

Geliştirilmiş elektrik iletkenliğine sahip POT/Na-Feldispat iletken kompozitlerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu

Filiz Boran^{*1}, Sevil Çetinkaya², Duygu Anaklı², Meral Karakışla³, Mehmet Saçak³

¹ Hitit Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çorum

² Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas

³ Ankara Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Makale Gönderme Tarihi: 09.02.2017

Makale Kabul Tarihi: 04.05.2017

Öz

Bu çalışmada iletken POT/Sodyum Feldispat kompoziti in-situ kimyasal polimerizasyon yöntemi ile hazırlandı. Sodyum Feldispat partikülleri varlığında asidik sulu ortamda hazırlanan kompozitin iletkenliği ve %POT verimi üzerine sodyum feldispatın tanecik boyutunun ve polimerizasyon koşullarının etkisi araştırıldı. En yüksek elektriksel iletkenlik ve verim için en uygun reaksiyon koşulları 45µm altı partikül boyutundaki Na-Feldispat, 1 M HCl, 0.3 M o-toluidin, 0.0375 M K₂Cr₂O₇ ve 0°C sıcaklık olarak belirlendi. En yüksek POT verimi ve elektriksel iletkenlik değerleri sırasıyla %24.51 ve $22 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ bulundu. Hazırlanan kompozitin karakterizasyonu, kompozitin bileşenlerinin saf halleri ile karşılaştırılmaları olarak Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışınları kırınımı (XRD), termal gravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskop (SEM) teknikleri kullanılarak yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Poli(o-toluidin); Na-Feldispat; Kompozit malzemeler; İletken polimerler.

Giriş

Son yıllarda yapılan araştırmalar, iletken polimerler ve bunlardan hazırlanan nanokompozitlerinin, hammaddelerine göre özelliklerinin iyileştirilmesinden dolayı, gittikçe artan bir öneme sahip olduğunu göstermektedir (Kulkarni ve Viswanath, 2004; Borole vd., 2006). Bunların arasında iletken polimerlerden biri olan polianilin (PANi) oksijen ve suyun varlığında kararlılığının iyi olması, kolay sentezlenmesi (Kumar, 1999; Kumar, 2001) ve iyi bir iletkenlik mekanizması içeren elektrokimyasal özellikleri, optik, katalitik ve termoelektronik özelliklere sahip olması (Borole vd., 2006; Reddy vd., 2008), depolamadaki kolaylığı ve doplanmış haldeki kısmen yüksek iletkenliği (Kulkarni vd., 2005) gibi eşsiz özelliklerinin yanında, düşük fiyatından dolayı oldukça ilgi çekerek piller, elektrik ve optoelektronik cihazlar, sensörler ve entegre devreler gibi geniş uygulama alanları bulmaktadır (Jiang vd., 2010). Bu kadar iyi özelliklerine rağmen, yaygın organik çözücülerdeki zayıf çözünürlüğü, düşük termal kararlılığı, polimer iskeletinin sertliğinden dolayı erimez olma niteliği ve bitişik zincirlerin amin kısımları arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerinin endüstriyel uygulamalarını kısıtlaması PANi'nin en önemli dezavantajlarıdır. Bu problemlerin üstesinden gelebilmek için toluidin, anisidin, N-metil ya da N-etil anilin gibi anilinin türevleri (Kulkarni ve Viswanath, 2004), organik asitlerle protonlanmış PANi ve kopolimerleri hazırlanır (Reddy vd., 2008). PANi'nin monomerine ya da polimer zincirine eklenen gruplar (-CH₃, -OCH₃, -OC₂H₅, etc.) elektronik lokalizasyonundaki önemli artıştan dolayı iletkenliği düşürür, fakat organik çözücülerdeki çözünürlüğünün artışıdan dolayı işlenebilirlikte artış meydana gelir (Mallick vd., 2006). Halka eklemeli PANi türevleri arasında poli(0-toluidin) (POT), PANi'nin tersine daha iyi çözünürlüğünden ve kararlılığından dolayı daha fazla dikkat çekmektedir (Reddy vd., 2008). Anilinin aromatik halkasının orto pozisyonuna -CH₃ grubunun eklenmesiyle türetilen POT, PANi ile yakından ilgili yapısal özellikler, redoks ve elektrokromik davranışlar göstermek-

tedir (Bilal vd., 2009). POT elektrokromik görüntü cihazları, enerji depolama sistemleri ve nanocihazlar gibi uygulamalarda kendini göstermektedir (Reddy vd., 2008). Yükseltgenme ve indirgenme durumları arasındaki hızlı yerdeğiştirme zamanından dolayı POT'in PANi'ye göre daha fazla avantaja sahip olduğu bildirilmiştir (Yang vd., 2010).

