

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-JEL YÖNTEMİ KULLANILARAK TEKSTİL
MATERYALLERİNİN ELEKTRİKSEL,
MANYETİK VE MİKRODALGA
ÖZELLİKLERİNİN MODİFİKASYONU İLE
GÖRÜNMEZLİK ÖZELLİĞİ KAZANDIRILMASI**

Nurhan ONAR

**Eylül, 2009
İZMİR**

**SOL-JEL YÖNTEMİ KULLANILARAK TEKSTİL
MATERYALLERİNİN ELEKTRİKSEL,
MANYETİK VE MİKRODALGA
ÖZELLİKLERİNİN MODİFİKASYONU İLE
GÖRÜNMEZLİK ÖZELLİĞİ KAZANDIRILMASI**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Tekstil Mühendisliği Bölümü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Nurhan ONAR

Eylül, 2009

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

NURHAN ONAR, tarafından YRD. DOÇ. DR. AYSUN AKŞİT yönetiminde hazırlanan “SOL-JEL YÖNTEMİ KULLANILARAK TEKSTİL MATERYALLERİNİN ELEKTRİKSEL, MANYETİK VE MİKRODALGA ÖZELLİKLERİNİN MODİFİKASYONU İLE GÖRÜNMEZLİK ÖZELLİĞİ KAZANDIRILMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Aysun AKŞİT

Danışman

Doç. Dr. Merih SARIŞIK

Doç. Dr. Erdal ÇELİK

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu tez 106M391 Nolu TUBİTAK Projesi tarafından desteklenmiştir. Tezin yazımında katkılarından dolayı öncelikle aileme ve tez yöneticim olan Yrd. Doç. Dr. Aysun AKŞİT'e ve DEÜ Tekstil Mühendisliği öğretim üyesi Doç. Dr. Merih SARIŞIK'a ve DEÜ Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Erdal ÇELİK'e, İYTE Elektrik Elektronik Mühendisliği öğretim üyesi Sevinç Aydınlık BECHTELER'e ve DEÜ Malzeme Mühendisliği Bölümü yüksek lisans öğrencisi Aylin GÜRBÜZ'e teşekkür ederim.

Nurhan ONAR

SOL-JEL YÖNTEMİ KULLANILARAK TEKSTİL MATERYALLERİNİN ELEKTRİKSEL, MANYETİK VE MİKRODALGA ÖZELLİKLERİNİN MODİFİKASYONU İLE GÖRÜNMEZLİK ÖZELLİĞİ KAZANDIRILMASI

ÖZ

Radar absorplayan maddeler (RAM) askeriyede karada, havada ve denizde görünmezlik savunma sistemlerinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Uçak, roket, helikopter, gemi ve tank gibi her türlü askeri aracın veya askerin kendisinin uzaktaki bir radarla aydınlatılarak radar ara kesiti bilgisi ile hedef saptaması yapılmaktadır. Stratejik öneme sahip askeri araç ve silahların veya askerin kendisinin radar ara kesitlerinin azaltılması için gereken görünmezlik tekniklerinin geliştirilmesi önemlidir. Çünkü böylece hedeflerin daha güç tespit edilmesi ve tanınması sağlanır. Görünmezlik sağlayıcı malzemeler elektromanyetik enerjisinin kısmen ısı enerjisine dönüştüğü kayıplı malzemeler olabilir. Bu çeşit malzemelerin soğurucu etkisi çok önemlidir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında; sol-jel tekniği ve kimyasal oksidatif polimerizasyon ile elde edilen soğurucu ve kayıplı bir malzeme ile tekstil yüzeyi kaplanmış, bu şekilde hafif ağırlıkta, kullanım kolaylığı ve esneklik özelliği olan radar absorplayıcı tekstil malzemesi üretilmesi amaçlanmıştır. Bu tekstil malzemesi ile görünmez yapılacak malzeme örtülerek hedefe görünmezlik özelliği kazandırılmış olacaktır.

Sol-jel yöntemi ile üretilen manyetik tozların DTA-TG, XRD, SEM ve VSM kullanarak termal, strüktürel, morfolojik ve manyetik analizleri ve kaplanan kumaşların XRD, SEM, FTIR, VSM, multimetre, dielektrik analizör ve koaksiyal hat ve network analizör kullanarak strüktürel, morfolojik, yapısal, manyetik, elektriksel, dielektrik ve elektromanyetik özellikleri tespit edilmiştir. Ayrıca kaplanan kumaşların yıkama dayanımı, renk haslıkları ve kopma mukavemetleri belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler : İletken polimerler, baryum ferrit, sol-jel yöntemi, kimyasal oksidatif polimerizasyon, radar absorplama malzemeleri, pamuklu kumaş

ACHIEVEING OF STEALTHING PROPERTY WITH MODIFICATION OF ELECTRICAL, MAGNETIC AND MICROWAVE PROPERTIES OF TEXTILE MATERIALS BY USING SOL-GEL TECHNIQUE

ABSTRACT

Radar absorbing materials (RAM) constitute the part of stealthing defence systems for land, air and sea forces in military. While plane, rocket, helicopter, ship and tank as well soldier are illuminated with radar, target is established by radar cross section knowledge. It is important that stealthing techniques, which required for reducing radar cross section, are improved. Thus it is obtained that the target is hardly determined. Electromagnetic energy could be partly transformed to heat energy by lossy materials obtained with stealthing technologies. The absorbing effect of such materials is very important. Thus, in the thesis project, cotton fabric was coated with absorbing and lossy materials prepared using sol-gel processing and chemical oxidative polymerization. Hence, we aimed to produce the radar absorbing textile material which has the properties of light weight, flexible, easy handling. It may be achieved the stealthing technologies while the target was covered with coating textiles.

The thermal, structural, morphological and magnetic properties of magnetic powders by sol-gel process using DTA-TG, XRD, SEM and VSM was determined. The structural, morphological, magnetic, electrical, dielectric and electromagnetic analysis of the coated fabrics using XRD, SEM, FTIR, VSM, multimeter, dielectric analyzer and coaxial line with network analyzer was carried out. Moreover washing durability, coloru fastness and tensile strength of the coated textiles was tested.

Keywords : Conducting polymers, barium ferrite, sol-gel method, chemical oxidative polymerization, radar absorbing materials, cotton fabric.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM BİR – GİRİŞ.....	1
1.1 Radar Absorplayan Malzemeler Hakkında Genel Bilgiler.....	1
1.2 İletken Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	3
1.2.1 İletken Polimerlerin Radar Absorpsiyon Maddesi Olarak Kullanımı Hakkında Literatür Özeti.....	20
1.3 Baryum Ferrit Hakkında Genel Bilgiler.....	29
1.3.1 Baryum Ferritlerin Radar Absorpsiyon Malzemesi Olarak Kullanımı Hakkında Literatür Özeti.....	31
1.4 Baryum Ferrit ve İletken Polimerler ile Kompozit Uygulamalar Hakkında Literatür Özeti.....	37
BÖLÜM İKİ- MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
2.1 Kullanılan Materyal ve Cihazlar.....	40
2.1.1 Kimyasal ve Yardımcı Maddeler.....	40
2.1.2 Kumaş.....	41
2.1.3 Su.....	42
2.1.4 Cihaz ve Makinalar.....	42
2.2 Baryum Ferrit Üretim Yöntemi.....	44
2.2.1 Sol-Jel Sitrat Yöntemi.....	44
2.3 İletken Polimer Üretim Yöntemi.....	47
2.3.1 Kimyasal Oksidatif Polimerizasyon Yöntemi.....	47

2.4 Değerlendirmede Kullanılan Test ve Analiz Yöntemleri.....	52
2.4.1 DTA-TG Analizi.....	52
2.4.2 XRD Analizi.....	52
2.4.3 SEM-EDS Analizi	52
2.4.4 VSM Analizi.....	53
2.4.5 İletken Polimer Film Kalınlıklarının ve Refraktif İndekslerinin Tespiti.....	53
2.4.6 Kalınlık Ölçümü.....	53
2.4.7 Kütleli Artış Tespiti.....	53
2.4.8 FTIR Analizi.....	54
2.4.9 Mukavemet Testi.....	54
2.4.10 UV-geçirgenlik Testi.....	54
2.4.11 Haslık Testi.....	54
2.4.12 Rezistans Tespiti.....	55
2.4.13 Dielektrik Analiz.....	55
2.4.14 Mikrodalga Özelliklerin Tespiti.....	55
BÖLÜM ÜÇ - ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	58
3.1 Manyetik Tozların Analiz Sonuçları	58
3.1.1 XRD Analizi Sonuçları.....	58
3.1.2 SEM Analizi Sonuçları.....	64
3.1.3 DTA-TGA Analizi Sonuçları	66
3.1.4 VSM Analizi Sonuçları.....	68
3.2 İletken Polimer ve Kaplanan Kumaşların	70
3.2.1 İletken Polimer Filminin Kalınlıkları ve Refraktif İndeks Sonuçları.....	70
3.2.2 FTIR Analizi Sonuçları.....	71
3.2.3 XRD Analizi Sonuçları.....	74
3.2.4 SEM Analizi Sonuçları.....	76
3.2.5 Mukavemet Analizi Sonuçları.....	79
3.2.6 UV-geçirgenlik Testi Sonuçları.....	80

3.2.7 Haslık Testi Sonuçları.....	80
3.2.8 Rezistans Tespiti Sonuçları.....	81
3.2.8.1 Asit Tipinin Rezistans Değerlerine Etkisi.....	81
3.2.8.2 Polimerizasyon Süresinin Rezistans Değerlerine Etkisi.....	82
3.2.8.3 Dopant Tipi ve Konsantrasyonunun Rezistans Değerlerine Etkisi.....	83
3.2.8.4 Kumaşların Optimum Koşullarda Elde Edilen Rezistans Değerleri.....	84
3.2.8.5 Dolgu Maddelerinin ve Konsantrasyonunun Rezistans Değerlerine Etkisi.....	85
3.2.9 Dielektrik Analizi Sonuçları.....	87
3.2.10 VSM Analizi Sonuçları.....	91
3.2.11 Mikrodalga Özelliklerin Tespiti Sonuçları.....	93
3.2.12 Kompozit Üretimi ve Sonuçları.....	111
BÖLÜM DÖRT - SONUÇLAR.....	114
KAYNAKLAR.....	117

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Radar Absorplayan Malzemeler Hakkında Genel Bilgiler

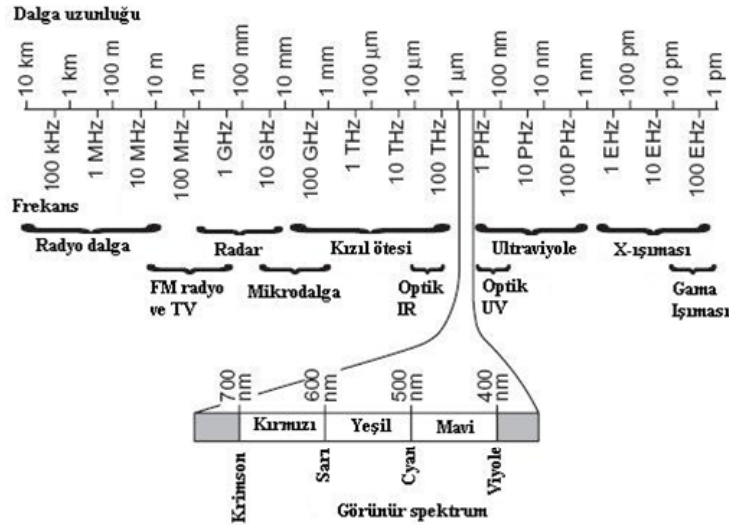
Mikrodalga radarlar, ikinci dünya savaşı sırasında ortaya çıktığından beri hava araçları için çok büyük bir tehdit oluşturdular. Çünkü mikrodalga radar, hava değişimlerinden bağımsız uzaktaki uçan bir hedefi tespit edebilir. Ayrıca yıllar boyunca, radar teknolojileri geniş band vericilerin kullanılması ile önemli ölçüde gelişmiştir. Böylece radar tespit sistemlerine yakalanmamak için “Görünmezlik” (Stealth) teknolojilerinin gelişimi oldukça önem kazanmıştır. Radar sisteminin tespit edebilme etkinliği, hedefi aydınlatan elektromanyetik enerjinin ne kadarının geri yansıtıldığına bağlıdır ve hedefin radar ara kesiti (RCS) olarak ifade edilir. Uçak, roket, helikopter, gemi ve tank gibi her türlü askeri aracın veya mühimmatın uzaktaki bir radarla aydınlatılarak radar ara kesiti bilgisi ile hedef saptaması yapılmaktadır. Dolayısıyla görünmezlik tekniklerinin performansını artırmak için, radarın tespit olasılığını azaltmak için nesnenin radar ara kesiti azaltılmalıdır. Radar ara kesitini azaltmak için birkaç teknik önerilir (Chin ve Lee, 2007; Lopes, Peixoto ve Rezende, 2003).

Örneğin radar absorplayan malzemelerin (RAM) radar ara kesitini azaltmak için kullanılması mümkündür. RAM malzemeler elektromanyetik enerjisinin kısmen ısı enerjisine dönüştüğü kayıplı (lossy) malzemeler olabilir. Bu çeşit malzemelerin soğurucu etkisi çok önemlidir. Böyle kayıplı RAM malzemeler dielektrik veya manyetik kayıplarla rezonant ve geniş band frekanstaki mikrodalga enerjisini absorbe etmektedir. RAM malzemelerin kaplandığı yüzeylerin elektriksel, manyetik ve mikrodalga özellikleri değişmektedir.

Bir RAM malzemesi tasarlanmasındaki temel sorun manyetik ve dielektrik özellikleri iyi bir şekilde kontrol edilen materyalin seçimi ile ilişkilidir. Malzemelerin hem manyetik hem de elektriksel özelliklerinin geniş band frekanslarda ayarlanması gerekir (Ghasemi, Hossienpour, Morisako, Liu ve Ashrafzadeh, 2008).

RAM malzemelerin aynı zamanda anekoik odalarda (Lopes ve diğer., 2003) ve elektromanyetik müdahalelere karşı koruyucu (EMI) amaçlı kullanımı mümkündür. Pek çok sayıda elektriksel ve elektronik sistemin birleştirilmesi sonucu askeri araçlarda elektromanyetik radyasyon müdahaleleri büyümüştür. Korunmayan araçlar tarafından gönderilen radyasyon aynı frekans bandında çalışan diğer ekipmanların çalışmalarını engelleyebilir. Dolayısıyla elektronik araçları tüm elektromanyetik müdahale kaynaklarına karşı korumak gerekli hale gelmiştir. Elektromanyetik koruyucu malzemeler yayılan elektromanyetik enerjinin zayıflamasına neden olur. RAM'ın koruma etkinliği (SI); refleksiyon kaybı, transmisyon, absorpsiyon ve iç refleksiyon kaybı parametrelerine bağlıdır. Absorpsiyon ile ilgili kayıplar direk olarak örnek kalınlığı, absorplama malzemesinin iletkenliği ve geçirgenliği ile ilişkilidir.

Geçmişte ilk olarak kauçuk, neopren veya plastikler gibi iletken olmayan bağlayıcılar içinde alüminyum, bakır veya ferromanyetik malzemelerin, ferritlerin veya karbonil demirin düzenlenmesi ile RAM malzemeler (J. Jaumann tip) geliştirilmiştir. Daha sonra grafit-emregne fiberglass tabaka, hafif ağırlıkta köpük tabaka ve iletken bir destek tabakadan oluşan bir RAM malzeme (Salisbury Screen tip) üretilmiştir. Bu RAM malzemeler bir metal yapıya bağlanmıştır. Bu RAM malzemeler ile geniş bantta (2-18 GHz) (bkz. Şekil 1) refleksiyonda iyi zayıflama (20-30 dB), iyi çevresel dayanım ve sert donanma koşullarına iyi direnç sağlanmıştır. Fakat genellikle bu RAM malzemeler çok katlı, kompozit malzemeler olarak düzenlenmiştir. Dolayısıyla kalın (7,62 cm) ve ağır malzemeler oldukları için hedefin geometrik yapısını ve aerodinamik özelliklerini olumsuz etkilemektedirler.



Şekil 1.1 Elektromanyetik spektrum ve bazı uygulamaları
(<http://www.answers.com/topic/electromagnetic-spectrum>)

Daha sonraki yıllarda yeni dielektrik malzemelerin gelişimi hızla artmış ve Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ veya aluminosilikat matriksi (Colomban ve Vendange, 1997) gibi dielektrik, yalıtkan bir matriks içine manyetik demir, kobalt, nikel ve alaşımları disperse edilerek radar absorplama maddeleri geliştirilmiştir ve elektron mikroskobu, Mössbauer ve Raman spektroskopuyla karakterize edilmiştir ve mikrodalga absorpsiyon özellikleri tespit edilmiştir (Colomban ve diğeri, 1997; Vendange ve Colomban, 1993; Vendange, Flavin ve Colomban, 1996). Kobalt, demir ve onların manyetik oksitleri ve alaşımları ile 0,1-20 GHz frekans aralığında absorpsiyon elde edilmiştir (Vendange, Tronc ve Colomban, 1998). Ayrıca iletken polimerlerin radar absorpsiyon kapasiteleri literatürde geniş çaplı olarak araştırılmaktadır.

1.2 İletken Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Kendiliğinden (intrinsically) iletken polimerler (ICP) çift bağ ve hetero atomlarla oluşturulan uzun konjuge zincirler içerir. Bu polimerlere çift bağlarındaki ve heteroatomlarındaki π - ve π -p-elektron sistemlerini modifiye ederek iletkenlik verilebilir. Polimerde elektron alıcısı ve elektron vericisi olarak hizmet edecek olan belirli katkı maddelerinin ilavesiyle oluşturulan elektronlar ve boşluklar (holes) yük

taşıyıcılarıdır. Dolayısıyla elektron boşlukları (holes) veya ekstra elektronlar polimer zincirinde oluşturulur ve bunlar konjuge zincir boyunca elektrik akımının ilerlemesini mümkün kılar (Dissado ve Fothergill, 1992). İletken polimerler resonant yapı olarak isimlendirilen konjuge elektron yapısına sahiptir. Tipik olarak iletken polimer materyaller metal maddelerden 40 kat daha az iletkenlikte olan yarı iletkenlerdir. Bu materyallerin en önemli dezavantajları ışık, nem ve pH ile reaksiyonlarıdır.

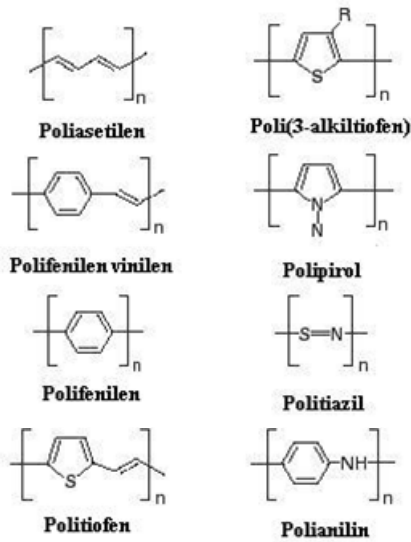
İletken plastikler, genellikle yalıtkan polimerler ile iletken karbon siyahı ve metal partikülleri gibi katkı maddeleri veya iletken polimerlerin karıştırılması ile üretilir. Yük taşıyıcısı elektron veya boşluktur. Katkı maddesi ilave edilen iletken polimerlerin elektriksel iletkenliği, iletken katkı maddesi partikülleri arasında karşılıklı teması bağlıdır. Partiküller arasındaki uzaklık 100 Å'dan daha az olmalıdır. Bu değere yaklaştıkça iletkenlik nonlinear olarak sıcaklığa bağlı hale dönüşebilir.

Genellikle karbon gibi iyi disperse edilmiş iletken katkı maddelerinin; perkolasyona ulaşmak için ve iyi iletkenliğe sahip kompozitler üretmek için yaklaşık olarak %15-35 hacimsel miktarlarda kullanılması gerekir. Katkı maddesi yapısı, özellikle katkı maddesi oranı (aspect ratio) değeri iletkenlik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Asetilen siyahının, yapılandırılmış karbonun ve tek duvarlı karbon nanotüplerin perkolasyona ulaşmak ve iyi iletkenlik sağlamak için sırasıyla %25, 15 ve 2,5 ağırlıksal oranda kullanımı gerekmektedir. Fakat bu şekilde üretilen iletken kompozitler bazı problemlere sahiptir. Bunların mekanik ve belirli kimyasal özellikleri, katkı maddesi miktarı artarken ve polimer içeriği azalırken önemli miktarda kötüleşir. Matriks plastiğinde katkı maddesinin dispersiyonuyla iletkenlik elde etmek zordur.

1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger (1997) buluşlarını yayınlamışlardır ve bu buluş kimya alanında 2000 Nobel Ödülü almıştır. 1980'lerin başlarından beri büyük gelişmeler olmuş ve bugün polianilin, polipirol, politiofen ve poliperinaftalen gibi ICP polimerlerin endüstriyel uygulamalarda kullanımı gerçekleştirilebilmiştir. Bu materyallerin oksijene dayanımı geliştirilmiş ve daha iyi

işlenebilirlikleri sağlanmış ve böylece daha uygulanabilir hale dönüşmüşlerdir. ICP'lerin avantajı, dopant maddesinin miktarının bir fonksiyonu olarak iletkenliklerini değiştirmenin kolaylığıdır.

ICP'lerde başarılı iletkenlik düzeyi, polimer yapı iskelesinin moleküler yapısına, doping derecesine ve karşıt (counter) iyon türlerinin yapısına bağlıdır. Polimerlerin doping derecesinin kontrolü, iletkenlik değerlerinin geniş bir aralıkta düzenlenmesinin mümkün kılabilir. Ayrıca π – konjuge polimerlerin iletkenliğini artırmak için oryantasyon en önemli faktörlerden biridir (Ulrich, 1993). Bugün çok çeşitli iletken polimerler mevcuttur (bak Şekil 1.2.).



Şekil 1.2 Çeşitli elektriksel olarak iletken polimerlerin kimyasal yapısı

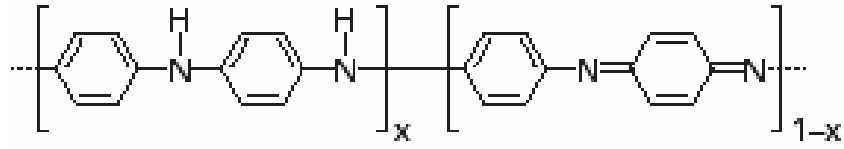
Tüm ICP'lerin ortak özelliği düşük işlenebilirlikleridir. Bu özellik, ICP'lerin rijit ve sıkı paketli zincir yapısından oluşmasından kaynaklanır. Bu sıkı paketli zincir yapısı zincirler arası yük atlaması için gereklidir, fakat polimerin çözgen molekülleri ile karışımını önler. Bu problemi aşmak için ICP'lerin kimyasal yapısı; substitüe türevleri, kopolimerleri, polikarışımları, koloidal dispersiyonları, kaplanan lateksleri ve kompozitleri ile modifiye edilmiştir.

Bu polimerlerin elektriksel özellikleri elektronik endüstrisinde kullanım alanı sağlamaktadır. Antistatik davranış gösteren polimerler için sürekli artan bir talep vardır. Bu polimerler, elektrik deşarjına hassas olan mikroelektronik araçlar için paketleme materyalleri olarak kullanılabilir. Antistatik polimerlerin üretimi için katkı maddesi olarak organik iletkenlerin kullanımı (daha çok geleneksel karbon siyahı veya tuzuna zıt olarak) özellikle film oluşumu için avantajlıdır.

İletken polimerler, aynı zamanda, şarj edilebilir piller, ışık emisyon diyotları, gaz sensörleri ve antistatik malzemeler gibi akademik ve endüstriyel uygulamalarda büyük ilgi çekmiştir. Polianilin düşük ücreti, kolay sentezlenebilmesi, doplama düzeyine bağlı olarak yüksek iletkenliği, nispeten iyi çevresel stabilitesi, ilginç yükseltgenme-indirgenme mekanizması ve mevcut tekstil terbiye ekipmanları ile üretilebilmesi avantajlarına sahiptir. Bunun yanında dezavantajları düşük işlenebilirliği ve düşük mekanik özellikleridir (Kincal, Kumar, Child ve Reynolds, 1998; Kutanis, Karakışla, Akbulut ve Sacak, 2007; Kutanis ve diğer., 2007).

Polianilin havaya dayanıklı (air-stable) iletken bir polimerdir ve elektro kimyasal ve kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenebilir (Chiang ve Macdiarmid, 1986; Ram ve Palaniappan, 2004). Kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi özel bir öneme sahiptir. Çünkü bu sentez yöntemi işletme boyutunda polianilin üretimi için uygundur.

Polianilin (PAni) ve türevleri en yaygın olarak çalışılan ICP polimerlerden biridir (bak Şekil 1.3.). Tüm ICPlerin ortak bir özelliği olarak PAni çoğu organik solventlerde düşük çözülebilirlik ve bunun sonucu olarak işlenebilirlik zorluğuna sahiptir. Uygun atom veya gruplar ile nitrojen atomu veya benzen halkası yerdeğiştirerek bu sorun aşılabilmektedir (Kondratowicz, B., Narayanaswamy R. ve Persaud, K. C., 2001). Anilin monomeri toksiktir.



Şekil 1.3 Polianilinin moleküler yapısı

Polianilinin iletkenlik mekanizması, polipirol, politiofen ve çoğu bilinen iletken polimerlerinkinden oldukça farklıdır. PANi'nin genel yapısı Şekil 1.3'de gösterilmiştir. Bu PANi formu, emeraldine baz (EB) formunda PANi olarak isimlendirilir. Kısmi olarak yükseltgenmiş emeraldin formu polianilinin iletken formunu oluşturur. Bu form kısmi olarak yükseltgenmiştir. Polianilinin 3 farklı yükseltgenme-indirgenme durumu mevcuttur: tamamıyla indirgenmiş leucoemeraldine durumu, kısmi olarak yükseltgenmiş emeraldin durumu, tamamıyla yükseltgenmiş pernigranilin durumu. Löykoemeraldin baz ve pernigranilin baz formunda PANi'nin hava şartlarına karşı stabilitesi yoktur ve elektriksel olarak iletken değildir. PANi'nin emeraldin tuz formu; anilinin, sulu asit çözeltisinde kimyasal veya elektrokimyasal olarak oksidasyonu ile sentezlenebilir. Aynı zamanda EB'nin sulu protonik asitlerle doplanması ile sentezlenebilir. Bu işlem iletkenlikte 9-10 mertebe artış sağlar. Bu işlem, polimerin maviden yeşile renk değiştirmesi ile gözlenebilir.

Emeraldine baz formunda imin nitrojeni asit çözeltisi içinde protonlanır. Protonasyon ile benzen halkası tekrar oluşturularak, ilk imin nitrojeninde radikal katyon oluşarak kuinoid halkası aromatik yapıya dönüştürülür. Bu bölgelerdeki pozitif yükler çözeltideki negatif yüklü iyonlarla karşılanır. Bu proses polaronlardan oluşturulan yeni enerji bağlarına delokalize edilen elektron yoğunluğu ile polaron oluşumu ile ve polimer zincirinde yük taşıyıcı olarak davranan polaronlar ile sonuçlanır.

PAni ile diğer iletken polimerlerin çoğu arasındaki önemli farklılık, PANi zincirinin orijinal zincir yapısına eklenen ve uzaklaştırılan elektronlara sahip olmaması ve yapısal iletkenliğin imin nitrojenin asit çözeltisinde protonasyonu ile

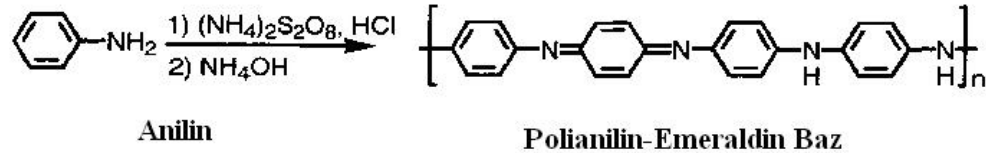
açılmasıdır. Asit dopinginin etkisi, PANi'nin bir baza maruz bırakılması ile tersine çevrilebilir ve iletkenlik asit ve baz ile işlem ile açılıp kapanabilir. Bu özellik bu polimerin sensör araçlarında kullanımını mümkün kılar.

PAni'nin emeraldin tuzu formu (dop edilmiş) yarı iletken bir özellik gösterir. İletken, yarı iletken ve yalıtkan arasındaki farklılık, enerji boşluğu (energy gap) olarak ifade edilen HUMO (en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital veya inorganik malzemeler için valans band) ve LUMO (en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital, veya iletken band) bandları arasındaki farkın bir sonucudur. Metallerde metal kafesindeki atomların yakınlığı nedeniyle bu bandlar birbirine karışmıştır ve sürekli bir band oluşturur. Yarı iletkenlerde bandlar üst üste gelmez, HUMO ve LUMO düzeyleri arasında küçük bir boşluk (gap) vardır. Fakat bu küçük boşluk nedeniyle, elektronların LUMO düzeyi boyunca delokalize olmak için serbest oldukları bu boşluk boyunca elektronlar elektriksel veya termal olarak uyarılabilir. Yeterince atomik merkez bu küçük band boşluklarına (band gap) sahipse, akım iletken bandta (LUMO band) elektronların akışı ile akacaktır ve pozitif yüklerin taşıyıcıları (vacant holeleri) HUMO bandında (valans bandı) akacaktır. Yüklerin bu akışı ohmik akış olarak ifade edilir ve genellikle Ohms yasasına itaat eder. Yalıtkanlarda ise büyük enerji boşluğu bulunur ve elektronların bu boşluk boyunca ilerlemesi zordur (Salem, 2000).

PAni pelletinin iletkenliği sıcaklık azalırken azalır. Bu özellik, metallere zıt bir özelliktir. PANi'nin çeşitli sıcaklıklarda akım-voltaj bağımlılığı metallere benzemez. Fakat 300 K yukarıdaki sıcaklıklarda PANi Ohm yasasına göre davranmaya başlar (Mzenda, Goodman ve Auret, 2002).

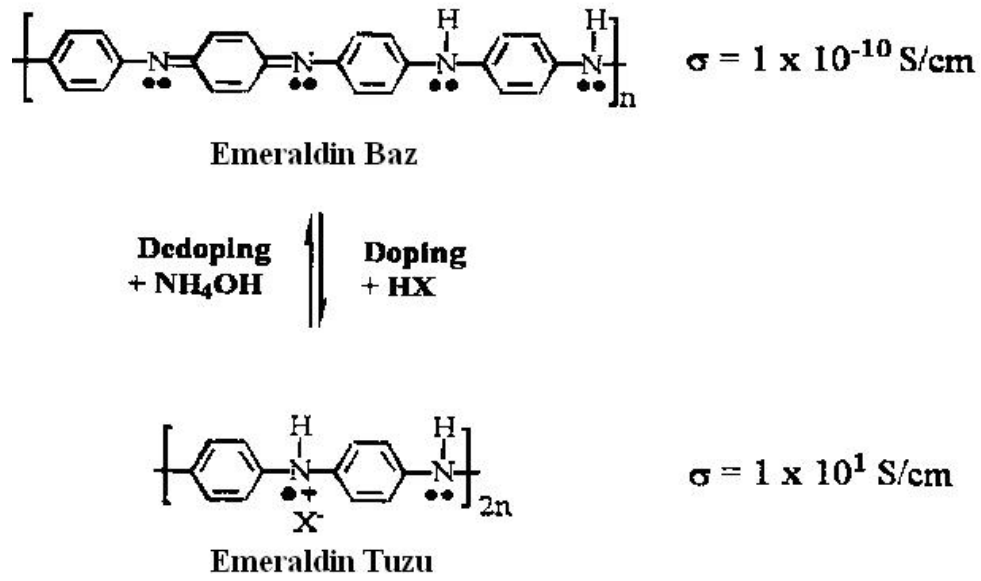
PAni, anilin monomerinden kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenebilen iletken bir polimerdir. Konjuge polimer üretmek için anilinin kimyasal oksidasyonu için adımlar Şekil 1.4'te gösterilmiştir. Emeraldin tuzu (ES) olarak bilinen polianilin formunu üretmek için hidroklorik asit (HCl) gibi asidik bir ortamda amonyum peroksidisülfat ((NH₄)₂S₂O₈) kullanarak anilin ilk adımda oksidatif olarak polimerize edilir. Polianilinin emeraldin tuz formu, asidik ortamda protonasyon ile üretilen

pozitif yüklü bir polimerdir. Polimerizasyon tamamlandıktan ve polianilin emeraldin tuz formu ayrıldıktan sonra, bu zincir boyunca pozitif yükü nötralize etmek için ve emeraldin bazı (EB) olarak bilinen polianilin formunu üretmek için sulu amonyak (NH_4OH veya $\text{NH}_3(\text{aq.})$) gibi bir baz ile muamele edilir. Polianilin emeraldin baz formu, polianilin için kullanılan türlerdir.

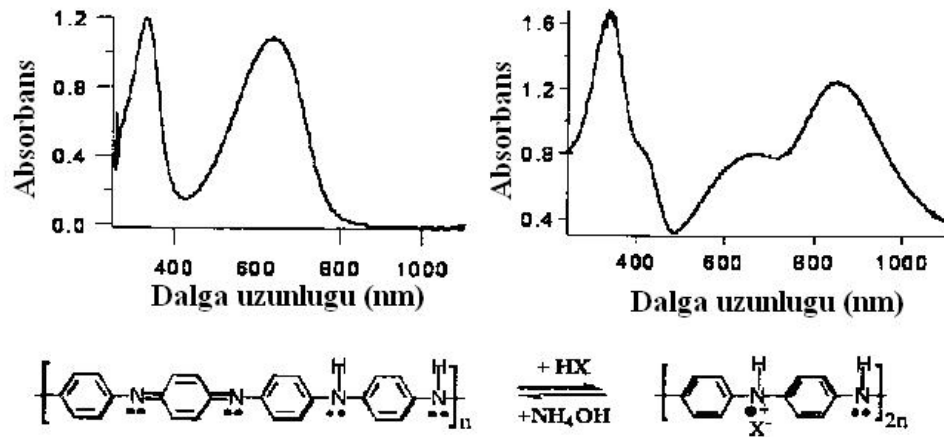


Şekil 1.4 Anilin monomerinden oksidatif polimerizasyon ile polianilin eldesi

Emeraldin baz polianilin, tersine çevrilebilir doping/dedoping prosesiyle işlenebilir. Polianilin dopingi güçlü organik veya mineral asitlerle imin nitrojeninin protonasyonunu içerir. Bu protonasyon ile polimer zinciri (backbone) boyunca yaratılan yük, doping asitinin negatif yüklü karşit iyonları ile dengelenir (Şekil 1.5.). Polimer zinciri boyunca gezinen ve dolayısıyla iki boyutta iletkenliği artıran polaronların (radikal katyonlar) oluşumu iletkenlikte değişime neden olur. Polimer zincirinde (backbone) bir değişim olması nedeniyle ve bu polimerin elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde absorpsiyon yapması nedeniyle, doping boyunca polimerin renginde uyumlu bir değişim gözlenir. Çözeltide veya ince filmde, emeraldin baz formu mavidir, emeraldin tuz formu ise yeşildir. Elektronik yapıdaki değişimler yalnızca görsel olarak karakterize edilmez, aynı zamanda Şekil 1.6'da görüldüğü gibi spektroskopik olarak da karakterize edilebilir. Dopingten sonra 450 nm dalgaboyunda ve 800 nm'den daha büyük dalgaboylarında yeni pikler oluşur.



Şekil 1.5 Polianilinin asit (HX) ve baz (NH₄OH) ile polianilinin tersine çevrilebilir doping ve dedopingi.

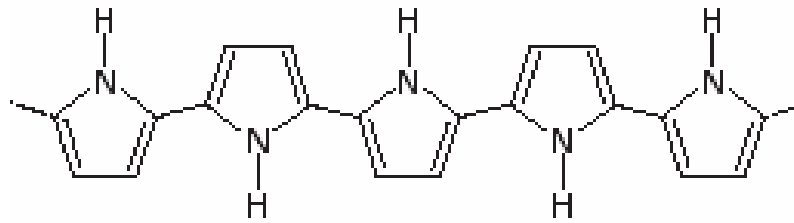


Şekil 1.6 Dedoping yapılan polianilin (EB) ve dop edilen polianilinin (ES) UV spektrasi.

Emeraldin tuzu baza maruz bırakıldığında ve dolayısıyla dedoping olarak bilinen işlem gerçekleştirildiğinde doping prosesi tamamıyla tersine çevrilebilir. Tekrar polianilin zinciri boyunca elektronik yapıyı değiştirmemiz nedeniyle iletkenlikte, renkte ve emeraldin tuzu yapısından tekrar emeraldin baz yapısına dönüşüm ile absorpsiyon spektrumunda karakteristik bir değişim vardır (Egan, 2001).

Yaygın olarak araştırılan diğer bir iletken polimer ise polipirol (PPy); iyi elektriksel iletkenliği, oda koşullarında çevresel stabilitesi ve daha az toksikolojik problemleri nedeniyle geniş çaplı olarak araştırılan π -elektron konjuge iletken polimerdir. Fakat konjuge iletken polimerler olarak PPy'nin kırılabilirliği (brittleness) pratik kullanımlarını sınırlar. Bu materyalin işlenebilirliği ve mekanik özellikleri PPy'yi bazı polimerlerle karıştırarak veya PPy'nin kopolimerlerini oluşturarak geliştirilebilir. Dolayısıyla PPy esaslı kompozitler, metallere veya yarı iletkenlere benzer elektrik özellikleri ile lifler veya kumaşlar üretilmesini sağlayabilir.

PPy (Şekil 1.7) kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile veya elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanabilir. Her iki yöntem de elektron transferini içerir.



Şekil 1.7 Polipirolun moleküler yapısı

PPy; FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, CuCl_2 gibi çeşitli oksidasyon maddeleri ile sulu çözeltide kolayca polimerize edilir (Gregory, Kimbrell ve Kuhn, 1989a; Sak-Bosnar, Budimir, Kovac, Kukulj ve Duic, 1992; Kudoh, 1996; Sak-Bosnar ve diğer., 1992). Reaksiyon hızı, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (birkaç dakika) kullanıldığında daha yüksektir ve FeCl_3 kullanıldığında ise (6 saat) daha yavaştır. Aynı zamanda dopantların farklı türleri

kullanılabilir. Dopant konsantrasyonu, reaksiyon hızında oksidasyon maddesinin etkisine benzer etkiye sahiptir ve dopant konsantrasyonundaki artış polimerizasyon reaksiyonunu yavaşlatır.

Anyonik yüzey aktif maddelere benzer aditiflerin kimyasal olarak sentezlenen PPy'nin iletkenliğini artırabildiği gösterilmiştir. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 'i oksidasyon maddesi olarak içeren polimerizasyon çözeltisine sodyum bis(2-etil)sülfosuksinat (AOT) ilavesi PPy/AOT oranına bağlı olarak PPy'nin iletkenliğini birkaç merteye artırmıştır (Omastova, Trchova, Piontec, Prokes ve Stejskal, 2004) (Tablo 13.1). PPy sentezi için kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi çok miktarda polimere ihtiyaç duyulursa önerilir. Bu metodu uygulayarak PPy; metal, cam, plastik, tekstil vs. gibi iletken veya iletken olmayan altlıklar üzerine kaplanabilir. Elektrokimyasal olarak hazırlanması durumunda PPy filmleri; pirol ve oksidasyon maddesinin sulu çözeltisini içeren tek kompartımanlı hücre kullanarak platin elektrod yüzeyine galvanostatik olarak kaplanabilir (Lee, Kim ve Kim, 1995; Omastova ve diğer., 2004; Sak-Bosnar ve diğer., 1992).

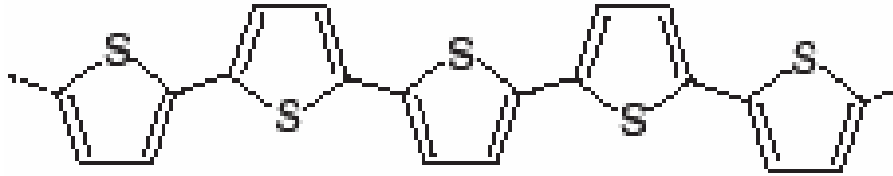
Tablo 1.1 Farklı oksidant maddeleri ve dopant maddeleri kullanarak kimyasal olarak polimerize edilen polipirolun elektrik iletkenliği

Yükseltgen madde/dopant	İletkenlik, [$\Omega \text{ m}$]⁻¹
FeCl_3	0,02
CuCl_2	6×10^{-7}
DBSA(dodesilbenzen sülfonik asit)	0,01
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$3,9 \times 10^{-4}$
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:AOT (20:1)	0,045

Pirol ve tiofen polimerlerini hazırlamak için başka bir metod plazma polimerizasyonudur. Bu durumda genel prosedür ilk olarak substratın üzerinde ince film formunda monomerin plazma polimerizasyonuna uğratılmasıdır. Daha sonra örnekler plazma ile polimerize edilen yapılara yük taşıyıcılarının girmesi için doping maddesinin (örn. iyot) buharlarına maruz bırakılır. Sonuçlanan polimer yapılarının daha yüksek derecede çapraz bağlanmaya ve dallanmaya sahip oldukları

kanıtlanmıştır. Bu filmlerin morfolojisi kimyasal olarak polimerize edilen benzerlerinden daha düzgün ve daha homojendir. Fakat elektriksel iletkenliği ($10^7 \dots 10^9 \Omega/\text{mm}^2$) ve çevresel stabilitesi düşüktür. PPy yükseltgenmiş iletken durumda hazırlanmasına rağmen sonuçlanan polimere yalıtkan özellik kazandırmak için sonradan indirgenebilir. İletken ve yalıtkan durum arasındaki tersine çevrilebilir elektrokimyasal açma-kapama etkisi maviden-siyaha ve sarıdan-yeşile renk değişimine neden olur.

Diğer bir iletken polimer olan politiofen (PT) özellikle alan etki transistörleri (field effect transistors, FET) için araştırılan bir materyaldir (Şekil 13.9). Mikroelektronik açma-kapama mekanizmalarında (switching) ve bellek araçlarında (memory device) organik yarı iletkenlerin kullanımının önemli bir nedeni bu sistemlerde hem p-tipi, hem de n-tipi yarıiletken materyallere ihtiyaç duyulmasıdır.



Şekil 1.8 Politiofenin moleküler yapısı

Genellikle modifiye edilmemiş ICP'ler çok düşük mekanik özelliklere sahiptir, suda çözelemezler, eriyemezler ve dolayısıyla işlenemezler. Mekanik işlenebilirlik özelliklerinin geliştirilmesi için konvansiyonel işlenebilir polimerler ile ICP'lerin karıştırılması mümkündür. İstenen mekanik ve fiziksel özellikleri sağlayan diğer bir yapı ile ICP'lerin birleştirilmesi ile elektriksel özelliklerinden en iyi şekilde faydalanılabilir. Doğal ve sentetik liflerden üretilen tekstiller materyalleri bu amaç için uygundur.

Tekstil altıkları üzerine kaplanan ICP'ler pek çok uygulama için kullanılabilir. Bu elektroiletken tekstiller, biyomedikal monitörlemede veya spor eğitimi ve rehabilitasyon için biyo geri besleme araçlarında giyilebilir ölçüm araçları olarak kullanılabilir. Diğer uygulamalar, iklim koşullarındaki değişime yanıt olarak termal

yalıtım veya nem taşıma karakteristiklerini değiştiren tekstil materyallerinin üretimidir. Elektriksel olarak iletken tekstiller aynı zamanda antistatik, EMI koruyucu özelliklerin istendiği uygulamalarda kullanılabilir. İleri uygulamalar, araba koltuğu, araba koltuğu örtüleri ve eldivenler gibi ısıtma araçlarında kullanımdır.

İdeal iletken tekstiller üretimi için istenen özellikler, konvansiyonel tekstil yapısına dikişsiz olarak elektronik komponentleri entegre etme, stabil elektriksel özellikler, normal giyime ve yıkanabilirliğe dayanımdır. Teknolojik bakış açısından, aynı zamanda elektriksel iletken tekstillerin üretiminde konvansiyonel boyama ve baskı tekniklerine uygunluğu istenir.

Esasında iletken olmayan tekstil altlıkları üzerinde ICP'lerin *in-situ* polimerizasyonu kullanıldığında ICP tabakası ve tekstil materyali arasında görünür bir bağlanma yoktur. Bu normal olarak substrattan polimer tabakasının ayrılmasına veya aşınmasına neden olur. Yıkama boyunca tekstiller hızlı bir şekilde iletkenlik kaybına maruz kalır. Aynı zamanda ICP'ler, elektrik iletkenliğinde değişimlere (genellikle daha kötüleşme için) neden olan dedoping veya oksidasyona maruz kalmaktadır. Aşağıda ICP'lerin tekstillere ve diğer yüzeylere uygulanması için en yaygın teknikler tartışılmıştır.

İletken polimerler lif çekim ve ekstrüzyon yöntemleri ile üretilebilir. Dop edilen PANi iletkenlik kaybı olmaksızın 12 saniye gibi kısa bir süre için 350-380 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklara dayanabilir. Fakat dop edilen PANi tuzu eriyikten işlenebilir değildir, fakat daha çok organik dolgu maddelerine benzerler. Dop edilen PANi tuzunun işlenmesi için, bu madde plastikleştirilmek zorundadır. Plastikleştirme işlemleri, sülfonik asit gibi PANi'ye doping edilebilir bir yardımcı maddenin (surfaktant) PANi'ye birleştirilmesi ve daha sonra çinko stearat gibi metal köpükleri ile sistemin kompleks oluşturması ile mümkündür. Bu plastikleştirilmiş sistem, daha sonra bir ekstruderde işlenebilir ve sečilmiř matris plastiği ile kontrollü aę yapısı (interpenetrating network) (IPN) oluşturabilir. IPN polimerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmamış, fakat kimyasal bağları kırılmadan ayrılmayan moleküler

düzeyde en azından kısmi olarak birbirine karışmış, iki veya daha çok ağ yapısından oluşan bir polimerdir.

