



**FARKLI GEOMETRİLERDE, KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENMEYLE
YÜZEYİ MODİFİYE EDİLMİŞ TiO₂/İLETKEN POLİMER
ÇEKİRDEK/KABUK YAPILI HİBRİT NANOKOMPOZİTLERİN
KOLLOİDAL VE ELEKTROREOLOJİK KARAKTERİZASYONU**

Özlem EROL

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2014

Özlem EROL tarafından hazırlanan “FARKLI GEOMETRİLERDE, KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENMEYLE YÜZEYİ MODİFİYE EDİLMİŞ TiO_2 /İLETKEN POLİMER ÇEKİRDEK/KABUK YAPILI HİBRİT NANOKOMPOZİTLERİN KOLLOİDAL VE ELEKTROREOLOJİK KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan: Prof. Dr. Teoman TİNÇER

Kimya Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Prof. Dr. Murat ŞEN

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Prof. Dr. Bekir SARI

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 24/09/2014

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Özlem EROL

24/09/2014

FARKLI GEOMETRİLERDE, KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENMEYİLE YÜZEYİ
MODİFİYE EDİLMİŞ TiO_2 /İLETKEN POLİMER ÇEKİRDEK/KABUK YAPILI
HİBRİT NANOKOMPOZİTLERİN KOLLOİDAL VE ELEKTROREOLOJİK
KARAKTERİZASYONU

(Doktora Tezi)

Özlem EROL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2014

ÖZET

Bu çalışmada, yeni elektoreolojik (ER) malzeme olarak iki bileşen arasında daha etkili yüzeyler arası etkileşimi sağlamak için kovalent bağlanma yöntemi ile çekirdekte nanotanecik ve nanoçubuk geometride TiO_2 ve kabukta iletken polimer poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) içeren çekirdek/kabuk yapıda hibrit nanokompozitler hazırlanmıştır. FTIR ve XPS analizleri PEDOT'un TiO_2 yüzeyinde başarılı bir şekilde polimerleştiğini doğrulamıştır. TGA analizleri elde edilen nanokompozitlerin termal olarak PEDOT'dan daha kararlı olduğunu göstermiştir. XRD analizi, anataz nanotanecik- TiO_2 'nin alkali hidrotermal işleminden sonra tıtanata dönüştüğünü, nanoçubuk- TiO_2 /PEDOT ve nanotanecik- TiO_2 /PEDOT'da yapıya PEDOT'un girmesi ile TiO_2 'de gözlenen benzer piklerin biraz daha yayvanlaştığını göstermiştir. SEM ve TEM analizleri nanoçubuk- TiO_2 'nin homojen ve ince PEDOT tabakası ile kaplandığını; nanotanecik- TiO_2 'nin ise kümeleşmiş halde PEDOT ile kaplandığını açığa çıkarmıştır. Her iki geometrideki TiO_2 /PEDOT nanokompozitlerin kolloidal özellikleri üzerine pH, çeşitli değerliklerdeki elektrolitler, anyonik, katyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri elektrokinetik ölçümler ile incelenmiştir. Nanotanecik- TiO_2 , nanoçubuk- TiO_2 ve TiO_2 /PEDOT nanokompozitlerin çeşitli hacim kesirlerinde silikon yağı içinde hazırlanan dispersiyonlarının yer çekimine karşı çökelme kararlılıkları belirlenmiştir. Dispersiyonların dielektrik karakteristikleri ölçülen dielektrik spektrumların Cole-Cole eşitliğine uydurulması ile tespit edilmiştir. Dispersiyonların elektrik alan altındaki görüntüleri optik mikroskop ile alınmıştır. Dispersiyonların ER özellikleri reometre ile kayma hızı kontrollü, osilasyon kayma ve sürünme-geri kazanım testleri ile araştırılmıştır. Dispersiyonların çeşitli elektrik alan kuvvetleri altında ve tanecik hacim kesirlerinde belirlenmiş akış eğrileri Cho-Choi-Jhon eşitliğine uydurulmuş ve akış karakteristikleri belirlenmiştir. Sonuçlar nanoçubuk- TiO_2 /PEDOT dispersiyonunun nanotanecik- TiO_2 /PEDOT dispersiyona kıyasla daha yüksek çökelme kararlılığı ve daha güçlü ER aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Dış elektrik alan kuvveti altında nanoçubuk- TiO_2 /PEDOT dispersiyonunun elastiklik modülünün viskoz modülden oldukça yüksek değerde olması ve geniş frekans aralığında sabit değerde kalması dispersiyonun katımsı davranışa sahip ve titreşim sönümleme kapasitesinin olduğunu ortaya çıkarmıştır. Sonuç olarak elde edilen yeni ER akışkanın endüstriyel titreşim sönümleme amaçlı kullanılabilecek bir sıvı olarak önerilebileceği sonucuna varılmıştır.

Bilim Kodu : 201.1.117

Anahtar Kelimeler : Kovalent bağlı hibrit nanokompozitler, iletken polimerler, TiO_2 , dielektrik, elektrokinetik, elektoreolojik akışkanlar

Sayfa Adedi : 150

Danışman : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

COLLOIDAL AND ELECTORRHEOLOGICAL CHARACTERIZATIONS OF
CORE/SHELL STRUCTURED HYBRID NANOCOMPOSITE WITH DIFFERENT
GEOMETRIES OBTAINED FROM SELF ASSEMBLED SURFACE MODIFIED
TiO₂/CONDUCTING POLYMER

(Ph. D. Thesis)

Özlem EROL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2014

ABSTRACT

In this study, as a new electrorheological (ER) material, core/shell nanocomposites that consist of TiO₂ core and conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) shell were prepared via covalent bonding to achieve thin polymer shell on TiO₂ particles' surfaces and make interfacial interactions between the two components stronger. FTIR and XPS analyses confirmed successful polymerization of PEDOT on the surfaces of TiO₂ particles. From the TGA analysis of the nanocomposites, thermally more stable structure than PEDOT was obtained. XRD analyses revealed that anatase nanoparticle-TiO₂ converted to titanate after alkaline hydrothermal treatment. Identical but widened XRD patterns were observed for the both geometries of TiO₂/PEDOT structures compared to nanoparticle and nanorod-TiO₂ proofing that they were covered with PEDOT shells. SEM and TEM analyses revealed that nanorod-TiO₂ particles were coated with PEDOT having a uniform and remarkably thin polymer layer on their surfaces and clustered nanoparticle-TiO₂ were coated with PEDOT. Colloidal properties of both geometries of the TiO₂/PEDOT nanocomposites were investigated via electrokinetic measurements under various conditions taking the effects of pH, electrolytes (with various valencies), surfactants (anionic, cationic, non-ionic) and temperature into account. Nanoparticle-TiO₂, nanorod-TiO₂ and their core/shell hybrid nanocomposites were dispersed in silicone oil at various particle volume fractions and their antisedimentation stabilities against gravitational forces were determined. The dielectric characteristics of the dispersions were determined by fitting measured dielectric spectrums to the Cole–Cole equation. The images of the dispersions under applied electric field were recorded by an optic microscope. ER properties of the dispersions were studied with a rheometer under controlled shear rate, oscillatory shear and creep-recovery tests. The resulting flow curves of these dispersions were fitted via the Cho–Choi–Jhon equation and their flow characteristics were determined. The results showed that the nanorod-TiO₂/PEDOT possessed improved dispersion stability and stronger ER effect than particulate one. Substantially greater elasticity modulus than viscous modulus and remaining constant over broad frequency ranges revealed that nanorod-TiO₂/PEDOT dispersion was capable of exhibiting solid-like behavior and had a vibration damping capacity. As a result, it was concluded that synthesized new ER fluid can be recommended for industrial vibration damping purposes.

Science Code : 201.1.117

Key Words : Covalently bonded hybrid nanocomposites, conducting polymers, TiO₂, dielectric, electrokinetic, electrorheological fluids

Page Number : 150

Supervisor : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, iyi bir çalışma ortamı sağlayan ve her zaman desteğini hissettiren değerli Hocam Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tezimin şekillenmesinde destek ve yardımlarından dolayı TİK komisyonumda bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA ve Prof. Dr. Murat ŞEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda, SEM ve TEM ölçümlerinde büyük emeği geçen ve titizlikle yardımcı olan Prof. Dr. Zekiye SULUDERE'ye (Biyoloji Bölümü), XRD ölçümleri için Doç. Dr. M. Kemal ÖZTÜRK'e (Fizik Bölümü), optik mikroskop ölçümlerinde ilgisini esirgemeyen Prof. Dr. Fatma ÜNAL'a (Biyoloji Bölümü) ve kullanılan düzeneği sağlayan Doç. Dr. İbrahim SEFA'ya (Elektrik-Elektronik Müh.), temas açısı ölçümleri için Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e (Selçuk Üniversitesi, Kimya Bölümü), ATR-FTIR ölçümleri için Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA ve Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e (Gazi Fotonik Araştırma Merkezi), çalışmalarımı gerekli analizler için yardımlarından dolayı Kimya Bölümü uzmanlarına ve Kimya Bölümü'ne teşekkür ederim.

Çalışmalarımda laboratuvarımızı paylaştığım tüm laboratuvar arkadaşlarıma desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ve her ne kadar her zaman yanımda olamasalar da çalışmalarım sırasında bana büyük moral ve güç veren kıymetli kardeşlerim Damla ve Öznur'a; her türlü fedakârlığı gösteren sevgili babam, annem ve babaanneme en derin şükranlarımı sunarım.

111T637 nolu proje kapsamında çalışmalarımı destekleyen TÜBİTAK'a ve COST CM1101 Aksiyonuna teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim boyunca TÜBİTAK-BİDEB'e sağlamış olduğu Yurtiçi Doktora Bursundan dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Nanokompozitler.....	5
2.1.1. Ex-situ elde edilmiş bileşenlerden polimer/inorganik nanokompozit eldesi	6
2.1.2. Ex-situ hazırlanmış inorganik nanotaneceklerin varlığında monomerlerin polimerleştirilmesi ile hibrit nanokompozit eldesi	8
2.1.3. Polimer varlığında inorganik bileşenin in-situ sentezlenmesi ile hibrit nanokompozit eldesi	9
2.1.4. Polimer ve inorganik bileşenlerin aynı anda oluşturulması ile hibrit nanokompozit eldesi.....	10
2.2. TiO ₂ Esaslı Malzemeler	10
2.2.1. TiO ₂ esaslı nanomalzemelerin hazırlanma yöntemleri	11
2.2.2. Tek boyutlu TiO ₂ nano yapıların oluşum mekanizması.....	15
2.3. İletken Polimerler ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen).....	17
2.4. Elektroeolojik Akışkanlar	20
2.4.1. ER akışkanlarda mekanizma	22

	Sayfa
2.3.2. Elektoreolojik malzemeler	29
2.5. Literatür Boşluğu	31
3. DENEYSEL BÖLÜM	35
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddelerin Fiziksel Özellikleri	35
3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler	36
3.2.1. Hafifletilmiş toplam yansıtma Fourier dönüşümlü kızılötesi (ATR-FTIR) spektrometresi	36
3.2.2. X-ışını kırınımı (XRD) cihazı	36
3.2.3. Isıl analiz (TGA) cihazı	36
3.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	36
3.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	36
3.2.6. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri	37
3.2.7. Islanabilirlik ölçümleri	37
3.2.8. Yoğunluk ölçümleri	37
3.2.9. İletkenlik ölçümleri	37
3.2.10. Zeta (ζ)-potansiyeli ölçümleri	38
3.2.11. ER akışkanların hazırlanması.....	39
3.2.12. Dielektrik sabiti ölçümleri	39
3.2.13. Çökelmeme kararlılığı ölçümleri	40
3.2.14. Elektrik alan altında optik mikroskop ölçümleri	41
3.2.15. Elektoreolojik ölçümler.....	42
3.3. Sentezler	42
3.3.1. Homopolimer poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) sentezi	42
3.3.2. Nanoçubuk-TiO ₂ sentezi	43
3.3.3. TiO ₂ yüzeyinin modifikasyonu	43

	Sayfa
3.3.4. TiO ₂ /PEDOT hibrit nanokompozit eldesi	44
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
4.1. ATR-FTIR Sonuçları	47
4.2. XRD Sonuçları	50
4.3. TGA Sonuçları.....	51
4.4. TEM ve SEM Sonuçları	54
4.5. XPS Sonuçları.....	57
4.6. Temas Açısı Ölçümü Sonuçları.....	68
4.7. Yoğunluk ve İletkenlik Ölçümü Sonuçları.....	70
4.8. Zeta-potansiyeli Ölçümü Sonuçları.....	71
4.8.1. Elektrolit derişiminin zeta-potansiyeli üzerine etkisi	73
4.8.2. Yüzey aktif maddelerin zeta-potansiyeli üzerine etkisi.....	76
4.8.3. Sıcaklığın zeta-potansiyeli üzerine etkisi	77
4.9. Dielektrik Sabiti Ölçümü Sonuçları	78
4.10. Çökeltme Kararlılığı Ölçümü Sonuçları	81
4.11. Elektrik Alan Altında Optik Mikroskop Ölçümü Sonuçları.....	84
4.12. Elektoreolojik Ölçüm Sonuçları.	88
4.12.1. Dispersiyonların elektrik alan kuvvetine tepki süreleri.....	88
4.12.2. Elektoreolojik aktivitelerin belirlenmesi.....	88
4.12.3. Elektoreolojik aktivite üzerine sıcaklığın etkisi	95
4.12.4. Viskoelastik özelliklerin belirlenmesi	97
4.12.5. Sürünme-geri kazanım özelliklerinin belirlenmesi.....	102
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	109
KAYNAKLAR	115

Sayfa

EKLER.....	131
EK-1. Örneklerin TGA/DTGA termogramları	132
EK-2. Örneklerin ısı analiz sonuçları	133
EK-3. Çeşitli hacim kesirlerindeki nanotanecik-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonların çökelmemeye oranlarının zamana karşı değişimi.....	138
EK-4. Nanotanecik-TiO ₂ dispersiyonların çeşitli hacim kesirlerinde ve elektrik Alan kuvveti altındaki akış eğrileri, düz çizgiler CCJ modele uydurulmuş kayma gerilimi-kayma hızı eğrileri.....	139
EK-5. Nanoçubuk-TiO ₂ dispersiyonların çeşitli hacim kesirlerinde ve elektrik alan kuvveti altındaki akış eğrileri, düz çizgiler CCJ modele uydurulmuş kayma gerilimi-kayma hızı eğrileri.....	140
EK-6. Nananotanecik-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonların çeşitli hacim kesirlerinde ve elektrik alan kuvveti altındaki akış eğrileri, düz çizgiler CCJ modele uydurulmuş kayma gerilimi-kayma hızı eğrileri.....	141
EK-7. Nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonların çeşitli hacim kesirlerinde ve elektrik alan kuvveti altındaki akış eğrileri, düz çizgiler CCJ modele uydurulmuş kayma gerilimi-kayma hızı eğrileri.....	142
ÖZGEÇMİŞ	143

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. ER akışkanların deneysel tipik özellikleri.....	30
Çizelge 4.1. Örneklerin su temas açısı ölçümleri sonuçları	68
Çizelge 4.2. Örneklerin yoğunluk ve iletkenlik ölçümü sonuçları	70
Çizelge 4.3. Dispersiyonları deneysel olarak elde edilen dielektrik spektrumlarının Cole-Cole eşitliğine uydurulmuş eğrilerden elde edilen dielektrik parametreleri	80
Çizelge 4.4. Farklı hacim kesirlerindeki dispersiyonların 30 günün sonunda ulaşılan çökelmeme oranı değerleri	83
Çizelge 4.5. Dispersiyonların % geri kazanılan gerinim değerleri	105

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Polimer/inorganik hibrit nanokompozit hazırlama yöntemleri.....	7
Şekil 2.2. Yüzeyden bağlanma yaklaşımının şematik gösterimi	9
Şekil 2.3. TiO_2 'in kristal yapıları.....	11
Şekil 2.4. Nanoyapılı malzeme eldesinde yukarıdan-aşağı ve aşağıdan-yukarı yaklaşımı	11
Şekil 2.5. Kalıp metodu ile nanomalzeme elde edilmesinin şematik gösterimi	12
Şekil 2.6. Anodik oksidasyon metodu ile TiO_2 nanotüp oluşumunun şematik gösterimi	13
Şekil 2.7. Monoklinik trititanik asidin ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) kristal yapısının üç farklı kristalografik ekseninde şematik gösterimi (I, II, III).....	16
Şekil 2.8. Nanotüp ve nanoçubuk/nanofiber/nanoşerit oluşumunun şematik gösterimi	17
Şekil 2.9. PEDOT'un kimyasal polimerleşme mekanizması. Başlatıcı: FeCl_3 ya da $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3$	19
Şekil 2.10. PEDOT'un yükseltgenmiş ya da katkılanmış hali.....	19
Şekil 2.11. Elektrik alan yokluğunda ve varlığında bir ER akışkanın (a) iki paralel pirinç levha elektrot arasındaki görüntüsü ve (b) mikro yapısındaki değişimin şematik görüntüsü.....	21
Şekil 2.12. Ara yüzey, dipol, iyonik ve elektronik polarizasyon mekanizmaları varlığında dielektrik sabiti ve dielektrik kaybının frekans ile değişimi.....	24
Şekil 2.13. Elektrik alanda i ve j dipolleri arasında elektrostatik polarizasyon.....	25
Şekil 2.14. Elektrik alan altında polar moleküllerin yönelimi	26
Şekil 3.1. Bir süspansiyonda zamanla meydana gelen çökmenin şematik gösterimi	41
Şekil 3.2. Elektrik alan altında optik mikroskop ölçümleri için kullanılan düzeneğin şematik görüntüsü.....	41
Şekil 3.3. Hibrit nanokompozit sentez adımlarının şematik gösterimi	45

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. Nanoçubuk-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ -APTS, nanoçubuk-TiO ₂ -APTS-3TA, nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT ve PEDOT örneklerinin ATR-FTIR spektrumları	48
Şekil 4.2. Nanotanecik-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ -APTS, nanotanecik-TiO ₂ -APTS-3TA ve nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT örneklerinin ATR-FTIR spektrumları	49
Şekil 4.3. Nanotanecik-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT, nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT ve PEDOT örneklerinin XRD kırınım desenleri...	50
Şekil 4.4. Nanoçubuk-TiO ₂ serisi ve PEDOT örneklerin TGA termogramları	52
Şekil 4.5. Nanotanecik-TiO ₂ serisi örneklerin TGA termogramları	54
Şekil 4.6. Nanoçubuk-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ -APTS, nanoçubuk-TiO ₂ -APTS-3TA nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT ve PEDOT örneklerinin XPS spektrumları	59
Şekil 4.7. Nanoçubuk-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ -APTS, nanoçubuk-TiO ₂ -APTS-3TA ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT örneklerin yüksek çözünürlüklü C1s, N1s, O1s ve S2p XPS spektrumları	60
Şekil 4.8. Nanoçubuk-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ -APTS, nanoçubuk-TiO ₂ -APTS-3TA ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT örneklerin yüksek çözünürlüklü Si2p ve Ti2p XPS spektrumları	62
Şekil 4.9. Nanotanecik-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ -APTS, nanotanecik-TiO ₂ -APTS-3TA ve nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT örneklerin XPS spektrumları	64
Şekil 4.10. Nanotanecik-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ -APTS, nanotanecik-TiO ₂ -APTS-3TA ve nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT örneklerin yüksek çözünürlüklü C1s, N1s, O1s ve S2p XPS spektrumları	65
Şekil 4.11. Nanotanecik-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ -APTS, nanotanecik-TiO ₂ -APTS-3TA ve nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT örneklerin yüksek çözünürlüklü Si2p ve Ti2p XPS spektrumları	68
Şekil 4.12. Nanoçubuk-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ -APTS, nanoçubuk-TiO ₂ -APTS-3TA, nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT ve PEDOT örneklerin ζ-potansiyeli titrasyonu eğrileri	71
Şekil 4.13. Nanotanecik-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ -APTS, nanotanecik-TiO ₂ -APTS-3TA, nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT ve PEDOT örneklerin ζ-potansiyeli titrasyonu eğrileri	72
Şekil 4.14. Tuz derişimin nanotanecik-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT örneklerin ζ-potansiyeli üzerine etkisi.....	75

Şekil	Sayfa
Şekil 4.15. Nanotanecik-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT örneklerin çeşitli tuzlar varlığında ζ -potansiyeli titrasyonu eğrileri	76
Şekil 4.16. Nanotanecik-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT örneklerin çeşitli yüzey aktif maddeler varlığında ζ -potansiyeli titrasyonu eğrileri	77
Şekil 4.17. Nanotanecik-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT örneklerin ζ -potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi	78
Şekil 4.18. Nanotanecik-TiO ₂ ve nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonlarının dielektrik spektrumları, düz çizgiler Cole-Cole eşitliğine uydurulmuş eğriler	79
Şekil 4.19. Nanoçubuk-TiO ₂ ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonlarının dielektrik spektrumları, düz çizgiler Cole-Cole eşitliğine uydurulmuş eğriler	80
Şekil 4.20. Çökeltme oranına dağılan faz türünün etkisi	83
Şekil 4.21. Nanotanecik-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonların elektrik alan yokken ve elektrik alan kuvveti uygulandığında sabit kayma hızında kayma geriliminin zamanla değişimi.....	89
Şekil 4.22. Nanotanecik-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonların çeşitli elektrik alan kuvveti altındaki akış eğrileri, düz çizgiler CCJ modele uydurulmuş kayma gerilimi-kayma hızı eğrileri.....	91
Şekil 4.23. (a) Elektrik alan kuvvetinin akma gerilimi üzerine etkisi ($\varphi=5\%$) ve (b) tanecik hacim kesrinin akma gerilimi üzerine etkisi ($E=3$ kV/mm)	92
Şekil 4.24. Nanotanecik-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonların kayma geriliminin sıcaklık ile değişimi	96
Şekil 4.25. Elastik katı, viskoz sıvı ve viskoelastik malzemelerin sinüsoidal gerinim deformasyonuna gerilim tepkisinin şematik gösterimi	98
Şekil 4.26. Nanotanecik-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonların çeşitli elektrik alan kuvveti altında kayma gerilimi ile elastiklik modülün değişimi.....	99
Şekil 4.27. Elektrik alan kuvvetinin kritik gerilim üzerine etkisi	99

Şekil	Sayfa
Şekil 4.28. Nanotanecik-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonların çeşitli elektrik alan kuvveti altında frekans ile G' ve G'' değerlerinin değişimi.....	101
Şekil 4.29. Nanotanecik-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonların çeşitli elektrik alan kuvveti altında durulma modülü değerlerinin zamanla değişimi.....	102
Şekil 4.30. Bir viskoelastik malzemede sürünme-geri kazanım eğrisinin şematik gösterimi	103
Şekil 4.31. Nanotanecik-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ , nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonların çeşitli elektrik alan kuvveti altında sürünme-geri-kazanım eğrileri	105
Şekil 4.32. Nanotanecik-TiO ₂ , nanoçubuk-TiO ₂ ve nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonların çeşitli gerilim altında sürünme-geri-kazanım eğrileri	107

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. (a) Nanotanecik-TiO ₂ ve (b) nanoçubuk-TiO ₂ örneklerinin TEM görüntüleri (bar: 20 nm ve 100 nm).....	55
Resim 4.2. (a) Nanoçubuk-TiO ₂ (bar: 50 nm), (b) nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT (bar: 50 nm), (c) nanotanecik-TiO ₂ (bar: 20 nm) ve (d) nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT (bar: 100 nm) örneklerin TEM görüntüleri	56
Resim 4.3. (a) Nanoçubuk-TiO ₂ , (b) nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT, (c) nanotanecik-TiO ₂ ve (d) nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT örneklerin SEM görüntüleri	57
Resim 4.4. (a) Nanoçubuk-TiO ₂ , (b) Nanoçubuk-TiO ₂ -APTS, (c) Nanoçubuk-TiO ₂ -3TA, (d) Nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT örneklerinin su temas açısı görüntüleri.....	69
Resim 4.5. (a) NanotanecikTiO ₂ , (b) Nanotanecik-TiO ₂ -APTS, (c) Nanotanecik-TiO ₂ -3TA, (d) Nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT örneklerinin su temas açısı görüntüleri.....	69
Resim 4.6. PEDOT örneğinin su temas açısı görüntüsü.....	69
Resim 4.7. Nanotanecik-TiO ₂ dispersiyonların (a) %0,625, (b) %1,25, (c) %2,5 ve (d) %5 hacim kesirlerinde optik mikroskop görüntüleri	86
Resim 4.8. Nanoçubuk-TiO ₂ dispersiyonların (a) %0,625, (b) %1,25 ve (c) %2,5 hacim kesirlerinde optik mikroskop görüntüleri	86
Resim 4.9. Nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonların (a) %0,625, (b) %1,25 ve (c) %2,5 hacim kesirlerinde optik mikroskop görüntüleri	87
Resim 4.10. Nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT dispersiyonların (a) %0,625, (b) %1,25 ve (c) %2,5 hacim kesirlerinde optik mikroskop görüntüleri	87

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celsius
τ	Kayma gerilimi
$\dot{\gamma}$	Kayma hızı
γ	Gerinim
S	Siemens
η	Viskozite
f	Frekans
t	Zaman
G'	Elastiklik modülü
G''	Viskoz modülü
ρ	Yoğunluk
σ	İletkenlik
φ	Tanecik hacim kesri
λ	Işın dalga boyu
Pa s	Paskal saniye
I	Akım
V	Potansiyel
ζ -potansiyeli	Zeta-potansiyeli
U_E	Elektroforetik mobilite
ϵ'	Dielektrik sabiti
ϵ''	Dielektrik kayıp
ϵ_r	Bağıl dielektrik sabiti
ϵ_0	Boşluğun dielektrik sabiti
ϵ^*	Kompleks dielektrik sabiti
ϵ_{∞}	Sonsuz dielektrik sabiti
λ	Dielektrik durulma zamanı

Simgeler**Açıklamalar**

C_p	Kapasitans
ω	Açısal frekans
R_p	Direnç
s	Saniye
nm	Nanometre
eV	Elektron Volt
τ_{MW}	Polarizasyon durulma zamanı
τ_y	Akma gerilimi
$G(t)$	Durulma modülü
$\gamma_c(t)$	Sürünme gerinimi
γ_s	Anlık gerinim
$\gamma_d(t)$	Geciken gerinim
$\gamma_v(t)$	Viskoz akış gerinimi
$\gamma_R(t)$	Geri kazanılan gerinim

Kısaltmalar**Açıklamalar**

ac	Alternatif akım
APS	Amonyum persülfat
APTS	(3-aminopropil)trietoksisilan
ATR-FTIR	Hafifletilmiş toplam yansıtma Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi
CR	Hız kontrolü modu
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
DBSA	Dodesilbensülfonik asit
dc	Doğru akım
E	Elektrik alan kuvveti
EDAC	1-(3-dimetilaminopropil)-3-etil karbodiimid
	hidroklorür
EDL	Elektriksel çift tabaka
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen

Kısaltmalar**Açıklamalar****ER**

Elektroreoloji

ESCA

Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi

ITO

İndiyum kalay oksit

İEN

İzoelektrik nokta

LCR metre

İndüktans, kapasitans ve direnç metre

PEDOT

Poli(3,4-etilendioksitiyofen)

PSS

Polistiren sülfonat

SDS

Sodyumdodesilsülfat

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

SO

Silikon yağı

T

Sıcaklık

T_b

Başlangıç bozunma sıcaklığı

T_s

Son bozunma sıcaklığı

T_{mak}

Maksimum bozunma sıcaklığı

TEM

Geçirmeli elektron mikroskobu

TGA

Isıl analiz

3TA

3-tiyofen asetik asit

XRD

X-ışını kırınımı

XPS

X-ışını fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

Hibrit malzemeler, birbirinden farklı en az iki malzemenin basit karıştırma veya kovalent, koordinasyon, iyonik ya da H-bağı gibi etkileşimlerle moleküler seviyede bir araya getirilmesi ile elde edilen malzemeler olarak tanımlanabilir. İstenilen morfolojide ve özellikte kolloidal polimer/inorganik hibrit malzemelerin hazırlanması üzerine çalışmalar çeşitli araştırma grupları tarafından kataliz, yüzey kaplama (Bourgeat-Lami, 2002; Caruso, 2001), fotolümenisans iletken film (Xingwei, 2006), optik cihaz hazırlama (Chang, 2002) ve biyoteknoloji (Boissière, 2007) alanlarında yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Bu hibrit malzemeler organik ve inorganik bileşenleri yapılarında bir arada bulundurmaları ile mekanik, elektrik, optik, kimyasal, kolloidal ve reolojik özellikleri açısından dikkate değer davranışlar sergilerler (Zou, 2008). Hibrit malzemeler içinde çekirdek/kabuk nanokompozitlere ilgi yalnızca kolloidal kararlılığı arttırmak amacı ile olmayıp, aynı zamanda eşsiz optik, elektronik ya da manyetik özellik gibi kompleks özellikler göstermeleri nedeniyledir (Ueno, 2008). Bunların yanı sıra son zamanlarda nanotüp, nanoçubuk, nanotel ve nanotabaka gibi farklı morfolojilere sahip hibrit nanoyapılı malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar da dikkate değer nitelik ve sayıdadır. Bunlar arasında hibrit malzeme oluşturmada inorganik malzeme olarak kullanılan TiO_2 güneş enerjisi, atık su saflaştırma, kataliz, gaz sensörleri ve antibakteriyel özellik gerektiren alanlarda kullanılmaktadır. TiO_2 'nin kristalinite, tanecik boyutu, yüzey alanı gibi özellikleri elde edilme yöntemine bağlıdır (Guo, 2008). Bununla beraber TiO_2 esaslı polimer nanokompozitler hala sentez tekniklerinin geliştiriliyor olması ve farklı nanokompozit yapı-özellik ilişkilerinin tamamen aydınlatılamamış olması açısından araştırmaya açık bir alandır.

Gerilim, gerinim, sıcaklık, pH, elektrik ya da manyetik alan gibi dış etkilere tepki veren malzemeler akıllı malzemeler olarak sınıflandırılabilir. Elektoreolojik (ER) akışkanlar ise dış elektrik alan kuvveti ile tersinir olarak reolojik özelliklerini değiştirebilen malzemelerdir. Bir ER akışkan yarı iletken ya da polarize olabilen bir malzemedan hazırlanan taneciklerin yalıtkan bir ortamda dağıtılması ile elde edilebilir. ER akışkanlar, çeşitli endüstriyel alanlarda elektrik ve mekanik ara birimler olarak kullanılabilir. Örnek olarak otomotiv endüstrisinde debriyaj, fren, titreşim sönümleyici (motor kulakları ve amortisör gibi) sistemlerinde, robotların eklem yerlerinde ve askeri amaçlarla da

kullanılabileceği rapor edilmiştir (Block, 1988). Bazı uygulama alanlarında özellikle sıfır elektrik alan viskozitesi düşük olan ve yüksek randıman (yüksek akma verimi, kayma gerilimi ve elektrik alan viskozite) gösteren sıvılara ihtiyaç vardır. Ayrıca ER akışkanlardaki dağılan fazın uzun süre çökmeden kalabilecek kolloidal kararlılık gösterebilmeleri, kullanıldıkları yerde artık bırakmamaları ve düşük ve yüksek sıcaklıklarda uzun süre kullanılabilecek kararlılıkta olabilmeleri endüstriyel olarak istenilen özellikler olup bu konularda yapılan araştırmalar devam etmektedir.

Bir ER akışkana elektrik alan kuvveti uygulanmasıyla ortaya çıkan ER etkinin kaynağını açıklamak için bazı mekanizmalar önerilmiştir. En çok kabul gören model polarizasyon modeli olup, bu modelde ER etkinin dağıtıcı ortam ile bu ortamda dağıtılan taneciklerin dielektrik sabitleri arasındaki farklılıktan ortaya çıktığı önerilmektedir (Rejon, 2001). Elektrik alan varlığında, dağılmış olan tanecikler polarize olurlar ve elektrotlar arasında uygulanan alan doğrultusunda yönlendirilerek lifsi zincir ya da kolon yapıları oluştururlar. Buna ek olarak oluşan kolon yapılarının kuvveti çoklu zincir yapısı etkileşmelerinin sonucu olarak kolon kalınlıklarının artması ile artar. Oluşan bu kompleks yapı kullanılan malzemenin reolojik özelliklerini deneysel olarak anlamayı zorlaştırmakla kalmayıp, bu konularda teorik modelleme yapılabilmesini de güçleştirmektedir. Dispersiyon ortamında dağıtılmış taneciklerin boyutu ve dağılımı dış elektrik alan altında oluşan lifsi/kolon yapılarını etkiler. ER özellik dağılan fazın boyutuna, en/boy oranına (aspect ratio), yüzey özelliklerine ve polarlanabilirliğine oldukça bağlıdır. TiO_2 üstün dielektrik özelliğinden dolayı yüksek performanslı ER malzeme olmaya iyi bir adaydır. Bu bakımdan literatürde de çeşitli TiO_2 türevleri ve kompozitlerinin ER malzeme olarak kullanılması üzerine çalışmalar mevcuttur (Tanaka, 2004). Dağılan fazın boyutu ve geometrisinin ER etkinin mekanizmasını açıklamada oldukça yararlı olacağı düşünülmektedir. Buna karşın literatürde bu konuya odaklanmış az sayıda çalışma rapor edilmiştir. Diğer inorganik nanotanecekler gibi TiO_2 'de hidrofilik özellikte olup kolaylıkla bulunduğu ortamda topaklanma gösterebilmektedir. ER aktiviteye tanecik yüzeyinin etkisi oldukça fazla olduğundan nanotaneceklerin yüzeyi modifiye edilmelidir. TiO_2 yüzeyi iletken bir polimer ile sarılabildiği gibi iletken polimer yüzeyi de TiO_2 ile kaplanabilir. Bu şekilde çeşitli geometrik şekillere sahip çekirdek/kabuk yapıda hibrit nanokompozitler hazırlanabilir (Liu, 2010; Yin, 2010). Tanecik yüzey özellikleri hem ER etki üzerine hem de kolloidal kararlılık üzerine etki eder.

Elektroforez, elektrik alan altında bir koloidal dispersiyondaki dağılan taneciklerin sıvıya göre gösterdikleri bağıl hareketleri olup koloidal taneciklerin yüzey bileşimini analiz etmede kullanılabilen yöntemlerden biridir. Elektroforetik mobilite ölçümleri ile taneciklerin zeta (ζ)-potansiyeli değerleri hesaplanabilir. Bir koloidal dispersiyon sisteminde ζ -potansiyeli, dispersiyon kararlılığı, tanecikler arasındaki elektrostatik itme ve van der Waals çekme kuvvetlerinin şiddetini gösteren önemli bir parametredir. Taneciklerin ζ -potansiyeli tanecik yüzeyindeki kimyasal bileşim, dağıtıcı fazın kimyasal yapısı, ortamın pH değeri ve ortamın iyonik şiddetine bağlıdır. ζ -potansiyeli taneciklerin hazırlanma koşullarının tanecik yüzey yükünü nasıl etkilediğini test etmede de yardımcı olabilir. ζ -potansiyeli kontrol edilerek uzun süre koloidal kararlılığını muhafaza edebilen koloidal dispersiyonlar hazırlanabilir.

Yapılan bu doktora tezinin amacı, fiziksel etkileşimlerle bir arada bulunanlara kıyasla daha üstün koloidal özelliklere sahip, kovalent bağlı, çekirdek/kabuk yapıda tanecikli ve çubuk geometrilerde TiO_2 /poli(3,4-etilendioksitiyofen) ER aktif iletken hibrit nanokompozitleri sentezlemektir. İletken polimer olarak poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) son zamanlarda gözde iletken polimerler arasında olup ER özellikleri tam olarak araştırılmamıştır. TiO_2 ise üstün dielektrik özelliğinden dolayı ER alanında koloidal dispersiyonlarda dağılan faz olarak kullanılan bir malzemedir. Fakat ER malzemeler için koloidal kararsızlık hala çözüm bekleyen bir problemdir. Bu nedenle yüzeyi modifiye edilmiş TiO_2 , PEDOT ile kovalent bağlanarak hem iletkenliğinin hem de koloidal kararlılığının artırılması amaçlanmıştır. Koloidal dispersiyonların ER özellikleri üzerine dağılan fazın geometrisinin etkisinin incelenmesinin ER aktiviteyi ve ER etkinin mekanizmasını tahmin edebilmede yararlı olabileceği öngörülmüştür. Literatürde dağılan fazın geometrisinin ER aktivite üzerine olan etkisi az sayıda araştırmacı tarafından incelenmiş olup, çalışmalar daha çok mikron boyutta dağıtılmış taneciklerden oluşan dispersiyonlar üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada ise tanecikli ve çubuk geometrilerde sentezlenen yeni hibrit nanokompozitlerin yapısal, morfolojik, termal, fiziksel, elektriksel ve dielektrik karakterizasyonlarının yanı sıra temas açısı ve elektrokinetik çalışmalar ile yüzey ve koloidal özellikleri belirlenmiştir. Silikon yağında hazırlanan koloidal dispersiyonların kayma hızı kontrolü modunda, osilasyon modunda ve sürünme-geri kazanım modunda ER özellikleri araştırılmış, yüksek koloidal kararlılığa ve üstün ER aktiviteye ve titreşim sönümleme kapasitelerine sahip yeni iletken hibrit nanokompozitler

elde edilmiş, endüstriyel kullanıma uygun akıllı malzemeler olabileceği sonucuna varılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanokompozitler

Nanoteknoloji, atomik ve moleküler düzeyde nano boyutlarda ve farklı morfolojilerde malzemelerin üretilmesine olanak sağlamasından ötürü son yıllarda heyecan verici ve ilgi çekici teknolojilerin başında yer almaktadır (Love, 2005). Nano boyutlu malzemelerin hazırlanmasında literatürde iki farklı yaklaşım üzerinde durulmaktadır: Yukarıdan-aşağı (top-down) ve aşağıdan-yukarı (bottom-up). Yukarıdan-aşağı yaklaşımı fiziksel veya kimyasal metotlar (mekanik öğütme, yüksek enerjili öğütme, aşındırma gibi) ile makroskopik taneciklerin -özellikle seramik ve metallerin- tanecik boyutlarını nano boyuta küçültme esasına dayanır. Bu yaklaşımla tanecik boyutu 500 nm altında taneciklerin elde edilmesi zordur. Aşağıdan-yukarı yaklaşımı ise atomik veya moleküler boyuttaki öncü maddelerin fiziksel veya kimyasal yöntemler ile büyütülerek nano boyutlu malzeme hazırlanması esasına dayanır (Haas, 2000). Son yıllarda sentetik tekniklerde kaydedilen ilerleme ve malzemeleri atomik ölçekte karakterize edebilme yeteneği nano-ölçekli malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır. Geliştirilmiş özellikleri ve performansı ile yeni malzemelerin sentezi, kimya ile malzeme bilimi ara yüzeyi arasında sürekli genişleyen bir sınırdır. Bu kapsamda, atomik ve makroskopik boyutlarda moleküler yapının kontrol edilebilmesi malzeme tasarımında önemli bir parametredir. Bu alanda bir diğer önemli ilerleme de malzeme yapısının nanometre/mikron altı ölçekte kontrollü olabildiği nanokompozitlerin sentezidir (Pyun, 2001).

Kompozitler genel olarak, iki veya daha fazla sayıda aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelerdir (Dieter, 1997: 20). Nanokompozitler polimerin içinde dağılmış dolgu parçacıklarının en az bir boyutunun nano boyutta olduğu yeni bir kompozit sınıfı olarak tanımlanmaktadır. Nanokompozitler dispers edilen tanecikler kaç boyutta nanometre aralığında olmasına bağlı olarak üç çeşide ayrılabilirler. Üç boyutta nanometre seviyesinde ise eş boyutlu nanotanecikler (3D) olarak adlandırılır ve yerinde (in-situ), sol-jel metodu ya da doğrudan yüzeylerinden büyüyen polimerleşme ile elde edilen küresel silika/polimer nanokompozitleri buna örnek olarak verilebilir. İki boyutta nanometre seviyesinde (2D) ve

diğer boyutta daha büyük olduğu zaman uzamış yapı oluşması ile nanotüplerden bahsedilebilir. Karbon nanotüpler ve selüloz fırçalar (whiskers) bu tip nanokompozitlere örnek olarak verilebilir ve bunlar malzemenin güçlendirilmesinde nano dolgu maddesi olarak kullanılırlar. Üçüncü çeşit nanokompozit ise sadece tek boyutta nano seviyededir (1D). Bu tür nanokompozitte dolgu maddesi birkaç nanometre kalınlığında tabakalardan oluşan diğer taraftan yüzlerce ya da binlerce nano boyutta olan dolgu maddeleri içerir (Alexandre, 2000).

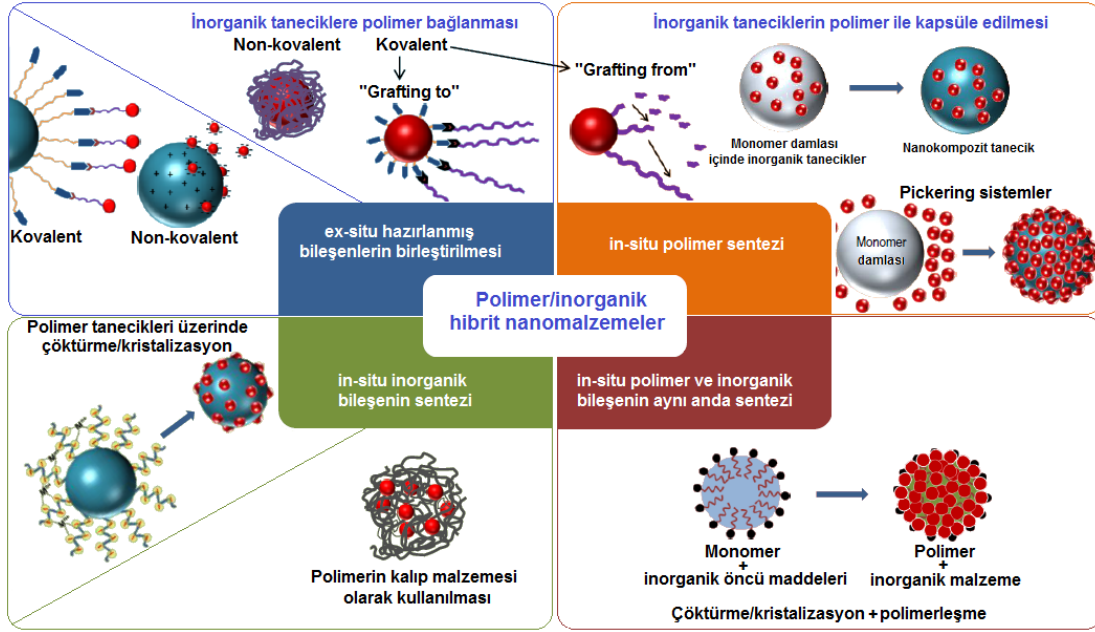
Organik/inorganik nanokompozitler son birkaç on yıl içinde inanılmaz derecede popüler olmasına karşın, nano ölçekte organik ve inorganik maddelerin kombinasyonun oluşturulması yeni değildir. Nitekim yaşamın varoluşundan bu yana doğada hibrit malzemeler kendiliğinden oluşmaktadır. Polimer/inorganik hibrit nanokompozitler kaplama, katalizör, optik, elektronik, biyomedikal gibi çeşitli alanlarda uygulama bulmuştur. Genel olarak hibrit bir malzemede elde edilecek nihai ürünün mekanik özellikleri, işlenebilirliği ve yapısal fonksiyonları açısından polimerler katkı sağlarken; inorganik kısım polimerin mekanik ve termal özelliklerini güçlendirmesinin yanında inorganik fazın katalitik aktivite, lüminesans, manyetik, dielektrik, iletkenlik, elektroeolojik gibi kendine has özelliklerini de yapıya kazandırmış olur. Sonuç olarak bir polimer/inorganik hibrit nanokompozitte bileşiminde bulunan her iki malzemenin sinerjistik etkisi ile daha üstün özelliklere sahip tek bir malzeme elde edilmiş olur.

Uygulamada istenilen özelliklere sahip polimer nanokompozit üretiminde yüzeyler arası etkileşim oldukça önemlidir. Nanokompozit malzeme hazırlamada anahtar rol nano boyuttaki inorganik fazın polimer matrisinde iyi bir şekilde dağıtımındaki ve nanotaneciklerin tekrar topaklanmasını önlemedeki başarısıdır. Polimer/inorganik hibrit nanokompozit hazırlama yöntemleri Şekil 2.1’de şematize edildiği gibi dört ana başlık altında toplanabilir (Hood, 2014):

2.1.1. Ex-situ elde edilmiş bileşenlerden polimer/inorganik nanokompozit eldesi

Inorganik nanotaneciklere polimer zincirlerinin bağlanması

Polimerlerin inorganik nanotaneciklere bağlanması fiziksel (non-kovalent) veya kovalent bağlanma yoluyla olabilir.



Şekil 2.1. Polimer/inorganik hibrit nanokompozit hazırlama yöntemleri (Hood, 2014)

(i) *Non-kovalent bağlanma*: İnorganik nanotaneçiklerin polimer ile kaplanması polimer ile yüklü inorganik taneçik arasındaki elektrostatik etkileşimler sonucu gerçekleşir. Bu yöntemde polielektrolitler ve iyonomerler organik faz olarak kullanılır. Hibrit nanotaneçik eldesinde üç farklı yaklaşım uygulanabilir: doğrudan karıştırma, tuzsuzlaştırma ve katman-katman kaplama. Doğrudan karıştırma karşıt yüklü bileşenlerin doğrudan karıştırılarak elektrostatik etkileşimlerle birleştirilmesi işlemidir. Tuzsuzlaştırma işleminde her iki bileşen bir ortamda dağıtılır ve ortamdaki tuz iyonları ile etkileşerek stabilize olurlar ve ortamdan tuzun kontrollü uzaklaştırılması ile iki bileşen arasında yönlendirilmiş agregasyon başlar ve hibrit malzeme elde edilir. Katman-katman kaplamada ise yüklü bir yüzey üzerinde sıralı ve seçimli biriktirme işlemi ile karşıt yüklere sahip türler tabaka tabaka yüzeyi kaplamış olur (Hood, 2014; Chapel, 2012).

(ii) *Kovalent bağlanma*: İnorganik taneçik yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ya da taneçik yüzeylerinin uygun ajanlarla fonksiyonlandırılması ile oluşan aktif merkezler ile polimer zincirindeki fonksiyonel gruplar arasındaki kimyasal tepkimeler sonucu polimerin taneçik yüzeyine bağlanması ile hibrit nanokompozitler elde edilirler. Bu metot yüzeye bağlanma yaklaşımı (grafting to) içinde değerlendirilir.

Ex-situ hazırlanmış nanotaneciklerin birleştirilmesi ile hibrit nanokompozit eldesi

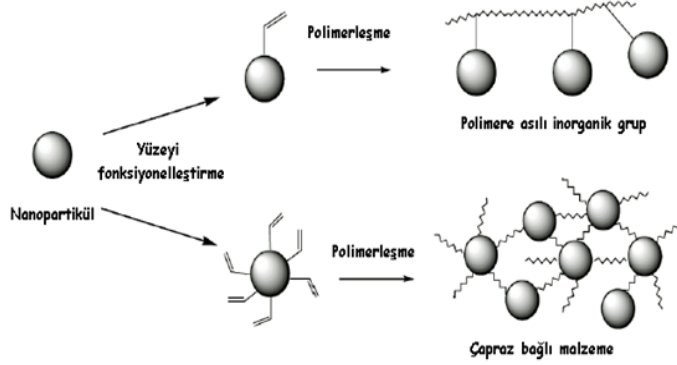
Önceden sentezlenmiş inorganik ve polimer nanotaneciklerin etkileşmesi ile oluşturulur. Bir önceki bölümde anlatıldığı gibi kovalent ve non-kovalent bağlanma ile nanokompozit elde edilebilir.

2.1.2. Ex-situ hazırlanmış inorganik nanotaneciklerin varlığında monomerlerin polimerleştirilmesi ile hibrit nanokompozit eldesi

Bu yöntemde polimerleşme ile polimer matrisin oluşması sırasında inorganik nanotaneciklerin eklenmesi ya da polimer matrisi içinde hapsedilmesi gerçekleştirilerek hibrit nanokompozit sentezlenir. Bu tür hapsedme ya da kapsüle etme inorganik taneciklerin polimer matrisine fiziksel olarak tutunması ya da polimer matrisine kovalent olarak bağlanması şeklinde olabilir. Bu yöntemde inorganik nanotaneciklerin dispersiyon ortamında iyi dağıtılması önemli bir parametredir. Emülsiyon polimerleşmesi ile hibrit nanokompozit eldesi de bu sınıflandırmaya girer. İnorganik nanotanecik içeren monomer damlalarını stabilize etmek için yüzey aktif maddeler kullanılır. Ayrıca yüzey aktif madde kullanımına gerek duyulmayan Pickering emülsiyon yöntemi de bu sınıflandırmada değerlendirilebilir. Pickering emülsiyon polimerleşmesinde inorganik nanotanecikler stabilize edici ajan olarak rol oynarlar ve monomer damlalarının kararlılığını sağlarlar. Bu polimerleşme ile ahududu morfolojisinde polimer/inorganik hibrit nanokompozitler elde edilir (Kim, 2013; Fang, 2010).

Faz ayrımını engelleyen diğer bir yöntem ise aşı polimerizasyon ile yüzeyden bağlanma yaklaşımıdır (grafting from). Monomer aktif ucundan inorganik nanotaneciğe kovalent olarak bağlanır. Daha sonra polimerleşme başlatılır. Farklı tür monomerler ile kopolimerler de oluşturulabilir (Şekil 2.2). Nanotanecik yüzeyine başlatıcının kovalent bağlanması ile de yüzeyde polimerleşme yapılarak hibrit nanokompozitler elde edilebilir. Nanotanecik yüzeyi başlatıcıyı taşıyan kendiliğinden düzenlenen tek tabaka ile modifiye edilir. Başlatıcının graft edildiği nanotanecikler katalizör ve monomer içeren ortamda yüzeyden polimerleşmenin gerçekleşmesi sağlanır ve bu sayede sadece yüzeyde polimerleşme olabilir. Bu yaklaşımla yoğunluk, molekül ağırlığı dağılımı, bileşim, mikroyapı ve polimerleşme kontrol edilebilir (Edmondson, 2004). Bu yaklaşımda yaşayan anyonik,

katyonik ya da serbest radikalik yüzey başlatıcılı polimerleşme, atom transfer radikalik yüzey başlatıcılı polimerleşme gibi çeşitli polimerleşme yöntemleri kullanılabilir.



Şekil 2.2. Yüzeyden bağlanma yaklaşımının şematik gösterimi (Kichelbick, 2003)

2.1.3. Polimer varlığında inorganik bileşenin in-situ sentezlenmesi ile hibrit nanokompozit eldesi

Bir önceki bölümlerde inorganik bileşen ex-situ olarak hazırlanıp daha sonra çeşitli yöntemlerle polimer ya da polimer nanotanecikleri ile birleştirilerek polimer/inorganik hibrit nanomalzemelerin hazırlanmasından bahsedilmiştir. Bu yöntemlerin avantajı tanecik boyutu ve morfoloji kontrollü inorganik nanotanecikler elde edebilmektir. Ancak, bu yöntemlerde çözücü ortamının değiştirilmesini gerektiren farklı sentez adımları izlenir. İnorganik nanotaneciklerin çözelti ortamında tekrar dağıtılması önemli bir problemdir. Bu nedenle inorganik bileşenin in-situ oluşturulması pratik açıdan alternatif olarak düşünülmektedir. Polimer ya da polimer nanotanecikleri varlığında inorganik nanotaneciklerin sentezlenmesi iki şekilde olabilir: (i) polimerin inorganik malzemenin çöktürme/kristallendirme işlemi için soft kalıp malzeme olarak davranması ve (ii) saf polimer taneciklerin ya da yüzeyi oligomerik ya da polimerik zincirlerle fonksiyonlandırılmış taneciklerin yüzeyinde inorganik malzemenin oluşturulması. İlk durum için monomerler, oligomerler veya polimerler ile inorganik nanotanecik öncü maddeleri bir çözelti içinde birlikte karıştırılırlar. Sol-jel işlemi ile inorganik öncü maddelerden hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucu oluşan nanotanecikler polimer matrisi içinde iyi bir şekilde dağılır. Bu reaksiyonlar genellikle oda sıcaklığında ve basıncında ve bileşenlerin çözeltideki derişimlerinin kolayca kontrolü ile gerçekleştirilebilir. Buna ek olarak organik ve inorganik bileşenler moleküler ya da nano

seviyede karışıkları için homojen bir yapı elde edilir. İkinci durumda ise çekirdek/kabuk yapıda hibrit nanokompozitler elde edilir (Hood, 2014).

2.1.4. Polimer ve inorganik bileşenlerin aynı anda oluşturulması ile hibrit nanokompozit eldesi

Hibrit malzemenin her iki bileşeninin tek adımda sentezlenmesi polimerleşme ve inorganik malzemenin çöktürülme şartları birbirinden çok farklı olduğundan dolayı karmaşıktır (Hood, 2014).

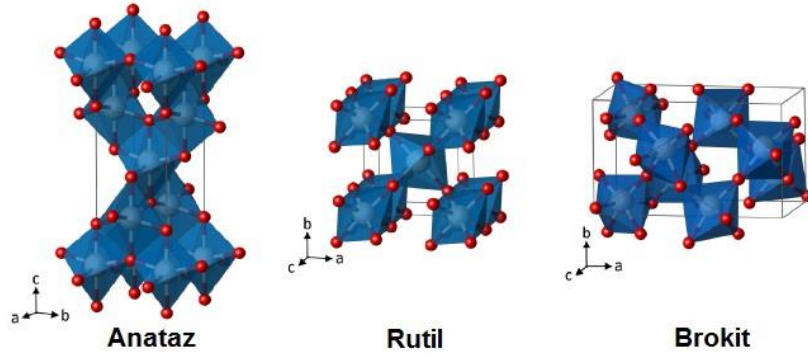
İnorganik ya da organik taneciklerin inorganik ya da organik malzeme tabakası ile kaplandığı yapılar olan çekirdek/kabuk malzemeler sadece tek bir malzemenin sahip olamadığı eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere ulaşmak amacıyla hem kolloidal kararlılığı hem de çekirdek taneciğin yüzey kimyasını geliştirmesi anlamında üzerinde araştırmalar yapılan malzemelerdir (Cao, 2010). Bu tez çalışmasında da çekirdek malzeme olarak ex-situ elde edilmiş TiO_2 nanotaneciklerin yüzeyleri uygun ajanlar ile fonksiyonlandırıldıktan sonra in-situ olarak monomer yüzeyde polimerleştirilmiş ve polimerin yüzeye kovalent bağlanması ile çekirdek/kabuk yapıları hibrit nanokompozit eldesi gerçekleştirilmiştir.

2.2. TiO_2 Esaslı Malzemeler

TiO_2 yüksek kırılma indisi sayesinde kaplama veya örtme gücüne sahip beyaz pigment olarak cam, porselen, kozmetik, güneş perdeleri, kâğıt, ilaç, boya, gıda, plastik, fiber vb. gibi alanlarda geniş kullanım alanı bulmuştur. TiO_2 'nin uygulama alanlarındaki önemli avantajlarından birisi de UV ışığı altında rengini değiştirmeye karşı dirençli olmasıdır. TiO_2 pigment özelliğinin yanı sıra fotokataliz (Sreekantan, 2010; Wu, 2010), gaz sensörleri (Varghese, 2003), Li-iyon piller (Ortiz, 2010), medikal alanlar (Yu, 2014) ve antimikrobiyal kaplamalarda da (Behzadnia, 2014) geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Titanyum-oksijen sisteminin bilinen birkaç oksitleri arasında son derece sağlam olan TiO_2 teknik açıdan önemli bir malzemedir ve anataz, rutil ve brokit olarak bilinen başlıca üç kristal yapıda bulunmaktadır (Şekil 2.3). Anataz ve rutilin kristal yapıları tetragonal iken brokitin kristal yapısı ortorombiktir. Anataz ve rutil yapıları, her bir Ti^{4+} iyonunun 6 tane O^{2-} iyonu oktahedronu ile çevrelenen TiO_6 oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Bu iki

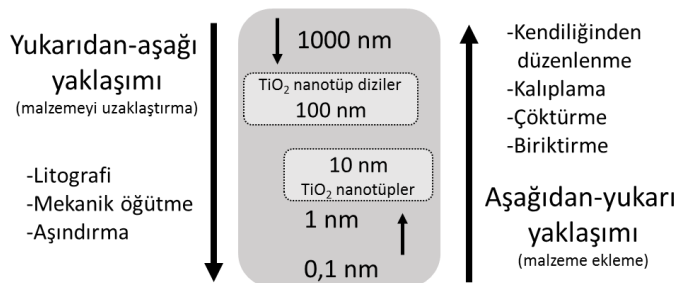
faz arasındaki farklılık, oktahedronun distorsiyonunda yatmaktadır. Anataz ve rutil yapıları tetragonal birim hücrede sırası ile 12 ve 6 atom içerir. Anataz yapısında, Ti-Ti mesafesi rutile göre daha fazla iken, Ti-O mesafesi, rutile göre daha kısadır. Brokit yapısında ise ortorombik birim hücre 8 atom içerir (Mo, 1995).



Şekil 2.3. TiO_2 'in kristal yapıları (Landmann, 2012)

2.2.1. TiO_2 esaslı nanomalzemelerin hazırlanma yöntemleri

Nanoteknolojideki gelişmeler nanoyapıda yeni TiO_2 temelli malzemelerin sentezine olanak sağlamıştır. Yukarıdan-aşağı ve aşağıdan-yukarı yaklaşımı ile nanoyapılı TiO_2 elde edilebilir (Şekil 2.4). Birçok nanoyapılı TiO_2 temelli malzemeler sol-jel tekniği ile geniş tanecik boyutu aralığında küresel morfolojide ve nanometre mertebesinde elde edilebilmiştir. Özellikle TiO_2 nanomalzemeler tanecik boyutunun düşürülmesi ile fotokataliz, fotovoltaiik hücreler ve sensörler gibi uygulama alanlarında daha üstün özellikler sergilemişlerdir (Fujishima, 1999).



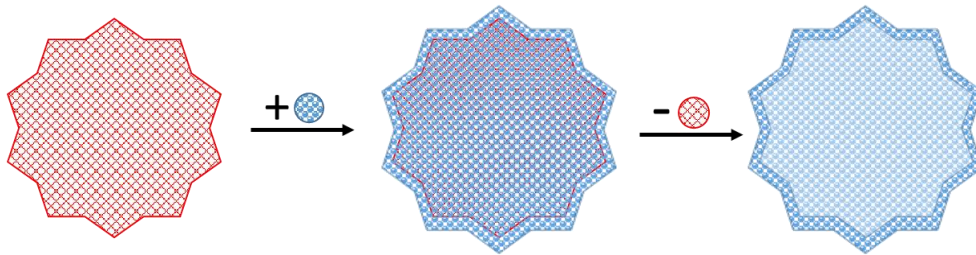
Şekil 2.4. Nanoyapılı malzeme eldesinde yukarıdan-aşağı ve aşağıdan-yukarı yaklaşımı (Bavykin, 2009a)

1998'de Kasuga ve diğerlerinin basit kimyasal yöntem olan alkali hidrotermal yöntem ile düşük maliyetli malzemeler kullanarak nanotüp geometride TiO_2 sentezini keşfetmesi ile

nanotüp oluşum mekanizmasını anlama, sentez metodunu geliştirme ve nanotüplerin özellikleri ve uygulama alanlarını araştırma üzerine pek çok çalışma yapılmıştır (Kasuga, 1998; Bavykin, 2009b). Bununla birlikte nanoçubuk, nanofiber ve nanoyaprak gibi farklı geometrilerde TiO_2 esaslı yeni nanomalzemeler de sentezlenebilmiştir (X. Chen, 2007; Bavykin, 2006; Q. Chen, 2007; Ou, 2007). Farklı morfolojide nanomalzemelerin uygulama alanları üzerine çalışmalar hala büyüyen ve ilgi çekici konular arasındadır. Tek-boyutlu TiO_2 elde etmede çeşitli metotlar izlenebilir:

Kalıp metodu (Template metot)

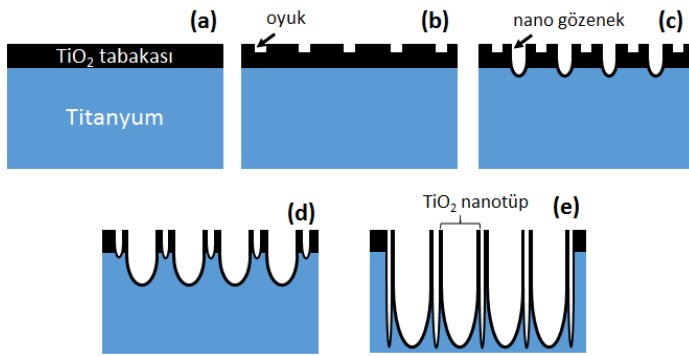
Bu metot aşağıdan-yukarı yaklaşımı içine girer (Şekil 2.4). Bu metotla, nanotanecikler öncü maddelerin çeşitli yöntemler ile istenilen morfolojide seçilen kalıp malzeme yüzeyinde büyütülür, biriktirilir ve ardından kalıbın uzaklaştırılması ile kontrollü morfolojide ve boyutta elde edilirler (Şekil 2.5). Nanomalzeme öncü maddelerinin kalıp yüzeyinde biriktirilmesi için çeşitli yöntemler kullanılabilir. Nanomalzeme eldesinde kullanılan yöntemler, sol-jel işlemi ile çözelti ortamında oluşturulan malzemelerin kalıp yüzeyinde biriktirilmesi, gaz ya da sıvı fazdan atomik katman biriktirme (atomic layer deposition, ALD), kimyasal buhar biriktirme (chemical vapour deposition, CVD), elektrobiriktirme, fotobiriktirme vs. olarak sıralanabilir. Kalıp malzeme de piroliz, seçimli aşındırma ve çözme yöntemleri ile uzaklaştırılır. Nanomalzeme öncü maddeleri kalıp malzeme üzerinde veya kalıp malzeme gözenekleri arasında biriktirilebilir. Fakat kalıp metodunun dezavantajı kalıp malzemenin uzaklaştırılması sırasında safsızlıkların kalabilme ya da oluşturulan yapının bu işlem sırasında bozulabilme durumu, sonuçta imha edilecek kalıp malzemenin ayrıca maliyet getirmesi olarak sıralanabilir. Bunun yanında kalıp ile kaplanan malzeme arasında iyi bir adezyon oluşturabilmek için yüzey temizliğinin de yüksek düzeyde sağlanması gerekmektedir (Bavykin, 2009a).



