

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

NANOPARTİKÜL TAKVİYELİ PMMA/PANI KOMPOZİTLERİNİN
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda DERİCİ

KASIM 2024

TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

NANOPARTİKÜL TAKVİYELİ PMMA/PANI KOMPOZİTLERİNİN
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Seda DERİCİ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"METALURJİ VE MALZEME YÜKSEK MÜHENDİSİ"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 18 / 09 / 2024

Tezin Savunma Tarihi : 21 / 10 / 2024

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ümit ALVER

Trabzon 2024

ÖNSÖZ

“Nanopartikül Takviyeli PMMA/PANI Kompozitlerinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” isimli bu tez Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Programı’nda hazırlanmıştır.

Tez çalışması boyunca her zaman bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, bana rehberlik eden tez danışmanım Prof. Dr. Ümit ALVER hocama teşekkürlerimi sunarım. Hem lisans hem yüksek lisans eğitimim süresince beni yönlendiren, ufkumu açan Doç. Dr. Mustafa ASLAN hocama da desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Tez süresince yardımlarını benden esirgemeyen kıymetli hocalarım Arş. Gör. Sümran BİLGİN’e ve Dr. Öğr. Üyesi Kürşat İÇİN’e teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans yolculuğumda her zaman yanımda olan benden desteğini esirgemeyen kıymetli dostum Şeydanur YAZOĞLU’na minnettar olduğumu belirtmek isterim.

Üzerimde büyük emekleri olan ve beni yetiştiren kıymetli annem Naide DERİCİ ve kıymetli babam İsmail DERİCİ’ye sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma, TUSAŞ BAP tarafından desteklenmiştir. Bu sebeple TUSAŞ BAP Koordinasyon Birimi’ne proje ve teze yönelik katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Seda DERİCİ

Trabzon 2024

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Nanopartikül Takviyeli PMMA/PANI Kompozitlerinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Ümit ALVER’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 21/10/2024

Seda DERİCİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. İletken Polimerler	4
1.1.1. Polimerlerde İletkenlik Mekanizması	7
1.1.2. Band Teorisi	8
1.1.3. İletkenlik ve Dop Etme	9
1.2. İletken Polimerlerin Sentezi	11
1.2.1. Kimyasal Polimerizasyon	12
1.2.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon.....	12
1.3. Polianilin ve Özellikleri.....	14
1.3.1. Fiziksel Özellikleri	16
1.3.2. Mekanik Özellikler	17
1.3.3. Elektriksel Özellikleri	17
1.3.4. Yarı İletken Özellikleri	18
1.3.5. Kapasitif Özellikler	18
1.3.6. Manyetik Özellikler	19
1.4. Polianilin İletkenliğine Etki Eden Faktörler.....	19
1.4.1. Sıcaklık.....	19
1.4.2. Nem.....	20
1.4.3. Dopant Etkisi.....	20
1.4.4. pH Etkisi	20
1.5. Polianilin Sentez Yöntemleri.....	21
1.5.1. Elektrokimyasal Polimerizasyon ile Polianilin Sentezi	21
1.5.2. Kimyasal Polimerizasyon ile Polianilin Sentezi	22

1.5.3. Buhar fazı polimerizasyonu (VPP) ile Polianilin Sentezi	24
1.5.4. Fotokimyasal olarak başlatılan polimerizasyon ile pani sentezi	25
1.5.5. Enzim katalizli polimerizasyon.....	25
1.6. İletken Polimer Kompozitler	26
1.7. İletken Polimer Kompozitlerin Sentezi	28
1.7.1. In-situ polimerizasyon.....	28
1.7.2. Eriyik Karıştırma Yöntemi.....	29
1.7.3. Sol-Jel Yöntemi.....	30
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	33
2.1. Polianilin Sentezi.....	33
2.2. PMMA-NP Kompozitlerin Üretimi.....	37
2.3. PANI/PMMA-NP Kompozitlerin Üretimi	41
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
3.1. Polianilin Analizleri	46
3.1.1. SEM Görüntüleri.....	46
3.1.2. XRD Analizi	47
3.1.3. DSC Analizi	48
3.1.4. TGA Analizi.....	49
3.1.5. FTIR Analizi	51
3.2. PMMA-NP Analizleri	52
3.2.1. Termal İletkenlik Analizi	52
3.3. PANI/PMMA-NP Analizleri.....	54
3.3.1. SEM Analizleri	54
3.3.2. XRD Analizi	59
3.3.3. DSC Analizi	61
3.3.4. TGA Analizi.....	63
3.3.5. Termal İletkenlik Analizi	65
3.3.6. Elektriksel İletkenlik Analizi	66
4. SONUÇLAR.....	70
5. ÖNERİLER.....	72
6. KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

NANOPARTİKÜL TAKVİYELİ PMMA/PANI KOMPOZİTLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Seda DERİCİ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ümit ALVER
2024, 95 Sayfa

İletken polimer kompozitler; savunma sanayide, havacılıkta ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında PANI(Polianilin) tozu kimyasal polimerizasyon metoduyla üretilmiştir. PMMA granülleri eriyik karıştırma yöntemi ile benzen içerisinde çözündürülmüş ve hazır olarak alınan Fe_3O_4 , ZnO, GNP ve BN nanoparçacıkları PMMA eriyik karıştırıcıya eklenerek PMMA-NP kompozitlerin eldesi sağlanmıştır. Elde edilen PMMA-NP kompozitler toz haline getirildikten sonra in-situ (yerinde polimerizasyon) yöntemiyle PANI/PMMA-NP kompozitleri elde edilmiştir. PANI, PMMA-NP ve PANI/PMMA-NP kompozitlerinin malzeme karakterizasyonunun belirlenmesi için SEM, XRD, DSC, TGA, FTIR, termal iletkenlik ve elektriksel iletkenlik analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polimer kompozit, PANI, PMMA, Elektriksel iletkenlik, Termal iletkenlik,

Master Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF NANOPARTICLE- REINFORCED PMMA/PANI COMPOSITES

Seda DERİCİ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Metallurgical and Materials Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Ümit ALVER
2024, 95 Pages

Conductive polymer composites are used in defense, aerospace, and biomedical applications. In this thesis, PANI (Polyaniline) powder was synthesized through the chemical polymerization method. PMMA granules were dissolved in benzene using the melt mixing method and Fe_3O_4 , ZnO, GNP, and BN nanoparticles, which were obtained in powder form, were added to the PMMA melt to produce PMMA-NP composites. After the resulting PMMA-NP composites were turned into powder, PANI/PMMA-NP composites were synthesized using the in-situ (on-site polymerization) method. Material characterization analyses were performed on PANI, PMMA-NP, and PANI/PMMA-NP composites.

Key Words: Polymer composites, PANI, PMMA, Electrical conductivity, Thermal conductivity electrical and thermal conductivity

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. İletken konjuge polimerlerde bağlanma (a) İletken polimerlerde karbon atomlarının bağ yapısı, (b) İletken polimerlerde $e -$ hareketi.....	7
Şekil 2. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlerde band aralığının gösterimi.....	8
Şekil 3. Farklı iletken polimerlerin yapısal gösterimi.....	11
Şekil 4. Elektroaktif bir fonksiyonel monomer ile moleküler baskılama için genel prosedür ve tespit için kullanılan tipik sinyal iletim yöntemleri.....	13
Şekil 5. Anilin ve polianilin kimyasal yapısı.....	14
Şekil 6. Farklı polianilin formlarının kimyasal yapıları.....	15
Şekil 7. Lökomeraldin yapısından oksidasyonla ve emeraldin bazından protonasyonla emeraldin tuzunun oluşumu.....	16
Şekil 8. PANI'nin elektro-polimerizasyonu için önerilen mekanizma	22
Şekil 9. Azot radikal katyonu ile bir başka anilin molekülünün para konumundaki radikal katyonu arasında gerçekleşen bir reaksiyon	24
Şekil 10. İPK malzemelerinin elektriksel dirençlerine ve uygulama alanlarına göre sınıflandırılması	27
Şekil 11. Eriyik interkalasyon ile polimer/kil nano kompozitlerin üretimi	30
Şekil 12. Sol-jel yönteminin temel süreci	31
Şekil 13. Kullanılan ana malzemeler	33
Şekil 14. PANI sentezinin şematik hali	33
Şekil 15. Kurulan PANI sentez düzeneği (a) düzenek, (b) anilinin eklenmesi.....	34
Şekil 16. APDS sulu çözeltisinin karışıma ilave edilmesi.....	34
Şekil 17. Çözeltinin vakum altında süzülmesi (a) vakum pompası, (b) çözeltinin gooch hunisine dökülmesi	35
Şekil 18. Süzülen çözeltinin etüve bırakılması	36
Şekil 19. Sentez sonucu elde edilen PANI tozu.....	36
Şekil 20. XRD (X-ışını difraktometresi) analizi cihazı	37
Şekil 21. PMMA/NP Kompozitlerin üretilme düzeneği.....	38
Şekil 22. PMMA/NP çözeltisinin cam tablaya dökülüp kurumaya bırakılması	38
Şekil 23. Kuruyan PMMA/NP numunesinin kırılması.....	39
Şekil 24. Kalıp içine kırılmış PMMA/NP numunelerinin yerleştirilmesi.....	39
Şekil 25. Hidrolik pres ile PMMA/NP kompozitlerin kalıptan ayrılması	40
Şekil 26. PMMA/NP kompozitlerin son hali	40

Şekil 27.	In-situ polimerizasyon düzeneği.....	41
Şekil 28.	Balon jojeye anilinin eklenmesi.....	42
Şekil 29.	APDS'nin hazırlanması (a) tartılması, (b) cam behere alınması, (c) hazırlanan HCl çözeltisi ile çözünmesi.....	42
Şekil 30.	APDS'nin balon jojeye damlatılarak eklenmesi (a) damlatma için kurulan düzenek, (b) damlatılması için sisteme eklenmesi	43
Şekil 31.	Vakum altında süzülme düzeneği (a)balon jojenin vakuma bağlanması, (b) gooch hunisi ile süzülmesi	44
Şekil 32.	PANI/PMMA-NP kompozitin gooch hunisi içinde etüve kurumaya bırakılması	44
Şekil 33.	PANI SEM görüntüleri (a), (b), (c), (d).....	46
Şekil 34.	PANI XRD grafiği.....	48
Şekil 35.	PANI DSC grafiği.....	49
Şekil 36.	PANI TGA grafiği	50
Şekil 37.	PANI FTIR analizinin grafiği.....	51
Şekil 38.	Termal iletkenlik analiz cihazı.....	52
Şekil 39.	PANI/PMMA- Fe_3O_4 kompozit numunenin sem görüntülerinin incelenmesi	55
Şekil 40.	PANI/PMMA-ZnO kompozit numunenin sem görüntülerinin incelenmesi	56
Şekil 41.	PANI/PMMA- BN kompozit numunenin SEM görüntülerinin incelenmesi	57
Şekil 42.	PANI/PMMA- GnP kompozit numunenin SEM görüntülerinin incelenmesi	58
Şekil 43.	Nanoparçacıkların XRD analizleri.....	59
Şekil 44.	PANI, PANI/PMMA, PANI/PMMA-NP kompozitlerin XRD analizleri	60
Şekil 45.	PANI/PMMA-NP kompozitlerin DSC analizleri	62
Şekil 46.	PANI/PMMA-NP kompozitlerin TGA eğrileri	64
Şekil 47.	Elektriksel iletkenlik cihazı	67
Şekil 48.	PANI/PMMA-NP kompozitlerin elektriksel iletkenlik analizleri	68

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. İletken Polimerler ve Genel Uygulama Alanları.....	6
Tablo 2. PMMA-NP kompozitlerin termal iletkenlik katsayıları.....	53
Tablo 3. % 7 NP içeren PANI/PMMA-NP kompozitlerinin termal iletkenlik katsayıları	65



SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PANI	: Polianilin
APDS	: Amonyum Persülfat ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)
PMMA	: Polimetil Metakrilat
NP	: Nanoparçacık
ZnO	: Çinko Oksit
Fe ₃ O ₄	: Demir Oksit
BN	: Bor Nitrür
GNP	: Grafen Nanoparçacık
HCl	: Hidroklorik Asit
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	: Termogravimetrik Analiz
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GENEL BİLGİLER

Kompozit malzemeler, 1903 yılında Wright kardeşlerin yaptıkları ilk başarılı uçuş deneyi ile havacılık sektörünün ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir (Soutis, 2005). 1950 ve 1960'larda, havacılık ve savunma endüstrilerinin zorlu gereksinimleri, ileri kompozit malzeme tasarımlarına yönelimi sağladı. Günümüzde, ileri teknoloji kompozitleri, endüstriyel teknolojinin ilerlemesiyle desteklenen bu alanlardaki zengin potansiyeli ile hala yapısal malzemelerin ortaya çıkarılmasını hedeflemektedir. Kompozit bilim ve teknoloji bilgisi büyüdükçe, yapı-işlev entegrasyonu, fonksiyonel ve çok işlevli kompozitler, akıllı kompozitler ve nanokompozitler ile çok sayıda yeni malzeme ve teknoloji geliştirilmektedir. Gelişmiş yapısal kompozitler ve fonksiyonel kompozitler, hesaplama, işleme, karakterizasyon ve kompozit uygulamalardaki gelişmelerle birleştirilerek yirmi birinci yüzyılda yeni bir kompozit malzeme çağında yerini almıştır (Long vd., 2006).

Kompozit malzemeler şekillendirme, mukavemet, korozyon dayanımı vb. daha pek çok avantajlı özellikleri ile tasarım, iyileştirme, yenileştirme, bakım/onarım işletme, idame vb. her aşamada daha az parça kullanımını mümkün kılmaktadır. Kullanılan parça sayısının az olması veya azaltılabilmesi sistem mühendisliği yaklaşımıyla ele alındığında bakım/onarım, işletme ve idame faaliyetleri için gerekli yedek parça miktar ve çeşitliliğinin azalmasını ve sistemin veya ürünün ömür devri maliyetlerinde önemli bir düşüş sağlamaktadır (Benjamin Blanchard , Wolter Fabrycky, 2010). Günümüzde uçak imalatçıları ile bakım/onarım yapan firmalar sadece parça sayısını azaltmak için değil, maliyeti de düşürmek amacıyla kompozit malzeme kullanmaktadırlar.

Askeri hava araçlarında , ileri polimer matrisli kompozit malzemelerin kullanımı ile kompozit malzemeler günümüzün savunma havacılık uygulamalarındaki yerlerini almışlardır (Loughlan vd., 2002).

Nano-partiküller içeren ve karbon nano-tüplü polimer kompozitler daha fazla tokluk gerektiren farklı havacılık uygulamaları için geliştirilme aşamasındadır. İlave olarak tek-cidarlı karbon nano-tüpler gibi bazı nano-kompozitler iyileştirilmiş mukavemet özellikler sergilemektedirler. Günümüzde savunma havacılık sektöründe bor nitrür nano tüpler çekme gerilmesini artırmak amacıyla silisyum karbür (SiC) fiber-takviyeli SiC seramik matrisli kompozitlerin (SMK'ler) üzerine de kaplanabilmektedir (Misra & Greenbauer-Seng, 2013).

Kompozit malzemeler şekillendirme, mukavemet, korozyon dayanımı vb. daha pek çok avantajlı özellikleri ile tasarım, iyileştirme, yenileştirme, bakım/onarım işletme, idame vb. her aşamada daha az parça kullanımını mümkün kılmaktadır. Kullanılan parça sayısının az olması veya azaltılabilmesi sistem mühendisliği yaklaşımıyla ele alındığında bakım/onarım, işletme ve idame faaliyetleri için gerekli yedek parça miktar ve çeşitliliğinin azalmasını ve sistemin veya ürünün ömür devri maliyetlerinde önemli bir düşüş sağlamaktadır (Benjamin Blanchard , Wolter Fabrycky, 2010). Günümüzde uçak imalatçıları ile bakım/onarım yapan firmalar sadece parça sayısını azaltmak için değil, maliyeti de düşürmek amacıyla kompozit malzeme kullanmaktadırlar.

Askeri hava araçlarında , ileri polimer matrisli kompozit malzemelerin kullanımı ile kompozit malzemeler günümüzün savunma havacılık uygulamalarındaki yerlerini almışlardır (Loughlan vd., 2002).

Son yıllardaki teknolojik gelişmelere bağlı olarak hava araçlarının ağırlıklarının hafifletilmesi ve buna bağlı olarak da daha düşük yakıt tüketimi sağlanarak hem karbon emisyonunun hem de işletme maliyetlerini düşürülmesi hedeflenmektedir. Güvenlikten ödün vermeden bu hedeflere ulaşmak ve daha fazla hafiflik sağlamak için hava araçlarında özellikle yapısal parçalarda kompozit malzemeler kullanılmaya başlanmıştır.

Yapısal parçalarda kullanılan havacılık kompozitleri geleneksel metal malzemelerle kıyaslandığında daha hafif, daha düşük maliyet, korozyona dayanıklılık, mükemmel yorulma direnci gibi üstün özellikleri mevcuttur (W. Yin vd., 2010). Bununla birlikte, bu kompozit malzemelerin elektriksel ve ısı iletkenlikleri oldukça düşüktür ve bu durum kompozitlerin elektriksel ve termal iletkenlik gerektiren uygulamalarında zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Bu amaçla karbon fiber, grafen, karbon siyahı, metal nanoparçacıklar gibi katkı malzemeleri kompozit malzemelere katılarak elektriksel ve termal iletkenliklerini arttırılmaya çalışılmaktadır.

Savunma sanayi, ülke güvenliği için ihtiyaç duyulan savunma araç-gereçlerinin üretimi ve hizmetlerin sunulmasıyla ilişkili olup genel kapsamda endüstriyel iş alanlarını da altında toplayan bir sektördür. Tez çalışması, savunma sanayi sektörüne bağlı olan aviyonik sistemler için yeni bir malzeme geliştirme üzerinedir.

Savunma sanayinde kullanılmak amacıyla üretilen kompozit malzemelerden beklenen özellikler, yüksek mukavemet/yoğunluk oranı, şekillendirebilme, elektriksel özellikler, korozyona ve kimyasal etkilere karşı mukavemet, renklendirilebilme ve titreşim sönümlendirilmedir. Uçak, helikopter gibi askeri hava taşıtlarının kanat ve kuyruk

elemanlarında ve iniş-kalkış pistlerinde, egzoz flaplerinde, tank, panzer ve hava taşıtlarının zırhlarında, askeri taşımacılıkta kullanılan ağır vasıtalarda, vücut koruyucu hafif zırhlarda, kurşungeçirmez yeleklerde, silah gövdelerinde, sıvı zırhlarda, insansız hava araçlarında, otobüs, kamyon ve diğer askeri araç koltuklarında ve yanmaz askeri çadırlarda kompozit malzemeler tercih edilmektedir. Son yıllarda gelişen teknoloji ile beraber ileri kompozitlerin savunma sanayindeki yeri ve uygulama alanları hızla artmaktadır. İleri kompozitlerin sıvı zırhlarda, insansız hava araçlarında, tank ve hava araçları zırhlarında, hava araçlarının kanat ve kuyruk elemanlarında ve iniş-kalkış pistlerinde kullanılması, savunma sanayinin gelişmesine önemli katkılar sağlamaktadır(Eryildiz & Akdoğan Eker, 2015).

Aviyonik cihazların uygun bir şekilde paketlenmesi ve korunması gerekmektedir. Bu amaçla hava araçlarındaki aviyonik kutuların elektroniklerin mekanik termal ve elektromanyetik etkilere karşı korunması sağlanmaktadır. Aviyonik kutular içinde bulunan elektronikler baskılı devre kartları gibi alt bileşenlerden oluşmaktadır ve bu elektronikler çalışma sırasında ısı üretmektedir. Bu elektroniklerin güvenilir ve emniyetli bir şekilde çalışması için sıcaklığın belli değerlerinin altında tutulması gerekmektedir (Katajisto vd., 2005). Aviyonik kutularda oluşan aşırı ısıyı uzaklaştırmak için hava ve sıvı soğutma sistemleri kullanılmaktadır. Bu soğutma sistemlerinin birçoğu, aviyoniklerin bulunduğu bölgede kapalı paketlenmiş bir şekilde birlikte bulunmakta ve bu şekilde elektronikler tarafından üretilen toplam ısı giderilmeye çalışılmaktadır.

Genel olarak, aviyonik kutular, iyi bilinen termal özellikleri, elektromanyetik özellikleri ve nispeten ucuz üretim maliyetleri nedeniyle alüminyum alaşımlarından yapılmaktadır. Alüminyum alaşımlı soğutucular elektronik ürünlerin sıcaklık artışını önleyen, elektromanyetik radyasyona karşı kalkanlama yapabilen yüksek termal iletkenliğe sahip malzemelerdir (Vanaja vd., 2017).

Bu tez çalışmasında, elektriksel iletkenlik kazandırmak adına termal iletkenliği artırılmış polimer kompozitlerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

1.1. İletken Polimerler

İletken polimerler, inorganik yarı iletkenler ve metallere benzer özgün elektriksel ve optik özelliklere sahip bir organik malzeme sınıfı olarak kabul edilmektedir. İletken polimerleri modifiye etmek ve ayarlamak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu tür yenilikler, biyomühendislik, rejeneratif tıp ve biyosensörler gibi çeşitli biyomedikal alanlarda aranan yeniliklerdir, çünkü gelecekteki çığır açıcı buluşlar için temel oluşturma potansiyeline sahiptirler (Nezakati vd., 2018).

İletken polimerler konusu 1950'lerde ortaya atılmıştır. İletkenlik değerleri oda sıcaklığında 10^{-5} S/cm olan yarı iletken polimerler 1950-1960 yılları arasında üretilmiştir. Günümüzdeki benzer iletken polimerler anlayışı 1970'lerin sonunda ortaya çıkmıştır. Poliasetilen, uzun senelerdir bilinen ve genelde siyah toz halinde iletken olmayan bir polimerdir. 1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger, Ziegler-Natta katalizörden yararlanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş rengine hazırladıkları poliasetilen filmlerinin iyot, flor veya klor buharına tutularak doplandığında iletkenliğinin 109 kat arttığını yani 10^5 S/m düzeyine çıktığını tespit etmişlerdir. Bu iletkenlik değerinin, yalıtkan karakterli teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/cm düzeyinden çok yüksek ve bakır, gümüş gibi metallerin iletkenlik (10^6 S/cm) düzeyine ise yakın olduğunu belirtmişlerdir. Adı geçen bilim adamları yaptıkları bu çalışma ile bir polimerin (poliasetilen) hemen hemen bir metal kadar iletken hâle getirilebileceğini ileri sürdüler ve bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülüne laik görülmüşlerdir (Ebru Tuncer, 2013).

Sanayinin talep ettiği hafiflik, esneklik, renk ve iletkenliğe sahip olabilecek polimer malzemeler, günümüzde akıllı yüksek teknolojik malzemeler olarak literatürde yerini almaktadır. İletken polimerlerin veya polimerlerin katkılanmasıyla meydana gelen yeni buluşlar gerçekleştirilmektedir. Dolayısıyla iletken polimerler elektronik dünyasında, yarı iletkenler ve organik iletkenler olarak geniş bir uygulama alanına sahiptir(ÇARBAŞ, 2016). İletken polimerlerin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin, çoğu iletken polimer, yüksek erime noktalarına sahip olduğu için erimez ve çözünmez yapıdadır. Bu durum, istenilen şekil verme işlemlerini engelleyebilir ve kullanım yerlerini sınırlayabilir. Genellikle mekanik özelliklerinin düşük olması da bazı uygulamalarda dezavantajlı olmalarına neden olabilir. Ancak, sürekli olarak yeni araştırmalar ve geliştirmeler yapılarak, iletken polimerlerin dezavantajlarının üstesinden gelmeye çalışılmaktadır ve gelecekte daha geniş bir kullanım alanına sahip olmaları beklenmektedir. Bazı iletken polimerler, özellikle

poliasetilen gibi, hava ile temas ettiğinde kolayca oksitlenebilir ve kararsız hale gelebilir bu da kullanımını kısıtlayabilir. İletken polimerler alanında yapılan araştırmalar, bu olumsuz etkileri önlemek için işlenebilir atmosfer şartlarında bozunmayan ve yükseltgenmeyen yeni iletken polimerlerin sentezi ve bunların kompozit, blend ve kopolimerlerinin hazırlanması yönünde odaklanmıştır. Böylelikle, daha istikrarlı ve dayanıklı iletken polimerler elde edilerek, daha geniş kullanım alanlarına sahip malzemeler geliştirilebilir. Bu sayede, iletken polimerlerin endüstriyel ve teknolojik uygulamalarda daha yaygın olarak kullanılması mümkün olacaktır. Polimerleri iletken hale getirmenin farklı tekniklerinden biri olan kompozit oluşturma (yani polimerik malzemelerin, karbon siyahı, asetilen siyahı, karbon film, metal tozları, pulcuklar vb. gibi iletken dolgularla karıştırılması) zaten ticari olarak kullanılmaktadır. Tablo 1’de iletken polimerlerin kullanılabileceği potansiyel uygulama alanları görülmektedir (Gurunathan vd., 1999).

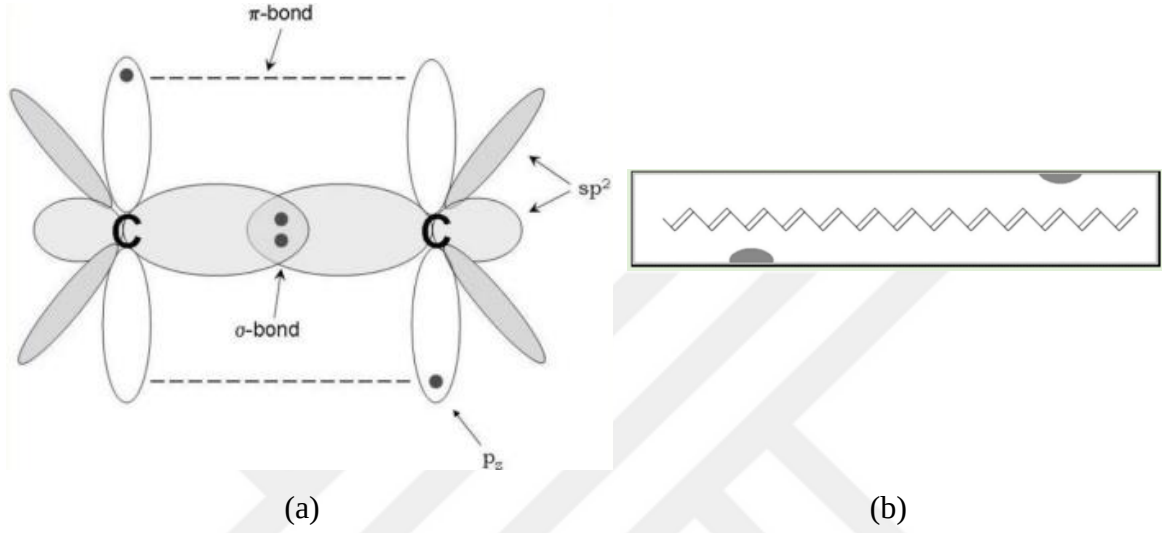
Polipirol, polianilin, poli (3,4 etilendioksitiyofen), politiyofen, poliasetilen, polifuran gibi birçok polimerin iletken özelliklere sahip olduğu bilinmektedir ve bazıları toz, süspansiyon, film veya levha şeklinde ticari olarak üretilmektedir. İletken polimerlerin uygulanabileceği birçok alan bulunmaktadır, bunlardan bazıları yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, antistatik kaplamalar ve antistatik ambalaj yapımıdır. Ayrıca iletken polimerler; transistörler, elektrokatalizörler, diyotlar, düz ekran televizyonları gibi malzemelerin yapımında da kullanılabilirler. Bu geniş uygulama alanları sayesinde iletkene dayalı polimerler, pek çok endüstri ve teknolojik alanda önemli bir rol oynamaktadır.

Tablo 1. İletken Polimerler ve Genel Uygulama Alanları

İletken Polimerler	Uygulama Alanları
(a) Polianilin ve Türevleri	(1) Elektrokromik Ekran (2) Tekrar Şarj Edilebilir Bataryalar (3) Elektrokimyasal Kapasitörler (4) Korozyon Engelleyici (5) Sensör
(b) Polipirol ve Türevleri	(1) Elektrokromik Ekran (2) Taşınabilir Batarya (3) Sensör (4) Güneş Enerji Hücreleri (5) Yakıt Hücreleri
(c) Politiyofen ve Türevleri	(1) Elektroluminesans (2) Elektrokimyasal Kapasitörler (3) Güneş Enerji Hücreleri (4) Bataryalar için Karşıt Elektrot (5) Korozyon Engelleyici
(d) Poli(p-fenilenvinilen) ve Türevleri	(1) Elektroluminesans (2) Foto İletkenler (3) Güneş Enerji Hücreleri (4) Lazer Malzemeleri
(e) Polifloren ve Türevleri	(1) Elektrokromik Ekran (2) Taşınabilir Batarya (3) Tekrar Şarj Edilebilir Bataryalar (4) Işık Saçan Diyotlar

1.1.1. Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

Polimerlerde iletkenlik mekanizması, polimer zincirlerinde yük taşıyıcıların (genellikle elektronlar) hareketiyle ilişkilidir. İletken polimerler, genellikle konjuge (sıralı tek-çift bağlardan oluşan) yapılara sahiptir.



Şekil 1. İletken konjuge polimerlerde bağlanma (a) İletken polimerlerde karbon atomlarının bağ yapısı, (b) İletken polimerlerde e^- hareketi

Sıralı tek ve çift bağ yapısı (konjuge omurga), polimer omurgasındaki karbon atomlarının sp^2 hibridleşmiş olmaları nedeniyle elektronik olarak iletken olabilir. Şekil 1’de görüldüğü gibi karbon atomlarının p orbitalleri z yönde birbirlerine paralel olduğundan dolayı sürekli bir bağ p oluşturabilirler bu da yük taşıyıcılarının polimer zinciri boyunca hareket etmeleri için bir yol olabilir (Nardes, 2007). İletken bir polimer, polimer yapısında yük taşıyıcıları olmazsa iletken değildir. Çoğu organik konjuge polimerin içsel yük taşıyıcıları yoktur. Bu nedenle, onları iletken hale getirmek için dış yük taşıyıcıları polimerlere dahil edilmelidir. İletken polimerler, elektron alıcıları tarafından kısmen oksitlenmiş veya elektron vericileri tarafından kısmen indirgenmiş olabilir (Dai, 2006). Bir iletken polimere yük taşıyıcılarının dahil edildiği süreç, bu süreç doping süreci olarak adlandırılır. İletken polimerlerde, doping süreci sırasında elektronik yapıdaki değişikliği açıklamak için band teorisi uygulanır.

1.1.2. Band Teorisi

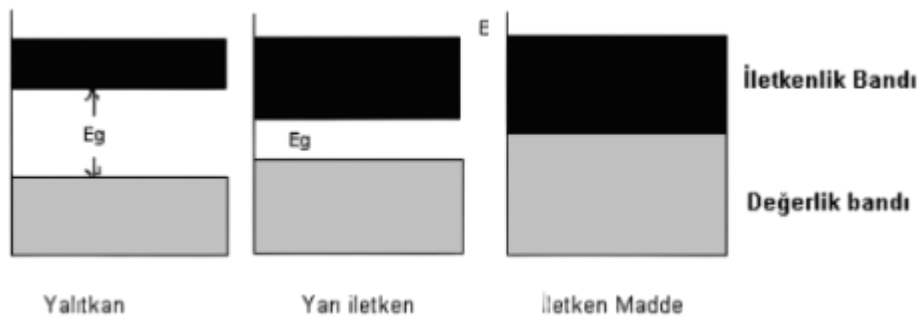
Bir malzemenin elektriksel özellikleri genellikle elektronik bant yapıları kullanılarak açıklanır (K & Rout, 2021).

Katı halde, her bir atomun atomik orbitali, komşu atomların bazı orbitalleriyle birlikte bütün yönlerde üst üste bindirilerek moleküler orbital oluşturur. Bu durum, birçok orbitallerin belirli bir enerji aralığında bulunmasıyla sürekli enerji bantlarının oluşumuna yol açar. En yüksek enerjili bant ile en düşük enerjili bant arasındaki enerji boşluğuna band gap (bant aralığı) denir. En dolu olan bant valens (değerlik) band, en az dolu olan bant ise "iletkenlik bandı" olarak adlandırılır (Çeçen, 2005).

