



**POLİ(3-AMİNOFENİL BORONİK ASİT) SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, DİELEKTRİK, ELEKTROKİNETİK VE
ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Şeyma ÖZKAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2014

Şeyma ÖZKAN tarafından hazırlanan “POLİ(3-AMİNOFENİL BORONİK ASİT) SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, DİELEKTRİK, ELEKTROKİNETİK VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan : Doç. Dr. Ali ÇIRPAN

Kimya Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye : Doç. Dr. Gökhan DEMİREL

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 18/12/2014

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans 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 dökümanları 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.

Şeyma ÖZKAN

18/12/2014

POLİ(3-AMİNOFENİLBORONİK ASİT) SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,
DİELEKTRİK, ELEKTROKİNETİK VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)

Şeyma ÖZKAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Aralık 2014

ÖZET

İletken polimerlerin dikkat çekici optik ve elektronik özelliklerinin yanı sıra, borik asit türevleriyle birleşerek, daha dayanıklı ve işlevsel malzeme üretiminde kullanımları son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Bu çalışmada yarı iletken malzeme özelliği gösteren ve geliştirilmiş kolloidal ve elektoreolojik özellikler sağlayabileceği öngörülen poli(3-aminofenilboronik asit) (PABA) polimeri sentezlendi. PABA'nın yapısal, morfolojik ve yüzey karakterizasyonları element analizi, ATR-FTIR, X-ışınları kırınımı (XRD), termogravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskopu (SEM), geçirimli elektron mikroskopu (TEM), yoğunluk, iletkenlik ve temas açısı ölçümleri ile gerçekleştirildi. PABA taneciklerin dinamik ışık saçılımı (DLS) ile hidrodinamik ortalama tanecik büyüklükleri 254 nm olarak belirlendi. PABA_(aq) dispersiyonların elektrokinetik özellikleri zeta(ζ)-potansiyeli ölçümleri ile çeşitli elektrolit ortamlarında araştırıldı. PABA'nın silikon yağı (SO) içerisinde, %1,25 Triton-X içerecek şekilde, %5 hacim kesrinde, (φ = %5V/V) dispersiyonları hazırlandı. Hazırlanan dispersiyonların dielektrik özellikleri LCR metre ile ölçüldü. PABA/SO/Triton-X dispersiyonların yer çekimine karşı çökelme kararlılığı oranının %100 olduğu tespit edildi. Dispersiyonların uygulanan dış elektrik alan kuvveti altında polarlanabilirliği optik mikroskop ile gözlemlendi. PABA/SO/Triton-X dispersiyonların elektoreolojik (ER) akış davranışları üzerine kayma hızı, kayma gerilimi, elektrik alan kuvveti ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin etkisi elektoreometre ile incelendi ve Newtonian olmayan kayma incelenmesi türünden viskoelastik akış davranışı gözlemlendi. PABA/SO/Triton-X dispersiyonların elastik modülü üzerine kayma gerilimi, frekans ve zamanın etkisi viskoelastik ölçümler ile incelenerek malzemelerin titreşim sönümlenme özelliklerinin olduğu tespit edildi. Ayrıca PABA/SO/Triton-X dispersiyonlara sürünme-geri kazanım testleri uygulandı ve tersinir viskoelastik deformasyon gösterdikleri belirlendi.

Bilim Kodu : 201.1.117
Anahtar Kelimeler : PABA, 3-aminofenilboronik asit, iletken nanokompozitler, zeta(ζ)-potansiyeli, yüzey aktif madde, elektoreolojik akışkanlar.
Sayfa Adedi : 80
Danışman : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

INVESTIGATION OF SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, DIELECTRIC,
ELECTROKINETIC AND ELECTORHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLY(3-
AMINOPHENYLBORONIC ACID)

(M. Sc. Thesis)

Şeyma ÖZKAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2014

ABSTRACT

In recent years, conducting polymers, besides their remarkable optical and electronic properties, have been used for the production of durable and functional materials by combining with boric acid derivatives. In this study, semiconducting poly(3-aminophenylboronic acid), PABA was synthesized with the expectations of enhanced colloidal and electrorheological properties. Structural, morphological and surface characterizations of PABA was carried out by elemental analysis, ATR-FTIR spectroscopy, X-Ray Diffraction analysis, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, density, conductivity and contact angle measurements. Average hydrodynamic particle size of PABA particles was measured to be 254 nm by dynamic light scattering. Electrokinetic properties of PABA_(aq) dispersions were determined by zeta(ζ)-potential measurements in various electrolyte media. Then, PABA/silicone oil (SO) dispersions, containing 1.25% Triton-X, were prepared with 5% volume fraction. Dielectric properties of PABA/SO/Triton-X dispersions were determined by an LCR meter. Antis sedimentation stability of PABA/SO/Triton-X dispersion was determined to be 100%. Polarizability of PABA/SO dispersion was observed under an optical microscope. Electrorheological flow behaviors of PABA/SO/Triton-X dispersions were determined by taking the effects of shear rate, shear stress, electric field strength and temperature using an electrorheometer. Non-Newtonian shear thinning flow behavior was determined for PABA/SO/Triton-X dispersions. Vibration damping capabilities of PABA/SO/Triton-X dispersions were investigated by measuring their elastic and viscous modulus as functions of frequency and, time and electric field strengths. Creep and creep-recovery tests were also applied to PABA/SO/Triton-X dispersions and reversible viscoelastic deformations observed. Due to these properties PABA/SO/Triton-X dispersions were classified as smart materials and suggested as a good candidate for potential industrial vibration damping applications.

Science Code : 201.1.117

Key Words : PABA, 3-aminophenylboronic acid, conducting nanocomposites, zeta(ζ)-potential, surfactant, electrorheological fluids, vibration damping, creep-recovery.

Page Numbers: 80

Advisor : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezim süresince bilgi ve desteğini esirgemedi her adımın planlanması, gerçekleştirilmesi ve sonuçlandırılması esasını öğretip, gerek deneysel gerek tez aşamasında yardımlarını ve bilgi birikimini paylaşarak yol gösteren değerli Hocam Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarında, ATR-FTIR ve XRD ölçümleri için Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e (Gazi Fotonik Araştırma Merkezi) ve ölçümlerimdeki yardımlarından dolayı Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma Merkezi çalışanlarına, SEM ve TEM ölçümlerindeki yardımları için Prof. Dr. Zekiye SULUDERE'ye (Biyoloji 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.), gerekli analiz, madde ve malzeme ihtiyaç giderleri için Kimya Bölümü uzmanlarına ve deney tepkime süreçlerindeki yol gösterici tutum ve desteklerinden dolayı Organik Kimya Bölümü'ne teşekkür ederim.

Her konuda bana destek olan ve güç veren kıymetli arkadaşım Şeyda ÇABUK'a, çalışmalarında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Dr. Özlem EROL'a, sevgili proje ortağım, yardımını her deney ve analiz aşamasında gördüğüm Ömer Yunus GÜMÜŞ'e ve aynı laboratuvarı paylaştığım arkadaşım Evrim SEVER'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan her daim yanımda olan anneme ve babama, özellikle kardeşim Ömür Mehmet ÖZKAN'a en derin sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez çalışmasına verdikleri maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkür ederim. (Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Proje No: 112T811).

