

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİPROPİLEN KUMAŞ/ POLİANİLİN/ MANYETİK PARÇACIK
KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE ELEKTROMANYETİK DALGA
KORUYUCU ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ali Erdem YÖRÜK

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2020**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Ali Erdem YÖRÜK tarafından hazırlanan “**Polipropilen Kumaş/ Polianilin/ Manyetik Parçacık Kompozitlerin Hazırlanması ve Elektromanyetik Dalga Koruyucu Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı tez çalışması 17/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.



Danışman: Prof. Dr. Mehmet SAÇAK
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Emine ERDEM 
Hacettepe Üniversitesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. Mehmet SAÇAK 
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA 
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

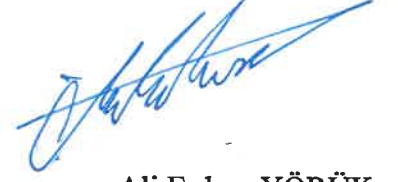
Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

17/01/2020



Ali Erdem YÖRÜK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİPROPİLEN KUMAŞ/ POLİANİLİN/ MANYETİK PARÇACIK KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE ELEKTROMANYETİK DALGA KORUYUCU ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ali Erdem YÖRÜK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

Bu tez çalışmasında, sentetik tekstil endüstrisinde kullanılan en önemli malzemelerden biri olan dokunmamış polipropilen (PP) kumaşlara elektromanyetik (EM) dalga koruyucu özelliği kazandırılması amacıyla, kumaşların iletken polianilin (PAni) ve farklı manyetik (nano)parçacıklar (MP)'lar ile kaplanması sağlandı. Çalışmada kullanılan Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 MP'ları ikili çöktürme yöntemi ile sentezlendi. İletken ve manyetik PP kompozit kumaşlarının hazırlanması işlemi, farklı MP dispersiyonları emdirilmiş PP kumaşların varlığında anilin monomerinin, 1 M HCl ortamında amonyum peroksidisülfat (APS) yükseltgeni ile 0°C'de polimerleştirilmesi ile gerçekleştirildi. Kompozitlerin içerdiği %PAni ve %MP miktarı ile elektriksel yüzey direnci üzerine, monomer ve yükseltgen derişimi ve MP'ın eklenme sırasının etkisi gibi polimerizasyon koşullarının etkileri araştırıldı. En düşük elektriksel yüzey direncine sahip kompozit ($53 \Omega/\text{cm}^2$), önce CoFe_2O_4 MP ile muamele edilmiş ardından 0,36 M anilinin 0,73 M APS ile yürütülen polimerizasyonunda elde edildi. Kompozitlerin içerdiği MP'ların kristal yapıları ve manyetik özellikleri, sırayla X-ışını kırınımı (XRD) ve Titreşimli Numune Magnetometresi (VSM) teknikleri ile belirlendi. PAni ve MP'lar ile PP kumaşların kaplanması sonrası oluşan morfolojik değişiklikler, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile detaylı olarak incelendi. Hazırlanan kompozitlerin EM dalgalara karşı koruyucu özelliğinin incelenmesi işlemi, 30 MHz-3 GHz frekans aralığında elektromanyetik koruma etkinliği (EMSE) ile Yansıma (R_e) ve Absorpsiyon (A_b) bağlı koruma etkinliklerinin ölçümü ile gerçekleştirildi. Buna göre önce MnFe_2O_4 sonra PAni ile kaplanmış kompozit örneği, 6,30 dB'lik EMSE değeri ile en yüksek absorpsiyon (%61) esaslı EM dalga koruyucu özelliği gösterdi.

Ocak 2020, 90 sayfa

Anahtar Kelimeler: İletken polimerler, manyetik özellik, ferrit parçacıkları, iletken kumaş kompozit, elektromanyetik koruma etkinliği

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION OF POLYPROPYLENE FABRIC / POLYANILINE / MAGNETIC PARTICLE COMPOSITES AND INVESTIGATION OF ELECTROMAGNETIC SHIELDING EFFECTIVENESS PROPERTIES

Ali Erdem YÖRÜK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

In the scope of this thesis, to impart electromagnetic (EM) shielding property to the non-woven polypropylene (PP) fabrics, which are one of the most important materials in the synthetic textile industry, were coated with conductive polyaniline (PAni) and different Magnetic (nano)particles (MP). The Fe₃O₄, CoFe₂O₄ and MnFe₂O₄ MPs used in the study were synthesized by the co-precipitation method. The preparation of conductive and magnetic PP composite fabrics was carried out by polymerizing the aniline monomer in the presence of different MP impregnated-PP fabrics, using ammonium peroxydisulfate (APS) as oxidant at 0°C in 1 M HCl. The effects of polymerization conditions such as the concentration of monomer and oxidant and the order of addition of MP on the electrical surface resistance and % PAn and % MP content of the composites were investigated. The composite with the lowest electrical surface resistivity (53 Ω / cm²) was obtained in the polymerization of 0.36 M aniline with 0.73 M APS in presence of CoFe₂O₄ MP-pretreated PP fabrics. The crystal structures and magnetic properties of the MPs contributed to the composites were determined by X-ray diffraction (XRD) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM) techniques, respectively. The morphological changes that occurred after coating the PP fabrics with conductive polymer and MPs were investigated by scanning electron microscopy (SEM) technique, in detail. The investigation of EM shielding property of the composite fabrics was performed by the measurement of electromagnetic shielding effectiveness (EMSE) and relative shielding effectiveness by Reflection (Re) and Absorption (Ab) of the samples within 30 MHz-3 GHz frequency range. Accordingly, the composite coated with first MnFe₂O₄, and then PAni, showed the highest EM shielding property (6.30 dB) with an absorption-based shielding (61%).

January 2020, 90 pages

Key Words: Conductive polymers, magnetic property, ferrite particles, conductive fabric composite, electromagnetic shielding effectiveness

TEŞEKKÜR

Araştırmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen tez danışmanım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet SAÇAK'a (Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı) sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmalarım boyunca deneyim ve yardımlarıyla bana destek veren sayın hocam Prof. Dr. Meral Karakışla Şahin'e (Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca bana her an destek veren ve teşvik eden değerli hocam Arş. Gör. Dr. Meryem Kalkan Erdoğan'a teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne gelinceye kadar çok büyük bir özveri gösteren anneme ve babama çok teşekkür ederim.

Ali Erdem YÖRÜK
Ankara, Ocak 2020

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Manyetizma	3
2.1.1 MP'lar	6
2.1.2 MP sentez yöntemleri.....	9
2.2 İletken Polimerler.....	16
2.2.1 PA尼	17
2.3 PP.....	23
2.4 Kompozitler	28
2.5 Elektromanyetik Girişim.....	29
2.6 Kaynak Özetleri	33
2.6.1 İletken polimer/MP kompozitler	33
2.6.2 MP ve iletken polimer içeren kumaş kompozitler	34
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	37
3.1 Materyal	37
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	37
3.1.2 Çalışmalarda kullanılan cihazlar	37
3.2 Yöntem	38
3.2.1 MP sentezi	38
3.2.2 Kompozitlerin hazırlanması.....	39
3.2.2.1 PP/PAni kompozit kumaşlarının hazırlanması.....	39
3.2.2.2 PAni ve MP içeren PP kumaş kompozitlerin hazırlanması	39
3.2.3 Karakterizasyon çalışmaları	41
3.2.3.1 Direnç ölçümleri	41
3.2.3.2 XRD	41
3.2.3.3 SEM ve EDX.....	41
3.2.3.4 VSM.....	42
3.2.3.5 EMSE ölçümü.....	42
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	43
4.1 MP Sentezi	43
4.2 PP/PAni Kompozitleri	44
4.2.1 Polimerizasyon sıcaklığı etkisi	44
4.2.2 Monomerde bekletmenin etkisi.....	45
4.2.3 Monomer derişiminin etkisi	47
4.2.4 Yükseltgen derişiminin etkisi.....	49
4.3 PAni ve MP İçeren PP Kumaş Kompozitler	51

4.3.1 PP/MP/PAni kompozitinin hazırlanması.....	51
4.3.2 PP/PAni/MP kompozitinin hazırlanması.....	52
4.4 Karakterizasyon	53
4.4.1 XRD	53
4.4.3 VSM.....	54
4.4.4 SEM-EDX	56
4.4.5 EMSE	63
5. SONUÇLAR	69
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ.....	78



SİMGELER DİZİNİ

PP	Polipropilen
PPy	Polipirol
EM	Elektromanyetik
EMSE	Elektromanyetik koruma etkinliği
PAni	Polianilin
PTh	Politiyofen
APS	Amonyum peroksidisülfat
MP	Manyetik parçacık
XRD	X-ışınları kırınımı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDX	Enerji dağıtıcı x-ışınları spektroskopisi
VSM	Titreşimli numune magnetometresi
T	Geçirgenlik
Re	Yansıma
Ab	Absorbans
Fe ₃ O ₄	Manyetit
CoFe ₂ O ₄	Kobalt ferrit
MnFe ₂ O ₄	Mangan ferrit
M _w	Kütlece ortalama mol kütlesi
M _n	Sayıca ortalama mol kütlesi
Naylon 6,6	Poli(hekzametilen adipamit)
Naylon 6	Poli(ϵ -kaprolaktam)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Tales.....	3
Şekil 2.2 Mıknatıs taşı.....	3
Şekil 2.3 Orbital ve spin manyetik momentler.....	5
Şekil 2.4 Bir doğru boyunca taşınan akımın oluşturduğu manyetik alan	6
Şekil 2.5 XY_2O_4 kristallerin yapıları.....	7
Şekil 2.6 Önemli spinel ferritlerin manyetik momentleri	8
Şekil 2.7 MP Sentez yöntemlerinin kullanım yüzdeleri	9
Şekil 2.8 Lamer diyagramı.....	12
Şekil 2.9 Değişik pH'larda Fe_3O_4 'ün davranışı	13
Şekil 2.10 Termal parçalanma metot ile MP oluşumu.....	14
Şekil 2.11 Bazı doplanmamış iletken polimerler	16
Şekil 2.12 Malzemelerin iletkenlik değerleri	17
Şekil 2.13 PANi'nin genel yapısı.....	18
Şekil 2.14 Anilinin radikal katyonunun oluşumu ve kararlı rezonans sınır formülleri...	20
Şekil 2.15 PP oluşum tepkimesi.....	24
Şekil 2.16 PP'nin uzayda dizilişlerine göre oluşturduğu yapılar	25
Şekil 2.17 Gaz faz PP üretim şeması	26
Şekil 2.18 Bulk faz PP üretim şeması	27
Şekil 2.19 EM dalga bileşenleri	29
Şekil 2.20 EM dalga korunma etkinlikleri	30
Şekil 2.21 Çeşitli iletkenlik değerleri olan malzemelerin EMI koruma mekanizmaları.	32
Şekil 3.1 PP/MP/PANi kompozitin hazırlanması	40
Şekil 3.2 PP/PANi/MP kompozitin hazırlanması	41
Şekil 4.1 Fe_3O_4 MP'lar.....	43
Şekil 4.2 Fe_3O_4 'ün oluşum mekanizması.....	44
Şekil 4.3 PANi/PP kompozitinin hazırlanmasında sıcaklık değişiminin homojen kaplanması üzerindeki etkisi	45
Şekil 4.4. PANi/PP kompozitinin hazırlanmasında monomerde bekletmenin homojen kaplanması üzerindeki etkisi	46
Şekil 4.5 PANi/PP kompozitlerin içerdiği %PANi ve yüzey direnci üzerine monomerde bekletmenin etkisi (APS/anilin mol oranı: 1/5, polimerizasyon sıcaklığı: 0°C, süre: 2 saat, ortam 1 M HCl)	47
Şekil 4.6 APS miktarı sabit tutularak monomer miktarının $mol_{APS}/mol_{anilin}:2/1-1/20$ aralığındaki değişiminin kaplama homojenliği üzerindeki etkisi.....	48
Şekil 4.7 APS miktarı sabit tutularak monomer miktarındaki değişimin etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 0°C, süre: 2 saat, ortam 1 M HCl).....	49
Şekil 4.8 Monomer miktarı sabit tutularak APS miktarının $mol_{APS}/mol_{anilin}:1/40-4/1$ aralığındaki değişiminin kaplama homojenliği üzerindeki etkisi.....	50
Şekil 4.9 PANi/PP kompozitlerin içerdiği %PANi ve yüzey direnci üzerine APS derişiminin etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 0°C, süre: 2 saat, ortam 1 M HCl)	51
Şekil 4.10 Manyetit, kobalt ve mangan ferrite ait XRD difraktogramı	53
Şekil 4.11 Kurutulmuş MP'ların mıknatıs karşısındaki davranışları	54
Şekil 4.12 MP'ların oda sıcaklığındaki histeresis davranışları	55

Şekil 4.13 a-b PP kumaş, c-e PP/PAni kompozite ait SEM mikrografları	56
Şekil 4.14 PP/PAni kompozite ait EDX spektrumu (%PAni: %65)	57
Şekil 4.15 PP/MP (a-c: Fe_3O_4 , d-f: CoFe_2O_4 ve g-ı: MnFe_2O_4) kompozitlerinin SEM mikrografları	57
Şekil 4.16 PP/MP kompozitine ait EDX spektrumları	58
Şekil 4.17 PP/MP/PAni (a-c: Fe_3O_4 , d-f: CoFe_2O_4 ve g-ı: MnFe_2O_4) kompozitlerin SEM mikrografları	59
Şekil 4.18 PP/MP/PAni kompozitine ait EDX spektrumları	60
Şekil 4.19 PP/PAni/MP (a-c: Fe_3O_4 , d-f: CoFe_2O_4 ve g-ı: MnFe_2O_4) kompozitlerin SEM mikrografları	61
Şekil 4.20 PP/PAni/MP kompozitine ait EDX spektrumları	62
Şekil 4.21 Kompozit kumaşların EMSE grafikleri (a: PP/PAni kompozit, b: PP/MP/PAni kompozitler, c: PP/PAni/MP kompozitler)	63
Şekil 4.22 PP/PAni kompozitine ait Ab, T ve Re değerleri	64
Şekil 4.23 PP/MP/PAni kumaş kompozitlerine ait Ab, T ve Re değerleri (a: PP/ Fe_3O_4 /PAni, b: PP/ CoFe_2O_4 /PAni ve c: PP/ MnFe_2O_4 /PAni)	65
Şekil 4.24 PP/PAni/MP kumaş kompozitlerine ait Ab, T ve Re değerleri (a: PP/PAni/ Fe_3O_4 , b: PP/PAni/ CoFe_2O_4 ve c: PP/PAni/ MnFe_2O_4)	66
Şekil 4.25 PP/ MnFe_2O_4 /PAni kumaş kompozitlerine ait EMSE, Ab, T ve Re değerleri	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 MP'ların farklı sentez yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları	10
Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan PP kumaşların özellikleri	37
Çizelge 4.1 PAni/PP kompozitinin hazırlanmasında sıcaklık değişiminin incelenmesi	44
Çizelge 4.2 PP/MP/PAni kompozitlerinin farklı MP ile verim ve yüzey direnç değerleri	52
Çizelge 4.3 PP/PAni/MP kompozitlerinin farklı MP ile verim ve yüzey direnç değerleri	52
Çizelge 4.4 Örneklerin EMSE değerlerinden hesaplanan ortalama % Ab, % Re,bağlı koruma etkinlik değerleri.....	68

1. GİRİŞ

Son zamanlarda, tüm elektronik cihazlarda ve radyasyon kaynaklarında, elektromanyetik sinyallerin neden olduğu girişimleri önlemek için elektromanyetik koruyucu ve mikrodalga emici malzemelerin geliştirilmesine büyük bir ilgi vardır. Telekomünikasyon cihazlarının ve elektronik ürünlerin aşırı gelişmesi ile, tüm bu araçların uzun ömürlü, verimli ve birlikte güvenli bir şekilde çalışması için elektromanyetik girişim (EMI) azaltıcı çözümlerin geliştirilmesi gereklidir. Esasen elektromanyetik dalga, manyetik bir alan ve birbirine dik bir elektrik alan olmak üzere iki bileşene sahiptir. Bu nedenle, absorblayıcı malzemeler, etkili bir absorbsiyon için elektromanyetik enerjiyi diğer enerji türlerine dönüştürerek veya elektromanyetik dalgaları basitçe dağıtarak her iki bileşeni de ortadan kaldırmalıdır. Bu yüzden emilim dielektrik kaybı, manyetik kayıp ve empedans uyumu, olmak üzere üç ana faktöre dayanır.

Farklı frekanslardaki ışımlar elektrik ile çalışan aletlerin verimlilikleri ve ömürleri üzerinde azaltıcı etki yaratabildiği gibi canlıların yaşamı özellikle de insan yaşamı üzerinde uzun ve kısa vadede hissedilen olumsuz etkiler olmak üzere biyolojik olarak iki tür etki yaratmaktadır (Yılmaz 2014).

Bunlardan kısa vadede hissedilenler; stres, uykusuzluk, migren, cilt problemleri, hafıza kaybı, kilo alımı iken uzun vadede Kanser, üreme sistemi bozuklukları gibi rahatsızlıklar görülmektedir (Türkkan ve Pala 2009). Hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelen bu aletler elektromanyetik olarak çevremizi kirletmektedir. Bu nedenle, EM kalkanlama etkinliği olan ucuz ve pratik malzemeler geliştirilmelidir.

Doğal ve sentetik polimerlerin üstün özelliklere sahip olması nedeniyle çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır. Bu çalışma, elektronik ve tekstil sanayisinde kullanımı ile ilişkilidir. Aynı zamanda polimerlerin genellikle yalıtkan özelliğe sahip olmasından dolayı, insan sağlığına zarar verebilen elektromanyetik girişime neden olan elektromanyetik ışınları geçirmektedir ve statik yük birikimine neden olması ise bir

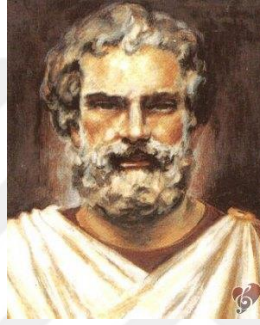
diğer dezavantajıdır. Bu sebeplerden dolayı son zamanlarda araştırmacılar sentetik lif ve kumaşlara elektriksel iletkenlik kazandırmak için çeşitli çalışmalar üzerine yoğunlaşmışlardır ve metal ya da iletken polimerler ile desteklenmiş iletken kompozit kumaşlar hazırlayabilmişlerdir. Bazı sektörlerde, tekstil malzemelerine iletkenlik özelliği kazandırmak için kullanılan metaller ağırlıklarından dolayı yerlerini iletken polimerlerle hazırlanmış kompozitlere bırakmıştır.

Bu tez çalışmasında, tekstil kumaşlarından dokunmamış PP kumaş, iletken polimerlerden PANi ve çeşitli MP'lar (Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4) ile kaplanarak kompozitler oluşturulmuş ve bu kompozitlerin elektromanyetik ışımalara karşı koruyucu özelliklerinin olması amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Manyetizma

Manyetizma ile ilgili tarihte ilk bilimsel tartışmayı başlatan kişinin MÖ 625-545 yılları arasında Milet antik kentinde yaşayan Tales olduğu, Aristoteles tarafından söylenmektedir. Gene aynı yıllarda Hindistanlı bir doktor olan Sushrot mıknatısı cerrahi amaçlar ile kullanan ilk kişiydi.



Şekil 2.1 Tales

Manyetizma adı ilk olarak eski Çin’de, MÖ 4.yy’da yazılan “The Master of Demon Valley” kitabında geçmektedir. MÖ 2.yy’da yazılmış “Lüshi Chunqui” metninde ise “mıknatıs taşı demiri kendisine yaklaştırıyor ya da uzaklaştırıyor” ibaresi geçmektedir. Manyetik pusulanın icadı 1.yy’da yaşamış Lunheng ile başlamıştır. Daha sonraları 11. yy’da yaşamış Çinli bilim insanı Shen Kuo manyetik pusula iğnesi ve bu iğnenin kuzeyi gösteren doğrunun geliştirmesiyle “Dream Pool Essay” kitabının yazmıştır. MÖ 12.yy’a



Şekil 2.2 Mıknatıs taşı

gelindiğinde mıknatıs taşı ilk defa Çinliler tarafından yön bulma amacı ile kullanılmaktaydı. Aynı zamanda gene Çinliler tarafından yapılan mıknatıs taşından bir kaşık da her zaman güneyi göstermekteydi.

Mıknatısı yön tayin etmek için Avrupa'ya ilk tanıtan kişi, Alexander Neckam'dır (1187). Avrupa'da mıknatıs üzerine 1269 yılında Maricourtlu Peter'ın yazdığı "Epistola de magnete" eseri yazılan ve kaybolmayan ilk eserdir.

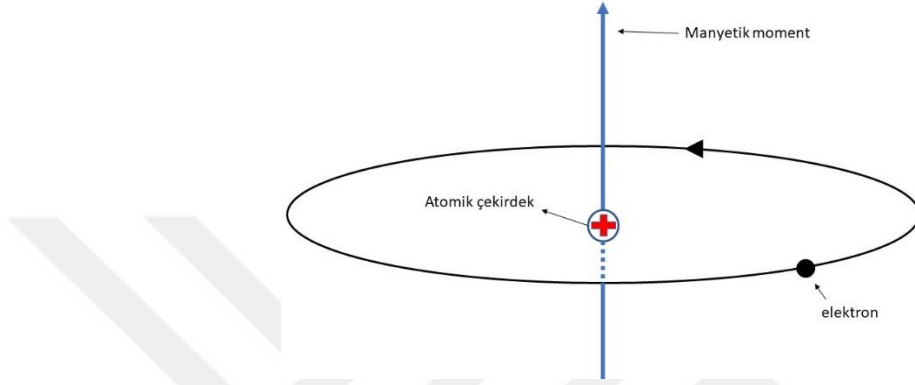
Elektrik ve manyetizma arasındaki ilişki bir tesadüf eseri Kopenhag Üniversitesi'nde profesörlerinden Hans Christian Ørsted tarafından bulunmuştur. Ørsted bir gün bir deney esnasından elektrik akımının pusula iğnesinin hareket ettirdiğini gözlemlemiş ve bu olay çeşitli deneylerin öncüsü olmuştur. Örneğin Ander-Marie Ampere 1820 yılından kapalı çembersel bir yol boyunca hesaplanan manyetik alanın yolun çevresi boyunca bulunan akım ile ilgili olduğunu, Carl Friedrich Gaus, Jean-Baptiste Biot ve Felix Savart akım taşıyan telin çevresinde oluşturduğu manyetik alanı hesaplamayı sağlayan denklemi, 1831 de Michael Faraday değişen manyetik alanın, telin imlekleri üzerinde indüklenmiş voltaj yarattığını buldu. Daha sonrasında Maxwell denklemleri hesaplandı ve geliştirildi.

Geliştirilen bu denklemler optik, elektrik ve manyetizmayı birbirleri içerisinde harmanlayarak elektromanyetizmayı ortaya atan denklemlerdir. Einstein 1905 yılında kendisinin ortaya attığı özel görelilik teorisini açıklamak amacı ile bu denklemlerden yararlandı.

21.yy'da da elektromanyetizma ile ilgili çalışmalar Gauge teorisi, kuantum elektrodinamiği, elektrozayıf kuvvet ve standart model vb. gibi temel teoriler içerisinde devam etmektedir.

Manyetizma, yüklerin yörüngesel manyetik momentleri ve elektrik akımı olmak üzere iki kaynaktan ortaya çıkar. Bunlardan ilki şekil 2.3'de verildiği üzere elektronun atom

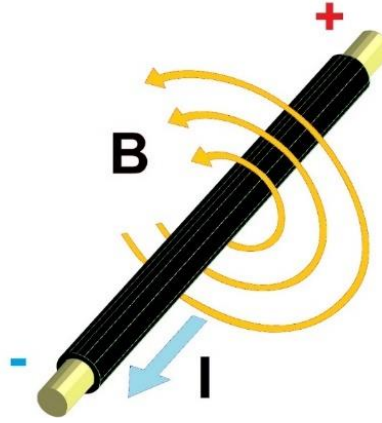
çekirdeği etrafında yaptığı yörüngesel hareketten kaynaklanmaktadır (Dionne 2009). Bir elektrik yük taşıyan elektronlar, yükün yörüngesel hareketinden kaynaklı elektrik akımı oluşturur. Bu elektrik akımıysa yörüngesel manyetik momentin oluşmasına sebep olur. Elektronlar aynı zamanda kendi eksenleri etrafında da dönerler. Bu dönme hareketine spin denir. Spin hareketi yapan elektrik yüklü elektron spin manyetik moment oluşturur.



Şekil 2.3 Orbital ve spin manyetik momentler

Pauli prensinde; bir yörüngede maksimum iki elektron çifti bulunur ve yörüngede iki elektron çifti var ise bu iki elektronun spin manyetik momentleri birbirlerine zıttır. Bu zıtlık spin manyetik momentlerin etkisini ortadan kaldırır ve sadece yörüngesel hareketten kaynaklanan manyetik momentler kalır. Eğer ki yörüngede tek elektron var ise elektronun hem yörüngesel hem de spin manyetik momentleri mevcuttur. Buna göre bütün maddelerin mıknatıslanma özelliği taşıdığı sonucu çıkarılır. Maddenin manyetik özellikleri, yörüngedeki elektron sayısına, elektronların çekirdek ve kendi etraflarındaki dönüşlerinden kaynaklanan manyetik momentin baskın olmasına, kristal kafesteki atomik manyetik momentlerin birbirleri ile olan etkileşimine ve atomların veya iyonların kristal kafesindeki dizilişlerine bağlıdır.

Diğer bir manyetizma kaynağı olan elektrik akımında ise şekil 2.4’de gösterildiği üzere iletken bir tel boyunca geçen elektrik akımı (I) bir manyetik alan (B) oluşturur. Oluşan bu manyetik alan, akım geçiren teli çevreleyen dairesel alan çizgileri olarak gözde canlandırılabilir.



Şekil 2.4 Bir doğru boyunca taşınan akımın oluşturduğu manyetik alan

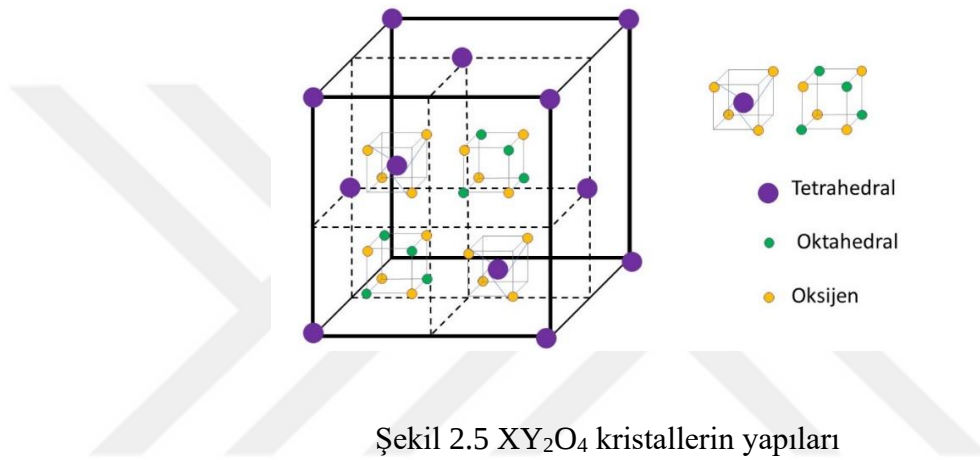
2.1.1 MP'lar

MP'lar, ayırma sistemleri, veri depolama, katalizör ve manyetik rezonans gibi biyomedikal kullanımlar dahil olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Her potansiyel uygulama farklı ve spesifik özellikler gerektirmektedir.