Şekil 2.5. Kalıp metodu ile nanomalzeme elde edilmesinin şematik gösterimi

Elektrokimyasal anodik oksidasyon metodu

Bu yöntem ile bir elektrolit içinde titanyum elektrot ile karşıt elektrot arasında elektrik akımı uygulanarak Ti film üzerinde yönelmiş nanoyapılar elde edilir. Bu yöntemde TiO_2 nanotüp oluşumu oksidasyon ve çözünme kinetiği ile ilişkilidir. Anodik oksidasyon ile TiO_2 nanotüp oluşumunun şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir. Genel olarak, TiO_2 nanotüp oluşumu florür iyonu esaslı elektrolitler içinde gerçekleştirilir ve voltaj uygulanmasıyla Ti metalinin yükseltgenmesi ve TiO_2 oluşumu, Ti metal iyonlarının çözünmesi, asidik ortamda florür iyonlarının aşındırması ile titanyumun kimyasal çözünmesi ve TiO_2 oluşumu gibi aynı anda gerçekleşen çeşitli kimyasal süreçler neticesinde TiO_2 nanotüpleri oluşur (Shankar, 2007). Şekil 2.6'da (a) anodizasyon öncesi, titanyum yüzeyinde doğal olarak nanoboyutta bulunan TiO_2 tabakası, (b) sabit voltaj uygulanması ile TiO_2 tabakasında oyukların oluşumu, (c) anodizasyon zamanının arttırılması ile oyukların genişlemesi ve uzaması ve nanogözenek oluşturmaları, (d) nanogözenek ve küçük oyukların sürekli engel tabakası oluşumunu geçirmesi, (e) belirli anodizasyon zamanından sonra Ti yüzeyinde tamamen nanotüp oluşumunu göstermektedir (Brammer, 2011:). Ancak bu yöntem ile elde edilen ürün miktarı az olduğundan geniş çapta üretimler için bu yöntem uygun değildir (Bavykin, 2006).



Şekil 2.6. Anodik oksidasyon metodu ile TiO_2 nanotüp oluşumunun şematik gösterimi

Hidrotermal metot

Bu metot kapalı bir sistemde yüksek sıcaklık ve basınç altında ($>100^\circ\text{C}$ ve >1 atm) sulu çözelti ortamında heterojen kimyasal reaksiyon ile bir malzemenin çözünüp tekrar kristallenmesi işlemidir. Bu yöntem ile düşük maliyette, yüksek verimde ve saflıkta ürün

elde edilebilir (Byrappa, 2001). Bu doktora tez çalışmasında da çubuk yapıda TiO_2 alkali hidrotermal metot ile elde edilmiştir.

TiO_2 amfoterik bir malzemedir. TiO_2 kuvvetli asidik ortamda TiCl_4 , TiOSO_4 gibi titanyum (IV) tuzlarını; kuvvetli bazik ortamda $\text{M}_{2n}\text{Ti}_m\text{O}_{2m+n} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M: alkali metal katyonu) genel formüllü titanat tuzlarını oluşturur. Kuvvetli asidik ortamda TiO_2 'nin çözünürlüğü yüksek iken bazik ortamda daha düşüktür. Fakat sıcaklık artışı ile TiO_2 'nin çözünürlüğü de artar. Yüksek sıcaklık ve basınçta TiO_2 'ye alkali hidrotermal muamele, TiO_2 'nin çözünmesine ve ardından tekrar kristallenmesine ve nanoyapılı titanat eldesine olanak sağlar. Kasuga ve diğerleri (1998) tarafından ilk defa TiO_2 taneciklerinden derişik NaOH çözeltisi içinde TiO_2 nanotüpleri basit bir yöntem olan hidrotermal sentez ile elde edilmiştir. Sentez koşulları ayarlanarak nanoyaprak (Chen, 2012), nanoçubuk/nanotel (Kiatkittipong, 2011; Yoshida, 2005; Wang, 2010) ve nanoşerit/nanokemer (Kiatkittipong, 2010; Zhou, 2010) gibi çeşitli titanat yapılarının elde edildiği rapor edilmiştir (Morgan, 2008). Sıcaklık, NaOH derişimi, işlem süresi, başlangıç malzemesi türü ve miktarı gibi faktörler nanoyapı oluşumuna etki eden faktörler olarak sıralanabilir. Huang ve diğerleri (2011) 60-100°C aralığında ve NaOH derişiminin <5M olduğu şartlarda nanoyaprak oluşumu gözlendiğini rapor etmişlerdir. 110-150°C aralığında ve NaOH derişiminin >5M olduğu durumda ise nanotüp oluşumu gözlenmiştir. NaOH derişimi >15 M olduğu durumda ise amorf titanat oluştuğu rapor edilmiştir (Tsai, 2004). Morgan ve diğerleri (2008) 180-250°C aralığında ve NaOH derişiminin 5-12 M olduğu şartlarda nanoşerit elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

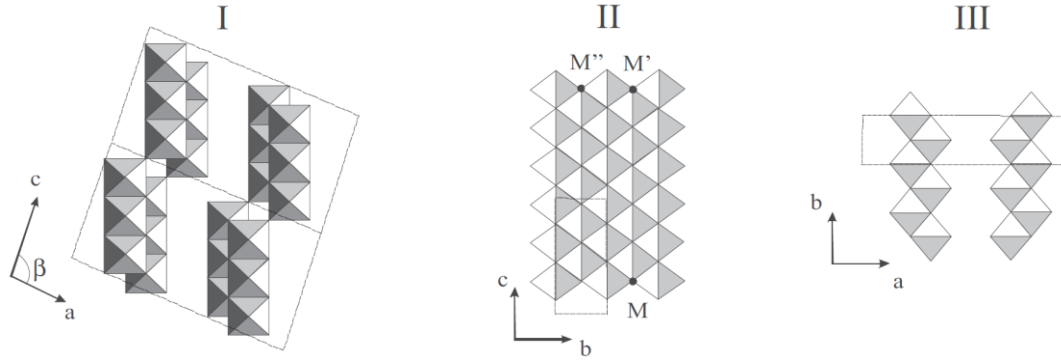
Aynı şartlar altında başlangıç maddesi olarak rutil TiO_2 yerine anataz TiO_2 kullanılmasının daha çabuk nanotüp oluşumuna yol açtığı gözlenmiştir (Morgan, 2011). Ayrıca kullanılan TiO_2 'nin tanecik boyutu oluşacak nanoyapılı malzemenin yüzey alanına da etki etmektedir. Örneğin, bir çalışmada başlangıç maddesi olarak ticari olarak temin edilen 25-30 nm tanecik boyutlu TiO_2 ile laboratuarda 50 nm üstü tanecik boyutunda sentezlenen anataz yapıdaki TiO_2 karşılaştırıldığında daha küçük tanecik boyutlu olandan daha yüksek yüzey alanına sahip ürün elde edildiği gözlenmiştir (Yuan, 2004). Bunların yanında basınç ya da reaktörün doluluk oranı da nanoyapı oluşumunu etkilemektedir. Bir çalışmada daha iyi kristaliniteye ve yüksek verimde nanotüp oluşumuna daha yüksek doluluk oranına daha yüksek basınç ortamına sahip reaktör ile ulaşılmıştır (Poudel, 2005).

2.2.2. Tek boyutlu TiO₂ nanoyapıların oluşum mekanizması

Alkali hidrotermal metot ile TiO₂ başlangıç maddesinden nanotüp, nanoçubuk, nanofiber gibi tek boyutlu titanatların eldesi araştırmacıları bu nano oluşumların mekanizmasını ortaya çıkarmaya teşvik etmiştir. Literatürde özellikle nanotüp oluşum mekanizması üzerine çeşitli öneriler sunulmuş olmasına rağmen bu durum hala tartışılan bir konudur. Hidrotermal şartlarda NaOH, TiO₂ kristalin yapısını bozarak serbest TiO₆ oktahedral, monotitanat (TiO₃²⁻ ve TiO₂(OH)₂²⁻) ya da polititanat iyonları (Ti_nO_{2n+m}^{2m-}) oluşturur ve bunların tekrar düzenlenmesiyle nanotabaka (nanosheet) oluşur. Gözlenen bu ara ürün tek tabaka veya çoklu-tabakalı titanat nanotabakaları olup nanotüp oluşumunda etkin rol oynarlar. Bu nanotabakalar kıvrılıp ya da katlanarak tüp morfolojisine ulaşırlar. Bu nanotabakaların kıvrılmasında itici kuvvetler, (i) tabakaların iki yüzündeki H⁺ ve Na⁺ iyonlarının derişimlerdeki farklılıktan yani asimetrik kimyasal çevreden kaynaklanan fazla yüzey enerjisi sonucu nanotabakaların bükülmesi (Zhang, 2003), (ii) çözünme ve tekrar kristallenme işlemi süresince oluşan her nanotabakanın genişliğindeki dengesizlikten ortaya çıkan mekanik gerilim sonucu nanotabakaların kıvrılması olarak sıralanabilir (Bavykin, 2009a; Paek, 2008). Başlangıç maddesi olarak sodyum trititanatın (Na₂Ti₃O₇) alkali hidrotermal şartlara tabii tutulduğu bir çalışmada nanotüp oluşumunun gözlenmemesi reaksiyon ortamında oluşan trititanat nanotabakaların varlığının nanotüp oluşumunda önemli bir rol oynadığını ortaya çıkarmıştır (Kukovecz, 2005). Du (2001), Chen ve diğerleri (2002) nanotüplerin kristal yapılarının monoklinik kristal yapıyla tabakalı trititanik asitle (H₂Ti₃O₇) uyumlu olduğunu önermişlerdir. Şekil 2.7’de TiO₆ kenar-paylaşımlı oktahedrondan oluşan monoklinik trititanik asidin kristal yapısının üç farklı kristalografik ekseninde şematik gösterimi görülmektedir. Kesikli çizgiler birim hücrenin boyutlarını, a, b ve c kristalografik eksenleri ve β monoklinik açığı göstermektedir. M ve M’ noktalarının birleşmesi nanotüp oluşumu ile sonuçlanır (Bavykin, 2006).

Nanotüp oluşumunda, nanotabakalar nanoilmek oluşturmak üzere b eksenini etrafında kıvrılırlar. Daha sonra en hızlı büyüme doğrultusu olan c-ekseni boyunca büyüme engellenerek a (radyal doğrultu) veya b-ekseni (eksenel doğrultu) boyunca büyüme (b-ekseni doğrultusu daha çok tercih edilir) gerçekleşir. Daha yüksek sıcaklıklarda, yani çözünme/kristallenmenin maksimum olduğu eksen boyunca seçimli olarak c-ekseni doğrultusunda büyüme gerçekleşir ve tüp yapısı oluşmaz. Tabakalı yapı kalınlaşır ve (100) düzlemi boyunca kırılma sonucu veya c eksenini boyunca ince tabakalı yapının

kondenzasyonu sonucu katlanması ile nanoşeritler, nanofibril, nanoçubuk ve benzeri yapılar oluşur (Wu, 2006; Bavykin, 2004). Genellikle bu yapıların kristal yapısı tabakalı protonlanmış polititanatlar ile uyumluluk gösterir ($H_2Ti_nO_{2n+1}$) (Bavykin, 2006).

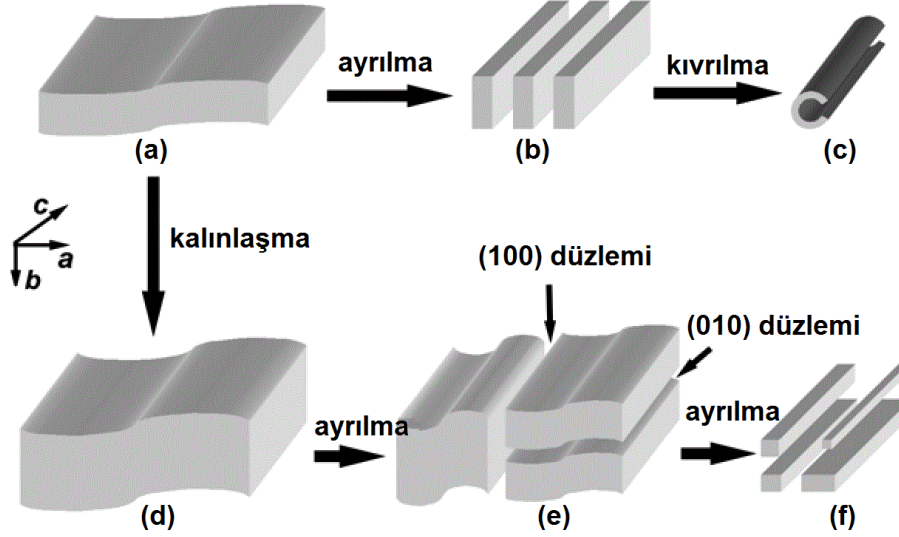


Şekil 2.7. Monoklinik trititanik asidin ($H_2Ti_3O_7$) kristal yapısının üç farklı kristalografik ekseninde şematik gösterimi (I, II, III) (Bavykin, 2006)

Alkali hidrotermal şartlarda oluşan nanotabakalar nanotüp yerine nanoçubuk, nanofiber yapılar da oluşturabilirler. Bu genellikle $170^\circ C$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda ya da daha düşük sıcaklıklarda fakat daha uzun reaksiyon sürelerinde gerçekleşir. Daha yüksek sıcaklıklarda TiO_2 'nin çözünme ve nanotabaka oluşumu hızlı ve daha fazla olur. Bu durumda kristallenmenin yeterince yüksek olmasıyla nanotabaka kalınlığı belli bir değeri aştığından nanotabakaların kıvrılma etkisi azalır ve çözünme/kristallenmenin maksimum olduğu c-ekseni doğrultusunda büyüme gerçekleşir. TiO_2 taneciklerin alkali hidrotermal işlemi sırasında meydana gelen olası olaylar Şekil 2.8'de şematik olarak verilmiştir. Şekil kısaca açıklanacak olursa, (a) alkali hidrotermal şartlarda TiO_2 'nin çözünmesi/kristallenmesi ile TiO_2 tanecikleri kenarlarında titanat tabakaların oluşması, tabakalı yapıların $[001]$ doğrultusunda (010) düzleminde yukarı/aşağı yüzeyler olarak ayrılması, (b) tabakaların (100) düzlemleri arasında nanotabakalara ayrılması, (c) nanotabakaların kıvrılarak nanotüp oluşturması, (d) daha uzun reaksiyon sürelerinde ya da daha yüksek sıcaklıklarda tabakaların oluşması, (e) kalınlaşan tabakaların (100) ve (010) düzlemleri arasında ayrılması, (f) daha fazla ayrılma ile daha ince nanotel oluşumu olaylarını göstermektedir.

Titanat nanoyapıları termodinamik olarak metakararlı faz olup kararlılık durumlarının yokluğunda daha kararlı faza dönüşürler. Nanofiber titanatları daha yüksek kristaliniteye sahiptir ve termal olarak kararlılığı diğer nanoyapılara göre yüksektir. Mekanik olarak

titanat nanotüpleri oldukça kırılğandır ve sulu ortamda ultrasonik uygulama ile kolayca daha ufak parçalara ayrılırlar (Bavykin, 2006).



Şekil 2.8. Nanotüp ve nanoçubuk/nanofiber/nanoşerit oluşumunun şematik gösterimi (Wu, 2006)

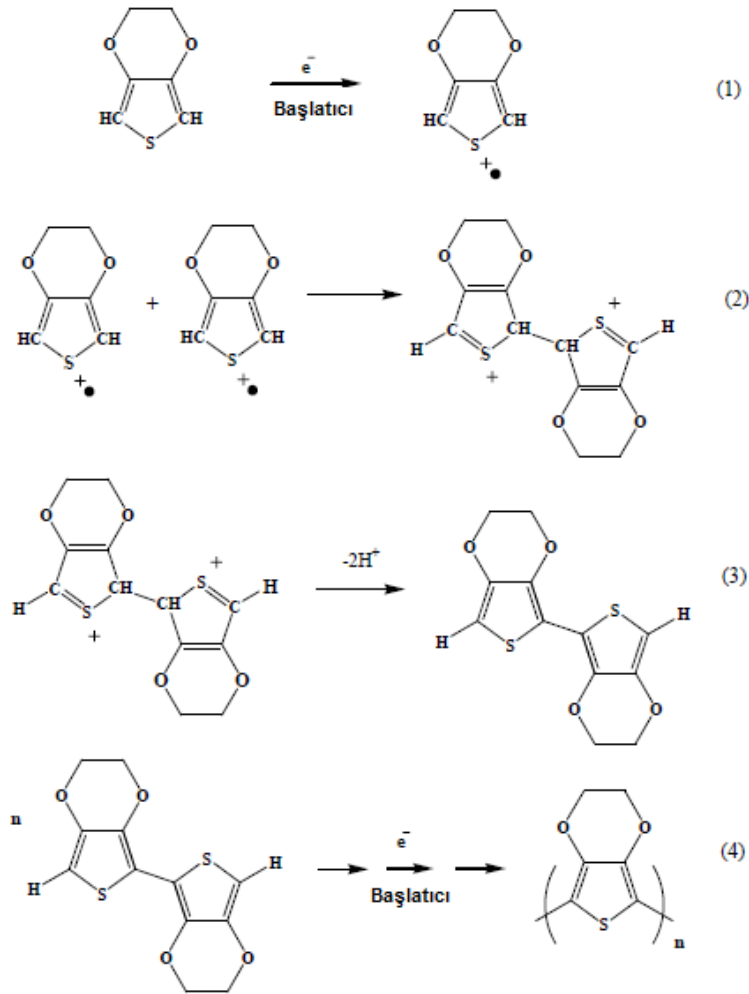
2.3. İletken Polimerler ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen)

Polimer esaslı malzemelerin kullanım alanlarındaki artış ve talep polimer bilimi ve teknolojisinde yapılan çalışmalara hız kazandırmıştır. Polimerik malzemeler genellikle yüksek elektriksel dirence sahip olup yalıtım amaçlı kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte, 1977’de son derece iletken olan poli(asetilen)’in keşfinden sonra polimerlerin yeni bir sınıfı olan iletken polimerler ön plana çıkmış ve bu buluş 2000 yılında Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger ve Alan MacDiarmid’e Kimya Nobel ödülü kazandırmıştır. Son yıllarda özellikle elektronik cihazlarda ve yarı iletken teknolojisi alanlarında kullanılmaya başlanması ile iletken polimer teknolojisi gelişmekte olan bir alan olmuştur. İletken polimerler elektroaktif olup ana zincirinde doymamış konjuge bağlar içeren polimerik malzemelerdir (Peighambardoust, 2007). Polikonjuge polimerler normal hallerinde elektriği iletmezler. Ancak yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, polimere uygun bir yöntemle elektron verilmesi ya da elektron uzaklaştırılması anlamına gelen doplama işlemi uygulandığında, metallerle kıyaslanabilecek düzeyde iletken polimerler elde edilebilir (Oyhenart, 2005). Katkılama işleminde polimere verilen elektron, iletkenlik bandına değil, band aralığında bulunan bir

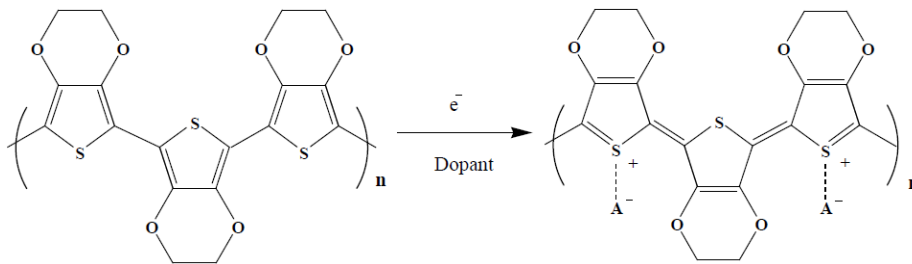
ara enerji düzeyine yerleşir. Bu şekilde oluşan yeni enerji seviyesi, yükün taşınmasını kolaylaştırır. Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ aralığında değişmektedir (Seanor, 1982:).

İletken polimerlerden poliasetilen, polipirol, polianilin ve politiyofen gibi polimerler yarı iletkenlik özellik göstermekte ve yarı iletken cihaz yapımında kullanılmaktadırlar. Bu iletken polimerlerin içinde en dikkat çeken polimerlerden bir tanesi de tiyofen türevi olan poli(3,4-etilendioksitiyofen)'dir (PEDOT). 1990'ların başında ilk defa PEDOT BAYER firması araştırmacıları tarafından geliştirilmiştir. PEDOT'un çözünebilir formu olan poli(stirensülfonik asit) (PSS) ile yaptığı kompleks (PEDOT:PSS) pek çok uygulamada kullanılmaktadır (Carpi, 2006). Yüksek çevresel kararlılığı, düşük redoks potansiyeli, iletken durumda optik olarak şeffaflık gösterebilmesi nedenleri ile antistatik kaplama, elektriksel iletken kaplama, elektrolüminesansa dayalı cihazlar, kapasitörler, baskı devreleri, güneş pilleri, transistörler, elektrokromik cihazlar PEDOT ve türevlerinin kullanıldığı uygulama alanları olarak karşımıza çıkmaktadır (de Kok, 2004; Günes, 2007; Granqvist, 2003; Sheng, 2010). PEDOT, kolay sentezlenebilir bir polimer olup, mükemmel elektrokimyasal aktiviteye, kimyasal kararlılığa ve diğer iletken polimerlere kıyasla da yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir ($\sim 300 \text{ S/cm}$) (Aleshin, 1999; Garreau, 1999). Ancak, diğer iletken polimerler gibi PEDOT'da kırılgan ve sert bir yapı gösterir. Mekanik özellik bakımından zayıf olması kullanım alanlarını kısıtlar. Bu problemlerin üstesinden gelmek ve doplanması amacı ile genellikle PEDOT:PSS formunda kullanılmaktadır.

Monomer 3,4-etilendioksitiyofenin (EDOT) polimerleşmesi tiyofen halkasındaki 3,4-pozisyonundaki elektron verici dioksitiyofen grubu etkisi ile açık 2- ve 5- konumlarından gerçekleşir. 2- ve 5- konumlarında sadece reaktif iki hidrojen atomu bulundurması PEDOT'a düzenli bir yapı kazandırır ve bu da polimeri kararlı kılar (Dietrich, 1994; Cui, 2003). Şekil 2.9'da PEDOT'un kimyasal polimerleşme mekanizması verilmiştir (Im, 2007). Birinci adımda stokiyometrik oranda yükseltgen ile EDOT monomeri reaksiyona girer ve yükseltgenerek radikalik katyon oluşur (1). Oluşan bu radikalik katyonlar ikinci adımda birleşerek dimer oluşturur (2). Üçüncü adımda hidrojenlerin ayrılması ile kararlı dimerler oluşur (3). Dimerlerin de yükseltgenmesi ile oluşan radikalik katyonların art arda birleşmesi ve deprotonlanma işlemi ile konjuge PEDOT polimeri oluşur (4). Şekil 2.10'da da PEDOT'un yükseltgenmiş ya da katkılanmış hali görülmektedir ($A^{\cdot-}$: $[\text{FeCl}_4]^-$, Cl^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$).



Şekil 2.9. PEDOT'un kimyasal polimerleşme mekanizması. Başlatıcı: FeCl_3 ya da $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3$



Şekil 2.10. PEDOT'un yükseltgenmiş ya da katkılanmış hali

İletken polimerler, termal özelliklerinin iyi, çözünürlüklerinin az, polarlanabilirliklerinin kolay, iletkenliklerinin ayarlanabilir ve yoğunluklarının düşük olması nedeni ile ER malzeme olarak çeşitli avantajlar sağlarlar. Bunların dışında iletken polimerler inorganik malzemelere kıyasla polarize olabilmeleri için ayrıca dışarıdan bir katkıya (iyonik göç, H_2O vb. polar moleküller) ihtiyaç duymazlar.

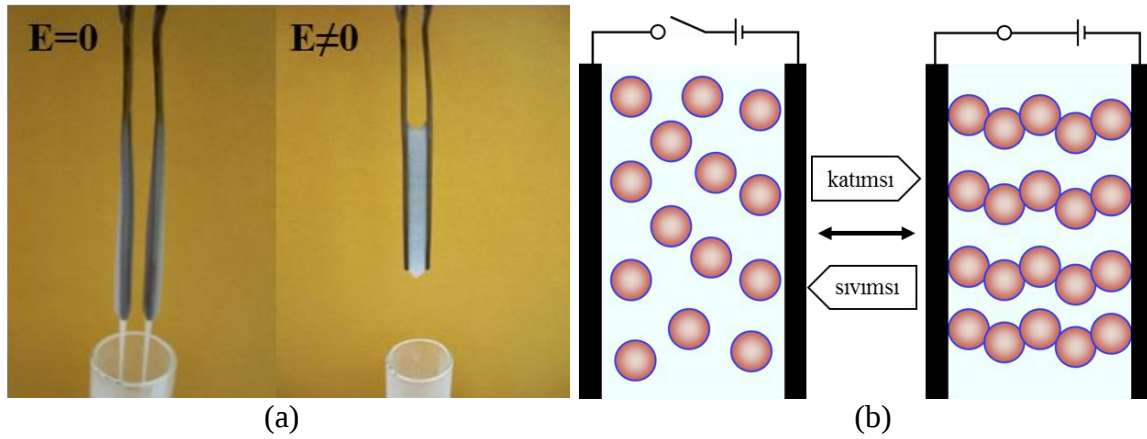
Çeşitli SiO_2 /iletken polimer çekirdek/kabuk yapıda nanoküreler üzerine yapılan bir çalışmada iletken polimerlerin yük transfer davranışlarının elektoreolojik (ER) aktiviteye etki ettiği rapor edilmiştir. Adı geçen çalışmada en yüksek ER aktiviteye SiO_2 /polianilin nanoküreleri ile ulaşılmış olmakla birlikte SiO_2 /PEDOT nanoküreleri de dikkate değer bir ER aktif davranış sergilemiş ve PEDOT yapısında bulunan oksijen atomlarının komşu aromatik halka sistemlerinin sterik etkisini düşürdüğü ve elektron verici özellikteki etoksi grubu sayesinde de nanokürenin yük transfer davranışını arttırdığı rapor edilmiştir (Hong, 2010b). Literatürde rapor edilen bir diğer çalışmada ise poli(dimetilsiloksan)/PEDOT/PSS/etilen glikol blendin ER özellikleri araştırılmış ve etilen glikolün taneciklerin iletkenliğini artırdığı, geriye kalan blend bileşimlerinin ise dolgu maddesi vazifesi görüp uygulanan kuvvet veya gerilimleri matriks içinde depoladığı ya da absorbe ettiği rapor edilmiştir (Wichiansee, 2009). Bildiğimiz kadarıyla bu iki çalışmanın dışında PEDOT ve nanokompozitlerinin ER özellikleri hakkında literatürde başka çalışma bulunmamakta olup, bu konudaki literatür eksikliğinin bir kısmı bu doktora tez araştırması kapsamında doldurulmaya çalışılmıştır.

2.4. Elektoreolojik Akışkanlar

Reolojik özellikleri dış elektrik alan veya manyetik alan ile kontrol edilebilen akıllı malzemeler hidrolik kontrol sistemleri, robotlar, otomotiv sanayi, mikroakışkanlar, ilaç salımı gibi teknolojik uygulamalarda yer bulan umut vaat eden malzemelerdir (Zhang, 2013). Elektoreolojik (ER) akışkanlar yalıtkan sıvı ortamında dağıtılmış dış elektrik alan etkisi ile polarize olabilen taneciklerden ya da sıvılardan meydana gelen kolloidal dispersiyonlardır. ER akışkanların reolojik özellikleri (viskozite, akma gerilimi, elastiklik modülü vs.) dış elektrik alan kuvveti uygulaması ile tersinir olarak kontrol edilebilir. Kısa tepki süresi, kontrol edilebilir reolojik özellikler, düşük enerji tüketimi ve basit mekanik özellikler ER akışkanların önde gelen karakteristikleri arasındadır. Bu özellikleri ile ER akışkanlar debriyaj (Litvinov, 2008), titreşim sönümleme sistemleri (Nguyen, 2009), amortisörler (Wereley, 2004), robotik sistemlerde dokunsal araçlar (Han, 2008), rehabilitasyon araçları (Nikiteczuk, 2007), mikroakışkanlar (Zhang, 2008; Liu, 2006) gibi alanlarda uygulama alanı bulmuştur. Diğer taraftan, ER akışkanlar yüksek elektrik alan uygulamalı cihaz tasarımı problemleri olması ile yüksek ER etki, iyi kolloidal ve termal kararlılığa sahip uygun malzemeye tam olarak ulaşamadığından manyetik alan duyarlı

magnetoreolojik akışkanlar kadar geniş uygulama alanına sahip değildir. Bu nedenle uygulamaya yönelik uygun malzeme üzerine araştırmalar devam etmektedir.

Üç tür ER etki mevcuttur. ER akışkanların reolojik özellikleri uygulanan elektrik alan ile artış gösteriyorsa pozitif ER etki, azalıyorsa negatif ER etki olarak adlandırılır. Hem pozitif hem de negatif ER etki UV ışınları ile artıyorsa foto-ER etki olarak adlandırılır (Ko, 2013). Pozitif ER etki yukarıda bahsedilen geniş potansiyel uygulama alanlarına sahipken negatif ER etki viskozite azalması gösterdiğinden daha az uygulama alanına sahiptir. Bundan sonraki bölümlerde ER etki olarak pozitif ER etki kastedilmiştir.



Şekil 2.11. Elektrik alan yokluğunda ve varlığında bir ER akışkanın (a) iki paralel pirinç levha elektrot arasındaki görüntüsü ve (b) mikro yapısındaki değişimin şematik görüntüsü

Dış elektrik alan uygulanmasıyla dağıtılmış tanecikler elektrik alan doğrultusunda yönlendirilerek elektrotlara dik lif/kolon yapıları oluştururlar ve tersinir olarak oluşan bu yapılar, dispersiyonun sıvımsı halden katımsı hale geçmesine yol açar. Şekil 2.11a.'da iki paralel pirinç levha elektrotun bir ER akışkan içine daldırılıp, elektrik alan uygulanmadan ($E=0$ kV/mm) ve uygulandıktan sonra ($E \neq 0$ kV/mm) çıkartıldıktan sonraki görüntüleri görülmektedir. Elektrotlara elektrik alan uygulanmadığında ER akışkan sıvımsı özellik gösterip elektrotlar arasından akmaktadır. Elektrotlara elektrik alan uygulandığında ise elektrotlar arasında katımsı bir hal alan ER akışkan akmamaktadır. Bu dönüşüm ER akışkanlarda milisaniye gibi çok kısa sürede ve tersinir olarak gerçekleşebilmektedir. Elektrik alan yokluğunda ve varlığında ER akışkanın mikroyapısındaki değişim ise Şekil 2.11b'de verilmiştir. ER akışkanda, elektrik alan uygulanmadan önce dispersiyondaki tanecikler rastgele dağılmıştır ve ER akışkan sıvımsı özellik göstermektedir. Elektrik alan

uygulanması ile elektrotlar arasında rastgele dağılmış tanecikler polarize olurlar ve elektrik alan kuvveti doğrultusunda yönlendirilerek polarize tanecikler arasındaki etkileşim kuvvetleri sayesinde zincir veya lif yapısı oluştururlar. Oluşan bu lif yapısı ER akışkanın sıvımsı halden katımsı hale geçmesini ve akmaya karşı direnç göstermesini sağlar. Bu olay tersinir olup, elektrik alan kuvvetinin kaldırılması ile elektrik alan indüklenmiş etkileşimler ortadan kalkar ve ER akışkan katımsı halden tekrar sıvımsı hale dönüşür. Bu olayı açıklamak için çeşitli modeller önerilmiştir.

2.4.1. ER akışkanlarda mekanizma

ER akışkanların keşfedilmesinin ardından ER etkinin mekanizmaları üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. ER olgusunu açıklamada çeşitli modeller ya da mekanizmalar öngörülmüştür. Geliştirilen mekanizmalardan bazıları aşağıda irdelenmiştir.

Fibrilasyon modeli

Fibrilasyon modeli, bir ER dispersiyona elektrik alan uygulanması ile meydana gelen lifsi yapıları ilk defa gözlemleyen Winslow tarafından önerilmiştir (Winslow, 1949). ER dispersiyonda dağılmış tanecikler elektrik alan altında polarize olurlar ve elektrik alan altında yönlendirilir. Polarize tanecikler arasındaki etkileşimler artar, tanecikler düzenli olmayan polarizasyon ya da iyon adsorpsiyonundan dolayı yük taşıyabilirler ve böylece elektroforezin tanecik hareketine katkıda bulunması ile tanecikler tekrar düzenlenirler ve böylece ER etki oluşur. Bu model temelde tanecik polarizasyonuna dayandığından ilk polarizasyon modeli olarak anılmaktadır (Hao, 2002).

Elektriksel çift tabaka (EDL) modeli

Elektriksel çift tabaka modeli Klass ve Martinek tarafından öncelikle ER tepkide neden suyun önemli bir rol oynadığı ve ER etkinin milisaniye mertebesinde gerçekleştiğini açıklamak amacı ile önerilmiştir (Klass, 1967a; Klass, 1967b). Lifsi yapı oluşturma, ER tepki süresi ile karşılaştırıldığında daha yavaş bir proses olduğundan ER olgusunu açıklamada fibrilasyon modelin yetersiz olduğu önerilmiştir. Bir ER akışkan su içeriyor ise her tanecik EDL ile sarılmıştır ve elektrik alan ile EDL polarize olabilir ya da yük dağılımı bozulabilir. Yük dağılımı bozulmuş EDL'ların örtüşmesi ile güçlü elektrostatik itme

kuvvetleri oluşur ve bu ER etki ile sonuçlanır. EDL modelin geliştirilmesi ile ER etkinin su miktarına ve sıcaklığa bağlılığı da ayrıca rapor edilmiştir (Uejima, 1972; Deinega, 1984). Eğer yük taşıyıcılar sadece difüz bölgede hareket ederlerse ER etki artabilir. Fakat tanecikler arasında yük taşıyıcılar transfer olursa ER etki zayıflar. Ancak bu model EDL'lerin üst üste örtüşmesiyle reolojik özellikleri nasıl arttırdığını açıklayamamaktadır.

Su/yüzey aktif madde köprü modeli

Su köprü modeli Stangroom tarafından su içeren ER akışkanlar için önerilmiştir (Stangroom, 1983). Stangroom'a göre iyi bir ER akışkan şu özelliklere sahip olmalıdır: (i) dağıtıcı ortam hidrofilik olmalıdır, (ii) dağılmış katı tanecikler suyu seven, adsorbe eden ve yapısında koruyabilen gözenekli malzeme olmalıdır, (iii) ER etki tanecik yüzeyini saran su miktarı tarafından belirlenmelidir. Elektrik alan altında sudaki iyonlar dağılmış taneciklerin gözeneklerinden dışarı hareket ederler ve bir tanecikten diğerine göç ederler. Böylece adeziv su köprüleri tanecikler arasında oluşur. Suyun yüksek yüzey gerilimine sahip olması oluşan su köprülerini oldukça kuvvetli kılar. Benzer köprü oluşumu yüzey aktif madde ile de sağlanabilir (Kim, 1996). Tanecik etrafındaki alandaki elektrostatik enerji dağılımı dikkate alınarak bu teori modifiye edilmiştir (See, 1993). Fakat bu model susuz ER akışkanları açıklamada yetersiz kalmıştır.

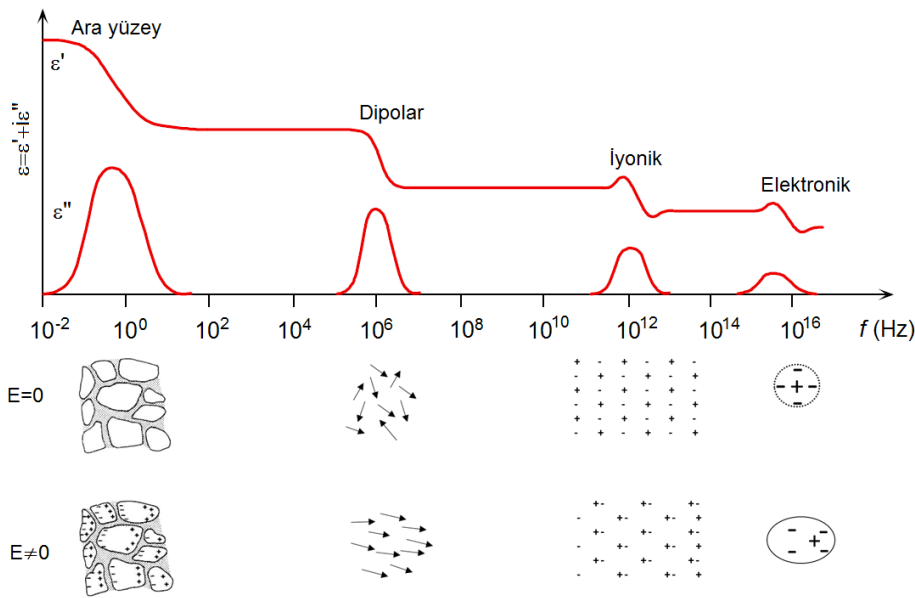
Polarizasyon modeli

Susuz ER akışkanlarda ER olgusunu EDL ve su/yüzey aktif madde köprü modelleri açıklayamadığında polarizasyon modeli geliştirilmiştir. Polarizasyon modelinin amacı dispersiyonun reolojik özellikleri ve mikroyapısındaki değişiklikler ile dağıtıcı sıvı ve dağıtılan taneciklerin dielektrik özellikleri, tanecik hacim kesri, uygulanan elektrik alan kuvveti gibi parametrelerin arasında ilişki kurmaktır. Newtonian bir sıvıda (dielektrik sabiti, ϵ_m) dağıtılmış eş dielektrik kürelerden (çapı: $2r$ ve dielektrik sabiti, ϵ_p) oluşan ideal bir ER akışkanda tanecikler arası elektrostatik kuvvet (F) tanecik ile dağıtıcı ortam arasındaki dielektrik farkına bağlıdır ve F şu şekilde ifade edilebilir (Davis, 1992a; Davis, 1992b; Hao,2002):

$$F = k \epsilon_m (2r)^2 f^2 E^2 S \quad (2.1)$$

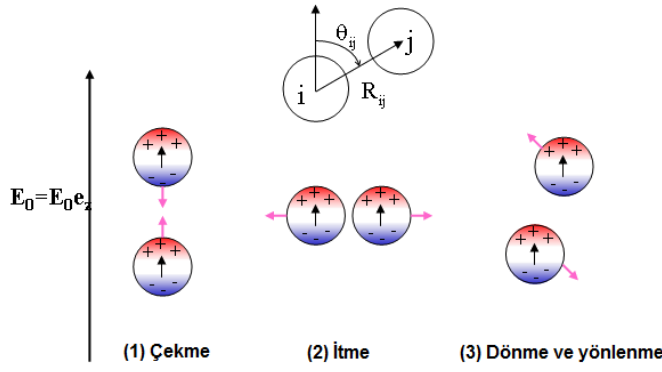
Eşitlikte k sabit, $f=(g-1)/(g+2)$ ve $g=\varepsilon_p/\varepsilon_m$, S tanecik mikro yapısı ile ilgili bir faktör, E uygulanan elektrik alanıdır. Bu eşitliğe göre yüksek tanecik dielektrik sabiti güçlü ER etkiye yol açar.

Elektrik alan altında hareket eden türler dikkate alındığında ara yüzey, dipolar, iyonik ve elektronik polarizasyon çeşitlerinden bahsedilebilir. Şekil 2.12 her bir polarizasyon mekanizması varlığında dielektrik sabiti ve dielektrik kaybının frekansa bağlılığını şematik olarak göstermektedir.



Şekil 2.12. Ara yüzey, dipol, iyonik ve elektronik polarizasyon mekanizmaları varlığında dielektrik sabiti (ε') ve dielektrik kaybının (ε'') frekans ile değişimi

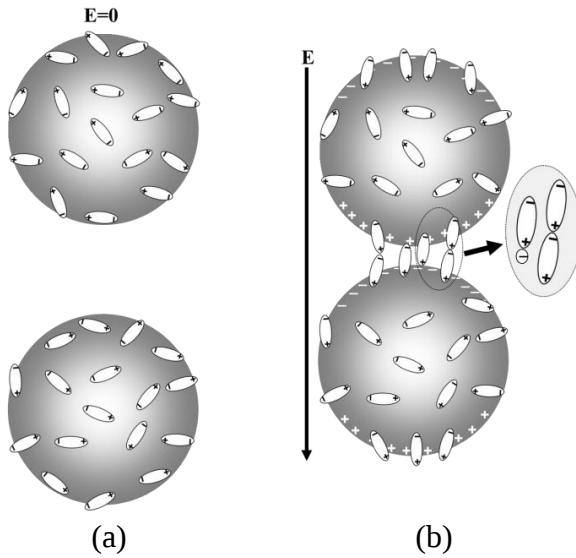
Her polarizasyon atom, molekül ya da farklı malzemelerin ara yüzeylerinde lokal olarak bağlı yüklerden kaynaklanır. Var olan yükler malzeme boyunca belli bir mesafeye kadar göç edebilirler. Yük taşıyıcıların hareketleri malzeme içinde tutulmalarından (ara yüzeyde) ya da elektrotta serbestçe yük boşaltamamasından dolayı engellendiği zaman, uzay yükleri (space charges) ve makroskopik alan bozulması oluşur. Örneğin, bu bozulma kapasitansta artma olarak görünür ve dolayısıyla dielektrik sabitinde de artış olarak kendini gösterir. Bu polarizasyon türleri içinde ER mekanizmasında asıl sorumlu tutulan ara yüzey polarizasyonudur. Ara yüzey polarizasyonu, iki malzeme ya da malzeme içinde iki bölge arasındaki ara yüzeyde yük birikmesinin olduğu her yerde gerçekleşebilir.



Şekil 2.13. Elektrik alanda i ve j dipolleri arasında elektrostatik polarizasyon

Ara yüzey polarizasyonuna en basit örnek, elektrotlar arasındaki bir dielektrik malzeme ile elektrot yüzeyleri arasındaki yük birikimi verilebilir. Bir malzeme ne kadar mükemmel olursa olsun kristal örgüsünde kusurlar, safsızlıklar, boşluklar ya da iyonize iyonlar gibi hareketli yük taşıyıcılar bulunabilir. Bu durumda, elektrik alan altında pozitif iyonlar negatif elektrota doğru hareket ederler. Ancak pozitif iyonlar dielektrik malzemeden ayrılamaz ve metal elektrotun da kristal yapısına giremezler. Ancak ara yüzeyde birikirler ve elektrot yakınlarında pozitif yük yoğunluğunu artırırlar. Elektrottaki bu ek yüklenme artışı dielektrik sabitinde artış olarak kendini gösterir. Ara yüzey polarizasyonuna yol açacak dipol moment pozitif yüklerin ara yüzeyde birikmesi ve geri kalan negatif yüklerin malzeme içinde kalması ile meydana gelir. Ara yüzeyler heterojen dielektrik malzemelerde de ortaya çıkar. Bu nedenle yalıtkan bir dağıtıcı ortamda dağıtılmış dielektrik taneciklerden oluşan heterojen bir sistem olan ER akışkanlarda da ana mekanizma olarak dikkate alınmaktadır. Tanecik/sıvı sınırlarında elektrik alan etkisi ile yük göçü engellenirken ara yüzey polarizasyonu oluşur. Engellenmiş yükler arasındaki dipoller polarizasyon vektörünü artırır. Dikey olarak yönlendirilmiş elektrik alanı tarafından tanecikler arası etkileşimler polarize olurlar (Şekil 2.13). Eğer tanecik çifti elektrik alana paralel ise çekme kuvvetleri tarafından etkileşimime girerler. Fakat itme ile yönlenme elektrik alana dik olur. Genel olarak, iki tanecik merkezini birleştiren doğru ile alan arasındaki açı 55° 'nin altında ise çekme, daha yüksek açıda ise itme söz konusu olur. ER sıvılar heterojen ve birden çok bileşenden oluşan sistemlerdir. Elektrik alanda i ve j dipolleri arasında elektrostatik polarizasyon vardır. R_{ij} merkezden merkeze ayrılma ve θ_{ij} merkezleri birleştiren doğru ile elektrik alan arasındaki açı olsun. Elektrik alan ile yönelen dipoller birbirlerini çeker ve iterler ve ayrıca açı, merkezleri birleştiren çizginin elektrik alan doğrultusunda yönelmesine yardımcı kuvvet üretir (Ahn, 1994).

ER akışkanlarda elektrik alan algılanır ve elektrotlar arası boşluk dağıtılmış taneciklerin oluşturduğu zincir yapısı ile birbirine bağlanır. Tanecikler arası polarizasyon etkisine neden olan dipol etkileşimler dağıtıcı ortam ile tanecikler arası dielektrik farkından dolayı oluşur. Ayrıca tanecikler arası çekme kuvveti, dağıtıcı ortamdaki adsorbe iyonların tanecik yüzeyinde oluşturduğu EDL'nin elektrik alan ile yük dağılımının bozulması üst üste gelmesi ile güçlenir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Elektrik alan altında polar moleküllerin yönelimi (a) $E=0$ iken, tanecik yüzeyinde adsorbe polar moleküllerin keyfi yönlenmesi (b) $E \neq 0$ iken, tanecikler arası boşlukta adsorbe polar moleküllerin elektrik alan boyunca yönelmesi. Sağda büyütülmüş şekilde dipol-dipol ve dipol-yük etkileşimi görülmektedir (Kun-Quan, 2006)

ϵ' ve ϵ'' birbirinden bağımsız değildir ve ϵ'' yavaş polarizasyon ve ara yüzey polarizasyondan kaynaklanır. ER sıvılarda yüksek dielektrik kaybı tanjantı ara yüzey indüklenmiş dielektrik sabitinin toplam dielektrik sabitine oranının büyük olması anlamına gelir. Büyük dielektrik kaybının lifsi zincirlerin mekanik kuvveti ve termal kararlılığına katkıda bulunduğu varsayılır. İyi bir ER katı malzeme büyük dielektrik kaybına ve bağlı olarak yüksek dielektrik sabitine sahip olmalıdır (Hao, 1997). Bu nedenle ara yüzey polarizasyonu dağıtılmış taneciklerin dielektrik kaybından kaynaklanır.

Yüzey yükü malzemenin dielektrik kaybı ile ilişkilidir ve dipol yönlenmeden kaynaklanan Debye polarizasyonu, mikroskopik mesafe boyunca yük taşıyıcıların yer değiştirmesinden kaynaklanan ara yüzey polarizasyonu (Maxwell-Wagner polarizasyonu) ve uzay yüklerin oluşumundan kaynaklanan kaçak akım gibi çeşitli mekanizmalardan oluşur (Smyth, 1995:

201; Gross, 1949). Genel olarak dispersiyondaki lifsi yapının oluşumu dağıtıcı ortam ile katı tanecikler arasındaki dielektrik farkından dolayı ortaya çıkan polarizasyona atfedilir. Lifsi yapıların oluşumu yalnızca katı fazın iletkenliği (σ_p), dağıtıcı ortamın iletkenliğinden (σ_m) büyük ise ancak gerçekleşebilir (Anderson 1992; Felici, 1994). Diğer taraftan, σ_p çok yüksek değerlerde olursa ER etki kaybolur (Boissy, 1996). Bunun nedeni çok hızlı bir araya gelen iki tanecik arasında yük değişiminin olması ile birbirinden ayrılmasıdır. Tanecikler arası yük değişimi polarize tanecikleri nötralize eder ve tanecikler arası etkileşim ortadan kalkar.

İletkenlik oranı σ_p/σ_m dc ya da düşük frekans elektrik alanda baskındır. Oysa yüksek frekans elektrik alanda dielektrik oranı ϵ_p/ϵ_m baskın olur. Dahası tanecik yüzey filminin iletkenliği σ_s tanecik yığın iletkenliği kadar aynı etkiye sahiptir. Bu nedenle dc ya da düşük frekans elektrik alanlarında ER etkiyi σ_p/σ_m 'den daha çok σ_s/σ_m belirlerken, yüksek frekans elektrik alanda ϵ_s/ϵ_m ile belirlenir. İletkenlik bölgesi ile dielektrik bölgesini ayıran kritik frekans $\sigma_m \times \epsilon_m$ ile doğru orantılıdır (Inoue, 1990). Genellikle $\sigma_p > \sigma_m$ olduğu durumda ER etki görülürken $\sigma_p < \sigma_m$ olduğu durumda negatif ER gözlenir.

Elektrik alan altında heterojen bir sistemde polarizasyon elektronik, atomik, Debye ve ara yüzey polarizasyonu olarak gerçekleşir. Elektronik ve atomik polarizasyon elektron ve atomların yer değiştirmesinden kaynaklanır. Bunlar yüksek frekans elektrik alanında hızlı polarizasyon olarak sayılırlar. Debye polarizasyon dipol yönlenmeden, ara yüzey polarizasyon heterojen ara yüzeylerden ortaya çıkar. Bunlar da elektronik ve atomik polarizasyona göre daha yavaş polarizasyonlardır.

Elektrik alan altında moleküler yönlenmelerden ϵ_p ve ϵ_m belirlenir ve tepki neredeyse anlık olarak kabul edilebilir ($\sim 10^{-6}$ s). Başlangıç tepki tanecik ve sıvının iletkenliğinden bağımsızdır ve başlangıç dipol büyüklüğü şu eşitlikle verilir:

$$p_{\text{dielektrik}} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m\alpha^3\beta E \quad (2.2)$$

$$\beta = (\epsilon_p - \epsilon_m) / (\epsilon_p + 2\epsilon_m) \quad (2.3)$$

Zaman ilerledikçe, dağıtıcı ortam ile tanecik ara yüzeyinde oluşan serbest yüklerin hareketi ortaya çıkar ve tanecik içerisinde elektrik alanın etkisinin gözlenmesine yol açar (Davis,

1992b). Sonunda elektrik alanı sıvı ve taneciğin iletkenlikleri tarafından belirlenen dağılıma ulaşır. Yük transferi için dielektrik baskın davranıştan iletkenlik baskın davranışa geçişi tanımlayan karakteristik zaman (τ_{MW}) şu şekilde verilir:

$$\tau_{MW} = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_p + 2\varepsilon_m)}{\sigma_p + 2\sigma_m} \quad (2.4)$$

Bu aynı zamanda “polarizasyon durulma zamanı” olarak da adlandırılır. Ayrıca, zamanla dipoller de değişecektir (Ginder, 1995):

$$p(t) = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m a^3 E [\beta_{iletken} + (\beta_{dielektrik} - \beta_{iletken})e^{-t/\tau_{MW}}] \quad (2.5)$$

Bu model genellikle ara yüzey polarizasyon olan Maxwell-Wagner (MW) model olarak da bilinir. Bu basit fiziksel model tanecik polarizasyonu üzerine iletkenlik ve dielektrik özellikleri dikkate alır ve ε_p , ε_m , σ_p ve σ_m sabit kabul edilir.

Düşük frekanstaki iletkenlik baskın davranıştan yüksek frekanstaki dielektrik baskın davranışa geçiş frekansı $2\pi/\tau_{MW}$ 'dir. Bu, elektrik alan ile taneciklerin yönlendirilerek lifsi yapı oluşumuna yol açtığı polarize tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimdir ve böylece ER sıvının akışa karşı direnci artar. Bir dielektrik malzemeye uzun süre direk voltaj uygulandığında ve birden kaldırıldığında polarizasyonun sıfıra düşmesi gecikmeli olur ve anında olmaz ve zaman gereklidir. Bu dipollerin eski rastgele dağılımı haline dönmesi için gerekli zamandır. Benzer şekilde doğrudan voltajın uygulanması ile polarizasyonun maksimum değere ulaşması için de bu zaman gereklidir. Bu da dielektrik durulması olarak bilinir. Polarizasyonun durulma zamanı tarafından belirlenen ER tepki süresi ER etkiyi kontrol eder. Dielektrik kayıp faktörünün maksimum gösterdiği durulma frekansı değeri ER için önemlidir. Çünkü ER akışkanların durulma frekansı ile polarizasyon hızı doğru orantılıdır (Frohlich, 1958: 80).

Hao ve diğerleri (1997) 1 kHz frekansta dielektrik kayıp faktörünün 0,1'in üzerinde olması gerektiğini vurgulamıştır. Bunun yanı sıra ER akışkanlarda ara yüzey polarizasyonu mekanizmasına göre, çok yüksek dielektrik sabitine sahip malzemelerin yüksek ER etkiye sahip olacağı öngörülür. Bir çalışmada baryum titanat dispersiyonunun dielektrik sabitinin ~2000 olduğu fakat dc alanda inaktif olduğu (Otsubo, 1990) ve az miktarda su adsorbe

etmekle aktif olduğu ya da ac alanda aktif olduğu rapor edilmiştir (Zukoski, 1993; Rankin, 1998). Bu da polarizasyon modelinin geliştirilmesi gerektiğini gösterir. Bu model, reolojik özelliklerin elektrik alan frekansına ve tanecik iletkenliğine bağlılığını açıklamada yetersiz kalmıştır.

İletkenlik modeli

Bir diğer kabul gören mekanizmalardan birisi de iletkenlik modelidir. Bu model ER etkinin dc ya da düşük frekans ac alanda tanecik ve dağıtıcı sıvı ortamın iletkenlikleri arasındaki farklılıktan kaynaklandığını dikkate alır. Ayrıca, yüksek elektrik alan kuvveti altında ve yüksek tanecik hacim kesrinde ER akışkanlar için akım yoğunluğu ve elektrik alana bağlı akma gerilimini tahmin edebilir. Fakat bu model sadece ER akışkan içinde tanecik mikroyapısının tamamen oluştuğu durumlar için kullanılabilir (Foulc, 1994; Tang, 1995; Liu ve Choi, 2012). İletkenlik modeli elektrik alan uygulandıktan sonraki mikroyapı değişimini göz ardı edip tanecik etkileşimini dikkate alır. Ayrıca ER sıvılarda tepki süresi gibi dinamik olguyu açıklayamaz. Bazı olgular ise bu mekanizmaya karşıt sonuçlar da ortaya koymuştur.

2.4.2. Elektroeolojik malzemeler

Genellikle tipik ER akışkanlar 0,1-50 μm taneciklerin 0,05-0,50 tanecik hacim kesirlerinde yalıtkan bir yağ içinde dağıtılması ile hazırlanan dispersiyonlardır. Genel olarak çoğu ER akışkan üç bileşen içerebilir: dağılan faz, dağıtıcı faz ve az miktarda inorganik tuz ya da yüzey aktif madde veya nem. ER akışkanlar heterojen ya da homojen sistemler olabilirler. Heterojen ER akışkanlarda dağılan faz olarak inorganik, polimerik ya da kompozit tanecikler kullanılabilir.

İlk ER malzemeler yüzeylerinde bir miktar adsorbe nem içeren SiO_2 , alüminasilikat, nişasta, selüloz gibi malzemelerdi. Fakat ER akışkanın su içermesi pratik uygulamalar açısından bir dezavantajdı. Daha sonra ER malzeme olarak zeolitler, kömürden elde edilen karbon içerikli malzemeler, iletken polimerler, biyopolimerler, sıvı kristaller gibi yeni malzemeler bulunmuş ve geliştirmiştir. ER mekanizma ve modelleme çalışmaları için kolayca temin edilebilen zeolit, nişasta ve kolayca sentezlenebilen polianilin tanecikleri sıklıkla kullanılmıştır (Liu ve Choi, 2012). Bunun yanında sentez metotlarının

geliştirilmesi, kolloidal, termal, mekanik açıdan daha üstün özelliklere sahip yeni malzemelerin araştırılması ER akışkanların uygulanabilirliği açısından önemlidir. Çizelge 1 de ER akışkanların tipik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. ER akışkanların deneysel tipik özellikleri (Hao, 2002)

	Dağıtıcı faz	Dağılan faz	ER dispersiyon
Bağıl dielektrik sabiti	~2	2-10000	
İletkenlik (S/m)	10^{-10} - 10^{-16}	10^{-7}	10^{-9} - 10^{-16}
Sıfır elektrik alan viskozitesi (Pa s)	0,001-10		0,1-10

Dağıtıcı faz

ER akışkanlarda dağıtıcı faz olarak silikon yağı, bitkisel yağ, mineral yağı, parafin, kerosen gibi yalıtkan yağlar kullanılır. İyi bir dağıtıcı fazın: (a) çalışılan sıcaklık aralığında kolaylıkla buharlaşmaması; (b) Elektrik alan yokken ER akışkanın viskozitesinin düşük olması için düşük viskoziteli olması; (c) yüksek elektrik alanda direncinin ve bozunma (breakdown) kuvvetinin yüksek, iletkenliğinin düşük olması; (d) yoğunluğunun yüksek olması ya da dağılan faza yakın olması; (e) yüksek kimyasal kararlılığa sahip olması; (f) hidrofobik ve nemi adsorbe etmemesi; (g) düşük toksisite ve maliyete sahip olması istenir (Hao, 2002).

Dağılan faz

İnorganik oksit malzeme olarak SiO_2 , TiO_2 , alümina gibi metal oksitler ve oksit olmaya inorganik malzeme olarak zeolit, montmorillonit gibi alüminasilikatlar ER akışkanlarda ilk zamanlar iyi ER tepki verdikleri için kullanılmışlardır. Oksit olmayan ER malzemeler su içermemesine ve güçlü ER etki göstermelerine rağmen özellikle yüksek sıcaklıkta iletkenlerdir. İnorganik malzemelerin yoğunluklarının dağıtıcı sıvıya göre oldukça yüksek olması dispersiyonun kolloidal kararlılığının oldukça düşük olmasına sebep olmaktadır. Ayrıca sert olmaları ve aşındırıcı özellikte olmaları da olumsuz özelliklerindendir. Bu nedenle organik ve polimerik malzemelerin ER akışkanlarda daha iyi özellik göstereceği düşünülmüştür. Organik ve polimerik ER malzemeler de iki kategoriye ayrılabilir. Birincisi polianilin, polipirol, poli(p-fenilen), poli(aseto kinon) radikalleri,

poli(fenildiamin), okside poli(akrionitril), politiyofen gibi konjuge π -bağı içeren malzemeler olan iletken polimerlerdir. İletken polimerlerin iletkenlikleri ER için uygun aralığa ayarlanabilmektedir (10^{-6} - 10^{-10} S/cm). Ayrıca inorganik malzemelere kıyasla düşük yoğunluğa sahip olup daha yüksek kolloidal kararlılık sergilerler ve aşındırıcı değildir. Fakat iletken polimerler ER akışkanlarda yüksek akım yoğunluğu problemi yaratmaktadır. Bunun önüne geçmek ve iletkenliğini düşürmek için iletken polimerlerin türevleri ve kopolimerlerinin sentezi, yalıtkan inorganik taneciklerle kapsüle etme ve kompozitlerini hazırlama gibi çeşitli yaklaşımlar uygulanmıştır.

Kolloidal kararlılığı ve ER performansı arttırmak için özellikle tabakalı silikat (montmorillonit), mezogözenekli silika gibi farklı morfolojilerde inorganik maddeler ile iletken polimerlerden polimer/inorganik kompozitler hazırlanmıştır. Ayrıca son zamanlarda iletken polimerin çekirdek ya da kabuk konumunda olduğu çekirdek/kabuk yapıda nanokompozitlerin ER malzeme olarak kullanılması da ilgi çekici konular arasındadır.

İletken polimerler dışında organik malzeme olarak amino, hidroksil ve siyanoamino grupları içeren kitosan, polisakkaritler, N-deasetillenmiş kitin ve türevleri kullanılmıştır. Bunların yanında sıvı kristal polimerler bir diğer polimerik malzemelerdir fakat inorganik malzemeler ya da iletken polimerler gibi yüksek ER etki göstermezler ve dağıtıcı ortamdan kolayca ayrılarak ayrı faz oluşturabilirler. Ayrıca sıfır elektrik alanda viskoziteleri yüksektir. Heterojen ER sistemlerinde ek malzeme olarak kullanıldığı da olmuştur (Hao, 2002; Liu ve Choi, 2012).

2.5. Literatür Boşluğu

ER akışkanlar dış elektrik alan uygulandığında tepki olarak viskozitesini değiştirebilen akıllı kolloidal dispersiyonlar olup reolojik davranışlarındaki bu değişim elektrik alan kaldırıldığında tersinirdir. Tepki süresi birkaç milisaniye gibi oldukça kısadır. Bu gibi özelliklerinden dolayı ER akışkanlar elektrik alanı harekete geçiren sensörler ile birleştirildiği zaman çevresel değişime tepki veren mekanik yüzeyler arası sistemler olarak kullanılabilirler. ER akışkanlar kendilerine çok çeşitli uygulama alanları bulduğundan altmış yıl önce keşfedilmesinden bu yana üzerinde çalışılan bir alandır (Winslow, 1949; Wen, 2008).

Literatürde ara yüzey polarizasyonun ER etkiye diğer türlerden daha çok katkı sağladığı rapor edilmiştir. Teorik olarak da yüksek yüzeyler arası polarizasyonun büyük miktarda yüzey yükü meydana getirdiği ve bunun sonucunda taneciklerin yönlendirilerek lif yapısı oluşturduğu varsayılmaktadır (Hao, 1998).

