
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

SICAKLIK VE MANYETİK ALAN DUYARLI POLİ(VİNİL ASETAT)/POLİ(VİNİL KLORÜR)/POLİFURAN ÜÇLÜ KOMPOZİT VE NANOKOMPOZİT FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Sevilay SARITAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2015

Sevilay SARITAŞ tarafından hazırlanan "SICAKLIK VE MANYETİK ALAN DUYARLI POLİ(VİNİL ASETAT)/POLİ(VİNİL KLORÜR)/POLİFURAN ÜÇLÜ KOMPOZİT VE NANOKOMPOZİT FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Bekir SARI

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum ……

Başkan: Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum ……..

Üye: Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum ……..

Tez Savunma Tarihi: 08/06/2015

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

…….

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Sevilay SARITAŞ
18/06/2015

SICAKLIK VE MANYETİK ALAN DUYARLI POLİ(VİNİL ASETAT)/POLİ(VİNİL KLORÜR)/POLİFURAN ÜÇLÜ KOMPOZİT VE NANOKOMPOZİT FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Sevilay SARITAŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2015

ÖZET

Bu çalışmada; kimyasal polimerleşme yöntemiyle, yükseltgen olarak demir(III) klorür ($FeCl_3$) ve çözücü olarak susuz kloroform ($CHCl_3$) kullanılarak polifuran (PF) sentezlendi. PF'nin uygun oranlarında; poli(vinil asetat) (PVAc) ve poli(vinil klorür) (PVC) termoplastik polimerleri ile (PVAc/PVC/PF) üçlü kompozitleri ve magnetit (Fe_3O_4) katkılı (PVAc/PVC/PF/Fe_3O_4) nanokompoziti toz ve film halinde hazırlandı. Elde edilen özgün iletken filmlerin, belirli sıcaklık aralığında (25-50℃) katlanabilme ve ilk haline dönebilme, manyetik alan duyarlı olma gibi üstün özelliklere sahip olduğu gözlendi. Hazırlanan örneklerin; yapısal ve ısıl özellikleri, yüzey morfolojileri, iç yapıları ve yüzey pürüzlülüğü sırasıyla FTIR, Termogravimetrik Analiz (TGA), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile incelendi. Örneklerin iletkenlikleri, oda sıcaklığında ve farklı sıcaklıklarda dört nokta tekniği ile ölçüldü. Sıcaklık arttıkça kompozitlerin ve nanokompozitin iletkenliklerinin arttığı belirlendi. Gouy ölçümlerinden elde edilen değerler tüm polimerlerin iletkenlik mekanizmalarının polaron yapıda olduğunu gösterdi. X-Işını Kırınımı (XRD) analizi sonuçları, PF ve kompozitlerin amorf yapıda olduklarını, buna karşılık nanokompozitin ise kristal yapıda olduğunu gösterdi. Magnetit ve nanokompozitin manyetik özellikleri Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) ile belirlendi, doygunluk mıknatıslanma (Ms) değerleri sırasıyla 58,9 ve 5,3 emu g^{-1} olarak tespit edildi. Magnetit katkılı nanokompozitin oda sıcaklığında süperparamanyetik özelliğe sahip olduğu bulundu.

Bilim Kodu : 201.1.117
Anahtar Kelimeler : Polifuran, üçlü kompozit, nanokompozit, magnetit, poli(vinil asetat), poli(vinil klorür)
Sayfa Adeti : 117
Danışman : Prof. Dr. Bekir SARI

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TEMPERATURE AND MAGNETIC FIELD SENSITIVE POLY(VINYL ACETATE)/POLY(VINYL CHLORIDE)/POLYFURAN TERNARY COMPOSITE AND NANOCOMPOSITE FILMS

(M. Sc. Thesis)

Sevilay SARITAŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2015

ABSTRACT

In this study, polyfuran (PF) was synthesized via chemical polymerization method using iron (III) chloride ($FeCl_3$) as an oxidant and anhydrous chloroform ($CHCl_3$) as solvent. Polyfuran in the appropriate ratios; with poly(vinyl acetate) (PVAc) and poly(vinyl chloride) (PVC) thermoplastic polymers, (PVAc/PVC/PF) ternary composites and magnetite (Fe_3O_4) doped (PVA/PVC/PF/Fe_3O_4) nanocomposite were prepared as powders and films. It was observed that the prepared novel conductive films have superior properties such as to be able fold a certain temperature range (25-50℃) and to turn it into the first and magnetic field sensitive. The structural properties, thermal behavior, surface morphology, internal structure and surface roughness of the prepared samples were investigated by FTIR, Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Atomic Force Microscopy (AFM), respectively. The conductivities of the samples were measured at room temperature and different temperatures by the four-point technique. It was found that the conductivities of ternary composites and nanocomposite increased with increasing temperature. The values obtained from the gouy measurements showed that the conducting mechanisms of all the polymers showed a polaron nature. X-Ray Diffraction (XRD) analysis results demonstrated that the PF and composites are amorphous structure, whereas nanocomposite is crystalline form. The magnetic properties of the magnetite and nanocomposite were determined by Vibration Sample Magnetometer (VSM), the saturation magnetization (Ms) values were found 58.9, 5.3 emu g^{-1}, respectively. It was found that magnetite doped nanocomposite has superparamagnetic properties at room temperature.

Science Code : 201.1.117
Key Words : Polyfuran, ternary composite, nanocomposite, magnetite, poly(vinyl acetate), poly(vinyl chloride)
Page Numbers :117
Supervisor : Prof. Dr. Bekir SARI

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın hazırlanması ve yürütülmesinde değerli bilgileri ve önerileri ile beni yönlendirerek destek olan; insana, eğitime ve ahlaki değerlere verdiği önemle örnek aldığım, her manada maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen Değerli Hocam Prof. Dr. Bekir SARI'ya,

Çalışmalarım süresince, vaktini ayırıp deneyimlerini paylaşan Yüksek Kimyager Serpil Eşsiz'e,

Hayatımın kimyasına ilgi, bilgi ve sevgilerini katan kıymetli çalışma arkadaşlarım, Kimyager Melike Çağlayan'a ve Kimyager Melike Kayabaş'a,

Hayatımın her anında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her an varlıklarını, inançlarını ve güvenlerini hissettiren, canım babam Halil SARITAŞ'a ve canım annem Selman SARITAŞ'a, uzaklarda olmalarına rağmen yanımda varlıklarını hissettiğim abilerime, ablalarıma, kadim dostlarıma sevgilerimi ve şükranlarımı sunuyorum.

Ayrıca bu tez çalışmasına verdikleri maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Bu tez çalışması Tübitak 1001 Proje Programı kapsamında desteklenmiştir.
(Proje No: 113Z572).

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiii

RESİMLERİN LİSTESİ xvi

SİMGELER VE KISALTMALAR xvii

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 3

2.1. İletken Polimerler 3

2.2. İletken Polimerlerin Tarihçesi 4

2.3. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması 5

2.3.1. Band kuramı 8

2.3.2. Polaron ve bipolaron oluşumları 11

2.3.3. Atlama (hopping) olayı 12

2.4. İletken Polimer Sentezi 13

2.4.1. Kimyasal polimerleşme 14

2.4.2. Elektrokimyasal polimerleşme 14

2.4.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin bir arada kullanıldığı polimerleşme 15

2.4.4. Fotokimyasal yöntem 15

2.4.5. Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme 15

2.4.6. Emülsiyon polimerleşmesi 16

Sayfa

2.4.7. Plazma yöntemi 16
2.4.8. Gaz fazı yöntemi 16
2.4.9. Piroliz 16
2.4.10. Ara yüzey polimerleşmesi 17
2.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları 17
2.5.1. Sensörler 17
2.5.2. Şarj olabilen pil yapımında 18
2.5.3. Fotokimyasal hücrelerde 19
2.5.4. İyon seçici elektrot yapımında 19
2.5.5. Elektronik aletlerde 19
2.5.6. Korozyon inhibitörü 20
2.6. Polifuran (PF) 20
2.7. Poli(vinil asetat) (PVAc) 25
2.8. Poli(vinil klorür) (PVC) 26
2.8.1. Üretim yöntemleri 26
2.8.2. Kullanım alanları 27
2.9. Kompozit Malzemeler 28
2.9.1. Matriks elemanı 28
2.9.2. Takviye elemanı 29
2.9.3. Katkı maddeleri 29
2.9.4. Kompozit malzemelerin üstünlükleri ve zayıf yönleri 29
2.9.5. Kompozit malzemelerin uygulama alanları 31
2.10. Nanoteknoloji 31
2.10.1. Nanoteknolojinin kullanım alanları 32

Sayfa

2.11. Nanoparçacıklar 32

2.11.1. Manyetik nanoparçacıklar 33

2.11.2. Manyetik nanoparçacıkların kullanım alanları 33

2.11.3. Demiroksit nanoparçacıkları 34

2.12. Nanokompozitler ve Kullanım Alanları 36

2.13. Manyetizma 38

2.13.1. Diyamanyetik malzemeler 39

2.13.2. Paramanyetik malzemeler 40

2.13.3. Ferromanyetik malzemeler 41

2.13.4. Antiferromanyetik malzemeler 43

2.13.5. Ferrimanyetik malzemeler 44

3. MATERYAL VE METOT 47

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler 47

3.1.1. Kimyasal maddeler 47

3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler 47

3.2. Polifuran Sentezi 52

3.3. PVAc/PVC/PF Üçlü Kompozitlerin Sentezi 53

3.4. Magnetit (Fe_3O_4) Nanoparçacık Sentezi 53

3.5. PVAc/PVC/PF Üçlü kompozit ve PVAc/PVC/PF/Fe_3O_4 Nanokompozit Filmlerinin Hazırlanması 54

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA 55

4.1. PF'nin, PVAc/PVC/PF Üçlü Kompozitlerinin ve Nanokompozitin Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Tayini Sonuçları 55

4.2. PF'nin, PVAc/PVC/PF Üçlü Kompozitlerinin ve Nanokompozitinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümü Sonuçları 59

Sayfa

4.3. FTIR Analizi Sonuçları 61

4.3.1. Furan ve polifuranın FTIR sonuçları 61

4.3.2. PVAc, PVC, PF ve %10 PF içeren PVAC/PVC/PF üçlü kompozitinin FTIR sonuçları 62

4.3.3. Fe_3O_4 nanoparçacıkları ve %10 PF içeren nanokompozitinin FTIR sonuçları 64

4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları 65

4.5. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları 69

4.6. PVAc, PVC, Üçlü Kompozit ve Nanokompozitlerin Film Fotoğrafları ve Filmlerin Katlanabilirliği 73

4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları 75

4.7.1. PVAc, PVC, PF ve Fe_3O_4 nanoparçacıklarının SEM sonuçları 75

4.7.2. PVAc/PVC/PF üçlü kompozit ve nanokompozit filmlerinin SEM sonuçları 78

4.8. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Sonuçları 79

4.9. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Sonuçları 80

4.10. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) Ölçüm Sonuçları 84

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 87

KAYNAKLAR 91

EKLER 105

EK-1. Kütlece farklı yüzdelerde PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerin iletkenliklerinin sıcaklık ile değişim grafikleri 106

EK-2. Fe_3O_4, kütlece farklı yüzdelerde PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerin ve nanokompozitin FTIR spektrumları 107

EK-3. PF, PVAc, PVC, Fe_3O_4, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerin ve nanokompozitin TGA eğrileri 109

EK-4. PF, PVAc, PVC, Fe_3O_4, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerin ve nanokompozitin XRD spektrumları 113

Sayfa

ÖZGEÇMİŞ 117

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri 7

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler, aletler, cihazlar ve teknikler 47

Çizelge 4.1. PF, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitleri ve nanokompozitinin verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri 55

Çizelge 4.2. PVAc, PVC, PF, Fe_3O_4, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinin ve %10 PF içeren nanokompozitinin TGA sonuçları 65

Çizelge 4.3. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının hesaplanan kristal parametreleri 72

Çizelge 4.4. PVAc, PVC, PVAc/PVC/PF üçlü kompozit ve nanokompozit filmlerinin RMS değerleri 84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Bilinen bazı organik iletken polimerler 4

Şekil 2.2. Konjuge çift bağ 5

Şekil 2.3. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri 8

Şekil 2.4. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulunduğu enerji düzeyleri..... 9

Şekil 2.5. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerde band aralığı 10

Şekil 2.6. Polifuranın yükseltgenmesi ile oluşan polaron ve bipolaron yapıları 12

Şekil 2.7. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi: a) zincir üzerinde, b)zincirler arasında, c) parçacıklar arasında 13

Şekil 2.8. Furanın olası yükseltgenme ürünleri 21

Şekil 2.9. Furanın polimerleşme mekanizması 22

Şekil 2.10. Furanın kimyasal polimerleşme tepkimesi 23

Şekil 2.11. PF'nin elektrokimyasal yöntemle polimerleşme mekanizması 24

Şekil 2.12. Vinil asetat monomerinin oluşum tepkimeleri 25

Şekil 2.13. Poli(vinil asetat)'ın oluşum tepkimesi 25

Şekil 2.14. Poli(vinil klorür)'ün oluşum tepkimesi 26

Şekil 2.15. Fe_3O_4'ün kristal yapısı 36

Şekil 2.16. Çöktürme yöntemiyle magnetitin oluşum tepkimesi 36

Şekil 2.17. Nanokompozit türleri 37

Şekil 2.18. Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları 38

Şekil 2.19. Diyamanyetik malzemede manyetik momentlerin temsili dizilimleri..... 39

Şekil 2.20. Diyamanyetik bir malzemenin temsili M-H grafiği 40

Şekil 2.21. Paramanyetik bir malzemede momentlerin temsili dizilimleri: a) dış manyetik alan yokken, b) dış manyetik alan varken 40

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.22. Paramanyetik bir malzemenin temsili M-H grafiği 41

Şekil 2.23. Ferromanyetik bir malzemede momentlerin temsili dizilimleri: a) dış manyetik alan yokken, b) dış manyetik alan varken 42

Şekil 2.24. Ferromanyetik bir malzemenin temsili M-H grafiği 42

Şekil 2.25. Ferromanyetik bir malzemenin histerezis eğrisi 42

Şekil 2.26. Antiferromanyetik bir malzemede manyetik momentlerin temsili dizilimleri: a) dış manyetik alan yokken, b) dış manyetik alan varken 43

Şekil 2.27. Antiferromanyetik bir malzemenin temsili M-H grafiği 44

Şekil 2.28. Ferrimanyetik malzemede manyetik momentlerin temsili dizilimleri: a) dış manyetik alan yokken, b) dış manyetik alan varken 44

Şekil 2.29. Ferrimanyetik bir malzemenin temsili M-H grafiği 45

Şekil 2.30. Nano yapılı malzemelerin manyetik özelliklerinin parçacık büyüklüğüne bağlı değişimi ve bu değişime karşılık gelen histerezis eğrisi 45

Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik gösterilişi 49

Şekil 4.1. Kompozitlerin oda sıcaklığında iletkenliğinin PF içeriği (%m/m) ile değişimi 57

Şekil 4.2. PF'nin iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafiği 60

Şekil 4.3. %10 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi 60

Şekil 4.4. %10 PF içeren nanokompozitin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi 61

Şekil 4.5. Furan ve PF'nin FTIR spektrumları 61

Şekil 4.6. Furan monomerlerinin polimerleşmesi sonucu oluşan yapı 62

Şekil 4.7. PF'deki furan halkalarının açılmış ve konjuge olamamış yapısı 62

Şekil 4.8. PF, PVAc, PVC ve PVAc/PVC/PF(%10) üçlü kompozitinin FTIR spektrumu 63

Şekil 4.9. Fe_3O_4 nanoparçacıkları ve %10 PF içeren nanokompozitinin FTIR spektrumu 64

Şekil 4.10. TGA eğrileri a) PF, b) PVAc ve c) PVC 66

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.11. Üçlü Kompozitlerin TGA eğrileri d) PVAc/PVC/PF(%3), e) PVAc/PVC/PF(%10) ve f) PVAc/PVC/PF(%13) 66

Şekil 4.12. TGA eğrileri g) PVAc/PVC/PF(%10) üçlü kompoziti, h) nanokompozit ve ı) Fe_3O_4 67

Şekil 4.13. XRD desenleri a) PVAc, b) PVC ve c) PF 69

Şekil 4.14. Üçlü kompozitlerin karşılaştırmalı XRD desenleri d) PVAc/PVC/PF(%3) e) PVAc/PVC/PF(%10) ve f) PVAc/PVC/PF(%13) 70

Şekil 4.15. Karşılaştırmalı XRD desenleri g) PVAc/PVC/PF(%10) kompoziti, h) nanokompozit ve ı) Fe_3O_4 71

Şekil 4.16. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının EDAX sonuçları 77

Şekil 4.17. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının ve%10 PF içeren nanokompozitin manyetizasyon eğrisi 86

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. PVAc/PVC/PF(%10) üçlü kompozitin çözünürlük fotoğrafı 73

Resim 4.2. Polifuranın film fotoğrafı 73

Resim 4.3. a) PVAc, b) PVAc'nin katlanabilirliği, c) PVC ve d) PVC'nin katlanabilirliğine ait film fotoğrafları 74

Resim 4.4. Film fotoğrafları a) PVAc/PVC/PF(%3), b) PVAc/PVC/PF(%10), c) PVAc/PVC/PF(%13) üçlü kompozitleri ve d) %10 PF içeren nanokompoziti 75

Resim 4.5. SEM fotoğrafları a) PVAc film (1000X) b) Toz PVC (5000X) c) Toz PF (30000X) ve d) Toz PF (100000X) 76

Resim 4.6. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının SEM fotoğrafı a) 200000X, b)300000X 78

Resim 4.7. a) PVAc/PVC/PF(%3), b) PVAc/PVC/PF(%10), c) PVAc/PVC/PF(%13) üçlü kompozit ve d) %10 PF içeren nanokompozit filmlerinin SEM fotoğrafları 80

Resim 4.8. TEM görüntüleri a) Fe_3O_4 nanoparçacıkları ve b) %10 PF içeren nanokompozit 80

Resim 4.9. PVAc filminin (10X10 μm^2), (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri 81

Resim 4.10. PVC filminin (10X10 μm^2), (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri 81

Resim 4.11. %3 PF içeren PVAc/PVC/PF kompozit filminin (10X10 μm^2) (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri 82

Resim 4.12. %10 PF içeren PVAc/PVC/PF kompozit filminin (10X10 μm^2) (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri 82

Resim 4.13. %13 PF içeren PVAc/PVC/PF kompozit filminin (10X10 μm^2) (a) iki boyutlu, (b)üç boyutlu yüzey morfolojileri 83

Resim 4.14. %10 PF içeren nanokompozit filminin (10X10 μm^2), (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri 83

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklamalar**
Å	Angstrom
k	Boltzmann sabiti
m/m	Kütlece
M_A	Mol kütlesi
^oC	Derece Celsius
Eg	Enerji
S	Siemens
T	Mutlak sıcaklık
T_b	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_{mak}	Maksimum bozunma sıcaklığı
T_s	Bozunmanın sonlandığı sıcaklık
V	Potansiyel, gerilim
X_g	Gram manyetik duyarlılık
θ	Yansıyan ışının tabaka ile yaptığı açı (teta)
λ	Dalga boyu
μ_e	Manyetik duyarlılık
μ_i	Taşıyıcı mobilitesi
σ	İletkenlik
σ_o	İletkenlik sabiti

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
AC	Alternatif Akım
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
$CHCl_3$	Kloroform
KAM	Kalan Artık Madde
DC	Doğru Akım
DMF	N,N-Dimetilformamit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDAX	Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
PA	Poliasetilen
PAn	Polianilin
PF	Polifuran
PVAc	Poli(vinil asetat)
PVC	Poli(vinil klorür)
PF	Polifuran
RMS	Yüzey Pürüzlülük Değeri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometresi
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Polimerler, monomer adı verilen basit birimlerin birbirlerine kovalent bağlar ile bağlanarak oluşturdukları büyük moleküllerdir. Canlıların yaşamında önemli rol oynayan pek çok organik polimerin yanısıra; doğada da çok sayıda inorganik polimer bulunmaktadır. Selüloz, linyit ve proteinler organik polimerlere; elmas, kuartz gibi maddeler ise inorganik polimerlere örnek olarak verilebilir. Bu maddelere ilave olarak polietilen, polistiren, politetrafloroetilen (teflon), poliüretan, poli(vinil klorür) (PVC) gibi pek çok polimer sentetik olarak elde edilmektedir.

Polimerler genelde yalıtkan maddeler olarak bilinirler. Ancak 1977 yılında Heeger ve Shirakawa adlı bilim adamları tarafından yapılan çalışmalarda poliasetilenin iletken özelliğe sahip olduğunun bulunması üzerine polimerlerin yalıtkan olma anlayışı değişmiştir. Bu buluşun ardından iletkenlik gösterebilecek yeni organik bileşiklerin sentezlenmesi konusundaki çalışmalar giderek hız kazanmıştır. İletken polimerler; elektriksel, ısıl, çevresel, optik, kimyasal ile biyolojik özellikleri, kolay hazırlanmaları ve geniş uygulama potansiyelleri nedeniyle son yıllarda bilimsel ve teknolojik alanda çok fazla dikkat çekmektedirler.

İletken polimerler; biyosensörler [1], şarj edilebilir piller [2], elektrokromik gösterge panoları [3], elektronik devrelerde resistör, kapasitör, diod olarak [4-6] ve elektroreoloji [7, 8] gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Beş halkalı heteroaromatik halkalı bileşiklerden biri olan furan (F), kendine özgü fizikokimyasal özellikleri, reaktifliği ve teknolojik uygulamaları bakımından önemlidir [9]. Furan, yüksek oksitlenme potansiyeline sahip olduğu için tiyofen, anilin, pirol gibi iletken monomerlere oranla daha az çalışılmıştır. Pek çok araştırmacı, deneysel şartları değiştirerek [10, 11], blend [12], kompozit/nanokompozit [13-22], ve kopolimerlerini [23] hazırlayarak PF'nin zayıf olan özelliklerini iyileştirmeyi başarmışlardır.

Günümüzde kompozit malzemelerin endüstrideki önemi giderek artmış, üstün ve istenen özelliklere sahip farklı matriks ve katkı elemanları içeren kompozitler geliştirilmiştir. İki veya daha fazla sayıdaki aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin mikro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelere *"kompozit malzeme"* denir. Kompozit malzemeler; yüksek mukavemet, hafiflik, tasarım esnekliği, boyutsal kararlılık, yüksek dielektrik direnci, korozyon dayanımı, kalıplama kolaylığı vb. üstün özellikleri nedeniyle yaygın kullanım alanlarına sahiptir.

Polimer/inorganik nanokompozitler ise geleneksel kompozitlere alternatif olarak yeni bir malzemeyi temsil etmektedirler. Bu malzemeler nano boyuttaki inorganik parçacıkların polimer matrikslerinde dağıtılmasıyla hazırlanmış olup polimerin performansını önemli ölçüde arttırmaktadır. Polimerik nanokompozit hazırlamak için birçok yöntem vardır, sol-jel reaksiyonlar, katılma polimerleşmesi, eriyikle harmanlama ve eş zamanlı (in-situ) polimerleşme bunlardan birkaçıdır [24].

Bu tez çalışmasında; küçük tanecik boyutu ve toz halinde kolay elde edilebilme gibi üstün özelliklerinin yanında diğer iletken polimerlere göre zayıf kararlılığa sahip polifuranın (PF); poli(vinil asetat) (PVAc) ve poli(vinil klorür) (PVC) yalıtkan polimerleri ile özgün üçlü kompozitlerini hazırlayarak özelliklerinin iyileştirilmesi ve literatüre zenginlik kazandırılması amaçlandı. Üçlü kompozit bileşimindeki PVAc; homojen filmi dökülebilen ve yapışma özelliği iyi olan bir polimer olması, PVC; iyi film oluşturabilmesi, kolay işlenebilmesi, metal yüzeye yapışma özelliğinin yüksek olması, PF ise üçlü kompozitlere iletkenlik kazandırmak amacıyla tercih edilmiştir. Kompozit içeriğindeki iletken PF oranı değiştirilerek farklı yüzdelerde (%3, %10, %13), PVAc/PVC/PF üçlü kompozitleri sentezlendi. Sentezlenen magnetit (Fe_3O_4) nanoparçacıklarının, film dökme çalışmaları neticesinde en uygun PF yüzdesindeki üçlü kompozite ilavesiyle PVAc/PVC/PF(%10)/Fe_3O_4 nanokompoziti hazırlandı. Sentezlenen PF, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitleri ile Fe_3O_4 ve PVAc/PVC/PF(%10)/Fe_3O_4 nanokompoziti farklı yöntem/tekniklerle karakterize edilerek özellikleri incelendi.

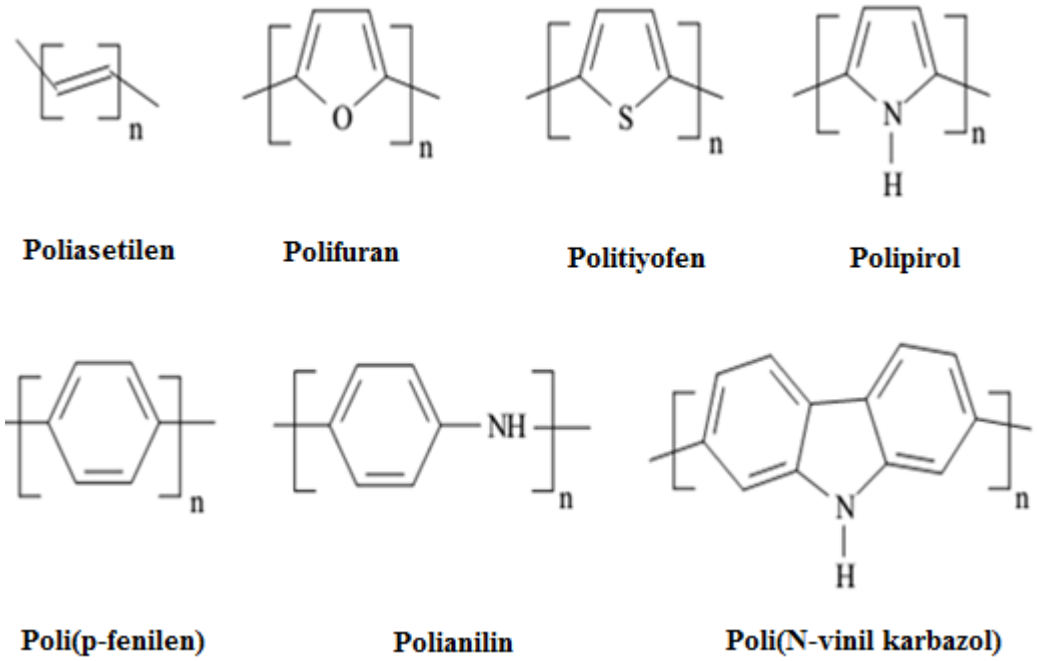
2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerler

"Sentetik Metal" olarak da adlandırılan iletken polimerler, metallerin ve plastiklerin özelliklerini bir arada barındıran, tersinir olarak indirgenme-yükseltgenme davranışı gösterebilen bileşiklerdir.

Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımların hazırlanmasına yöneliktir. Uygulanan yöntemlerden birisi, polimere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yöntemdir. Her iki yöntemde de polimer, iletkenliği sağlayan parçacıklar için bağlayıcı faz olarak işlev yapar ve kendisi elektrik iletimine katılmaz. Sözü edilen yöntemlerle polimerlere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırılabilir. Yukarıda değinilen iki yaklaşımda da polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korur ve yalnız iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz işlevi yapar. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği *elektronlar* üzerinden iletebileceği, ilk kez, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır [25]. Poliasetilenin yüksek iletkenlik avantajının yanısıra hava ve su ile reaksiyona girmesi, kararsız olması gibi dezavantajlarıda bulunmaktadır. Poliasetilen üzerine yapılan çalışmalar değerlendirilerek daha kararlı, elektriksel iletkenliği daha iyi aromatik ve heteroaromatik bileşiklerin sentezi üzerine yeni arayışlara girilmiştir.

Politiyofen, polifuran [26], polipirol [27], poli(p-fenilen vinilen) [28], polifloren [29] ve polianilin [30] bu bağlamda keşfedilen iletken polimerlerdendir. Bazı iletken polimerlerin yapıları Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Bilinen bazı organik iletken polimerler

2.2. İletken Polimerlerin Tarihçesi

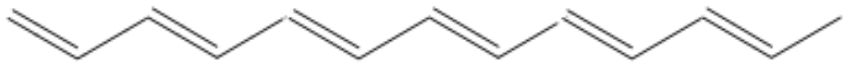
Bazı polimerler, iletkenlikleri ve diğer bazı ilginç özellikleri keşfedilmeden önce yalıtkan oldukları sanılıyordu. Bazılarının ise iletken formları bilinmesine rağmen, tam olarak özellikleri aydınlatılamamıştır [31].

1862 yılında da polianilin (PAn)'in elektrokimyasal polimerleşmesi yapılmıştır. Seyreltik H_2SO_4 çözeltisinde, anilinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesiyle, platin elektrot üzerinde koyu kahverengi bir çökelek şeklinde polianilin elde edilmiştir 1876'da elektrokimyasal yolla elde edilen PAn'ın karakterizasyonu incelenmiş, metal özelliğe sahip olduğu görülmüştür. 1974 yılında H. Shirakawa, Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. 1977 yılında ise H. Shirakawa, A.J. Hegeer ve A.G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S cm^{-1} düzeyine çıktığını gözlemişlerdir. Bu değer, gümüş bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S cm^{-1} düzeyine yakındır. Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır [32].

İletkenlik konusunda en önemli adım, 1979'da Diaz'ın pirolü elektrokimyasal yöntemle yükseltgeyerek polipirolü sentezlemesidir. Polipirol anot üzerinde üretilmiş ve güçlü bir film olarak yüzeyden çıkarıldığında iletkenliği 100 S cm^{-1}'e ulaşmıştır. Benzer şekilde, iletken politiyofen de elektrokimyasal yöntemle anot üzerinde yükseltgenmesiyle elde edilmiştir.

2.3. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar (Şekil 2.2) bulunan polimerler sağlar [25].



Şekil 2.2. Konjuge çift bağ

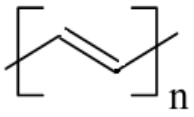
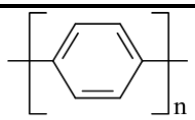
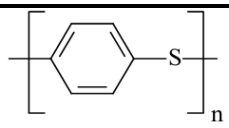
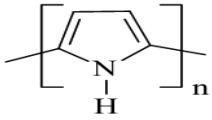
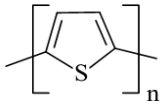
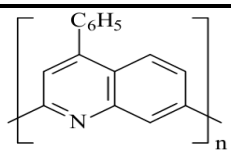
Değişken tek ve çift bağların bir arada olduğu ya da p orbitallerinin oluşmasını sağlayacak atomların konjuge kısımlar ile birleşik halde bulunduğu yapılar polimerlerin iletkenliği açısından oldukça önemlidir. Bunun nedeni, metallerin yapısında da bulunan ve yüksek iletkenliğe sahip olmalarını sağlayan serbest haldeki elektronların varlığıdır. Polimerlerin de elektriksel olarak iletken özellikte olabilmeleri için yük taşınımını sağlamasının yanı sıra, bu yüklerin hareket etmelerini de sağlayan bir yörüngeye sahip olmaları gereklidir. Ancak bu durumu sağlamak, polimerlerin düzlemsel yapılarının zikzak dağılıma sebep olması nedeniyle zordur. Düşük iletkenliğe sahip olmalarının asıl nedeni bağ uzunlukları arasındaki farktır, polimerdeki C-C ve C=C bağları eşit değildir [33, 34].

Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği dop işlemi ile artırılır. Bir polimere iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar uzaklaştırılır polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar ya da elektron fazlalığı oluşturulmasına *doplama* (katkılama) veya *dop etme* denir. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere *dopant* (katkı) adı verilir.

İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl sağlandığı çok basit bir yaklaşımla bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Artı yüklü bir boşluğa atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü bir boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek iletkenlik sağlanır [25].

Doping işleminde kullanılan dopantlar güçlü indirgen veya yükseltgen maddelerdir. Kolaylıkla iyon oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, organik, polimerik ve nötral moleküller dopant olabilirler. Genellikle oksitleyici dopant olarak; I, $AsCl_5$, $FeCl_3$, $NOPF_6$; indirgeyici dopant olarak da sodyum naftalid kullanılmaktadır. İletken polimerlerin kararlılığında dopantların yapısı önemli bir etkendir. Örneğin, poliasetilen, perklorik asitle doplandığı zaman su ve oksijene karşı dayanıklıdır. Yine benzer şekilde sodyum florürle doplanmış poliasetilenin elektrokimyasal dopingi onu oksijene karşı daha dayanıklı yapar. Poli(3-metiltiyofen), $SO_3CF_3^-$ ile doplandığı zaman atmosferik şartlarda kararlılığı artar Çizelge 2.1'de çeşitli yöntemler ile dop edilmiş bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir [32].

Çizelge 2.1. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri

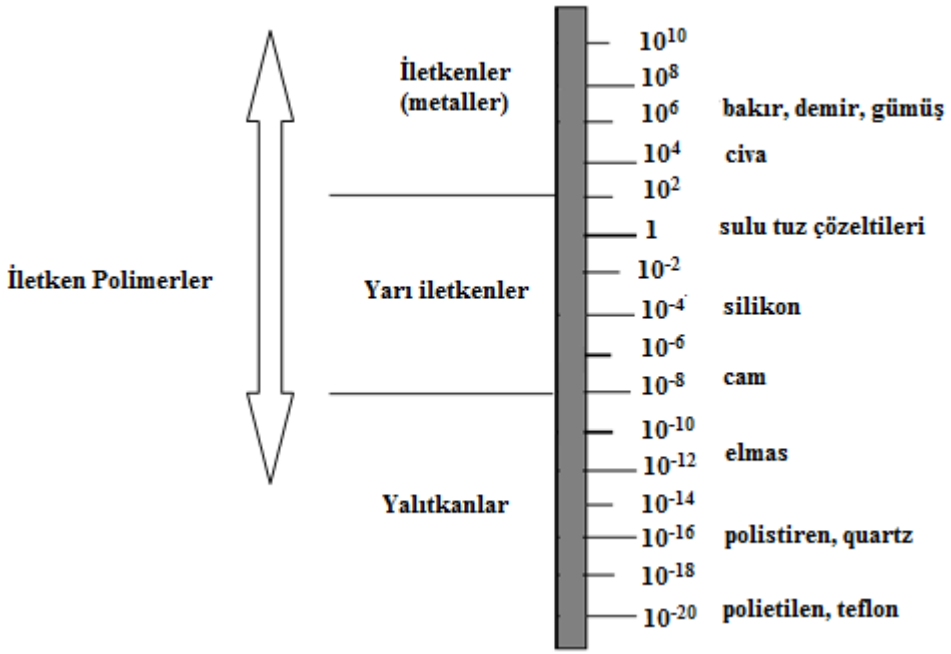
Polimer	Yapısı	Doping Yöntemi	İletkenlik (S cm^{-1})
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF_5, I_2, Li, K)	500–1,5x10^5
Poli(p-fenilen)		Kimyasal (AsF_5, Li, K)	500
Poli(p-fenilen sülfür)		Kimyasal (AsF_5)	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100
Poli(fenil-kinolin)		Elektrokimyasal Kimyasal (Sodyum naftalür)	50

Doping olayı neticesinde polimerin iletkenliği artar. Doping edilmeden önce bir yarı iletken gibi davranan polimer, doping sonrasında metallerinkine yakın bir iletkenlik gösterir. Yük taşıma mekanizması teorilerine göre bunun nedeni bir çizgi boyunca delokalize haldeki yüklerdir. Yükseltgenmiş haldeki polimer pozitif yük kazanmıştır ve bu durumda monomer birimleri arasındaki yük taşınımı (elektron hareketi) çok daha kolay olmaktadır. Doping sonrası kendine yer edinmiş negatif yüklü iyonlar, zincirler arası yük taşınmasına da yardım etmektedir (iyonik iletkenlik). Dopantların hiçbiri doping işlemi sırasında polimer atomları ile yer değiştirmez sadece elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar [35, 36].

İletken polimerlerde yalıtkanlıktan iletkenliğe geçiş karmaşık bir süreçtir. Band teorisi doping işleminin elektronik yapıdaki değişime etkisinin açıklanması ile ilgili pek çok bilgi vermektedir.

Band teorisine göre inorganik yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri onların elektronik yapıları ile açıklanır ve elektronlar, *band* adı verilen farklı enerji seviyelerinde hareket ederler.

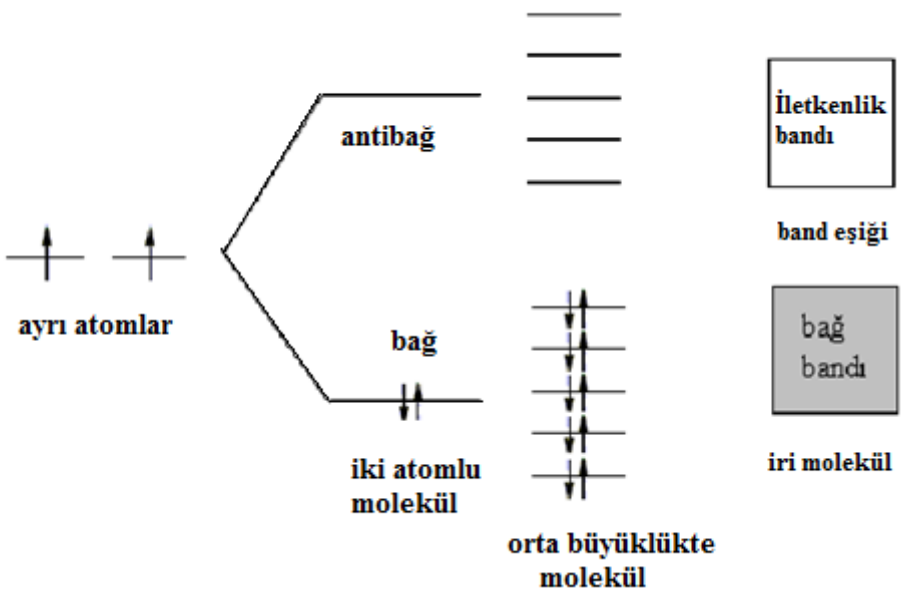
İletken polimerlerin iletkenlik değerleri $1{,}0x10^{-6}$ ve $1{,}0x10^{2}$ S cm^{-1} aralığında değişmektedir [37]. Şekil 2.3'te bilinen iletken polimerlerin iletkenlik değerleri metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlara göre karşılaştırmalı olarak verilmiştir



Şekil 2.3. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri [25]

2.3.1. Band Kuramı

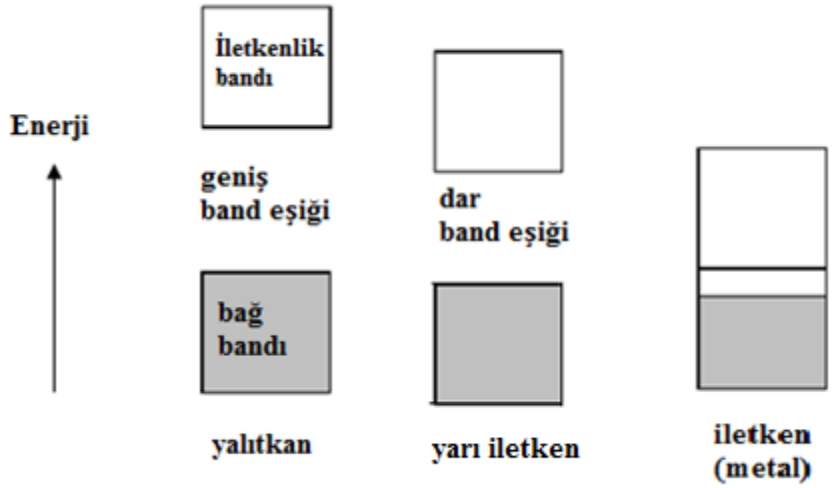
Elektriği, elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. Elektronik iletkenliğin açıklanmasına yönelik kuramlardan birisi olan band teorisi ile iletken, yalıtkan ve yarı iletken polimerlerde elektronik iletimin mekanizması açıklanmaktadır. Birer elektronu bulunan benzer iki atomun biraraya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H_2), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri Şekil 2.4' de görülmektedir.



Şekil 2.4. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri [25]

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler.

Daha karmaşık moleküller (birden fazla elektronu olan moleküller) arasında bağ oluşumu da aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir. Bu durum, yine Şekil 2.4'de orta büyüklükte bir molekül için gösterilmiştir. Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, bağ bandı veya değerlik bandı denilir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler. Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa *band eşiği (veya band aralığı)*, bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise *band eşik enerjisi* adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı iletken ve iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında (Şekil 2.5) band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir [25].



Şekil 2.5. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerde band aralığı

Yalıtkanlar

Elektriksel iletkenlikten; iletkenlik bandında, bağ bandında veya band eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Bu tür serbest elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket ederler. Bağ bandının tamamen dolu olması durumunda, banddaki elektronların bir yere akımının sağlanması zorlaşır. Ancak ısı veya ışınla enerji verilerek bağ eşiğini geçebilen elektronlar iletkenlik bandına geçebilir. Band eşiğinin geniş olması durumunda elektronlar bu eşiği geçemezler. Bu tür davranış gösteren maddeler yalıtkan özelliktedir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranışları gösterdikleri için, yalıtkandırlar. Bazı yalıtkan maddelerin iletkenlikleri üzerine sıcaklık veya potansiyelin etkisi band eşiği kavramı ile açıklanamaz. Bu nedenle maddelerin yalıtkan ve yarı iletken şeklinde ayrımında band eşik enerjisinin büyüklüğü yeterli değildir. Yalıtkanlarda band aralığının yüksek olması, yalıtkanlar ve yarı iletkenler arasındaki farklardan yalnızca birisidir. Kesin ayrım için başka özelliklerin de incelenmesi gerekir.

Yarı iletkenler

Yarı iletkenlerde band eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçüktür. 10^{-6}-10^{2} S cm^{-1} aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir.

Yarı iletken polimerlerde bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönlenir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu, polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektriği bu yolla ileten maddelere yarı iletkenler denir ve iletkenlikleri sıcaklık ya da ışık yoğunluğunun artışıyla yükselir.

