



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

Ülkü SOYDAL

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını

Nisan-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Ülkü SOYDAL

Tarih:

ÖZET

DOKTORA TEZİ

İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ülkü SOYDAL

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ

2014, 174 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Gulnare AHMETLİ
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Doç. Dr. Yakup KAR
Doç. Dr. Mahmut KUŞ
Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

Bu çalışmada, DGEBA tipi ticari epoksi reçineye (ER) farklı yarı iletken takviye (As_2S_3-TlS ve As_2Se_3-TlS ikili camsı sistemler) veya iletken polianilinle (PANİ) andezit atığı katılarak yarı iletken özellikli kompozitler elde edildi. Ayrıca, butilen oksit ve glisidil metakrilattan sentezlenen doymamış oligo(eter-ester) (OEE) de polimer matris olarak kullanıldı. Doğrudan saf elementlerden 1:1 ve 1:3 mol oranlarında sentezlenen As_2S_3-TlS ve As_2Se_3-TlS camsı bileşikleri (SG) kütlece % 1-15 oranında epoksi ve oligo(eter-ester) matrise ilave edildi. İyot ile katkılanmış olan yarı iletken takviyenin, kompozitlerin iletkenliğini daha fazla arttırdığı bulundu. Katkılanmış SG ile yapılan ER/SG, OEE/SG ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin iletkenlikleri dört nokta tekniği ile belirlenerek, sırasıyla 10^{-8}- 10^{-3} S cm^{-1}; 10^{-9}-10^{-3} S cm^{-1} ve 10^{-8}-10^{-4} S cm^{-1} aralığında değer aldı. Epoksi matriste PANİ'nin perkolasyon konsantrasyonu kütlece % 5, SG'nin % 7 olarak belirlendi. Kompozitlerin karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işını Kırınımı (XRD), Termal Gravimetri (TGA), mekanik ve kaplama testleri kullanılarak yapıldı. Mekanik test sonuçlarına göre As_2S_3 bulunan kompozitlerde çekme direncinin daha yüksek olduğu görüldü. ER-PANİ kompozitlerinde maksimum çekme direnci, andezit atığının % 20 oranı ile elde edildi. ER ve OEE kompozitlerinde polimer matrislerin SG ile takviye edilmesi, saf matrislerin termal kararlılıklarını 400 ºC'a kadar arttırdı. Polianilin de epoksi reçineye termal kararlılık kazandırarak tüm ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin termal kararlılıklarının saf ER'ye göre daha yüksek olduğu tespit edildi. Kompozitlerin tamamı asidik, bazik ve tuz ortamına dayanıklılık sergilediler. Kompozitlerin su tutma yüzdeleri de saf polimer matrislere göre daha düşük bulundu.

Anahtar Kelimeler: Andezit atığı, epoksi, kompozit, oligo(eter-ester), yarıiletken.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITES

Ulku SOYDAL

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Gulnare AHMETLI

2014, 174 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Gulnare AHMETLI
Prof. Dr. Erol PEHLIVAN
Assoc. Prof. Dr. Yakup KAR
Assoc. Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Assoc. Prof. Dr. Zafer YAZICIGIL

In this study, by adding different semiconductive reinforcements (As_2S_3-TlS and As_2Se_3-TlS glassy binary systems) or conductive polyaniline (PANI) with andesite waste to DGEBA type commercial epoxy resins (ER), semiconductive composites were obtained. Further, unsaturated oligo(ether-ester) (OEE) synthesized from butylene oxide and glycidyl methacrylate was used as the polymer matrix. 1-15 wt. % of As_2S_3-TlS and As_2Se_3-TlS glassy compounds (SG) directly synthesized in the rates of 1:1 and 1:3 mole ratios from the pure elements were added to the epoxy and oligo(ether-ester) matrix. A semiconductor doped with iodine dopant has been found to increase the conductivity of the composites more than undoped semiconductor. Electrical conductivity of ER/SG doped with SG, OEE/SG and ER-PANİ/andesite waste composites determined by the four -point technique were measured in the ranges of 10^{-8}-10^{-3} S cm^{-1}; 10^{-9}-10^{-3} S cm^{-1} and 10^{-8}-10^{-4} S cm^{-1} respectively. Percolation concentrations were determined to be 5 wt. % of PANI and 7 wt. % of SG for epoxy matrix composites. The characterization of the composites were performed by using Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Thermal Gravimetry (TGA), mechanical and coating tests. According to the results of mechanical tests, the higher of tensile strength in the composites being As_2S_3 was found. Maximum tensile strength in ER/PANI composites was obtained with 20 wt. % of the andesite waste. Polymer matrix reinforced with the SG in ER and OEE composites increases the thermal stability up to 400 ºC of pure matrices. By providing thermal stability of polyaniline in the epoxy resin, thermal stability of all ER-PANİ/andesite waste composites were found to be higher than pure ER. All of composites exhibited resistance feature in acidic, basic and salt environment. Water sorption percentages of composites were lower than those of the pure polymer matrix.

Keywords: Andesite waste, composite, epoxy, oligo (ether-ester), semiconductor.

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmalarım süresince danışmalığımı yapan, tez çalışmalarım kapsamında beni yönlendiren ayrıca çalışmamın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek bilimsel katkıları ile yetişme ve gelişmemi de sağlayan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ'ye en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin yürütme komitesinde üye bulunan kıymetli hocalarım Sayın Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL'e, Sayın Doç. Dr. Mahmut KUŞ'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan ve her türlü desteği ve yardımı büyük bir öz veri ile bana sunan, Sayın Yrd. Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN ve Yrd. Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ hocalarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen değerli Hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet KOÇAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ülkü SOYDAL
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vi**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xiv**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Yarıiletkenler 3
1.2. İletken Polimerler 4
1.2.1. Polimerlerde iletkenlik 6
1.2.1.1. Katkılayıcılar 9
1.2.1.2. Soliton, polaron ve bipolaron oluşumları 10
1.2.1.3. Atlama (hopping) olayı 12
1.2.2. İletken polimerlerin özellikleri 13
1.2.3. İletken polimerlerin sentez yöntemleri 14
1.2.4. Polianilin (PANİ) 15
1.3. Polimer Kompozitler 18
1.3.1. Polimer matrisler 18
1.3.2. Takviye ve dolgu elemanları 20
1.3.2.1. Andezit 21
1.3.2.2. Kalkojenit camlar 23
1.3.3. İletken Kompozitler 28
1.3.3.1. İletken polimer kompozit sentezi 31
1.3.3.2. İletken polimer kompozitlerde iletkenlik ölçümü 32
1.3.3.3. İletken polimer kompozitlerin uygulama alanları 34

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **35**

2.1. Epoksi Reçine ile Yapılan Çalışmalar 35
2.2. Polianilin ile Yapılan Çalışmalar 39
2.3. Polianilin/Epoksi Reçine ile Yapılan Çalışmalar 44
2.4. Poli (eter-ester) ile Yapılan Çalışmalar 45
2.5. Diğer Yapılan Çalışmalar 46

3. MATERYAL VE YÖNTEM **57**

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 57
3.1.1. Matris sistemi 57
3.1.2. Serleştirici 58
3.1.3. Andezit atıksuyu çamuru 59
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler 60
3.3. Yapılan Sentezler ve Kompozitlerin Hazırlanması 61
3.3.1. Epoksi reçine(ER)/yarıiletken takviye(SG) kompozitinin eldesi 61

3.3.1.1. Camsı bileşik (SG) sentezi....61
3.3.1.2. ER/SG kompozitlerinin oluşturulması....62
3.3.2. Oli(eter-ester) (OEE)/yarıiletken takviye (SG) kompozitinin eldesi....62
3.3.2.1. Oligo(eter-ester) (OEE) sentezi....62
3.3.2.2. OEE/SG kompozitlerinin oluşturulması....63
3.3.3. Epoksi reçine(ER)-Polianilin(PANİ)/andezit atığı iletken kompozit eldesi..63
3.3.3.1. Polianilin (PANİ) sentezi....63
3.3.3.2. ER'nin PANİ ile modifiye edilmesi ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin oluşturulması....64
3.4. Yapılan Analizler....64
3.4.1. Elektriksel iletkenlik ölçümü....64
3.4.2. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)....65
3.4.3. X-Işını difraksiyonu (XRD)....65
3.4.4. Termogravimetrik analiz (TGA)....65
3.4.5. Mekanik testler....66
3.4.5.1. Çekme testi....66
3.4.5.2. Sertlik testi....67
3.4.6. Kompozit kaplamaların adezyon-korozyon testleri....67
3.4.7. Su tutma özelliği....68

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA....69

4.1. ER/SG Yarı İletken Polimer Kompozitlerinin Karakterizasyonu....69
4.1.1. ER/SG kompozitlerinin SEM analizi....69
4.1.2. ER/SG kompozitlerinin XRD analizleri....72
4.1.3. ER/SG kompozitlerinin elektriksel iletkenliği....75
4.1.3.1. İletkenliğe sıcaklık etkisi....78
4.1.4. ER/SG kompozitlerinin mekanik özellikleri....81
4.1.4.1. Çekme testi....81
4.1.4.2. Sertlik testi....85
4.1.5. ER/SG kompozitlerinin TGA analizleri....86
4.1.6. ER/SG kompozitlerinin adezyon ve korozyon özellikleri....88
4.1.7. ER/SG kompozitlerinin su tutma özelliği....89
4.2. OEE/SG Yarı İletken Polimer Kompozitlerinin Karakterizasyonu....91
4.2.1. OEE/SG kompozitlerinin SEM analizleri....91
4.2.2. OEE/SG kompozitlerinin XRD analizi....94
4.2.3. OEE/SG kompozitlerinin elektriksel iletkenliği....96
4.2.3.1 İletkenliğe sıcaklık etkisi....97
4.2.4. OEE/SG kompozitlerinin mekanik özellikleri....100
4.2.4.1. Çekme testi....100
4.2.4.2. Sertlik testi....103
4.2.5. OEE/SG kompozitlerinin TGA analizi....103
4.2.6. OEE/SG kompozitlerinin adezyon ve korozyon özellikleri....105
4.2.7. OEE/SG kompozitlerinin su tutma özelliği....106

4.3. Epoksi Reçine (ER)-Polianilin(PANİ)/Andezit Atığı İletken Polimer Kompozitlerinin Karakterizasyonu....107
4.3.1. PANİ ile modifiye ER'nin ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin SEM analizi....107
4.3.2. PANİ ile modifiye ER'nin ve ER/PANİ/andezit atığı kompozitlerinin

XRD analizi 110
4.3.3. PANİ ile modifiye ER'nin ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin elektriksel iletkenliği 112
4.3.3.1. İletkenliğe sıcaklık etkisi 113
4.3.4. PANİ ile modifiye ER'nin ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin mekanik özellikleri 115
4.3.4.1. Çekme testi 115
4.3.4.2. Sertlik testi 117
4.3.5. PANİ ile modifiye ER'nin ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin TGA analizi 119
4.3.6. ER/PANİ ve ER/PANİ/andezit atığı kompozitlerinin adezyon ve korozyon testleri 121
4.3.7. PANİ ile modifiye ER'nin ve ER/PANİ/andezit atığı kompozitlerinin su tutma özelliği 122

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 124

5.1. Sonuçlar 124
5.2. Öneriler 126

6. KAYNAKLAR 127

EKLER 146

ÖZGEÇMİŞ 159

Çizelge Listesi

Çizelge 1.1. Değişik asitlerle katkılanmış PANİ'nin iletkenlik değerleri 16
Çizelge 1.2. Çeşitli reaksiyon koşulları ve farklı yükseltgenler kullanılarak polianilinin kimyasal sentezi 18
Çizelge 1.3. Afyon andezitinin kimyasal analizi 22
Çizelge 1.4. Isparta andezitinin kimyasal analizi 22
Çizelge 1.5. Türkiye'de yıllara göre andezit üretim miktarları 23
Çizelge 3.1. Kullanılan bazı kimyasal maddelerin fiziksel özellikleri 57
Çizelge 3.2. D.E.R. 321 epoksi reçinesinin karakteristik özellikleri 58
Çizelge 3.3. Andezit atıksuyu özellikleri 59
Çizelge 3.4. Andezitin kimyasal analiz sonuçları 59
Çizelge 3.5. Sülfürlerin ve selenürlerin bazı özellikleri 62
Çizelge 3.6. SG camsı bileşiklerin özellikleri 62
Çizelge 4.1. 25 ºC'da ER/SG kompozitlerinin yarıiletken takviye maddesi türüne bağlı elektriksel iletkenlik özellikleri 76
Çizelge 4.2. I_2 ile doplanma öncesi ve sonrası ER/SG numunelerinin aktivasyon enerjisi (Ea) ve iletkenlik sabiti (σ_0) değerleri 80
Çizelge 4.3. ER/SG kompozitlerinin mekanik özelliklerine yarıiletken takviye maddesi etkisi 82
Çizelge 4.4. Saf Er ve ER/SG kompozitlerinin sertlik değerleri 85
Çizelge 4.5. ER ve ER/SG kompozitlerinin TGA verileri 87
Çizelge 4.6. ER kompozitlerinin termal özelliklerine yarıiletken takviye maddelerinin etkisi 88
Çizelge 4.7. ER/SG kompozitinin adezyon ve antikorozyon özelliği 89
Çizelge 4.8. 25 ºC'de OEE/SG kompozitlerinin elektriksel iletkenliğine yarıiletken takviye maddesi etkisi 96
Çizelge 4.9. I_2 ile katkılanma öncesi ve sonrası OEE/SG numunelerinin aktivasyon enerjisi (Ea) ve iletkenlik sabiti (σ_0) değerleri 99
Çizelge 4.10. OEE/SG kompozitlerinin mekanik özelliklerine yarıiletken takviye maddesi etkisi 101
Çizelge 4.11. Saf OEE ve OEE/SG kompozitlerinin sertlik değerleri 103
Çizelge 4.12. OEE ve OEE/SG (kütlece % 7) kompozitlerinin TGA verileri 104
Çizelge 4.13. OEE/SG kompozitlerinin farklı sıcaklıklarda kütle kaybı değerleri 105
Çizelge 4.14. OEE/SG1 kompozitinin adezyon ve korozyon özelliği 106
Çizelge 4.15. 25 ºC'da PANİ ile modifiye ER'nin elektriksel iletkenlik değerleri 112
Çizelge 4.16. 25 ºC'da ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin elektriksel iletkenlik değerleri 113
Çizelge 4.17. PANİ ile modifiye ER'nin mekanik özelliklerine PANİ oranı etkisi 115
Çizelge 4.18. ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin mekanik özelliklerine iletken olmayan andezit dolgu maddesi etkisi 116
Çizelge 4.19. PANİ ile modifiye ER'nin sertlik değerleri 118
Çizelge 4.20. ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin sertlik değerleri 118
Çizelge 4.21. ER, ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin termal analiz verileri 120
Çizelge 4.22. ER, ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin sıcaklıkla kütle kaybı oranları 120
Çizelge 4.23. ER-PANİ/andezit atığı kompozitinin adezyon ve antikorozyon özelliği 122

Şekil Listesi

Şekil 1.1. Bir yalıtkan, bir yarıiletken ve bir metal arasındaki farkı açıklayan basit bant resmi 5
Şekil 1.2. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri 6
Şekil 1.3. Bazı materyallerin iletkenlik değerleri 7
Şekil 1.4. (a) n-tipi yarıiletken ve (b) p-tipi yarıiletken 9
Şekil 1.5. Polipirol zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu 11
Şekil 1.6. Nötral, pozitif, negatif solitanlar 12
Şekil 1.7. Polimer zincirinde elektronik yük hareketi 13
Şekil 1.8. Polimer zincirleri arası yük atlaması 13
Şekil 1.9. Sıcaklığın, iletken polimerlerin ve metallerin iletkenlikleri üzerine etkisi 14
Şekil 1.10. Polianilinin genel yapısı 15
Şekil 1.11. Polianilinin farklı redoks formları 16
Şekil 1.12. Anilinin $(NH_4)_2S_2O_8$ tuzu kullanılarak kimyasal polimerleşme mekanizması 17
Şekil 1.13. Bisfenol-A'nın elde edilme reaksiyonu 19
Şekil 1.14. Digliserid eter bisfenol-A (DGEBA)'nın kimyasal yapısı 20
Şekil 1.15. Kalkojenit cam hazırlanmasında kullanılan özel kuartz ampül 25
Şekil 1.16. As_2Se_3'ün ve As_2S_3'ün monoklinik tabaka yapısı 26
Şekil 1.17. Köprü oluşum yapısının videodiyagram proses görüntüsü 30
Şekil 1.18. Polimerik malzeme içinde iletken zincir yapı meydana getiren iletken dolgu malzemesi taneciklerinin uzaysal dağılımı 31
Şekil 1.19. Düşük hacimsel direnç ölçümü dört uçlu aletin şekli 32
Şekil 1.20. Düşük hacimsel direnç ölçümü iki uçlu aletin şekli 33
Şekil 1.21. Yüksek hacimsel direnç ölçümü: 3-nokta metodu 33
Şekil 3.1. İletkenlik ölçümleri için hazırlanmış numuneler 65
Şekil 3.2. Çekme testi için hazırlanmış kalıplar 66
Şekil 3.3. Kalıplanmış kompozit numune boyutları 66
Şekil 4.1. Saf ER'nin SEM kesit görüntüleri 70
Şekil 4.2. ER/SG1(kütlece % 7) kompozitinin SEM kesit görüntüleri 70
Şekil 4.3. ER/SG2(kütlece % 7) kompozitinin SEM kesit görüntüleri 71
Şekil 4.4. ER/SG3(kütlece % 7) kompozitinin SEM kesit görüntüleri 71
Şekil 4.5. ER/SG4(kütlece % 7) kompozitinin SEM kesit görüntüleri 72
Şekil 4.6. SG yarıiletken katkı maddelerinin XRD spektrumları 73
Şekil 4.7. Saf ER ve ER/SG (kütlece % 5) kompozitlerinin XRD spektrumları 73
Şekil 4.8. a) % 3 NaCl, b) % 5 NaOH ve c) % 3 H_2SO_4 çözeltilerinde ER/SG1 (kütlece % 10) polarize mikroskop kaplama görüntüleri 89
Şekil 4.9. Doymamış oligo(eter-ester)in sentez reaksiyonu 91
Şekil 4.10. OEE'nin SEM görüntüsü 91
Şekil 4.11. OEE/SG1'in SEM görüntüsü 92
Şekil 4.12. OEE/SG2'in SEM görüntüsü 93
Şekil 4.13. OEE/SG3'in SEM görüntüsü 93
Şekil 4.14. OEE/SG4'in SEM görüntüsü 94
Şekil 4.15. Saf OEE ve OEE/SG (kütlece % 7) kompozitlerinin XRD spektrumları 95
Şekil 4.16. Kütlece % 5 PANİ ile modifiye ER'nin SEM görüntüleri 107
Şekil 4.17. ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 10) kompozitinin SEM görüntüleri 108
Şekil 4.18. ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 15) kompozitinin SEM görüntüleri 108

Şekil 4.19. ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 20) kompozitinin SEM görüntüleri 109
Şekil 4.20. ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 25) kompozitinin SEM görüntüleri 109
Şekil 4.21. ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 30) kompozitinin SEM görüntüleri 110
Şekil 4.22. ER-PANİ (kütlece % 5) ve ER-PANİ/andezit atığı (kütlece %10-30) kompozitlerinin XRD spektrumları 111
Şekil 4.23. ER-PANİ/andezit atığı(kütlece % 20) kompozitinin (a) % 3 H_2SO_4, (b) % 5 NaOH, (c) % 3 NaCI çözeltilerindeki kaplama görüntüleri 121

Grafik Listesi

Grafik 1.1. As_2Se_3 ve As_2S_3'ün sıcaklıkla iletkenlik değişim grafiği 27
Grafik 1.2. TIS için sıcaklığa göre elektriksel iletkenlik değişimi 28
Grafik 1.3. İletkenliğin dolgu maddesi konsantrasyonuna göre değişimi 29
Grafik 4.1. ER/SG1 kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi 78
Grafik 4.2. ER/SG2 kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi 78
Grafik 4.3. ER/SG3 kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi 79
Grafik 4.4. ER/SG4 kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi 79
Grafik 4.5. ER/SG kompozitlerinin gerilmeye karşı davranış grafiği.....84
Grafik 4.6. Saf ER, ER/SG (kütlece % 5) kompozitlerinin TGA eğrileri 87
Grafik 4.7. Saf ER ve ER/SG(kütlece % 10) kompozitlerinin zamana bağlı su tutma özelliği 90
Grafik 4.8. OEE/SG1(kütlece % 10) kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi 98
Grafik 4.9. OEE/SG2(kütlece % 10) kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi 98
Grafik 4.10. OEE/SG3(kütlece % 10) kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi 98
Grafik 4.11. OEE/SG4(kütlece % 10) kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi 98
Grafik 4.12. OEE/SG kompozitlerinin gerilmeye karşı davranış grafiği 102
Grafik 4.13. OEE ve OEE/SG (kütlece % 7) kompozitlerinin TGA eğrileri 104
Grafik 4.14. Saf OEE ve OEE/SG (kütlece % 10) kompozitlerinin zamanla su tutma özelliği 106
Grafik 4.15. ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı (kütlece %20) kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi 114
Grafik 4.16. ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin gerilmeye karşı davranış grafiği 117
Grafik 4.17. ER, ER-PANİ, ER/PANİ/andezit atığı kompozitlerinin TGA eğrileri.....119
Grafik 4.18. ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin zamanla su tutma özelliği 123

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

PANİ	Polianilin
OEE	Oligo(eter-ester)
EB	Emeraldin baz
ER	Epoksi reçine
SG	Kalkojenit camsı bileşik
SG1	1:3 mol oranında As_2Se_3-TlS
SG2	1:1 mol oranında As_2Se_3-TlS
SG3	1:3 mol oranında As_2S_3-TlS
SG4	1:1 mol oranında As_2S_3-TlS
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
XRD	X-ray kırınım spektrometresi
BBS	Başlangıç bozunma sıcaklığı
İBS	İkinci bozunma sıcaklığı

Kısaltmalar

S ($\Omega^{-1}cm^{-1}$, Siemens)	Elektriksel iletkenlik birimi
σ (S cm^{-1})	İletkenlik
σ_o(S cm^{-1})	İletkenlik sabiti
p, (Ωcm)	Özdirenç
Ea	Aktifleşme enerjisi
R (Ω)	Elektriksel direnç
E_g	Bant boşluğu
CrI	Kristallenme indisi
I_{max}	Maksimum kırınım şiddetindeki 2θ derecesi
I_{am}	İki amorf tepe arasındaki minimum şiddetteki 2θ derecesi
E	Elastiklik modülü
σ	Normal gerilme (stress)
ϵ	Birim uzama (strain)

1. GİRİŞ

Son yıllarda bilim ve teknolojinin gelişmesi ile birlikte polimerlerin kullanım alanları artmıştır. Bu yüzden bilim adamları, polimerlerin kullanım alanlarının yaygınlaştırılması, mekanik, ısısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi yönünde çalışmalar yapmayı amaçlamışlardır. Polimerlerin zayıf olan mekanik, fiziksel özelliklerini ve iletkenliklerini daha iyi duruma getirmek için iletken polimer kompozitler adı altında yeni bir çalışma alanı geliştirmişlerdir. Bu amaçla konjüge çift bağlarına sahip olan pirol, tiyofen, anilin, inden, indol, p-fenilen gibi monomerlerden uygun koşullarda polimerler sentezlenmiştir (Erişti, 2006).

Elektron mikroskopisi metodunun polimer malzemeler üzerinde geliştirilmesiyle elektriksel iletkenliği olan dolgu maddesi ve bütün bilinen polimer bileşimler için önemli bir özellik ortaya çıkmıştır. Bu özellik; diğer bazı koşullar sağlanması koşuluyla kompozitler içinde iletken dolgu maddesi partiküllerinin aralıksız zincir yapısını oluşturduğu zaman elektriği iletmeye başlamasıdır. Böyle yapıların oluşması polimer ve düşük moleküllü elektriksel iletkenliğe sahip komponentler arasındaki etkileşime bağlıdır (Heinrich, 2011).

İletken polimer kompozitlerin ilk örnekleri, iletken olmayan bir polimer ile, iletken dolgu malzemesinin tipik bir karışımıdır. İletkenliği sağlayan dolgu malzemesi olarak başlarda, iletken karbon siyahı, kısa grafit lifleri, metal kaplı cam fiberler, metal parçaları gibi malzemeler kullanılmıştır. Son yıllarda, iletken kompozitlerin yapımında iletken polimerler kullanılmasıyla uygulama alanları daha da genişlemiştir. Bu tür kompozitler süperiletken veya yarı iletken özellik sergileyebilmektedirler. Günümüzde polimer materyallerin çoğu özelliğinin bilinmesi ile gereken materyal için uygun koşulları elde etme imkanı bulunmuştur. Bilinen yöntemlerle elektrik akım yönünü değiştirmek ve herhangi bir malzemenin elektriksel iletken yapısını oluşturmak mümkün olmuştur (Gul, 1996). İletken polimer kompozitlerin metalik iletkenlere göre birçok avantajı vardır. Bunlar düşük bir maliyet ile kolayca şekillendirilebilmeleri, hafif olmaları, korozyon dirençlerinin yüksek olması ve geniş bir yelpazede elektriksel iletkenlik sunmalarıdır (Tsotra ve Friedrich, 2002). İletken ve yarı iletken kompozitler, farklı geçişlere sahip olmaları ve sıcaklığa karşı dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı güneş pili, optoelektronik devre elemanları, lazer diyotları yapımında kullanılır. Gelişen teknoloji ile birlikte elekrokimyasal uygulamalar için de yarı iletkenler

kullanılmaktadır. Bu özelliklerinin yanı sıra üretim aşamasında ekonomik olmalarından dolayı da kompozitler uygulamalarda daha önemli hale gelmişlerdir (Canbay, 2005).

As_2X_3 (X=S, Se) gibi bileşikler normal koşullarda camsı yarı iletken materyaller gibi bilim ve tekniğin çeşitli alanlarında geniş uygulama alanı bulmuşlardır. Son yıllarda As_2S_3 ve bunlara katkı maddesi olarak ilave edilen TlX ve lnX (X=S, Se) içeren ikili ve üçlü sistem yapılı camsı yarı iletkenler sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan optik, fotoelektrik özelliklere sahip yarı iletken ikili camsı kalkojenit bileşikler takviye maddesi olarak kullanılarak matrise göre daha yüksek termal, mekanik ve iletken özelliğe sahip kompozit materyaller elde edilmeye çalışılmıştır. Kompozit hazırlanmasında sanayide kolaylıkla üretilen epoksi reçinesi ve tarafımızdan sentezlenen doymamış oligo(eter-ester) matris olarak kullanılmıştır.

Günümüzde, atık olarak ortaya çıkan malzemelerin yeniden kullanımı ve geri dönüşümü konusunda yoğun olarak çalışılmaktadır. Bu çalışmalarda atıklardan yeni ürünler elde edilmesi veya bunların katkı maddesi olarak kullanılması amaçlanmaktadır. Atıkların yeniden kullanımı veya geri dönüşümü sınırlı olan doğal kaynakların kullanımını azaltarak, doğanın tahrip edilmesini önlemekte, üretimde verimliliği artırmakta ve atık depolanması sonucu oluşacak çevre problemlerini en aza indirmektedir. Andezit çok eski dönemlerden bu yana mimari, inşaat, sanat alanlarında yaygın olarak kullanılan, ısı değişimlerine ve dona dayanıklı volkanik kökenli bir kayaçtır. Türkiye'nin andezit işletmelerindeki taş blokların işlenmesi sırasında en önemli problemlerden bir tanesi ortaya çıkan doğal taş tozlarıdır. Doğal taşların kesiminde soğutma suyu kullanıldığından ve toz bastırıcı olarak sulu kesim yapıldığından, andezit kesiminden çıkan ince şlam boyutundaki parçacıklar başlangıçta ıslak olarak depo edilmekte veya doğrudan araziye bırakılmaktadır. Doğal taşların ocaklardan çıkarılması, fabrikalarda kesilmesi ve parlatılması işlemlerinde farklı boyutlarda oldukça fazla miktarda atık açığa çıkmaktadır. Doğal taşlar bir hammadde olarak düşünülürse bu proses atıklarının aynı zamanda hammadde kaybı olduğu söylenebilir. Bu artık miktarının genel olarak % 20-30 civarında olduğu bildirilmektedir (Gencel ve ark., 2012). Ancak bazen doğal taş bloklarının çatlak, süreksizlik ve kesilebilirlik durumuna göre bu oran % 50-60'lara kadar çıkabilmektedir. Bir çalışmada, mermer fabrikalarında işlenen mermerlerin ortalama % 30'nun sadece toz artık olarak atıldığı hesaplanmıştır (Yıldız ve Eskikaya, 1995). Andezitin işleme esnasında meydana gelen artık ve tozlarının gerek beton içerisinde gerekse diğer yapı malzemelerinin bileşiminde, katkı maddesi olarak değerlendirilmesi araştırmaları

devam etmektedir. Tez çalışmamızda andezit atığı ile oluşturulan kompozitlerle inşaat sektörüne yönelik tepkilere yol açan doğal taş atıklarının, hem çevresel açıdan değerlendirilmesi, hem de ülke ekonomisine katkısının artırılması amaçlanmaktadır.

Polianilin kuvvetli iletkenlik, düşük maliyet, iyi elektriksel özellikler, ısı ve çevresel faktörler karşısındaki kararlı yapısı ayrıca elektrokromik cihazlar, şarj edilebilen piller, biyokimyasal kapasitörler ve sensörler gibi pek çok endüstride sahip olduğu kullanım alanıyla ilgi çeken bir iletken polimerdir. Çalışmamızda iletken polianilin sentezlenerek epoksi reçine modifiye edilmiş ve andezit atık su arıtım çamuru ile kompozitler oluşturulmuştur. Takviye, dolgu ve modifiye malzemesi olarak katılan bileşiklerin yapı ve oranının elde edilen kompozit materyallere elektriksel, termal ve mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

1.1. Yarı İletkenler

Elektrik iletkenliği aralığına göre malzemeler iletkenler (10^{4}–10^{6} S cm^{-1}), yarı iletkenler (10^{2}–10^{-9} S cm^{-1}) ve yalıtkanlara (10^{-22}–10^{-14} S cm^{-1}) ayrılmışlardır (Stasey, 2008). Yarı iletkenler, iletkenlik bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alırlar. Normal halde yalıtkan olan bu maddeler ısı, ışık ve magnetik etki altında bırakıldığında veya gerilim uygulandığında bir miktar valans elektronu serbest hale geçirerek iletkenlik özellik kazanırlar (Anonim, 2014a). Özellikle optoelektronik teknolojisinin gelişmesi ile yarı iletkenler yoğun bir şekilde çalışılmaya başlanmıştır. Bu materyaller, yüksek sıcaklık ve yüksek frekansta çalışan elektronik aletlerde ve opto-elektronik aletlerin yapımında tercih edilmektedirler (Bağcı, 2008).

Yarı iletken malzemeler elektriği iletme özelliğine göre katkısız, katkılı, organik ve inorganik yarı iletken olarak sınıflara ayrılırlar.

Katkısız yarı iletkenler; hiçbir safsızlık ve kusur içermeyen malzemelerdir. elektronlar termal uyarılmayla valans bandından iletkim bandına geçer ve geride boşluklar bırakırlar. Oluşan elektronlar ve boşluklar katkısız taşıyıcı olarak adlandırılır ve bunların oluşturduğu iletkenliğe katkısız iletkenlik denir. Silisyum ve germanyum bu tür iletkenliğe sahiptirler (Yakuphanoğlu, 2002).

Katkılı yarı iletkenler; bir yarı iletken safsızlık atomlarıyla katkılandırıldığında malzemenin elektronik özelliği değişir. Bu özellik safsızlıklara bağlı olduğundan katkılı yarı iletken olarak adlandırılır.

Organik yarı iletkenler; konjüge olmuş ve π elektronuna sahip yarı iletkenler olup, bunlar küçük moleküllü ya da polimerik malzemelerdir. Bu tür malzemeler amorf veya kristal yapıya sahiptirler. Polimer yarı iletkenler bu gruba girmektedir.

İnorganik yarı iletkenler; bunlar aynı zamanda katkılı, katkısız ve bileşik yarı iletkenler sınıfındaki bazı yarı iletkenleri de kapsar. Silisyum (Si), germanyum (Ge) ve galyum arsenik (GaAs) bunlara örnektir (Canbay, 2005).

1.2. İletken Polimerler

Bu konudaki ilk çalışmalar 1835 yılında polianilinin (PANİ) elektrokimyasal sentezi ile başladı ve PANİ için anilin siyahı terimi kullanıldı. 1977 yılında Amerikalı bilim adamları tarafından poliasetilenin sentezlenmesi ve metalik yapıdaki iletkenliğinin keşfedilmesiyle "iletken polimer" terimi ortaya atılmıştır. Poliasetilenin iyot ile hazırlanan tuzunun yüksek iletkenlik göstermesinin keşfedilmesinden sonra bilim adamları iletken polimerler sentezlenmesi, iletken polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi konularında yoğunlaşmışlardır (Erişti, 2006).

İletken polimerler hazırlanış ve elektriği iletme mekanizmalarına göre üçe ayrılmaktadır. Bunlar; iyon-polimer katı elektrolit sistemleri, elektronik iletken materyallerin iletken olmayan polimerlerle filmleri ve elektronik taşınma ile elektriği ileten polimerlerdir:

İyonik iletkenlik

Bazı polimer molekülleri tuzlar için katı çözücüdürler. Bu özellikten yararlanarak elektriği iyonik mekanizma üzerinden ileten polimerler hazırlanabilmektedir. Genelde iyonik iletkenlik gösteren polimerlerin yapısında elektron verici bir grup bulunmaktadır. Polimerin yapısında yer alan bu gruplar tuzun katyonik bileşiği ile zayıf bağlar oluştururlar. Bu gruplar polimerin ısı etkisi ile yapacağı eğilip bükülme hareketleri ile zincirler arasında taşınacaklardır. Bu taşınma polimer üzerindeki bir grubun bir başka polimer zincirindeki benzer gruba iyon transferi şeklindedir (Erdemci, 2009).

Yalıtkan polimer-iletken materyal

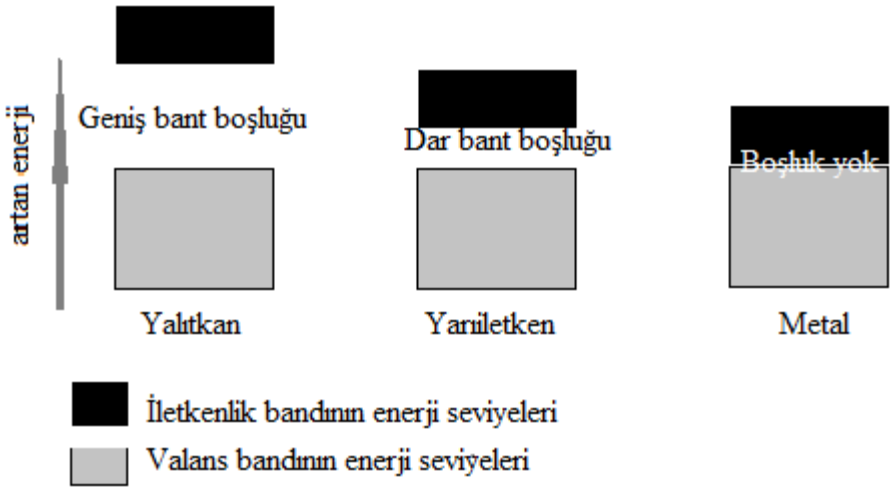
Yalıtkan polimerlerin iletken polimerlere dönüştürülmesi grafit veya metal parçacıkları gibi iletken özellikteki materyallerin polimerlere katılması yöntemi ile gerçekleştirilebilemektedir. Polimer zincirine metal parçacıkların katılması ile bazen oldukça yüksek iletkenliğe sahip kompozitler elde edilebilmektedir. Bu kompozitlerin

elektronik iletkenlik değeri iletken parçacıklar arasındaki temasın derecesine oldukça bağlıdır (Şahmetlioğlu, 2004).

Elektronik iletkenlik

Bu grubu, katı hallerinde elektriği elektronik iletkenlik mekanizmasıyla ileten makromoleküller oluşturmaktadır. Elektronik iletkenlik gösteren polimerlerin, elektronların polimer zinciri boyunca göç etmesine ve zincirden zincire atlamasına olanak sağlayabildiği belirtilmektedir. Polimerlerdeki elektronik iletkenlik, metaller veya metalik yarı iletkenlerdeki elektronik iletkenliğe benzer davranış gösterirler. Bu tür iletkenlik, poliasetilen gibi yapısında düzenli konjügasyon ve delokalize olmuş çift bağları bulunduran polimerlerde görülmektedir (Şahmetlioğlu, 2004).

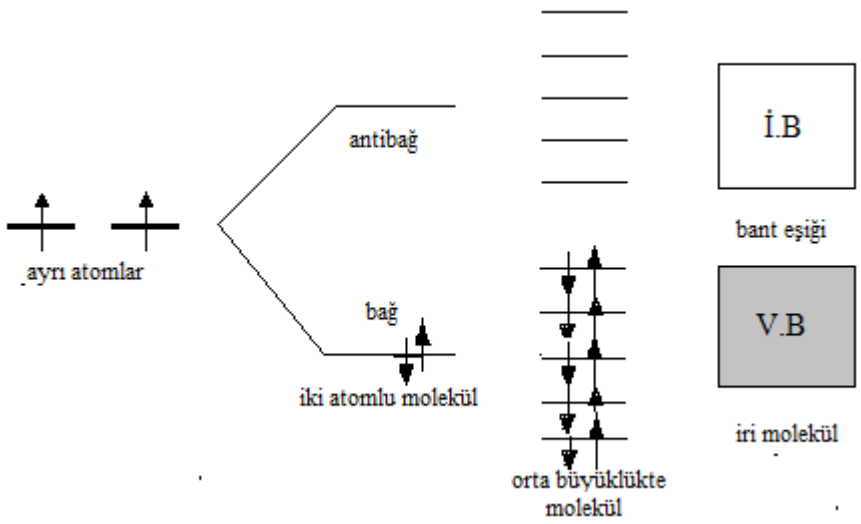
İletken, yalıtkan, yarı iletken ve polimerlerde elektronik iletkenliğinin mekanizması band teorisi ile açıklanmaktadır (Şekil 1.1 ve Şekil 1.2). Bu teoriye göre, elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler. Elektronların ise bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Her enerji düzeyinin kendine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Yalıtkanlarda bu enerji düzeyleri tam boş veya tam dolu olduğundan iletkenlik sağlanamazken, metallerde bu seviyeler tam boş veya tam dolu olmadığı için iletkenlik gözlenmektedir (Saçak, 2004).



Şekil 1.1. Bir yalıtkan, bir yarı iletken ve bir metal arasındaki farkı açıklayan basit bant resmi (Saçak, 2004)

Elektron içeren en yüksek enerji düzeyine değerlik (valans) düzeyi (bandı) ve bunun üstündeki boş enerji düzeyine ise iletkenlik düzeyi denir. Bu iki enerji düzeyi arasındaki geçişi sağlamak için gerekli enerjiye "band eşik enerjisi" adı verilmektedir. Eğer bir maddede enerji bandlarının biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, elektronlar iletkenlik

bandına geçebilmek için yeterli enerjiye sahip olamadıklarından madde yalıtkandır. Yarı iletkenlerde ise band eşik enerjisi yalıtkanlardan daha küçük olduğundan, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik düzeyine geçebilirler ve band içerisinde hareket ederek iletkenliği sağlarlar. Metallerde ise değerlik düzeyi ile bunun üstündeki boş enerji düzeyi üst üste gelip elektronlar kolayca hareket edebileceğinden iletkenlik sağlanmış olur (Cowie, 1991).



Şekil 1.2. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri (Saçak, 2004)

1.2.1. Polimerlerde iletkenlik

Bir maddenin elektriksel iletkenliği, o maddede atom başına düşen serbest elektrik yükü sayısıyla belirlenir. Serbest elektrik yükünün madde ortamında hareket edebilme yeteneğini ifade eden hareketlilik yani mobilite, elektriksel iletkenliğin belirlenmesinde rol oynayan bir parametredir. Mobilite elektrik alanı başına serbest elektrik yükünün hızı olarak tanımlanır (Canbay, 2005; Atak, 2003).

$$\sigma = q\, n\, \mu \qquad (1.1)$$

Burada μ mobiliteyi, q elektrik yükü, n birim hacimdeki iletim elektronların sayısını ifade etmektedir (Yakuphanoğlu, 2002).

Yarı iletkenler ile iletken polimerler için elektriksel iletkenlik, akımın; zamana, sıcaklığa, dış atmosfere ve potansiyele bağlı bir fonksiyonu olarak verilir. Elektriksel

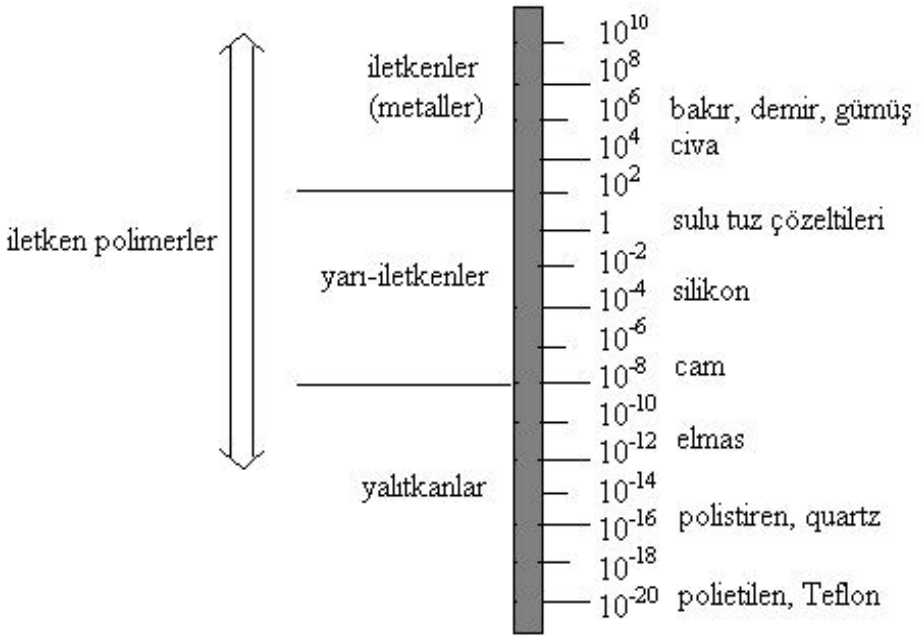
iletkenlik, sıcaklıkla üstel olarak değişimin gözlendiği Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir.

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-Ea/kT) \quad (1.2)$$

Bu eşitlikte, σ: iletkenlik (S cm^{-1}), σ_o: iletkenlik sabiti, Ea: aktifleşme enerjisi, k: Boltzman sabiti ve T: mutlak sıcaklıktır.

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir (Türkaslan, 2006).

Metallerin iletkenliği 10^4–10^6 S cm^{-1}, yarı iletkenlerin iletkenlik değeri 10^{-2}–10^{-9} S cm^{-1} ve yalıtkanların ise 10^{-22}–10^{-14} S cm^{-1} arasındadır. Şu ana kadar hazırlanan iletken polimerlerin iletkenlik değerlerinin $1{,}0\times10^{-7}$-$1{,}0\times10^{2}$ S cm^{-1} aralığında değiştiği belirlenmiştir (Acar, 2008). Bazı materyallerin elektrik iletkenlik değerleri Şekil 1.3'te verilmiştir.



Şekil .1.3. Bazı materyallerin iletkenlik değerleri (Saçak, 2004)

Elektronlar polimer zinciri boyunca farklı bağ uzunlukları ve yük taşıyıcılarının etkinliğinden dolayı polimer içinde ve polimer zinciri boyunca hareket edemezler. Ayrıca bant aralığının artması ile taşıyıcı derişimi üstel olarak azalmaktadır. Saf halde konjüge polimerler büyük bant aralıklarına sahip olduğundan taşıyıcı derişimi normal

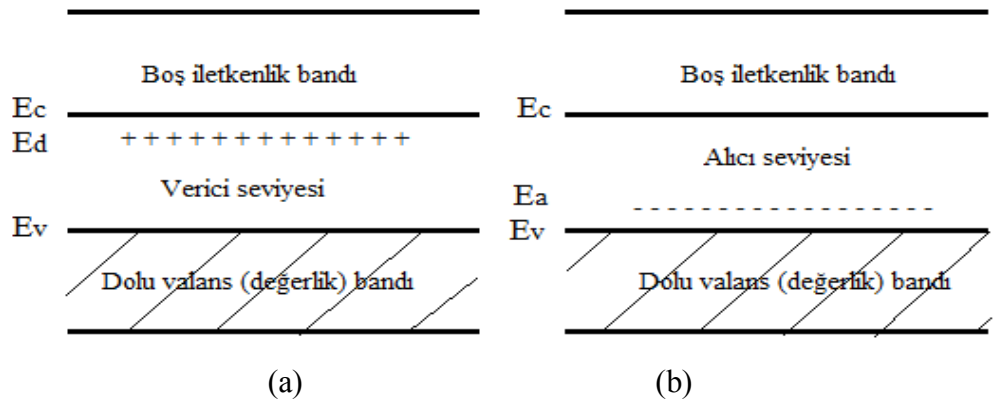
sıcaklıkta çok düşüktür. Bu nedenle konjüge polimerlerin zincir yapıları iletme için uygunsada düşük taşıyıcı derişimi nedeni ile düşük iletkenliğe sahiptir. Düşük iletkenliğe sahip polimerleri elektriksel olarak iletken yapabilmek için hareketli yük tasıyıcılarının (katkılayıcı) eklenmesi gerekir. Böylece konjüge çift bağ içeren polimerler elektron alan veya elektron veren gruplarla yükseltgenir veya indirgenir. Örneğin elektron çekici bir grubun polimerlerden bir elektron uzaklaştırması ile polimer yükseltgenir ve zincir üzerinde bir radikal katyon oluşur. Eğer radikal katyon yüksek katkılayıcı derişimlerinde anyonların kulon yükü perdelenmesiyle veya ısı enerjisi yardımıyla anyon ile bağlanma enerjisini yenebilirse polimer zincirinde hareket ederek iletkenliğe katkıda bulunur. Bu işlem katkılama (doping) olarak adlandırılır (Şahmetlioğlu, 2004).

Polimerler aşağıdaki tekniklerle katkılanabilirler:

1. Gaz fazında katkılama,
2. Çözelti ortamında katkılama,
3. Elektrokimyasal katkılama,
4. Radyasyon kaynaklı katkılama,
5. İyon değişimi katkılaması.

Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında katkılama işleminde, polimerler vakum altında katkılayıcı buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında katkılama işlemi ise; katkılama maddesinin çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir (Takami ve ark., 2005).

Katkılama yoluyla iletkenliğin sağlanabilmesi şu şekilde açıklanabilir: Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü katkılama, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü katklama olarak isimlendirilir (Şekil 1.4). Katkılama işlemi sırasında katkılayıcı moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, katkılayıcı molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar (Sarı, 1998).



Şekil 1.4. (a) n-Tipi yarı iletken ve (b) p-tipi yarı iletken (Sarı, 1998)

Katkılama yapıcı maddeler (katkılayıcılar) ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik ve polimerik olabilirler (Randriamahazaka ve ark., 2005).

1.2.1.1. Katkılayıcılar

İletken polimerlerin katkılanması için çok büyük miktarlarda katklayıcı gereklidir. Bu derece büyük miktarda katkılayıcı varlığı ve polimer içindeki yapısal değişmeler, katkılanmamış malzemeden tamamen farklı bir malzemenin oluşmasına neden olur. Katkılayıcı moleküler yapıya katılmadığı için, iletken polimerin fiziksel boyutlarında belirgin bir değişiklik yapmakla kalmaz, aynı zamanda katkılayıcı ve polimer zincir arasındaki aşırı miktarda yük değişimi, her ikisininde iyonik yapıya geçmesine ve zincirin geometrisinin değişmesine sebep olur (Prosa ve ark., 1993; Chaure ve ark., 2003).

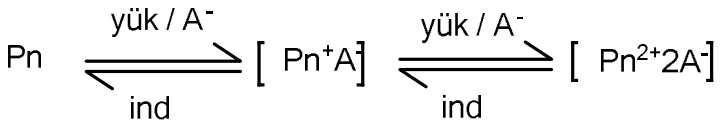
İletken polimerler katkılanmış, yani elektriksel olarak iletken hallerinde, polimer zincirleri boyunca pozitif yüklüdürler (polaronlar ve bipolaronlar). Bu yükleri, anyonlarla dengede olarak eşlik eder. Bu anyonlar, Cl^-, HSO_4^-, ClO_4^-, NO_3^- gibi en basit anyonlardan, p-toluensülfonat (pTS-) veya kamfor 10-sülfonat (CSA-) yığın polimerizasyonu yapıcılarına, poli(stiren sülfonat) gibi geniş polielektrolitlere, amino asitler ve DNA ve protein içeren biopolimerlere kadar geniş çeşitliliği vardır. İletken polimerlere bu çeşit anyonların eşlik etmesi, özelliklerinin ve uygulama alanlarının artması gibi bazı üstünlükler sağlar (Acar, 2008).

Katkılanma şekli ve derecesi sadece polimerin elekriksel iletkenliğini artırmaz, aynı zamanda işlenebilirlik, çevresel dayanım, optik veya spektroskopik ve redoks özellikleri gibi özelliklerini de geliştirerek, optik, pH sensörü, gaz ayırma membranları, ilaç salınımı ve biosensörler gibi uygulama alanlarında kullanım imkanı sağlar (MacDiarmid ve ark., 1987a).

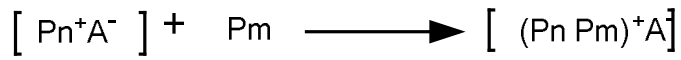
1.2.1.2. Soliton, polaron ve bipolaron oluşumları

Polimerin iskelet yapısına katkılama yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunun değişmesine neden olur. Bu değişme ile üç yük boşluklarından birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli "polaron", iki değerlikli "bipolaron" ve "soliton" olarak söylenir.

Gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonu genellikle şu şekilde gösterilebilir (Eraldemir, 2005):



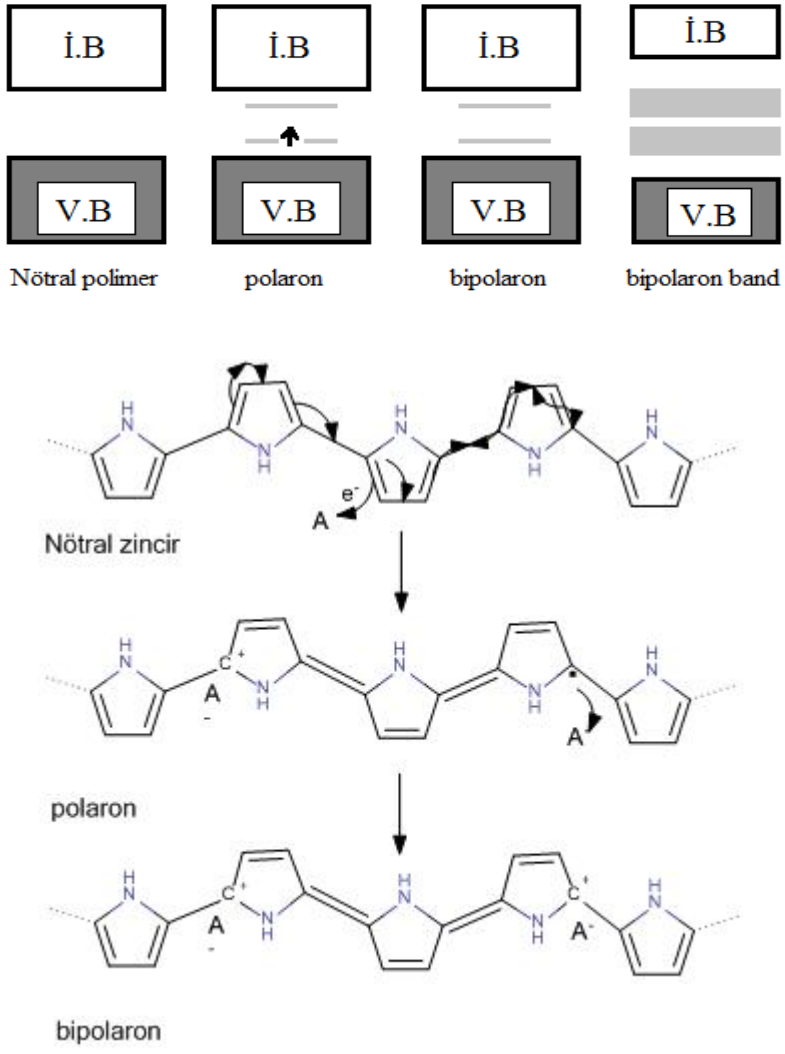
Burada Pn: Polimer zincirinin bir kısmını gösterir. Buna göre ilk basamak, polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu, ikinci basamak ise ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon veya dianyonun oluşturduğu bipolaron oluşumu gösterir. Ayrıca; ilk redoks reaksiyonundan sonra polimerin yüklü veya nötral kısımları arasında bir yük transfer kompleksleri oluşabilir (Yavaş, 2007).



Pm: polimeri gösterir

Polaron sayısı katkılama işlemi esnasında katkılayıcı miktarının arttırılmasıyla artacaktır. Polaronların radikal kısımları π bağları oluşturur ve kalan katyonlar zincir boyunca oldukça fazla hareketliliğe sahiptir. Zincir boyunca bu hareketlilik ne kadar fazla olursa iletkenlik o kadar artmaktadır. Bu yüzden yükseltgenme seviyesi arttıkça iletkenlik de o kadar artmaktadır (Saçak, 2004). Bipolaronlar iki radikalin birleşerek

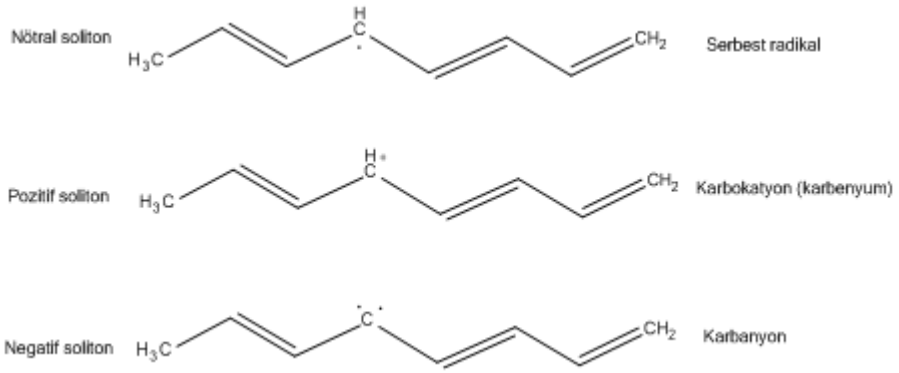
yeni bir π bağı oluşturması ile meydana gelirler. Polaronlara göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır (Sarı, 1998). Şekil 1.5'te polipirol zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu gösterilmiştir.



Şekil.1.5. Polipirol zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu (Çamurlu, 2006)

Konjüge polimerden kontrollü katkılama işlemi ile yapısından bir elektron koparılır ve nötral veya yüklü bir soliton oluşturulur. Oluşan soliton yapılar içinde, farklı monomer birimleri üzerindeki yük dağılımı karbokatyonu kararlı kılar. Benzer şekilde negatif bir solitonda, polimeri verici bir molekül ile veya n-katkılama maddesi ile muamele ederek orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilave edilmesi ile oluşur (Şekil 1.6).

Yüksek katkılama oranlarında soliton bölgeleri üst üste binme ve yeni orta enerji bandları oluşturma eğilimindedir. Bu yeni enerji bandları, değerlik ve iletkenlik bandları ile birleşerek yük odacıkları oluştururlar ve oldukça fazla bir elektron akışına izin verirler (Taoromi ve Omidiyan, 1989).



Şekil 1.6. Nötral, pozitif, negatif solitanlar (Türkaslan, 2006)

1.2.1.3. Atlama (hopping) olayı

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjüge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Buna atlama (hopping) denilmektedir (Wang ve ark., 1992). Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır:

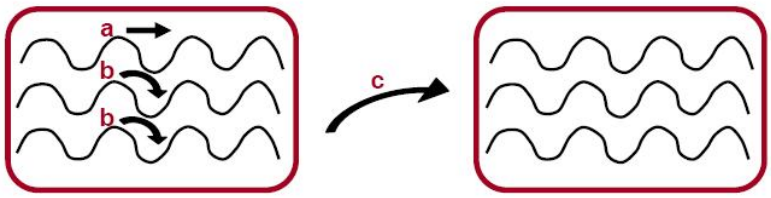
a) Kristal bir yapıda zincir üzerinde,

b) Kristal bir yapıda zincirden zincire,

c) Amorf bir bölgede zincirden zincire.

Şekil 1.7'de polimer zinciri üzerinde elektronik yük hareketi, Şekil 1.8'de polimer zincirleri arası yük atlaması gösterilmiştir.

Buradan yola çıkılarak ve konjüge sistemlerden biraz taviz verilerek yukarıda bahsedilen atlama olgusunun arttırılmasına çalışılmaktadır. Bu ise, son yıllarda aşı ve karışım türü polimerlerin ele alınmasına olanak sağlamıştır (Cao ve ark., 1989).

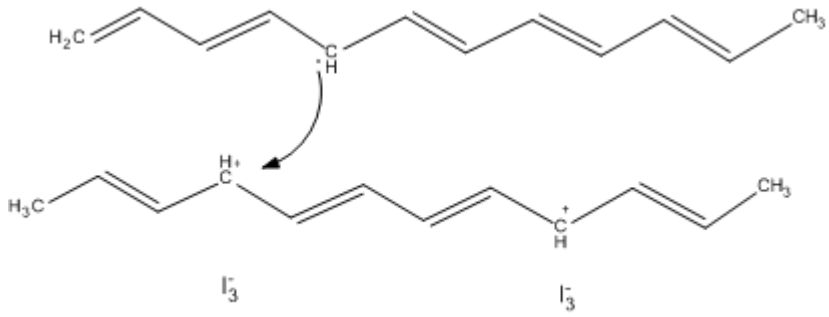


Şekil 1.7. Polimer zincirinde elektronik yük hareketi (Wang ve ark., 1992)

a) Zincir üzerinde yükün taşınması

b) Zincirler arasında yükün taşınması

c) Partiküller arasında yükün taşınması



Şekil 1.8. Polimer zincirleri arası yük atlaması (Saçak, 2004)

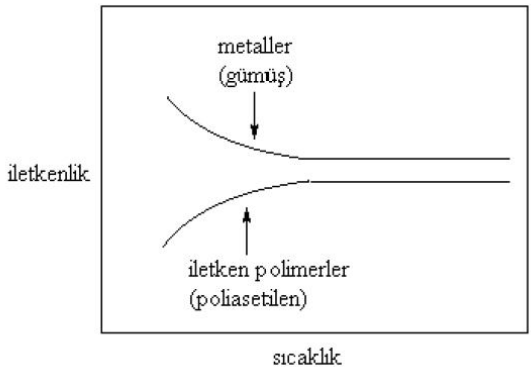
1.2.2. İletken polimerlerin özellikleri

Elektriksel olarak iletken polimerler elektrokimyasal ya da kimyasal yollarla kolaylıkla yalıtkan hali ile iletken hali arasındaki formlarından birisine getirilebilir. Bu özellik elektriksel iletkenliğe sahip materyaller arasında bir tek polimerlere mahsus bir özelliktir (Başbilen, 2006).

Konjüge çift bağlar içeren polimerler pozitif ya da negatif olarak yüklenebilmelerine rağmen yapılan çalışmalar daha çok p-katkılama durumunun gerçekleşdiğini göstermiştir. p-tip materyaller oksitlenmeye yatkındır. Örn: polipirol ve polianilin. n-tip polimerler ise hidrolize olmaya daha yatkındır. Genellikle p-tipi polimerler, n-tiip polimerlerlerden kimyasal olarak daha kararlıdırlar (Blythe ve Bloor, 2005).

İletken polimerlerin sıcaklık artışı karşısında iletkenlik davranışları yarı iletkenlere benzemektedir (Şekil 1.9). Yarı iletkenlerde T = 0 K'de bütün elektronlar değerlilik bandında bulunur ve iletim bandında hiçbir elektron yoktur. Bunun için yarı iletkenler düşük sıcaklıklarda zayıf iletkendirler. Mutlak sıfır üzerindeki herhangi bir

sıcaklıkla bazı elektronlar ısıl enerjilerinin bir sonucu olarak değerlilik bandından iletkenlik bandına uyarılacaktır (Bozer, 2013).



Şekil 1.9. Sıcaklığın, iletken polimerlerin ve metallerin iletkenlikleri üzerine etkisi (Saçak, 2004)

Sıcaklığın yükseltilmesiyle metallerin iletkenliği azalırken, iletken polimerlerin iletkenliği ise artar (Saçak, 2004).

1.2.3. İletken polimerlerin sentez yöntemleri

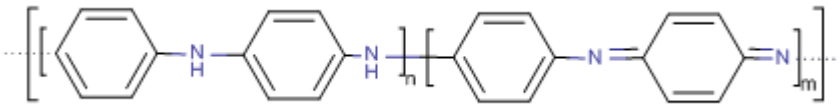
İletken polimerler, kimyasal polimerleşme, elektrokimyasal polimerleşme, kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme, fotokimyasal polimerleşme, polimer-metal kompleksleri (koordinasyon polimerleri), emülsiyon polimerleşme gibi teknikler kullanılarak sentezlenebilir. İletken polimer sentezinde genellikle kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak iletken kompozit, kopolimer ve harmanları hazırlanmaktadır. İletken bir kopolimerde iki monomer bir arada polimerleştirilmektedir (Erişti, 2006).

Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücüde çözülüp, bir yükseltgen, indirgen madde ve katalizör kullanılarak polimerleştirilir. Yükseltgen ve indirgen madde olarak genellikle bir asit, baz ve tuz kullanılır. Bu yöntemin avantajı; istenilen miktarda ve ucuz maliyetle ürün elde edilebilmesidir. Dezavantajı ise yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlık içermesidir. Elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde ise, polimerleşme çözeltide ya da elektrot üzerinde monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan anyon, katyon ve radikal oluşumuna göre anyonik, katyonik veya radikalik olarak gerçekleşir (Erişti, 2006).

1.2.4. Polianilin (PANİ)

Polianilin bir iletken polimerdir ve anilin siyahı ya da emeraldin adıyla uzun yıllardır bilinmektedir. Üretiminin kolay ve ucuz olması, çevresel faktörler karşısında kararlı olması, iletkenliğinin yüksek olması (Oyharcabal ve ark., 2012) en çok tercih edilmesinin nedenleri arasındadır.