IPN yapısı iletkenlik için gereklidir, fakat >230 °C ısıya ve birkaç dakika için >300 s⁻¹ makaslama hızına hassastır. Bu özellik PANi karışımlarının işlenebilirliğini sınırlandırır. PANi ile karıştırılan tipik poliamid ve poliester lif materyalleri eriyikten çekmek en zordur, hatta polipropilen ile bile çekmek mümkün olsa bile eriyikten çekim işlemi zordur. Aynı zamanda üç komponent kompleks sistem sınırlı uzun dönem stabiliteye sahiptir (Harlin, Nousiainen, Puolakka, Pelto ve Sarlin, 2004).

Bir ICP tabakası ile çeşitli materyallerin solüsyon kaplaması substratın yüzeyi üzerinde solüsyonun yayılmasını ve ardından solventin buharlaştırılmasını izler. İstenen uniform kaplama ile ilgili zorlukların yanında ana problem, pratik ilgiye sahip yaklaşık tüm solventlerde çoğu ICP'nin çözülmemesi veya düşük çözülebilirliğidir. Son yıllarda, daha çok çözülebilir polimer türevlerini elde etmek için ICP yapılarının kimyasal modifikasyonunda bazı ilerlemeler yapılmıştır. Pirol monomerinin 3-pozisyonuna bir alkil zincirinin girişi, anilin monomerinin orto-pozisyonuna alkoksi grubunun girişi bunlara örneklerdir. Fakat moleküler yapının bu şekilde bozulması sonuçlanan polimerin elektriksel iletkenliğinde önemli miktarda azalmaya neden olur (Malinauskas, 2001).

Dop edilen PANi toluen ile solüsyon oluşturabilir ve belirli koşullar altında su ile solüsyon oluşturabilir. Bu solüsyon polimer fiksator çözeltisine karıştırılabilir. Bu kombine çözelti, tekstil liflerinde makul bir sürdürülebilirlik ve elektrostatik dağılım yükü (electrostatic dissipation charge-ESD) özelliklerine ulaşarak PANi'nin kontrollü miktarları ile tekstil materyalinin kaplanması için uygundur.

Farklı lif ve tekstil materyalleri üzerine ICP'lerin kimyasal oksidasyon yöntemi ile biriktirilmesi, birkaç uygulama için yararlı yeni kompozit materyaller üretimini sağlar. *In-situ* kimyasal polimerizasyon iki farklı metotla yapılabilir. İlk metot, sonuçlanan polimerin bir kısmının polimerizasyon çözeltisine daldırılan substrat materyalinin yüzeyine biriktiği, fakat diğer kısmının ise bulk polimer olarak çıktığı

temel olarak solüsyonda yer alan bulk polimerizasyondur. Bu durumda, substrat yüzeyine biriktirilen polimer miktarının maksimize edilmesi ve reaksiyon bileşenlerinin uygun konsantrasyonunu, oksidant-monomer oranını, substrat yüzeyinin ön işleminin dikkatle seçilmesi önerilir (Malinauskas, 2001).

Diğer bir yaklaşım ise yüzey üzerinde direk olarak sağlanan kimyasal polimerizasyondur. Bu durumda kaplanacak yüzey polimerce veya oksidasyon maddesiyle zenginleştirilir ve daha sonra sırasıyla oksidasyon maddesi veya monomer buharları ile muamele edilir. Bu işlem polimerizasyonun sadece yüzey üzerinde kalmasını sağlar. Bu metodun dezavantajı ise, yüzeyde ICP'nin uniform bir tabakasını oluşturmak için monomer veya oksidasyon maddesi öncelikli tabakasının aynı zamanda uniform olmasının gerekmesi, fakat bunu başarmasının genellikle kolay olmamasıdır. Bunun sebebi, başlangıç solüsyonunun uygun absorpsiyonunu önleyen substratın poroz olmayan veya düşük porozitedeki yapısından kaynaklanabilir. Poroz olmayan substratlar durumunda substratın yüzey enerjisini azaltmak için yüzey ön muameleye (corona işlemi, vs.) gerek duyar.

Tekstil kumaşlarını elektriksel iletken kaplamalar ile kaplamaya yönelik ilk çalışmalardan biri Gregory ve ark. tarafından yapılmıştır. Poliamid 6, 6.6, polietilen tereftalat ve kuartz kumaşlar PANi veya PPy kaplamalar ile *in-situ* kimyasal polimerizasyon ile kaplanmıştır. Sonuçlanan film düzgündür ve birbirini tutan (coherent) bir yapıya sahiptir. Kompozit yapının her bir tek lifi ICP tarafından uniform olarak kaplanılmıştır. Polimere bağlı olarak 120-12000 Ω/mm^2 arasında direnç (resistivity) değerleri değişmiştir.

Başka bir çalışmada, *in-situ* yöntemi ile pamuklu kumaşın PANi ile kaplanması bildirilmiştir. Böyle bir kumaş geliştirilen elektriksel iletkenliği yanında ham kumaşa göre gelişmiş güç tutuşurluk özelliği göstermiştir. Yıkamalardan kaynaklanan azalan elektriksel iletkenliği 1 M HCl çözeltisi ile 2 saat tekrar doplama işlemi yapılarak kompanse edilebilmiştir. Hatta bu tekrar doplama işlemi başlangıçta polimerizasyondan sonra elde edilen direnç değerlerine göre ($\sim 10^4 \Omega$) daha düşük direnç değerleri (resistivity) ($10^3 \Omega$) sağlamıştır. Önerilen mümkün uygulamalar,

endüstri, görünmezlik teknolojisi (stealth) ve özel yanmaz kıyafetler olabilir (Bhat, Seshadri ve Radhakrishnan, 2004).

Başka bir çalışmada %15-20 karbon lifi içeriği ile PPy-karbon lifi kompozitleri pirolun kimyasal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Sonuçlanan kompozit, yüksek kopma mukavemetine (tensile strength) ve iyi ısıl stabiliteye sahiptir. Böyle bir materyal tekrar şarj edilebilir bataryalar için bir katod elektrodu olarak kullanılabilir. Bu şarj edilebilir bataryada karbon lifi 91 mA h/g spesifik kapasite akım koleksiyonu için elektriksel iletken iskelet elektrodu olarak davranır (Li, Shi, Ye, Li ve Liang, 1997).

Diğer bir çalışmada PANi liflerinin yaş çekimi, dikloroasetik asit (DCA) içinde 1-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPSA) ile doplanan polianilin çözeltisinden aseton ve bütil asetat içeren çeşitli koagülasyon çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlanan lifler kendiliğinden elektriksel iletken ve soğuk çekilebilir. Çekilen liflerin iletkenliği tipik olarak $0,7-1,3 [\Omega \text{ m}]^{-1}$ 'dir ve ~%500 çekim hızında oda sıcaklığında çekildikten sonra $12 \dots 19 [\Omega \text{ m}]^{-1}$ 'e yükseltilebilir. Bütil asetat içerisine çekilen liflerin Young's modulus değeri, $40 \pm 10 \text{MPa}$ 'dır, kopma mukavemeti $50 \pm 10 \text{MPa}$ 'dır. Çekilen liflerin çapı $200 \mu\text{m}$ 'dir (Pomfret, Adams, Comfort ve Monkman, 1998).

İletken olmayan lif materyaller ICP'lerin ince filmleri ile başarıyla kaplanabilir. Yıkama gerektiren tekstil ürünlerine bu şekilde kaplanan liflerin kullanımı hala problemlere sahiptir, çünkü bu kaplama çok geçmeden uzaklaştırılır. Geliştirilen yıkama dayanımı, PANi ve PPy'nin poliamid ve poliester lifleri üzerine süperkritik CO_2 içinde *in-situ* polimerizasyonu kullanarak başarılabilir.

In-situ polimerizasyon ile kaplama boyunca bu teknolojinin kullanımındaki asıl amaç, monomerin matrikse nüfuz edebilmesi için matriks polimerinin yapısını ve süper kritik sıvı çevresini genişletmektir. Bu yöntem, matriks polimeri ve örtücü ICP ağının (interpenetrating network) (IPN) yaratılmasını sağlar. Bu IPN iletken ve

dolayısıyla çok daha sürdürülebilir iletken polimer kaplama tabakası oluşturulur (Harlin ve diğer., 2004).

In-situ polimerizasyon için bir diğer mümkün yöntem, organik solventlerde veya sulu çözeltilerde oluşturulan elektrotlarda monomerin elektrokimyasal polimerizasyonudur. ICP'lerin tersine çevrilebilir oksidasyon ve indirgenmesi boyunca yer alan polimerizasyon mekanizması ve redoks transformasyonları üzerine daha çok bilgi elektrokimyasal polimerizasyon kullanımı için elde edilmesine rağmen, bu yöntemin kullanımı altlık olarak iletken substratların kullanımı nedeniyle özellikle sınırlanmaktadır (Malinauskas, 2001). Bir diğer görüş, substratın sınırlı büyüklüğüdür; büyük alanlı yüzeyler elektrokimyasal metotlar ile ICP'lerle kaplanamaz. Birkaç çalışma göstermiştir ki, bu metotla elde edilen ICP'lerin filmleri aynı zamanda çok poroz ve düşük kalitedir.

Ayrıca elektrostatik çekim, bir iletken lif ve iletken yüzey üretim metodu olarak kullanılmıştır. Bu metot farklı polimerlerin çözeltilerinden ve polimer karışımlarından mikron altı (özellikle 20-500 nm) mertebesinde nanolifler üretmek için tek endüstriyel olarak uygun yöntemdir. Elektro-çekim prosesinde polimer eriyiği kullanılabilir, fakat 1 mikrometreden daha ince lifler solventler içerisindeki polimer çözeltisinden çok daha kolaylıkla üretilebilir.

Elektroçekim prosesinde, bir kapilar uç ile bir cam şırınga içerisinde içerilen zıt yüklü polimer sıvısı ve bir metal toplama (collection) ekranı arasında bir yüksek-voltaj elektrik alanı oluşturulur. Voltaj artırılırken, yüklü polimer çözeltisi ekrana doğru çekilir. Voltaj kritik bir değere ulaştığında, bu yük; cam pipetin şırıngasının kapilar ucunda oluşturulan askıda kalan polimer koninin yüzey gerilimini aşar ve bir ultra-ince lif jeti üretilir. Fakat 1...5 kV/cm bir elektrik alanı, materyalde kısmi boşalma (discharge) için gerekli olan alandan oldukça daha düşüktür. Yüklü lif yayılırken, solvent hızla buharlaşır ve lifler toplama ekranının yüzeyi üzerinde tesadüfi olarak biriktirilir. Tipik olarak operasyon voltajları, araçtan topraklamaya, özel düzenlemeler olmaksızın bir hatta operasyonu hala mümkün kılan 20... 40 kV değerlerindedir (Heikkilä, Pääkkö ve Harlin, 2004).

Proses ve materyal parametreleri düzgün şekilde kurulursa, yoğunluğu 0,001..... 0,05 g/m² yoğunluk ve 0,1...0,8 µm lif çapında ultra hafif non-woven benzeri tabakalardan polimer materyallerin elektro çekimi yapılabilir. Bu demek oluyor ki, kendiliğinden iletken materyallerin tüketimi çok düşüktür. Karışım polimerler durumunda bile tüketim düşüktür. Normal PANi lifleri koyu yeşil veya siyah renkteyken, bu yöntemle üretilen nanolifler açık yeşil renkte görünür.

Su-alkol ve organik asitler (formik asit gibi) gibi az tehlikeli solventler kullanarak iletken polimer karışımlarının elektro-çekim ile çekilebileceği gösterilmiştir. Polivinil alkol, polietilen oksit ve poliamidin 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit dop edilerek yaklaşık %20 iletken PANi ile karışımları, 100...400 nm lif kalınlığı ile 2,5 kV/cm büyüklükte elektrik alanı kullanarak elektro-çekim ile çekilebilmiştir.

Lif kalınlığı temel polimerin moleküler ağırlığı ile ve elektrik alan kuvveti ile kontrol edilebilir. Çok ince kaplamalar (<0,15 g/m²) ESD isteklerinden aşağı yüzey direncini azaltabilirler (Heikkila ve diğer., 2004).

Saf PANi lifleri elektroçekim ile çekilememektedir. Bir çalışmada polietilen oksit (PEO) ile karıştırılan kamforsülfonik (HCSA) ile dop edilen PANi nanoliflerinin üretimi araştırılmıştır (Ko, 2003). Tek başına kloroformda çözülen PANi/HCSA'da çözeltinin yüzey gerilimi ve viskozitesi kapılar ucun sonunda stabil bir damlayı sürdürmek için yeterince yüksek olmadığından lif oluşturamazken, en azından %2 ağırlıkta PEO karışımında gerekli olduğu bulunmuştur. Ayrıca PANi/HCSA kloroformda çok düşük çözünürlüğe sahipken, daha çok dop edilen PANi ilavesi polimer çözeltisinin viskozitesini artırmaz.

Elektriksel olarak iletken liflerde genellikle konfor, giyim dayanımı ve boyanabilirlik gibi tipik tekstil liflerinin özellikleri kötüdür. Bu problemler lif yapısı, bitim teknolojileri, ve yeni materyallerin kullanımıyla modifiye edilerek çözülebilir. Kullanım dayanımı problemleri geleneksel tekstil liflerini iletken materyaller ile

kaplayarak çözülür. Alternatif olarak, bi-komponent ve diğer ileri lif yapıları kullanılabilir (Matilla, 2006)

Şimdiye kadar tekstiller üzerine iletken polimerlerin kaplanması elektromanyetik koruyucu tekstiller (shielding), kimyasal sensör, ısıtıcı giysiler, iletken kaplamalar gibi potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük dikkat çekmiştir (Boutros, Jolly ve Petrescu, 1997; Costello, Evans ve Ratcliffe, 1996; Kincal ve diğer., 1998; Kuhn, Child ve Kimbrell, 1995; Kuhn, 1997). Bu amaçla en yaygın kullanılan tekstil malzemesi poliesterdir (Baik, Kim, Park, 2002; Child ve Kuhn, 1997; Heisey, Wightman, Pittman ve Kuhn, 1993; Kim ve diğer., 2002; Kuhn, Kimbrell, Fowler ve Barry, 1993; Kuhn, 1997). Ayrıca naylon, polietilentereftalat (PET), pamuk, cam yünü ve yün gibi diğer tekstiller yaygın olarak kullanılmışlardır (Bhadani, Gupta ve Gupta, 1993; Dhawan ve Trivedi, 1993; Gregory ve diğer., 1989; Gregory ve diğer., 1989a; Gregory, Kimbrell ve Kuhn, 1991; Heisey ve diğer., 1993; Kuhn, 1997; Hakansson ve diğer., 2004; Kaynak, Wang, Hurren ve Wang, 2002).

Antistatik elektrik yüküne karşı koruma, elektromanyetik müdahalelere karşı (EMI) koruma ve ısıtma elemanı olarak kullanım gibi uygulamaları nedeniyle iletken tekstiller gittikçe önem kazanmaktadır. Elektrik iletkenliği skalası; ısıtma elemanları ve EMI koruyucu iletken tekstiller için yüzey direnci $<10^3$ Ohm, antistatik olarak bitim işlemi görmüş tekstiller için yüzey direnci $<10^{10}$ Ohm ve doğal tekstiller için yüzey direnci $<10^{14}$ Ohm olmak üzere geniş bir aralığı kapsar.

1.2.1 İletken Polimerlerin Radar Absorpsiyon Maddesi Olarak Kullanımı Hakkında Literatür Özeti

Polipirol (PPy) ve polianilin (PAni) gibi iletken polimerlerin tekstillerin yüzeyinde sırasıyla pirol ve anilin monomerleri kullanarak kimyasal oksidatif *in situ* polimerizasyonu ile üretilen iletken tekstillerin mikrodalga özellikleri literatürde araştırılmıştır. Fakat üretilen iletken polimerlerin zamanla elektriksel ve mekanik özelliklerinin kaybı, işlenemezlikleri (unprocessable) ve deterjanlı yıkama sonunda iletkenlik kaybı gibi dezavantajları vardır. Ayrıca çalışmalarda iletken polimerlerin

elektriksel, mekanik özelliklerinin ve yüzey morfolojisinin dopant, oksidant ve monomer miktarları ve bu kimyasalların uygulanma yöntemlerine ve kaplama kalınlığına göre değiştiği tespit edilmiştir. Fakat bu parametrelerin iletken polimerlerin mikrodalga absorpsiyon özelliklerine etkisi incelenmemiştir (Hakansson ve diğer., 2004; Kaynak, Rintoul ve George, 2000; Oh, Hong ve Kim, 1999; Olmedo, Hourquebie ve Jousse, 1993). İletken polimerlerin eşsiz elektriksel (Roth, 1989), dielektrik ve mikrodalga (Kaynak, Unsworth, Beard ve Clout, 1993) özelliklere sahip olduğu literatürde tespit edilmiştir (Kaynak, 1997).

Naylon 6 üzerinde anilinin kimyasal polimerizasyonu, akrilik ve dokusuz yüzey kumaş üzerine polipirol polimerinin kimyasal kaplanması ve sentetik kumaşlar üzerinde pirolun kimyasal polimerizasyonu ile iletken bir kompozit kumaş hazırlamanın mümkün olduğu bildirilmiştir. Pamuk, tekstilde kumaş ve lif olarak en yaygın olarak kullanılan bir malzemelerden biridir. Pamuklu kumaşların iletken kompozitleri; elektromanyetik müdahaleye karşı koruyucu malzemeler, antistatik malzemeler, anti-toz ve antibakteriyal giysiler, elektriklenmeyi önleyici ve kamuflaj bileşikleri olarak kullanılabilir (Kutani ve diğer., 2007).

Kimyasal oksidatif polimerizasyon yönteminde anilin çoğunlukla amonyum persülfat kullanarak yükseltgenir. Armes ve Miller (1988) anilinin polimerizasyonunda bir oksidasyon maddesi olarak amonyum persülfatın kullanımına çalışmıştır ve iletkenlik, verim, elemental bileşim ve sonuçlanan polianilin oksidasyon derecesinin, 1,15 değerinden düşük oksidasyon maddesi/monomer başlangıç mol oranından bağımsız olduğu sonucuna varmışlardır (Armes ve Miller, 1988; Ram ve diğer., 2004). Pron, Genoud, Menardo ve Nechtschein (1988) anilinin polimerizasyonunda $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 ve KIO_3 gibi 4 farklı oksidasyon maddesini karşılaştırmışlardır. H_2O_2 polianilin hazırlanmasında iyi bir oksidasyon maddesi değilken, KIO_3 'ün çok farklı reaksiyon koşullarında iyi kalite ürün üretmek için en uygun oksidasyon maddesi olduğunu bulmuşlardır. Yüksek kalite polianilin elde etmek için H_2O_2 'nin aktivitesi geliştirilmek zorundadır (Pron ve diğer., 1988; Ram ve diğer., 2004).

Cao ve diğer. (1989) oksidasyon maddelerinin farklı tiplerinin, protonik asitlerin, anilin/oksidasyon maddesi mol oranının, pH, polimerizasyon sıcaklığının ve sürenin polianilin özellikleri üzerinde etkisini araştırmışlardır. Polimerize edilen (as-polimerized) veya ard-muamele edilen polianilin tuzlarının vizkozite, moleküler ağırlık ve elektrik iletkenliğinin belirgin şekilde etkilendiği bulunurken, reaksiyon verimi çoğu sentez parametresine karşı çok fazla hassas değildir. Oksidasyon maddesi olarak amonyum persülfat ve potasyum dikromatın kullanımı polianilinin yüksek verim, iletkenlik ve viskozitesi ile sonuçlanmıştır. KIO_3 , $FeCl_3$ aynı zamanda benzer iletkenlik göstermiştir, fakat polianilinin viskozitesi çok daha düşüktür. $KClO_3$ ve $KBrO_3$ ile reaksiyon hızı ve verimi düşükken, $KMnO_4$ kullanımı polimerin çok daha düşük iletkenliği ile sonuçlanmıştır (Cao, Andreatta, Heeger ve Smith, 1989; Ram ve diğer., 2004). Armes ve diğer. (1991) sulu (aqueous) asidik ortamda KIO_3 ile anilinin hacimli (bulk) polimerizasyonunu geniş çaplı olarak araştırmışlardır ve iyotun yüksek miktarlarının polimer matrikse girebildiğini ve organik solvent ile yıkandığında uzaklaştığını bulmuşlardır. Polianilin içinde yüksek miktarda iyot içeriği pek çok uygulamada bu materyalin kullanımını önleyebilir (Armes ve Aldissi, 1991; Ram ve diğer., 2004).

Yasuda ve Shimadzu (1993) oksidasyon maddesi olarak $FeCl_3$ kullanarak polianilin sentezlemişlerdir. Fakat bu polimerin verimi ve iletkenliği çok düşüktür (Ram ve diğer., 2004; Yasuda ve Shimidzu, 1993). Moon ve diğer. (1992) 30-35 °C'de polianilin hazırlanması için oksidasyon maddesi olarak H_2O_2 ve katalizör olarak $FeSO_4$ 'i kullanmışlardır. Fakat verim ve iletkenlik tatmin edici sonuçlar vermemiştir (Moon, Osakada, Muruyama ve Yamamoto, 1992; Ram ve diğer., 2004). Sun ve diğer. (1999) 0-5 °C'de H_2O_2 - Fe_2^+ sistemi ile polianilin üretmişlerdir. Bu polimer 10 S/cm iletkenlikle ve %60 verimle sonuçlanmıştır (Ram ve diğer., 2004; Sun, Geng, Li, Wang, Jing ve Wang, 1999).

Toshima ve diğer. (2000) demir (III) katalizörü ve ozonu kullanarak polianilin hazırlamak için yeni bir sentez yöntemi kullanmışlardır. Oksidasyon maddesi olarak demir (III) katalizörü ve ozon kullanarak hazırlanan polianilin filminin moleküler ağırlığı ve elektriksel iletkenliği oksidasyon maddesi olarak amonyum persülfat

kullanarak üretilen polianilin filmi ile karşılaştırılmıştır. Her iki yöntemde göre hazırlanan filmin elektriksel iletkenliği benzerdir, fakat demir (III) ve ozon sistemi ile daha düşük moleküler ağırlık (2×10^4) elde edilmiştir (Ram ve diğer., 2004; Toshima, Yany, Kajita, Honda ve Ohno, 2000).

Akita ve diğer. (2002) katı polimer elektrolit membranı hazırlamak için amonyum persülfat, demir (III) klorür, mangan dioksit ve hidrojen peroksit gibi oksidasyon maddelerini kullanmışlardır (Akita ve diğer., 2002; Ram ve diğer., 2004).

Kimyasal oksidatif polimerizasyon yönteminde genellikle kullanılan oksidasyon maddeleri sulu ortamda çözülebilir. Yukarıda bahsedilen proseslerdeki farklı oksidasyon maddeleri arasında amonyum persülfat en yaygın olarak kullanılan oksidasyon maddesidir. Fakat amonyum persülfat daha düşük verim ve iletkenlikle sonuçlanarak zamanla (düşük raf ömrü) stabilitesini kaybeder.

Ram ve Palaniappan (2004) sulu organik bir ortamda anilin hacimli polimerizasyonunu oksidasyon maddesi olarak benzoil peroksit (organik solventlerin çoğunda çözülebilir) kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Benzoil peroksit oksidasyon maddesinin kullanımının avantajları: (i) benzoil peroksitin iyi stabilitesi, (ii) yüzey aktif madde varlığında reaksiyonun kontrol edilebilmesi ve böylece asit ve yüzey aktif maddenin dopant olarak polianilin tuzuna birleştirilebilmesi, (iii) reaksiyonun 25 ve 40 °C'de gerçekleştirilebilmesi ve (iv) organik solventlerin çoğunda benzoil peroksitin çözülebilirliği nedeniyle işlenebilir polianilin tuzunun hazırlanabilmesidir. Verim, kimyasal bileşim ve solüsyonun asitliği ile polianilin ürününün katı hal iletkenliği, reaksiyon süresi, reaktant konsantrasyonu, ve dopantlar arasında bir ilişki kurmaya çalışılmıştır. Aynı zamanda polimerin iletkenliği ve verimi üzerinde yüzey aktif madde olarak sodyum lauril sülfatın etkisi araştırılmıştır. Elde edilen polianilin kızıl ötesi (infrared) spektroskopisi ve elektron absorpsiyonu, X-ışınları saçılma spektral teknikleri, tarama elektron mikroskobu, X-ışınları fotoelektron, elemental analiz ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Sülfürik, nitrik ve hidroklorik asit varlığında oksidasyon maddesi olarak benzoil peroksit kullanarak anilin polianilin tuzuna emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile yükseltgenmiştir. Sonuçlar

göstermiştir ki, polianilin tuzunda dopant olarak hem asit hem de yüzey aktif madde etki göstermiştir. Polianilin-sülfat, polianilin-nitrat, polianilin-hidroklorür tuzu için sırasıyla %59,6, 55,0, 53,9 verim değerleri elde edilmiştir. Polianilin-sülfatın iletkenliği (0,08 S/cm), polianilin-nitratın iletkenliği ile aynıdır. Fakat polianilin-hidroklorür tuzu ile bir merteye daha düşük iletkenlik (0,004 S/cm) elde edilmiştir. Bu yarı iletkenlik bölgesi, EMI koruma ve antistatik uygulamalar için kullanılabilir (Ram ve Palaniappan, 2004).

Dhawan ve diğer. (2002) iletken polianilin ile kaplanan kumaşların mikrodalga bölgesinde, W-band, RFI ve UV-Vis-NIR bölgesinde elektromanyetik müdahaleye cevabını çalışmışlardır. 100-1000 MHz radyo-frekans (bkz. Şekil 1.1) bölgesinde, iletken polianilin ile kaplanan kumaş 30-40 dB aralığında bir koruma (shielding) etkinliği (SE) göstermiştir. 101 GHz'de W-band bölgesinde iletken kumaşların koruma etkinliği 35,61 dB bir zayıflama (attenuation) göstermiştir. Kaplanan kumaşların 8-12 GHz bölgesinde mikrodalga reflektans çalışmaları sonucu bu kumaşların -3 ile -11 dB arasında koruma etkinliği değerleri tespit edilmiştir. Reflektans çalışmaları iletken polianilin ile kaplanan kumaşların UV-Vis-NIR bölgesinde enerjinin %98'ini absorbe ettiğini, %2'sini geri yansıttığını göstermiştir. Polipirol ile kaplanan kumaşlarda enerjinin %96'sının absorbe edildiği, %4'ünün yansıtıldığı, poliofen ile kaplanan kumaşlarda %82'sinin absorbe edildiği, %18'inin yansıtıldığı bulunmuştur. Poliester kumaş, cam kumaşı ve silika kumaşlar gibi yalıtkan kumaşlar üzerinde pirol ve anilinin polimerizasyonu kimyasal oksidatif polimerizasyon ile gerçekleştirilmiştir (Dhawan, Singh ve Venkatachalam, 2002). Ayrıca PPy ile yakın ve uzak alan (near- and far-field) elektromanyetik koruma etkinliği (SE) üzerine, PPy/pTS (p-toluen sülfonat) filmlerin çeşitli mikrodalga özellikleri üzerine ayrıntılı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. İletken polimerlerin mikrodalga özellikleri üzerine geniş bir inceleme yazısı yayınlanmıştır (Kaynak ve diğer., 1993; Kaynak ve diğer., 1994; Kaynak, 1996; Unsworth, Kaynak, Lunn ve Beard, 1993).

Mikrodalga absorpsiyonunu ve elektromanyetik müdahaleyi önlemeyi kapsayan uygulamalarda iletken polimerlere çok fazla ilgi gösterilmiştir. İlk çalışmalarda

iletken polimerlerden ince filmler için mikrodalga ölçümleri, geçirgenlik (permittivity) ölçümlerine ve dar bandta veya tek frekansta ölçümlere dayandırılmıştır. Chandrasekhar ve Naishadham (1999) ise kümülatif geniş bandta ölçümler gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca iletken bir polimer için iletkenlik, absorpsiyon, kompleks geçirgenlik, koruma ve refleksiyon (conductivity, absorption, complex permittivity, shielding ve reflection) gibi tüm mikrodalga parametreleri hesaplanmıştır. Oda sıcaklığında 11 S/cm dC iletkenliği ve yüksek çevresel stabilite vermesi için iki farklı sülfonat dopantı ile iki kat doplanan polianilin bu çalışmada iletken polimer olarak seçilmiştir. Askeri radar ilgisi nedeniyle 4-18 GHz bandında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu polimerin mikrodalga zayıflatmasının (attenuation) yüksek olduğu tespit edilmiştir (Chandrasekhar ve Naishadham, 1999).

Foitzik, Kaynak, Beckmann ve Pfeffer (2005) p-poli(3-alkilpirol) sentezlemişlerdir ve yün malzeme üzerine kaplanmışlardır. Alkil zincirlerinin uzunluğu ile kaplanan kumaşların iletkenliği azalırken, polimerin çözülebilirliği artmıştır. Optimum karbon zinciri uzunluğunun 10-14 arasında olduğu tespit edilmiştir. Çözülebilir alkil pirollerin yüzey morfolojisinin geleneksel PPy kaplamalarından farklı olduğu tespit edilmiştir. Fakat bu kaplamanın mikrodalga özellikleri incelenmemiştir.

Hakansson ve diğer. (2004) PPy filmi üretimi için; antrakınon-2-sülfonik asit (AQSA) sodyum tuzu monohidrat, naftalen-2-sülfonik asit sodyum tuzu, *p*-toluen sülfonik asit monohidrat ve sodyum perklorat monohidratı dopant olarak kullanmışlardır. Bu araştırmada kimyasal oksidatif polimerizasyon ile PPy polimerlerinin sentezinde ferrik klorür hekza hidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oksidasyon maddesi olarak kullanılmıştır. İyi iletkenlik sağlamak için ferrik klorür-pirol optimum molar oranının 2,22 ve antrakınon sülfonik asit-pirol molar oranının 0,4 olduğu bulunmuştur. Farklı dopant kullanımının mikrodalga özelliklerine etkileri ise incelenmemiştir.

Hourquebie ve diğer. (1997) mikrodalga absorplayıcı malzemelerin yeni bir jenerasyonunun dizaynı için çözülebilir iletken polimerlerin (sülfonik asitle doplanan

polianilin (Cao ve diğ er., 1992), poli(3-alkil tiofen) (Cullough ve Lowe, 1992)) potansiyellerini araştırmışlardır. Ayrıca polimer sentezi ve doplama prosesi parametreleri üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada sentez koşullarının polimerin yapısal parametrelerini ve zamana göre stabilitesini nasıl etkileyeceği ve bu yapısal parametrelerin elektriksel özelliklere etkisi çalışılmıştır. Polianilin polimer olarak seçilmiştir. İletken polimer esaslı malzemelerin stabilitesinin polimerin yapısal parametreleri ve çalışma yöntemi ile ilişkili olduğunu bulmuşlardır (Hourquebie, Blondel ve Dhume, 1997).

Marchant, Jones, Wong ve Wright (1998) farklı tabaka dirençlerine sahip polipirol ile kaplanan cam lifinden kumaşlar hazırlamışlardır. Bu malzemelerin serbest uzay (free space) mikrodalga refleksiyon özellikleri ölçülmüştür ve bu malzemelerin elektriksel özellikleri bir paralel RC network tarafından tanımlanmıştır. Polipirol ile kaplanan cam lifinden kumaşların mikrodalga refleksiyon özellikleri üzerinde bir epoksi reçinesine rotasyon ve fabrikasyonunun etkileri değerlendirilmiştir. Polipirol ile kaplanan cam lifinden kumaşlar aynı zamanda Salisbury screen absorplayıcı konstrükte etmek için kullanılmıştır ve radar absorplayıcı malzeme olarak kullanım için ümit verici özellikler göstermiştir (Hourquebie ve Olmedo, 1994; Wang ve diğ er., 1991).

İletken polimerlere genellikle geniş band yarı iletken malzemeler olmaları nedeni ile mevcut bir ilgi vardır. Yalıtıktan metaliğe yakın elektronik özelliklerle sonuçlanarak bu polimerler kimyasal olarak doplanabilirler (Skotheim, 1986). Fakat sınırlı çevresel stabiliteleri ve işlenebilirlikleri bu malzemelerin bazılarının kullanımını sınırlandırmıştır (Billingham, Calvert, Foot ve Mohammad, 1987).

Birkaç araştırmacı günümüzde nispeten çevresel olarak stabil polipirol ve polianilin (PAni) ile çeşitli malzemeleri kaplamak için kimyasal prosedürler tanımlamışlardır (Armes ve diğ er., 1991; Bjourklund ve Lundstrom, 1984; Bocchi, Gadrini ve Rapi, 1987; Gregory ve diğ er., 1989a; Gregory ve diğ er., 1989b; Roberts ve Schulz, 1986; Rueda, Arribas, Callej, Fierro ve Palacios, 1989). Düzgün reaksiyon koşullarının seçimi ile PPy ve PAni ile düzgün birbirini tutan kaplamaların çeşitli

malzemeler üzerinde biriktirilebildiğini ve geniş bir bölgede direncin başarılı olduğunu göstermişlerdir (Kuhn ve Kimbell, 1989). Kaplanan malzemelerin bazıları; filtre kağıdı, kuvarz ve cam lifinden kumaş, naylon ve polietilen tereftalat kumaşlar, sülfonlanmış polietilen filmler ve karbon lifini kapsar. Bu malzemelerin elektromanyetik cevabı ise çok fazla araştırılmamıştır (Bjorklund ve Lundstrom, 1984; Bocchi ve diğer., 1987; Chiu ve Lin, 1982; Dujardin, Lazzaroni, Riga ve Verbist, 1986; Gregory ve diğer., 1989a; Gregory ve diğer, 1989b; Lazzaroni ve diğer., 1985; Marchant, Jones, Wong ve Wright, 1998; Roberts ve Schulz, 1986; Rueda ve diğer., 1989).

Ruckenstein ve Park (1991) PPy empregne edilen poroz çapraz bağlı polistirenin elektromanyetik müdahaleden (EMI) koruma özelliğini incelemiştir. Bir başka yayında, PPy ve PANi ile kaplanan nikel ve paslanmaz çelik ince tabakalar (flake) ve kopoli(etilen propilen)'den imal edilen kompozit malzemeler için 10-40 dB arasında değişen EMI koruma tespit edilmiştir (Kathirgamanathan, 1993). Wong ve diğer. (Wong, Chambers, Anderson ve Wright, 1992; Wong, Chambers, Anderson ve Wright, 1993a; Wong, Chambers, Anderson ve Wright, 1993b), Chambers, Wong, Anderson ve Wright (1993) ve Wright, Wong, Chambers ve Anderson (1994) geniş alan (large area) mikrodalga absorplayıcı malzeme olarak PPy empregne edilen filtre kağıdı kullanımını araştırmışlardır. Salisbury Screen'in kayıplı (lossy) eleman olarak PPy/kağıt kompozit kullanılarak seçilen bir frekans için yaklaşık -40 dB reflektivite başarmışlardır.

Hakansson ve diğer. (2004) PPy ile kaplanan E-glass lifinden kumaşın serbest uzay mikrodalga reflektivite özelliklerini bildirmişlerdir ve bir paralel RC networkuna göre bu özellikleri tanımlamışlardır. Aynı zamanda cam lifi kumaşın dokuma deseninin ve epoksi reçine kompozit malzemelerin fabrikasyonunun PPy ile kaplanan cam lifi kumaşlarının reflektivite özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Bu kumaşlar aynı zamanda Salisbury Screen mikrodalga absorplayıcısı olarak kullanılmıştır (Marchant, Jones, Wong ve Wright, 1998).

Tekstil üzerinde pirol polimerizasyonu poliester malzeme varlığında monomerin oksidasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Poliester tekstili üzerinde PPy filminin kalınlığının monomer konsantrasyonu değiştirilerek ayarlanabildiği bulunmuştur. Kaplama tabakasının kalınlığı 0,1-0,6 µm değişirken yüzey direnci değişmiştir. PPy ile kaplanan PET kumaşların aşınma dayanımları üzerinde tekstilin pirol çözeltisine daldırılma süresinin önemli bir etkiye sahip olmadığı bulunmuştur (Colomban ve Vendange, 1997; Lin, Wang, Wang ve Kaynak, 2005; Oh, Hong ve Kim, 1999; Zhang ve diğer., 2003a ve 2003b).

Martens, Broma, Reedijk ve Leeuw (1999) m-kresol ve heksafloropropanol çözgenleri kullanarak kamforsülfonik asit ile protonlanan polianilin filmlerinin iletkenlik özellikleri üzerine sıcaklığın etkisini yüksek frekans bölgesinde incelemiştir. Ayrıca bu filmlerin dC iletkenlikleri ve oda sıcaklığında optik absorpsiyonları çalışılmıştır. dC iletkenliğine zıt olarak, mikrodalga sonuçları; sıcaklığa zayıf bağlılık göstermiştir. Polianilin filminin iletkenlik özellikleri üzerinde proseste kullanılan solventlerin önemli bir rolünün olduğu bulunmuştur.

Kim ve diğer. (2002b); elektriksel olarak iletken PANi/[poly(m-fenilen iso ftalamid)] Nomex kompozit kumaşları hidroklorik asit (HCl) ve çeşitli sülfonik asitlerin (dodesil benzen sülfonik asit (DBSA), benzen sülfonik asit (BSA), sülfosalisilik asit (SSA) gibi) karışımıyla dop edilen anilinin *in-situ* polimerizasyonunuyla hazırlamışlardır. Daha sonra iletkenlik ve fiziksel özellikler üzerinde sülfonik asitlerin etkisini araştırmışlardır. Protonik asit karışımları ile dop edilen Nomex kompozit kumaşlar diğer dopant maddeler kullanarak (kamfor sülfonik asit (CSA), p-toluen sülfonik asit (TSA), BSA, SSA ve HCl gibi) dop edilen kumaşlardan daha yüksek iletkenlik göstermiştir. Özellikle HCl ve DBSA karışımı ile dop edilen PANi/Nomex kumaşların iletkenliği, Nomex'in mekanik özelliklerinde bozulma olmaksızın 100 °C'ye kadar sürdürülebilir. Bu iletkenlik aynı zamanda kompozit kumaşların uzaması altında (extension) sürdürülmüştür. Tüm PANi/Nomex kumaşların iletkenliği oda sıcaklığında $\sim 10^{-2}$ S/cm'dir ve HCl>SSA>BSA>TSA>CSA sırasında azalmıştır. Sıcaklık 100 °C'ye artırılırken iletkenlik 10^{-3} S/cm'ye hızla azalmıştır. 200 °C'ye kadar iletkenlik azalmaya devam

etmiştir, bu dopantın degradasyonu ve polianilin aşırı oksidasyonu nedeniyle olabilir. HCl dop edilen örnekte 100 °C'ye kadar iletkenlik azalması en yüksektir, çünkü sülfonik asit dop edilen polianilin mükemmel stabilite kazanmıştır. 50-150 °C arası sıcaklık bölgesinde HCl/DBSA ile dop edilen PAni/Nomex dışında diğer kaplanan kumaşların tümünün iletkenliği azalmıştır (Kim, Seong ve Oh, 2002).

Akıllı ve multifonksiyonel iplikler (tekstiller), esnek göstergeler, bataryalar veya sensörler gibi yüksek potansiyel uygulamaları nedeniyle ilgi çekmektedir. Kim ve diğer. (2006) iletken polimer ve polietilen tereftalat (PET) ipliklere dayanan esnek ve elektriksel olarak iletken iplikler elde etmeyi amaçlamışlardır. İletken polimerler arasında PAni ümit verici bir malzeme olarak düşünülür ve çevresel, ısıl ve kimyasal stabilitesi nedeniyle tekstil yapılarının modifikasyonları için benimsenmiştir. PET iplikler üzerinde kimyasal PAni kaplaması PAni çözeltisi boyunca ipliklerin absorpsiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan PET iletken ipliklerinin elektriksel, mekanik ve elektro-mekanik özellikleri araştırılmıştır. Aynı zamanda elde edilen iletken ipliklerin elektriksel ve mekanik özellikleri üzerinde çevresel etkiler çalışılmıştır. Bu iletken ipliklerin akıllı kıyafetlerde bağlantı araçları, lifimsi sensörler (fibrous sensor) ve elektromanyetik koruma uygulamaları için kullanılması beklenmiştir (Kim, Koncar ve Dufour, 2006).

1.3 Baryum Ferrit Hakkında Genel Bilgiler

Elektronik materyal endüstrisindeki önemi nedeniyle baryum ferrit son yıllarda yoğun olarak araştırılmaktadır. Baryum ferrit; yüksek koersivite, spesifik manyetik doyum gibi iyi manyetik özellikleri ve yüksek kimyasal ve manyetik stabilite ve düşük ücret gibi avantajları nedeniyle geniş uygulama alanına sahiptir.

Baryum ferritin geleneksel (seramik) üretim metodu, baryum karbonat ve demir oksitin yüksek sıcaklıklarda (~1200 °C) uzun süre (~12 saat) katı hal reaksiyonlarını içerir. Üretimden sonra ferritin partikül büyüklüğünün “single domain” olması için öğütülmesi gerekmektedir. Öğütme ise homojen olmayan bileşenleri ile büyük aglomeratların oluşmasına neden olabilir. Ayrıca safsızlıklar ve kafes uzamaları

(lattice strain) oluşabilir. Bu metot ile elde edilen baryum ferritlerin koersivitesi, “single domain” partiküller için teorik olarak hesaplanan değerden düşüktür.

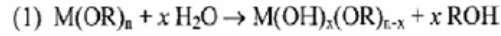
Seramik metodundaki dezavantajların ortadan kaldırılması için ve baryum ferritlerin manyetik özelliklerini geliştirmek için birlikte çöktürme (co-precipitation) ve sol-jel gibi çeşitli yaş prosesler geliştirilmiştir. Bu metotlarda kristalizasyon küçük partiküller üreterek düşük sıcaklıklarda oluştuğu için başlatıcı maddelerin iyonik düzeyde homojen karışımı sağlanabilmektedir (Janasi, Rodrigues, Landgraf ve Emura, 2000).

Günümüzde metal oksit matrikslerin elde edilmesinde özellikle ilgi çeken çok geniş bir uygulama ve araştırma alanı olan sol-jel yöntemleri araştırılmaktadır (Colomban ve Vendange, 1997; Vendange, Tronc ve Colomban, 1998; Zhang, Wu, Yao ve Zhang, 2003a; Zhang ve diğer., 2003b). Korozif, ferroelektrik, dielektrik, piezoelektrik, optik ve elektrooptik malzemelerin üretilmesini sağlayan sol-jel teknolojisi; yüksek saflıkta, düşük işlem sıcaklığında, seyreltik koşullarda ve kontrol edilebilir kolloidal partikül şekli, büyüklüğü ve büyüklük dağılımı ile malzemeler eldesinde ve atomik düzeyde karışım sağlanmasında kullanılmaktadır (Pierre, 1998).

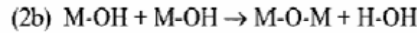
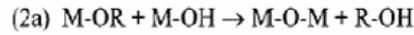
Sol-jel reaksiyonları için başlatıcı madde olarak bir metal alkoksit veya metal tuzu kullanılır. Bu başlatıcı madde uygun bir organik çözücü ve/veya su içerisinde çözülür ve hidroliz reaksiyonları gerçekleştirilir. Hidroliz reaksiyonları asit veya alkali katalizli olarak gerçekleştirilebilir (Şekil 1.9). Hidroliz sırasında alkoksi grupları (-OR), hidroksi (-OH) veya (-O-) ile yer değiştirir. Hidroliz ürünleri çözelti içinde düşük-orta derecede çapraz bağlanan metal partikülleridir. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler; saydam, stabil ve 50 nm'den daha küçük partikül çapına ve % 4-20 katı içeriğine (solid content) sahip nano büyüklükte dispersiyonlardır. Normalde, bu şekilde hazırlanan nanosoller hidrolize uğramış başlatıcı maddelerin alkollerini içerir. Alkol içeren nanosoller yüksek depolama stabilitesine (uzun jelleşme süresi), herhangi bir tekstil materyaline iyi yapışma (adherence) özelliğine, düşük sıcaklıklarda hızlı kuruma süreleri sahip olma avantajı taşımaktadır.

Daha sonra metal alkoksitler ile oluşan metal hidroksitler arasında kondenzasyon reaksiyonları gerçekleşir. Kondenzasyon reaksiyonları sonucunda polimerizasyon derecesi kritik bir değere ulaştığında jelleşme meydana gelir. Metal partikülleri ısıtma işlemi (annealing ve sinterleme) sonrasında oksit nanopartiküllerin oluşumu sağlanır.

Hidroliz Reaksiyonu



Kondenzasyon Reaksiyonu



Şekil 1.9 Sol-jel prosesinde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları

1.3.1 Baryum Ferritlerin Radar Absorpsiyon Malzemesi Olarak Kullanımı Hakkında Literatür Özeti

Günümüzde ferritlerin radar absorplama maddesi olarak kullanımı yaygın olarak araştırılmaktadır. Ferritler, kendiliğinden manyetizasyon özellikleri ile endüstride pek çok uygulamada yaygın olarak kullanılırlar. Dolayısıyla ferrit esaslı nano yapıların imalatı için yeni ve maliyeti düşük tekniklerin gelişimi büyük ticari ve bilimsel öneme sahiptir (Gupta, Asmatulu, Claus ve Wilkes, 2006).

