



T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İLETKEN POLİMERİK POLİÜRETAN KOMPOZİT TEKSTİL
YÜZEYLERİ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

SEMA SAMATYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2015

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İLETKEN POLİMERİK POLİÜRETAN KOMPOZİT
TEKSTİL YÜZEYLERİ ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

SEMA SAMATYA

Bu tez,
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2015

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi **Sema SAMATYA** tarafından hazırlanan “**İletken Polimerik Poliüretan Kompozit Tekstil Yüzeyleri Üretimi ve Karakterizasyonu**” adlı bu tez, jürimiz tarafından 16/06/2015 tarihinde oy birliği ile Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Suat ÇETİNER (DANIŞMAN)

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Kevser CIRİK (ÜYE)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

.....

Yrd. Doç. Dr. İsmail TİYEK (ÜYE)

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

.....

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKEİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışma haricinde orijinal her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Sema SAMATYA

Bu çalışma TUBİTAK (Proje No:112M265) ve Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi BAP Yönetim Birimi (Proje No: 2014 2-6YLS) tarafından desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İLETKEN POLİMERİK POLİÜRETAN KOMPOZİT TEKSTİL YÜZEYLERİ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU (YÜKSEK LİSANS TEZİ)

SEMA SAMATYA

ÖZET

Bu tez çalışmasında, iletken polimerlerin (PPy, Pedot gibi) elektriksel özellikleri ile tekstilde kullanılan önemli bir yalıtkan polimer olan poliüretanın (PU) mekanik özelliklerini kombine etmek amacıyla; buhar fazı polimerizasyon, elektro çekim ve film dökme gibi üretim yöntemleri kullanılarak iletken kompozit tekstil yüzeyleri oluşturulması amaçlanmıştır.

Çalışmada elde edilen iletken kompozit tekstil yüzeylerinin spektroskopik (FTIR-ATR, XRD), morfolojik (SEM), fiziksel (DMA), termal (TGA) ve dielektrik/elektriksel (DBS) karakterizasyon yöntemleri ile detaylı analizleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, akıllı/elektronik tekstillere yönelik elektromanyetik kalkanlama amaçlı PPy ve Pedot iletken polimerlerini içeren yeni iletken polimerik PU kompozit tekstil yüzeylerinin elektromanyetik ekranlama (veya kalkanlama) özellikleri ve sensör davranışları araştırılmıştır.

PU-PPy kompozit yapıda sıcaklık artışına paralel olarak düşük frekanslarda daha yüksek AC iletkenlik artışı meydana geldiği tespit edilmiştir. Farklı başlatıcılar varlığında değişkenlik gösteren dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve AC iletkenlik değerleri karşılaştırılmıştır.

Elde edilen AC iletkenlik değerlerine göre üretilen PU-PPy kompozit filmleri yarı iletken sınıfına girdiği görülmüştür.

PU-PPy ve PU-Pedot iletken kompozit nanoliflerinde ekranlama etkinliği değerleri ile DC iletkenlik değerleri arasında pozitif korelasyon tespit edilmiştir. DC iletkenlik değeri daha yüksek olan PU-PPy kompozit nanoliflerinde daha yüksek ekranlama etkinliği değerleri tespit edilmiştir.

Ekranlama etkinliği sonuçları üzerinde seçilen iletken monomer türünün önemli etkisinin olduğu görülmüştür.

PU iletken kompozit tekstil yüzeylerinin belirli seviyelerde uzama ve eğilme sensör davranışı tespit edilmiştir. PU iletken kompozit tekstil yüzeyleri, hem elektromanyetik ekranlama etkinliği hem de sensör özelliği açısından multifonksiyonel özellik göstermiştir.

Tez çalışmasında üretilen iletken nanolif elektrotların süperkapasitör uygulamalarında ve özellikle eğilme ve uzama sensör davranışı gösteren PU iletken kompozitlerin; el (parmak ve bilek), dirsek veya dizliklerde kullanılabileceği öngörülmektedir. Aynı zamanda multifonksiyonel özellik gösteren PU iletken kompozit yüzeylerin giyilebilir sensör özelliği göstermesi nedeniyle sensör davranışları daha detaylı araştırılabilir.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan, polipirol, poli(3,4- etilendioksitiyofen), kompozit malzeme, nanolif, film dökme yöntemi, buhar fazı polimerizasyon, elektromanyetik ekranlama, giyilebilir sensör, iletken tekstil yüzeyleri

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Haziran / 2015

Danışman: Doç. Dr. Suat ÇETİNER

Sayfa sayısı: 107

CHARACTERIZATION AND PRODUCTION OF THE CONDUCTIVE POLYMERIC POLYURETHANE COMPOSITE TEXTILE SURFACES

(M.Sc. THESIS)

SEMA SAMATYA

ABSTRACT

In this thesis work, it has been aimed that to combine as using various production methods in the composite structure form electrical properties of the conductive polymers (PPy, Pedot etc.) with mechanical properties of the polyurethane that used in textile applications, a significant insulator polymer and the investigation of sensor behaviors and electrical/dielectric properties of the conductive composite textile surfaces that produced.

In this work, the composite textile surfaces of the conductive polymers (PPy, Pedot etc.) within polyurethane insulator polymer was produced as using methods like solution casting, electrospinning and vapor phase polymerization (VPP) and the electromagnetic shielding properties and sensor behaviors of these was researched. However, it was carried out that composite textile surface production for smart textiles or conductive textile applications and detailed analysis of these with spectroscopic (FTIR-ATR, XRD), morphological (SEM), physical (DMA), thermal (TGA) and electrical/dielectric (DBS) characterization methods.

AC conductivity increases in low frequency depending on the temperature rise in PU-PPy composite structure was determined. The values of dielectric constant, dielectric loss and AC conductivity that variability in the presence of different initiators was compared.

According to obtained AC conductivity values, produced PU-PPy composite films are in the semiconductor grade.

It is determined that a positive correlation between DC conductivity values and electromagnetic shielding values of the PU-PPy and PU-Pedot conductive composite nanofibers. The electromagnetic (EMI) shielding values of the PU nanocomposite which more high DC conductivity value are more higher than others.

A significant effect of selected conductive monomer types have on the electromagnetic shielding results.

It is observed that PU conductive composite textile surfaces have to properties of strain sensor and bending sensor. So, the PU conductive composite textile surfaces have

multifunctionality property in terms of both electromagnetic shielding and sensor applications.

It is predicted that the conductive nanofiber electrotrods which produced in this thesis work can be used in the supercapacitor applications and the conductive PU composite materials that have strain and bending sensor behaviours can be used in the hand (finger and wrist), elbow or knee pads. And also, the other sensor behaviours can be researched because of wearable sensor behaviour of the conductive PU composite materials have multifunctional property.

Key Words: Polyurethane, polypyrrole, poly(3,4 – ethylenedioxythiophene), composite material, nanofiber, solution casting, vapour phase polymerization, wearable sensors, electromagnetic shielding, conductive textile surfaces

University of Kahramanmaraş Sütçü Imam
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Textile Engineering, June / 2015

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Suat CETİNER

Page number: 107

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesi süresince, bilgi birikimi ve tecrübeleriyle beni yönlendirerek desteğini esirgemeyen, daima değerli fikirleriyle her konuda bana yol gösteren Sayın Danışman Hocam Doç. Dr.Suat ÇETİNER' e saygılarımı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Proje çalışmalarını beraber yürüttüğümüz arkadaşım Şeyma KANARA'ya,
Tez çalışmalarım boyunca desteğini aldığım ve fikir alışverişinde bulunduğum arkadaşım Beyda TAŞÇI'ya,

Deneysel uygulamalarım sırasında her konuda yardımcı olan ÜSKİM Tekstil Laboratuvarı uzmanları Yük.Teks.Müh.Turan ERDOĞAN ve Dr.Pınar ERDAL'a,

Çalışmalarımın analizleri için yardımlarını esirgemeyen; ÜSKİM yetkili ve diğer laboratuvar çalışanlarına, ODTÜ Merkez Laboratuvarı çalışanlarına, Iasi Üniversitesi'ne/Romanya, Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'ne, Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne,

Yüksek lisans eğitimim süresince çalışmalarımı maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a ve Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi BAP Yönetim Birimi'ne,

çok teşekkür ederim.

Ve tabii ki,

Benim için kelimelerle ifade edemeyeceğim kadar kıymetli Ailem; hayatımın her anında her zaman her konuda beni destekleyerek yanımda olan ve her türlü fedakarlıkta bulunan canım anneme, babama, kardeşlerime ve değerli arkadaşım Yusuf YILMAZ'a yürekten şükranlarımı sunarım.

Sema SAMATYA

Tekstil Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Poliüretan.....	3
2.1.1 Poliüretan lifleri üretimi	5
2.1.2 Poliüretan liflerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	7
2.2 İletken polimerler	8
2.2.1 İletken polimerlerin yapısı	9
2.2.2 İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması	11
2.2.3 PiroL.....	14
2.2.4 PolipiroL sentezi	14
2.2.5 3,4-Etilendioksitiyofen (Edot)	16
2.2.6 Poli (3,4-etilendioksitiyofen) sentezi (Pedot)	16
2.2.7 İletken polimerlerin kullanım alanları	17
2.3 Kompozit malzemeler	17
2.3.1 Polimer matrisli malzemeler	18
2.3.2 İletken kompozit malzemeler	19
2.4 Dielektrik malzemeler	19
2.5 Elektroçekim yöntemi ile nanolif üretimi.....	20
2.6 Buhar fazı polimerizasyon işlemi	26
2.7 Elektromanyetik kalkanlama	26
2.8 Sensör davranışları	29
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	31
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
4.1 Materyal.....	37
4.2 Metod.....	37
4.2.1 Film dökme (solution casting) yöntemi ile iletken kompozit ince filmlerin oluşturulması.....	37

4.2.2 Elektroçekim yöntemi ile iletken kompozit nanolif üretimi	41
4.2.3 Buhar fazı polimerizasyon yöntemi (VPP) ile iletken kompozit nanolif yüzeylerinin oluşturulması	43
4.3 Kullanılan Cihazlar	48
4.3.1 Fourier dönüşümü kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	48
4.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	49
4.3.3 Termal gravimetrik analiz (TGA)	49
4.3.4 Dinamik mekanik analiz cihazı (DMA)	50
4.3.5 Genişbant dielektrik spektroskopisi (BDS)	51
4.3.6 Elektromanyetik ekranlama etkinliği (EE) ölçümü	52
4.3.7 X-ışını kırınımı cihazı (XRD)	53
4.3.8 Dört nokta iletkenlik analizi	53
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	55
5.1 Film dökme (solution casting) yöntemi ile oluşturulan ince filmlerin Karakterizasyonu	55
5.1.1 PU-PPy iletken kompozit filmlerin FTIR-ATR analizi	55
5.1.2 PU-PPy iletken kompozit filmlerin termal analizi	60
5.1.3 PU-PPy iletken kompozit filmlerinin dinamik mekanik (DMA) Analizi	64
5.1.4 PU-PPy iletken kompozit filmlerin frekansa bağlı elektriksel/dielektrik özelliklerinin analizi	64
5.1.5 PU-PPy iletken kompozit filmlerinin sıcaklığa bağlı elektriksel/dielektrik özelliklerinin analizi	69
5.1.6 PU-PPy iletken kompozit filmlerinin morfolojik (SEM) analizi	73
5.2 Elektroçekim yöntemi ile üretilen nanoliflerin karakterizasyonu	76
5.2.1 Poliüretan nanolifinin ve PU-PPy iletken kompozit nanoliflerin FTIR-ATR analizi	76
5.2.2 PU-PPy iletken kompozit nanoliflerinin morfolojik analizi	77
5.3 Buhar fazı polimerizasyon (VPP) yöntemi ile elde edilen iletken kompozit nanoliflerin karakterizasyonu	79
5.3.1 Buhar fazı polimerizasyon yöntemi ile elde edilen iletken kompozit nanoliflerin FTIR-ATR Analizi	79
5.3.2 Buhar fazı polimerizasyon yöntemi ile elde edilen iletken kompozit nanoliflerin termal (TGA) analizi	81
5.3.3 Buhar fazı polimerizasyon yöntemi ile elde edilen iletken kompozit nanoliflerin XRD analizi	82
5.3.4 Buhar fazı polimerizasyon yöntemi ile elde edilen iletken kompozit nanoliflerin morfolojik analizi	83
5.3.5 Buhar fazı polimerizasyon yöntemi ile elde edilen iletken kompozit nanoliflerin elektromanyetik ekranlama özelliklerinin analizi (EMI ölçümü)	84
5.4 İletken kompozit tekstil yüzeylerinin sensör özelliklerinin incelenmesi	86
5.4.1 İletken kompozit filmlerin gerinim (uzama) sensör (strain sensor) özelliklerinin incelenmesi	86

Sayfa No

5.4.2 İletken kompozit tekstil yüzeylerinin eğilme sensör özelliklerinin İncelenmesi	89
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR.....	95
ÖZGEÇMİŞ.....	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 Serbest haldeki elastan lifi molekülleri	4
Şekil 2.2 Poliüretanın şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.3 Konjuge çift bağ.....	10
Şekil 2.4 Konjuge yapıya sahip iletken polimerler	10
Şekil 2.5 İletken, yalıtkan ve yarı iletken materyaller için band kuramı.....	12
Şekil 2.6 Elektrik iletkenlik seviyeleri	13
Şekil 2.7 Piro ve rezonans formları.....	14
Şekil 2.8 Piro polimerizasyonu (Polipiro).....	15
Şekil 2.9 Edot polimerizasyonu (Pedot).....	16
Şekil 2.10 Dielektrik geçirgenlik spektrumu.....	21
Şekil 2.11 Dielektrik malzeme dielektrik relaksasyonu	21
Şekil 2.12 Nanolif karşılaştırılması	22
Şekil 2.13 Nanoliflerin farklı hücre ve liflerle karşılaştırılmaları	23
Şekil 2.14 Basit bir elektroçekim düzeneği.....	24
Şekil 2.15 Polimer eriyiğinin elektrik alan tarafından çekilmeye başladığı andan lif çekimine kadarki görüntüsü	24
Şekil 2.16 Elektro üretimde whipping kararsızlığı ve taylor konisi.....	25
Şekil 2.17 Kalınlığı t olan bir duvarda ekranlama etkinliği bileşenleri	27
Şekil 4.1 Poliüretan çözeltisi	38
Şekil 4.2 Matriks polimerizasyonu sonrası PU/PPy çözeltisi	39
Şekil 4.3 PU/PPy kompozit film çözeltisinin cam yüzeyde hazırlanması	40
Şekil 4.4 PU/PPy kompozit film çözeltisinin etüvde kurutma işlemi	40
Şekil 4.5 PU ince filmi (a) ve PU/PPy ince filmi (b)	41
Şekil 4.6 Elektroçekim düzeneği (a) ve üretilen nanolifler (b)	41
Şekil 4.7 İletken polimer varlığında FeCl ₃ başlatıcısı kullanılarak oluşturulan nanolifler	42

Şekil 4.8 Viskoz yapıya sahip %10 konsantrasyonlu PU/DMF çözeltisi	44
Şekil 4.9 FeToS çözeltisi içerisinde muamele edilen PU nanolif görüntüsü	44
Şekil 4.10 Nanolifin FeToS çözeltisi ile ön işlem sonrası etüvde kurutulması.....	45
Şekil 4.11 FeToS ile muamele görmüş hafif nemli nanolif görüntüsü	45
Şekil 4.12. Tasarlanan buhar fazı polimerizasyon düzeneği	46
Şekil 4.13 VPP yönteminde argon gazı ile polimerleşme sırasındaki görüntüleri.....	46
Şekil 4.14 VPP yöntemiyle elde edilen iletken kompozit nanolif.....	47
Şekil 4.15 Perkin Elmer spektrum one 400 FTIR-ATR spektrofotometre	48
Şekil 4.16 Carl Zeiss taramalı elektron mikroskobu	49
Şekil 4.17 Exstar TG/DTA 6300 TGA cihazı	50
Şekil 4.18 Zwick/Roell Z005 marka mukavemet ölçme cihazı	51
Şekil 4.19 Novocontrol geniş bant dielektrik spektrometre	51
Şekil 4.20 Ekranlama etkinliği ölçümü test düzeneği (a) ve koaksiyel tutucu (b).....	52
Şekil 4.21 X'Pert PRD PAN alytical X-ışını kırınım cihazı	53
Şekil 4.22 Dört nokta iletkenlik cihazı.....	53
Şekil 5.1 F10 filminde net görülen PPy ait 1122 cm^{-1} piki ile PU/DMF filminin karşılaştırmalı FTIR-ATR grafikleri	56
Şekil 5.2 APS varlığında sentezlenen polipirol (PPy) FTIR-ATR spektrumu.....	57
Şekil 5.3 FTIR-ATR den elde edilen 1122 cm^{-1} pik alanı üzerine FeCl_3/Py mol oranı etkisi .	58
Şekil 5.4 Pirol miktarı ile 1122 cm^{-1} CH eğilme pik alanı arasındaki ilişki	59
Şekil 5.5 İletken kompozit filmlerin içerdiği farklı pirol miktarına bağlı olarak PPy'e ait 1060 cm^{-1} pikinin absorbandsdaki artışları.....	60
Şekil 5.6 $[\text{FeCl}_3/\text{Py}]$ mol oranları farklı ve %1 Py içeren PU/PPy kompozit filmlerinin termal bozunma eğrileri	61
Şekil 5.7 Farklı mol oranlarına ve farklı pirol miktarlarına sahip kompozit filmlerin termal özelliklerinin karşılaştırması	62
Şekil 5.8 Farklı başlatıcılarla polimerleştirilen PU/PPy kompozit filmlerin termal bozunma eğrilerinin karşılaştırılması	63

Şekil 5.9 Pirol miktarının kopma kuvveti (N) ve 1122cm^{-1} pik alanı ile olan ilişkisinin grafiği	64
Şekil 5.10 %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında AgNO_3 , APS ve FeCl_3 başlatıcılarla elde edilen iletken kompozit ince fimlerin dielektrik sabiti (a) ve dielektrik kaybı (b) değerlerinin 30°C 'deki frekansa bağlı değişimi	65
Şekil 5.11 %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında farklı başlatıcılarla elde edilen iletken kompozit ince fimlerin AC iletkenlik değerlerinin 30°C 'deki frekansa bağlı değişimi.....	67
Şekil 5.12 %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında farklı başlatıcılarla elde edilen ince fimlerin dielektrik sabitinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı değişimi	69
Şekil 5.13 %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında farklı başlatıcılarla elde edilen ince fimlerin dielektrik kaybının farklı sıcaklıklardaki frekansabağılı değişimi.....	71
Şekil 5.14 %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında farklı başlatıcılarla elde edilen ince fimlerin AC iletkenlik değerlerinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı değişimi	72
Şekil 5.15 PU filmin SEM görüntüsü.....	74
Şekil 5.16 PU/PPy kompozit filmlerin SEM görüntüleri	74
Şekil 5.17 Ag10 filmin SEM görüntüsü.....	75
Şekil 5.18 PU nanolifi ve farklı başlatıcılarla elde edilen iletken kompozit nanoliflerin FTIR-ATR grafiği	76
Şekil 5.19 PU/PPy iletken kompozit nanoliflerin SEM görüntüleri	78
Şekil 5.20 PUN ve Ag10N nanoliflerinin SEM görüntüleri	79
Şekil 5.21 Buhar fazı polimerizasyon metodu ile üretilen kompozit nanoliflerin FTIR-ATR grafiği	80
Şekil 5.22 VPP yöntemiyle polimerleştirilen argon gazı muameleli nanoliflerin karşılaştırmalı TGA grafikleri	81
Şekil 5.23 PU nanolifi ile PU-PPy ve PU-Pedot kompozit nanoliflerin XRD grafiği	82
Şekil 5.24 PUN nanolifinin SEM görüntüsü	83
Şekil 5.25 VPP kompozit nanoliflerin SEM görüntüleri.....	83
Şekil 5.26 %40 (w/v) FeToS kullanılarak PPy ve Pedot varlığında üretilen PU kompozit nanoliflerin ekranlama etkinliğinin karşılaştırılması.....	84
Şekil 5.27 PU-PPy iletken kompozit film uzama sensör ölçüm prensibi.....	86

Şekil 5.28 Uygulanan kuvvet sonucu meydana gelen direnç değişiminin multimetre ile eş zamanlı tespit edilmesi	87
Şekil 5.29 PU-PPy kompozit film %uzama-direnç değişimi	88
Şekil 5.30 PU-PPy kompozit fimlerde gerilme-uzama deneyi sonrası meydana gelen yapısal deformasyonların (mikro çatlakların) optik mikroskop görüntüleri	88
Şekil 5.31 PU-PPy kompozit fimlerde gerilme-uzama deneyi sonrası meydana gelen yapısal deformasyonların SEM görüntüleri.....	89
Şekil 5.32 Eğilme sensör özelliğine sahip PU-PPy kompozit nanolif numune	89
Şekil 5.33 VPP yöntemi ile üretilen eğilme sensör özelliğine sahip PU-PPy kompozit nanolif numunede eğilme öncesi (a) ve eğilme sonrası (b) meydana gelen direnç değişimi	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1 Elastan liflerinin fiziksel özellikleri	7
Çizelge 2.2 Elastan liflerinin kimyasal özellikleri	8
Çizelge 2.3 Bazı önemli iletken polimerler	11
Çizelge 2.4 Elektroçekim işleminde nanolif üretim parametreleri.....	25
Çizelge 2.5 Ekranlama değerinin desibel cinsinden açıklaması	28
Çizelge 4.1 Film dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin kodları	39
Çizelge 4.2 Elektroçekim yöntemiyle elde edilen nanoliflerin kodları.....	43
Çizelge 4.3 VPP yöntemiyle elde edilen nanoliflerin kodları	47
Çizelge 5.1 FTIR-ATR grafiğine göre PU pikleri.....	56
Çizelge 5.2 FTIR-ATR grafiğine göre PPy pikleri	58
Çizelge 5.3 PU kompozit nanoliflerin EE değerleri ile DC iletkenlik sonuçları arasındaki İlişki	85

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PU	: Poliüretan
DMF	: Dimetilformamid
PPy	: Polipirol
PEDOT	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
FeToS	: Demir(III) <i>p</i> -toluensülfonat
FeCl₃	: Demir (III) Klorür
APS	: Amonyum Persülfat
AgNO₃	: Gümüş Nitrat
ϵ'	: Dielektrik Sabiti
ϵ''	: Dielektrik Kaybı
EE	: Ekranlama Etkinliği
VPP	: Buhar Fazı Polimerizasyonu
FTIR-ATR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi-Azaltılmış Toplam Reflektans
A	: Absorbans
DMA	: Dinamik Mekanik Analizi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
XRD	: X-Işını Kırınım Analizi
AC	: Alternatif Akım
DC	: Doğru Akım
dB	: Desibel

1. GİRİŞ

İnsanlığın refah seviyesinin artmasıyla birlikte tekstil ürünlerinden sadece örtünme, süslenme ve korunma ihtiyaçlarını karşılaması değil, sağlık, güvenlik ve enformasyon alanları ile birlikte daha ileri konfor özellikleri de aranır olmuştur [1]. Bu sebepten artık günümüzde insanlar yaşam koşullarına bağlı olarak giysilerinde çok fonksiyonlu ürünleri tercih etmektedir [2].

Bilim ve teknolojiye meydana gelen hızlı gelişmeler ile tekstil yüzeyleri için geleneksel uygulama ve kullanım alanlarının dışında teknik tekstiller ve akıllı tekstiller gibi farklı alternatifler ortaya çıkmıştır. Teknik ve akıllı tekstilleri normal tekstil malzemelerinden farklı kılan özellikler; kullanım anındaki fonksiyonları ile birlikte bu fonksiyonları sağlayan hammaddeler (polimer madde, lif tipi vb) ve bunların üretim (nanoteknoloji vb) teknikleridir [3].

Yeni fonksiyonel özelliklerle inovatif akıllı tekstil uygulamalarına yönelik tekstil yüzeylerinin gelişimi ile ilgili birçok çalışma mevcut olup bazıları ticarileşmiş olup bazıları ise protip aşamasındadır [2]. Bu özelliklerden biri, tekstil yapılarındaki elektriksel iletkenliktir. İletken özelliğe sahip tekstil yüzeyleri; elektromanyetik kalkanlama, elektrostatik boşalma, anti statik uygulamalar, süperkapasitör, hibrit motor teknolojisi vb popüler alanlarında kullanılmaktadır [4].

Polimerlerin kullanım alanlarının artması, polimer bilim ve teknolojisindeki çalışmalara hız kazandırmıştır. Oldukça yaygın kullanılan polimerlerin hafif, ucuz ve kolay işlenebilir özelliklerinin yanı sıra, iletken olmadıklarından bazı sektörlerde kullanımları sınırlı olmuştur. Uzun yıllardan bu yana yapılan çalışmalar sayesinde, iletken polimerler olarak adlandırılan, elektriği iletebilen polimerlerin farklı yöntemlerle elde edilmesi mümkün olmuştur.

İletken polimerler çok iyi elektriksel iletkenlik ve iyi kimyasal dayanıklılık göstermesine rağmen; proses edilebilme ve mekanik özelliklerinin kötü olmasından dolayı kullanım alanları sınırlıdır. Bu sınırlamalar, tekstil yapılarının iletken polimerler ile kompozit yapılarının oluşturulması ile giderilebilir ve bu sayede iletken tekstil yapıları oluşturmak mümkündür.

İletken polimerin, herhangi bir yalıtkan polimer ile kompozit oluşumu; polimerlerin istenilen fiziksel özellikleri ile iletken polimerlerin elektriksel iletkenliğini kombine etmek açısından uygulanan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım, geleneksel polimerlerin iletken

polimerlerle kombinasyonu, üstün elektriksel özelliklere sahip yeni malzemelerin tasarımlarına imkan sağlamaktadır [5, 6].

Polipirol; yüksek elektriksel iletkenliği, kolay sentezi ve iyi redoks tersinirliği nedeniyle endüstriyel uygulamalarda en çok ilgi gören iletken polimerler arasında yer alır. Kırılğan yapısı ve mekanik özelliklerinin zayıf olması ise başlıca dezavantajıdır [4]. Poliüretan ise; üstün yüzey, kimyasal ve mekanik özellikleri ile tekstil sanayinde çok kullanılan elastomerlerdir [7].

Bu çalışmada, poliüretan (PU) matriksi ile iletken monomerin, farklı başlatıcılar varlığında redoks tepkimesiyle kimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve film dökme metodu, elektroçekim yöntemi, buhar fazı polimerizasyon yöntemi gibi çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak; iletken kompozit tekstil yüzeylerinin oluşturulması sağlanmıştır. Böylece poliüretan matriksinin elastanlığı, iletken monomerin (pirol gibi) kırılğanlığını iyileştirerek daha esnek iletken kompozit tekstil yapıları oluşturulmuş ve bu iyileştirilmiş özellik sayesinde de üretilen ürünlerin kullanım alanları genişlemiştir.

Çalışmalar sonucunda elde edilen iletken kompozit tekstil yüzeylerinin spektrofotometrik (FTIR-ATR, XRD), fiziksel (DMA), morfolojik (SEM), dielektrik/elektrik (Genişbant Dielektrik Spektroskopisi) ve termal (TGA) karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda, iletken kompozit tekstil yüzeylerinin ASTM D4935 standardı esas alınarak koaksiyel tutucu metoda göre elektromanyetik kalkanlama etkinliği ve sensör davranışları araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Poliüretan

Poliüretan kauçuğun elastikliği ile metallerin sertlik ve dayanımını birleştiren üstün bir malzemedir. Termoplastik PU mühendislik uygulamaları için gerekli olan kauçuk ve plastiğin aşınma dayanımına, kimyasal dayanımına ve mekanik özelliklerine sahip olduğu için büyük ölçüde dikkat çekmektedir [8]. Poliüretan, katkı maddesi olarak kullanıldığında tokluk ve dayanımı iyileştirir.

Bütün elastan elyafların yapısında gevşek (amorf) yapı oranı yüksektir. Elastan filamentlerinin yaklaşık % 85'lik oranını bu gevşek yapı oluşturur. Katı yapı ve gevşek yapı arası bağlantılar mevcuttur. Örneğin bir uzamaya maruz kaldığında gevşek yapı giderek kristalize olur ve düzgünlük artar. Filamentte sonradan meydana gelen kristalizasyon, serbest kaldığında tekrar yok olur [9].

Poliüretan elyafı; makromolekül zincirleri, fonksiyonel üretan gruplarının bir tekrarı şeklinde olan lineer makromoleküllerden oluşan elyaf çeşididir. Poliüretan makromoleküllerinin esneklik ve dayanıklılık özelliklerini artırmak için, yeterli esnekliği sağlayabilecek yumuşak ve sert karakterli segmentlerin oluşması sağlanmıştır. Böylece; poliüretan lifinin uzama yeteneği artırılırken makromoleküller arasındaki bağların dayanma gücü de artırılmıştır [10].

Poliüretanın moleküler yapısı; uzun, hareketli gevşek kısımlar ile kısa ve sert kısımlardan oluşmaktadır (Şekil 2.1). Yapıdaki gevşek kısımlar; reaksiyonlar sırasında kullanılan yüksek molekül ağırlıklı polioller (polieter ya da poliester) tarafından oluşturulmaktadır. Gevşek (yumuşak) segmentler oda sıcaklığında neredeyse sıvı formdadırlar. Bu hal, yumuşak segmentlerin yüksek hareketliliğini garanti ederek, üretilen elastan lifinin yüksek derecede esnek olmasını sağlamaktadır [9].

Yapıdaki izosiyanat tabanlı sert kısımlar üretan gruplarını içermektedir. Bu segmentlerin yapısını ise diizosiyanat ve zincir uzatıcısı olarak kullanılan etilen daimin belirlemektedir. Sert segmentler, elastan lifinin sağlamlık, sertlik, termoplastiklik ve ısıya dayanıklılık özelliklerini oluşturmaktadır.

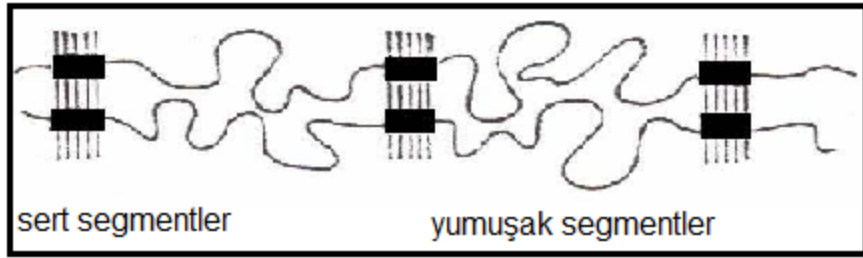
Gevşek segmentleri oluşturan poliollerin kimyasal yapıları (poliester ya da polieter oluşu) ve molekül büyüklükleri, üretiminde kullanıldıkları poliüretanların soğuk ya da sıcakta dayanıklılık, hidroliz stabilitesi, çözücüler karşısındaki dayanıklılık gibi özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle gevşek segmentleri oluşturanın polyester veya polieter

oluşuna göre elastan liflerini poliester ve polieter tipi olarak iki gruba ayırmak mümkündür [9].

Polieter tipi elastan lifler; tekstilde uygulanan alkali ağartma, boyama gibi muamelelere karşı dayanıklı iken, poliester tipi olanlar hassastırlar. Fakat; poliester tipi elastanlar, polieter tipi elastanlara nazaran kuru temizlemede kullanılan kimyasallara karşı daha fazla dirençlidirler.

Poliester tipi elastan lifler, polieter tipi poliüretan elyaflarından daha karmaşık bir yapıda olup Vyrene ticari adı ile bilinmektedir. Bu lifler bazlardan kolaylıkla etkilenirler ve ester grupları hidroliz olur. Bu liflerden üretilen mamullere poliklor etilen ile kuru temizleme yapılabilir.

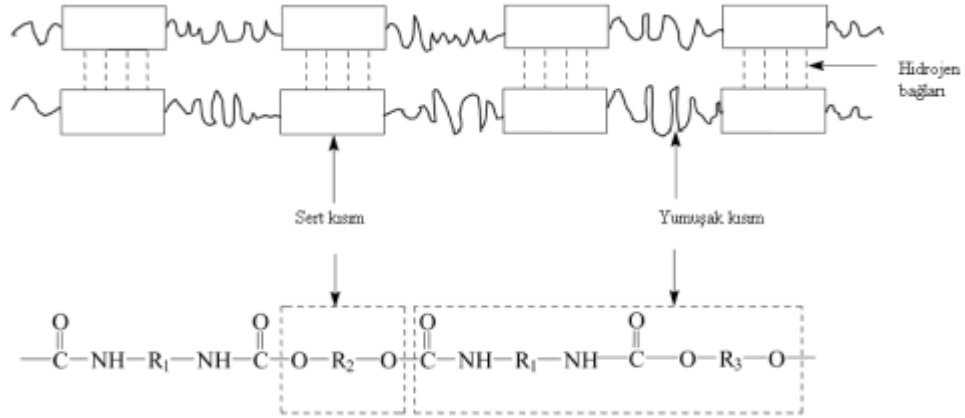
Her iki poliüretan elyafında üretan grubunun aromatik halka içeren fenil metil grupları lif yapısında kristalin bölgeyi oluşturmaktadır. Bu gruplar kimyasal bakımdan inettir ve polimerin stabillliğini sağlar. Elyaf yapısındaki polietilen glikol grupları ise amorf bölgeleri oluşturmaktadır. Bunlar lineer fakat değişik yönler yönlenmiş durumdadır.



Şekil 2.1 Serbest haldeki elastan lifi molekülleri [11]

Termoplastik poliüretan yapısı, sert ve yumuşak kısımların uyumsuzluğu sebebiyle mikrofaz ayrımına maruz kalır. Poliüretanın yapısında yumuşak kısmın içinde dağılmış sert kısımlar ve iki kısım arasında oluşmuş üretan bağları vardır. Yumuşak kısım matrisinde sert kısım çapraz bağlayıcı gibi davranır. Faz ayrımı için ise başlıca itici güç üretan bağlarının güçlü moleküller arası etkileşimidir. Bu üretan bağları moleküller arasında hidrojen bağları oluşturur. Üretan bağlarının güçlü moleküller arası etkileşimi sayesinde sert kısım yumuşak kısmın içinde dağılmış haldedir. Hatta yumuşak kısmın içinde çözünmüş halde sert kısımlar vardır. Bu da üretanın NH grubu ile ester ya da eter bağlarının oksijeni arasındaki hidrojen bağının kanıtıdır (Şekil 2.2). Kısa zincirli diol ve izosiyanatlarla hazırlanan poliüretanlar yüksek miktarda üretan bağlarına sahiptir. Bu sebeple $-NH$ ve $C=O$ grupları arasındaki hidrojen bağlarının sayısı fazladır. Uzun zincirli poliol ve izosiyanattan oluşan polimerde üretan bağ sayısı azdır, sertlik ve mukavemeti düşüktür.

Termoplastik poliüretanlar, poliöl izosiyanat ve zincir uzatıcının reaksiyonu sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Elastomerin özelliği poliöl tipine, molekül ağırlığına ve yumuşak ve sert kısmın oranına göre belirlenir [12, 13].



Şekil 2.2 Poliüretanın şematik gösterimi [12].

Elastan liflerinde gerildikten sonra tekrar ilk durumuna geri dönme gücü çok yüksektir. Yani, herhangi bir şekilde uzatıldığı, esnetildiği zaman ilk haline dönmeye çok meyillidir. Bu özellik Lycra gibi elastik olan bütün elyaf ve ipliklerin karakteristik özelliğidir. Bütün elastan elyafının yapısında gevşek (amorf) yapı oranı yüksektir. Elastan filamentlerinin yaklaşık % 85’lik oranını bu gevşek yapı oluşturur. Katı yapı ve gevşek yapı arası bağlantılar mevcuttur. Örneğin bir uzamaya maruz kaldığında gevşek yapı giderek kristalize olur ve düzgünlük artar. Filamentte sonradan meydana gelen kristalizasyon, serbest kaldığında tekrar yok olur [10].

2.1.1 Poliüretan lifleri üretimi

Yüksek uzama kabiliyetine sahip lif çeşitleri elastomer lifleri olarak tanımlanabilir. Elastomerik lifleri tarihsel gelişimleri ile de ilişkili olarak, kauçuk (tabii ve suni), Anidex (çapraz bağlanmış poliakrilat) lifler ve poliüretan esaslı elastomerik lifler şeklinde üç grup altında incelemek mümkündür. Özellikle poliüretan esaslı elastomerik lif, son yıllarda aşırı önem kazanmıştır.

Uluslararası sözleşmelere göre “Elastan Lif” olarak adlandırılan poliüretan elastomer elyafın sadece esnekliği yüksek olmayıp, aynı zamanda yırtılma direnci de çok yüksektir. Poliüretan lifleri, doğal kauçuk liflerinden daha üstün esneklik özelliğine sahiptir. Uzunluğunun % 800’ü oranında uzama gösterebilir. Bunun yanında; poliüretan elyafının boya

alması, kimyasal kararlılığı ve aşınmaya karşı mukavemeti daha iyidir. Bu avantajlarından dolayı poliüretan elyafı günümüzde doğal kauçuğun yerine kullanılmaktadır [11].

Poliüretan esaslı elastomerik lif sentezinin esası, 1937 yılında Otto Bayer, H.Rinke ve arkadaşları tarafından geliştirilen diizosiyanat-poliadisyon prosesine dayanmaktadır.

Endüstriyel anlamda ilk poliüretan esaslı elastomerik lif üretimi, J.C.Shvers ve arkadaşları Dupont firması firması araştırma bölümlerinde kuru çekim prosesiyle gerçekleştirilmiştir. DuPont firması bu geliştirdiği poliüretan esaslı multi filament yapıdaki elastomerik elyafı Lycra adı altında 1962 yılından beri üretmeye devam etmektedir. Amerikan Federal Ticaret Komisyonu'nun yaptığı tanımlamaya göre yapısında en az %85 oranında bölümlenmiş poliüretan bulunan sentetik polimerizasyon zincirlerine “Spandex” adı verilmektedir. Avrupa’da ise poliüretan esaslı elastomerik liflerin genel adı olarak “Elastan” adıyla kullanıldığı görülmektedir [11].

Endüstride poliüretan üretimi çok adımlı bir prosestir. İlk adımda basit lineer poliüretan; glikol ve diizosiyanat bileşiklerinin poliadisyon (katılma) prosesi ile elde edilir. Müteakip adımlarda ise; bölümlenmiş blok poliüretan yapısının oluşumu ve zincir uzaması gerçekleşmektedir. Daha önce bahsedilen gevşek-sert segmentler oluşması ve üretanların birbirlerine bağlanmaları genellikle organik bir çözücü (dimetilformamid – DMF ya da Dimetil asetamid - DMAC) içerisinde gerçekleşmektedir [14].

Elastomerik poliüretan üretiminde eğer polimer lineer ise eriyikten, eğer polimer çözücüde çözülmüş ise kuru çekim ve yaş çekim olarak çözeltiden, eğer polimer lineer değil de çapraz bağlar polimerizasyon işlemi sırasında oluşuyorsa, polimer çözülemez veya eritilemez ise kimyasal veya reaksiyon lif çekimi uygulanabilir.

