA	:	Termal gravimetrik analiz

1. GİRİŞ

Bütün malzemelerde temel yapı taşı "polimer"lerdir. Polimerler, (SPE-Society of Plastics Eng.) tarifi ile "uygun şartlarda farklı birimlerle birleşerek büyük moleküller oluşturulmasına yatkın fonksiyonlu gruplar/birimler içeren basit moleküllerin tepkimeleri ile oluşan bileşiklerdir." Dolayısıyla, bir polimer molekülü, birbirine kimyasal bağlarla bağlı pek çok sayıda basit molekül (monomer) içerir [1]. Dünyamızda, tüm metallerden daha fazla polimer üretildiğini ve tüketildiğini ve çok fazla sayıda polimer türünün keşfedilip, patentlenmiş olduğunu biliyoruz. Polimerler, "polimerizasyon tepkimeleri" ile elde edilirler. Polimer molekülünde yer alan birim sayısının en az (2), en çok (sonsuz) olabileceği açıktır. Genelde ise bu sayı 10^2 ile 10^5 arasındadır. Bu sayısının altında yer alan (küçük molekül ağırlıklı) polimerlere "oligomer" bu sayının çok yüksek olduğu bölgede yer alan polimerlere ise genellikle "makromolekül" terimi kullanılır. O halde polimerler, oligomerden makromoleküle kadar olan bölgeyi kapsayan genel bir adlandırma olmaktadır [1].

Killerle ilgili bir çok tanımlamalar yapılmaktadır. Topraktaki parçacık boyutu 2 mm'den küçük tanecikler, sulu ortamda plastik özellik gösteren toprağın en küçük bileşeni ve kolloidal özellik gösterebilen yüklü partiküllerden oluşan kristal yapılar olarak tanımlanabilir.

Kimyasal analizlerde killer silika, alumina, su ve bunlarla birlikte demir, alkali ve toprak alkalileri içerirler. Bazı killer bentonit minerali olmayan kuvars, kalsit, feldispat, prit, dolomit gibi mineralleri ve amorf maddeleri de içerirler. Killer çok küçük kristallerden oluşmuş olup, geniş yüzey alanına sahiptirler. Fiziksel olarak yüksek adsorbsiyon özelliğine sahiptirler. Önemli bentonit mineralleri smektit, illit, kaolin, hoyoluit, paligorsit ve bentonittir.

Kompozit malzemeler iki veya daha fazla sayıdaki birbirinden farklı grup katı malzemelerin mikroskobik ya da makroskopik olarak birleşmesiyle oluşan bir malzeme türüdür. Genel olarak, polimer kompozit, metal kompozit ve seramik kompozitler olmak üzere üç başlık altında toplanırlar.

Bu tez çalışmasında polimer-mineral kompozitlerin elde edilmesi ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Tez çalışması sırasıyla aşağıdaki başlık ve içeriklere göre düzenlenmiştir. İlk olarak, genel bilgiler başlığında incelenen polimerler ve bentonit

mineralleri hakkında tanımlayıcı bilgiler, ikinci olarak, deneysel yöntem başlığında kompozitlerin elde edilmesi ile ilgili bilgiler, dahi sonraki bölümde ise sonuçlar ve tartışma ile son olarak değerlendirme ve öneriler ele alınmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerler

Polimerler monomer adı verilen küçük moleküllerin ardarda dizilmesiyle oluşan uzun zincirli yapılardır. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerin yapı birimleri monomere eşit ya da hemen hemen eşittir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinden yüzlerce, binlerce, bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak, gerek laboratuarda gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle, 5,000 - 250,000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur.

Yapay polimerik maddeler ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmişlerdir. İçinde bulunduğumuz yüzyılın başlarında, bu tür maddeler, çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde elde edilmiş ancak, sentetik yüksek polimerlerin oluşması ve gelişmesi 1925-1935 yılları arasında gerçekleşmiştir[2].

Yüksek polimerler kovalent bir yapı gösterirler. Bu tür maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yılında Staudinger tarafından ileri sürüldü. Staudinger, polistiren ve polioksimetilen (paraformaldehid) için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri verdi. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı bu maddelerin kimyasının ve fiziğinin hızla gelişmesinde katkı sağlamış ve fiziksel ölçme yöntemlerindeki ilerlemeler de bu gelişmeyi destekleyen en önemli etken olarak ortaya çıkmıştır [2].

Doğal polimerik maddeler, yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemesinin temel elemanlarıdır. İnsanın günlük gereksinimleri içinde yararlandığı hemen hemen bütün maddeler, doğal organik ürünlerden sağlanır. Kağıt, yün, pamuk, ipek, deri, kauçuk gibi günlük yaşantıda kullandığımız bu maddelerin uzun bir çizelgesi yapılabilir. Bu tür maddelerin temeli olan doğal organik polimerler, sellüloz, lignin, reçine, nişasta, proteinler v.b. bileşikler canlı evrenin ürünleri olup yapıları son derece karmaşık moleküllerden oluşurlar. Moleküllerinin büyük ve karmaşık oluşu bu maddelerin son derece değişik ve üstün özellikler göstermelerine yol açar. Doğal organik polimerlerin yapıları, son yıllarda kimyasal ve fiziksel analiz yöntemlerinin gelişmesine bağlı olarak

aydınlatılmış ve bu moleküllerin özelliklerini düzenleyen bazı kurallar ortaya konmuştur [2].

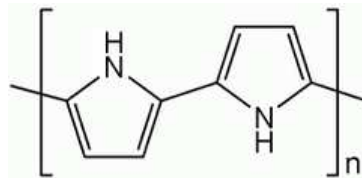
a) Polimer Türleri ve Polimerizasyon Reaksiyonları

Sentetik polimerik maddeler ilk önce Carothers'in yaptığı bir bölümlenmeye göre kondensasyon polimerleri ve katılma polimerleri denilen iki bölüme ayrılırlar.

Kondensasyon Polimerleri kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çoğu kez su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Bu tür reaksiyonlar için Poli (etilen adipat) poliesterin oluşması örnek olarak verilebilir.

Katılma Polimerleri zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller, genel olarak, katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde (birkaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur. Bu tür reaksiyonlar için vinil monomerlerinin benzoil peroksit ile başlatılan radikal zincir reaksiyonu örnek olarak verilebilir [2].

2.1.1. Polipirol (PPy)



1937 yılında Pratsi, pirolü kimyasal olarak yükseltgeyerek siyah renkli bir bileşik elde etmiştir. Yapısını aydınlatamadığı bu bileşiğe pirol siyahı adını vermiştir. 1968 yılında

Dall'olio sülfürik asit ortamında ilk defa elektrokimyasal yolla, pirolu yükseltgeyerek 8 S/cm iletkenliğe sahip polipirol (PPy) elde etmiştir [3]. 1979 yılında Diaz ve arkadaşları tetraetilamonyumtetrafloroborat destek elektrolit içerisinde %1'lik sulu asetonitril çözeltisinde pirolu yükseltgeyerek iletkenliği 10-100 S/cm arasında değişen iletken PPy filmi elde etmişlerdir. Bu çalışmadan sonra pirolun polimerleşme koşullarının optimizasyonu için birçok çalışma yapılmıştır. Elektrolit anyonları, elektrolit çözücüleri, çözeltinin pH'ı, polimerizasyon sıcaklığı, potansiyel - akım miktarları gibi birçok parametrenin optimizasyonu için hala çalışmalar devam etmektedir.

PPy'un çevresel kararlılığı yüksektir. Ayrıca sentezi kolay ve iletkenlik değerleri yüksektir. İster elektrokimyasal, ister kimyasal yolla sentezlenmiş olsun, güçlü molekül içi ve moleküller arası etkileşimler yapabilir. PPy zincirinde mümkün olan çapraz bağlar ve çözücü molekülleriyle PPy'nin zayıf etkileşmesinden dolayı kolayca erimez veya eritilemez. Bu özelliği uygulama alanlarını bir miktar kısıtlar [4].

Kimyasal yolla polipirol sentezi için demir klorür, $SbCl_5$, H_2O_2 , $Cu(ClO_4)_2$, gibi çeşitli yükseltgenler kullanılmıştır [4]. Bu metotlarla hazırlanan polimerler, zincir sertliği, zincirler arası etkileşimler ve çapraz bağlar sebebiyle organik çözücülerde çözülmeyen ve termal olarak işlenemeyen polimerlerdir. Çözünebilirlik sorunun üstesinden gelebilmek için çalışmalar, azot atomunun üzerinde [5] veya polimerin 3,4-yönelmesi üzerinden hazırlanan türevlerinin polimerizasyonu üzerinde [6] yoğunlaştırılmıştır. Böylece zincirler arası etkileşim azaltılmaya çalışılırken, çapraz bağlanmanın derecesini düşürmek ve organik çözücülerde çözünebilir daha kısa zincirli polimerler elde edebilmek amaçlanmıştır. Ayrıca zincir yönelmelerinin çözücü ile etkileşiminin artırılmasının da çözünürlüğü arttırabilmektedir.

Çözünebilir PPy hazırlanmasına örnek olarak, dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA) ya da naftalin sülfonik asit (NSA) gibi birçok dopant PPy zincirlerinin birbirleriyle etkileşimini azaltmıştır, çeşitli organik çözücülerde, çözülebilen PPy oluşmasını sağlamıştır [6].

Çeşitli heterosiklik bileşikler arasında PPy sulu ortamda pH'ı hayli geniş bir bölge aralığında (pH=3-9) polimerleşen tek maddedir. Diğerlerine göre düşük potansiyellerde yükseltgenebilen PPy, yükseltgenmiş halinde yüksek çevresel kararlılık gösterir. Bu da başka bir malzeme üzerinde daha kolay birikmesini sağlar [7]. Aynı zamanda PPy,

yüksek iletkenliğinin yanı sıra kolay sentezlenebilmesinden dolayı ticari olarak da gelecek vaat eden önemli bir iletken polimerdir [8]. Daha öncede sözü edildiği gibi PPy çözülmez ve erimez. Bu özellikleri PPy'un işlenmesini zorlaştırır. PPy'un işlenebilirliğini geliştirmek için kullanılan yollardan biri, iletken tekstil kompozitlerinin hazırlanmasıdır.

PPy'daki -NH gruplarının varlığı, kompozite katılan substrat ile aralarında fiziksel bağların oluşmasını sağlar. Bu bağlar, PPy ile hazırlanan kompozitin fiziksel özelliklerinin, iletken polimerden daha iyi olmasına olanak verir. Bir kompozit hazırlanırken ana amaçlar:

- i. Termal dayanımı olmalıdır, sıcaklıkla bozunmaya uğramamalıdır.
- ii. Parçacıkların hacimsel dağılımı mümkün olduğunca küçük olmalıdır. Bu şekilde matriks olarak kullanılan substratın mekanik özelliklerine zarar vermeden elde edilebilecek en yüksek iletkenlik değerlerinin elde edilmesi amaçlanır.
- iii. Tüm üretim sürecinin, mümkün olan en basit yöntemle en yüksek verimi elde edilebilecek şekilde olmalıdır [9].

Son yıllarda iletken polimerler şarj edilebilir piller, akıllı pencereler, tıbbi kontrollü salınım sistemleri ve biosensörler gibi birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar.

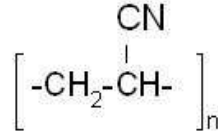
Tüm iletken polimerler içinde, PPy ticari uygulamalarda en çok kullanılanlardan biridir. Yukarıdaki özelliklerin yanısıra, PPy, biyosensörlerde, gaz sensörlerinde, tellerde, anti statik kaplamalarda, katı elektrolit kondansatörlerde ve fonksiyonel membranlarda potansiyel kullanıma sahiptir [10].

Polipirolün Sentez Yöntemleri: PPy, hem elektrokimyasal polimerizasyon hem de yükseltgen kullanılarak yükseltgen kimyasal polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenebilmektedir [11].

a) PPy'ün kimyasal yolla sentezi

Son zamanlarda, daha kolay ve daha etkin olan kimyasal yükseltgen polimerizasyonu iletken kompozitlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. PPy kompozitinin hazırlanmasında, pirol monomeri polimer çözeltisi içerisinde FeCl₃ yükseltgeni ile kimyasal yükseltgen olarak muamele edilmesiyle polimerleştirilmektedir [12].

2.1.2. Poliakrilonitril (PAN)



Bu tez çalışmasında incelenen ikinci polimer poliakrilonitril (PAN) molekülüdür. Akrilik lif üretiminde kullanılan poliakrilonitril (PAN) polimerleri akrilonitril monomerlerinin radikal zincir polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Poliakrilonitrilden lif üretimine yönelik çalışmalar 1930'larda başlamış; ancak poliakrilonitrili çözebilecek bir çözücü bulunamayışı sebebiyle 1944'lere kadar olumlu bir sonuç alınamamıştır [13].

Poliakrilonitril, akrilonitril monomerinin süspansiyon, emülsiyon veya çözelti polimerizasyonu yöntemlerinden birisi ile elde edilir [14].