Band teorisi bakımından, bir doped olmayan polimerin iletkenlik özellikleri, bant aralığı (E_{gap}), iyonlaşma potansiyeli (IP), elektron ilgisi (EA) ve bant genişlikleri gibi elektronik özellikleriyle ilişkilendirildiği bilinmektedir. Bir polimerin bant aralığı, içsel iletkenliğini gösterme yeteneğinin bir ölçüsüdür; bu nedenle bant aralığının değeri, termal uyarılmaların belirgin iletkenliğe yol açıp açmayacağını belirler (Bakhshi, 1992).

Malzemelerin elektriksel iletkenlikleri açısından yalıtkan, yarı iletken veya iletken olarak sınıflandırılmasında band aralığı enerjisinin büyüklüğü önemlidir.

Bandlar dolu veya boşsa, iletkenlik oluşmaz. Ancak, eğer "band gap" dar ise, oda sıcaklığında elektronlar termal uyarılmalarla valens bandından iletkenlik bandına geçebilir ve bu durumda iletkenlik oluşur (Çeçen, 2005).



Şekil 2. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlerde band aralığının gösterimi

Elektriksel iletkenlikten sorumlu olan çiftlenmemiş elektronlar, iletkenlik bandında, değerlik bandında veya bağ eşiği yakınındaki yeni bir enerji seviyesinde bulunur. Bu serbest elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket ederler.

Değerlik bandının enerji seviyeleri tamamen elektronlarla dolu olduğunda, elektronların bir yönde akımını sağlamak zor olabilir. Böyle bir durumda, ısı veya ışık uyarımıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Değerlik bandının en üst düzeyindeki elektronlar, yeterli enerjiye ulaştıklarında, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler.

Yarı iletkenlerde, band eşiği uyarısı yalıtkanlardan daha küçüktür, bu nedenle ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar, iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. İletkenlikleri 10^{-6} - 10^{-2} S/cm aralığında değişir. Bu seviyedeki elektriksel iletkenlik düşük gibi görünse de, yeterli elektrik akımını sağlayabilmektedir. Ardışık tek ve çift bağ sıralarını içeren konjuge polimerler, ana zincir üzerinde yarı iletkenlik gösterebilirler.

Çoğu metal atomu tek bir elektrona sahip olup, komşusu olan başka bir metal atomuyla kovalent bir bağ oluşturmaz. Bu nedenle, Şekil 2'de gösterildiği gibi, metallerin değerlik bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Ayrıca, elektron hareketini engelleyen bir band eşiği de bulunmaz. Metal elektronları, düşük enerjili orbitallerde değerlik bandında yüksek olasılıkla bulunurlar ve aynı bant içinde veya aynı bantla örtüşen iletkenlik bandında geçebilecekleri daha yüksek enerji seviyelerinde her zaman boş yerler mevcuttur. Bu nedenle, elektron iletimi, kısmen dolu değerlik veya iletkenlik bandı üzerinden veya band eşiği geçişiyle kolayca gerçekleşir (Saçak, 2012).

Saf organik polimerler genellikle büyük bant aralığı nedeniyle içsel yük taşıyıcıları olmadığından yalıtkanlardır. Ancak, uygun kimyasal ajanlar (dopantlar) ile kısmi oksidasyon (p-doping) veya kısmi indirgeme (n-doping) ile bir organik polimerde uygun yük taşıyıcıları oluşturulabilir (Bakhshi, 1992).

1.1.3. İletkenlik ve Dop Etme

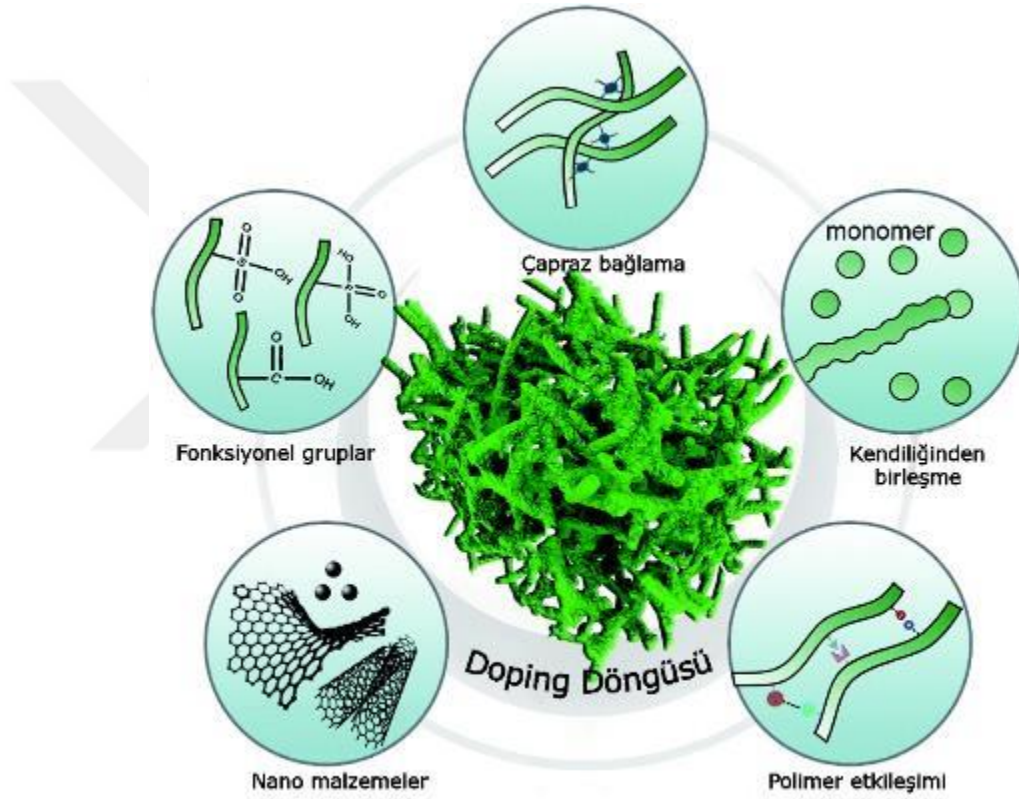
Doping işlemi, konjuge π bağlarına sahip bir polimeri indirgeyerek veya yükseltgeyerek iletken polimerler hazırlamak için yapılır.

Genel olarak, polimerin pozitif (p-doping) veya negatif (n-doping) yüklü hale getirilmesi, kimyasal, elektrokimyasal, fotoğraf ve metal-polimer arayüz dopingi de dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir.

Doplamaı sağlamak için kullanılan kimyasal maddelere dopant denir. Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında oldukça etkilidir. Bunlar kolayca iyonlar

oluşturabilecek inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilmektedir (Mazeikiene & Malinauskas, 1997).

Doping işlemi sırasında, redoks yükleri dopantlardan, elektrotlardan, fotoapsorpsiyondan ve diğer yük enjeksiyonlarından iletken polimere sağlanır ve iyonlar elektronik yükleri dengelemek için polimer yapısından içeriye/dışarıya yayılır. Ayrıca, fonksiyonel gruplara sahip karşı iyonlar "yüzey aktif maddeler"dir ve polimerlerin etkileşiminde (örneğin, çapraz bağlanma, sterik etkiler ve elektrostatik etkileşim) ve ağ morfolojisi montajında önemli bir rol oynarlar (Ma vd., 2019).

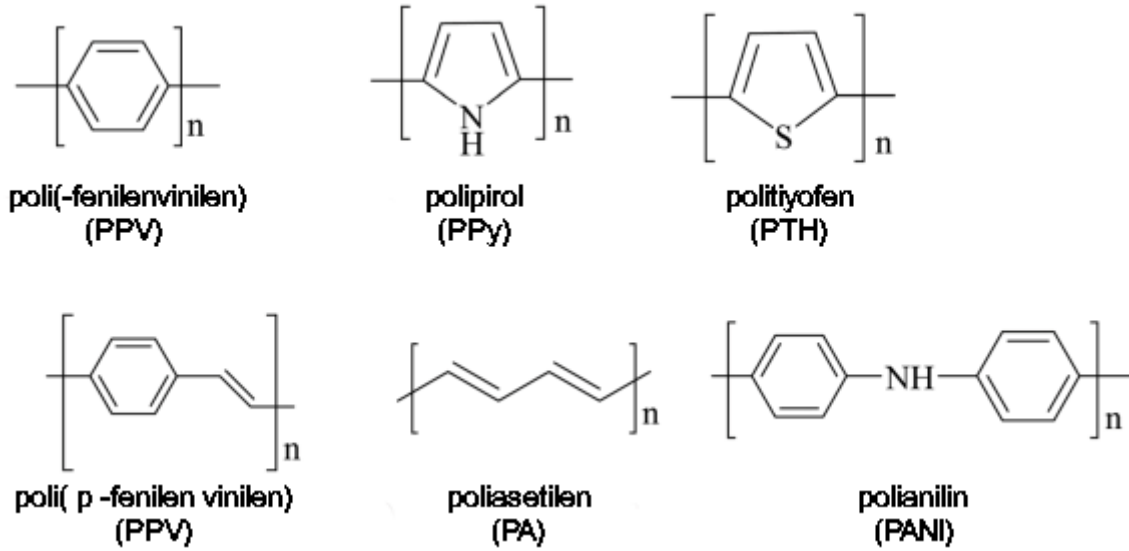


Şekil 3. Doping işleminin şematik gösterimi

Fonksiyonel gruplara ve karşı iyonlara sahip katkı molekülleri, polimer yapıları arasında bazı etkileşimlere (çapraz bağlanma, sterik etkiler ve elektrostatik etkileşim) neden olabilir. İletken polimerlerin uzun zincirli katkı maddelerini çapraz bağlamak için çok değerlikli metalik iyonlar kullanılabilir. Şekil 1’de görülen doping döngüsü, diğer materyallerde bulunmayan benzersiz özelliklere sahip, yeni malzeme ve uygulama alanlarını oluşturur.

1.2. İletken Polimerlerin Sentezi

Polimerler, iletken polimerlerin (konjuge polimerlerin) keşfi öncesinde elektrik yalıtkanları olarak kabul ediliyordu. Ancak bu organik polimerler, inorganik yarıiletkenlere hem benzer hem de eşsiz elektriksel ve optik özelliklere sahiptir. Bir konjuge karbon zinciri, sırasıyla tekli ve çiftli bağların birbirini izleyen düzenlemesi ile oluşur; yüksek derecede delokalize, kutuplaşmış ve elektron yoğunluğuna sahip π bağları, polimerin elektriksel ve optik davranışından sorumludur. Tipik iletken polimerler Şekil 3’de görüldüğü gibi, poliasetilen (PA), polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PTH), poli(para-fenilen) (PPP), poli(-fenilenvinilen) (PPV) ve polifuran (PF) gibi bileşikler içerir (K & Rout, 2021).



Şekil 3. Farklı iletken polimerlerin yapısal gösterimi

Polimerlerin iletkenliği, doplama yüzdesine, polimer zincirlerinin düzenlemesine, konjugasyon uzunluğuna ve örneklerin saflığına bağlıdır. Elektriksel iletken polimerler, moleküler bir yapıya sahiptir ve uzun menzilli düzen eksikliği gösterirler. Polimerlerin moleküler yapısı, bireysel makromoleküller etrafında elektronik hareket üretir. Yüksek iletkenlik yaratma yöntemleri, polimerler ve inorganik yarıiletkenler için farklıdır. Polimerlerdeki doplama ile ilişkili yüksek iletkenlik, solitonlar, polaronlar ve bipolaronlar gibi kendiliğinden yerleşen eksitonların oluşturulmasıyla ilişkilendirilir. Bu parçacıklar, doplamadan kaynaklanan zincirler üzerindeki yükler arasındaki güçlü etkileşimden kaynaklanır (R. Kumar vd., 2015).

İletken polimerler, kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, emülsiyon polimerizasyonu, gaz fazı yöntemi, metal bileşikleri ile yapılan polimerizasyon, piroliz, kondenzasyon polimerizasyonu gibi yöntemlerden yararlanarak sentezlenebilir (Ebru Tuncer, 2013). Bu polimerizasyon süreçlerinden en çok kullanılanları kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyondur.

1.2.1. Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon metodunda, uygun bir çözücü içinde çözünen monomer, bir oksidasyon veya indirgeme ajanı olarak kullanılan bir kimyasal madde ile etkileştirilerek polimerleşmesi sağlanır. Bu yaklaşımda oksidasyon aşamasının düzenlenememesi ve elde edilen ürünün saflığının eksik olması bir sorun oluşturabilir. Kimyasal polimerizasyon yönteminin avantajı ise istenilen miktarlarda ürün elde etme ve makul maliyetle üretim yapabilmektir.

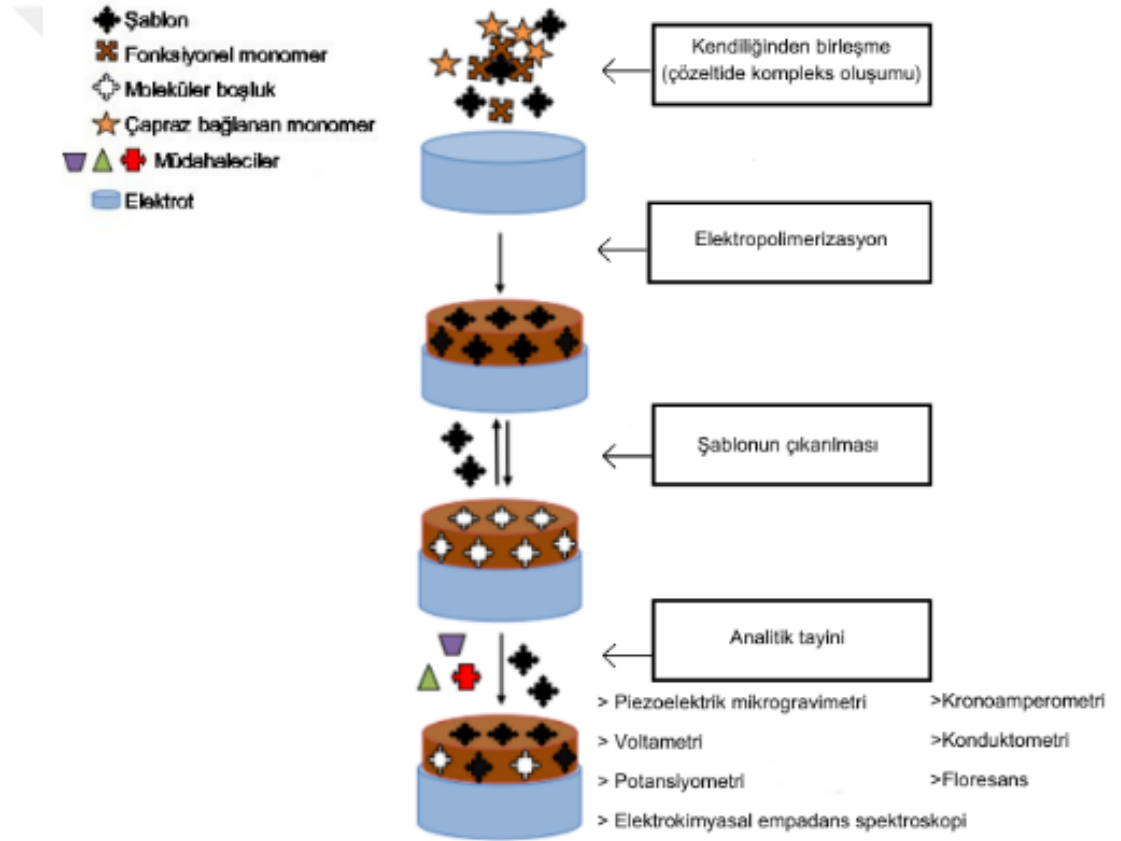
Kimyasal polimerizasyon için hazırlık yaparken, konjugasyondan sonra temel ihtiyaç olan şey kararlılıktır. Yüksek molekül ağırlığına başarılı polimerizasyon, oligomerlerin ve düşük molekül ağırlıklı polimerlerin reaktif ve çözünür olmalarını gerektirir. Bir oligomer çözeltiden çökerse, polimerizasyon heterojen bir yöntem olarak devam etmelidir, bu da monomer ve reaktif polimerin konsantrasyonunun azalmasıyla giderek daha az olası bir durumdur. Başarısız bir kimyasal polimerizasyon, moleküler ağırlığın dolanma noktasına ulaşmadan önce sona erecektir, bu da reaksiyon kabı duvarlarında mekanik olarak istikrarsız bir kaplama bırakır. Ancak uygun çözünür bir sistem için, kimyasal polimerizasyon, monomer üzerinde uygun konumda katyon radikallerini seçici olarak üretmek için oksidanın özel bir seçimine izin verir (R. Kumar vd., 2015).

1.2.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

İletken polimerler, uygun elektroaktif işlevsel monomerlerin anodik oksidasyonu veya katodik indirgenmesi yoluyla elektrokimyasal olarak sentezlenirler. İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi, basitliği, maliyet etkinliği ve işlemin tek bir bölüm cam hücresinde gerçekleştirilebilmesi nedeniyle çok önemli bir yöntemdir (Awuzie, 2017).

Elektrokimyasal polimerizasyon, iletken veya iletken olmayan moleküler baskılı ince polimer filmlerin doğrudan transdüser yüzeyinde hazırlanması için giderek daha sık seçilen

bir prosedürdür. Bu prosedürde ne bir polimerizasyon başlatıcısına ne de UV ışığına veya ısıya ihtiyaç var. Bir moleküler baskı polimer filmi Şekil 4’de olduğu gibi, porojenik bir çözücünün fonksiyonel bir monomer çözeltisinden, bazen çapraz bağlayıcı bir monomer kullanılarak, bir şablon varlığında doğrudan bir elektrot yüzeyine biriktirilir. Bu film (pürüzlendirilmiş) bir elektrot yüzeyine iyi yapışır. Film kalınlığı, elektropolimerizasyon sırasında aktarılan yük miktarı tarafından yönetilir. Yüzey morfolojisi uygun bir çözücü ve destekleyici elektrolit seçimi ile kontrol edilir. Çözücünün şişmesi ve destekleyici elektrolitin iyonlarının dahil edilmesi bu filmin sertliğini ve gözenekliliğini ayarlar (P. S. Sharma vd., 2012).



Şekil 4. Elektroaktif bir fonksiyonel monomer ile moleküler baskılama için genel prosedür ve tespit için kullanılan tipik sinyal iletim yöntemleri

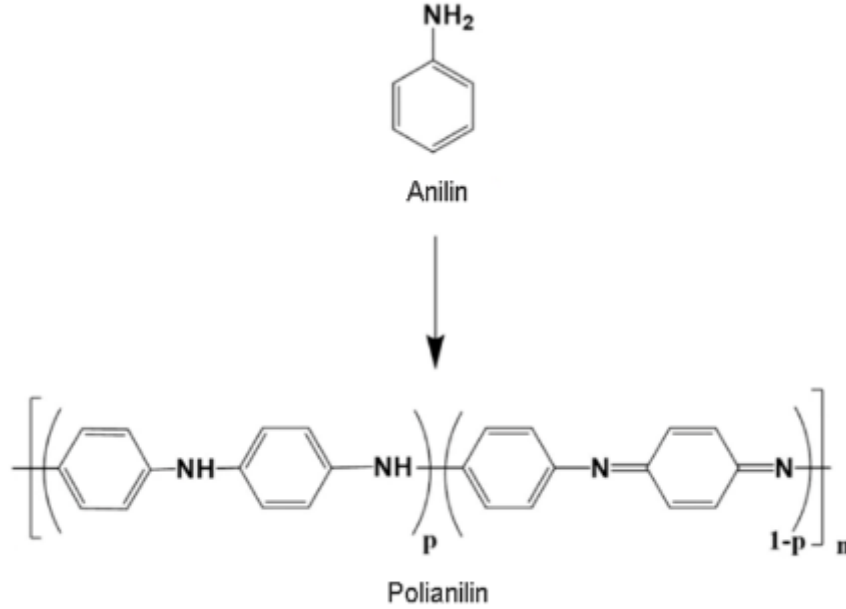
Elektrokimyasal polimerizasyon, destek elektrolit çözeltisinde bulunan monomerin oksitlenmesi ile gerçekleşir. Harici bir potansiyel uygulandığında, reaktif radikal katyonlar üretilir. İlk oksidasyon adımını takiben, polimerin oluşumu için iki farklı yaklaşım mümkündür. İlk yöntemde, monomerin radikal katyonu, nötral bir monomerle birleşerek bir

dimer oluşturabilir. İkinci yöntemde ise, iki radikal katyonu bir araya gelerek bir dimer oluşturabilir. Daha sonra, dimer tekrar oksitlenir ve elektroaktif bir polimerin oluşumunu başlatır. Elektrokimyasal polimerizasyonun önde gelen avantajları, basit, seçici ve tekrarlanabilir bir yöntem olmasıdır ve film kalınlık kontrolünün kolaylığıdır.

1.3. Polianilin ve Özellikleri

İletken polimer ailesinden bir temsilci olan polianilin (PANI), kolay sentez ve yüksek çevresel stabilite özellikleri ile ayırt edilebilmektedir. Elektronlar açısından zengin bir polimer olması ve iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olması ve aynı zamanda iyi bir modifikasyon kabiliyetine sahip olması nedeniyle son on yılda gelişmiş bir polimerik malzeme olarak araştırmalarda kullanılmaya başlanmıştır (Majeed vd., 2022).

Polianilin'in özellikleri monomer birimlerinde bulunan konjuge kimyasal bağlar sayesinde belirlenir. PANI, elektron iletkenliği sağlamak için belirli koşullar altında (doping) redoks reaksiyonlarına uğrar. PANI zincirinin yapısı Şekil 5'de gösterilmiştir(Ahmad vd., 2022).

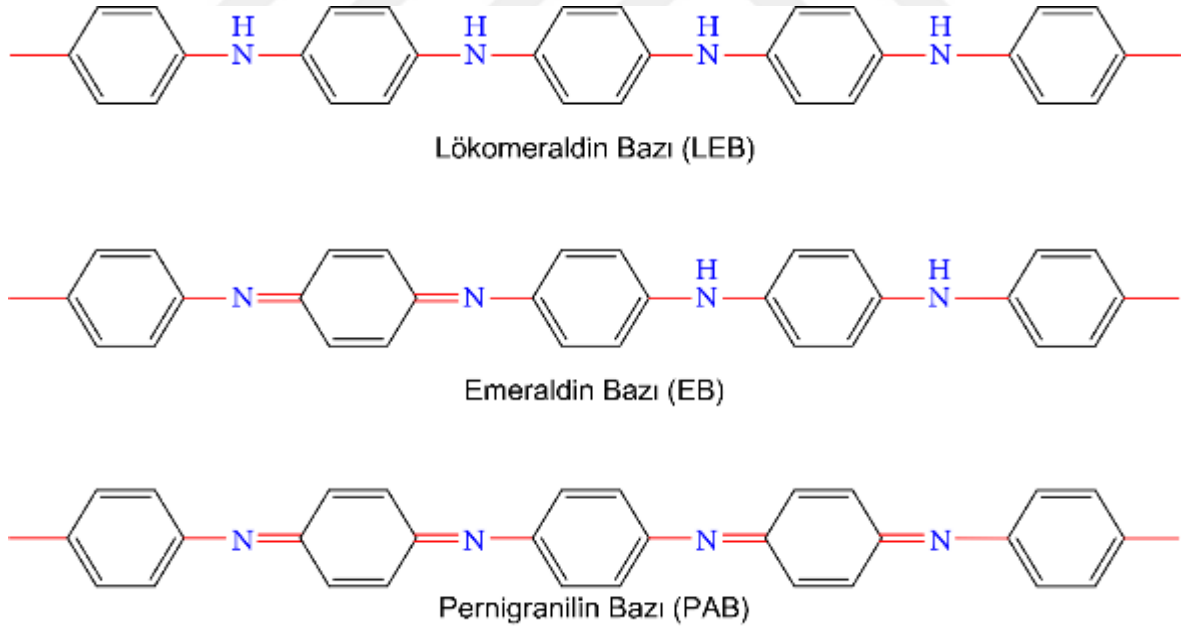


Şekil 5. Anilin ve polianilin'in kimyasal yapısı

Polianilin, polimere iletkenlik kazandıran delokalize π elektronlarına sahip konjuge bir polimerdir.

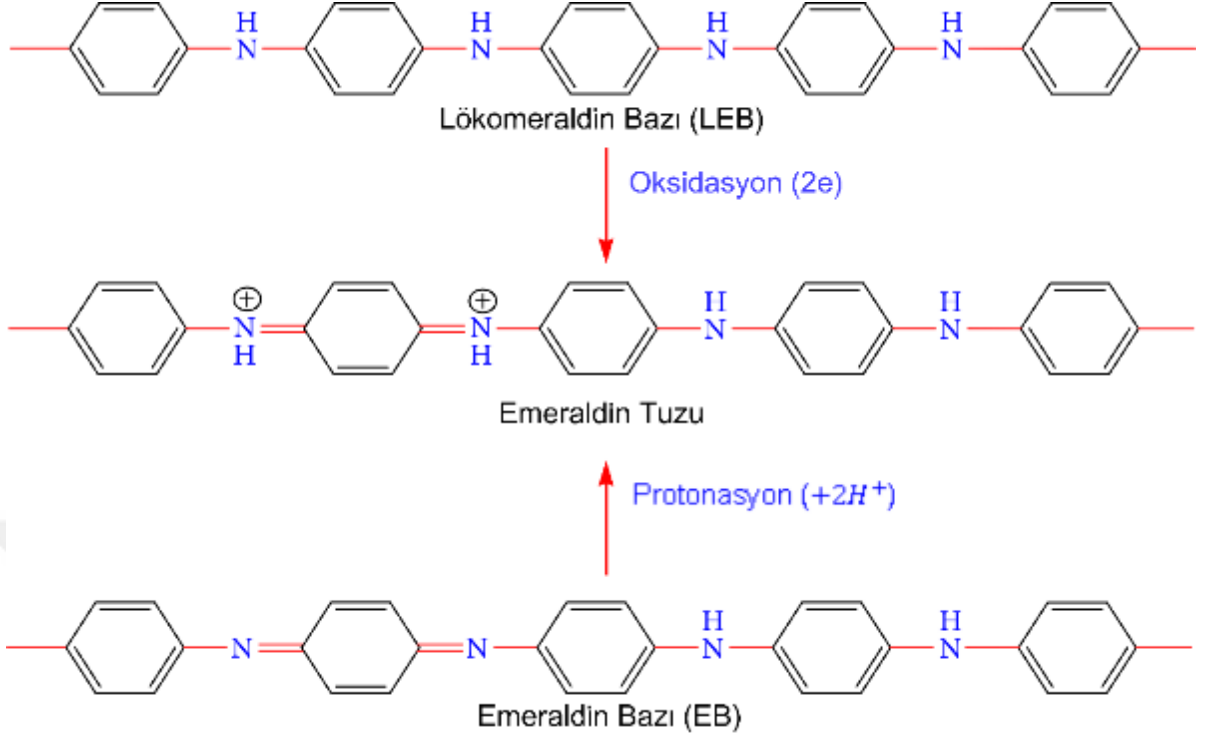
Polianilin (PANI), kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından farklı türlerde bulunur. Bu türler arasında en yaygını, yarı iletken seviyesinde yaklaşık 1 S/cm iletkenliğe sahip olan yeşil renkteki protonlu emeraldindir. Bu iletkenlik düzeyi, yaygın polimerlerin ($<10^{-9}$ S/cm) iletkenlik seviyesinden birkaç kat daha yüksektir, ancak tipik metallerin ($>10^{-4}$ S/cm) iletkenlik seviyesinden daha düşüktür. Protonlu PANI, örneğin PANI hidroklorür, amonyum hidroksit ile işlendiğinde iletken olmayan mavi renkteki emeraldin bazına dönüşür (Boeva & Sergeyev, 2014).

PANI formları farklı renklere, kararlılıklara ve iletkenliklere sahiptir. Tamamen indirgenmiş lökomeraldin bazı (LEB), yarı oksitlenmiş emeraldin bazı (EB) ve tamamen oksitlenmiş pernigranilin bazı (PAB) dahil olmak üzere üç idealleştirilmiş oksidasyon durumu yapısı Şekil 6 'da görülmektedir. PANI'nin lökomeraldin yapısının renksiz veya beyaz renkte olması, emeraldin tipinin baz yapısında mavi ve tuz formunda yeşil olması ve pernigranilin yapısının mavi ile mor renkte olması gibi çeşitli renkler gösterir (Kalluri vd., 2013; MacDiarmid, 1997).



Şekil 6. Farklı polianilin formlarının kimyasal yapıları

Protonik asitler ve oksidatif doping prosedürleri kullanılarak EB, iletken duruma Şekil 7'de görüldüğü gibi dönüştürülebilir. Ancak bu işlem LEB ve PAB için gerçekleştirilemez (Bhadra vd., 2007; Venugopal vd., 1995).



Şekil 7. Lökomeraldin yapısından oksidasyonla ve emeraldin bazından protonasyonla emeraldin tuzunun oluşumu

Oksidize edilmiş PANI'nin yarısı emeraldin tabanı olarak indirgenirken, PANI tamamen lökoemeraldin tabanı olarak indirgenir. Bu arada, emeraldin en kararlı ve iletken olanıdır, iletkenliği 10 -10 S/cm aralığında iken tuz formu 30 S/cm iletkenliğe sahiptir. PANI'nin tam iletkenliği, sentez yöntemine bağlıdır ve emeraldin tabanını pikrik, fosforik veya kamfor sülfonik asidin sulu asit çözeltisine batırarak kontrol edilebilir. PANI'nin emeraldin tabanı formu, çözünürlüğünün olmaması nedeniyle işlenmesi zordur ve koyu bir toz olarak elde edilir. Çözünürlüğün eksikliği, sert polimer omurgası ve bitişik zincirler arasındaki hidrojen bağlanma etkileşimi nedeniyledir. Ayrıca, PANI'nin emeraldin tabanı formu, eritme işlem sıcaklığında kararsızdır, bu da endüstriyel uygulamalarını sınırlar (Beygisangchin vd., 2021).

1.3.1. Fiziksel Özellikleri

Polianilinin üç farklı formuna bağlı olarak çeşitli fiziksel özellikleri vardır ve bu formlar, kimyasal yapısına göre farklı renkler gösterir. PANI, polimer formu lökomeraldin

ise beyaz/berrak veya renksiz görünür; polimer türü pernigranilin ise mavi ila mor renk verir. Polimer formu emeraldin ise, temel formda mavi renk verirken tuz formunda yeşil renk verir. PANI ayrıca, sadece emeraldin formunda iyi elektriksel iletkenliğe sahiptir ve diğer tipler belirgin bir iletkenlik göstermez (Babel & Hiran, 2021). Çözünürlük açısından, PANI'nin tüm formları su, aseton, etanol ve diğer çözücülerde çözünmez. Ancak dimetilformamid, dimetil sülfoksit ve N-metil-2-pirolidon'da çözünür (Hussin vd., 2017; Shacklette & Han, 1993).

1.3.2. Mekanik Özellikler

PANI, hazırlandığı polimerizasyon yöntemine göre mekanik özelliklerde farklılık gösterir. Elektropolimerizasyon yöntemiyle hazırlanan emeraldin tuzları oldukça gözeneklidir ve kötü mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca, elektropolimerizasyon yöntemiyle hazırlanan PANI filmleri de kötü mekanik özelliklere sahiptir, bu nedenle sıkça kullanılmazlar. Çözültiden hazırlanan PANI ise daha serttir ve filmler, lifler olarak daha az gözenekliliğe ve daha iyi mekanik özelliklere sahip oldukları için yaygın bir şekilde kullanılır. PANI'nin mekanik özelliklerini inceleyen ilk çalışmayı Wei ve arkadaşları gerçekleştirmiştir, burada 25°C sıcaklıkta ve azot atmosferi altında 0.07 ± 0.03 mm kalınlığında bir PANI tabakasının depolama modülü yaklaşık 200 MPa olarak belirlenmiştir (Wei vd., 1992).