Şimdiye kadar kayıt uygulamaları (recording applications) için hekzagonal ferritleri hazırlanması için birkaç teknik geliştirilmiştir. Cam kristalizasyonu (glass crystallization) ve kimyasal birlikte çöktürme yöntemleri; tek-bölge (single-domain) davranışı, mükemmel kristal yapısı, dar büyüklük dağılımı ve mükemmel manyetik özellikler ile tozlar hazırlamak için iyi bilinen yöntemlerdir. Kimyasal sol-jel yöntemi; cam kristalizasyon yöntemi ve kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen tozların manyetik özelliklerine benzer manyetik özelliklerle baryum ve stronsiyum, titanata ve dop edilmemiş hekza ferritlere uygulanmıştır. Sol-jel yöntemi

ile üretilen baryum (stronsiyum) ferritler 420 (460) kA/m'nin üstünde koersive alan kuvveti ile asıl tozlar (intrinsic powders) kalıcı magnetler (permanent magnet) için uygundur, fakat kayıt ortamı uygulamaları için (recording media applications) bu malzemenin magnetokristalin anisotropisi çok yüksektir. Dolayısıyla birincil-mertebe anisotropi sabitini (first-order anisotropy constant) azaltmak için örneğin titanyum ve kobalt ile yer değiştirilebilir (substitüe edilebilir). Ayrıca partiküllerin büyüklüğü, partiküllerin paramanyetik, süperparamanyetik, tek veya çoklu bölge (single or multi-domain) olmasını etkiler. Kayıt uygulamaları için 50-150 kA/m arasında koersif alan kuvveti ve 100 nm'den küçük çapta tek-bölge (single-domain) partiküller gereklidir (Surig, Hempel ve Bonnenberg, 1994).

M-tip hekzagonal ferritler kayıt ortamı (recording media), mikrodalga materyalleri gibi mümkün uygulamalar için geniş çaplı olarak araştırılmıştır. Araştırmaların çoğu Fe^{3+} 'nin $Co^{2+}Ti^{4+}$, $Co^{2+}Sn^{4+}$, Cr^{3+} ve Al^{3+} gibi 3d iyonları ile süstitüsüyonu ile manyetik özelliklerinin modifikasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Günümüzde Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyonları arasında etkileşimi anlamak için Cr^{3+} süstitüsyonunun etkisi bildirilmiştir. Cr^{3+} süstitüe edilen ferritin manyetik özellikleri hakkında tatmin edici bir açıklama hala yapılmamıştır. M-hekzagonal baryum ferritin genel araştırmasının bir parçası olarak Fe^{3+} ile Cr^{3+} 'nin yerdeğiştirmesinin daha fazla araştırmasının yapılması ilginç görünür (Kim, An, Son, Lee ve Oak, 1999).

Literatürde ferritler, Fe, Co, Ni ve alaşımları gibi manyetik malzemeler sol-jel yöntemi ile hazırlanmış ve elde edilen malzemelerin manyetik ve mikrodalga absorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

Zhang, Wu, Yao ve Zhang (2003a) $BaFe_{12}O_{19}$ hekzaferritleri sitrat sol-jel yöntemi ile hazırlamışlardır. Oluşum sıcaklığı konvansiyonel seramik metodunda kullanılan sıcaklıklardan çok daha düşüktür. Hekzaferrit-parafin vaks kompozitlerin kompleks dielektrik sabiti ve kompleks geçirgenliği transmisyon/refleksiyon koaksiyal hat metodu ile 200 MHz-6 GHz bölgesinde ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları kompleks dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı ölçüm frekansının artışı ile önemli bir varyasyon

göstermemiştir. Aynı zamanda tüm örnekler için frekans artarken geçirgenliğin (permeability) reel kısmının azaldığı gösterilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı; $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferritlerin mikrodalga özelliklerini kuvvetle etkilemiştir ve kalsinasyon sıcaklığı arttıkça, rezonans frekansının düştüğü tespit edilmiştir.

Zhang ve diğer. (2003b) başka bir çalışmalarında sitrat sol jel sentez metodu ile $\text{Ba}(\text{CoTi})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ (x ; 0,2'den 1'e 0,2 adımlarla değişir) sentezlemiştir. 1100 ve 1200 °C'de "annealing" yapılan tüm ferritler kompleks geçirgenlikte (permeability) önemli dispersiyon göstermiştir. Refleksiyon kaybının varyasyonları frekansın, $\text{Co}^{+2}\text{Ti}^{+4}$ içeriği ve absorplayıcıların kalınlığının bir fonksiyonu olarak çalışılmıştır.

Surig ve diğer. (1994) sol-jel yöntemi kullanarak dop edilmemiş ve substitüe baryum ve stronsiyum ferritleri üretmişlerdir. Kristallografik ve manyetik ölçümlerin yanı sıra hekzaferrit fazının oluşumunu analiz etmek için ve anizotropi alan kuvvetini (anisotropy field strength) belirlemek için ferromanyetik rezonans denemelerini kullanmışlardır. Spesifik doyum manyetizasyonu, koersivite ve anizotropik alan kuvveti; jelin ısıtılmasına ve başlangıç solundeki iyon oranına göre bağlı olarak saptanmıştır. Sol-jel ile türetilen $\text{Me}^{2+}=\text{Zn}^{2+}$, Co^{2+} ve $x=0-1.0$ ile $[\text{Ba,Sr}]\text{Me}_x^{+2}\text{Ti}_x^{+4}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ malzemesinin spesifik hazırlama koşulları ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca araştırılan tozların tipik morfolojisi SEM ve TEM fotoğrafları ile incelenmiştir. $0 < x \leq 0,75$ substitüsyon miktarları için Co-süstitüe stronsiyum ferritler Zn-süstitüe fazlarından daha yüksek koersivite ve daha düşük doyum manyetizasyonu göstermiştir. İntrinsik stronsiyum ferritlerde H_A' 1430 kA/m değerindedir. Süstitüsyon miktarının artması ile birincil-mertebe anizotropi sabiti K_1 'in azalması açıktır. Örneğin Co-süstitüsyonu için efektif anizotropi alan kuvvetleri $x=0,25$ için 1405 kA/m ve $x=0,5$ için 1180 kA/m olarak saptanmıştır. Zn-süstitüsyonu $x=0,25$ için H_A' 1090 kA/m ve $x=0,5$ için 810 kA/m değerlerini vermiştir. Stronsiyum ferrit durumunda, Co-süstitüsyonunun daha düşük koersivite ve daha yüksek doyum manyetizasyonu verdiği süstitüe baryum fazı durumunda saptanan sonuçlarla karşılaştırıldığında süstitüentin etkisi değişim göstermektedir (Surig, Hempel ve Bonnenberg, 1994).

Kim ve diğ. (1999) Cr^{3+} süstitüe Ba-hekzaferriti sol-jel yöntemi ile üretmişlerdir. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 7$) malzemesinin kristallografik ve manyetik özellikleri XRD, Rutherford geri saçılma spektrometresi, titreşim örnek magnetometrisi (VSM) ve Mössbauer spektroskopisi kullanarak araştırılmıştır. M-tip hekzagonal ferrit karakteristiği olarak kristal yapısının magnetoplumbite olduğu bulunmuştur. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ içindeki Fe^{3+} 'in Cr^{3+} ile yerdeğiştirmesiyle yapının 5 kristallografik bölgesi için Mössbauer parametrelerine katkıda bulunmuş olabilir. Yalnızca oktahedral alt-latis Cr iyonları ile işgal edilebilir. İsoyer yer değışimi (isomer shift) göstermiştir ki, Fe iyonlarının valans durumu Fe^{3+} 'dir. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ 'nın Curi sıcaklıkları, Cr süstitentinin artması ile 55K/Cr atomu hızında azalmıştır. Fe^{3+} 'nin Cr^{3+} ile yerdeğiştirmesi ile Cr^{3+} 'nin magnetizasyon ve Curie sıcaklığının azalmasını güçlü şekilde etkilediği bulunmuştur (Kim ve diğ., 1999).

Forder, Armes, Simpson, Maggiore ve Hawley (1993) süperparamanyetik-iletken tekstil kompozit materyallerini üretmek için iki adımlı çözelti biriktirme yöntemini kullanmışlardır. İlk adımda emdirme-kaplama yöntemi ile (dip-coat procedure) tekstil lifleri (poliester, naylon, pamuk vs.) koloidal manyetik partiküllerin (5-20 nm çapta) sulu dispersiyonu ile emdirilmiştir. Manyetik partiküller kumaş yüzeyine adsorbe etmiştir. İkinci adımda muamele edilen kumaşlar iletken polimer (polipirol) üst tabaka ile kaplanmıştır.

Tanım olarak, ferrojel ferromanyetik sıvı veya iyi bir şekilde dağıtılmış ferromanyetik partiküller içerir. Bu partiküller her iki malzemenin manyetik ve mekanik özellikleri arasında direk eşleşmeye yol açan adhesif kuvvetlerle esnek ağ zincirlerine bağlanır. Tek büyüklükte, özellikle 10 nm'nin altında büyüklükte manyetik partiküllerin koloidal dispersiyonu veya çapraz bağlı polimer ağ içerisinde bir ferrosıvı ferromanyetik sıvılara benzer süperparamanyetik davranış gösterir. Diğ. taraftan, yaklaşık 100 nm veya daha büyük çapta partiküller ferromanyetizme davranışı gösterir (Sahiner, 2007).

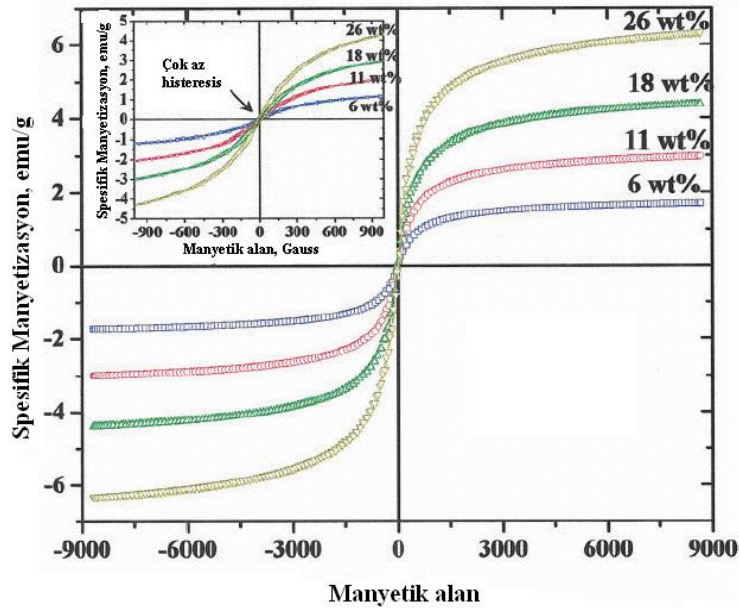
Amerika Hava Kuvvetleri ferrosıvı ve manyetik olmayan maddelerden oluşan bir radar absorbe edici boya geliştirmişlerdir. Bu materyallerin elektromanyetik

dalgaların refleksiyonunu azaltarak hava taşıtının radar ara kesitini azalttığı tespit edilmiştir (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ferrofluid>).

Rubacha ve Ziêba (2006), Lyocell prosesi kullanarak konsantre selüloz çözeltilisinden liflerin elde edilmesinde manyetik dolgu materyali olarak bir sert manyetik materyal ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) ve yumuşak manyetik materyal (nano-kristalin alaşım) kullanmışlardır. Her iki manyetik dolgu materyali ortalama partikül çapı 8 μm toz formunda çekim çözeltilisine katılmıştır. Manyetik özelliklerin kullanılan manyetik dolgu materyalinin türüne ve lif içerisindeki hacimsel yüzde içeriğine bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Gupta, Asmatulu, Claus ve Wilkes (2006), Mn-Zn-Ni karışım ferrit nanopartiküllerini (~14 nm) elektro-çekim yöntemi ile elastomerik bir polimerin mikron altı boyutlarda lifleri içerisine katmışlardır. Tarama elektron mikroskopu (FESEM) sonuçlarına göre, elektro çekimi yapılan liflerde daha yüksek (17–26 wt %) katkı oranlarında nanopartiküller aglomerasyon göstermiştir. Spesifik manyetik doyum ve relatif geçirgenlik (permeability) değerlerinin, mikron altı elektro çekim liflerindeki nanopartikül katkısının artması ile linear olarak arttığını bulmuşlardır (Şekil 1.10.). Oda koşullarında 1,7–6,3 emu/g spesifik manyetik doyum değeri, bu kompozit elektro çekim liflerin süperparamanyetik özelliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Wang, Singh, Hatton ve Rutledge (2004) benzer şekilde suda çözülebilir polietilen oksit (PEO) ve polivinilalkol (PVA) esaslı süperparamanyetik kompozit polimer/magnetite nanoliflerini üretmişlerdir.



Şekil 1.10 Farklı miktarda MnZnFe-Ni nanopartikül içeren elektrospun Estane- MnZnFe-Ni kompozit liflerinin manyetik alana karşı spesifik

Bu tez çalışmasında özellikle kamuflaj ve elektromanyetik müdahaleleri azaltmak amacıyla iletken ve manyetik özelliklere sahip akıllı tekstillerin üretimi amaçlanmaktadır. Tekstil materyallerinin mikrodalga (radar) bölgesinde (2-18 GHz), W-band (101 GHz), radyo-frekans (RFI) bölgesinde (100-1000 MHz) ve UV-Vis-NIR bölgesinde elektromanyetik müdahalelerin azaltılması konusunda yoğun olarak çalışılmaktadır. Radar bölgesinde gizlenme (stealth) sağlayan teknolojiler şu şekilde sınıflandırılabilir: hedef şekillendirme, radar absorbe eden materyaller (RAM) ve radar absorbe eden yapılar (RAS). Bunlar arasında RAS materyaller önem kazanmıştır. Çünkü bu materyaller hem yük dayanımı (load bearing) ve hem de hava aracı dizaynlarının dış profil yerleşimine müdahale etmeksizin EM enerji absorblama yeteneğine sahiptir. Karbon siyahı, ferrit, karbonil iron vs. gibi bazı elektromanyetik tozların ilavesiyle lif takviyeli polimerik (FRP) kompozitlerin EM özellikleri etkin olarak işlenebildiği için, FRP kompozitler, istenen yük dayanım kapasitesi ve EM absorption özellikleri ile RAS materyallerin üretimi için makul malzemelerdir. Şimdilerde FRP kompozit materyaller kullanarak RAS materyallerin üretimi üzerine çalışmalar çok yaygındır.

Elektromanyetik dalga absorblayıcıları absorpsiyon prensiplerine göre iki sınıfa ayrılabilir: manyetik kayba dayanan absorblayıcılar ve dielektrik kayba dayanan absorblayıcılar. Manyetik absorblayıcılar genellikle manyetik kayıplı materyallerin (ferrit, nikel, çinko vs.) kauçuk veya polimerik reçine gibi esnek bir ortamda karıştırılması ile üretilir. Bu yöntemde yüksek ağırlıksal oranda manyetik partiküller kullanıldığı için, ağırlık ve GHz frekans bandında düşük absorpsiyon gibi dezavantajlara sahiptir. Dielektrik absorblayıcı materyalleri, karışımın iletkenliğini artırarak dielektrik kayba neden olmak için matris reçinesine karbon siyahı veya gümüş gibi bazı iletken tozların ilavesi ile yapılabilir. Bunlar arasında, ferritin 1/14 katı ağırlığına sahip karbon siyahı yüksek frekans bandlarında iyi absorpsiyon performansı nedeniyle yaygın olarak kullanılır (Chin ve Lee, 2007).

Manyetik tekstiller, tekstil materyalinin daldırma-kaplama yöntemine göre manyetik partiküllerin sulu dispersiyonları ile muamelesiyle veya lif eriyiğine veya lif çekim çözeltisine manyetik partiküllerin katılması ile üretilebilmektedir. Elektromanyetik müdahalelere karşı koruma ve kamuflej (mikrodalga bölgesinde, radyo frekans bölgesinde vs.) amaçlı olarak bu malzemeler kullanılabilir. Manyetik materyal olarak ferritler kullanılmaktadır (Forder ve diğer., 1993).

1.4 Baryum Ferrit ve İletken Polimerler ile Kompozit Uygulamalar Hakkında Literatür Özeti

Bu bölümde organik kısmı oluşturan iletken polimerlerden ve inorganik kısmı oluşturan manyetik maddelerden hibrid yapıda RAM malzemeler hakkında yapılan araştırmaların literatür özeti verilmiştir.

Sharma, Lamba ve Annapoorni (2005) birkaç nm büyüklükte γ -Fe₂O₃ partiküllerini iletken polipirol filmleri ile kaplamışlar ve elde edilen nanokompozit malzemelerin manyetik özelliklerini araştırmışlardır (Sharma). Fakat elde edilen nanokompozit malzemelerin mikrodalga absorpsiyon özellikleri araştırılmamıştır.

Suri, Annapoorni, Sarkar ve Tandon (2002) sol jel metodu ile hazırlanan γ -Fe₂O₃ ve değişen anilin konsantrasyonlarında polianilin ile nanokompozitler üretmişlerdir. Elde edilen nanokompozitlerin TEM analizi, manyetik özelliklerinin analizi ve histeresis özellikleri incelenmiştir. Demir oksit-iletken polimer öz-kılıf (core-shell) nanokompozitlerin elektromanyetik koruma (shielding), gaz ve nem sensörü gibi pek çok uygulamalar için yararlı bir malzeme olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca γ -Fe₂O₃-PPy nanokompozitlerinin manyetik özelliklerinin nanokompozit içerisindeki PPy içeriği değiştirilerek kontrol edilebildiği bildirilmiştir (Sharma, Lamba, Annapoorni ve Sharma, 2005; Suri, Annapoorni, Sarkar ve Mehra 2002).

Sharma ve diğer. (2005a ve 2005b) sol-jel yöntemi ile hazırladıkları γ -Fe₂O₃ partiküllerini polipirol ile kaplamışlardır. Demir oksit-etanol süspansiyonunda oksijenin varlığında pirol monomerinin *in situ* polimerizasyonu ile demir oksit-polipirol nanokompozitleri elde edilmiştir. Değişen pirol konsantrasyonlarında nanokompozitlerin manyetik ve yapısal özellikleri araştırılmıştır (Huang ve Matijevic, 1995).

Sonuç olarak tüm bu çalışmalar sonucunda RAM'lerinin optimizasyonu için geniş frekans bölgesinde düşük refleksiyon katsayısı göstermesi, ince ve hafif ağırlıkta olması, basitliği ve kolay uygulanabilmesi gerekmektedir. Fakat literatürde RAM'lerinin optimizasyonu başari lamamıştır (Wu, He, Zhao ve Yao, 2000). Geleneksel absorplama maddelerinin uygulama zorlukları, ağırlıklarının ve kalınlıklarının fazlalığı ve dolayısıyla hedefin aerodinamik ve geometrik özelliklerini değiştirmeleri nedeniyle uygulamaları sınırlıdır. Yeni geliştirilen radar absorplama maddeleri ile bu dezavantajlar giderilmeye çalışılmaktadır ve son yıllarda bu konuda literatürdeki araştırmaların yaygınlaştığı görülmektedir. Metal aksamların boyanması ve kaplanması yanında tekstil örtülerle RCS'nin azaltılması silahların, araçların, personelin gizlenmesinde ve elektronik araçların elektromanyetik müdahalelerden korunmasında hafif ağırlıkları, esnekliği, kolay üretimleri ve uygulanabilirlikleri, geniş kullanılabilirlikleri ve maliyetlerinin ucuzluğu ve yenilenebilmesinin kolaylığı gibi çok çeşitli avantajlar sağlayacaktır.

Literatürde sol-jel yöntemi ile hazırlanan manyetik maddelerin, kimyasal oksidatif polimerizasyon ile hazırlanan iletken polimerlerin ve bu iki malzemedan elde edilen nanokompozit yapıların mikrodalga absorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Fakat bu iki malzemedan üretilen filmlerin tekstil üzerine kaplanması ve bu kaplamaların mikrodalga absorpsiyon özellikleri literatürde incelenmemiş olup bu tez çalışmasında literatürde ilk defa olarak bu uygulama gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında özellikle 6-14 GHz askeri radar bölgesinde radar absorplayan tekstillerin eldesi amaçlanmıştır. Bu amaç için sol-jel yöntemi ile radar absorplama yeteneğine sahip inorganik fazı oluşturan manyetik malzemelerin (ferritler, Fe, Ni, Co) nanotozları hazırlanmış, organik fazı oluşturan iletken polimerler (polipirol ve polianilin) içinde disperse edilmiş ve ardından homojen ve kontrollü bir şekilde tekstil üzerinde organik inorganik hibrid filmler elde edilmiştir. Bu kompozit malzemelerin elektriksel, manyetik ve elektromanyetik özellikleri ve yıkama dayanımı, renk haslığı ve mukavemet kaybı gibi bazı tekstil karakteristikleri belirlenmiştir. Böylelikle hafif ağırlıkta ve çevresel koşullara dayanıklı, esnek bir radar absorplama malzemesi üretilmesi amaçlanmıştır.

Radar absorplayıcı malzeme kullanımı eskiye dayanan yöntemdir. İlk önceleri demir topçuklar, alüminyum parçacıkları, siyah kömür tozları absorplayıcı malzeme olarak kullanılmıştır. Bu malzemelerde absorplayıcı sistem ancak belli dar frekans aralığında iş görmüştür. Daha sonraları M-tipi hekzaferrit malzemelerden geniş bant aralığında absorplayıcı tasarlanmıştır. Kompozit malzeme içine yerleştirilen bu malzemeler ile absorblanan frekans aralığı ayarlanabilmiştir (Hong ve diğer., 2001). Absorblama mekanizması bandın düşük frekans kısmında manyetik rezonansı sonucu iken yüksek frekanslarda malzemenin manyetik geçirgenliği hızla düşerek bu şekilde absorplama azalır. Fakat uygun kompozit yapısıyla dielektrik kayıplar fazlaca artırılarak yüksek absorpsiyonlara ulaşılabilir. Bu tez çalışmasında bu maksatla malzemeler üretilerek geniş bant aralığında absorpsiyon sağlanması hedeflenmiştir. Üretilen malzemelerin hem yansıyan hem de absorplayan kısımları ve koruma etkinliği SE ölçülerek sunulmuştur.

BÖLÜM İKİ

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Materyal ve Cihazlar

2.1.1 Kimyasal ve Yardımcı Maddeler

Denemelerde Tablo 2.1’de özellikleri verilen reaktif derecede kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Tablo 2.1 Denemelerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Tanımları

Kimyasal Madde	Marka	Tanımı
Sülfürik asit	Riedel	Protonik asit
Fosforik asit, $\geq\%85$	Fluka	Protonik asit
Nitrik asit, $\geq\%65$	Fluka	Protonik asit
Hidroklorik asit, $\%37$	Sigma-Aldrich	Protonik asit
Pirol, $\%98$	Aldrich	Monomer
Anilin, $\%99$	Sigma	Monomer
Antrakınon-2-sülfonik asit sodyum tuzu	Fluka	Yüzey aktif madde, Dopant madde
Dodesilbensensülfonik asit solüsyonu, isopropanol içinde $\%70$ 'lik çözelti (ağırlıksal)	Aldrich	Yüzey aktif madde, Dopant madde
2-Naftalensülfonik asit, $\%70$	Aldrich	Yüzey aktif madde, Dopant madde
Amonyum persülfat, $\geq\%98$	Sigma-Aldrich	Yükseltgen madde
Demir(III) klorür heksahidrat, $\%99$	Sigma-Aldrich	Yükseltgen madde
Metanol, $\geq\%99.8$	Sigma-Aldrich	Çözgen
Baryum ferrit	Aldrich	Manyetik nanotoz

Ferrik sitrat	Sigma	Manyetik toz üretimi için başlatıcı madde
Manganez(II) nitrat tetrahidrat, %98.5	Merck	Manyetik toz üretimi için başlatıcı madde
Baryum nitrat, %99.999	Aldrich	Manyetik toz üretimi için başlatıcı madde
Stronsiyum nitrat, \geq	Fluka	Manyetik toz üretimi için başlatıcı madde
Nikel(II) nitrat hekzahidrat	Aldrich	Manyetik toz üretimi için başlatıcı madde
Bakır(II) nitrat trihidrat, %99-104	Fluka	Manyetik toz üretimi için başlatıcı madde
Demir(III) nitrat non-hidrat, %98	Sigma-Aldrich	Manyetik toz üretimi için başlatıcı madde
Kobalt(II) klorür hekzahidrat	Sigma-Aldrich	Manyetik toz üretimi için başlatıcı madde
Sitrik asit, \geq %99.5	Sigma	Şelatlama maddesi
Amonyum solüsyonu, %25	Merck	pH ayarlayıcısı

2.1.2 Kumaş

Denemelerde Tablo 2. 2'de özellikleri belirtilen haşlı sökülmiş, kasarlanmış ve ağartılmış 20/10 kanvas kumaş (239 g/m², 22 tel/cm çözgü sıklığı, 22 tel/cm atkı sıklığı) kullanılmıştır. Bu pamuklu kanvas kumaş Yeniçeri Tekstil A.Ş. firmasından temin edilmiştir.

Tablo 2. 2 Denemelerde Kullanılan Pamuklu Kumaşın Özellikleri

Özellik	Tanımı
Lif oranı ve cinsi	%100 pamuk
Dokuma tipi	20/10 Kanvas, panama
Gramaj	239 gr/m ²
Atkı sıklığı	22 tel/cm

Çözümlü sıklığı	22 tel/cm
Kumaş mukavemeti (ASTM D5035-90 (sökülmüş şerit)) (Çözümlü yönü)	94.23 kgf
Kumaş uzaması	% 23.71

2.1.3 Su

Denemelerde toplam sertlik değeri 2 Fr (Fransız Sertliği) olan yumuşak su kullanılmıştır. Kullanılan suyun içeriği Tablo 2. 3'te gösterilmiştir.

Tablo 2.3 Denemelerde Kullanılan Su ve Özellikleri

Su İçeriği	Miktar
Florür	0,04 mg/lt
Klorür	10,6 mg/lt
Nitrit	Yok
Nitrat	8 mg/lt
Sülfat	5 mg/lt
Amonyak	Yok
Organik madde	0,8 mg/lt
Serbest klor	Yok

2.1.4 Cihaz ve Makinalar

Denemelerde Tablo 2.4'te özellikleri belirtilen cihaz ve makinalar kullanılmıştır.

Tablo 2.4 Denemelerde Kullanılan Cihaz ve Makinalar

Cihaz ve Makinalar	Tanımı
Rapid marka P-A1 model laboratuvar tipi boyama fulardı	Kumaşların empregnasyonu
Instron 4411 marka çok amaçlı mukavemet ölçüm cihazı	Kumaşlarının mukavemet ve uzamasının belirlenmesi
Atlas marka Xenotest Alfa ışık	Kumaşların ışık haslığının ölçülmesi

haslığı cihazı	
AATCC marka CM-5 model sürtme haslığı ölçüm cihazı	Kumaşlar sürtme haslığının ölçülmesi
Camspec M350 UV/Visible spektrofotometre	Kumaşların UV-geçirgenliklerinin ölçülmesi
R&G marka 320 model 320 kumaş kalınlık ölçüm cihazı	Kumaşların kalınlıklarının ölçülmesi
Saf su cihazı	Saf su elde edilmesi
Nüve KD 400 marka etüv (maks. 250 °C)	Kumaşların kurutulması, yaş jellerin kurutularak kuru jel elde edilmesi
Memmert marka su banyosu	Solsyonlardan ısıl işlem ile yaş jel eldesi
Sartorius marka hassas terazi	Malzemelerin tartılması
Linitest Yıkama Cihazı	Kaplanmış tekstillerin yıkama haslıklarının belirlenmesi
İsolab marka manyetik karıştırıcı	Saydam solüsyonların hazırlanması ve partiküllerin distile su içinde disperse edilmesi
pH metre	Hazırlanan solüsyonların pH değerinin tespiti
Split tüp fırın	Oksit yapıların üretimi için ısıl işlem ve tavlama işlemlerinin gerçekleştirilmesi
Desikatör	üretilen malzemelerin saklanması
Keithley 2400 marka multimetre	Kaplanan kumaşların rezistans değerlerinin ölçülmesi
Jeol JSM 6060 marka Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektroskopisi (EDS)	retilen nanopartiküllerin büyüklük ve şeklini incelemek, elemental analizlerini yapmak ve tekstil yüzeylerinin yüzey morfolojisinin incelenmesi
Rigaku D/MAX-2200/PC marka çok amaçlı X- ışınları	Manyetik tozların ve kompozit malzemelerin faz yapısını tespit edilmesi

difraksiyonu (XRD)	
Perkin Elmer marka Fourier Transform Infra-Red Spektrofotometre (FTIR)	İletken polimerlerin ve kaplanan kumaşların kimyasal yapılarının ve bağlarının saptanması
DTG-60H Shimadzu marka Diferansiyal Termal Analiz/Termogravimetrik Analiz cihazı (DTA/TG)	Tozların termal özelliklerinin belirlenmesi
Novocontrol Alpha-N yüksek çözünürlüklü dielektrik analizör	Kumaşların iletkenlik, empedans ve dielektrik katsayılarının belirlenmesi
Abbe marka refraktometre	Filmlerin kalınlıkları ve enerji aralıklarının belirlenmesinde önemli olan refraktif indislerinin saptanması
Jasco V-530 marka Uv-Vis Spektrofotometre	Filmlerin kalınlıklarının ve enerji aralıklarının tayin edilmesi
Koaksiyal hat	Kumaşların 6-14 GHz frekansta mikrodalga absorpsiyon ve refleksiyon ve transmisyon değerlerinin belirlenmesi
HP8720D Network analizör	Üretilen malzemelerin mikrodalga özelliklerinin incelenmesi
Lakeshore 736 marka Vibration Sample Magnetometre (VSM)	Üretilen malzemelerin manyetik özelliklerinin incelenmesi

2.2 Baryum Ferit Üretim Yöntemi

2.2.1 Sol-Jel Sitrat Yöntemi

Baryum ferrit tozları, sitrat sol-jel prosesi ile üretilmiştir. $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Cu_{0.5}Sr)_{x/2}O_{19}$ ve $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Cu_{0.5}Ni)_{x/2}O_{19}$ ve $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Co_{0.5}Sr)_{x/2}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Co_{0.5}Ni)_{x/2}O_{19}$ ($x=2$) tozları sentezlenmiştir. Baryum hekza ferrit nanotozlarını üretmek için baryum nitrat ($Ba(NO_3)_2$, 99.999%,

Aldrich), ferrik sitrat mono hidrat ($C_6H_5FeO_7 \cdot H_2O$, 18-20%, Fluka), manganez(II) nitrat tetrahidrat ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 98.5%, Merck), bakır (II) nitrat trihidrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 99-104%, Fluka), kobalt (II) nitrat heksahidrat (99.999%, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich), nikel(II) nitrat hekza hidrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99.999%, Aldrich), stronsiyum nitrat ($Sr(NO_3)_2$) başlatıcı madde olarak, sitrik asit monohidrat ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, 99.5-100.5%, Riedel-de Haen) şelatlama maddesi olarak, amonyum hidroksi çözeltisi (26% NH_3 , NH_4OH , Riedel-de Haen) pH ayarlayıcısı olarak kullanılmıştır.

Baryum ferrit nanotozlarını üretmek için sitrat sol-jel yöntemi kullanılmıştır. İlk olarak baryum nitrat ve demir nitrat sitrik asit solüsyonu içerisinde çözülmüştür. Sitrik asit: Metal oranı=3 ve Fe:Ba mol oranı=11 olarak alınmıştır. Bu iki çözelti karıştırılmıştır. Daha sonra stokiometrik miktarlarda isteğe göre kobalt nitrat, bakır nitrat ve nikel nitrat veya stronsiyum nitrat ilavesi yapılmıştır. Bu karışıma pH değeri 7 olana kadar amonyum hidroksit çözeltisi damlatarak ilave edilmiştir. Böylece stabil pH koşullarının sağlanması ve tozların homojen süspansiyonunun hazırlanması amaçlanmıştır (Dong, Han, Zhang, Wu ve Zhang, 2006; Ghasemi, Liu ve Morisako, 2007; Ghasemi, Saatchi, Salehi, Hossienpour, Morisako ve Liu, 2006; Zhang ve diğer., 2002).

Daha sonra bu karışım çözelti oda sıcaklığında 2 saat bekletilmiştir. Ardından çözeltideki suyu uzaklaştırmak için su banyosunda 80 °C'de 15 saat bekletilmiştir ve yaş jel elde edilmiştir. Ardından örnekler 180 °C'de 15 saat bekletilmiş ve kuru jel elde edilmiştir. Daha sonra 550 °C'de 6 saat ön-sinterleme işlemi ve 1100 °C'de 3 saat sinterleme işlemi tüp fırında hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu doplanmamış tozların SEM, XRD ve DTA-TG analizleri yapılmıştır. Baryum ferrit tozlarının sitrat sol-jel yöntemi ile üretilmesi için işlem akışı Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Radwan, Rashad ve Hessien, 2007).



Şekil 2.1 Doplanmış ve doplanmamış baryum ferrit tozlarının sitrat sol-jel yöntemi ile üretilmesi için işlem akışı.

2.3 İletken Polimer Üretim Yöntemleri

2.3.1 Kimyasal Oksidatif Polimerizasyon Yöntemi

Anilinin polimerizasyonu kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaç için anilin ($C_6H_5NH_2$, ≥ 99 , Fluka) monomer olarak, amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$, APS, 98+%, A.C.S. reagent, Sigma-Aldrich) yükseltgen madde olarak, hidroklorik asit (HCl, %37, Riedel-de Haen), sülfürik asit (H_2SO_4 , Fluka, 95-97%), nitrik asit (HNO_3 , 65%, Riedel-de Haen), fosforik asit (H_3PO_4 , %85, Riedel-de Haen) protonik asit olarak, dodesilbenzen sülfonik asit ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H$, DBSA, %70 wt. solüsyon, 2-propanol içinde, Aldrich), antrakinin-2-sülfonik asit sodyum tuzu ($C_{14}H_7NaO_5S.H_2O$, ASA, $\geq 98\%$, Fluka), 2-Naftalen sülfonik asit ($C_{10}H_7SO_3H$, teknik, NSA, %70, Aldrich) dopant olarak kullanılmıştır. Üretilen manyetik tozlar ve hazır baryum ferrit tozu (< 100 nm, %99.5, Aldrich) kumaşların kaplanmasında dolgu maddesi olarak kullanılmıştır.

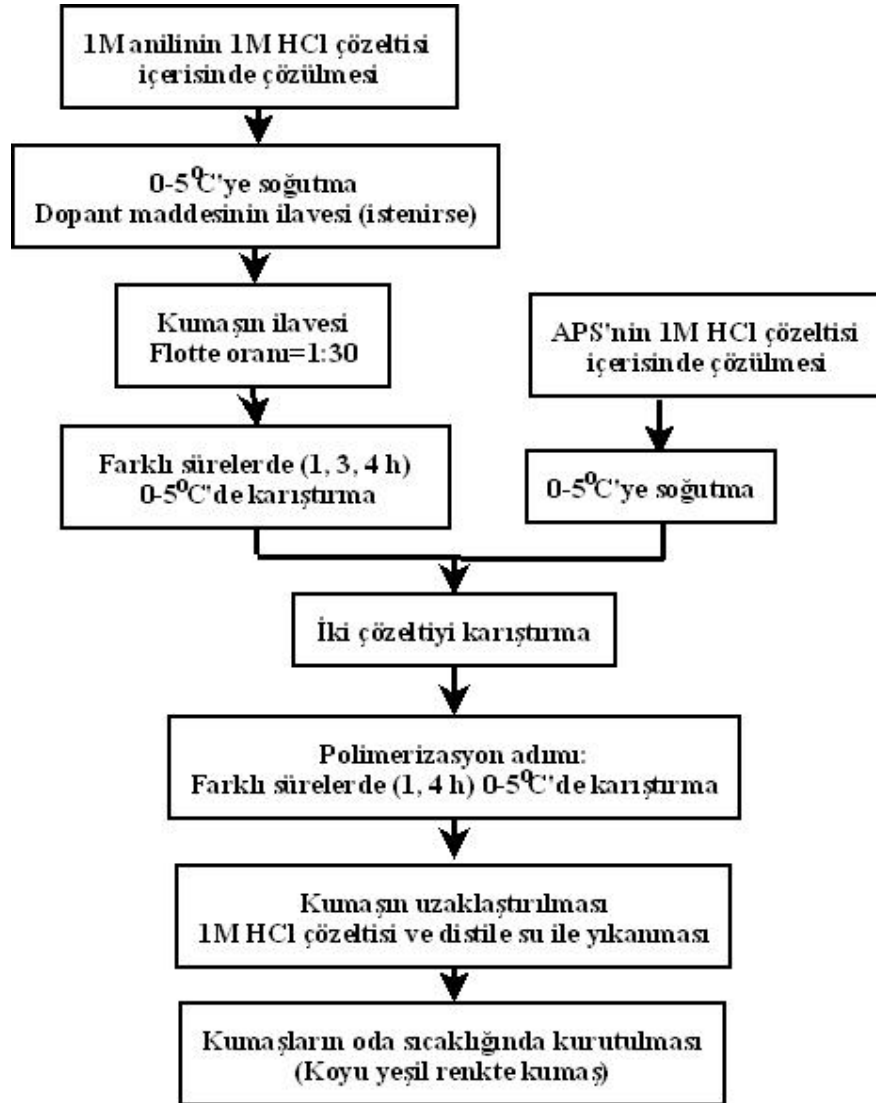
Kanvas kumaş yüzeyinde polianilin (PAni) iletken filminin üretimi için kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile anilinin kumaş yüzeyinde *in situ* polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. İlk olarak kumaşların bir grubu %10 ve %30 baryum ferrit nanotozlarının (Aldrich) 1:10 flote oranında sulu çözeltisi ile 80 °C'de 10 dk. işlem yapılmıştır. İşlem yapılan kumaşlar %100 A_F ($0,5$ kg/cm² basınç) ile Rapid fulardta (Model P-A1, Labortex, Taipei, Tayvan) sıkılmış, oda sıcaklığında sererek kurutulmuştur.

Baryum ferrit ile işlem yapılan ve yapılmayan kumaşların polianilin (PAni) iletken filminin üretimi için kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile anilinin kumaş yüzeyinde *in situ* polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Asidik çözeltiler pH değerleri 0,15 pH olacak şekilde ayarlanmıştır. 1M anilin monomeri ve dopant maddeleri (isteğe göre) asidik çözeltiler içinde çözülmüştür. Bu çözeltilere pamuklu kumaş daldırılmıştır. Flote oranı 1:30 olarak alınmıştır. Kumaşların daldırılmış olduğu çözelti farklı sürelerde (4, 3 ve 1 saat) 0 °C'de manyetik karıştırıcıda su-buz banyosu içinde karıştırılarak bekletilmiştir. Daha sonra bu kumaşlara 0 °C'ye soğutulmuş 1M amonyum persülfatın (APS) asidik çözelti içindeki çözeltisi

damlatarak ilave edilmiştir. Anilin ve oksidantın çözeltilerdeki son karışımdaki konsantrasyonu 0,5 M'dir. Oksidant-anilin mol oranı 1:1'dir. Bu çözelti ile kumaşlar farklı sürelerde (4 ve 1 saat) 0 °C'de manyetik karıştırıcıda su-buz banyosu içinde muamele edilmiştir. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra kumaşlar çıkarılmış, reaksiyona girmeyen monomer ve aşırı amonyum persülfatı uzaklaştırmak için asit çözeltisiyle yıkanmıştır. Daha sonra aşırı HCl moleküllerini uzaklaştırmak için eşit hacimde distile su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kaplama işlemi 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak gerçekleştirilmiştir. Emeraldin yeşili renginde kumaşlar elde edilmiştir. İşlemden önce ve sonra kumaşların kuru ağırlıkları tespit edilmiş ve kütleli artış miktarları hesaplanmıştır. Ayrıca kaplama öncesi ve sonrası kumaş kalınlıkları, iletkenlik ve direnç değerleri ölçülmüştür. Kumaşların dielektrik analizi yapılmıştır. PANi ile kumaşın kaplanması işlemi şematik olarak Şekil 2.2'de gösterilmiştir (Bhat, Seshadri ve Radhakrishnan, 2004).

Ayrıca çözeltilerdeki PANi çökeltileri 12 µm gözenek çapına sahip filtre kağıdından (Whatsman) filtre edilmiş, asidik çözelti ile yıkanmış ve renksiz bir çözelti elde edilene kadar metanol ile yıkanmıştır. Bu tozlar 50 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Üretilen PANi tozlarından 0,2 gr alınarak 200 bar basınçta Camilla 95 OL 57 (Manfredi S.p.A, S. Second DI Pinerolo (Torino), İtalya) pres cihazında preslenmiştir. Üretilen pellet 1 cm çapında ve 1 mm kalınlığındadır. Bu üretilen pelletlerin direnç değerleri ölçülmüştür (Stejskal, Trchova, Brodinova ve Sapurina, 2007).

Bu denemeler 2 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve asit tipi, dopant tipi ve işlem süresinin etkisi incelenmiştir.

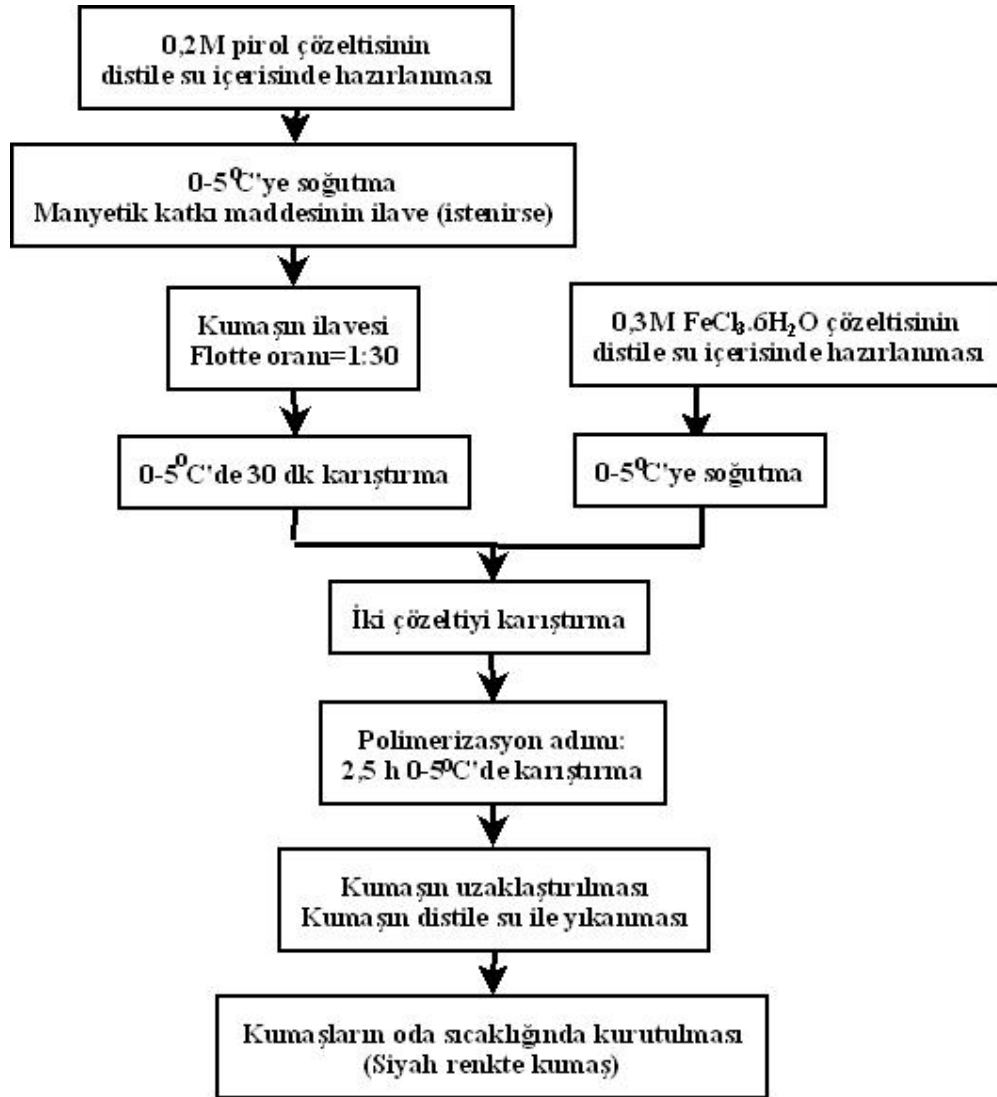


Şekil 2.2 Polianilin filmi ile kaplanan pamuklu kumaş materyalinin üretimi için işlem akışı

Ayrıca pamuklu kumaş örnekleri polipirol iletken polimeri kaplanmıştır. Bu amaç için, 0,2 M pirol distile su içerisinde çözülmüştür. Bu çözeltinin pH değeri ölçülmüş ve pH:5 olarak bulunmuştur. Bu çözelti içerisine manyetik tozlar (istenirse) (%30 kumaş ağırlığı üzerinden) ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Bu çözelti içerisine kumaş ilave edilmiştir. Karışım 30 dk. 0-5 °C su-buz banyosunda karıştırılmıştır. Aynı şekilde 0,3 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aynı hacimde distile su içerisinde çözülmüştür. Bu çözelti 30 dk. sonrasında ilk karışıma ilave edilmiştir. Bu karışımın pH değeri pH:1,37

olarak ölçülmüştür. 0-5 °C'de karıştırma işlemine 2,5 saat devam edilmiştir. Tüm denemelerde flote oranı 1:30 olarak alınmıştır. Her iki karışım eşit hacimlerde hazırlandığı için, son çözeltide pirol ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un miktarı sırasıyla 0,1 M ve 0,15 M'dir. 2,5 saat sonrasında kumaş örnekleri çıkarılmış ve distile su ile durulanmıştır. Kumaş örnekleri oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Ön çalışmalarda oksidasyon maddesi olarak APS ve dopant olarak AQSA, DBSA ve NSA ile farklı konsantrasyonlarda denemeler yapılmış, fakat $\text{M}\Omega$ seviyesinde yüksek direnç değerleri elde edilmiştir. Oksidasyon maddesi olarak FeCl_3 kullanımı ise direnç değerlerinin düşmesine neden olmuştur (Lin, Wang, Wang ve Kaynak, 2005). Dolayısıyla optimum çalışma koşulu olarak oksidasyon maddesi olarak demir klorür kullanımı ve dopant madde kullanılmaması tercih edilmiştir. Şekil 2.3'de kumaşların polipirol ile kaplanması için işlem akışını gösterilmiştir.