İletkenler (metaller)

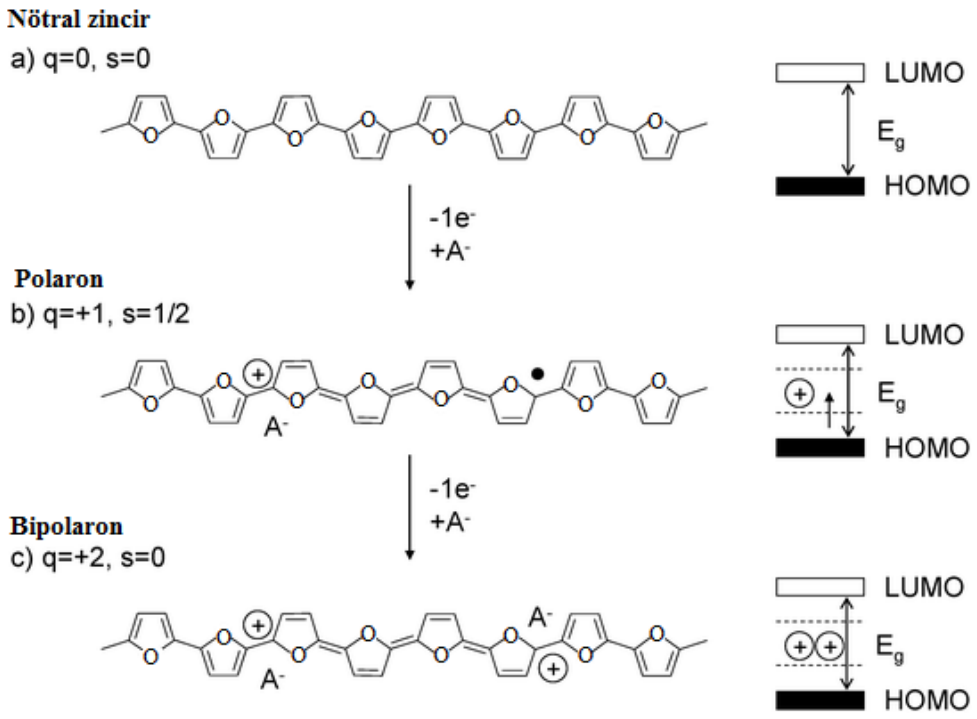
Çoğu metal atomu tek elektrona sahiptir ve elektron hareketi için engel oluşturacak bir band eşiği de söz konusu değildir. Metal elektronları, yüksek olasılıkla değerlik bandının düşük enerjili orbitallerinde bulunurlar. Aynı band içerisinde veya aynı band ile örtüşmüş iletkenlik bandından geçebilecekleri daha üst enerji düzeyli boş yerler her zaman vardır. Elektron iletimini kısmen dolu değerlik ya da iletkenlik bandı üzerinden veya band eşiği geçişiyle kolayca sağlarlar

2.3.2. Polaron ve bipolaron oluşumları

Polimerlerde elektrik yüklerinin nasıl iletildiği, hala tam olarak anlaşılamamıştır. Fakat iletkenliğin polaron ve bipolaron yapılar sayesinde oluştuğu düşünülmektedir.

İletken polimerler yapılarında uzun konjuge çift bağlı zincirler bulunması nedeniyle iletkenlik özelliğine sahiptirler. Doymamış hidrokarbonlar sp^3 hibriti içeren tetragonal yapıdadır ve karbonun bütün elektronları dört hibrit orbitaline yerleşmiş durumdadır. C–C tek bağında elektronları uyarmak için oldukça yüksek enerji gerekir (7-10 eV). Bu nedenle geniş yasak band aralığına sahip bu bileşikler yalıtkandırlar. sp^2 ve sp hibriti içeren bileşiklerde hibrit orbitallerin yanında elektron içeren p orbitalleri de vardır. Bu ortiballerin örtüşmesiyle oluşan π bağındaki elektronlar metalik iletkenliğe neden olur.
Örneğin; polifuranın yükseltgenmesinde en yüksek enerjili dolu orbitalden (HOMO) bir elektron uzaklaşarak bir radikal katyon yani bir pozitif *polaron* oluşur; daha ileri yükseltgenme işlemi ile de bu pozitif polaronlar pozitif *bipolaron*ları oluşturmak üzere birbirlerini etkiler.

Bu durumda iki radikalin birleşmesi ile yeni bir π bağı oluşmaktadır. Oluşan π bağı enerji bakımından iki radikal katyonun bağlarından daha kararlıdır. Bipolaronlardaki pozitif yüklerin akışkanlığının yüksek olması nedeniyle iletkenliğe asıl katkıda bulunanların bipolaronlar olduğu açıklanmıştır. Şekil 2.6'da polifuranın polaron ve bipolaron yapıları görülmektedir [38].



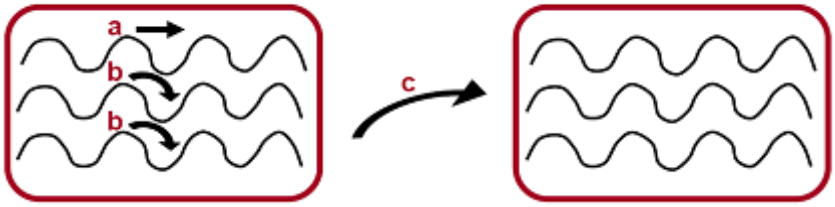
Şekil 2.6. Polifuranın yükseltgenmesi ile oluşan polaron ve bipolaron yapıları

2.3.3. Atlama (hopping) olayı

İletken polimerlerde iletkenliğin sadece uzun konjuge zincirler sayesinde değil, polimer zincirinde elektron yükünün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynaması ile de gerçekleştiği belirlenmiştir. Buna *atlama (hopping)* adı verilmektedir [39]. Farklı polimer zincirlerinde yük atlaması ile iletkenlik oluşturmak için önerilen mekanizma hopping mekanizmasıdır.

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır (Şekil 2.7)

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



Şekil 2.7. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi, a) zincir üzerinde, b) zincirler arasında, c) parçacıklar arasında [40]

2.4. İletken Polimer Sentezi

İletken polimerler, π sisteminin yükseltgenmesi ya da indirgenmesiyle yüksek iletkenlik vermek üzere dop edildiği için iletken polimerin sentezinde kullanılan monomerlerin yapısında π elektronları içermesi önemli bir noktadır [41].

İletken polimerlerin sentezlenmesinde yararlanılan birçok yöntem vardır [42]. Bunlar:

1. Kimyasal polimerleşme,
2. Elektrokimyasal polimerleşme,
3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin birlikte kullanıldığı polimerleşme,
4. Fotokimyasal polimerleşme,
5. Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme (Koordinasyon polimerleri)
6. Emülsiyon polimerleşmesi,
7. Plazma polimerleşmesi,
8. Gaz fazı yöntemi,
9. Piroliz yöntemi,
10. Ara yüzey polimerleşmesi bunlardan sadece birkaçıdır.

2.4.1. Kimyasal polimerleşme

Kimyasal polimerleşme, daha fazla polimerin elde edilmesine olanak sağladığı için diğer polimer sentez yöntemleri arasında en fazla tercih edilen yöntemdir. Bu yöntemde, uygun bir çözücüde çözülen monomer bir yükseltgenme veya indirgenme aracı olarak kullanılan asit, baz veya tuz gibi maddelerle etkileştirilerek polimerleştirilir. Bu yöntemde yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve oluşan ürünün saf olmaması gibi dezavantajları varsa da istenilen miktarda ve makul bir maliyetle ürün elde etmesi gibi avantajları da vardır. İletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde kullanılacak olan doping maddesinin ve katalizörün bu yöntemde önemli bir etkisi bulunmaktadır [43].

Bir çalışmada [44]; çözücü olarak metanol, dopant olarak 2,5 M $FeCI_3$ kullanarak kimyasal yöntemle polipirol hazırlamış ve iletkenliğinin 190 S cm^{-1}'e ulaştığı belirlenmiştir. Başka bir çalışmada [15] ise $(NH_4)_2S_2O_8$ ile sentezlenen poli(2-kloroanilin) (P2ClAn)'in iletkenliği (1,32 x 10^{-3} S cm^{-1}), $FeCl_3$ tuzu ile hazırlanan P2ClAn'den (2,55 x 10^{-4} S cm^{-1}) daha fazladır. İletkenlikteki bu artışa, $(NH_4)_2S_2O_8$'in indirgenmesi sırasında ortamda oluşan SO_4^{2-} iyonlarının dopant etkisi olabileceği belirtilmiştir.

Kimyasal polimerleşme yönteminde, başlatıcı radikaller $FeCl_3$ gibi yükseltgeyici bir reaktif tarafından oluşturulur. Daha sonra bu başlatıcılar, monomer ile reaksiyona girerek serbest radikalleri veya iyonları oluşturur ve devam eden zincir büyümesi reaksiyonları ile polimer elde edilir.

2.4.2. Elektrokimyasal polimerleşme

İletken polimer sentezinde eskiden beri bilinen bir yöntem olan elektrokimyasal polimerleşme, farklı tekniklerle beraber günümüzde de sıkça kullanılmaktadır [45].

Elektrokimyasal polimerleşmede monomer, uygun bir çözücü ve destek elektrolit ile birlikte elektroliz hücresine konularak elektroliz edildiğinde elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer oluşmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşme işlemlerinde kullanılan elektroliz hücresi genellikle çalışma, karşıt ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir [46].

Polimer oluşumu ilk yükseltgenmeden sonra iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, bir monomer katyon radikali nötral monomerle birleşmekte ve ikinci yükseltgenme sonrasında iki proton kaybıyla bir nötral dimer oluşmaktadır [47]. İkinci basamakta ise, nötral dimer oluşumunu sağlayan iki proton kaybından sonra iki katyon radikalinin birleşmesini kapsamaktadır. Nötral dimerin yükseltgenmesi ile bu işlem bir elektroaktif polimer film elektrot üzerinde birikene kadar tekrarlanmaktadır [48].

Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme yöntemlerinde, polimerleşme tepkimesi radikalik katılma tepkimesidir ancak kısmen de olsa kondenzasyon tepkimeleri de meydana gelmektedir.

2.4.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin bir arada kullanıldığı polimerleşme

Bu yöntemde önce kimyasal yöntemle iki veya daha fazla monomerden oligomerler hazırlanmakta, daha sonra elektrokimyasal yöntemle kopolimerleri sentezlenerek yapı analizleri yapılmaktadır.

Yapılan bir çalışmada, 2,5-tienilen ve 2,5-furanilen birimlerinden oluşan oligomerik yapı önce sentezlenmiş, sonra bu birimlerden elektrokimyasal yöntemle kopolimerler elde edilmiştir. Tiyofen ve furanın yükseltgenme potansiyelleri sırasıyla 2,07 ve 1,76 V olduğu halde, tiyofen ve furandan oluşan oligomerin 1,60 V'da polimerleştiği, dolayısıyla yükseltgenme basamağının her bir monomerinkinden daha düşük olduğu bulunmuştur [43].

2.4.4. Fotokimyasal polimerleşme

Fotokimyasal polimerleşme yöntemi ile iletken polimer elde edilebilmesi ortamda güneş ışığı gibi foto başlatıcıların olması esasına dayanır. Örneğin; rutenyum (II) foto başlatıcısı kullanılarak pirolun fotokimyasal olarak polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir [40].

2.4.5. Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme

Monomerdeki tüm çift bağların polimerde kaldığı diğer tüm polimerleşmelerden farklılığı ile ayrıcalıklı bir tekniktir. Bu yöntemde kullanılan katalizörler geçiş metali organometalik olarak alkillenmiş bileşiklerdir**.**

2.4.6. Emülsiyon polimerleşmesi

Bu yöntemde monomer apolar veya zayıf polar bir çözücü ve asidik bir tuz; emülsiyon oluşturan dodesil benzen sülfonik asit gibi bir yüzey aktif madde ile eşzamanlı karıştırılmakta, belirli sıcaklık ve süre sonunda viskoz bir emülsiyon oluşmaktadır. Bu emülsiyon da çöktürülerek saflaştırılmakta ve iletken polimer sentezlenmektedir.

2.4.7. Plazma yöntemi

Yüksek sıcaklıklarda veya kuvvetli bir elektromanyetik alanda uyarılmış atomlar, iyonlar ve serbest elektronlardan oluşan plazma ortamında herhangi bir fonksiyonel grup veya çift bağ içermeyen maddelerin polimerleşmesine *plazma polimerleşmesi* denir. Bu yöntem oldukça ince, düzgün tabakaların (50-100 Å) hazırlanması için kullanılan bir tekniktir.

2.4.8. Gaz fazı yöntemi

Gaz fazı polimerleşmesinde genellikle monomer, yalıtkan bir polimer matriksi ve bir yükseltgen madde karışımına belli bir sıcaklıkta maruz bırakılır ve buhar fazında polimerleştirilerek çöktürülür. Bu şekilde iletken polimer veya kompozitler hazırlanır.

2.4.9. Piroliz

En eski yöntemlerden biri olan piroliz, iletken organik materyalleri elde etmede kullanılan bir metottur [49]. Bu metotta uzun bir aromatik yapı oluşturmak için ısıtma ile polimerden halojen, oksijen ve azot gibi heteroatomlar uzaklaştırılır. Bu safhada yapıda meydana gelen küçük değişimler karbon atomları üzerinde zincir boyunca devam eder. Böylece taşıyıcı yük hareketliliği artar ve serbest radikalleri oluşturarak yük taşıyıcıların sayısını da arttırır. Isısal uyarma ile oluşan radikaller konjuge yapıda sürekli olarak bulunurlar. Bu serbest radikaller, katyonlar oluşturmak için elektron verici veya anyonlar oluşturmak için elektron alıcı olarak etki edebilirler. Polimer hidroliz ürünü, piroliz şartlarını içeren kararlı polimerin doğasına ve şekline bağlı olarak bir film, toz veya lif şeklinde olabilmektedir [50].

2.4.10. Ara yüzey polimerleşmesi

İki fazlı bir sistemin ara yüzeyinde iletken polimer sentezlenmektedir. Bir tuzun sulu çözeltisi ve bir asit çözeltisinin karışımından oluşan polar bir faz ile, monomer ve benzen, toluen gibi çözücülerin karıştırılmasıyla oluşan apolar bir faz arasındaki ara yüzeyde iletken polimer sentezlenmektedir [51].

2.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılabilmektedirler. Özellikle sensörler, şarj olabilen piller, fotokimyasal hücreler, pH sensörleri, aletler ve iyon seçici elektrotlar kullanım alanlarının başında gelmektedir. İletken polimerler çeşitli metallerin korozyonunu büyük ölçüde önlerler.

2.5.1. Sensörler

İletken polimerler modifiye edilerek kimyasal ve biyolojik sensör olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Son zamanlarda, iletken polimerlerin farklı sınıflarını kullanmak yerine tek bir iletken polimerin türevleri kullanılarak farklı seçiciliğe sahip sensörler geliştirilmiştir. Bunlar; pH sensörleri, gaz sensörleri ve biyosensörler olmak üzere üç grupta toplanmıştır.

<u>pH sensörleri</u>

İletken polimerler, sahip olduğu asidik/bazik gruplar ile protonlanabilir veya protonları uzaklaştırılabilir (deprotonlama). Polianilin, polipirol, poliindol, polikarbazol ve poliazin bu özelliğe sahip iletken polimerlerdendir. Deprotonlama işlemiyle, polimer zincirleri boyunca yük taşıyıcı grupların sayısı azalmış ve buna bağlı olarak iletken polimerin elektriksel ve optik özellikleri de değiştiği öngörülmüştür. PAn'ın iletkenliği, düşük pH'larda ve +0,5V ile +0,9V potansiyel aralığında yüksektir. İletkenliğin, pH artışı ile verilen potansiyelde, hızlıca düştüğü görülmüştür. İletken polimerlerin pH değişimleri dikkate alınarak potansiyometrik, konduktometrik ve optik pH sensörleri geliştirilmiştir. [52].

Gaz sensörleri

Bazı iletken polimer filmleri organik madde buharına maruz bırakıldığında iletkenliklerinde azalmalar görülmüştür. Örneğin; NO gazına maruz bırakılan politiyofen filmlerin iletkenliğinin arttığı, CO ve NO_2 gazlarına maruz bırakıldığında ise iletkenliğinde az da olsa bir azalma tespit edilmiştir.

Başka bir çalışmada ise SO_2 gazına maruz bırakılan polipirolde yük taşıyıcılarının sayısı artmış, bu yüzden direncinin azaldığı gözlenmiştir İletken polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır [53, 54].

Biyosensörler

Biyosensör, analitik ve mikroelektronik bilim dallarının birlikte uyumlu bir şekilde kullanılması için oluşturulan cihazlardır. Genel olarak biyosensör, uygun bir enerji iletim cihazı ile yakın temasta olan bir biyolojik bileşenin birlikte kullanılması ile oluşur. Biyolojik çözeltinin pH'sındaki değişime cevap olarak ölçülen iletkenlik polimerin elektronik iletkenliğindeki değişiklik, biyolojik moleküller için sensör amaçlı kullanılabilir [55].

2.5.2. Şarj olabilen pil yapımında

İletken polimerler arasında önemli bir yeri olan PAn'ın diğer polimerlere göre hızlı ve kolay hazırlanabilmesi, neme ve yükseltgenmeye karşı kararlı oluşu avantajlarından dolayı kuru ve nemli pil yapımında kullanılabileceği önerilmiştir [56].

$LiClO_4$/propilen karbonat elektrodu içindeki PAn pozitif elektrodunun şarj, deşarj olayı süresince kütle değişimi elektrogravimetrik teknikle gözlenmiştir. Elektrolit içindeki PAn'ın kütlesinin şarj sırasında doğrusal olarak arttığı ve deşarj sırasında da azaldığı belirtilmiştir [57].

2.5.3. Fotokimyasal hücrelerde

Fotokimyasal hücreler tarafından güneş enerjisinin kimyasal ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgi çeken uygulama alanlarından birisi olmuştur. Bu alanda yapılan bir çalışmada, ince Pt film tabakası ile modifiye edilmiş olan silisyum fotoanodun yüzeyi PPy ile kaplanmıştır. Bu işlemin elektrodu daha dayanıklı ve kararlı hale getirdiği gösterilmiştir. PPy kaplanmış bu elektrodun Pt kaplı silisyum elektroda göre daha dayanıklı ve kararlı hale geldiği belirtilmiştir.

2.5.4. İyon seçici elektrot yapımında

İletken polimerler; çeşitli organik, inorganik, biyolojik molekül iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları dolayısıyla inert elektrotlar üzerine film halinde kaplanmasıyla iyon seçici elektrot yapımında kullanılmaktadırlar. İyon seçici elektrot özelliklerinin incelendiği çalışmalardan birinde; anilin ve türevlerinin, CF_3COONa ile Na_2SO_4 gibi destek elektrolit içeren asidik ve bazik ortamlarda, elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile sentezlenen PAn filminin iyon seçici elektrot özelliği taşıdığı görülmüştür [58].

2.5.5. Elektronik aletlerde

Dopant ile etkileştirilen iletken polimerlerin optik spektrumlarının değişim gösterdiği gözlenmiştir. Bu özelliğinden dolayı gösterge (display) aletlerinde elektronik materyal olarak kullanılacağı önerilmiştir [59]. Son yıllarda iletken polimerlerin diyot, transistör, rezistör ve kapasitör gibi elektronik alet ve cihazların yapımında kullanılmaktadır. Bu cihazlarda, kullanılan polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine bağlı olarak oluşan kimyasal sinyaller elektrik sinyaline çevrilerek okunabilmektedir. Bu konuyla ilgili olarak Paul ve diğerleri (1985) tarafından, PAn ve mikroelektronik aletlerden yararlanarak bir kimyasal transistör elde edilmiştir [60].

İletken polimerler, elektronik iletkenliklerinin bir sonucu olarak düşük frekanslardaki enerjiyi absorplayabilirler. Bu nedenle düşük frekanslı elektromanyetik radyasyonu absorplayarak elektromanyetik girişime karşı koruyucu kılıf görevi yapmaktadır.

2.5.6. Korozyon İnhibitörü

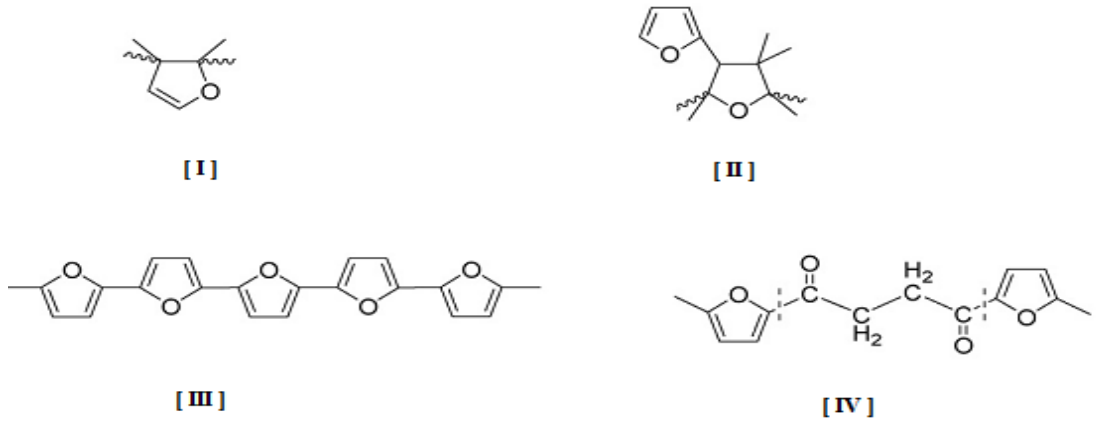
Korozyon; malzeme yüzeyinden başlayan ve malzeme derinliklerine doğru kimyasal ve elektrokimyasal bir reaksiyonla tesir oluşturarak bir malzemenin değişikliğe uğraması ya da aşınması olayıdır. Demir-bakır, alüminyum-bakır, alüminyum-paslanmaz çelik korozyonunu önlemek oldukça zordur. Bu nedenle korozyondan korunmak veya korozyonu önlemek için; uygun metal seçimi, yüzey kaplaması, boyama, kurutma uygulamaları, katodik ve anodik koruma yöntemleri vb. birtakım yöntemler uygulanmaktadır.

İletken polimerlerin korozyona karşı korumada kullanılabileceğine yönelik ilk çalışmalarda, pirol ve türevleri ile anilin ve türevlerinin monomerlerinden hazırlanan polimerlerin çelik ve alüminyum gibi soy olmayan metallerin yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplandığında bu metalleri korozyondan koruduğu rapor edilmiştir [61].

2.6. Polifuran (PF)

Son yıllarda, (tiyofen, pirol gibi) heterohalkalı monomerlerden elde edilen iletken polimerler, yüksek iletkenliklerinden ve poliasetilene göre havada çok daha kararlı olduklarından dolayı büyük ilgi görmektedirler [62, 63]. İletken polimerler arasında az bilinen yapısı, zayıf kararlılığı, iletkenliğinin düşük olması gibi dezavantajları nedeniyle polifuran bu ilginin çok azını oluşturabilmiştir. Bunun yanında, iyi redoks yeteneği ve elektrokromik etki gibi üstün özelliklere sahip olduğu rapor edilmiştir [64]. PF neme karşı çok duyarlıdır ve nemle temas ettiğinde, neme bağlı ve tersinir olarak elektriksel direnci düşmektedir Bu özelliği ile PF nem sensörü olarak kullanımı mümkündür [65]. Ayrıca doping seviyesine bağlı olarak renginin sarı-kahverengiden siyah-kahverengiye dönüşmesiyle optoelektronik cihaz olarak da kullanılabilir [66]. Üstelik furan tarımsal bir kaynaktan tersinir olarak üretilebildiğinden pirol ve tiyofenden daha ucuzdur.

Polifuran üzerine yapılan ilk çalışmalar Tourillon ve diğerleri tarafından yapılmıştır. Bu araştırmacılar, elektrokimyasal ve kimyasal yöntemlerle PF sentezlerinde 80 S/cm'ye ulaşan iletkenlikler elde etmişlerdir [26]. Zotti ve diğerleri (1990), Ni^{+2} katalizörlüğünde 2,5-dibromofuran katotta indirgenmesiyle iletkenliği 10^{-2} S/cm olan PF sentezlemeyi başarmışlardır [67].



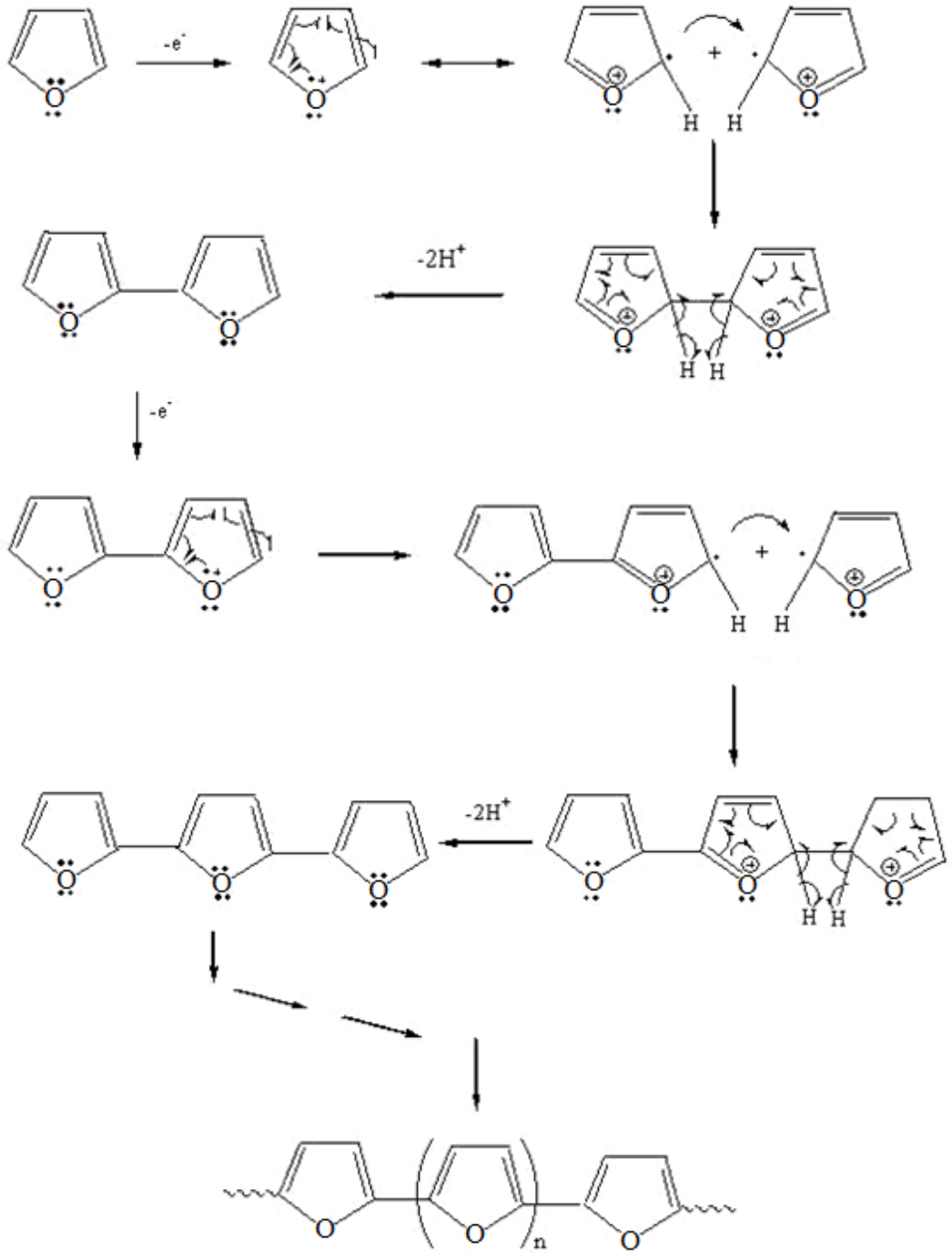
Şekil 2.8. Furanın olası yükseltgenme ürünleri

Katyonik başlatıcılarla furanın polimerleşmesine yönelik ilk çalışmalar [68-71], aromatikliğin büyük bir kısmının kaybolması ile sonuçlanan ve düşük iletkenlik gösteren 2-3-dihidro-2,3-furilen [I] ve 3-(2-furil)-tetrahidro-2,5-furilen [II] birimlerini içeren polimerlerin elde edilmesi ile sonuçlanmıştır (Şekil 2.8). Diğer bir sentez yönteminde ise asidik çözücüler kullanılarak paladyum tuzlarının dopant etkisiyle polifuran ve poli(2-metilfuran) elde edilmiştir [71]. Özellikle, katalitik işlemler ile redoks sistemi incelenmiş ve ortamın asitliğinin, polifuranın aşırı yükseltgenmesi ile bozunmasına neden olduğu vurgulanmıştır.

Furanın yükseltgenme potansiyelinin yüksek olmasından dolayı (2,00-2,60 V) elektropolimerleşme sırasında, furan halkasında açılmalar olduğu ve bu yüzden beklenen konjuge yapının oldukça kısa zincirli (Şekil 2.8) [III] olduğu gözlenmiştir [72, 73].

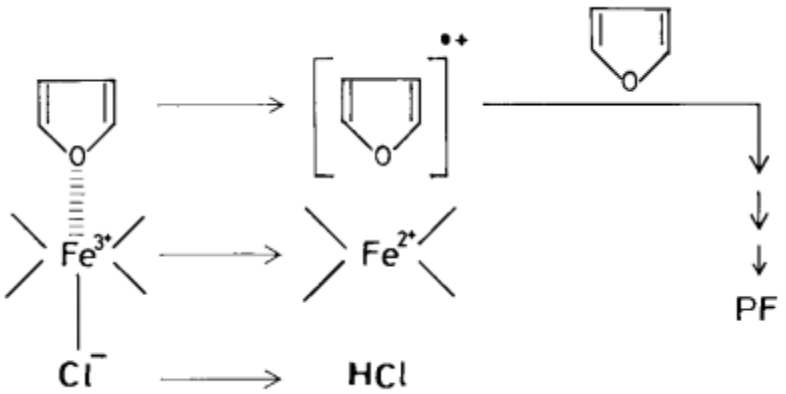
Sentez yöntemi olarak kimyasal yöntem seçildiğinde de PF yanında, yukarıda bahsedilen yükseltgenme ürünleri elde edilmiştir. Furanın kimyasal polimerleşmesi [74] ile oldukça zayıf elektroiletken özelliğe sahip işlenemez bir katı (polifuran) elde edilmiştir. Bu yöntemde, oktet boşluğu olan metal tuzunun (yükseltgen) merkez atomu, monomerden bir elektron kopartarak radikal katyon oluşturmakta, bununda monomere katılması ile dimer, trimer, tetramer vb. en sonunda polimer oluşmaktadır. Furanın polimerleşme mekanizması ve $FeCl_3$ dopantı kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal sentez tepkimesi Şekil 2.9 ve 2.10'da verilmiştir [75].

Sadece susuz (aprotik) çözücüler ile yükseltgen olarak güçlü Lewis asitlerinin birleşiminin kullanılmasına rağmen, ortamdaki asidin yükseltgen etkisi devam eder. Bu yüzden hem furan halkasının açılması hem de katyonik polimerleşmenin ilerleme güçlüğü devam eder. **[III]** yapısına ilave olarak, 1-4 diketon birimleri **[IV]** ve yukarıda belirtilen **[I]** ve **[II]** birimlerinin oluştuğu gözlenmiştir.



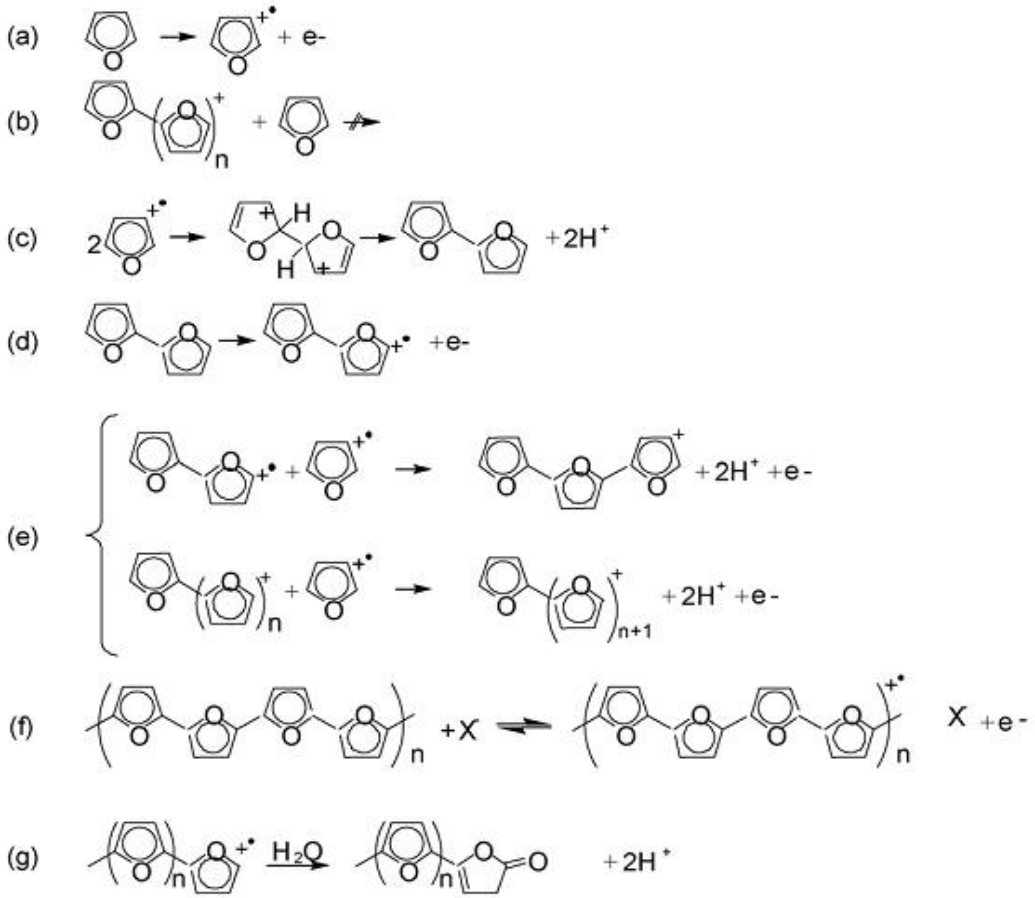
Şekil 2.9. Furanın polimerleşme mekanizması

Kimyasal yöntemle sentezlenen polifurana ait bir çalışmada [72], daha yüksek aromatik birim içeren kontrollü bir polifuran yapısı elde etmek için, özellikle polar aprotik çözücüleri ile Lewis asitleri kullanılmıştır. Böylece konjugasyonu daha yüksek polifuran sentezlenmiş, fakat iletkenliği ölçülemediği için poli(etilen-ko-vinil asetat) (PEVA) ile blendleri hazırlanmış ve I_2 buharına maruz bırakıldıktan sonra iletkenliği $1,3x10^{-2}$ S cm^{-1} olarak bulunmuştur.



Şekil 2.10. Furanın kimyasal polimerleşme tepkimesi

Furanın elektrokimyasal yöntemle yükseltgenerek PF oluşturma reaksiyonunda ilk olarak radikal katyon oluşmaktadır. Oluşan radikal katyon da elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal reaksiyonlarla α pozisyonundan büyüyen zincir, polimeri oluşturur [76]. PF'ın elektrokimyasal polimerleşme mekanizması Şekil 2.11'de görülmektedir. PF'nın zayıf özelliklerini iyileştirmek için diğer polimerler ile bilayer (ikili tabaka) hazırlamak ise başka bir yöntemdir. Örneğin; PF/PT ve PT/PF asetonitril (MeCN) ortamında $LiClO_4$ destek elektroliti kullanılarak hazırlanan bipolimer filmleri yapı, iletkenlik vb. özellikleri bakımından karşılaştırılmış ve farklılıklar gözlenmiştir. PF/PT bipolimer sisteminin iletkenliği ($2,48x10^{-4}$ S cm^{-1}), PF'nin iletkenliğinden ($2,98x10^{-6}$ S cm^{-1}) yüksektir [77].



Şekil 2.11. PF'nın elektrokimyasal yöntemle polimerleşme mekanizması [76]

Polifuranları daha esnek ve daha kolay işlenebilir hale getirmek için sert zincirli polimerlerin yapısına plastikleştirici yan grupların takılması kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bu amaçla 3-alkil furanların polimerleşmesi ile çözünebilir ve işlenebilir ürünler elde edilmiştir [96]. Sarı ve diğerleri de kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle polifuran ve çeşitli kompozitlerinin sentez ve karakterizasyonunu yaparak literatüre önemli katkılarda bulunmuşlardır. Örneğin; polifuranın, poli(o-toluidin) [13] ve polianilinin halojen türevleri [poli(2-iyodoanilin) (P2IAn), poli(2-kloroanilin) (P2ClAn), (poli(2-bromoanilin) (P2BrAn), poli(2-floroanilin) (P2FAn)] ile kompozitlerini hazırlamışlardır [14-17]. Bu kompozitler sentezlenirken belirtilen konuk ve konak polimerin sırası değiştirilerek polifuranın işlenebilirliği geliştirilmiştir [17].

2.7. Poli(vinil asetat) (PVAc)

Vinil asetat, asetilenin katalitik asetillenmesiyle üretilebilir. Günümüzde vinil asetat daha çok asetik asit ve etilenden elde edilir. Reaksiyon bir palladyum katalizörü üzerinde oksijen, etilen ve asetik asit üzerinden yürür (Şekil 2.12) [25].

C_2H_2 + CH_3COOH ⟶ CH_2=CHOOC-CH_3

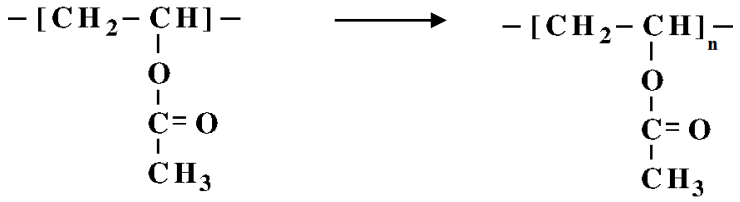
asetilen asetik asit vinil asetat

2 H_3C-COOH + 2 C_2H_4 + O_2 → 2 H_3C-CO-O-CH = CH_2 + 2 H_2O

asetik asit etilen vinil asetat

Şekil 2.12. Vinil asetat monomerinin oluşum tepkimeleri

Vinil asetatın (CH_2=CHOOC-CH_3) çözelti, süspansiyon, emülsiyon polimerleşme yöntemleriyle elde edilen poli(vinil asetat), renksiz, kokusuz, termoplastik bir polimerdir. Bünyesindeki çok yüksek polariteye sahip grupların mevcudiyeti bu malzemenin çok iyi bir yapıştırıcı olmasını sağlar. En geniş kullanımı, poli(vinil alkol) üretimindedir. Ayrıca, kâğıt, ağaç, porselen, metal, cam yapıştırıcıların imalatında, kâğıt kaplamada kullanılır. PVAc'nin oluşum denklemi Şekil 2.13'teki gibi örneklendirilebilir.



Vinil asetat Poli (vinil asetat)

Şekil 2.13. Poli(vinil asetat)'ın oluşum tepkimesi

Kobayashni ve diğerleri [78], PVAc'ye ait fiziksel yaşlandırma çalışmalarında 100 saat boyunca yaşlandırılmış örneklerde, 2 ^oC'nin altındaki sıcaklıklarda serbest hacimde önemli bir azalma olduğu ve bu durumun oda sıcaklığının üzerinde de devam ettiğini tespit etmişler ve yapılan ısıl analizlerle camsı geçiş sıcaklığını 30 ^oC olarak belirlemişlerdir.

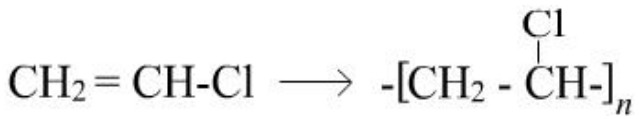
2.8. Poli(vinil klorür)(PVC)

Poli(vinil klorür) (PVC), dünyada polietilen ve polipropilenden sonraki üçüncü en yaygın kullanılan plastik hammaddedir. Beyaz veya açık sarı renkli toz polimerdir.

- Normal PVC %53-55 klor içerir.
- Kesin bir erime sıcaklığı yerine camsı geçiş sıcaklığı vardır ve bu sıcaklık polimerleşme yöntemine göre değişmekle birlikte 65-85°C arasındadır. Yaklaşık olarak 80°C'da yumuşar. İleri derecede plastikleştirici katılmış PVC lastiğimsi kıvamdadır [79]. Isıtıldığında klorlanmış hidrokarbonlar tarafından çözünür.
- Halojen içerdiğinden dolayı yanmaya karşı dirençlidir. Açık alevle temasa geldiğinde yanmamaktadır.
- Asitlerin ve bazların etkisine karşı dayanıklıdır. Su, alkol ve benzin PVC'ye hiçbir etki göstermez.
- Yüksek elektroliz özelliğine sahip ve yanmayan bir polimerdir. PVC 140°C'da yavaş yavaş, 170°C'da ise kolaylıkla HCl ayrılmasıyla parçalanır ve polimerde çift bağ meydana gelir. Bu nedenle polimere stabilizatörler katılır [79].
- Direkt olarak ısıya maruz kaldığında hidrojen klorür (HCl) açığa çıkar ve PVC renginde sararmalar meydana gelir. Bozunma derecesine bağlı olarak PVC renginde sırası ile sararma, kızıllaşma, kahverengi ve siyah renkler görülür. Bununla birlikte ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişmeler olur.

2.8.1. Üretim yöntemleri

Vinil klorür monomeri, PVC'nin hammaddesidir. Normal şartlar altında renksiz bir gazdır. Basınç altında sıvı olarak depolanır [79]. PVC'nin oluşum denklemi Şekil 2.14'deki gibi gösterilebilir.



Vinil klorür Poli(vinil klorür)

Şekil 2.14. Poli(vinil klorür)'ün oluşum tepkimesi

Vinil klorürün polimerleşmesi, birkaç izomerik yapı ile yapısal hatalara sahip makromoleküller verir. Bir vinil klorür monomeri polimer zincirine baş-baş veya baş kuyruk şeklinde katılır. PVC'nin yapısını aydınlatma çalışmaları, zincire katılımın genelde baş-kuyruk ilavesi şeklinde olduğunu göstermiştir. Bazen bir monomerin büyüyen zincire eklenmesi sırasında polimer yapısında hatalara yol açan yan reaksiyonlar da olur veya benzer hatalar safsızlıklar sebebiyle de ortaya çıkabilir. PVC'deki yapısal hatalar polimerin rengini ve ısıl kararlılığını, kristalliğini, işleme davranışını ve son ürünün mekanik özelliklerini etkiler.

PVC üretiminde, ticari olarak 5 polimerleşme prosesi kullanılmaktadır. Bu prosesler: Süspansiyon, emülsiyon, kütle, çözelti, mikrosüspansiyon polimerleşmesi prosesleridir.

2.8.2. Kullanım alanları

PVC'nin 3 tür işleme yöntemi vardır. Bunlar: Ekstrüzyon, kalenderleme (şerit ve levha haline getirme) ve kalıplamadır. Bu işleme yöntemleri kullanılarak PVC'nin birçok alanda uygulamaları gerçekleştirilir.

PVC hava şartlarına olan yüksek dayanıklılığı, kolay işlenebilmesi, metal yüzeye yapışma özelliğinin yüksek olması ve iyi elektriksel özelliklerinin bulunması nedeni ile kablo imalatında geniş yer almıştır. Şu anda ülkemizde yapılan alçak gerilim kablolarının tamamına yakın kısmı PVC den imal edilmektedir.

