



POLİANİLİNE VE POLİPİROL KAPLANAN PAMUKLU KUMAŞLARIN ELEKTROMANYETİK KORUYUCULUK VE İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ

Aysun AKŞİT, Nurhan ONAR
Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Tekstil Mühendisliği Bölümü
Işıl KAYATEKİN, M.Faruk EBEOĞLUGİL, Erdal ÇELİK, İsmail ÖZDEMİR
Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Malzeme ve Metalürji Mühendisliği Bölümü

ÖZET

Bu çalışmada polianilin ve polipirol ile kaplanan pamuklu kumaşların iletkenlik, dielektrik ve elektromanyetik özellikleri karakterize edilmiş ve karşılaştırılmıştır. Bu amaç için anilin ve pirol monomer olarak kullanılmış ve kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile pamuklu kumaş üzerinde in-situ polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. İletken polimerler ile yapılan kaplamalar pamuklu kumaşa 10^{-2} S/cm mertebesinde iletkenlik sağlamıştır. Ortalama elektromanyetik koruma etkinliği ve ortalama absorpsiyon değerleri sırasıyla polianilin için 3,8 dB ve %48 ve polipirol için 6 dB ve %50 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak polianilin ve polipirol ile kaplanan kumaşların iletkenlik ve elektromanyetik koruyuculuk özellikleri arasında büyük farklılık görülmemiştir.

Anahtar Sözcükler : İletken polimerler, kimyasal oksidatif polimerizasyon, pamuklu kumaş, elektromanyetik koruma etkinliği

ELECTROMAGNETIC SHIELDING AND CONDUCTIVITY PROPERTIES OF POLYANILINE AND POLYPYRROLE COATED COTTON FABRIC

ABSTRACT

In the study, the conductivity, dielectric and electromagnetic properties of cotton fabrics coated with polyaniline and polypyrrole were characterized and compared. For the aims, anilin and pyrrole were used as monomer and in-situ polymerization on cotton fabric by chemical oxidative polymerization was carried out. The cotton fabric coated conductive polymers achieved electrical conductivity of 10^{-2} S/cm. Average electromagnetic shielding efficiency and average absorption values of polyaniline were respectively 3.8 dB and 48% and these values of polypyrrole were respectively 6 dB and 50 %. Consequently, we did not observed the significant difference between the values of conductivity, dielectric parameters and electromagnetic parameters of polyaniline and polypyrrole coated fabrics.

Keywords :Conductive polymers, chemical oxidative polymerization, cotton fabric, electromagnetic shielding efficiency

1. GİRİŞ

Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid ve Alan Heeger iletken polimerlerin keşif ve gelişimi ile kimya alanında 2000 yılı Nobel Ödülü almıştır [1]. O günden günümüze iletken polimerler yoğun olarak araştırılmaktadır. En yaygın olarak araştırılan iletken polimerler polianilin, polipirol, politiofen gibi polimerlerdir. Polianilin (PAni) ve polipirol (PPy) eşsiz elektrokimyasal özellikleri, yüksek iletkenlikleri, kolay sentez ve ısı, çevresel ve kimyasal etkilere dayanıklılık bakımından avantaj sağlamaktadır. Fakat endüstriyel uygulamalarda düşük işlenebilirlik ve düşük mekanik özellikleri sorun yaratmaktadır. Yalıtkan materyallerin iletkenlikleri 10^{-12} S/cm iken, bu polimerleri iletkenlikleri 10^{-5} ve 10^2 S/cm arasındadır [2]. İletken polimerlerle kaplama için elektrokimyasal polimerizasyon, kimyasal polimerizasyon, aşılama polimerizasyon, plazma polimerizasyon gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. İletken polimerler iletken kaplamalar, şarj edilebilir piller, ışık emisyon diyotları, gaz sensörleri elektrokromik akıllı pencereler, elektromanyetik koruyucu malzemeler, antistatik uygulamalar gibi çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir [3]. Uzay teknolojisi, navigasyon, telekomünikasyon, uçak teknolojisi, elektronik araçların ve kablosuz sistemlerin hızla çoğalması birkaç yılda elektromanyetik müdahalelerin zararlarını ve elektromanyetik kirliliği artırmıştır [4]. Elektromanyetik dalgaların yarattığı diğer önemli problem ise sağlığa zararlarıdır. Dünya sağlık organizasyonu (WHO) çevredeki yoğun elektromanyetik dalgaların biyolojik etkilerinin bulunduğunu ileri sürmektedir [5]. Dolayısıyla iletken polimerler elektromanyetik korumada, elektromanyetik yük dağıtımında ve görünmezlik teknolojilerinde önem kazanmıştır [4]. Ayrıca tekstil materyalleri de esneklik özellikleri ile çeşitli kullanım alanlarında avantaj sağlamaktadır.

Dhawan ve ark. 8-12 GHz frekans bölgesinde PAni kaplanan kumaşların (-3dB)-(-11dB) koruma etkinliğine sahip olduğunu bulmuşlardır [6]. Dhawan ve ark. başka bir çalışmada PAni kaplanan silika kumaşın ve poliester kumaşın 101 GHz frekansta 35 dB ve 21 dB koruma etkinliği gösterdiğini tespit etmişlerdir [7]. Marchant ve ark. PPy kaplanan E-tipi cam kumaşın 2-18 GHz bölgesinde en yüksek refleksiyon kaybını -13 dB olarak tespit etmişlerdir [8]. Hakansson ve ark. PPy kaplanan pamuklu kumaşın 1-18 GHz frekans bölgesindeki koruma etkinliğini -8.68 dB olarak bulmuşlardır [9]. Kim ve ark. kimyasal ve elektrokimyasal yöntem ile PPy kaplanan poliester kumaşın 1,5 GHz frekansa kadar geniş bir frekans

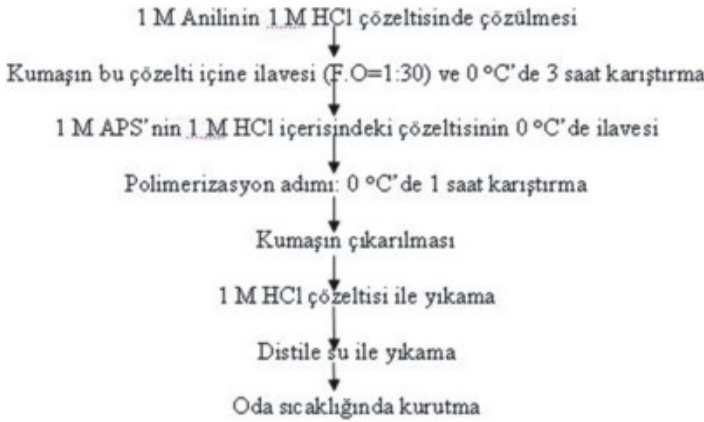
bölgesinde koruma etkinliğini 36 dB olarak bulmuşlardır [10].