Polianilinin (PANİ) genel yapısı Şekil 1.10'daki gibi gösterilmektedir:

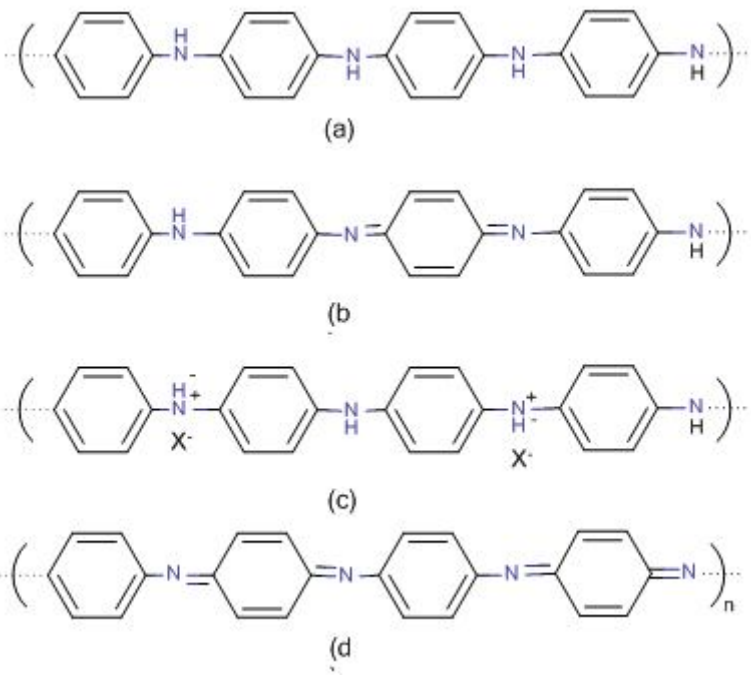


Şekil 1.10. Polianilinin genel yapısı (MacDiarmid ve ark., 1987b)

Genel olarak polianilinin konjüge polimer yapısında n indirgenmiş, m ise yükseltgenmiş tekrar eden birimleri göstermektedir. Polianilin için temelde üç farklı oksidasyon basamağı sözkonusudur. Bunlar lökomeraldin, emeraldin ve pernigranilin olarak adlandırılır. Bunlardan başka protoemeraldin ve nigranilin olarak tanımlanan ara basamaklar vardır (MacDiarmid ve ark., 1987b). Genel formülde tamamen indirgenmiş olan lökomeraldin durumunda n=1, emeraldin durumunda n=0,5 ve tamamen yükseltgenmiş pernigranilin durumunda n=0 değerindedir. Bu durumda polianilinin yalnızca yarı-yükseltgenmiş, protone olmuş ve anyon ile katkılanmış *emeraldin* (c) formu yüksek elektrik iletkenliği göstermektedir. Ancak nötral *lökoemeraldin* formu (a) gibi diğer redoks formları düşük iletkenlik gösterir ya da hiç iletkenlik göstermezler (Şekil 1.11) (Malinauskas, 2001).

Bu formlar arasındaki redoks geçişi her zaman uygun kimyasal yükseltgen ya da indirgen ajanlarla sağlanabilir, fakat yalnızca elektrot potansiyelini değiştirmekle gerçekleşmez (Malinauskas, 2001).

Anilinin iletken polimeri güçlü asidik ortamlarda (pH: 1-3) elde edilmektedir. Bunun nedeni anilin monomerinin yalnızca asidik şartlarda çözünür olması ve polianilinin iletken şeklinin sadece asidik şartlar altında oluşmasındandır (MacDiarmid ve ark., 1987b). Değişik asitlerle katkılanmış PANİ'nin iletkenlik değerleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.



Şekil.1.11. Polianilinin farklı redoks formları: a) Nötral [lökoemeraldin]; b) yarı yükseltgenmiş [emeraldin]; c) yarı yükseltgenmiş ve protone olmuş [iletken emeraldin tuzu]; d) tamamen yükseltgenmiş [pernigranilin] (Malinauskas, 2001)

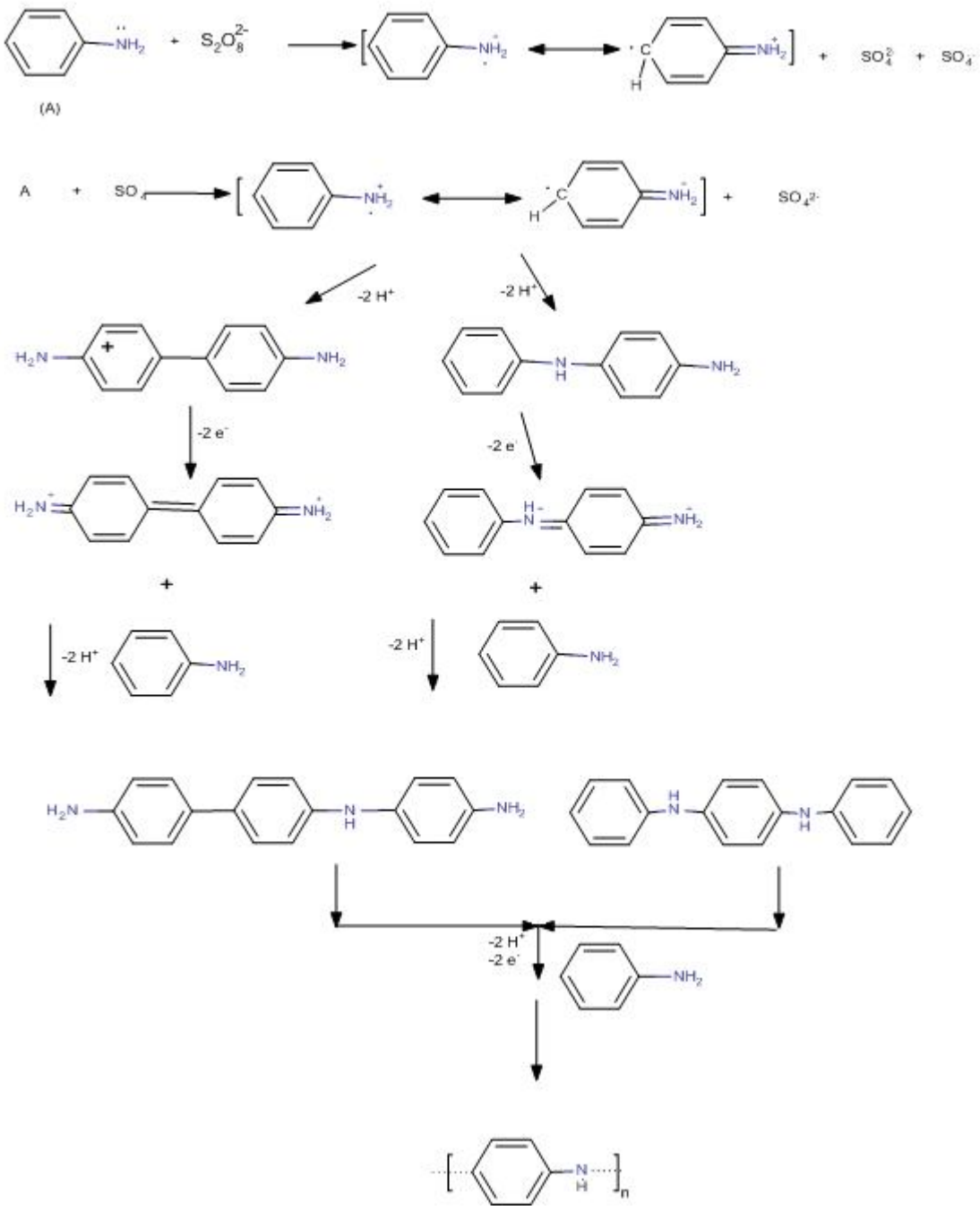
Çizelge 1.1. Değişik asitlerle katkılanmış PANİ'nin iletkenlik değerleri (Batır, 2009)

Asit	**İletkenlik (S cm^{-1})**
Hidroklirik asit	$1,7x10^{-1}$
Fosforik asit	$4,5x10^{-2}$
Formik asit	$3,3x10^{-3}$
p-Toluen sülfonik asit	$4,6x10^{-6}$

Polianilin farklı yükseltgenler ($(NH_4)S_2O_8$, $K_2Cr_2O_7$, KIO_3, $NaVO_3$, $Cr(SO_4)_2$, $K_3[Fe(CN)_6]$, H_2O_2, $FeCl_3$, $KMnO_4$) kullanılarak asit çözeltisinde (HCI, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, gibi) hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemle sentezlenebilir (Randriamahazaka ve ark., 2005).

Yükseltgen tuzun görevi, ortamda bulunan ürünlerle güçlü bir koordinasyon bağı oluşturmadan, anilin molekülünden bir proton koparmaktır. Anilinin amonyum persülfat $(NH_4)_2S_2O_8$ tuzu kullanılarak kimyasal polimerleşme mekanizması Şekil 1.12'de gösterilmiştir. Polianilinin sentezinde ortamın yapısı, yükseltgenin derişimi, tepkime süresi ve ortamın sıcaklığı gibi parametreler son ürünün yapısını ve tepkimenin akışını etkiler (Syed ve Dinesan, 1991; Bilgin, 1997).

Pron ve ark. (1988) bu parametreler dışında, polianilinin sentezinde birçok yükseltgenin polimerin yapısı ve verimi üzerinde standart indirgenme potansiyeli etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmalar, standart indirgenme potansiyelinin yüksek olmasının hem verimi, hem de polimerin yapısını olumlu yönde etkilediğini göstermiştir. $(NH_4)_2S_2O_8$'in yüksek standart indirgenme potansiyeline sahip olması, metal içermemesi, indirgen maddelerle etkileşmemesi nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir yükseltgendir.



Şekil 1.12. Anilinin $(NH_4)_2S_2O_8$ tuzu kullanılarak kimyasal polimerleşme mekanizması (Akgöz, 2010)

Çizelge 1.2'de çeşitli reaksiyon koşulları ve farklı yükseltgenler kullanılarak polianilinin kimyasal sentezi verilmiştir.

Çizelge 1.2. Çeşitli reaksiyon koşulları ve farklı yükseltgenler kullanılarak polianilinin kimyasal sentezi (Pron ve ark., 1988)

Yükseltgen	Reaksiyon zamanı (saat)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon ortamı	Normalleştirilmiş an/yük oranı (k)	Verim (%)
KIO_3	15	0	2 M HCI	0,61	100
KIO_3	3	0	2 M HCI	0,61	48,5
$(NH_4)_2S_2O_8$	1,5	0	2 M HCI	0,61	82,4
H_2O_2	15	25	4 M HCI	0,61	60,0
$(NH_4)_2S_2O_8$	1	25	1 M H_2SO_4	1,00	99,0
$Ce(SO_4)_2$	1	25	1 M H_2SO_4	1,00	75,4
$K_2Cr_2O_7$	1	25	1 M H_2SO_4	1,00	96,0
$NaVO_3$	1	25	1 M H_2SO_4	1,00	94,4
$K_3[Fe(CN)_6]$	1	25	1 M H_2SO_4	1,00	2,1

1.3. Polimer Kompozitler

Kompozit malzemeler; aynı veya farklı gruplardaki malzemelerin en iyi özelliklerini, yeni ve tek bir malzemede toplamak amacıyla, makro-düzeyde birleştirilmesiyle oluşturulan malzemelerdir (Şahin, 2000). Kompozitler, özellikle polimer kompozitler yüksek mukavemet, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunarlar. Ayrıca kompozit malzemeler dayanıklılık ve sertlik yönünden metallerle yarışabilecek olmasının yanında çok da hafiftirler (Şahin, 2000). Bilindiği gibi matris malzemeler olarak polimer matrisler, metalik matrisler ve kullanım alanları çok az olan yüksek sıcaklık matrisleri seramik türevi malzemeler de matris olarak kullanılmaktadır. Diğer matrislerin kullanılmasına rağmen kompozit malzemelerin % 90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir. Polimer kompozitler genel itibariyle amorf yapıdadırlar (Psarras, 2006).

1.3.1. Polimer matrisler

Kompozit malzemelerde polimer matris olarak kullanılan genelde iki tip polimer mevcut olup bunlar; termosetler ve termoplastiklerdir (Saçak, 2005).

Termoplastikler

Çeşitleri çok fazla olmasına rağmen, matris olarak kullanılan termoplastikler sınırlıdır. Termosetlere göre matris olarak kullanımları daha az olmakla birlikte üstün kırılma tokluğu, hammaddenin raf ömrünün uzun olması, geri dönüşüm kapasitesi ve sertleşme prosesi için organik çözücülere ihtiyaç duyulmamasından dolayı güvenli çalışma ortamı sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır. Bunun yanı sıra şekil verilen termoplastik parça işlem sonrası ısıtılarak yeniden şekillendirilebilir. Termoplastiklerin termosetlere kıyasla hammaddeleri daha pahalıdır (Dağ, 2010).

Termosetler

Kompozit malzeme matrisleri olarak en çok kullanılanlardır. Termoset plastikler sıvı halde bulunurlar, ısıtılarak ve kimyasal tepkimelerle sertleşirler. Yüksek sıcaklıklarda dahi yumuşamazlar. Termoset reçineler kimyasal etkiler altında çözülmez ve olağan dışı hava şartlarında dahi uzun ömürlü olmaktadırlar. Bu özellikleri büyük ölçüde karşılayan polimer esaslı matrislere örnek olarak epoksi reçineler verilebilir. Daha fazla çapraz bağlanma sağlanması halinde bunlar daha sert ve elastisite modülü daha yüksek olur (Saçak, 2005).

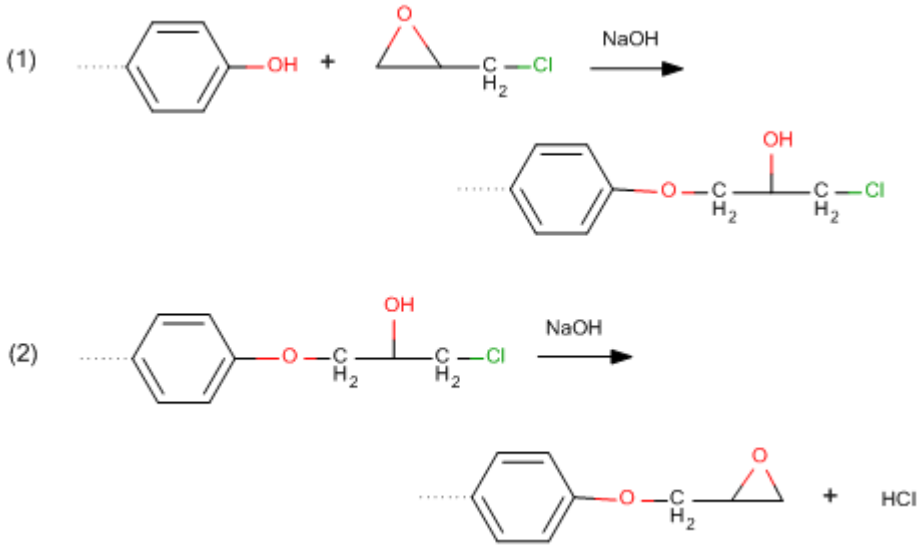
Termoset olan epoksi reçineleri 4,4-dioksidifenilpropan, rezorsin ve onun diğer türevlerinin epiklorhidrinle kondenzasyonundan elde edilir. Sanayide epoksi reçineleri üretimi için epiklorhidrin ve difenilopropan (bisfenol-A) yaygın olarak kullanılmaktadır (Kurbanlı ve ark., 2004). Epoksi reçineleri diğer reçine türleri ile karşılaştırıldığında fiyat olarak pahalı olmasına karşın teknik özelliklerinden dolayı pek çok sektörde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

Epoksi reçinesi için kullanılan bisfenol-A monomeri aseton ve fenolden elde edilir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Bisfenol-A'nın elde edilme reaksiyonu (Kurbanlı ve ark., 2004)

En yaygın olarak kullanılan epoksi reçineleri alkali katalizör eşliğinde epiklorhidrin ile bisfenol-A'nın reaksiyonu ile elde edilir (Şekil 1.14):



Şekil 1.14. Digliserid eter bisfenol-A (DGEBA)'nın kimyasal yapısı (Goodman, 1998)

Epoksi reçineler; kimyasallara ve çözücülere dayanıklıdırlar, özellikle alkali ortamlara dayanıklıkları fazladır. Her türlü yüzeye çok iyi yapışma performansına sahiptir. Kat üstüne kat uygulama kolaylığı vardır ve dayanıklı sert malzemelerdir (Deveci, 2006).

Epoksi reçine kürleştiricilerini iki grup altında toplayabiliriz. Bunlar katalitik kürleştiriciler ve ko-reaktif kürleştiricilerdir:

Katalitik kürleştirici: Bu tip kürleştiriciler yardımıyla malzemenin elektriksel ve fiziksel özellikleri iyileştirilir. Katalitik kürleştiriciler oda sıcaklığında uzun, yüksek sıcaklıklarda ise daha kısa kürleşme zamanı sağlarlar (Goodman, 1998).

Ko-reaktif kürleştiriciler: Genel kullanımlarda en sık kullanılan epoksi kürleştiricileri alifatik, siklo-alifatik, aromatik aminler ve poliaminlerden oluşmaktadır.

Anhidritler, fenolik reçine gibi bileşikler sertleştirici olarak bazı uygulamalarda kullanılmasına rağmen amin sertleştiricilerin performansı oldukça iyidir. Poliamin ile sertleştirilmiş epoksi kaplamalar yüksek kimyasal ve mekanik özelliklere, UV ışınlarına ve suya karşı dirence sahip olmaktadırlar (Burton, 2006).

1.3.2. Takviye ve dolgu elemanları

Bir kompozit malzemede takviye malzemesinin en önemli görevi, matris içinde homojen olarak dağılıp, matrisin maruz kaldığı gerilmeleri destekleyerek kompozit

malzemenin mukavemetini arttırmaktır. Takviye malzemesi ve matrisin termal genleşmeleri birbirinden farklı olmamalıdır. Maruz kaldıkları ısı değişiminde birbirlerini zayıflatıcı etki göstermemelidirler (Haris, 1999)

Aramid, karbon, grafit, boron, silisyum karbür (SiC), alümina, cam ve polietilen malzemelerin kısa veya uzun devamlı elyaf formunda kullanıldığı ve matrisi yaklaşık %60 hacim oranında pekiştirici işlevi olan malzemelerdir (Arıcasoy, 2006).

Kompozit uygulamalarında kullanılan başlıca dolgu maddeleri; kalsiyum karbonat, alüminyum silikat ve killer, alüminyum trihidrat, kalsiyum silikat, metal oksitler, kum, talk, kaolen, bentonit, mika, cam gibi malzemeler kullanılmaktadır. Bir dolgu malzemesinin seçiminde kimyasal bileşenler, partikül hacmi ve seçilmesi olası malzemelerin hacmi gibi faktörler önem kazanmaktadır. Aynı şekilde kompozit ürünün bulunacağı ortam da dikkate alınması gereken bir husustur. Örneğin; son ürün mineral aside maruz kalacaksa, kalsiyum karbonat gibi asitlerden etkilenecek olan dolgu malzemeleri kullanılmamalıdır. Eğer son ürünün alev dayanımlı veya ark dayanımlı özelliklere sahip olması gerekiyorsa, dolgu malzemesi seçimi kil veya kalsiyum karbonat ile hidrit alüminyum oksidin karışımı olması gerekir. Yüksek yüzey alanı özellikleri nedeniyle, düzgün yüzey görünümü vermek amacıyla kil sıkça kullanılan bir malzemedir (Saçak, 2005).

Katkı maddesi olarak kullanılan antioksidanlar az miktarda plastik malzemeye katılarak bozunmaları önlemektedir. Diğer bir katkı maddesi antistatik maddeler ise plastik maddelerde biriken statik elektriğin toplanmamasını ve toplanan elektriksel yükün hemen bırakılmasını sağlamaktadır (Dağ, 2010; Savaşcı ve ark., 1998; Zweifel ve ark., 2009).

1.3.2.1. Andezit

Ticari standartlara uygun boyutlarda blok verebilen, kesilip parlatılan veya yüzeyi işlenebilen ve taş özellikleri (malzeme özellikleri) kaplama taşı normlarına uygun olan her türden taş (tortul, magmatik ve metamorfik) ticari dilde mermer olarak bilinmektedir. Bu tanım uyarınca kalker, traverten, kumtaşı gibi tortul; gnays, mermer, kuvarsit gibi metamorfik; granit, siyenit, serpantin, andezit, bazalt gibi magmatik taşlar da mermer olarak isimlendirilmektedir (Çınar, 2005). Türkiye toplam 5,2 milyar m^3 (13,9 milyar ton) muhtemel mermer rezervine sahiptir. Dünya mermer rezervlerinin yaklaşık % 40'ının ülkemizde bulunduğu tahmin edilmektedir (Dağ, 2010).

Bir mermer grubuna giren andezitler, diyoritlerin yüzey taşlarıdır (Civan, 2006). Andezitleri, plajioklaz (andezin) ve amfibol (hornblend) grubu minerallerin çoğunluğunu oluşturmaktadır. Az olarak ta kuvars, piroksen grubu, olivin, biyotit ve foid grubu mineraller bulunmaktadır. Ülkemizde yaygın bir şekilde kullnılan andezitler nötr kökenli bir magmadan oluşmaktadırlar (Önenç, 2002). Andezitlerde gözeneklilik oranının % 5–18 arasında olduğu bilinmektedir. Andezitin volkanik kökenli bir kayaç olması ve yüksek oranda SiO_2 içermesi nedeniyle, kayacın işlenmesi sırasında açığa çıkan artık tozlar puzolanik özellik gösterebilir. Andezit kimyasal olarak SiO_2'in (% 56-63) yanı sıra, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CaO, Na_2O, K_2O gibi de bileşenler içerir (Ceylan ve Davraz, 2013). Çizelge 1.3'te Afyon yöresi, Çizelge 1.4'te Isparta yöresi andezitinin kimyasal analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 1.3. Afyon andezitinin kimyasal analizi (Sarıışık ve ark., 2013)

Bileşikler	SiO_2	Al_2O	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
Kütlece %	66,41	12,79	4,34	3,83	5,81	2,09	3,99

Çizelge 1.4. Isparta andezitinin kimyasal analizi (Ceylan ve Davraz, 2013)

Bileşikler	SiO_2	Al_2O	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
Kütlece %	56,45	18,41	5,61	1,78	5,22	3,85	5,73

Ülkemizde Ankara, Çankırı, Afyon, Uşak ve Dikili andezin en yoğun üretiminin yapıldığı bölgelerdir (Anonim, 2001; Gürcan ve Sabah, 2003). Endüstrinin gelişmesi ile ortaya çıkan ve çevresel problemlere neden olan atıkların değerlendirilmesi önemli sorunlardan biridir. Andezit taşı rezervlerinin buna bağlı olarak fabrikalarının çok sık karşılaşıldığı ülkemizde andezit atıkları neredeyse hiç değerlendirilememesi nedeniyle önemli bir sorundur. Doğal taş üretim süreçlerinde ortaya çıkan bu artıkların kullanılabilirliği endüstriyel açıdan kazanç olduğu kadar çevresel açıdan da bir sorunun giderilmesi anlamını taşımaktadır (Ceylan, 2000).

Çizelge 1.5'te Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın verilerine göre Türkiye'de andezit üretim miktarları verilmektedir.

Çizelge 1.5. Türkiye'de yıllara göre andezit üretim miktarları (Anonim, 2014b)

Yıl	Miktar (ton)
2004	81 900
2005	517 831
2006	2 485 956
2007	4 115 184
2008	3 307 107
2009	1 908 544

Andezit tozunun değerlendirilebilme alanları olarak:

- *İnşaat Sanayinde*: Asfalt betonu karışımlarda kireç taşı yerine andezit taşı dolgu malzemesi olarak (Uzun, 2011), suya dayanıklı polimer betona katkı maddesi olarak (Bayram, 2010), ayrıca bordür taşı harcında kullanılabilir (Civan, 2006).
- *Seramik Sektöründe:* Andezitin yüksek sıcaklıklarda erime özelliğinden faydalanılarak renkli seramik bünye ve sır üretiminde hammadde kaynağı şeklinde değerlendirilebilir (Ergun, 2009). İç mekanlarda yer ve duvar karosu olarak kullanılabilir (Sarıışık, 2010).
- *Tarım ve Gübre Sanayinde*; Bitkilerin yetiştirilme ortamının geliştirilmesinde kullanılabilir (Yüksel, 2006; Bolat, 2006).

Çalışmamızda andezit sektörüne yönelik tepkilere yol açan andezit atıkları ile kompozitler oluşturulmuş ve böylece yeni bir kullanım alanı imkanı sunarak ülke ekonomisine katkısı amaçlanmıştır.

1.3.2.2. Kalkojenit camlar

Camlar hakkında çoğu çalışmalar ve uygulamalar, silikat ve kuartz camların elektromagnetik spektrumun görünür bölgesindeki radyasyon geçişleri üzerinedir. Optik, fotonik ve optoelektronik üzerine araştırmalar, dalga boyu~2 μm IR bölgesindeki radyasyon geçişlerini sağlayan camlar üzerine ilgiyi çekmiştir. Bu özel camların fiziksel ve kimyasal özellikleri silikat camlardan farklıdır. Özel camlar üç kısıma ayrılır. Bunlar:

Florür camları: ZrF_4 ve HfF_4

Kalkojenit camları: kalkojen (S, Se, Te)'lerden oluşan: As-S, As-Se, Ge-Ga-S, Ge-Ga-As-S, Ge-As-Se, Ge-Se-Te, As-Se-Te gibi sistemler.

Ağır metal oksit (HMO) camları: GeO_2-PbO, TeO_2-PbO, $PbCl_2$, TeO_2-ZnO,

Ga_2O_3-PbO –Bi_2O_3 gibi sistemlerdir.

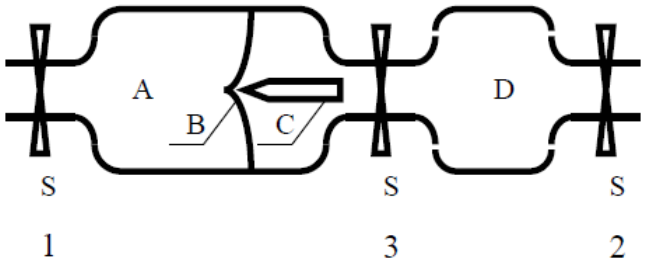
Kalkojenit camlar kovalent bağlı katı malzemelerdir. İyonik bağlanma maksimum % 9'dur. Oksit olmayan cam grubuna dahildir ve bu grup camları SiO_2 ve silikat gibi oksit camlardan oldukça farklı özelliklere sahiptir. Yüksek-k dielektrik ile SiO_2'den ayrılır. Kristal olmayan, amorf özelliğe sahiptirler (Lezal, 2003; Lezal ve ark., 2004, Farsakoğlu ve ark., 2013).

Kalkojenit camlar bir veya daha fazla S, Se, Te kalkojen elementler ile periyodik cetvelde başlıca IV., V. ve VI. grup elementlerinin kombinansyonundan oluşur (Ahmetoğlu, 2006). Kalkojenit camlar hakkında ilk çalışma 1870'te Schultz-Sellack tarafından yapılmış, fakat gerçekte bu maddeler hakkında detaylı bilgi ikinci dünya savaşının sonlarında başlamıştır. 1950'de Frerichs As_2S_3'ü H_2S atmosferinde destilleyerek saf As_2S_3 camını elde etmiş ve As_2S_3'ün bir optik materyal olarak yakın ve orta infrared spektral bölgesinde spektrumunu alarak bunların iyi bir infrared geçirgen madde olduğunu göstermiştir (Lezal, 2003; Ahmetoğlu, 2006). 1960'ta bazı kalkojenit camların elektriksel özellik gösterdiği bulunmuştur. 70'lerin başlarında As_2Se_3, Ge-As-Se, Ge-Se-Te gibi sistemlerinde yakın ve orta infrared spektral bölgesinde elektromagnetik spektrumu alınmıştır.

Kalkojen elementler arasında yalnızca selenyum ve sülfür camsı formda hazırlanabilmektedir. Tellür çöktürme yöntemleri ile ince amorf tabaka olarak elde edilebilmektedir.

Kalkojenit camlar sıvı ve gaz fazda çeşitli yollarla hazırlanabilir. En yaygın bilinen yöntemler: eritme-soğutma, sol-jel, kimyasal buhar biriktirme, buharlaştırma ve püskürtmedir. Yığın (bulk) camlar için çoğunlukla eritme-soğutma ve sol-jel metodları kullanılır. Camsı ince tabakalar ve lifler için buhar biriktirme metodu, ince tabaka hazırlanmasında, elektrostatik baskı, litografi, bellek filmler için buharlaştırma ve püskürtme yöntemleri kullanılır (Lezal, 2003).

Arsenik içeren camlar 700-750 ºC sıcaklık aralığında, germanyum içeren camlar 900-950 ºC ve hazırlanır. Eritme-soğutma yöntemi sistemin cam oluşma yeteneğine oldukça bağlıdır. Deney özel kuartz ampüllerde gerçekleştirilir. Bu sayede kalkojenit cam hazırlanması süresince kontaminasyon tehlikesi azaltılmış olur. Özel kuartz ampülün A bölümü: saflaştırma, B bölümü: iki bölümü ayıran hassas duvar, C bölümü: duvarı kırmak için çubuk, D bölümü ise camsı bileşiklerin sentezinin yapıldığı bölümdür. S1, S2, S3 ise vakum anahtarlarıdır (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Kalkojenit cam hazırlanmasında kullanılan özel kuarz ampül (Lezal, 2003)

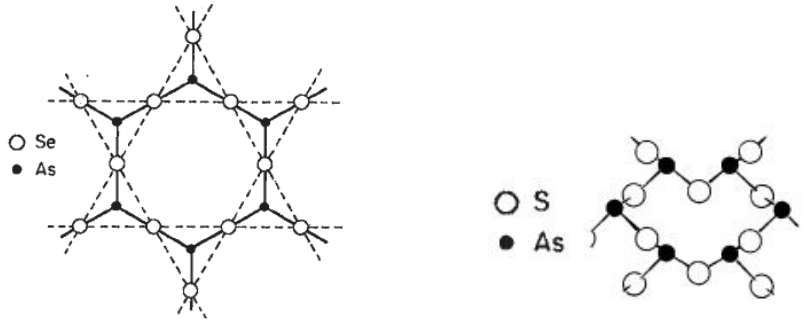
Kalkojenit camlar yarı iletken maddeler grubundandır ve elektriksel iletkenlik mekanizması oksit camlardan oldukça farklıdır. Çoğu oksit camlar iyon elektriksel iletkenlik göstermesine karşın kalkojenit camlar elektronik iletkenlik özelliği gösterir. Reau ve ark. (1988) tarafından yapılan çalışmada ise elektrokimyasal uygulamalar için kalkojenitlerin iyonik iletkenliği artırıcı özellik gösterdikleri bulunmuştur. Elektriksel iletkenlik değeri kimyasal kompozisyonuna ve yasak enerji bandına bağlıdır. Örneğin tellür camlarının DC elektriksel iletkenliği yaklaşık 10^{-1} S cm^{-1}, selenyum camlarının ise 10^{-17} S cm^{-1}'dir (Lezal, 2003).

Kalkojenit camlar 0,6-15 μm spektral aralıkta çeşitli optiksel ve fotonik uygulamalar için son derece uygundur. Bu camlar lensler, pencereler ve fiberler gibi pasif aletlerde kullanıldığı gibi lazer fiber amplifikatörler gibi aktif aygıtlarda da kullanılmaktadır (Lezal ve ark., 2004; Naik ve ark., 2010; Nkum ve ark., 2012).

Kalkojenit camlar yüksek kırılma indisine sahip olduklarından çoklu-materyal liflerinin eldesi için oldukça uygundur (Soyer, 2009). Genellikle çok koyu renkli olup yalnız infrared ışınlarını geçirirler. Asitlere yeterince dayanıklı olmalarına rağmen derişik bazlar tarafından parçalanırlar. Pek çok kalkojen camları havada 300 ºC'da oksitlenmeye başlarlar (Ahmetoğlu, 2006).

Arsenik Selenür ve Arsenik Sülfürler (As_2Se_3-As_2S_3)

As_2X_3 (X= S, Se) ikili kalkojenit sistemlerin kısa mesafe spektral aralıkta atomik yapısı çeşitli spektroskopik teknikler ile araştırılmıştır. 11B NMR, As K-edge EXAFS spektroskopisi ve kırılma sonuçları As_2X_3'ün yapısının trigonal piramidal $AsX_{3/2}$ birimlerinden (Şekil 1.16) oluştuğunu göstermiştir (Atak, 2003).

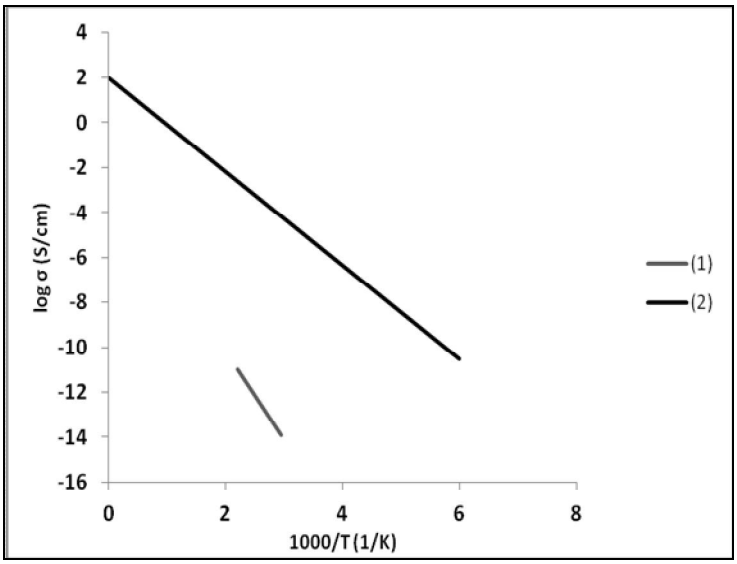


(a) (b)

Şekil 1.16. a) As_2Se_3'ün monoklinik tabaka yapısı (Atak, 2003), b) As_2S_3'ün monoklinik tabaka yapısı (Treacy ve ark., 1980)

Benzer özellikteki As_2Se_3 ve As_2S_3 kalkojenit cam yapılar toksik malzemelerdir (Farsakoğlu ve ark., 2013). Cam oluşum eğilimleri yüksektir ve suya ve kimyasallara karşı dirençlidirler (Naik ve ark., 2010). Isı güç ölçümlerinden V/VI grup camı olan As_2Se_3 ve As_2S_3 kalkojenitleri p-tipi yarı iletken özelliktedir (Atak, 2003; Bhatia ve ark., 1997; Mane ve ark., 2004) ve bant boşlukları sırasıyla 1,76 eV ve 2,2 eV'tur (Kowalyshen, 2010; Anonymous, 2013).

As_2Se_3 ve As_2S_3 iletkenlikleri sıcaklıkla belli oranda artış göstermektedir (Grafik 1.1). As_2X_3, X=S, Se gibi bileşikler normal koşullarda camsı yarı iletken materyaller gibi bilim ve tekniğin çeşitli alanlarında geniş uygulama alanı bulmuşlardır. (Gorunova ve Kolomieç, 1996). Bu bileşikler yüksek IR geçirgenlik değerlerine sahiptir. 3-5 μm ve 8-12 μm IR bölgelerinde yüksek ışık geçirgenliğine sahip olduklarından bu bileşiklerin oluşturduğu optik camlar gece görüş sistemlerinde kullanılmaktadır (Ticha ve ark., 2000; Sobolev, 2002). Televizyonlarda foto duyarlı tabakalarda, elektrofotografik kaplamaların elde edilmesinde uygulama alanı bulmuşlardır. Polietilen tabakalar yüzeyine çöktürülmüş As_2S_3' den elde edilmiş cam kaplamalardan infrared ışınların yardımı ile karanlıkta ve uzayda foto görüntüler (Popescu, 2001) elde edilmiştir. Selenyum camları fotokopi makinelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca termal algılama sistemlerinde ve fiber optik kablo olarak kullanılmaktadır (Köylü, 2011).

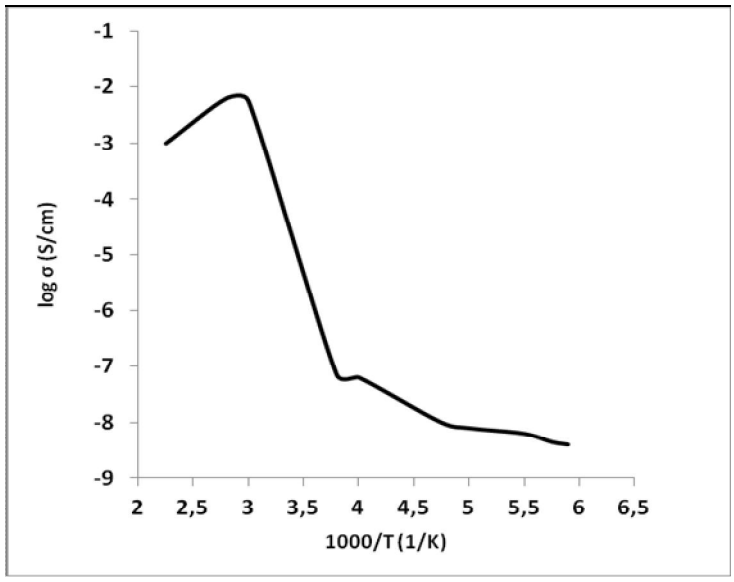


Grafik 1.1. (1)As_2Se_3, (2)As_2S_3 sıcaklıkla iletkenlik değişim grafiği (Mott ve Davis, 1979)

Talyum (I) Sülfür: (TlS)

Talyum (I) sülfürün bant boşluğu E_g=1.1 eV'tur ve p-tipi iletkenliğe sahiptir (Qasrawi ve Gasanly, 2009). TlS'ün elektriksel iletkenliği infrared ışığa maruz kaldığında değişiklik gösterir. Bu özelliğinden dolayı bu bileşikler fotoresistörlerde kullanılabilmektedir. İyi bir fotokondüktördür ve optoelektronik cihazlarda kullanılırlar (Anonymous, 2012).

Monoklinik talyum monosülfür 285-380 K sıcaklık aralığında oldukça anizotropik elektriksel iletkenlik göstermektedir (Elshaikh ve ark., 2007). As_2Se_3 dielektrik sabiti 9,92 F/m iken % 20 talyum ilave edilmiş camsı kompozitin dielektrik sabiti 22,3 F/m olmuştur (Soyer, 2009). As_2Se_3 ve As_2S_3 bileşiklere InS'ün ilave edilmesi, oluşan camsı bileşiklerin sağlamlığını artırmış ve daha çok camsı alan oluşturmuştur (Mihailov, 1991; Mikla, 1996). Son yıllarda As_2S_3 ve As_2Se_3 ve bunlara katkı maddesi olarak ilave edilen TIS içeren ikili ve üçlü sistem yapılı camsı yarı iletkenler sentezlenmiştir ve bu camsı bileşiklerin yüksek adezyon özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir (Farzaliyev ve ark., 2006a; İlyaslı ve ark., 2007; Farzaliyev ve ark., 2006b; Veliyeva ve ark., 2007; Veliyev ve ark.,2007).



Grafik 1.2. TIS için sıcaklığa göre elektriksel iletkenlik değişimi (Elshaikh ve ark., 2007)

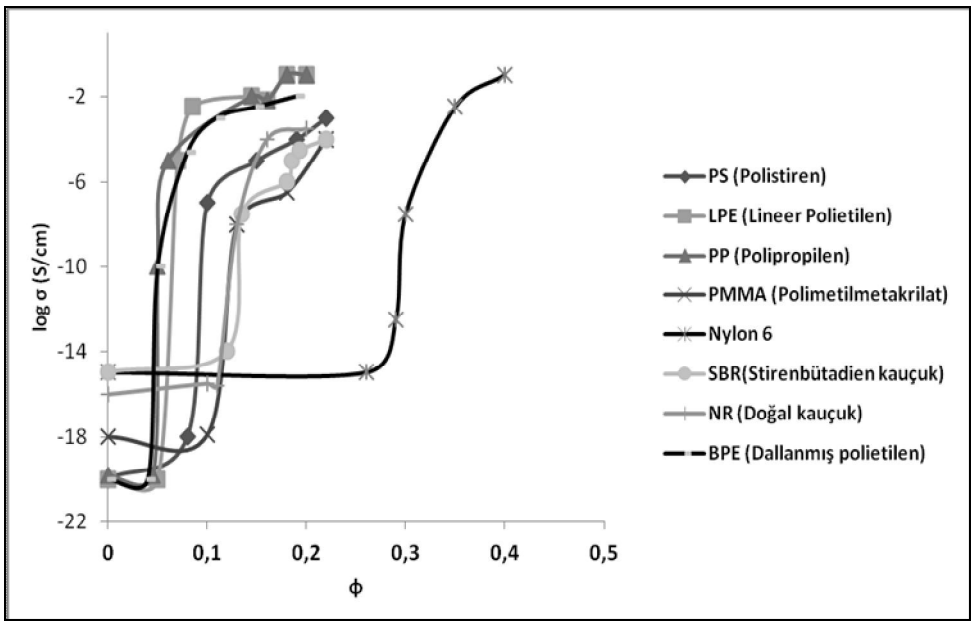
1.3.3. İletken Kompozitler

İletken polimerler oldukça yüksek bir iletkenliğe sahip oldukları halde, mekanik ve işlenebilme özellikleri bakımından pek uygun değillerdir. İyi mekanik özelliklere sahip polimerler iletken polimerlerin birlikte kullanımı ile iyi özelliklere sahip kompozit malzemeler elde edilebilmektedir (Demirtaş, 2007).

Kompozitlerin elektriksel davranışları perkolasyon modeli ile açıklanır. Bu modelde direnç değerinin kompozit içerisindeki dolgu maddesinin (%) hacimsel oranı ile değişimi incelenir. Polimer matrisli iletken dolgu maddesi katkılı kompozit sistemlerde dolgu maddesi konsantrasyonu arttıkça partiküllerin birbirlerine olan uzaklıkları azalır ve hatta birbirleriyle temas ederek uzaysal zincirler kurmaya başlarlar. Bu nokta dolgu maddelerinin birbirleri arasında kurdukları iletken köprüler ile ilgilidir (Moffatt ve ark., 1986). Dolgu maddesinin miktarı arttıkça kompozit içerisinde daha fazla iletken köprü oluşacak ve bu aşamada kompozit yapının elektriksel özellikleri çok hızlı bir şekilde değişim gösterecek, elektriksel iletkenlik artacaktır. Düşük derişimlerde iletken dolgu maddeleri arasında bir etkileşim söz konusu değildir. Bu durumda kompozit yalıtkandır. Dolgu maddeleri derişimin artması ile birbirlerine daha çok yaklaşırlar. Elektronlar iletken partiküller arasında hareket ederek, elektriksel akımın oluşmasını sağlarlar (atlama veya tünelleşme). Derişim daha da arttıkça partiküller fiziksel olarak birbirlerine daha çok yaklaşır ve bir ağ yapı oluştururlar. İşte bu ağ

yapının oluşmaya başladığı yani elektriksel iletkenlik zincirinin oluştuğu minimum dolgu malzemesi konsantrasyonuna "perkolasyon konsantrasyonu" denir (Çelebi, 2010; Kalyon ve ark., 2002; Moulart ve ark., 2004).

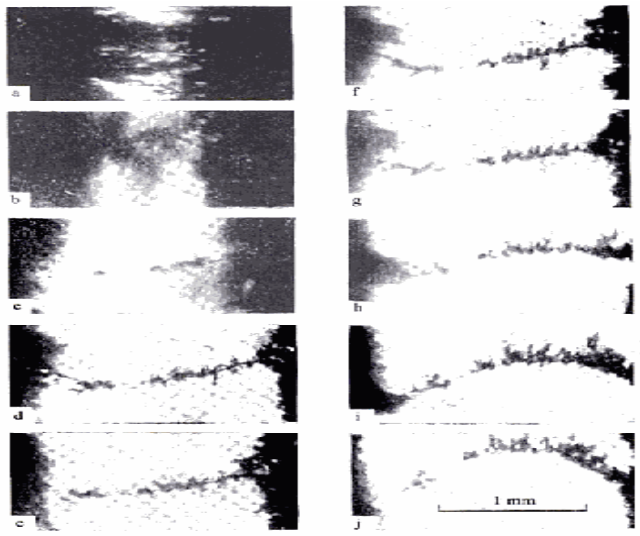
Perkolasyon eşik konsantrasyonu, kullanılan matris malzeme çeşidine, iletken tozu tane büyüklüğü ve biçimine ayrıca bu parçacıkların matris malzeme içindeki dağılımına bağlıdır. Buna göre kullanılan toz tane boyutu küçüldükçe perkolasyon eşik değerinin azaldığı görülmüştür (Yaman, 2007). Kompozit yapı içinde kür sırasında oluşması muhtemel iletken zincir sayısı, kullanılan matris malzemenin viskozitesinin azalması ile artmaktadır (Gul, 1996). Grafik 1.3'te aynı iletken karbon tozu takviyesi ile farklı termoset/termoplastik matris malzemelerden elde edilen kompozit malzemelerin iletkenliğinin dolgu maddesi konsantrasyonuna göre değişimi görülmektedir. Dolgu maddesi partikülleri, belli bir kritik hacimsel oran üzerine çıkıldığında kompozit yapının iletkenliğinde ani artış meydana getirmekte ve bu artışın dolgu maddesi oranı arttıkça giderek sabit bir iletkenlik değerine doğru eğilim göstermekte yani doymaktadır (Yaman, 2007).



Grafik 1.3. İletkenliğin dolgu maddesi konsantrasyonuna göre değişimi (Gul, 1996).

Kuantum fiziğine göre atomik boyutta, yüklü bir yüzeye, çok yaklaşabilen ancak değmeyen bir atomik nokta ile yüzey arasında tünel akımı adı verilen bir elektron akışı gözlenir (Evcin, 2008). Bu durumda iletken partiküller birbirlerine yakınlaşırsa elektronlar partiküller arasından atlayarak elektriksel iletimi sağlayabilirler. 10 nm'ye

kadar olan aralıklar atlanabilir. Bu olaya atlama veya tünelleşme denilir. Ancak tünelleşmenin atlamadan farklı, özel bir durumu vardır. Tünelleşmede elektronlar bir iyon veya molekülün değerlik (valans) düzeyinden diğer iyon veya molekülün boş enerji düzeyine atlarken bir enerji değişimi gözlenmez. Fakat atlama modelinde elektronların başka bir enerji düzeyine atlamaları için belli bir aktivasyon enerjisine sahip olmaları gerekir (Bigg, 1986). (Şekil 1.17)

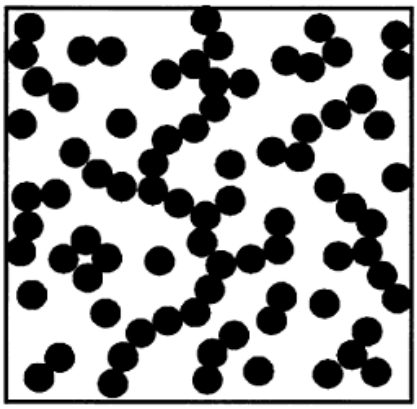


Şekil 1.17. Köprü oluşum yapısının videodiyagram proses görüntüsü (Gul, 1996)

İletken polimer kompozitlerin elektriksel iletkenliğinin tünelleşme mekanizması yalnızca metal dolgu maddelerini açıklamada değil deneysel sonuçları açıklamada da kullanılmaktadır. Örneğin karbon siyahının dolgu maddesi olarak kullanıldığı bir kompozitin elektriksel özelliklerinde oksidasyonun etkisiyle oluşmuş tünelleşme, gerekli atomlar arası mesafeyi azaltan karbon siyahı partikülleri arasında oluşmuş polar grupların (karbonil grupları) varlığı ile açıklanmıştır. Polar grupların artması iletkenliği arttıracaktır. Yüzeyde yerleşmiş karbon siyahı partiküllerin polar grupları ve elektrik akımı elektronları ile etkileşen serbest elektron çiftleri iletkenliğin artmasını sağlamıştır. Yani iletkenlik hem akımın doğrudan iletken partikül zincirler üzerinden yürümesiyle, hem de polimer ile doldurulmuş partiküllerin arasından diğer akım taşıyıcıları ile gerçekleşir (Şekil 1.18).

Polimer matris içinde dağılmış olan iletken partiküller, kümesel olarak değil zincirler halinde iletken bir özellik kazanır (Kulshreshtha ve Vasile, 2002). Bu nedenle

polimer matris içinde dolgu maddesi partikülünün dağılma karakteri ve konsantrasyonu ayrıca matris ile etkileşimi elektriksel iletkenliği etkileyecektir.



Şekil 1.18. Polimerik malzeme içinde iletken zincir yapı meydana getiren iletken dolgu malzemesi taneciklerinin uzaysal dağılımı (Kulshreshtha ve Vasile, 2002).

Polimer metal sistemlerde perkolasyon eşik konsantrasyonu altındaki konsantrasyonlardaki iletkenliğin oluşmasıyla ilgili iki farklı atlama modeli önerilmektedir. Bunlar Mott (1987) tarafından önerilen VRH (değişken aralıkta atlama) ve Dyre (1998) tarafından önerilen serbest-enerji bariyer modelidir. Önerilen iletkenlik mekanizması a) düşük sıcaklıklarda, iletkenlik Fermi seviyesindeki durumlar arasında tünelleşmeyle oluşur (Fermi enerjisi (E_F) mobilite boşluğunun ortasında bulunur (Şekil 1.18), b) orta sıcaklıklarda, yük taşıyıcıları band kuyruklarının tuzak durumlarına uyarılırlar ve bu tuzak durumlarındaki taşıyıcılar, sıçrayışla iletim bandına geçerek iletkenliğe katkı sağlarlar, c) yüksek sıcaklıklarda, taşıyıcılar serbest veya genişlemiş durumlardaki mobilite aralığını geçerek iletkenliği sağlarlar.

1.3.3.1. İletken polimer kompozit sentezi

Fiziksel, kimyasal, mekanik, ısısal, işlenebilme ve çözünürlük gibi özellikleri iyi olmayan iletken polimerlerin bu kusurlarını iyileştirmek veya yeni iletken polimerik sistemler elde etmek için çeşitli modifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bu işlemler daha çok kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle yapılmakta ve bir iletken polimerin bir yalıtkan matrisi veya başka bir iletken polimer ile karıştırılması şeklinde gerçekleştirilmektedir.

Yalıtkan polimer matrisi kullanılarak iletken kompozit hazırlanmasındaki temel amaç hem yalıtkan polimer matrisinin mekanik özelliklerini taşıyan hem de iletken polimerlere yakın iletkenlik gösteren kompozitler oluşturmaktır (Gul, 1996)

1.3.3.2. İletken polimer kompozitlerde iletkenlik ölçümü

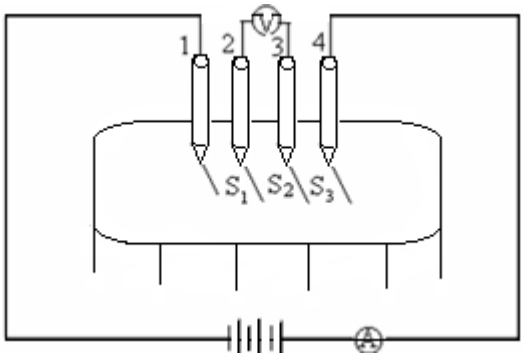
Polimer kompozitlerin iletkenlik ölçümü için kompozit ilk önce belirli kalınlık ve genişlikte pellet haline getirilir. Bazı durumlarda polimer kompozitin elektriksel performansı basit olarak iletkenliğin tersi olan hacimsel direnç olarak ifade edilir.

Yüzey direnci ohm/sq ve meteryal yüzeyinin birim alanı elektriksel rezistansı ölçülür. Materyalleri yüzey dirençleri ile iletken, yarı iletken veya yalıtkan olarak sınıflandırılabilir. Burada meteryal 10^{12} ohm/sq'dan fazla yüzey direncine sahipse yalıtkandır. Eğer 10^{5} ohm/sq'dan düşük yüzey direncine sahipse iletken, 10^{5}-10^{10} ohm/sq arası yüzey direncine sahipse yarı iletkendir denir. Eğer yüzey direnci 10^{10}-10^{12} ohm/sq arası ise materyal antistatiktir.

İletken polimer kompozitlerin iletkenlik ölçümleri için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bunların başlıcaları:

Dört nokta tekniği

İletkenlik ya da elektriksel direnç ölçümleri için dört nokta tekniği en çok kullanılan yöntemlerden biridir (Şekil 1.19). Bu yönteme göre birbirinden belirli uzaklıkta olan dört uç, iletkenliği ölçülecek olan örneğin yüzeyine yerleştirilir ve alternatif akım veya doğru akım uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnci ile orantılı olarak gerilim düşmesine neden olur ve içteki iki uç arasında gerilim farkı bulunur (Yaman, 2007).

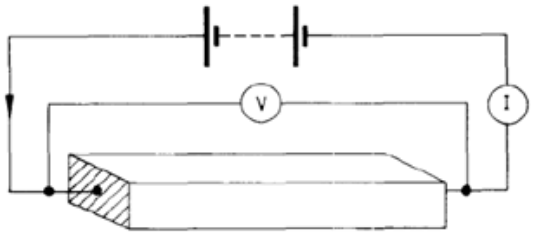


Şekil 1.19. Düşük hacimsel direnç ölçümü dört uçlu aletin şekli

Şekil 1.22'de S - problar arası uzaklığı, A - devredeki akımı, V - potansiyeli ve 1,2,3,4 - probları göstermektedir. Pratikte bu metot, direnci 10^6 Ωm'den daha düşük olan malzemelerde kullanılır. Aksi durumda akım ölçülemeyecek kadar düşer ve voltmetrenin direnci daha belirgin hale gelir (Psarras ve ark., 2003)

İki nokta tekniği

Dört uçlu teknikte bilinen referans direnç değerlerinde örneğin ve referansın potansiyeli ölçülür. Buradan örneğin direnci hesaplanır. İki uçlu teknikte ise elektrotların ve örneğin boyutları (Şekil 1.20) önemlidir (Psarras ve ark., 2003).

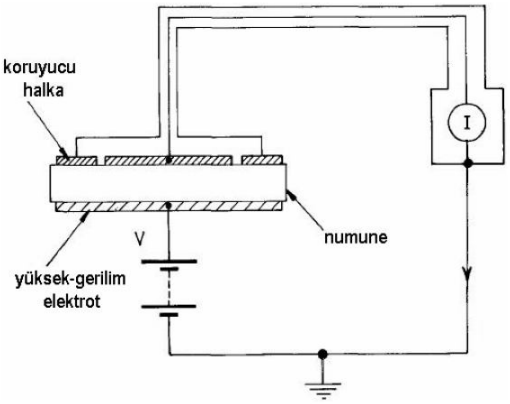


Şekil 1.20. Düşük hacimsel direnç ölçümü iki uçlu aletin şekli (Psarras ve ark., 2003)

Üç-nokta metodu

Yüksek hacimsel dirence sahip malzemelerin direnç ölçümlerinde ise, Şekil 1.21'de görüldüğü gibi toplam direnci azaltmak için ince iletken elektrotlar kullanılır.

Bu düzenekte akım değeri göstergede denge değerine ulaşana kadar ölçüm alınmamalıdır. Göstergeden okunacak akım çok düşük buna oranla uygulanan gerilim çok yüksek olduğundan direnç değeri Ohm Yasasına göre çok yüksek çıkar (Psarras ve ark., 2003)



Şekil 1.21. Yüksek hacimsel direnç ölçümü: 3-nokta metodu (Psarras ve ark., 2003)

1.3.3.3. İletken polimer kompozitlerin uygulama alanları

İletken polimer kompozitlerin uygulama alanları çok geniştir ve giderek de genişlemektedir. Elektronik cihazlarda yer alan rezistansların % 50-60 yapısını iletken polimer kompozitler oluşturur. İletken polimer kompozit bazlı yapıştırıcılar hibrit integral ve basım plakalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Bridge ve Tee, 1990). Bu noktada güneş pillerinin kullanılması, metal kabloların yerine iletken polimer kompozitlerin kullanılması, ekolojinin gelişmesine katkı sağlayan bir faktör olmaktadır (MacDiarmid ve ark., 1987a).

İletken polimer kompozitler ayrıca galvanoplastik alanında (özellikle PP ve PE bazlı iletken polimer kompozitler), döküm uygulamalarında (Novak ve Krupa, 2004), elektromembranlarda, biyomateryallerin ayrışımı, hidrojen kaplamalı sistemlerde, fuel (yakıt) hücreleri, kirlilik kontrol ve ilaç kontrol sistemlerinde (Loh ve ark., 1990), fotoyöndeğiştiricilerde, güneş panellerinde, litografide; antistatik uygulamalarda (Gul ve ark., 1990; Ohnishy ve Osada, 1991), taşbaskı uygulamalarında (Angelopoulos ve ark., 1992), ince film elektroniklerinin üretilmesinde (Kimura ve ark., 1990), optoelektronik devre elemanlarının yapımında, lazer diyotlar, ışık yayıcı diyotlarda (LED) kullanılmaktadır (Canbay, 2005).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Çalışmalarda iletken polimer kompozitler yoğun olarak kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak elde edilmektedir. Matris olarak genellikle epoksi reçine (Mansour ve ark., 2007; Novak ve ark., 2002; Strzelec ve Pospiech, 2008), polietilen (Yavaş, 2007; Ömürlü, 2009), polyester (Vilcakova ve ark., 2000; Feller ve ark., 2004b), poli(etilen teraftalat) (Aydın, 2007; Çetin, 2007) gibi yalıtkan malzemeler kullanılarak karbon siyahı, karbon lifleri, karbon nanotüp, grafit, alüminyum silikat ve metal tozları gibi iletken takviyelerle ve poliasetilen, polianilin, polipirol, poliindol gibi iletken polimerlerle iletken polimer kompozitler elde edilebilmiştir. İletken matris olarak ise polianilin (Türkaslan, 2006; Akgöz, 2008), polipirol (Cucchi ve ark., 2008; Demir, 2008; Yuse ve ark., 2011), poliindol (Sarıkaya, 2007; Erişti, 2006) kullanılarak silisyum dioksit, ince cam, kalsiyum karbonat, killer gibi takviyelerle kompozitler oluşturulmuştur. Elde edilen kompozitler Fourier Transform İnfrared (FTIR), Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), X-ışını kırınım (XRD) analizleri yapılarak karakterize edilmiştir.

2.1. Epoksi Reçine ile Yapılan Çalışmalar

Epoksi reçine diğer polimer matrislere göre pahalı olmasına rağmen, üstün mekanik özellikleri, korozif sıvılara ve ortamlara dayanımı, üstün elektriksel özellikleri, yüksek ısı derecelerine dayanımı gibi birçok özelliğinden dolayı kompozitler için en çok tercih edilen polimer matrisler arasındadır. Daha önceki çalışmalarda epoksi reçinelere çeşitli yapılara sahip maddeler katılımı ile elde edilen kompozit materyallerin yüksek mekanik, sertlik, adezyon, yüksek sıcaklıkta bozunmaya karşı dayanıklılık gibi özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir (Ahmetli ve ark., 2012a; Ahmetli ve ark., 2012b; Ahmetli ve ark., 2012c; Ahmetli ve ark., 2013). Sanayide üretilen çeşitli epoksi reçinelerine takviye maddesi olarak kullanılan organik ve inorganik elyaflar, cam, karbon, boron gibi maddeler elde edilen epoksi kompozit materyallerine yüksek dayanıklılık, sertlik gibi özellikler kazandırmaktadır (Goodman, 1998).

Balci ve ark. (1995) tarafından yapılan çalışmada bisfenol-A bazlı epoksi reçinesi ile poliakrilik asit kullanılarak polipirol (PPy) iletken polimer kompozitleri hazırlanmıştır. Kompozitte çapraz bağlayıcı olarak amin sertleştiriciler ve ^{60}Co radyasyon kürü kullanılmıştır. Elde edilen kompozitlerin iletkenlik testleri yapılmış,

zeta potansiyel ölçümleri (ZP) alınmış ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Elde edilen kompozitlerin iletkenliği % 15 PPy ile 4×10^{-3} S cm^{-1}, %30 PPy ilavesi ile 3×10^{-2} S cm^{-1}'dir. Dağılım metodu ile elde edilen kompozitlerin iletkenliği ise % 25 PPy ilavesi ile 9×10^{-4} S cm^{-1}, % 65 PPy ilavesi ile ise 2×10^{-2} S cm^{-1} değerindedir.

Mansour ve ark. (2007) epoksi akrilat trifenil fosfen katalizörlüğünde epoksi reçinesine akrilik asit katarak kompozitler elde etmiştir. Elde ettikleri kompozitlerin yapısını IR ve NMR spektrometreleri ile aydınlatmışlardır. Epoksi ve epoksi akrilat kompozitlerin sırasıyla farklı konsantrasyonlarda mika, magnezyum hidroksit ve kalsiyum silikat ile karışımlarını hazırlamışlar ve bu hazırlanan kompozitlerin 30 ºC sıcaklıkta 10^2-10^6 Hz frekans aralığında elektriksel geçirgenliklerini ölçmüşlerdir. En yüksek serlik değerlerini kalsiyum silikat ile elde etmişler ve bunu mika ve magnezyum hidroksit takip etmiştir.

Diğer bir çalışmada bir epoksi reçinesine elektroiletken olan karbon siyahı, grafit ve gümüş kaplanmış bazalt partikülleri takviyesi yapılarak kopmada uzaması ve elektriksel iletkenliği incelenmiştir. Perkolasyon konsantrasyonları epoksi/karbon siyahı kompozitleri için hacimsel olarak % 14, epoksi/grafit kompozitleri için % 22, epoksi/gümüş kaplı bazalt partikülleri için ise % 28-29 olarak bulunmuştur. Elektriksel iletkenlikte en keskin artış ve kırılmada uzamada en keskin azalma, araştırılan bütün sistemlerde benzer dolgu maddesi konsantrasyonu aralığında meydana gelmiştir (Novak ve ark., 2002).

Tsotra ve Friedrich (2002), epoksi reçine içinde karbon liflerinin homojen dağılımını elde etmeye çalışmışlardır. Kompozitin elektriksel iletkenliğini ölçmek için iki nokta tekniği kullanmışlardır. Ayrıca materyalin mekanik özellikleri üzerine dolgu maddelerinin etkisini de incelemişlerdir.

Başka bir çalışmada bir amin-fonksiyonel ajanı ve bisfenol-A'nın digilisidil eterinin bir seri grafen/epoksi kompozit filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitlerin yapıları ve elektriksel özellikleri kütlece % 0–10 grafen oranlarında incelenmiştir. X-Işını Kırınımı ve TEM görüntülerinden grafen nonoplakalarının, epoksi reçine içerisinde iyi dağılım gösterdiği gözlenmiştir. Kompozit filmlerin grafen oranı arttıkça (özellikle % 1-2) elektriksel direnci 10^{13}'den 10^3'e düşmüştür. Isıya göre elektriksel özellik davranışı incelenmiş ve kompozit filmlere uygulanan voltaj kadar grafen içeriğinin de bu davranışa etkisinin çok yüksek olduğu bulunmuştur (An ve Jeong, 2013).

Diğer bir çalışmada kütlece % 0,5 kil eklenmesi, CB dolgulu epoksi kompozitin elektriksel iletkenliğini artırmıştır. Fakat mekanik özelliklerinde önemli bir gelişme gözlenmemiştir. Kütlece 1:2 olan kil:CB oranında oluşturulan kompozitlerin elektriksel iletkenlik ve depo modüllerinde aynı anda artış gözlenmiştir (Etika ve ark., 2009).

Zhang ve ark. (2007a) tarafından yapılan çalışmada epoksi reçine-karbon siyahı-silika nanokompozitlerin elektriksel özelliklerini, karbon siyahının iletkenliği ve silikanın "ağ" yapısı etkilemiştir. Yüksek katı bileşimlerden dolayı nanokompozitlerde gözlenen kırılmalar iletkenliğin düşmesine neden olmuştur. Silika ve karbon siyahı ile doldurulan boşlukların çapraz bağlanma derecesinin azalmasına neden olduğunu belirlemişlerdir.

Zhang ve ark. (2007b) başka bir çalışmasında epoksi reçine- karbon siyahı (CB)-silika nanokompozitinin silika bileşiminin artmasıyla karbon siyahı (CB) partiküllerinin tamamiyle dağıldığını ve doğrudan partikül teması ve bir tünel etkisiyle CB partikülleri arasındaki iletkenlik ağının oluşumuna katkı sağladığını bulmuşlardır. Burada ele alınan epoksi reçine-CB-silika nanokompozitin maksimum iletkenliğinin 0,6:1,0 (SiO_2:CB) oranında olduğunu ortaya koymuşlardır. İletken olmayan bir komponent olarak aşırı silika eklenmesinin elektron akışına engel olduğu ve düşük iletkenliğe neden olduğunu bulmuşlardır.