PVC'nin sert ve esnek olarak iki çeşit kullanım alanı vardır. Sert PVC daha çok boru, pencere profili, duvar kaplamaları vb alanlarda kullanılır. Bunlar hava şartlarına dayanıklı, mukavemeti yüksek ve kendi kendine yanmazlık özelliklerine sahiptirler. Yumuşak veya esnek PVC türleri ise daha çok kablo sanayii, yer döşemeleri, oyuncak ve eldiven yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca plak, ayakkabı tabanı, PVC kaplı kumaş, suni deri, hortum, çanta, PVC kaplı duvar kağıtları yapımında da kullanılmaktadır. PVC özellikle uzun ömürlü ürünlerin (20-50 yıl) söz konusu olduğu sanayii dallarında kullanılmaktadır. Bu özelliği sayesinde yapı sektöründe tercih edilmektedir.

2.9. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler, iki ya da daha fazla sayıdaki aynı veya farklı gruptaki malzemelerin en iyi özelliklerini yeni ve tek bir malzemede toplamak amacıyla oluşturulan malzemeler olarak tanımlanabilmektedir [25].

Kompozit malzemelerin üç ana elemanı bulunmaktadır. Bunlar:

2.9.1. Matriks elemanı

Matriks malzemesi, karma yapının performansını önemli derecede etkileyecek fonksiyonları yerine getirmektedir. Matriks malzemesinin genel olarak görevlerini şu şekilde sıralayabiliriz:

1) Bileşenleri birbirlerine bağlar ve yükü bileşenlere aktarır.

2) Her bir bileşenin kendi başına yükü karşılamasına imkân tanır. Bu sayede çatlak gelişimi ya engellenir ya da yavaşlatılmış olunur.

3) Matriks malzemesi kompozit yapısında iyi bir yüzey kalitesi sağlar.

4) Matriks malzemesi takviye liflerini kimyasal ve mekanik aşınmaya karşı korur.

5) İdeal bir matriks malzemesi, başlangıçta düşük viskoziteli bir yapıda iken, daha sonra bileşenleri sağlam ve uygun bir şekilde çevreleyebilecek katı forma kolaylıkla geçebilmelidir.

Metal, seramik, termoset ve termoplastik polimerler matriks malzemesi olarak kullanılabilir. Termoset grubunda ağırlıklı olarak poliesterler kullanılır. Bunun yanı sıra vinil ester/bisfenol, epoksi reçine ve fenolik reçinelerin kullanımı da yaygınlaşmaktadır. Termoplastik grubunda ise yaygın olarak poliamit, polipropilen, polietilen, poli(eter keton), poli(eter sülfon) kullanımı dikkat çekmektedir.

2.9.2. Takviye elemanı

Matriks malzeme içinde yer alan takviye elemanı kompozit yapının temel mukavemet elemanıdır. Düşük yoğunluklarının yanı sıra yüksek elastik modülüne ve sertliğe sahip olan takviye elemanları, kimyasal korozyona da dirençlidir. Günümüzde kompozit yapılarda kullanılan en önemli takviye malzemeleri sürekli elyaflardır.

Bu elyaflar özellikle modern kompozitlerin oluşturulmasında önemli bir yer tutarlar. Aramit, karbon, grafit, bor, silisyum karbür, alümina, cam ve polietilen malzemelerin sürekli elyaf formunda kullanıldığı ve matriksi yaklaşık %60 hacim oranında pekiştirici özelliği olan malzemelerdir.

2.9.3. Katkı maddeleri

Dolgular, kimyasallar ve diğer katkılar matrikse, niteliklerine göre özelliklerin geliştirilmesi ve maliyeti düşürmek amacıyla ilave edilirler.

2.9.4. Kompozit malzemelerin üstünlükleri ve zayıf yönleri

Kompozit malzemelerin birçok özelliklerinin metallerinkine göre çok farklılıklar göstermesinden dolayı, metal malzemelere göre önem kazanmışlardır. Kompozitlerin üstünlükleri şöyledir:

Yüksek mukavemet: Kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemeti birçok metalik malzemeye göre çok daha yüksektir. Ayrıca kalıplama özelliklerinden dolayı kompozitlere istenen yönde ve bölgede gerekli mukavemet verilebilir.

Kolay şekillendirebilme: Büyük ve kompleks parçalar tek işlemle bir parça halinde kalıplanabilir. Bu da malzeme ve işçilikten kazanç sağlar.

Elektriksel özellikler*:* Uygun malzemelerin seçilmesiyle çok üstün elektriksel özelliklere sahip kompozit ürünler elde edilebilir. Bugün büyük enerji nakil hatlarında kompozitler iyi bir iletken malzemesi olarak kullanılabilirler.

Korozyona ve kimyasal etkilere karşı mukavemet: Kompozitler, hava etkilerinden, korozyondan ve çoğu kimyasal etkilerden zarar görmezler. Bu özellikleri nedeniyle kompozit malzemeler kimyevi madde tankları, boru ve aspiratörler, tekne ve diğer deniz araçları yapımında güvenle kullanılmaktadır.

Isıya ve ateşe dayanıklılığı*:* Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşabilen kompozitlerin ısıya dayanıklılık özelliği, yüksek ısı altında kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır.

Renk çeşitliliği: Kompozitlerde kullanılan poliester reçine, amaca uygun olarak, özel pigment katkıları ile renklendirilerek kendinden renkli olarak üretilebilirler.

Tasarım esnekliği: Karmaşık makine elemanları bile kompozit malzeme ile kolayca tasarlanabilir.

Şeffaflık özelliği: Kompozitler, cam kadar ışık geçirgen olabilir. Şeffaf olmaları nedeniyle, ışık geçirgenliğin önem kazandığı seralarda ve güneş kollektörü imalatında kullanılırlar.

Beton yüzeylere uygulama*:* Özellikle, betonun gözenekli olması nedeniyle, kompozitin ana bileşenlerinden poliesterin betonun gözeneklerine sızmasından dolayı iyi bir yapışma sağlanır.

Ahşap yüzeylere uygulama: Kompozitler ahşap yüzeylere koruyucu ve kaplama olarak kullanılır. Ancak ahşap kuru olması halinde, poliester reçineye katkı yapılarak iyi bir yapışma sağlanması gerekir.

Bütün bu olumlu yanların dışında kompozit malzemelerin uygun olmayan özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

- Kompozit malzemelerdeki hava zerrecikleri malzemenin yorulma özelliklerini olumsuz etkilemektedir.
- Kompozit malzemeler değişik doğrultularda değişik mekanik özellikler gösterirler.
- Aynı kompozit malzeme için çekme, basma, kesme ve eğilme mukavemet değerleri farklılıklar gösterir.

- Kompozit malzemelerin delik delme, kesme türü operasyonları liflerde açılmaya neden olduğundan, bu tür malzemelerde hassas imalattan söz edilemez.

2.9.5. Kompozit malzemelerin uygulama alanları

Kompozit malzeme teknolojisindeki gelişmelerle birlikte, sanayi ve teknoloji uygulamalarında gittikçe artan oranlarda kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle uçak endüstrisinde ve daha pek çok sektörde önemli ölçüde kullanılan kompozitler üzerindeki bilimsel çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Kompozitlerin kullanıldığı alanları şu şekilde sıralayabiliriz:

- Uzay teknolojisi,
- Denizcilik sektörü,
- Tıp alanında (Tıbbi cihazların imalatı),
- Robot teknolojisi,
- Kimya endüstrisi,
- Elektrik-Elektronik teknolojisi,
- Müzik aletleri endüstrisi,
- İnşaat ve yapı sektörü,
- Otomotiv Sektörü,
- Savunma Sanayi ve Havacılık Sektörü,
- Gıda ve Tarım Sektörü
- Spor malzemeleri imalatı (yüksek atlama sırıkları, tenis raketleri, sörf, yarış tekneleri, kayak vs.)

2.10. Nanoteknoloji

Günümüzde nano, teknik bir ölçü birimi olarak kullanılır ve bir nanometre metrenin milyarda birini (10^{-9} m) ifade eder. Bu boyutlardaki sistemlerin fiziksel davranışlarında normal sistemlere kıyasla farklı özelliklere sahip olmaktadır. Nanometre boyutlarında malzemeler daha işlevsel ve daha dayanıklı olabilmektedirler. Bu nedenle 20. yüzyılın sonunda bilim adamları nanometre ölçütlerinde bilime yönelmişlerdir.

Nanoteknoloji, nanometre ölçekli yapıların analizi, nanometre boyutundaki yapıların fiziksel özelliklerinin araştırılması ve anlaşılması, alışılandan farklı ve üstün malzeme özelliklerinin elde edilmesi, daha dayanıklı, daha hafif yapılar, daha az malzeme ve enerji kullanımını amaçlamaktadır [80].

2.10.1. Nanoteknolojinin kullanım alanları

Nanoteknolojinin kullanım ve uygulama alanları arasında ise;

Endüstriyel alan: Otomotiv parçaları (mikrosensör, makine ve pompa kullanan otomobiller), nano boyutlu kaplamalar, chip ve CD üretimi,

Tıp ve sağlık alanı: Mikro-nano cerrahi (özellikle göz ve beyin cerrahisi), hücre, doku ve moleküllerdeki hasarların belirlenmesi, ultraviyole korumalı kozmetik ürünlerin üretilmesi,

Bilimsel araştırmalar: Yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, mikroorganizmaların taşınması, DNA-modifikasyonu,

Enerji: Nanoteknolojiyle üretilen yakıt hücreleri, gelişmiş piller, güneş hücreleri,

Malzeme bilimi: Çok daha güçlü, hafif, kimyasal işlemlere ve sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretimi gösterilebilir.

Nanoteknoloji sayesinde kendi kendini temizleyen boyalar, kirlenmeyen kumaşlar, esnek ama daha dayanıklı, betondan elmas kadar sert kaplamalara, kanserli hücrelerin vücuda zarar vermeden öldürülmesi, günlerce etkisini kaybetmeyen kremler, mikrop barındırmayan buzdolapları gibi birçok uygulamayla hayatımıza girmektedir.

2.11. Nanoparçacıklar

Nanoboyutlu malzemeler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar son yıllarda tek başına önemli bir alan olma doğrultusunda büyük bir gelişme göstermektedir. Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanoparçacıklar, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır.

Bu konu üzerine ilginin yoğunlaşmasının temel sebebi maddelerin belli boyut aralığında hacimsel yapılarından farklı olarak olağandışı özellikler ve işlevsellik sergilemeleridir [81]. Boyutları 100 nm ve altında kalan tozlar olarak tanımlan nanoparçacıklar nanoboyutlu malzemelerin dolayısıyla nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır [81, 82].

Nanoparçacıkların üstünlükleri:

- Kararlılık
- Yüzey alanı
- Boyut
- Modifikasyon
- Taşınım

2.11.1. Manyetik nanoparçacıklar

Nanoparçacıklar, kritik değerin altında (10-20 nm) uygulama alanları açısından oldukça elverişli hale gelirler ve bloklama (T_c) sıcaklığının üstünde süperparamanyetik özellik gösterirler.

Manyetik nanoparçacıkler farklı kompozisyonlarda oluşturulabilir.

Demir oksitler; Fe_3O_4 (magnetit), γ-Fe_2O_3 (maghemit), hematit (α-Fe_2O_3)
Toz metalleri, Fe ve Co
Spinel yapıda ferrimagnetler, $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ ve $CoFe_2O_4$
Alaşımlar $CoPt_3$ ve FePt

2.11.2. Manyetik nanoparçacıkların kullanım alanları

Genel olarak nanoparçacıklar, sahip oldukları üstün manyetik özellikleri sayesinde biyomedikal uygulamalarda ilaç taşıyıcı olarak, kanser tedavilerinde manyetik görüntüleme cihazlarında [83-85], çevresel uygulamalarda [86, 87], manyetik veri depolama cihazlarında [88] kullanılmaktadır.

Nanoparçacıklar *biyoteknolojide,* manyetik ayırma işlemi için kullanılırlar. Manyetik ayırma proteinleri ya da diğer biyomolekülleri yakalamak için kullanılan hızlı ve basit bir yöntemdir. Bu işlem için süperparamanyetik parçacıklar kullanılır çünkü parçacıklar dış manyetik alan uygulandığında hemen mıknatıslanırlar ve manyetik alan kaldırıldığında tekrar dispers olabilirler.

Diğer bir ilginç uygulaması *hipertermi (hyperthermia)* tedavisidir. Kemoterapi ve radyoterapiye ek bir tedavi yöntemi olarak düşünülmektedir. Manyetik nanoparçacıklar, değişen manyetik alana maruz bırakıldıklarında manyetik histerezis kayıplarıyla ısınır. Tümör hücreleri ısıya karşı oldukça duyarlıdır ve 41 ^{o}C de bozunurlar.

Manyetik nanoparçacıklar ilaç sektöründe de *ilaç taşıyıcısı* olarak kullanılırlar. Nanoparçacıklara tutturulmuş ilaç dokuya enjekte edilerek bu parçacıkların rehberliğinde istenilen bölgeye dışarıdan manyetik alan uygulanarak taşınır. Tedavi tamamlanana kadar parçacıklar burada tutulur, ardından uzaklaştırılır. Ayrıca nanoparçacıkların kimyasal özellikleri karbon nano tüplerin sentezlenmesi gibi kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak bu tür tozların kullanımlarını mümkün kılmaktadır [89].

2.11.3. Demiroksit nanoparçacıkları

Son yıllarda nanoteknoloji alanında meydana gelen gelişmeler, nanoparçacıkların sentezlenmesine, karakterizasyonuna, fonksiyonel hale getirilmesine ve farklı alanlardaki uygulamalarda kullanılmasına olanak vermektedir [90-92]. Nano boyuttaki demir oksit parçacıkları yaklaşık 40 yıldır in vitro tanı çalışmalarında kullanılmaktadır.

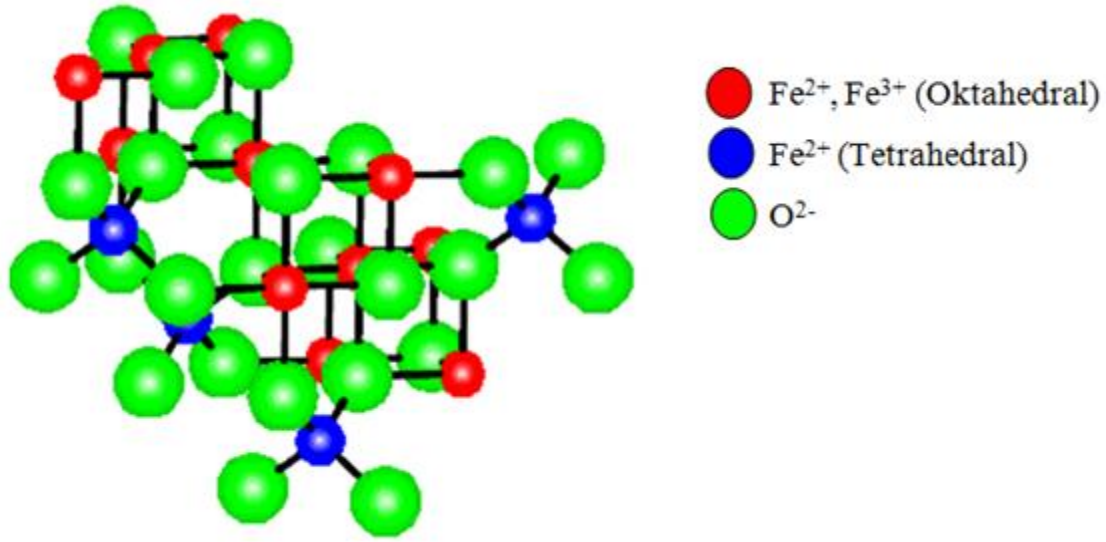
Demir oksit nano yapıları demirin oksitlenerek pasifleşmesi (yüzey reaktivitesinin azalması) sonucu oluşan bir yapıdır. Demir bilindiği gibi sahip olduğu yüksek doyum mıknatıslanma değeri nedeni ile pek çok teknolojik alanda kullanılmaktadır. Fakat nano boyutta demirin teknolojik uygulamasında karşılaşılan en önemli dezavantaj, sahip olduğu yüksek reaktivitesidir. Su veya hava ortamında bulunduğu zaman çok hızlı bir şekilde oksitlenerek, sahip olduğu ferromanyetik özelliği kaybedip antiferromanyetik yapıya dönüşmektedir. Bu da, yüksek oranda oksijen içeren veya sulu ortamlarda demirin kullanılmasını engelleyici bir etken olarak karşımıza çıkmaktadır.

Demir oksitler doğada çoğunlukla magnetit (Fe_3O_4), maghemit (γ-Fe_2O_3) ve hematit (α-Fe_2O_3) formlarında bulunur [93]. Nano boyuttaki manyetik parçacıkların kimyasal ve fiziksel özelliklerinin anlaşılması için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Kuantum etkileri ve büyük yüzey alanından dolayı manyetik parçacıkların nano boyutta manyetik özellikleri değişmekte ve süperparamanyetik karakter kazanmaktadır. Bunun nedeni her bir manyetik parçacığın kendi başına bir manyetik birim oluşturmasıdır [94].

Magnetit (Fe_3O_4)

Milattan önce 1500'lü yıllarda keşfedilen ilk manyetik yapıdır. O zamandan günümüze kadar birçok manyetik malzeme bulunmasına karşın hala üzerinde en çok çalışılan yapı olma özelliğini korumaktadır. Magnetit nanoparçacıkları, parçacık boyutuna göre elde edilebilmesi, mühendislik uygulamaları (film/kendiliğinden toplanan nanokristaller, manyetik akışkan) gibi yeni ve farklı fizikokimyasal özellikleri nedeniyle nanobilim ve nanoteknoloji alanlarında araştırmacıların ilgisini çekmektedir [95].

Magnetit, ters bir omurga üzerinde oluşmuş kübik yapıya sahiptir. Şekil 2.15'te magnetitin kristal yapısında; tetrahedral pozisyonlarda Fe^{3+}, oktahedral pozisyonlarda Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonları yer almaktadır. Bu yapıyı oluşturan oksijen atomları merkeze bakacak şekilde sıralanırken, Fe katyonları bazı bölgelerde 4, bazı bölgelerde 6 oksijen atomuyla çevrelenmiştir. Magnetitte bulunan oktahedral sitelerdeki, Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonları arasında, oda sıcaklığında elektron atlamaları söz konusudur. Bu özelliğinden dolayı yarı-metalik malzemelerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır [96].



Şekil 2.15. Fe_3O_4'ün kristal yapısı

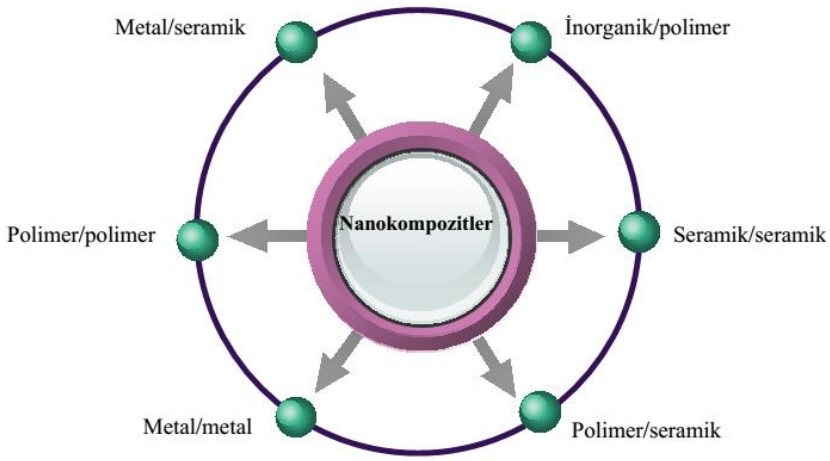
Magnetit nanoparçacıklarının sentezlenmesinde kolay uygulanabilir ve verimli olması gibi avantajları dolayısıyla en çok kullanılan yöntemlerden birisi olan, Fe^{2+} ve Fe^{3+} tuzlarının sulu ortamda birlikte çöktürülmesidir [97]. Sentezlenen nanoparçacıkların boyutu, şekli ve içeriği kullanılan tuzun çeşidi (örn; klorür, sülfat, nitrat, perklorür), Fe^{2+}/Fe^{3+} oranı, ortamın pH'sı ve iyonik gücüne göre değişiklik gösterebilmektedir. Şekil 2.16'da görüldüğü gibi, ikili çöktürme yönteminde reaksiyon, Fe^{2+} ve Fe^{3+} tuzlarının sulu çözeltisine (1:2 molar) baz eklenmesiyle gerçekleşir [98].

$$Fe_{(aq)}^{2+} + 2Fe_{(aq)}^{3+} + 8OH_{(aq)}^{-} \longrightarrow Fe_3O_{4(k)} + 4H_2O_{(s)}$$

Şekil 2.16. Çöktürme yöntemiyle magnetitin oluşum tepkimesi

2.12. Nanokompozitler ve Kullanım Alanları

Nanokompozitler, bir matriks içerisinde nanoparçacıkların dağılması ile oluşan malzemelerdir. Nanokompozitler dolgu maddesi ve matriks bileşenlerine bağlı olarak altı sınıfa ayrılabilirler. Bunlar Şekil 2.17'de görülmektedir.



Şekil 2.17. Nanokompozit türleri

Malzemelerin özellikleri boyutlarının nano seviyesine düşürülmesi ile değişir. İletken polimerler ve inorganik taneciklerle hazırlanan nanokompozitler, önemli derecede geliştirilmiş mekanik, ısıl, optik, katalitik ve reolojik özelliklere sahip olmaktadırlar [99, 100]. Bu özellikleri sayesinde, elektrokromik cihazlarda, dönüştürücülerde, titreşim sönümleyici ve sensör olarak kullanımı mümkündür [101]. Genel anlamda polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları Şekil 2.18'de görülmektedir.

Silika, demir oksit, titanyum oksit ve bakır oksit gibi metal oksitlerle yapılan bazı çalışmalarda polimer matriksin ısıl özelliklerinin geliştirilmesi incelenmiştir [102, 103]. Örneğin poli(metil metakrilat)'ın ısıl bozunması üzerine demir oksit ve titanyum oksit içeriğinin etkisinin incelendiği bir çalışmadan elde edilen TGA eğrilerinde, nanokompozitlerin ısıl kararlılığının saf polimerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir [104].

Zare ve diğerleri [21], farklı miktarlarda Fe_3O_4 kullanarak in situ kimyasal polimerleşme yöntemiyle sentezledikleri polifuran/Fe_3O_4 nanokompozitinin elektriksel iletkenlik, manyetiklik, yapısal özellikleri ve ısıl kararlılığını araştırmışlardır. Polifuran matriksinde bulunan Fe_3O_4 nanoparçacıklarının, nanokompozitin iletkenlik, manyetiklik ve ısıl kararlılığını artırdığı görülmüştür. Ayrıca hazırlanan PFu/Fe_3O_4 nanokompozitinin, kontrol edilebilir elektromanyetik özellikleri ve biyosensör aktifliği ile biyomedikal, kataliz, mikrodalga absorblayıcı gibi potansiyel uygulamalarda kullanılabileceği rapor edilmiştir.



Şekil 2.18. Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları

2.13. Manyetizma

Manyetizma, yüklü bir parçacıktaki elektronun yörüngesel ve spin hareketinden kaynaklanan manyetik dipol momentlerin vektörel toplamından oluşmaktadır. Bu nedenle bütün parçacıkların atomik yapıları manyetik özellik gösterir. Elektronlar enerji düzeylerine; Pauli dışarlama ilkesine göre yerleşirler dolayısıyla bir enerji düzeyinde spinleri zıt yönlü, yalnız iki elektron bulunabilir.

Aynı zamanda parçacıkların çekirdeğinden kaynaklanan manyetik dipol moment vardır fakat bu manyetik dipol moment elektronun yörüngesel ve spin hareketinden kaynaklanan manyetik dipol momentten çok küçük olduğu için hesaplamalarda dikkate alınmaz.
Bir atomda oluşan manyetik dipol momentin yönü, parçacığa uygulanan dış manyetik alana, sıcaklığa ve etkileşmelere bağlıdır. Bu etkileşmeler parçacığın manyetik özelliklerini görmemize yardımcı olur. Atomun dış manyetik alan altında manyetize olma özelliğinin ölçüsüne manyetik alınganlık denir. Bir sistemin hangi fazda olduğu manyetik alınganlık katsayısından (χ) faydalanılarak söylenebilir:

$\chi<0$, Diyamanyetik

$\chi>0$, Paramanyetik, Ferromanyetik, Antiferromanyetik, Ferrimanyetik

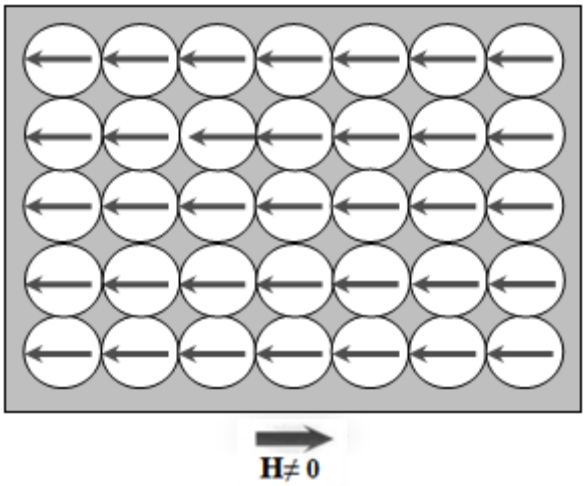
$\chi=0$, Manyetik olmayan sistem

H uygulanan dış manyetik alan olmak üzere mıknatıslanma; $M = \chi H$ şeklinde tanımlanır. Maddeler manyetik davranışlarına göre diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, anti-ferromanyetik ve ferrimanyetik olarak sınıflandırılırlar [105, 106].

2.13.1. Diyamanyetik malzemeler

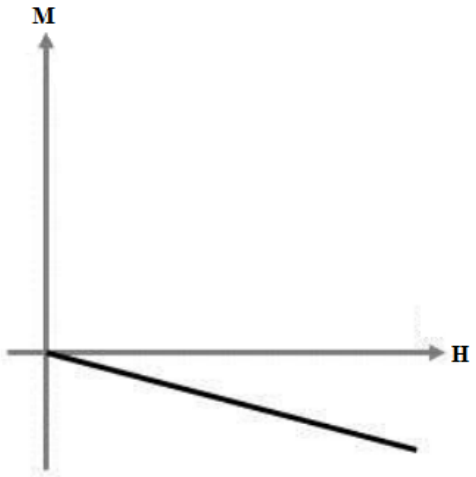
Diyamanyetik malzemeler kalıcı ve net bir manyetik dipol momente sahip değildirler. Fakat bu maddelere bir dış manyetik alan uygulandığında atomun yörüngesindeki elektronlar daha hızlı dönmeye başlar ve dolayısıyla elektronun manyetik dipol momenti artar. Bu değişim ise uygulanan dış manyetik alana zıt yönde manyetik alan oluşturur. Bu uygulanan dış manyetik alan maddeyi biraz iter. Bu tür manyetik malzemeye diamanyetik malzeme adı verilir ve negatif alınganlığa sahiptirler ($\chi<0$).

Diyamanyetik malzemelere örnek olarak; bizmut, bakır, kursun, civa, gümüş gibi maddeleri verebiliriz. Diyamanyetik bir malzemenin dış manyetik alan varlığında ters yöneliminin olduğu Şekil 2.19'da görülmektedir.



Şekil 2.19. Diyamanyetik malzemede manyetik momentlerin temsili dizilimleri

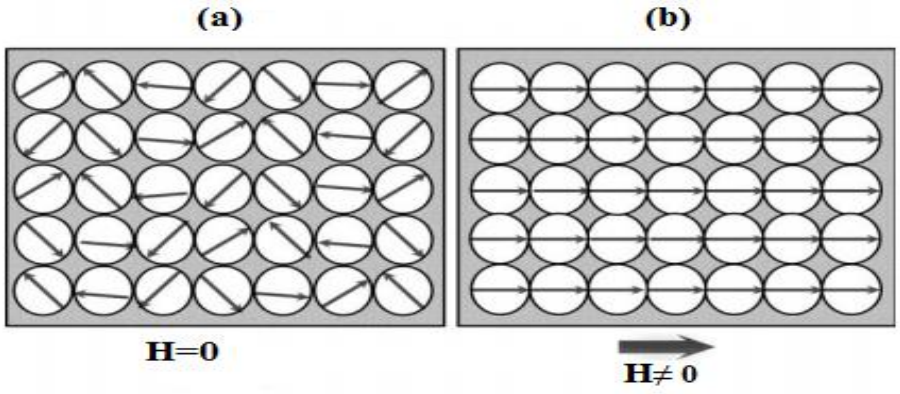
Diyamanyetik malzemeler negatif alınganlığa sahiptir ve temsili M-H grafiği Şekil 2.20'deki gibidir.



Şekil 2.20. Diyamanyetik bir malzemenin temsili M-H grafiği

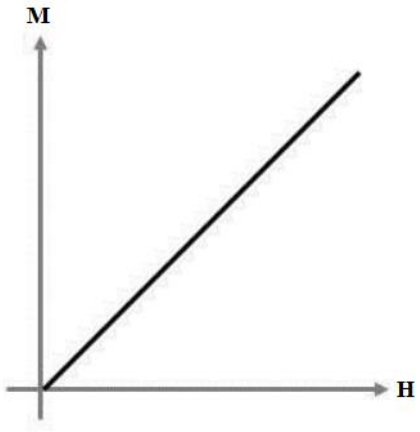
2.13.2. Paramanyetik malzemeler

Bazı atomlarda eşlenmemiş elektronlar vardır dolayısıyla bu tür atomlar sıfırdan farklı net bir manyetik dipol momente sahiptirler. Bu atomları bir dış manyetik alan içine koyduğumuzda atomun sahip olduğu manyetik dipol momentler kısmen dış manyetik alan doğrultusuna yönelir. Bu tür maddelere paramanyetik maddeler denir. Paramanyetik maddeler dış manyetik alan kaldırıldığında kalıcı mıknatıslanma göstermezler. Böyle bir malzemenin temsili spin yönelimi Şekil 2.21'de verilmiştir.



Şekil 2.21. Paramanyetik bir malzemede manyetik momentlerin temsili dizilimi
(a) dış manyetik alan yokken, (b) dış manyetik alan varken

Paramanyetik malzemeler pozitif alınganlığa (χ>0) sahiptir ve temsili M-H grafiği Şekil 2.22'de gösterilmiştir.

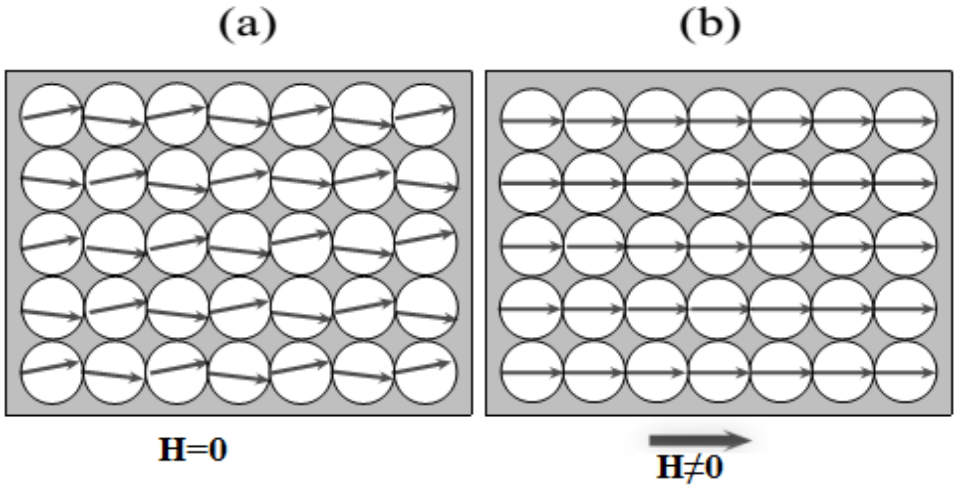


Şekil 2.22. Paramanyetik bir malzemenin temsili M-H grafiği

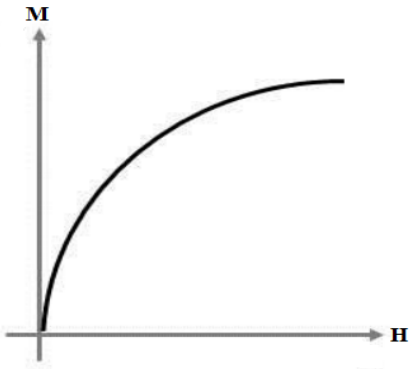
Pierre Curie; paramanyetik malzemelerin mıknatıslanmasının uygulanan dış manyetik alanla doğru, sıcaklıkla ters orantılı olduğunu M=C $\frac{H}{T}$ bağıntısıyla göstermiştir. Dış manyetik alan kaldırıldığında mıknatıslanma sıfırdır. Mıknatıslanmanın sıfır olması ise manyetik dipol momentlerin rastgele yönelmelerinden kaynaklanmaktadır. Bir malzeme Curie sıcaklığı altında ferromanyetik, üstünde ise paramanyetik davranış sergilemektedir.

2.13.3. Ferromanyetik malzemeler

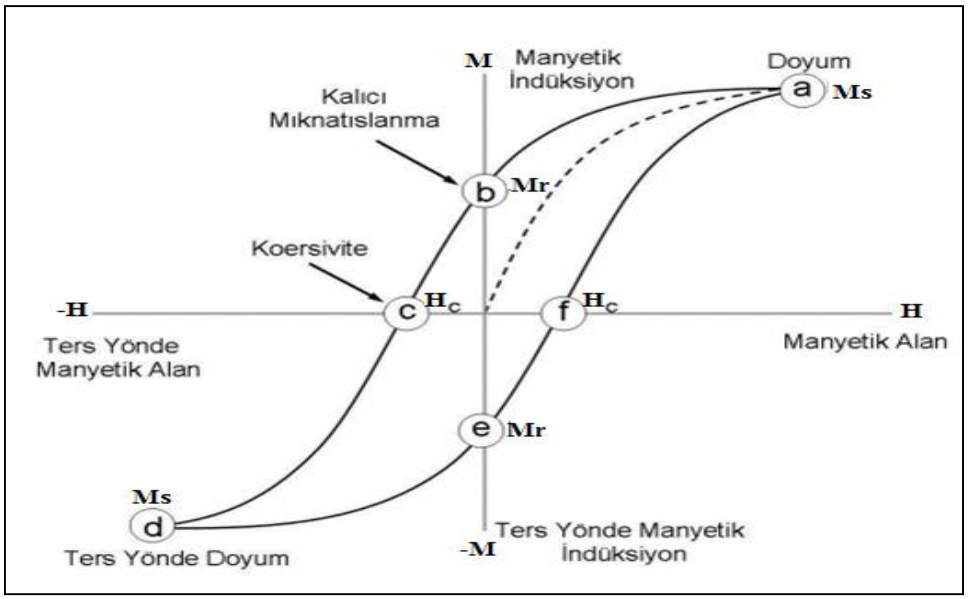
Bazı maddelerin çok kolay mıknatıslanabilme özelliğine ferromanyetizma denir. Başlıca ferromanyetik elementler demir, kobalt ve nikeldir. Bu metallerden çeşitli ferromanyetik alaşımlar da yapılabilir. Manyetik geçirgenlikleri 1'in çok üzerindedir, zayıf manyetik alanlarda bile manyetik doygunluğa ulaşırlar. Ferromanyetik maddelerde histerezis olayı meydana gelir. Histerezis, ferromanyetik malzemelerde bulunan bir özelliktir. Ferromanyetik malzemelere dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında, atomik dipollerde bazı değişimler meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak manyetik alan ortadan kaldırıldığında dahi malzeme manyetik özellik göstermeye devam etmektedir. Şekil 2.23'te ferromanyetik bir maddenin temsili spin yönelimi gösterilmiştir. Şekil 2.24'te ise ferromanyetik bir maddenin temsili M-H grafiği verilmiştir.



Şekil 2.23. Ferromanyetik bir malzemede manyetik momentlerin temsili dizilimi (a) dış manyetik alan yokken, (b) dış manyetik alan varken



Şekil 2.24. Ferromanyetik bir malzemenin temsili M –H grafiği



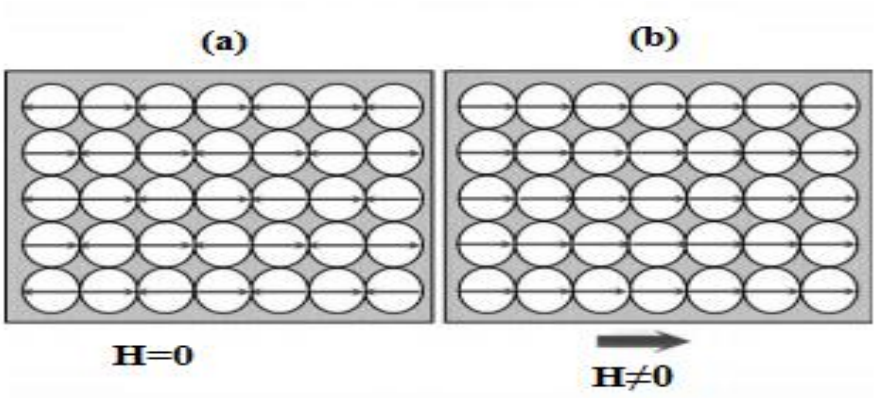
Şekil 2.25. Ferromanyetik bir malzemenin histerezis eğrisi

Histerezis eğrisi manyetik özellik gösteren bir malzemenin ferromanyetik veya paramanyetik davranış sergilediğini görmemizi sağlar. Eğride başlangıçta mıknatıslanması olmayan bir malzemeye bir dış manyetik alan uygulandığında malzeme bir noktada (Ms) doyum mıknatıslanmasına ulaşır. Bu noktadan sonra malzemeye uygulanan dış manyetik alanı azaltırsak eğri iki yol izleyebilir; malzeme paramanyetik ise eğri başlangıç eğrisi üzerinden geçer ferromanyetik ise Şekil 2.25'te görüldüğü gibi kalıcı bir mıknatıslanma (M_r) oluşur. Bu kalıcı mıknatıslanma *remanans* olarak adlandırılır ve doyum mıknatıslanmasıyla ilişkilidir.

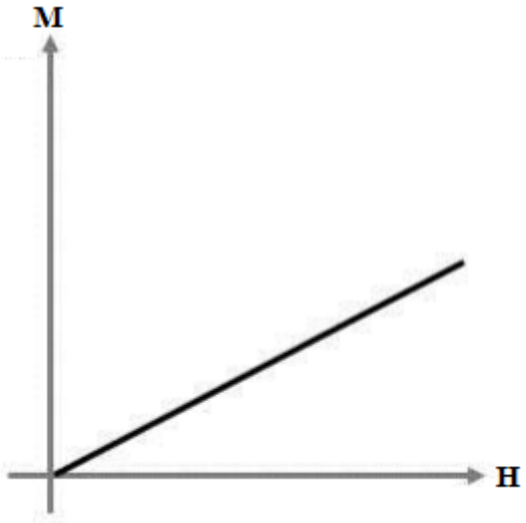
Daha sonra oluşan mıknatıslanmayı yok edebilmek için ters yönde dış manyetik alan uygulanır mıknatıslanmayı sıfırlayan bu alana koersitif alan (H_c) denir. Bu işlem ters yönde doyuma ulaşıncaya kadar devam ettirilir. Aynı şekilde artan ve azalan dış manyetik alan uygulanarak Şekil 2.25'teki eğri oluşur bu eğriye *histerezis eğrisi* denir.

2.13.4. Antiferromanyetik malzemeler

Bazı durumlarda atomlar arası değiş-tokuş etkileşimi komşu atomların momentlerinin zıt yönlü yönelmesine neden olur. Bu davranış "antiferromanyetizma" olarak adlandırılır. Bu zıt yönelmiş momentler birbirlerinin etkisini neredeyse sıfırladığından malzeme diyamanyetik malzemeye benzer bir davranış sergiler ve mıknatıslanması daha küçüktür. Böyle bir maddenin temsili spin dizilimleri Şekil 2.26'da, temsili M-H grafiği Şekil 2.27'de gösterilmiştir.



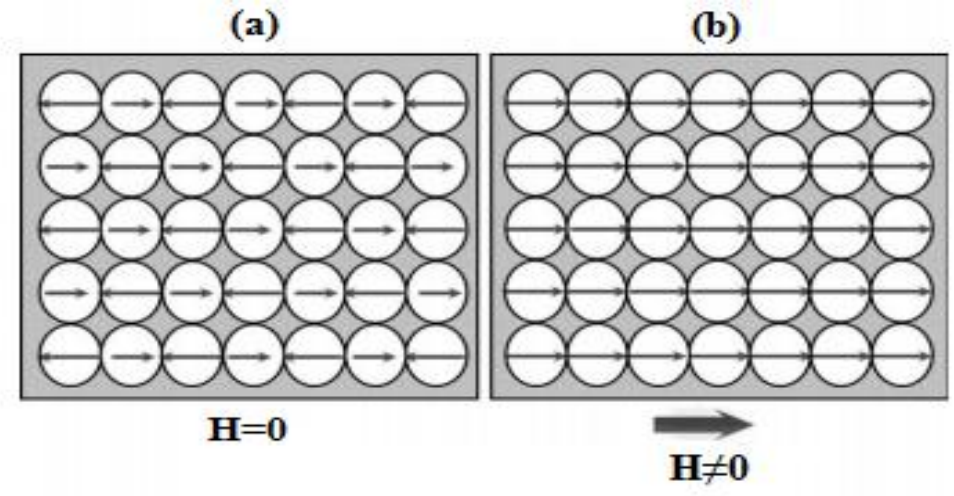
Şekil 2.26. Antiferromanyetik bir malzemede momentlerin temsili dizilimi
(a) dış manyetik alan yokken (b) dış manyetik alan varken



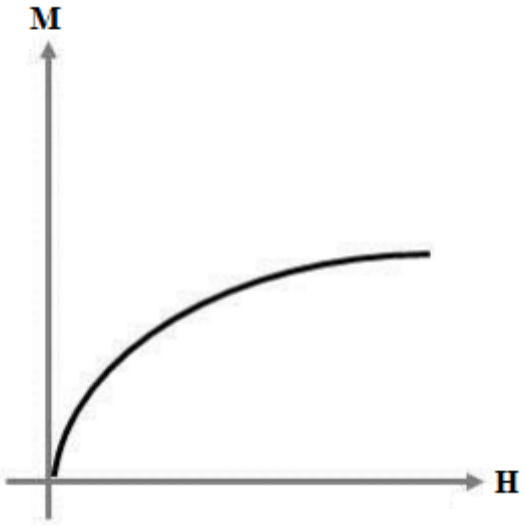
Şekil 2.27. Antiferromanyetik bir malzemenin temsili M-H grafiği

2.13.5. Ferrimanyetik malzemeler

Ferrimanyetik madde iki veya daha fazla farklı türden manyetik dipol momentlerin zıt yönde oluşması sonucu meydana gelir. Bu manyetik momentlerin zıt yönlü olması sebebiyle toplam mıknatıslanmayı azaltıcı bir etkiye sahiptir. Ferrimanyetik malzemede ferromanyetik malzeme gibi kalıcı mıknatıslanma vardır. Fakat ferromanyetik madde ile kıyaslandığında mıknatıslama daha küçüktür. Şekil 2.28'de ferrimanyetik bir maddenin temsili spin yönelimi, Şekil 2.29'da temsili M-H grafiği gösterilmiştir.