Günümüzde elastan filamentleri üzerinde dünyada en fazla kullanılan sistem de; kuru çekim prosesidir. Kuru çekim işleminde; elastan lifini oluşturan kimyasal hammaddelerin bir çözücü içerisinde çözünmesiyle oluşan yüksek viskoziteye sahip çekim eriyiği, sabit sıcaklıktaki çekim bölgesine tek ya da çok delikli düzelerden geçirilerek sevk edilir. eğirme ünitesine üstten beslenen ve eriyikle birlikte hareket eden sıcak hava, bir çok noktadan ısıtılarak sabit sıcaklıkta tutulan çekim kanalı içerisinde buharlaşan çözücü maddeyi (dimetilasetamid-DMAC ya da dimetilformamid-DMF) absorbe eder ve hava çıkış noktası yardımıyla sistemden hızlı bir şekilde uzaklaştırır. Buharlaşma hızlı gerçekleşirse, sadece filamentin yüzeyi çabuk sertleşir, iç kısımlar yumuşak, jel halinde kalır, bu da büzülmeye neden olur. Burada kullanılan çözücünün bazı özelliklere sahip olması gerekir. Kolay elde edilebilir, ucuz olması, geri kazanımın kolay olması için buharlaşma ısısının düşük olması

istenen özelliklerdendir. Poliüretan lifleri ilk üretildiklerinde genelde yapışkandır. Bu durum tutumda zorluklara ve yağlama metotlarında ise başarıya sebep olur.

Yaş çekim prosesiyle elde edilen elastan liflerinin, kuru çekim sistemi ile elde edilenlere nazaran zayıf özellikler göstermeleri ve çekim banyosunda kalan çözücü artıklarının geri kazanımının, düşük konsantrasyon nedeniyle çok pahalı olmasından dolayı bu yöntem günümüzde çok az uygulanmaktadır. Tüm bu sistemler göz önüne alındığında; elastomer lif üretiminin %80'ini kuru çekim yöntemi, %10-15'ini yaş çekim yöntemi, geriye kalan kısmını da eriyikten çekim yöntemi oluşturmaktadır [14].

2.1.2 Poliüretan liflerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Poliüretan liflerin yaklaşık 250°C civarında eriyen liflerin en önemli özelliği %400-700 arasında değişen kopma uzaması değeridir. Elastiklik gerektiren uygulamalarda %2-10 arasında kullanılırlar [7].

Elastan liflerinin diğer önemli fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 Elastan liflerinin fiziksel özellikleri [10]

Kriterler	Elastan Liflerinin Fiziksel Özellikleri
Mikroskopik Görünüş	Nispeten pürüzsüz ve düzgün görünümlüdür. Enine kesitleri üretim şekline göre değişmekle beraber, genelde yuvarlaktır.
Yoğunluk	Elastan tipi ve üretim şekline göre değişir. Genelde 1.24 gr/cm ³ civarındadır. Polyester ve yünden düşük, poliamiddense yüksektir.
Uzunluk	Sonsuz (filament) uzunlukta üretilir ve genelde bu şekilde kullanılır. İstenilirse kullanım yerine göre stapel (kesikli) hale getirilebilir.
İncelik	11-2600 dtex arası, kullanım yerine göre istenilen incelikte üretilebilir.
Renk	Renksizdir.
Parlaklık	Mat, parlak veya çok az parlak olarak üretilebilir.
Mukavemet	Diğer sentetik elyaflara nazaran dayanıksızdır. Yaş sağlamlığında çok az düşme gösterir.
Uzama Elastikiyeti	Elastikiyeti mükemmeldir. Elyafın en belirgin karakteristiği budur. %700'leri geçen uzamaya sahiptir.
Rezilyans (Yaylanma)	Elastikiyetine bağlı olarak iyi bir rezilyans derecesine sahiptir.
Nem Alma	Hidrofobik bir elyaf olduğu için çok düşüktür. %65 nispi nem ve 20°C'de, %1 civarı nem alır. Sudan pek etkilenmez.
Sıcaklık	Tipine bağlı olarak ısıya karşı direnci değişir. 150°C'de sertleşme görülür. 150-200°C arasında yumuşar ve 230-290°C arasında erir. Ütüleme sıcaklığı 150°C'yi geçmemelidir. Yüksek sıcaklıklar elyafın bozulmasına neden olur.
Alev Alma	Eriyerek ve ıssız yanar.
Statik Elektriklenme	Kuru ortamlarda statik elektriklenme olabilir.
Boncuklanma (Pilling)	Boncuklanma özelliği yoktur.

Normal şartlarda kimyasallara ve mikroorganizmalara karşı dayanıklıdır. Oda sıcaklığında seyreltik asitlerden etkilenmezler, dimetilformamid ve dimetilasetamid içerisinde çözünürler [7].

Elastan liflerinin diğer önemli kimyasal özellikleri Çizelge 2.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 Elastan liflerinin kimyasal özellikleri [10]

Kriterler	Elastan Liflerin Kimyasal Özellikleri
Su	Düşük su emiciliğine sahiptir. Kolay kurur. Klorlu sularda fiziksel özelliklerinde düşmeler görülebilir.
Asitler	Asitlerin çoğuna, 24 saatten fazla maruz kalmadıkça dirençlidir. Soğukta, sulu asitlerden pek etkilenmez. Sıcaklıkla etki derecesi artar. Derişik anorganik asitlerde hemen bozulur ve çözünür.
Bazlar	Bazların çoğuna karşı dirençlidir.
Organik Çözücüler	Kuru temizleme çözenlerine karşı dirençlidir. Aromatik çözücülerde şişer.
Ağartma Maddeleri	Sodyum hipoklorit gibi klorlu ağartma yapılmasından kaçınılmalıdır. Klorlu yükseltgen maddeler renk değişimlerine ve fiziksel özelliklerinde düşmeye neden olabilir.
Küf ve Mantar	Etkilenmez.
Güveler ve Böcekler	Etkilenmez.
Işık ve Atmosfer Koşulları	Orta derecede dirençlidir. Güneş ışığı zamanla elyafın sararmasına ve bozulmasına neden olur.
Boyama	Özellikle dispers, asit, metal kompleks, krom boyarmaddeleri ile boyanabilir. Bazı tiplerinin boyanmasında zorluklar yaşanabilmektedir.

2.2 İletken Polimerler

Polimer, monomer denen küçük moleküllü yapıların polimerizasyon tepkimesi sonucu yan yana gelerek oluşturdukları büyük mol kütleli, uzun zincirli yapılara denir. Polimerler genelde yalıtkan veya düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir [15].

İletken polimerler konusundaki çalışmalar 1950’lerde başlamıştır. İletkenlikleri oda sıcaklığında 10-5 S/cm olan yarı iletken polimerler 1950-1960 yılları arasında üretilmiştir. Günümüzdeki anlayışa uygun iletken polimerler 1970’lerin sonunda ortaya çıkmaya başlamıştır. Shirakawa yöntemiyle üretilen poliasetilenin yükseltgen ile dop edilmesi sonucunda iletkenliğinin 108 kat arttırıldığı görülmüştür [16]. İletkenlik konusunda en önemli adım 1979’da Diaz’ın pirolü elektrokimyasal yöntemle yükseltgeyerek polipirolü üretmesiyle atılmıştır. Polipirol anot üzerinde üretilebilmiş ve güçlü bir film olarak yüzeyden çıkarıldığında iletkenliği 100 S/cm’ye ulaşabilmiştir. Benzer şekilde, elektro yükseltgenme yöntemiyle iletken politiyofen anot üzerinde üretilebilmiştir [17].

“İletken polimerler” terimi elektriği dağıtabilen veya iletebilen özel polimerler olarak geniş manasıyla tanımlanmıştır, fakat bu terim gerçekte tamamıyla farklı iki tür polimerleri içerir. Birinci tür polimerler karbon siyahı, metal tabakaları ve metal fiberleri gibi iletken dolgu maddeleri ile birleştirilmiş polimerleri içerirler ve bunlar ticari olarak kullanılan polimerlerin çoğunu oluştururlar. İkinci tür polimerler ise kendiliğinden iletken polimerler (KİP) olup, kimyasal yapıları nedeniyle kendi moleküler zincirleri boyunca elektriği dağıtabilen veya iletebilen polimerlerdir [18].

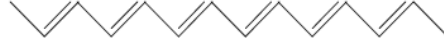
İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına (konjugasyon) sahip olmalarıdır. Konjuge yapıya sahip polimerlerde ise konjugasyon etkisi ile polimerler iletken özellik kazanır [19].

2.2.1 İletken polimerlerin yapısı

1977 yılında poliasetilenin iyot ile kimyasal işlemi neticesinde, yalıtkan olan poliasetilenin 104 S/cm üzerinde bir iletkenlik değerine sahip iletken bir malzemeye dönüştürülmesinden itibaren pek çok iletken polimer geliştirilmiştir. Sentetik metaller olarakta bilinen iletken polimerler, π -konjuge polimerik zincirlere sahip polimerlerdir [20, 21].

İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar [19].

İletken bir polimerin temel özelliği polimerin omurgası (ana zinciri) boyunca konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağların olmasıdır (Şekil 2.3). Konjugasyonda karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” (σ) bağı içerir. İlaveten, her çift bağda daha zayıf (%30) ve daha az lokalize olmuş bir “pi” (π) bağı vardır. Bunlara rağmen konjugasyon, polimer maddeyi iletken yapmak için yeterli değildir. Fakat bunlara dopant maddeleri giriltilerek iletkenliği artırılabilir. Dopantların yaptığı iş, malzeme içerisinde elektron ve “hole”lerin sayısını arttırmaktır. Bir elektron eksikliğinin olduğu konuma “bir hole” denir. Böyle bir hole komşu bir konumdan atlayan bir elektronla doldurulduğunda yeni bir hole oluşturulur ve bu durumun böyle devam etmesiyle yükün uzun bir mesafeye göç etmesi sağlanır [16].



Şekil 2.3 Konjuge çift bağ

Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği katkılama (doplama) işlemi ile artırılır. Katkılama işlemi ile polimer yapısından iletkenliği sağlayacak olan elektronlar alınarak veya elektronlar verilerek polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar ya da elektron fazlalığı oluşturulur [22].

İletken Polimer	Yapı	İletken Polimer	Yapı
Polipirol		Polikarbazol	
Polianilin		Poli(parafenilen)sülfür	
Politiyofen		Poli(parafenilen)	
Pedot		Poliasetilen	

Şekil 2.4 Konjuge yapıya sahip iletken polimerler [23]

Ana zincirinde konjuge çift bağlara sahip bilinen bazı iletken polimerler ve kimyasal yapıları Şekil 2.4’de gösterilmiştir. İletken polimerlerin en önemlileri arasında polipirol, pedot, polikarbazol, politiyofen, polianilin ve bunların türevleri yer almaktadır.

Çizelge 2.3 Bazı önemli iletken polimerler [24]

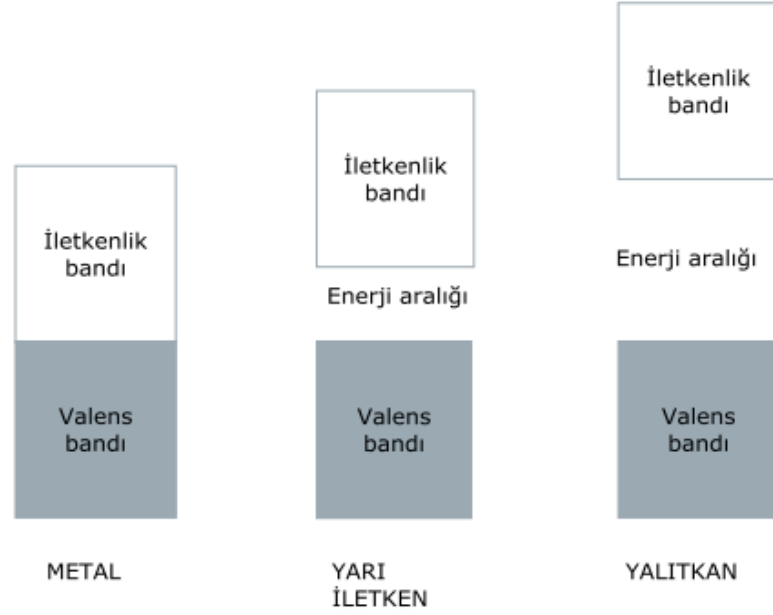
Polimer	İletkenlik	Kararlılık	Proses Edilebilme
Poliasetilen	$10^3 - 10^5$	Zayıf	Sınırlı
Polifenilen	1000	Zayıf	Sınırlı
Polifenilensülfür	100	Zayıf	Mükemmel
Polipirol	100	İyi	İyi
Politiyofen	100	İyi	Mükemmel
Polianilin	10	İyi	İyi

Bazı iletken polimerlerin kararlılık ve proses edilebilme özellikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir. Özellikle polipirol ve politiyofen; gerek iletkenliklerinin yüksek olması gerekse kararlılıklarının iyi olmasından dolayı yaygın şekilde kullanılır. Proses yeteneklerinin de iyi ve mükemmel yakın olması da en büyük avantajlarından birisidir.

2.2.2 İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması

Polimerlerde elektronik iletkenlik mekanizması Band Kuramı ile açıklanabilmektedir. Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki enerji düzeyleri farklıdır. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler. Moleküle yeni atomların katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir. Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda Bağ Bandı veya Valans Bandı denir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler. Antibag orbitallerinin sayıları arttıkça oluşturdukları enerji bandına ise İletkenlik Bandı adı verilir. Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği (band aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Band eşik enerjisinin büyüklüğüne göre maddeler yalıtkan, yarı iletken, iletken olarak gruplandırılırlar [7, 25].

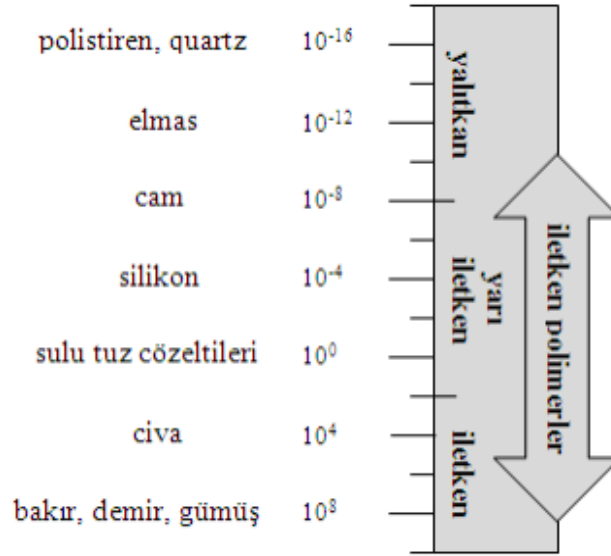
Şekil 2.5’de görüldüğü gibi, en yüksek enerjili bant iletkenlik bandıdır. Yalıtkanlarda valens bant elektronlarla doludur ve enerji aralığı geniştir. İletkenlerde ise valens bant kısmi doludur, enerji aralığı yoktur, elektronlar rahatça iletkenlik bandına hareket edebilir, valens bantta iletkenlik bandı gibi davranır [25].



Şekil 2.5 İletken, yalıtkan ve yarı iletken materyaller için band kuramı [25]

İletkenlik bandı ile valens bandı arasındaki uzaklık olarak adlandırılan band boşluğu enerjisinin daha küçük olması, iletken polimerin daha fazla iletken olmasını sağlayacaktır (Şekil 2.5). Bu band boşluğunu dolayısıyla iletkenliği etkileyen ve dopant türü, yükseltgenme seviyesi/doplama oranı, sentez metodu ve sıcaklığı içeren pek çok parametre mevcuttur ve bu nedenle farklı araştırma gruplarının sundukları sonuçlar arasında değişkenlik bulunabilmektedir [7, 26].

İletken polimerlerin iletkenlik değerleri 1.0×10^{-7} ve 1.0×10^2 S/cm aralığında değişir. Şekil 2.6’da bilinen iletken polimerlerin iletkenlik değerleri metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlara göre karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 2.6 Elektrik iletkenlik seviyeleri [24]

İletkenlik, elektrik iletiminin bir ölçüsüdür ve bu da materyalin içinden akım geçirebilme yetisinin bir göstergesidir. Genel olarak, iletkenlikleri 10^{-8} S/cm'den daha düşük materyaller *yalıtkan*, 10^{-8} ile 10^3 S/cm arasında iletkenlik gösteren materyaller *yarıiletken*, 10^3 S/cm'den daha büyük iletkenlik gösteren materyaller ise *iletken* olarak nitelendirilir (Şekil 2.6).

İletkenlik (σ) öz direncin (ρ) tersidir ve bu nedenle birimi Ω^{-1} 'dir. İletkenlik (S/cm), genellikle santimetre ile verilen uzaklık birimi başına *Siemens* (S) olarak bilinir. Öz direnç ise materyalin elektrik akımına karşı gösterdiği *direnç* (R) ile belirlenir [7, 26].

Aşağıdaki formüller ise direnç ile iletkenliğin arasındaki ilişkiyi göstermektedir [27].

$$R = \rho \frac{\ell}{A} \quad \text{A : iletkenin kesit alanı , } \ell : \text{iletkenin uzunluğu} \quad (2.1)$$

$$\rho = 1/\sigma \quad (2.2)$$

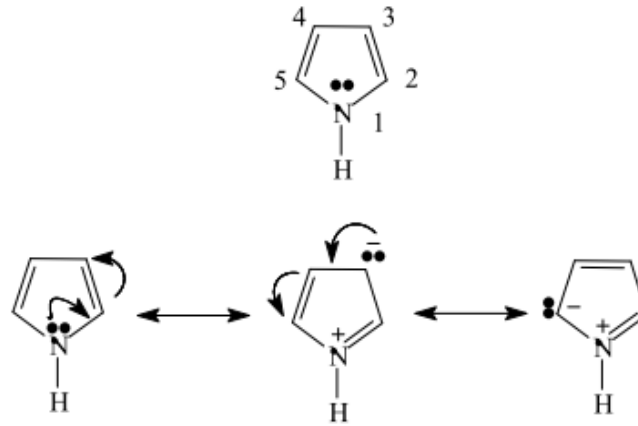
Genel olarak ifade edecek olursak formüllere göre (2.1 ve 2.2), direnç ve öz direnç birbirleriyle doğru orantılı iken; iletkenlik ile ters orantılıdır. Öyleyse diyebiliriz ki, iletkenin direnci ya da öz direnci arttıkça iletkenlik azalır.

Ohm yasasına göre, $V = I.R$ formülü; iletkenin direncinin, iletkenin üzerinden geçen *akım* (I) ile ters, *volt* (V) ile doğru orantılı olduğunu gösterir. Elektriksel direnç sürtünmenin mekanik kavramları ile bazı kavramsal paralelleri paylaşır. Elektriksel direncin birimi ohm'dur. Ancak ohm yasası her zaman doğru değildir. Örneğin; diyot ve bataryalar için

yanlıştır. Ama teller ve dirençler için iyi bir yaklaşım olduğu doğrudur. Malzemeler ve nesneler ohmik olduğu sürece Ohm kanunu geçerlidir. Aksi takdirde ohmik olmayan nesneler için ohm kanunu doğru değildir [27].

2.2.3 Piyol

Piyol ve türevleri, azot üzerindeki çiftleşmemiş elektronları nedeniyle yüksek elektron yoğunluğuna sahiptir. Piyol halkasında bulunan çiftleşmemiş elektronlar, yine halkada bulunan 4π elektronları (iki çift bağdan gelen) ile birleştiğinde benzen gibi düzlemsel (planar) aromatik 6π elektronlu bir sistemi oluşturur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Piyol ve rezonans formları [22]

Piyolün azotu üzerindeki elektronlar halkaya verilerek piyol halkasının elektrofilik aktifliği artar. Piyol genellikle 2 ve/veya 5 pozisyonundan elektrofilik yer değiştirme reaksiyonu verir [22].

Piyol kaynama noktası $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ yoğunluğu $0,948\text{ g/mL}$ olan kokulu renksiz bir sıvıdır. Kırılmandır. Mineral asitleri ile polimerleşir. Piyol suda az çözünür, fakat organik çözücülerde iyi çözünür [25, 28].

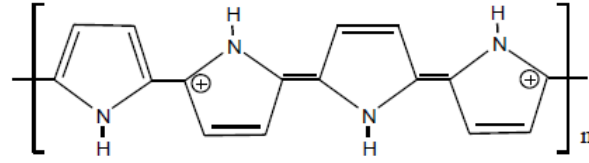
2.2.4 Polipiyol sentezi

Polipiyol (PPy) çevresel kararlılığı, kolay sentezlenmesi ve yüksek iletkenliğinden dolayı ticari uygulamalarda en çok tercih edilen iletken polimerlerden biridir. PPy'nin heteroaromatik ve uzatılmış π -konjuge omurga yapısı, PPy'e sırasıyla kimyasal dayanıklılık ve elektriksel iletkenlik sağlar.

PPy ilk kez 1916 yılında kimyasal polimerizasyonla sentezlenmiş ve piyol siyahı olarak adlandırılmıştır. PPy, piyol ya da süstitüe piyol monomerlerinin yükseltgenmesi ile

elde edilir. Yükseltgenme genellikle ya kimyasal bir yükseltgen varlığında çözelti içerisinde kimyasal polimerizasyon ile ya da dışarıdan gerilim uygulanarak iletken elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmektedir.

Kimyasal polimerizasyon basit ve hızlı bir yöntemdir. Ayrıca nano yapıda PPy sentezi için son derece uygundur. Sulu ortamda homojen şekilde dağıtılmış iletken partiküller ve iletken kompozit üretimi kimyasal polimerizasyon sayesinde gerçekleştirilir [29-31]. Piyolün polimerizasyon yapısı Şekil 2.8’de vermiştir.



Şekil 2.8 Piyol polimerizasyonu (Polipiyol) [32]

PPy zincirleri polimerizasyon süresince katılanır. Reaksiyon ortamındaki negatif yüklenmiş iyonlar, büyüyen PPy zincirleri içerisine dâhil olurlar. Katılama prosesi ile PPy zincirinin nötr ucundan negatif bir yükün ayrılması ile PPy zincirinde bölgesel deformasyon meydana gelir. Pozitif yük ve bir orbitali işgal eden çiftleşmemiş tek bir elektron ihtiva eden yapı polaron olarak isimlendirilir. Katılama ile verilen elektron iletkenlik bandına değil, bant eşiğindeki bir ara yüzeye yerleşir ve polaron oluşturur. Polaron band aralığında, π -bağının iki elektronu ve dışarıdan verilen elektron bulunur. Bir elektron daha verildiğinde bipolaron oluşur (Şekil 2.8). Burada çiftleşmemiş elektron yoktur. İletkenlik bandına kolayca geçebilirler ve böylece serbest elektronlara gerek kalmadan iletkenlik sağlanmış olur [33].

Polipiyol diğer polimerlere aşılama veya karıştırılma özelliğine sahiptir. Elektronik kaplamalar iletken polimerlerle karşılaştırıldığında antistatik ve elektromanyetik koruma bilgisayar ve diğer cihazlarda kendiliğinden sağlanabilir. Ayrıca polipiyol tekstil ürünlerinde statik elektrik duyarlı ortamlar için dokuma kumaş yapımında kullanılabilmektedir [25, 28].

PPy’nin kimyasal polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmesi üzerine yapılan çalışmalardan PPy’nin iletkenliğini etkileyen faktörlerin sıcaklık, nem, pH, dopant türü ve derişimi, yükseltgen derişimi, monomer derişimi olduğu belirlenmiştir. Tepkimeye giren maddelerin derişimleri, tepkimenin süresi ve dopantın türü gibi faktörlerin yüzey direnci üzerinde oldukça fazla etkisi olduğu bulunmuştur [34].

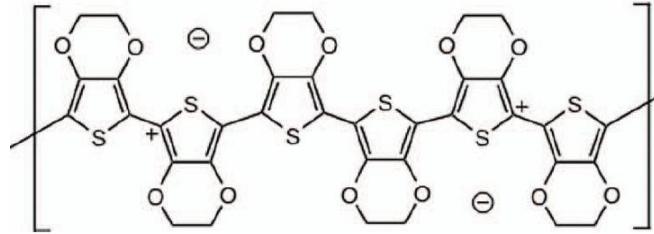
2.2.5 3,4-Etilendioksitiyofen (Edot)

1991 yılında Jonas ve Schrader tiyofenin 3,4- pozisyonunda etilen dioksi gruplarının kenetlenmesiyle oluşan yüksek elektriksel iletkenliğe sahip bitişik hetero halkalı 3,4-etilendioksitiyofen (Edot) monomeri sentezlenmiştir [35]. Uygun bir oksidant varlığında, edot monomeri kimyasal yükseltgeni, yüksek iletkenliğe sahip Pedot polimerini verir. Edot, yükseltgenmeye karşı çok dayanıklı değildir [36]. Bu polimerin avantajı kararlı bir iletkenliğe sahip olması, yüksek kararlılığı, orta derece bant aralığı ve düşük redoks potansiyele sahip olmasıdır. En bilinen dezavantajı ise çözünürlüğünün oldukça düşük olduğudur. Pedot şeffaf bir iletkenler ve bu iletkenler güneş pillerinde, LCD'lerin yapısında ve birçok malzemenin yapısında kullanılmıştır [37].

2.2.6 Poli (3,4-etilendioksitiyofen) sentezi (Pedot)

Edot yükseltgen polimerizasyonu için yaygın olarak kabul edilen birinci aşamada, oksitleyicinin stokiometrik miktarlarda Edot monomer ile reaksiyona girmesiyle Edot katyon kökleri veya polaronları oluşturulmuştur. Bu katyon radikaller dimerler meydana getirmek için, dimerizasyon denilen ikinci bir adım olarak, birbirleri ile kombine edilmiştir.

Edot monomerinin polimerleşerek elde edilen iletken pedot polimerinin yapısı Şekil 2.9'de örneklendirilmiştir.



Şekil 2.9 Edot polimerizasyonu (Pedot) [38]

Dimerlerinin ayrıca yükseltgenme ile tekrar birleştirilmesi ve proton giderme adımları, konjuge Pedot polimer haline yeni, pozitif yüklü bir katyon radikalleri oluşturmuştur [39-41].

Pedot polimerin zincir uzunluğu güçlü edot monomer buharının mevcudiyetine ve kullanılan oksidan oksitleyici potansiyeline bağlıdır. Katkısız biçimde edot polimerin iletken olmayan ya da çok az iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle, iletkenliği arttırmak için, daha fazla nötr Pedot oksitlenir [42].

2.2.7 İletken polimerlerin kullanım alanları

İletken polimerlerin sahip oldukları çok yüksek iletkenlik nedeniyle elektro-optik, moleküler ve nanoelektronik cihazlardan elektromanyetik dalga absorbe edici ve korozyon önleyici uygulamalara kadar pek çok alanda kullanılmaktadır:

- Elektromanyetik kalkanlama
- Elektrostatik boşalma
- Antistatik kaplamalar
- Enerji depolama, süperkapasitörler, lityum-iyon piller
- Elektrokromik cihazlar
- Biyosensör
- Gaz ayırıcı membranlar
- İletken tekstiller
- Korozyon önleyici kaplamalar
- İletken yapıştırıcı ve mürekkepler [16, 43].

2.3 Kompozit Malzemeler

Aynı ya da farklı gruplardan iki veya daha fazla malzemenin, en uygun özelliklerini bir araya getirerek tek malzemede toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla makro, mikro ve nano düzeyde birleştirilmesiyle oluşan malzemeler kompozit malzeme olarak adlandırılır [44].

Bir kompozit malzeme, çekirdek olarak takviye elemanı ve bunun etrafını çevreleyen matriks malzemesinden oluşur [45]. Kompozitin mekanik özelliklerini arttıran takviye elemanın bu etkisinin gözlenebilmesi için kompozit içindeki hacmi %10'u geçmelidir. Temel fonksiyonu; gelen yükü taşımak ve matriksin dayanıklılığını arttırmaktır. Elyaf, tabakalı ve pul gibi ana yapının içerisine gömülen bileşendir. Takviye maddesini bir arada tutan takviye ediciyi dış etkilerden koruyan ve malzemenin. Şeklini belirleyen yapı matriks olarak adlandırılır. Matriks, takviye elemanları arasındaki gerilim aktarımını sağlayarak mekanik yapının oluşumunu dolaylı olarak etkiler Ayrıca, matriks malzemesi elyafı çevreleyen katı bir formda olmalıdır. Ancak işlenebilirlik için başlangıçta düşük viskoziteli, ancak işlem sonunda katı olması en ideal halidir [44].

Kompozit malzemelerin kullanımı metallere göre sağladıkları üstün özellikler nedeni ile gün geçtikçe artmaktadır. Kompozitlerin özgül ağırlıklarının düşük oluşu, bu malzemelerin hafif konstrüksiyonlarda kullanımında büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bunun yanında lif

takviyeli kompozit malzemelerin korozyona dayanımları, ısı, ses ve elektrik ızalasyonu sağlamaları da ilgili kullanım alanları için bir üstünlük sağlamaktadır [46].

Kompozit malzemeler, özellikle yüksek performanslı ürünlerde önem kazanmıştır. Kompozit malzemelerde kullanım yerine göre sağlamlık, hafiflik, esneklik, çevre şartlarına (nem, güneş ışını vb) dayanıklılık ve darbe dayanımı vb günlük yaşamda kullanılan terimlerle ifade edilen özellikler yanında ısı genleşme katsayıları, yorulma, çatlama ve kırılma, çekme, eğilme dayanımları vb değerlerin uygunluğu aranır. Polimerik kompozit malzemelerin geliştirilmesiyle tüm bu özellikleri tek çatı altında toplayabilmek mümkün olmuştur [47, 48].

2.3.1 Polimer matriksli malzemeler

Günümüzde tek bir malzemenin dezavantajlarını ortadan kaldırmak için iki yada daha fazla bileşenin karıştırılmasıyla hazırlanan polimer matriksli kompozitlere ilgi çok artmıştır [46].

Polimer matriksli kompozit malzemelerin özelliklerini matriks belirler. Polimerik kompozitteki matriks malzemesi; kompozit malzemeye şekil verir ve bir arada tutar. Ayrıca, çevresel faktörlerin vermiş olduğu kimyasal ve fiziksel zararlara karşı kompozit malzemeyi korur. Polimerik kompozit malzemeler; uçak ve uzay sanayi, otomobil, enerji, inşaat, deniz, elektrik, ulaşım vb pek çok sektörde artan oranlarda ve birçok farklı amaç için kullanılmaktadır. Polimer ve sentetik lif teknolojisinin gelişmesine paralel olarak polimerik kompozit malzemeler, tekstil sektöründe de çok değişik amaçlar için kullanılabilmektedir [44, 47].

Polimer matriksleri içerisine nano taneciklerin dâhil edilme tekniklerindeki gelişmeleri ilgilendiren pek çok araştırma yapılmıştır. Bir çok durumda bu tür kombinasyonlar, bileşenlerin polimer çözeltisi içerisinde ya da eriyik formda harmanlanmasını veya karıştırılmasını gerektirir. Genelde nano malzemeler, çok yüksek en boy oranı sebebiyle kuvvetlendirme etkinliği sağlar. Bir nanokompozitin özellikleri, kendisini oluşturan bileşenlerin boyut ölçülerinden ve iki bileşen arasındaki karışım derecesinden önemli ölçüde etkilenir. Kullanılan bileşenlere ve hazırlama yöntemine bağlı olarak nano kompozitlerin özelliklerinde çok önemli farklılıklar elde edilmiştir [49-51].

2.3.2 İletken kompozit malzemeler

Mikro ve nano yapılı fonksiyonel iletken polimerik yapılar; elektrik, optik, manyetik malzeme ve cihazların teknolojik uygulamalarında çok üstün elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerinden dolayı popüler hale gelmiştir.

Son yıllarda konjuge çift bağlı iletken polimerler, yarı iletkenlikleri ve/veya metal benzeri iletkenlikleri ve diğer etkileyici özellikleri nedeniyle büyük önem kazanmış; endüstriyel uygulamalarda vazgeçilmez rol oynamışlardır [52, 53]. İletken özelliğe sahip tekstil yüzeyleri:

- elektromanyetik kalkanlama özelliğine sahip kumaşlar
- antistatik giysiler ve malzemeler
- askeri uygulamalar (radar önleyici kumaşlar)
- sensör özellikli giysiler
- anti bakteriyel kumaşlar
- güç tutuşur tekstiller
- zemin döşemeleri vb endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır [54-58].

İletken polimerik kompozitler, polimerlerin mekanik özellikleri ile iletken polimerlerin elektriksel özelliklerini içerisinde ihtiva eden yeni bir malzeme sınıfıdır. Bu tür kompozitler, göreceli yüksek iletkenlik ve dielektrik sabiti değerlerine sahiptir. İletken polimerik kompozitler, konjuge monomerlerin yalıtkan polimer matriksleri içerisinde kimyasal olarak polimerleştirilmesi (matriks polimerizasyonu) ile elde edilebilir [59]. İletken polimerik kompozitler, metallere kıyasla hafif ve esnektir. Elektromanyetik dalgaları sadece yansıtmaz aynı zamanda da emerler [60, 61]. Yüksek dielektrik sabitlerine sahip iletken polimerik kompozitler elektromanyetik parazitliliği azaltmak için geliştirilmiştir [62].

2.4 Dielektrik Malzemeler

Genel olarak, bir elektrik alanı tarafından kutuplanabilen bir ortama dielektrik adı verilir. Bir dielektrik malzeme, beş temel elektrik polarizasyonunun bir ya da daha fazlasına sahip olan atom ya da moleküllerden meydana gelir:

Elektronik polarizasyon: Nötr atomda pozitif yükler çekirdekte, negatif yüklü elektronlar ise, çekirdeğin çevresine dağılmış durumdadır. Dış elektrik alan uygulanması sonucu; çekirdeğe alan yönünde bir kuvvet uygulanırken elektronlar zıt yönde itilirler. Elektronik polarizasyon aynı atomdaki negatif elektronlar ve pozitif çekirdeğin zıt yer değişimi nedeniyle meydana gelir. Elektrik alanında çekirdek ve elektronların zıt yönde yer

değiştirmesi, iki yük merkezinin birbirini çekmesi sonunda dengeye ulaştığında doğan indüklenmiş momente elektronik polarizasyon denir. Bu tip polarizasyon çok kısa relaksasyon zamanına sahiptir, elektromanyetik spektrumda görülebilir dalga ya da mor ötesi frekanstadır. Elektronik polarizasyonda çok kısa bir dielektrik kaybı vardır.

Atomik veya iyonik polarizasyon: Dielektrik malzemedeki pozitif ve negatif iyonların birbirine zıt yer değiştirmeleri sebebiyle oluşur.

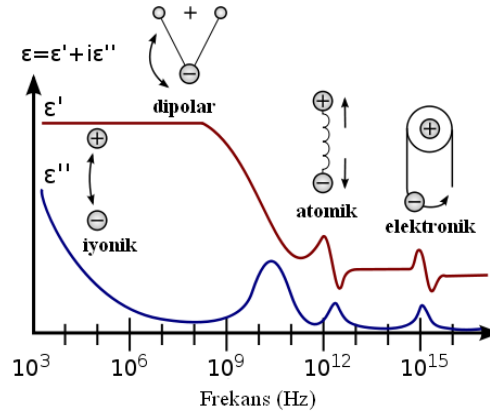
Dipolar polarizasyon: Kompleks iyon yada moleküllerin sürekli dipollerinden meydana gelir.

Kendiliğinden oluşan polarizasyon: Bu tür polarizasyon, dış elektrik alanının olmadığı durumda bile gözlenir.

Ara yüzey polarizasyonu: Bu tür polarizasyon ise hareketli yükler ile ilgilidir.

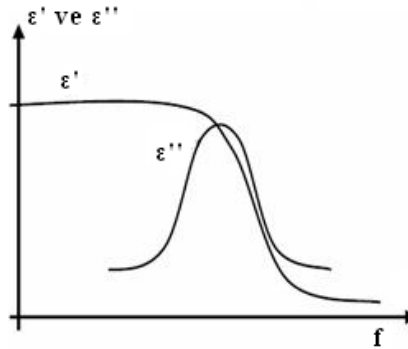
Polarizasyon, polimerik malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanır. Bir elektrik alanının etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemedede polarizasyon olayının derecesini, dielektrik sabiti gösterir. Polarizasyon derecesi, malzemedede oluşan ve dış elektrik alanının etkisi ile yönlenen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlı olarak değişir. Elektrik alan etkisi ile dipollerin sınırlı mesafede konum değiştirmesi ve yönlenmesine *dielektrik polarizasyonu* denir. Dielektrik kayıplar, polarizasyon türlerine bağlıdır. Yüzey yük polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^4 Hz civarında, dipol polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^8 Hz civarında, atomik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^{12} Hz civarında ve elektronik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^{16} Hz civarında oluşur [63].

Dielektrik malzemelerin önemli elektriksel özelliklerinden biri, geçirgenlik (veya genellikle dielektrik sabiti olarak da adlandırılan rölatif geçirgenlik) kavramıdır. Dielektrik sabiti, alternatif elektrik alan frekansına ve zaman ile değişen alanın değişim oranına kuvvetli şekilde bağlıdır. Ayrıca dielektrik sabiti sıcaklık ve basınç vb fiziksel parametrelere bağlı olduğu gibi kimyasal yapıya da bağlıdır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi olarak bilinen dielektrik spektroskopisi, frekansa bağlı olarak herhangi bir ortamın dielektrik özelliklerini belirler. Genellikle geçirgenlik olarak da adlandırılan malzemenin elektrik dipol momentleri ile dış elektrik alanının etkileşimi esasına dayanır [64].



Şekil 2.10 Dielektrik geçirgenlik spektrumu [64]

Şekil 2.10'da ise geniş bir frekans aralığında meydana gelen çeşitli dielektrik relaksasyon prosesler ifade edilmiştir. Dielektrik tepkisinin doğası, statik elektrik alan tepkisi ya da zaman değişkenli dielektrik tepki olabilir. Dielektrik malzemelerin önemli dielektrik özelliklerinden birisi, direkt olarak polarizasyon olgusu ile ilgili olan ve genellikle de dielektrik sabiti olarak bahsedilen geçirgenliktir. Frekansa bağlı dielektrik ölçümleri sonucu dielektrik geçirgenliğin reel ve sanal kısımları arasında farklı davranışlar ortaya çıkar. Buradan, pek çok dielektrik mekanizmasının olduğu sonucu çıkarılabilir. Her dielektrik mekanizması, sürecin karakteristik zamanında karşılıklı olarak karakteristik bir frekans çevresinde dağılmıştır.



Şekil 2.11 Dielektrik malzeme dielektrik relaksasyonu [64]

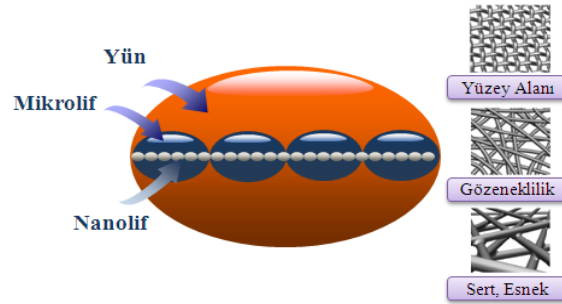
Dielektrik relaksasyon, dielektrik malzeme moleküllerin iç yapıları veya moleküler düzenine bağlı olarak yönelme polarizasyonu ile ilgilidir. Relaksasyon zamanı, dielektrikte bulunan moleküllerin hareketinin ölçüsü ya da elektrik alanın bir periyot içinde değişim yapması sonucunda o periyot içinde dipolün yönelme yapması için geçen süre olarak da tanımlanabilir. Relaksasyon frekansı, malzemenin rezonans frekansına karşılık gelir. Elektrik alanın frekansı, relaksasyon frekansından küçük olduğu zaman kutuplanma kolaylıkla oluşur

ve elektrik alanı izler. Bu durumda dielektrik kayıplar, ihmal edilecek kadar azdır. Frekans artarak relaksasyon bölgesine ulaşınca, kutuplanma alana uymakta zorlanır ve faz farkı artar. Bu durumda kayıplar da maksimum olur. Frekans artmaya devam ederse, kutuplanma oluşmaz ve dielektrik sabiti hızla azalır. Kutuplanma oluşmadığı anda ise dielektrik kayıp olmayacaktır (Şekil 2.11).