MP'lardan, yaygın olarak kullanılan ferritlerin, kaliteli bir yalıtkan olması, manyetik çekirdek olarak kullanılmasını sağlar. Manyetik alan içerişine bırakılan metalik ferromanyetik maddeler, indüksiyon akımından kaynaklı büyük miktarda ısı kayıplarını ortaya çıkarır. Ferritlerden üretilmiş mıknaıslarda, yüksek dirençlerin var olması bu kayıpları önemli ölçüde düşürür. Ferromanyetik maddelerin tersine ferritelerin iletkenlikleri çok düşüktür. Aynı zamanda uzun dalga boyları içinde elektromanyetik dalgaları soğururlar. Bu olağan üstü özelliğın nedeni metaller ışığı yansıtıırken yalıtkanlar ışığı geçirirler. Ferritlerin kristal yapılarından kaynaklı elektromanyetik radyasyon ve manyetik momentin ışık frekansında çevrilmesine sebep olur. Işığın absorbsiyon aralığı maddenin kristal yapısına bağılı olmakla birlikte polikristal bir madde yaygın bir radar frekansında emilmesine olanak sağlar.

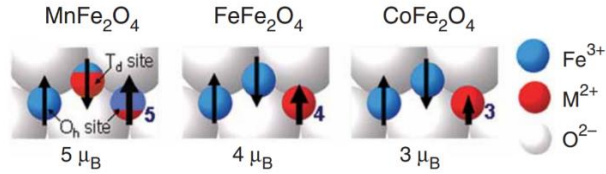
Manyetik özellikleri ve kristal yapılarına bağılı olarak, ferritler spinel (MFe_2O_4 ; $M=Mn, Fe, Co, Ni, Zn$), garnet ($M_3Fe_5O_{12}$; $M = \text{nadir toprak katyonları}$), hekzaferrit ($SrFe_{12}O_{19}$ ve $BaFe_{12}O_{19}$) ve ortoferrit ($MFeO_3$; $M = \text{nadir toprak katyonları}$) olarak sınıflandırılır

(Dionne 2009). Magnezyum aluminat ($MgAl_2O_4$) mineralinden gelen kristal yapı spinel olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal formülü XY_2O_4 ($X^{2+} Y_2^{3+} O_4$) olan homojen materyallerden spinel ferritler X ve Y sırası ile tetrahedral ve oktahedral kristalografik alana yerleşmiş metal katyonlarıdır (Şekil 2.5) (Kefeni vd. 2017). Bu yapıdaki kristallerde oksijenler yüzey merkezli kübik yapıda yerleşmektedir. X^{2+} iyonları sadece oktahedral alana yerleşirken Y^{3+} iyonlarıysa oktahedral ve tetrahedral alanlarda bulunmaktadır. Şekil 2.6’de bazı spinel ferritlerin yapısı verilmiştir.



MFe_2O_4 kimyasal formülü içinde Fe(III) ve M(II) katyonlarının kristalografik alan seçmelerine göre üç muhtemel spinel ferrit yapısı durumu vardır. Bu yapılar, normal zıt ve karışık spinel ferritlerdir. Normal spinel ferrit bünyesinde tetrahedral alan içerisinde M(II) varken, oktahedral alan içerisinde Fe(III) vardır. Normal spinel ferritlere örnek olarak $ZnFe_2O_4$ gösterilebilir. Ters spinel ferrit yapılarında, Fe(III) iki bölgede de eşit bir şekilde dağılırken, M(II) yalnız oktahedral alanda var olur. Örneğin Fe_3O_4 ve $NiFe_2O_4$ ters spinel ferritlerdir. Karışık spinel ferrit yapılarındaysa iki metal iyonu da hem tetrahedral hem de oktahedral alanları geliş güzel bir şekilde işgal eder. $MnFe_2O_4$ bu yapılar örnek olarak verilebilir (Kefeni vd. 2017). Şekil 2.6’da bazı MP’ların manyetik momentleri verilmiştir (Lee vd. 2007). Şekilde Fe_3O_4 ’ün yapısı incelendiğinde demir atomlarından iki tanesi +3 değerlikli bir tanesinin ise +2 değerlik aldığı görülmektedir. +3 değerliğindeki Fe atomları karşıt yönde olacak bir biçimde

konumlandığı için birbirlerinin momentlerini sıfırlarlar. Bu yüzden manyetik momenti +2 değerlikli Fe atomu sağlar.



Şekil 2.6 Önemli spinel ferritlerin manyetik momentleri

Aynı zamanda ferritler sert ve yumuşak olmak üzere iki grupta incelenebilmektedir. Yumuşak koersiviteye sahip ferritler transformatör ya da elektromanyetik çekirdeklerde kullanılmakta olup nikel, çinko ve mangan bileşiklerini meydana getirmektedir. Manyetik açıdan düşük koersivitelerinin olması fazla enerji kaybına uğramadan kolay bir şekilde tersine çevrilebilmesi olarak düşünülür. Aynı zamanda bu tip ferritlerin yüksek öz dirençleri vardır ve bu durum çekirdekteki enerji kayıplarının önüne geçebilmektedir. En çok görülen yumuşak ferritler Mn-Zn ve Ni-Zn ferritlerdir. Bu ferritlerden Mn-Zn ferritte, diğerine göre daha fazla manyetik geçirgenliği ve doyum indüksiyonu vardır. Diğer yandan Ni-Zn ferritlerinse Mn-Zn ferritlerine nazaran daha büyük bir direnç değerleri vardır. Sert ferritler kalıcı mıknatıs olarak bilinirler. Bu ferritler yüksek remanans ve koersivite değerlerine sahiptirler. Koersivite değerleri yüksek olduğu için demanyetize olmaları zordur. Bu malzemenin sert mıknatıs olarak tanımlanması için önde gelen özelliklerden bir tanesidir. Bu sert ferritler örnek olarak BaFe₁₂O₁₉ ve SrFe₁₂O₁₉ verilebilir.

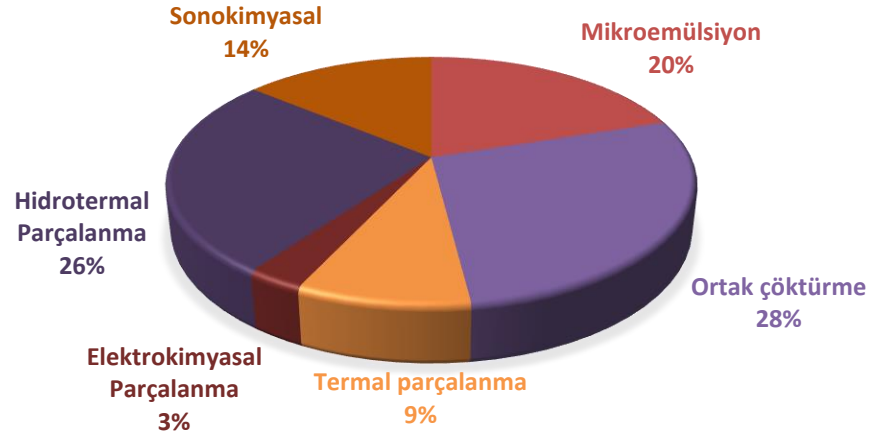
Son zamanlarda malzemelerin manyetiklik derecelerini ayarlayabilmek amacı ile yumuşak ve sert ferritlerden yapılmış kompozitler oluşturulmaktadır. Sert ve yumuşak fazlar arasında ki etkileşimler, koersivite ve manyetizasyon karşılıklarında azalma veya artmanın olmasına sebep olmaktadır. Farz edelim ki komşu iki atomdan ilk atomun elektronu, o atomun protonu etrafında döndüğünde, ikinci atomun elektronunda kendi protonu etrafında dönsün. Hangi elektronun hangi atomun etrafında döndüğü bilinemediğinden dolayı elektronlar birbirinden ayırt etmek mümkün değildir. Bu

durumda elektronların birbirleri arasında yer değiştirmesi durumuna değiş tokuş etkileşimi, iki atomun toplam enerji değerine ise de değiş tokuş enerjisi olarak tanımlanmaktadır.

Elektriksel bir alan varlığında, nötr bir atomun pozitif yükleri uygulanan alan doğrultusunda yönelir, negatif yükler ise bu alanın zıttı doğrultusunda yönelme eğilimi sergilerler. Bu şekilde atomda meydana gelen dipoller elektriksel polarizasyon olarak tanımlanırlar. Yarı iletken maddelerde ve ferritlerde sınır yük polarizasyonunu gözlemlenmektedir ve iyonların difüzyonundan dolayı meydana gelmektedir.

2.1.2 MP sentez yöntemleri

Son zamanlarda MP'lar çeşitli uygulama alanlarında, farklı potansiyellere sahip oldukları için sentezlenmelerinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. şekil 2.7'de bu parçacıkların sentez yönteminde tercih edilen yüzdeler verilmektedir. Çizelge 2.1'de ise bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları verilmiştir (Ali vd. 2016).



şekil 2.7 MP Sentez yöntemlerinin kullanım yüzdeleri

Çizelge 2.1 MP'ların farklı sentez yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Teknikler	Ürün morfolojisi	Avantajları	Dezavantajları
İkili çöktürme	Küresel	Basit ve etkili	Hassas bir stokiometrik sentezi için uygun değil
Mikroemülsiyon	Küresel ve düzensiz	Uygulaması kolay	Parçacık boyutunun kontrolü problemli
Termal parçalanma	Geniş dağılımlı yaklaşık	Parçacık boyutu ve şekilleri kolayca kontrol edilebilir	Yükse reaksiyon sıcaklığı gerektir
Sonokimyasal	Bipiramitler, küreler veya kesilmiş çubuklar	Dar parçacıklarda boyut dağılımı	Mekanizma hala iyi anlaşılmadı
Solvotermal parçalanma	Uzun, kompakt düzensiz küreler	Parçacık boyutu ve şekilleri kolayca kontrol edilebilir	Yüksek basınç ve reaksiyon sıcaklığı

İkili Çöktürme Yöntemi

İkili çöktürme yöntemi, MP'ların su varlığındaki çözeltilerde elde edilmesinin basit ve etkili yollarından birisidir. Genellikle oda sıcaklığında ve yalıtımlı inert bir atmosfer ortamında baz varlığında sentezlenir. Genellikle sulu ortamda hazırlanan ferritlerin reaksiyon denklemleri Eşitlik 2.1 de verilmiştir.

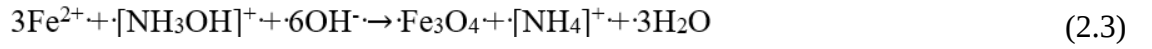


Eşitlik 2.1 de verilen reaksiyon denkleminde metal yerine nikel (Ni), çinko (Zn), magnezyum (Mg), bakır (Cu), kobalt (Co), mangan (Mn), demir (Fe) gibi metallerde kullanılabilir. Bu yöntemde oksijensiz ortamda metal/demir'in stokiometrik olarak oranı 1/2'dir ve 8-14 pH aralığında tam çöktürme sağlanmaktadır (İida vd. 2007). Fe₃O₄ MP'ları ortam koşullarında çok fazla stabil değildir. Oksijenli ortamda basitçe kahve renkteki maghemite parçacıklarına (δ-Fe₂O₃) yükseltgenirler. Ortamda bulunan

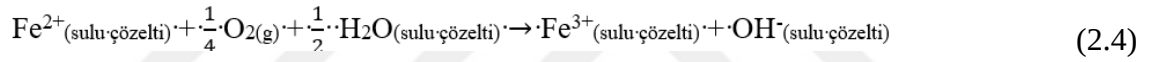
çözünmüş oksijen hidrazin ($N_2H_4 \cdot H_2O$)'le birlikte tepkimeye girip ortamda uzaklaştırılabilirler (Eşitlik 2.2) (Hong vd. 2008).



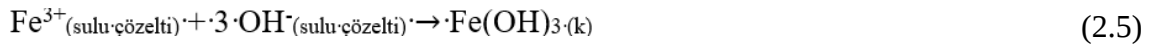
Çözeltide bulunan demir (II) iyonu sonradan oluşan hidroksilamonyum katyonu ($[NH_3OH]^+$) ile tepkimeye girip manyetiti oluşturur (Eşitlik 2.3)



Eşitlik 2.4'deki reaksiyon denkleminde Fe^{2+} iyonlarının tükenene kadar dönüşüm devam eder.



Eşitlik 2.5 de görüldüğü üzere kırmızı kahverengimsi $Fe(OH)_3$ oluşumu, bu dönüşüm sonrasında gözlemlenmiştir (Liu vd. 2004).

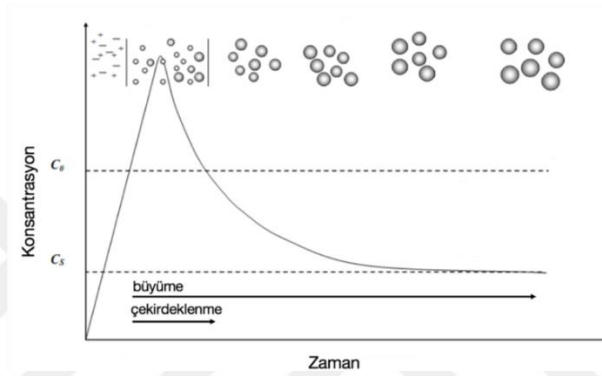


Ferrimanyetik özelliğinden dolayı Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), manyetik özelliğin azalmasına neden olmaz.



Bu yüzden bilinçli bir şekilde Fe_3O_4 MP'larını, maghemit dönüşmesi amacıyla okside olması sağlanır. Dönüşümü tamamlamak adına, MP'lar asidik ortamda dağıldıktan sonra demir nitrat eklenir.

Bu yöntemde ortamda bulunan maddeler şekil 2.8'de Lamer diyagramında verildiği gibi kritik doyum noktasına gelene kadar, ilk adımda küçük çekirdekler oluşur ve kristal büyümesi ile devam eder.



Şekil 2.8 Lamer diyagramı

Aynı zamanda çekirdekleşmenin meydana geldiği aşırı doymuş çözeltilerde kristal büyüdüktan sonra MP'ların boyut dağılımı daha küçük olmaktadır. Parçacıkların boyutunun oluşumunda çekirdekleşme adımı önemli yer tutmaktadır. Çekirdekleşme basamağının baskın olması durumunda küçük boyutlu tanecikler oluşmasının yanı sıra kristal büyümesi basamağının baskın olması durumundaysa daha büyük boyutlu tanecikler meydana gelmektedir (Fu 2012).

Sulu sistemlerdeki MP'lar hidratlanırlar ve üzerlerinde Fe-OH grupları meydana gelir. Çözeltinin pH'ına bağlı olarak Fe-OH grupları hidronyum (+H) veya hidroksil (-OH) iyonları ile reaksiyona girip üzerlerinde pozitif ya da negatif yükler oluştururlar. MP'ların stabilitesi, silika ve polimerlerle kaplanarak elektrostatik stabilizasyon veya surfaktantlar ile muamele edilerek sterik stabilizasyon sağlanmaktadır.

Aynı zamanda MP'ların, bileşimleri, boyutları ve şekilleri bakımından, $\text{Fe}^{3+}/\text{M}^{2+}$ oranına, ortamın sıcaklığı, pH'ı, iyonik kuvveti ve inert atmosfer şartlarını sağlayan N_2 gazının ortamda oluşturduğu baloncığa; başlangıçta kullanılan tuzların türlerine bağlıdır (Şekil 2.9) (Faraji vd. 2010).



Şekil 2.9 Değişik pH'larda Fe_3O_4 'ün davranışı

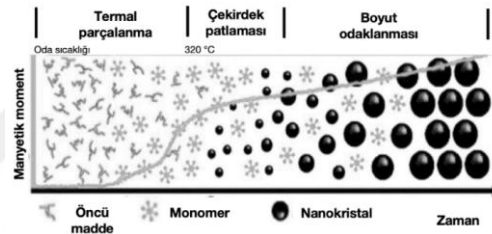
Sentezlenmesini basit ve etkili olmasından dolayı ikili çöktürme çoğunlukla tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Tepkime sıcaklığı ve süresinin, düşük ve kısa olması nedeni ile diğer yöntemlere nazaran kullanışlıdır. Aynı zamanda çözücü olarak kullanılan suyun çevreye herhangi bir zarar vermemesi ve tepkime sonrası verimin diğer yöntemlere göre yüksek olması diğer avantajlarındandır. Fakat MP'ların şekillerinin ve boyutlarının dağılımlarının kontrolsüz ve dar olması bu yöntemin dezavantajlarındandır (Ali vd. 2016).

Mikroemülsiyon

Benzer boyut aralığında MP sentezlemek amacıyla yağ/su mikroemülsiyon metottu en çok kullanılan metottur. Bu yöntemde surfaktant yağ ve suyun arasındaki ara yüzey gerilimini azaltmaktadır. Bundan dolayı çözelti şeffaflaşmaktadır. Benzer boyutlarda farklı morfolojileri olan MP'lar sentezlenmesine olanak sağlamsı bu yöntemin avantajlarından olmasının yanı sıra fazla miktarda çözücü kullanılması ve verimin düşük olması bu metottun dezavantajlarındandır.

Termal parçalanma

Bu yöntemde yüksek sıcaklıklarda, MP'ların başlangıç maddelerinden uzaklaşmasından kaynaklı, yüksek miktarda tek boyut dağılımı olan MP'lar meydana gelmektedir. MP'ların boyutlarını ve morfolojilerini belirlemek için kullanılan parametreler, çözücü oranları, yüzey aktif maddeleri ve başlangıç maddeleridir (organometalik bileşikler). Aynı zamanda şekil 2.10'de görüldüğü gibi tepkimenin zamanı sıcaklığı ve olgunlaşma basamakları da MP'ların büyüklük ve morfoloji kontrollerinde büyük önemi vardır (Kwon vd. 2007, Faraji vd. 2010).



Şekil 2.10 Termal parçalanma metot ile MP oluşumu

Bu yöntem kullanılarak MP sentezlenmesinde iki farklı yaklaşım vardır. Bunlardan birincisi başlangıç maddesi olan metal karbonilin parçalanmasından sonra atmosfer ortamında oksitlenmesi veya yükseltgen bir madde yardımı ile yüksek sıcaklıklarda prosesin tamamlanmasıdır. İkincisi ise katyonik bir metal merkezi olan başlangıç maddesinin indirgen madde olmaksızın parçalanmasıdır. Bu yöntemin MP boyutu, yüzey yapılarının kontrolü ve oluşan ürünün verimi bakımından en iyi yöntemlerden b olmasının yanı sıra karmaşık süreçlere neden olması ve diğer metotlara göre çok yüksek sıcaklıklara gereksinim duyması bu yöntemin olumsuz yönlerindendir.

Solvothermal parçalanma

Bir diğer adı Hidrotermal parçalanma olarak da bilinen bu yöntem 100 nm'nin altında MP oluşturmak için kullanılan sentez metotlarından birisidir (Wang vd. 2003, Giri vd. 2005, Mao vd. 2006, Zhu vd. 2007). Tepkimede, çözücünün su ya da diğer organik bir

Çözücü olmasına göre sırası ile hidrotermal ve solvotermal metot olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntemin tepkimeleri, ortalama 200°C sıcaklıkta, 2000 psi basınca dayanıklı reaktörlerde sulu ortamda yapılmaktadır. Çeşitli birçok malzemenin kristallerinin bu metot ile olumlu bir şekilde büyümesi sağlanmaktadır. Aynı zamanda Solvotermal parçalanma metottu ile serbest haldeki tek kristal parçacıkları meydana gelmektedir ve sonrasında kristalliğin daha iyi olduğu görülmektedir. Hidrotermal metodun önde gelen sorunu bazı sıcaklık aralıklarında tepkime kinetiğinin yavaş olmasıdır. Bu olumsuz özelliği ortadan kaldırmak adına son zamanlarda mikrodalga ısıtma kullanılmaktadır (Komarneni vd. 2002). Tepkime kinetiğinin önemli ölçüde yükselmesi, çözeltideki bazı bölgelerin çok fazla ısınmasından dolayıdır.

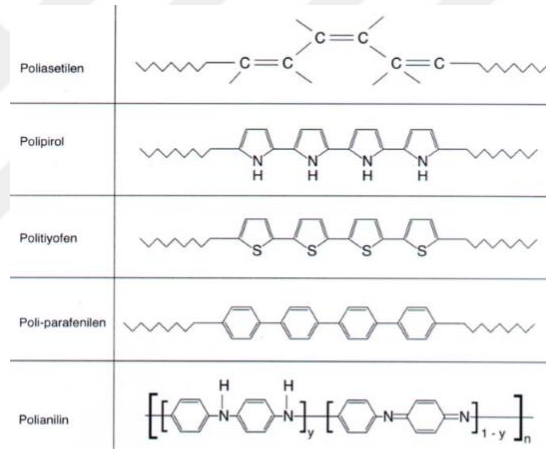
Sonokimyasal

Zaman alıcı başka metotların tersine, olağanüstü niteliklere sahip, manyetit ve maghemit gibi yeni malzemelerde MP oluşturmak amacı ile sonokimyasal metot kullanılmaktadır. Ultrasonik ışımanın neden olduğu akustik kavitasyon sonucunda çözeltide kabarcık oluşumu, gelişmesi ve içeri doğru çökmesi sonucu MP'lar oluşmaktadırlar. Kabarcıkların meydana gelmesi ve büyümesi esnasında ortam, dış ortamla enerji alışverişi yapmazlar.

Ortamda meydana gelen baloncuklar dağınık enerjiye sahip ultrasonun enerjisini tesirli bir biçimde birleştirerek içe çökme basamağının sonlanmasından sonra toplanan büyük enerjinin ortaya çıkmasına sebep olurlar. İçeriye doğru patlayarak çukurlaşan kabarcıklar, şok etkisi ile gaz fazında çukurlaşan kabarcıklardan ya da adyabatik sıkışmadan kaynaklı sıcak bölgeler meydana getirirler. Bu metot ile oluşturulan parçacıkların bileşimi baloncuktaki buharın bileşimiyle benzer olmasından kaynaklı meydana gelen MP'ların saflığının kontrolünde kolaylık sağlar (Tartaj vd. 2003).

2.2 İletken Polimerler

İlk zamanlarda, polimerlerin yalıtkan bir malzeme olduğuna inanılmaktaydı. Fakat iletken polimerin öncülerinden G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan J. Heeger ve ark. 1977 yılında bu inancı değiştirip farklı bir araştırma konusunun kapılarını açtılar bunun sayesinde 2000 senesinde Nobel Kimya ödülüne aday gösterildiler. Elektron çekme özelliğine sahip AsF_5 ile Poliasetileni doplayarak poliasetilenin iletkenliğini 9 kat arttırmışlardır. Bu buluşun ardından 1980'li yıllara kadar PPy, PANi ve PTh gibi iletken polimerler literatürde yerlerini almışlardır. Doplanmamış bir takım iletken polimerlerin kimyasal formülleri şekil 2.11'de verilmektedir. Bu polimerler ekstrinsik ve intrinsik (doğuştan) olarak iki farklı grupta incelenmektedirler.

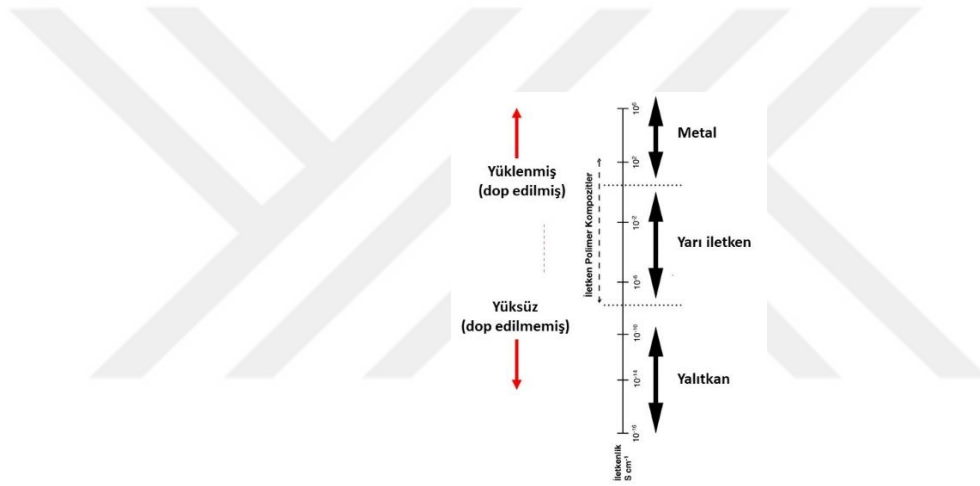


Şekil 2.11 Bazı doplanmamış iletken polimerler

Elektriksel ve optik özellikleri var olan konjuge polimerler, intrinsik iletken polimerler olarak da isimlendirilmektedir ve bu polimerlerin 10-10 ile 10+5 S cm-1 iletkenlik değeri aralığında farklı birçok iletken polimeri oluşturulabilmektedir. Elektriksel olarak iyi iletken ve çevresel olarak kararlı olan bu polimerler basit bir şekilde sentezlenebilmesinin yanı sıra mekanik olarak özellikleri zayıftır.

Bir polimerin iletken olabilmesi için iki koşul vardır. İlki polimer zincirlerinde konjuge çift bağ olarak isimlendirilen birbirlerinin ardı sıra gelen çift ve tek bağların olması.

Polimer zincirindeki sigma bağları güçlü kimyasal bağlardır ve çift bağlar ise zayıf pi bağları içermektedir. Polimerin elektriksel olarak iletken olmasında zincir konjigasyonu tek başına yeterli değildir. Bu yüzden polimerin iletken olmasında ki ikinci koşul ise yapıdan elektronların çekilmesi (oksidasyon) ya da dışarıdan zincir yapısına elektron girmesini sağlayarak (indirgeme) polimerin zincir yapısının bozulması ile ortaya çıkar. Bu basamak sırası ile p-doplama ve n-doplama olarak isimlendirilir. İletkenliğin bu şekilde sağlandığı polimerlerde hacimlerinde, renklerinde, gözeneklerinde değişim gözlemlenir (Dai 2004, Balint vd. 2014, Benhamou ve Hamouni 2014). Polimerler iletkenliklerine göre üç grupta incelenmektedir (Şekil 2.12). Bunlar metal, yarı-iletken ve yalıtkan guruplarıdır.



