

TÜBİTAK

2008-283
✓

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU
THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

Temel Bilimler Araştırma Grubu
Basic Sciences Research Grant Group

95540

18/4

Proje No : 105T217

İletken Polimer Nanokompozitleri

Prof.Dr. Zuhâl KÜÇÜKYAVUZ
Yasin KANBUR
Çetin BÖRÜBAN
Çigdem DÜLGERBAKİ

OCAK 2008
ANKARA

ÖNSÖZ

Bu projede Polipropilen termoplastik yalıtkan matrisine nano ve mikro boyutlarda karbon siyahı , polipirol ve politiofen iletken bileşenlerinin çeşitli yüzdelerde eklenmesi ile oluşan üç farklı kompozitin elektriksel, mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca Polipirol /Montmorillonit ve Politiofen/Montmorillonit nanokompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi de proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Projede doktora öğrencisi Yasin Kanbur yardımcı araştırmacı olarak çalışmıştır. Yüksek lisans öğrencileri Çetin Börüban ve Çigdem Dülgerbaki TÜBİTAK tarafından bursla desteklenmiştir. Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumuna desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Prof. Dr. Zuhal Küçükayvuz

Proje Yöneticisi

ABSTRACT

In this project some electrically conductive polymer nanocomposites and microcomposites were prepared and characterized and their mechanical, electrical and thermal properties were investigated. For characterization and property investigation FT-IR , XRD, DSC, TGA, SEM methods, conductivity measurements and mechanical tests were used.

Polypropylene-Carbon Black nanocomposites were prepared at the composition range 1-30 % CB. Samples were prepared by injection molding and compression molding techniques. The effect of processing type on electrical and mechanical properties were investigated.

Polypropylene/Polythiophene and Polypropylene/Polypyrrole composites containing up to 25% conductive component were prepared and characterized. The composites have better conductivity ,processibility and thermal stability compared to the pure polypropylene.

Polypropylene/Montmorillonite and Polythiophene/Montmorillonite composites were also prepared in the composition range 1-15 % MMT. X-Ray diffraction studies show exfoliation of MMT to form nanodimensional layers in polypropylene matrix. Composites having higher MMT percentages have intercalated structures. Composites have conductivity in the order of 10^{-3} - 10^{-5} S/cm. They have better mechanical and thermal stability compared to pure polypropylene.

Keywords: Nanocomposites, Conducting Polymers, Polypropylene, Montmorillonite, Polypyrrole, Polythiophene

ÖZET

Bu projede bazı iletken polimer nanokompozitleri ve mikrokompazitleri sentezlendi, karakterize edildi ve mekanik, elektiriksel ve termal özellikleri incelendi. Karakterizasyon ve özelliklerin incelenmesinde FT-IR, XRD, DSC, TGA, SEM, iletkenlik ölçümleri ve mekanik test yöntemleri uygulandı.

Polipropilen/Karbon Siyahı nanokompozitleri 1-30% KS bileşim aralığında hazırlandı. Örnekler enjeksiyonla kalıplama ve basınçla kalıplama olmak üzere iki yöntemle hazırlandı. Proses yönteminin kompozitin elektiriksel ve mekanik özelliklerine etkisi incelendi.

İçinde iletken bileşen yüzdesi % 25 e kadar artan Polipropilen/Politiofen ve Polipropilen/Polipirol iletken polimerleri sentezlendi ve karakterize edildi. Saf polipropilene oranla daha mekanik özelliklere sahip, termal dayanıklılığı olan iletken ve işlenebilir kompozitler elde edildi.

Polipirol/Montmorillonit ve Politiyofen/Montmorillonite kompozitleri, 1-15 % MMT bileşim aralığında sentezlendi. X ışınları ile analizde MMT kristal yapısının nano boyutta tabakalar halinde polimer matrisinde dağıldığını gösteriyor. Bileşiminde yüksek oranda MMT içeren kompozitlerde polimerin MMT kristalinin tabakalarının arasında büyüyerek (interkalasyon) bazal aralığı artırdığı gözlemlendi. Kompozitlerin iletkenliği 10^{-3} - 10^{-5} S/cm mertebesindedir. Polipropilene karşılaştırıldığında kompozitlerde mekanik ve termal dayanıklılık artmıştır.

Anahtar Kelimeler : Nanokompozitler, iletken Polimerler, Polipropilen, Montmorillonit, Polipirol, Politiyofen

İÇİNDEKİLER

1.Giriş	1
2.Genel Bilgiler	3
2.1.İletken Polimerlerin Uygulamaları	4
2.2.Band Teorisi	4
2.3.Polimer-Matris Kompozitleri	5
2.4.Plastik Kompozitler	5
2.5.Nanokompozitler	6
2.6.Killer	7
3.Gereç ve Yöntem	8
3.1 Polipropilen/Karbon Siyahı Kompozitleri	8
3.2. Polipirol / Montmorillonit Kompozitleri	9
3.2.1. Organofililik Montmorillonitin Hazırlanması	9
3.2.2. PPy ün APS ile <i>in situ</i> Interkalatif Polymerizasyonu	9
3.2.3. Polipirol un FeCl ₃ ile <i>in situ</i> Oksidatif Polymerizasyonu	9
3.3. Polipropilen/Polipirol Kompozitlerinin Hazırlanması	10
3.4. Politiofen/Montmorillonit Kompozitlerinin Hazırlanması	10
3.5. Polipropilen / Politiyofen Kompozitlerinin Hazırlanması	10
3.5.1. Politiofen in Sentezlenmesi	10
3.5.2. Karışmış ve Kalıplanmış Kompozitlerin Hazırlanması	11
4.Bulgular	11
4.1. Polipropilen/Karbon Siyahı Kompozitleri	11
4.1.1. Erime Akış Özellikleri	11
4.1.2. Kristal Yüzdeleri	12
4.1.3. Darbe Dayanımı ve Deformasyon Yüzeyleri	13
4.1.4. Mekanik Özellikler ve Elektriksel İletkenlik	15
4.1.5. Termal Gravimetrik Analiz	20
4.2. Polipirol / Montmorillonit Kompozitleri	21
4.2.1. PPy/OMMT kompozitlerinin FTIR spektrumları	21
4.2.2. X- Işınları Difraksiyonu	23
4.2.3. İletkenlik Ölçümleri	26
4.2.4. Termal Gravimetrik Analiz	27
4.2.5. Morfolojik İncelemeler	28

4.3. Polipropilen/Polipirol Kompozitleri	30
4.3.1. Mekanik Özellikler	30
4.3.2. Elektiriksel İletkenlik Ölçümleri	33
4.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu	34
4.4. Politiofen/Montmorillonit Kompozitleri	39
4.4.1. FTIR Spektrum Karakteristikleri	40
4.4.2. X-Işını Difraksiyonu	41
4.4.3. İletkenlik Karakteristikleri	42
4.4.4. Termogravimetrik Kararlılık Çalışmaları	43
4.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri	44
4.5. Politiyofen/polipropilen kompozitleri	45
4.5.1. Mekanik Özellikler	45
4.5.2. Kompozitlerin iletkenlikleri	47
4.5.3. Taramalı Kalorimetre Analizi	47
4.5.4. Termal Gravimetrik Analiz	48
4.5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi	49
5. Sonuç ve Tartışma	50
5.1. Polipropilen/Karbon Siyahı Kompozitleri	50
5.2. Polipirol / Montmorillonit Kompozitleri	51
5.3. Polipropilen/Polipirol Kompozitleri	52
5.4. Politiofen/Montmorillonit Kompozitleri	52
5.5. Politiyofen/polipropilen kompozitleri	52
6. Referanslar	53

Şekil 4.2: PP/KS kompoziti

Şekil 4.3: PP/KS kompoziti

Şekil 4.4: Saf PP ve PP/KS

(a) Saf PP

(b) %5 KS içeren kompozit

(c) %15 KS içeren kompozit

(d) % 30 KS içeren kompozit

Şekil 4.5(a): PP

Şekil 4.5 (b): PP/KS

Şekil 4.5 (c): PP/KS

Şema Listeleri

Şema 4.1. Tiofen in $FeCl_3$ ile oksidatif polimerizasyon mekanizması

Tablo Listeleri

Tablo 2.1. Bazı iletken polimerlerin kararlılıkları ve iletkenlik değerleri

Tablo 4.1 MMT ve OMMT nin bazal aralık ve difraksiyon açısı değerleri

Tablo 4.2. OMMT ve PPy/OMMT nanokompozitlerinin bazal aralık değerleri

Tablo 4.3. OMMT ve PPy/OMMT nanokompozitlerinin 2θ değerleri

Tablo 4.4. PPy/OMMT kompozitlerinin iletkenlik değerleri

Tablo 4.5. PP/PPy kompozitlerinin mekanik özellikleri

Tablo 4.6. PP/PPy kompozitlerini iletkenlik değerleri

Tablo 4.7. PTP/MMT Kompozitlerinin Elemental Analiz Sonuçlar

Table 4.8. PTP/MMT kompozitlerinin difraksiyon açısı ve bazal aralık değerleri

Tablo 4.9. PPT/MMT kompozitlerinin iletkenlik değerleri

Tablo 4.10. PTP/PP kompozitlerinin iletkenlik değerleri

Şekil Listeleri

Şekil 2.1. Metal, yarı iletken ve yalıtkanların bant yapılarının şematik gösterimi

Şekil 2.2. 2:1 Filosilikatların yapıları

Şekil 4.1. PP/Karbon Siyahı Kompozitlerinin Erime Akış İndeksi

Şekil 4.2. PP/KS kompozitlerinin yüzde kristalinite değerleri

Şekil 4.3. PP/KS kompozitlerinin darbe dayanımı testleri

Şekil 4.4. Saf PP ve PP/KS kompozitlerinin deformasyon yüzeylerinin SEM mikrografları

(a) Saf PP

(b) %5 KS içeren kompozit

(c) %15 KS içeren kompozit

(d) % 30 KS içeren kompozit

Şekil 4.5(a) PP/KS Kompozitlerinin gerilim direnci değerleri

Şekil 4.5 (b) PP/KS Kompozitlerinin Young modülü Değerleri

Şekil 4.5 (c) PP/KS Kompozitlerinin yüzde deformasyon değerleri

Şekil 4.6. PP/KS Kompozitlerinin iletkenlik değerleri

Şekil 4.7a. Basınçla kalıplanan PP/KS kompozitlerinin elektiriksel iletkenlik değerleri ve kopmada yüzde deformasyon değerleri arasındaki ilişki

Şekil 4.7b. Enjeksiyonlu kalıplanan PP/KS kompozitlerinin elektiriksel iletkenlik değerleri ve kopmada yüzde deformasyon değerleri arasındaki ilişki

Şekil 4.8. PP/KS Kompozitlerinin TGA Eğrileri

Şekil 4.9. MMT nin FTIR spektrumu

Şekil 4.10. OMMT nin FTIR spektrumu

Şekil 4.11 PPy nin FTIR spektrumu

Şekil 4.12 . PPy/OMMT kompozitlerinin FTIR spektrumları a) PPy/1%OMMT, b)PPy/5%OMMT, c) PPy/10%OMMT, d) PPy/15%OMMT

Şekil 4.13. MMT ve OMMT nin XRD spektrumları

Şekil 4.14. XRD spectrumları a) OMMT, b) PPy, c) PPy/1%OMMT, d) PPy/5%OMMT, e) PPy/10%OMMT, f) PPy/15%OMMT

Şekil 4.15. TGA eğrileri a) MMT b) OMMT

Şekil 4.16. PPy ve PPy/OMMT kompozitlerinin TGA eğrileri a) PPy, b) PPy/1%OMMT, c) PPy/5%OMMT, d) PPy/10%OMMT, e) PPy/15%OMMT

Şekil 4.17. MMT ve OMMT nin SEM mikrografları

Şekil 4.18. PPy/OMMT nin SEM mikrografları

Şekil 4.19. PPy yüzdesinin kopmada yüzde deformasyon degerlerine etkisi

Şekil 4.20. PPy yüzdesinin çekme dayanımına etkisi

Şekil 4.21. PPy yüzdesinin Young modülüne etkisi

Şekil 4.22. PP/PPy kompozitlerinin İletkenlik ve Uzama grafiği

Şekil 4.23. %2 PPy içeren PP/PPy kompozitinin kopma yüzeyi

Şekil 4.24. %5 PPy içeren PP/PPy kompozitinin kopma yüzeyi

Şekil 4.25. %10 PPy içeren PP/PPy kompozitinin kopma yüzeyi

Şekil 4.26. %20 PPy içeren PP/PPy kompozitinin kopma yüzeyi

Şekil 4.27. (a) PTP (b) MMT ve (c) PTP/MMT ' in FTIR spektrumları

Şekil 4.28. PTP/MMT kompozitlerinin XRD spektrumları

Şekil 4.29. TGA Eğrileri (a) PTP (b) %5 MMT içeren PTP/MMT kompozitleri (c) %10 MMT içeren PTP/MMT kompozitleri (d) %15 MMT içeren PTP/MMT kompozitleri (e) saf MMT

Şekil 4.30. Taramalı Elektron Mikrografları (a) PTP (b) saf MMT (c) % 1 MMT içeren PTP/MMT kompozitleri (d) %10 MMT içeren PTP/MMT kompozitleri (e) %15 MMT içeren PTP/MMT kompozitleri

Şekil 4.31. PTP yüzdesinin kopmada yüzde deformasyona etkisi

Şekil 4.32. Çekme dayanımının PTP yüzdesi ile değişimi

Şekil 4.33. PTP yüzdesinin Young Modülü değerlerine etkisi

Şekil 4.34. (a) PP (b) %10 PTP içeren PTP/PP kompoziti (c) %25 PTP içeren PTP/PP kompozitlerinin DSC eğrileri

Şekil 4.35. PTP nin TGA eğrisi

Şekil 4.36. (a) PP (b) %10 PTP içeren PTP/PP kompoziti (c) %25 PTP içeren PTP/PP kompozitlerinin TGA eğrileri

Şekil 4.37. (a) % 2 PTP (b) % 5 PTP (c) %25 PTP içeren PTP/PP kompozitlerinin SEM mikrografları

1.Giriş

İletken polimerler birçok uygulama alanları olmasına rağmen işlenebilirliklerinin zayıf olması uygulamala alanlarının kısıtlı olmasına neden olmaktadır. İletken polimerlerin işlenebilirliklerini geliştirmek için, iletken polimerlerin işlenebilir yalıtkan polimerlerle kompozitlerini oluşturmak sıkça uygulanan bir yöntemdir (YOSHINO,1996). Termoplastik matrisli elektriksel iletken kompozitlerin, özel uygulamalarda kullanılan nispeten daha ucuz malzemelerin önemli bir grubu olduğu kabul edilmektedir (BIGG,1986,CROSSMAN,1985, YOSHINO,1993,OMASTOVA,1996). Poliolefinler; polipirol (PPy), politiofen (PTP), polianilin (PA) veya diğer iletken polimerlerle karıştırılarak antistatik plastik filmler ve elektromanyetik kalkan olarak yeni uygulamalara sahip olmuştur (OMASTOVA,1997).

Termoplastik matrise dolgu maddesinin eklenmesi, özellikle mekanik özellikler ve işlenebilirlik karakteristikleri düşünüldüğünde, maddenin davranışı üzerinde önemli bir etki göstermektedir. Dolgu maddesinin termoplastik matrise eklenmesi ; Young modulünün ve matrisin sertliğinin artmasına , matrisin deformasyonunda ve tokluğunda ise azalmaya neden olur (CHODAK,2001). Sentetik ve doğal kauçuk (HACALOĞLU,1997), poliüretan (NJUGUNA,2004) ve poliakrilamid (CORBACIOGLU,2005) kullanılarak hazırlanan politiofen kompozitleri sıkça çalışılan bir konu olmuştur.

Polimer nanokompozitlerin sentezi polimer nanoteknolojiye bütünüyle yön veren bir alandır. Nano düzeyde dolgu maddesi eklenmiş kompozitler nanometre ölçülerindeki boyutlarından dolayı, saf polimerlere ve geleneksel kompozitlere oranla dikkat çekici özelliklere sahiptir. Bu özelliklere artan modülüs, düşük termal genişleme katsayısı, yüksek şişme direnci ve iyileştirilmiş iyonik iletkenlik de dahildir (LAGASHETTY,2005).

Polimer/tabaka halinde silikat (PLS) nanokompozitleri ile ilgili çalışmalar son yıllarda büyük bir ilgi görmüştür (OKAMOTO,2003). Nanokompozit üretmek için kil, polimer matris üzerinde iyi yayılmalıdır. Bu yayılmanın olmadığı durumlarda, madde mikrokompzit veya karışmaz nanokompzit olarak tanımlanır. Her iki durumda da kil dolgu malzemesi olarak işlev görür (SU,2004). PLS nanokompzitlerin hazırlanmasında sıkça kullanılan tabaka halinde silikatlar 2:1 oranında tabakalı veya filosilikatlar gurubuna dahildir. Montmorilonit (MMT), hektorit ve saponit sıkça kullanılan tabaka halindeki silikatlardandır. Polimer matris

ve tabaka halindeki silikat arasındaki arayüz etkileşiminin gücüne bağlı olarak, iki çeşit PLS nanokompozitleri termodinamik olarak elde edilebilir: interkalatif ve exfoliated (OKAMOTO,2003) . Interkalatif bir nanokompozitte, tek genişletilmiş polimer zinciri silikat tabakaları arasında büyür. Bunun sonucunda da değişen polimerik ve anorganik tabakalarla iyi sıralanmış çokkatmanlı morfoloji meydana gelir (ALEXANDRE,2000). Exfoliated nanokompozitler her iki tabaka bölümü arasında yetersiz etkileşime sahiptir, bu da bu malzemelerin neden düzenli tabaka boşluğunu sağlayamadığını açıklamaktadır (OKAMOTO,2003).

Politiofenler, iyi elektronik ve optik özelliklerine rağmen sert konjüge iskelet ve zincirler arasındaki güçlü etkileşimden ötürü çözünememe, erimeme ve işlenememe gibi dezavantajlara sahiptir (RONCALI,1992, ELSERBAUMER,1987). Politiofenler elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal polimerizasyon metodları ile sentezlenebilir(SCOTHEIM,1998).

V_2O_5 xerogeller, FeOCl matris, zeolitler (KANATZIDIS,1987, 1989,ENZEL,1989), ve polivinilklorit, polisitiren, poli(metilmetakrilat), polikarbonat gibi diğer polimerle iletken PTP kompozitlerinin üretilmesi geniş bir araştırma alanıdır (BALLAW,2005). Ballav ve Biswas, $FeCl_3$ oksitleyici kullanarak $CHCl_3$ ortamında oksidatif kimyasal sentez metodu ile PTP/ Al_2O_3 nanokompozitleri hazırlamıştır. I_2 eklenmiş örnekler için, PTP ve PTP/ Al_2O_3 kompozitlerinin iletkenlikleri 10^{-3} mertebesinde ölçülmüştür (BALLAW,2003). Hebestreit ve Pavlik, TiO_2 parçacıkları bulunan bir ortamda, tiofenin oksitleyici olarak demir(3)klorit kullanarak oksidatif polimerizasyon yöntemi ile, politiofen kompozitleri ve nanoskopik TiO_2 hazırlamışlardır (HEBESTREIT,2005). Ballav ve Sardar montmorilonit killi politiofen kompozitleri sentezlemişlerdir (BALLAW,2006). Ayrıca PTP in polydimetilsiloksan (SANKIR,2003) , polibutadien (KIRALP,2003) ve poliN-vinilkarbazol (BALLAW,2003) ile kompozitleride sentezlenmiştir.

Polimer ve kauçuk gibi maddelerin iletkenlik özelliklerini artırmak için karbon siyahı gibi katkı maddelerinin kullanılması yıllardan beri üzerinde sıkça çalışılan bir alan olmuştur (BRYDSON,1999). Karbon siyahı (KS) özellikle kauçuk endüstrisinde çok önemli bir dolgu maddesidir. Karbon siyahının partikül büyüklüğündeki düzenlilik, yüksek porozite ve

ve tabaka halindeki silikat arasındaki arayüz etkileşiminin gücüne bağlı olarak, iki çeşit PLS nanokompozitleri termodinamik olarak elde edilebilir: interkalatif ve exfoliated (OKAMOTO,2003) . Interkalatif bir nanokompozitte, tek genişletilmiş polimer zinciri silikat tabakaları arasında büyür. Bunun sonucunda da değişen polimerik ve anorganik tabakalarla iyi sıralanmış çokkatmanlı morfoloji meydana gelir (ALEXANDRE,2000). Exfoliated nanokompozitler her iki tabaka bölümü arasında yetersiz etkileşime sahiptir, bu da bu malzemelerin neden düzenli tabaka boşluğunu sağlayamadığını açıklamaktadır (OKAMOTO,2003).

Politiofenler, iyi elektronik ve optik özelliklerine rağmen sert konjüge iskelet ve zincirler arasındaki güçlü etkileşimden ötürü çözünememe, erimeme ve işlenememe gibi dezavantajlara sahiptir (RONCALI,1992, ELSENBÄUMER,1987). Politiofenler elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal polimerizasyon metodları ile sentezlenebilir(SCOTHEIM,1998).

V_2O_5 xerogeller, FeOCl matris, zeolitler (KANATZIDIS,1987, 1989,ENZEL,1989), ve polivinilklorit, polisitiren, poli(metilmetakrilat), polikarbonat gibi diğer polimerle iletken PTP kompozitlerinin üretilmesi geniş bir araştırma alanıdır (BALLAW,2005). Ballav ve Biswas, $FeCl_3$ oksitleyici kullanarak $CHCl_3$ ortamında oksidatif kimyasal sentez metodu ile PTP/ Al_2O_3 nanokompozitleri hazırlamıştır. I_2 eklenmiş örnekler için, PTP ve PTP/ Al_2O_3 kompozitlerinin iletkenlikleri 10^{-3} mertebesinde ölçülmüştür (BALLAW,2003). Hebestreit ve Pavlik, TiO_2 parçacıkları bulunan bir ortamda, tiofenin oksitleyici olarak demir(3)klorit kullanarak oksidatif polimerizasyon yöntemi ile, politiofen kompozitleri ve nanoskopik TiO_2 hazırlamışlardır (HEBESTREIT,2005). Ballav ve Sardar montmorilonit killi politiofen kompozitleri sentezlemişlerdir (BALLAW,2006). Ayrıca PTP in polydimetilsiloksan (SANKIR,2003) , polibütadien (KIRALP,2003) ve poliN-vinilkarbazol (BALLAW,2003) ile kompozitleride sentezlenmiştir.

Polimer ve kauçuk gibi maddelerin iletkenlik özelliklerini artırmak için karbon siyahı gibi katkı maddelerinin kullanılması yıllardan beri üzerinde sıkça çalışılan bir alan olmuştur (BRYDSON,1999). Karbon siyahı (KS) özellikle kauçuk endüstrisinde çok önemli bir dolgu maddesidir. Karbon siyahının partikül büyüklüğündeki düzenlilik, yüksek porozite ve

organik materyallerle olan uyumluluğu nedeniyle dolgu maddesi olarak çok önemli bir materyaldir (ROTHON,2002). Karbon siyahı ve polimer zincirleri arasındaki güçlü etkileşim kompozitlerin mekanik özelliklerini güçlendirmektedir (DEBORAH, 1994, PRAMANIK, 1992). Polimer-Karbon siyahı kompozitlerinin iletkenlik değerleri karbon siyahı miktarına, karbon siyahının fiziksel ve kimyasal özelliklerine, polimer yapısına, polimerin kristallik özelliklerine ve proses yöntemine bağlıdır (XANTHOS,2005,YUL,2006).

2.Genel Bilgiler

Birçok yarıiletken inorganik yapıda olmasına rağmen, konjuge organik moleküllerinde yarıiletken özellik gösterdiği bilinmektedir. Bu yapılar polimerlerde bulunabilir. Polimerlerin yüksek esneklik, yüksek darbe dayanımı ve düşük yoğunluk gibi spesifik özelliklerinden dolayı iletken polimer kompozitlerinin hazırlanması ilgi çeken bir araştırma alanıdır (RIANDE,2004). Konjuge polimerler zincir boyunca dönüşümlü çift ve tek bağlara sahip olan doymamış polimer zincirlerinden oluşur. Konjuge polimerler katkılandırılarak metalik özellik gösterebilirler (CHIANG,1977).

İlk iletken polimer Letheby tarafından 1982’de sentezlenmiştir. Letheby anilin sülfüric asit içinde anodik olarak yükseltgemiş ve polimeri her biri oktamer olan dört farklı halde tanımlamıştır (KUMAR,1998). 1971’ de H.Shirakawa ve S.Ikeda , polianilin in metalik parlaklıkta ve düşük seviyeli iletkenlikte filmler haline dönüşebildiğini keşfetmişlerdir. Fakat , iletken polimerin esas yükselişi 1977’de A.J. MacDiarmid ve A.J. Heeger’ in poliasetilenin iyot ile dop edilmesiyle uygun koşullar altında 10^6 S/cm e ulaşan bir iletkenlik gösterdiğini bulmasıyla olmuştur (CHIANG,1977). Daha sonra poliasetilenin oksidatif ve redüktif polimerizasyonla elde edilebileceği bulunmuştur. Elde edilen poliasetilenin iletkenliği dop edilen maddenin tipine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Dop edilen madde polimeri p-tipi yada n-tipi iletken polimer oluşturması için indirger ya da yükseltgerler (WISE,1998). Poliasetilen filmleri yüksek iletkenlik göstermesine rağmen, hava ortamında kararsız olması ve solventlerde çözünmemesi poliasetilen in işlenemez bir yapıda olmasına neden olur. PA in işlenebilirliği,kararlılığını ve çözünürlük gibi özelliklerini artırmak için önemli sayıda çalışmalar yapılmıştır (SHIRAKAWA,1998). Elde edilen poliasetilen türevlerinin elektiriksel iletkenliği kendi iletkenlik değerinden daha düşüktür (GROENENDAAL,2000). 1980 lerde havada poliasetilenden daha kararlı olan poliheterosiklik polimerler geliştirilmiştir. Tablo 2.1 de bu iletken polimerlerden bazılarının iletkenlikleri ve kararlılıkları gösterilmiştir.