Son zamanlarda, polimer nanokompozitler olarak bilinen organik-inorganik nanohibrid malzemeler; bir çok uygulamalarda bilinen polimer kompozitler için etkili bir alternatif haline gelmiştir (Elbokl ve Detellier, 2006). Ayrıca iletken polimerlerin kompozit formlarının, tek bileşenlerine karşı kıyaslandığında farklı özelliklere sahip olduğu rapor edilmiştir (Singla vd., 2007). Kompozitlerin bu türünün hazırlanmasında feldispatlar, kimyasal yapıları, parçacık boyutu ve şekillerinden dolayı kompozitlere yeni ve üstün özellikler kazandırmak için kullanılmaktadır. Feldispat, taş oluşum silikat minerallerinin en önemli tekli grubudur (Çetinkaya, vd., 2007). Temel feldispat yapısı dört tetrahedral birim halka içerir. Feldispatın yüzeyi pozitif ve negatif bölgelerden oluşmaktadır. Pozitif yükler çoğunlukla albitlerde Na⁺ iyonları ve ortoklaslarda K⁺ iyonlarıdır. Sodyum feldispat ise killerin tipik bileşenlerinden biridir (Prasphan ve Nuntiya, 2006).

Bu çalışmanın amacı saf iletken POT polimeri ile Na-Feldispatın kompozitinin hazırlanarak, elde edilen POT/Na-Feldispat kompozitinin özelliklerinin incelenmesidir. Bu amaçla 0-toluidin ve Na-Feldispat kullanılarak POT/Na-Feldispat kompoziti kimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Ayrıca, farklı partikül boyutlarında Na-Feldispat kullanılarak, POT/Na-Feldispat kompozitinin hazırlanması ve kompozitin içerdiği POT miktarı ile iletkenliği üzerine polimerizasyon koşullarının ve partikül boyutunun etkisi incelenmiştir. Belirlenen en iyi polimerizasyon koşulları altında hazırlanan kompozitin yapısı, morfolojisi ve özellikleri TGA, FTIR, SEM ve XRD teknikleri ile araştırılmıştır.

Materyal ve Yöntem

Materyaller

Kullanılan Na-Feldispatın partikül boyutu 75 µm'den küçük olup Esan/Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler Sanayi ve Ticaret A.Ş. (İstanbul)'den temin edildi. HCl, (Merck), K₂Cr₂O₇ (Merck), o-toluidin (Merck) saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

POT/Na-Feldispat kompozitlerinin hazırlanması

Bu çalışmada, iletken POT/Na-Feldispat kompozitleri Na-Feldispat partikülleri varlığında potasyum bikromat (K₂Cr₂O₇) kullanılarak, o-toluidinin kimyasal polimerizasyonu, sıvı ortamda hazırlandı. Polimerizasyonlar 100 mL hacimli tüplerde karıştırma hızı ve sıcaklığı ayarlanabilen karıştırıcılar üzerinde gerçekleştirildi. İlk olarak (1.0 M) hazırlanan HCl çözeltisinden belli hacimde (17 mL) erlen içerisine konuldu. 1 g'lık kütleler halinde tartılan Na-Feldispat, tüpler içerisine konulduktan sonra üzerlerine uygun derişimde asit çözeltisinden belli hacimde eklenerek 10 dk. karıştırıldı. Karışım üzerine o-toluidin monomerinin eklenmesinden sonra uygun derişimdeki yükseltgen çözeltisi damla damla ilave edilerek polimerizasyon başlatıldı.

Belirlenen koşullar altında tamamlanan polimerizasyon sonunda oluşan kompozitler süzülerek ayırdıktan sonra, yükseltgen ve reaksiyona girmemiş monomerlerin uzaklaştırılması için distile su, metil alkol ve seyreltik asit çözeltisi ile yıkandı ve 50°C'de vakum altında 24 saat süre kurutulduktan sonra tartıldı.

POT/Na-Feldispat kompozitlerinin içerdikleri POT miktarları (verimi, %) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı:

$$\%POT = \frac{W - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

Burada; W_o Na-Feldispatın orijinal ağırlığı, W polimerizasyondan sonraki POT/Na-Feldispat kompozitinin ağırlığıdır.

POT/Na-Feldispat kompozitinin sentezlenmesi ve kompozitin içerdiği POT miktarı ile elektriksel iletkenliği üzerine partikül boyutunun ve polimerizasyon koşullarının etkisinin incelenmesi amacıyla diğer polimerizasyon şartları sabit tutularak (25°C, polimerizasyon süresi: 4 saat, [HCl]: 1.0 M, [o-toluidin]: 0.2 M, [K₂Cr₂O₇]: 0.2 M) öncelikle kullanılan Na-Feldispatın partikül boyutu 45 µm <P<75 µm aralığında değiştirildi. En yüksek elektriksel iletkenliği veren partikül boyutu seçilerek diğer polimerizasyon şartları da sabit tutularak (Sıcaklık: 25°C, polimerizasyon süresi: 4 saat, [HCl]: 1.0 M, [o-toluidin]: 0.2 M) elektriksel iletkenliğe yükseltgen derişiminin etkisi 0.02-0.3 M aralığında yükseltgen miktarı değiştirilerek incelendi. Hazırlanan kompozitlerin elektriksel iletkenlik değerleri ölçümünde en yüksek iletkenliği veren K₂Cr₂O₇ derişim değeri ve diğer polimerizasyon şartları sabit tutularak (Sıcaklık: 25°C, polimerizasyon süresi: 4 saat, [HCl]: 1.0 M) monomer (o-toluidin) derişimi 0.1 M ile 0.5 M arasında değiştirilerek monomer derişiminin kompozitin elektriksel iletkenliği üzerine etkisi incelendi. En yüksek elektriksel iletkenliği veren monomer derişimi seçilerek diğer polimerizasyon şartları (polimerizasyon süresi: 4 saat, [HCl]: 1.0 M) da sabit tutulup sıcaklık 0-70 °C aralığında değiştirilerek polimerizasyon sıcaklığının kompozitin elektriksel iletkenliği üzerine etkisi incelendi. Son olarak en yüksek elektriksel iletkenliği veren polimerizasyon sıcaklığı ve diğer polimerizasyon koşulları sabit tutularak (polimerizasyon süresi: 4 saat) HCl derişimi 0.025-3 M aralığında değiştirilerek asit derişiminin kompozitin elektriksel iletkenliği üzerine etkisi incelendi.