2.5 Elektroçekim Yöntemi ile Nanolif Üretimi

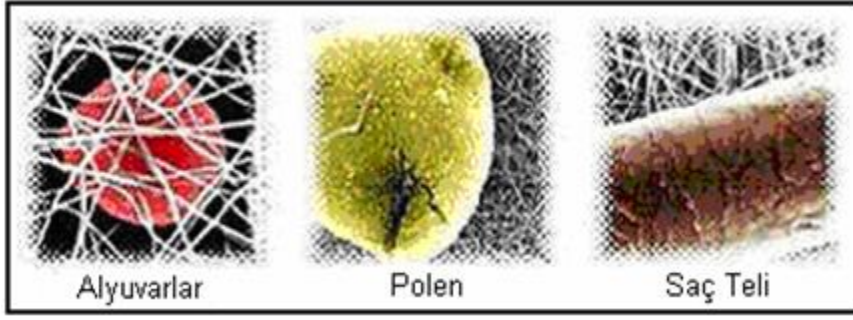
Nanoteknoloji, maddenin atomik-moleküler boyutta mühendisliğinin yapılarak yepyeni özelliklerinin açığa çıkarılması; nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesidir [65].

Nanoyapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} metre) karşılık gelmektedir. Yani nanomalzemelerin büyüklüğü tipik olarak 0.1 ve 100 nanometre (nm) arasındadır. Nanometre, metrenin milyarda birini ($1 \text{ nm}=10^{-9} \text{ m}$) ifade etmektedir [66]. İnsan saç teli çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılmaktadır [67].



Şekil 2.12 Nanolif karşılaştırılması [68]

Bu konu ile ilgili bir başka yaklaşımda ise; lif çapı 0,1-1 nanometre arasında ise lifler *angstrom* seviyesinde, 1-10 nanometre arasında ise *nano* seviyesinde, 100-1000 nanometre arasında ise *mikron altı* seviyede ve 1000-10000 nanometre arasında ise *mikron* seviyesinde olarak ifade edilmektedir. Şekil 2.13 de, bazı hücre ve lifler boyutsal olarak nanoliflerle kıyaslanmaktadır [69].



Şekil 2.13 Nanoliflerin farklı hücre ve liflerle karşılaştırılmaları [69]

Nanoteknolojinin tekstilde uygulamaları, esas olarak tekstil ürünlerinde performans artırma ve yeni fonksiyonel özellik kazandırmayı amaçlar. Ürüne istenen özelliklerin kazandırılmasında en kalıcı ve etkili olanı lif ölçeğinde yapılan uygulamalardır. Lif çapı 1 μm 'den daha az olan lifler nanolif olarak isimlendirilir [70].

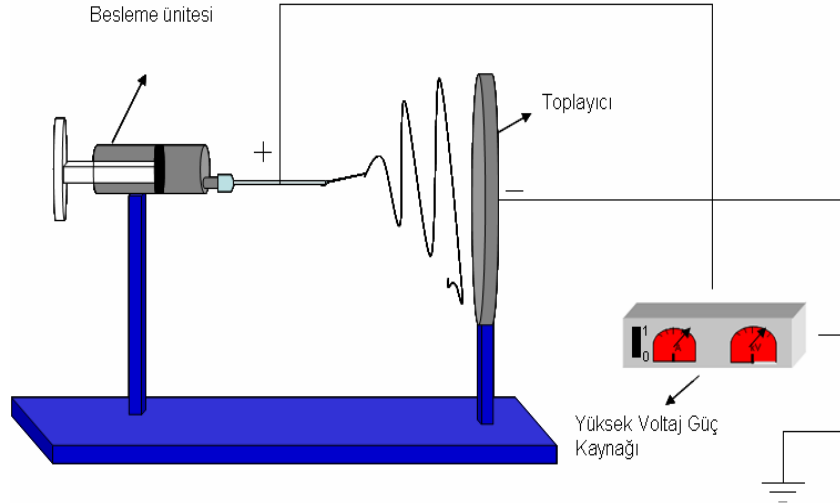
Nanolif üretiminde en yaygın kullanılan üretim yöntemlerinden biri elektro çekim yöntemidir. Elektro çekim; mikro ve nano boyutlarda liflerin elde edilmesinde kullanılan basit, kurulumu ucuz, kolay ve hızlı, çok değişik polimerler ve kompozitlerin çekilmesine elverişli ticari üretime uygun bir üretim tekniğidir [71]. Yapısında konjuge polimer içeren polimer çözeltilerinin elektro çekim yöntemi ile nanolif çekilerek kompozit yüzeyler oluşturulabilmektedir.

1934 yılında Formhals tarafından, elektrostatik kuvvetler kullanılmak suretiyle polimerlerden filament lif üretilmesi işleminin patenti alınmış ve kullanılan bu yöntem “elektrospinning” olarak tanımlanmıştır. Son dönemlerde, bu yöntem ile elde edilen polimer liflerin çaplarının mikrometre altında uzunluklarda olmaları ve bu ölçülerin filtreleme, kompozitleri güçlendirme ve biyomedikal cihazlar gibi önemli ölçüde geniş uygulama alanları için elverişli olmalarından dolayı bu yöntemle olan ilgi hızla artmaktadır [69].

Elektroçekim yöntemi, yüksek elektrostatik alana maruz bırakılan polimer çözeltisinin benzer yükler ile yüklenerek ayrışma ve incelme gösterip, çok ince fibril yapılar oluşturması şeklinde özetlenebilir. Bu yöntem, en basit şekliyle bir polimer çözeltisi şırınga içine konur ve bu şırıngadan belirli bir mesafe uzağa da toplayıcı-metal bir plaka yerleştirilir. Yüksek gerilim sağlayacak güç kaynağının artı ucu şırınganın metal olan ucuna bağlanırken, toplayıcı plaka da topraklanır. Böylece şırınga ve toplayıcı plaka arasında yüksek bir elektrik alan elde edilmiş olur. Güç kaynağı tarafından sağlanan gerilim arttırıldıkça, yeterince yüksek bir değere ulaşan elektrik alan kuvvetleri çözelti üzerindeki viskoelastik ve yüzey gerilimi kuvvetlerini yener ve polimer molekülleri bir jet halinde şırıngadan toplayıcıya doğru taşınır.

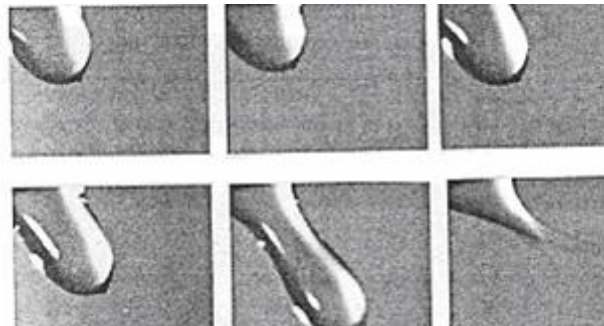
Bu sırada içindeki çözücü buharlaşır ve ardında nano boyutta çaplara sahip yüklü bir polimerik lif bırakır. Oluşan bu sürekli nanolifler, toplayıcı plaka üzerinde rastgele konumlanır ve bir dokusuz yüzey oluşturur [72-74].

Şekil 2.14’ de elektroçekim sistemini şematik olarak gösterilmektedir.

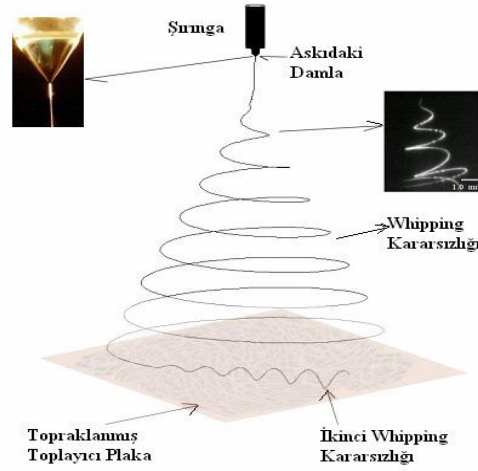


Şekil 2.14 Basit bir elektroçekim düzeneği [1. Yüksek voltaj güç kaynağı, 2. Besleme ünitesi (şırınga, metal iğne, v.b.), 3. Toplayıcı (iletken plaka, döner silindir, v.b.)] [75]

Elektrik alan oluşturulmadan şırınga ucunda damla formunda olan polimer çözeltisi, uygulanan gerilim arttıkça koni formunu (Taylor konisi) alır. Gerilim kritik bir değere ulaşır elektrik kuvvetleri polimer çözeltisinin yüzey gerilimini yendiğinde Taylor konisinin ucunda oluşan ince polimer jeti, önce kararlı sonra kararsız (spiral) bir yol izleyerek toplayıcı plakaya doğru akar. Elektriksel alanın kuvveti arttıkça sıvının yarım küre şeklindeki yüzeyi konik şekil oluşturacak şekilde uzamaktadır. Buna “*Taylor koni*” adı verilmektedir [72-74].



Şekil 2.15 Polimer eriyiğinin elektrik alan tarafından çekilmeye başladığı andan lif çekimine kadarki görüntüsü [69]



Şekil 2.16 Elektro üretimde whipping kararsızlığı ve taylor konisi (askıdaki damla) [75]

Elektroçekim işleminde en çok görünen kararsızlık hali whippingdir. Whipping oluşumunun nedeni, jet yüzeyindeki yüklerin karşılıklı olarak birbirlerini itmesi ile meydana gelen ve yüklerin bir arada olamamalarından dolayı jette merkezden radyal bir şekilde tork oluşmasıdır. Jet toplayıcı plakaya yaklaştığında ise ana jetten ayrılan küçük jetler meydana gelir. Bu küçük jetlerin oluşmasının nedeni ise radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu ana jetten ayrılması olarak izah edilmiştir. Jet yeterince inceldiğinde ve viskoelastik kuvvetler yeterince sönümlendiğinde yeni whipping kararsızlıkları oluşur. Bu kararsızlık haline ikinci whipping kararsızlığı denir. Bu olay Şekil 2.16’da gösterilmiştir [75].

Elektroçekim işleminde nanolif üretimi için çeşitli proses parametreleri üç ana başlık altında toplanmaktadır [69, 76, 77]. Bunlar çözelti parametreleri, proses parametreleri ve çevresel parametrelerdir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4 Elektroçekim işleminde nanolif üretim parametreleri [64]

Çözelti parametreleri	Proses parametreleri	Çevresel parametreler
*Viskozite *Polimerin moleküler ağırlığı *Çözücü ve çözücü karışımı *Çözücü dielektrik özellikleri *Çözeltinin yüzey gerilimi *Çözelti iletkenliği *Çözelti sıcaklığı	*Uygulanan gerilim *Şırınga ile toplayıcı arası uzaklık *Toplayıcı geometrisi (düz, silindir...) *Çözelti akış hızı	*Sıcaklık *Rutubet

Elektro çekim tekniğinin avantajları; nano boyutta (10 nm - 1 µm arası) nanolif yüzey eldesi, çok geniş yüzey alanı, kurulumu kolay ve ucuz, oldukça uniform çap dağılımı, iletken tekstil uygulamalarına yönelik olarak konjuge polimerlerin çeşitli polimerler eşliğinde çekilmesine uygun olması, nanoliflerin karbonize edilebilmesine uygun olması olarak sıralanabilmektedir [4].

2.6 Buhar Fazı Polimerizasyon İşlemi

Buhar fazı polimerizasyon (VPP) tekniği ilk olarak Mohammadi ve arkadaşları tarafından 1986 yılında kimyasal buhar biriktirme (CVD) prosesi olarak tarif edilmiştir. Bu, FeCl_3 veya H_2O_2 yükseltgenleri (pirol) polimerizasyonu için kullanılmıştır ve 10^{-2} S/cm'den 1 S/cm aralığında iletkenlik değerleri elde edilmiştir [78, 79].

Buhar fazı polimerizasyon yönteminde konjuge (iletken) polimerlerin polimerizasyonu ve film formasyonu, alt-tabaka malzemesinin yüzeyi üzerinde monomerin, eş zamanlı olarak kaplanmasıyla meydana gelir.

VPP genellikle polimerizasyon madde ve polimer takviye olarak yüzeyi üzerinde başlatıcı çözelti dökümünü içerir. Polimerizasyon adımı için, kontrol edilen reaksiyon koşulları altında, buhar edot ve/veya Py monomeri polimerize edilerek yoğunlaştırılır ve alt-tabaka yüzeyi üzerinde Pedot ve/veya PPy'nin homojen kaplanmasıyla son derece iletken bir kaplama elde edilir.

Pedot buhar fazlı polimerizasyonu için, FeCl_3 ve/veya Fe (III), tercih edilen tosilat başlatıcılardır. Bu yöntemle elde edilen iletkenliğin 70 S/cm olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan Fe (III) kullanılarak alkalın inhibitörü piridin ile birlikte oksitleyici olarak FeCl_3 tosilat ve 1.025 S/cm Pedot filmlerin iletkenliği geliştirilmiştir [80-82].

Kimyasal buhar fazlı depozisyon gibi bilinen buhar fazlı polimerizasyonu (VPP), işlenebilirlik özelliği, performansı oldukça iyidir.

2.7 Elektromanyetik Ekranlama

Elektromanyetik dalgalar hayatımızın her alanında bulunmakta ve vücudumuzu etkilemeye devam etmektedir. Bu etkilerden vücudumuzun korunabilmesi amacı ile çeşitli ürünler kullanılmaktadır. Çevremizdeki düşük frekans ve yüksek frekans kaynaklar etrafa dalgalar saçmaktadırlar. Düşük frekansta her türlü elektrikli ev aletleri (mikrodalga, saç kurutma makinası, elektrikli battaniye, dizüstü bilgisayar vb.), yüksek gerilim hatları etraflarına güçlü elektrik ve manyetik alanlar yaymaktadırlar. Düşük frekanstaki dalgalar

bağımsız olarak incelenemediğinden elektromanyetik terimi yerine elektrik ve manyetik olarak sınıflandırılır. Elektromanyetik ekranlama bu tip dalgaların soğurularak veya yansıtılarak zayıflatılması ve hedef bölgedeki alan şiddetinin düşürülmesidir [64].

Ekranlama, bir elektromanyetik çevrede bir noktadan diğerine elektromanyetik alanların yayılmasını önlemek amacıyla kullanılan bariyerdir.

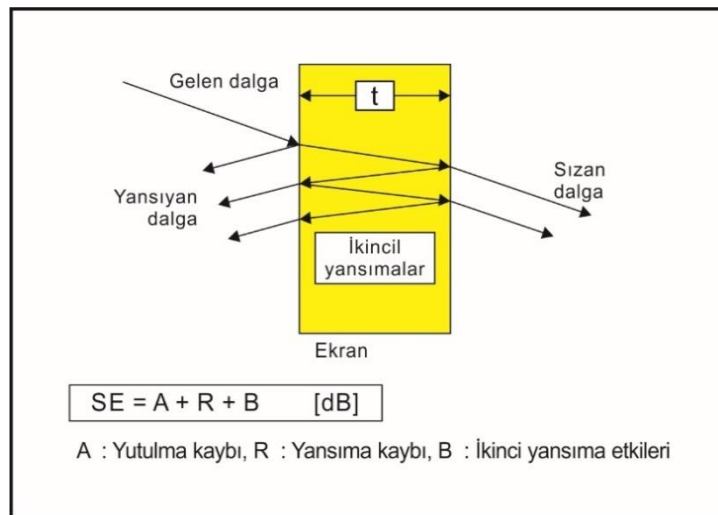
Elektromanyetik ekranlamada temel prensip Faraday kafesidir. 1800'lerin ikinci yarısında İngiliz bilim adamı Faraday tarafından bulunan bu özellik bir iletken kafesin elektrik yüküyle yüklendiğinde elektronların aynı yük etkileşimi ile birbirlerine en uzak konumda, dış kısımda toplanması olayıdır. Bu prensibin tersten uygulanmasında ise bir kafese gelen elektromanyetik dalgaların özellikle yansıma ve soğurmalar sebebiyle kafes içerisine zayıflayarak girmesi gözlemlenir. Bu sebeplerden dolayı etkin bir ekranlama için etkin bir iletken kullanılmalıdır. Bazı formlarında karbon da çok iyi bir iletken olarak metal dışı elementlerden örnek olarak verilebilir [37].

Elektromanyetik alan bir cismin içinden geçtiğinde, elektromanyetik alanın gücünün nasıl azaldığını belirleyen üç olay vardır;

- Absorbsiyon ile zayıflama
- Yansıma ya da yansıma
- Çoklu yansıma ya da yansıma (ikincil yansıma kayıpları)

Çoklu yansıma ya da yansıma genellikle ihmal edilmektedir [83].

Şekil 2.17'de kalınlığı 't' olan kayıplı bir duvarda ekranlama için mekanizma gösterilmiştir.



Şekil 2.17 Kalınlığı t olan bir duvarda ekranlama etkinliği bileşenleri [84]

Kalınlığı t olan kayıplı duvarda elektromanyetik dalgalar üç şekilde zayıflatılmaktadır. Birincisi duvardan yansımalar, ikincisi duvar içindeki zayıflamalar (yutulma) ve üçüncüsü ise duvar içerisindeki ardışık yansıma kayıplarıdır. Ekranlama performansı, kullanılan malzemelerin özelliklerine, çalışma frekansına ve dikkate alınan kaynaklara bağlıdır. Ancak, pratikte girişim kaynağına göre ekranın konumu, farklı ekran parçalarının arasındaki bağlantılar ve ekran üzerindeki delikler ve boşluklar ve benzeri başka etkenler de önemlidir [85].

Herhangi bir ekranın performansı, ekranlama etkinliği (EE) değeri ile ifade edilir. Yüksek EE değerleri iyi ekranlama etkinliğini göstermekte, negatif EE ise çınlama (rezonans) yani ekranlamadan çok işaretin kuvvetlenmesi anlamına gelmektedir [86].

Çizelge 2.5’de ekranlama değerinin desibel (dB) cinsinden açıklaması verilmiştir:

Çizelge 2.5 Ekranlama değerinin desibel cinsinden açıklaması [87]

Tip	Derece	Kalkanlama Etkisi	Sınıflandırma	% Azalma
Profesyonel kullanım	AAAAA	$EE > 60 \text{ dB}$	Mükemmel	$EE > 99.9999\%$
	AAAA	$60 \text{ dB} \geq EE > 50 \text{ dB}$	Çok iyi	$99.9999\% \geq EE > 99.999\%$
	AAA	$50 \text{ dB} \geq EE > 40 \text{ dB}$	İyi	$99.999\% \geq EE > 99.99\%$
	AA	$40 \text{ dB} \geq EE > 30 \text{ dB}$	Orta	$99.99\% \geq EE > 99.9\%$
	A	$30 \text{ dB} \geq EE > 20 \text{ dB}$	Kötü	$99.9\% \geq EE > 99.0\%$
Genel Kullanım	AAAAA	$EE > 30 \text{ dB}$	Mükemmel	$EE > 99.9\%$
	AAAA	$30 \text{ dB} \geq EE > 20 \text{ dB}$	Çok iyi	$99.9\% \geq EE > 99.0\%$
	AAA	$20 \text{ dB} \geq EE > 10 \text{ dB}$	İyi	$99.0\% \geq EE > 90\%$
	AA	$10 \text{ dB} \geq EE > 7 \text{ dB}$	Orta	$90\% \geq EE > 80\%$
	A	$7 \text{ dB} \geq EE > 5 \text{ dB}$	Kötü	$80\% \geq EE > 70\%$

Ekranlamanın tipik bir ölçüsü olarak ifade edilen EE, kaynak ile gözlem noktası arasında ekran yok iken ölçülen elektrik alan şiddetinin ekran varken oluşan alan şiddetine oranının desibel (dB) olarak ifadesi şeklinde tanımlanır [88].

EE aşağıda verilen formül ile hesaplanır:

$$EE = 20 \log E1/E2 \quad (2.3)$$

EE ölçümleri metoda, frekans aralığına, numune boyutuna ve materyalin özelliklerine bağlıdır. Elektriksel alan ekranlama pratikte yüksek frekanslarda ($f > 30$ MHz) önemlidir [89].

Ekranlama amacıyla seçilecek malzemeler üç grupta toplanabilir [85]:

Yüksek performanslı malzemeler: Çelik, bakır, paslanmaz çelik gibi malzemelerden yapılmış ve tamamen metal kaplı kutu (80-120 dB ekranlama etkinliği)

Standart performanslı malzemeler: İletken metal tabakalar yada metal parçalıklı plastikler (20-40 dB ekranlama etkinliği)

Zayıf performanslı malzemeler: Metalleştirilmiş kumaş yapılar iletken kâğıt malzemeler (iletken polimerler), (15-30 dB ekranlama etkinliği)

Elektromanyetik kalkanlama amaçlı tekstiller konusunda, çeşitli yöntemlerle elektriksel olarak iletken hale getirilen tekstil yüzeylerinin katmanlar halinde kullanılması ile elde edilen sert kompozit levhalar üzerinde yapılmış çalışmalar mevcuttur. Kompozit levha yapımında dokuma, örme veya dokusuz yüzey tekstil yapıları kullanılmakta olup, kalkanlama etkinliğinin yüzeylerin iletken lif oranı, geometrik yapıları, katmanların yerleşim açıları, katman sayısı gibi faktörlere bağlı olarak değiştiği belirtilmektedir [86].

2.8 Sensör Davranışları

İnsanoğlu beş duyu organıyla dünyayı hissederek anlamaya çalışırken teknoloji dünyası yeni donanımlarla birlikte bize yepyeni duyu organları kazandırmıştır. İngilizce “sense” yani his kelimesinden türeyen sensör yani hisseden cihazlar, giysiler, vb. hayatımıza girmektedir. Sensörler, görüntülenebilen bir uyarı sinyali sağlayarak ortamdaki uyarıları alarak cevaplama özelliğine sahip olan ürünlerdir.

Sensörler; fiziksel, kimyasal ve biyolojik çevremiz için önem arz etmektedir. Çevremizin her alanında ve biyomedikal uygulamalarında oldukça sık rastladığımız sensörler, canlı hayatını veya sağlığını tehdit eden problemlerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Sensör cihazları, klasik yarı iletkenler, katı elektrolitler, izolatörler, metaller ve katalitik malzemelerden yapılmaktadır [90].

Sensörlerin hayatımıza girmesi pek çok avantaj sağlamaktadır. Örneğin; Trafik merkezlerinden yollara yerleştirilen sensörler sayesinde bilgi algılanıp yorumlanarak çok hızlı bir şekilde tüm internet kullanıcılarıyla paylaşılmaktadır. Şuan İstanbul Büyükşehir Belediyesi tarafından sağlanan trafik takip hizmetini düşündüğümüzde artık yola çıkmadan birçok sürücü trafiği bilgisayar veya cep telefonundan kontrol etme fırsatı bulmaktadır. Hatta kamera görüntülerinden yoğunluğu canlı olarak izleme şansı bularak yol durumuna göre hareket etmektedir. Bunun yanında sensörler olası tehlikeleri önlemek amacıyla

kullanılmaktadır. Örneğin; ormanlara sensör sistemlerin yerleştirilmesi ile orman yangını çıkmasına neden olan sıcaklık ve nem koşulları sağlandığında yangın riskinin arttığını belirten ve yangın söndürme helikopterlerine sinyal veren sistemlerin kullanılmaya başlanması olası bir orman yangınına daha yangın çıkmadan proaktif olarak önlem alınmış olacak ve ülkemizde birçok ağacın yanarak yok olmasının önlenmesini sağlayacaktır.

Tekstil alanında ise sensörler insan hayati fonksiyonlarını tespit eden giysilerde ön plana çıkmaktadır. Bu giysiler yaşlı veya hasta insanlarda büyük önem arz etmektedir. Sensörlerin entegre edildiği iletken tekstil kombinasyonundan oluşan tekstil ürünleri sayesinde oluşan sinyaller acil durumlarda ani müdahale yapılmasını sağlayarak insan hayatı kurtulmuş olacaktır [64].

İletken polimerik kompozit sensörler, endüstriyel ve teknik tekstil dallarında kendilerine araştırma ve uygulama alanları bulmuştur. Akıllı tekstil ürünlerine entegre edilmiş yaygın olarak kullanılan polimerik sensörler bulunmaktadır. Bunlardan yaygın olarak kullanılanları gaz, sıcaklık, nem sensörleri ve biyosensörler denilebilir. Örneğin, koruyucu teknik tekstil sınıfında yer alan kimyasallardan koruyucu gaz maskelerinde gaz sensörü kullanımı mevcuttur. Biyosensörler insan sağlığının kontrol altında tutulması için kullanılan hayati önem taşıyan sinyalleri verirler. Örneğin, kalp atışlarını sayan veya nefes alımları azaldığında uyku moduna geçecek kişiyi uyarmak için sinyal veren tekstil ürünleri mevcuttur. Ortam sıcaklık arttığında veya azaldığında, renk değiştirerek veya sesli sinyal veren giyilebilir tekstil ürünleri mevcuttur. Emniyet kemeri, airbag mekanizması gibi otomotiv teknik tekstil ürünlerinde piezoelektrik sensör uygulamaları kullanılmaktadır. Bu ve bunlara benzer ürünlere polimerik iletken kompozit ürünler entegre edilerek çeşitli endüstriyel ve teknik tekstil tasarımları yapılmaktadır [91-93].

Sensör sistemleri; çeşitli ısı, basınç vb algılayıcılar, sensörlerden gelen bilgileri değerlendiren bir işlemci, bir görüntü elemanı ve bağlantıları sağlayan iletken bir yüzeyden oluşmaktadır.

Sensörlerden gelen sinyaller, yüzeye entegre edilen çok fonksiyonlu bir işlemci tarafından değerlendirilmektedir. Değerlendirilen sonuçlar görüntü elemanından görülebilmektedir.

Polimerlerin modifikasyonu ile algılama özellikleri artırılarak sensör uygulamalarında kullanılabilirler. Polimerik ince film kaplama teknolojisi sayesinde çoklu sensör özellikleri sağlanabilir. Polimerlerin sensör için kullanımlarının araştırmaları, bilim adamları ve mühendislerin işbirliği ile sağlanacak, insan hayatında kullanımı için dayanıklı ve ucuz yapay sensör cihazların üretilebilirliği hızlandıracaktır [92].

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Tekstil yüzeylerine iletkenlik kazandırmak için bu zamana kadar pek çok çalışma yapılmış olup bu doğrultuda farklı yöntemler geliştirilmiştir [94]. Bu yöntemleri üç ana başlık altında toplamak mümkündür:

- Metalik lif kullanımı (bakır, gümüş tel...)
- Lif çekim aşamasında iletken ajan ve/veya partikül kullanımı (karbon nanotüp, gümüş nitrat...)
- İletken polimerler kullanılarak tekstil yüzeylerinin kaplanması (buhar fazı polimerizasyonu, matriks polimerizasyonu...)

Bunların dışında iletken tekstil yüzeyleri plazma tekniği ile ince bir tabakanın, tekstil yüzey üzerine kaplanması sonucu da üretilebilirler. Plazma kaplamaların, diğer klasik malzemelerden çok daha iyi fiziksel özelliklere sahip olması ve çok basit bir teknoloji gerektirmesi nedeni ile avantajları daha fazladır. Bu metot ile, iletken, yarı iletken veya yalıtkan tabakaların çöktürülmesi mümkündür. Plazma metodu, vakumla buharlaştırma gibi klasik metotlarla, yüzey özellikleri nedeni ile metalikleştirilmesi güç olan kumaş yüzeylerinin metale edilmesine izin verir. Bu tür klasik yöntemlerle çöktürülen katmanlar, kötü bağlanma ve sürtünme ile kolayca çıkma özellikleri gösterirler [46].

Bu çalışmada iletken polimerler varlığında çeşitli tekstil yüzeyine iletkenlik kazandırılması amaçlanmıştır. Çalışmalar ile ilgili literatür taraması sonucunda konuyla ilgili daha önce yapılmış çalışmalar hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

Poliüretan iletken kompozitleri ile ilgili önceki çalışmalar;

Sahoo ve arkadaşları (2005), yayınladıkları çalışmada elektroaktif şekil hafızalı kompozitleri, PU ve PPy kullanılarak hazırlamışlardır. Kompozit içerisindeki polipirol varlığı iletkenlik değerini 10-2 S/cm seviyesine yükseltmiştir. Bu iletkenlik değeri % 6–20 polipirol içeriği ile sağlanmıştır. Ayrıca kompozitin ısı, mekanik ve morfolojik karakterizasyonu ile kompozit özelliklerinin polipirolün dağılımı ile ilişkili olduğunu kanıtlamışlardır [95].

Deligöz ve arkadaşları (2006), çözücüsüz ortamda PU/PPy kompozitleri hazırlamıştır. Çözücü kullanılmaması sebebiyle polipirol içeriği %10 seviyeleri ile kısıtlanmıştır. İletkenlik değerleri ise 10^{-7} ile 10^{-10} S/cm aralığında bulunmuştur. Ayrıca çalışmada elde edilen iletkenlik değerleri pirol ile değil eklenen oksitleyici olan demir klorür ile orantısal olarak artmıştır. Ayrıca mekanik sertlikle ilgili çalışma, demir klorürün plastikleştirici gibi davrandığını göstermiştir [96].

Honey ve ark, (2006) çalışmasında para-toluen-2-sülfonik asit ve iletken polipirol (PPy/pTSA) ile kaplanan polyester-likra karışımı tekstil yüzeylerinin 1-18 GHz frekans aralığında yansıma, geçirme ve emilim gibi dielektrik özellikleri araştırılmıştır. Yüksek miktarda p-TSA ilave edilen ve 3 saat süresince kaplanan örneklerin toplam elektromanyetik koruma etkinliğinin %80'i aşmış olduğu tespit edilmiştir. Polimerizasyon süresi, katkılayıcı derişimi ve seçiminin iletken tekstil malzemelerinin geçirgenliği ve elektromanyetik koruma etkinliğini üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir [5].

Yanılmaz (2010) çalışmasında PU/PPy kompozitlerini, oksidatif polimerizasyonla poliüretan matrisinde hazırlamıştır. Böylelikle poliüretanın mekanik özellikleri ile pirolün elektriksel özelliklerinin birleştirildiği yarı iletken kompozitler elde edilmiştir. Kompozitler spektroskopik yöntemler, dielektrik spektrometre, mekanik ve termal analiz yöntemleri ve morfoloji tayin yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Polimer matrise PPy katılımıyla daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı (Tg), modülüs ve iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Elektro lif çekim yöntemi ile elde edilen kompozit liflerin spektroskopik, termal ve morfolojik analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri ile kompozit yapının çok homojen olduğu ve lif formuna gelmek için uygun olduğu görülmüştür [7].

İletken polimerler ile ilgili önceki çalışmalar;

Abthagir ve arkadaşları (2004), Elektrokimyasal olarak hazırlanmış PPy iletkenliği üzerindeki sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Konjuge polimerlerdeki yük taşıyıcılarının mobilitesi, sıcaklık artışına paralel olarak artmış ve 5.7×10^{-2} S/cm iletkenlik değeri elde edilmiştir. Sıcaklığın artışıyla meydana gelen iletkenlik artışına neden olarak, sıcaklık etkisi ile yeniden oryante olan polimer zincirlerinin etkisi vurgulanmıştır [97].

Harun ve arkadaşları (2008), Polivinil alkol-polipirol (PVA-PPy) kompozit filmlerin AC iletkenliği, 20 Hz – 1 MHz frekans aralığında çeşitli sıcaklıklar altında belirlenmiştir. Sıcaklığın artışıyla kompozit filmlerin AC iletkenliğinin artışının sebebi olarak serbest elektronların kazandıkları hareket etme kabiliyeti olduğu ifade edilmiştir [98].

Xu ve arkadaşları (2010) çalışmasında polivinil alkol matriksi içerisinde (PVA) edot iletken monomerinin in-situ kimyasal polimerizasyonu yöntemi ile polimerleştirilmesiyle elde edilen PVA-PEDOT kompozit çözelti-lerden emülsiyon elektro çekim yöntemi ile kabuk-öz yapıda kompozit nanolifler üretmiştir. Sodyum dodesil sülfat emülsiyon ajanı olarak kullanılmıştır. PVA-PEDOT kompozit kabuk-öz nanolifleri çok iyi elektrokimyasal özellik göstermiştir. Bunun da sebebi olarak öz kısımda bulunan PEDOT partiküllerinin iletken yollar oluşturmasıdır [99].

Film dökme (solution casting) yöntemiyle ilgili önceki çalışmalar;

H. Shirakawa, 1974 yılında Zigler-Natta katalizörü kullanarak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. 1977 yılında, H. Shirakawa, A.J. Hegeer ve A.G. Macdiarmid bu filmleri iyot, klor ve flor buharına tutarak yükseltgediğinde, iletkenliğin 109 kat arttığını ve 105 S/cm düzeyine çıktığını gözlemlemişlerdir. Shirakawa, Hegeer ve Macdiarmid bu buluşlarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülü'nü almışlardır [7, 25]

Çetiner ve arkadaşları (2010), akrilonitrilin Ce(IV) ile oksilik asit başlatıcılarıyla yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda poliakrilonitril (Pan)/polipirol(PPy) kompozit ince filmleri hazırlanmıştır. Pirolün konsantrasyonun polimerik filmlerin özelliklerine etkisi incelemiştir. 10⁷ Hz de seçilen kompozit filmlerin 200µl konsantrasyonu için iletkenlikleri: PAN-PPy <PAN-PNMPy< PAN-PNPhPy sırasıyla bulunmuştur. (FTIR-ATR) ve iletkenlikleri (dielektrik spektroskopisi) arasında doğrusal bir ilişki gözlemlenmiştir [100].

Elektroçekim yöntemiyle ilgili önceki çalışmalar;

Lee ve arkadaşları (2005), termoplastik PU dan elektro lif çekim metodu ile keçeler oluşturmuşlar ve döngülü gerilme testleri ile mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Keçe lineer olmayan elastik ve elastik olmayan karakter göstermiştir. Sabit yük uygulandığında ise kopma gerçekleşene kadar lineer elastik davranış görülmüştür. Bu sonuç bağlı olmayan yada zayıf bağlı liflerin birbirleri üzerinden kaymaları ve lif kopmaları ile alakalı olabilir. Genelde lifler rastgele toplandığından yüksek derecede gözenekli yapılar oluşur, böylece çok bağlantı noktası elde edilir. Mekanik özellik de öncelikle bağlantı noktalarının sayısı yapısı ve lif geometrilerinden etkilenir. Çalışmada dış yük uygulandığında zayıf bağlı ve bağlı olmayan yerler kayma ayrılma davranışı gösterirken bağlı olmayan noktaların yük taşımaya katılmadığı belirtilmiştir [8].

Chronakis ve arkadaşları (2006), elektro çekim yöntemi ile suda çözünür polipirol [PPy(SO₃H)-DEHS] ile poli(etilen oksit) (PEO) karışım çözeltileri kullanarak nanolif üretmiş ve nanolif çaplarının PPy miktarına bağlı olduğu tespit etmişlerdir [101].

Lee ve arkadaşları (2007), nonwoven yüzeye PU nanoliflerini kaplayarak bariyer performanslarını incelemişlerdir. Burada dokumasız kumaş mekanik özellikleri iyileştirmek için kullanılmıştır. Kaplamada lif topluluğunu yoğunluğu hava ve su buharı geçişi ısı konforu etkileyen parametrelerdir. Çalışmanın sonucunda çok ince kaplamanın bariyer özelliklerini büyük ölçüde iyileştirdiği görülmüştür [102].

Chen ve ark (2008), AgNO_3/PAN nanolifleri, elektro çekim yöntemine göre hazırlamış ve kaynar toluen ortamında pirol ile muamele ederek iletken özellik kazandırmıştır. Bu yapıya gümüş katılarak kompozit keçe elde edilmiştir. Gümüş nitrat oranı arttığında kompozitlerin iletkenlik değerleri artmıştır [103].

Li ve arkadaşları (2008), elektriksel iletken PAN-PPy kompozitleri, pirolün PAN matriksi içerisinde H_2O_2 ve FeCl_3 başlatıcıları varlığında in-situ polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Elektro çekim yöntemi kullanılarak PPy nin öz kısmı, PAN ın ise kabuk kısmını oluşturduğu PAN-PPy öz-kabuk nanoyapılı iletken kompozitler üretilmiştir [104].

Buhar fazı polimerizasyon yöntemiyle ilgili önceki çalışmalar;

Shenoy (2004) yaptığı bir çalışmada PU iyot çözeltisi ile ardından pirol buharı ile muamele etmiştir. Ağırlıkça %22 PPy içeren kompozit en iyi iletkenlik sonucunu vermiştir. Kompozitler 10^{-4} – 10^{-3} S/cm aralığında iletkenlik göstermiştir [105].

Winther-Jensen ve arkadaşları (2004), çalışmalarında demir (III) sülfonat yükseltgen ajanları varlığında cam yüzeyler veya PET folyolar üzerinde pirol ve tiyofen iletken monomerlerinin buhar fazı depozisyonunu gerçekleştirmiştir. Bu yöntem ile iyi kapasitif özelliklere sahip iletken tekstil yüzeyleri oluşturulabilmektedir [80].

Wang ve arkadaşları (2008), iyot içeren poliüretan köpük pirol buharına tutularak poliüretan polipirol (PU/PPy) kompoziti elde edilmiştir. İletkenlik değeri 1×10^{-1} ile 1×10^{-7} S/cm aralığında kullanılan oksidasyon ajanıyla doğru orantılı olarak artmıştır. Bu sistemin dezavantajı ise polimerizasyonun 40 saat gibi uzun sürede tamamlanmasıdır. Çalışmada düşük molekül ağırlıklı PPy metanolle yapıdan ayrılmış ve spektroskopik karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca ısıl stabilitesinin polipirol ve okside ajanından etkilendiği gösterilmiş ve PPy ün kırılma yapısının kompozitin mekanik özelliklerini etkilediği de kanıtlanmıştır [106].

Lafourge ve arkadaşları (2010), elektro çekim yöntemi ile oluşturulan nanolifli yüzeyler üzerinde buhar fazı polimerizasyon yöntemine göre popipirol ve politiyofen kaplamalar elde etmiştir. Bu yöntem sayesinde nano yüzeyler üzerinde son derece iletken tabakalar oluşturulmuştur. Nanoliflerin doğal yapısı ve yüksek gözenekliliğinden dolayı iyi elektrokimyasal özellikler göstermiştir. Bu yöntem sayesinde 60 S/cm gibi son derece yüksek iletkenlik değerleri elde edilmiştir [94].

Madl ve arkadaşları (2011), çalışmasında in-situ ve buhar fazı polimerizasyon yöntemlerinden ayrı ayrı olmak üzere PEDOT kompozit filmler elde etmiştir. Bu yöntem ile üretilen PEDOT filmlerde buhar fazı polimerizasyon ile üretilen filmin 575 S/cm, in situ yönteminde ise 126 S/cm civarında iletkenlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu

şekilde oluşturulan son derece iletken kompozit yüzeylerde iletken elektrotların gelişimi araştırılmıştır [107].