Akrilonitril, yüksek mol kütleli polimer verebilen bir monomerdur. Yüksek mol kütlesi ise lif eldesi için istenilen bir özelliktir. Poliakrilonitril zincirleri doğrusaldır, zincirler arası çapraz bağ bulunmaz. Buna karşın zincirler arası yoğun polar etkileşimler ve yüksek kristalite çözünmeyi zorlaştırır. Poliakrilonitril polar etkileşimleri kırabilecek Polaritedeki dimetilformamit, dimetilasetamit, fenilen diamin ve etilen tiyosiyanat gibi çözücülerde çözünür [15].

Ticari alanda ilk olarak, akrilonitril lif olan Orlonun ticari üretimine 1950'de DuPont firması başlamıştır. Orlon akrilonitril den oluşmuş bir polimerdir. Uzama oranı oldukça yüksektir. Kuru durumda % 17, yas durumda % 16 oranında uzama gösterir. Gün ışığı ve radyasyona oldukça dayanıklıdır. Örgü işleri yapımına elverişlidir ve yünle kullanılabilir. Orlonun genel kullanım alanları; sportif kumaşlar, erkek ve kadın giysileri ile perdeler ve döşemeliklerdir. Poliakrilonitril, lif yapılı polimerlerin en önemlilerinden biri olup, yüksek mukavemeti ve yüksek absorblama kapasitesinden dolayı oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. 2005 yılında Pan ve diğerlerinin çalışmalarında, PAN (Poliakrilonitril) ile yapılan iletken liflerin kullanım alanlarına önemli katkılar sağlayacağını belirtmişlerdir [16].

a) Poliakrilonitrilin Özellikleri

Akrilik liflerin kimyasal dayanımları ve ısıl kararlılıkları iyidir. Tipik erime noktası göstermezler, ancak yumuşama sıcaklıkları 250°C dolayındadır. Orlon ısıtıldığında

rengi sarı, kahverengi üzerinden siyaha döner. Isıtma altı saat 200°C sürdürüldüğünde kopma dayanımının yarıdan fazlasını korur [17].

2.2. Kil Minerali ve Tanımlayıcı Özellikleri

Toprağın kimyasal, fiziksel ve fizikokimyasal yönden en aktif ve önemli yapı maddeleri mineral ve organik kolloidlerdir. Mineral kolloidler çeşitli kil tipleri, organik kolloidler ise humus ile temsil edilmektedir [18].

Kil mineralleri eski devirlerden beri değişik amaçlarla kullanılan doğal bir hammaddedir. Günlük dilde, toprağın nemli olduğunda su kaybetmeye, yumuşamaya ve şekillendirilmeye meyilli kısmı olarak bilinen kil; klasik literatürde su ile karıştırıldığında plastik karakter gösteren alüminosilikat hidratı olarak tanımlanmıştır. Toprak biliminde ise kil; 2 µm boyutunda daha küçük toprağın aktif mineral bileşimi olarak tanımlanır [18].

1925'li yıllara kadar kil minerallerinin amorf yapıda oldukları düşünülüyordu. Minerolojik çalışmalar, taneciklerden oluşan killerin sulu süspansiyonlardan kurtulduğunda (nemlerinden arındırıldığında) ince tabakalar haline geldiğini ve nemlendirildiğinde pürüzsüz ve parlak bir yüzey oluşturduklarını göstermiştir. Bu da kil taneciklerinin, düzlemsel olmalarını ve yönelme kabiliyetine sahip olmalarını gerektirir. Elektron mikroskobu ve X-Işını Difraksiyonu ile yapılan çalışmalar, kil minerallerinin çoğunluğunun kristal yapıda olduklarını ortaya koymuştur ve yapılarının belirlenmesi ile de kristal kil minerallerinin sınıflandırılması mümkün olmuştur. Bu sınıflandırma Tablo 2,1'de görülmektedir.

Tablo 2.1. Kristal kil minerallerinin sınıflandırılması [19]

Sınıf ve Yapı	Tabaka	Boyut	Grup	Çeşit	Kaba Formül
Yaprak yapısındaki killler	İki tabakalı (1:1)	Boyutları eşit olanlar.	Kaolinite grubu	Kaolinite Dickite Nacrite	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
		Uzun çubuk şeklinde olanlar (Doğrusal genişleme)	Halloisite grubu	Halloisite	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$
		Metahalloysite		$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	
	Üç tabakalı (2:1)	1) Genişleyen yapılı a) Boyutları eşit	Montmorillonite grubu (full genişleme)	Montmorillonite (bentonite)	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + ZH_2O$ (MgO)
			Vermiculite (genişleme)	Beidellite Vermiculite	$Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O + ZH_2O$ (MgO)
		b) Uzun (Doğrusal genişleme)		Nontronite Hectorite Saponite	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O + ZH_2O$ (FeO)
	2) Genişleyen yapılı	İllite grubu	İllite	$Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O + ZH_2O$ (Fe, Mg, Ca, K, Na)	
Dört tabakalı (2:2)		Chlorite grubu		Birim tabaka formülü $Mg_6Si_6 - Al_2O_{20} (OH)_4$	
Zincir Yapılı Killler	Lifli		Attapulgate grubu	Attapulgate Palygorskite Sepiolite	$(MgAl_{3/2})_9(Si_4O_{11})_3 \cdot 3H_2O + H_2O$ $(MgH_2)_9(Si_4O_{11})_3 \cdot 3H_2O + H_2O$

Bu çalışmada incelediğimiz minerallerden bentonit, ana kil minerali olarak montmorillonit içermektedir. Literatürde önceleri bir kil mineralinin ismi olarak kullanılmış olan montmorillonit kelimesi, daha sonra aynı karakteristiği gösteren diğer killer için grup ismi olarak kullanılmıştır. Terminolojideki bu karışıklık, "Clay Minerals group of the Mineralogical Society of Great Britain" tarafından bu tip killerin grup ismi olarak simectit kelimesi kabul edilerek giderilmiştir [18]. Bentonit ise bu tip killerin ülkemizde çok yaygın olarak kullanılan bir üyesidir.

a) Bentonitik kil minerallerinin orjini

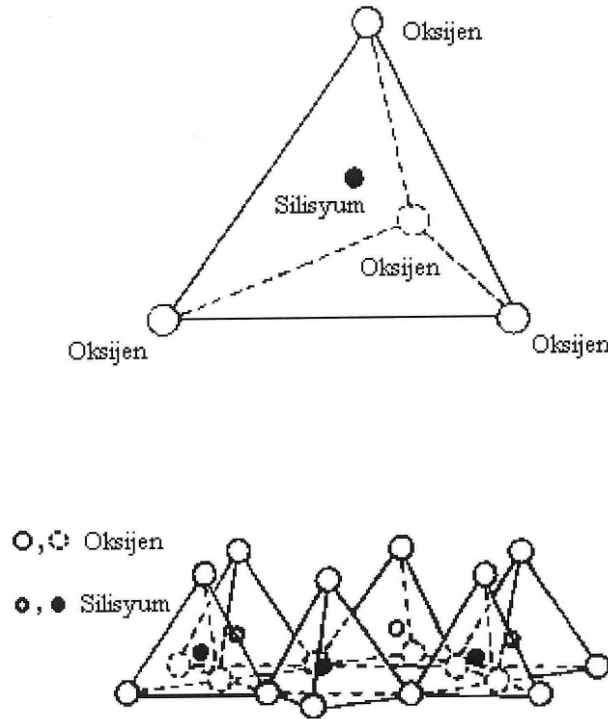
Bentonitik kil mineralleri, montmorillonit ya da montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile oluşan simectit grubun bir elemanı olan killerdir. Dolayısıyla bentonitlerde montmorillonit ana kil mineralinin yanısıra illit, kaolinit, halloysit gibi diğer kil mineralleri de belli oranlarda bulunabilir. Bentonitler, içerdikleri simectit grubu minerallerin özelliklerine bağlı olarak şişebilen ve şişmeyen türler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Örneğin ana minerali Na^+ içerenlere Na-Bentonit, ana minerali Ca^{2+} içerenlere Ca-Bentonit denilmektedir. Na^+ iyonları, Ca^{2+} iyonlarına oranla çok su çektiğinden, Na-

Bentonit şişebilen, Ca-Bentonit ise şişemeyen bentonitlere örnek olarak verilebilir. İyon değişimi ile bu iki bentonit tersinir olarak birbirine dönüştürülebilmektedir [20].

b) Kristal yapı

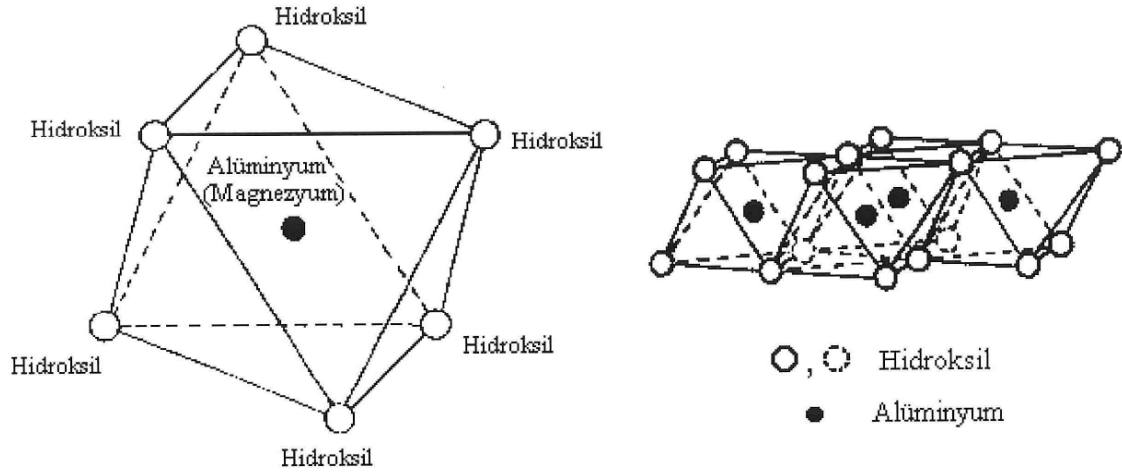
Genel olarak kil minerallerinin, Si-O (silika) tetrahedral dizilişi ve Al-O-OH (gibsit) oktahedral dizilişi şeklinde iki temel kristal yapı ünitesi vardır. Kil minerallerinin çoğu bu temel ünitelerin değişik şekilde üst üste gelmesi ile oluşurlar.

Si-O tetrahedral yaprağındaki oksijen atomları, aralarında bir silisyum atomu bulunan düzgün dörtyüzlünün köşelerine yerleşmişlerdir. Her bir tetrahedral dizilişte dört oksijen atomundan üçü komşu tetrahedral tarafından paylaşılır. Dördüncü oksijen atomu ise yukarıya veya aşağıya yönelmiştir. Bir yapraktaki tüm terahedraların tabanları aynı yöne yönelmiştir ve hegzagonal bir örgü görünümündedir Şekil 2.1. O-O bağında atomlar arası mesafe 2.52 \AA , bir düzlem tabaka kalınlığı ise 4.93 \AA 'dur [21].



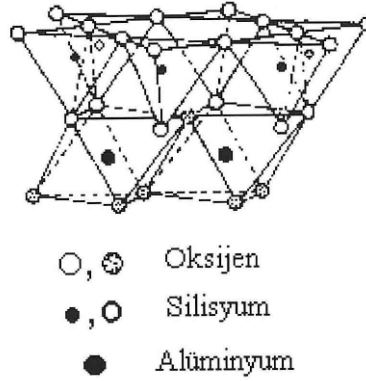
Şekil 2.1. Si-O (silika) tetrahedral tabakası

Al-O-OH oktahedral yapraklarında Al (ya da Mg) atomu merkezde olmak üzere düzgün bir sekizyüzlünün köşelerinde oksijen atomları veya OH-grupları vardır Şekil 2.2. O-O bağında atomlar arası mesafe 2.60 \AA ve tabaka kalınlığı ise 5.05 \AA civarındadır [21].



Şekil 2.2. Al (Mg)-OH (alümino) oktahedral tabakası

Tabakalı alüminosilikat killerin iki temel çeşidi vardır; (i) Bir oktahedral (gibsit) tabakanın tetrahedral (silika) bir tabakaya tepe oksijenleri sayesinde bağlanmasıyla oluşan iki tabakalı 1:1 tipi killer. (kaolinit gibi, Şekil 2.3 (ii) iki silika tabakanın arasına bir gibsit tabakanın yine oksijen paylaşımı sayesinde kenetlenmesiyle oluşan üç tabakalı 2:1 tipi killer (montmorillonit gibi) [4].