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix
RESİMLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Organobor Polimerler.....	5
2.1.1. Ana zincir fonksiyonlu organobor polimerler	6
2.1.2. Yan zincir fonksiyonlu organobor polimerler	7
2.1.3. Boronik asit-fonksiyonlu konjuge polimerler	8
2.2. Borik Asit Türevleri	9
2.3. Polianilin	10
2.4. Poli(3-aminofenilboronik asit)	10
2.5. Elektrokinetik Özellikler.....	13
2.6. Elektroeoloji	17
2.6.1. Elektroeolojik akışkanlar	17
2.6.2. Elektroeolojik akışkanlarda yapı oluşumu.....	18
2.6.3. Elektroeolojik akışkanların reolojisi	21
2.6.4. Elektroeolojik aktivite üzerine etki eden parametreler	23

	Sayfa
2.6.5. Elektoreolojik akışkanların kullanım alanları	23
2.6.6. Sürünme, sürünme-geri kazanım testleri.....	24
3. DENEYSEL KISIM	27
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Malzemeler	27
3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler	27
3.2.1. Vakum etüvü	27
3.2.2. Öğütme işlemi	27
3.2.3. Element analizi.....	28
3.2.4. Ayarlanmış toplam yansıtma (ATR-FTIR) spektrometresi.....	28
3.2.5. X-ışını kırınımı (XRD)	28
3.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA)	28
3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	28
3.2.8. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	29
3.2.9. Pellet hazırlama.....	29
3.2.10. Islanabilirlik ölçümleri	29
3.2.11. Görünür yoğunluk ölçümleri.....	27
3.2.12. İletkenlik ölçümleri.....	29
3.2.13. Dinamik ışık saçılımı (DLS)	30
3.2.14. Manyetik duyarlılık ölçümü	30
3.2.15. Elektrokinetik ölçümler	31
3.2.16. Dispersiyonların hazırlanması.....	32
3.2.17. Dielektrik sabiti ölçümü	32
3.2.18. Çökelmeme kararlılığı tayini.....	33
3.2.19. Elektrik alan altında optik mikroskop ölçümleri	34

	Sayfa
3.2.20. Elektoreoloji ölçümleri.....	34
3.3. Poli (3-aminofenilboronik asit), PABA Sentezi	35
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	37
4.1. Element Analiz Sonuçları	37
4.2. ATR-FTIR Analizi Sonuçları	37
4.3. XRD Analizi Sonuçları	39
4.4. Isıl Analiz Sonuçları.....	39
4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi Sonuçları	40
4.6. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları	41
4.7. Dört Nokta İletkenlik Ölçüm Sonuçları	42
4.8. Dinamik Işık Saçılımı	42
4.9. Manyetik Duyarlılık Ölçüsü	43
4.10. PABA'nın Sulu Ortamda Zeta(ζ)-Potansiyel Ölçüm Sonuçları.....	43
4.10.1. Zeta(ζ)-potansiyeli üzerine pH etkisi.....	43
4.10.2. Zeta(ζ)-potansiyeli üzerine elektrolit derişiminin etkisi.....	46
4.10.3. Zeta(ζ)-potansiyeli üzerine yüzey aktif maddelerin etkisi.....	48
4.10.4. Zeta(ζ)-potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi.....	49
4.11. Dielektrik Sabiti Ölçümleri.....	50
4.12. Dispersiyon Çökelmeme Kararlılıkları	52
4.13. Elektrik Alan Altında Optik Mikroskop Ölçüm Sonuçları.....	53
4.14. Elektoreoloji Ölçüm Sonuçları	54
4.14.1. Kayma hızının kayma gerilimi ve veiskozite üzerine etkisi.....	54
4.14.2. Sıcaklığın kayma gerilimi üzerine etkisi.....	56
4.14.3. Elektrik alan kuvvetine tepki süreleri	58

	Sayfa
4.14.4. Viskoelastik (Titreşim-Sönümleme) özelliklerinin belirlenmesi	59
4.14.5. Sürünme ve sürünme-geri kazanım deneyleri	63
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	77
DİZİN.....	80

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal malzemeler	27
Çizelge 4.1. PABA'nın element analiz sonuçları	37
Çizelge 4.2. PABA _(aq) dispersiyonların İEN değerleri	46

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. 3-aminofenilboronik asit.....	10
Şekil 2.2. Poli (3-aminofenilboronik asit, PABA).....	12
Şekil 2.3. PABA'dan çıkılarak sentezlenebilen poli(boronik asit) türevleri	13
Şekil 2.4. Lennard-Jones Potansiyel Enerji diyagramı	14
Şekil 2.5. Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.6. Stern'e göre pozitif bir oksit yüzeyi için elektriksel çift tabaka modeli.....	16
Şekil 2.7. (a) E yokluğunda (b) E varlığında EÇT'nin şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.8. Tanecikler arası su/yüzey aktif madde köprüsü oluşmasının şematik gösterimi	20
Şekil 2.9. Viskozite olayı	22
Şekil 2.10. Lineer viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulaması ile sürünme ve sürünme-geri kazanım davranışları; gerininin zamanla değişimi	24
Şekil 3.1. Bir dispersiyonda zamanla meydana gelen çökelmenin şematik gösterimi ...	34
Şekil 3.2. Poli (3-aminofenilboronik asit) sentez şeması.....	36
Şekil 4.1. PABA'nın ATR-FTIR spektrumu	38
Şekil 4.2. PABA'nın XRD spektrumu.....	39
Şekil 4.3. PABA'nın TGA/DTGA eğrisi.....	40
Şekil 4.4. PABA'nın DLS diagramı	43
Şekil 4.5. ζ -potansiyeli üzerine pH etkisi ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{tuz}}=10^{-3} \text{ M}$)	45
Şekil 4.6. ζ -potansiyeli üzerine çeşitli tuzların etkisi ($T = 25^{\circ}\text{C}$).....	48
Şekil 4.7. ζ -potansiyeli üzerine çeşitli yüzey aktif maddelerin etkisi ($c_{\text{tuz}}=10^{-3} \text{ M}$).....	49
Şekil 4.8. ζ -potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi ($C_{\text{NaCl}}=10^{-3} \text{ M}$)	50
Şekil 4.9. (a) PABA/SO ve (b) PABA/SO/Triton-X sistemlerinin dielektrik spektrumları.....	51

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. PABA/SO/Triton X-100 sistemin çökelmeme kararlılığı oranı ($\phi=5\%$, $T=25^\circ\text{C}$)	53
Şekil 4.11. PABA/SO dispersiyon sistemi için (a) kayma gerilimi ve (b) viskozitenin kayma hızı ile değişimi, ($\phi=5\%$, $T=25^\circ\text{C}$)	56
Şekil 4.12. PABA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi ($E = 2,5$ ve $3,5$ kV/mm, $\phi = 5\%$, $\dot{\gamma} = 1,0$ s ⁻¹)	58
Şekil 4.13. PABA/SO/Triton-X dispersiyonu için kayma geriliminin zamanla değişimi ($\phi = 5\%$, $\dot{\gamma} = 1,0$ s ⁻¹)	59
Şekil 4.14. PABA/SO/Triton-X dispersiyonun çeşitli elektrik alan kuvveti altında kayma gerilimi ile elastik modülün değişimi ($\phi = 5\%$, $T = 25^\circ\text{C}$, $f=1$ Hz).	61
Şekil 4.15. PABA/SO/Triton-X dispersiyonların çeşitli elektrik alan kuvveti altında frekans ile G' ve G'' değerlerinin değişimi ($\phi = 5\%$, $T = 25^\circ\text{C}$)	62
Şekil 4.16. PABA/SO/Triton-X dispersiyonunun çeşitli elektrik alan kuvveti altında durulma modülü değerlerinin zamanla değişimi ($\phi = 5\%$, $T = 25^\circ\text{C}$)	63
Şekil 4.17. PABA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için sürünme-geri kazanım eğrileri ($E = 0-3,5$ kV/mm, $\phi = 5\%$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\tau_0=2$ Pa).....	64
Şekil 4.18. PABA/SO/Triton-X dispersiyonunun sürünme-geri kazanım eğrileri ($\tau_0 = 2, 5, 10$ Pa, $\phi = 5\%$, $T = 25^\circ\text{C}$, $E= 3$ kV/mm).....	65