Derivatives of	Conductivity (S/cm)	Stability (doped state)
Polyacetylene	10^3-10^5	Poor
Polypyrrole	100	Good
Polythiophene	100	Good
Polyaniline	10	Good
Polyphenylene	1000	Poor

Tablo 2.1. Bazı iletken polimerlerin kararlılıkları ve iletkenlik değerleri

2.1.İletken Polimerlerin Uygulamaları

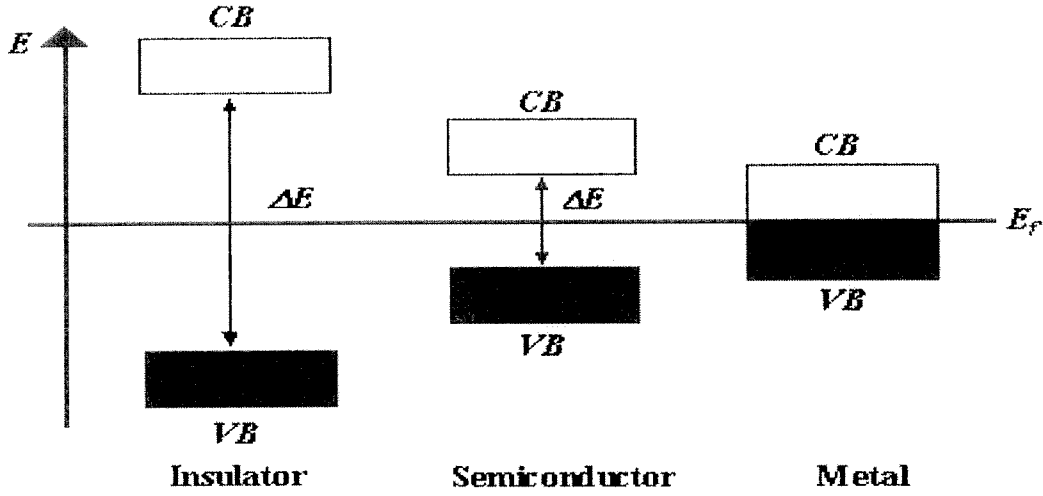
İletken polimerlerin iki ana uygulama alanı vardır. Birincisi polimerlerin iletkenliklerinden yararlanmak, ikincisi ise elektroaktifliklerinden yararlanmaktır. Konjuge polimerlerin içerdikleri π bağları iletken polimerleri kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına duyarlı hale getirir. İndirgenme ve yükseltgenme özelliklerinden yararlanılarak iletken polimerlerin optik ve elektiriksel özellikleri değiştirilebilir (MARGOLIS,1989).

2.2.Band Teorisi

Maddeler elektiriksel iletkenliklerine göre; iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. Polimerlerde iletkenlik elektronların veya iyonların hareketiyle gerçekleşir. Her iki durumda da elektiriksel iletkenlik, hareketli yük taşıyıcıların sayı yoğunluğu n , yük q ve taşıyıcı hareketliliği μ gibi temel parametrelere bağlıdır. Bu üç değer ve iletkenlik arasındaki ilişki şu genel formülle belirtilir (BREDAS,1982) :

$$\sigma = n q \mu$$

İletkenlik mekanizması maddelerin elektronik yapısını gösteren bant teorisi ile açıklanabilir. Şekil 2.2. En yüksek dolu bantlar değerlilik bantlarını (VB), en düşük boş bantlar ise iletim bantlarıdır (CB). En yüksek dolu orbital (HOMO) ve en düşük boş orbital (LUMO) arasındaki enerji aralığı bant boşluğu enerjisi (E_g) olarak bilinir. Metaller için CB ve VB arasında enerji boşluğu görülmez. Yarıiletkenlerde dar bant boşluğu enerjisi oda sıcaklığında bile elektronların termal uyarılmasıyla CB' ye atlamasını sağlar ve madde iletken hale gelir. Elektronların termal uyarımla CB ye geçmesi için enerji aralığı çok geniş olan maddeler ise yalıtkan olarak adlandırılırlar (BREDAS,1985).



Şekil 2.2. Metal, yarıiletken ve yalıtkanların bant yapılarının şematik gösterimi

2.3. Polimer-Matris Kompozitleri

Polimer matris kompozitleri kompozit materyallerin geniş uygulama alanı bulan en gelişmiş sınıfıdır. Organik polimer matrisiyle bağlanmış karbon veya bor fiberleri gibi bileşenlerden oluşmuşlardır. Bu güçlendirilmiş plastikler yüksek performanslı fiberlerin ve matrislerin sinerjik bir kombinasyonudur. Matris aşınma ve korozyona karşı direnç sağlayıp yükü dağıtırken, fiberde yüksek dayanıklılık ve modülüs sağlar. Kompozit dayanıklılığı fiber dayanıklılığı ile doğru orantılıdır (SCHWARTZ, 1997).

2.4. Plastik Kompozitler

Birçok uygulama alanında plastik malzemeler tek başlarına yeterli iken özellikle yüksek sağlamlık, yüksek ısıl dayanım veya yüksek elektriksel iletkenlik gibi performans gerektiren uygulamalarda tek başlarına kullanıcının isteklerine cevap verememektedirler. Bu nedenle istenilen özelliklerin sağlanabilmesi için plastik olan veya olmayan başka malzemelerle karıştırılarak kullanılırlar. Plastiklerin belirli özelliklerini arttırmak için söz konusu özellik bakımından kendilerinden üstün başka plastik veya plastik olmayan malzemelerle karıştırılması suretiyle elde edilen yeni yapılara plastik kompozitler adı verilmektedir.

Kompozit plastikler üç temel kısımdan ibarettir: güçlendirilecek plastiğin oluşturduğu matris, güçlendirme isini yapan takviye edici ve matris ile takviye ediciyi birbirine bağlayan arayüzey. Matrisin görevi kendisine etki eden kuvveti takviye elemanına iletmesi ve daha üstün olan takviye elemanının bu kuvvete direnmesini sağlamasıdır.

Eğer plastik malzeme termoset karakterde ise takviye edici malzeme termoset plastik ile ısıtılır ve sonrasında çapraz bağlanması sağlanır. Böylece takviye edici eleman varlığında sertleşme meydana gelir. Doymamış poliester reçineden camelyaf kullanılarak banyo küvetleri, yat tekneleri, fiberglas botlar yapılması kompozit uygulamalarıdır.

Eğer plastik malzememiz termoplastik karakterde ise takviye edici elemanlar genelde toz, tanecik veya kırılmış elyaflar halinde tercih edilirler. Bu malzemeler plastiğe plastik eritildikten sonra ancak karıştırılabilir. Hemen hemen her termoplastikten kompozit üretilebilmektedir. Mesela % 30 oranında kırılmış cam elyaf ile karıştırılan PP nin sağlamlığı iki kat artarken ısıya dayanıklılığı da gelişmektedir.

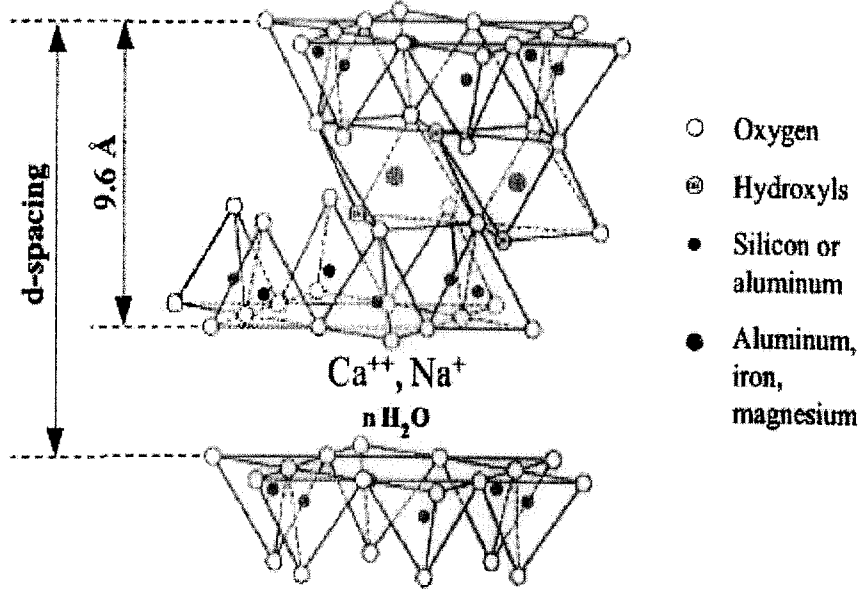
Kompozit uygulamalarında her zaman amaç sağlamlık olmayabilir. Mesela elektronik devrelerin ambalajları iletken malzemelerle takviye edilmiş polietilen veya polipropilen bazlı kompozit filmlerdir. İletken takviye olarak metal tozları veya karbon siyahı gibi yüksek iletkenliğe sahip malzemeler kullanılır. Bu sayede yalıtkan olan plastiğe uygulanan elektrik içindeki iletken parçacıklar üzerinden akarlar.(KIRALP,2006)

2.5.Nanokompozitler

Nanometre boyutunda partikül içeren kompozitlere nanokompozit denilmektedir. Nanokompozitler ve bilinen kompozitler arasındaki temel davranış farkı nanokompozitlerin tek faz morfolojisine bağlı olarak birim hacimde daha geniş interfaz alanına sahip olmasıdır (LUO,2003). Nanokompozitler güçlendirilmiş hafif bileşenler, non-linear optik, pil katotları, nanokablolar ve sensörler gibi birçok alanda kullanılabilir (WANG,1997).

2.6.Killer

Kil minarelleri phylosilikatlar içinde genel bir gruptur ve silikat katmanları arasında hapsolmuş geniş bir su yüzdesi içerirler (Şekil 2.3). Bir çok kil kimyasal ve yapısal olarak diğer filossilikatlarla analogdur fakat değişik miktarlarda su içerebilir ve kationlarının yer değişimine izin verirler .



Şekil 2.3. 2:1 Filossilikatların yapıları

Genellikle killer doğal yollarla oluşan minerallerdir ve yapılarında doğal bir çeşitlilik vardır. Kilin saflığı oluşacak nanokompozitin özelliğini etkiler. Bir çok kil katmanlı yapıya sahip alumina silikatlardır ve tetrahedra SiO₄ ün octahedra AlO₆ ya bağlanmasıyla oluşur. En bilinen smektik kil olan montmorillonitte Tetrahedra/Octahedra oranı 2:1 dir.

Kilin kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak katmanların yüzeyinde ve kenarlarında iyonlar içerebilir. Bu yükler kilin katmanları içerisindeki karşıt yüklerle dengelenirler. Kilin katmanlarının kalınlıkları 1nm civarındadır. Killer 100-1500 nm arasında yüksek aspekt oranı (boy/en) değerine sahiptirler. Killerin en büyük özelliklerinden ikisi yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve yüksek iyon değişim kapasiteleridir. Killer yüzeylerinde taşıdığı iyonların bir sonucu olarak genelde hidrofilik bir yapıya sahiptir ve bu nedenle bir çok polimerle uyumsuzlar .

3.Gereç ve Yöntem

3.1 Polipropilen/Karbon Siyahı Kompozitleri

Polipropilen (PP) ve karbon siyahı 210 °C de 75 rpm hızda 10 dakika Brabender Plastic Coder,PLV-151 kullanılarak karıştırıldı. Basınçlı kalıplama numuneleri 210 °C de kalıp içerisinde 8 dakika süreyle basınç altında bekletildi, daha sonra hızlı soğuma uygulandı. Enjeksiyonlu kalıplama örnekleri, kompozitler 210 °C de eritildikten sonra oda sıcaklığındaki kalıba basılarak hazırlandı. Enjeksiyonlu kalıplama örneklerinin hazırlanmasında Daga marka mikro enjeksiyonlu kalıplama makinesi kullanıldı. Basınçlı kalıplama için 6, Enjeksiyonlu kalıplama için 8 farklı kompozisyon hazırlandı.

Erime akış indeksi değerlerinin ölçümünde Melfixer LT marka erime akış indeksi ölçüm cihazı kullanıldı. Mekanik özelliklerin incelenmesinde ise Lloyd LS marka bilgisayar kontrollü çekme cihazı kullanıldı. Test örnekleri "dog bone" şeklinde hazırlandı ve ölçümler 24 °C de yapıldı.

Darbe dayanımı testleri Coesfield marka darbe dayanımı ölçüm cihazı kullanılarak yapıldı. Örnekler enjeksiyonlu kalıplama yöntemiyle hazırlandı.

Termal özelliklerin incelenmesinde Dupont Thermal Analyst 2000 DSC 910S marka Taramalı Kalorimetre Analizi (DSC) cihazı kullanıldı. Örneklerin termal özellikleri 25-250 °C sıcaklık aralığında azot atmosferi altında sıcaklık dakikada 5 °C artırılarak incelendi ve pik alanları hesaplanarak örneklerin kristal yüzdeleri tayin edildi.

Örneklerin deformasyon yüzeylerinin incelenmesinde JEOL, JSM 6400 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanıldı.

İletkenlik ölçümleri dört nokta tekniği kullanıldı. Basınçlı kalıplama ile hazırlanan numunelerin iletkenlik ölçümlerini yapmak için kompozitler 210 °C de, 0,1 mm lik film haline getirildi. Enjeksiyonlu kalıplama ile hazırlanan örneklerin iletkenlik değerleri, enjeksiyonlu kalıplama ile hazırlanan örneklerde alınan 2 mm kalınlığındaki parçalar kullanılarak ölçüldü.

Karbon siyahı, polipropilen ve PP/KS kompozitlerinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ölçümlerinde Perkin Elmer Pyris 1 TGA kullanıldı.

3.2. Polipirol / Montmorillonit Kompozitleri

3.2.1. Organofililik Montmorillonitin Hazırlanması

Na⁺ -montmorillonite (20 g) 500 ml suda 60 °C de mekanik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı. Dodesilamin (8.51 g) ve Hidroklorik Asit (4,3ml), 100 ml suda çözülerek alkilamonyum tuzu elde edildi ve homoiyonik CH₃(CH₂)₁₁NH₃⁺ tuzları montmorillonit-su çözeltisine eklendi. Elde edilen solüsyon 24 saat boyunca 60 °C de karıştırıldı ve daha sonra oda sıcaklığında süzülde. Bu ürün 0.1 N AgNO₃ ile çökelek vermeyinceye kadar saf su ile yıkandı ve bu ürün C12-MMT olarak isimlendirildi.

3.2.2. PPy ün APS ile *in situ* Interkalatif Polymerizasyonu

Pirol, oksitleyici olarak Amonyum per sülfat (%98 saflıkta, Merk) ve dopant olarak Dodesilbenzen sulfonik asit (%90 saflıkta, Fluka) kullanılarak sulu ortamda 0°C - 5°C sıcaklıkta , yaklaşık 40 saatte polimerleştirildi. Reaksiyon metil alkol kullanılarak sonlandırılıp, oluşan siyah polipirol parçacıkları süzülüp metil alkol, aseton ve saf su kullanılarak birkaç kez yıkandıktan sonra vakumlu fırında 30°C de 12 saat süresince kurutuldu. Aynı metodla reaksiyon ortamına hesaplanan miktarlarda organo-montmorillonit (OMMT) eklenerek içinde OMMT oranı %1, %5, %10 ve %15 olarak değişen kompozitler elde edildi.

3.2.3. Polipirol'un FeCl₃ ile *in situ* Oksidatif Polymerizasyonu

Bu yöntemde pirol ün polimerizasyonunu gerçekleştirmek için oksitleyici olarak FeCl₃ ve yüzey aktif madde olarak dodesilbenzen sulfonik asit kullanıldı. Dodesilbenzen sulfonik asit ve FeCl₃ , 100 ml suda çözülerek 15 dakika süreyle karıştırıldı ve 50 ml suda çözülmüş olan pirol damla damla bu çözeltiliye eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 4 saat sürdü ve elde edilen çökelek filtre edilerek saf suyla yıkandı. Siyah toz halinde elde edilen polipirol daha sonra 60-80 °C sıcaklıkta vakum altında 8 saat süreyle kurutuldu.

3.3. Polipropilen/Polipirol Kompozitlerinin Hazırlanması

Küçük miktarda $FeCl_3$ miktarında $CHCl_3$ ve $FeCl_3$ içeren reaksiyon ortamına

Polipropilen ve kimyasal olarak sentezlenen polipirol 210 °C de 60 rpm hızda 30 dakika Brabender Plastic Coder, PLV-151 kullanılarak karıştırıldı. Elde edilen kompozitler 210 °C de kalıp içerisinde 5 dakika basınç altında bekletildi, daha sonra hızlı soğutma uygulandı. Ağırlıkça 2, 5, 10 ve 20 % PPy içeren kompozitler hazırlandı. Enjeksiyonlu kalıplama örneklerinin hazırlanmasında Daga marka mikro enjeksiyonlu kalıplama makinesi kullanıldı. Barrel içerisinde 210 °C de 3 dakika erimeye bırakıldıktan sonra oda sıcaklığındaki kalıba basıldı.

3.4. Politiofen/Montmorillonit Kompozitlerinin Hazırlanması

Küçük miktarda MMT, 30 ml kloroform içeren balonun

Bilinen miktarda MMT, 30 ml kloroform içeren balonun içinde çözüldükten sonra reaksiyon ortamına tiyofen enjekte edildi. Daha sonra polimerizasyonu başlatmak için bir miktar $FeCl_3$ tek seferde çözeltiliye eklendi. Reaksiyon karışımı tiyofenin kaynama noktasında üç saat bekletildi. Reaksiyon sonucu oluşan çökelek sırasıyla metanol ve distile su ile yıkandı. Koyu kahverengi-siyah malzeme 17 saat boyunca 60 °C de vakum altında kurutuldu. Bu metod ile, ağırlıkça % 1-15 arası MMT içeren kompozitler sentezlendi.

Gravimetrik Analizör

Örneklerin Fourier Transform Infrared Spektrometre (FTIR) ölçümleri Bruker IFS 66/S FTIR Spektrometrede yapıldı. Kompozitler Rigaku Miniflex X-Ray difraktometre (XRD) ile analiz edildi, Cu-K anot ışınması X-Ray kaynağı olarak kullanıldı. Kompozitlerin iletkenlik değerleri dört nokta yöntemi ile sıkıştırılmış peletler kullanılarak ölçüldü. Kompozitlerin termal dayanıklılığının incelenmesinde Perkin Elmer Pyris 1 Thermal Gravimetrik Analizör kullanıldı. Örnekler 10 °C/dk ısınma hızı ve azot atmosferi altında incelendi. JEOL JSM-6400 düşük voltaj taramalı elektron mikroskobu ile kompozitlerin morfolojik özellikleri incelendi.

3.5. Polipropilen / Politiofen Kompozitlerinin Hazırlanması

3.5.1. Politiofen' in Sentezlenmesi

Belirlenen miktarda tiyofen (TP), $CHCl_3$ ve $FeCl_3$ içeren reaksiyon ortamına tek seferde enjekte edildi. $FeCl_3$ /TP ağırlık oranı 6/1 idi. Reaksiyon karışımı 3 saat boyunca TP nin kaynama sıcaklığında bekletildi. Reaksiyon sonucu oluşan çökelek süzülükten sonra metanol ve distile su ile yıkandı. Koyu kahverengi renkli tiyofen 17 saat boyunca 60 °C de

vakumda kurutuldu. Elemental analiz $FeCl_3$ ün %15 inin yıkandıktan sonra dahi polimer içinde $FeCl_4^-$ halinde hapsediğini göstermiştir.

3.5.2. Karışmış ve Kalıplanmış Kompozitlerin Hazırlanması

PTP/PP kompozitleri, saf PP ve kimyasal olarak sentezlenen PTP nin 30 dakika boyunca 60 rpm de, Brabender Plasti-Corder kullanılarak, karıştırılmasıyla hazırlandı. Elde edilen kompozitler basınç altında kalıp içerisinde 5 dakika boyunca 210 °C de bekletildi ve bu kalıplara hızlı soğuma uygulandı. Ağırlıkça % 2, 5, 10, 20, 25 ve 30 PTP içeren kompozitler hazırlandı.

Mekanik karakterizasyon için kullanılacak örnekler Daca marka mikro enjeksiyonlu kalıplama makinesi ile hazırlandı . Kompozitler barrel içerisinde 210 °C de 3 dakika erimeye bırakıldıktan sonra oda sıcaklığındaki kalıba basıldı.

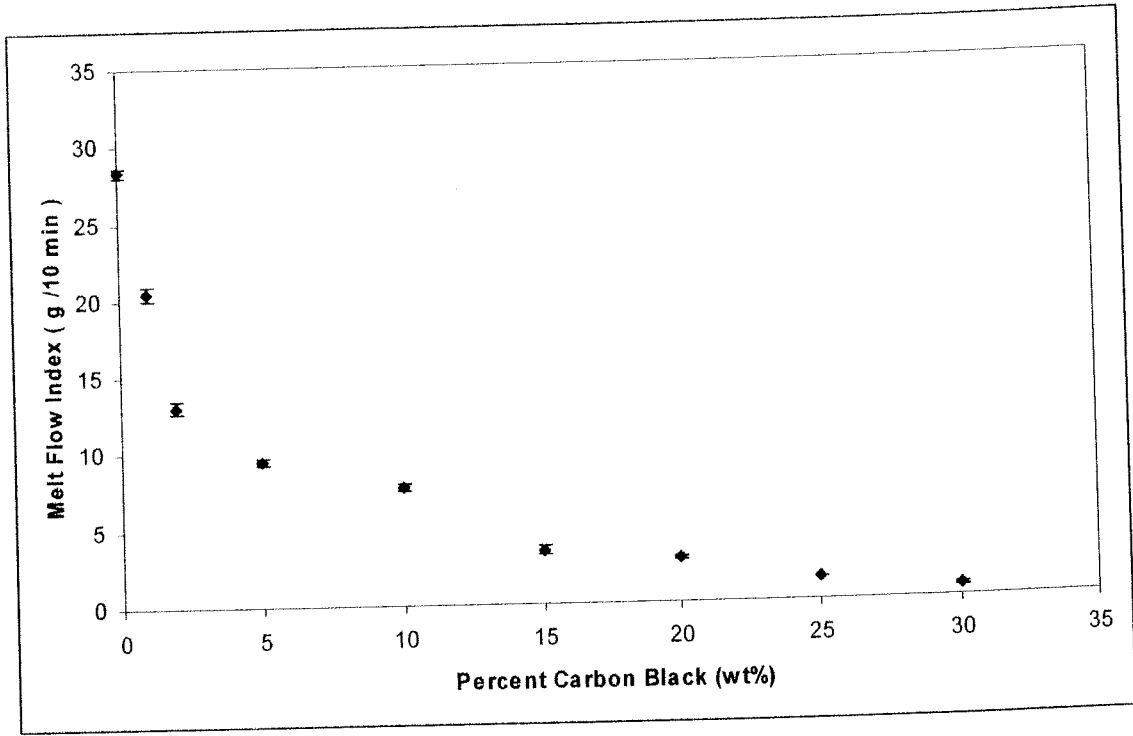
Kompozitlerin çekme testleri ASTM D638 e göre, Lloyd LR30K Universal Testing makinesi ile yapıldı. Kompozitlerin termal özellikleri Perkin Elmer Diamond DSC kullanılarak yapıldı. Ölçümler 20-250 °C arasında dakikada 10 °C ısıtma hızı ile azot atmosferi altında yapılmıştır. Kompozitlerin termal dayanıklılığının incelenmesinde Perkin Elmer Pyris 1 Thermal Gravimetrik Analyzer kullanıldı. Örnekler dakikada 10 derece ısıtma hızı ile azot atmosferi altında incelendi. Kompozitlerin morfolojik özelliklerinin incelenmesinde JEOL JSM-6400 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı.

4.Bulgular

4.1. Polipropilen/Karbon Siyahı Kompozitleri

4.1.1. Erime Akış Özellikleri

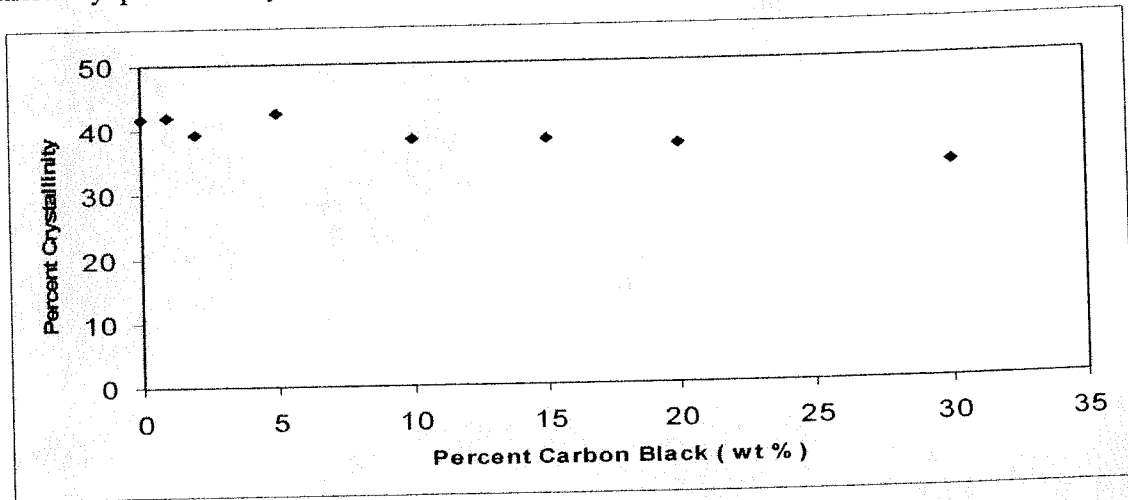
Şekil 4.1 de örneklerin erime akış indeksleri gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi karbon siyahı miktarı arttıkça örneklerin erime akış indeksi değerlerini düşürüyor çünkü karbon siyahı yüzdesinin artması kompozitlerin viskozitelerini artırır. Karbon siyahı ve polimer arasındaki güçlü etkileşime ve karbon siyahı miktarına bağlı olan bir ara tabaka oluşur. Polimer moleküllerinin karbon siyahı yüzeyinde absorblanması polimer zincirlerinin hareket kabiliyetini düşürdüğünden kompozitin viskozitesi artar (PETROVIC,1993).