Karakterizasyon

Toz halindeki kompozit örnekleri 5 dakika boyunca 80 kN basınç altında 1.3 cm diskler oluşturularak hazırlandı ve kompozit örneklerinin dirençleri iki nokta (two probe) tekniği uygulanarak Keithley 6517A elektrometre ile oda sıcaklığında ölçüldü. Kompozit örneklerinin elektriksel iletkenlik değerleri ölçülen direnç verilerinden hesaplandı.

Kompozitin ve bileşenlerinin XRD analizleri 35 kW ve 15 mA' de ışın saçan CuK α kullanılarak Rigaku DMAX IIIC model X-ışınları difraktometresinde gerçekleştirilerek veriler 2°/dk tarama hızında toplandı.

Termogravimetrik analizler Shimadzu TA50 termal analizör kullanılarak 10°C/dk ısıtma hızı ve nitrojen (N₂) atmosferi altında gerçekleştirildi. Örneklerin FTIR spektrumları KBr pellet disk metodu ile Mattson 1000 model FTIR spektrofotometresi kullanılarak, SEM mikrografları ise JEOL JSM 6060 LV model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alındı.

Sonuçlar ve Tartışma

Elektriksel iletkenliği partikül boyutunun etkisi

Tablo 1'de görüldüğü gibi Na-Feldispat'ın 4 farklı boyutu için (45 μ m altı, 45 μ m üstü-53 μ m altı, 53 μ m üstü-63 μ m altı, 63 μ m üstü-75 μ m altı) 0.2 M o-toluidin monomer derişiminde yapılan analizler sonucu polimerleşme verimlerinin birbirlerine çok yakın olduğu ve boyutun verimi etkilemediği ancak, boyuta göre elektriksel iletkenlik karşılaştırıldığında en yüksek iletkenliği 1.3058×10^{-5} S/cm değeriyle 45 μ m altı partikül büyüklüğüyle hazırlanan kompozitin verdiği gözlemlendi. Bu nedenle deneylerin devamında 45 μ m altı Na-Feldispat ile çalışılmasına karar verildi.

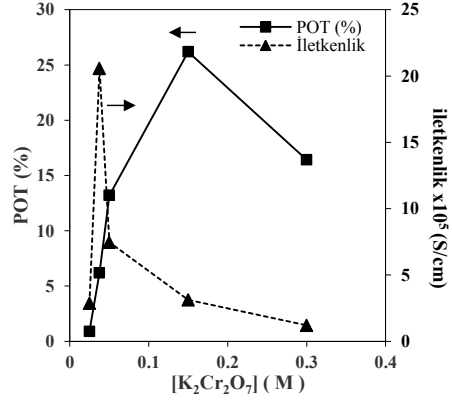
Tablo 1. Na-Feldispatın farklı partikül boyutlarında hazırlanan Na-Feldispat/POT kompozitinin içerdikleri POT miktarının ve elektriksel iletkenliklerinin değişimi

Partikül Boyutu (P)	POT (%)	R (kohm)	$\sigma \times 10^5$ (S/cm)
P < 45 μ m	13.78	118.7	1.3058
45 μ m < P < 53 μ m	15.49	478.0	0.3242
53 μ m < P < 63 μ m	14.65	410.0	0.3780
63 μ m < P < 75 μ m	13.87	293.3	0.5284

Sıcaklık: 25°C, polimerizasyon süresi: 4 saat, [HCl]: 1.0 M, [o-toluidin]: 0.2 M, [K₂Cr₂O₇]: 0.2 M.

Elektriksel iletkenliği yükseltgen derişiminin etkisi

Yükseltgen derişiminin POT/Na-Feldispat kompozitinin yapısına katılan POT miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi Şekil 1'de görülmektedir.