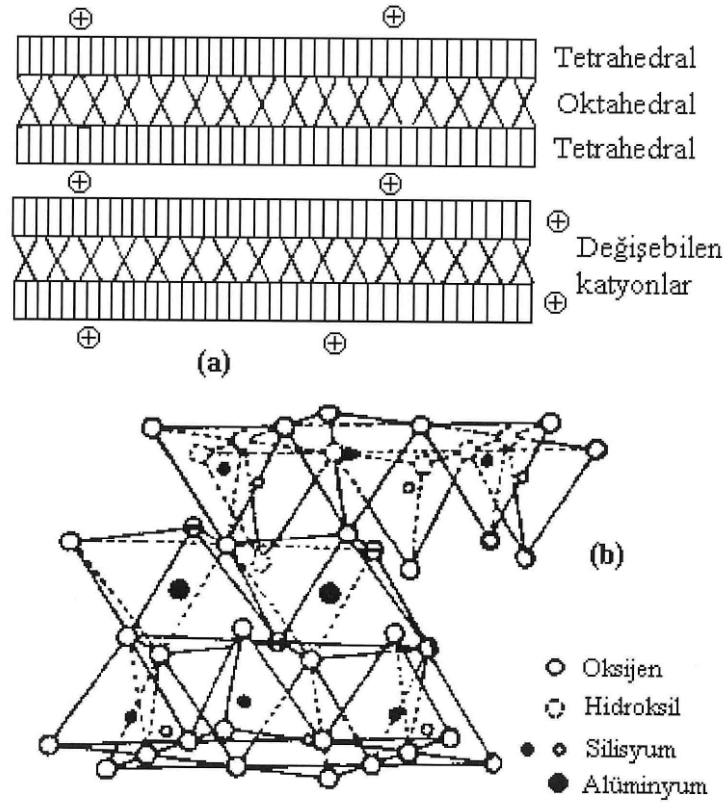
Şekil 2.3. Kaolinit kil mineralinin kristal yapısı.

İncelediğimiz kil minerallerinden bentonit, 2:1 tipi kil minerali olup basitleştirilmiş şekli ve kristal yapısı Şekil 2.4'de görülmektedir.

Alüminosilikat killerin her birim katmanında belli bir birim yapı kendini yatay doğrultuda yineler ve birim yapıya birim hücre denir. Kil yapısındaki karşılıklı ikili ya da üçlü tabakalar arasındaki uzaklığa c-temel uzaklığı denir. X-ışınları yardımıyla belirlenen bu aralık, kil türüne göre, iki ve üç tabakalı killerde farklı değerlerdedir.

Silika ve alümino tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşılık birim tabakalar birbirine zayıf Van der Waals kuvvetiyle bağlanmıştır. Aralarında su molekülleri ve değişebilen kationlar bulunur. Su ve organik moleküller birim tabakalar arasına girerek yapının c-ekseni yönünde genişlemesine neden olurlar.

Montmorillonitin kristal sistemi ortorombiktir ($a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Ancak birim hücrelerin bütün eksenler boyunca dizilişi periyodik değildir [18,22,23].



Şekil 2.4. Bentonit mineralinin basitleştirilmiş ve kristal yapısı

2.3. Killerin Kullanım Alanları

Kil minerallerinin içeriklerine ve özelliklerine göre sanayiide başlıca kullanım alanları:

1. Seramik sanayii
2. Döküm ve peletleme
3. Sondaj işlemlerinde
4. Kağıt endüstrisinde
5. Boya endüstrisinde

6. Berraklaştırma işlemlerinde
 7. Yağların renklerinin giderilmesinde
 8. İlaç sanayiinde
 9. İnşaat mühendisliğinde
 10. Gübre yapımında
 11. Kataliz olarak
 12. Yangın söndürücülerde
 13. Portlan çimentosu yapımında
 14. Moleküler elek
- şeklinde sıralanabilir [24].

Değişebilen katyonların cinsine ve doygunluk derecesine bağlı olarak killerin; pH, bağıl nem, spesifik iletkenlik, viskosite, plastisite, geçirgenlik, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi, dehidrasyon hızı, disperse olabilme derecesi ve partikül dağılımı gibi özellikleri değişmektedir. Örneğin bentonitin, Na^+ ve Ca^{2+} ile doyurulmuş durumlarında değişen bazı özellikleri şunlardır. Na^+ iyonları çok hidrat olduklarından negatif kil yüzeyi ile kuvvetli bir bağ kuramazlar. Böylece nötralizasyon olamayacağından partikül çökmeye karşı direnç gösterecek ve flokülasyon gerçekleşmeyecektir. Ca-bentonitte ise Ca^{2+} iyonları yüzeye daha kuvvetli bağlanarak nötralizasyonu sağlarlar ve kolloidal sistemde flokülasyon olur. Ayrıca, Na-bentonit çok dispersedir, viskostur, suda çok şişer, ıslakken yapışkandır, geçirgendir, daha hidrattır ve elektriksel iletkenliği büyüktür. Buna karşın, Ca-bentonit daha az dispersedir, suda az şişer, viskositesi düşüktür, gözeneklidir ve kolayca ufalanabilir. Bu özellikler de killerin yukarıda sıraladığımız kullanım alanlarını önemli ölçüde etkilemektedir.

Kil minerallerinin katyon değişimine bağlı olarak sahip oldukları önemli bir özellik de Elektrik Çift Tabakasıdır. Kil mineralleri bir çözeltiyle muamele edildiğinde kil yüzeyindeki negatif yükleri dengeleyen adsorbe katyonlar, kil yüzeyinde çözeltiye geçmek isterler. Ancak kil yüzeyindeki negatif yüklerin çekmesinden dolayı yüzeyden fazla uzaklaşamazlar. Böylece katyonlar aralarda tutulurlar ve kalınlığı 50-300 Å arasında değişen bir Elektrik çift tabaka katmanı oluşur. Katyon ve anyon soğurulmasının açıklanmasında Çift Tabaka teorisi önemli rol oynamaktadır [25].

2.4. Kompozitler

2.4.1. Genel Bilgiler

İki veya daha fazla sayıdaki aynı veya farklı yapıdaki malzemelerin birleşmesiyle meydana gelen malzemelerdir. Kompozit yapıda değişik malzemelerin belirli özellikleri bir araya getirilerek yeni özellikli tek bir madde elde edilebilir.

1940' larda üretilen cam takviyeli polyester (CTP) / Glassfiber Reinforced Polyester / GRP, FIBERGLASS) günümüzde en çok kullanılan ve ilk modern polimer esaslı kompozit malzemedir.

Öte yandan kompozit malzemelerin kullanımın alanlarındaki artışın nedeni, sağlam, hafif ve ekonomik olmalarıdır. Ayrıca bazı plastik malzemelerin seramik, metal veya sert polimerlerin elyafları ile güçlendirerek geliştirilmiş malzemeler elde etmek de mümkündür. Kompozit malzemeler sahip oldukları plastisite özellikleri sayesinde kolaylıkla şekil verilebilen ve takviye elemanlar sayesinde son derece sağlam, sert ve hafif malzemeler haline getirilebilir. Ayrıca metallerle kıyaslandığında korozyona dayanıklılığı da fazladır.

Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması: Yapısındaki malzemenin cinsine göre sınıflama yapmak mümkündür. Bu anlamda,

Elyafli kompozitler: Bu kompozit tipi ince elyafların matris yapıda yer almasıyla meydana gelmiştir. Elyafların matris içindeki yerleşimi ve elyaf matris arasındaki bağın yapısı kompozit yapının mukavemetini etkiler.

Parçacıklı kompozitler: Bu kompozit tipinde matris malzeme içinde başka bir malzeme parçacıklar halinde bulunur. Yapının mukavemeti parçacıkların sertliğine bağlıdır.

Tabakalı kompozitler: Tabakalı kompozit yapı en yaygın kullanım alanına sahip olan kompozit malzemedir. Yapının mukavemeti farklı elyaf yönlenmelerine sahip tabakaların birleşimine bağlıdır. Isıya ve neme dayanıklı ayrıca metallerle göre daha hafiftirler.

Karma (hibrit) kompozitler: Bu kompozit tipinde ise aynı kompozit yapıda iki ya da daha fazla elyaf çeşidi bulunur. Bunlara hibrit kompozitler de denilir ve maliyeti nispeten daha düşüktür.

Kompozit Malzemelerin Yapısı: Kompozit malzemeler, takviye elemanı, katkı maddeleri ve matris elemanı olmak üzere üç gruptan meydana gelirler.

Takviye Elemanı: Takviye elemanı, matris malzemenin içinde bulunur ve kompozit malzemeye dayanıklılık verir. Düşük yoğunluklu ve yüksek sertliğe sahip olan bu elemanlar korozyona da oldukça dirençlidir. Günümüzde takviye malzemesi olarak elyaflar oldukça yaygın kullanılırlar.

Kompozit malzemelerde takviye amacıyla kullanılan elyaflar:

- Doğal elyaflar: Ancak günümüzde yerlerini sentetik elyaflara bırakmışlardır.
- Sentetik, organik elyaflar: Düşük yoğunluklu ve dayanıklıdır. Naylon gibi
- Sentetik, inorganik elyaflar: Cam, karbon vb. sayılabilir.

Katkı Maddeleri: Kompozit malzemelere dolgular, kimyasallar ve diğer katkıların ilavesiyle özelliklerinin geliştirilmesi mümkün olabilir. Bu anlamda, polimer malzemelerin dayanıklılığı, suya karşı direnç göstermesi, gerilme kuvvetinin iyileştirmesi gibi birçok özellikleri artırılabilir.

- Yumuşatıcılar: Polimer zincirlerinin sürtünme kuvvetlerini azaltır, ayrışmaların oluşumunu engeller.
- Stabilizatörler (sağlamlaştırıcılar): Polimer zincirlerinin yüksek sürtünme kuvvetleri sonucunda HCl (tuz asidi) plastik alaşımın zarar görmesini engeller.
- Dolgu maddeleri: Dolgu maddeleriyle çok farklı özellikler ve renkler elde edilebilir.

Matris Elemanı: Kompozit maddelerde elyafların bir arada tutunmasını, yükün elyaflara dağıtılmasını ve elyafların çevresel etkilerden korunmasını sağlar. Kompozit malzemeler matrislerine göre; seramik matrisli kompozit, metal matrisli kompozit ve polimer matrisli kompozit şeklinde üçe ayrılırlar.

- Seramik matrisli kompozit malzemeler: Kompozit malzemedeki seramik malzemenin kullanılmasının amacı, yüksek sıcaklığa ve korozyona karşı dayanıklıdır. Seramik matrisli kompozit malzemelerde en çok kullanılan bileşimler SiC/cam, SiC/Si₃N₄ ve karbon/SiC'dir.

- Metal matrisli kompozit malzemeler: Bu tür kompozitler korozyona, ısıya ve aşınmaya karşı dayanıklıdırlar. Dolayısıyla ileri özelliklerinden dolayı bir çok yerde kullanılmaktadır. Fakat üretim güçlüğü ve yüksek maliyetten dolayı kullanım alanları sınırlıdır.
- Polimer matrisli kompozit malzemeler: Bu tür kompozit malzemelerde takviye malzemesi olarak en çok cam, karbon ve aramid elyaf kullanılır. Cam takviyeli plastiklerin en önemli özellikleri, yüksek ısıya, korozyona karşı dayanıklılığı, kolay işlenebilirliği ve düşük maliyetli oluşlarıdır.

Kompozit Malzemelerin Avantajları

- 1) Kompozit malzemeler korozyon, kimyasallara ve çevre koşulları gibi etkenlere karşı yüksek mukavemete sahip olan malzemelerdir.
- 2) Plastiklere ve metallere göre oldukça hafiftirler.
- 3) Boyutsal kararlılıkları yüksektir. Çevresel ve mekanik etkilere karşı şekillerini ve işlevlerini korumaktadırlar.
- 4) Yüksek dielektrik dirençleri vardır.
- 5) Geleneksel malzemelere oranla kalıplama kolaylığı vardır.
- 6) Cam kadar ışığı iyi geçirirler.
- 7) Farklı mekanik özellikler elde etmek için farklı katmanlardan ve farklı kombinasyonlardan kompozit malzeme elde edilebilir.

Kompozit Malzemelerin Dezavantajları:

- 1) Kompozit malzemeler pahalıdır.
- 2) Malzemenin kalitesi üretim yöntemlerine kalitesine bağlıdır.
- 3) Kompozit malzemelerin sınırlı raf ömürleri vardır.
- 4) Onarılmadan önce çok iyi temizlenmeli ve kurutulmalıdırlar. Buda uzun zaman alır.

2.4.2. Kompozit Malzemelerin Kullanım Alanları

Havacılık Sanayi: Kompozit malzemeler hafif olması ve üstün mekanik özelliklerinin bulunmasından dolayı havacılık sanayinde kullanımı yaygındır. Örneğin; uçak gövdesi, kanatları ve burun bölümünde kullanılır.

Denizcilik Sanayi: Korozyona ve çevresel etkilere karşı yüksek mukavemet göstermesinden dolayı kompozit malzemelerin denizcilik sanayinde kullanımı yaygındır. Örneğin; yatlarda tekne arkası, yelken direği ve yelken gövdesinde.

Spor Araçları: Kompozit malzemelerin yaygın olarak kullanıldığı bir başka sektör ise spor araçlarının imalatıdır. Hafif olduğu için spor araçlarının hareket kabiliyetini artırır. Ayrıca yüksek mukavemet gösterdikleri için de spor araçlarında kullanılırlar.