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. PABA'nın SEM mikrografları	40
Resim 4.2. PABA'nın TEM mikrografları	41
Resim 4.3. PABA'nın su temas açısı görüntüsü	42
Resim 4.3. PABA/SO dispersiyonların optik mikroskop görüntüleri ($\varphi=5\%$, $T=25^{\circ}\text{C}$, $E = 0-2,5 \text{ kV/mm}$)	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celcius
τ	Kayma gerilimi
$\dot{\gamma}$	Kayma hızı
γ	Gerinim
S	Siemens
η	Viskozite
f	Frekans
G'	Elatiklik modülü
G''	Viskoz modülü
d	Yoğunluk
σ	İletkenlik
φ	Tanecik hacim kesri
ρ	Tanecikler arası mesafe
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
t	Zaman
τ_y	Akma gerilimi
G(t)	Durulma modülü
$\gamma_{c(t)}$	Sürünme gerinimi
γ_s	Anlık gerinim

Simgeler**Açıklamalar**

$\gamma_d(t)$	Geciken gerinim
$\gamma_v(t)$	Viskoz akış gerinim
$\gamma_R(t)$	Geri kazanılan gerinim
C_p	Kapasitans
ω	Açısal frekans
R_p	Direnç
s	Saniye
nm	Nanometre
eV	Elektron Volt
R_p	Direnç
s	Saniye

Kısaltmalar**Açıklamalar**

ac	Alternatif akım
ATR-FTIR	Ayarlanmış toplam yansıtma fourier transform infrared spektromestresi
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
dc	Doğru akım
E	Elektrik alan kuvveti
EÇT	Elektriksel çift tabaka
ER	Elektroreoloji
ERA	Elektroreolojik akışkanlar
İEN	İzoelektrik nokta
LCR metre	İndüktans, kapasitans ve direnç metre
PABA	Poli (3-aminofenilboronik asit)
SDS	Sodyum dodesil fosfat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SO	Silikon yağı
T_b	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_m	Maksimum bozunma sıcaklığı
T_s	Son bozunma sıcaklığı

Kısaltmalar**Açıklamalar****TEM**

Geçirimli elektron mikroskobu

TGA

Termogravimetrik analiz

XRD

X-ışını kırınımı

Triton X-100

Polietilen glikol p- (1,1,3,3-tetrametilbütıl) fenil eter

1. GİRİŞ

İletken polimer, ana zincir boyunca π -konjugasyonuna sahip ve katkılama etkisiyle iletken özellik gösteren polimerlerdir. İletken polimerlerin, ileri teknoloji gerektiren entegre devreler, güneş pilleri, uzay sanayii, transistörler ve medikal uygulamalarda kullanılabilirliğinin yanında elektoreolojik (ER) alanlarda kullanılabilirliği de oldukça fazla araştırılmaktadır [1].

Ülkemiz için büyük bir öneme sahip olan borun üstün özelliklerinden dolayı pek çok kullanım alanı vardır ve her geçen gün de artmaktadır. Bu alanlardan bir tanesi de bor minerallerinin uygulanan dış elektrik alan kuvvetini kolayca algılaması nedeniyle ER akışkanların içinde dağılan faz olarak kullanım bulduğu alanlardaki uygulamalardır. Bir diğeri ise iletken polimerlere üstün özellik kazandırmak amacıyla bor minerallerinin takviye fazı olarak kompozit malzemelerde kullanımıdır. Bu şekilde hazırlanan iletken polimer/bor minerali kompozit malzemeler de ER çalışmalar için oldukça uygun hale gelmektedir [2]. Ayrıca borun π -konjugasyonuna sahip organik bileşiklerin yapısına girmesiyle konjugasyonun devam edebildiği literatürde Davidson ve diğerleri tarafından rapor edilmiştir [3]. Bu nedenle organobor polimerlerin ER akışkanlarda dağılan faz olarak dağıtıldığında ve dış elektrik alan kuvvetine maruz kaldığında ihtiyaç duyulan iletkenliği kesintiye uğratmayacağı öngörülmektedir. Bu şekilde hazırlanacak yeni organobor polimerlerin ilginç özellikler gösterebileceği ve dış elektrik alan kuvvetini algılayarak titreşim sönümleme kapasitesine sahip ER sıvılarda dağılan faz olabileceği beklenilmektedir.

Bir kolloidal dispersiyonun uygulanan bir dış elektrik alan kuvveti altında non-Newtonian akışı ve deformasyonu ile ilgili çalışmaları konu edinen bilim dalına elektoreoloji denir. Bu etki ilk defa Winslow tarafından ya sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç veya sıvının katımsı hal alması şeklinde tarif edilmiştir [4]. ER akışkanlar bir elektrik alan uygulandığında tersinir olarak sıvı halden katımsı hale geçebilme, elektrik alan uzaklaştırıldığında ise çok kısa bir sürede (mili saniye) ve yine tersinir olarak katımsı halden sıvı hale geçebilme gibi oldukça önemli non-Newtonian reolojik davranışlar sergiledikleri Tao tarafından rapor edilmiştir [5]. ER akışkanların kullanım teknolojisi

otomobil amortisörleri, subapları, debriyajlar, motor kulakları, şoför koltukları gibi titreşim sönümleyen sistemler, hidrolik ve robot sistemleri gibi alanlarda kullanılabilir [6].

Yapılan literatür taraması sonucunda bor mineralleri kullanılarak iletken polimer/kompozit malzeme sentezlerinin yeterince araştırılmadığı anlaşılmış ve bu konuda literatür boşluğu olduğu tespit edilmiştir. Bu alandaki ilk çalışma boraks pentahidrat ve politiyofenden hazırlanan kompozit malzeme kullanılarak grubumuz tarafından gerçekleştirilmiş ve olumlu non-Newtonian ER akış davranışı gözlenmiştir [2]. Buradan yola çıkarak kovalent bağlı daha üstün performans sergileyebilecek, yeni tür π -konjuge organobor polimerik malzemeler sentezlenebileceği ve bu konuda teknik literatürdeki boşluğun doldurulabileceği öngörülmüştür.

Organobor polimerleri 1990 yılından itibaren çalışılmaya başlanmış olsa da, bu konuda yapılan çalışmalar 2000 yılından sonra önemli oranda artmaya başlamıştır. Literatürde yer alan çalışmalarda çeşitli yöntemlerle sentezlenen organaboron polimerlerin lüminesans [7], anyonik sensör [8] ve iletkenlik [9] özellikleri çeşitli araştırma grupları tarafından incelenmiş ve rapor edilmiştir. Ancak organobor monomerlerin kimyasal oksidatif polimerleştirilmesi ve bu polimerlerin elektrokinetik, dielektrik, elektoreolojik, viskoelastik, titreşim sönümleme, sürünme ve sürünme-geri kazanım özellikleri yaptığımız literatür araştırmasına göre bu zamana kadar araştırılmamıştır.

Yarı iletken polimer türevi olan poli (3-aminofenilboronik asit) (PABA) maddesinin, literatürde elektrot ve sensör amaçlı kullanımları üzerine yapılan bir çalışma Çiftçi ve Tamer tarafından rapor edilmiştir [10]. PABA yapısında bulundurduğu anilin ve boronik asit türevleri sayesinde, iyi bir iletkenlik ve kararlı redoks davranış sergilemektedir. Bu yüzden, yeni organobor bileşik sınıfında farklı yöntemlerle sentezleri ve bunların yenilenebilir enerji, optik ve fonksiyonel polimerler gibi popüler konularda kullanım alanlarının araştırılması gerçekleştirilmektedir [11, 12].