1.3.3. Elektriksel Özellikleri

PANI, emeraldin tuz formunda iyi bir elektrik iletkenliğine sahip olduğu için elektrik alanında geniş bir şekilde kullanılan çekici bir iletken polimerdir. Asit, PANI'nin temel emeraldini ile birlikte eklenirse, imin grubunun nitrojenini protonlar ve bunu bir tuz haline dönüştürür. Böylece iletken olmayan formdan elektriksel olarak iletken bir polimere dönüşür (Babel & Hiran, 2021).

Genellikle, PANI iletkenlik aralığı $\sigma \leq 10^{-10}$ S/cm (doplama yapılmamış baz emeraldin) ile $\sigma \geq 10$ S/cm (doplama yapılmış tuz emeraldin) arasındadır. Elektrik iletkenliğini artırmak veya PANI'nin farklı özelliklerinin sayısını aynı anda artırmak işlemi, polimerin doplanma işlemi ile ilişkilidir. Son on yılda, dünya genelinde birçok araştırmacı, farklı uygulamalarda kullanılmak üzere PANI'yi çeşitli kimyasal bileşik sınıfları ile doplamaya eğilim göstermiştir. Bunun amacı, hazırlanan yeni bileşiklerin (polimer

bileşikler) elektrik iletkenliğini artırmaktır ve o uygulamalarda kullanılmak üzere iyileştirmektedir (Khalid vd., 2020).

1.3.4. Yarı İletken Özellikleri

PANİ, elektronların iyi iletkenliği nedeniyle elektronik alanında en umut verici malzemelerden biri olarak kabul edilir. PANİ'nin iyonik sıvısının elektriksel ve termal iletkenliği sonuçları, bu polimerin p-tipi yarı iletken olduğunu gösterdi, ve PANİ diyodu Yakuphanoglu ve Şenkal tarafından hazırlandı (Yakuphanoglu & Şenkal, 2007). Diğer yandan, borik asit ile doplanmış PANİ filmleri hazırlandı, ardından bu filmlerin elektriksel özellikleri incelendi. Borik asit ile doplanmış PANİ filmlerinin yarı iletken özellikler sergilediği ve elektriksel iletkenliğinin oda sıcaklığında S/cm olduğu bulundu. Borik asit ile doplanmış PANİ filmlerinin optik bant aralığı 3.71 eV olarak belirlendi. Bu yarı iletken özelliklerden dolayı, PANİ organik alan transistörlerinde ve güneş pillerinde geniş çapta kullanılmaktadır (Yakuphanoglu & Şenkal, 2008).

1.3.5. Kapasitif Özellikler

Son yıllarda, özellikle süper kapasitör gibi çeşitli elektrik ve elektronik cihazlarda, PANİ yaygın bir şekilde kullanılmıştır. PANİ, polimer malzemenin büyük bir kısmında hızlı oksidasyon ve indirgenme reaksiyonları gerçekleştirdiği için bu enerji tasarrufu cihazlarının özelliklerini iyileştirmede katkıda bulunmuştur. PANİ, çift katmanlı kapasitörlere kıyasla daha iyi bir kapasitif yanıt verir ve üstün özel enerjiler üretir. Ayrıca, PANİ, inorganik pillere kıyasla daha güçlü bir etkiye sahiptir ve ayrıca dikkate değer bir elektrik iletkenliğine sahiptir. Ancak, saf PANİ'den yapılan kapasitörler, şarj-deşarj döngüsünde büzüşme yaşarlar (Beygisangchin vd., 2021; Snook vd., 2011). Bu sorunları aşmak ve kapasitörlerin özelliklerini artırmak için, araştırmacılar PANİ ile birlikte PANİ-grafen (Pal vd., 2021; Xu vd., 2021), PANİ-karbon nanotüpler (Mannayil vd., 2022; Wasfi vd., 2021), PANİ-manganez oksit (Roy vd., 2020), PANİ/MoS₂-MnO₂ (Heydari vd., 2021), PANİ-gümüş-manganez dioksit (Poudel, 2020) ve diğer bileşikler gibi diğer bileşikleri kullanmışlardır. PANİ içeren elektrotların bu modifikasyonları, enerji yoğunluğunun, stabilite ve dayanıklılığın artmasında büyük bir iyileşme sağlamıştır (Beygisangchin vd., 2021).

1.3.6. Manyetik Özellikler

PANI, yüksek spin yoğunluğu nedeniyle manyetik davranışa iyi bir eğilim gösterdiğinden birçok çalışmada kullanılmıştır (Wan vd., 1992). Paramanyetik doğa, elektriksel olarak iletken PANI'nin manyetik ve elektriksel özellikleri ile yakından ve doğrudan ilişkilidir. Bu, PANI'nin oksidasyon sürecinde hidroklorik asit gibi bir dopant ile birlikte var olmasından kaynaklanır (Long vd., 2006).

Polimerik kompozit nanotüpler (PANI-Fe₃O₄), (X. Lu vd., 2006) çalışmasında hazırlanmıştır ve bu kompozit iyi bir manyetik davranış ve önemli manyetik özellikler sergilemiştir. Benzer şekilde, polimerik kompozit (PANI-Fe₃O₄) nanorodları hazırlamak için kendi kendine montaj yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca, metanol ve PANI yapılarında hidrojen bağlanmasının aslında polarizasyonu etkilediği göz önüne alındığında, PANI'deki demirin iyi manyetik özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir (Beygisangchin vd., 2021).

PANI'nin dönme hassasiyeti, metal alanlara yerleştirilen yük taşıyıcılarında ve polimer zincirleri boyunca bulunan manyetik merkezleri ifade eder. Bu dönüşte, elektron örneklerle temas eder ve bu, paramanyetik hassasiyet gibi anti-ferromanyetik özelliklerin açıkça gösterilmesine yol açar (Dittrich vd., 2014).

1.4. Polianilin İletkenliğine Etki Eden Faktörler

Polianilinin iletkenliğini etki eden birçok faktör vardır. Bu faktörler genel olarak; sıcaklık, nem, dopant etkisi, pH ve polimerin su miktarı olarak sıralanabilmektedir.

1.4.1. Sıcaklık

Sıcaklık, polianilinin (PANI) elektriksel iletkenliğinde önemli bir faktör olarak bilinmektedir. PANI, polimer matrisindeki yük taşıyıcılarının hareketliliği, iletkenliği belirleyen bir özelliktir ve bu hareketlilik sıcaklıkla doğrudan ilişkilendirilmektedir.

Sıcaklık arttıkça, polimer zincirlerindeki yük taşıyıcıları (elektronlar veya delikler) daha fazla termal enerji kazanacağından daha serbest hareket edebilecek hale gelmektedir. Böylece, yük taşıyıcılarının daha etkin bir şekilde iletilmesini sağlar ve dolayısıyla iletkenlik artar (Chiang & MacDiarmid, 1986).

1.4.2. Nem

Polyanilin (PANI) elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde etkileyen bir diğer faktör nemdir. Polianilin sentezinde, su moleküllerinin polimer yapısına katılması, protonların kolayca hareket etmesini sağlayarak iletkenliği artırır. Yapılan $1H-NRM$ deneyleriyle, Polianilinde ne kadar su bulunduğu ölçülmüştür (Nechtschein ve arkadaşları, 1987). Araştırmacılar, polimerin katı kısmı ile suyun sıvı kısmı arasında protonların sürekli yer değiştirdiğini ve bu durumun elektronların daha hızlı hareket etmesine yardımcı olarak iletkenliği sağladığını öne sürmüşlerdir (Alix vd., 1989).

1.4.3. Dopant Etkisi

PANI'nin elektriksel iletkenliği, dopantlarla modifikasyon yoluyla önemli ölçüde artırılabilir. Dopantlar, polimer matriksine yük taşıyıcılar enjekte ederek iletkenlik mekanizmasını etkinleştirir. Dopant türü ve konsantrasyonu, PANI'nin iletkenlik seviyesi ve taşıyıcı hareketliliği üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir (Chiang & MacDiarmid, 1986).

PANI'nin doplanması, genellikle proton asitleri kullanılarak gerçekleştirilir. Bu asitler, polimer zincirindeki imid gruplarına proton ekleyerek polimerin elektronegatifliğini artırır ve bu da iletkenliği artırır (Nordén, t.y.).

1.4.4. pH Etkisi

Polianilin iletkenliği ortamın pH'ına göre değişiklik göstermektedir. Düşük pH seviyelerinde (asidik ortamda), PANI protonlanır (dopanır) ve bu durum, polimerin iletkenliğini artırır. Protonlanmış PANI, polaron ve bipolaron taşıyıcılarını stabilize eder, bu da yüksek iletkenliğe yol açar. En iletken formu, emeraldin tuz formudur.

Yüksek pH seviyelerinde (bazik ortamda), PANI deprotonlanır ve iletkenliği azalır. Bu durumda PANI, emeraldine baz formuna dönüşür ve iletkenliği düşer. Bu formda, polimer zincirleri arasındaki hareketlilik azalır ve elektron taşıma kapasitesi düşer (Macdiarmid vd., 1987).

1.5. Polianilin Sentez Yöntemleri

PANI, baz (OH^-) veya asit (H^+) eklenerek kolayca baz ve tuz formları arasında dönüştürülebildiği için çekici elektriksel iletken polimerlerden biri olarak kabul edilir. Geçmişte, asidik bir ortamda anilin monomerlerinin oksidatif polimerizasyonu PANI hazırlamak için kullanılıyordu, ancak PANI üzerinde yapılan çalışmalar ve araştırmaların gelişmesiyle birlikte, çeşitli yöntemler ve teknikler kullanılarak PANI hazırlanmıştır (Wallace vd., 2008). Bu yöntemler arasında şunlar bulunmaktadır:

- Elektrokimyasal polimerizasyon.
- Kimyasal polimerizasyon.
- Buhar fazı polimerizasyonu (VPP).
- Fotokimyasal olarak başlatılan polimerizasyon.
- Enzim katalizli polimerizasyon.
- Elektron alıcıları kullanarak polimerizasyon.

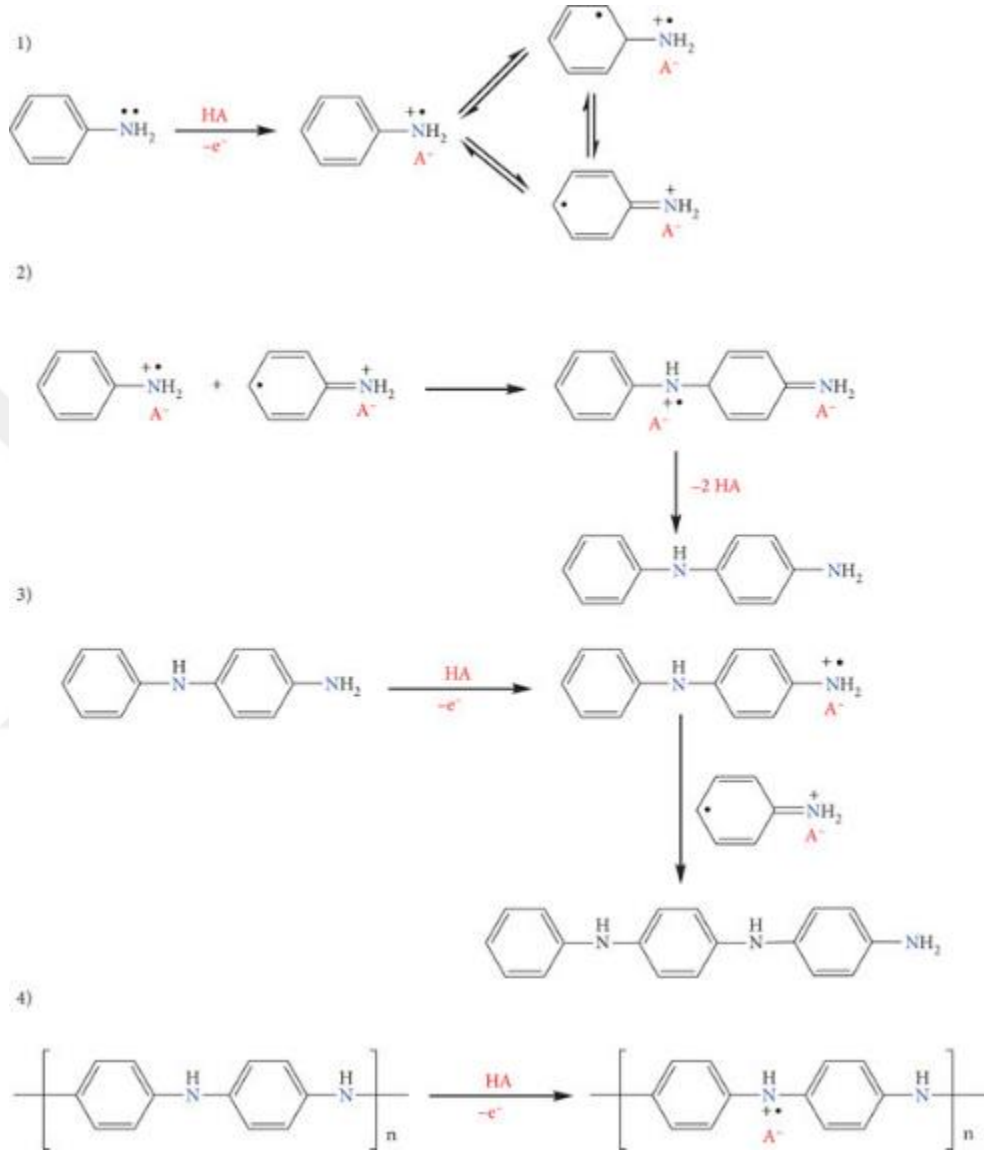
1.5.1. Elektrokimyasal Polimerizasyon ile Polianilin Sentezi

Elektrodinamik ve galvanik teknikler, PANI'yi elektrokimyasal yöntemler olarak hazırlamak için kullanılmıştır. Hazırlamada kullanılan elektrokimyasal yöntem, kimyasal yönteme göre birçok avantaj içerir: ucuz ve kolay uygulanabilir olması, elektrot üzerinde çok saf ve homojen bir polimer biriktirmesi; ayrıca, işlem basit bir hücre odasında, bir güç kaynağı, bir elektrot ve bir elektrolit çözeltisi içeren bir ortamda gerçekleşir (Beygisangchin vd., 2021).

PANI hazırlamak için kullanılan elektro-polimerizasyon yöntemi şu adımları takip eder:

1. Anilin monomerlerinin anotta oksidasyon yoluyla pozitif serbest radikal (katyonik serbest radikal) oluşturması,
2. İlk adımda oluşan yapıların, protonların uzaklaştırılması ve aromatik halkalardaki elektronların yeniden düzenlenmesi süreciyle dimerler oluşturmak üzere birleşmesi,
3. Bu oluşan dimerlerin büyümesi ve yeni, daha büyük yapıların oluşması,

4. Son adımda, çözeltide bulunan asidin etkisiyle oluşan polimer zincirinin kendiliğinden aktivasyonu sonucu denatüre olmuş PANI elde edilmesi (Beygisangchin vd., 2021; Korent vd., 2020).



Şekil 8. PANI'nin elektro-polimerizasyonu için önerilen mekanizma

1.5.2. Kimyasal Polimerizasyon ile Polianilin Sentezi

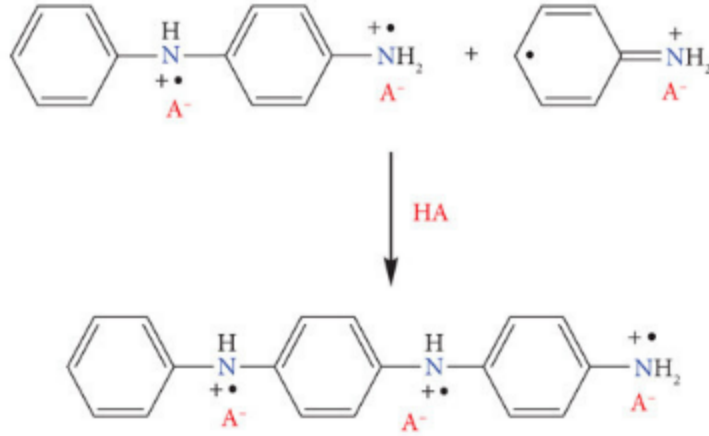
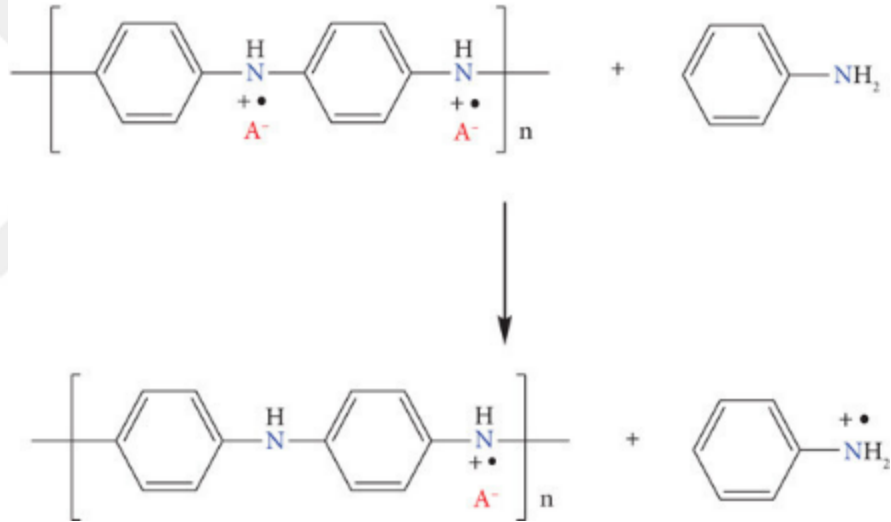
Polimerlerin hazırlanması için kimyasal yöntem (oksidatif polimerizasyon), kısa sürede büyük miktarlarda polimer hazırlayabilen basit ve ucuz bir yöntem olarak

nitelendirilir. Şu ana kadar, birçok şirket tarafından PANI hazırlamak için yaygın olarak kullanılan ortak yöntemdir (Gospodinova & Terlemezyan, 1998).

Bu yöntemde, polimerizasyon sürecini başlatan oksitleyici güç, çözeltiye kimyasal bir oksitleyici ajan eklenerek sağlanır. Ammonyum persülfat $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, sodyum vanadat (Na_3VO_4) , seryum sülfat $(\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3)$, hidrojen peroksit (H_2O_2) , potasyum iyodat (KIO_3) , potasyum dikromat $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ ve diğerleri, polimerizasyon sürecinde oksitleyici ajan olarak kullanılmıştır [44]. Özellikle, amonyum persülfat $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, bu yöntemde en yaygın olarak kullanılan oksitleyici maddelerden biridir. Genellikle, anilinin polimerizasyonu asidik bir ortamda ($\text{pH} \leq 3$) amonyum persülfat ile gerçekleştirilir. Bu, anilini çözündürmek için uygun hale getirmek, polimerizasyon sürecinin başlatılmasını teşvik etmek ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu önlemek amacıyla yapılır. Tipik olarak kullanılan mol oranı, persülfat ile anilin arasında (APS/Anilin) 1.2'den az olur (Cao vd., 1989).

Anilinin amonyum persülfat ile polimerizasyon mekanizması, ilk aşamalarında önceki olarak tanımlanan elektrokimyasal yöntemle anilinin polimerizasyon mekanizmasına benzer bir şekilde gerçekleşir [46–48]. İlk aşama, anilinin radikal katyonunun amonyum persülfat ile azot elektronlarını yakalayarak oluşumunu içerir (S. Tan vd., 2004).

İkinci adımda, azot radikal katyonu ile bir başka anilin molekülünün para konumundaki radikal katyonu arasında bir reaksiyon gerçekleşir ve bu reaksiyon Şekil 9' da görüldüğü gibi devam eder. Genellikle, birinci anilin molekülündeki azot radikal katyonunun radikal katyon ile ikinci anilin molekülünün para konumunda etkileşimi olur. Ancak bazen, reaksiyon ikinci anilin molekülündeki radikal katyon ile orto konumunda da gerçekleşebilir ve bu, sonuçta oluşan PANI zincirlerinin bozulmasına yol açabilir (Wallace vd., 2008).

Zincirin Yayılması**Zincir Yayılımının Azaltılması**

Şekil 9. Azot radikal katyonu ile bir başka anilin molekülünün para konumundaki radikal katyonu arasında gerçekleşen bir reaksiyon

1.5.3. Buhar Fazı Polimerizasyonu (VPP) ile Polianilin Sentezi

PANI sentezinin önemli yöntemlerinden biri VPP'dir (Buhar Fazı Polimerizasyonu). Bu yöntem, ilk kez 1998 yılında, pamuk iplikler üzerine iletken PANI depolamak için kullanılmıştır. Pamuk iplikleri amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈) ile doyurulmuş, ardından anilin buharının pamuk iplikleri üzerinden geçirilerek iletken PANI ile kaplanması sağlanmıştır (Das vd., 1998).

VPP teknolojisi, PANI, polipirrol, politiyofen gibi ultra-ince polimer filmlerinin üretiminde kullanılır. Bu süreç, buhar fazı altında gerçekleşen kendi kendine montaj polimerizasyon tekniklerinden biridir. Bu yöntem, çok yüksek saflıkta ve süper iletkenlik özelliğine sahip polimer ince filmlerini kolayca hazırlayabilir, çünkü bu filmler saf ve katkı maddelerinden arındırılmıştır, ayrıca nanometre ölçeğinde hazırlama imkanı sağlar (J.-Y. Kim vd., 2007; Kumari Jangid vd., 2020; *Polymers | Free Full-Text | Structural, Optical and Electrical Properties of PVA/PANI/Nickel Nanocomposites Synthesized by Gamma Radiolytic Method*, t.y.; Vellakkat vd., 2014).

1.5.4. Fotokimyasal Olarak Başlatılan Polimerizasyon ile Pani Sentezi

Fotokatalitik polimerizasyon, benzersiz özelliklere ve bileşimlere sahip PANI üretmek için umut verici ve çekici bir yöntemdir. Ayrıca, hibrit malzemelerin üretiminde de çok önemli bir yöntemdir (Mozafari & Chauhan, 2019). Kobayashi ve meslektaşları, 1998(Teshima vd., 1998) ve 2001(Y. Kim vd., 2001) yıllarında, $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ ve metilviyologen (MV^{2+}) içeren tek veya çift katmanlı filmler kullanarak fotopolimerizasyon ile PANI hazırlamanın mümkün olduğunu göstermişlerdir. Bu filmler, görünür ışık ile ışınli $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ formunu indirir ve bu durum, güçlü bir oksidatör olan $[Ru(bipy)_3]^{3+}$ üretir, bu da anilinin oksidasyonunu ve sonrasında PANI'ye polimerizasyon sürecini başlatır. Bu çalışmalarda elde edilen PANI, moleküler elektronikte daha sonra kullanılmak üzere monokatmanlı veya bikatmanlı filmlere biriktirilmiştir.

Daha sonra, PANI oluşturmak için dış bir kaynak kullanılarak ışınlama süreci için farklı teknikler kullanılmıştır, bunlar arasında gama ışınları(Hamdi-Mohammadabad vd., 2021), mikrodalgalar(Gizdavic-Nikolaidis vd., 2010), ultraviyole ışınları(Sury vd., 2021) ve X-ışınları(Felix vd., 2011) bulunmaktadır.

1.5.5. Enzim Katalizli Polimerizasyon

Son yıllarda araştırmacılar, bazı önemli polimerlerin sentezi için at kuyruğu peroksidaz (HRP) gibi enzimleri katalizör olarak kullanmışlardır, örneğin PANI ve polipirrolün peroksit gibi oksidanlar eşliğinde sentezi için(Jabłońska vd., 2015; Yitzchaik, 2023).

Bu yöntem çevre dostu olarak kabul edilir, çünkü peroksit suya dönüştürülür, ancak bazı çalışmalar düşük molekül ağırlıklı dallanmış polimerler üretmiştir. Bu sorunları aşmak için Samuelson ve arkadaşları(W. Liu vd., 1999; Samuelson vd., 1998), HRP-katalizörlü PANI hazırlama karışımında poli(stiren sülfonat) (PSS) gibi çeşitli elektrolitleri şablon olarak kullanarak düzenli polimer zincirleri üretmişlerdir.

(i) PSS, anilin monomerlerini polimerizasyon sürecini başlatmadan önce istenen baştan kuyruğa bağlanma pozisyonunda düzenlemek için şablon görevi görür.

(ii) PSS, PANI'yi elektriksel olarak iletken bir form olan emeraldin tuzuna dönüştürme sürecinde önemli doping sağlar.

(iii) (PAni/PSS) ürününün su çözünürlüğünü sağlar(X. Wang vd., 1999).

Bu yöntemde, polimerizasyon süreci $\text{pH} = 4$ asidik bir ortamda gerçekleşir ve suyla çözünebilen PANI elde edilir(X. Wang vd., 1999). Kullanılan iyi elektrolitler poli(vinilfosfonik asit), DNA ve PSS'dir(Nagarajan vd., 2000, 2001).

1.6. İletken Polimer Kompozitler

Çeşitli modifikasyon yöntemleri uygulanarak, iletken polimerlerin fiziksel, kimyasal, mekanik, termal, işlenebilirlik ve çözünürlük gibi özelliklerindeki eksiklikler iyileştirilmekte veya yeni iletken polimerik sistemler elde edilmektedir. Bu uygulamalar genellikle kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. İletken polimerlerin bir yalıtkan matrisle veya başka bir iletken polimerle harmanlanmasıyla kompozit yapı oluşturulmaktadır. Kompozit oluşum sürecinde genellikle bir polimer süspansiyon edilerek ya da çözündürülerek bu sistemin üzerinde başka bir monomer polimerleştirilip polimer kompozit elde edilmektedir (Hu vd., 2006).

Elektriksel olarak iletken polimer kompozitler, tek veya hibrit iletken dolgu maddelerini (örneğin karbon bazlı, metalik ve iletken polimerik partiküller) içeren bir polimer matrisinin yer aldığı, tek bir polimer veya çoklu fazlı karışımlar üzerine dağılmış yapıdadır. İletken polimer kompozitler (İPK) günümüzde akademik ve endüstriyel olarak oldukça ilgi çekmektedir. İşlenme kolaylığı, düşük maliyeti ve doğal iletken polimerlere kıyasla ayarlanabilir elektriksel özellikleri sayesinde İPK'ler, antistatik malzemeler, elektromanyetik girişim (EMI) koruması, sensörler ve iletkenler gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. İPK'lerin elektriksel direnci, belirli uygulamalarını belirler; örneğin plastik

yakıt tanklarında elektrostatik tahliye için İPK malzemeleri yaklaşık 10^6 cm 'lik elektriksel dirence sahipken, Şekil 10'de görülmek üzere EMI koruması için elektriksel direnç değeri 10^{-2} cm 'nin altında olmalıdır (Pang vd., 2014).

Özdirenç ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Uygulamalar ve Ürünler
10^{14} 10^{12} 10^{10} 10^8 10^6 10^4 10^2 10 10^{-2} 10^{-4}	Yalıtım Elektrostatik Dağıtıcı İletken Yüksek İletken
	Yalıtkanlar Antistatik Malzemeler: yakıt tankları, madencilik boruları, antistatik saklama kapları, elektrostatik boyanabilir bileşikler, elektronik konektörler, mikroskop mahfazası malzemeleri vb. Sensörler ve EMI Kalkanı: kendinden regüleli ısıtma elemanları, gerilim algılama malzemeleri, Elektronik burun cihazları, aşırı akım koruyucusu, organik sıvı algılama cihazları vb. İletkenler: metal değiştirmeler, iletken yapıştırıcılar ve kaplamalar, çift kutuplu plakalar, dirençler, termoelektrik malzemeler, baralar vb.

Şekil 10. İPK malzemelerinin elektriksel dirençlerine ve uygulama alanlarına göre sınıflandırılması

İletken polimer kompozitler; yüksek iletkenlik, yüksek özgül dayanım, yüksek özgül modül, yüksek sıcaklık dayanımı, korozyona karşı dayanıklılık, yorgunluk direnci gibi bir dizi mükemmel özelliğe sahiptir. Bu malzemeler sadece yük taşımak için yapısal bir malzeme olarak değil, aynı zamanda fonksiyonel malzemeler olarak da kullanılabilirler (Y. Huang vd., 2019)

Havacılık uygulamalarında kullanılan bazı metalik malzemeler, özellikle kütle tasarrufu sağlamak amacıyla daha fazla yüksek performanslı polimer kompozitlerle değiştirilmektedir (Burger vd., 2016).

İletken polimer kompozitler, metalik iletkenler ile karşılaştırıldığında, korozyon direncinin yanı sıra şekillendirme kolaylığı, düşük yoğunluk ve geniş elektriksel iletkenlik aralığı gibi avantajlara sahiptir (Zhang vd., 2007).

İletken polimer kompozitlerin sürekli olarak geliştirilmesi ve yeni dolgu maddelerinin keşfi, daha yüksek performanslı ve özelleştirilmiş malzemelerin üretilmesine olanak sağlamaktadır. Öyle görünüyor ki iletken polimer kompozitler, gelecekte daha birçok yenilikçi teknolojinin temelini oluşturarak beklenen önemli malzemeler arasında yer alacaktır.

1.7. İletken Polimer Kompozitlerin Sentezi

İletken polimer kompozitler, iletken polimerlerin çeşitli dolgu maddeleri veya nanomalzemelerle birleştirilmesi yoluyla sentezlenebilmektedir. Polimer matris içerisine iletken bir fazın (genellikle iletken bir polimer veya metalik bir dolgu maddesi) dahil edilmesiyle elde edilen hibrit malzemelerdir. İletken polimer kompozitlerin hazırlanmasındaki anahtar nokta, dolgu maddesini polimer matris içerisine homojen olarak dağıtarak iyi işlenebilirlik elde etmektir. Dolgu maddesi, nano kompozitlerde iletken bir ağ yapısı oluşturabilir ve iyi iletkenlik sağlar. Bu kompozitler, hem polimer matrisin hem de iletken fazın özelliklerinin bir birleşimi olup, elektronik, elektromanyetik ve mekanik alanlarda geniş bir uygulama alanına sahiptir (Y. Huang vd., 2019).

İletken polimer kompozitleri hazırlamak için üç temel yöntem bulunmaktadır; in-situ polimerizasyon (yerinde polimerizasyon), eriyik karıştırma ve sol-jel yöntemi olarak sıralanabilmektedir.

1.7.1. In-situ Polimerizasyon

‘In-situ’, Latince bir terim olup “yerinde” anlamına gelir ve genellikle polimerizasyon karışımında gerçekleşen bir tekniktir. Bu süreç, elde edilen materyalin nanopartiküller ile polimer moleküllerinin hibriti olduğu birkaç polimerizasyon adımında gerçekleştirilir (Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs), 2012).

Sulu bir çözeltide, düşük moleküler ağırlığa sahip monomerler sonikasyon işlemi kullanılarak dağılır. Homojen bir karışım oluştuğunda, uygun bir oksitleyici ajan eklenerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılır ve çözeltinin ısıya veya radyasyona maruz kalması sağlanır. Ardından çözeltinin filtre edilmesiyle elde edilen örnek, nanopartiküllere bağlı polimer moleküllerini içeren nanokompozit olur (Poonam vd., 2019).

In-situ polimerizasyon, dolgu maddesi/katkı maddesi varlığında monomerin polimerizasyonunu içerir; bu sırada bileşenlerden biri veya her ikisi dispersiyon formunda olabilir. Bu süreç, polimerin dolgu maddesinin yüzeyine (bazı durumlarda aşılama yapılarak) sağlam için işlevselleştirilmiş) aşılmasıyla dolgu maddesi ile polimer arasında iyi bir ara yüzey bağlanması sağlar ve ayrıca dolgu maddesinin iyi dağılmasını teşvik eder (X. Ding vd., 2004; L. J. Tan vd., 2020).

Bu yöntem kullanılarak; nanorodlar, nanopartiküller ve nano-lifler gibi yüksek kalite ve daha iyi kimyasal özelliklere sahip çeşitli nanoyapılar elde edilebilir. Örneğin; In-situ polimerizasyon tekniği kullanılarak bir elektro-kimyasal kapasitör elektrodu üretilmiştir.