Sensör uygulamaları ile ilgili önceki çalışmalar,

Gaz sensörleri, nem sensörler, gerilim sensörleri, iyon seçici sensörler, pH sensörleri, biyosensör cihazları için geliştirilen polimerlerin rolü, Adhikari ve Majumdar (2004) tarafından bu çalışmalarında araştırılmıştır. Polimerler fiziksel ve kimyasal özellikleri dolayısıyla, sensörler gibi karmaşık elektronik aygıtların arasında yer bulmaya uygundur. İletkenler, metal oksitler, katı elektrolitler, iyonik membranlar ve organik yarı iletkenler, iletken sensör cihazları için her zaman klasik bir malzeme olmuştur [90].

Li ve ark (2014) çalışmasında, yeni bir gerilebilir iletken (polipirol / PU) elastomer tasarlamıştır ve polipirolün *in-situ* polimerizasyonu gözenekli poliüretan hazırlanmıştır. Yapılar germe altında ağsı mikro-çatlakları oluşturdu. Ağsı mikro çatlak yapıları germe ve serbest döngüler altında PPy/PU elastomerlerinin elektriksel direncin tersinir değişimlerine olanak sağladı. Germe dönüşleri altında direnç değişikliğinin yanı sıra, morfolojisi ve kimyasal yapılarındaki değişiklik, gerilebilirliği ve iletkenliği araştırıldı. PU/PPy elastomer geri dönüşümlü iletkenlik mekanizması önerilmiştir. Bu özellik, daha sonra, bir bel bandı benzeri bir insan nefes detektörü oluşturmak için kullanıldı. Sonuçlar tekrarlanan gerilme ve zaman içindeki insan nefes hareketleri sonucu, tesinirli direnç değişiklikleri göstererek insan sağlık uygulamaları için gerilme sensörü olarak kullanım potansiyeli oluşturmuştur [108].

Dielektrik uygulamaları ile ilgili önceki çalışmalar;

Chwang ve ark (2003), Polianilin-dodesilbenzolsulfonikasıit/poliüretan (PANI-DBSA/PU) çok yüksek dielektrik sabiti ($\epsilon \sim 1120$) ile karışım yaparak çalışmalarını geliştirmişlerdir. Bu karışımın dielektrik sabiti PANI içeriği ile artar ve PANI-DBSA içeriği %15 wt aştığında önemli ölçüde yükselir. Benzer PANI-DBSA/PU karışımları diğer karışımlara kıyasla, dielektrik iletken ve termal davranışlarında bir benzerlik gösterir. *In-situ* polimerizasyon yöntemi ile oluşturulan ultra yüksek dielektrik sabiti, karışım içerisinde PANI bileşeni tarafından oluşturulan elektrot polarizasyon etkisine dayandırılır [109].

Khan ve ark. (2008) çalışmalarında, gümüş nanopartikül içeren ince filmlerin 100-300 Kelvin sıcaklık aralığında elektriksel dirençlerinin sıcaklık ile değişimlerini araştırmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak direncin azalması ve iletkenliğin artışı ince filmlerin yarı iletken doğasını gösteren bir davranış olarak açıklamıştır. Bu yarı iletkenlerin band aralığında valens veya iletkenlik bandına çok yakın yerleşmiş bulunan ilave enerji seviyelerinin var

olduğu ifade edilmiştir. Bu seviyeler arasında ve band sınırlarında enerji farklılığı çok küçük olduğu için, küçük bir sıcaklık uyarısı elektronları harekete geçirmek için yeterli olur ve bu nedenle sıcaklık artışı ile elektrik direnci azalır [110].

Yanılmaz ve ark (2010) çalışmaları için, akıllı tekstil uygulamaları için geliştirilmiş dielektrik özelliklere sahip poliüretan bazlı kompozitler elde etmek amacıyla DMF varlığında PU-PPy solüsyonlarından solvent kalıplar hazırlamıştır. Bu kompozitlerin Camısı Geçiş Sıcaklığı (Tg) değerleri polipirol varlığında poliüretan içinde oluşan hidrojen bağlarının sayısına etkisinde olduğu sonucuna varılabilir. Pirol başlangıç miktarı arttığında, kompozitlerin Tg değerleri artış görüldü. Young modülü ile diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ile tespit edildi, camısı geçiş sıcaklığı ve modülün arttığını göstermiştir. Dielektrik çalışma sonuçları, %20wt Py varlığında dielektrik sabitinin 7000 üzerine çıktığını ve bu kompozitlerin, elektrik uygulamaları için iyi bir malzeme olabileceğini açıklamıştır [111].

Lorenzini ve ark (2013) çalışmalarında, poliüre ve poliüretan ince filmlerin içerisinde dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı ile yapısal özelliği arasındaki ilişkiyi ortaya koymuştur. Dielektrik sabitinin sistematik olarak arttığını ve polarize fonksiyonel gruplar arasındaki karbon sayısının azaldığında ise dielektrik kaybının azalığını tespit etmiştir [112].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere, matriks polimeri olarak ticari ismi Elastollan 1085 A53 olan termoplastik poliüretan granülleri İnovenso firmasından temin edilmiştir. 229000 Mw molekül ağırlığına sahiptir. Polimerlerin sert kısmını metal diizosiyanat (MDI) oluşturur, polietilen(PEG)-polipropilin(PPG) glikol poliol olarak kullanılmış ve 1,4 bütandiol ile zincir uzatılmıştır. $(C_{15}H_{10}N_2O_2.C_4H_{10}O_2.C_3H_6O.C_2H_4O)_x$ molekül formülüne sahiptir.

Çalışmalarda kullanılan diğer kimyasallar; çözücü olarak N,N-Dimetilformamid (DMF, Sigma-Aldrich, analitik), iletken monomer olarak pirol (Py, Sigma-Aldrich, analitik) ve 3,4-etilendioksitiyofen (Edot, Sigma-Aldrich, analitik), başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS, Sigma-Aldrich, analitik), demir (III) klorür ($FeCl_3$, Sigma-Aldrich, analitik) ve gümüş nitrat ($AgNO_3$, Sigma-Aldrich, analitik) kullanılmıştır.

Ayrıca HC Starck firmasından temin edilen %40'luk bütanol içerisinde demir(III) *p*-toluensülfonat ($FeToS$) başlatıcı-dopant çözeltisi polimerleşme işlemini sağlamak için kullanılmıştır.

Üretilen kompozit nanolifleri saflaştırmak için metanol ve etanol (Sigma-Aldrich, analitik) ile saf su kullanılmıştır.

4.2 Metod

4.2.1 Film dökme (solution casting) yöntemi ile iletken kompozit ince filmlerin oluşturulması

0.6 gr poliüretan, 10 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı eşliğinde homojen bir şekilde karıştırılarak oda sıcaklığında ve 18 saatlik sürede çözünmüştür (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Poliüretan çözeltisi

Hazırlanan PU/DMF homojen çözeltilerine iletken monomer olarak belirlenen miktarlarda (örneğin; 50 μ L, 100 μ L, 150 μ L, 200 μ L vb) pirol (Py) eklenmiştir. Bu çözelti 45 dakika boyunca 50 °C’ de karıştırılmıştır.

Çalışmada kullanılan % pirol oranları:

- 50 μ L pirol için = $(0.05\text{mL} / 9.82\text{gr}) \times 100 = \%0.5$ (v/w)
- 100 μ L pirol için = $(0.1\text{mL} / 9.87\text{gr}) \times 100 = \%1$ (v/w)
- 150 μ L pirol için = $(0.15\text{mL} / 9.92\text{gr}) \times 100 = \%1.5$ (v/w)
- 200 μ L pirol için = $(0.2\text{mL} / 9.97\text{gr}) \times 100 = \%2$ (v/w)

Bu farklı mol oranlarının seçilmesinin nedeni; literatürden elde edilen bilgiler ışığında elektriksel, morfolojik, termal ve mekanik özellikler ve homojen dağılım açısından en uygun olan pirol-başlatıcı mol oranını tespit edebilmek içindir.

Poliüretan çözeltisinin Py ile homojen karışması sağlandıktan sonra belirlenen mol oranlarına göre hesaplanan miktarda demir (III) klorür (FeCl_3) başlatıcısı ve amonyumpersülfat (APS) ve gümüşnitrat (AgNO_3), pirolün poliüretan çözeltisi içerisinde kimyasal yükseltgen polimerizasyonu için çözeltiye eklenmiştir.

Çizelge 4.1’de gösterildiği gibi yapılan çalışmalar kodlanmıştır.

Çizelge 4.1 Film dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin kodları

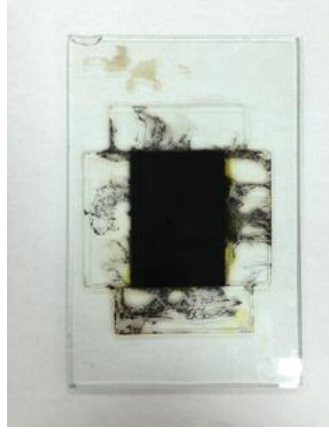
Numune	Başlatıcı	Başlatıcı/Py (mol)	Pirol (% v/w)
PU/DMF	-	-	-
F5	FeCl ₃	1.2	0.5
F10	FeCl ₃	1.2	1
F15	FeCl ₃	1.2	1.5
F20	FeCl ₃	1.2	2
A5	APS	1.2	0.5
A10	APS	1.2	1
A15	APS	1.2	1.5
A20	APS	1.2	2
06PU	FeCl ₃	0.6	1
18PU	FeCl ₃	1.8	1
24PU	FeCl ₃	2.4	1
Ag10	AgNO ₃	1.2	1

Çözeltiye seçilen başlatıcı ilave edildikten sonra 2 saat süre ile 50°C sıcaklıkta muamele edilerek pirolün matriks polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Matriks polimerizasyonu sonrası PU/PPy çözeltisi

2 saatlik süre sonunda belirli zaman dilimlerinde sıcaklık kademeli olarak 80 °C 'ye kadar çıkarılmıştır. Böylece DMF'in buharlaşması sağlanarak daha viskoz bir çözelti elde edilmiştir. Bu işlem 4 saat sürmüştür. Sürenin sonunda viskoz bir çözelti elde edilmiş ve elde edilen viskoz karışım, 1 mm yüksekliğinde 5×7 cm² alana sahip temiz ve pürüzsüz cam yüzeye dökülmüştür (Şekil 4.3).



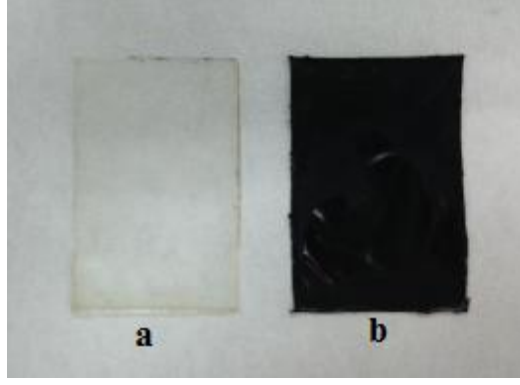
Şekil 4.3 PU/PPy kompozit film çözeltisinin cam yüzeyde hazırlanması

Cam yüzeyinde hazırlanan homojen çözelti etüvde 40°C sıcaklıkta 18 saat süre ile bekletilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 PU/PPy kompozit film çözeltisinin etüvde kurutma işlemi

Kurutma işlemi sonrası elde edilen filmler Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



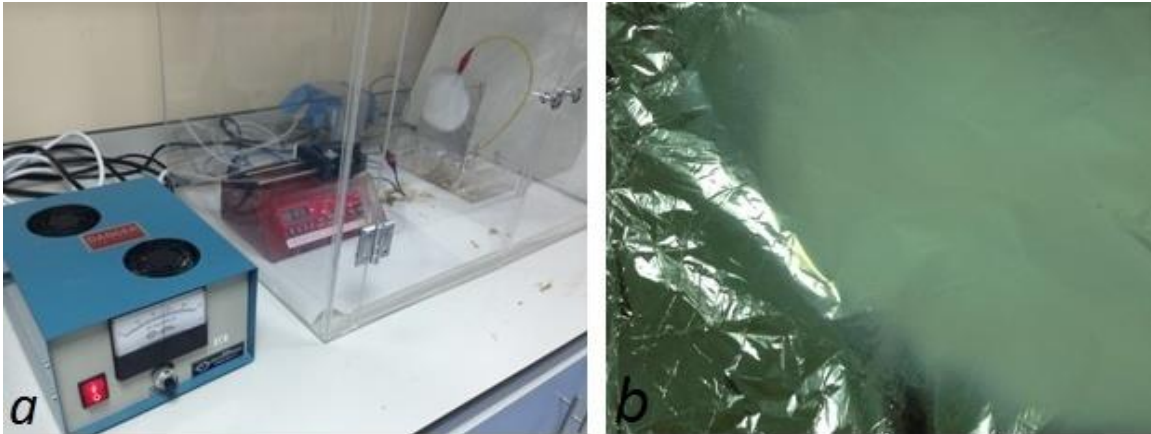
Şekil 4.5 PU ince filmi (a) ve PU/PPy ince filmi (b)

Poliüretan matriksinde pirolün polimerleşmesiyle çözeltinin rengi şeffaftan siyaha doğru değişmiştir. Bu da görsel olarak pirolün poliüretan çözeltisi içerisinde polimerleştiğinin renk ile olan göstergesidir. Çünkü, pirol polimerleşme derecesine bağlı olarak siyaha doğru giden bir renk değişimi meydana getirir [4].

4.2.2 Elektroçekim yöntemi ile iletken kompozit nanolif üretimi

Deneyisel çalışmalarda kullanılan elektro çekim düzeneği; New Era NE300 şırınga pompası, 0-50 kV arasında gerilim üreten Gamma High Voltage ES50 gerilim kaynağı ve alüminyum folyo ile kaplı bir toplayıcı düz levhadan meydana gelmiştir. Toplayıcı levha harici topraklama sistemi ile topraklanmıştır. Aynı zamanda Gamma High Voltage cihazı da harici olarak topraklanmıştır. 1 mm uç çapına sahip şırınga iğneleri kullanılmıştır.

Şekil 4.6'da çalışmalar için laboratuarda kullanılan elektroçekim düzeneği ve çalışmalardan üretilen nanolif yüzeyi görülmektedir.



Şekil 4.6 Elektroçekim düzeneği (a) ve üretilen nanolifler (b)

Bu proses parametreleri öncelikle iletken polimer yokluğunda nanoliflerin üretilmesi için optimize edilmiştir ve en uygun proses şartları tespit edilmiştir.

Elektro çekim işlemi için tespit edilen proses parametreleri:

- Çözelti konsantrasyonu: %6
- Uygulanan Gerilim: 20 kV
- Şırınga-Toplayıcı Arası Mesafe: 12cm,
- Çözelti Besleme Oranı: 0.3 mL/s

En uygun proses parametreleri tespit edildikten sonra, iletken polimer varlığında da aynı proses şartlarında çalışılabileceği gözlemlenmiştir.

Başlangıçta 0.6 gr PU granülleri, 10 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı eşliğinde homojen bir şekilde karıştırılarak oda sıcaklığında ve 18 saatlik sürede çözünmüştür. Bu süre sonunda belirli zaman dilimlerinde kademeli olarak 80°C 'ye kadar çıkılmıştır. Böylece DMF'in buharlaşması sağlanarak daha viskoz bir çözelti elde edilmiştir. Bu işlem 3 saat sürmüştür. Çözelti viskoz kıvama gelince çözelti şırınga içerisine çekilerek elektroçekim cihazına yerleştirilmiş ve PU nanolifleri elde edilmiştir.



Şekil 4.7 İletken polimer varlığında FeCl_3 başlatıcısı kullanılarak oluşturulan nanolifler

Daha sonraki işlemde PU-DMF çözeltisine farklı başlatıcılar (FeCl_3 ve AgNO_3) eklenerek, Py ile kimyasal polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çözeltilerin de viskoz hale getirilmesi sağlanmış ve devamında elektroçekim yöntemi ile iletken kompozit nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7).

Çizelge 4.2 Elektroçekim yöntemiyle elde edilen nanoliflerin kodları

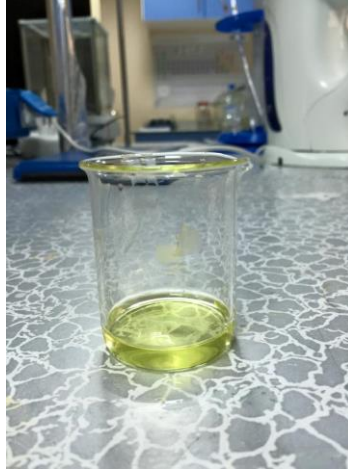
Numune	Başlatıcı	Başlatıcı/Py (mol)	Pirol (% v/w)
PUN	-	-	-
03PUN	FeCl_3	0.3	1
06PUN	FeCl_3	0.6	1
12PUN	FeCl_3	1.2	1
24PUN	FeCl_3	2.4	1
Ag10N	AgNO_3	1.2	1

Elektroçekim yöntemiyle %6 konsantrasyona sahip poliüretan nanolifler (PUN) ile 0.3, 0.6, 1.2, 2.4 mol oranlarında FeCl_3 başlatıcısı ve 1.2 mol oranında AgNO_3 başlatıcısı kullanılarak %1 (v/w) pirol katkılı kompozit nanolifler elde edilmiştir. Çalışılan nanoliflerin kodları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

4.2.3 Buhar fazı polimerizasyon yöntemi (VPP) ile iletken kompozit nanolif yüzeylerinin oluşturulması

Buhar fazı polimerizasyon yöntemi için iletken polimerler yokluğunda hazırlanan %10 konsantrasyona sahip PU/DMF çözeltisinden elde edilen nanolifler kullanılmıştır.

1 gr PU, 10 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı eşliğinde homojen bir şekilde karıştırılarak oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra, sıcaklık 30°C ’ye çıkarılarak 1 saat daha muamele edilmiştir. Daha sonra sıcaklık 50°C ’ye çıkarılarak, çözelti beherinin üstü parafilm ile kapatılmış, böylece DMF’in uçması engellenmiştir ve bu şartlar altında 18 saatlik süre boyunca çözelti karıştırılmıştır. Bu süre sonunda 1 saat 60°C ’de ve ardından 1 saat daha 80°C ’de yine beherin üstü kapalı olacak şekilde çözündürme işlemi devam ettirilmiştir. Toplam 22 saat süre sonunda, buharlaştırma işlemi yapmadan, elektroçekim işlem için yeterli viskoz yapıya sahip olan PU/DMF çözeltisi elde edilmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 Viskoz yapıya sahip %10 konsantrasyonlu PU/DMF çözeltisi

Çözelti viskoz kıvama gelince çözelti şırınga içerisine çekilerek elektroçekim cihazına yerleştirilmiş ve PU nanolifleri elde edilmiştir.

Elektroçekim yöntemi ile buhar fazı polimerizasyon işlemi için kullanılacak nanolif üretimi için tespit edilen proses parametreleri:

- Çözelti konsantrasyonu: %10
- Uygulanan Gerilim: 25 kV
- Şırınga-Toplayıcı Arası Mesafe: 15cm,
- Çözelti Besleme Oranı: 0.5 mL/s

Hazırlanan 5cmx5cm nanolifler, belirlenen yüzde oranlarında bütanol içerisinde seyreltilmiş (örneğin, %20, %40)demir (III) p-toluen sulfonat (FeToS) çözeltisi içerisinde 15dk boyunca bekletilmiştir (bkz Şekil 4.9).

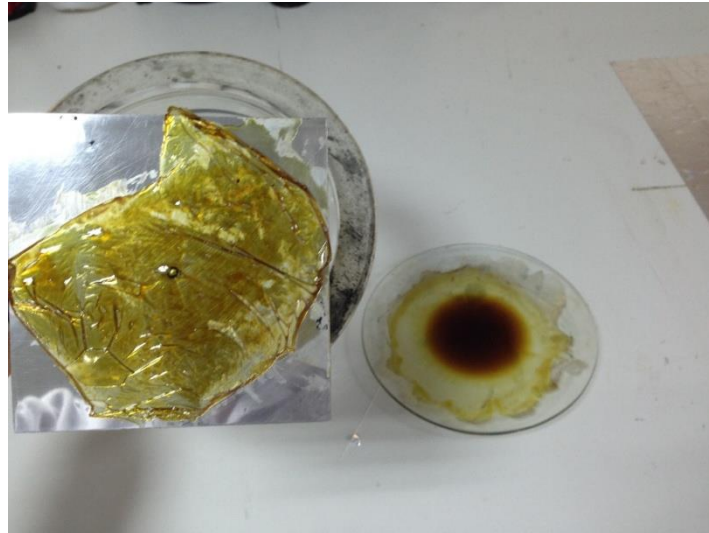


Şekil 4.9 FeToS çözeltisi içerisinde muamele edilen PU nanolif görüntüsü

Bekletilme süresinin sonunda emilen FeToS çözeltisinin fazlası uzaklaştırılması için poliüretan için uygun olan sıcaklıkta (40°C) etüvde hafif nemli kalacak şekilde 10 dk kadar kurutulmuştur (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11).



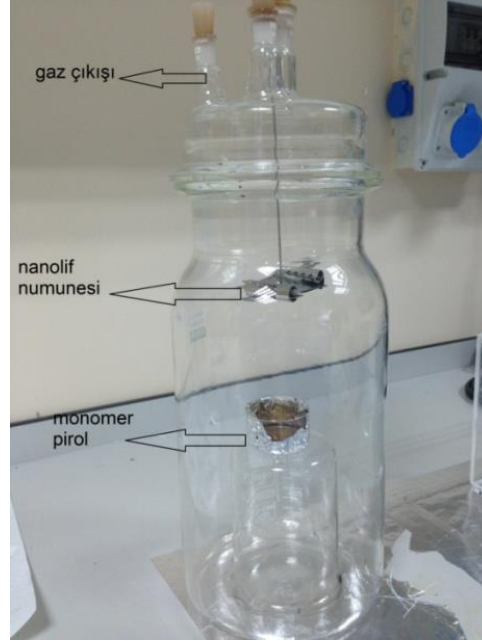
Şekil 4.10 Nanolifin FeToS çözeltisi ile ön işlem sonrası etüvde kurutulması



Şekil 4.11 FeToS ile muamele görmüş hafif nemli nanolif görüntüsü

Buhar fazı polimerizasyon işlemi hazırlanan cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Cam reaktör içerisinde alt kısımda monomer (pirol veya edot) bulunmaktadır. Daha önce FeToS çözeltisine emdirilen hafif kurutulan nanolif numunesi de cam reaktöre alınmıştır. İletken monomer ile nanolif arası mesafe yaklaşık 10cm olacak şekilde ayarlanmıştır.

Çalışmalar için laboratuvarında kullanılan buhar fazı polimerizasyon düzeneği Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12 Tasarlanan buhar fazı polimerizasyon düzeneği

Reaksiyona başlamadan önce VPP düzeneği içerisine 5 dk süreyle argon gazı verilmiş ve bu sayede inert bir atmosfer ortamının oluşması sağlanmıştır. Numune, düzeneğe yerleştirilerek iletken monomer (edot veya pirol) polimerleşmeye bırakılmıştır (Şekil 4.13).



Şekil 4.13 VPP yönteminde argon gazı ile polimerleşme sırasındaki görüntüleri

Reaktör içerisinde bulunan iletken monomerin türüne göre oda sıcaklığında ve argon gazı ortamında buharlaşmasıyla üst tarafta bulunan ve daha önceden FeToS çözeltisi ile muamele edilmiş nanolif yüzeyler ile etkileşimi sonucu buhar fazı polimerizasyon işlemi gerçekleşmiştir (Şekil 4.14).

Argon gazı kullanıldığında pirol iletken maddesi ile polimerleşme süresi oda sıcaklığında 50dk ve edot iletken maddesi ile polimerleşme süresi oda sıcaklığında 90dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.14 VPP yöntemiyle elde edilen iletken kompozit nanolif

Polimerleşme sonrası kompozit nanolif metanolle ve su ile muamele edilmiş ve oda sıcaklığında karanlıkta kurumaya bırakılmıştır.

Çizelge 4.3 'te VPP yöntemiyle çalışılan numunlerin kodları verilmiştir.

Çizelge 4.3 VPP yöntemiyle elde edilen nanoliflerin kodları

Numune	Numune türü	FeToS kimyasalı	Ortam gazı	İletken monomer
ArV20Py	Nanolif	%20	Argon	Py
ArV20E	Nanolif	%20	Argon	Edot
ArV40Py	Nanolif	%40	Argon	Py
ArV40E	Nanolif	%40	Argon	Edot

Bu yöntemde iletken monomerler, FeToS kaplı nanoliflerde bulunan başlatıcı ve katkılayıcı maddeler ile reaksiyona girerek nanoliflerin yüzeyinde polimerleşir. Polimerizasyon süresi ve sıcaklık değiştirilerek nanoliflerin yüzeyinde son derece küçük boyutlarda kaplamalar oluşturularak nanokompozit tekstil malzemesleri üretilebilir. Bu işlem ile nanolif yüzeylerde nano boyutlarda iletken polimer dağılımı elde edilir.

4.3 Kullanılan Cihazlar

Bu bölümde, yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen iletken kompozit tekstil yüzeylerinin karakterizasyon analizleri için kullanılan cihazlar hakkında genel bilgiler verilmiştir.

4.3.1 Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR, Fourier dönüşümünün kullanıldığı bir IR spektroskopisidir. FTIR spektroskopisi; moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Moleküller üzerinde infrared dalgalar tarafından uyarılan moleküller, ışınları emerek atomları arasında gerilme, bükülme ve sallanma titreşimleri olarak adlandırılan titreşimlere dönüştürürler. IR spektrumu bu titreşimlerin frekanslarını % geçirgenlik olarak ifade eder.

Moleküldeki bağlar, açılar ve kütleler (atomlar) farklı olduğu için her birinin titreşim enerjisi de farklıdır. Azaltılmış Toplam Reflektans Moduna sahip FT Infrared spektrum, özellikle çözünmez ve makromoleküler maddelerin analizinde sıkça kullanılan bir sistemdir [113].



Şekil 4.15 Perkin Elmer Spektrum One 400 FTIR-ATR spektrofotometre

Çalışmada, Perkin Elmer marka Spektrum One 400 FTIR-ATR spektrofotometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.15).

4.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır [114].

SEM görüntüsü yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan analizler; topografi, morfoloji, şekil, boyut, bileşim ve kristalografik bilgidir.



Şekil 4.16 Carl Zeiss taramalı elektron mikroskobu

Çalışmalarda SEM analizi için Carl Zeiss Evo LS10 markalı cihaz kullanılmıştır (Şekil 4.16).

4.3.3 Termal gravimetrik analiz (TGA)

TGA analizinin amacı, malzemenin bozunmasına, oksidasyonuna ya da bileşenlerinden uçucu moleküllerin kaybına bağlı olan kütledeki artış ya da azalışın, sıcaklığa ve zamana göre değişimi kontrollü atmosfer altında ölçülerek karakterize edilmesidir. Çalışmada TGA ölçümleri, 20 °C /dk ısıtma hızı ve 90 mL/dk akış hızı ile, N₂ (azot) atmosferi altında 0°C-600°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.



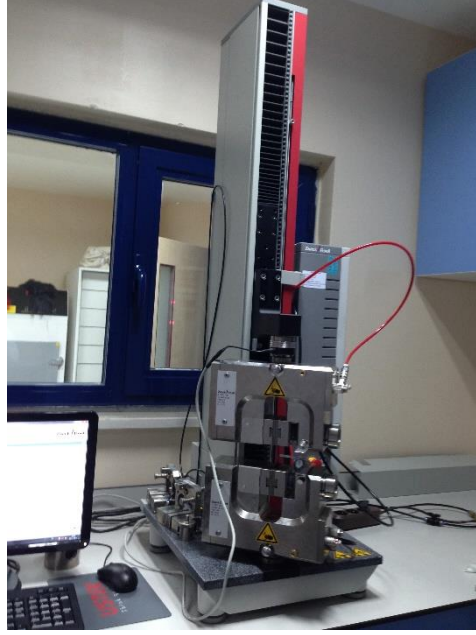
Şekil 4.17 Exstar TG/DTA 6300 TGA cihazı

Bu çalışmada, TGA ölçümleri için Exstar TG/DTA 6300 markalı cihaz kullanılmıştır (Şekil 4.17).

4.3.4 Dinamik mekanik analiz cihazı (DMA)

Bir malzeme, üzerine bir yük uygulandığında deforme olur. Eğer malzeme ideal elastik bir malzeme ise, yük kaldırıldığında deformasyon yok olur. Elastik deformasyon uygulanan yük ile doğru orantılı ve gecikmeksizin gerçekleşir. Fakat bazı malzemelerde, örneğin polimerlerde, deformasyon doğrusal değildir ve gecikmeli gerçekleşir. Hem elastik hemde viskoz davranış gösterebilen bu malzemeler viskoelastik olarak adlandırılırlar.

Çalışmada Zwick/Roell Z005 marka mukavemet ölçme cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.18)



Şekil 4.18 Zwick/Roell Z005 marka mukavemet ölçme cihazı

DMA, malzemelerin üzerine belirlenen bir frekansta artıp azalan yük motoru kullanarak, malzemelerin viskoelastik özelliklerini ölçer. Yüksek hassasiyetteki duyargaç, örnek üzerindeki çubuğun göreceli pozisyonunu belirler.

4.3.5 Genişbant dielektrik spektroskopisi (BDS)

Ölçüm elektrotları olarak 20 mm çaplı iki adet altın elektrot kullanılmıştır. Numuneler, 20 mm kalınlığa sahip iki adet altın elektrot arasında sıkıştırılarak ölçümler alınmıştır. Elektrotlar arasına sıkıştırılan kompozitler, dielektrik spektrometreye yerleştirilerek 10^{-2} - 10^7 Hz frekans ve 0-250 °C sıcaklık aralığında alternatif akım elektriksel ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

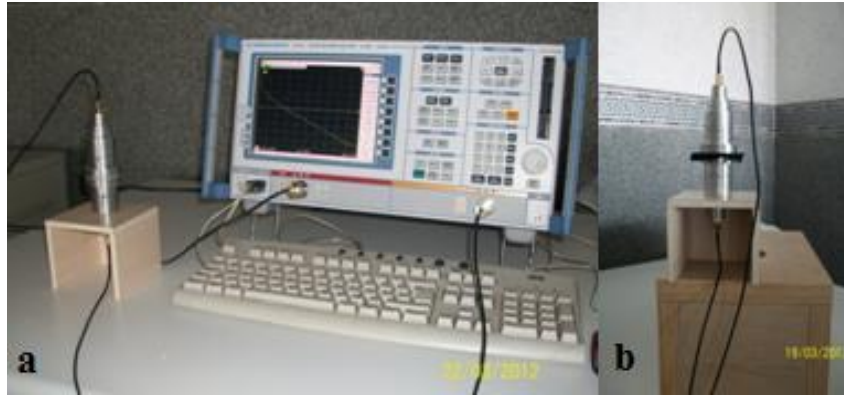


Şekil 4.19 Novocontrol geniş bant dielektrik spektrometre

Hazırlanan kompozit filmlerin elektriksel/dielektrik analizleri; Romanya’da Iasi Üniversitesi Elektrik Mühendisliği Bölümü’nde bulunan Novocontrol Genişbant Dielektrik Spektrometre (Alpha-A High Performance Frequency Analyzer, frequency domain 0.001Hz to 3GHz) cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.19).

4.3.6 Elektromanyetik ekranlama etkinliği (EE) ölçümü

Ölçümler ASTM-D 4935 standardını esas alan koaksiyel tutucu metodu ile yapılmıştır. Bu yöntemde bir tutucu iletim kablosu ve vektör devre çözümleyici kullanılmıştır. Kompozit tekstil yüzeyi, flanşlı koaksiyel tutucunun içine yerleştirilmiş ve sabitlenmiştir. S parametrelerinin ölçümüyle (S_{11} -yansıma ve S_{21} -araya girme kayıpları) toplam ekranlama etkinliği içerisinde yansıma ve soğurmanın katkılarını içeren değer (S_{21}) belirlenmiştir.



Şekil 4.20 Ekranlama etkinliği ölçümü test düzeneği (a) ve koaksiyel tutucu (b)

Üretilen kompozit tekstil yüzeylerinin ekranlama etkinliğinin analizi Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümünde bulunan Elektromanyetik Ekranlama cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.20).

4.3.7 X-Işını kırınımı cihazı (XRD)

XRD yöntemi, katı bir numunedeki bileşikler hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayabilen analitik yöntemdir. Yöntem, her bir kristal madde için X-ışını kırınım deseninin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin kırınım deseni karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki kırınım deseni ile tam uyuşursa (kırınım açıları aynı olursa), numunenin kimyasal bileşimi bulunabilir. Analitik kırınım çalışmaları için kristal numune homojen, ince bir toz elde edilene kadar öğütülür. Bu durumda çok sayıda küçük kristal tanecikleri bütün mümkün yönlerde yönelirler; böylece bir X-ışını demetinin

malzeme içinden geçerken çok sayıda taneciğin bütün mümkün düzlemler arası boşluklarda yansması ve yönlendiği sağlanır ve kristalin materyalin kristalinite özellikleri (düzenli, düzensiz) tespit edilir.



Şekil 4.21 X'Pert PRD PAN alytical X-ışını kırınım cihazı

Bu çalışmada X'Pert PRD PAN alytical markalı XRD cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.21).

4.3.8 Dört nokta iletkenlik analizi

Çalışmada numunelerin elektriksel analizleri Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Entek Elektronik 4 nokta iletkenlik ölçüm cihazı (FPP 470) ile ölçülmüştür (Şekil 4.22).



Şekil 4.22 Dört nokta iletkenlik cihazı

İletkenlik ya da elektriksel direnç ölçümleri için dört nokta tekniği en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Eşit aralıklı dört probun yer aldığı yöntemde, dıştaki iki prob arasında sabit bir akım geçirilmektedir. İç kısımdaki iki prob boyunca meydana gelen voltaj düşüşü okunarak iletkenlik hesaplanır. Ölçüm sonucu elde edilen iletkenlik değeri Van der Pauw denklemini kullanılarak hesaplanmıştır [108, 116].

$$\sigma \text{ (S/cm)} = (\ln(2)i) / (\pi d V) \quad (4.1)$$

d: örnek kalınlığı (cm)

V: potansiyel (volt)

i: Materyal içinden geçen akım (amper)

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Film Dökme (Solution Casting) Yöntemi ile Oluşturulan İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Poliüretan çözeltisi içerisinde pirolün kimyasal polimerizasyon yöntemine göre polimerleştirilmesiyle elde edilen PU/PPy kompozit tekstil yapılarında polimerleşen PPy, FTIR-ATR spektrofotometre ölçümleri ile araştırılmıştır.

Pirol konsantrasyonu ile FTIR-ATR spektrumundan elde edilen fonksiyonel gruplara ait absorptans ilişkisi incelenmiştir. Bu amaçla, pirolün poliüretan matriksinde kimyasal yükseltgen polimerizasyonu ile farklı konsantrasyonlardaki pirolün, demir klorür (FeCl_3) başlatıcısı varlığında PPy içeren iletken kompozit filmleri, PPy içermeyen PU/DMF filmi ile karşılaştırılmıştır.

Seçilen aynı konsantrasyonda farklı başlatıcı miktarları ve demir klorür (FeCl_3), amonyum persülfat (APS), gümüş nitrat (AgNO_3) gibi farklı başlatıcılarla da deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Literatürde farklı poliüretan tiplerinin pirolün polimerleşmesi için daha farklı başlatıcılarla da uyum gösterdiği görülmüştür [meltem yanılmaz tez]. Ancak, tezin deneysel çalışmalarında kullanılan bu poliüretan tipi (Elastollan 1085 A53 Termoplastik PU) daha çok FeCl_3 ile uyumludur. Gözle yapılan gözlemlerde hem kimyasal polimerleşme işlemi hem de elde edilen iletken kompozit filmler göstermiştir ki, FeCl_3 ; poliüretan matriksi içerisinde pirolün polimerleşmesini sağlayan en uygun başlatıcıdır. Bu kalitatif gözlemleri, yapılan analizler de desteklemiştir.

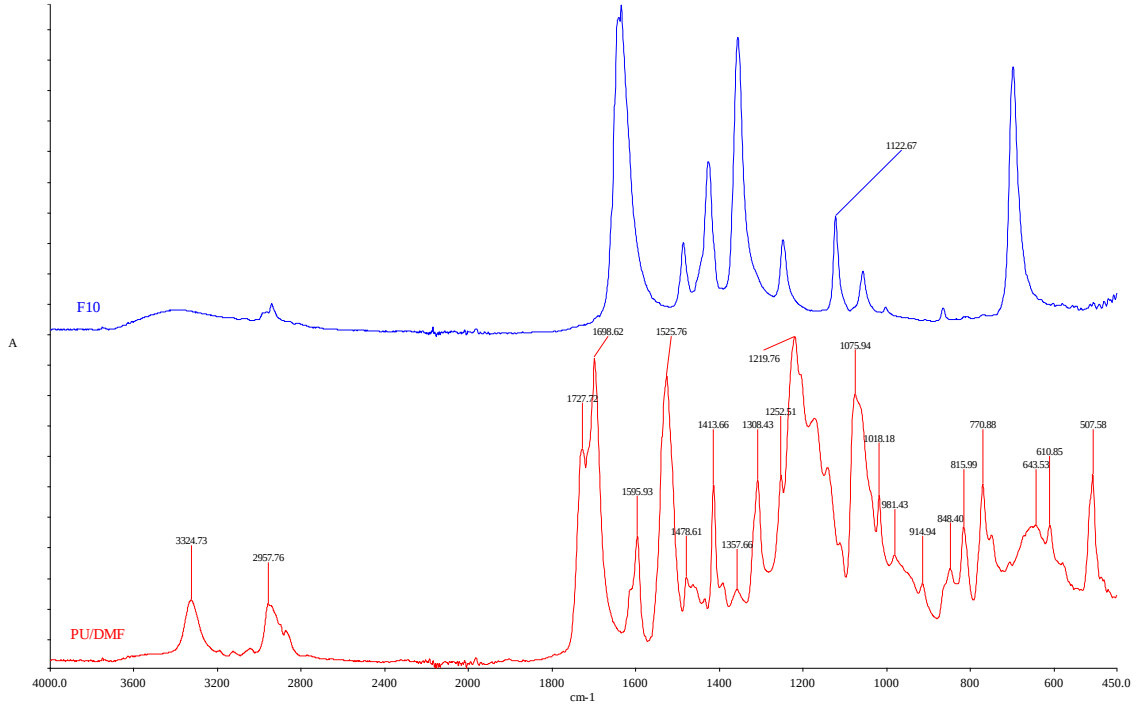
Poliüretan matriksinde PPy nin başlangıçta belirlenen mol oranlarına bağlı olarak çeşitli başlatıcılar varlığında sentezlenmesiyle oluşturulan PU/PPy iletken kompozit filmlerin spektrofotometrik, morfolojik, dielektrik/elektriksel ve termal özellikleri araştırılmıştır.

5.1.1 PU-PPy iletken kompozit filmlerin FTIR-ATR analizi

PU/PPy iletken kompozit filmler, %1 (v/w) PPy miktarında farklı [FeCl_3 /Py] mol oranları kullanılarak (ör; 0.6, 1.2, 1.8 ve 2.4) üretilmiştir. Bu çalışmadaki amaç, seçilen en uygun başlatıcı varlığında PU/PPy kombinasyonu için en uygun mol oranını tespit etmektir.

PU/PPy kompozit filmlerin FTIR-ATR spektrometrik ölçümleri ile yapıda bulunan birtakım fonksiyonel grupların hangi dalga sayısında pik verdiği tespit edilmiştir.