Bu çalışmada, pamuklu kumaş PAni ve PPy polimerleri ile kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplanan kumaşların ve ham kumaşın, elektromanyetik özellikleri, iletkenlik ve dielektrik özellikleri ölçülmüştür. Ayrıca FTIR (Fourier Transform Infra-red Spektroskopisi) ve XRD (X-Işınları Difraktometresi) analizi ile kumaşların yapı analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca UV geçirgenlik, mukavemet ve renk haslıkları gibi çeşitli tekstil özellikleri incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

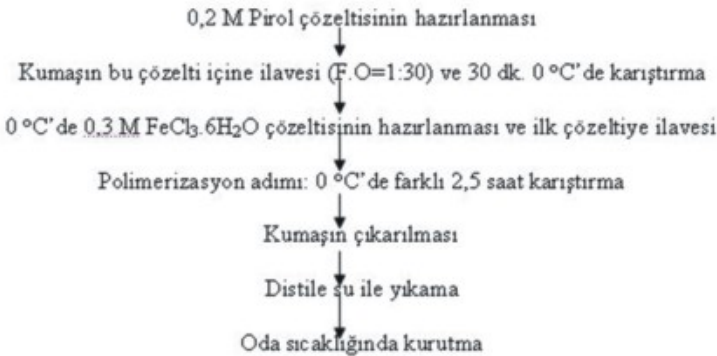
Anilin ve pirol monomerlerinin polimerizasyonu kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaç için anilin ($C_6H_5NH_2$) ve pirol (C_4H_4NH) monomer olarak, amonyum persülfat (APS, $(NH_4)_2S_2O_8$) ve demir klorür ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) oksidatif madde olarak, hidroklorik asit proton dopantı olarak (anilin polimerizasyonu için) olarak kullanılmıştır. Haşılı sökülmiş, kasarlanmış ve ağartılmış 20/10 kanvas kumaş ($239 g/m^2$, 22 tel/cm çözgü sıklığı, 22 tel/cm atkı sıklığı) üzerinde kaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Anilin monomerinin kumaş üzerinde in-situ polimerizasyonu için ilk olarak 1 M anilin monomeri 1 M hidroklorik asit çözeltisinde çözölmüştür. Bu çözeltinin pH değeri ölçülmüş ve pH:3,62 olarak bulunmuştur. Bu çözeltiye pamuklu kumaş daldırılmıştır. Flotte oranı 1:30 olarak çalışılmıştır. Kumaşların daldırılmış olduğu çözelti 3 saat $0^\circ C$ 'de su-buz banyosu içinde karıştırılarak bekletilmiştir. Daha sonra bu kumaşlara $0^\circ C$ 'ye soğutulmuş 1 M amonyum persülfatın (APS) 1 M HCl içindeki çözeltisi damlatarak ilave edilmiştir. Bu karışımın pH değeri pH:0,15 olarak ölçülmüştür. Anilin ve oksidantın çözeltideki son konsantrasyonu 0,5 M'dir. Bu çözelti ile kumaşlar 1 saat $0^\circ C$ 'de su-buz banyosu içinde muamele edilmiştir. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra kumaşlar çıkarılmış, reaksiyona girmeyen monomer ve aşırı amonyum persülfatı uzaklaştırmak için 1 M hidroklorik asit çözeltisiyle yıkanmıştır. Daha sonra aşırı HCl moleküllerini uzaklaştırmak için eşit hacimde distile su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Emeraldin yeşili renginde kumaşlar elde edilmiştir. PAni ile kumaşın kaplanması işlemi şematik olarak Şekil 1'de gösterilmiştir. Ayrıca çözeltideki PAni çökeltileri 12 μm gözenek çapına sahip filtre kağıdından (Whatsman) filtre edilmiş, 1 M HCl çözeltisi ile yıkanmış ve renksiz bir çözelti elde edilene kadar metanol ile yıkanmıştır. Bu tozlar $50^\circ C$ 'de 24 saat etüvde kurutulmuştur [11].



Şekil 1. PANi polimeri ile pamuklu kumaşın kaplanması için işlem akışı

Pirol monomerinin kumaş üzerinde in-situ polimerizasyonu için ilk olarak 0,2 M pirol distile su içerisinde çözülmüştür. Bu çözeltinin pH değeri ölçülmüş ve pH:5 olarak bulunmuştur. Bu çözelti içerisine kumaş ilave edilmiştir. Karışım 30 dk. 0-5°C su-buz banyosunda karıştırılmıştır. Aynı olarak 0,3 M FeCl₃.6H₂O aynı hacimde distile su içerisinde çözülmüştür. Bu çözelti 30 dk. sonrasında ilk karışıma ilave edilmiştir. Bu karışımın pH değeri pH:1,37 olarak ölçülmüştür. 0-5°C'de karıştırma işlemine 2,5 saat devam edilmiştir. 1:30 flote oranında çalışılmıştır. Her iki karışım eşit hacimlerde hazırlandığı için, son çözeltide pirol ve FeCl₃.6H₂O'un miktarı sırasıyla 0.1 M ve 0.15 M'dir. 2,5 saat sonrasında kumaş örnekleri çıkarılmış ve distile su ile durulanmıştır (Şekil 2). Kumaş örnekleri oda sıcaklığında kurutulmuştur [12].