TiO₂ üstün dielektrik özelliği ve polarizasyon yeteneğinden dolayı yüksek performanslı ER malzeme olmaya iyi bir adaydır. Literatürde TiO₂ nin çeşitli metal oksitler ile katkılanmış türevleri (Hong, 2008), montmorillonit ile hazırlanmış nanokompoziti (Xiang, 2006), seryum, krom gibi metallerle katkılanmış mezopor yapıları türevleri (Yin, 2004; Yin, 2006), polianilin, polipirol gibi iletken polimerler ile hazırlanmış nanokompozitleri (Lee, 2005; Wei, 2008) birer ER aktif malzeme olarak incelenmiştir. Bunların yanında TiO₂ nin tanecik boyutu ve şekli ER aktiviteyi etkileyen kritik parametrelerdendir. Cheng ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada 240-420 nm boyutlarında TiO₂ mikroküreleri sentezlenmiş, bunlardan hazırlanan dispersiyonların ER özellikleri araştırılmış ve sonuç olarak tanecik yüzey alanı, reolojik, iletkenlik ve dielektrik özellikleri ölçümleri tanecik boyutunun düşürülmesinin ve tanecik yüzeyinde polar moleküllerin arttırılmasının ER performansını arttırıcı etki yaptığı rapor edilmiştir (Cheng, 2011). Bunların yanında TiO₂ ve iletken polimerler ile yapılan çalışmalara bakıldığında kovalent bağla bağlanmış hibrit malzemelerin ER özelliklerinin henüz araştırılmamış olduğu anlaşılmaktadır. Bu konudaki literatür eksikliğinin bir kısmı tez kapsamında doldurulmaya çalışılmıştır.

Bir ER akışkanda ER aktiviteye etki eden faktörlerden birisi de kolloidal bir dispersiyonda dağılan fazdaki taneciklerin geometrisidir. Mikron boyutta tanecikler üzerine yapılan çalışmalar tanecik boyutu ve şeklinin ER davranış üzerine etkili olduğunu göstermiştir (Lengalova, 2003). Bununla birlikte nanoboyutta ve farklı geometrilerdeki SiO₂ nin, TiO₂ ile kaplanması neticesinde hazırlanan malzemelerin ER davranışları üzerine yapılan bir çalışmada tanecik en/boy oranının ER aktiviteyi etkilediği, en yüksek ER aktiviteye nanotüp geometrisinde ulaşıldığı ve elde edilen sonuçların hem reolojik hem de dielektrik ölçümlerle desteklendiği rapor edilmiştir (Hong, 2010a). Heterojen sistemlerde dağılan taneciklerin geometrisinin dispersiyonun dielektrik özellikleri üzerine etki ettiği bilinmektedir. Bu nedenle dağılan fazın geometrisinin ER etkide önemli bir rol oynadığına inanılmaktadır. Örneğin, elipsoid geometrideki taneciklerin daha yüksek elektrik alan indüklenmiş momentuma sahip olabilmelerinden dolayı küresel taneciklere kıyasla daha

kuvvetli zincir yapısı oluşturmaya beklenmektedir. Bunun yanında elipsoid/küresel taneciklerin karışımından oluşan bimodal dispersiyon sistemleri için de yüksek ER etki rapor edilmiştir (Asano, 1997). Bu literatür verileri değerlendirildiğinde, tanecik geometrisinin ER aktiviteye etkisinin nanoboyutta çok az çalışılmış ve tartışılmış olduğu anlaşılmaktadır. Bu konudaki literatür eksikliğinin bir kısmı da tez kapsamında doldurulmaya çalışılmıştır.

İletken polimerler, termal özelliklerinin iyi, çözünürlüklerinin az, polarlanabilirliklerinin kolay, iletkenliklerinin ayarlanabilir ve yoğunluklarının düşük olması nedeni ile ER malzeme olarak çeşitli avantajlar sağlarlar. Bunların dışında iletken polimerler inorganik malzemelere kıyasla polarize olabilmeleri için ayrıca dışarıdan bir katkıya (iyonik göç, H_2O vb. polar moleküller) ihtiyaç duymazlar. İletken polimerler arasında PEDOT yüksek çevresel kararlılığı, düşük redoks potansiyeli, iletken durumda optik olarak şeffaflık gösterebilmesi nedenleri ile antistatik kaplama, elektrot malzemesi, organik elektrolüminesans cihaz ve kimyasal sensör üretimi alanlarında kullanılabilmektedir (Sheng, 2010). Çeşitli SiO_2 /iletken polimer çekirdek/kabuk yapıda nanoküreler üzerine yapılan bir çalışmada iletken polimerlerin yük transfer davranışlarının ER aktiviteye etki ettiği rapor edilmiştir. Adı geçen çalışmada en yüksek ER aktiviteye SiO_2 /polianilin nanoküreleri ile ulaşılmış olmakla birlikte SiO_2 /PEDOT nanoküreleri de dikkate değer bir ER aktif davranış sergilemiş ve PEDOT yapısında bulunan oksijen atomlarının komşu aromatik halka sistemlerinin sterik etkisini düşürdüğü ve elektron verici özellikteki alkoksi grubu sayesinde de nanokürenin yük transfer davranışını artırdığı rapor edilmiştir (Hong, 2010b). Literatürde rapor edilen bir diğer çalışmada ise poli(dimetil siloksan)/poli(3,4-etilendioksitiyofen)/poli(stiren sülfonik asit)/etilen glikol blendin ER özellikleri araştırılmış ve etilen glikolün taneciklerin iletkenliğini artırdığı, geriye kalan blend bileşimlerinin ise dolgu maddesi vazifesi görüp uygulanan kuvvet veya gerilimleri matriks içinde depoladığı ya da absorbe ettiği rapor edilmiştir (Wichiansee, 2009). Bildiğimiz kadarıyla bu iki çalışmanın dışında PEDOT ve nanokompozitlerinin ER özellikleri hakkında literatürde başka çalışma bulunmamakta olup, bu konudaki literatür eksikliğinin bir kısmı yine tez kapsamında doldurulmaya çalışılmıştır. Diğer taraftan yüzey modifikasyonu yönteminin hem ER tepkiyi arttırmada hem de taneciklerin çökme problemini çözmede yararlı bir yol olabileceği öngörülmüş ve araştırılmıştır.

Yapılan literatür araştırmalarından ER akışkanların endüstriyel kullanımının gittikçe yaygınlaştığı ancak hala kolloidal kararsızlık, çevre şartlarına uyum ve yüksek performans gösteren ER akışkan sistemlerin sentezinde ve uygulamalarında yetersizliklerin olduğu, farklı geometrilerde kovalent bağlarla bağlı PEDOT iletken polimer kaplı TiO₂ nanotaneçiklerin bu amaçla kullanılmadığı, bu tür malzemelerin kullanıldığı dağılan fazın kolloidal kararlılığının ve dielektrik özelliklerinin ER aktiviteye katkısının yeterince araştırılmadığı göz önünde bulundurularak, yapılacak çalışmanın bu literatür boşluğunu doldurmaya yardım edebileceği ve amortisörlerde titreşim sönümleme çalışmalarında aktif olarak önerilebileceği düşünölmektedir.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddelerin Temel Fiziksel Özellikleri

Deneylerde kullanılan analitik saflıktaki tüm kimyasal maddeler herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan temin edildiği şekilde kullanıldı.

<u>Kimyasal madde</u>	<u>Üretici Firma</u>
3,4-etilendioksitiyofen ($C_6H_6O_2S$, %97'lik, $d=1,331$ g/mL, k.n.=193°C)	Sigma-Aldrich
4-Dodesilbenzen sülfonik asit ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H$, %90)	Fluka
$FeCl_3$ (susuz, $\geq\%98$)	Merck
Nanotanecik- TiO_2 (%99 anataz, 15 nm)	Nanostructured&Amorphous Materials
NaOH ($\geq\%98$)	Sigma-Aldrich
(3-aminopropil)trietoksisilan ($H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$, $\geq\%98$)	Sigma-Aldrich
Toluen ($\geq\%99,5$)	Sigma-Aldrich
Etanol ($\geq 99.5\%$)	Sigma-Aldrich
3-tiyofen asetik asit ($C_6H_6O_2S$, %98)	Sigma-Aldrich
Asetonitril ($\geq 99,9$)	Sigma-Aldrich
4-dimetilaminopiridin ($C_7H_{10}N_2$, ≥ 99)	Sigma-Aldrich
1-(3-dimetilaminopropil)-3-etil karbodiimid hidroklorür ($C_8H_{17}N_3$ HCl)	Sigma-Aldrich
NaCl ($\geq\%99,5$, e.n.: 801°C)	Sigma-Aldrich
$BaCl_2$ (%99,9, e.n.: 963°C, $d=3.856$ g/mL)	Sigma-Aldrich
$AlCl_3$ (%99,9, e.n.: 190°C)	Sigma-Aldrich
Na_2SO_4 ($\geq\%99$, e.n.: 884°C, $d=2,68$ g/mL)	Sigma-Aldrich
Setiltrimetilamonyum bromür [$(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$, $>\%99$, e.n.: 248-251°C]	Merck
Sodyum dodesil sülfat ($CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$, %90, e.n.: 204-207°C)	Merck
Triton X-100 (Polietilen glikol tert-oktilpenil eter, t-Oct- $C_6H_4-(OCH_2CH_2)_nOH$, n= 9-10)	Fluka
Silikon yağı ($[-Si(CH_3)_2O-]_n$, $\eta=1$ Pa s, $d=0,967$ g/mL)	Aldrich

3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler

3.2.1. Hafifletilmiş toplam yansıtma Fourier dönüşümlü kızılötesi (ATR-FTIR) spektrometresi

Örneklerin ATR-FTIR spektrumları 4 cm^{-1} ayırıcılıkta 32 kez tarama yaptırılarak $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ arasında Bruker Vertex80 Model ATR-Fourier Infrared spektrometresi kullanılarak doğrudan alındı (Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi, Gazi Üniversitesi).

3.2.2. X-ışını kırınımı (XRD) cihazı

Toz halindeki örneklerin GNR APD 2000 PRO model X-ışınları kırınımı cihazı (Gazi Üniversitesi, Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi) ile dalga boyu $\lambda = 0,15406\text{ nm}$ olan CuK_α ışınlarının birinci mertebeden kırınım açıları ölçülerek XRD desenleri belirlendi (Radyasyon kaynağı tüp voltajı 40 kV , tüp akımı 40 mA , tarama hızı 6°s^{-1} ve tarama aralığı $2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$).

3.2.3. Isıl analiz (TGA) cihazı

Örneklerin ısısal bozunmaları ve kütle kayıpları, $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde, 10°Cdk^{-1} ısıtma hızında, $30\text{--}700^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında TA Instruments marka TGA Q-500model termal analiz cihazı ile Bilkent Üniversitesi UNAM’da incelendi.

3.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Örnekler etanol içinde dispers edildi, Ultrasonik banyoda 10 dakika bekletildi. Ardından mikropipet yardımı ile örneklerden $2\text{ }\mu\text{L}$ karbon kaplı grid üzerine damlatılarak kurumaya bırakıldı. Daha sonra FEI marka Tecnai G2F30 model (Bilkent Üniversitesi, UNAM) ve JEOL marka JEM-1400 model (Gazi Üniversitesi, Biyoloji Bölümü) TEM cihazları ile çeşitli büyütme ölçeklerinde örneklerin TEM görüntüleri alındı.

3.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Örnekler Sputter Coater cihazında altın ile kaplandıktan sonra, FEI marka Nova Nanosem

430 model (Bilkent Üniversitesi, UNAM) ve JEOL marka JSM 6060 LV model (Gazi Üniversitesi, Biyoloji Bölümü) SEM cihazları ile mikrografları alındı.

3.2.6. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri

Hazırlanılan yüzeylerin kimyasal karakterizasyonu X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS, ESCA) ile incelenmiştir. Örneklerin kimyasal analizi SPECS-ESCA marka (ODTÜ, Merkez Lab.) XPS sistemi ile Mg K α uyarılması ($h\nu = 1245$ eV) kullanılarak 10^{-9} torr yüksek vakumda yapılmıştır.

3.2.7. Islanabilirlik ölçümleri

Pellet haline getirilmiş örneklerin su temas açısı ölçümleri KSV marka CAM 200 model goniometre kullanılarak Selçuk Üniversitesi, Kimya Bölümü'nde gerçekleştirildi. Ölçümlerde damlanın hacmi 3 μ L olarak sabit tutuldu. Ölçümler her bir örneğin farklı noktalarından en az 5 kez yapıldı ve ortalama değer hesaplandı. Su temas açıları cihazın yazılımı tarafından belirlendi (Olympus Micro DP70 Ver.01.02).

3.2.8. Yoğunluk ölçümleri

Örneklerin gerçek yoğunlukları ODTÜ Merkez Laboratuvarında Quantachrome marka Ultrapycnometer 1000 model Helyum piknometresi ile oda sıcaklığında (24°C) ölçüldü. Üç kez tekrarlanan ölçümlerin ortalaması alınarak örneklerin yoğunlukları hesaplandı.

3.2.9. İletkenlik ölçümleri

Pellet haline getirilen örneklerin iletkenlik değerleri, FPP-460A model dört nokta iletkenlik ölçer cihazı (Entek-Elektronik) ile van der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniği kullanılarak tespit edildi. Bu teknikte sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan örneklerin yüzeyine dört elektrot değdirilir. İçteki iki elektroda belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür. Örneklerin iletkenliği Eş 3.1 kullanılarak hesaplanabilir:

$$\sigma = k \frac{\ln 2}{\pi d} \frac{I}{V} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte, σ : İletkenlik (Scm^{-1}), d : Numunenin kalınlığı, I : Numuneden geçen akım, V : Numuneye uygulanan potansiyel ve k : orantı sabitidir.

Ölçümler için, 0,05 g kütlede tartılan örnekler 1 toncm^{-2} basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında silindirik pelletler haline getirildi. Daha sonra numunelerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü. Bu şekilde hazırlanan numunelerin iletkenlikleri dc dört nokta iletkenlik ölçer cihazında örneklerin kalınlık değerleri tanımlanıp cihazın yazılımı kullanılarak oda sıcaklığında ölçüldü. Ölçümler örneklerin farklı noktalarından en az 5 kez alınan değerlerin ortalaması olarak verildi.

3.2.10. Zeta (ζ)-potansiyeli ölçümleri

Numunelerin ζ -potansiyeli ölçümleri Lazer Doppler Elektroforez tekniği ile çalışan Malvern Nano-ZS marka zeta-potansiyeli-tanecik boyutu ölçüm cihazı ile gerçekleştirildi. Kolloidal bir çözelti içeren bir hücreye elektrotlar yardımıyla bir elektrik alan (E) uygulandığında yüklü kolloidal tanecikler kendi yükünün ters işaretindeki elektrota doğru hareket ederler. Bu hareketin hızı taneciğin zeta (ζ)-potansiyeli ile doğru orantılıdır. Taneciğin ζ -potansiyeli ne kadar yüksek ise parçacığın hareket hızı da o oranda yüksek olacaktır. Taneciklerin bu hareketi ve mobilitesi (U , Eş.3.2) bir mikroskopla kullanıcı tarafından veya Lazer Doppler tekniği ile cihaz tarafından gözlenebilir ve ölçülebilir. Bu şekilde belirlenen taneciğin elektrik alanda hareket hızı (elektroforetik mobilitesi) Henry denklemi (Eş. 3.3) yardımıyla ζ -potansiyeline çevrilir:

$$U = \frac{V}{E} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte: U = Mobilite, V = Hız, E = Elektrik alandır. Henry denklemi ise,

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte: U_E : elektroforetik mobilite, ϵ : dielektrik sabiti, ζ : zeta potansiyeli, $f(k\alpha)$: Henry fonksiyonu, η : ortamın viskozitesidir.

ζ -potansiyeli ölçümleri için belirli miktarlarda örneklerden alınıp bir seri derişimdeki elektrolitler (NaCl, BaCl₂, AlCl₃, Na₂SO₄) içinde dağıtılarak 0,05 gL⁻¹ derişimde dispersiyonlar hazırlandı. Hazırlanan kolloidal dispersiyonlar yarım saat ultrasonik banyoda ve ardından iyonik denge sağlanması için de ölçümlerden önce en az 2 saat oda koşullarında bekletildi. Hazırlanan bu dispersiyonların ζ -potansiyelleri üzerine pH'nın etkisi sabit sıcaklıkta incelendi. Dispersiyonların pH ayarlamaları ototitrator (MPT-2) yardımı ile 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH stok çözeltileri kullanılarak sabit sıcaklıkta otomatik olarak gerçekleştirildi. Her bir ölçüm için 100 veri cihaz tarafından toplandı ve en az üç kez ölçüm tekrarlanıp toplanan verilerden ortalama ζ -potansiyeli sonuçları verildi. Yüzey aktif maddelerin etkisi için 1000 ppm derişimde stok katyonik (setiltrimetilamonyum bromür, CTAB), anyonik (sodyumdodesilsülfat, SDS) ve non-iyonik (Triton 100-X) yüzey aktif madde çözeltileri kullanıldı ve 1 mM NaCl içinde 0,05 gL⁻¹ derişimde hazırlanan dispersiyonlara ototitrator yardımı ile ilave edildi ve ζ -potansiyelleri ölçüldü. Sıcaklığın ζ -potansiyeline etkisini araştırmak için de yine 1 mM NaCl içinde 0,05 gL⁻¹ derişimde hazırlanan örnekler kullanıldı.

3.2.11. ER akışkanların hazırlanması

24 saat 70°C'de vakum etüvünde kurutulan numunelerin, SO içinde çeşitli hacim kesirlerinde [ϕ = %0,625, %1,25, %2,5, %5 (v/v)] dispersiyonları hazırlandı.

3.2.12. Dielektrik sabiti ölçümleri

Silikon yağında %1,25 hacim kesrinde hazırlanan dispersiyonların dielektrik özellikleri 20 Hz-2 MHz frekans aralığında Agilent marka E4980A Precision model empedans analizörü/LCR Metre ile 16452A model sıvı test aparatı kullanılarak 25°C sabit sıcaklık ve 1 V sabit AC voltajda C_p - R_p modunda ölçüldü. Ölçümler sonucu elde edilen verilerden aşağıdaki eşitlikler yardımı ile dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri frekansa bağlı olarak hesaplandı.

Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini, dielektrik sabiti (ϵ') göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönlendirilen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır. ϵ' , iki elektrik yük arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini azaltan bir miktardır. Aynı zamanda, bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu da gösterir. Bağlı dielektrik sabiti (ϵ_r) malzemenin dielektrik sabitinin (ϵ) boşluğun dielektrik sabitine oranını verir ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m) ve kompleks değerlerle gösterilir.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (3.4)$$

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - i\epsilon''_r \quad (3.5)$$

LCR (indüktans, kapasitans ve direnç) metre iki paralel elektrot arasına konulan malzemenin kapasitansını ölçerek bağlı dielektrik sabitini belirlemede kapasitans metodunu kullanır. Buna göre ölçülen kapasitans ve elektrot boyutlarından malzemenin dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısımları (dielektrik sabiti, ϵ' ve dielektrik kayıp, ϵ'') hesaplanabilir:

$$\epsilon'_r = \frac{dC_p}{A\epsilon_0} \quad (3.6)$$

$$\epsilon''_r = \frac{dC_p}{\omega R_p A \epsilon_0} \quad (3.7)$$

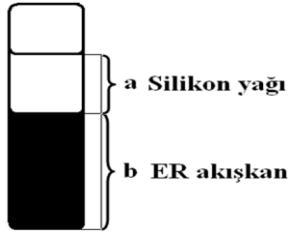
Burada, C_p : kapasitans, d : elektrotlar arası mesafe, A : elektrot alanı, ω : açısal frekans ($2\pi f$), ve R_p : dirençtir.

3.2.13. Çökelmeme kararlılığı ölçümleri

Numunelerin çökelmeme kararlılıklarının tayini amacıyla SO içinde hazırlanan dispersiyonlar, 25°C oda sıcaklığında 30 gün süreyle bekletildi. Çökelmeme oranına derişimin etkisini incelemek amacıyla çeşitli hacim kesirlerinde hazırlanan dispersiyonlarda [$\phi = \%0,625, \%1,25, \%2,5, \%5$ (v/v)] çalışıldı. Dispersiyonlarda zamana

bağlı olarak gözlenen dağılmış tanecik bakımından zengin kısmın yüksekliği dijital kumpas ile ölçüldü ve Eş. 3.8 ile çökelme kararlılığı oranları hesaplandı.

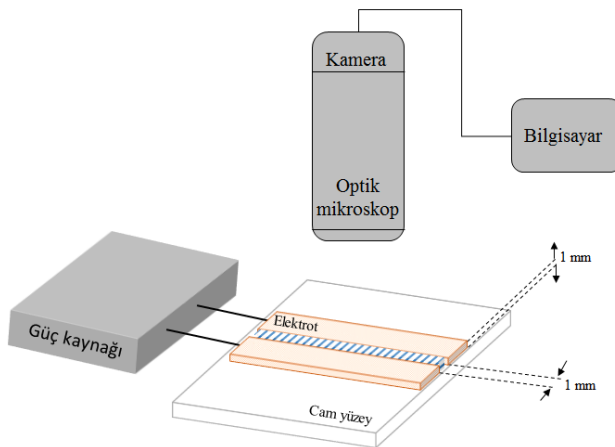
$$\text{Çökelme oranı} = \frac{b}{(a + b)} \times 100 \quad (3.8)$$



Şekil 3.1. Bir süspansiyonda zamanla meydana gelen çökmenin şematik gösterimi

3.2.14. Elektrik alan altında optik mikroskop ölçümleri

Hazırlanan dispersiyonların dış elektrik alan kuvveti altında mikro yapıları Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilen düzenek ile kamera eklentili (LEICA) optik mikroskop (LEICA DM LB2) kullanılarak incelendi. Optik mikroskop görüntüleri ilgili yazılım kullanılarak bilgisayar yardımı ile alındı. Cam yüzey üzerine yapıştırılmış bakır elektrotlar arası mesafe 1 mm olup elektrotlar arasına dispersiyonlardan yeterli miktarda konulup $E=0-2$ kV/mm elektrik alan kuvveti (0,5 kV/mm artışlarla) manuel olarak dc güç kaynağı ile uygulandı (FuG Elektronik, Almanya). Anlık görüntüler elektrik alan uygulandıktan en az bir dakika sonra alındı.



Şekil 3.2. Elektrik alan altında optik mikroskop ölçümleri için kullanılan düzeneğin şematik görüntüsü

3.2.15. Elektroeolojik ölçümler

Hazırlanan dispersiyonların ER aktiviteleri üzerine derişim, elektrik alan kuvveti, kayma hızı, frekans, zaman ve sıcaklığın etkileri araştırıldı. Bu amaçla Thermo-Haake RS600 model, 0,001-1500 1/s aralığında kayma hızı sağlayabilen, 35 mm çapında paralel plakalı tork elektroeometre kullanıldı. Elektrik alan ($E=0-3$ kV/mm) dc güç kaynağı ile bilgisayar kontrollü olarak sağlandı (FuG Elektronik, Almanya). Hacimce dört farklı derişimde hazırlanan dispersiyonların ER davranışları üstteki parametrelerin bir fonksiyonu olarak ölçülerek değerlendirildi. Plakalar arasına konulan tüm örneklere ölçümlerden önce ön karıştırma (30 s, 50 1/s kayma hızında) uygulandı. Ön karıştırma işleminden sonra 30 s beklendi. Ardından güç kaynağı ile elektrik alan uygulandıktan 60 s sonra ölçümler alındı. Reometre ile 3 farklı deney gerçekleştirildi: (i) çeşitli elektrik alan kuvveti altında dört farklı hacim kesrindeki dispersiyonların ($\phi=0,625-5\%$) akış ölçümleri kayma hızı kontrollü olarak kayma gerilimi ve viskozite değerlerinin kaydedilmesi ile gerçekleştirildi, (ii) çeşitli elektrik alan kuvveti altında sabit hacim kesrindeki ($\phi=5\%$) dispersiyonların önce sabit frekansta ($f=1$ Hz) kayma gerilimi taraması yapılarak lineer viskoelastiklik bölgesi tespit edildi, ardından bu bölgede her örnek için sabit gerilim değeri tespit edilip frekans taraması ($f=1-100$ Hz) yapıldı ve elastiklik modülü ile viskoz modülü değerleri kaydedildi, (iii) çeşitli elektrik alan kuvveti altında ($E=0-3$ kV/mm) sabit hacim kesrindeki ($\phi=5\%$) dispersiyonlara sürünme fazında 100 s boyunca 30 Pa sabit gerilim uygulanarak gerinim değerleri kaydedildi, ardından geri-kazanım fazında uygulanan sabit gerilim kaldırılıp gerinim zamana karşı kaydedilerek sürünme-geri kazanım testleri gerçekleştirildi. Ayrıca sürünme-geri kazanım testi sabit elektrik alan kuvveti $E=3$ kV/mm'de 45 Pa ve 60 Pa gerilim değerlerinde de gerçekleştirildi.

3.3. Sentezler

3.3.1. Homopolimer poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) sentezi

3,4-etilendioksitiyofen (EDOT):dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA): $FeCl_3$ molar oranları sırasıyla 2:1:3 olacak şekilde alındı. 1,3 g DBSA 40 mL deiyonize suda çözüldü ve 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından 1 mL EDOT damla damla DBSA çözeltisine ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda 25°C'de 1 saat karışmaya bırakıldı. 1,94 g $FeCl_3$ 10 mL deiyonize suda çözüldü ve EDOT/DBSA çözeltisi üzerine damla damla ilave

edildi ($N_{2(g)}$ atmosferinde). Beyaz renkli emülsiyon $FeCl_3$ ilavesinin ardından önce mavimsi daha sonra siyahımsı renge döndü. Sistem $25^{\circ}C$ 'de 24 saat karışmaya bırakıldı. Ardından dispersiyon santrifüj edildi ve sırasıyla 2 kez deiyonize su ve metanol ile yıkandı. Elde edilen ürün $70^{\circ}C$ 'de vakum etüvde 24 saat kurutuldu. %33 verimle PEDOT elde edildi.

3.3.2. Nanoçubuk- TiO_2 sentezi

0,5 g nanotanecik- TiO_2 üzerine 100 mL 10 M NaOH çözeltisi ilave edildi, 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından 1 saat ultrasonik banyoda bekletildi ve karışım teflon kaba alınıp reaktöre yerleştirilerek (Berghof marka BR-200 model, BTC-3000 sıcaklık kontrol ünitesi reaktör) $180^{\circ}C$ 'da 48 saat bekletildi. Ardından reaktör kendiliğinden oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Reaktörden alınan ham ürün önce santrifüj edilip, pH'sı 8 olana dek yıkandı, ardından 100 mL 0,1 M HCl çözeltisi içinde 1 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı ve son olarak da deiyonize su ile pH'sı 7 olana kadar yıkandı. Elde edilen son ürün $100^{\circ}C$ 'da vakum etüvde 24 saat kurutulduktan sonra modifikasyon işlemleri için kullanıma alındı.

3.3.3. TiO_2 yüzeyinin modifikasyonu

Hem nanoçubuk hem de nanotanecik- TiO_2 'nin yüzeyleri aşağıda anlatıldığı şekilde fonksiyonlandırılmıştır:

(i) TiO_2 yüzeyinin (3-aminopropil)trioksasilan (APTS) ile aminosilanlanması

1 gece $100^{\circ}C$ 'de kurutulmuş 0,5 g TiO_2 250 mL toluende dağıtıldı ve yarım saat ultrasonik banyoda bekletildi. Ardından 5,85 mL APTS karışıma damla damla ilave edildi ve $70^{\circ}C$ 'lik yağ banyosunda geri soğutucu altında 24 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karışmaya bırakıldı. Ardından karışımın sıcaklığı oda sıcaklığına getirildikten sonra santrifüj edilip önce üç kez toluen ile ardından en az beş kez etanol ile yıkandı. Elde edilen son TiO_2 -APTS ürünü 1 gece oda sıcaklığında ardından da 24 saat $75^{\circ}C$ 'da vakum etüvde kurutularak 3-tiyofen asetik asit ile modifikasyona hazır hale getirildi.

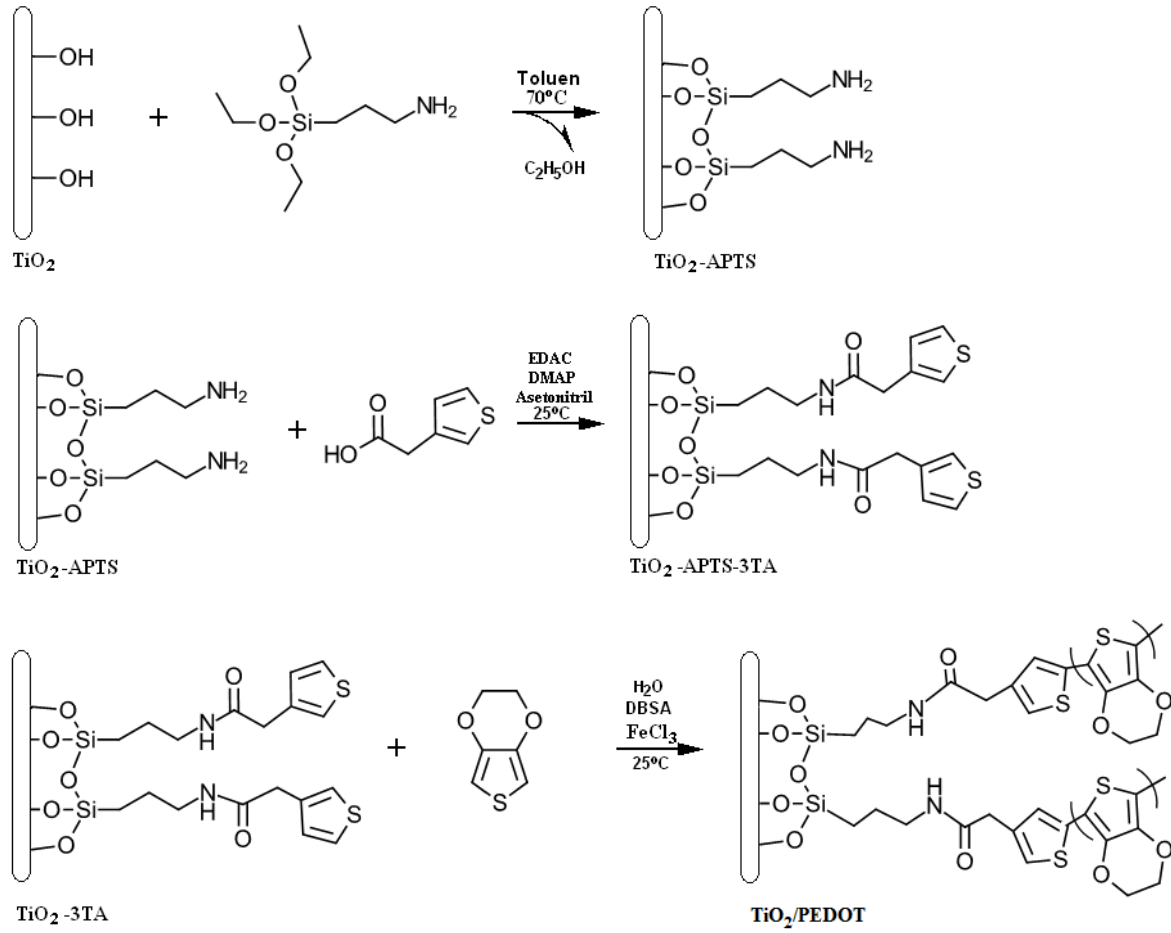
(ii) TiO₂-APTS'nin 3-tiyofen asetik asit (3TA) ile modifikasyonu

Bir önceki aşamada elde edilen TiO₂-APTS'den 0,35 g tartılıp 100 mL asetonitrilde dağıtıldı ve yarım saat ultrasonik banyoda bekletildi. Üzerine 0,3 g 4-dimetilaminopiridin (DMAP) ilave edildi. 0,35 g 3TA ve 0,7 g 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etil karbodiimid hidroklorür (EDAC) 75 mL asetonitril içinde çözüldü ve TiO₂-APTS dispersiyonu üzerine ilave edildi, sarımsı renk oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon ortamındaki dispersiyon oda sıcaklığında 24 saat karışmaya bırakıldı. Ardından santrifüj edilip, en az beş kez etanol ile yıkandı. Elde edilen TiO₂-APTS-3TA 24 saat 65°C'de vakum etüvde kurutuldu ve EDOT ile polimerleşmeye hazır hale getirildi.

3.3.4. TiO₂/PEDOT hibrit nanokompozitlerin eldesi

Bir önceki adımda elde edilen TiO₂-APTS-3TA'den 0,05 g alınıp 40 mL deiyonize suda çözünmüş 0,036 g DBSA çözeltisinde dağıtıldı ve yarım saat ultrasonik banyoda bekletildi. Ardından yarım saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra üzerine 24 µL EDOT damla damla ilave edildi ve 1 saat karışmaya bırakıldı. Daha sonra, 10 mL deiyonize suda çözülerek hazırlanmış olan FeCl₃ çözeltisi N_{2(g)} ortamında damla damla üstteki balonda bulunan çözeltinin içine ilave edildi. Sistem oda sıcaklığında 24 saat karışmaya bırakıldı. Elde edilen mavimsi karışım santrifüj edildi. Ardından deiyonize su ile iki kez yıkandıktan sonra etanol ile en az 5 kez daha yıkandı. Elde edilen ürün 1 gece oda sıcaklığında, daha sonra da 70°C'de vakum etüvde kurutuldu. 0,066 g TiO₂/PEDOT elde edildi.

Hem nanotanecik-TiO₂/PEDOT ve hem de nanoçubuk-TiO₂/PEDOT için uygulanan sentez adımları Şekil 3.3'de şematik olarak gösterilmiştir.



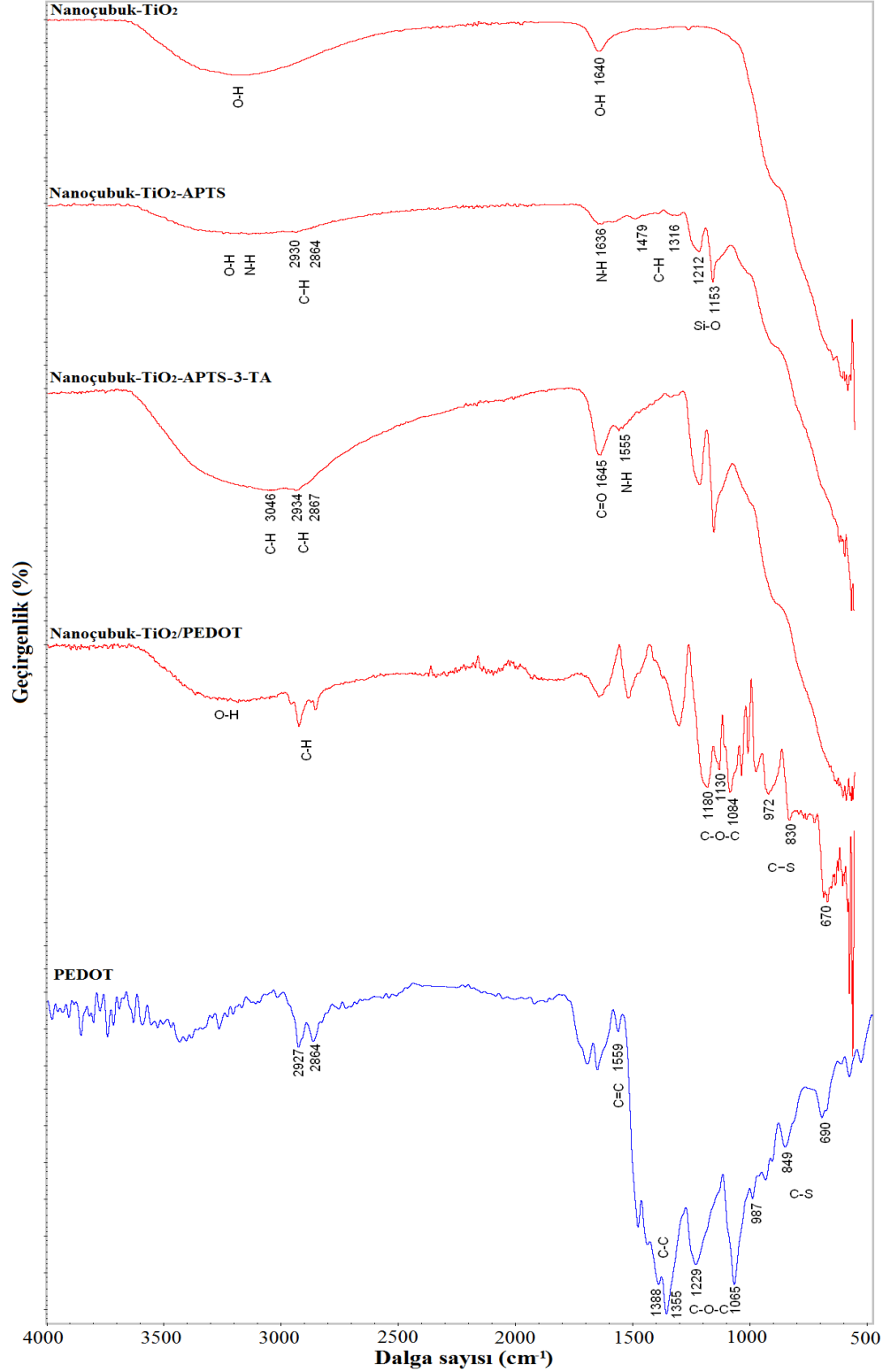
Şekil 3.3. Hibrit nanokompozit sentez adımlarının şematik gösterimi

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. ATR-FTIR Sonuçları

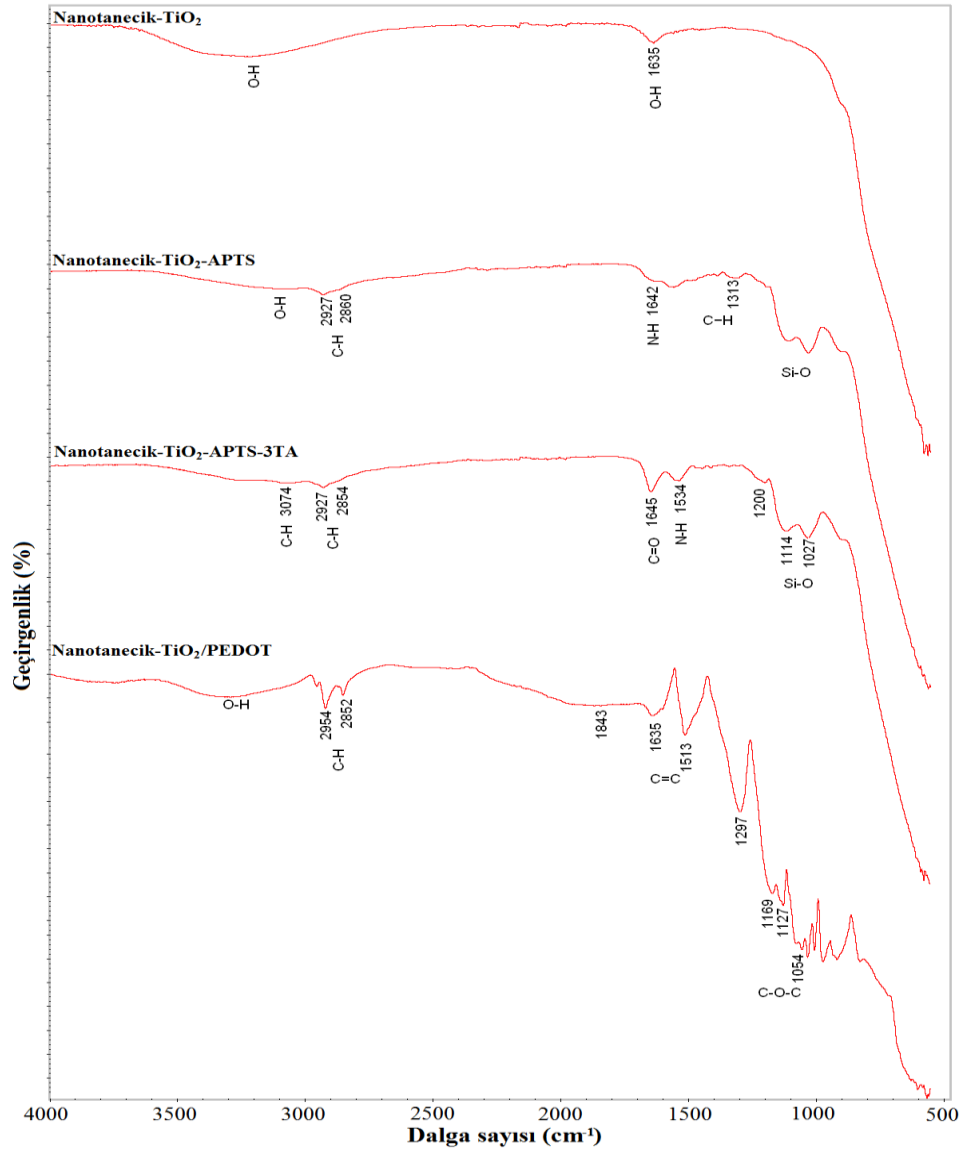
Şekil 4.1’de nanoçubuk-TiO₂’nin ATR-FTIR spektrumunda 3600-3000 cm⁻¹ arasında gözlenen geniş band -OH grubunun varlığına ve 1640 cm⁻¹ gözlenen pik kurutulmuş TiO₂ üzerinde kalan adsorbe su moleküllerinin eğilme titreşim bandına karşılık gelmektedir. APTS bağlanmış nanoçubuk-TiO₂’nin ATR-FTIR spektrumunda 3600-3000 cm⁻¹ arasında gözlenen geniş band, nanoçubuk-TiO₂’deki O-H ve APTS’deki N-H titreşim gerilmelerine, 2930 ve 2864 cm⁻¹’deki pikler APTS’deki metilen gruplarının C-H titreşim gerilmelerine ve 1479-1316 cm⁻¹’de gözlenen pikler alifatik C-H düzlem içi eğilmelere karşılık gelmektedir. Ayrıca 1636 cm⁻¹’de gözlenen pik APTS’deki N-H düzlem içi eğilmesinden kaynaklanmaktadır. 1300-1000 cm⁻¹ aralığında gözlenen pikler Si-O asimetrik titreşim gerilmelerinden kaynaklanmakta ve APTS’deki etoksi grupları ile nanoçubuk-TiO₂ yüzeyindeki hidroksil grupları arasındaki kondenzasyon tepkimesinin gerçekleştiğini doğrulamaktadır (Sabzi, 2009; Wang, 2012). Nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA’nın ATR-FTIR spektrumunda 3046 cm⁻¹’de gözlenen zayıf titreşim bandı tiyofen halkasındaki C-H titreşim gerilmelerine, 2934 ve 2867 cm⁻¹’de gözlenen titreşim bandları alifatik C-H gerilmelerine, 1645 ve 1555 cm⁻¹’de gözlenen titreşim bandları 3TA’nın aminosilanlanmış TiO₂ arasında amid bağı ile bağlandığını gösteren sırası ile C=O gerilmesi ve N-H gerilmesine karşılık gelmektedir. 1213 ve 1154 cm⁻¹’de gözlenen pikler C-H eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. DBSA yüzey aktif maddesi varlığında polimerleştirilmiş 3,4-etilendioksitiyofende (EDOT) 1388 ve 1559 cm⁻¹ civarında gözlenen pikler tiyofen zincirindeki C-C ve C=C gerilmelerine, 1229 ve 1065 cm⁻¹’deki titreşim bandları etilendioksi grubundaki C-O-C bağ gerilmelerine karşılık gelmektedir. Ayrıca, tiyofen halkasındaki C-S bağ titreşimleri 987, 849 ve 690 cm⁻¹’de gözlenmiştir. 1355 cm⁻¹’deki titreşim bandı quinoidal yapıdan dolayı PEDOT’un katkılanmış olduğuna işaret eder. 2927 cm⁻¹ ve 2864 cm⁻¹’de gözlenen titreşim bandları DBSA’nın uzun alkil zincirindeki alifatik C-H bağ gerilmelerine atfedilebilir. 1697 cm⁻¹’de gözlenen ve karbonil grubuna işaret eden pik PEDOT zincirinde aşırı yükseltgenmenin olduğunu göstermektedir (Choi, 2004; Wen, 2009). Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT hibrit kompozitinde hem PEDOT hem de nanoçubuk-TiO₂’ye ait karakteristik titreşim bandları gözlenmiştir. 1180, 1130 ve 1084

cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bandları etilendioksi grubundaki C-O-C bağ gerilmelerine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.1. Nanoçubuk-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂-APTS, nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA, nanoçubuk-TiO₂/PEDOT ve PEDOT örneklerinin ATR-FTIR spektrumları

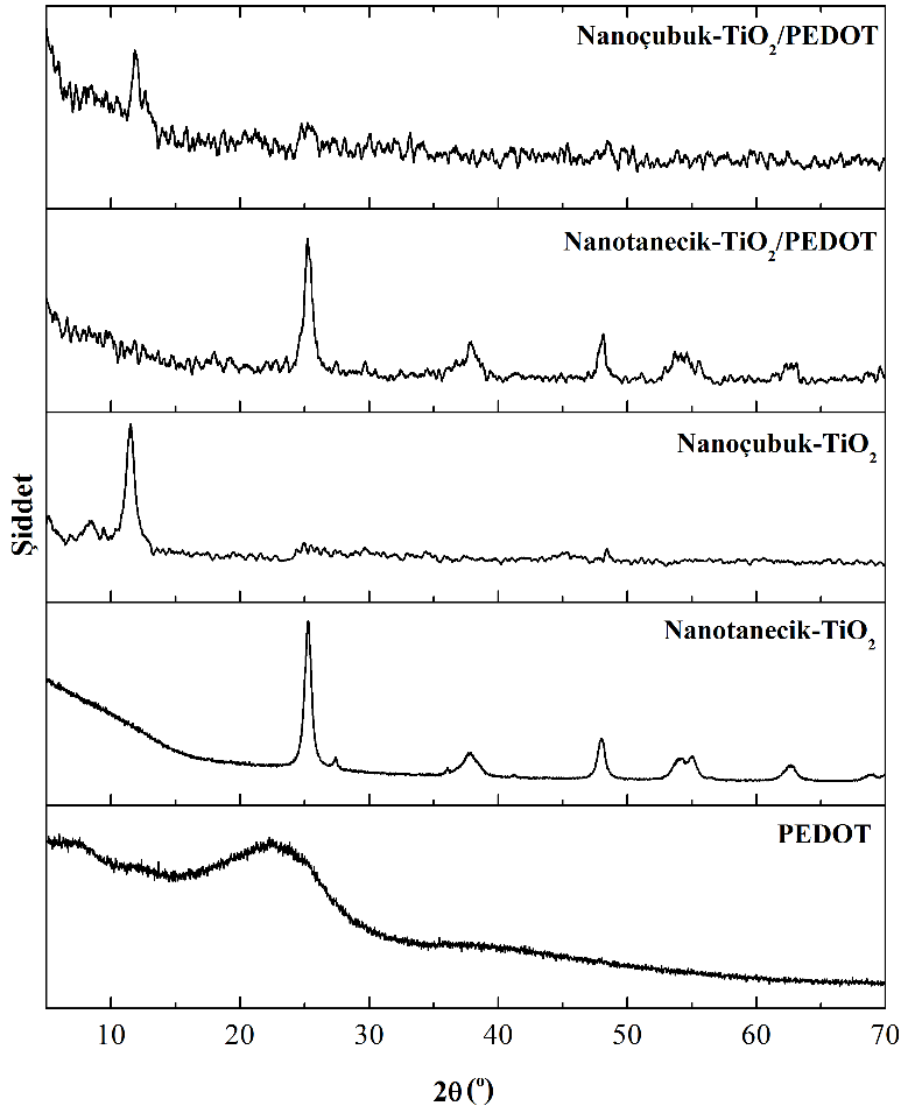
Ayrıca, tiyofen halkasındaki C–S bağ titreşimleri PEDOT’da gözlenen bandlara göre daha düşük dalga boylarında 972, 830 ve 670 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. 3000-2800 cm^{-1} ’de gözlenen pikler C–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup DBSA’nın yapısındaki uzun alkil zincirinden kaynaklanmakta ve nanokompozitteki PEDOT’u katkıladığını da doğrulamaktadır (Sarmah, 2012). Nanotanecik-TiO₂’den yola çıkılarak yüzeyi fonksiyonlandırılan nanotanecik-TiO₂-APTS, nanotanecik-TiO₂-APTS-3TA ve nanotanecik-TiO₂/PEDOT örneklerin ATR-FTIR spektrumlarında da nanoçubuk-TiO₂ için gözlenen karakteristik piklere benzer titreşim bandları gözlenmiş olup (Şekil 4.2) bu durum nanotanecik-TiO₂’de yapılan modifikasyonların ve hibrit malzeme sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.2. Nanotanecik-TiO₂, nanotanecik-TiO₂-APTS, nanotanecik-TiO₂-APTS-3TA ve nanotanecik-TiO₂/PEDOT örneklerinin ATR-FTIR spektrumları

4.2. XRD Sonuçları

Şekil 4.3’de, nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂/PEDOT, nanotanecik-TiO₂/PEDOT ve PEDOT örneklerin XRD kırınım desenleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.3. Nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotanecik-TiO₂/PEDOT, nanoçubuk-TiO₂/PEDOT ve PEDOT örneklerinin XRD kırınım desenleri

Anataz nanotanecik-TiO₂ kristal yapısının bazik ortamda hidrotermal şartlarda tek-boyutlu titanat yapısına değişimi X-ışınları kırınımı deseninden görülmektedir. İşlem görmemiş TiO₂’nin XRD kırınım deseninde $2\theta=25,1^\circ$ ve $48,1^\circ$ ’de gözlenen şiddetli pikler anataz TiO₂ varlığını gösterir (Imai, 1999). Nanoçubuk-TiO₂ örneğinin XRD deseni

incelendiğinde işlem görmemiş nanotanecik-TiO₂ halinin XRD deseninden tamamen farklı olduğu görülmektedir. Alkali hidrotermal işleminden sonra TiO₂, anataz fazından titanata dönüşmüştür. (200) düzleminin kırınımına karşılık gelen $2\theta \sim 10^\circ$ 'de gözlenen pikin tabakalı titanatlarda tabakalar arası boşluğa (d) karşılık geldiği rapor edilmiştir (Shen, 2012). Nanoçubuk-TiO₂ örneğinde $2\theta = 11,5^\circ$ 'de gözlenen kırınım piki $d = 0,77$ nm'ye karşılık gelmektedir. Homopolimer PEDOT'da beklenildiği gibi keskin pikler gözlenmemiştir. $2\theta = 23,4^\circ$ civarında gözlenen yayvan pik PEDOT'un amorf yapısından kaynaklanan zincirler arası düzlemsel halka-istiflenme mesafesinden kaynaklanmaktadır (Han, 2011; Selvaganesh, 2007). Feng ve diğerleri (2007) tarafından yapılan bir çalışmada kamfor sülfonik asit yüzey aktif maddesi varlığında EDOT monomerinden FeCl₃ ve amonyum persülfat (APS) başlatıcısı kullanılarak elde edilen PEDOT'un morfolojik yapısının başlatıcı türüne bağlı olduğu ve FeCl₃ kullanılarak sentezlenen ürünün XRD deseninde APS'li olana kıyasla daha farklı ve daha keskin pikler gözlemlendiği rapor edilmiştir. Benzer şekilde dopant olarak DBSA'nın kullanıldığı başka bir çalışmada katkılama seviyesi arttıkça düşük açıda gözlenen pik ($2\theta \approx 6,5^\circ$) şiddetinin arttığı rapor edilmiştir. Ayrıca XRD piklerinin şiddetinde azalma ve $2\theta \approx 25^\circ$ 'deki pikin daha düşük açılara kayması da polimerdeki katkılama seviyesinde azalmaya atfedilmiştir (Choi, 2004). Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT ve nanotanecik-TiO₂/PEDOT'un XRD desenlerinde ise TiO₂'de gözlenen benzer piklerin yapıya PEDOT'un girmesi ile biraz daha yayvanlaştığı gözlenmiştir.

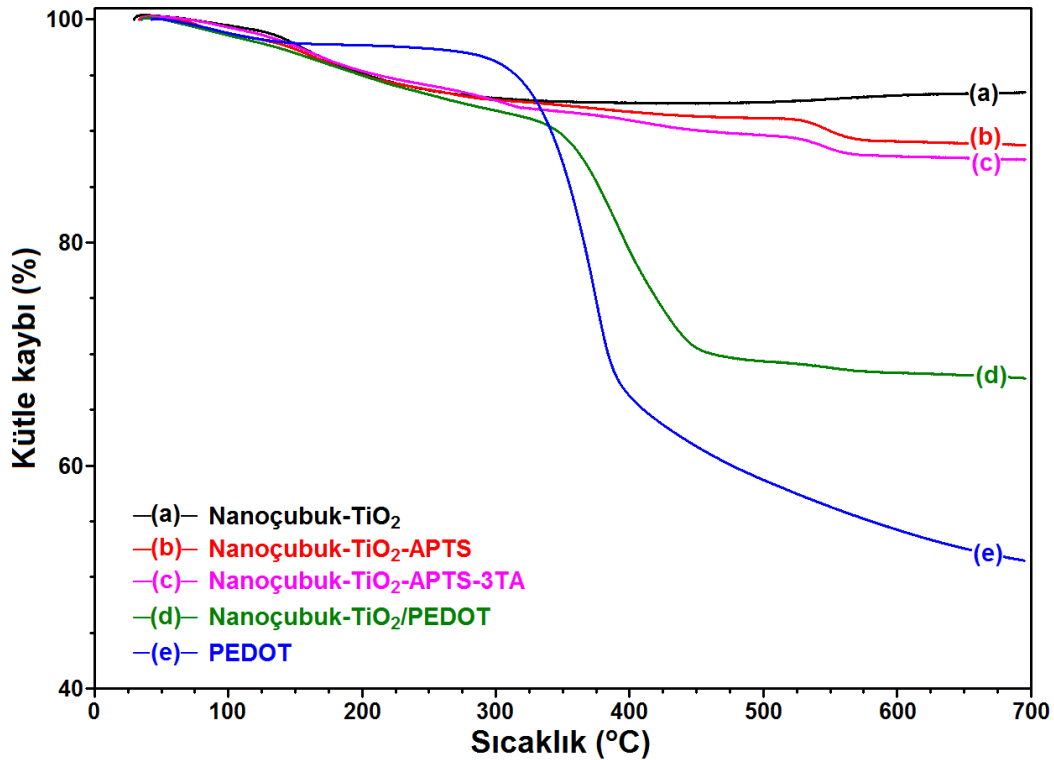
4.3. TGA Sonuçları

Çalışılan numunelerin 700°C'ye kadar N_{2(g)} atmosferinde yapılan ısı analizlerinin (TGA) sonuçları nanoçubuk-TiO₂ serisi ve PEDOT örnekleri için Şekil 4.4'de nanotanecik-TiO₂ serisi için Şekil 4.5'de verilmiştir. Her bir örneğin TGA/DTGA eğrileri Ek-1'de, termogramlardan elde edilen bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları ise topluca Ek-2'de ayrıca verilmiştir.

Sentezlenmiş olan PEDOT'un TGA termogramına bakıldığında tek aşamada bozunduğu görülmektedir. $\sim 300^\circ\text{C}$ 'ye kadar PEDOT sıcaklık artışına karşı termal olarak kararlılık göstermiştir. PEDOT'un termogramından başlangıç bozunma sıcaklığı $T_b = 323^\circ\text{C}$, son bozunma sıcaklığı $T_s = 404^\circ\text{C}$ ve maksimum bozunma sıcaklığı $T_{\text{mak}} = 375^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. PEDOT, 700°C'de toplam %48,5 kütle kaybı göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda

gözlenen %3 kütle kaybı uçucu bileşenlerin ve dopant anyonlarının uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 300-450°C aralığında PEDOT'un zincir bozunmalarının gerçekleştiği bilinmekte olup, Choi ve diğerleri (2004) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada 200°C'a kadar PEDOT'un ısı kararlılığını koruduğu, 200°C'den sonra bozunmanın başladığı ve esas zincir bozunmalarının 300-450°C aralığında gerçekleştiği rapor edilmiştir.

Nanoçubuk-TiO₂ incelenen sıcaklık aralığında tek adımda dehidratasyon göstermiştir. Başlangıçtan 326°C'ye kadar devamlı ağırlık kaybı nanoçubuk-TiO₂'e fiziksel olarak absorbe ve adsorbe olmuş olan su kaybindan kaynaklanmaktadır. Nanoçubuk-TiO₂, 700°C'de toplam %6,5 ağırlık kaybı göstermiştir. 486-602°C sıcaklık aralığında gözlenen %1'lik kütle artışı nanoçubuk-TiO₂'nin oksidasyonuna atfedilebilir. Benzer davranış, yüzeyi Zn-iyonu katkılanmış-TiO₂ nanotüpleri üzerine Xu ve diğerlerinin (2005) yaptığı bir çalışmada da gözlenmiş olup, hidrotermal yöntem ile elde edilmiş olan nanotüp-TiO₂'nin 300°C'ye kadar %3,5 kütle kaybı gösterdiği, 370°C'nin üzerinde ise az miktarda ağırlık artışı sergilediği rapor edilmiştir. Bu ağırlık artışı da nanotüp-TiO₂'nin oksidasyonuna ve TiO₂'nin anataz formuna tekrar kristallenmesine atfedilmiştir.

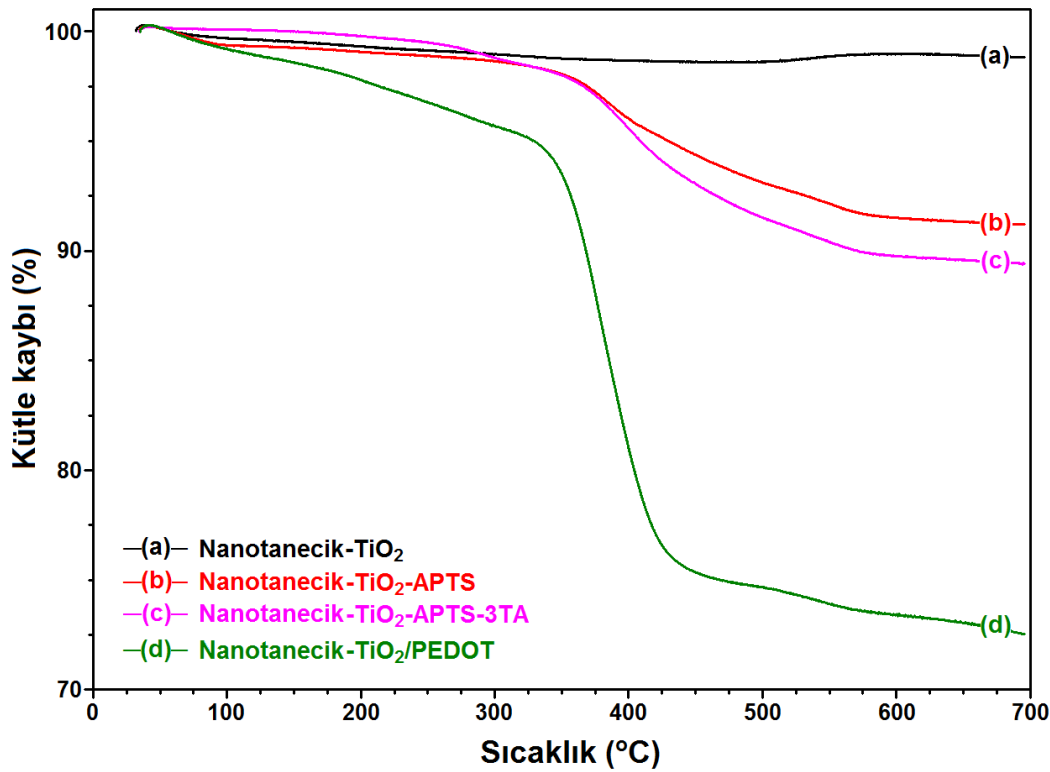


Şekil 4.4. Nanoçubuk-TiO₂ serisi ve PEDOT örneklerin TGA termogramları

Nanoçubuk-TiO₂'nin APTS bağlayıcı ajanı ile modifiye edilmesi ile elde edilen nanoçubuk-TiO₂-APTS'nin TGA termogramına bakıldığında düşük sıcaklıklardaki ağırlık kayıpları fiziksel olarak adsorbe olmuş nem veya çözücünün uzaklaşmasından, 240°C'dan 529°C'a kadar gözlenen devamlı ağırlık kaybı TiO₂ yüzeyine aşılınmış-APTS'deki 3-aminopropil gruplarının termal bozunmasından kaynaklanmaktadır (Kassae, 2011). Nanoçubuk-TiO₂-APTS, 700°C'de toplam %11 kütle kaybı göstermiştir. Buradan nanoçubuk-TiO₂ yüzeyine APTS'nin %4,5 oranında bağlandığı sonucuna varılmıştır. Nanoçubuk-TiO₂-APTS'nin 3TA ile modifikasyonu sonucunda elde edilen malzemede 233-453°C aralığında aminosilanlanmış örneğe benzer şekilde devamlı bir kütle kaybı söz konusudur. 700°C'a kadar yapılan TGA analizinde nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA için %13 kütle kaybı gözlenmiştir. Buradan nanoçubuk-TiO₂ yüzeyine 3TA'nın %2 oranında bağlandığı sonucuna varılmıştır. Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT'un TGA termogramına bakıldığında ~340°C'ye kadar sıcaklık artışı ile uçucu bileşenlerin, küçük moleküllerin ve dopant anyonlarının uzaklaşmasından kaynaklanan %9'luk bir ağırlık kaybının meydana geldiği belirlenmiştir. ~340°C'den sonra gözlenen keskin ağırlık kaybı nanoçubuk-TiO₂/PEDOT'da asıl polimer zincir bozunmalarına karşılık gelmekte olup, T_b = 345°C, T_s = 452°C ve T_{mak} = 392°C olarak tespit edilmiştir. Buradan nanoçubuk-TiO₂/PEDOT'un termal olarak PEDOT'dan daha yüksek kararlılığa sahip olduğu sonucuna varılabilir. 502-598°C sıcaklık aralığında gözlenen %1'lik kütle kaybı TiO₂'in anataz formuna tekrar kristallenmesine atfedilebilir. Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT 700°C'de toplam %32 kütle kaybı göstermiştir. Buradan nanoçubuk-TiO₂ yüzeyine PEDOT'un %19 oranında bağlandığı sonucuna varılmıştır.