Şekil 5.1’de PPy varlığında ve yokluğunda üretilen PU kompozit filmlerin FTIR-ATR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.1 F10 filminde net görülen PPy ait 1122 cm^{-1} piki ile PU/DMF filminin karşılaştırmalı FTIR-ATR grafikleri

Poliüretanın karakteristik piki 1600 cm^{-1} piki aromatik C=C grubu titreşimlerine aittir ve film formunda küçük kaymalar olduğu görülmüştür. 1595 cm^{-1} de görülen pik C=C; 1525 cm^{-1} (N-H)+(C-N); 1478 cm^{-1} de görülen pik CH_2 ; 1413 cm^{-1} de görülen pik C-C; 1357 cm^{-1} de görülen pik CH_2 gerilme titreşimlerine; ve 1308 cm^{-1} de görülen pik (N-H) +(C-N)+(C-H) titreşimlerine; 1260 cm^{-1} karbonil grubuna bağlı C-O-C grubu titreşimlerine aittir (Şekil 5.1). 1075 cm^{-1} C-O-C titreşimlerine aittir. Poliüretan film 3324 cm^{-1} de N-H grubu titreşimlerine; 2957 cm^{-1} CH gerilme titreşimine; 1727 cm^{-1} ise C=O gerilme titreşimlerine aittir [7, 116].

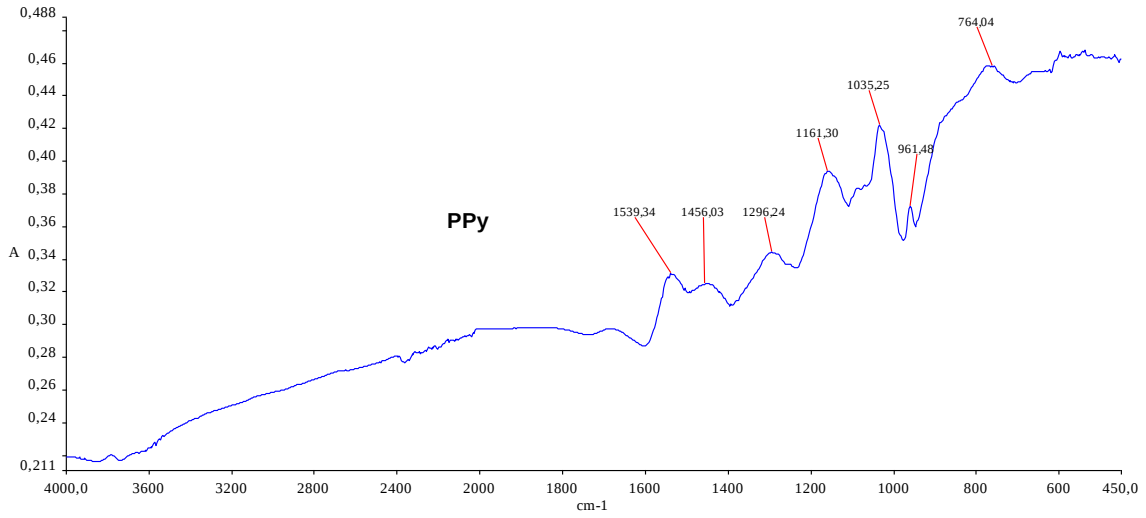
Literatür ile doğrulanan poliüretanın karakteristik pikleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 FTIR-ATR grafiğine göre PU pikleri [117]

Literatürde Dalga Sayısı (cm^{-1})	Bulunan Dalga Sayısı (cm^{-1})	Pik Tanımlaması
1600	1595	Aromatik (C=C) titreşimi
1680-1690	-	üre -C=O titreşimi
1720-1730	1727	Serbest üretan -C=O titreşimi
2270-2280	-	-NCO titreşimi
3360-3380	3324	-NH titreşimi
3530-3550	-	-OH titreşimi

DMF çözücüsüne ait pikler ise; 815 cm^{-1} C-N simetrik gerilme ve 643 cm^{-1} O=C-N gerilmedir. Normalde 1660 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik, DMF e ait C=O gerilme pikidir. Bu pik, poliüretan varlığında 1698 cm^{-1} dalga sayısına kaymıştır. Meydana gelen bu kayma, DMF yapısında bulunan N ile PU zincirinde bulunan-COOH grupları arasında meydana gelen etkileşimin sonucudur [118, 119].

APS başlatıcısı varlığında sentezlenen PPy'nin FTIR-ATR grafiği Şekil 5.2'te verilmiştir.



Şekil 5.2 APS varlığında sentezlenen Polipirol (PPy) FTIR-ATR spektrumu

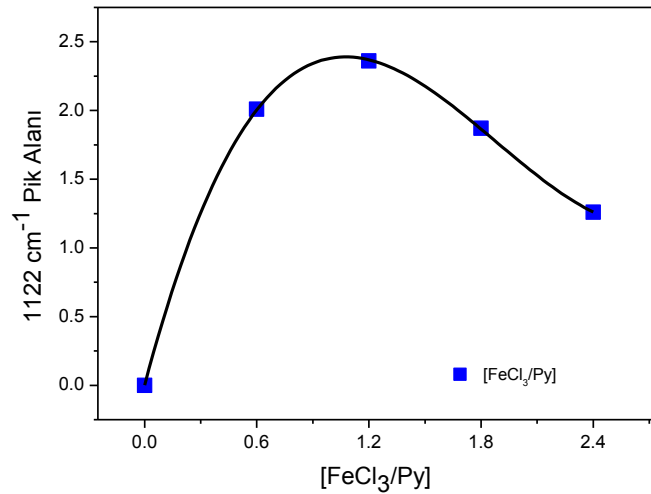
Buradaki amaç, PPy'nin karakteristik piklerinin araştırılmasıdır. Literatürden elde edilen bilgilere göre; PPy halka titreşimi (C=C halka titreşimi) 1539 cm^{-1} , C-H düzlem içi titreşimi 1296 cm^{-1} , C-N halka gerilme titreşimi 1456 cm^{-1} ve C-H düzlem dışı titreşimi 961 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir. 1161 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik ve benzer şekilde 1035 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik de PPy'e ait halka eğilme titreşim pikleridir. Şekil 5.2'te PPy e ait olan karakteristik pikler, literatürden elde edilen sonuçlar ile doğrulanmıştır [118, 120].

Kimyasal polimerizasyon çalışmaları yapılarak ve literatür ile doğrulanan PPy karakteristik pikleri Çizelge 5.2'da verilmiştir.

Çizelge 5.2 FTIR-ATR grafiğine göre PPy pikleri [121]

Literatürde Dalga Sayısı (cm^{-1})	Bulunan Dalga Sayısı (cm^{-1})	Pik Tanımlaması
1546-1554	1539	C=C halka titreşimi
1310-1316	1296	C-H düzlem içi titreşim
858-918-950	961	C-H düzlem dışı titreşim
1451-1472	1456	C-N halka gerilme titreşimi
1122-1168	1161	PPy halka eğilme titreşimi
1035-1045	1035	PPy halka eğilme titreşimi
1094	-	$\text{N}^+\text{-H}$ düzlem içi deformasyon

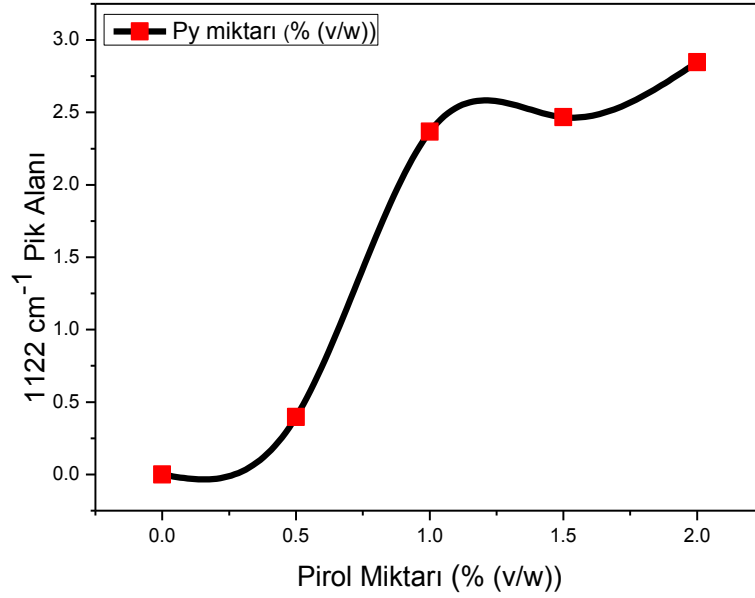
1122 cm^{-1} piki PPy'e ait C-H eğilme titreşimidir [122, 123]. Şekil 5.3'de F10 kompozit filmin (%1 (v/w) PPy içeren) FTIR grafiğinde, keskin 1122 cm^{-1} piki oldukça net bir şekilde görülmektedir. Bu pik FeCl_3 ile yapılan çalışmaların FTIR analizlerinde ortak çıkan ve oldukça net görülen keskin bir piktir. Bu nedenle grafik çizimi için bu pikin alanı esas alınmıştır.



Şekil 5.3 FTIR-ATR den elde edilen 1122 cm^{-1} pik alanı üzerine FeCl_3/Py mol oranı etkisi

Şekil 5.3'de de görüldüğü gibi PPy e ait olduğu düşünülen ve 1122 cm^{-1} dalga sayısında görülen C-H eğilme pik alanı, mol oranı $[\text{FeCl}_3/\text{Py}]=1.2$ olduğu durumda en yüksek elde edilmiştir. Buradan F10 numunesi, PU-PPy iletken kompozit filmi için en uygun mol oranı olduğu tespit edilmiş; sonraki çalışmalarda 1.2 mol oranı seçilerek deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

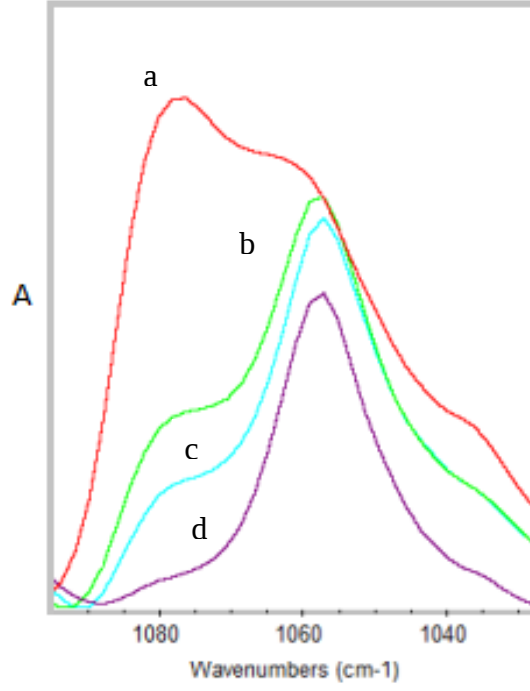
%0.5, %1, %1.5 ve %2 (v/w) PPy miktarlarında, 1.2 [FeCl₃/Py] mol oranı kullanılarak elde edilen PU/PPy iletken kompozit filmlerin FTIR-ATR grafiklerinden elde edilen 1122 cm⁻¹ pik alanının artan pirol miktarıyla olan değişimi Şekil 5.4’de gösterilmiştir.



Şekil 5.4 Pirol miktarı ile 1122 cm⁻¹ CH eğilme pik alanı arasındaki ilişki

Pirol miktarı arttıkça FeCl₃ başlatıcılı numunelerde 1122 cm⁻¹ pik alanında artış gözlemlenmiştir. Öyle ki, FeCl₃ başlatıcısı PU/PPy kompozit polimerizasyonu için daha uyumlu bir başlatıcıdır denilebilir. Bu nedenle, polüretanın iletken kompozit çalışmalarında FeCl₃ tercih edilmiştir. Yapıya katılan pirol miktarı arttıkça, FTIR-ATR den elde edilen ve PPy’e ait CH eğilme (1122 cm⁻¹) pik alanının arttığı görülmüştür (Şekil 5.4).

Şekil 5.5’de F5, F10, F15 ve F20 filmlerin içerdiği pirol miktarına bağlı olarak PPy’e ait 1060 cm⁻¹ pikinin absorbandsaki değişimi gösterilmektedir.

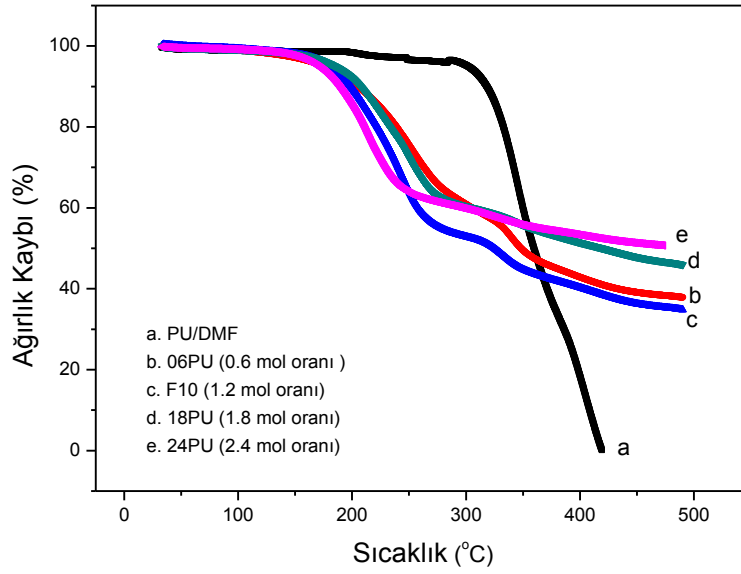


Şekil 5.5 İletken kompozit filmlerin içerdiği farklı pirol miktarına bağlı olarak PPy'e ait 1060 cm^{-1} pikinin absorbandsındaki artışları (a : F20 filmi (%2 v/w Py), b: F15 filmi (%1.5 v/w Py), c: F10 filmi (%1 v/w Py), d: F5 (0.5 v/w Py))

PPy'e ait olan 1060 cm^{-1} piki, kinon polaran yapısındadır. Orta genişlikteki bu pik eterglükosidik'in (-C-O-C-) eğilme titreşimidir şeklinde de açıklanabilir. Polaron ve bipolaran gruplar yük taşıyıcılardır. Dolayısıyla, bu pikin alanının artışıyla daha fazla yük taşıdığı düşünülürse, iletkenlikte de artışın olması beklenir. PU-PPy iletken kompozit yapısının içerdiği pirol miktarı arttıkça 1060 cm^{-1} pikinin absorbandsında da artış olduğu Şekil 5.5'te görülmektedir. F20 kompozit filmin içerdiği pirol miktarının diğer filmlere göre daha fazla olduğu bu grafiğe göre anlaşılabilmektedir. Bu sonuca göre F20 filminin iletkenliğinin diğer filmlere göre daha fazla olması beklenir. C-H daki eğilme düzlemi ve halka deformasyonu sebebiyle, 1060 cm^{-1} piki farklı noktalarda görülebilir. $1100\text{--}980\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler 1060 cm^{-1} merkezli geniş bant aralığındadır [124-127].

5.1.2 PU-PPy iletken kompozit filmlerin termal analizi

Şekil 5.6'de %1 (v/w) PPy miktarında, 0.6, 1.2, 1.8 ve 2.4 $[\text{FeCl}_3/\text{Py}]$ mol oranları kullanılarak elde edilen PU/PPy iletken kompozit filmlerin TGA grafikleri verilmiştir.

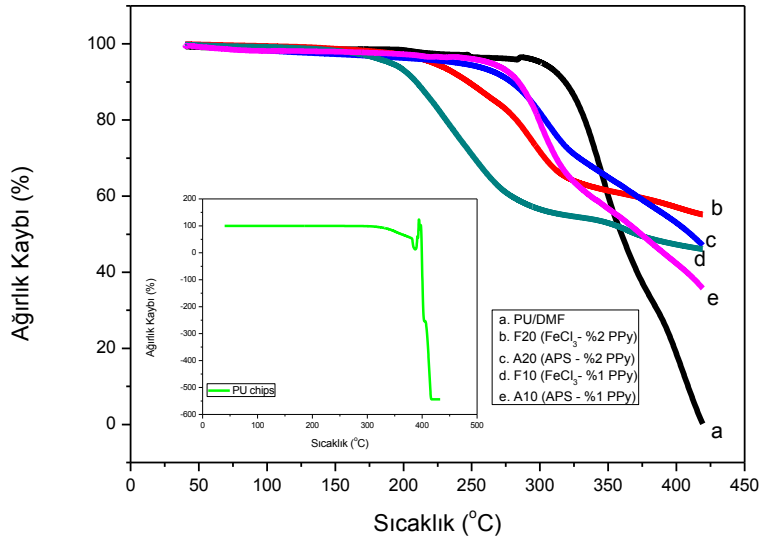


Şekil 5.6 $[\text{FeCl}_3/\text{Py}]$ mol oranları farklı ve %1 Py içeren PU/PPy kompozit filmlerinin termal bozunma eğrileri

Poliüretan film (PU/DMF) 0-500°C sıcaklık aralığında 20°C/dk ısıtma hızıyla ısıtıldığında 37.1°C'ye kadar ağırlığının %99.3'ünü korumuştur. PU film, 37°C - 260°C arasında ağırlığının ~%3.1'ini kaybetmiş; 280°C'ye ulaşıldığında ise %95.8'ini hala koruduğu tespit edilmiştir. Poliüretan filmin (PU/DMF) termal bozunma sıcaklığı yaklaşık 325°C'dir. Termal bozunma 425°C sıcaklığa kadar devam etmiş ve bu sıcaklıkta tamamen kütle kaybının gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 5.6). Bu sonuçlar literatür ile doğrulanmıştır [128].

%1 (v/w) pirol içeren kompozit filmlerdeki başlatıcı miktarının artmasıyla birlikte, bozunma sıcaklıklarının düştüğü görülmüştür. Öyle ki, 24PU numunesinin bozunma sıcaklığı yaklaşık 180°C'ye kadar düşmüştür ve bu sıcaklık, poliüretanın kendi bozunma sıcaklığının altındadır. Bozunma sıcaklıklarındaki düşüşe nazaran, kompozit film içerisindeki başlatıcı miktarları arttıkça kütle kayıpları azalmıştır. Yine 24PU numunesi 500°C'ye kadar ısıtıldığında ağırlığının yaklaşık %50'sini koruduğu görülmektedir (Şekil 5.6).

Şekil 5.7'de farklı başlatıcılar kullanılarak $[\text{FeCl}_3/\text{Py}]=1.2$ ve $[\text{APS}/\text{Py}]=1.2$ mol oranlarına sentezlenen ve yapısında %1 ve %2 (v/w) PPy içeren PU-PPy kompozit filmlerin TGA grafiği gösterilmiştir.



Şekil 5.7 Farklı mol oranlarına ve yapıda farklı pirol miktarlarına sahip kompozit filmlerin termal özelliklerinin karşılaştırması

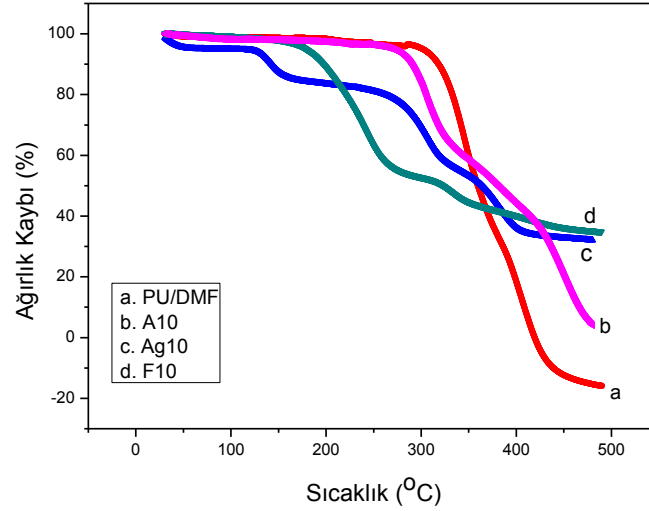
Poliüretan cips bozunma sıcaklığı 388°C olarak ölçülmüştür. PU filmin termal bozunma sıcaklığı ise 325°C tespit edilmiştir. PU film yapısına PPy katıldığı durumlarda termal bozunma sıcaklıkları düşük sıcaklıklara doğru kaymıştır.

F10 ve F20 kompozit filmleri için termal bozunma sıcaklıkları sırasıyla 200°C ve 237°C; A10 ve A20 kompozit filmleri için termal bozunma sıcaklıkları birbirine oldukça yakın, her iki numune içinde yaklaşık 275°C olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç poliüretanla karşılaştırıldığında PPy'nin ısıtılma işlemi daha kolay bozunduğunu göstermektedir. Wen ve ark. poliüretan filmlerini oksidant ve pirol çözeltisine batırarak kompozit elde etmişler ve benzer TGA sonuçları bildirmişlerdir [129].

APS başlatıcısı kullanılarak elde edilen kompozit filmlerin yapısındaki pirol miktarı artışının, filmlerin bozunma sıcaklıklarına önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. FeCl₃ başlatıcısı kullanılarak oluşturulan kompozit filmlerin yapısındaki pirol miktarı artışı, kompozit filmlerin bozunma sıcaklıklarını arttırmıştır. PPy ısıtılma işlemi daha kolay bozunmasına karşın, miktarı arttıkça yüksek sıcaklıklara dayanıklı olma özelliği kompozit filmler arasında açığa çıkmaktadır [4]. F20 filminin bozunma sıcaklığı, F10 filmine göre daha yüksektir, PU/DMF filmine göre daha düşüktür. Bu sonuçların yanı sıra, yüksek pirol miktarlarında APS başlatıcısı kullanılarak elde edilen kompozit filmlerin yüksek sıcaklıklara dayanabilirliğinin, FeCl₃ başlatıcısı kullanılarak elde edilen kompozit filmlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak, PU/PPy iletken kompozit film eldesinde APS başlatıcısı

kullanıldığında filmlerin yüksek sıcaklıklara dayanabilirliği artarken, bazı diğer fiziksel ve kimyasal özelliklerde (film yapısı, homojen dağılım, mukavemet, bağ oluşumu gibi) düşüş görüldüğü dolayısıyla sonraki çalışmalara FeCl_3 kullanılarak devam edilmiştir.

Şekil 5.8’de, yapısında %1 (v/w) pirol bulunan ve AgNO_3 , FeCl_3 ve APS başlatıcıları kullanılarak elde edilen kompozit filmlerin karşılaştırmalı TGA grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 5.8 Farklı başlatıcılarla polimerleştirilen PU/PPy kompozit filmlerin termal bozunma eğrilerinin karşılaştırılması

Ag10 kompozit filmi 27.8°C ile 89.9°C arasında %4.0'ünü kaybetmiş ve 118.6°C'de ağırlığının %94.7'sini koruduğu görülmüştür. 227.8°C ile 339.6°C arasında ise kompozit film ağırlığının yaklaşık %24.1'ini kaybederek, ağırlığının %58.8'ini korumuştur. 340°C gümüşün bozunma sıcaklığıdır diye yorumlanabilir [130]. Buarada görülen o ki, gümüş tamamen ağırlığını kaybetmiştir. Geriye kalan ağırlığın pirole ait olduğu düşünülmektedir. 343.2°C ile 471.3°C arasında ise kompozit film ağırlığının yaklaşık %25.3'ini kaybederek, ağırlığının %37.6'sını koruduğu tespit edilmiştir. Çünkü, poliüretanın bozunma sıcaklığı 325°C'dir.

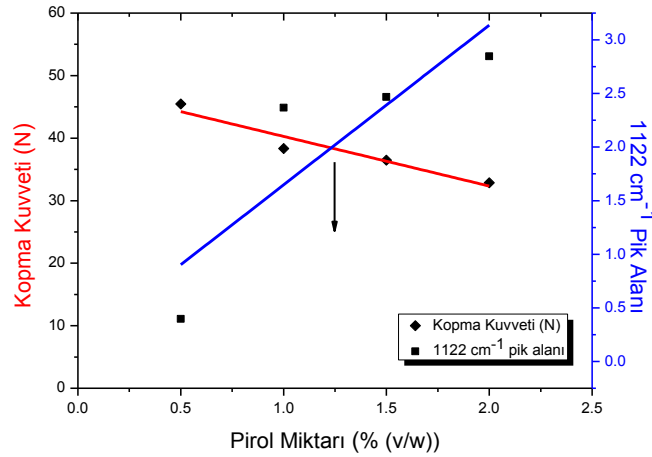
Diğer başlatıcılar ile kıyaslayacak olursak, yüksek sıcaklıklara en az dayanıklı filmin FeCl_3 başlatıcısı ile elde edilen iletken kompozit film olduğu görülmektedir (Şekil 5.8).

PU film yapısına farklı başlatıcılar varlığında PPy katıldığı durumlarda termal bozunma sıcaklıklarının düştüğü görülmüştür. PPy içeren kompozit filmler içerisinde en iyi termal dayanım gösteren film, AgNO_3 varlığında sentezlenen kompozit film olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.8).

5.1.3 PU-PPy iletken kompozit filmlerinin dinamik mekanik (DMA) analizi

%0.5, %1, %1.5 ve %2 (v/w) PPy miktarlarında, 1.2 [FeCl₃/Py] mol oranı kullanılarak elde edilen PU/PPy iletken kompozit filmlerin mukavemet analizi (DMA) yapılmıştır.

Şekil 5.9’de pirol miktarının, kopma kuvveti ve 1122cm⁻¹ pik alanı ile olan ilişkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.9 Pirol miktarının kopma kuvveti (N) ve 1122cm⁻¹ pik alanı ile olan ilişkisinin grafiği

Yapıya katılan PPy miktarı arttıkça PPy’e ait 1122 cm⁻¹ dalga sayısında pik alanı artmış ancak kopma kuvveti azalma göstermiştir. 1122 cm⁻¹ dalga sayısında gözlenen eğrinin altında kalan alan arttıkça iletkenliğin de artması beklenmektedir. Dolayısıyla yapılan bu çalışmada gerek mukavemet gerekse de iletkenlik açısından çalışılması gereken en uygun pirol miktarı %1.2 (v/w) (%1-%1.5 arası) olarak tespit edilmiştir. Kompozit film yapısında PPy artışına bağlı olarak mukavemetin ve/veya kopma kuvvetinin azalması beklenen bir durumdur. Çünkü, PPy’nin kırılğan bir yapıya sahip olduğu literatürle desteklenmektedir [4].

5.1.4 PU-PPy iletken kompozit filmlerin frekansa bağlı elektriksel/dielektrik özelliklerinin analizi

Genelde iletken polimerik bir malzemenin dielektrik davranışı kompleks geçirgenlik (ϵ) ile tanımlanır [131]:

$$\epsilon = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (5.1)$$

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5.2)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (5.3)$$

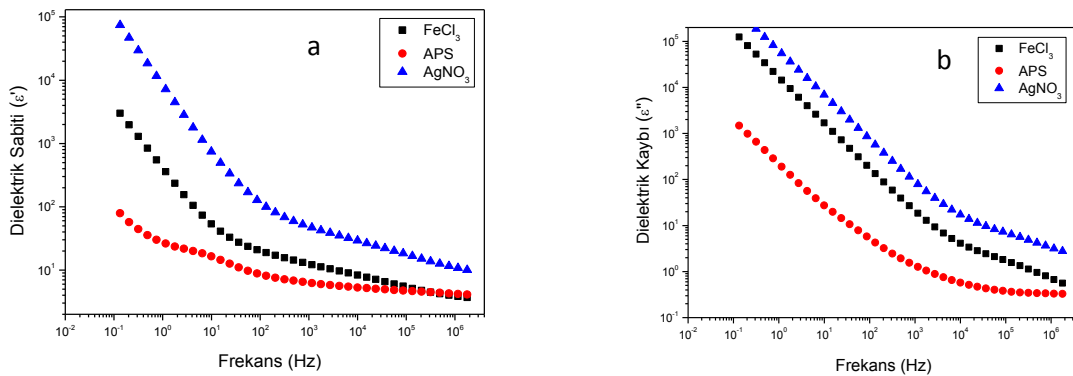
ϵ' : dielektrik sabiti, ϵ'' : dielektrik kaybı, $\omega = 2\pi f$ dir (açısal frekans), f : ölçülen frekans, τ : relaksasyon süresi

Bir malzeme elektromanyetik alana maruz bırakıldığında, elektrik alan malzeme içerisinde iki çeşit elektrik akımını (örneğin, iletim akımı ve yerdeğişim akımı) indükler. İletim akımı serbest elektronların varlığı nedeniyle oluşur ve geçirgenliğin sanal kısmını oluşturur. Sanal geçirgenlik (ϵ'') genellikle dielektrik kaybı olarak isimlendirilir.

Dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı, malzemeye uygulanan elektrik alanının her bir döngüsünde sırasıyla kazanılan ve kaybedilen enerjiye karşılık gelir [132]. Dielektrik sabiti, polimerik malzemelerde frekans ile elektronik, atomik ve dipolar polarize olabilme yeteneğine sahip grupların etkileşimi sonucu belirli bir frekans bölgesinde frekans artışına bağlı olarak azalma gösterir. Bu davranış, ara yüzey polarizasyonu sebebiyle meydana gelen bir relaksasyon davranışıdır [118] ve frekans bağımlı polarizasyon mekanizması olarak ta değerlendirilir [98].

Ayrıca yüksek dielektrik sabiti ve nispeten iyi iletkenlik özelliklerine sahip iletken polimerik kompozit malzemeler elektromanyetik kalkanlama etkinliği gösterebilirler. Özellikle polimerik bir malzemenin elektromanyetik kalkanlama özelliği gösterebilmesi için, yüksek dielektrik sabitine sahip bölgede yüksek elektriksel iletkenliğine sahip olması gerekir [133]. Bu durum özellikle elektromanyetik kalkanlamanın emilim (absorption) mekanizması açısından çok önemlidir. Bu çalışmada dielektrik özelliklerinin ölçülmesi, tespit edilmesi ve yorumlanması bu açıdan değerlidir.

Şekil 5.10, %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında AgNO_3 , APS ve FeCl_3 farklı başlatıcılarıyla elde edilen iletken kompozit filmlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 5.10 %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında AgNO_3 , APS ve FeCl_3 başlatıcılarla elde edilen iletken kompozit ince filmlerin dielektrik sabiti (a) ve dielektrik kaybı (b) değerlerinin 30°C'deki frekansa bağlı değişimi

AgNO₃ başlatıcısı kullanılarak sentezlenen PU-PPy kompozit filmlerde diğer başlatıcılara göre aynı frekans değerinde daha yüksek dielektrik sabiti değerleri elde edilmiştir. Bu değerler, frekans artışına paralel olarak azalma göstermiştir (Şekil 5.10a).

AgNO₃ kullanılarak üretilen kompozit filmin dielektrik sabiti değerleri yükselmiş ve düşük frekanslarda 10¹-10⁵ gibi yüksek değerlere sahip olmuştur (Şekil 5.10a). APS kullanılarak elde edilen PU-PPy kompozit filmde ise dielektrik sabiti değişimlerinin daha az belirgin ve diğer başlatıcılara göre daha düşük frekans değerlerinde olduğu görülmüştür (Şekil 5.10). FeCl₃ kullanılarak üretilen kompozit filmlerde ise dielektrik sabiti değerlerinde artışlar izlenmiş ancak bu artışların AgNO₃'e kıyasla daha az olduğu tespit edilmiştir.

Herhangi bir polimerik malzemenin dielektrik sabiti arttığında bu malzemenin polarize olabilme (kutuplanabilme) ve yük depolayabilme yeteneği de artar. AgNO₃'ün FeCl₃ ve APS başlatıcılarına kıyasla yapıya daha fazla polar karakter kazandırdığı yorumu yapılabilir. 10⁵ frekans değerinden sonra APS ve FeCl₃ başlatıcılarının dielektrik sabiti değerlerinde eşitlik söz konusu olmuştur (Şekil 5.10a).

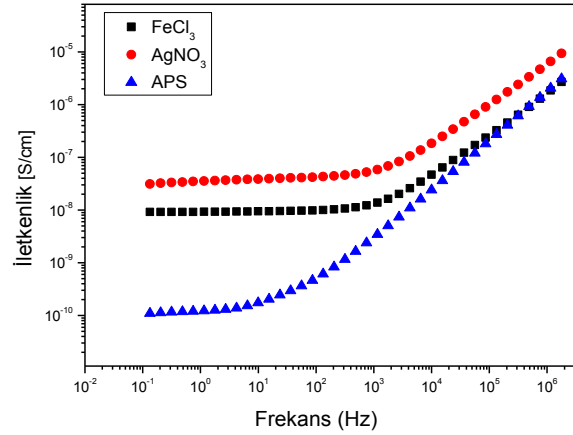
Düşük frekanslarda yüksek dielektrik sabiti değerleri, ara yüzey (elektrot) polarizasyonuna bağlıdır. Ara yüzey polarizasyonu ise polimerdeki iletken bölge alanlarının yalıtkan bir matriks içerisindeki dağılımından kaynaklanır [134]. Yüksek frekanslarda polimerik malzemedeki polar moleküllerin döner hareketleri relaksasyon prosesi için yeterince hızlı değildir. Başka bir ifadeyle artan frekans ile polar moleküllerin (elektrik dipolleri) bu hızı karşılayabilme ve izleyebilme yetenekleri daha da zorlaşır. Yani bu malzemelerin yüksek frekanslarda polarize olabilme yetenekleri azalır. Sonuç olarak dielektrik sabiti azalır.

Dielektrik sabiti grafiklerinde görülen davranışa benzer durum dielektrik kaybı grafiklerinde de izlenmiştir. AgNO₃ kullanılarak üretilen kompozit filmlerde dielektrik kaybı değerleri düzenli bir şekilde yükselmiştir. (Şekil 5.10b). Benzer eğilim APS ve FeCl₃ kullanılarak sentezlenen kompozit filmlerde de görülmüştür. Ancak bu filmlerin dielektrik kaybı değerlerinin AgNO₃'lü filmlere kıyasla daha düşük seviyelerde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.10b).

PU-PPy kompozit filmleri yapılarında çeşitli polar moleküller içerir ve bir elektrik alanı uygulanmadığı durumda rastgele oryantasyona sahiptir. Elektrik alanının etkisi altına girdiğinde kompozitler, polar moleküllerinin dipol moment oluşturmaları ve oryante olması ile polarize olur. Elde edilen sonuçlara göre, AgNO₃ varlığında üretilen kompozit filmlerde FeCl₃ ve özellikle APS başlatıcısına kıyasla daha yüksek dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı

değerleri elde edilmiştir ki bu durum daha iyi dipol moment oryantasyonu ve polarizasyonunun bir sonucu olarak yorumlanmıştır.

Şekil 5.11’da, %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında AgNO_3 , APS ve FeCl_3 farklı başlatıcılarıyla elde edilen iletken kompozit fimlerin AC iletkenlik değerlerinin, 30°C ’deki frekansa bağlı değişimi gösterilmektedir.



Şekil 5.11 %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında farklı başlatıcılarla elde edilen iletken kompozit ince fimlerin AC iletkenlik değerlerinin 30°C ’deki frekansa bağlı değişimi

İletken polimerler, kısa konjugasyon uzunluklarına sahip amorf yapılı polimerlerdir. Elektrik iletiminin, polimerik zincirler arasında yük atlaması (charge hopping) ve polimer zinciri boyunca meydana geldiği düşünülür [135].

Frekansa bağımlı iletkenlik mekanizması ($\sigma(\omega)$), doğru akım (σ_{dc}) ve alternatif akım (σ_{ac}) bileşenlerinin katkısıyla ifade edilir:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}(\omega) \quad (5.4)$$

Burada σ_{dc} frekanstan bağımsız doğru akım iletkenliği; $\sigma_{ac}(\omega)$ ise frekans bağımlı alternatif akım iletkenliğidir. Elektriksel iletkenlik, yarı iletken polimerik malzemeler için evrensel bir güç yasasına (Almond-West yasası) uyar.

$$\sigma_{ac}(\omega) = A\omega^s \quad (5.5)$$

Burada A sıcaklığa bağlı bir sabit, $\omega = 2\pi f$ açısal frekans ve s ise $0 \leq s \leq 1$ arasında değerler alan frekansın üstel fonksiyonudur [97].

Çalışmada kompozit filmlere uygulanan frekans değeri arttıkça elektriksel özelliklerin iyileştiği görülmüştür. Farklı başlatıcılar varlığında üretilen kompozit filmlerin alternatif akım iletkenlik değerleri artmıştır.

Kompozit filmlerin düşük frekanslarda daha az iletkenlik artışı göstermesinin, yük atlamalarının rastgele difüzyonuna bağlı olduğu ifade edilmiştir [119].

Uygulanan frekans bölgesinde PU-PPy kompozit filmlerin yapısında bulunan iletken partiküller (örn, PPy) vasıtasıyla elektronlar daha hızlı hareket etmeye başlar ve dolayısıyla daha yüksek iletkenlik değerleri elde edilir.

APS başlatıcısı kullanılarak elde edilen PU-PPy kompozit filmi düşük frekansta en düşük iletkenlik değerlerini göstermiştir. FeCl_3 ve APS başlatıcısı kullanılarak üretilen PU-PPy kompozit filmlerde ise 10^5 Hz frekans seviyesinden itibaren iletkenlik değerlerinde eşitlik görülmüştür. En yüksek iletkenlik değeri AgNO_3 başlatıcısı kullanılarak üretilen kompozit filmde görülmüştür. Gümüşün sahip olduğu doğal iletkenliğinin yanı sıra AgNO_3 pirolün kimyasal polimerizasyon işlemi sırasında indirgenerek iletkenliğini arttırmaktadır. Bu filmde iletkenlik daha düşük frekans bölgelerinde, diğer başlatıcılara göre daha fazla artış göstermiştir. Frekans artmaya devam ettiğinde 10^3 Hz den itibaren frekans artışı ile iletkenlik artışı daha belirgin bir hale gelmiş ve bu artış 10^4 - 10^6 Hz aralığında maksimuma ulaşmıştır (Şekil 5.11).

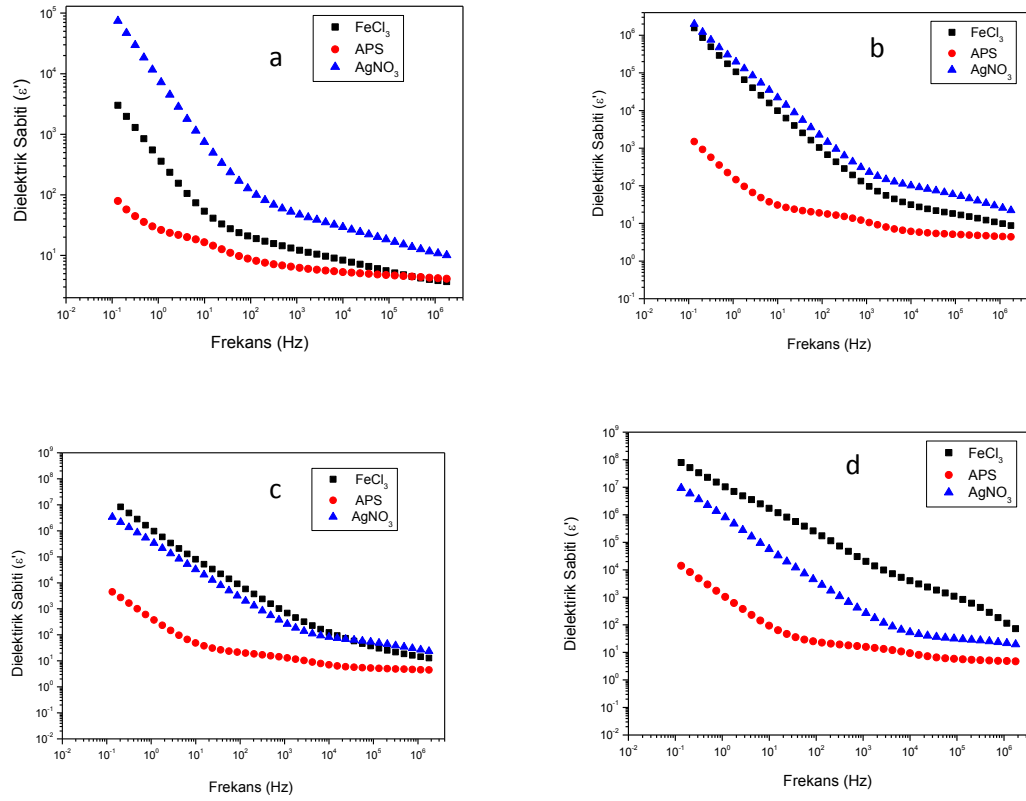
Gümüş varlığında oluşan PU matriksi içerisinde PPy daha az dallanmış, daha düzgün uzun zincir yapılarına sahip olduğu düşünülerek, bu durumun AgNO_3 başlatıcısı kullanıldığında elde edilen kompozit filmde iletkenlik artışına olanak sağladığı yorumlanabilir.