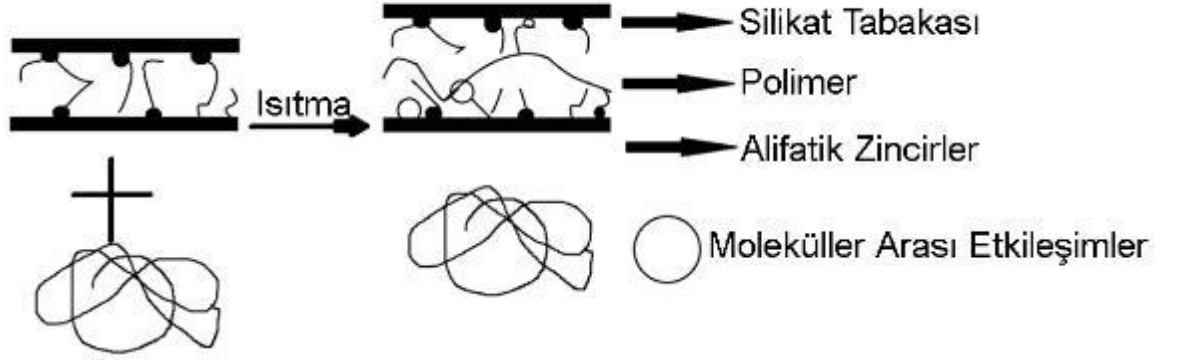
In-situ polimerizasyon yoluyla anilin ile ITO cam CNT filmi şablonları kullanılarak PANI/CNT kompozit filmi üretilmiştir (Y. Yin vd., 2015).

Genellikle, üretilen polimerler, kovalent bağlar aracılığıyla çapraz bağlanarak matrikste stabil bir ikinci fazın oluşmasını sağlar. Üretilen kompozitlerin bir sertleştirici veya katalizör kullanılarak kürlenmesi, çapraz bağlanma sürecini teşvik edebilir. Ancak, bu kürlenme kompozitlerin fiziksel özelliklerini ve işlevselliğini etkileyebilir. In-situ polimerizasyonun avantajları, matriks-güçlendirme ara yüzeyinde termodinamik uyumluluk ve kürlenmeden arınmış güçlendirme yüzeyleri elde etmektir. Ayrıca, birçok polimer türü için yüksek düzeyde karışabilirlik sağladığı için çözünmeyen polimer kompozitleri hazırlamak için güçlü bir tekniktir (Mittal, 2011).

1.7.2. Eriyik Karıştırma Yöntemi

Eriyik karıştırma yöntemi, iletken polimer kompozitlerin sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, polimer ve iletken dolgu maddelerinin yüksek sıcaklıklarda eritilip karıştırılmasıyla kompozit malzemenin oluşturulmasını sağlar. Eriyik karıştırma yöntemi, homojen dağılım, iyi mekanik özellikler ve yüksek üretim verimliliği gibi avantajlara sahiptir.

Bu yöntem, termoplastik nano kompozitlerin hazırlanması için oldukça uygundur. Polimer zincirleri delaminasyon geçirir ve nano kompozitler oluşturur. Yerinde polimerizasyon başarısız olduğu veya uygun olmayan polimerler durumunda bu teknik kullanılabilir. Bu yöntemin dezavantajı, kullanılan polimerlerin çoğunu oluşturan poliolefinlerle sınırlı uygulamasıdır. Şekil 11’ de bir polimerin erimiş hali ile katmanlı bir kil mineralinin (genellikle smektit grubu) karıştırılması ve bu sırada kil tabakaları arasına polimer zincirlerinin girerek katmanların ayrışması (interkalasyon) işlemi görülmektedir (Anandhan & Bandyopadhyay, 2011).



Şekil 11. Eriyik interkalasyon ile polimer/kil nano kompozitlerin üretimi

1.7.3. Sol-Jel Yöntemi

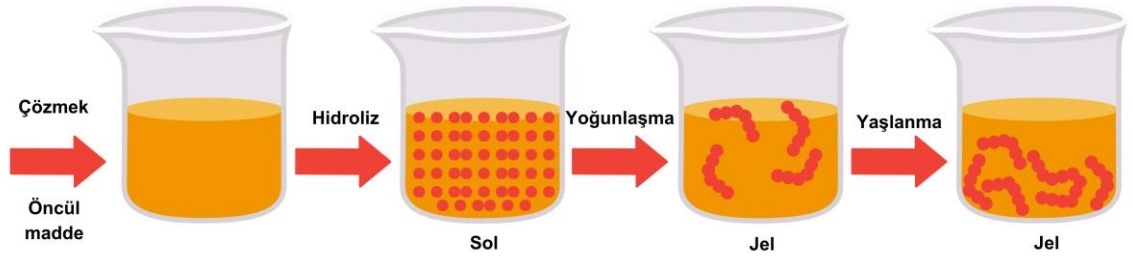
İlk olarak 1845 yılında M. Ebelman tarafından tanımlanan sol-jel yöntemi ıslak kimyasal yöntemlerden biridir (Schubert & Hüsing, 2012). İki kelimededen oluşan bu yöntemde: Sol, küçük boyutlu parçacıkların sıvı ortam içindeki kolloidal bir süspansiyonudur. Jel, sürekli bir sıvı faz içeren bir polimer ağıdır (Raduwan vd., 2022). Geleneksel sol-jel tekniği, hidroliz, monomerlerin polimerizasyonu veya yoğunlaşma, parçacıkların büyümesi ve jel oluşumu olmak üzere dört aşamadan meydana gelir (ur Rahman, 2021). Jel oluşumu sıcaklık, pH, karıştırma hızı ve yoğunlaşma kinetiği ile kontrol edilebilir.

Sol-jel işlemi özellikle oksitler ve oksit bazlı hibritler için tercih edilir, ancak aynı zamanda nanopartiküller, nanofiberler, nanofilmler, aerogel ve nanoporoz malzemelerin hazırlanmasında da kullanılır. Bu nanomalzemeler, spreyl kaplama, daldırma kaplama, spreyl kaplama ve akış kaplama işlemleri kullanılarak farklı substratlara doğrudan kaplanabilir. Nanomalzemelerin istenen son formatına bağlı olarak, kullanılan öncü maddeler ve çözeltiler, jelleşme, jel yaşlanması ve kurutma süresi ve sıcaklığı optimize edilmelidir (Sumanth Kumar vd., 2018).

Bu yöntemin avantajı, nanopartiküllerin iyi boyut kontrolü, deneysel koşullarla nanopartiküllerin yapısının önceden belirlenebilme olasılığı ve saf amorf fazlara sahip partiküller elde etme olasılığıdır (Salunkhe vd., 2014).

Şekil 12’de görüldüğü gibi; sol-jel işlemi, hidroliz ve yoğunlaşma sırasını, jel oluşumu, yaşlanma sürecini, buharlaştırma/kalsinasyon ile malzemelerden çözücünün

uzaklaştırılmasını ve nihayet kristalleşmeyi izleyen kimyasal çözelti biriktirmeyi içerir. Ancak bu öncül madde yöntemi daha düşük üretimle maliyetlidir ve tehlikeli koşullar oluşturabilir (Azam & Mupit, 2022).



Şekil 12. Sol-jel yönteminin temel süreci

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

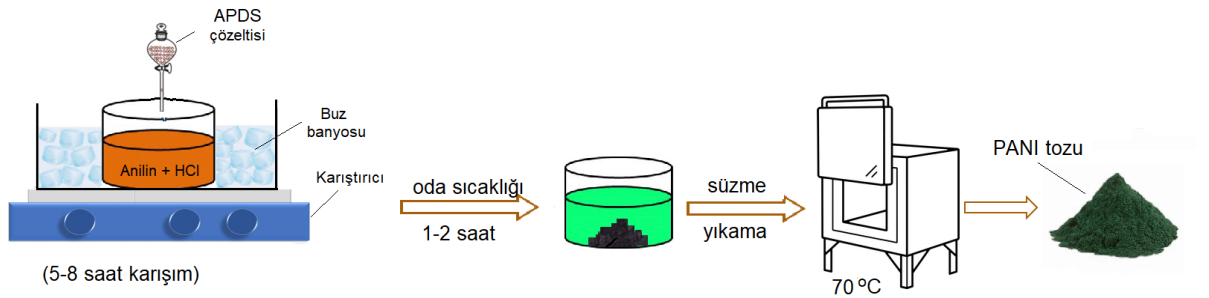
2.1. Polianilin Sentezi

Bu çalışmada PANI polimerleri, kimyasal polimerizasyon metodu ile sentezlendi. Sentez için Şekil 13’ de görülen anilin ($C_6H_5NH_2$) ve amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$) kullanıldı. Amonyum persülfat (APDS) polimerizasyon için başlatıcı görevini üstlendi.



Şekil 13. Kullanılan ana malzemeler

Şekil 14’ de görülen PANI sentezinin şematik halinde olduğu gibi manyetik karıştırıcı üzerinde buz banyosunun içinde polimerizasyon işlemine başlandı.



Şekil 14. PANI sentezinin şematik hali

İlk olarak Şekil 15’de görülen sistem düzeneğinde 0.1 M hidroklorik asit çözeltisinin üzerine 0.2 M anilin eklendi.



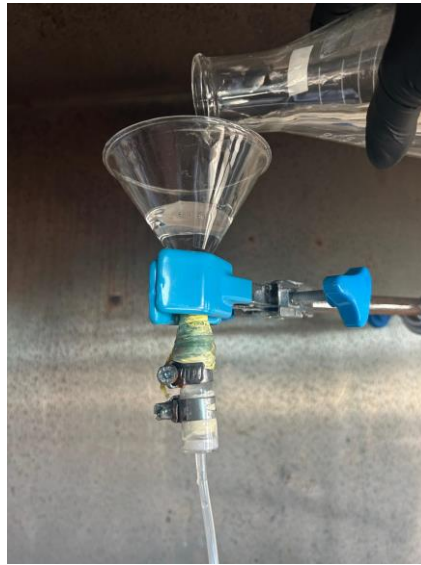
(a)



(b)

Şekil 15. Kurulan PANI sentez düzeneği (a) düzeneğe, (b) anilinin eklenmesi

Ardından beher içinde yer alan manyetik balık sayesinde karıştırma işlemi başlatıldı. Çözeltinin homojen açık sarı bir renk alana kadar devam edildi. Daha sonra Şekil 16'da görüldüğü gibi 0.25M sulu çözeltisi hazırlanan APDS sabit hızda karışmakta olan çözeltiye damla damla ilave edildi.



Şekil 16. APDS sulu çözeltisinin karışıma ilave edilmesi

APDS çözeltisi damlatmasıyla açık sarı olan çözelti rengi kahverengi, mavi ve yeşil tonlarından geçerek dönüştü (Bu polimerizasyonun başladığı anlamına gelmektedir).

Çözelti siyah çamur kıvamına gelene kadar karışıma devam edildi. Sonra Şekil 17’de görüldüğü gibi, vakum altında gooch hunisi kullanılarak deiyonize su ve etil alkol ile yıkanarak tekrarlı şekilde süzülme işlemi yapıldı.



(a)



(b)

Şekil 17. Çözeltinin vakum altında süzülmesi (a) vakum pompası, (b) çözeltinin gooch hunisine dökülmesi

Daha sonra geri kalan kısım Şekil 18’ görüldüğü gibi vakumlu etüvde 60 °C altında 24 saat kurumaya bırakıldı.



Şekil 18. Süzülen çözeltinin etüve bırakılması

Etüvden alınan kurumuş PANI toz Şekil 19’da görüldüğü gibi koyu yeşil(siyaha yakın) renkte elde edilmiştir.



Şekil 19. Sentez sonucu elde edilen PANI toz

Elde edilen PANI tozlarına XRD, DSC, TGA, FTIR ve SEM analizleri yapıldı.

PANI tozunun yapısal karakterizasyonu X-Işınları Difraktometresi (XRD) kullanılarak amorf ve kristalin bölgelerin incelenmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Şekil 20’de görülen X-ışınları difraktometresi (PANalytical - X’Pert³ Pro) kullanılarak analizler yapılmıştır. Difraktogramlar, 10 ila 90° değerleri arasında ve 10 derece/dakika tarama hızı ile 2 θ cinsinden kaydedilmiştir.



Şekil 20. XRD (X-ışını difraktometresi) analizi cihazı

PANI tozlarının termal özelliklerini anlamak ve bu özelliklere dayanarak malzemenin davranışını değerlendirmek amacıyla DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) ve TGA (Termogravimetrik Analiz) analizleri yapıldı. Bu analizler, PANI'nin çeşitli sıcaklıklarda nasıl davrandığını ortaya koyarak malzemenin olası uygulamaları ve stabilitesi hakkında önemli ipuçları vermektedir.

PANI tozlarının karakterizasyonunda olması gereken fonksiyonel grupların incelenebilmesi için FTIR analizi yapıldı. Fonksiyonel gruplara ait piklerin verileri araştırıldı.

PANI tozlarının morfolojik yapısının gözlemlenebilmesi için SEM görüntüleri incelendi.

2.2. PMMA-NP Kompozitlerin Üretimi

PMMA granülleri, Şekil 21’de görülen düzenekte eriyik karıştırma yöntemi ile benzen içerisinde çözündürüldü. Ardından nanoparçacıklar her biri ayrı olacak şekilde (ZnO-Fe₃O₄

-BN-GNP) %1, %3, %5, %7 oranlarında ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde belirlenen sıcaklıkta çözünmeye bırakıldı.

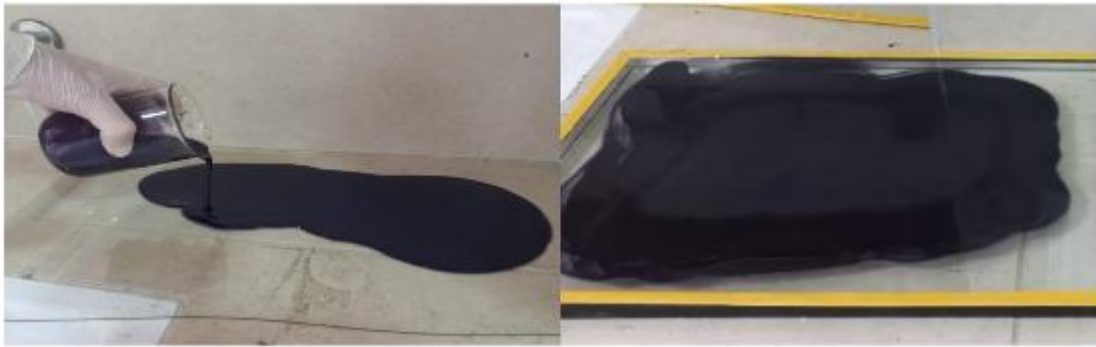


Şekil 21. PMMA/NP Kompozitlerin üretilme düzeneği

Saf PMMA eldesi için 42 gram granül PMMA tartıldı ve 200 ml benzen dolu behere eklendi. Benzen 60 °C kadar ısıtıldı.

2.21gr ve 3.16 gr Fe_3O_4 ayrı beherlerde 50 ml benzen içerisinde çözündürüldü. Her iki dakikada bir 1 gr PMMA çözeltiye eklendi. Benzen buharlaştıkça benzen eklendi. Her 5 dakikada bir benzen içerisinde çözündürülmüş Fe_3O_4 ana behere eklendi. Benzen içerisinde PMMA çözündürme işlemi 120 dakika sürdü.

%1, %3, %5 ve %7 Fe_3O_4 katkılı PMMA Şekil 22’ de görüldüğü gibi cam tabla üzerine dökülerek film şeklinde kurumaya bırakıldı.



Şekil 22. PMMA/NP çözeltisinin cam tablaya dökülüp kurumaya bırakılması

Saf PMMA ve PMMA/NP(Fe_3O_4) kuruma işleminden sonra Şekil 23’ de görüldüğü gibi küçük parçalara ayrılması amacıyla makasla kırıldı.



Şekil 23. Kuruyan PMMA/NP numunesinin kırılması

Tüm PMMA/NP numuneleri aynı şekilde üretilerek kırılmış bir forma getirildi.

Elde edilen PMMA/NP’lerin elektriksel ve termal özelliklerini ölçmek için kırılan PMMA/NP parçalar Şekil 24’ de görülen pirinç kalıba konuldu. Tavlama fırını 300 dereceye ayarlandı ve kalıp, fırın içerisine yerleştirildi. Isıl işlem 90 dk sürdü.



Şekil 24. Kalıp içine kırılmış PMMA/NP numunelerinin yerleştirilmesi

Kalıp, fırın içerisinden çıkarılarak hemen pres makinesine yerleştirildi. Pres makinesi 13 ton yük uygulayacak şekilde ayarlandı. PMMA/NP kompozitler Şekil 25’de görülen hidrolik pres yardımıyla kalıptan kolayca ayrıldı.



Şekil 25. Hidrolik pres ile PMMA/NP kompozitlerin kalıptan ayrılması

Böylece Şekil 26’da görülen 7x5x0.5 cm boyutlarında PMMA-NP plakalar elde edilmiş oldu. Son olarak elde edilen preslenmiş PMMA/NP kompozitler sırayla hassas terazide tartıldı.



Şekil 26. Plaka haline getirilen PMMA/NP kompozitler

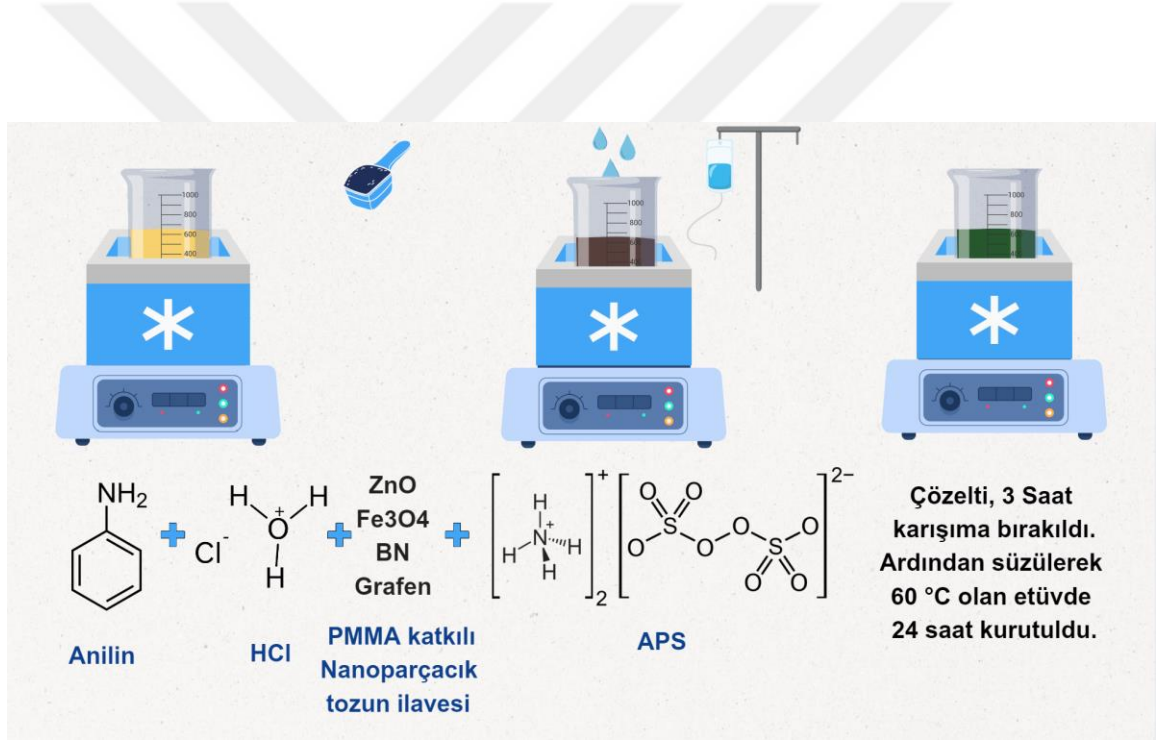
PMMA/NP kompozitlerin termal iletkenlik kat sayıları Linseis Transient Hot Bridge cihazı ile ölçüldü.

2.3. PANI/PMMA-NP Kompozitlerin Üretimi

PANI/PMMA-NP kompozitleri in-situ polimerizasyon (yerinde polimerizasyon) yöntemi ile üretildi.

İlk olarak PMMA-NP kompozitlerden %7 oranında NP içeren plakalar toz formuna gelmesi amacıyla öncelikle çeneli kırıcıda kırıldı. Ardından toz haline getirmek için kriyojenik bilyalı değirmen makinesinden geçirildi. Böylece PMMA-NP toz kompozitler elde edildi.

Şekil 27’de görülen düzenekteki gibi önce buz banyosu 0 ila -5 °C’lere kadar soğutuldu. Manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen buz banyosuna cam balon joje yerleştirildi.



Şekil 27. In-situ polimerizasyon düzeneği

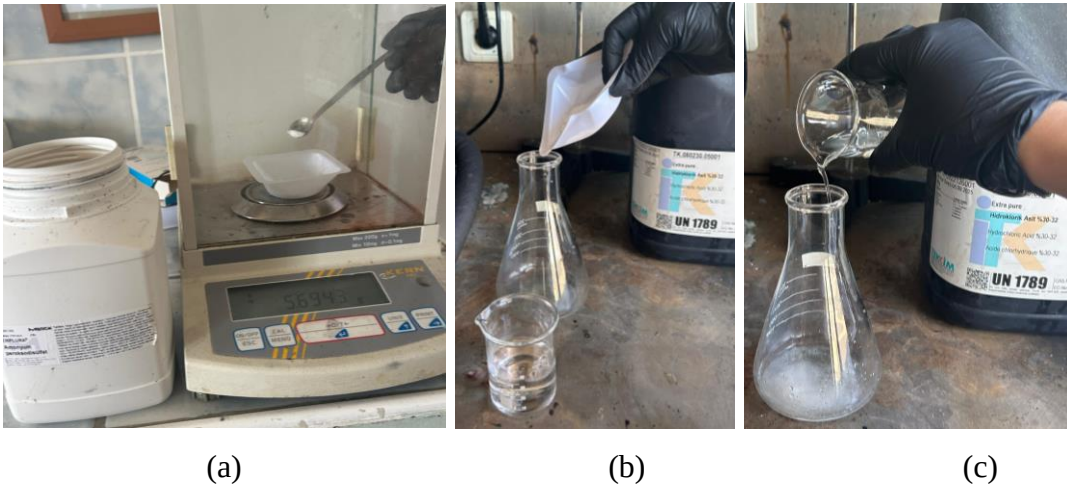
10 mL damıtılmış anilin Şekil 28’de görüldüğü gibi balon jojeye eklendi. Daha önce 200 mL’lik bir şişede 20 mL 1 M’lık çözündürülen hidroklorik asit sulu çözeltisi anilinin üzerine yavaşça döküldü. Bu sırada manyetik karıştırıcı da karışıma başlatıldı.



Şekil 28. Balon jojeye anilinin eklenmesi

Ardından daha önce elde edilmiş olan PMMA-NP toz kompozitlerinden herhangi biri 3 gr olacak şekilde karışıma eklenerek 30 dk boyunca karışıma bırakıldı.

Şekil 29’ da görüldüğü gibi ayrı bir tarafta 6 gr APDS tartılarak 30 mL 1 M’lık hidroklorik asit sulu çözeltisinde çözüldü.



(a)

(b)

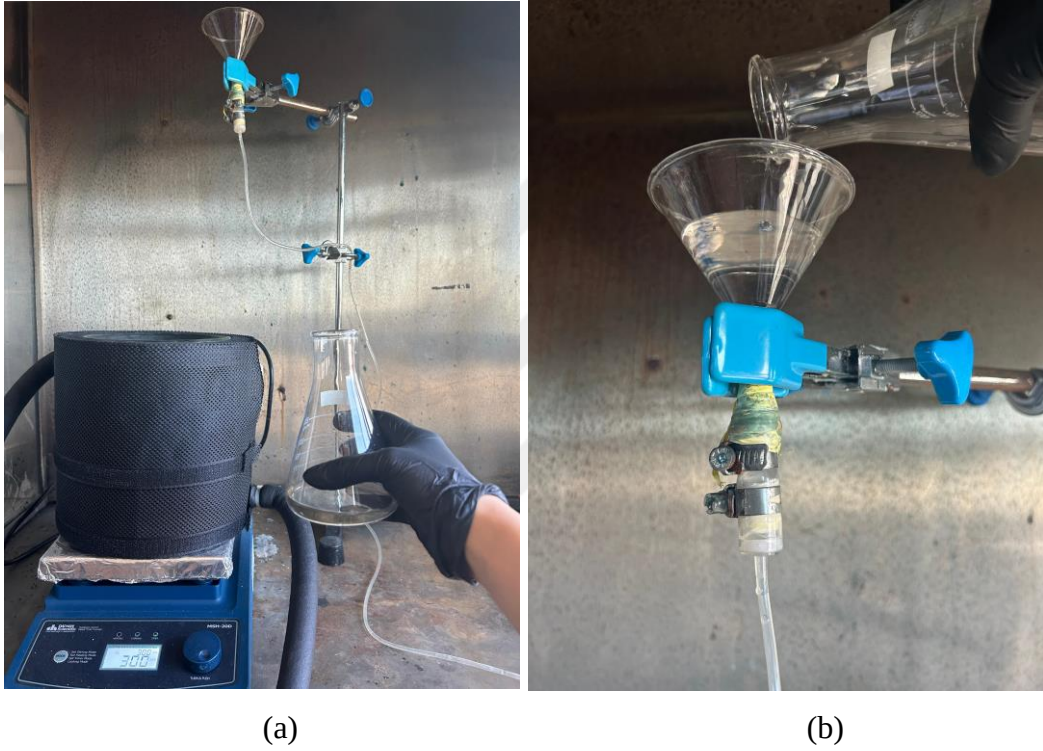
(c)

Şekil 29. APDS’nin hazırlanması (a) tartılması, (b) cam behere alınması, (c) hazırlanan HCl çözeltisi ile çözünmesi

Amonyum persülfat asit çözeltisi, Şekil 30'da görülen buz banyosu içerisinde yer alan balon jojeye damlatma hızı ayarlanarak 30 dakika boyunca yavaşça eklendi. Bu sırada sürekli manyetik karıştırmaya devam edildi.

Karışım 3 saat boyunca buz banyosu içerisinde $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ de devam etti. Agregasyonu önlemek için etanol eklendi.

Süzülme işleminin gerçekleştirilmesi için buz banyosundan balon joje alındı.



Şekil 30. APDS'nin balon jojeye damlatılarak eklenmesi (a) damlatma için kurulan düzenek, (b) damlatılması için sisteme eklenmesi

Çözelti süzülmeden önce, 1 M HCl çözeltisi ve su ile yıkandı. Sonra Şekil 31'de görüldüğü gibi süzülmesi sağlandı.



(a)



(b)

Şekil 31. Vakum altında süzülme düzeneği (a)balon jojenin vakuma bağlanması, (b) gooch hunisi ile süzülmesi

Süzülen ve tortu haline gelen PANI/PMMA-NP kompozit Şekil 32'deki gibi gooch hunisinden alınmadan üzeri alüminyum folyo ile sarılıp minik delikler açıldı.



Şekil 32. PANI/PMMA-NP kompozitin gooch hunisi içinde etüve kurumaya bırakılması

Tortu halde olan PANI/PMMA-NP kompozit 60 °C sıcaklıkta vakum altında 24 saat boyunca kurumaya bırakıldı. Son olarak kuruyan PANI/PMMA-NP kompozit gooch hunisinden kolayca alındı.

Elde edilen PANI/PMMA-NP kompozitlere XRD, TGA, DSC, SEM analizleri yapıldı. Ayrıca termal ve elektriksel iletkenlikleri ölçüldü.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

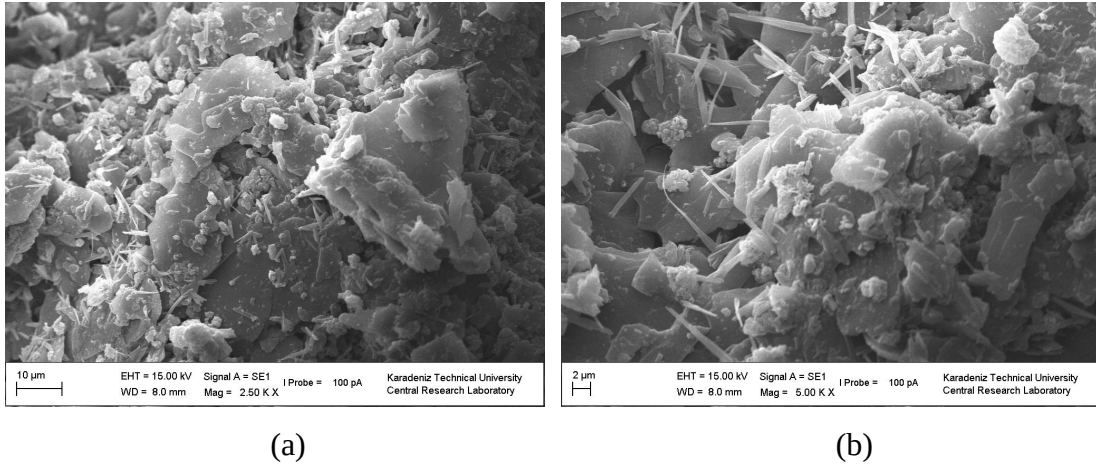
3.1. Polianilin Analizleri

3.1.1. SEM Görüntüleri

Son yıllarda, nanofiberler (Fan vd., 2012; Li vd., 2013; F. Zeng vd., 2015), nano levhalar (Shendkar vd., 2016) ve nanogüller (Rajender & Palaniappan, 2015; Y. Wang vd., 2012; C. Zhou vd., 2016) dahil olmak üzere PANI'nin çeşitli nanoyapı morfolojileri bildirilmiştir.

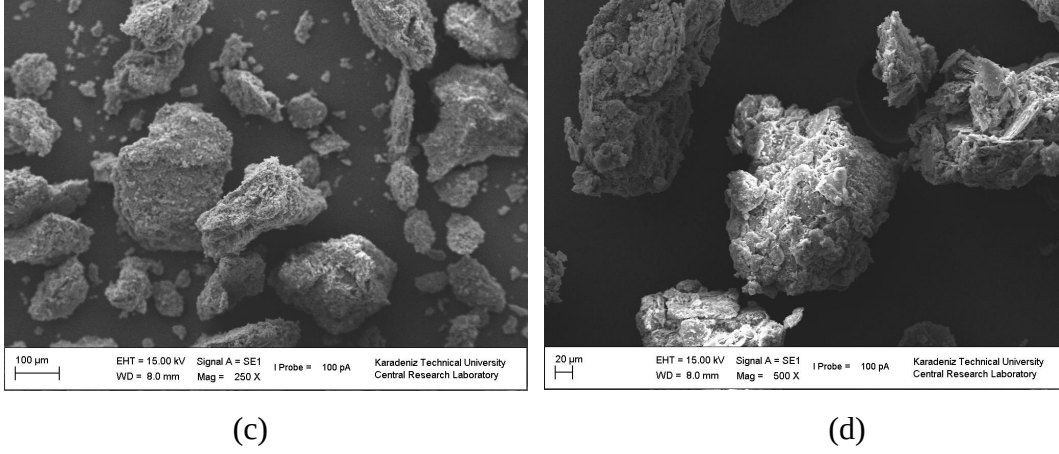
PANI'nin morfolojileri, 15.0 kV'de çalıştırılan taramalı elektron mikroskobu (SEM, ZEISS EVO LS 10) ile incelendi.

Şekil 33'deki (a) ve (b) SEM görüntüleri incelendiğinde hafifçe uzamış yapılar gözlemlenmiştir. Şekil 33'de polianilin tozunun heterojen bir yüzey yapısına sahip olduğu görülmektedir. Yüzeydeki düzensiz şekiller ve parçacıkların varlığı, polianilin zincirlerinin bir araya gelerek oluşturduğu yığın yapılarını ve agregatları işaret etmektedir.



Şekil 33. PANI SEM görüntüleri (a), (b), (c), (d)

Şekil 33'ün devamı



Agregatların varlığı, malzemenin elektriksel ve termal özelliklerini etkilemektedir. Daha büyük agregatlar, PANI'nin iletkenlik performansını sınırlayabilir ve daha düşük yüzey alanına neden olabilir.