Otomotiv Sanayi: Otomotiv sanayinde kaporta, yan gövde, gösterge paneli, far gövdesi gibi kısımlarda kompozit malzemeler kullanılır.

İnşaat Sanayi: İnşaat sanayinde köprü tabanı, yürüme yolları, bina balkon korkuluğu, kapı, küvet, bina kaplama paneli gibi yerlerde kompozit malzemelerin yüksek mukavemeti olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sağlık Sektörü: Tekerlekli sandalye ve tıbbi tetkik cihazlarının dış muhafazalarında kompozit malzemeler kullanılmaktadır.

Müzik Sektöründe: İleri kompozit malzemelerle yapılan keman, gitar, çello gibi yaylı sazlarda boyun kısmının tellerinin gerilmesinden kaynaklanan deformasyon durumu azalmaktadır [26].

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Nanokompozitlerin Deneysel Karakterizasyonu

3.1.1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

İnfrared (IR) spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun kırmızı altı bölgesini inceleyen bir spektroskopidir. Soğurma spektroskopisi olup, yaygın olarak Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) olarak bilinir. Elektromanyetik spektrumun infrared bölgesi genellikle yakın, orta ve uzak kırmızı altı diye adlandırılır. Yüksek enerjili yakın kırmızı altı bölge, yaklaşık $14000-4000\text{ cm}^{-1}$ ($0.8-2.5\text{ }\mu\text{m}$ dalga boyu) aralığında olup harmonik titreşimlerin uyarılmasına karşılık gelir. Orta-kırmızı altı bölge, yaklaşık $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ($2.5-25\text{ }\mu\text{m}$) aralığına karşılık olup temel titreşim ve ilgili dönme-titreşim yapısını incelemek için kullanılabilir ve moleküler spektroskopi olarak bilinir. Uzak kırmızı altı bölge ise, yaklaşık $400-10\text{ cm}^{-1}$ ($25-1000\text{ }\mu\text{m}$) aralığında olup, düşük enerji bölgesindedir. Ağır atom ve örgü titreşimleri incelenebilir ve mikrodalga bölgesini de kısmen içerdiğinden dönme spektroskopisi içinde kullanılabilir.

FT-IR spektroskopisi ile ele alınan örneğin yapısal analizi için, elektromanyetik (em) spektrumun infrared bölgesinden madde üzerine ışın gönderilir. Gönderilen ışınının elektrik alan bileşeninin frekansı ilgili maddenin titreşim frekansı ile aynı olduğunda madde em ışınımı soğurur. Gelen ve çıkan ışınım arasındaki fark madde tarafından soğurulan ışınım olup, geçirgenlik/şiddet-dalga sayısı spektrumu incelenerek, ilgili maddenin yapısı hakkında bilgi edinilebilir [27].

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.1)$$

D'Alembert bağıntısı ile tanımlı olup, bir titreşimin kırmızı altı bölgede gözlenebilmesi için incelenen maddenin elektrik dipol momente sahip olması gerekir.

Molekülleri oluşturan atomların sürekli bir hareket içinde olmalarından dolayı, molekülün öteleme hareketleri ya da bir eksen etrafında dönme hareketleri ve kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp artması veya moleküldeki açılar periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri gözlenir. İnfrared (IR) spektroskopisi

moleküllerde ortaya çıkan bu tür gerilme, düzlem içi ve düzlem dışı eğilme gibi birçok farklı titreşim hareketlerini inceler.

Ayrıca bu teknikte, Fourier Transformu kullanılmasının amacı, kaynak ve detektör arasındaki uyumu sağlamak ve böylece aynı anda tüm frekansları kaydedebilmektir. Bu durum aynı zamanda, çabuk bozulabilen biyolojik moleküllerin aktif durumda spektrumlarının alınmasını mümkün kılar [27].

Bu tez çalışmasında Perkin Elmer 100 FT-IR Spectrometer System kullanılarak Kırmızı altı spektrumlar elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometrenin Görünümü

3.1.2. TGA

Termogravimetri, bir malzemenin ağırlık kaybını zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık inceleniyorsa izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir malzemenin bozulmaya başladığı sıcaklığı, ağırlık kayıplarını, artık ürün miktarını, bozulma mekanizmalarını belirleyebiliriz. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanılarak malzemelerin bozunma tepkimelerinin derecesi ve termal aktivasyon enerjileri belirlenebilir.

Termal ölçümler için Perkin Elmer Pyris 1 TGA model Termogravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır. Örnekler 30-750°C arasında dakikada 10°C (10°C/dak) ısıtma hızıyla hava atmosferinde yapılmıştır.

3.1.3. X-Işınları Kırınımı (XRD)

X-ışınları kırınımı 1912 yılında Von Lue tarafından keşfedildikten sonra, günümüze gelene kadar bilimde ve endüstride birçok önemli uygulama alanına sahiptir. Kristal atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan kırınım çalışmalarıyla belirlenmiştir.

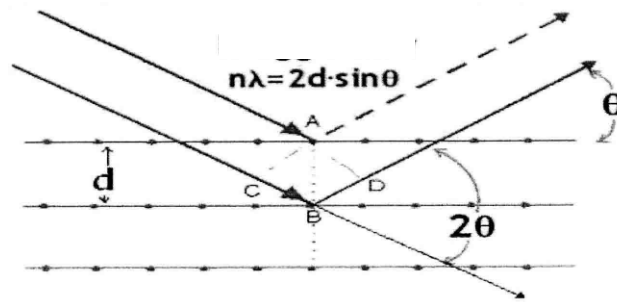
Fotonların kristal yapısı, nötronların ve elektronların kırınımı yoluyla incelenir. Bir X-ışını fotonunun enerjisi de dalga boyuna bağlı olarak

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.2)$$

dir, burada h Planck sabiti olup değeri $h=6.63 \times 10^{-34}$ Js'dir. Denklem (3.2'de yer alan sabit değerlerin yerine yazılması ile dalga boyu λ için aşağıda verilen ifade elde edilir.

$$\lambda = \frac{12400}{E} \quad (3.3)$$

Bragg Yasası λ ve θ 'nın uyumunu gerektirir. Üç boyutlu bir kristale herhangi bir açıyla çarpan λ dalga boyuna sahip tek renkli X ışınları genel olarak kristal tarafından yansıtılmayacaktır. Böyle bir kristalde Bragg yansımasının gerçekleştirilebilmesi için dalga boyunun veya açının taranması gerekir. Kırınım yöntemleri özellikle bunları gerçekleştirmek için düzenlenir.



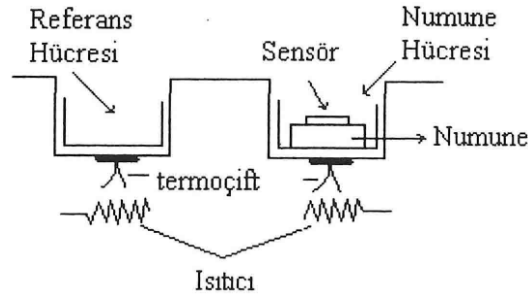
Şekil 3.2. Bragg Kırınım Yasası

X ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri Rigaku Dmax 2200 model difraktometre cihazı kullanılarak Cu-K α ($T=1.5406 \text{ \AA}$) (10-80° aralığında 2θ) radyasyon ile yapılmıştır.

3.1.4. DSC

Diferansiyel Termal Analiz yöntemi ile kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek malzeme ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Numune ısıtılırken ekzotermik bir olay gerçekleşirse, numunenin sıcaklığı referans sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay da ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir.

Malzemelerin termal özelliklerini analiz etmede kullanılan yöntemlerden biri de Diferansiyel Taramalı Kalorimetri'dir. DSC ve DTA'nın analiz yöntemleri birbirine benzemesine rağmen DTA numune ile referans kap arasındaki sıcaklık farkını ölçerken, DSC'de numune ile referans madde arasındaki sıcaklık eşit seviyede kalır. Numune ile referans maddenin sıcaklığını eşit tutabilmek için, numune ve referansa sağlanacak ısı miktarı, uygulanan sıcaklık aralığında sürekli bir şekilde ölçülür. Bu kaydedilen ısı akışı belirli bir termal olayda alınan veya salınan enerji miktarının ölçüsünü verir. DSC ile malzemelerin termal iletkenlikleri ve ısı kapasiteleri ölçülebilir. Bu ölçümlerden malzemelerin termal difüzyivite hesaplanabilir.



Şekil 3.3. Standart DSC'de termal iletkenlik ölçümü için numune düzenlemesi

DSC ölçümleri örnekler 30-400°C arasında dakikada 10°C ısıtma hızıyla Pyris Diamond DSC cihazıyla ölçülmüştür.

3.1.5. Dielektrik Ölçümleri

Bir madde üzerine bir dış elektrik alan uygulandığında, enerji depolama yeteneği gösteriyorsa "dielektrik" olarak adlandırılır. Dielektriklerin en önemli özelliği, bir dış elektrik alanın etkisi altında kutuplanma yetenekleridir. Dielektrik sabiti (Permittivite-elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji

saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Malzemenin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır.

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Dielektrik malzemeler valans ve iletim bandları arasında geniş bir enerji aralığına sahiptir. Bu nedenle, bu malzemeler yüksek bir özdirencine sahiptirler. Dielektrik malzemenin iki önemli uygulama alanı yalıtkanlar ve kondansatörlerdir. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir.

Dielektrik özelliklerin çalışılmasının temel amacı, bir nesnenin bağlı geçirgenliği (permitivite) ile içermekte olduğu fazlar arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde açıklamasıdır. Bu amaç için uygun olan ve aynı zamanda teknolojik anlamda da ilgi çeken faz diyagramının bir bölgesi ile sınırlıdır.

Dielektrik malzemeler veya elektriksel olarak yalıtkan malzemeler, elektrostatik alanlara uzun süre karşı koyabilen malzemelerdir. Bu malzemeler uygulanan doğru akım (DC-gerilim) etkisi altında elektrik akımının geçmesine karşı çok büyük direnç gösterirler, yani teorik olarak DC gerilim altında dielektriklerin hiç akım taşımadığı kabul edilebilir. Fakat uygulamalarda genellikle çok zayıf bir akım (sızıntı akımı) taşıdıkları saptanmıştır. Yani yalıtkan malzemelerin özdirenci çok büyük olsa da yine de sonlu bir değerdir. Yalıtkan malzemenin kalitesi, malzemenin özdirencinin büyük değerlerde olmasına bağlıdır [27].

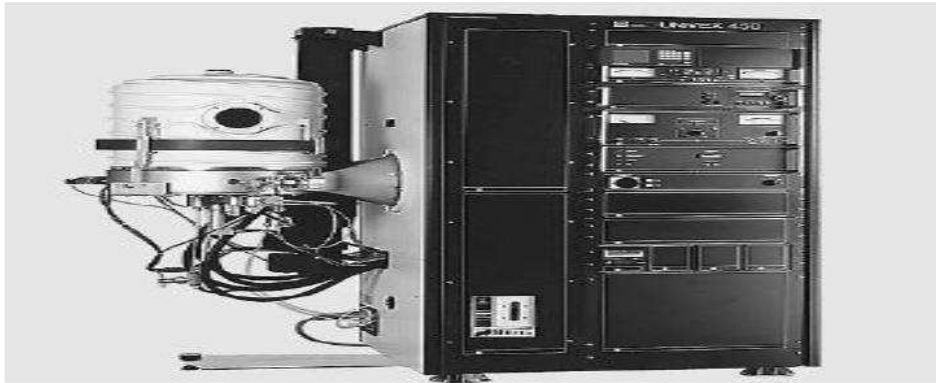
Uygulanan elektrik alana bağlı olarak farklı dielektrik mekanizmaları vardır. Her dielektrik mekanizması kendi karakteristik frekansı etrafında merkezlenmiştir. Genel olarak, dielektrik mekanizması relaksasyon ve rezonans süreçleri olarak iki farklı durumda ele alınabilir. Bu durumlar yüksek frekans bölgesinde rezonans ve düşük frekans bölgelerinde ise relaksasyona karşılık gelir. Permitivitenin frekansa göre değişimine bağlı olarak dört farklı polarizasyon mekanizması gösterir. Bunlar kısaca;

1. İyonik Relaksasyon: İyonik iletkenlik ara yüzey ve uzay yük relaksasyonundan oluşur. İyonik iletkenlik düşük frekanslardan etkilenir ve sadece sistemdeki

kayıplar ortaya çıkar. Ara yüzey relaksasyonu heterojen sistemler de ara yüzey yük taşıyıcıları tuzaklandığı zaman meydana gelir.