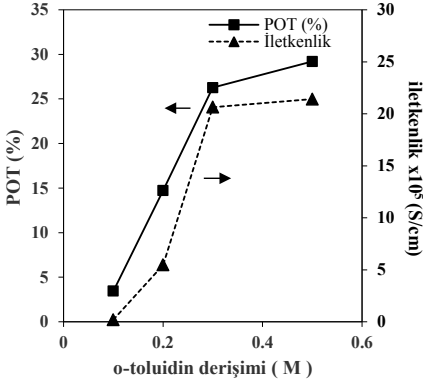


Şekil 1. Yükseltgen derişiminin POT/Na-Feldispat kompozitinin içerdüği POT miktarı ve elektriksel iletkenliği üzerine etkisi. [Sıcaklık: 25°C, polimerizasyon süresi: 4 saat, [HCl]: 1.0 M, [o-toluidin]: 0.2 M, Partikül boyutu: 45 μ m altı]

0.02-0.3 M aralığında yükseltgen miktarı arttıkça kompozite kaplanan POT miktarının 0.15 M K₂Cr₂O₇ derişim değerine kadar hızla artarken bu değerden yüksek yükseltgen derişimlerinde hızla azaldığı görülmektedir. En yüksek verim 0.15 M K₂Cr₂O₇ değerinde elde edilmiştir. İletkenlik de 0.0375 M K₂Cr₂O₇ derişimine kadar hızla yükselir ve daha sonra artan yükseltgen derişimi ile düşer (Şekil 1). İletkenliğin, yükseltgen derişiminin artmasıyla düşmesi, yüksek oksidant derişimlerinde polimerizasyon sırasında aşırı radikal kasyonların oluşmasında rol alan radikal kasyonların fazladan oksidasyonu ile açıklanabilir. Ayrıca polimer zincirlerinin kısa konjügasyonu da elektriksel iletkenlikte düşüşe neden olur (Anaklı, 2008). Hazırlanan kompozitlerin elektriksel iletkenlik değerleri ölçümünde 0.0375 M K₂Cr₂O₇ derişim değerinin en yüksek elektriksel iletkenlikli kompozitlerin hazırlanması için uygun derişim olduğu gözlemlendi (Tablo 2).

Elektriksel iletkenliğe monomer derişiminin etkisi

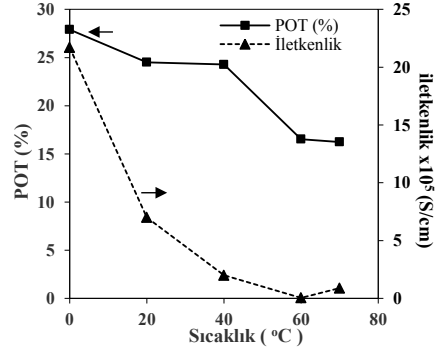
POT/Na-Feldispat kompozitinin hazırlanmasında 45 µm altı Na-Feldispat ve 0.0375 M $K_2Cr_2O_7$ yükseltgeni ile daha yüksek POT verimi ve elektriksel iletkenlik elde edildiği gözlemlendikten sonra, bu koşullar altında o-toluidin derişimi 0.1 M ile 0.5 M arasında değiştirilerek monomer derişiminin etkisi incelendi (Şekil 2). Monomer derişiminin artırılması, 0.3 M monomer derişiminden sonra kompozitin elektriksel iletkenliğini değiştirmediğinden dolayı uygun monomer derişimi olarak 0.3 M seçildi (Tablo 2).



Şekil 2. Monomer derişiminin POT/Na-Feldispat kompozitinin içerdiği POT miktarı ve elektriksel iletkenliği üzerine etkisi. [Sıcaklık: 25°C, polimerizasyon süresi: 4 saat, [HCl]: 1.0 M, Partikül boyutu: 45 µm altı, $[K_2Cr_2O_7]$: 0.0375 M].

Elektriksel iletkenliğe polimerizasyon sıcaklığının etkisi

Elektriksel iletkenlik genellikle sıcaklıkla düşer. Polimerizasyon sıcaklığının POT/Na-Feldispat kompozit yapısına katılan POT miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisinin incelendiği çalışmada ise, en yüksek POT verimine ve elektriksel iletkenlik değerlerine, Şekil 3'de görüldüğü gibi 0°C'de ulaşılmıştır (Tablo 2). Sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenlik değerlerinin ve POT verimlerinin düştüğü görülmektedir.

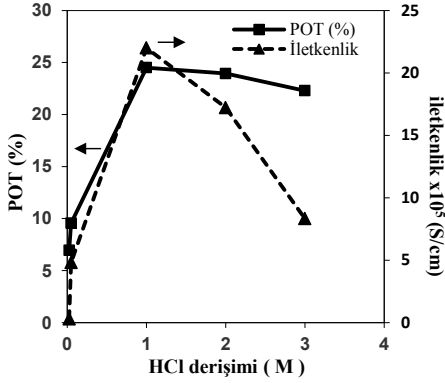


Şekil 3. Sıcaklığın POT/Na-Feldispat kompozitinin içerdiği POT miktarı ve elektriksel iletkenliği üzerine etkisi. [polimerizasyon süresi: 4 saat, [HCl]: 1.0 M, [o-toluidin]: 0.3 M, Partikül boyutu: 45 µm altı, $[K_2Cr_2O_7]$: 0.0375 M].

POT polimerizasyonu ekzotermik olduğu için, 20°C üzerindeki sıcaklıklarda bazı yan reaksiyonların olması ve POT'un hidroliz reaksiyonlarının hızlanması beklenmektedir. Bu etkilere bağılı olarak suda çözünür düşük molekül ağırlıklı POT'un oluşması mümkündür (Anaklı, 2008). Bundan dolayı sıcaklık arttıkça POT içeriği ve iletkenliğinin düşmesi beklenen bir durumdur.