Nanotanecik-TiO₂ incelenen sıcaklık aralığında 700°C'ye kadar toplam %1,4'lük kütle kaybı göstermiştir (Şekil 4.5). Düşük sıcaklıklardaki devamlı ağırlık kaybı nanotanecik-TiO₂'ye fiziksel olarak adsorbe olmuş olan yüzey suyunun uzaklaşmasından, yüksek sıcaklıklardaki ağırlık kaybı ise absorbe olmuş olan su kayıplarından kaynaklanabilir. Nanotanecik-TiO₂-APTS'nin TGA termogramına bakıldığında düşük sıcaklıklardaki ağırlık kayıpları fiziksel olarak adsorbe olmuş su veya çözücünün uzaklaşmasından, 292°C'dan 571°C'a kadar gözlenen devamlı ağırlık kaybı TiO₂ yüzeyine aşılınmış-APTS'deki 3-aminopropil gruplarının termal bozunmasından kaynaklanmaktadır (Kassae, 2011). N_{2(g)} atmosferinde 700°C'a kadar yapılan TGA analizinde nanotanecik-TiO₂-APTS için %8,8 ağırlık kaybı gözlenmiştir. Nanotanecik-TiO₂-APTS'nin 3TA ile modifikasyonu sonucunda elde edilen malzemede 255-573°C aralığında devamlı bir ağırlık kaybı söz

konusudur. $N_{2(g)}$ atmosferinde $700^{\circ}C$ 'a kadar yapılan TGA analizinde nanotanecik- TiO_2 -APTS-3TA için %10,6 kütle kaybı gözlenmiştir. Nanotanecik- TiO_2 /PEDOT'un TGA termogramına bakıldığında $\sim 340^{\circ}C$ 'ye kadar sıcaklık artışı ile uçucu bileşenlerin, küçük moleküllerin ve dopant anyonlarının uzaklaşmasından kaynaklanan %5'lik bir kütle kaybının meydana geldiği belirlenmiştir. $\sim 340^{\circ}C$ 'den sonra gözlenen keskin kütle kaybı nanotanecik- TiO_2 /PEDOT'da asıl polimer zincir bozunmalarına karşılık gelmekte olup, $T_b = 347^{\circ}C$, $T_s = 425^{\circ}C$ ve $T_{mak} = 378^{\circ}C$ olarak tespit edilmiştir. Termal analiz sonuçları değerlendirildiğinde nanoçubuk- TiO_2 /PEDOT'a benzer şekilde nanotanecik- TiO_2 /PEDOT'un termal olarak PEDOT'dan daha yüksek kararlılığa sahip olduğu sonucuna varılabilir. Nanotanecik- TiO_2 /PEDOT $700^{\circ}C$ 'de toplam %28 kütle kaybı göstermiştir. Buradan nanotanecik- TiO_2 yüzeyine PEDOT'un %17,4 oranında aşıldığı sonucuna ulaşılmıştır.

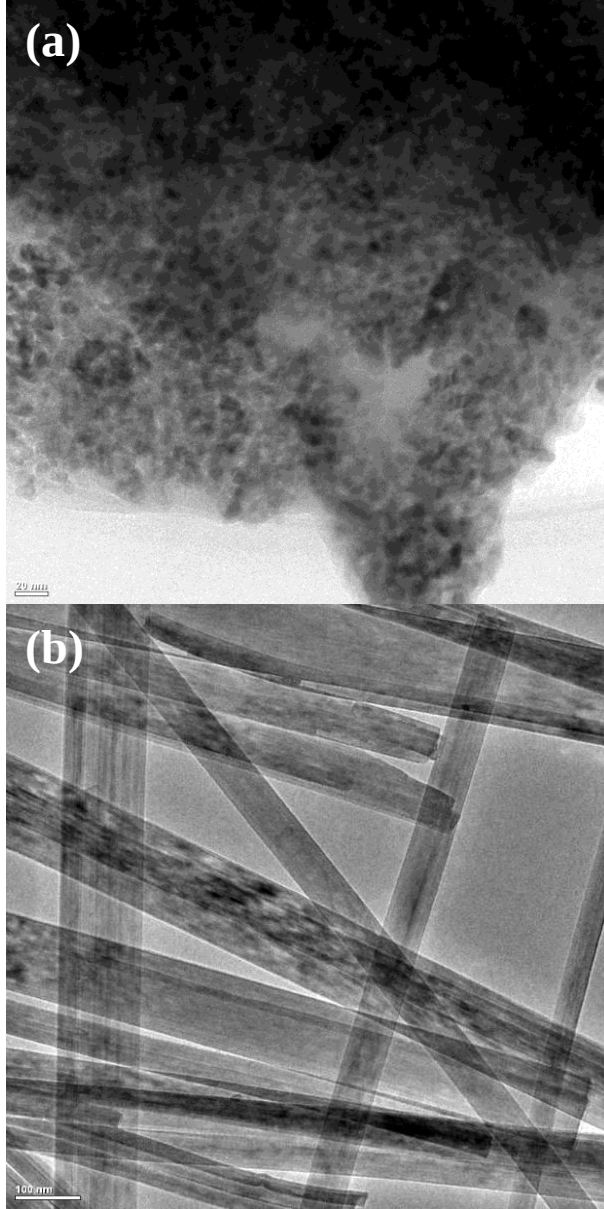


Şekil 4.5. Nanotanecik- TiO_2 serisi örneklerin TGA termogramları

4.4. TEM ve SEM Analizi Sonuçları

Bazık ortamda TiO_2 nanotaneciklerden başlayarak hidrotermal yöntem ile elde edilen nanoçubuk- TiO_2 örneğin TEM görüntüsü Resim4.1b'de verilmiş olup, çapı 30-150 nm

aralığında ve uzunluğu ise mikron boyutta olan nanoçubuk yapıda TiO_2 'in başarılı bir şekilde sentezlendiği anlaşılmaktadır.

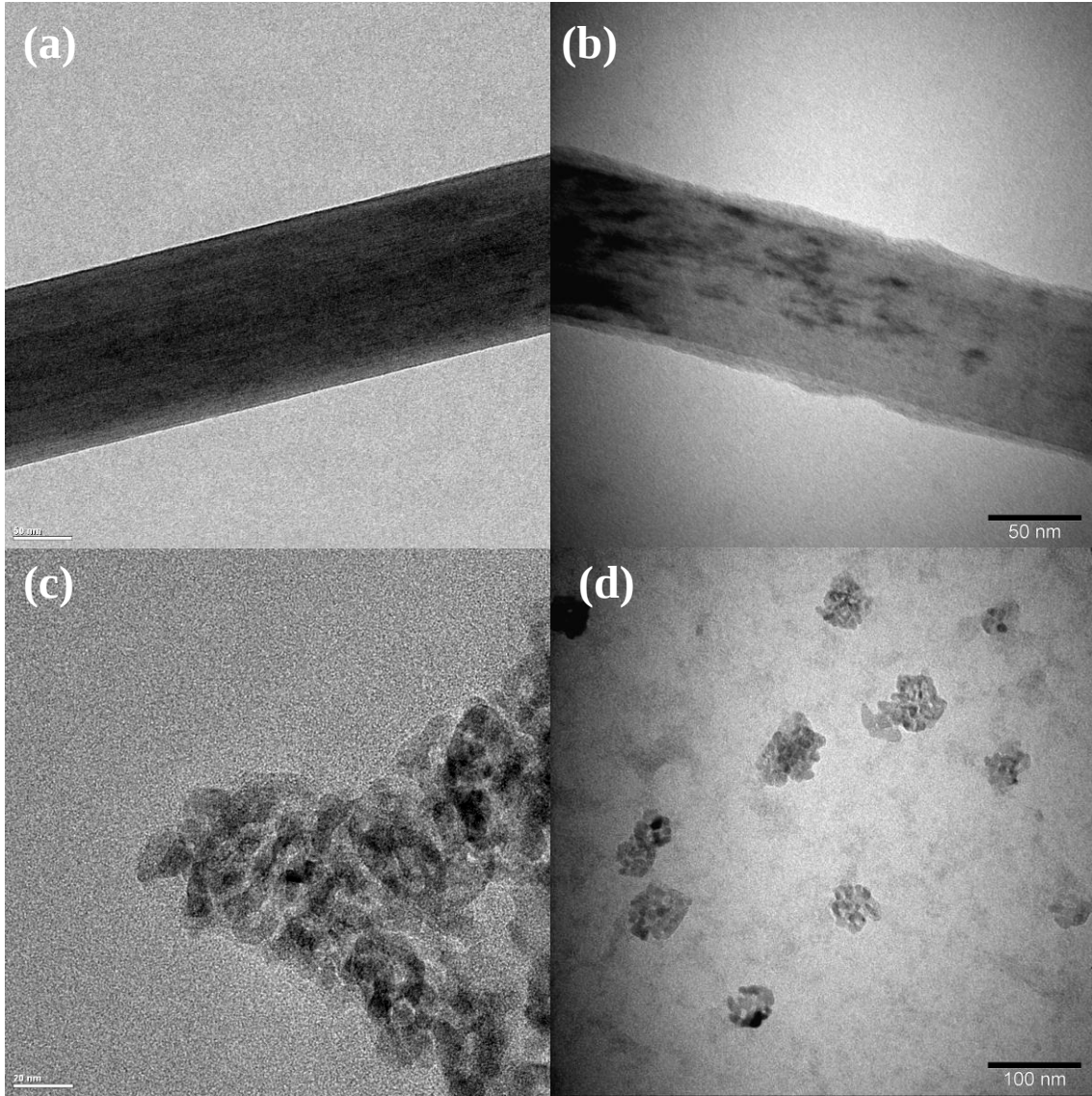


Resim 4.1. (a) Nanotanecik- TiO_2 ve (b) nanoçubuk- TiO_2 örneklerinin TEM görüntüleri (bar: 20 nm ve 100 nm)

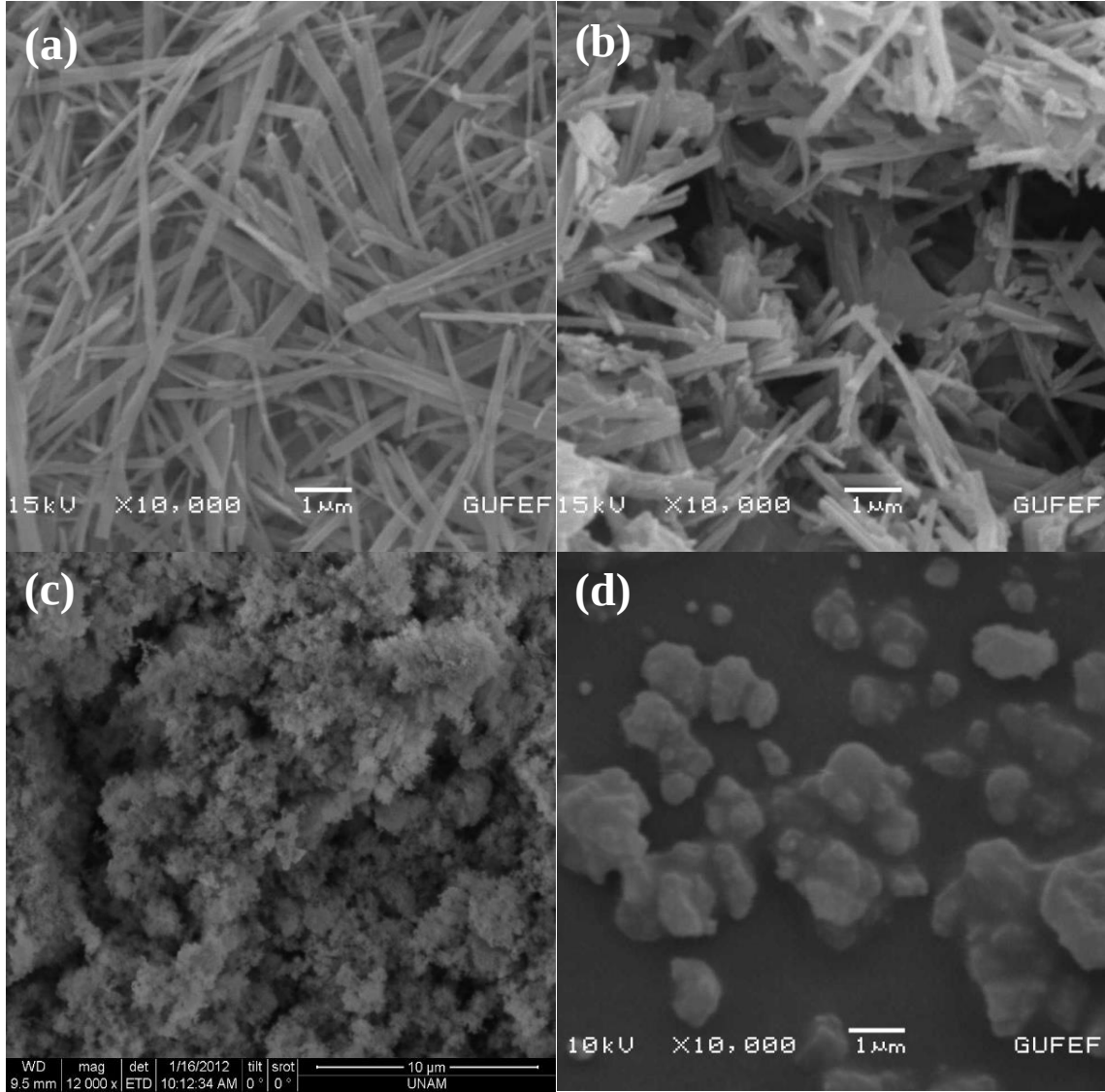
Sentezlenen nanoçubuk- TiO_2 'nin (Resim 4.2a) PEDOT ile kovalent bağlanma sonucu çekirdek/kabuk yapıda elde edilen nanokompozitte, nanoçubukların 6-7 nm kalınlıkta PEDOT tabakası ile homojen bir şekilde kaplandığı görülmektedir (Resim 4.2b). Nanotanecik- TiO_2 örneğinin TEM görüntüsüne (Resim 4.2c) bakıldığında topaklanmaya meyilli nanotaneciklerin hibrit nanotanecik- TiO_2 /PEDOT yapısında PEDOT ile

kaplanması ile homojen halde fakat yine de kümeleşmiş tanecikler halinde dağıldığı gözlenmiştir (Resim 4.2d).

SEM görüntülerinden nanoçubuk-TiO₂'nin (Resim 4.3a) yüzeyinin PEDOT ile kaplandığı ve daha pürüzlü bir hale dönüştüğü (Resim 4.3b) görülmektedir. Şekil 4.3c'de nanotanecik-TiO₂'nin 20 nm'nin altında homojen tanecik boyutuna sahip olduğu görülmektedir. nanotanecik-TiO₂/PEDOT'un SEM görüntülerine bakıldığında TEM görüntülerini doğrulayacak şekilde taneciklerin kümeleştiği ve tanecik boyutunu artırdığı görülmektedir (Resim 4.3d).



Resim 4.2. (a) Nanoçubuk-TiO₂ (bar: 50 nm), (b) nanoçubuk-TiO₂/PEDOT (bar: 50 nm), (c) nanotanecik-TiO₂ (bar: 20 nm) ve (d) nanotanecik-TiO₂/PEDOT (bar: 100 nm) örneklerin TEM görüntüleri



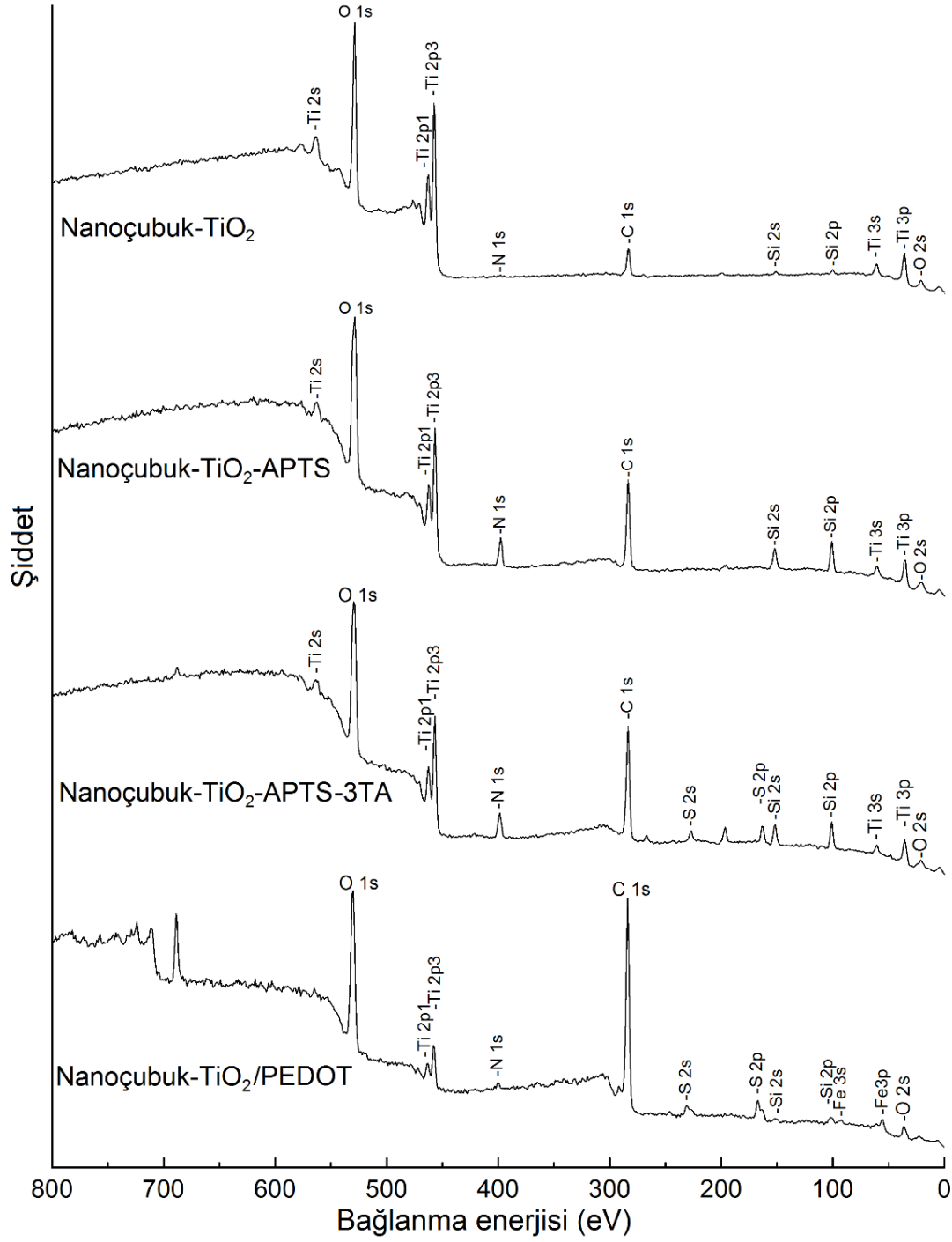
Resim 4.3. (a) Nanoçubuk-TiO₂, (b) nanoçubuk-TiO₂/PEDOT, (c) nanotanecik-TiO₂ ve (d) nanotanecik-TiO₂/PEDOT örneklerin SEM görüntüleri

4.5. XPS Analizi Sonuçları

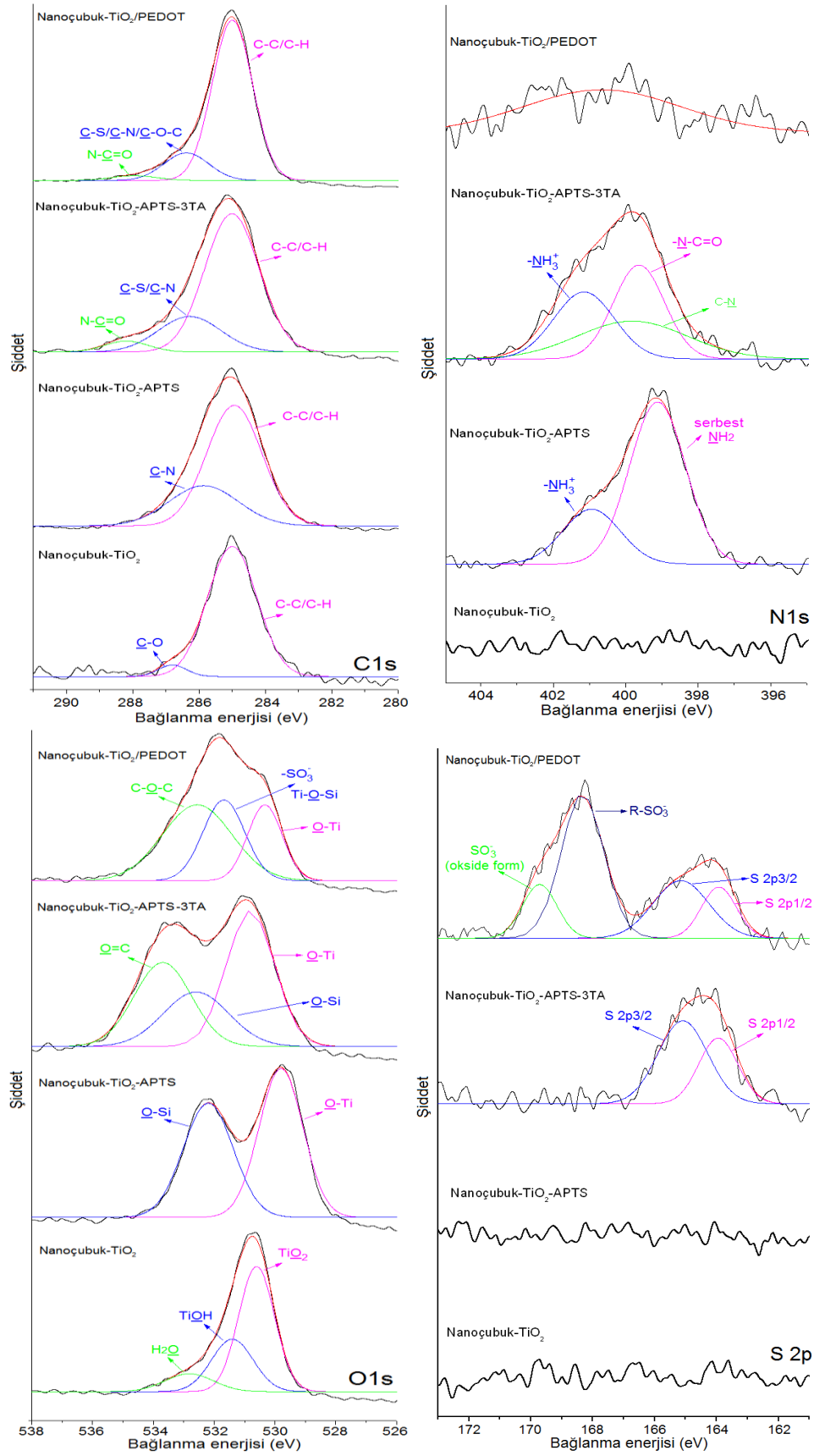
X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), diğer adıyla Kimyasal Analiz İçin Elektron Spektroskopisi (ESCA) kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabakaların yüzey bileşimlerinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir tekniktir. Bağlanma enerjisi her bir elementin her bir elektronu için belli bir değere sahiptir ve bu nedenle o elementin belirlenmesinde kullanılır. Ayrıca bağlanma enerjisinin değeri molekülde bulunan

elementin bulunduğu kimyasal çevreye de bağlıdır. Böylece bağlanma enerjilerinin ölçümü ile molekülde bulunan belirli bir element hakkında oldukça ayrıntılı bilgiler elde edilebilir. Şekil 4.6’da genel karşılaştırma amaçlı nanoçubuk-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂-APTS, nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA, nanoçubuk-TiO₂/PEDOT ve PEDOT örneklerinin geniş spektrumlu (survey) XPS sonuçları verilmiştir. Nanoçubuk-TiO₂ için beklenen karakteristik pikler (Ti2p, O1s) dışında organik kirlilikten kaynaklanan düşük şiddette N1s, Si2p ve C1s pikleri gözlenirken, aminosilanlama sonrasında nanoçubuk-TiO₂ yüzeyine APTS’nin bağlandığı özellikle N1s, Si2p ve C1s piklerinin şiddetindeki artışlardan anlaşılmaktadır. Nanoçubuk-TiO₂-APTS yüzeyinin 3TA ile modifikasyonu sonucu elde edilen nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA’nın XPS spektrumunda S2s ve S2p piklerinin varlığı APTS bağlı yüzey üzerine 3TA’nın bağlandığını göstermektedir. Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT nanokompozitin XPS spektrumunda ise Ti2p, Si2p ve N1s pik şiddetlerinde belirgin azalmalar gözlenirken, C1s ve S2s pik şiddetlerinde belirgin artışların olması yüzeyde polimerleşmenin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Örneklerin detaylı yüksek çözünürlüklü C1s XPS (core-level) spektrumları Şekil 4.7’de verilmiştir. Nanoçubuk-TiO₂’de aminosilamadan önceki C1s fit spektrumunda organik kirlilikten kaynaklanan 285,0 eV ve 286,8 eV bağlanma enerjilerinde sırası ile $\underline{\text{C}}\text{-C}/\underline{\text{C}}\text{-H}$ ve $\underline{\text{C}}\text{-O}$ bağlarına karşılık gelen tipik pikler gözlenmiştir. Nanoçubuk-TiO₂-APTS için C1s fit spektrumunda 285,0 eV ve 286,2 eV bağlanma enerjilerinde $\underline{\text{C}}\text{-C}/\underline{\text{C}}\text{-H}$ ve $\underline{\text{C}}\text{-N}$ bağlarına karşılık gelen pikler gözlenmiştir. Nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA’nın C1s fit spektrumunda $\underline{\text{C}}\text{-C}/\underline{\text{C}}\text{-H}$ (285,0 eV) ve $\underline{\text{C}}\text{-N}/\underline{\text{C}}\text{-S}$ (286,3 eV) bağlarına karşılık gelen piklerin yanı sıra 288,2 eV bağlanma enerjisinde $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{=O}$ bağına karşılık gelen pik gözlenmiştir. Tiyofen sonlu nanoçubuk-TiO₂ yüzeyinde 3,4-etilendioksitiyofen monomerinin polimerleştirilmesi ile elde edilen nanoçubuk-TiO₂/PEDOT hibrit nanokompozitin C1s fit spektrumunda 285,0 eV ($\underline{\text{C}}\text{-C}/\underline{\text{C}}\text{-H}$) bağlanma enerjisindeki pikin şiddetinde belirgin bir artış gözlenmesinin yanında 286,4 eV ve 288,0 eV bağlanma enerjilerinde de sırası ile monomerdeki etilendioksi grubundaki C-O-C bağlarına karşılık gelen pik ve amid bağı ile yüzeye bağlı tiyofen deki N-C=O bağına karşılık gelen düşük şiddette pik gözlenmiştir. Ayrıca C1s 285,0 eV bağlanma enerjisindeki pike yapıdaki DBSA moleküllerindeki C-C bağlarının da katkısı bulunmaktadır.



Şekil 4.6. Nanoçubuk-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂-APTS, nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA, ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT örneklerinin XPS spektrumları

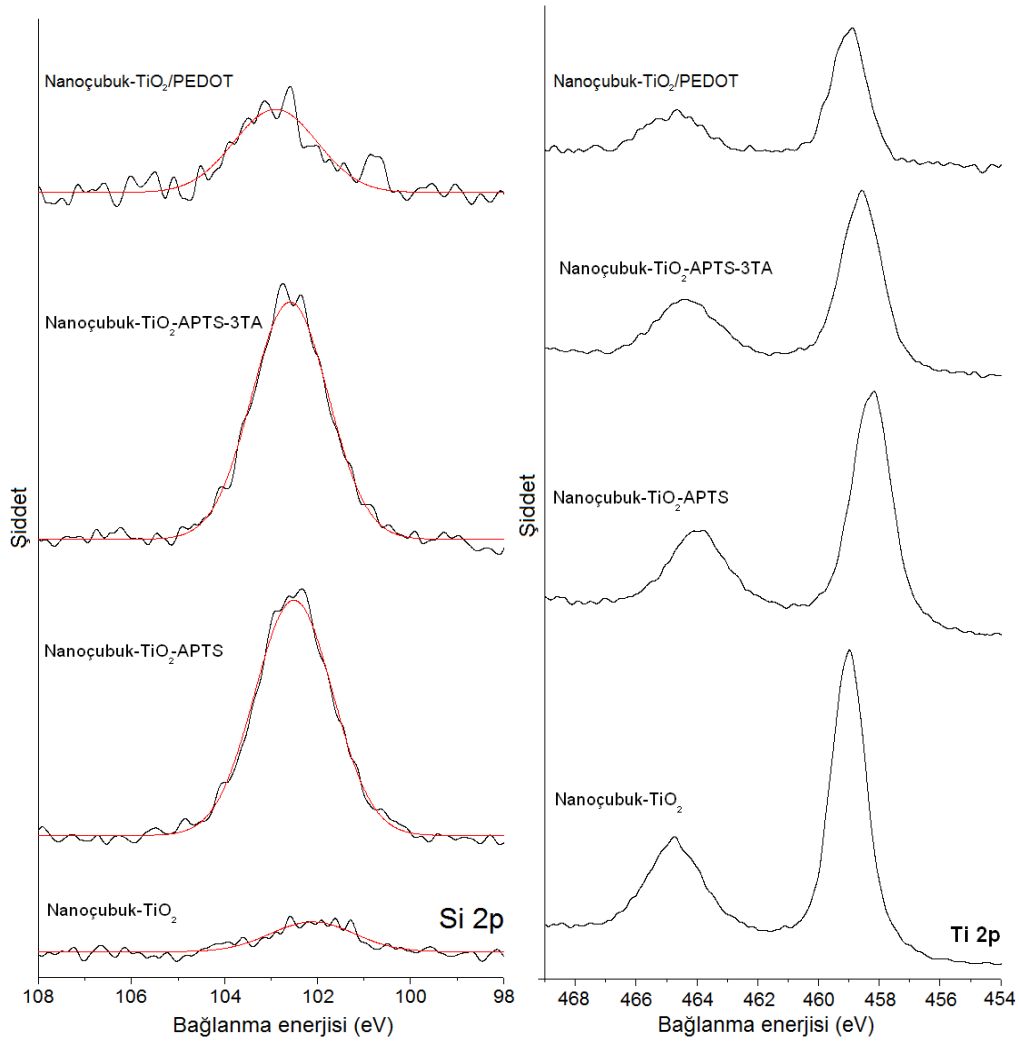


Şekil 4.7. Nanoçubuk-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂-APTS, nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT örneklerin yüksek çözünürlüklü C1s, N1s, O1s ve S2p XPS spektrumları

Aminosilamadan önce nanoçubuk-TiO₂'nin N1s fit spektrumunda yüzeyde N elementine ait pik gözlenmez iken, aminosilanlamadan sonra 399,2 eV ve 400,9 eV bağlanma enerjilerinde APTS'nin farklı bağlanma şekillerine karşılık gelen iki yeni pik gözlenmiştir (Şekil 4.7). TiO₂ yüzeyindeki -OH grupları, ya APTS'nin Si ucu ile reaksiyona girip (silan bağlanması) ya da amino grupları (ters bağlanma) ile etkileşime girip aminosilanlanmış yüzey oluşturabilir (Arranz, 2008; Martin, 2008; Song, 2010). Bunlar da kimyasal çevreleri farklı iki pik gözlenmesine neden olur. Nanoçubuk-TiO₂-APTS için silan bağlanmasının gerçekleştiği duruma karşılık gelen serbest -NH₂ grupları varlığında 399,2 eV bağlanma enerjisinde, amino grubunun yüzeye bağlanması ile de -NH₃⁺ varlığına karşılık gelen 400,9 eV'da N1s piki gözlenmiştir (Kunze, 2005). Nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA'nın N1s fit spektrumunda ise kimyasal çevreleri farklı olan 399,7 eV (C-N), 400,1 eV (-N-C=O) ve 401,5 eV (-NH₃⁺) bağlanma enerjilerinde üç pik gözlenmiştir. Nanoçubuk-TiO₂ yüzeyinin PEDOT ile çekirdek/kabuk yapıda kaplanması sonucu N1s pik şiddetinde belirgin azalma meydana geldiğinden, nanoçubuk-TiO₂/PEDOT'un N1s fit spektrumunda 400,6 eV bağlanma enerjisinde geniş bir pik gözlenmiştir.

Nanoçubuk-TiO₂'nin O1s fit XPS spektrumunda (Şekil 4.7) 530,6 eV ve 531,4 eV bağlanma enerjilerinde gözlenen iki geniş pik O-Ti ve Ti-OH bağlarına karşılık gelir. 531,4 eV bağlanma enerjisinde gözlenen pik APTS ile aminosilanlama sırasında gerekli olacak TiO₂ yüzeyindeki -OH bağlanma noktalarını göstermektedir. 532,8 eV bağlanma enerjisinde gözlenen pik yapıdaki H₂O'dan kaynaklanmaktadır (Sargeant, 2008). Aminosilanlama sonrası O1s bölgesinde belirgin bir fark göze çarpmaktadır. Nanoçubuk-TiO₂-APTS'de 529,8 eV bağlanma enerjisi O-Ti bağına gösterirken, 532,2 eV bağlanma enerjisinde ortaya çıkan yeni pik O-Si bağına karşılık gelmektedir (Martin, 2008). Nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA'nın O1s fit spektrumunda 530,0 eV (O-Ti), 531,5 eV (O-Si) ve 532,4 eV (N-C=O) bağlanma enerjilerinde üç pik gözlenmiştir. 532,4 eV bağlanma enerjisinde gözlene pik APTS ile 3TA molekülü arasında amid bağının (N-C=O) oluştuğunu ve 3TA'nın yüzeye bağlandığını gösterir. Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT'da ise O-Ti bağına karşılık gelen 530,3 eV bağlanma enerjisindeki pikin şiddeti azalmıştır. Bunun yanı sıra 531,7 eV bağlanma enerjisindeki pik O-Si ve DBSA dopant anyonundaki -SO₃⁻ varlığını gösterir (Prissanaroon, 2003). Ayrıca PEDOT yapısındaki C-O-C bağına karşılık gelen pik 532,6 eV bağlanma enerjisinde gözlenmiştir (Lisowska-Oleksiak, 2010).

Örneklerin yüksek çözünürlüklü S2p fit XPS spektrumları Şekil 4.7’de verilmiştir. Nanoçubuk-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂-APTS örneklerinde beklenildiği gibi S-atomu varlığını gösteren herhangi bir pik tespit edilmemiştir. Tiyofen sonlu nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA örneğinde ise S-atomlarının spin yarılması bileşenlerinin (S2p3/2 ve S2p1/2) 164,5 eV ve 165,8 eV bağlanma enerjilerinde gözlenmesi tiyofen halkasındaki S-atomlarının TiO₂ yüzeyde varlığını göstermektedir (Greczynski, 1999). Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT örneğin S2p fit spektrumuna bakıldığında 163,9 eV ve 165,2 eV bağlanma enerjilerinde gözlenen iki pik PEDOT yapısındaki S-atomlarından, daha yüksek bağlanma enerjilerindeki iki pik (168,3 eV ve 168,7 eV) ise DBSA yapısındaki sülfonat gruplarındaki S-atomlarından kaynaklanmaktadır (Greczynski, 2001; Montibon, 2009). Bunlara ek olarak PEDOT varlığından dolayı S2p pik şiddetlerinde de artış gözlenmiştir.



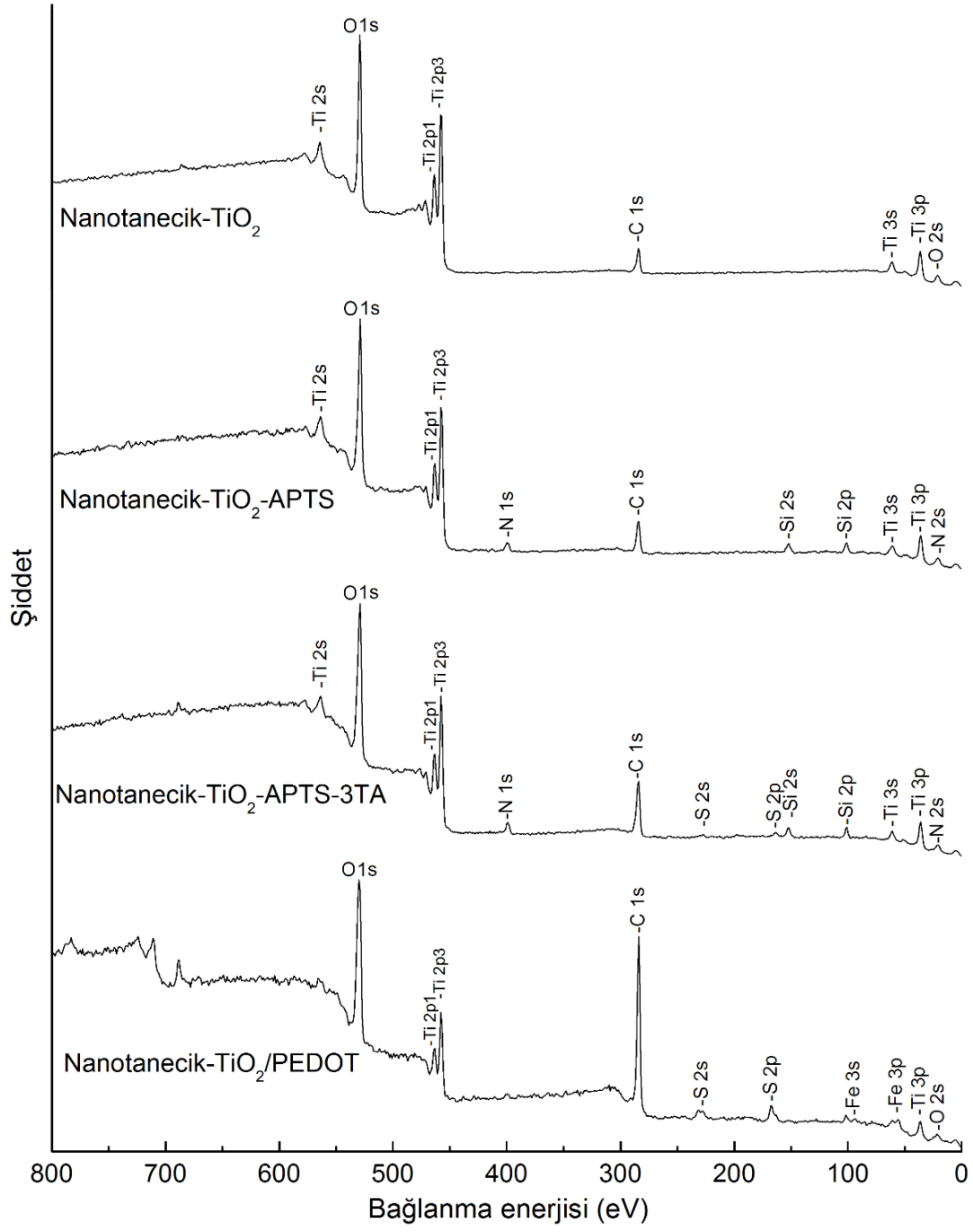
Şekil 4.8. Nanoçubuk-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂-APTS, nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT örneklerin yüksek çözünürlüklü Si2p ve Ti2p XPS spektrumları

Nanoçubuk-TiO₂'nin yüksek çözünürlüklü Si2p XPS spektrumlarında 102,1 eV bağlanma enerjisinde zayıf ve yayvan bir pik gözlenmiştir (Şekil 4.8). Nanoçubuk-TiO₂-APTS'de 102,5 eV bağlanma enerjisinde gözlenen şiddetli pik APTS'nin yüzeye bağlandığını göstermektedir. Nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA'da 102,6 eV bağlanma enerjisinde O-Si varlığını gösteren pik gözlenmiştir. Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT 102,9 eV bağlanma enerjisinde gözlenen pik şiddeti nanoçubuk-TiO₂ yüzeyinin PEDOT ile kaplanması ile azalmıştır.

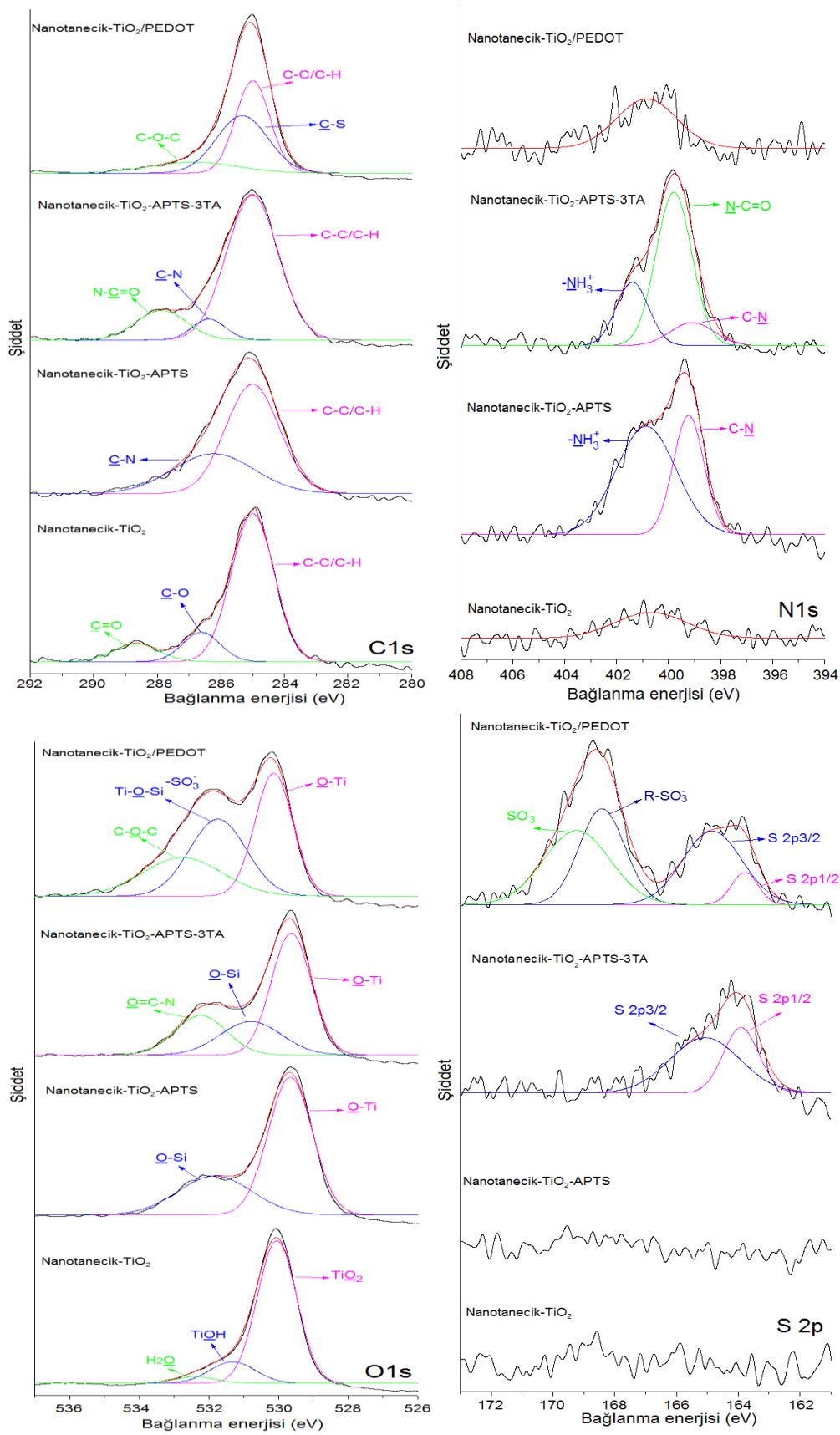
Nanoçubuk-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂-APTS, nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT örneklerin yüksek çözünürlüklü Ti2p XPS spektrumlarında nanoçubuk-TiO₂ 464,7 eV ve 458,0 eV, nanoçubuk-TiO₂-APTS 464,0 eV ve 458,3 eV, nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA 464,4 eV ve 458,6 eV ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT ise 464,8 eV ve 458,8 eV bağlanma enerjilerinde karakteristik Ti2p_{1/2} ve Ti2p_{3/2} spin-orbital dublet pikleri göstermiştir (Şekil 4.8). Nanoçubuk-TiO₂ yüzeyi organik materyaller ile kaplandıkça Ti2p pik şiddetlerinde de azalmalar gözlenmiştir.

Şekil 4.9'da genel karşılaştırma amaçlı nanotanecik-TiO₂, nanotanecik-TiO₂-APTS, nanotanecik-TiO₂-APTS-3TA ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT örneklerin geniş spektrumlu XPS sonuçları verilmiştir. Nanotanecik-TiO₂ için beklenen karakteristik pikler (Ti2p, O1s) dışında organik kirlilikten kaynaklanan düşük şiddette N1s ve C1s pikleri gözlenirken, aminosilanlama sonrasında nanotanecik-TiO₂ yüzeyine APTS'nin bağlandığı özellikle N1s, Si2p, C1s piklerinin şiddetindeki artışlardan anlaşılmıştır. Nanotanecik-TiO₂-APTS yüzeyinin 3TA ile modifikasyonu sonucu elde edilen nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA'nın XPS spektrumunda S2s ve S2p piklerinin varlığı APTS bağlı yüzey üzerine 3TA'nın bağlandığını kanıtlamaktadır. Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT'un XPS spektrumunda ise Ti2p, Si2p ve N1s pik şiddetlerinde belirgin azalmalar gözlenirken, C1s ve S2s pik şiddetlerinde belirgin artışların olması yüzeyde polimerleşmenin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Detaylı yüksek çözünürlüklü C1s XPS spektrumlarında nanotanecik-TiO₂ örneğin aminosilamadan önceki C1s fit spektrumunda organik kirlilikten kaynaklanan 285,0 eV, 286,6 eV ve 288,7 eV bağlanma enerjilerinde sırası ile C-C/C-H, C-O ve C=O bağlarına karşılık gelen tipik pikler gözlenmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.9. Nanotanecek-TiO₂, nanotanecek-TiO₂-APTS, nanotanecek-TiO₂-APTS-3TA ve nanotanecek-TiO₂/PEDOT örneklerin XPS spektrumları



Şekil 4.10. Nanotanecek-TiO₂, nanotanecek-TiO₂-APTS, nanotanecek-TiO₂-APTS-3TA ve nanotanecek-TiO₂/PEDOT örneklerin yüksek çözünürlüklü C1s, N1s, O1s ve S2p XPS spektrumları

Nanotanecik-TiO₂-APTS için C1s fit spektrumunda 285,0 eV ve 286,2 eV bağlanma enerjilerinde $\underline{\text{C}}\text{-C}/\underline{\text{C}}\text{-H}$ ve $\underline{\text{C}}\text{-N}$ bağlarına karşılık gelen pikler gözlenmiştir (Şekil 4.10). Nanotanecik-TiO₂-APTS-3TA'nın C1s fit spektrumunda $\underline{\text{C}}\text{-C}/\underline{\text{C}}\text{-H}$ (285,0 eV) ve $\underline{\text{C}}\text{-N}/\underline{\text{C}}\text{-S}$ (286,4 eV) bağlarına karşılık gelen piklerin yanı sıra 288,0 eV bağlanma enerjisinde $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{=O}$ bağına karşılık gelen pik gözlenmiştir. Tiyofen sonlu nanotanecik-TiO₂ yüzeyinde 3,4-(etilendioksitiyofen) monomerinin polimerleştirilmesi ile elde edilen nanotanecik-TiO₂/PEDOT nanokompozitin C1s fit spektrumundan görüldüğü gibi C1s 285,0 eV ($\underline{\text{C}}\text{-C}/\underline{\text{C}}\text{-H}$) bağlanma enerjisindeki pik şiddetinde belirgin bir artış gözlenmesinin yanında 285,3 eV ve 286,8 eV bağlanma enerjilerinde de sırası ile monomerdeki $\underline{\text{C}}\text{-S}$ bağlarına ve etilendioksi grubundaki $\underline{\text{C}}\text{-O-}\underline{\text{C}}$ bağlarına karşılık gelen pikler gözlenmiştir. Ayrıca C1s 285,0 eV bağlanma enerjisindeki pike yapıya girmiş olan DBSA moleküllerindeki C-C bağlarının da katkısı vardır.

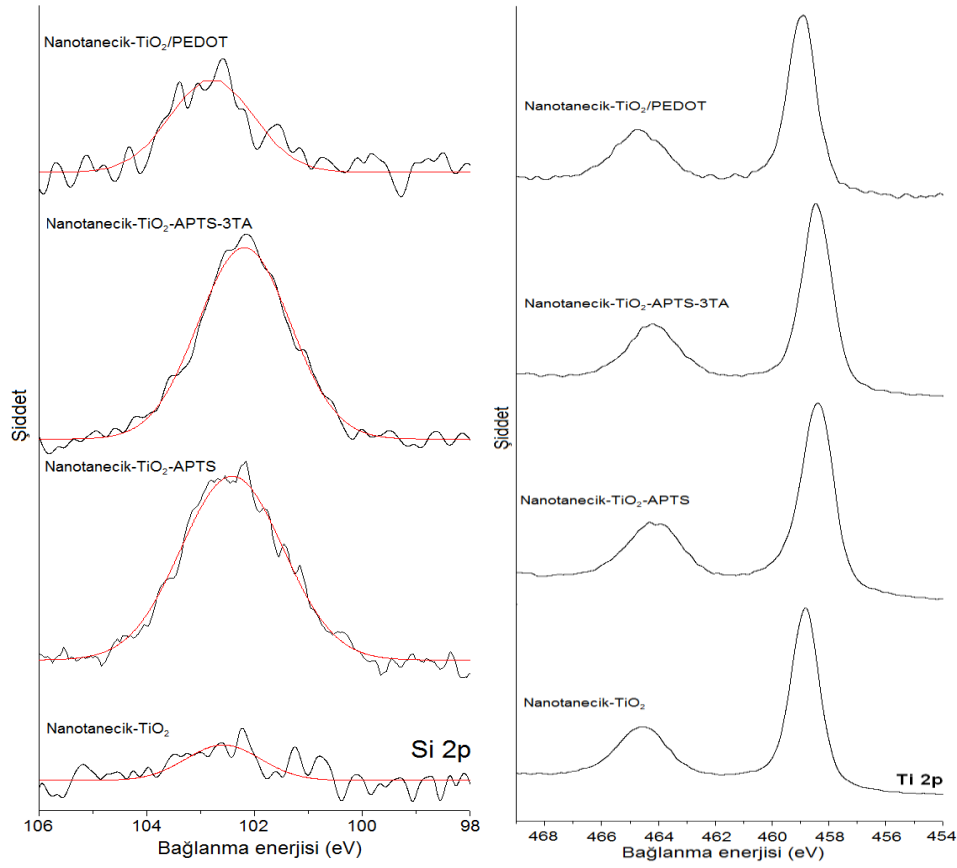
Nanotanecik-TiO₂'nin aminosilamadan önce N1s fit spektrumunda yüzeyde N-atomuna ait yüzeye absorplanmış N₂'den kaynaklanan düşük şiddette ve yayvan bir pik gözlenmiştir. Aminosilanlamadan sonra nanotanecik-TiO₂-APTS için silan bağlanmasının gerçekleştiği duruma karşılık gelen serbest -NH₂ grupları varlığında 399,2 eV bağlanma enerjisinde, amino grubunun yüzeye bağlanması ile de -NH₃⁺ varlığına karşılık gelen 400,9 eV'da N1s piki gözlenmiştir (Şekil 4.10) (Kunze, 2005). Nanotanecik-TiO₂-APTS-3TA'nın N1s fit spektrumunda ise kimyasal çevreleri farklı olan 399,1 eV ($\text{C-}\underline{\text{N}}$), 399,8 eV ($\text{-}\underline{\text{N}}\text{-C=O}$) ve 401,4 eV (-NH_3^+) bağlanma enerjilerinde üç pik gözlenmiştir. Nanotanecik-TiO₂ yüzeyinin PEDOT ile kaplanması ile N1s pik şiddetinde belirgin bir azalma meydana geldiğinden nanotanecik-TiO₂/PEDOT'un N1s fit spektrumunda 400,9 eV bağlanma enerjisinde geniş bir pik gözlenmiştir.

Nanotanecik-TiO₂'nin O1s fit XPS spektrumunda (Şekil 4.10) 530,1 eV ve 531,3 eV bağlanma enerjilerinde gözlenen iki geniş pik $\underline{\text{O}}\text{-Ti}$ ve $\text{Ti-}\underline{\text{O}}\text{H}$ bağlarına karşılık gelmektedir. 531,3 eV bağlanma enerjisinde gözlenen pik APTS ile aminosilanlama sırasında gerekli olacak TiO₂ yüzeyindeki -OH bağlanma noktalarını göstermektedir. 532,4 eV bağlanma enerjisinde gözlenen pik yapıdaki H₂ $\underline{\text{O}}$ 'dan kaynaklanmaktadır (Sargeant, 2008). Aminosilanlama sonrası O1s bölgesinde belirgin bir fark göze çarpmaktadır. Nanotanecik-TiO₂-APTS'de 529,7 eV bağlanma enerjisi $\underline{\text{O}}\text{-Ti}$ bağı gösterirken, 531,8 eV bağlanma enerjisinde ortaya çıkan yeni pik $\underline{\text{O}}\text{-Si}$ bağına karşılık gelmektedir (Martin, 2008). Nanotanecik-TiO₂-APTS-3TA'nın O1s fit spektrumunda

529,6 eV ($\underline{\text{O}}\text{-Ti}$), 530,8 eV ($\underline{\text{O}}\text{-Si}$) ve 532,2 eV ($\text{N-C}=\underline{\text{O}}$) bağlanma enerjilerinde üç pik gözlenmiştir. 532,2 eV bağlanma enerjisinde gözlenen pik APTS ile 3TA molekülü arasında amid bağının ($\text{N-C}=\text{O}$) oluştuğunu ve 3TA'nın yüzeye bağlandığını kanıtlamaktadır. Nanotanecik-TiO₂/PEDOT'da ise $\underline{\text{O}}\text{-Ti}$ bağına karşılık gelen 530,1 eV bağlanma enerjisindeki pikin şiddeti azalmıştır. Bunun yanı sıra 531,7 eV bağlanma enerjisindeki pik, $\underline{\text{O}}\text{-Si}$ ve DBSA dopant anyonundaki $-\text{SO}_3^-$ varlığını göstermektedir (Prissanaroon, 2003). Ayrıca PEDOT yapısındaki $\text{C}-\underline{\text{O}}\text{-C}$ bağına karşılık gelen pik 532,8 eV bağlanma enerjisinde gözlenmiştir (Lisowska-Oleksiak, 2010).

Nanotanecik-TiO₂, nanotanecik-TiO₂-APTS örneklerinde beklenildiği gibi S-atomu varlığını gösteren herhangi bir pik gözlenmemiştir (Şekil 4.10). Tiyofen sonlu nanotanecik-TiO₂-APTS-3TA örneğinde ise S-atomlarının varlığı 164,0 eV ve 165,3 eV bağlanma enerjilerinde ($\text{S}2\text{p}_{3/2}$ ve $\text{S}2\text{p}_{1/2}$) gözlenmiştir. Nanotanecik-TiO₂/PEDOT örneğin $\text{S}2\text{p}$ fit spektrumuna bakıldığında 163,8 eV ve 164,9 eV bağlanma enerjilerinde gözlenen iki pik PEDOT yapısındaki S atomlarından, daha yüksek bağlanma enerjilerindeki iki pik (168,4 eV ve 169,2 eV) ise DBSA yapısındaki sülfonat gruplarındaki S-atomlarından kaynaklanmaktadır (Greczynski, 2001; Montibon, 2009). Bunlara ek olarak $\text{S}2\text{p}$ pik şiddetleri de PEDOT varlığı ile artmıştır.

Nanotanecik-TiO₂'nin yüksek çözünürlüklü $\text{Si}2\text{p}$ XPS spektrumlarında 102,6 eV bağlanma enerjisinde zayıf ve yayvan bir pik gözlenmiştir. Bu da yapıdaki safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Nanotanecik-TiO₂-APTS'de 102,4 eV bağlanma enerjisinde gözlenen şiddetli pik APTS'nin yüzeye bağlandığını göstermektedir. Nanotanecik-TiO₂-APTS-3TA'da 102,2 eV bağlanma enerjisinde O-Si varlığını gösteren pik gözlenmiştir. Nanotanecik-TiO₂/PEDOT'da 102,8 eV bağlanma enerjisinde gözlenen pik şiddeti nanotanecik-TiO₂ yüzeyinin PEDOT ile kaplanması ile zayıflamıştır (Şekil 4.11). Nanotanecik-TiO₂, nanotanecik-TiO₂-APTS, nanotanecik-TiO₂-APTS-3TA ve nanotanecik-TiO₂/PEDOT örneklerin yüksek çözünürlüklü $\text{Ti}2\text{p}$ XPS spektrumlarında nanotanecik-TiO₂ 464,6 eV ve 458,9 eV, nanotanecik-TiO₂-APTS 464,1 eV ve 458,4 eV, nanotanecik-TiO₂-APTS-3TA 464,2 eV ve 458,5 eV ve nanotanecik-TiO₂/PEDOT ise 464,7 eV ve 458,9 eV bağlanma enerjilerinde karakteristik $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ ve $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ spin-orbitaldublet pikleri gözlenmiştir. Nanotanecik-TiO₂ yüzeyi organik materyaller ile kaplandıkça $\text{Ti}2\text{p}$ pik şiddetlerinde de azalmalar gözlenmiştir (Şekil 4.11).



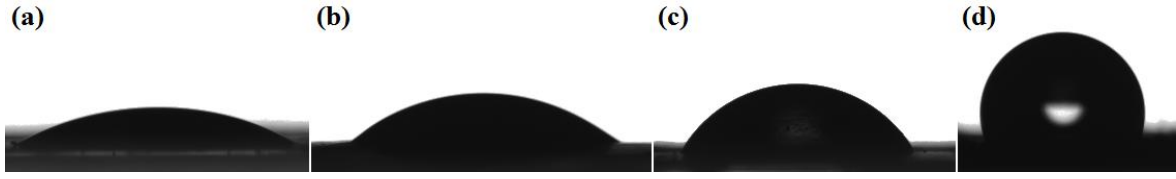
Şekil 4.11. Nanotanecek-TiO₂, nanotanecek-TiO₂-APTS, nanotanecek-TiO₂-APTS-3TA ve nanotanecek-TiO₂/PEDOT örneklerin yüksek çözünürlüklü Si2p ve Ti2p XPS spektrumları

4.6. Temas Açısı Ölçümü Sonuçları

Yüzeylerin ıslanabilirlik özelliklerini belirlemek amacı ile pellet haline getirilmiş olan örneklerin su temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de ve Şekil 4.4-4.6’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Örneklerin su temas açısı ölçümleri sonuçları

Örnek	Su temas açısı (°)
Nanoçubuk-TiO ₂	17,4±1,9
Nanoçubuk-TiO ₂ -APTS	41,6±1,1
Nanoçubuk-TiO ₂ -APTS-3TA	57,5±4,4
Nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT	106,6±2,6
Nanotanecek-TiO ₂	7,2-0 (yayıldı)
Nanotanecek-TiO ₂ -APTS	32,5±3,2
Nanotanecek-TiO ₂ -APTS-3TA	46,2±3,4
Nanotanecek-TiO ₂ /PEDOT	106,1±2,2
PEDOT	64,7±3,1



Resim 4.4. (a) Nanoçubuk-TiO₂, (b) nanoçubuk-TiO₂-APTS, (c) nanoçubuk-TiO₂-3TA, (d) nanoçubuk-TiO₂/PEDOT örneklerinin su temas açısı görüntüleri



Resim 4.5. (a) Nanotanecik-TiO₂, (b) nanotanecik-TiO₂-APTS, (c) nanotanecik-TiO₂-3TA, (d) nanotanecik-TiO₂/PEDOT örneklerinin su temas açısı görüntüleri



Resim 4.6. PEDOT örneğinin su temas açısı görüntüsü

Nanotanecik-TiO₂'nin oldukça hidrofilik olmasından ve ölçümlerde damlatılan damlanın hızla yüzeye yayılmasından dolayı tutarlı ölçümler alınamamış olmakla birlikte ilk alınan görüntülerin analiz edilmesinden su temas açısı $<7^\circ$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen nanoçubuk-TiO₂'nin çubuk yapısında olmasından dolayı yüzey pürüzlülüğü arttığından nanotanecik-TiO₂'ye nazaran daha yüksek su temas açısına sahip olduğu öngörülmüştür. APTS ile yüzey modifikasyonu sonucu APTS'nin yapısında bulunan alkil gruplarının hidrofobik doğasından dolayı nanoçubuk-TiO₂ ve nanotanecik-TiO₂'nin daha hidrofobik hale geldiği görülmektedir. Fakat amino-sonlu silan kaplı yüzey su temas açısı ölçümlerinde su ile H-bağı yapabileceğinden 3TA ile modifiye edilmiş olan yüzeylerin temas açıları daha yüksek çıkmıştır.

Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT ve nanotanecik-TiO₂/PEDOT örneklerin su temas açısı değerleri birbirine yakın olup homopolimer PEDOT'dan belirgin bir şekilde yüksek olduğu görülmektedir. Asplund ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada dopant olarak fibrinojen, hiyaluronik asit, heparin gibi farklı biyomolekül ve polistiren sülfonat (PSS)

varlığında EDOT'un elektropolimerleştirilmesi ile elde edilen PEDOT kaplı elektrotların su temas açılarının $46,5^\circ$ - $19,6^\circ$ arasında olduğu, ölçümlerde standart sapmanın yüksek olmasının da yüzey pürüzlülüğünden kaynaklandığı rapor edilmiştir (Asplunda, 2008). Bir başka çalışmada PEDOT:PSS filmin su temas açısı 40° olarak rapor edilmiştir (Yin, 2012).

Yaptığımız çalışmada, PEDOT için elde edilen $64,7^\circ \pm 3,1$ su temas açısı değeri literatürde rapor edilen değerlerden daha yüksek çıkmıştır. Bu farklılık aşağıdaki nedenlere atfedilebilir: (i) PEDOT'un yüzey pürüzlülüğü ve (ii) dopant karşıt iyonunun (DBSA) farklı olması. Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT ve nanotanecik-TiO₂/PEDOT hibrit malzemelerin su temas açılarının PEDOT'dan yüksek çıkmasının nedeni ise DBSA moleküllerinin PEDOT ve hibrit taneciklerin yüzeylerindeki yönelimlerinin farklı olmasına atfedilebilir: PEDOT yapısında karşıt dopant anyonu olarak bulunan DBSA moleküllerinin hidrofilik ucu PEDOT yüzeyinden dışarı doğru iken, nanoçubuk-TiO₂/PEDOT ve nanotanecik-TiO₂/PEDOT hibrit malzemelerde DBSA moleküllerinin hidroforik kuyruğu hibrit taneciklerin yüzeylerinden dışarı doğrudur.