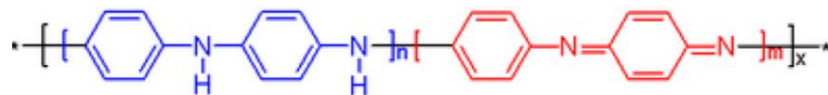
Şekil 2.12 Malzemelerin iletkenlik değerleri

2.2.1 PAni

Bilinen en eski organik polimerlerden biri olan PAni ilk 1934 yılında Runge tarafından hazırlanmıştır. Sonrasında Fritzche tarafından bu polimer anilin siyahı olarak isimlendirilerek analiz çalışmalarına başlanmıştır (Fritzche 1940). Diğer iletken polimerlere benzer şekilde PAni’de elektrokimyasal veya kimyasal yollar kullanılarak sentezlenebilmektedir.

Daha sonraki dönemlerde anilinin elektrokimyasal ve kimyasal olarak oksitlenmesi ile oluşan ürünleri üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır (Letheby 1862). Yapılan bu çalışmalar sonrasında ortaya çıkan sonuç ve yorumlar kesin olmadığından dolayı yıllar içerisinde birçok tartışmaya konu olmuştur. Jozefowich'in 1963 yılından 1971 yılına kadar yaptığı çalışmalarda PANi'nin yapısı ile ilgili daha ayrıntılı bilgilere ulaşılmıştır. 1980'li yıllara gelindiğinde Volkov (1983), MacDiarmid (1985), Genies (1985) gibi bilim insanları iletken polimer araştırmaları esnasında meydana gelen çoğu problemin çözülmesinde gayret göstermişlerdir. Anilin siyahının elektrokimyasal olarak ilk defa sentezlenmesi ile ilgili çalışma 1962 yılında yayınlanmıştır (Mohilner vd. 1962). PANi'nin dört farklı yükseltgenme basamağına sahip olduğu on dokuzuncu yüzyılın başlarında ortaya çıkmıştır (Green ve Woodhead 1912).

İletken polimerlerin çok fazla uygulama alanına sahip olması ve araştırmaları sırasında kayda değer sonuçların bulunması ve buna ek olarak PANi'nin sahip olduğu iyi iletkenlik, polimerler üzerinde ki uygulanabilirliği, PANi'nin sentezinde kullanılan anilinin diğerlerine göre ucuz olması, dış koşullardan PANi'nin etkilenmemesi bir diğer deyişle kararlı olması ve basit bir şekilde sentezlenmesi PANi üzerine yapılan araştırmalarda artışa sebep olmuştur. PANi'nin genel yapısının gösterimi şekil 2.13'de verilmiştir (MacDiarmid ve Epstein 1989).



Şekil 2.13 PANi'nin genel yapısı

PAni konjuge polimerler sınıfında yer almaktadır ve yapıdaki n indirgenmiş, m yükseltgenmiş tekrarlı birimleri ifade etmektedir (Asturias et al. 1989). PANi'ni yalıtkan halde bulunduğu ve lökomeraldin (n=1), emeraldin (n=0,5) ve pernigranilin (n=0) olarak isimlendirilen, temel üç farklı oksidasyon basamağı vardır. Bu basamakların dışında protoemeraldin ve nigranilin olarak tanımlanan ara basamaklarda mevcuttur (Macdiarmid vd. 1987).

PAni İletkenlik Mekanizması

PAni'nin iletkenliği üzerinde anilin/oksidant oranının etkisi düşük olmasına rağmen kütlece polimer verimi bu orana bağlıdır. Başka bir deyişle bu oran düştükçe kütlece %PAni verimi düşmektedir. Bu yüksek oksidant derişimde su metanolde çözünür ve çok fazla miktarda oligomerin meydana gelmesi ile açıklanır (Cao vd. 1989). Anilin/oksidant oranı olan k aşağıda verilen formüle göre hesaplanır (Pron vd. 1988).

$$K=2,5 \frac{n_{\text{anilin}}}{n_{\text{oksidant}}} n_e$$

Formülde bulunan n_{anilin} , n_{oksidant} ve n_e simgeleri sırasıyla anilinin mol sayısını, oksidantın mol sayısını ve alınan verilen elektron sayısını göstermektedir.

Anilin/oksidant mol oranı 1/8 alındığında $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile birlikte H_2SO_4 ortamında meydana gelen PAni'nin çözeltisi, UV*VIS spektrumlarında, poliemergaldin tuzunun karakteristik özelliklerini göstermiştir (Cao vd. 1986). Değişik anilin/oksidant mol oranlarında ($k=1,25-10$ aralığında) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oksidantlarının varlığında PAni zincirlerinin yükseltgenme derecesinin, anilin/oksidant mol oranından etkilenmediğini IR spektrumlarından gözlemlenmiştir. Anilinin 20°C'deki polimerleşme tepkimesinde, oksidant olarak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kullanılmıştır (Armes ve Miller 1988). PAni'nin emeraldin bazı olarak bilinen, monomer/oksidant oranı 0,5'den az olduğuunda meydana gelen polimerlerin renkleri mavi ve iletkenliği düşüktür. Polimerin iletken olabilmesi, emeraldinin baz ve tuz formlarındaki karışımlarına bağlıdır. PAni'nin emeraldin tuzu olarak bilinen, monomer/oksidant oranı 0,5'den fazla olduğuunda meydana gelen polimerlerin renkleri yeşil ve iletkenliği yüksektir. Böyle bir durumda polimerin zinciri kısmi olarak protonlanmış ya da yükseltgenmiştir. Oksidant konsantrasyonunun monomer konsantrasyonundan büyük olduğu durumda, polimer zinciri fazla oksidant tarafından yükseltgenir ve iletkenliği olmayan ve rengi mor olan PAni'nin pernigranilin formu meydana gelir (Wang *et al.* 1986).

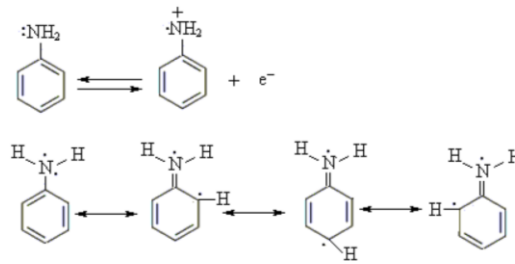
PAni Polimerleşme Mekanizması

Literatürde PAni ile ilgili araştırmaların çoğu anilinin polimerleşme tepkime mekanizmasının açıklanmasına yöneliktir. Bu durumun sebebi protonların, doping iyonlarının ve solvatasyonun hangi rolü oynadığı, iyonik ve elektronik iletim mekanizmaları, redoks mekanizması ve yükseltgenme basamaklarındaki materyalin yapısının kesin bir biçimde açıklanamamasından dolayıdır.

PAni'nin özelliklerinin anlaşılabilmesi için detaylı bilgiler, spektroskopik, fizikokimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerden yararlanarak yapılan son araştırmalardan elde edilmiştir. Bu araştırmaların sonuçlarından elde edilen bilgiler, anilinin polimerleşme tepkimesi için bir mekanizma bulmak ve polimerizasyon esnasında meydana gelen ürünlerin yapısını açıklamak için kullanılmıştır.

PAni sentez tepkimesinin ilk basamağı, şekil 2.14'de verildiği gibi anilin molekülünün yükseltgenmesi sonucu radikal katyonun meydana gelmesidir. Bu olayda pH'ın etkisi bulunmamaktadır (Geniès vd. 1990).

İlk basamakta meydana gelen katyon ivedi bir biçimde para pozisyonundan büyüyen zincirler ile polimeri meydana getirmektedir (Mohilner vd. 1962).



Şekil 2.14 Anilinin radikal katyonunun oluşumu ve kararlı rezonans sınır formülleri

Meydana gelen katyonun para durumunda birleşmesinden kaynaklı ara ürün olan p-aminodifenilamin (PADPA) meydana gelmektedir. PADPA'nin yükseltgenmesi

sonucunda radikal katyon meydana gelmekte bundan kaynaklı tetramer, oktomer oluşması ile emeraldinin temel yapısı ortaya çıkmaktadır.

Anilinin polimerleşme tepkimesi, poli(vinil alkol koasetat) ile stabilize edilen sulu dispersiyonda elektron absorpsiyon spektroskopisinden yararlanarak incelenmiştir. Polimerleşme tepkime basamakları zincirin yükseltgenme seviyesi ve ortamın pH'ına bağlılıklarına ışık tutan bir mekanizma geliştirilmiştir (Gospodinova vd. 1993).

PAni Sentez Yöntemleri

Literatürde daha önce yapılan araştırmalar incelendiğinde, anilin ve türevlerini kullanarak iletken polimer sentezlenmesi için kullanılan en yaygın metotlar elektrokimyasal ve kimyasal yöntemlerdir. İki metot kıyaslanırsa elektrokimyasal yöntem, monomerin yükseltgenme basamağının kontrolü ve ürünü daha saf bir şekilde sentezlemek amacı ile yaygın olarak kullanılmaktadır (Toshima ve Hara 1995).

Kimyasal Yöntem ile PAni Sentezi

Kimyasal polimerleşme tepkimesi yükseltgen veya tuzun organik çözücünde ya da suda çözünerek yükseltgenmesiyle oluşur. Bu yöntemde, polimerizasyon sıcaklığı, kullanılan asidin çeşidi ve derişimi, anilin kullanılarak sentezlenen PAni'nin fizikokimyasal özelliklerini değiştirmektedir (Sayed ve Salem 2000).

Anilinin, yükseltgen madde ile birlikte H_2SO_4 , HNO_3 , HCl ve $HClO_4$ benzeri asidik sulu çözeltilerinde yükseltgenmesiyle PAni sentezlenir. $KMnO_4$, $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2S_2O_8$, KIO_3 , H_2O_2 benzeri malzemeler yükseltgen olarak anilinin kimyasal polimerizasyonunda tercih edilmektedir.

Anilinin sulu çözeltideki kimyasal olarak polimerleşme tepkimesi, reaksiyon ortamının pH'ı sıcaklığı, tepkime süresi ve tepkimeye giren maddelerin derişimi gibi çoğu

etkenden etkilendiği gözlemlenmiştir. Örnek olarak, yükseltgen maddenin derişimi fazla olduğu zaman su alkolde çözünür ve oligomer oluşumunu tetikler. Eğer ortamın asit derişimi fazlaysa poliemberaldinin hidrolizi hızlanır ve sonrasında meydana gelen ürün kalitesinin negatif yönde etkiler (Cao vd. 1989).

Bazı çalışmalarda PAni sentezlemek için oksidantı, anilinin sitokiyometrik kantitesi ile eşdeğer ölçüde kullanılmıştır (Macdiarmid vd. 1985). Fakat bazı çalışmalarda ise daha az ölçüde oksidant kullanılmıştır (Genies ve Tsintavis 1985). Daha çok miktarda oksidant kullanımı polimerin degradasyonuna sebep olmaktadır. Tepkime ortamı asidik olup pH 0-2 aralığındadır. Çözelti pH'ında değışme meydana gelmemesi için çözelti ortamına alkali ve amonyum tuzları tampon madde olarak konulduğu zaman meydana gelen polimerin iletkenliğindeki artış olasıdır.

Elektrokimyasal Yöntem ile PAni Sentezi

Pratikte iletken polimerler, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının yürütülmesi temeline dayanmaktadır. Bu sebeple iletken polimerlerin elektrokimyasal olarak davranımı araştırılması sentezleri kadar mühimdir. Son zamanlarda çalışmalar, PAni'nin elektrokimyasal olarak davranımları, indirgenmesi ve yükseltgenmesi nedeniyle meydana gelen ve elektroaktivite kaybı olarak yorumlanan, bozunumlarının araştırılması üzerine yoğunlaşmıştır.

PAni'nin elektrokimyasal metotlar ile oluşturulmasında genellikle sulu ortamlar kullanılmıştır. Örnek olarak inorganik asitlerin sulu ortamları (Lapkowski ve Genies 1990) ve organik asitlerin sulu ortamları (Chandra Trivedi ve Kumar Dhawan 1993) ortamlardaki PAni sentezi verilebilir.

Susuz ortamda yapılan PAni sentezi ile ilgi az sayıda araştırmalarda ise PAni elektroaktivitesini yitirerek bozulduğu gözlemlenmiştir (Syed ve Dinesan 1991). P-aminodifenilamin (PADPA) kullanılarak susuz HF çözeltisindeki anodik polimerleşme

tepkimesi ile PANi sentezlendiğinde kısa zincir uzunluğu ve bağların çapraz olmasında kaynaklı iletkenlikte düşüş gözlemlenmiştir.

2.3 PP

PP otomotivden tutunda tekstil, paketleme tarım gibi birçok alanda kullanımı bulunan termoplastik polimerlerden bir tanesidir. İlk olarak 1945 yılında Karl Rehn ve Giulio Natta tarafından propilenin polimerleştirilmesi ve sonrasında izotaktik PP elde edilmiştir. Bir İtalyan şirketi olan Motecatini bu çalışmayla birlikte 1957 yılından beri büyük miktarda izotaktik PP imalatı yapmaktadır. Natta ve yardımcıları daha sonraki yıllarda sindiotaktik PP'ni sentezlemiştir.

PP fiziksel olarak opak, sert, özgül ağırlığı düşük ve hidrofobik bir yapıya sahiptir. Yoğunluğu, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) arasında olup elastizite modülü (Young modülü) orta değerdedir ve nemli ortamlarda ve çok yüksek sıcaklıklarda çok iyi mertebede boyut kararlılığı vardır. Buna ek olarak sertliğinin LDPE'den ve gevrekliğinin HDPE'den düşük olması nedeni ile sanayide kullanılan ve mühendislik plastiği olarak da bilinen akrilonitril bütadien stiren (ABS) benzeri plastiklerin yerini almaktadır (Anonim 2013).

Yorulma direncinin yüksek, darbelere dayanımının iyi, sürtünme katsayısının düşük, elektrik yalıtımının iyi, kimyasallara karşı dirençli, 130°C-171°C arasından işlenebilir ve maliyetini az olması gibi avantajlarının bulunması nedeni ile ticari olarak kullanımı çok geniştir. Fakat bu avantajlarının yanı sıra düşük UV dayanımı, termal genişlemesinin yüksek, zor boyanması ve kaplanması ve dış ortamlarda düşük dayanımının bulunması dezavantajlarındandır.

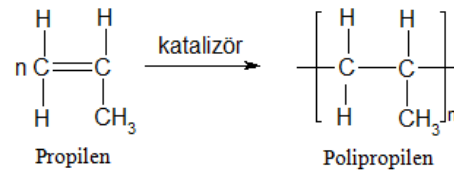
PP gündelik hayatımızda ev aletleri, laboratuvar malzemeleri, giyim, mobilya, elektrikli ev aletleri, spor malzemeleri, vb. gibi yerlerde çokça karşımıza çıkmaktadır.

PP'nin başta gelen uygulama alanları arasında lif üretim gelmektedir. Düşük bir yoğunluğa sahip olmasından dolayı perde ve çuval gibi malzemelerin üretiminde diğer tekstil lifleri ile mücadele edebilecek duruma gelmiştir ve hızlı bir şekilde kuruması ve temizlenmesi tekstil sektörü için tercih nedenidir (Anonim 2013).

Özelliklerine göre homopolimer PP kalıplama, enjeksiyon ve şişirmeye metotları ile şekillendirilen oyuncaklar, mutfak eşyaları, araba parçaları vb. malzemelerin üretimine uygundur. Aynı zamanda trikotaj, masa örtüsü, giyim eşyaları, halat ve ambalaj ipi gibi elyaf ve elyaftan elde edilen malzemelerin üretiminde de homopolimer PP kullanılmaktadır.

Kopolimer PP'de kalıplama, enjeksiyon ve şişirmeye metotları ile şekillendirilebilir. Bu polimerden elde edilene malzemelere örnek olarak sıvı saklamak ve depolamak için üretilen bidon, şişe ve depolar, tesisat malzemesi olarak kullanılan boru ve elemanları, televizyonların kasası, leğen vb. malzemeler verilebilir.

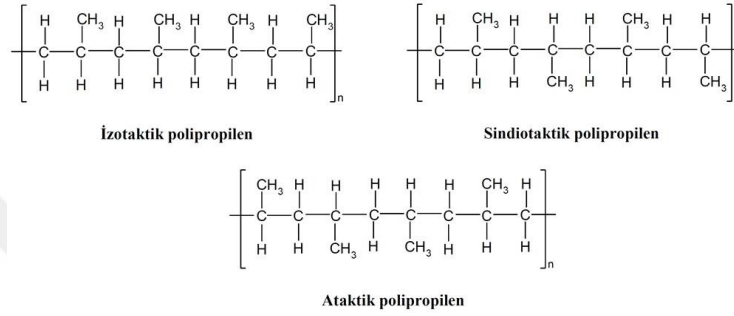
PP, ziegler-natta katalizörlerinden $TiCl_3$, DEAC (dietilalüminyumklorür) veya metalosen katalizörleri kullanılarak propilen monomerinin polimerizasyon tepkimesine sokulması ile elde edilmektedir. Bu tepkime şekil 2.15'de gösterilmektedir.



Şekil 2.15 PP oluşum tepkimesi

Polimerizasyon, etilen molekülü üzerinde bulunan konjuge bağlardan π bağı açılıp buraya başka monomerin bağlanması ile devam ederek polimerizasyon, büyüyen polimer molekülünün aktif olan ucuna bir tane hidrojen radikali eklenerek sonlanır. Tepkime ortamında bulunan hidrojen miktarı polimer zinciri boyutu üzerinde belirleyici bir parametredir. Yani ortamda bulunan hidrojen miktarı fazla ise polimer zinciri o

kadar kısa, ortamdaki hidrojen miktara az ise polimer zincirinin uzunluğu o kadar uzun olur. Polimer zincirinin uzaması erime akış oranının (MFR) yani viskozitenin düşmesine sebep olur. PP molekülünde yinelenen monomer miktarı başka bir deyişle polimerizasyon derecesi 5000-10000 arasında değişmektedir. Polimer zincirinde bulunan metil moleküllerinin uzaydaki dizilişlerine göre izotaktik PP, sindiotaktik PP ve ataktik PP oluşur (Şekil 2.16).



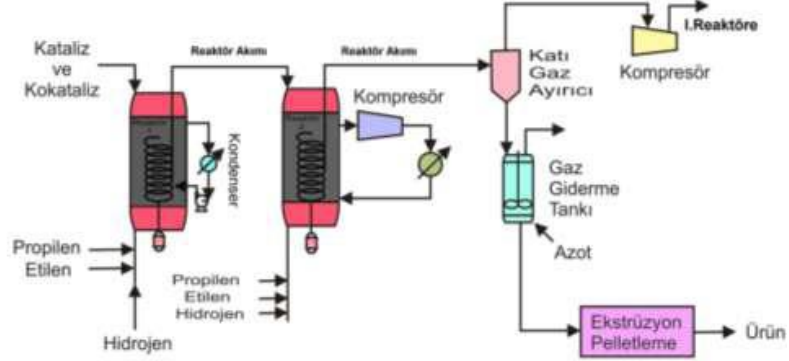
Şekil 2.16 PP'nin uzayda dizilişlerine göre oluşturduğu yapılar

Ziegler-natta katalizör aktivitesi göz önüne alınarak polimerizasyon anında, PP'nin uzayda dizilişine göre bu üç çeşit polimerinde meydana gelmesi muhtemeldir. Ortaya çıkan bu ürünlerin çoğunlukla oranları %93 izotaktik PP, %5,5 sindiotaktik PP ve %1,5 ataktik PP gibidir. Fakat metalosen katalizörünün 1980'li yıllardaki keşfiyle beraber saf sindiyotaktik PP elde edilmektedir. Bu tip PP, ötekilerden yumuşak ve berraktır. Aynı zamanda PP'ni homopolimer PP, kopolimer PP ve Random kopolimer PP şeklinde de üç ana grupta toplayabiliriz.

PP, gaz ve bulk faz prosesleri ile elde edilebilirken daha sonra geliştirilen diğerlerinde göre daha ucuz ürün üretimini sağlayan slurry faz prosesiyle beraber üç farklı şekilde elde edilebilmektedir.

Bunlardan gaz faz PP üretim şeması şekil 2.17'de verilmiştir. Yüksek aktiviteye sahip olan katalizörlerin tesiri ile gaz fazında bulunan monomerlerin polimerleşme tepkimesine girmesinin ardından yarı kristal yapıda polipropilen oluşur. Monomer

saflaştırma, katalizör yükleme, polimerizasyon, toz ürünün ayrılması ve şekil verme gibi basamaklardan meydana gelir (Debling ve Ray 2001).



Şekil 2.17 Gaz faz PP üretim şeması

Öncelikle monomer içerisinde mevcut olma ihtimali bulunan kükürt, su, oksijenli bileşikler ya da oksijen gibi maddelerin katalizörü zehirleyerek aktivitesinin düşmesine yol açabilecek ürünleri monomerden ayırmak amacı ile optimum koşullarda monomer saflaştırılarak reaktöre yüklenir.

Üretim yöntemine ve miktarına bağlı olarak hesaplanan uygun katalizör miktarı katalizörün bulunduğu silolardan reaktör içerisine alınır. Sonrasında tepkime kısmının yürütüldüğü yer, akışkan yataklı ve devamlı karıştırıcı tank reaktör olmak üzere iki reaktörden meydana gelmektedir. Reaktörlerin alt kısmından monomer karışımları yüklenirken üst kısımlarından toz halde bulunan polimer alınır. Düşük basınçlı olan bu reaktörlerde devamlı bir şekilde PP üretilmektedir.

Tepkime sonrası reaktör içerisinde polimerleşmeyen propilenin bir miktarı sıvılaştırılmak üzere kondansatöre gönderilir sonrasında reaktör içerisindeki ısıyı sabit tutmak ve propileni tekrardan kullanmak amacı ile sıvı propilen reaktörün orta kısmından geri verilir. Aynı zamanda polimerleşme sonucunda ortamda tüketilen propilenin yenisi devamlı olarak reaktör ortamına beslenir. Ek olarak homopolimer PP üretilmek isteniyorsa reaktöre sadece katalizör ve propilen gazı beslenir. Eğer

Reaksiyon sonrası oluşan polimerleri gazlardan ayırmak amacı ile gaz-toz ayırma ünitesine beslenir ve ayrılan gaz kompresör yardımı ile basıncı artırılıp reaktöre yeniden beslenir. Elde edilen toz, son gaz uzaklaştırma kolonuna beslenerek katalizör deaktivite edilir. Ürün toz paketlenme ünitesine gönderilir. Daha sonrasında paketlenen ürünler isteğe bağlı özellikler kazandırılarak ekstrudere beslenip granül elde edilir.

Bu yöntemi homopolimerler, kopolimerler, random kopolimerler ve termopolimerler üretimine uygundur ve monomer saflaştırma, katalizör ve kokatalizör hazırlanması, katı madde hazırlama, polimerizasyon ve granülleştirme gibi basamaklardan oluşur (Luo vd. 2009).

27

sonrasında katalizör ve kokatalizörler hazırlanır. Diğer procesten farklı olarak burada heptan içerisinde katalizörler ($TiCl_3$ ve trietil alüminyum) seyreltilir.

Polimerizasyon aşamasında gelindiğinde bu yöntemde devamlı polimerleşme prosesine elverişli ve kontrol sistemine sahip iki reaktör kullanılmaktadır. İstenilen polimerin cinsine bağlı olarak homopolimer PP arzu ediliyorsa sadece propilen, kopolimer PP arzu ediliyorsa etilen ve propilen, eğer ki termopolimer arzu ediliyorsa bütün, propilen ve etilen monomer olarak reaktöre beslenir. Beslenen bu monomerlerden ortalama %80'lik kısmı tepkimeye girerken %20'lik kısmı yoğunlaştırılıp saflaştırılmasının ardından reaktöre geri besleme yaptırılır. Toz formda bulunan polimerler gaz giderme ünitesinde saflaştırılarak granülatöre yollanır.

2.4 Kompozitler

Malzemelerin olumsuz özelliklerinin iyileştirilebilmesi amacı ile kendi içlerinde herhangi bir kimyasal etkileşime girmeden bir araya getirilen çeşitli malzemelere kompozit adı verilmektedir. Bunlar takviye ve matris malzemeleri olarak iki bileşenden meydana gelirler. Matris malzemeleri seramikler, polimerler ve metaller altında gruplandırılırken takviye malzemesi olarak tanecikler ve lifler gruplandırılmaktadır.

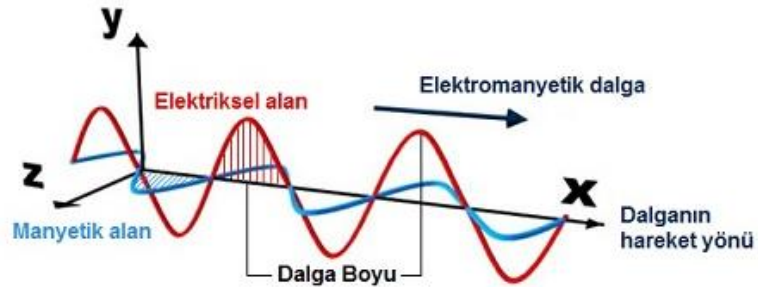
Son zamanlarda manyetik olan kompozitlerin kullanımı ilaç taşınımı, su arıtma, katalizör olarak ve sensor teknolojilerinde büyük potansiyele sahip oldukları için gözle görünür bir biçimde artmaktadır. MP'lar ile çekirdek-kabuk vb. değişik şekillerde silika, kitosan gibi yapılar kompozit yapabilirler.

Aynı zamanda tekstil malzemelerinin üzerlerine iletken olan polimerlerin in-situ polimerizasyonu yöntemi kullanılarak kaplanması yolu ile de kompozit meydana getirilmektedir. Bu kompozitin oluşumu çift ya da tek banyolu olarak bir prosedürle birlikte in-situ polimerizasyon oluşturulabilir. Bunlardan tek banyolu prosedürde monomer ve yükseltgen çözeltileri bir ortamda karıştırılarak ortama aynı anda tekstil

malzemesi da eklenerek polimerleşme tepkimesi gerçekleştirilir. Çift banyolu prosedürdeyse öncelikle tekstil malzemesi monomer çözeltisi ile iyice muamele edilir sonrasında yükseltgen madde çözeltisine eklenir. Bazı polimerler polimerizasyon esnasında adsorpsiyon olayından kaynaklı tekstil malzemesi üzerine çökmesinin yanı sıra bazıları yığın olarak çözeltiye geçerler. Çözeltinin ve malzemenin yeşile çalan siyah rengi polimerin rengi ile ilişkilidir (Lin vd. 2005).