Şekil 4.1. PP/Karbon Siyahı Kompozitlerinin Erime Akış İndeksi

4.1.2. Kristal Yüzdeleri

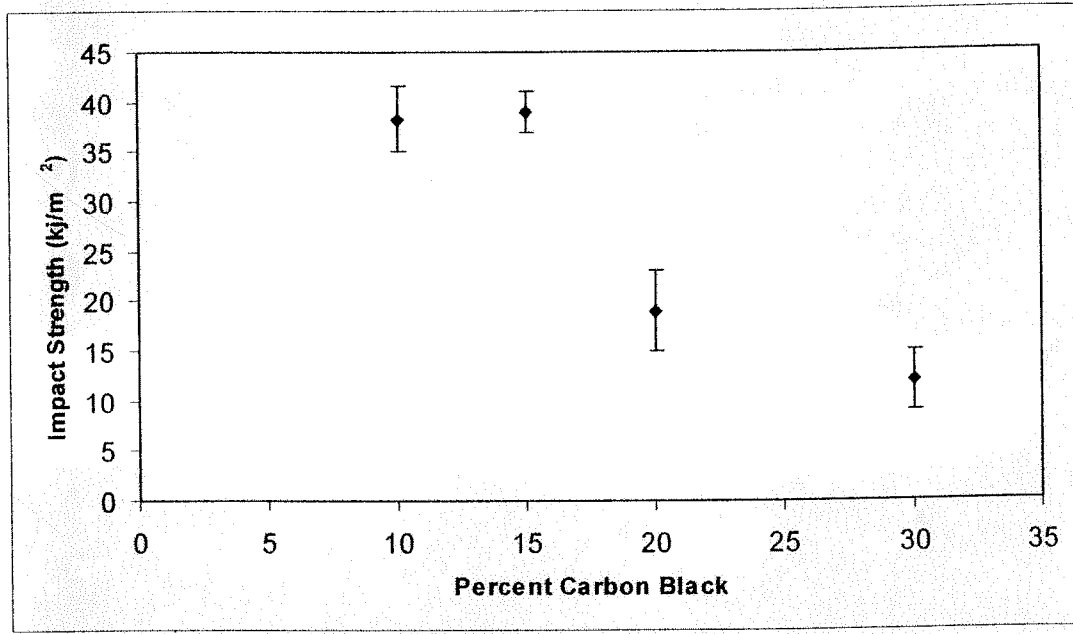
Karbon siyahı miktarının kristal yüzdesi üzerine olan etkisi DSC ile incelendi. DSC termogramlarından yararlanılarak hesaplanan yüzde kristallik değerleri Şekil 4.2 de gösterilmiştir. Yüzde 30' a kadar artan karbon siyahı miktarının , yüzde kristallik değerini %41 den %33 e kadar düşürdüğü şekilde görülüyor. Çünkü karbon siyahı polipropilenin kristal yapısını etkileyerek kristal yapısını bozuyor.



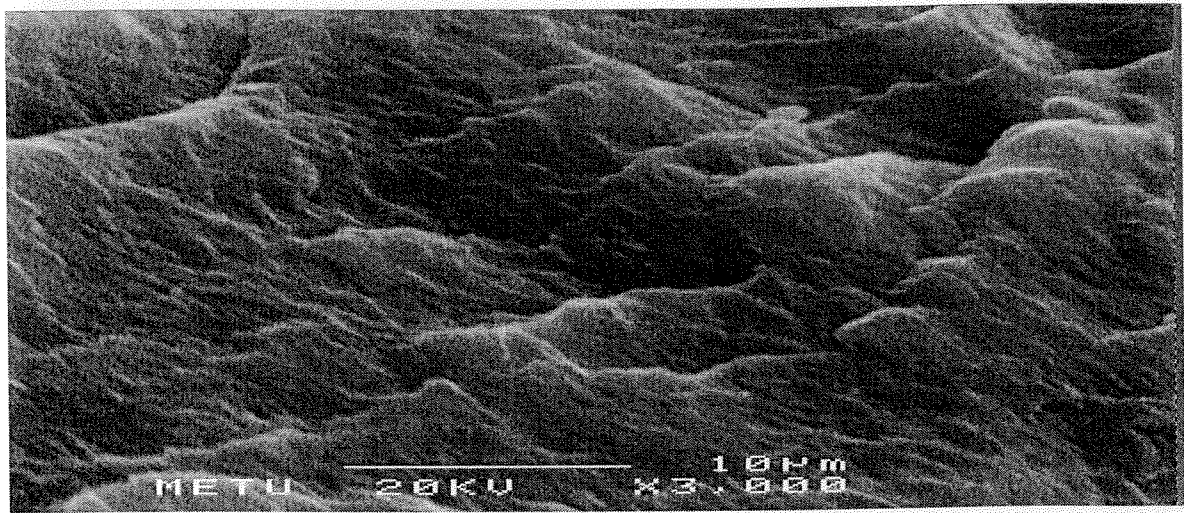
Şekil 4.2. PP/KS kompozitlerinin yüzde kristalinite değerleri

4.1.3. Darbe Dayanımı ve Deformasyon Yüzeyleri

Örneklerin darbe dayanımı testleri Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Artan karbon siyahı miktarı ile örneklerin darbe dayanımı değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Yüzde 10 dan daha düşük karbon siyahı içeren örnekler uygulanan kuvvetle kırılmamıştır çünkü uygulanan kuvvet polipropilen matrisince absorblanmıştır. Karbon siyahının miktarındaki artış kompozitlerin kırılma dayanımını artırdığı gözlemlendi. Ayrıca taramalı elektron mikroskobu resimlerinde bunu destekler niteliktedir.(Şekil 4.4a,4.4b,4.4c ve 4.4d).

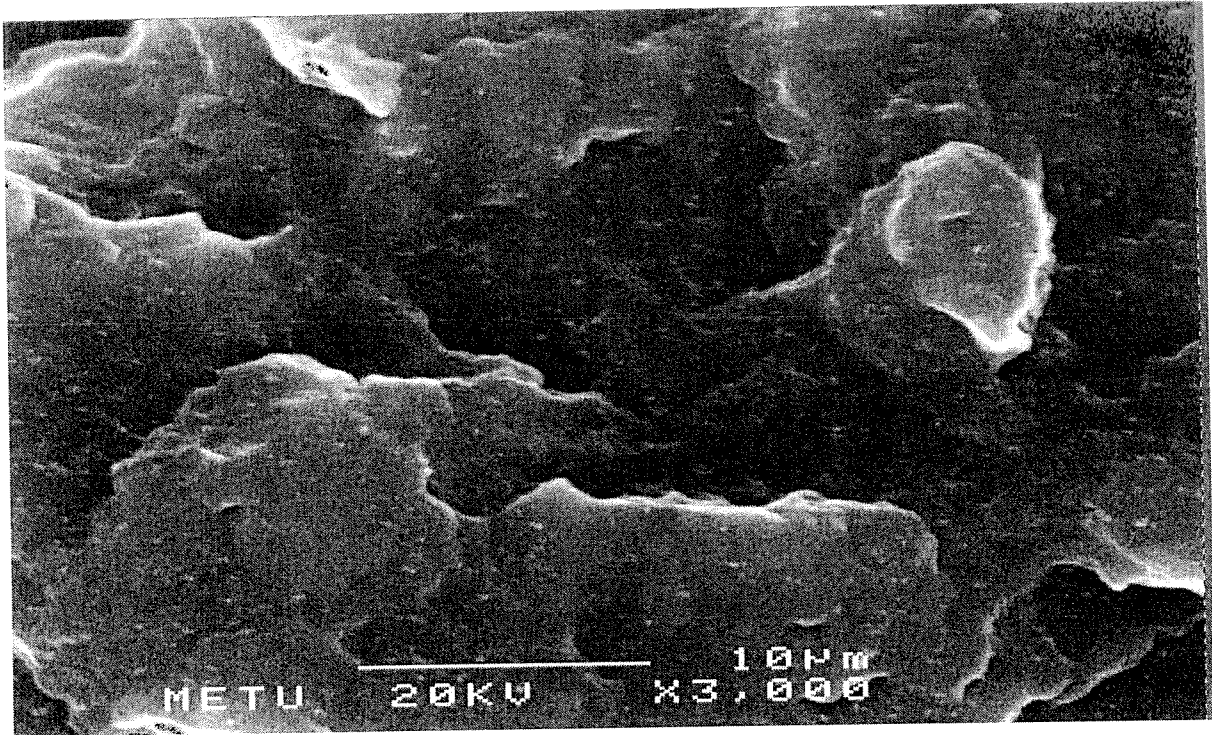


Şekil 4.3. PP/KS kompozitlerinin darbe dayanımı testleri

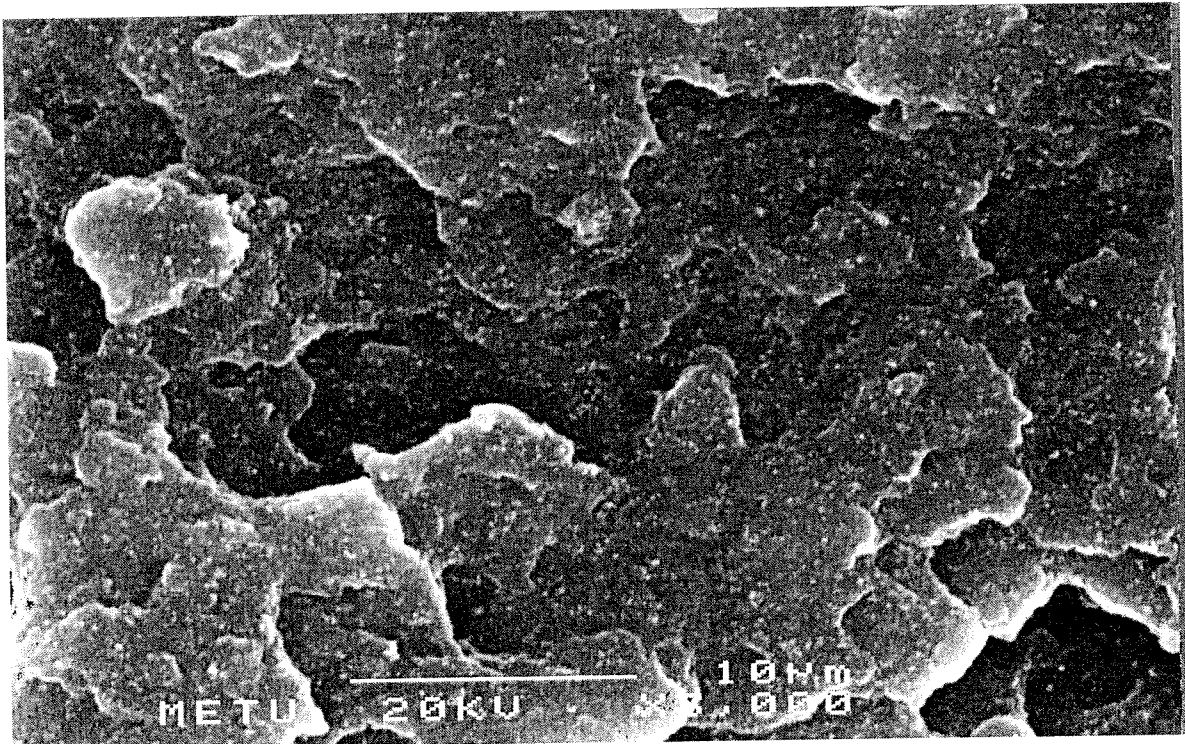


Şekil 4.4. Saf PP ve PP/KS kompozitlerinin deformasyon yüzeylerinin SEM mikrografları

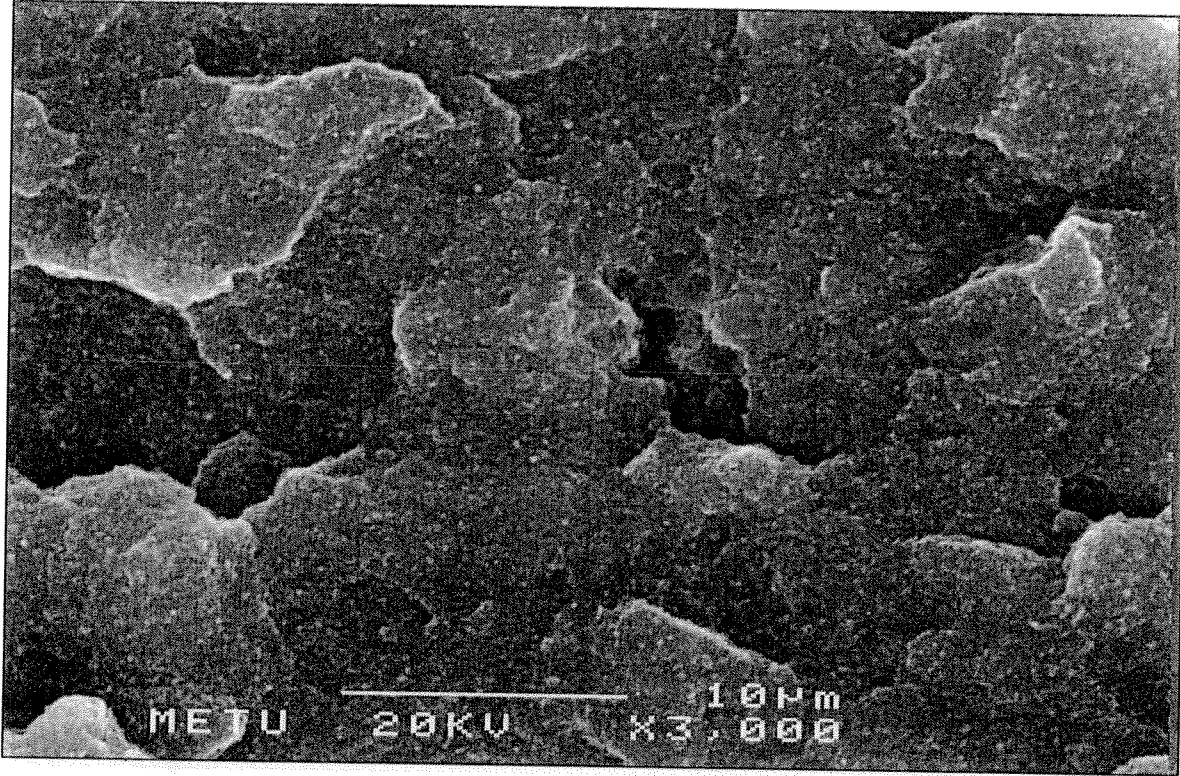
(a) Saf PP



(b) %5 CB içeren kompozit



(c) %15 KS içeren kompozit

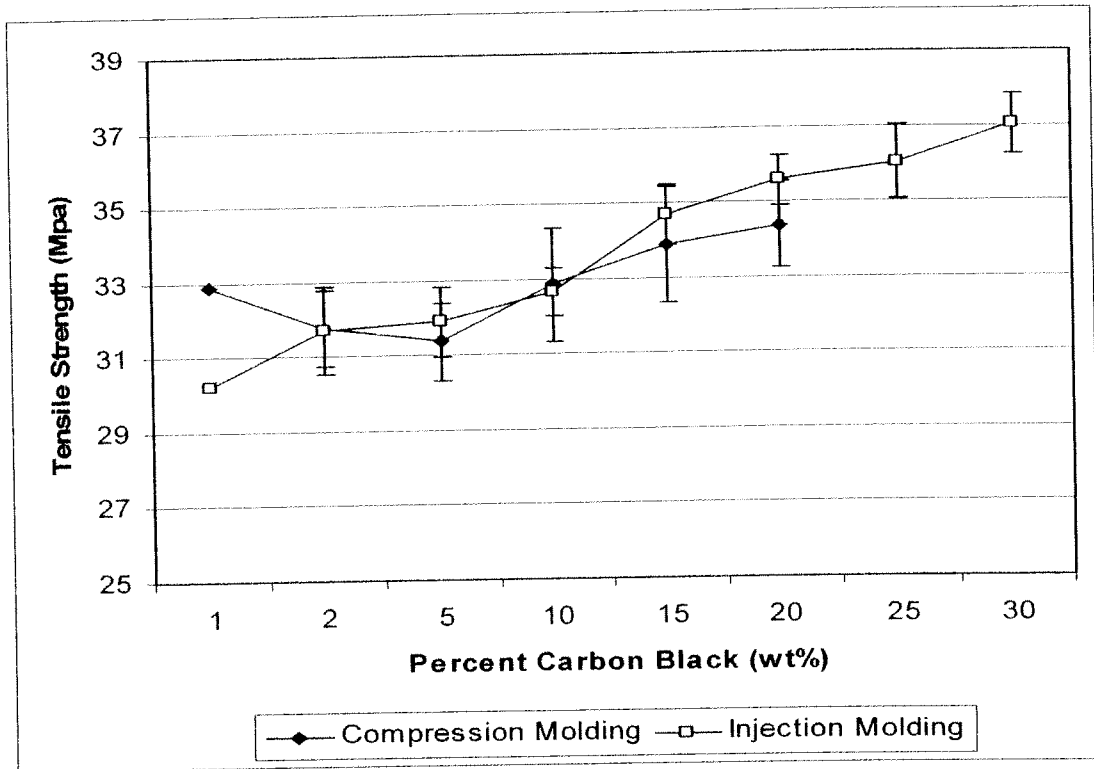


(d) % 30 KS içeren kompozit

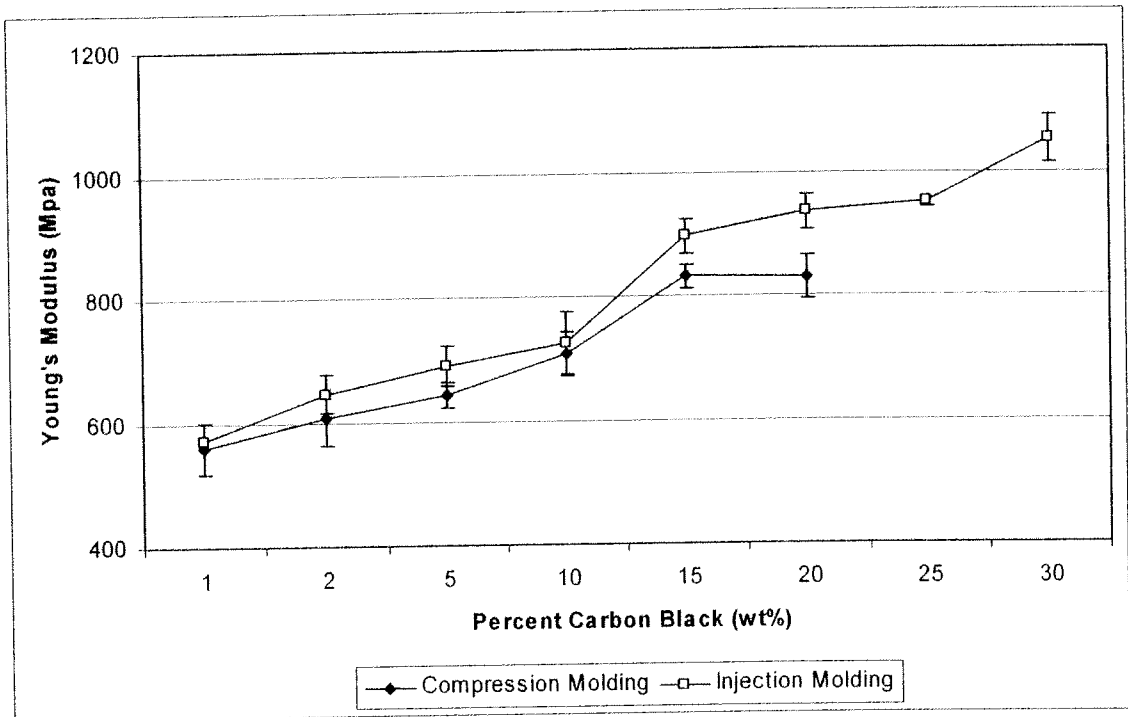
Taramalı elektron mikroskobu mikrograflarından görüldüğü gibi karbon siyahı 100nm civarında bir partikül büyüklüğüne sahiptir. Karbon siyahı partiküllerinin matris içinde düzenli bir dağılım gösterdiğide Taramalı Elektron Mikroskobu resimlerinde gözlemlendi.

4.1.4. Mekanik Özellikler ve Elektriksel İletkenlik

Karbon siyahı yüzdesinin gerilim direnci ve Young modülü değerleri üzerine olan etkisi Şekil 4.5a ve 4.5b ve gösterildi. Artan karbon siyahı yüzdesi ile, gerilim direnci ve Young modülü değerlerinde artış gözlemlendi. Bu artışın enjeksiyonlu kalıplama yöntemiyle hazırlanan örneklerde daha fazla olduğu görülüyor. Bu sonuç enjeksiyonlu kalıplama ile hazırlanan numunelerde polimer zincirlerinin uygulanan kuvvet yönünde yönlenmesi ile açıklanabilir. Basınçlı kalıplama yönteminde zincirlerin yönlenmesi söz konusu olmadığından mekanik dayanım değerleri enjeksiyonlu kalıplama ile hazırlanan örneklerden daha düşüktür.

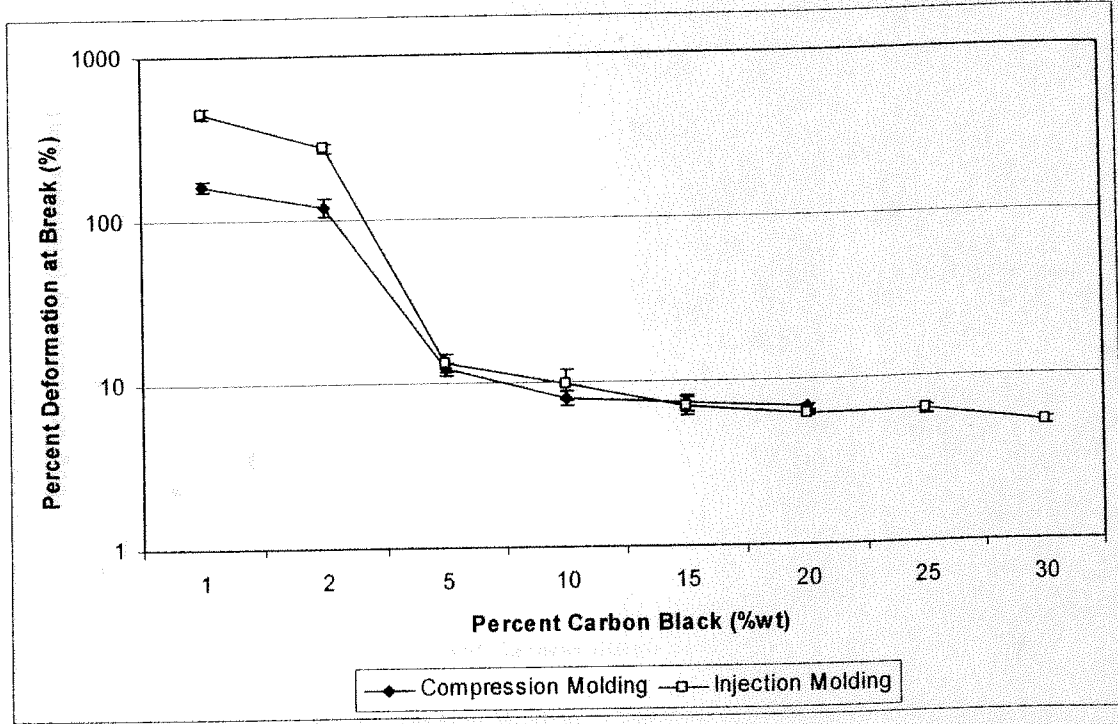


Şekil 4.5(a) Kompozitlerin gerilim direnci değerleri



Şekil 4.5 (b) Kompozitlerin Young modülü Değerleri

Şekil 4.5c de örneklerde karbon siyahı yüzdesi arttıkça, kopmada yüzde deformasyon değerlerinin azaldığı görülüyor. Bu sonuç polimer zincirlerinin karbon siyahının yüzeyinde absorplanması ile zincirlerin hareket kabiliyetinin kısıtlanması ile açıklanabilir.

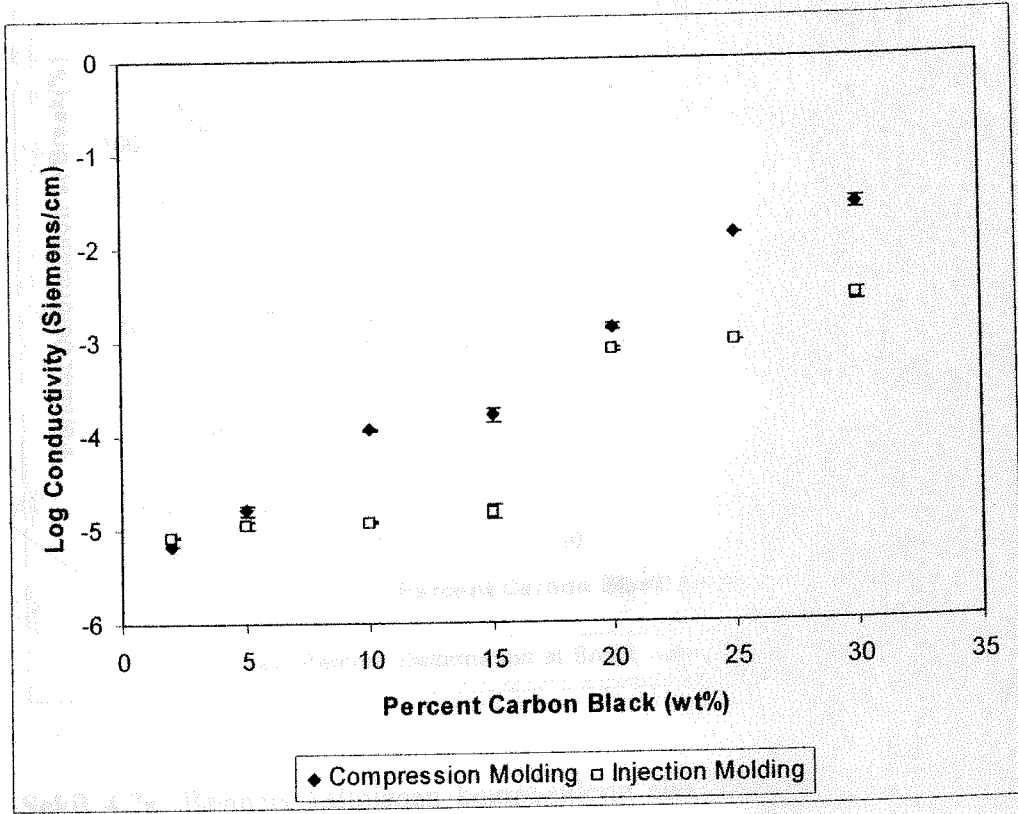


Şekil 4.5 (c) Kompozitlerin yüzde deformasyon değerleri

Karbon siyahının yalıtkan polimer matrisine eklenmesi ,matrisin elektiriksel direncinde bir azalmaya neden oluyor. Karbon siyahı yüzdesi eşik bir değere geldiğinde (Percolation Threshold) karbon siyahı parçacıkları matris içinde iletken bir ağ oluşturur ve matrisin iletkenliği bir kaç kat artar (RANJBAR,2006, STAUFFER,1992, ADLER,1990). Polipropilen yalıtkan bir polimerdir. İletkenlik değeri $1 \cdot 10^{-16}$ S/cm mertebesindedir. Polipropilen matrisine eklenen karbon siyahı yüzdesine bağlı olarak elektiriksel iletkenliğin değişimi Şekil 4.6 da verilmiştir. Bu şekilde görüldüğü gibi %2 Karbon siyahı eklemesi ile kompozitin iletkenlik değeri 10^{-6} S/cm değerine yükseliyor. Karbon siyahı miktarının %20 ye çıkmasıyla iletkenlik değerinde büyük bir artış gözlemlendi (10^{-3} S/cm). Bu bileşim eşik noktası olarak tanımlanabilir. Bu bileşimde karbon siyahı parçacıkları aglomere olarak iletken bir ağ oluşturuyor ve iletkenlik bir kaç kat artıyor (CLINGERMAN,2002,ZOIS,2001).