Şekil 2. PPy polimeri ile pamuklu kumaşın kaplanması için işlem akışı

Ayrıca aynı işlem prosedürü kullanarak PPy tozları üretilmiştir. Polimerizasyon çözeltisi filtre edilmiş, saf su ile ve metanol ile yıkanmıştır. 60°C'de 24 saat kurutulmuş ve öğütülmüştür.

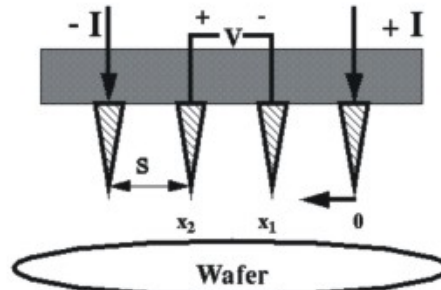
3. KARAKTERİZASYON

İletkenlik ölçümü Keithley 2400 sourcemeter kullanarak 4-nokta prob (4-point probe) yöntemine göre

gerçekleştirilmiştir. 4 adet eşit aralıklı prob kullanılmıştır. İki dış prob boyunca sabit akım geçirmek için sabit akım kaynağı kullanılmıştır (Şekil 3). İç kısma yerleştirilen iki prob boyunca voltaj düşüşü okunmuştur. Örneğin iletkenliği aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$\sigma(S/cm) = \frac{l}{dW} \times \frac{I}{V}$$

Burada σ , elektrik iletkenliği, l problar arasındaki uzaklık (1 cm), d örneğin kalınlığı (örn. kumaşın kalınlığı), W probun uzunluğu (1 cm), I dış problar boyunca geçirilen akım ve V iç problar boyunca voltaj düşüşü değerleri göstermektedir [13].



Şekil 5. 4 prob yöntemi ile iletkenlik ölçümünün şematik olarak gösterimi [14]

Kaplanan kumaşların elektriksel ve dielektrik özellikleri Novocontrol Alpha-N yüksek çözünürlük dielektrik analizör kullanılarak AC volt kullanılarak (3 volt) ölçülmüştür.

Kaplanan kumaşların kalınlığı R&G Kumaş Kalınlık Ölçüm Cihazı (Model 320, James H.Heal & Co. Ltd.U.K.) kullanılarak ölçülmüştür.

Kaplama işleminden önce ve sonra kumaşların kuru ağırlıkları tespit edilmiş ve kütleli artış miktarları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

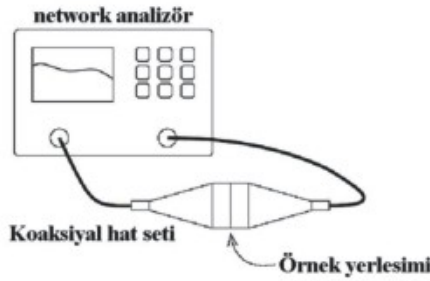
$$W_{kut.art.}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

Burada, w_1 işlem görmemiş kumaşın kuru ağırlığını, W_2 işlem gören kumaşın kuru ağırlığını ve $W_{kut.art.}$ işlem gören kumaşın kütleli artış değerini göstermektedir [15].

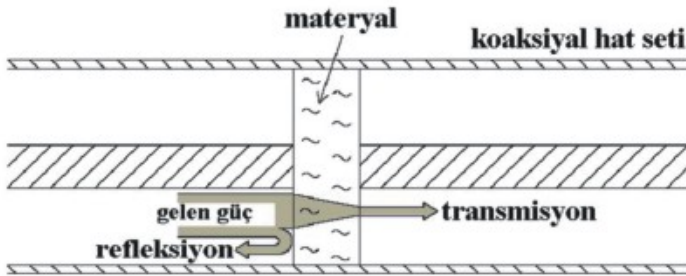
Pani ve PPy kaplanan kumaşların FTIR spektrofotometre ile (PerkinElmer Inc., Beaconsfields, UK) absorpsiyon spektrasi 4000-400 cm⁻¹ bölgesinde oda sıcaklığında ölçülmüştür.

Rigaku D Max-2200/PC X-ışınları difraktometresi (Rigaku Corp., Tokyo, Japan) kullanarak 40 kV ve 20 mA, monokromatik Cu K α ışınması ile, 80/dk tarama hızında θ -2 θ mod ve 2 θ tarama modunda PANi ve PPy kaplanan kumaşların ve toz örneklerinin X-ışınları paterni belirlenerek faz analizi yapılmıştır.

Kumaşların elektromanyetik parametreleri transmisyon/refleksiyon metodu ile 6-14 GHz, 5-6 GHz ve 50 MHz-4 GHz frekans bölgesinde ölçülmüştür. Network Analizör HP8720D kullanarak tüm örnekler için refleksiyon parametresi S₁₁ ve transmisyon parametresi S₂₁ belirlenmiştir. S₁₁ ve S₂₁ parametreleri (S-parametreleri) sırasıyla refleksiyon ve transmisyon katsayıları temsil etmektedir. Şekil 4 şematik olarak ölçüm düzeneğini göstermektedir. Öncelikle network analizör ve koaksiyal hat düzeneği kalibre edilmiştir. Şekil 5'de gelen güç ve network analizör tarafından ölçülen yansıyan ve geçen güç gösterilmiştir.



Şekil 4. Network analizör ve koaksiyal hat yerleşimi ile ölçüm sistemi



Şekil 5. Örnek üzerine gelen, yansıyan ve geçen güç için şematik gösterim

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

$$R = \left| \frac{E_r}{E_i} \right|^2 = |S_{11}|^2 \quad (3)$$

$$T = \left| \frac{E_t}{E_i} \right|^2 = |S_{21}|^2 \quad (4)$$

$$A + T + R = 1 \quad (5)$$

Burada E_i, E_r ve E_t; sırasıyla gelen elektrik alanı, yansıyan elektrik alanı ve geçen elektrik alanını göstermektedir. A,

R ve T; 0 ve 1 arasında değerlere sahip olabilir.