Elektriksel iletkenliğe HCl derişiminin etkisi

Şekil 4'de sonuçları verilen, HCl derişiminin POT/Na-Feldispat kompozitinin yapısına katılan POT miktarı ve kompozitin iletkenliği üzerine etkisi çalışmasında kompozite kaplanan POT miktarının, 1 M HCl derişim değerine kadar artarken bu değerden yüksek HCl derişimlerinde azaldığı gözlemlendi. En yüksek verim 1 M HCl derişim değerinde elde edilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin elektriksel iletkenlik değerleri ölçümünde 1 M HCl derişimine kadar elektriksel iletkenlik değerlerinin önce arttığı ve sonrasında HCl derişiminin artırılmasıyla elektriksel iletkenlik değerlerinin düştüğü görülmektedir.



Şekil 4. HCl derişiminin POT/Na-Feldispat kompozitinin içerdiği POT miktarı ve elektriksel iletkenliği üzerine etkisi. [polimerizasyon süresi: 4 saat, Sıcaklık: 0°C, [o-toluidin]: 0.3 M, Partikül boyutu: 45 μm altı, $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$: 0.0375 M].

Anilin ve türevleri benzer oksidatif polimerizasyon mekanizması göstermektedirler. Belli bir asit derişiminden sonra kompozitin POT içeriğinin ve iletkenliğinin azalması, o-toluidinin polimerizasyon mekanizması ile açıklanabilir. Polimerizasyon sırasında, toluidin halkalarının birbirine bağlanması sırasında yapıdan H^+ iyonları ayrılır. Yüksek asit derişimlerinde H^+ iyonlarının ayrılması zorlaşır. Bu da zincir büyümesinin engellenmesine sebep olur. Bunun sonucunda Na-Feldispat yüzeyinde kısa ve çözünebilir POT zincirleri oluşur. Ayrıca asit derişimindeki artış POT zincirlerinde bozulmaya neden olacağından, ortamda suda çözünür ürünler oluşacaktır. Bu iki etki sonucu oluşan kısa POT zincirleri nedeni ile elektriksel iletkenlik için gerekli zincir konjügasyonu kısalmış ve elektriksel iletkenlik düşer (Acar vd., 2013).

Farklı partikül boyutlarında Na-Feldispat kullanılarak, POT/Na-Feldispat kompozitinin içerdiği POT miktarı ile kompozitin elektriksel iletkenliği üzerine polimerizasyon koşullarının ve partikül boyutunun etkisi incelendiğinde belirlenen en iyi polimerizasyon koşulları Tablo 2' de ayrıca görülmektedir. En yüksek

elektriksel iletkenliğe sahip kompozitin yapısı, morfolojisi ve özellikleri TGA, FTIR, SEM ve XRD teknikleri ile araştırılmak üzere seçilmiştir.

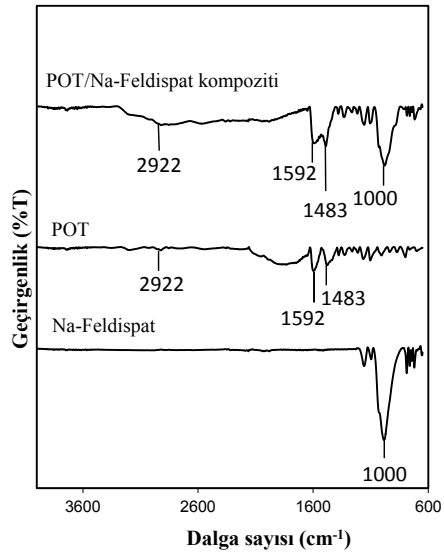
Tablo 2. POT/Na-Feldispat kompozitinin içerdiği en yüksek POT miktarı ile en yüksek elektriksel iletkenliği veren en iyi polimerizasyon koşulları.

Partikül Boyutu (P)	$P < 45\mu\text{m}$
Yükseltgen derişimi (M)	0.0375
Monomer derişimi (M)	0.3
Polimerizasyon sıcaklığı (°C)	0
HCl derişimi (M)	1
POT (%)	24.51
POT/Na-Feldispat iletkenliği (S/cm)	22×10^{-5}
POT iletkenliği (S/cm) (Shreepathi ve Holze, 2007)	672×10^{-5}

Karakterizasyon

FTIR

Şekil 5'de Na-Feldispat, POT ve POT/Na-Feldispat kompozitinin (%24.51) FTIR spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 5. Na-Feldispat, POT ve POT/Na-Feldispat kompozitinin FTIR spektrumları

POT polimerinde 2922 cm^{-1} 'de gözlenen pik POT'deki metil sübstitüentinin C-H gerilmesine ait piktir. 1592 ve 1483 cm^{-1} 'deki pikler ise yine POT'un kinoid ve benzenoid halkalarının C-N gerilmelerine karşılık gelmektedir (Chen vd., 2011). Ayrıca, kompozitin spektrumunda 1000 cm^{-1} 'de gözlenen band kompozitin diğer bileşeni olan Na-Feldispatın Si-O gerilme titreşimlerine aittir (Yazdani vd., 2014). Şekilden de görülebildiği gibi Na-Feldispat ve saf POT'e ait piklerin kompozitin spektrumunda mevcut olduğu gözlenmektedir.