Diğer çalışmada iletken polimer kompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanılan metal tozlarının (bakır, nikel ve demir) elektriksel iletkenliği üzerinde basınç etkisi araştırılmıştır. Uygulanan basıncın, P, bir fonksiyonu olarak metal tozların iletkenliğinin bulunması için $r = k(P-P_0)^n$ eşitliğini kullanmışlardır. Küçük ve büyük bakır partikülleri ile metal tozlarının iletkenlikleri, dolgu maddesi olarak kullanılan aynı tozlarla epoksi reçine bazlı polimer kompozitlerin iletkenlikleri karşılaştırılmıştır (Mamunya ve ark., 2004).

Strzelec ve Pospiech (2008), elektriksel olarak iletken polidiüretan alüminyum dolgulu epoksi kompozitleri geliştirmişler ve karakterize etmişlerdir. İletken dolgu maddesi dağılımını ve epoksi matrisin morfolojisini SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) ve EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi) ile aydınlatmışlardır. Mikroskopi gözlemleri iletken epoksi kaplamalarının iletkenlik davranışlarını ve mekaniksel özelliklerini inceleme imkanı sağlamıştır. Etki gücü ölçümlerinden ve adezyon testlerinden, polimerleşme koşullarının epoksi-polidiüretan kompozitlerinin özelliklerini önemli derecede etkilediğini ortaya koymuşlardır.

Feller ve ark. (2002) farklı oranlarda kısa karbon liflerini (SCF), polyester ve epoksiye ilave ederek elde ettikleri iletken polimer kompozitlerin (CPC) mekaniksel ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Perkolasyon eşiğine polyester matrise SCF'nin hacimce yaklaşık % 1 ilavesi ile ulaşılmıştır ve polyester matris ile daha yüksek iletkenlik değerleri elde etmişlerdir. Hacimce % 3 kadar SCF ile Young modülleri ve özgül direnç arasında iyi bir korelasyon olduğunu bulmuşlardır.

Rong ve ark. (1999) tarafından yapılan çalışmada gümüş nanopartikül/çözücü süspansiyonunun ve gümüş partikül/epoksi reçinesi karışımlarının elektriksel iletkenlik özellikleri incelenmiştir. Gümüş nanopartikül süspansiyonu için, partikül konsantrasyonunun artması, partikül yığılmasına neden olduğundan iletkenlik yolunun oluşumu için elverişsiz bir ortam oluşturmuştur. Gümüş/epoksi karışımı sıcaklık artırılması ile benzeri değişimler gözlemlenmiştir.

Başka bir çalışmada, saf epoksi ve epoksi/hematit nanokompozitlerinin elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Fe_2O_3 nanorodlarının epoksi matris üzerine etkisi olarak elektriksel ölçümlerinde dolgu maddelerinin camsı geçiş sıcaklığının altında ve üstünde farklı etkiler gösterdiği gözlemlenmiştir. Büyük boyutlu nanorodlar epoksitin camsı geçiş sıcaklığını artırmış ve yüksek frekans/düşük sıcaklık bölgesinde elektriksel geçirgenliğini azaltmıştır. Camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda ve düşük frekanslarda nanopartiküller saf matrisin elektriksel geçirgenliğini artırmış, oluşan kompozit mikrokompozit- benzeri davranışlar sergilemişlerdir (Dudic ve ark., 2008).

Epoksi kompozitler karbon siyahı (CB)'nın yüksek orandaki konsantrasyonlarında iyi derecede elektriksel ve termal kararlılık gösterirler. Tantawy ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada epoksi kompozitin ağ yapısında CB'nın etkisini, CB takviye miktarı, iletken partiküller arasındaki mesafeyi ve çapraz bağ yoğunluğunu, SEM ile araştırmışlardır. Perkolasyon teorisi ile açıklandığı şekliyle yalıtkan epoksi matrisin iletkenliğinin CB oranı yükseldikçe arttığını bulmuşlar ve CB'nın farklı kontrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarında epoksi kompozitin elektriksel iletkenlik üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak epoksi-CB kompozitlerinin iyi bir termal kararlılık gösterdiğini ve ısı cihazlarında kullanma imkanı olabileceği sonucuna ulaşmışlardır.

Diğer bir çalışmada, karbon siyahı ve epoksi reçinesinin katodik elektro-yüklemesi ile kompozit filmleri hazırlanmıştır. Filmler sıcaklığın arttırılması ile yarı iletken davranış göstermiştir. İletken örnekler camsı geçiş sıcaklığınn altında ve üstündeki sıcaklıklarda pozitif sıcaklık sabiti göstermiştir. Kompleks dielektrik sabitleri

sırasıyla 0,2 ve 0,8'dir. Ve bu değerler bütün CB içerikli çalışmalar için sabit olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Rastegar ve Ranjbar, 2008).

2.2. Polianilin ile Yapılan Çalışmalar

Deniz (2012) tarafından yapılan çalışmada, iletken polianilin/klinoptilolit ve iletken polianilin/karbon siyahı kompozitleri, anilinin klinoptilolit/karbon siyahı partikülleri varlığında asidik sıvı ortamda potasyum persülfat yükseltgeni kullanılarak kimyasal polimerleşmesi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan iletken kompozitin içerdiği polianilin miktarı ve kompozit iletkenliği üzerine yükseltgen türü, yükseltgen derişimi ve monomer derişiminin etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin karakterizasyonu TGA/DTA, SEM, XRD, FTIR teknikleri kullanılarak yapılmış, iletkenliğe karşı yüzey direnci ve mikrosertlik özellikleri incelenmiştir.

Başka çalışmada, belirli potansiyel değerlerinde, polipirol (PPy) polimeri ile PPy/PANİ kompozit polimerleri film şeklinde elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir. PPy polimeri ile PPy/PANİ kompozit polimerlerinin sentezinde çözücü olarak, saf su (H_2O) kullanılırken destek elektrolit olarak, hidroklorik asit (HCl), sülfirik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3), fosforik asit (H_3PO_4), perklorik asit ($HClO_4$) kullanılmıştır. Çalışma ortamının belirlenebilmesi için elektrolit konsantrasyonu, süre, sıcaklık, voltaj ve katkılayıcı olarak kullanılan maddelerin değişiminin polimerizasyona ve polimere olan etkisi incelenmiştir. Farklı asidik ortamlarda katkılanan PPy polimer ve PPy/PANİ kompozit polimer örneklerinin iletkenlik ölçümleri dört-nokta metodu ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan PPy polimer örneklerinin iletkenliğinin PPy/PANİ kompozit durumuna geçtiğinde iletkenlik değerinin azaldığı yapılan hesaplamalar ile belirlenmiştir. Katkılanmamış PPy/PANİ kompozit polimer örneklerinin iletkenlik değerlerinin ise 10^{-5} S/cm seviyesine düştüğü görülmüştür. PPy ve PPy/PANİ kompozit örneklerinin karakterizasyonları, TGA, FTIR ve SEM ile yapılmıştır (Demir, 2008).

Diğer bir çalışmada, metilenklorür ortamında polianilin (PANİ) homopolimeri ve PANİ ile poli(vinilferrosenyum perklorat) ($PVF+ClO_4^-$) içeren kompozit filmleri Pt elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Son olarak hem anilin hem de PVF içeren polimerizasyon çözeltisinden, potansiyostatik, potansiyodinamik yöntemler kullanılarak kompozit filmler elde etmek için optimum koşullar belirlenmiştir. Sentezlenen homopolimerlerin ve kompozit filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü

voltametri, FTIR, UV-vis, iletkenlik, SEM, EDS gibi yöntemler kullanılarak yapılmıştır (Kavanoz, 2009).

Poli(etilen teraftalat) lif üzerinde anilin ve benzoil peroksit kullanarak kimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken kompozit lif sentezi Çetin (2007) tarafından yapılmıştır. Sentezlenen PET/PANİ kompozit lifin verim ve iletkenliği üzerine çözücü türü, çözücü/su oranı, sıcaklık, polimerizasyon zamanı, monomer, yükseltgen ve asit derişimi gibi faktörlerin etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen kompozit liflerin içerdikleri polianilin miktarı gravimetrik yolla belirlenmiş, iletkenlikleri ise yüzey dirençleri ölçülerek yapılmıştır. Çekme testleri uygulanmış, FTIR spektroskopisi, TGA ve SEM teknikleri ile de karakterizasyonu yapılmıştır. En yüksek iletkenlik, PET/PANİ kompozit lifin yapısında en fazla polianilinin bulunduğu koşullarda; çözücü:su oranı 30:70, çözücü türü: aseton, [An]: 0,05 M, [HCl]: 0,5 M ve $[Br_2O_2]$: $6{,}8\times10^{-3}$ M olarak bulunmuştur. Kimyasal polimerizasyon için en uygun sıcaklığın 40 ºC, zamanın ise 3 saat olduğu, sıcaklığın 60 ºC'a kadar arttırılması veya 0 ºC'a kadar düşürülmesi ile PET/PANİ kompozit liflerin verim ve iletkenliğinin azaldığı görülmüştür.

Başka çalışmada PANİ ve cuaua lifleri ile hazırlanan poliamit-6 kompozitlerinin elektriksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Kompozitlerin morfolojisi, lif oluşum prosesi ve polimer/lif arayüzey adezyonu SEM ile gözlenmiştir. ATR-FTIR modifiye lifleri içinde bulunan önemli PANİ bantlarının varlığını göstermiştir. Kompozitin iletkenliği 5×10^{-7} S cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Lif ile kaplı PANİ ile hazırlanan kompozitlerin mekanik özellikleri daha iyi çıkmıştır (Araujo ve ark., 2011).

Diğer bir çalışmada indirgenmiş grafen oksit (RGO) üzerine anilin monomeri polimerleştirilmiştir. Bu işlem bir polimer matris-etilen vinil asetat (EVA) ile iletken kompozitin üretimi için kullanılmıştır. Polimer-EVA bileşiminin yalıtkan olmasına rağmen az bir iletken dolgu maddesi ilavesi kompozite iletkenlik kazandırabilmiştir. Örneğin kütlece % 4 RGO ve % 8 PANİ saf EVA polimerin iletkenliğini $1{,}2\times10^{-14}$ S cm^{-1}'den $1{,}07\times10^{-1}$ S cm^{-1}'e yükseltmiştir. Ayrıca kompozitin dolgu maddesi katkısı ile termal kararlılığı da artmıştır (Yuan ve ark., 2012).

Liu ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada, 1,2-amino propil trietoksi silan (APTS) çifte ajan gibi kullanılarak silika-polianilin (PANİ) nanopartikülleri sentezlenmiştir. Nanopartiküller ve PANİ oligomerleri iletken poliüretan (PU)-PANİ-silika nanokompozitlerini hazırlamak için izosiyanat ile tepkimeye sokulmuştur. Nanokompozitlerde, PANİ'nin yalnızca kütlece % 0,0755 ilavesi ile önemli derecede iletkenliklerinde artış gözlenmiştir. Nanokompozitin yüzey direnci yaklaşık 10^8 Ω/sq

azalmıştır. Saf PU ile elde edilen nanokompozit ile karşılaştırıldığında çekme direnci ve uzama değerlerinde sırasıyla 3,1 ve 3,8 kat artış gözlenmiştir.

Diğer çalışmada karboksimetil selüloz yüzeyi üzerine polianilin ile kapsüllenmiş altın nanopartikülleri, oksitleyici olarak $HAuCI_4$ kullanılarak farklı konsantrasyonlarda karboksimetil selüloz (CMC) ile anilin hidroklorürün polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kompozitler FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Yüzey SEM ve TEM ile incelenmiştir. Kristal yapı, XRD analizi ile araştırılmıştır. Elektriksel özellikleri 300-500 K sıcaklık aralığında çalışan DC iletkenlik ile belirlenmiştir. Hazırlanan kompozitler eşdeğer koşullar altında CMC konsantrasyonunun artmasıyla yüksek iletkenlik göstermiştir (Basavaraja ve ark., 2013).

Diğer bir çalışmada, poli(akrilonitril) üzerinde anilinin potasyum bikromat kullanarak kimyasal polimerizasyonundan iletken lif sentezlenmiştir. Sentezlenen PAN/PANİ kompozit lifinin içerdiği polianilin miktarı ve kompozit liflerin yüzey direnci üzerine çözücü türü, sıcaklık, polimerizasyon zamanı, şişirme süresi, monomer, yükseltgen ve asit derişimi gibi polimerizasyon koşullarının etkisi araştırılmıştır. Kimyasal polimerizasyon için en uygun sıcaklığın 40 ºC zamanın ise 3 saat olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın 40 ºC'dan 60 ºC'a kadar arttırılması veya 40 ºC'dan 20 ºC'a kadar düşürülmesi ile PAN/PANİ liflerin verim ve iletkenliğinin azaldığı gözlenmiştir. PAN/PANİ kompozit liflerin karakterizasyonu yoğunluk ve yüzey dirençleri ölçümü, FTIR spektroskopisi, TGA ve SEM teknikleri ile yapılmıştır (Toptaş, 2006).

Türkaslan (2006) tarafından yapılan çalışmada, polianilin/pomza (PANİ/Pm), poli(o-toluidin)/pomza (POT/Pm) ve poli(2-kloranilin)/pomza (P2ClAn/Pm) kompozitleri amonyum persülfat tuzu kullanılarak kimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Kompozitlerin hazırlanma şartlarında anilin, o-toluidin ve 2-kloranilin polimerleştirilip özellikleri kompozitlerin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Homopolimer ve kompozitlerin yapıları FTIR ve UV görünür bölge analizleri ile aydınlatılmıştır. Örneklerin termal özellikleri TG/DTA ile, kristal yapıları ise XRD analizleri ile incelenmiştir. PANİ'nin termal kararlılığı pomza ile kompoziti hazırlanarak artırılmıştır. Homopolimer ve kompozitlerin yüzey yapıları SEM ile incelenmiştir. İletkenlik ölçümleri 25 ºC'dan 100 ºC'a değişen sıcaklık aralıklarında dört nokta tekniği ile yapılmış ve homopolimer ve kompozitlerde iletkenliğin sıcaklıkla değişiminin benzer davranış gösterdiği belirlenmiştir. PANİ/Pm kompozitinde PANİ'nin termal kararlılığı artarken iletkenlik değerinin azaldığı görülmüştür.

Akgöz (2008) yaptığı çalışmada polianilin ve polianilin-pomza kompozitlerinin elektriksel iletkenlik, fotoiletkenlik, soğurganlık ve termal özelliklerini incelemiştir. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ve fotoiletkenlik ölçümleri 80-400 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Ölçümler sonucunda her üç örneğin de yarı iletken davranış sergilediğini gözlemlemiş, polianilin ve % 15 pomza eklenmiş kompozit örneğinde iletim mekanizmasının atlama (hopping) iletimi olduğunu tespit etmiştir. % 36 pomza eklenmiş kompozit örneğin yapısının yüksek pomza miktarına bağlı olarak amorf özellik gösterdiğini belirtmiştir. Çalışma sonucunda, polianilin ve pomza kompozitlerinin düşük dirence ve yüksek bant aralığına sahip yarı iletken olarak hetero-eklem güneş pili aygıtlarında pencere tabakası olarak kullanılabileceği sonucuna varmıştır.

Tchmutin ve ark. (2003) katkılanmamış konjüge polimerler ve iletken dolgu maddeleri bazlı kompozit materyaller sentezlemişler ve bunların elektrofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Polianilin (PANİ), poliasetilen (PA) gibi konjüge polimerler ve polipropilen (PP) polimer matris olarak, grafit ve tek duvarlı nanotüpler iletken dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. İletkenliğin, dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlılığını araştırmışlar ve PP ve PANİ'e karşı PA dolgu maddesi partiküllerinden enjekte olan yük taşıyıcılar sayesinde iletkenliğin sağlandığını bulmuşlardır. Yeni elektrokimyasal ve elektrofiziksel yöntemler ile kompozit materyallerinin bir konjüge polimer matristen üretiminin mümkün olduğunu göstermişlerdir.

Güngör ve Karakışla (2007), iletken polianilin/poli(vinil asetat) (PANİ/PVAc) kompozit filmlerini, katkılanmamış PANİ ve PVAc'ın dimetilformamit (DMF)'daki çözeltisinden elde edilen filmlerin katkılanması ile hazırlamışlardır. Filmlerin iletkenliği PANİ:PVAc kütle oranı 60:40 olana kadar artmış ve daha yüksek PANİ değerlerinde daha fazla değişmediğini kaydetmişlerdir. Film iletkenliği üzerine, film kalınlığı ve katkılama süresinin etkisini araştırmışlar ve en yüksek elektriksel iletkenlik, sulu 2,0 M HCl çözeltisinde 1 saat katkılama ile elde etmişlerdir. PANİ/PVAc kompozit filmlerinin yüzey morfolojisini SEM ile incelemişler, kompozitleri FTIR ve TGA teknikleri kullanarak karakterize etmişlerdir.

Acar (2008), poliakrilonitril üzerinde pirolün, potasyum persülfat kullanarak kimyasal polimerizasyon yöntemiyle iletken polipirol (PPy)/poliakrilonitril (PAN) kompozit lifleri hazırlamıştır. Hazırladığı PAN/PPy kompozit liflerinin içerdiği PPy miktarı ve yüzey direnci üzerine asit türü, sıcaklık, polimerizasyon süresi, monomer,

yükseltgen ve asit derişimi gibi faktörlerin etkisini araştırmıştır. Kimyasal polimerizasyon için en uygun sıcaklığın 0 ºC, polimerizasyon süresinin ise 2 saat olduğunu gözlemlemiştir. PPy/PAN kompozit liflerinin çekme testi ile mekanik özelliklerini incelemiş, kompozitlerin karekterizasyonunu ise FTIR spektroskopisi, TGA ve SEM analizleri ile yapmıştır.

Diğer çalışmada polianilin/aktif karbon (PANİ/AK) kompozitleri in-situ polimerizasyon ve ex-situ çözelti karışımı yöntemleriyle üretilmiştir. İletkenlik ölçümlerinden kompozit filmlerin elektriksel iletkenliğinin saf polianilinin elektriksel iletkenliğine göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. PANİ ve PANİ/AK kompozitlerinin karakterizasyonu UV-Vis, FTIR ve FL ile incelenmiştir. Partiküllerin ve filmlerin morfolojileri SEM kullanılarak incelenmiştir. SEM görüntüleri, karbon partiküllerin kompozit film içinde homojen olarak dağıldığını göstermiştir (Kalaycı, 2008).

Erkan (2008) yaptığı çalışmada polianilin/silisyum dioksit (PANİ/SiO_2) kompozitlerini sentezlemiş, kompozit filmlerin elektriksel iletkenliğinin saf polianilinin elektriksel iletkenliğine göre daha fazla olduğunu gözlemlemiştir. PANİ ve PANİ/SiO_2 kompozitlerini UV-Vis, FTIR ve FL ile incelemiştir. Partiküllerin SEM görüntüleri, SiO_2'lerin kompozit film içinde homojen olarak dağıldığını ve iyi izole olduklarını göstermiştir.

Diğer çalışmada 2-halojenanilinlerin ve furanın kimyasal yöntemle iletken polimerleri ve kompozitleri sentezlenmiştir. 1,5 M HCl ortamında üç farklı tuz ile sentezlenen poli(2-halojen anilinler) arasında en yüksek iletkenlik $P_2ClAn[(NH_4)_2S_2O_8]$'de $1{,}32\times10^{-3}$ S cm^{-1} olarak elde edilmiştir. İletkenlikler tuzlar açısından karşılaştırılırsa, genel olarak en düşük iletkenlikler potasyum dikromat tuzu ile sentezlenen polimerlerde elde edilmiştir. Demir (III) klorür tuzu ile sentezlenen sübstitüe polianilinler oldukça düşük verimle (% 1,04) elde edilmiştir. Sübstitüe polianilinler ile polifuranın sentez sırası değiştirilerek iletken kompozitleri hazırlanmıştır. Kompozit sistemleri ile homopolimerlerin iletkenlikleri arttırılmış ve sentez sırasının değiştirilmesinin polimerin özelliklerini değiştirdiği görülmüştür. PFu/P_2ClAn kompozitinin termal bozunma sıcaklığının (255 ºC) her iki homopolimerin bozunma sıcaklıklarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. SEM ile polimerlerin yüzey yapıları aydınlatılmıştır. Polimerlerin kristal yapıları XRD ile incelenmiştir. Homopolimer ve kompozitlerin yapılarının % 10-17 oranında kristal, % 83-90 oranında amorf bölgelere sahip olduğu belirlenmiştir (Gök, 2002).

2.3. Polianilin/Epoksi Reçine ile Yapılan Çalışmalar

Jia ve ark. (2003) polianilin (PANİ)- dodesilbenzensülfonik asit (DBSA) içeren bir iletken epoksi-anhidrit sistemi geliştirmişler ve özelliklerini karakterize etmişlerdir. PANİ-DBSA, toz ve pasta olmak üzere iki forma sahiptir. Pasta içinde aşırı DBSA, reçine içinde PANİ-DBSA'nın düzenli dağılmasına katkı sağlamaktadır ve böylece düşük bir perkolasyon eşiği elde etmişlerdir. SEM mikroskopisi ile iletken epoksi sistemlerin iletkenlik davranışlarını anlamaya çalışmışlar, epoksi matris içinde dağılmış PANİ-DBSA pasta ve PANİ-DBSA tozu morfolojilerinde önemli farklılıklar olduğunu tespit etmişlerdir.

Başka bir çalışmada santrifüjleme tekniği kullanılarak polianilin tozu elektriksel iletken polimer karışımları hazırlamak amacıyla epoksi reçinesi ile karıştırılmış ve kısa karbon lifleri (SCF) elektriksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için polimer harmanlara ilave edilmiştir (Tsotra ve Friedrich, 2004).

Yine diğer bir çalışmada epoksi reçine, polianilin ve çinkodan oluşan kompozitin antikorozif özellikleri incelenmiştir. Çalışmada PANİ/epoksi/çinko nanokompozitin üçlü hibrit yapısı sayesinde demir plakalar üzerine ince tabaka (70 ± 5 μm) halinde kaplanmıştır ve antikorozif özellikleri 0,1 M HCl çözeltisi içinde araştırılmıştır. Epoksi reçine ve çinko nanokompozitlerinin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla PANİ, matris içine katılmıştır ve PANİ kaplamalarının antikorozyon performansına etkisi araştırılmıştır. Kütlece % 4 Zn oranına sahip PANİ/Zn ile kaplanan demir kuponları daha üstün açık-devir potansiyel ve düşük-korozyon akım değerleri göstermiştir. Daha sonra epoksi reçine farklı ağırlık oranlarında (% 0-20) PANİ/Zn kaplamalarına ilave edilmiş ve PANİ/epoksi/Zn üçlü hibrit nanokompozit kaplamaları ile ilgili antikorozyon performansı değerlendirilmiştir. Sonuçlar katkılı epoksi reçinesi PANİ/epoksi/Zn nanokompoziti ile kaplanmış demir numunelerin korozyon etkisini azalttığını göstermiştir. PANİ/Zn'e % 3-7 epoksi ilavesi ile en iyi antikorozyon performansı elde edilmiştir (Olad ve ark., 2012).

Başka bir çalışmada, iletken PANİ/epoksi kompozitleri hazırlanmış, metil tetrahidrojen fenil anhidrit/trietilamin ve toluensülfonik asit, dodesil benzensülfonik asit içeren çoklu bir sülfonik asit sistemi sentezlenmiştir. Kompozitlerin iletkenliği üzerine kürleştirici, hızlandırıcı ve PANİ etkisi incelenmiştir. Hızlandırıcının daha düşük oranlarda kullanılması kompozitin iletkenliğini PANİ katkısı arttıkça artırmıştır. Hızlandırıcı artırıldığında iletkenlik hem PANİ hem de hızlandırıcı katkısından

etkilenmiştir. İletkenlik % 7,5 PANİ ve % 4 hızlandırıcı katkısı ile 80 ºC'da 3×10^{-5} S cm^{-1} olarak ölçülmüştür (Yang ve ark., 2006).

Diğer bir çalışmada PANİ ve PANİ/kil (PANİ/CN) kompozitlerinin elektriksel iletkenliği üzerine dolgu maddesi morfolojisinin etkisi araştırılmıştır. Nanoyapılı kil, PANİ kompozitinin çapını ve kalınlığını artırmıştır. CN, PANİ kompozitin hacimsel olarak % 4,5 olan perkolasyon eşiğini % 1,5'e düşürmüştür ve PANİ/CN kompozitin elektriksel iletkenliği 10^{-3} S cm^{-1}'e yükseltmiştir (Oyharcabal ve ark., 2012).

Jia ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada, hidroklorik asit ile katkılanmış farklı morfolojiye (partikül, lif, iplik) sahip polianilinler (PANİ) sentezlenmiştir. SEM mikroskopisi sonuçlarına göre elde edilen PANİ'lerin farklı morfolojiye sahip oldukları görülmüştür. Epoksi reçinesi (EP) ve PANİ ile elektriksel olarak iletken kompozitler elde edilmiştir. FTIR spektrumu ile PANİ'lerin zincir yapıları araştırılmış ve iletken kompozitler ile karşılaştırılmıştır. Yapılan elektriksel iletkenlik sonuçları PANİ iplikleri içeren kompozitin perkolasyon eşiğinin PANİ partikülleri ve liflerine göre daha düşük olduğunugöstermiştir.

Diğer bir çalışmada emeraldin baz (EB) içinde oligometrik polianilin (o-PANİ) ile epoksi reçinesi kompozit filmleri haline getirilmiştir. Filmler p-toluen sülfonik asitin bir asetik asit çözeltisi içine daldırılarak katkılanmıştır. Kompozitlerin elektriksel iletkenlik eşik konsantrasyonunun çok düşük olduğu görülmüş ve kompozitlerin mikro yapısı SEM ve TEM ile aydınlatılmıştır (Yang ve ark., 2003).

2.4. Poli (eter-ester) ile Yapılan Çalışmalar

Çelebi (2010) tarafından yapılan çalışmada çok bloklu polyester elastomerler ve kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk kısmında, poli(bütilen tereftalat)-poli(tetrametilen eter) glikol (PBT-PTMEG) kopolimerleri sentezlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, homojen çöktürme yöntemi kullanılarak çinko oksit (ZnO) partikülleri sentezlenmiştir. Yaklaşık 300 nm boyutundaki partiküller polivinilpirolidon (PVP) ile modifiye edilerek polimer matris ve dolgu maddeleri arasındaki uyum artırılmaya çalışılmıştır. ZnO'e alüminyum (Al) katılması ile elektriksel direnci 10^2 kat düşmüştür. Çalışmanın son aşamasında, dolgu maddeleri kopolimer içerisine katılarak kompozitler hazırlanmıştır. Çinko oksidin türü ve derişiminin kompozitlerin özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. ZnO eklenmesi ile kompozitlerin ısıl iletkenlikleri artarken, diğer taraftan düşük sıcaklıklarda ısıl genleşme

katsayıları azalmıştır. Kompozitlerin dirençleri % 15'lik ZnO derişimine kadar sabit kalmış ve bu noktada 10^3-10^4 kat düşmüştür. Dielektrik sabitleri artan dolgu maddesi derişimi ile artmıştır. Sonuçlar ZnO eklenmiş elastomerlerin ısıl arayüzey maddesi ve antistatik malzeme olarak kullanılabilineceğini göstermiştir.

2.5. Diğer Yapılan Çalışmalar

a) Yalıtkan matris - İletken Takviye

Bose ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada grafit oksit (GO) ve pirol monomeri polimerizasyon yöntemiyle kompozit haline getirilmiştir. Kompozit, grafen sayesinde iyi bir iletkenliğe sahip olmuştur. GO oranına göre kompozitlerin iletkenliği 0,51-1,64 S cm^{-1} aralığındadır. Polipirol/grafen kompozitinin termal olarak kararlı olduğu gözlenmiştir. Kompozitin TEM görüntülerinden polipirol matrisi içerisinde grafen nano yapıların dağılımı gözlemlenmiştir.

Acar ve ark. (2013) iletken polipirol (PPy)/kaolinit kil kompozitlerini, oksidant olarak $FeCl_3$ kullanarak kaolinit varlığında pirolün polimerizasyonu yöntemiyle elde etmiştir. % 32,8 PPy içerikli kompozitin iletkenliğini $8{,}3\times10^{-2}$ S cm^{-1} olarak ölçmüştür. Farklı miktarlarda PPy içeren kompozitlerin mikrosertliğini, PPy ve kaolinit komponentlerinden daha yüksek çıktığını bulmuşlar ve en yüksek mikrosertlik değerinin % 9,6 PPy içerikli kompozit ile 30,17 kg/mm^2 şeklinde belirlemişlerdir. 5–120 °C sıcaklık aralığında kompozitlerin elektriksel direnç ölçümlerini almış, ayrıca nem hassasiyet testlerini yapmışlardır. Son olarak kompozitleri FTIR, XRD, SEM ve TGA ile karakterize etmişlerdir.

Şahmetlioğlu (2004) tez çalışmasında tiyofen sonlu poli(vinilalkol) (PVATh) ve pirolden oluşan aşı kopolimerini elektrokimyasal metodla sezlemiştir. Kopolimeri üç farklı elektrolit; p-toluen sülfonik asit (PTSA), sodyum dodesil sülfat (SDS) ve tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBAFB) kullanarak elde etmiştir. Kopolimerlerin ve tiyofen sonlu PVATh karakterizasyonu; dönüşümlü voltametri (CV), SEM, TGA, DSC, ^{1}HNMR ve FTIR gibi teknikleri kullanarak yapmış, kopolimer filmlerin iletkenliğini dört nokta tekniği ile belirlemiştir. Tiyofen sonlu iletken kopolimerlerin iletkenlikleri elektrot yüzeyinde ve çözelti yüzeyinde benzer sonuçlar göstermiştir. Kimyasal sentez ile elde edilen kopolimerlerin iletkenlik değerleri daha yüksek çıkmış (4,1 S cm^{-1}) ancak en yüksek iletkenlik değerini PTSA katkılı PVATh/PPy kopolimerinden elde etmiştir (4,4 S cm^{-1}).

Al-Saleh ve Sundararaj (2008) tarafından yapılan çalışma, VGCNF/polimer iletken kompozitlerdeki son gelişmeleri göstermekle beraber VGCNF üretimini, uygulamasını, yapısını, boyutunu, elektriksel, termal ve mekanik özellikleri hakkında genel olarak alt yapı oluşturmaktadır. VGCNF/polimer kompozitleri, elektriksel, EMİ, SE ve termal özellikleri nanofiberlerin dağılım, dağıtım ve morfolojisi açıklanmıştır. VGCNF'ler için rakip dolgu maddeleri olan CNT ve CF'lerin özellikleri hakkında bilgi verilmiştir ve bu kompozitlerin özellikleri VGCNF/polimer ile karşılaştırılmıştır.

Cucchi ve ark. (2008), oda sıcaklığında $FeCl_3$ katalizörlüğünde elde edilen polipirol (PPy) ile ipek malzemelerini kaplamışlardır. İpek malzeme üzerine kaplanmış PPy optik mikroskopi (OM), SEM, FTIR spektroskopisi, termal DSC ve TGA ile karakterize etmişlerdir. OM ve SEM analizleri PPy'nin ipek lifleri yüzeyinde kaplandığını ve polimerizasyon prosesinin yığın içinde değil yalnızca yüzeydeki liflerde meydana geldiğini göstermiştir. PPy kaplı ipek malzemelerin PPy kaplanmamış ipek malzemelere göre daha yüksek termal dayanıklılığa sahip olduğunu kaydetmişlerdir. PPy kaplı ipek malzemeler mükemmel elektriksel özellikler göstermişlerdir.

Bir başka çalışmada, ferroelektrik materyaller yüksek hacim yüzdeli dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Matris olarak silikon ve akrilik elastomerler kullanılmıştır. % 0,1-2 hacim yüzdesi gibi çok az bir dolgu maddesi eklenmesi ile kompozitlerin elektro hareketliliğini artırdığı kaydedilmiştir (Yuse ve ark., 2011).

Başka çalışmada polyester reçineye farklı oranlarda (kütlece % 0-10) karbon lifleri ilave edilerek elde edilen kompozitlerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu kompozitler yalıtkan, yarı iletken (perkolasyon eşiği altında) ve iletken (perkolasyon eşiği üzerinde) olarak DC iletkenlikleri sınıflandırılmıştır. Perkolasyon eşiğine polyester reçinesine kütlece % 1-2 karbon lifi ilavesi ile ulaşılmıştır. Elektriksel iletkenlik-Arhenius sıcaklığı bağıntısından aktivasyon enerjisi (Ea) ve üssel faktör σ_0 tahmin edilmiştir. (Vilcakova ve ark., 2000).

Vilcakova ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada kısa karbon lifleri ile takviyelenmiş polyester kompozitlerinin elektriksel iletkenlik özelliklerini perkolasyon eşik bölgesinde incelemişlerdir. Perkolasyon eşiğini hacimsel olarak dolgu maddesinin % 0,7-0,8 oranı olarak belirlemişlerdir.

Köysüren (2008) tarafından yapılan çalışmada naylon 6/karbon siyahı sistemleri yerinde polimerizasyon ve eriyik karıştırma yöntemleri ile hazırlanmıştır. Eriyik karıştırma yöntemi ile karşılaştırıldığında, yerinde polimerizasyon yöntemi naylon 6 kompozitlerinin elektriksel iletlkenliğinde daha iyi bir gelişme sağlamıştır. Polimer

kompozitlerin elektriksel iletkenliğini artırmak için, iletken dolgu maddesinin çok fazlı polimer malzemelerde tercihli dağılımı amaçlanmıştır. Bu plan doğrultusunda karbon nanotüp, polipropilen (PP)/PET ile eriyik halde karıştırılmıştır. Öğütme tekniği, PP/PET/CNT sistemlerinin düşük PET kompozisyonlarında elektriksel iletkenlik ve mekanik özellikler bakımından gelişme sağlamıştır.

Thongruang ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmada yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), ultra yüksek yoğunluklu polietilen (UHMPE), grafit (G) ve karbon fiber (CF) kullanılmıştır. Önceki bulguların ışığında HDPE/UHMWPE/G sistemlerinin morfolojisi, termal davranışı, elektriksel iletkenlik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Sistemin elektriksel yapısından ikili perkolasyonun oluştuğu gözlenmiştir.

Başka bir çalışmada ultra yüksek moleküllü polietilen (UHMWPE) ve karbon siyahı (CB) veya karbon nanotüp (CNT) içeren kompozit partiküleri üretilmiştir. Elektriksel davranışları incelenmiş ve bu polimer kompozitlerin düşük perkolasyon eşiğine sahip olduğunu göstermişlerdir. CB ve CNT'nin iletken ağları optik mikroskopi ile gözlenmiş ve ilgili mekanizma araştırılmıştır (Hao ve ark., 2008).

Diğer bir çalışmada ise poli-(L-laktid)(PLLA)/poli(metil metakrilat) (PMMA)/karbon dolgu maddeleri kompozitlerinin elektriksel özelliklerindeki bozunabilirliği araştırılmıştır. Üç farklı tipte karbon partikülü; PLLA/PMMA harmanı ile birleştirilmiştir. Kompozitin hidrolitik olarak yüzeyinde oluşan bozunma, PMMA'lı ve bozunmadan kalan karbon partiküllü PLLA molekül zincirinin bozulması ile sonuçlanmıştır. Bozunmuş kompozitlerin son durumdaki elektriksel özellikleri dolgu maddesinin miktarına ve şekline göre farklılık göstermiştir (Buys ve ark., 2010).

Yavaş (2007) tarafından yapılan çalışmada, kimyasal polimerleşme yöntemi ile poliindol (PIN) ve poliindol/polietilen (PIN/PE) kompozitleri sentezlenmiş, yapıları çeşitli yöntem ve tekniklerle karakterize edilmiştir. Deneylerde yükseltgen tuz olarak $FeCl_3$ kullanılmış ve tuz:monomer mol oranı 3:1 olarak alınmıştır. Önce, PIN sentezlenmiş ve kütlece % 90 verimle elde edilmiştir. Daha sonra, değişik oranlarda PIN içeren PIN/PE kompozitleri sentezlenmiştir. Sentezlenen PIN ve PIN/PE kompozitlerinin iletkenlikleri farklı sıcaklıklarda dört nokta tekniği ile ölçülmüştür. PIN ve PIN/PE kompozitlerinde sıcaklık arttıkça iletkenliğin arttığı gözlenmiştir. Poliindolün oda sıcaklığında iletkenliği $1{,}25\times10^{-3}$ S cm^{-1} değerinde bulunmuştur. Kompozitler arasında en yüksek iletkenliği $6{,}16\times10^{-6}$ S cm^{-1} değeri ile % 89 PIN içeren PIN/PE göstermiştir. Kompozitlerdeki PE miktarı arttıkça iletkenliğin azaldığı gözlenmiştir. TGA ve DSC ilekompozitlerinin ısısal özellikleri araştırılmış ve yeterli

kararlılığa sahip oldukları bulunmuştur. SEM ile ise PIN, PE ve PIN/PE kompozitlerinin yüzey yapıları aydınlatılmıştır.

Feller ve ark. (2004a) başka bir çalışmada, üç iletken polimer kompozitin elektriksel ve reolojik özellikleri üzerinde montmorillonit nanodolgu maddesi (MT)'nin dağılım etkisini araştırmışlardır. Poli(etilen)-karbon siyahı (PE-CB), poli(propilen)-karbon siyahı (PP-CB) ve poli(etilen-koetilakrilat)-karbon siyahı (EEA-CB) olan bu üç kompoziti, (CPC), her iki dolgu maddesi ve matrislerin yapısının bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır. Çok düşük bileşimlerde örneğin MT, hacimce % 1,25'ten daha düşük perkolasyon eşiğinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Roldughin ve Vysotskii (2000) polimer filmlerde kür oluşumu sırasında yığın oluşumu üzerine bir çalışma yaparak metal dolgulu polimer filmlerdeki çoklu perkolasyon eşiğinin fiziksel yapısını tartışmışlar, perkolasyon eşiğinin ve kompozitin iletkenlik mekanizması üzerindeki dış etkenlerin etkisini incelemişlerdir.

Başka bir çalışmada, çift duvarlı karbon nanotüp (DWCNT) ve iletken polimer poli(3,4-etilendioksitrifen)/polistirensülfonat (PEDOT/PSS) etkileşimi Raman spektrometresi kullanılarak araştırılmıştır. Yüksek katkılama seviyesinde değişimleri DWCNTs içermeyen polimerlere benzer uygulanan ve elektrokimyasal potansiyele neden olan değişimler aksedilmiştir (Kalbac ve ark., 2009).

Li ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada grafit nanoplakaları (GNP) buhar fazında bromlama yapılarak oluşturulmuştur. X-ışını kırınım cihazından 3,342 Aº'dan 3,361 Aº'a ara tabaka bölgesinde bir artış gözlenmiş bu da GNP tabakaları ile grafen arasında bromun varlığını göstermiştir. Elde edilen GNP numunelerinin elektriksel iletkenliği karşılaştırıldığında, iyonik bağ fraksiyonunun brom ile 3 saat muamele sonucu en yüksek değere ulaştığı bulunmuştur. Bromlama işlemi kompozitin perkolasyon eşiğini değiştirmemiş, dolgu maddesinin perkolasyon eşiğinden daha yüksek miktarlarında, kompozitin elektriksel iletkenlik değerini artırdığını belirlemişlerdir.

Ozaytekin ve Kar (2012) çalışmalarında sentezledikleri konjüge aromatik oligo(azometin) oligomerlerinin yapılarını FTIR, ^{1}H NMR, TGA–DTG, UV–vis absorpsiyon spektrumu ile karakterize etmiş, elementel analizini yapmışlardır. İlave olarak çalışmada atık poli(etilen tereftalat)ın 450 ºC sıcaklıkta pirolizinden elde edilen karbon materyali (çar) kullanarak (% 5-50 oranında) oluşturulan kompozitlerin elektriksel iletkenliğini incelemişlerdir. Oligo(azometin)in başlangıç iletkenliği 10^{-12} ve 10^{-9} S cm^{-1}'dir. OligoAM-çar kompozitlerinin iletkenliği 10^{-2} S cm^{-1} ve oligoAM

kompozitlerinin iyot ile 72 saat süreyle katkılanması sonrası iletkenliğinin 10^{-4} S cm^{-1}'e yükseldiğini bulmuşlardır.

Diğer bir çalışmada iyot buharı ile polidiasetilen ince filmlerinin iletkenlik artışı çift-tip taramalı tünelleşme mikroskopisinde bağımsız olarak gözlenmiştir. Polidiasetilen iskeletine ait bir boyutlu geçiş elde edilmiş ve iyot ile katkılanmış poliasetilen filmin iletkenliği $(3\pm0,3)\times10^{-3}$ S cm^{-1} olarak ölçülmüştür. Bu sonuç katkılanmış polidiasetilen ince filmden ve önceki rapor edilenden daha yüksek değerdedir (Takami ve ark., 2005).

Psarras (2006) çalışmasında polimer matris-metal partikül kompozitlerin DC iletkenlik-sıcaklık ilişkisi özelliklerini incelemiştir. DC ve AC iletkenliği, dolgu maddesi oranı, sıcaklık, frekans gibi parametreleri değiştirerek incelemiştir.

Diğer çalışmada ZnO, CuO ve NiO geçiş metal oksitlerinden elde edilen yarı iletken kompozitlerin termal, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmıştır. TG/DTA ile numunelerin bozulmaya başladıkları sıcaklıklar ve bu sıcaklıklara bağlı olarak ağırlık kayıpları bulunmuştur. SEM ile numune yüzeyleri incelenmiştir. Disk haline getirilen ısıtılmamış ve ısıl işlem görmüş numunelerin elektriksel iletkenlik-sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. $\sigma = \sigma_o exp(-\Delta E/kT)$ ifadesi yardımıyla ısıtılmamış numunelerin ve ısıtılmış numunelerin aktivasyon enerjileri hesaplanarak karşılaştırılmıştır ve ısıl işlem sonrası numunelerin aktivasyon enerjilerinin yaklaşık olarak yarıya düştüğü gözlenmiştir. UV+VIS spektrometresi ile numunelerin soğurma spektrumları alınarak yasak enerji aralıkları bulunmuştur (Canbay, 2005).

Yılmaz (1996) tarafından yapılan çalışmada, akrilonitril monomeri sabit gerilim elektroliz yöntemi ile polimerleştirilmiştir. Polimerleşme kinetiği gaz kromatografi analizleri ile takip edilmiştir. Polimerleşme ortamı sıcaklığının dönüşüm, verim ve viskositeye etkisi irdelenmiştir. Ürün analizi IR tekniği kullanılarak yapılmıştır. Üretilen poliakrilonitril ısıl işleme tabi tutulmuştur. Uygulanan sıcaklık, ortam ve katkılayıcı etkisi araştırılmış ayrıca iletkenlikleri ölçülmüştür. Polipirol-poliakrilonitril ve politiofen-poliakrilonitril kompozit filmleri elektrokimyasal yöntemle bileşenlerin değişik konsantrasyonlarında hazırlanmıştır. Her birinin iletkenlikleri belirlenmiştir. Saf PAN'ın iletkenliği 2×10^{-7} cm^{-1} iken % 84,19 oranında PPy katılarak iletkenliği 6×10^{-2} cm^{-1}'ye çıkarılmıştır. Polimer filmlerin tanımlanmasına yönelik IR, DSC, TGA ve SEM analizleri yapılmıştır.

Polimer matris içine ZnO tozu katılarak elde edilen kompozit malzemeler, ekonomik, hafif, dayanıklı, optik özellikleri gelişmiş, esnek ve iletken olabilir aynı

zamanda ZnO özelliklerini de taşıyabilir. Ömürlü (2009) tarafından yapılan çalışmada, farklı tane boyutuna sahip çinko oksit (ZnO) katkılı polietilen ve polipropilen kompozitlerde elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik ve optik özelliklerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kompozitlerin yüksek elektrik ve termal iletkenlikle birlikte lüminesans özelliğine sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca polimere ZnO oranları ve ZnO tozuna yapılan yüzey işlemlerinin kompozit üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yeşil ve mavi bölgede lüminesans etkisi ZnO tozlarının yapısında gözlenmiştir. Bütün tozlar aynı zamanda orta düzeyde iletken malzeme olarak tanımlanmıştır.

Başka bir çalışmada, poliindol (PIN) ve poli(vinil klorür)/poliindol (PVC/PIN) iletken kompozitleri kimyasal polimerleşme ile sentezlenmiştir. Deneylerde, demir (III) klorür yükseltgen olarak kullanılmıştır. Monomer:yükseltgen mol oranı 2:3 olarak alınmıştır. Önce, PIN sentezlenmiş ve kütlece % 78 verimle elde edilmiştir. Daha sonra, farklı oranlarda PIN içeren PVC/PIN kompozitleri sentezlenmiştir. Ayrıca, PVC ve PVC/PIN kompozitlerinin filmleri hazırlanmıştır. Filmlerin mekanik özellikleri çekme testleriyle incelenmiştir. Polimerler FTIR, UV spektroskopileri ile karakterize edilmiş ve iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Polimerlerin manyetik özellikleri incelenmiş ve iletkenlik mekanizmalarının polaron ve bipolaron niteliklerde olduğu bulunmuştur. Polimerlerin ısıl özellikleri, DSC ve TGA ile incelenmiş ve yeterli ısıl kararlılığa sahip oldukları bulunmuştur. XRD spektrumları polimerlerin amorf yapıda olduklarını göstermiştir. PIN'in, PVC'nin, PVC/PIN kompozitlerinin ve PVC, PVC/PIN kompozit filmlerinin yüzey yapıları SEM ile aydınlatılmıştır (Taylan, 2009).

Diğer çalışmada, kimyasal polimerleşme yöntemi ile poliindol (PIN) ve poli(dimetilsiloksan)/poliindol (PDMS/PIN) kompozitleri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli yöntem ve tekniklerle karakterize edilmiştir. Deneylerde yükseltgen olarak demir (III) klorür ($FeCl_3$) kullanılmış, yükseltgen:monomer mol oranı 5:2 olarak alınmıştır. Önce, PIN sentezlenmiş ve kütlece % 85 verimle elde edilmiştir. Daha sonra, değişik oranlarda PIN içeren PDMS/PIN kompozitleri sentezlenmiştir. Sentezlenen PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin iletkenlikleri farklı sıcaklıklarda dört nokta tekniği ile ölçülmüştür. Sıcaklık arttıkça PIN ve PDMS/PIN kompozitlerinin iletkenliklerinin arttığı gözlenmiştir. Poliindolün oda sıcaklığında iletkenliği $2{,}16\times10^{-3}$ S cm^{-1} değerindedir. Kompozitler arasında en yüksek iletkenliği $9{,}61\times10^{-4}$ S cm^{-1} değeri ile % 91 PIN içeren PDMS/PIN göstermiştir. FTIR ve UV-görünür bölge, SEM, TGA, DSC ve XRD çalışmaları ile PIN ve PDMS/PIN kompozitlerin özellikleri incelenmiştir (Ürkmez, 2009).

Eldemir (2011) çalışmasında, politiyofen (PT), poliindol (PIN) homopolimerleri ile politiyofen ve poliindol esaslı iletken kompozit ve kopolimerleri kimyasal polimerleşme yöntemi ile sentezlemiştir. Deneylerde, demir (III) klorür yükseltgen olarak kullanmış ve monomer:yükseltgen mol oranı 1:3 olarak almıştır. Önce PT ve PIN, daha sonra, PT ve PIN'in sentez sıraları değiştirilerek, PT/PIN (% 53) ve PIN/PT (% 47) kompozitleri sentezlemiştir. Ayrıca, politiyofen ve poliindol sentez koşullarında ve oda sıcaklığında tiyofen ve indol monomerlerinden eşit oranlarda alınarak kopolimer sentezleri gerçekleştirmiştir. Sentezlediği ürünleri, FTIR, UV-GB spektroskopileri ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize etmiştir. Polimerlerin iletkenlikleri oda sıcaklıklığında ve farklı sıcaklıklarda dört nokta tekniği ile ölçmüştür. Polimer, kompozit ve kopolimerler arasında en yüksek iletkenlik 0,28 S cm^{-1} değeri ile PT-PIN kopolimeri göstermiştir. Sıcaklık arttıkça PT, PIN, kompozit ve kopolimerlerin iletkenliklerinin arttığını gözlemiştir.

Diğer bir çalışmada karbon siyahı termoplastik polikaprolaktona ve vulkanize kauçuğa katılarak elde edilen kompozitin yapısı incelenmiştir. Mekanik deformasyon süresince iletkenlik ölçümleri alınmıştır. İletken ağ oluşması sırasında gerilim-gerinim eğrisinde ve deformasyon eğrisindeki mekanik değişiklikler gözlenmiştir (Chodak ve Krajci, 2013).

Russo ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada poli(bütilen tereftalat) (PBT) nanokompozitine, farklı oranlarda (% 10'a kadar) alümina ince iplikleri katılmış ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. Saf alümina iplik ilavesi, PBT dielektrik direncini nispeten artırmıştır.

Başka çalışmada gümüş ve nikel nanolifleri (ξ ~200) elektrokimyasal yolla sentezlenmiştir. Gümüş ve nikel, metalik nanolif (NW) polimer kompozitleri, PVDF-TrFE matris içinde farklı hacimsel oranlarda NW ekleyerek oluşturulmuştur. Nanokompozit eritilip preslenerek iletkenlikleri ölçülmüş. Perkolasyon eşiği yaklaşık % 1 hacimsel oran ile çok düşük çıkmıştır. Nanokompozitin hacimsel elektriksel iletkenliği 10^{-12} S m^{-1}'den 10^{2} S m^{-1}'e çıkmıştır (Lonjon ve ark., 2013).

Tavman ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada iletken dolgu malzemesi olarak genişlemiş grafit (EG) ve işlem görmemiş grafit (UG), matris malzemesi olarak da etilen vinil asetat kopolimer (EVA) kullanılmıştır. Hacimsal olarak % 7,5 katkı oranına kadar olan nanokompozit numuneler karıştırılarak elde edilmiştir. Isı iletim katsayısındaki artışlar, EVA-UG nanokompozitlerde, EVA-EG nanokompozitlere göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Diğer çalışmada, zeolit üzerine pirolün kimyasal polimerizasyonu ile iletken zeolit/PPy kompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan zeolit/PPy kompozitinin içerdiği PPy miktarı ve iletkenliği üzerine yükseltgen ve asit türü, zeolit partikül boyutu, polimerizasyon süresi, polimerizasyon sıcaklığı, monomer ve yükseltgen derişimi gibi faktörlerin etkisi araştırılmıştır. En yüksek iletkenliğe sahip kompozitler 20 μm partikül boyutuna sahip zeolit, 0,4 M pirol ve 0,7 M $FeCl_3$ derişim değerlerinde elde edilmiştir. Kimyasal polimerizasyon için en uygun sıcaklığın 20 °C, polimerizasyon süresinin ise 1 saat olduğu gözlenmiştir. En yüksek iletkenlik değeri 0,23 S cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Kompozitlerin karakterizasyonu ise FTIR spektroskopisi, TGA ve SEM analizleri ile yapılmıştır (Selçuk, 2010).

Du ve Du (1994) yalıtkan polietilen matrise farklı oranlarda iletken $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ilave ederek kompozitler elde etmiştir. Elde edilen iletken kompozitin 293-410 K sıcaklık aralığında elektrik dirençlerini ölçmüşlerdir. Araştırma sonunda elektriksel direncin en yüksek pozitif sıcaklık sabiti (PTC) 404 K sıcaklık olarak ve % 30 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ olarak belirlenmiştir. Kompozitlerin elektriksel direnci sıcaklık 293 K'den 400 K'e yükselene kadar çok az bir artış gösterirken 400 K'den 410 K'e PTC etkisiyle ani bir artış göstermiştir.

Ali ve ark. (2013) çalışmalarında y-tip hekzagonal ferriti ($Co_2Sr_2Fe_{12}O_{22}$) mikro emülsiyon yöntemiyle hazırlamışlardır. İletken polimer olarak polipirol kimyasal olarak sentezlenmiş, dodesilbenzensülfonikasit (PPy-DBSA) ile katkılanmıştır. Elde edilen $Co_2Sr_2Fe_{12}O_{22}$ ve PPy-DBSA ile katkılanmış polipirol 1:1 oranında karıştırmışlardır. $Co_2Sr_2Fe_{12}O_{22}$'in magnetik özellikleri araştırmış ve oluşturulan kompozit ile karşılaştırmışlardır. Kompozitin SEM görüntülerini almış, XRD analizini yapmışlardır.

Diğer bir çalışmada iletken polimer poli(5-karboksindol) (5C-PIn) ve altın kullanarak nanokompozit yapılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin UV spektroskopisi, morfolojik, elektrokimyasal ve termal özellikleri incelenmiştir. Altın tuzunun artan konsantrasyonunun etkisi nanokompozitin homojenliği ve morfolojisindeki değişikliği göstermiştir. Üniform kompozit, monomer:$HAuCl_4$ oranı 1:2 kullanılarak oluşturulmuştur. 5CPIn/Au nanokompozitinin elektriksel özelliği AFM kullanılarak incelenmiştir. Sonuç olarak elde edilen kompozitlerin opto elektronik araçların fabrikasyonunda yüksek potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir (Joshi ve Prakash, 2013).

Başka çalışmada polipirol/gümüş kompozitleri, oda sıcaklığında oksitleyici olarak gümüş nitrat kullanılarak pirolün tek adımlı kimyasal oksidatif polimerizasyonu

ile hazırlanmıştır. Gümüş kütlece % 70-80 oranında katılmış ve kompozitlerin iletkenliği 1000 S cm^{1} ölçülmüştür. Kompozitlerin SEM, TEM görüntüleri alınmış, FTIR ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir (Omastova ve ark., 2013).

Diğer çalışmada Si-SBA-3 ve Na-AISBA-3 materyalleri hazırlanmıştır. Mezo gözenekli materyaller içinde pirolün adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Pirrolün adsorpsiyon/desorpsiyonu FTIR ile incelenmiştir. Pirolün adsorpsiyonundan sonra polimerizasyon, farklı oksitleyici ajanlar (amonyum persülfat, demir klorür) kullanarak yapılmıştır. Elde edilen kompozitlerin TGa, FTIR, BET, XRD, SEM ve TEM analizleri yapılmıştır. Oda sıcaklığında yapılan iletkenlik testleri kompozitlerin iletkenliğinin 1×10^{-7} ile 1×10^{-6} S cm^{-1} aralığında olduğunu göstermiştir (Costa, 2013).

Yanılmaz (2010) tarafından yapılan çalışmada poliüretan/polipirol kompozitleri, oksidatif polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Böylelikle poliüretanın mekanik özellikleri ile pirolün elektriksel özelliklerinin birleştirildiği yarı iletken kompozitler elde edilmiştir. Kompozitler spektroskopik yöntemler (FTIR ATR, UV vis), dielektrik spektrometre, mekanik ve termal analiz yöntemleri (DMA, DSC, TGA) ve morfoloji tayin yöntemleri (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Pirol konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Polimer matrise PPy katılımıyla daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı (Tg), modül ve iletkenlik değerleri elde edilmiştir.

Süzer (2006) tarafından yapılan çalışmada polistiren/polipirol (PS/PPy) kompozitlerinde partikül boyutunun değişmesinin, elde edilen kompozitlerin iletkenlik, morfoloji, termal kararlılık ve çözünürlük üzerine etkisi sistematik olarak incelenmiştir.. Sentezlenen homopolimer ve kompozitler SEM, FT-IR, TGA, EDX ile karakterize edilmiş ve özellikleri incelenmiştir.

Başka bir çalışmada, pamuk ve ipek elyaflarla takviye edilmiş plastik matrisli kompozitlerin elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla matris olarak PP, HDPE, PC, PA6 kullanılmış, ayrı ayrı pamuk ve ipek elyaf ile farklı oranlarda karıştırılıp elektriksel dirençleri ölçülmüştür (Çağlarer, 2004).

Diğer bir çalışmada, poli(etilen teraftalat) lif üzerinde polipirol, potasyum persülfat kullanarak kimyasal polimerizasyon ile sentezlenmiştir. Sentezlenen PET/PPy kompozit lifinin içerdiği polipirolün miktarı ve kompozit liflerin yüzey direnci üzerine yükseltgen türü, asit türü, sıcaklık, polimerizasyon zamanı, şişirme süresi, monomer, yükseltgen ve asit derişimi gibi polimerizasyon koşullarının etkisi araştırılmıştır. Kimyasal polimerizasyon için en uygun sıcaklığın 40 °C, zamanın ise 2 saat olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın 40 °C'dan 60 °C'a kadar arttırılması veya 40 °C'dan 20 °C'a

kadar düşürülmesi ile PET/PPy liflerin veriminin azaldığı gözlenmiştir. Hazırlanan kompozit liflerin içerdikleri polipirol miktarı gravimetrik yolla belirlenmiş, PET/PPy kompozit liflerin karakterizasyonu yoğunluk ve yüzey dirençleri ölçümü, FTIR spektroskopisi, TGA ve SEM teknikleri ile yapılmıştır (Aydın, 2007).

Sülfonatlanmış düşük yoğunluklu polietilen (SPE) sülfirik asit ortamında hazırlanmıştır. Polipirol (PPy) filmleri SPE üzerinde moleküler indüklenme prosesi ile kompozit haline getirilmiştir. Elde edilen PPy/SPE kompozit filmlerinin özellikleri araştırılmış, fonksiyonel uygulamaları önerilmiştir (Onoda ve Tada, 2000).

b) İletken matris - Yalıtkan Takviye

Feller ve ark. (2004), iki iletken polimer kompozitin: poli(amit12-b-tetrametilenoksit)-karbon siyahı (PEBAX-CB) ve poli(etilen-ko-etil akrilat)-karbon siyahı (EEA-CB)'nın elektriksel özelliklerini incelemişlerdir.

Diğer çalışmada, kimyasal polimerleşme yöntemi ile poliinden ve poliinden/kaolin (PIN/kaolin) kompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu ve bunlardan hazırlanan süspansiyonların dielektrik özellikleri incelenmiştir. En yüksek iletkenlik değeri % 81 verimle elde edilen PIN (% 22)/kaolin (% 78) oranlı kompozitin, $4{,}62\times10^{-3}$ S cm^{-1} olarak ölçülmüştür (Erişti, 2006).

Farklı bir çalışmada, kimyasal yöntem ile polipirol/Na-bentonit iletken kompoziti hazırlanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla kloroformlu ve kloroformsuz olmak üzere iki ortam hazırlanmış, ayrıca 30 ^{o}C, 45 ^{o}C, 60 ^{o}C ve 75 ^{o}C sıcaklıklarında kompozitler hazırlanmıştır. Kompozitler FTIR, SEM, TGA, XRD ile karakterize edilmiş ve adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. İletkenlik ölçümleri dört nokta tekniği ile yapılmıştır. Yapılan iletkenlik ölçümleri sonucunda sodyum bentonitin yapısına giren polipirol miktarı arttıkça iletkenliğin arttığı gözlenmiştir. En yüksek iletkenlik değeri, PPy/Na-bentonit (2:1)'in deiyonize su çözücüsünde % 24 verim ile elde edilen kompozitinin $52{,}6\times10^{-4}$ S cm^{-1} değeridir (Demirtaş, 2007).

Diğer bir çalışmada ana zincirinde karbazol ve tiyofen içeren polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin yapıları element analizi, UV-Vis, FT-IR, 1H-, 13C-NMR, spektrum verilerinden faydalanılarak aydınlatılmıştır. Polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), kütlece ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperstlik indeksi (PDI) değerleri GPC analizleri ile belirlenirken, termal özellikleri ise DTA-TG yöntemi ile belirlenmiştir. Polimerlerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri

ve bant boşluğu değerleri UV-Vis, Döngüsel Voltametri ölçümlerinden, iletkenlik değerleri ise dört nokta prob tekniği ile belirlenmiştir (Baycan ve ark., 2007).

Eraldemir (2005) tarafından yapılan çalışmada, kimyasal polimerleşme yöntemi ile poliindol (PIN) ve poliindol/poli(vinil asetat) (PIN/PVAc) kompozitleri sentezlenmiştir. Poliindol ve kompozitlerin iletkenlikleri dört nokta tekniği ile ölçülmüş ve $9{,}64\times10^{-3}$ S cm^{-1} değerinde bulunmuştur. Kompozitler arasında ise en yüksek iletkenlik, $4{,}83\times10^{-5}$ S cm^{-1} değeri ile % 35 PIN içeren PIN/PVAc'de belirlenmiştir. Kompozitlerdeki PVAc miktarı arttıkça iletkenliğin azaldığı gözlenmiştir. PIN/PVAc kompozitlerinin yeterli ısısal kararlılığa sahip oldukları bulunmuştur. SEM ile PVAc ve PIN/PVAc filmlerinin yüzey yapıları aydınlatılmıştır. PVAc filmi ile kompozit filmlerinin çekme-germe deneyleri yapılmış ve kompozitlerin PVAc filmlerinden daha dayanıklı oldukları belirlenmiştir.

Bu çalışmada, katyonik polimerleşme yöntemi ile poliinden (PIn) ve poliinden/kalsiyum karbonat (PIn/$CaCO_3$) kompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu ve bunlardan silikon yağı içerisinde hazırlanan süspansiyonların özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen homopolimer ve kompozitler FTIR spektroskopisi, indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), TGA, DSC, SEM, dinamik ışık saçılımı (DLS) yöntemleri ve magnetik süseptibilite ölçümleri ile karakterize edilmiş, dielektrik özellikleri incelenmiştir (Sarıkaya, 2007).

Literatür araştırmasından epoksi kompozitlerde dolgu maddesi olarak kalkojenit camsı sistemlerin kullanıldığı bir çalışma olmadığı anlaşılmaktadır. Bu tür sistemlerin dolgu maddesi olarak kullanılmasıyla yeni bir yarı iletken polimer kompozit sınıfı oluşturulabilir. Bu çalışma ile As_2Se_3–TlS ve As_2S_3–TlS gibi ikili kalkojenit camsı sistemler, epoksi kompozitlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu tür sistemler ile oluşturulmuş yarı iletken materyaller yeni uygulamalara imkan sağlayacaktır.

Çalışmanın diğer aşamasında takviye malzemesi olarak Konya yakınlarında faaliyet gösteren bir andezit işleme fabrikasının atık suyundan temin edilmiş olan andezit atık su çamuru atığı geri kazanılarak yeni ürünlere dönüştürülme proseslerinde değerlendirilecek çevre kirliliğinin önlenmesi ve ülke ekonomisine katkıda bulunacak daha değerli ürünlere dönüştürülmesi düşünülmüştür. Polianilin modifiye epoksi reçinesi için dolgu maddesi olarak andezit atığı da böyle bir kompozit oluşumunda değerlendirilmiş ve böylece düşük maliyetli bir yarı iletken elde etme imkanı sağlanmış olacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde; epoksi reçine ve oligo(eter-ester) matrisli yarı iletken kompozitlerin hazırlanması sırasında kullanılan kimyasal maddeler, ayrıca bunların özellikleri, deney sistemi ve karakterizasyon testleri anlatılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Sentez ve deneylerde epoksi reçine, sertleştirici, epoksi hızlandırıcısı (2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol) (Sigma-Aldrich), bütilenoksit, glisidilmetakrilat (Merck), anilin hidroklorür (Beijing Wushi Fine Chemicals Co), amonyum persülfat $(NH_4)_2S_2O_8$, benzoil peroksit, divinilbenzen, katı iyot, HCl, NaCI, NaOH, H_2SO_4 vb. kimyasal maddeler kullanılmıştır. Bu kimyasallar Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca Konya yakınlarında faaliyet gösteren bir andezit işleme tesisinden temin edilmiş olan andezit atıksuyu çamuru kullanılmıştır.