Şekil 2.3 PPY filmi ile kaplanan pamuklu kumaş materyalinin üretimi için işlem akışı

Ayrıca aynı işlem prosedürü kullanarak PPy ve PANi tozları üretilmiştir. PPy ve PANi çözeltileri içerisine (toplam hacim: 40 ml) sırasıyla 2 gr ve 3 gr baryum ferrit nanotozları ilave edilerek PPy ve PANi kaplanmış baryum ferrit tozları üretilmiştir. Polimerizasyon çözeltisi filtre edilmiş, saf su ile ve metanol ile yıkanmıştır. 60 °C'de 24 saat kurutulmuş ve öğütülmüştür. Üretilen tozların XRD, FTIR ve VSM analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca PPy ve PANi kaplanan kumaşların XRD, FTIR ve VSM analizleri gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca PANi ile tek kat kaplanan kumaş örnekleri üzerine poliüretan (Tubicoat PU80, CHT R. Beitlich GmbH) kaplama yapılmıştır. Poliüretan çözeltisine bu kumaşlar daldırılmış, çıkarılmış ve 0.5 kg/cm^2 basınçla fulardan geçirilmiştir. 150°C 'de 5 dk. fikse edilmiştir. Bu kaplamaların elektromanyetik özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Ayrıca farklı iletkenlikte ve absorpsiyonda kumaş örnekleri üstü üste katlanarak ve arkasına metal bir plaka (Perfectly Electrical Conductor, PEC) koyarak elektromanyetik özellikleri ölçülmüştür. Bu örneklerin transmisyon değerleri ölçüm sisteminden dolayı ölçülmemiştir.

2.4 Değerlendirmede Kullanılan Test ve Analiz Yöntemleri

2.4.1 DTA-TG Analizi

Üretilen tozların termal analizi DTG-60H Shimadzu marka DTA/TG analizör kullanarak $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ısıtma hızında, oksijen atmosferinde, oda sıcaklığından 1100°C 'ye sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Al_2O_3 tozlar referans materyal olarak alınmıştır.

2.4.2 XRD Analizi

Üretilen tozların ve kaplanan kumaşların kristal yapı analizi Rigaku marka (D/MAX-2200/PC) X-ışınları difraktometresi kullanarak ve CuK_α ışınması ile ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$), $8^\circ/\text{dak}$. Tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Difrakte edilen X-ışınları demeti $2\theta = 3^\circ$ ve 90° aralığında detektör taraması ile toplanmıştır.

2.4.3 SEM-EDS Analizi

Üretilen tozların ve kaplanan kumaşların mikroyapısal analizi Enerji Dispersive X-ışınları Spektroskopisi (EDS) birimi bağlanmış tarama elektron mikroskobu (SEM) (JEOL JSM 6060) ile gerçekleştirilmiştir.

2.4.4 VSM Analizi

Baryum ferrit tozlarının ve kaplanan kumaşların manyetik özellikleri vibrating sample magnetometer (VSM, Lakeshore 736, 7400 Series) kullanılarak ve maksimum 15000 Gauss manyetik alan uygulanarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin histeresis eğrileri, doyum manyetizasyon değerleri (Ms) ve koersivite (Hc) değerleri tespit edilmiştir.

2.4.5 İletken Polimer Film Kalınlıklarının ve Refraktif İndekslerinin Tespiti

Cam üzerine yapılan kaplamaların refraktif indeksi, kalınlığı ve band aralığı değerleri refraktometre ve spektrometre kullanarak değerlendirilmiştir. Polianilin filmin refraktif indeksi Abbe marka refraktometre (Bioiberica, Barcelona, İspanya) kullanarak görünür bölgede ve oda sıcaklığında ölçülmüştür. Jasco V-530 Uv-Vis spektrofotometre (Jasco Inc., Tokyo, Japonya) kullanarak ve refraktometrede ölçülen refraktif indeks değerleri kullanarak 190-800 nm aralığında filmin kalınlığı ve band aralığı değerleri tespit edilmiştir. Böylelikle polianilin film ile kaplanan kumaşların kalınlığı tekstil uygulamasından önce yaklaşık olarak tahmin edilmiştir (Onar, Ebeoglugil, Kayatekin ve Celik, 2007).

2.4.6 Kalınlık Ölçümü

Kaplanan kumaşların kalınlığı R&G Cloth Thickness Tester (Model 320, James H.Heal & Co. Ltd., U.K.) cihazı kullanarak ölçülmüştür.

2.4.7 Kütlesel Artış Tespiti

Kumaşların kütleli artış değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$W_{add-on}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (2.1)$$

Burada W_1 , işlem görmemiş kumaşın kuru ağırlığını ve W_2 işlem gören kumaşın kuru ağırlığını göstermektedir. (Onar ve diğer., 2007).

2.4.8 FTIR Analizi

PAni ve PPy kaplanan kumaşların absorpsiyon spektrası $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaplama aparatı ile birlikte FTIR spektrofotometresi (Perkin Elmer Inc., Beaconsfields, UK) kullanarak oda sıcaklığında tespit edilmiştir. PAni ve PPy toz örneklerinin FTIR spektraları Thermo Nicolet Nexus 470 marka FTIR spektrofotometresi kullanarak $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde 8 cm^{-1} rezolüsyon ve 32 tarama ile KBr disk metoduna göre oda sıcaklığında belirlenmiştir.

2.4.9 Mukavemet Testi

Kumaşların kopma mukavemeti özellikleri Instron 4411 tensile tester kullanılarak ASTM D5035-90 (sökülmüş şerit) standardına göre yapılmıştır.

2.4.10. UV-geçirgenlik Testi

Kaplanan kumaşların ve işlem görmemiş kumaşın UV-koruyuculuk özelliği Australian/New Zealand Standard AS/NZS 4399:1996'a göre Camspec M350 UV/Visible spektrofotometre kullanarak ölçülmüştür (AS/NZS 4399:1996).

2.4.11 Haslık Testi

Kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları BS EN ISO 105- C06- A1S standardına göre Linitest plus aparatı (Atlas, Almanya) kullanarak belirlenmiştir (BS EN ISO 105-C06).

Kumaşların sürtmeye karşı renk haslığı BS EN ISO 105-X12 standardına göre krokmetre (A.A.T.C.C., Atlas Electric Devices Co., Chicago, U.S.A.) kullanarak belirlenmiştir (BS EN ISO 105-X12).

Kumaşların ışık haslığı Atlas Xenotest Alpha (Etki Ltd. Şti., İstanbul, Türkiye) cihazı kullanılarak BS EN ISO 105-B02 standardına göre yapılmıştır (BS EN ISO 105-B02).

2.4.12 Rezistans Tespiti

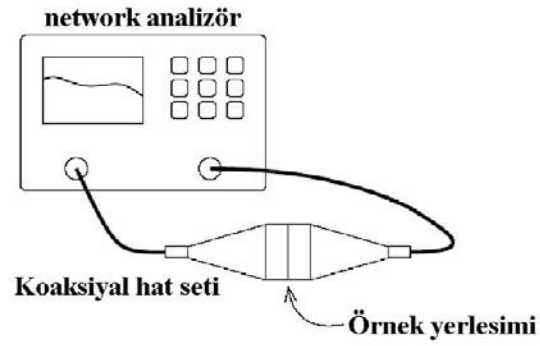
Kumaşların rezistans değerleri Keithley 2400 multimetre kullanarak 1 cm prob aralığında 2 prob yöntemine göre ölçölmüŐtür.

2.4.13 Dielektrik Analiz

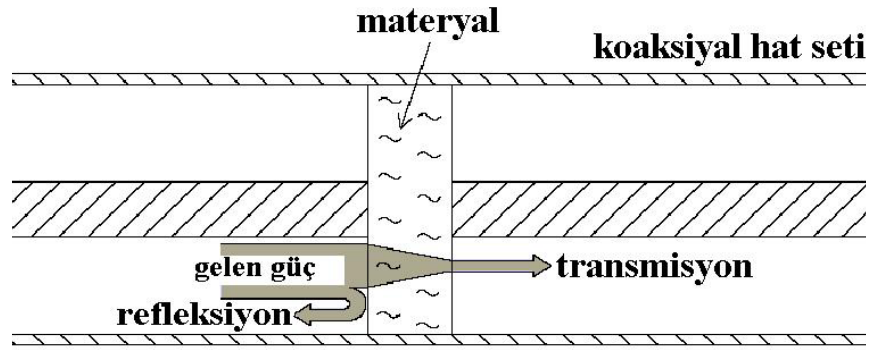
Kaplanan kumaşların elektriksel ve dielektrik özellikleri Novocontrol Alpha-N yüksek çözünürlöklö dielektrik analizör kullanarak AC volt ile (3 volt) ölçölmüŐtür.

2.4.14 Mikrodalga Özelliklerin Tespiti

Kumaşların elektromanyetik parametreleri transmisyon/refleksiyon metodu ile 6-14 GHz bölgesinde ölçölmüŐtür. Network Analizör HP8720D kullanarak tüm örnekler için refleksiyon parametresi S_{11} ve transmisyon parametresi S_{21} belirlenmiştir. S_{11} ve S_{21} parametreleri (S-parametreleri) sırasıyla refleksiyon ve transmisyon katsayıları temsil etmektedir. Şekil 2.4 Şematik olarak ölçüm düzeneğini göstermektedir. Öncelikle network analizör ve koaksiyal hat düzeneği kalibre edilmiştir. Şekil 2.5'de gelen güç ve network analizör tarafından ölçölen yansıyan ve geöen güç gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Network analizör ve koaksiyal hat yerleşimi ile ölçüm sistemi



Şekil 2.5 Örnek üzerine gelen, yansıyan ve geçen güç için şematik gösterim

S-parametrelerinin analizine göre, transmitans (T), reflektans (R) ve absorpsiyon (A) aşağıdaki gibi verilebilir

$$R = \left| \frac{E_r}{E_i} \right|^2 = |S_{11}|^2 \quad (2.2)$$

$$T = \left| \frac{E_t}{E_i} \right|^2 = |S_{21}|^2 \quad (2.3)$$

$$A + T + R = 1 \quad (1)$$

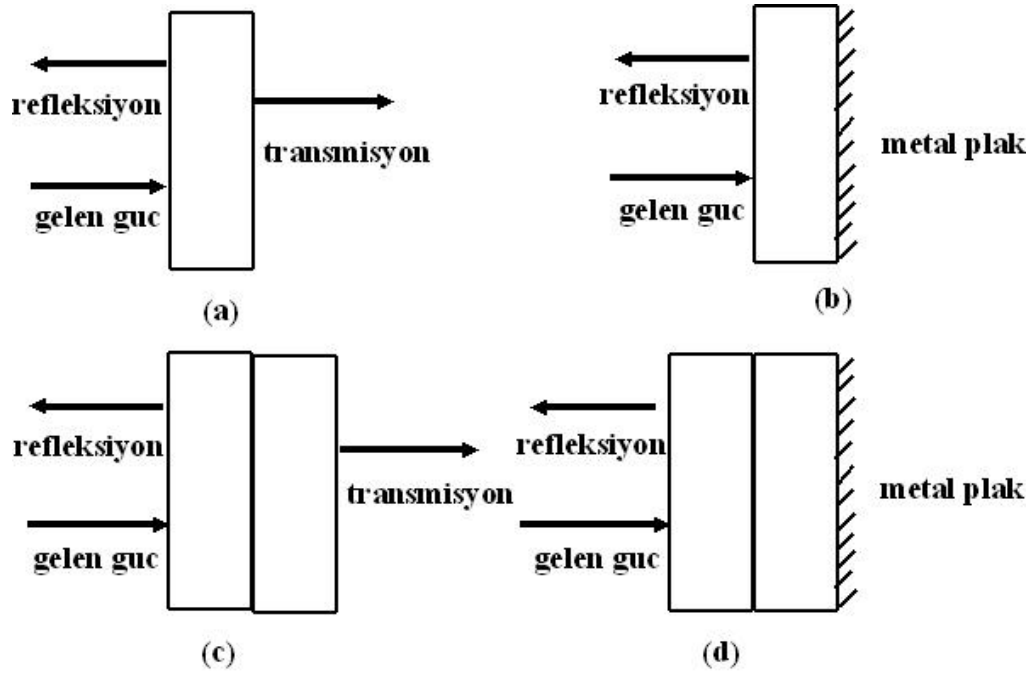
Burada E_i , E_r ve E_t ; sırasıyla gelen elektrik alanı, yansıyan elektrik alanı ve geçen elektrik alanını göstermektedir. A , R ve T 0 ve 1 arasında değerlere sahip olabilir.

dB olarak ifade edilen EMI SE değeri gelen ve geçen elektromanyetik dalganın gücünün oranından aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$SE = 10 \log \left| \frac{P_i}{P_t} \right| = 20 \log \left| \frac{E_i}{E_t} \right| \quad (\text{decibels, dB}) \quad (2.4)$$

Burada P_i ve P_t sırasıyla gelen ve geçen gücü göstermektedir (Hong ve diğer, 2001; Kim ve diğer., 2002).

Ayrıca farklı iletkenlikte ve absorpsiyonda kumaş örnekleri üstü üste katlanarak ve arkasına metal bir plaka (Perfectly Electrical Conductor, PEC) koyarak elektromanyetik özellikleri ölçülmüştür. Bu örneklerin transmisyon değerleri ölçüm sisteminden dolayı ölçülmemiştir. Ölçüm için kullanılan farklı kumaş dizaynlarının şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. EM ölçümleri için farklı kumaş ölçüm dizaynları

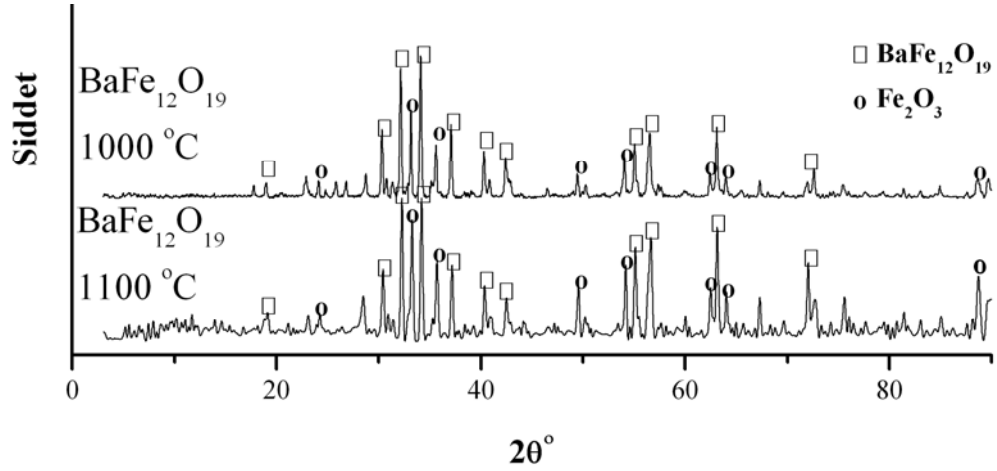
BÖLÜM ÜÇ

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Manyetik Tozların Analiz Sonuçları

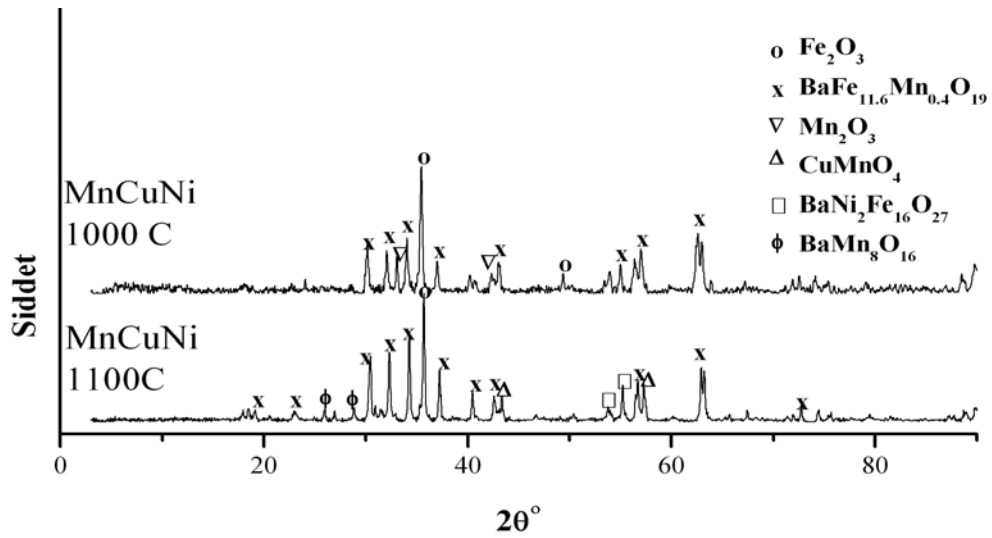
3.1.1 XRD Analizi Sonuçları

Şekil 3.1 sol-jel sitrat yöntemi ile üretilen baryum hekzaferrit tozlarının XRD paternini göstermektedir.



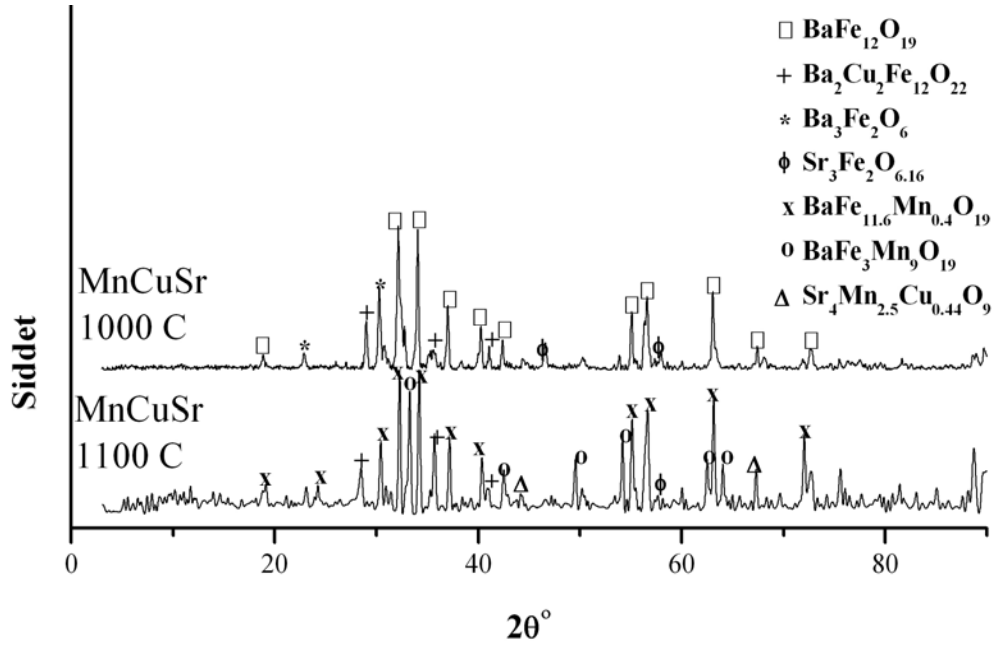
Şekil 3.1 1100°C'de 3 saat sinterlenmiş ve 1000°C'de 5 saat sinterlenmiş saf BaFe₁₂O₁₉ tozunun XRD paterni

Bu patternde baryum hekzaferrit fazı ve aynı zamanda az miktarda demir oksit (Fe₂O₃) fazı görülmüştür. Sonuç olarak saf olarak baryum ferrit fazı üretilen yapıda az miktarda da olsa Fe₂O₃ fazının bulunduğu tespit edilmiştir. Zhong ve diğer. sol-jel yöntemi ile hazırlanan jelin 400-500 °C'de birkaç saat ön ısıtma işleminin α- Fe₂O₃ fazının oluşumunu önlediğini bildirmişlerdir (Zhong ve diğer., 1997). Bu tez çalışmasında tozlar 500 °C'de 6 saat ön ısıtma işlemi görmüş olmalarına rağmen yapı da hala Fe₂O₃ fazının bulunduğu gözlenmiştir.



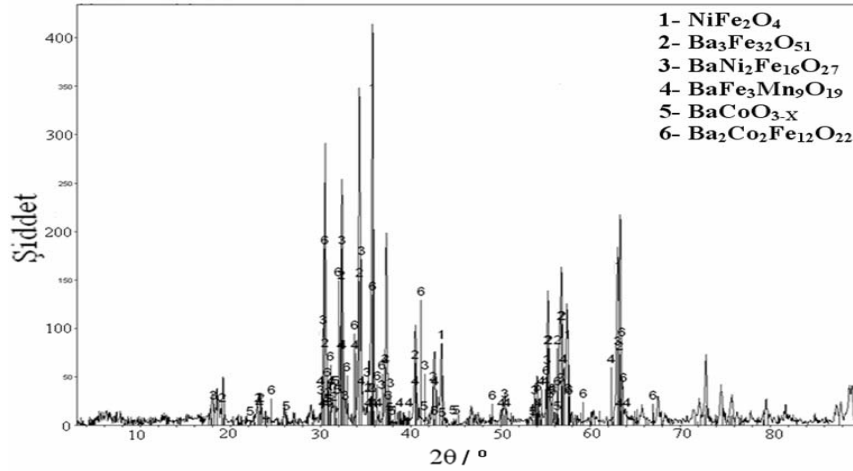
Şekil 3.2 1100°C'de 3 saat sinterlenmiş ve 1000°C'de 5 saat sinterlenmiş $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Cu_{0.5}Ni)_{x/2}O_{19}$ tozunun XRD patterni

Sol-jel yöntemiyle üretilip 1100°C'de 3 saat ve 1000°C'de 5 saat sinterlenmiş olan $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Cu_{0.5}Ni)_{x/2}O_{19}$ tozlarının XRD analizi sonuçları Şekil 3.2'de verilmiştir. 1100°C'de 3 saat sinterlenmiş örneklerde yapı içerisinde $CuMnO_4$, $BaFe_{11.6}Mn_{0.4}O_{19}$, $BaNi_2Fe_{16}O_{27}$ ve $BaMn_8O_{16}$ fazlarının bulunduğu ve 1000°C'de 5 saat sinterlenmiş örneklerde $BaFe_{11.6}Mn_{0.4}O_{19}$, Mn_2O_3 ve Fe_2O_3 fazlarının bulunduğu tespit edilmiştir. Mn ve Ni elementlerinin Fe elementi ile yer değiştirerek baryum ferrit yapısına karıştığı bununla birlikte farklı fazlarında yapıda bulunduğu tespit edilmiştir. Her iki işlem koşullarında da hakim olan kristalin fazın M-tip $BaFe_{11.6}Mn_{0.4}O_{19}$ olduğu tespit edilmiştir.

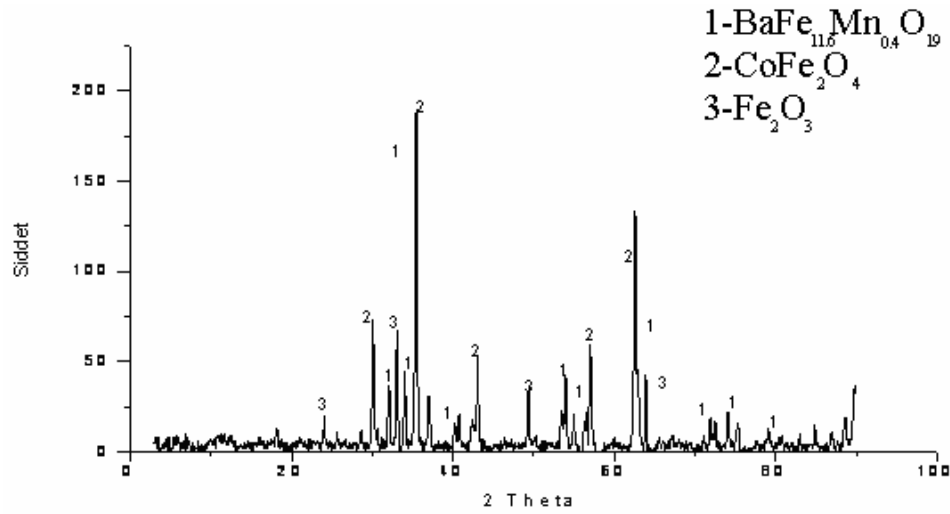


Şekil 3.3 1100°C’de 3 saat sinterlenmiş ve 1000°C’de 5 saat sinterlenmiş $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Cu_{0.5}Sr)_{x/2}O_{19}$ tozunun XRD patterni

Sol-jel yöntemiyle üretilip 1100 °C, 3 saat ve 1000 °C’ 5 saat sinterlenmiş olan $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Cu_{0.5}Sr)_{x/2}O_{19}$ tozlarının XRD patternleri Şekil 3.3’de verilmiştir. XRD analizi sonucunda 1100 °C’ 3 saat sinterlenmiş örneklerin yapısında $BaFe_{11.6}Mn_{0.4}O_{19}$, $Ba_2Cu_2Fe_{12}O_{22}$, $BaFe_3Mn_9O_{19}$ ve $Sr_4Mn_{2.5}Cu_{0.44}O_9$ fazlarının varlığı ve 1000 °C’ 5 saat sinterlenmiş örneklerin yapısında $BaFe_{12}O_{19}$, $Ba_2Cu_2Fe_{12}O_{22}$, Fe_2O_3 , $Ba_3Fe_2O_6$ ve $Sr_3Fe_2O_{6.16}$ fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Mn ve Cu elementinin Fe elementi ile yer değiştirdiği belirlenmiştir. Mn, Cu ve Sr elementlerinin birlikte baryum ferrit yapısı içerisine karışması sağlanmış, Sr iyonu Ba ile tamamıyla yer değiştirmiştir. Bu yer değişimleri literatürdeki sonuçları desteklemiştir (Teh, Nagalingam ve Jefferson, 2007).



(a)

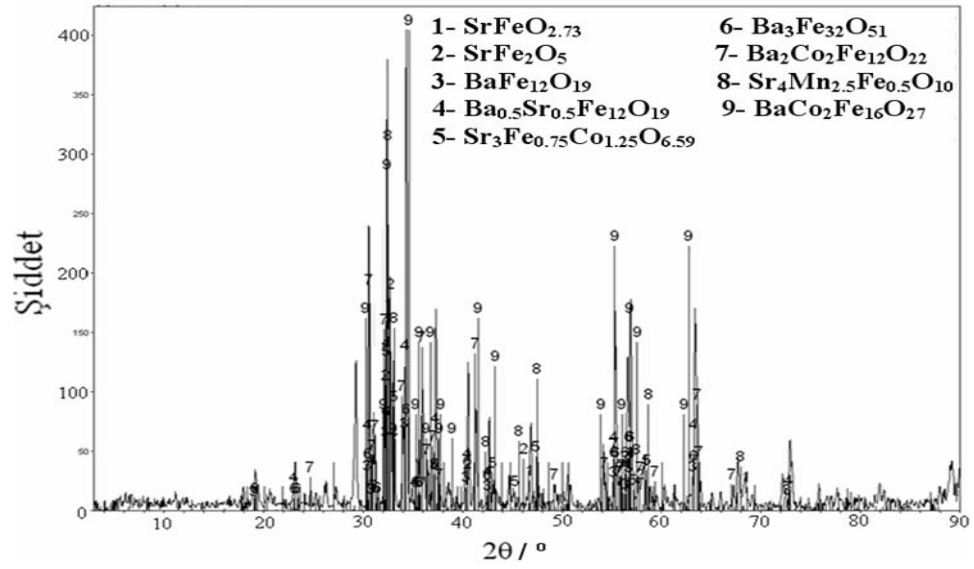


(b)

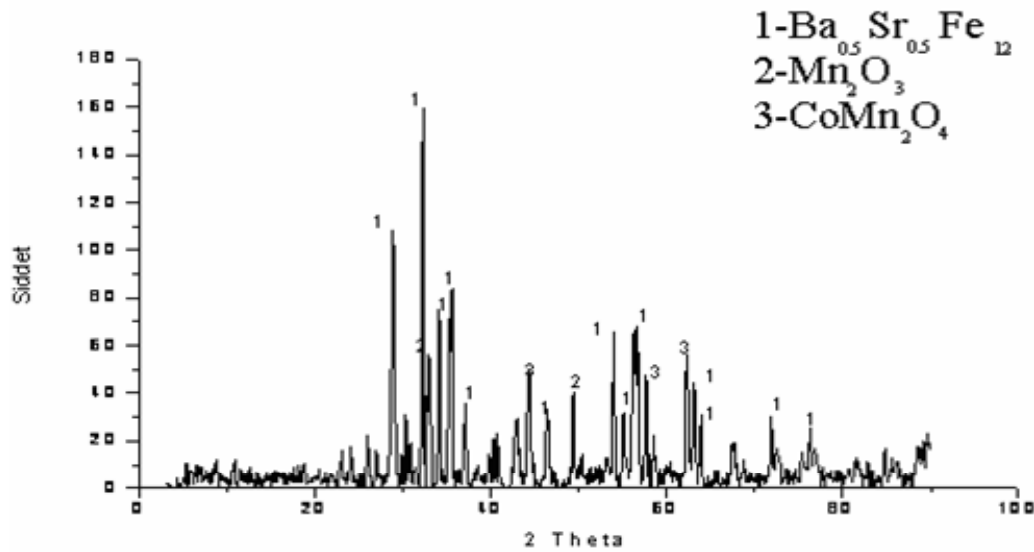
Şekil 3.4 (a) 1100°C'de 3 saatte ve (b) 1000°C'de 5 saatte hava atmosferinde yapılan sinterlenmiş $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni})_{x/2}\text{O}_{19}$ tozlarının XRD paternleri

Sol-jel yöntemiyle üretilip 1100 °C' 3 saat ve 1000 °C' 5 saat sinterlenmiş olan $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni})_{x/2}\text{O}_{19}$ tozlarının XRD patternleri Şekil 3.4'de verilmiştir. XRD analizi sonucunda 1100 °C' 3 saat sinterlenmiş örneklerin yapısında NiFe_2O_4 , $\text{Ba}_3\text{Fe}_{32}\text{O}_{51}$, $\text{BaNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{BaFe}_3\text{Mn}_9\text{O}_{19}$, BaCoO_{3-x} ve $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ fazlarının varlığı ve 1000 °C' 5 saat sinterlenmiş örneklerin yapısında $\text{BaFe}_{11,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_{19}$, CoFe_2O_4 ve Fe_2O_3 fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Bu örnekler için ise Mn ve Ni elementlerinin Fe iyonları ile yer değiştirdiği gözlenmiştir. Multikomponent

oksitlerin nispeten düşük sıcaklıkta hazırlanması için sol-jel yöntemi çok uygun bir yöntem olarak bulunmuştur. Sol-jel yöntemi ısı işlem sıcaklığının düşürülmesini sağlamakla birlikte homojenite ve yapının kontrolünü iyi bir şekilde sağlamaktadır. Genelde elde edilen XRD patternleri karmaşıktır ve çeşitli fazların varlığını göstermektedir. Sol-jel yöntemi ile çok fazlı ve farklı oksit yapılarının karışımlarından oluşan yapılar literatürdeki sonuçları desteklemektedir (Pramanik, Fujii, Nakanishi, Takada ve Seok, 2006). 1000 °C' 5 saat sinterlenmiş olan örneklerde CoFe_2O_4 fazının hakim olduğu gözlenmiştir. CoFe_2O_4 çok yüksek kübik magnetokristalin anizotropisi, yüksek koersivitesi, orta derecede doyum manyetizasyonu ile çok iyi bilinen sert manyetik malzemelerden biridir (Huang ve Chen, 2006).



(a)



(b)

Şekil 3.5 (a) 1100°C'de 3 saatte ve (b) 1000°C'de 5 saatte hava atmosferinde yapılan sinterleme işlemi sonucu üretilen $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sr})_{x/2}\text{O}_{19}$ tozlarının XRD paternleri

Sol-jel yöntemiyle üretilip 1100 °C' 3 saat ve 1000 °C' 5 saat sinterlenmiş olan $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sr})_{x/2}\text{O}_{19}$ tozlarının XRD paternleri Şekil 3.5'de verilmiştir. XRD analizi sonucunda 1100 °C' 3 saat sinterlenmiş örneklerin yapısında $\text{SrFeO}_{2.73}$, SrFe_2O_5 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{1.25}\text{O}_{6.59}$, $\text{Ba}_3\text{Fe}_{32}\text{O}_{51}$, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, $\text{Sr}_4\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{10}$ ve $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ fazlarının varlığı ve 1000 °C' 5 saat sinterlenmiş örneklerin yapısında $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{12}$, Mn_2O_3 ve CoMn_2O_4 fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Bu yapı içerisinde M-tip ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), Y-tip ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) ve W-tip ($\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$) ferritlerin varlığı görülmüştür. Hekzagonal ferritler kompleks kristal ve manyetik yapıya sahip M, W ve Y fazı olarak farklı tiplere sahiptirler. Manyetik iyonların divalent iyonlar ile yer değiştirerek uzaklaştırılabildiği ve manyetizasyonun manyetik olmayan katkı maddelerin artırılması ile artırılabilirdiği literatürde bildirilmiştir (Meshrama, Agrawala, Sinhaa ve Misrab, 2004). Özellikle 1100 °C'de 3 saat sinterlenmiş örneklerde W-tipi ($\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$) hekzagonal ferrit yapısının hakim olduğu tespit edilmiştir (Jing, Hong, Shuxin, Ke ve Changrui, 2007). Sr elementi Ba ile ve Mn ve Co ise Fe

elementleri ile yerdeğiştirmiştir. Bu yapı içerisinde M-tip ($BaFe_{12}O_{19}$), Y-tip ($Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$) ve W-tip ($BaCo_2Fe_{16}O_{27}$) ferritlerin varlığı görülmüştür.

3.1.2 SEM Analizi Sonuçları

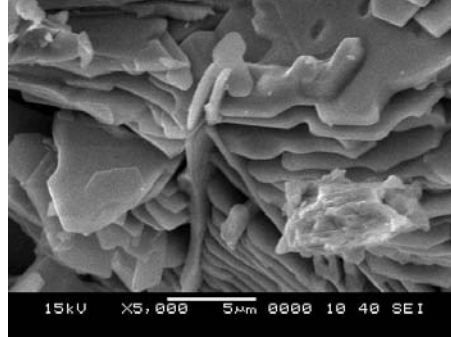
şekil 3.6'da $1100^{\circ}C$ 'de 3 saat sinterleme ve $1000^{\circ}C$ 'de 5 saat sinterleme işlemi koşullarında elde edilen $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Cu_{0,5}Ni)_{x/2}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Cu_{0,5}Sr)_{x/2}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Co_{0,5}Ni)_{x/2}O_{19}$ ve $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Co_{0,5}Sr)_{x/2}O_{19}$ tozlarının SEM analizi görüntüleri verilmiştir. $BaFe_{12}O_{19}$ tozunun SEM analizi sonucunda elde edilen mikroyapı görüntüleri tozların tabakalı bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Aglomerasyon ve sinterleme sonucunda topaklanma meydana gelmiştir ve yapıda yönlennmelerin varlığı gözlenmiştir (şekil 3.6.a). Yüksek sıcaklıkta ısıl işlem aglomerasyon oluşumuna neden olmuştur (Nowosielski, Babilas ve Wrona, 2007; Topal, Ozkan ve Sozeri, 2004).

$1100^{\circ}C$ 'de 3 saat sinterleme işlemi görmüş $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Cu_{0,5}Ni)_{x/2}O_{19}$ tozlarının mikroyapı görüntülerinde yapıda aglomerasyon ve sinterleme nedeniyle topaklanma oluştuğu gözlemlenmiştir. Tane dağılımının homojen olmadığı tespit edilmiştir. Isıl işlemin optimize edilmesi ile $1000^{\circ}C$ 'de 5 saat ısıl işlem gören toz örneklerinde yönlennmelerin daha fazla olduğu ve mikroyapısının hekzagonal yapıya yaklaştığı görülmüştür (şekil 3.6.b ve 3.6.c) (Zhang, Wu, Yao ve Zhang, 2003).

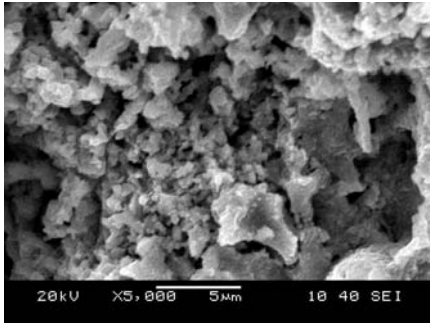
$BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Cu_{0,5}Sr)_{x/2}O_{19}$ tozlarının her iki sinterleme koşullarında da yapıda aglomerasyon ve sinterleme nedeniyle topaklanma oluştuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca tanelerin hekzagonal şekilli yapı gösterdiği belirlenmiştir (şekil 3.6.d ve 3.6.e).

$1100^{\circ}C$ 'de 3 saat sinterlenmiş olan $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Co_{0,5}Ni)_{x/2}O_{19}$ tozu örneklerinde mikroyapıda topaklanma gözlemlenmiştir. Ayrıca kısmen saçaklı yapı belirlenmiş ve tanelerin tam olarak belirgin olmadıkları gözlemlenmiştir. $1000^{\circ}C$ 'de

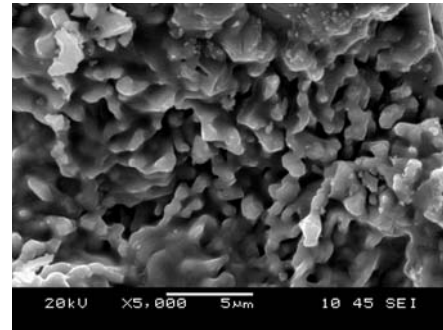
5 saat sinterlenmiş olan toz örneklerinde ise yönlendirmelerin daha fazla olduğu ve tabakalı bir yapının hakim olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.6.f ve 3.6.g).



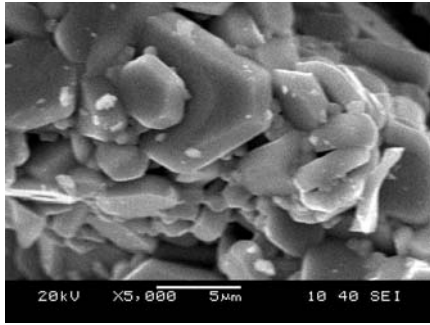
(a)



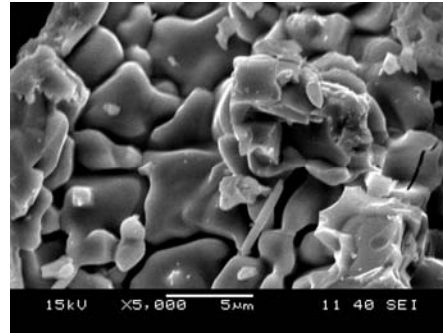
(b)



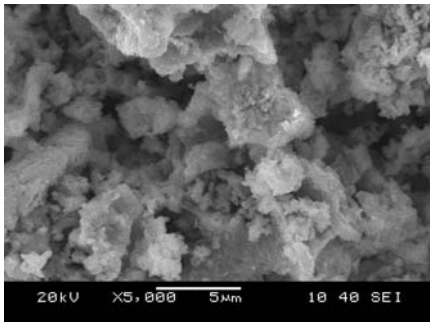
(c)



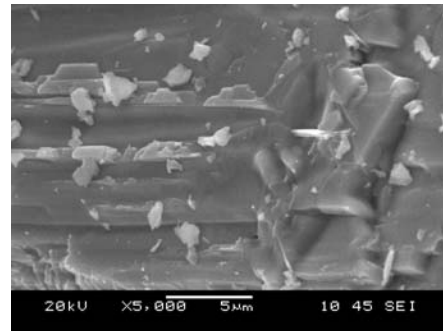
(d)



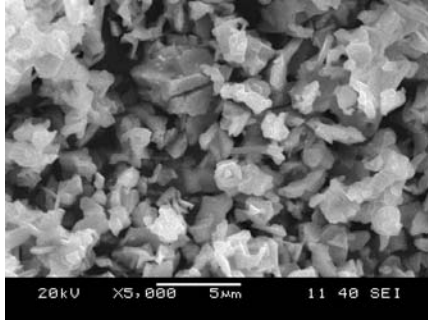
(e)



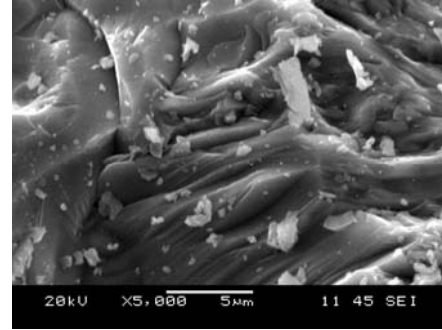
(f)



(g)



(h)



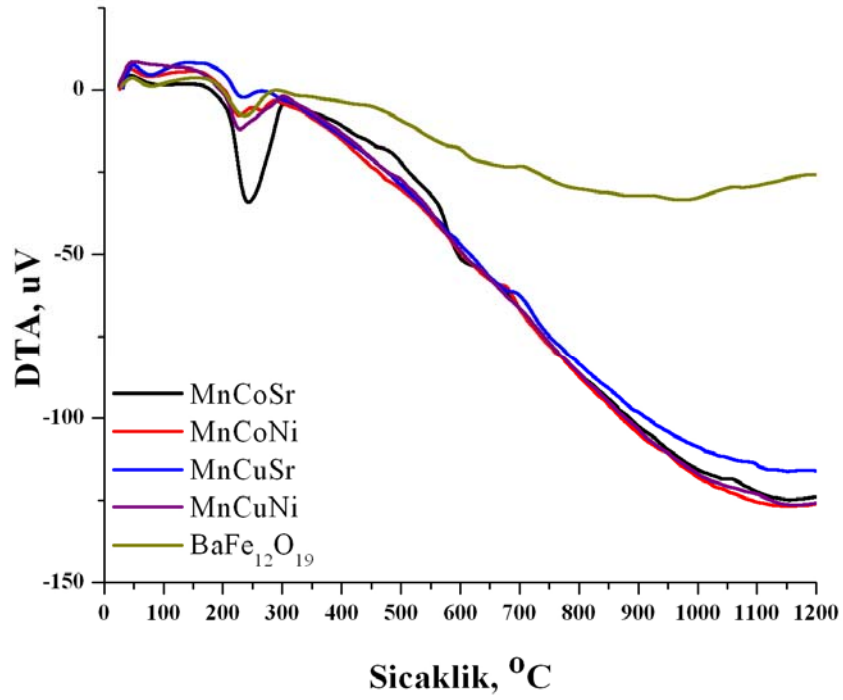
(i)

Şekil 3.6 (a) $BaFe_{12}O_{19}$, (b, c) $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Cu_{0.5}Ni)_{x/2}O_{19}$, (d, e) $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Cu_{0.5}Sr)_{x/2}O_{19}$, (f, g) $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Co_{0.5}Ni)_{x/2}O_{19}$ ve (h, i) $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Co_{0.5}Sr)_{x/2}O_{19}$ tozlarının SEM görüntüleri. (a, b, d, f, h) 1100°C'de 3 saat sinterleme, (c, e, g, i) 1000°C'de 5 saat sinterleme

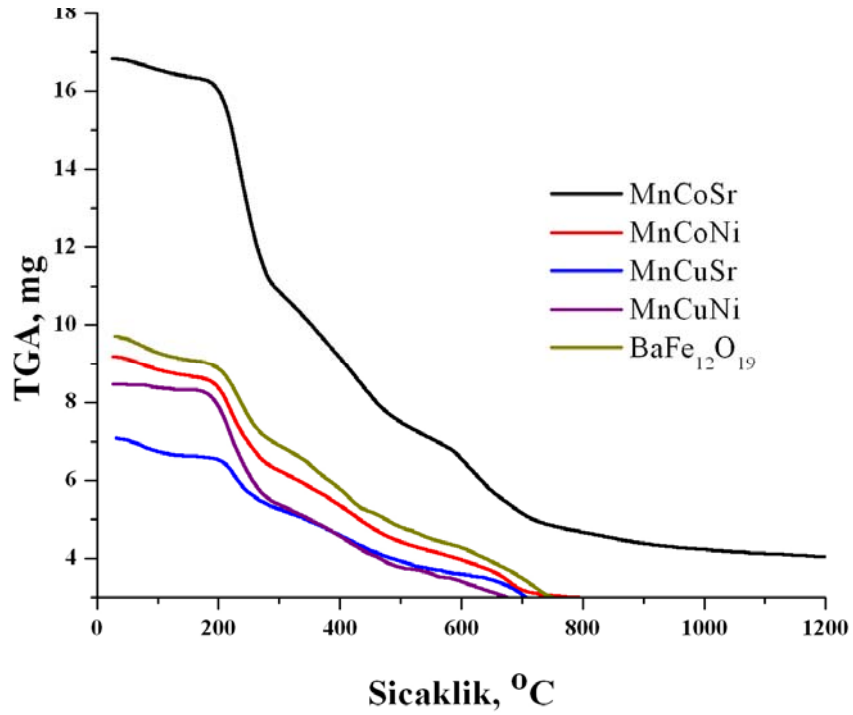
1100 °C'de 3 saat sinterlenmiş olan $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Co_{0.5}Sr)_{x/2}O_{19}$ tozu örneklerinde mikroyapıda topaklanma gözlemlenmiştir. Ayrıca kısmen hekzagonal yapı gözlenmiştir. 1000 °C'de 5 saat sinterlenmiş olan toz örneklerinde ise yönlendirmelerin daha fazla olduğu ve tabakalı bir yapının hakim olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.6.h ve 3.6.i). Böylelikle ısıl işlem sıcaklığının malzemenin morfolojisini nasıl değiştirdiği gözlenmiştir.