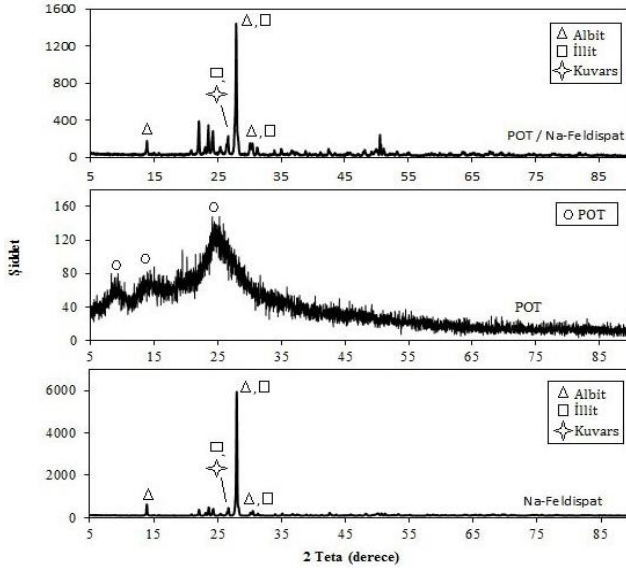
XRD

Na-Feldispat, POT ve POT/Na-Feldispat (%24.51) kompozitinin $2\theta=5-90^\circ$ aralığında kaydedilen XRD difraktogramları Şekil 6' da verilmiştir. Na-Feldispatın difraktogramı incelendiğinde Na-Feldispatın, albit ve illit ana fazından oluştuğu ve kuvars içerdiği görülmektedir (Prasanphan ve Nuntiya, 2006). Düşük şiddetli $2\theta \sim 8^\circ$, $\sim 15^\circ$ ve $\sim 24^\circ$ de gözlenen geniş difraksiyon pikleri POT polimerine aittir. POT polimerinin ise düşük kristaliniteye sahip olduğu görülebilmektedir

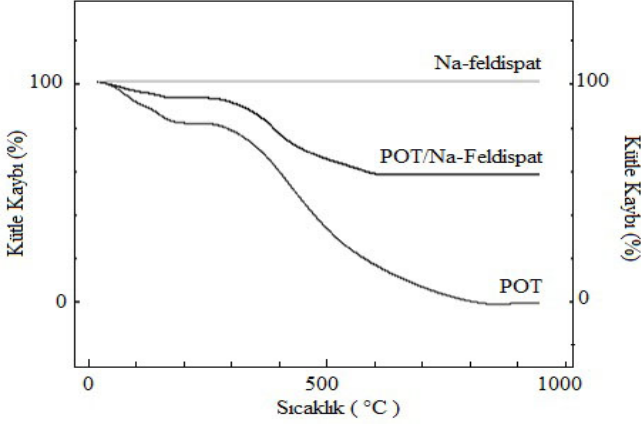
(Jamal vd., 2008). Kompozit yapısında ise Na-Feldispatın basal pikinin şiddetinin çok düştüğü görülmekte ve POT'a ait bir pike rastlanmamaktadır. Ancak basal pikin şiddetindeki azalma Na-Feldispat yapısına katılan POT'dan dolayı olabilecek saçılmalardan kaynaklı olduğu düşünülebilir.

TGA

Şekil 7'de Na-Feldispat, POT ve POT/Na-Feldispat (%24.51) kompozitinin $30-950^\circ\text{C}$ arasında çekilen termogramları görülmektedir. Saf POT'nin 320°C 'de bozunurken POT/Na-Feldispat kompozitinin daha yüksek sıcaklıkta 355°C 'de bozunmaya başladığı Şekil 7'den açıkça görülebilmektedir. Bu da kompozit yapısında, Na-Feldispatın varlığının POT'in termal kararlılığını arttırdığını göstermektedir. Toplam kütle kayıplarının ise saf POT'de %91 ve saf Na-Feldispatta %0.42 iken POT/Na-Feldispat kompozitinde %34 olduğu gözlemlendi. TGA analiz sonuçları, iletken POT/Na-Feldispat kompozitinin ısıl kararlılığının bileşenleri arasında olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. Na-Feldispat, POT ve POT/Na-Feldispat kompozitinin XRD difraktogramları

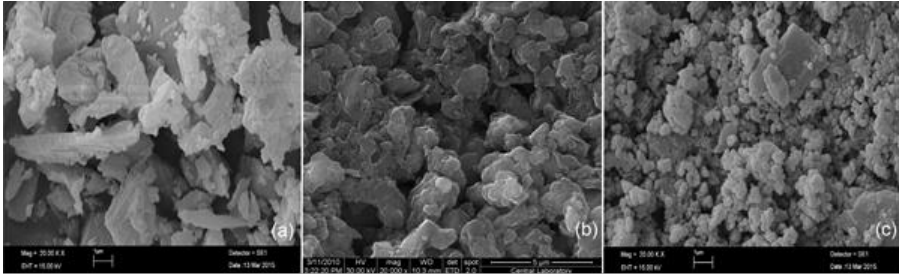


Şekil 7. Na-Feldispat, POT ve POT/Na-Feldispat kompozitinin termogramlar

Morfoloji

Şekil 8'de verilen SEM mikrogafiklerinde, hazırlanan POT/Na-Feldispat (%24.51) kompozitinin mikrogafığı bileşenlerinin saf halleri ile karşılaştırıldı. POT polimerinin şekilsiz ve belli tane boyutuna sahip olmayan süngerimsi yapıda olduğu gözlemlendi. Na-