3.1.1. Matris sistemi

Çalışmada matris sistemi olarak, tarafımızdan sentezlenen oligo(eter-ester) ve ticari epoksi reçine (ER) kullanılmıştır. Oligo(eter-ester) sentezinde kullanılan kimyasalların özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan bazı kimyasal maddelerin fiziksel özellikleri

Hammaddeler	MA, g/mol	Kaynama noktası, °C	d, g/cm^3
$CH_3—CH_2—HC—CH_2$ (O) Bütilenoksit	72	61-62	0,829
$H_2C=C(CH_3)—COOCH_2—HC—CH_2$ (O) Glisidilmetakrilat	142,15	190-195	1,073
$BF_3.O(C_2H_5)_2$	141,39		1,12

D.E.R.-321–aromatik seyreltici ile modifiye edilmiş bisfenol-A ve epiklorohidrinin reaksiyon ürünü olan epoksi reçinedir. D.E.R 321 epoksi reçinesi sıcak veya soğuk olarak poliamin, poliamid veya onların türevleri ile kürleştirilebilir. Anhidrit türü kürleştirici kullanıldığında ise yüksek sıcaklık gerekmektedir. Epoksi reçine kompozit yapımında, koruyucu kaplamalar eldesinde, yapıştırıcı olarak kullanılabilir. D.E.R.-321 epoksi reçinesinin özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. D.E.R. 321 epoksi reçinesinin karakteristik özellikleri

Özellikler	**Değer**
Epoksit ekivalent kütlesi (g/eq)	180-188
Epoksit (%)	22,9-23,9
Epoksi grup içeriği (mmol/kg)	5320-5560
Yoğunluk (g/mL)	1,14 (25ºC için)
Parlama noktası (ºC)	121

3.1.2. Serleştirici

Sertleştirici maddelerin kimyasal yapısına ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak epoksi reçine özellikleri değişmektedir. Epoksi kompozit sistemlerinde reçineye farklı özellikler ve morfoloji kazandıran amin ve anhidrit türü sertleştirici maddeler kullanılmaktadır (Azeez ve ark., 2012). Genel olarak yüksek sıcaklıkta kürlenen reçine sistemleri, oda sıcaklığında kürlenmiş reçine sistemleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı, direnç ve sertlik gibi özelliklere sahip olurlar (May ve Tanaka, 1973; Ellis, 1993). Amin ile kürlenen reçineler daha fazla çar üretme eğilimindedir ve benzer çapraz bağ yoğunluğundaki asit veya anhidritle kürlenmiş reçinelerden daha az yanıcıdır (Troitzsch, 2004). Bu nedenle, bu çalışmada sertleştirici olarak sikloalifatik poliamin Polypox 043 seçilmiştir.

Polypox 043 sertleştirici ile kürleştirilmiş epoksi malzemeler UV ışınlarına ve suya karşı dayanıklıdırlar. Ayrıca üstün kimyasal ve mekanik özelliklere sahiptirler.

3.1.3. Andezit atıksuyu çamuru

Çalışmada kullanılan andezit atıksuyu arıtım çamuru Konya yakınlarında faaliyet gösteren bir andezit işleme tesisinden temin edilmiştir. Katrak kesme yöntemi kullanan tesisin ortalama su kullanımı günde yaklaşık 8 saat, saatte yaklaşık 6,5 tondur. Su kullanımı değerleri mevsimsel farklılıklar göstermektedir. Tesisin seri bağlı 7 adet doğal çöktürme havuzları bulunmakta ve yaklaşık 7 gün bekletme süresi sonunda havuz çıkışından alınan su tesise geri devredilerek kesme işleminde soğutma suyu olarak kullanılmak istenmektedir. Ancak çökelmenin yeterince yüksek verimde olmaması sebebiyle çıkış suyu bulanık gelmekte ve bu bulanıklık kesme bıçaklarının ömrünü önemli ölçüde kısaltmaktadır. Alınan ham atıksu numunesinin bulanıklık değeri 3400 NTU civarındadır (Yılmaztürk, 2011).

Çalışmada andezit atığının elde edildiği atıksu özellikleri Çizelge 3.3'te görülmektedir (Soganciogl u ve ark., 2013).

Çizelge 3.3. Andezit atıksuyu özellikleri

Parametre	**Değer**
pH	8.4 – 9.5
Toplam katı madde, (g/L)	25 - 37
Toplam askıda katı, (g/L)	25 – 37
Ca(ppm)	5317.64
Mg(ppm)	199.34
Na(ppm)	288.03
Fe(ppm)	13.83

Parametre	**Değer**
K(ppm)	0.0
Pb(ppm)	0.16
Cd(ppm)	0.25
Zn(ppm)	0.57
H_2CO_3(ppm)	39.0
Cr(ppm)	0.0

Bu verilere bakılınca sudaki toplam katı madde miktarı toplam askıda katı miktarına eşittir. Yani suda çözünmüş katı olmayıp, hepsi andezit taneciklerinden oluşmaktadır. O halde diğer verilen iyonların hemen hemen tamamı o katıların bileşimini oluşturmaktadır. Andezitin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.4.'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Andezitin kimyasal analiz sonuçları

Andezit	SiO_2	Al_2O	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2
atığı	60,41	18,1	5,46	1,40	4,32	3,15	3,14	0,56

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

1. Sertlik Tayin Cihazı (Shore Durometer TH 210) (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü / KONYA)
2. Çekme-Basma Test Cihazı (TST-Mares/TS-mxe) (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü / KONYA)
3. Bruker D8 Advance marka X-Işını Kırınım Cihazı (Selçuk Üniversitesi, İLTEK / KONYA)
4. Philips XL30 SFEG marka Taramalı Elektron Mikroskobu (Selçuk Üniversitesi, İLTEK / KONYA)
5. Vakumlu etüv (Nüve EV 018), etüv (Nüve FN 500) (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü / KONYA)
6. Manyetik Karıştırıcı-Isıtıcı (Hot&Stir Model MS 300) (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü/ KONYA)
7. Mekanik Karıştırıcı (Heidolph Type RZR1) (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü/ KONYA)
8. Chyo J-L-180 Model Analitik Terazi (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü/ KONYA)
9. Entek Elektronik FPP-470 marka 4 nokta prob tekniği ile elekrik iletkenliği ölçme cihazı (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü/ KONYA)
10. Termal Analiz Cihazı (Seteram Termogravimetrik Analyser) (Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü/ KONYA)
11. Bandelin Sonorex marka Ultrasonik Banyo (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü/ KONYA)
12. Mikroskop (Olympus Bx51)
13. Nüve FN 500 marka Etüv (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü/ KONYA)

Ayrıca, balon joje, büret, erlen, beher, huni, termometre, baget, pipet, havan, mezür, elek vb. malzemeler kullanılmıştır.

3.3. Yapılan Sentezler ve Kompozitlerin Hazırlanması

Yapılan çalışma üç bölümden oluşmaktadır.

Birinci bölümde; İletken takviye olarak kullanılacak ikili kalkojenit camsı bileşik olan As_2S_3-TlS ve As_2Se_3-TlS (SG) sentezleri yapılmıştır. Matris olarak kullanılan epoksi reçinesine farklı oranlarda (kütlece % 1-15 arası) SG iletken takviye ilave edilerek polimer kompozitler elde edilmiştir.

İkinci bölümde; Oligo(eter-ester) sentezlenerek farklı oranlarda (kütlece % 3-10 arası) iletken takviye (As_2S_3-TlS ve As_2Se_3-TlS) ilave edilerek polimer kompozitler elde edilmiştir.

Üçüncü bölümde; Sentezlenen polianilin epoksi reçinesine farklı oranlarda (kütlece % 3-15 arası) ilave edilmiş ve iletkenlik açısından en uygun oran belirlenmeye çalışılmıştır. Bu oran sabit tutularak iletken polimer kompozite farklı oranlarda (% 10-30) andezit atığı eklenmiştir.

Her bir bölümden elde edilen iletken polimer kompozit numunelerinin elektriksel, mekanik, termal ve kaplama özellikleri incelenmiştir.

3.3.1. Epoksi reçine (ER)/yarı iletken takviye (SG) kompozitinin eldesi

3.3.1.1. Camsı bileşik (SG) sentezi

Camsı bileşiklerin erime sıcaklığı bileşiği oluşturan yapılara bağlıdır. Arsenik (As) içeren camsı bileşikler yaklaşık 700-800 ºC erime sıcaklığına sahiptir. Şekil 1.16'daki kuartz ampül içine yerleştirilen camsı bileşik 15-20 saatte camsı eriyik haline getirildi. Daha sonra oda sıcaklığında soğutuldu (Lezal ve ark., 1998; Lezal, 2003).

As_2S_3-TlS ve As_2Se_3-TlS camsı bileşikleri kuartz ampül içinde saf elementlerden doğrudan farklı mol oranlarında sentezlendi. 600-700 °C sıcaklıkta 16 saatte erime gerçekleştirildi ve ampüller hava ile soğutuldu. Elde edilen cam malzemelerin yaklaşık 20 °C'da 100 saatte tavlama işlemi yapıldı ve SG1, SG2, SG3 ve SG4 elde edildi. Daha sonra toz haline getirilerek partikül büyüklüğü <106 μm olacak şekilde elekten geçirildi.

İletken takviye olarak sentezlenen sülfürlerin ve selenürlerin bazı özellikleri Çizelge 3.5'te, elde edilen SG1, SG2, SG3 ve SG4'ün özellikleri ise Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.5. Sülfürlerin ve selenürlerin bazı özellikleri

Bileşik	Yoğunluk (10^3 g/см^3)	Mikrosertlik (MPa)	Elektriksel iletkenlik (S cm^{-1})
As_2S_3	3,48	1180 - 1450	10^{-16} - 10^{-18}
As_2Se_3	4,58	128 – 140	10^{-12} - 10^{-13}
TlS	7,62	800	$3,7 \times 10^{-3}$

Çizelge 3.6. SG camsı bileşiklerin özellikleri

İletken takviye	İçerik	Mol oranı	Bileşik	d (g/cm^3)
SG1	As_2Se_3-TlS	1:3	$Tl_3As_2S_3Se_3$	7,12
SG2	As_2Se_3-TlS	1:1	$TlAs_2Se_3S$	6,25
SG3	As_2S_3-TlS	1:3	$Tl_3As_2S_6$	6,55
SG4	As_2S_3-TlS	1:1	$TlAs_2S_4$	5,41

SG katkı maddeleri yaklaşık 10 g iyot içeren vakum ekstraktör içine yerleştirildi ve katkılanmaları sağlandı.

3.3.1.2. ER/SG kompozitlerinin oluşturulması

Epoksi matris ile yarı iletken takviye maddeleri (SG'ler) farklı ağırlık oranlarında (% 1, % 3, % 5, % 7, % 10 ve % 15) önce 3 saat Heidolph RZR1 karıştırıcı ile karıştırıldı, daha sonra iyi bir dağılım elde etmek için 60 ºC sıcaklıkta 60 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Kütlece % 30 Polipox setleştirici ve % 1 epoksi hızlandırıcı eklenerek numuneler tekrar karıştırıldı. Bu şekilde elde edilen kompozitler ASTM D 638 standartlarına göre hazırlanan kalıplara döküldü. Kalıplar oda sıcaklığında 60 dakika bekletilerek numunelerin hava kaparcıkları giderildi. Etüv içerisinde 72 saat süreyle sıcaklık 40 ºC'dan 120 ºC'a artırılarak kompozitler setleştirildi.

3.3.2. Oligo(eter-ester) (OEE)/yarı iletken takviye (SG) kompozitinin eldesi

3.3.2.1 Oligo(eter-ester) (OEE) sentezi

Hesaplanmış miktarlardaki BO ve GMA, 150 mL'lik bir balona alınarak kapağı

sıkı kapatıldı. Balon 0 ºC sıcaklıkta hazırlanan su-buz banyosuna konularak termometre ve karıştırıcı ile donatılmış sisteme yerleştirildi. Karışım sürekli karıştırılarak gerekli sıcaklığa ulaştığında içerisine kütlece % 1 katyonik katalizör ($BF_3O(C_2H_5)_2$) ilave edilip, 4 saat reaksiyon süresi boyunca değişiklikler gözlendi. Reaksiyon sıcaklığı deney boyunca sabit tutuldu. Süre sonunda reaksiyon ortamına katalizörün aktifliğini durdurmak için 1 mL metanol eklendi, girdi bileşenlerinin fazlası ve metanol vakum destilasyon cihazında 53 °C sıcaklık ve 2 mmHg basınç'ta ortamdan uzaklaştırıldı. Vakum sonrası oligo(eter-ester) verimi ise balonun son tartımı alınarak hesaplandı (Soydal, 2007).

3.3.2.2. OEE/SG kompozitlerinin oluşturulması

Oligo(eter-ester), kütlece % 30 kadar divinilbenzen ve ikili yarı iletken katkı maddeleri (SG'ler) farklı ağırlık oranlarında (% 3, % 5, % 7 ve % 10) karıştırıldı. Önce 3 saat Heidolph RZR1 karıştırıcı ile, daha sonra iyi bir dağılım elde etmek için 60 ºC sıcaklıkta 60 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Kütlece % 1 benzoil peroksit katalizörü eklendi ve karıştırıldı. Elde edilen numuneler sonra ASTM D 638 standartlarına göre hazırlanan kalıplara döküldü ve hava kabarcıklarının gitmesi için oda sıcaklığında 60 dakika bekletildi. Etüv içerisinde 2 gün süresince 40 ºC'dan 80 ºC'a arttırılarak, daha sonra 2 gün de 100 ºC'da bekletilerek kompozitler oluşturuldu.

3.3.3. Epoksi reçine(ER)-Polianilin(PANİ)/andezit atığı iletken kompozit eldesi

3.3.3.1. Polianilin (PANİ) sentezi

Polianilin kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Anilin hidroklorür 0,04 M etanol içerisinde, amonyum persülfat ise 0,05 M distile su içerisinde çözüldü. Oksitleyici çözelti ve monomer çözeltisi bulunan beher oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıya yerleştirildi. 24 saat süreyle karıştırma sonrası koyu yeşil çözelti elde edildi. Böylece polianilinin emeraldin tuz formu elde edilmiş oldu. Çözelti vakum altında süzgeç kağıdından süzüldü. Süzgeç kağıdında biriken polianilin 0,2 M HCl çözeltisiyle açık renk su dökülene kadar yıkama işlemi yapıldı. Yıkama işlemiyle reaksiyona girmeyen monomerler uzaklaştırılmaya çalışıldı. Elde edilen numuneler 60

ºC sıcaklıkta etüvde bir gün süreyle kurutuldu. Partikül büyüklüğü < 63 μm olacak şekilde havan ve elek kullanarak toz haline getirildi.

3.3.3.2. ER'nin PANİ ile modifiye edilmesi ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin oluşturulması

Epoksi reçine ile iletken PANİ farklı kütle oranlarında (% 3, % 5, % 7, % 10 ve % 15) önce 3 saat mekanik olarak (1200 rpm hızında) karıştırıldı, daha sonra 60 ºC sıcaklıkta 60 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Kütlece % 30 Polipox sertleştirici ve % 1 epoksi hızlandırıcı eklendikten sonra numuneler ASTM D 638 standartlarına göre hazırlanan kalıplara döküldü. Kalıplar oda sıcaklığında 60 dakika bekletilerek numunelerin hava kaparcıkları giderildi. Etüv içerisinde 24 saat süreyle sıcaklık 40 ºC'tan 120 ºC'a artırılarak modifiye epoksi setleştirildi.

PANİ ile modifiye epoksi reçinenin elektrik iletkenlik ölçümleri yapılarak en uygun PANİ oranı belirlendi. Bu oran sabit tutularak andezit atığının farklı oranlarında kompozitler elde edildi.

Epoksi reçineye belirlenen uygun oranda PANİ ve takviye malzemesi olarak andezit atığı (partikül büyüklüğü < 63 μm) farklı kütle oranlarında (% 10, % 15, % 20, % 25 ve % 30) karıştırıldı. Önce 3 saat mekanik olarak karıştırıldı, daha sonra 60 ºC sıcaklıkta 60 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Kütlece % 30 Polipox sertleştirici ve % 1 epoksi hızlandırıcı eklenerek ASTM D 638 standartlarına göre hazırlanan kalıplara döküldü. Kalıplar oda sıcaklığında 60 dakika bekletilerek numunelerin hava kaparcıkları giderildi. Etüv içerisinde 3 gün süresince 40 ºC'den 120 ºC sıcaklığa artırılarak kompozitler setleştirildi.

3.4. Yapılan Analizler

3.4.1. Elektriksel iletkenlik ölçümü

Kompozitlerin iletkenlik ölçümleri 1-10 V aralığında 4 nokta prob tekniği ile çalışan elektrometre ile gerçekleştirildi. Bütün ölçümler oda sıcaklığında yapıldı ve her bir örnek (Şekil 3.1) için altı ölçümün ortalaması alındı. Ayrıca 5 ºC'tan 80 ºC'a sıcaklık artırılarak sıcaklığın iletkenliğe etkisi incelendi.



Şekil 3.1. İletkenlik ölçümleri için hazırlanmış numuneler

3.4.2. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Philips XL30 SFEG marka Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) cihazı ile takviye ve dolgu maddesinin polimerik matristeki dağılımı incelendi.

3.4.3. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

Cu-K α radyasyonu (λ = 1,5406 A, w = 40 kW) ile Bruker D8 ileri toz difraktometre kullanılarak toz numuneler X-Işını Kırınım (XRD) analizleri yapıldı. Analizler oda sıcaklığında 10º'den 80º'ye tarama aralığında gerçekleştirildi.

Kompozitlerin kristallenme büyüklüğü I_{max} yarım-yükseklik genişliği kullanılarak ölçülmüş ve kristallenme indisi (CrI) hesaplanmıştır. Bunun için aşağıdaki formül kullanılmıştır (Alamri ve Low, 2012; Sakhawy ve Hassan, 2007)

$$CrI = [I_{max} - I_{am}] / I_{max} \quad (3.1)$$

I_{max}, maksimum kırınım şiddetindeki 2θ derecesidir. I_{am} ise iki amorf tepe arasındaki minimum şiddetteki 2θ derecesini ifade eder.

3.4.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termal analiz deneyleri Seteram Termogravimetrik Analiz Cihazı ile örnekler 50 °C'dan 600 °C'a, 10 °C min^{-1} ısıtma oranlarında, azot gazı atmosferinde ısıtılarak yapıldı.

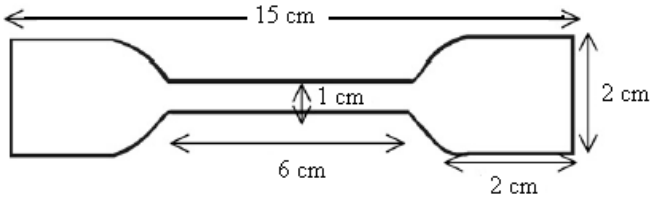
3.4.5. Mekanik testler

3.4.5.1. Çekme testi

ASTMD 638 (Plastiklerin Çekme Özellikleri için Standart Test Metotları) standardına uygun olarak hazırlanan kalıplarda (Şekil 3.2) oluşturulan kompozit numuneleri (Şekil 3.3), Equipment TST-Mares/TS-mxe Çekme Testi Cihazının analiz haznesine yerleştirilerek 5 mm/dk hızla çekme yapıldı.



Şekil 3.2. Çekme testi için hazırlanmış kalıplar



Şekil 3.3. Kalıplanmış kompozit numune boyutları

Gerilim (σ), birim alan başına uygulanan kuvvettir (F/A). Gerinim (ε), numune boyutlarındaki değişimin, numunenin ilk boyutuna oranıdır ($\Delta L/L_0$). İdeal elastik deformasyon gösterebilen malzemelerin gerilim-gerinim ilişkileri genellikle doğrusaldır. Çekme gerilimi ve çekme gerinimi birbirlerine elastiklik modülü (E) veya Young modülü denilen orantı sabiti ile bağlıdır (Roylance, 2001).

$$\sigma_e = E\epsilon_e \tag{3.2}$$

3.2 bağıntısına Hooke kuralı denir ve yalnız lineer elastik şekil değiştirmeler için geçerlidir. Elastiklik modülü (E), normal gerilme (stress) (σ), birim uzama (strain) (ϵ)'dir. Elastiklik modülü büyük olan malzemeler sert, küçük olanlar ise esnektirler (Soy ve Onat, 2011; Singh ve ark., 2009).

3.4.5.2. Sertlik testi

Her bir numune Shore Durametre TH 210 test cihazına yerleştirildi ve en az üç kez numunelere sestlik için kuvvet uygulandı. Elde edilen üç değerin ortalaması alınarak maddenin sertliği Shore D değeri olarak kaydedildi.

3.4.6. Kompozit kaplamaların adezyon-korozyon testleri

Zımparalanmış ve temizlenmiş çelik metal plakaların (% 0,2 C, % 1,5 Mn, % 0,1 Si, % 0,01 P, % 0,008 S içeriğe sahip 50 mm × 100 mm × 1mm boyutlarında karbon çelik) tüm yüzeyi homojen bir şekilde 100-120 µm kalınlığında kompozit numuneleri ile kaplandı. Kaplanmış plakalar etüvde uygun sıcaklıkta (her bir kompozitin yukarıda belirtilen kompozit oluşma sıcaklığı ve süresince) kurutuldu.

Kaplamaların adezyon özelliklerinin incelenmesi için "Lattice notch" metodu kullanıldı. Metoda göre polimerle kaplanan metal plakaların üzerindeki kaplama kısmı 3×3 mm ebadında kareler oluşturacak şekilde maket bıçağı ile kesilir ve üzerine bir bant yapıştırılıp bant kuvvetle çekilir. Toplam kare sayısından (a) kopan karelerin sayısı (b) çıkarılarak, metal yüzeyinde kalan karelerin sayısının toplam kare sayısına (a) oranı % adezyon olarak kabul edilir (Deveci, 2008).

$$\%\ \text{Adezyon} = \left(\frac{a - b}{a}\right) \times 100 \qquad (3.3)$$

Kaplamaların korozyon özelliklerinin incelenmesi için polimer çözeltisiyle kaplanan metal plakaların bir tanesi açık atmosferde tutularak diğerleri % 3 NaCl, % 5 NaOH ve % 3 HCl üç farklı çözeltide 15 gün boyunca bekletildi. Kaplamaların bu şartlardaki dayanımları çıplak göz ile günlük kontrol edilerek incelendi.

3.4.7. Su tutma özelliği

Gravimetrik metod ile su tutma özelliğini değerlendirmek için kompozit örnekler 15 gün boyunca oda sıcaklığında deiyonize su içerisinde bekletildi. Örnekler her gün sudan çıkarılıp kurutuldu ve ağırlıkları ölçüldü. Kaplama su tutma özelliği aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{\% Su sorpsiyonu} = \left(\frac{W_t - W_0}{W_0}\right) \times 100 \qquad (3.4)$$

Burada, W_t - uygulama zamanında örneğin kütlesi, W_0 - kuru örneğin başlangıç kütlesidir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının temel amacı farklı takviyeler kullanarak elde edilen iletken polimer kompozitlerin elektriksel, mekaniksel, termal özelliklerinin geliştirilmesidir. Çalışma üç bölümden oluşmuştur. İlk bölümde yalıtkan ticari polimer matrise yarı iletken takviye katılarak elektriksel iletken özellikli polimer kompozit elde edilmeye çalışılmıştır. Yalıtkan matris olarak epoksi reçinesi, iletken takviye olarak ise farklı oranlarda sentezlenmiş As_2S_3-TlS ve As_2Se_3-TlS ikili camsı bileşikler kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde yalıtkan matris olarak tarafımızdan sentezlenen oligo(eter-ester)'e As_2S_3-TlS ve As_2Se_3-TlS ikili camsı bileşikler katılarak kompozitleri oluşturulmuştur. Çalışmanın son bölümünde ise epoksi reçineye, sentezlenen polianilin farklı oranlarda katılmış, daha sonra dolgu malzemesi olarak kullanılan andezit atığı ile kompozitleri oluşturulmuştur.

Son olarak elde edilen tüm kompozit numunelere takviye veya dolgu malzemesi olarak katılan bileşiklerin yapı ve oranının, kompozitlerin elektriksel, mekanik, termal ve kaplama özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

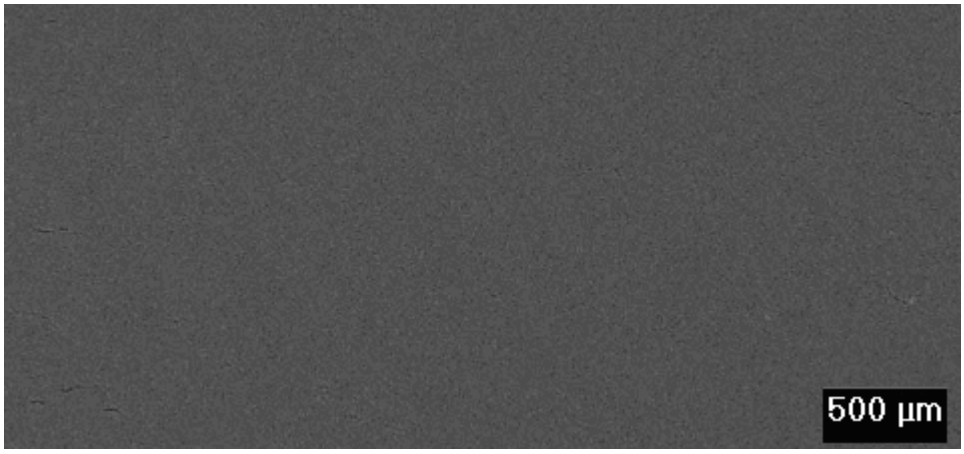
4.1. ER/SG Yarı İletken Polimer Kompozitlerinin Karakterizasyonu

4.1.1. ER/SG kompozitlerinin SEM analizi

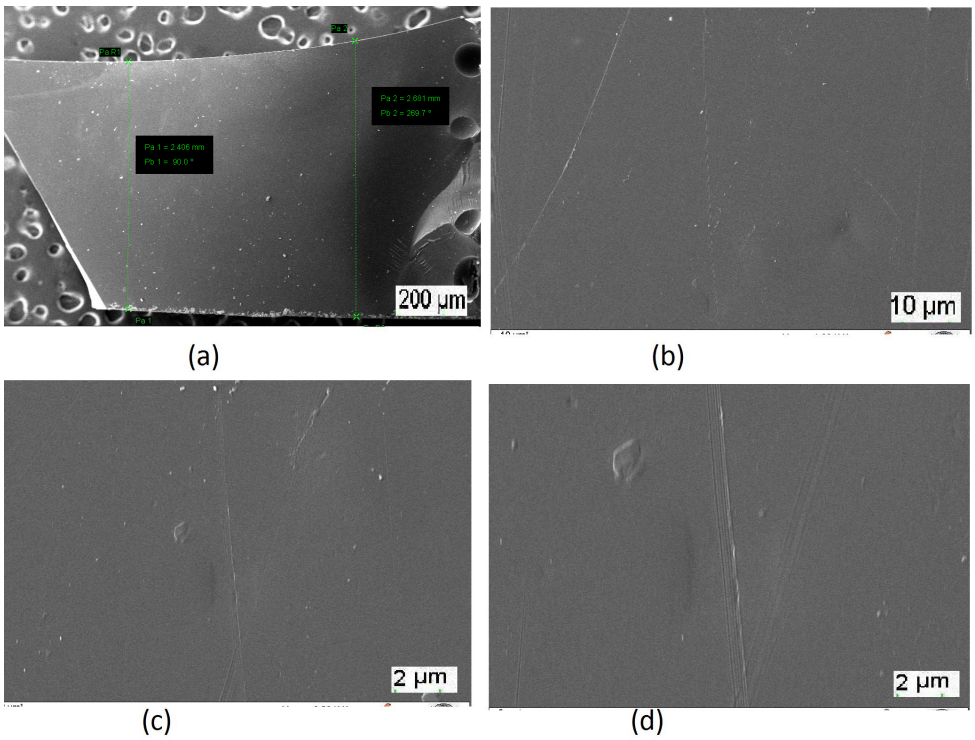
SEM görüntüleri katı yüzeyler hakkında morfolojik ve yüzeysel bilgiyi sağlar. Özellikle kompozit malzemelerde kırılma yüzeylerinin incelenmesinde kullanılarak; takviye sistemi ile matris sisteminin ara yüzeyi ile aralarındaki etkileşimi ve matris içindeki tanecik dağılımı hakkında bilgi verir (Callister ve Rethwisch, 2013).

Tez çalışmamızda ER/SG kompozitlerinin her biri için perkolasyon eşik oranı olan kütlece % 7 SG oranlarında SG katkı maddesinin epoksi reçine içerisindeki dağılımı SEM görüntüleri alınarak araştırılmıştır.

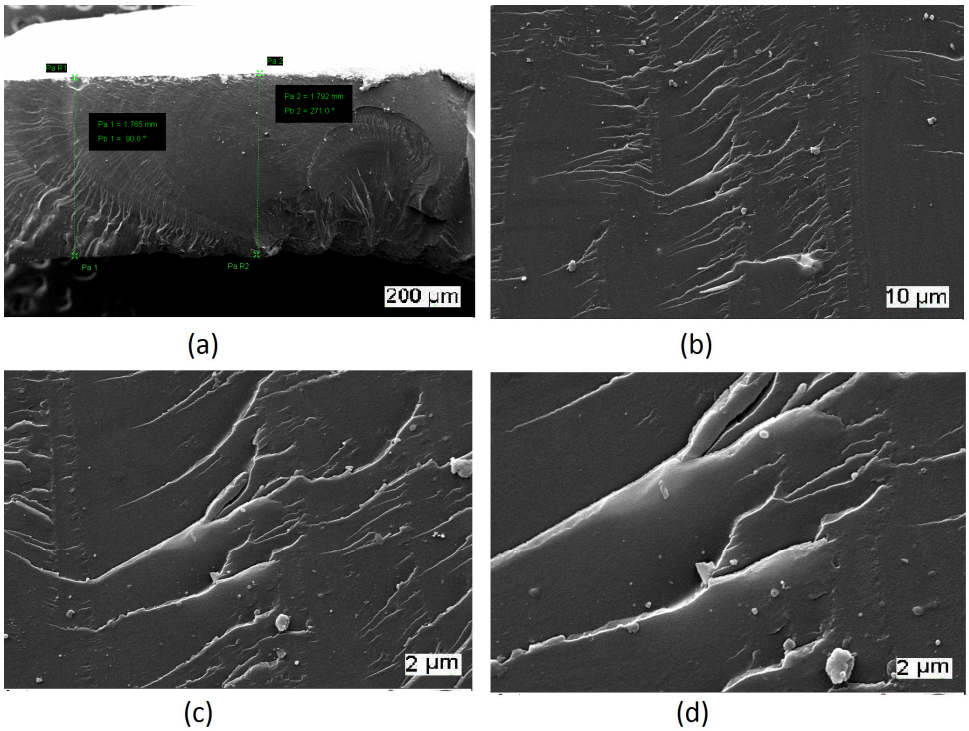
Saf ER ve ER/SG kompozitlerinin kesit morfolojileri Şekil 4.1-Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



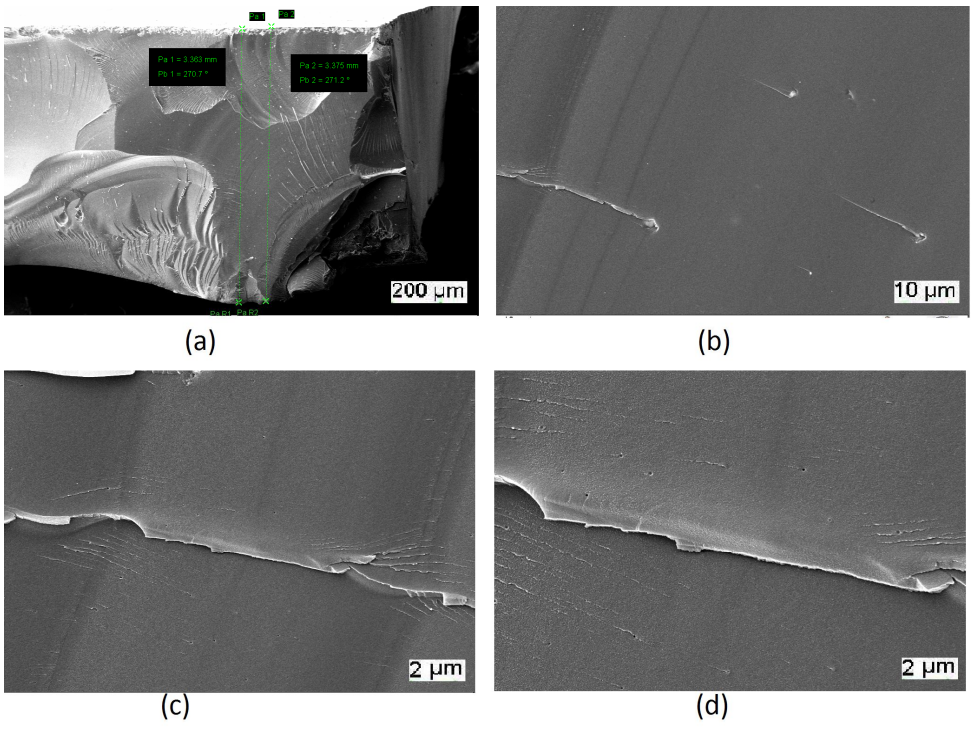
Şekil 4.1. Saf ER'nin SEM kesit görüntüsü



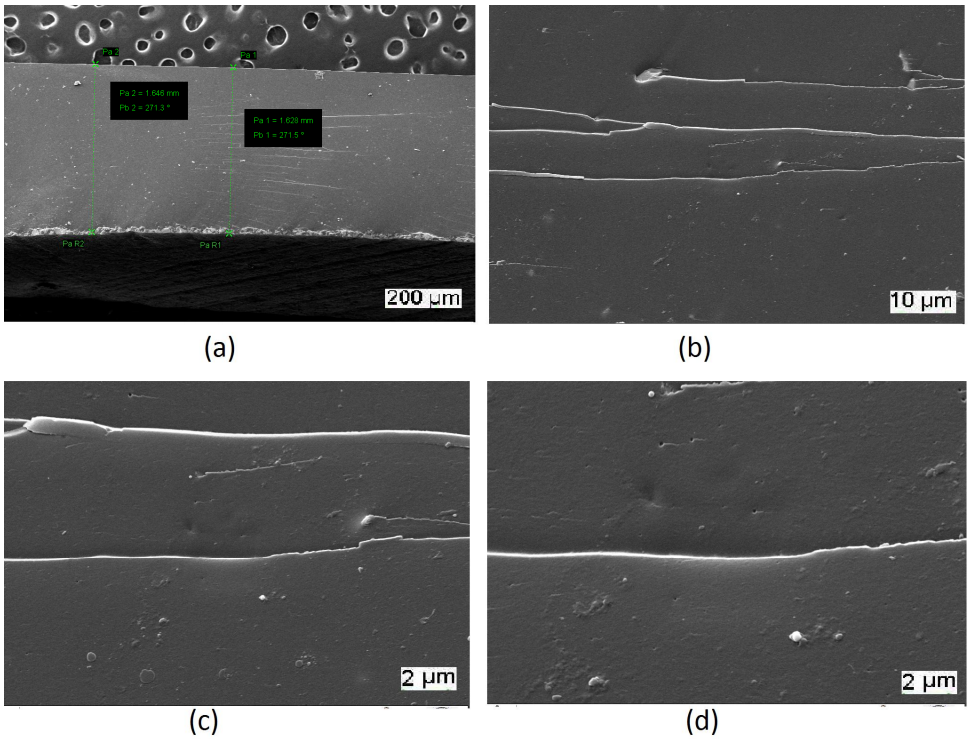
Şekil 4.2. ER/SG1(kütlece % 7) kompozitinin (a) 25 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM kesit görüntüleri



Şekil 4.3. ER/SG2 (kütlece % 7) kompozitinin (a) 25 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM kesit görüntüleri



Şekil 4.4. ER/SG3 (kütlece % 7) kompozitinin (a) 20 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM kesit görüntüleri

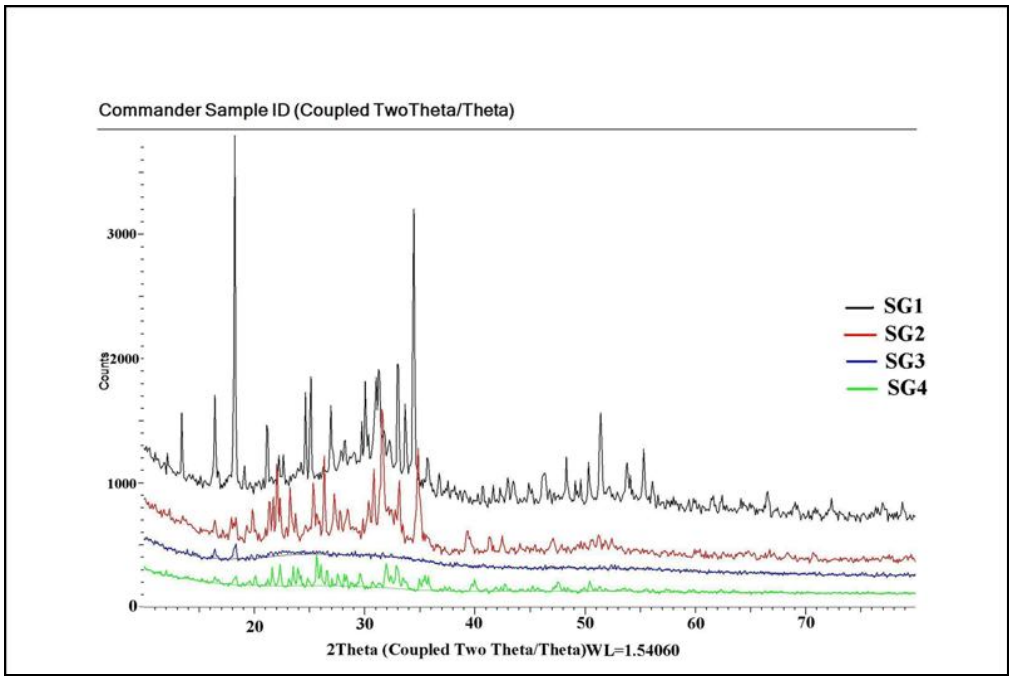


Şekil 4.5. ER/SG4(kütlece % 7) kompozitinin (a) 25 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM kesit görüntüleri

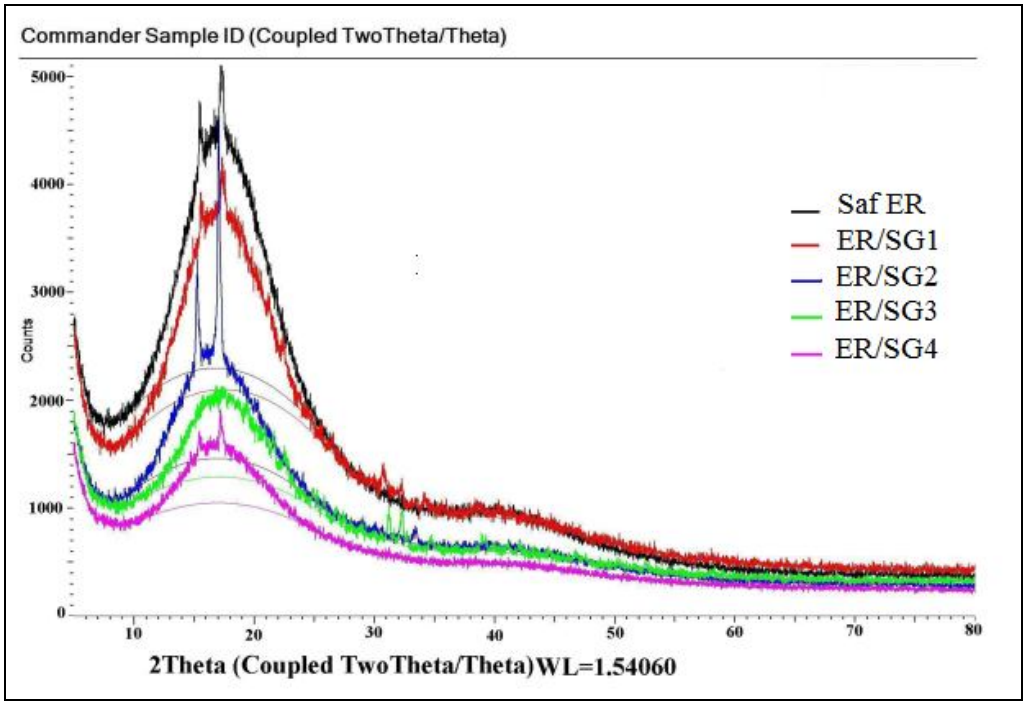
Kompozitlerin yapı görüntülerinden görüldüğü gibi, yarı iletken dolgu maddeleri nispeten büyük partiküller arası mesafe ile epoksi matris içinde homojen olarak dağılmıştır. Saf ER ile karşılaştırıldığında ise ER/SG kompoziti içerisinde SG'nin iyi bir dağılım gösterdiği, kırılma ve çatlak oluşmadığı görülmektedir. Yapılan mekanik testlerden de özellikle çekme direnci ve sertliğinde iyileşmeler olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.5).

4.1.2. ER/SG kompozitlerinin XRD analizleri

ER/SG kompozitlerinin yapı analizleri X-Işını Kırınımı ile (20º'den 80º'e 2θ kırınım açısı) yapılmıştır. Şekil 4.6 yarı iletken katkı maddesi SG'lerin, Şekil 4.7 ise % 5 oranında SG'lerin epoksi reçine ile oluşturulmuş kompozitlerinin XRD analiz sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.6. SG yarı iletken katkı maddelerinin XRD spektrumları



Şekil 4.7. Saf ER ve ER/SG (kütlece % 5) kompozitlerinin XRD spektrumları

Şekil 4.6'da SG katkı maddelerinin XRD numune piklerinin oldukça geniş olduğu görülmektedir. Bu durum SG yarı iletken katkı maddelerinin amorf camsı yapıda olduğunu göstermektedir (Singh ve ark., 2009; Yıldırım ve ark., 2009).

As_2Se_3: 2θ = 32º ve 2θ = 53º'de geniş kırınım piklerine sahiptir (Vural, 2009). TlS: 2θ =26º, 2θ = 31º ve 2θ =51º geniş kırınım piklerine sahiptir (Estrella ve ark.,

2002). As_2S_3 ise 2θ = 22º geniş kırınım pikine, 2θ =18,3º, 31,2º ve 39º'de düşük şiddette karakteristik piklere sahiptir (Mane ve ark., 2004)

As_2Se_3 ve TlS'in yaklaşık aynı bölgelerde pikler vermesi ve her ikisinin de amorf yapıda olmasının bir sonucu olarak As_2Se_3 ve TlS'inden oluşan SG1 ve SG2 de yaklaşık aynı açı bölgelerinde pikler vermiş ve amorf bir yapı göstermiştir.

SG3 ve SG4 katkı maddelerinde ise As_2S_3 ve TlS'ün birbiri içinde homojen dağılım gösterdiği ve 2θ = 20-38º açı aralığında yayvan bir kırınım pik ile amorf yapı oluşturmuşlardır. Genel olarak S bakımından zengin katkı maddelerinin kırınım örnekleri, Se bakımından zengin katkı maddelerinin kırınım örnekleri ile karşılaştırıldığında kırınım şiddetlerinde bir azalma gözlenmiştir (Şekil 4.6) (Fayek ve ark., 2011). Ayrıca, katkı maddelerinin kendi içinde TlS yüzdesinin artışına paralel olarak piklerin daha yüksek kırınım şiddeti bölgesinde pikler verdiği görülmektedir.

Şekil 4.7'de amorf yapıdaki epoksi kompozitlerin XRD piklerinin saf epoksi reçineye göre daha düşük şiddette oldukları görülmektedir. Kompozit piklerinin daha düşük şiddeti daha az katkı maddesi toplulukları varlığında önerilmiştir. Öte yandan ER/SG kompozitlerinin XRD kırınım pikleri, saf epoksi ile aynı biçimde şekillenmiştir. Bu yapı, yarı iletken materyallerin epoksi reçine içinde iyi dağılmış olduğunu göstermektedir (Tsai ve ark., 2008). Epoksi reçine içinde SG partikülleri arasındaki mesafe artmıştır. Kompozitin karakteristik pik şiddetlerinin azalması ve bazı piklerin kaybolması epoksi matris tarafından SG'nin modifikasyonunu göstermektedir (Acar ve ark., 2013; Carrasco ve Pages, 2008). Yapılan çalışmada, yaklaşık 2θ = 16.3º'de pikin varlığı araya girmiş yapılar ile kompozitlerin elde edildiğini göstermiştir.

SEM görüntülerinden (Şekil 4.4-Şekil 4.5) ve XRD spektrumlarından (Şekil 4.7) görülebildiği gibi, SG3 ve SG4 içerikli kompozitlere ait piklerin düşük şiddette olması kompozit içerisinde katkı maddesi topaklaşmasının daha az olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

ER/SG kompozitinin kristallenme indisi (CrI) Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır. Dört kompozitin de yaklaşık olarak I_{max} değeri 17,0º, ikinci amorf tepe noktası 40,3º'dir. I_{am} ise 32,9º'dir. Buna göre hesaplanan kristallenme indisi her biri için % 6,5'tir.

4.1.3. ER/SG kompozitlerinin elektriksel iletkenliği

Çalışmamızda SG katkılı epoksi kompozitlerinin iletkenliği araştırılmıştır. Bu amaçla ER/SG1, ER/SG2, ER/SG3 ve ER/SG4 kompozitlerinin dört nokta tekniği ile çalışan elektrometre yardımıyla iletkenlik ölçümleri alınmıştır. İletken SG takviyelerinin iyot ile katkılanma öncesi ve sonrası test sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Periyodik çetvelin II.-VI. grup elementlerinden oluşturulan bileşikler sahip oldukları geniş bant boşluğundan dolayı yarı iletken uygulamalar için bir potansiyele sahiptirler. Her uygulamada iyi bir bipolar elektriksel iletkenlik için n- ve p- yönünden etkili katkılanma gereklidir. Metal sülfürler optik ve elektriksel özellikler gösterirler ve bazıları pratikte optik araçların üretiminde kullanılmaktadır. Bu tür yarı iletkenlerin (kalkojenit camsı yarı iletkenler) katkılama yoluyla istenilen şekilde optik ve elektriksel özellikleri değiştirilebilmektedir (Yakuphanoglu ve Viswanathan, 2007).

Metal sülfürler iyot ve alkali metal iyodürler ile hazırlandığında elektriksel özellikleri değişiklik göstermektedir. Örneğin, aseton veya etanol çözeltileri içine daldırılarak oluşturulan iyotlu CuS filminde, I_2 ile muamele sonrası CuS'ün önemli bir bölümü CuI'a çevrilmiş ve iki kimyasal türün birlikte var oluşu elektriksel iletkenliği artırmıştır (Vazquez ve ark., 2000). İyot buharıyla katkılanmış CuS filminin X-ışınımı fotoelektron spektrumu CuI ile CuS'ün birlikte bulunduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar CuS filmlerinin elektrik ve elektronik araçların üretiminde kullanılabileceğini göstermektedir (Inoue ve ark., 1993). CdTe bileşiğine iyotun dahil edilmesi pozitif katkılanma etkisi ile elektriksel iletkenliği artırmıştır (Chaure ve ark., 2003). CdTe ve CdZnTe alaşımlarının yine iyot kullanılarak katkılanması Brun-Le-Cunff tarafından rapor edilmiştir (Brun-Le-Cunff ve ark., 1995). ZnSe'de en yüksek katkılanma da iyot ile elde edilmiştir (Noda ve ark., 1997; Desnica, 1998). As_2Se_3'ün iyot ile katkılanması bileşik içinde yeni bir yapısal düzenlemeyi kolaylaştırmış, bileşiğin boşluk mobilitesini artırarak iletkenliğe katkı sağlamıştır (Kowalyshen, 2010). Polimerler için ise gereken katkılama materyalinin miktarı inorganik yarı iletkenlere gerekenden çok daha (bir kaç yüzde oranında) fazladır (Krevelen ve Nijenhuis, 2009).

Çizelge 4.1. 25 ºC'da ER/SG kompozitlerinin yarı iletken takviye maddesi türüne bağlı elektriksel iletkenlik özellikleri

Yarı iletken takviye maddesi SG (kütlece %)	**ER/SG kompozitlerinin elektriksel iletkenliği (S cm^{-1})**	
	I_2 ile katkılanma öncesi	**I_2 ile katkılanma sonrası**
saf ER		
-	10^{-14}	-
SG1 için (As_2Se_3 – TlS mol oranı 1 : 3)		
1	$9{,}31\times10^{-9}$	$5{,}33\times10^{-8}$
3	$8{,}80\times10^{-9}$	$8{,}15\times10^{-8}$
5	$1{,}35\times10^{-8}$	$4{,}66\times10^{-7}$
7	$2{,}49\times10^{-6}$	$8{,}81\times10^{-4}$
10	$7{,}97\times10^{-6}$	$3{,}80\times10^{-3}$
15	$7{,}86\times10^{-6}$	$3{,}77\times10^{-3}$
SG2 için (As_2Se_3 – TlS mol oranı 1 : 1)		
1	$8{,}35\times10^{-10}$	$2{,}03\times10^{-8}$
3	$2{,}40\times10^{-9}$	$2{,}96\times10^{-8}$
5	$4{,}50\times10^{-8}$	$1{,}67\times10^{-7}$
7	$1{,}39\times10^{-7}$	$7{,}71\times10^{-5}$
10	$8{,}92\times10^{-7}$	$6{,}81\times10^{-4}$
15	$8{,}33\times10^{-7}$	$5{,}81\times10^{-4}$
SG3 için (As_2S_3 – TlS mol oranı 1 : 3)		
1	$7{,}33\times10^{-9}$	$2{,}86\times10^{-8}$
3	$4{,}52\times10^{-9}$	$2{,}17\times10^{-7}$
5	$1{,}11\times10^{-8}$	$2{,}06\times10^{-7}$
7	$9{,}47\times10^{-7}$	$8{,}48\times10^{-4}$
10	$5{,}83\times10^{-6}$	$3{,}36\times10^{-3}$
15	$5{,}31\times10^{-6}$	$1{,}30\times10^{-3}$
SG4 için (As_2S_3 – TlS mol oranı 1 : 1)		
1	$7{,}66\times10^{-10}$	$8{,}73\times10^{-8}$
3	$1{,}14\times10^{-9}$	$1{,}83\times10^{-8}$
5	$2{,}14\times10^{-8}$	$1{,}36\times10^{-7}$
7	$5{,}70\times10^{-7}$	$5{,}80\times10^{-5}$
10	$1{,}34\times10^{-6}$	$6{,}04\times10^{-4}$
15	$1{,}38\times10^{-6}$	$1{,}90\times10^{-4}$

Kütlece % 1-15 oranlarında SG içeren kompozitlerin yarı iletkenlik seviyesinde oldukları tespit edilmiştir. Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi, iyot buharı ile katkı maddesinin katkılanması kompozitin iletkenliğini önemli derecede artırmıştır. Farklı oranlardaki kompozitlerin iletkenliği SG'nin iyot ile katkılanmadan önce 10^{-10} S cm^{1}'den 10^{-6} S cm^{-1}'ye, katkılanma sonrası ise 10^{-8} S cm^{-1}'den 10^{-3} S cm^{-1} seviyesine çıktığı görülmüştür. ER/SG kompozitlerinin elektriksel iletkenlik artışı % 10 iletken takviye ilavesine kadar devam etmiştir. Kompozitlerin elektriksel iletkenliğinin sürekli olarak % 10 SG oranına kadar yükselmesi, bu epoksi kompozitlerin elektriksel iletkenliğini istenilen kullanım teknolojisine göre uygulama olasılığını göstermektedir. İletkenlikte bu tür yükselmenin nedeni şöyle açıklanabilir: Katkı maddesi belirli bir değere ulaştığında, hemen hemen bütün katkı maddesi parçacıkları daha mükemmel iletken zincirler oluşturur ve iletken kümelerin bir parçası olurlar. Katkı maddesinin iletken kompozit oluşturabileceği en düşük konsantrasyonu ise perkolasyon eşiği olarak bilinir. Reçine bu kritik veya daha yüksek konsantrasyonda iletken takviye ile yüklendiğinde, reçine kompoziti de yalıtkandan elektriği ileten bir malzemeye dönüşür (Novak ve ark., 2002; Foulger, 1999).

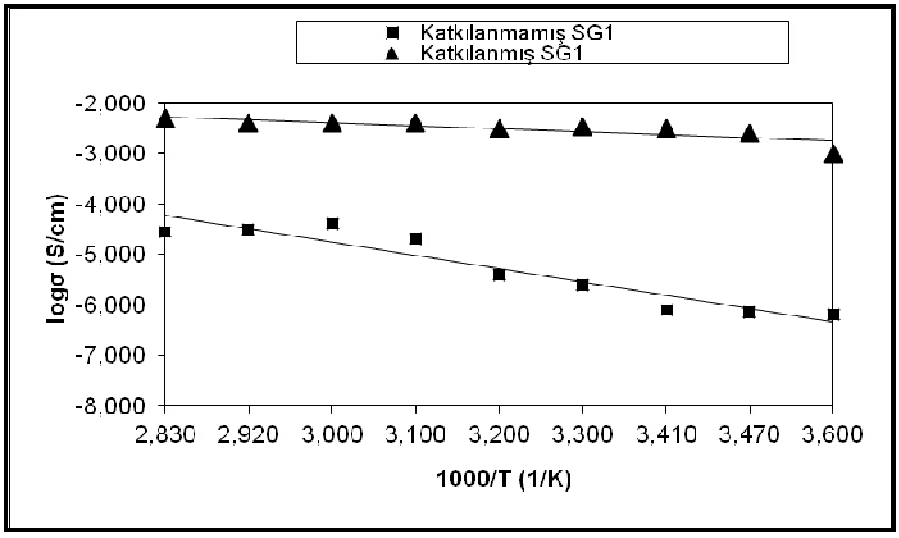
Farklı TIS mol oranlarındaki kompozitler karşılaştırıldığında SG1 ve SG3 ilaveli kompozitlerinin elektriksel iletkenliği, TIS'ün daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasından dolayı (Çizelge 3.2) daha yüksek değer almıştır. Kompozitlerde As_2Se_3 veya As_2S_3 un varlığı iletkenliği büyük oranda etkilememiştir.

Katkı malzemesi konsantrasyonunun artışı, parçacıklar arası mesafeyi, ortamdaki parçacık sayısını çoğaltarak azalttığından iletkenliği arttırmaktadır (Yaman, 2007). ER/SG kompozitlerinin her biri için perkolasyon eşik oranının kütlece % 7 olduğuna karar verilmiştir. İletken takviyenin % 7 oranına kadar kompozitlerin iletkenlik değerlerinde az bir artış olduğu, % 7 oranında ise ani bir artış olduğu ve % 10 değerine kadar az da olsa iletkenliğinde artışın devam ettiği görülmektedir. % 10 oranında kompozit iletken takviye ile doymuş ve daha yüksek SG ilavesinin, iletkenliğe katkı sağlamadığı gözlenmiştir.

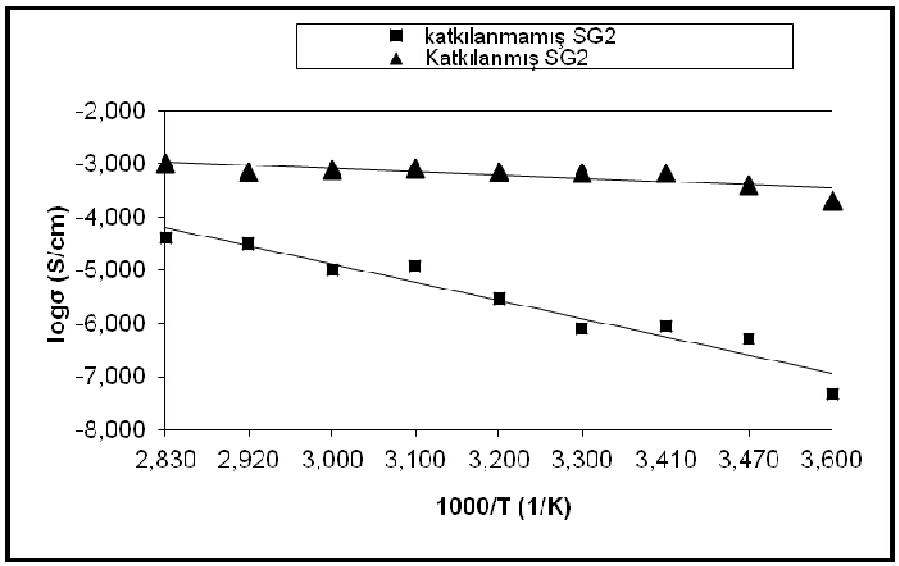
Kütlece % 7 SG ilavesine kadar gerçekleşen iletkenlik artışının bir tünel etkisiyle gerçekleştiği, tünel etkisininde epoksi matris içerisinde SG partikülleri arasındaki iletkenlik ağı oluşuncaya kadar iletkenliğe katkı sağladığı düşünülmüştür. Ayrıca iyot ile doplama ER/SG kompozitlerinin iletkenlik değerini arttırmış ancak perkolasyon eşik oranını değiştirmemiştir (Li ve ark., 2007).

4.1.3.1. İletkenliğe sıcaklık etkisi

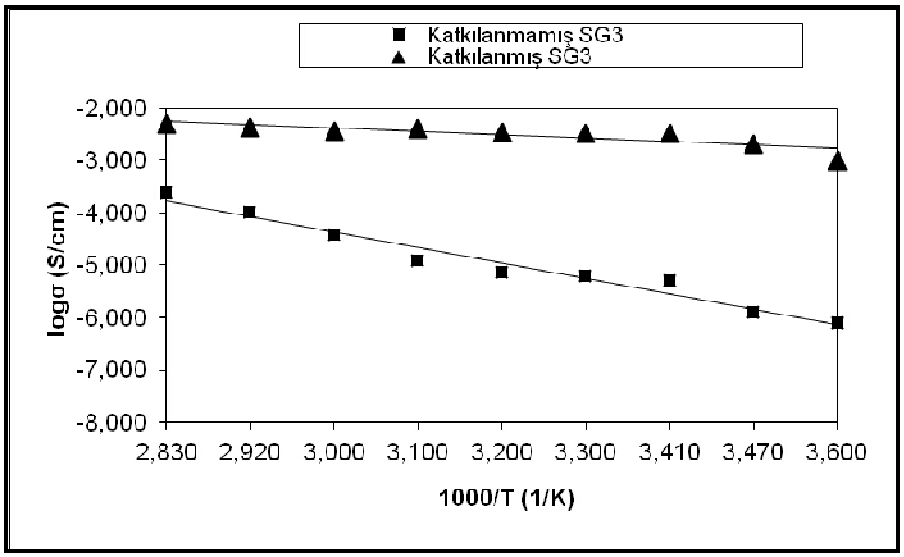
İletkenliğe sıcaklık etkisinin araştırılması amacıyla ER/SG1, ER/SG2, ER/SG3 ve ER/SG4 kompozitlerinin SG oranı kütlece % 7 olan katkılanmış ve katkılanmamış numunelerinin 5-80 ºC (278-353 K) sıcaklık aralığında elektriksel iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre çizilen grafikler, Grafik 4.1-Grafik 4.4'te verilmiştir.



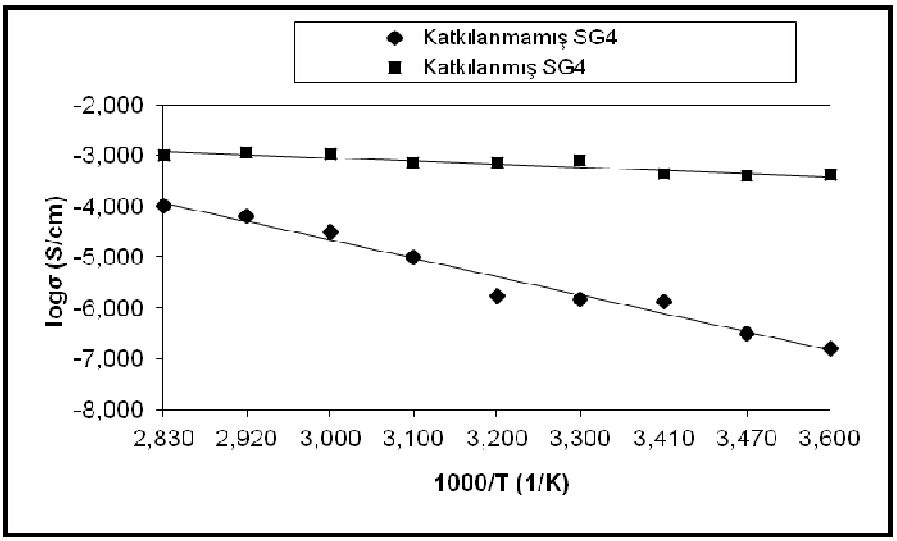
Grafik 4.1. ER/SG1 kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi



Grafik 4.2. ER/SG2 kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi



Grafik 4.3. ER/SG3 kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi



Grafik 4.4. ER/SG4 kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi

Grafik 4.1-4.4'ten, her bir numunenin yarı iletken özellik göstererek sıcaklık artışına göre iletkenlik değerlerinin arttığı görülmektedir. Katkılanmamış ER/SG numuneleri oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda elektrik iletmeye başlamışlardır. Bu da muhtemelen oda sıcaklığında yeterli taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olmamalarından dolayıdır (Yakuphanoğlu, 2002). Sıcaklığın yükselmesiyle katkılanmamış SG ilaveli kompozitlerin iletkenlik artışı, katkılanmış SG takviyeli kompozitlerden oldukça fazladır. Yüksek derecede katkılanmış örneklerdeki sıcaklık ile iletkenlik değişimleri nispeten azdır. Bunun nedeni katkılanma konsantrasyonu arttığı zaman sıcaklığın iletkenliğe bağlılığının son derece azalmasıdır (Krevelen ve Nijenhuis, 2009). Grafiklere bakıldığı zaman çizilen doğru grafiğinden sapmalar görülmektedir.

Bunun nedeni TlS'in ve mikro hacimde As_2Se_3'ün anizotropik yapısından kaynaklanmış olabilir (Elshaikh ve ark., 2007; Kowalyshen, 2010).

ER/SG kompozitleri 5 ºC'dan 80 ºC'a kadar ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve bu sıcaklıkta elektriksel ölçümleri tekrar alınmıştır. Ölçüm sonunda her bir numune için başlangıçtaki oda sıcaklığındaki iletkenlik değerlerine ulaştıkları görülmüştür. Bu da ER/SG kompozitlerinin elektriksel yaşlanmaya karşı son derece kararlı olduklarını göstermektedir. Aynı deney on ay sonra tekrar edilmiş ve yine aynı şekilde aynı değerleri verdikleri, yani elektriksel bakımdan son derece kararlı kompozitler elde edildiğini göstermiştir. 1000/T'e karşı logσ değerlerinden elde edilen doğrulardan, ER/SG kompozitlerinin termal olarak aktif iletkenliğe sahip oldukları görülmektedir.

Eşitlik (1.2) kullanılarak çizilen grafiklerin eğimlerinden örneklerin aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve 1000/T = 0 noktasındaki iletkenlik değerlerinden ise iletkenlik sabitleri elde edilmiştir. Veriler Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. I_2 ile katkılanma öncesi ve sonrası ER/SG numunelerinin aktivasyon enerjisi (Ea) ve iletkenlik sabiti (σ_0) değerleri

Kompozit	**Ea (eV)**		**σ_0 (S cm^{-1})**	
	I_2 ile katkılanma öncesi	**I_2 ile katkılanma sonrası**	**I_2 ile katkılanma öncesi**	**I_2 ile katkılanma sonrası**
ER/SG1	0,239	0,055	$3{,}9\times10^{3}$	0,360
ER/SG2	0,307	0,056	$7{,}0\times10^{5}$	0,176
ER/SG3	0,262	0,057	$7{,}3\times10^{4}$	0,450
ER/SG4	0,324	0,059	$4{,}5\times10^{6}$	0,178

Çizelge 4.2'den katkılanmamış ER/SG numunelerinin aktivasyon enerjilerinin iyot ile katkılanma sonrası azaldığı görülmektedir. Aynı şekilde iletkenlik sabitlerinde de ciddi bir azalma olmuştur. Katkılanmamış ER/SG numunelerine baktığımızda kompozitlerdeki iletkenliği sağlayan partiküllerin iletkenliği arttıkça aktivasyon enerjisine karşılık gelen değerlerin azaldığı görülmektedir (Stehlik ve ark., 2010; Kumara ve ark., 2009; Psarras, 2006). Katkılanmış ER/SG kompozitlerinin aktivasyon enerjileri için ise hemen hemen birbirine yakın değerler elde edilmiştir.