Bu çalışmada, PABA'nın sentezi ve çeşitli tekniklerle tam karakterizasyonu gerçekleştirildi, çeşitli elektrolitlerin varlığında kolloidal özellikleri elektrokinetik ölçümler ile araştırıldı, PABA taneciklerin dış elektrik alan kuvvetini algılayıp elektrotlar arasında polarlanabilirlikleri ışık mikroskobu ölçümleri ile gözlemlendi, dış elektrik alan kuvvetini algılayıp algılamadıkları ve titreşim sönümleme kapasitelerinin olup olmadığı

elektroreolojik (ER) ölçümlerle belirlendi. Bu amaçla PABA/SO/Triton-X dispersiyonların ER akış davranışları üzerine kayma hızı, kayma gerilimi, elektrik alan kuvveti ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin etkisi araştırıldı. PABA/SO/Triton-X dispersiyonların elastik modülü üzerine kayma gerilimi, frekans ve zamanın etkisi viskoelastik ölçümler ile incelenerek malzemelerin titreşim sönümleme özelliklerinin olduğu tespit edildi. Ayrıca PABA/SO/Triton-X dispersiyonlara sürünme-geri kazanım testleri uygulandı ve tersinir viskoelastik deformasyon gösterdikleri belirlendi. ER ölçümlerde özellikle PABA/SO/Triton-X dispersiyonların 30 gün sonunda yer çekimine karşı kolloidal kararlılığını koruyarak %100 çökelmeme göstermesi, dış elektrik alan kuvvetini algılayarak titreşim sönümleme kapasitesi göstermesi ve tersinir sürünme-geri kazanım özelliğinin bulunması tezin ana hedeflerinin karşılandığını; PABA/SO/Triton-X dispersiyonların akıllı bir malzeme olarak sınıflandırılabilceğini ve yeni bir potansiyel endüstriyel sönümleme malzemesi olarak önerilebileceğini gösterdi.

2. GENEL BİLGİLER

Bu tez kapsamında poli(3-aminofenilboronik asit, PABA) yarı iletken malzeme, kimyasal yükseltgenme yöntemiyle sentezlenmiş, çeşitli tekniklerle karakterizasyonları yapıldıktan sonra elektrokinetik, dielektrik ve elektoreolojik özellikleri araştırılmıştır.

2.1. Organobor Polimerler

Organobor bileşikler, trialkil bor ($-BR_3$) içeren organik türevli kimyasal bileşiklerdir. Geçtiğimiz yıllarda, az kullanılan ve avantajları olan bağlanma metodları (hidroborasyon, haloborasyon, metal katalizli sentez yöntemleri, kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri vb.) ile organobor kimyası alanında yeni malzemeler ve uygulamalar geliştirilmiştir [13]. Son birkaç yılda ise çalışılan materyaller arasında, ana grubu organik-inorganik hibrid polimerlerden oluşan, periyodik çizelgede grup 14 ve grup 15 elementlerini içeren, silikonlar ve polisilanlar, bunun yanı sıra ağır homologlarından, germanyum, kalay, arsenik ve antimon gibi grupları içeren yapılar da büyük ilgi görmüştür ve yayınlanan derleme çalışmalarda rapor edilmiştir [14]. Ana grubu organik-inorganik hibrid polimerlerden oluşan bu gruplar ile grup 13 de bulunan bor atomu içeren organometalik polimerler kıyaslandığında, bor atomunun elektron-boşluklu yapısından kaynaklanan ilgi çekici özelliklerinin olmasına rağmen yakın zamana kadar çok fazla araştırma alanı bulamadığı anlaşılmaktadır. Araştırma alanının az olması ve bununla birlikte organobor alanındaki gelişmelerin yavaş olmasının başlıca nedeni, sentezlerinde karşılaşılan zorluklara atfedilebilir. Bor atomunun, polimerik yapıda bulunmasının önünde engel olarak ortaya çıkan zorlukların başında, bor içeren moleküllerin hidrolitik ve oksidatif duyarlılığı gelmekte idi. Ancak, son yıllarda rapor edilen yeni çalışmalar, yüksek moleküler ağırlıklı bor içeren polimerlerin sentezlenebilmesinin yanı sıra, elde edilen bu yeni malzemelerin zor koşullarda bile uzun süre kararlılığını koruyabildiğini göstermiştir [15]. Hatta, blok kopolimerleri ve kompleks polimer türevleri içeren çoğu son grup fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen polimerler, kontrollü/yaşayan polimerizasyon teknikleri ile sentezlenebilmiştir [16].

Kontrollü polimerizasyon teknikleri ile son grup fonksiyonlu polimerlerin ve blok kopolimerlerin elde edilebilmesi sağlanmıştır. Bu sayede, bor içeren nanoyapıdaki

malzemelere geçiş sağlamıştır [17]. Bu olağanüstü gelişmeler, kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerinin geliştirilmesi ve yüksek seçici polimer modifikasyon yöntemleri ile mümkün olmuştur. Tekniklerin geliştirilmesi ve yeni modifikasyon yöntemleri sayesinde sentetik prosedürler (hidroborasyon ve geçiş-metal katalizli bağlama prosesi vb.) elde edilen polimerlerin kararlılığında başarılı yaklaşımlar oluşturmıştır [18]. Son yıllarda, sentez konusundaki gelişmeler çoğalmakla birlikte, önemli olan bir durum daha vurgulanmaktadır. Bu vurgu, makromoleküler yapıda bor atomu ile oluşturulan organobor polimerlerde sıradışı ve ilginç özelliklerin ortaya çıkması üzerinedir. Yapıda üç koordineli bor merkezinin olması durumunda, boş p-orbitalleri ile organik π -sistemi (aril, vinil, alkinil vb.) ya da heteroatom (O, N vb.) ile örtüşme olduğu, teorik hesaplamalar, ^{11}B -NMR, fotofiziksel ve elektrokimyasal çalışmalar ile gösterilmiş, güçlü p-alıcı etkisine ve p-konjugasyonunun genişlemesine yol açtığı rapor edilmiştir [19]. Sonuç olarak, arzu edilen, güçlü fotoluminesans, elektrolüminesans, n-tipi yarı iletkenlik, nonlineer optik özellikler gibi elektronik ve fotofiziksel özellikler gözlenebilmiştir. Ayrıca, üç koordineli bor atomunun Lewis bazik karakterdeki bileşikler bağlayabilmesi, sakkaroz, dopamin gibi biyolojik yapılar veya toksik aminler gibi nötral nükleofiller ve anyonlar için sensör malzemelerinin geliştirilmesinde kullanıldığı rapor edilmiştir [20]. Tetrakoordine halde bor atomunun bulunduğu kromofor içeren polimerler, OLED (organik ışık yayan diotlar)'lerde ve biyomedikal görüntüleme de kullanılan luminesans malzemeler olarak kullanılması üzerine çalışmalar yapılmıştır [21]. Bu kromoforlar sadece polimer ana zincirine ya da homopolimerlerin yan zincirine bağlı olarak değil, bor-içeren blok kopolimerlerin iyi tanımlanan yan grubu ya da ana grubuna da direk bağlı olarak bulunabilmektedir [22]. Bu bulunma koşullarından da anlaşılacağı üzere, organobor polimerler de borik asitler, polimer yapısının ana grubunda ve/veya yan grubuna bağlı olarak bulunabilmekte ve bu farklı fonksiyonelleşme sayesinde farklı özellikler sergileyebilmektedir.

2.1.1. Ana-Zincir fonksiyonlu organobor polimerler

Organik polimerlerin, bor atomu ile ana zincirde fonksiyonlandırılmasına Matsumi ve diğerleri tarafından rapor edilen bir çalışma öncülük etmiştir [23]. Araştırmacılar 1990'lı yılların başlarında konjuge polimerik sistemlerin bor atomu içeren yapılarına odaklanmıştır. İlk π -konjuge vinil, akinil ve arilboran polimerler 1998 yılında rapor edilmiş ve son on yılda iletken polimerlerin, optik ve elektronik özellikleri nedeniyle

alışılmadık bir sınıfı olarak büyük bir ilgi kaynağı olmuştur [24]. Dikkat çekici özelliklerin genellikle, organik π -sistemden kaynaklandığı düşünülmektedir.