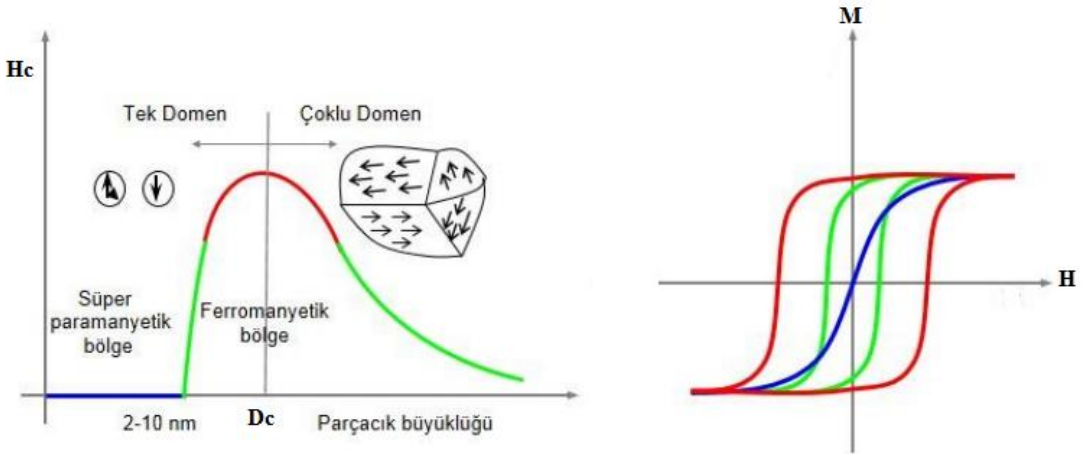


Şekil 2.28. Ferrimanyetik bir malzemede manyetik momentlerin temsili dizilimi
a) dış manyetik alan yokken (b) dış manyetik alan varken



Şekil 2.29. Ferrimanyetik bir malzemenin temsili M-H grafiği

100 nm'den daha küçük boyuta sahip parçacıklar yüksek yüzey hacim oranına sahip olmalarından dolayı hacimsel parçacıklara göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedir. Bu parçacıklar kritik boyut (D_p) altında tek domen halinde bulunurlar ve kritik boyutun üstünde çoklu domen oluştururlar.



Şekil 2.30. Nanoyapılı malzemelerin manyetik özelliklerinin parçacık büyüklüğüne bağlı değişimi ve bu değişime karşılık gelen histerezis eğrisi

Şekil 2.30'da mavi çizgiler süperparamanyetik, yeşil ve kırmızı çizgiler ferromanyetik durumu göstermektedir. Tek domen (manyetik bölge) halindeki parçacığın koersitif alanı, artan parçacık büyüklüğü ile artış sergilemekte ve parçacık süperparamanyetik bölgeden ferromanyetik bölgeye geçmektedir.

Malzeme çok küçük kristalin yapılardan oluşuyorsa “süperparamanyetizma” meydana gelmektedir. Bu nokta Dp olarak adlandırılır ve bu noktanın altında kalıcı mıknatıslanma sıfırdır. Ayrıca termal enerji, manyetizasyonun yönünü değiştirmek için yeterlidir. Manyetizasyonun yönündeki bu değişimler mıknatıslanmayı ortalama değerlerden sıfıra kadar götürebilmektedir. Bu nedenle manyetik alan ortamdan uzaklaştırıldığında süperparamanyetik parçacıklar manyetizasyonlarını kaybetmekte ve başlangıçtaki durumlarına dönmektedirler. Dolayısıyla parçacığın doyum mıknatıslanma degeri, parçacık boyutuna kuvvetli bir bağımlılık sergiler. Süperparamanyetizma durumunda kalıcı manyetizasyon (M_r) ve koersivite (H_c) değerleri sıfır kabul edilebilir [21].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar, ve Teknikler

3.1.1. Kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Temin Edilen Üretici Firma
Furan (M_A=68,08 g/mol, ≥ %99 saflıkta)	Aldrich
Demir (III) klorür (susuz, M_A=162,21 g/mol, ≥ %98 saflıkta)	Merck
Demir(II) klorür tetrahidrat (M_A=198,93 g/mol, ≥%99 saflıkta)	Aldrich
Demir (III) klorür heksahidrat (M_A=270,30 g/mol, ≥%97 saflıkta)	Aldrich
Poli(vinil asetat) ($\bar{M}_w$: 83,000, d: 1,19 g/cm^3)	Aldrich
Poli(vinil klorür) ($\bar{M}_w$: 80,700, d: 1,385 g/cm^3)	Aldrich
Kloroform (d=1,479-1,489 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	Aldrich
N,N-Dimetilformamit (0,94 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	Merck
Potasyum tiyosiyanat (M_A=97,18 g/mol, %98 saflıkta)	Merck

3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler

Etüv

Sentezlenen polimer ve kompozitler, dijital göstergeli, sıcaklık aralığı 10-260℃ olan, Memmert marka UNE 400 model (Germany) etüvde kurutuldu.

Vakum Etüvü

Sentezlenen polimerler ve kompozitler, 150 mbar basınca kadar inebilen Hearus marka D-6450 model (Hanau, Germany) vakum etüvünde kurutuldu.

Terazi

Deneylerde 0,01 g duyarlılıkta 220 g kapasiteli tartım yapabilen Presica Marka 320XB 220A Model (Dietikon, Switzerland) terazi kullanıldı.

Dijital Kumpas

İletkenlik ve yoğunluk ölçümleri için pelet haline getirilen örneklerin kalınlıkları milimetre mertebesinde Black&Decker Marka (Towson, Maryland, United States) dijital kumpas ile ölçüldü.

Pelet pres aleti

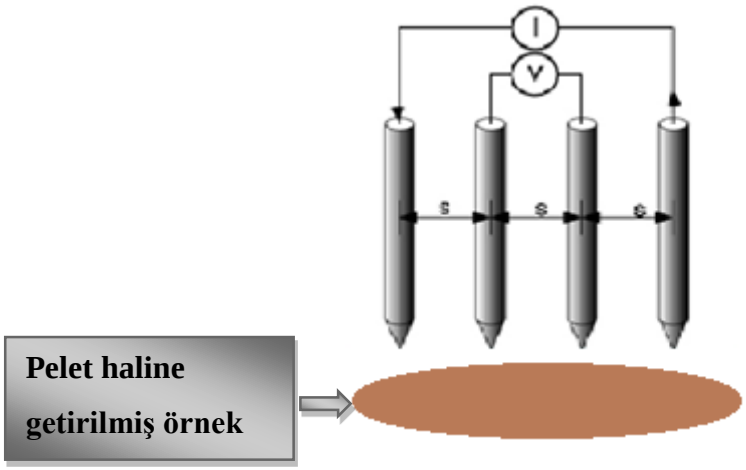
Sentezlenen polimer ve kompozit örneklerinin FTIR, iletkenlik ve yoğunluk ölçümlerinde kullanılan peletlerin hazırlanması için maksimum basma gücü 25 ton olan ve 13 mm çapında "Die" ataçmanına sahip ALMAN MALI, RETSCH marka, PP 25 model pelet pres aleti kullanıldı.

Mekanik karıştırıcı

Magnetit nanoparçacıkları ve nanokompozitlerin hazırlanmasında homojen karışımların sağlanması amacıyla ALMAN MALI, IKA marka, RW 20 dijital model aksesuarlı mekanik karıştırıcı kullanıldı.

Dört Nokta İletkenlik ölçer (Four Probe) cihazı ve iletkenlik Ölçümü

Pelet haline getirilen polimerlerin iletkenlik ölçümleri; doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile gerçekleştirilebilir. DC ölçümlerinde net yük sadece polimerin içinden geçtiği halde, AC ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişebilen bir elektrik alan frekansının fonksiyonu olarak ölçülür. En sık kullanılan teknik Van Der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniğidir. Bu teknikte sıkıştırılarak pelet haline getirilen polimerlere dört adet elektrot yerleştirilir. Elektrotlardan ikisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden akım ölçülür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik gösterilişi

Bu tekniğe göre iletkenlik Eş. 3.1 ile hesaplanabilir.

$$\sigma = \frac{1}{\left(\frac{\pi}{\ln 2}\right).\left(\frac{V}{I}\right).d.k} \qquad (3.1)$$

σ: İletkenlik (S cm^{-1})
V: Polimere uygulanan potansiyel
k: düzeltme faktörü (k=0,01)
d: Pelet kalınlığı (mm)
I: Pelet içinden geçen akım

Sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri oda sıcaklığında ve 0-50℃ aralığında ölçüm yapabilen ENTEK ELEKTRONİK FPP 470 model dijital dört nokta iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak ölçüldü. 0,065 g standart kütlede tartılan örnekler 5 ton cm^{-2} basınç altında sıkıştırılıp 1,3 cm çapında, 0,65-0,83 mm kalınlıklarında peletleri hazırlandı. Hazırlanan örneklerin DC iletkenlikleri prop aralığı 1 mm, prop çapı 0,1 mm olan dört nokta iletkenlik ölçer cihazı ile oda sıcaklığında iletkenlik ölçümü yapıldı. Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri de dört nokta tekniği kullanılarak yapıldı ve sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimleri belirlendi.

Yoğunluk Ölçümleri

Hazırlanan polimer, kompozit ve nanokompozit örneklerinin yoğunlukları; kütleleri ve hacimleri belirlenerek hesaplandı. Örneklerden 0,065 g standart kütlede tartılarak, 5 ton cm^{-2} basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında peletler haline getirildi. Pelet haline getirilen örneklerin kalınlıkları (h) dijital kumpas ile ölçüldü. Silindirin hacmini veren $V=\pi r^2 h$ formülünden peletlerin hacmi g cm^{-3} cinsinden hesaplandı. Peletler tartılarak kütleleri belirlendi. $d = \frac{m}{v}$ formülü kullanılarak örneklerin yoğunlukları hesaplandı.

Gouy Terazisi

Örneklerin manyetik duyarlılık (gram manyetik süseptibilite) ölçümleri Sherwood Marka, Scientific MKI Model (St Louis, UK) Gouy Terazisi ile oda sıcaklığında yapıldı. İnce toz haline getirilen örnekler, boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan cam tüp içinde 1,5 cm'den az olmamak üzere konuldu. Sonra bu tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana kadar beklenerek ölçüm alındı. Gram manyetik duyarlılık (X_g), Eş.3.2 ile hesaplandı.

$$X_g = \frac{C_{kal} l (R - R_o)}{m 10^9} \qquad (3.2)$$

Bu eşitlikte;
X_g, gram manyetik duyarlılık ($cm^3\ g^{-1}$),
C_{kal}, kalibrasyon sabiti 1002/ ($R_{standart}$-R_o),
l, cam tüpteki numune boyu (cm),
R, numunenin ölçüm değeri,
R_o, boş tüpün ölçüm değeri,
m, numune kütlesi (g)'ni ifade etmektedir.

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Örneklerin FTIR spektrumları Nicolet 6700 FTIR (USA) spektrometre kullanılarak 525-4000 cm^{-1} aralığında alınmıştır.

Termogravimetrik Analiz(TGA) Cihazı

Örneklerin ısıl bozunmaları ve kütle kayıpları; N_2(g) atmosferinde, 10℃ dk^{-1} ısıtma hızında, 25-900℃ sıcaklık aralığında, Perkin Elmer-STA 6000 model TGA cihazı ile incelendi.

X-ışını kırınımı cihazı (XRD)

PF, magnetit (Fe_3O_4) nanoparçacıkları, kompozit ve nanokompozitlere ait XRD spektrumları ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda, Rigaku Marka Ultima-IV Model (Japan) X-Işını Kırınım Cihazı ile dalga boyu 1,54018 Å olan Cu K_α ışınları ile 2°/dakika tarama hızında 10-60° aralığında alındı.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Toz haldeki polimerler ve magnetit ile üçlü kompozit ve nanokompozit filmlerinin SEM fotoğrafları, ODTÜ Merkez Laboratuvarında QUANTA 400F model SEM cihazı ile alındı.

Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)

Magnetit nanoparçacıkları ve %10 PF içeren nanokompozit filminin manyetik özellikleri, ODTÜ-Merkez Laboratuvarında Cryogenic Limited PPMS model VSM cihazı ile oda sıcaklığında, azot ($N_{2(g)}$) atmosferinde, ±5 Tesla manyetik alan aralığında elde edildi.

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Magnetit nanoparçacık boyutları, ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda Jeol 2100F HRTEM model yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu kullanılarak görüntülendi. %10 PF içeren PVAC/PVC/PF/Fe_3O_4 nanokompozit filminin TEM görüntüsü, ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda; Lantan hekzaborür (LaB_6) elektron tabancalı, 80 kV hızlandırıcı voltaj altında, FEI marka Tecnai G^2 Spirit Biotwin model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) ile incelendi.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Düzgün bir film halinde elde edilebilen kompozit ve nanokompozit filmlerine ait AFM görüntüleri, Vecoo MultiMode V model Atomik Kuvvet Mikroskobuyla tapping modunda, 241-336 kHz frekans aralığında Vecoo marka RTESP7 model Silisyum uç ile elde edildi.

3.2. Polifuran Sentezi

Polifuran (PF) sentezinde, yükseltgen olarak $FeCl_3$ ve çözücü olarak kloroform kullanıldı. Polimerleşme için $n_{monomer}/n_{yükseltgen}$ oranı 1/3 olacak şekilde 0,035 mol (2,545 mL) furan ve 0,105 mol (17,03 g) $FeCl_3$ alındı. İlk olarak $FeCl_3$ üç boyunlu balona konuldu ve 50 mL kloroform içinde çözüldü. Çözelti geri soğutucu altında $N_{2(g)}$ atmosferinde 0℃ su banyosunda manyetik karıştırıcı ile 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra sisteme 30 mL kloroform içinde çözünmüş olan furan çözeltisi, damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. Sistem, 0℃ sıcaklığında sabit tutularak $N_{2(g)}$ atmosferinde 60 dakika boyunca polimerleşmenin gerçekleşmesi için karıştırılmaya devam edildi. Bu sürenin ardından $N_{2(g)}$ kapatılarak oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırma işlemi sürdürüldü. Koyu kahverengi renkte elde edilen çökelti, gouch krozesinde su trompu vasıtasıyla 70℃'daki su ile iyice yıkandı. Süzüntüdeki $FeCl_3$ varlığı KSCN ile test edildi ve $[FeSCN]^{2+}$ (demir-3-tiyosiyanat) kompleksinin kırmızı rengi kaybolunca kadar yıkama işlemine devam edildi. Fe^{3+} ile tiyosiyanat $[SCN]^-$ iyonları arasında meydana gelen kompleksin oluşum tepkimesi şu şekildedir:

$$Fe^{3+} + [SCN]^- \rightleftharpoons [FeSCN]^{2+}$$

Elde edilen polimer vakum etüvünde, 70℃'de 24 saat süre ile kurutuldu. Bu işlemler neticesinde; %95 verimle, koyu kahverengi renkte PF elde edildi.

3.3. PVAc/PVC/PF Üçlü Kompozitlerin Sentezi

PVAc/PVC/PF iletken üçlü kompozitlerinin sentezinde, yükseltgen olarak $FeCl_3$, çözücü olarak kloroform kullanıldı. PF sentezinde olduğu gibi üçlü kompozit sentezlerinde de $n_{monomer}/n_{yükseltgen}$ oranı 1/3 olarak alındı. Kütlece üç farklı yüzdede (%3, %10, %13) PF içeren kompozitler sentezlendi. Öncelikle her bir yüzdeden 10 g hazırlamak üzere hesaplamalar yapıldı. Kompozitlerin sentezinde, önce $FeCl_3$ tartılarak üç boyunlu balona konuldu, üzerine kloroform ilave edilerek 15 dakika karıştırıldı. Sonra üzerine kloroform içinde çözünmüş PVAc ve PVC ilave edildi ve 0℃ su banyosunda manyetik karıştırıcı ile 15 dakika boyunca $N_2(g)$ geçirilerek karıştırıldı. Daha sonra kloroform+furan karışımı damla damla ilave edildi. Furan çözeltisinin ilavesi bittikten sonra elde edilen karışım oda sıcaklığında 24 saat daha karıştırıldı.

Tepkime sonunda elde edilen kompozitten kloroform buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Ardından PF de olduğu gibi süzme, yıkama ve kurutma işlemleri gerçekleştirildi. Kompozitlerin gerçek (deneysel) PF içeriği (% m/m) gravimetrik olarak tayin edildi.

3.4. Magnetit (Fe_3O_4) Nanoparçacık Sentezi

100 mL su içinde 1,99 g $FeCl_2.4H_2O$ (0,01 mol) ve 5,41 g $FeCl_3.6H_2O$ (0,02 mol) $N_{2(g)}$ altında oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılarak çözüldü. Sonra 200 mL 2M amonyak çözeltisi karışım içine eklendi ve mekanik karıştırıcı (1000 Rpm) ile karıştırıldı. Elde edilen siyah çökelti (magnetit) mıknatıs kullanılarak çözeltiden izole edildi. Daha sonra bu siyah çökelti pH=7 (nötr) olana kadar önce su sonra aseton ile yıkandı ve 60℃'de vakum etüvünde kurumaya bırakıldı. Elde edilen magnetit nanoparçacıklarına ait oluşum tepkimesi şu şekildedir:

$$Fe_{(aq)}^{2+} + 2Fe_{(aq)}^{3+} + 8OH_{(aq)}^{-} \longrightarrow Fe_3O_{4(k)} + 4H_2O_{(s)}$$

3.5. PVAc/PVC/PF Üçlü Kompozit ve PVAc/PVC/PF/Fe_3O_4 Nanokompozit Filmlerinin Hazırlanması

PF'nin zayıf mekanik özellikleri sebebiyle kırılgan ve dayanıksız filmleri elde edilebilmiştir. PF'nin ısıl, mekanik ve bazı fiziksel özelliklerini geliştirerek iletken, dayanıklı ve tekdüze filmler elde etmek amacıyla PVAc/PVC/PF üçlü kompozit filmleri hazırlandı. Toz halde elde edilen kompoziti, çözebilen çözücü karışımı belirlendi. Bu amaçla her bir kompozitten 1,5 g alınarak üzerlerine 10 mL kloroform, 10 mL dimetilformamit içeren çözücü karışımı eklendi. Kompozitin çözünmesi için 5 gün manyetik karıştırıcıda bırakıldı. Çözme işlemi gerçekleştirildikten sonra çözünen kompozitler 6 cm çapında petri kaplarına dökülerek kontrollü buharlaştırma işlemi gerçekleştirildi.

Kütlece %3, %10 ve %13 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerin homojen ve tekdüze filmleri elde edildi. %18 %23 %27 ve %38 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinin ise tek parça halinde homojen filmleri elde edilemedi. Kompozit içeriğindeki PF yüzdesinin artışına bağlı olarak hazırlanan filmler kırılgan özelliklere sahip olduğu görüldü.

Geniş yüzey alanına sahip olan magnetit nanoparçacıkları katkılı nanokompozit (PVAC/PVC/PF/Fe_3O_4) filmleri hazırlanarak kompozitlerin sahip olduğu mekanik, fiziksel, kimyasal, manyetik özelliklerinin daha da geliştirilmesi amaçlanmıştır. Nanokompozit filmleri hazırlanırken, üçlü kompozit filmleri arasından daha homojen yüzeye sahip olan PVAc/PVC/PF(%10) seçildi. Belirtilen yüzdeye sahip toz haldeki kompozitten 1,5 g tartıldı. Çözücü karışımından (DMF+$CHCl_3$) 30 mL ilave edilerek çözünmesi için mekanik karıştıcıda 370 Rpm de karıştırılırken 0,25 g magnetit karışıma ilave edildi. Bir süre daha karıştırıldıktan sonra 6 cm çapındaki petri kabına dökülerek kontrollü buharlaştırma işlemi gerçekleştirildi. Bunun sonucunda tek parça halinde nanokompozit filmi elde edildi. Daha sonra elde edilebilen nanokompozit filmi oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. PF, PVAc/PVC/PF Üçlü Kompozitlerinin ve %10 PF İçeren PVAc/PVC/PF/Fe_3O_4 Nanokompozitinin Verim, İletkenlik, Manyetik Duyarlılık ve Yoğunluk Tayini Sonuçları

Sentezlenen PF, üçlü kompozitlerine ve nanokompozitine ait yüzde verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir:

Çizelge 4.1. PF'nin, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerin ve %10 PF içeren nanokompozitin verim, iletkenlik, manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri

Kompozit, Nanokompozit, Polimer (%m/m)	PF'nin polimerleşme verimi (%m/m)	İletkenlik ($S\ cm^{-1}$)x10^5	Kütle Manyetik Duyarlılık (X_g, cm^3/g)x10^7	Yığın Yoğunluk (g/cm^3)
PVAc/PVC/PF (%61/%26/%13)	92	3,51	2,3	0,960
PVAc/PVC/PF (%63/%27/%10)	63	3,48	1,2	0,968
PVAc/PVC/PF (%68/%29/%3)	42	3,42	0,5	0,970
PVAc/PVC/PF/Fe_3O_4 (%63/%27/%10)/%14	-	4,71		1,213
PF	95	3,74	1,6	0,950
PVC	-	-	-	0,838
PVAc	-	-	-	1,190

Kimyasal yöntemle susuz ortamda $n_{monomer}/n_{yükseltgen}$ oranı 1/3 alınarak sentezlenen PF'nin oda sıcaklığında $3,74x10^{-5}$ S cm^{-1} iletkenliğe sahip olduğu görüldü. Çizelge 4.1.'de PF'nin kütlece %95 verimle elde edildiği ve yoğunluğunun 0,95 g cm^{-3} olarak bulunduğu görülmektedir.

PF üzerine yapılan çalışmalarda, kimyasal yöntemle $FeCl_3$, $MoCl_5$, $SbCl_3$ vb dopantlarla, çeşitli organik çözücüler içinde ($CHCl_3$, dioksan, CH_3NO_2, CH_2Cl_2) farklı sıcaklık ve monomer/yükseltgen mol oranlarında polifuran sentezlenmiştir. Bu çalışmalarda PF'nin iletkenliği 10^{-5}-10^{-6} S cm^{-1} aralığında değişmektedir [13-20]. Ayrıca iletkenliği 10^{-9} S cm^{-1} ve 10^{-3} S cm^{-1} olan çalışmalar [72, 87, 107] da mevcuttur. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda; sentezlenen PF'nin iletkenliğinin, literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

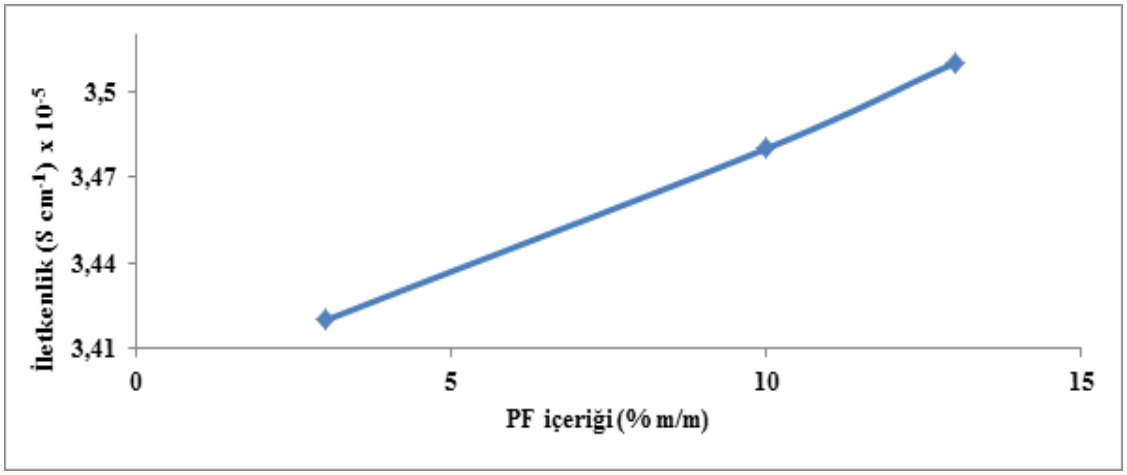
PF üzerine yapılan bir çalışmada [18], $FeCl_3$ ve $CHCl_3$ kullanarak kimyasal yöntemle PF elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmada elde edilen PF'nin iletkenliği 10^{-6} S cm^{-1} olarak bulunmuştur. Sarı ve diğerleri [13] ise $FeCl_3$ dopantı ile susuz ortamda ($CHCl_3$) sentezledikleri PF'nin iletkenliğini 10^{-5} S cm^{-1} olarak bulmuşlardır. Bu iki çalışma arasındaki iletkenlik farkı ortam sıcaklığı ve furanın derişiminden kaynaklanmaktadır.

ClO_4^-, BF_4^- veya PF_6^- dopantlarıyla sentezlendiğinde PF'nin (10^{-6}-10^{-7}) S cm^{-1} aralığında düşük iletkenliğe sahip olduğu tespit edilmiştir [108]. Genellikle PF ve kompozitlerini yüksek iletkenlikte sentezlemek oldukça zordur. Çünkü aromatik yapıda sentezlenemeyen PF'nin zayıf konjugasyona sahip olması π elektronlarının delokalizasyonunu sınırlandırmakta ve iletkenliğin düşük olmasına neden olmaktadır [18].

Bu çalışmalar doğrultusunda kimyasal polimerleşme ile elde edilen PF'nin iletkenliğinin çözücü, sentez yöntemi, sentez sırası, dopant türü/miktarı, tepkime süresi ve tepkime sıcaklığından etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır.

Sentezlediğimiz PF'nin manyetik duyarlılık değeri $1{,}6 \times 10^{-7}$ cm^3 g^{-1} olarak bulundu. Buradan PF'nin polaron yapıda olduğu sonucuna ulaşıldı. Bu sonuç, PF'nin paramanyetik özellikte olduğunu ve iletkenlik mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir [16]. Glenis ve diğerleri [108], CF_3SO_3 dopantı kullanarak elektrokimyasal yolla sentezledikleri PF'nin manyetik duyarlılığını $5{,}3 \times 10^{-3}$ emu mol^{-1} olarak bulmuşlardır. Bu çalışmalarında, manyetik duyarlılığın sıcaklığa bağlılığını inceleyerek elde ettikleri verilerden polimer üzerinde serbest radikallerin varlığını tespit etmişlerdir.

PVAc/PVC/PF kompozitlerindeki PF'nin polimerleşme verimi sonuçları incelendiğinde, kompozitteki PVAc ve PVC miktarlarının artışıyla PF'nin polimerleşme veriminin düştüğü görülmektedir. Bu durum, PVAc ve PVC miktarlarının artışıyla sentez ortamının yoğunluğunun artması ve yalıtkan PVAc ve PVC matriksinin, difüzyon bariyeri oluşturarak furan monomerlerinin ve oluşturduğu makroradikallerin polimerleşmek üzere bir araya gelmelerini güçleştirmesinden kaynaklanabilir. Bu duruma bağlı olarak kompozit içindeki yalıtkan polimerlerin (PVAc ve PVC) oranının artmasıyla iletkenlik de azalmaktadır (Şekil 4.1). Farklı yüzdelerde PF içeren üçlü kompozitlerinde en yüksek iletkenlik $3{,}51 \times 10^{-5}$ S cm^{-1} ile %13 PF içeren PVAc/PVC/PF kompozitinde en düşük iletkenlik $3{,}42 \times 10^{-5}$ S cm^{-1} ile %3 PF içeren PVAc/PVC/PF kompozitinde bulundu. Başka bir deyişle, kompozit içindeki PF'nin artmasıyla elektroaktif merkezlerin sayısı artmakta dolayısıyla iletkenlikte de artma gözlenmektedir [109].



Şekil 4.1. Kompozitlerin oda sıcaklığında iletkenliğinin PF içeriği (%m/m) ile değişimi

PF ile yapılan kompozit malzemelerde elektriksel iletkenlik değerinin 10^{-2}–10^{-8} S cm^{-1} aralığında yer aldığı görülmektedir [110]. Yapılan bir çalışmada; polifuranın, polianilinin halojen türevlerinden, poli(2-iyodoanilin) (P2IAn) [14, 20], poli(2-kloroanilin) (P2ClAn) [15, 20], poli(2-floroanilin) (P2FAn) [16, 20], poli(2-bromoanilin) (P2BrAn) [17, 20] ile kompozitleri hazırlanmıştır. Bu çalışmalarda poli(2-halojenanilin) miktarının artmasıyla kompozitlerin iletkenlikleri artmıştır.

Örneğin; P2IAn/PF kompozitinin iletkenliği ($1,02x10^{-3}$ S cm^{-1}), sentez sırası değiştirilerek elde edilen PF/P2IAn kompozitinin iletkenliğinden ($7,48x10^{-5}$ S cm^{-1}) daha yüksektir. Bu durumun, P2IAn yapısına PF zincirlerinin daha kolay girebilmesinden kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada hazırlanan kompozit örneklerinde iletkenliğin sentez sırasına bağlı olarak değiştiği rapor edilmiştir [14].

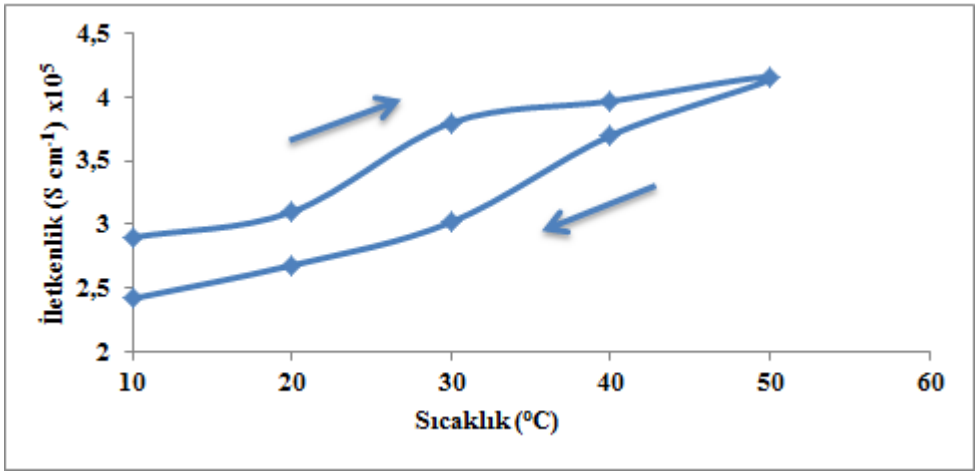
Kompozit yapısına magnetit (Fe_3O_4) nanoparçacıkların girmesiyle iletkenlik değeri daha da artarak $4,71x10^{-5}$ S cm^{-1} değerine ulaştığı belirlendi (Çizelge 4.1). Yapılan bir çalışma da [21], PF'nin farklı oranlarda Fe_3O_4 ile hazırlanan PF/Fe_3O_4 nanokompozitinde en yüksek iletkenlik değeri 9,82 x 10^{-6} S cm^{-1} olarak kaydedilmiştir. Fe_3O_4, kompozit yapısı içinde dopant gibi davranarak PF'nin elektriksel iletkenliğini artırmaktadır [111]. Başka bir deyişle, polimer matriksi içindeki Fe_3O_4 nanoparçacıkları elektronların iletimini kolaylaştırmaktadır [112]. Yapılan bir çalışmada, mikroskopik ve makroskopik olmak üzere iletkenlik iki farklı şekilde ele alınmıştır [113]. Mikroskopik iletkenlik; doping seviyesi, konjugasyon ve zincir uzunluğuna bağlıdır. Makroskopik iletkenlik ise yoğunluk ve moleküler hareketlilik gibi dış faktörlere bağlıdır. PF'nin iletkenliğinin düşük olmasında etkili olan faktörlerden biri de düşük yoğunluklu bir polimer olmasıdır. Bu bağlamda, kompozit yapısına giren Fe_3O_4 nanoparçacıkları polimer zincirlerinin büyümesine destek olmakta ve nanokompozitin iletkenliğini de artırmaktadır [21].

Manyetik duyarlılık değerleri PF da olduğu gibi PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinde de pozitif değer bulunduğundan bu kompozitlerin paramanyetik özellikte olduğu ve iletkenlik mekanizmasının polaronlar üzerinden yürüdüğü anlaşıldı [14]. Gök ve diğerleri [15, 16], polifuran ile poli(2-halojenoanilin) türevleri ile hazırladıkları kompozitlerin manyetik duyarlılıklarını hesaplamışlardır. Örneğin; P2ClAn/PF ve P2IAn/PF kompozitlerinde PF'nın miktarının artmasıyla yapıdaki polaron grupların sayısı artmış ve manyetik duyarlılıklarının daha büyük pozitif değerlere kaydığını saptamışlardır. Aynı durum sentezlediğimiz kompozitlere ait manyetik duyarlılık sonuçlarında da görülmektedir (Çizelge 4.1).

PF ve üçlü kompozitlerin peletleri hazırlanarak hesaplanan yığın yoğunluk değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. PF içeriği en fazla olan PVAc/PVC/PF(%13) kompozitinin en düşük yoğunluğa sahip olduğu, PF içeri en az olan PVAc/PVC/PF(%3) kompozitinin de en yüksek yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir. PF'da bulunan halkalı yapının sterik engel oluşturarak matriks içinde boşluklu bir yapı meydana getirdiği ve hacmin artmasına bağlı olarak yığın yoğunluk değerinin de azaldığı düşünülmektedir. PVAc/PVC/PF(%10) kompozitinin 0,968 g cm^{-3} olan yığın yoğunluğu, magnetit katkılı nanokompozitinin hazırlanmasıyla artarak 1,213 g cm^{-3} değerine ulaştı. Daha önceden bahsedildiği gibi nanokompozit yapısındaki magnetit nanoparçacıkları polimer zincirlerinin büyümesine yardımcı olarak, kompozit yapısının yoğunluğunu artırmaktadır [21].

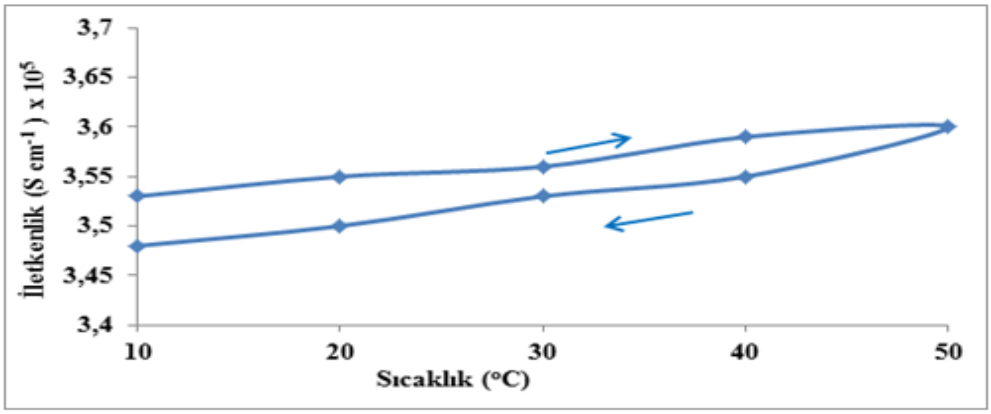
4.2. PF, PVAc/PVC/PF Üçlü Kompozitlerinin ve %10 PF İçeren Nanokompozitin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümü Sonuçları

PF'nin sıcaklığa bağlı iletkenlikleri 10-50℃ ve geri döngüde 50-10℃ sıcaklık aralığında ölçüldü. 10℃'nin altındaki sıcaklıklarda, ölçümler sırasında ortamdaki su buharının pelet üzerinde yoğuşmasından dolayı sağlıklı ölçümler alınamadı. 50℃'nin üzerinde de iletkenlik ölçümlerinde sağlıklı sonuçlar elde edilemedi. Bu nedenle cihaz için kullanılan en uygun sıcaklık aralığı 10-50℃ olarak belirlendi. Şekil 4.2'de PF'nin 10-50℃ sıcaklık aralığındaki döngüsünde, iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı görülmektedir. PF'nin iletkenliği sıcaklık artışı ile artmış ve azalmasıyla da azalmıştır. İletkenlik değerindeki artışlar artan sıcaklık ile polimer yapısında yeniden düzenlenmenin gerçekleşmesi, zincir içi-zincirler arası yük transferlerinin (hopping) ve iletkenlikten sorumlu yüklerin aktif hale gelmesi ile açıklanabilir [114].

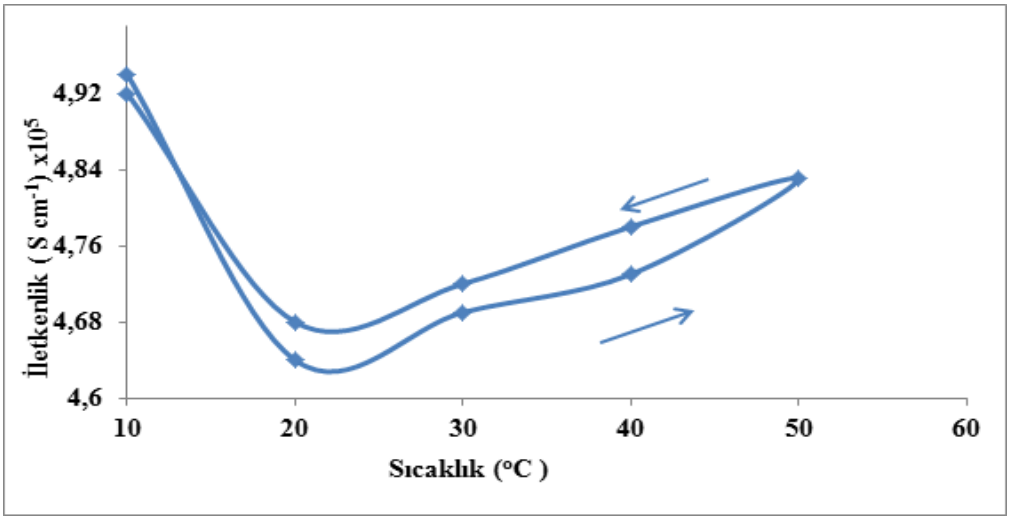


Şekil 4.2. PF'nin iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafiği

PF'ye benzer şekilde farklı yüzdelerde PF içeren PVAc/PVC/PF kompozitlerinin ve PVAc/PVC/PF/Fe_3O_4 nanokompozitinin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi. Şekil 4.3'te %10 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi, PF'de olduğu gibi sıcaklığın artmasıyla artmış, azalmasıyla da düzenli olarak azalmıştır. Şekil 4.4'te verilen nanokompozit ile EK-1'de verilen %13 PF içeren üçlü kompozitin iletkenliğinin sıcaklık ile değişim döngüsünde (Şekil 1.2), 10°C'dan 20°C'a kadar olan sıcaklıklarda iletkenlikte keskin bir düşüş görülmektedir. Üçlü kompozit ve nanokompozitte, 20°C'ye kadar ısıtmada gözlenen iletkenlikteki keskin düşüş, kompozit ve nanokompozitin bu sıcaklık aralığında metalik özellik gösterdiğini işaret etmektedir. Devamında 20°C'dan 50°C'a kadar olan sıcaklıklarda ise iletkenliğin arttığı görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında (20-50°C) da kompozit ve nanokompozitin yarı iletken davranış gösterdiği ve yük taşıyıcı türlerin sayısının sıcaklık artışı ile arttığı söylenebilir [114].



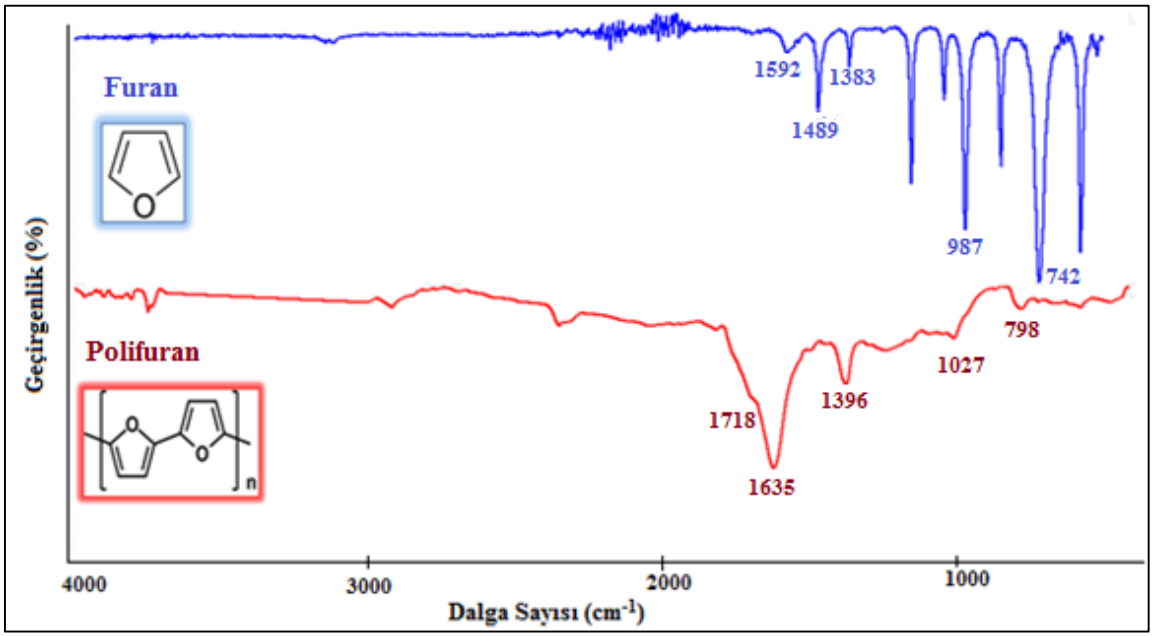
Şekil 4.3. %10 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.4. %10 PF içeren nanokompozitin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

4.3. FTIR Analizi Sonuçları

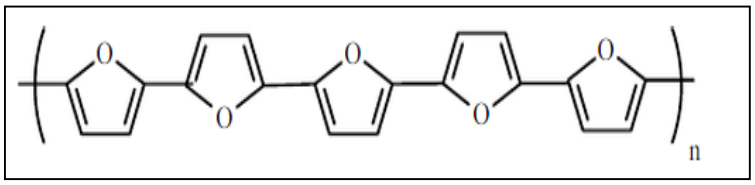
4.3.1. Furan ve polifuranın FTIR sonuçları



Şekil 4.5. Furan ve PF'nin FTIR spektrumları

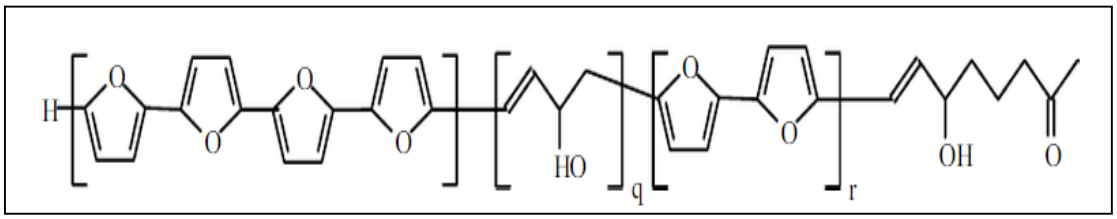
Furan monomerine ait karakteristik FTIR bandlarına (Şekil 4.5) bakıldığında; 742 cm^{-1}'de gözlenen band aromatik halkadaki C-H titreşimine, 987cm^{-1}'de gözlenen band C-O, 1383,1489,1592 cm^{-1}'de gözlenen bandlar C=C titreşimlerine ve 3128-3153 cm^{-1} bandlar ise aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimlerine aittir [115]. Diğer yandan furanın

polimerleşmesiyle elde edilen polifuranın FTIR spektrumunda ise 1027 cm^{-1}'de C-O-C gerilme titreşimi, 1635 cm^{-1} C=C gerilme titreşimi, 2927 cm^{-1}de alifatik C-H yapısından kaynaklanmaktadır. Furanda, 3128-3153 cm^{-1}'de görülen band polifuranda nem dolayısıyla görülememektedir. 798 cm^{-1}'de görülen band ise furan halkalarının α pozisyonundan bağlandığını göstermektedir. Bu bandların tümünün aynı anda varlığı furanın polimerleştiğini göstermektedir (Şekil 4.6) [116, 117].