PANI'nin parçacık boyutları ve aglomerasyon eğilimi literatürde de benzer şekilde görülmektedir. Genellikle düzensiz yığınlar ve tabaka yapılar halinde görünen PANI'nin yüzeyi genellikle düzensiz ve katmanlı yapıdadır. Bu, kompozitlerle veya dopantlarla işlenmiş PANI'de daha belirgindir. Literatürdeki SEM analizlerine göre, bu görüntüler PANI'nin tipik morfolojik özelliklerini sergilemektedir. (Budi vd., 2018; Y. Wang & Jing, 2008; Yılmaz & Küçükyavuz, 2009).

Elde edilen SEM analizleri ile PANI'nin düzensiz, topaklanmış ve granüler bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. PANI'nin bu tür bir yapısı, polimerin tipik morfolojisini yansıtır.

3.1.2. XRD Analizi

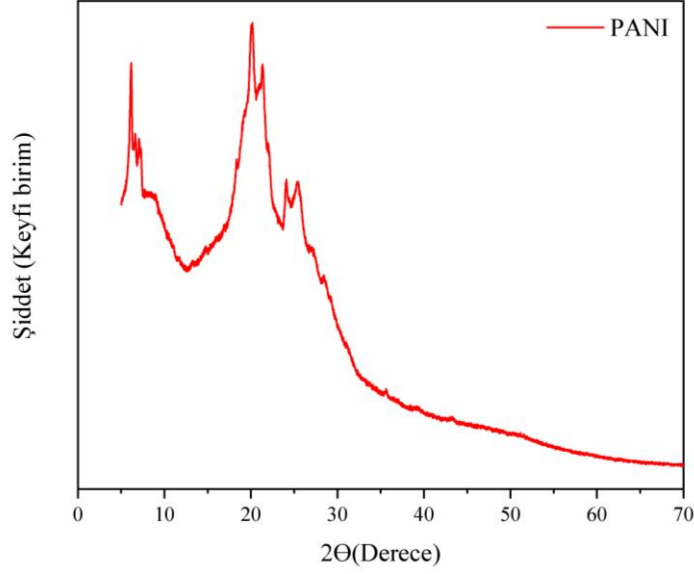
XRD analizi, sentezlenen polianilin türevi (emarildin) yapının kristal amorf özelliklerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Kristalin fazda polimer zincirlerinin düzenli dizilimi polimerin doğasına bağlı olarak farklı tiplerde olabilir ve X-Işınları Difraktometresi ile tespit edilebilir.

Şekil 34' de PANI X-ışını kırınım deseninden ilk belirgin pikin yaklaşık $6-7^\circ$ lere olduğu görülmektedir. Bu pik, PANI'nin düzenli bir yapı oluşturduğunu, ancak bu yapının yüksek oranda kristalin olmadığını göstermektedir.

İkinci belirgin ve nispeten yüksek bir pik $20-22^\circ$ de ortaya çıkmaktadır. Bu pik, polianilinin yaklaşık (110) kristal düzlemine karşılık gelir. Bu düzlem, polianilin

zincirlerinin düzenlenme biçimiyle ilgilidir. PANI'nin yarı kristalin bir doğaya sahip olduğunu ve polimer zincirleri arasında düzenli bir yapıya işaret ettiğini gösterir.



Şekil 34. PANI XRD grafiği

Üçüncü pik, 25-26° civarında olup genellikle (200) düzlemiyle ilişkilendirilir. PANI'nin moleküler yapısındaki belirli düzenlemelerin göstergesi olabilir. Bu bölgede görülen pikler, PANI'nin bazı kristal özellikler taşıdığını ancak tamamen amorf bir yapı olmadığını gösterir.

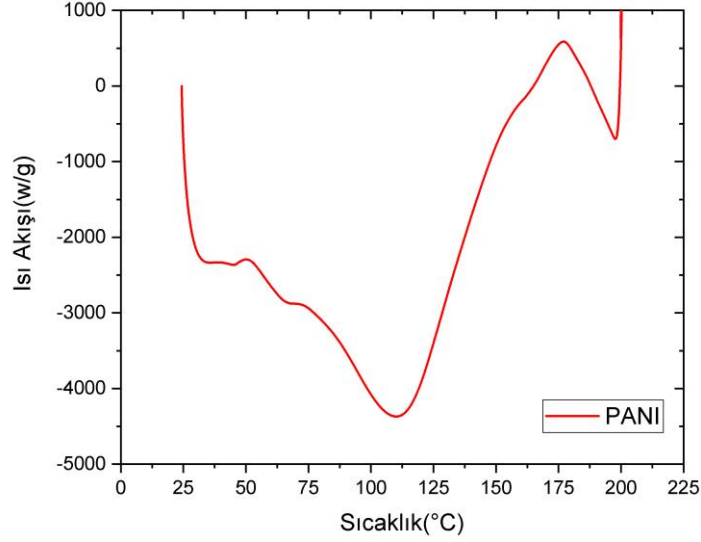
Literatüre bakıldığında PANI'nin XRD deseninde geniş piksiz yapıların olduğu ve amorf yapısının baskın olduğu belirtilmiştir. Bu yapıların, PANI'nin düzensiz polimer zincir yapısına bağlı olduğu rapor edilmiştir (Narayan vd., 2012; Shahadat vd., 2014).

3.1.3. DSC Analizi

DSC, cam geçişleri, erime, çapraz bağlanma reaksiyonu ve bozunma gibi termal geçiş sıcaklıklarını belirlemek için en yaygın kullanılan yöntemdir (L. Ding vd., 1999).

Şekil 35'de görülen PANI'nin yaklaşık 113 °C 'de çok yoğun bir endotermik pik oluşturduğu gözlenmektedir (Pielichowski vd., 1997). Bu pik, suyun polimer tarafından emilen nem biçimindeki yayılması ile ilişkilendirilebilir. Cam geçiş sıcaklığı (T_g) ile de

ilişkilendirilebilir ve bu sıcaklık literatürde de PANI için yaygın olarak belirtilmiştir (N. Sharma vd., 2024).



Şekil 35. PANI DSC grafiği

PANI' nin DSC termogramında 200°C'de daha az yoğun bir endotermik pik ortaya çıkar. Bu sıcaklıkta polimerin bir miktar yapısal yeniden düzenlenme veya termal bozunmanın erken aşamaları olabilir. Literatürde, polianilin'in termal bozunmasının ilk aşamalarında genellikle 200-250°C aralığında bu tür pikler rapor edilmiştir. Bu, zincir segmentlerinin hareketiyle ilişkili düşük enerjili bir geçiş olabilir (Alves vd., 2010).

Termal analizde farklı sıcaklıklarda gözlenen endotermik piklerin DSC ile doğrulandığı bulgusuna varılmıştır.

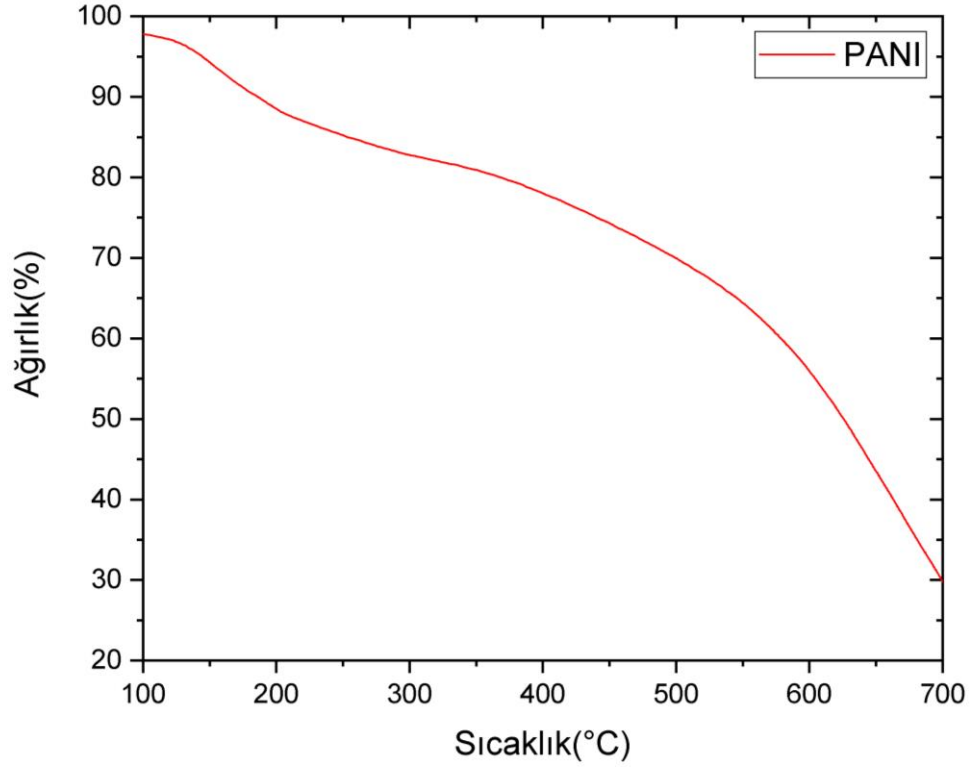
3.1.4. TGA Analizi

Termogravimetrik Analiz (TGA), bir malzemenin kütlesinin sıcaklık veya zamanla nasıl değiştiğini ölçen bir termal analiz yöntemidir. Bu teknik, genellikle inert veya oksitleyici bir atmosfer altında, belirli bir sıcaklık programı uygulanarak gerçekleştirilir. Malzeme ısıtıldığında, kütlesindeki değişimler sürekli olarak kaydedilir. TGA, bir

malzemenin termal stabilitesini, bozunma sıcaklığını, nem içeriğini ve uçucu bileşenlerin miktarını belirlemek için kullanılır (Brown, 2001).

PANI'nin DSC analizinde görülen ilk endotermik pikin suyun uzaklaştırılmasına atfedildiği TGA sonucu ile uyumludur.

Şekil 36'da görüldüğü gibi sentezlenen PANI'nin TGA analizi ile ağırlık kaybı, ortam sıcaklığı ile 700 °C aralığında ölçüldü.



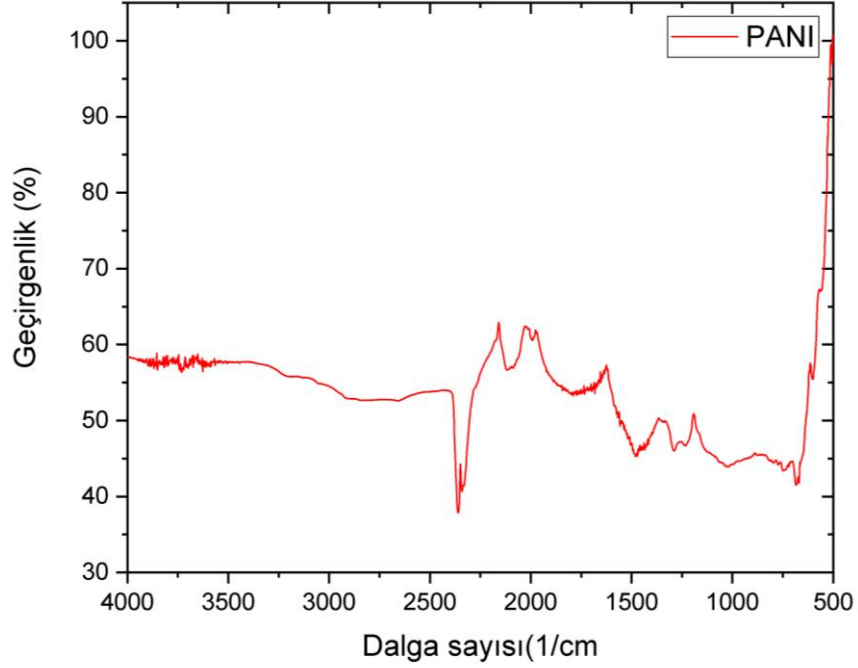
Şekil 36. PANI TGA grafiği

PANI'nin ilk ağırlık kaybı, yavaş bir şekilde yaklaşık 150°C'de su ve uçucu çözücü kaybından kaynaklanmaktadır. İkinci ağırlık kaybı 200 °C civarında başlayıp 550 °C kadar devam etmektedir. 550 °C den sonra ağırlık kaybı hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Literatürde yer alan sonuçlarla benzer aralıklar tespit edilmiştir (Matoetoe vd., 2015).

3.1.5. FTIR Analizi

FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrum analizi, bir malzemenin fonksiyonel gruplarını ve kimyasal bileşimini tanımlamak için kullanılır.

PANI'nin kimyasal yapısı, FTIR Spektrometresinde $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde incelendi.



Şekil 37. PANI FTIR analizinin grafiği

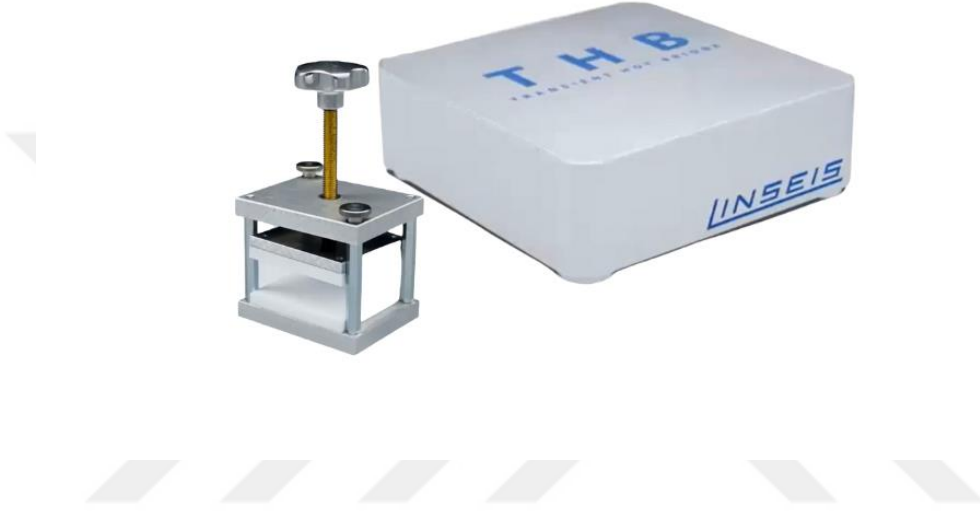
Şekil 37’de FT-IR spektrumunda gözlemlenen pikler, sentezlenen polimerik yapının Polianilin olduğunu göstermiştir. 2230 cm^{-1} civarındaki pik, katkılı PANI'nin elektriksel olarak iletken formuna karşılık gelir. FTIR spektrumları, PANI-HCl'nin dopant konsantrasyonundaki artışın, piklerin yoğunluğunda daha az değişiklik gösterdiğini ve pik konumlarında sadece hafif bir kayma olduğu görülmektedir.

Bu spektrum, polianilinin (PANI) tipik kimyasal yapısını ve fonksiyonel gruplarını doğrular. Spektrumda gözlenen karakteristik zirveler, polianilinin aromatik yapılarını ve amin gruplarını göstermektedir. Literatür ile yakın sonuçlar elde edilmiştir (Chougale vd., 2013).

3.2. PMMA-NP Analizleri

3.2.1. Termal İletkenlik Analizi

PMMA-NP kompozitlerin termal iletkenlik katsayısının belirlenebilmesi için Şekil 38’ görülen modüler yapıdaki **Linseis Transient Hot Bridge** cihazı kullanıldı.



Şekil 38. Termal iletkenlik analiz cihazı

Şekil 38’de görülen PMMA-NP kompozitlerin termal iletkenlik katsayıları incelendiğinde son derece düşük olduğu (<1 W/mK) gözlemlenmektedir.

Tablo 2’de görüldüğü gibi PMMA’ya ZnO nanoparçacıklarının eklenmesiyle PMMA-ZnO kompozitinin termal iletkenliği artmıştır. %1’lik katkı ile başlayan bu artış, %7’lik ZnO içeriğinde en yüksek seviyeye ulaşmıştır.

Tablo 2. PMMA-NP kompozitlerin termal iletkenlik katsayıları

Kompozit Malzeme	Termal İletkenlik Katsayısı(w/mK)
PMMA	0.1948 ± 0.0188
% 1 ZnO-PMMA	0.2273 ± 0.0024
% 3 ZnO-PMMA	0.2309 ± 0.0025
% 5 ZnO-PMMA	0.2381 ± 0.0008
% 7 ZnO-PMMA	0.2503 ± 0.0073
% 1 Fe ₃ O ₄ -PMMA	0.2231 ± 0.0131
% 3 Fe ₃ O ₄ -PMMA	0.2367 ± 0.0018
% 5 Fe ₃ O ₄ -PMMA	0.1991 ± 0.0266
% 7 Fe ₃ O ₄ -PMMA	0.2305 ± 0.0105
% 1 BN-PMMA	0.2314 ± 0.0071
% 3 BN-PMMA	0.1857 ± 0.0245
% 5 BN-PMMA	0.2352 ± 0.0030
% 7 BN-PMMA	0.2748 ± 0.0039
% 1 GnP-PMMA	0.2620 ± 0.0099
% 3 GnP-PMMA	0.3128 ± 0.0022
% 5 GnP-PMMA	0.2632 ± 0.0005
% 7 GnP-PMMA	0.4909 ± 0.0008

Fe₃O₄ nanoparçacıkları ile takviye edilmiş kompozitlerde, %3 katkıya kadar artan bir termal iletkenlik gözlenmiştir, ancak %5'lik katkıda bir azalma meydana gelmiştir. Fe₃O₄'ün termal iletkenlik üzerinde belirli bir noktadan sonra olumsuz etki yaratabileceğini göstermektedir. Fe₃O₄, düşük seviyelerde katkılандığında termal iletkenliği artırırken, yüksek seviyelerde aglomerasyon sebebiyle bu artış sınırlanır. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Weidenfeller vd., 2002).

BN (bor nitrür), genellikle yalıtkan bir malzeme olmasına rağmen termal iletkenliği artırıcı etkisiyle bilinir. %7'lik BN katkısında termal iletkenlik maksimum seviyeye ulaşmıştır (Pan vd., 2018).

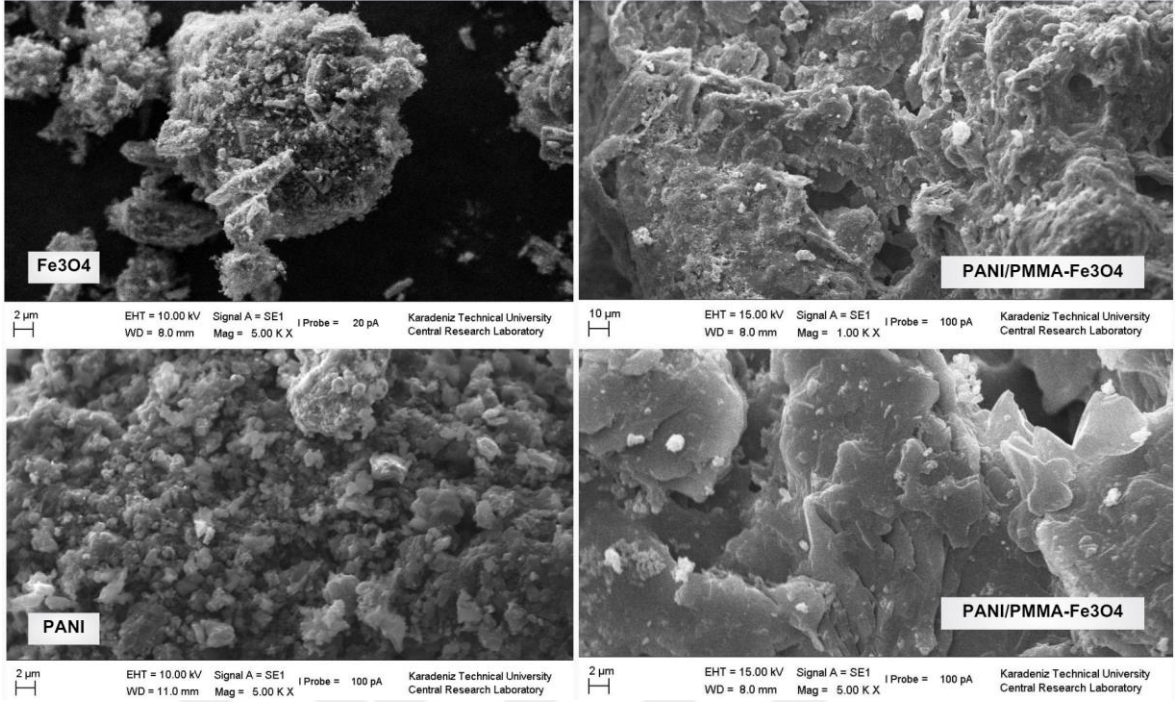
Grafen nanoplateletler (GnP), termal iletkenliği en çok artıran nanoparçacık olmuştur. %7'lik GnP katkısında termal iletkenlik 0.4909 W/mK değerine kadar çıkmıştır. Bu, grafenin mükemmel termal iletkenlik özelliklerini göstermektedir. Benzer birçok çalışmada, grafen katkılı kompozitlerde termal iletkenliğin önemli ölçüde arttığı belirtilmiştir (A. Kumar vd., 2019).

Genel olarak termal iletkenlik katsayıları saf PMMA'nın termal iletkenlik katsayısına (~ 0.2 W/mK) yakın olarak gözlenmiş, ZnO, Fe₃O₄, GNP, BN nanoparçacıkları saf PMMA'nın termal iletkenliğinde sadece küçük değişikliklere sebep olmuştur. Her ne kadar %7 lik GNP katkısının PMMA'nın termal iletkenlik katsayısında yaklaşık 2 katlık artışa neden olduysa da bu değer beklentilerin altında kalmıştır. Üretilen kompozit malzemelerde düşük termal iletkenlik değerlerine sahip olmasının nedeni PMMA ve NP karışımlarının yeteri kadar homojen olmaması ve NP katkı oranlarının düşük olmasının olduğu düşünülmektedir.

3.3. PANI/PMMA-NP Analizleri

3.3.1. SEM Analizleri

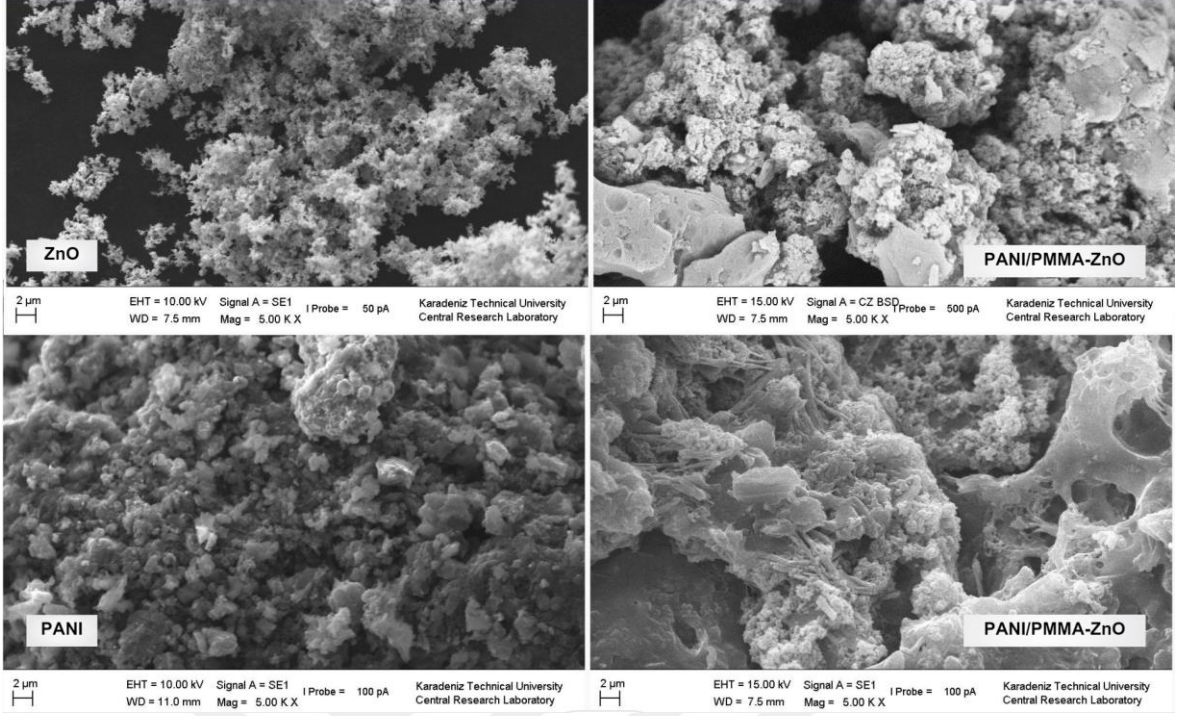
Elde edilen PANI/PMMA-NP kompozitlerin SEM görüntülerini inceleyebilmek adına her bileşenin SEM görüntüleri ele alınmıştır.



Şekil 39. PANI/PMMA- Fe₃O₄ kompozit numunenin sem görüntülerinin incelenmesi

İlk olarak Şekil 39'da Fe₃O₄ nanoparçacıkların SEM görüntüleri incelendiğinde genellikle küresel veya yarı-küresel morfolojiye sahip olup literatürde yer aldığı şekilde gözlemlenmiştir. Yapılan bir çalışmada Fe₃O₄ nanoparçacıklarının SEM görüntüleri, benzer şekilde kümeleşmiş ve düzensiz yapılar olarak gösterilmiştir. Bu çalışmada Fe₃O₄, manyetik özelliklerinden dolayı aglomerasyon eğilimi göstermektedir (Wu vd., 2008). Fe₃O₄ nanoparçacıklarının aglomerasyonu, manyetik dipol-dipol etkileşimlerinden kaynaklanır Fe₃O₄ve bu fenomen literatürde sıkça gözlemlenir. Bu aglomerasyonlar, nanoparçacıkların yüksek yüzey enerjisi ve manyetik özellikleri nedeniyle meydana gelir (Hyeon, 2003; A.-H. Lu vd., 2007).

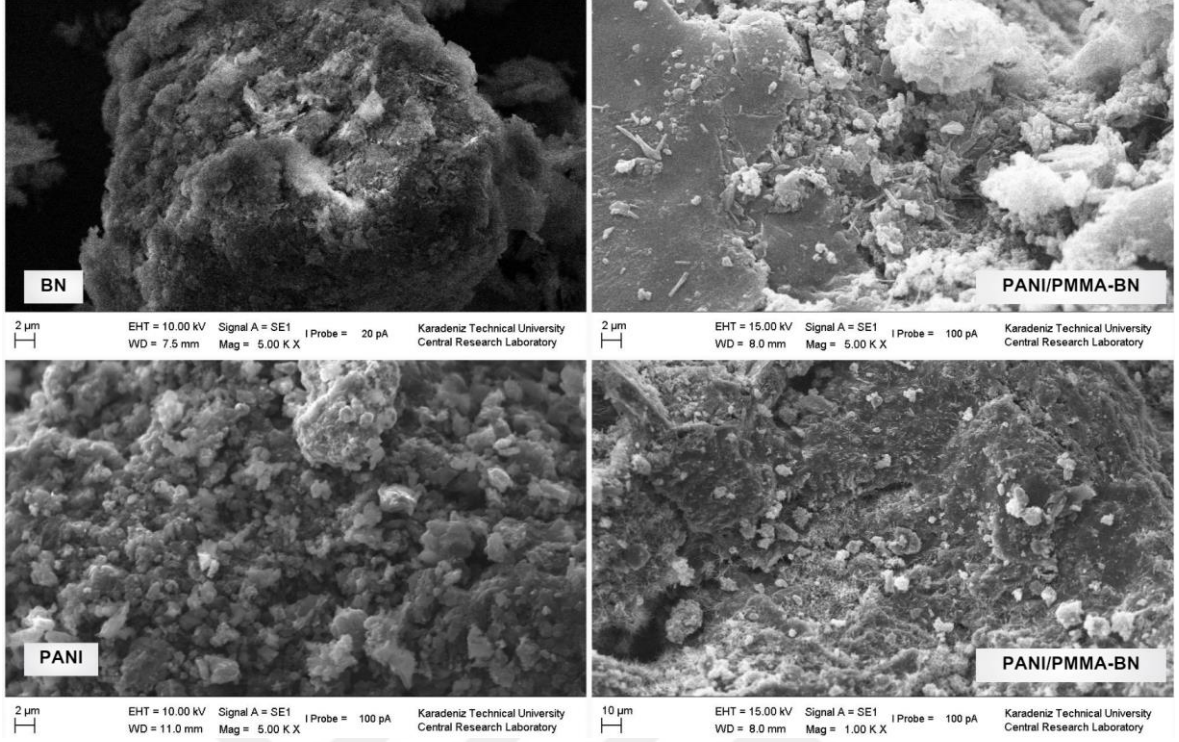
SEM görüntüleri incelendiğinde PANI/PMMA-Fe₃O₄ kompozit numunenin saf PANI'ye göre daha düzgün ve yoğun bir yapı sergilediği görülmektedir. Bu, PMMA'nın (Polimetil Metakrilat) katkısının yapıyı daha kompakt hale getirdiğini ve Fe₃O₄ nanoparçacıkları ile daha homojen bir dağılım sağladığını göstermektedir.



Şekil 40. PANI/PMMA-ZnO kompozit numunenin sem görüntülerinin incelenmesi

Şekil 40’da görülen PANI/PMMA-ZnO kompozitinin yüzey morfolojisi, saf ZnO nanoparçacıklarına kıyasla daha yoğun ve heterojen bir yapıya sahip olduğu kanısına varılmıştır. Bu durum, PMMA’nın polimer matrisi ile ZnO nanoparçacıklarının birbirleriyle iyi bir etkileşime girdiğini ve daha kararlı bir kompozit oluşturduğunu gösterir. Literatürde, PMMA’nın polimerizasyonu sırasında ZnO nanoparçacıklarının düzgün bir şekilde dağılması, kompozit malzemenin mekanik ve optik özelliklerini iyileştirdiği belirtilmiştir (Di Mauro vd., 2020).

PANI/PMMA-ZnO kompoziti incelendiğinde, ZnO nanoparçacıklarının PMMA matrisi içinde düzgün bir şekilde dağılması, daha sonra in-situ polimerizasyon ile kaplanan PANI’nin bu dağılımı koruyarak yüzeyde kompakt ve düzgün bir kaplama sağlamasına neden olmuştur. SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi, bu kombinasyon, daha sıkı bağlanmış, ince yapılı bir kompozit materyal oluşturur. Bu düzenli ve homojen dağılım, malzemenin elektriksel, optik ve mekanik performansını artırabilir.