3.1.3 DTA-TGA Analizi Sonuçları

Şekil 3.7 ve 3.8'de başlangıçta 150°C'de, 30 dakikada ve hava atmosferinde kurutularak elde edilen $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Cu_{0.5}Ni)_{x/2}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Cu_{0.5}Sr)_{x/2}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Co_{0.5}Ni)_{x/2}O_{19}$ ve $BaFe_{12-x}(Mn_{0.5}Co_{0.5}Sr)_{x/2}O_{19}$ kserojel tozlarının sırasıyla DTA ve TGA eğrileri verilmiştir. Bu çalışmada DTA/TGA cihazı manyetik malzemelerin termal özelliklerini saptamak için kullanılmıştır. Burada cihaza konulan kserojel formunda kullanılarak rastgele oksit yapıdan stokiometrik baryum hekza ferrit fazına dönüşüm sıcaklığını tespit etmek ve uygun ısıl işlem rejimi tayini açısından optimum özellikler vererek çalışmaya yön vermiştir.



Şekil 3.7 $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Cu_{0,5}Ni)_{x/2}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Cu_{0,5}Sr)_{x/2}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Co_{0,5}Ni)_{x/2}O_{19}$ ve $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Co_{0,5}Sr)_{x/2}O_{19}$ tozlarının DTA eğrisi



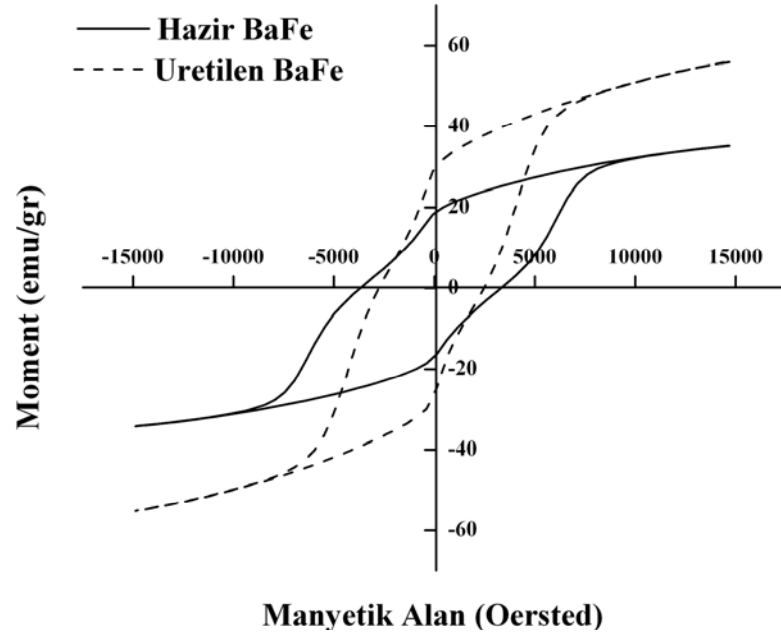
Şekil 3.8 $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Cu_{0,5}Ni)_{x/2}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Cu_{0,5}Sr)_{x/2}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Co_{0,5}Ni)_{x/2}O_{19}$ ve $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Co_{0,5}Sr)_{x/2}O_{19}$ tozlarının TG eğrisi

Buna göre, DTA eğrilerinden 100-150°C'de termal olay yapıdaki suyun uzaklaşmasını ve 200-300 °C civarında görülen endotermik pik yapıya solvent, şelatlama ve başlangıç maddelerinden gelen karbon esaslı organik maddelerin parçalanması sonucu ortaya çıkmıştır. Bunun yanında başlangıç kimyasal maddelerinde bulunan NO₃ yapıların dekompozisyonu 300-400 °C sıcaklık aralıklarında gerçekleşmiştir. 600-700 °C civarında görülen ekzotermik pik ise saf baryum hekza ferrit fazına dönüşüm fazını temsil etmektedir (Carp, Barjega, Segal ve Brezeanu, 1998). TG eğrileri sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybı sonuçlarını vermiştir. TGA eğrilerine göre,

$BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Cu_{0,5}Ni)_{x/2}O_{19}$, $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Cu_{0,5}Sr)_{x/2}O_{19}$,
 $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Co_{0,5}Ni)_{x/2}O_{19}$ ve $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Co_{0,5}Sr)_{x/2}O_{19}$ tozları için sırasıyla toplam ağırlık kaybı % 42, % 33, % 30 ve % 28 olarak tespit edilmiştir. Burada da tıpkı DTA pikleri gibi kütle kaybı pikleri elde edilmiştir. Bu termal olaylar suyun ayrışması, organik maddelerin yanması, NO₃'ün dekompozisyonu ve ferrit dönüşümüdür. Bu bilgiler ışığında toz üretimi için ısıl işlem prosedürü saptanarak çalışmalar yapılmıştır. Bu nedenle kserojel yapıdaki suyu uzaklaştırmak için 80 °C'de 15 saat bekletilmiş, buna müteakiben etüvde 180 °C'de 15 saat bekletilmiş ve kuru jel elde edilmiştir. Daha sonra 550 °C'de 6 saat ön-sinterleme işlemi yapılarak tozların yapısı oksit forma çevrilmiş ve tamamen ferrit fazına dönüşümü için 1000-1100 °C sıcaklıkları kullanılmıştır.

3.1.4 VSM Analizi Sonuçları

Şekil 3.9 üretilen ve hazır baryum ferrit tozlarının (Aldrich) histeresis eğrilerini göstermektedir. Üretilen baryum ferrit tozlarının koersivite değerleri, hazır baryum ferrit tozlarının koersivite değerlerine göre 3700 G'dan 2700 G değerine düşmüştür. Manyetik doyum değerleri üretilen baryum ferrit tozları için 55,64 emu/g ve hazır baryum ferrit tozları için 34,38 emu/g olarak belirlenmiştir. Üretilen ve hazır baryum ferrit tozlarının kalıcı manyetizasyon değerleri sırasıyla 28,4 ve 17,89 emu/g'dır.

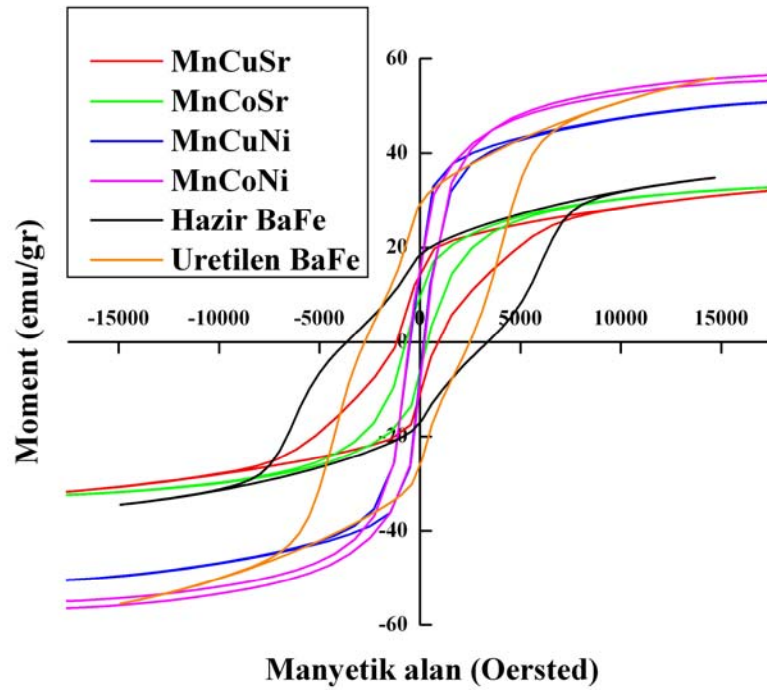


Şekil 3.9 Aldrich firmasının hazır baryum ferrit nanotozu ve üretilen ferrit tozunun histeresis eğrileri.

Şekil 3.9’de toz örneklerin ferromanyetik özellik gösterdiği görülmektedir. Üretilen tozların partikül boyutları Aldrich firmasının baryum ferrit tozlarına göre çok daha büyük olduğundan manyetik doyum değeri daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 3.4 Baryum ferrit tozlarının manyetik doyum (M_s) ve koersivite (H_c) değerleri.

	Manyetik doyum değeri (emu/g)	Koersivite değeri (Oersted)
Hazır baryum ferrit tozu (Aldrich)	34,38	2700
Üretilen baryum ferrit tozu	55,64	3700
MnCuSr	32,07	1036,3
MnCoSr	32,66	533,72
MnCuNi	50,68	349,80
MnCoNi	55,16	380,82



Şekil 3.10 Doplu ve dopsuz baryum ferrit tozlarının histeresis eğrileri

Şekil 3.10 ve Tablo 3.4’de farklı divalent metaller ile dop edilen ve dopsuz baryum ferrit tozlarının manyetik özellikleri verilmiştir. Farklı doping etkisi ile malzemelerin koersivite değerleri azalmıştır ve superparamanyetik özelliğe yakın özellik gözlenmiştir. Genellikle nikel katkısı ile manyetik doyum değerleri yüksek iken, stronsiyum katkısı ile manyetik doyum değerleri düşük olarak elde edilmiştir.

3.2 İletken Polimer ve Kaplanan Kumaşların Analiz Sonuçları

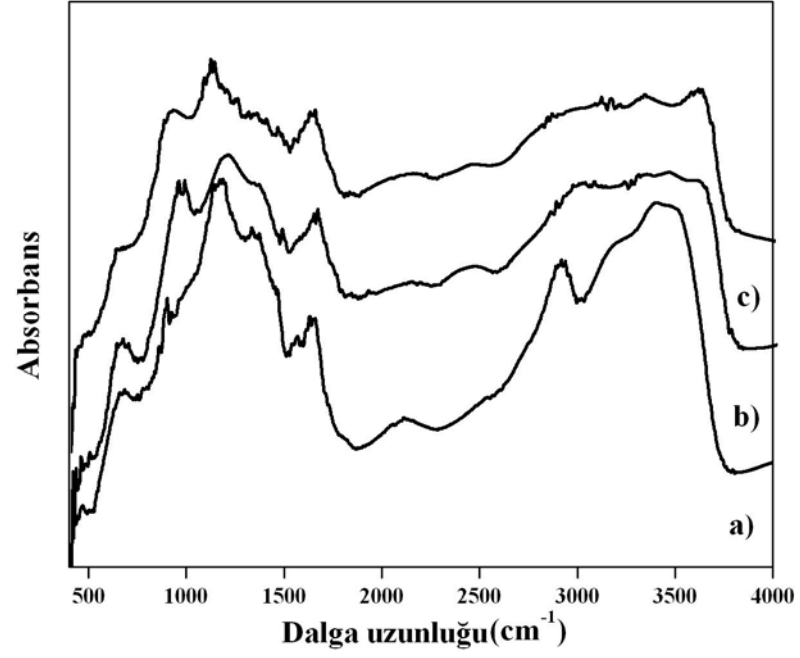
3.2.1 İletken Polimer Filminin Kalınlıkları ve Refraktif İndeks Sonuçları

Ayrıca optimum koşullarda cam üzerine tek kat polianilin kaplaması yapılmış ve bu kaplamanın refraktif indeksi 1,5186 nD, kalınlığı 483 nm, band aralığı 3,96 eV (Base line) olarak tespit edilmiştir. Literatürde anilin ile kimyasal oksidatif

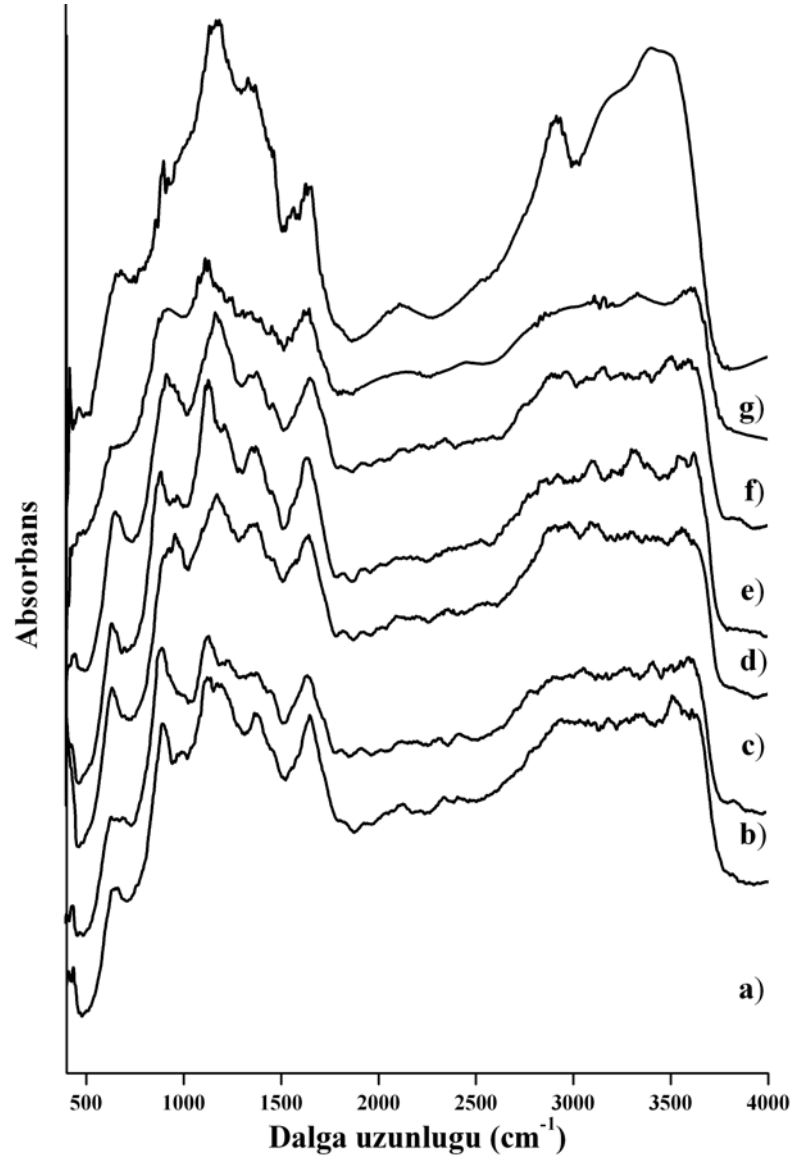
polimerizasyon yöntemi ile yapılan kaplamaların 100-200 nm kalınlıkta olduğu belirtilmiştir (Stejskal, Trchova, Brodinova ve Sapurina, 2007).

3.2.2 FTIR Analizi Sonuçları

PAni ve PPy ile kaplanan kumaşların ve işlem görmemiş kumaşın ve farklı manyetik tozlar dop edilerek PPy ile kaplanan kumaşların FTIR spektrumu sırasıyla Şekil 3.11 ve 3.12’te verilmiştir. PPy kaplanan kumaşta 1560, 1400, 1300, 1170 ve 900 cm^{-1} dalga uzunluğunda PPy’nin karakteristik pikleri gözlenmiştir. Bu pikler pamuklu kumaşın pikleri ile çakışmıştır (Lim, Kang, Neoh, Ma ve Tan, 2001; Rajagopalan ve Iroh, 2002). Ayrıca PAni kaplanan kumaşın 1562 cm^{-1} ve 1293 cm^{-1} ’deki bandları sırasıyla kuinoid halkasının C=N gerilmesine ve benzenoid halkasının C-N gerilme moduna atanabilir (Li, Bian, Chen, Xue, Zhu ve. Fang, 2003). PAni ile kaplanan kumaşlarda elektron delokalizasyonu nedeniyle PAni polimerinin kuinoid birimlerinin N=Q=N gerilmesi 1148 cm^{-1} ’de pik olarak gözlenmiştir. Selülozün glukoz birimlerinde ikincil CH_2OH gruplarının CH_2 antisimetrik gerilme titreşmeleri nedeniyle 2918 cm^{-1} ‘de band gözlenmiştir. Bu band PAni ve PPy ile kaplanan kumaşlarda PAni ve PPy’nin selüloz ile etkileşiminden dolayı gözlenmemiştir. Dolayısıyla PAni ve PPy’nin CH_2OH ‘ın OH ile hidrojen köprüleri üzerinden selüloz ile bağlandığı sonucuna varılmıştır (Bhat ve diğer., 2004).



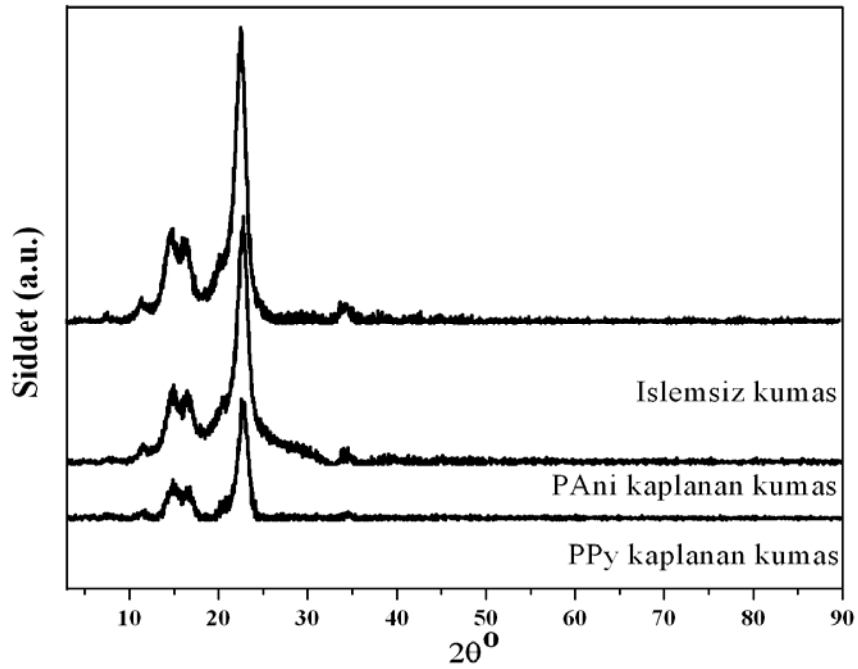
Şekil 3.11 PAI (b) ve PPy (c) kaplanan ve işlemsiz kumaş (a) örnekleri için FTIR spektrumu



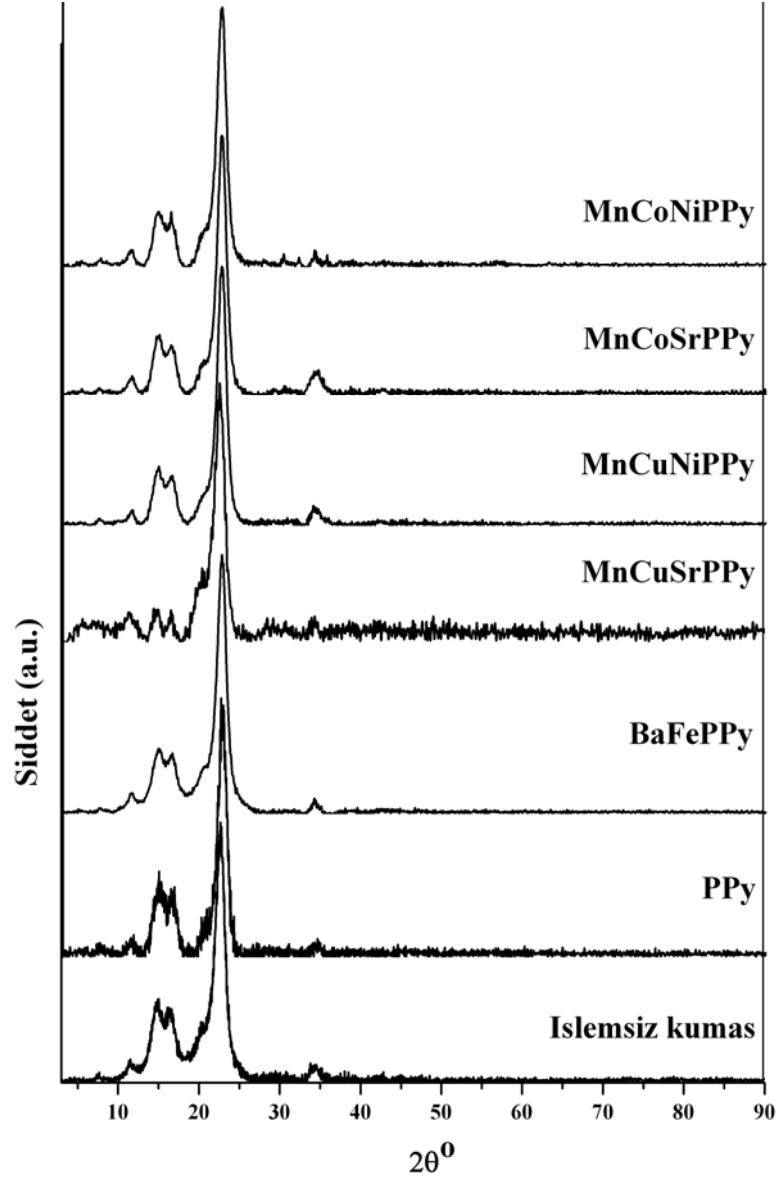
Şekil 3.12 (a) BaFePPy, (b) MnCuSrPPy, (c) MnCuNiPPy, (d) MnCoSrPPy, (e) MnCoNiPPy, (f) PPy kodlu kumaş örnekleri ve (g) işlemsiz kumaş için FTIR spektrumu

3.2.3 XRD Analizi Sonuçları

PAni ve PPy ile kaplanan ve işlemsiz kumaş örnekleri için ve farklı manyetik tozlar dop edilen ve PPy ile kaplanan kumaşların XRD paterni sırasıyla Şekil 3.13 ve 3.14'da verilmiştir. PAni 15°, 21° ve 26°'de geniş pik gösterir (Lee, Cho, Park, Heeger, Lee ve Lee, 2006; Reddy, Lee ve Gopalan, 2008; Chen, 2002). PAni ile kaplanan kumaşta 15° and 21° 'deki pikler pamuklu kumaşın pikleri ile üst üste gelmiştir. 26° 'deki geniş pik ise kumaşta PAni polimerinin varlığını ve amorf yapısını göstermiştir. Doplu ve dopsuz PPy ile kaplanan kumaşta PPy polimerinin pikleri pamuklu kumaşın pikleri ile üst üste gelmiştir (Dey, De, Ashis ve De, Amitabha, 2005).



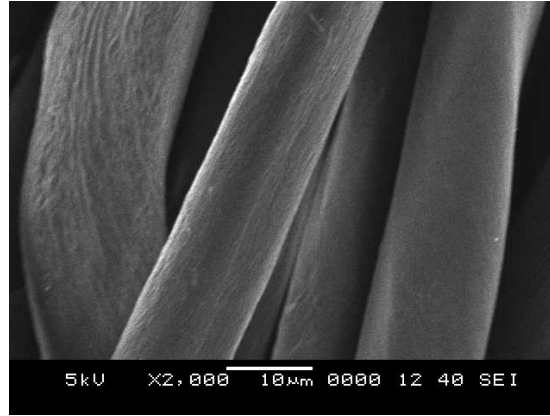
Şekil 3.13 PAni ve PPy kaplanan ve işlemsiz kumaş örnekleri için XRD paternleri



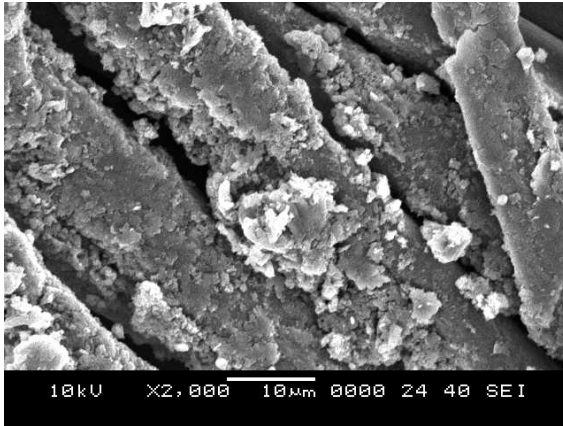
Şekil 3.14 Manyetik toz katkılı ve katkısız PPy kaplanan kumaşlar ve işlemsiz kumaş için XRD paternleri

3.2.4 SEM Analizi Sonuçları

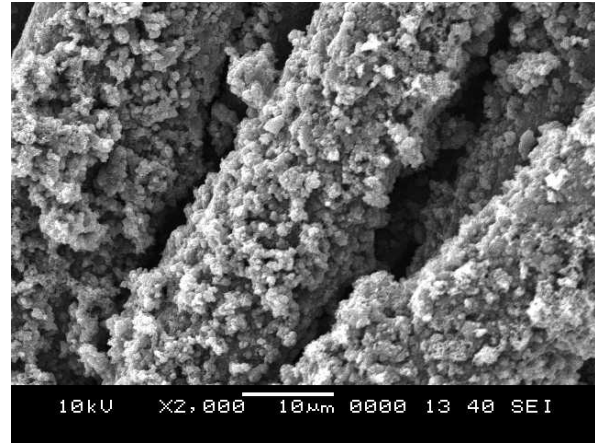
Şekil 3.15 ve 3.16’de çeşitli baryum ferrit tozları katkılı ve katkısız PANi ve PPy ile kaplanan kumaşların ve işlem görmemiş kumaşın boyuna kesit görünüşleri verilmiştir. Şekil 3.17’de PANi kaplanan kumaşların enine kesit SEM görüntüleri gösterilmiştir. Bu görüntüler liflerin üzerinde granüler formda iletken filmin varlığını göstermiştir. Katkı maddesinin ilavesi iletken polimer ile kaplanan kumaşların yüzeyinde önemli bir değişiklik yaratmamıştır. İletken polimer kaplama ise lif yüzeyinde belirgin olarak gözlenmiştir.



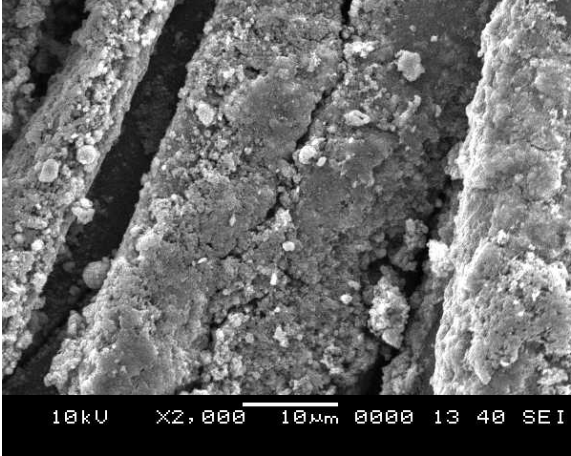
a) İşlemsiz kumaş



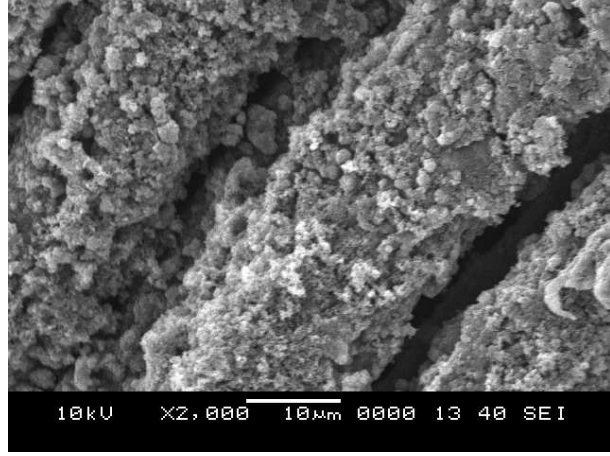
b) PANi ile 1 kere kaplanan kumaş



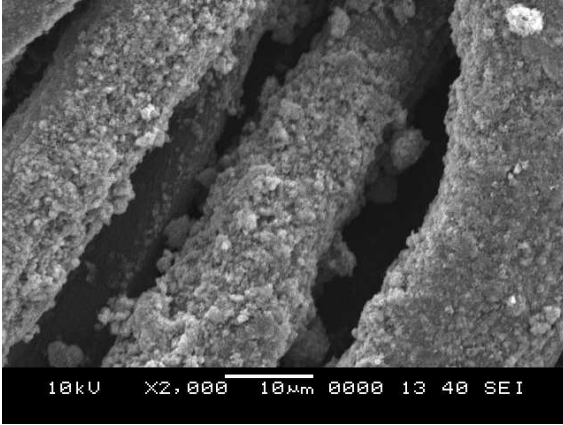
c) PANi ile 3 kere kaplanan kumaş



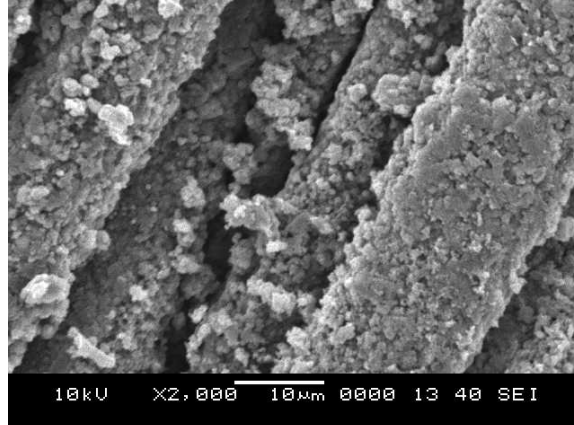
d) %10 barum ferrit dop edilerek PANi ile 1 kere kaplanan kumaş



e) %10 barum ferrit dop edilerek PANi ile 3 kere kaplanan kumaş

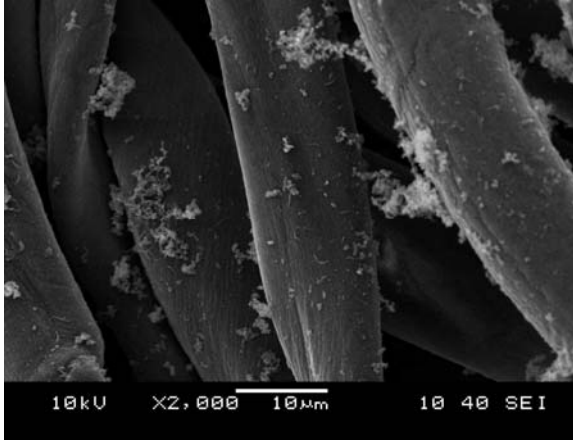


f) %30 barum ferrit dop edilerek PANi ile 1 kere kaplanan kumaş

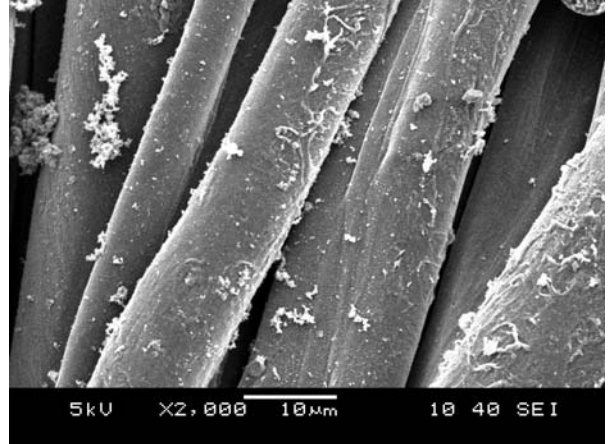


g) %30 barum ferrit dop edilerek PANi ile 3 kere kaplanan kumaş

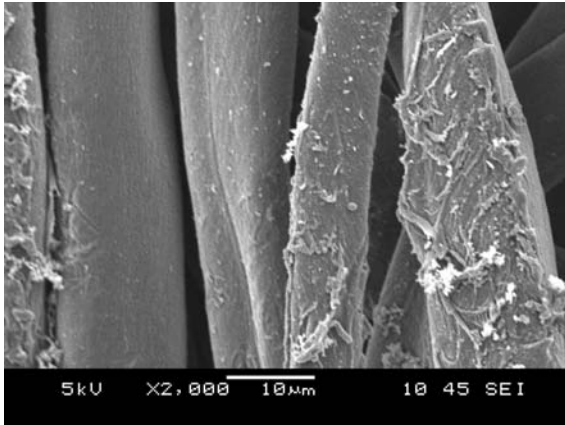
Şekil 3.15 %10 ve %30 Baryum ferrit edilerek ve edilemeden PANi ile 1 kere ve 3 kere kaplanan kumaşların ve işlem görmemiş kumaşın SEM görüntüleri



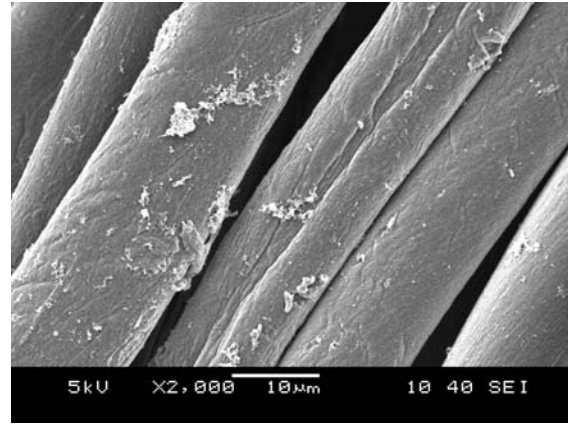
a) PPy kaplanan kumaş



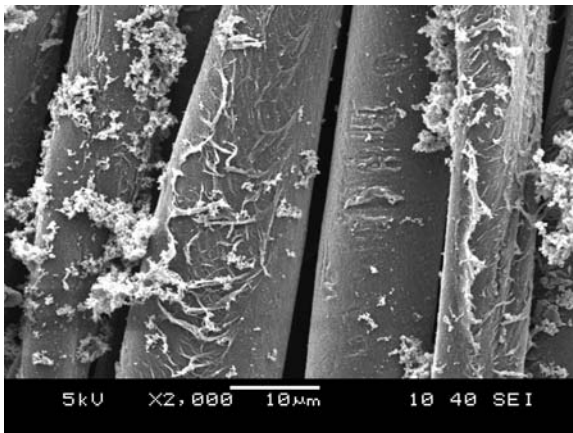
b) BaFePPy



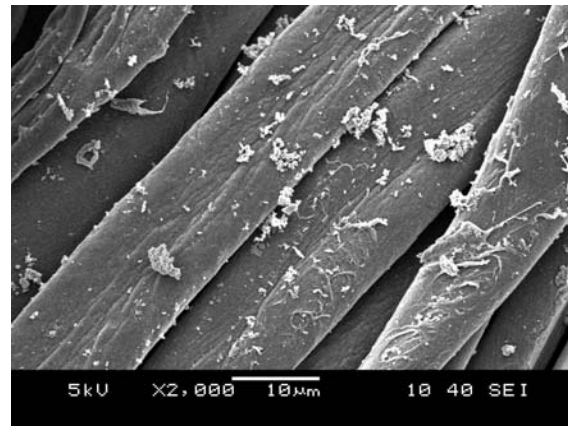
c) MnCuSrPPy



d) MnCuNiPPy

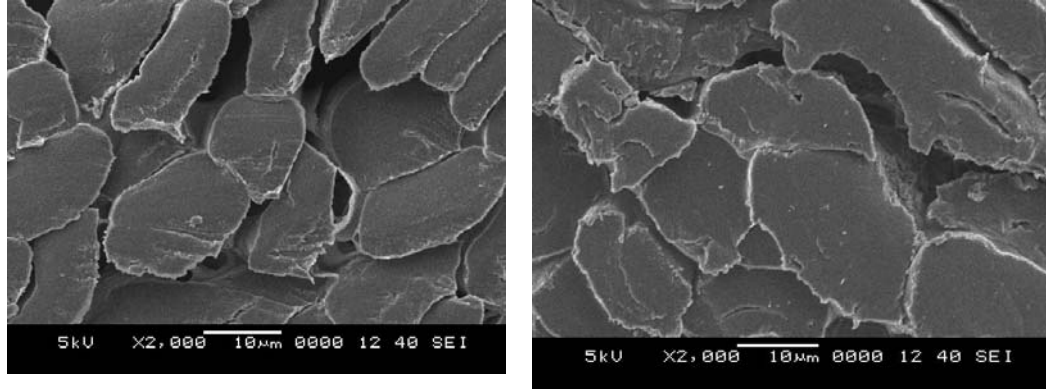


e) MnCoSrPPy



f) MnCoNiPPy

Şekil 3.16 Doplu ve dopsuz PPy ile 1 kere kaplanan kumaşların SEM görüntüleri



a) PANi ile 1 kere kaplanan kumaş

b) PANi ile 3 kere kaplanan kumaş

Şekil 3.17 PANi ile 1 kere ve 3 kere kaplanan kumaşların enine kesit SEM görüntüleri

3.2.5 Mukavemet Analizi Sonuçları

Kumaşların kopma mukavemeti özellikleri Instron 4411 mukavemet ölçüm cihazı kullanılarak ASTM D5035-90 (sökülmüş şerit) standardına göre yapılmıştır (ASTM D 5035- 90). PPy ile işlem sonrasında kumaşların mukavemet değerleri 94,23 kgf'den 106,8 kgf değerine artmıştır. PANi ile işlem sonrasında ise mukavemet değerleri 94,23 kgf'den 60,47 kgf değerine azalmıştır. Kopma uzaması değerleri ise kaplama işlemlerinden sonra düşmüştür. Özellikle PPy kaplanan kumaş örnekleri için mukavemet değerleri artarken kumaşın elastikiyetinin azaldığı sonucuna varılmıştır (Tablo 3.2). PANi ile kaplanan kumaşlarda mukavemet değerlerinin önemli miktarda azalması polimerizasyon koşullarında çalışılan pH değerinin (0,15) çok düşük olmasından ve düşük pH koşullarında pamuklu kumaşın zarar görmesinden kaynaklanmış olabilir.

Tablo 3.2 PPy ve PANi ile kaplanan kumaşların ve işlemsiz kumaşın mukavemet, uzama, UPF, ort. UVA, ort. UVB, yıkamaya karşı renk haslığı, sürtme haslığı ve ışık haslığı değerleri

	Işık haslığı	Sürtme haslığı		Yıkama haslığı		Kopma Mukavemeti (kgf)	Uzama (%)	UPF	Ort.	Ort.
		Yaş	Kuru	Renk	Renk				UV A	UV B
				Kirletmesi	Değişimi				(%)	(%)
İşlemsiz kumaş	-	-	-	-	-	94,23	23,71	5	19,7	9,5
PPy kaplanan kumaş	6	3	3	5	3	106,8	18,39	50+	0,1	0,1
PANi kaplanan kumaş	7	2	3	4/5	1 (mavi nüans)	60,47	14,85	50+	0,0	0,0

3.2.6 UV-geçirgenlik Testi Sonuçları

Kaplanan kumaşların ve işlem görmemiş kumaşın UV-koruyuculuk özelliği Australian/New Zealand Standard AS/NZS 4399:1996'a göre Camspec M350 UV/Visible spektrofotometre kullanarak ölçülmüştür (AS/NZS 4399:1996). Literatüre göre bazı boyarmaddelerin ve optik beyazlatıcı maddelerin UV koruyuculuk özelliği olduğu bilinmektedir (Onar ve diğer., 2007). Renkli iletken polimer kaplamaların da 50+ UPF faktörü ile mükemmel UV koruyuculuk özelliğe sahip olduğu bu çalışmada ilk defa gösterilmiştir (Tablo 3.2 ve 3.3).

Tablo 3.3 AS/NZS 4399:1996 standardına göre UPF (Ultraviyole koruma faktörü) (DAOUD & Xin, 2004; XIN, Daoud & Kong, 2004; DAOUD, Xin, Zhang, Qi, 2005)

UPF	Ort. UVA (Efektif UV geçirgenliği)	Derece
15-24	6,7-4,2	İyi
25-30	4,1-2,6	Çok iyi
>40	<2.5	Mükemmel

3.2.7 Haslık Testi Sonuçları

Kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları BS EN ISO 105- C06- A1S standardına göre Linitest plus aparatı (Atlas, Germany) kullanarak belirlenmiştir [BS EN ISO 105- C06]. Kumaşların sürtmeye karşı renk haslığı BS EN ISO 105-X12 standardına göre krokmetre (A.A.T.C.C., Atlas Electric Devices Co., Chicago, U.S.A.) kullanarak belirlenmiştir (BS EN ISO 105-X12). Kumaşların ışık haslığı Atlas Xenotest Alpha (Etki Ltd. Şti., İstanbul, Türkiye) cihazı kullanılarak BS EN ISO 105-B02 standardına göre yapılmıştır (BS EN ISO 105-B02).

Polianilin kaplanan kumaş örneği yıkama renk haslığı testinden sonra dedoping etkisi ile leucoemeraldine formuna dönüşmüş ve yalıtkan özellik ve mavi nüans kazanmıştır. PPy kumaş örneğinin ise direnç değeri 512 Ω 'dan 15,4 k Ω değerine yükselmiştir. PPy ve PAni kaplanan kumaşların renk kirletmesi haslıklarının sırasıyla 5 ve 4/5 gibi oldukça yüksek iken renk değişimi haslıklarının 3 ve 1 olmak üzere

oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Her iki kumaşın da sürtme haslıklarının (3) orta derecede olduğu bulunmuştur. PPy ve PAni kaplanan kumaşların sırasıyla 6 ve 7 olmak üzere iyi derecede ışık haslığına sahip olduğu belirlenmiştir (Tablo 3) (Dall'Acqua, Tonin, Peila, Ferrero ve Catellani, 2004).

3.2.8 Rezistans Tespiti Sonuçları

Öncelikle PAni ile kaplanan kumaşların işlem koşullarının en yüksek iletkenlik değerlerini elde etmek için optimizasyonu üzerine çalışılmıştır. Bu amaç için asit tipi, polimerizasyon süresi, dopant tipi ve konsantrasyonu değişken olarak alınmıştır. PPy ile kaplanan kumaşlar için optimum koşullar ön çalışmalar sonrası belirlenmiştir. Ön çalışmalarda oksidasyon maddesi olarak APS ve dopant olarak AQSA, DBSA ve NSA ile farklı konsantrasyonlarda denemeler yapılmış, fakat MΩ seviyesinde yüksek direnç değerleri elde edilmiştir. Oksidasyon maddesi olarak FeCl₃ kullanımı ise direnç değerlerinin 512 Ω seviyesine düşmesine neden olmuştur (Lin ve diğer., 2005). Dolayısıyla PPy ile kumaşların kaplanmasında optimum çalışma koşulu olarak oksidasyon maddesi olarak demir klorür kullanımı ve dopant madde kullanılmaması tercih edilmiştir.

3.2.8.1 Asit Tipinin Rezistans Değerlerine Etkisi

HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ ve HNO₃ asitleri kullanarak hazırlanan asidik çözeltilerin pH değerleri 0,15'e ayarlanmıştır. Asit tipinin rezistans, kalınlık ve kütleli artış değerlerine etkisi Tablo 3.4'de gösterilmiştir. Ayrıca farklı protonik asit çözeltilerinin polimerizasyonun farklı adımlarındaki pH değerleri tespit edilmiş ve Tablo 3.5'te gösterilmiştir.

Tablo 3.4 Polimerizasyonda kullanılan asit tipine göre PANi ile kaplanan kumaşların rezistans, kalınlık ve kütleli artış değeri

Asit tipi	Kalınlık, mm	Rezistans, Ω	Kütleli artış, %
HCl (1M)	0,65	350	9,03
H ₂ SO ₄	0,65	358	20,28
H ₃ PO ₄	0,65	375	16,12
HNO ₃	0,65	2051	13,84

Tablo 3.5 Farklı protonik asit çözeltileri kullanarak polimerizasyon prosesinin farklı adımlarında pH değeri

Asit tipi ve proses adımı	pH değeri
HCl çözeltisi	0,15
HCl+Anilin	3,62
HCl+Anilin+APS	0,15
H ₃ PO ₄ çözeltisi	0,15
H ₃ PO ₄ +Anilin	2,12
H ₃ PO ₄ +Anilin+APS	0,69
H ₂ SO ₄ çözeltisi	0,15
H ₂ SO ₄ +Anilin	5,02
H ₂ SO ₄ +Anilin+APS	0,69
HNO ₃ çözeltisi	0,15
HNO ₃ +Anilin	5,09
HNO ₃ +Anilin+APS	0,69

3.2.8.2 Polimerizasyon Süresinin Rezistans Değerlerine Etkisi

Protonik asit çözeltisi olarak 1 M HCl kullanarak farklı polimerizasyon sürelerinde PANi ile kaplanan kumaşların rezistans, kalınlık ve kütleli artış değeri Tablo 3.6'da gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre 3:1 h (ilk adım: ikinci adım) polimerizasyon süresinde kaplanan kumaşların rezistans değerlerinin diğer

polimerizasyon sürelerinde kaplanan kumaşlara göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla 3:1 h optimum polimerizasyon süresi olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.6 1 M HCl çözeltisi kullanarak farklı polimerizasyon sürelerinde kaplanan kumaşların rezistans, kalınlık ve kütleli artış değerleri

Süre, saat:saat	Kalınlık, mm	Rezistans, Ω	Kütleli artış, %
4:4	0,62	701	9,46
3:1	0,65	350	9,03
1:1	0,62	1152	8,62

Ayrıca farklı polimerizasyon sürelerinde üretilen PANi tozlarının rezistans değerleri tespit edilmiş ve Tablo 3.7’de gösterilmiştir. PANi tozlarının rezistans değerleri yaklaşık 10 Ω ’dur ve bu değer PANi kaplanan kumaşların rezistans değerlerine göre oldukça düşüktür.