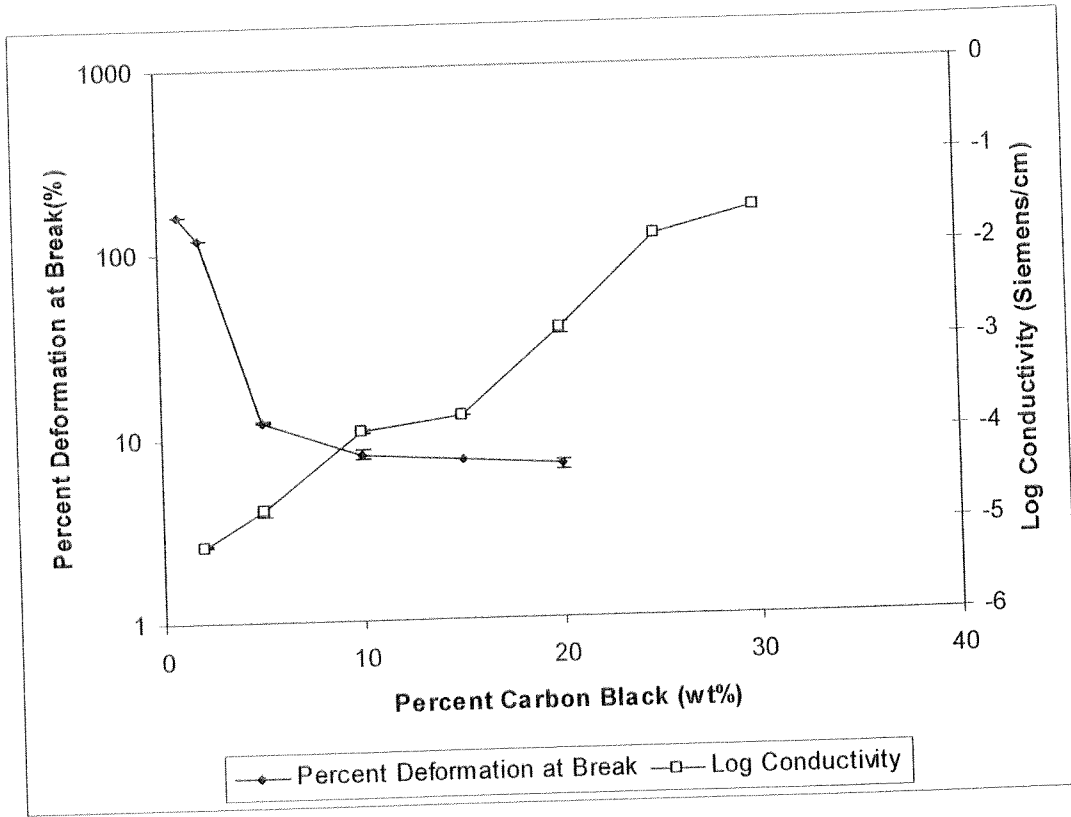
Proses yönteminin elektiriksel iletkenlik üzerine olan etkisi Şekil 4.6 da gösterilmektedir. Karbon siyahı yüzdesindeki artışa bağlı olarak elektiriksel iletkenlikte meydana gelen artış basınçla kalıplama ile hazırlanan test örneklerinde daha belirgindir. Enjeksiyonlu kalıplama

ile hazırlanan örneklerde karbon siyahı parçacıkları oriente olduklarından parçacıklar arasındaki uzaklık artar. Bunun sonucu olarak ağ yapısı oluşması güçleşir.

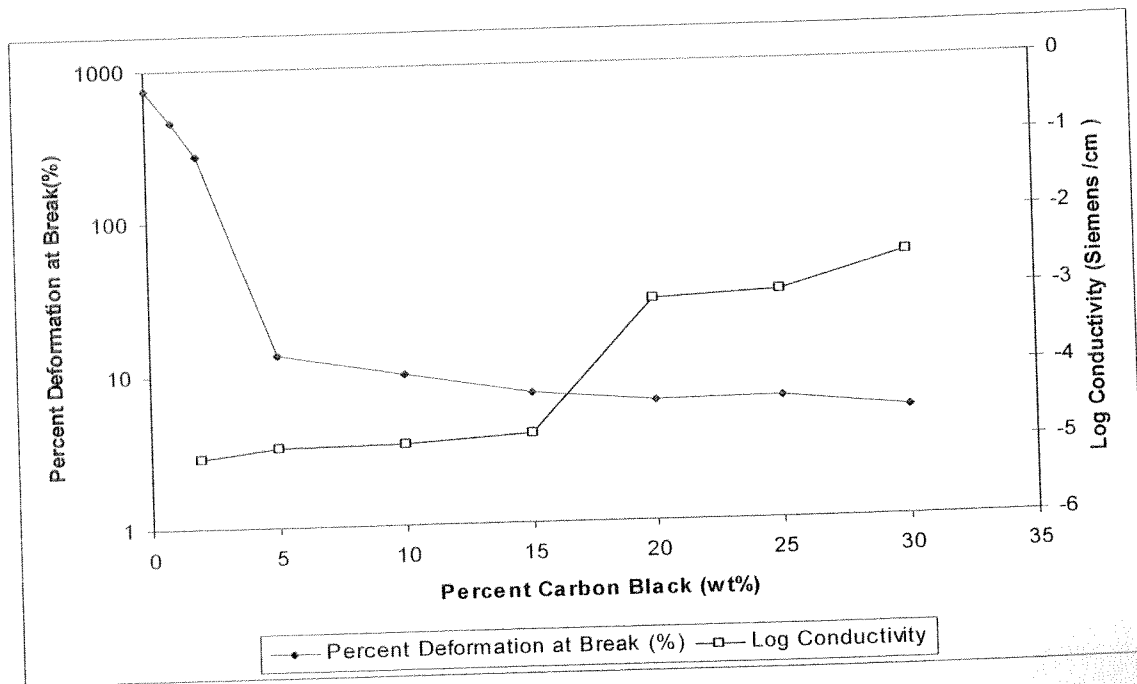


Şekil 4.6. Kompozitlerin iletkenlik değerleri

Chodak ve arkadaşlarının (CHODAK,2001) yaptığı çalışmada elektiksel iletkenlik ile yüzde deformasyon arasında bir ilişki olduğu gösterilmiştir. Bu ilişkiyi test etmek için Şekil 4.7a (Basınçla kalıplanan örnekler) ve 4.7b de (Enjeksiyonla kalıplanan örnekler) elektiriksel iletkenlik ve kopmada yüzde deformasyonun karbon siyahı yüzdesine bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Polimer zincirlerinin karbon siyahı yüzeyinde absorblanması ve bunun sonucu olarak uygulanan kuvvetin her noktaya eşit miktarda dağılmaması nedeniyle kompozit sert ve kırılğan bir karaktere sahip oluyor. Karbon siyahı yüzdesi eşik değere ulaştığında iletkenlikte birdenbire bir artış ve kopmada yüzde deformasyonda birdenbire bir azalma görülüyor (CHODAK,2001,OMASTOVA,1999). Yüzde deformasyondaki azalma basıçlı kalıplama ile hazırlanan örnekler üzerinde daha fazla gözlenmiştir.



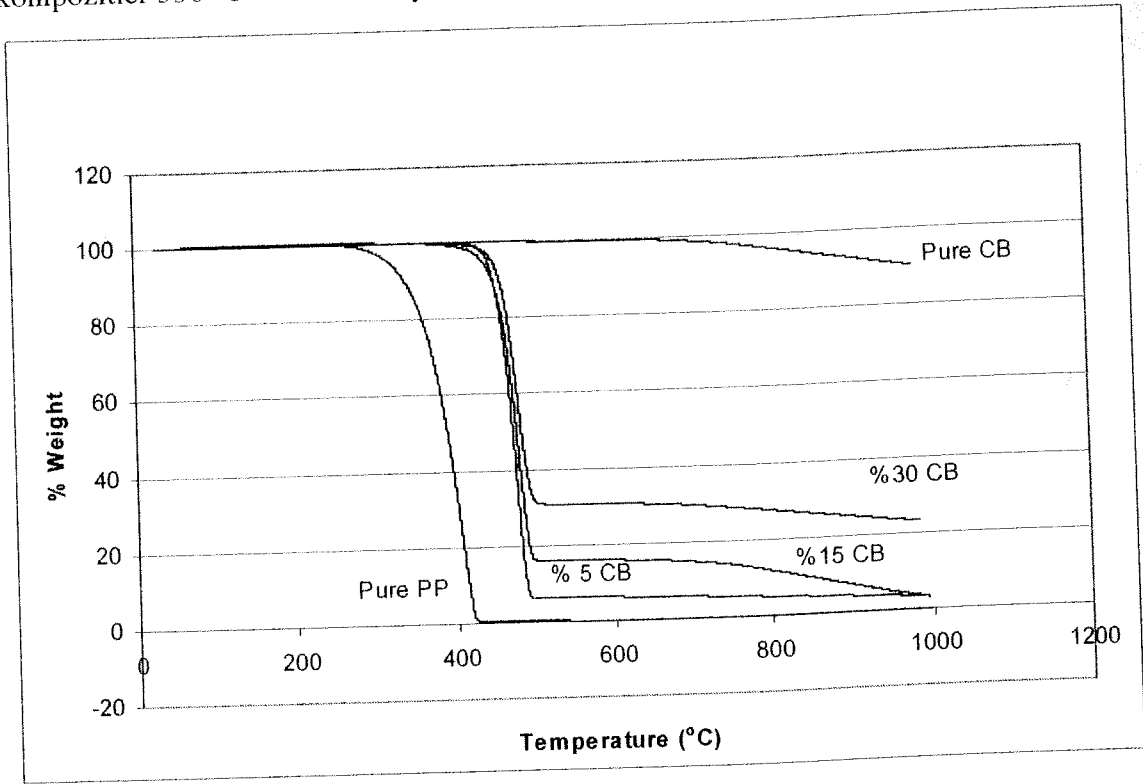
Şekil 4.7a. Basınçla kalıplanan kompozitlerin elektrikselsel iletkenlik değerleri ve kopmada yüzde deformasyon değerleri arasındaki ilişki



Şekil 4.7b. Enjeksiyonlu kalıplanan kompozitlerin elektrikselsel iletkenlik değerleri ve kopmada yüzde deformasyon değerleri arasındaki ilişki

4.1.5. Termal Gravimetrik Analiz

Karbon siyahı miktarının kompozitlerin termal dayanımına olan etkisi Şekil 4.8 de gösterilmiştir. Karbon siyahı miktarındaki artış örneklerin termal dayanıklılığını artırıyor. Termal deformasyonun başladığı sıcaklık daha büyük değerlere doğru bir kayma gösteriyor (JAKAB,2005). Saf polipropilen 400 °C de bozunmaya başlarken, % 30 karbon siyahı içeren kompozitler 530 °C de bozunmaya başlıyor.

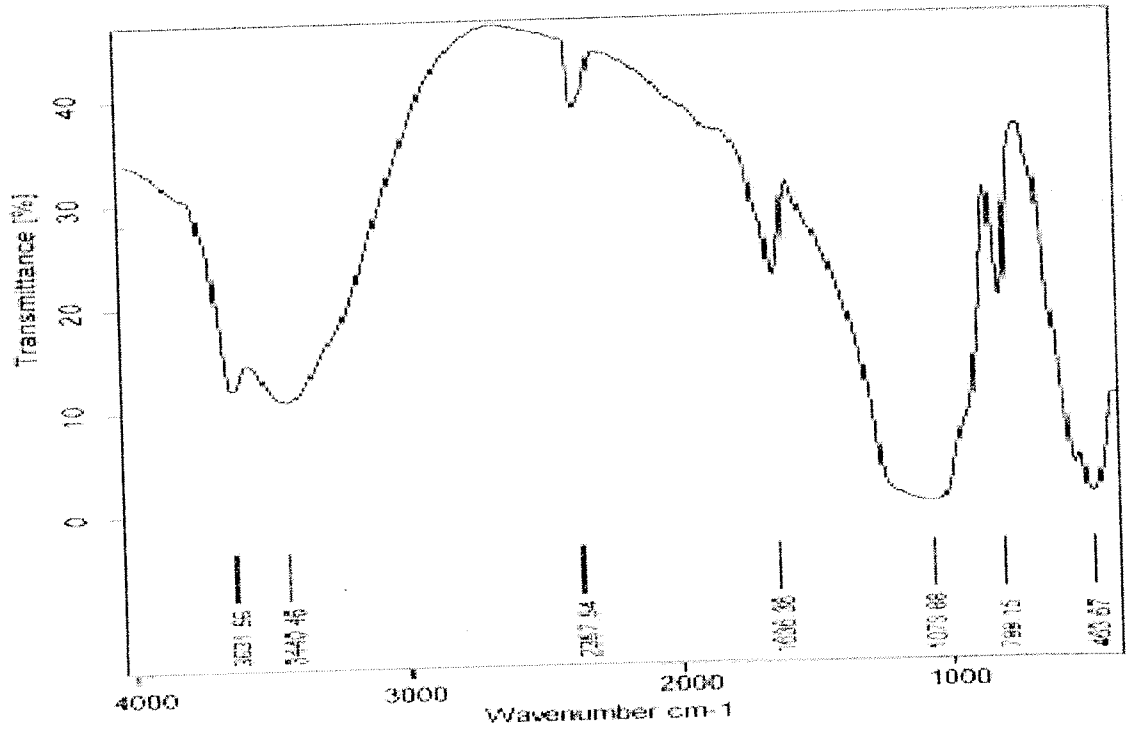


Şekil 4.8. Kompozitlerin TGA Eğrileri

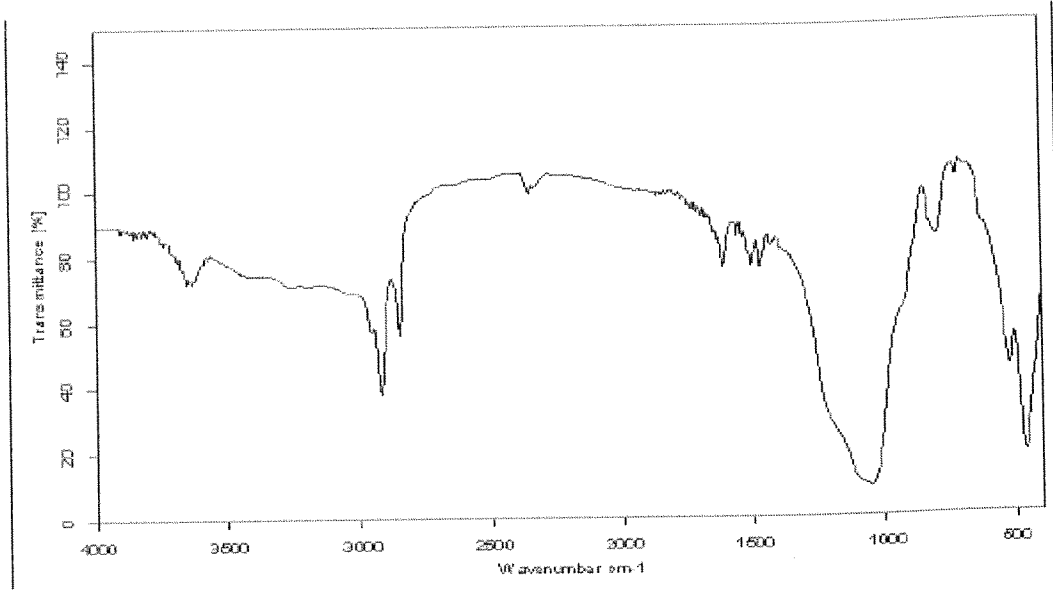
4.2. Polipirol / Montmorillonit Kompozitleri

4.2.1. PPy/OMMT kompozitlerinin FTIR spektrumları

Organophilic MMT, MMT, saf PPy ve PPy/OMMT nanokompozit materyallerinin FTIR spektrumları Şekil 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 de gösterildi. Şekil 4.9 a göre MMT in karakteristik pikleri Si-O-Si için 1073 cm^{-1} , H-O-H için 1615 cm^{-1} , Si-O için 799 cm^{-1} , Al-O için 524 cm^{-1} , Mg-O için 463 cm^{-1} de görülmektedir. OMMT spektrumlarında bu karakteristik piklere ek olarak interkalasyonu sağlamak için eklenen DBSA den kaynaklanan asimetrik CH_2 vibrasyon pikleri 2928 cm^{-1} , simetrik CH_2 vibrasyon pikleri 2853 cm^{-1} , plane scissoring (düzlemde makaslama) CH_2 pikleri 1471 cm^{-1} de gözlemlenmiştir (Şekil 4.10) ayrıca H-O-H için 1618 cm^{-1} , Si-O-Si için 1061 cm^{-1} , Si-O için 801 cm^{-1} , (Al-O) için 522 cm^{-1} ve (Mg-O) için 466 cm^{-1} de karakteristik MMT pikleri görülmüştür. Bu sonuçlar alkil amonyum katyonlarının silikat tabakaları arasına girdiğini göstermektedir.

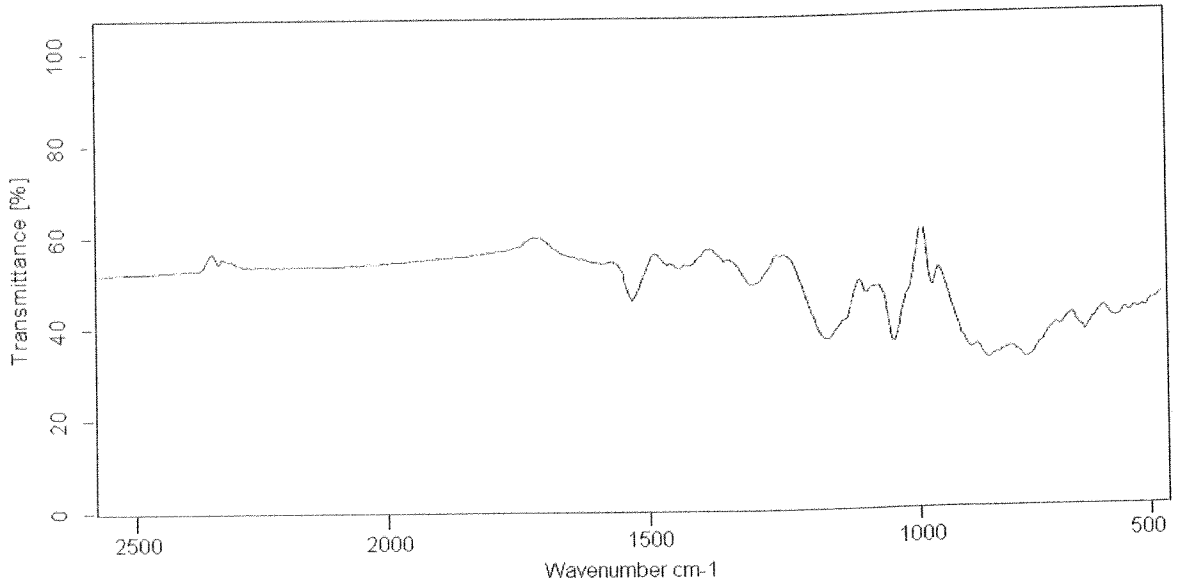


Şekil 4.9. MMT nin FTIR spektrumu



Şekil 4.10. OMMT nin FTIR spektrumu

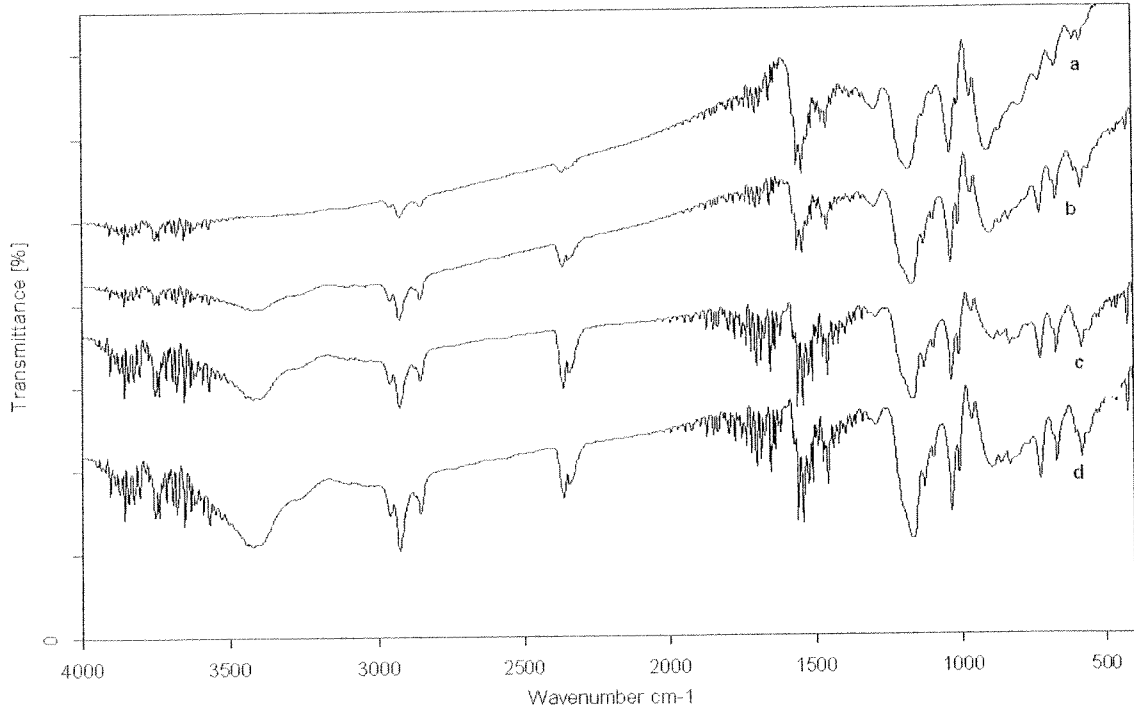
Polipirolün karakteristik vibrasyon bantları ; 1539 cm^{-1} (2,5-süstitüe pirol), 1037 cm^{-1} (2,5-süstitüe pirolün C-H titreşimi), 902 ve 726 cm^{-1} (2,5- süstitüe pirolün C-H deformasyonu) ve 1168 cm^{-1} de is sülfonik asitin S=O gerilme titreşiminden kaynaklanan pik (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 PPy nin FTIR spektrumu

PPy ve OMMT spektrumlarında görülen pikler PPy/OMMT nanokompozitlerinde de gözlemlenmiştir (Şekil 4.12). PPy ve PPy/ OMMT kompozitlerinde 1539 , 1037 , 902 and 726

cm^{-1} de görülen pikler Polipirol ün kompozitin yapısına girdiğini göstermektedir ayrıca kompozit spektrumlarında OMMT nin karakteristik pikleride 2923, 2852, 1459, 580 ve 426 cm^{-1} de görülmüştür. Spektrumlar PPy ve OMMT nin nanokompozitin yapısında olduğunu ve nanokompozitin içindeki bileşenlerin yüzdelerindeki değişimin karakteristik piklerin büyüklüklerini etkilediğini göstermektedir. Nanokompozitlerdeki OMMT miktarı arttıkça OMMT nin karakteristik piklerinin büyüklüğüde buna bağlı olarak artmaktadır.