İlk olarak, Chujo ve diğerleri tarafından tanımlanan hidroborasyon, haloborasyon ve fenilborasyon polimerleşme teknikleri, polimer ana zincirine trikoordine bor atomunun yerleştirilmesinde kullanılan çok amaçlı sentez yöntemleridir [25]. Grignard reaktifleri, organolityum türleri ve organokalay türevleri ile gerçekleştirilen organometalik kondenzasyon reaksiyonları, hidroborasyon vb. tekniklerle sentezleri gerçekleştirilemeyen alkinil ve arilen birimleri içeren konjuge organobor polimerlerin sentezinde kullanılarak ilgi odağı olmuştur [26]. Daha yakın zamanda, geçiş metal-katalizli sentez prosedürleri de kullanılmıştır [27]. Birkaç farklı çalışmada, halkalı sisteme tetrakoordinasyon şeklinde bor eklenerek kararlı yapı eldesi ve bor monomerlerinin polimerizasyonunun geniş çapta uygulanabilir olduğu kanıtlanmıştır [28]. Alternatif olarak, B-N ya da B-O gruplarının kendiliğinden heterosiklik yapı oluşturması, bor monomerlerinden polimer makromolekülleri elde etmek için kullanılabilirliği de rapor edilmiştir [29]. Ana zincir fonksiyonlu organobor polimerlerin birçoğu, optoelektronik cihazlarda (Organik ışık yayan diyotlar (OLED), fotovoltaiik, vb.) ve sensör uygulamalarında ilgi çekmiştir [21].

2.1.2. Yan-zincir fonksiyonlu konjuge organobor polimerler

Geçtiğimiz yıllarda, konjuge polimerlerin yan-zincir fonksiyonlu alternatif çalışmaları ve bor atomunun konjuge polimerlere eklenmesi araştırılmıştır [30]. Yan zincir-fonksiyonlu polimer türevleri arasında birçok temel farklılık ve önemli avantajlar mevcuttur. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir. (i) Tamamen organik temelli malzemeler, mükemmel elektronik özellik gösterirler. Politiyofen, poli(fenil etilen), polianilin gibi tipik organik π -konjuge yapılar diğer polimerler içinde ayırt edici özelliklere sahiptir. Ayrıca eğer organobor grup, polimerik yapıya direk olarak bağlanırsa ve bu sayede konjuge temel yapı ile elektronik olarak birleşirse, konjuge polimerler kendiliğinden güçlü bir elektronik yapıya sahip olabilirler. Bu bakış açısı, nadir optik ve elektronik karakterleri ile yeni organobor iletken konjuge polimerlerin, ticari anlamda faydalı olabileceklerini göstermektedir. Plastik elektroniklerde ve sensör malzemesi olarak kullanımları, organobor polimerin elektronik yapısındaki temel yük dengesini değiştirir. Bu durumun, bor gruplarına bağlanabilen analitlerin yarattığı bir sonuç olduğu tahmin edilmektedir. (ii) Polimerde iki değerlik yerine üç değerlikli bor atomunun bağlı olduğu, ana zincir

fonksiyonlu organobor polimerlerin aksine, yan grup fonksiyonlu organobor polimerler, polimer özelliklerini ayarlamak için aktif olarak kullanılabilirler. Bunun yanı sıra, polimer yapısındaki aktif organobor grupları kullanılarak başka gruplar da bağlanabilir. Örneğin, konjuge polimerlerin bor atomları ile fonksiyonelleştirilmesiyle, elektronik ve optik özelliklerin yanı sıra ısı ve hava kararlılığı da, bor atomu üzerindeki uygun asılı grupların seçimi ile optimize edilebilir.

Bunun yanı sıra, son zamanlarda organobor polimerlerin diğer sınıfları da erişilebilir olmaya başlamıştır. Bununla ilgili en önemli örnek, sensör malzemeler sınıfında çok dikkat çeken boronik asit ($-B(OH)_2$) ile fonksiyonelleştirilen malzemelerdir [31]. Geçtiğimiz yıllarda, konjuge polimerlerin yan-zincirleri farklı gruplarla başarılı bir şekilde modifiye edilmiştir. Genellikle, bu modifikasyon ya son zamanlarda keşfedilen C-H aktivasyonu ile polimer modifikasyonu ve silikon-bor değişimi prosedürleri ya da bor içeren monomerlerin, elektrokimyasal, oksidatif ve geçiş metal-katalizli C-C bağ oluşum reaksiyonları ile direk polimerizasyonudur [27].

2.1.3. Boronik asit-fonksiyonlu konjuge polimerler

Elektrokimyasal polimerizasyon

Fabre, Freund ve He gibi araştırmacıların öncülük ettiği farklı araştırma grupları tarafından bor-fonksiyonlu tiyofen, pirol ve anilin türevlerinin elektropolimerizasyonu ile boronik asit ve boronat-fonksiyonlu konjuge polimerlerin, elde edilebildiği rapor edilmiştir [32, 33,34]. Bu tür çalışmalara bir örnek sulu ortamda 3-aminofenilboronik asitin elektro-kimyasal polimerizasyonu ile elektrotlar üzerine ince bir film şeklindeki PABA üretimidir. Yapılan çalışmalarda etkili bir 3-aminofenilboronik asit polimerizasyon oluşumu için, florür iyonlarının varlığının gerektiği belirtilmiştir. Önemli olan ikinci faktör ise, florür iyonlarının bor atomuna bağlanması ve bu bağlanma boril gruplarının, elektron-veren substituenti içine yerleşecek şekilde gerçekleşmesidir. İlgili çalışmalarda asidik çözeltiler içinde florür iyonlarının bağlanması, ilgili monomerin ^{11}B spektrumu ile tayin edilerek ispatlanmaktadır. Yüksek florür derişimleri, daha üstün termal kararlılığa, daha iyi adhezyon özelliklerine ve polimer kaplı elektrotlar da daha yüksek hassaslığa ulaşılmasını sağlamıştır [35].

Kimyasal ve enzimatik polimerizasyon

Wolfbeis ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada anilinboronik asit kopolimerizasyonu, asidik ortamda amonyum persülfat varlığında gerçekleştirilmiş ve oluşturulan sıralı kopolimer filmin elektrotlar yüzeyinde biriktirilebildiği rapor edilmiştir [36]. Son zamanlarda, Freund ve diğerleri tarafından poli(anilin boronik asit) pH'ın bir fonksiyonu olarak elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiş, polimerin elektroaktifliğine kendi kendini dope etmenin etkisi araştırılmış, PABA'nın termal kararlılığının yüksek olduğu, yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlı bor katkılı malzemenin kararlılığını koruduğu ve $0,09 \text{ S cm}^{-1}$ gibi yüksek iletkenlik değerini koruduğu rapor edilmiştir [37].

Organobor bileşikler, karboranlar, borik asit, borik asit esterleri ve triorganoborlar gibi birçok bölümde incelenirler. Bunların en başında borik asit gelir.

2.2. Borik Asit Türevleri

Üreticiler pek çok endüstriyel üretim sürecinde, etkinliğin artırılması üzerine borik asitin etkisini araştırmaktadır. Borik asit üretim süreçlerinde kullanılan enerji ve su tüketimini azaltmak amaçlı kullanılmıştır. Borik asitin değerli kaynakları koruması ve ürün maliyetlerini düşürmesi bu anlamda önem arz etmektedir. Son zamanlarda, bilim insanları borik asit nano-parçacıkların etkin bir biçimde, yakıt kullanımını azalttığı, motor ömrü için gerekli olan yağ kullanımını aza indirdiği ve sürtünmeyi azaltarak motor yağı performansını arttırdığını kanıtlamışlardır. Enerji maliyetlerinin yükselmesi ve su kaynaklarının daha önemli hale gelmesiyle, bu kaynaklar için talebi düşürücü yeni malzemeler ortaya çıkartılmasının toplum için bir katma değer oluşturacağı düşünülmektedir [38].