Şekil 4.6. Furan monomerlerinin polimerleşmesi sonucu oluşan yapı

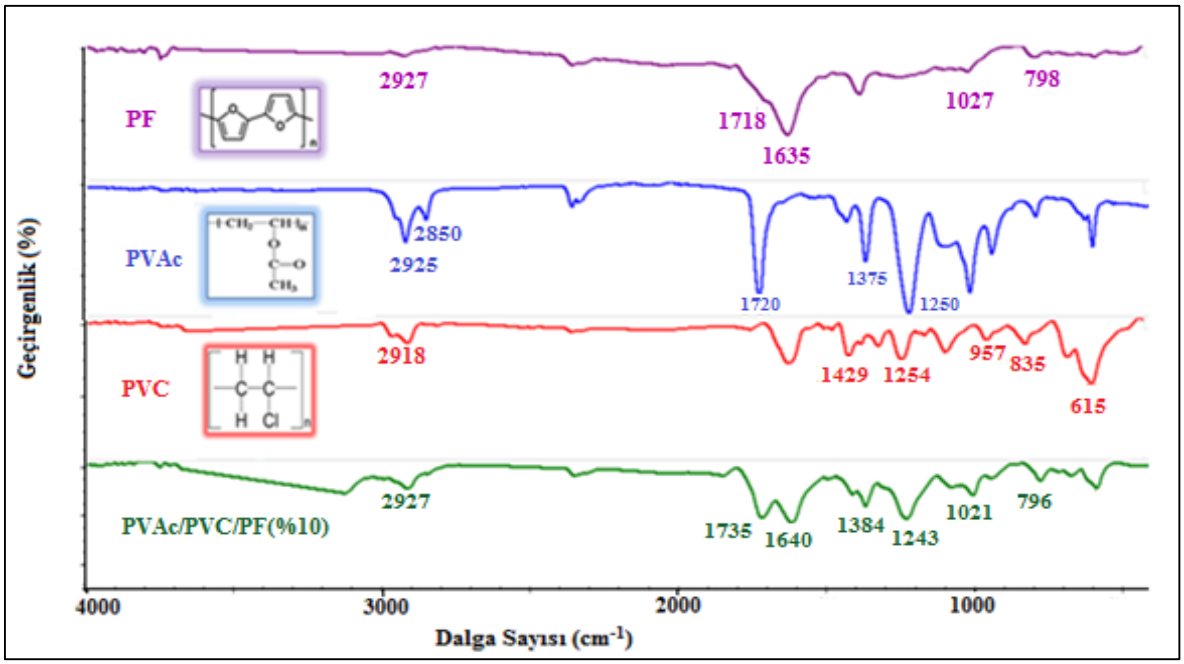
1718 ve 2925 cm^{-1}'deki pikler sırasıyla karbonil gerilmesi (C=O) ve alifatik C-H yapılarına aittir ve bu piklerin bir arada bulunması bazı furan halkalarının açıldığını ve konjuge olmayan yapıların oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.7) [118].



Şekil 4.7. PF'deki furan halkalarının açılmış ve konjuge olamamış yapısı

4.3.2. PVAc, PVC, PF ve %10 PF içeren PVAC/PVC/PF üçlü kompozitinin FTIR sonuçları

PVAc, PVC, PF ve %10 PF içerenüçlü kompozitin karşılaştırmalı FTIR spektrumu Şekil 4.8'de görülmektedir.



Şekil 4.8. PF, PVAc, PVC ve PVAc/PVC/PF(%10) üçlü kompozitinin FTIR spektrumu

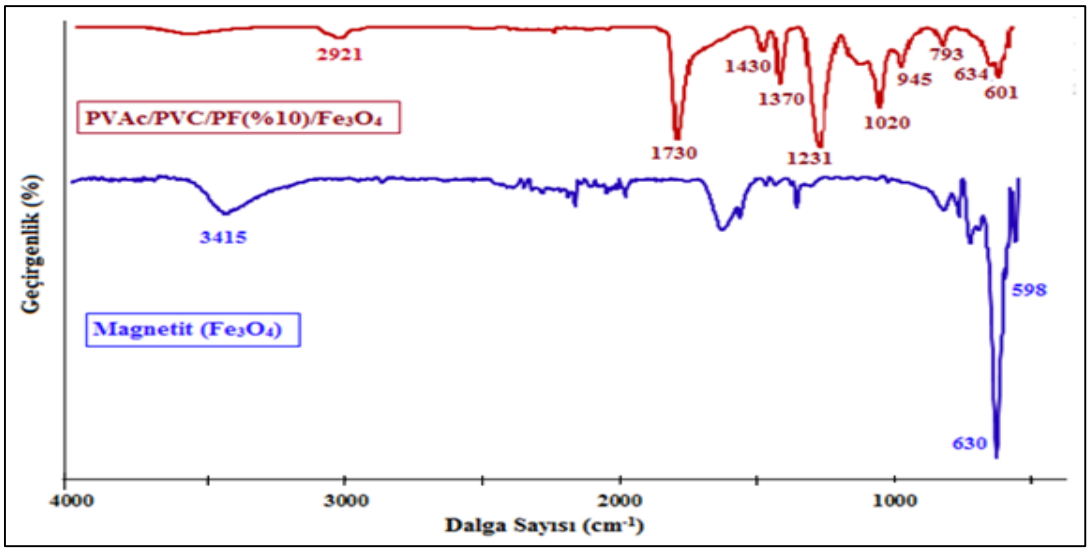
PVC'nin FTIR spektrumundan; 2918 cm^{-1}'de gözlenen alifatik -CH gerilme titreşimi, 1254 cm^{-1}'de CH düzlem içi yana sallanma (rocking) titreşimi, 959 cm^{-1}'de trans –CH düzlem dışı sallanma (wagging) titreşimi, 834 cm^{-1}'de C-Cl titreşimi, 615 cm^{-1}'de cis –CH düzlem dışı sallanma (wagging) titreşimine karşılık gelen pikler görülmektedir [119-121].

Kompozitin bileşenlerinden PVAc'nin FTIR spektrumunda ise 1720 cm^{-1}'de görülen güçlü pik C=O titreşimi, 1254 cm^{-1}'de C-O, 1375 cm^{-1}'de ise CH_3 titreşimine ait karakteristik bantlardır [122].

Sentezlenen %10 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitinde FTIR bandlarında PF, PVC, PVAc polimerlerine ait bahsedilen karakteristik bandlar görülmektedir. PVC'de görülen 1254, 959, 835, 615 cm^{-1}'deki bandlar 1243, 964, 841, 606 cm^{-1}'e kaymıştır [123, 124]. Kompozit içindeki PVAc ve PF'ye ait karakteristik bandlar da kayma göstermiştir. Bu sonuçlara bakarak PF, PVAc, ve PVC'nin uyumlu bir karışım oluşturduğunu söyleyebiliriz.

4.3.3. Fe_3O_4 Nanoparçacıkları ve %10 PF içeren Nanokompozitin FTIR sonuçları

Magnetit nanoparçacıklarının ve %10 PF içeren nanokompozitin PVAc/PVC/PF/Fe_3O_4 FTIR spektrumu Şekil 4.9'da görülmektedir.



Şekil 4.9. Fe_3O_4 nanoparçacıkları ve %10 PF içeren nanokompozitin FTIR spektrumu

Yığın magnetit nanoparçacıklarının FTIR spektrumunda 3415 cm^{-1}'de görülen band O-H gerilme titreşimine [22] ve düşük frekans (300-1000) cm^{-1} bölgesinde, demir oksit yapısı nedeniyle güçlü bandlar bulunmaktadır [125]. Magnetitin karakteristik Fe-O absorbsiyon bandı 570 ve 375 cm^{-1} olarak rapor edilmiştir [126]. Ayrıca bu bandlar daha yüksek dalga sayısında 600 ve 440 cm^{-1}'de görülebilir. Yaklaşık olarak 600 cm^{-1}'de görülen band, 630 ve 598 cm^{-1}'de ikiye yarılmış olarak bulunmaktadır.

Nanoparçacıkların sınırlı boyutta olmasının temel bir etkisi olarak, yüzeydeki atomların bağlarında çok sayıda kırılmalar ve delokalize olan elektronlarda yeniden düzenlenmeler meydana gelir. Bu bakımdan değerlendirildiğinde, Fe_3O_4 nanoparçacıklarının yapısındaki Fe-O bağlarına ait absorbsiyon bandlarında maviye kaymalar gözlenebilir [127]. Absorbsiyon banlarının ikiye yarılması ise, enerji seviyelerindeki ayrılmalara bağlıdır [128].

Nanokompozitin FTIR spektrumunda ise PVAc, PVC, PF ve magnetite ait karakteristik bandlar görüldü. 2921 cm^{-1} alifatik –C-H; 1730, 1430, 1370 ve 1231 cm^{-1} sırasıyla

PVAc'nin karakteristik bandları olan -C=O ,-C=C, -CH_3 ve -C-O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1020, 945 ve 793 cm^{-1}'deki bandlar sırasıyla PF'nin C-O-C bağı, trans C-H ve α-konumundan bağlanan furan halkasını göstermektedir. Yığın haldeki magnetit nanoparçacıklarının 630 cm^{-1}'de görülen şiddetli bandı, -Fe-O bağını temsil etmektedir ve bu band nanokompozitte 634 cm^{-1}'e kaymış ve şiddeti azalmıştır. Bu durum, nanokompozit yapısındaki polimer matriksi ile magnetit nanoparçacıkları arasındaki etkileşimden kaynaklanmış olabilir. Tüm örneklerin FTIR spektrumu EK-2'de verilmiştir.

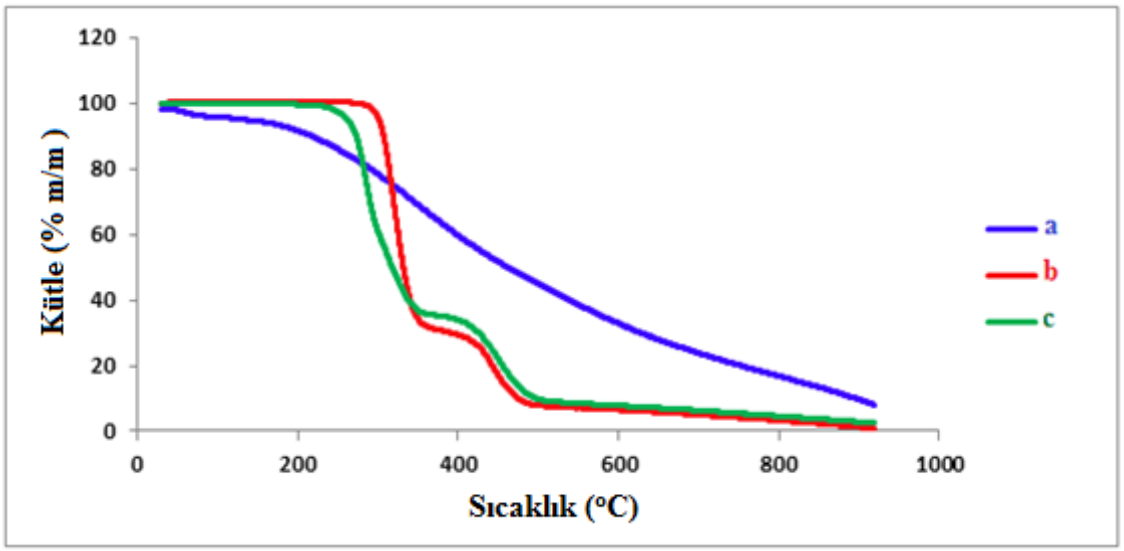
4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

PVAc, PVC ve PF'nin termogramları Şekil 4.10'da, üçlü kompozit, Fe_3O_4 ve %10 PF içeren nanokompozite ait termogramlar ise Şekil 4.11'de verilmiştir. Ayrıca her birinin TGA spektrumları EK-3'te verilmiştir. Gözlenen bozunma sıcaklıkları (T_b, T_{mak}, T_s), kalan artık madde miktarları (KAM) Çizelge 4.2'de görülmektedir. Çizelge'den görüldüğü gibi magnetit (Fe_3O_4) nanoparçacıkları ve PF hariç diğerleri Bozunma I ve Bozunma II olarak iki basamakta ısıl bozunma göstermiştir.

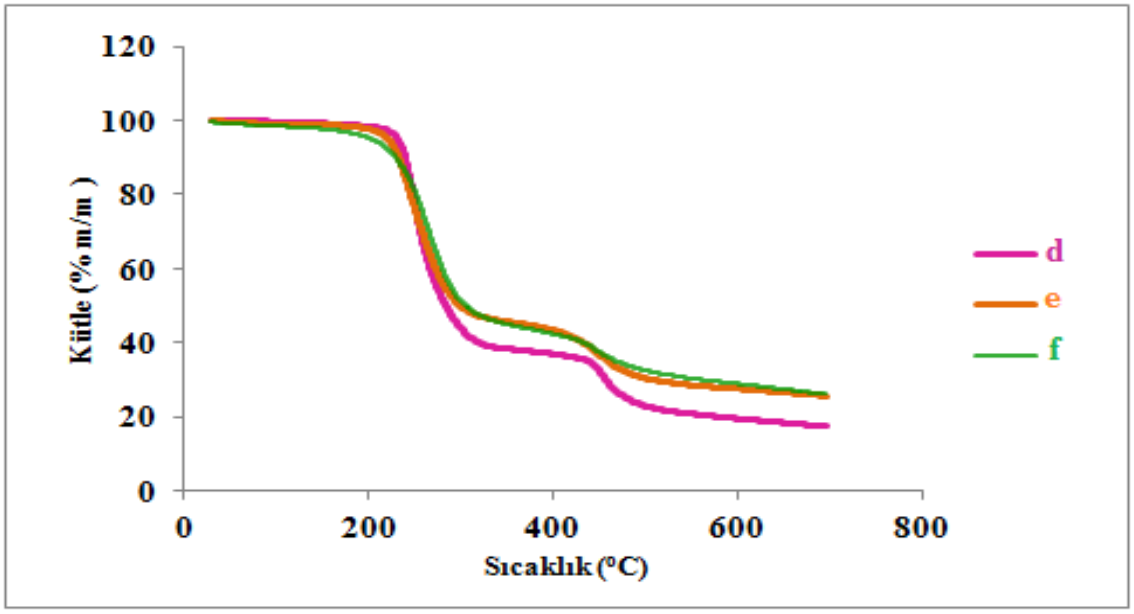
Çizelge 4.2. PVAc, PVC, PF, Fe_3O_4, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinin ve %10 PF içeren nanokompozitinin TGA sonuçları

Polimer, Kompozit, Nanokompozit	Bozunma (I)			Bozunma(II)			900°C'da KAM (%, m)
	T_b (°C)	T_{mak} (°C)	T_s (°C)	T_b (°C)	T_{mak} (°C)	T_s (°C)	
PVAc	310	330	350	430	450	470	2
PVC	265	292	320	420	453	486	3
Fe_3O_4	-	-	-	-	-	-	93
PVAc/PVC/PF(%3)	230	255	280	440	461	482	13
PVAc/PVC/PF(%10)	220	251	282	420	451	482	23
PVAc/PVC/PF(%13)	220	260	300	440	461	482	21
PVAc/PVC/PF/Fe_3O_4 (%14)	225	239	253	440	465	490	28
PF	200	400	600	-	-	-	8

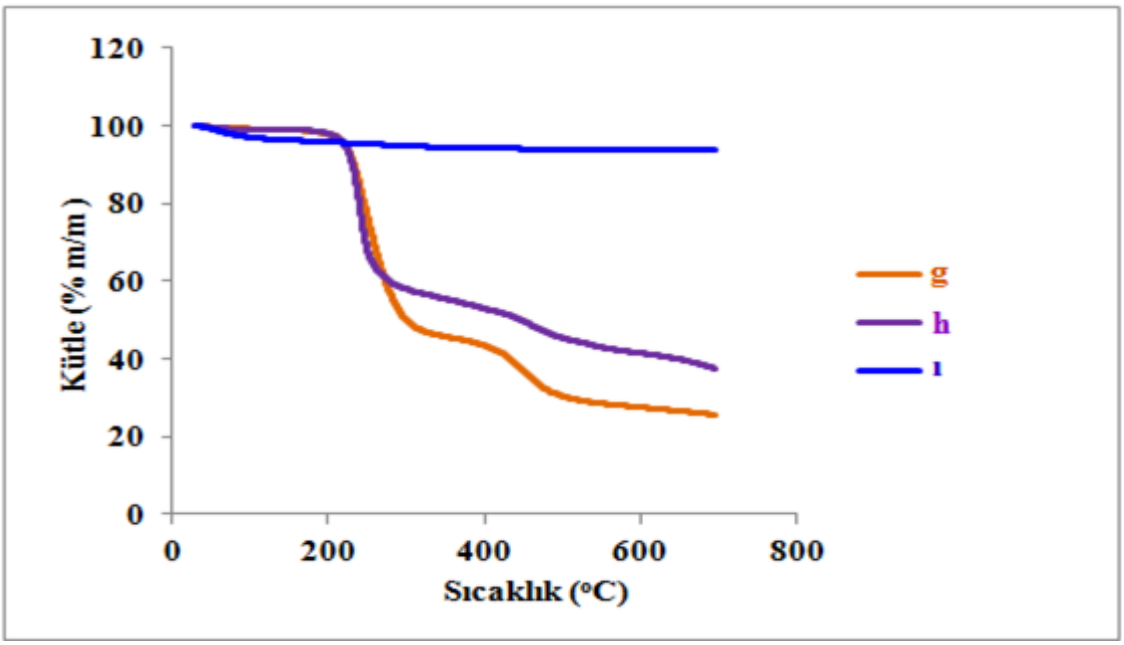
T_b: Başlangıç bozunma sıcaklığı, T_{mak}:Maksimum bozunma sıcaklığı, T_s:Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık, KAM: Kalan artık madde



Şekil 4.10. TGA eğrileri a) PF, b) PVAc ve c) PVC



Şekil 4.11. Üçlü kompozitlerin TGA eğrileri d) PVAc/PVC/PF(%3),
e) PVAc/PVC/PF(%10) ve f) PVAc/PVC/PF(%13)



Şekil 4.12. TGA eğrileri g) PVAc/PVC/PF (%10) üçlü kompoziti, h) nanokompozit ve ı) Fe_3O_4

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.10 incelendiğinde PF'nin tek basamakta bozunduğu görülmektedir. Bununla birlikte 200℃'nin altında polimer yapısında absorplanmış çözücü, nem, monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kayıpları mevcuttur [129].

PF'nin 200℃'ta başlayan keskin bozunma basamağı polimer yapısından dopant anyonlarının uzaklaşarak [130] PF zincirlerinin bozunmaya başladığını göstermektedir [131]. 900℃'de polimerin %8'i ortamda bulunmaktadır.

Literatürde PF'ye ait çalışmalarda benzer olarak, 50-120℃ arasında nem, çözücü, ve dopant moleküllerinin uzaklaşması ve 200−600℃ arasında da polifuranın bozunmasına ait kütle kayıpları gözlendi [117, 132, 133].

Kompozitin diğer bileşenleri olan PVAc ve PVC'nin TGA analizi sonucu elde edilen termogramları Şekil 4.10'da verilmiştir. PVAc; 310-350℃ ve 430-470℃ olmak üzere iki kademeli bozunma göstermiştir ve kalan artık madde miktarı %2 olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda [134, 135], PVAc'nin TGA eğrilerinden elde edilen sonuçlarda, 360℃'ta asetil gruplarının uzaklaşması ve 440℃'te ise polimerin parçalanmasıyla iki basamakta bozunduğu rapor edilmiştir.

PVAc'deki yan gruplarının uzaklaşması, bozunmanın McLafferty çevrimi reaksiyonuna benzer olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Çünkü poliolefinik gövde ve CH_3COOH grubu kararlı yapıdadır ve asidik protonların ayrılması daha kolaydır [136]. Buradan da belirlenen bozunma sıcaklıklarının literatürle uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

PVC'de iki basamaklı bozunma göstermektedir. PVC, stabilizatör madde içermediği zaman, 100℃'un üzerindeki sıcaklığa ısıtıldığında, UV ışınına veya gama ışınına maruz bırakıldığında bozunur. Bozunma ürünlerinden birisi HCl gazıdır. Bu oluşan HCl molekülü, zincirdeki bir sonraki yinelenen birimden HCl molekülü ayrılmasını katalizler ve bu katalitik ayrılma (otokatalitik bozunma) zincirleme devam eder [137]. Sonuçta 6-14 konjuge çift bağ içeren ve maksimum 30 yinelenmiş birimle polien zincirleri elde edilir. HCl ayrılması ile oluşan uzun polien zincirleri PVC'nin önce sarıya, daha sonra kahverengiye ve sonuçta siyaha dönüşmesine neden olur. Polienler kesilme, çaprazlama, aromatik gruplar oluşturma gibi ikinci derece reaksiyonlara da uğrayabilirler ve sonuçta PVC'nin özellikleri üzerinde çok etkili olurlar. PVC'de polien oluşumu; polimerin çözünürlüğünü azaltır, elektriksel ve mekanik özelliklerini düşürür. 420-486℃ aralığında meydana gelen ikinci bozunma ise polien yapısındaki bazı C-C bağlarının kırılmasına karşılık gelir [138].

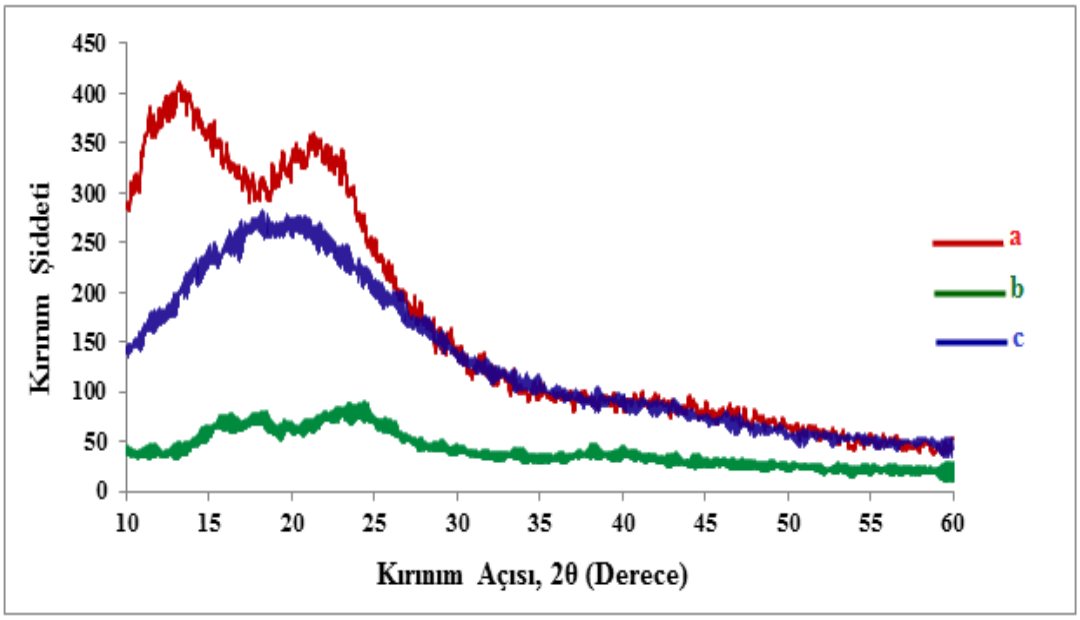
PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinin TGA analizi sonucu elde edilen termogramlar Şekil 4.9'da verildi. PVAc/PVC/PF üçlü kompozitleri iki aşamada bozunma davranışı göstermiştir. 200℃'a kadar olan kütle kayıpları polimer yapısında absorblanmış olan küçük mol kütleli monomer, çözücü ve oligomer gibi bileşenler uzaklaşmaktadır [129]. PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinin T_b sıcaklıkları, polimerlerin T_b sıcaklıkları aralığındadır (Çizelge 4.2). Başlangıç bozunma sıcaklıklarına (T_b) göre; üçlü kompozitler içinde en yüksek bozunma sıcaklığı (230℃) %3 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitinde, en düşük bozunma sıcaklığı ise (220℃) %10, %13 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitinde gözlenmiştir (Çizelge 4.2). Üçlü kompozitlerde başlangıç bozunma sıcaklıklarının PF miktarındaki artışla azaldığı görülmektedir. 900℃'ta kalan artık madde miktarları kıyaslandığında kompozitlerin, polimerlere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Kompozit oluşumunun ısıl kararlılığı artırdığını söyleyebiliriz. Kimyasal yöntem ile polipirol sentezinin yapıldığı PVAc/PS/PPy üçlü kompozitinin hazırlandığı benzer bir çalışmada [139], kalan artık madde miktarlarının kompozitteki PPy miktarındaki artış ile arttığı belirtilmiş ve kompozitlerin ısıl kararlılıkları iyileştirilmiştir.

Bu veriler ışığında çeşitli yüzdelerde PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinin senteziyle PF'nin ısıl kararlılığının arttırıldığı söylenebilir.

Fe_3O_4'ün TGA eğrisinde 95℃ civarındaki kütle kayıpları yapıdaki çözücü ve sudaki hidroksil gruplarının dehidrasyonuyla ilişkilendirilebilir [140]. %10 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitinin başlangıç bozunma sıcaklığı 220℃ iken, Fe_3O_4 nanoparçacıklarının yapıya girmesiyle 225℃'a çıkmıştır. Maksimum ve son bozunma sıcaklıkları da azalmıştır. 900℃'deki kalan artık madde miktarı da nanokompozitte daha fazla olduğu görülmektedir. Benzer olarak kimyasal yöntemle hazırlanan PF/Fe_3O_4 nanokompoziti ile PF'nin TGA eğrileri karşılaştırıldığında ilk bozunma sıcaklıkları sırasıyla 120℃ ve 115℃ olarak bulunmuştur. Bu durum polimer matriksi içine Fe_3O_4'ün girmesiyle nanokompozitin ısıl kararlılığının arttığı sonucunu da beraberinde getirmektedir [21].

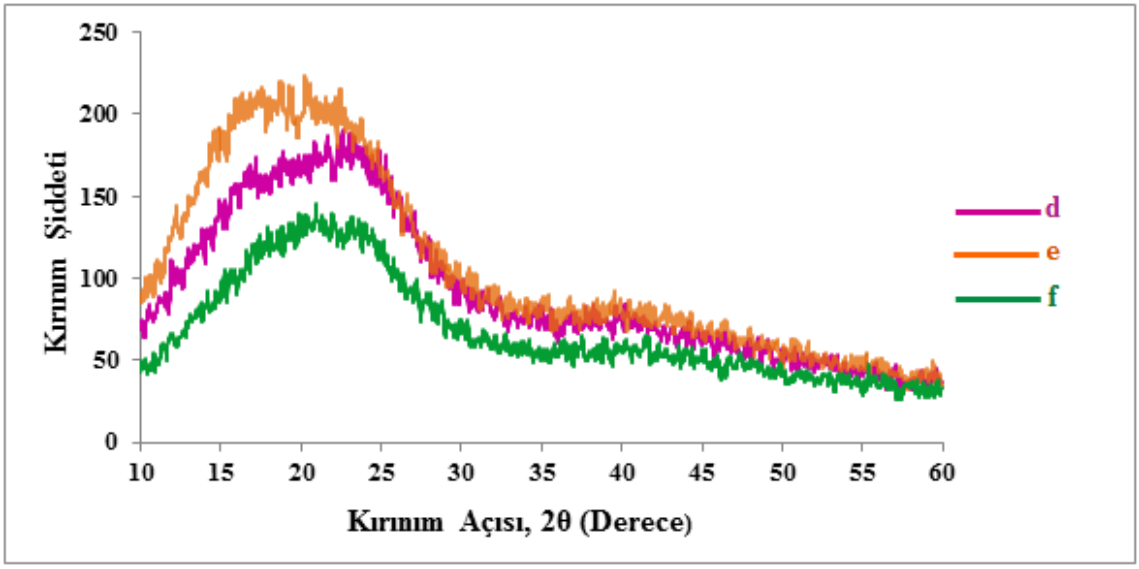
4.5. X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları

PF, PVAc, PVC'nin 2θ=10-60° aralığında karşılaştırmalı X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.13'te, üçlü kompozit, nanokompozit ve magnetit (Fe_3O_4) nanoparçacıklarına ait XRD desenleri Şekil 4.14 ve 4.15'te verilmiştir. Ayrıca her birine ait X-ışını kırınım desenleri EK-3 de verildi.



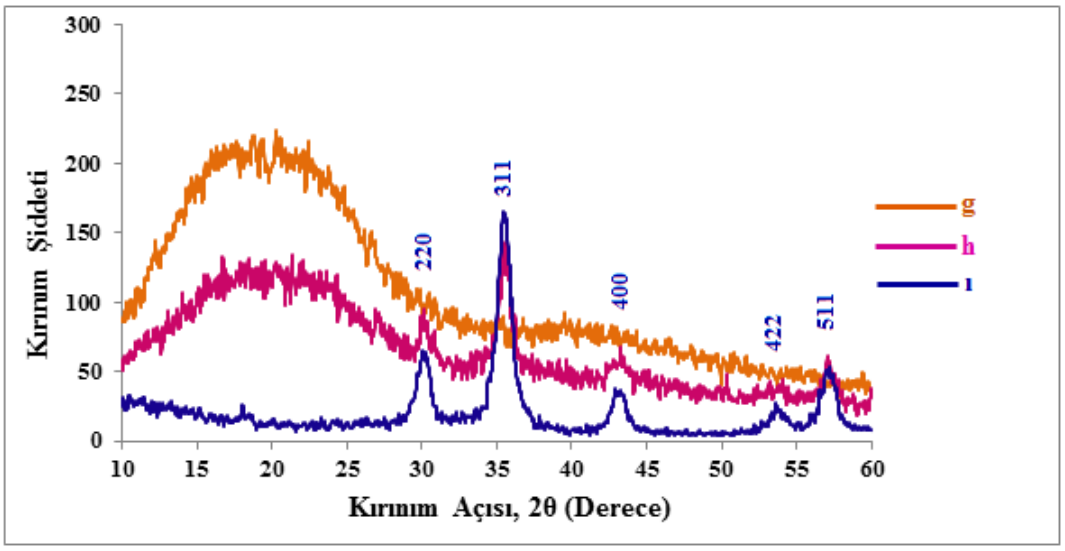
Şekil 4.13. XRD desenleri a) PVAc, b) PVC ve c) PF

PF'nin XRD desenleri incelendiğinde amorf yapıda olduğu görüldü. Yaklaşık olarak 2θ=18º'de geniş ve yayvan pik görülmektedir. Literatürde de PF'nin XRD desenlerine bakıldığında amorf yapıya sahip olduğu görülmüştür [20-22]. Bu sonuç aynı zamanda elde edilen ürünün sıvı monomer ya da çok düzenli yapıda polimer olmadığını, gerçek polimer yapısında olduğunu göstermektedir [117]. PVAc ve PVC saydam ve amorf yapılı polimerler olarak bilinirler. Şekil 4.13 incelendiğinde, PVAc için 2θ=15-30º [141] ve PVC 2θ=18º ve 24º [142] bulunan oldukça yayvan pikler, polimerlerin amorf yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14. Üçlü kompozitlerin karşılaştırmalı XRD desenleri d) PVAc/PVC/PF(%3), e) PVAc/PVC/PF(%10) ve f) PVAc/PVC/PF(%13)

PVAc, PVC, PF'nin amorf yapıda olmasının bir sonucu olarak PVAc/PVC/PF üçlü kompozitleri de amorf bir yapı göstermiş ve yaklaşık olarak aynı bölgelerde pikler vermiştir (Şekil 4.14). Doplanmış PF, düşük kristaliniteye (%10'dan daha az) sahiptir ve P(2-halojenoanilin)ler ile hazırlanan kompozitlerinin yüksek derecede kristaliniteye sahip olduğu gözlenmiştir [20]. Kompozitlerinin hazırlanmasıyla kristalin bölgelerin bir dereceye kadar artmasında, moleküler paketlenmenin ve zincir boyunca düzenlenmenin etkili olduğu söylenebilir [143].



Şekil 4.15. Karşılaştırmalı XRD desenleri g) PVAc/PVC/PF(%10) üçlü kompoziti, h) nanokompozit ve ı) Fe_3O_4

Fe_3O_4 nanoparçacıkları, %10 PF içeren kompozit ve nanokompozitlerine ait karşılaştırmalı XRD desenleri Şekil 4.15'te görülmektedir. Fe_3O_4 nanoparçacıklarına ait karakteristik pikler, 2θ=30,39 (d=0,294 nm); 35,39 (d=0,253 nm); 53,81 (d=0,170 nm); 57,41 (d=0,160 nm) olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar literatür ile uyumlu olup, magnetit nanoparçacıklarının kristal yapıda olduğunu göstermektedir [144]. %10 PF içeren nanokompozite ait XRD desenleri incelendiğinde, magnetite ait piklerin yakınlarında pikler vermesi magnetit ve kompozit arasında fiziksel etkileşim olduğunu göstermektedir [21].

Magnetit nanoparçacıklarının XRD desenlerinden ortalama çapı Scherrer eşitliği (Eş.4.1) kullanılarak hesaplandı [145, 146].

$$D = \frac{k\ x\ \lambda}{\beta\ x\ cos\theta} \qquad (4.1)$$

Bu eşitlikte;

k: şekil faktörü (magnetit için 0,9 olarak alındı.)

λ: Kullanılan X-ışınının dalga boyu (1,5406 Å)

β: Yarı yükseklikte XRD pikinin genişliği (FWHM, radyan)

θ: Kırınım açısı

D: Nanoparçacık çapı

Magnetit nanoparçacıklarının XRD desenlerinde 2θ=35,39º'deki en şiddetli piki (311) kullanılarak çap hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.3'te verildi.

Çizelge 4.3. Fe_3O_4 nanoparçacıkların hesaplanan kristal parametreleri

Örnek	Ölçülen 2θ (º) (311)	$d_{hesaplanan}$ (Å)	a (Å)	D (nm)
Fe_3O_4	35,39	2,534	8,40	8,23
%10 PF İçeren Nanokompoziti	35,56	2,523	8,36	9,11

$d_{hesaplanan}$, kristalin düzlemler arası uzaklık
a, kafes sabiti

Magnetit nanoparçacıkları için kafes sabiti (a) değeri hesaplandı. Bu değer maghemit (γ-Fe_2O_3) için 0,833 nm ve magnetit (Fe_3O_4) için 0,839 nm'dir [94]. Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi magnetit nanoparçacıkları için a değeri 8,40 Å olarak bulundu. Bu sonuçlar sentezlenen magnetitin saf olduğunu göstermektedir [147]. Magnetit nanoparçacıklarının çapı, Scherrer eşitliği kullanılarak 8,23 nm bulundu

Kompozit yapısına magnetitin girmesiyle hazırlanan nanokompozite ait XRD desenlerinden 2θ=35,56º'deki (311) kristal örgüsüne sahip keskin pik karakteristik magnetit pikidir. Bu pik kullanılarak kompozit içindeki magnetit nanoparçacıklarına ait çap hesaplandı ve 9,11 nm olarak bulundu.

Nanokompozit içindeki magnetit nanoparçacıkları ile polimer zincirleri arasındaki kuvvetli bağ etkileşiminden dolayı daha düzenli bir yapı meydana gelmiş ve kristaliniteyi artırmıştır [22]. XRD sonuçlarından, nanokompozitte amorf ve kristalin yapıların bir arada bulunduğu tespit edildi.

4.6. PVAc, PVC, Üçlü Kompozit ve Nanokompozitlerin Film Fotoğrafları ve Filmlerin Katlanabilirliği

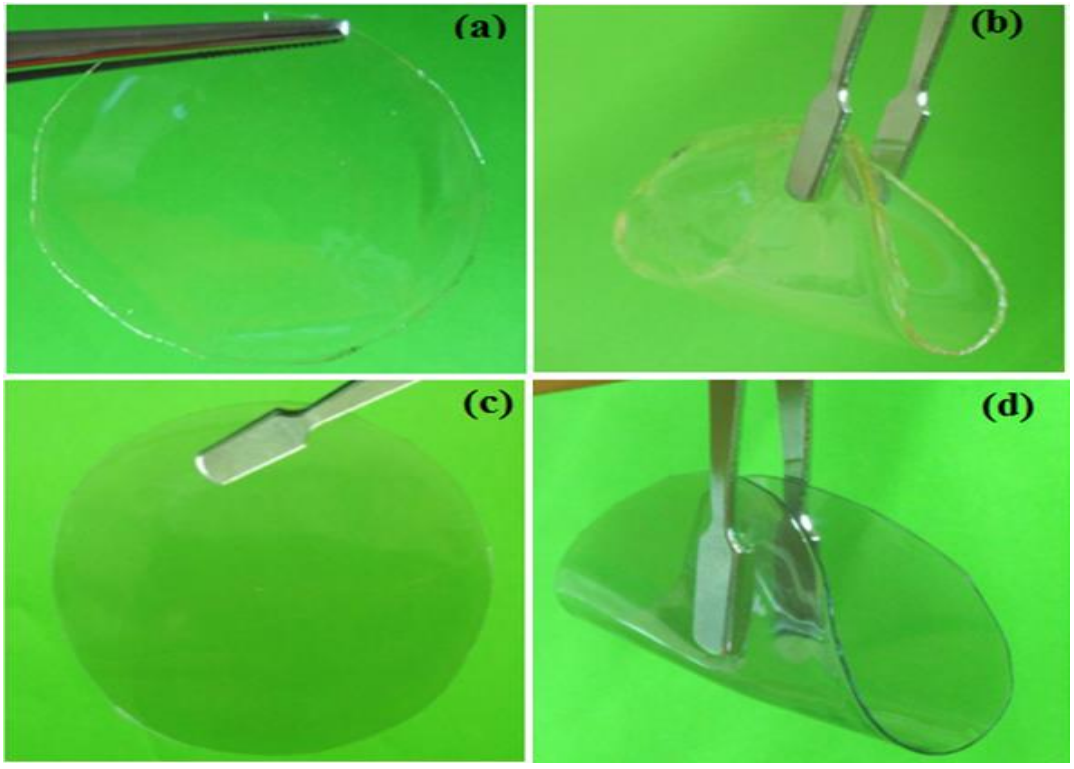
Kompozit bileşenlerinin çözündüğü çözücüler bir araya getirilerek kompoziti çözen uygun bir çözücü karışımı elde edildi. Çözme işlemi gerçekleştirildikten sonra çözünen kompozitler (Resim 4.1) 6 cm çapında petri kaplarına dökülerek kontrollü buharlaştırma işlemi gerçekleştirildi. Bilindiği gibi zayıf mekanik özellikleri nedeniyle, iletken polimerlerin homojen ve yekpare filmleri elde edilememektedir. Resim 4.2'de polifurana ait film fotoğrafı görülmektedir. PVAc ve PVC yalıtkan polimerlerinin elde edilen filmleri homojen, yekpare, esnek ve katlanabilir özelliktedir (Resim 4.3). PF'nın iletkenliği ile yalıtkan polimerlerin film oluşturabilme özelliğinin bir araya getirilmesiyle hazırlanan; kütlece %3, %10, %13 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozit ve %10 PF içeren nanokompozit filmlerinin (Resim 4.4) oldukça dayanıklı olduğu görüldü.



Resim 4.1. PVAc/PVC/PF(%10) üçlü kompozitin çözünürlük fotoğrafı



Resim 4.2. Polifuranın film fotoğrafı



Resim 4.3. a) PVAc, b) PVAc'nin katlanabilirliği, c) PVC ve d) PVC'nin katlanabilirliğine ait film fotoğrafları



Resim 4.4. Film fotoğrafları a) PVAc/PVC/PF(%3), b) PVAc/PVC/PF(%10), c) PVAc/PVC/PF(%13) üçlü kompozitleri ve d) %10 PF içeren nanokompoziti

Kompozit filmlerinin oda sıcaklığında bir pens yardımıyla katlanabildiği ve serbest bırakıldığında tersinir olarak açılıp eski haline dönebildiği gözlendi (Resim 4.4). Filmlerin 40-50℃ sıcaklığında da katlanabildiği ve eski haline hızla geri döndüğü yapılan denemelerle görüldü.