2.5 Elektromanyetik Girişim

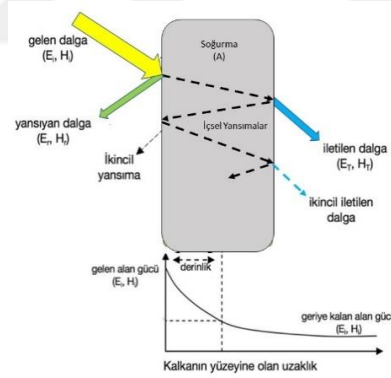
Gelişen teknolojiyle beraber elektrik ve elektrik ile çalışan sistemlerin kullanımları her geçen gün artmaktadır. Kullanılan bu sistemlerden kaynaklı meydana gelen elektromanyetik (EM) dalgalar insan sağlığını olumsuz yönde etkilemesinin yanı sıra bu sistemlerin kendi aralarında birbirleri ile verimli bir şekilde çalışmalarını da etkilemektedir. Hem insan sağlığı üzerinde hem sistemlerin kendi aralarında çalışırken oluşabilecek bu olumsuzlukları önleyebilmek için elektromanyetik girişime (EMI) karşı koruma önlemleri almak bir gerekliliktir. Bu önlemleri etkili bir biçimde alabilmek için EM dalgaların davranış ve özelliklerinin bilinmesi bir gerekliliktir. Elektrik (E) ve manyetik alan (H) bileşenleri ile meydana gelen EM dalgalar voltajda oluşan bir fark sayesinde elektrik alanı oluştururken akım sayesinde de manyetik alanı ortaya çıkarır. Şekil 2.19’de gösterildiği gibi Enine dalgalar olan EM dalgaların manyetik ve elektrik alanları birbirlerine dik bir şekildedir. Bu dalgalar enerji taşıdıklarından dolayı bir cisim bu dalgaları soğurursa ısınır.



Şekil 2.19 EM dalga bileşenleri

Koruma Etkinliği

Bir cismin içerisinden EM ışınlar geçerken ortamda var olan moleküller bu ışınlar ile İçsel yansıma, yansıma ve soğurma olmak üzere üç şekilde etkileşime girerler (Şekil 2.20). Dalga biçiminde yayılan bu ışınmalar iletken olan bir cisme çarptığı zaman cismin yükleri yayılan ışının frekans aralığında salınım yapmasına zorlanır. Bu yükler bir anten gibi davranarak cismin yüzeyinden yansır. Birden fazla yönde salınım yapan bu sinyal dalgaları sinyalin dağınık olmasına yani sinyal kayıplarına sebep olmaktadır. Böylece yansıma ile EM dalgaların gücünün zayıflamasına neden olmaktadır. Soğurmayla de EMI karışı koruma sağlanabilmektedir. Salınım yapmak zorunda kalan yükler soğurma esnasında enerjilerinin yitirerek ısı ortaya çıkartmaktadır. Böylece soğurma sinyal kayıplarına neden olmaktadır. Aynı zamanda ortamın tabaka derinliği de sinyal kayıplarının oluşmasında etkilidir. Birbirini takip eden içsel yansımalar da EM dalgaların güçlerini yitirmesine sebep olmaktadır. Malzemenin koruma etkinliğinin tayin edilmesinde bu çeşit kayıplar etkilidir.



Şekil 2.20 EM dalga korunma etkinlikleri

Şekil 2.20 da EM dalğanın ortamda zayıflaması veya soğrulması, ortamda indüklenen akımın omik kayıplara neden olması ve sonucunda malzemede oluşan ısı neden olmaktadır. Yansıma kaybı, kalkanlama vazifesini üstlenen malzemenin yüzey empedansı ile gelen dalga arasında bulunan uyumsuzlukla ilişkilendirilebilir.

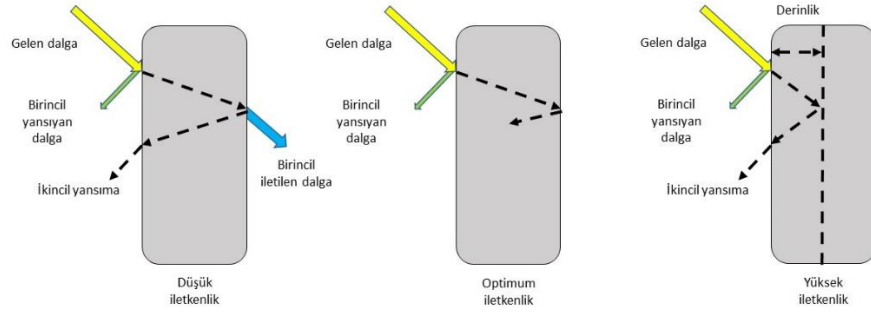
Koruma etkinliği (SE) çoğunluk ile gelen dalğanın şiddetinin, kalkan vazifesi yapan malzeme boyunca eksilmesi ile hesaplanmaktadır. Matematiksel ifade ile göstermek gerekirse ışının gücü $P_I (E_I, H_I)$, iletilen ışının gücü $P_T (E_T, H_T)$ ve SE logaritmik olarak gösterilir. SE negatif değer alırsa gelen dalğanın gücü iletileninkinden fazladır ve birimi dB'dir. Örneğin %99'luk koruma sağlamak için -20dB ile P_T / P_I oranının 0,1, %99,99'luk koruma sağlamak için ise -40dB ile P_T/P_I oranının 0,0001 olması gerekmektedir.

$$SE_T(\text{dB})=SE_R(\text{dB})+SE_A(\text{dB})+SE_M(\text{dB})=10\log_{10} \left[\frac{P_T}{P_I} \right] = 20\log_{10} \left[\frac{E_T}{E_I} \right] = 20\log_{10} \left[\frac{H_T}{H_I} \right] \quad (2.8)$$

EMI koruma Özelliği Olan Malzeme Tasarımları

Tesirli bir EMI koruma özelliğine sahip bir malzeme geliştirebilmek amacı ile malzemelerin iç kaynaklı özelliklerinin manyetik geçirgenlik (μ), dielektrik geçirgenlik (ϵ), elektriksel iletkenlik (σ), vb.) dış kaynaklı özellikleri ile yüzey alanı, morfolojisi, yüzey geometrisi, vb. stabil olarak kombine edilmelidir (Schulz vd. 1988, Colaneri vd. 1992, Joo ve Epstein 1994, Skotheim 1997, Ott 2011, Saini 2013).

şekil 2.21 incelendiğinde düşük iletkenliklere sahip olan malzemelerde, gelen EM dalğanın önemli bir miktarını iletmesinden kaynaklı çok az ölçüde birincil ve ikincil yansımaları oluşturarak koruma veriminin düşük olmasına neden olmaktadır. Yüksek iletkenliklere sahip olan malzemelerde ise koruma verimi fazladır. Fakat empedans uyumunu zayıf ve derinliğin düşük olmasından kaynaklı yüksek miktarda birincil yasıma meydana gelmesine neden olmaktadır. Buda demek ki kalkanlama özelliğine sahip olan malzemenin kalınlığı t ile derinliği ise δ ile ifade edildiğinde, t değerı, δ değerine ne eşit veya küçük olduğuunda SE_R değerı çok yüksek SE_A değerı ise zayıf olmaktadır. Optimum iletkenliklerde ise kâfi miktardaki yansıma değerı ile empedans eşleşmesinin büyük öneme sahip olduğu soğurmanın, optimum değer olarak koruma verimini ayarlama da yardımcı olmaktadır.



Şekil 2.21 Çeşitli iletkenlik değerleri olan malzemelerin EMI koruma mekanizmaları

Teorik olarak yüksek iletkenliklere sahip gümüş, bakır benzeri metallerde yalnızca manyetik geçirgenlik (μ) ve elektriksel iletkenlik (σ) öneme sahiptir. Soğurma yöntemi ile korumda, bu iki değer çarpımına bağlı olarak yansımada ise iletkenliğin geçirgenliğe oranı önemlidir (Saini 2015). Bu sebepten kaynaklı iletkenliği yüksek ve manyetik özelliği var olan metallerde az miktarda yansımayla birlikte yüksek miktarda soğurma olması olasıdır. Ferromanyetik olan nikel ve demir ile karışımları, manyetik olmayan bakıra nazaran çok daha iyi koruma mekanizmasına sahiptir. İletkenlik değerleri optimum olan malzemelerdeyse dielektrik geçirgenliği, elektriksel iletkenlik ve manyetik geçirgenlik birbirlerine bağlı olarak hepsi birlikte önemlidir.

Birçok iletken polimerin manyetik olarak etkin olmadıkları için EM dalga korumalarından çoğunlukla σ ve ϵ değerlerinde mesuldür. Bu sebepten kaynaklı olarak soğurma özelliğini arttırmak ve yansıma özelliğini azaltmak amacı ile manyetik davranış sergileyen bazı malzemeler (Fe_3O_4 ya da $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) eklenir. Ek olarak malzemenin soğurma özelliğini arttırmak amacı ile iletken polimer matrisine dielektrik sabiti yüksek olan malzemeler (BaTiO_3 , ZnO ya da TiO_2) eklenmektedir.

2.6 Kaynak Özetleri

2.6.1 İletken polimer/MP kompozitler

Tiyofen monomeri ile başlatıcı olan FeCl_3 kullanarak sentezlenen polimer ve çekirdek-kabuk biçiminde oluşturulan $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparçacıklarla meydana getirilen kompozitin mikrodalga (8-12 GHz) soğurma ve iletkenlik değerleri araştırılmıştır (Hosseini vd. 2014). 220 S/cm değerinde iletkenlik sağlayan PTh, MP ilavesi ile iletkenlik değerinin 60 S/cm'ye kadar azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalmaya neden olarak, ferritlerin doğası gereği yalıtkan olmaları yani iletkenlik yolunun tikel olarak kesilmesidir.

Sol-jel metodu kullanılarak elde edilen spinel yapıda bulunan Fe_3O_4 ile tiyofenin in-situ polimerleşme tepkimesi sonucu oluşturulan kompozitin mikrodalgaları soğurma özelliği araştırılmıştır (Unver ve Durmus 2017). PTh ile kaplanan MP'lar oluşturulan kompozitin 6 GHz frekansında 50,3 dB'lik koruma elde edildiği bildirilmiştir.

MP ve PPy kullanılarak çekirdek-kabuk biçiminde meydana getirilen kompoziti kalınlaştırarak yansıma kaybı değerleri (R_L) hesaplanmıştır (Li vd. 2011). 2,3 mm kompozit kalınlığında 12,9 GHz frekansında 22,4 dB'lik korumanın yansıma kaybı ile sağlandığı bildirilmiştir.

Manyetik sıvı (ferrofluid) bulunan ortamda APS oksitleyicisi ile hacimsel olarak farklı ferrofluid/pirol oranlarında ve değişen tepkime sürelerinde PPy içeren kompozitlerin iletkenlikleri hesaplanmıştır (Turcu vd. 2006). En fazla iletkenlik, hacimsel olarak ferrofluid/pirol oranı 5 olduğunda ve tepkime süresi 6 saatken ölçülmüştür. Aynı zamanda tepkime ortamında dodesilbensulfonik asit (DBSA) varlığında iletkenliğin yükseldiği gözlemlenmiştir.

Sol-jel metodu kullanılarak sentezlenen TiO_2 ve $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ parçacıklarının monomer olarak anilinin in-situ polimerizasyon tekniğinden yararlanılarak meydana getirilen kompozitin mikrodalgaları soğurma özelliği araştırılmıştır (Akman vd. 2013). Dielektrik katkısı olarak TiO_2 ve manyetik dolgu olarak da $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ kullanılmış olup kompozitin dielektrik katsayısını yani EM dalgalara karşı koruma özelliğinin iyileştiği saptanmıştır. Kompozit içerisinde bulunan dielektrik katkı maddesinin niceliğinin artışına bağlı olarak kompozitin soğurma kapasitesinin iyileştiği bildirilmiştir.

Eş-çöktürme metodu kullanılarak sentezlenen Fe_3O_4 MP'lerinin varlığında önce pirol monomeri ile polimerleştirilerek meydana getirilen kompozit, sonra anilin monomeri ile polimerleştirilerek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{PAni}$ kompoziti elde edilmiştir (Li vd. 2017). Bu kompozitin mikrodalga emme özelliği incelendiğinde 13,45 GHz frekansında 47,3 dB'lik korumanın yansıma kaybı ile sağlandığı bildirilmiştir.

2.6.2 MP ve iletken polimer içeren kumaş kompozitler

Polimer, MP (Fe_3O_4) ve silika kullanılarak polyester kumaş ile kompozit oluşturulmuştur (Wu vd. 2013). Hidrofilik ve oleofilik olan polyester bazlı malzemeler su ve petrolü kolayca emer. Meydana getirilen kompozit, nanoboyutta malzemeye sertlik verir. Sert olan ve az miktarda yüzey enerjisine sahip kompozit süperhidrofobik/süperoleofilik kazanır.

Elektromanyetik dalgalara karşı koruma özelliği kazandırılmak amacı ile pirol monomeri keten kumaş varlığında polimerleştirildikten sonra Ni metali ile elektrotsuz kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır (Zhao vd. 2016). Kompozitin koruma mekanizması incelendiğinde kompozite gelen EM dalgalar öncelikle Ni metaline gelir ve bu metal tarafında ışının büyük bir kısmı yansıtılır. Geriye kalan küçük miktardaki dalga polimer ve metalin arasında bulunan bölgede çoklu içsel yansıma yaparak yok olmasının yanı sıra polimer bölgesine geçiş yapan dalgalarla soğurularak EM dalgalara karşı koruma etkinliğine yardımcı olur. Kumaş/PPy ve kumaş/Ni kompozitlerine

nazaran kumaş/PPy/Ni kompoziti koruma etkinliği olarak diğerlerinden iyidir ve 20,22-43,51 dB arasında korumuştur.

Anilin monomeri pamuk kumaş yüzeyinde polimerleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra iki kez Fe_3O_4 MP'lü ile kaplanarak EM dalgalara karşı koruyucu özellik kazandırılmaya çalışılmıştır (Saini vd. 2012). Aynı zamanda pamuklu kumaş/PAni/ Fe_3O_4 kompozitin iletkenliği $2-9 \times 10^{-3}$ S/cm aralığında hesaplanmıştır. Yansıma ile koruma etkinlikleri en çok 19.4 dB'dir ve yaklaşık %99'luk korumanın yansıma ile sağlandığı düşünülebilir.

Oleik asit kullanılarak fonksiyonelleştirilen nikel ferrit (NiFe_2O_4) MP'sinin farklı miktarları, anilin monomeriyle birlikte kimyasal olarak polimerleştirilip poliamit kumaşa kaplanarak kompozit oluşturulmuştur ve EM dalgalara karşı koruma etkinlikleri incelenmiştir (Wang vd. 2017a). Bu kompozitte dielektrik kayıplara, PAni sebep olurken mikrodalga soğurma olayına ise nikel ferrit (NiFe_2O_4) MP'ü sebep olmaktadır. EM dalgalara karşı %90 koruma sağlayan bu kompozit %30 nikel ferrit içermektedir ve 42.5 dB ile birlikte en yüksek yansıma kaybı görülmüştür.

Pamuklu kumaş üzerinde pirol çözeltisi ve $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ MP'ü ile muamele edilerek oluşturulan kompozitin dirençleri hesaplanarak EMI koruma özelliğine sahip kompozitler yapılmıştır (Onar 2009). Pirol ile kaplanan kumaştaki koruma değeri 6 dB ve direnç değeri 512 ohm ölçülürken $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ MP'ü ile muamele edildikten sonra koruma değeri 3,92 dB ve direnç değerinin 347 ohm'a kadar azaldığı görülmüştür.

Kimyasal oksidatif polimerizasyon metodu kullanılarak anilin monomeri ile toz halde PAni sentezlenmiştir. Daha sonra bu toz NMP (N-metil-2-pirolidon) içerisinde çözdürülerek CoFe_2O_4 MP'leri ile karıştırılmıştır (Wang vd. 2017b). Bu karışım ve PET kumaşı kullanarak knife coating metodu ile kompozit üretilmiştir. Oluşturulan bu kumaşın ölçülen direnç değeri $73 \text{ K}\Omega/\text{sq}$, frekans değeri 11,5 GHz iken yansıma kaybı (R_L) 18,1, 2,8 GHz frekansında etkin koruma değeri ise -10 dB ölçülmüştür.

Anilinin APS ile kimyasal polimerizasyonu sonrasında Co-Ni'i elektrotsuz kaplama metodu kullanarak selülozik bazlı bir lif olan liyoselden üretilmiş kumaşa kaplayıp bir kompozit oluşturulmuştur (Zhao vd. 2017). Bu kompozitin X bandında EM dalgalara karşı koruma etkinliği 33,95- 46,22 olduğu gözlemlenmiştir.



3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada Ecoplast Plastik Ambalaj San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilen PP kumaş kullanılmış olup kumaşın sahip olduğu teknik özellikler çizelge 3.1'de verilmiştir

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan PP kumaşların özellikleri

Erime akış indeksi	%100 PP SMS, %85 35MFI PP, %15 950 MFI PP,
Türü	Dokunmamış kumaş (nonwoven)
Yoğunluğu	20g/m ²

Çalışmada kullanılan kumaşlar kullanılmadan önce 60°C'ye set edilen yıkama makinasında 1-2 g/L ECE referans deterjanı, 1 g/L soda ve 1 g/L Primasol NF gaz giderici (deaerator) kimyasalları ihtiva eden su ile yıkanıp, kurutulduktan sonra belirlenen ölçülerde kesildi.

Anilin monomeri (Riedel-de Haën), (KN: 184°C/760 mmHg), 57°C/10 mmHg koşullarında vakumda distillenerek kullanıldı. NH₄S₂O₈ (> %98, M=228.2 g/mol) (Fluka), NH₃ (%25) (Atabay Kimya), NaOH (%98) (Sigma Aldrich), HCl (%37, d= 1,19 g/mL) (Merck), FeCl₃.6H₂O (%97) (Merck), FeCl₃.6H₂O (%97) (Merck), CoCl₂.4H₂O (%97) (Merck), MnCl₂.4H₂O (%97) (Merck) temin edildiği gibi kullanıldı.

3.1.2 Çalışmalarda kullanılan cihazlar

MP sentezi deneylerinde Radleys markalı paralel reaksiyon sistemine ve çoklu ısıtıcı-karıştırma özelliğine sahip laboratuvar tipi reaktör kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1 MP sentezi

Çalışmada kullanılacak Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 MP'larının sentezi, literatürde daha önce bildirilen ikili çöktürme tekniği kullanılarak gerçekleştirildi (Khalil 2015). Bunlardan ilki olan Fe_3O_4 'ün sentezlenmesi amacıyla, 0.3M 20 mL $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.15M 20 mL $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$: 2/1, mol/mol) sulu çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı ve çözeltiler iki boyunlu dibi yuvarlak balonda birleştirilerek, N_2 gazı ortamında 50°C 'de 20 dakika süre ile karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 11 olana kadar, 7,4M amonyak çözeltisi damla damla ilavesi ile parçacıkların çökmesi sağlandı ve karışım aynı sıcaklıkta 1 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Çöken MP, mıknatıs yardımıyla balonun dibinde toplandı ve üzerindeki sıvı faz atılıp, geriye kalan çökelti kısmı, saf su ile 4 kez yüksek hızlı santrifüj kullanılarak iyice yıkandı ve süzüntü pH'sının 7 olması sağlandı.

Diğer MP'lardan CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 parçacıkların sentezinde de Fe_3O_4 sentezine benzer yol izlendi. Her ikisinde de çıkış tuzlarının çözelti ortamındaki $\text{Fe}^{+3}/\text{Me}^{+2}$ (Co^{+2} veya Mn^{+2}) mol oranı 2/1 olacak şekilde sırayla 0,3 M FeCl_3 ve 0,15 M Me^{+2} tuzları, 10'ar mL 0,5 M HCl çözeltisi içinde ayrı ayrı hazırlanıp iki boyunlu dibi yuvarlak balonda birleştirilerek, N_2 gazı ortamında 80°C 'de 20 dakika süre ile karıştırıldı. Çözeltinin pH'sı 13 oluncaya kadar çözeltiye 1,50 M NaOH çözeltisi damla damla eklenerek MP'ların çökmesi sağlandı ve karışım aynı sıcaklıkta 1 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Çöken MP'lar, mıknatıs yardımıyla balonun dibine toplandı ve üzerindeki sıvı faz atılıp, geriye kalan çökelti kısmı, saf su ile 4 kez yüksek hızlı santrifüj kullanılarak iyice yıkandı ve süzüntü pH'sının 7 olması sağlandı.

3.2.2 Kompozitlerin hazırlanması

3.2.2.1 PP/PAni kompozit kumaşlarının hazırlanması

Çalışmada hedeflenen iletken ve manyetik kompozitlerin hazırlanması amacıyla ilk olarak, iletken PP/PAni kompozit kumaşlarının hazırlanma koşullarının belirlenmesi üzerine çalışmalar yürütüldü. Bu amaçla, PP/PAni kompozit kumaşların içerdiği %PAni miktarı ve elektriksel yüzey dirençleri üzerine, polimerizasyonda kullanılan monomer ve yükseltgen derişimi, monomerde bekletme işlemi ve polimerizasyon sıcaklığı gibi koşulların etkileri araştırıldı.

2x2cm ebatlarında kesilen PP kumaşlar, polimerizasyon tüpüne alınıp, üzerine belli hacimdeki anilin damlatılarak, kumaşların anilin ile iyice emdirilmesi sağlandı. Ardından 1,0 M HCl çözeltisinde hazırlanmış belli derişimdeki APS çözeltilerinin kumaşlar üzerine damla damla eklenmesi ile polimerizasyon başlatıldı. Belirlenen süre sonunda ortamdan alınan PP/PAni kompozit kumaşlar, üzerinde kalan monomer ve başlatıcı kalıntılarından uzaklaştırılmak amacıyla, sırayla saf su ve etil alkol ile iyice yıkandı. Ardından kumaşlar 1,0 M HCl çözeltisi ile yeniden dop edilip 50°C'deki vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutuldu. Kompozit kumaşların direnç değerleri ölçüldü ve içerdiği % PAni miktarı Eşitlik 3.1'e göre hesaplandı:

$$\frac{(m_{\text{kompozit}} - m_{\text{kumaş}})}{m_{\text{kumaş}}} \times 100 \quad (3.1)$$

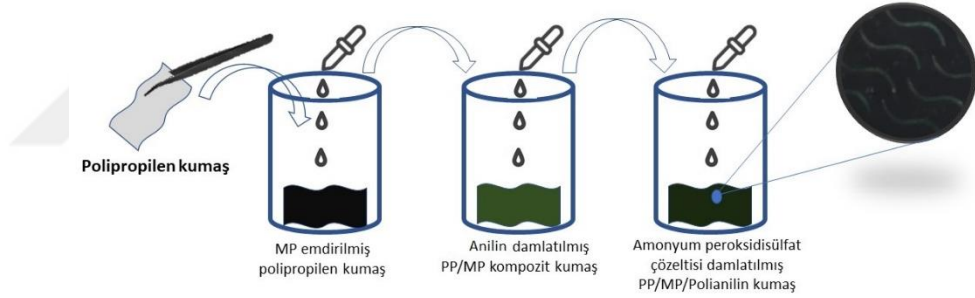
Eşitlikte verilen m_{kompozit} ve $m_{\text{kumaş}}$ sırayla kompozit ve saf PP kumaşların g cinsinden kütlelerini ifade etmektedir.

3.2.2.2 PAni ve MP içeren PP kumaş kompozitlerin hazırlanması

İletken ve manyetik kompozit PP kumaşların hazırlanmasında iki farklı yaklaşımdan faydalanıldı.

PP/MP/PAni Kompozitinin Hazırlanması

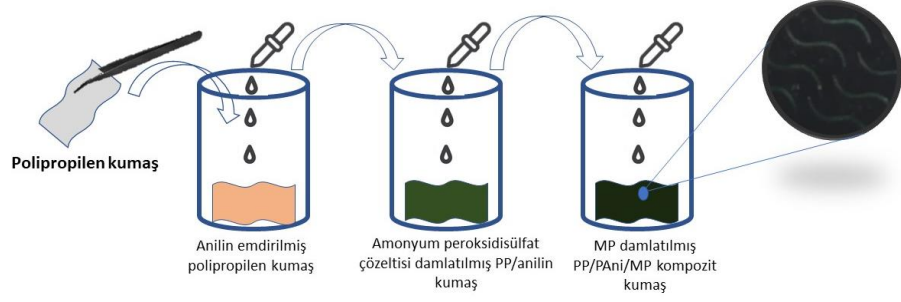
İlk yaklaşım olan PP/MP/PAni kompozitin hazırlanması deneylerinde, 2x2 cm ebatlarında kesilen PP kumaşların yüzeyine belli hacimde MP çözeltisi iyice emdirildi. Sonrasında 50°C'deki vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutuldu ve PP/MP kompozit kumaşların elektriksel yüzey dirençleri (Ω/cm^2) ölçüldü, kompozitlerin içerdiği % MP miktarı, kumaş kütlelerindeki farkın, MP içeren kompozit kütlesine oranlanmasıyla gravimetrik olarak hesaplandı. Daha sonra detayları başlık 3.2.2.1'de anlatılan PP/PAni kompozit hazırlanmasına benzer şekilde MP içeren kompozitlerin PAni ile kaplanması sağlanarak PP/MP/PAni kompozit kumaşları hazırlandı. Kompozit kumaşların yüzey dirençleri (Ω/cm^2) ölçüldü ve içerdikleri % PAni miktarı, gravimetrik olarak belirlendi. MP ile kaplı kumaşların üzerinde anilinin polimerizasyonu şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 PP/MP/PAni kompozitinin hazırlanması

PP/PAni/MP Kompozitinin Hazırlanması

İkinci yaklaşımda ise önce PP/PAni kompozit kumaşlar, başlık 3.2.2.1'de anlatıldığı gibi hazırlandı. Daha sonra PP/PAni kompozit kumaş yüzeyine damlalık yardımıyla belli hacimde MP dispersiyonu emdirildi. PP/PAni/MP kompoziti 50°C'deki vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutuldu. Kuruyan PP/PAni/MP kompozit kumaşların direnç değerleri ölçüldü ve içerdiği % MP miktarı gravimetrik olarak hesaplandı.



Şekil 3.2 PP/PAni/MP kompozitin hazırlanması

3.2.3 Karakterizasyon çalışmaları

3.2.3.1 Direnç ölçümleri

Yüzey direnç ölçümlerinde iki probe yöntemi kullanıldı. Değeri $32 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ 'den küçük olan yüzey direnci ölçümlerinde THURLBY 1503 dijital multimetre cihazı kullanılırken, $32 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ 'den büyük olan yüzey direnci ölçümlerinde ise KEITHLEY 6517A yüksek direnç ölçer cihazı bir test donanımı birlikte kullanıldı. Örneklerin yüzey direnci değeri, numunelerin farklı bölgelerinden alınan 10 ölçümün ortalamaları olarak verildi.

3.2.3.2 XRD

RİGAKU Ultima-IV X-ışını kırınım cihazı kullanılarak MP'ların XRD kırınım desenleri kaydedildi ve kırılma açısı (2θ) 2° - 90° aralığında $2^\circ/\text{dak}$ çekim hızıyla ve dalga boyu $\lambda=1,54 \text{ Å}$ olan Cu K α ışınmasıyla gerçekleştirildi.

3.2.3.3 SEM ve EDX

Kompozitlerin yüzey morfolojileri ve yarı-kantitatif element içerikleri, QUANTA 400F marka taramalı elektron mikroskopu ile numunelerin Au-Pd karışımı ile kaplanması sonrası elde edildi.