Boronik asitler ayrıca, karbohidrat tanımlama, kanser uygulamalarında nötron yakalama ve transmembran taşıması gibi çeşitli medikal ve biyolojik uygulamalarda da kullanılmaktadır [39].

Genel olarak konjuge elektronik yapı içeren iletken polimerler üç ana grupta sınıflandırılır: aromatik hidrokarbonlar (örneğin, polianilin), heterosiklik yapılar (örneğin, politiyofen ve polipirol) ve alifatik hidrokarbonlar (örneğin, poliasetilen). Hidrokarbonlar sınıfından

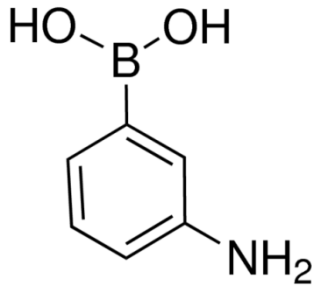
polianilin iletken polimer ile ilgili yapılan çalışmalar iletken polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi, işlenebilme kolaylıklarının ve iletkenliklerinin arttırılabilmesi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi konularında yoğunlaşmıştır. Bu alışmalar ışığında polianilin ve türevli yapıları (polianilinboronik asit gibi) geliştirilmeye devam edilmektedir.

2.3. Polianilin

İletken polimerler arasında dikkat çekici özellikleriyle polianilin ilk sıralarda yer almaktadır. Polianilin, basit polimerizasyonu, çevresel kararlılığı, elektriksel iletkenliği ve pH'a bağlı redoks davranışlarından dolayı hassas uygulamalar için önemli araştırma alanlarının odak noktası olmuştur. Polianilinin bu ve buna benzer avantajlarına rağmen, çok geniş bir kullanım alanına sahip değildir. Çünkü çeşitli çözücülerde zayıf bir çözünürlüğü vardır, ayrıca nötral ve alkalın çözeltilerde elektroaktivitesini kaybeder. Sülfonat, formik asit gibi çeşitli fonksiyonel gruplar varlığında, geniş pH aralığında polianilin polimerinin özellikleri yükselir. Polianilinin boronik asit alt türevleri, nötral ve bazik çözeltilerde gösterdiği iyi elektroaktif özelliklerinden dolayı, florür, sakkaritler ve dopamin sensörleri üretimi için bilim insanları tarafından yeni stratejiler geliştirilmesinin nn açtı.

2.4. Poli (3-aminofenilboronik asit)

Bu tez çalışmasında poli(3-aminofenilboronik asit) sentezlemekte kullanılan 3-aminofenil boronik asit monomerinin yapısı şekil 2.1 de grlmektedir.



şekil 2.1. 3-aminofenilboronik asit

Fenilboronik asit türevlerinin UV-vis absorpsiyonu [40], flüoresans [41], elektrokimya [42] gibi çeşitli yöntemlere dayanan sakkarit sensörlerle için kullanıldığı rapor edilmiştir. Çeşitli sensör tasarım çalışmalarında, 3-aminofenilboronik asit monomerinin aktif bağlanma etkileri, optik cihazlar ve elektrot yüzeylerde denenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda, aromatik boronik asitlerin bağlanma etkilerinin, ortam pH'ına, elektrolit derişimine ve monomer pKa değerlerine bağlı olarak gerçekleştirilen bağlanma reaksiyonları ile daha kolay bir şekilde kararlı esterler üretildiği literatürde belirlenmiştir [43].

3-aminofenilboronik asit monomerinin literatürde çeşitli alanlardaki kullanımına ilişkin başka örnekleri de mevcuttur:

Wannabop ve diğerleri tarafından rapor edilen çalışmada, boronik asitler ve dioller arasındaki bağlanma olayının tersinir şekilde gerçekleştiği belirtilmiştir. Çalışmada bakterilerin hücre duvarında bulunan diol grupları ile boronik asit grupları arasında gerçekleşen bağlanma reaksiyonuyla bakterileri tespit etmek için kullanılmıştır. Bu yapı oluşumu için, 3-aminofenilboronik asit monomeri kendinden düzenlenen tek tabaka ile bir altın elektrot üzerine immobilize edilerek, bakteri tespiti daha uygun ve güvenilir hale getirilmiştir [44].

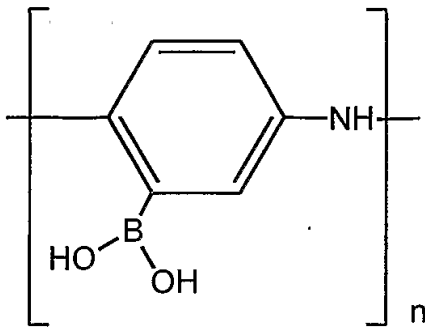
Boronik asitlerin diol bileşikleriyle bağlanabilen ligandlar ile ilgili de literatürde çeşitli örnekler mevcuttur. Bu örnekler 1,2-ya da 1,3-diollerin oluşturduğu tersinir bağlanmalar ile ilgilidir. Oluşturulan bu bağlar sayesinde elde edilen 3-aminofenilboronik asit türevli yapı, sakkarit ve glikoz biyomoleküllerin tespiti için kullanılmıştır. Bu yapıda, 3-aminofenilboronik asit bir metal tabaka üzerinde immobilize edilerek kullanılmıştır [45].

Lauetal ve diğerlerinin rapor ettiği bir başka çalışmada, diol grupları ile 3-kemo seçici özelliği de bulunan 3-aminofenilboronik asit bağlanmış ve bu şekilde toplam bakteri hızının belirlenmesinde kullanabilmiştir.

Başka benzer bir çalışmada, yine bakterilerin saptanması için ilk defa bir altın elektrot üzerine immobilize edilmiş 3-aminofenilboronik asitin kullanımı önerilmiştir. 3-aminofenilboronik asit ve bakteriler arasındaki bağlanmanın doğrudan hassas bir eğilim sistemi ile gerçekleştiği rapor edilmiştir.

Zhou ve diğerlerinin rapor ettiği çalışmada, basit bir sentetik yaklaşım ile aminofenilboronik asit işlevli manyetik nanopartiküller hazırlanmıştır. Bu uygulanan sentez yaklaşımları, glikoproteinler ya da glikopeptitler için ekstradan uygulanan manyetik alanlar için seçici alan yaratmış ve ilgili uygulamalarda kullanılmıştır [18].

Monomer özelliğinin yanı sıra 3-aminofenilboronik asitin, polimer yapısı da polianilin ile karşılaştırıldığında birçok avantaj sağlamaktadır. Poli(3-aminofenilboronik asit, PABA) nın molekül yapısı Şekil 2.2’ de görülmektedir.