Mott ve Davis (1979)'in çalışmasına göre σ_0 değeri 10^5 S cm^{-1}'in üzerinde olduğunda iletkenlik genişlemiş durumlarda, iletkenlik sabitleri 10^3-10^4 S cm^{-1}

aralığında olduğunda iletkenlik serbest veya genişlemiş durumlarda meydana gelmektedir. Daha küçük iletkenlik sabiti değerlerinde ise sıcaklık artışı ile band kuyruklarındaki tuzak durumlarında yük taşıyıcıların termal olarak tünelleşmesiyle iletkenlik sağlanmaktadır. Buna göre Çizelge 4.2 verilerinden ER/SG2 ve ER/SG4 kompozitlerinin iletkenlik sabiti değeri 10^5 S cm^{-1}'in üzerinde olduğundan iletkenlik genişlemiş durumlarda, ER/SG1 ve ER/SG3 kompozitlerinin iletkenlik sabitleri 10^3-10^4 S cm^{-1} aralığında olduğundan iletkenlikleri serbest veya genişlemiş durumlarda meydana gelmiştir. Daha küçük iletkenlik sabiti değerlerine sahip katkılanmış ER/SG kompozitlerinin ise iletkenliği, sıcaklık artışı ile band kuyruklarındaki tuzak durumlarında yük taşıyıcıların termal olarak tünelleşmesiyle sağlandığı söylenebilir. Sıcaklığın daha fazla artırılması tünelleşme prosesinin etkilenmesine ve oluşan iletkenlik köprülerinin bozulmasına (Gul, 1996), ayrıca kompozitlerde bozunmaya neden olabilmektedir (Hashim, 2009).

4.1.4. ER/SG kompozitlerinin mekanik özellikleri

Epoksi reçineler, tüm bilinen kalıplama tekniklerinde kullanılmaktadırlar. Epoksi reçinelerin mekanik özellikleri yapının esnekliğine ve çapraz bağlanma yoğunluğuna bağlıdır. Bisfenol-A epoksi reçinesinin esneklik özelliği ve adezyon kuvveti oldukça iyidir, fakat sertleştirilmiş reçine düşük bir kırılma uzaması sergiler. Direnç, modül ve sertlik - mekaniksel performans göstergeleridir. Genellikle polimer kompozitler, çoğu metal kompozit ile karşılaştırıldığında mükemmel yorulma direncine sahiptirler. Özellikle epoksi bazlı kompozitler, polyester ve vinil ester kompozitlerine göre çok daha iyi yorulma direnci göstermek eğilimindedirler.

4.1.4.1. Çekme testi sonuçları

Mekanik testler, farklı morfolojilerin ER polimer matrisin hareketliliğini nasıl etkilediğini incelemek için yapılmıştır. Bu amaçla elde edilen ER/SG kompozitlerinin çekme direnci, kopmada uzama, sertlik gibi özelliklerine bakılmıştır.

Farklı SG oranlarında hazılanan ER/SG1, ER/SG2, ER/SG3 ve ER/SG4 kompozitlerinin çekme testi sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. ER/SG kompozitlerinin mekanik özelliklerine yarı iletken takviye maddesi etkisi

Yarı iletken takviye SG (kütlece %)	Kopma uzaması (%)	Çekme direnci (MPa)	Elastisite modülü (GPa)
Saf ER			
-	0,527	44	5,067
SG1 için (As_2Se_3 – TlS mol oranı 1 : 3)			
1	0,460	38	5,073
3	0,424	44	5,183
5	0,185	24	5,333
7	0,432	54	5,200
10	0,320	86	5,700
15	0,284	100	3,350
SG2 için (As_2Se_3 – TlS mol oranı 1 : 1)			
1	0,525	34	4,767
3	0,510	39,5	4,825
5	0,523	29	4,733
7	0,524	30	4,988
10	0,517	40	5,085
15	0,310	49	2,533
SG3 için (As_2S_3 – TlS mol oranı 1 : 3)			
1	0,406	27	5,433
3	0,428	59,5	5,986
5	0,467	114	7,667
7	0,441	94	8,833
10	0,430	102	8,633
15	0,284	73	2,867
SG4 için (As_2S_3 – TlS mol oranı 1 : 1)			
1	0,400	35,5	5,250
3	0,329	45	5,750
5	0,404	98	7,133
7	0,392	112	6,745
10	0,428	89	6,533
15	0,270	176	2,281

Saf ER için elde edilen çekme testi sonuçları: kopma uzaması oranı % 0,527 ve çekme direnci 44 MPa'dır. Kompozitlerin mekanik özellikleri genelde katkı maddesinin kimyasal yapısına ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Çizelge 4.3'ten görüldüğü

gibi, katı takviye epoksinin çekmede uzamasını azaltmıştır. Bütün ER/SG kompozitlerinde uzama oranının saf ER'den daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni katı katkı maddelerinin genellikle matrisin uzamasını azaltmasındandır. Polimer matrise eklenen katkı miktarı ile çekmede uzama değerlerinin düşmesi, partiküllerin matrise mekanik bir kısıtlama uyguladığının işaretidir. Kompozitlerin uzaması tüm durumlarda takviye maddesi oranının artmasıyla azalmıştır. Kompozitlerin uzama oranlarına bakıldığında As_2Se_3 içerikli kompozitlerin uzama oranlarının As_2S_3 içerikli olanlardan daha yüksek olduğu kaydedilmiştir.

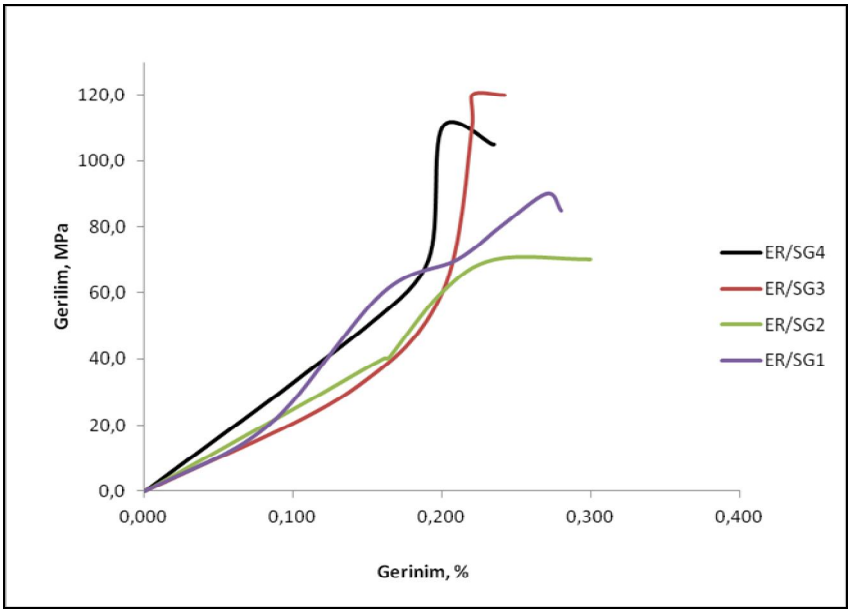
Seramik gibi gevrek malzemeler plastik deformasyona uğramazlar ve düşük gerilim altında kırılırlar (Beer ve ark., 2009). Bu yüzden sert ve kırılgan polimerlerin Young modülü yüksek, kopma uzamaları ise düşüktür (Billmeyer, 1984). Yumuşak bir polimer için Young modülü düşük, fakat kopma uzaması yüksektir (Maiti ve ark., 2008). ER/SG kompozitlerinin elastisite (Young) modülleri çoğu durumda kütlece % 10 SG oranına kadar artmıştır. Elastisite modül değerinin artması katkı maddelerinin matris içerisinde iyi bir dağılıma sahip olduğuna, ayrıca epoksi matris ile SG katkı maddeleri arasında iyi bir ara yüzey adezyonunun sağlandığını göstermektedir (Kop, 2007). Kütlece % 15 oranında ise her bir numunenin Young modüllerinin ciddi oranda azaldığı görülmektedir.

Çekme testleri çekme direnci açısından incelendiği zaman SG katkı miktarı arttıkça her bir kompozit numunesinin çekme direncinin (maksimum mukavemet) arttığı görülmektedir. Yalnız SG1 ve SG3 takviyeli kompozitlerde % 10 sonrası çekme dirençlerinin düştüğü gözlenmiştir. Literatürde verilen bazı çalışmalarda da katı katkı içeriğinin, kritik bir seviyenin üzerine çıktığında çekme dayanımını düşürdüğü gösterilmiştir (Huang ve ark., 2001; Özkoç ve ark., 2008). Kütlece % 75 TlS içeren bu takviyeli kompozitlerde, TlS'ün yapısından kaynaklı takviye maddesinin derişiminin artması ile matris ve takviye maddesi arasındaki yüzey alanı büyümekte ve dolayısı ile yüzeysel etkileşim azalmaktadır. Böylece numuneleri çekmek için gereken birim alan başına düşen kuvvet, çekme gerilimi değerlerini düşürmektedir. Ayrıca anizotropik yapı da çekme direncinin artması veya azalmasında etkili olabilmektedir (Çelebi, 2010).

As_2S_3 bulunan kompozitlerde çekme direncinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Kompozitin çekme direncinin artması, epoksi matris içerisinde SG partiküllerinin düzgün dağılmış olduğunun ve iyi derecede ara yüzey adezyonuna sahip olduğunun işaretidir.

Böylece, polimer türüne, katkı ve kullanılan dağılım metodlarının etkinliğine bağlı optimum bir katkı seviyesi olmalıdır. Genel olarak baktığımız zaman elde edilen ER/SG kompozitleri arasında hem % uzama, hem de çekme direnci olarak en yüksek değer kütlece SG oranının % 5 olduğu ER/SG3 kompozitidir: % uzaması 0,467, çekme direnci 114 MPa ve elastisite modülü ise 7,667 GPa'dır. 8,833 GPa ile en yüksek e-modül değeri yine ER/SG3 kompozitinin % 7 oranı ile elde edilmiştir. Böylece saf epoksiye göre Young modülü % 58,55 oranında geliştirilebilmiştir. Çalışmamızda SG'ler için uygun kütle seviyesi % 5-10 olarak bulunmuştur.

ER/SG kompozit sistemlerinin çekmede uzama gerilim-gerinim eğrileri ise Grafik 4.5'te gösterilmiştir.



Grafik 4.5. ER/SG kompozitlerinin gerilmeye karşı davranış grafiği

Birçok malzemede uygulanan gerilimle ortaya çıkan gerinim belli bir sınıra kadar doğru orantılıdır ve bu iki değer grafikte düz bir çizgiyi temsil etmektedir. Doğrusal-elastik bölge, ya verim noktasının altında, ya da gerilme-deformasyon eğrisi üzerinde verim noktası kolayca tespit edilemiyorsa % 0-0,2 gerinim arasında olan ve hiçbir kalıcı deformasyonun meydana gelmediği şekil değiştirme bölgesi olarak tanımlanmaktadır (Beer ve ark., 2009).

Grafiklerin, ER/SG kompozitlerinin her biri için belli bir SG oranına kadar lineer olduğu görülmektedir. Başlangıçta elastik bölge eğimlerinin dik olması, malzemelerin oldukça sert olduklarını göstermektedir. SG oranı arttıkça ER/SG3,

ER/SG4 kompozitlerinin ve nispeten ER/SG1 kompozitinin plastik şekil değişiminin az olduğu görülmektedir. Bu durum malzemelerin kırılgan materyallerden oluştuğunu göstermektedir.

Diğerleri ile karşılaştırıldığı zaman ER/SG2 kompozitinin daha düşük gerilim değerlerinde daha yüksek % gerinim değerlerine ulaşarak plastik şekil değişimi oluşması malzemenin diğerlerine göre daha yumuşak olduğunu göstermektedir. Daha sert olmasından dolayı en yüksek gerilim değerine ise ER/SG3 kompoziti ile ulaşılmıştır (Grafik 4.5).

Kütlece % 15 SG ilavesinden sonra kompozitlerde matris ve katkı maddesi arasındaki etkileşim azalmış bu da gerilimin düşmesine, yani kompozitlerin modüllerinin azalmasına neden olmuştur.

4.1.4.2. Sertlik testi sonuçları

Shore Durometer cihazında Shore D cinsinden ER/SG1, ER/SG2, ER/SG3 ve ER/SG4 kompozitlerinin sertlik değerleri Çizelge 4.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Saf ER ve ER/SG kompozitlerinin sertlik değerleri

SG (kütlece %)	**Sertlik (Shore D)**			
Saf ER				
-	72			
Kompozitler				
	ER/SG1	**ER/SG2**	**ER/SG3**	**ER/SG4**
1	73	73	75	74
3	76	74	73	76
5	78	76	74	78
7	75	74	76	79
10	77	75	79	80
15	69	70	74	75

Mekanik özellikler bakımından sertlik ve çekme dayanımı arasında orantılı bağlantı olduğu için sertlik ölçümleri çekme testleriyle benzer sonuçları göstermiştir. ER/SG kompozitlerinin sertlik değerlerinin, çoğu durumda SG partiküllerinin en fazla

kütlece % 10 oranına kadar arttığı görülmektedir. Kütlece % 15 oranında ise kompozitler için sertlik değerlerinde azalma kaydedilmiştir. Bunun sebebi bu oranlarda ER matrisinin SG partiküllerini bağlayacak yeterli adezyonu kaybetmeye başlamasındandır. Bu durumda sertlik değerleri için en uygun katı takviye maddesi miktarı kütlece % 10 olarak belirlenmiştir.

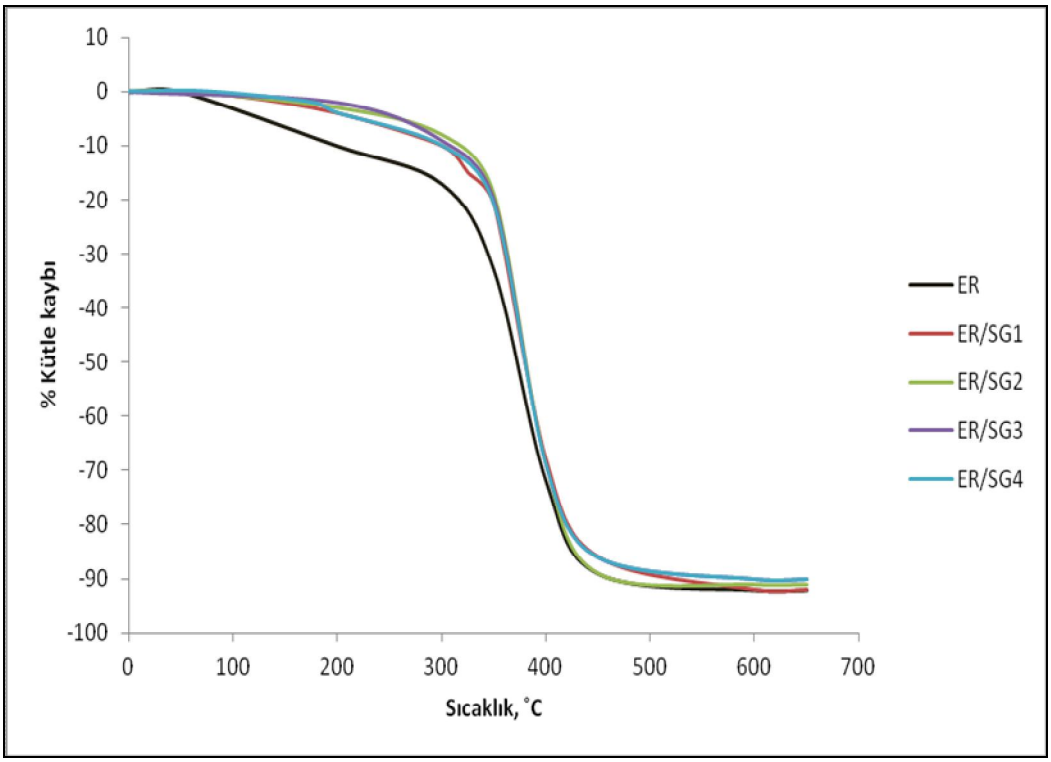
Çizelge 4.4'den de görüldüğü gibi, As_2S_3 içeren kompozitlerin sertliği genel itibariyle As_2Se_3 olandan daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlar katı takviye maddesi olarak kullanılan bileşiklerin mikrosertliği ile açıklanabilir: mikrosertlik sıralaması As_2S_3 > TlS > As_2Se_3 şeklindedir (Çizelge 3.2). As_2S_3 bulunan ER/SG3 ve ER/SG4 kompozitlerinin diğerlerine göre daha yüksek sertlik değerlerine sahip oldukları görülmüştür.

4.1.5. ER/SG kompozitlerinin termal özellikleri

Kütle kaybı çalışmaları, polimerlerin ve kompozitlerinin termal kararlılığının incelenmesinde kullanılan en yaygın ve kolay bir yoldur. Erickson (2007) saf epoksinin 340 °C'da termal bozunmasını araştırmıştır. Bozunma ürünleri arasında fenol, 4-izopropilfenol, bisfenol A ve 4-t-butil-o-krezolün bulunması, epoksinin bisfenol A birimindeki bağ kırılmasının en önemli bozunma mekanizması olduğunu göstermiştir. Bisfenol-A ve epiklorohidrinden sentezlenen epoksinin termal bozunma ürünleri ve termal özellikleri Grassie ve ark. (1986) tarafından da incelenmiştir. Çapraz bağlı reçine 340 °C'ın üzerinde bozunmaya başlamış ve fenolik bileşikler oluşmuştur.

Epoksi reçinelerin termal kararlılığı monomerin ve kür ajanlarının yapısına, ayrıca çapraz bağlanma yoğunluğuna göre değişir. Bu reçineler için termal kararlılık çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasıyla artar. Meta-sübstitüe aromatik amin kür ajanları, para-sübstitüe aromatik aminlerden daha iyi termal kararlılık göstermektedirler (Troitzsch, 2004).

Kütlece % 5 SG katkılı ER/SG kompozitlerinin TGA eğrileri Grafik 4.6'da bir arada verilmiştir. Her bir kompozitin TGA eğrisi ise ayrıca EK'lere ilave edilmiştir (EK-1.1-1.5). Isıl işlem süresince elde edilen termogramlar sıcaklığın bir fonksiyonu olarak analiz edilmiş ve kompozitlerin kütle kayıp oranları Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.



Grafik 4.6. Saf ER, ER/SG (kütlece % 5) kompozitlerinin TGA eğrileri

Çizelge 4.5. ER ve ER/SG kompozitlerinin TGA verileri

Kompozit	**BBS* (ºC)**	**T_5 (ºC)**	**T_{10} (ºC)**	**T_{50} (ºC)**
Saf ER	150	220	295	375
ER/SG1 (kütlece % 5)	125	221	300	378
ER/ SG2 (kütlece % 5)	136	228	320	383
ER/ SG3 (kütlece % 5)	138	258	330	383
ER/ SG4 (kütlece % 5)	156	275	328	384

*BBS – başlanğıç bozunma sıcaklığı

Sırasıyla % 5, % 10 ve % 50 kütle kaybının gerçekleştiği T_5, T_{10}, ve T_{50} sıcaklıkları, kompozitler için termal kararlılığın belirlenmesinde temel kriterlerdir. Sıcaklık değerlerinin daha yüksek olması termal kararlılığın daha yüksek olması anlamına gelir. SG takviyesi saf epoksinin özellikle T_5 ve T_{10} değerlerini arttırmıştır (Çizelge 4.5).

Grafik 4.6'ya bakıldığında saf ER'nin TGA eğrisinde iki parçalanma aşaması görülmektedir. İlk kütle kaybı aşaması 150-280 °C aralığında olup, poliaminle çapraz bağlı epoksi reçinenin son propil zincirindeki hidroksilin parçalanması ve olefin oluşumu ile ilgilidir. İkinci kütle kaybı aşaması ise 352 °C'da başlamakta ve bisfenol-A grubunun parçalanmasını göstermektedir (Dağ, 2010).

Çizelge 4.6. ER kompozitlerinin termal özelliklerine yarı iletken takviye maddelerinin etkisi

Kompozit	Kütle kaybı, %					Kalan kütle, %
	200 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	600 °C
Saf ER	10	17	33	72	89	8
ER/SG1 (kütlece % 5)	4	10	21	68	86	8
ER/SG2 (kütlece % 5)	3	8	19	69	89	7
ER/SG3 (kütlece % 5)	2	9	20	69	86	10
ER/SG4 (kütlece % 5)	4	10	21	69	86	10

Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'ya göre SG takviye maddeleri en fazla 400 ºC'a kadar etkilidir. Bu sıcaklığın üzerinde ER/SG kompozitlerinin % kütle kaybı, saf epoksi reçine ile hemen hemen aynıdır.

SG camsı bileşiklerinde sülfür içeriğinin fazla olduğu SG3 ve SG4 bulunan kompozitlerin termal kararlılığında önemli bir artış yoktur. Literatürde kaydedildiği gibi selenyum ile sübstitüe sülfür atomu, $Ge_{20}As_{14}S_xSe_{52-x}I_{14}$ tipi camsı bileşiklere ilave edildiğinde mevcut yapının termal ve kimyasal kararlılığını çok az etkilemiştir (Lukic ve ark., 2005).

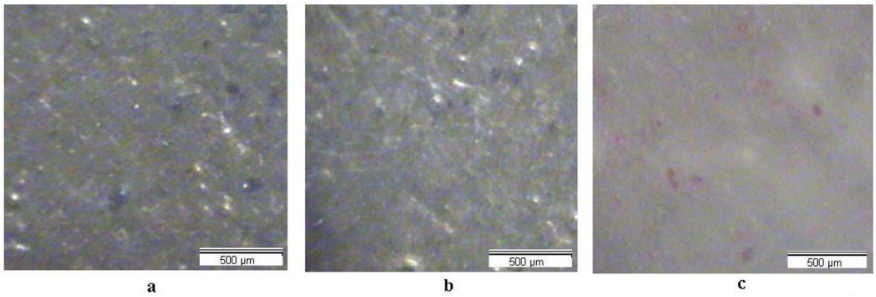
4.1.6. ER/SG kompozitlerinin adezyon ve korozyon özellikleri

Düşük moleküler ağırlıkta sıvı bisfenol-A ve bisfenol-F epoksi reçineleri çözücü kullanmaya gerek kalmadan kaplama olarak kullanılabilir. Adezyon özelliği, yapıyı oldukça polar yüklü yapacağından epoksit molekülleri genellikle yüzey-aktif yapıya sahiptir. Bu nedenle epoksit molekülleri farklı maddelerle güçlü kimyasal bağ oluşturabilirler. Epoksi reçineler sahip olduğu sayısız eter grubu sayesinde metal, seramik ve plastiklerin hidrojen atomları ile hidrojen bağı oluşturabilir (Goodman, 1998) ve bu malzemelere iyi derecede yapışırlar. Pürüzlü yüzeylere adezyonda, kür ajanlarının rolü fazladır. Bu durumda poliamid ile kürleştirilmiş epoksiler diğer ajanlar ile kürleştirilmiş olanlardan daha iyi sonuçlar verirler (Kotnarowska, 2010).

Çalışmamızda ER/SG1 kompozitinin kütlece % 10 numunesinin adezyon ve korozyon testleri yapılmıştır. Bu amaçla ER/SG1 kompoziti ile kaplanmış metal

tabakaların korozyon özellikleri, açık atmosfer ortamında, % 3 NaCl, % 5 NaOH ve % 3 HCl çözeltilerinde 15 gün bekletilerek araştırılmıştır. 15 gün sonunda kaplamaların fiziksel görüntüleri incelenmiştir.

Atmosfer ortamındaki kompozit kaplamada herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Aynı şekilde kaplamaların tuzlu suya ve kimyasal çözeltilere de iyi derecede dayanıklılık gösterdiği, böylece kaplama görüntülerinde değişiklik olmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.8 ve Çizelge 4.7).



Şekil 4.8. a) % 3 NaCl, b) % 5 NaOH ve c) % 3 H_2SO_4 çözeltilerinde ER/SG1(kütlece % 10) polarize mikroskop kaplama görüntüleri

Çizelge 4.7. ER/SG kompozitinin adezyon ve antikorozyon özelliği

Kompozit	Adezyon (%)	Korozyon özelliği			
		% 3 NaCl	% 5 NaOH	% 3 H_2SO_4	Hava
ER/SG1	100	++	++	++	++

++ iyi, +- orta, -- kötü

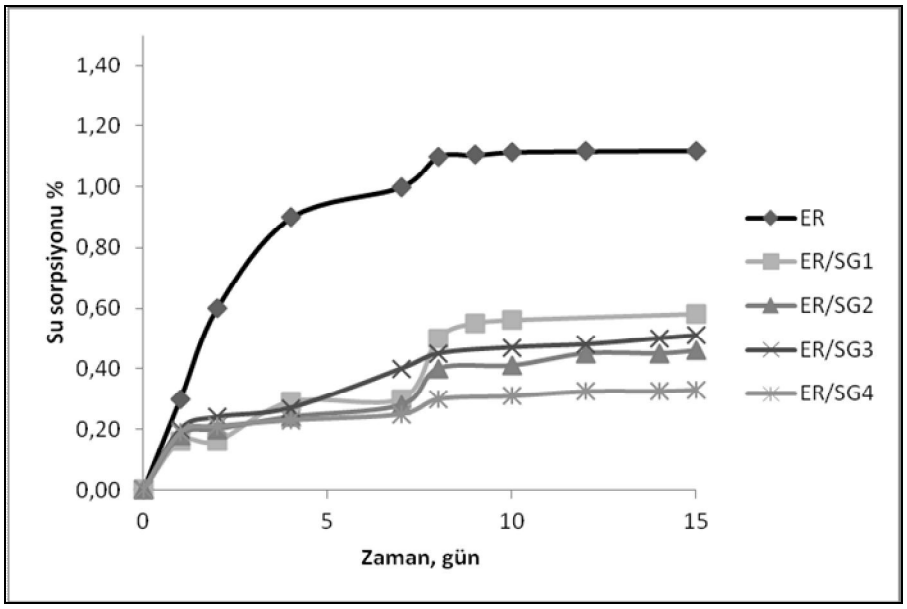
Eşitlik (3.3) kullanılarak yapılan % adezyon hesabında, ER/SG1(kütlece % 10) kompozitinin % 100 adezyona sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 4.7).

4.1.7. ER/SG kompozitlerinin su tutma özelliği

Kürleştirilmiş epoksinin sıvı absorplaması kabarma, modül kaybı, direnç kaybı, parlaklık kaybı, sertlik kaybı, gerilim çatlağı ve ağırlık artışı gibi fiziksel değişimlere neden olabilmekte, ayrıca absorbe olmuş sıvı reçinenin mekaniksel ve termal özelliklerinin bozulmasına, metalin korozyona uğramasına, kaplamanın kalkmasına ve tabakalar arasındaki adezyona zarar verir (Zhang ve ark., 2002). Su absorpsiyonu nedeniyle kompozitin formülasyonda meydana gelen değişimler, kompozitin sahip olduğu katkı maddesi türü, katkı maddesi miktarı, çapraz bağlanma derecesi ve moleküllerin polaritesine göre değişmektedir. Bu nedenle epoksiler formülasyon ve

türüne bağlı olarak en az % 0,1, en fazla % 5 su absorplayabilirler. Farklı saf epoksi reçineler için 24 saat suda bekletilme sonrası su tutma özelliği yüzdesi % 0,5-1 aralığında değişmektedir (Licari, 2003). Epoksit grubuna sahip bir reçine sistemi diğer bazı reçine sistemlerden suyun etkisine karşı daha dayanıklıdır.

Çalışmada su tutma özelliği saf ER ve her biri kütlece % 10 SG oranına sahip ER/SG1, ER/SG2, ER/SG3 ve ER/SG4 kompozitleri düzenli olarak deiyonize su içerisinde 15 gün boyunca test edilmiştir. Kompozitlerin zamanla su tutmasındaki değişiklikler Grafik 4.7'da gösterilmiştir.



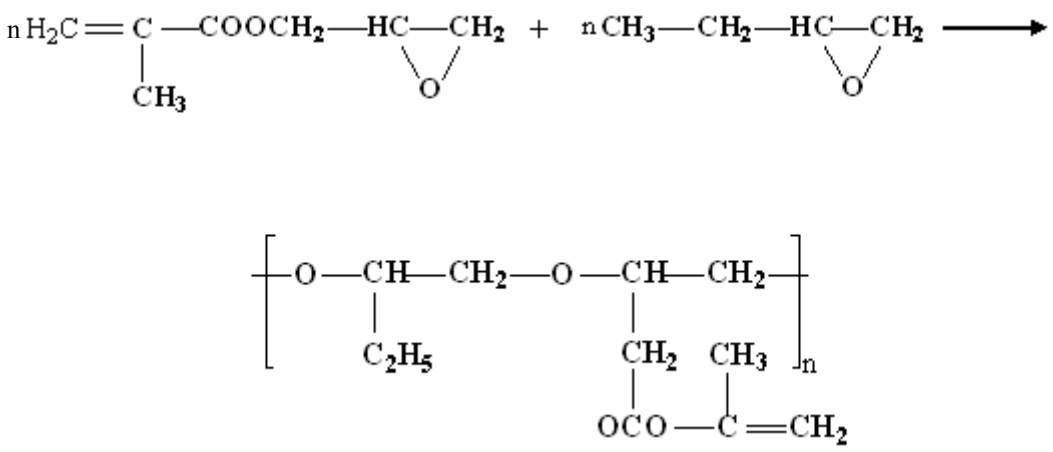
Grafik 4.7. Saf ER ve ER/SG(kütlece % 10) kompozitlerinin zamana bağlı su tutma özelliği

Grafik 4.7'ye göre ER kaplamasının dengedeki su tutma özelliği % 1,12'dir. ER/SG1 kompozitinin % 0,58; ER/SG2 kompozitinin % 0,46; ER/SG3 kompozitinin % 0,50; ER/SG4 kompozitinin ise % 0,33'tür.

ER/SG kompozitlerinin su tutma özelliği ile saf ER karşılaştırıldığında kayda değer bir oranda azalma gözlenmiş ve suya karşı iyi bir direnç özellik göstermişlerdir. Grafiğe bakıldığında genel anlamda ER/SG kompozitleri benzer su tutma özelliğine sahipler. Bunlar arasında ER/SG2 ve ER/SG4 kompozitleri az da olsa diğerlerinden daha iyi bir dayanıklılık özelliği göstermişlerdir.

4.2. OEE/SG Yarı İletken Polimer Kompozitlerinin Karakterizasyonu

Glisidil metakrilat ile bütilen oksidin $BF_3O(C_2H_5)_2$ katalizörlüğünde kopolimerleşme reaksiyonu Şekil 4.9'da verilmiştir.

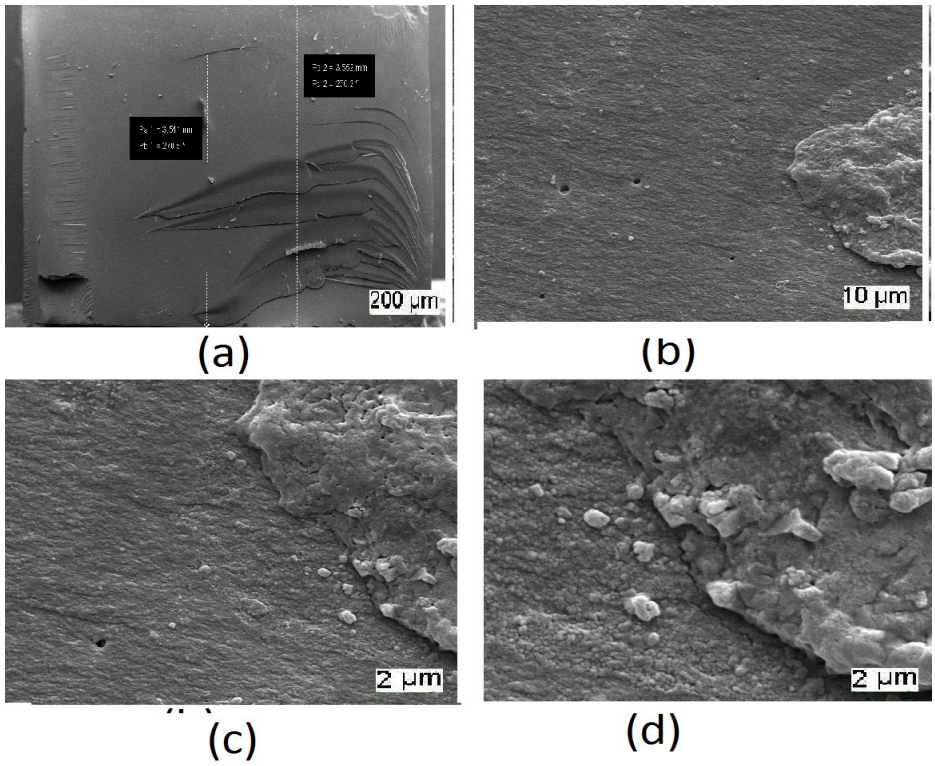


Şekil 4.9. Doymamış oligo(eter-ester)in sentez reaksiyonu (Soydal, 2007)

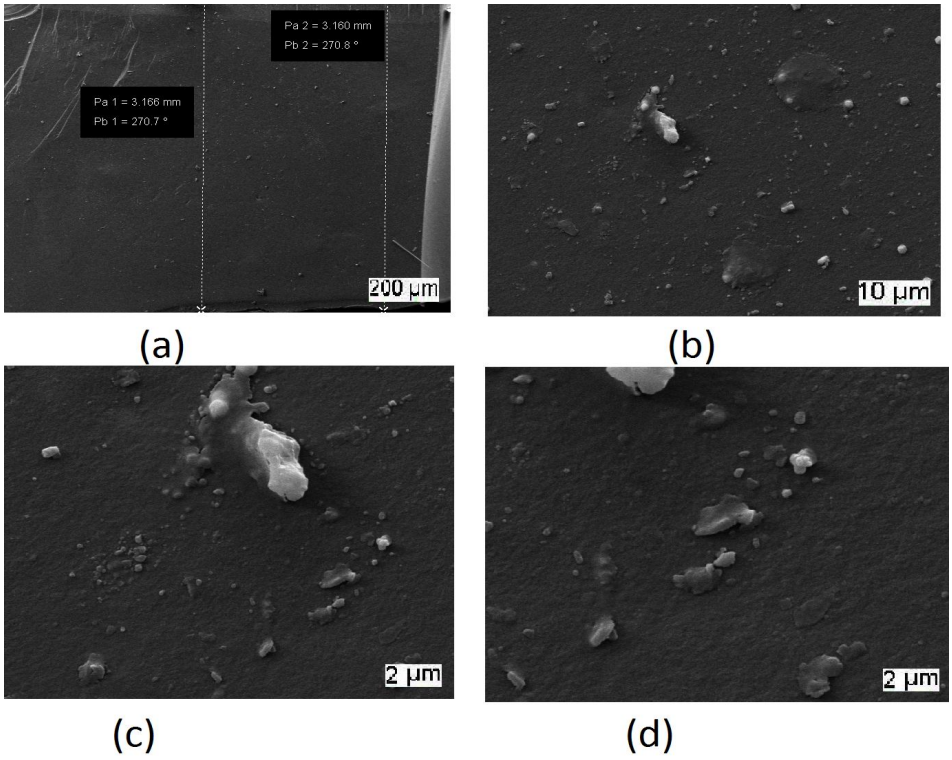
Bu reaksiyon daha çok girdilerin epoksit gruplarının açılması ile yürümektedir. Ancak az da olsa glisidil metakrilatın çift bağı hesabına yan zincirden de uzayabilecektir. Bu şekilde en uygun şartlarda elde edilen doymamış oligo(eter-ester) yapısında epoksit grubunun % 3,13 oranında ve çift bağın ise % İS = 20,68 şeklinde olduğu kaydedilmiştir (Soydal, 2007).

4.2.1. OEE/SG kompozitlerinin SEM analizleri

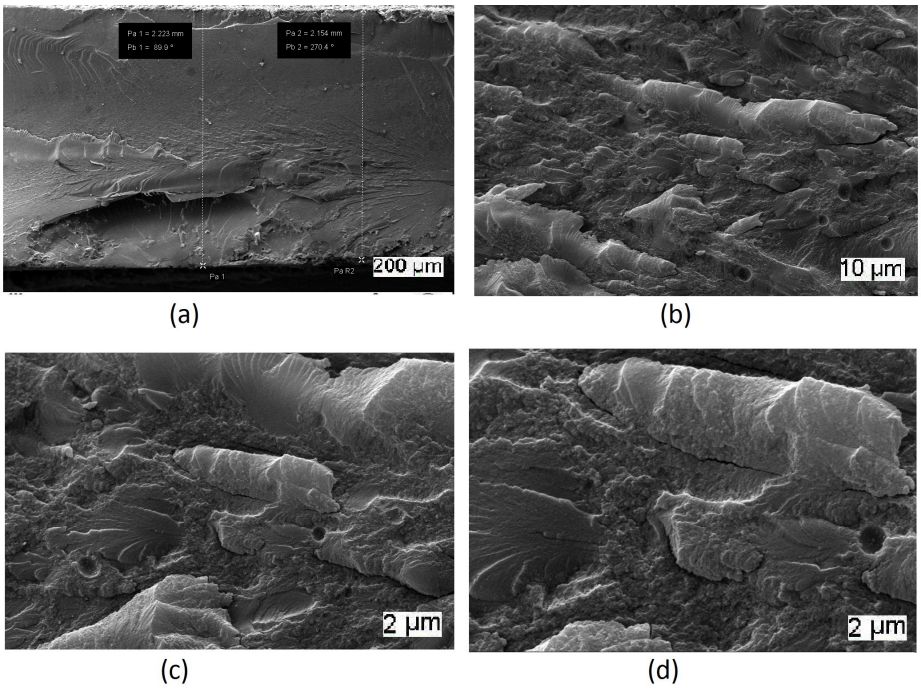
OEE/SG kompozitlerinin perkolasyon eşik oranı olan kütlece % 7 oranındaki SG katkı maddesinin oligo(eter-ester) marisdeki dağılımı SEM görüntüleri alınarak araştırılmıştır. Saf OEE ve OEE/SG kompozitlerinin kesit görüntüleri Şekil 4.10-4.14'te gösterilmiştir.



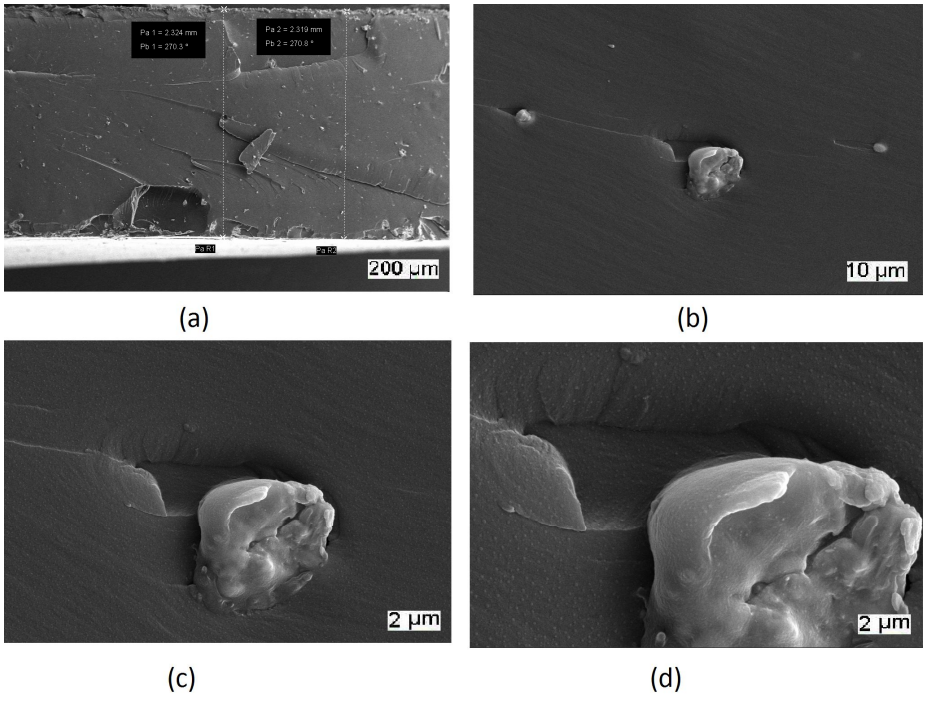
Şekil.4.10. OEE'nin (a) 20 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM görüntüsü



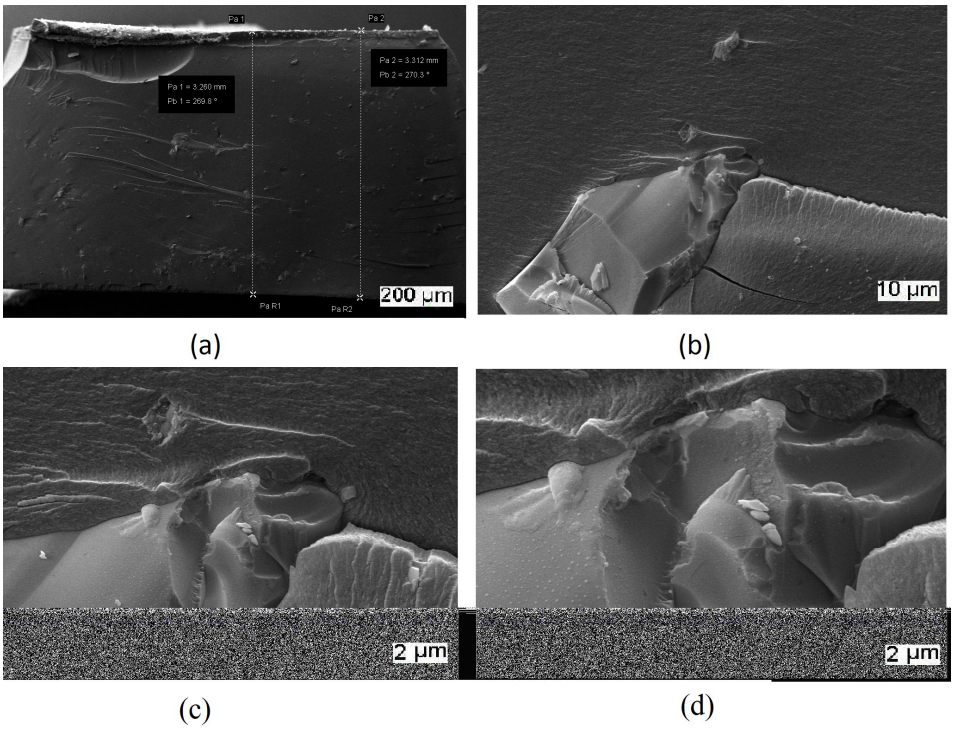
Şekil 4.11. OEE/SG1'in, (a) 19 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.12. OEE/SG2, (a) 30 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.13. OEE/SG3, (a) 25 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM görüntüsü

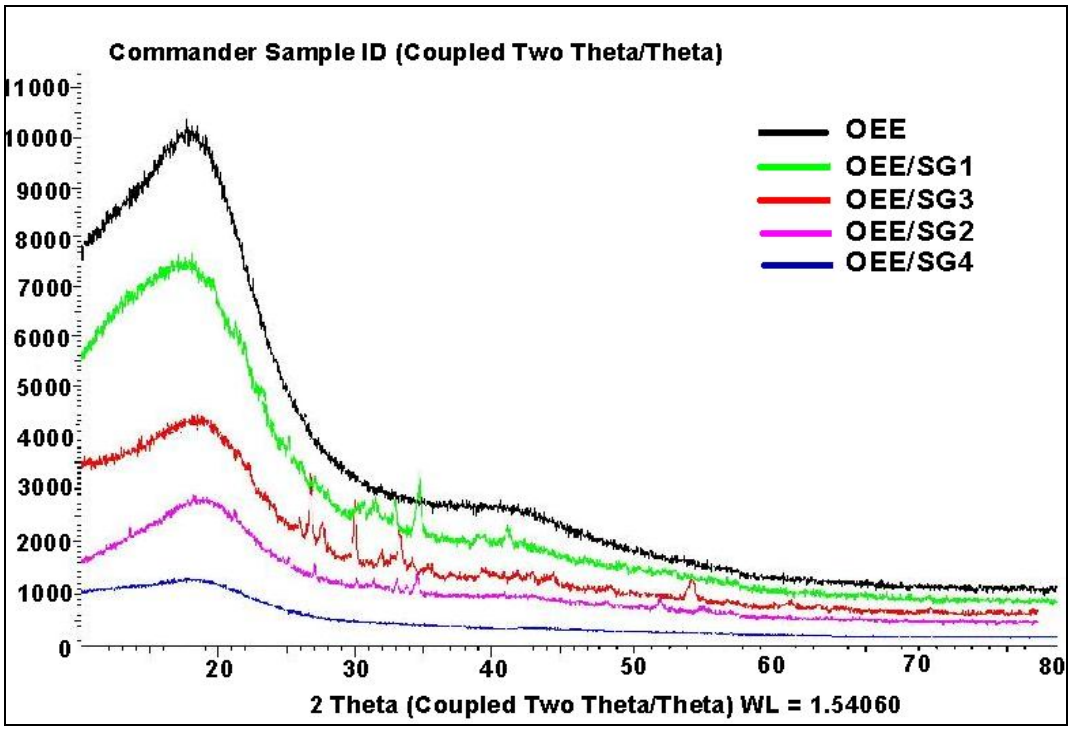


Şekil 4.14. OEE/SG4, (a) 20 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM görüntüsü

OEE/SG kompozitlerinin SEM görüntülerinden takviye maddesinin iyi bir dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra yarı iletken partiküllerin polimer matris içinde rasgele dağıımı ve yer yer kümeleşme de görülmektedir, fakat bu parçacıklar birbirleriyle ve polimer matrisle iyi bir şekilde bağlıdırlar. Meydana gelen kusurların takviye maddesinin yapısı ve miktarı itibariyle matris ile arasındaki etkileşimlerden meydana geldiği düşünülmektedir. Genel anlamda saf OEE ile karşılaştırıldığında OEE/SG kompozitlerinde SG'lerin iyi bir dağılım gösterdiği yapılan mekanik testlerden de görülerek, özellikle çekme direnci ve sertliğinde iyileşmeler olduğu kaydedilmiştir.

4.2.2. OEE/SG kompozitlerinin XRD analizi

Şekil 4.15'te, saf OEE ve farklı SG'ler ile takviye edilmiş OEE'nin XRD spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.15. Saf OEE ve OEE/SG (kütlece % 7) kompozitlerinin XRD spektrumları

Saf OEE'in XRD spektrumu amorf polimer yapısını göstermektedir. Şekil 4.15'te amorf yapıdaki OEE kompozitlerinin XRD piklerinin saf oligo(eter-ester) reçineye göre daha düşük şiddette oldukları görülmektedir. Kompozit piklerinin daha düşük şiddeti takviye maddesinin polimer matris içinde daha az topaklanmalar oluşturduğunu göstermektedir. Öte yandan ER/SG kompozitlerinin XRD kırınım pikleri, saf OEE'e benzer olarak şekillenmiştir. Bu yapı, yarı iletken materyallerin polimer matris içinde iyi dağılmış olduğunu göstermektedir. Takviye maddelerinin kendi içinde TlS yüzdesinin artışına paralel olarak piklerin daha yüksek kırınım şiddeti bölgesinde pikler verdiği görülmektedir.

Polimer matrise SG1 eklenerek hazırlanan kompozitlerin XRD spektrumlarında 2θ = 30° ve 35° tarama açıları arasında takviye maddesinin karakteristik pikleri görülmektedir. Ayrıca 2θ = 26° ve 36° açıları arasında SG2 ile hazırlanmış kompozitin karakteristik pikleri görülmektedir. Ancak OEE/SG3 ve OEE/SG4'te olduğu gibi kompozitlerin içerisindeki sülfür içeren takviye maddesi miktarı arttıkça piklerin şiddetleri azalmıştır. Kompozitin karakteristik pik şiddetlerinin azalması ve bazı piklerin kaybolması polimer matris tarafından SG'nin modifikasyonunu göstermektedir.

SEM görüntülerinden (Şekil 4.12 ve Şekil 4.14) ve XRD profillerinden görülebildiği gibi, SG2 ve SG4 içerikli kompozitlere ait piklerin daha düşük şiddette

olması kompozit içerisinde takviye maddesi topaklaşmasının daha az olduğu şeklinde yorumlanabilir.

OEE/SG kompozitlerinin XRD spektrumlarına göre kristallenme indisleri hesaplanmıştır. Saf OEE'in hesaplanan kristallenme indisi % 5,6; OEE/SG1'in % 17,2; OEE/SG2'nin % 11,0; OEE/SG3'ün % 5,0 ve OEE/SG4'ün ise % 3,0'dır.

4.2.3. OEE/SG kompozitlerinin elektriksel iletkenliği

OEE/SG1, OEE/SG2, OEE/SG3 ve OEE/SG4 kompozitlerinin iletkenlik değerleri, SG takviyelerinin iyot ile katkılanma öncesi ve sonrası test sonuçları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. 25 ºC'de OEE/SG kompozitlerinin elektriksel iletkenliğine yarı iletken takviye maddesi etkisi

Yarı iletken takviye SG (kütlece %)	**OEE/SG kompozitlerinin elektriksel iletkenliği (S cm^{-1})**	
	I_2 ile katkılanma öncesi	**I_2 ile katkılanma sonrası**
Saf OEE		
-	10^{-14}	-
SG1 için (As_2Se_3 – TlS mol oranı 1 : 3)		
3	$1,82\times10^{-8}$	$1,06\times10^{-7}$
5	$5,50\times10^{-8}$	$3,50\times10^{-6}$
7	$4,78\times10^{-6}$	$1,53\times10^{-3}$
10	$9,51\times10^{-7}$	$3,33\times10^{-3}$
SG2 için (As_2Se_3 – TlS mol oranı 1 : 1)		
3	$4,05\times10^{-9}$	$4,91\times10^{-9}$
5	$4,20\times10^{-8}$	$3,45\times10^{-7}$
7	$1,55\times10^{-7}$	$9,63\times10^{-5}$
10	$1,77\times10^{-7}$	$4,13\times10^{-4}$
SG3 için (As_2S_3 – TlS mol oranı 1 : 3)		
3	$8,90\times10^{-9}$	$5,51\times10^{-8}$
5	$6,43\times10^{-8}$	$7,00\times10^{-7}$
7	$3,30\times10^{-6}$	$1,12\times10^{-3}$
10	$2,34\times10^{-6}$	$1,10\times10^{-3}$
SG4 için (As_2S_3 – TlS mol oranı 1 : 1)		
3	$1,65\times10^{-9}$	$1,63\times10^{-9}$
5	$7,52\times10^{-9}$	$2,08\times10^{-8}$
7	$6,98\times10^{-8}$	$8,80\times10^{-5}$
10	$8,40\times10^{-8}$	$1,10\times10^{-4}$

Çizelge 4.8'ten görüldüğü gibi, kütlece % 3-10 oranlarında SG içeren kompozitler yarı iletkenlik seviyesindedir. İyot buharı ile takviye maddesinin katkılanması kompozitin iletkenliğini önemli derecede arttırmıştır. Farklı oranlardaki kompozitlerin iletkenliği SG'nin iyot ile katkılanmasından önce 10^{-8} S cm^{-1}'den 10^{-7} Scm^{-1}'e, katkılanma sonrası ise 10^{-9} S cm^{-1}'den 10^{-3} S cm^{-1} seviyesine çıkmıştır. OEE/SG kompozitlerinin elektriksel iletkenlik artışı genelde % 7 iletken takviye ilavesine kadar devam etmiştir.

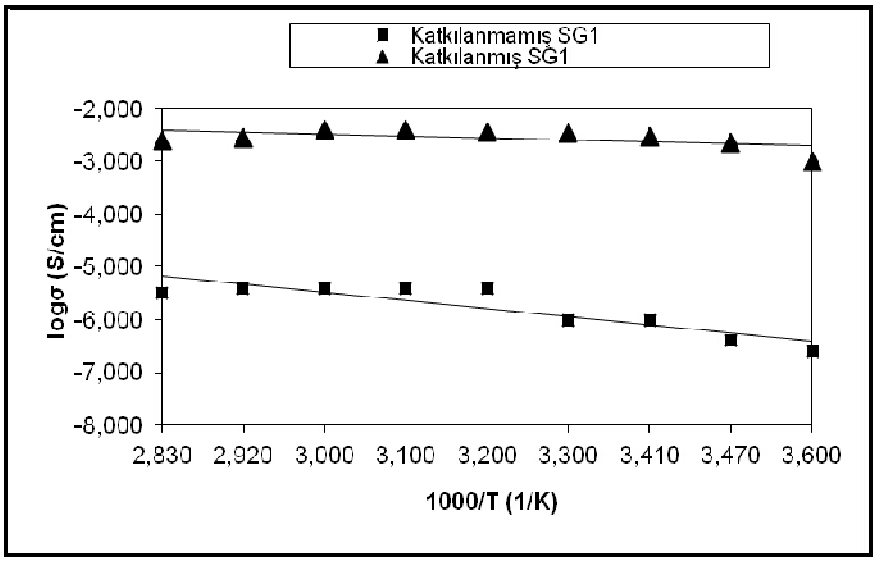
Farklı TIS mol oranlarındaki kompozitler karşılaştırıldığında SG1 ve SG3 ilaveli kompozitlerinin elektriksel iletkenliği, ER/SG kompozitlerinde olduğu gibi TIS'in daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasından dolayı (Çizelge 3.2) daha yüksek olmuştur.

OEE/SG kompozitlerinin her biri için perkolasyon eşik oranı Çizelge 4.8'den de görülebileceği gibi kütlece % 7 oranıdır. İletken takviyenin % 7 oranına kadar kompozitlerin iletkenlik değerlerinde az bir artış olduğu % 7 oranında ise ani bir artış olduğu ve % 10 değerine kadar OEE/SG3 kompoziti hariç az da olsa iletkenliklerinde artışın devam ettiği görülmektedir. Kütlece % 7 SG ilavesine kadar gerçekleşen iletkenlik artışının bir tünel etkisiyle gerçekleştiği, tünel etkisinde polimer matris içerisinde SG partikülleri arasındaki iletkenlik ağı oluşuncaya kadar iletkenliğe katkı sağladığı düşünülmektedir.

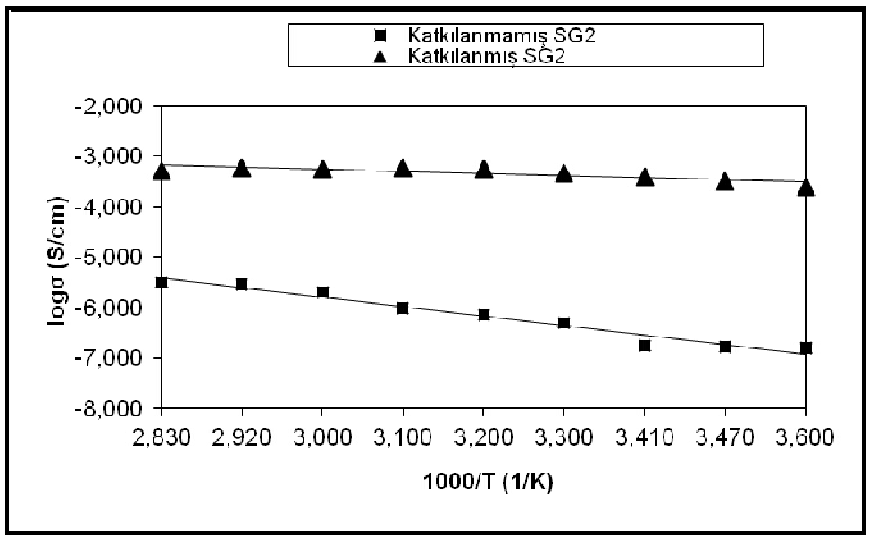
Sonuç olarak oligo(eter-ester) ile elde edilen OEE/SG kompozitlerinin iletkenlik değerleri, epoksi reçinesi ile elde edilen ER/SG kompozitlerinin iletkenlik değerlerine yakın olduğu kaydedilmiştir. Her iki kompozit türünde de iletkenliği sağlayan katkı malzemelerinin aynı olması iletkenlik değerlerinde de benzer özellik kazandırmıştır.

4.2.3.1. İletkenliğe sıcaklık etkisi

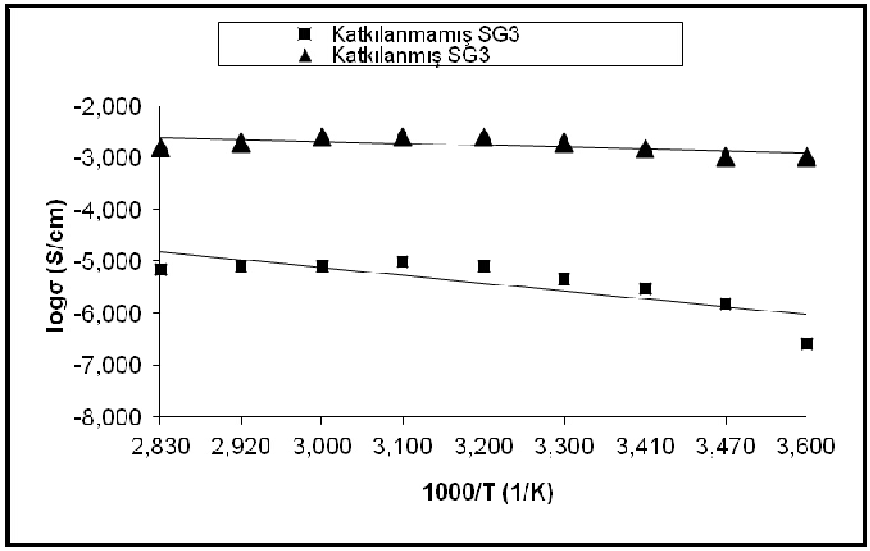
İletkenliğe sıcaklık etkisinin araştırılması amacıyla OEE/SG1, OEE/SG2, OEE/SG3 ve OEE/SG4 kompozitlerinin SG oranı kütlece % 10 olan katkılanmış ve katkılanmamış numunelerinin 5-80 ºC (278-353 K) sıcaklık aralığında elektriksel iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre çizilen grafikler, Grafik 4.8-Grafik 4.11'de verilmiştir.



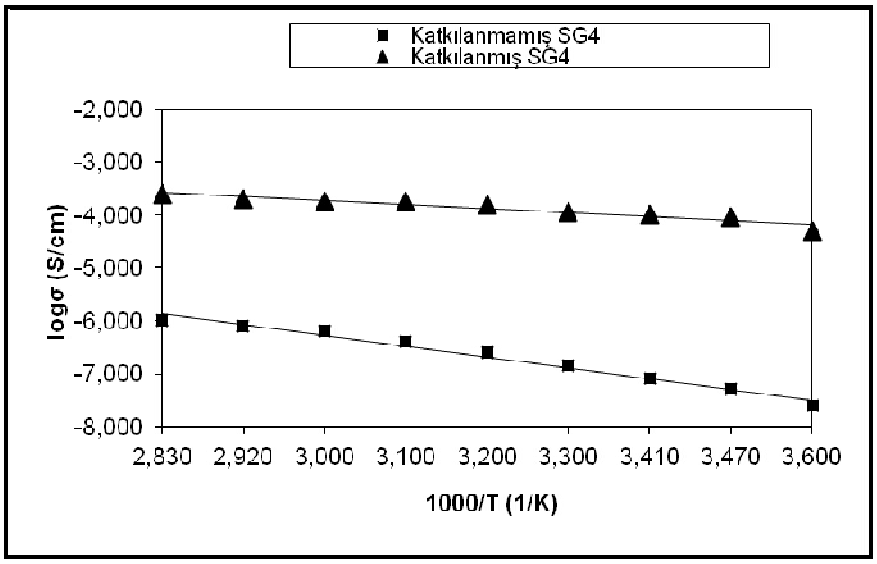
Grafik 4.8. OEE/SG1(kütlece % 10) kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi



Grafik 4.9. OEE/SG2 (kütlece % 10) kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi



Grafik 4.10. OEE/SG3 (kütlece % 10) kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi



Grafik 4.11. OEE/SG4 (kütlece % 10) kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi

Grafiklerden her bir numunenin yarı iletken özellik göstererek sıcaklık artışına göre iletkenlik değerlerinin arttığı görülmektedir. Sıcaklığın yükselmesiyle ER/SG kompozitlerine benzer şekilde katkılanmamış SG ilaveli kompozitlerin iletkenlik artışı, katkılanmış SG takviyeli kompozitlerden oldukça fazladır.

OEE/SG kompozitleri 5 ºC'dan 80 ºC'a kadar ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutularak iletkenlik ölçümleri alınmış ve elektriksel kararlılıkları incelenmiştir. Ölçüm sonunda her bir numune için başlangıçtaki oda sıcaklığındaki iletkenlik değerlerini verdikleri görülmüştür. 10 ay sonra yapılan iletkenlik ölçümlerinde de aynı değerler elde edilmiş, bu da OEE/SG kompozitlerinin elektriksel yaşlanmaya karşı son derece kararlı olduklarını göstermiştir.

1000/T'e karşı logσ değerlerinden elde edilen grafiklerin eğimlerinden örneklerin aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve 1000/T = 0 noktasındaki iletkenlik değerlerinden de iletkenlik sabitleri elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. I_2 ile katkılanma öncesi ve sonrası ER/SG numunelerinin aktivasyon enerjisi (Ea) ve iletkenlik sabiti (σ_0) değerleri

Kompozit	**Ea (eV)**		**σ_0 (S cm^{-1})**	
	I_2 ile katkılanma öncesi	**I_2 ile katkılanma sonrası**	**I_2 ile katkılanma öncesi**	**I_2 ile katkılanma sonrası**
OEE/SG1	0,137	0,034	0,230	0,049
OEE/SG2	0,170	0,037	1,300	0,011
OEE/SG3	0,138	0,033	0,535	0,029
OEE/SG4	0,182	0,040	1,402	0,047

Çizelge 4.9'dan katkılanmamış OEE/SG numunelerinin aktivasyon enerjilerinin iyot ile doplama sonrası azaldığı görülmektedir. Aynı şekilde iletkenlik sabitlerinde de bir azalma olmuştur.

Katkılanmamış OEE/SG numunelerine baktığımızda aktivasyon enerjilerinin iletkenlikle ters orantılı olduğu görülmektedir. Katkılanmış OEE/SG kompozitlerin aktivasyon enerjilerinin hemen hemen birbirine yakın değerler elde edilmiş sonuç olarak katkılanmış OEE/SG kompozitlerinin ısıya karşı iletkenliklerinin daha kararlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Çizelge 4.9).

Katkılanmış ve katkılanmamış her bir OEE/SG kompozitlerinin iletkenlik sabiti değerleri 10^3 S cm^{-1}'nin altında olduğundan, iletkenliğin sıcaklık artışı ile band kuyruklarındaki tuzak durumlarında yük taşıyıcıların termal olarak tünelleşmesiyle sağlandığı düşünülmüştür.

4.2.4. OEE/SG kompozitlerinin mekanik özellikleri

4.2.4.1. Çekme testi sonuçları

Farklı oranlarda hazırlanmış OEE/SG1, OEE/SG2, OEE/SG3 ve OEE/SG4 kompozitlerinin çekme test sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Kompozitlerin mekanik özelliği katkı maddesinin kimyasal yapısına ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Çekme test sonuçları saf OEE için: kopma uzaması oranı % 0,753'tür. Çekme direnci ise 3 MPa'dır.

Kompozitlerin uzama oranlarına bakıldığında TlS oranının fazla olduğu kompozitlerin (SG1 ve SG3 katkılı) uzama oranlarının kendi içinde diğerine göre daha düşük olduğu kaydedilmiştir. Genel itibariyle bütün OEE/SG kompozitlerinde uzama oranı saf OEE'den daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni katı katkı maddelerinin genellikle matrisin uzamasını azaltmasındandır.