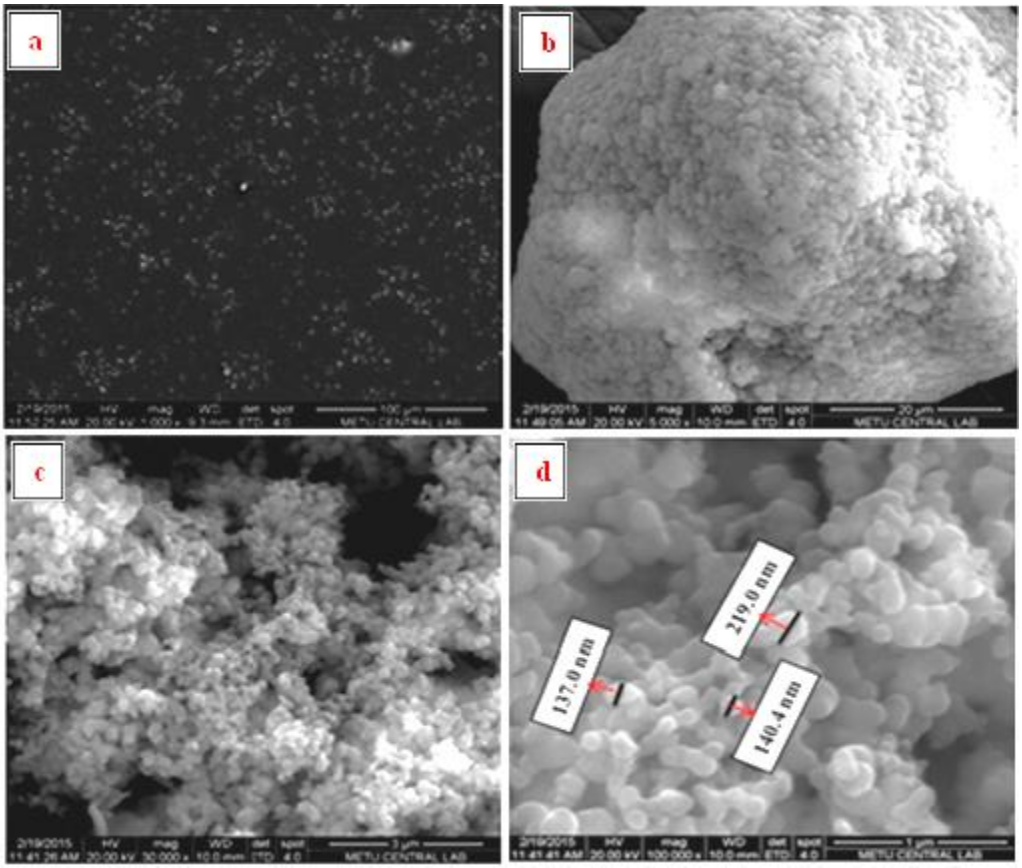
Sonuç olarak yapıya PVAc, PVC ve magnetitin girmesiyle, iletken olan ancak kimyasal yöntemle filmi hazırlanamayan PF ile sentezlenen üçlü kompozit/nanokompozit filmleri elde edilmiştir. Böylece PF'nin iletkenliği, PVAc, PVC ve magnetitin üstün olan mekanik özellikleriyle birleştirilerek elektriksel iletkenliğine ilave olarak, dayanıklı, sıcaklık uygulandığında katlanabilen ve aynı zamanda manyetik alana duyarlı filmler elde edilebilmiştir.

4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

4.7.1. PVAc, PVC, PF ve Fe_3O_4 nanoparçacıklarının SEM sonuçları

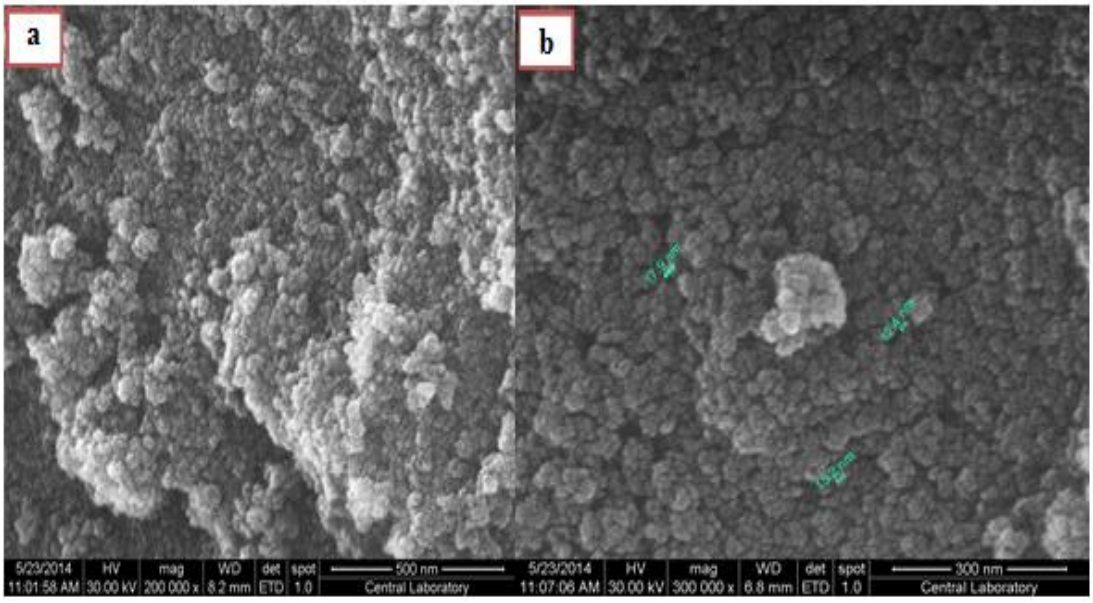
Sentezlerde kullanılan çözücü ve dopantın; oluşan polimerin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin yanı sıra polimerin morfolojik özelliklerini de etkilediği bilinmektedir [148]. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), polimerlerin morfolojik yapısına ait özelliklerin araştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. PVAc, PVC ve PF'nin SEM fotoğrafları Resim 4.5'de verilmiştir. PVAc filminin SEM fotoğrafında (Resim 4.5a); homojen bir yapı görülmektedir. Ayrıca görülen açık renkli bölgeler, çözücünün uzaklaşmasından kaynaklanmış olabilir. Toz halde alınan PVC'nin ise (Resim 4.5b) küresel yapılardan meydana geldiği görülmektedir.

PF'nin SEM fotoğrafı incelendiğinde (Resim 4.5c, d), farklı tanecik boyutlarında (yaklaşık olarak 110-120 nm), yer yer kümelenmiş yapıya sahip olduğu görülmektedir. Yapılan bir çalışmada [16], PF'nın SEM fotoğrafının alt tabakalarında gözeneksiz ve tekdüze yapıda iken, üst tabakalarında ise tanecikli ve süngerimsi yapıda olduğu rapor edilmiştir. Başka bir çalışmada [21] ise PF'nin SEM görüntüleri incelendiğinde, 150-250 nm aralığında değişen parçacık boyutlarına sahip, düzensiz bir yapıda olduğu görülmüştür.

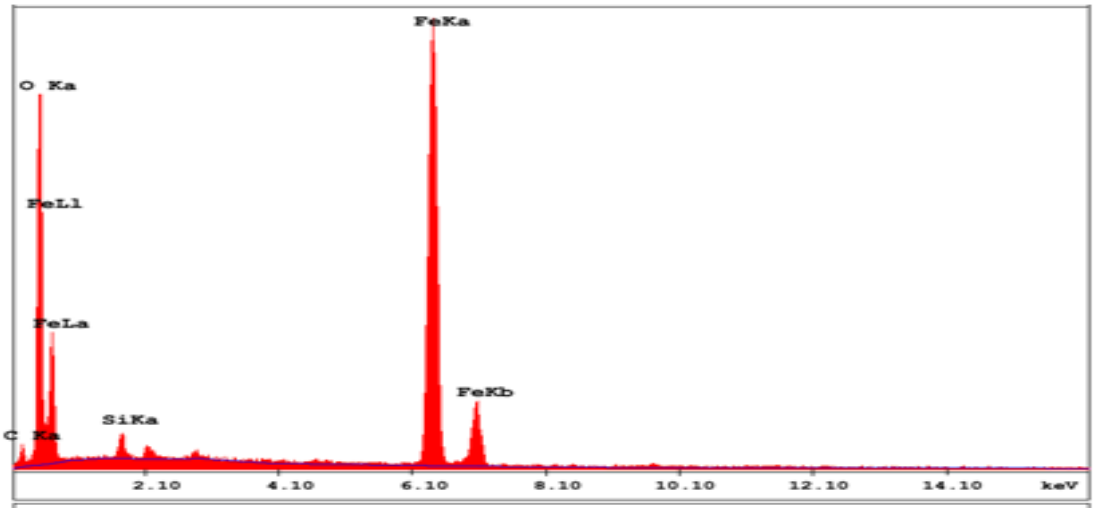


Resim 4.5. SEM fotoğrafları a) PVAc film (1000X) b) Toz haldeki PVC (5000X) c) Toz PF (30000X) ve d) Toz PF (100000X)

Sentezlenen magnetite ait SEM fotoğrafı Resim 4.6'da görülmektedir. Magnetit nanoparçacıklarının küresel yapıda olduğu ve boyutlarının yaklaşık olarak 12-18 nm civarında farklı büyüklerde olduğu görülmektedir. EDAX sonuçları değerlendirildiğinde beklendiği gibi Fe ve O pikleri görülmektedir. C piki analiz sırasında kullanılan karbon banttan ve az miktarda bulunan Si piki ise ortamdaki kirlilikten kaynaklanmış olabilir.



Resim 4.6. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının SEM fotoğrafı a) 200000X, b) 300000X



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	10.76	20.90	0.0263	1.0743	0.2271	1.0007
O K	39.48	57.59	0.1463	1.0591	0.3493	1.0015
SiK	1.75	1.46	0.0069	1.0216	0.3865	1.0015
FeK	48.01	20.06	0.4516	0.9196	1.0229	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	32.46	5.07	5.03	6.41
O K	597.99	8.57	1.04	69.78
SiK	57.11	31.96	4.82	1.79
FeK	1655.22	16.89	0.62	98.01

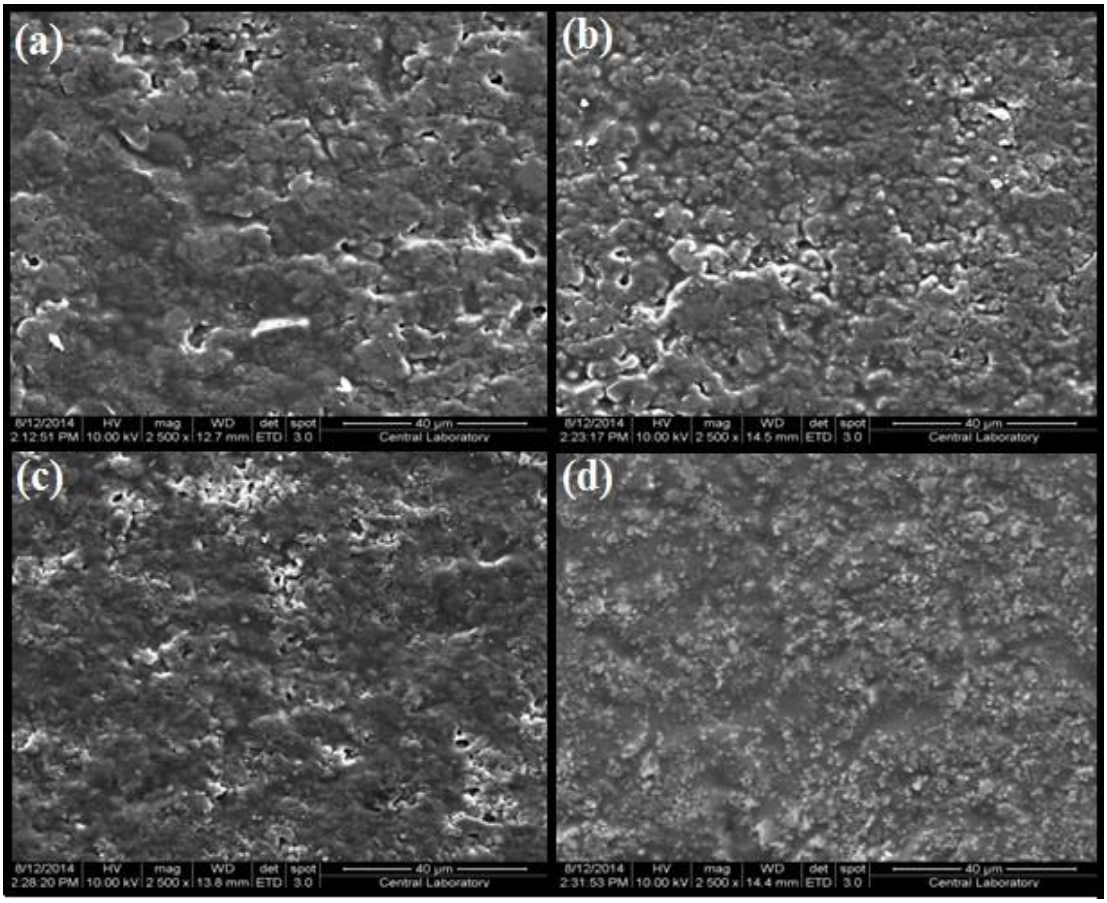
Şekil 4.16. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının EDAX sonuçları

4.7.2. PVAc/PVC/PF üçlü kompozit ve nanokompozit filmlerinin SEM sonuçları

Üçlü kompozit filmlerine ait SEM fotoğrafları (Resim 4.7) incelendiğinde, içeriğindeki PF miktarına bağlı olarak farklı morfolojilere sahip olduğu görülmektedir. Kompozit içeriğindeki PVAc, sert ve dayanıklı film oluşturan ve yüzeylere iyi yapışan; PVC ise iyi film oluşturan, kolay işlenebilen, esnek ve mekanik dayanımı yüksek yalıtkan özelliğe sahip termoplastik polimerlerdir. Her iki polimer için ($CHCl_3$+DMF) çözücüsü kullanılarak homojen filmi elde edildi. PF, tek başına kırılgan ve kimyasal olarak film oluşturabilme yeteneği oldukça düşüktür. Buna rağmen PVAc ve PVC ile hazırlanan kompozit filmlerinin oldukça dayanıklı olduğu gözlendi.

Kompozitler için en uygun çözücü karışımı kloroform+dimetilformamitte elde edilen %3, %10 ve %13 PF içeren üçlü kompozit filmlerinin SEM fotoğrafları Resim 4.7a-c'de görülmektedir. Elde edilen üçlü kompozitlerin SEM fotoğraflarında genellikle PF miktarının artışına bağlı olarak katmanlı yapının yerini tanecikli yapıya bıraktığı görülmektedir. İnce tanecikli yapıya sahip olan PF'nin yalıtkan polimerlerin arasını doldurduğu düşünülebilir. Sonuç olarak PVAc, PVC ve PF'nin birbiri içinde homojen ve uyumlu bir şekilde dağıldıkları belirlendi.

%10 PF içeren kompozit ve nanokompozit filmine ait SEM görüntüleri Resim 4.7b, d'de görülmektedir. Kompozit yapısındaki katmanlar arasına nano boyuttaki magnetit nanoparçacıkların girmesiyle oluşan nanokompozit yapının kompozite oranla daha homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



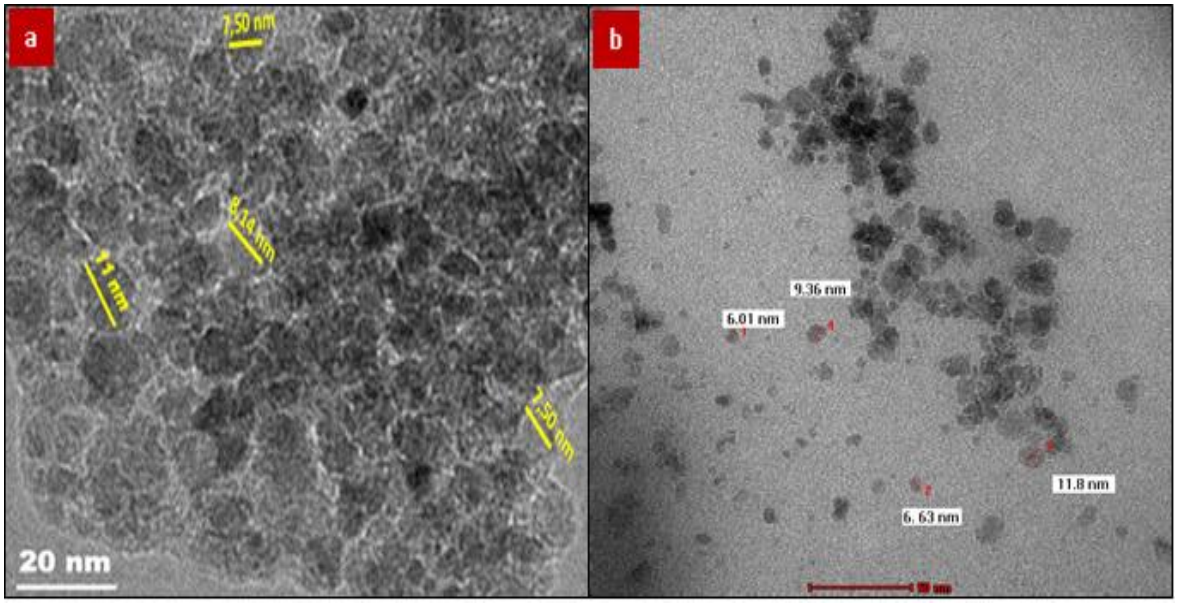
Resim 4.7. a) PVAc/PVC/PF(%3), b) PVAc/PVC/PF(%10), c) PVAc/PVC/PF(%13) üçlü kompozit ve d) %10 PF içeren nanokompozit filmlerinin SEM fotoğrafları

4.8. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Sonuçları

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), malzemelerin mikro ve nano yapısal incelenmesini ve kristal yapılarının belirlenmesini sağlayabilen önemli karakterizasyon tekniklerindendir.

Magnetit nanoparçacıklarına ait TEM görüntüsü (Resim 4.8a) incelendiğinde parçacıkların küresel yapıda ve 7,5-15 nm aralığında değişen farklı boyutlara sahip olduğu tespit edilmiştir. %10 PF içeren PVAc/PVC/PF/Fe_3O_4 nanokompozit filminin TEM görüntüsü Resim 4.8b'de görülmektedir. Görüntü incelendiğinde (elektronların geçirgenliğine göre elde edilen) koyu renkli bölgeler Fe_3O_4 nanoparçacıklarını ve açık renkli olan bölgeler ise polimer matriksini göstermektedir. Nanokompozit içindeki Fe_3O_4 nanoparçacıklarının, 6-10 nm aralığında farklı boyutlara sahip küresel yapıda olduğu görüldü. Polimer matriksi içinde Fe_3O_4 nanoparçacıklarının dağıldığı ve bazı bölgelerde kümelenmelerin meydana geldiği görüldü.

Manyetik özellikteki Fe_3O_4 nanoparçacıkları, sahip olduğu yüksek yüzey alanı ve dipol-dipol etkileşimleri nedeniyle kümeler halindedir [113, 149].

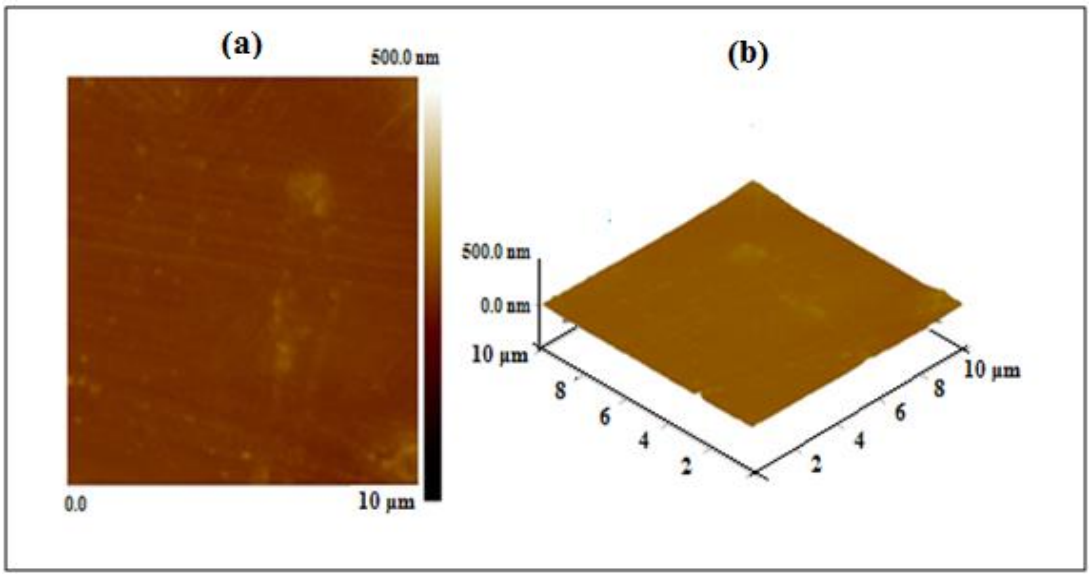


Resim 4.8. TEM görüntüleri a) Fe_3O_4 nanoparçacıkları ve b) %10 PF içeren nanokompozit

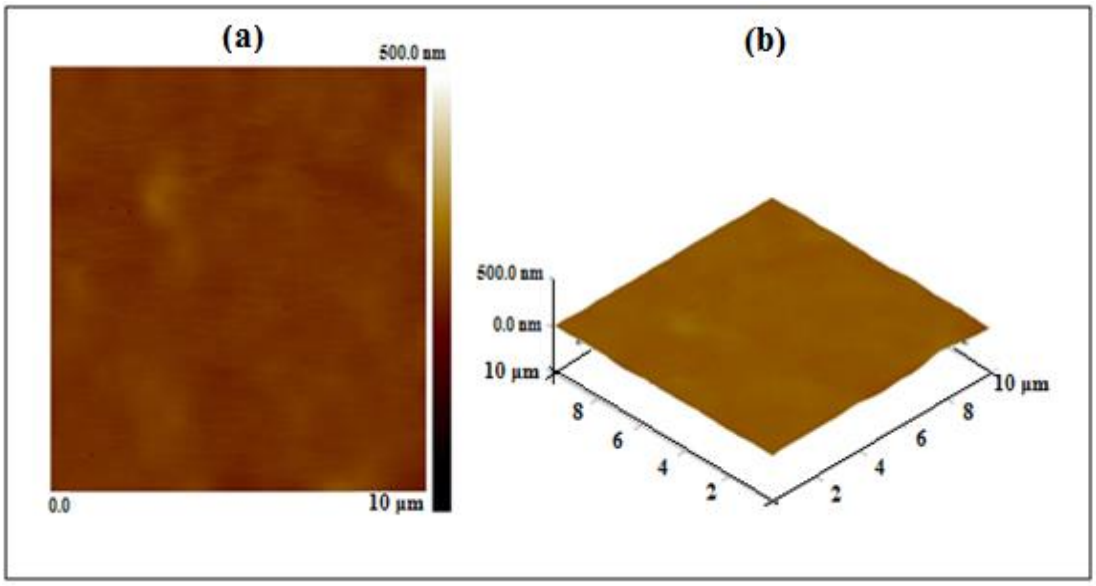
4.9. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Sonuçları

AFM filmlerin yüzeyleri üzerindeki pürüzlülüğü ve kusurları değerlendirme açısından yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Küçük tarama alanlarında (5x5 μm^2) yüzey morfolojisinin daha iyi belirlenebilmesi, büyük tarama alanlarında (20x20 μm^2) ölçülen yüzey pürüzlülüğü değerinin numuneyi daha iyi temsil etmesi nedeniyle AFM ölçümleri için 25 ve 100 μm^2 tarama alanları tercih edildi. Numunelerin AFM görüntülerinde açık renk yükseltiyi, koyu renk ise derinliği göstermektedir. Yüzey pürüzlülüğünün bir göstergesi olan yüzey pürüzlülük değerleri (RMS), filmlerin AFM ölçümleri sonucunda elde edilen 5 ve 10 μm^2 tarama alanlı görüntülerde verilmiştir.

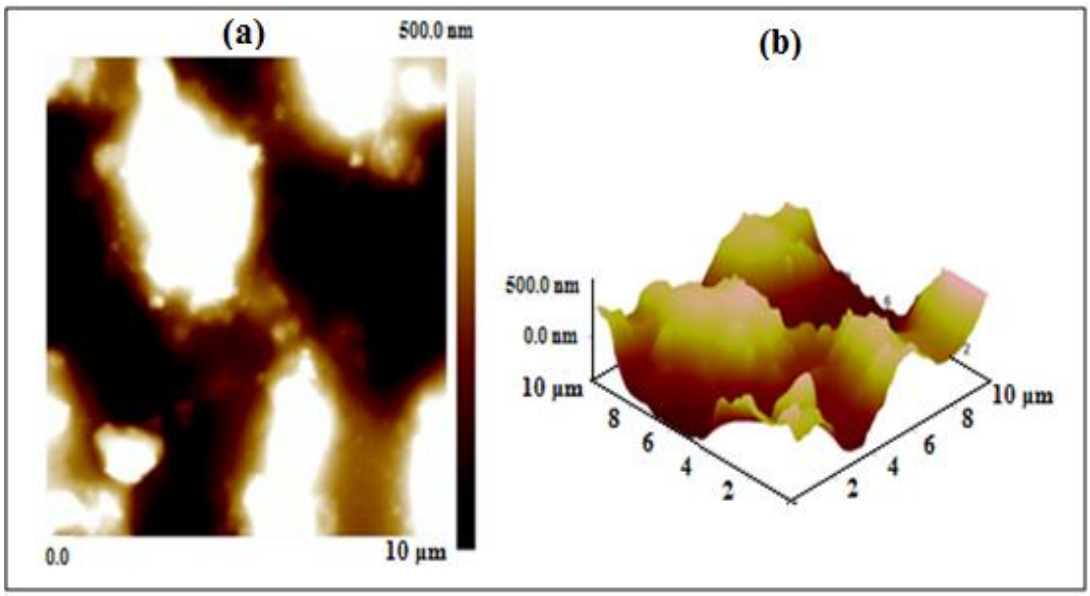
Hazırlanan PVAc, PVC, kütlece %3, %10, %13 PF içeren üçlü kompozitleri ve %10 PF içeren nanokompozit filmlerinin AFM tekniği kullanılarak elde edilen iki boyutlu ve üç boyutlu yüzey morfolojileri sırasıyla Resim 4.9-4.14'te verilmiştir. RMS değerleri ise 5 ve 10 μm^2 tarama alanları için Çizelge 4.4'te verilmiştir.



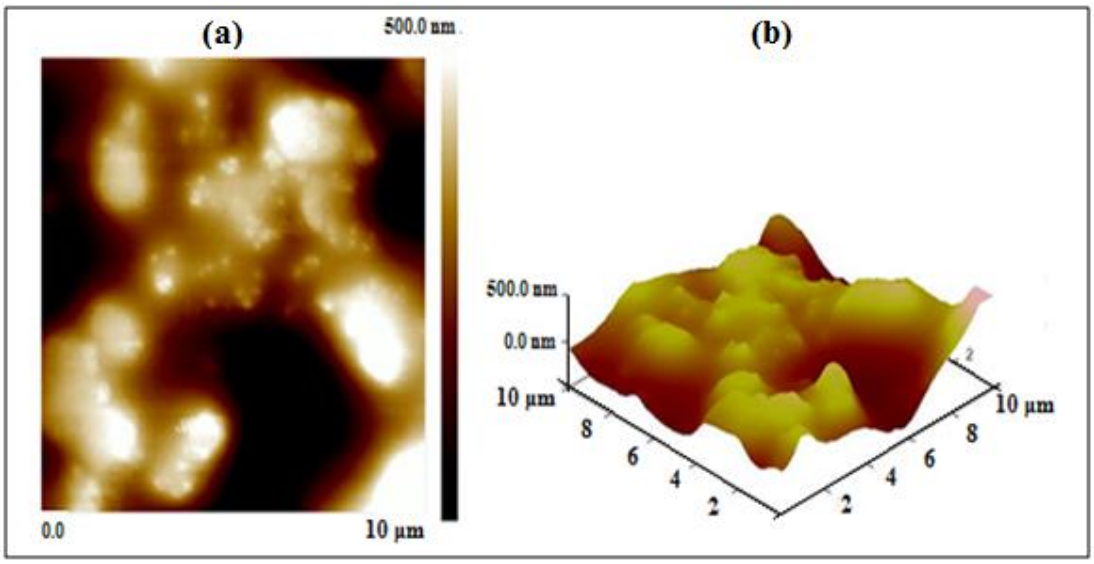
Resim 4.9. PVAc filminin (10X10 µm^2) (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri



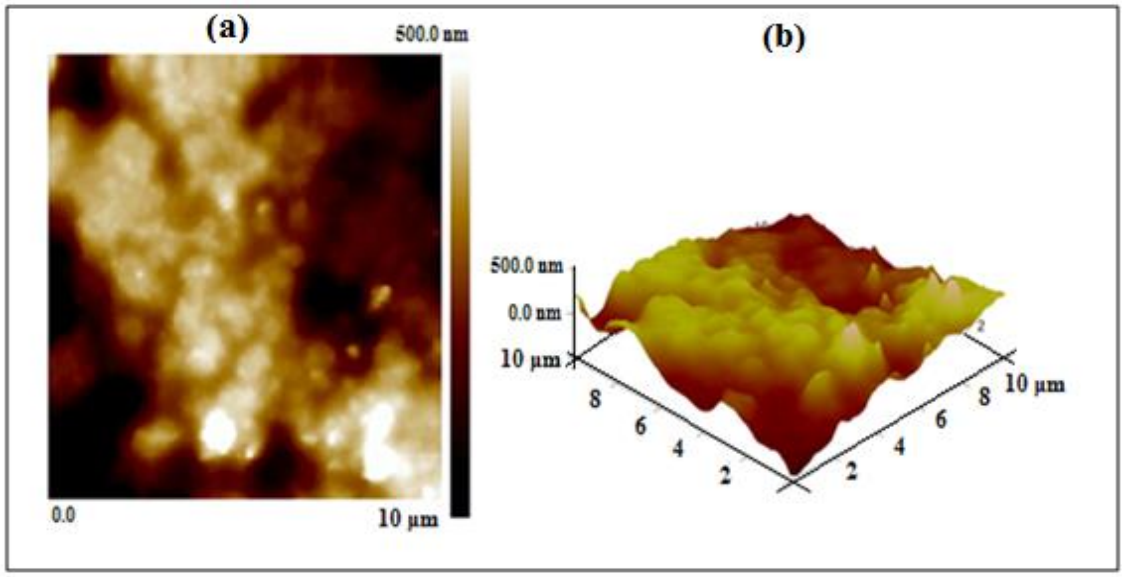
Resim 4.10. PVC filminin (10X10 µm^2) (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri



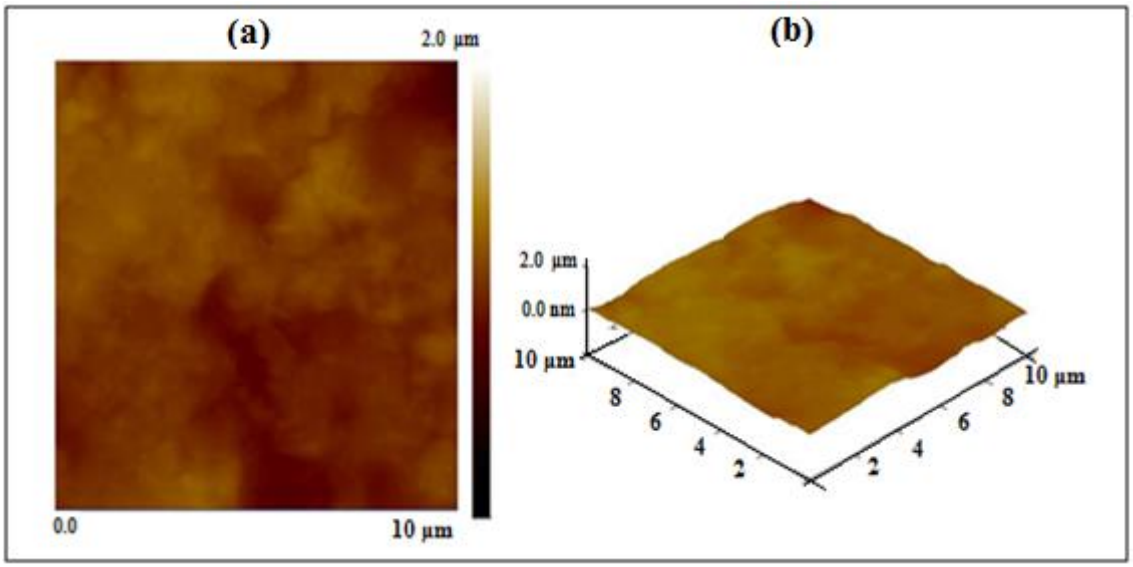
Resim 4.11. %3 PF içeren PVAc/PVC/PF kompozit filminin (10X10 μm^2)
(a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri



Resim 4.12. %10 PF içeren PVAc/PVC/PF kompozit filminin (10X10 μm^2)
(a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri



Resim 4.13. %13 PF içeren PVAc/PVC/PF kompozit filminin (10X10 µm^2)
(a) iki boyutlu, (b)üç boyutlu yüzey morfolojileri



Resim 4.14. %10 PF içeren nanokompozit filminin (10X10 µm^2)
a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu yüzey morfolojileri

Çizelge 4.4. PVAc, PVC, PVAc/PVC/PF üçlü kompozit ve nanokompozit filmlerinin RMS değerleri

	RMS (nm)	
Polimer Filmleri	5x5 μm^2	10x10 μm^2
PVAc/PVC/PF(%3)	224,0	242
PVAc/PVC/PF(%10)	67,1	163
PVAc/PVC/PF(%13)	40,0	132
PVAc/PVC/PF(%10)/Fe_3O_4	57,8	84,7
PVAc	6,0	7,05
PVC	4,7	6,84

Resim 4.9, 4.10 ve Çizelge 4.4 incelendiğinde PVAc ve PVC filmlerinin homojen yapıya sahip olduğu RMS değerlerinin ise sırasıyla 7,05 ve 6,84 nm olduğu görülmektedir. Kompozit filmlerinin görüntüleri incelendiğinde PF miktarının artışına bağlı olarak RMS değerleri azalmaktadır. Çizelge 4.4'te kütlece %3, %10, %13 oranlarında PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinin RMS değerleri sırasıyla 242, 163, 132 nm olduğu görülmektedir. Artan PF miktarına bağlı olarak pürüzlülüğün azalmasında, polimer matriksinde bulunan boşluklu yapıyı ince tanecikli özelliğe sahip olan PF'nin doldurmasının etkili olduğu düşünülebilir. %10 PF içeren kompozit yapısına magnetit nanoparçacıklarının girmesiyle 163 nm olan RMS değeri, 84,7 nm değerine düşmüştür. Kompozit yüzeyindeki boşlukların magnetit nanoparçacıkları tarafından doldurulmasıyla daha düzenli bir yüzey topoğrafyası oluştuğu söylenebilir.

4.10. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) Ölçüm Sonuçları

Manyetizasyon, dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı manyetik malzemelerin verdiği cevap olarak tanımlanabilir [150]. Malzemeye manyetik alan uygulandığında, manyetik momentler alan doğrultusunda yönlenir. Manyetik alanın şiddeti artırıldıkça, manyetizasyon artar ve malzeme doyuma ulaşır. Bu noktadaki manyetizasyon değeri *"doygunluk (saturasyon) manyetizasyon, (Ms)"* olarak adlandırılır [151]. Artık bu noktadan sonra dış manyetik alan kaldırılsa bile, dış alan yönünde net bir manyetik moment (kalıcı mıknatıslanma) kalır.

Mıknatıslanma akımı ters çevrilerek yavaşça 0' a düşürüldüğünde malzemedeki akı yoğunluğu azalır. Yatay eksendeki mesafe, *"giderme kuvveti (koersitif), (Hc)"* olarak adlandırılır. Nanoparçacıkların manyetik özellikleri, parçacık boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Eş 4.2 [152] kullanılarak küresel parçacıklar için hacim (V_p) bulundu. Kürenin hacminden ($V=\frac{4}{3}\pi r^3$), kritik boyut (D_p= 2r) hesaplandı.

$$V_p=\frac{25kT}{K} \quad (4.2)$$

Burada:
k, Boltzmann sabiti
K, anizotropi sabiti (Fe_3O_4 için $1{,}1x10^4$ J m^{-3} [153]
T, ortam sıcaklığı (298 K)
V_p, parçacık hacmi

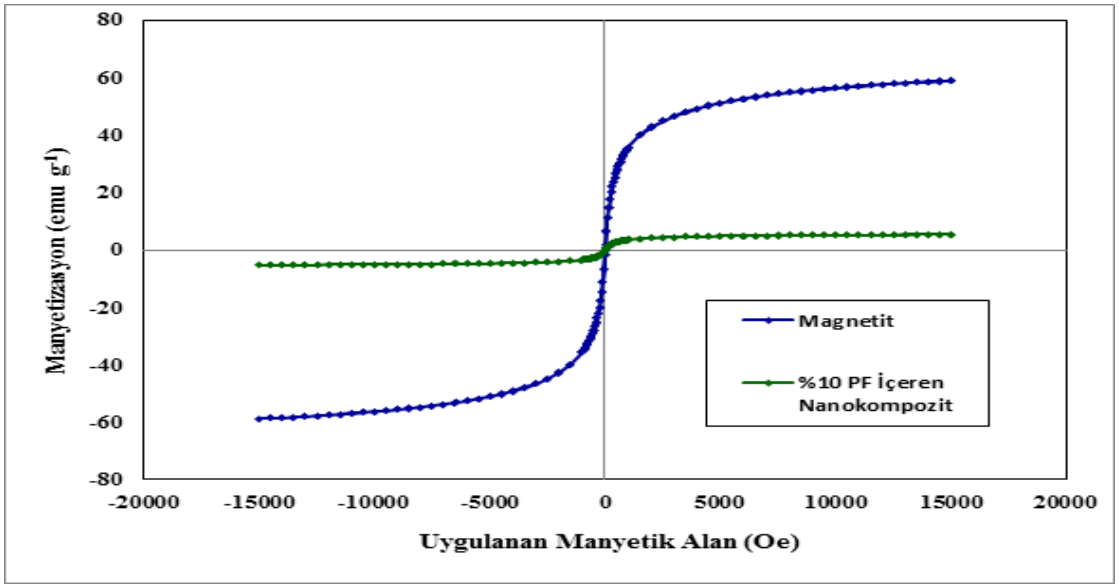
Sentezlediğimiz magnetit nanoparçacıklarına ait kritik boyut değeri 298 K için 26 nm olarak bulundu. Bu sonuç; XRD analizinden bulunan (~8 nm) boyut ile kıyaslandığında kritik boyuttan (26 nm) küçük olması, magnetit nanoparçacıklarının süperparamanyetik özellikte olduğunu gösterir. Literatürde de bu duruma benzer sonuçlar mevcuttur [152].

Ayrıca süperparamanyetik malzemelerin kalıcı mıknatıslanma (Mr) ve koersitif kuvvet (Hc) değerleri dış manyetik alan varlığında sıfıra yakın olduğundan ihmal edilebilir büyüklüktedir [153-157].

Hazırlanan Fe_3O_4 nanoparçacıkları ile PVAc/PVC/PF(%10)/Fe_3O_4 nanokompozitinin manyetik davranışı ve manyetizasyon ölçümleri 298 K'de ±5 Tesla aralığında manyetik alan uygulayan titreşimli örnek manyetometresii (VSM) ile belirlendi. Örneklere ait manyetizasyon eğrisi Şekil 4.15'te verilmiştir. Manyetizasyon eğrilerinde histerezis görülmemesi, magnetit nanoparçacıklarının süperparamanyetik özellikte olduğunu göstermektedir. Şekil 4.15'teki manyetizasyon eğrisinden magnetit nanoparçacıklarının doygunluk manyetizasyon değeri (Ms), 58,9 emu g^{-1} bulundu. Bu değer yığın magnetit nanoparçacıklarının Ms değerinden (92 emu g^{-1}) küçüktür [158]. %10 PF içeren PVAc/PVC/PF/Fe_3O_4 nanokompozitinin doygunluk mıknatıslanma (Ms) değeri ise 5,3 emu g^{-1} olarak bulundu.

Literatürde, manyetik olarak aktif olmayan tabakalarda bulunan manyetik momentlerin yönelimi, manyetik alanla aynı doğrultuda olmadığından Ms değerinin düşmesine neden olduğu rapor edilmiştir [159-163].

%10 PF içeren nanokompozitin manyetizasyon eğrisinde Mr değerleri magnetit nanoparçacıklarınkine göre küçüktür. Bu durum polimer matriksinin, magnetit nanoparçacıkların birleşmelerini engellemesine bağlanabilir [22]. Sonuç olarak parçacık boyutuna bağlı olarak malzemelerin manyetik özellikleri değiştirilebilir. Ayrıca hazırlanan nanokompozitin geniş orandaki elektriksel iletkenliği ve Ms değerleri nedeniyle, elektriksel ve manyetik malzemelerde koruyucu kılıf olarak kullanımı mümkündür.



Şekil 4.17. Fe_3O_4 nanoparçacıkları ve %10 PF içeren nanokompozitin manyetizasyon eğrisi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada, PF ve PVAc/PVC/PF üçlü kompozitleri kimyasal polimerleşme yöntemi ile $FeCl_3$ kullanılarak sentezlendi. PF ve PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinde $n_{monomer}/n_{yükseltgen}$ oranı 1/3 alınarak, üç farklı yüzdede PF içeren özgün üçlü kompozitler ve magnetit (Fe_3O_4) nanoparçacık takviyeli PVAc/PVC/PF/Fe_3O_4 nanokompoziti toz ve film halinde hazırlandı.

2. Dört nokta tekniğiyle oda sıcaklığında yapılan iletkenlik ölçümleri sonucunda; PF için iletkenlik değeri $3{,}70 \times 10^{-5}$ S cm^{-1} iken, sentezlenen üçlü kompozitler için iletkenlik değerleri $3{,}42 \times 10^{-5}$–$3{,}51 \times 10^{-5}$ S cm^{-1} aralığında bulundu. Bu sonuçlar göz önüne alındığında üçlü kompozitlerdeki PF miktarının (%, m/m) artışıyla iletkenliğin arttığı ve iletken polimerler için önerilen iletkenlik aralığı içerisinde olduğu tespit edildi. %10 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitinin iletkenliği $3{,}48 \times 10^{-5}$ S cm^{-1} iken nanokompozitinin iletkenliği $4{,}71 \times 10^{-5}$ S cm^{-1} değerine yükseldiği görüldü. Bu farklılığı oluşturan ise Fe_3O_4 nanoparçacıklarının dopant etkisi göstererek iletkenlikten sorumlu yüklerin aktarımını kolaylaştırmasıdır.

3. Sentezlenen PF, üçlü kompozitlerin ve nanokompozitin sıcaklığı 10℃'dan 50℃'a kadar 10'ar derece artacak şekilde ve daha sonra tekrar 50℃'dan 10℃'a düşecek şekilde ayarlanabilen cihaz ile sıcaklığa bağlı iletkenlikleri ölçüldü. 10-50℃ sıcaklık aralığındaki döngülerinden iletkenliğin sıcaklık artışı ile arttığı ve sıcaklığın azalması ile azaldığı görüldü.

4. Gouy terazisi ölçümlerinden, PF ve üçlü kompozitlerin pozitif manyetik duyarlılık değerlerine sahip oldukları, paramanyetik özellik gösterdikleri ve iletkenlik mekanizmalarının polaronlar üzerinden yürüdüğü tespit edildi.

5. FTIR analizi sonucunda; polimerleşmeyi, kompozit ve magnetit nanoparçacıklarının oluşumunu destekleyen bandlar görüldü.

6. PF, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinin ısıl bozunma sıcaklıkları TGA analizi yapılarak incelendi. Analiz sonuçları PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerin ve nanokompozitin yeterli ısıl kararlılığa sahip olduğunu gösterdi. Kompozitlerdeki PF yüzdesi arttıkça başlangıç bozunma sıcaklıkları (T_b) azalırken, 900°C'da kalan artık madde miktarlarının da kompozitteki PF artışına paralel olarak arttığı tespit edildi.