3.2.3.4 VSM

Örneklerin manyetik histerezis ve AC alınganlık ölçümleri CRYOGENIC Limited PPMS cihazı ile NbTi mıknatısı kullanılarak yapıldı.

3.2.3.5 EMSE ölçümü

Hazırlanan kompozitlerin EM kalkanlama etkinlikleri, 30 MHz -3 GHz aralığında ASTM D 4935-89 standartlarına uygun olan Agilent Marka E5061B model Network Analizörü cihazının EM-2107A test sistemine göre ölçüldü. Standarttaki gibi kompozitten geçen (E_t) ve kompozite gelen (E_i) ışının elektrik alanına bağlı olarak EMSE hesaplamaları Eşitlik 3.2'e göre yapılmıştır. Kompozitlerin EMI'ye karşı koruyuculuklarının mekanizmasını ortaya koymak amacıyla, yansıma (Re) ve soğurmasından (Ab) kaynaklanan bağlı koruma etkinlik değerleri ise eşitlik 3.3'e göre hesaplandı.

$$EMSE = 20 \log \left(\frac{E_i}{E_t} \right) \quad (3.2)$$

$$1 = Ab + Re + T \quad (3.3)$$

S parametrelerinden faydalanılarak eşitlikteki yansıma (Re) ve ışın geçirgenliği (T) hesaplandı.

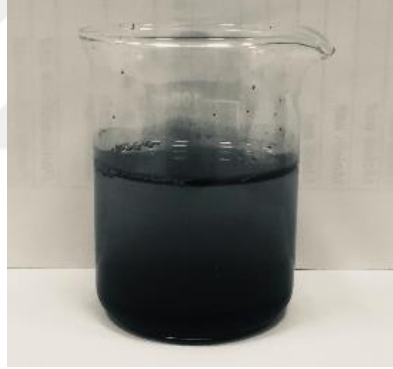
$$Re = \left| \frac{E_r}{E_i} \right|^2 = |S_{11}|^2 \text{ ya da } |S_{22}|^2 \quad (3.4)$$

$$T = \left| \frac{E_t}{E_i} \right|^2 = |S_{12}|^2 \text{ ya da } |S_{21}|^2 \quad (3.5)$$

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

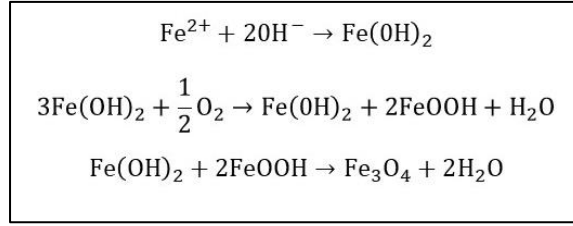
4.1 MP Sentezi

MP sentezinde, literatürde en sık kullanılan yaş kimyasal yöntemlerden olan ikili çöktürme tekniğinden faydalanıldı. Bu yöntemle, sulu ortamda $\text{Fe}^{+3}/\text{Me}^{+2}$ tuz çözeltilerinin inert gaz varlığında, bazik ortamdaki tepkimesi ile $\text{FeO.Me}_2\text{O}_3$ yapısında MP'ların elde edilmesi hedeflendi. MP'ların sentezi sırasında, başlangıçta kullanılan FeCl_3 , FeCl_2 , CoCl_2 ve MnCl_2 tuzlarının renklerine bağlı olarak sarı-pembe arası değişen çözelti renklerinin, MP oluşumu sonrasında önce kahverengi ardından siyaha döndüğü gözlemlendi (Şekil 4.1). Aynı zamanda çözelti içerisindeki MP'ların mıknatıs yardımı ile balonun dibine toplanması da parçacıkların manyetik oldukları konusunda ön fikir sahibi olunmasını sağladı.



Şekil 4.1 Fe_3O_4 MP'lar

Bu yöntemle sentezlenen Fe_3O_4 parçacıklarının sentez mekanizması, şekil 4.2'de özetlenmiştir (Olowe ve Génin 1991, Refait ve Génin 1993). Şekilde görüldüğü gibi, denklemlerde sırasıyla $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 'nin (demir (II) hidroksit) havadan gelen çözünmüş oksijenle kısmi oksidasyonu ile FeOOH (Demir oksihidroksit) oluşmakta, demir oksihidroksit ile demir (II) hidroksitin dehidrasyon tepkimesi sonucu ise manyetit parçacıkların oluşumu sağlanmaktadır.



Şekil 4.2 Fe₃O₄'ün oluşum mekanizması

4.2 PP/PAni Kompozitleri

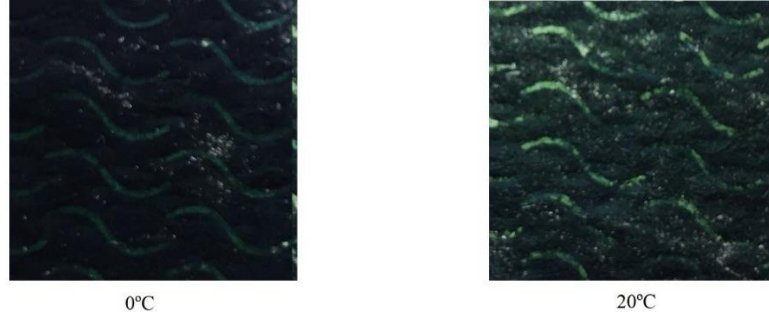
4.2.1 Polimerizasyon sıcaklığı etkisi

PP/PAni kompozitlerinin %PAni içeriği ve yüzey direnci üzerine ilk olarak, polimerizasyon sıcaklığının etkisi incelendi. Bu amaçla, PP kumaşlar üzerinde anilinin 0°C ve 20°C polimerleşmesi sağlandı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verildi. Çizelgede görüldüğü gibi, polimerizasyon sıcaklığının 0°C'dan 20°C'ye artırılması ile kompozitlerin %PAni içeriğinin azaldığı ve buna bağlı olarak yüzey dirençlerinin de arttığı sonucuna ulaşıldı.

Çizelge 4.1 PAni/PP kompozitinin hazırlanmasında sıcaklık değişiminin incelenmesi

Sıcaklık (°C)	%PAni	Yüzey direnci (kΩ/cm ²)
0	28,1±2,5	1,7
20	25,8±0,4	1,3

İki farklı sıcaklıkta yürütülen polimerizasyonda elde edilen kompozitlerin durumunu gösteren fotoğraflar ise şekil 4.3'de verildi. Şekilden görüleceği üzere 0°C ortamında yürütülen tepkime sonrasında elde edilen kompozitin 20°C ortamında yürütülen tepkimeye kıyasla daha yoğun ve homojen kaplandığı gözlemlendi.



Şekil 4.3 PANi/PP kompozitinin hazırlanmasında sıcaklık değişiminin homojen kaplanması üzerindeki etkisi

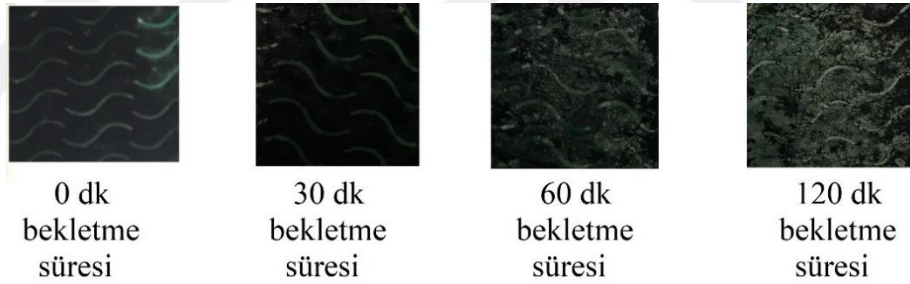
Literatürde de PANi veya diğer konjuge iletken polimerlerin kompozitlerinin hazırlanmasına yönelik çalışmalarda da düşük polimerizasyon sıcaklıklarında, PANi % verimi ve iletkenliğini arttığına yönelik bulgulara rastlanmıştır. Örneğin, Adams ve arkadaşlarının düşük sıcaklıkta yüksek molekül ağırlığına sahip PANi sentezlemesi üzerine yaptığı çalışmada optimum PANi % verimini ve iletkenlik değerine $-27^{\circ}\text{C} \pm 1$ 'de ulaştığını gözlemlememişlerdir (Adams vd. 1996).

Kompozitlerin içerdiği % PANi içeriğinin sıcaklık artışı ile azalması, birkaç farklı yaklaşımla açıklanmıştır. Örneğin Kutanis ve arkadaşlarının PANi/polietilen tereftalat kompozit kumaşı üzerine yaptığı çalışmada, sıcaklık artışı ile kompozitlerin içerdiği %PANi miktarındaki ve iletkenliğindeki azalmayı, PANi oluşum tepkimesinin ekzotermik olması ile ilişkilendirmiş (Yang ve Yang 2005), ve yüksek sıcaklıklarda PANi zincirlerinin hidroliz olduğunu ileri sürmüştür (Kutanis vd. 2007). Kumaşların 20°C 'de yürütülen polimerizasyonda homojen ve yoğun bir şekilde kaplanmamasının ise, anilinin tepkime sırasında kumaş içerisine nüfuz etmeden çözelti fazında polimerleşmesinden ileri geldiği düşünülmektedir. Bu nedenle çalışmanın ilerleyen kısımlarında polimerizasyon sıcaklığı 0°C olarak tercih edildi.

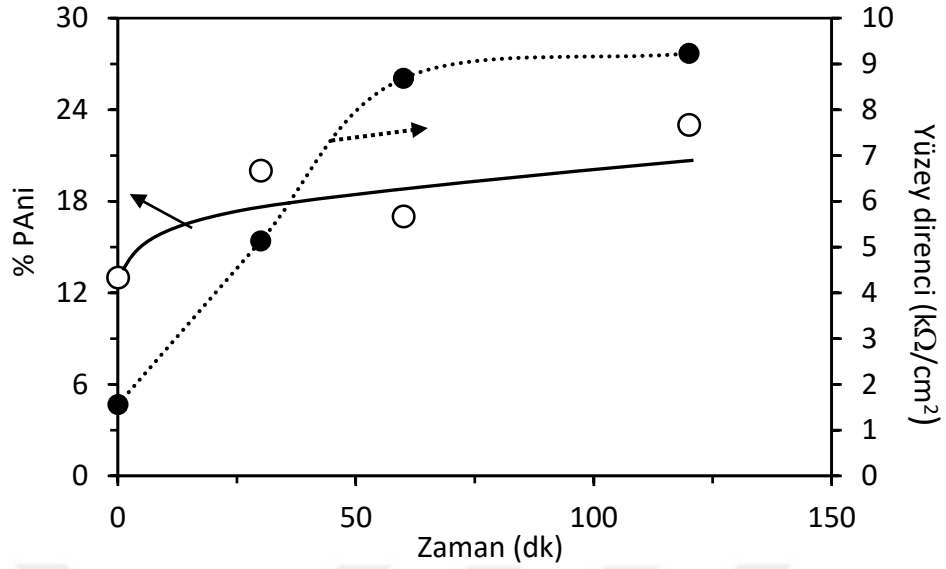
4.2.2 Monomerde bekletmenin etkisi

Anilin monomerinin, polimerizasyon öncesinde PP kumaşa nüfuzunun artırılması ve böylece kompozitlerin %PANi içeriği ile iletkenliğinin artırılması amacıyla, monomerde

bekletme(emdirme) süresinin etkisi incelendi. Bu amaçla kumaşların 0, 30, 60, 120 dakika boyunca monomer ile etkileştirilmesi sağlandı, ardından bir önceki koşullara benzer şekilde polimerizasyonlar gerçekleştirildi. Oluşan kompozitlerin görsellerine ait fotoğraflar şekil 4.4’de verilirken, % PANi içeriği ve yüzey direncine ait sonuçlar ise şekil 4.5’de grafiğe geçirildi. Şekil 4.5’de görüldüğü gibi, kompozitlerin % PANi içeriğinde bekletme süresinin artması ile belirgin bir artış gözlenmezken, yüzey dirençlerinin arttığı (iletkenliğinin azaldığı) gözlemlendi. Her ne kadar monomerde bekletme süresinin artması ile kompozitlerin % PANi içeriklerinde bir değişim olmasa da kompozitlerin yüzey dirençlerindeki artışın, kumaşların kaplama yoğunluğu ve homojenliğinin her bölgesinde eşit dağılmamış olmasından ileri geldiği düşünülmektedir (Şekil 4.4). PP kumaşların anilin içinde bekletme süresinin artışı ile yüzey dirençlerinde gözlenen artış, uzun zincirli PANi’lerin kumaş yüzeyinden ziyade polimer çözeltisini tercih etmesi ve kumaşa kaplanan PANi’leri görece kısa zincirli (kısa konjugasyonlu) olmasına bağlı olarak iletkenliğinin azalması ile açıklanabilir.



Şekil 4.4. PANi/PP kompozitinin hazırlanmasında monomerde bekletmenin homojen kaplanması üzerindeki etkisi

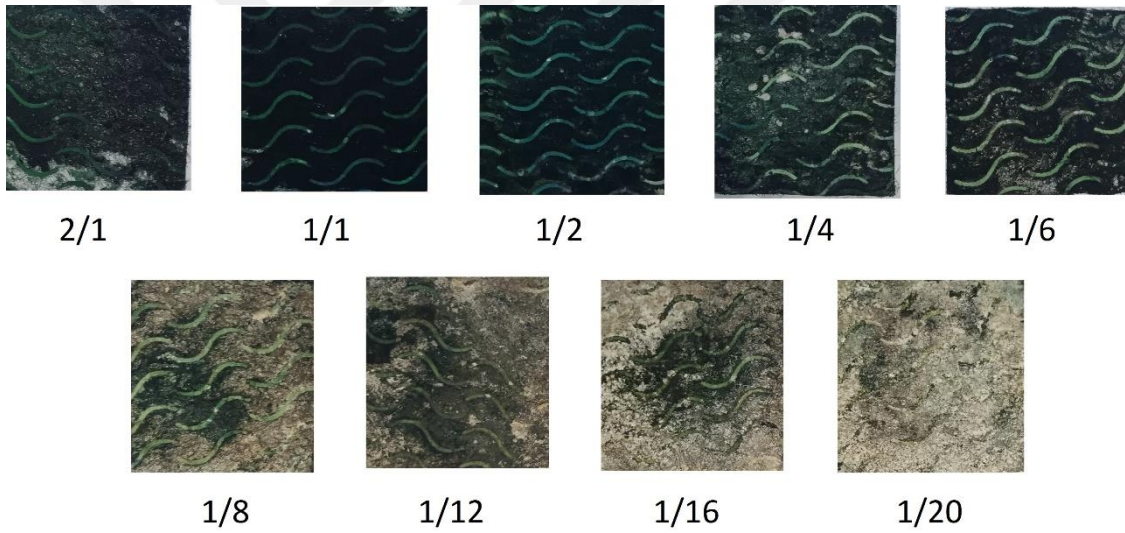


Şekil 4.5 PANi/PP kompozitlerin içerdiği %PANi ve yüzey direnci üzerine monomerde bekletmenin etkisi (APS/anilin mol oranı: 1/5, polimerizasyon sıcaklığı: 0°C, süre: 2 saat, ortam 1 M HCl)

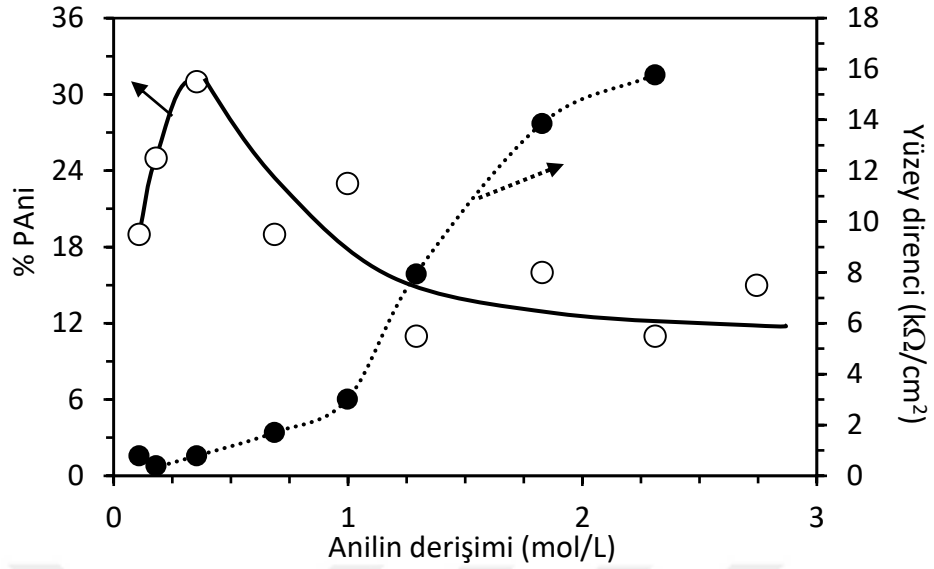
4.2.3 Monomer derişiminin etkisi

Kompozitlerin %PANi içeriği ve yüzey direnci üzerine, monomer anilin derişiminin etkisi incelendi. Bu amaçla APS derişimi sabit tutularak anilin derişimi $\text{mol}_{\text{APS}}/\text{mol}_{\text{anilin}}$: 2/1-1/20 aralığında değiştirilerek, polimerizasyonlar yürütüldü ve sonuçlara ait görselleri şekil 4.6'da grafiği ise şekil 4.7 de sunulmuştur. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi anilin derişimin artması ile kompozitlerin %PANi içeriği düzgün bir şekilde azalırken elektriksel yüzey dirençleri de buna bağlı olarak arttı (iletkenlik düştü). Şekil 4.6'da görüldüğü gibi anilin derişimin artışına bağlı olarak kompozit kumaşların kaplama yoğunluğu ve homojenliğinin her bölgesinde eğit dağılmamış olduğu başka bir değişle kompozitlere katılan PANi'lerin de azaldığı açıkça görülmektedir. Bu durum, anilin derişiminin/mol oranının artmasıyla, çözelti ortamında fazlaca bulunan anilin monomerlerinin APS ile tam olarak yükseltgenmeden kalması, böylece daha kısa zincirli oligomer düzeyinde yapıların kumaş yüzeyine kaplanamadan çözelti fazında kalması ile açıklanabilir. Bir başka açıklama ise kumaşın tamamıyla ıslanmasını sağlayacak anilin miktarından fazla miktarda anilinin ortama eklenmesi ile, polimerizasyonun kumaş yüzeyinden ziyade çözelti fazında gerçekteşmiş olabilmesidir.

Çünkü literatürde de PAni zincir büyümesi tepkimelerinde tetramer-oligomer halindeki anilinyum katyonlarının yer aldığı önerilmiştir (Ćirić-Marjanović vd. 2008). Buna göre, fazla miktarda anilin içeren ortama APS'nin ilavesi ile polimerizasyon ilk olarak, çözeltinin üst kısımlarında gerçekleşecek, zamanla ortamdaki anilin miktarından daha az sayıda bulunan APS iyonları kumaşa emdirilen anilinleri yükseltgeyemeden tükenmiş olacaktır. Kumaşın içine daldığı çözeltinin üst kısımlarında oluşan anilin tetramer-oligomerleri ise birbirlerine bağlanarak, zinciri çözeltide büyütmüş olacak ve kumaşa kaplanan PAni miktarı da bu nedenle düşecektir. Ortamda fazla miktarda bulunan bu oligomerik anilin birimlerinin, ortamın viskozitesini de artırarak APS ile diğer anilin monomerlerinin birbirini bulma olasılığını da zayıflatacağı düşünülmektedir.



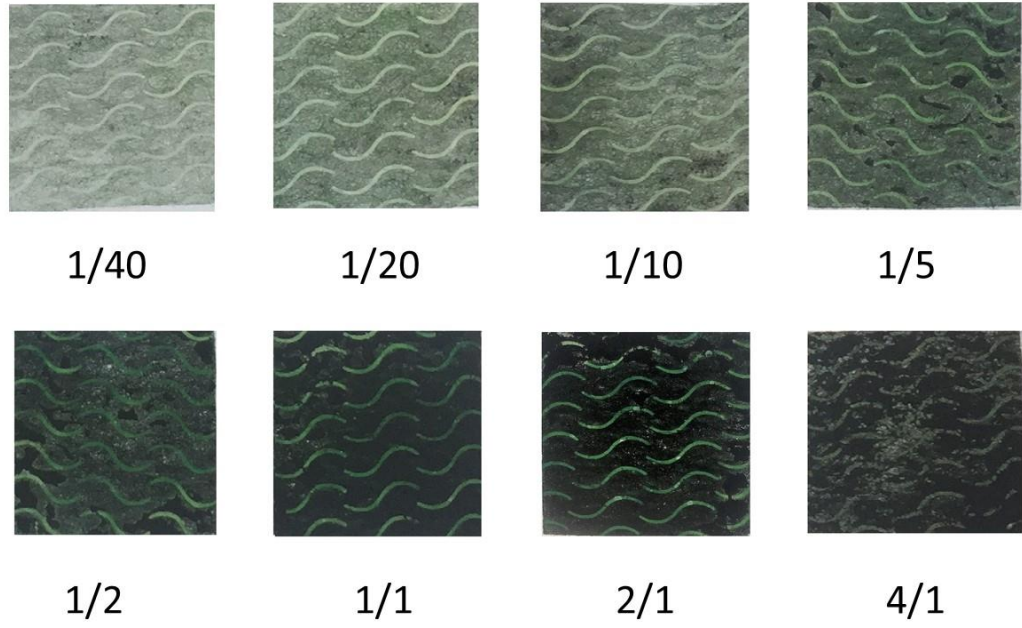
Şekil 4.6 APS miktarı sabit tutularak monomer miktarının $\text{mol}_{\text{APS}}/\text{mol}_{\text{anilin}}$:2/1-1/20 aralığındaki değişiminin kaplama homojenliği üzerindeki etkisi



Şekil 4.7 APS miktarı sabit tutularak monomer miktarındaki değişimin etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 0°C, süre: 2 saat, ortam 1 M HCl)

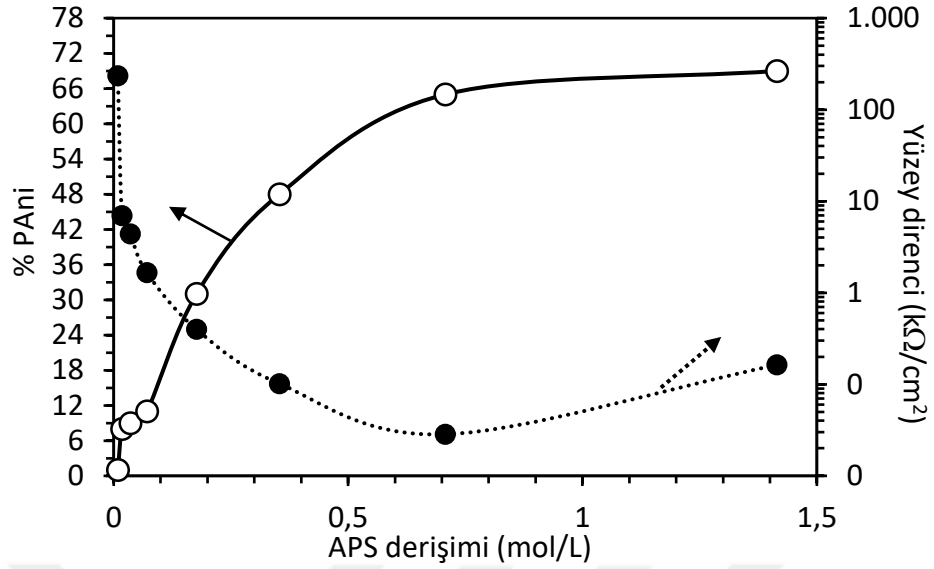
4.2.4 Yükseltgen derişiminin etkisi

Kompozitlerin %PAni içeriğı ve yüzey direnci üzerine yükseltgen olarak kullanılan APS'nin derişiminin etkisi izlendi. Bu amaçla monomer anilin derişimi sabit tutularak yükseltgen APS derişimleri mol_{APS}/mol_{anilin}:1/40-4/1 aralığında değiştirildi ve polimerizasyon tepkimeleri gerçekleştirildi. Elde edilen görseller ile bulgular sırayla şekil 4,8 ve şekil 4.9 görölmektedir. Şekil 4.9'da göröldüğü gibi yükseltgen APS miktarındaki artışla beraber %PAni verimi artarken yüzey dirençlerinde belirgin bir azalma olduğı gözlemlendi. Kumaşa kaplanan PAni'nin görsel olarak homojenliğı ve yoğunluğı bakımından şekil 4.8 incelendiğinde kaplama yoğunluğı ve homojenlik artarken, oran 2/1'den sonra homojenliğin bozulduğı gözlemlendi.



Şekil 4.8 Monomer miktarı sabit tutularak APS miktarının $\text{mol}_{\text{APS}}/\text{mol}_{\text{anilin}}$:1/40-4/1 aralığındaki değişiminin kaplama homojenliği üzerindeki etkisi

Literatürde de yükseltgen derişimi/mol oranının artması ile % PAni içeriğinin ve iletkenliğin düşüşüne yönelik bulgulara rastlanmıştır. Bu durum, literatürde yükseltgen derişiminin aşırı artmasına bağlı olarak PAni zincirlerinde aşırı yükseltgenmenin gerçekleşmesiyle açıklanmış, ve ortamda bulunan suyun, anilin oligomerlerinde ve zincir konjugasyonunda kesintiye uğratmasıyla, polimerin verimini ve iletkenliğini olumsuz yönde etkilediği şeklinde yorumlanmıştır (Gospodinova ve Terlemezyan 1998, Patil ve Deogaonkar 2012). Benzer şekilde literatürdeki çalışmalarda da yükseltgen APS derişimlerindeki değişimle birlikte %PAni ve yüzey dirençlerinde artış gözlemlenmiştir (Cortés ve Sierra 2006, Blinova vd. 2007).



Şekil 4.9 PAni/PP kompozitlerin içediğı %PAni ve yüzey direnci üzerine APS derişiminin etkisi (polimerizasyon sıcaklığı: 0°C, süre: 2 saat, ortam 1 M HCl)

4.3 PAni ve MP İçeren PP Kumaş Kompozitler

PP kumaşlara PAni ile kaplamadan önce ve sonra farklı MP muamele edilerek iki tür kompozit kumaş hazırlanmış olup %PAni, %MP verimleri ve direnç ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerde % kompozit miktarında çok fazla bir değışim gözlenmezken PP/MP/PAni kaplı kumaşların değırine göre direnç ölçümlerinde daha iyi sonuç alınmıştır.