Çekme testleri çekme direnci açısından incelendiği zaman SG katkı miktarı arttıkça her bir kompozit numunesinin OEE matrisine çekme direnci (maksimum mukavemet) kazandırdığı görülmektedir. Kompozitin çekme direncinin artması, oligo(eter-ester) matrisi içerisinde SG partiküllerinin düzgün bir dağılımla dağılmış olduğunun ve iyi derecede ara yüzey adezyonuna sahip olduğunun işaretidir.

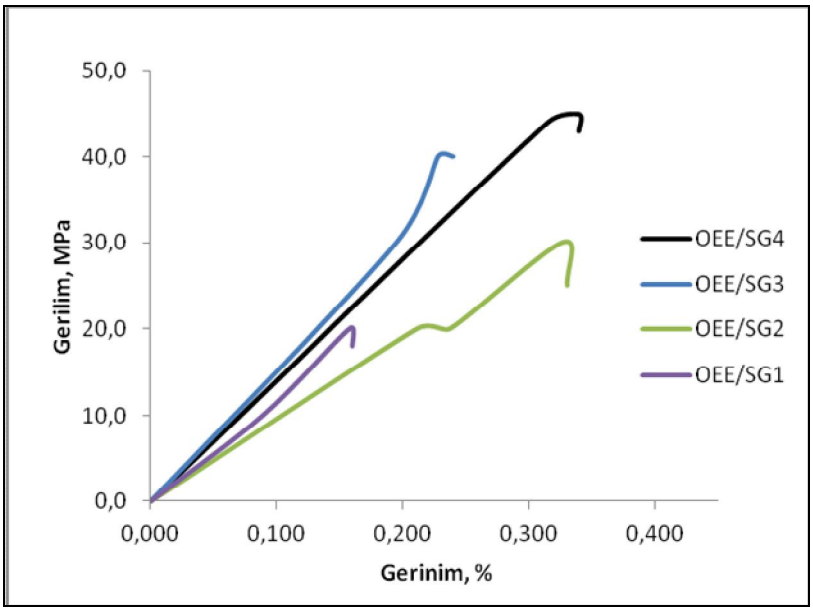
Çizelge 4.10. OEE/SG kompozitlerinin mekanik özelliklerine yarı iletken takviye maddesi etkisi

Yarı iletken takviye maddesi SG (kütlece %)	Kopma uzaması (%)	Çekme direnci (MPa)	Elastisite modülü (GPa)
Saf OEE			
-	0,753	3	1,233
SG1 için (As_2Se_3 – TlS mol oranı 1 : 3)			
3	0,356	16	1,933
5	0,317	15	3,350
7	0,383	7	3,376
10	0,288	11	1,642
SG2 için (As_2Se_3 – TlS mol oranı 1 : 1)			
3	0,473	21	2,571
5	0,510	29	2,344
7	0,460	28	2,773
10	0,261	14	2,133
SG3 için (As_2S_3 – TlS mol oranı 1 : 3)			
3	0,620	33	1,900
5	0,554	28	2,250
7	0,509	31	2,233
10	0,548	30,5	1,850
SG4 için (As_2S_3 – TlS mol oranı 1 : 1)			
3	0,724	139	1,310
5	0,700	127,4	1,950
7	0,642	113	3,194
10	0,649	129	3,467

Genel olarak baktığımız zaman elde edilen OEE/SG kompozitleri arasında hem % uzama, hem de maksimum mukavemet olarak en yüksek değerler OEE/SG4'e aittir.

OEE/SG kompozitlerinin elastisite modülleri genellikle iletken takviye oranı arttıkça belli bir orana kadar artmıştır. En yüksek elastisite modül değeri ise OEE/SG4 kompozitinin kütlece % 10 SG oranı ile elde edilmiştir. Böylece saf oligo(eter-ester)'e göre elastisite modülü % 181,1 oranında geliştirilebilmiştir.

ER/SG1, ER/SG2, ER/SG3 ve ER/SG4 kompozitlerinin çekme test sonuçlarından elde edilen gerilim/gerinim değerleri grafiğe geçirilmiştir (Grafik 4.12).



Grafik 4.12. OEE/SG kompozitinin gerilmeye karşı davranış grafiği

Grafik 4.12'de OEE/SG kompozitlerinin her biri için belli bir SG oranına kadar lineer olduğu görülmektedir. Başlangıçta elastik bölge eğimlerinin dik olması, malzemelerin katı olduklarını göstermektedir. SG oranı arttıkça OEE/SG4 kompozitinin ve nispeten OEE/SG3 kompozitinin plastik şekil değişiminin az olduğu görülmektedir. Bu durum malzemelerin kırılgan materyallerden oluştuğunu göstermektedir. OEE/SG1 ve OEE/SG2 kompozitlerinin daha düşük gerilim değerlerinde daha yüksek % gerinim değerlerine ulaşarak plastik şekil değişimi oluşması, malzemenin diğerlerine göre daha yumuşak olduğunu göstermektedir. OEE/SG4 kompoziti ise bu gerinim değerlerine daha yüksek gerilim ile ulaşmıştır. Bunun anlamı SG4 ile takviye edilmiş kompozitin diğerlerine göre daha yüksek çekme direnci göstermiş olduğudur. OEE/SG4 kompoziti daha düşük gerilim değerlerinde % gerinim değerlerine ulaşarak en yüksek gerilim değerine OEE/SG4 kompoziti ile ulaşılmıştır. Bu sonuç OEE/SG4 kompositinin elastisite modülünün arttığını göstermektedir.

Genel olarak kütlece % 7 SG ilavesinden sonra kompozitlerde matris ve katkı maddesi arasındaki etkileşim azalmış, bu da gerilim düşmesine yani kompozitlerin modüllerinin azalmasına neden olmuştur. ER/SG kompozitleri ile karşılaştırıldığında OEE/SG kompozitleri daha elastik özellik göstermiştir. Fakat elastiklikleri düşük gerinim ile sınırlıdır (Tomas ve Visakh, 2011).

4.2.4.2. Sertlik testi sonuçları

OEE/SG1, OEE/SG2, OEE/SG3 ve OEE/SG4 kompozitlerinin sertlik değerleri Çizelge 4.11'de gösterilmiştir.

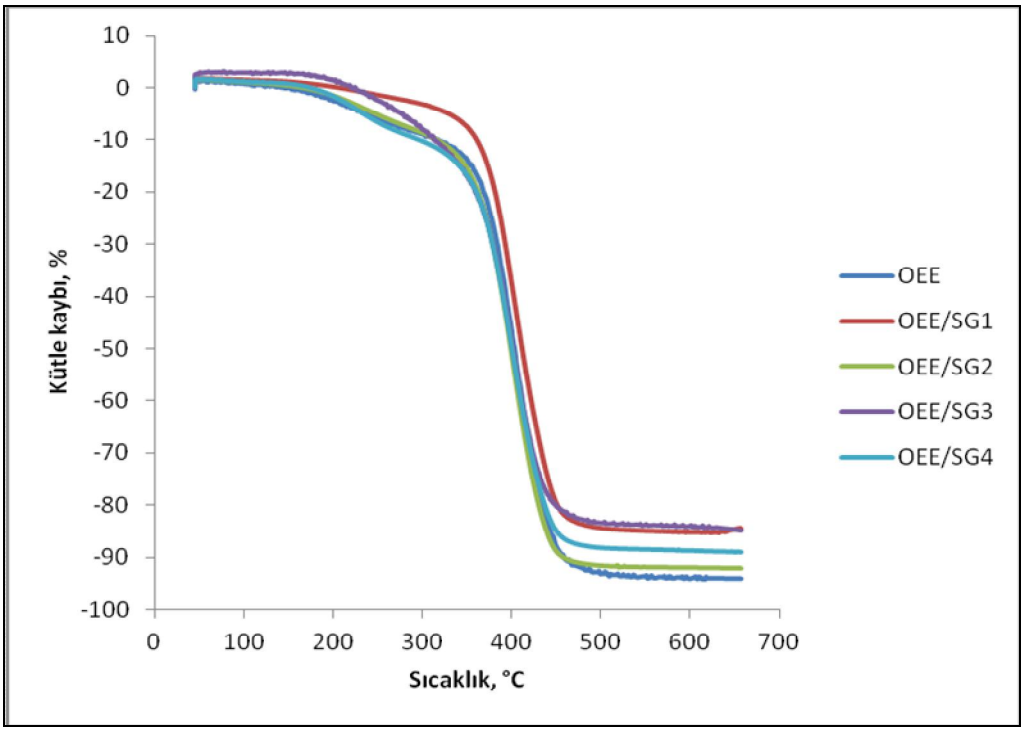
Çizelge 4.11. Saf OEE ve OEE/SG kompozitlerinin sertlik değerleri

SG (kütlece %)	**Sertlik (Shore D)**			
Saf OEE				
-	59			
Kompozitler				
	OEE/SG1	**OEE/SG2**	**OEE/SG3**	**OEE/SG4**
3	70	66	75	68
5	69	70	76	71
7	73	71	65	70
10	73	75	67	69

Her bir OEE/SG kompozitinin sertlik değerinin saf OEE'den daha yüksek olduğu Çizelge 4.11'den görülmektedir. OEE/SG1 ve OEE/SG2 kompozitlerinin sertlik değeri SG'nin kütlece % 10 oranına kadar, OEE/SG3 ve OEE/SG4 kompoziti ise kütlece % 5 SG ilavesine kadar sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir.

4.2.5. OEE/SG kompozitlerinin termal özellikleri

OEE/SG (kütlece % 7) kompozitlerinin TGA analiz eğrileri EK-2.1-2.5'te verilmiştir. Grafik 4.13'da ise kompozitlerin TGA eğrileri birarada gösterilmiştir. TGA eğrileri incelenerek kompozitlerin kütle kayıp oranları Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13'de gösterilmiştir.



Grafik 4.13. OEE ve OEE/SG (kütlece % 7) kompozitlerinin TGA eğrileri

Çizelge 4.12. OEE ve OEE/SG (kütlece % 7) kompozitlerinin TGA verileri

Kompozit	**BBS*** **(ºC)**	**İBS**** **(ºC)**	**T_5** **(ºC)**	**T_{10}** **(ºC)**	**T_{50}** **(ºC)**
Saf OEE	151	300	225	300	400
OEE/SG1 (kütlece % 7)	160	325	325	355	413
OEE /SG2 (kütlece % 7)	160	326	237	312	400
OEE /SG3 (kütlece % 7)	160	310	275	313	400
OEE /SG4 (kütlece % 7)	165	320	225	300	410

*BBS – Başlangıç bozunma sıcaklığı; **İBS – İkinci bozunma sıcaklığı

T_5, T_{10} ve T_{50} sıcaklıkları (sırasıyla % 5, % 10 ve % 50 kütle kaybı), kompozitlerin termal kararlılığını gösteren ana göstericilerdirler. Bu değerler ne kadar yüksekse, termal kararlılık da o kadar yüksek olmaktadır. Çizelge 4.12'de verilen başlangıç (BBS) ve ikinci bozunma (İBS) sıcaklıkları ile T_5, T_{10} ve T_{50} sıcaklıkları, saf OEE'nin termal kararlılığının yarı iletken takviye ilavesi ile iyileştirildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.13. OEE/SG kompozitlerinin farklı sıcaklıklarda kütle kaybı değerleri

Kompozit	Kütle kaybı (%)					Kalan kütle (%)
	200 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	600 °C
Saf OEE	3	10	15	50	88	15
OEE/SG1 (kütlece % 7)	0	3	7	37	78	18
OEE/SG2 (kütlece % 7)	0	7	15	50	86	8
OEE/SG3 (kütlece % 7)	0	7	14	49	80	16
OEE/SG4 (kütlece % 7)	0	10	17	48	83	11

Saf OEE matrisinin ve kompozitlerin termal bozunması iki adımda gerçekleşmiştir. 150-160 ºC aralığında gerçekleşen ilk bozunma aşaması genelde yapıdan suyun uzaklaşması ile açıklanabilir. Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13'te verilen TGA sonuçlarına göre, TlS bakımından zengin olan OEE/SG1 ve OEE/SG3 kompozitlerinin OEE/SG2 ve OEE/SG4 kompozitlerine göre kütle kaybının daha az olduğu söylenebilir. Genel olarak bakılırsa kompozitlerin saf OEE'nin termal kararlığını 400 ºC'a kadar arttırdığı görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise kompozitler ve saf OEE aynı termal kararlılığa sahip olmuşlardır.

4.2.6. OEE/SG kompozitlerinin adezyon ve korozyon özellikleri

Çalışmamızda adezyon ve korozyon özelliklerini incelemek üzere OEE/SG1 kompozitinin kütlece % 10 numunesinin adezyon ve korozyon testleri yapılmıştır. Bu amaçla ER/SG1 kompoziti metal yüzeyine kaplanmış, ancak metal yüzeyi ile adezyonunun iyi olmadığı nitekim kaplama özelliğine sahip olmadığı sonucuna varılmıştır (Çizelge 4.14).

Korozyon testi için ER/SG1 kompoziti filmleri hazırlanmış, filmlerin korozyon özellikleri hava ortamında, % 3 NaCl, % 5 NaOH ve % 3 H_2SO_4 çözeltilerinde 15 gün bekletilerek araştırılmıştır. 15 gün sonunda filmlerin fiziksel görüntüleri incelenmiştir. Atmosfer ortamındaki kompozit filminde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

OEE/SG1 kompozitinin tuzlu suya ve kimyasal çözeltilere dayanıklı olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.14).

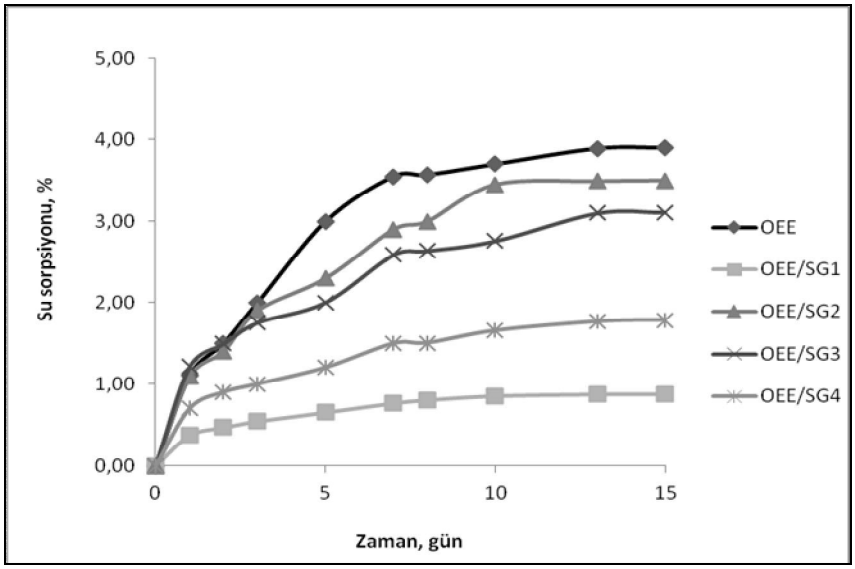
Çizelge 4.14. OEE/SG1 kompozitinin adezyon ve korozyon özelliği

Kompozit	Adezyon (%)	Korozyon özellikleri			
		% 3 NaCl	% 5 NaOH	% 3 H_2SO_4	Hava
OEE/SG1	--	++	++	++	++

++ iyi, +- orta, -- kötü

4.2.7. OEE/SG kompozitlerinin su tutma özelliği

Su tutma özelliği testi için saf OEE ve kütlece % 10 SG oranına sahip OEE/SG kompozitleri düzenli olarak deiyonize su içerisinde 15 gün gözlemlenmiştir. Kompozitlerin zamanla su tutma özelliğindeki değişiklikler Grafik 4.14'te gösterilmiştir.



Grafik 4.14. Saf OEE ve OEE/SG (kütlece % 10) kompozitlerinin zamanla su tutma özelliği

Grafik 4.14'e göre saf OEE'nin dengedeki su tutma özelliği % 3,90'dır. OEE/SG1 kompozitinin % 0,87; OEE/SG2 kompozitinin % 3,46; OEE/SG3 kompozitinin % 3,11 ve OEE/SG4 kompozitinin ise % 1,78'dir.

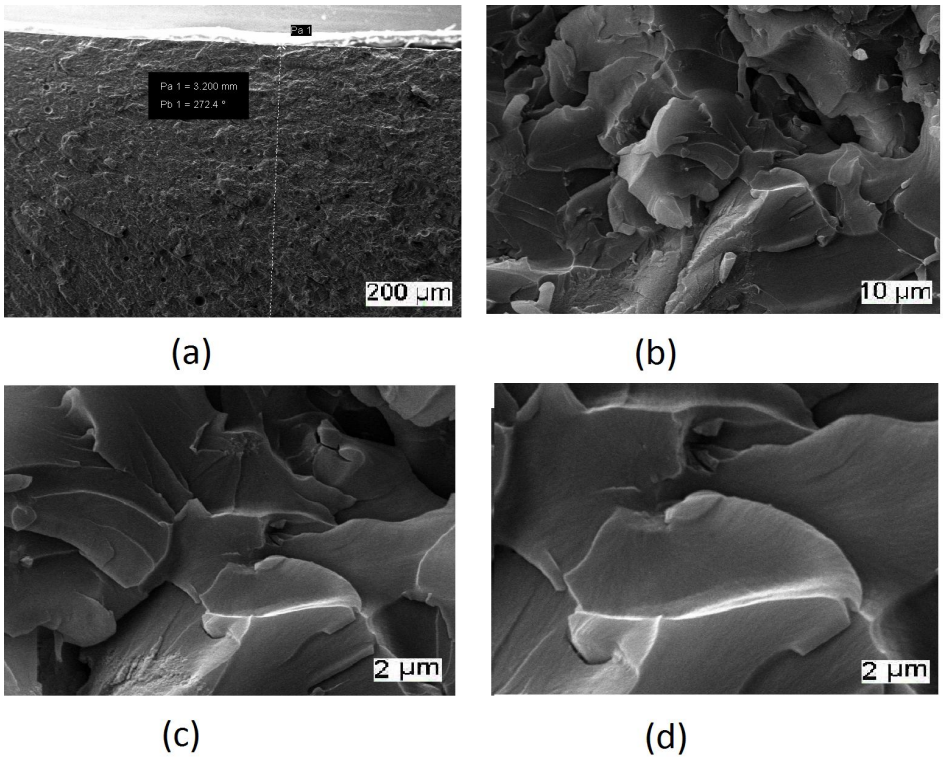
Bu sonuca göre OEE/SG kompozitleri suya karşı saf OEE'den daha iyi dayanıklılık göstermişlerdir. Grafik 4.14'ten de görülebileceği gibi, OEE/SG kompozitleri arasında en iyi su tutma özelliği OEE/SG1 kompozitine aittir.

4.3. Epoksi Reçine (ER)-Polianilin (PANİ)/Andezit Atığı İletken Polimer Kompozitlerinin Karakterizasyonu

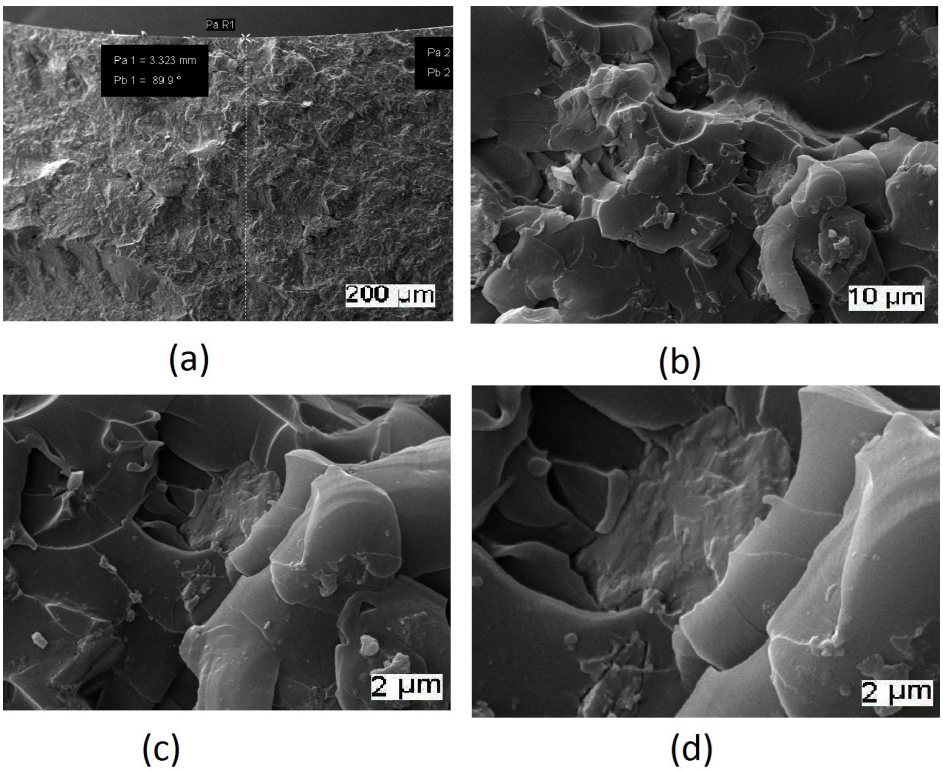
Dolgular kompozit malzemelerin üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Polimer endüstrisinde uzun yıllardır plastiklerin maliyetini düşürmek için daha pahalı reçinenin bir kısmı yerine ucuz dolgu malzemeleri kullanılmaktadır. Dolgular polimerik malzemelerin kimyasal direnç, termal, optik ve elektriksel özelliklerini arttırabilir (Bozkurt, 2014). Doğal taş tozlarının beton ve çimentoda kullanımı üzerine çalışmalar vardır, fakat andezit atığının epoksi-PANİ sisteminde kullanımı ile ilgili bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

4.3.1. PANİ ile modifiye ER'nin ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin SEM analizi

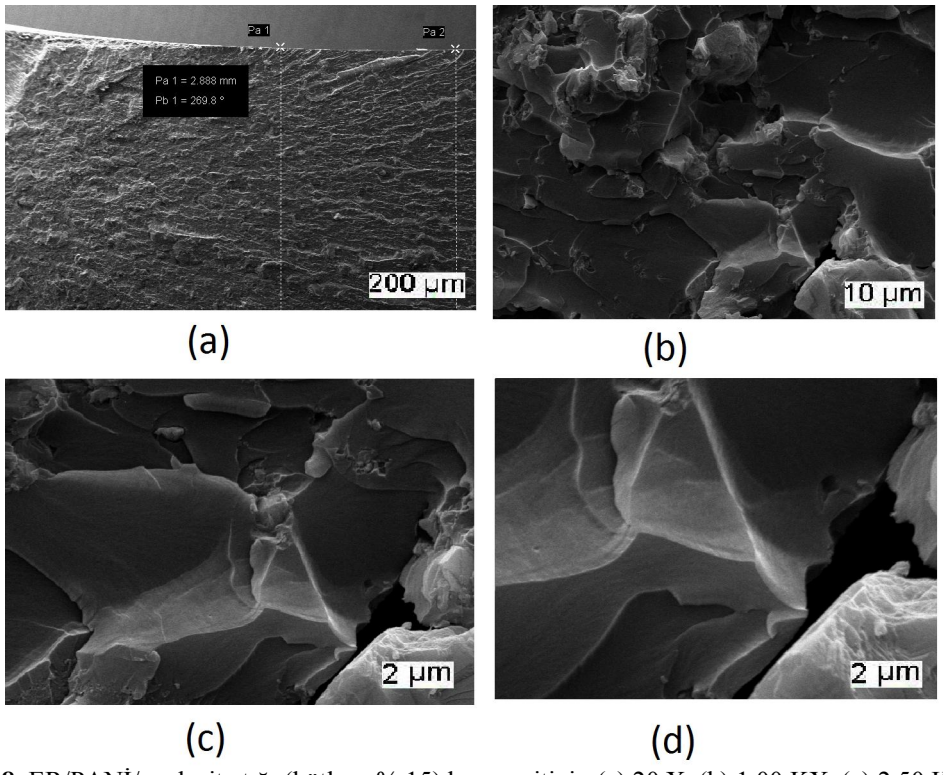
Şekil 4.16'da kütlece % 5 PANİ ile modifiye ER'nin SEM görüntüleri verilmiştir. Andezit atığının farklı kütle oranlarında (% 10-30) katılarak oluşturulan ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin SEM görüntüleri ise, kompozit içindeki katı takviye maddelerinin mikro skalada dağılımını göstermektedir (Şekil 4.17-4.21).



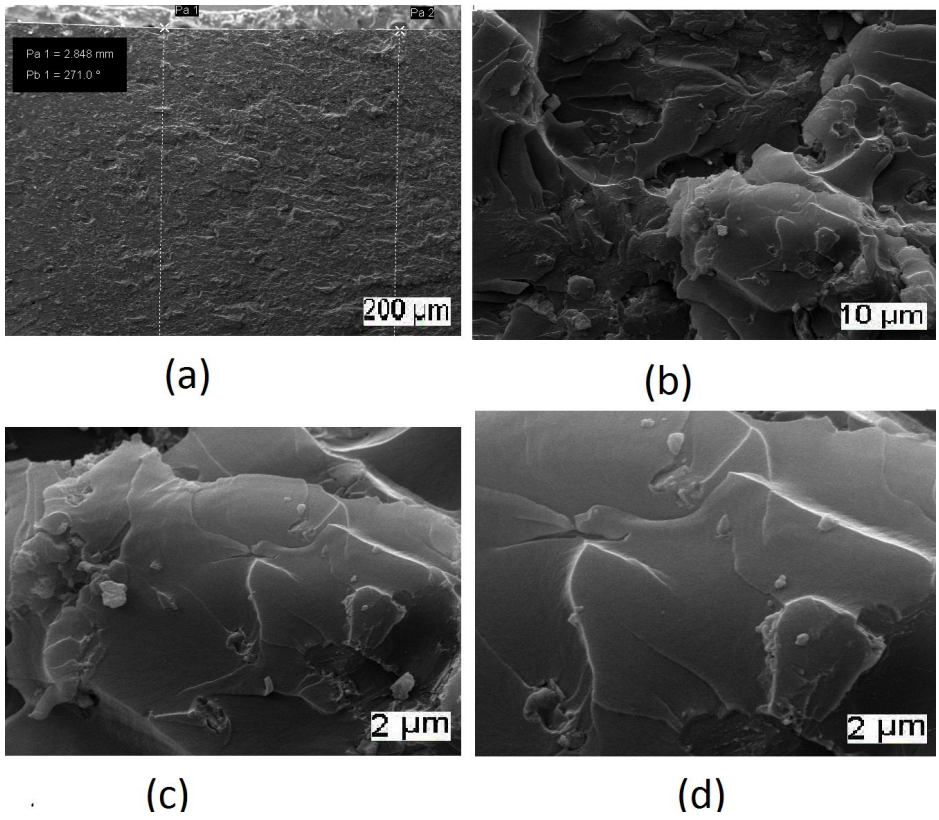
Şekil 4.16. Kütlece % 5 PANİ ile modifiye ER'nin: (a) 20 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM görüntüleri



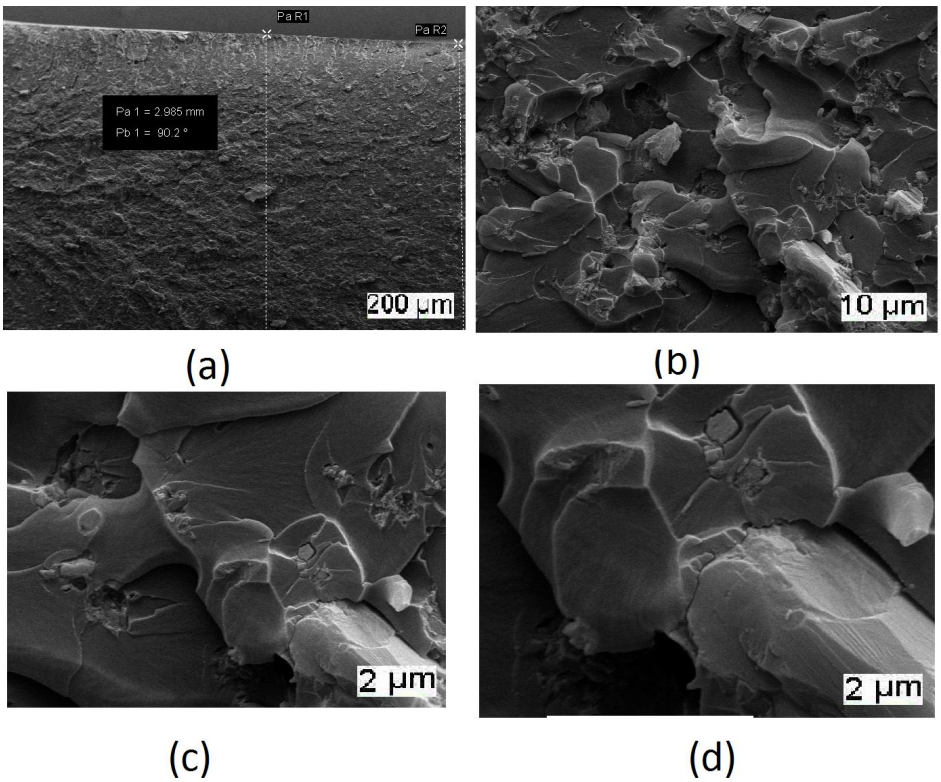
Şekil 4.17. ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 10) kompozitinin (a) 20 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM görüntüleri



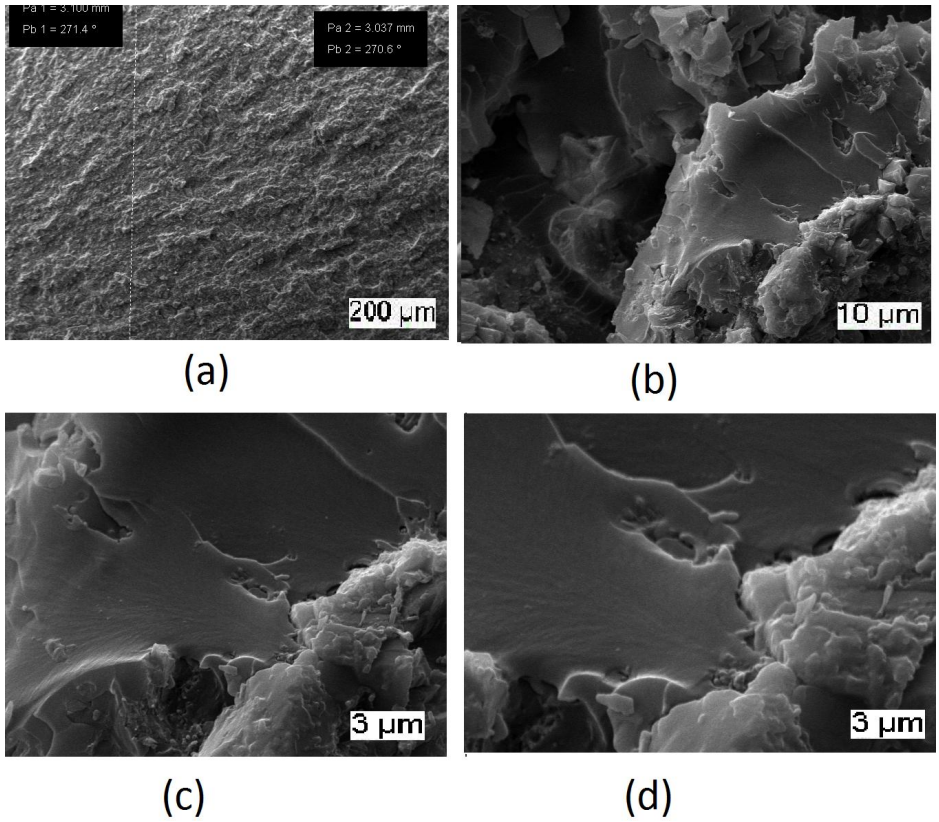
Şekil 4.18. ER/PANİ/ andezit atığı (kütlece % 15) kompozitinin (a) 20 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 4.19. ER-PANİ/ andezit atığı (kütlece % 20) kompozitinin (a) 20 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 4.20. ER-PANİ/ andezit atığı(kütlece % 25) kompozitinin (a) 20 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM görüntüleri



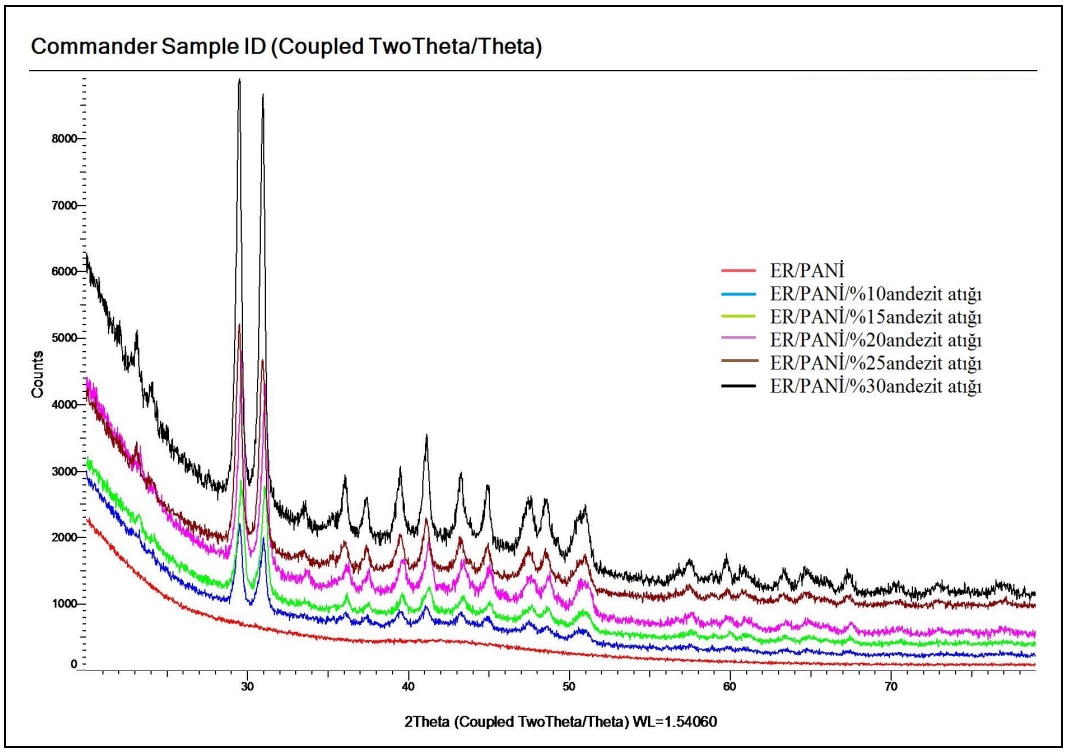
Şekil 4.21. ER-PANİ/ andezit atığı(kütlece % 30) kompozitinin (a) 20 X, (b) 1.00 KX, (c) 2.50 KX, (d) 5.00 KX kat büyütülmüş SEM görüntüleri

Kompozitlerin yapı şekillerinden görüldüğü gibi % 20'ye kadar andezit dolgu maddesi, nispeten büyük partiküller arası mesafe ile epoksi matriks içinde homojen olarak dağılmıştır.

ER-PANİ ile karşılaştırıldığında kütlece % 20'ye kadar andezit atığı katkılı kompozitler içerisindeki andezitin iyi dağılım gösterdiği, topaklaşma olmadığı görülmektedir. Bunun sonucu olarak da özellikle kopmada uzama, sertlik gibi mekanik özelliklerinin iyileştiği gözlenmiştir. Kütlece % 25 andezit atığı ilavesi sonrası matris içerisinde topaklaşmalar olduğu görülmektedir. Bu sonuç mekanik test sonuçları ile de uyumludur.

4.3.2. PANİ ile modifiye ER'nin ve ER/PANİ/andezit atığı kompozitlerinin XRD analizi

Şekil 4.22'de saf kütlece % 5 PANİ ile modifiye ER'nin ve andezit atığının kütlece % 10-30 oranlarında katkısı ile oluşturulan ER-PANİ kompozitlerinin XRD kırınım spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.22. ER-PANİ (kütlece % 5) ve ER-PANİ/andezit atığı (kütlece %10-30) kompozitlerinin XRD spektrumları

Saf PANİ amorf yapıdadır ve 2θ = 20,05º ile 25,2º'de karakteristik pike sahiptir (Sathiyanarayanan ve ark., 2008). PANİ ile modifiye ER, saf PANİ ile karşılaştırıldığında ise bu iki pikin kaybolduğu görülmüştür. Bu bize PANİ iletken takviyesinin epoksi reçine içinde iyi dağılmış olduğunu göstermektedir. PANİ ile modifiye edilen epoksinin amorf doğasından dolayı yalnız geniş bir pik gözlenmiştir (Singh ve ark., 2009; Yıldırım ve ark., 2009).

ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin XRD değerleri, saf PANİ-ER ile karşılaştırıldığında, andezit atığı oranının artmasıyla 30º'de kırınım şiddetinde bir artış gözlenmiştir (Fayek ve ark., 2011). 2θ = 30º çift pik ile elde edilen kompozitlerde araya giren yapının varlığını göstermektedir.

Kütlece % 10-20 arası oranlarda andezit atığı bulunan kompozitlerde diğerlerine göre daha düşük pik şiddeti görülmektedir. Bu durum dolgu maddesinin matris içinde iyi dağılım göstermesinin sonucudur. Andezit atığı miktarı arttıkça matris içerisindeki tabakalar arası boşluk azalır ve oluşturulan kompozitin viskozitesi artacaktır. Bu nedenle dolgu maddesi tabakalarının ayrılması zorlaşacaktır (Wang ve ark., 2008). Kompozitlerin katkı maddesi oranının artmasıyla pik şiddetinin artması dolgu maddesi topaklaşmasından kaynaklanmış olabilir.

Öte yandan ER-PANİ/andezit atığı kompozit tozlarının XRD kırınım pikleri saf ER-PANİ'ye göre şekillenmesi andezit atığının ER-PANİ matris içinde iyi dağılım göstermesinin sonucudur (Tsai ve ark., 2008).

4.3.3. PANİ ile modifiye ER'nin ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin elektriksel iletkenliği

25 ºC sıcaklıkta PANİ ile modifiye ER'nin ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.15. 25 ºC'da PANİ ile modifiye ER'nin elektriksel iletkenlik değerleri

PANİ (kütlece %)	**ER-PANİ'in elektriksel iletkenliği (S cm^{-1})**
-	$1{,}00\times10^{-14}$
3	$7{,}45\times10^{-7}$
5	$8{,}04\times10^{-4}$
7	$9{,}24\times10^{-3}$
10	$2{,}00\times10^{-3}$
15	$2{,}75\times10^{-3}$

Çizelge 4.15'de görüldüğü gibi PANİ, epoksiye kütlece % 5 oranı gibi çok düşük oranda iletkenlik kazandırmıştır. Epoksi reçinenin iletkenliği % 7 PANİ ilavesine kadar artmıştır. İletkenlik aralığı $7{,}45\times10^{-7}$ – $9{,}24\times10^{-3}$ şeklindedir. PANİ oranının artması ile iletkenliğin arttığı görülmüştür. Fakat modifiye epoksi reçineye hem elektriksel iletkenlik kazandırmak, hem de en yüksek elastisite modülü ve çekme dayanımına sahip olması açısından en uygun PANİ oranı % 5 olarak belirlenmiştir. İlk iletkenlik artış değerindeki ($7{,}45\times10^{-7}$ S cm^{-1}) iletkenlik, iletken köprü veya atlama olayı ile sağlandığı, perkolasyon eşiğinin ise % 5 PANİ takviyesi ($8{,}04\times10^{-4}$) olduğuna karar verilmiştir. Elde edilen veriler literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Jia ve ark., 2003; Yang ve ark., 2006; Jia ve ark., 2007; Oyharcabal ve ark., 2012).

ER-PANİ (kütlece % 5) matrisine farklı oranlarda andezit atığı ilave edilmiş ve elde edilen iletkenlik değerleri Çizelge 4.16'da gösterilmiştir.

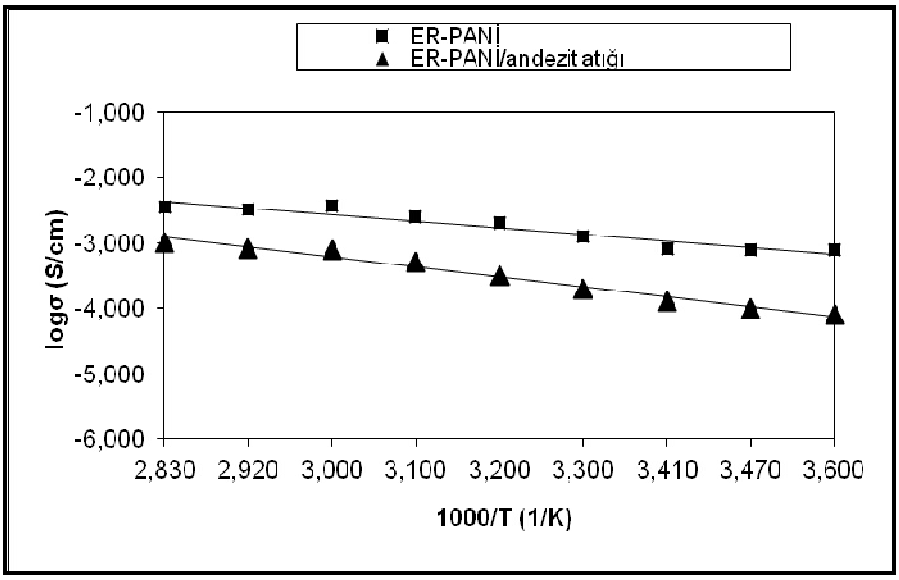
Çizelge 4.16. 25 ºC'da ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin elektriksel iletkenlik değerleri

Andezit atığı, (kütlece %)	**ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin elektriksel iletkenliği (S cm^{-1})**
-	$8,04\times10^{-4}$
10	$5,53\times10^{-4}$
15	$2,61\times10^{-4}$
20	$1,10\times10^{-4}$
25	$1,07\times10^{-7}$
30	$1,61\times10^{-8}$

Çizelgeden görüldüğü gibi kütlece % 20 andezit atığı ilavesine kadar iletkenlikte ciddi bir değişme olmadığı ve daha fazla andezit ilavesi kompozitin iletkenliğini azalttığı kaydedilmiştir. İletken yapıdaki ER-PANİ matrisine yalıtkan andezit dolgu maddesinden kütlece % 20 oranından daha fazla ilave edilmesi, matrisin iletkenlik ağının kopmasına neden olmuş ve iletkenlik değeri hızla azalmaya başlamıştır.

4.3.3.1. İletkenliğe sıcaklık etkisi

ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 20) kompozitlerinin elektriksel iletkenliklerine sıcaklık etkisinin araştırılması amacıyla 5-80 ºC sıcaklık aralığında iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Grafik 4.15'te verilmiştir.



Grafik 4.15. ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı (kütlece %20) kompozitinin elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi

1000/T'e karşı logσ değerlerinden elde edilen doğrulardan, ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin termal olarak aktif iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir (Grafik 4.15).

Bir iletken polimer olan polianilin, klor ile katkılandığından, katkılanmış örneklerdeki sıcaklık ile iletkenlik değişimleri daha az olmaktadır. Bunun nedeni katkılanma konsantrasyonu arttıkça iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığının azalmasındandır. Ayrıca farklı katkılanma seviyelerindeki örneklerin, üst üste binen solitonların dalga fonksiyonunun az ya da çok "kirli metaller"e benzer davranış gösterdirdiği bu yüzden iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığının az olduğu literatürde belirtilmiştir (Krevelen ve Nijenhuis, 2009).

Eşitlik (1.2) kullanılarak çizilen grafiklerin eğiminden ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin sırasıyla aktivasyon enerjisi $9{,}44\times10^{-2}$ eV ve $1{,}38\times10^{-1}$ eV, iletkenlik sabitleri ise 5,79 S cm^{-1} ve 38,97 S cm^{-1} şeklinde hesaplanmıştır.

Mott ve Davis (1979)'e göre 10^3 S cm^{-1}'den küçük iletkenlik sabiti değerlerine sahip ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin iletkenliği, sıcaklık artışı ile band kuyruklarındaki tuzak durumlarında yük taşıyıcıların termal olarak tünelleşmesiyle sağlanmıştır.

4.3.4. PANİ ile modifiye ER'nin ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin mekanik özellikleri

Kompozitlerin mekanik özellikleri mikroyapıya ve takviye ile matris arasındaki arayüzeyin performansına dayanmaktadır. Reçine ile takviye arasındaki birleşme kuvveti sadece reçine sisteminin adezyon özelliklerinden değil aynı zamanda takviye malzemesi üzerindeki yüzey kaplamadan da etkilenir. Polyester veya vinil ester reçinelerine kıyasla epoksi sistemleri, kimyasal bileşimi (polar hidroksil grupları ve diğer gruplar) nedeniyle en iyi performansı sunmaktadır (Bozkurt, 2014).

Mekanik testlerle kompozitlerin mekanik özelliklerinin, modifiye edici ve dolgu maddesinin miktarına göre nasıl etkilendiği incelenmiştir.

4.3.4.1. Çekme testi sonuçları

ER-PANİ matrisinin ve ER/PANİ/andezit atığı kompozitlerinin çekme test sonuçları Çizelge 4.17 ve 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.17. PANİ ile modifiye ER'nin mekanik özelliklerine PANİ oranı etkisi

PANİ (kütlece %)	Kopma uzaması (%)	Çekme direnci (MPa)	Elastisite modülü (GPa)
Saf ER			
-	0,527	44	5,067
ER-PANİ			
3	0,595	90	7,360
5	0,563	92	10,466
7	0,428	54	9,160
10	0,463	57	6,790
15	0,439	60	6,050

Saf ER'nin kopma uzaması oranı % 0,527 ve çekme direnci 44 MPa'dır. PANİ ile modifiye edilmiş ER, saf ER ile karşılaştırıldığında modifikasyonun epoksinin mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilediği açıkça görülmektedir. Çizelge 4.17'den görüldüğü gibi ER'nin kopma uzaması kütlece % 3-5 PANİ oranı ile yükselmiş, daha fazla PANİ ilavesi ise kompozitlerin uzama oranını saf ER'nin altına düşürmüştür.

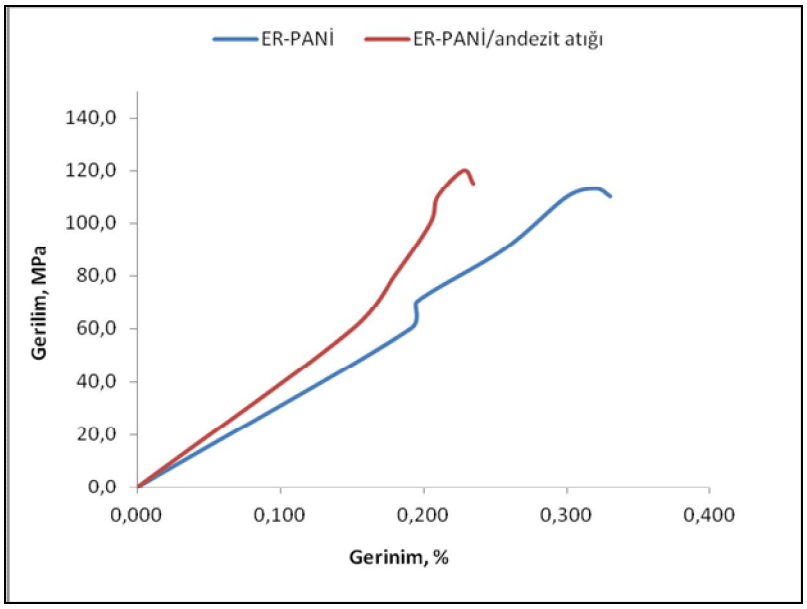
Çizelge 4.18. ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin mekanik özelliklerine iletken olmayan andezit dolgu maddesi etkisi

Andezit atığı (kütlece %)	Kopma uzaması (%)	Çekme direnci (MPa)	Elastisite modülü (GPa)
Saf ER			
-	0,527	44	5,067
Saf ER-PANİ			
-	0,572	92	10,466
ER-PANİ/andezit atığı			
10	0,522	87	9,200
15	0,420	90	8,960
20	0,338	95	8,320
25	0,359	77	7,625
30	0,309	75	7,000

Çizelge 4.18 verilerine göre ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin kopma uzaması ve elastisite modül değerleri katı dolgu maddesinin oranı arttıkça azalmış, çekme direncinde ise bir artış gözlenmiştir. Andezit atığı bulunan kompozitler arasında çekme direncinin artması kütlece % 20 andezit atığı ilavesine kadar devam etmiştir. Bu değer 95 MPa'dır. Kompozitlerin dolgu maddesi oranı arttıkça çekme direncinin artması andezit atığının matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını ve iyi bir arayüzey adezyona sahip olduğunu göstermektedir.

ER-PANİ matrisine kütlece % 20 orandan daha fazla andezit atığı eklenmesiyle çekme direnci azalmaya başlamıştır. Bunun nedeni matris ile dolgu maddesinin molekülleri arasındaki etkileşimlerinin azalmaya başladığının ve bu yüzden adezyonun düşmeye başlamasından kaynaklanmış olabilir. Oluşabilecek mikro kabarcıklar, ayrıca dolgu maddesi topaklaşması da mukavemeti azaltacaktır (Kop, 2007). Daha fazla andezit atığı ilavesi kompozitin çapraz bağlanma yoğunluğunu düşürerek sertliğini azaltabilir. Bu durum Young modülünü de azaltacaktır.

ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin çekme test sonuçlarından oluşturulan gerilim-gerinim grafikleri, Grafik 4.16'de verilmiştir.



Grafik 4.16. ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin gerilmeye karşı davranış grafiği

Grafik 4.16'da ER-PANİ (kütlece % 5 PANİ)'nin gerilim-gerinim eğrisi görülmektedir. Bu eğri bölgesi ikiye bölünebilir: elastik ve plastik bölge. Elastik bölgede gerilim değerinin her artışında orantılı olarak gerinim değeride artmıştır.

ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin her ikisi için belli bir oranına kadar lineer olduğu görülmektedir. Başlangıçta elastik bölge eğimlerinin dik olması, malzemelerin katı (rijit) olduklarını göstermektedir. Birbirleri ile karşılaştırıldığı zaman ise ER-PANİ/andezit kompozitinin ER-PANİ matrisine göre daha düşük gerinim değerinde daha yüksek gerilim değerine ulaşması ve plastik şekil değişiminin daha az olması ER-PANİ/andezit kompozitinin daha katı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Kütlece % 30 andezit atığı ilavesinden sonra kompozitte matris ve dolgu maddesi arasındaki etkileşim azalmış bu da gerilim düşmesine, yani kompozitin elastisite modülünün azalmasına neden olmuştur.

4.3.4.2. Sertlik testi sonuçları

PANİ ile modifiye ER'nin ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin sertlik değerleri Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.19. PANİ ile modifiye ER'nin sertlik değerleri

PANİ (kütlece %)	**Sertlik (Shore D)**
Saf ER	
-	72
PANİ ile modifiye ER	
3	70
5	72
7	73
10	74
15	78

Çizelge 4.20. ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin sertlik değerleri

Andezit atığı (kütlece %)	**Sertlik (Shore D)**
Saf ER-PANİ (kütlece % 5)	
-	72
ER-PANİ/andezit atığı kompozitleri	
10	75
15	79
20	87
25	79
30	80

Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20'ye göre saf ER ve ER-PANİ'ye göre ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin sertliğinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

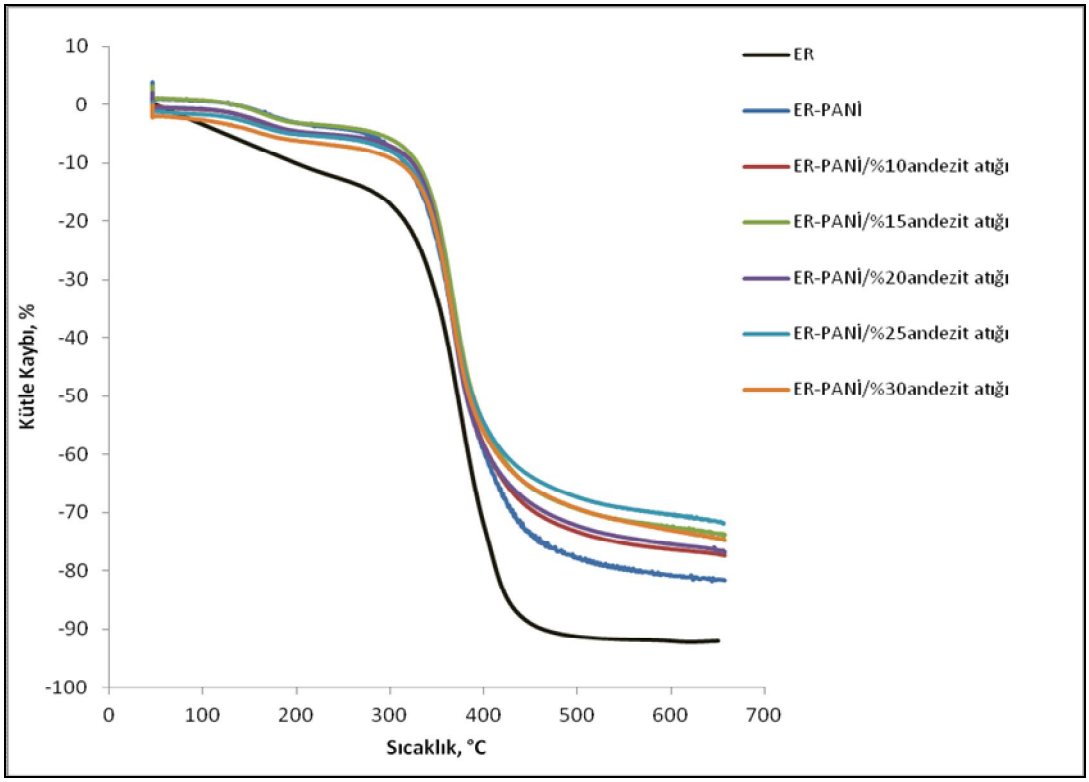
Sertlik değerleri genel olarak çekme direnci değerleri ile aynı doğrultuda çıkmıştır. Bunun nedeni sertlik ile çekme direnci arasındaki mekanik özellik ilişkisinden dolayıdır (Ahmetli ve ark., 2012a; Ahmetli ve ark., 2012b).

Çizelge 4.20'ye göre PANİ ile modifikasyonu yapılan epoksinin sertliğine bakıldığında PANİ'nin epoksi matrise sertlik bakımından önemli bir katkı sağlamadığı görülmektedir. Fakat ER-PANİ matrisine andezit atığı ilavesi yapılması, modifiye epoksi matrisin sertliğini geliştirerek 72 Shore D'den 87 Shore D değerine çıkartmıştır.

4.3.5. PANİ ile modifiye ER'nin ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin termal özellikleri

Kütle kaybı çalışmaları, polimerlerin ve kompozitlerinin termal kararlılığının incelenmesinde kullanılan en yaygın ve kolay bir yoldur. Erickson (2007) saf epoksinin 340 °C'da termal bozunmasını araştırmıştır. Bozunma ürünleri arasında fenol, 4-izopropilfenol, bisfenol A ve 4-t-butil-o-krezolün bulunması, epoksinin bisfenol A birimindeki bağ kırılmasının en önemli bozunma mekanizması olduğunu göstermiştir. Bisfenol-A ve epiklorohidrinden sentezlenen epoksinin termal bozunma ürünleri ve termal özellikleri Grassie ve ark. (1986) tarafından da incelenmiştir. Çapraz bağlı reçine 340 °C'ın üzerinde bozunmaya başlamış ve fenolik bileşikler oluşmuştur.

Saf ER, ER/PANİ ve ER/PANİ/andezit atığı kompozitlerinin TGA eğrileri Grafik 4.17'de birarada verilmiştir. Kompozitlere ait orijinal TGA eğrileri ise EK'lere ilave edilmiştir (EK-3.1-3.6). TGA eğrilerinden kompozitlerin kütle kayıp oranları hesaplanarak Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22'de verilmiştir.



Grafik 4.17. ER, ER-PANİ, ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin TGA eğrileri

Çizelge 4.21. ER, ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin termal analiz verileri

Kompozit	BBS* (°C)	T_5 (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)
Saf ER	150	220	295	375
ER-PANİ	98,4	275	315	383
ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 10)	88,6	204	325	383
ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 15)	85,8	290	330	389
ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 20)	82,8	230	324	381
ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 25)	91,3	200	317	388
ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 30)	67	168	310	385

*BBS – başlangıç bozunma sıcaklığı

Çizelge 4.22. ER, ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin sıcaklıkla kütle kaybı oranları

Kompozit	Kütle kaybı (%)					Kalan kütle (%)
	200 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	600 °C
Saf ER	10	17	33	72	89	8
Saf ER-PANİ	3	7,5	23	60	74	19
ER-PANİ/andezit atığı(kütlece % 10)	5	7,1	20	58	69	24
ER-PANİ/andezit atığı(kütlece % 15)	3	5,7	19	55	65	28
ER-PANİ/andezit atığı(kütlece % 20)	4,5	7	21	58	68	25
ER-PANİ/andezit atığı(kütlece % 25)	5	8	22	54	64	30
ER-PANİ/andezit atığı(kütlece % 30)	6	9	22	56	65	27

Saf epoksi matrisin ve kompozitlerin termal bozunması iki adımda gerçekleşmiştir. İlk adımda epoksinin yan grupların ayrıldığı ve yapıdaki suyun uzaklaştığı, ikinci aşamada ise kompozitin termal olarak parçalandığı düşünülmüştür.

Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22'ye göre saf ER ile ER-PANİ kompoziti karşılaştırıldığında, polianilinin epoksi reçineye bir termal kararlılık kazandırdığı görülmektedir. ER-PANİ ile ER-PANİ/andezit atığı kompozitleri karşılaştırıldığında ise genel anlamda % kütle kaybı bakımından aynı doğrultuda oldukları görülmektedir.

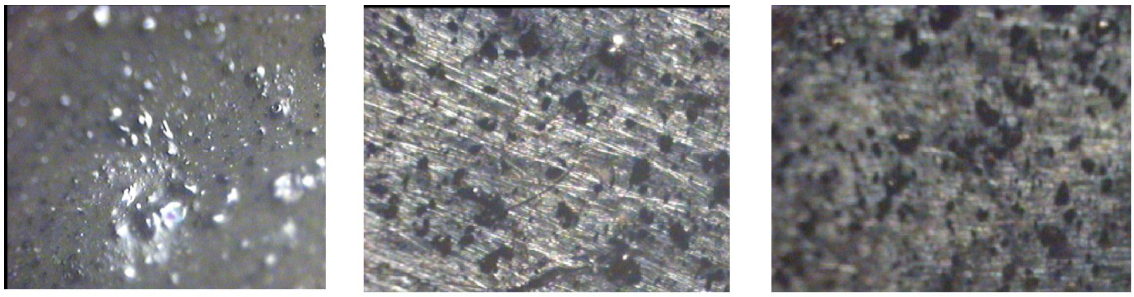
ER-PANİ matrisinin ve ER-PANİ/andezit kompozitlerinin saf ER'ye göre bozunma yüzdeleri daha düşüktür. ER-PANİ kompozitine kütlece % 25 andezit atığı

ilavesine kadar giderek azalan bir oranda kütle kaybı olduğu, % 30 andezit takviyesi ile ise kütle kaybının artmaya başladığı kaydedilmiştir. Bunun nedeni katkı maddesi ilavesi yapıldıkça polimer matris zincirleri arasındaki bağların zayıflaması olabilir (Hong ve ark., 2006). Fakat tüm kompozitlerin termal kararlılığının saf ER'ye göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 450 ºC'da saf ER'nin kütle kaybı % 89 olduğu halde, kompozitlerin kütle kaybı değerleri % 64-74 aralığında değişmiştir.

4.3.6. PANİ ile modifiye ER'nin ve ER/PANİ/andezit atığı kompozitlerinin adezyon ve korozyon özellikleri

İletken polimerler yardımıyla korozyonun önlenmesi çalışmalarında en önemli sorun polimerlerin su tutmalarıdır. Bunun sonucu olarak fiziksel bariyer etkilerini zamanla kaybederler ve koruyucu etkileri uzun ömürlü olmaz. Ayrıca termal ve mekanik kararlılıkları da bu noktada yeterli olmamaktadır (Erbil ve ark., 2008).

Kaplama özelliğini incelemek amacıyla ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 20) kompoziti ile dört metal plakaya kaplama yapılmıştır. Bu plakalar hava, asit, baz ve tuz çözeltisi ortamında 15 gün süreyle bekletilerek, süre sonunda mikroskopla yüzeyleri incelenmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 4.23'te verilmiştir.



(a) **(b)** **(c)**

Şekil 4.23. ER-PANİ/andezit atığı(kütlece % 20) kompozitinin (a) % 3 H_2SO_4, (b) % 5 NaOH, (c) % 3 NaCI çözeltilerindeki kaplama görüntüleri

Farklı korozif ortamlarda farklı metallerin korunmasında inhibitör ve kaplama olarak kullanılan polianilinin antikorozyon özelliği iyi bilinmektedir. Literatür sonuçları ile uyumlu olarak epoksi reçineye polianilin katılması kompozitin antikorozyon özelliklerini geliştirmiştir (Olad ve ark., 2012; Bagherzadeh ve ark., 2010).

Elde edilen görüntülerden ER-PANİ/andezit atığı kompozitinin havaya ve kimyasallara karşı dayanıklı olduğu, ayrıca kaplama özelliğinin de iyi olduğu sonucuna

varılmıştır (Çizelge 4.23). Böylece kaplama özellikleri de iyi olan yarı iletken bir polimer kompozit elde edilebilmiştir.

Çizelge 4.23. ER-PANİ/andezit atığı kompozitinin adezyon ve antikorozyon özelliği

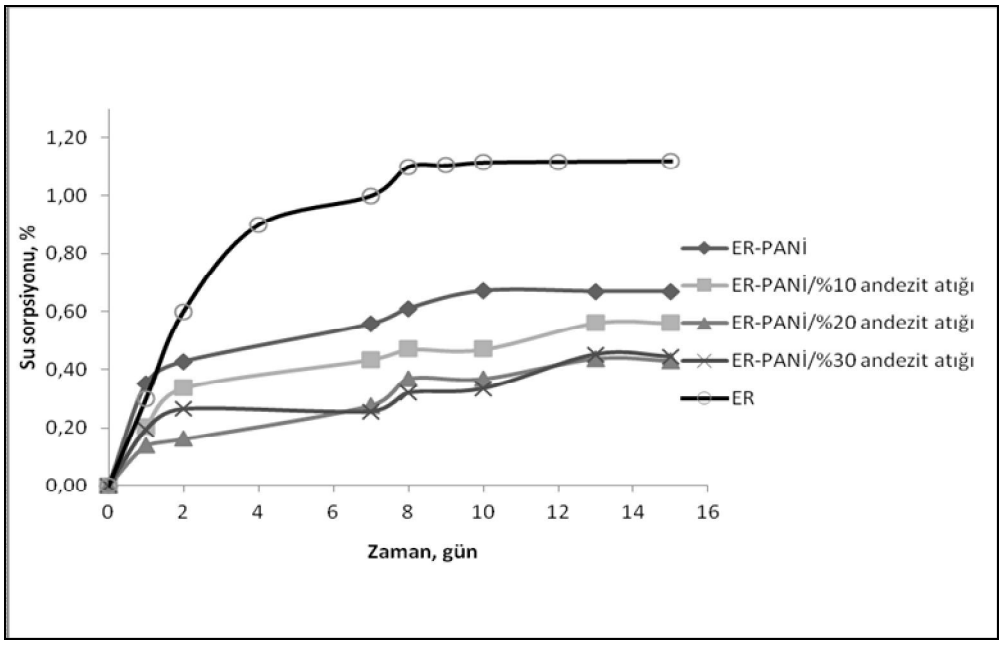
Kompozit	Adezyon (%)	Korozyon özellikleri			
		% 3 NaCl	% 5 NaOH	% 3 H_2SO_4	Hava
ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 20)	++	++	++	++	++

++ iyi, +- orta, -- kötü

4.3.7. PANİ ile modifiye ER'nin ve ER/PANİ/andezit atığı kompozitlerinin su tutma özelliği

Sıvı sorpsiyonu kürlenmiş epokside kimyasal değişimler gibi mekaniksel değişimlere de yol açabilir. Epoksi reçinelerin tamamı için genellikle sıvı sorpsiyonu, şişme, e-modülde azalma, direnç kaybı, stres çatlama, kütle artımı, parlaklık kaybı ve sertlik kaybı gibi hatalara yol açar. Absorbe edilen su sadece mekanik ve termal özelliklerde bozulmalara neden olmayıp aynı zamanda metal yüzeyinde korozyonu başlatır, kaplamanın incelmesine neden olur ayrıca bağlayıcı ve malzeme arasındaki adezyona zarar verir (Zhang ve ark., 2002). Formülasyonda (dolgu maddesi türü, dolgu miktarı, çapraz bağlanma derecesi ve molekülün polaritesi) meydana gelen hafif değişiklikler su absorpsiyonunda önemli farklar yaratabilir. Çeşitli saf epoksiler için su tutma yüzdesi reçine türüne ve formülasyonuna bağlı olarak 24 saat daldırma için % 0,5-1 aralığında değişir (Licari, 2003). Epoksit yan grubuna sahip bir polimer zinciri, suyun etkilerine karşı diğer pek çok reçine sistemlerinden önemli ölçüde daha iyidir.