2. **Dipol Relaksasyon:** Elektrik alan uygulandığında uyarılan dipollerin sıralanışı ve sürekliliğinden kaynaklanır, sıcaklık ve çevredeki kimyasallara bağlı olarak değişir.
3. **Atomik Polarizasyon:** Moleküllerdeki elektron dağılımının, dış alan uygulanmasına bağlı olarak zıt yüklü iyonların yörüngelerinden sapma yaparak indüklenmiş dipol moment oluşturmaları olarak bilinir infrared bölgesinde gözlenir ve dielektrik kayıp daha azdır.
4. **Elektronik Polarizasyon:** Nötr atomda pozitif yükler çekirdekte, negatif yüklü elektronlar ise çekirdeğin çevresine dağılmış durumda iken uygulanan elektrik alanın şiddetine bağlı olarak, çekirdek ve elektronların zıt yönde yer değiştirmesi yük merkezlerinin birbirlerini çekmesi sonunda ulaşılan denge durumundaki indüklenmiş moment olarak bilinir. Elektromanyetik spektrumda görünür ya da UV frekans bölgesinde gözlenir [27].

Bu çalışmada dielektrik özellikleri incelenen kompozit örnekler ilk olarak palet şeklinde 10.5 mm çapında 10^{-5} mbar basınç altında sıkıştırılmıştır. Daha sonra Leybold Univex 450 cihazında fiziksel buharlaştırma yöntemi ile örneklerin her iki yüzeyinden yüksek saflıkta alüminyum kontak alınmıştır. Kontakların yapıldığı adı geçen fiziksel buharlaştırma cihazı aşağıda görülmektedir.



Şekil 3.4. Leybold Univex 450 Kaplama Cihazı

Her iki yüzeylerden Al kontak yapılmış omik numuneler, Hewlett Packard 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Agilent) kullanılarak, 1 MHz - 40 MHz frekans aralığında ölçüm yapılmıştır.



Şekil 3.5. Hewlett Packard 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer

3.2. Deneysel Materyaller ve Tanımlamalar

Pirol (Sigma Aldrich) monomeri saflaştırılmaksızın kullanıldı. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) oksidasyon vasıtası olarak kullanıldı. Surfaktant olarak dodesil benzen sülfonik asid (DBSA-Fluka) ve saflaştırma işlemi için metanol (Fluka), Poliakrilonitril (PAN), (Sigma Aldrich) hazır polimer olarak kullanıldı. Dimetil formamid (DMF), (Merck), HCl (Merck) kullanıldı. Bentonit minerali Edirne'nin Enez yöresinden alındı ve Na kation değişimi yapılarak Na-bentonit olarak kullanıldı.

3.3. Nanakompozitlerin Sentezi

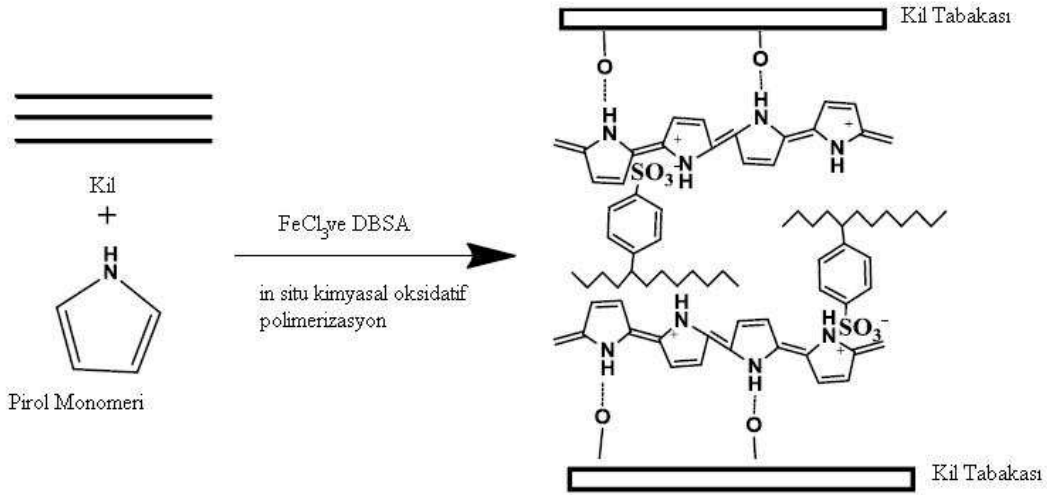
3.3.1. Pirol-bentonit Nanokompozitlerin Sentezi

10 gram (0.30 mol) pirol monomeri alındı ve üzerine 400 ml destile su eklendi oda sıcaklığında sabit bir karıştırma hızıyla karıştırıldı. Daha sonra karışımın üzerine Dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) (24.3 g, 0.15 mol) eklendi. Süspansiyon 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 6.8 g (0.06 mol) 100 ml suda çözüldü ve monomer/surfaktant karışımına eklendi. Reaksiyon karışımı 5 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen çökelti önce destile su ile, sonra metorolle yıkanıp saflaştırıldı. Elde edilen siyah polipirol örnekleri 50°C de vakum etüvünde kurutuldu.

Polipirol / bentonit kompozitleri ise, pirol örnekleri üzerine sırasıyla %5, %10, %15, Na-bentonit eklenerek hazırlandı. Kil örnekleri kullanılmadan önce 105°C de etüt de

kurutuldu. İyice dispers olmaları için 24 saat boyunca 400 ml su eklenip, manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. DBSA ve pirol ekleyerek kil süspansiyonu oluşturuldu. Oksitleyici agent olarak da $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklendi. Sonra örnekler su ve metanolle yıkayıp saflaştırıldı. Vakum etüvünde 50°C de 6 saat süreyle kurutuldu. Aynı işlemler %10, %15 lik kil örnekleri için de tekrarlandı.

Pirolun kimyasal oksidatif polimerizasyonun, polipirol-bentonit ve polipirol-Dodesil benzensülfonik asid etkileşmesinin aşağıdaki olduğu gibi düşünülmektedir. (28)



Şekil 3.6. Pirolun kimyasal oksidatif polimerizasyonu ve polipirol-DBSA etkileşimi

3.3.2. Poliakrilonitril (PAN) - bentonit nanokompozitlerin Sentezi

1 gram PAN alınıp yaklaşık 15 ml dimetil formamid (DMF) de 80°C de çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile belirli bir hızda karıştırılarak iyice homojenize olması sağlandı. Reaksiyon esnasında jelimsi, viskoz yapı görülmesi durumunda 1-2 mL DMF eklendi. Örnekler 6 saat 80°C de karıştırılarak deneysel ölçümlere hazır hale getirildi.

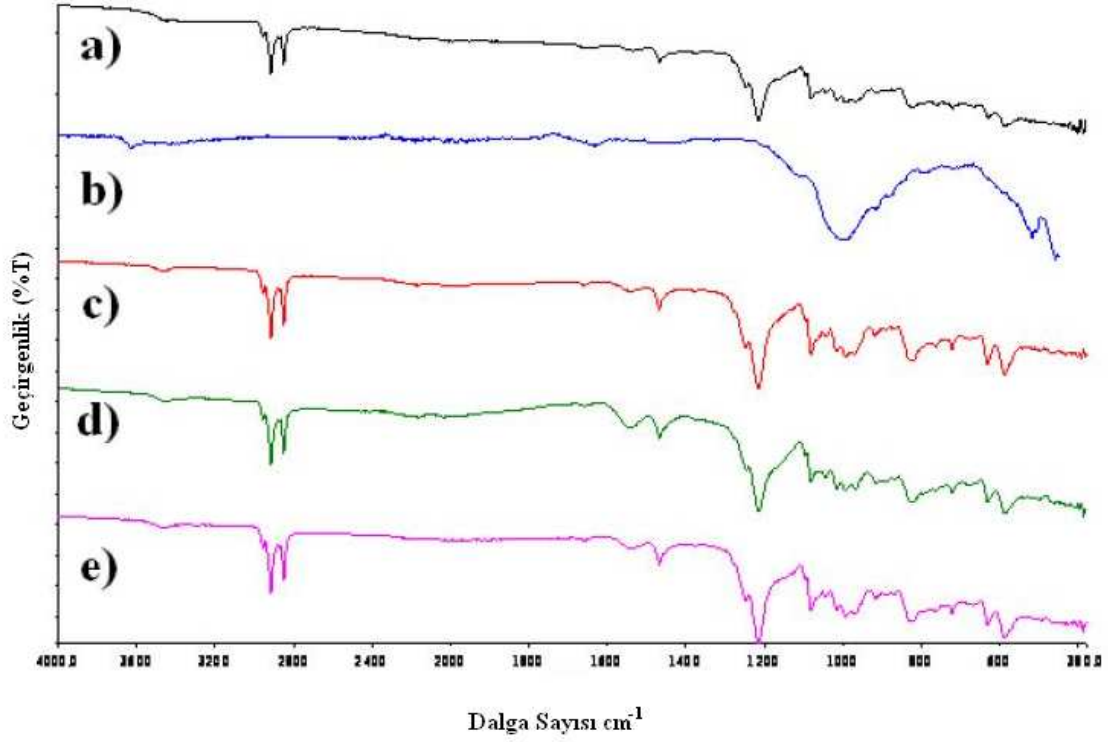
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Pirol-Bentonit Nanokompozitler

4.1.1. FT-IR Sonuçları

Doğal halde saf polipirol, bentonit minerali ve polipirol-bentonit ile elde edilen kompozitlerin ayrı ayrı FT-IR spektrumları alındı. Polipirol ve polipirol-kil kompozitlerinde 3465 cm^{-1} polipirolün-NH gerilme piki, bütün örneklerde 2916 cm^{-1} ve 2849 cm^{-1} de asimetric ve asimetric olmayan DBSA C-H gerilme titreşimleri gözlenmektedir. Polipirolde 1540 cm^{-1} de C=C gerilme titreşimi 1467 cm^{-1} de C-C halka gerilmesi, 1247 cm^{-1} de C-N halka gerilim piki ve bütün örneklerde 1043 cm^{-1} de polipirolün C-H deformasyon piki gözlenmiştir.

Bentonit minerali 3630 , 1641 , 1020 , 450 cm^{-1} de karakteristik pik vermektedir. 3630 cm^{-1} ve 1641 cm^{-1} de pikler su absorpsiyonu nedeniyledir. 1020 cm^{-1} Si-O titreşim piki, 450 cm^{-1} de Mg-O pikigörülmektedir [31]. Bentonit polipirol etkileşmesine bağlı olarak kompozitlerde polipirolün karakteristik pikleri, pirolün bentonit tabakaları arasındaki interkalasyonunu göstermekte olup, bu durum literatürle uyumludur [29]. Aynı zamanda, Polipirol/bentonit nanokompozitlerin spektrumlarına bakıldığında saf polipirolün spektrumuyla aynı dalga sayısı bulunması, bu interkalasyonun bir sonucu olduğunu doğrulamaktadır. Bu önemli olup, pirol monomerinin bentonit tabakaları ile insitu kimyasal oksidatif polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Gerek gerilme titreşimleri gerek halka titreşimleri Literatürle uyumludur [30].



Şekil 4.1. PPy/Na-bentonit kompozitlerin FT-IR spektrumları [28]

a) saf polipirol (PC0), b) Na-bentonit, c) Polipirol-bentonit (%5) , d) Polipirol-bentonit (%10) ve e) Polipirol-bentonit (%15)

4.1.2. TGA Sonuçları

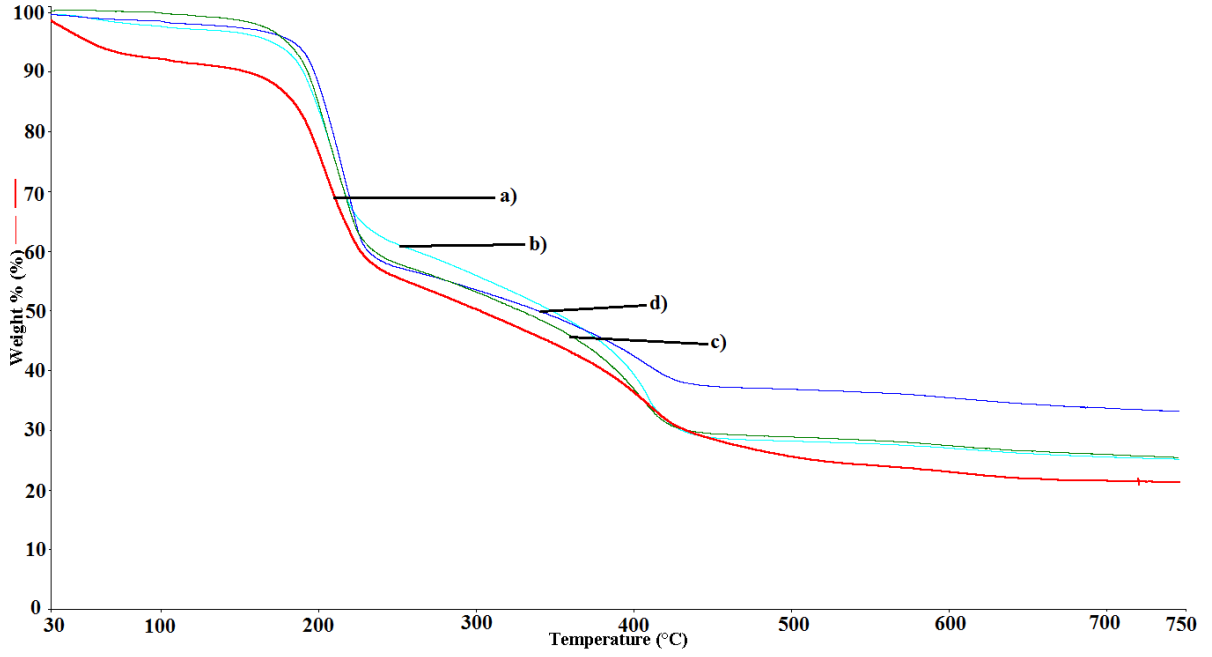
Bu tez çalışmasında kompozit malzemelerin termal oxidative kararlılığını araştırmak için hava atmosferi altında Termogravimetrik analiz (TGA) tekniği kullanılmıştır. Kompozitlerin TGA termogramları Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi bütün örnekler benzer termal özellikler göstermektedirler. Bentonit ilâvesi, kompozitlerin termal özelliklerine önemli katkıda bulunmaktadır. 100°C nin altında polipirol için, reaksiyona girmeyen (unreacted) pirol monomeri ve su absorpsiyonu nedeniyle, kütle kaybı görülmektedir. Aynı zamanda pirol-bentonit kompozitlerde bozunma sıcaklığı daha yüksek sıcaklıklarda görülmektedir. (Şekil 4.1) 750°C de kompozitlerin kütle kayıpları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. PPy/Na-bentonit kompozitlerin termal özellikleri