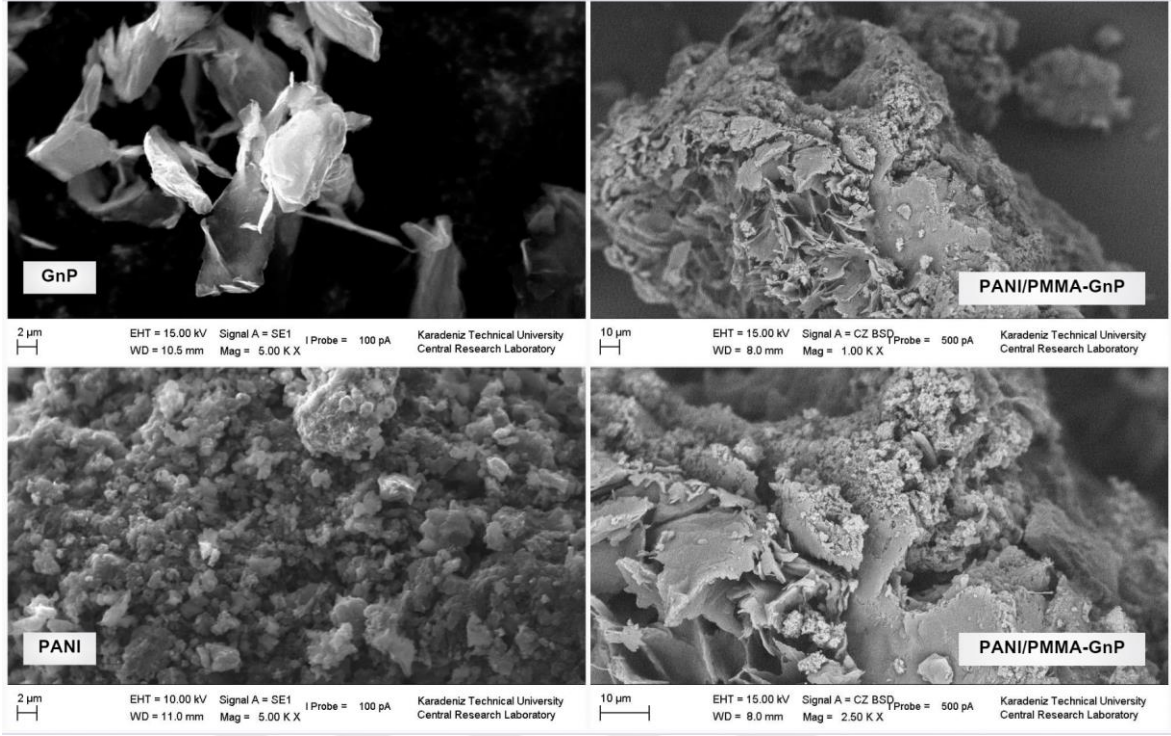


Şekil 41. PANI/PMMA- BN kompozit numunenin SEM görüntülerinin incelenmesi

Şekil 41’de görülen BN nanoparçacığının SEM görüntüleri literatürle uyuşmaktadır (Duan vd., 2008; Türkez vd., 2019). BN’nin katmanlı yapısı genellikle düz, tabakalı ve pürüzsüz yüzeylerle kendini gösterir. Amorf bölgeler, daha düzensiz ve pürüzlü yüzeyler sergileyebilirken, kristalin bölgeler düzgün ve iyi tanımlanmış tabakalardan oluşur. BN’nin grafen benzeri iki boyutlu (2D) yapısı, SEM görüntülerinde görülebilmektedir.

PANI/PMMA-BN kompozitin SEM görüntüleri incelendiğinde, BN ve PANI’nin homojen olmayan bir şekilde birleştiği görülmektedir. BN partikülleri, polimer matris içerisinde dağıtılmış gibi görünmektedir. Ancak bu dağılım tamamen homojen değildir ve yer yer agregatlar (kümeleşmeler) oluşmuştur.

PANI/PMMA-BN kompozitinin yüzeyi, PANI’nin yüzey yapısına benzer şekilde pürüzlüdür. Bu, BN’nin polimer matris ile yeterince etkileşime giremediğini ve dolayısıyla pürüzlü bir yüzey yapısının oluştuğunu gösterebilir. BN’nin polimer matris içerisinde homojen dağılmaması, malzemenin istenilen özelliklere sahip olup olmadığını sorgulatabilir. Ancak, bu tür bir yapının elektriksel ve termal iletkenlik gibi spesifik uygulamalarda kullanılma potansiyeli bulunmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü ve parçacık dağılımı, malzemenin mekanik dayanıklılığını ve işlenebilirliğini etkileyebilir.



Şekil 42. PANI/PMMA- GnP kompozit numunenin SEM görüntülerinin incelenmesi

Şekil 42’de yer alan SEM görüntülerinden yola çıkarak GnP’nin literatürde yaygın olarak rapor edilen grafen morfolojisi ile oldukça uyumlu olduğu gözlemlenmektedir (Dreyer vd., 2010; Stankovich vd., 2007; X. Wang vd., 2009). Grafen nano parçacıkları, yaprak benzeri ince ve geniş tabakalardan oluşmuş gibi görünmektedir. Bu tabakalar, birkaç nanometre kalınlığında ve mikrometre mertebesinde geniş yüzey alanına sahiptir.

Literatürde, grafen nano yapraklarının geniş yüzey alanı, kompozit malzemelerde dolgu maddesi olarak kullanımını optimize etmek için önemli bir özellik olarak belirtilmiştir (X. Wang vd., 2009).

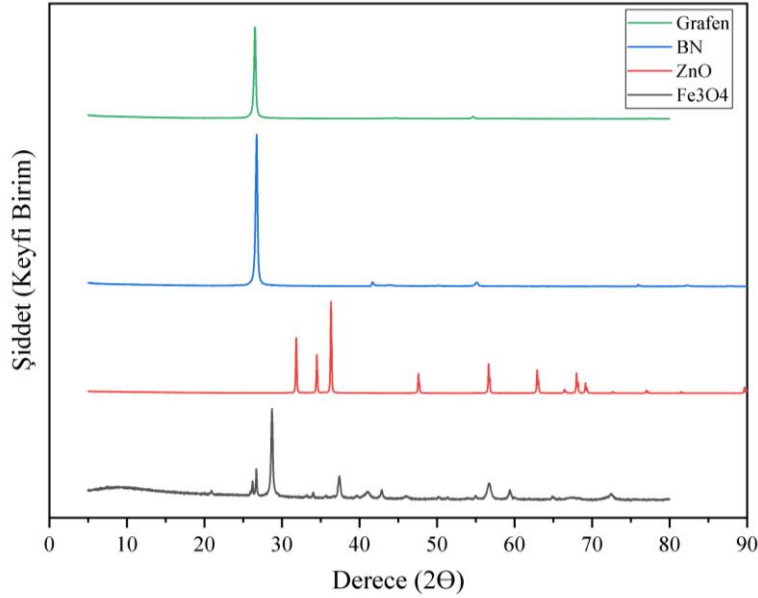
Yapılan bir çalışmada, grafen yapılarının katmanlı ve hafifçe kıvrılmış olduğu SEM görüntüleri sunulmuştur (Mattevi vd., 2011). Bu, grafen yapılarının esnek doğası ve ince yapısı nedeniyle katlanma eğiliminde olduklarını vurgulamaktadır. Grafen katmanlarının birbirlerine paralel veya hafifçe bükülmüş/kıvrılmış yapıda olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

Grafen yaprakları, ince ve esnek yapıları nedeniyle mekanik baskılar altında kıvrılma ve katlanma eğilimi gösterir. Grafen’in bu karakteristik morfolojisi, kompozit malzemelerde ve diğer uygulamalarda kullanımını etkileyen önemli bir faktördür.

PANI/PMMA-GnP kompozitinde grafen yapraklarının polimer matrisi içinde iyi dağıldığı ve PANI'nin bu matriks etrafında homojen bir şekilde polimerize olduğu gözlemlenmektedir. Bu, mikroyapısal olarak güçlü bir kompozit malzeme oluşturur. PANI'nin yüzeydeki granüler yapısı ve grafenin katmanlı yapısı bir araya gelerek, malzemenin yüzey alanını artırır ve bu da sensör, süperkapasitör gibi uygulamalarda avantaj sağlar.

3.3.2. XRD Analizi

PANI/PMMA-NP kompozitlerin XRD analizlerini gözlemlmeden önce, nanoparçacıkların XRD analizleri incelendi.



Şekil 43. Nanoparçacıkların XRD analizleri

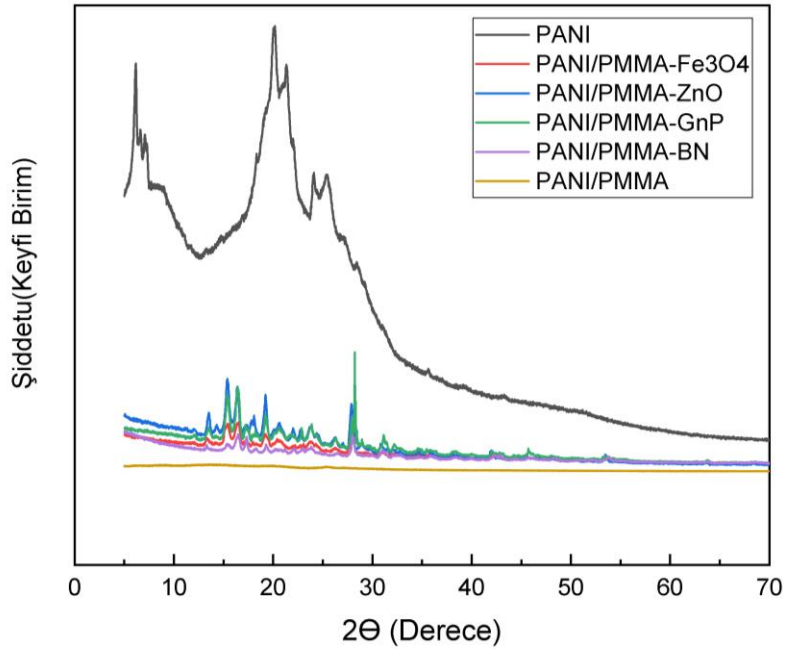
Şekil 43’de Grafen nanoparçacık için XRD pikleri incelendiğinde, genellikle $2\theta = 26.5^\circ$ civarında güçlü bir pik ile kendini göstermektedir. Bu pik, grafen katmanlarının kristal yapısını yansıtır ve grafit yapısına karşılık gelir. Grafen, tek veya birkaç katmanlı olduğunda bu pik belirgin hale gelir. Literatürde, grafen için tipik olarak 26.5° ’de (002) düzlemine karşılık gelen güçlü bir pik rapor edilmiştir (Geim & Novoselov, 2007).

BN için tipik XRD pikleri, 26.7° civarında görülmektedir. Bu pik, BN'nin altıgen yapısı (h-BN) ile ilişkilidir ve grafen ile benzerlik gösterir. BN'nin kristal yapısı, grafene

benzer şekilde iki boyutlu bir düzenlemeye sahiptir. Literatürdeki bulgularla tutarlı olduğu tespitine varılmıştır (Chopra vd., 1995).

ZnO için XRD pikleri, $2\theta = 31.7^\circ, 34.4^\circ, 36.3^\circ, 47.5^\circ, 56.6^\circ, 62.8^\circ, 67.9^\circ$ ve 69.1° gibi değerlerde olduğu görülmektedir. Bu pikler, ZnO'nun altıgen wurtzite yapısına karşılık gelir. ZnO'nun XRD pikleri literatürde sıkça rapor edilen değerlere karşılık gelir. Bir çalışmada ZnO için $2\theta = 36.3^\circ$ 'deki (101) düzlemi, çok yaygın olarak belirtilmiştir (Özgür vd., 2005).

Fe_3O_4 için karakteristik XRD pikleri, $2\theta = 28.1^\circ, 35.5^\circ$ ve 57.1° civarında olarak gözlemlenmiştir. Bu pikler, Fe_3O_4 'ün ters spinel kristal yapısına karşılık gelir. Fe_3O_4 için literatürde yaygın olarak 35.5° 'de (311) düzlemine karşılık gelen pik rapor edilmiştir ("Book Reviews. Announcements.", 1997; Wu vd., 2008; H. Zeng vd., 2002).



Şekil 44. PANI, PANI/PMMA, PANI/PMMA-NP kompozitlerin XRD analizleri

Şekil 44'de yer alan PANI/PMMA kompozitinin XRD analizi incelendiğinde PANI'ye göre daha az belirgin ve neredeyse amorf bir XRD paterni gözlemlenmektedir. PMMA, amorf bir polimerdir ve bu nedenle XRD'de keskin pikler vermemesi beklenir. PANI'nin amorf yapısı ile PMMA'nın amorf yapısının birleşmesi, geniş ve belirgin olmayan bir XRD paternine yol açar. PANI/PMMA kompoziti için gözlemlenen XRD paterni, PMMA'nın amorf yapısı ile PANI'nin kristalin yapısının birleşimini temsil eder ve literatürle uyumludur (Hodge vd., 1996).

PANI/PMMA-Fe₃O₄ kompozitinin XRD analizine bakıldığında Fe₃O₄'e ait olan karakteristik pikler (özellikle $2\theta \approx 30.1^\circ$, 35.5° , 43.2°) gözlemlenmektedir.

PANI/PMMA-ZnO kompozitinin XRD analizi incelendiğinde ZnO'nun karakteristik pikleri ($2\theta \approx 31.7^\circ$, 34.4° , 36.3°) belirgin şekilde görülmektedir.

PANI/PMMA-GnP kompozitinin XRD analizinde grafen nanoparçacıklarına ait $2\theta \approx 26.5^\circ$ piki göze çarpmaktadır.

PANI/PMMA-BN kompozitinin XRD analizinde yer alan BN' nin $2\theta \approx 26.7^\circ$ pikinin, grafen ile benzer bir pike sahip olabileceği düşünülmektedir.

Şekil 44'de XRD analizleri görülen in-situ polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen PANI/PMMA-NP kompozitlerinde, nano parçacıkların polimer matrisi içinde entegre olduğu ve kimyasal bağlanmanın sağlanmış olabileceği düşünülmektedir. Bu yöntem, nano parçacıkların polimer matrisine düzgün bir şekilde dağılmasını ve stabilize olmasını sağlamış olabilir.

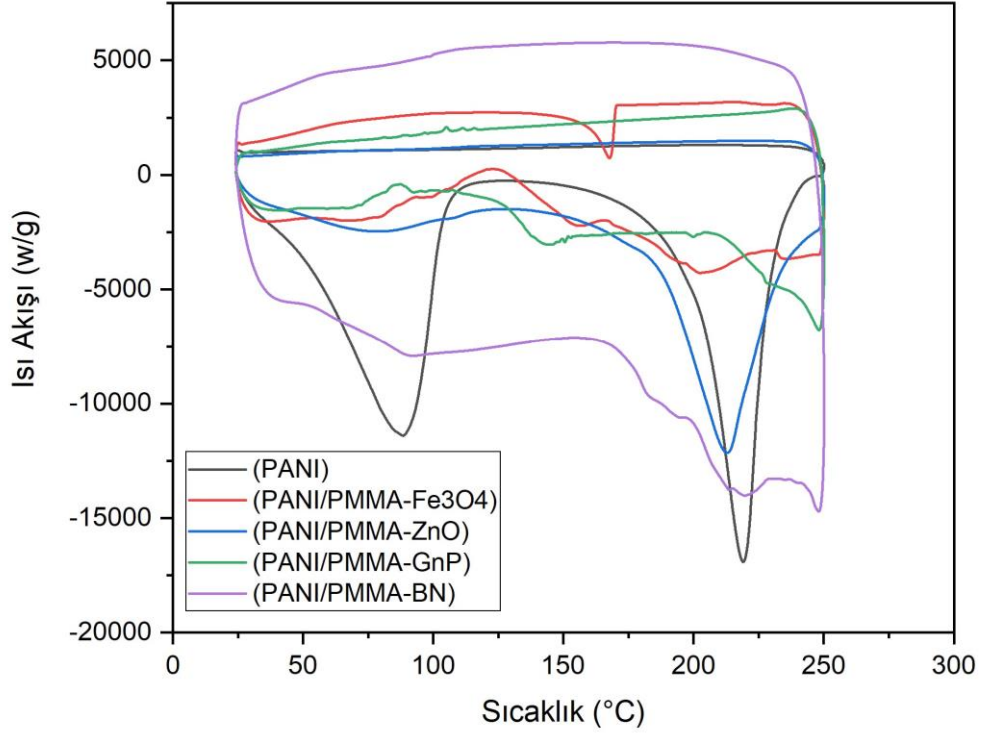
Başka bir çalışmada, in-situ polimerizasyon yöntemi ile elde edilen PANI/CoFe₂O₄ nanokompozitlerinde CoFe₂O₄ nanoparçacıklarının karakteristik pikleri belirgin olup, PANI'nin yarı kristalin yapısı ile etkileşime girdiği gözlemlenmiştir (Sehrawat vd., 2023).

3.3.3. DSC Analizi

Kompozit numunelere yapılan DSC analizi, malzemenin termal özellikleri hakkında oldukça önemli bilgiler sunar. DSC analizi, kompozit malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve termal bozunma sıcaklığı (T_d) gibi kritik noktalarını belirlemenin yanı sıra, bu malzemelerin termal kararlılığı ve dolgu maddesi ile polimer matrisi arasındaki etkileşimler hakkında da derinlemesine yorumlar yapılmasına olanak tanır (Le & Huang, 2015).

Farklı nanoparçacıklar (Fe₃O₄, ZnO, GnP, BN) polimer matrisiyle farklı şekillerde etkileşime girebilmektedir. Bu etkileşimler, polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtlar veya artırır, bu da cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve termal bozunma sıcaklığı (T_d) üzerinde etkili olur.

Nanoparçacıklar, genellikle termal kararlılığı artırarak bozunma sıcaklıklarını yukarı çeker. Örneğin, ZnO ve Fe₃O₄ gibi nanoparçacıklar, polimer matrisini stabilize eder ve termal bozunmayı geciktirebilmektedir (Liufu vd., 2005).



Şekil 45. PANI/PMMA-NP kompozitlerin DSC analizleri

Şekil 45’de görülen siyah eğri yaklaşık 250°C civarında büyük bir endotermik pik gösterir, bu da PANI'nin termal bozunma sıcaklığına karşılık gelir. Diğer kompozitlerle kıyaslandığında, saf PANI'nin termal kararlılığının daha düşük olduğu söylenebilir.

Kırmızı olan PANI/PMMA- Fe_3O_4 kompozit eğrisi yaklaşık 250°C civarında bir pik var, ancak bu pik saf PANI'ye göre daha geniş ve daha az derindir. Fe_3O_4 nanoparçacıkları, PANI'nin termal kararlılığını bir miktar artırmış gibi görünmektedir.

Mavi olan PANI/PMMA-ZnO kompozit eğrisi yaklaşık 230-250°C aralığında daha geniş bir pik gösterir. ZnO nanoparçacıklarının, termal stabiliteyi artırarak PANI/PMMA kompozitinin termal davranışını iyileştirmiş olabileceği söylenebilir.

Yeşil olan PANI/PMMA-GnP kompozit eğrisi yaklaşık 200-250°C aralığında geniş bir pik gösterir. GnP nanoparçacıkların eklenmesiyle, termal kararlılık artmış ve geçişler daha kompleks hale gelmiş olabilir. GnP, polimerin kristalleşmesini etkileyebilir veya polimer matrisi içinde bir bariyer işlevi görebilir, böylece ısı dağılımını ve bozunma davranışını değiştirebilir. Bu yüzden DSC eğrilerinde daha geniş sıcaklık aralığında farklı geçişler gözlemlenir. Literatürde görülen çalışmalarda GnP nanoparçacıklarının, polimer

matrisinde bozunma sıcaklığını yükselterek termal stabiliteyi artırdığı ve geçişlerin karmaşıklığını etkilediği tespit edilmiştir (Jesuarockiam vd., 2019; A. Kumar vd., 2019).

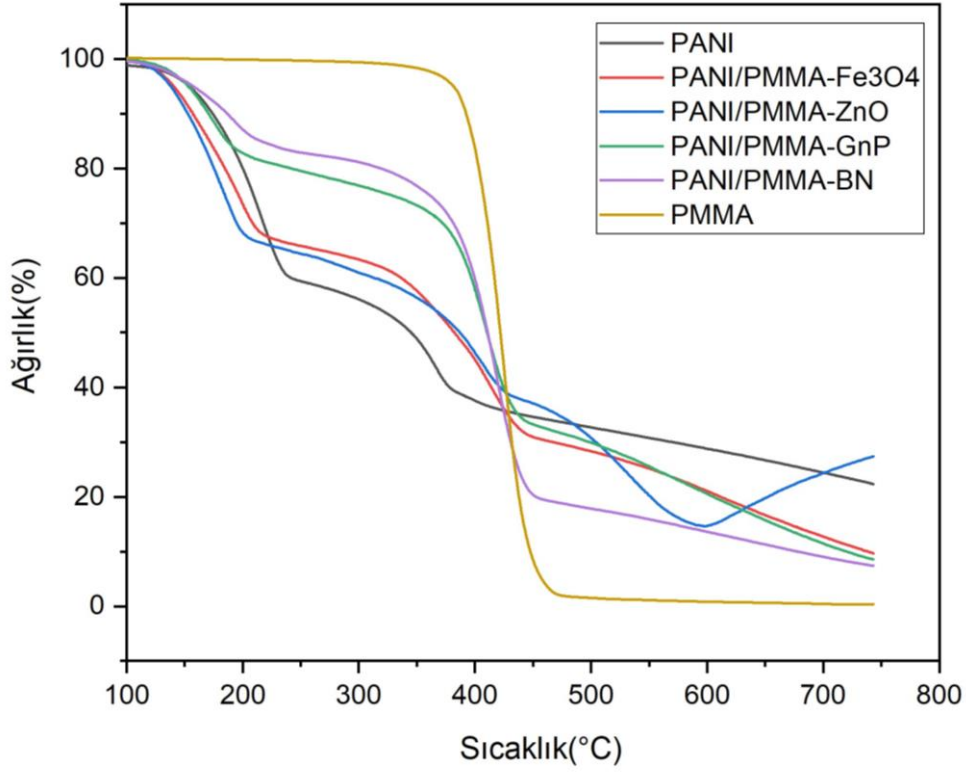
Mor olan PANI/PMMA-BN kompozit eğrisinin diğerlerinden farklı olarak, 200-250°C aralığında daha geniş ve daha az derin bir geçiş olarak meydana gelmiştir. BN nanoparçacıklarının, kompozitin termal stabilitesini önemli ölçüde artırmış olduğu söylenebilir. Literatürde BN nanoparçacıklarının eklenmesiyle polimer matrislerinde termal kararlılığın ve ısı iletkenliğinin arttığı bulgularına erişilmiştir. BN'nin yüksek ısı iletkenliği ve kimyasal kararlılığı, kompozit malzemelerin termal dayanımını iyileştirir. DSC analizinde BN katkılı kompozitlerde bozunma sıcaklıklarının daha yüksek olduğu ve Tg'nin arttığı rapor edilmiştir (W. Zhou vd., 2014).

3.3.4. TGA Analizi

TGA analizleri, kompozitlerin sıcaklığa dayanma kapasiteleri ve dolgu maddelerinin etkilerini doğrulamak için kullanılır. Kompozitlerin ağırlık kaybı eğrileri üzerinden termal kararlılıklarını değerlendirebiliriz. Örneğin, bozunma sıcaklıkları, kompozit malzemelerin hangi sıcaklıklarda yapısal bütünlüklerini kaybettiklerini gösterir. Farklı nanoparçacıkların (ZnO, Fe₃O₄, GnP, BN) polimer matrisinin termal dayanımını nasıl etkilediği incelenebilir (Khan vd., 2017; Salahuddin vd., 2018).

Şekil 46'da görülen TGA analizleri incelendiğinde, sarı eğri olan PMMA'nın yaklaşık 350°C civarında hızlı bir ağırlık kaybı göstererek en erken bozunma malzemesi olduğu kanısına varılmıştır. Aynı şekilde literatürde sıkça örneklerine rastlanmaktadır (El-Zaher vd., 2014). Bu bozunma, genellikle ısı ile ana zincir kırılmasına ve monomer birimlerinin ayrılmasına bağlıdır.

Saf PANI ise, PMMA'ya göre daha yüksek sıcaklıklarda (~600°C) daha kademeli bir bozunma sergiler. Termal kararlılığı PMMA'ya göre daha iyidir. Bunun nedeni, PANI'nin aromatik yapısı ve yüksek termal dayanım gösteren yapı taşlarına sahip olmasıdır. Literatürde yer alan bulgularla yakın değerlere ulaşılmıştır (Chandrankanthi & Careem, 2000; Saadattalab vd., 2016).



Şekil 46. PANI/PMMA-NP kompozitlerin TGA eğrileri

Şekil 46' da görülen kırmızı olan PANI/PMMA- Fe_3O_4 kompozitinin TGA eğrisi incelendiğinde saf PANI'ye benzer bir termal stabilite gösterdiği, ancak yaklaşık 400°C'de daha erken bir bozunma başlattığı tespit edilmiştir. Fe_3O_4 nanoparçacıkları, genellikle polimer matrisiyle güçlü bir etkileşim sağlar ve termal kararlılığı artırır. Ancak PANI ile etkileşime geçen Fe_3O_4 nanoparçacıkları manyetik özellikleri ve ısı iletkenliği nedeniyle polimerin iç yapısındaki ısı akışını artırarak bozunmayı hızlandırabilir. Bu nedenle, kompozitler daha düşük sıcaklıklarda parçalanmaya başlayabilir (Hussain vd., 2018; Pradhan & Yadavalli, 2024).

Mavi renkli olan PANI/PMMA-ZnO kompozitin TGA eğrisine bakıldığında bozunmaya daha geç başlamış olduğu ve daha iyi termal kararlılık gösterdiği (~500°C ve üzeri) söylenebilir.

Yeşil renkli olan PANI/PMMA-GnP kompozitin TGA eğrisinde ise ZnO ile benzer şekilde yüksek sıcaklıklarda (~450°C) iyi bir termal kararlılık sergilediği gözlenmektedir.

Literatüre bakıldığında polimer kompozitlerde GnP'nin malzemelerin termal kararlılığını önemli ölçüde artırdığı söylenebilir. Özellikle polipropilen (PP) gibi

polimerlerde GnP'nin eklenmesiyle termal stabilitenin önemli ölçüde yükseldiği rapor edilmiştir. Örneğin, PP/GnP kompozitlerinde bozunma sıcaklıklarının (T10, T50 gibi) artışı, GnP'nin difüzyon bariyeri görevi görerek bozunmayı geciktirdiği belirtilmiştir. Bu, TGA eğrilerinde daha geç ağırlık kaybı ve daha yüksek sıcaklıklarda bozunma ile sonuçlanmıştır (Sutar vd., 2021; Yee & Ghayesh, 2023).

Mor olan PANI/PMMA-BN kompozitinin TGA eğrisi incelendiğinde diğerlerinden biraz daha erken bozunsa da ($\sim 450^{\circ}\text{C}$), PMMA'dan çok daha iyi bir termal stabilite sunduğu görülmektedir. Literatüre bakıldığında, BN nanoparçacıklarıyla takviye edilen kompozitlerin, özellikle termal stabilite açısından önemli iyileşmeler gösterdiği rapor edilmiştir. TGA analizlerinde BN katkılı kompozitler, saf polimerlere göre daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başlar ve daha uzun süre dayanır (X. Liu vd., 2020; Uzay, 2022).

ZnO ve GnP takviyeli kompozitler, en yüksek termal kararlılığı gösterir. PMMA en erken bozunma gösteren numune olup, PANI ve diğer takviyeli kompozitler bu malzemeye göre çok daha dayanıklıdır. Nanoparçacıkların varlığı, termal stabiliteyi artırmış, özellikle ZnO ve GnP'nin termal kararlılığı en yüksek seviyede olmuştur. Fe_3O_4 ve BN katkılı kompozitler de termal stabiliteyi iyileştirse de, ZnO ve GnP kadar etkili değildir.

3.3.5. Termal İletkenlik Analizi

% 7 NP katkılı PANI/PMMA-NP kompozitlerin termal iletkenlik katsayıları da PMMA-NP kompozitlerinin analizinde olduğu gibi Linseis Transient Hot Bridge cihazı ile ölçülmüştür ve sonuçlar Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tablo 3. % 7 NP içeren PANI/PMMA-NP kompozitlerinin termal iletkenlik katsayıları

Kompozit Malzeme	Termal İletkenlik Katsayısı (W/Mk)
PANI/PMMA-ZnO	0.1420
PANI/PMMA- Fe_3O_4	0.0842
PANI/PMMA-BN	0.7202
PANI/PMMA-GnP	0.9703

Tablo 3’de görülen PANI/PMMA-NP kompozitlerinin termal iletkenlik katsayıları incelendiğinde literatürdeki çalışmalarla uyumlu görünmektedir.

PANI/PMMA-ZnO kompozitinde yer alan ZnO, polimer matrisine eklenerek termal iletkenliği artırabilir, ancak bu etki sınırlıdır. ZnO genellikle optik ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde etkili olsa da, termal iletkenliği çok yüksek değildir (Ponnamma vd., 2019). Bu çalışmada PANI/PMMA-ZnO kompoziti için termal iletkenlik katsayısı 0.1420 W/mK olarak ölçülmüştür.

PANI/PMMA-Fe₃O₄ kompozitinde NP olarak görev alan Fe₃O₄ (demir oksit), manyetik özellikleriyle bilinir ve termal iletkenliği diğer nanoparçacıklara göre daha düşüktür. Termal iletkenliği sınırlıdır ve genellikle 0.05-0.1 W/mK aralığındadır. Literatürde de yakın sonuçlar rapor edilmiştir (Chi vd., 2017).

PANI/PMMA-BN kompozitinde BN (boron nitrit) yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Elektriksel olarak yalıtkan olmasına rağmen, kompozitlerde termal iletkenliği önemli ölçüde artırabilir. BN katkılı kompozitler, termal iletkenliği iyileştirir ve 0.5-1 W/mK aralığında değerler sunar. Literatürde bazı çalışmalarda BN'nin termal iletkenliği artırdığı ve bu değerlerin yaklaşık 0.7 W/mK'ya ulaştığı rapor edilmiştir (Guerra vd., 2019).

PANI/PMMA-GnP kompozitinde, GnP en yüksek termal iletkenliği sağlayan nanoparçacıklardandır. Grafen bazlı malzemeler, polimer kompozitlerde termal iletkenliği ciddi ölçüde artırabilir ve literatürde 1 W/mK'ya yakın veya daha yüksek değerlere ulaşılabilir. Literatürde yer alan çalışmalarda, grafen katkılı kompozitlerin termal iletkenliğinin 0.8-2 W/mK aralığında olduğu belirtilmiştir (Chen vd., 2018; X. Huang vd., 2020).

3.3.6. Elektriksel İletkenlik Analizi

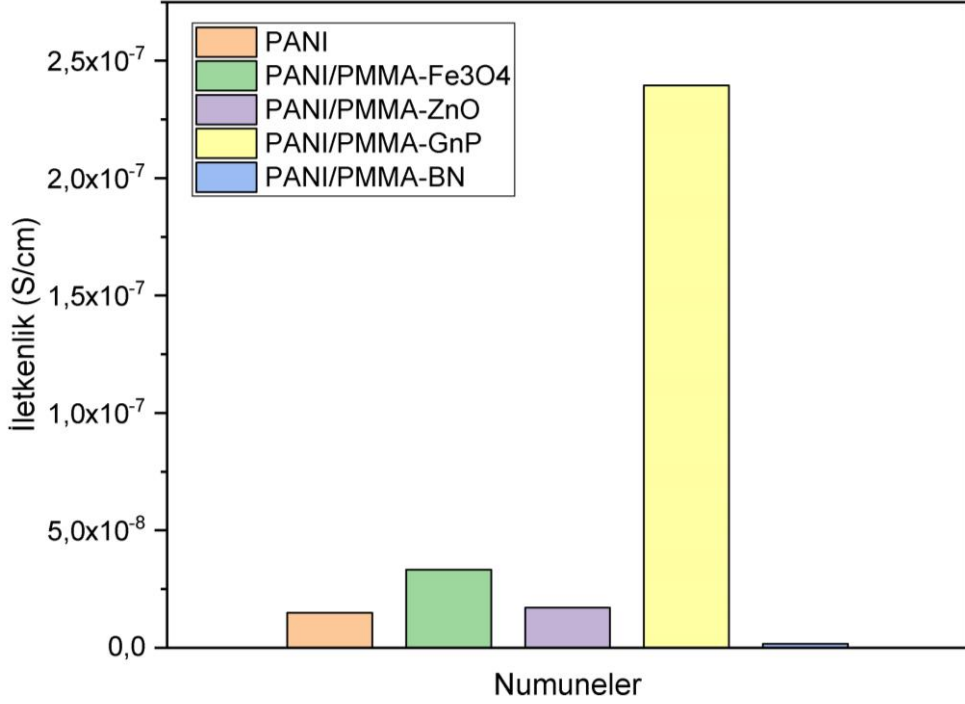
Elde edilen toz haldeki PANI/PMMA-NP kompozitlerinin elektriksel iletkenliğinin ölçülmesi için Şekil 47’de görülen Nanomagnetics markasının ezHEMS modeli olan elektriksel iletkenlik cihazı kullanılmıştır. Toz haldeki PANI/PMMA-NP kompozitlerinin elektriksel iletkenlik değerleri Şekil 48’de gösterilmiştir.