ER, ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin su tutma özelliği deiyonize su içerisinde 15 gün boyunca test edilmiştir. Kompozitlerin zamanla su tutma değişikliği Grafik 4.18'de gösterilmiştir.



Grafik 4.18. ER-PANİ ve ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin zamanla su tutma özelliği

Grafik 4.18'e göre saf ER'nin dengedeki su tutma özelliği % 1,12; saf ER-PANİ'nin % 0,65'dir. Kompozitlerin su tutma özelliği değerleri ise ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 10) kompoziti için % 0,56; ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 20) kompoziti için % 0,43 ve ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 30) kompoziti için % 0,44'dür.

Elde edilen sonuçlardan ER-PANİ matrisinin saf ER'den daha az su tutma özelliğine sahip olduğu görülmektedir. ER-PANİ kompozitine andezit ilavesi ile su tutma özelliğinin iyileştiği, % 20 andezit ilavesinden sonra sabit bir değere ulaştığı sonucuna ulaşılmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

İletken takviye olarak kullanılacak yeni, literatürde rastlanmayan ikili kalkojenit camsı bileşik olan As_2S_3-TlS ve As_2Se_3-TlS (SG) sentezleri yapıldı. Matris olarak kullanılan epoksi reçineye (ER) yine tarafımızdan ilk olarak farklı oranlarda (kütlece % 1-15 arası) iyot ile katkılanmış ve katkılanmamış SG yarı iletken takviye ilave edilerek farklı matrisli yeni yarı iletken polimer kompozitler elde edildi.

Diğer bir kullanılan polimer matris oligo(eter-ester) olup, butilen oksit ve glisidil metakrilatın $BF_3O(C_2H_5)_2$ katalizörlüğünde halka açılımı polimerizasyonu ile sentezi tarafımıza aittir. Oligo(eter-ester) matrisine kütlece % 1-15 arası iyot buharı ile katkılanmış ve katkılanmamış SG yarı iletken takviye ilave edilerek farklı matrisli yarı iletken polimer kompozitler elde edildi.

Çalışmanın üçüncü bölümünde, iletken polianilin (PANİ) sentezlenerek epoksi reçineye % 3-15 oranlarında ilave edilerek mekanik ve elektriksel özellikleri incelendi. Daha sonra en uygun bulunan kütlece % 5 PANİ ile modifiye epoksi reçine matris olarak kullanıldı ve % 10-30 kütle oranında andezit atığı ile kompozitleri oluşturuldu. Tüm kompozitlerin morfolojik yapıları SEM ve XRD ile incelendi.

Elektriksel iletkenlik özellikleri incelenen kompozitler için aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

- Tüm oluşturulan kompozitlerin yarı iletken oldukları tespit edildi;
- SG'nin iyot ile katkılanmasının, oluşturulan kompozitlerin elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde arttırdığı görüldü;
- İyot buharı ile katkılanmış ER/SG kompozitlerinin iletkenlikleri 10^{-8}-10^{-3} S cm^{-1} aralığında; OEE/SG kompozitlerinin iletkenlikleri 10^{-9}-10^{-3} S cm^{-1} aralığında, ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin iletkenlikleri ise 10^{-8}-10^{-4} S cm^{-1} aralığında değer aldı;
- TlS mol oranı 3 olan SG bileşikleri ile oluşturulan kompozitlerin elektriksel iletkenlik değerleri daha yüksek tespit edildi; yine As_2Se_3'lü kompozitlerin elektriksel iletkenliği, As_2S_3'lü kompozitlere göre biraz daha yüksek bulundu.

- Elektriksel iletkenliğe sıcaklık etkisi incelendi ve katkılanmamış SG ilaveli kompozitlerin iletkenlik artışının, katkılanmış SG takviyeli kompozitlerden oldukça fazla olduğu görüldü.
- Kütlece % 3-15 PANİ ile modifiye ER'nin elektriksel iletkenliği, PANİ oranına bağlı olarak arttığı görüldü. Fakat modifiye epoksi reçineye hem elektriksel iletkenlik kazandırmak, hem de en yüksek elastisite modülü ve çekme dayanımına sahip olması açısından en uygun PANİ oranı kütlece % 5 olarak belirlendi.

Kompozitlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi için çekme ve sertlik testleri uygulandı. Elde edilen çekme test sonuçları:

- Saf ER için elastisite modülü 5,067 GPa ve çekme direnci 44 MPa olarak tespit edildi. As_2S_3 bulunan kompozitlerde çekme direncinin daha yüksek olduğu görüldü. ER/SG kompozitleri arasında hem % uzama, hem de çekme direnci olarak en yüksek değer kütlece SG oranının % 5 olduğu ER/SG3 kompozitidir: % uzaması 0,467, çekme direnci 114 MPa ve e-modülü ise 7,667 GPa'dir. 8,833 GPa ile en yüksek e-modül değeri yine ER/SG3 kompozitinin % 7 oranı ile elde edildi. Aynı zamanda As_2S_3 içeren kompozitlerin sertliği de genel itibariyle As_2Se_3 olandan daha yüksek bulundu.
- Saf OEE için elastisite modülü 1,233 GPa; çekme direnci 3 MPa olarak tespit edildi. Tüm kompozitlerin çekme direnci ve Young modülleri değerlerinin saf OEE'ye göre yüksek olduğu görüldü. En yüksek elastisite modül değeri OEE/SG4 kompozitinin kütlece % 10 SG oranı ile elde edildi. OEE/SG kompozitleri arasında hem % uzama, hem de maksimum mukavemet olarak en yüksek değerler yine OEE/SG4'e, yani ER ile elde edilen kompozitlerde olduğu gibi As_2S_3 bulunan kompozite aittir. Tüm OEE/SG kompozitlerinin sertlik değerinin saf OEE'den daha yüksek olduğu belirlendi.
- Saf ER-PANİ için elastisite modülü 10, 466 GPa; çekme direnci 92 MPa olarak tespit edildi. ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin kopmada uzama ve elastisite modül değerlerinde katı dolgu maddesinin oranı arttıkça bir azalma, çekme direncinde ise % 20 andezit oranına kadar bir artış gözlendi. Saf ER ve ER-PANİ'ye göre ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin sertliğinin daha yüksek olduğu görüldü.

Tüm kompozitlerin termal dayanıklılığını belirlemek için TGA analizleri yapıldı. ER ve OEE kompozitlerinde polimer matrislerin SG ile takviye edilmesi, saf matrislerin termal kararlılıklarını 400 ºC'a kadar arttırdığı görüldü. Daha yüksek sıcaklıklarda ise kompozitlerle her iki matris aynı termal kararlılığa sahip oldukları belirlendi.

Polianilinin epoksi reçineye bir termal kararlılık kazandırdığı, ayrıca tüm ER-PANİ/andezit atığı kompozitlerinin termal kararlılıklarının ise saf ER'ye göre yüksek olduğu tespit edildi.

Son olarak, kompozitlerin kaplama olarak kullanılabilirlikleri araştırıldı. Bu amaçla adezyon ve korozyon ve su tutma özelliği testleri yapıldı. Tüm kompozitler asidik, bazik ve tuz ortamına dayanıklılık sergilediler. SG ve andezit atığı ile oluşturulan tüm kompozitlerin su tutma özelliği yüzdeleri saf polimer matrislere göre daha düşük bulundu. Fakat sadece ER ve PANİ-ER kompozitleri % 100 adezyona sahip oldukları için kaplama olarak kullanılabilirlikleri sonucuna varıldı.

5.2. Öneriler

Son yıllarda bilim ve teknolojinin gelişmesi ile birlikte polimerlerin kullanım alanları artmıştır. Polimer matrisli iletken ve yarı iletken kompozitler, farklı geçişlere sahip olmaları ve sıcaklığa karşı dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı güneş pili, optoelektronik devre elemanları, lazer diyotları yapımında kullanılır. Gelişen teknoloji ile birlikte elekrokimyasal uygulamalar için de yarı iletkenler kullanılmaktadır. Bu özelliklerinin yanı sıra üretim aşamasında ekonomik olmalarından dolayı da kompozitler uygulamalarda daha önemli hale gelmiştir. Çalışmamızda hem yarı iletken, hem de optik özellikli ikili camsı bileşiklerin kullanımı bu kompozitler için yeni uygulama alanları oluşturacaktır. Bu kompozitlerin optik özelliklerinin incelenmesi başka bir araştırma konusu olabilir. Ayrıca, maliyeti çok ucuz olan andezit atığı ile de yarı iletken kompozit elde edilebilmesi önemli bir sonuç olup, bu yöndeki çalışmalara yön verebilir.

6. KAYNAKLAR

Acar, H., 2008, Potasyum persülfat yükseltgeni kullanılarak iletken polipirol/poliakrilonitril kompozit lif hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Acar, H., Karakışla, M. and Saçak, M., 2013, Preparation and characterization of conductive polypyrrole/kaolinite composites, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (3), 845-850.

Ahmetli, G., Kocak, N., Dag, M. and Kurbanli, R., 2012a, Mechanical and thermal studies on epoxy toluene oligomer modified epoxy resin/marble waste composites, *Polymer Composites*, 33 (8), 1455-1463.

Ahmetli, G., Dag, M., Deveci, H. and Kurbanli, R., 2012b, Recycling studies of marble processing waste: composites based on commercial epoxy resin, *Journal of Applied Polymer Science,* 125 (1), 24-30.

Ahmetli, G., Deveci, H., Soydal, U., Seker, A. and Kurbanli, R., 2012c, Coating, mechanical and thermal properties of epoxy toluene oligomer modified epoxy resin/sepiolite composites, *Progress of Organic Coatings*, 75 (1-2) 97-105.

Ahmetli, G., Kocaman, S., Ozaytekin, I. and Bozkurt, P., 2013, Epoxy composites based on inexpensive char filler obtained from plastic waste and natural resources, *Polymer Composites,* 34 (4), 500-509.

Ahmetoğlu, M., 2006, Camların kimyasal yapıları ve kimyasal bileşimlerine göre daldırma yöntemiyle matlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze.

Akgöz, A., 2010, Polianilin-pomza kompozitinin elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Denizli.

Alamri, H. and Low, I. M., 2012, Mechanical properties and water absorption behaviour of recycled cellulose fibre reinforced epoxy composites, *Polymer Testing*, 31, 620–628.

Ali, I., Shakoor, A., Islam, M. U., Saeed, K., Ashiq, M. N. and Awan, M. S., 2013, Synthesis and characterization of hexagonal ferrite $Co_2Sr_2Fe_{12}O_{22}$ with doped polypyrrole composites, *Current Applied Physics* 13, 1090-1095.

Al-Saleh, M. H. and Sundararaj, U., 2008, A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites, *Carbon*, 47, 2–22.

An, J. E. and Jeong, Y. G., 2013, Structure and electric heating performance of graphene/epoxy composite films, *European Polymer Journal*, 49 (6), 1322-1330.

Angelopoulos, M., Shaw J. M., Lee K. L., Huang, W. S., Lecorre, M. A. and Tissier, M., 1992, Conducting polymers as lithographic materials, *Polymer Engineering and Science*, 32 (20), 1535-1540.

Anonim, 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu,* DPT:2616-ÖIK:627, Ankara.

Anonim, 2014a, http://tr.m.wikipedia.org/wiki/Yar%C4%B1_iletken, [Ziyaret Tarihi: 10 Şubat 2014].

Anonim, 2014b, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Doğal Taşlar, http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=mermer&bn=230&hn=230&nm=390&id=395, [Ziyaret Tarihi: 11 Şubat 2014].

Anonymous, 2012, http://en.wikipedia.org/wiki/Tallium, [Ziyaret Tarihi: 19 Şubat 2014].

Anonymous, 2013, http://en.wikipedia.org/wiki/Arsenic_trisulfide, [Ziyaret Tarihi: 10 Şubat 2014].

Araujo, J. R. Adamo, C. B. and De Paoli, M., 2011, Conductive composites of polyamide-6 with polyaniline coated vegetal fiber, *Chemical Engineering Journal*, 174 (1), 425-431.

Arıcasoy, O., 2006, Kompozit sektör raporu, *İstanbul Ticaret Odası,* İstanbul

Atak, K., 2003, D.C. photoconductivity in As_2Se_3 thin films, Master Thesis, *Boğaziçi University, Institute of Graduate Studies in Science and Engineering,* Istanbul.

Aydın, Z., 2007, İletken poli(etilen teraftalat)/polipirol kompozit liflerinin kimyasal polimerizasyonla hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Azeez, A. A., Rhee, K. Y., Park, S. J. and Hui, D., 2012, Epoxy clay nanocomposite processing, properties and applications: A review, Composites part b-engineering, *Elsevier,* 1, (45), 308-320.

Bagherzadeh, M. R., Mahdavi, F., Ghasemi, M., Shariatpanahi and H., Faridi, H. R., 2010, Using nanoemeraldine salt-polyaniline for preparation of a new anticorrosive water-based epoxy coating, *Progress in Organic Coatings,* 68 (4), 319–322.

Bağcı, S., 2008, III-N tipi yarı iletkenler ile berilyum kalkojenlerin yapısal elektronik ve titreşim özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.

Balci, N., Toppare, L. and Bayramli, E., 1995, Conducting polymer composites of pyrrole with polyacrylic acid and epoxy matrices, *Composites,* 26 (3), 229-231.

Basavaraja, C., Kim, J. K. and Huh, D. S., 2013, Characterization and temperature-dependent conductivity of polyanilinenanocomposites encapsulating gold nanoparticles on the surface of carboxymethyl cellulose, *Materials Science and Engineering B*, 178, 167– 173.

Başbilen, B., 2006, Yüzeyi polianilinle kaplanmış pirincin klorürlü ortamdaki elektrokimyasal davranışı, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, (2006)

Batır, G. G., 2009, 3-[(2,5-Dimetil-4-brom)fenil]tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu, karakterizasyonu ve glikoz biyosensörü olarak geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.

Baycan, F., Koyuncu ,S., Özdemir, E. ve Kaya, İ., 2007, Ana zincirde karbazol ve tiyofen grubu içeren yeni tür yarı-iletken polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve bazı özelliklerinin incelenmesi, *21.Ulusal Kimya Kongresi*, Malatya.

Bayram, A. S., 2010, Polimer katkılı kompozit ketonların atmosferik ve denizel koşullardaki performanslarının karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.

Beer, F. P., Johnston, E. R., DeWolf, J. T. and Mazurek, D., 2009, Mechanics of materials, 5th Ed., *McGraw Hill,* New-York.

Bhatia, K. L., Singh, M. and Kishore, N., 1997, Electrical and optical properties of thermally evaporated thin films of $(As_2S_3)_{1-x}(PbS)_x$, *Thin Solid Films,* 293 (1-2), 303-309.

Bigg, D. M., 1986, Electrical properties of metal-filled polymer composites, in: Metal-Filled Polymer Composites (Ed: Bhattacharya S.K.), *Marcel-Dekker*, New-York, 165-226.

Bilgin, B., 1997, Polianilinin sentezi ve iletkenliğinin arttırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Antakya.

Billmeyer, F. W., 1984, Textbook of Polymer Science, 3nd ed., *Wiley-Interscience Pub.*, New York, USA.

Blythe, T. and Bloor, D., 2005, Electrical properties of polymers, 2nd ed., *Cambridge University Press*, UK.

Bolat, N. Y., 2006, Doğal ekosistemde bulunan mikoriza türlerinin kültür bitkilerine adaptasyonunun sağlanması, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.

Bose, S., Kuila, T., Uddin, M. E., Kim, N. H., Lau, A. K. T., and Lee, J. H., 2010, In-situ synthesis and characterization of electrically conductive polypyrrole/graphene nanocomposites, *Polymer* 51 5921-5928

Bozer, A., 2013, Nanokristalli-MOS (metal-oksit-yarı iletken) kapasitörlerde zamana bağlı kapasitans ölçümleri, Yüksek Lisans Tezi, *Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kırıkkale.

Bozkurt, 2014, Epoksi reçine/çar kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Bridge, B. and Tee, H., 1990, Large-scale simulation of the critical volume fraction for the percolation threshold in metal-fibre-loaded polymer composites, *International Journal of Electronics,* 69 (6), 785-792.

Brun-Le-Cunff, D., Baron, T., Daudin, B., Tatarenko, S. and Blanchard, B., 1995, Iodine doping of CdTe and CdZnTe layers grown by molecular beam epitaxy, *Applied Physics Letters,* 67 (7), 965-967.

Burton, B. L., 2006, Amine curing of epoxy resins: options and key formulation considerations, *Paint and Coatings Industry*, 22 (6), 68-77.

Buys, Y. F., Aoyama, T., Akasaka, S., Asai, S. and Sumita, M., 2010, Utilization of polymer degradation to modify electrical properties of poly(L-lactide)/poly(methyl methacrylate)/carbon filler composites, *Composites Science and Technology*, 70, 200–205.

Callister, W. D. and Rethwisch, D. G., 2013, Materials science and engineering: an introduction, 9 th ed., *Wiley*, USA.

Canbay, C. A., 2005, Kompozit yarı iletkenlerin termal, elektrik ve optik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.

Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A. J. and Smith, P., 1989, Influence of chemical polymerization on the properties of polyaniline, *Polymer*, 30, 2305-2311.

Carrasco, F. and Pages, P., 2008, Thermal degradation and stability of epoxy nanocomposites: Influence of montmorillonite content and cure temperature, *Polymer Degradation and Stability,* 93 (5), 1000-1007.

Chaure, N. B., Samantilleke, A. P. and Dharmadasa, I. M., 2003, The effects of inclusion of iodine in CdTe thin films on material properties and solar cell performance, *Solar Energy Materials & Solar Cells,* 77, 303–317.

Chodak, I. and Krajci, J., 2013, Electrical conductivity of a composite as a tool for determination of structure of reinforcing filler network, *EPF 2013 Kongress,* O2-47, 16-21 June, Italy.

Ceylan, H., 2000, Mermer fabrikalarındaki mermer toz atıklarının ekonomik olarak değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Isparta.

Ceylan, H. ve Davran, M., 2013, Andezit kesim artıklarının puzolanik özelliklerinin araştırılması, *Madencilik,* 52 (2-3), 3-8.

Civan, M. A., 2006, Niğde yöresi andezitlerinin bordür taşı olarak kullanılabilirliği ve beton bordür taşlarıyla dayanım yönünden karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde.

Costa, M. B. G., Juarez, J. M., Martinez, M. L., Beltramone, A. R., Cussa, J. and Anunziata, O. A., 2013, Synthesis and characterization of conducting polypyrrole/SBA-3 and polypyrrole/Na–AlSBA-3 composites, *Materials Research Bulletin,* 48, 661–667.

Cowie, J. M. G., 1991, Polymers: chemistry and physics of modern materials, 2nd ed., *Chapman and Hall*, New York, USA, 410-420.

Cucchi, I., Boschi, A., Arosio, C., Bertini, F., Freddi, G. and Catellani, M., 2008, Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (PPy)-coated silk fabrics, *Synthetic Metals*, 159, 246–253.

Çağlarer, E., 2004, Plastik esaslı kompozit malzemelerde takviye türü ve oranına bağlı olarak çeşitli ortam koşullarına elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne.

Çamurlu, P., 2006, Syntheses of conducting polymers of 3-ester substituted thiophenes and characterization of their electrochromic properties, Ph.D. Thesis, *Middle East Techncal University, Graduate School of Engineering and Materials Science and Nanotechnology Department,* Ankara.

Çelebi, H., 2010, Poli(eter ester)/çinko oksit kompozitleri: sentezi, prosesi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.

Çetin, E., 2007, Anilin ve poli(etilen tereftalat) kullanarak kimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken kompozit lif hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Çınar, A., 2005, Ankara andesitleri ve kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.

Dağ, M., 2010, Epoksi reçine/mermer işletmesi atıksu arıtım çamuru kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Demir, N., 2008, Pirolün elektropolimerizasyon kinetiği ve polipirol / polianilin kompozit materyallerinin karekterizasyonu Yüksek Lisans Tezi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Zonguldak.

Demirtaş, E., 2007, Sodyum bentonit ile bazı iletken polimerlerin kompozitlerinin iyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Deniz, M., 2012, Anilinin oksidatif polimerleşmesi ile çeşitli takviye malzemeli kompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Çorum.

Desnica, U. V., 1998, Doping limints in II-VI compounds-challenges, problems and solutions, *Progress in Crystal Growth and Characteerization of Materials,* 36 (4), 291-357.

Deveci, F., 2006, Bazı epoksit monomerlerin sentezi ve bunların epoksit reçinelerde modifikatör olarak kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Deveci, H., 2008, Karboksil gruplu stiren kopolimerleri ve modifiye polistirenlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Du, W. F. and Du, H. Q., 1994, Effect of temperature on the electrical resistivity of $YBa_2Cu_3O_7$−x filled polyethylene, *Materials Science and Engineering*: *B*, 27 (1), 13-16.

Dudic, D., Marinovic-Cincovic, M., Nedeljkovic, J. M., and Djokovic, V., 2008, Electrical properties of a composite comprising epoxy resin and a-hematite nanorods, *Polymer,* 49, 4000–4008.

Dyre, J. C., 1998, The random free-energy barrier model for AC conduction in disordered solids, *Journal of Applied Physics*, 64(5), 2456–2468.

Eldemir, N., 2011, Politiyofen ve poliindol esaslı kompozit ve kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Ellis, B., 1993, Chemistry and technology of epoxy resins, *Blackie Academic and Professional*, UK, 332.

El-Sakhawy, M. and Hassan, M. L., 2007, Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues, *Carbohydrate Polymers,* 67, 1–10.

Elshaikh, H. A., Ashraf, I. M. and Badr, A. M., 2007, Preparation, electrical conduction, hall effect and photoconductivity of thallium monosulfide single crystal, *Egyptian Journal of Solids*, 30 (2), 199-210.

El-Tantawy, F., Kamada, K. and Ohnabe, H., 2002, In situ network structure, electrical and thermal properties of conductive epoxy resin–carbon black composites for electrical heater applications, *Materials Letters*, 56, 112– 126.

Eraldemir, Ö., 2005, Poliindol/poli(vinil asetat) iletken kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Erbil, M., Tüken, T., Yalçınkaya, S. ve Yazıcı, B., 2008, İletken polimerler yardımıyla korozyonun önlenmesi, *XI. Uluslar arası Korozyon Sempozyumu,* 137, İzmir.

Erdemci, G., 2009, Pozitron teknikleriyle polimer elektrolitlerin iletkenlik-serbest hacim ilişkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Ergun, H., 2009, Afyonkarahisar bölgesi andezitlerinin seramik çamur ve sır bünyelerinde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, Afyon.

Erickson, K. L., 2007, Thermal decomposition mechanisms common to polyurethane, epoxy, poly(diallyl phthalate), polycarbonate and poly(phenylene sulfide), *Journal* of Thermal Analysis and Calorimetry, 89 (2), 427-440.

Erişti, Ç., 2006, Poliinden/kaolin iletken kompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu ve elektroreolojik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Erkan, B., 2008, Polianilin/silisyum dioksit kompozit maddesinin sentezi, karakterizasyonu ve iletken film yapımı, Yüksek Lisans Tezi, *Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş.

Estrella, V., Nair, M.T.S. and Nair, P.K., 2002, Crystalline structure of chemically deposited thallium sulfide thin films, *Thin Solid Films,* 414, 289–295.

Etika, K.C., Liu, L., Hess, L.A. and Grunlan, J.C., 2009, The influence of synergistic stabilization of carbon black and clay on the electrical and mechanical properties of epoxy composites, *Carbon*, 47, 3128-3136.

Evcin, A., 2008, Nanomalzemelerin karakterizasyonu, Ders notları.

Farsakoğlu, Ö. F., İnal, İ., Çoğun, H. Y., Demir, M., Kunak, S. ve Kocabaş, H., 2013, Arsenik ve kurşun içeren optik camların ekolojiye etkileri, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi,* 6 (1), 160-165.

Farzaliyev, A., Aliyev, İ.,İ, Aliyev, İ.N. ve Aliyev, İ.G., 2006a, As_2S_3-TlS sisteminde faz dengesi ve camlaşma, *Azerbaycan Kimya Dergisi*, 4, 67-70.

Farzaliyev, A.A., Aliyev, I. I., Aliyev, O. M., Aliyev, I. G., 2006b, As_2Se_3-$TI_3As_2S_3Se_3$ sisteminde cam oluşumu ve kimyasal etkileşim, *V. Uluslararası Kongre Rusya Ulusal Akademisi, A. F. İoffe adına Fizik Tekn. Enst. Derlemeler*, 203-204.

Fayek, S. A., Balboul, M. R., Ibrahim, M. M. and El-Fouly, M. H., 2011, Effect of sulfur substitutions on optical, electrical and structural properties of $Ge(SxSe_{1-x})_2$ system, *Physica B: Condensed Matter,* 406 (5), 1076–1080.

Feller, J. F., Linossier, I. and Grohens, Y., 2002, Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties, *Materials Letters*, 57, 64–71.

Feller, J. F., Bruzaud, S. and Grohens, Y., 2004a, Influence of clay nanofiller on electrical and rheological properties of conductive polymer composite, *Materials Letters*, 58 (5), 739– 745.

Feller, J. F., Langevin, D. and Marais, S., 2004b, Influence of processing conditions on sensitivity of conductive polymer composites to organic solvent vapours, *Synthetic Metals*, 144, 81–88.

Foulger, S. H., 1999, Electrical properties of composites in the vicinity of the percolation threshold, *Journal of Applied Polymer Science*, 72 (12), 1573-1582.

Gencel, O., Özel, C., Köksal, F., Erdoğmuş, E., Barrera, G. M. and Brostow, W., 2012, Properties of concrete paving blocks made with waste marble, *Journal of Cleaner Production*, 21, 62-70.

Goodman, S. H. (ed), 1998, Handbook of thermoset plastics, *Noyes Publications,* USA.

Gorunova, N. A. ve Kolomieç B. T., 1996, Yeni cam yarı iletkenler, *Azerbaycan Bilimler Akademisi Yayınevi Fizik Serileri*, 20(12), 1496-1499.

Gök, A., 2002, Sübstitüe polanilin/polifuran iletken kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Grassie, N., Guy M. I. and Tennent N. H., 1986, Degradation of epoxy polymers: part 4-thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether cured with ethylene diamine, *Polymer Degradation and Stability,* 14 (2), 125-134.

Gul, V. E., Lebedeva, T. L. and Ryjenkova, I. P., 1990, *Patent USSR* 1759750.

Gul, V. E., 1996, Structure and properties of conducting polymer composites, 1st ed., *VSP BV*, The Netherlands, Japan, 160-185.

Günaydın, O., 2008, Elektroaktif ve epoksi fonksiyonel grupları içeren kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü*, Gebze.

Güngör, G. and Karakışla, M., 2007, The Preparataion and characterization of conductive composite films of polyaniline and poly(vinyl acetate), *Dumlupınar University, Journal of Institute of Graduate Studies in Science and Engineering*, 4, 47-49.

Gürcan, S. ve Sabah, E., 2003, Türkiye ve Afyon'da mermer sektörünün gelişim trendi, *Türkiye 4. Mermer Sempozyumu Bildiriler Kitabı,* Afyon, 387-398.

Hao, X., Gai, G., Yang, Y., Zhang, Y. and Nan, C., 2008, Development of the conductive polymer matrix composite with low concentration of the conductive filler, *Materials Chemistry and Physics*, 109 (1), 15–19.

Haris, B., 1999, Engineering composite materials, *The Institute of Metals*, London.

Hashim, A.M., 2009, Electronic device, Review on SEE2063

Heinrich, G., 2011, Advanced rubber composites, *Springer-Verlag*, Berlin, 239.

Hong, R. Y., Qian, J.Z. and Cao, J.X., 2006, Synthesis and characterization of PMMA grafted ZnO nanoparticles, *Powder Technology*, 163, 160-168.

Huang, J. C., Zhu, Z. K., Ma, X. D., Qian, X. F. and Yin, J., 2001, Preparation and properties of montmorillonite/organo-soluble polyimide hybrid materials prepared by a one-step approach, *Journal of Material Science*, 36 (4), 871-877.

Inoue, M., Cruz-Vazquez, C., Inoue, M. B., Nebesny, K. W. and Fernando, Q., 1993, *Synthetic Metals,* 57 (1993) 3748-3753.

İlyaslı, T. M., Memmedova, L. A., Abbasova, R. F. ve İsmailov, Z. I., 2007, Ga, As/S, Se üçlü sisteminde cam oluşumu alanının araştırılması, *Fiziko- Kimyasal Analiz ve Anorganik Malzemeler*, Bakü, 22-26.

Jia, Q.M., Li, J.B., Wang, L.F., Zhu, J.W. and Zheng, M., 2007, Electrically conductive epoxy resin composites containing polyaniline with different morphologies, *Materials Science and Engineering A*, 448 (1-2), 356–360.

Jia, W., Tchoudakov, R., Segal, E., Joseph, R., Narkis, M. and Siegmann, A., 2003, Electrically conductive composites based on epoxy resin with polyaniline-DBSA fillers, *Synthetic Metals*, 132, 269–278.

Joshi, L. and Prakash, R., 2013, Synthesis of conducting poly(5-carboxyindole)/Au nanocomposite: Investigation of structural and nanoscale electrical properties, *Thin Solid Films,* 534, 120–125.

Kalbac, M., Kavan, L. and Dunsch, L., 2009, Controlled doping of double walled carbon nanotubes and conducting polymers in a composite: An in situ Raman spectroelectrochemical study, *Composites Science and Technology,* 69, 1553–1557.

Kalaycı, G., 2008, Polianilin/aktif karbon kompozit maddesinin sentezi, karakterizasyonu ve iletken film yapımı, Yüksek Lisans Tezi, *Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş.

Kalyon, M. D., Birinci, E., Yazıcı, R., Karuv, B. and Walsh, S., 2002, Electrical properties of composites as affected by the degree of mixedness of the conductive filler in the polymer matrix, *Polymer Engineering and Science*, 42, 1609-1617.

Kavanoz, M., 2009, Polivinilferrosen/Polianilin Kompozit Elektrodun Elektrokimyasal olarak Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Fenolik Bileşiklerin Tayininde kullanılması, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Kimura, K., Suzuki, T. and Yokoyama, M., 1990, Photo-induced ionic conductivity switching in polymer composite film with azobenzene derivative, *Solid State Ionics*, 40-41, 666-668.

Kop, E., 2007, Synthesis and characterization of mechanical, thermal and flammability properties of epoxy based nanocomposites, Master's Thesis, *Middle East Techncal University, Graduate School of Engineering and Materials Science and Nanotechnology Department,* Ankara.

Kowalyshen, M., 2010, Photoinduced dichroism in amorphous As_2Se_3 thin films, Master's Thesis, *Saskatchewan University, the Department of Electrical and Computer Engineering*, Saskatoon.

Kotnarowska, D., 2010, Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action, *Progress in Organic Coatings,* 67 (3), 324–328.

Köylü, Ö., 2011, Polymer/glass hollow- core photonic band gap fibers for infrared laser beam delivery, Master's Thesis, *Bilkent University, Graduate School of Engineering and Materials Science and Nanotechnology Department,* Ankara.

Köysüren, Ö., 2008, Preparatiom and characteriztion of conductive polymer composites, and their assessment for electromagnetic interference shielding materials and capacitors, Ph.D. Thesis, *Middle East Techncal University, Graduate School of Engineering and Materials Science and Nanotechnology Department,* Ankara.

Kulshreshtha, A. K. and Vasile, C., 2002, Handbook of polymer blends and composites, 1st ed*., Rapra Technology Limited*, *Shrewsbury,* UK.,1.

Kumara, S., Lal, B.,, Aghamkara, P. and Husain, M., 2009, Influence of sulfur, selenium and tellurium doping on optical, electrical and structural properties of thin films of lead salts, *Journal of Alloys and Compounds*, 488, 334–338

Kurbanlı, R., Mirazaoğlu, R., Karataş, İ. ve Kara, H., 2004, Polimer kimyası (Deneyler ve Analizler), *Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları,* Konya.

Lezal, D., 2003, Chalcogenide glasses-survey and progress, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5 (1), 23 – 34.

Lezal, D., Pedlikova, J. and Poulain, M., 1998, Infrared glass optical fibers and their aplications, *Proceedings of SPIE 3416*, Quebecc, Canada.

Lezal, D., Pedlikova, J. and Zavadil, J., 2004, Chalcogenide glasses for optical and photonics applications, *Chalcogenide Letters,* 1 (1), 11–15.

Li, J., Vaisman, L., Marom, G. and Kim, J.K., 2007, Br treated graphite nanoplatelets for improved electrical conductivity of polymer composites, *Carbon,* 45, 744–750.

Licari, J. J., 2003, Coating materials for electronic applications, *Noyes Publications*, USA.

Liu, B. T., Syu, J.R. and Wang, D. H., 2013, Conductive polyurethane composites containing polyaniline-coated nano-silica, *Journal of Colloid and Interface Science,* 393, 138–142.

Loh, I. H., Moody, R. A. and Huang, J. C., 1990, Electrically conductive membranes: Synthesis and applications, *Journal of Membrane Science*, 1990, 50 (1), 31-49.

Lonjon, A., Dantras, E., Demont, P. and Lacabanne, C., 2013, Polymer/metallic nanowires composites for electrically conductive composites, *EPF 2013,* O7-19, 16-21 June, Italy.

Lukic, S. R., Petrovic, D. M., Strbac, G. R., Petrovic, A. F. and Siljegovic, M., 2005, Effect of sulfur atom substitute with selenium on stability of glassy $Ge_{20}As_{14}S_xSe_{52-x}I_{14}$ chalcohalides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66, 1683–1686.

MacDiarmid, A. G., Yang, L. S., Huang, W. S. and Humphrey, 1987a, Polyaniline: electrochemistry and application on rechargeable batteries, *Synthetic Metals*, 18, 393-398.

MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F. and Epstein, A. J., 1987b, Polyaniline: a new concept in conducting polymers, *Synthetic Metals*, 18, 285-290.

Maiti, S., Banerjee, P., Purakayastha, S. and Ghosh, B., 2008, Silicon-doped carbon semiconductor from rice husk char, *Materials Chemistry and Physics*, 109, 169–173.

Malinauskas, A., 2001, Chemical deposition of conducting polymers, *Polymer*; 42, 3957-3972.

Mamunya, Y. P., Zois, H., Apekis, L. and Lebedev, E. V., 2004, Influence of pressure on the electrical conductivity of metal powders used as fillers in polymer composites, *Powder Technology*, 140, 49– 55.

Mane, R.S., Todkar, V.V. and Lokhande, C.D., 2004, Low temperature synthesis of nanocrystalline As_2S_3 thin films using novel chemical bath deposition route, *Applied Surface Science*, 227 (1–4), 48-55.

Mansour, S. H., Mostafa, N. and Abd-El-Messieh, L., 2007, Electrical and positron annihilation study on epoxy and epoxy acrylate composites, *European Polymer Journal*, 43, 4770–4782.

Matthew, D. L., 2010, Chung composite materials: science and applications, *Second Edition, Springer-Verlag*, London.

May, C. A. and Tanaka, G.Y., 1973, Epoxy resins chemistry and technology, 2nd ed., *Marcel Dekker*, Inc.: New York,

Mihailov, M. D. and Turkina, E. Y., 1991, Studying of effect of synthesis temperature at dissociation of glassy arsenic sulfide from the data of chemical dissolving, *Physika i khimiya stekla*, 17(3), 479-484.

Mikla, V. I., 1996, Photoinduced structural changes and related phenomena in amorphous arsenic chalcogenides, *Journal of Physics: Condensed Matter,* 8 (4), 429-448.

Moffatt, D., Runt, J., Safari, A. and Newnham R.E., 1986, V_2O_3 composite thermistors, *6th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 673-676.

Mott, N. F. and Davis, E. A., 1979, Electronic processes in non-crystalline materials, 2nd *ed., Oxford Clarendon Press,* , UK.

Mott, N. F., 1987, Conduction in non-crystalline materials, *Oxford Clarendon Press*, UK.

Moulart, A., Marrett, C. and Coltan, J., 2004, Polymeric composites for use in electronic and microwave devices, *Polymer Engineering and Science*, 44, 588-597.

Naik, R., Ganesan, R. and Sangunni, K.S., 2010, Compositional dependence on the optical properties of amorphous $As_2{-}xS_3{-}$xSbx thin films, *Thin Solid Films,* 518, 5437–5441.

Nkum, R. K., Ampong F. K. and Boakye, F., 2012, Conduction mechanism in amorphous As_2S_3, *Journal of Science and Technology*, 32 (3), 11-17.

Noda, D., Aoki, T. Nakanishi, Y. and Hatanaka, Y., 1997, Preparation of heavily n-type ZnSe doped by iodine in RPE-MOCVD, *Japanese Journal of Applied Physics*, 36 (10), 6302-6303.

Novak, I., Krupa, I. and Chodak, I., 2002, Analysis of correlation between percolation concentration and elongation at break in filled electroconductive epoxy-based adhesives, *European Polymer Journal*, 39, 585–592.

Novak, I. and Krupa, I., 2004, Electro-conductive resins filled with graphite for casting applications, *European Polymer Journal*, 40, 1417-1422.

Ohnishy S. and Osada Y, 1991, Electroconductive organogel. 5. Organic solar cells based on polymeric charge-transfer complex gel, *Macromolecules*, 24 (25), 6588-6590.

Olad, A., Barati, M. and Behboudi, S., 2012, Preparation of PANI/epoxy/Zn nanocomposite using Zn nanoparticles and epoxy resin as additives and investigation of its corrosion protection behavior on iron, *Progress in Organic Coatings*, 74 (1), 221-227.

Omastova, M., Mosnackova, K., Fedorko, P., Trchova, M. and Stejskal, J., 2013, Polypyrrole/silver composites prepared by single-step synthesis, *Synthetic Metals*, 166, 57– 62.

Onoda, M. and Tada, K., 2000, Conductive polymers dating polymer composite films using molecular self-assembly, *Proceedings of The 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials,* 21-26 June, China.

Oyharcabal, M., Olinga, T.F., Foulc, M.-P. and Vigneras, V., 2012, Polyaniline/clay as nanostructured conductive filler for electrically conductive epoxy composites. Influence of filler morphology, chemical nature of reagents, and curing conditions on composite conductivity, *Synthetic Metals*, 162 (7-8), 555-562.

Ozaytekin, I. and Kar, Y., 2012, Synthesis and properties of composites of oligoazomethine with char, *Journal of Applied Polymer Science*, 123 (2), 815-823.

Ömürlü, F. Ö., 2009, Enhancement of thermal, electrical and optical properties of zinc oxide filled polymer matrix nano composites, Ph.D. Thesis, *İzmir Institute of Technology Graduate School of Engineering and Materials Science Department,*İzmir.

Önenç, D., 2002, Andezitlerin mermer olabilme özellikleri, *Mermer Dergisi*, 33, 22-25.

Özgün, A., 2005, Tiyofenin kimyasal polimerleşmesi, poli(oksimetilen) ile kompozitlerinin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Özkoç G., Bayram, G. and Tiesnitsch, J., 2008, Microcompounding of ABS/PA6 blend-based nanocomposites, *Polymer Composite,* 29 (4), 345-356.

Özyılmaz, A.T., Özyılmaz, G. ve Yiğitoğlu, O., 2007, Paslanmaz çelik yüzeyinde poli(o-anisidin)'in sentezi ve korozyon direncinin incelenmesi, *21.Ulusal Kimya Kongresi 23-27 Ağustos 2007, İnönü Üniversitesi,* Malatya.

Popescu, M. A., 2001, Non-crystalline chalcogenides, *Kluwer Academic Publishers*, The Netherlands.

Pron, A., Genoud, F., Menardo, C. and Nechtschein, M., 1988, The effect of oxidation condition on the chemical polymerization of polyaniline, *Synthetic Metals*, 24(3), 193-201.

Prosa, T. J., Winokur, M.J., Moulton, J., Smith, P. and Heeger, A. J., 1993, X-ray diffraction studies of iodine-doped poly(3-alkylthiophenes), *Synthetic Metals*, 55 (1), 370-377.

Psarras, G. C., Manolakaki, E. and Tsangaris, G. M., 2003, Dielectric dispersion and ac conductivity in iron particles loaded-polmer composites, *Composites:Part A,* 34, 1187-1198.

Psarras, G. C., 2006, Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites, *Composites*: *Part A,* 37, 1545–1553.

Qasrawi, A. F. and Gasanly, N. M., 2009, Structural, electrical and anisotropic properties of Tl_4Se_3S chain crystals, *Materials Research Bulletin.,*44, 2009–2013.

Rastegar, S. and Ranjbar, Z., 2008, DC and AC electrical conductivity of electro-deposited carbon-black–epoxy composite films, *Progress in Organic Coatings* 63, 1–4.

Reau, J. M., Tanguy, B., Videau, J. J., Portier, J. and Hagenmuller, P., 1988, Transport properties of rapidly quenched glasses in the Z_2S_3−Ag_2S−AgI (Z=As, Sb) systems, *Solid State Ionics,* 28–30, 792-798.

Randriamahazaka, H., Noel, V., Guillerez, S., Chevrot, C., 2005. Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 585, 157-166.

Roldughin, V. I. and Vysotskii, V. V., 2000, Percolation properties of metal-filled polymer films, structure and mechanisms of conductivity, *Progress in Organic Coatings,* 39, 81–100.

Rong, M., Zhang, M., Liu, H. and Zeng, H., 1999, Synthesis of silver nanoparticles and their self-organization behavior in epoxy resin, *Polymer,* 40, 6169–6178.

Roylance, D., 2001, Stress-strain curves, *Department of Materials Science and Engineering Massachusetts Institute of Technology Cambridge*, MA 02139.

Russo, P., Cimino, F., Acierno, D. and Petrarc, C., 2013, Poly (butylene terephthalate) based composites containing alumina whiskers: influence of filler functionalization on dielectric properties, *EPF 2013,* O2-61, 16-21 June, Italy.

Saçak, M., 2004, Polimer kimyası, *Gazi Büro Kitabevi*, Ankara, 423-441.

Saçak, M., 2005, Polimer teknolojisi, *Baran Ofset*, Ankara.

Sarı, B., 1998, Anilin ve türevlerinin elektrokimyasal polimerleşmesi, bazı kompozitlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara, 3-48.

Sarıışık, G., 2010, Afyon-İscehisar volkanik kayaçlarının sırlanabilirliğinin ve sır malzemesinin araştırılması, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Sarıışık, A., Ersoy, B., Görkem, Ö., Ergün, H., Gürel Ak, C., Sarıışık, G. ve Ergün, M., 2013, Doğal taş (andezit) üzerine seramik sır uygulamaları, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Özel sayı, 209-216.

Sarıkaya, Ş., 2007, Poliinden/kalsiyum karbonat kompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu ve elektroreolojik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Sathiyanarayanan, S., Azim, S. S. and Venkatachari, G., 2008, Corrosion protection coating containing polyaniline glass flake composite for steel, *Electrochimica Acta,* 53, 2087–2094.

Savaşcı, Ö. T., Uyanik, N. ve Akovali, G., 1998, Plastikler ve plastik teknolojisi, *Çantay Kitabevi*, İstanbul.

Selçuk, S., 2010, İletken zeolit/polipirol kompozitinin hazırlanması, karakterizasyonu ve nem ile sıcaklığa karşı sensör özelliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Singh, A. K., Mehta, N. and Singh, K., 2009, Electrical properties of Se_{93}-X-Zn_2-Te_5-In_x chalcogenide glasses, *Chalcogenide Letters*, 6, 9-14.

Sobolev, N. A., 2002, Characterization of structural, electrical and optical properties of rare-earth doped Si-based light emitting diodes, *Materials Science and Engineering*: *B*, 91–92, 189-191.

Sogancioglu, M., Yel, E. and Yilmaz-Keskin, U.S., 2013, Utilization of andesite processing wastewater treatment sludge as admixture in concrete mix, *Construction and Building Materials*, 46, 150–155.

Soy, U., ve Onat, A.,2011, Malzeme Teknolojisi II ders notları, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

Soydal, U., 2007, Alkilen oksitlerin glisidilakrilatlarla kopolimerizasyonu ve sentezlenen oligo(eter-ester)lerin özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Soyer, S., 2009, Structural characterization of Ge-As-S chalcogenide glasses and understanding structural relaxation in oxide glasses, Ph.D. Thesis, *California Davis University, Department of Chemical Engineering and Materials Science*, USA.

Süzer, Ş., 2006, Polistiren/polipirol (PS/PPy) kompozit sistemlerinde partikül boyutunun kompozit özelliklerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.

Stasey, F. B., 2008, in: A. Nilsson, G. M. L. Pettersson, J. K. Norskov (Eds), Chemical bonding at surfaces and interfaces, Chapter 5, *Elsevier,* USA.

Stehlik, S., Kolar, J., Bartos, M., Vlcek, M., Frumar, M., Zima, V., Wagner, T., 2010, Conductivity in Ag–As–S(Se, Te) chalcogenide glasses, *Solid State Ionics,* 181, 1625–1630

Strzelec K. and Pospiech, P., 2008, Improvement of mechanical properties and electrical conductivity of polythiourethane-modified epoxy coatings filled with aluminium powder, *Progress in Organic Coatings*, 63, 133–138.

Syed, A. A. and Dinesan, M. K., 1991, Polyaniline-a novel polymeric material-Review, *Talanta*, 38 (8), 815-837.

Şahin, Y., 2000. Kompozit malzemelere giriş, *Gazi Kitabevi*, Ankara.

Şahmetlioğlu, E., 2004, İletken aşı kopolimerlerinin ve bunların enzim tutuklama matrisleri olarak kullanımları, Doktora Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde.

Yüksel, A., 2006, İki farklı yetiştirme ortamında değişik kompost uygulamalarının üçgül ve soğan bitkilerinin gelişimi, besin elementleri alımı ve mikoriza infeksiyonu üzerine etkileri, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.

Takami, T., Kuwahara, Y., Ishii, T., Akai-Kasaya, M., Saito, A. and Aono, M., 2005, Significant increase in conductivity of polydiacetylene thin film induced by iodine doping, *Surface Science,* 591, L273–L279.

Taoromi, F. A., and Omidiyan, H., 1989, Conductive polymer, *Polymer Science and Technology of Iran*, 2, 1-122.

Tavman, I., Krupa, I., Çeçen, V., Omastova, M., Novak, I., Özdemir, I. ve Turgut, A., 2008, Elektrik ve ısıl iletkenliği yüksek polimerik nanokompozitlerin üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, *IMSP 2008 Symposium,* 15-17 October, Denizli.

Taylan, N. B., 2009, Poli(vinil klorür)/poliindol kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara

Tchmutin, I.A., Ponomarenko, A.T., Krinichnaya, E.P., Kozub, G.I. and Efimov, O.N., 2003, Electrical properties of composites based on conjugated polymers and conductive fillers, *Carbon*, 41, 1391–1395.

Thongruang, W., Spontak, R. J. and Balik, C. M., 2002, Bridged double percolation in conductive polymer composites: an electrical conductiveity. Morphology and mechanical property study, *Polymer*, 43, 3717-3725.

Ticha, H., Tichy, L., Nagels, P., Sleeckx, E. and Callaerts, R., 2000, Temperature dependence of the optical gap in thin amorphous films of As_2S_3, As_2Se_3 and

other basic non-crystalline chalcogenides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61 (4), 545-550.

Tomas, S. and Visakh P. M., 2011, Handbook of engineering and specialty thermopolastics: polyethers and polyesters, vol. 3, *Wiley*, USA.

Toptaş, N., 2006, Anilin ve poliakrilonitril kullanarak kimyasal polimerzasyon yöntemi ile iletken kompozit lif hazırlanması, Yüksek Lisans tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Treacy, D. J., Strom, U., Klein, P. B., Taylor, P. C. and Martin, T. P., 1980, Photostructural effects in glassy As_2Se_3 and As_2S_3, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 35-36, 1035-1039.

Troitzsch, J., 2004, Plastics flammability handbook, *Hanser Publications*, Munich.

Tsai, T. Y., Wu, Y.-J. and Hsu, F. J., 2008, Synthesis and properties of epoxy/layered zirconium phosphonate (Zr-P) nanocomposites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1379–1382.

Tsotra, P. and Friedrich K., 2002, Electrical and mechanical properties of functionally graded epoxy-resin/carbon fibre composites, *Composites*: *Part A*, 34, 75–82.

Tsotra, P. and Friedrich, K., 2004, Short carbon fiber reinforced epoxy resin/polyaniline blends: their electrical and mechanical properties, *Composites Science and Technology*, 64, 2385–2391.

Türkaslan, E. B., 2006, İletken polimer- kil kompozitlerinin sentezi ve bu kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.

Uzun, İ., 2011, Andezitin asfalt betonunda agrega olarak kullanılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.

Ürkmez, G., 2009, Poli(dimetilsiloksan)/poliindol kompozitlerinin sentezi ve özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversites*i *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Van Krevelen, D. W. and Te Nijenhuis, K., 2009, Properties of polymers, *Elsevier*, UK.

Vazquez, C. C., Inoue, M., Inoue, M.B., Bernal, R. and Espinoza-Beltran, F. J., 2000, Electrical and spectroscopic properties of amorphous copper sulfide films treated with iodine, lithium iodide and sodium iodide, *Thin Solid Films,* 373 (1-2), 1-5.

Veliyev, C. A., Aliyev, I. I. ve Mamedova, A. Z., 2007, As_2Se_3-TISe sisteminde faz dengesi, *Anorganik Kimya Dergisi*, 52 (2), 312-315.

Veliyeva, G. M., İskakov,R. G. ve Babanlı, M. B., 2007, As_2Se_3-$AgBiSe_2$ sisteminde camsı oluşumu ve faz dengesi, *Fiziko-Kimyasal Analiz ve Anorganik Malzemeler*, Bakü, 63-65.

Vilcakova, J., Saha, P., Kresalek, V. and Quadrat, O., 2000, Pre-exponential factor and activation energy of electrical conductivity in polyester resinrcarbon fibre composites, *Synthetic Metals*, 113, 83–87.

Vilcakova, J., Saha, P., Kresalek, V. and Quadrat, O., 2002, Electrical conductivity of carbon fibres/polyester resin composites in the percolation threshold region, *European Polymer Journal,* 38, 2343–2347.

Vural, M., 2009, Hollow core photonic bandgap fibers for medical applications, Master's Thesis, *Bilkent University, The Department of Materials Science and Nanotechnology and The Enstitute of Engineering and Sciences*, Ankara.

Wang, Z. H., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G. and Epstein, A. J., 1992, Transport and EPR studies of polyaniline, *Physical Rewiew*, 45 (8), 4190-4202.

Wang, J., Kong, X., Cheng, L. and He, Y.,2008, Influence of clay concentration on the morphology and properties of clay-epoxy nanocomposites prepared by in-situ polymerization under ultrasonication, *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 15 (3), 320-323.

Yakuphanoğlu, F., 2002, Geçiş metal komplekslerinin elektrik ve elektronik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.

Yakuphanoglu, F. and Viswanathan, C., 2007, Electrical conductivity and single oscillator model properties of amorphous CuSe semiconductor thin film, *Journal of Non-Crystalline Solids,* 353, 2934–2937.

Yaman, K., 2007, Elektroerozyon ile işlemede polimer matrisli iletken toz takviyeli Kompozit elektrot işlemenin deneysel ve teorik olarak incelenmesi, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Yang, Q., Wei, S. and Cheng, G., 2006, Preparation of conductive polyaniline/epoxy composite, *Polymer Composites*, 27(2), 201-204.

Yang, X., Zhaoa, T., Yu, Y. and Wei, Y., 2004, Synthesis of conductive polyaniline/epoxy resin composites: doping of the interpenetrating network, *Synthetic Metals,* 142, 57–61.

Yanılmaz, M., 2010, Poliüretan/Polipirol kompozit nanolif, ince film üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Tekstil Mühendisliği ABD,* İstanbul.

Yavaş, N., 2007, Poliindol/polietilen iletken kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara.

Yildirim, M. A., Ates, A. and Astam, A., 2009, Annealing and light effect on structural, optical and electrical properties of CuS, CuZnS and ZnS thin films grown by the SILAR method, *Physica E,* 41 (8), 1365–1372.

Yıldız, Ö. ve Eskikaya, Ş., 1995, Afyon mermeri toz atıklarının değerlendirilmesi, *Türkiye 1. Mermer Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 45-52, Afyon.

Yılmaz, B. Y., 1996, Elektrokimyasal Yöntemle Üretilen Yalıtkan, İletken Akrilonitril Polimerleri ve Kompozitleri, Doktora Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.

Yılmaztürk, D., 2011, Andezit işleme atıksuyunun fizikokimyasal arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Yuan, N. Y., Ma, F. F., Fan, Y., Liu, Y. B. and Ding, J. N., 2012, High conductive ethylene vinyl acetate composites filled with reduced graphene oxide and polyaniline, *Composites Part A:Applied Science & Manufacturing*; 43 (12), 2183-2188.

Yuse, K., Guyomar, D., Kanda, M., Seveyrat, L. and Guiffard, B., 2011, Development of large-strain and low-powered electro-active polymers (EAPs) using conductive fillers, *Sensors and Actuators: A Physical*, 165 (2), 147-154.

Zhang, S. Y., Ding, Y. F., Li, S. Y., Luo, X. W. and Zhou, W. F., 2002, Effect of polymeric structure on the corrosion protection of epoxy coatings, *Corrosion Science,* 44, 861- 869.

Zhang, W., Blackburn, R. S. and Dehghani-Sanij, A., 2007a, Effect of silica concentration on electrical conductivity of epoxy resin–carbon black–silica nanocomposites, *Scripta Materialia*, 56, 581–584.

Zhang, W., Blackburn, R. S. and Dehghani-Sanij, A., 2007b, Electrical conductivity of epoxy resin–carbon black–silica nanocomposites: Effect of silica concentration and analysis of polymer curing reaction by FTIR, *Scripta Materialia*, 57, 949–952.

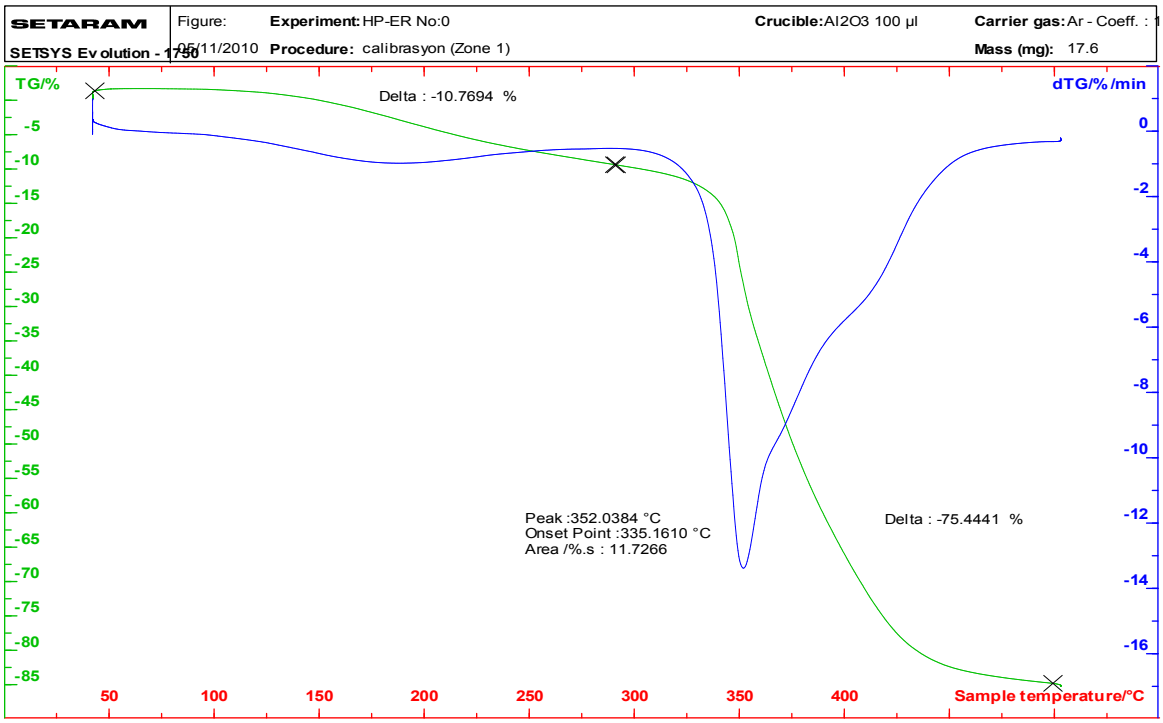
Zhang, M. Q. and Rong, M. Z., 2011, Self-healing polymers and polymer composites practical and applied consideration, *John Wiley&Sons Publication*, UK.

Zweifel, H., Ralph, D., Maier, R. D. and Schiller, M., 2009, Plastics additives handbook, *Hanser Gardner Publications*, Germany.