Feldispatın plakamsı ve aglomere olmuş yapısı kompozit yapısında da görülmekte ancak, bu morfolojiden farklı olarak Na-Feldispatın partiküllerinin ayrı ayrı değil de bağlayıcı bir polimerle yapışık, iç içe geçmiş yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 8. (a) Na-Feldispat (x20000), (b) saf POT (x20000) ve (c) POT/Na-Feldispat (x20000) kompozitinin SEM mikrogafikleri.

Sonuçlar

Bu çalışmada; POT/Na-Feldispat kompozitinin içerdiği POT miktarı ve kompozitin elektriksel iletkenliği üzerine polimerizasyon koşullarının etkisi incelenerek en yüksek elektriksel iletkenlik (22×10^{-5} S/cm) ve verime (%24.51) 1 M HCl, 0.3 M o-toluidin, 0.0375 M $K_2Cr_2O_7$ ve 0°C deneysel koşullarda ulaşıldı. FTIR, XRD, TGA ve SEM çalışmalarının sonuçları o-

toluidinin polimerizasyonunun başarılı bir şekilde Na-Feldispat partikülleri yüzeyinde gerçekleştiğini gösterdi. TGA analiz sonuçlarından da Na-Feldispatın saf POT'ın termal dayanımını arttırdığı gözlemlendi.

Semboller

R: Elektriksel direnç (kohm)
 σ : Elektriksel iletkenlik (S/cm)

Kaynaklar

- Acar, H., Karakışla, M. ve Sacak, M., (2013). Preparation and characterization of conductive polypyrrole/kaolinite composites, *Material Sci. in Semiconductor Processing*, **16**, 845-850.
- Anaklı, D., (2008). Poli(2-Etil Anilin)-Kaolinit Malzemelerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans tezi, CÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Bilal, S., Shah, A., A. ve Holze, R., (2009). A correlation of electrochemical and spectro electrochemical properties of poly(o-toluidine), *Electrochimica Acta*, **54**, 4851-4856.
- Borole, D.D., Kapadi, U.R., Mahulikar, P.P. ve Hundiwale, D.G., (2006). Electrochemical synthesis and characterization of conducting copolymer: Poly(o-aniline-co-o-toluidine), *Materials Letters*, **60**, 2447-2452.
- Chen, K., Li, L., Tong, G., Qiao, R., Hao, B. ve Liang, X., (2011). Fabrication and absorbing property of microwave absorbers based on BaAl₂Fe₁₀O₁₉ and poly(o-toluidine), *Synthetic Metals*, **161**, 2192- 2198.
- Çetinkaya, S., Karakışla, M., Özer, A. ve Saçak, M.,(2007). Conductive potassium feldspar/polyaniline composites prepared by in situ chemical polymerization”, *Synthetic Metals*, **157**, 702-707.
- Elbokl, T. A. ve Detellier, C., (2006). Aluminosilicate nanohybrid materials. Intercalation of polystyrene in kaolinite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 950-955.
- Jamal, R., Abdiryim, T. ve Nurulla, I., (2008). Comparative studies of solid-sate synthesized poly(o-methoxyaniline) and poly(o-toluidine), *Polymers for Advanced Tech.*, **19**, 1461-1466.
- Jiang, J., Ai, L.-H. ve Liu, L.-Y., (2010). Poly(aniline-co-o-toluidine)/BaFe₁₂O₁₉ composite: Preparation and characterization, *Materials Letters*, **64**, 888-890.
- Kulkarni, M. V. ve Viswanath, A. K., (2004). Comparative studies of chemically synthesized polyaniline and poly(o-toluidine) doped with p-toluene sulphonic acid, *European Polymer Journal*, **40**, 379-384.
- Kulkarni, M. V., Viswanath, A. K. ve Mulik, U. P., (2005). Studies on chemically synthesized organic acid doped poly(o-toluidine), *Materials Chemistry and Physics*, **89**, 1-5.
- Kumar, D., (1999). Electrochemical and optical behaviour of conducting polymer: poly(o-toluidine), *European Polymer J.* **35**, 1919-1923.
- Kumar, D., (2001). Poly(o-toluidine) polymer as electrochromic material, *European Polymer Journal*, **37**, 1721-1725.
- Mallick, K., Witcomb, M.J. ve Scurrall, M.S., (2006). In situ synthesis of copper nanoparticles and poly(o-toluidine): A metal-polymer composite material, *European Polymer Journal*, **42**, 670-675.
- Prasanphan, S. ve Nuntiya, A., (2006). Electrokinetic properties of kaolins, sodium feldspar and Quartz, *Chiang Mai Journal Science*, **33**, 2,183-190.
- Reddy, K. R., Lee, K-P., Lee, Y. ve Gopalan, A. I., (2008). Facile synthesis of conducting polymer-metal hybrid nanocomposite by in situ chemical oxidative polymerization with negatively charged metal nanoparticles, *Materials Letters*, **62**, 1815-1818.
- Shreepathi, S. ve Holze, R., (2007). Benzoyl-Peroxide-Initiated Inverse Emulsion Copolymerization of Aniline and o-Toluidine: Effect of Dodecylbenzenesulfonic Acid on the Physicochemical Properties of the Copolymers, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **208**, 609-621.
- Singla, M. L., Awasthi, S. ve Srivastava, A., (2007). Humidity sensing; using polyaniline/Mn₃O₄ composite doped with organic/inorganic acids, *Sensors and Actuators B*, **127**, 580-585.
- Yang, Q., Zhang, Y., Li, H., Zhang, Y., Liu, M., Luo, J., Tan, T., Tang, H. ve Yao, S., (2010). Electrochemical copolymerization study of o-toluidine and o-aminophenol by the simultaneous EQCM and in situ FTIR spectroelectrochemistry, *Talanta*, **81**, 664-672.
- Yazdani, M., Bahrami, H. ve Arami, M., (2014). Feldspar/Titanium Dioxide/Chitosan as a Biophotocatalyst Hybrid for the Removal of Organic Dyes from Aquatic Phases, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.40247.