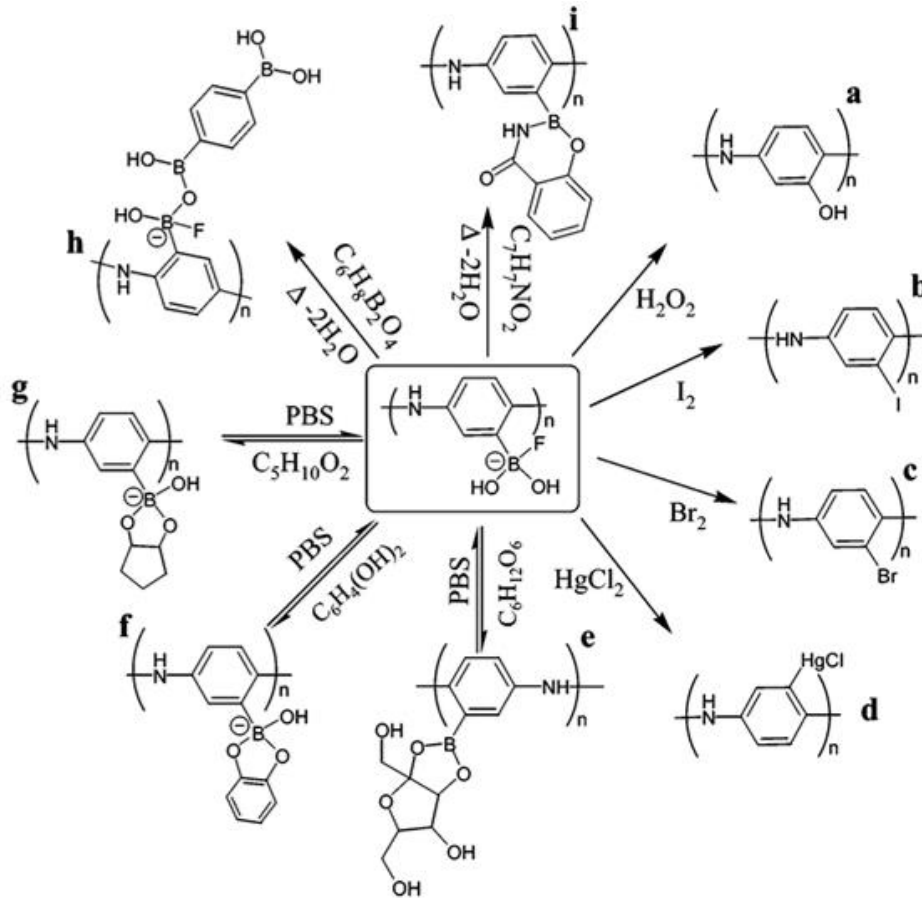


Şekil 2.2. Poli(3-aminofenilboronik asit, PABA)

Normalde polianilinin elektrokimyasal yöntemle sentezinin yavaş olduğu bilinmekte ve bu durum sentez aşamalarında zaman kaybına yol açmaktadır. Bu kayıp ancak anilinin boronik asit türevleri ile birleşmesiyle giderilebilmektedir. Ayrıca borik asit türevlerinin polimerlere ilginç özellikler kazandırdığı bilinmektedir. Polimerler ile ilişkili olarak, kromatografik ve membran saflaştırma yöntemleri, sensör sistemleri, ilaç taşınması ve kanser tedavisi gibi farklı uygulamalar ve yapılanmaları oluşturan moleküler yenilenebilir sistemler bor temelli olarak oluşturulmaktadır. Flüoresans gibi optik temelli çalışmalar, voltametri ve potansiyometri gibi elektrokimyasal çalışmalar için kullanılan bor içeren yapılar reseptör yapımında öne çıkmaktadır [12].

PABA reaktif polimerin avantajı, supramoleküler polimer türevi sentezlerin kondenzasyon tepkimeleri ile mümkün kılmasıdır. Supramoleküler iletken polimerlerden beklenen, lineer analoglarıyla karşılaştırıldıklarında, potansiyel avantaj sağlayan termal kararlılığa ve işlem kolaylığına sahip olmalarıdır [46]. Deore ve diğerleri tarafından rapor edilen bir çalışmada, kendinden katkılı PABA’nın sulu ve susuz ortamlarda sentezlenebildiği, nötr ve üzeri pH değerlerinde ise elektro-aktif olduğu belirtilmiştir [47]. Ayrıca, PABA’dan çıkarak bir çok

farklı ürünlerin nasıl sentezlenebildiği Şekil 2.3.'de gösterilmiştir [36].



Şekil 2.3. PABA'dan çıkılarak sentezlenebilen poli(boronic asit) türevleri

3-aminofenilboronic asit monomerine ilave olarak PABA'da yukarıda bahsedilen özellik ve avantajlarının yanısıra, ümit verici bir sensör malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Bu anlamda PABA makromolekülünün sensör amaçlı kullanımına sakkaroz sensörü [48], dopamin saptanması için sensör [38], ve amin buhar sensörü [49] örnek olarak verilebilir.

2.5. Elektrokinetik Özellikler

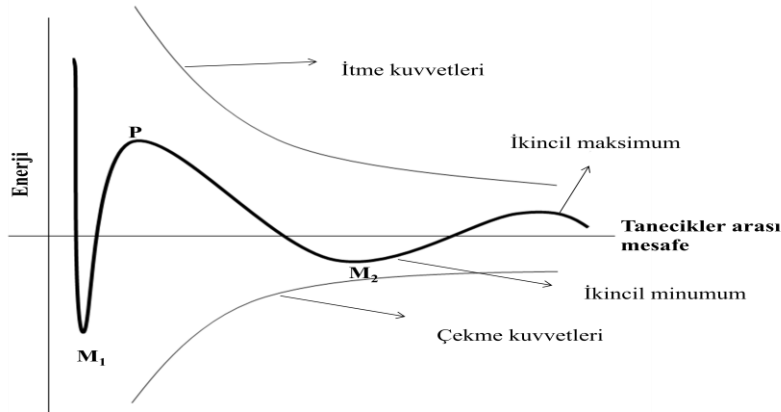
Elektrokinetik özellikler kolloidal bir dispersiyonda zeta(ζ)-potansiyeli değerinin, tanecik büyüklüğü, dağıtıcı ortam, sıcaklık, pH, elektrolit türü (anyonik, katyonik), değeriği (mono, di, trivalent) ve miktarı, yüzey aktif madde türü (anyonik, katyonik, non-iyonik) ve miktarı ile değişimini kapsar.

ζ -potansiyeli dispersiyon içindeki herhangi bir taneciğin gösterdiği fiziksel bir özelliktir. ζ -potansiyeli kullanılarak dispersiyonların bileşimleri optimize edilebilir ve ortamın kararlılığı hakkında bilgi edinilebilir. Bazı durumlarda dispersiyon içindeki tanecikler birbirini çekerek topaklanır ve tanecik boyutunun büyümesine neden olurlar ve kümelenmiş bu tanecikler yer çekiminin etkisiyle çökelirler [50].

1940 yılında Derjaguin, Verwey, Landau ve Overbeek (DVLO) adlı dört bilim insanı koloidal sistemlerin kararlılığıyla ilgili olarak bir teori geliştirdiler. DVLO teorisi olarak bilinen bu teori dispersiyon içindeki taneciklerin kararlılığının toplam enerji fonksiyonuna (V_T) bağlı olduğunu önermiştir. Toplam enerji fonksiyonu bazı yarışmalı etkilerin toplamıdır.

$$V_T = V_\zeta + V_i + V_s \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte V_s , entropik, V_i itme, V_ζ ise çekme potansiyel enerjileridir. V_s 'nin V_T değerine çok küçük bir katkısı vardır. Burada çekme ve itme potansiyelleri arasındaki denge daha önemlidir.