Tablo 3.7 Farklı polimerizasyon sürelerin çalışarak üretilen PANi ve PPy tozlarının rezistans değerleri

Tozlar	Süre, saat:saat	Rezistans, Ω
PAni tozu	4:4	13,5
PAni tozu	3:1	13,3
PAni tozu	1:1	8
PPy tozu	0,5:2,5	150
PAni kaplanan baryum ferrit tozu	3:1	300
PPy kaplanan baryum ferrit tozu	0,5:2,5	600

3.2.8.3 Dopant Tipi ve Konsantrasyonunun Rezistans Değerlerine Etkisi

1 M HCl asit çözeltisini polimerizasyon çözeltisi olarak kullanarak ve 3:1 polimerizasyon süresinde çalışarak farklı dopant tiplerinin ve konsantrasyonlarının rezistans değerlerine etkisi incelenmiştir. Farklı dopant tipi ve konsantrasyonunda PANi kaplanan kumaşların rezistans, kalınlık ve kütleli artış değerleri Tablo 3.8’de

gösterilmiştir. Kim ve diğer. belirli konsantrasyonlarda dopant maddesinin ilavesinin iletkenlik değerlerini artırdığı bildirmiştir. Fakat belirli konsantrasyonda daha yüksek düzeyde dopant maddesi ilavesi iletkenlik değerlerini düşürmüştür. Bu tez çalışması sonuçları Kim ve diğerlerinin çalışması ile uyum içerisindedir. Sonuç olarak 0.01M DBSA kullanarak 387 Ω olarak en düşük rezistans değerleri elde edilmiştir. Fakat bu değer dopant maddesi kullanılmadan elde edilen rezistans değerinde (350 Ω) daha yüksektir. Dolayısıyla PAni ile pamuklu kumaşların kaplanması için optimum çalışma koşulu olarak dopant maddesinin kullanılmaması tercih edilmiştir (Kim, Seong ve Oh, 2002).

Tablo 3.8 Dopant tipi ve konsantrasyonuna göre PAni kaplanan kumaşların rezistans, kalınlık ve kütleli artış değerleri (1 M HCl çözeltisi ve 3:1 h polimerizasyon süresinde çalışarak)

Dopant tipi	Dopant konsantrasyonu	Kalınlık, mm	Rezistans, Ω	Kütleli artış, %
NSA	0,1 M	0,65	592	9,6
	0,01 M	0,65	440	9,13
	0,001M	0,65	699	8,75
ASA	0,1 M	0,65	1728	8,82
	0,01 M	0,65	496	8,91
	0,001M	0,65	962	8,88
DBSA	0,1 M	0,65	669	14,49
	0,01 M	0,65	387	10,82
	0,001M	0,65	1026	8,62

3.2.8.4 Kumaşların Optimum Koşullarda Elde Edilen Rezistans Değerleri

Tablo 3.9’da PAni ve PPy ile optimum koşullarda çalışarak kaplanan pamuklu kumaşların rezistans, kalınlık ve kütleli artış değerleri verilmiştir. PPy ve PAni ile kaplanan kumaşların rezistans değerleri sırasıyla 512 ve 350 Ω olarak belirlenmiştir. İşlem görmemiş kumaş ise aşırı direnç ($>10^9\Omega$) göstermiştir.

Tablo 3.9 PPy ve PANi ile kaplanan kumaşların ve işlem görmemiş kumaşın rezistans, kalınlık ve kütleli artış değeri

	Kalınlık, mm	Rezistans (Ω)	Kütleli artış (%)
İşlem görmemiş kumaş	0,55	Aşırı direnç	-
PPy kaplanan kumaş	0,62	512	8,3
PAni kaplanan kumaş	0,65	350	9,03

3.2.8.5 Dolgu Maddelerinin ve Konsantrasyonunun Rezistans Değerlerine Etkisi

Dolgu maddesi olmadan ve %10 ve %30 baryum ferrit dop edilerek PANi ile farklı kat sayılarında kaplanan kumaşların rezistans, kalınlık ve kütleli artış değeri Tablo 3.10'da verilmiştir. Sonuç olarak kaplama kat sayısı arttıkça kaplanan kumaşların direnç değeri azalmıştır. Bu sonuçlar Dhawan ve diğerlerinin çalışması ile uyum içerisindedir. En düşük direnç değeri dolgu maddesi olmadan PANi ile 3 kat kaplanan kumaşlarda ve %10 Ba-ferrit katkısı ile PANi ile 3 kat kaplanan kumaşlarda sırasıyla 64 ve 58 Ω olarak elde edilmiştir. Ayrıca Ba-ferrit içeriği artarken kaplanan kumaşların direnç değeri arttığı gözlenmiştir. Bu baryum ferritin yalıtkan yapısından kaynaklanmıştır. %10 ve %30 Ba-ferrit katkısı ile ve katkı maddesi olmadan PANi ile kaplanan kumaşların kütleli artış değeri sırasıyla %7,46; 13,95 ve 9,03 olarak bulunmuştur (Dhawan, Singh ve Venkatachalam, 2002)

Tablo 3.10 Dolgu maddesi olmadan ve %10 ve %30 Ba-Ferrit ilavesi ile PAni ile farklı kaplama sayısında kaplanan kumaşların rezistans, kalınlık ve kütleli artış değerleri (1 M HCl çözeltisi ve 3:1 h polimerizasyon süresinde çalışarak)

Kaplama sayısı	İşlem	Kalınlık, mm	Rezistans, Ω	Kütleli artış, %
	İşlem görmemiş kumaş	0,55	Aşırı direnç	-
	Ba-A ¹	0,62	Aşırı direnç	7,46
	Ba-B ²	0,65	Aşırı direnç	13,95
1 kat	PAni1 ³	0,65	350	9,03
2 kat	PAni2 ⁴	0,69	104	22,3
3 kat	PAni3 ⁵	0,71	64	36,10
1 kat	Ba-PAni-A1 ⁶	0,65	440	15,75
2 kat	Ba-PAni-A2 ⁷	0,79	105	30,23
3 kat	Ba-PAni-A3 ⁸	0,79	58	41,10
1 kat	Ba-PAni-B1 ⁹	0,71	1829	16,07
2 kat	Ba-PAni-B2 ¹⁰	0,72	375	26,69
3 kat	Ba-PAni-B3 ¹¹	0,75	135	37

¹%10 Ba-ferrit ile işlem gören kumaş, ²%10 Ba-ferrit ile işlem gören kumaş, ^{3,4,5}PAni ile sırasıyla 1 kat, 2 kat ve 3 kat kaplanan kumaş, ^{6,7,8}%10 Ba-ferrit+PAni ile sırasıyla 1 kat, 2 kat ve 3 kat kaplanan kumaş, ^{9,10,11}%30 Ba-ferrit+PAni ile sırasıyla 1 kat, 2 kat ve 3 kat kaplanan kumaş.

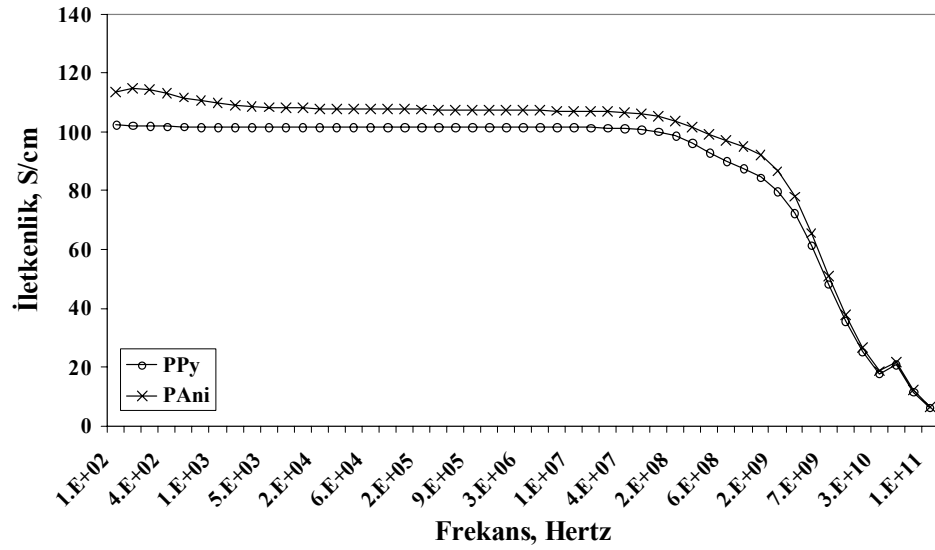
Tablo 3.11 Doplu ve dopsuz PPy ile kaplanan kumaşların rezistans, kalınlık ve kütleli artış değerleri

İşlem	Kalınlık, mm	Rezistans, Ω	Kütleli artış, %
PPy	0,62	512	8,3
BaFe-PPy	0,65	347	16,3
MnCuSr-PPy	0,65	623	11,1
MnCuNi-PPy	0,65	926	10,45
MnCoSr-PPy	0,65	206	16,5
MnCoNi-PPy	0,65	368	17,2

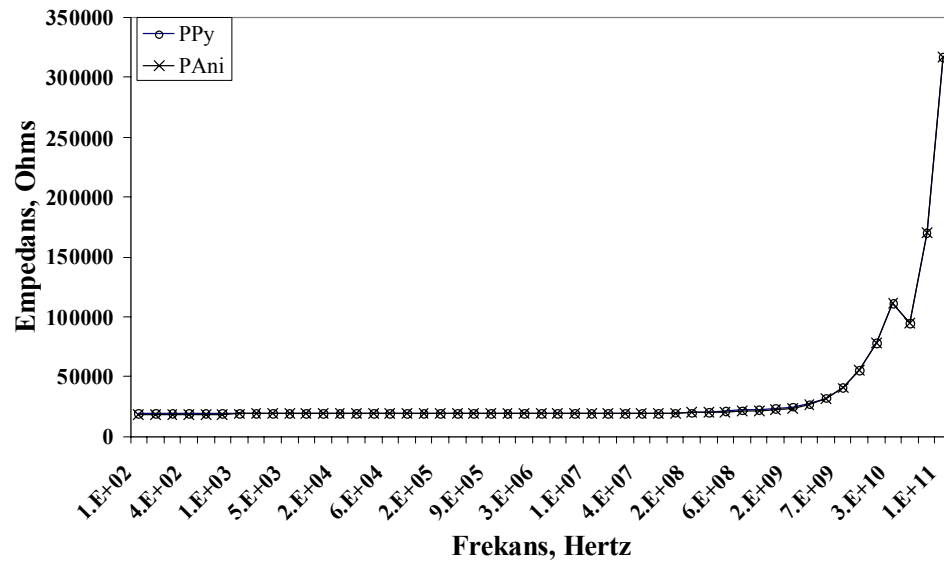
3.2.9 Dielektrik Analiz Sonuçları

100 Hertz- 100 GHz frekans bölgesinde PAni ve PPy kaplanan kumaşların iletkenlik ve empedans grafikleri sırasıyla Şekil 3.18, 3.19 ve 3.20'de gösterilmiştir. 100 Hertz- 1GHz bölgesinde iletkenlik değerleri PAni için ortalama 107 S/cm ve PPy örneği için 100 S/cm olarak tespit edilmiştir. Frekans artmaya devam ettikçe iletkenlik değerleri hızla azalmıştır.

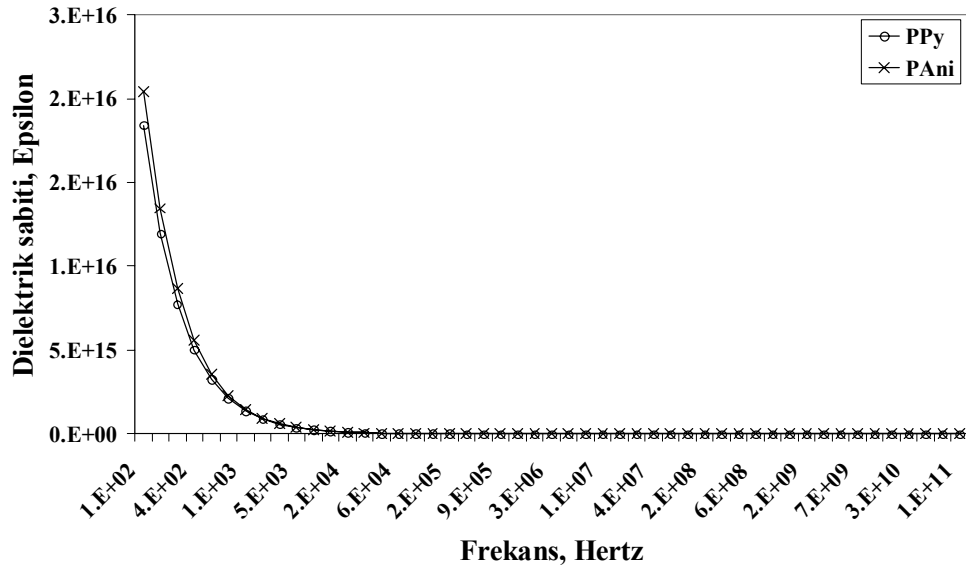
Frekans arttıkça kaplanan kumaşların iletkenlik değerleri azalmış, empedans değerleri artmıştır. Ayrıca kaplama sayısı arttıkça ve %10 baryum ferrit katkısı ile kumaşların iletkenlik değerleri artmış, %30 baryum ferrit katkısı ile ise iletkenlik değerleri tek başına polianilin kaplanan kumaşa göre düşmüştür. Bu sonuçlar multimetre ile yapılan rezistans ölçüm sonuçları ile uyum göstermiştir. Düşük frekanslarda (10 Hertz) % 10 baryum ferrit ile ön işlem gören ve 3 kat PAni kaplanan kumaş 179 S/cm, 2 kat kaplanan 137 S/cm ve tek kat kaplanan 56 S/cm iletkenlik göstermiştir. Tek başına PAni ile kaplanan kumaş için 10 Hertz'deki iletkenlik değeri ise 155 S/cm olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.21, 3.21 ve 3.23).



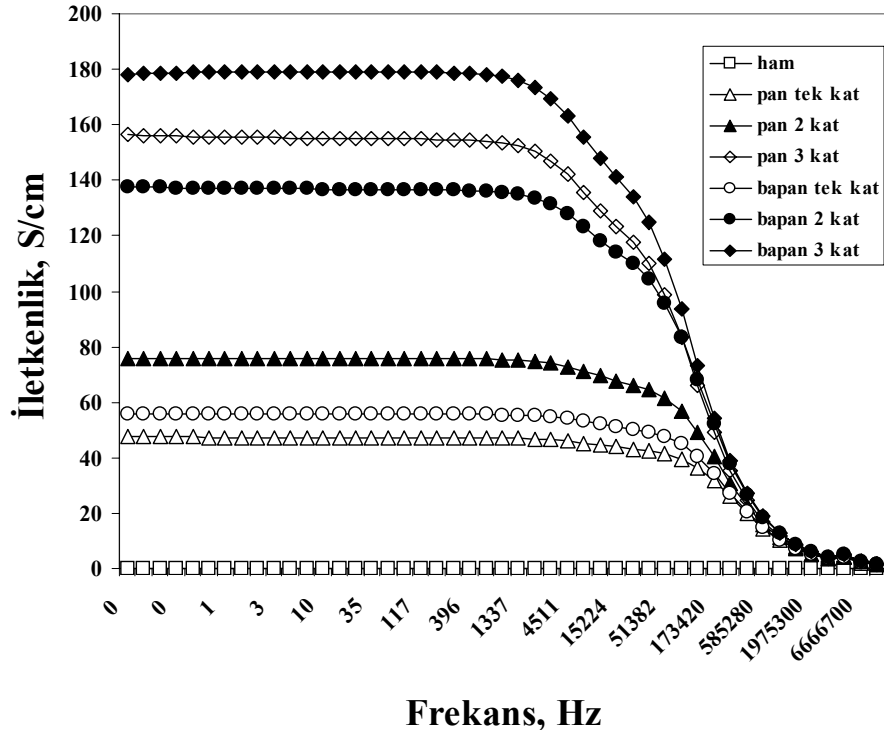
Şekil 3.18 100 Hertz- 100 GHz frekans bölgesinde PAni ve PPy kaplanan kumaşların iletkenlik değerleri grafiği



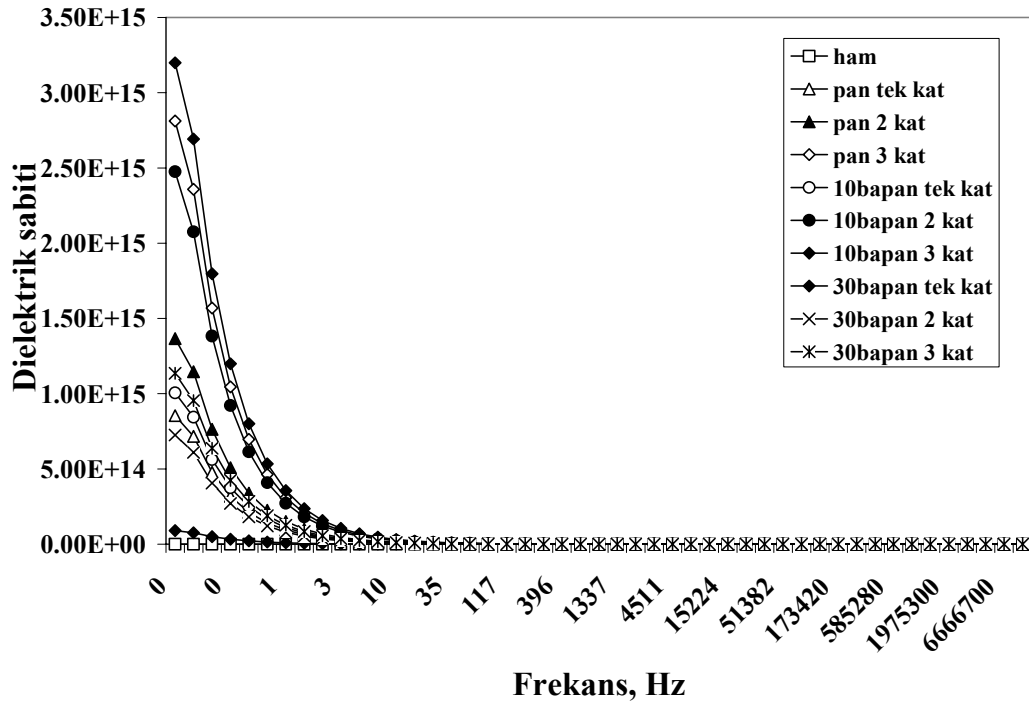
Şekil 3.19. 100 Hertz- 100 GHz frekans bölgesinde PAni ve PPy kaplanan kumaşların empedans değerleri grafiği



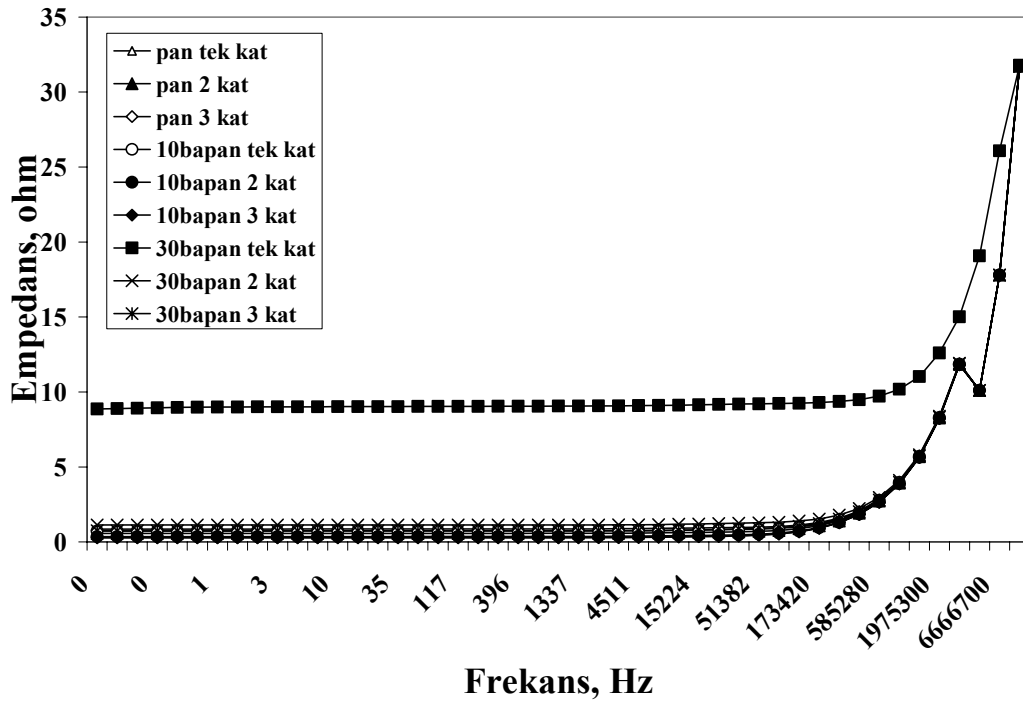
Şekil 3.20 100 Hertz- 100 GHz frekans bölgesinde PANi ve PPy kaplanan kumaşların dielektrik sabiti değerleri grafiği



Şekil 3.21 3:1 saat süresince PANi ve %10 baryum ferrit katkılı PANi ile tek kat, 2 ve 3 kat kaplanan kumaşların 10^{-1} - 10^7 Hertz frekans aralığında iletkenlik değerleri



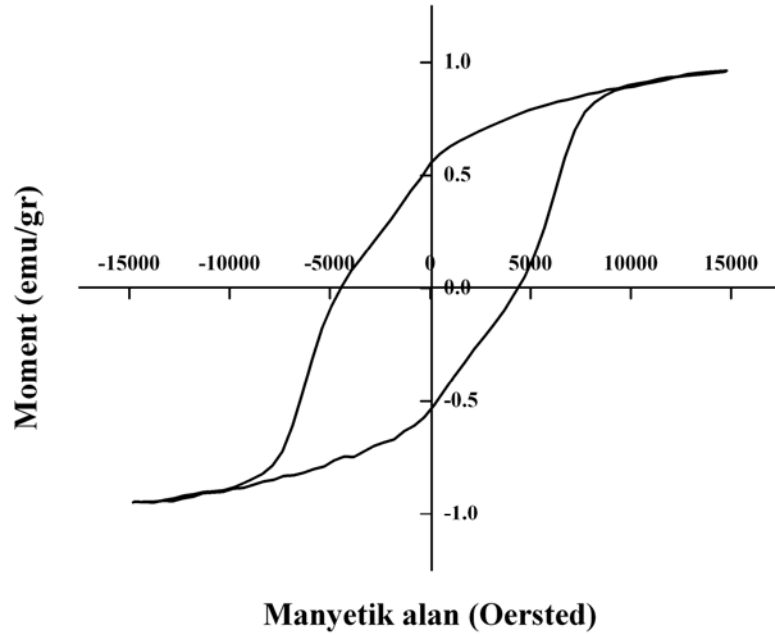
Şekil 3.22 3:1 saat süresince PAni ve %10 ve %30 baryum ferrit katkılı PAni ile tek kat, 2 ve 3 kat kaplanan kumaşların 10^{-1} - 10^7 Hertz frekans aralığında dielektrik katsayısı (ϵ) değerleri



Şekil 3.23 3:1 saat süresince PAni ve %10 ve %30 baryum ferrit katkılı PAni ile tek kat, 2 ve 3 kat kaplanan kumaşların 10^{-1} - 10^7 Hertz frekans aralığında empedans değerleri

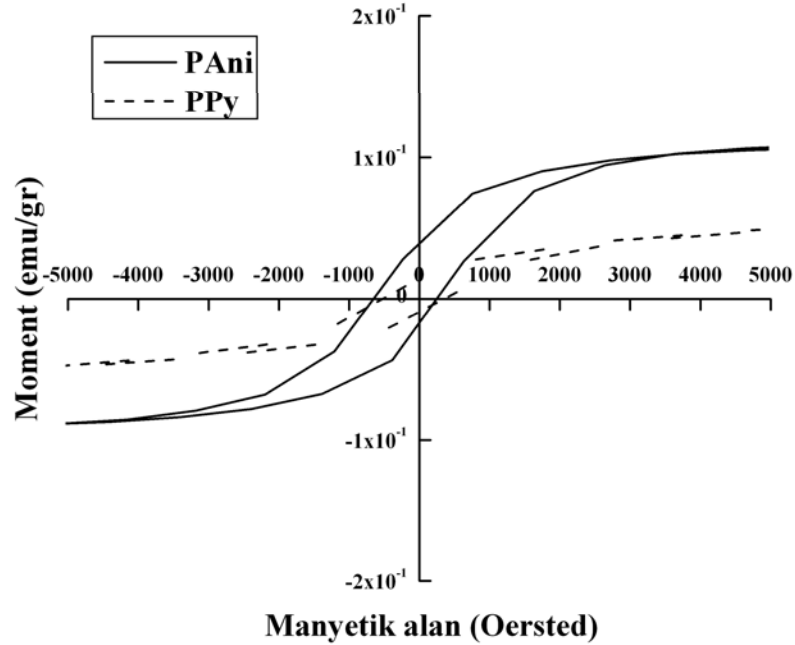
3.2.10 VSM Analizi Sonuçları

Diyamanyetik pamuklu kumaş üzerine kaplamalar içine ferromanyetik tozların girmesi yeni manyetik özelliklerde kompozit malzemenin üretilmesi ile sonuçlanmıştır. %30 baryum ferrit dop edilen polianilin film ile kaplanan kumaşların histerisis eğrileri Şekil 3.24’de görülmektedir. Kaplanan kumaşların manyetik doyum (M_s), koersivite (H_c) ve kalıcı manyetizasyon değerleri sırasıyla 0,95 emu/g, 4700 Gauss ve 0,54 emu/g olarak tespit edilmiştir. Şekilde kaplanan kumaşların ferromanyetik özellik gösterdiği görülmektedir. Kaplanan kumaşların oda sıcaklığındaki 0,54 emu/g kalıcı manyetizasyon değeri ve 4700 G koersivite değeri bu kompozit kumaşların ferromanyetik özelliğe sahip olduğu göstermiştir. Sonuç olarak, ferromanyetik kumaşlar baryum ferrit (<100 nm partikül büyüklüğü) dop edilen polianilin film ile kumaşların kaplaması ile üretilebilir.



Şekil 3.24 %30 baryum ferrit tozu dop edilen polianilin filmi ile kaplanan kumaşın histerisis eğrileri.

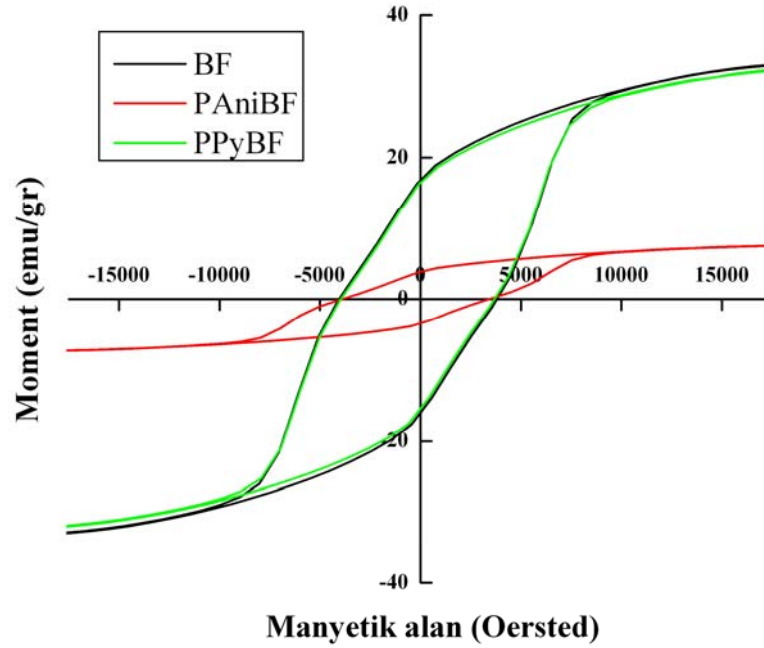
Polianilin ve polipirol polimerler tozlarının histeresis eğrileri Şekil 3.25’de gösterilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre polianilin ve polipirol polimerlerinin manyetik doyum ve koersivite değerleri sırasıyla 0,108 ve 0,076 emu/g; 448,22 ve 435,90 Oersted olarak bulunmuştur.



Şekil 3.25 Polianilin ve polipirol polimer tozlarının histeresis eğrileri

Bunun dışında ayrıca polianilin ve polipirol ile kaplanan baryum ferrit nanokompozitlerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Anilinin kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile polimerizasyon çözeltisi içerisine hazır ve nanoboyutta baryum ferrit tozları ilave edilmiş ve nano baryum ferrit tozlarının çevresinde polianilin polimerinin polimerizasyonu sağlanmıştır. Polianilin tozları ve üretilen bu nanokompozit tozları 200 bar basınç altında ve 1 mm kalınlığında ve 1cm çapında preslenmiş ve sırasıyla elektriksel direnç değerleri 15 ve 300 Ω olarak bulunmuştur. Ayrıca üretilen nanokompozit tozlarının ve hazır baryum ferrit tozlarının manyetik özellikleri karakterize edilmiş, Şekil 3.26’de VSM ile ölçülen manyetik özellikleri gösterilmiş ve bu nanokompozitlerin aynı zamanda manyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Dolayısıyla hem manyetik ve hem de iyi iletkenlik özelliğine sahip nanokompozit tozların üretimi başarılmıştır. Hazır baryum ferritin ve PPy kaplanan

baryum ferrit tozunun manyetik doyum ve koersivite değerleri sırasıyla 34,38 emu/g ve 3700 Oersted iken PAni kaplanan nanotozların bu değerlerinin 7,4 emu/g ve 3700 Oersted olarak bulunmuştur.

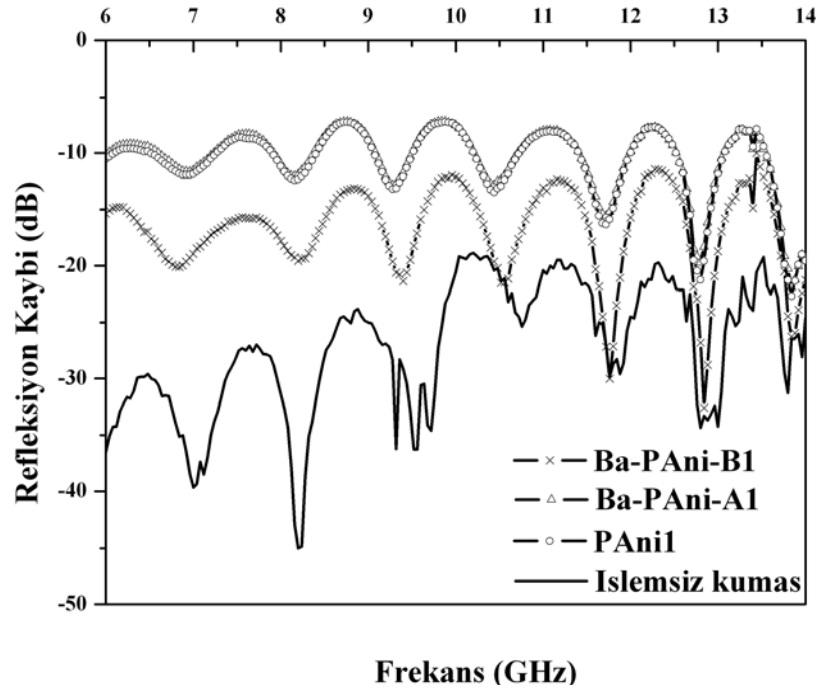


Şekil 3.26. PAni ve PPy kaplanan baryum ferrit tozlarının ve baryum ferrit tozunun histeresis eğrisi

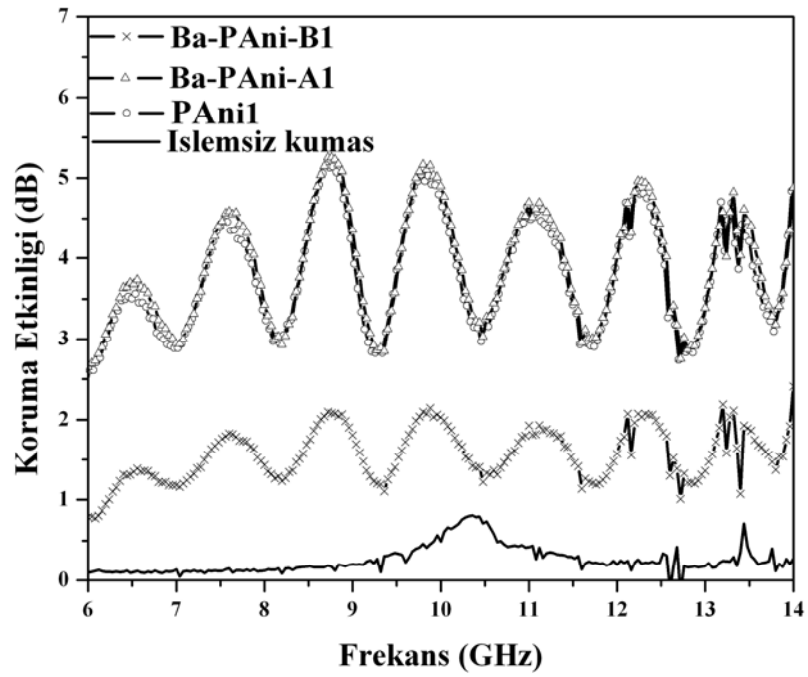
3.2.11 Mikrodalga Özelliklerin Tespiti Sonuçları

Şekil 3.27, 3.28 ve 3.29’te PAni, %10 ve %30 baryum ferrit ilave edilen PAni kaplanan ve işlem görmeyen kumaşların 6-14 GHz frekans bölgesinde yansımaya kaybı, koruma etkinliği ve absorpsiyon grafikleri verilmiştir. İşlem görmemiş kumaş hiç yansımaya yapmamakta ve gelen dalganın çoğunu içine geçmektedir. Kaplanan iletken malzeme ile yansımaya seviyesi arttığı gözlenmiştir. Kaplamanın iletkenliği yansımaya kısmen artırır ve dielektrik kayıplardan ötürü absorpsiyon mekanizması da vardır. En yüksek ortalama absorpsiyon değerleri (%48) tek başına PAni ve %10 baryum ferrit katkılı PAni ile kaplanan kumaşlarda elde edilmiştir. %30 baryum ferrit katkılı PAni ile kaplanan kumaşların ortalama absorpsiyon değeri ise %27 olarak tespit edilmiştir. PAni ve %10 baryum ferrit katkılı PAni ile işlem gören kumaşlar benzer özellikler gösterirken, %30 baryum ferrit katkılı PAni ile işlem

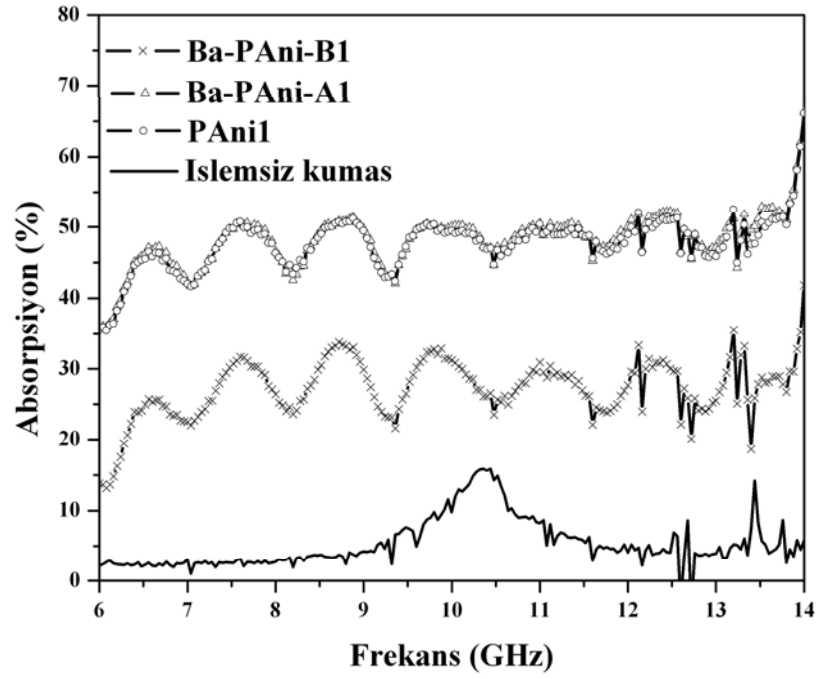
gören kumaş daha yüksek yansıma kaybı, daha düşük koruma etkinliği ve daha düşük absorpsiyon değerleri göstermiştir. %10 baryum ferrit katkısının ise PAni kaplamalarda elektromanyetik parametreler üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Dolayısıyla tek başına PAni kaplamalar 1, 2 ve 3 kat olarak tekrar edilmiştir ve kaplama kat sayısının elektromanyetik parametreler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kaplama kat sayısı artarken kumaşların ortalama absorpsiyon değerleri önemli miktarda değişmemiştir. Şekil 3.30, 3.31 ve 3.32, 6-14 GHz frekans bölgesinde 1, 2 ve 3 kat PAni kaplanan ve işlem görmemiş kumaşların refleksiyon kaybı, koruma etkinliği ve absorpsiyon değerlerini göstermektedir. Kaplama kat sayısının elektromanyetik parametreler üzerindeki etkisi incelendiğinde kaplama kat sayısı arttıkça refleksiyon kaybının düştüğü, koruma etkinliğinin arttığı, ortalama absorpsiyon değerlerinin ise 1. ve 2. katta değişmediği, 3. kat kaplama da ort. absorpsiyon değerinin %48'den %43'e düştüğü gözlenmiştir. 6-14 GHz bölgesinde ortalama % absorpsiyon değerleri karşılaştırıldığında tek kat ve 2 kat polianilin kaplanan kumaşların %48 absorpsiyon gösterdiği, 3 kat polianilin kaplanan kumaşın ise ortalama %43 absorpsiyon gösterdiği görülmüştür. Dolayısıyla polianilin ile tek kat kaplamanın en iyi absorpsiyon sonuçları verdiği tespit edilmiştir. Bu kumaşların PAni kaplama kat sayısı artarken kumaşların rezistans değerleri azalmış ve ortalama koruma etkinliği değerleri 3,78'den 13 dB'ye artmıştır. Şekil 3.30'de PAni ile 1, 2 ve 3 kat kaplanan kumaşların 6-14 GHz bölgesinde refleksiyon kaybı grafiği gösterilmiştir. PAni kaplama kat sayısı artarken ve kumaşların rezistans değerleri azalırken kumaşların ortalama refleksiyon kaybı değerlerinin -11'de -3 dB'ye (-işareti kaybı gösterir) bulunmuştur.