4.7. Yoğunluk ve İletkenlik Ölçümü Sonuçları

Örneklerin yoğunluk ve iletkenlik sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Örneklerin gerçek yoğunluklarına bakıldığında beklenildiği gibi TiO₂ yüzeyinin polimer ile kaplanması ile nanokompozitlerin yoğunlukları TiO₂'ye göre daha düşük elde edilmiştir. Nanokompozitlerin iletkenlikleri ise, TiO₂ yüzeyinin PEDOT ile kovalent bağlanarak kaplanması neticesinde belirgin bir şekilde artmıştır.

Çizelge 4.2. Örneklerin yoğunluk ve iletkenlik ölçümü sonuçları

Örnek	Yoğunluk (gmL ⁻¹)	İletkenlik (Scm ⁻¹)	NH _{3(aq)} çözeltisi ile yıkama sonrası iletkenlik (Scm ⁻¹)
Nanotanecik-TiO ₂	3,655±0,025	7,5x10 ⁻⁷	-
Nanoçubuk-TiO ₂	3,575±0,020	6,2x10 ⁻⁷	-
Nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT	2,558±0,024	2,63	6,8x10 ⁻²
Nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT	2,253±0,034	2,69	7,8x10 ⁻²
PEDOT	1,792±0,022	3,5x10 ²	16,4

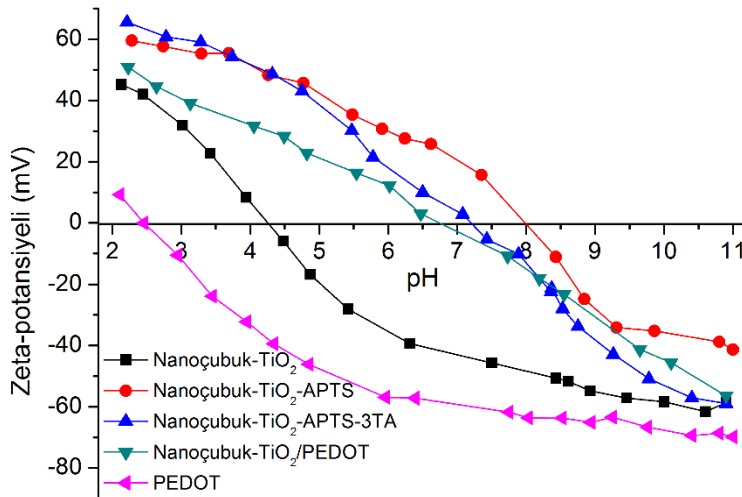
PEDOT ve hibrit nanotanecikler için elde edilen iletkenlik değerleri elektroeolojik çalışmalar için yüksek olduğundan bu malzemelerin iletkenlikleri uygun yöntemler ile düşürülmeye çalışıldı. İletkenlik değerlerini düşürmek için nanokompozitler NH_{3(aq)}

çözeltisi (0,1 M) ile 24 saat karıştırılmış, deiyonize su ile pH'sı 7 olana kadar yıkamış, ardından kurutulularak tekrar ölçümler alınmış ve iletkenliklerinin yaklaşık yüz kat düştüğü gözlenmiştir. Fakat PEDOT'un iletkenliği ER çalışmalar için oldukça yüksek olduğundan dolayı ER çalışmalarında kullanılamamıştır.

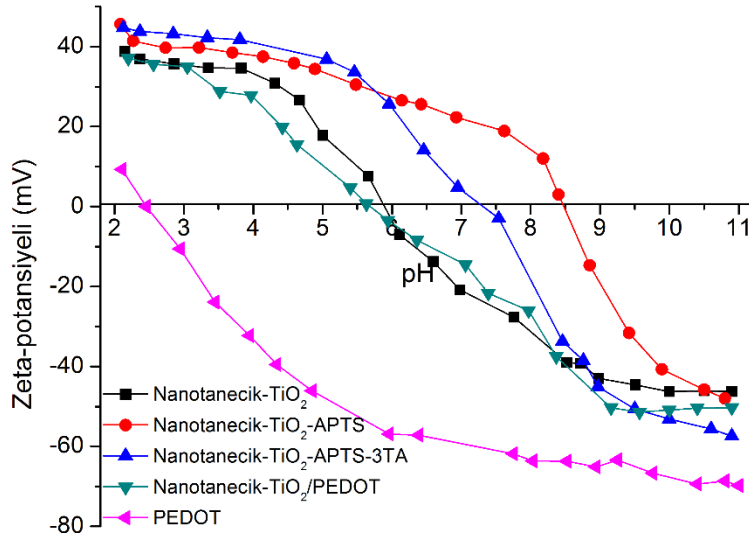
4.8. Zeta-potansiyeli Ölçümü Sonuçları

Taneciklerin yüzey potansiyellerindeki değişimleri takip etmek amacı ile örneklerden 1mM NaCl içinde hazırlanan 0,05 gL⁻¹'lik dispersiyonların değişen pH'ya karşı zeta (ζ)-potansiyelleri ölçülmüş ve nanoçubuk-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂-APTS, nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA ve PEDOT örneklerin karşılaştırmalı ζ -potansiyeli titrasyonu eğrileri Şekil 4.12'de verilmiştir. Örneklerin izoelektrik noktaları (İEN) ise şu şekilde tespit edilmiştir: İEN_{nanoçubuk-TiO₂} = 4,3, İEN_{nanoçubuk-TiO₂-APTS} = 8,0, İEN_{nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA} = 7,3, İEN_{nanoçubuk-TiO₂/PEDOT} = 6,6, İEN_{PEDOT} = 2,5.

Nanotanecik-TiO₂ ve nanotanecik-TiO₂-APTS, nanotanecik-TiO₂-APTS-3TA örneklerin İEN'ları ise Şekil 4.13'de verilen pH- ζ -potansiyeli eğrilerinden şu şekilde belirlenmiştir: İEN_{nanotanecik-TiO₂} = 6,1, İEN_{nanotanecik-TiO₂-APTS} = 8,5, İEN_{nanotanecik-TiO₂-APTS-3TA} = 7,3, İEN_{nanotanecik-TiO₂/PEDOT} = 5,7.



Şekil 4.12. Nanoçubuk-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂-APTS, nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA, nanoçubuk-TiO₂/PEDOT ve PEDOT örneklerin ζ -potansiyeli titrasyonu eğrileri ($c_{\text{NaCl}}=10^{-3}$ M, $T=25^{\circ}\text{C}$)



Şekil 4.13. Nanotanic-TiO₂, nanotanic-TiO₂-APTS, nanotanic-TiO₂-APTS-3TA, nanotanic-TiO₂/PEDOT ve PEDOT örneklerin ζ -potansiyeli titrasyonu eğrileri ($C_{NaCl}=10^{-3}$ M, $T=25^{\circ}C$)

Nanoçubuk-TiO₂'nin İEN'sı nanotanic-TiO₂'den düşük olup yüzeyi incelenen pH aralığının geniş bir kısmında negatif yüklüdür. Bazı ortamda hidrotermal yöntem ile nanoçubuk-TiO₂ eldeğinde sodyum/proton değişiminden dolayı elde edilen son ürün protonlanmış nanoçubuk-TiO₂'nin ζ -potansiyeli, Bavykin ve diğerleri (2005) tarafından rapor edilen bir çalışmaya benzer şekilde protonlanmış titanat nanotüplerin aşağıda gösterildiği şekilde ayrışmasından dolayı negatif olma eğilimindedir:



Ayrıca, yapısındaki Na⁺ miktarı azaldıkça da titanat nanotüp ya da nanoçubuğun asidik karakteri değişeceğinden İEN değerinin de 3-4 arasında farklılık gösterebileceği belirtilmektedir (Bem, 2012).

Nanoçubuk-TiO₂ ve nanotanic-TiO₂ yüzeyinin APTS ve 3TA ile modifikasyonu sonucu İEN'lerinde bazı bölgeye kaymalar gözlenmiştir. İEN değerlerinde APTS ile modifikasyondan sonra nanoçubuk-TiO₂-APTS'de 8,0'e ve nanoçubuk-TiO₂-APTS'de 8,5'e kaymalar nanotanic yüzeyinin pozitif yüklü amino grupları ile modifiye edildiğini gösterir. Literatürde rapor edilen bir çalışmada, lüminesans YVO₄ nanoparçacıkların yüzeyi organik olarak modifiye edilmek amacıyla APTS ile kaplanmış ve taneciklerin İEN'sı 7,5 civarından modifikasyon ile 9'a kaymıştır (Giaume, 2008). Başka bir çalışmada,

TiO₂ nanotanecikleri farklı miktarlarda APTS ile silanlanmış ve artan APTS miktarı ile TiO₂'nin İEN'sinin 3,5'den 8,5'e kaydığı; yüzey fonksiyonel grup sayısı belli bir değere ulaştıktan sonra ise İEN değerinin pek değişmediği ve yüksek APTS derişimlerinde TiO₂ yüzeyinin kalın bir tabaka ile kaplandığı rapor edilmiştir (Ukaji, 2007). Yaptığımız deneylerde nanoçubuk-TiO₂-APTS-3TA ve nanotanecik-TiO₂-APTS-3TA için 3TA ile modifikasyonun ardından amino gruplarına tiyofen grubunun bağlanmasından dolayı İEN, 7,3 değerine düşmüştür.

PEDOT'un pH ile ζ -potansiyeli değişimi incelendiğinde geniş pH aralığında yüzeyinin negatif yüklü olduğu görülmektedir. Bu da yüzeyde bulunan fazla DBSA yüzey aktif maddesinden kaynaklanmaktadır. Literatürde rapor edilen bir çalışmada FeCl₃ başlatıcı kullanılarak elde edilen PEDOT nanotaneciklerin ζ -potansiyeli 2,71 mV olarak tespit edilmiştir (Zhang, 2012). Kararlı ITO-PEDOT dispersiyonları elde etmek amaçlı yapılan bir başka çalışmada ise PEDOT polistiren sülfonik asit ile stabilize edilmiş ve pH 2'den 7'ye yükseltildiğinde PEDOT:PSS'nin ζ -potansiyeli -40 mV değerinden -100 mV değerine çıktığı rapor edilmiştir (Maksimenko, 2011). Bu sonuçlar ortamda bulunan stabilize edici maddelerin PEDOT taneciklerin yüzey potansiyelini önemli derecede değiştirdiğini göstermektedir. Yaptığımız deneylerde nanoçubuk-TiO₂/PEDOT ve nanotanecik-TiO₂/PEDOT malzemelerin İEN'sinin sırası ile 6,6 ve 5,7 olarak elde edilmesi yapılarındaki DBSA miktarının farklı olmasına atfedilebilir.

4.8.1. Elektrolit derişiminin zeta-potansiyeli üzerine etkisi

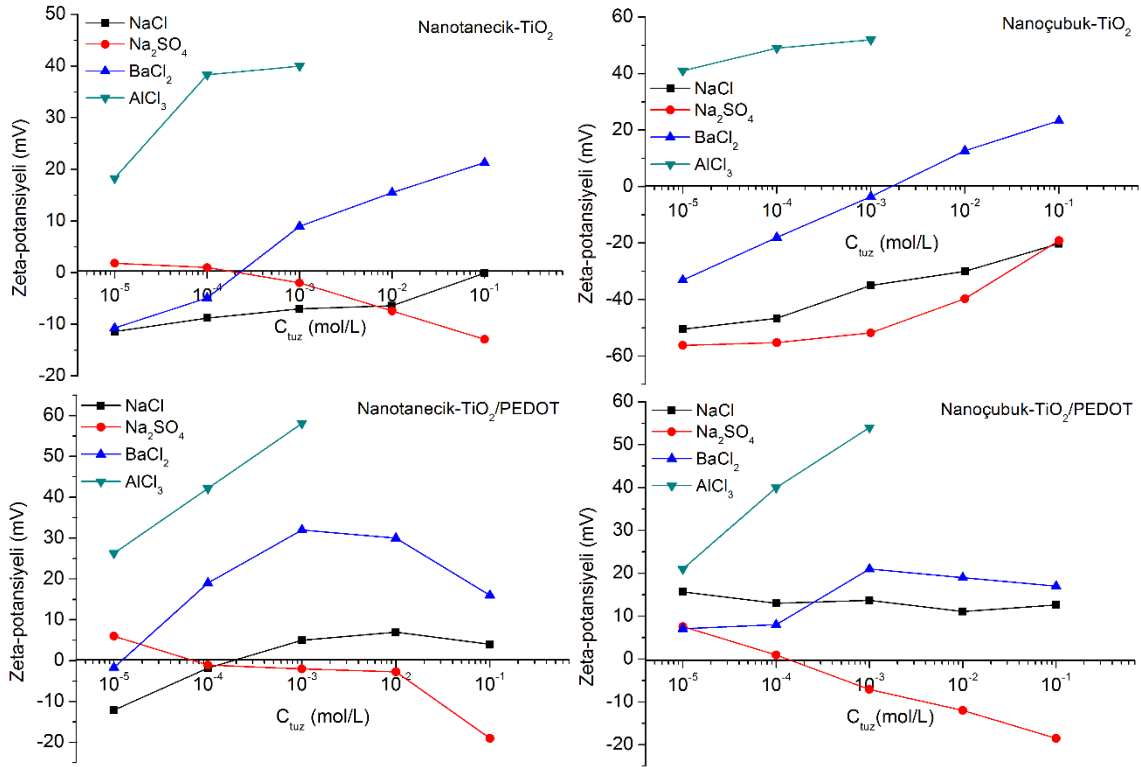
Kolloidal kararlılık ve tanecik yüzey yükü kolloidal sistemler için önemli parametreler arasındadır ve ζ -potansiyeli ölçümleri ile kolloidal kararlılık ve tanecik yüzey yükü hakkında bilgi edinilebilir. Nanotanecik-TiO₂, nanotanecik-TiO₂/PEDOT; nanoçubuk-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT hibrit malzemelerin ζ -potansiyelleri üzerine çeşitli değerliklerdeki anyonik ve katyonik elektrolitlerin (NaCl, Na₂SO₄, BaCl₂ ve AlCl₃) ve derişimlerinin etkileri elektrokinetik ölçümler ile araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.14'de verilmiştir. Bu elektrolitlerden mono-valent NaCl derişimindeki artışın genel olarak numunelerin ζ -potansiyellerini daha pozitif bölgeye kaydırarak düşürdüğü ancak yüzey yükünün işaretini değiştirmedeği belirlenmiştir. Artan NaCl derişimi ile elektriksel çift tabaka baskılanır, difüz tabaka kalınlığı azalır ve bu da örneğin ζ -potansiyeli değerinde

düşmeye neden olur. Benzer durum Na_2SO_4 elektroliti için de geçerlidir. Fakat di-valent SO_4^{2-} iyonları örneklerin ζ -potansiyeli değerlerini daha negatif bölgeye ve artan SO_4^{2-} derişimi ile de pozitif yüzey yüküne sahip olan numunelerin ζ -potansiyellerini negatife değerlere kaydırđı gözlenmiştir.

Di-valent BaCl_2 derişimindeki artışın nanotanecik- TiO_2 , nanoçubuk- TiO_2 ve nanoçubuk- $\text{TiO}_2/\text{PEDOT}$ numunelerde negatif ζ -potansiyeli değerlerinden başlayıp, artan BaCl_2 derişimi ile ζ -potansiyellerini düşürüp pozitif bölgeye kaydırđı, belirli derişimlerden sonra ise numunelerin yüzey yükü işaretlerini değıştirerek pozitif ζ -potansiyelleri gözlenmesine sebep olduğu anlaşılmıştır. Tri-valent AlCl_3 yüzey yükü negatif olan örneklerin ζ -potansiyellerini pozitif e çevirirken pozitif olanların ζ -potansiyellerini de belirgin bir şekilde daha yüksek pozitif ζ -potansiyeli değerlerine çıkarmıştır.

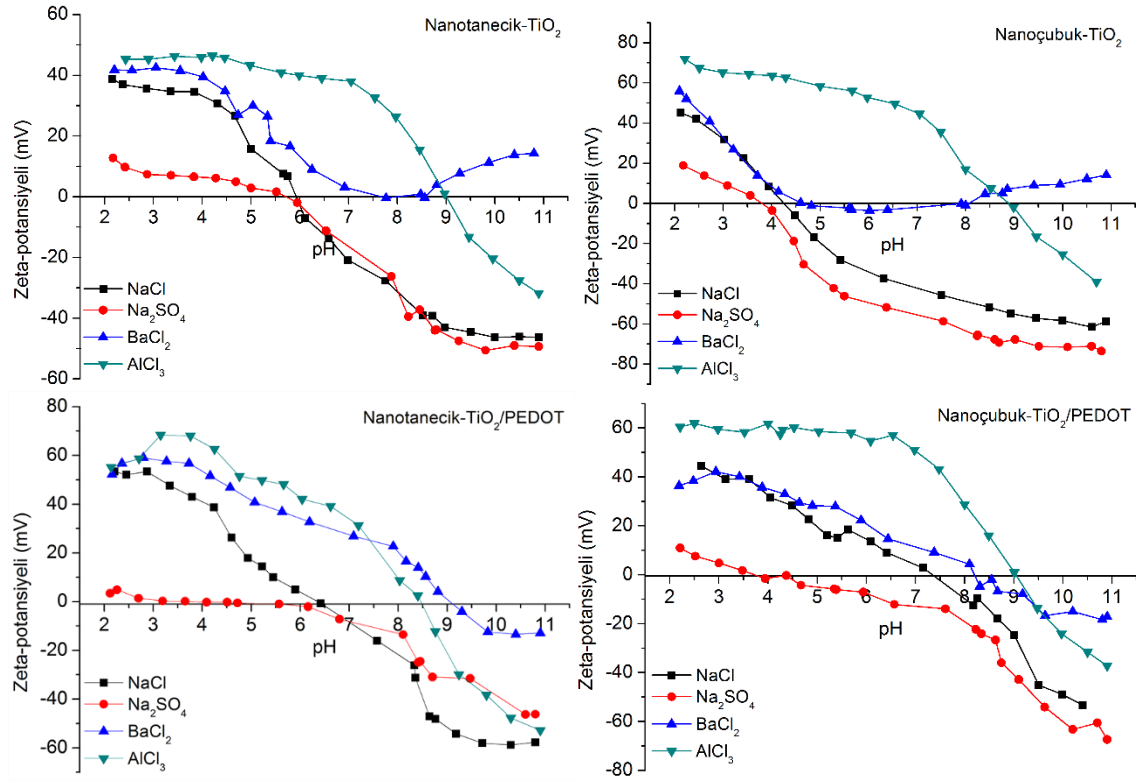
Bir kolloidal dispersiyonda dispers taneciklerin yüzey adsorpsiyonları üzerine iyon hidrolizinin büyük bir etkisi vardır. Di-valent katyonlar artan pH ile hidroliz olup kompleks oluşturabilir. Fakat oluşabilen bu komplekslerin tri-valent katyonlarındaki kadar etkisi baskın değildir ve dispers taneciğın doğasına bağılı olarak da tanecik yüzeyinin yükünün işaretinin değışimine yol açabilir ya da değıştirmeyebilir.

Tri-valent AlCl_3 çözeltisi için, 10^{-5} M derişim üzerinde ve nötral pH etrafında çoğu Al^{3+} iyonu hidroksitlerine dönüşür. Al^{3+} iyonunun hidrolizi sonucu pozitif yük değerinde düşme meydana gelerek $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ve yüksüz $\text{Al}(\text{OH})_3$ oluşur; ve artan pH ile de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ türleri sırası ile ortaya çıkar. Fakat yüksek pH değerlerinde hidroksit çökmeden önce oluşan bu komplekslerin tanecik yüzeyine adsorbe olma eğilimleri Al^{3+} ’dan oldukça yüksektir ve bu da katı/sıvı ara yüzeyinde belirgin değışimlere neden olur (Jimenez, 2012). Bir çalışmada, atomik kuvvet mikroskobu deneyleri tri-valent katyonların mono- ve di-valent olanlardan silika yüzeyine daha kuvvetli adsorbe olduğu ve katyon büyüklüğüne ve çözünme enerjisine bağılı olmadığı rapor edilmiştir (Dishon, 2011). Yüzey yükünün tersine dönmesi hidroliz olmuş Al iyonu türlerinin dispers tanecik yüzeylerine spesifik adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.14. Tuz derişimin nanotanecek-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotanecek-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT örneklerin ζ -potansiyeli üzerine etkisi (pH=6, T=25°C)

Çalışılan dört örnekte sabit elektrolit derişimlerinde (10^{-3} M, NaCl, Na₂SO₄, BaCl₂ ve AlCl₃) örneklerin ζ -potansiyelleri üzerine pH etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.15’de verilmiştir. Tüm elektrolitler için pH artışı ile ζ -potansiyelleri pozitif değerlerden negatif değerlere kaymıştır. Bu da eklenen $-\text{OH}^-$ iyonların yüzeye adsorpsiyonundan kaynaklanır. Fakat elektrolit değeriği arttıkça bu etki azalma gösterir. Bunun nedeni di-valent ve tri-valent iyonlarda artan pH ile oluşan türlerden kaynaklanır. BaCl₂ belirli bir pH değeriinden sonra nanotanecek-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂ dispersiyonların ζ -potansiyelini pozitif bölgeye kaydırmıştır. Bu da artan pH ile oluşan $\text{Ba}(\text{OH})^+$ iyonunun yüzeye adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Bu etki nanoçubuk-TiO₂ ve nanotanecek-TiO₂ için daha belirgindir. Nanokompozitler için ise söz konusu pH aralığında ζ -potansiyeli değeri hala pozitif bölgede olduğu için benzer eğilim gözlenmemiştir.

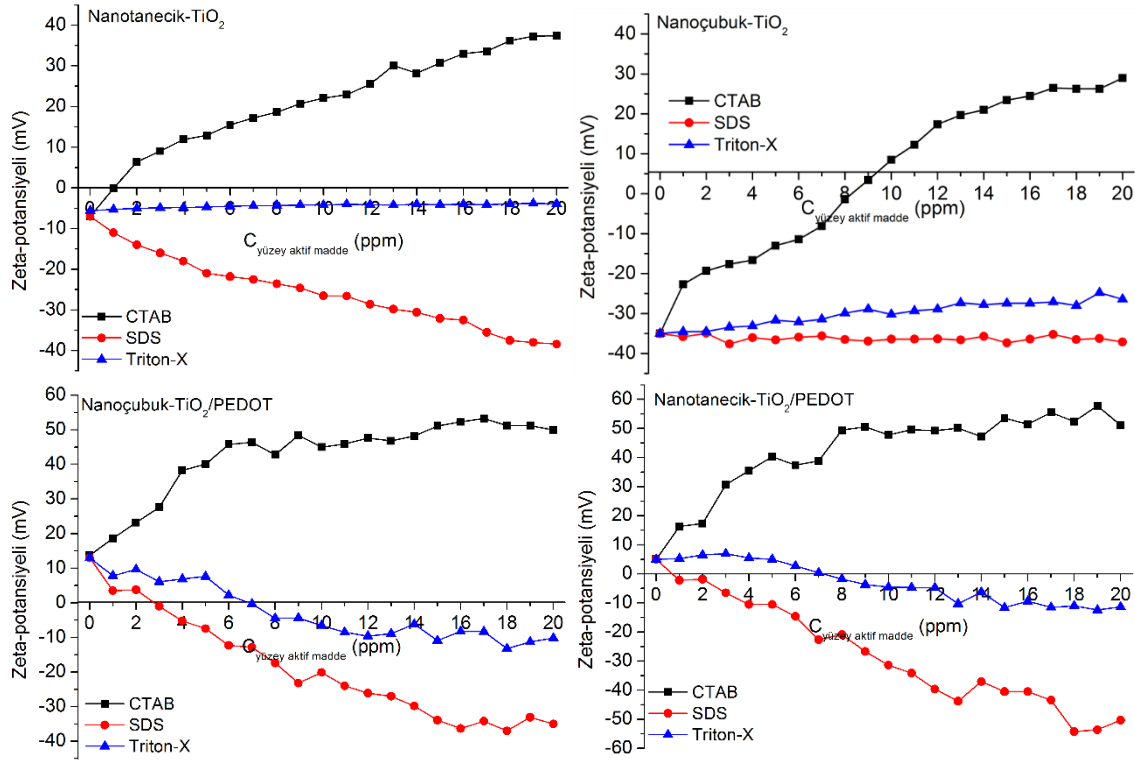


Şekil 4.15. Nanotanecek-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotanecek-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT örneklerin çeşitli tuzlar varlığında ζ -potansiyeli titrasyonu eğrileri ($c_{\text{tuz}}=10^{-3}$ M, $T=25^{\circ}\text{C}$)

4.8.2. Yüzey aktif maddelerin zeta-potansiyeli üzerine etkisi

Çalışılan dört numunenin ζ -potansiyelleri üzerine anyonik (SDS), katyonik (CTAB) ve non-iyonik (Triton-X) yüzey aktif maddelerin etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar topluca Şekil 4.16'da verilmiştir. Nanotanecek-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂ dispersiyon ortamlarına eklenen SDS ile ζ -potansiyeli değerlerinin daha negatif değerlere ve CTAB ile 0,1 ppm'de IEN göstererek ζ -potansiyeli değerlerinin daha pozitif değerlere kaydığı gözlenirken Triton-X ilavesiyle ζ -potansiyeli değerlerinin pek değişmediği belirlenmiştir. Nanotanecek-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT nanokompozit örneklerinde ise artan CTAB derişimi ile ζ -potansiyeli değerleri daha pozitif değerlere, eklenen SDS ile nanotanecek-TiO₂/PEDOT 0,7 ppm'de ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT 2,7 ppm'de IEN göstererek ζ -potansiyeli değerleri daha negatif değerlere, non-iyonik Triton-X'in artan derişimleri ile nanotanecek-TiO₂/PEDOT 7,1 ppm'de ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT 6,9 ppm'de IEN göstererek ζ -potansiyeli değerleri daha negatif bölgeye kaydığı belirlenmiştir. Non-iyonik Triton-X derişimi artışı ile nanokompozitlerin yapılarında sentez sonrası

uzaklaştırmamamış olan dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) ile Triton-X yer değiştirerek nanokompozitlerin yüzey yükünü değiştirdiği ve yüzey potansiyelini negatife kaydırıldığı söylenebilir.

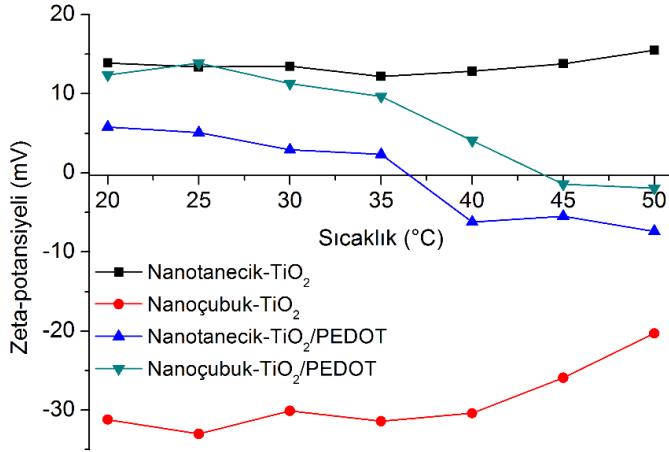


Şekil 4.16. Nanotanecek-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotanecek-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT örneklerin çeşitli yüzeyaktif maddeler varlığında ζ -potansiyeli titrasyonu eğrileri ($c_{NaCl}=10^{-3}$ M, $T=25^{\circ}C$)

4.8.3. Sıcaklığın zeta-potansiyeli üzerine etkisi

Sıcaklık kolloidal dispersiyonların kararlılıkları ve çökme hızları üzerinde etkisi olan bir parametredir. Çalışılan 4 tane numune için sıcaklığın ζ -potansiyeli üzerine etkisi 10^{-3} M NaCl elektrolit derişiminde elektrokinetik ölçümler ile araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.17’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, sıcaklık artışının nanotanecek-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂’nin ζ -potansiyellerinde yüzey yükü değişimine neden olmadığı belirlenmiştir. Nanoçubuk-TiO₂’de sıcaklık artışı ile gözlenen ζ -potansiyeli azalması tanecik yüzeyinden olan proton desorpsiyonunun artmasından kaynaklanmaktadır (Lopez-Valdivieso, 2006). Nanokompozitlerin yapılarında karşıt iyon olarak bulunan DBSA’nın sıcaklık artışıyla çözünürlüğünün artması ile çözeltiye geçerek tanecik yüzeyinde hidrofobik-hidrofobik etkileşimler ile adsorbe olup nanokompozitlerin yüzey yükünü

değiştirdiği, nanotanecik-TiO₂/PEDOT'da 37°C'de ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT'da 44°C'de İEN göstererek yüzey potansiyelinin artan sıcaklık ile daha negatif değerlere kaydığı belirlenmiştir (Penta, 2013).



Şekil 4.17. Nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotanecik-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT örneklerin ζ-potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi ($c_{NaCl}=10^{-3}$ M)

4.9. Dielektrik Sabiti Ölçümü Sonuçları

Bir malzemeye dışarıdan elektrik alanı uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse dielektrik malzeme olarak adlandırılır. Dielektrik sabiti (ϵ) ise materyalin iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvvetini azaltan miktardır.

ER çalışmalarında dispersiyon ortamında asılı duran taneciklere dışarıdan bir elektrik alan kuvveti uygulanıp, tanecikler polarize olmaya zorlandığı için ER akışkanların davranışını açıklamada dispers olmuş taneciklerin polarizasyon derecesi kritik rol oynar. Bu anlamda dielektrik sabiti (ϵ') ve dielektrik kaybı (ϵ'') polarizasyon ile ilişkili olduğundan önemli parametrelerdendir.

Malzemelerin dielektrik özelliklerini analiz etmede kullanılan ve dielektrik durulma modeli olan Cole-Cole eşitliği ER etki ile dielektrik özellikler arasında ilişki kurmada kullanılır. Bu modele göre kompleks dielektrik sabiti şu şekilde gösterilir (Cole ve Cole, 1941):

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\lambda)^{1-\alpha}} \quad (4.2)$$

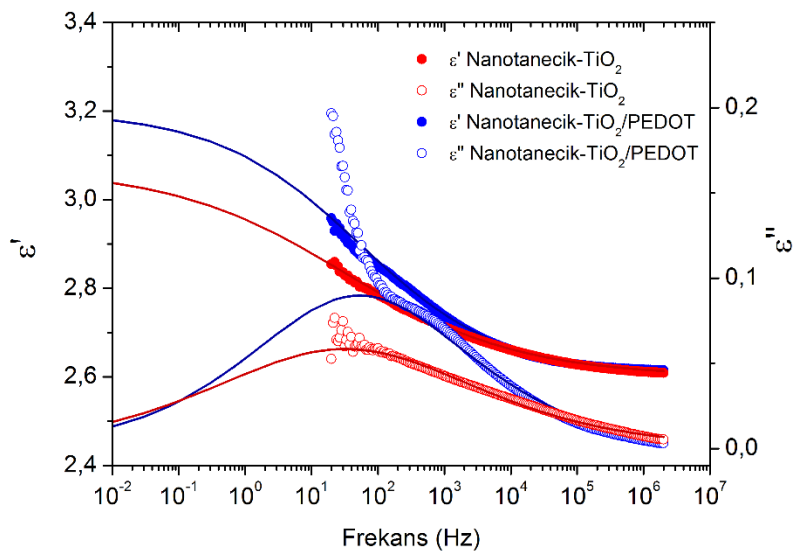
Kompleks dielektrik sabitinin gerçek (ϵ') ve sanal (ϵ'') kısımları frekansın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})[1 + (\omega\lambda)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2}]}{1 + 2(\omega\lambda)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\lambda)^{2(1-\alpha)}} \quad (4.3)$$

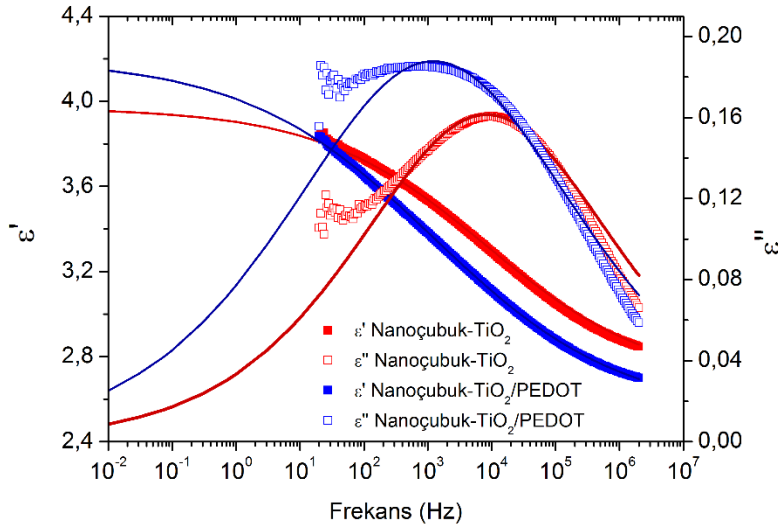
$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})(\omega\lambda)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + 2(\omega\lambda)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\lambda)^{2(1-\alpha)}} \quad (4.4)$$

Eşitliklerde, ϵ^* : kompleks dielektrik sabiti, ϵ' : dielektrik sabiti, ϵ'' : dielektrik kayıp, ϵ_0 : statik dielektrik sabiti ($f \rightarrow 0$), ϵ_{∞} : sonsuz dielektrik sabiti ($f \rightarrow \infty$), λ : dielektrik durulma zamanı ($1/2\pi f_{max}$), $(1-\alpha)$: durulma zamanının dağılımı ($0 \leq \alpha < 1$), ω : açısal frekans ($\omega = 2\pi f$) olarak ifade edilir.

Deneyssel olarak elde edilen nanotanecik-TiO₂ ve nanotanecik-TiO₂/PEDOT dispersiyonların dielektrik spektrumları Şekil 4.18'de; nanoçubuk-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonların dielektrik spektrumları Şekil 4.19'da görülmektedir. Deneyssel olarak elde edilen dielektrik spektrumları Cole-Cole eşitliğine uyduruldu ve buradan tespit edilen dielektrik parametreleri (ϵ_0 , ϵ_{∞} , $\Delta\epsilon$, λ ve α) Çizelge 4.3'de verildi.



Şekil 4.18. Nanotanecik-TiO₂ ve nanotanecik-TiO₂/PEDOT dispersiyonlarının dielektrik spektrumları, düz çizgiler Cole-Cole eşitliğine uydurulmuş eğriler ($\varphi = 1,25$)



Şekil 4.19. Nanoçubuk-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonlarının dielektrik spektrumları, düz çizgiler Cole-Cole eşitliğine uydurulmuş eğriler ($\varphi=0\%1,25$)

Çizelge 4.3. Dispersiyonları deneysel olarak elde edilen dielektrik spektrumlarının Cole-Cole eşitliğine uydurulmuş eğrilerden elde edilen dielektrik parametreleri

Örnek ($\varphi=0\%1,25$)	ε_0	ε_∞	$\Delta\varepsilon$	λ (s)	f_{max} (Hz)	α
Nanotanecik-TiO ₂	3,07	2,60	0,47	5×10^{-3}	32	0,69
Nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT	3,20	2,60	0,60	3×10^{-3}	53	0,63
Nanoçubuk-TiO ₂	3,97	2,67	1,30	$1,9 \times 10^{-5}$	8377	0,69
Nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT	4,20	2,52	1,68	$1,3 \times 10^{-4}$	1224	0,72

Cole-Cole eşitliğindeki parametrelerden ara yüzey polarizasyonun durulma zamanı (λ) ve polarize olabilirlik değerleri ($\Delta\varepsilon=\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$) genellikle ER akışkanlarda akma gerilimi ve uygulanan elektrik alan altında kayma gerilimi artışı ile ilişkilendirilir. λ polarizasyon hızı ile ters orantılıdır. $\Delta\varepsilon$ ise tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşim ile ilişkili olan polarizasyon derecesini gösterir (Cho, 2004). Çizelge 4.3'e bakıldığında TiO₂'nin tanecikli yapıdan çubuk yapısına geçiş ile polarize olabilirlik değerlerinde artış gözlenmektedir. Bunun yanında dielektrik spektrumlarına bakıldığında nanoçubuk yapı belirgin bir durulma piki göstermiştir. $\Delta\varepsilon$ değerlerine bakıldığında en yüksek değere nanoçubuk-TiO₂/PEDOT'un sahip olması elektrik alan altında daha iyi polarize olabileceğine, daha güçlü tanecikler arası etkileşime ve daha güçlü fibril yapısı sergileyebileceğine işaret etmektedir. Diğer taraftan nanoçubuk-TiO₂'ye göre daha yavaş polarizasyon göstermektedir. Fakat ER etkide λ 'den ziyade $\Delta\varepsilon$ değerinin daha baskın olduğu rapor edilmiştir (Cho, 2004).

Toplam polarizasyon elektronik, atomik, Debye (dipol-yönelim) ve ara yüzey (Maxwell-Wagner polarizasyonu) polarizasyonlarının toplamıdır. Debye ve ara yüzey polarizasyonu düşük frekans aralığında gözlenirken elektronik ve atomik polarizasyon hızlı polarizasyonlar olup yüksek frekanslarda gözlenir (Rejon, 2007). Daha önce yapılan çalışmalar ER etkide ara yüzey polarizasyonun etkili olduğunu göstermiştir (Block, 1990). Oldukça düşük polarizasyon hızı, elektrik alan uygulanması ile zincir yapısı oluşturmaz iken yüksek polarizasyon hızı zayıf zincir yapısına neden olur. İyi bir ER etki için polarizasyon durulma frekansının $100-10^5$ Hz arasında olması gerektiği rapor edilmiştir (Pathasarathy, 1996; Kwai, 1998). Büyük ara yüzey polarizasyonu tanecik yüzeyinde yüksek yük miktarına ulaşılmasını kolaylaştırır ve bu taneciklerin elektrik alan doğrultusunda fibril yapı oluşturmak için dönmesine yol açar. Fibril zincirlerin kuvvetini tanecik polarizasyon kuvveti yani $\Delta\epsilon$ değeri belirler (Hao, 1998). Dielektrik spektrumlarından (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19) ve Çizelge 4.3'den görüleceği gibi sonuç olarak hem nanoçubuk-TiO₂ hem de nanoçubuk-TiO₂/PEDOT $100-10^5$ Hz frekans aralığında durulma piki göstermiştir.

4.10. Çökelmeme Kararlılığı Ölçümü Sonuçları

Elektroreolojik sıvılarda kolloidal kararlılık, özellikle çökelmeme özelliği, malzemenin potansiyel endüstriyel uygulama alanlarında değerlendirilip değerlendirilemeyeceği hususunda bakılan en önemli parametrelerden bir tanesidir ve ER etki dağılmış olan tanecik fazın çökmesi ile zayıflar. Bu nedenle, bir dispersiyonun çökelmeme karakteristiği hem iyi dispersiyon oluşturma hem de iyi ER etki gösterme açısından önemlidir (Wu, 2012).

Kolloidal kararlılığa dağılmış (dispers) malzemenin tanecik türü, boyutu, morfolojisi, derişimi, sıvı faz ile arasındaki yoğunluk uyumu ve ıslanabilirlik özellikleri, sıvı fazın türü ve viskozitesi gibi pek çok parametre etki etmektedir.

Bir cisim viskoz bir sıvıya bırakıldığında cismin hızını belirleyen sürüklenme kuvveti ile karşılaşır. Cismin küresel ve pürüzsüz olduğu varsayılarak tanecik hızı viskoz, kaldırma ve yerçekimi kuvvetleri arasındaki dengeden Stokes yasası ile belirlenebilir:

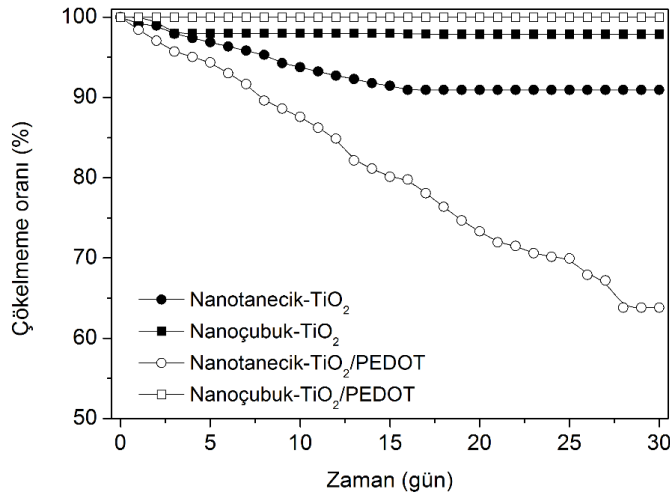
$$V = \frac{(\rho - \rho_0)gd^2}{18\mu} \quad (4.5)$$

Eşitlikte V : küresel taneciğin hızı, d : küresel taneciğin çapı, ρ : küresel taneciğin yoğunluğu, ρ_0 : sıvının yoğunluğu ve μ : sıvının dinamik viskozitesidir. Stokes eşitliğine göre, küçük tanecik boyutlu dağılan faz, yüksek viskoziteli dağıtıcı sıvı faz ve tanecik ile sıvı arasındaki yoğunluk farkı düşük olduğu durumda yüksek kolloidal kararlılığa ulaşılabilirdi varsayılabilir. Farklı morfolojideki dispers tanecikler için çökme hızını tahmin etmek Stokes yasası ile zordur. Bunun yanında Stokes yasası derişim, tanecik şekli, zamana bağlı topaklanma (aglomerasyon) gibi etkileri göz önünde bulundurmaz. Genellikle bu eşitlik normal kolloidlerde çökme hızını tahmin etmede kullanılır (Haghighi, 2013). Yine de iyi bir kolloidal kararlılık elde etmek için bu eşitlikten dispers taneciklerin boyutunun ve sıvı faz ile arasındaki yoğunluk farkının küçük olması gerektiği çıkarımı yapılabilir. Kolloidal kararlılığı arttırmada ayrıca tanecik boyutunu kontrol etme, yüzey aktif madde ekleme, gözenekli tanecikler hazırlama, tanecik yüzey özelliklerini değiştirme ve sonikasyon uygulama gibi çeşitli yöntemler de kullanılabilir (Wang, 2005).

Çökelme oranını belirlemek amacıyla silikon yağı (SO) içinde nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂ ve bunların nanokompozitlerinden dört farklı tanecik hacim kesrinde hazırlanan dispersiyonlar oda sıcaklığında bekletilmiş ve zamana karşı dispersiyonlarda ortaya çıkan faz ayrımı ölçülerek çökelme oranları Bölüm 3.2.11’de anlatıldığı gibi hesaplanmıştır. Tanecik türünün çökelme kararlılığına etkisini incelemek amacıyla %5 hacim kesrindeki dispersiyonların çökelme oranlarının zamana karşı değişimi Şekil 4.20’de, dağılan faz hacim kesrinin çökelme kararlılığına etkisini karşılaştırmak için 30 günün sonunda ulaşılan çökelme oranları Çizelge 4.4’de ve incelenen tüm dispersiyonların çökelme oranlarının zamana karşı değişimi ise Ek-3’de verilmiştir. Her örnek için dağılan faz hacim kesri arttıkça çökelme oranının arttığı sonucuna varılmıştır. Düşük hacim kesirlerinde yerçekimi kuvvetinin, yüksek hacim kesirlerinde ise dağılmış tanecikler arasındaki itme kuvvetlerinin baskın olması ve taneciklerin dispersiyon içinde üç boyutlu ağ yapısı oluşturabilmesi, sonucun bu şekilde çıkmasına yol açmıştır. Ayrıca derişimin artması ile artan viskozite de çökme hızını azaltan etkenlerdendir.

Nanotanecik-TiO₂ ile nanoçubuk-TiO₂’nin çökelme oranları karşılaştırıldığında tanecik geometrisinin etkisi belirgin bir şekilde görülmektedir. Nanoçubuk-TiO₂’nin düşük

derişimde bile 30 günün sonunda %85 çökelmeme oranına sahip olması tanecik geometrisinin kolloidal kararlılıkta ne kadar önemli olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.4). Tek boyutta nanometrik boyutlu olan anizotropik çubuk yapısı, yüksek yüzey alanı ile etkin çubuk-çubuk etkileşimi sağlaması ve tanecikler arası oluşan dolaşıklığın çökelmeyi engellediği söylenebilir. En düşük çökelmeme oranı nanotanecik-TiO₂/PEDOT nanokompoziti için gözlenmiştir. Nanotanecik-TiO₂/PEDOT'un yoğunluğu nanotanecik-TiO₂'ye göre daha düşük olsa da, SEM görüntülerinden de (Resim.4.3d) anlaşılaacağı gibi PEDOT'un yapıya girmesi ile topaklanmalar sonucu artan tanecik boyutu çökelmeme kararlılığını önemli ölçüde düşürmüştür. Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT'da ise hem çubuk yapısının muhafaza edilmiş, hem de yoğunluğunun nanoçubuk-TiO₂'ye göre daha düşük olması en yüksek çökelmeme kararlılığına ulaşmasını sağlamıştır. Hacimce %5'lik nanoçubuk-TiO₂/PEDOT'da 30 günün sonunda herhangi bir çökeltme gözlenmemesi PEDOT ile kovalent bağ ile kaplanan nanoçubuk-TiO₂'den nanokompozit oluşturmak ile kolloidal kararlılığın iyileştirildiği sonucuna varılabilir.



Şekil 4.20. Çökelmeme oranına dağılan faz türünün etkisi (ϕ =%5, T =25°C)

Çizelge 4.4. Farklı hacim kesirlerindeki dispersiyonların 30 günün sonunda ulaşılan çökelmeme oranı değerleri

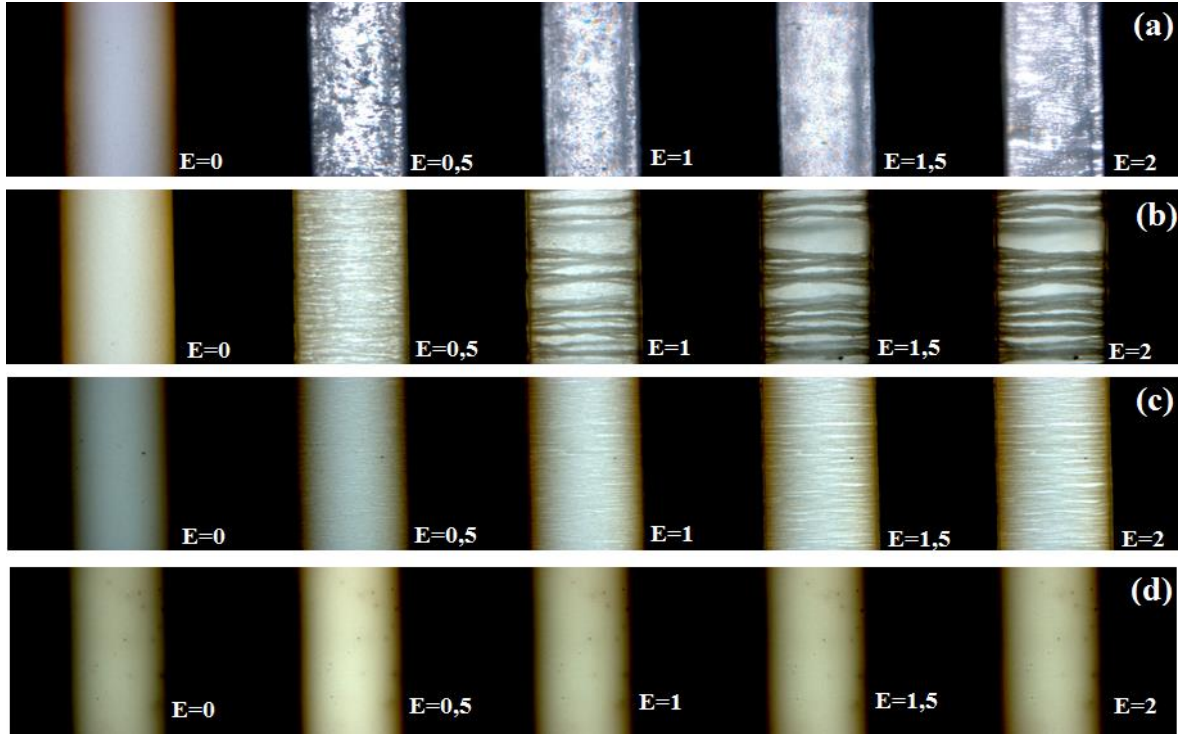
Tanecik hacim kesri (%)	Çökelmeme oranları (%)			
	Nanotanecik-TiO ₂	Nanoçubuk-TiO ₂	Nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT	Nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT
0,625	29	79	20	85
1,25	59	85	21	97
2,5	88	92	35	98
5	91	97	63	100

Küresel taneciklere nazaran anizotropik taneciklerin düşük çökelme hızına sahip olduğu literatürde de rapor edilmiştir. Küresel-demir içeren magnetoreolojik (MR) dispersiyona nanotel-demir ilavesinin dispersiyonun MR özelliklerine ve çökelme davranışına etkisinin incelendiği bir çalışmada, eklenen nanotel-demir miktarının artması ile dispersiyonun hem MR aktivitesinin hem de çökelmeye kararlılığının arttığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada eklenen nanotel-demir ile küresel tanecikler arasında rastgele dağılan nanotellerin tanecik-tanecik arası etkileşimleri arttırdığı, nanotelin anizotropik morfolojisinden dolayı kısıtlı hareket edebilmesinin çökelme hızını azaltıcı yönde etki etti rapor edilmiştir (Ngatu, 2008). 200 nm çapında ve mikrometre uzunluğunda polianilin nano-fiberleri ile tanecikli yapıda polianilinin ER özelliklerinin ve çökelmeye davranışlarının incelendiği bir başka çalışmada 500 saat sonunda %15 ağırlık kesrinde hazırlanan dispersiyonların çökelmeye oranının fibril yapısı ile %70'den %95 değerine çıktığı rapor edilmiştir. Bu çalışmada ulaşılan daha iyi kolloidal kararlılık: (i) tek yönde küçük boyut (200 nm), (ii) artan yüzey alanı, (iii) özellikle yüksek derişimde, uzamış yapıdaki taneciklerin yüksek sürüklenme indeksi ve yüksek uzunluk/çap oranına sahip olması ile tanecikli olanlara göre çökelme hızının yavaşlamasına atfedilmiştir (Yin, 2008).

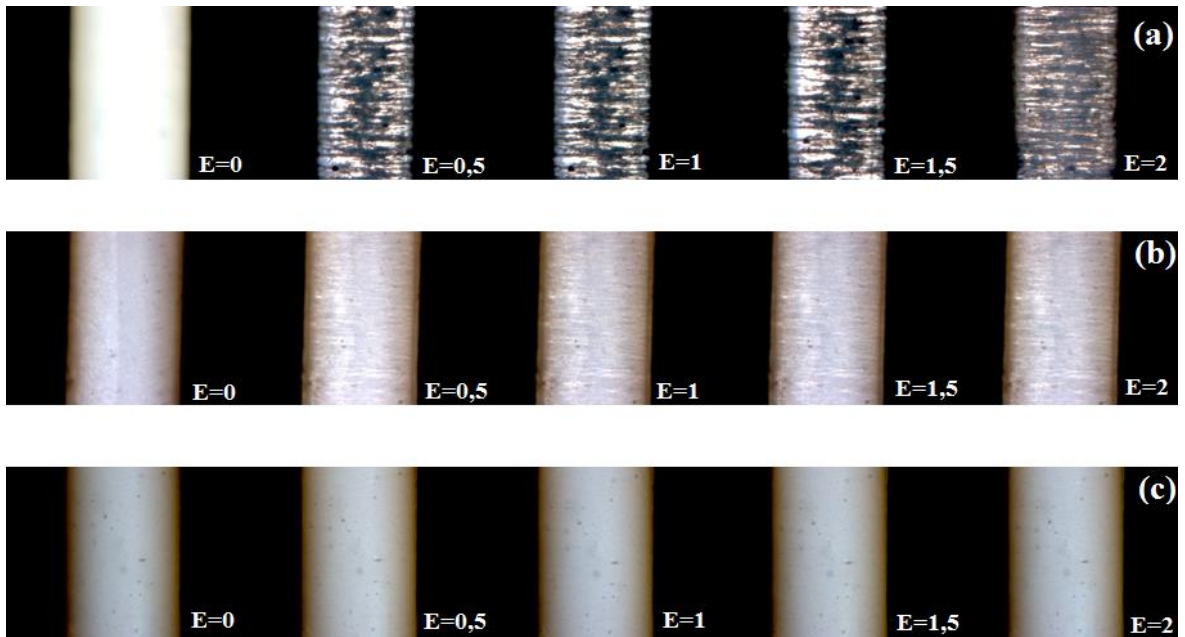
4.11. Elektrik Alan Altında Optik Mikroskop Ölçümü Sonuçları

Elektrik alan altında ER akışkanların mikro yapılarında meydana gelen değişimler optik mikroskop ölçümleri ile izlenebilir. Elektrik alan yokluğunda rastgele dağılmış tanecikler elektrik alan uygulanması ile hareket ederler ve elektrik alan doğrultusunda yönlendirilerek fibril yapı oluştururlar. Oluşan bu yapı uygulanan elektrik alan kuvvetine ve tanecik hacim kesrine bağlıdır. Fibril yapı oluşumu ve küçük tanecik kümeleşmeleri seyreltik ER akışkanlarda gözlenebilir. Tanecik hacim kesri arttıkça küçük tanecik kümeleşmeleri birleşerek daha büyük kümeler ve daha sonra da oldukça güçlü anizotropik ağ yapı oluştururlar. Oluşan ağ yapının mekanik kuvveti elektrik alan doğrultusunda diğer yöne göre daha büyük olur. Ağ yapı oluştuğunda elektrik alan uygulanması bu yapıyı değiştirmez, yalnızca ağ yapıyı daha güçlü kılar (Hao, 2005: 1). Bu yapı oluşumu dağılmış ER taneciğın türüne de oldukça bağlıdır. Hazırlanan dispersiyonların elektrik alan altında mikro yapıları artan hacim kesri ve elektrik alan kuvveti değişimi ile incelenmiştir. Nanotanecik-TiO₂ için %0,625 hacim kesrinde elektrik alan uygulanması ile elektrotlar arasında tanecik hareketi gözlenirken tam anlamı ile kararlı fibril yapının oluşumu için tanecik hacim kesri yeterli olmamıştır (Resim 4.7a). Tanecik hacim kesri %1,25'e

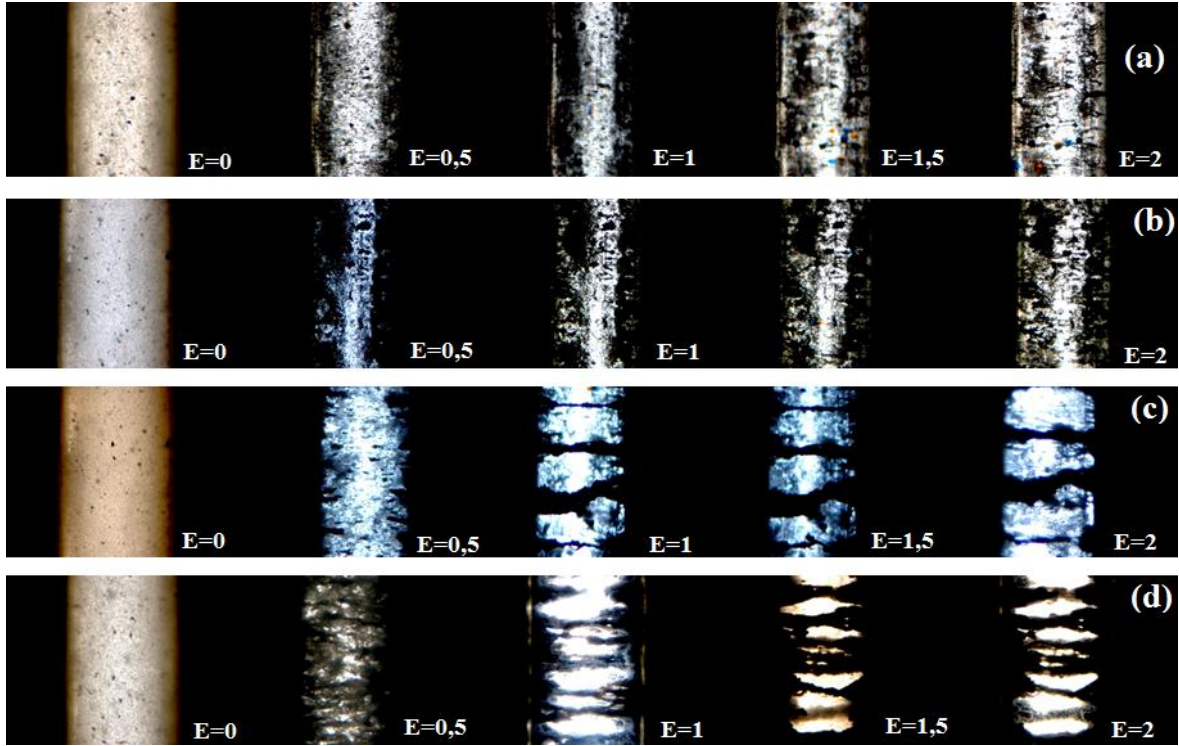
çıkarıldığında elektrik alan uygulanması ile iki elektrot ile de temasta olan fibril yapılar oluşmuş, artan elektrik alan kuvveti ile oluşan fibriller bir araya gelerek kolon yapısı oluşturmuşlardır (Resim 4.7b). Fakat fibril yapısı oluşturmayan taneciklerin kolonlar arasında sürekli hareket halinde olduğu gözlenmiştir. Tanecik hacim kesri %2,5'e çıkarıldığında ince fakat sık yapıda her iki elektro ile de temasta olan ve dispers taneciklerin hemen hemen tamamının fibril yapı oluşumuna katıldığı bir yapı oluşmuştur (Resim 4.7c). Tanecik hacim kesri %5'e çıkarıldığında ise elektrik alan uygulanması ile dispersiyonun mikro yapısında bir değişim gözlenmemiş olup bu tanecik hacim kesri değerinde ağ yapı oluştuğu sonucuna varılmıştır (Resim 4.7d). Nanoçubuk-TiO₂'de ise %0,625 hacim kesrinde elektrik alan uygulanması ile elektrotlar arasında belirgin kararlı fibril yapının oluşumu gözlenmiş, elektrik alan kuvvetin artması ile bu yapı daha da belirginleşmiştir (Resim 4.8a). Tanecik hacim kesri %1,25'e çıktığında her iki elektrotla temas halinde olan sık istiflenmiş bir fibril yapı gözlenmiştir (Resim 4.8b). Tanecik hacim kesri %2,5'e çıktığında ise ağ yapı oluşumu gözlenmiştir (Resim 4.8c). Bu nedenle %5 hacim kesrindeki örnek ayrıca incelenmemiştir. Görüldüğü gibi tanecikli yapıdan çubuk yapıya geçildiğinde düşük hacim kesirlerinde bile güçlü fibril yapı oluşumu gözlenmesinin yanında ağ yapı oluşumuna daha düşük hacim kesrinde ulaşılmıştır. Nanotanecik-TiO₂/PEDOT için %0,625 ve %1,25 hacim kesrinde tanecik-tanecik kümeleşmeleri elektrik alan kuvveti ile artmış fakat her iki elektrotla temas halinde olan fibril yapı oluşumu gözlenememiştir (Resim 4.9a-b). Tanecik hacim kesri %2,5'e çıkarıldığında elektrik alan artışı ile her iki elektrotla temas halinde olan az sayıda kalın kolon yapıları gözlenmiş (Resim 4.9c) fakat tanecik hacim kesri %5'e çıkarıldığında elektrotlar arasında oluşan kolon yapı oluşumu artmıştır (Resim 4.9d). Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT'da ise nanoçubuk-TiO₂'ye benzer şekilde düşük hacim kesrinde elektrik alan uygulanması ile elektrotlar arasında belirgin kararlı fibril yapı oluşumu, tanecik hacim kesri artması ile de ağ yapı oluşumu gözlenmiştir (Resim 4.10a-c). %5 hacim kesrindeki örnek ayrıca incelenmemiştir.