7. PF'nin XRD spektrumunda 2θ~18°, PVAc ve PVC'nin XRD spektrumunda ise sırasıyla 2θ~15°-30° arasında ve 2θ~18-24°'de yayvan pik gözlendi. PVAc, PVC ve PF'nin amorf yapıda olmasının bir sonucu olarak PVAc/PVC/PF üçlü kompozitleri de amorf bir yapı gösterdi. Magnetit nanoparçacıklarının XRD desenleri incelendiğinde, literatür ile uyumlu ve kristal yapıda olduğu tespit edildi. Magnetit ve polimer matriksi arasındaki etkileşim nedeniyle, nanokompozitin de kristal yapıda olduğu sonucuna ulaşıldı. Scherrier eşitliği kullanılarak XRD desenlerinden Fe_3O_4'ün çapı 8,23 nm olarak bulundu.

8. SEM görüntüleri incelendiğinde, PF'nin farklı tanecik boyutlarında, süngerimsi yapıda; PVAc'nin homojen ve PVC'nin küresel taneciklerden oluşan bir yapıya sahip olduğu görüldü. Kompozitlerin SEM görüntülerinde ise PF miktarının artışıyla katmanlı yapı yerini tanecikli yapıya bırakırken, nano boyuttaki (12-18 nm) magnetit nanoparçacıklarının kompozit yapısına girmesiyle nispeten daha homojen bir yüzey morfolojisi elde edildi.

9. TEM analizi sonucunda magnetit nanoparçacıklarının küresel yapıda ve boyutlarının ise 7,5-15 nm aralığında değişen farklı büyüklüklerde olduğu nanokompozit yapısında dağıldığı görüldü.

10. AFM ölçümleri ile hazırlanan üçlü kompozit filmlerin iki boyutlu, üç boyutlu yüzey morfolojileri, yükseklik dağılım grafikleri ve yüzey pürüzlülüğünün bir göstergesi olan yüzey pürüzlülük değerleri (RMS) elde edildi. Kompozit filmlerinde PF yüzdesinin artışına bağlı olarak RMS değerinin yani yüzey pürüzlülüğünün azaldığı görüldü. Nanokompozitin hazırlanmasıyla RMS değerinin azalmasına bağlı olarak daha homojen bir yapının meydana geldiği görüldü.

11. Hazırlanan magnetit nanoparçacıklarının ve nanokompozitin manyetik özelliklerinin VSM analizi neticesinde süperparamanyetik özellikte olduğu ve doyum mıknatıslanma değerlerinin sırasıyla 58,9 ve 5,3 emu g^{-1} olarak bulundu.

12. Sentezlenen PF, PVAc/PVC/PF özgün üçlü kompozitleri ile kompozit filmlerinin, sahip oldukları iletkenlik, ısıl ve mekanik özelliklerinden dolayı iletkenliğin ve yüksek sıcaklığın gerekli olduğu antistatik malzemeler ve korozyon önleyici kaplamalar gibi birçok alanlarda kullanılabileceğini öneriyoruz. Ayrıca hazırlanan nanokompozitin ise Ms ve iletkenlik değerinin elektrik ve manyetik alanda koruyucu kılıf olarak kullanımı mümkündür.

KAYNAKLAR

1. Lange, U., Roznyatovskaya, V.N., Mirsky, V.M. (2008) Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Analytica Chimica Acta*, 614,1–26.

2. Heinze, J.(1991). Electrochemistry of conducting polymers**.** *Synthetic Metals*, 43 (1-2), 2805.

3. Sotzing, G. A., Reynolds J.R. (1996). Electrochromic Conducting Polymers via Electrochemical Polymerization of Bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl) Monomers. *Chemistry of Mater*ials, 8, 882-889.

4. Lewenstam, A., Babacka, J., Ivaska, A. (1994). Mechanism of ionic and redox sensitivity of p-type conducting polymers. Part I. Theory. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 368, 23–31.

5. Domansky, K., Baldwin, D.L., Grate, J.W., Hall, T.B., Li, J., Josowicz, M., Janata, J. (1998). Development and calibration of field effect transistor-based sensor array for measurement of hydrogen and ammonia gas mixtures in humid air. *Analytical Chemistry*, 70, 473– 481.

6. Li, X.G., Huang, M.R., Duan, W., Yang, Y.L. (2002). Novel multifunctional polymers from aromatic diamines by oxidative polymerizations. *Chemical Review*, 102, 2925.

7. Choi, H., J., Jhon M., S. (2009). Electrorheology of polymers and nanocomposites. *Soft Matter*, 5, 1562-1567.

8. Oz, K., Yavuz, M., Yilmaz, H., Unal, H.I., Sarı, B. (2008). Electrorheological properties and creep behavior of polyindole/poly (vinyl acetate) composite suspensions. *Journal of Material Science*, 43, 1451–1459.

9. Upadhyay J., Wallace J.B.G., Wassermann, A., (1966) Polymer Proton acceptor properties and electrical conductance of deeply coloured cyclopentadiene polymers. *Polymer*, 7(9) 465.

10. Wan, X.-B., Li, L., He, J.-B., Zhou, D.-S., Xue, G., Wang, T.-W. (2002). Electrochemical degradation of polyfuran in wet acetonitrile and aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science,* 86, 3160.

11. Kabasakaloğlu, M., Talu, M., Yildirim, F., Sari, B. (2003). The electrochemical homopolymerization of furan and thiophene and the structural elucidation of their biopolymer films. *Applied Surface Science*, 218(1-4), 84-96.

12. Ogawa, T., Igarashi, T., Kawanishi, T., Kitamura, T., Hoshino, K. (2004). Dinitrogen Fixation Using Polyfuran-Titanium Oxide and Polycarbazole-Titanium Oxide Hybrid Junction Systems. *Journal of Photopolymer Science and Technology,* 17, 143.

13. Sarı, B., Uygun G.A., Talu, M. (2001). The synthesis and characterization of polyfuran/poly(o-toluidine) and poly(o-toluidine)/polyfuran composites, polyfuran, poly(o-toluidine) homopolymers", *J The Institute of Science and Technology*, Gazi University, 14(4), 1497.

14. Uygun G.A., Sarı, B., Talu, M. (2003). Synthesis and characterization of novel Polyfuran/Poly(2-iodoaniline) conducting composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2823.

15. Uygun G.A., Sarı, B., Talu, M. (2003). Chemical preparation of conducting Polyfuran/poly(2-chloroaniline) composites and their properties: A comparison of their components, polyfuran and poly(2-chloroaniline). *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2924.

16. Gök, A., Sarı, B., Talu, M. (2004). Preparation and characterization of polyfuran/poly(2-fluoroaniline) conducting composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer. Physics*, 42(18), 3359-3367.

17. Gök, A., Sarı B., Talu M. (2005). Polymers, composites and characterization of conducting polyfuran and poly(2-bromoaniline), *Journal of Applied Polymer Science*, 98(5), 2048-2057.

18. Ballav, N., Biswas, M. (2004). Preparation and evaluation of nanocomposites of polyfuran with Al2O3 and montmorillonite clay. *Polymer International*, 53(10), 1467-1472.

19. Ballav, N., Biswas M. (2005). Conducting composites of polythiophene and polyfuran with acetylene black. *Polymer International*, 54 (4) 725-729.

20. Gök, A., Can, H.K., Sari, B., Talu. (2005). M. X-Ray diffraction studies and DC electrical conductivity of poly(2-halogenanilines) and their composites with polyfuran. *Materials Letters*, 59(1), 80-84.

21. Zare, E.N., Lakouraj, M.M., Baghayerı, M. (2014). Electro-Magnetic Polyfuran/Fe3O4Nanocomposite: Synthesis, Characterization, Antioxidant Activity and Its Application as a Biosensor. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 64, 175–183.

22. Baghayeria, M., Zare, E.N, Lakouraj M.M. (2014). Novel superparamagnetic PFu@Fe3O4conductive nanocomposite as a suitable host for hemoglobin immobilization, *Sensors and Actuators B*, 202, 1200–1208.

23. McConnell, R.M., Godwin, W.E., Baker, S.E., Powell, K., Baskett, M., Morara, A. (2004). Polyfuran and co-polymers: A chemical synthesis. *International Journal of Polymeric Materials*, 53(8), 697.

24. Zhang, F., Zhang, H., Su, Z. (2008). In situ preparation of Mg(OH)2/polystyrene nanocomposite via soapless emulsion polymerization. *Polymer Bulletin*, 60(2-3), 251-257.

25. Saçak, M. (2012). *Polimer Kimyası*. (Altıncı baskı). Ankara: Gazi Kitabevi.

26. Tourillon, G., Garnier, F.J. (1982). New electrochemically generated organic conducting polymers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 135, 173-178.

27. Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., Gardını,G.P. (1979). Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical. Society Chemical. Communications*, 635.

28. Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burn, P.L., Holmes, A.B., 1990. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347, 539-541.

29. Berthelot, J.R., Simonet, J.(1985). The anodic oxidation of fluorene and some its derivatives: conditions for the formation of any conducting polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 182, 187-192.

30. Macdiarmid, A.G., Epsteın, A.J. (1989). Polyanilines: a novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society*. 88, 317.

31. Chandrasekhar, P. (1999). *Conducting polymers, fundamentals and applications: a pratical approach***.** Kluwer academic publishers. pp. 9-15, 26-36, 86,102.

32. Cowie, J.M.G. (1991). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. (Second Edition) Chapman and Hall: New York, USA, 410-420.

33. Dai, L. (2004). *Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications***.** Springer, London, 41-45.

34. Vilkman, M. (2010). *Structural investigations and processing of electronically and protonically conducting polymers.* PhD Thesis, Faculty of Information and Natural Sciences, The Aalto University School of Science and Technology, Espoo, 19-24.

35. Mazeikene, R., Malinauskas, A. (2000). Doping of polyaniline by some redox active organic anions. *European Polymer Journal*, 36, 1347-1353.

36. Pratt, C. (1996) *Applications of Conducting Polymers*. Kingston University. London, 1-7.

37. Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., Reynolds, J. R.. (1998). *Handbook of conducting polymers*, Marcel Dekker,(Second Edition), INC., New York, 29

38. Pron, A., Gawrys, P., Zagorska M., Djurado, D., Demadrille, R. (2010).Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques. *Chemical Society Reviews*, 39, 2577-2632.

39. Cao, Y., Andreatta A., Heeger, A.J. and Smith P., (1989). Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. *Polymer*, 30(1): 2305-2311.

40. Winslow, F.H., Baker, W.O. and Yager, W.A. (1955). Odd Electrons in Polymer Molecules. *Journal of the American Chemical Society Communications*, 77; 4751-4756.

41. Kumar, D., Sharma, R.C. (1998). Advances in conductive polymers, *European Polymer Journal*, 34(8), 1053-1060.

42. Toshima, N. and Hara, S. (1995). Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Progress in Polymer Science*, 20, 135-141.

43. Galal, A., Lewis, E.T., Ataman, O.Y., Zimmer, H., Jr. and Mark, H. B., (1989) Electrochemical synthesis of conducting polymers from oligomers containing thiophene and furan rings. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 27, 1891-1896.

44. Syed, A.A., Dinesan, M.K. (1991), Review. Polyaniline-a novel polymeric material. *Talanta***,** 38(8), 815-837.

45. Funt, B. L. and Blain, T.J. (1971). Electrochemical polymerization of aniline *Journal of Polymer Science*, 9, 115.

46. Asavapiriyanont, S., Chandler, G.K., Gunawardena, G.A., and Pletcher, D. (1984). The electrodeposition of poly -N-methylpyrrole films from aqueous solutions**.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 177, 245-251.

47. Wei, Y., Jang, G.W., Chan, C.C. (1990). A new method for preparation electrically conductive polythiophenes. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters, 28, 219-225.

48. Osterholm, J.E., Cao, Y., Klavetter, F. and Smith, P.(1994). Emulsion polymerization of aniline. *Polymer*, 35; 2902-2906.

49. Manassen, J. and Wallach, J.(1965) Organic polymers. Correlation between their structure and catalytic activity in heterogeneous systems. I. Pyrolyzed Polyacrilonitrile Polycyanoacetylene. *Journal of the American Chemical Society Communications*, 87, 2671-2677.

50. Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis, C.(1990). Polyaniline: A historical survay. *Synthetic Metals*, 36; 139-182.

51. Graupher, W., Roth, S. (1993) Industrial of Conductive Polymers. *Material Science Forum*, 122, 229-236.

52. Talaie, A. (1997) Conducting polymer based pHdetector: A new Outlook top H sensing technology. *Polymer*, 38(5), 1145–1150.

53. Prissanaroon, W., Ruangchuay, L., Sirivat, A., Schwank, J., (2000) Electrical conductivity response of dodecyl benzene sulphonic acid-doped polypyrrole films to SO_2–N_2 mixtures. *Synthetic Metals*, 114, 65–72.

54. Sukeerthi, S. and Contractor, A.Q. (1994). Applications of conducting polymers as sensors. *Indian Journal Of Chemıstry*, 33 (A), 565-571.

55. Alva, S. and Phadle, R.S. (1994). Conducting polymers in the fabrication of effect biosensors. *Indian Journal Of Chemıstry*, 33(A), 561-564.

56. MacDiarmid, Yang, L.S., Huang, V.S., Humprey, B.D., Somasiri, M.L.D., Wu, W., Yaniger, S.I. (1987). Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries. *Synthetic Metals*, 18, 393-398.

57. Rahmanifar, M.S., Mousavi,M.S., Shampsipur, M., Ghaemi, M., (2004) What is the limiting factor of the cycle-life of Zn-polianiline rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 132:296-301.

58. Rahmanifar, M.S., Mousavi,M.S., Shampsipur, M., Heli H., (2005), A study on open circuit voltage reduction as a main drawback of Zn-polianiline rechargeable batteries, *Synthetic Metals***,** 155: 480-484.

59. Oyama, N., Ohsaka, T., Shimizu, T. (1985). Electrochemically polymerized N, Ndimethyl aniline film with ion-exchange properties as an electrode modifier**.** *Analytical Chemistry*, 57(8), 1526-1532.

60. Akhtar, M., Weakliem, H.A., Paiste, R.M. and Gaughan, K. (1988). Polianiline thin film ic devices. *Synthetic Metals*, 26; 203-208.

61. Paul, E.W., Ricco, A.J. and Wrighton, M. S.(1985). Resistance of Polyanillne Films as a Function of Electrochemical Potential and the Fabrication of Poiyanlline-Based Microelectronic Devices. *The Journal of Physical Chemistry.* 89; 1441-1447.

62. Acevedo, D.F., Miras, M.C., Barbero, C.A. (2005). Solid support for high-throughput screening of conducting polymers. *Journal of Combinatorial Chemistry,* 7(4), 513.

63. Abou-Elenien, G.M., El-Maghraby, A.A., El-Abdallah, G.M (2004) Electrochemical relaxation study of polythiophene as conducting polymer (I). *Synthetic Metals*, 146, 109–119.

64. Shilabin, A.G., Entezami, A.A. (2000). Electrochemical behaviour of conducting polyfuran derivatives containing pyrrole, thiophene and ethylenic spacers. *European Polymer Journal*, 36(9), 2005-2020.

65. Blanca, E.S., Carillo, I., Gonzales-Tejera, Hernandez-Fuentes, I. (2000). Structure of Polyfurane/Perchlorate Doped Films by FTIR Spectroscopy: Effect of the Synthesis Conditions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(2), 291-298.

66. Oshawa, T., Kaneto, K., Yoshino, K. (1984). Electrical and optical properties of electrochemically prepared polyfuran. *Japanese Journal of Applied Physics***,** 23, L663-L665.

67. Zotti G., Schiavon, G., Comisso, N., Berlin, A., Pagani, G. (1990). Electrochemical Synthesis and Characterization of Polyconjugate Polyfuran. *Synthetic Metals*, 36, 337.

68. Kresta, J and Livingston H.K. (1970). The structure of polyfuran. *Polymer Letters*., 8, 795-803.

69. Tediar, F. (1985). Electropolymerization du furanne. *European Polymer Journal*, 21(3), 317-319.

70. Martinez, R., Alvarez, R. and Gandini, A. (1989). The cationic polymerization of 2-alkenyl furans. *Acta Polymerıca Sınıca*, 40(9), 613-616.

71. Nessakh, B., Kotkowska-Machnick, Z. And Tedjar, F. (1990). Electrochemical behaviour of furan, 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran in acetonitrile. *Journal of Electroanalytical Chemistry***.**, 296, 263-268.

72. Benvenuti, F., Raspolli Galletti, A.M., Carlini, C., Sbrana, G. (1997). Synthesis, structural characterization and electrical properties of highly conjugated soluble poly (furan)s. *Polymer*, 38(19), 4973-4982.

73. Gök, A., Öksüz, L. (2007). Atmospheric Pressure Plasma Deposition of Polyfuran. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44, 1095–1099.

74. Yoshino, K., Hayashi, S., Sugimoto, R. (1984). Preparation and properties of conducting heterocyclic polymer films by chemical method. *Japanese Journal of Applied Physics***,** 23 (12) L899.

75. Chanunpanic, N., Ulman, A., Strzhemechny, Y.M., Schwarz, S.A., Dormicik, J., Janke, A., Braun, H.G and Kratzmuller, T. (2003). Grafting polythiophene on polyethylene surfaces. *Polymer International*, 52, 172-178.

76. Sadki, S., Schottland, P., Brolic, N., Sabouraud, G. (2000) The mechanism of pyrrole electropolymerization, *Chemical Society Reviews*. 29, 283.

77. Wang,S., Kawai,T., Yoshino, K., Tanaka, K. and Yamabe, T. (1990). Electronic structure of polyfuran and poly(3-alkylfuran), *Journal of Applied Physics*, 29(12), L2264-L2267.

78. Kobayashi, Y., Zheng, W., Meyer, E. F., McGervey. J. D., Jamieson, A. M and Simha, R. (1989). Free volume and physical aging of poly(vinyl acetate) studied by positron annihilation. *Macromolecules*, 22, 2302-2306.

79. Hazer, B. (1993). *Polimer Teknolojisi*, KTÜ Matbaası, Trabzon,11-46

80. Erkoç, Ş. (2007). *Nanobilim ve nanoteknolojide gelişmeler ve uygulamalar", Nanobilim ve Nanoteknoloji*. (İkinci Baskı), ODTU Yayıncılık, Ankara, 7-13.

81. Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T and Kamigaito, O. (1993). Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31(10), 2493-2498.

82. Kojima, Y., Fukumori, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T. (1993). Gas permeabilities in rubber-clay hybrid. *Journal of Materials Science Letters*, 12, 889.

83. Gupta, A.K. and S. Wells. (2004). Surface-modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: preparation, characterization, and cytotoxicity studies. *IEEE Transac Nanobioscience***,**3, 66-73.

84. Kallumadil, M., Tada, M. Nakagawa, T., Abe, M., Southern, P and Pankhurst, Q.A. (2008). Suitability of commercial colloids formagnetic hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 1509-1513.

85. Yu, M.K., Jeong, Y.Y., Park, J., Park, S., Kim, J.W., Min, J.J., Kim, K and Jon, S. (2008). Drug Loaded Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Combined Cancer Imaging and Therapy In Vivo. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 5362-5365.

86. Oliveira, L.C.A., Rios, R.V.R.A., Fabris, J.D., Garg, V., Sapag, K and Lago, R.M. (2002). Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*.40: 2177-2183

87. Wu, R., Qu, J and Chen, Y. (2005). Magnetic powder MnO-Fe2O3 composite -a novel material for the removal of azo-dye from water. *Water Research,* 39, 630-638.

88. Silva, J.B., Brito, W.D., Mohallem N.D.S.(2004). Influence of heat treatment on cobalt ferrite ceramic powders. *Materials Science and Engineering B.* 112 (2) 182.

89. Ozel F. (2009). *Fe Nanoparçacıkların Sentezi ve Karakterizasyonu*. Balıkesir Universitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir.

90. Moghimi, S.M., Hunter, A.C., Murray, J.C.(2001). Long-circulating and target-spesific nanoparticles: theory to practise. *Pharmacological Reviews*, 53(2), 283-318.

91. Berry C.C., Curtis A.S.G.(2003). Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics,* 36, R198-R206.

92. Panyam, J., Labhasetwar, V. (2003). Biodegredable nanoparticles for drug and delivery to cells and tissue. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 55(3), 329-347.

93. Cornell, R.M and Schwertmann, U.(2003).*The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.* (second ed) Wiley-VCH, Weinheim,

94. Goya, G.F., Berquo, T.S., Fonseca, F.C., Morales, M.P.(2003).Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics***,** 94(5), 3520-3528.

95. Ozin, G.A.(1992). Nanochemistry–synthesis in diminishing dimensions. *Advanced Materials*, 4, 612.

96. Gossuin, Y., Gıllıs, P., Hocq A., Vuong, L.Q. and Roch, A. (2009).Magnetic resonance relaxation properties of superparamagnetic particles. *Nanomedicine and Nanobiotechnology,* 1(3), 299.

97. Tartaj, P., Serna C.J. (2002).Synthesis of monodisperce superparamagnetic Fe/silica nanospherical composites. *Chemistry Of Materials,* 125, 15754-15755.

98. Maity, D., Agrawal D.C.(2007). Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* 308(1), 46-55.

99. Koizhaiganova, R. B.; Kim, H. J.; Vasudevan, T.; Lee, M. S (2009).Electrical and optical properties of conducting poly(3-hexylthiophene)/multiwalled carbon nanotube system. *International Journal of Polymeric Materials*, 58, 120-129.

100. Wang, W.; Xu, G.; Cui, X. T.; Sheng, G.; Luo, X. (2014). Enhanced catalytic and dopamine sensing properties of electrochemically reduced conducting polymer nanocomposite doped with pure graphene oxide. *Biosensors and Bioelectronics*. 58, 153-156.

101. Kim, J. W.; Cho, Y. H.; Choi, H. J.; Lee, H. G.; Choi, S. B.J. (2002). Electrorheological semi-active damper: Polyaniline based ER system. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 13, 509.

102. Grimes S.M., Lateef H, Jafari A.J., Mehta L. (2006). Studies of the effects of copper, copper(II) oxide and copper(II) chloride on the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, 91, 3274-3280.

103. Papaefthymiou G.C., (2009) Nanoparticle magnetism, *Nano Today*, 4(5), 438-447.

104. Q.A.Pankhurst, connolly, J., Jones, S.K and J-Dobson.(2003). Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36, R167-R181.

105. Tarrío-Saavedra J., López-Beceiro J., Naya S., Artiaga R., (2008). Effect of silica content on thermal stability of fumed silica/epoxy composites. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 2133–2137.

106. Laachachi A., Leroy E., Cochez M., Ferriol M., Lopez Cuesta J. M. (2005). Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability*, 89, 344-352.

107. Wu, C.G., Marcy, H.O., DeGroot, D.C., Schindler, J.L., Kannewurf, C.R., Leung, W.Y., Benz, M, Leung, W.-Y., LeGoff, E., Kanatzidis, M. G. (1991). Intercalatıon of polyfuran ın FeOCl. *Synthetic. Metals.* 41–43 797

108. Glenis, S., Benz, M., LeGoff, E., Schindler, J.L., Kannewurf, C.R., Kanatzidis, M.G. (1993) Polyfuran: a new synthetic approach and electronic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 115, 12519.

109. Sarı, B., Talu, M., Yıldırım, F. (2002). Electrochemical polymerization of aniline at low supporting-electrolyte concentrations and characterization of obtained films. *Russian Journal of Electrochemistry***,** 38, 707-713.

110. Gonz´ alez-Tejera, M.J., S´anchez de la Blanca, E., Carrillo, I. (2008). Polyfuran conducting polymers: Synthesis, properties, and applications. *Synthetic Metals***,** 158, 165–189.

111. Marroquin, J.; Kim, H. J.; Jung, D. H.; Rhee, K. Y. (2012). Effect of Fe3O4 composite films. *Carbon Letters*, 13, 126-129.

112. Reddy,R.K., Lee, K.V., Iyengar, A.G. (2007). Synthesis and characterization of novel conducting composites of Fe3O4 Nanoparticles and Sulfoned Polyanilines. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 4127-4134.

113. Chen, A.; Wang, H.; Zhao, B.; Li, X. (2013). The preparation of polypyrrole–Fe3O4 nanocomposites by the use of common ion effect. *Synthetic Metals*, 139, 411.

114. Omastova, M., Trchova, M., Kovarova, J., Stejskal, J.(2003). Synthesis and structural study of polypyprroles prepared in the presence of surfactants. *Synthetic Metals*, 138, 447-455.

115. Carrillo I, Sanchez de la Bianca E, Gonzalez-Tejera MJ, Hernandez Fuentes I. (1994). FTIR study of the influence of the deposition potential in the synthesis of polyfuran/perchlorate doped films. *Chemical Physics Letters*, 229, 633–637.

116. Jobanputra, M.C., Durstock, M.F., Clarson, S.J.J. (2003). Investigation of plasma polymerized benzene and furan thin films for application in opto-electronic devices. *Journal of Applied Polymer Science*, 87 (3), 523-528.

117. Sen, S., Bardakcı, B., Yavuz, A.G., Gök, A.U. (2008). Polyfuran/zeolite LTA composites and adsorption properties. *European Polymer Journal*, 44(8), 2708-2717.

118. Abraham, P.K, Sathianandan, K. (1988)Switching behaviour of plasma-polymerizedthin polyfuran films. *Thin Solid Films*, 164, 353-356.

119. Rajendran, S., Kannan, R., Mahendran, O. (2001). Ionic conductivity studies in poly(methylmethacrylate)-polyethylene oxide hybrid polymer electolytes with lithium salts. *Journal of Power Sources*, 96, 406-410.

120. Rajendran, S., Uma, T. (2000). Effect of ZrO on conductivity of PVC–LiBF –DBP polymer 2 4 electrolytes. *Materials Letters*, 44, 208-214.

121. S. Rajendran, R. Kannan, O. Mahendran,'An electrochemical investigation on PMMA/PVdF blend-based polymer electrolytes. *Materials Letters*, 49 (2001) 172-176.

122. Elashwai, I.S., Hakeem, N.A., Abdelrazek, E.M. (2008). Spectroscopic and thermal studies of PS/PVAc blends. Physica B, 403, 3547-3552.

123. Selvasekarapandian, S., Baskaran, R., Kamishima, O., Kawamura, J., Hattori, T., 'Laser Raman and FTIR studies on Li+ interaction in PVAc-LiClO4 polymer electrolytes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 65(5), 1234-1240.

124. Ramesh, S., Leen, K.H., Kumuth, K., Arof, A.K. (2007). FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66, 1237–1242.

125. Morris, R. V., Lauer, H. V., Jr., Lawson, C. A., Gibson, E. K., Jr., Nace, G. A., and Stewart, C., J. Geophys. Res. (1985).Spectral and other physicochemical properties of submicron powders of hematite(α-Fe2O3), maghemite(γ-Fe2O3), magnetite (Fe3O4), goethite (α-FeOOH) and lepidocrocite (γ-FeOOH) *Journal of Geophysical Research***,** 90, 3126-3144

126. Waldron, R.D. (1955). Infrared spectra of ferrites. *Physical Review Letters*, 99, 1727.

127. G. Xiong, S.J. Yu, X.J. Yang, et al. (1998) *J. Fouc. Maters*, 29 92/95(Chinese).

128. Gao, Z.M., Wu, T.H., Peng, S.Y. (1995) Preparation and Structural Features of Ultrafine Spinel Magnesium Ferrites Ⅱ, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 11 . 395/399.

129. Wei, Y.; Hsuef, K. F.;Jang, G.W.(1994). A study of leucoemeraldine and effect of redox reactions on molecular weight of chemically prepared polyaniline. *Macromolecules*, 27(2), 518-25.

130. Wen, T.C.; Huang, L. M.; Gopalan, A. (2001). Spectroscopic and thermal properties of the copolymer of aniline with dithiodianiline. *Synthetic Metals*, 123, 451.

131. Traore, M. K.; Stevenson, W. T. K.; Mccormick, B.J.; Dorey, R.C.; Wen, S.; Meyers, D.(1991). Thermal analysis of polyaniline part I. Thermal degradation of HCl-doped emeraldine base. *Synthetic Metals*., 40,137

132. Li, L., Chen, W., Xu, N., Xiao, Z., Xue, G., (2004) Electrochemical copolymerization of furan and 3-methyl thiophene. *Journal of Materials Science* 39, 2395-2398.

133. Carrillo, I, Fernandez-Martin, F., Barba, C; de la Blanca, E.S., Gonzalez-Tejera, M.J., Hernandez-Fuentes, I. (1999). Thermal stability of polyfuran/perchlorate doped films. *Polymer Bulletin*, 43(2-3), 269-276.

134. Guyot A, Bert M. (1973) Sur la dégradation thermique du polychlorure de vinyle. VI. Etapes initiales—etude générale préliminaire. *Journal of Applied Polymer Science*, 17, 753.

135. Gupta, M.C, Viswanath, S.G. (1998). Role of metal oxides in the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37, 2707-12.

136. Smith, R.M., (2004). *Understanding mass spectra: a basic aproach***.** (2nd ed), New Jersey: John Wiley & Sons, Inc;. p. 208

137. Troitskii, B.B., Troitskaya, L.S.(1985). Thermal decay and the poly(vinyl chloride) stabilization. *Uspekhi Khimii***,** 54, 1287-1311.

138. Soudais, Y., Moga, L., Blazek, J., Lemort, F.(2007). Coupled DTA-TGA-FTIR investigation of pyrolitic decomposition of EVA, PVC and cellulose, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis***,** 78, 46-57.,

139. Eşsiz, S., Sarı, B. (2014). Temperature-Sensitive Composite Films: Synthesis and Characterization of Poly(vinyl acetate)/Polystyrene/ Polypyrrole Ternary Composites. *Advances in Polymer Technology*, 33, S1.

140. Kassaee, M. Z.; Masrouri, H., Movahedi, F. (2011). Sulfamic acid-functionalized magnetic Fe3O4 nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of α-amino nitriles in water, *Applied Catalysis A*, 395, 28-33.

141. Christensen, P.A., Egerton, T.A., Martins-Franchetti, S.M., Jin, C., White, J.R. (2008). Photodegradation of polycaprolactone/poly(vinyl chloride) blend. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 305-309.

142. Djurado, D., Nicolau, Y.F., Dalsegg, I., Samuelsen, E.J.(1997). X-ray scattering study of CSA-protonated polyaniline films and powders. *Synthetic Metals,* 84, 121.

143. *JCPPS Power Diffraction File International Center for Diffraction Data* (1980) Fe3O4, Newtown Square, PA.

144. Drygas, M., Janik, J.F. (2012). Modeling porosity of high surface area nanopowders of the gallium nitride GaN semiconductor, *Materials Chemistry and Physics*, 133, 932–940.

145. Cai, J.; Yu, Q.; Zhang, X.; Lin, J.; Jiang, L. (2005). Control of thermal cross-linking reactions and the degree of crystallinity of syndiotactic 1,2-polybutadiene *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43, 2885

146. Sundrarajan, M.; Ramalakshmi, M. (2012). Novel Cubic Magnetite Nanoparticle Synthesis Using Room Temperature Ionic Liquid. *E-Journal of Chemistry*, 9(3), 1070-1076.

147. Cheung, K.M., Bloor, D., Stevens, G.C. (1988). Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes. *Polymer*, 29, 1709.

148. Long, Y., Chen, Z., Duvail J.L., Zhang, Z., Wan M. (2005). Electrical and magnetic properties of polyaniline/Fe3O4 nanostructures. *Physica B*, 370, 121-130.

149. Guo, Z; Hahn, H.T; Lin, H; Karki, A.B.; Young, D.P, "Magnetic and Magnetoresistance Behaviours of Particulate Iron/vinyl Ester Resin Nanocomposites, *Journal of Applied Physics,* 2008, 104, 014314.

150. Capolino, F. (2009). *Theory and Phenomena of Metamaterials*; CRC Press, Boca Raton, FL.

151. Cullity, B.D. (1972). *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing company, Reading, Massachusetts, 93.

152. Bickford, L. R. (1950). Ferromagnetic Resonance Absorption in Magnetite Single Crystals, *Physical Reviews*,78, 449.

153. Gonçalves, G., Baldissera, A.;Rodrigues, L., Martini, E; Ferreira, C. (2011). Alkyd Coatings Containing Polyanilines for Corrosion Protection of Mild Steel. *Synthetic Metals*, 161, 313-323

154. Chantrell, R., Popplewell, J., Charles, S. (1978) Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids, *IEEE Transactions on Magnetics*. 14 975–977.

155. Hamoudeha, M.; Faraj, A. A.; Canet-Soulas, E.; Bessueille, F.;Leonard, D.; Fessi, H (2007). Elaboration of PLLA-based superparamagnetic nanoparticles: characterization, magnetic behaviour study and in vitro relaxivity evaluation. *International Journal of Pharmaceutics*, 338(1-2), 248-257.

156. Villanueva, A.; Canete, M.; Roca, A. G.; Calero, M.;Veintemillas-Verdaguer, S.; Serna, C. J.; del Puerto Morales, M.; Miranda, R. (2009). The influence of surface functionalization on the enhanced internalization of magnetic nanoparticles in cancer cells. *Nanotechnology*, 20(11), 115103.

157. Lakouraj, M. M.; Mojerlou, F.; Zare, E. N. (2014). Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions. *Carbohydrate Polymers*, 106(15), 34-41.

158. Dhawan, S.K.; Singh, N.;Rodrigues, D. (2003). Electromagnetic Shielding Behaviour of Conducting Polyaniline Composites. *Science and Technology of Advanced Materials*, 4,105-113.

159. Han, D.H., Wang, J.P., Feng, Y.B., Luo, H.L.,(1994) Influence of sıze and magnetocrystallıne anısotropy on spın cantıng anomaly ın fıne ferrımagnetıc partıcles. *Journal of Applied Physics*, 76(10), 6591-6593.

160. Lin D., Nunes, A.C., Majkrzak C.F., Berkowitz, A.E. (1995). Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a CoFe 2O 4 colloidal particle II. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 145 (3), 343-348.

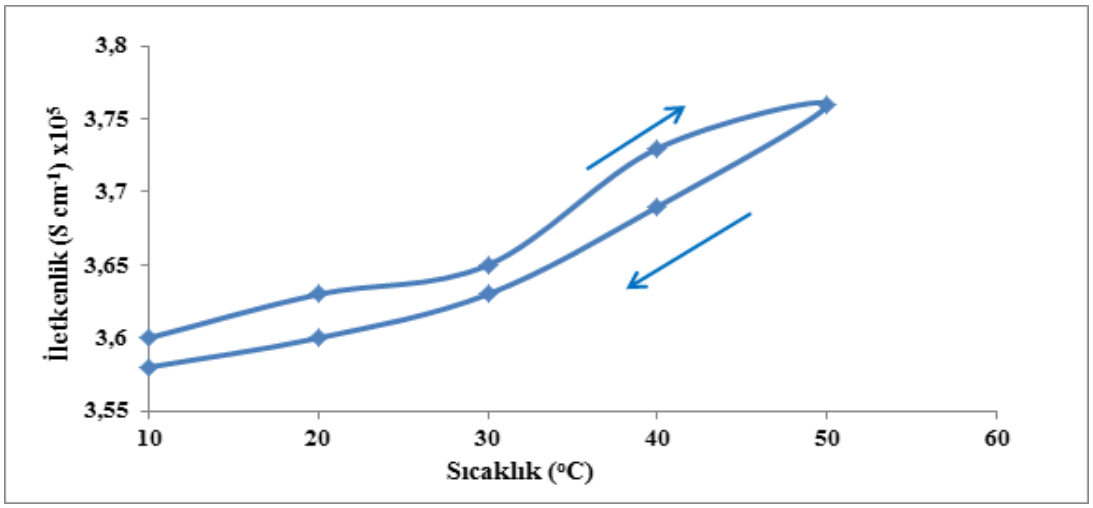
161. Sato, T., Iijima,T., Seki, M., Inagaki,N. (1987) Magnetic properties of ultrafine ferrite particles *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 65, 252–256

162. Kodama, R.H. (1999). Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3), 359-372.

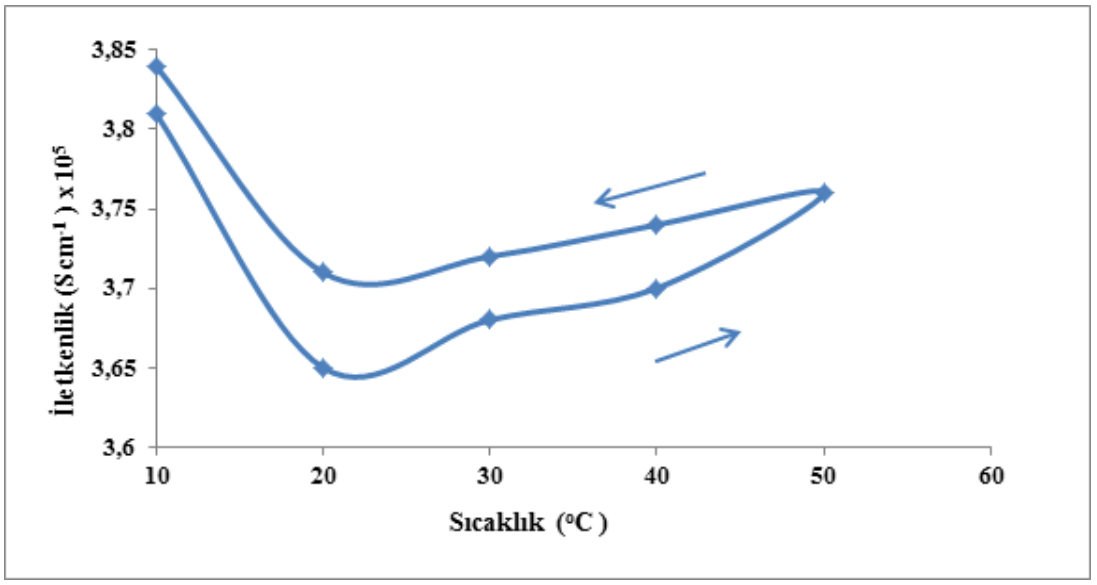
163. Yamaura M., Camilo R.L., Sampaio L.C., Macedo, M.A., Nakamura, M., Toma, H.E. (2004). Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxylsilane-coated magnetite nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 279, 210-217.