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

$$SE = 10 \log \left| \frac{P_1}{P_2} \right| = 20 \log \left| \frac{E_1}{E_2} \right| \text{ (decibels, dB)} \quad (6)$$

Burada P₁, P_r ve P_t sırasıyla gelen, yansıyan ve geçen gücü göstermektedir [16, 10].

Kumaşların kopma mukavemeti özellikleri Instron 4411 Tensile Tester kullanılarak ASTM D5035-90 (sökülmüş şerit) standardına göre yapılmıştır [17].

Kaplanan kumaşların ve işlem görmemiş kumaşın UV-koruyuculuk özelliği Australian/New Zealand Standard AS/NZS 4399:1996'a göre Camspec M350 UV/Visible spektrofotometre kullanarak ölçülmüştür [18].

Kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları BS EN ISO 105-C06-A1S standardına göre Linitest plus aparatı (Atlas, Germany) kullanarak belirlenmiştir [19].

Kumaşların sürtmeye karşı renk haslığı BS EN ISO 105-X12 standardına göre krokmetre (A.A.T.C.C., Atlas Electric Devices Co., Chicago, U.S.A.) kullanarak belirlenmiştir [20].

Kumaşların ışık haslığı Atlas Xenotest Alpha (Etki Ltd. Şti., İstanbul, Türkiye) cihazı kullanılarak BS EN ISO 105-B02 standardına göre yapılmıştır [21].

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 İletkenlik ölçüm sonuçları

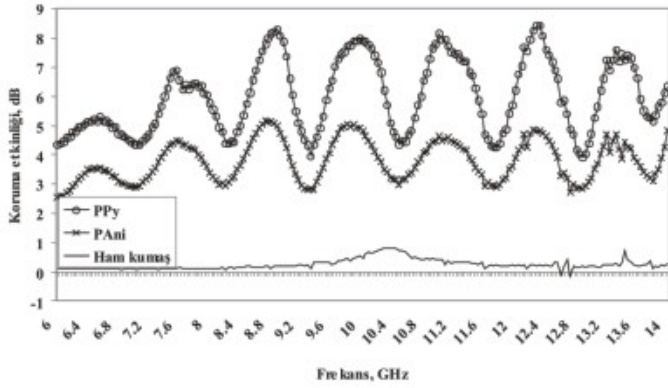
PPy ve PANi iletken polimerleri ile kaplanan kumaşların iletkenlik, direnç, kalınlık ve kütleli artış değerleri Tablo 1'de gösterilmiştir. Ham kumaş yalıtkan özellik gösterirken, PANi ve PPy ile kaplanan kumaşların iletkenlik değerleri 10⁻² S/cm mertebesine kadar yükselmiştir.

Tablo 1. PPy ve PANi iletken polimerleri ile kaplanan kumaşların iletkenlik, direnç, kalınlık ve kütleli artış değerleri

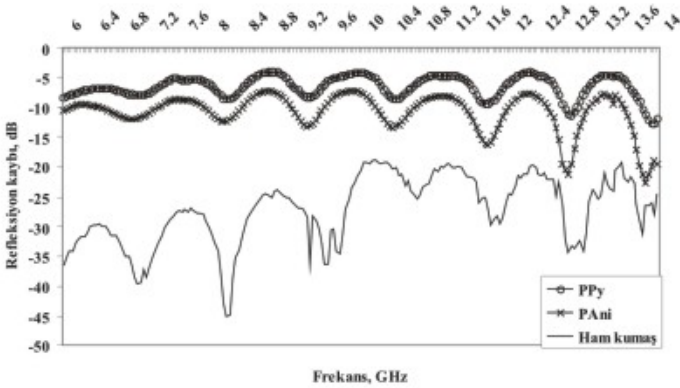
Örnek	Kalınlık, mm	İletkenlik, σ , S/cm	Direnç, Ω	Kütleli artış, %
İşlemsiz kumaş	0,55	-	Aşırı direnç	-
PPy kaplanan kumaş	0,62	0,0315	512	8,3
PANI kaplanan kumaş	0,65	0,044	329,7	9,03

4.2 Elektromanyetik ölçüm sonuçları

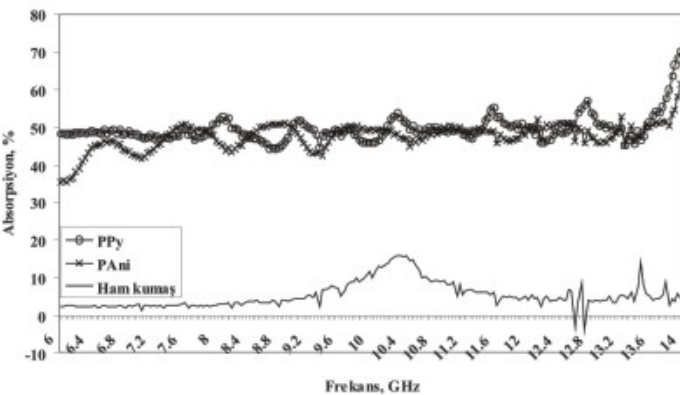
Şekil 6, 7 ve 8, PANi ve PPy kaplanan kumaşın ve ham kumaşın 6-14 GHz frekans bölgesinde sırasıyla refleksiyon kaybı, koruma etkinliği ve absorpsiyon değerlerini göstermektedir. Polipirol, polianilin ile kaplanan kumaş ve ham kumaşın ortalama koruma etkinliği değerleri 6, 3,8, 0,26 dB; ortalama refleksiyon kaybı değerleri -6,5, -27, -11 dB; ortalama absorpsiyon değerleri sırasıyla % 50, 48 ve 2'dir.