Örnekler	%10 (w) kütle kaybı sıcaklığı (°C)	Maksimum kütle kaybı sıcaklığı (°C)	Kül miktarı (°C)	Tg (Camsı geçiş sıcaklığı) (°C)
PPy0	171	274	23	109
PPy-Bentonit(%5)	180	307	25	111
PPyBentonit(%10)	189	329	26	115
PPyBentonit(%15)	198	334	34	120

Bu sonuçlara göre, pirol ve bentonit tabakaları arayüzelerindeki etkileşim, kompozitin termal kararlılığını artırmıştır. Kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) Tablo 4.1'de görülmektedir. DSC sonuçları bentonit ilavesinin kompozitin camsı geçiş sıcaklığını artırdığını göstermektedir. Literatürde polipirolün Tg leri için farklı değerler verilmektedir. Bu farklılık polipirolün polimerizasyonundaki tekniklerin farklılığından kaynaklanmaktadır. Örneğin Jui-Ming, polipirol-DBSA camsı geçiş sıcaklığını 103°C [31], Basavaraja 116°C bulurken, bizim çalışmamızda ise polipirol-DBSA'nın camsı geçiş sıcaklığını 109°C olarak gözlenmiştir [32].

Yine camsı geniş sıcaklıkları %5 bentonit içeren örnekte 111°C, %10 bentonit içeren örnekte 115°C, %15 bentonit içeren örnekte 120°C olarak bulunmuştur. Tg'deki artış literatüre uygun olarak, interkalatif polimer zincirinin mobilitesini kaybetmesiyle, kompozitlerin serbest hacimlerdeki azalmaya bağlı olarak değişmektedir [33].

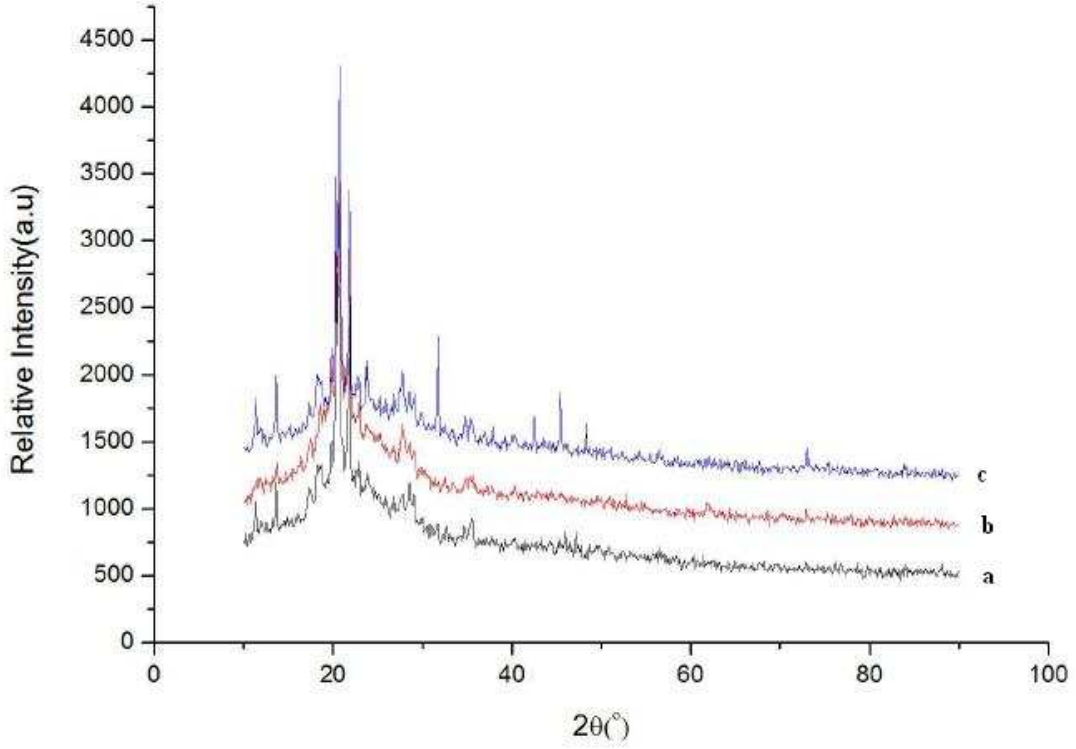


Şekil 4.2. PPy/Na-bentonit kompozitlerin TGA spektrumları [28]

- a) Polipirol b) Polipirol-bentonit (%5)
c) Polipirol-bentonit (%10) d) Polipirol-bentonit (%15)

4.1.3. XRD Sonuçları

XRD çalışmaları amorf polipirolün karakteristik pikinin $2\theta=24.6^\circ$ civarında olduğunu göstermektedir [34]. Şekil 4.3'ten görüldüğü gibi bütün örneklerin X ışınları difraksiyonları $2\theta=24^\circ$ civarında keskin birer pik vermektedir. Bentonit içeren tüm örneklerin XRD spektrumundaki benzerlik, kompozit malzemelerin polimerizasyon mekanizması üzerinde önemli ipuçları vermektedir. Bu durum polipirol-bentonit etkileşmesinin Şekil 3.6daki gibi pirol monomerinin bentonit tabakaları arasına yerleştiğini ve bentonit katalizörlüğünde polimerleştiği şeklinde düşünülebilir. Polimerizasyon nedeniyle bentonit yapısındaki tabakalar arası genişlik artmaktadır. Kompozit içerisindeki bentonit miktarının (yüzdesinin) artmasıyla kompozit oluşumuna bağlı olarak, tabakalar arasına yerleşimde bir miktar kaymalar söz konusudur. Bu değişimin polipirol-bentonitin uzay düzleminde yaklaşık 3° 'lik artmaya neden olmaktadır [35].



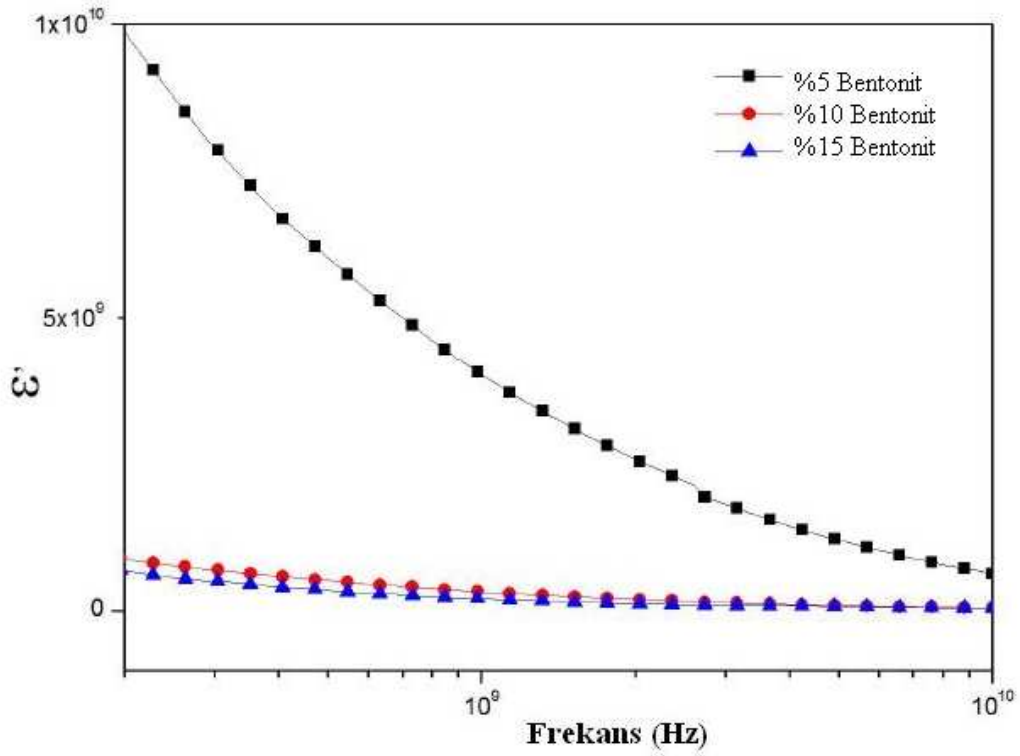
Şekil 4.3. PPy/Na-bentonit kompozitlerin XRD spektrumları[28]

a) Polipirol-bentonit (%5), b) Polipirol-bentonit (%10) ve C) Polipirol-bentonit (%15)

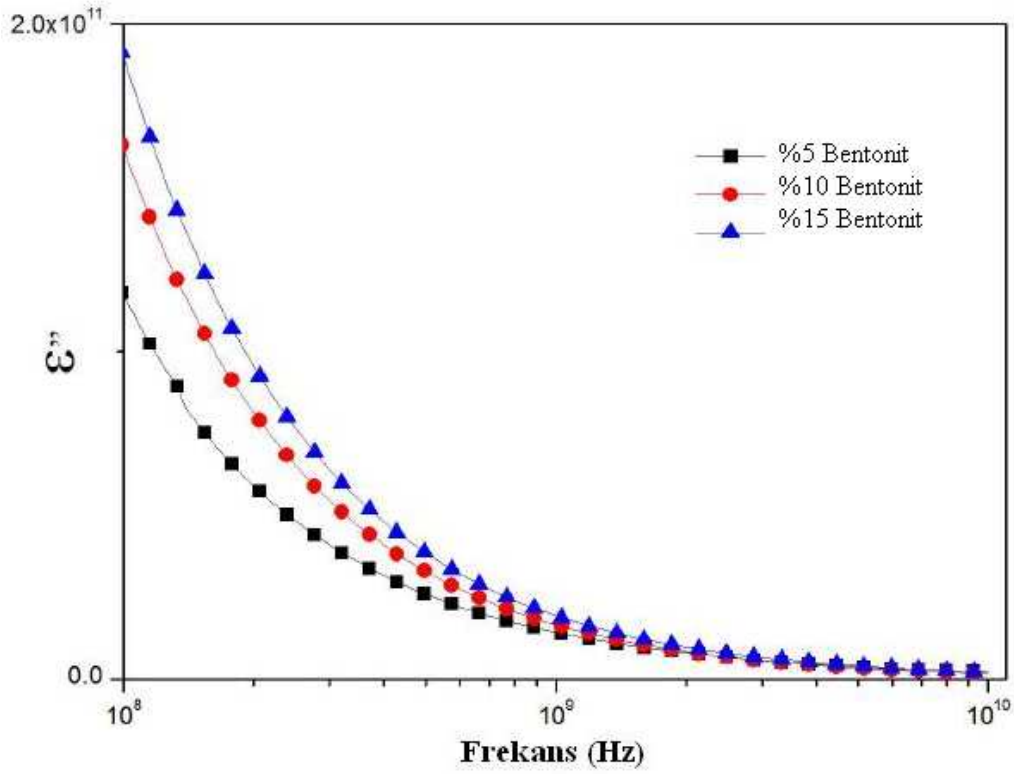
4.1.4. Dielektrik Sonuçları

In situ kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile elde edilen polipirol/bentonit kompozit örneklerin her iki yüzeylerinden fiziksel buharlaştırma yöntemi ile Al kaplanarak, sandwich tipi omik kontaklar alınmıştır. Literatür incelemeleri dikkate alınarak 1 MHz - 40 MHz frekans aralığında ölçümler yapılmış, empedans analizör ile dielektrik permivitenin reel (ϵ') ve sanal (ϵ'') kısmı oda sıcaklığında frekans değişimine bağlı olarak ölçülmüştür. Dielektrik permivitenin reel (ϵ') ve sanal (ϵ'') kısımlarının frekansa göre değişimleri sırasıyla Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te görülmektedir. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, kompozit örneklerde bentonit miktarı arttıkça dielektrik permitivite azalmaktadır. %5 bentonit içeren örnek, %10 ve %15 bentonit içeren örneklere göre daha yüksek dielektrik permitiviteye sahiptir. (Şekil 4.4) Dielektrik iletkenlik ve kayıpla ilgili olan ϵ'' ise, artan bentonit oranına göre artmaktadır. (Şekil 4.5) Her iki durum Rizvi T.Z. ve Shakoora'nın çalışmalarıyla uyumludur. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi %5