EKLER

EK-1. Kütlece farklı yüzdelerde PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinin iletkenliklerinin sıcaklık ile değişim grafikleri

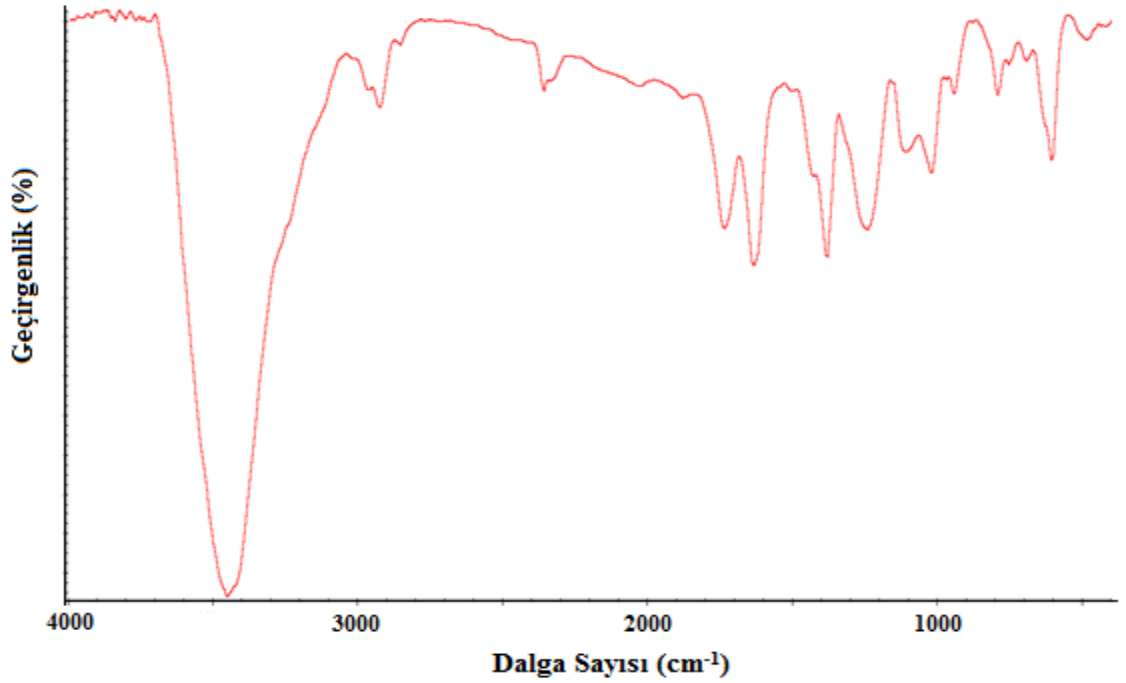


Şekil 1.1. PVAc/PVC/PF(%3) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

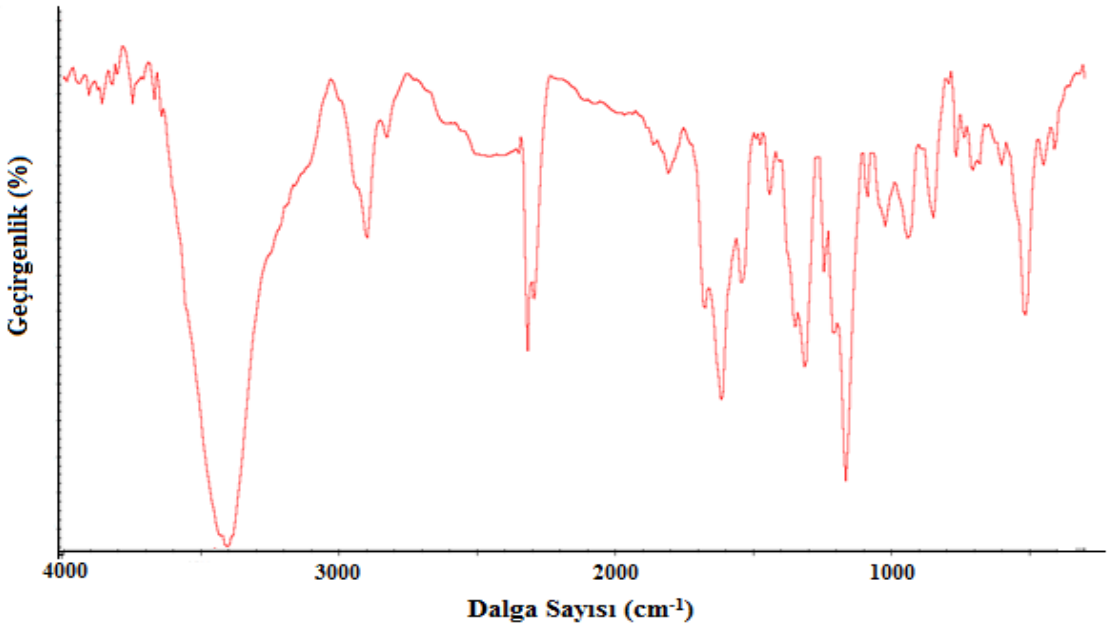


Şekil 1.2. PVAc/PVC/PF(%13) kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

EK-2. Fe_3O_4, kütlece farklı yüzdelerde PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerin ve nanokompozitin FTIR spektrumları

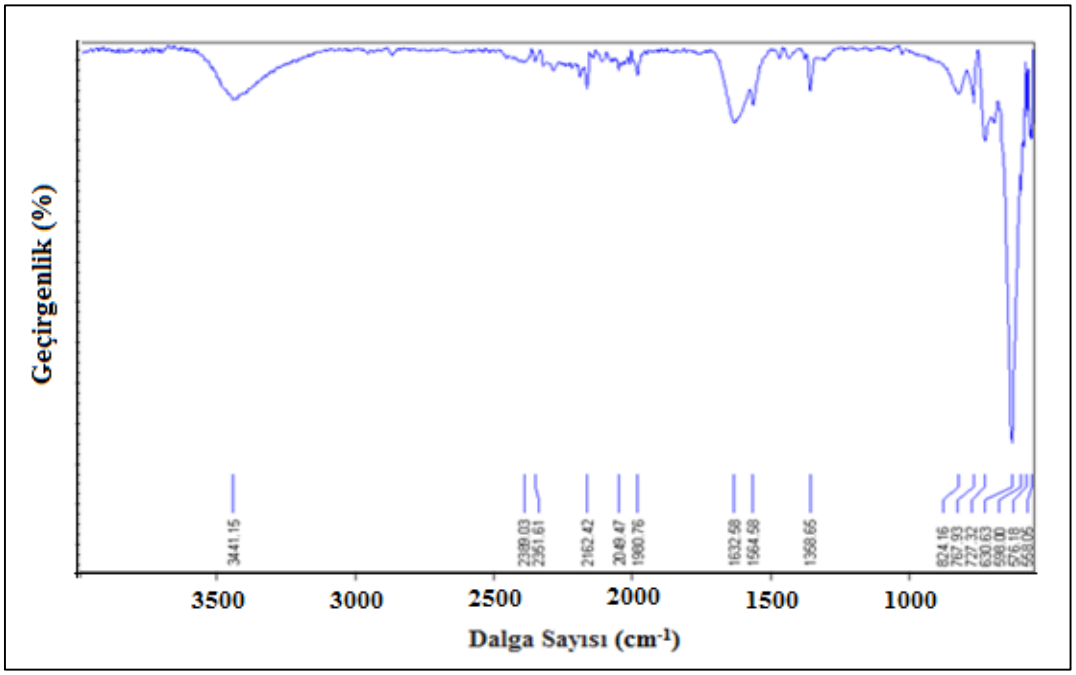


Şekil 2.1. PVAc/PVC/PF (%3) üçlü kompozitinin FTIR spektrumu

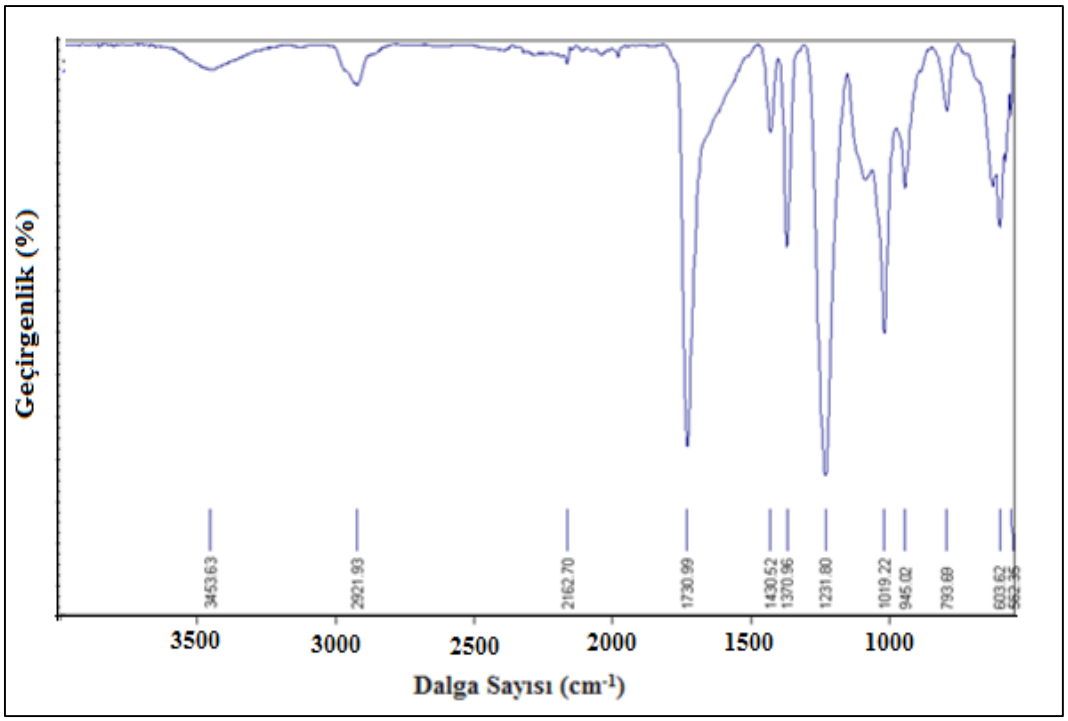


Şekil 2.2. PVAc/PVC/PF (%13) üçlü kompozitinin FTIR spektrumu

EK-2. (devam) Fe_3O_4, kütlece farklı yüzdelerde PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerin ve nanokompozitin FTIR spektrumları

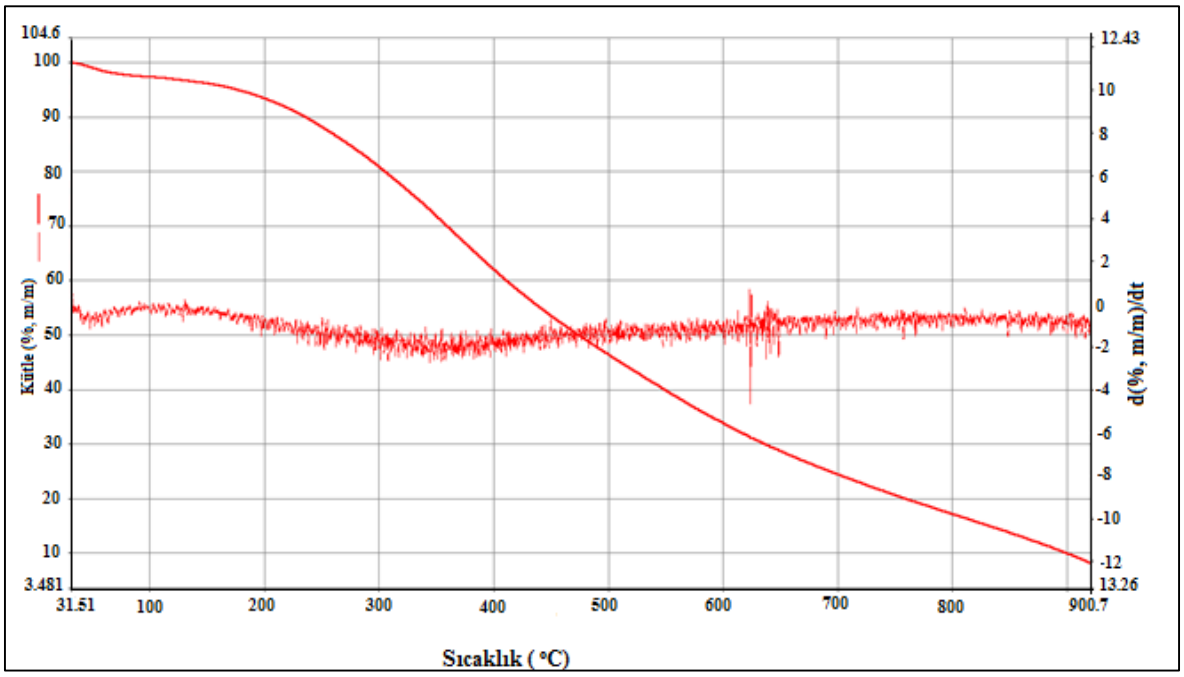


Şekil 2.3. Fe_3O_4'ün FTIR spektrumu

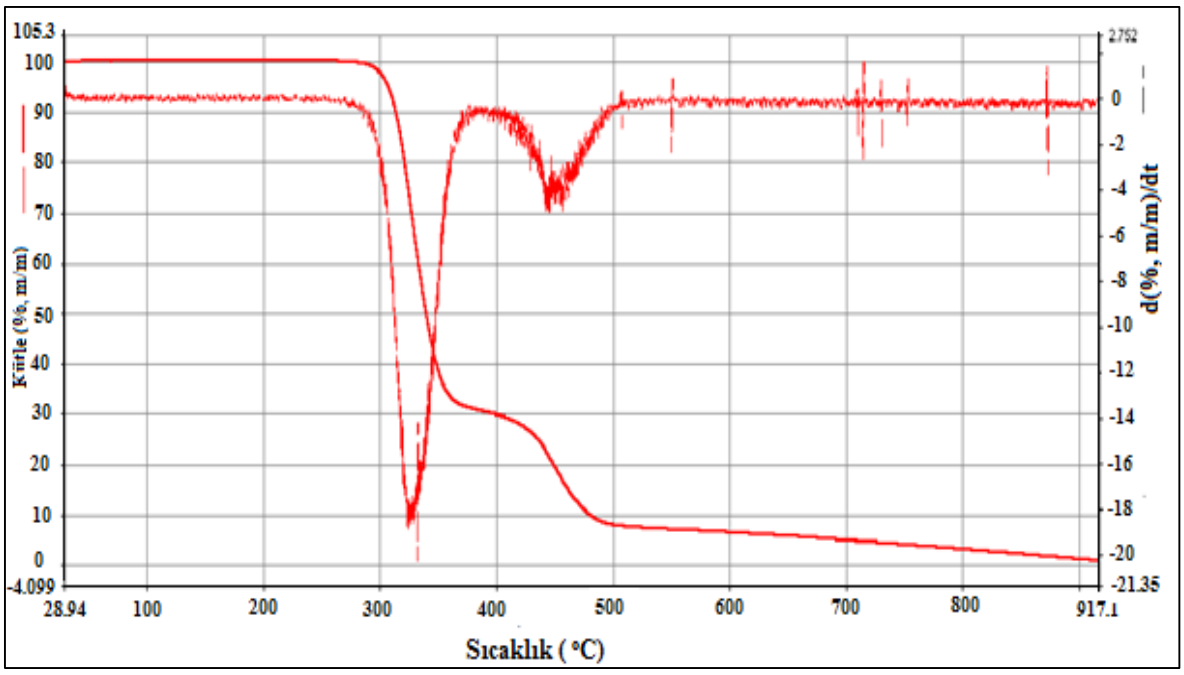


Şekil 2.4. PVAc/PVC/PF(%10)/Fe_3O_4 nanokompozitinin FTIR spektrumu

EK -3. PF, PVAc, PVC, Fe_3O_4, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerin ve nanokompozitin TGA eğrileri

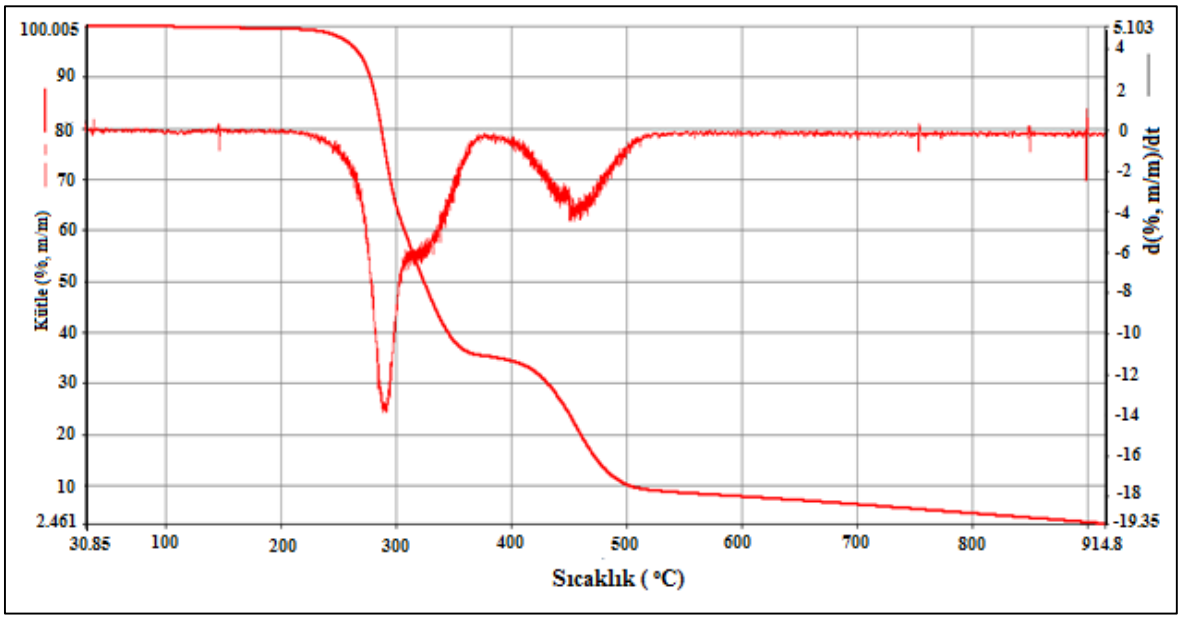


Şekil 3.1. PF'nin TGA eğrisi

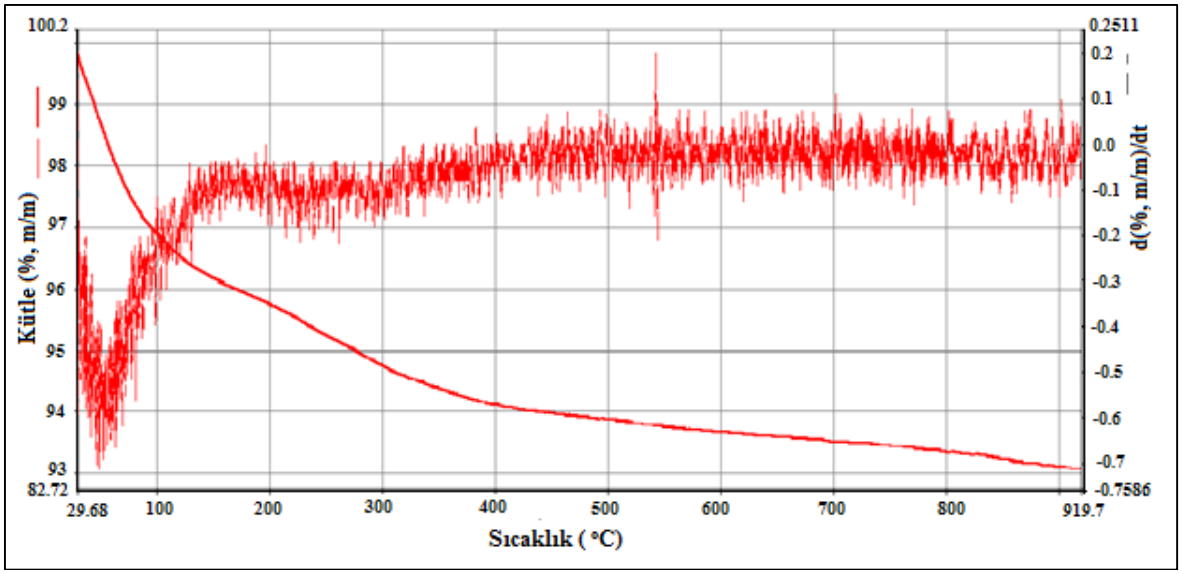


Şekil 3.2. PVAc'nin TGA eğrisi

EK -3. (devam) PF, PVAc, PVC, Fe_3O_4, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerin ve nanokompozitin TGA eğrileri

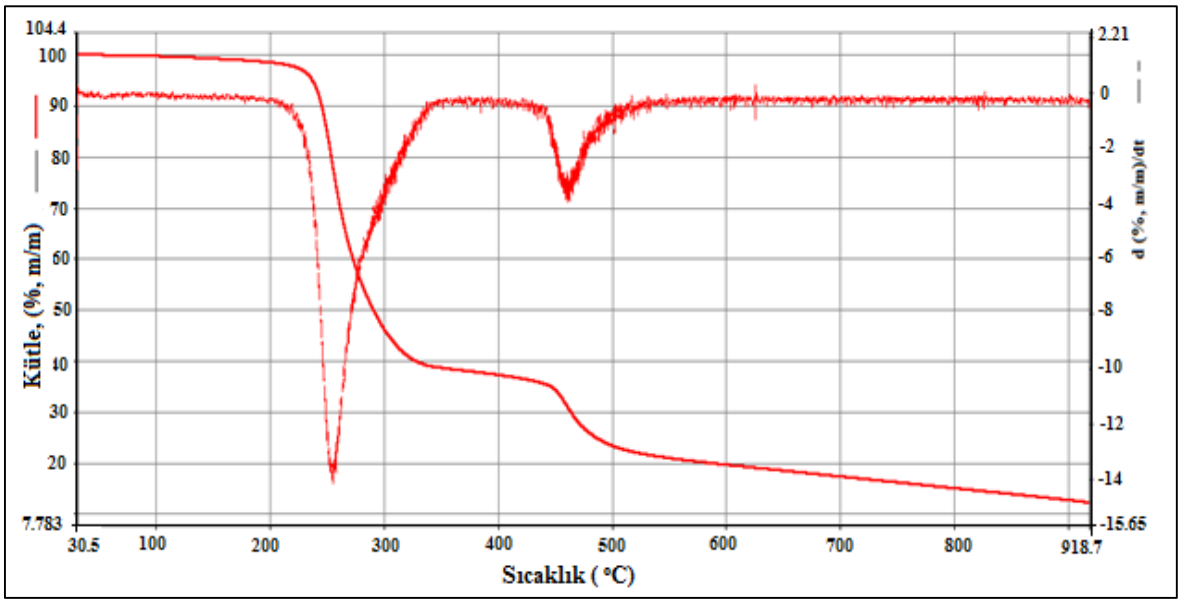


Şekil 3.3. PVC'nin TGA eğrisi

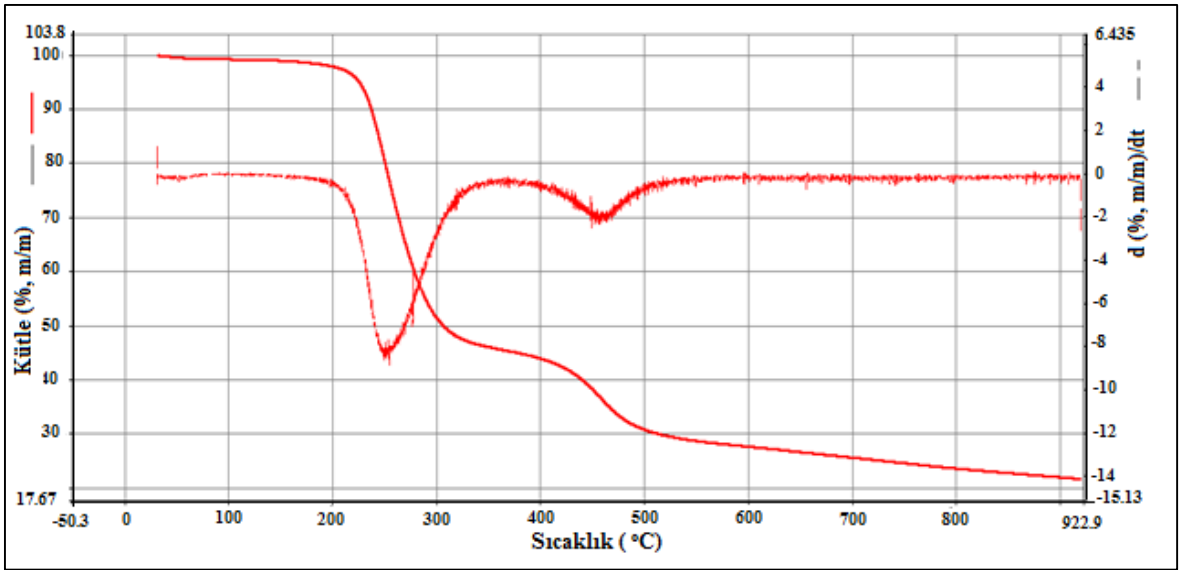


Şekil 3.4. Fe_3O_4'ün TGA eğrisi

EK -3. (devam) PF, PVAc, PVC, Fe_3O_4, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerin ve nanokompozitin TGA eğrileri

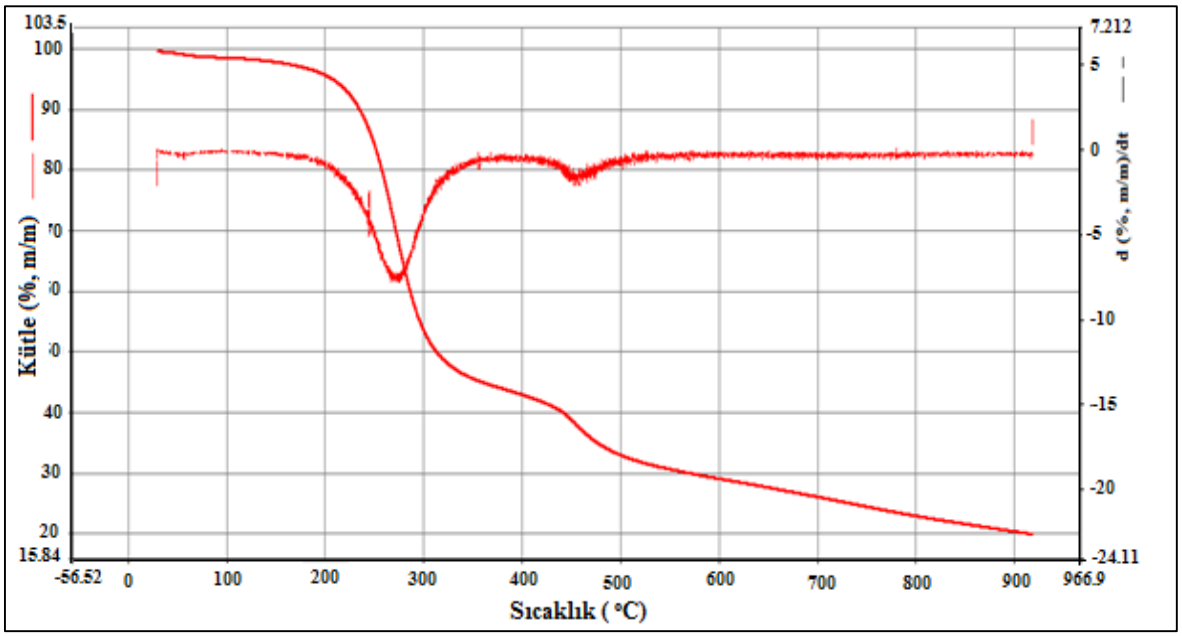


Şekil 3.5. PVAc/PVC/PF (%3) üçlü kompozitinin TGA eğrisi

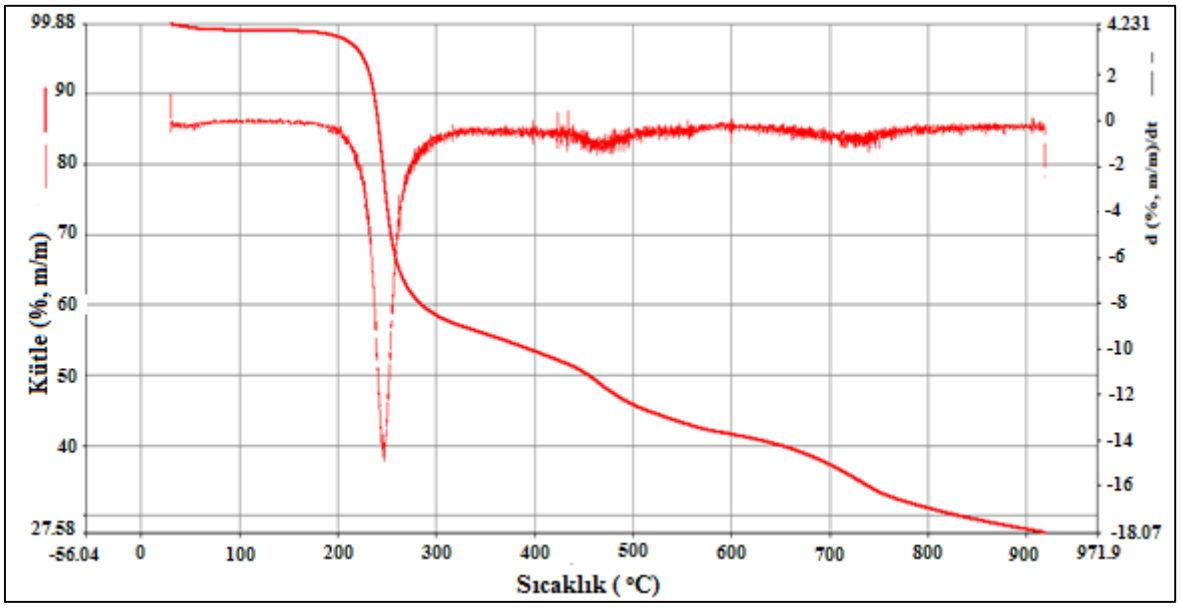


Şekil 3.6. PVAc/PVC/PF (%10) üçlü kompozitinin TGA eğrisi

EK -3. (devam) PF, PVAc, PVC, Fe_3O_4, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerin ve nanokompozitin TGA eğrileri

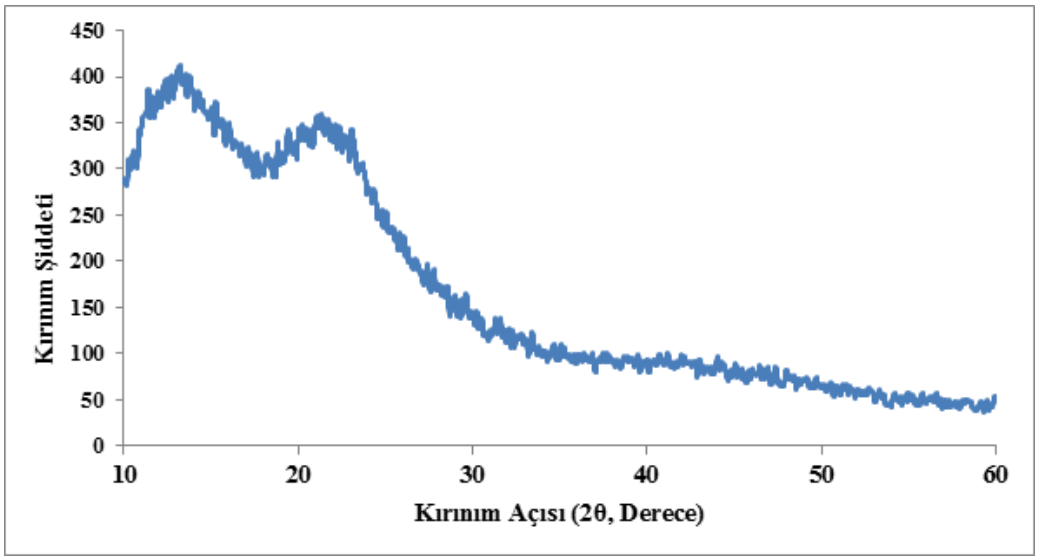


Şekil 3.7. PVAc/PVC/PF (%13) kompozitinin TGA eğrisi

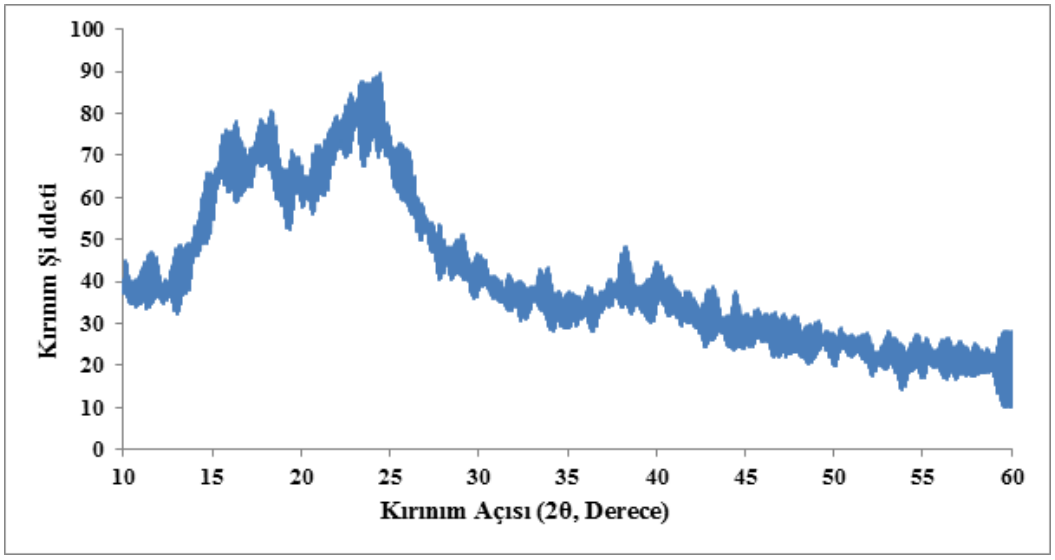


Şekil 3.8. %10 PF içeren PVAc/PVC/PF/Fe_3O_4 nanokompozitinin TGA eğrisi

EK-4. PF, PVAc, PVC, Fe_3O_4, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerin ve nanokompozitin XRD Spektrumları

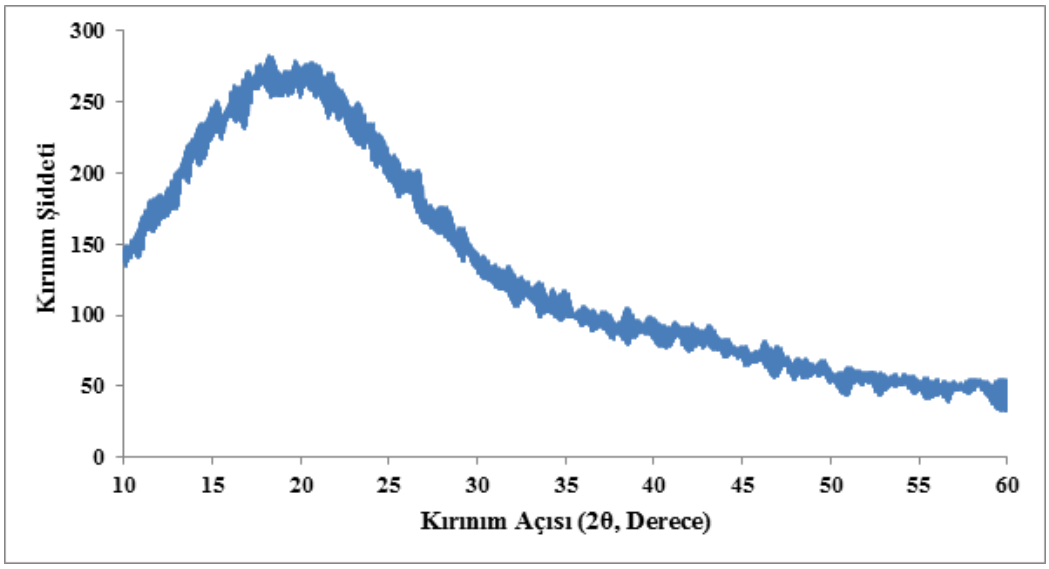


Şekil 4.1. PVAc'nin XRD spektrumu

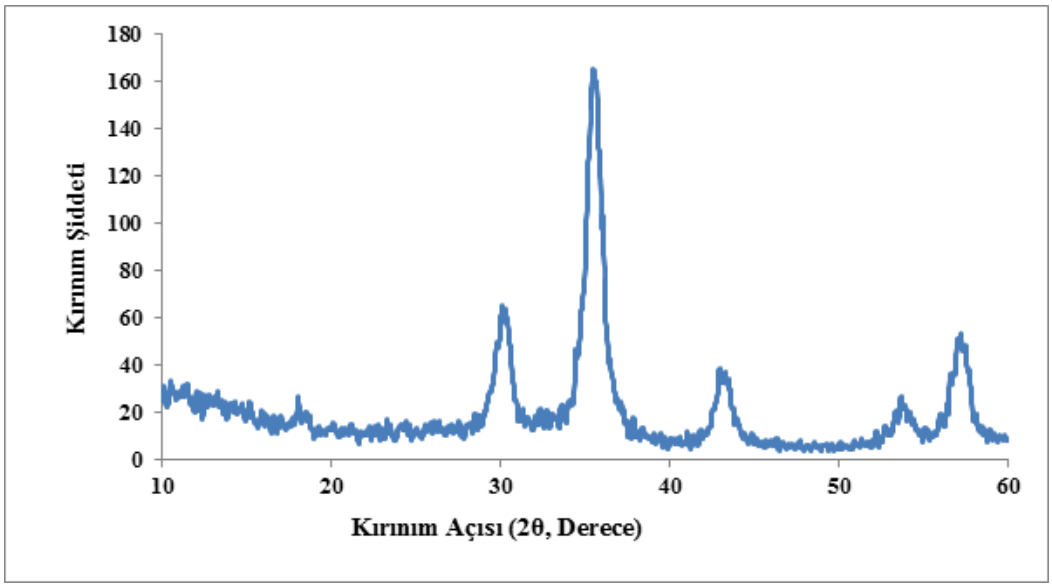


Şekil 4.2. PVC'nin XRD spektrumu

EK-4. (devam) PF, PVAc, PVC, Fe_3O_4, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinin ve nanokompozitin XRD Spektrumları

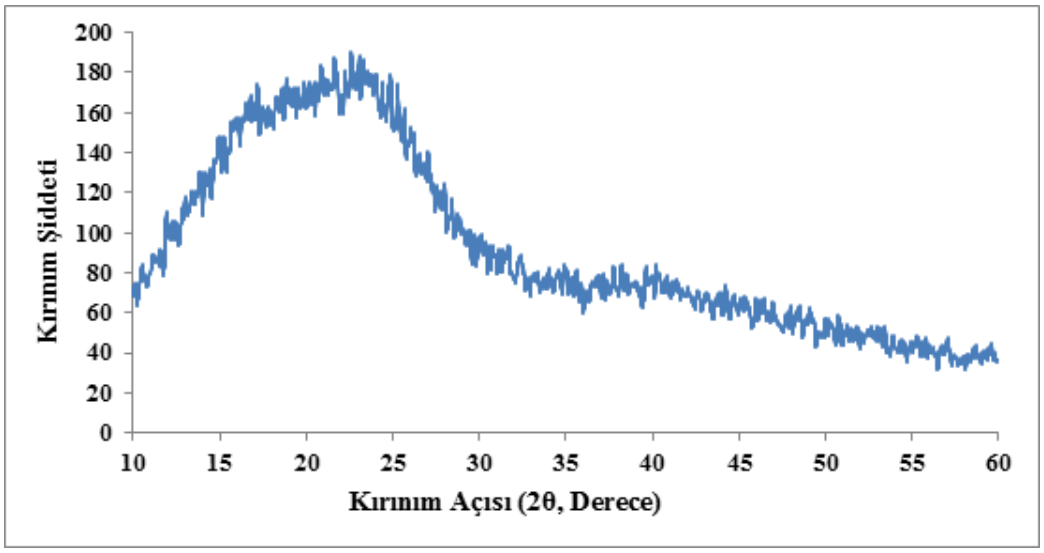


Şekil 4.3. PF'nin XRD spektrumu

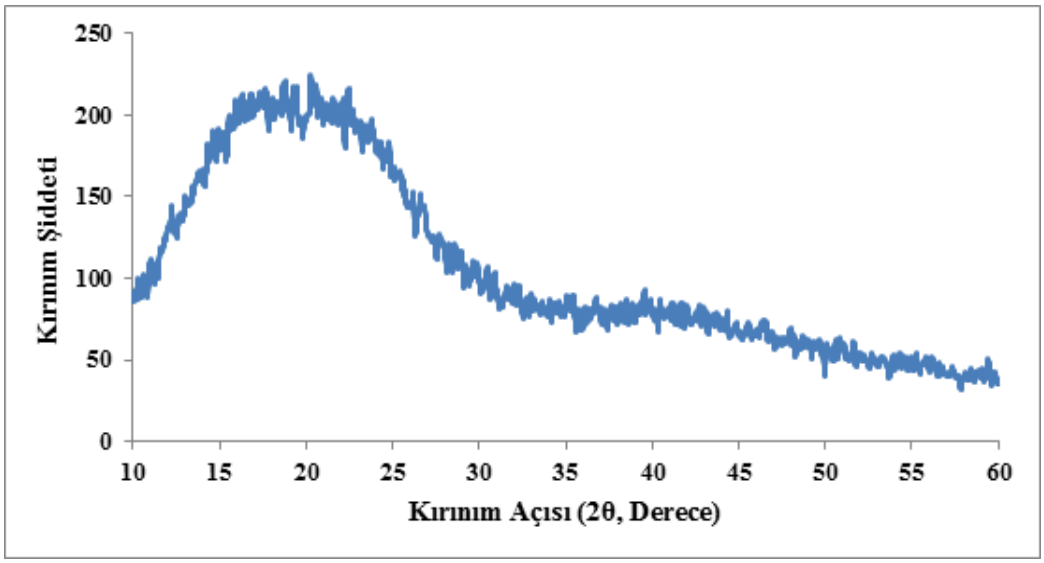


Şekil 4.4. Fe_3O_4'ün XRD spektrumu

EK-4. (devam) PF, PVAc, PVC, Fe_3O_4, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinin ve nanokompozitin XRD Spektrumları

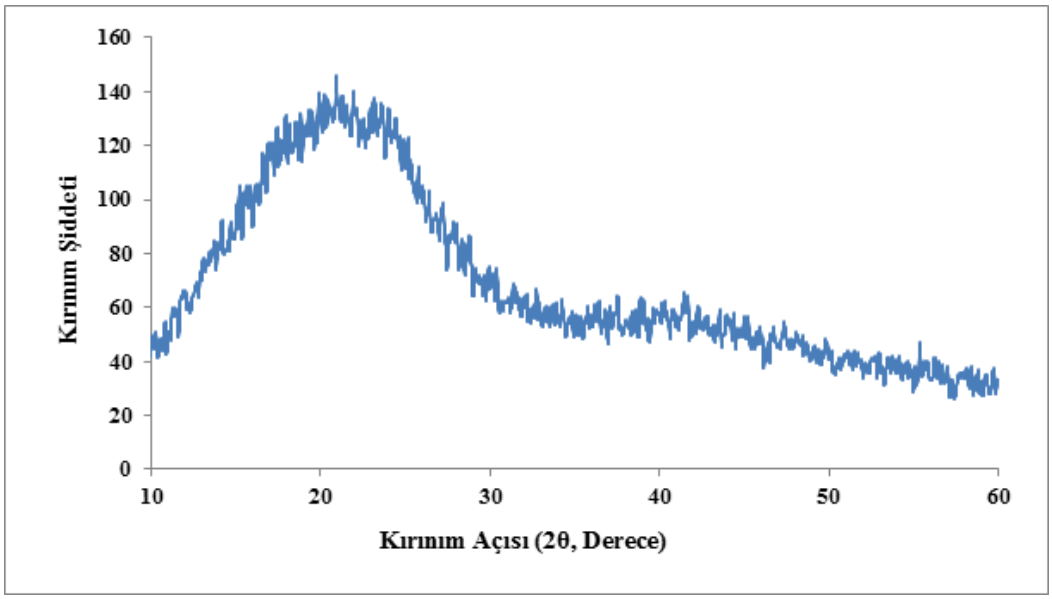


Şekil 4.5.%3 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitin XRD spektrumu

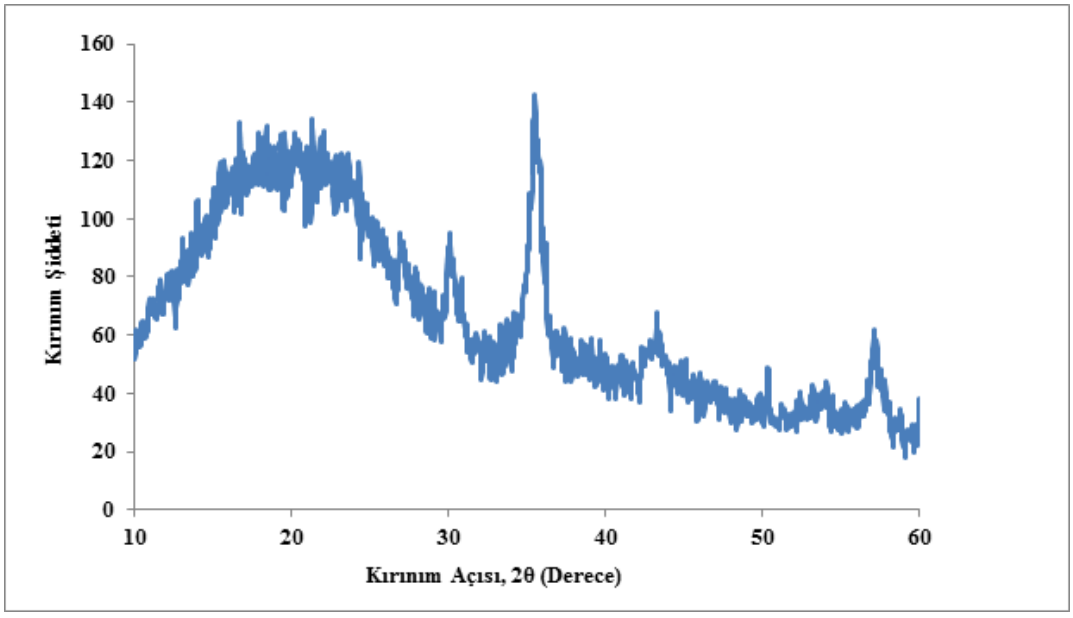


Şekil 4.6.%10 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitin XRD spektrumu

EK-4. (devam) PF, PVAc, PVC, Fe_3O_4, PVAc/PVC/PF üçlü kompozitlerinin ve nanokompozitin XRD Spektrumları



Şekil 4.7.%13 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitin XRD spektrumu



Şekil 4.8.%10 PF içeren PVAc/PVC/PF üçlü kompozitin XRD spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler



Soyadı, adı : SARITAŞ, Sevilay
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 20.01.1990, Emirdağ
Medeni hali : Bekâr
e-mail : sevilay.saritas@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2015
Lisans	Pamukkale Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2011
Lise	Emirdağ Lisesi	2005

Yabancı Dil

İngilizce

Projeler

1. Sıcaklık ve Manyetik Alan Duyarlı Üçlü Kompozit ve Nanokompozitlerinin ve Karakterizasyonu", **1001-Tübitak Araştırma Projesi,** Kod No: 113Z572, Bütçe: 195.476,00 TL. Başlama Tarihi: 15.02.2014 Bitiş Tarihi: 15.02.2016. Proje Süresi: 24 ay. **Bursiyer.**

Kongreler

1. Sarıtaş S., Eşsiz S., Sarı B., "Sıcaklık ve Manyetik Alan Duyarlı Poli(vinil asetat)/Poli(vinil klorür)/Polifuran Üçlü Kompozit ve Nanokompozit Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu", *V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, 2014.

Hobiler

Kitap okumak, spor yapmak, müzik dinlemek



GAZİ GELECEKTİR...