Şekil 4.12 . PPy/OMMT kompozitlerinin FTIR spektrumları a) PPy/1%OMMT, b) PPy/5%OMMT, c) PPy/10%OMMT, d) PPy/15%OMMT

4.2.2. X- Işımları Difraksiyonu

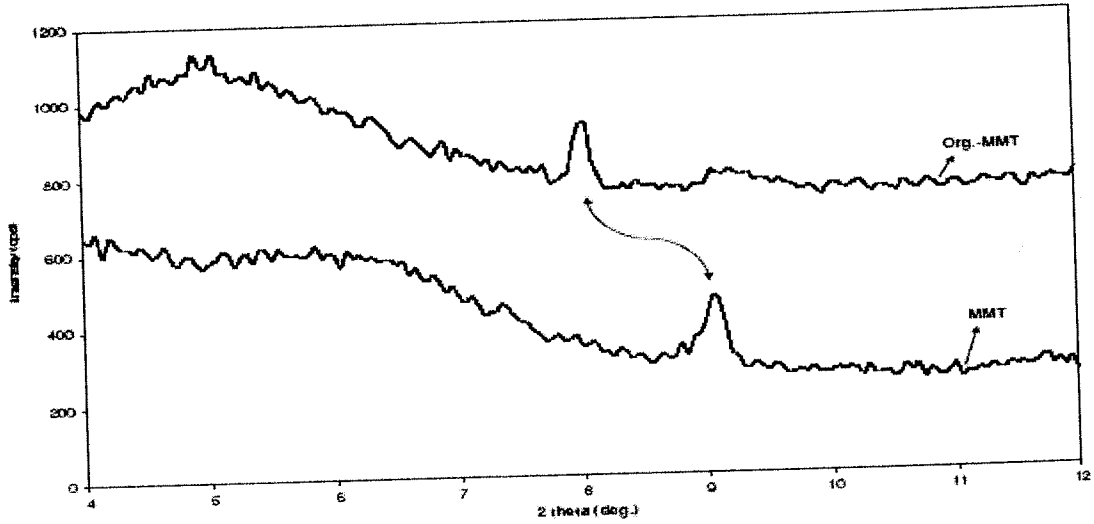
Kil tabakalarının organik modifikasyonunuda içeren polimer-kil nanokompozitleri oksidatif polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. Alkil amonyum tuzu kil tabakası arasına girerek kil tabakaları arasındaki bazal aralığı artırdı ve monomerler kil tabakaları arasına girerek polimerizasyon gerçekleşti. Basal aralıklar (d_{001}), XRD piklerinden Bragg eşitliği ile hesaplandı :

$$d = \lambda / (2 \sin \theta)$$

Interkalative nanokompozitlerde polimerler kil tabakaları arasına girdiğinden, bazal aralık değerlerinde ve kil galerilerinin yüksekliğinde artış meydana gelmektedir. Exfoliated

nanokompozitlerde ise kil tabakaları polimer matrisi içinde tabakalar halinde dağıldığından bu pikler görülmemektedir.

Alifatik amin boyutunun büyüklüğündeki artış kil tabakaları arasındaki uzaklığı artırır ve kil tabakaları arasındaki uzaklık artışı polimerin tabakalar arasına girmesini kolaylaştırır. Şekil 4.13 de MMT ve OMMT nin XRD sonuçları gösterilmektedir. MMT, $2\theta = 9.10^\circ$ da karakteristik bir pik ($d_{001}=9,71 \text{ \AA}$) vermektedir (Tablo 3.1). Buna karşın OMMT nin bazal aralığı 10.97 \AA dir ($2\theta=8.05$). (001) piki daha düşük açılara kaymakta ve tabakalar arasındaki boşluk artmaktadır. Bu sonuç alkil amonyum katyonlarının kil tabakaları arasına girdiğini ve bazal aralığı artırdığını göstermektedir.



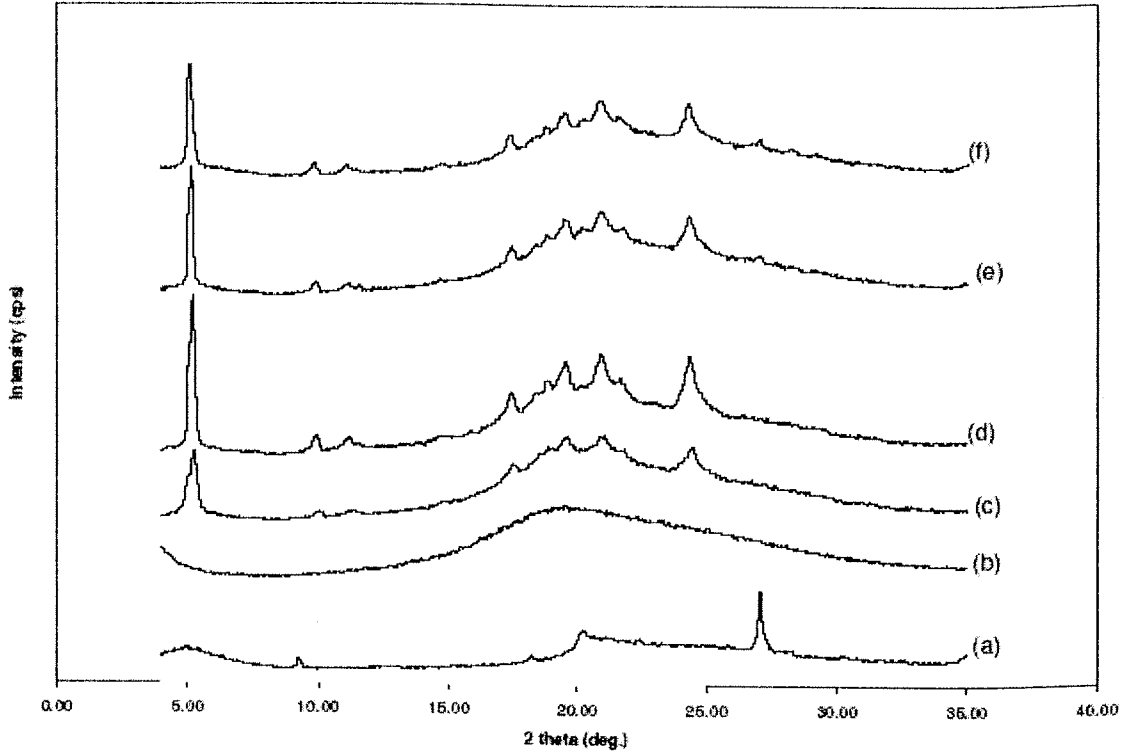
Şekil 4.13. MMT ve OMMT nin XRD spektrumları

MMT		OMMT	
d-spacing (\AA)	$2\theta^0$	d-spacing (\AA)	$2\theta^0$
9.71	9.10	10.97	8.05

Tablo 4.1 MMT ve OMMT nin bazal aralık ve difraksiyon açısı değerleri

OMMT nin XRD ile bulunan bazal aralığının PPy nin kil tabakaları arasına girmesi için yeterli olduğu PPy/OMMT kompozitlerinin XRD sonuçları ile desteklenmektedir. 1% PPy /OMMT kompoziti $2\theta = 5.30^\circ$ verdiği pik kil tabakaları arasındaki uzaklığın 16.65 \AA ' e çıktığını ve nanokompozit sentezi sırasında PPy nin kil tabakaları arasına girdiğini

göstermektedir (Şekil 4.14). Ayrıca 1% PPy/OMMT nanokompoziti $10.15^\circ, 17.60^\circ, 24.50^\circ$ de pikler vermektedir. Bu pikler kil tabakalarının PPy matris içerisinde dağılarak heterojen çekirdekleşme etkisi yapmasına ve bunun sonucunda kristalliğin artmasına neden olmasından kaynaklanan piklerdir. Kompozitlerde kil miktarı arttıkça bazal aralık artmaktadır (Tablo 4.2 ve Tablo 4.3)



Şekil 4.14. XRD spectrumları a) OMMT, b) PPy, c) PPy/1%OMMT, d) PPy/5%OMMT, e) PPy/10%OMMT, f) PPy/15%OMMT

	OMMT	1% PPy/OMMT	5% PPy/OMMT	10% PPy/OMMT	15% PPy/OMMT
d-spacing (Å)	10.97	16.65	16.97	17.14	17.31
	4.92	8.70	8.84	8.88	8.92
	4.42	5.03	5.08	5.09	5.11
	3.29	3.63	3.65	3.66	3.67

Tablo 4.2. OMMT ve PPy/OMMT nanokompozitlerinin bazal aralık değerleri.

	OMMT	1% PPy/OMMT	5% PPy/OMMT	10% PPy/OMMT	15% PPy/OMMT
20°	8.05	5.30	5.20	5.15	5.10
	18.25	10.15	10.00	9.95	9.90
	20.30	17.60	17.45	17.40	17.35
	27.05	24.50	24.35	24.30	24.20

Tablo 4.3. OMMT ve PPy/OMMT nanokompozitlerinin 20 değerleri

4.2.3. İletkenlik Ölçümleri

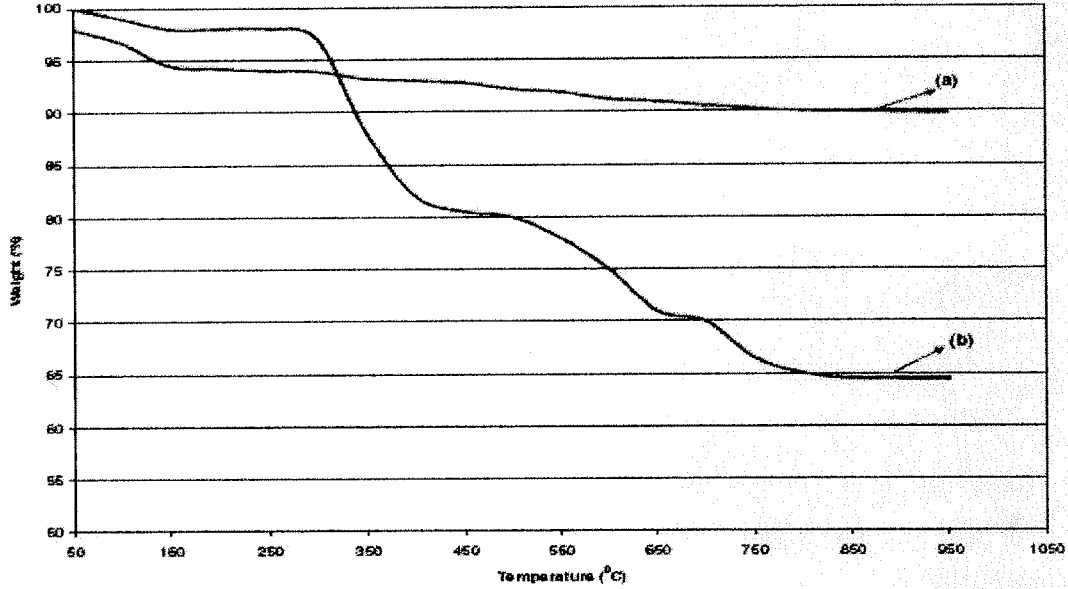
Nanokompozitlerin iletkenlik ölçümleri oda sıcaklığında dört-nokta yöntemi kullanılarak ölçüldü. Toz halindeki değişik yüzdelerde OMMT içeren nanokompozitler preslenerek pelet haline getirildi. İletkenlik ölçümleri bu peletler üzerinde yapıldı. Kompozitlerin iletkenlik değerleri 10^{-3} S/cm mertebesinde (Tablo 4.4). Tablo 4.4 de görüldüğü gibi nanokompozitler, PPy homopolimerinden daha düşük iletkenlik değerleri göstermiştir. Kil tabakaları polimer zincirleri arasındaki etkileşimi zayıflatması ve kompozitlerde elektrikselsel iletkenliği olmayan kil miktarının artması elektrikselsel iletkenliğin düşmesine neden olmuştur.

	Conductivity (Scm ⁻¹)
PPy	$2,3 \cdot 10^{-2}$
1 % OMMT/PPy	$6,8 \cdot 10^{-3}$
5 % OMMT/PPy	$2,8 \cdot 10^{-3}$
10 % OMMT/PPy	$1,0 \cdot 10^{-3}$
15 % OMMT/PPy	$8,7 \cdot 10^{-4}$

Tablo 4.4. PPy/OMMT kompozitlerinin iletkenlik değerleri

4.2.4. Termal Gravimetrik Analiz

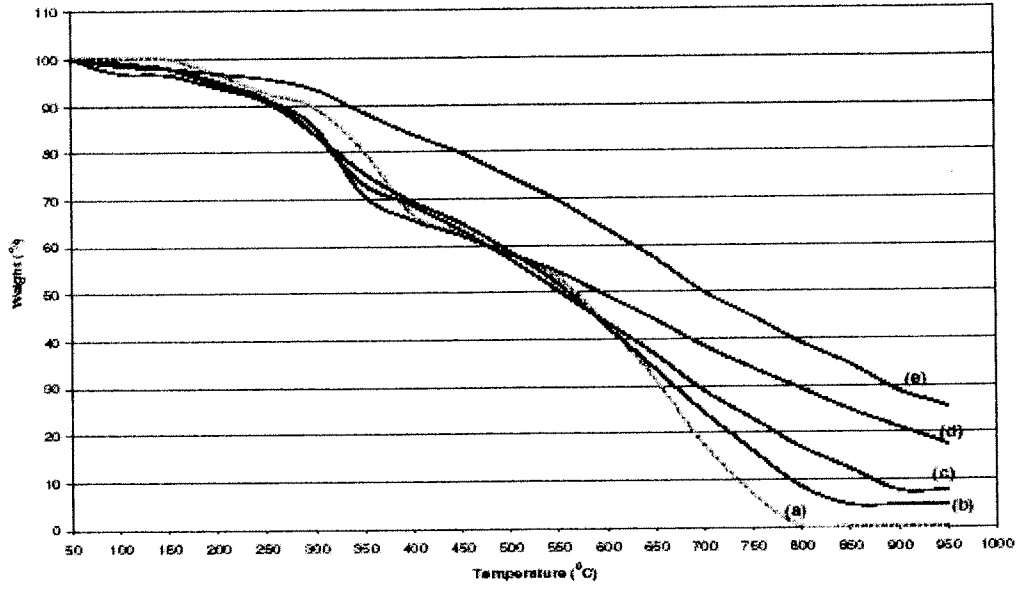
Nanokompozitlerin termal dayanıklılığı azot atmosferi altında incelendi. Şekil 4.15 de MMT ve OMMT için sıcaklığa karşı kütle kaybı grafiği gösterilmektedir. Şekil 4.16 de ise PPy ve PPy/OMMT kompozitleri için sıcaklığa karşı kütle kaybı değerleri gösterilmektedir.



Şekil 4.15. TGA eğrileri a) MMT b) OMMT

TGA termogramına göre 50 ve 950 °C sıcaklıkları arasında montmorillonitin kütlesi (~10%) civarında azalmıştır (Şekil 4.15 a). Buna karşın aynı sıcaklık aralığında OMMT'in toplam ağırlığının % 36'si civarında bir bozunma gözlemlenmiştir. OMMT nin bozunmasında dört ana aşama vardır. Bu bozunma basamakları ilk olarak 50-100 °C aralığında ortamdaki serbest suyun çıkışı (%1), ikinci ve üçüncü bozunma basamakları 250-550 °C arasında OMMT içerisindeki organik maddelerin dekompozisyonu ve son basamakta ise 550-750 °C aralığında hidroksil gruplarının bozunmaya başlamasıdır.

Saf PPy ün TGA termogramında 100 °C civarında görülen (~0,5%) kütle kaybı muhtemelen su ve çözücü gibi diğer buharlaşabilen maddelerin ortamdan ayrılmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.16 a). 200 ve 450°C aralığında meydana gelen (~22%) kütle kaybı ise DBSA in bozunması ile ilişkilendirilebilir. Bu bozunma basamağından sonra 450°C civarında polimer bozunmaya başlar ve 800 °C ye kadar tamamen bozunur.



Şekil 4.16. PPy ve PPy/OMMT kompozitlerinin TGA egrileri a) PPy, b) PPy/1%OMMT, c) PPy/5%OMMT, d) PPy/10%OMMT, e) PPy/15%OMMT

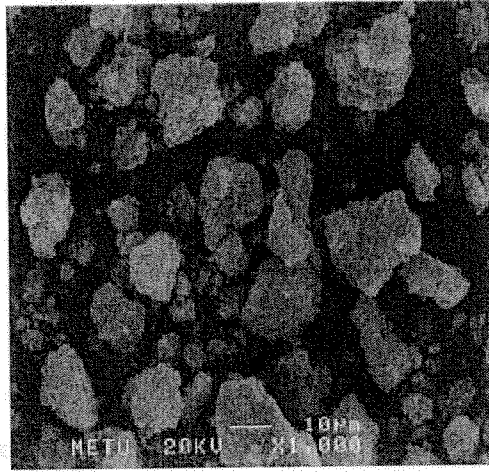
PPy/OMMT nanokompozitleri ise 270 °C de başlayan 900 °C ye kadar devam eden bir kaç dekompozisyon basamağı gösterir (Şekil 4.16 b,c,d,e.) Birinci basamak olarak 100°C civarında su çıkışına bağlı olan (~2-3%) kütle kaybı görülür. 270°C-800°C sıcaklık aralığında ise dopant ,polimer ve OMMT nin içerdiği organik maddelerin bozunmasına bağlı olan bir basamak görülmektedir. Termogramlarda yüksek sıcaklıklarda (700 °C den sonra) görülen düzleşmenin nedeni OMMT' nin yapısında bulunan inorganic maddelerin (i.e., Al₂O₃, MgO, SiO₂) o sıcaklıkta bozunmaması ile açıklanabilir.

Saf PPy nin termogramları incelendiğinde 800 °C civarında 100% oranında bozunduğu görülmüştür. Buna karşın %1 OMMT içeren nanokompozitin kütlece % 8,4 lük miktarı bu sıcaklıkta bozunmadan kalmıştır. Kompozitlerdeki OMMT miktarının artması kompozitlerin termal dayanıklılığını artırmıştır.

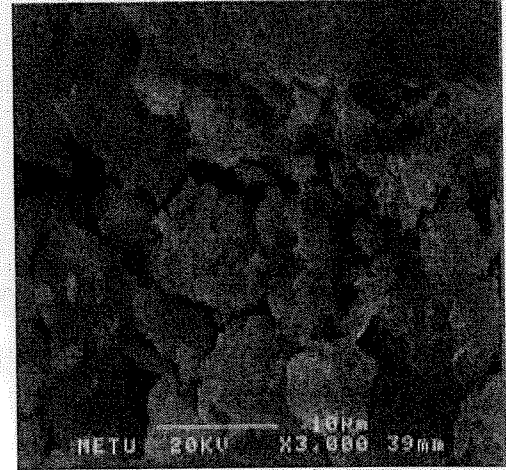
4.2.5. Morfolojik İncelemeler

Kompozitlerin morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu çalışmalarında, Montmorillonite(MMT), Organo-MMT (OMMT), polipirol ve ağırlıkça OMMT miktarları %1, %5, %10 ve %15 olarak değişen PPy/OMMT kompozitlerinin morfolojik yapıları incelenmiştir (Şekil 4.17 ve

Şekil 4.18). Yapılan bu çalışmalara göre, MMT kilinin ince tabakalı yapı formundaki küresel şekilde düzenlenmiş yapıları gözlemlenmiştir(Şekil 4.17a), buna ek olarak OMMT/Şekil 4.17b) kilinde benzer bir yapı gösterdiği fakat boyut olarak daha küçük parçacıklardan oluştuğu ve kürelerin organik değiştirici (dodesilamin) tarafından kısmen düzenlendiği görülmüştür. Ayrıca, PPy'nin yaklaşık mikrometre boyutunda parlak küresel biçimde bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.18 a). Taramalı elektron mikroskopikleri, PPy/OMMT kompozitlerinin morfolojilerinin OMMT'nin morfolojisinden farklı olduğunu göstermiştir. Çünkü PPy, OMMT nanoparçacıklarının ince tabakalı yapısını değiştirmiştir. Özellikle ağırlıkça OMMT oranları %1 ve %5 olan PPy/OMMT kompozitlerinin mikroskopiklerine bakıldığında OMMT nanoparçacıklarının PPy parçacıkları tarafından sarmalandığı ve OMMT'nin kendi kum renklerinin gri renge dönüştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.18.b ve 4.18.c).

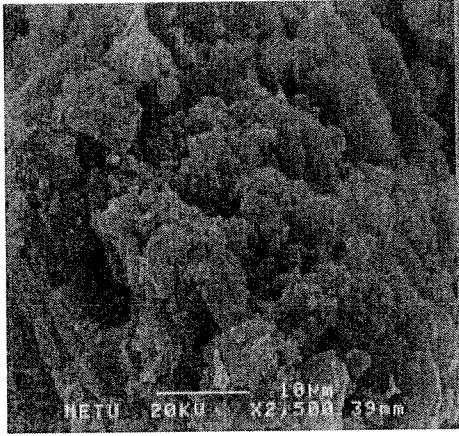


(a) MMT

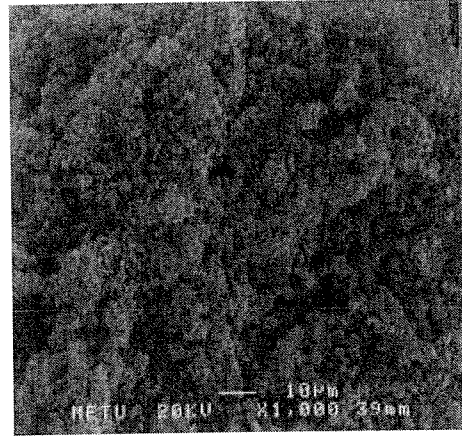


(b) OMMT

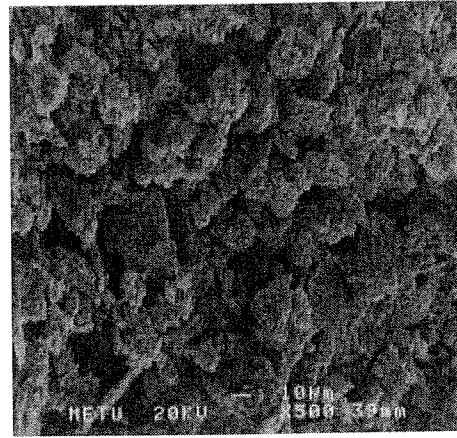
Şekil 4.17. MMT ve OMMT nin SEM mikrografları



(c) PPy/5%OMMT



(d) PPy/10%OMMT



(e) PPy/15%OMMT

Şekil 4.18. PPy/OMMT nin SEM mikrografları

4.3. Polipropilen/Polipirol Kompozitleri

4.3.1. Mekanik Özellikler

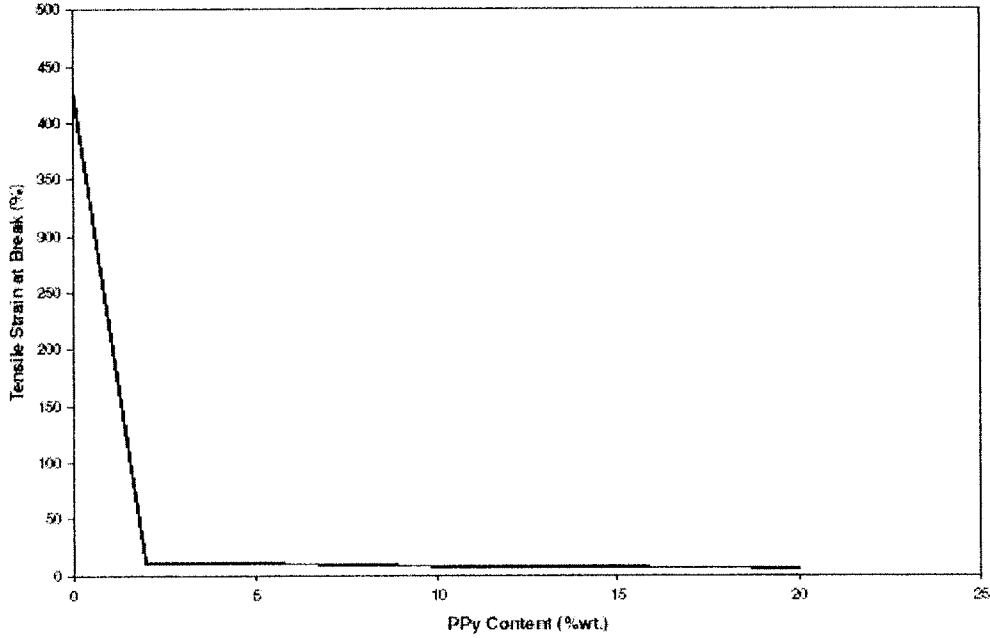
Kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemek için çekme testi uygulandı. Çekme testlerinde Lloyd LS marka bilgisayar kontrollü çekme cihazı kullanıldı. Saf PP e uygulanan çekme testinde, kompozitlerin hazırlanmasında matris olarak kullanılan polipropilen'in kopmada yüzde deformasyon (%), Çekme dayanımı ve Young Modülü değerleri sırasıyla 432.1 %, 26.4 MPa, ve 431.9 Mpa olarak ölçülmüştür. Saf polipropilen ve PP/PPy kompozitlerinin

kopmada yüzde deformasyon, Çekme dayanımı ve Young Modülü değerleri Tablo 4.5 da gösterilmektedir.

Wt % ppy	Tensile Strain at Break (%)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)
0	432,12 ± 8,35	26,42±0,55	431,89±9,77
2	10,57 ±0,56	18,49±0.90	454,45±11,78
5	10,53±0,77	23,43±0,15	463,03±12,69
10	7,65±0,34	32,28±1.21	553,33±7,88
20	5,89±0,12	32,82±1.60	567,61±3.86

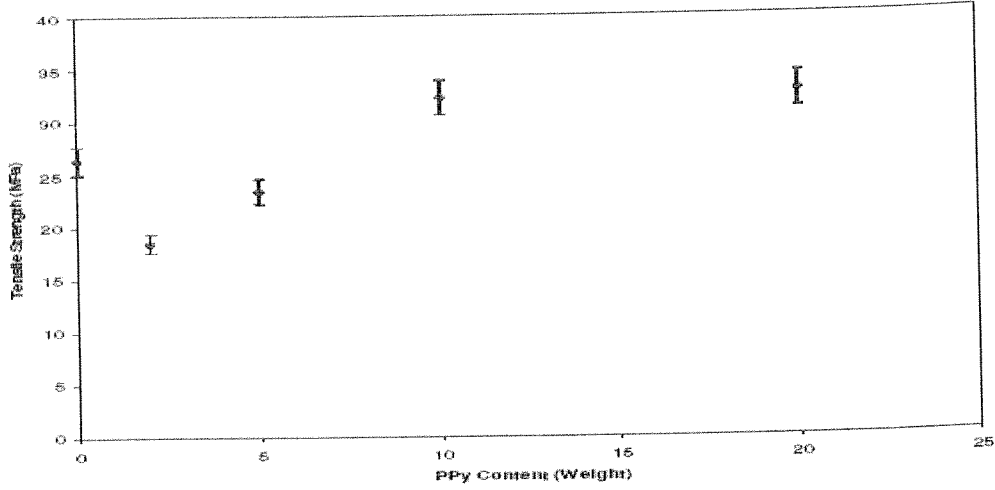
Tablo 4.5. PP/PPy kompozitlerinin mekanik özellikleri

Kompozitlere %2 Polipirol eklendiğinde kopmada yüzde deformasyon değerlerinde ani bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 4.19). Buna karşın artan Polipirol miktarı kopmada yüzde deformasyon değerinde hissedilir bir değişiklik yapmamıştır.