4.3.1 PP/MP/PAni kompozitinin hazırlanması

Önce 150'şer μL Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 MP'ları farklı PP kumaşlara emdirildikten sonra oluşan PP/MP kompozitleri PAni ile kaplanarak, %PAni, %MP ve %PP/PAni/MP verimleri ve direnç ölçümleri yapılmıştır. % PP/MP/PAni miktarlarında gözle görünür bir fark gözlenmezken, % MP verimlerinde CoFe_2O_4 ve Fe_3O_4 ün MnFe_2O_4 'e nispeten daha düşük olmasının nedeni başlık 4.4.1'de XRD analizinde gözlemlendiğı gibi CoFe_2O_4 ve Fe_3O_4 'ün parçacık boyutunu MnFe_2O_4 'e göre küçük olmasından kaynaklandığı ve MP'ların kumaştın döküldüğü düşünölmektedir. Aynı

zamanda MnFe_2O_4 'ün veriminin diğerlerine göre yüksek olması, diğer MP'lara oranla daha çabuk ağırlara olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.2 PP/MP/PAni kompozitlerinin farklı MP ile verim ve yüzey direnç değerleri

	Yüzey Direnci		VERİM%		
	PP/MP ($\text{M}\Omega/\text{cm}^2$)	PP/MP/PAni ($\text{k}\Omega/\text{cm}^2$)	% MP	% PAni	% PP/MP/PAni
Fe_3O_4	55	0,056281	15	58	62,5
CoFe_2O_4	913,5	0,053768	12	59	64,5
MnFe_2O_4	205,5	0,065321	27	65,5	62,5

4.3.2 PP/PAni/MP kompozitinin hazırlanması

Önce PP kumaş üzerine PAni kaplaması yapıldıktan sonra PAni kaplı kompozitlere Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 MP'ları emdirilerek %PAni, %MP ve %PP/PAni/MP verimleri ve direnç ölçümleri yapılmıştır.

PP/PAni kompoziti aynı şart ve koşullarda sentezlendiğinden dolayı %PAni ve yüzey direnç ölçümü verilerinde yine başlık 4.3.1'de anlatıldığı üzere Fe_3O_4 ve CoFe_2O_4 MP verimlerinin birbirine yakın olması ve nispeten MnFe_2O_4 MP veriminin diğer kompozit kumaşlardan yüksek olması; başlık 4.4.1 XRD analizi sonucunda parçacık büyüklüklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

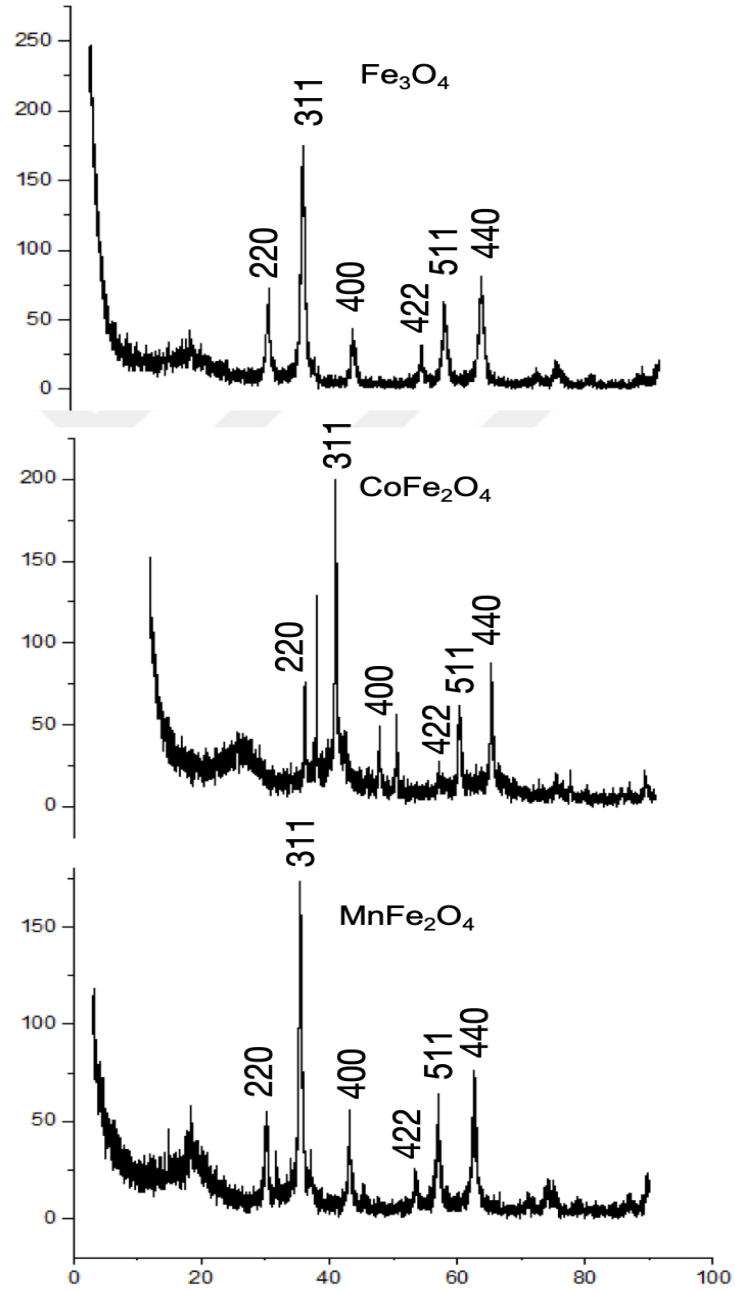
Çizelge 4.3 PP/PAni/MP kompozitlerinin farklı MP ile verim ve yüzey direnç değerleri

	Yüzey Direnci		VERİM%		
	PP/PAni ($\text{k}\Omega/\text{cm}^2$)	PP/PAni/MP ($\text{k}\Omega/\text{cm}^2$)	%PAni	%MP	% PP/MP/PAni
Fe_3O_4	0,03737	0,112388	69	11,5	71
CoFe_2O_4	0,031625	0,6474	65	10	68
MnFe_2O_4	0,038198	0,8202	62	17	68

4.4 Karakterizasyon

4.4.1 XRD

MP'ların XRD kırınım desenleri şekil 4.10'da verilmektedir.

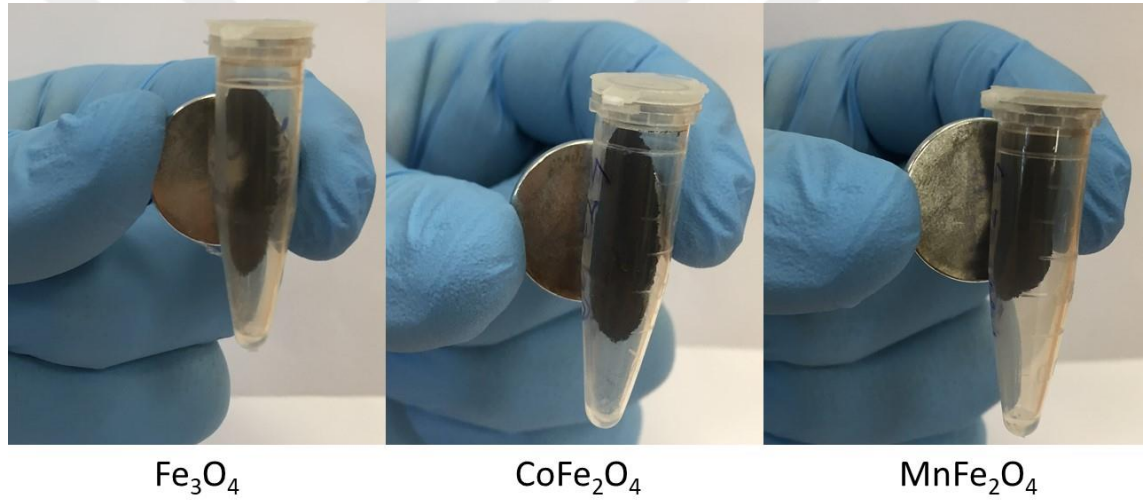


Şekil 4.10 Manyetit, kobalt ve mangan ferrite ait XRD difraktogramı

Spinel kübik yapının varlığını şekil 4.10'da ki difraktogram her birinde gözlemlenen 30° (220), 37° (311), 43° (222), 56° (422) ve 64° (511) ve Fe_3O_4 (JCPDS No. 19-0629), CoFe_2O_4 (JCPDS No. 22-1086), ve MnFe_2O_4 (JCPDS No. 74-2403) standartları ile örtüşen pikler ispatlamaktadır. Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 parçacıklarının parçacık boyutları sırasıyla 25.2 nm, 28.6 nm, 36,7 nm olarak belirlendi.

4.4.3 VSM

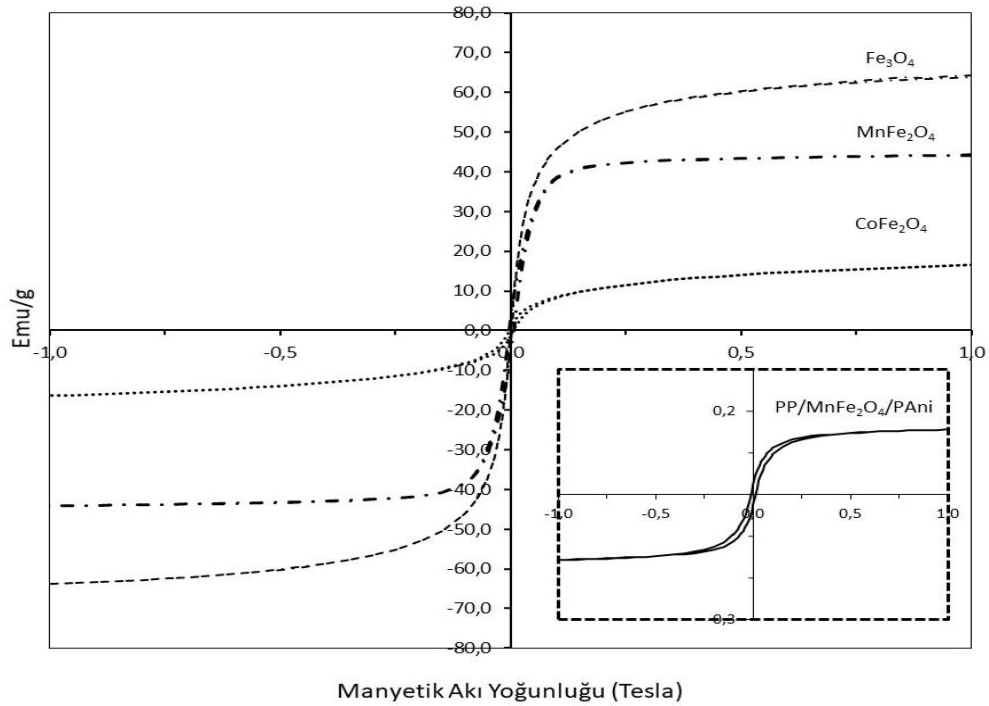
İkili çöktürme yöntemi ile sentezlenen MP'ların mıknatıs varlığında gösterdikleri davranış şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11 Kurutulmuş MP'ların mıknatıs karşısındaki davranışları

Oda sıcaklığında MP'ların manyetik özelliklerini incelemek için histerisis eğrilerinden yararlanılmış ve sonuçlar şekil 4.12'de verilmiştir. Buradaki histerisis eğrilerinde görüldüğü gibi Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , ve MnFe_2O_4 MP'larının sırasıyla doygunluk mıknatıslanma değerleri (M_s), 63,87, 16,45 ve 44,2 emu/g ölçülmüş ve bu değerlerin literatürde daha önce ikili çöktürme tekniği ile elde edilen MP'ların değerlerine benzer olduğu tespit edilmiştir (Blaskov vd. 1996),(Vignesh vd. 2015). MP'ların parçacık boyutları küçüldükçe mıknatıslanma değerlerinin azaldığı rapor edilmektedir (Papaefthymiou 2009). Örneğin Fe_3O_4 'ün 150 nm parçacık boyutundaki mıknatıslanma

değeri 88,5 emu/g iken, parçacık boyutu 5 nm' ye düştüğünde 56 emu/g olduğu rapor edilmektedir (Goya vd. 2003) (Chikazumi ve Graham 2009). Buna göre bu tez çalışmasında elde edilen parçacıkların da nispeten küçük parçacık büyüklüğüne sahip olduğu söylenebilir. Aynı şekilde CoFe_2O_4 , ve MnFe_2O_4 parçacıklarının da M_s değerinin düşük olmasının nedeninin yine küçük parçacık boyutuna sahip olmasından ileri geldiği düşünülmektedir.



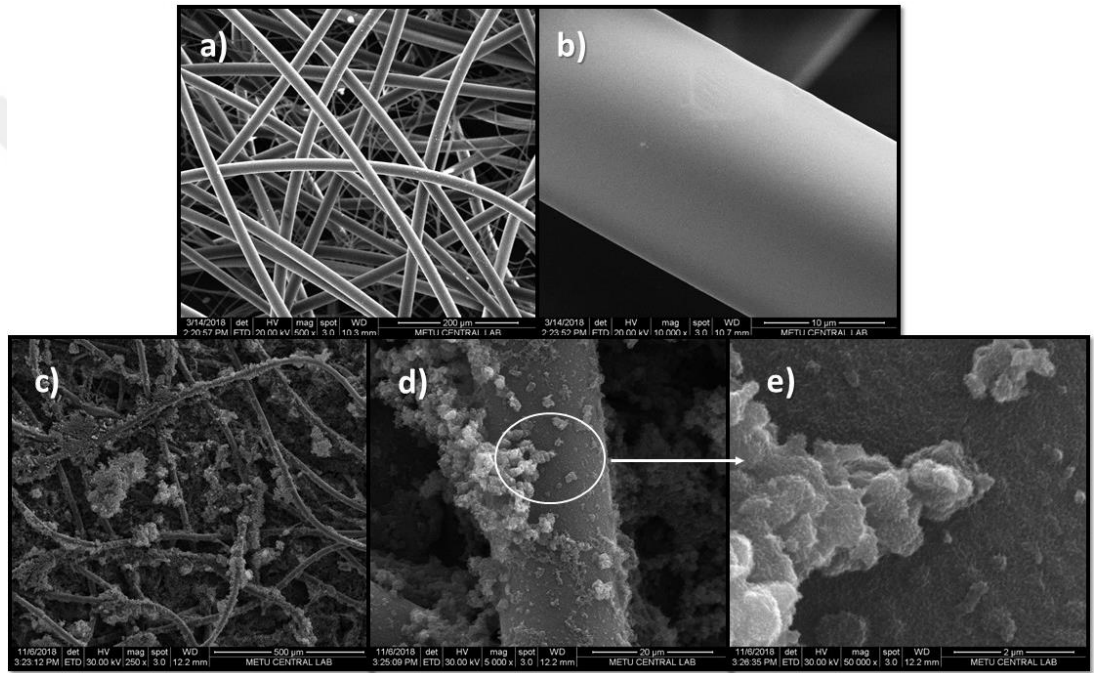
Şekil 4.12 MP'ların oda sıcaklığındaki histeresis davranışları

MP'ın (MnFe_2O_4) önce kumaş üzerine damlatılıp daha sonra PAni ile kaplanması sonucunda oluşan PP/MP(MnFe_2O_4)/PAni kompozitinin manyetik akı yoğunluk değeri değişimi yani histeris eğrisi şekil 4.12'deki gömme grafikte verilmiştir. Grafik incelendiğinde kompozitin histeresis eğrisi dar boyutta olduğundan dolayı yumuşak ferrit özelliği göstermektedir. MP emdirilmiş PP/MP/PAni kompozitinin M_s değeri 0,157 emu/g'dır. Kompozit, saf MP'lardan daha düşük bir doyum mıknatıslanma (M_s) değerine sahiptir. Yani, kompozitin mıknatıslanma eğrisi ince histerezis ile zayıf ferromanyetik davranış gösterir (Hosseini vd. 2011). Bu durumuna, kompozitte

manyetik olmayan PP kumaşın, manyetik özelliğe sahip olan MP'ları oransal olarak azaltması neden olmaktadır (Dong vd. 2016).

4.4.4 SEM-EDX

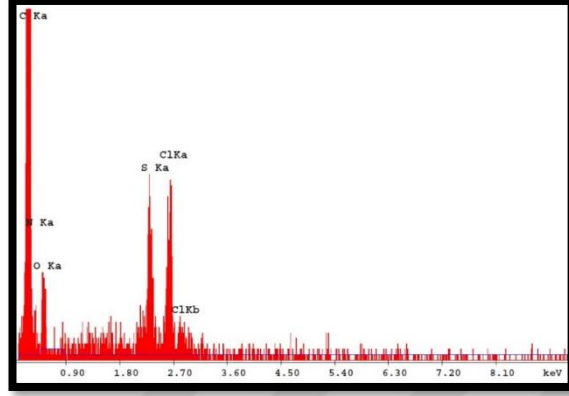
Şekil 4.13'de dokunmamış saf PP kumaş ile %65 oranında PANi ile kaplanmış PP/PAni kompozit kumaşa ait SEM mikrografları gösterilmiştir



Şekil 4.13 a-b PP kumaş, c-e PP/PAni kompozite ait SEM mikrografları

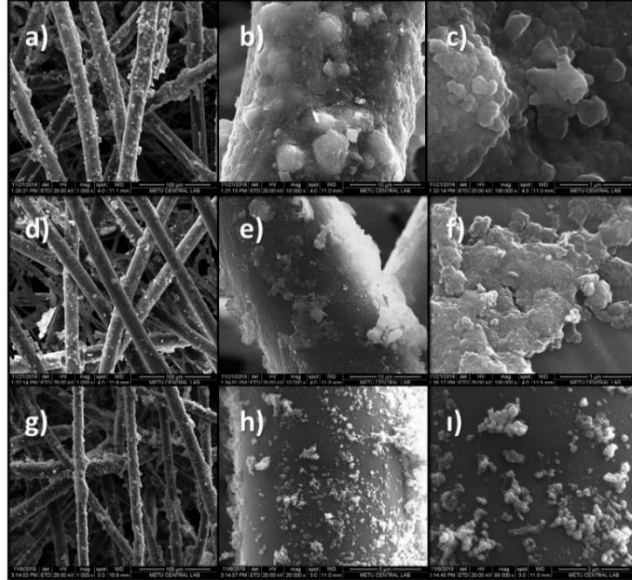
Şekilde görüldüğü gibi dokunmamış saf PP kumaşın düz ve temiz yüzeyine kıyasla, PANi ile kompozitinin hazırlanması sonrası yüzeyinin yoğun ve homojen bir şekilde PANi ile örtüldüğü açıkça görülmektedir. Daha yüksek büyütmelerde alınan d ve e mikrograflarında görüldüğü gibi PANi'nin yüzeyi önce yoğun ve kalın bir şekilde kapladığı, ardından kaplanan PANi'nin üst üste gelip kümeleşerek lif yüzeyinde yığınlar oluşturduğu açıkça seçilmektedir. Şekil 4.13 e'den edinilen bilgiye göre yüzeye kaplanan PANi'lerin nanofibriler dokuda olduğu seçilmektedir. Literatürde de APS ile

sentezlenen PANi kaplı kumaş yüzeylerinin benzer morfolojiler aldığına rastlanmıştır (Kumar vd. 2018, Yu vd. 2019).



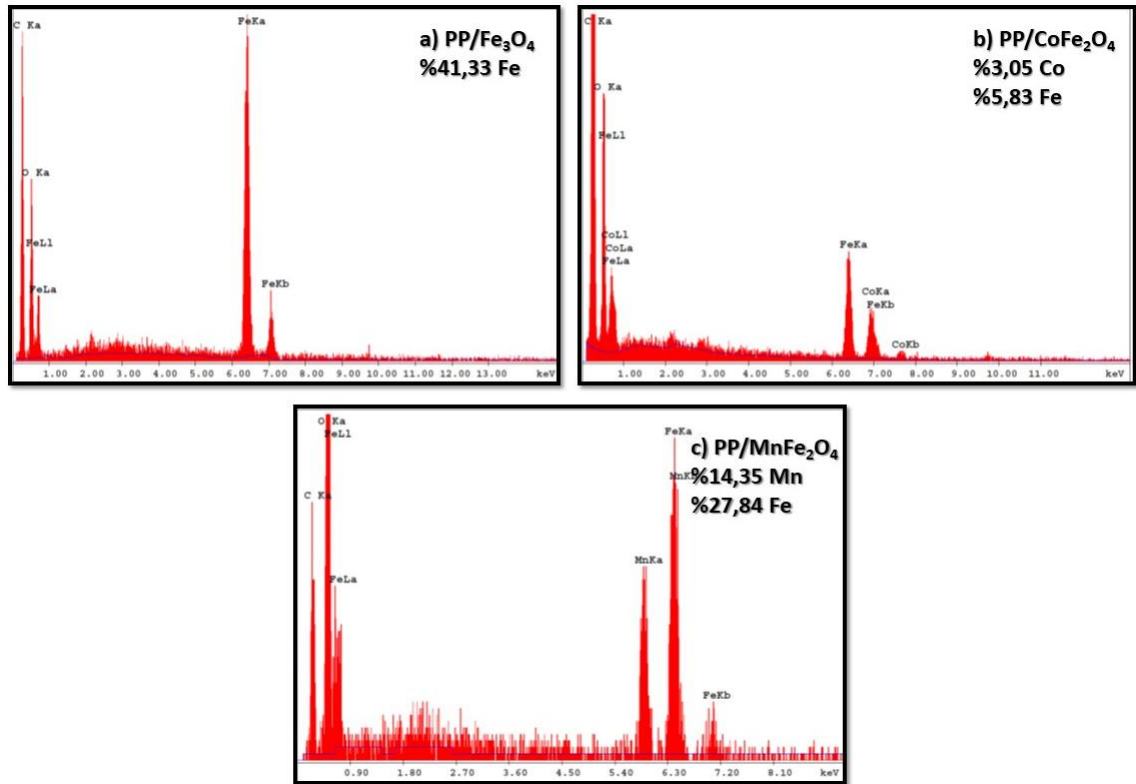
Şekil 4.14 PP/PAni kompozite ait EDX spektrumu (%PAni: %65)

Şekil 4.14’de %PAni içeriği %65 olan PP/PAni kompozitinin EDX spektrumu verilmiştir. Spektrumda görülen; Cl çözelti ortamında ki HCl’den, S ve N ise polimerizasyon reaksiyonunda başlatıcı olarak kullanılan APS’den ileri gelmektedir.



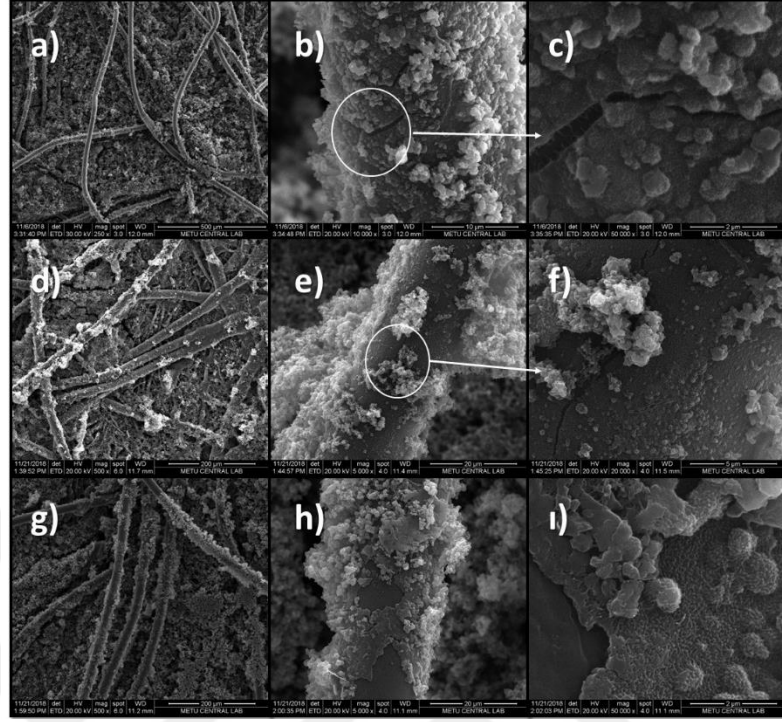
Şekil 4.15 PP/MP (a-c: Fe_3O_4 , d-f: CoFe_2O_4 ve g-i: MnFe_2O_4) kompozitlerinin SEM mikrografları

Şekil 4.15’de sadece MP’lar ile kaplanmış PP/MP kompozitlerine ait SEM mikrografları görülmektedir. Şekil ilk olarak incelendiğinde CoFe_2O_4 ve Fe_3O_4 içeren kompozitlerin yüzeyinde MP’ların belli bölgelerde agrege olduğu gözlemlenirken, MnFe_2O_4 MP’larının yüzeyde göreceli daha ayrı halde bulunduğu dikkat çekmektedir. PP/ Fe_3O_4 kompozitine ait mikrograflarda Fe_3O_4 MP’nın yüzeyi daha yoğun bir şekilde kapladığı da ayrıca belirgindir. CoFe_2O_4 MP’ları ile hazırlanan kompozitlerin mikrograflarında düşük parçacık boyutuna sahip olduğu seçilmekte olup bu küçük parçacıkların belli bölgelerde birikerek (lokalize olarak) yüzeyde lekeleme gibi kaplama yaptığı da belirgindir. MnFe_2O_4 kaplı kompozite ait mikrograflarda ise yüzeydeki parçacıkların daha globuler yapıda olduğu seçilmektedir. Kompozitlerin mikrograflarından yüzeyi kaplayan MP’ların boyutlarının $\text{MnFe}_2\text{O}_4(43,82 \text{ nm}) > \text{CoFe}_2\text{O}_4(37,52 \text{ nm}) > \text{Fe}_3\text{O}_4(29,71 \text{ nm})$ sırada azaldığı görülmektedir.



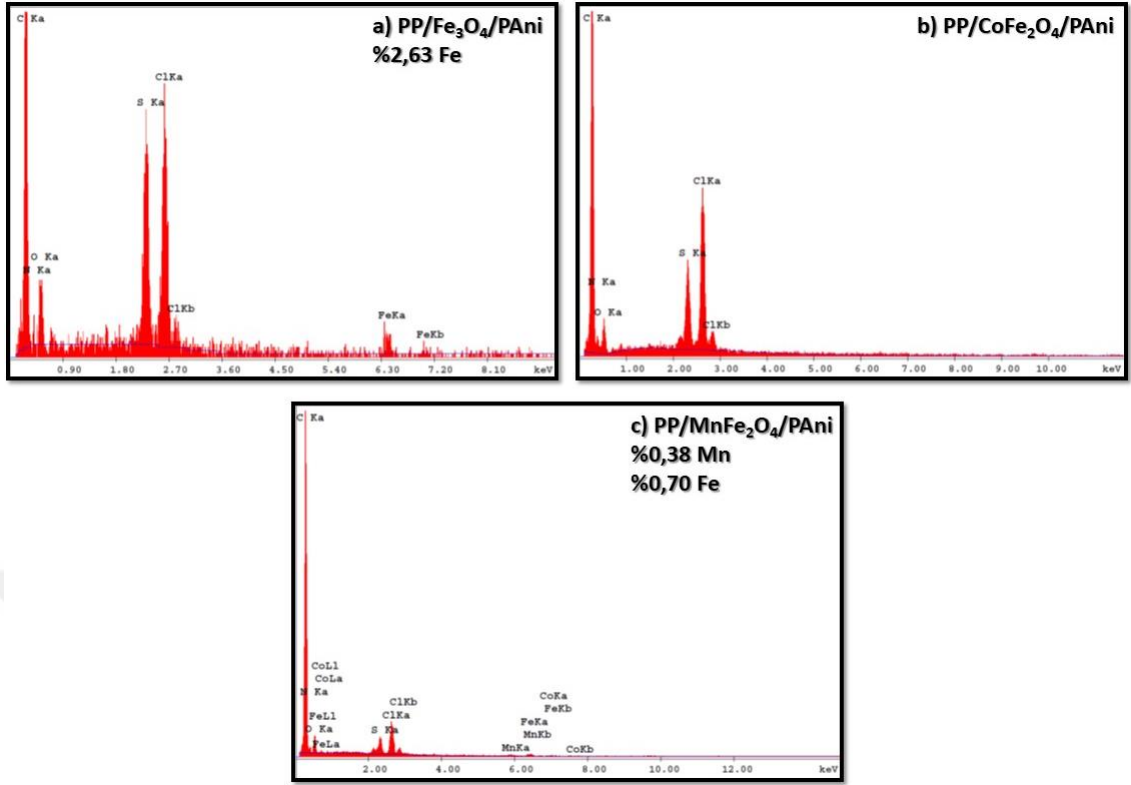
Şekil 4.16 PP/MP kompozitine ait EDX spektrumları

Şekil 4,16’da PP/MP kompozitlerinin EDX spektrumları incelendiğinde a, b ve c spektrumlarında sırası ile Fe, Co ve Mn elementlerine rastlanmıştır.