Önceki yıllarda yapılan bir çalışmada, yüksek frekanslarda meydana gelen iletkenlik artışı, yük taşıyıcılarının (polaron ve bipolaron) artışının etkisiyle meydana geldiği yorumu yapılmıştır [136]. Dolayısıyla çalışmada PU-PPy kompozit filmlerinde elektrik özelliklerin frekans artışına paralel olarak iyileşmesi bir yarı iletken malzeme davranışdır; kompozit film yapısındaki iletken partiküllerin (PPy) yük taşıma hareketliliğinin artışından kaynaklandığı ve bu artışın FeCl_3 ve APS başlatıcılarına kıyasla AgNO_3 varlığında daha yoğun şekilde meydana geldiği yorumu yapılabilir.

Elde edilen iletkenlik değerlerine göre üretilen PU-PPy kompozit filmleri yarı iletken sınıfına (10^{-8} - 10^{-2} S/cm) girmektedir.

5.1.5 PU-PPy iletken kompozit filmlerinin sıcaklığa bağlı elektriksel/dielektrik özelliklerinin analizi

Şekil 5.12, %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında APS, AgNO₃ ve FeCl₃ başlatıcılarla elde edilen ince filmlerin dielektrik sabitinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı değişimini göstermektedir.



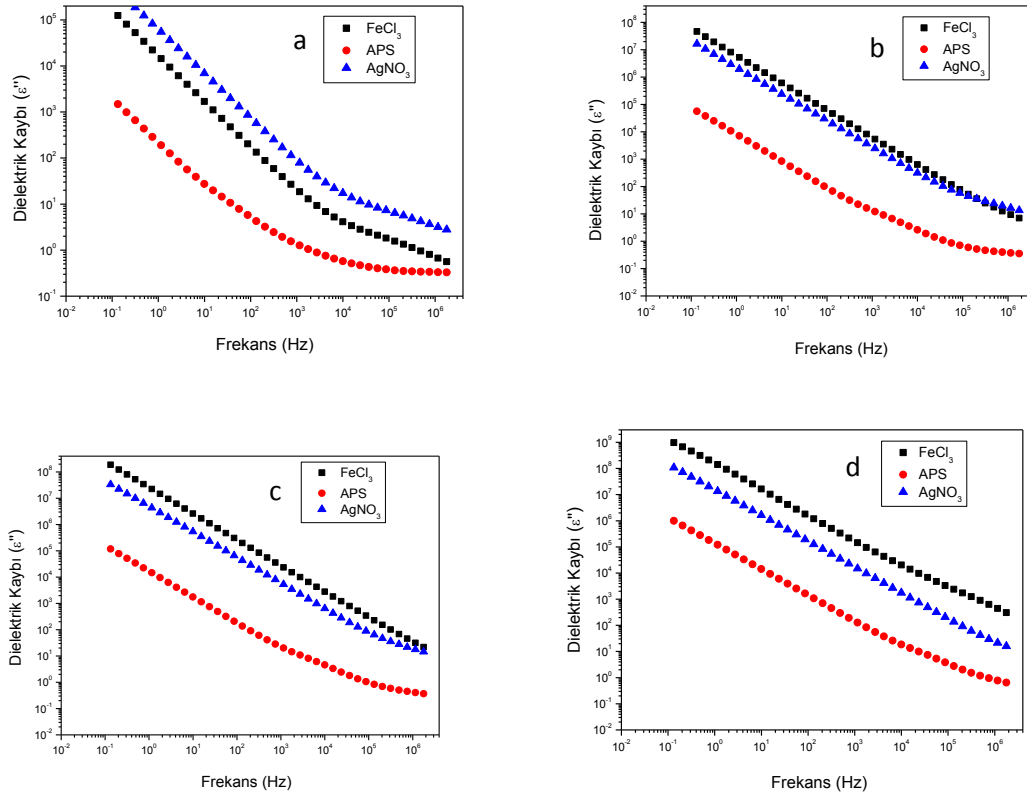
Şekil 5.12 %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında farklı başlatıcılarla elde edilen ince filmlerin dielektrik sabitinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı değişimi (a:30⁰C, b:90⁰C, c:110⁰C, d:130⁰C)

PU-PPy iletken kompozit filmlerin dielektrik sabiti değerleri frekans artışına bağlı olarak azalmıştır. Kompozit filmlerin dielektrik sabiti değerleri sıcaklığa bağlı olarak artmıştır. Özellikle düşük frekans bölgelerinde bu artış daha belirgin gerçekleşmiştir. Dielektrik sabitinin frekans ile azalması metal-polimer iletken kompozit malzemeler için beklenen bir durumdur ancak bu çalışmada özellikle düşük ve yüksek frekans bölgeleri arasında farklı oranda gerçekleşmiştir. Daha önce ifade edildiği üzere düşük frekanslarda daha yüksek dielektrik sabiti değerleri, ara yüzey (elektrot) polarizasyonuna bağlıdır. Ara yüzey polarizasyonu ise kompozit filmlerde iletken bölge alanlarının yalıtkan bir matriks içerisindeki dağılımından kaynaklanır [137].

Özellikle düşük frekans bölgesinde (10^{-1}Hz - 10^3Hz) sıcaklık artırıldığı zaman, polimer ana zincirinin uç grupları uygulanan elektrik alandaki değişimi izleyebilme ve hareket edebilme yeteneğine sahip olmakta ve bu durum polarizasyona katkıda bulunmaktadır. Belirli bir sıcaklıkta frekans artmaya devam ettiğinde bu uç gruplar ve/veya gümüş nanopartikülleri elektrik alanı izleme yeteneğini yitirmeye başlar ve sonucunda polarizasyona katkıları biter. Böylece dielektrik sabiti değerlerinde düşmeler görülür. Düşük frekansta ve yüksek sıcaklıklarda dielektrik sabitinin artışı, PU ile iletken kompozit filmler elde etmek için pirol polimerleşmesinde en uygun başlatıcı kullanılarak, polimerleşme işleminin en iyi şekilde gerçekleştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda dipoller kompozit içerisinde sıkı bir şekilde paketlenmiş için, elektrik alanı dipollerin pozisyonunu değiştiremez. Sıcaklık arttığında dipoller nispeten serbest hale gelmeye başlar ve kompozit yapı içerisinde uygulanan elektrik alana cevap vermeye başlar. Bunun sonucunda polarizasyon artar ve ayrıca dielektrik sabiti sıcaklık artışına paralel olarak artar.

Şekil 5.12a incelendiğinde 30°C sıcaklıkta yapısında gümüş iyonu bulunan kompozit filmlerde sıcaklık artışına bağlı olarak dielektrik sabiti değerlerinin diğer başlatıcılara oranla frekansın azalmasıyla daha fazla artış gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte, 90°C sıcaklıkta (Şekil 5.12b) frekansa bağlı olarak AgNO_3 başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin dielektrik sabiti, FeCl_3 başlatıcısı kullanılarak elde edilen filminkinden daha yüksek iken, sıcaklık 110°C 'ye yükseldiğinde ise FeCl_3 başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin dielektrik sabiti yaklaşık 10^4 Hz frekans değerinde AgNO_3 başlatıcısı kullanılarak elde edilen filminki ile eşitlenmiştir (Şekil 5.12c). Sonraki frekans değerlerinde ise FeCl_3 başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin dielektrik sabiti diğer başlatıcılardan daha yüksek olmuştur. 130°C sıcaklıkta da FeCl_3 başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin dielektrik sabitinin artışı belirgin bir şekilde görülmektedir (Şekil 5.12d). Öyleyse, sıcaklık artışı ile AgNO_3 'ün dielektrik sabiti değeri FeCl_3 'e göre azalmıştır. FeCl_3 kullanılan filmin dielektrik sabiti sıcaklık artışıyla orantılı olarak artmıştır. Sıcaklık arttıkça APS başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin dielektrik sabiti değerlerinde önemli pek bir değişiklik gözlemlenmemiştir (Şekil 5.12).

Şekil 5.13, %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında APS, AgNO_3 ve FeCl_3 başlatıcılarla elde edilen ince filmlerin dielektrik kaybının farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı değişimini göstermektedir.



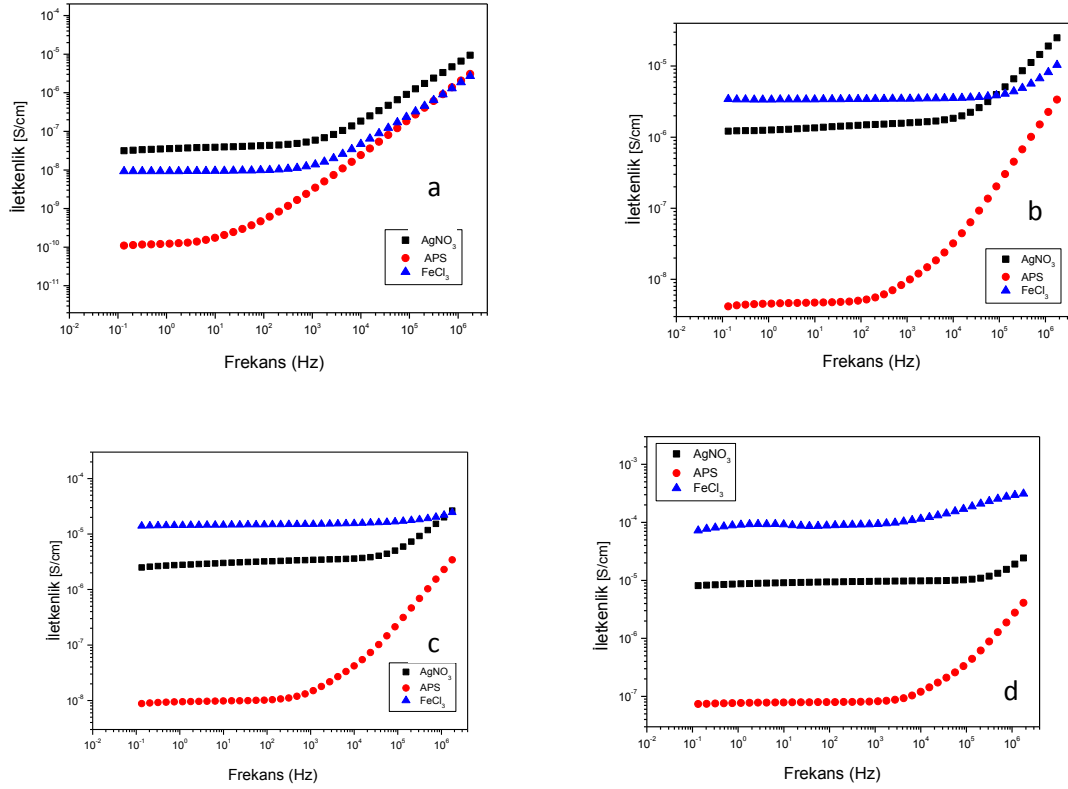
Şekil 5.13 %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında farklı başlatıcılarla elde edilen ince filmlerin dielektrik kaybının farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı değişimi (a:30°C, b:90°C, c:110°C, d:130°C)

PU-PPy kompozit filmlerin sıcaklığa bağlı dielektrik kaybı grafiklerinde de dielektrik sabitine benzer davranışlar görülmüştür. PU-PPy kompozit filmlerin dielektrik kaybı değerleri frekans artışına bağlı olarak azalmıştır.

Şekil 5.13a incelendiğinde 30°C sıcaklıkta yapısında gümüş iyonu bulunan kompozit filmlerde sıcaklık artışına bağlı olarak dielektrik kaybı değerlerinin diğer başlatıcılara oranla frekansın azalmasıyla daha fazla artış gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte, 90°C sıcaklıkta (Şekil 5.13b) frekansa bağlı olarak AgNO₃ başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin dielektrik kaybı, 10⁵ Hz frekans değerinden sonra FeCl₃ başlatıcısı kullanılarak elde edilen filminki ile eşitlenmiştir. Sıcaklık 110°C ve 130°C'ye yükseldiğinde ise FeCl₃ başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin dielektrik kaybı diğer başlatıcılardan daha yüksek olmuştur (Şekil 5.13c ve Şekil 5.13d). 30°C sıcaklıkta FeCl₃ kullanılarak elde edilen filmin 10⁴ Hz frekans değerinde dielektrik kaybı 10¹ ε'', 110°C sıcaklıkta bu değer yaklaşık 10⁵ ε'' yükselmiştir. Öyleyse, sıcaklık artışı ile AgNO₃'ün dielektrik kaybı değeri FeCl₃'e göre azalmıştır. FeCl₃ kullanılan filmin dielektrik sabiti sıcaklık artışıyla orantılı olarak artmıştır.

Sıcaklık arttıkça APS başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin dielektrik kaybı değerlerinde önemli bir değişiklik görülmemiştir (Şekil 5.13).

Şekil 5.14, %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında farklı başlatıcılarla elde edilen ince fimlerin AC iletkenlik değerlerinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı değişimini göstermektedir.



Şekil 5.14 %1 (v/w) PPy içeren ve 1.2 mol oranında farklı başlatıcılarla elde edilen ince fimlerin AC iletkenlik değerlerinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı değişimi (a: 30°C, b:90°C, c:110°C, d:130°C)

Sıcaklık artışına bağlı olarak alternatif akım (AC) iletkenliğinin artışı, sıcaklığın etkisiyle polimer zincir moleküllerinin yeniden düzenlenmesi ve bu sayede yüklerin (ör; elektronların) düzenli bir akış yolunun sağlanması şeklinde açıklanabilir. Sıcaklık artışına bağlı olarak FeCl₃ başlatıcısı kullanılarak elde edilen PU-PPy kompozit filmlerindeki iletkenlik artmıştır. Poliüretanın fonksiyonel grupları ile bağlanan FeCl₃'ün sıcaklığa bağlı olarak daha düzenli bir hal alması sonucu AC iletkenlik değerlerinin iyileştiği tahmin edilmektedir.

Frekans ve sıcaklığa bağımlı iletkenlik artışı, kompozit yapıdaki yük taşıyıcılarının hareketliliğinin artışı yüzünden meydana gelen bir polimerik yarı iletken malzeme davranışıdır.

Şekil 5.14a incelendiğinde 30°C sıcaklıkta yapısında gümüş iyonu bulunan kompozit filmlerde sıcaklık artışına bağlı olarak AC iletkenlik değerlerinin diğer başlatıcılara oranla daha fazla artış gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte, 90°C sıcaklıkta (Şekil 5.14b) frekansa bağlı olarak 10⁵ Hz seviyelerine kadar FeCl₃ başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin iletkenliği, AgNO₃ başlatıcısı kullanılarak elde edilen filminkinden daha yüksek iken, 10⁵ Hz frekans seviyesinden sonra AgNO₃ başlatıcı kullanılan filmin iletkenliği diğer başlatıcılara göre daha yüksek olmuştur. Sıcaklık 110°C'ye yükseldiğinde ise FeCl₃ başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin iletkenliği diğer başlatıcılardan daha yüksek olmuş, frekansa bağlı olarak AgNO₃'ün iletkenliği ile 10⁶ Hz değerinde eşitlenmiştir (Şekil 5.14c). Ancak 130°C'de en yüksek iletkenlik değerine sahip olan FeCl₃ başlatıcısı kullanılarak oluşturulan film olmuştur (Şekil 5.14d). Öyleyse, sıcaklık artışı ile AgNO₃'ün iletkenlik değeri FeCl₃'e göre azalmıştır. FeCl₃ kullanılan filmin AC iletkenliği sıcaklık artışıyla orantılı olarak artmıştır. APS başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin iletkenliği sıcaklık arttıkça önemli olmayan ölçüde düşmüştür. Sıcaklık artışının APS başlatıcılı filmin iletkenliğine olumlu etkide bulunmadığı, oluşan bağların yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmayarak iletkenliği düşürdüğü düşünülmektedir.

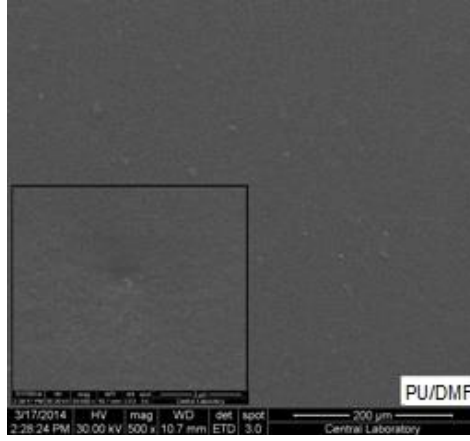
Kompozit yapıda sıcaklık artışına paralel olarak düşük frekanslarda daha yüksek AC iletkenlik artışı meydana gelmiştir. Bunun da en önemli nedenlerinden biri belirli bir homojenliğe sahip PPy varlığı olarak yorumlanmıştır.

FeCl₃ başlatıcılı filmdeki iletkenlik artışının sebebi, sıcaklık artışına bağlı olarak FeCl₃ partiküllerinin daha serbest ve hızlı hareket etme kabiliyeti kazanması olarak tahmin edilmektedir. Pirolün polimerizasyon işlemi için poliüretan matriksi varlığında başlatıcı olarak kullanılan FeCl₃'ün bu proses için en uyumlu başlatıcı olduğu daha önce yapılan analizlerde kanıtlanmıştı. Yine FeCl₃ başlatıcısı kullanılarak oluşturulan PU-PPy iletken kompozit filmi için çıkan bu iletkenlik sonucu, yapılan diğer analizlerin doğruluğunu destekler niteliktedir.

5.1.6 PU-PPy iletken kompozit filmlerinin morfolojik (SEM) analizi

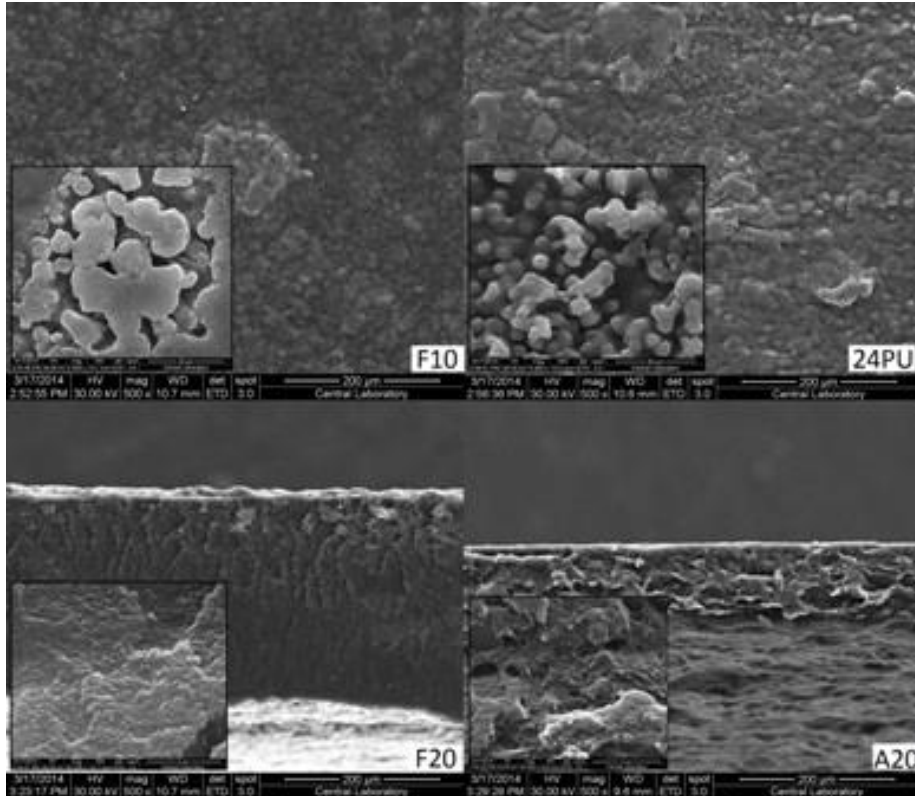
Şekil 5.15'de PU filmin SEM görüntüsü gösterilmiştir.

Kompozit film yapısında PPy olmadığı durumda poliüretan filmi (PU/DMF) oldukça düzgün ve pürüzsüz bir yüzey yapısına sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.15).



Şekil 5.15 PU filmin SEM görüntüsü (Küçük Resim: 2μm, Büyük Resim: 200μm)

F10 ([FeCl₃/Py]=1.2 mol, %1 (v/w) PPy) ve 24PU ([FeCl₃/Py]=2.4 mol, %1 (v/w) PPy) kompozit filmlerinin yüzey görüntüsü, F20 ([FeCl₃/Py]=1.2 mol, %2 (v/w) PPy) ve A20 ([APS/Py]=1.2 mol, %2 (v/w) PPy) kompozit filmlerinin ise enine kesit görüntüleri Şekil 5.16’de sunulmuştur.

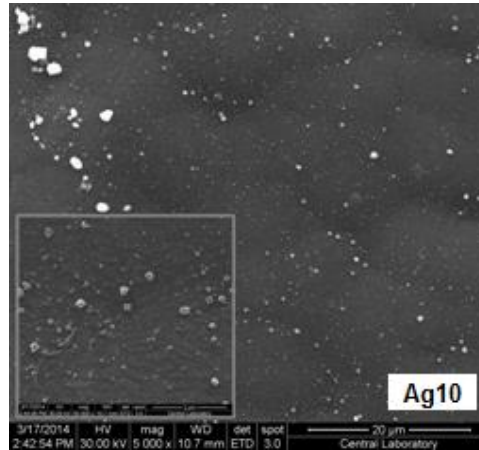


Şekil 5.16 PU/PPy kompozit filmlerin SEM görüntüleri
(Skala: Küçük Resim: 2μm, Büyük Resim: 200μm)

PPy içermeyen PU film görüntüsünün aksine PPy içeren kompozit filmlerin yüzey morfolojisi tamamen değişmiştir. Yapıya PPy katılmasıyla kompozit film yüzeyinin daha pürüzlü ve çeşitli boyutlarda taneciklerden oluşan bir yüzey yapısına sahip olduğu görülmüştür. FeCl_3 ve APS başlatıcısı varlığında sentezlenen PPy morfolojisi göz önüne alındığında oluşan partiküllerin PPy olduğu düşünülmektedir (Şekil 5.16). SEM görüntülerine göre, 2 μm skaladaki resimlerde PPy karnabahara benzeyen bir yüzey görünümü izlenmiştir. Bu ise literatür ile örtüşmektedir [118].

24PU numunesinde, kompozit filmin belirli boyutlara sahip küresel partiküllerden oluştuğu ve oluşan bu partiküllerin homojen dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. F20 ve A20 kodlu filmlerin enine kesit görüntüleri sunulmuştur. Kompozit filmlerin FeCl_3 başlatıcısı varlığında nispeten daha düzgün bir kesit görünümüne sahip iken; APS varlığında düzgün olmayan bir kesite sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.16).

%1 (v/w) pirol miktarına sahip, 1.2 mol AgNO_3 başlatıcı oranlı kompozit filmin (Ag10) yüzey görüntüsü Şekil 5.17’de incelenmiştir.



Şekil 5.17 Ag10 filmin SEM görüntüsü (İç Şekil: 2 μm , Dış Şekil: 20 μm)

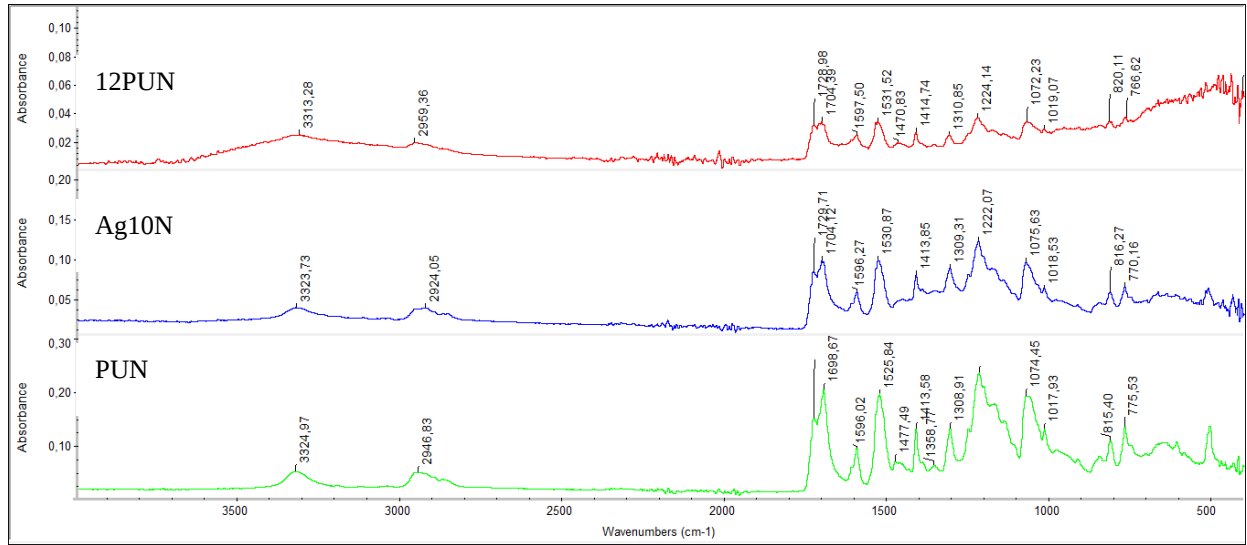
Şekil 5.17’de gösterildiği gibi, PPy morfolojisi göz önüne alındığında AgNO_3 başlatıcısı varlığında elde edilen kompozit filmin yüzey morfolojisinde görülen partiküllerin gümüş olduğu düşünülmektedir. Çünkü pirolün gümüş nitrat ile olan redoks tepkimesinde gümüş indirgendiği için hem PU ile PPy grupları arasında bağlanmaya neden olmakta hem de kendisi sistemde partikül halinde indirgenmektedir.

5.2 Elektroçekim Yöntemi ile Üretilen Nanoliflerin Karakterizasyonu

5.2.1 Poliüretan nanolif ve PU-PPy iletken kompozit nanoliflerin FTIR-ATR analizi

FTIR-ATR spektrometrik ölçümleri ile poliüretan nanolifi yapısında bulunan birtakım fonksiyonel grupların hangi dalga sayısında pik verdiği tespit edilmiştir.

Şekil 5.18’de poliüretan nanolifi (PUN), Ag10N (%1 (v/w) pirol ve 1.2 [AgNO₃/Py] mol başlatıcı kullanılmış) ve 12PUN (%1 (v/w) pirol ve 1.2 [FeCl₃/Py] mol başlatıcı kullanılmış) ait FTIR-ATR grafiği verilmiştir.



Şekil 5.18 PU nanolifi ve farklı başlatıcılarla elde edilen iletken kompozit nanoliflerin FTIR-ATR grafiği

Poliüretan nanolifinin (PUN) FTIR-ATR analizi 3324 cm⁻¹ de görülen pik N-H grubu titreşimlerine; 2946 cm⁻¹ de görülen pik CH gerilme titreşimine; 1698 cm⁻¹ de görülen pik C=O gerilme titreşimlerine aittir. Poliüretanın karakteristik piki 1600 cm⁻¹ piki aromatik C=C grubu titreşimlerine aittir. Kayma olduğu görülmüştür. 1596 cm⁻¹ de görülen pik C=C; 1525 cm⁻¹ (N-H)+(C-N); 1477 cm⁻¹ de görülen pik CH₂; 1413 cm⁻¹ de görülen pik C-C ve 1308 cm⁻¹ de görülen pik (N-H) +(C-N)+(C-H) titreşimlerine; 1219 cm⁻¹ karbonil grubuna bağlı C-O-C grubu titreşimlerine aittir. 1074 cm⁻¹ C-O-C titreşimlerine aittir [116, 118].

DMF çözücüsüne ait pikler ise; 815 cm⁻¹ C-N simetrik gerilme ve 649 cm⁻¹ O=C-N gerilmedir. Normalde 1660 cm⁻¹ dalga sayısında görülmesi gereken pik, DMF e ait C=O gerilme pikidir. Ancak grafikte bu pik görülmemiştir [118, 119].

Öyleyse diyebiliriz ki, elektro çekim yöntemi ile birlikte DMF, poliüretan matriks yapısından olabildiğince uzaklaşmıştır. Bu durum çalışmalarımızın olumlu doğrultuda

ilerlediğini göstermektedir. Çünkü, DMF yapıdan ne kadar uzaklaşırsa, sonrasında hammadde olarak kullanacağımız PU nanolifi ile yaptığımız/yapacağımız çalışmalarda bir o kadar başarılı sonuçlar elde edebiliriz.

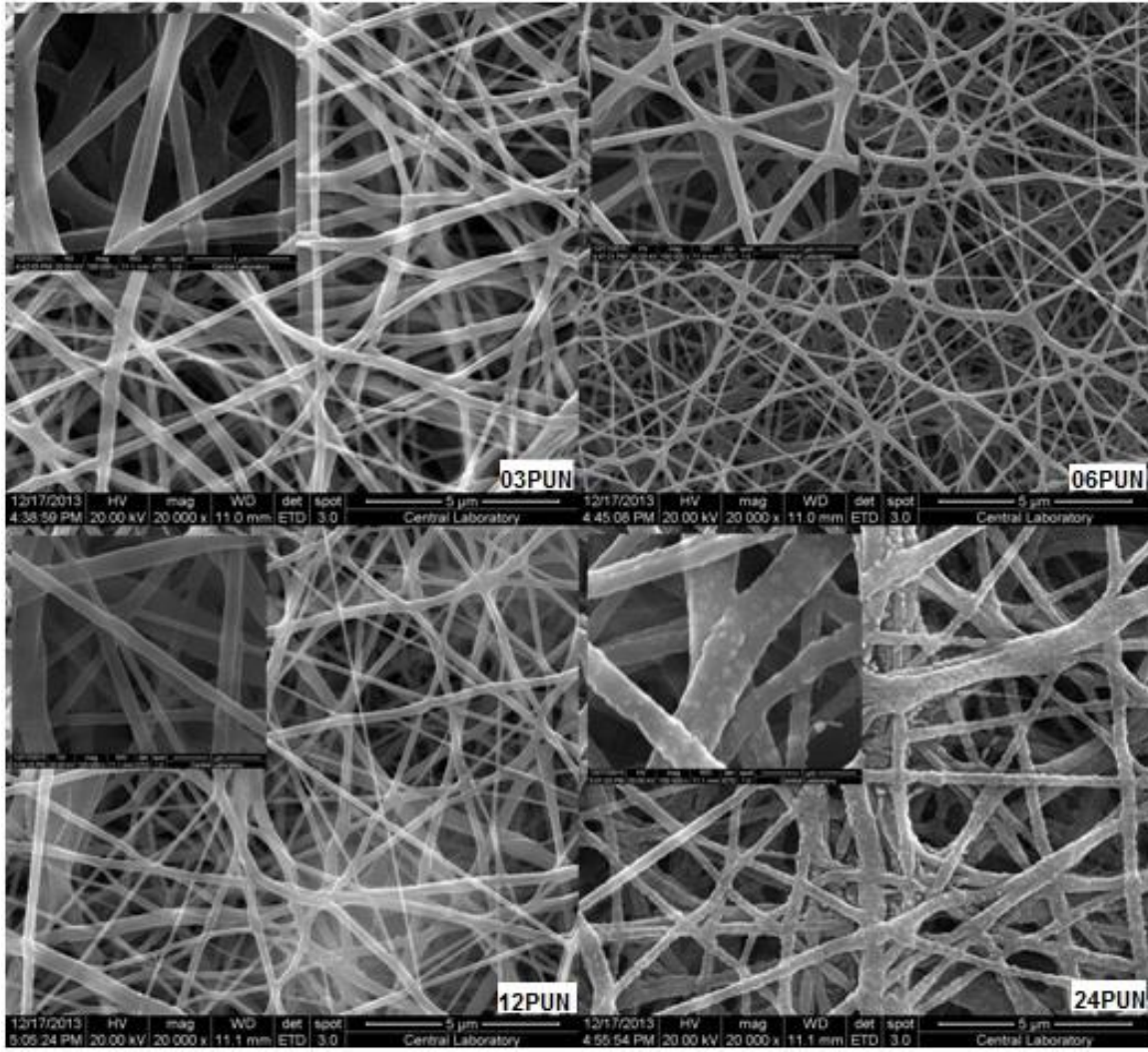
Literatürden edinilen bilgiler doğrultusunda Ag10N numunesinde, 3323 cm^{-1} de görülen pik N-H grubu titreşimlerine; 2924 cm^{-1} de görülen pik CH gerilme titreşimine; 1704 cm^{-1} de görülen pik C=O gerilme titreşimlerine aittir.

Literatürde PPy spektrumu, polimerizasyon şartlarının zincir uzunluğunu etkilediğinden, değişebilir olarak ifade edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda 1309 cm^{-1} PPy nin =C-H grubuna aittir [118, 121].

12PUN kompozit nanolifi FTIR grafiğinde görülen 3313 cm^{-1} piki, NH gerilme titreşimine aittir. NH gerilme titreşimi 3330 cm^{-1} pik vermektedir ve karbonil gruplarıyla aralarında oluşan hidrojen bağları sonucu da absorbansı artmaktadır. Serbest NH grubu ise $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ pik verir. $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ de görülen pik ise $\text{NH}\cdots\text{O}-$ arasındaki hidrojen bağından kaynaklanır. Tüm nanolif FTIR grafiklerinde 3330 cm^{-1} görülen pikdeki azalış üretan yapısındaki faz karışımının sert ve yumuşak kısımlar arasında oluşan hidrojen bağ sayısının azaldığına yorumlanabilir.

5.2.2 PU-PPy iletken kompozit nanoliflerinin morfolojik analizi

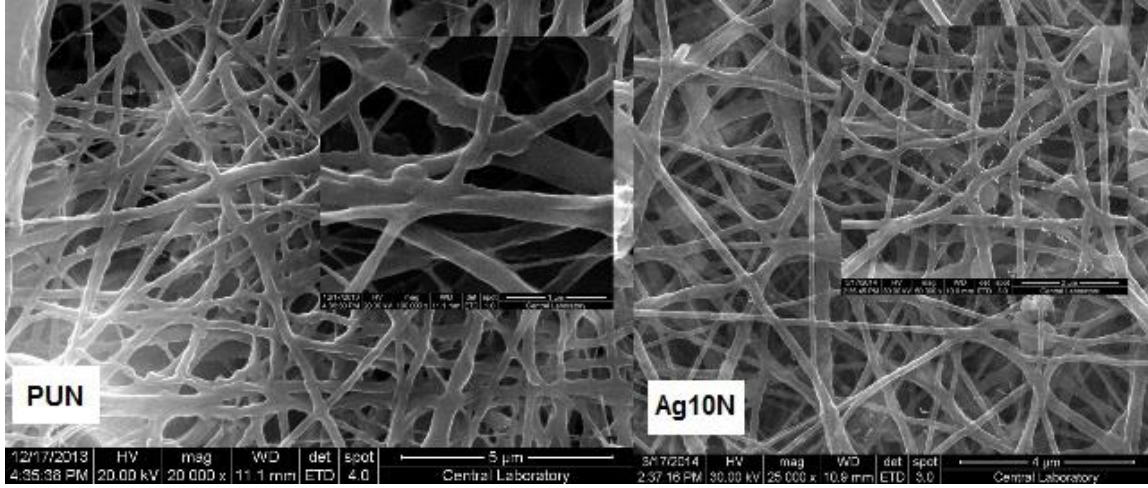
%1 (v/w) PPy içeren 03PUN ($[\text{FeCl}_3/\text{Py}]=0.3\text{ mol}$), 06PUN ($[\text{FeCl}_3/\text{Py}]=0.6\text{ mol}$), 12PUN ($1.2\text{ }[\text{FeCl}_3/\text{Py}]=1.2\text{ mol}$) ve 24PUN ($[\text{FeCl}_3/\text{Py}]=2.4\text{ mol}$) iletken kompozit nanoliflerin yüzey görüntüleri Şekil 5.19’da gösterilmiştir.



Şekil 5.19 PU/PPy iletken kompozit nanoliflerin SEM görüntüleri
(Skala: Küçük Resim: 1μm, Büyük Resim: 5μm)

Şekil 5.19 incelendiğinde nispeten homojen dağılım göstermiş ve ortalama 320 nm çap değerine sahip poliüretan nanoliflerinin düzgün ve pürüzsüz bir yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmüştür. PU-PPy kompozit nanolif yapısında %1 (v/w) PPy olduğu durumda (FeCl_3/Py) mol oranının artışına bağlı olarak nanolif morfolojisinde değişimler gözlenmiştir. Yapıya PPy girmesiyle birlikte nanolif yüzeyinde belirli nano boyutlarda karnabahara benzer görünümlü PPy olduğu düşünülen partikül oluşumları gözlenmiş; özellikle $[\text{FeCl}_3/\text{Py}]=2.4$ mol oranı kullanılarak üretilen kompozit nanoliflerde (24PUN numunesi) bu nano partiküller belirgin bir şekilde izlenmiştir. PPy nano partiküllerinin yeterince homojen dağıldığı SEM görüntüleri ile tespit edilmiştir.

Polipirolsüz nanolifin (PUN) yüzey görüntüsü ve %1 (v/w) pirol içeren 1.2 $[\text{AgNO}_3/\text{Py}]$ mol başlatıcı oranlı nanolifin (Ag10N) yüzey görüntüsü Şekil 5.20'de kıyaslanarak incelenmiştir.