Şekil 6. 6-14 GHz frekans bölgesinde PANi ve PPy kaplanan kumaşların koruma etkinliği grafiği

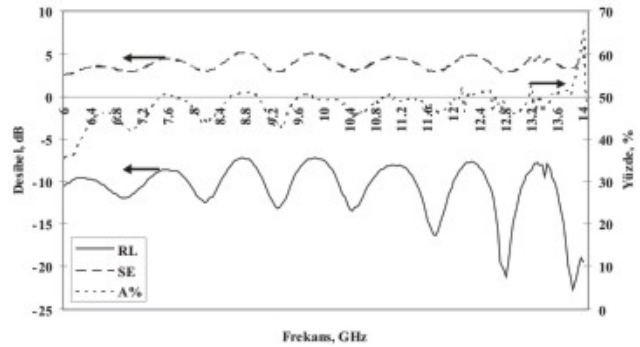


Şekil 7. 6-14 GHz frekans bölgesinde PANi ve PPy kaplanan kumaşların refleksiyon kaybı grafiği

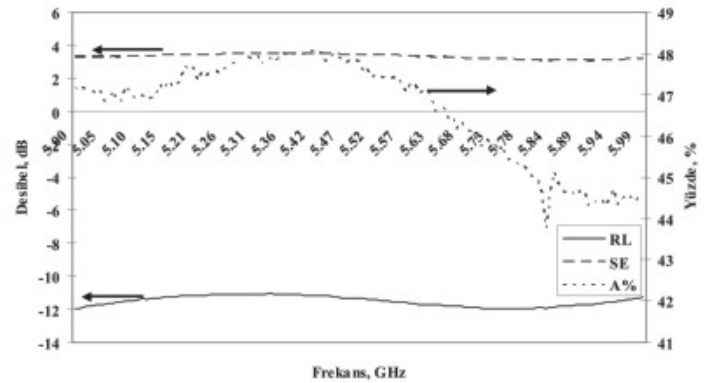


Şekil 8. 6-14 GHz frekans bölgesinde PANi ve PPy kaplanan kumaşların absorpsiyon grafiği

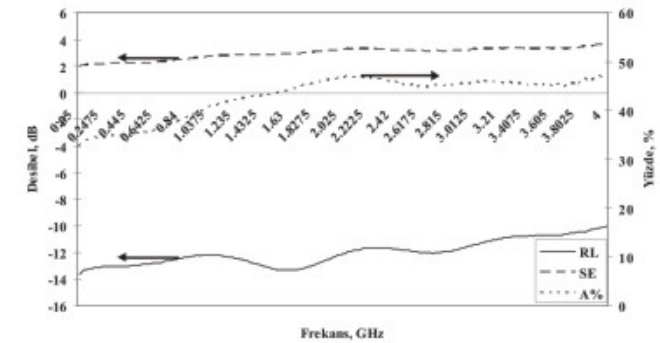
Şekil 9, 10 ve 11 PANi kaplanan kumaşların 6-14 GHz; 5-6 GHz ve 50MHz-4 GHz gibi farklı frekans aralıklarında refleksiyon kaybı (RL), koruma etkinliği (SE) ve absorpsiyon (A) değerlerini aynı grafik üzerinde göstermektedir. 6-14 GHz bölgesinde ortalama RL, SE ve A değerleri sırasıyla -11 dB, 3,8 dB, %48; 5-6 GHz bölgesinde -2,88 dB, 12 dB, %43; 50MHz-4 GHz bölgesinde -2,86 dB, 12 dB, %42 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar göstermektedir ki, frekans azaldıkça koruma etkinliği artmakta, refleksiyon kaybı azalmakta (- işareti kayıp olduğunu göstermektedir) ve absorpsiyon değerleri azalmaktadır



Şekil 9. 6-14 GHz frekans bölgesinde PANi kaplanan kumaşların refleksiyon kaybı (RL), absorpsiyon (A%) ve koruma etkinliği (SE) grafiği



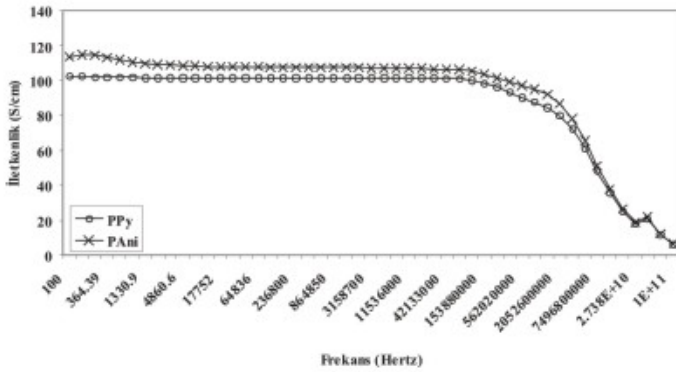
Şekil 10. 5-6 GHz frekans bölgesinde PANi kaplanan kumaşların refleksiyon kaybı (RL), absorpsiyon (A%) ve koruma etkinliği (SE) grafiği



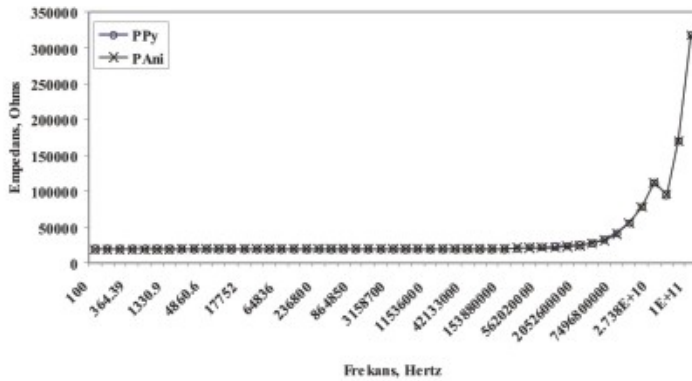
Şekil 11. 50 MHz-4 GHz frekans bölgesinde PANi kaplanan kumaşların refleksiyon kaybı (RL), absorpsiyon (A%) ve koruma etkinliği (SE) grafiği

4.3 Dielektrik ölçüm sonuçları

100 Hertz-100 GHz frekans bölgesinde PANi ve PPy kaplanan kumaşların iletkenlik, empedans ve dielektrik sabiti değerleri sırasıyla Şekil 12, 13 ve 14 'te gösterilmiştir. 100 Hertz-1GHz bölgesinde iletkenlik değerleri PANi için ortalama 10^7 S/cm ve PPy örneği için 100 S/cm olarak tespit edilmiştir. Frekans artmaya devam ettikçe iletkenlik değerleri hızla azalmıştır.