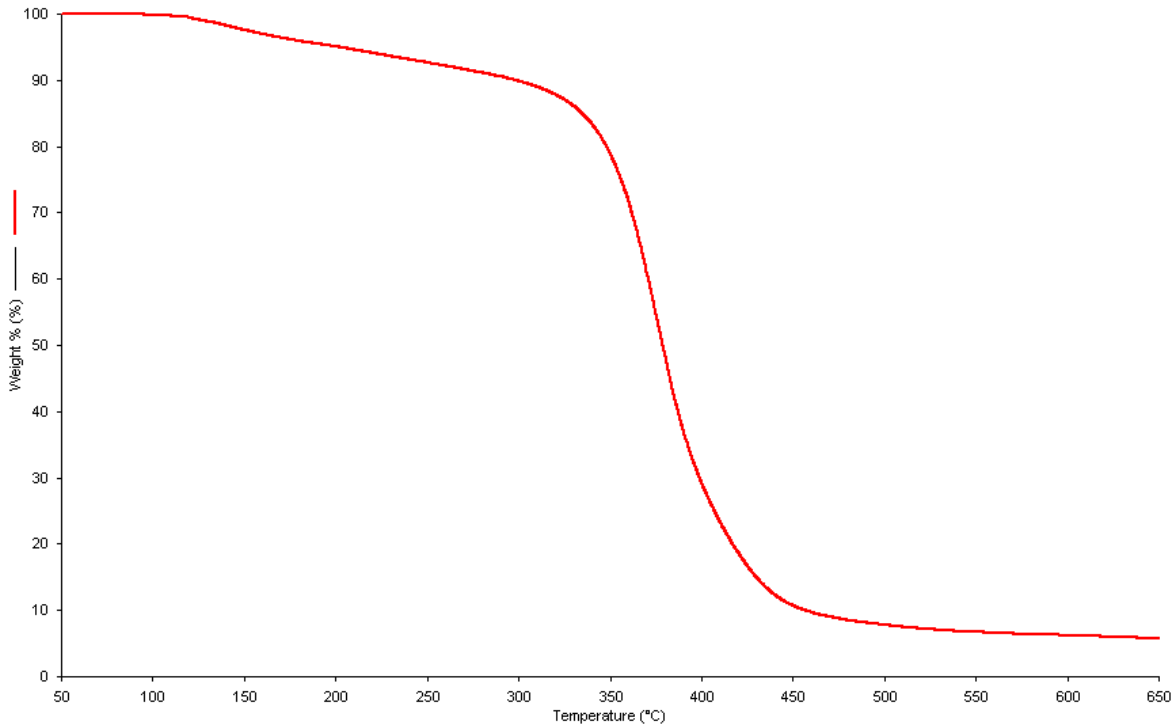
EKLER

EK-1. ER/SG kompozitleri

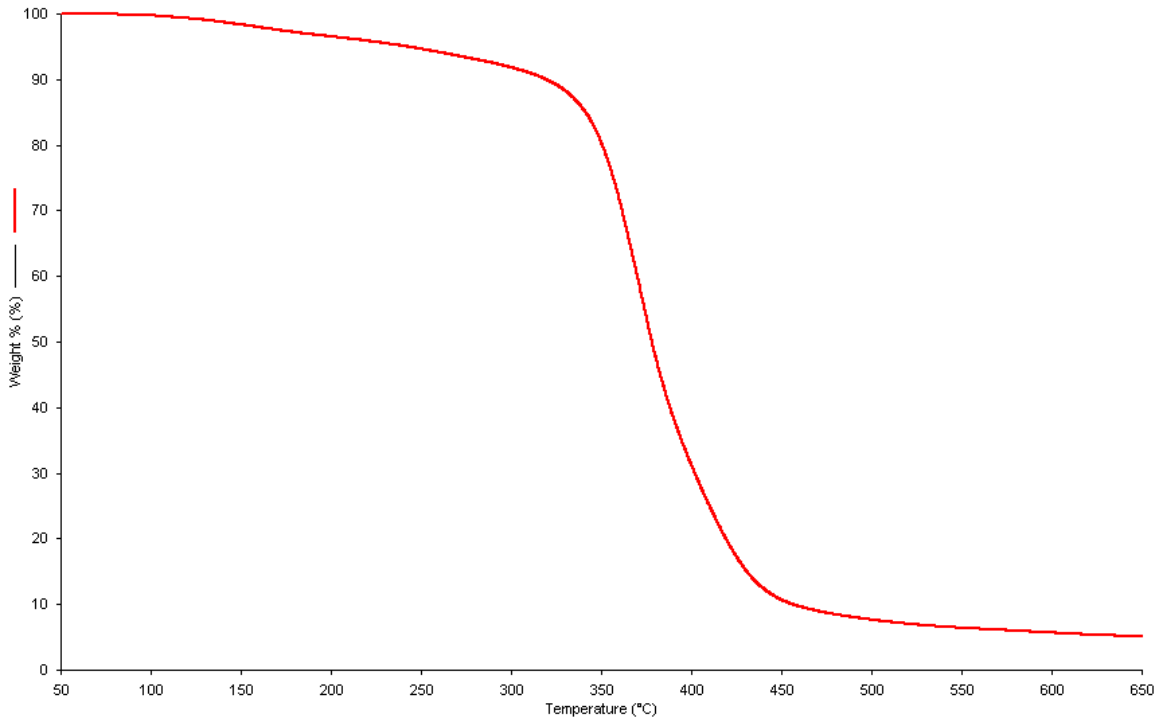
EK-1.1. Saf ER'nin TGA eğrisi



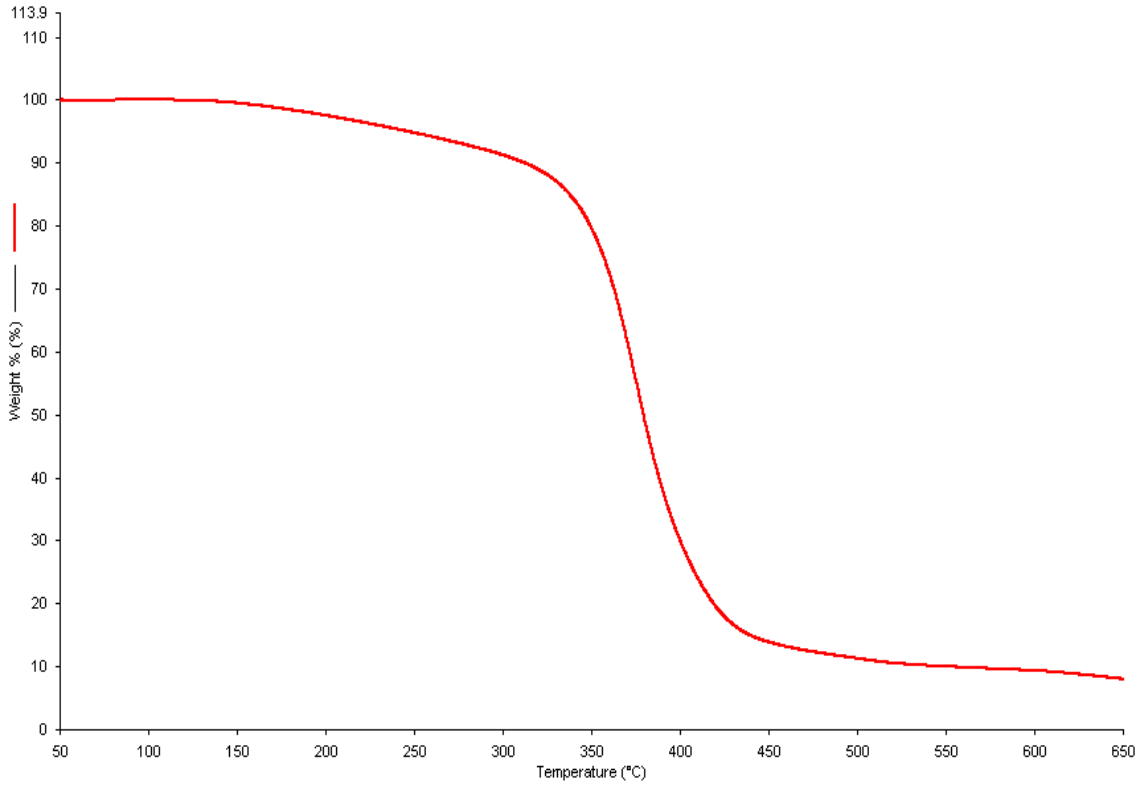
EK-1.2. ER/SG1'in TGA eğrisi



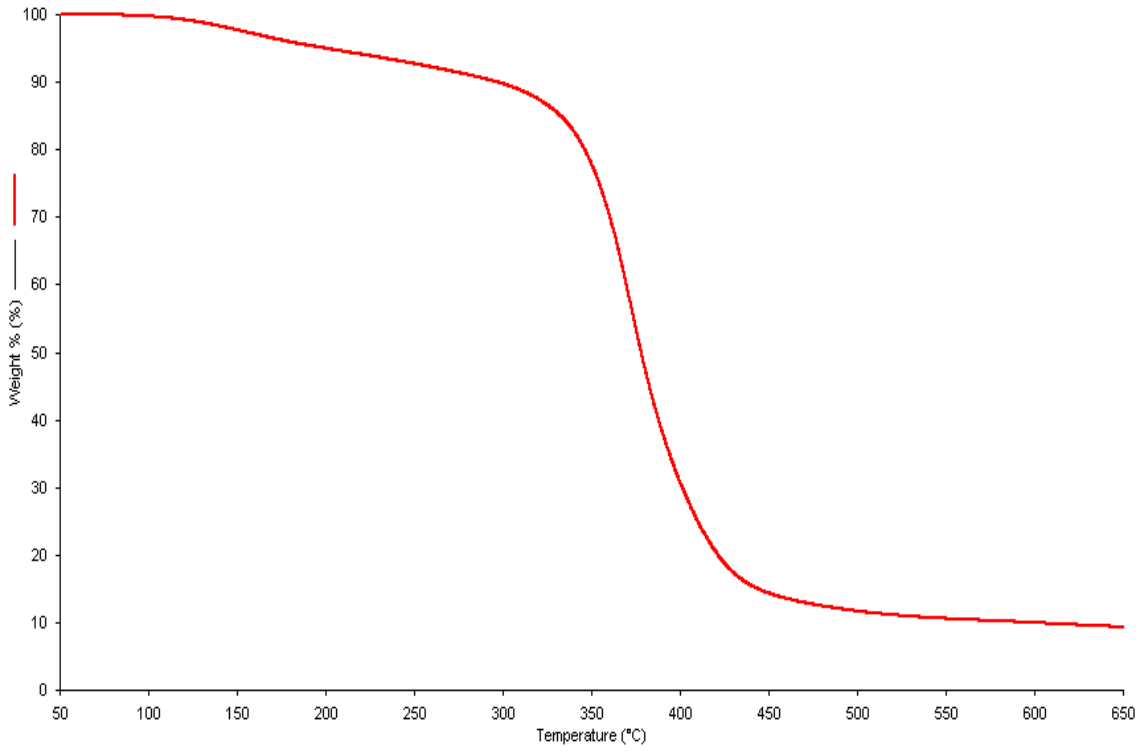
EK-1.3. ER/SG2'in TGA eğrisi



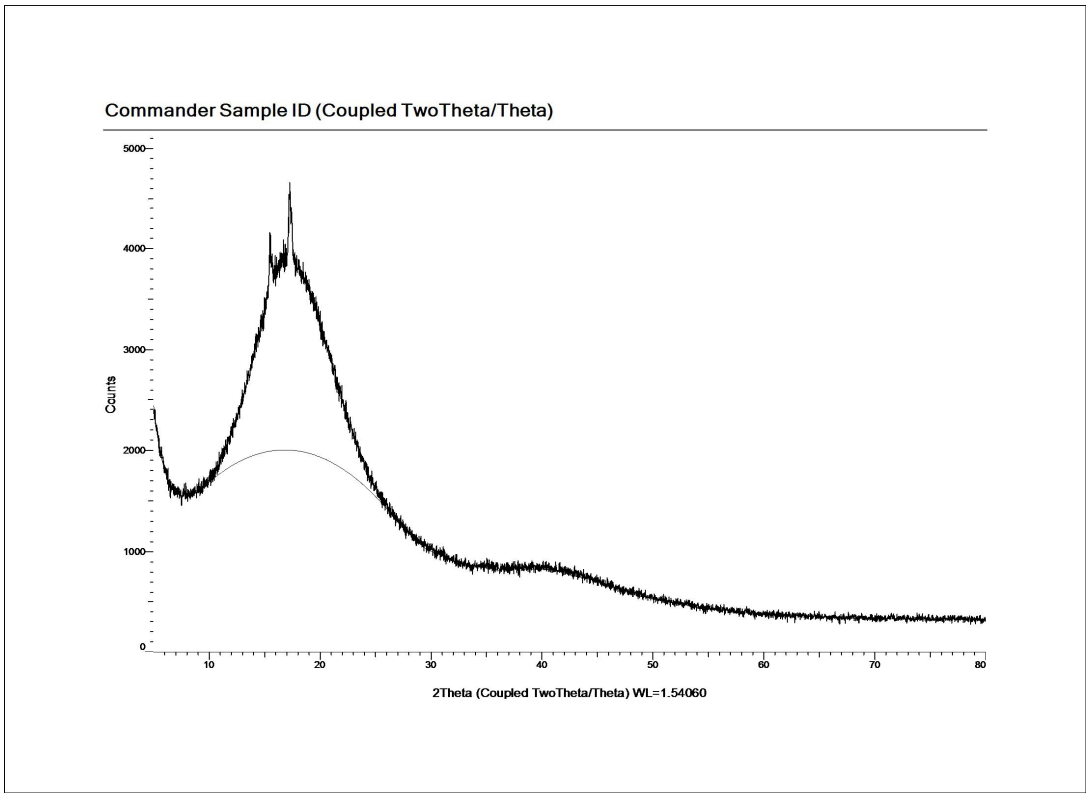
EK-1.4. ER/SG3'ün TGA eğrisi



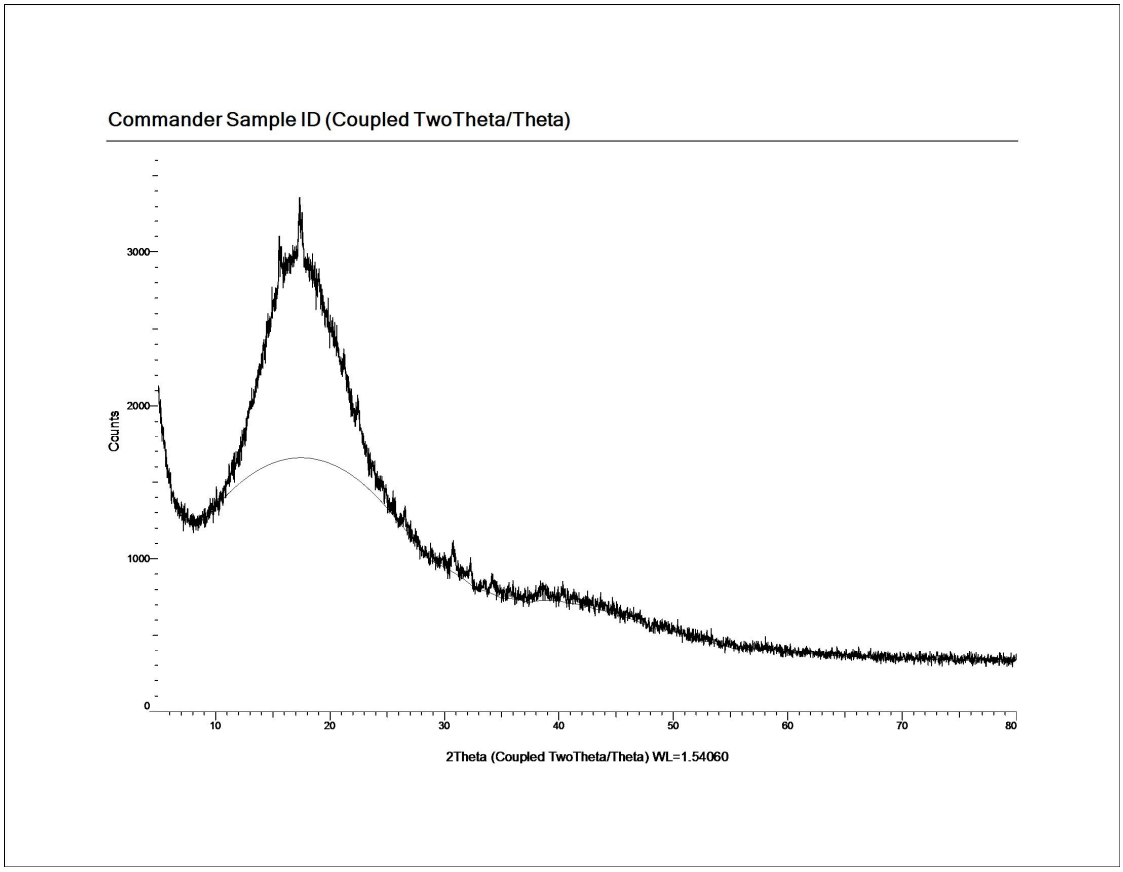
EK-1.5. ER/SG4'ün TGA eğrisi



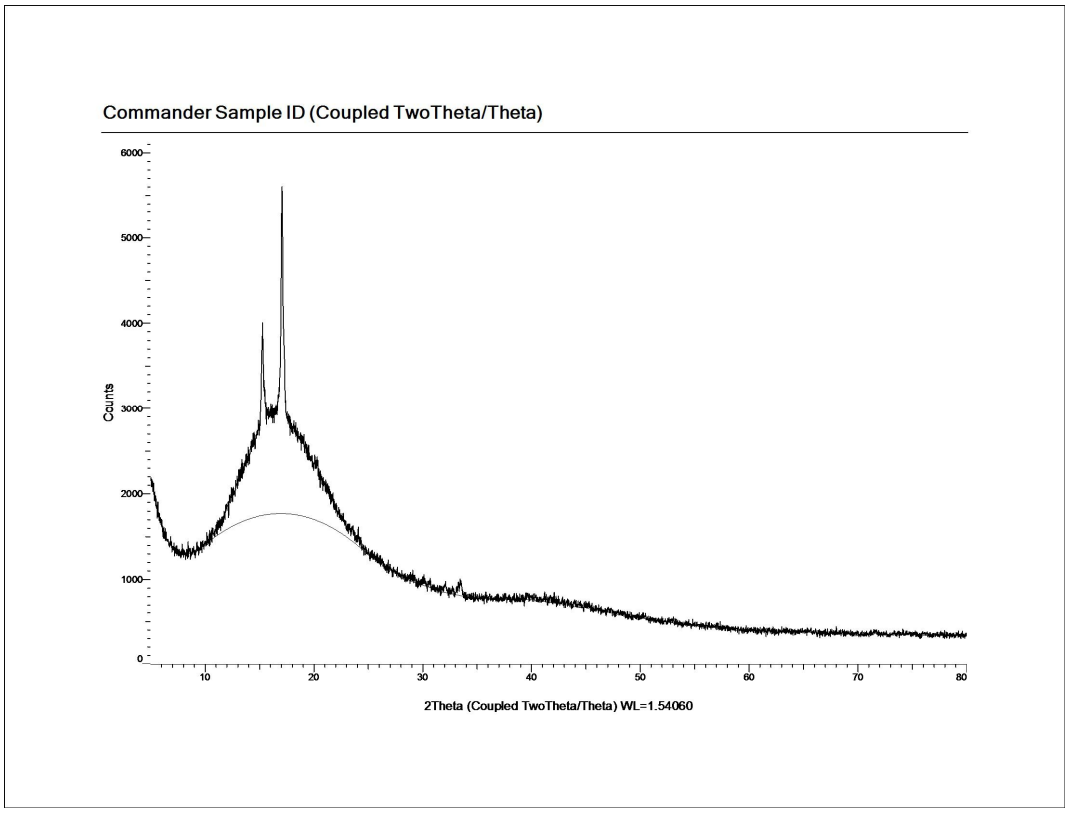
EK-1.6. Saf ER'nin XRD görüntüsü



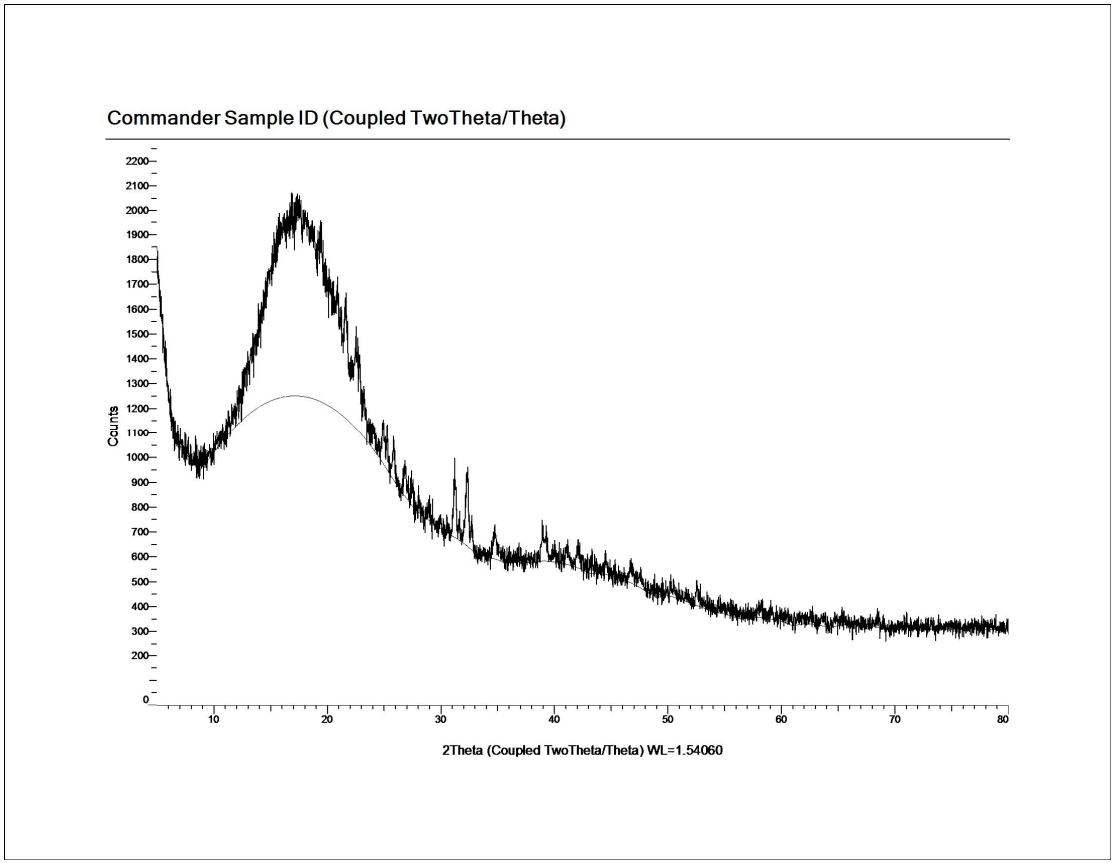
EK-1.7. ER/SG1'in XRD görüntüsü



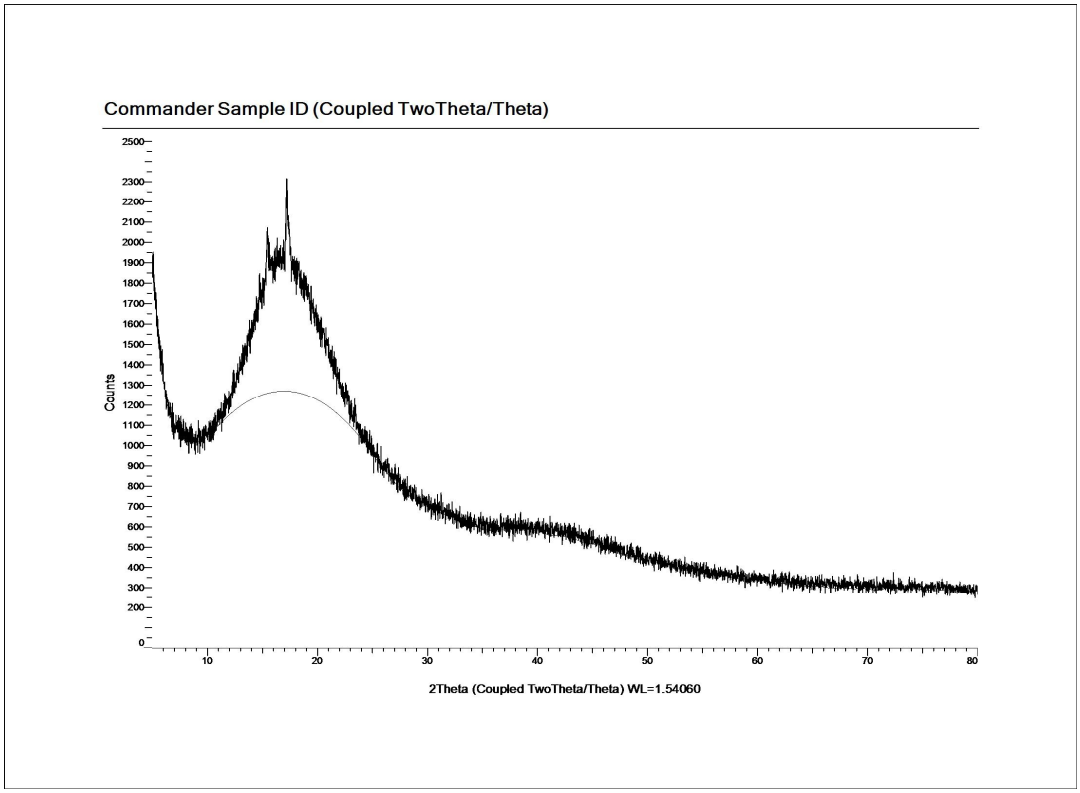
EK-1.8. ER/SG2'in XRD görüntüsü



EK-1.9. ER/SG3'ün XRD görüntüsü

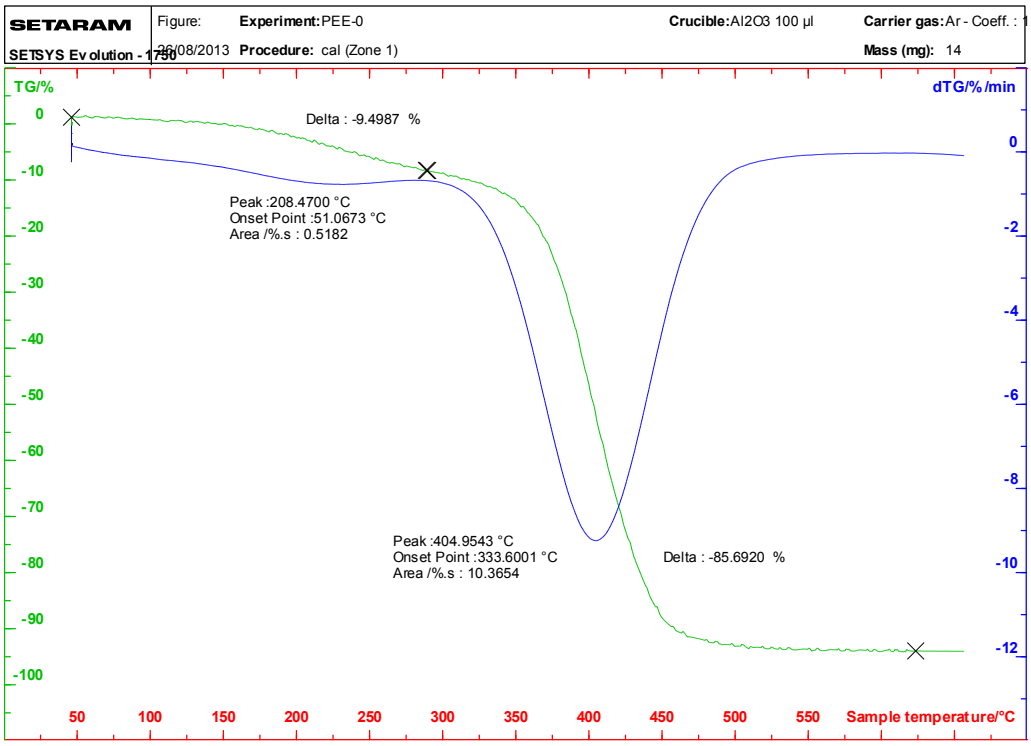


EK-1.10. ER/SG4'ün XRD görüntüsü

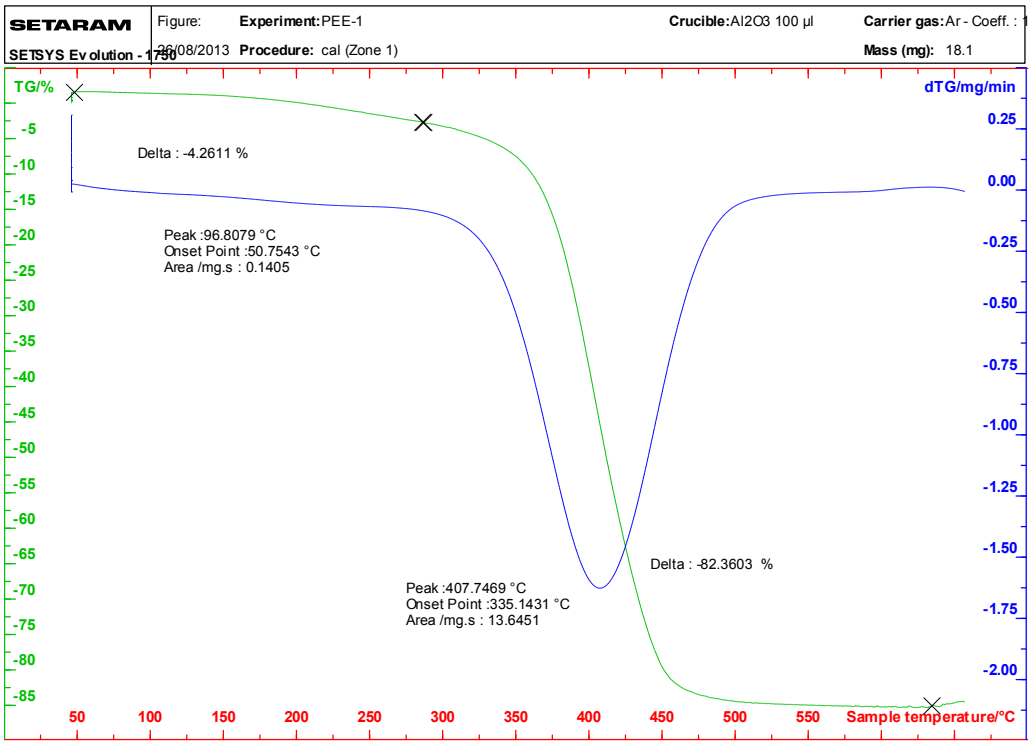


EK-2. OEE/SG Kompozitleri

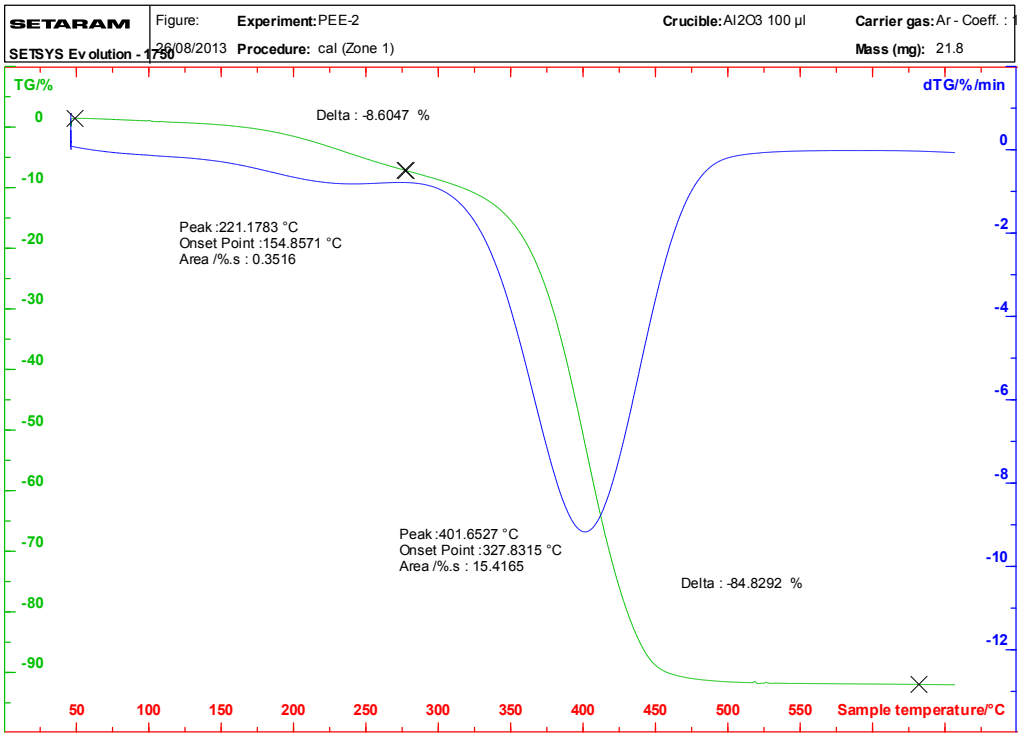
EK-2.1. Saf OEE'in TGA eğrisi



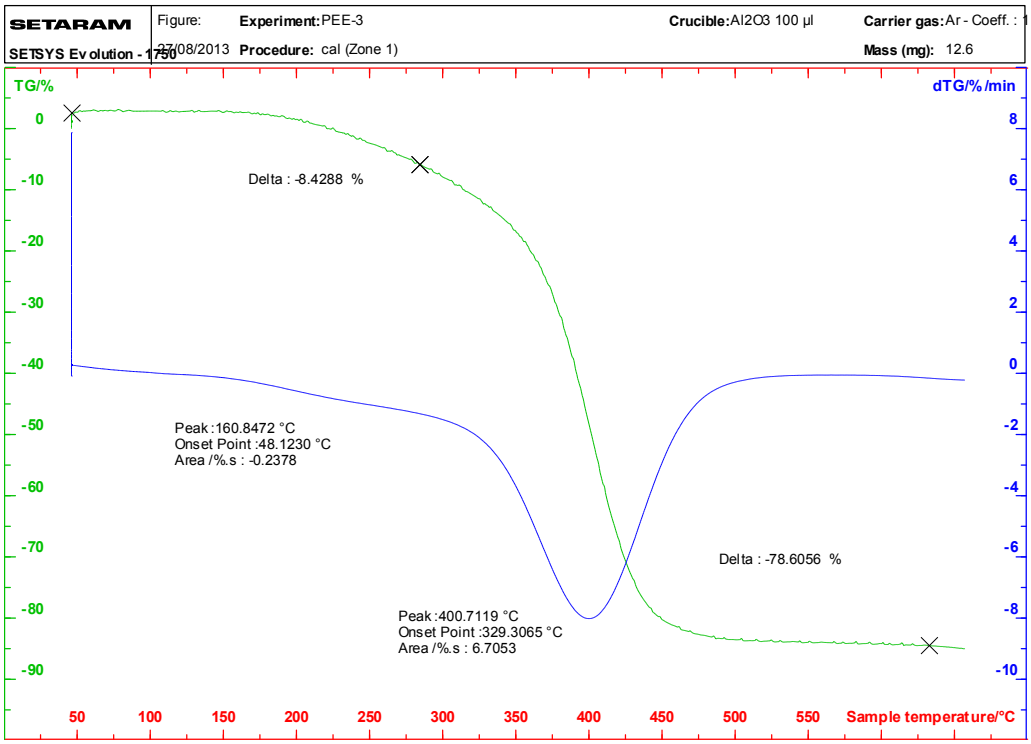
EK-2.2. OEE/SG1'in TGA eğrisi



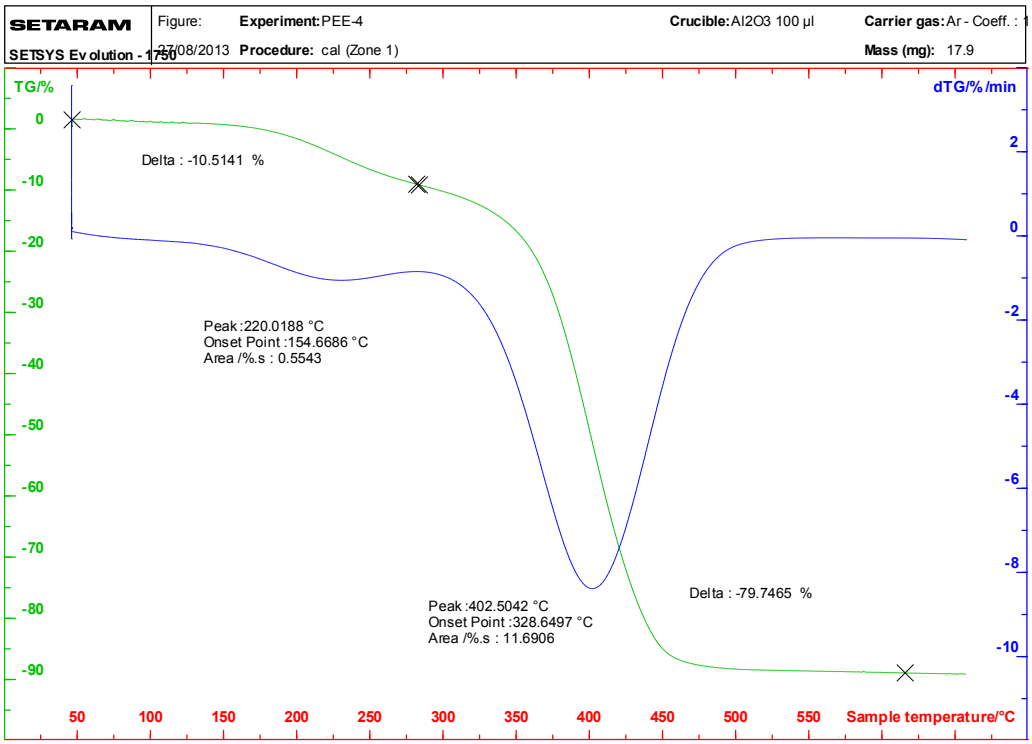
EK-2.3. OEE/SG2'nin TGA eğrisi



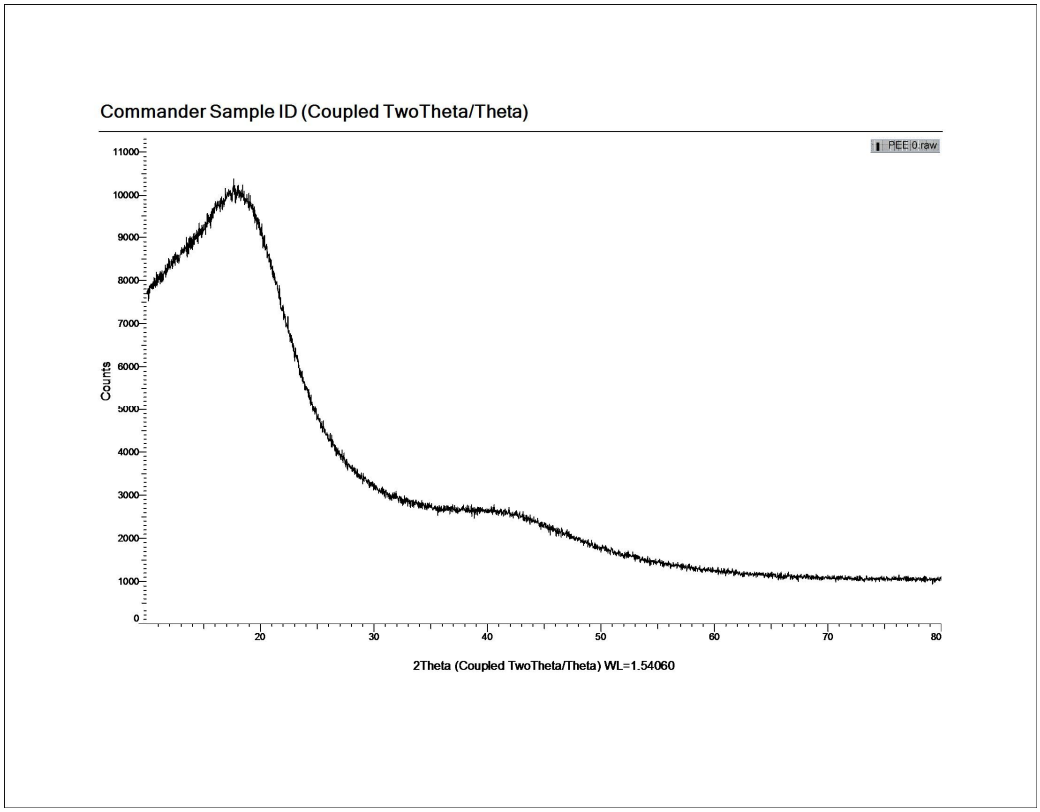
EK-2.4. OEE/SG3'ün TGA eğrisi



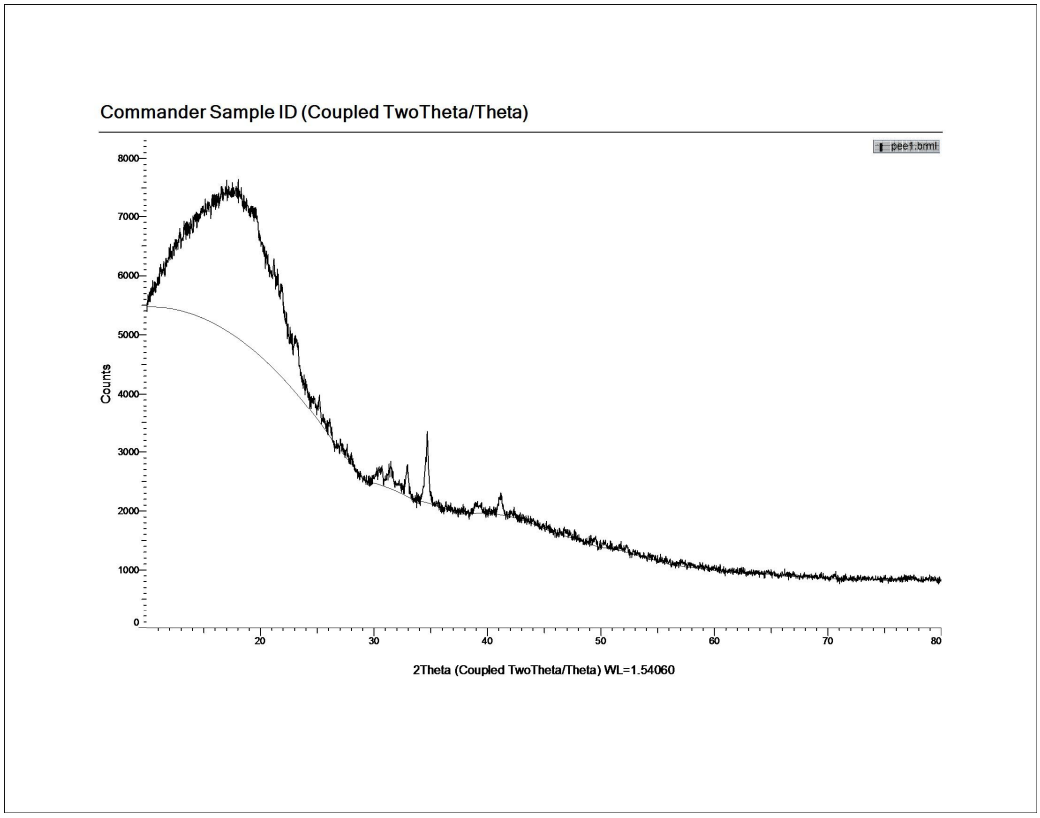
EK-2.5. OEE/SG4'ün TGA eğrisi



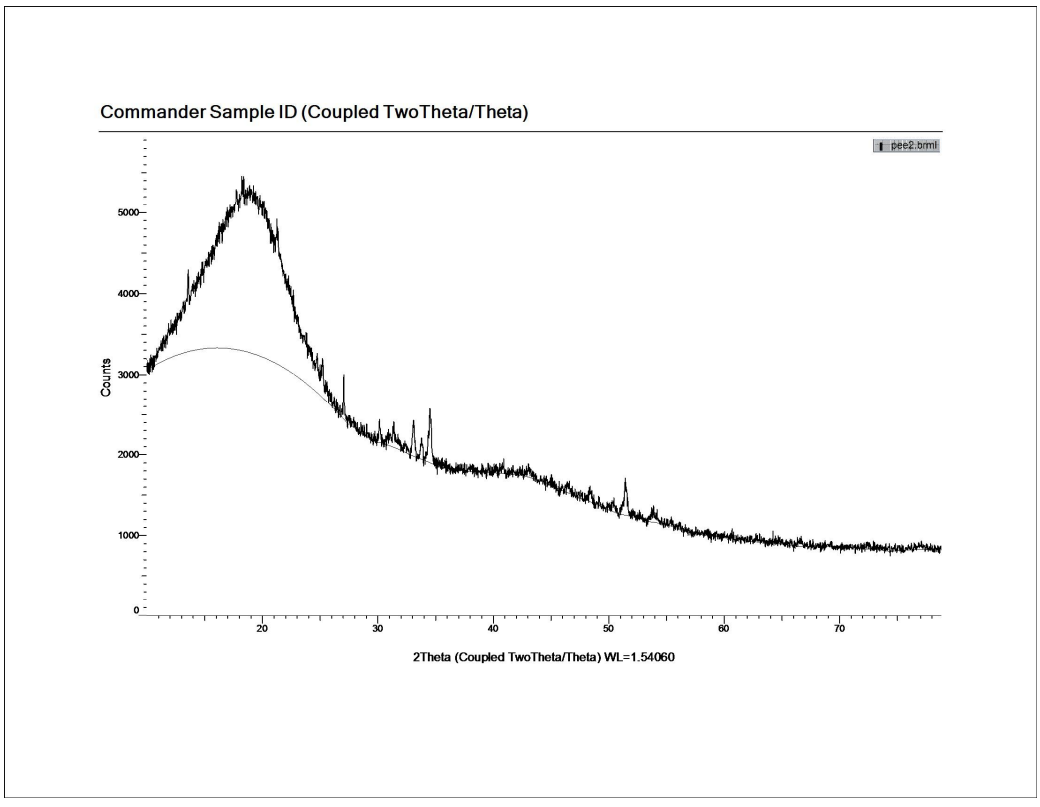
EK-2.6. Saf OEE'nin XRD eğrisi



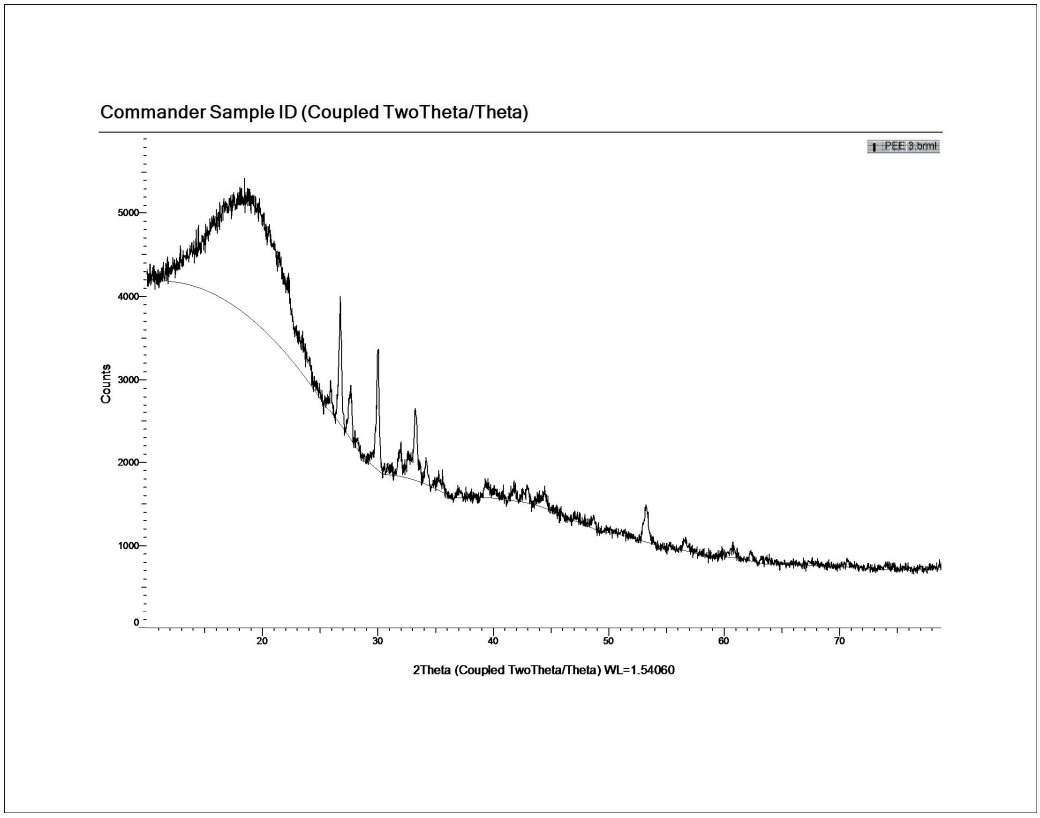
EK-2.7. OEE/SG1'in XRD eğrisi



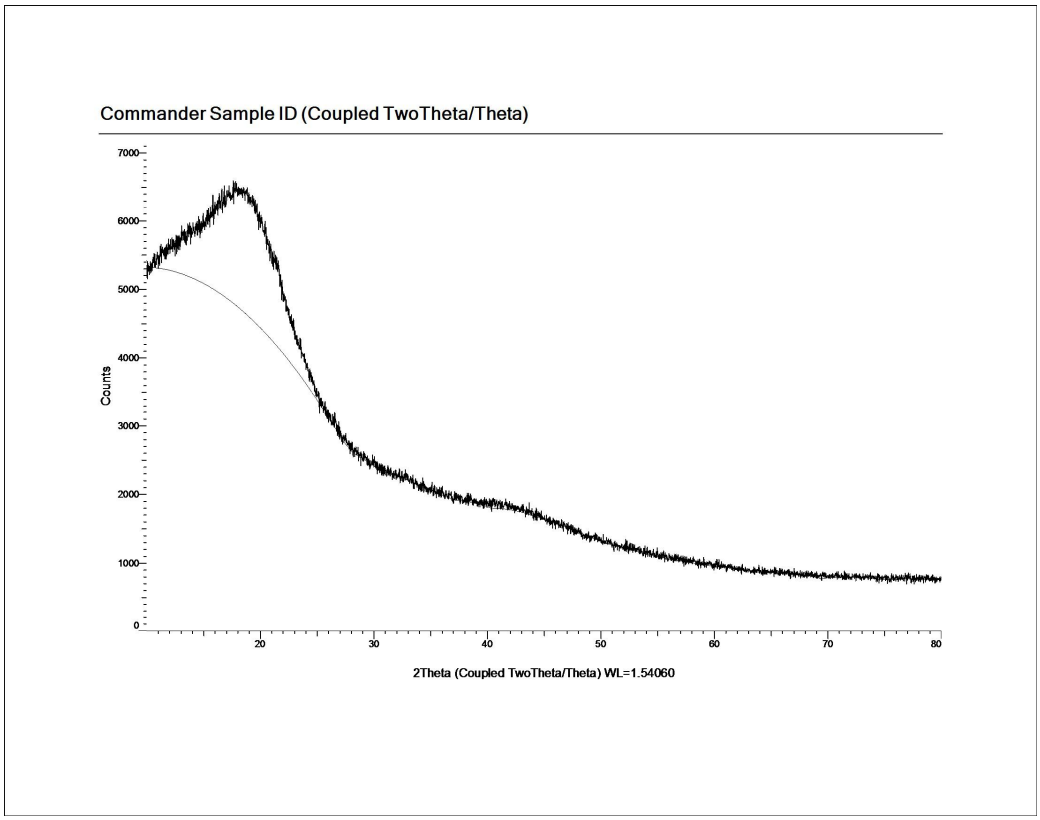
EK-2.8. OEE/SG2'nin XRD eğrisi



EK-2.9. OEE/SG3'ün XRD eğrisi

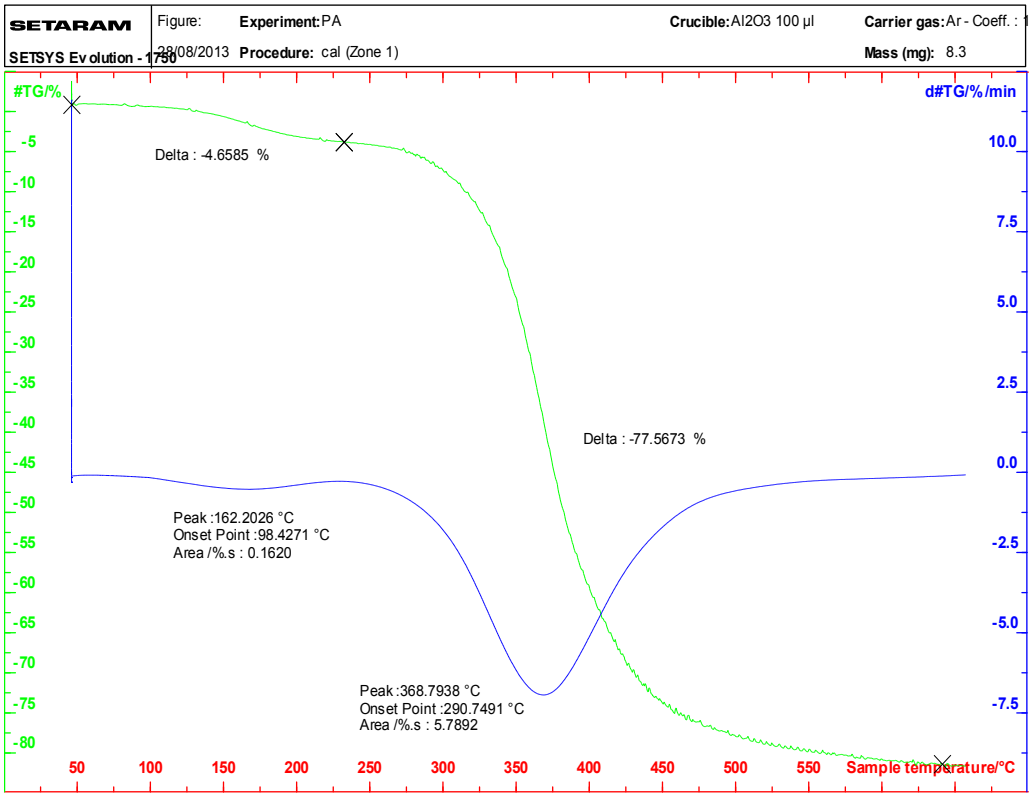


EK-2.10. OEE/SG4'ün XRD eğrisi

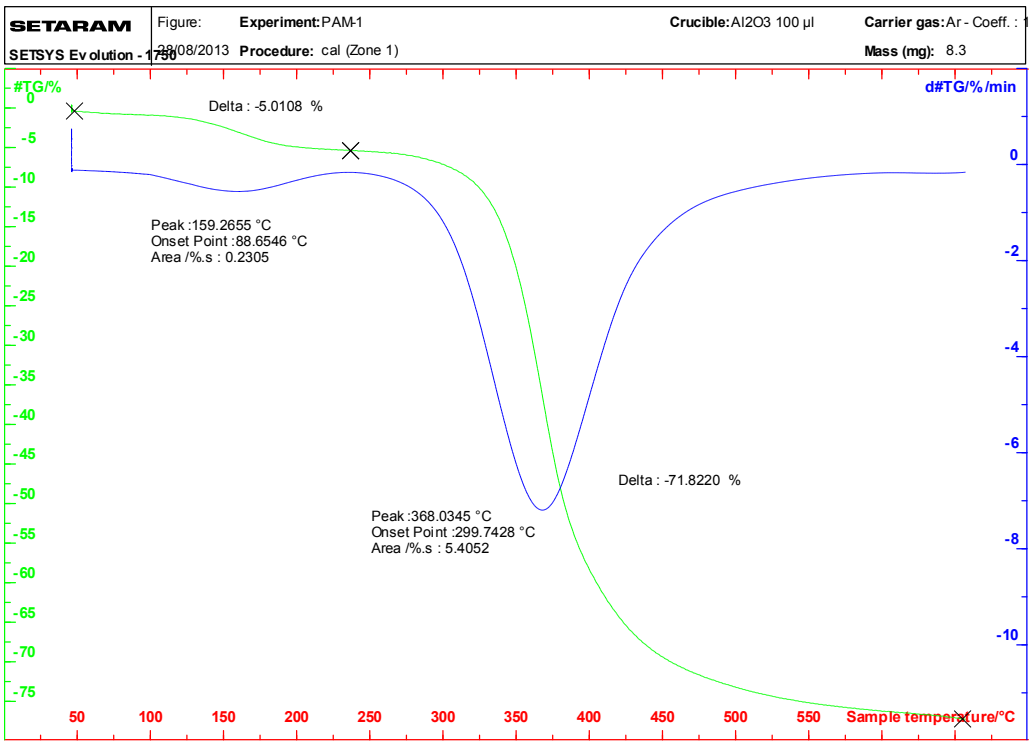


EK-3. ER-PANİ/Andezit Atığı Kompozitleri

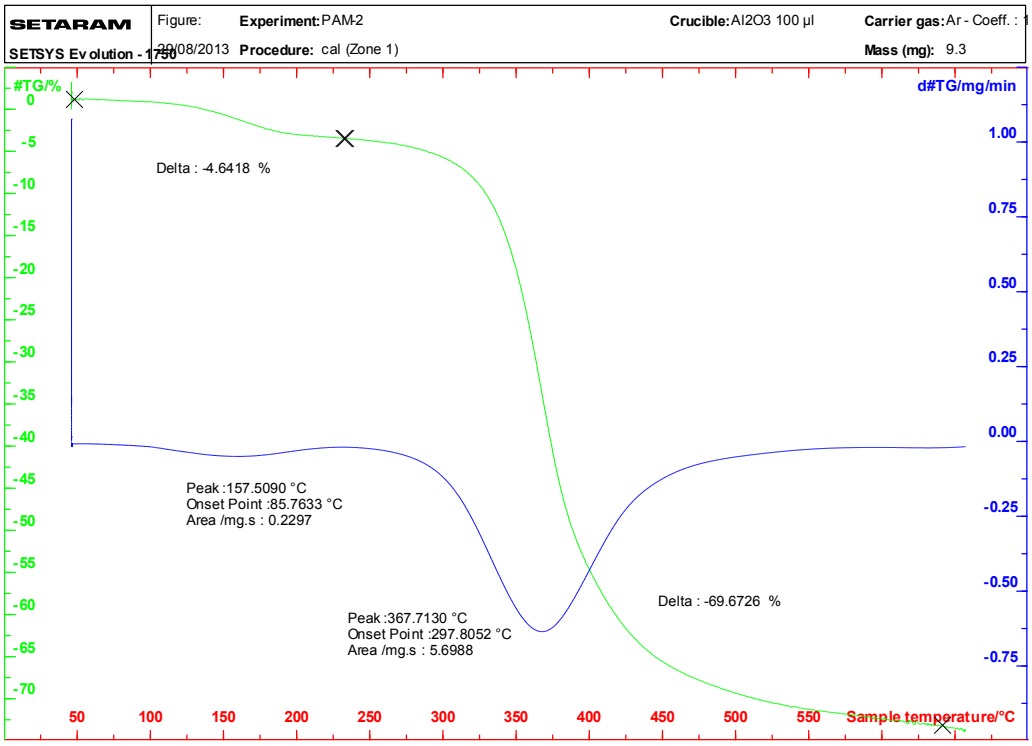
EK-3.1. ER-PANİ'nin TGA eğrisi



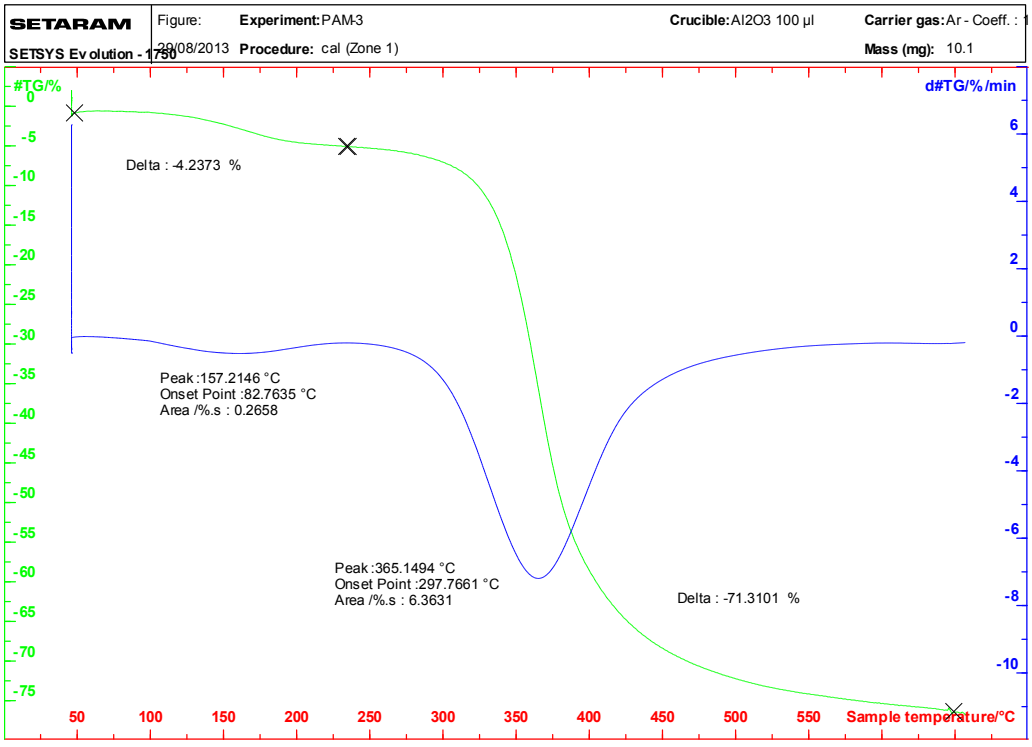
EK-3.2. ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 10) kompozitinin TGA eğrisi



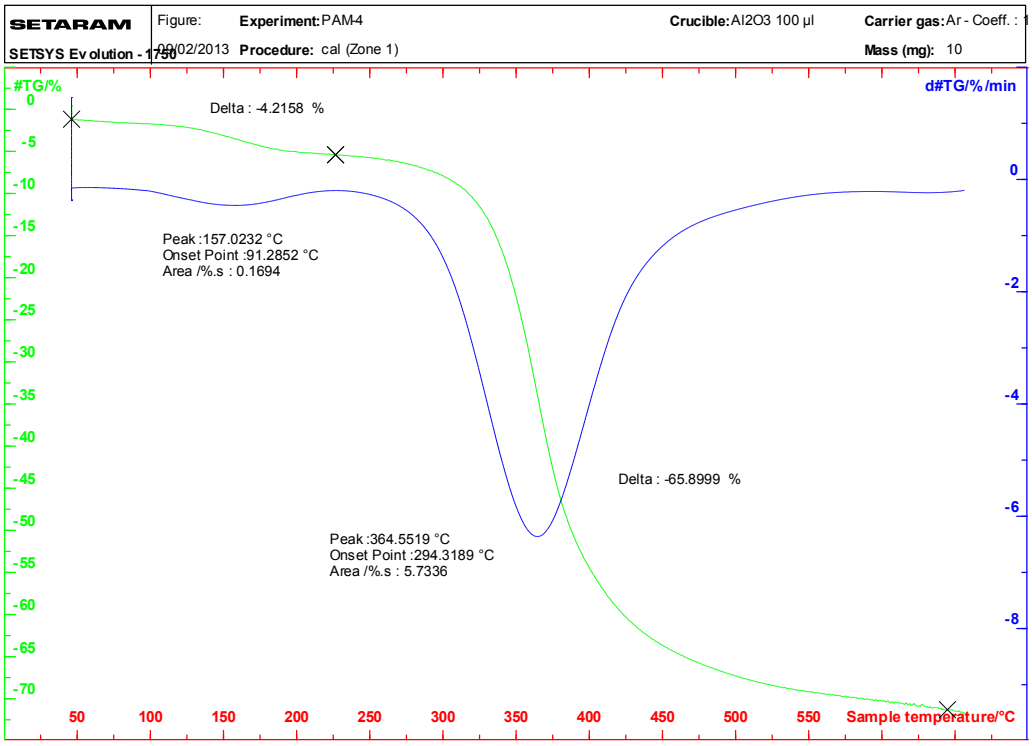
EK-3.3. ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 15) kompozitinin TGA eğrisi



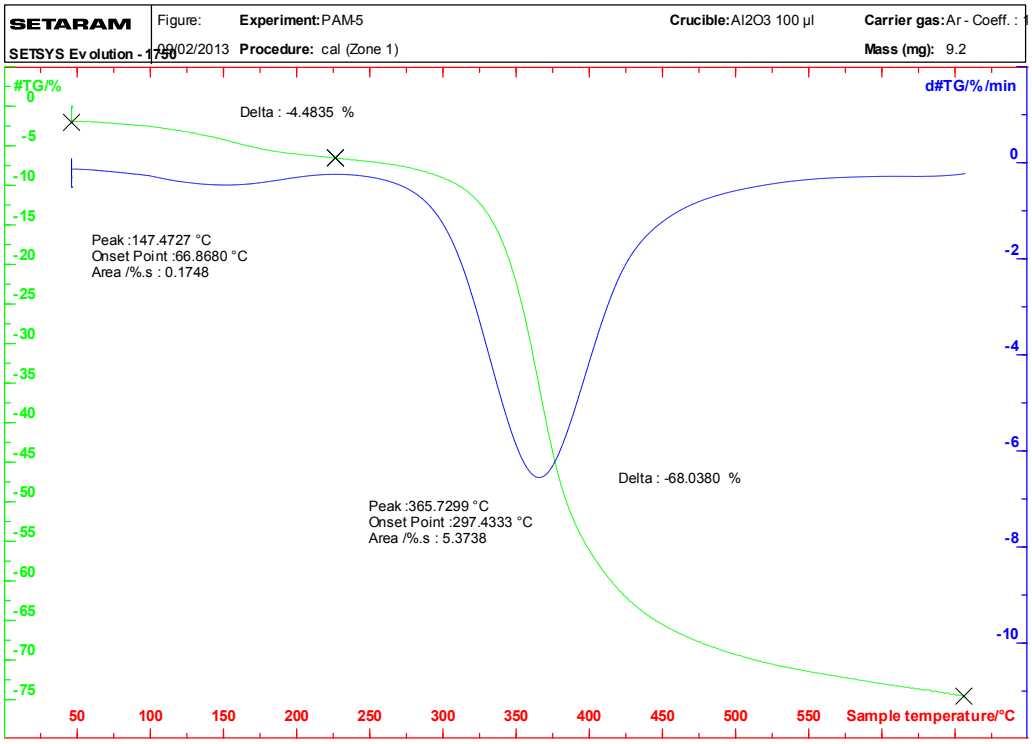
EK-3.4. ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 20) kompozitinin TGA eğrisi



EK-3.5. ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 25) kompozitinin TGA eğrisi



EK-3.6. ER-PANİ/andezit atığı (kütlece % 30) kompozitinin TGA eğrisi



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ülkü SOYDAL
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : K.Maraş, 1979
Telefon : 03327552896
Faks :
e-mail : usoydal@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	**Kırıkkale Lisesi, Kırıkkale**	**1996**
Üniversite	:	**Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale**	**2003**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Konya**	**2007**
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2010	**Selçuk Üniversitesi Karapınar M.Y.O**	**Öğretim Görevlisi**

UZMANLIK ALANI
Polimer Kimyası ve Teknolojisi

YABANCI DİLLER
İngilizce

YAYINLAR

1. Soydal, U. and Ahmetli, G., 2013, Electrical and mechanical properties of polyaniline modified epoxy resin/andesite waste composites, *1st International Chemistry and Chemical Engineering Conference*, Oral presentation, p.545-548, 17-21 April, Baku/Azerbaijan. (Doktora Tezinden Üretilmiştir).

2. Soydal, U. and Ahmetli, G., 2013, Electrical and mechanical properties of epoxy and oligo(ether-ester) based composites", *European Polymer Congress – EPF 2013*, P2-8, Poster presentation,16-21 June, Pisa/Italy, 2013. (Doktora Tezinden Üretilmiştir).

3. Ahmetli, G., Yazicigil, Z., **Soydal, U.** and Aydin, A., 2013, Synthesis and study of the oligo(ether-ester)s based on fatty acid waste", *European Polymer Congress – EPF 2013*, O4-8, Oral presentation, 16-21 June, Pisa/Italy.

4. Ahmetli, G., Deveci, H., **Soydal, U.,** Şeker, A., Kurbanlı, R., 2012, Coating, mechanical and thermal properties of epoxy toluene oligomer modified epoxy resin/sepiolite composites, *Progress in Organic Coatings,* 75 **(**1-2), 97-105.

5. Ahmetli, G., Deveci, H., **Soydal, U**., Pıstıl Gürler, S., Altun, A., 2012, Epoxy resin/polymer blend: Improvement of thermal and mechanical properties**,** *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (1), 38-45.

6. Ahmetli, G., Kocak, A., **Soydal, U.,** 2008, Synthesis and study of the oligo(ether–ester)s based on butylene oxide, *Journal of Applied Polymer Science*, 110 (4), 2016–2020. (YL Tezinden Üretilmiştir).

7. Ahmetli, G. ve **Ipıl (Soydal), Ü**., 2005, Işığa hassaslık özelliğine sahip polifonksiyonel polistirenler sentezi", *XIX Ulusal Kimya Kongresi,* FKP-61, Kuşadası.

Projede Aldığı Görevler

1. Işığa hassas özellikli polifonksiyonel polistirenlerin sentezi ve fotolitografide kullanım alanlarının araştırılması, TÜBİTAK MAG Proje 104M238, **Araştırmacı öğrenci olarak**, 2008.

2. İletken kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi No: 11401060, **Yardımcı araştırmacı**, 2014.