Synthesis and characterization of Poly (o-toluidine)/Na-Feldspar conductive composites with improved electrical conductivity

Extended abstract

Recently, conductive polymeric materials have attracted a lot of interest in scientific and technological fields. Among all conducting polymers, polyaniline are of great interest due to easy synthesis, good environmental stability and its high conductivity. However, the main problem is the weak mechanical properties and workability of PANi based on insoluble in common organic solvents. This problem is resolved to some extent through the use of derivatives such as N-methyl or N-ethyl aniline, toluidine and anisidine instead of aniline. In these days, organic-inorganic nano-hybrid materials known as polymer nanocomposites have become an effective alternative for many applications. Inorganic materials are used for imparting new and superior properties to composites.

Conductive POT/Na-Feldspar composite was prepared by chemical polymerization of o-toluidine in the presence of Na-Feldspar using $K_2Cr_2O_7$ as oxidant in the acidic aqueous solution. A systematic study on the preparation of conductive POT/Na-Feldspar composite has been conducted by varying reaction parameters such as the particle size of Na-Feldspar, concentration of $K_2Cr_2O_7$, monomer and HCl and reaction temperature. The effect of the reaction parameters on the conductivity of composites was also investigated. As a result, optimum reaction parameters were determined for the synthesis of the POT/Na-Feldspar composite with the highest electrical conductivity.

Since the properties of composites have been effected with particle size, shape and chemical structures of inorganic materials, we examined the effect of the particle size of Na-Feldspar on the composite first. A result of the analysis for 4 different size of Na-Feldspar, it was seen that the efficiency of polymerization was close to each other and the dimension did not affect the yield of polymerization. The highest conductivity of prepared composite with particle size of Na-Feldspar below $45\ \mu m$ was observed as 1.3058×10^{-5} S/cm. When the effect of oxidant concentration on the electrical conductivity of prepared composite

was examined, the conductivity increased to 20.56×10^{-5} S/cm⁻¹ with increasing oxidant concentration from 0.02 to 0.0375 M range. In a similar sensitivity study, when the effect of monomer concentration on the electrical conductivity of the prepared composites was examined, the conductivity first increased with increasing monomer concentration 0.1-0.3 M first and stayed nearly constant from 0.3 to 0.5 M. In addition, the effect of the polymerization temperature on the electrical conductivity of the prepared composite was also studied by varying the temperature between 0 and 70 °C. The results indicated that the conductivity decreases with increasing the temperature in this range. The highest electrical conductivity of prepared composite at 0 °C polymerization temperature was observed as 21.7×10^{-5} S/cm. Finally, the effect of acid concentration on the electrical conductivity of the composite was investigated by changing HCl concentration between 0.025 and 3 M. In this sensitivity study, the results indicated that the conductivity increases slightly from 21.7×10^{-5} to 22×10^{-5} S/cm⁻¹ at 1 M HCl concentration.

After varying reaction parameters, the conductivity of the POT/Na-Feldspar composite was increased to a value of 22×10^{-5} S/cm⁻¹ than 1.3058×10^{-5} S/cm⁻¹. According to these results, a feasible reaction parameters for highest POT content and conductivity of the composite have been specified as a particle size below $45\ \mu m$ of Na-Feldspar, 0.0375 M $K_2Cr_2O_7$, 0.3 M o-toluidine, 1 M HCl and 0°C reaction temperature for 2 h reaction time. The POT content and conductivity of the composite reached to the maximum values of 24.51% and 22×10^{-5} S/cm⁻¹, respectively.

The structural, morphological and thermal properties of composite with the highest conductivity and POT content were analyzed using FTIR, XRD, TGA and SEM techniques. SEM images and XRD diffractograms of the POT/Na-Feldspar composite and its components demonstrated that POT was coated on the surface of Na-Feldspar platelets. Furthermore, the TGA analysis results showed that the thermal stability of the conductive POT/Na-Feldspar composite was among its components.

Keywords: Poly (o-toluidine), Na-Feldspar, Composite materials, Conductive polymers.