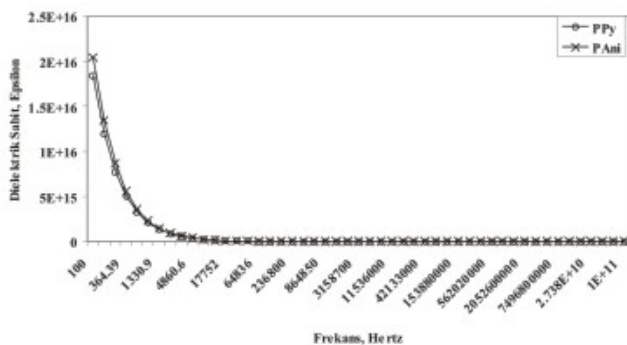


Şekil 12. 100 Hertz- 100 GHz frekans bölgesinde PANi ve PPy kaplanan kumaşların iletkenlik değerleri grafiği



Şekil 13. 100 Hertz- 100 GHz frekans bölgesinde PANi ve PPy kaplanan kumaşların empedans değerleri grafiği

100 Hertz- 1 GHz bölgesinde empedans değerleri PANi için ortalama 19 kΩ ve PPy örneği için 20 kΩ olarak tespit edilmiştir. Frekans artmaya devam ettikçe empedans değerleri hızla artmıştır.

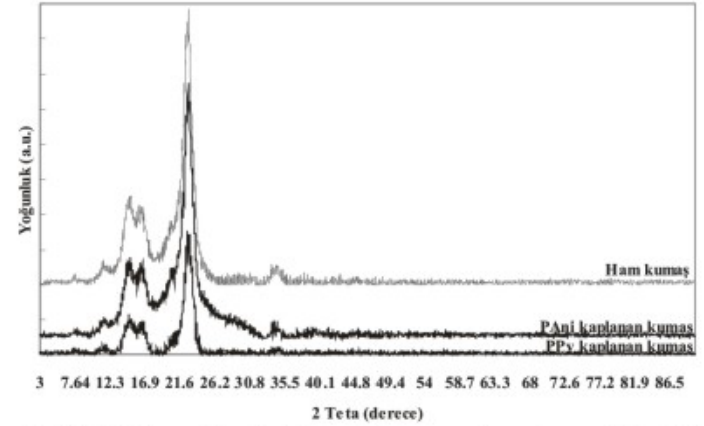


Şekil 14. 100 Hertz- 100 GHz frekans bölgesinde PANi ve PPy kaplanan kumaşların dielektrik sabiti değerleri grafiği

100 Hertz- 100 GHz frekans bölgesinde dielektrik sabiti değerleri PANi ve PPy örneği için yaklaşık benzer özellikler göstermiştir. 100 Hertz- 1 GHz frekans bölgesinde frekans arttıkça dielektrik sabiti değerleri her iki örnek için 10^{16} mertebesinde 10^9 mertebesine düşmüştür.

4.4 XRD ile Yapı Analizi

PANi ve PPy kaplanan kumaş ve ham kumaş için XRD paterni Şekil 15'de verilmiştir.

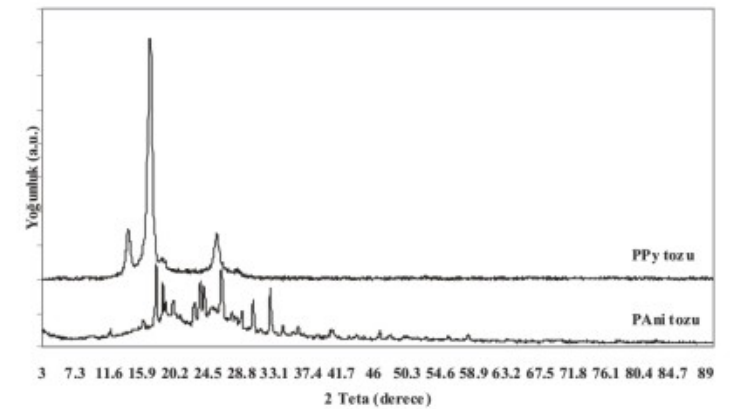


Şekil 15. PANi ve PPy kaplanan kumaş ve ham kumaş için XRD paterni

PANi özellikle 10, 15, 16, 26° civarında pikler göstermiştir. 10,15,16° pikleri selüloz pikleri ile çakışmıştır. Özellikle 26° piki geniş bir piktir ve PANi kaplanan kumaşın paternindeki bu geniş pik PANi kaplamanın amorf yapısını göstermektedir. Kaplanmamış kumaşta bu pik gözlenmemiştir [22,23,24].

PPy kaplanan kumaşın pikleri selüloz pikleri ile çakışmıştır. Fakat pik yoğunluklarında azalma görülmüştür. Bu da PPy kaplamanın kumaşa daha amorf bir yapı kazandırdığını göstermektedir.

PANi ve PPy toz örnekleri için XRD paternleri Şekil 16'de görülmektedir.



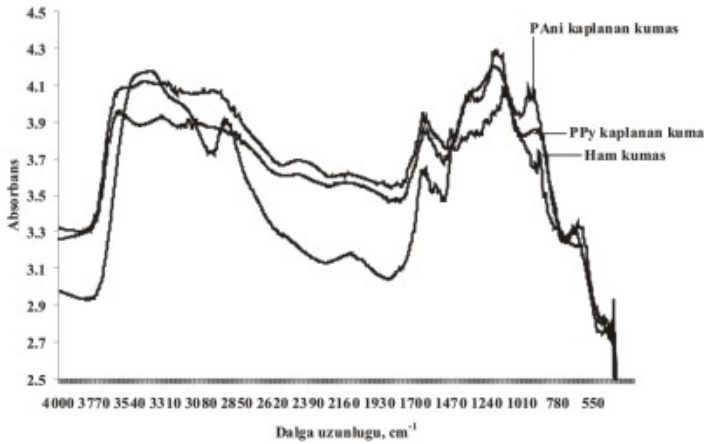
Şekil 16. PANi ve PPy toz örnekleri için XRD paterni

PAni 15, 26° civarında geniş bir pik göstermiştir. İletkenlik arttıkça piklerin keskinliği artmaktadır [22, 23]. Dolayısıyla bu çalışmada üretilen PAni tozları emeraldine tuzu formunda ve iletken formda olduğu için pikler keskindir.