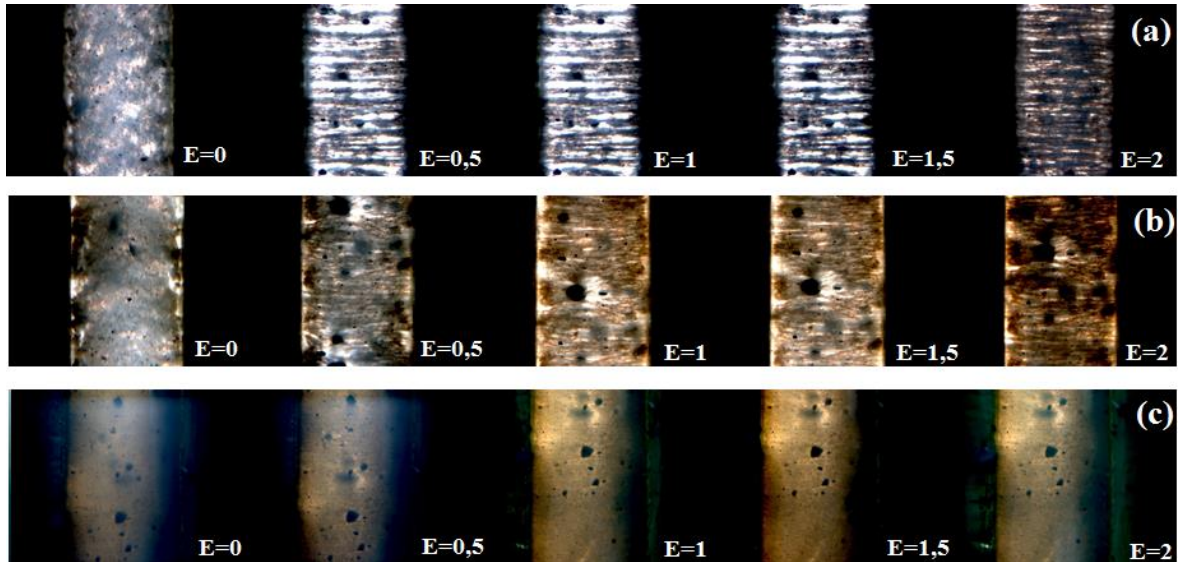
Resim 4.7. Nanotanecek-TiO₂ dispersiyonların (a) %0,625, (b) %1,25, (c) %2,5 ve (d) %5 hacim kesirlerinde optik mikroskop görüntüleri



Resim 4.8. Nanoçubuk-TiO₂ dispersiyonların (a) %0,625, (b) %1,25 ve (c) %2,5 hacim kesirlerinde optik mikroskop görüntüleri



Resim 4.9. Nanotanecek-TiO₂/PEDOT dispersiyonların (a) %0,625, (b) %1,25, (c) %2,5 ve (d) %5 hacim kesirlerinde optik mikroskop görüntüleri



Resim 4.10. Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonların (a) %0,625, (b) %1,25 ve (c) %2,5 hacim kesirlerinde optik mikroskop görüntüleri

4.12. Elektoreolojik Ölçüm Sonuçları

Elektoreometre ile dispersiyonların elektrik alan altında meydana gelen reolojik özelliklerindeki değişim ve ER tepkileri incelenmiştir. Hazırlanan dispersiyonların ER özellikleri üzerine tanecik hacim kesri ve uygulanan elektrik alan kuvvetinin etkisini incelemek ve dispersiyonların ER aktivitelerini belirlemek amacı ile öncelikle dispersiyonların kayma hızına karşı kayma gerilimi ve viskoziteleri ölçülerek akış eğrileri elde edilmiştir. Ardından en yüksek aktivite gösteren hacim kesrinde dinamik viskoelastik ve sürünme-geri kazanım özellikleri araştırılmıştır. Elektrik alan altında dispersiyonların mikroyapıları optik mikroskop ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

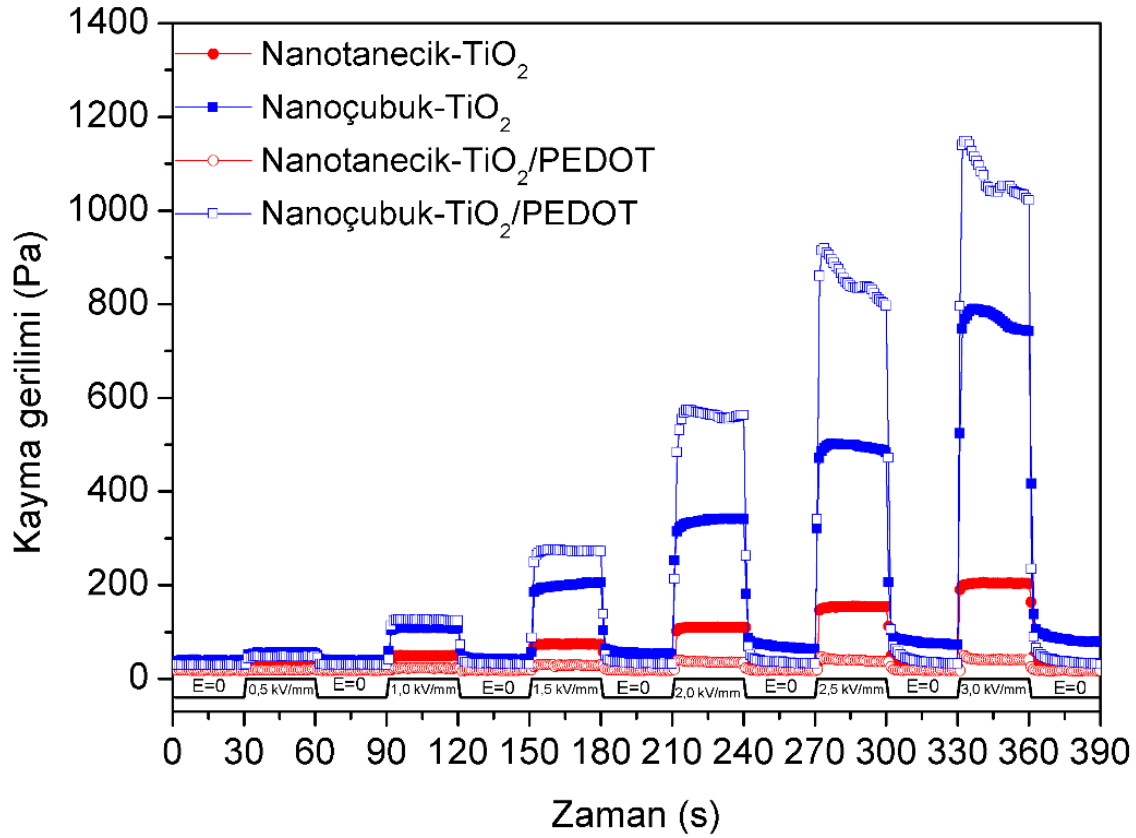
4.12.1. Dispersiyonların elektrik alan kuvvetine tepki süreleri

Uygulama alanlarında ER akışkanların en önemli özelliklerinden birisi uygulanan elektrik alan kuvvetini algılayıp tepki verme süresidir. Şekil 4.21 sabit 10 s^{-1} kayma hızı altında 30 s süre ile uygulanan farklı elektrik alan kuvveti altında elde edilen ve ardından 30 s süre ile elektrik alan kuvvetinin kaldırılması ile elde edilen kayma gerilimi değerlerinin zamana karşı değişimini göstermektedir.

Elektrik alan uygulandığında kayma gerilim değerlerinin 1 s 'nin altında anında artış gösterdiği fakat kayma hızı altında dispersiyondaki taneciklerin düzenlenerek ER yapıyı oluşturabilmesi için zamana ihtiyacı olduğu görülmektedir. Ayrıca elektrik alan kuvveti arttıkça kayma gerilimi değerleri de artmaktadır (Liu, 2014). Elektrik alan kaldırıldığında da kayma gerilimi hızlıca düşüş göstermekte fakat tanecik-tanecik elektrostatik etkileşimleri ile oluşan yapının tamamen yıkılması da zaman almaktadır.

4.12.2. Elektoreolojik aktivitelerin belirlenmesi

Bir ER aktif dispersiyona elektrik alan uygulanmasıyla dispers taneciklerin elektrik alan doğrultusunda yönlenerak fibril (lif) ya da kolon yapısı oluşturması dispersiyonun viskozitesinde ve kayma geriliminde artışlara yol açar. Elektrik alan altında oluşan bu yapıya uygulanan kayma deformasyonu ile dispersiyonun viskozitesinde ve kayma geriliminde meydana gelen değişiklikler akış eğrileri ile izlenebilir.



Şekil 4.21. Nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotanecik-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonların elektrik alan yokken ve elektrik alan kuvveti uygulandığında sabit kayma hızında kayma geriliminin zamanla değişimi ($\phi=5\%$, $\dot{\gamma}=10\text{ s}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$)

İncelenen dört örneğin dört farklı hacim kesrindeki dispersiyonlarının kayma hızına karşı viskozite ve kayma gerilimi değerleri çeşitli elektrik alan kuvveti altında hız kontrolü modunda (CR) reometre ile ölçülmüş ve akış eğrileri elde edilmiştir. %5 hacim kesrindeki dispersiyonlardan elde edilen akış eğrileri Şekil 4.22’de, diğer hacim kesirlerinde elde edilenler ise nanotanecik-TiO₂ için Ek-4’de, nanoçubuk-TiO₂ için Ek-5’de, nanotanecik-TiO₂/PEDOT için Ek-6’da ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT için Ek-7’de verilmiştir. Deneysel kayma gerilimi akış eğrileri Cho-Choi-Jhon (CCJ) modeli kullanılarak analiz edilmiştir (Cho, 2005). Buradan dispersiyonların akma gerilimi değerleri tespit edilmiş ve elektrik alan kuvvetinin akma gerilimi üzerine etkisi ($\phi=5\%$) Şekil 4.23a’da, tanecik hacim kesrinin akma gerilimi üzerine etkisi ($E=3\text{ kV/mm}$) ise Şekil 4.23b’de verilmiştir.

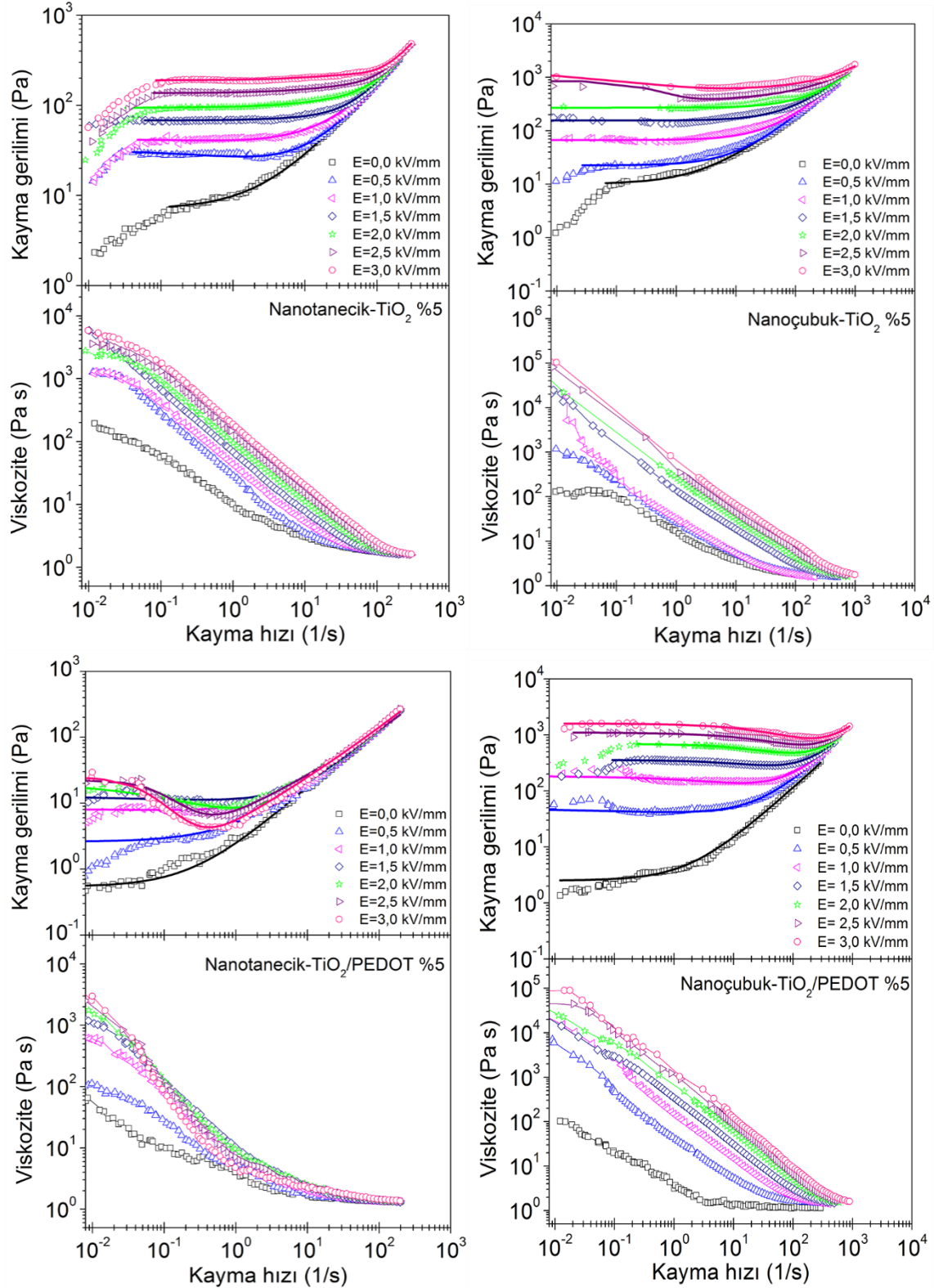
Dispers tanecikler arasındaki iki çeşit etkileşimden dolayı ER akışkana uygulanan kayma deformasyonu kayma gerilimine yol açar. Tanecikler arasında elektrik alan kuvveti ile oluşan elektrostatik etkileşimler ve uygulanan kayma deformasyonu ile oluşan

hidrodinamik etkileşimler arasındaki yarış malzemenin kayma hızı ile kayma gerilimi davranışını belirler.

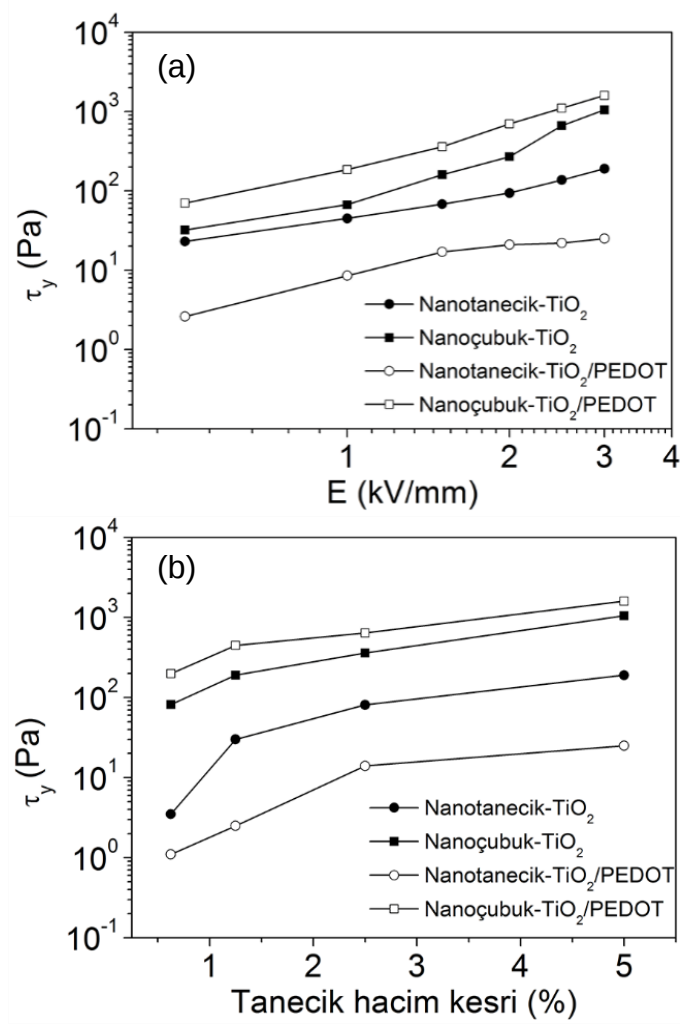
Bir ER akışkanda elektrik alan kuvveti ile dispers taneciklerin yönlendirilerek oluşturduğu lifsi ya da ağ yapı kayma hızı uygulanması ile bozulur. Bu bozulan yapı elektrik alan kuvveti etkisi ile tekrar zincir yapısı oluşturma eğilimindedir. Düşük kayma hızlarında, kayma kuvveti elektrik alan ile oluşan yapıyı bozmaya yetmez ve bu bölgede dispersiyon bir elastik katı gibi davranır. Yeterli yüksek kayma hızlarında ise dispersiyonda elektrik alan etkisi ihmal edilebilir düzeyde olur; dispersiyon Newtonian akış gösterir ve kayma gerilimi kayma hızı ile artar. Belirli kayma hızı aralığında ise elektrik alan etkisi ile oluşan lifsi ya da ağ yapısı devamlı olarak bozulup tekrar oluşarak bir denge meydana getirir. Bu durumda belirli kayma hızı aralığında kayma gerilimi değeri sabit kalır ve akış eğrisinde bir plato gözlenir. Bu durum her ER akışkan için geçerli olmayıp belirli bir kayma hızı aralığında bir plato gözlenmeyebilir. Onun yerine belirli kayma hızı aralığında kayma gerilimi minimum gösterebilir. Bunun nedeni kayma hızı artarken, fibril ya da ağ yapının tekrar oluşum hızının düşmesi ve oluşan bu yapının eski haline gelemeden tekrar yıkılmasıdır. Bu durumda kayma hızı ile kayma gerilimi düşer ve bir minimumdan geçtikten sonra tekrar kayma hızı artışı ile artar. Yüksek kayma hızında malzeme artık sıvımsı davranış sergiler. Bu da yönlendirilmiş yapıların tamamen kırılması ve elektrik alan doğrultusunda tekrar yönlendirilmesi için yeterli zamana sahip olamamasından kaynaklanır.

Akma gerilimi (τ_y) viskoelastik malzemeleri karakterize etmede kullanılan ve elektrik alan kuvveti uygulanması ile ER akışkanın ne kadar güçlü bir yapıya ulaştığını değerlendirmede başvurulan bir parametredir. Çoğu durumda akma gerilimi kayma geriliminin sıfır kayma hızına ekstrapole edilmesi ile belirlenir. Akma gerilimi iki elektrot arasında elektrik alan uygulanması ile oluşan zincir yapısını kırmak için uygulanması gereken kuvvet olarak da tanımlanabilir (Hao, 2005:1).

ER sıvıları da içeren çeşitli dispersiyon sistemleri için genellikle Bingham (Eş.4.6) ve De Kee-Turcotte (Eş.4.7) akışkan modeli kabul edilir (Fang, 2009).



Şekil 4.22. Nanotanecek- TiO_2 , nanoçubuk- TiO_2 , nanotanecek- TiO_2 /PEDOT ve nanoçubuk- TiO_2 /PEDOT dispersiyonların çeşitli elektrik alan kuvveti altındaki akış eğrileri, düz çizgiler CCJ modele uydurulmuş kayma gerilimi-kayma hızı eğrileri ($\phi = 5\%$, $T = 25^\circ\text{C}$)



Şekil 4.23. (a) Elektrik alan kuvvetinin akma gerilimi üzerine etkisi ($\phi=5\%$) ve (b) tanecik hacim kesrinin akma gerilimi üzerine etkisi ($E=3$ kV/mm)

$$\tau = \tau_y + \eta \dot{\gamma} \quad (4.6)$$

$$\tau = \tau_y + \eta \dot{\gamma} e^{-t_1 \dot{\gamma}} \quad (4.7)$$

Fakat akma gerilimi içeren Eş.4.6 ve Eş.4.7 gibi eşitlikler arasında Cho-Choi-Jhon (CCJ) modelinin birçok ER sistemler için en iyi uyum gösteren eşitlik olduğu rapor edilmiştir. Geniş kayma hızı aralığında ER sıvıların davranışını açıklamada Cho ve diğerleri altı parametre içeren aşağıdaki eşitliği önermişlerdir (CCJ model):

$$\tau = \frac{\tau_y}{(1+(t_1 \dot{\gamma})^\alpha)} + \eta_\infty \left(1 + \frac{1}{(t_2 \dot{\gamma})^\beta}\right) \dot{\gamma} \quad (4.8)$$

Bu eşitlikte t_1 ve t_2 zaman sabitleri, $\dot{\gamma}$ kayma hızı, τ_y akma gerilimi ve η_∞ yüksek kayma hızındaki viskozitedir. α kayma gerilimindeki azalma ile ilgili bir sabit ve β ise $d\tau/d\dot{\gamma} \geq 0$ olduğundan $0 < \beta \leq 1$ aralığında olan yüksek kayma hızı bölgesi için bir sabittir. Bu altı-parametrelili model düşük kayma hızı bölgesindeki kayma gerilimi düşüşü olayını karşılar ve akma verimi değerini diğer modellere göre daha doğru olarak verir. Eşitlikteki ilk kısım düşük kayma hızındaki kayma gerilimi davranışını, ikinci kısım ise yüksek kayma hızı bölgesindeki kayma gerilimi davranışını açıklar. İlk kısım düşük kayma hızı bölgesinde kayma hızı ile $(t_1 \dot{\gamma})^\alpha$ 'nin artması nedeniyle kayma gerilimi azalışını destekler. İkinci kısım ise kayma geriliminin artış gösterdiği yüksek kayma hızı bölgesinde fit olmayı kontrol eder.

Bir ER akışkanın kayma gerilimi elektrik alan ve tanecik hacim kesrine bağlıdır. Nanotanecik-TiO₂ için tanecik hacim kesrinin ER aktiviteye etkisine bakıldığında $\phi = 0,625$ için belirli bir elektrik alan kuvveti değerine kadar akış eğrisinde pek bir değişim gözlenmemiştir. $E = 2$ kV/mm'den sonra dispersiyonun kayma geriliminde az bir artış gözlenirse de elektrotlar arasında çok zayıf fibril yapısı oluştuğundan düşük kayma deformasyonu ile bu yapı bozulmuş ve Newtonian akışla sonuçlanmıştır. Tanecik hacim kesri $0,125$ için ise elektrik alan kuvveti artışı ile kayma gerilimi değerlerinde belirgin artışlar gözlenmiştir. Bu hacim kesri için düşük kayma hızlarında kayma gerilimi kayma hızı ile artarken orta kayma hızlarında oluşan zincir yapısının kayma deformasyonu ile bozulma hızı tekrar oluşma hızından düşük olduğu için kayma hızı ile kayma geriliminde azalma, daha sonra artan kayma hızı ile de kayma geriliminde artış gözlenmiştir. Üç boyutlu ağ yapısında eğer tanecikler yeterince etrafındaki tanecikler tarafından sarılmış ise kayma deformasyonu ile zincirler arası kopma ve tekrar oluşma prosesi aynı anda meydana geleceğinden; tanecik hacim kesri $0,25$ ve $0,5$ için elektrik alan kuvveti ile oluşan lifsi ya da ağ yapı orta kayma hızlarında kuvvetli bir yapı oluşturmuş ve belirli bir kayma hızı aralığında kayma gerilimi bir plato göstererek sabit kalmıştır. Yüksek kayma hızlarında ise elektrik alan etkisi ile oluşan bu yapı kırılmış ve kayma gerilimi kayma hızı ile lineer olarak artış göstermiştir.

Nanoçubuk-TiO₂'de, nanotanecik-TiO₂'ye göre kayma gerilimi ve viskozitede belirgin artışlar gözlenmiştir. Tanecik hacim kesri $0,625$ için nanotanecik-TiO₂'de elektrik alan kuvveti ile akış eğrisinde pek bir değişim gözlenmezken, nanoçubuk-TiO₂'de elektrik alan yokken $0,5$ Pa olan akma gerilimi $E = 3$ kV/mm'de 82 Pa değerine çıkmıştır. Gözlenen bu

farklılık tanecik geometrisi ile yakından ilişkilidir. Nanoçubuk-TiO₂ yüksek boy/en oranı sayesinde nanotanecik-TiO₂'ye göre daha fazla bağlantı noktasına sahip olduğundan elektrik alan doğrultusunda yönlenerak tanecikler arası daha kuvvetli elektrostatik etkileşimlerle zincir yapısı oluşturmuş ve büyük ölçüde mekanik direncini arttırarak daha yüksek akma gerilimine yol açmıştır. Tanecik hacim kesri arttıkça tanecikler arası elektrostatik etkileşimler arttığından akma gerilimi ve viskozite değerleri de artmıştır. Nanoçubuk-TiO₂ için E=3 kV/mm'de tanecik hacim kesri %0,625'de akma gerilimi 82 Pa iken %5'de 1050 Pa değerine ulaşmıştır. %5 tanecik hacim kesrinde nanotanecik-TiO₂ ise E=3 kV/mm'de 190 Pa akma gerilimi göstermiştir. Nanoçubuk-TiO₂'de elektrik alan ile oluşan zincir yapısının orta hızda uygulanan kayma deformasyonu ile bozulma hızı oluşma hızından düşük olduğu için kayma geriliminde düşme, daha sonra belirli bir kayma hızı aralığında zincir bozulma hızı ile oluşma hızı dengede olduğundan bir plato, ardından da artan kayma hızı ile hidrodinamik kuvvetler tanecikler arası etkileşim kuvvetlerine baskın hale geldiğinden kayma geriliminde artış gözlenmiştir. Bu etkinin tanecik hacim kesrinin artması ile azalma gösterdiği gözlenmiştir.

Nanotanecik-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂'nin PEDOT ile kaplanması sonucu elde edilen nanokompozitler tanecik yüzey özellikleri benzer olmasına rağmen birbirinden oldukça farklı akış davranışı sergilemişlerdir. Özellikle nanotanecik-TiO₂/PEDOT, nanotanecik-TiO₂'den daha zayıf ER aktiflik göstermiştir. Tanecik hacim kesri %2,5'e kadar nanotanecik-TiO₂/PEDOT ER aktiflik göstermemiştir. ϕ =%5 ve E=3 kV/mm şartlarında akma gerilimi 25 Pa değerine çıkabilmiştir. Nanotanecik-TiO₂/PEDOT'un nanotanecik-TiO₂'den daha düşük ER aktiflik göstermesinin nedenleri: (i) PEDOT'un kümeleşmiş nanotanecik-TiO₂ taneciklerini kaplaması ile artan tanecik boyutu ve beraberinde çökelmeme kararlılığının düşmesi, (ii) tanecik yüzey alanının azalması ile tanecikler arası etkileşimin düşmesidir. Dispersiyonların elektrik alan kuvveti altında mikroyapıları ayrıca optik mikroskop ile incelenmiş (Bkz Bölüm 4.11) ve düşük hacim kesrinde iki elektrot arasında tamamlanmamış zincir yapısı da bu yorumu desteklemektedir. Hong ve Jank (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, öğütme ve çözelti yer değiştirme metodu ile silikon yağında hazırlanan grafen oksit dispersiyonlarından öğütme yöntemi ile taneciklerin dispersiyonda kümeleşmiş bir şekilde dağılmasının çözelti yer değiştirme metodu ile hazırlanana göre çökelmeme kararlılığını 10 kat, ER aktivitesini ise 3 kat düşürdüğü rapor edilmiştir.

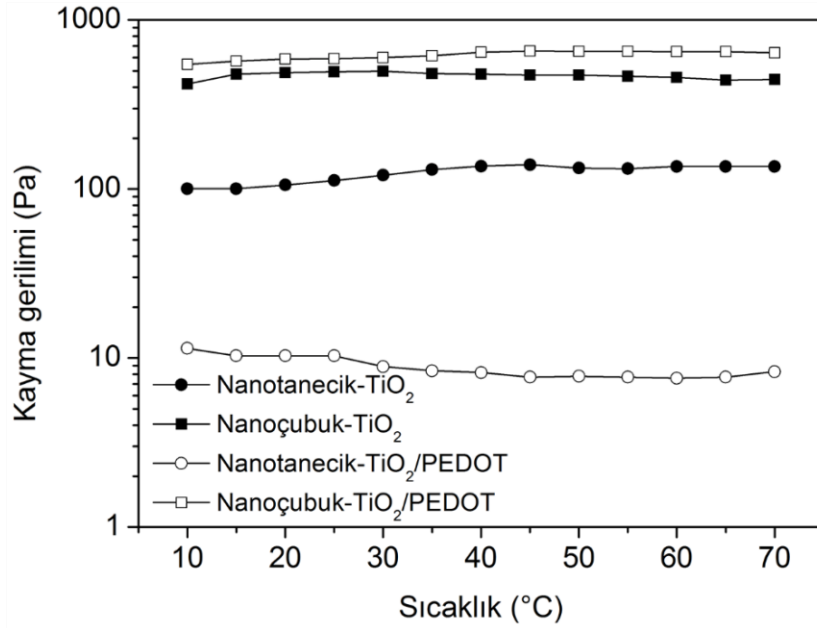
Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT düşük hacim kesrinde ve düşük elektrik alan kuvveti altında düşük kayma hızlarında kayma gerilimi düşüşü sergilerken, yüksek hacim kesri ve yüksek elektrik alan kuvveti değerlerinde gözlenen kayma gerilimi azalmasının daha yüksek kayma hızı bölgesine kaydığı gözlenmiştir. Yine de $E=3$ kV/mm altında en düşük hacim kesri değerinde dahi elde edilen akma gerilimi nanotanecik-TiO₂'in en yüksek hacim kesrinde elde edilen kayma gerilimi değeri ile yaklaşık olarak aynıdır. %5 tanecik hacim kesrinde geniş bir kayma hızı aralığında tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimler hidrodinamik kuvvetten baskın olduğundan elektrik alan ile elektrotlar arasında oluşan yapı korunmuş, artan kayma deformasyonu ile hidrodinamik kuvvetler elektrostatik kuvvetleri yenerek kayma geriliminin düşmesine ve ardından yüksek kayma hızlarında da oluşan yapının bozulmasına neden olmuştur. Ayrıca ER aktiflik gösteren örneklerde elektrik alan ve derişim artması ile viskozitelerinde artışlar gözlenmiştir. Kayma hızı ile viskozitelerinde gözlenen azalma kayma incelmesi davranışı göstermelerinden kaynaklanmaktadır.

Nanoçubuk-TiO₂ ile nanoçubuk-TiO₂/PEDOT karşılaştırıldığında nanokompozitin elektrik alanı altında daha yüksek akma gerilimi değerlerine ulaştığı görülmektedir. Bu da tanecikler arası elektrostatik etkileşimlerin daha güçlü olduğunu göstermektedir. Tanecikler arası elektrostatik etkileşim polarize olabilirlikle ilişkilendirilebilir. Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi en yüksek polarize olabilirlik değerine ($\Delta\epsilon=1,68$) nanoçubuk-TiO₂/PEDOT ile ulaşılmıştır (Bkz Bölüm 4.9). Tanecik geometrisinin çubuk yapıda olması ve PEDOT ile elektrostatik özelliklerinin geliştirilmiş olması ara yüzey polarizasyonunu arttırmış ve neticede elektrik alan ile daha güçlü yapı oluşturmuştur.

4.12.3. Elektoreolojik aktivite üzerine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık ER aktiviteyi etkileyen etkenlerden bir diğeridir. Sıcaklığın ER performansı pozitif veya negatif yönde etkilemesine çeşitli faktörler neden olur: (i) artan sıcaklık kaçak akım yoğunluğunu, dielektrik sabitini ve iletkenliği artırır ve bu da tanecik polarizasyonunu arttırarak ER performansını arttırıcı etki yapar fakat kaçak akım yoğunluğu ve iletkenliğin çok artması ER performansı düşürür, (ii) artan sıcaklık dağılmış taneciklerin termal hareketini artırır ve bu da kararlılığı düşürür ve ER performansı düşürür, (iii) sıcaklığın artması ile azalan ortam viskozitesi elektrik alan ile taneciklerin yönlenmesini ve zincir yapısı oluşturmasını kolaylaştırır ve ER performansı arttırır (Kim,

2007; Ko, 2012). Sonuç olarak sıcaklığın ER performansa etkisi o sıcaklıkta hangi arttırıcı ya da azaltıcı etkinin baskın olduğuna bağlıdır. Sıcaklığın nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotanecik-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonların kayma gerilimi üzerine etkisi Şekil 4.24’de görülmektedir.



Şekil 4.24. Nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotanecik-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonların kayma geriliminin sıcaklık ile değişimi ($\phi=5\%$, $\dot{\gamma}=3 \text{ s}^{-1}$, $E=2 \text{ kV/mm}$)

Sıcaklık artışı ile nanotanecik-TiO₂/PEDOT dispersiyonun kayma geriliminin az da olsa azalma gösterdiği görülmektedir. Bu duruma sıcaklık artışı ile taneciklerin termal hareketindeki artışın ve kolloidal kararlılığın azalmasının neden olduğu düşünülmektedir.

Nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonlarında ise sıcaklık artışı ile artan polarize olabilirlik baskın gelmiş ve kayma gerilimi değerleri artış göstermiştir. Yine de tüm örneklerde kayma geriliminde aşırı artışlar ya da azalışlar gözlenmemiştir.

Na-titanat-nanotüp/SO ve H-titanat/SO dispersiyonların ER aktiviteleri üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği bir çalışmada Na-titanat-nanotüp/SO dispersiyonunda sıcaklık ile artan dielektrik özelliklerinin polarizasyonu arttırması sonucu kayma geriliminde artışlar gözlenirken, H-titanat/SO dispersiyonun sıcaklık artışı ile dielektrik özelliğinde az miktarda artış gözlenmesi ve termal aktarımın elektrik alan ile oluşan fibril yapıyı

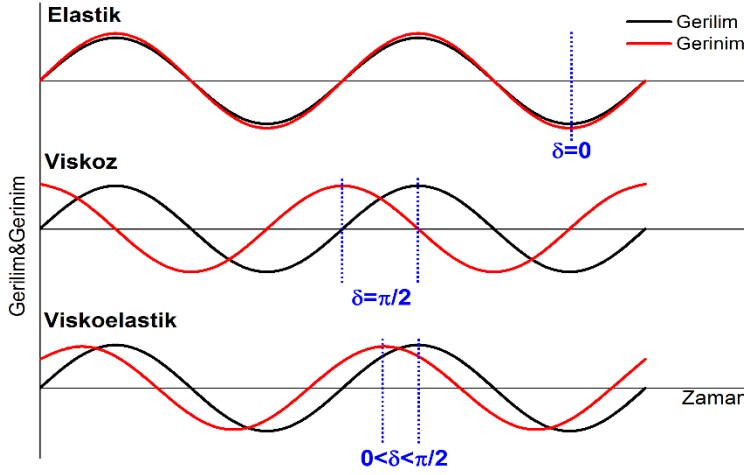
bozmasının kayma geriliminde azalmaya neden olduğu rapor edilmiştir (Yin, 2008). Kim ve diğerlerinin rapor ettiği bir çalışmada DBSA-polianilin/SO dispersiyonların kayma gerilimi değerlerinin sıcaklık ile artması, sıcaklık ile artan iletkenlik değerlerine ve artan tanecik polarizasyonuna atfedilmiştir (Kim, 2007). Bir başka çalışmada su ile aktive edilmiş selüloz/SO dispersiyonunda ise sıcaklık artışı ile kaçak akım yoğunluğunun arttığı ve 35°C'ın üzerinde selülozun yüksek iletkenlik göstermesinden polarizasyonun düşmesi ve termal kuvvetlere nazaran tanecikler arası çekme kuvvetlerin zayıflamasının zincir oluşumunu bozduğu ve ER aktiviteyi azalttığı rapor edilmiştir (Zhang, 2005).

4.12.4. Viskoelastik özelliklerin belirlenmesi

Dinamik viskoelastik özellikler ER akışkanlarda önemli reolojik parametrelerden bir diğeridir. Soft malzemeler saf elastik katı ve saf viskoz sıvı arasında mekanik özellik sergilediklerinden mekanik davranışlarını karakterize etmek karmaşıktır. Dinamik viskoelastik (osilasyon) ölçümler malzemenin yapısal ve dinamik özelliklerini anlama açısından önemli bilgiler verir. Dinamik viskoelastik ölçümlerde iki plaka arasındaki örneğe belirli bir frekansta sinüsoidal kayma deformasyonu uygulanır. Ölçümün gerilim ya da gerinim kontrollü olmasına bağlı olarak, malzeme içinde oluşan gerinim ya da gerilim ölçülür.

Belirli bir frekans değerinde zamana bağlı gerilim tepkisini ölçmek malzemenin farklı davranışlarını göz önüne serer. Eğer malzeme ideal katı ise gerilim gerinim deformasyonu ile doğru orantılı olarak değişir ve Şekil 4.25'de görüldüğü gibi uygulanan sinüsoidal gerinim deformasyonu ile aynı fazda kalır (faz kayma açısı $\delta=0$). Saf viskoz sıvılarda ise gerilim gerinim deformasyonu hızı ile doğru orantılıdır ve orantı sabiti sıvının viskozitesine eşittir. Bu durumda gerilim ve gerinim faz dışıdır ve faz kayma açısı $\delta=\pi/2$ dir. Viskoelastik malzemelerde sıvı ile katı arasında davranış sergilemesi nedeni ile gerilim ve gerinim arasında faz kayma açısı $0<\delta<\pi/2$ olacak şekilde gözlenir. Belirli bir frekansta viskoelastik malzemenin davranışı katımsı hal ile ilgili olan elastiklik modülü (G' , deformasyon prosesi süresince malzeme içinde depolanan deformasyon enerjisinin göstergesi) ve sıvımsı hal ile ilgili olan viskoz modülü (G'' , deformasyon prosesi süresince malzemenin kullandığı deformasyon enerjisinin göstergesi) ile karakterize edilir.

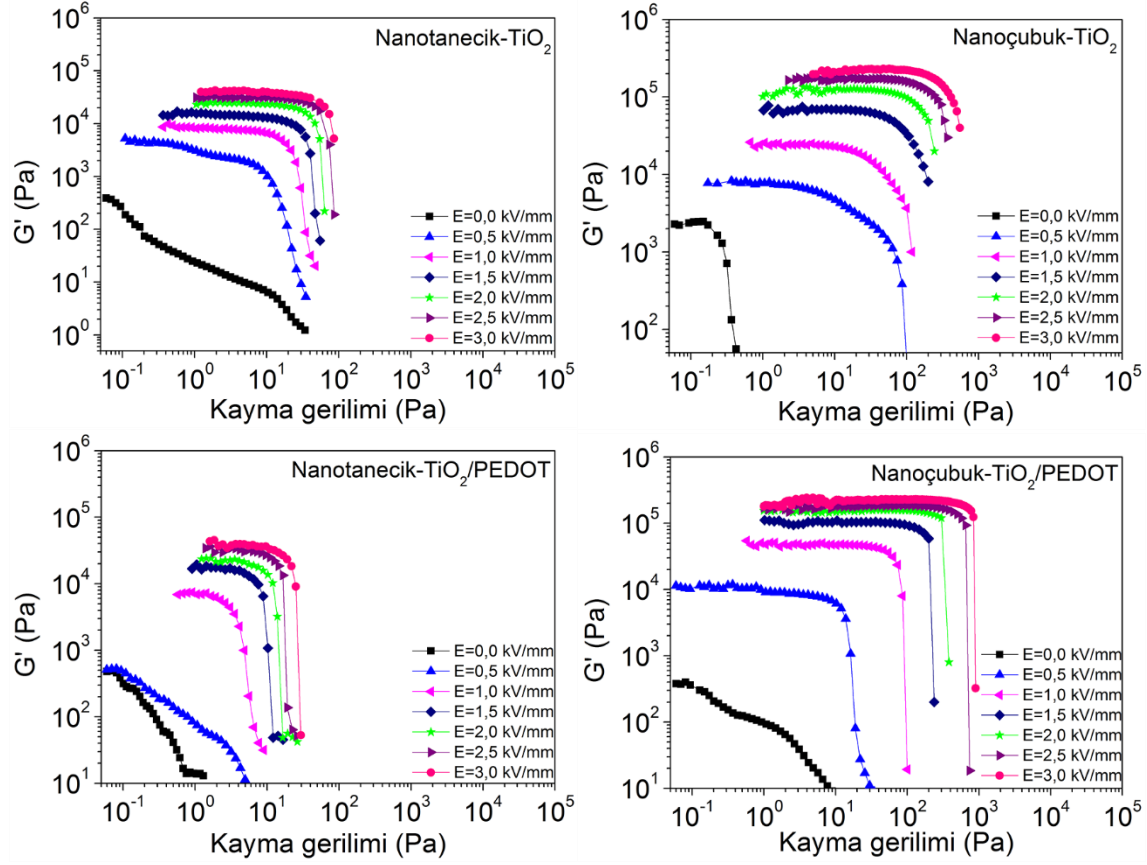
Sinüsodial gerinim deformasyonu $\gamma(t)=\gamma_0\sin(\omega t)$ ve gerilim tepkisi ise $\tau(t)=G'(\omega)\gamma_0\sin(\omega t)+G''(\omega)\gamma_0\cos(\omega t)$ (ω : açısal frekans) eşitlikleri ile verilir.



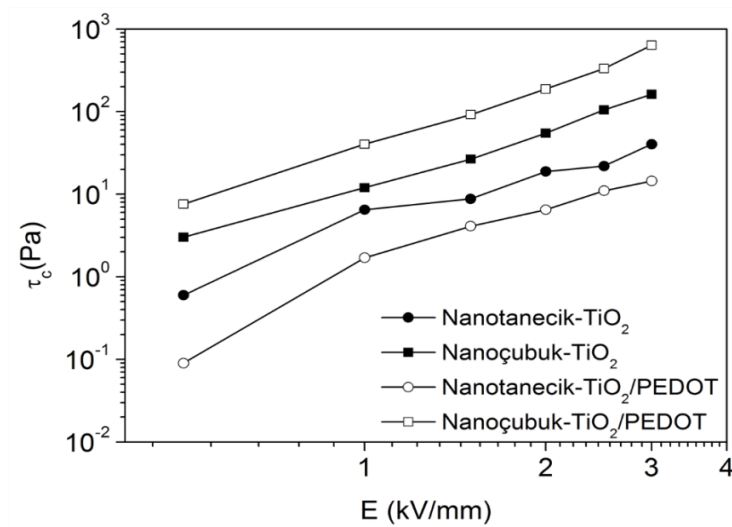
Şekil 4.25. Elastik katı, viskoz sıvı ve viskoelastik malzemelerin sinüsodial gerinim deformasyonuna gerilim tepkisinin şematik gösterimi

Dinamik modül değerlerinin frekansa bağlılığı, malzeme yapısı içinde değişime yol açmayacak ve modül değerlerinin deformasyona bağlı olmadığı lineer viskoelastik bölgede incelenmelidir. Bu bölgede G' ve G'' belirli bir gerilim aralığında sabit kalır ve malzeme içindeki deformasyon tersinirdir. Gerilim değeri bu bölgeyi aştığında G' ve G'' yapı içinde meydana gelen tersinmez değişimler nedeni ile genellikle hızlı bir şekilde azalır. Bu nedenle %5 sabit tanecik hacim kesrindeki her malzeme için dinamik viskoelastik ölçümlerden önce sabit frekansta ($f=1$ Hz) ve farklı elektrik alan kuvvetlerinde gerilim taraması yapılarak lineer viskoelastik bölgeler tespit edilmiştir (Şekil 4.26). Her malzeme için elastiklik modülünün sabit kaldığı maksimum gerilim değeri τ_c (kritik kayma gerilimi) belirlenmiş ve elektrik alan kuvveti ile değişimi Şekil 4.27'de verilmiştir. Elektrik alan yokken, tüm örneklerde G' değeri hem çok küçük hem de çok düşük kayma gerilimi değerlerine kadar sabit kalmıştır. Elektrik alan arttıkça G' değerleri belirgin bir şekilde artmasının yanında τ_c değerleri de artmıştır. Dispersiyonlara τ_c değerinden büyük gerilim uygulanması yapının bozulmasına yol açmış ve belli bir değerden sonra fibril yapının yıkılması ile G' değerleri hızlıca azalmış ve elastiklik özelliğinin yitirilmesine yol açmıştır. Ayrıca elektrik alan kuvveti arttıkça geniş bir gerilim aralığında malzeme içindeki deformasyonlar çok küçük olup elektrik alan ile oluşan fibril ya da ağ yapıda değişikliğe yol açmadığı ve G' değerlerinin deformasyondan bağımsız olduğu söylenebilir. Bir önceki bölümde elde edilen verilere paralel olarak G' değerleri karşılaştırıldığında benzer şekilde

$G'_{\text{nanoçubuk-TiO}_2/\text{PEDOT}} > G'_{\text{nanoçubuk-TiO}_2} > G'_{\text{nanotanecik-TiO}_2} > G'_{\text{nanotanecik-TiO}_2/\text{PEDOT}}$ olarak sıralandığı belirlenmiştir.



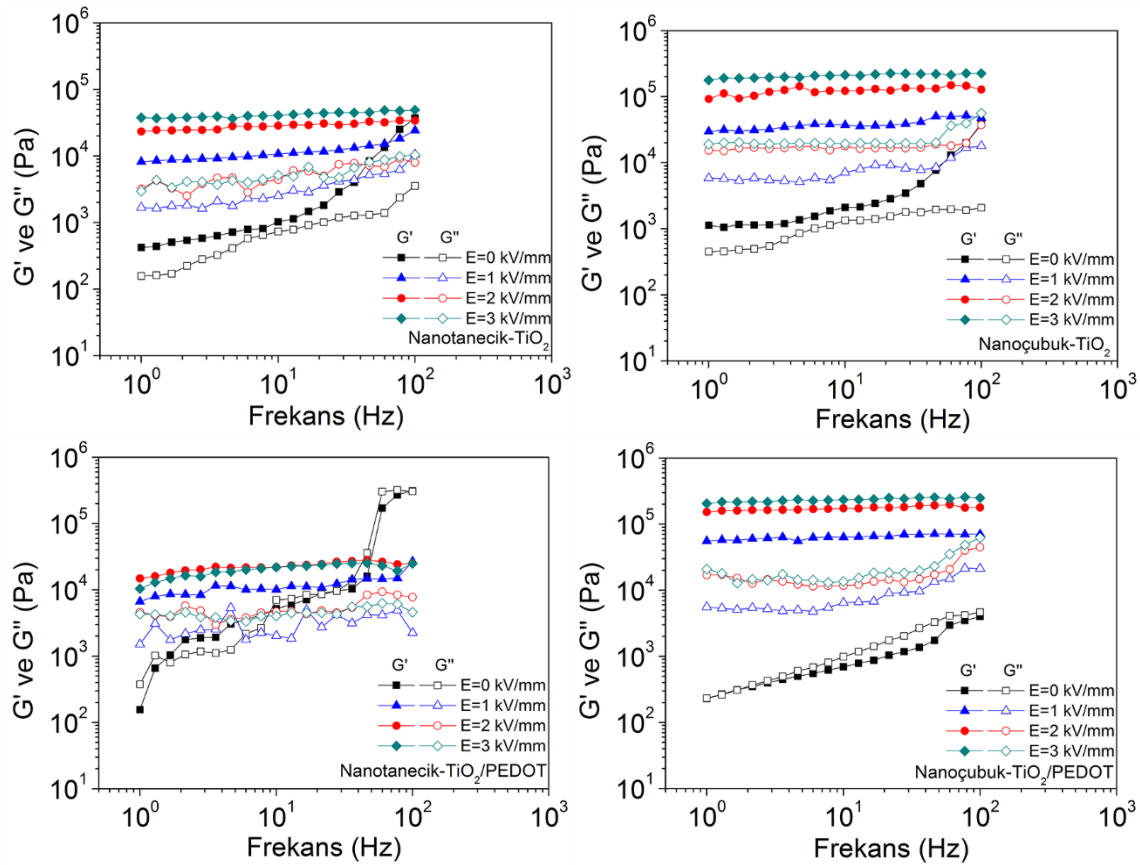
Şekil 4.26. Nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotanecik-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonların çeşitli elektrik alan kuvveti altında kayma gerilimi ile elastiklik modülün değişimi ($f=1$ Hz, $\phi=5\%$, $T=25^\circ\text{C}$)



Şekil 4.27. Elektrik alan kuvvetinin kritik gerilim (τ_c) üzerine etkisi ($f=1$ Hz, $\phi=5\%$, $T=25^\circ\text{C}$)

Farklı elektrik alan kuvveti altında sabit hacim kesrindeki dispersiyonların G' ve G'' değerlerinin frekansa bağılılığı Şekil 4.28'de verilmiştir. 1-100 Hz aralığında frekans taraması her bir örnek için lineer viskoelastik bölgede incelenmiştir. Dinamik modül değerlerinin frekansa bağılılığına jelleşme süreci ve sol-jel geçişini incelemeye başvurulur. G' ve G'' arasındaki ilişki malzeme katımsı halde iken $G' > G''$, jelimsi halde iken $G' \approx G''$ ve sıvımsı halde iken $G'' < G'$ olacak şekildedir (Zou, 2011). $G' = G''$ olduğu frekans değeri ise jelleşme noktasıdır yani bu kesişim noktasında viskoelastik tepki yarı viskoz yarı katı karakter sergiler. Ayrıca dinamik viskoelastik ölçümler malzemenin titreşim sönümleme özellikleri hakkında da bilgi verir. Malzemede geniş frekans aralığında G' sabit ve $G' > G''$ ise titreşim yapı içinde o kadar iyi depolanabiliyor ve malzeme o kadar iyi titreşim sönümleyebiliyor demektir.

Elektrik alan yokken nanotanecik-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂ dispersiyonlarında G' değerleri G'' değerlerinden biraz yüksek çıkarken G' ve G'' frekansla artmış ve bir plato gözlenmemiştir. Bu durum malzemenin zayıf bir elastik davranış sergilediğini gösterir. Derişimin ve tanecik-tanecik etkileşimlerinin yüksek olması nedeni ile dispersiyon viskoelastik katı gibi davranmıştır. Nanotanecik-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonlarında ise artan frekansla viskoz kuvvetler baskın olmuş, viskoelastik sıvı davranışı sergilemişlerdir ve orta frekans değerlerinde jelimsi halden sıvımsı hale geçiş gerçekleşmiştir. Elektrik alan uygulanması ile tüm örneklerde G' değerleri G'' değerlerinden belirgin bir şekilde baskın hale gelmiş ve artan elektrik alan kuvveti ile G' artış göstermiştir. Ayrıca yüksek elektrik alan kuvvetlerinde G' değerlerinin incelenen frekans aralığında frekanstan bağımsız olduğu görülmektedir. Bu da elektrik alan ile oluşan üç boyutlu ağ yapının etkin bir şekilde tanecik-tanecik üzerinden elastik kuvveti ilettiğini ya da dağıttığını gösterir (He, 2009). Çubuk geometrisi tanecikli olanlara kıyasla aynı elektrik alan kuvveti altında daha yüksek G' değerlerine sahiptir. Frekanstan bağımsız daha yüksek G' değerleri daha güçlü yönlenmiş üç boyutlu yapıların ve tanecik-tanecik etkileşimlerinin karakteristik özelliği olup aynı zamanda karmaşık dentrit benzeri ağ yapı oluşturabilme eğilimli çubuk yapı ile zincir yapısı oluşturma eğilimli tanecikli yapıya göre deformasyona karşı daha güçlü ve sağlam yapı oluşturmuştur (Tsuda, 2007).

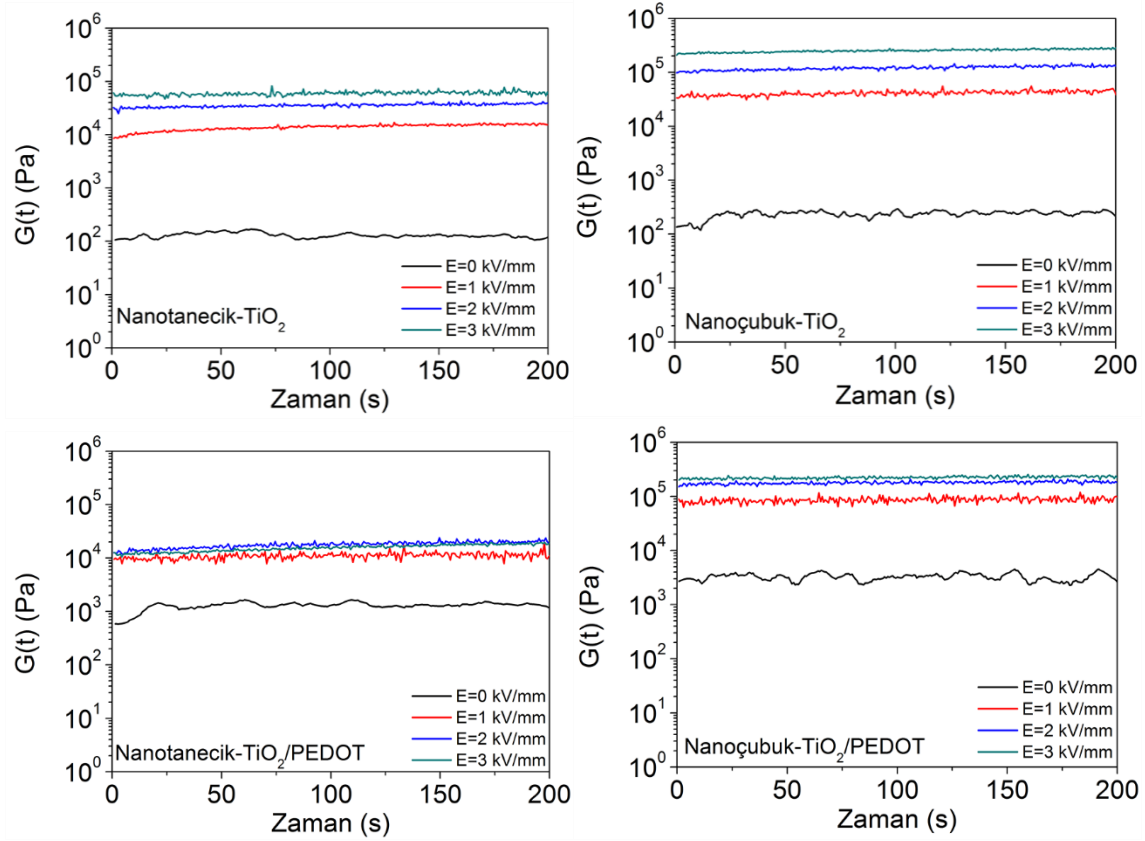


Şekil 4.28. Nanotanecek-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotanecek-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonların çeşitli elektrik alan kuvveti altında frekans ile G' ve G'' değerlerinin değişimi ($\phi=5\%$, $T=25^\circ\text{C}$)

Ayrıca çeşitli elektrik alan kuvveti altında dispersiyonların viskoelastiklik özelliklerinin zamanla değişimini incelemek amacı ile durulma modülü, $G(t)$ değeri Schwarzl eşitliği (Eş.4.9) kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 4.29'da verilmiştir.

$$G(t) \cong G'(\omega) - 0,56G''(\omega/2) + 0,20G''(\omega) \quad (4.9)$$

Durulma modülü değerleri elektrik alan kuvveti artışı ile artmış, incelenen zaman aralığında sabit kalmıştır. Bu durum da dispersiyon içindeki yapının incelenen gerilim altında (lineer viskoelastik bölge) bozulmadığını, korunduğunu ve tanecikler arası etkileşim kuvvetlerinin güçlü olduğunu göstermiştir (Zhang, 2013).



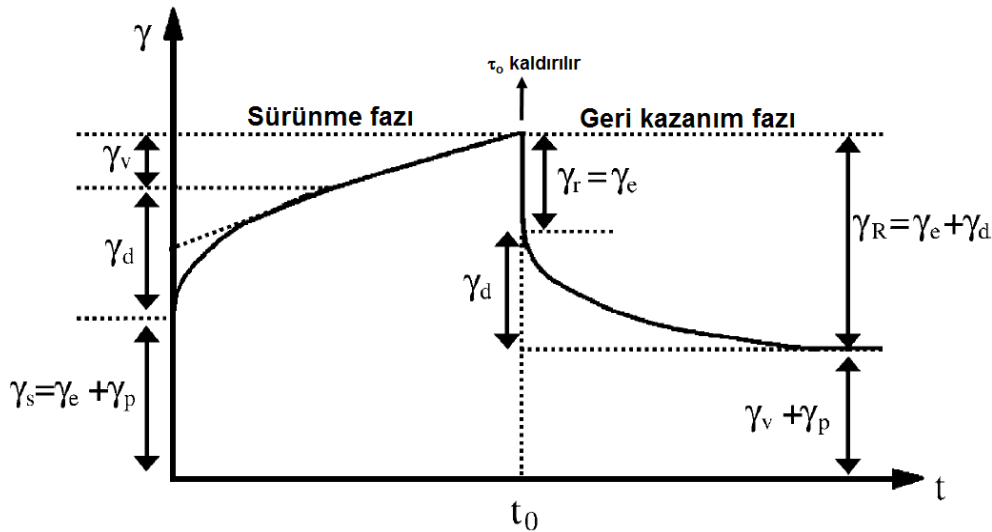
Şekil 4.29. Nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotanecik-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonların çeşitli elektrik alan kuvveti altında durulma modülü değerlerinin zamanla değişimi ($\phi=5\%$, $T=25^\circ\text{C}$)

4.12.5. Sürünme-geri kazanım özelliklerinin belirlenmesi

Bir malzemede gerilime ve gerinime bağlı davranışın yanı sıra zamana bağlı davranışın da malzemeyi karakterize etmede göz önüne alınması gerekir. Sürünme-geri kazanım testine malzemenin zaman bağımlı doğasını incelemeye başvurulur. Sürünme-geri kazanım özellikleri sabit yük altında kalmayı gerektiren bazı mühendislik uygulamalarında başvuru kritik değerlendirme parametrelerinden bir tanesidir (Xu, 2012). Sürünme deneylerinde, izotermal şartlar altında malzemeye anlık sabit gerilim uygulanır ve uygulanan süre boyunca gerinimin zamanla değişimi kaydedilir. Geri kazanım kısmında ise malzemeye uygulanan anlık gerilim kaldırılır ve zamana bağlı gerinimdeki değişimler izlenir. Malzemenin sürünme testine göstereceği tepki (zincirlerin yeniden düzenlenme hareketleri) malzemenin moleküler yapısına, gerilimin büyüklüğüne ve uygulanma süresine, sıcaklığa ve morfolojik yapının amorf veya kristalin olmasına bağlıdır. Bazı polimerik malzemelerde sürünmenin kalıcı ve tersinmez olmasının nedeni amorf

bölgelerdeki moleküler kaymalar (molekül yapı taşlarının yerlerinden oynaması) ve kristalin bölgelerde gerçekleşen yeniden düzenlenmelerdir (Genovese, 2007).

İdeal elastik bir malzemeye sabit gerilim uygulandığında malzemede bir gerinim oluşur ve uygulanan gerilim boyunca bu gerinim değeri zamanla değişmez, sabit kalır. Uygulanan gerilim ile malzemede ortaya çıkan gerilim arasında lineer bir ilişki vardır. Gerinim kaldırıldığında gerinim tersinir olarak kaybolur. Diğer taraftan ideal viskoz bir malzemeye sabit bir gerilim uygulandığında malzemede oluşan gerinim uygulanan gerilim süresince lineer olarak artar yani malzeme akış gösterir. Gerilim kaldırıldığında ise o noktada ulaşılan gerinim değeri sabit kalır ve zamanla değişmez.



Şekil 4.30. Bir viskoelastik malzemede sürünme-geri kazanım eğrisinin şematik gösterimi

Viskoelastik malzemelerde ise elastik ve viskoz gerinimlerin her ikisi de gözlenir. Viskoelastik malzemelerde sürünme-geri kazanım eğrisi (Şekil 4.30) sürünme fazı ve geri kazanım fazı olarak iki kısımda incelenecek olursa, sürünme fazında malzemeye belirli bir süre boyunca sabit gerilim (τ_0) uygulanır ve zamanla gerinimdeki değişim üç bileşenin katkısı ile şu şekilde ifade edilir:

$$\gamma_c(t) = \gamma_s + \gamma_d(t) + \gamma_v(t) \quad (4.10)$$

Bu eşitlikte, $\gamma_c(t)$ sürünme gerinimi, γ_s anlık gerinim, $\gamma_d(t)$ geciken gerinim ve $\gamma_v(t)$ viskoz akış gerinimini ifade etmektedir. Lineer viskoelastik malzemede, γ_s tersinir olup malzemenin elastiklik özelliğini temsil etmekte ve geri kazanımda γ_e olarak ifade

edilmektedir. İkinci bileşen γ_d , geciken elastik gerinimi temsil eder ve zamana bağlı azalan bir eğilim gösterir. Tamamen geri kazanım zaman gerektirir ve bu durum polimerik malzemede zincir çözülmesine atfedilebilir. Üçüncü bileşen γ_v , gerinimin tersinmez bileşeni olan viskoz akışa karşılık gelip, lineer viskoelastik akışkanlarda lineer olarak artış gösterir. Lineer olmayan viskoelastik malzemede ise γ_s elastik ve plastik bileşenleri içerir ve γ_v gibi gerilim kaldırıldığında geri kazanılamaz. Geri kazanım fazında ise, malzeme üzerindeki gerilim kaldırılır ve anlık elastik tepki hemen, geciken elastik tepki ise kademeli olarak geri kazanılır. Bu nedenle zamana bağlı geri kazanılan gerinim $\gamma_R(t)$ Eş. 4.11'deki gibi ifade edilir:

$$\gamma_R(t) = \gamma_e + \gamma_d(t) \quad (4.11)$$

Lineer viskoelastik malzemelerde γ_s gerilim kaldırıldığı zaman tamamen geri kazanılır ($\gamma_s = \gamma_e$). Ancak lineer olmayan viskoelastik malzemelerde γ_s elastik (γ_e) ve plastik (γ_p) bileşenleri içerir ($\gamma_s = \gamma_e + \gamma_p$) ve γ_v gibi gerilim kaldırıldığında geri kazanılmaz (Li, 2003; Chotpattananont, 2006).

Dispersiyonlar için uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak Eş. 4.12 kullanılarak hesaplanan % geri kazanılan gerinimler Çizelge 4.5'de verilmiştir.

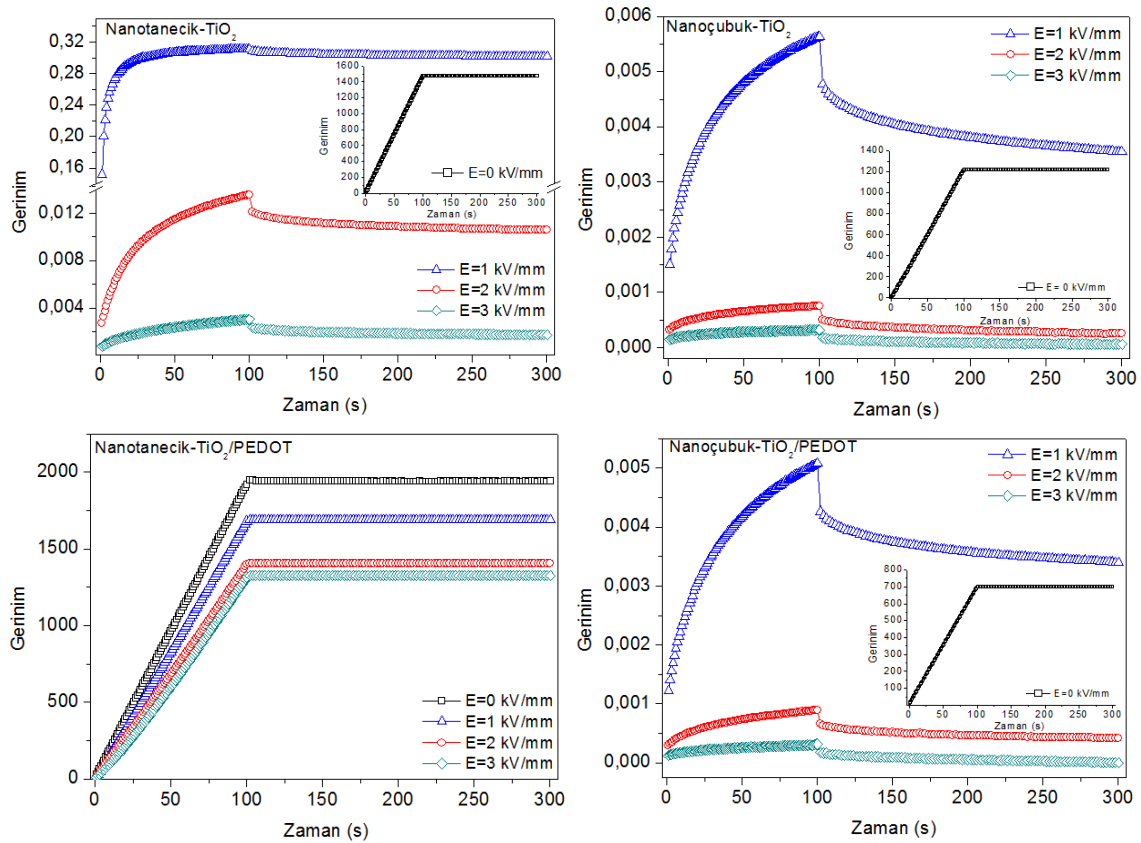
$$\% \text{ geri kazanılan gerinim} = \frac{\gamma_i - \gamma_f}{\gamma_i} \times 100 \quad (4.12)$$

Bu eşitlikte, γ_i uygulanan gerilimin kaldırılmasından önceki toplam gerinimi ve γ_f gerinim kaldırıldıktan sonra belirlenen son gerinim değerini ifade etmektedir (Cho, 2004).