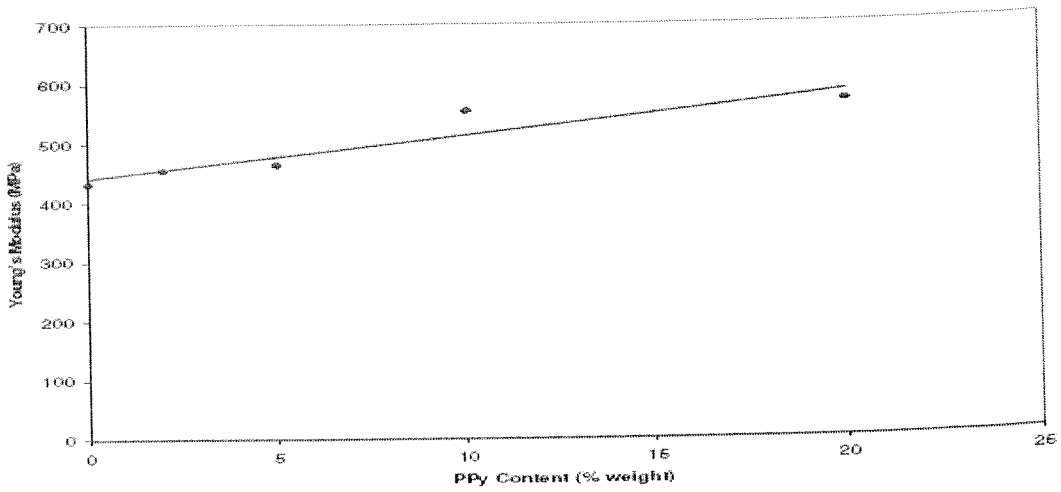
Şekil 4.19. PPy yüzdesinin kopmada yüzde deformasyon değerlerine etkisi

Kütlece % 2 polipirol içeren kompozitlerde çekme dayanımında bir azalma gözlemlendi(Şekil 4.20.). Bu sonuç polipirol ile polipropilen matrisi arasındaki etkileşimin zayıf olmasından kaynaklanmaktadır. Kompozitlerdeki PPy miktarının artması ile çekme dayanımının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.20. PPy yüzdesinin çekme dayanımına etkisi

Kompozitlerde polipirol yüzdesinin artması Young modülü değerlerinde artmaya neden olmuştur (Tablo 4.5). Young modülü değerlerindeki bu artış polipirol'ün polipropilen zincirlerinin hareketlerini kısıtlamasından kaynaklanmaktadır. Kompozit içerisindeki polipirol parçacıkları dolgu malzemesi gibi davranış gösterdiğinden Young modülü değerleri artar(Şekil 4.21).



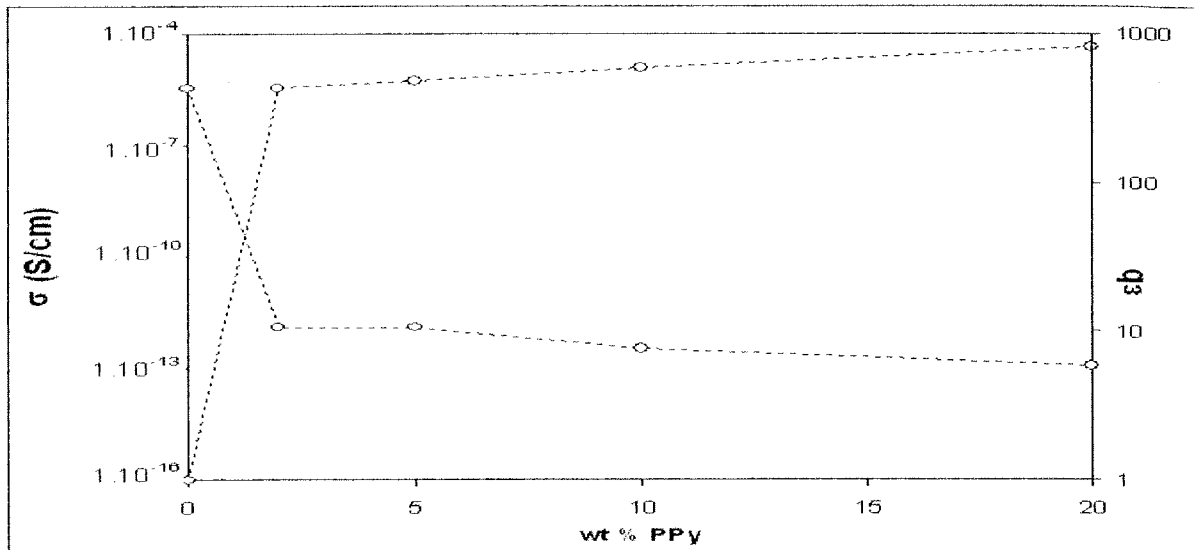
Şekil 4.21. PPy yüzdesinin Young modülüne etkisi

4.3.2. Elektiriksel İletkenlik Ölçümleri

Saf PP,PPy ve PP/PPy kompozitlerinin iletkenlik değerleri Tablo 4.6 de görülıyör. Çok az miktarda PPy eklenmesi ile kompozitin iletkenlik değeri 9 kat kadar artmaktadır. Kompozitlerdeki Polipirol miktarını artması kompozitlerin elektiriksel iletkenliğini artırıyor çünkü yalıtkan polimer matrisine iletken bir polimer ekleniyor. Eklenen iletken dolgu maddesi miktarı eşik bir değere geldiğinde (Percolation Threshold) çok az miktarda dolgu maddesi eklenmesi ile iletkenlik değerinde ani bir artma, uzama miktarında ise ani bir azalma gözlenir. Şekil 4.22 a göre bu değer PP/PPy kompozitleri için 1.8 % noktasıdır. Bu noktada yalıtkan polimer matrisi içinde iletken bir ağ oluşur ve iletkenlik değerinde ani bir artış meydana gelir.

Wt % PPy	Conductivity (Scm ⁻¹)
0	1.0.10 ⁻¹⁶
2	3.4.10 ⁻⁶
5	5.4.10 ⁻⁶
10	1.2.10 ⁻⁵
20	4.3.10 ⁻⁵
100	3.9.10 ⁻¹

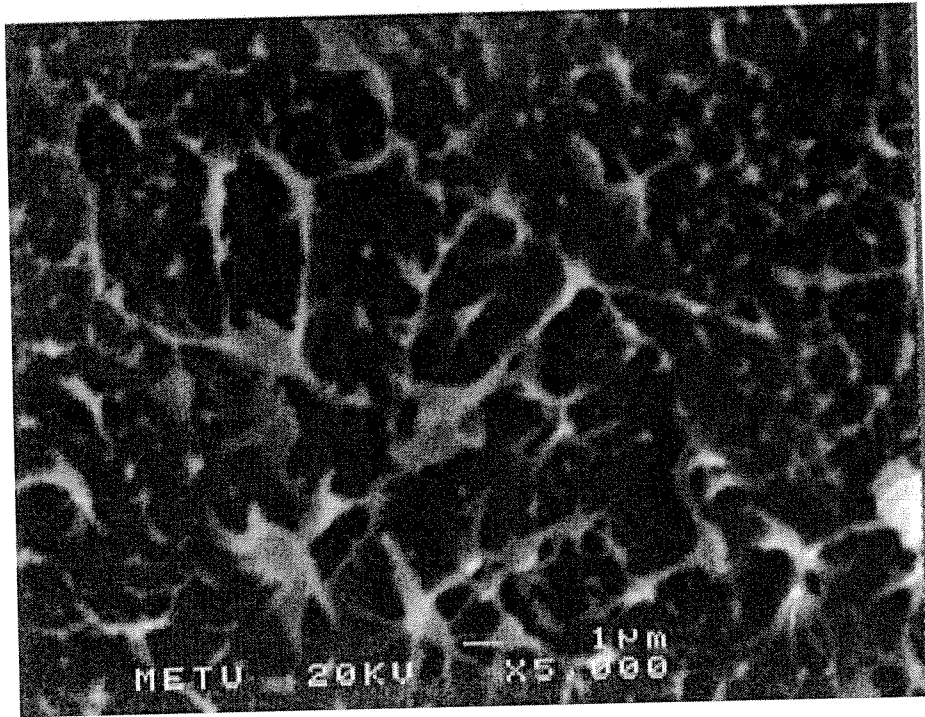
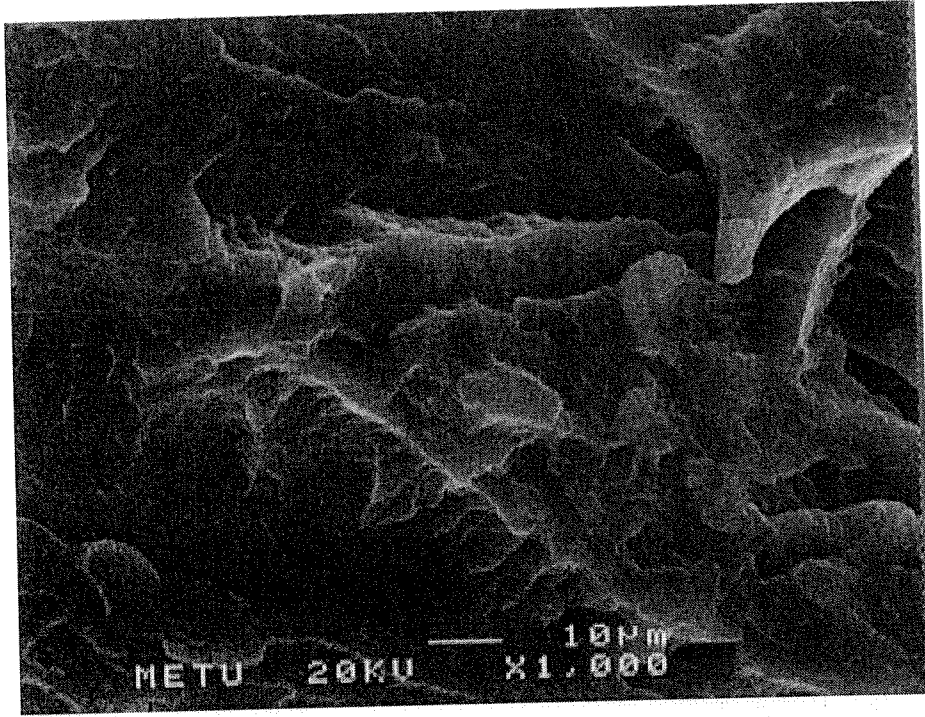
Tablo 4.6. PP/PPy kompozitlerini iletkenlik değerleri



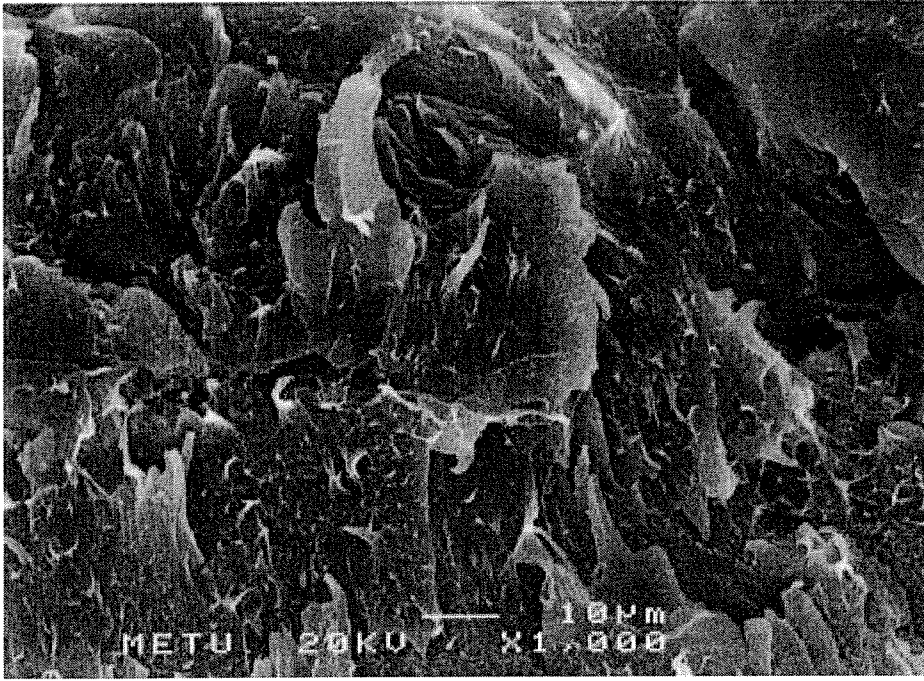
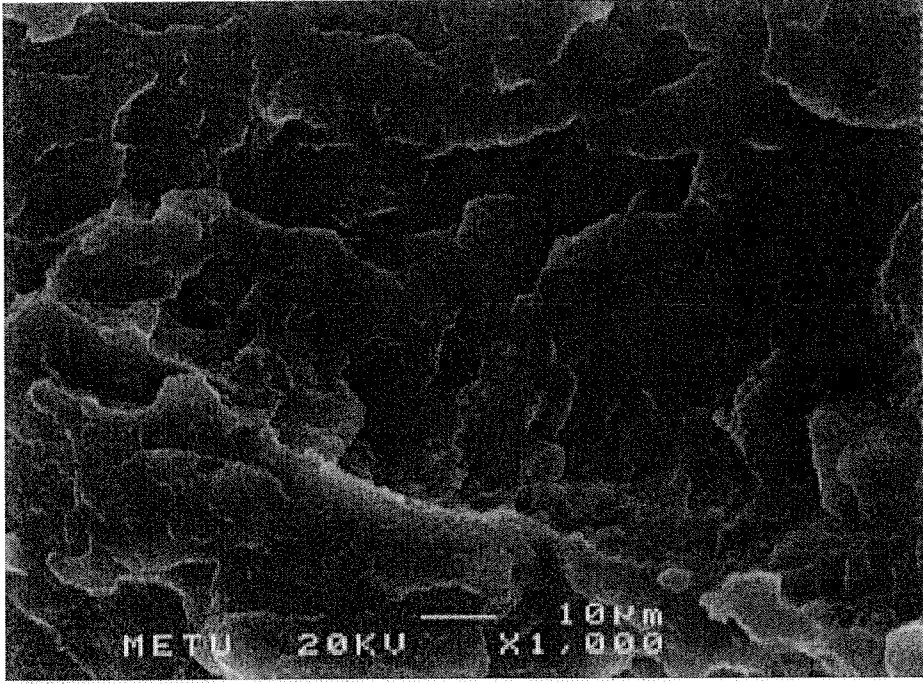
Şekil 4.22. PP/PPy kompozitlerinin İletkenlik ve Uzama grafiği

4.3.3.Taramalı Elektron Mikroskobu

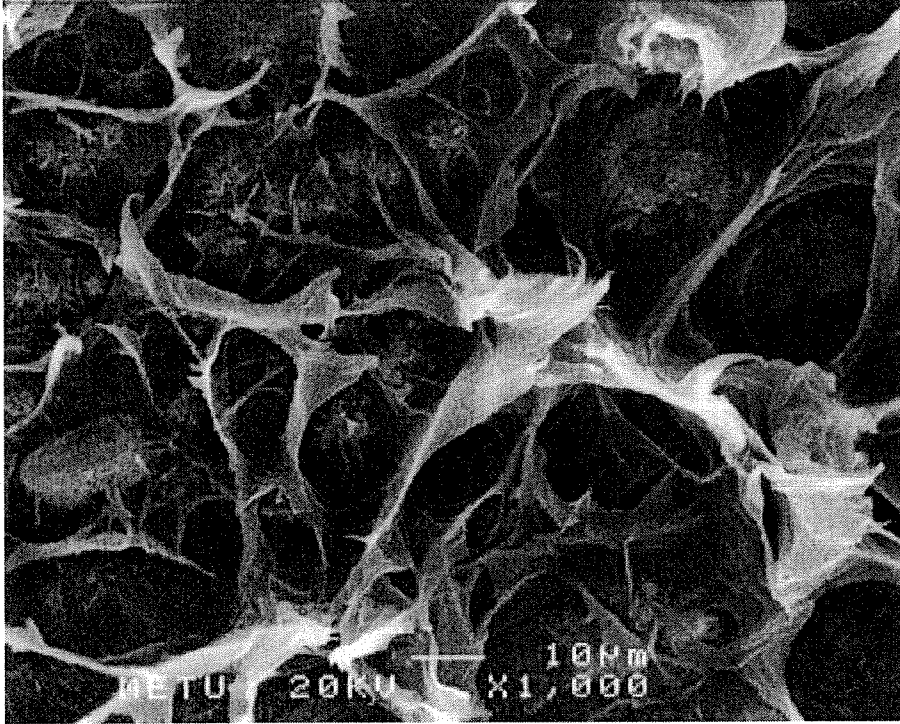
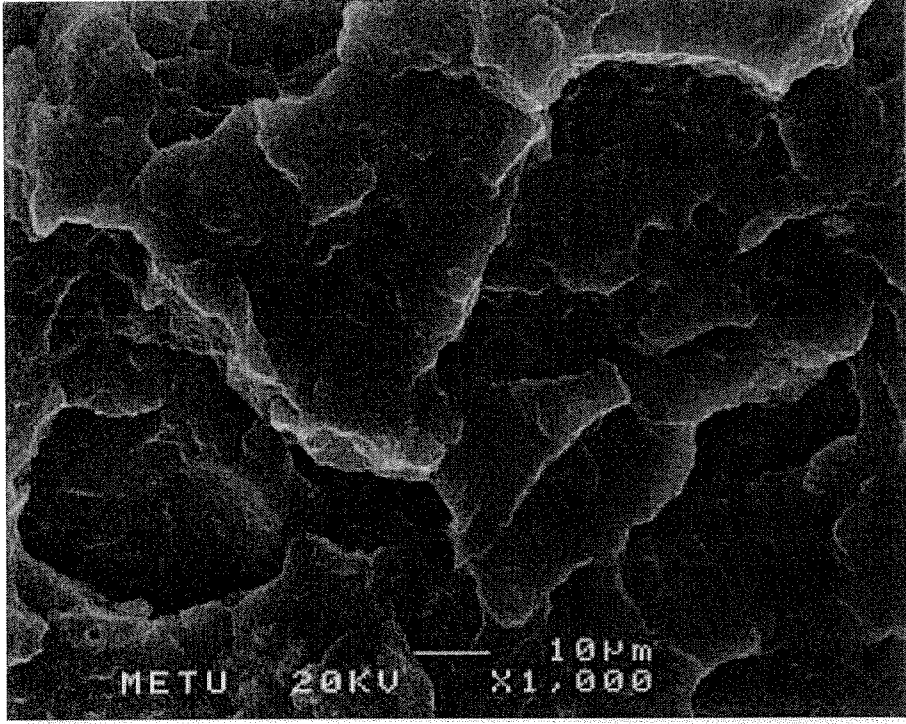
Şekil 4.23 dan 4.26 ye kadar PP/PPY kompozitlerinin kırılma yüzeylerinin SEM mikrografları, 1000 büyütme oranında gösterilmiştir. PP/2%PPy sırasıyla 1000 ve 5000 büyütme oranlarında gösterilmiştir. Şekil 4.23 ve 4.24 de 5 % PPy/PP kompozitlerinin pürüzsüz yüzeyleri ve birkaç çatlak çizgileri görülebilmektedir. Dolgu malzemesinin pürüzlü yüzeyine bağlanan PP miktarı artmıştır. PPy yüklemesi %10 dan %20 ye artırıldıkça (sırasıyla Şekil 4.25 ve 4.26), PPy PP matrise yapışmış ve gerilim testi süresince dolgu malzemesi PP matristen ayrılmıştır. Dolgu malzemesi yüklemesi arttıkça, tam kaplama için gereken polimer miktarı artmıştır. Dolgu malzemesindeki parçacıklar arası mesafe azalmış böylece dolgu malzemesindeki parçacıklar üzerindeki gerilim artarak düşük gerilimde kırılma meydana gelmiştir. Bu nedenle kopmada yüzde uzama azalmıştır. Ayrıca, kompozitlerdeki PPy yüklemesi arttıkça, kompozitlerin yüzeyleri daha parlak bir hale gelmiştir. Bu da kompozitlerin daha iletken olduğunu göstermektedir.



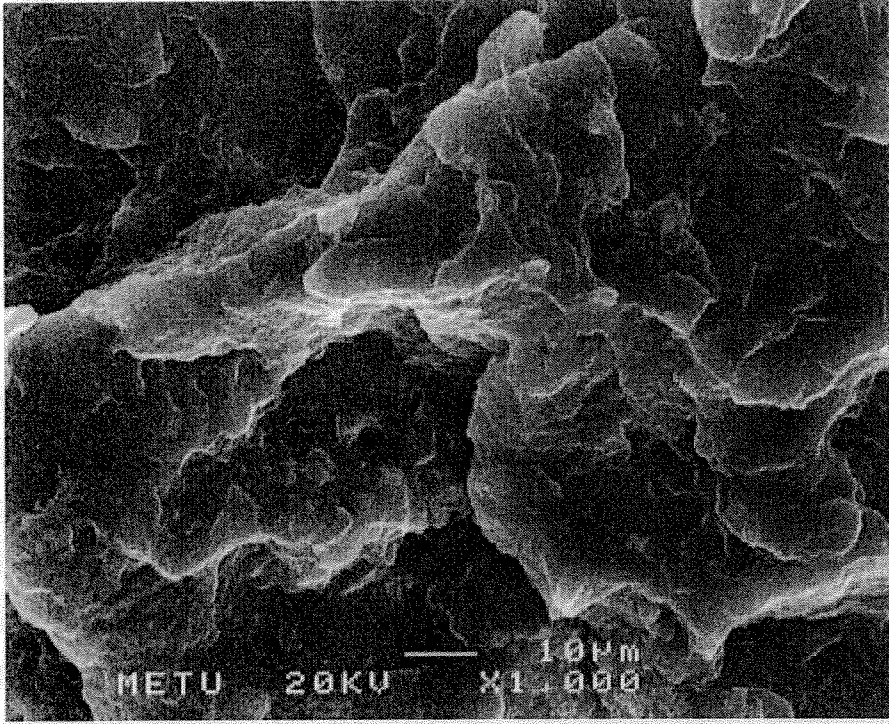
Şekil 4.23. %2 PPy içeren PP/PPy kompozitinin kopma yüzeyi



Şekil 4.24. %5 PPy içeren PP/PPy kompozitinin kopma yüzeyi



Şekil 4.25. %10 PPy içeren PP/PPy kompozitinin kopma yüzeyi



görülmektedir.



görülmektedir.

Şekil 4.26. %20 PPy içeren PP/PPy kompozitinin kopma yüzeyi

4.4. Politiofen/Montmorillonit Kompozitleri

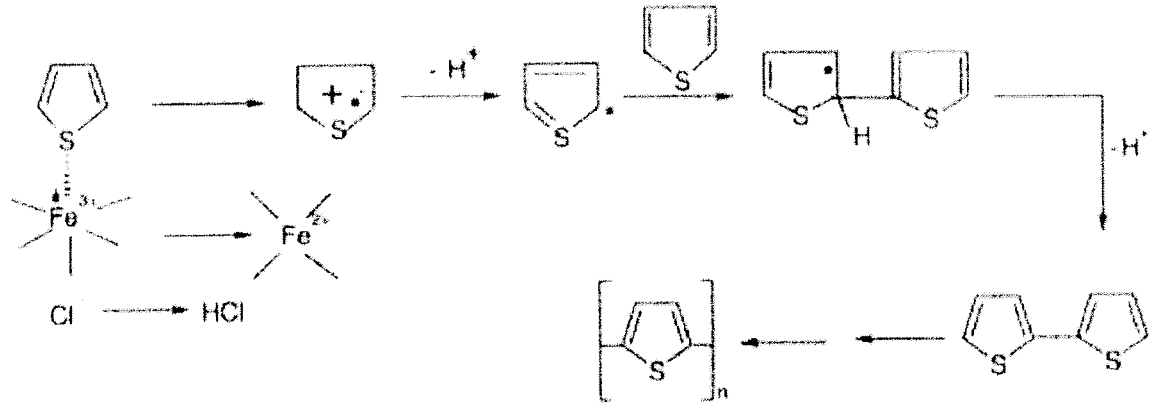
Ballav ve Biswas PTP/MMT nanokompozitlerini, tiofen ve MMT kilinin oksidant kullanmadan interkalatif polimerizasyon yöntemi ile hazırlamışlardır. Bu metodla sentezlenen kompozitlerin içindeki PTP yüzdeleri oldukça düşüktür (BALLAW,2004).

Tablo 4.7 de değişik yüzdelerde MMT içeren PTP/MMT kompozitlerinin elemental analiz sonuçları gösterilmiştir. Bu çalışmada PTP/MMT kompozitlerinin sentezlenmesi için yeni bir yöntemle daha yüksek miktarda PTP içeren kompozitler hazırlanmıştır. Teorik olarak PTP deki Karbon, Hidrojen ve Kükürt yüzdelerinin sırasıyla %57, %5 ve %38 olduğu bulunmuştur. FeCl₃ kullanılarak sentezlenmiş PTP nin elemental analiz sonuçları, C,H,S yüzdelerinin sırasıyla %50.5, %2.7 ve %31.9 olduğunu göstermiştir. Elemental analiz sonuçları yıkama işleminden sonra dahi, FeCl₃ ün FeCl₄⁻ olarak polimer zincirleri içinde hapsediğini göstermiştir.

FeCl ₃ /TP (w/w)	MMT(g)	TP (g)	PTP%	FeCl ₃ %	MMT%	C%	H%	S%
6/1	-	2	85	15	-	50.46	2.72	31.85
6/1	0.05	2	84	15	1	49.33	2.66	31.13
6/1	0.08	2	83	15	2	48.83	2.63	30.82
6/1	0.20	2	80	15	5	46.48	2.51	29.33
6/1	0.40	2	75	15	10	43.13	2.33	27.22
6/1	0.60	2	70	15	15	40.21	2.17	25.38

Tablo 4.7. PTP/MMT Kompozitlerinin Elemental Analiz Sonuçları

Chanunpanic yakın bir zamanda Tiofen- FeCl₃ polimerizasyon sistemleri için oksidatif polimerizasyon yolu önermiştir (CHANUNPANIC,2003). Bu yol Şema 4.1 de gösterilmektedir.