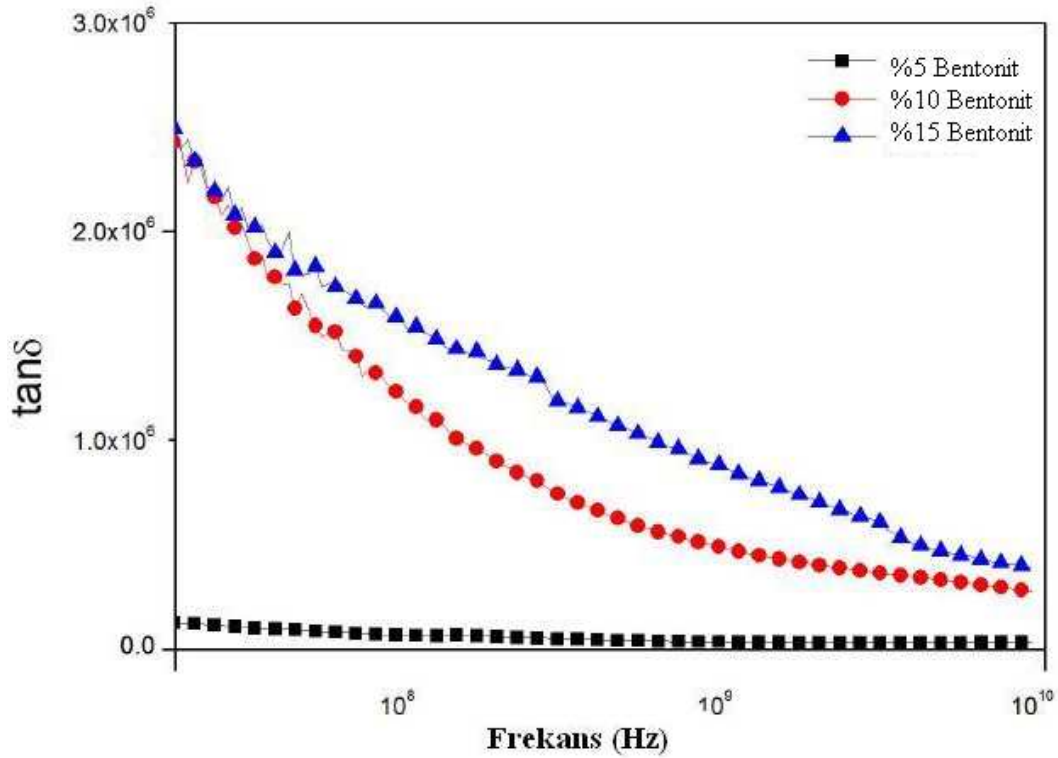
bentonit içeren örneklerde dielektrik kayıp ihmal edilebilir değerdedir. Bu durum, polipirol-bentonit etkileşmesinin ağırlıklı olarak bentonit tabakaları arasında polimerizasyonunun etkin olduğu duruma karşılık geldiği ve ortamda bentonit miktarı az iken, iletkenliğin etkilenmediği şekilde düşünülebilir. Bentonit oranının artmasıyla birlikte, bentonit yüzeyindeki hidroksil grupların etkileşmede rol oynadığı iletkenliğin artmasına katkı sağladığı, böylece dielektrik kayıplarının da arttığı şeklinde yorumlanabilir [38].



Şekil 4.4. Dielektrik permitivitenin reel kısmının frekansa göre değişimi [28]



Şekil 4.5. Dielektrik permitivitenin sanal kısmının frekansa göre değişimi [28]



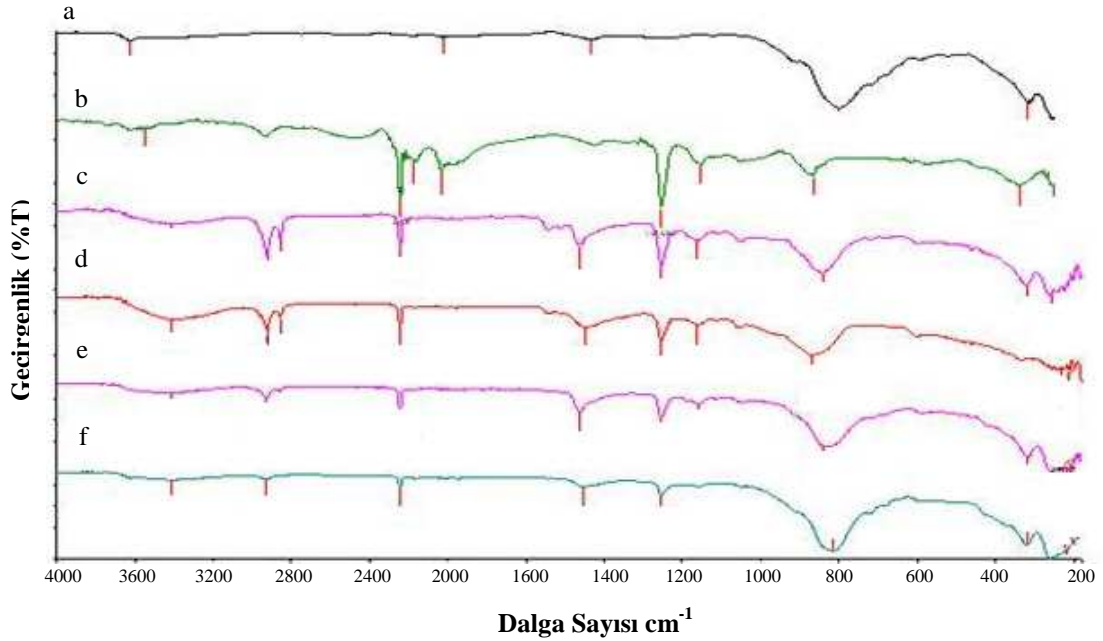
Şekil 4.6. Dielektrik kayıpların frekansa göre değişimi

4.2. Poliakrilonitril-Bentonit Nanokompozitler

4.2.1. FT-IR Sonuçları

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi bentoniti karakterize eden 3642 ve 808 cm^{-1} piklerinin Mg, Al ve OH a, 1651 ve $3300-3412$ cm^{-1} piklerinin O-H, 425 cm^{-1} ve 1069 cm^{-1} daki piklerin Si-O, 553 cm^{-1} deki pikin ise Al-O-H gerilme titreşim pikleri literatürle uyumludur [36].

PAN'ın karakteristik gerilimler ise alifatik C-H ve nitril gerilmeleridir. FTIR spektrumunda 2953 cm^{-1} de C-H ve 1089 cm^{-1} de nitril gerilme pikleri görülmektedir. Oluşan kompozitlerin spektrumları incelendiğinde, doğal bentonit ve PAN spektrumlarına göre kompozite ait titreşim kipleri önemli değişim ve spektrum kaymalarına sahiptir. Özellikle kompozitler de 1400 cm^{-1} , 2400 cm^{-1} ve 2800 cm^{-1} civarında etkileşmeye bağlı titreşim kipleri gözlenmektedir. Kompozit örneklerde 1400 cm^{-1} civarında gözlenen ve artan bentonit konsantrasyonuna göre şiddeti azalan titreşim kipleri etkileşmeye bağlı rezonans veya kombinasyon titreşimlerinin olabileceğini düşündürmektedir.

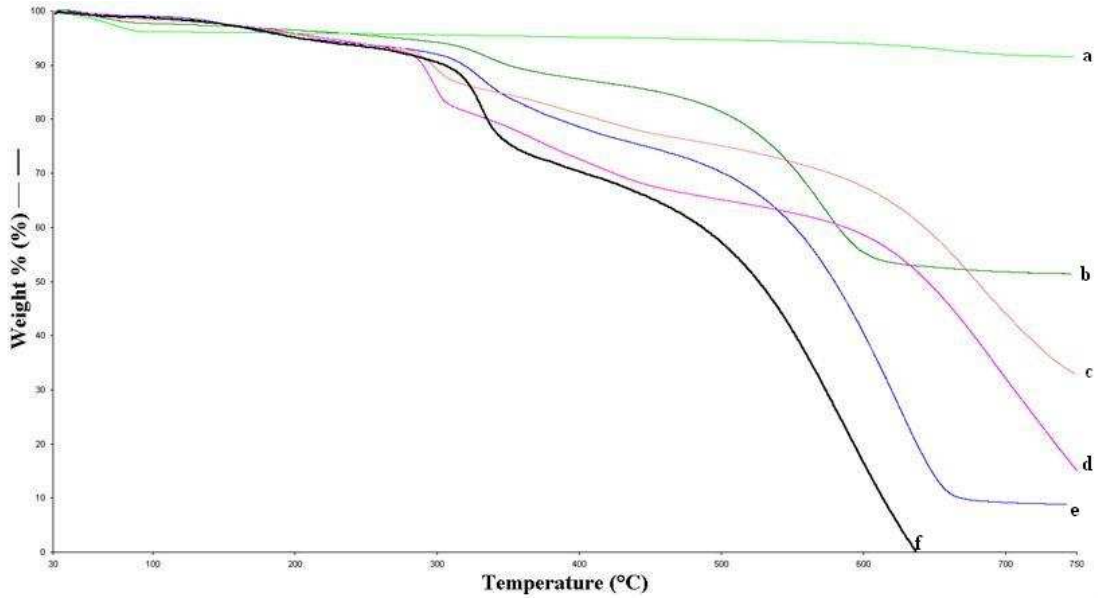


Şekil 4.7. PAN/Na-bentonit kompozitlerin FT-IR spektrumları

a)bentonit b)PAN c) PAN-bentonit (%5) d)PAN-bentonit (%10) e)PAN-bentonit(%15) f)PAN-bentonit (%20)

4.2.2. TGA Sonuçları

TGA sonuçları incelendiğinde PAN'ın %10'luk kütle kayıp sıcaklığının 303°C olduğu gözlenirken, kül miktarının elde edilen verilere göre %0 olduğu gözlenmiştir. Ancak sabit miktardaki PAN'a artan miktarlarda bentonit ilave edilerek oluşturulan karışımlarda, her defasında, maksimum kütle kayıp sıcaklığının arttığı ve bununla ilişkili olarak kül miktarının da arttığı gözlenmiştir. Bu durum, oluşan kompozitlerde bentonit miktarının artması ile kompozitin ağırlık miktarının azaldığı ve buna bağlı olarak da termal kararlılığının arttığı sonucunu ortaya koymaktadır. Tablo 4.2. de PAN/Na-bentonit kompozitlerin Şekil 4.8. deki grafikten hesaplanan sıcaklığa bağlı kütle kayıpları toplu halde verilmiştir.



Şekil 4.8. PAN/Na-bentonit kompozitlerin TGA Sonuçları

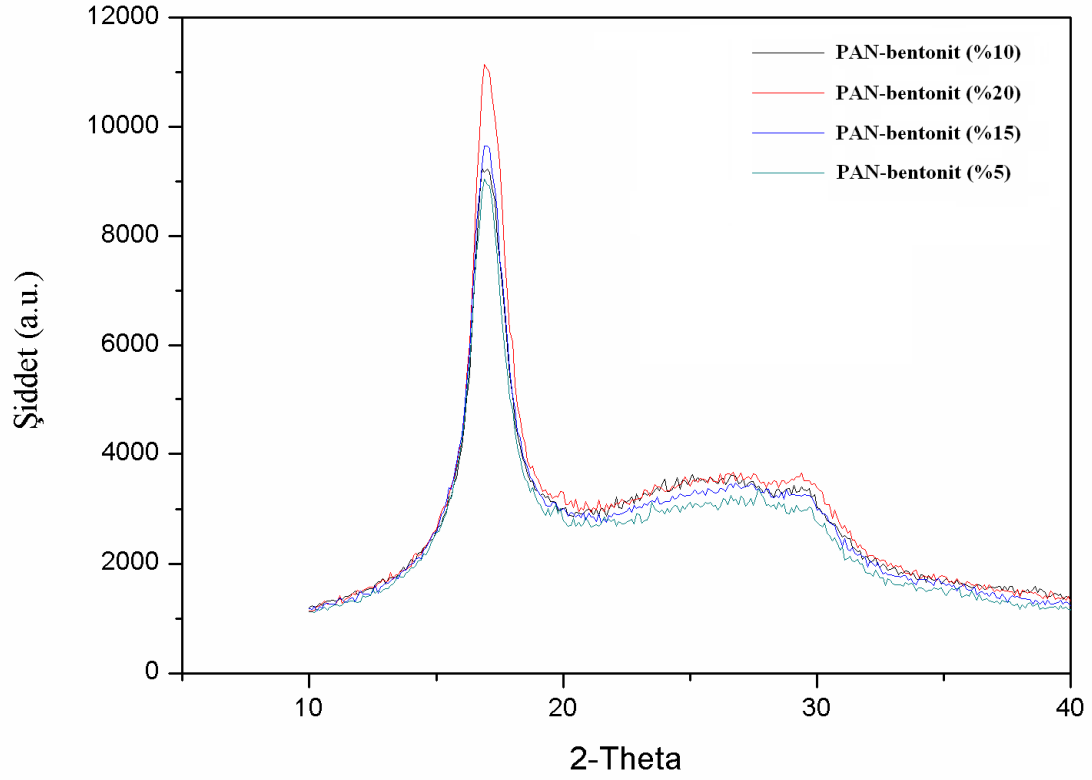
- a) bentonit b) PAN-bentonit (%20) c) Pan-bentonit (% 15) d) PAN-bentonit (%10)
e) PAN-bentonit(%5) f) PAN