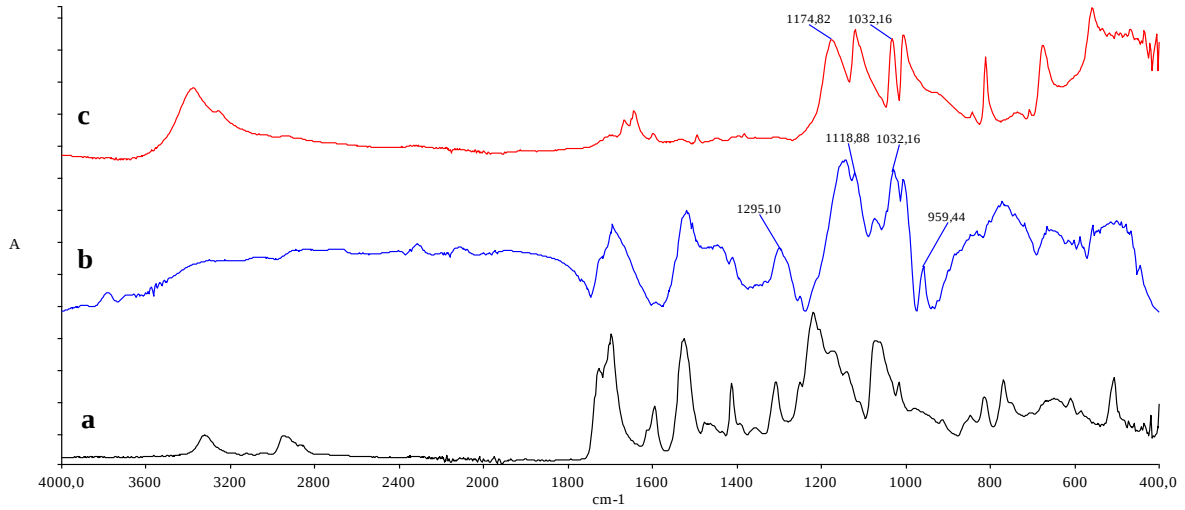
Şekil 5.20 PUN ve Ag10N nanoliflerinin SEM görüntüleri (PUN: Küçük Resim: 1µm, Büyük Resim: 5µm) (Ag10N: Küçük Resim: 2µm, Büyük Resim: 4µm)

Poliüretan nanolif (PUN) yüzeyi düzgün ve Ag10N nanoliflerinin üzerinde görülen partikül benzeri yapılar yoktur. PPy morfolojisi göz önüne alındığında ise, AgNO₃ başlatıcısı varlığında elde edilen kompozit nanoliflerin yüzey morfolojisinde görülen partiküllerin gümüş olduğu düşünülmektedir (Şekil 5.20). Çünkü, PPy partiküllerinin karnıbahar görünümünde olduğu bilinmektedir [4].

5.3 Buhar Fazı Polimerizasyon (VPP) Yöntemi İle Elde Edilen İletken Kompozit Nanoliflerin Karakterizasyonu

5.3.1 Buhar fazı polimerizasyon yöntemi ile elde edilen iletken kompozit nanoliflerin FTIR-ATR analizi

Şekil 5.21’de argon gazı ve bütanol içerisinde kütlece %40 (v/w) oranında FeToS ile muamele edilen ArV40Py (Pirol buharıyla muamele) ve ArV40E (Edot buharıyla muamele) kompozit nanolifler ile PUN nanolifinin FTIR-ATR grafiği verilmiştir.



Şekil 5.21 Buhar fazı polimerizasyon metodu ile üretilen kompozit nanoliflerin FTIR-ATR grafiği (a. PUN (PU nanolif), b. ArV40Py (PU-PPy kompozit nanolif), c. ArV40E (PU-Pedot kompozit nanolif))

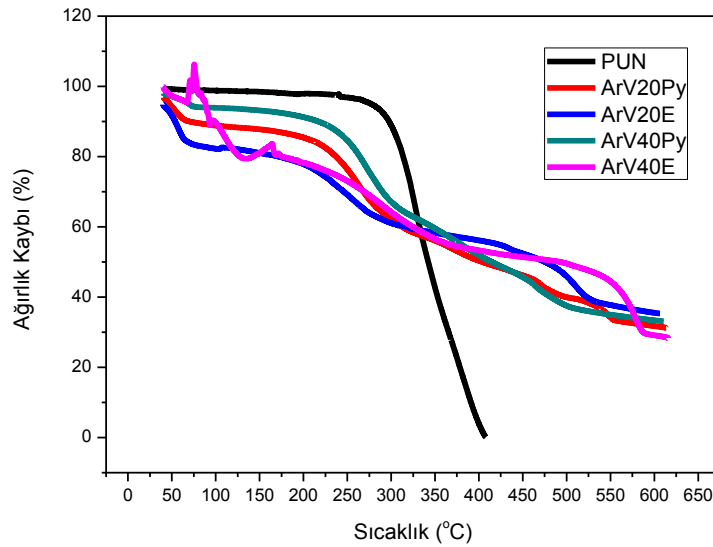
Şekil 5.21a'da poliüretana ait FTIR grafiği verilmiştir. Buna göre 3382 cm^{-1} dalga sayısında görülen N-H grubu titreşimleri, 1695 cm^{-1} de görülen C=O gerilme titreşimleri, 1600 cm^{-1} de görülen aromatik C=C grubu titreşimleri poliüretana ait karakteristik piklerden bazılarıdır.

Şekil 5.21b'de PU-PPy kompozit nanolifine ait FTIR eğrisi verilmiştir. Buna göre PPy $1451\text{-}1472\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında CN halka gerilme titreşimine sahiptir. 1118 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik, PPy'e ait C-N ve C-O gerilme titreşimlerine ait olduğu ifade edilmiştir [133, 138, 139]. 959 cm^{-1} dalga sayısında ise PPy'e ait CH düzlem dışı titreşimi ve 1032 cm^{-1} dalga sayısı ile $1143\text{-}1168\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında gözlenen pikler ise PPy halka eğilme titreşimlerini ifade eder [116, 118].

Şekil 5.21c'de PU-Pedot kompozit nanolifine ait FTIR eğrisi verilmiştir. Buna göre 1495 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik PEDOT'a ait olan C=C, 1645 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik C-C titreşim modları ile ilgilidir. 812 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik C-H eğilme titreşimi ve 1032 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik ise Pedot halka eğilme titreşimlerinden kaynaklanır. PEDOT'a ait olan karakteristik pikler, literatürden elde edilen sonuçlar ile doğrulanmıştır [140].

5.3.2 Buhar fazı polimerizasyon yöntemi ile elde edilen iletken kompozit nanoliflerin termal (TGA) analizi

Şekil 5.22’de PUN nanolifi ile VPP yönteminde argon gazı kullanılarak elde edilen ArV20Py (%20FeToS, Pirol buharıyla muamele), ArV20E (%20FeToS, Edot buharıyla muamele), ArV40Py (%40FeToS, Pirol buharıyla muamele), ve ArV40E (%40FeToS, Edot buharıyla muamele) iletken kompozit nanoliflerin TGA grafikleri verilmiştir.



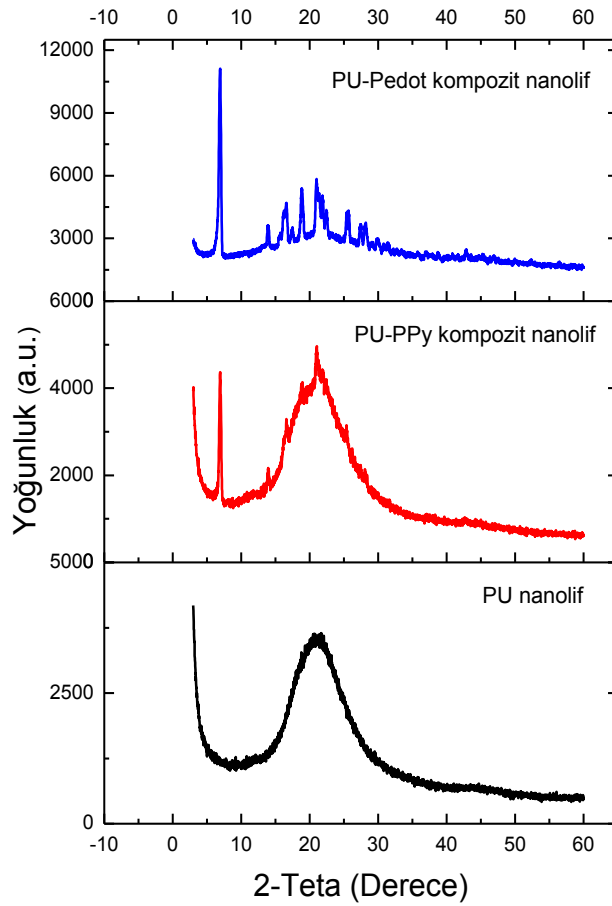
Şekil 5.22 VPP yöntemiyle polimerleştirilen argon gazı muameleli nanoliflerin karşılaştırmalı TGA grafikleri

Buna göre, ArV20Py nanolifi 146.3°C’ye kadar ağırlığının %85.55’ini korumuştur. ArV20E nanolifi 157.5°C-384.6°C arasında ağırlığının %23.86’sını kaydederek, %57.47’sini korumuştur. ArV40Py nanolifi 153.8°C-406.9°C arasında ağırlığının %52.59’unu korumuştur. Oldukça kararsız olduğu görülen ArV40E nanolifi 190.4°C-434.6°C sıcaklıkları arasında ağırlığının %25.3’ünü kaybederek 50.6’sını korumuştur. Genel olarak grafiklere bakılacak olursa, edot iletken polimerli yapıların FeToS % oranlarına bakılmaksızın oldukça kararsız termal davranış sergilediği görülmüştür. Bunun yanı sıra, içinde PPy bulunan nanolif numuneleri diğer numunelere göre daha kararlı termal davranış göstererek, PUN nanolifinin termal davranışına benzer bir grafik çizmişlerdir.

5.3.3 Buhar fazı polimerizasyon yöntemi ile elde edilen iletken kompozit nanoliflerin

XRD analizi

Argon gazı ve bütanol içerisinde kütlece %40 (v/w) oranında FeToS ile muamele edilmiş ArV40E (Edot buharıyla muamele) ve ArV40Py (Py buharıyla muamele) kompozit nanolifler ile PUN nanolifinin XRD grafikleri Şekil 5.23’de sunulmuştur.

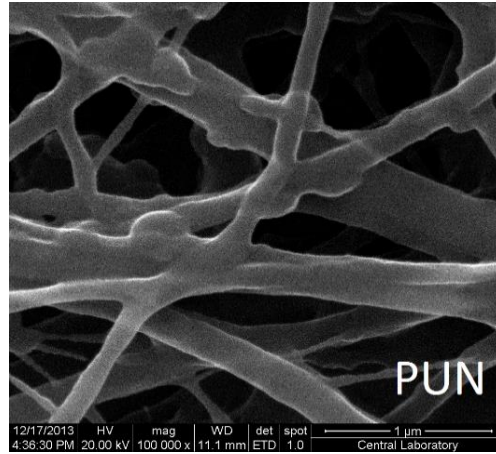


Şekil 5.23 PU nanolifi ile PU-PPy ve PU-Pedot kompozit nanoliflerin XRD grafiği

Şekil 5.23’de $2\theta=20^\circ$ ve $2\theta=45^\circ$ dolaylarında görülen geniş pik belirli derecede bir kristaliniteye sahip yüksek elastikiyete sahip PU nanoliflerini ifade eder. Bu pikler, düzlemler arası boşluklar yoluyla poliüretan zincirlerinden olan düzenli saçılmayı gösterir (Şekil 5.23). Kompozit nanolif yapısına PPy ve Pedot girdiğinde özellikle $2\theta=8^\circ$ civarında keskin bir pik ortaya çıkmıştır. Benzer şekilde yapıda iletken polimer olduğu durumda $2\theta=20-30^\circ$ bölgesinde keskin ama yoğunluğu daha düşük pikler gözlenmiştir. Ortaya çıkan bu keskin pikler, kompozit nanolif yapısının kristalliğinin artmasının bir sonucu şeklinde yorumlanmış ve literatür ile doğrulanmıştır [132, 141].

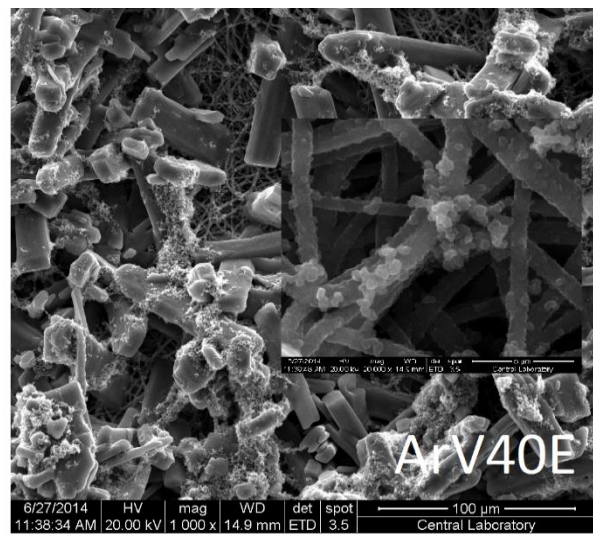
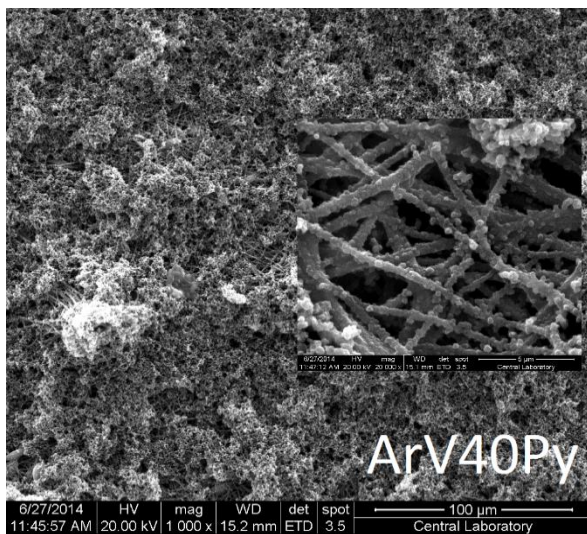
5.3.4 Buhar fazı polimerizasyon yöntemi ile elde edilen iletken kompozit nanoliflerin morfolojik analizi

PUN nanolifinin SEM görüntüsü Şekil 5.24’de verilmiştir. Kompozit nanolif üzerinde PPy veya Edot olmadığı durumda, poliüretan nanolifinin (PUN) düzgün ağsı şeklinde uzanan nanoboyuttaki kılcallarla dolu yüzey yapısına sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.24 PUN nanolifinin SEM görüntüsü (skala:1 µm)

%40 (v/w) oranında argon gazı ve FeToS ile muamele edilmiş ArV40E (Edot buharıyla muamele) ve ArV40Py (Piról buharıyla muamele) kompozit nanoliflerin yüzey görüntüleri Şekil 5.25’de gösterilmektedir.



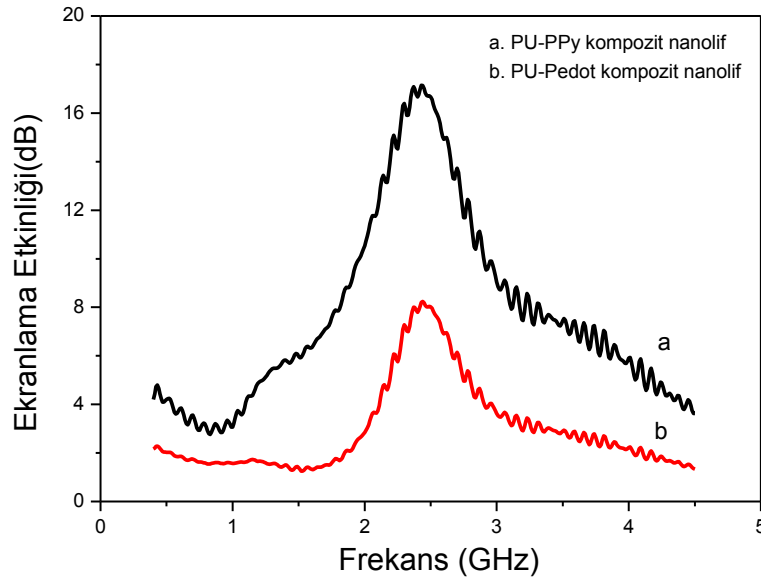
Şekil 5.25 VPP kompozit nanoliflerin SEM görüntüleri (Skala: Küçük Resim: 5µm, Büyük Resim: 100µm)

Buhar fazı polimerizasyon yöntemi ile PU nanolif yapısına PPy ve Pedot iletken polimerleri katıldığında yüzey morfolojileri tamamen değişmiştir. Hem PPy (ArV40Py kodlu nanolif) hem de Pedot (ArV40E kodlu nanolif) içeren PU kompozit nanolif yüzey morfolojileri incelendiğinde nanolif yüzeylerinin üzerinde karnıbahar görünümde yapıların olduğu göze çarpmaktadır (Şekil 5.25). Bu oluşumlar daha büyük büyütme oranları ile alınan görüntülerde çok daha bariz biçimde gözlenmiştir. PU nanolif yüzeyleri üzerinde VPP sonucu gerçekleşen polimerizasyon işlemi ile iletken PPy ve Pedot kaplamaları sonucu network oluşumlar ve iletken alanlar (veya yollar) meydana gelmiştir.

İşte elektronik iletkenliğin oluşan bu iletken bölgeler yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir. PU-PPy kompozit nanolifleri ile PU-Pedot kompozit nanolifleri morfolojik açıdan kıyaslandığında görünüm olarak bariz bir fark görülmemiş ancak PU-PPy kompozit nanoliflerinin çaplarının daha düşük olduğu gözlenmiştir. VPP sonucu meydana gelen iletken kaplama sonucu nanolif kalınlığının arttığı tespit edilmiştir.

5.3.5 Buhar fazı polimerizasyon yöntemi ile elde edilen iletken kompozit nanoliflerin elektromanyetik ekranlama özelliklerinin analizi (EMI ölçümü)

Şekil 5.26’da azot gazı ve bütanol içerisinde kütlece %40 (w/v) oranında FeToS kullanılarak elde edilen ArV40E (Edot buharıyla muamele) ve ArV40Py (Piröl buharıyla muamele) kompozit nanoliflerin ekranlama etkinliği sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.26 %40 (v/w) FeToS kullanılarak PPy ve Pedot varlığında üretilen PU kompozit nanoliflerin ekranlama etkinliğinin karşılaştırılması

PU-PPy kompozit nanoliflerde PU-Pedot kompozit nanoliflere kıyasla 2-3 GHz frekans bölgesinde daha yüksek ekranlama etkinliği değerleri görülmüştür. Bu frekans bölgesinde PPy ile işlem gören PU kompozit nanolif 18 dB ekranlama etkinliği gösterirken, Pedot ile işlem gören PU kompozit nanolif ise 8 dB ekranlama etkinliği göstermiştir (Şekil 5.26).

Çizelge 5.3’de %40 (w/v) FeToS kullanılarak PPy ve Pedot varlığında üretilen PU kompozit nanoliflerin 2-3 GHz frekans bölgesinde tespit edilen ekranlama etkinliği değerleri ile DC iletkenlik sonuçları arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Çizelge 5.3 PU kompozit nanoliflerin EE değerleri ile DC iletkenlik sonuçları arasındaki ilişki

İletken Monomer	EE Değeri (dB)	DC iletkenlik (S/cm)
Pedot	8	1.93×10^{-2}
PPy	18	8.92×10^{-2}

Çizelge 5.3 incelendiğinde PU-PPy ve PU-Pedot iletken kompozit nanoliflerinde ekranlama etkinliği değerleri ile dc iletkenlik değerleri arasında pozitif korelasyon tespit edilmiştir. DC iletkenlik değeri daha yüksek olan PU-PPy kompozit nanoliflerinde daha yüksek ekranlama etkinliği değerleri tespit edilmiştir (Çizelge 5.3).

Bu sonuç üzerinde buhar fazı polimerizasyon şartlarının önemli bir etkisinin olduğu düşünülmektedir. Belirlenen işlem parametreleri ışığında buhar fazı polimerizasyonu esnasında meydana gelen PPy zincirlerinin daha düzenli olmasının bu sonuç üzerinde etkili olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca PU-PPy kompozit nanoliflerinin kalınlığı, PU-Pedot kompozit nanoliflere kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.26). İlave olarak PU-PPy kompozit nanoliflerinin daha iyi dc iletkenlik ve ekranlama etkinliği değerlerine sahip olması, bunların daha küçük kalınlık değerlerine ve daha yüksek yüzey alanına sahip olmasının bir sonucu şeklinde yorumlanmıştır.

5.4 İletken Kompozit Tekstil Yüzeylerinin Sensör Özelliklerinin İncelenmesi

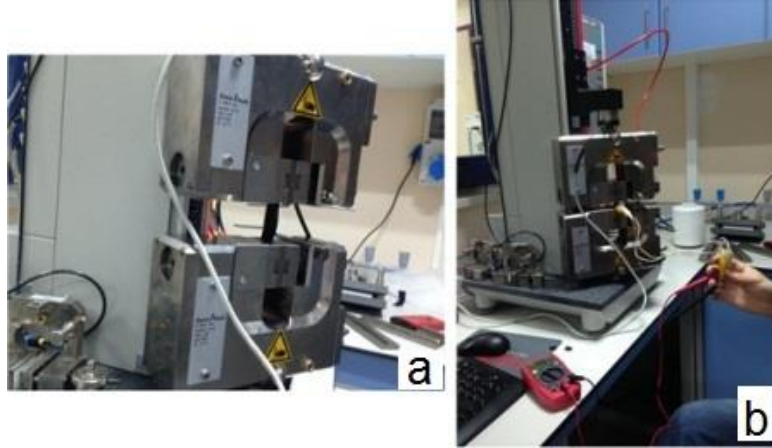
5.4.1 İletken kompozit filmlerin gerinim (uzama) sensör (strain sensor) özelliklerinin incelenmesi

Gerinim sensör uygulamaları için, film dökme yöntemine göre film yüzeyi oluşturulmuştur. Bu çalışma 1.2 mol FeCl_3 başlatıcı oranında %0.5 (v/w) pirol eklemesi yapılarak elde edilmiş PU/PPy iletken filmidir. Deneye tabi tutulan film F5 olarak kodlanmıştır.

Seçilen filmlerin, mukavemet ölçme tekniğine göre gerilme ve uzama karşısında dirençlerindeki değişim gözlenmiştir ve uzama yüzdelere göre direnç değişimi incelenmiştir. Buna göre, gerinim sensör uygulamalarında nasıl kullanılacağı ile ilgili fikir sahibi olunmuştur.

Bu bölümde özellikle matriks polimerizasyonu kullanılarak film dökme yöntemine göre üretilen PU-PPy iletken kompozit filmlerin uzama sensör özellikleri araştırılmıştır. Çalışmalar sırasında $[\text{FeCl}_3/\text{Py}]=1.2$ mol oranı kullanılarak sentezlenen ve yapısında %0.5 (v/w) PPy içeren PU-PPy kompozit filmler kullanılmıştır.

Şekil 5.27’de uzama sensör özelliğinin araştırılması için yararlanılan mukavemet ölçüm cihazı ve ölçüm prensibi gösterilmiştir.



Şekil 5.27 PU-PPy iletken kompozit film uzama sensör ölçüm prensibi (a. Numunenin çeneler arasına yerleştirilmesi, b. Çeneler arasına yerleştirilen numunelerin her iki ucuna bağlanan multimetrelerle eş zamanlı uzama ve direnç ölçümü)

Uzama sensör davranışını tespit etmek için, Zwick/Roell marka mukavemet ölçüm cihazı kullanılmıştır. PU-PPy kompozit film 7cmx2cm boyutlarında kesilerek, iki çene arasına kaymayacak şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 5.27a). Bir çene sabit, diğer çene hareketlidir.

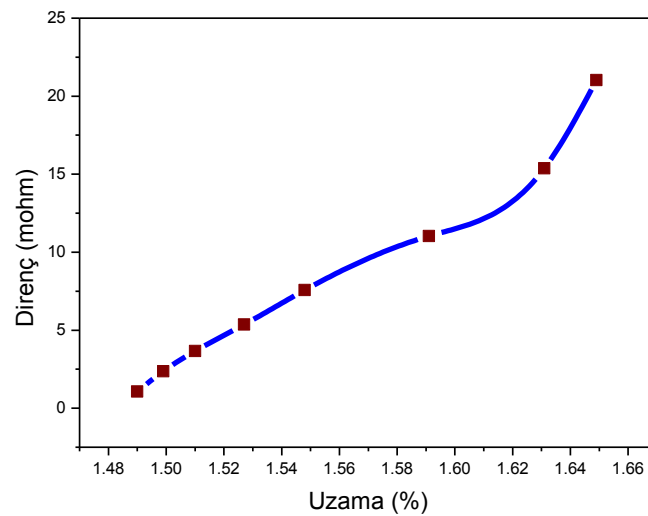
Kompozit filmin direncini okuyabilmek için multimetre cihazı elektrotlar ile bağlanmıştır (Şekil 5.27b).

Kompozit filmin deneye başlamadan önceki direnci ölçölüp not edilmiştir. Daha sonra, deneyi başlatmak üzere, mukavemet ölçme cihazının bilgisayarına başlat komutu verilmiştir. İşlem video olarak da kaydedilmiştir. Uygulanan kuvvet karşısında direncin değişimi eş zamanlı olarak kaydedilmiştir. Deney filmin koptuğu anda sonlandırılmıştır (Şekil 5.28).



Şekil 5.28 Uygulanan kuvvet sonucu meydana gelen direnç değişiminin multimetre ile eş zamanlı tespit edilmesi

Daha sonra belirlenen uzama miktarlarına (mm) karşılık gelen dirençler (Ω) not edilmiştir. Elde edilen sayısal veriler doğrultusunda %uzama ile direnç değişimi arasındaki ilişki gösterilmiştir (Şekil 5.29).

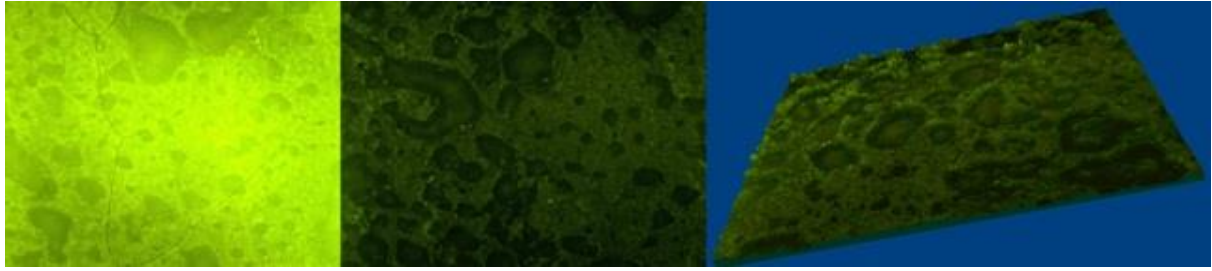


Şekil 5.29 PU-PPy kompozit film %uzama-direnç değişimi

Gerçekleştirilen ölçümler sonucu, PU-PPy kompozit filmin direncinin %uzama ile lineer olmayan bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Düşük uzamalarda direnç değişimi daha az iken; uzama miktarı arttıkça bu değişim daha belirgin hale gelmiştir (Şekil 5.29).

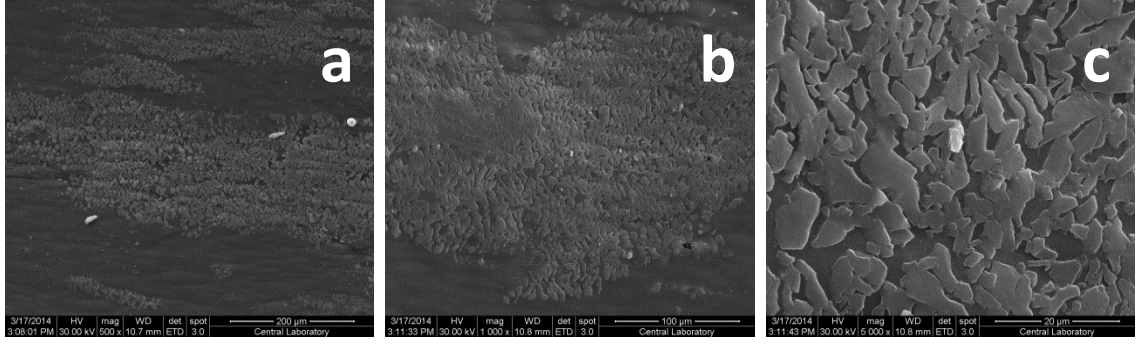
Literatürde yapılan bir çalışmaya göre, kompozit yapıda direnç değişiminin uygulanan mekanik kuvvet sonucu üzerinde oluşan mikro çatlakların açılıp kapanma mekanizmasıyla ilgili olduğu ifade edilmiştir. PU-PPy iletken kompozit filmin deformasyon sırasında iyi bir gerilim algılama davranışa sahip olduğu çizilen grafikte görülmüştür (Şekil 5.29). Meydana gelen yapısal deformasyon; mikro çatlakların sayısı, genişliği ve uzunluğu ile tanımlanabilir. Mikro çatlakların genişliği ve uzunluğu gerginlik algılama davranışı için önemli rol oynar [142].

PU-PPy kompozit filmlerine uygulanan kuvvet sonrası meydana gelen uzamaya bağlı olarak direnç değerinin artışı, kompozit film yapısında meydana gelen mikro çatlakların oluşumu şeklinde yorumlanmıştır (Şekil 5.30).



Şekil 5.30 PU-PPy kompozit filmlerde gerilme-uzama deneyi sonrası meydana gelen yapısal deformasyonların (mikro çatlakların) optik mikroskop görüntüleri

Şekil 5.31’de PU-PPy kompozit filmlerde gerilme-uzama deneyi sonrası numunenin alınan SEM görüntüleri gösterilmiştir. PU-PPy kompozit film yüzeyinde kuvvet uygulaması sonucu meydana gelen yapısal deformasyonlar gözlenmiştir. Bu deformasyonların mikro çatlakların neden olduğu bölgesel bozunma olduğu düşünülmektedir. Bu oluşumlar nedeniyle PU-PPy kompozit film direnç değerleri artmış ve uzama sensör davranışı sergilemiştir.



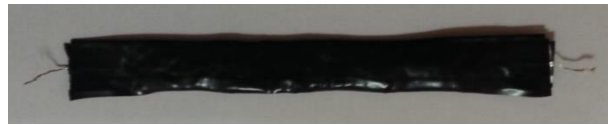
Şekil 5.31 PU-PPy kompozit fimlerde gerilme-uzama deneyi sonrası meydana gelen yapısal deformasyonların SEM görüntüleri (Skala: a. 200µm, b. 100µm, c. 20µm)

Literatürde bu tür kompozit yapıların askeri ve endüstriyel uygulamalar için kullanılabileceği fikri üzerinde durulmuştur. Örneğin uçak dış yüzeylerine, üretilen bu ürünler entegre edilebilir ve yüzeydeki çatlakların oluşumu direnç değişimi ile kontrol edilebilir. Çatlak sayısı, uzunluğu ve genişliği arttıkça direnç artar ve böylece strain (uzama) sensör aktive olur [143].

5.4.2 İletken kompozit tekstil yüzeylerinin eğilme sensör özelliklerinin incelenmesi

Buhar fazı polimerizasyon yöntemine göre elde edilen ArV40Py (%40FeToS, Pirol buharıyla muamele) kompozit nanolifin eğilmeye karşı gösterdiği direnç değişimi gözlemlenmiştir ve bu numunenin eğilme sensör davranışları araştırılmıştır.

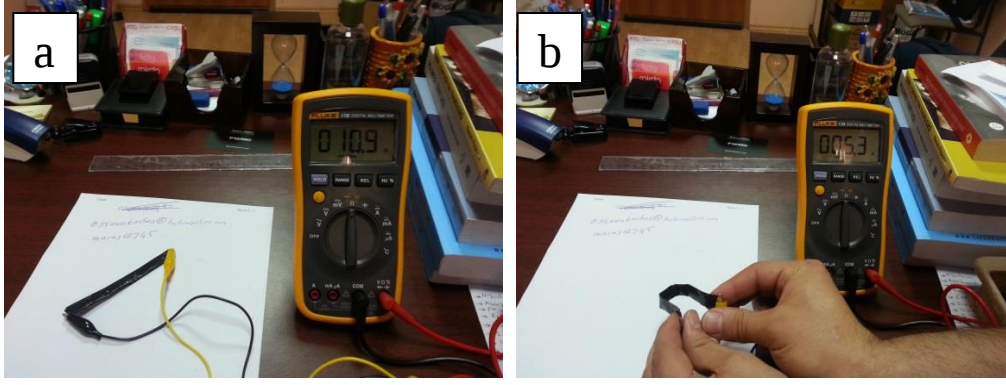
Sensör davranışlarının araştırılmasına yönelik hazırlanan PU-PPy iletken kompozit nanolif eğilme sensör numunesi Şekil 5.32’de gösterilmiştir.



Şekil 5.32 Eğilme sensör özelliğine sahip PU-PPy kompozit nanolif numune

Eğilme sensör özelliğine sahip PU-PPy kompozit nanolifin her iki ucuna multimetre bağlamak ve eğilme sırasında meydana gelecek direnç değişimlerini belirlemek için esnek iletken bağlantı ipliklerinden faydalanılmıştır.

Şekil 5.33’de PU-PPy kompozit nanolifin eğilme sensör davranışı tespit edilmiştir.



Şekil 5.33 VPP yöntemi ile üretilen eğilme sensör özelliğine sahip PU-PPy kompozit nanolif numunede eğilme öncesi (a) ve eğilme sonrası (b) meydana gelen direnç değişimi

Şekil 5.33'ye göre eğilme öncesi PU-PPy iletken kompozit nanolifin direnç değeri 10.9 ohm iken, eğilme sonrası bu değer 5.3 ohm olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla numunenin belirli açıda eğilmesiyle direnç değişimi meydana gelmiş ve ArV40Py nanolifinin eğilme sensör davranışı sergilediği tespit edilmiştir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

PU-PPy kompozit film çalışmalarında başlatıcı olarak FeCl_3 tercih edilmiştir. Bunun da en büyük nedeni FeCl_3 başlatıcısı varlığında çözelti ortamında daha homojen PPy dağılımı, daha düzgün ve esnek kompozit film yapısı elde edilmesidir. Ayrıca PU-PPy kompozit film çalışmaları için en uygun mol oranının $[\text{Py}]/[\text{FeCl}_3]=1.2$ olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmada gerek mukavemet gerekse de iletkenlik açısından çalışılması gereken en uygun pirol miktarı %1.2 (v/w) (%1-%1.5 arası) olarak tespit edilmiştir. Kompozit film yapısında PPy artışına bağlı olarak mukavemetin ve/veya kopma kuvvetinin azalması beklenen bir durumdur.

PU filmin PU-PPy filme kıyasla daha düzgün ve pürüzsüz bir yüzey yapısına sahip olduğu; yapıya PPy girdiği durumda ise kompozit film morfolojilerinin değiştiği ve karnabahara benzer yüzey morfolojilerine sahip olduğu görülmüştür. PU-PPy kompozit film enine kesit görüntüleri incelendiğinde ise aynı şekilde belirli boyutlarda PPy tanecikleri olduğu düşünülen oluşumların varlığı gözlenmiştir. Benzer şekilde buhar fazı polimerizasyon yöntemi ile PU nanolif yapısına PPy ve Pedot iletken polimerleri katıldığında kompozit nanolif yüzeylerinin üzerinde karnabahar görünümünde yapıların olduğu göze çarpmaktadır.

30°C sıcaklıkta, FeCl_3 kullanılarak üretilen kompozit filmlerde dielektrik sabiti değerlerinde artışlar izlenmiş ancak bu artışların AgNO_3 'e kıyasla daha az olduğu tespit edilmiştir. AgNO_3 kullanılarak üretilen kompozit filmin dielektrik sabiti değerleri yükselmiş ve düşük frekanslarda 10^1 - 10^5 gibi yüksek değerlere sahip olmuştur. AgNO_3 'ün FeCl_3 ve APS başlatıcılarına kıyasla yapıya daha fazla polar karakter kazandırdığı yorumu yapılabilir. Dielektrik sabiti grafiklerinde görülen davranışa benzer durum dielektrik kaybı grafiklerinde de izlenmiştir. AgNO_3 kullanılarak üretilen kompozit filmlerde dielektrik kaybı değerleri düzenli bir şekilde yükselmiştir. AgNO_3 varlığında üretilen kompozit filmlerde FeCl_3 ve özellikle APS başlatıcısına kıyasla daha yüksek dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı değerleri elde edilmiştir ki bu durum daha iyi dipol moment oryantasyonu ve polarizasyonunun bir sonucu olarak yorumlanmıştır.

APS başlatıcısı kullanılarak elde edilen PU-PPy kompozit filmi düşük frekansta 30°C'de en düşük iletkenlik değerlerini göstermiştir. En yüksek iletkenlik değeri AgNO_3 başlatıcısı kullanılarak üretilen kompozit filmde görülmüştür. Gümüşün sahip olduğu iletkenliğin yanı sıra AgNO_3 pirolün kimyasal polimerizasyon işlemi sırasında indirgenerek iletkenliğini arttırmaktadır. Bu filmde iletkenlik daha düşük frekans bölgelerinde, diğer başlatıcılara göre daha fazla artış göstermiştir. Frekans artmaya devam ettiğinde 10^3 Hz den

itibaren frekans artışı ile iletkenlik artışı daha belirgin bir hale gelmiş ve bu artış 10^4 - 10^6 Hz aralığında maksimuma ulaşmıştır.

Gümüş varlığında oluşan PU matriksi içerisinde PPy daha az dallanmış, daha düzgün uzun zincir yapılarına sahip olduğu düşünülerek, bu durumun AgNO_3 başlatıcısı kullanıldığında elde edilen kompozit filmde iletkenlik artışına olanak sağladığı yorumlanabilir.

Elde edilen iletkenlik değerlerine göre üretilen PU-PPy kompozit filmleri yarı iletken sınıfına (10^{-8} - 10^{-2} S/cm) girdiği tespit edilmiştir.

130°C sıcaklıkta da FeCl_3 başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin dielektrik sabitinin artışı belirgin bir şekilde görülmektedir. Öyleyse, sıcaklık artışı ile AgNO_3 'ün dielektrik sabiti değeri FeCl_3 'e göre azalmıştır. FeCl_3 kullanılan filmin dielektrik sabiti sıcaklık artışıyla orantılı olarak artmıştır. Sıcaklık arttıkça APS başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin dielektrik sabiti değerlerinde önemli pek bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

30°C sıcaklıkta FeCl_3 kullanılarak elde edilen filmin 10^4 Hz frekans değerinde dielektrik kaybı (ϵ'') 10^1 , 110°C sıcaklıkta bu değer yaklaşık 10^5 değerine yükselmiştir. Öyleyse, sıcaklık artışı ile AgNO_3 'ün dielektrik kaybı değeri FeCl_3 'e göre azalmıştır. FeCl_3 kullanılan filmin dielektrik sabiti sıcaklık artışıyla orantılı olarak artmıştır. Sıcaklık arttıkça APS başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin dielektrik kaybı değerlerinde önemli bir değişiklik görülmemiştir.

Sıcaklık artışı ile AgNO_3 'ün iletkenlik değeri FeCl_3 'e göre azalmıştır. FeCl_3 kullanılan filmin AC iletkenliği sıcaklık artışıyla orantılı olarak artmıştır. APS başlatıcısı kullanılarak elde edilen filmin iletkenliği sıcaklık arttıkça önemli olmayan ölçüde düşmüştür. Sıcaklık artışının APS başlatıcılı filmin iletkenliğine olumlu etkide bulunmadığı, oluşan bağların yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmayarak iletkenliği düşürdüğü düşünülmektedir.

Kompozit yapıda sıcaklık artışına paralel olarak düşük frekanslarda daha yüksek AC iletkenlik artışı meydana gelmiştir. Bunun da en önemli nedenlerinden biri belirli bir homojenliğe sahip PPy varlığı olarak yorumlanmıştır. FeCl_3 başlatıcılı filmdeki iletkenlik artışının sebebi, sıcaklık artışına bağlı olarak FeCl_3 partiküllerinin daha serbest ve hızlı hareket etme kabiliyeti kazanması olarak tahmin edilmektedir.