Sürünme-geri kazanım deneylerinde, nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotanecik-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonlarına çeşitli elektrik alan kuvveti altında $t=100$ s süre ile $\tau_0=30$ Pa sabit bir gerilim uygulanmış ve zaman ile deformasyon (gerinim, γ) ölçülmüş ardından uygulanan gerilim kaldırılarak zaman ile malzemedeki gerinim izlenmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 4.31'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Dispersiyonların % geri kazanılan gerinim değerleri

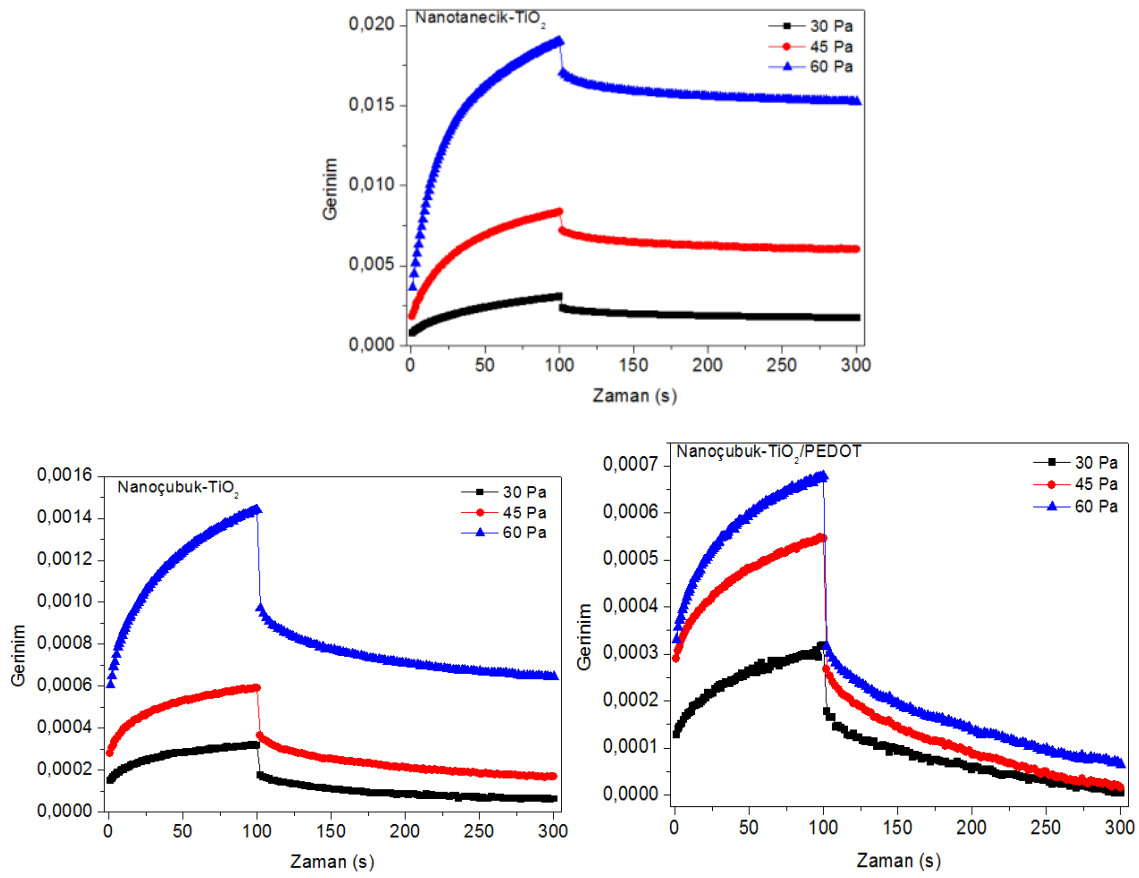
Malzeme ($\varphi=5\%$)	Geri kazanım (%)					
	$\tau_0=30$ Pa				$\tau_0=45$ Pa	$\tau_0=60$ Pa
	E=0 kV/mm	E=1 kV/mm	E=2 kV/mm	E=3 kV/mm	E=3 kV/mm	E=3 kV/mm
Nanotaneçik-TiO ₂	0	3	22	43	28	20
Nanoçubuk-TiO ₂	0	37	67	80	72	55
Nanotaneçik-TiO ₂ /PEDOT	0	0	0	0	-	-
Nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT	0	33	54	98	96	90

Şekil 4.31. Nanotaneçik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotaneçik-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonların çeşitli elektrik alan kuvveti altında sürünme-geri-kazanım eğrileri ($\varphi=5\%$, $\tau_0=30$ Pa, $T=25^\circ\text{C}$)

Tüm örneklerde uygulanan gerilim ile elektrik alan yokken gerinim gerilim kaldırılana kadar lineer olarak artmış ve gerilim kaldırıldığında ise o noktaya kadar ulaşılan gerinim değeri sabit kalmış olup zamanla değişmemiştir. Bu da elektrik alan yokluğunda uygulanan gerilim ile teste tabi tutulan malzemelerin viskoz bir malzeme gibi davrandığını ve akış gösterdiğini ifade eder. Viskoz malzemelerde deformasyon kalıcı olup geri kazanım gözlenmemiştir. Yine de elektrik alan yokken en düşük deformasyon değerine nanoçubuk-TiO₂/PEDOT nanokompozitinde ulaşılmıştır. Uygulanan sabit gerilim değeri (30 Pa)

nanotanecik-TiO₂/PEDOT'un elektrik alan altındaki akma gerilimlerinden yüksek olduğundan incelenen tüm elektrik alan kuvveti altında viskoz akış gerçekleşmiş ve geri kazanım tespit edilememiştir. Uygulanan gerilim değeri (30 Pa) nanotanecik-TiO₂/PEDOT dispersiyonun uygulanan her bir elektrik alan kuvveti ($E=1, 2$ ve 3 kV/mm) altındaki akma gerilimi değerinin üzerinde olduğu için tanecik fibril yapısı bir konfigürasyondan diğerine geçerken uygulanan gerilim enerjisi tamamen tanecik hareketi ile dağıtılır. Bunun yanında elektrik alan artışı ile sürünme gerinimi değerlerinde düşme gözlenmesi nanotanecik-TiO₂/PEDOT taneciklerin elektrik alan ile yönelmiş yapı göstermesinden kaynaklanmaktadır. Elektrik alan yokken rastgele dispers olmuş taneciklere göre yönelmiş taneciklerin oluşturduğu lifsi yapının sıvının akışını ya da tanecik hareketlerini kısıtlayıcı etkisinden dolayı deformasyonda azalma gözlenmiştir. Nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonları için 30 Pa tüm elektrik alan altındaki akma gerilimi değerlerinden düşüktür. Şekil 4.31'e bakıldığında nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonların sürünme eğrilerinin anlık gerinim, geciken gerinim ve viskoz gerinim olmak üzere üç kısım içerdiği görülmektedir. Ayrıca $E=3$ kV/mm'deki geri kazanım eğrilerine bakıldığında örneklerin üzerlerine uygulanmış olan 30 Pa gerilimin kaldırılması ile daha yavaş geri kazanım prosesi izlediği, anlık elastik geri kazanım gösterdiği ve $\gamma_s \approx \gamma_e$ olduğu için bu gerinim seviyesinde ve bu elektrik alan altında lineer viskoelastik davranış gösterdiği söylenebilir. Daha düşük elektrik alan kuvvetlerinde nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonlarında lineer olmayan viskoelastik davranış tespit edilmiştir. Elektrik alan kuvveti artışı ile malzeme içinde oluşan gerinim değerlerinde azalma ve geri kazanılan gerinimde de artma gözlenmektedir. Bu nedenle plastik gerinim azalırken, elastik gerinim elektrik alan kuvveti artışı ile artmaktadır. Elektrik alan kuvveti arttıkça her iki elektrotla temasta olan fibril yapılar artar ve sonuç olarak elastik tepki artar, viskoplastik tepki azalır.

Uygulanan gerilimin sürünme-geri kazanım üzerine etkisini incelemek için nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonlarına sabit elektrik alan kuvveti altında ($E=3$ kV/mm) $t=100$ s, $\tau=30$ Pa, 45 Pa ve 60 Pa sabit gerilim uygulanmış, zaman ile deformasyon (gerinim, γ) ölçülmüş ve daha sonra uygulanan gerilim kaldırılarak zaman ile malzemedeki gerinim izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar sırası ile Şekil 4.32'de verilmiştir. Uygulanan gerilim arttıkça anlık gerinim ve plastik gerinim değerleri artmış ve geri kazanılan gerinim değerleri ise düşmüştür.



Şekil 4.32. Nanotanecek-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonların çeşitli gerilim altında sürünme-geri-kazanım eğrileri ($\phi=5\%$, $E=3$ kV/mm, $T=25^\circ\text{C}$)

Yüksek gerilimlerdeki plastik tepki, sadece bir elektrotla temasta olan ve hiçbir elektrotla temasta olmayan zincirleri içeren kalın fibril yapıların varlığına atfedilmiştir. Elektrotlar ile temasta olan zincirler elastik tepkiden sorumludur. Temasta olmayanlar ise tanecik hareketi üzerinden enerjinin dağıtılmasından sorumludur. Uygulanan gerilim arttıkça, oluşan gerilim malzeme içinde oluşan plastik tepki artışı ile dağıtılır (Otsubo, 1994).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Alkali hidrotermal yöntem ile nanotanecik-TiO₂'den yola çıkılarak elde edilen nanoçubuk-TiO₂ ve nanotanecik-TiO₂ yüzeyleri önce aminosilanlama ile amin sonlu; ardından da 3-tiyofenasetik asit ile muamele sonucu tiyofen sonlu olacak şekilde modifiye edilmiştir. Tiyofen bağlanmış TiO₂ tanecikleri varlığında 3,4-etilendioksitiyofen yüzeyde polimerleştirilerek kovalent bağlı, çekirdek/kabuk yapılı, tanecikli ve çubuk geometrilerde TiO₂/PEDOT iletken hibrit nanokompozitleri sentezlenmiştir. Sentezlenen örnekler yapısal, morfolojik, termal, elektriksel ve kolloidal olarak çeşitli yöntemler ile karakterize edilmiş ve başarı ile nanokompozitlerin elde edildiği sonucuna varılmıştır.
2. Örneklerin ζ -potansiyelleri üzerine çeşitli değerliklerdeki anyonik ve katyonik elektrolitlerin etkileri elektrokinetik ölçümler ile araştırılmış ve mono-valent NaCl derişimindeki artışın genel olarak numunelerin ζ -potansiyellerini daha pozitif bölgeye kaydırarak düşürdüğü ancak yüzey yükünün işaretini değıştirmedeğđ; di-valent SO₄²⁻ iyonların örneklerin ζ -potansiyeli değęerlerini daha negatif bölgeye ve artan SO₄²⁻-derişimi ile de pozitif yüzey yüküne sahip olan numunelerin ζ -potansiyellerini negatif değęerlere kaydırdeğđ; di-valent BaCl₂ derişimindeki artışın örneklerin negatif ζ -potansiyeli değęerlerinden başlayıp, artan BaCl₂ derişimi ile ζ -potansiyellerini düşürüp pozitif bölgeye kaydırdeğđ, belirli bir derişimden sonra ise numunelerin yüzey yükü işaretlerini değıştirerek pozitif ζ -potansiyelleri gözlenmesine sebep olduğđ; tri-valent AlCl₃'ün yüzey yükü negatif olan örneklerin ζ -potansiyellerini pozitive çevirirken pozitif olanların ζ -potansiyellerini de belirgin bir şekilde daha yüksek pozitif ζ -potansiyeli değęerlerine çıkardığı sonucuna varılmıştır.
3. Çalışılan 4 tane numunenin ζ -potansiyelleri üzerine anyonik (SDS), katyonik (CTAB) ve non-iyonik (Triton-X) yüzey aktif maddelerin etkileri araştırılmış nanotanecik-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂ dispersiyon ortamlarına eklenen SDS ve CTAB ile ζ -potansiyeli değęerlerinin sırasıyla daha negatif ve daha pozitif değęerlere kaydığı; Triton-X ilavesiyle ζ -potansiyeli değęerlerinin pek değışmediğđ; nanotanecik-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT nanokompozit örneklerinde ise CTAB ve SDS yüzey aktif maddeleri için benzer durumlar söz konusu iken non-iyonik Triton-

X'in artan derişimleri ile nanokompozitlerin ζ -potansiyeli değerlerinde negatif bölgeye kaymaların olduğu sonucuna varılmıştır.

4. Sıcaklık artışının nanotanecik-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂'nin ζ -potansiyellerinde yüzey yükü değişimine neden olmadığı; nanokompozitlerin yapılarında karşıt iyon olarak bulunan DBSA'nın sıcaklık artışıyla çözünürlüğünün artması ile çözeltiye geçerek tanecik yüzeyinde hidrofobik-hidrofobik etkileşimler ile adsorbe olup nanokompozitlerin yüzey yükünü değiştirdiği ve yüzey potansiyelini negatife kaydırđıęı sonucuna varılmıştır.
5. ER dispersiyonların dielektrik spektrumları Cole-Cole eşitliği ile fit edilmiş ve elde edilen dielektrik parametrelerden en yüksek $\Delta\epsilon$ değerlerine nanoçubuk-TiO₂/PEDOT'un sahip olduğu ve elektrik alan altında daha iyi polarize olabildiği, daha kuvvetli tanecikler arası etkileşim gösterdiği ve daha güçlü fibril yapısı sergileyebildiği sonucuna varılmıştır.
6. Silikon yağı (SO) içinde nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂ ve bunların nanokompozitlerinden dört farklı hacim kesrinde hazırlanan dispersiyonların 30 gün boyunca yerçekimine karşı çökelmeme oranları belirlenmiş ve her örnek için dağılan faz hacim kesri arttıkça çökelmeme oranının arttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca en yüksek çökelmeme kararlığına %5 tanecik hacim kesrinde nanoçubuk-TiO₂/PEDOT/SO dispersiyon sistemi ile ulaşılmıştır. Sonuç olarak nanoçubuk-TiO₂/PEDOT sentezlemek ile kolloidal olarak daha kararlı ER akışkan elde edilmiştir.
7. Dispersiyonların tanecik hacim kesri ve elektrik alan kuvveti değişimi ile mikro yapılarındaki değişimler optik mikroskop ölçümleri ile araştırılmıştır. Nanotanecik-TiO₂ dispersiyon sisteminde %1,25 ve %2,5 tanecik hacim kesrinde elektrotlar arasında kararlı lifsi yapılar oluşurken %5 hacim kesrinde elektrik alan kuvveti ile ağ yapı oluşumu gözlenmiştir. Nanoçubuk-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT nanokompozit dispersiyon sistemleri ise tüm tanecik hacim kesirlerinde elektrotlar arasında lifsi yapı göstermiş, ağ yapıya %2,5 tanecik hacim kesrinde ulaşılmıştır. Nanotanecik-TiO₂/PEDOT dispersiyon sistemi için %0,625 ve %1,25 hacim kesrinde tanecik-tanecik kümeleşmeleri elektrik alan kuvveti ile artmış fakat her iki

elektrotla temas halinde olan lifsi yapı oluşumu %2,5 ve %5 tanecik hacim kesirlerinde gözlenmiş, ağ yapı gözlenmemiştir.

8. Sabit kayma hızı altında 30 s süre ile uygulanan farklı elektrik alan kuvveti altında elde edilen ve ardından 30 s süre ile elektrik alan kuvvetinin kaldırılması ile elde edilen kayma gerilimi değerlerinin zamana karşı değişimi incelenerek dispersiyonların uygulanan elektrik alan kuvvetini algılayıp tepki verme süreleri takip edilmiştir. Elektrik alan uygulandığında kayma gerilimi değerlerinin 1 s'nin altında anında artış gösterdiği fakat kayma hızı altında dispersiyondaki taneciklerin yeniden düzenlenerek ER yapıyı oluşturabilmesi için zamana ihtiyacı olduğu, elektrik alan kaldırıldığında ise kayma geriliminin hızlıca düşüş gösterdiği fakat tanecik-tanecik elektrostatik etkileşimleri ile oluşan lifsi ya da ağ yapının tamamen yıkılmasının zaman aldığı sonucuna varılmıştır.
9. İncelenen dört örneğin dört farklı hacim kesrindeki dispersiyonlarının kayma hızına karşı viskozite ve kayma gerilimi değerleri çeşitli elektrik alan kuvvetleri altında hız kontrolü modunda elektoreometre ile ölçülmüş, akış eğrileri elde edilmiş ve deneysel kayma gerilimi akış eğrileri Cho-Choi-Jhon (CCJ) modeli kullanılarak analiz edilmiştir. Buradan dispersiyonların akma gerilimi değerleri belirlenmiş, elektrik alan kuvvetinin ve tanecik hacim kesrinin akma gerilimi üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak elektrik alan kuvveti ve tanecik hacim kesri artışı ile akma gerilimi ve viskozitede belirgin artışlar gözlenmiştir. Nanotanecik-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂'nin PEDOT ile kaplanması sonucu elde edilen nanokompozitlerin tanecik yüzey özellikleri benzer olmasına rağmen birbirinden oldukça farklı akış davranışı sergilediği, nanotanecik-TiO₂/PEDOT'un, nanotanecik-TiO₂'den dahi daha zayıf ER aktiflik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Kümeleşmiş nanotanecik-TiO₂ yüzeylerinin PEDOT'la kaplanması ile artan tanecik boyutu ve beraberinde çökelmeme kararlılığının ve taneciklerin yüzey alanlarının azalması ile de tanecikler arası etkileşimin düşmesi nedenleriyle ER aktifliğin azaldığı sonucuna varılmıştır. En yüksek ER aktifliğe %5 tanecik hacim kesrinde nanoçubuk-TiO₂/PEDOT/SO dispersiyon sistemi ile ulaşılmıştır. Tanecik geometrisinin çubuk yapıda olması ve PEDOT ile elektrostatik özelliklerinin geliştirilmiş olması arayüzey polarizasyonunu arttırmış ve neticede elektrik alan etkisi altında daha güçlü yapı oluşturmuştur.

10. Elektrik alan kuvveti altında sıcaklığın kayma gerilimi üzerine etkisi incelenmiş ve sıcaklık artışı ile nanotanecik-TiO₂/PEDOT dispersiyonun kayma geriliminin az da olsa azalma gösterdiği, nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonlarında ise sıcaklık artışı ile kayma gerilimi değerlerinin artışlar gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Yine de tüm örneklerde kayma geriliminde aşırı artışlar ya da azalışlar gözlenmemiştir. Sonuç olarak sıcaklık değişimi ile dispersiyonların ER aktifliğini koruduğu ve kararlı olduğu söylenebilir.
11. Dinamik viskoelastik ölçümlerde kayma gerilimine karşı G' değişiminin incelenmesi ile elektrik alan yokluğunda tüm örneklerde G' değerinin hem zayıf hem de çok düşük kayma gerilimi değerlerine kadar sabit kaldığı, elektrik alan uygulanması ve artışı ile G' değerlerinin belirgin bir şekilde artış gösterdiği sonucuna varılmış ve her bir örnek için lineer viskoelastik bölgeler tespit edilmiştir. Ayrıca elektrik alan kuvveti arttıkça geniş bir kayma gerilimi aralığında malzeme içindeki deformasyonların çok küçük olduğu elektrik alan ile oluşan lifsi ya da ağ yapıda değişikliğe yol açmadığı ve G' değerlerinin deformasyondan bağımsız olduğu sonucuna varılmıştır. Akma gerilimi değerlerine paralel olarak G' değerleri karşılaştırıldığında benzer şekilde $G'_{\text{nanoçubuk-TiO}_2/\text{PEDOT}} > G'_{\text{nanoçubuk-TiO}_2} > G'_{\text{nanotanecik-TiO}_2} > G'_{\text{nanotanecik-TiO}_2/\text{PEDOT}}$ olarak sıralandığı belirlenmiştir.
12. Dinamik viskoelastik ölçümlerde G' ve G'' değerlerinin frekansa karşı değişimi incelenmiş ve elektrik alan uygulanması ile tüm örneklerde G' değerlerinin G'' değerlerine belirgin bir şekilde baskın olduğu, artan elektrik alan kuvveti ile de incelenen frekans aralığında sabit kalarak daha yüksek G' değerlerine çıktığı sonucuna varılmıştır. Bu durum da elektrik alan ile oluşan üç boyutlu ağ yapının etkin bir şekilde tanecik-tanecik üzerinden elastik kuvveti ilettiğini ya da dağıttığını göstermiştir. Çubuk yapıdaki taneciklerin, tanecikli olanlara kıyasla aynı elektrik alan kuvveti altında daha yüksek G' değerlerine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Frekanstan bağımsız daha yüksek G' değerleri daha güçlü yönlenmiş üç boyutlu yapıların ve tanecik-tanecik etkileşimlerinin karakteristik özelliği olup; karmaşık dentrit benzeri ağ yapı oluşturabilme eğilimli çubuk yapı ile zincir yapısı oluşturma eğilimli tanecikli yapıya göre deformasyona karşı daha güçlü ve sağlam yapı oluşumuna neden olduğu söylenebilir.

13. Zamana karşı modül değerleri sabit frekans ve gerilim altında farklı elektrik alan kuvvetleri altında incelenmiş ve elektrik alan kuvveti artışı ile modül değerlerinin arttığı ve incelenen zaman aralığında sabit kalarak dispersiyon içinde elektrik alan ile oluşan lifsi/ağ yapının incelenen gerilim altında (lineer viskoelastik bölge) bozulmadığı, korunduğu ve tanecikler arası etkileşim kuvvetlerinin güçlü olduğu sonucuna varılmıştır.
14. Sürünme-geri kazanım deneylerinde, nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotanecik-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT'un SO içinde hazırlanan dispersiyonlarına çeşitli elektrik alan kuvvetleri altında $t=100$ s süre ile $\tau=30$ Pa sabit bir gerilim uygulanmış ve zaman ile gerinim değerleri ölçülmüş ardından uygulanan gerilim kaldırılarak zaman ile malzemedeki gerinimler izlenmiş ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Elektrik alan yokken tüm örneklerde uygulanan gerilim ile gerinim, gerilim kaldırılana kadar lineer olarak artmış; gerilim kaldırıldığında ise ulaşılan gerinim değerleri zamanla değişmemiş ve hiçbir geri kazanım elde edilememiştir. Uygulanan gerilim ile teste tabi tutulan malzemelerin elektrik alan yokluğunda viskoz bir malzeme gibi davrandığı ve akış gösterdiği sonucuna varılmıştır. Uygulanan sabit gerilim değeri (30 Pa) nanotanecik-TiO₂/PEDOT'un elektrik alan kuvveti altındaki akma gerilimi değerlerinden yüksek olduğundan incelenen tüm elektrik alan kuvvetleri altında viskoz akış gerçekleşmiş ve geri kazanım tespit edilememiştir. Diğer dispersiyonlar için uygulanan elektrik alan kuvveti artışı ile malzeme içinde oluşan gerinim değerlerinde azalma ve geri kazanılan gerinim değerlerinde de artma gözlenmiştir. Sonuç olarak elektrik alan kuvveti arttıkça her iki elektrotla temasta olan daha güçlü lifsi/ağ yapıların oluşumunun arttığı ve bunun sonucu olarak elastik tepkinin arttığı ve kalıcı deformasyonların azaldığı belirlenmiştir.
15. Uygulanan gerilimin sürünme-geri kazanım üzerine etkisini incelemek için nanotanecik-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂ ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT'un SO içinde hazırlanan dispersiyonlarına sabit elektrik alan kuvveti altında ($E=3$ kV/mm) $t=100$ s, $\tau=30$ Pa, 45 Pa ve 60 Pa sabit gerilim değerleri uygulanmış, zaman ile gerinim değerleri ölçülmüş ve daha sonra uygulanan gerilim kaldırılarak zaman ile malzemedeki gerinim değişimi izlenmiştir. Uygulanan gerilimin artmasının % geri kazanım değerlerinde azalmaya yol açtığı sonucuna varılmıştır.

16. Elektrik alan yokken rastgele dağılmış taneciklere göre yönlenmiş taneciklerin oluşturduğu lifsi/ağ yapının sıvının akışını ya da tanecik hareketlerini kısıtlayıcı etkisinden dolayı deformasyonda azalmaya yol açtığı sonucuna ulaşılmış ve en yüksek % geri kazanım değeri nanoçubuk-TiO₂/PEDOT/SO sistemi için E=3 kV/mm ve 30 Pa gerilim altında %98 olarak elde edilmiştir.
17. Tüm sonuçlar topluca değerlendirildiğinde; tanecik geometrisinin tek boyutta nanometrik boyutlu olan anizotropik çubuk yapısında olması, PEDOT ile yüzeyinin kovalent bağlı olması, etkin çubuk-çubuk etkileşimi ve tanecikler arası oluşan dolaşıklığın çökmeyi engellediği kolloidal olarak daha kararlı nanoçubuk-TiO₂/PEDOT ER akışkanın elde edilmesine olanak sağlamış, kolloidal kararlılık iyileştirilmiş, artan polarize edilebilirlik ile daha güçlü ER etki oluşturulmuş ve titreşim sönümlmeye yönelik yeni bir ER akışkan elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Arranz, A., Palacio, C., Garcia-Fresnadillo, D., Orellana, G., Navarro, A., and Munoz, E. (2008). Influence of surface hydroxylation on 3-aminopropyltriethoxysilane growth mode during chemical functionalization of GaN surfaces: An angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy study. *Langmuir*, 24, 8667-8671.
- Ahn, K.H. and Klingenberg, D.J. (1994) Relaxation of polydisperse electrorheological suspensions. *Journal of Rheology*, 38, 713-741.
- Aleshin, A., Kiebooms, R., and Heeger, A. (1999). Metallic conductivity of highly doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Synthetic Metals*, 101, 369-370.
- Alexandre, M. and Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63.
- Anderson, R.A. (1992). *Effects of finite conductivity in electrorheological fluids*. In Proceedings of the Third International Conference in ER fluids, Singapore: World Scientific, 81-90.
- Asano K., Suto H., and Yatsuzuka K. (1997) Influence of the particle configuration on electrorheological effect. *Journal of Electrostatics*, 40-41, 573-578.
- Asplunda, M., von Holst, H., and Inganäs, O. (2008). Composite biomolecule/PEDOT materials for neural electrodes. *Biointerphases*, 3 (3), 83-93.
- Bavykin, D.V. and Walsh, F.C. (2009a). Chapter 2- Synthesis Techniques and the Mechanism of Growth. In, *Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 20-49.
- Bavykin D.V. and Walsh, F.C. (2009b). Chapter 1 Introduction and Scope Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis. In, *Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1-19.
- Bavykin, D.V., Friedrich, J.M., and Walsh, F.C. (2006). Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 18, 2807-2824.
- Bavykin, D.V., Parmon, V.N., Lapkin, A.A., and Walsh, F.C. (2004). The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 14, 3370-3377.
- Bavykin, D.V., Milsom, E.V., Marken, F., Kim, D.H., Marsh, D.H., Riley, D.J., Walsh, F.C., El-Abiary, K.H., and Lapkin, A.A. (2005). A novel cation-binding TiO₂ nanotube substrate forelectro- and bioelectro-catalysis. *Electrochemistry Communications*, 7, 1050–1058.

- Behzadnia, A., Montazer, M., Rashidi, A., and Rad, M.M. (2014). Sonosynthesis of nano TiO₂ on wool using titanium isopropoxide or butoxide in acidic media producing multifunctional fabric. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21 (5), 1815-1826.
- Bem, V., Neves, M.C., Nunes, M.R., Silvestre, A.J., and Monteiro, O.C. (2012). Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 232, 50-56.
- Block H. and Kelly, J.P. (1988). Electro-rheology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 21, 1661-1677.
- Block, H., Kelly, J.P., Qin, A., and Watson, T. (1990). Materials and mechanisms in electrorheology. *Langmuir*, 6, 6-14.
- Boissière M., Allouche J., Chanéac C., Brayner R., Devoisselle J-M., Livage J., and Coradin T. (2007). Potentialities of silica/alginate nanoparticles as hybrid magnetic carriers. *International Journal of Pharmaceutics*, 344 (1-2), 128-134.
- Boissy, C., Atten, P., and Foulc, J.-N. (1996). The conduction model of the electrorheological effect revisited. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 7, 599-603.
- Bourgeat-Lami, E. (2002). Organic-inorganic nanostructured colloids. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2 (1), 1-24.
- Brammer, K.S., Oh, S., Frandsen, C.J., and Jin S. (2011). Chapter 9- Biomaterials and biotechnology schemes utilizing TiO₂ nanotube arrays. In R. Pignatello (Ed.), *Biomaterials Science and Engineering*. Rijaka: In Tech, 193-210.
- Byrappa, K. and Yoshimura, M. (2001). *Handbook of Hydrothermal Technology—A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. Norwich, NY: William Andrew Publishing/Noyes, 7.
- Cao, S., Chen, J., and Hu, J. (2010). The fabrication and progress of core-shell composite materials. *Australian Journal of Chemistry*, 62 (12), 1561-1576.
- Carpi, F. and Rossi, D. (2006). Colours from electroactive polymers: electrochromic, electroluminescent and laser devices based on organic materials. *Optics Laser Technology*, 38, 292-305.
- Caruso, R.A. and Antonietti, M. (2001). Sol–gel nanocoating: An approach to the preparation of structured materials. *Chemistry of Materials*, 13 (10), 3272-3282.
- Chang, C.-C. and Chen, W.-C. (2002). Synthesis and optical properties of polyimide-silica hybrid thin films. *Chemistry of Materials*, 14 (10), 4242-4248.
- Chapel, J.P. and Berret, J.F. (2012). Versatile electrostatic assembly of nanoparticles and polyelectrolytes: Coating, clustering and layer-by-layer processes. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 17, 97-105.

- Chen, Q. and Peng, L.M. (2007). Structure and applications of titanate and related nanostructures. *International Journal of Nanotechnology*, 4, 44-65.
- Chen, F., Fang, P., Gao, Y., Liu, Z., Liu, Y., and Dai, Y. (2012). Effective removal of high-chroma crystal violet over TiO₂-based nanosheet by adsorption–photocatalytic degradation. *Chemical Engineering Journal*, 204-206, 107-113.
- Chen, Q., Du, G.H., Zhang, S., and Peng, L. (2002). The structure of trititanate nanotubes. *Acta Crystallographica Section B*, 58, 587-593.
- Chen, X. and Mao, S.S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, 107, 2891-2959.
- Cheng, Y., Guo, J., Liu, X., Sun, A., Xu, G., and Cui, P. (2011). Preparation of uniform titania microspheres with good electrorheological performance and their size effect. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 5051-5056.
- Cho, M.S., Choi, H.J., and Ahn, W.-S. (2004a). Enhanced electrorheology of conducting polyaniline confined in MCM-41 channels. *Langmuir*, 20, 202-207.
- Cho, M.S., Lee, C.H., Kim, J.W., and Suh, K.D. (2004b). Linear viscoelasticity semiconducting polyaniline based electrorheological suspensions. *Journal of Material Science*, 39 (4), 1377-1382.
- Cho, M.S., Choi, H.J., and Jhon, M.S. (2005). Shear stress analysis of a semiconducting polymer based electrorheological fluid system. *Polymer*, 46, 11484–11488.
- Choi, J.W., Han, M.G., Kim, S.Y., Oh, S.G., and Im, S.S. (2004). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles prepared in aqueous DBSA solutions. *Synthetic Metals*, 141, 293-299.
- Chotpattananont, D., Sirivat, A., and Jamieson, A.M. (2006). Creep and recovery behaviors of a polythiophene-based electrorheological fluid. *Polymer*, 47, 3568-3575.
- Cole, K.S. and Cole, R.H. (1941). Dispersion and absorption in dielectrics I: Alternating current characteristics. *Journal of Chemical Physics*, 90, 341-351.
- Cui, X. and Martin, D.C. (2003). Electrochemical deposition and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on neural microelectrode arrays. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003. 89(1–2): 92-102.
- Davis, L.C. (1992a). Finite-element analysis of particle-particle forces in electrorheological fluids, *Applied Physics Letters*, 60, 319-321
- Davis L.C. (1992b). Polarization forces and conductivity effects in electrorheological fluids, *Journal of Applied Physics*, 72, 1334-1340.
- de Kok, M.M., Buechel, M., Vulto, S.I.E., van de Weijer, P., Meulen Kamp, E.A., de Winter, S.H.P.M., Mank, A.J.G., Vorstenbosch, H.J.M., Weijtens, C.H.L., and van

- Elsbergen, V. (2004) Modification of PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer LEDs. *Physica Status Solidi (A)*, 201 (6), 1342-1359.
- Deinega, Y.F. and Vinogradov, G.V. (1984). Electric fields in the rheology of disperse systems. *Rheological Acta*, 23, 636-651.
- Dieter, G.E. (Editor). (1997). *ASM Handbook, Material Selection and Design*, Florida: CRC Press, 20.
- Dietrich, M., Heinze, J., Heywang, G., and Jonas, F. (1994). Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 369 (1-2), 87-92.
- Dishon, M., Zohar, O., and Sivan, U. (2011). Effect of cation size and charge on the interaction between silica surfaces in 1:1, 2:1, and 3:1 aqueous electrolytes. *Langmuir*, 27, 12977-12984.
- Du, G.H., Chen, Q., Che, R.C., Yuan, Z.Y., and Peng, L.-M. (2001). Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79, 3702-3704.
- Edmondson, S., Osborne, V.L., and Huck, W.T.S. (2004). Polymer brushes via surface-initiated polymerizations. *Chemical Society Reviews*, 33, 14-22.
- Fang, F.F., Choi, H.J., and Ahn, W.S. (2009). Electroactive response of mesoporous silica and its nanocomposites with conducting polymers. *Composites Science and Technology*, 69, 2088-2092.
- Fang, F.F., Liu, Y.D., and Choi, H.J. (2010) Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline/organoclay nanoparticles via Pickering emulsion polymerization. *Smart Materials and Structures*, 19, 124002 (6pp).
- Felici, N., Foulc, J.N., and Atten, P. (1994). *A conduction model of electrorheological effect*. In Proceedings of the Fourth International Conference in ER fluids. R, Tao, G.D. Roy (Eds.), Singapore: World Scientific, 139-152.
- Feng, W., Li, Y., Wu, J., Noda, H., Fujii, A., Ozaki, M., and Yoshino, K. (2007). Improved electrical and optical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) via ordered microstructure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19, 186220-186227.
- Foulc, J.N., Atten, P., and Felici, N. (1994). Macroscopic model of interaction between particles in an electrorheological fluid. *Journal of Electrostatics*, 33, 103-112.
- Frohlich, H. (1958). *In Theory of Dielectrics*. Oxford: Clarendon Press, 80.
- Fujishima, A., Hashimoto, K., and Watanabe, T. (1999). *TiO₂ photocatalysis: Fundamentals and applications*. Tokyo: BKC Inc.

- Garreau, S., Louarn, G., Buisson, J., Froyer, G., and Lefrant, S. (1999). In situ spectroelectrochemical raman studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT). *Macromolecules*, 32, 6807-6812.
- Genovese, A. and Shanks, R.A. (2007). Time-temperature creep behaviour of poly(propylene) and polar ethylene copolymer blends. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292, 184-196.
- Giaume, D., Poggi, M., Casanova, D., Mialon, G., Lahlil, K., Alexandrou, A., Gacoin, T., and Boilot, J.-P. (2008). Organic functionalization of luminescent oxide nanoparticles toward their application as biological probes. *Langmuir*, 24, 11018-11026.
- Ginder, J.M. and Ceccio, S.L. (1995). The effect of electrical transients on the shear stresses in electrorheological fluids. *Journal of Rheology*, 39, 211-234.
- Granqvist, C.G., Avendano, E., and Azens, A. (2003). Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances. *Thin Solid Films*, 442, 201-211.
- Greczynski, G., Kugler, T., Keil, M., Osikowicz, W., Fahlman, M., and Salaneck, W. (2001). photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT:PSS conjugated polymer blend: A mini review and some new results. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 121 (1), 1-17.
- Greczynski, G., Kugler, T., and Salaneck, W.R. (1999). Characterization of the PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films*, 354 (1-2), 129-135.
- Gross, B. (1949). On permanent charges in solid dielectrics. II. Surface charges and transient currents in carnauba wax. *Journal of Chemical Physics*, 17, 866-872.
- Guo Y., Lee, N.-H., Oh, H.-J., Yoon, C.-R., Park, K.-S., Lee, W.-H., Li, Y., Lee, H.-G., Lee, K.-S., and Kim S.-J. (2008). Preparation of titanate nanotube thin film using hydrothermal method. *Thin Solid Films*, 516, 8363-8371.
- Günes, S., Neugebauer, H., and Sariciftci, N.S. (2007). Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical Reviews*, 107, 1324-1338.
- Haas, K.-H. (2000). Hybrid inorganic/organic polymers based on organically modified Si-alkoxides. *Advanced Engineering Materials*, 2 (9), 471-482.
- Haghighi, E.B., Nikkam, N., Saleemi, M., Behi, M., Mirmohammadi, S.A., Poth, H., Khodabandeh, R., Toprak, M.S., Muhammed, M., and Palm, B. (2013). Shelf stability of nanofluids and its effect on thermal conductivity and viscosity. *Measurement Science and Technology*, 24, 105301-105312.
- Han, Y.-K., Yih, J.-N., Chang, M.-Y., Huang, W.-Y., Ho, K.-S., Hsieh, T.-H., and Lou, J.-G. (2011). Facile synthesis of aqueous-dispersible nano-PEDOT:PSS-co-MA core/shell colloids through spray emulsion polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 361-366.

- Han, Y.-M. and Choi, S.-B. (2008). Control of an ER haptic master in a virtual slave environment for minimally invasive surgery applications. *Smart Materials and Structures*, 17, 065012.
- Hao T., Kawai, A., and Ikazaki, F. (1998). Mechanism of the electrorheological effect: Evidence from the conductive, dielectric, and surface characteristics of water-free electrorheological fluids. *Langmuir*, 14, 1256-1262.
- Hao, T. (2005). Chapter 6-Physics of electrorheological fluids. In D. Möbius and R. Miller (Eds.), *Electrorheological fluids the non-aqueous suspensions*. Amsterdam: Elsevier Inc., 22, 1-561.
- Hao, T. (2002). Electrorheological suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 97, 1-35.
- Hao, T., Xu, Z., and Xu, Y. (1997). Correlation of the dielectric properties of dispersed particles with the electrorheological effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, 190, 334-340.
- He, Y., Cheng, Q., Pavlinek, V., Li, C., and Saha, P. (2009). Synthesis and electrorheological characteristics of titanate nanotube suspensions under oscillatory shear. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 550-554.
- Hood, M.A., Mari, M., and Muñoz-Espí, R. (2014). Synthetic strategies in the preparation of polymer/inorganic hybrid nanoparticles. *Materials*, 7, 4057-4087.
- Hong, C.H., Choi H.J., and Kim J.H. (2008). Comment on: Preparation, microstructure, and electrorheological property of nano-sized TiO₂ particle materials doped with metal oxides. *Journal of Materials Science*, 43, 5702-5702.
- Hong, J.-Y., Choi M., Kim C., and Jang J. (2010a). Geometrical study of electrorheological activity with shape-controlled titania-coated silica nanomaterials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 347, 177-182.
- Hong, J.-Y. and Jang, J. (2010b). A comparative study on electrorheological properties of various silica-conducting polymer core-shell nanospheres. *Soft Matter*, 6, 4669-4671.
- Hong, J.-Y. and Jang, J. (2012). Highly stable, concentrated dispersions of graphene oxide sheets and their electro-responsive characteristics. *Soft Matter*, 8, 7348-7450.
- Huang, J., Cao, Y., Deng, Z., and Tong, H. (2011). Formation of titanate nanostructures under different NaOH concentration and their application in waste water treatment. *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 712-719.
- Im, S.G., Olivetti, E.A., and Gleason, K.K. (2007). Systematic control of the electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) via oxidative chemical vapor deposition (oCVD). *Surface and Coatings Technology*, 201 (22), 9406-9412.

- Imai, H., Takei, Y., Shimizu, K., Matsuda, M., and Hirashima, H. (1999). Direct preparation of anatase TiO₂ nanotubes in porous alumina membranes. *Journal of Materials Chemistry*, 9, 2971-2972.
- Inoue, A. (1990). Study of a new electrorheological fluid. In J.D. Carlson, A.F. Sprecher and H. Conrad (Eds.), *Proceeding of Second International Conference on Electrorheological Fluids*, Lancaster-Basel: Technomic, 176-183.
- Jimenez, M.L., Delgado, A.V., and Lyklema, J. (2012). Hydrolysis versus ion correlation models in electrokinetic charge inversion: Establishing application ranges. *Langmuir*, 28, 6786-6793.
- Kassaei, M.Z., Masrouri, H., and Movahedi, F. (2011). Sulfamic acid-functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of α -amino nitriles in water. *Applied Catalysis A: General*, 395, 28-33.
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., and Niihara, K. (1998). Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 14 (12), 3160-3163.
- Kawai, A., Ide, Y., Inoue, A., and Ikazaki, F. (1998). Electrorheology of miscible blended liquid crystalline polymer: A dielectric property approach. *Journal of Chemical Physics*, 109, 4587-4591.
- Kiatkittipong, K., Scott, J., and Amal, R. (2011). Hydrothermally synthesized titanate nanostructures: Impact of heat treatment on particle characteristics and photocatalytic properties. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3, 3988-3996.
- Kiatkittipong, K., Ye, C., Scott, J., and Amal, R. (2010). Understanding hydrothermal titanate nanoribbon formation. *Crystal Growth and Design*, 10, 3618-3625.
- Kichelbick, G. (2003). Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Progress in Polymer Science*, 28, 83-114.
- Kim, S.G., Lim, J.Y., Sung, J.H., Choi, H.J., and Seo, Y. (2007). Emulsion polymerized polyaniline synthesized with dodecylbenzenesulfonic acid and its electrorheological characteristics: Temperature effect. *Polymer*, 48, 6622-6631.
- Kim, Y.D., and Klingenberg, D.J. (1996). Two roles of nonionic surfactants on the electrorheological response. *Journal of Colloid Interface Science*, 183, 568-578.
- Kim, Y.J., Liu, Y.D., Seo, Y., and Choi, H.J. (2013) Pickering-emulsion-polymerized polystyrene/Fe₂O₃ composite particles and their magnetoresponsive characteristics. *Langmuir*, 29 (16), 4959-4965.
- Klass, D.L. and Martinek, T.W. (1967a). Electroviscous fluids. I. Rheological properties. *Journal of Applied Physics*, 38, 67-74.
- Klass, D.L. and Martinek, T.W. (1967b). Electroviscous fluids. II. Rheological properties. *Journal of Applied Physics*, 38, 75-80.

- Ko, Y.G. and Choi, U.S. (2013). Negative electrorheological fluids. *Journal of Rheology*, 57(6), 1655-1667.
- Ko, Y.G., Lee, H.J., Shin, S.S., and Choi, U.S. (2012). Dipolar-molecule complexed chitosan carboxylate, phosphate, and sulphate dispersed electrorheological suspensions. *Soft Matter*, 8, 6273-6279.
- Kukovecz, A., Hodos, M., Horvath, E., Radnoczi, G., Konya, Z., and Kiricsi, I. (2005). Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 17781-17783.
- Kun-Quan, L., Rong, S., Xue-Zhao, W., Gang, S., Wei-Jia, W., and Ji-Xing, L. (2006). Polar molecule dominated electrorheological effect. *Chinese Physics*, 15 (11), 2476-2480.
- Kunze, J., Ghicov, A., Hildebrand, H., Macak, J.M., Traveira, L., and Schmuki, P. (2005). Challenges in the surface analytical characterization of anodic TiO₂ films-a review. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 219, 1561-1582.
- Landmann, M., Rauls, E., and Schmidt, W.G. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, 195503 (pp 3).
- Lee, I.S., Lee, J.Y., Sung, J.H., and Choi, H.J. (2005). Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline-titanium dioxide hybrid suspension. *Synthetic Metals*, 152, 173-176.
- Lengalova A., Pavlinek V., Saha P., Quadrat O., and Stejskal J. (2003). The effect of dispersed particle size and shape on the electrorheological behaviour of suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 227, 1-8.
- Li, W.H., Du, H., Chen, G., and Yeo, S. H. (2003). Experimental investigation of creep and recovery behaviors of magnetorheological fluids. *Materials Science and Engineering A*, 333, 368-376.
- Lisowska-Oleksiak, A., Nowak, A.P., Wilamowska, M., Sikora, M., Szczerba, W., and Kaputsa, C. (2010). Ex situ XANES, XPS and raman studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified by iron hexacyanoferrate. *Synthetic Metals*, 160, 1234-1240.
- Litvinov, W.G. (2008). Dynamics of electrorheological clutch and a problem for non-linear parabolic equation with non-local boundary conditions. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 73, 619-640.
- Liu, Y.D., Fang, F.F., and Choi, H.J. (2010). Silica nanoparticle decorated conducting polyaniline fibers and their electrorheology. *Materials Letters*, 64, 154-156.
- Liu, Y.D. and Choi, H.J. (2012). Electrorheological fluids: Smart soft matter and characteristics. *Soft Matter*, 8, 11961-11978.

- Liu, L., Chen, X., Niu, X., Wen, W., and Sheng, P. (2006). Electrorheological fluid-actuated microfluidic pump. *Applied Physics Letters*, 89, 083505.
- Liu, Y.D., Quan, X., Hwang, B., Kwon, Y.K., and Choi, H.J. (2014). Core-shell-structured monodisperse copolymer/silica particle suspension and its electrorheological response. *Langmuir*, 30 (7), 1729-1734.
- López-Valdivieso, A., Reyes-Bahena, J.L., Song, S., and Herrera-Urbina, R. (2006). Temperature effect on the zeta-potential and fluoride adsorption at the α - Al_2O_3 /aqueous solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 1-5.
- Love, C.J., Estroff, A.L., Kribel, K.J., Nuzzo, G.R., and Whitesides, G.M. (2005). Self-assembled monolayers of thiolates on metal as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105, 1103-1169.
- Maksimenko, I., Kilian, D., Mehringer, C., Voigt, M., Peukert, W., and Wellmann, P.J. (2011). Fabrication, charge carrier transport, and application of printable nanocomposites based on indium tin oxide nanoparticles and conducting polymer 3,4-ethylenedioxythiophene/polystyrene sulfonic acid. *Journal of Applied Physics*, 110, 104301-104308.
- Martin, H.J., Schulz, K.H., Bumgardner, J.D., and Walters, K.B. (2008). An XPS study on the attachment of triethoxysilylbutyraldehyde to two titanium surfaces as a way to bond chitosan. *Applied Surface Science*, 254, 4599-4605.
- Mo, S.D. and Ching, W.Y. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, 51, 13023-13032.
- Montibon, E., Jarnstrom, L., and Lestelius, M. (2009). Characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) adsorption on cellulosic materials. *Cellulose*, 16, 807-815.
- Morgan, D.L., Triani, G., Blackford, M.G., Raftery, N.A., Frost, R.L., and Waclawik, E.R. (2011). Alkaline hydrothermal kinetics in titanate nanostructure formation. *Journal of Materials Science*, 46, 548-557.
- Morgan, D.L., Zhu, H.Y., Forst, R.L., and Waclawik, E.R. (2008). Determination of a morphological phase diagram of titania/titanate nanostructures from alkaline hydrothermal treatment of Degussa P25. *Chemistry of Materials*, 20, 3800-3802.
- Ngatu, G.T., Wereley, N.M., Karli, J.O. and Bell, R.C. (2008). Dimorphic magnetorheological fluids: exploiting partial substitution of microspheres by nanowires. *Smart Materials and Structures*, 17, 045022-045030.
- Nguyen, Q.-H., and Choi, S.-B. (2009). A new approach for dynamic modeling of an electrorheological damper using a lumped parameter method. *Smart Materials and Structures*, 18, 115020.

- Nikitzuk, J., Weinberg, B., and Mavroidis, C. (2007). Control of electro-rheological fluid based resistive torque elements for use in active rehabilitation devices. *Smart Materials and Structures*, 16, 418-428.
- Ortiz, G.F., Hanzu, I., Lavela, P., Tirado, J.L., Knauthac, P., and Djenizian, T. (2010). A novel architected negative electrode based on titania nanotube and iron oxide nanowire composites for Li-ion microbatteries. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 4041-4046.
- Otsubo, Y. and Edamura, K. (1994). Creep behavior of electrorheological fluids. *Journal of Rheology*, 38, 1721-1733.
- Otsubo, Y. and Watanabe, K. (1990). Electrorheological behavior of barium titanate suspensions. *Journal of the Society of Rheology Japan*, 18, 111-116.
- Ou, H.H. and Lo, S.L. (2007). Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Separation and Purification Technology*, 58, 179-191.
- Oyhenart, L., Vigneras, V., Demontoux, F., and Parneix, J.P. (2005). A three-dimensional planar photonic crystal using conducting polymers. *Microwave and Optical Technology Letters*, 44 (5), 460-463.
- Paek, M.J., Ha, H.W., Kim, T.W., Moon, S.J., Baeg, J.O., Choy J.H., and Hwang, S.J. (2008). Formation efficiency of one-dimensional nanostructured titanium oxide affected by the structure and composition of titanate precursor: A mechanism study. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 15966-15972.
- Pathasarathy, M. and Klingenberg, D.J. (1996). Electrorheology: Mechanisms and models. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 17 (2), 57-103.
- Peighambardoust, S.J. and Pourabbas, B. (2007). Synthesis and characterization of conductive polypyrrole/montmorillonite nanocomposites via one-pot emulsion polymerization. *Macromolecular Symposia*, 247, 99-109.
- Penta, N.K., Amanapu, H.P., Peethala, B.C., and Babu, S.V. (2013). Use of anionic surfactants for selective polishing of silicondioxide over siliconnitride films using colloidal silica-based slurries. *Applied Surface Science*, 283, 986-992.
- Poudel, B., Wang, W.Z., Dames, C., Huang, J.Y., Kunwar, S., Wang, D.Z., Banerjee, D., Chen, G., and Ren, Z.F. (2005). Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires. *Nanotechnology*, 16, 1935-1940.
- Prissanaroon, W., Brack, N., Pigramand, P.J., and Liesegang, J. (2003). Electropolymerization of DBSA-doped polypyrrole films on PTFE via an electroless copper inter layer. *Surface and Interface Analysis*, 35, 974-983.
- Pyun J. and Matyjaszewski, K. (2001). Synthesis of nanocomposite organic/inorganic hybrid materials using controlled/"living" radical polymerization. *Chemistry of Materials*, 13, 3436-3448.

- Rankin, P.J. and Klingenberg, D.K. (1998). The electrorheology of barium titanate suspensions. *Journal of Rheology*, 42, 639-656.
- Rejon, L., Castaneda-Aranda, I., and Manero, O. (2001). Rheological behavior of electrorheological fluids: effect of the dielectric properties of liquid phase. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 182, 93-107.
- Rejon, L., Bautista, F., and Manero, O. (2007). The dielectric spectrum and the electrorheological effect in suspensions of varying conductivity part 1. Modeling of the dielectric spectrum. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301, 63-68.
- Sabzi, M., Mirabedini, S.M., Zohuriaan-Mehr, J., and Atai, M. (2009). Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. *Polymers in Organic Coatings*, 65, 222-228.
- Sargeant, T.D., Rao, M.S., Koh, C.Y., and Stupp, S.I. (2008). Covalent functionalization of niti surfaces with bioactive peptide amphiphile nanofibers. *Biomaterials*, 29, 1085-1098.
- Sarmah S. and Kumar, A. (2012). Irradiation induced crossover from 1D to 3D transport behaviors of PEDOT-titaniumdioxide hybrid nanocomposites. *Physica Status Solidi A*, 209 (12), 2546-2551.
- Seanor, D.A. (1982). *Electrical properties of polymers*. New York: Academic Press Inc., 3.
- See, H., Tamura, H., and Doi, M. (1993). The role of water capillary forces in electro-rheological fluids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 26, 746-752.
- Selvaganesh, S.V., Mathiyarasu, J., Phani, K.L.N., and Yegnaraman, V. (2007). Chemical synthesis of PEDOT–Au nanocomposite. *Nanoscale Research Letters*, 2, 546-549.
- Shankar, K., Mor, G.K., Prakasam, H.E., Varghese, O.K., and Grimes, C.A. (2007). Self-assembled hybrid polymer-TiO₂ nanotube array heterojunction solar cells. *Langmuir*, 23, 12445-12449.
- Shen, X., Zhang, J., and Tian, B. (2012). Facile tailoring of titanate nanostructures at low alkaline concentration by a solvothermal route. *Journal of Materials Science*, 47, 3855-3866.
- Sheng, K. and Shi, G. (2010). Synthesis of discus-like Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles using a bicellar template. *Synthetic Metals*, 160, 1354-1358.
- Smyth, C.P. (1995). *Dielectric behavior and structure*. New York: McGraw-Hill Co., 201.

- Song, Y.-Y., Hildebrand, H., and Schmuki, P. (2010). Optimized monolayer grafting of 3-aminopropyltriethoxysilane onto amorphous, anatase and rutile TiO₂. *Surface Science*, 604, 346-353.
- Sreekantan, S. and Wei, L.C. (2010). Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 490, 436-442.
- Stangroom, J.E. (1983). Electrorheological fluids. *Physics in Technology*, 14, 290-296.
- Tanaka K., Wakayasu T., Kubono A., and Akiyama R. (2004). Electro-rheological behavior of suspension composed of titanium dioxide nano-particles. *Sensors and Actuators A*, 112, 376-380.
- Tang, X., Wu C., and Conrad, H. (1995). On the conductivity model for the electrorheological effect. *Journal of Rheology*, 39, 1059-1073.
- Tsai, C C. and Teng, H. (2004). Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment. *Chemistry of Materials*, 16, 4352-4358.
- Tsuda, K., Takeda, Y., Ogura, H., and Otsubo, Y. (2007). Electrorheological behavior of whisker suspensions under oscillatory shear. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 299, 262-267.
- Uejima, H. (1972). Dielectric mechanism and rheological properties of electro-fluids, *Japanese Journal of Applied Physics*, 11, 319-326.
- Ueno K., Inaba A., Kondoh M., and Watanabe M. (2008). Colloidal stability of bare and polymer-grafted silica nanoparticles in ionic liquids. *Langmuir*, 24, 5253-5259.
- Ukaji, E., Furusawa, T., Sato, M., and Suzuki, N. (2007). The effect of surface modification with silane coupling agent on suppressing the photo-catalytic activity of fine TiO₂ particles as inorganic UV filter. *Applied Surface Science*, 254, 563-569.
- Varghese, O.K., Gong, D., Paulose, M., Ong, K.G., Dickey, E.C., and Grimes, C.A. (2003). Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure. *Advanced Materials*, 15, 624-627.
- Wang, B. and Zhao, X. (2005). Wettability of bionic nanopapilla particles and their high electrorheological activity. *Advanced Functional Materials*, 15, 1815-1820.
- Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Liu, N., Lun, N., and Qi, Y. (2010). Platinum-nanoparticle-modified TiO₂ nanowires with enhanced photocatalytic property. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2, 3373-3377.
- Wang, G., Chen, G., Wei, Z., Yu, T., Liu, L., Wang, P., Chang, Y., and Qi, M. (2012). A comparative study of TiO₂ and surface-treated TiO₂ nanoparticles on thermal and mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (6), 3871-3879.

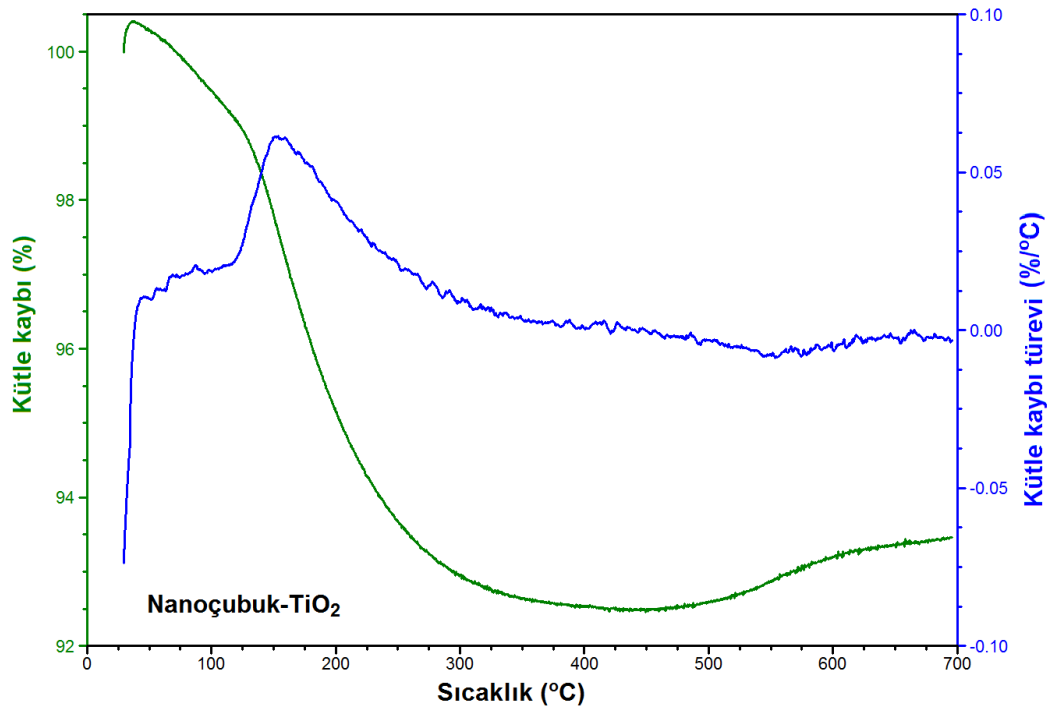
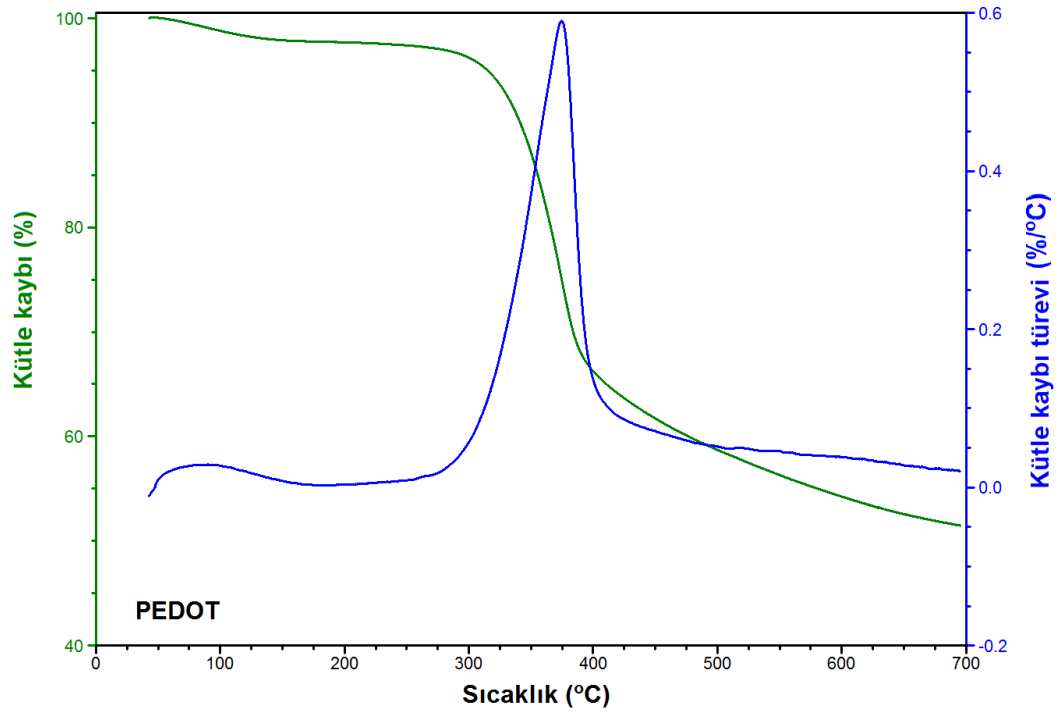
- Wei, C., Zhu, Y., Jin, Y., Yang, X., and Li, C. (2008). Fabrication and characterization of mesoporous TiO₂/polypyrrole-based nanocomposite for electrorheological fluid. *Materials Research Bulletin*, 43, 3263-3269.
- Wen, W., Huang, X., and Sheng, P. (2008). Electrorheological fluids: structures and mechanisms. *Soft Matter*, 4, 200-210.
- Wen, Y., Xu, J., He, H., Lu, B., Li, Y., and Dong, B. (2009). Electrochemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous micellar solution containing biocompatible amino acid-based surfactant. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 634, 49-58.
- Wereley, N.M., Lindler, J., Rosenfeld, N., and Choi, Y.-T. (2004). Biviscous damping behavior in electrorheological shock absorbers. *Smart Materials Structures*, 13, 743-752.
- Wichiansee, W. and Sirivat, A. (2009). Electrorheological properties of poly(dimethylsiloxane) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonic acid)/ethylene glycol blends. *Materials Science and Engineering C*, 29, 78-84.
- Winslow W.M. (1949). Induced vibration suspension. *Journal of Applied Physics*, 20, 1137-1140.
- Wu, D., Liu, J., Zhao, X., Li, A., Chen, Y., and Ming, N. (2006). Sequence of events for the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires, and nanobelts. *Chemistry of Materials*, 18, 547-553.
- Wu, J., Liu, F., Guo, J., Cui, P., Xu, G., and Cheng, Y. (2012). Preparation and electrorheological characteristics of uniform core/shell structural particles with different polar molecules shells. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 410, 136-143.
- Wu, N., Wang, J., Tafen, D.N., Wang, H., Zheng, J.G., Lewis, J.P., Liu, X., Leonard, S.S., and Manivannan, A. (2010). Shape-enhanced photocatalytic activity of single-crystalline anatase TiO₂ (101) nanobelts. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 6679-6685.
- Xiang, L. and Zhao X. (2006). Preparation of montmorillonite/titania nanocomposite and enhanced electrorheological activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 131-140.
- Xingwei, L., Xiang, L., and Gengchao, W. (2006). Conducting poly-N-[5-(8-quinolinol)ylmethyl]aniline/nano-SiO₂ composite with fluorescence. *Materials Letters*, 60 (28), 3342-3345.
- Xu, J.-C., Lu, M., Guo, X.-Y., and Li, H.-L. (2005). Zinc ions surface-doped titanium dioxide nanotubes and its photocatalysis activity for degradation of methyl orange in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 226, 123-127.