Şekil 47. Elektriksel iletkenlik cihazı

PANI' nin elektriksel iletkenliği, özellikle doplama işlemi ve polimerizasyon koşullarına bağlı olarak değişir. Literatürde, HCl ile doplanmış PANI'nin iletkenliği genellikle $1-10^{-2}$ S/cm civarında rapor edilmiştir, ancak bu değerler belirli doplama seviyelerinde ve ideal koşullarda elde edilmiştir. Emeraldin baz formunda doplanmamış PANI'nin iletkenliği çok daha düşük olup, genellikle 10^{-9} ila 10^{-6} S/cm arasında değişir. HCl ile protonlanmış PANI, ideal koşullarda 1-10 S/cm aralığına kadar çıkabilir (Benykhlef vd., 2016; Özdemir vd., 2006; Sinha vd., 2009).

PANI'nin iletkenliği, polimerizasyon sürecinde kullanılan koşullara (monomerin türü, çözücü, sıcaklık, katkı maddeleri gibi) bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir. Yetersiz oksidasyon veya dopant kullanılmaması, düşük iletkenliğe neden olabilir. Özellikle emeraldin baz formu, dopantsız ise yalıtkan veya yarı iletken özellik gösterir (MURAT YAŞAR, 2010; Qaiser vd., 2012; Stejskal vd., 1998).



Şekil 48. PANI/PMMA-NP kompozitlerin elektriksel iletkenlik analizleri

Şekil 48' deki grafikte görüldüğü gibi, farklı tipte tozlarla katkılanırılan PANI kompozitlerinin elektriksel iletkenliği önemli ölçüde değişir. Saf PANI, 5×10^{-8} S/cm 'nin hemen üzerinde bir değerle en düşük elektriksel iletkenliği sergiler. PANI matrisine Fe₃O₄ eklenmesi, iletkenliği hafifçe yaklaşık $7,5 \times 10^{-8}$ S/cm 'ye yükseltir ve demir oksidin malzemenin iletken özelliklerini geliştirmede olumlu, ancak düşük bir etkiye sahip olduğu söylenebilir (Salah, 2019). Buna karşılık, PANI/PMMA-ZnO kompoziti, saf PANI'ye oldukça benzer iletkenlik değerleri göstermektedir. Bu, ZnO'nun kompozitin iletkenliğini önemli ölçüde iyileştirmeye katkıda bulunmadığını göstermektedir. Literatürde de ayı örneklere rastlanmaktadır (Choudhary, 2017; Ponnamm vd., 2019). (Moyseowicz vd., 2023). Özellikle, PANI/PMMA-GnP kompoziti, yaklaşık $2,3 \times 10^{-7}$ S/cm değerine ulaşarak en yüksek iletkenliği göstermektedir. Bu önemli artış, polimer matrisler için üstün bir iletken dolgu maddesi olarak GnP'yi vurgulayan literatürle tutarlı olan grafit nanoplakların (GnP) oldukça iletken yapısından kaynaklanmaktadır. GnP yüksek yüzey alanı ve iki boyutlu yapısı sayesinde polimer içinde iletken yollar oluşturur ve düşük dolgu oranlarında bile iletkenlikte büyük artışlar sağlar (Mohan vd., 2018; Moyseowicz vd., 2023). Öte yandan, PANI/PMMA-BN kompoziti, mükemmel bir yalıtkan olan bor nitrürün (BN) kompozitin elektriksel

iletkenliğini önemli ölçüde azalttığını düşündürerek neredeyse sıfır iletkenlik göstermektedir. Literatürle karşılaştırıldığında, bu bulgular bu malzemelerin beklenen davranışıyla örtüşmektedir (Lewis vd., 2019; Perets vd., 2014).



4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında PANI(Polianilin) tozu kimyasal polimerizasyon metoduyla üretilmiştir.

PMMA granülleri eriyik karıştırma yöntemi ile benzen içerisinde çözündürülmüştür. Hazır olarak alınan Fe_3O_4 , ZnO, GNP ve BN nanoparçacıkları PMMA eriyik karıştırıcıya eklenerek PMMA-NP kompozitlerin eldesi sağlanmıştır.

Elde edilen PMMA-NP kompozitler toz haline getirildikten sonra yerinde polimerizasyon yöntemiyle PANI/PMMA-NP kompozitleri elde edilmiştir.

PANI, PMMA-NP ve PANI/PMMA-NP kompozitlerine XRD, SEM, TGA, DSC, termal ve elektriksel iletkenlik analizleri yapılmıştır.

Yapılan çalışmalar neticesinde aşağıdaki genel sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Kimyasal polimerizasyon metoduyla üretilen PANI toz, yapılan analizler sonucunda literatürde yer alan raporlarla benzer değerlere ulaşılarak başarılı bir üretim gerçekleştirilmiştir.
2. PMMA-NP kompozitlerinin termal iletkenlikleri genel olarak saf PMMA'nın termal iletkenlik katsayısına ($\sim 0.2 \text{ W/mK}$) yakın olarak gözlenmiş, ZnO, Fe_3O_4 , GNP, BN nanoparçacıkları saf PMMA'nın termal iletkenliğinde sadece küçük değişikliklere sebep olmuştur. %7 lik GNP katkısının PMMA'nın termal iletkenlik katsayısında yaklaşık 2 katlık artışa neden olmuştur.
3. PANI/PMMA-NP kompozitlerinin analizlerinde nanoparçacıkların varlığı, termal stabiliteyi artırmış, özellikle ZnO ve GNP'nin termal kararlılığı en yüksek seviyede olmuştur. Fe_3O_4 ve BN katkılı kompozitler de termal stabiliteyi iyileştirse de, ZnO ve GNP kadar etkili olmadığı sonucuna varılmıştır.
4. PANI/PMMA-NP kompozitlerinin termal iletkenlikleri incelendiğinde GNP ile en yüksek termal iletkenliği sağlanırken, Fe_3O_4 en düşük etkiyi göstermektedir. Bu sonuçlar, kullanılan nanoparçacıkların doğrudan termal iletkenlik özelliklerine bağlıdır ve literatürle karşılaştırıldığında, benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir.
5. PANI/PMMA-NP kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri incelendiğinde GNP ve Fe_3O_4 gibi dolgu maddelerinin, içsel iletken özellikleri nedeniyle

iletkenliği artırdığını, yalıtım yetenekleriyle bilinen BN gibi dolgu maddelerinin ise elektriksel performansı bastırdığını sonucuna varılmıştır.



5. ÖNERİLER

1. PANI'nin morfolojik yapısında daha homojen bir yüzey elde etmek için sentez koşullarının optimize edilmesi gerekebilir.
2. PMMA/NP kompozitlerine eklenen NP % oranları artırılarak elde edilen kompozitlerin termal iletkenlikleri artırılabilir. Böylelikle PAN/PMMA-NP kompozitlerinin de termal ve elektriksel iletkenliklerinde artışlar meydana gelebilir.



6. KAYNAKLAR

- Abelson, R. P. (1997). A retrospective on the significance test ban of 1999 (If there were no significance tests, they would be invented). L. L. Harlow, S. A. Mulaik, & J. H. Steiger (Dü) içinde, *What if there were no significance tests?* (s. 117-141). New Jersey, Mahwah: Erlbaum.
- Anderson, T. (1962). On the distribution of the two-sample Cramer-von Mises criterion. *The Annals of Mathematical Statistics*, 33(3), 1148-1159.
- Anderson, T., & Darling, D. (1952). Asymptotic theory of certain goodness of fit criteria based on stochastic processes. *The Annals of Mathematical Statistics*, 23(2), 193-212.
- Anderson, T., & Darling, D. (1954). A test of goodness of fit. *Journal of the American Statistical Association*, 49(268), 765-769.
- Angus, J. (1994). The probability integral transform and related results. *SIAM review*, 36(4), 652-654.
- Balakrishnan, N., & Nevzorov, V. (2004). *A primer on statistical distributions*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Baringhaus, L., & Henze, N. (1988). A consistent test for multivariate normality based on the empirical characteristic function. *Metrika*, 35(1), 339-348.
- Bera, A., & Jarque, C. (1981). Efficient tests for normality, homoscedasticity and serial independence of regression residuals: Monte Carlo evidence. *Economics Letters*, 7(4), 313-318.
- Brys, G., Hubert, M., & Struyf, A. (2008). Goodness-of-fit tests based on a robust measure of skewness. *Computational statistics*, 23(3), 429-442.
- Brys, G., Hubert, M., & Struyf, A. (2008). Goodness-of-fit tests based on a robust measure of skewness. *Computational Statistics*, 23(3), 429-442.
- Cabaña, A., & Cabaña, E. (2003). Tests of normality based on transformed empirical processes. *Methodology and Computing in Applied Probability*, 5(3), 309-335.
- Chaichatschwal, R., & Budsaba, K. (2007). A power comparison of goodness-of-fit tests for normality based on the likelihood ratio and the non-likelihood ratio. *Thailand Statistician*, 5(2007), 57-68.
- Chen, L., & Shapiro, S. (1995). An alternative test for normality based on normalized spacings. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 53(3-4), 269-287.

- Cochran, W. (1952). The χ^2 test of goodness of fit. *The Annals of Mathematical Statistics*, 23(3), 315-345.
- Coin, D. (2008). A goodness-of-fit test for normality based on polynomial regression. *Computational Statistics & Data Analysis*, 52(4), 2185-2198.
- Cox, D. (1961). Tests of separate families of hypotheses. J. Neyman (Dü.), *Proceedings of the fourth Berkeley symposium on mathematical statistics and probability*. içinde 1, s. 105-123. University of California Press.
- Cox, D. (1962). Further results on tests of separate families of hypotheses. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 24(2), 406-424.
- Cramér, H. (1928). On the composition of elementary errors. *Scandinavian Actuarial Journal*, 1928(1), 13-74. doi:10.1080/03461238.1928.10416862
- Crzgorzewski, P., & Wirczorkowski, R. (1999). Entropy-based goodness-of-fit test for exponentiality. *Communications in Statistics-Theory and Methods*, 28(5), 1183-1202.
- D'Agostino, R., & Stephens, M. (1986). *Goodness-of-Fit Techniques*. Marcel Dekker Inc., New York.
- D'Agostino, R. B. (1971). An omnibus test of normality for moderate and large size samples. *Biometrika*, 58(2), 341-348.
- D'agostino, R., & Pearson, E. (1973). Tests for departure from normality. Empirical results for the distributions of b^2 and $\sqrt{b}$. *Biometrika*, 60(3), 613-622.
- Dekking, F., Kraaikamp, C., Lopuhaä, H., & Meester, L. (2005). *A Modern Introduction to Probability and Statistics: Understanding why and how* (Cilt 488). Delft, Netherlands: Springer.
- del Barrio, E., Cuesta-Albertos, J. A., Matrán, C., & Rodríguez-Rodríguez, J. M. (1999). Tests of goodness of fit based on the L2-Wasserstein distance. *Annals of Statistics*, 27(4), 1230-1239.
- Dodge, Y. (2006). *The Oxford dictionary of statistical terms*. New York: Oxford University Press .
- Domanski, C., & Szczepocki, P. (2020). Comparison of selected tests for univariate normality based on measures of moments. *Statistics in Transition New Series*, 21(5), 151-179.
- Dong, L., & Giles, D. (2007). An empirical likelihood ratio test for normality. *Communications in Statistics—Simulation and Computation*, 36(1), 197-215.
- Doornik, J., & Hansen, H. (2008). An omnibus test for univariate and multivariate normality. *Oxford Bulletin of Economics and Statistics*, 70(1), 927-939.

- Dudewicz, E. J., van der Meulen, E. C., SriRam, M. G., & Teoh, N. K. (1995). Entropy-based random number evaluation. *American Journal of Mathematical and Management Sciences*, 15(1-2), 115-153.
- Epps, T. (2005). Tests for location-scale families based on the empirical characteristic function. *Metrika*, 62(1), 99-114.
- Epps, T., & Pulley, L. (1983). A test for normality based on the empirical characteristic function. *Biometrika*, 70(3), 723-726.
- Epps, T., Singleton, K., & Pulley, L. (1982). A test of separate families of distributions based on the empirical moment generating function. *Biometrika*, 69(2), 391-399.
- Ersan, E., & Mersin, S. (2023). Kaynakça Nasıl Yazılır. *Fen Bilimleri Tez Dergisi*, 12(5), s. 123-135.
- Esteban, M. D., Marhuenda, Y., Morales, D., & Sanchez, A. (2007). New goodness-of-fit tests based on sample quantiles. *Communications in Statistics—Simulation and Computation*, 36(3), 631-642.
- Esteban, M., Castellanos, M., Morales, D., & Vajda, I. (2001). Monte Carlo comparison of four normality tests using different entropy estimates. *Communications in Statistics-Simulation and Computation*, 30(4), 761-785.
- Evren, A., & Tuna, E. (2012). On some properties of goodness of fit measures based on statistical entropy. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, 13(1), 192-205.
- Fan, J. (1996). Test of significance based on wavelet thresholding and Neyman's truncation. *Journal of the American Statistical Association*, 91(434), 674-688.
- Fan, Y. (1997). Goodness-of-fit tests for a multivariate distribution by the empirical characteristic function. *Journal of Multivariate Analysis*, 62(1), 36-63.
- Fan, Y. (1998). Goodness-of-fit tests based on kernel density estimators with fixed smoothing parameters. *Econometric Theory*, 14(5), 604-621.
- Filliben, J. (1975). The probability plot correlation coefficient test for normality. *Technometrics*, 17(1), 111-117.
- Forbes, C., Evans, M., Hastings, N., & Peacock, B. (2011). *Statistical distributions* (Fourth Edition b.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Fortiana, J., & Grané, A. (2003). Goodness-of-fit tests based on maximum correlations and their orthogonal decompositions. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Statistical Methodology)*, 65(1), 115-126.
- Freeman, M., & Tukey, J. (1950). Transformations related to the angular and the square root. *The Annals of Mathematical Statistics*, 21(4), 607-611.

- Frosini, B. V. (1987). On the distribution and power of a goodness-of-fit statistic with parametric and nonparametric applications. P. Revesz, K. Sarkadi, & P. K. Sen (Dü) içinde, *Goodness-of-fit* (s. 133-154). Amsterdam: North Holland Publishing Company.
- Gel, Y., & Gastwirth, J. (2008). A robust modification of the Jarque-Bera test of normality. *Economics Letters*, 99(1), 30-32.
- Glen, A., Leemis, L., & Barr, D. (2001). Order statistics in goodness-of-fit testing. *IEEE Transactions on Reliability*, 50(2), 209-213.
- Gokhale, D. (1983). On entropy-based goodness-of-fit tests. *Computational Statistics & Data Analysis*, 1, 157-165.
- Grané, A. (2012). Exact goodness-of-fit tests for censored data. *Annals of the Institute of Statistical Mathematics*, 64(6), 1187-1203.
- Hegazy, Y., & Green, J. (1975). Some New Goodness-Of-Fit Tests Using Order Statistics. *Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics)*, 24(3), 299-308.
- Heyde, C. (1975). A supplement to the strong law of large numbers. *Journal of Applied Probability*, 12(1), 173-175.
- Hosking, J. (1990). L-moments: Analysis and estimation of distributions using linear combinations of order statistics. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)*, 52(1), 105-124.
- Hubbard, R., & Lindsay, R. (2008). Why P values are not a useful measure of evidence in statistical significance testing. *Theory & Psychology*, 18(1), 69-88.
- Jarque, C., & Bera, A. (1980). Efficient tests for normality, homoscedasticity and serial independence of regression residuals. *Economics letters*, 6(3), 255-259.
- Johnson, N. L., Kotz, S., & Balakrishnan, N. (2019). Genesis. N. Balakrishnan, & A. P. Basu (Dü) içinde, *Exponential Distribution: Theory, Methods and Applications* (s. 1-4). New York: Taylor & Francis Group.
- Johnson, N., Kotz, S., & Balakrishnan, N. (1995). *Continuous univariate distributions, volume 2* (Second Edition b., Cilt 289). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Khinchin, A. I. (1957). *Mathematical foundations of information theory*. (R. A. Silverman, & M. D. Friedman, Çev.) New York: Dover Publication Inc.
- Kobayashi, H., Mark, B., & Turin, W. (2012). *Probability, random processes, and statistical analysis*. New York, USA: Cambridge University Press.
- Kolmogorov, A. (1933). *Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung*. Berlin: Julius Springer.

- Kuiper, N. (1960). Tests concerning random points on a circle. *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen: Series A*, 63, s. 38-47.
- Kullback, S., & Leibler, R. (1951). On information and sufficiency. *The Annals of Mathematical Statistics*, 22(1), 79-86.
- Laio, F. (2004). Cramer-von Mises and Anderson-Darling goodness of fit tests for extreme value distributions with unknown parameters. *Water Resources Research*, 40(9).
- Ledwina, T. (1994). Data-driven version of Neyman's smooth test of fit. *Journal of the American Statistical Association*, 89(427), 1000-1005.
- Lilliefors, H. (1967). On the Kolmogorov-Smirnov test for normality with mean and variance unknown. *Journal of the American Statistical Association*, 62(318), 399-402.
- Mardia, K. V. (1972). *Statistics of Directional Data*. London, England: Academic Press.
- Marques de Sá, J. (2007). *Applied statistics using SPSS, statistica, Matlab and R*. USA: Springer Company.
- Massey Jr, F. J. (1951). The Kolmogorov-Smirnov test for goodness of fit. *Journal of the American Statistical Association*, 46(253), 68-78.
- Matsui, M., & Takemura, A. (2005). Empirical characteristic function approach to goodness-of-fit tests for the Cauchy distribution with parameters estimated by MLE or EISE. *Annals of the Institute of Statistical Mathematics*, 57(1), 183-199.
- Mendes, M., & Pala, A. (2003). Type I error rate and power of three normality tests. *Pakistan Journal of Information and Technology*, 2(2), 135-139.
- Nakas, C. (2007). Performance of the One-Sample Goodness-of-Fit P-P-Plot Length Test. *Communications in Statistics—Simulation and Computation*, 36(5), 1053-1059.
- Neyman, J. (1949). Contribution to the theory of χ^2 test. J. Neyman (Dü.), *Proceedings of the First Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability içinde* (s. 239-273). University of California Press.
- Noughabi, H., & Arghami, N. (2011). Monte Carlo comparison of seven normality tests. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 81(8), 965-972.
- Onyper, S., Thacher, P., Gilbert, J., & Gradess, S. (2012). Class start times, sleep, and academic performance in college: A path analysis. *Chronobiology International*, 29(3), 318-335.
- Owen, A. (2001). *Empirical likelihood* (1 b.). New York: Chapman and Hall/CRC.
- Park, S. (1999). A goodness-of-fit test for normality based on the sample entropy of order statistics. *Statistics & probability letters*, 44(4), 359-363.

- Pearson, K. (1900). X. On the criterion that a given system of deviations from the probable in the case of a correlated system of variables is such that it can be reasonably supposed to have arisen from random sampling. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 50(302), 157-175.
- Pettitt, A. (1977). Testing the normality of several independent samples using the Anderson-Darling statistic. *Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics)*, 26(2), 156-161.
- Rahman, M., & Govindarajulu, Z. (1997). A modification of the test of Shapiro and Wilk for normality. *Journal of Applied Statistics*, 24(2), 219-236.
- Ramachandran, K., & Tsokos, C. (2015). *Mathematical Statistics with Applications in R* (Second Edition b.). Academic Press.
- Ramachandran, K., & Tsokos, C. (2021). *Mathematical statistics with applications in R* (Third Edition b.). Academic Press.
- Razali, N., & Yap, B. W. (2011). Power comparisons of shapiro-wilk, kolmogorov-smirnov, lilliefors and anderson-darling tests. *Journal of Statistical Modeling and Analytics*, 2(1), 21-33.
- Reschenhofer, E., & Bomze, I. (1991). Length tests for goodness of fit. *Biometrika*, 78(1), 207-216.
- Romao, X., Delgado, R., & Costa, A. (2010). An empirical power comparison of univariate goodness-of-fit tests for normality. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 80(5), 545-591.
- Rosenblatt, M. (1956). A central limit theorem and a strong mixing condition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 42(1), 43-47.
- Rosin, P., & Rammler, E. (1933). Laws governing the fineness of a powdered coal. *Journal of Institute of Fuel*, 7, 29-36.
- Saksena, R. S. (1980). *A Handbook of Statistics* (Cilt 1). (P. R. Krishnaiah, Dü.) Motilal Banarsidass Publishe.
- Seier, E. (2002). Comparison of tests for univariate normality. *InterStat Statistical Journal*, 1(2002), 1-17.
- Shan, G., Vexler, A., Wilding, G., & Hutson, A. (2010). Simple and exact empirical likelihood ratio tests for normality based on moment relations. *Communications in Statistics—Simulation and Computation*, 40(1), 129-146.
- Shannon, C. (1948). A mathematical theory of communication. *The Bell System Technical Journal*, 27(3), 379-423.

- Shapiro, S. S., & Francia, R. S. (1972). An approximate analysis of variance test for normality. *Journal of the American Statistical Association*, 67(337), 215-216.
- Shapiro, S. S., & Wilk, M. B. (1965). An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika*, 52(3/4), 591-611.
- Shapiro, S., Wilk, M., & Chen, H. (1968). A comparative study of various tests for normality. *Journal of the American Statistical Association*, 63(324), 1343-1372.
- Siraj-Ud-Doula, M. (2019). A Comparison among Twenty-Seven Normality Tests. *Research & Reviews: Journal of Statistics*, 8(3), 41-59.
- Smirnov, N. (1939). Estimate of deviation between empirical distribution functions in two independent samples. *Bulletin Moscow University*, 2(2), 3-16.
- Song, K.-S. (2002). Goodness-of-fit tests based on Kullback-Leibler discrimination information. *IEEE Transactions on Information Theory*, 48(5), 1103-1117.
- Stephens, M. (1974). EDF statistics for goodness of fit and some comparisons. *Journal of the American Statistical Association*, 69(347), 730-737.
- Student. (1908). The probable error of a mean. *Biometrika*, 1(6), 1-25. doi:<https://doi.org/10.2307/2331554>
- Sullivan, G., & Feinn, R. (2012). Using effect size-or why the P value is not enough. *Journal of Graduate Medical Education*, 4(3), 279-282.
- Tolikas, K., & Heravi, S. (2008). The Anderson-Darling goodness-of-fit test statistic for the three-parameter lognormal distribution. *Communications in Statistics—Theory and Methods*, 37(19), 3135-3143.
- Torabi, H., Montazeri, N., & Grané, A. (2016). A test for normality based on the empirical distribution function. *Statistics and Operations Research Transactions*, 40(1), 55-88.
- Towhidi, M., & Salmanpour, M. (2007). A new goodness-of-fit test based on the empirical characteristic function. *Communications in Statistics—Theory and Methods*, 36(15), 2777-2785.
- Uhm, T., & Yi, S. (2021). A comparison of normality testing methods by empirical power and distribution of P-values. *Communications in Statistics-Simulation and Computation*, 1-14.
- Uyanto, S. (2022). An Extensive Comparisons of 50 Univariate Goodness-of-fit Tests for Normality. *Austrian Journal of Statistics*, 51(3), 45-97.
- van Zyl, J. (2018). The performance of univariate goodness-of-fit tests for normality based on the empirical characteristic function in large samples. *Communications in Statistics-Simulation and Computation*, 47(4), 1146-1156.

- Vasicek, O. (1976). A test for normality based on sample entropy. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 38(1), 54-59.
- von Plato, J. (2005). AN Kolmogorov, Grundbegriffe der wahrscheinlichkeitsrechnung (1933). I. G. Guinness (Dü.) içinde, *Landmark Writings in Western Mathematics 1640-1940* (s. 960-969). Elsevier.
- Wang, J. (2012). Sample distribution function based goodness-of-fit test for complex surveys. *Computational Statistics & Data Analysis*, 56(3), 664-679.
- Watson, G. (1961). Goodness-of-fit tests on a circle. *Biometrika*, 48(1/2), 109-114.
- Watson, G. (1962). Goodness-of-fit tests on a circle. II. *Biometrika*, 49(1/2), 57-63.
- Weibull, W. (1939). A statistical theory of the strength of material. *Ingeniors Vetenskapa Acadamiens Handligar*, 151, 5-45.
- Weibull, W. (1951). A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of Applied Mechanics*, 18, 192-297.
- Wijekularathna, D., Manage, A., & Scariano, S. (2019). Power analysis of several normality tests: A Monte Carlo simulation study. *Communications in Statistics-Simulation and Computation*, 51(3), 757-773.
- Wilks, S. S. (1935). The likelihood test of independence in contingency tables. *The Annals of Mathematical Statistics*, 6(4), 190-196.
- Yap, B., & Sim, C. (2011). Comparisons of various types of normality tests. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 81(12), 2141-2155.
- Yazici, B., & Yolacan, S. (2007). A comparison of various tests of normality. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 77(2), 175-183.
- Yıldırım, N., & Gökpınar, F. (2012). Bazı Normallik Testlerinin 1. Tip Hataları ve Güçleri Bakımından Kıyaslanması. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16(1), 109-115.
- Zhang, J. (2002). Powerful goodness-of-fit tests based on the likelihood ratio. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Statistical Methodology)*, 64(2), 281-294.
- Zhang, J., & Wu, Y. (2005). Likelihood-ratio tests for normality. *Computational Statistics & Data Analysis*, 49(3), 709-721.
- Zhang, P. (1999). Omnibus test of normality using the Q statistic. *Journal of Applied Statistics*, 26(4), 519-528.
- Ahmad, S., Hammad, R., & Rubab, S. (2022). Gamma Radiation-Induced Synthesis of Polyaniline-Based Nanoparticles/Nanocomposites. *Journal of Electronic Materials*, 51(10), 5550-5567. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09823-0>

- Alix, A., Lemoine, V., Nechtschein, M., Travers, J. P., & Menardo, C. (1989). Water absorption study in polyaniline. *Synthetic Metals*, 29(1), 457-462. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90333-0](https://doi.org/10.1016/0379-6779(89)90333-0)
- Alves, W. F., Venancio, E. C., Leite, F. L., Kanda, D. H. F., Malmonge, L. F., Malmonge, J. A., & Mattoso, L. H. C. (2010). Thermo-analyses of polyaniline and its derivatives. *Thermochimica Acta*, 502(1), 43-46. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.02.003>
- Anandhan, S., & Bandyopadhyay, S. (2011). Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications. İçinde J. Cuppoletti (Ed.), *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. InTech. <https://doi.org/10.5772/17039>
- Awuzie, C. I. (2017). Conducting Polymers. *Materials Today: Proceedings*, 4(4), 5721-5726. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.036>
- Azam, M. A., & Mupit, M. (2022). Chapter 2 - Carbon nanomaterial-based sensor: Synthesis and characterization. İçinde J. G. Manjunatha & C. M. Hussain (Ed.), *Carbon Nanomaterials-Based Sensors* (ss. 15-28). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91174-0.00015-9>
- Babel, V., & Hiran, B. L. (2021). A review on polyaniline composites: Synthesis, characterization, and applications. *Polymer Composites*, 42(7), 3142-3157. <https://doi.org/10.1002/pc.26048>
- Bakhshi, A. K. (1992). Electronic structure of conducting polymers. *Annual Reports Section" C"(Physical Chemistry)*, 89, 147-178.
- Benjamin Blanchard , Wolter Fabrycky. (2010). *Systems Engineering and Analysis* (5. bs).
- Benykhlef, S., Bekhoukh, A., Berenguer, R., Benyoucef, A., & Morallon, E. (2016). PANI-derived polymer/Al₂O₃ nanocomposites: Synthesis, characterization, and electrochemical studies. *Colloid and Polymer Science*, 294(12), 1877-1885. <https://doi.org/10.1007/s00396-016-3955-y>
- Beygisangchin, M., Abdul Rashid, S., Shafie, S., Sadrolhosseini, A. R., & Lim, H. N. (2021). Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. *Polymers*, 13(12), 2003. <https://doi.org/10.3390/polym13122003>
- Bhadra, S., Singha, N. K., & Khastgir, D. (2007). Dual functionality of PTSA as electrolyte and dopant in the electrochemical synthesis of polyaniline, and its effect on electrical properties. *Polymer International*, 56(7), 919-927. <https://doi.org/10.1002/pi.2225>
- Boeva, Zh. A., & Sergeyev, V. G. (2014). Polyaniline: Synthesis, properties, and application. *Polymer Science Series C*, 56(1), 144-153. <https://doi.org/10.1134/S1811238214010032>
- Book Reviews. Announcements. (1997). *Corrosion Reviews*, 15(3-4), 533-559. <https://doi.org/10.1515/CORRREV.1997.15.3-4.533>

- Brown, M. E. (Ed.). (2001). Reaction Kinetics from Thermal Analysis. İçinde *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications* (ss. 181-214). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/0-306-48404-8_10
- Budi, S., Yusmaniar, Juliana, A., Cahyana, U., Purwanto, A., Imaduddin, A., & Handoko, E. (2018). Preparation of high surface area and high conductivity polyaniline nanoparticles using chemical oxidation polymerization technique. *Journal of Physics: Conference Series*, 983(1), 012162. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/983/1/012162>
- Burger, N., Laachachi, A., Ferriol, M., Lutz, M., Toniazzo, V., & Ruch, D. (2016). Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory. *Progress in Polymer Science*, 61, 1-28. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.05.001>
- Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A. J., & Smith, P. (1989). Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. *Polymer*, 30(12), 2305-2311. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90266-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90266-8)
- Chandrakanthi, N., & Careem, M. (2000). Thermal stability of polyaniline. *Polymer Bulletin*, 44, 101-108. <https://doi.org/10.1007/s002890050579>
- Chen, Y., Gao, J., Qingwei, Y., Xiao, H., Shengcheng, S., Wu, M., Jiang, N., Li, X., Xu, J.-B., Lin, C.-T., & Yu, J. (2018). Advances in graphene-based polymer composites with high thermal conductivity. *Veruscript Functional Nanomaterials*, 2, OOSB06. <https://doi.org/10.22261/OOSB06>
- Chi, Q., Ma, T., Dong, J., Cui, Y., Zhang, Y., Zhang, C., Xu, S., Wang, X., & Lei, Q. (2017). Enhanced Thermal Conductivity and Dielectric Properties of Iron Oxide/Polyethylene Nanocomposites Induced by a Magnetic Field. *Scientific Reports*, 7(1), 3072. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03273-z>
- Chiang, J.-C., & MacDiarmid, A. G. (1986). 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals*, 13(1), 193-205. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(86\)90070-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(86)90070-6)
- Chopra, N. G., Luyken, R. J., Cherrey, K., Crespi, V. H., Cohen, M. L., Louie, S. G., & Zettl, A. (1995). Boron nitride nanotubes. *Science (New York, N.Y.)*, 269(5226), 966-967. <https://doi.org/10.1126/science.269.5226.966>
- Choudhary, S. (2017). Dielectric dispersion and relaxations in (PVA-PEO)-ZnO polymer nanocomposites. *Physica B: Condensed Matter*, 522, 48-56. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.066>
- Chougale, U. M., Thombare, J. V., Fulari, V. J., & Kadam, A. B. (2013). Synthesis of polyaniline nanofibres by SILAR method for supercapacitor application. *2013 International Conference on Energy Efficient Technologies for Sustainability*, 1078-1083. <https://doi.org/10.1109/ICEETS.2013.6533537>