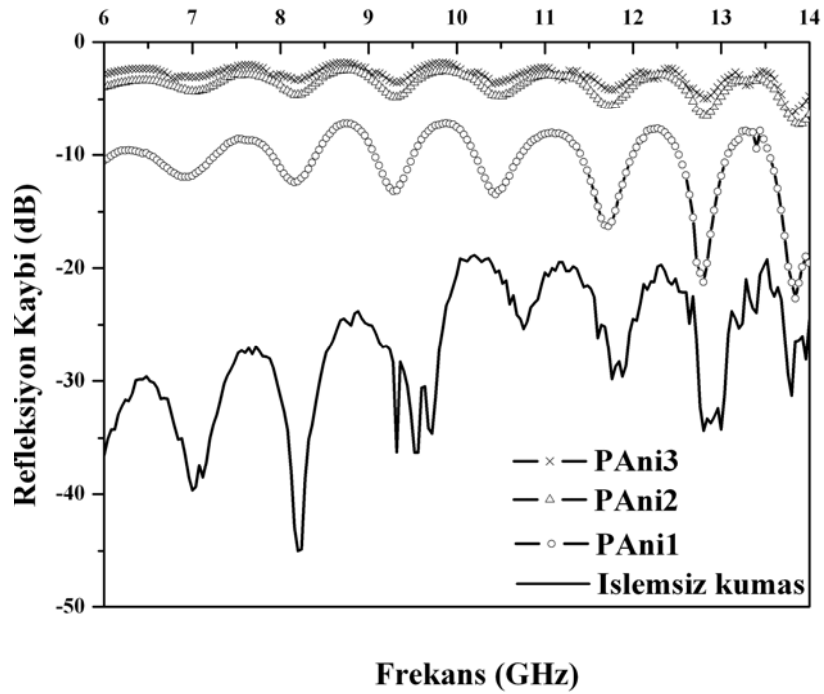
Şekil 3.27 6-14 GHz frekans bölgesinde işlem gören ve görmeyen kumaşların refleksiyon kaybı grafiği



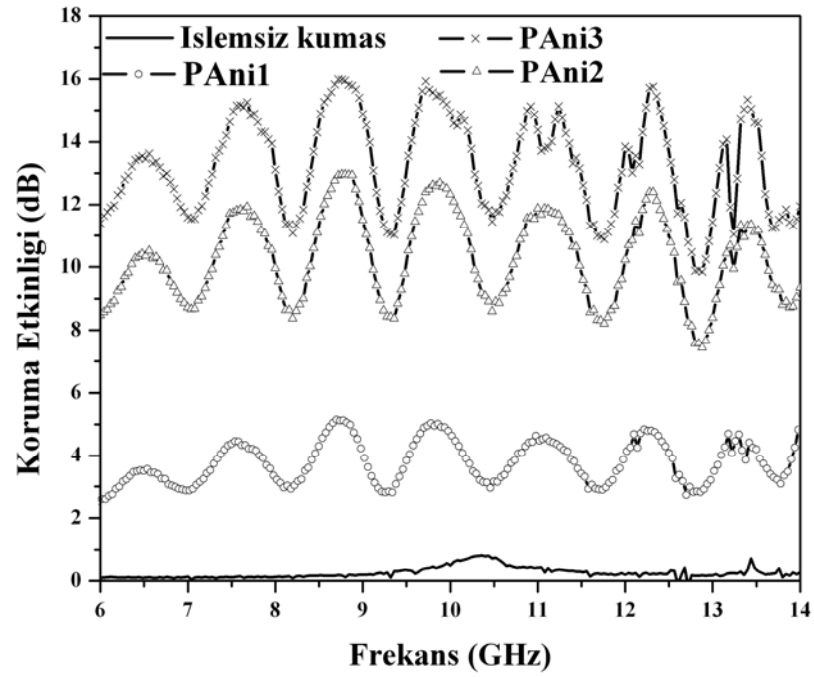
Şekil 3.28 6-14 GHz frekans bölgesinde işlem gören ve görmeyen kumaşların koruma etkinliği grafiği



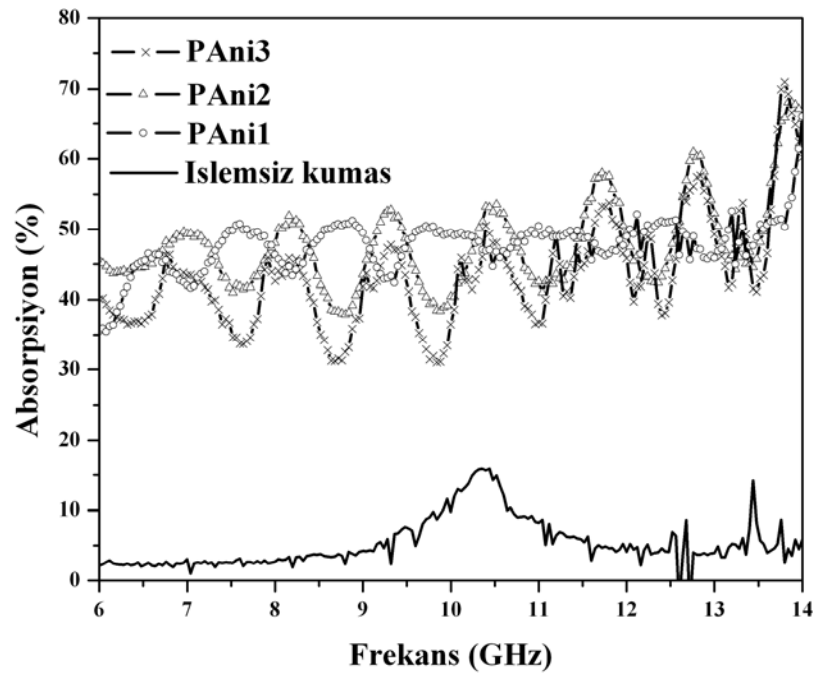
Şekil 3.29 6-14 GHz frekans bölgesinde işlem gören ve görmeyen kumaşların absorpsiyon grafiği



Şekil 3.30 6-14 GHz frekans bölgesinde 1, 2 ve 3 kat PAni kaplanan ve işlem görmemiş kumaşların refleksiyon kaybı grafiği

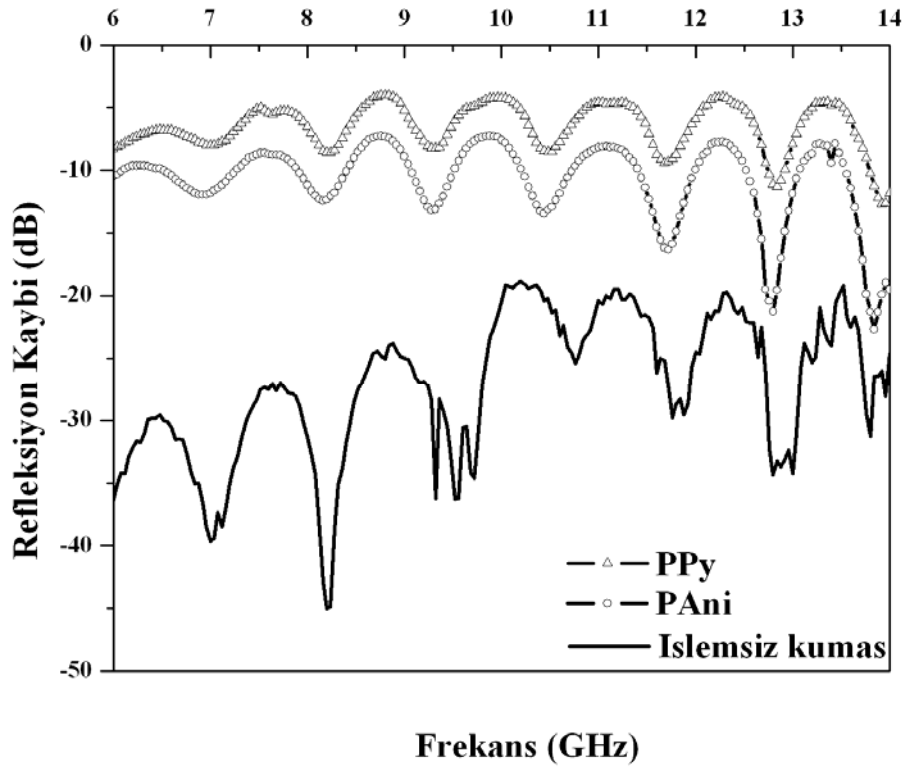


Şekil 3.31 6-14 GHz frekans bölgesinde 1, 2 ve 3 kat PAni kaplanan ve işlem görmemiş kumaşların koruma etkinliği grafiği

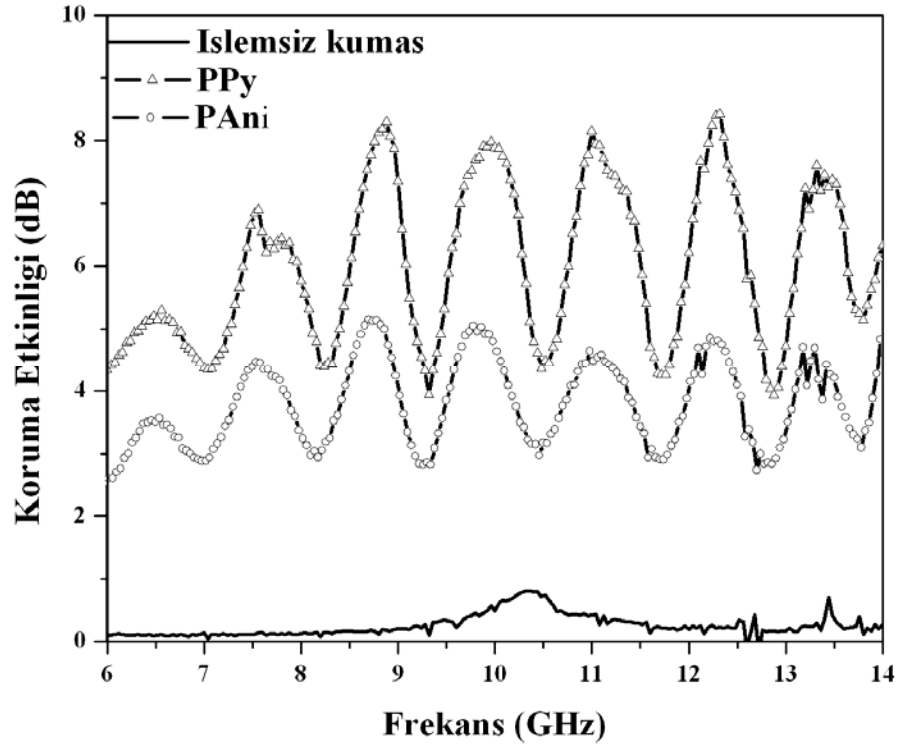


Şekil 3.32 6-14 GHz frekans bölgesinde 1, 2 ve 3 kat PAni kaplanan ve işlem görmemiş kumaşların absorpsiyon grafiği

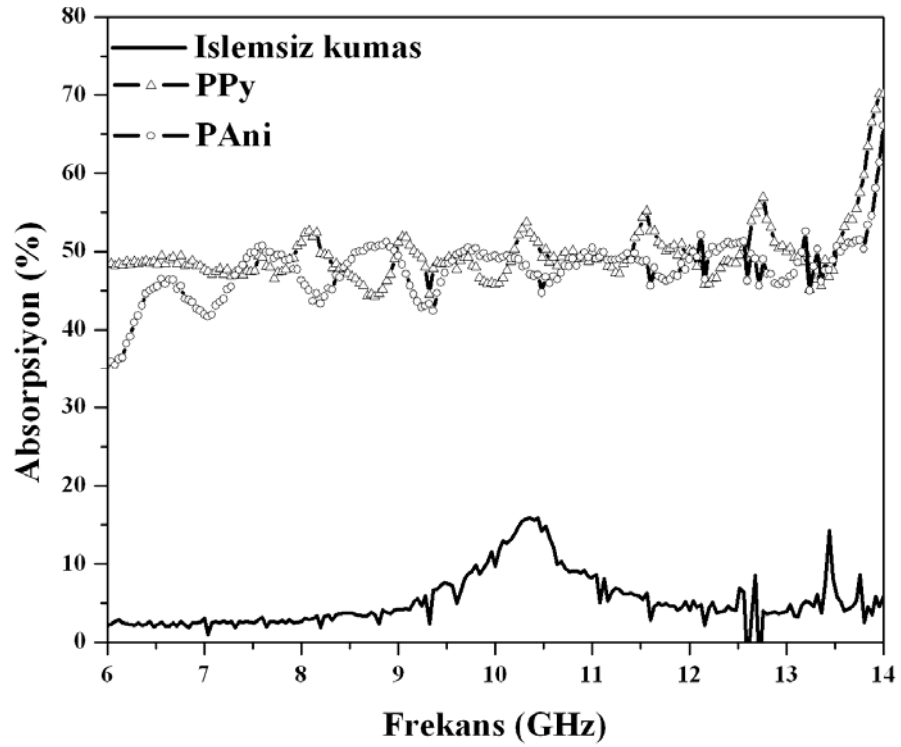
Şekil 3.33, 3.34 ve 3.35, 6-14 GHz bölgesinde tek kat PAni ve PPy kaplanan kumaşların refleksiyon kaybı, koruma etkinliği ve absorpsiyon değerlerini göstermektedir. Şekillere göre PPy daha düşük refleksiyon kaybı, daha yüksek koruma etkinliği ve daha yüksek ortalama absorpsiyon değerine sahiptir. PPy ve PAni ile kaplanan kumaşların ve işlem görmemiş kumaşın 6-14 GHz bölgesinde ortalama koruma etkinliği, refleksiyon kaybı ve absorpsiyon değerleri sırasıyla 6, 3.8, 0.26 dB; -6.5, -11, -27 dB; % 50, 48 ve 2 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.33 6-14 GHz bölgesinde tek kat PAni ve PPy kaplanan kumaşların ve işlemsiz kumaşın refleksiyon kaybı grafiği

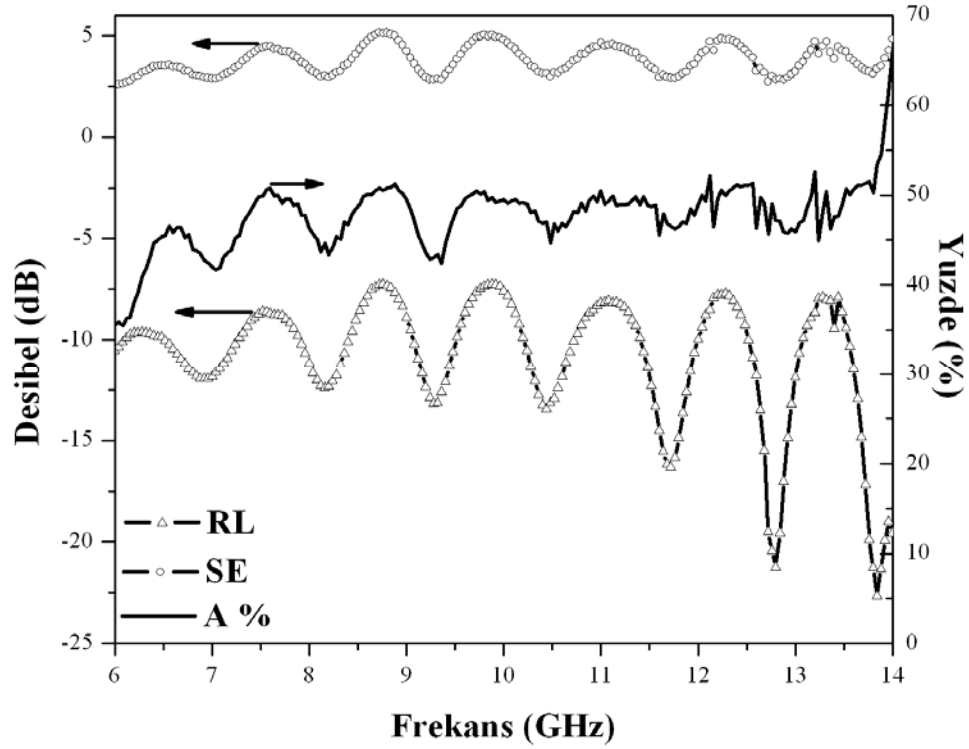


Şekil 3.34 6-14 GHz bölgesinde tek kat PAni ve PPy kaplanan kumaşların ve işlemsiz kumaşın koruma etkinliği grafiği

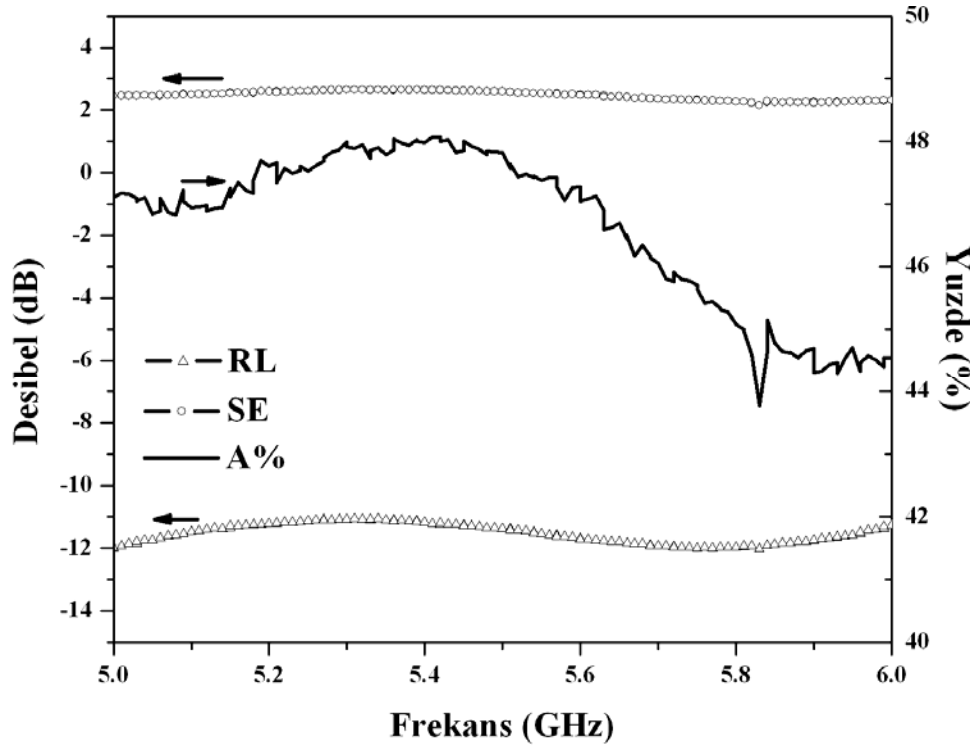


Şekil 3.35 6-14 GHz bölgesinde tek kat PAni ve PPy kaplanan kumaşların ve işlemsiz kumaşın absorpsiyon grafiği

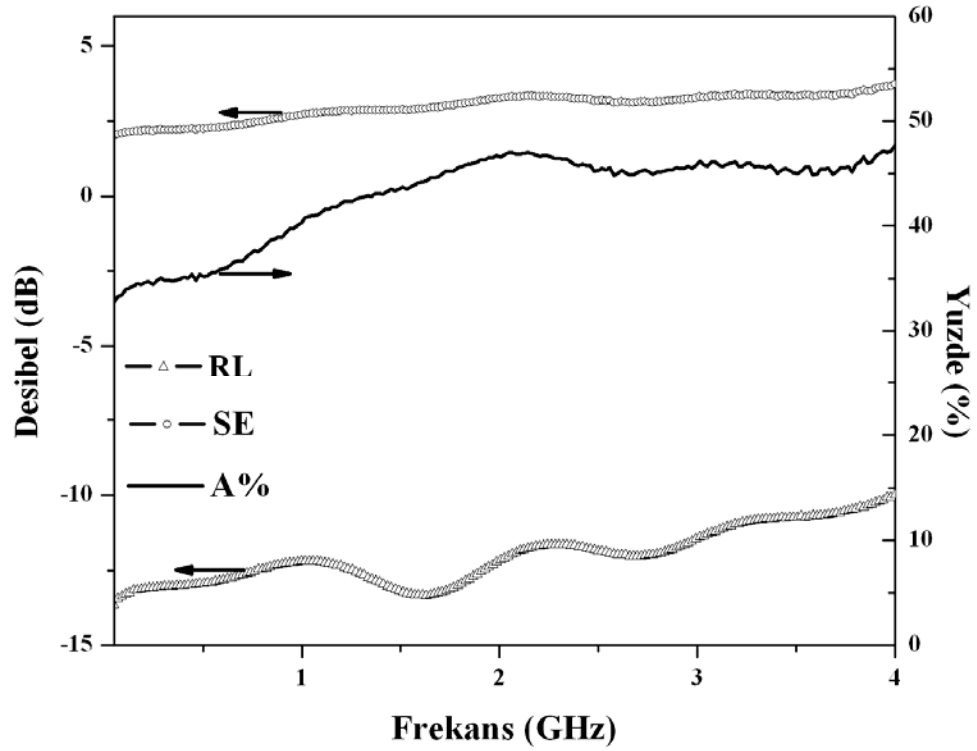
Bu çalışmaların yanı sıra 6-14 GHz, 5-6 GHz ve 50 MHz-4 GHz gibi farklı frekans aralıklarında PAni ile 1 kat ve 3 kat kaplanan kumaş örneklerinin EM özellikleri incelenmiştir. PAni ile tek kat kaplanan kumaşların 6-14 GHz, 5-6 GHz ve 50MHz-4 GHz frekans bölgelerinde sırasıyla ortalama absorpsiyon değerlerinin %48, 43 ve 42; ortalama koruma etkinliği değerlerinin 3.8, 3.35 ve 2.97 dB ve ortalama refleksiyon kaybı değerlerinin -11, -11.53 ve -12 dB olduğu tespit edilmiştir. PAni ile tek kat kaplanan kumaşlar için incelenen frekans bölgesi azaldıkça ort. EM absorbans değerlerinin %48'den %42'e kadar önemli bir düşüş gösterdiği gözlenmiştir. Sonuç olarak ölçüm frekans aralığı düştükçe kumaş örneklerinin ortalama koruma etkinliği değerlerinin azaldığı, refleksiyon kaybı değerlerinin arttığı ve absorpsiyon değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. PAni ile 3 kat kaplanan kumaşların 6-14 GHz, 5-6 GHz ve 50MHz-4 GHz frekans bölgelerinde sırasıyla ortalama absorpsiyon değerlerinin %43, 43 ve 42; ortalama koruma etkinliği değerlerinin 13.24, 12.37 ve 12.13 dB ve ortalama refleksiyon kaybı değerlerinin -2.96, -2.88 ve -2.86 dB olduğu tespit edilmiştir. PAni ile 3 kat kaplanan kumaşlar için ise frekans aralığı ile ort. EM absorbans değerlerinin çok fazla değişmediği ve yaklaşık ort. EM absorbans değerlerinin %42-43 olduğu tespit edilmiştir (bkz. Şekil 3.36, 3.37, 3.38, 3.39, 3.40 ve 3.41).



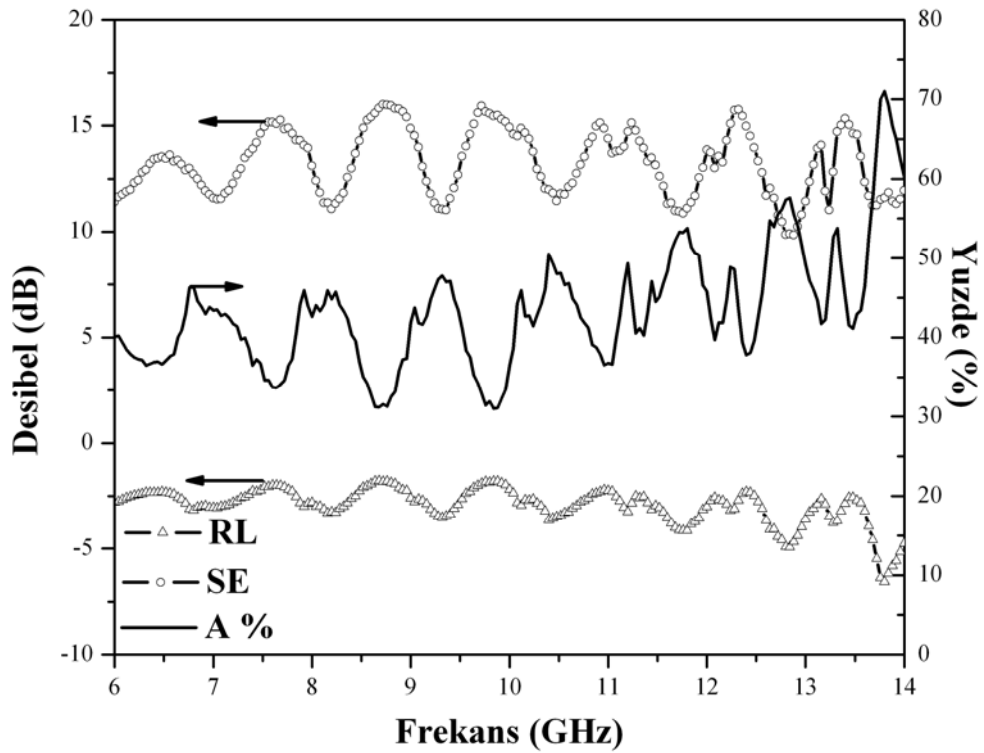
Şekil 3.36 6-14 GHz yüksek frekans bölgesinde tek kat PANi kaplanan kumaşların refleksiyon kaybı (RL), koruma etkinliği (shielding effectiveness, SE) ve yüzde absorpsiyon değerleri grafiği



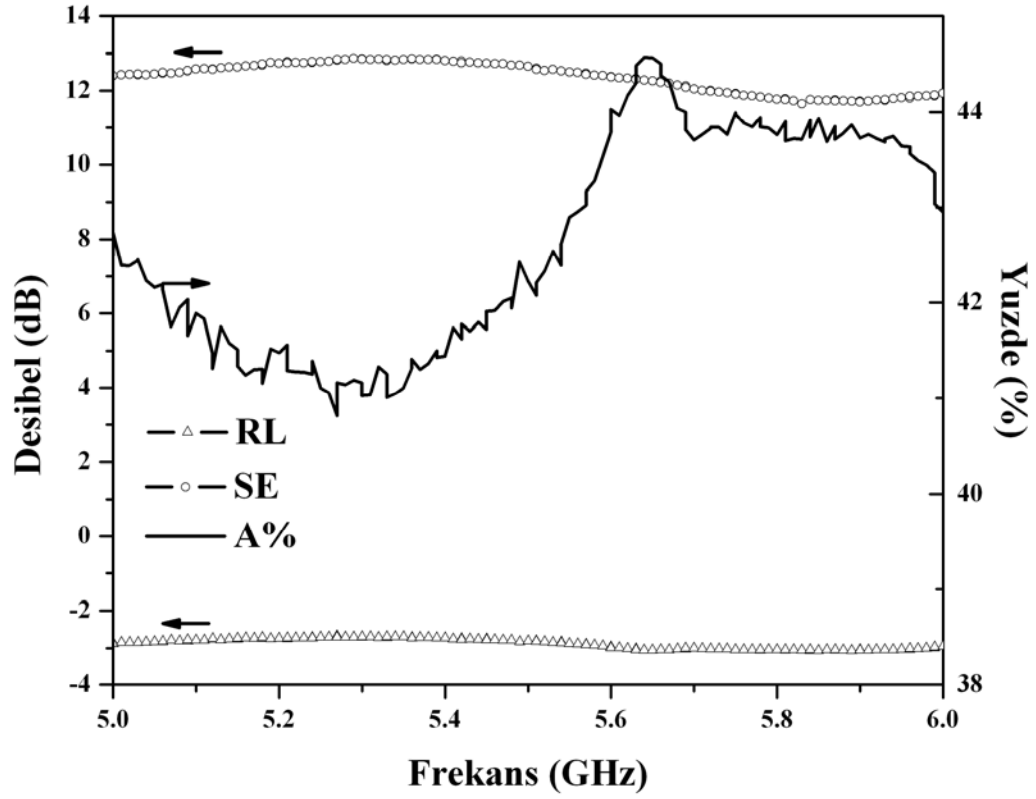
Şekil 3.37 5-6 GHz orta frekans bölgesinde tek kat PANi kaplanan kumaşların refleksiyon kaybı (RL), koruma etkinliği (shielding effectiveness, SE) ve yüzde absorpsiyon değerleri grafiği



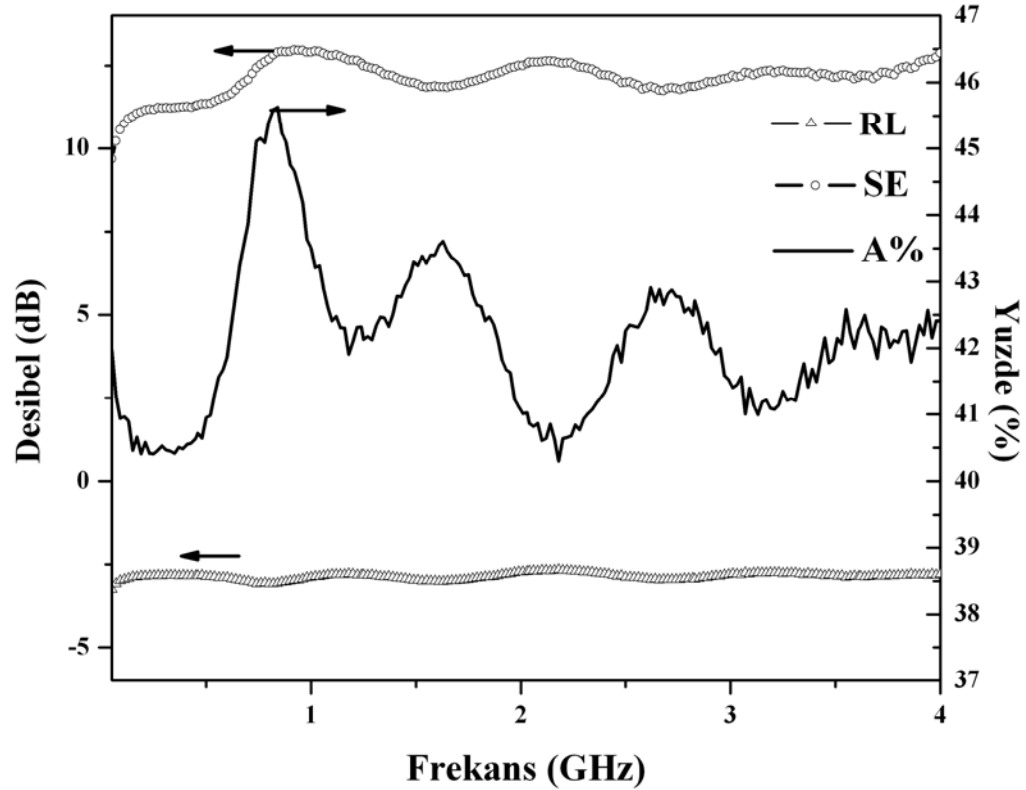
Şekil 3.38 50 MHz-4 GHz düşük frekans bölgesinde tek kat PANi kaplanan kumaşların refleksiyon kaybı (RL), koruma etkinliği (shielding effectiveness, SE) ve yüzde absorpsiyon değerleri grafiği



Şekil 3.39 6-14 GHz yüksek frekans bölgesinde 3 kat PANi kaplanan kumaşların refleksiyon kaybı (RL), koruma etkinliği (shielding effectiveness, SE) ve yüzde absorpsiyon değerleri grafiği

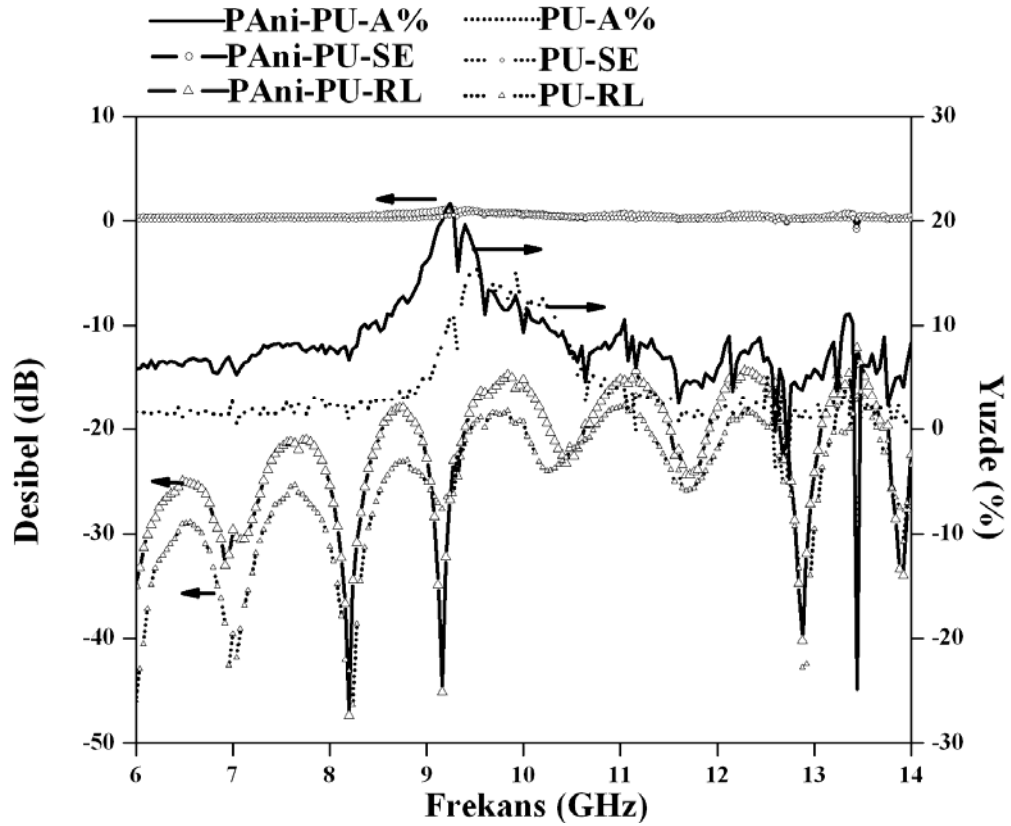


Şekil 3.40 5-6 GHz orta frekans bölgesinde 3 kat PANi kaplanan kumaşların refleksiyon kaybı (RL), koruma etkinliği (shielding effectiveness, SE) ve yüzde absorpsiyon değerleri grafiği



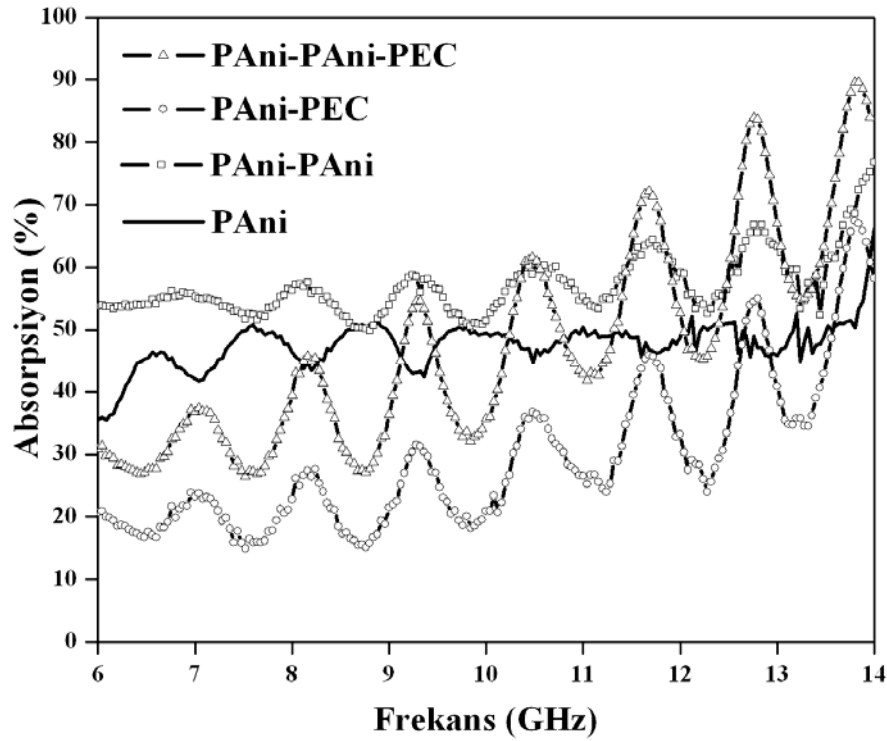
Şekil 3.41 50 MHz-4 GHz düşük frekans bölgesinde 3 kat PANi kaplanan kumaşların refleksiyon kaybı (RL), koruma etkinliği (shielding effectiveness, SE) ve yüzde absorpsiyon değerleri grafiği

Tek başına poliüretan kaplama ve PANi tek kat kaplama ve üstüne poliüretan kaplama yapılan kumaşların 6-14 GHz bölgesinde EM özellikleri incelenmiş ve ortalama absorpsiyon değerlerinin sırasıyla %4 ve 8 olduğu bulunmuştur. Bu ortalama absorpsiyon değerleri tek başına PANi ile kaplanan kumaşların absorpsiyon değerlerine (%48) göre çok düşüktür. Dolayısıyla poliüretan kaplama tekstil kompozitinin EM özellikleri üzerinde olumlu etki göstermemiştir. Ayrıca tek başına poliüretan kaplama ve PANi tek kat ve üstüne poliüretan kaplamaların EM özelliklerinin birbirine yakın olması EM özelliklerinin üst yüzey kaplamanın özellikleriyle direkt etkilendiğini göstermiştir (Şekil 3.42).



Şekil 3.42 6-14 GHz yüksek frekans bölgesinde tek başına poliüretan kaplanan ve tek kat PANi ve üstüne poliüretan kaplanan kumaşların refleksiyon kaybı (RL), koruma etkinliği (shielding effectiveness, SE) ve yüzde absorpsiyon değerleri grafiği

Ayrıca farklı bir prosedür ile çalışma denenmiştir. Yaklaşık %100 refleksiyon gösteren yüksek iletkenlikte metal plaka kumaş arkasına konulmuştur. Farklı iletkenlikte ve absorpsiyonda kumaş örnekleri üstü üste katlanarak ve arkasına metal bir plaka (Perfectly Electrical Conductor, PEC) koyarak elektromanyetik özellikleri ölçülmüştür. Bu örneklerin transmisyon değerleri ölçüm sisteminden dolayı ölçülmemiştir. Bu ölçümlere ait farklı kumaş kombinasyonları ile yapılan absorpsiyon ölçüm grafikleri ve ortalama absorpsiyon değerleri Şekil 3.43 ve Tablo 3.12'de sırasıyla verilmiştir. Tablo 3.13'de farklı örnek dizaynları için 6-14 GHz frekans bölgesinde ortalama absorpsiyon, refleksiyon kaybı ve koruma etkinliği değerleri verilmiştir. PAni ile tek kat kaplanan kumaşların arkasına metal plaka konulduğunda ortalama absorpsiyon değerlerinin %47,66'dan 29,27'e düştüğü tespit edilmiştir. 2 kat PAni ile 1 kez kaplanan kumaş üst üste konulduğunda kumaşların absorpsiyon değerleri %47,66'dan 57,04'e artmıştır. Bu kumaşların arkasına metal plaka konulduğunda ise ortalama absorpsiyon değerleri %57,04'ten 47,47'e düşmüştür. Bu düşüş tek kat PAni kaplanan kumaş ile çalışıldığında elde edilen sonuçlara göre daha azdır. Dolayısıyla kumaş kat sayısı artarken kumaş arkasına metal plaka konularak yapılan uygulamalarda ortalama absorpsiyon değerlerindeki düşüş azalmıştır.



Şekil 3.43 6-14 GHz frekans bölgesinde farklı kumaş örneği dizaynları için ortalama absorpsiyon grafiği

Tablo 3.12 6-14 GHz frekans bölgesinde farklı kumaş örneği dizaynları için ortalama absorpsiyon, refleksiyon kaybı ve koruma etkinliği değerleri

	Ort. Absorpsiyon (%)	Ort. Refleksiyon Kaybı (dB)	Ort. Koruma Etkinliği (dB)
PA ni	47,66	-10,78	3,78
PA ni-PEC	29,27	-1,58	-
PA ni-PA ni	57,04	-7,11	6,84
PA ni-PA ni-PEC	47,47	-3,12	-

Baryum ferrit katkılı ve katkısız PA ni kaplanan kumaşlar için de benzer bir uygulama denenmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek ort. % absorpsiyon değeri BaPA niB1- BaPA niB3- BaPA niB1 kumaş örneği için ve % 61,56 olarak ölçülmüştür. Kumaş örneklerinin 2 kat yapılarak ölçülmesi PA ni1, BaPA niB1 ve BaPA niB3 kumaş örnekleri için sırasıyla % 20, 59 ve 0,41 ortalama absorpsiyon değerlerinin artmasına neden olmuştur. Kumaş örnekleri arkasına metal plaka konulduğunda kumaş örneklerinin transmisyonu ölçülemedi ve absorpsiyon değerlerinde PA ni1, BaPA niB1 ve BaPA niB3 kumaş örnekleri için sırasıyla %39, 14 ve 38 azalma gözlenmiştir. PA ni1, BaPA niB1 ve BaPA niB3 kumaş örneklerinin 2

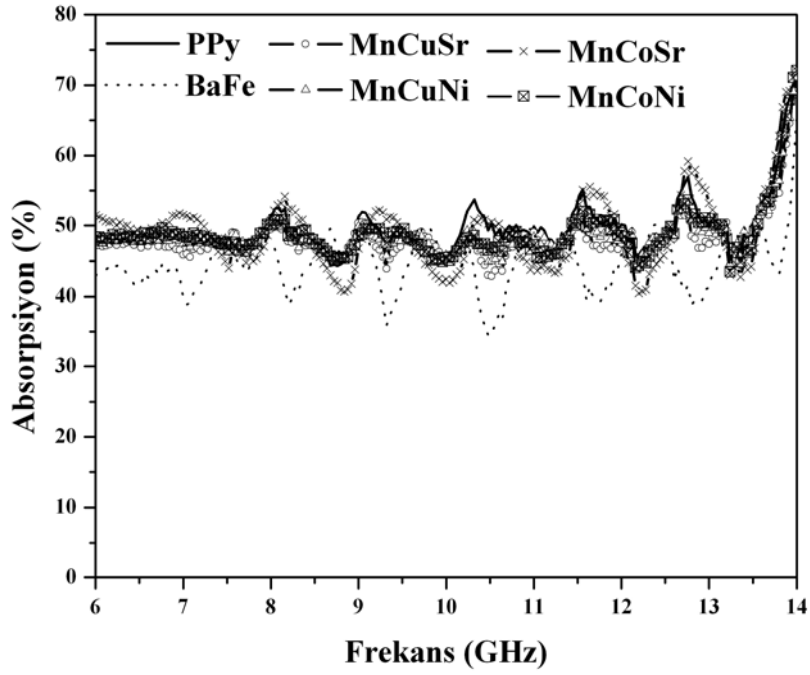
kat olarak çalışılması durumunda ise için sırasıyla absorpsiyon değerlerinde %17 azalma ve % 0,86 ve % 0,31 artış gözlenmiştir. Dolayısıyla özellikle tek kat kumaş örnekleri için kumaş örnekleri arkasına metal plaka konulması % ortalama absorpsiyon değerlerinin önemli miktarda düşmesine neden olmuştur. PAni kaplanmış kumaş tabakası sayısı arttığında ise kumaş örneklerinin ortalama absorpsiyon değerlerindeki kayıp azalmıştır.

Tablo 3.13. 6-14 GHz yüksek frekans bölgesinde farklı kumaş katlarının ve metal plakanın kullanıldığı ölçüm sistemi için ortalama absorpsiyon, refleksiyon kaybı ve koruma etkinliği değerleri

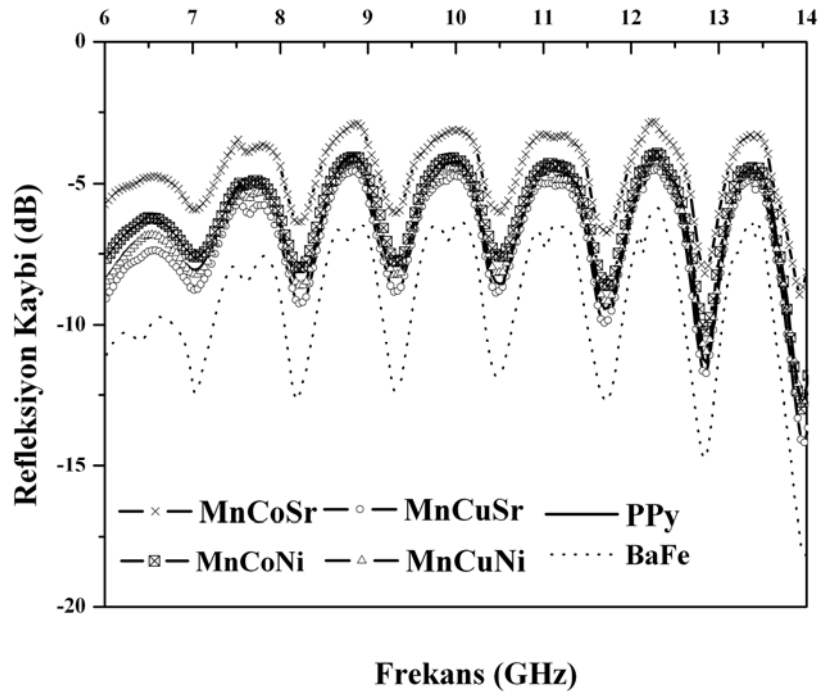
Malzemeler	Ort. Absorpsiyon (%)	Ort. Refleksiyon Kaybı (dB)	Ort. Koruma Etkinliği (dB)
BaPAniB1	27,24	-16,71	1.57
BaPAniB1-PEC	23,56	-1,19	-
BaPAniB1- BaPAniB1	43,44	-3,03	13.27
BaPAniB1- BaPAniB1-PEC	43,81	-2,69	-
BaPAniB1- BaPAniB3- BaPAniB1	61,56	-7,44	7,82
BaPAniB1- BaPAniB3-PEC	47,07	-3,08	-
BaPAniB3- BaPAniB3-PEC	51,91	-3,37	-
BaPAniB3-PEC	31,82	-1,76	-
BaPAniB1-PAni1- PEC	42,61	-2,64	-
BaPAniB3	52,54	-6,86	6.1
BaPAniB3- BaPAniB3	51,75	-3,89	12,91

Ayrıca hazır alınan baryum ferrit dışında 1100 °C’de sol-jel sitrat yöntemi ile üretilen baryum ferrit, $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Cu_{0,5}Ni)_{x/2}O_{19}$ ve $BaFe_{12-x}(Mn_{0,5}Co_{0,5}Sr)_{x/2}O_{19}$ tozları ile karıştırılan iletken polimer çözeltisi ile kaplanan pamuklu kumaşların elektromanyetik özellikleri incelenmiştir. Doplu ve dopsuz baryum ferrit tozları

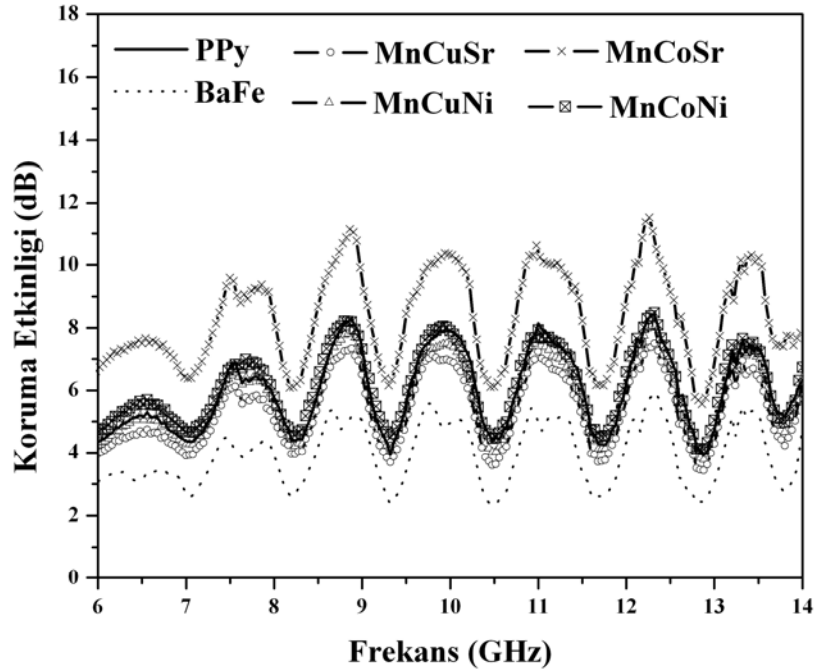
eklenen iletken polimer çözeltisi ile kaplanan pamuklu kumaşların 6-14 GHz bölgesindeki absorpsiyon, refleksiyon kaybı ve koruma etkinliği grafikleri sırasıyla Şekil 3.44, 3.45 ve 3.46'da gösterilmiştir. İletken polimer çözeltisi içerisine doplanan tozların homojen dağılımı için ultrason etkili karıştırma işlemi uygulanmıştır. Tablo 3.14, 6-14 GHz yüksek frekans bölgesinde farklı manyetik tozlar ile doplu ve dopsuz PPy ile kaplanan kumaşların ortalama absorpsiyon, refleksiyon kaybı ve koruma etkinliği değerlerini göstermektedir. Doplu ve dopsuz baryum ferrit tozları ile karıştırılan iletken polimer çözeltisi ile kaplanan kumaşların elektromanyetik özelliklerinin, toz ilavesi olmadan iletken polimer ile kaplanan kumaşların özelliklerine göre gelişme göstermediği tespit edilmiştir. En yüksek ortalama yüzde absorpsiyon değerleri tek başına polipirol ile kaplanan kumaşlarda (%50) elde edilmiştir. Bu etkinin elde edilmeyişi ise 10-30 nm ölçekli tozların dağılımına bağlıdır. Tozların nm mertebesindeki, yüksek şekil anisotropisi sonucu manyetik rezonans frekansı artacaktır ve farklı dağılım gösteren parçacıklar geniş bant aralığında genel bir etki gösterecektir. Şekil 3.44 incelendiğinde bazı rezonans frekansları gözlenebilir, fakat genel ve kuvvetli bir absorpsiyon seviyesinde düşme gözlenememiştir. Diğer önemli nokta ise frekans arttıkça bu tozların manyetik geçirgenlikleri Eddy akımlarından ötürü azalır. Dolayısıyla bu parçacıkları deri kalınlığından küçük yapmak (mikron mertebesinde) gereklidir. Bu durumda ise ancak 0,5 -1,5 GHz arasında aktif absorplayıcı olarak iş görürler. Ancak nano mertebesindeki tozlar daha ileri bölgede absorplayıcı özellik gösterirler.