PPy toz örneği 15, 17 ve 25° civarında pikler göstermiştir. Özellikle 25° civarındaki pik PPy katkısından kaynaklanmaktadır[25].

4.5 FTIR spektroskopisi ile yapı analizi

PAni ve PPy kaplanan kumaşlar ve ham kumaş için FTIR spektrumu Şekil 17'de verilmiştir.



Şekil 17. PAni ve PPy kaplanan kumaş ve ham kumaş için FTIR spektrumu

İşlem görmemiş kumaştaki 2918 cm⁻¹ dalga uzunluğundaki band, selülozdaki glukoz birimlerindeki sekonder CH₂OH gruplarındaki CH₂ asimetric gerilme titreşmeleri nedeniyle. PAni ve PPy ile kaplanan kumaşlarda ise PAni veya PPy'nin yapıya ilavesi ile sekonder CH₂OH gruplarının sayısının azalması nedeniyle bu pik ortadan kalkmış veya çok geniş bir band haline dönüşmüştür. Ayrıca işlem görmemiş kumaşta 1468 cm⁻¹'de gözlenen pik OH düzlem içi eğilme titreşmeleri; 1454 cm⁻¹'deki pik CH₂ simetric eğilme titreşmeleri nedeniyle. PAni kaplanan kumaşta CH₂ eğilme titreşmeleri 1350 cm⁻¹ gibi daha düşük dalga uzunluğunda gözlenmiştir. Bunun nedeni hidrojen bağı oluşturacak olan CH₂OH'daki OH grubunun hidrojeni ile PAni'deki klor iyonlarının mümkün etkileşiminden kaynaklanabilir. Bunun sonucu olarak PAni ve PPy'nin selüloz molekülleri ile etkileşiminin CH₂OH'daki OH'ın hidrojeni üzerinden gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Tüm kumaş örneklerinde adsorbe edilen su molekülleri 1648 cm⁻¹'de geniş bir band olarak görünür. PAni ve PPy kaplanan kumaşların bu pikinin absorbansı daha yüksektir. Bu su moleküllerinin çok daha sıkı olarak bağlandığını göstermektedir. Bunun nedeni su molekülleri tarafından

çözülebilir klor iyonlarının varlığı nedeniyle olabilir. PAni ile işlem gören kumaşlarda, PAni'nin kuinoid formunun tuz formu 1538 cm⁻¹'de geniş bir pik olarak gözlenmiştir. PAni'nin karakteristik benzenoid tekrar eden birimleri aynı zamanda 1468 cm⁻¹'de pik olarak gözlenmiştir. PAni kaplanan kumaşta elektron delokalizasyonu nedeniyle PAni'nin kuinoid birimlerinin N=Q=N gerilmeleri nedeniyle 1148 cm⁻¹'deki pik gözlenmiştir[11].

4.6 UV geçirgenlik ölçüm sonuçları

Kaplanan kumaşların ve işlem görmemiş kumaşın UV-koruyuculuk değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. AS/NZS 4399:1996 standardına göre PAni ve PPy kaplanan kumaşların ve ham kumaşın UPF, ort. UVA ve ort. UVB değerleri

	UPF	Ort.UVA (%)	Ort. UVB (%)
İşlemsiz kumaş	5	19,7	9,5
PAni kaplanan kumaş	50+	0,0	0,0
PPy kaplanan kumaş	50+	0,1	0,1

Literatüre göre bazı boyarmaddelerin ve optik beyazlatıcı maddelerin UV koruyuculuk özelliği olduğu bilinmektedir. Renkli iletken polimer kaplamaların da UV koruyuculuk özelliğe sahip olduğu bu çalışmada gösterilmiştir.

4.7 Kumaşların Renk Haslıkları

Kaplanan kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları, sürtmeye karşı renk haslıkları ve ışık haslıkları değerleri Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Kaplanan kumaşların renk haslıkları değerleri

	Işık haslığı	Yaş sürtme haslığı	Kuru sürtme haslığı	Yıkama haslığı- Kirlenmesi	Yıkama haslığı- Renk açılması
PPy kaplanan kumaş	6	3	3	5	3 (daha koyu)
PAni kaplanan kumaş	7	2	3	4/5	1 (mavileşme)

PAni kaplanan kumaş örneği yıkama renk haslığı testinden sonra dedoping etkisi ile löykoemeraldine formuna dönüşmüş ve yalıtkan özellik ve mavi nüans kazanmıştır. PPy kumaş örneğinin ise direnç değeri 512 Ω'dan 15,4 kΩ değerine yükselmiştir. Yıkamada renk kirlenmesi haslıkları ise oldukça yüksektir. Her iki kumaşın da sürtme haslıkları çok düşüktür.

4.8 Kumaşların Mukavemet Özellikleri

Kaplanan kumaşların ve ham kumaşın kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Kaplanan kumaşların ve ham kumaşın kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri

	Kopma Mukavemeti, kgf	Kopma uzaması, %
İşlemsiz kumaş	94,23	23,71
PPy	106,8	18,39
PAni	60,47	14,85

PPy ile işlem sonrasında kumaşların mukavemet değerleri 94,23 kgf'den 106,8 kgf değerine artmıştır. PANi ile işlem sonrasında ise mukavemet değerleri 94,23 kgf'den 60,47 kgf değerine azalmıştır. Kopma uzaması değerleri ise kaplama işlemlerinden sonra düşmüştür. Özellikle PPy kaplanan kumaş örnekleri için mukavemet değerleri artarken kumaşın elastikiyetinin azaldığı sonucuna varılmıştır.