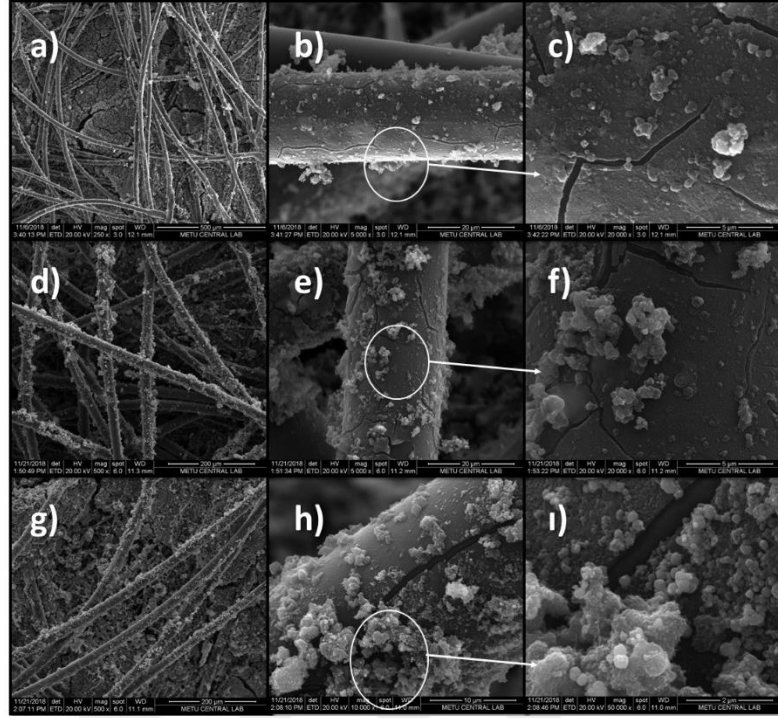
Şekil 4.17 PP/MP/PAni (a-c: Fe_3O_4 , d-f: CoFe_2O_4 ve g-ı: MnFe_2O_4) kompozitlerin SEM mikrografları

Şekil 4,17’de PP/MP kompozitine PAni kaplanmasıyla oluşturulan PP/MP/PAni kompozitinin SEM mikrografları verilmiştir. Şekildeki mikrograflar incelendiğinde kumaş liflerinin çok yoğun kaplandığı gözlemlenebilmektedir. C, f ve ı’daki mikrograflarda net bir şekilde, PAni’nin kendine has dokusu olan nanofibriler dokunun MP damlatıldıktan sonra da korunduğunu gözlemlenebilmektedir. PP/MP/PAni şeklinde hazırlanan örneklerde kaplama dokusundaki MP ve PAni’nin farklılıkları ayırt edilememektedir. Yani MP’lar ya PAni kaplamasının içine gömülmüş ya da yüzeyi PAni tarafından kaplanmış olabilir. Bir diğer olasılık ise MP’ların yüzeye serpiştirilip agrege olmuş olmasıdır (A. H. Elsayed 2011).



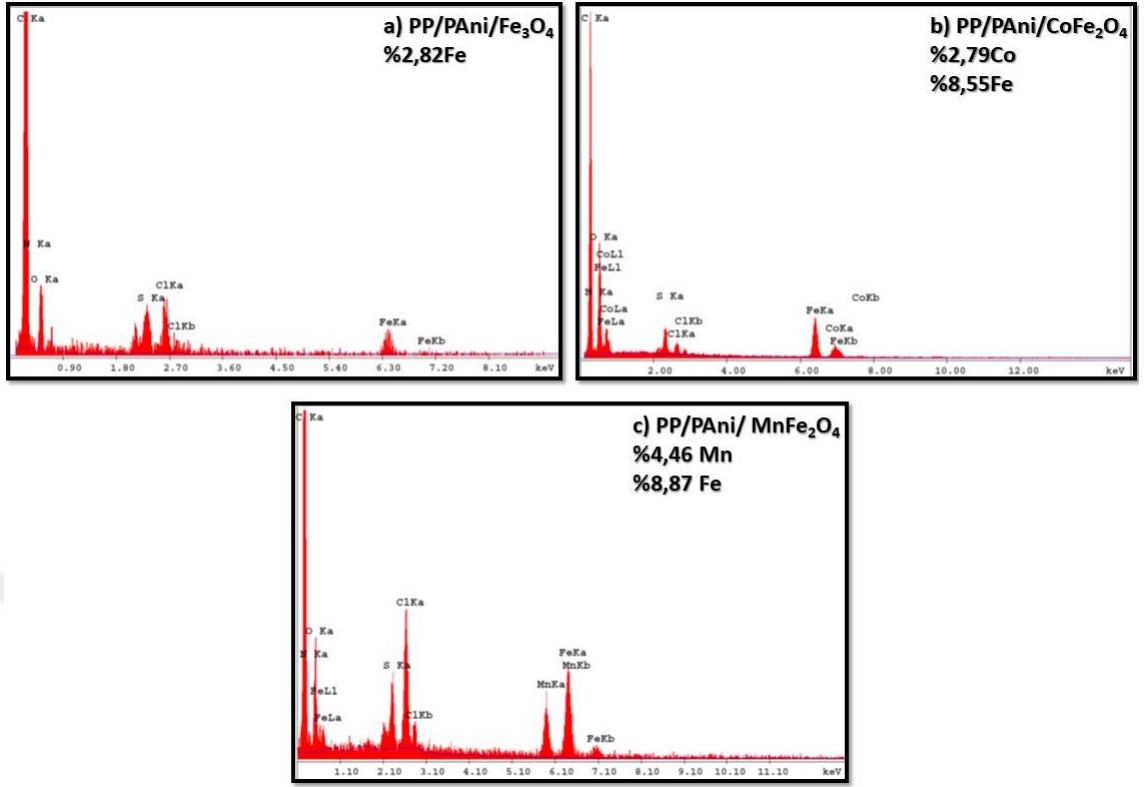
Şekil 4.18 PP/MP/PAni kompozitine ait EDX spektrumları

Şekil 4.18’de PP/MP/PAni kompozitlerinin EDX spektrumları verilmiştir. ‘a’ ve ‘c’ spektrumlarında sırası ile Fe ve Mn elementlerinin varlığı gösterilmesine rağmen ‘b’ spektrumunda kobalt ve demir elementlerinin varlığına ait sinyal alınamamıştır. Bu durum o bölgede CoFe_2O_4 MP’larının miktarının-sayısının cihazın tayin sınırının altında kamasından ileri geliyor olabilir. Ya da incelenen bölgede CoFe_2O_4 MP’larının PAni kaplama sonrasında her bölgeye eşit dağılmadığı ve yer yer bazı bölgelerden uzaklaştığı anlamına da geliyor olabilir.



Şekil 4.19 PP/PAni/MP (a-c: Fe_3O_4 , d-f: CoFe_2O_4 ve g-ı: MnFe_2O_4) kompozitlerin SEM mikrografları

Şekil 4.19’da PP/PAni kompozitine MP’ların emdirilmesi ile oluşturulan PP/PAni/MP kompozitlerine ait SEM mikrografları görülmektedir. Şekiller incelendiğinde MP’lar PAni ile herhangi bir etkileşime girmeden belli bölgelerde toplandığı gözlemlenmiştir. H ve ı mikrografları incelendiğinde MnFe_2O_4 MP’ların globüler yapıları belirgin bir şekilde seçilebilmektedirler. PP/PAni/MP şeklinde hazırlanan kompozitlerde kaplama dokusu olan PAni’den MP’ların farklı morfoloji gösterdiği seçilebilmektedir.



Şekil 4.20 PP/PAni/MP kompozitine ait EDX spektrumları

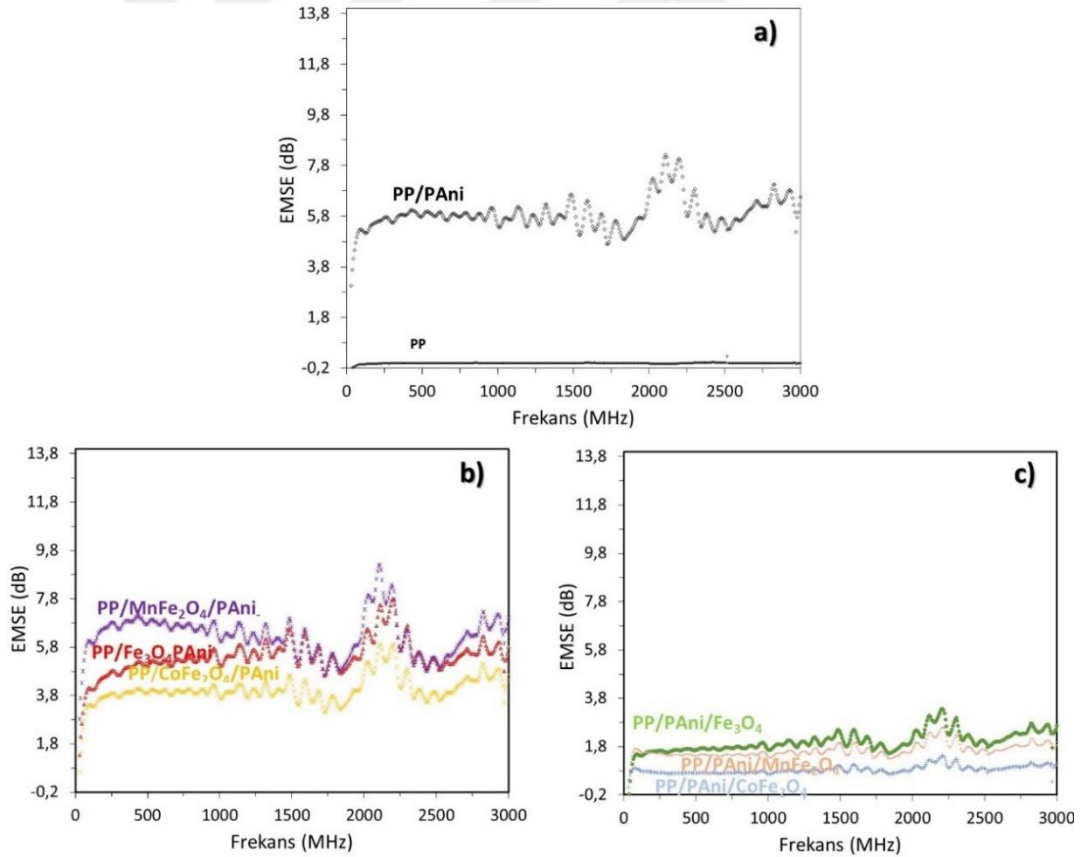
Şekil 4.20’de PP/PAni/MP kompozitine ait EDX spektrumları incelendiğinde a’,’b’ ve ‘c’ spektrumlarında sırası ile Fe, Co ve Mn elementlerine rastlanmıştır.

Sonuç olarak şekil 4,17’de PP/MP kompozitine PAni kaplanmasıyla oluşturulan PP/MP/PAni ve şekil 4.19’da PP/PAni kompozitine MP’ların emdirilmesi ile oluşturulan PP/PAni/MP kompozitlerine ait SEM mikrografları görülmektedir. PP/MP/PAni ve PP/PAni/MP kompozitlerinin mikrografları karşılaştırıldığında, PP/MP/PAni kompozitlerinde lif yüzeyinde, özellikle Fe₃O₄ ile muamele edilen numunelerde, çatlaklar oluştuğu gözlenmiştir. PP/PAni/MP kompozit numunelerine gelindiğinde bu çatlakların tüm numunelerde daha belirgin olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum MP’ların çözücüsünün (su) yüzeyden uzaklaşmasına bağlı olarak lif yüzeyindeki kaplamada çatlamlar oluşturduğunu düşündürmektedir. Her iki numunede de (PP/MP/PAni ve PP/PAni/MP) lifler kaplanmış gibi değil de sanki kaplamanın üzerine lif konulmuşçasına yoğun bir şekilde kaplandığı yani lifin yüzeyine polimer ve

oksit tabakasının eklenmesinden ziyade lifin sanki bu ortama eklenmiş gibi lifin aralarına oldukça yoğun bir şekilde MP ve polimer girmiştir.

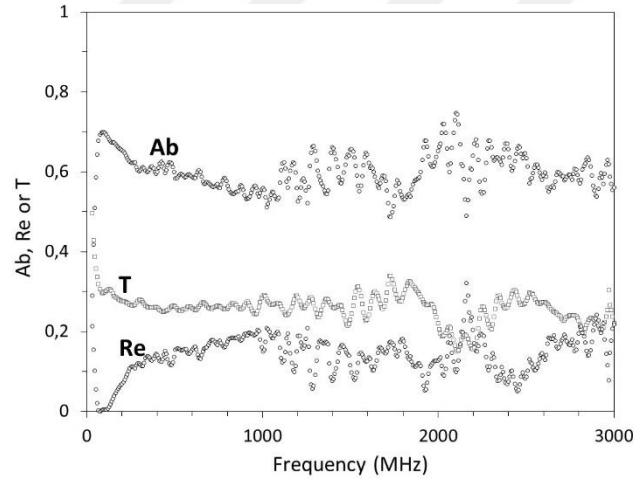
4.4.5 EMSE

Çalışmada hazırlanan iletken ve manyetik kompozitlerin elektromanyetik girişime karşı koruyuculuklarının incelenmesi amacı ile 30 MHz -3 GHz aralığındaki EMSE ölçümleri alındı ve sonuçlar şekil 4.21-4.25 aralığında verilen grafiklerde gösterildi. Bunlardan şekil 4.21 a’da verilen grafikte saf PP ve PANi kaplı kompozit kumaşına ait EMSE verileri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi saf PP kumaşın 0 dB olan EMSE değerine kıyasla PANi ile kaplanmış kompozitin EMSE değerinin 30-3000MHz frekans aralığında ortalama 6 dB civarında olduğu tespit edilmiştir.



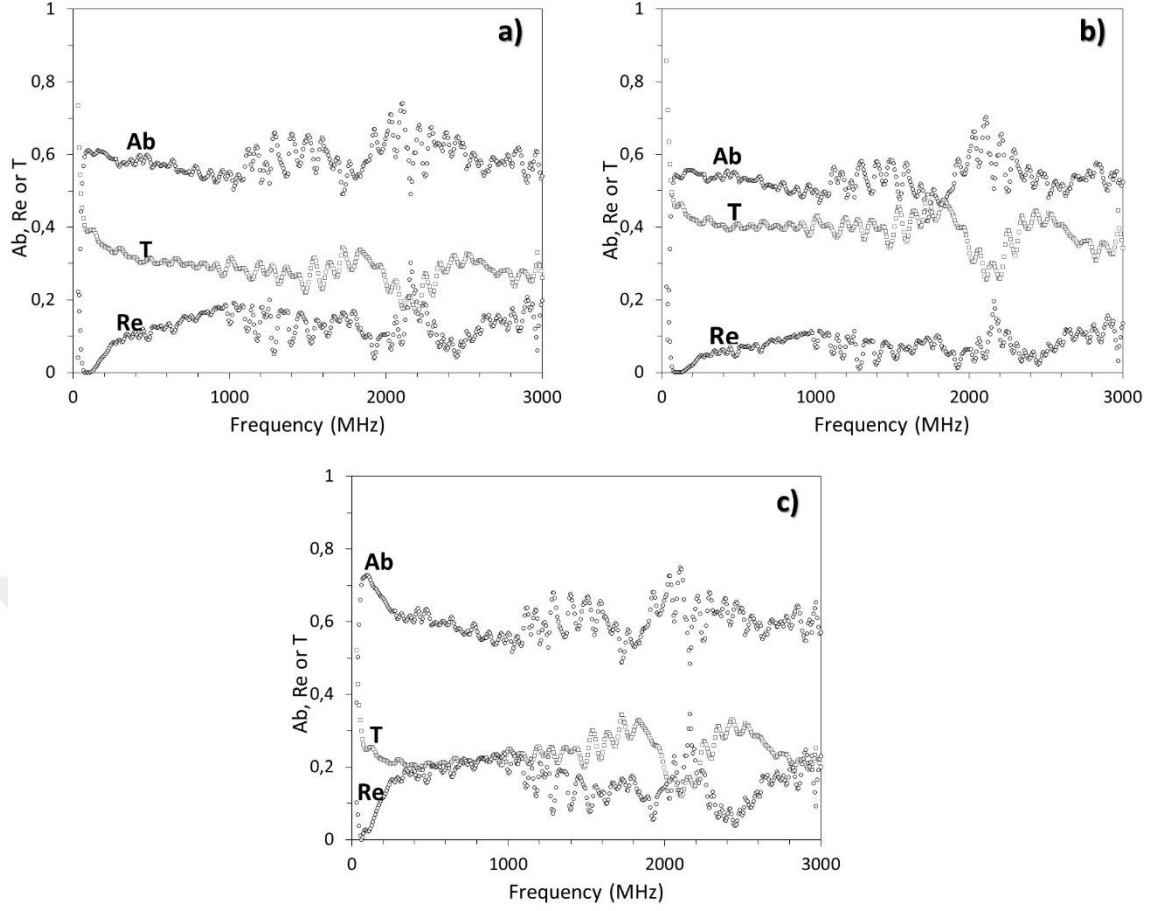
Şekil 4.21 Kompozit kumaşların EMSE grafikleri (a: PP/PAni kompozit, b: PP/MP/PAni kompozitler, c: PP/PAni/MP kompozitler)

Önce ve sonra MP'lar ile kaplanmış örneklerin (PP/MP/PAni ve PP/PAni/MP) EMSE grafikleri (Şekil 4.21b ve 4.21c) incelendiğinde önce MP ile kaplanmış örneklerin (PP/MP/PAni) EMSE değerlerinin sonra kaplanmış serilere (PP/PAni/MP) kıyasla elektromanyetik girişime karşı koruyuculuklarının daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Önce MP'lar ile kaplanan kompozit (PP/MP/PAni) serilerinde en yüksek EMSE değeri MnFe_2O_4 MP'lü ile kaplanmış kompozitten elde edilirken, sonra MP'lar ile kaplanan kompozit (PP/PAni/MP) serilerinde ise en yüksek EMSE değeri Fe_3O_4 MP'ü kaplı örneklerde tespit edilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tüm kompozitler dikkate alındığında en yüksek EMSE değeri önce MnFe_2O_4 MP'ları ile kaplanmış PP/ MnFe_2O_4 /PAni kompozitinde görülmektedir (2000-2500 MHz frekans aralığında).



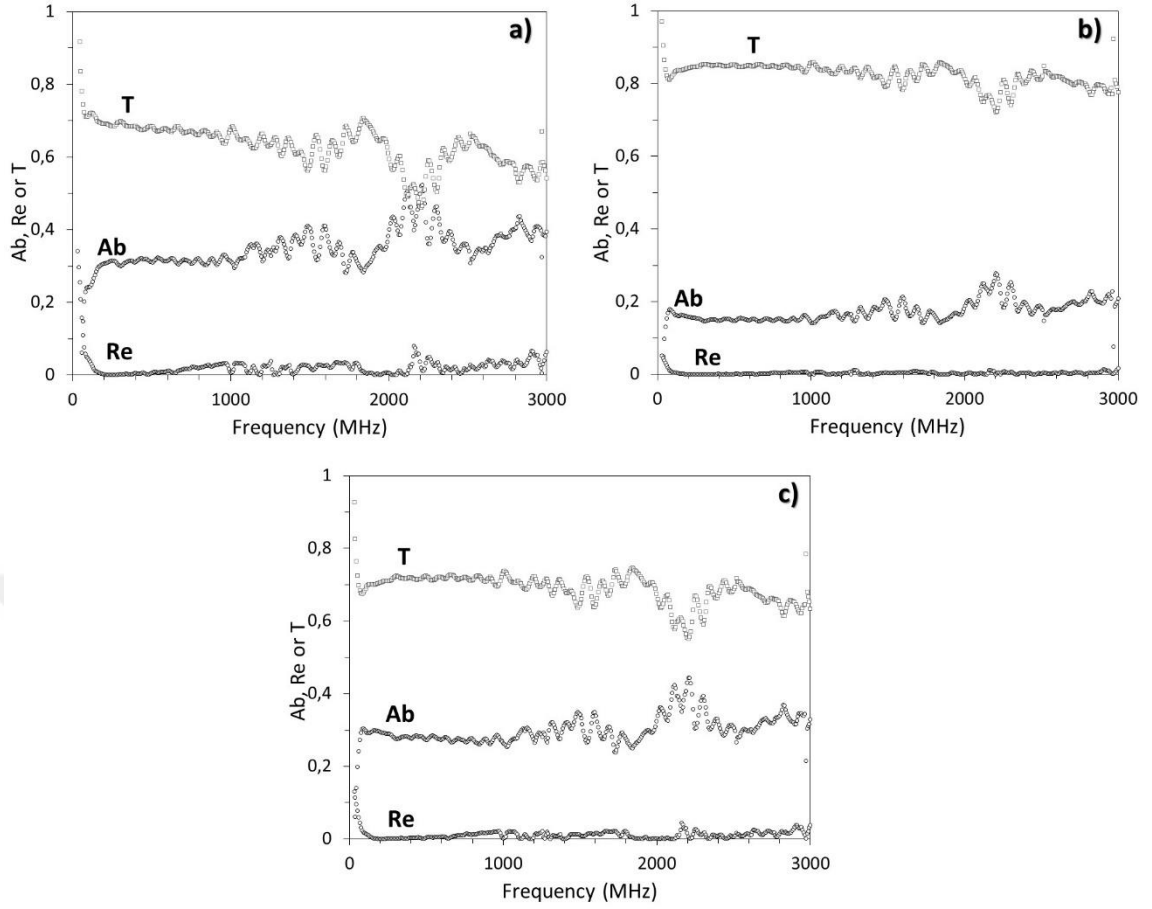
Şekil 4.22 PP/PAni kompozitine ait Ab, T ve Re değerleri

Örneklerin elektromanyetik girişime karşı koruma etkinliklerinin etkin koruma mekanizmasının belirlenmesi amacı ile örneklerin absorbsiyon (Ab) ve yansıma (Re) değerleri eşitlik 3.1-3.4'deki denklemlerden yararlanarak hesaplanmış ve buna ait sonuçlar ise şekil 4.22-4.25 arasında grafiğe geçirilmiştir. Bunlardan şekil 4.22' de verilen grafikte saf PP ve PAni kaplı kompozit kumaşına ait absorbsiyon (Ab) ve yansıma (Re) değerleri incelenmiş olup PP/PAni kaplı kumaşın ortalama %59 absorbsiyon (Ab) ve ortalama %14 yansıma (Re) olmak üzere toplam %73'lük bir koruma sağladığı tespit edilmiştir.



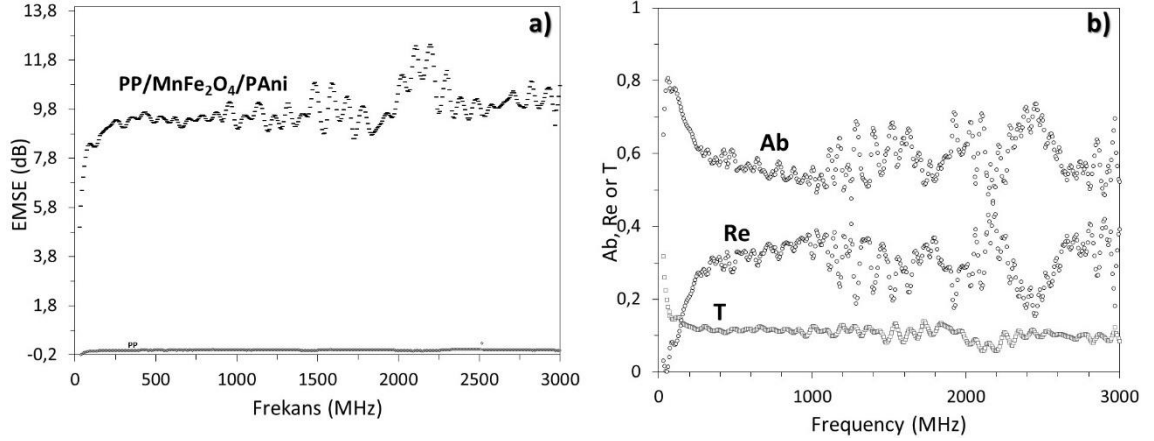
Şekil 4.23 PP/MP/PAni kumaş kompozitlerine ait Ab, T ve Re değerleri (a: PP/Fe₃O₄/PAni, b: PP/CoFe₂O₄/PAni ve c: PP/MnFe₂O₄/PAni)

Şekil 4.23’de verilen grafikte önce oksit damlatılmış (PP/MP/PAni) kompozit serilerinin koruma mekanizma değerlerine bakıldığında, MnFe₂O₄ ile kaplı örneğin (Şekil 4.23c PP/MnFe₂O₄/PAni) ortalama %61 absorpsiyon(Ab) ve ortalama %16 yansımaya (Re) değeri ile koruduğu gözlenirken, bunu %58 absorpsiyon(Ab) ve ortalama %13 yansımaya(Re) değeri ile Fe₃O₄ kaplı örnek (Şekil 4.23a PP/Fe₃O₄/PAni) ve sonrasında ortalama %53 absorpsiyon(Ab) ve ortalama %7 yansımaya(Re) değerine sahip CoFe₂O₄’li örnek (Şekil 4.23b PP/CoFe₂O₄/PAni) takip etmektedir.