- ÇARBAŞ, B. (2016). İLETKEN POLİMERLER VE ENERJİ UYGULAMALARI. *Küresel Mühendislik Çalışmaları Dergisi*, 3(1), 46-60.
- Çeçen, K. N. (2005). *ANİLİN VE OLİGOANİLİN VARLIĞINDA İLETKEN POLİMER VE KOPOLİMER SENTEZİ*.
- Dai, L. (2006). *Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications*. Springer Science & Business Media.
- Das, B., Kar, S., Chakraborty, S., Chakraborty, D., & Gangopadhyay, S. (1998). Synthesis and characterization of polyacrylamide–polyaniline conductive blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 69(5), 841-844. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980801\)69:5<841::AID-APP1>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980801)69:5<841::AID-APP1>3.0.CO;2-M)
- Di Mauro, A., Farrugia, C., Abela, S., Refalo, P., Grech, M., Falqui, L., Privitera, V., & Impellizzeri, G. (2020). Synthesis of ZnO/PMMA nanocomposite by low-temperature atomic layer deposition for possible photocatalysis applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 118, 105214. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105214>
- Ding, L., Wang, X., & Gregory, R. V. (1999). Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder. *Synthetic Metals*, 104(2), 73-78. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00035-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00035-1)
- Ding, X., Zhao, J., Liu, Y., Zhang, H., & Wang, Z. (2004). Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene via surface grafting and in situ emulsion polymerization. *Materials Letters*, 58(25), 3126-3130. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.06.003>
- Dittrich, B., Wartig, K.-A., Mülhaupt, R., & Scharrel, B. (2014). Flame-Retardancy Properties of Intumescent Ammonium Poly(Phosphate) and Mineral Filler Magnesium Hydroxide in Combination with Graphene. *Polymers*, 6(11), Article 11. <https://doi.org/10.3390/polym6112875>
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1), 228-240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>
- Duan, J., Xue, R., Xu, Y., & Sun, C. (2008). Preparation of Boron Nitride Flakes by a Simple Powder Reaction. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(7), 2419-2421. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02455.x>
- Ebru Tuncer. (2013). *İLETKEN POLİMER-NANOPARTİKÜL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ*. Niğde Üniversitesi.
- El-Zaher, N. A., Melegy, M. S., & Guirguis, O. W. (2014). Thermal and Structural Analyses of PMMA/TiO₂ Nanoparticles Composites. *Natural Science*, 2014. <https://doi.org/10.4236/ns.2014.611083>

- Eryildiz, E., & Akdoğan Eker, A. (2015). Savunma Sanayinde Kullanılan İleri Kompozit Malzemeler ve Uygulama Alanları. *Uluslararası Muhendislik Arastirma ve Gelistirme Dergisi*, 8-12. <https://doi.org/10.29137/umagd.379785>
- Fan, H., Zhao, N., Wang, H., Li, X., & Xu, J. (2012). One step preparation of polyaniline micro/nanohierarchical structures with superhydrophobicity. *Materials Letters*, 78, 42-45. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.03.053>
- Felix, J. F., Barros, R. A., de Azevedo, W. M., & da Silva, E. F. (2011). X-ray irradiation: A non-conventional route for the synthesis of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 161(1), 173-176. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.11.017>
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183-191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Gizdavic-Nikolaidis, M. R., Stanisavljev, D. R., Easteal, A. J., & Zujovic, Z. D. (2010). A Rapid and Facile Synthesis of Nanofibrillar Polyaniline Using Microwave Radiation. *Macromolecular Rapid Communications*, 31(7), 657-661. <https://doi.org/10.1002/marc.200900800>
- Gospodinova, N., & Terlemezyan, L. (1998). Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline. *Progress in Polymer Science*, 23(8), 1443-1484. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00008-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00008-2)
- Guerra, V., Wan, C., & McNally, T. (2019). Thermal conductivity of 2D nano-structured boron nitride (BN) and its composites with polymers. *Progress in Materials Science*, 100, 170-186. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.10.002>
- Gurunathan, K., Murugan, A. V., Marimuthu, R., Mulik, U. P., & Amalnerkar, D. P. (1999). Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. *Materials Chemistry and Physics*, 61(3), 173-191. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00081-4)
- Hamdi-Mohammadabad, P., Tohidi, T., Talebzadeh, R., Mohammad-Rezaei, R., & Rahmatallahpur, S. (2021). Preparation and characterization of gamma irradiated ZnO/PANI hybrid films. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 330(3), 785-796. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-08053-8>
- Heydari, H., Abdouss, M., Mazinani, S., Bazargan, A., & Fatemi, F. (2021). Electrochemical study of ternary polyaniline/MoS₂-MnO₂ for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 40, 102738. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102738>
- Hodge, R. M., Edward, G. H., & Simon, G. P. (1996). Water absorption and states of water in semicrystalline poly(vinyl alcohol) films. *Polymer*, 37(8), 1371-1376. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81134-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81134-7)
- Hu, Z.-A., Shang, X.-L., Yang, Y.-Y., Kong, C., & Wu, H.-Y. (2006). The electrochemical synthesis of polyaniline/polysulfone composite films and electrocatalytic activity for

- ascorbic acid oxidation. *Electrochimica Acta*, 51(16), 3351-3355. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.032>
- Huang, X., Zhi, C., Lin, Y., Bao, H., Wu, G., Jiang, P., & Mai, Y.-W. (2020). Thermal conductivity of graphene-based polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 142, 100577. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100577>
- Huang, Y., Kormakov, S., He, X., Gao, X., Zheng, X., Liu, Y., Sun, J., & Wu, D. (2019). Conductive Polymer Composites from Renewable Resources: An Overview of Preparation, Properties, and Applications. *Polymers*, 11(2), 187. <https://doi.org/10.3390/polym11020187>
- Hussain, N. H. I., Mustafa, M. K., & Asman, S. (2018). Synthesis of PANI/Iron (II, III) Oxide Hybrid Nanocomposites Using Sol-Gel Method. *Journal of Science and Technology*, 10(1), Article 1. <https://publisher.uthm.edu.my/ojs/index.php/JST/article/view/2005>
- Hussin, H., Gan, S. N., Mohamad, S., & Phang, S. W. (2017). Synthesis of Water-soluble Polyaniline by Using Different Types of Cellulose Derivatives. *Polymers and Polymer Composites*, 25(7), 515-520. <https://doi.org/10.1177/096739111702500702>
- Hyeon, T. (2003). Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chemical Communications*, 8, 927-934. <https://doi.org/10.1039/B207789B>
- Jabłońska, A., Gniadek, M., & Pałys, B. (2015). Enhancement of Direct Electrocatalytic Activity of Horseradish Peroxidase on Polyaniline Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(22), 12514-12522. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03197>
- K, N., & Rout, C. S. (2021). Conducting polymers: A comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances*, 11(10), 5659-5697. <https://doi.org/10.1039/D0RA07800J>
- Kalluri, S., Asha, A. M., Parvathy, S., Kim, T. N., Sivakumar, N., Subramanian, K. R. V., Nair, S. V., & Balakrishnan, A. (2013). *ELECTROSPUN NANOFIBERS OF POLYANILINE-CARBON BLACK COMPOSITE FOR CONDUCTIVE ELECTRODE APPLICATIONS*.
- Khalid, N., Razak, J. A., Hasib, H., Ismail, M., Mohamad, N., Junid, R., & Puspitasari, P. (2020). A short review on polyaniline (PANI) based nanocomposites for various applications: Enhancing the electrical conductivity. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 957(1), 012028. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/957/1/012028>
- Khan, M. A., Madhu, G. M., & Sailaja, R. R. N. (2017). Reinforcement of polymethyl methacrylate with silane-treated zinc oxide nanoparticles: Fire retardancy, electrical and mechanical properties. *Iranian Polymer Journal*, 26(10), 765-773. <https://doi.org/10.1007/s13726-017-0562-9>

- Kim, J.-Y., Lee, J.-H., & Kwon, S.-J. (2007). The manufacture and properties of polyaniline nano-films prepared through vapor-phase polymerization. *Synthetic Metals*, 157(8), 336-342. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2007.03.013>
- Kim, Y., Fukai, S., & Kobayashi, N. (2001). Photopolymerization of aniline derivatives in solid state and its application. *Synthetic Metals*, 119(1-3), 337-338. [https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(00\)00888-2](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(00)00888-2)
- Korent, A., Žagar Soderžnik, K., Šturm, S., & Žužek Rožman, K. (2020). A Correlative Study of Polyaniline Electropolymerization and its Electrochromic Behavior. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(10), 106504. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9929>
- Kumar, A., Sharma, K., & Dixit, A. R. (2019). A review of the mechanical and thermal properties of graphene and its hybrid polymer nanocomposites for structural applications. *Journal of Materials Science*, 54(8), 5992-6026. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03244-3>
- Kumar, R., Singh, S., & Yadav, B. C. (2015). *Conducting Polymers: Synthesis, Properties and Applications*. 2(11).
- Kumari Jangid, N., Jadoun, S., & Kaur, N. (2020). RETRACTED: A review on high-throughput synthesis, deposition of thin films and properties of polyaniline. *European Polymer Journal*, 125, 109485. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109485>
- Le, M.-T., & Huang, S.-C. (2015). Thermal and Mechanical Behavior of Hybrid Polymer Nanocomposite Reinforced with Graphene Nanoplatelets. *Materials*, 8(8), Article 8. <https://doi.org/10.3390/ma8085262>
- Lewis, J. S., Barani, Z., Magana, A. S., Kargar, F., & Balandin, A. A. (2019). Thermal and electrical conductivity control in hybrid composites with graphene and boron nitride fillers. *Materials Research Express*, 6(8), 085325. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2215>
- Li, R., Chen, Z., Li, J., Zhang, C., & Guo, Q. (2013). Effective synthesis to control the growth of polyaniline nanofibers by interfacial polymerization. *Synthetic Metals*, 171, 39-44. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.02.020>
- Liu, W., Kumar, J., Tripathy, S., Senecal, K. J., & Samuelson, L. (1999). Enzymatically Synthesized Conducting Polyaniline. *Journal of the American Chemical Society*, 121(1), 71-78. <https://doi.org/10.1021/ja982270b>
- Liu, X., Gao, Y., Shang, Y., Zhu, X., Jiang, Z., Zhou, C., Han, J., & Zhang, H. (2020). Non-covalent modification of boron nitride nanoparticle-reinforced PEEK composite: Thermally conductive, interfacial, and mechanical properties. *Polymer*, 203, 122763. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122763>

- Long, Y., Chen, Z., Shen, J., Zhang, Z., Zhang, L., Xiao, H., Wan, M., & Duvail, J. L. (2006). Magnetic Properties of Conducting Polymer Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(46), 23228-23233. <https://doi.org/10.1021/jp062262e>
- Loughlan, J., Thompson, S. P., & Smith, H. (2002). Buckling control using embedded shape memory actuators and the utilisation of smart technology in future aerospace platforms. *Composite Structures*, 58(3), 319-347. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(02\)00193-9](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(02)00193-9)
- Lu, A.-H., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222-1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- Lu, X., Mao, H., Chao, D., Zhang, W., & Wei, Y. (2006). Ultrasonic synthesis of polyaniline nanotubes containing Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry - J SOLID STATE CHEM*, 179, 2609-2615. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.04.029>
- Ma, Z., Shi, W., Yan, K., Pan, L., & Yu, G. (2019). Doping engineering of conductive polymer hydrogels and their application in advanced sensor technologies. *Chemical Science*, 10(25), 6232-6244. <https://doi.org/10.1039/C9SC02033K>
- MacDiarmid, A. G. (1997). Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed? *Synthetic Metals*, 84(1-3), 27-34. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)80658-3](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80658-3)
- Macdiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F., & Epstein, A. J. (1987). Polyaniline: A new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18(1), 285-290. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(87\)90893-9](https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90893-9)
- Majeed, A. H., Mohammed, L. A., Hammoodi, O. G., Sehgal, S., Alheety, M. A., Saxena, K. K., Dadoosh, S. A., Mohammed, I. K., Jasim, M. M., & Salmaan, N. U. (2022). A Review on Polyaniline: Synthesis, Properties, Nanocomposites, and Electrochemical Applications. *International Journal of Polymer Science*, 2022, 1-19. <https://doi.org/10.1155/2022/9047554>
- Mannayil, J., Pillai, M., Ayyappan, A., P S, M., Sankaran, J., & Jayaraj, M. (2022). Polyaniline wrapped carbon nanotube/exfoliated MoS₂ nanosheet composite as a promising electrode for high power supercapacitors. *Carbon Trends*, 7, 100154. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2022.100154>
- Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)*. (2012). <https://shop.elsevier.com/books/manufacturing-techniques-for-polymer-matrix-composites-pmcs/advani/978-0-85709-067-6>
- Matoetoe, M., Okumu, F., Maphale, C., & Fatoki, O. (2015). Thermal and Spectroscopic Dynamics of Titanium Oxide Functionalized Polyaniline Coated Sawdust. *Asian Journal of Chemistry*, 27, 1411-1416. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2015.18061>

- Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M. (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3324-3334. <https://doi.org/10.1039/C0JM02126A>
- Mazeikiene, R., & Malinauskas, A. (1997). Potentiometric response of polyaniline electrode to dissolved nitrate. *Synthetic Metals*, 89(1), 77-79. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)81197-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)81197-6)
- Mehmet Saçak. (2012). *POLİMER KİMYASI 10. Baskı—Prof. Dr. Mehmet Saçak*. gazikitebevi.com.tr. <https://www.gazikitebevi.com.tr/polimer-kimyası-10.-baskı-prof.-dr.-mehmet-sacak>
- Misra, A. K., & Greenbauer-Seng, L. A. (2013). Aerospace Propulsion and Power Materials and Structures Research at NASA Glenn Research Center. *Journal of Aerospace Engineering*, 26(2), 459-490. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)AS.1943-5525.0000325](https://doi.org/10.1061/(ASCE)AS.1943-5525.0000325)
- Mittal, V. (2011). In-situ Synthesis of Polymer Nanocomposites. İçinde *In-Situ Synthesis of Polymer Nanocomposites* (ss. 1-25). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9783527640102.ch1>
- Mohan, V. B., Lau, K., Hui, D., & Bhattacharyya, D. (2018). Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, 142, 200-220. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.013>
- Moyseowicz, A., Minta, D., & Gryglewicz, G. (2023). Conductive Polymer/Graphene-based Composites for Next Generation Energy Storage and Sensing Applications. *ChemElectroChem*, 10(9), e202201145. <https://doi.org/10.1002/celec.202201145>
- Mozafari, M., & Chauhan, N. P. S. (2019). *Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline*. Elsevier.
- MURAT YAŞAR. (2010). *HCl Katkılı Polianilin (PANi) Hazırlanması ve Uygulamaları | AVESİS* [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi]. <https://avesis.istanbul.edu.tr/yonetilen-tez/096ef626-314c-48ff-a398-e4ad684688c6/hcl-katkili-polianilin-pani-hazirlanmasi-ve-uygulamalari>
- Nagarajan, R., Liu, W., Kumar, J., Tripathy, S. K., Bruno, F. F., & Samuelson, L. A. (2001). Manipulating DNA Conformation Using Intertwined Conducting Polymer Chains. *Macromolecules*, 34(12), 3921-3927. <https://doi.org/10.1021/ma0021287>
- Nagarajan, R., Tripathy, S., Kumar, J., Bruno, F. F., & Samuelson, L. (2000). An Enzymatically Synthesized Conducting Molecular Complex of Polyaniline and Poly(vinylphosphonic acid). *Macromolecules*, 33(26), 9542-9547. <https://doi.org/10.1021/ma000954+>
- Narayan, H., Montaña, A., Hernández, M., Hernández, J., González, C., & Ortiz, C. (2012). Synthesis, characterization and ac-conductivity measurements of polyaniline based

composites with fly-ash and clinker. *Journal of Materials and Environmental Science*, 3, 137-148.

Nardes, A. (Alexandre). (2007). *On the conductivity of PEDOT:PSS thin films*. <https://doi.org/10.6100/IR631615>

Nordén, B. (t.y.). *Advanced Information—The Nobel Prize in Chemistry 2000*.

Özdemir, C., Kaplan Can, H., Çolak, N., & Güner, A. (2006). Synthesis, characterization, and comparison of self-doped, doped, and undoped forms of polyaniline, poly(o-anisidine), and poly[aniline-co-(o-anisidine)]. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(5), 2182-2192. <https://doi.org/10.1002/app.22718>

Özgür, Ü., Alivov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., & Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>

Pal, R., Goyal, S. L., Rawal, I., Gupta, A. K., & Ruchi. (2021). Efficient energy storage performance of electrochemical supercapacitors based on polyaniline/graphene nanocomposite electrodes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 154, 110057. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110057>

Pan, C., Zhang, J., Kou, K., Zhang, Y., & Wu, G. (2018). Investigation of the through-plane thermal conductivity of polymer composites with in-plane oriented hexagonal boron nitride. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 120, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.12.015>

Pang, H., Xu, L., Yan, D.-X., & Li, Z.-M. (2014). Conductive polymer composites with segregated structures. *Progress in Polymer Science*, 39(11), 1908-1933. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.07.007>

Perets, Yu. S., Matzui, L. Yu., Vovchenko, L. L., Prylutsky, Yu. I., Scharff, P., & Ritter, U. (2014). The effect of boron nitride on electrical conductivity of nanocarbon-polymer composites. *Journal of Materials Science*, 49(5), 2098-2105. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7901-9>

Pielichowski, K., Pielichowski, J., Iqbal, J., & Gurtat, P. (1997). Polyaniline-based catalysts characterized by dynamic DSC. *Applied Catalysis A: General*, 161(1), L25-L28. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00145-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00145-2)

Polymers | Free Full-Text | Structural, Optical and Electrical Properties of PVA/PANI/Nickel Nanocomposites Synthesized by Gamma Radiolytic Method. (t.y.). Geliş tarihi 02 Temmuz 2024, gönderen <https://www.mdpi.com/2073-4360/6/9/2435>

Ponnamma, D., Cabibihan, J.-J., Rajan, M., Pethaiah, S. S., Deshmukh, K., Gogoi, J. P., Pasha, S. K. K., Ahamed, M. B., Krishnegowda, J., Chandrashekar, B. N., Polu, A. R., & Cheng, C. (2019). Synthesis, optimization and applications of ZnO/polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: C*, 98, 1210-1240. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.081>

- Poonam, Sharma, K., Arora, A., & Tripathi, S. K. (2019). Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of Energy Storage*, 21, 801-825. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010>
- Poudel, M. (2020). Polyaniline-silver-manganese dioxide nanorod ternary composite for asymmetric supercapacitor with remarkable electrochemical performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 474-485. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.213>
- Pradhan, S., & Yadavalli, V. K. (2024). A dual function conductive nano ink for printed electronics connections. *Organic Electronics*, 124, 106959. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2023.106959>
- Qaiser, A. A., Hyland, M. M., & Patterson, D. A. (2012). Effects of various polymerization techniques on PANI deposition at the surface of cellulose ester microporous membranes: XPS and electrical conductivity studies. *Synthetic Metals*, 162(11), 958-967. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.04.009>
- Raduwan, N. F., Shaari, N., Kamarudin, S. K., Masdar, M. S., & Yunus, R. M. (2022). An overview of nanomaterials in fuel cells: Synthesis method and application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(42), 18468-18495. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.035>
- Rajender, B., & Palaniappan, S. (2015). Simultaneous Oxidation and Doping of Aniline to Polyaniline by Oxidative Template: Electrochemical Performance in Supercapacitor. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00914037.2015.1038814>
- Roy, H., Islam, M., Mollah, M., & Susan, M. (2020). Polyaniline-MnO₂ composites prepared in-situ during oxidative polymerization of aniline for supercapacitor applications. *Materials today: proceedings*, 29, 1013-1019. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.635>
- Saadattalab, V., Shakeri, A., & Gholami, H. (2016). Effect of CNTs and nano ZnO on physical and mechanical properties of polyaniline composites applicable in energy devices. *Progress in Natural Science: Materials International*, 26. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.09.005>
- Salah, T. (2019). Effect of Fe₃O₄ Nanoparticles on Performance of Shape Memory Polymers Foam Using Solid State Foaming Process. *Mechanical Engineering Theses*. https://scholarworks.uaeu.ac.ae/mechan_theses/7
- Salahuddin, N., El-Kemary, M., & Ibrahim, E. (2018). Reinforcement of polymethyl methacrylate denture base resin with ZnO nanostructures. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15(2), 448-459. <https://doi.org/10.1111/ijac.12802>
- Salunkhe, A. B., Khot, V. M., & Pawar, S. H. (2014). *Magnetic Hyperthermia with Magnetic Nanoparticles: A Status Review*. 14(5), 572-594.

- Samuelson, L. A., Anagnostopoulos, A., Alva, K. S., Kumar, J., & Tripathy, S. K. (1998). Biologically Derived Conducting and Water Soluble Polyaniline. *Macromolecules*, 31(13), 4376-4378. <https://doi.org/10.1021/ma980258y>
- Schubert, U., & Hüsing, N. (2012). *Synthesis of inorganic materials* (3rd completely rev. and enlarged ed). Wiley-VCH.
- Sehrawat, S., Saini, D., Bhankhar, A., Shukla, R., Vikram, & Chand, P. (2023). In Situ Polymerization and Characterization of PANI/CoFe₂O₄ Nanocomposites for Thermal, Magnetic, Electrical, and Electrochemical Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02613-z>
- Shacklette, L. W., & Han, C. C. (1993). Solubility and Dispersion Characteristics of Polyaniline. *MRS Proceedings*, 328, 157. <https://doi.org/10.1557/PROC-328-157>
- Shahadat, M., Bushra, R., Khan, M. R., Rafatullah, M., & Teng, T. T. (2014). A comparative study for the characterization of polyaniline based nanocomposites and membrane properties. *RSC Advances*, 4(40), 20686-20692. <https://doi.org/10.1039/C4RA01040J>
- Sharma, N., Singh, A., Kumar, N., Tiwari, A., Lal, M., & Arya, S. (2024). A review on polyaniline and its composites: From synthesis to properties and progressive applications. *Journal of Materials Science*, 59(15), 6206-6244. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09562-z>
- Sharma, P. S., Pietrzyk-Le, A., D'Souza, F., & Kutner, W. (2012). Electrochemically synthesized polymers in molecular imprinting for chemical sensing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402(10), 3177-3204. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5696-6>
- Shendkar, J. H., Zate, M., Tehare, K., Jadhav, V. V., Mane, R. S., Naushad, M., Yun, J. M., & Kim, K. H. (2016). Polyaniline-cobalt hydroxide hybrid nanostructures and their supercapacitor studies. *Materials Chemistry and Physics*, 180, 226-236. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.05.070>
- Sinha, S., Bhadra, S., & Khastgir, D. (2009). Effect of dopant type on the properties of polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(5), 3135-3140. <https://doi.org/10.1002/app.29708>
- Snook, G. A., Kao, P., & Best, A. S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(1), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>
- Soutis, C. (2005). Fibre reinforced composites in aircraft construction. *Progress in Aerospace Sciences*, 41(2), 143-151. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2005.02.004>
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets

- via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558-1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- Stejskal, J., Riede, A., Hlavatá, D., Prokeš, J., Helmstedt, M., & Holler, P. (1998). The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline. *Synthetic Metals*, 96(1), 55-61. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00064-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00064-2)
- Sumanth Kumar, D., Jai Kumar, B., & Mahesh, H. M. (2018). Chapter 3 - Quantum Nanostructures (QDs): An Overview. İçinde S. Mohan Bhagyaaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, & S. Thomas (Ed.), *Synthesis of Inorganic Nanomaterials* (ss. 59-88). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00003-8>
- Sury, S. V. J., Ulianas, A., & Aini, S. (2021). Synthesis of Conducting Polyaniline with Photopolymerization Method and Characterization. *Journal of Physics: Conference Series*, 1788(1), 012004. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1788/1/012004>
- Sutar, H., Mishra, B., Senapati, P., Murmu, R., & Sahu, D. (2021). Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Graphene Nanoplatelet-Reinforced Polypropylene Nanocomposites: Effects of Nanofiller Thickness. *Journal of Composites Science*, 5(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/jcs5010024>
- Tan, L. J., Zhu, W., & Zhou, K. (2020). Recent Progress on Polymer Materials for Additive Manufacturing. *Advanced Functional Materials*, 30(43), 2003062. <https://doi.org/10.1002/adfm.202003062>
- Tan, S., Zhai, J., Xue, B., Wan, M., Meng, Q., Li, Y., Jiang, L., & Zhu, D. (2004). Property Influence of Polyanilines on Photovoltaic Behaviors of Dye-Sensitized Solar Cells. *Langmuir*, 20(7), 2934-2937. <https://doi.org/10.1021/la036260m>
- Teshima, K., Uemura, S., Kobayashi, N., & Hirohashi, R. (1998). Effect of pH on Photopolymerization Reaction of Aniline Derivatives with the Tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium Complex and the Methylviologen System. *Macromolecules*, 31(20), 6783-6788. <https://doi.org/10.1021/ma9805147>
- Türkez, H., Arslan, M. E., Sönmez, E., Açıkyıldız, M., Tatar, A., & Geyikoğlu, F. (2019). Synthesis, characterization and cytotoxicity of boron nitride nanoparticles: Emphasis on toxicogenomics. *Cytotechnology*, 71(1), 351-361. <https://doi.org/10.1007/s10616-019-00292-8>
- ur Rahman, M. (2021). Chapter 2—Sources of nanomaterials. İçinde M. B. Tahir, M. Sagir, & A. M. Asiri (Ed.), *Nanomaterials: Synthesis, Characterization, Hazards and Safety* (ss. 15-29). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823823-3.00007-0>
- Uzay, Ç. (2022). Studies on mechanical and thermal properties of cubic boron nitride (c-BN) nanoparticle filled carbon fiber reinforced polymer composites. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 61(13), 1439-1455. <https://doi.org/10.1080/25740881.2022.2069037>

- Vanaja, A., Jayasankar, S., Padmavathi, T., Jyotsna, K. M., Rao, V. M., & Balaji, G. (2017). *LIGHT WEIGHT CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITES ENCLOSURE FOR AVIONICS*. 5(5).
- Vellakkat, M., Kamath, A., Raghu, S., Chapi, S., & Hundekal, D. (2014). Dielectric Constant and Transport Mechanism of Percolated Polyaniline Nanoclay Composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(43), 16873-16882. <https://doi.org/10.1021/ie502922b>
- Venugopal, G., Quan, X., Johnson, G. E., Houlihan, F. M., Chin, E., & Nalamasu, O. (1995). Photoinduced Doping and Photolithography of Methyl-Substituted Polyaniline. *Chemistry of Materials*, 7(2), 271-276. <https://doi.org/10.1021/cm00050a007>
- Wallace, G. G., Teasdale, P. R., Spinks, G. M., & Kane-Maguire, L. A. P. (2008). *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems, Third Edition* (3. bs). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420067156>
- Wan, M., Zhou, W., Li, Y., & Liu, J. (1992). Protonic doping in free-standing film of polyaniline. *Solid State Communications*, 81(4), 313-316. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(92\)90816-R](https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90816-R)
- Wang, X., Schreuder-Gibson, H., Downey, M., Tripathy, S., & Samuelson, L. (1999). Conductive fibers from enzymatically synthesized polyaniline. *Synthetic Metals*, 107(2), 117-121. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00150-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00150-2)
- Wang, X., You, H., Liu, F., Li, M., Wan, L., Li, S., Li, Q., Xu, Y., Tian, R., Yu, Z., Xiang, D., & Cheng, J. (2009). Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene using CVD. *Chemical Vapor Deposition*, 15(1-3), 53-56. <https://doi.org/10.1002/cvde.200806737>
- Wang, Y., & Jing, X. (2008). Formation of Polyaniline Nanofibers: A Morphological Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(4), 1157-1162. <https://doi.org/10.1021/jp076112v>
- Wang, Y., Liu, J., Tran, H. D., Mecklenburg, M., Guan, X. N., Stieg, A. Z., Regan, B. C., Martin, D. C., & Kaner, R. B. (2012). Morphological and Dimensional Control via Hierarchical Assembly of Doped Oligoaniline Single Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 134(22), 9251-9262. <https://doi.org/10.1021/ja301061a>
- Wasfi, A. S., Ibrahim, N. I., & Ismael, H. O. (2021). Polyaniline/carbon nanotube composite supercapacitor electrodes synthesized by a microwave-plasma polymerization. *AIP Conference Proceedings*, 2372(1). <https://pubs.aip.org/aip/acp/article-abstract/2372/1/130017/819121>
- Wei, Y., Jang, G.-W., Hsueh, K. F., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G., & Epstein, A. J. (1992). Thermal transitions and mechanical properties of films of chemically prepared polyaniline. *Polymer*, 33(2), 314-322. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90988-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90988-9)

- Weidenfeller, B., Höfer, M., & Schilling, F. (2002). Thermal and Electrical Properties of Magnetite Filled Polymers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33, 1041-1053. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00085-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00085-4)
- Wu, W., He, Q., & Jiang, C. (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Research Letters*, 3(11), 397. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>
- Xu, A., Li, W., Yu, Y., Zhang, Y., Liu, Z., & Qin, Y. (2021). Rational design of active layer configuration with parallel graphene/polyaniline composite films for high-performance supercapacitor electrode. *Electrochimica Acta*, 398, 139330. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139330>
- Yakuphanoglu, F., & Şenkal, B. F. (2007). Electronic and Thermoelectric Properties of Polyaniline Organic Semiconductor and Electrical Characterization of Al/PANI MIS Diode. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(4), 1840-1846. <https://doi.org/10.1021/jp0653050>
- Yakuphanoglu, F., & Şenkal, B. F. (2008). Electrical transport properties of an organic semiconductor on polyaniline doped by boric acid. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(12), 1876-1881. <https://doi.org/10.1002/pat.1222>
- Yee, K., & Ghayesh, M. H. (2023). A review on the mechanics of graphene nanoplatelets reinforced structures. *International Journal of Engineering Science*, 186, 103831. <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2023.103831>
- Yılmaz, F., & Küçükyavuz, Z. (2009). The influence of polymerization temperature on structure and properties of polyaniline. *E-Polymers*, 9(1). <https://doi.org/10.1515/epoly.2009.9.1.48>
- Yin, W., Li, X., Withers, P. J., & Peyton, A. J. (2010). Non-contact characterization of hybrid aluminium/carbon-fibre-reinforced plastic sheets using multi-frequency eddy-current sensors. *Measurement Science and Technology*, 21(10), 105708. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/21/10/105708>
- Yin, Y., Feng, K., Liu, C., & Fan, S. (2015). A Polymer Supercapacitor Capable of Self-Charging under Light Illumination. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(16), 8488-8491. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00655>
- Yitzchaik, S. (2023). Enzyme Mediated Encapsulation of Gold Nanoparticles by Polyaniline Nanoshell. *Journal of Self Assembly and Molecular Electronics*, 1-16. <https://doi.org/10.13052/jsame2245-4551.311>
- Zeng, F., Qin, Z., Liang, B., Li, T., Liu, N., & Zhu, M. (2015). Polyaniline nanostructures tuning with oxidants in interfacial polymerization system. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(5), 512-519. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.10.002>

- Zeng, H., Li, J., Liu, J. P., Wang, Z. L., & Sun, S. (2002). Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly. *Nature*, 420(6914), 395-398. <https://doi.org/10.1038/nature01208>
- Zhang, W., Dehghani-Sani, A. A., & Blackburn, R. S. (2007). Carbon based conductive polymer composites. *Journal of Materials Science*, 42(10), 3408-3418. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1688-5>
- Zhou, C., Gong, X., Qu, Y., & Han, J. (2016). Hydrophobic and high adhesive polyaniline layer of rectangular microtubes fabricated by a modified interfacial polymerization. *Applied Surface Science*, 379, 124-131. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.042>
- Zhou, W., Zuo, J., Zhang, X., & Zhou, A. (2014). Thermal, electrical, and mechanical properties of hexagonal boron nitride-reinforced epoxy composites. *Journal of Composite Materials*, 48(20), 2517-2526. <https://doi.org/10.1177/0021998313499953>

ÖZGEÇMİŞ

Seda DERİCİ, İlköğrenimini Ankara’da yer alan Ahmet Haşim İlköğretim Okulu’nda bitirdikten sonra lise eğitimine 2011 yılında Çağrıbey Anadolu Lisesi’nde başladı. Lise eğitimini, üçüncü sınıftayken Katip Çelebi Anadolu Lisesi’ne geçiş yaparak 2015 yılında tamamladı. 2015-2020 öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı. 2020 yılında bu bölümden başarıyla mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında tezli yüksek lisans programına kaydolduktan sonra bir dönem İngilizce hazırlık okudu. Yüksek lisans süresince okulda aktif rol alarak çalışmalarını sürdürdü. Yüksek lisans tezi TUSAŞ/BAP tarafından desteklendi. 2024 yılında tezine dair tüm çalışmaları tamamladıktan sonra Ankara’dan aldığı iş teklifi üzerine Trabzon’dan ayrıldı. Şu an Ankara’da Ay Döküm adlı şirkette Yalın Üretim Mühendisi olarak görev almaktadır. İyi derecede İngilizce bilmektedir.