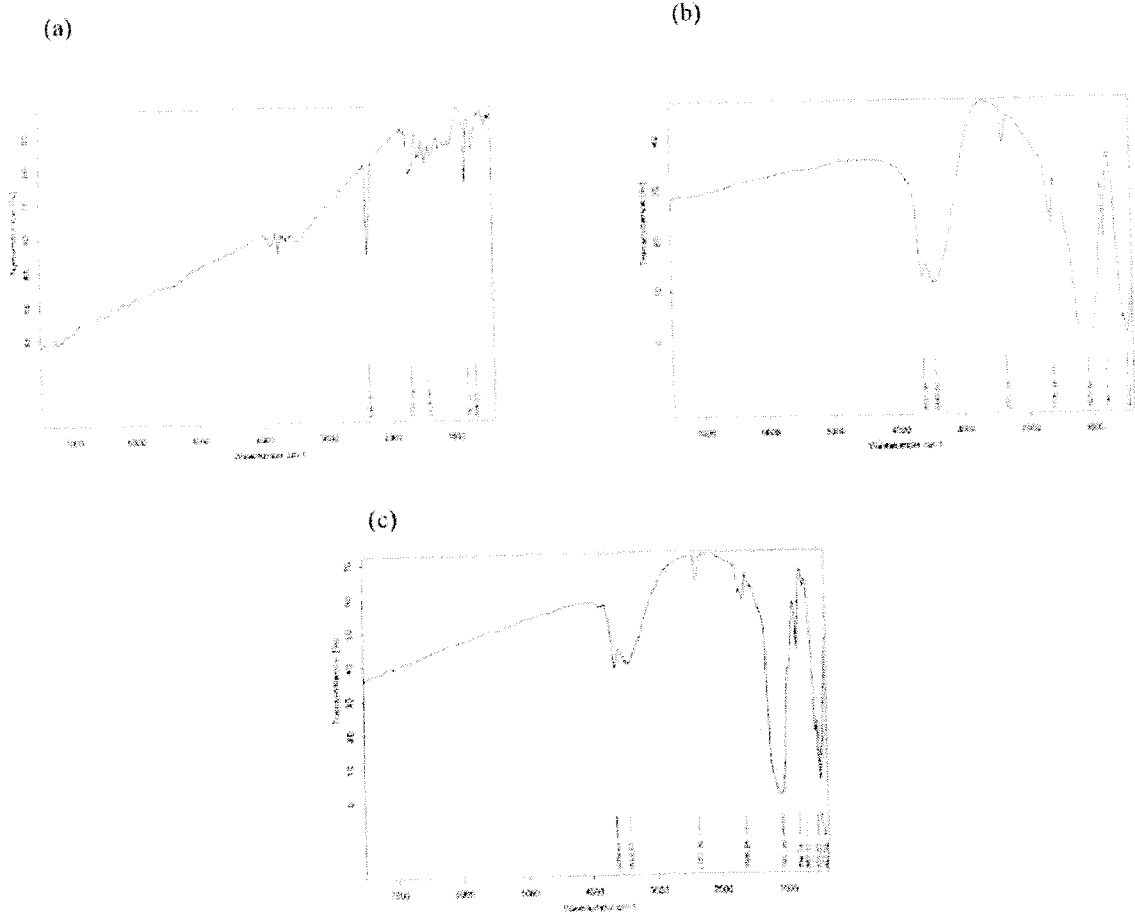


Şema 4.1. Tiofen in FeCl₃ ile oksidatif polimerizasyon mekanizması

4.4.1. FTIR Spektrum Karakteristikleri

Şekil 4.27, PTP, MMT ve PTP/MMT kompozitlerini FTIR spektrumunu göstermektedir. Kimyasal olarak sentezlenmiş PTP nin karakteristik bantları; C-S vibrasyonu için 686 cm⁻¹, C-H düzlem dışı gerilme için 791 cm⁻¹ ve C=C halka gerilmesi için ise 1428 cm⁻¹ dir

MMT karakteristik bantları ; Si-O deformasyonu için 799 cm⁻¹, Si-O-Si gerilme için 1073 cm⁻¹, sudan kaynaklanan OH gerilmesi için ise 3631 cm⁻¹ dir. PTP/MMT kompozitleri için hem PTP hem de MMT den kaynaklanan pikler gözlemlenmiştir. Kompozitlerin FTIR spektrumlarında 791 ve 686 cm⁻¹ de görülen pikler, PTP nin kompozit yapısına girdiğini göstermektedir. Kompozit spektrumları incelendiğinde MMT karakteristik piklerini de içerdiği görülmüştür.



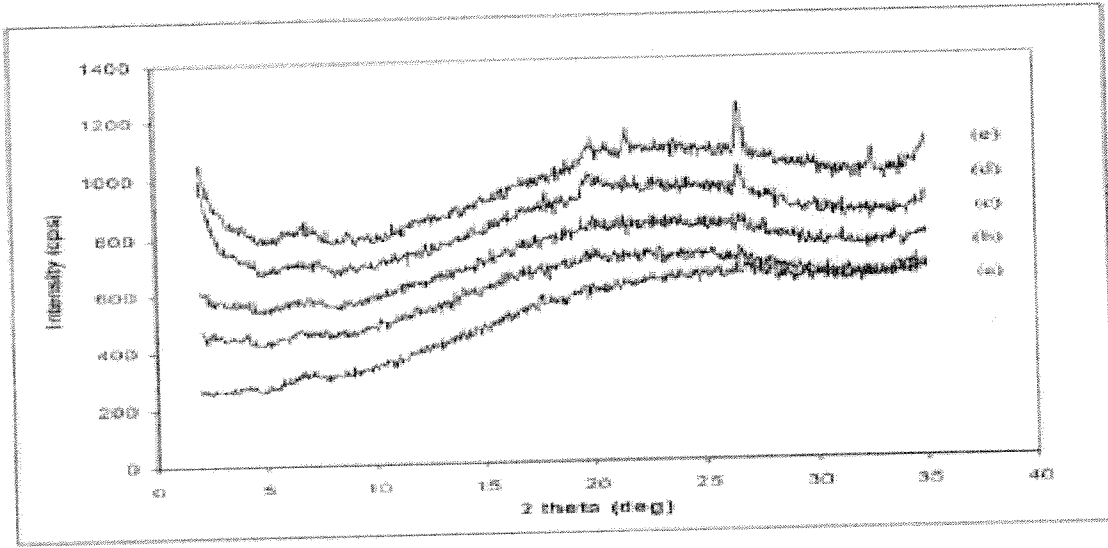
Şekil 4.27. (a) PTP (b) MMT ve (c) PTP/MMT ' in FTIR spektrumları

4.4.2. X-Işını Difraksiyonu

Bazal aralık (d) değerlerini içeren XRD sonuçları ve piklerin pozisyonları Tablo 4.8 de gösterilmektedir. 1%,2% ve 5% PTP/MMT nanokompozitleri $2\theta = 2-35^\circ$ aralığında difraksiyon piki göstermemişlerdir (Şekil 4.28). Bu sonuç kil tabakalarının galeriler halinde PTP matris içinde dağıldığını göstermektedir. Bir olasılık da bu örneklerdeki MMT miktarı XRD analizinde karakteristik piklerin görünemeyeceği kadar azdır. % 10 PTP/MMT kompoziti $2\theta = 19.70^\circ, 26.55^\circ, 26.75^\circ$ değerlerinde pik vermektedir. Bazal aralık değerleri ise of 4.50, 3.35 ve 3.32 Å dir. % 15 MMT içeren kompozitler ise $2\theta = 19.95^\circ, 26.60^\circ$ ve 26.85° de pikler göstermektedir. Bazal aralığı değerleri %10 MMT içeren kompozitin değerlerine yakındır. %10 ve % 15 MMT içeren kompozitlerde kil tabakaları interkalative olarak dağılmıştır.

10% PTP/MMT composite		15% PTP/MMT composite	
d-spacing (Å)	$2\theta^0$	d-spacing (Å)	$2\theta^0$
4.50	19.70	4.44	19.95
3.35	26.55	3.34	26.60
3.32	26.75	3.31	26.85

Table 4.8. PTP/MMT kompozitlerinin difraksiyon açısı ve bazal aralık değerleri



Şekil 4.28. PTP/MMT kompozitlerinin XRD spektrumları

4.4.3. İletkenlik Karakteristikleri

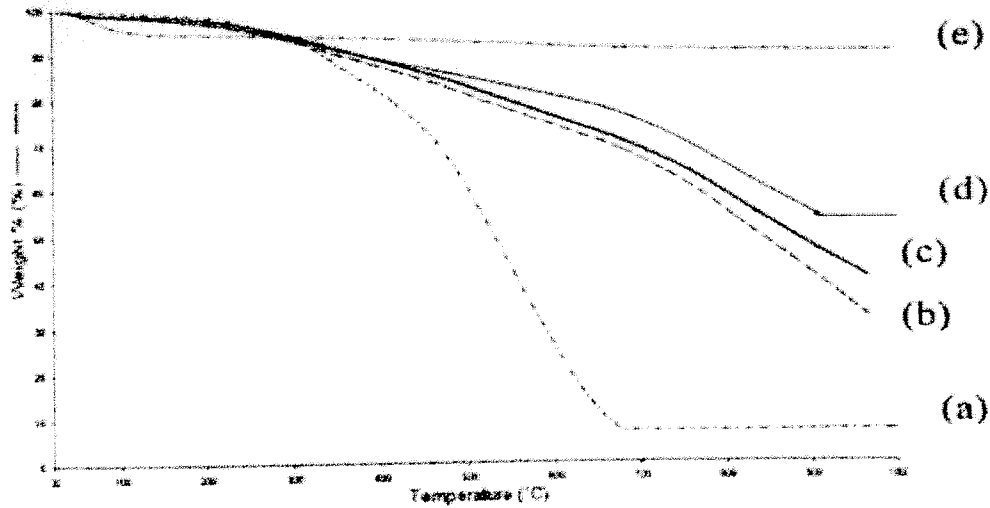
PTP/MMT kompozitlerinin iletkenlik değerleri Tablo 4.9 te gösterilmiştir. Pelet haline getirilen kompozit malzemelerin elektrik iletkenliğinin PTP homopolimerinkine oranla daha düşük bir değerde olduğu Tablo 4.9 te görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü kompozitler PTP ye oranla daha yalıtıcıdır; bu da iletken PTP tarafından interkale edilmiş MMT parçacıklarının, polimerize edilmiş PTP zincirleri arasındaki etkileşimi zayıflatması ile açıklanabilir. Kompozitlerde MMT kısmı iletken değildir ve MMT kilinin PTP matrisine katılması sonucu daha düşük molekül ağırlığı ve daha az iletkenlik elde edildi.

wt % MMT	Conductivity (Scm ⁻¹)
0	2.33. 10 ⁻³
1	1.48. 10 ⁻³
2	1.28. 10 ⁻³
5	0.98. 10 ⁻³
10	0.86. 10 ⁻³
15	0.77. 10 ⁻³

Tablo 4.9. PPT/MMT kompozitlerinin iletkenlik değerleri

4.4.4. Termogravimetrik Kararlılık alışmaları:

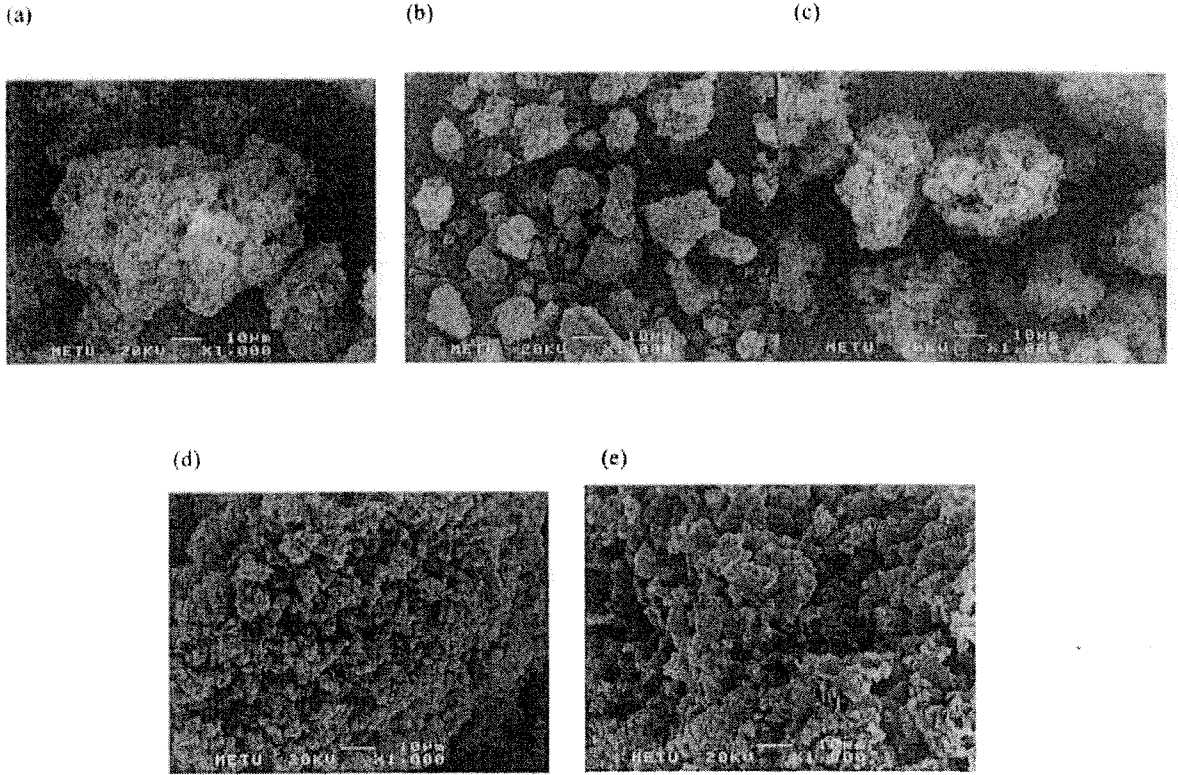
Şekil 4.29 FeCl₃ kullanılarak tiofenin kimyasal oksidatif polimerizasyonu ile sentezlenmiş PTP, MMT ve PTP/MMT kompozitlerinin tipik TGA eğrilerini göstermektedir. Genelde, 100  C den baŐlayıp 1000  C ye kadar devam eden çeşitli seviyelerde ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Kompozitlerin termal bozunmasının baŐlangıcı saf PTP ye kıyasla yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır. Bu da polimerin ısıl kararlılığının arttığını doğrulamaktadır. Termogramlarda yüksek sıcaklıklarda görülen düzleşmenin nedeni inorganik artıkların (Al₂O₃, MgO, SiO₂) o sıcaklıkta bozunma göstermemesidir. Kil miktarı arttıķa kompozitlerin kararlığı artmaktadır.



Şekil 4.29. TGA Eğrileri (a) PTP (b) %5 MMT içeren PTP/MMT kompozitleri (c) %10 MMT içeren PTP/MMT kompozitleri (d) %15 MMT içeren PTP/MMT kompozitleri (e) saf MMT

4.4.5. Taramalı elektron mikroskobu analizleri

PTP ve MMT nin taramalı elektron mikrografları Şekil 4.30(a) ve Şekil 4.30(b) de gösterilmektedir. Genellikle, PTP parçacıkları küresel morfoloji ile karakterize edilmekte; ayrıca, parçacıkların boyutları farklı olmakla birlikte, bu parçacıklar kümelenmeye meyillilerdir. MMT nin SEM görüntüleri MMT nin düzensiz boyutlarda küresel parçacıklardan oluştuğunu göstermiştir. Şekil 4.30(c) ve 4.30(e), kimyasal oksidatif polimerizasyonla hazırlanmış %1, %10 ve %15 PTP/MMT kompozitlerinin SEM mikrograflarıdır. %1 MMT içeren kompozitler PTP amorf yapısını yansıtmaktadır. Yüksek miktarda MMT içeren kompozitlerde daha büyük ve sıkı bağlanmış kristal yapıların oluştuğunu gözlemlenmiştir . Bu da, XRD çalışmalarından alınan sonuçla tutarlı olarak daha yüksek kristalliğe sahip polimer matrislerine tekabül etmektedir.

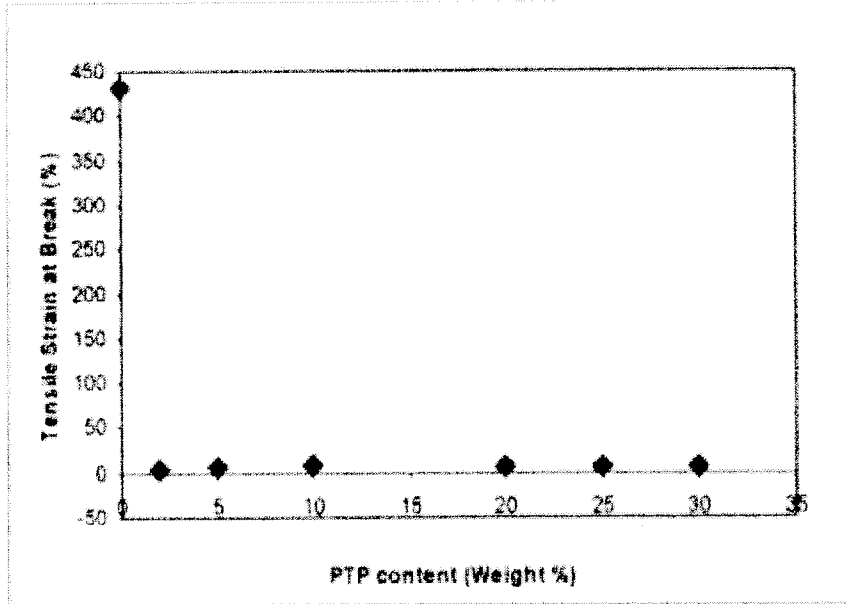


Şekil 4.30. Taramalı Elektron Mikrografları (a) PTP (b) saf MMT (c) % 1 MMT içeren PTP/MMT kompozitleri (d) %10 MMT içeren PTP/MMT kompozitleri (e) %15 MMT içeren PTP/MMT kompozitleri

4.5. Politiyofen/polipropilen kompozitleri

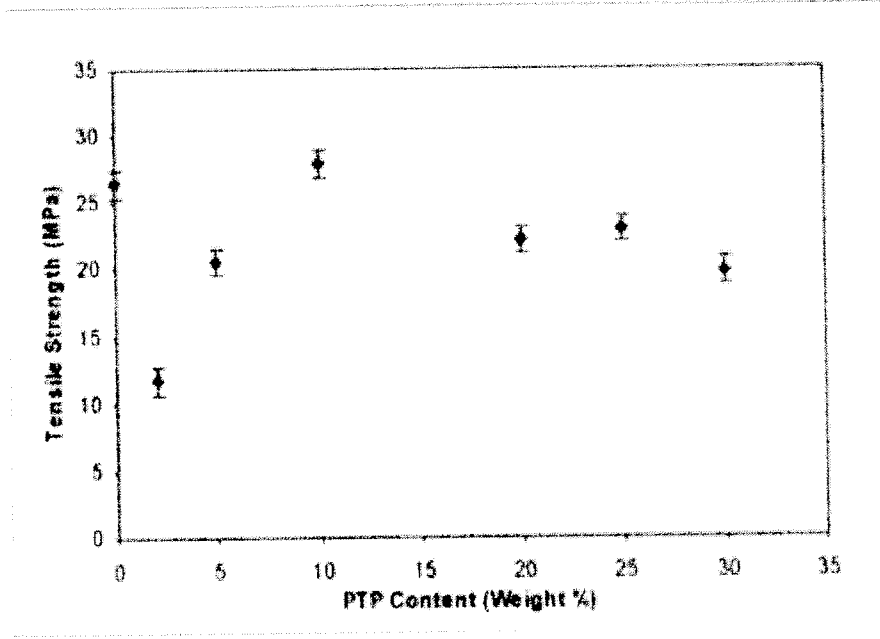
4.5.1. Mekanik Özellikler

PPy yüzdesinin kopmada yüzde uzama üzerine olan etkisi Şekil 4.31 de gösterilmektedir. Kompozitlere %2 PTP eklendiğinde kopmada yüzde deformasyon değerlerinde ani bir düşüş gözlenmiştir çünkü PTP eklenmesiyle elde edilen kompozit kırılma bir yapıdadır. Buna karşın 2% PTP den daha fazla PTP eklenmesi kopmada yüzde deformasyon değerlerinde hissedilir bir değişiklik göstermemiştir.



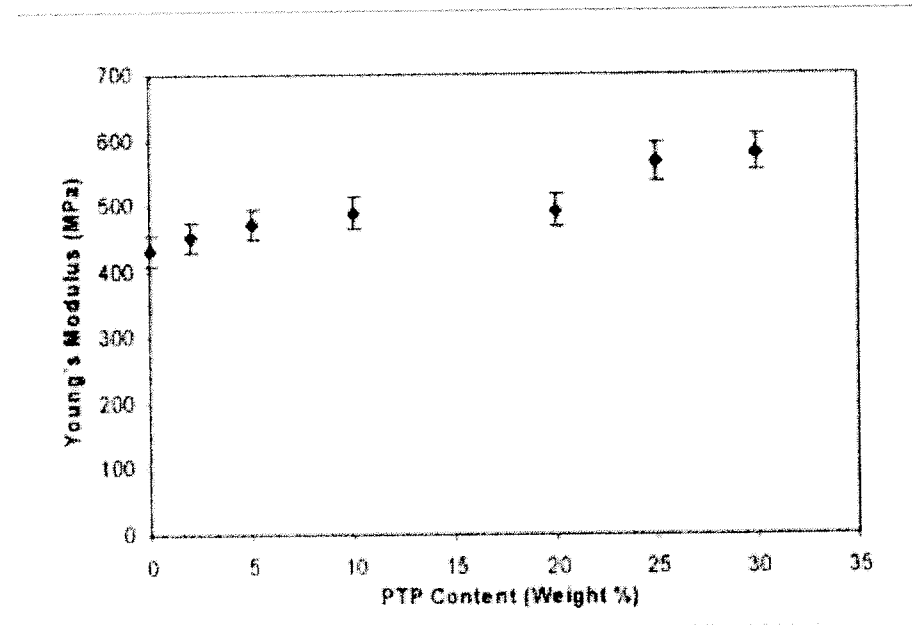
Şekil 4.31. PTP yüzdesinin kopmada yüzde deformasyona etkisi

Saf PP e 2% PTP eklenmesi, PP ün çekme dayanımı değerini 26.4 MPa dan 11.6 Mpa değerine düşürmüştür. PP nin çekme dayanımındaki bu azalmanın nedeni PP ile PTP arasındaki zayıf etkileşimle açıklanabilir. PTP yüzdesinin %10 a kadar artması ile kompozitin çekme dayanımı 27.9 Mpa a kadar yükselmiştir. Buna rağmen artan PTP yüzdesi çekme dayanımını artırmamıştır (Şekil 4.32).



Şekil 4.32. Çekme dayanımının PTP yüzdesi ile değişimi

Kompozitlerde PTP yüzdesinin artması Young modülü değerlerinde artmaya neden oldu (Şekil 4.33). Bu sonuç PTP nin dolgu maddesi olarak davranarak PP zincirlerinin hareketlerini kısıtlaması ile açıklanabilir.