- Xu, Y., Gong, X., Xuan, S., Li, X., Qin L., and Jiang, W. (2012). Creep and recovery behaviors of magnetorheological plastomer and its magnetic-dependent properties. *Soft Matter*, 8, 8483-8492.
- Yin J., Xia, X., Xiang, L., and Zhao, X. (2010). Coaxial cable-like polyaniline@titania nanofibers: facile synthesis and low power electrorheological fluid application. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 7096-7099.
- Yin, J.B. and Zhao, X.P. (2004). Giant electrorheological activity of high surface area mesoporous cerium-doped TiO₂ templated by block copolymer. *Chemical Physics Letters*, 398, 393-399.
- Yin, J.B. and Zhao, X.P. (2006). Enhanced electrorheological activity of mesoporous Cr-doped TiO₂ from activated pore wall and high surface area. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 12916-12925.
- Yin, H.-E., Huang, F.-H., and Chiu, W.-Y. (2012). Hydrophobic and flexible conductive films consisting of PEDOT:PSS-PBA/fluorine-modified silica and their performance in weather stability. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 14042-14051.
- Yin, J. and Zhao, X. (2008). Electrorheological properties of titanate nanotube suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 329, 153-160.
- Yin, J., Zhao, X., Xia, X., Xiang, L., and Qiao, Y. (2008). Electrorheological fluids based on nano-fibrous polyaniline. *Polymer*, 49, 4413-4419.
- Yoshida, R., Suzuki, Y., and Yoshikawa, S. (2005). Synthesis of TiO₂(B) nanowires and TiO₂ anatase nanowires by hydrothermal and post-heat treatments. *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 2179-2185.
- Yu, W.Q., Xu, L., and Zhang, F.Q. (2014). The effect of Ti anodized nano-foveolae structure on preosteoblast growth and osteogenic gene expression. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14 (6), 4387-4393.
- Yuan, Z. Y. and Su, B. L. (2004). Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 241, 173-183.
- Zhang, M., Wu, J., Niu, X., Wen, W., and Sheng, P. (2008). Manipulations of microfluidic droplets using electrorheological carrier fluid. *Physical Review E*, 78, 066305-5.
- Zhang, S., Peng, L.-M., Chen, Q., Du, G.H., Dawson, G., and Zhou, W.Z. (2003). Formation mechanism of H₂Ti₃O₇ nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 91, 256103-7.
- Zhang, S., Winter, W.T., and Stipanovic, A.J. (2005). Water-activated cellulose-based electrorheological fluids. *Cellulose*, 12, 135-144.

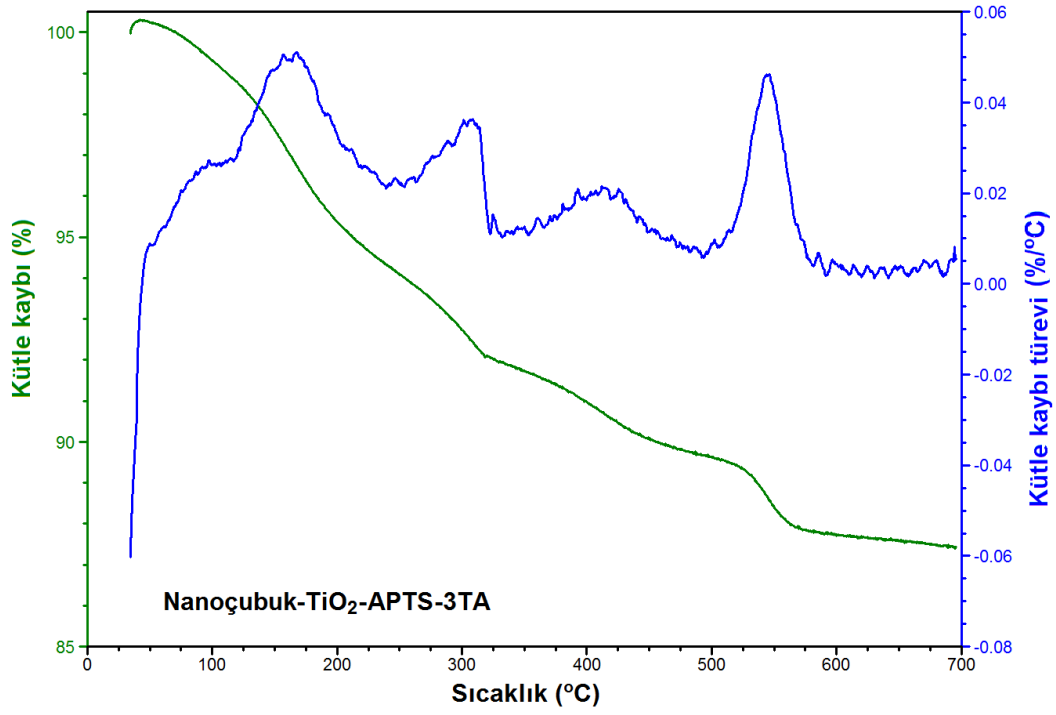
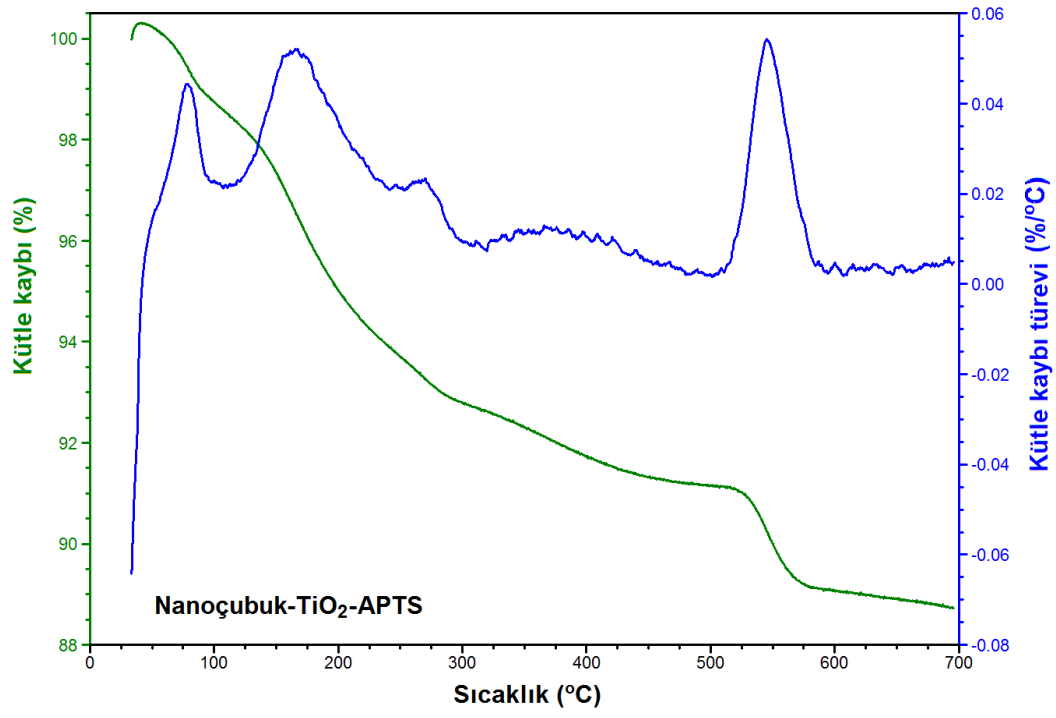
- Zhang, W.L., Piao, S.H., and Choi, H.J. (2013). Facile and fast synthesis of polyaniline-coated poly(glycidyl methacrylate) core-shell microspheres and their electro-responsive characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 402, 100-106.
- Zhang, W.L., Liu, Y.D., Choi, H.J., and Seo, Y. (2013). Core-shell structured graphene oxide-adsorbed anisotropic poly(methyl methacrylate) microparticles and their electrorheology. *RSC Advances*, 3, 11723-11731.
- Zhang, Y., Liu, S., Wang, L., Luo, Y., Tian, J., Asiri, A.M., Al-Youbi, A.O., and Sun, X. (2012). Novel use of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles for fluorescent nucleic acid detection. *ACS Combinatorial Science*, 14, 191-196.
- Zhou, W., Liu, H., Wang, J., Liu, D., Du, G., and Cui, J. (2010). Ag₂O/TiO₂ nanobelts heterostructure with enhanced ultraviolet and visible photocatalytic activity. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2, 2385-2392.
- Zou H., Wu, S., and Shen, J. (2008). Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications, *Chemical Reviews*, 108, 3893-3957.
- Zou, J., Su, L., You, F., Chen, G., and Guo, S. (2011). Dynamic rheological behavior and microcrystalline structure of dioctylphthalate plasticized poly(vinylchloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 1725-1733.
- Zukoski, C.F. (1993). Material properties and the electrorheological response. *Annual Review of Materials Research*, 23, 45-78.

EKLER

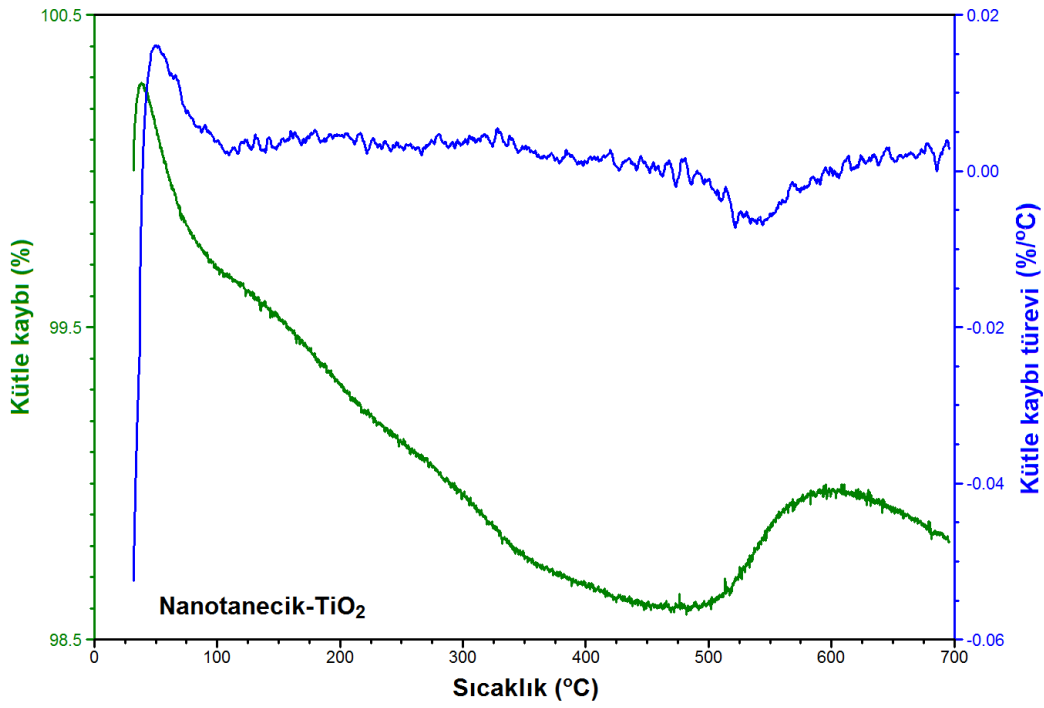
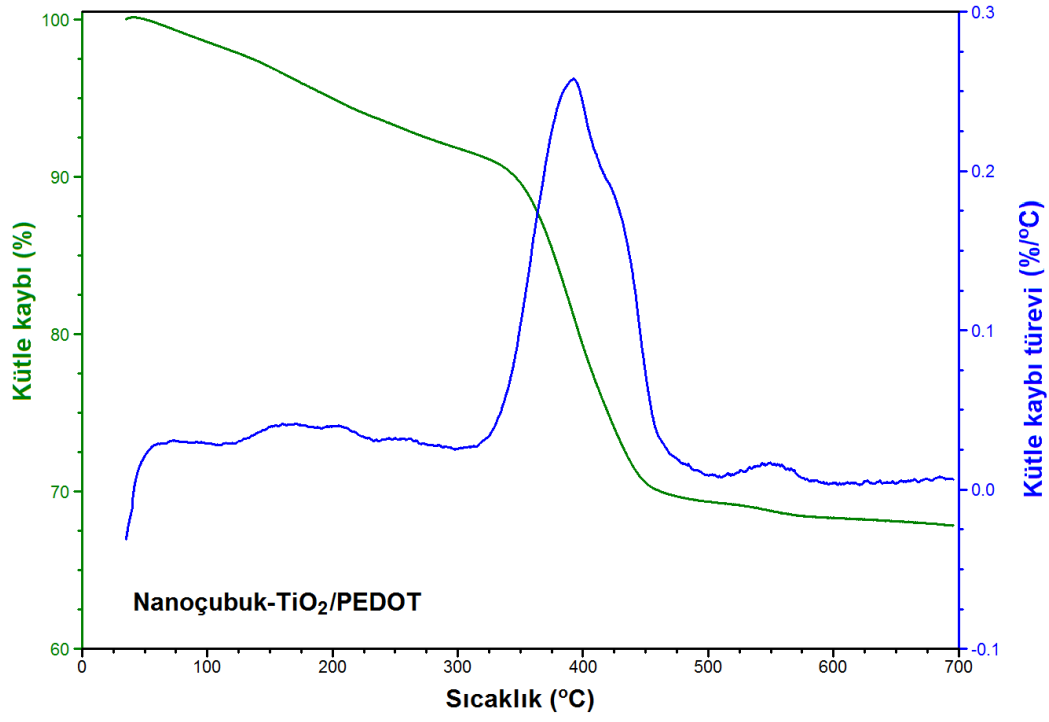
EK-1. Örneklerin TGA/DTGA termogramları



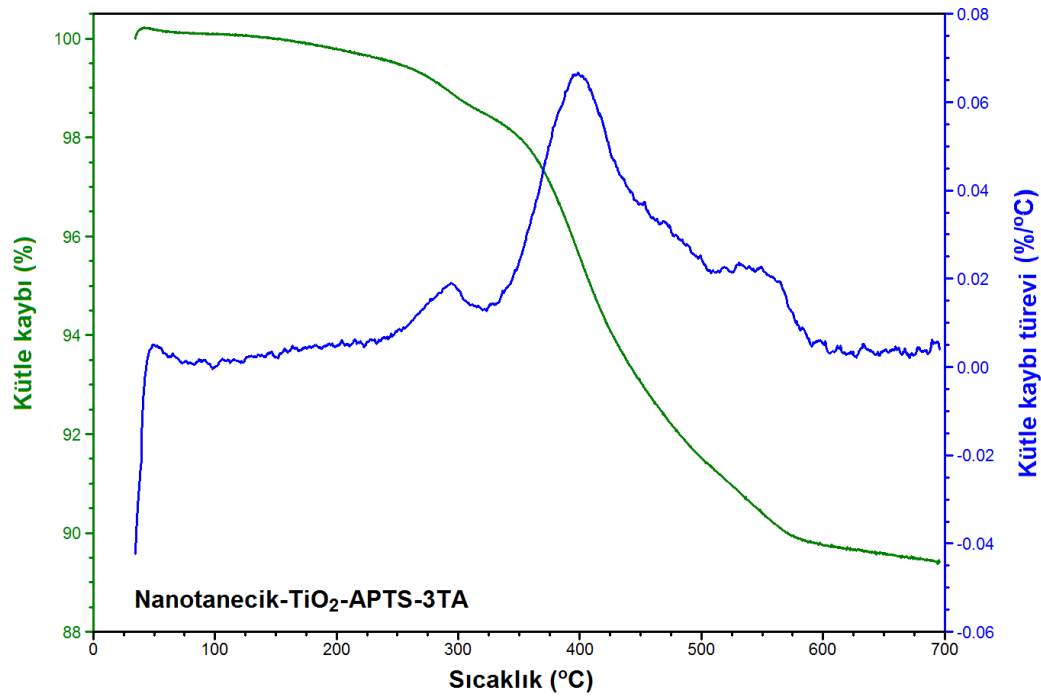
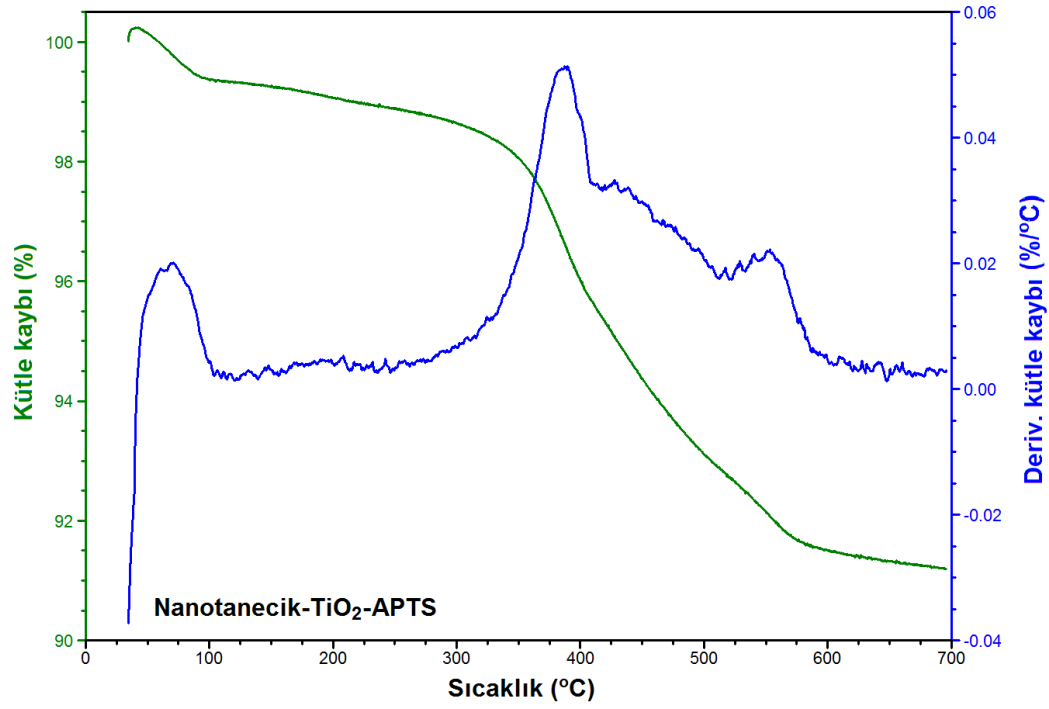
EK-1. (devam)



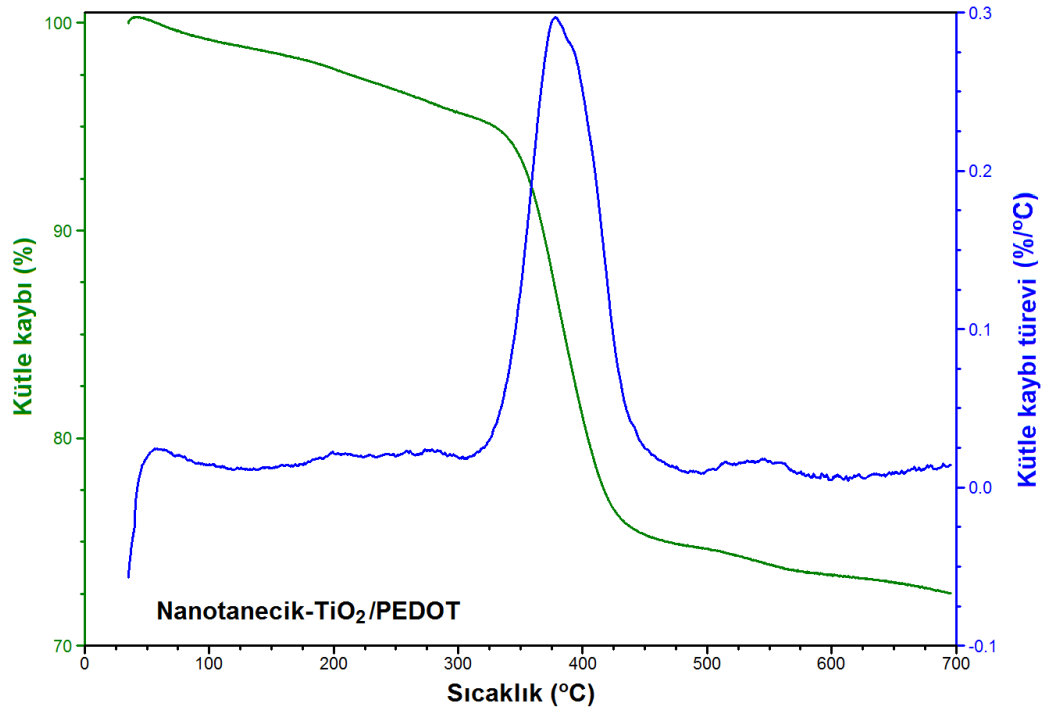
EK-1. (devam)



EK-1. (devam)



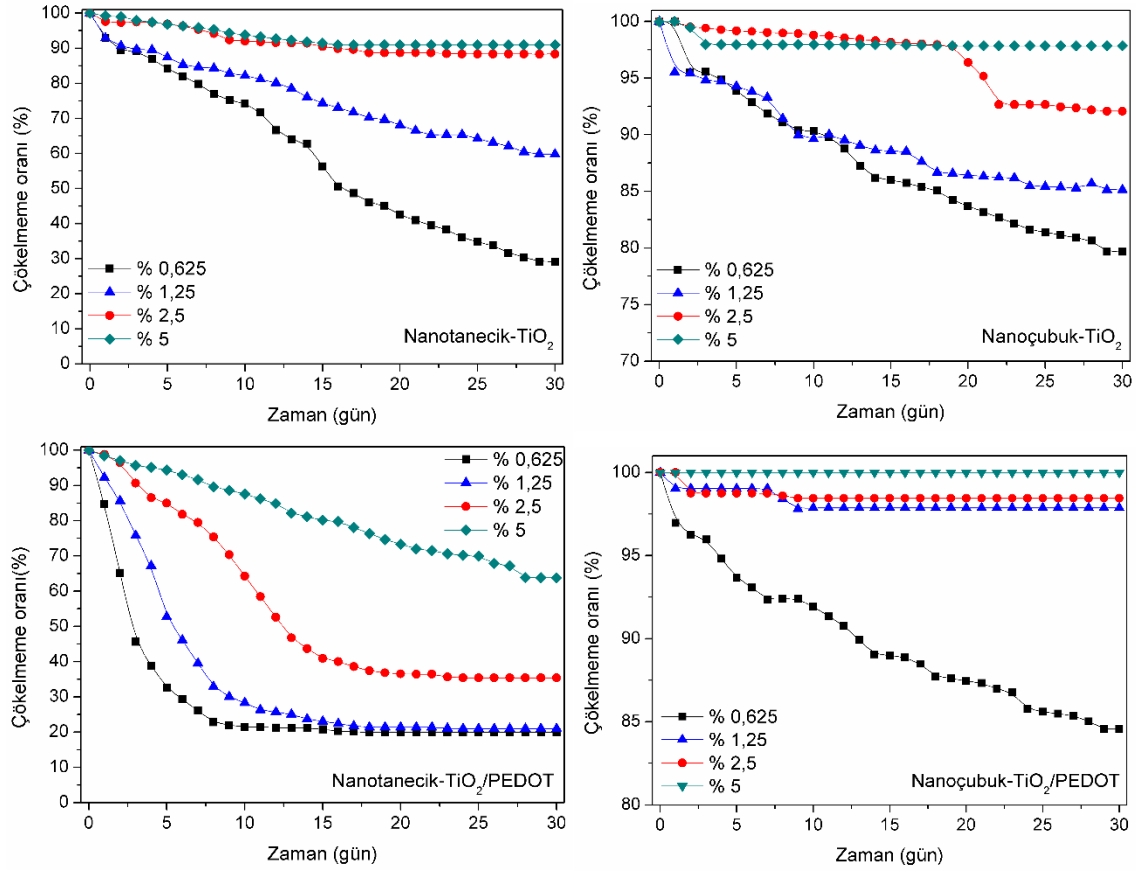
EK-1. (devam)



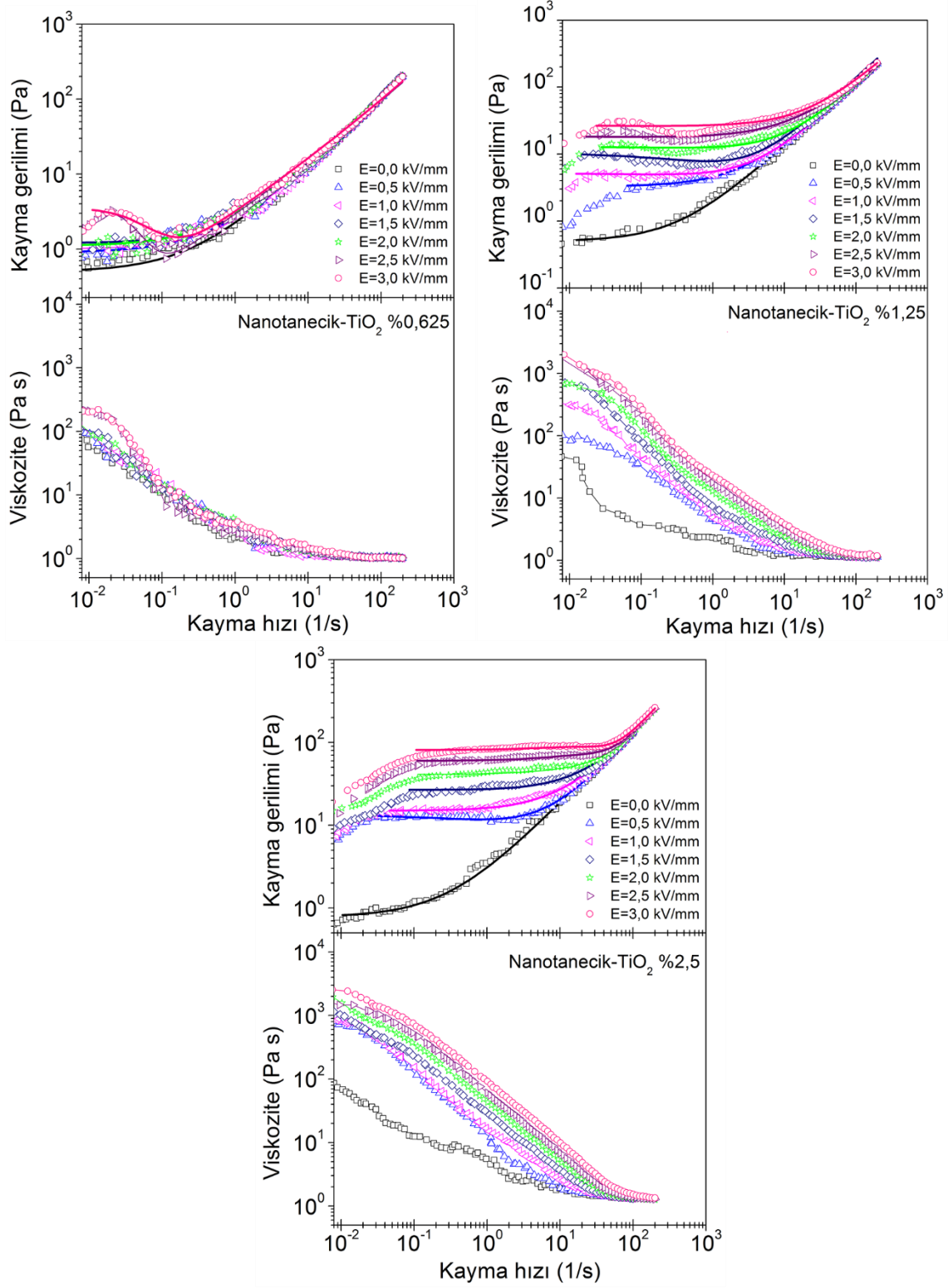
EK-2. Örneklerin ısı analiz sonuçları

Örnek	T _b	T _{mak}	T _s	Toplam kütle kaybı (%, 700°C'de)
PEDOT	323	375	404	48,5
Nanoçubuk-TiO ₂	133	154	287	6,5
	486	569	602	
Nanoçubuk-TiO ₂ -APTS	142	-	429	11,0
	529	546	572	
Nanoçubuk-TiO ₂ -APTS-3TA	136	-	529	13,0
	529	544	567	
Nanoçubuk-TiO ₂ /PEDOT	345	392	452	32,0
Nanotanecik-TiO ₂	146	-	442	1,4
	471	600	642	
Nanotanecik-TiO ₂ -APTS	354	-	572	8,8
Nanotanecik-TiO ₂ -APTS-3TA	255	398	573	10,6
Nanotanecik-TiO ₂ /PEDOT	346	378	425	28,0

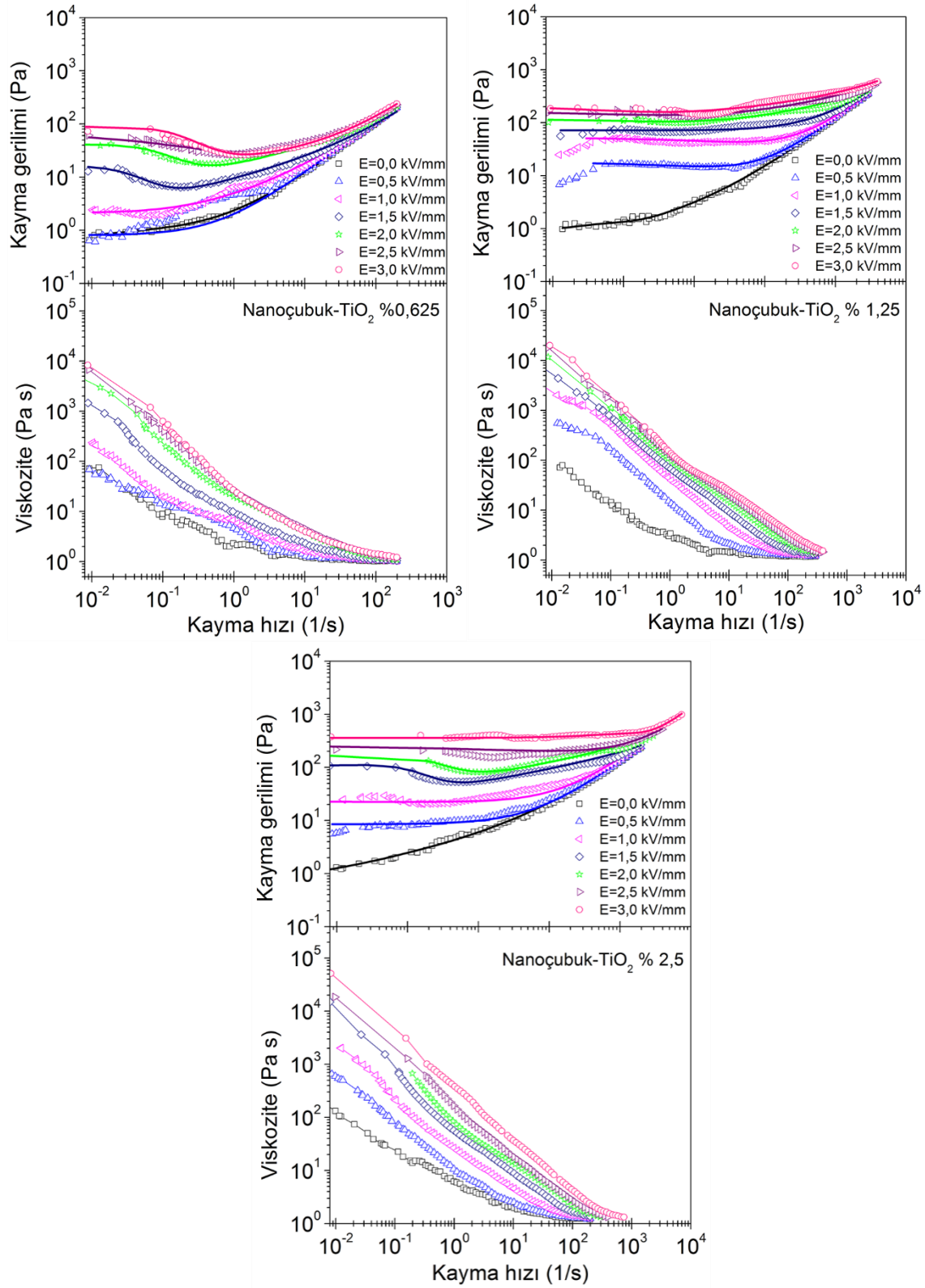
EK-3. Çeşitli hacim kesirlerindeki nanotanecek-TiO₂, nanoçubuk-TiO₂, nanotanecek-TiO₂/PEDOT ve nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonların çökelme oranlarının zamana karşı değişimi



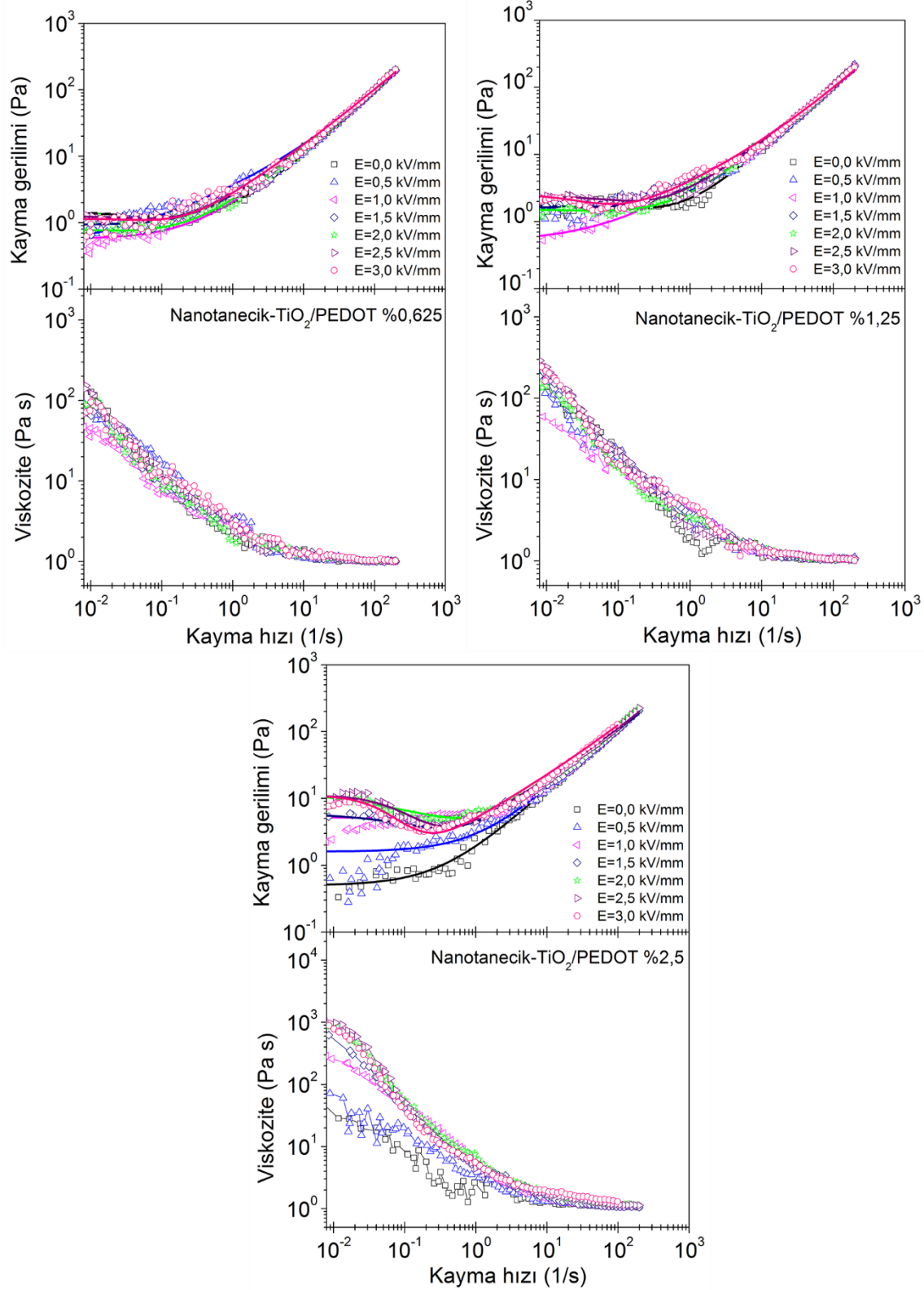
EK-4. Nanotanecik-TiO₂ dispersiyonların çeşitli hacim kesirlerinde ve elektrik alan kuvveti altındaki akış eğrileri, düz çizgiler CCJ modele uydurulmuş kayma gerilimi-kayma hızı eğrileri ($\phi=0,625, 1,25$ ve $2,5$ $T=25^\circ\text{C}$)



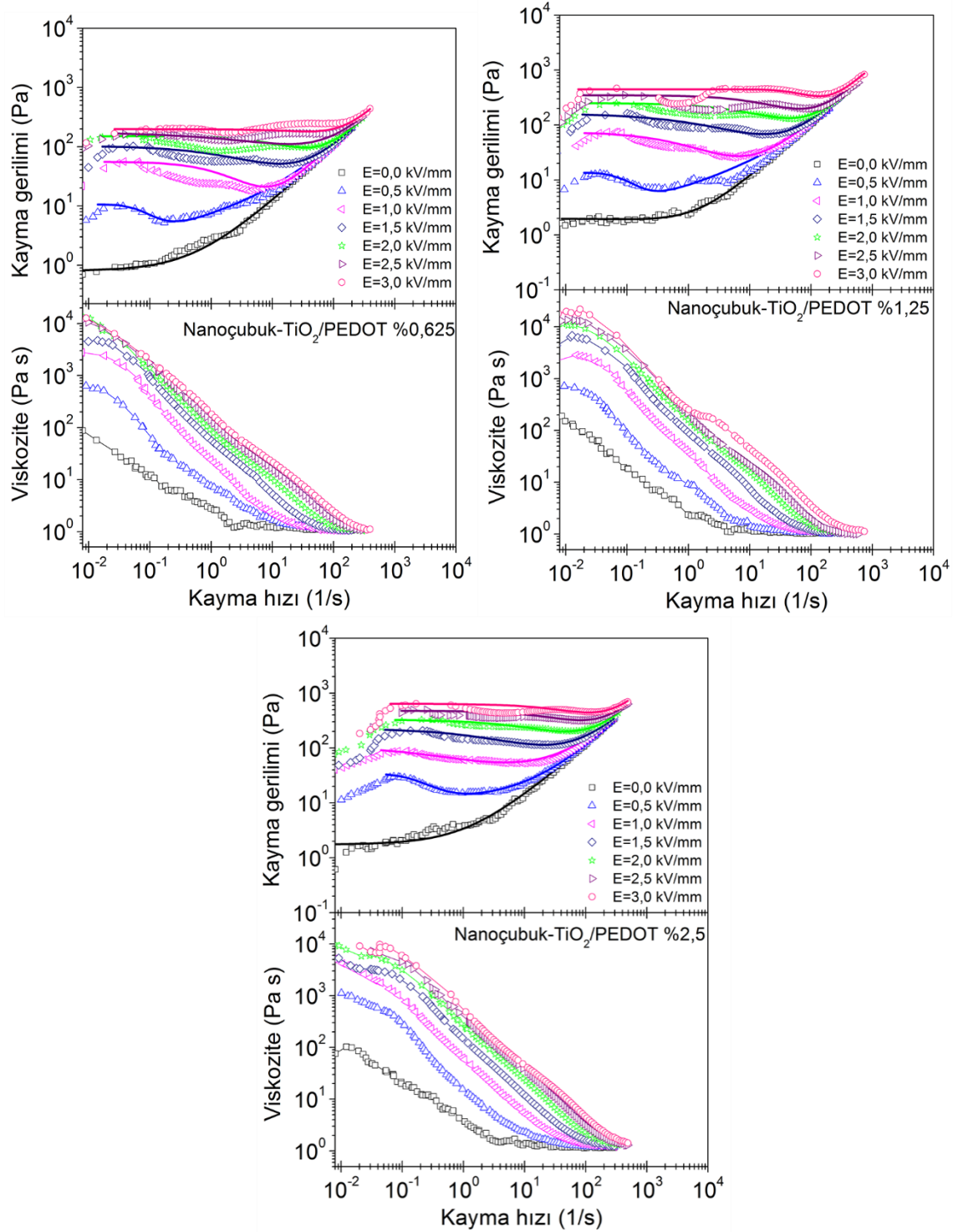
Ek-5. Nanoçubuk-TiO₂ dispersiyonların çeşitli hacim kesirlerinde ve elektrik alan kuvveti altındaki akış eğrileri, düz çizgiler CCJ modele uydurulmuş kayma gerilimi-kayma hızı eğrileri (ϕ =%0,625,%1,25 ve %2,5 T=25°C)



EK-6. Nanotanecek-TiO₂/PEDOT dispersiyonların çeşitli hacim kesirlerinde ve elektrik alan kuvveti altındaki akış eğrileri, düz çizgiler CCJ modele uydurulmuş kayma gerilimi-kayma hızı eğrileri (ϕ =%0,625,%1,25 ve %2,5 T=25°C)



EK-7. Nanoçubuk-TiO₂/PEDOT dispersiyonların çeşitli hacim kesirlerinde ve elektrik alan kuvveti altındaki akış eğrileri, düz çizgiler CCJ modele uydurulmuş kayma gerilimi-kayma hızı eğrileri (ϕ =%0,625,%1,25 ve %2,5 T=25°C)



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : EROL, Özlem
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 02.11.1983, Mersin
 Medeni hali : Bekâr
 e-mail : oerol@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi/Kimya	2014
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Öğretmenliği	2006
Lise	Mersin 19 Mayıs Lisesi (YDA)	2001

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-2007	Gazi Üniversitesi	Öğrenci asistanlığı
2010 (2 ay)	Universiy of Granada (İspanya)	Ziyaretçi araştırmacı
2011 (3 ay)	Max Planck Institute of Colloid and Interfaces (Almanya)	Ziyaretçi araştırmacı

Düzenlenen Bilimsel Etkinlikler

Konferans Sekreteryası (2–6 Temmuz 2012). 13th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions (ERMR2012), Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

Aldığı Burslar

1. TÜBİTAK-BİDEB Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu, 2006-2008.
2. TÜBİTAK-BİDEB Yurt İçi Doktora Bursu, 2008-2013.

Yayınlar

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. Sari, B., Yavas, N., Makulogullari, M., Erol, O., and Unal, H.I. (2009). Synthesis, electrorheology and creep behavior of polyindole/polyethylene composites. *Reactive and Functional Polymers*, 69, 808-815.
2. Erol, O., Unal, H.I., and Sari, B. (2010). Synthesis, electrorheology and creep behaviors of in situ intercalated polyindole/organo-montmorillonite conducting nanocomposite. *Polymer Composites*, 31, 471-481.
3. Yavuz, M., Tilki, T., Karabacak, C., Erol, O., Unal, H.I., Uluturk, M., and Cabuk, M. (2010). Electrorheological behavior of biodegradable modified corn starch/corn oil suspensions. *Carbohydrate Polymers*, 79, 318-324.
4. Gumus, O.Y., Unal, H.I., Erol, O., and Sari, B. (2011). Synthesis, characterization and colloidal properties of polythiophene/borax conducting composite. *Polymer Composites*, 32, 418-426.
5. Gumus, O.Y., Erol, O., and Unal, H.I. (2011). Polythiophene/borax conducting composite II: electrorheology and industrial applications. *Polymer Composites*, 32, 756-765.
6. Erol, O., Unal, H.I., and Sari, B. (2012). Conducting polythiophene/poly(oxymethylene)-blend suspension: electrorheology and creep-recovery behavior. *Chinese Journal of Polymer Science*, 30 (1), 16-25.
7. Guzel, S., Erol, O., Unal, H.I., and Sari, B. (2012). Polyindene/organo-montmorillonite conducting nanocomposites I: synthesis, characterization and electrokinetic properties. *Journal of Applied Polymers Science*, 123 (5), 2911-2922.
8. Guzel, S., Erol, O., and Unal, H.I. (2012). Polyindene/organo-montmorillonite conducting nanocomposites II: electrorheological properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 4935-4944.
9. Unal, H.I., Sahan, B., and Erol, O. (2012). Investigation of electrokinetic and electrorheological properties of polyindole prepared in the presence of a surfactant. *Materials Chemistry and Physics* 134, 382-391.
10. Koyuncu, K., Unal, H.I., Gumus, O.Y., Erol, O., Sari, B., and Ergin, T. (2012). Electrokinetic and electrorheological properties of poly(vinyl chloride)/polyindole conducting composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 23, 1464-1472.
11. Erol, O., Karakisla, M., Unal, H.I., and, Sacak, M. (2012). Electrorheological properties of polyaniline/K-feldspar conducting composite. *Journal of Composite Materials*, 46, 1295-1304.
12. Cetin, B., Unal, H.I., and Erol, O. (2012). Synthesis, characterization, and electrokinetic properties of polyindene/colemanite conducting composite. *Clays and*

Clay Minerals, 60 (3), 300-314.

13. Cetin, B., Unal, H.I., and Erol, O. (2012). The negative and positive electrorheological behavior and vibration damping characteristics of colemanite and polyindene/colemanite conducting composite. *Smart Materials and Structures*, 21 (12), 125011-125021.
14. Erol, O., Ramos-Tejada, M.M., Unal, H.I., and Delgado, A.V. (2013). Effect of surface properties on the electrorheological response of hematite/silicone oil dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 392, 75-82.
15. Cabuk, M., Yavuz, M., Unal, H.I., and Erol, O. (2013). Synthesis, characterization and electrorheological properties of biodegradable chitosan/bentonite composites. *Clay Minerals*, 48, 129-141.
16. Unal, H.I., Cetin, B., and Erol, O. (2013). Electrorheological response of polyindene/colemanite conducting composite. *Journal of Physics: Conference Series*, 412, 012005.
17. Unal, H.I., Erol, O., and Gumus, O.Y. (2014). Quaternized-poly(N-vinylimidazole)/montmorillonite nanocomposite: synthesis, characterization and electrokinetic properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 442, 132-138.
18. Unal, H.I., Sahan, B., and Erol, O. (2014). Effect of surfactant on electrokinetic properties of polyindole/TiO₂ conducting nanocomposites in aqueous and non-aqueous media. *Colloid and Polymer Science*, 292, 499-509.
19. Karakis, D., Yildirim-Bicer, A.Z., Erol, O., and Dogan, A. (2014). The effects of different polymerization protocols on the degree of conversion of two dual-cured core build-up composites polymerized by light emitting diode and halogen light curing units. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40560.

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Raporlar

1. Unal, H.I. and Erol, O. (2012). 13th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions (ERMR 2012). *Applied Rheology*, 22 (5), 272-274.

Kitapta Yazılan Bölümler

1. Unal, H.I., Erol, O., and Ersoz, M. (2013). Chapter 8- Assembly of Non-Aqueous Colloidal Dispersions under External Electric Field. In P. A. Kralchevsky, R. Miller and F. Ravera (Eds.), *Colloid and Interface Chemistry for Nanotechnology*. Progress in Colloid and Interface Science (CRC press).

Katıldığı Ulusal ve Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan Bildiriler

1. Erol, Ö., Ünal, H.İ., Sarı, B. ve Yılmaz, H. (2008, 30 Mayıs-2 Haziran). *Montmorillonit/silikon yağı süspansiyonlarının elektroeolojik özelliklerinin*

- araştırılması*. 2. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisinde poster olarak sunuldu, Şanlıurfa.
2. Unal, H.I., Erol, O., Sari, B., Yavuz, M., and Yilmaz, H. (2008, 24-29 August). *Electrorheological properties of montmorillonite/polyindole nanocomposite*. Paper presented as an oral presentation at the 11th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, Dresden, Germany.
 3. Erol, O., Unal, H.I., and Karatas, C. (2008, 8-12 October). *Investigation of electrorheological properties of organo-montmorillonite powder*. Paper presented as an oral presentation at the 5th International Powder Metallurgy Conference, Ankara, Turkey.
 4. Makuloğulları, M., Erol, Ö., Ünal, H.İ. ve Sarı, B. (2009, 16-20 Haziran). *Polietilen/poliindol kompozitin elektroeolojik özelliklerinin incelenmesi*. 23. Ulusal Kimya Kongresinde sözlü olarak sunuldu, Sivas.
 5. Gümüş, Ö.Y., Erol, Ö., Sarı, B. ve Ünal, H.İ. (2009, 16-20 Haziran). *Politiyofen/boraks kompozitin sentezi ve karakterizasyonu*. 23. Ulusal Kimya Kongresinde poster olarak sunuldu, Sivas.
 6. Unal, H.I., Guzel, S., Erol, O., and Ersoz, M. (2009, 6-11 September). *Zeta potential characteristics of polyindene/organo-montmorillonite nanocomposite colloidal dispersions*. Paper presented as a poster presentation at the 23rd Conference of the European Colloid and Interface Society, Antalya, Turkey.
 7. Güzel, S., Erol, Ö. ve Ünal, H.İ. (2009, 1-3 Ekim). *Na-Montmorillonit'in elektroeolojik özelliklerinin araştırılması*. 14. Ulusal Kil Sempozyumunda sözlü olarak sunuldu. Trabzon.
 8. Unal, H.I., Gumus, O.Y., Erol, O., and Ersoz, M. (2010, 16-18 March). *Zeta potential characteristics of polythiophene and polythiophene/borax composite colloidal dispersions*. Paper presented as a poster presentation at the COST Action D43 Workshop, Genova, Italy.
 9. Erol, Ö., Karakışla, M., Ünal, H.İ. ve Saçak, M. (2010, 12-14 Mayıs). *Polianilin/K-feldispat iletken kompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve elektroeolojik özelliklerinin incelenmesi*. 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisinde sözlü olarak sunuldu, Kocaeli.
 10. Sahan, B., Erol, O., and Unal, H.I. (2010, 15-18 June). *Synthesis and characterization of polyindole/TiO₂ nanocomposites*. Paper presented as a poster at the 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference, İzmir.
 11. Demirbas, F., Taner, G., Unal, F., Suludere, Z., Erol, O., Unal, H.I., and Yuzbasioglu, D. (2010, 15-18 June). *TiO₂ Genotoxicity in Human Lymphocytes Assessed by the*

Alkaline Comet Assay. Paper presented as a poster at the 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference, İzmir.

12. Gumus, O.Y., Unal, H.I., and Erol, O. (2010, 16-20 August). *Synthesis, Characterization and Electrorheological Properties of Polythiophene/Borax Composite*. Paper presented as an oral presentation at the 12th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, Philadelphia, USA.
13. Cabuk, M., Yavuz, M., Unal, H. I., and Erol, O. (2010, 16-20 August). *Electrorheological properties of biodegradable chitosan/bentonite nanocomposites*. Paper presented as an oral presentation at the 12th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, Philadelphia, USA.
14. Koyuncu, K., Ünal, H.İ., Gümüş, Ö.Y., Erol, Ö., Sarı, B. ve Ergin, T. (2011, 27 Haziran-02 Temmuz). *Poli(vinilklorür)/poliindol kompozitlerinin elektoreolojik ve titreşim sönümleme özelliklerinin incelenmesi*. 25. Ulusal Kimya Kongresinde sözlü olarak sunuldu, Erzurum.
15. Unal, H.I., Sahan, B., Erol, O, and Ersoz, M. (2011, 4-9 September) *Electrokinetic and electrorheological properties of polyindole/TiO₂ colloidal dispersions prepared in the presence of surfactant*. Paper presented as a poster presentation at the 25th Conference of the European Colloid and Interface Society, Berlin, Germany.
16. Erol, O., Delgado, A.V., Ramos, M.M., and Unal, H.I. (2011, 4-9 September). *Effect of surface properties on electrorheological response of hematite/silicone oil dispersions*. Paper presented as a poster presentation at the 25th Conference of the European Colloid and Interface Society, Berlin, Germany.
17. Unal, H.I., Erol, O., Gumus, O. Y., Cetin, B., and Ergin, T. (2011, 5-9 October). *Vibration damping characteristics of boron composites*. Paper presented as an oral presentation at the 6th International Powder Metallurgy Conference, Ankara, Turkey.
18. Unal, H.I., Cetin, B., and Erol, O. (2012, 2-6 July). *Negative and positive electrorheological response of polyindene/colemanite conducting composite*. Paper presented as an oral presentation at the 13th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, Ankara, Turkey.
19. Cabuk, M., Yavuz, M., Unal, H.I., and Erol, O. (2012, 2-6 July). *Electrorheological properties of conducting polymer-graft-chitosan copolymers*. Paper presented as an oral presentation at the 13th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, Ankara, Turkey.
20. Cabuk, M., Yavuz, M., Unal, H.I., and Erol, O. (2012, 2-6 July). *Effects of promoter and dedoping on electrorheological properties of conducting polymer-graft-chitosan copolymers*. Paper presented as a poster presentation at the 13th International

Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, Ankara, Turkey.

21. Erol, O. and Unal, H.I. (2012, 2-7 September). *Colloidal behaviors of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/TiO₂ nanotube hybrid nanoparticles*. Paper presented as a poster presentation at the 26th Conference of the European Colloid and Interface Society, Malmö, Sweden.
22. Unal, H.I., Erol, O., and Gumus, O.Y. (2012, 2-7 September). *Quarternized-poly(N-vinylimidazole)/montmorillonite nanocomposite: synthesis, characterization and electrokinetic properties*. Paper presented as a poster presentation at the 26th Conference of the European Colloid and Interface Society, Malmö, Sweden.
23. H.I. Unal ve O. Erol (2013, 29-31 Mayıs). *Elektroreolojik ve magnetoreolojik özellik gösteren polimer nanokompozit malzemeler*. 1. Uluslararası Plastik ve Kauçuk Teknolojileri Sempozyumu ve Ürün Sergisinde sözlü olarak sunuldu, Ankara.
24. Erol, O. and Unal, H.I. (2013, 1-6 September). *Preparation and colloidal properties of covalently bonded poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/nanorod-TiO₂ nanocomposite of a core/shell morphology*. Paper presented as a poster presentation at the 27th Conference of the European Colloid and Interface Society, Sofia, Bulgaria.
25. Sever, E., Erol, O., Unal, H.I., and Suludere, Z. (2013, 1-6 September). *Synthesis, characterization and electrokinetic properties of poly(3-octylthiophene)/cuboid-TiO₂ hybrid nanostructure*. Paper presented as a poster presentation at the 27th Conference of the European Colloid and Interface Society, Bulgaria.
26. Erol, O., Unal, F., and Unal, H.I. (2014, 7-14 July). *Core/shell structured covalently bonded nanorod-TiO₂/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) suspension and its electrorheological response*. Paper presented as an oral presentation at the 14th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, Granada, Spain.
27. Çabuk, Ş., Erol, Ö., Ünal, H.İ. ve Gümüş, Ö.Y. (2014, 1-4 Eylül). *Merkez/kabuk yapıda TiO₂/polipirol nanokürelerin dielektrik ve elektroreolojik özelliklerinin incelenmesi*. 5. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresinde sözlü olarak sunuldu, Tokat.

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Yüzme, basketbol, fotoğrafçılık, resim

A

Ağ yapısı · 84, 90, 93
 Akış eğrileri · 88
 Akma gerilimi · 20, 80, 89, 90, 93
 Alkali hidrotermal yöntem · 11, 109
 Anataz · 10, 14
 Anizotropik tanecikler · 84
 Anlık gerinim · 103, 106, 107
 Anodik oksidasyon metodu · 13
 Anyonik elektrolit · 73
 Ara yüzey polarizasyonu · 24, 32, 80, 81
 Aşağıdan-yukarı yaklaşımı · 5, 11, 12
 Atomik katman biriktirme · 12
 Atomik polarizasyon · 81
 ATR-FTIR · 36, 47

B

Brokit · 10

C

Cho-Choi-Jhon (CCJ) modeli · 89, 92, 111
 Cole-Cole eşitliği · 78, 80, 110

Ç

Çekirdek/kabuk nanokompozitler · 1, 10
 Çökelme kararlılığı ölçümleri · 40, 81

D

Dağılan faz · 2, 29, 30
 Dağıtıcı faz · 29, 30
 Dielektrik · 3
 Dielektrik kaybı · 24, 39, 78
 Dielektrik ölçümü · 39, 78
 Dielektrik özellik · 78
 Dielektrik sabiti · 23, 24, 39, 78
 Dinamik viskoelastik ölçümler · 112
 Dipol polarizasyon · 24, 81
 Dispersiyonlar · 29
 Di-valent · 74, 75
 Dodesil benzen sülfonik asit · 77
 Dört nokta tekniği · 37
 Durulma frekansı · 81
 Durulma modülü · 101
 Durulma zamanı · 80

E

Elastiklik · 103
 Elastiklik modülü · 20, 97
 Elektrik alan kuvveti · 20, 88
 Elektriksel çift tabaka · 26
 Elektriksel çift tabaka modeli · 22
 Elektroforetik mobilite · 3
 Elektroforez · 3
 Elektrokinetik · 73, 77
 Elektrolit · 73
 Elektronik polarizasyon · 24, 81
 Elektroeolojik akışkanlar · 1, 20
 Elektroeolojik aktivite · 88
 Elektroeolojik malzemeler · 29
 Elektroeolojik ölçümler · 42
 Elektroeometre · 88
 Elektrostatik etkileşimler · 89
 Elektrostatik kuvvet · 23, 95
 ER aktivite · 2, 88
 ER malzemeler · 3
 Ex-situ · 6, 8

F

Faz kayma açısı · 97
 Fibril yapısı · 84
 Fibrilasyon modeli · 22
 Foto-ER etki · 21
 Frekans · 98

G

Geciken gerinim · 103, 104, 106
 Geri kazanım fazı · 103, 104
 Gerinim · 103
 Grafting from · 8
 Grafting to · 7

H

Hibrit malzemeler · 1
 Hibrit nanokompozit · 2
 Hidrodinamik etkileşimler · 90
 Hidrodinamik kuvvetler · 95
 Hidrotermal metot · 13

İ

İletken polimer · 3, 17, 33
 İletkenlik · 18, 27, 37, 70
 İletkenlik modeli · 29
 in-situ · 9
 İyonik polarizasyon · 24
 İzoelektrik nokta · 71

J

jelleşme noktası · 100

K

Kalıp metodu · 12
 Katımsı hal · 22
 Katyonik elektrolit · 73
 Kayma gerilimi · 88
 Kayma hızı · 90, 93
 Kimyasal buhar biriktirme · 12
 Kolloidal · 1, 2
 Kolloidal kararlılık · 81
 Kolon yapısı · 88
 Kompozit · 5
 Kovalent bağlanma · 6, 7
 Kritik kayma gerilimi · 98

L

Lifsi yapısı · 22, 90, 93
 Lineer viskoelastik malzeme · 103

M

Maxwell-Wagner model · 28
 Maxwell-Wagner polarizasyonu · 81
 Mikroyapı · 21
 Mono-valent · 73

N

Nanoçubuk · 1, 12, 16
 Nanoçubuk-TiO₂ · 43
 Nanofiber · 12, 16
 Nanokompozitler · 5
 Nanotabaka · 1, 15
 Nanotüp · 1, 14, 15, 16
 Nanoyaprak · 12, 14
 Negatif ER etki · 21
 Newtonian akış · 93
 Non-kovalent bağlanma · 6, 7

O

Optik mikroskop ölçümleri · 41, 84, 110
 Osilasyon · 97

P

pH etkisi · 75
 Polarizasyon · 78

Polarizasyon durulma zamanı · 28
 Polarizasyon modeli · 2, 23
 Polarize olabilirlik değerleri · 80
 Poli(3,4-etilendioksitiyofen) · 3, 17, 33, 42
 Polimer/inorganik hibrit nanokompozitler · 6
 Polimer/inorganik nanokompozit eldesi · 6
 Pozitif ER etki · 21

R

Reolojik özellik · 1, 20, 21
 Rutil · 10, 14

S

Schwarzl eşitliği · 101
 SEM · 54
 Sıcaklık · 77, 95
 Sıvımsı hal · 22
 Sol-jel · 11, 12, 100
 Stokes yasası · 81
 Su temas açısı ölçümleri · 37, 68

Su/yüzey aktif madde köprü modeli · 23
 Sürüklenme kuvveti · 81
 Sürünme fazı · 103
 Sürünme gerinimi · 103
 Sürünme-geri kazanım · 102

T

Tanecik hacim kesri · 88
 TEM · 36, 54
 Tepki süresi · 20, 88
 TGA · 36, 51
 TiO₂ · 2, 3, 10, 14, 32
 Titanat · 14, 16
 Titreşim sönümlenme · 100
 Trititanik asit · 15, 16
 Tri-valent · 74, 75

V

Viskoelastik özellikler · 97
 Viskoz akış gerinimi · 103
 Viskoz gerinim · 106
 Viskoz kuvvetler · 100
 Viskoz modülü · 97
 Viskozite · 20, 88, 93

X

XPS · 37, 57
 XRD · 36, 50

Y

Yoğunluk · 37, 70
 Yukarıdan-aşağı yaklaşımı · 5, 11
 Yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu · 58, 63
 Yüzey aktif madde · 76
 Yüzey özellikleri · 2
 Yüzeyler arası etkileşim · 6

Z

Zeta-potansiyeli · 3, 38
 Zeta-potansiyeli ölçümü · 71



GAZİ GELECEKTİR..