Şekil 4.24 PP/PAni/MP kumaş kompozitlerine ait Ab, T ve Re değerleri (a: PP/PAni/Fe₃O₄, b: PP/PAni/CoFe₂O₄ ve c: PP/PAni/MnFe₂O₄)

Sonra oksit damlatılmış PP/PAni/MP kompozit serilerinin koruma mekanizma değerleri şekil 4.24 grafikte verilmiştir. Bu seri kendi içerisinde değerlendirildiğinde, Fe₃O₄ ile kaplı örneğin (Şekil 4.24a PP/PAni/Fe₃O₄) ortalama %34 absorbsiyon(Ab) ve ortalama %2,3 yansıma(Re) değeri ile en yüksek koruma gözlenirken, bunu %29 absorbsiyon(Ab) ve ortalama %1,2 yansıma(Re) değeri ile MnFe₂O₄ kaplı örnek (Şekil 4.24c PP/PAni/MnFe₂O₄) ve sonrasında ortalama %17 absorbsiyon(Ab) ve ortalama %0,33 yansıma(Re) değerleri ile CoFe₂O₄'li örnek (Şekil 4.24b PP/PAni /CoFe₂O₄) takip etmektedir.



Şekil 4.25 PP/MnFe₂O₄/PAni kumaş kompozitlerine ait EMSE, Ab, T ve Re değerleri

En yüksek EMSE değeri ve buna bağlı olarak en yüksek absorpsiyon (Ab) ve yansıma (Re) yoluyla koruma etkinliğinin elde edildiği PP/MnFe₂O₄/PAni kompozitinin ikinci kez kaplanması ile diğer bir deyişle kaplama kalınlığının, elektromanyetik girişime karşı koruyuculuklarının incelenmesi amacıyla örnekler aynı şekilde bir kez daha sırayla önce oksit daha sonra PAni ile kaplanmış ve tekrar EMSE ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçları ise şekil 4.25 de gösterilmiştir. Şekil 4.25a'da görüldüğü gibi tek katlı kompozite kıyasla (6,3 dB) iki katlı kompozitte ki EMSE değerinin 9,7dB'le çıktığı gözlemlenmiştir. Diğer bir deyişle %54 civarında arttırılabildiği görülmüştür. Buna bağlı olarak bağıl koruma etkinlikleri değerlendirildiğinde (Şekil 4.25b) tek katlı örnekteki ortalama %61 olan absorpsiyon esaslı korumanın çift katlı örnekte de %59 civarında olduğu gözlemlenmiştir yani absorpsiyon esaslı korumada belirgin bir fark yoktur. Bunun yanı sıra yansıma yoluyla koruma etkinliğinin tek katlı örneğe kıyasla ortalama %16 dan %30'a çıktığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, iki kez kaplı kompozit örneğinin yaklaşık %90'luk bir koruma gösterdiğini ortaya koymaktadır. Literatürdeki benzer çalışmalarda da kompozit kalınlığının EMSE değerlerin arttırdığı yönündedir (Akşit vd. 2009).

Çizelge 4.4 Örneklerin EMSE değerlerinden hesaplanan ortalama % Ab, % Re,bağlı koruma etkinlik değerleri

		%Soğurma (Ab)	%Yansıma kaybı (Re)	EMSE (dB)
PP/PAni		59	14	5,89
PP/MP/PAni	Fe ₃ O ₄	58	13	5,41
	CoFe ₂ O ₄	53	7	4,05
	MnFe ₂ O ₄	61	16	6,30
PP/PAni/MP	Fe ₃ O ₄	34	2,3	1,99
	CoFe ₂ O ₄	17	0,33	0,84
	MnFe ₂ O ₄	29	1,2	1,63

Çizelge 4.4’ de veriler incelendiğinde, kompozitlere gelen elektromanyetik dalgaların enerjisini azaltmada, yansımadan ziyade soğurmanın etkin olduğu gözlenmektedir. Aynı zamanda MP’ların eklenme sıraları da yani PP/MP/PAni ve PP/PAni/MP kompozitlerinin oluşum sırasının EMSE değerlerini etkilediği belirgindir. Şekil 4.21 incelendiğinde önce oksit kaplanmış (PP/MP/PAni) kaplı örneklerin sonra oksit kaplı (PP/PAni/MP) seriye göre yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi 1M HCl ile doplanmış PP/PAni kompozitinin üzerine pH’ı ≥ 7 olan MP dispersiyonunun damlatılması ile PP/PAni/MP kompozit serilerinin dopantının uzaklaşmış olabileceği (dedoping), buna ek olarak, MP’ların olası PAni’ler arasındaki boşluklara girdiği ve PAni’lerin iletim hattında zayıflamalara yol açarak iletkenliğini zayıflatmış düşünülmemektedir (Munoz-Bonilla vd. 2017). Bu ise çizelge 4.2 ve çizelge 4.3'den açıkça görülmektedir. Bu durum EMSE değerini azaltmaktadır.

Önce MP ile kaplı örneklerin yüksek EMSE değerine sahip olması ise şu şekilde açıklanabilmektedir. Şekil 4.13’de saf PP kumaşın SEM mikrografında da görüldüğü gibi PP kumaşın dokumasız ve gözenekli bir yapıya sahip olmasından dolayı, MP’lar PP kumaşın boşluklarına iyi bir şekilde dolmaktadır. MP ile dolan bu boşlukların üzeri PAni ile kaplandığında tıpkı sıvanmış gibi boşluk kalmadan kaplanmakta, böylece malzemeden geçen elektromanyetik dalgaların sürekli olarak kompozit içerisinde tutulduğu yani daha iyi absorbe olduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR

1. Bu çalışmada, iletken ve manyetik kompozit hazırlamak amacı ile dokumasız PP kumaş, farklı MP'lar varlığında PANi ile kaplandı.
2. PP/PANi kompozitlerinin hazırlanması sırasında 0°C'de homojen ve yoğun bir kaplama gözlemlendi.
3. PP kumaşların anilin içinde bekletme süresinin artışı ile %PANi miktarında gözle görünür bir değişim gözlemlenemezken, kaplamanın homojenliği bozulurken, yüzey dirençlerinde artış oldu.
4. Anilin derişimin artması ile kompozitlerin %PANi içeriği düzgün bir şekilde azalırken elektriksel yüzey dirençleri de buna bağlı olarak arttı ve kaplamanın homojenliği zayıfladı.
5. APS derişimin etkisi sonuçlarına göre, APS derişimin artması ile kompozitlerin %PANi içeriği düzgün bir şekilde artarken elektriksel yüzey dirençleri de buna bağlı olarak azaldı. Kompozitlerin homojenliği 2/1 mol_{APS}/mol_{anilin} oranından sonra bozulmaya başladı.
6. PP kumaşların PANi ile kaplanmasından önce ve sonra farklı MP'lar ile muamele edilmesi ile, iki farklı tür kompozit kumaşlar hazırlandı, %PANi ve %MP içerikleri ile direnç ölçümleri yapıldı. Buna göre, kompozitlerin toplam % kütle artışı değerlerinde önemli bir değişim gözlenmezken, PP/MP/PANi kaplı kumaşlarda, PP/PANi/MP kompozitlere kıyasla daha düşük yüzey direnci (daha yüksek iletkenlik) bulgularına rastlandı.

7. VSM analizi sonucuna göre, MP'ların ve PP/MnFe₂O₄/PAni kompozitinin doyum mıknatıslanma değerleri karşılaştırıldı. Buna göre, kompozitlerin saf haldeki MP'lara kıyasla doyum mıknatıslanma değerlerinin önemli ölçüde azaldığı görüldü.

8. SEM mikrograflarından, saf PP kumaşların PAni ile yoğun ve homojen bir şekilde örtüldüğü ortaya kondu. PP/MP kompozitlerinde ise, CoFe₂O₄ ve Fe₃O₄ içeren kompozitlerin yüzeyinde MP'ların belli bölgelerde agrege olduğu, MnFe₂O₄ MP'larının yüzeyde görece daha ayrı halde bulunduğu tespit edildi. PP/Fe₃O₄/ PAni kompozitinin ise PAni'nin kendine has nanofibriler dokusunun korunduğunu belirlendi. PP/PAni/MP kompozitlerine ait SEM mikrograflarında ise MP'ların PAni ile herhangi bir etkileşime girmeksizin belli bölgelerde toplandığı bulundu. PP/PAni/MP şeklinde hazırlanan kompozitlerde, MP'ların kaplama dokusu olan PAni'den farklı bir morfoloji gösterdiği ayırt edilebildi.

9. Kompozitlerin EM dalga koruyucu olarak kullanılabilirliklerinin belirlendiği EMSE sonuçlarına göre, en yüksek EMSE ile Ab ve Re bağlı koruma etkinliği değerleri, PP/MnFe₂O₄/PAni şeklinde hazırlanan kompozitte elde edildi. Çalışmada, aynı kompozitin ikinci kez kaplanması, diğer bir deyişle, kaplama kalınlığının artırılması ile, EMSE değerinin %54 oranında arttığı bulundu.

10. Bu tez kapsamında hazırlanan kompozitlerden, önce MnFe₂O₄ sonra PAni ile kaplı kompozitin, önce PAni sonra MnFe₂O₄ ile kaplı örneğe kıyasla daha yüksek EMSE değerine (daha iyi EM koruyuculuk göstermesi) sahip olması, dokumasız ve gözenekli yapıya sahip PP kumaşın boşluklarının MP ile iyi bir şekilde doldurulması ile ilişkilendirildi. Böylece, MP kaplanmış kumaşların iletken PAni tabakası ile yoğun bir şekilde kaplanması sonrası malzemeden geçen elektromanyetik dalgaların sürekli olarak kompozit içerisinde tutulduğunu düşündürdü.

11. Sonuç olarak, gerçekleştirilen tez sayesinde, bir tekstil malzemesi olan PP dokumasız kumaşların, iletken ve manyetik hale gelmesi, böylece radyo ve yakın

mikrodalga frekans bölgesinde ısıma yapan zararlı EM dalgalara karşı absorpsiyon esaslı koruyucu bir malzeme geliştirilmesi sağlandı.



KAYNAKLAR

- A. H. Elsayed, M.S.M.E., A.M.Elsyed, A. H. Abo Elazm, E.M.Younes and H. A. Motaweh 2011. Synthesis and Properties of Polyaniline/ferrites Nanocomposites. International Journal of Electrochemical Science, 6(1); 206-221.
- Adams, P.N., Laughlin, P.J. ve Monkman, A.P. 1996. Synthesis of high molecular weight polyaniline at low temperatures. Synthetic Metals, 76(1); 157-160.
- Akman, O., Kavas, H., Baykal, A., Durmus, Z., Aktaş, B., Sözeri, H.J.J.o.s. ve magnetism, n. 2013. Microwave Absorption Properties of BaFe₁₂O₁₉-TiO₂ Composite Coated with Conducting Polymer. 26(4); 1369-1373.
- Akşit, A.C., Onar, N., Ebeoglugil, M.F., Birlik, I., Celik, E. ve Ozdemir, I. 2009. Electromagnetic and electrical properties of coated cotton fabric with barium ferrite doped polyaniline film. Journal of Applied Polymer Science, 113(1); 358-366.
- Ali, A., Hira Zafar, M.Z., ul Haq, I., Phull, A.R., Ali, J.S. ve Hussain, A. 2016. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. Nanotechnology Science Applications, 9; 49.
- Anonim. Manyetizma. Web Sitesi: <https://tr.wikipedia.org/wiki/Manyetizma#Kaynak%C3%A7a>, Erişim Tarihi: 02.09.2019.
- Anonim 2013. Propilen Türevleri ve Prosesleri. T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 1(1); 13-19.
- 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(4); 385-393.
- Balint, R., Cassidy, N.J. ve Cartmell, S.H.J.A.b. 2014. Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering. 10(6); 2341-2353.
- Benhamou, S. ve Hamouni, M.J.J.M.E.S. 2014. Determination of reflection loss, absorption loss, internal reflection and shielding effectiveness of a double electromagnetic shield of conductive polymer. 5(6); 1982-1987.
- Blaskov, V., Petkov, V., Rusanov, V., Martinez, L.M., Martinez, B., Munoz, J. ve Mikhov, M. 1996. Magnetic properties of nanophase CoFe₂O₄ particles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 162(2-3); 331-337.
- Blinova, N.V., Stejskal, J., Trchová, M., Prokeš, J. ve Omastová, M. 2007. Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. European Polymer Journal, 43(6); 2331-2341.
- Cao, Y., Li, S., Xue, Z. ve Guo, D. 1986. Spectroscopic and electrical characterization of some aniline oligomers and polyaniline. Synthetic Metals, 16(3); 305-315.
- Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A.J. ve Smith, P. 1989. Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. Polymer, 30(12); 2305-2311.
- Chandra Trivedi, D. ve Kumar Dhawan, S. 1993. Investigations on the effect of 5-sulfosalicylic acid on the properties of polyaniline. Synthetic Metals, 58(3); 309-324.

- Chikazumi, S. ve Graham, C.D. 2009. *Physics of Ferromagnetism* 2e. Oxford University Press on Demand.
- Ćirić-Marjanović, G., Trchová, M. ve Stejskal, J. 2008. Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: Tetramer formation. *International Journal of Quantum Chemistry*, 108(2); 318-333.
- Colaneri, N.F., Schacklette, L.J.I.t.o.i. ve measurement 1992. EMI shielding measurements of conductive polymer blends. 41(2); 291-297.
- Cortés, M.T. ve Sierra, E.V. 2006. Effect of synthesis parameters in polyaniline: influence on yield and thermal behavior. *Polymer Bulletin*, 56(1); 37-45.
- Dai, L. 2004. *Intelligent macromolecules for smart devices: from materials synthesis to device applications*. Springer Science & Business Media.
- Debling, J.A. ve Ray, W.H. 2001. Morphological development of impact polypropylene produced in gas phase with a $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(13); 3085-3106.
- Dionne, G.F. 2009. *Magnetic oxides*. Springer.
- Dong, N., Zhong, M., Fei, P., Lei, Z. ve Su, B. 2016. Magnetic and electrochemical properties of PANI- CoFe_2O_4 nanocomposites synthesized via a novel one-step solvothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 660; 382-386.
- Faraji, M., Yamini, Y. ve Rezaee, M.J.J.o.t.I.C.S. 2010. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. 7(1); 1-37.
- Fu, C. 2012. *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characteristics, Magnetic Behavior, and Biomedical Applications*. New Jersey Institute of Technology, Committee for the Interdisciplinary
- Genies, E.M. ve Tsintavis, C. 1985. Redox mechanism and electrochemical behaviour or polyaniline deposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 195(1); 109-128.
- Geniès, E.M., Penneau, J.F. ve Vieil, E. 1990. The influence of counteranions and pH on the capacitive current of conducting polyaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 283(1); 205-219.
- Giri, S., Samanta, S., Maji, S., Ganguli, S., Bhaumik, A.J.J.o.M. ve Materials, M. 2005. Magnetic properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle synthesized by a new hydrothermal method. 285(1-2); 296-302.
- Gospodinova, N. ve Terlemezyan, L. 1998. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Progress in Polymer Science*, 23(8); 1443-1484.
- Gospodinova, N., Terlemezyan, L., Mokreva, P. ve Kossev, K. 1993. On the mechanism of oxidative polymerization of aniline. *Polymer*, 34(11); 2434-2437.
- Goya, G.F., Berquó, T.S., Fonseca, F.C. ve Morales, M.P. 2003. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 94(5); 3520-3528.
- Green, A.G. ve Woodhead, A.E. 1912. CXVII.—Aniline-black and allied compounds. Part II. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 101(0); 1117-1123.
- Hong, R., Li, J., Li, H., Ding, J., Zheng, Y. ve Wei, D. 2008. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles without inert gas protection used as precursors of magnetic fluids. *Journal of Magnetism Magnetic Materials*, 320(9); 1605-1614.

- Hosseini, S.H., Moghimi, A. ve Moloudi, M.J.M.S.i.S.P. 2014. Magnetic, conductive, and microwave absorption properties of polythiophene nanofibers layered on MnFe₂O₄/Fe₃O₄ core-shell structures. 24; 272-277.
- Hosseini, S.H., Mohseni, S.H., Asadnia, A. ve Kerdari, H. 2011. Synthesis and microwave absorbing properties of polyaniline/MnFe₂O₄ nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(14); 4682-4687.
- Iida, H., Takayanagi, K., Nakanishi, T. ve Osaka, T. 2007. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. *Journal of Colloid Interface Science*, 314(1); 274-280.
- Joo, J. ve Epstein, A.J.A.P.L. 1994. Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers. 65(18); 2278-2280.
- Kefeni, K.K., Msagati, T.A., Mamba, B.B.J.M.S. ve B, E. 2017. Ferrite nanoparticles: synthesis, characterisation and applications in electronic device. 215; 37-55.
- Khalil, M.I. 2015. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(2); 279-284.
- Komarneni, S., Katsuki, H.J.P. ve Chemistry, A. 2002. Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process. 74(9); 1537-1543.
- Kumar, V., Yokozeki, T., Goto, T., Takahashi, T., Sharma, S., Dhakate, S.R. ve Singh, B.P. 2018. Scavenging phenomenon and improved electrical and mechanical properties of polyaniline-divinylbenzene composite in presence of MWCNT. *International Journal of Mechanics and Materials in Design*, 14(4); 697-708.
- Kutaniş, S., Karakışla, M., Akbulut, U. ve Saçak, M. 2007. The conductive polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite fabrics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(2); 609-614.
- Kwon, S.G., Piao, Y., Park, J., Angappane, S., Jo, Y., Hwang, N.-M., Park, J.-G. ve Hyeon, T.J.J.o.t.A.C.S. 2007. Kinetics of monodisperse iron oxide nanocrystal formation by “heating-up” process. 129(41); 12571-12584.
- Lapkowski, M. ve Geniés, E.M. 1990. Evidence of two kinds of spin in polyaniline from in situ EPR and electrochemistry: Influence of the electrolyte composition. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 279(1); 157-168.
- Lee, J.-H., Huh, Y.-M., Jun, Y.-w., Seo, J.-w., Jang, J.-t., Song, H.-T., Kim, S., Cho, E.-J., Yoon, H.-G. ve Suh, J.-S. 2007. Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging. *Nature Medicine*, 13(1); 95.
- Letheby, H. 1862. XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *Journal of the Chemical Society*, 15(0); 161-163.
- Li, B., Weng, X., Wu, G., Zhang, Y., Lv, X. ve Gu, G.J.J.o.S.C.S. 2017. Synthesis of Fe₃O₄/polypyrrole/polyaniline nanocomposites by in-situ method and their electromagnetic absorbing properties. 21(4); 466-472.
- Li, Y., Chen, G., Li, Q., Qiu, G., Liu, X.J.J.o.A. ve Compounds 2011. Facile synthesis, magnetic and microwave absorption properties of Fe₃O₄/polypyrrole core/shell nanocomposite. 509(10); 4104-4107.
- Lin, T., Wang, L., Wang, X. ve Kaynak, A.J.T.s.f. 2005. Polymerising pyrrole on polyester textiles and controlling the conductivity through coating thickness. 479(1-2); 77-82.

- Liu, Z., Wang, H., Lu, Q., Du, G., Peng, L., Du, Y., Zhang, S. ve Yao, K. 2004. Synthesis and characterization of ultrafine well-dispersed magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism Magnetic Materials*, 283(2-3); 258-262.
- Luo, Z.-H., Su, P.-L., Shi, D.-P. ve Zheng, Z.-W. 2009. Steady-state and dynamic modeling of commercial bulk polypropylene process of Hypol technology. *Chemical Engineering Journal*, 149(1); 370-382.
- MacDiarmid, A.G. ve Epstein, A.J. 1989. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 88(0); 317-332.
- Macdiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F. ve Epstein, A.J. 1987. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18(1); 285-290.
- Macdiarmid, A.G., Chiang, J.-C., Halpern, M., Huang, W.-S., Mu, S.-L., Nanaxakkara, L.D., Wu, S.W. ve Yaniger, S.I. 1985. "Polyaniline": Interconversion of Metallic and Insulating Forms. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121(1-4); 173-180.
- Mao, B., Kang, Z., Wang, E., Lian, S., Gao, L., Tian, C. ve Wang, C.J.M.R.B. 2006. Synthesis of magnetite octahedrons from iron powders through a mild hydrothermal method. 41(12); 2226-2231.
- Mohilner, D.M., Adams, R.N. ve Argersinger, W.J. 1962. Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 84(19); 3618-3622.
- Munoz-Bonilla, A., Sanchez-Marcos, J. ve Herrasti, P. 2017. Magnetic Nanoparticles-Based Conducting Polymer Nanocomposites. In: *Conducting Polymer Hybrids*. V. Kumar, S. Kalia. and H. C. Swart (eds.), Springer International Publishing Ag, 45-80, Cham.
- Olowe, A. ve Génin, J. 1991. The mechanism of oxidation of ferrous hydroxide in sulphated aqueous media: Importance of the initial ratio of the reactants. *Corrosion Science*, 32(9); 965-984.
- Onar, N. 2009. Sol-jel yöntemi kullanılarak tekstil materyallerinin elektriksel, manyetik ve mikrodalga özelliklerinin modifikasyonu ile görünmezlik özelliği kazandırılması. DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ott, H.W. 2011. *Electromagnetic compatibility engineering*. John Wiley & Sons.
- Papaefthymiou, G.C. 2009. Nanoparticle magnetism. *Nano Today*, 4(5); 438-447.
- Patil, A. ve Deogaonkar, S. 2012. A novel method of in situ chemical polymerization of polyaniline for synthesis of electrically conductive cotton fabrics.
- Pron, A., Genoud, F., Menardo, C. ve Nechtschein, M. 1988. The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline. *Synthetic Metals*, 24(3); 193-201.
- Refait, P. ve Génin, J.-M. 1993. The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and Pourbaix diagrams of green rust one. *Corrosion Science*, 34(5); 797-819.
- Saini, P. 2013. Electrical properties and electromagnetic interference shielding response of electrically conducting thermosetting nanocomposites. *Thermoset Nanocomposites*; pp. 211-237.
- Saini, P. 2015. *Intrinsically conducting polymer-based blends and composites for electromagnetic interference shielding: Theoretical and experimental aspects*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, Edition.

- Saini, P., Choudhary, V., Vijayan, N. ve Kotnala, R.K. 2012. Improved Electromagnetic Interference Shielding Response of Poly(aniline)-Coated Fabrics Containing Dielectric and Magnetic Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(24); 13403-13412.
- Sayed, W.M. ve Salem, T.A. 2000. Preparation of polyaniline and studying its electrical conductivity. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(8); 1658-1665.
- Schulz, R.B., Plantz, V. ve Brush, D.J.I.T.o.E.C. 1988. Shielding theory and practice. 30(3); 187-201.
- Skotheim, T.A. 1997. Handbook of conducting polymers. CRC press.
- Syed, A.A. ve Dinesan, M.K. 1991. Review: Polyaniline—A novel polymeric material. *Talanta*, 38(8); 815-837.
- Tartaj, P., del Puerto Morales, M., Veintemillas-Verdaguer, S., González-Carreño, T. ve Serna, C.J.J.J.o.p.D.A.p. 2003. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. 36(13); R182.
- Toshima, N. ve Hara, S. 1995. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Progress in Polymer Science*, 20(1); 155-183.
- Turcu, R., Bica, D., Vekas, L., Aldea, N., Macovei, D., Nan, A., Pana, O., Marinica, O., Grecu, R. ve Pop, C.J.R.R.i.P. 2006. Synthesis and characterization of nanostructured polypyrrole-magnetic particles hybrid material. 58(3); 359.
- Türkkan, A. ve Pala, K. 2009. Çok Düşük Frekanslı Elektromayetik Radyasyon ve Sağlık Etkileri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 14(2); 11-22.
- Unver, I.S. ve Durmus, Z.J.I.T.o.M. 2017. Magnetic and microwave absorption properties of magnetite (Fe₃O₄)@ conducting polymer (PANI, PPY, PT) composites. 53(10); 1-8.
- Vignesh, R.H., Sankar, K.V., Amaresh, S., Lee, Y.S. ve Selvan, R.K. 2015. Synthesis and characterization of MnFe₂O₄ nanoparticles for impedometric ammonia gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220; 50-58.
- Wang, J., Sun, J., Sun, Q. ve Chen, Q.J.M.r.b. 2003. One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles with improved magnetic properties. 38(7); 1113-1118.
- Wang, Y., Wang, W. ve Yu, D.J.A.S.S. 2017a. Three-phase heterostructures f-NiFe₂O₄/PANI/PI EMI shielding fabric with high microwave absorption performance. 425; 518-525.
- Wang, Y., Wang, W., Zhu, J. ve Yu, D. 2017b. Microwave Absorption and Electrical Properties of Coated Polyester Fabric with Cobalt Ferrite and Polyaniline. *DEStech Transactions on Environment, Energy Earth Sciences*.
- Yang, Y. ve Yang, W. 2005. A study on the synthesis, characterization and properties of polyaniline using acrylic acid as a primary dopant. I: polymerization and polymer. *Polymers for Advanced Technologies*, 16(1); 24-31.
- Yılmaz, R. 2014. Elektromanyetik Kalkanlama Özelliği Olan Malzemeler. *Electronic Journal of Vocational Colleges*, 4(1); 136-150.
- Yu, J., Pang, Z., Zheng, C., Zhou, T., Zhang, J., Zhou, H. ve Wei, Q. 2019. Cotton fabric finished by PANI/TiO₂ with multifunctions of conductivity, anti-ultraviolet and photocatalysis activity. *Applied Surface Science*, 470; 84-90.
- Zhao, H., Hou, L., Lu, Y.J.M. ve Design 2016. Electromagnetic interference shielding of layered linen fabric/polypyrrole/nickel (LF/PPy/Ni) composites. 95; 97-106.

- Zhao, H., Hou, L., Bi, S., Lu, Y.J.A.a.m. ve interfaces 2017. Enhanced X-Band Electromagnetic-Interference Shielding Performance of Layer-Structured Fabric-Supported Polyaniline/Cobalt–Nickel Coatings. 9(38); 33059-33070.
- Zhu, H., Yang, D., Zhu, L.J.S. ve Technology, C. 2007. Hydrothermal growth and characterization of magnetite (Fe_3O_4) thin films. 201(12); 5870-5874.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ali Erdem YÖRÜK
Doğum Yeri: ANKARA
Doğum Tarihi: 19.05.1990
Yabancı Dili: İNGİLİZCE

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Ortaokul-Lise: Akşemsettin Lisesi (2004-2007)
Lisans: Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği
Bölümü (2008-2012)
Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
(2004-2019)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Genç Selvi Petrol Nakliye Lastik Makine Sanayi Ticaret LTD. ŞTİ. LPG istasyonu
sorumlu müdürü (2012-2014)
Neutec İlaç San. Tic. A.Ş Üretim Mühendisi (2014-2016)
Yozgat Bozok Ortak Sağlık Güvenlik Birimi C sınıfı İSG Uzmanı (2016-2017)
Türk Standartları Enstitüsü Teknik Uzman (2017-2018)

Belgelerim

C Sınıfı İş Güvenliği Uzmanlığı Belgesi (18.08.2013)
Akaryakıt ve Lpg Sorumlu Müdürlük Eğitim Sertifikası (20.11.2012)
KOSGEP Girişimcilik Destek Programı Uygulamalı Girişimcilik Eğitimi Katılım
Belgesi (22.11.2011)