Tablo 4.2. PAN/Na-bentonit kompozitlerin termal özellikleri

Örnek adı	%10 kütle kayıp sıcaklığı (°C)	Maksimum kütle kayıp sıcaklığı (°C)	Kül (%)
PAN 0	303	521	0,0
PAN/Bentonit %5	309	572	9,3
PAN/Bentonit %10	310	642	15,1
PAN/Bentonit %15	296	680	33,0
PAN/Bentonit %20	347	681	51,4

4.2.3. XRD Sonuçları

Ağırlıkça farklı yüzde oranlarda bentonit ile muamele edilen ticari PAN'ın XRD spektrumu Şekil 4.9'da görülmektedir. Doğal durumda PAN yaklaşık 17°'de keskin karakteristik (110) piki göstermektedir [36]. 20° ile 40° arasındaki birbirine benzer değişimler ise PAN-bentonit kompozitlerin oluşumuna işaret etmektedir. Ayrıca artan bentonit yüzdesine göre özellikle pik şiddeti artmaktadır: bu da bentonit-PAN etkileşmesi ile oluşan nano kompozit yapıda artan bentonit yüzdesine göre PAN'ın bentonit tabakaları arasına ağırlıklı olarak ve yapısını koruyarak yerleştiği şeklinde yorumlanabilir [37]. Literatürde bentonit tabakaları arasına PAN moleküllerinin yerleşiminde, tabakalar arası uzaklığın değiştiği belirtilmektedir. Bu durumun bentonitin organofilik olmasıyla ve organik molekülün polarlığı ile doğrudan ilgili olduğu belirtilmiştir [38].



Şekil 4.9. PAN/Na-bentonit kompozitlerin XRD spektrumu

4.2.4. DSC Sonuçları

PAN-bentonit kompozitlerin DSC sonuçları aşağıdaki tablo 4.3. te verilmiştir.

Tablo 4.3. PAN/Na-bentonit kompozitlerin DSC sonuçları

	Tg (Camsı geçiş sıcaklığı)
PAN-Bentonit (%5)	48
PAN-Bentonit (%10)	61
PAN-Bentonit (%15)	88
PAN-Bentonit (%20)	116

Elde edilen DSC sonuçlarına göre kompozitteki bentonit miktarı arttıkça kompozitin (Tg) camsı geçiş sıcaklığı da artmakta olup, bu sonuç kompozitin termal kararlılığının arttığını göstermektedir.

5. DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında iki farklı polimer-mineral etkileşmesine bağlı nano kompozitler elde edilmiş ve yapısal özellikleri incelenmiştir. İlk olarak, pirol monomeri-bentonit muamelesi ile (polipirol) PPy/Na-bentonit kompozitleri oluşturulmuştur. İkinci olarak, ticari poliakrilonitril (PAN) ile Na-bentonit muamelesi sonucunda PAN/Na-bentonit kompozitleri elde edilmiştir. Her iki nanokompozitlerin artan bentonit (kil) miktarına göre özellikleri irdelenmiştir.

Spektroskopik sonuçlar PPy/Na-bentonit etkileşmesinin ağırlıklı olarak, pirol monomerinin bentonit tabakaları arasına yerleştiğini ve bentonit katalizörlüğünde polimerleştiği şeklinde yorumlanmıştır.

PPy/Na-bentonit kompozitlerin artan Na-bentonit miktarına göre termal kararlılıkları ve camsı geçiş sıcaklıkları artmıştır.

Bentonit oranı %5 olan kompozit örneklerinde dielektrik kayıpları ihmal edilebilir değerde iken bentonit oranının artmasıyla, dielektrik kayıplarının arttığı görülmüştür.

PAN/Na-bentonit kompozitlerde ise artan Na-bentonit oranı ile kütle kayıp sıcaklığının yanısıra termal kararlılık ve camsı geçiş sıcaklığı da artmıştır.

PAN/Na-bentonit etkileşmesinde ise PAN'ın, yapısını koruyarak kil tabakaları arasına ağırlıklı olarak yerleştiği ve sonuçların literatürlerle uyumlu olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak bu tür çalışmalar, oldukça geniş endüstriyel ve teknolojik kullanım alanlarına sahip polimer/mineral nano kompozitlerin geliştirilmesine olumlu katkılar sağlayabilir. Ayrıca bu tür kompozitlerin detaylı morfolojisi incelendiğinde tabakalar arası ve yüzeysel etkileşmeler hakkında daha detaylı bilgi edinilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Prof. Dr. G. Akovalı, "Temel ve Uygulamalı Polimer" Yaz Okulu Ders Notları, Ankara.
- [2] Prof. Dr. B. Baysal, "Polimer Kimyası" 1992, Ankara.
- [3] M. S. Freund, B. Door, "Self-Doped Conducting Polymers", John Wiley and Sons Ltd., England, 2007.
- [4] H. Li., G. Şhi., Y. Ling, Polypyrrole-carbon fiber composite film prepared by chemical oxidative polymerization of Pyrrole. *Journal of App. Polymer Sci.* 64; 2149-2154 (1997)
- [5] Ş. Draz, A. J. Login, Chemical modification of conducting polypyrrole films: *Moleculer Cryst Liquid Cryst.* 83, 265-269 (1982)
- [6] C. Basavaraja, R. N. Kim, A. E. Joe, D. S. Huh, A. Venkataraman, Transport properties of polypyrrole films doped with sulphonic acids. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 30, 2701-2706 (2009)
- [7] K. Boukerma, J. Y. Piquemal, M. M. Chehim, M. Mravcakova, M. Omastova, P. Beaunier, Synthesis and interfacial properties of montmorillonite / polypyrrole nanocomposites. *Polymer*, 47, 569-576 (2005).
- [8] S. V. Kasisomoyojula, X. Qui, C. Vetter, K. Croes, D. Paulacky, V. J. Gelling, Astructural and morphological comparative study between chemically synthesized and photo polymerized poly (pyrrole). *Journal of Coating Technology and research*, 7, 145-158 (2010)
- [9] J. Lin, Q. Tang, J. Wu, H. Sun, Synthesis, Characterization and properties of polypyrrole/expanded vermiclite intercalated nanocomposite, *Journal of App. Polymer Sci.* 110, 2862-2866 (2008)
- [10] M. J. Yeh, P. C. Chin, S. Chang, Enhanced corrosion protection coatings prepared from soluble electronically conductive polypyrrole-clay nanocomposite materials. *Journal of App. Polymer Science*, 88, 3264-3272 (2003)

- [11] C. C. Ku, R. Liepins, Electrical properties of polymers; chemical principles, New York, NY, USA, Hanserl (1987)
- [12] F. Selampınar, U. Akbulut, L. Toppare, Conducting polymer composite of polypyrrok and polyimide Synthetic Metals, 84, 185-186 (1997)
- [13] Q. Wu, Z. Xu, Z. Qui, F. Wing, Synthesis and Characterization of PAN/Clay nanocomposite with extended chain conformation of polyaniline, polymer 41, 2029-2033 (2000)
- [14] E. Zengeni, P. C. Hartmann, R. D. Sonderson Rheological Properties of Poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate)/clay nanocomposites prepared via Emulsion polymerization, polymer composites, 59-66 (2011)
- [15] Mehmet Saçak, Polimer Kimyası, 2. Baskı, Gazi Yayınları, (2004)
- [16] Handan Acar "Potasyum persülfat yükseltgeni kullanılarak iletken polipirol/poliakrilonitril kompozit lif hazırlanması ve karakterizasyonu, Y. Lisans Tezi, Ankara, 2008.
- [17] M. Morero, M. A. S. and G. Gonzalez, E. Benovante poly (acrylonitrile) - montmorillonite nanocomposites Effect of the intercalation of the filler on the conductivity of composite polymer electrolytes. Electrochimica Acta, 55, 1323-1327 (2010)
- [18] K. Esmer, Doktora Tezi, Haziran 1996, Prof. Dr. Sevim Akyüz, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İçerikli Bileşiklerde Anaörgü-Konuk Molekül Etkileşmelerinin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi.
- [19] R. E. Grim, Clay minerology, library of congress card number 52-13807. Mc.Graw-Hill Book Company, New York, Toronto, (1953)
- [20] P. H. Law and J. F. Magheim, The Swelling of Clay: I Basic concepts and emprical equations. Soil Sci. Soc. Am. J., 43, 473-480 (1979)
- [21] M. Braja Das, Advanced Soil Mechanics. The University of Texas at El Paso Texas, U.S.A. 7, (1983)
- [22] B. A. Searle, R. W. Grimshaw, The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials, London, Ernest Benn Limited, (1960)

- [23] H. Kohnke, Soil Physics. Soil Scientist, Purdue University, 107 (1968)
- [24] N. Güngör, Bentonitik Kil Minerallerinin Yapı ve Özellikleri Üzerine Değişebilen Katyonların Etkilerinin Fiziksel Yöntemlerle İncelenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 4-32 (1981)
- [25] E. A. Patrick Fitz, Soils-Their Formation, Classification and distribution Senior Lecturer in Soil Science, Uni. Of Aberdeen, 13-17 (1980)
- [26] J. Aldrich, D. Newidy, "Nanoteknoloji, 975-6110-01-5, Eylül 2005.
- [27] S. Sipahioğlu PAN/BaTiO₃ Kompozitlerin Yapısal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (2011).
- [28] S. Madakbaş, E. Çakmakçı, M. V. Kahraman, K. Esmer, "Preparation, characterisation, and dielectric properties of polypyrrole-clay composites, Chemical papers 67, 8, 1048-1053 (2013)
- [29] J. M. Yeh, C. P. Chin, S. Chong, Enhanced corrosion protection coatings prepared from soluble electronically conductive polypyrrole-clay nanocomposite materials. Journal of Applied polymer science 88, 3264-3272, (2003).
- [30] M. R. Karim, J. H. Yeum, Insitu intercalative polymerization of conducting polypyrrole/montmorillonite nanocomposites. Journal of polymer science Part B: Polymer Physics, 46, 2279-2285, (2008)
- [31] S. A. Saafan, M. K. El-Nimi, E. H. El-Ghazzawy Study of dielectric properties of Polypyrrole prepared using two different oxidizing agents. Journal of Applied Polymer Sci. 99, 3370-3379 (2006)
- [32] C. Basavaraja, N. R. Kim, E. A. Jo, R. Pierson, D. S. Huh, A: Venkataraman. Transport properties of polypyrrole films doped with sulphonic acids. Bulletin of the Korean Chemical Society, 30, 2701-2706 (2009)
- [33] H. Shirakowa, E. J. Louis, A. G. Mac Diarmid, C. K. Chiong, A. J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, Journal of the Chemical Communications, 578-580, (1997)

- [34] T. K. Vishnuvardhen, V. R. Kulkarni, C. Basavaraja, S. C. Raghavendra, Synthesis, Characterization and a. c. conductivity of polypyrrole/ Y_2O_3 composites. *Bulletin of Materials Science*, 29,77-83, 2006.
- [35] T. Z. Rizvi, A. Shakear, Electrical conductivity and dielectric properties of polypyrrole/ Na^+ -montmorillonite clay nanocomposites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 095415, (2009)
- [36] Z. Zhang, L. Zhang, S. Wang, W. Chen, Y. Lei, A convenient route to polyacrylonitrile/silver nanoparticle composite by simultaneous polymerization-reduction approach *Polymer* 42, 8315-8318, (2001)
- [37] H. D. Reneker, I. Chan, Nanotechnology, *Journal of Applied Polymer Science*, 7, (3), 216-220 (1996)
- [38] J. J. Hwang, H. J. Live, *Macromolecules*, 35, 7314-7319 (2002)

ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Erzincan'da doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi İstanbul'da tamamladım. 1989 yılında Kenan Evren Lisesi'nden mezun olduktan sonra Yıldız teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nden 1993 yılında mezun oldum.

1995 yılında başladığım Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Fizik programında yüksek lisans eğitimime devam etmekteyim.

Bildiri:

Polipirol/kil kompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu, S. Madakbaş, E. Çakmakçı, K. Esmer, M. V. Kahraman, Erim Cerit, III. Fiziksel Kimya Günleri, Balıkesir, 2012.