Şekil 3.44 6-14 GHz frekans bölgesinde doplu ve dopsuz baryum ferrit tozları ilavesi ile iletken polimerlerle kaplanan kumaşların absorpsiyon grafiği



Şekil 3.45 6-14 GHz frekans bölgesinde doplu ve dopsuz baryum ferrit tozları ilavesi ile iletken polimerlerle kaplanan kumaşların refleksiyon kaybı grafiği



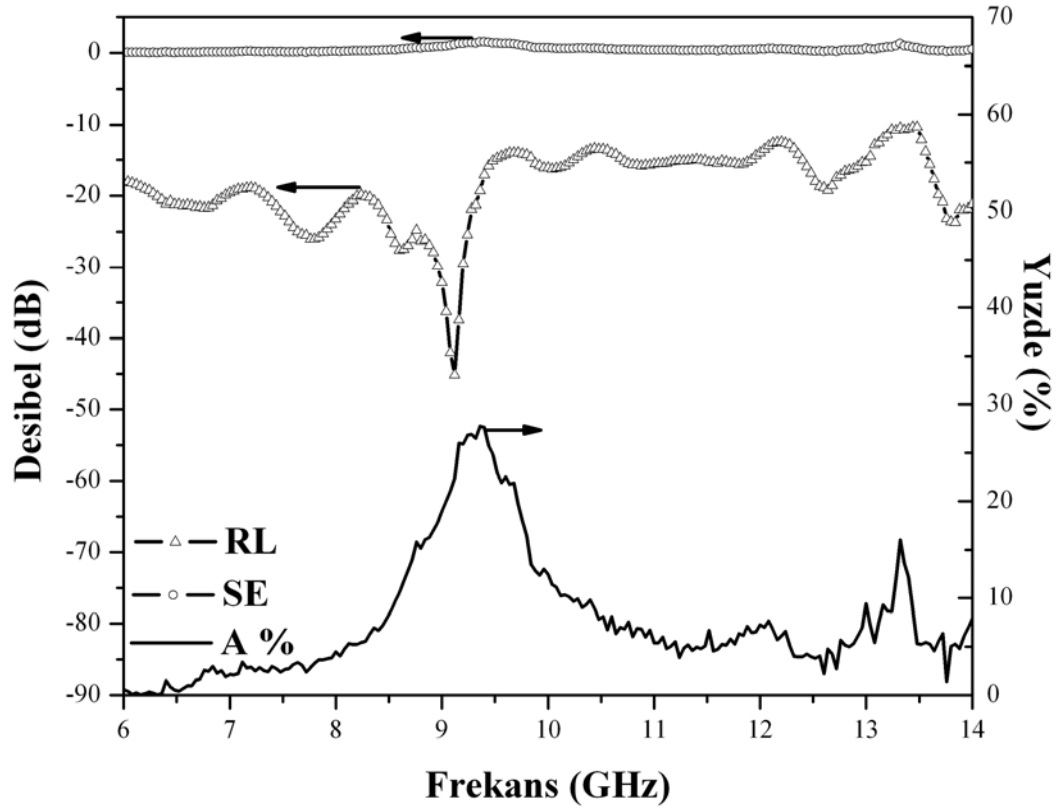
Şekil 3.46 6-14 GHz frekans bölgesinde doplu ve dopsuz baryum ferrit tozları ilavesi ile iletken polimerlerle kaplanan kumaşların koruma etkinliği grafiği

Tablo 3.14 6-14 GHz yüksek frekans bölgesinde farklı manyetik tozlar ile doplu ve dopsuz PPy ile kaplanan kumaşların ortalama absorpsiyon, refleksiyon kaybı ve koruma etkinliği değerleri

Malzemeler	Ort. Absorpsiyon (%)	Ort. Refleksiyon Kaybı (dB)	Ort. Koruma Etkinliği (dB)
PPy	50	-6,51	6
BaFe-PPy	45	-9,29	3,92
MnCuSr-PPy	48,08	-7,01	5,35
MnCuNi-PPy	48,68	-6,56	5,77
MnCoSr-PPy	48,98	-4,68	8,35
MnCoNi-PPy	48,83	-6,15	6,15

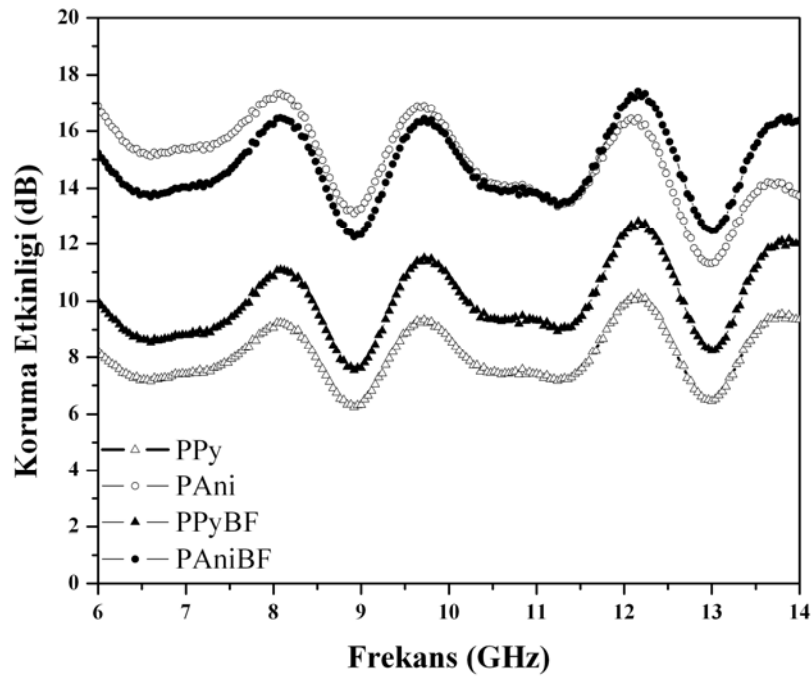
3.2.12 Kompozit Üretimi ve Sonuçları

Mn-Co-Ni katkılı baryum ferrit tozları ve PPy tozları ağırlıksal olarak %10 oranlarında polietilen matris polimeri ile sıcak eriyik yöntemine göre karıştırılmıştır. Üretilen kompozitler sıkıştırma-kalıplama yöntemi kullanarak preslenmiştir. Bu kompozit örneklerin mikrodalga geçirgenlik özellikleri karakterize edilmiş ve Şekil 3.47'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre üretilen kompozit malzemelerin 6-14 GHz frekans aralığında kaplanan kumaşlardan daha düşük mikrodalga absorpsiyonu gösterdiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla kompozit üretime üzerine çalışmalara devam edilmemiştir.

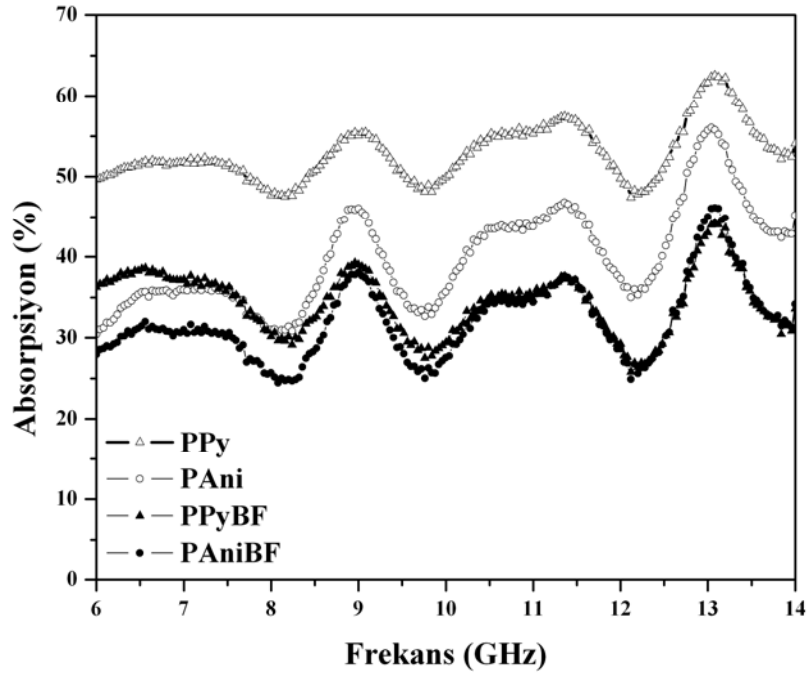


Şekil 3.47 6-14 GHz frekans bölgesinde üretilen kompozit malzemenin koruma etkinliği, absorpsiyon ve refleksiyon kaybı grafiği

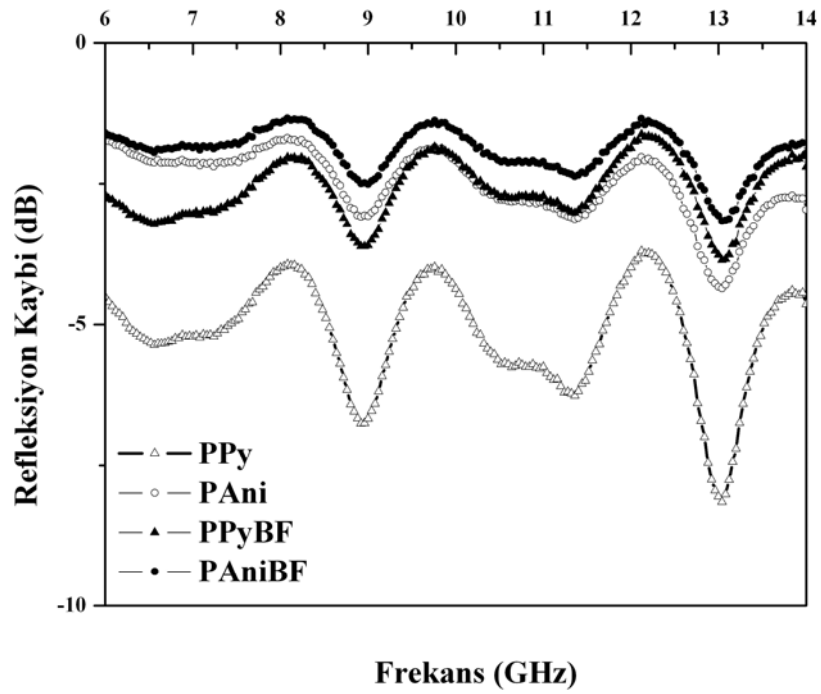
Ayrıca tek başına PAni ve PPy tozları ile PAni ve PPy kaplanan baryum ferrit tozları pres cihazında 2mm kalınlığında 1 cm çapında tablet haline getirilerek 6-14 GHz bölgesinde elektromanyetik absorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Şekil 3.48, 3.49, 3.50'de 6-14 GHz frekans bölgesinde üretilen nanokompozit tozların koruma etkinliği, absorpsiyon ve refleksiyon kaybı değerleri gösterilmiştir. Bu grafiklerden görülmektedir ki en iyi sonuçlar polipirol tozlarından elde edilmiştir. Bu sonuçlar kumaş üzerinde yapılan kaplamalar ile elde edilen sonuçlar ile uyum göstermiştir. Baryum ferrit tozu katkısı tek başına polipirol tozlarına göre absorpsiyon değerlerinin düşmesine neden olmuştur.



Şekil 3.48 6-14 GHz frekans bölgesinde üretilen tozların koruma etkinliği grafiği



Şekil 3.49 6-14 GHz frekans bölgesinde üretilen tozların koruma etkinliği grafiği



Şekil 3.50 6-14 GHz frekans bölgesinde üretilen tozların refleksiyon kaybı grafiği

BÖLÜM DÖRT

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında %100 pamuklu kanvas kumaş PAni ve PPy iletken polimerleri ile kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemine göre kaplanmıştır. Ayrıca doplu ve dopsuz baryum ferrit tozları sol-jel sitrat yöntemine göre üretilmiş ve hazır baryum ferrit tozu ve üretilen manyetik tozlar iletken polimer kaplamalarında katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Üretilen tozların yapısal, morfolojik, termal ve manyetik özellikler XRD, SEM-EDS, DTA-TG ve VSM cihazları kullanarak belirlenmiştir. İletken polimer kaplamaları için yüksek iletkenlik değerleri elde etmek için optimum polimerizasyon koşulları belirlenmiştir. Daha sonra pamuklu kumaşlar bu optimum koşullarda çalışarak manyetik toz katkılı ve katkısız iletken polimer ile kaplanmıştır. Kaplanan kumaşların yapısal, morfolojik, elektriksel, dielektrik, manyetik ve elektromanyetik özellikleri XRD, SEM, multimetre, dielektrik analizör, VSM ve network analizör bağlı koaksiyal hat kullanarak saptanmıştır. Bunun yanı sıra kaplanan kumaşların yıkama dayanımı, renk haslığı, UV-geçirgenlik ve mukavemet gibi bazı tekstil karakteristikleri de incelenmiştir. Ayrıca kumaşların farklı dizaynları için elektromanyetik özelliklerindeki değişim araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

1. 1100 °C'de 3 saat ve 1000 °C'de 5 saat sinterleme koşullarında doplu ve dopsuz baryum hekza ferrit tozları için saf fazın üretilmesi mümkün olmamış, fakat Mn ve Ni elementlerinin Fe iyonları ile kısmen yer değiştirdiği gözlenmiştir. PAni ile kumaşların kaplanması için optimum koşulları; 1M HCl asit çözeltisi kullanarak dopant maddesi kullanılmadan 3:1 h polimerizasyon süresinde çalışarak elde edilmiştir.
2. PPy ile kumaşların kaplanması için optimum koşullar oksidasyon maddesi olarak FeCl₃ kullanarak dopant maddesi kullanılmadan 0,5:2,5 h polimerizasyon süresi olarak belirlenmiştir.

3. PANi ve PPy ile tek kat kaplanan kumaşların direnç değerleri sırasıyla 350 ve 512 Ω olarak belirlenmiştir. PANi ve PPy ile kaplanan kumaşların 6-14 GHz bölgesinde ortalama absorpsiyon değerleri sırasıyla %48 ve 50 olarak bulunmuştur.
4. PANi kaplamaları için kaplama kat sayısı arttıkça kumaşların direnç değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir.
5. İletken polimerlere doplu ve dopsuz baryum ferrit katkısı 6-14 GHz bölgesinde elektromanyetik absorpsiyon değerlerini önemli miktarda değiştirmemiştir.
6. EM ölçümlerde kaplanan kumaşlar arkasında metal plaka konulduğunda oluşan ortalama absorpsiyon değerlerindeki düşüş kumaşlar katlandığında kat sayısının artırılması ile azaltılmıştır.
7. PANi kaplanan kumaş üzerine yapılan poliüretan kaplama, kumaşların 6-14 GHz bölgesindeki ortalama absorpsiyon değerlerinin %48'den %8'e düşmesine neden olmuştur.
8. Elektromanyetik ölçümlerde görülen salınımların ölçüm düzeneği ve numunenin şeklinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla salınımlar üzerinden yorumlama yapılmayıp, ölçüm yapılan frekans aralığında ortalama absorpsiyon, ortalama refleksiyon kaybı ve ortalama koruma etkinliği değerlerine göre yorum yapılmıştır. Referans olarak işlem görmemiş kumaş göz önüne alınırsa, kaplamanın kumaşın refleksiyonunu ve absorpsiyonunu artırdığı gözlenmiştir. Kumaş üzerine yapılan kaplamalar iletken polimer kaplamasıdır. Dolayısıyla kumaşların iletkenliği kaplama sonrasında artmıştır. İşlem görmemiş kumaş yalıtkan iken ve aşırı direnç gösterirken, işlem gören kumaşlar 500 Ohm ve 60 Ohm değerlerinde direnç göstermiştir. Dolayısıyla kumaşların iletkenliği arttıkça doğal olarak refleksiyon değerleri artmıştır.
9. İletken polimer kaplanan kumaşların FTIR analizi kumaşların üzerinde PANi ve PPy için karakteristik pikleri göstermiştir.
10. İletken polimerler ile kaplanan kumaşların XRD analizi kumaşların pikleri ile iletken polimerlerin piklerinin çakıştığını ve iletken polimer kaplamalarının amorf bir yapı gösterdiğini göstermiştir.
11. İletken polimer kaplanan kumaşların SEM görüntüleri iletken polimer partiküllerinin kumaş yüzeyi üzerinde iletken polimerlerin granüler formda

biriktiğini göstermiştir. Kaplama sayısı arttıkça kaplanan kumaşlar üzerinde daha yoğun granüler formda bir film tabakası gözlenmiştir.

12. İletken polimerler ile kaplanan kumaşların 50+ UPF faktörü ile mükemmel UV koruyuculuk özelliğine sahip olduğu gösterilmiştir.

13. PANi ve PPy ile kaplanan kumaşların sırasıyla 7 ve 6 olarak iyi derecede ışık haslığına sahip olduğu saptanmıştır.

14. PANi ve PPy ile kaplanan kumaşların sürtme haslıklarının orta derecede (3) olduğu tespit edilmiştir.

15. PANi ve PPy ile kaplanan kumaşların yıkamaya karşı renk lekelemesi haslıkları sırasıyla 4/5 ve 5 olarak oldukça yüksek iken, renk değişim haslıkları ise (sırasıyla 1 ve 3) çok düşüktür. Bunun nedeni bazik yapıdaki deterjan çözeltisi içerisinde PANi kaplamaların dedoping etkisi ile iletkenliğini kaybetmesi ve yeşilden mavi nüansa dönmesidir. Ayrıca bazik deterjan çözelti PPy kaplamaların da siyah renginde nüans değişimine neden olmuştur.

16. PANi ile kaplama çok düşük pH değerlerinde gerçekleştirildiği için pamuklu kumaşın mukavemet değeri 94,23 kgf'den 60,47 kgf'e düşmüştür. PPy ile kaplama ise kumaşların doğal özelliklerini korumasını ve geliştirmesini sağlamıştır. PPy ile kaplanan kumaşların mukavemet değeri 106,8 kgf'e artmıştır.

Sonuç olarak yüksek absorpsiyon değerleri ile iletken polimerler ile kaplanan kumaşlar radar absorpsiyon materyali olarak kullanım potansiyeline sahiptir. Fakat manyetik malzeme katkısı ile absorpsiyon değerlerinde elde edilmesi amaçlanan artış sağlanamamıştır.

KAYNAKLAR

- Akita, H., Ichikawa, M., Iguchi, M. ve Oyanagi, H. (2002). Sulfonic acid group-containing polyvinyl alcohol, solid polymer electrolyte, composite polymer membrane, method for producing the same and electrode. US Patent No. 6,465,120.
- Armes, S. P. ve Miller, J. F. (1988). Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate. *Synthetic Metals*, 22, 385.
- Armes, S. P. ve Aldissi, M. (1991). Potassium iodate oxidation route to polyaniline : an optimization study. *Polymer*, 32, 2043.
- Armes, S. P., Gottesfeld, S., Beery, J. G., Garzon, F., Mombourquette, C., Hawley, M. ve Kuhn, H. H. (1991). Characterization of conducting polymer-quartz composites. *Journal Materials Chemistry*, 1(4), 525.
- AS/NZS 4399:1996 Australian/New Zealand Standard, *Sun Protective Clothing – Evaluation and classification*
- ASTM D 5035- 90 *Standart Test Method for Breaking Force and Elongation of Textile Fabrics (Strip Method)*
- Baik, D. H., Kim, H. S. ve Park, Y. H. (2002). Effect of Physical Structure of Matrix Copolyester on the Conductivity of Polypyrrole/Copolyester Composite Films. *Molecular Crystals Liquid Crystals*, A 377, 377.
- Bhadani, S. N., Gupta, S. K. ve Gupta, M. K. (1993). *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 18, 46.
- Bhat, N. V., Seshadri, D. T. ve Radhakrishnan, S. (2004). Preparation, characterization, and performance of conductive fabrics: Cotton + PANi. *Textile Research Journal*, 74, 155– 166.

- Billingham, N. C., Calvert, P. D., Foot, P. J. S. ve Mohammad, F. (1987). Stability and degradation of some electrically conducting polymers. *Polymer Degradation Stabilization*, 19, 323.
- Bjorklund, R. B. ve Lundstrom, I. (1984). Some properties of polypyrrole-paper composites. *Journal Electronic Materials*, 13(1), 211.
- Bocchi, V., Gardini, G. P. ve Rapi, S. (1987). Highly electroconductive polypyrrole composites. *Journal Material Science Letters*, 6, 1283.
- Boutrois, J. P., Jolly, R. ve Petrescu, C. (1997). Process of polypyrrole deposit on textile. Product characteristics and applications. *Synthetic Metals*, 85, 1405.
- BS EN ISO 105-B02 *Textiles- Test for Colour Fastness- Part B02: Colour Fastness to Artificial Light: Xenon Arc Fading Lamp Test*
- BS EN ISO 105-C06 *Textiles Tests for colour fastness Part C06: Colour fastness to domestic and commercial laundering*
- BS EN ISO 105-X12 *Textiles- Tests for colour fastness-Part X12: Colour fastness to rubbing*
- Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A. J. ve Smith, P. (1989). Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. *Polymer*, 30, 2305.
- Cao, Y., Smith, P. ve Heeger, A. J. (1992). Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. *Synthetic Metals*, 48, 91-97.
- Carp, O., Barjega, R., Segal, E. ve Brezeanu, M. (1998). Nonconventional methods for obtaining hexaferrites II. Barium hexaferrite. *Thermochimica Acta*, 318, 57-62.
- Chambers, B., Wong, P. T. C., Anderson, A. P. ve Wright, P. V. (1993). *Proceedings 15th Antenna Measurement Techniques Association Syrup.*, Dallas, TX, USA, 413.

- Chandrasekhar, P. ve Naishadham, K. (1999). Broadband microwave absorption and shielding properties of a poly(aniline). *Synthetic Metals*, 105, 115–120.
- Chen, C. H. (2002). Thermal studies of polyaniline doped with dodecyl benzene sulfonic acid directly prepared via aqueous dispersions. *Journal of Polymer Research*, 9(3), 195–200.
- Chiang, J. C. ve Macdiarmid, A. G. (1986). ‘Polyaniline’: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals*, 13, 193.
- Child, A. D. ve Kuhn, H. H. (1997). Enhancement of the thermal stability of chemically synthesized polypyrrole. *Synthetic Metals*, 84, 141.
- Chin, W. S. ve Lee, D. G. (2007). Development of the composite RAS (radar absorbing structure) for the X-band frequency range. *Composite Structures*, 77, 457–465.
- Chiu, H. ve Lin, J. (1982). Electrochemical deposition of polypyrrole on carbon fibres for improved adhesion to the epoxy resin matrix. *Journal Materials Science*, 27, 319.
- Colomban, P. ve Vendange, V. (1997). Sol-gel routes towards magnetic nanocomposites with tailored microwave absorption. *Materials Research Society Symposium - Proceedings, Nanophase and Nanocomposite Materials II*, 457, 451-462.
- Costello, B. P. J., Evans, P. ve Ratcliffe, N. M. (1996). Preparation of polypyrrole composites and the effect of volatile amines on their electrical properties. *Analyst*, 121, 793.
- Cullough, M. C. ve Lowe, R. D. (1992). Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes). *Journal Chemical Society Communication*, 70-72.

- Dall'Acqua, L., Tonin, C., Peila, R., Ferrero, F. ve Catellani, M. (2004). Performances and properties of intrinsic conductive cellulose–polypyrrole textiles. *Synthetic Metals*, 146, 213–221.
- Daoud, W. A. ve Xin, J. H. (2004). Low Temperature Sol-Gel Processed Photocatalytic Titania Coating. *Journal Sol-Gel Science Technology*, 29, 25-29.
- Daoud, W. A., Xin, J. H., Zhang, Y-H ve Qi, K. (2005). Surface characterization of thin titania films prepared at low temperatures. *Journal Non-Crystals Solids*, 351, 1486-1490.
- Dey, A., De, A. ve De, S. K. (2005). Electrical transport and dielectric relaxation in Fe_3O_4 -polypyrrole hybrid nanocomposites. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 17, 5895–5910.
- Dhawan, S. K. ve Trivedi, D. C. (1993). Thin conducting polypyrrole film on insulating surface and its applications. *Bulletin Material Science*, 16, 371.
- Dhawan, S. K., Singh, N. ve Venkatachalam, S. (2002). Shielding behaviour of conducting polymer-coated fabrics in X-band, W-band and radio frequency range. *Synthetic Metals*, 129, 261–267.
- Dissado, L. A. ve Fothergill, J. C. (1992). Electrical Degradation and Breakdown in Polymer. *IEE Materials and Devices Series 9*, Peter Peregrinus Ltd., UK..
- Dong, L., Han, Z., Zhang, Y., Wu, Z. ve Zhang, Z. (2006). Synthesis of hexagonal barium ferrite nanoparticle by sol-gel method. *Rare Metals*, 25, 605-608.
- Dujardin, S., Lazzaroni, R., Riga, J. ve Verbist, J. (1986). Electrochemically polymer-coated carbon fibres: Characterization and potential for composite applications. *Journal Materials Science*, 21, 4342.
- Egan, V. M. (2001). *The effects of water on camphorsulfonic acid doped polyaniline and the use of this chiral conjugated polymer for the nantio-recognition of L-phenylalanine*. PhD Thesis, University of California, Los Angeles, USA.

- Foitzik, R. C., Kaynak, A., Beckmann, J. ve Pfeffer, F. M. (2005). Soluble poly-3-alkylpyrrole polymers on films and fabrics. *Synthetic Metals*, 155, 185–190.
- Forder, C., Armes, S. P., Simpson, A. W., Maggiore, C. ve Hawley, M. (1993). Preparation and characterisation of superparamagnetic conductive polyester textile composites. *Journal Material Chemical*, 3, 563 – 569.
- Ghasemi, A., Liu, X. ve Morisako, A. (2007). Magnetic and microwave absorption properties of $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Zr})_{x/2}\text{O}_{19}$ synthesized by sol–gel processing. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316, e105–e108.
- Ghasemi, A., Saatchi, A., Salehi, M., Hossienpour, A., Morisako, A. ve Liu, X. (2006). Magnetic characteristics of Mn–Co–Ti substituted barium ferrite synthesized by sol–gel processing. *Physica Status Solidi (a)*, 203, 10, 2513–2521.
- Ghasemi, A., Hossienpour, A., Morisako, A., Liu, X. ve Ashrafizadeh, A. (2008). Investigation of the microwave absorptive behavior of doped barium ferrites. *Materials and Design*, 29, 112-117.
- Gregory, R. V., Kimbrell, W. C. ve Kuhn, H. H. (1989a). Conductive textiles. *Synthetic Metals*, 28, C823-C835.
- Gregory, R. V., Kimbrell, W. C. ve Kuhn, H. H. (1989b). *Polymer Preprints, American Chemical Society, Division Polymer Chemistry*, 30, 165.
- Gregory, R. V., Kimbrell, W. C., Kuhn, ve H. H. (1991). Electrically conductive non-metallic textile coatings. *Journal Coated Fabrics*, 20, 167.
- Gupta, P., Asmatulu, R., Claus, R. ve Wilkes, G. (2006). Superparamagnetic Flexible Substrates Based on Submicron Electrospun Estane® Fibers Containing MnZnFe–Ni Nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 4935–4942.
- Hakansson, E., Kaynak, A., Lin, T., Nahavandi, S., Jones, T. ve Hu, E. (2004). Characterization of conducting polymer coated synthetic fabrics for heat generation. *Synthetic Metals*, 144, 21–28.

- Harlin, A., Nousiainen, P., Puolakka, A., Pelto, J. ve Sarlin, J. (2004). Development of polyester and polyamide conductive fibre. *Proceedings of the 4th AUTEX Conference*, Roubaix, France, 22–24.
- Heikkila, P., Pääkkö, M. ve Harlin, A. (2004). Electrostatic coating with conducting polymer blend fibre. *Proceedings of the 4th AUTEX Conference*, Roubaix, France, 22–24.
- Heisey, C. L., Wightman, J. P., Pittman, E. H. ve Kuhn, H. H. (1993). Surface and adhesion properties of polypyrrole-coated textiles. *Textile Research Journal*, 63, 247.
- Hong, Y. K., Lee, C. Y., Jeong, C. K., Sim, J. H., Kim, K., Joo, J., Kim, M. S., Lee, J. Y., Jeong, S. H. ve Byun, S. W. (2001). Electromagnetic interference shielding characteristics of fabric complexes coated with conductive polypyrrole and thermally evaporated Ag. *Current Applied Physics*, 1, 439–442.
- Hourquebie, P., Blondel, B. ve Dhume, S. (1997). Microwave and optical properties of soluble conducting polymers. *Synthetic Metals*, 85, 1437-1438.
- Hourquebie, P. ve Olmedo, L. (1994). Influence of structural parameters of conducting polymers on their microwave properties. *Synthetic Metals*, 65, 19-26.
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Ferrofluid>. (2001). Wikimedia Foundation Inc..
- http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000. (2000). The Nobel Prize in Chemistry 2000.
- <http://www.answers.com/topic/electromagnetic-spectrum>. (2009). Answers Corporation.
- Huang, C.L. ve Matijevic, E. (1995). Coating of uniform inorganic particles with polymers: III. Polypyrrole on different metal oxides. *Journal Material Research*, 10, 5, 1327.

- Huang, X. H., Chen, Z. H. (2006). CoFe₂O₄ nanoparticles hosted in silica xerogels. *Scripta Materialia*, 54, 169–173.
- Janasi, S. R., Rodrigues, D., Landgraf, F. J. G. ve Emura, M. (2000). Magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders as a function of synthesis conditions. *IEEE Transactions on Magnetics*, 36(5).
- Jing, W., Hong, Z., Shuxin, B., Ke, C. ve Changrui, Z. (2007). Microwave absorbing properties of rare-earth elements substituted W-type barium ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 312 (2), 310-313.
- Kathirgamanathan, P. (1993). Unusual electromagnetic shielding characteristics of inherently conducting polymer-coated metal powder/polymer composites. *Journal Material Chemistry*, 3(3), 259.
- Kaynak, A., Unsworth, J., Beard, G. E. ve Clout, R. (1993). Study of conducting polypyrrole films in the microwave region. *Material Research Bulletin*, 28, 1109.
- Kaynak, A., Unsworth, J., Mohan, A. ve Beard, G. (1994). A study of microwave transmission, reflection, absorption, and shielding effectiveness of conducting polypyrrole films. *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 269.
- Kaynak, A. (1996). Electromagnetic shielding effectiveness of galvanostatically synthesized conducting polypyrrole films in the 300–2000 MHz frequency range. *Material Research Bulletin*, 31, 845.
- Kaynak, A. (1997). Effect of synthesis parameters on the surface morphology of conducting polypyrrole films. *Materials Research Bulletin*, 32(3), 271-285.
- Kaynak, A., Rintoul, L. ve George, G. A. (2000). Change of mechanical and electrical properties of polypyrrole films with dopant concentration and oxidative aging. *Materials Research Bulletin*, 35, 813–824.
- Kaynak, A., Wang, L., Hurren, C. ve Wang, X. (2002). Characterization of conductive polypyrrole coated wool yarns. *Fibers and Polymers*, 3, 24.

- Kim, C. S., An, S. Y., Son, J. H., Lee, J. -G. ve Oak, H. N. (1999). Magnetic properties of Cr^{3+} substituted $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders grown by sol-gel method. *IEEE Transactions On Magnetics*, 35(5).
- Kim, H. K., Byun, S. W., Jeong, S. H., Hong, Y. K., Joo, J. S., Song, K., Park, Y. H. ve Lee, J. Y. (2002). Environmental stability of EMI shielding PET fabric/polypyrrole composite. *Molecular Crystals Liquid Crystals*, A 377, 369.
- Kim, M. S., Kim, H. K., Byun, S. W., Jeong, S. H., Hong, Y. K., Joo, J. S., Song, K. T., Kim, J. K., Lee, C. J. ve Lee, J. Y. (2002a). PET fabric/polypyrrole composite with high electrical conductivity for EMI shielding. *Synthetic Metals*, 126, 233–239.
- Kim, S. H., Seong, J. H. ve Oh, K. W. (2002b). Effect of dopant mixture on the conductivity and thermal stability of polyaniline/Nomex conductive fabric. *Journal Applied Polymer Science*, 83, 2245-2254.
- Kim, B., Koncar, V. ve Dufour, C. (2006). Polyaniline-coated PET conductive yarns: Study of electrical, mechanical, and electro-mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 1252-1256.
- Kincal, D., Kumar, A., Child, A. ve Reynolds, J. R. (1998). Conductivity switching in polypyrrole-coated textile fabrics as gas sensors. *Synthetic Metals*, 92, 53-56.
- Ko, F. K. (2003). Electrospinning ultrafine conductive polymeric fibers'. US Patent Application, Patent No: 20030137083.
- Kondratowicz, B., Narayanaswamy R. ve Persaud, K. C. (2001). An investigation into the use of electrochromic polymers in optical fibre gas sensors. *Sensors and Actuators B*, B74, 138–144.
- Kudoh, Y. (1996). Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and anionic surfactant. *Synthetic Metals*, 79, 17–22.

- Kuhn, H. H. ve Kimbell, W. C. (1989). Electrically conductive textile materials and method for making same. US Patent 4 803 096.
- Kuhn, H. H., Kimbrell, W. C., Fowler, J. E. ve Barry, C. N. (1993)ç Properties and applications of conductive textiles. *Synthetic Metals*, 57, 3707.
- Kuhn, H. H., Child, A. D. ve Kimbrell, W. C. (1995). Toward real applications of conductive polymers. *Synthetic Metals*, 71, 2139.
- Kuhn, H. H. (September 28–October, 1997a). *AATCC's International Conference and Exhibition*, Atlanta, U.S.A., Book of Papers, 114.
- Kuhn, H. H. (1997b). Adsorption at the liquid/solid interface: conductive textiles based on polypyrrole. *Textile Chemist and Colorist*, 29(12), 17-21.
- Kutanic, S., Karakisla, M., Akbulut, U. ve Sacak, M. (2007). The conductive polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite fabrics. *Composites: Part A*, 38, 609–614.
- Lazzaroni, R., Dujardin, S., Boutique, J., Mousty-Debuquoit, C., Riga, J. ve Verbist, J. (1985). Electrochemical synthesis of heteroaromatic polymers : New compounds and novel substrates. *Molecular Crystals Liquid Crystals*, 118, 249.
- Lee, J. Y., Kim, D. Y. ve Kim, C. Y. (1995). Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents. *Synthetic Metals*, 74, 103.
- Lee, K., Cho, S., Park, S. H., Heeger, A. J., Lee, C. W., Lee, S. H. (2006). Metallic transport in polyaniline. *Nature*, 441, 65–68.
- Li, H. H., Shi, C. Q., Ye, W., Li, C. ve Liang, Y. Q. (1997). Polypyrrole-carbon fiber composite film prepared by chemical oxidative polymerization of pyrrole. *Journal Applied Polymer Science*, 64, 2149–54.
- Li, X., Bian, C., Chen, W., Xue, G., Zhu, W. ve Fang, J. (2003). Spectral studies of a polyaniline/diatomite composite. *Spectroscopy Letters*, 36(1), 25–33.

- Lim, V. W. L., Kang, E. T., Neoh, K. G., Ma, Z. H. ve Tan, K. L. (2001). Determination of pyrrole–aniline copolymer compositions by X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*, 181, 317–326.
- Lin, T., Wang, L., Wang, X. ve Kaynak, A. (2005). Polymerising pyrrole on polyester textiles and controlling the conductivity through coating thickness. *Thin Solid Films*, 479 (1-2), 77–82.
- Lopes, C. M. A., Peixoto, G. G. ve Rezende, M. C. (2003). Microwave absorption effectiveness of nonwoven support impregnated with carbon black. *Proceedings SBMO/IEEE MTT-S IMOC 2003*, 771-774.
- Malinauskas, A. (2001). Chemical deposition of conducting polymers. *Polymer*, 42, 3957–3972.
- Marchant, S., Jones, F. R., Wong, T. P. C. ve Wright, P. V. (1998). Free-space microwave characteristics of polypyrrole coated glass fibre. *Synthetic Metals*, 96, 35-41.
- Martens, H. C. F., Broma, H. B., Reedijk, J. A. ve Leeuw, D. M. (1999). Study of the conducting state of polyaniline close to the metal insulator transition, *Synthetic Metals*, 101, 821-822.
- Matilla, H. R. (Ed.) (2006). Intelligent textiles and clothing, Harlin, A., Ferenets, M., Introduction to conductive materials, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, ISBN-13:978-1-84569-005-2, 217-237.
- Meshrama, M. R., Agrawala, N. K., Sinhaa, B. ve Misrab, P. S. (2004). Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 271, 207–214.
- Moon, D. K., Osakada, K., Muruyama, T. ve Yamamoto, T. (1992). *Makromolekular Chemistry*, 193, 1723.

- Mzenda, V. M., Goodman, S. A. ve Auret, F. D. (2002). Conduction models in polyaniline. The effect of temperature on the current-voltage properties of polyaniline over the temperature range $30 < T(K) < 300$. *Synthetic Metals*, 127, 285–289.
- Nowosielski, R., Babilas, R. ve Wrona, J. (2007). Microstructure and magnetic properties of commercial barium ferrite powders. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 20, 1-2, 307-310.
- Oh, H. W., Hong, K. H. ve Kim, S. H. (1999). Electrically conductive textiles by *in situ* polymerization of aniline. *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 2094–2101.
- Olmedo, L., Hourquebie, P. ve Jousse, F. (1993). Microwave absorbing materials based on conducting polymers. *Advanced Materials*, 5, 373-377.
- Omastova, M., Trchova, M., Piontec, J., Prokes, J. ve Stejskal, J. (2004). Effect of polymerization conditions on the properties of polypyrrole prepared in the presence of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate. *Synthetic Metals*, 143, 153–161.
- Onar, N., Ebeoglugil, M. F., Kayatekin, I. ve Celik, E. (2007). Low-temperature, sol-gel-synthesized, silver-doped titanium oxide coatings to improve ultraviolet-blocking properties for cotton fabrics. *Journal Applied Polymer Science*, 106, 514-525.
- Pierre, A. C. (1998). *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London.
- Pomfret, S. J., Adams, P. N., Comfort, N. G. ve Monkman, A. P. (1998). Inherently electrically conductive fibers wet spun from a sulfonic acid-doped polyaniline solution. *Advanced Materials*, 10, 1351–1353.
- Pramanik, N. C., Fujii, T., Nakanishi, M., Takada, J. ve Seok, S. I. (2006). The effect of heat treatment temperature on the microstructure and magnetic properties of

- $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) prepared by sol-gel method. *Materials Letters*, 60, 2718–2722.
- Pron, A., Genoud, F., Menardo, C. ve Nechtshein, M. (1988). The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline. *Synthetic Metals*, 24, 193.
- Radwan, M., Rashad, M. M. ve Hessien, M. M. (2007). Synthesis and characterization of barium hexaferrite nanoparticles. *Journal of Materials Processing Technology*, 181, 106-109.
- Rajagopalan, R. ve Iroh, J. O. (2002). Electrodeposition of adherent polyaniline-polypyrrole composite coatings on low carbon steel. *Journal of Adhesion*, 78(10), 835–860.
- Ram, M. S. ve Palaniappan, S. (2004). A process for the preparation of polianiline salt doped with acid and surfactant groups using benzoyl proxide. *Journal of Material Science*, 39, 3069-3077.
- Reddy, K. R., Lee, K. P. ve Gopalan, A. I. (2008). Self-assembly approach for the synthesis of electro-magnetic functionalized Fe_3O_4 /polyaniline nanocomposites: Effect of dopant on the properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 320, 49–56.
- Roberts, W. ve Schulz, L. A. (1986). Method of forming electrically conductive polymer blends, US Patent 4 604 427.
- Roth, S. (1989). Conducting polymers - present state of physical understanding. *Material Science Forum*, 42(1).
- Rubacha, M. ve Ziêba J. (2006). Magnetic textile elements. *Fibres Textiles in Eastern Europe*, 14, 49-53.

- Ruckenstein, E. ve Park, J. S. (1991). The electromagnetic interference shielding of polypyrrole impregnated conducting polymer composites. *Polymer Composites*, 12(4), 289.
- Rueda, D. R., Arribas, C., Balta Callej, F. J., Fierro, J. L. G. ve Palacios, J. M. (1989). Growth of polypyrrole at the surface of sulphonated polyethylene, *Synthetic Metals*, 28, C77.
- Sahner, N. (2007). Colloidal nanocomposite hydrogel particles, *Colloid Polymer Science*, 285, 413–421.
- Sak-Bosnar, M., Budimir, M. V., Kovac, S., Kukulj, D. ve Duic, L. (1992). Chemical and electrochemical characterization of chemically synthesized conducting polypyrrole. *Journal Polymer Science, Part A. Polymer Chemistry*, 30, 1609–1614.
- Salem, D. R. (Ed.) (2000). *Structure Formation in Polymeric Fibers*, Hanser Publishers, Munich, 366.
- Sharma, R., Lamba, S. ve Annapoorni, S. (2005a). Magnetic properties of polypyrrole-coated iron oxide nanoparticles. *Journal Physics D: Applied Physics*, 38, 3354–3359.
- Sharma, R., Lamba, S., Annapoorni, S. ve Sharma, P. (2005b). Composition dependent magnetic properties of iron oxide-polyaniline nanoclusters. *Journal of Applied Physics*, 97.
- Skotheim, T. A. (Ed.) (1986). *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York.
- Stejskal, J., Trchova, M., Brodinova, J. ve Sapurina, I. (2007). Flame retardancy afforded by polyaniline deposited on wood. *Journal Applied Polymer Science*, 103, 24-30.

- Sun, Z., Geng, Y., Li, J., Wang, X., Jing, X. ve Wang, F. (1999). Catalytic oxidization polymerization of aniline in an H_2O_2 Fe_2^+ system. *Journal of Applied Polymer Science*, 72, 1077.
- Suri, K., Annapoorni, S., Sarkar, A. K. ve Tandon, R. P. (2002). Gas and humidity sensors based on iron oxide–polypyrrole nanocomposites. *Sensors Actuators B*, 81, 277.
- Suri, K., Annapoorni, S., Tandon, R. P. ve Mehra, N. C. (2002). Nanocomposite of polypyrrole-iron oxide by simultaneous gelation and polymerization. *Synthetic Metals*, 126, 137.
- Surig, C., Hempel, K. A. ve Bonnenberg, D. (1994). Hexaferrite particles prepared by sol-gel technique. *IEEE Transactions on Magnetics*, 30(6).
- Teh, G. B., Nagalingam, S. ve Jefferson, D. A. (2007). Preparation and studies of Co(II) and Co(III)-substituted barium ferrite prepared by sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 101, 158–162.
- Toshima, N., Yan, H., Kajita, M., Honda, Y. ve Ohno, N. (2000). Novel synthesis of polyaniline using iron(III) catalyst and ozone. *Chemical Letter*, 1428.
- Topal, U., Ozkan, H. ve Sozeri, H. (2004). Synthesis and characterization of nanocrystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ obtained at 850 °C by using ammonium nitrate melt. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 284, 416–422.
- Ulrich, H. (1993). *Introduction to Industrial Polymers*, Munich. Hanser Publishers.
- Unsworth, J., Kaynak, A., Lunn, B. A. ve Beard, G. E. (1993). Microwave transmission, reflection and dielectric properties of conducting and semiconducting polypyrrole films and powders. *Journal of Material Science*, 28, 3307.

- Vendange, V. ve Colomban, P. (1993). Elaboration and thermal stability of (alumina, aluminosilicate/iron, cobalt, nickel) magnetic nanocomposites prepared through a sol-gel route. *Materials Science and Engineering: A168*, 199.
- Vendange, V., Flavin, E. ve Colomban, P. (1996). Gyromagnetic microwave resonance of cobalt-aluminoborosilicate nanocomposites. *Journal of Materials Science Letters*, 15, 127.
- Vendange, V., Tronc, E. ve Colomban, P. (1998). Towards microwave absorbing metal-oxide nanocomposites: The problem of metal/matrix reaction. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 11, 299–307.
- Wang, M., Singh, H., Hatton, T. A. ve Rutledge, G. C. (2004). Field-responsive superparamagnetic composite nanofibers by electrospinning. *Polymer*, 45, 5505.
- Wang, Z. H., Ray, A., MacDiarmid, A. G. ve Epstein, A. J. (1991). Electron localization and charge transport in poly(o-toluidine): A model polyaniline derivative. *Physical Review B*, 43(5), 4373.
- Wong, P. T. C., Chambers, B., Anderson, A. P. ve Wright, P. V. (1992). Large area conducting polymer composites and their use in microwave absorbing material. *Electronic Letters*, 28(17), 1651.
- Wong, P. T. C., Chambers, B., Anderson, A. P. ve Wright, P. V. (1993a). *IEE Conference Publication* (London), 370, 934.
- Wong, P. T. C., Chambers, B., Anderson, A. P. ve Wright, P. V. (September 1993b) *Proceedings 3rd International Conference Electromagnetics in Aerospace Applications*, Turin, Italy, 263.
- Wright, P. V., Wong, P. T. C., Chambers, B. ve Anderson, A. P. (1994). Electrical characteristics of polypyrrole composites at microwave frequencies. *Advanced Materials for Optics Electronics*, 4, 253.

- Wu, M., He, H., Zhao, Z. ve Yao, X. (2000). Composition dependent magnetic properties of iron oxide-polyaniline nanoclusters. *Journal Physics D: Applied Physics*, 33, 2398–2401.
- Xin, H., Daoud, W. A. ve Kong, Y. Y. (2004). A new approach to UV-blocking treatment for cotton fabrics. *Textile Research Journal*, 74(2), 97-100.
- Yasuda, A. ve Shimidzu, T. (1993). Chemical oxidative polymerization of aniline with ferric chloride. *Polymer Journal*, 25, 329.
- Zhang, H., Liu, Z., Ma, C., Yao, X., Zhang, L. ve Wu, M. (2002). Complex permittivity, permeability, and microwave absorption of Zn- and Ti-substituted barium ferrite by citrate sol/gel process. *Materials Science and Engineering B96*, 289-295.
- Zhang, H., Liu, Z., Ma, C., Yao, X., Zhang, L. ve Wu, M. (2003a). Preparation and microwave properties of Co- and Ti-doped barium ferrite by citrate sol-gel process. *Materials Chemistry and Physics*, 80(1), 134.
- Zhang, H., Wu, M., Yao, X. ve Zhang, L. (2003b). Complex permittivity, permeability, and microwave absorption of barium ferrite by citrate sol-gel process, *Rare Metals*, 22(2), 125-130.
- Zhong, W., Ding, W., Zhang, N., Hong, J., Yan, Q. ve Du, Y. (1997). Key step in synthesis of ultrafine BaFe₁₂O₁₉ by sol-gel technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 168, 196-202.