Matriks polimerizasyonu sonucu PPy zincirlerinin mikro boyutta nanopartiküller formunda birbiri ile temas noktaları oluşturduğu; SEM görüntülerinde PU nanolif yüzeyleri üzerinde VPP sonucu gerçekleşen polimerizasyon işlemi ile iletken PPy ve Pedot kaplamaları sonucu network oluşumlar ve iletken alanlar (veya yollar) meydana geldiği tespit edilmiştir.

Kompozit film ve nanolif yapısında elektronik iletkenliğin birbiri ile temas halinde olan bu iletken yollar/bölgeler (perkolasyon) yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir.

PU-PPy kompozit nanoliflerde PU-Pedot kompozit nanoliflere kıyasla 2-3 GHz frekans bölgesinde daha yüksek ekranlama etkinliği değerleri görülmüştür. Bu frekans bölgesinde PPy ile işlem gören PU kompozit nanolif 18 dB ekranlama etkinliği gösterirken, Pedot ile işlem gören PU kompozit nanolif ise 8 dB ekranlama etkinliği göstermiştir. Bu sonuçlar, PU-PPy ve PU-Pedot kompozit nanoliflerin genel amaçlı kullanım [87] için orta ile iyi arasında kalkanlama seviyelerine sahip olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Ekranlama (kalkanlama) etkinliği PU matrikslerinde homojen dağılmış iletken polimer oranının artışıyla daha iletken ağısı bölgeler ihtiva etmesiyle gerçekleşmiştir [144].

PU-PPy ve PU-Pedot iletken kompozit nanoliflerinde ekranlama etkinliği değerleri ile DC iletkenlik değerleri arasında pozitif korelasyon tespit edilmiştir. DC iletkenlik değeri daha yüksek olan PU-PPy kompozit nanoliflerinde daha yüksek ekranlama etkinliği değerleri tespit edilmiştir.

PU kompozitlerinin sensör davranışlarının araştırılması için özellikle matriks polimerizasyonu kullanılarak film dökme yöntemine göre üretilen PU-PPy iletken kompozit filmleri kullanılmış ve bunların uzama sensör (strain sensor) özellikleri araştırılmıştır.

Gerçekleştirilen ölçümler sonucu, PU-PPy kompozit filmin direncinin %uzama ile lineer olmayan bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Bu artışın ise uygulanan mekanik kuvvet sonucu kompozit film yüzeyinde oluşan mikro çatlaklar nedeniyle meydana geldiği şeklinde değerlendirilmiş ve literatür ile desteklenmiştir. PU-PPy kompozit filmin uzama sensör davranışından elde edilen sonuç, PU-PPy iletken kompozit filmin deformasyon sırasında iyi bir gerilim algılama davranışa sahip olduğunu göstermiştir.

VPP yöntemi ile üretilmiş PU-PPy kompozit nanoliflerin eğilme sensör davranışı hazırlanan bir ölçüm numunesi (ArV40Py) yardımıyla gösterilmiştir. Buna göre eğilme öncesi PU-PPy iletken kompozit nanolifin direnç değeri daha yüksek iken, eğilme sonrası bu değer azalmıştır. Dolayısıyla numunenin belirli açıda eğilmesiyle direnç değişimi meydana gelmiş ve bu direnç değişimine bağlı olarak PU-PPy numunesinin eğilme sensör davranışı sergilediği tespit edilmiştir.

Tez çalışmalarında üretilen, özellikle eğilme ve uzama sensör davranışı gösteren PU iletken kompozitler; el (parmak ve bilek), dirsek veya dizliklerde kullanılabilir. Örneğin dirsek için düşünüldüğünde, dirseğin hareketine bağlı olarak iç kısımda eğilme dış kısımda ise uzamaya bağlı olarak meydana gelebilecek deformasyonlar ile direnç değişimleri tespit edilebilir. Sporcular özellikle futbolcular için veya diz-dirsek rahatsızlıkları bulunanlar için

kas hareketleri sonucu fazla germe, diz-dirsek kaslarını zorlama gibi durumlar olduğunda, sensör davranışı gösterecek olan bu ürünlerde oluşan deformasyonlar (örneğin; çatlak) sayesinde algılama oluşarak uyarı vermesi sağlanabilir. Böylece kişinin, yapacağı ters bir hareketi veya kaslarını zorlama hareketlerini durdurması sağlanabilir. Benzer şekilde felçli hastalarda dizdirsek kısımlarında kullanılabilir. Ayak-kol hareketlerini yapıp yapamadığı bu ürünlerin direnç değişimleri ile yorumlanabilir.

PU iletken kompozit tekstil yüzeyleri, hem elektromanyetik ekranlama etkinliği hem de sensör özelliği gösteren multifonksiyonel özelliklere sahip olmuş, ayrıca nanolif elektrotların kapasitör uygulamalarında kullanılabilme potansiyeli olduğunu göstermiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda elde edilen bu bilgi birikimleri kullanılarak nanolif sensör üretimine ağırlık verilebilir. Ticari FeToS başlatıcı-dopant çözeltisi yerine farklı başlatıcı- dopant kimyasal çözeltileri tercih edilebilir. İletken kompozit film üretiminde farklı üretim yöntemleri denebilir (örneğin; dip coating vb). Multifonksiyonel özellik gösteren bu iletken kompozit yüzeylerin giyilebilir sensör özelliği göstermesi nedeniyle sensör davranışları daha detaylı araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Demir, A., Uçar, N., Pehlivaner R, Ö., Onbaşı, Ç., Şen, B., Koç, O., Yeni Geliştirilmiş Kompozit Bir Lifin Su Buharı Emme Performansı, *Tekstil ve Konfeksiyon*, Sayı:1, 4-8 (2010).
- [2] Şener, F., Bulat, F., Nano Teknoloji ile Üretilen Akıllı Tekstiller ve Tüketici Beklentilerinin Belirlenmesine Yönelik Bir Araştırma, Hacettepe Üniversitesi *Sosyolojik Araştırmalar E Dergisi*, (2009).
- [3] Erdem, N., Erdoğan, Ö.H., Akşit, A., Nano Kompozit Polipropilen Filamentlerin Üretimi ve Özellikleri, *TMMOB Tekstil ve Mühendis*, Sayı:69, 15-24. (2008).
- [4] Çetiner, S., Polipirol-Poli(Akrilonitril-ko-vinil asetat) Kompozit İnce Film ve Nanolif Oluşumu ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, (2011).
- [5] Honey J., Rinku M.T., Joe J., Rani J., Mathew K.T., Studies on The Dielectric Behaviour of Polypyrrole and Its Composites with Poly(vinyl chloride), *Microwave and Optical Technology Letters*, 48, 1324-6, (2006).
- [6] Hakansson, E., Amiet A., Kaynak A., Electromagnetic Shielding Properties of Polypyrrole/Polyester Composites in The 1-18 GHz Frequency Range, *Synthetic Metals*, 156, 917-25, (2006).
- [7] Yanılmaz, M., Poliüretan/Polipirol Kompozit Nanolif İnce Film Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, (2011).
- [8] Lee, K., Stress-Strain Behavior of the Electrospun Thermoplastic Polyurethane Elastomer Fiber Mats, *Macromolecular Research*, 13: (5), 441-445, (2005).
- [9] Kul, E., Pes/Vis/Elastan İçerikli İplik Tiplerinde Kalite İyileştirici Proses Çalışmaları ve Dokuma Kumaşlarda Kalite Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, (2005).
- [10] Yakartepe, M., Yakartepe, Z., T.K.A.M., *Tekstil Terbiye Teknolojisi*, Cilt 1, İstanbul, (1995).
- [11] Akçan A., Lycra'lı Dokuma Kumaşların Üretimi Lycra'lı Kumaşlarda Boyut Değişimi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, (2001).
- [12] Njuguna, J., ve Pielichowski, L., Review Recent Developments in Polyurethane-based Conducting Composites, *Journal of Materials Science*, 39, 4081-4094, (2004).
- [13] Sen, A. K., Coated Textiles, Principles and Applications, *Technomic Publications*, No:1-58716-023-4, (2001).
- [14] Atış, S., Lycra'lı Kumaşlara Uygulanan Terbiye İşlemleri ve İncelenmesi, *Tekstil Projesi*, Çukurova Üniversitesi, (2001).

- [15] Coşkun, K., Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle İletken Polimerlerin Sentezi ve Membran Uygulamaları , Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, (2009).
- [16] Aydın, Y., İletken Polimerlerin İçerisinde Enzim Tutuklamasıyla Yapılan Biyosensörler, Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, (2012).
- [17] Muhammet, S.M., Kolesterol Tayini İçin Biyosensör Hazırlanması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, (2008).
- [18] Kalaycı, G., Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu ve İletken Film Yapımı, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, (2008).
- [19] Feast W. J., Tsibouklis, J., Pouwer, K. L., Groneendaal, L., and Meijer, E. W., Synthesis, Processing and Material Properties of Conjugated Polymers, *Polymer*, 37, 5017-5047, (1996).
- [20] Shirakawa, H., The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawn-ing of an Era of Conducting Polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2575-2580, (2001).
- [21] MacDiarmid, A. G., Synthetic Metals: a Novel Role for Organic Polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2581-2590, (2001).
- [22] Özcan, L., 2008, Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, (2008).
- [23] Wallace, G. G., Spinks, G. M., Kane-Maguire, L. A. P., and Teasdale, P. R., Conductive Electroactive Polymers-Intelligent Polymer Systems, 3rd Edition, CRC Press, FL, USA, (2009).
- [24] Tabari, Z. S., Conductive Polymers-A Route dor Sustainability, MS.c Thesis, University College of Boras, Boras, Sweden, (2007).
- [25] Adamhasan, S., Polyester/Polianilin, Pamuk Polianilin Kompozit Kumaşlarının Hazırlanması ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, (2008).
- [26] Selçuk, S., İletken Zeolit/Polipirol Kompozitinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Nem ile Sıcaklığa Karşı Sensör Özelliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, (2010).
- [27] http://tr.wikipedia.org/wiki/Elektriksel_diren%C3%A7_ve_kond%C3%BCktans, 07/05/2015.
- [28] Malinauskas, A., 2001, Chemical deposition of conducting polymers, *Polymer* 42, 3957-3972, (2001).
- [29] Ensari, R., Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies, *E-Journal of Chemistry*, 3, 186-201, (2006).

- [30] Bocchi, V., Gardini, G. P., and Rapi, S., Highly Electroconductive Polypyrrole Composites, *Journal of Material Science Letters*, 6, 1283-1284, (1987).
- [31] Eisazadeh, H., Spinks, G., and Wallace, G. G., Electrochemical Properties of Conductive Electroactive Polymeric Colloids, *Material Forum*, 16, 341-344, (1992).
- [32] Wang, L., Preparation, properties and applications of polypyrroles, *Reactive Functional Polymers*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 125-139, (2001).
- [33] Ferenets M., Harlin A., Chemical in situ polymerization of polypyrrole on poly(methyl metacrylate) substrate, *Science Direct, Thin Solid Films*, 515; 5324–5328, (2007).
- [34] Hakkansson, E., Kaynak, A., Lin, T., Nahavendi, S., Jones, T. and Hu, E., *Synthetic Materials*, 144; 21-28, (2004).
- [35] Jonas, F., Schrader, L., Conductive Modifications Of Polymers with Polypyrroles and Polythiophenes, *Synthetic Met.*, 41, 831-836, (1991).
- [36] Elschner, A., et al., PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer, (2011).
- [37] Köse, H., Polipirol ve Poli (3,4-etilendioksitiyofen ile Kaplanmış Kumaşların Elektriksel ve Elektromanyetik Ekranlama Davranışlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, (2015).
- [38] Wu, J., Morphology of Poly(3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT) Thin Films, Crystals, Cubic Phases, Fibers and Tubes, *Macromolecular Science and Engineering*, (2011).
- [39] Sung Gap, I., E.A. Olivetti, and K.K. Gleason, Systematic Control of The Electrical Conductivity of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Via Oxidative Chemical Vapor Deposition (CVD), *Surface & Coatings Technology*, 201(22): p. 9406-9412, (2007).
- [40] Cui, X. and Martin, D.C., Electrochemical Deposition and Characterization of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) On Neural Microelectrode Arrays, *Sensors and Actuators B:Chemical*, 89(1–2): p. 92-102, (2003)
- [41] Kim J. Y., Jung J. H., Lee D. E., Joo J., Enhancement of Electrical Conductivity of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Poly(4-Styrenesulfonate) By A Change of Solvents, *Synth. Met.*, 126, 311-316, (2002).
- [42] Aran A., Elyaf takviyeli karma malzemeler, GTÜ kütüphanesi sayı: 1420, (1990).
- [43] Gençtürk, A., Electropolymerization and characterization of 1-4-Methylphenyl 1H-Pyrrole and 2,2-Dimethylpropylenedioxy Thiophene, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, (2007).
- [44] Acar, H., Potasum Persülfat Yükseltgeni Kullanılarak İletken Polipirol/Polakrilonitril Kompozit Lif Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, (2008).

- [45] Kelly, A. And Davies, G.J., 1965, The Principles of The Fibre Reinforced Metals, *Met. Rev.*, 10-37, (1965).
- [46] Yılmaz R., Elektromanyetik Kalkanlama Etkinliği Olan Malzemeler, *Electronic Journal of Vocational Colleges*, 136-150, (2014).
- [47] Dang, Z. M., Zhang, Y. H., and Tjong, S. C., Dependence of Dielectric Behavior on The Physical Property of Fillers in The Polymer-Matrix Composites, *Synthetic Metals*, 146, 79–84, (2004).
- [48] Dang, Z. M., Lin, Y. H., and Nan, C. W., Novel Ferroelectric Polymer Composites with High Dielectric Constants, *Advanced Materials*, 15, 1625-1629, (2003).
- [49] Gangopadhyay, R., and De, A., Conducting Polymer Nanocomposites:A Brief Overview, *Chemical Materials*, 12, 608-622, (2000).
- [50] Luo, J. J., and Daniel, I. M., Characterization and Modeling of Mechanical Behavior of Polymer/Clay Nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 63, 1607–1616, (2003).
- [51] Park, C., Park, O., Lim, J., and Kim, H., The Fabrication of Syndiotactic Polystyrene/Organophilic Clay Nanocomposites and Their Properties, *Polymer*, 42, 7465–7475, (2001).
- [52] Wang, L. X., Li, X. G., and Yang, Y. L., Preparation, Properties and Applications of Polypyrroles, *Reactive & Functional Polymers*, 47, 125–139, (2001).
- [53] Iroh, J. O., and Levine, K., Capacitance of The Polypyrrole/Polyimide Composite by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Journal of Power Sources*, 117, 267-272, (2003).
- [54] Molina, J., Del Río, A. I., Bonastre, J., and Cases, F., Chemical and Electrochemical Polymerisation of Pyrrole on Polyester Textiles in Presence of Phosphotungstic Acid, *European Polymer Journal*, 44, 2087-2098, (2008).
- [55] Lekpittaya, P., Yanumet, N., Grady, B. P., and O'Rear, E. A., Resistivity of Conductive Polymer-Coated Fabric, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 2629-2636, (2004).
- [56] Kuhn, H. H., Child, A. D., and Kimbrell, W. C., Toward Real Applications of Conductive Polymers, *Synthetic Metals*, 71, 2139-2142, (1995).
- [57] Micusik, M., Nedelcev, T., Omastova, M., Krupa, I., Olejnikova, K., Fedorko, P., and Chehimi, M. M., Conductive Polymer-Coated Textiles: The Role of Fabric Treatment by Pyrrole-Functionalized Triethoxysilane, *Synthetic Metals*, 157, 914-923, (2007).
- [58] Kaynak, A., and Hakansson, E., Short-Term Heating Tests on doped Polypyrrole-Coated Polyester Fabrics, *Synthetic Metals*, 158, 350-354, (2008).

- [59] Murugendrappa, M. V., Khasım, S., and Prasad, M. V. N. A., 2005, Synthesis, Characterization and Conductivity Studies of Polypyrrole–Fly ash Composites, *Bulletin of Materials Science*, 28, 565-569, (2005).
- [60] Wojkiewicz, J. L., Fauveaux, S., and Miane, J. L., Dielectric Behavior and Shielding Properties of Polyaniline Composites, IEEE 7th International Conference on Solid Dielectrics, 46-49, Eindhoven, Netherlands, (2001).
- [61] Koul, S., Chandra, R, and Dhawan, S. K., Conducting Polyaniline Composite for ESD and EMI at 101 GHz, *Polymer*, 41, 9305-9310, (2000).
- [62] Panwar, V., Kang, B., Park, J. O., Park, S, and Mehra, R. M., Study of Dielectric Properties of Styrene-Acrylonitrile Graphite Sheets Composites in Low and High Frequency Region, *European Polymer Journal*, 45, 1777-1784, (2009).
- [63] Raju, G., Dielectrics in Electric Fields, *Power Engineering*, 19, CRC Press, (2003).
- [64] Kanara, Ş., İletken Polimerik Kompozit Tekstil Yüzeylerinin Elektriksel, Elektromanyetik Kalkanlama ve Sensör Davranışlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, (2014).
- [65] Güneşoğlu, C., “Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Uygulamaları Nano Tekstiller”, *Teknoloji Dünyası Mühendis ve Makine*, Cilt: 50, Sayı: 591, Sayfa: 25-28, 31-32, (2009).
- [66] Atmaca, G., “Nanoteknoloji”, Netbilim Dergisi, Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü Kuark Moleküler Nanobilim Araştırma Grubu, Sayı: 8, Sayfa: 24-29, (2010).
- [67] Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., “Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları”, Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, *Tekstil ve Konfeksiyon*, Sayfa: 262., (2006).
- [68] Cetiner, S., Kalaoglu F., Karakas H., Sarac A. S., Dielectric, FTIR Spectroscopic and Atomic Force Microscopic Studies on Polypyrrolepoly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) Composites, İstanbul Teknik Üniversitesi, (2011).
- [69] Celep, Ş., “Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulama Alanları”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, (2007).
- [70] Andradı, A. L., Science and Technology of Polymer Nanofibers, Wiley Publication, New Jersey, USA, (2008).
- [71] İlkiz, Y., Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin PVA Nanolif Morfolojisine Etkileri, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15, 363-369, (2009).
- [72] Detta, N., E-l-Fettah, A. A., Chiellini, E., Walkenström, P., and Gatenholm, P., Biodegradable Polymeric Micro-Nanofibers by Electrospinning of Polyether/Polyether Block Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 253-261, (2008).
- [73] Ding, B., Wang, M., Yu, J., and Sun, G., Gas Sensors Based on Electrospun Nanofibers, *Sensors*, 9, 1609-1624, (2009).

- [74] Dhakate, S. R., Gupta, A., Chaudhari, A., Tawale, J., and Mathur, R. B., Morphology and Thermal Properties of PAN Copolymer Based Electrospun Nanofibers, *Synthetic Metals*, 161, 411-419, (2011).
- [75] Kozanoğlu Sazak, G., “Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, (2006).
- [76] Şenol, F., Tayyar, A.E., Doğan, G., Yaman, N., Nanolifler ve Uygulama Alanları. *Tekstil Maraton*, 15 (78) : 20-25, (2005).
- [77] Erkan, G., Erdoğan, Ü.H., Kayacan, O., Tekstil Sektöründe Nano-Teknoloji Uygulamaları, Tekstil Teknolojileri ve Tekstil Makinaları Kongresi, Gaziantep, 19-27, (2005).
- [78] Lock, J.P., S.G. Im, and K.K. Gleason, Oxidative Chemical Vapor Deposition of Electrically Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films. *Macromolecules*, 39(16): 5326-5329, (2006).
- [79] Mohammadi, A., et al., Chemical Vapour Deposition (CVD) of Conducting Polymers Polypyrrole, *Synthetic Metals*, 14(3): p. 189-197,(1986).
- [80] W-Jensen, B., Chen J., West K., Wallace G., Vapor Phase Polymerization of Pyrrole and Thiophene Using Iron(III) Sulfonates as Oxidizing Agents, *Macromolecules*, 37, 5930-35, (2004).
- [81] Kim, J., et al., The Preparation And Characteristics of Conductive Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Thin Film by Vapor-Phase Polymerization, *Synthetic Metals*, 139(2): 485-489, (2003).
- [82] Winther-Jensen, B. and K. West, Vapor-Phase Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene: A Route to Highly Conducting Polymer Surface Layers, *Macromolecules*, 37(12): 4538-4543, (2004).
- [83] Roh, S., Chi, Y.,S,Kang T., J.,Nam, S., W., 2008, Electromagnetic Shielding Effectiveness of Multifunctional Metal Composite Fabrics, *T.Res., Journal*,78(9) : 825-835, (2008).
- [84] Sevgi, L., Elektromanyetik Uyumluluk Elektromanyetik kirlilik, EMO İstanbul, (2000).
- [85] Palamutçu, S., Dağ, N., Fonksiyonel Tekstiller I : Elektromanyetik Kalkanlama Amaçlı Tekstil Yüzeyleri, *Electronic Journal of Textile Technologies*, Vol: 3, No: 1, 87-101, (2009).
- [86] Sevgi, L., EMC ve Korunma yöntemleri: (I) Ekranlama, *Endüstriyel & Otomasyon*, (2004).
- [87] Tezel, S., Kavusturan Y., Vandenbosch G. AE., and Volski V., Comparison of Electromagnetic Shielding Effectiveness of Conductive Single Jersey Fabrics with Coaxial Transmission Line and Free Space Measurement Techniques, *Textile Research Journal*, Vol. 84(5) : 461–476, (2014).

- [88] Örtlek H.G., Saraçoğlu Ö.G., Sarıtaş Ö., Tempest Güvenliği için Tekstil Tabanlı Çözümler, 4. Uluslar arası Bilgi Güvenliği ve Kriptoloji Konferansı,(2010).
- [89] Kılıç G., Örtlek H.G., Saraçoğlu Ö.G., 2005, Elektromanyetik Radyasyona Karşı Koruyucu Tekstillerin Ekranlama Etkinliği (SE) Ölçüm Yöntemleri, *Tekstil ve Mühendis*, 67, (2005).
- [90] Adhikari, B., Majumdar, S., Polymers in Sensor Applications, *Elsevier, Progress in Polymer Science*, 29, 699-766, (2004).
- [91] Horrocks. A.R., Anand, S.C., *The Textile Institute*, UK, (2000).
- [92] Beyit, A., Nükleer, Biyolojik ve Kimyasal Korunma Amaçlı Koruyucu Tekstillerin Türkiye’de Üretilbilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, (2006).
- [93] Uçar, S., Teknik/Akıllı Tekstiller ve Tasarımında Kullanımları, Yüksek Lisans Tezi, Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, (2006).
- [94] Lafourge A., Robitaille L., Deposition of Ultrathin Coatings of Polypyrrole and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) onto Electrospun Nanofibers Using a Vapor-Phase Polymerization Method, *Chemistry of Materials*, 22, 2474-80, (2010).
- [95] Sahoo, N. G., ve ark., Conducting Shape Memory Polyurethane-Polypyrrole Composites for an Electroactive Actuator, *Macromol. Mater. Eng.*, 290, 1049–1055, (2005).
- [96] Deligoz, H., ve Tieke, B., 2006, Conducting Composites of Polyurethane Resin and Polypyrrole: Solvent-Free Preparation, Electrical, and Mechanical *Properties*, *Macromol. Mater. Eng.*, 291, 793–801, (2006).
- [97] Abthagir P.S., Saraswathi R., Thermal Stability of Polypyrrole Prepared from a Ternary Eutectic Melt, *Materials Chemistry and Physics*, 92, 21-6, (2004).
- [98] Harun M.H., Saion E., Kassim A., Hussain M.Y., Mustafa I.S., Omer M.A.A., Temperature Dependence of AC Electrical Conductivity of PVA-PPy-FeCl₃ Composite Polymer Films, *Malaysian Polymer Journal*, 3, 24-31, (2008).
- [99] Xu, Q., Li Y., Feng W., Yuan X., Fabrication and Electrochemical Properties of Polyvinylalcohol/Poly(3,4- ethylenedioxythiophene) Ultrafine Fibers via Electrospinning of EDOT Monomers with Subsequent *in-situ* Polymerization, *Synthetic Metals*, 160, 88-93, (2010).
- [100] Çetiner, S., Karakaş, H., Cıobanu, R., Olariu, M., Kaya, N.U.,Ünsal, C., Kalaoglu, F., Saraç S.A., Polymerization of pyrrole derivatives on polyacrylonitrile matrix, FTIR–ATR and dielectric spectroscopic characterization of composite thin films, *Elsevier, Synthetic Metals*, 160, 1189–1196, (2010).
- [101] Chronakis, I.S., Grapenson, S., Jakob, A., Conductive Polypyrrole Nanofibers via Electrospinning: Electrical and Morphological Properties, *Polymer*, 47, 1597–1603, (2006).

- [102] Lee S., Obendorf, S., Use of Electrospun Nanofiber Web for Protective Textile Materials as Barriers to Liquid Penetration, *Textile Research Journal*, 77, 696, (2007).
- [103] Chen, R., Zhao S., Han G., Dong J., Fabrication of The Silver/Polypyrrole/Polyacrylonitrile Composite NanoFibrous Mats, *Materials Letters*, 62, 4031–4, (2008).
- [104] Li X., Hao X., Y, H., Na H., Fabrication of Polyacrylonitrile/Polypyrrole (PAN/PPy) Composite Nanofibres and Nanospheres with Core–Shell Structures by Electrospinning, *Materials Letters*, 62, 1155-8, (2008).
- [105] Shenoy, S. H., Supercritical carbon dioxide aided preparation of Conductive Polyurethane–Polypyrrole Composites, *J. of Supercritical Fluids*, 28 , 233–239, (2004).
- [106] Wang, Y., Sotzing, G., ve Weiss, R. A., Preparation of Conductive Polypyrrole/Polyurethane Composite Foams by In situ Polymerization of Pyrrole, *Chem. Mater.*, 20, 2574–2582, (2008).
- [107] Madl, C. M., Kariuki P. N., Gendron, J., Piper, L. F.J., Jones W. E., Vapor Phase Polymerization of Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) on Flexible Substrates for Enhanced Transparent Electrodes, *Synthetic Metals*, 161, 1159– 1165, (2011).
- [108] Li M, Li H, Zhong W, Zhao Q, Wang D., Stretchable Conductive Polypyrrole/Polyurethane (PPy/PU) Strain Sensor with Netlike Microcracks for Human Breath Detection, *Applied Materials & Interfaces*, 6(2):1313-1319, (2014).
- [109] Chwang, C.P, Liu, C.D, Huang S.W., Chao D.Y., Lee S.N., Synthesis and Characterization of High Dielectric Constant Polyaniline/Polyurethane Blends, *Synthetic Metals*, 142, 275–281, (2004).
- [110] Khan, M. W., Kumar R., “Choudhary RJ, Srivastava JP, Patil SI, Choi WK: Electrical Transport and 1/f Noise Properties of LaFe_{1-x}Ni_xO₃ (x = 0.3, 0.4 and 0.5) Thin Films”, *J Phys D*, 41, 434, (2008).
- [111] Yanılmaz, M., Kalaoğlu, F., Karakaş, H., Saraç, A.S., Effects of Polypyrrole on The Characteristics of Polyurethane Based Composites, *Tekstil ve Konf.*, 1, 1-9, (2011).
- [112] Lorenzini, R.G, Kline, W.M., Wang, C.C, Ramprasad, R., Sotzing G.A., The Rational Design of Polyurea & Polyurethane Dielectric Materials, *Elsevier, Polymer*, 1-5, (2013)
- [113] Akcalı, K., Bulut M. O., Plazma Teknolojilerinin Yün Elyafı Üzerindeki Etkileri Üzerine Bir İnceleme, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi (Journal of Engineering Science and Design)*, Cilt:2 Sayı:1 s.65-72, (2012).
- [114]. http://tr.wikipedia.org/wiki/Taramal%C4%B1_elektron_mikroskobu, 06/05/2015.
- [115] Performing van der Pauw Sheet Resistance Measurements Using the Keithley S530 Parametric Tester, Number 3180, (2012).

- [116] Pradhan, K.C., Nayak, P.L., Synthesis and Characterization of Polyurethane Nanocomposite from Castor Oil- Hexamethylene Diisocyanate (HMDI), *Pelagia Research Library*, 3(5), 3045-3052, (2012).
- [117] <http://scholarbank.nus.edu.sg/bitstream/handle/10635/14901/09chp5.pdf?sequence=9>, 07.05.2015.
- [118] Kaynak A., DC Conduction in Electrochemically Synthesized Polypyrrole Films, *Turkish Journal of Chemistry*, 22, 81-86, (1998).
- [119] Saafan SA, El-Nimr MK, El-Ghazzawy EH, Study of Dielectric Properties of Polypyrrole Prepared using Two Different Oxidizing Agents, *Journal of Applied Polymer Science*, 99:3370-337, (2006).
- [120] Kim, J., Kim, Y.C., Ahn, W., Kim, C.Y., 1993, Reaction Mechanisms of Polyacrylonitrile on Thermal Treatment, *Polymer Engineering and Science*, 33, 1452–1457, (1993).
- [121] Saville, P., Polypyrrole Formation and Use, *Defence Research and Development*, Canada, (2005).
- [122] Cheng S-A., Otero T.F., Electrochemical Synthesis and Physical Characterization of a Compact Hybrid Film Polypyrrole/PW 12 O³⁻₄₀, *Journal of Material Science Letters*, 20, 1055– 1057, (2001).
- [123] Yasir A., Kashma, S., Kumar V., Sonkawade, R.G, Dhaliwal, A.S., Polypyrrole Microspheroidals Decorated with Ag Nanostructure: Synthesis and Their Characterization, *Applied Surface Science*, 280, 950–956, (2013).
- [124] N. M. Ekramul Mahmud H.N.M., Kassim, a., Zulkarnain Z. and Mat Yunus W.M., Electronic, Conducting Polymer Composite Films with Enhanced Mechanical Properties, *Science Asia*, 31: 313-317, (2005).
- [125] Lim S.P., Alagarsamy Pandikumar A., Lim Y.S., Huang N.M. and Lim H.N., In-situ Electrochemically Deposited Polypyrrole Nanoparticles Incorporated Reduced Graphene Oxide as an Efficient Counter Electrode for Platinum-Free Dye-Sensitized Solar Cells, *Scientific Report*, 4:5305, 1-7, (2014).
- [126] Su N., Li H.B., Yuan S.J., Yi S.P. and Yin E.Q., Synthesis and Characterization of Polypyrrole Doped with Anionic Spherical Polyelectrolyte Brushes, *Express Polymer Letters*, Vol.6, No.9, 697–705, (2012).
- [127] Chipara, M., Skomski, R. And Sellmyer D.J., Electrodeposition and Magnetic Properties of Polypyrrole-Fe Nanocomposites, *Published in Materials Letters*, 61:11–12, 2412–2415, (2007).
- [128] <http://www.tainst.com>, TA Instruments, Inc., Thermal Solutions, Characterization of Polyurethane by TGA and Hi-ResTM TGA, 05/05/2015.
- [129] Wen, T. C., Hung, S. L., Digar, M., Effect of Polypyrrole on The Morphology and Ionic Conductivity of TPU Electrolyte Containing LiClO₄, *Synthetic Metals*, 118, 11-18, (2001).

- [130] Khan, M.A.M, Kumar, S., Ahamed, M., Alrokayan, S.A., and AlSalhi, S.M., Structural and Thermal Studies of Silver Nanoparticles and Electrical Transport Study of Their Thin Films, *Nanoscale Research Letter*, 1-8, (2011).
- [131] Fang T. D., Lu Y., Electromagnetic composite films based on polypyrrole hydro-sponge and Fe₃O₄ ferrofluid, *Synthetic Metals* 159 ; 2101–2107, (2009).
- [132] Chitte H. K., Bhat N. V., Walunj V. E., Shinde G. N., Synthesis of Polypyrrole Using Ferric Chloride (FeCl₃) as Oxidant Together with Some Dopants for Use in Gas Sensors, *Journal of Sensor Technology*, 1, 47-56 doi:10.4236/jst.12007, (2011).
- [133] Saafan, S.A., El-Nimr M.K., El-Ghazzawy E.H., Study of Dielectric Properties of Polypyrrole Prepared using Two Different Oxidizing Agents, *Journal of Applied Polymer Science*, 99:3370-3379, (2006).
- [134] Shinde, S.S., Gund, G.S, Dubal, D.P., Jambure, S.B, Lokhande, C.D., Morphological Modulation of Polypyrrole Thin Films Through Oxidizing Agents and Their Concurrent Effect on Supercapacitor Performance, *Electrochimica Acta*, 119, 1– 10, (2014).
- [135] Onar, N., Akşit Cireli A., Ebeoglugil M.F., Birlik I., Çelik E., Ozdemir I., Structural, Electrical, and Electromagnetic Properties of Cotton Fabrics Coated with Polyaniline and Polypyrrole, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 2003-10, (2009).
- [136] Di Zhang, Amar B. Karki, Dan Rutman, David P. Young, Andrew Wang, David Cocke, Thomas H. Ho, Zhanhu Guo, Electrospun polyacrylonitrile nanocomposite fibers reinforced with Fe₃O₄ nanoparticles: Fabrication and property analysis, *Polymer*, 50-4189–4198, (2009).
- [137] Kremer, F., Schönhals. A., Broadband Dielectric Spectroscopy (22.Basım). Berlin, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag Yayınları, (2003).
- [138] Hakansson E., Lin T., Wang H., Kaynak A., “ The Effects of Dye Dopants on The Conductivity and Optical Absorption Properties of Polypyrrole” , *Synthetic Metals*, 156, 1194– 1202, (2006).
- [139] Bansal L. and. El-Sherif M. A., “1-5 Naphthalenedisulphonic Acid Doped Polypyrrole Thin Films as Coatings to Optical Fibers for Organophosphate Sensing”, *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems*, 3(2), 230-252, (2010).
- [140] Gonzalez-Tejera, M.J., La De Plaza, M. A. De Sanchez La Blanca, E., Hernandez-Fuentes, I., “Electrochemical, FTIR and Morphological Study of Polypyrrole Polystyrenesulphonate Conducting Films”, *Polymer International*, 31(1) : 45-50. (1993).
- [141] Graziella, T., Edgar, A. S., Salvador, C. N., Yvonne, P. M., Gilberto, O. C., Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD, *Journal of Applied Polymer Science*, 114 · DOI: 10.1002/app.31096, (2010).

- [142] Wanga, J.P, Xuea, P.,Tao X.M., Strain Sensing Behavior of Electrically Conductive Fibers Under Large Deformation, *Materials Science and Engineering A*, 2863–2869, (2011).
- [143] Pham, G.T., Park, Y.B., Liang, Z., Zhang, C., Wang, B., Processing and Modeling of Conductive Thermoplastic/Carbon Nanotube Films for Strain Sensing, *Composites Part B Engineering*, 209-216, (2008).
- [144] Das, A., Krishnasamy, J., Alagirusamy, R., Basu A., “Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of SS/PET Hybrid Yarn Incorporated Woven Fabrics”, *Fibers and Polymers*, 15(1), 169-174, (2014).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı : Sema
Soyadı : SAMATYA
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Tarihi : 23.09.1989
Doğum Yeri : İzmit
e-mail : samatyasema@hotmail.com

Eğitim

Derece	Alan	Üniversite	Yıl
Lisans	Tekstil Mühendisliği	Çukurova Üniversitesi	2008 – 2012
Yüksek Lisans	Tekstil Mühendisliği	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi	2012 – 2015
Master's Degree	Fibrous Material Technology Engineering	Universitat Politècnica de Catalunya	2014 – 2015

Görev aldığı projeler:

“Investigation of The Atmospheric Corona Plasma Effect to Dyeability of The PLA (polylactic acid) Fabrics Knitted from Textured PLA Fibers” (Universitat Politècnica de Catalunya, Master's Thesis Project), (09/2014 - 01/2015)

“Poliüretan(PU) – Polipirol (PPy) Kompozit Tekstil Yüzeylerinin Elektriksel ve Sensör Özelliklerinin İncelenmesi”, (Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projesi), (12/2013 - 09/2014).

“İletken Polimerler Varlığında Oluşturulan Kompozit Tekstil Yüzeylerinin Elektriksel, Elektromanyetik Kalkanlama ve Sensör Davranışlarının Araştırılması”, (TÜBİTAK Projesi 112M265), (11/2012 - 09/2014).

“Kişisel ve Mülkiyet Koruyucu Teknik Tekstiller”, (Lisans Bitirme Projesi), (02/2012 - 05/2012).

“Yapay Liflerin Oluşumu, Önemli Yapay Liflerin Üretimi ve Yapay Lif Teknolojisindeki Gelişmeler”, (Lisans Tekstil Projesi), (09/2013 - 01/2014).

Yabancı Dil

İngilizce

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında yayınlanan bildiriler

1. **Samatya, S.**, Akdoğan I.C., Canal J., Cetiner, S., “ Increasing of The Dyeability of PLA (polylactic acid) Fabrics through Atmospheric Corona Plasma” 7th International R&D Brokerage Event in Turkish Textile and Clothing Sector, 27th to 29th May 2015, Bursa/Turkey
2. **Samatya, S.**, Cetiner, S., Sarac, A.S., "Strain Sensing Behavior of Electrically Conductive Polyurethane Composite Films", 14th AUTEX World Textile Conference, May 26th to 28th 2014, Bursa/Turkey.
3. **Samatya, S.**, Cetiner, S., "Polypyrrole Doped Conductive Polypropylene Nanocomposite Yarn Production", 5th International R&D Brokerage Event in Turkish Textile and Clothing Sector, 4th to 5th April 2013, Bursa/Turkey
4. **Samatya, S.**, Kertmen, M., Gemci, R., “Providing Isolation Heat and Moisture Composite Yarn Production”, 5th International R&D Brokerage Event in Turkish Textile and Clothing Sector, 4th to 5th April 2013, Bursa/Turkey
5. Kertmen, M., **Samatya, S.**, Gemci, R., “Against The Hazards of Baby Falls Specifically Designed System for Using in Hospital or Educational Purposes”, 5th International R&D Brokerage Event in Turkish Textile and Clothing Sector, 4th to 5th April 2013, Bursa/Turkey
6. **Samatya, S.**, Kertmen, M., Remzi, G., “Ethereal Oil Added Nanocomposite FiberProduction”, International R&D Brokerage Event of “Innovative and Functional Textile Products”, 1st June 2013, Istanbul/Turkey
7. **Samatya, S.**, Cetiner, S., "Bicomponent Fiber Production with Polypropylene (PP) and Conductive Polyvinyl Alcohol (PVA)", International R&D Brokerage Event of “Innovative and Functional Textile Products”, 1st June 2013, Istanbul/Turkey
8. Kertmen, M., **Samatya, S.**, Gemci, R., “Table Designing Strong Enough to Earthquake” International R&D Brokerage Event of “Innovative and Functional Textile Products”, 1st June 2013, Istanbul/Turkey

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında yayınlanan bildiriler

1. **Samatya, S.**, Tasci, B., Sirin, S., Cetiner, S., "Polypyrrole Based Nanocomposites for Conductive Textiles", 9th National Conference on Nanoscience and Nanotechnology (NanoTR), 24th to 28th June 2013, Erzurum/Turkey
2. Tasci, B., **Samatya, S.**, Sirin, S., Cetiner, S., Dolaz, M., "Development of Silver Nanoparticles on P(AN-co-VAc) Nanofibers Prepared by Electrospinning", 9th National Conference on Nanoscience and Nanotechnology (NanoTR), 24th to 28th June 2013, Erzurum/Turkey

Hobiler

Yürüyüş yapmak, araştırma yapmak