5.SONUÇ

Bu çalışmada PPy ve PANi iletken polimerleri ile pamuklu kumaş kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile kaplanmıştır. PANi ve PPy kaplanan kumaşların elektromanyetik özellikleri, iletkenlik ve dielektrik özellikleri ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. Ham kumaş aşırı direnç gösterirken, PANi ve PPy kaplanan kumaşlar 10^{-2} S/cm mertebesinde iletkenlik değerleri göstermiştir. 6-14 GHz bölgesinde PANi kaplanan kumaşın ortalama %48, PPy kaplanan kumaşın ort. %50 absorpsiyon gösterdiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak PANi ve PPy kaplanan pamuklu kumaşların iletkenlik özellikleri, dielektrik özellikleri ve elektromanyetik özellikleri bakımından benzer özellikler gösterdiği tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜRLER

Bu çalışma 106M391 nolu Tubitak Projesi desteğiyle gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Heeger, A.J., MacDiarmid, A.G., Shirakawa, H., (2000), The Nobel Prize in Chemistry 2000, "for discovery and development of conductive polymers
2. Kim, B., Koncar, V., Devaux, E., (March 2004), Electrical Properties Of Conductive Polymers: Pet-Nanocomposites' Fibres, Autex Research Journal, Vol.4, No1
3. Kutanis, M. Karakisla, U. Akbulut, M. Sacak, (2007), The conductive polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite fabrics, Composites: Part A, 38, 609-614
4. Phang, S.W., Tadokoro, M., Watanabe, J., Kuramoto, N., (2008), Microwave absorption behaviors of polyaniline nanocomposites containing TiO₂ nanoparticles, Current Applied Physics, 8, 391-394
5. Roh, J.S., Chi, Y.-S., Kang, T. J., Nam, S.-W., (2008), Electromagnetic Shielding Effectiveness of Multifunctional Metal Composite Fabrics, Textile Research Journal, 78; 825
6. Dhawan, S.K.; Singh, N.; Venkatachalam, S., (2002), Shielding behaviour of conducting polymer-coated fabrics in X-band, W-band and radio frequency range, Synthetic Metals, 129, 261-267
7. Dhawan, S.K., Singh, N., Venkatachalam, S., (2002), Shielding effectiveness of conducting polyaniline coated fabrics at 101 GHz, Synthetic Metals, 125, 389-393
8. Marchant, S., Jones, F.R., Wong, T.P.C., Wright, P.V., (1998), Free-space micro wave characteristics of polypyrrole coated glass fibre, Synthetic Metals, 96, 35-41
9. Hakansson, E., Amiet, A., Kaynak, A., (2006), Electromagnetic shielding properties of polypyrrole/polyester composites in the 1-18 GHz

frequency range, Synthetic Metals, 156, 917-925

10. Kim M.S., Kim H.K., Byun S.W., Jeong S.H., Hong Y.K., Joo J.S., Song K.T., Kim J.K., Lee C.J., Lee J.Y., (2002), PET fabric/polypyrrole composite with high electrical conductivity for EMI shielding, Synthetic Metals, 126, 233-239
11. Bhat, N.V., Seshadri, D.T., Radhakrishnan, S., (2004), Preparation, Characterization, and Performance of Conductive Fabrics: Cotton+PANi, Textile Research Journal, 74(2), 155-166
12. Lin, T., Wang, L., Wang, X., Kaynak, A., (2005), Polymerising pyrrole on polyester textiles and controlling the conductivity through coating thickness, Thin Solid Films, 479, 77-82
13. Oh, K., W., Kim, S.H., Kim, E.A., (2001), Improved Surface Characteristics and the Conductivity of Polyaniline-Nylon 6 Fabrics by Plasma Treatment, Journal Applied Polymer Science, Vol. 81, 684-694
14. http://microlab.berkeley.edu/ee143/Four-Point_Probe/, 2007
15. Onar, N., Ebeoglugil, M.F., Kayatekin, I., Celik, E., (2007), Low-Temperature, Sol-Gel-Synthesized, Silver-Doped Titanium Oxide Coatings to Improve Ultraviolet-Blocking Properties for Cotton Fabrics, Journal Applied Polymer Science, Vol. 106, 514-525
16. Hong Y.K., Lee C.Y., Jeong C.K., Sim J.H., Kim K., Joo J., Kim M.S., Lee J.Y., Jeong S.H., Byun S.W., (2001), Electromagnetic interference shielding characteristics of fabric complexes coated with conductive polypyrrole and thermally evaporated Ag, Current Applied Physics 1, 439-442
17. ASTM D5035-90 Standard Test Method for Breaking Force and Elongation of Textile Fabrics (Strip Method)
18. AS/NZS 4399:1996 Australian/New Zealand Standard, Sun Protective Clothing-Evaluation and classification.
19. BS EN ISO 105-C06 Textiles Tests for colour fastness Part C06: Colour fastness to domestic and commercial laundering.
20. BS EN ISO 105-X12- Textiles- Tests for colour fastness- Part X12: Colour fastness to rubbing
21. BS EN ISO 105-B02 - Textiles- Test for Colour Fastness- Part B02: Colour Fastness to Artificial Light: Xenon Arc Fading Lamp Test
22. Lee, K., Cho, S., Park, S.H., Heeger, A.J., Lee, C.-W., Lee, S.-H., (2006), Metallic transport in polyaniline, Nature, Vol 441, 65-68
23. Reddy, K.R., Lee, K.P., Gopalan, A.I., (2008), Self-assembly approach for the synthesis of electro-magnetic functionalized Fe₃O₄/polyaniline nano composites: Effect of dopant on the properties, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 320, 49-56
24. Chen, C.H., (2002), Thermal Studies of Polyaniline Doped with Dodecyl Benzene Sulfonic Acid Directly Prepared via Aqueous Dispersions, Journal of Polymer Research, 9, 3, 195-200
25. Dey, A., De, A., De, S.K., (2005), Electrical transport and dielectric relaxation in Fe₃O₄-polypyrrole hybrid nano composites, Journal of Physics: Condensed Matter, 17, 5895-5910