Şekil 4.33. PTP yüzdesinin Young Modülü değerlerine etkisi

4.5.2. Kompozitlerin iletkenlikleri:

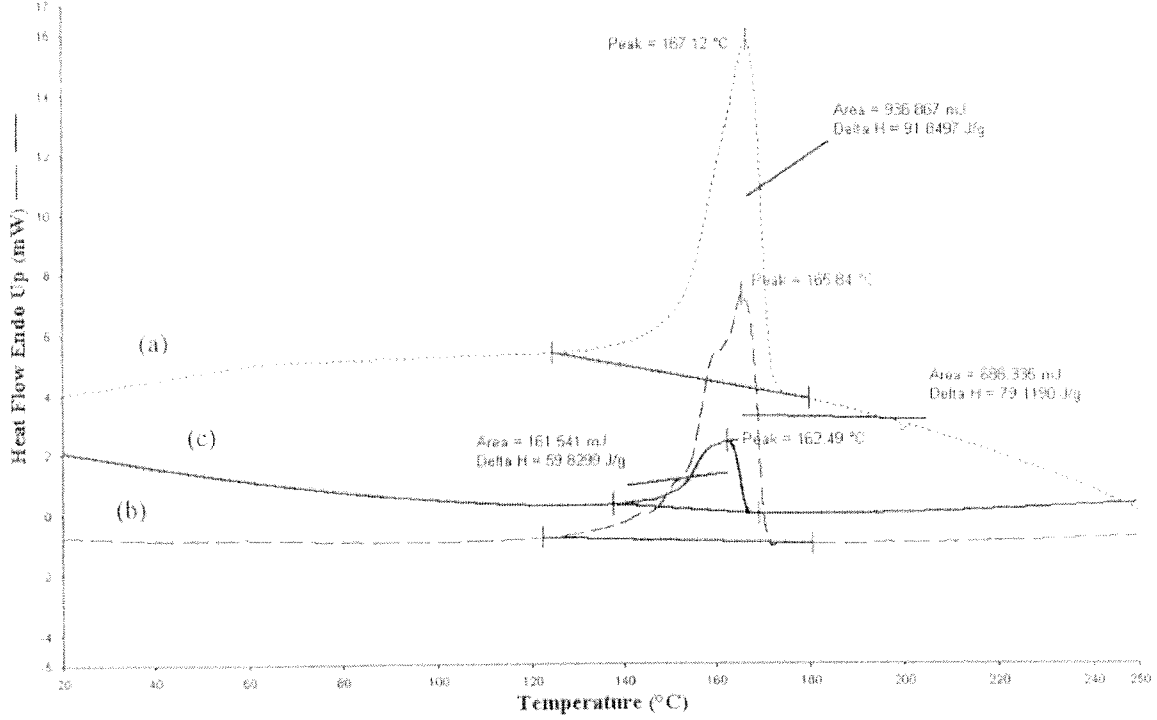
PTP/PP kompozitindeki PTP yüzdesinin elektriksel iletkenliğe etkisi incelenmiştir. Tablo 4.10 PTP/PP kompozitlerinin iletkenlik değerlerini göstermektedir. Artan PTP yüzdesi ile kompozitlerin iletkenliğinde artış gözlemlenmiştir. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü iletken polimer bir yalıtkan matris olan polipropilene eklenmiştir.

wt % PTP	Conductivity (Scm ⁻¹)
2	6.6x10 ⁻⁵
5	7.3x 10 ⁻⁵
10	7.9x 10 ⁻⁵
20	8.6x 10 ⁻⁵
25	9.4x 10 ⁻⁵
30	1.5x 10 ⁻⁴

Tablo 4.10. PTP/PP kompozitlerinin iletkenlik değerleri

4.5.3. Taramalı Kalorimetre Analizi

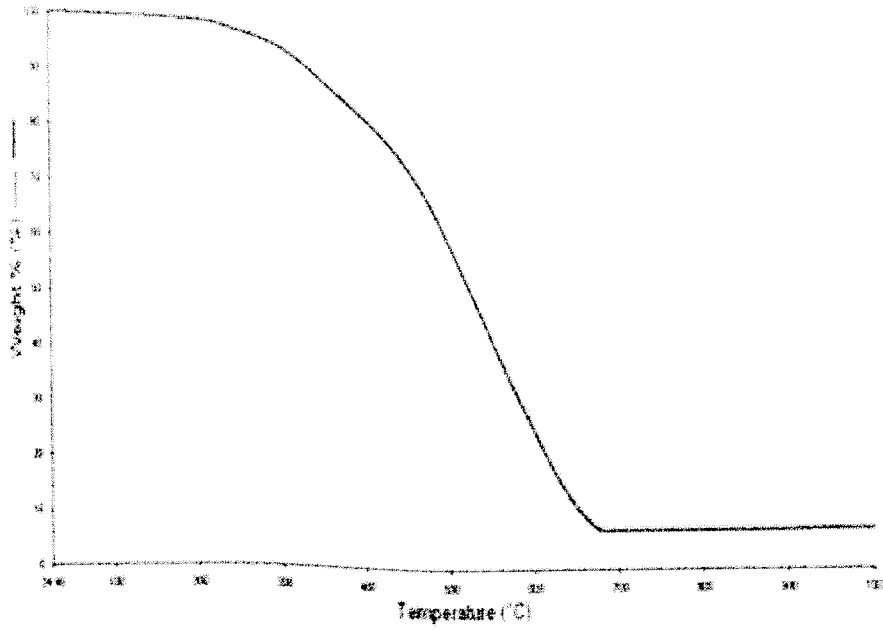
Saf PP ve kompozitlerin DSC termogramları Şekil 4.34 te gösterildi. Saf PP in DSC termogramı incelendiğinde erime piki 167.12 °C de maksimum değer vermiştir. %10 PTP içeren kompozitin DSC eğrisinde ise endotermik erime piki 165.84 °C maksimum değere ulaşmıştır. Saf PP ile kıyaslandığında, PTP içeriği arttıkça azalan kristalliğe bağlı olarak kompozitlerde PP'nin erime entalpisinin azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca artan PTP miktarına bağlı olarak erime pikinin maksimumu düşük sıcaklıklar yönünde ufak kaymalar göstermiştir.



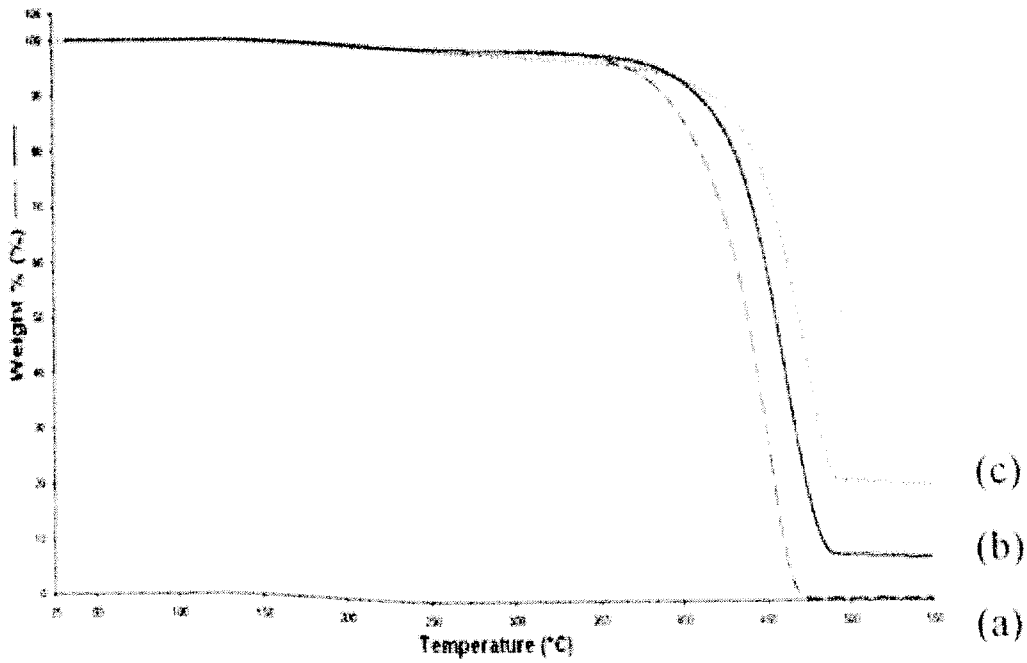
Şekil 4.34. (a) PP (b) %10 PTP içeren PTP/PP kompoziti (c) %25 PTP içeren PTP/PP kompozitlerinin DSC eğrileri

4.5.4. Termal Gravimetrik Analiz

Saf PP ve PTP/PP kompozitleri termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmiştir. TGA termogramları Şekil 4.35 ve 4.36 da gösterilmektedir. Saf PP 340 °C den başlayarak tek basamaklı bir deformasyon eğrisi göstermektedir. Saf PP 680°C civarında tamamen bozunmaktadır. Kompozitlerinin termal deformasyonu da saf PP ninkine benzer bir deformasyon eğrisi göstermiştir. PTP içeriği arttıkça kompozitlerin termal deformasyonunun başladığı sıcaklık daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır.



Şekil 4.35. PTP nin TGA eğrisi

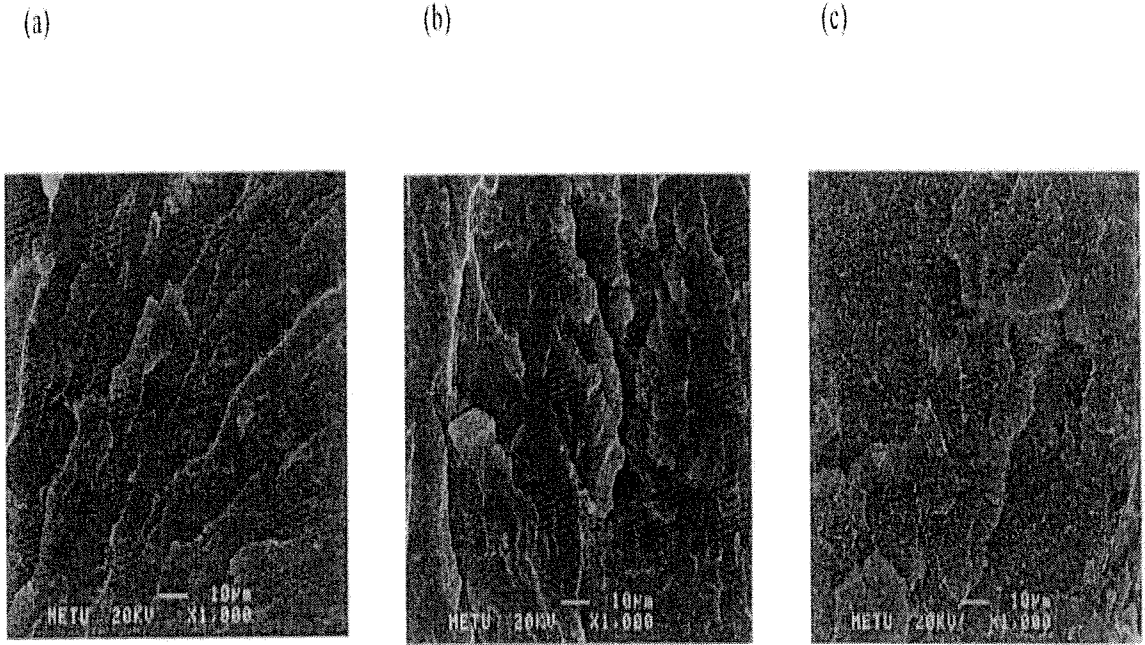


Şekil 4.36. (a) PP (b) %10 PTP içeren PTP/PP kompoziti (c) %25 PTP içeren PTP/PP kompozitlerinin TGA eğrileri

4.5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

PTP/PP kompozitlerinin deformasyon yüzeylerinin SEM mikrografları, sırası ile x1000 ve x10000 büyütme oranları ile gösterilmiştir. Şekil 4.37 (a) ve 4.37 (b) de, %2 ve %5 PTP/PP

içeren kompozitlerin SEM mikrografları gösterilmektedir. Kompozitleri pürüzsüz yüzeylere sahiptir ve birkaç çatlak yayılım çizgileri gözlemlenmiştir. Şekil 4.37c incelendiğinde %25 PTP içeren kompozitlerin deformasyon yüzeyinin oldukça pürüzlü olduğu ve çatlak yayılım çizgilerinin kıvrımlı oldukları açıkça görülebilmektedir.



Şekil 4.37. (a) % 2 PTP (b) % 5 PTP (c) %25 PTP içeren PTP/PP kompozitlerinin SEM mikrografları

5.Sonuç ve Tartışma

5.1. Polipropilen/Karbon Siyahı Kompozitleri

Bu çalışmada çeşitli bileşimde polipropilen, karbon siyahı kompozitleri hazırlandı. Proses yönteminin elektriksel iletkenlik ve mekanik özelliklere etkisi incelendi. Enjeksiyonlu kalıplama yöntemi örneklere uygulanan kuvvet yönünde oriyantasyon sağladığından bu yöntemle hazırlanan kompozitlerin basınçlı kalıplamayla hazırlanan kompozitlere nazaran daha iyi mekanik özelliklere sahip oldukları gözlemlenmiştir. Buna karşın karbon siyahı yüzdesi ile elektriksel iletkenlikteki artış basınçlı kalıplama yöntemi ile hazırlanan örneklerde daha fazladır. Yüzde deformasyon miktarı iletken dolgu maddesi miktarındaki artışla

azalmaktadır. Elektriksel iletkenlik karbon siyahı yüzdesi ile 10^{-1} S/cm ye kadar artmaktadır. Örneklerde karbon siyahı artması ile termal dayanıklılığın arttığı gözlenmiştir.

5.2. Polipirol / Montmorillonit Kompozitleri

Polipirol ile nano boyutta OMMT içeren polipirol/OMMT kompozitleri, pirol'ün OMMT' nin bulunduğu ortamda *in situ* interkalatif oksidatif polimerizasyonu ile hazırlandı. Oksitleyici olarak amonyum persülfat kullanıldı. Bu yöntemle 1%, 5%, 10% and 15% organo-montmorillonit (OMMT) içeren PPy/OMMT nanokompozitleri üretildi.

FTIR spektrumlarından elde edilen sonuçlar alkil amonyum katyonlarının silikat tabakaları arasına girdiğini ve MMT nin modifikasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. PPy/OMMT nanokompozitlerinin spektrumlarının PPy ve OMMT nin karakteristik piklerini her iki bileşeninde nanokompozitin yapısında olduğunu göstermektedir.

PPy/OMMT kompozitlerinin iletkenlik değerleri 10^{-3} S/cm mertebesinde bulunmuştur. Kompozitlerdeki OMMT miktarının artması elektriksel iletkenliğin düşmesine neden olmuştur. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü iletken polipirol matrisine iletken olmayan OMMT eklenmektedir.

PPy ve PPy/OMMT kompozitlerinin TGA termogramları PPy/OMMT nanokompozitlerinin termal olarak daya dayanıklı olduğunu ve kompozitlerde OMMT miktarının artması ile termal dayanıklılığın arttığını göstermektedir. Saf polipirol 800 °C de tamamen bozunmasına karşın kompozitlere OMMT eklendiğinde bu sıcaklıkta bozunmadan kalan madde miktarı artmıştır. Organik malzemelere inorganik parçalar eklendiğinde, dağılmış silika tabakaları buharlaşabilen bozunma ürünlerinin materyalden dışarı çıkmasını engellediği için malzemenin termal dayanıklılığını artırır.

SEM mikrograflarında MMT kilinin ince tabakalı yapı formunda farklı boyuttaki küreler şeklinde düzenlendiği ve OMMT ninde benzer bir yapı gösterdiği fakat boyut olarak daha küçük parçacıklardan oluştuğu gözlemlenmiştir. Yüksek yüzdede OMMT içeren kompozitlerde sıkı şekilde bağlanmış kristal bölgeler gözlemlenmektedir.

5.3. Polipropilen/Polipirol Kompozitleri

Polipirol yüksek iletkenliği, termal dayanıklılığı ve oksidatif kararlılığına rağmen diğer elektroaktif polimerler gibi zayıf işlenebilir ve kararsız bir yapıya sahiptir. Polipirol' ün işlenebilirliğini artırmak için PP/PPy kompozitleri hazırlandı. PP/PPy kompozitlerine %2 PPy eklenmesi ile kopmada yüzde deformasyon değerlerinde ani bir azalma, çekme gerilmesinde ise ufak azalmalar gözlemlenmiştir. Kompozitlerde PPy yüzdesinin artmasıyla kopmada yüzde deformasyon azalmaktadır. Artan PPy yüzdesi kopmozitlerin çekme dayanımı azaltmaktadır. PPy yüzdesinin artması Young modülünde artmaya neden oluyor çünkü polipirol polipropilen zincirlerinin hareketini kısıtlamakta ve dolgu maddesi davranışı göstermektedir. Ayrıca kompozitlerdeki artan PPy miktarı elektriksel iletkenliği artırıyor.

5.4. Politiofen/Montmorillonit Kompozitleri

Nanoboyutta montmorillonit (MMT) içeren politiofen (PTP) kompozitleri; oksidant $FeCl_3$ kullanılarak kloroform çözücü içinde MMT ile kimyasal oksidatif polimerizasyon metodu ile hazırlanmıştır. PTP/MMT kompozitlerinin elektrik iletkenlikleri 10^{-3} mertebesindedir. XRD çalışmaları % 1-5 ağırlık olarak MMT içeren kompozitlerin exfoliated; daha yüksek miktarda MMT içerenlerin ise interkalatif yapıda olduğunu göstermiştir. MMT kilinin nanotabakalarının iletken PTP matrisi ile birleşmesinin sonucunda, TGA çalışmalarında da görüleceği üzere termal bozunma sıcaklığında artma görülmüştür. SEM analizleri, düşük ve yüksek MMT miktarlarında kompozitlerin farklı morfolojik yapılarda olduğunu göstermiştir.

5.5. Politiofen/polipropilen kompozitleri

Ağırlıkça % 2-30 arası PTP içeren politiofen ve termoplastik polimer (PP) kompozitleri hazırlanmıştır. Kopmada yüzde deformasyon da (9.4 %) ve çekme dayanımında (27.9 Mpa) en yüksek değerleri %10 PTP içeren kompozit göstermiştir. PTP miktarı arttıkça kompozitlerin Young modülüsleri artmıştır. Kompozitlerin iletkenlikleri 10^{-5} S/cm mertebesindedir. Erime entalpisindeki azalma kristallikteki azalmayı göstermektedir. TGA çalışmaları kompozitlerin saf PP ye oranla termal olarak daha dayanıklı olduğunu göstermiştir. . Kompozitlerin saf madderle kıyaslandığında; daha iyi mekanik, termal ve iletkenlik özelliklerine sahip olduğu görülmüştür.

6. Referanslar

- 1- ADLER J., Meir Y., Aharony A., Harris A.B. , Klein A.,1990 , J. Stat., 58, 511.
- 2- ALEXANDRE M.; Dubois D., Materials Science and Engineering 2000, 28, 1.
- 3- BALLAV N.; Biswas M., Polymer International 2005, 54, 725.
- 4- BALLAV N.; Biswas M., Polymer International 2003, 52, 179.
- 5- BALLAV N.; Sardar S. S., Journal of Materials Science 2006, 41, 2959.
- 6- BALLAV N.; Biswas M., Synthetic Metals 2003, 132,213.
- 7- BALLAV N.; Biswas M., Synthetic Metals 2004, 142,309.
- 8- BIGG D.; *Metal-Filled Polymers: Properties and Application* , Bhattacharya, S.K. Ed, Marcel Dekker, NewYork, 1986.
- 9- BREDAS J.L. , Chance R.R., Silbey R., Phys. Rev., Part B, 10, 1982
- 10- BREDAS J.L., G.B. Street, Acct. Chem, 18, 1985
- 11- BRYDSON J.A., 1999, Plastic materials, seventh ed. Reed Educational and Professional Publishing Ltd, pp.120
- 12- CHANUNPANIC N.; Ulman A.; Strzhemechny YM.; Braun H.G.; Kratzmuller T. Polymer International 2003, 52,172.
- 13- CHIANG C.K. , Fincher C.R, Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis F.J., Gau S.C., MacDiarmid A.G., Phys. Rev. Lett., 39, 578-580, 1977
- 14-CHODAK I., Omastova M.,Pionteck J., 2001, Journal of Applied Polymer Science, 82, 1903–1906
- 15- CHODAK I., Omastova M. (2001) Relation Between Electrical and Mechanical Properties of Conducting Polymer Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 82: 1903-1906.
- 16- CLINGERMAN M.L., King J.A. ,Schulz K.H. , Meyers J.D., 2002, Journal of Applied Polymer Science, 83, 1341–1356
- 17- CORBACIOGLU B. and Erturan S. (2005) Conducting polymer composites of polythiophene and polyacrylamide, *International Journal of Polymeric Materials*, 54: 607-617.
- 18- CROSSMAN B. A. (1985) *Polymer Engineering and Science*, 25: 507.

- 19-DEBORAH D.L.Chung,1994, Carbon fiber composites, Butterworth-Heinemann, pp. 113
- 20- EISENBAUMER R.L.; Jen K.Y; Miller G.G.; Shacklette L.W., Synthetic Metals, 1987, 18, 169.
- 21- ENZEL P.; Bein T., Journal of Chemical Society, Chemical Communications, 1989, 18, 1326.
- 22- GROENENDAAL L. B.; Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J. R., Advanced Materials, 12, 2000
- 23- HACALOGLU J., Yigit S., (1997) Thermal degradation of polythiophene-natural rubber and polythiophene-synthetic rubber conducting polymer composites, *Polymer*, 38: 5119-5124.
- 24- HEBESTREIT N.; Pavlik M., Reactive & Functional Polymers 2005, 65, 69.
- 25- JAKAB E., Omastova M.,2005, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 74 ,204-214
- 26- KANATZIDIS M.G.; Tonge L.M.; Marks TJ.; Marey H. O.; Kannewurf C.R., Journal of American Chemical Society 1987, 109,3797.
- 27- KANATZIDIS M.G.; Marey H.O.; McCarthy WJ.; Kannewurf C. R.; Marks T. J. Solid State Ionics 1989,594, 32.
- 28- KIRALP S.; Küçükyavuz Z., Turkish Journal of Chemistry 2003, 27, 417.
- 29-KIRALP S., Özkoç G., Erdoğan S., Çamurlu P., Baydemir T., Doğan M., Plastik Kompozitler, Plastikler, Odtü Geliştirme Vakfı Yayıncılık, Ankara, 2006, Pp:50-54
- 30- KUMAR D.; Sharma R.C., Eur.Polym.J., Vol.34, pp:1053-1060, 1998
- 31- LAGASHETTY A.; Venkataraman A., Journal of Science Education, 2005, 10, 7.
- 32- LUO J., I. M. Daniel, “Characterization and Modeling of Mechanical Behavior of Polymer/clay Nanocomposites”, *Comp. Sci. and Tech.*, vol.63, 1607- 1616, 2003.
- 33- MARGOLIS J.; Conductive Polymers and Plastics, Chapman and Hall, pp.33, 120, 121, 1989
- 34- NJUGUNA J., Pielichowski K., (2004) Recent developments in polyurethane-based conducting composites, *Journal of Materials Science*, 39: 4081-4094.
- 35- OKAMOTO M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites; Rapra Technology Limited: United Kingdom,2003.
- 36-OMASTOVA M., Chodak I., Pionteck J. , 1999, Synthetic metals ,102 , 1251-1252

- 37- OMASTOVA M., Pavlinek J., (1997) Synthesis, Electrical Properties and Stability of Polypyrrole- Containing Conducting Polymer Composites, *Polymer International*, 43: 109-116.
- 38- OMASTOVA M., Kosina S., Pionteck J., Janke A., Pavlinec J., (1996) *Synthetic Metals*, 81: 49.
- 39- PETROVIC Z.S., Martinovic B., Divjakovic V., Budinski- Simendic J., 1993, *J. Appl. Polym. Sci.* 49, 1659-1661
- 40- PRAMANIK P.K., Khastgir D., Saha T.N., 1992, *Composites* ,23(3), 183-191.
- 41- RANJBAR Z. ,Rastegar S., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 290 (2006) 186–193
- 42- RIANDE E., Riaz-Calleja D., *Electrical Properties of Polymers*, Marcel Dekker, New York, 576, 2004
- 43- RONCALI, *J. Chem. Rev.* 1992, 92, 711.
- 44- ROTHON R.N., 2002, *Particulate fillers for polymers*, Rapra Technology Ltd. , Volume 12, number 9, pp: 13-14
- 45- SANKIR M.; Küçükyavuz Z.; Küçükyavuz S., *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 87, 2113.
- 46- MEL M.S., *Composite Materials*, New Jersey, Prentice Hall PTR, 1997
- 47- SHIRAKAWA H., *Handbook of Conducting Polymers*, T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, Marcel Dekker, New York, 1998, pp.197,208
- 48- SKOTHEIM T.A., *Handbook of Conducting Polymers*; Mareel Dekker: Newyork, 1998.
- 49- STAUFFER D., Aharony A., 1992, *Introduction to Percolation Theory*, first ed., Taylor and Francis, London.
- 50- SU S., Jiang D.D., *Polymer Degradation and Stability* 2004, 83, 333.
- 51- Wang L., Schindler J., Kannewurf C.R., Kanatzidis M.G., "Lamellar Polymer-LixMoO₃ Nanocomposites Via Encapsulative Precipitation" *J. Mater. Chem.*, 7, 1277-1283, 1997
- 52- WISE D.L., Wnek G.E., Trantolo D.J., Cooper T.M., Gresser J.D., *Electrical and Optical Polymer Systems*, Marcel Dekker, 1998
- 53- XANTHOS M., 2005, *Functional fillers for plastics*, Wiley-Vch Verlag, pp.324
- 54- YOSHINO K., and Yin X.H., *Novel Properties of New Type Conducting and Insulating Polymers and Their Composites*, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 3, 331 (1996).

55-YOSHINO K., Yin X.H., Morita S., Nakanishi Y., Nakagawa S., Yamamoto H., and Watanuki T. (1993) *Journal of Applied Physics* 32: 979.

56- YUI H., Wu G. , Sano H., Sumita M. ,Kino K. , 2006,*Polymer*, 47 , 3599–3608

57- ZOIS H. ,Apekis L., Omastova, M.,2001, *Macromol. Symp.*, 170, 249–256

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 105T217
Proje Başlığı: İletken Polimer Nanokompozitleri
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof.Dr. Zuhâl Küçükyavuz, Yasin Kanbur, Çetin Börüban, Çiğdem Dülgerbaki
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK Atatürk Bulvarı No:221 , Ankara
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01/09/2005 - 01/2008
Öz (en çok 70 kelime) <p>Bu projede bazı iletken polimer nano ve mikro kompozitleri incelendi: Polipropilen(PP)/Karbon siyahı(KS) nanokompozitleri 1-30 KS bileşim aralığında hazırlandı. Proses yönteminin ve bileşimin mekanik özelliklere etkisi incelendi. KS yerine iletken bileşen olarak oksidatif polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen politiofen ve polipirol kullanılarak saf PP e oranla daha iyi mekanik ve termal dayanıklılığa sahip iletken ve işlenebilir kompozitler üretildi.</p> <p>Polipirol /Montmorillonit(MMT) ve Politiofen/Montmorillonit kompozitleri 1-15 % MMT bileşim aralığında sentezlendi . XRD analizleri bileşime bağlı olarak MMT kristal yapısının polimer sentezi sırasında nano boyutta tabakalar halinde dağıldığını gösteriyor. PP ile karşılaştırıldığında kompozitlerde iletkenlik,termal ve mekanik dayanıklılığın arttığı bulundu.</p>
Anahtar Kelimeler: Nanokompozit, İletken Polimerler, Polipropilen,Polipirol, Politiofen
Projeden Yapılan Yayınlar: <p>1- Yasin Kanbur, Zuhâl Küçükyavuz "Electrical and Mechanical Properties of Carbon Black reinforced Polypropylene" The 232nd ACS Meeting San Francisco September 2006, PMSE Preprints, Vol : 95, Page : 660</p> <p>2- Yasin Kanbur, Zuhâl Küçükyavuz "Electrical and mechanical properties of polypropylene/carbon black composites" Journal of Reinforced Plastics and Composites dergisinde yayına kabul edildi.</p> <p>3-"Synthesis and Characterization of Polythiophene/Montmorillonite and Polythiophene/Polypropylene Composites" Çiğdem Dülgerbaki, Yüksek Lisans Tezi,O.D.T.Ü. Eylül 2006.</p> <p>Bu tezden iki makale yayına gönderildi.</p> <p>4-"Synthesis and Characterization of Polypyrrole / Montmorillonite and Polypyrrole /Polypropylene Composites" Çetin Börüban, Yüksek Lisans Tezi, O.D.T.Ü. 2007. Bu tezden iki makale hazırlandı.</p>