Şekil 2.4. Lennard-Jones Potansiyel Enerji diyagramı

Koloidal tanecikler ortamın ısı enerjisinden dolayı maruz kaldıkları Brown hareketleri nedeniyle birbirlerine yaklaştıklarında aralarında van der Waals türü çekme ve elektriksel çift tabakadan dolayı da elektrostatik itme kuvvetleri oluşur. Bu teoriye göre itme ve çekmelerden kaynaklanan enerji bariyeri taneciklerin birbirlerine yaklaşarak birleşmelerini engeller (Şekil 2.4'deki P noktası). Ancak tanecikler bu enerji bariyerinden daha büyük bir enerji ile çarpıştıklarında çekme kuvvetleri taneciklerin tersinmez bir şekilde birleşmelerini

sağlar (Şekil 2.4'deki M_1 noktası). Bu nedenle eğer tanecikler yeteri kadar yüksek itme kuvvetlerine sahip olurlarsa dispersiyon çökelmeden kalır ve kolloidal sistem kararlı olur (Şekil 2.4 ikincil maksimum öncesi).

$$V_{\zeta} = - \frac{A}{12\pi D^2} \quad (2.2)$$

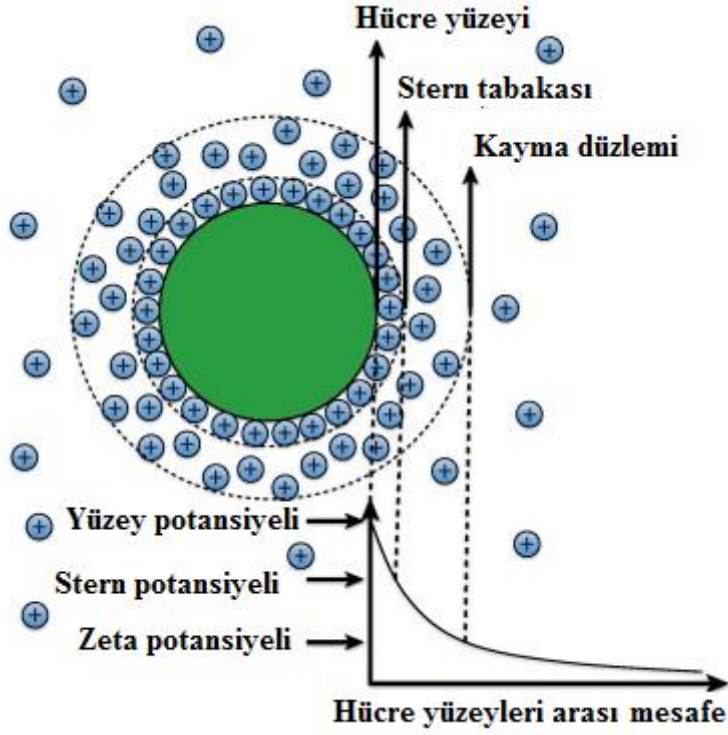
Eşitlik 2.2 tanecikler arası çekim potansiyelini belirtmektedir. Burada A Hamaker sabiti D ise aralıdır.

$$V_i = 2\pi\epsilon a \zeta e^{(-\kappa D)} \quad (2.3)$$

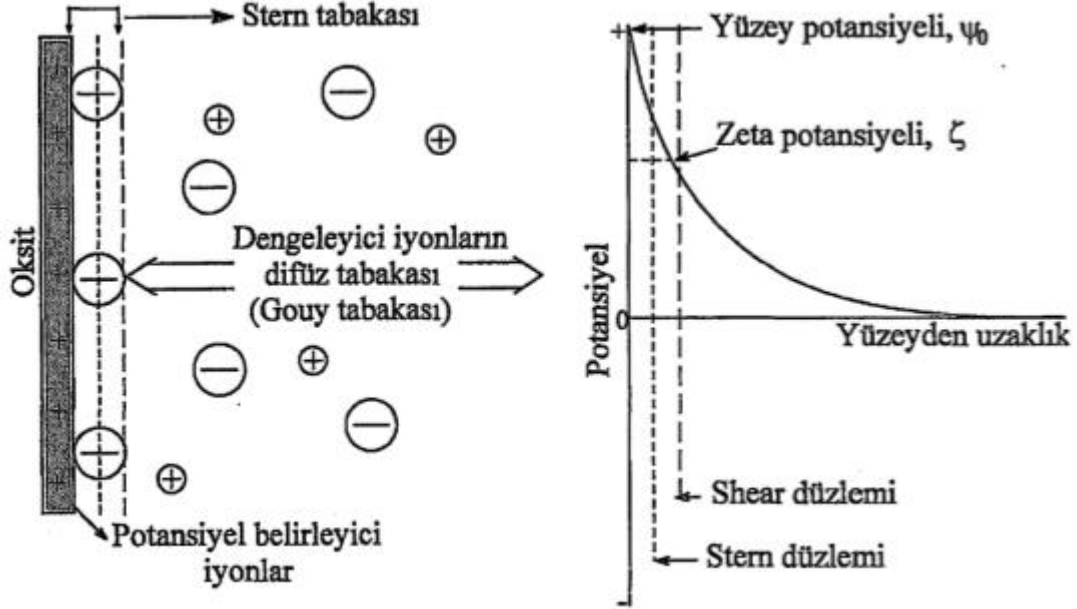
Eşitlik 2.3 tanecikler arası itme potansiyelini belirtmektedir. Burada a tanecik yarıçapı, κ iyonik bileşimin bir fonksiyonu olarak elektriksel çift tabaka kalınlığı, ζ ise zeta-potansiyelidir.

Dağılan ve dağıtıcı fazdan oluşan bir dispersiyonun kararlı olması için dağılan fazdaki tanecikler arasındaki elektrostatik itme kuvvetinin van der Waals çekme kuvvetlerinden büyük olması gerekir. Bunun için de ζ -potansiyeli değerinin büyük olması gerekir.

Taneciğin etrafında bulunan yüzeyler arası bölgedeki iyon dağılımı, tanecik yüzeyindeki net yükün büyümesinden etkilenecektir. Tanecik net yükü arttığında tanecik yüzeyine yakın bölgede tanecik ile zıt yüklü iyon derişimi de artar. Bu şekilde tanecik ile etrafındaki zıt yüklü iyonlar arasında bir yapı oluşur. Oluşan bu yapıya *elektriksel çift tabaka* denir (Şekil 2.5). Dağılan fazdaki tanecik etrafında oluşan bu elektriksel çift tabaka iki kısımdan oluşur. Bunlar; iç kısımda iyonların kuvvetli bir şekilde bağlanarak oluşturduğu *Stern Tabaka*, dış kısımda ise daha zayıf iyon etkileşimleriyle oluşan *Difüz Tabaka* (*Gouy Tabaka*) dır. Stern tabaka da kendi içinde iç ve dış Helmholtz Tabaka olmak üzere iki kısımdan oluşur. Difüz tabakada, iyonların ve taneciğin içinde kararlı bir yapı oluşturdukları kuramsal bir sınır vardır. Tanecik hareket ettiğinde bu sınır içindeki iyonlar da beraberinde hareket etmektedir. Bu sınırdaki potansiyel (hidrodinamik kayma yüzeyi) ζ -potansiyelidir.



Şekil 2.5. Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi



Şekil 2.6. Stern'e göre pozitif bir oksit yüzeyi için elektriksel çift tabaka modeli

2.6. Elektoreoloji

Uygulanan bir gerilim sonucunda maddelerin uğradığı tersinir ve tersinmez deformasyonları inceleyen bilim dalına ‘reoloji’ denir. Maddelerin akış özelliklerinde meydana gelen değişimlerin uygulanan dış elektrik alan kuvveti (E) etkisi ile gerçekleşmesine elektoreoloji (ER), uygulanan dış manyetik alan kuvveti etkisi ile gerçekleşmesine ise magnetoreoloji (MR) denmektedir.

2.6.1. Elektoreolojik malzemeler

Elektoreolojik akışkanlar (ERA), kendilerine uygulanan bir dış elektrik alan kuvvetinin varlığında akış özelliklerini değiştiren maddelerdir. Elektoreolojik bir akışkan, etkisinde kaldığı dış elektrik alan şiddetinin büyüklüğüne bağlı olarak su gibi Newtonian bir akış gösterebilir, bal gibi viskoz bir akış gösterebilir, jelatin gibi katılaşabilir veya dış macunu gibi Bingham türü (belirli bir yüzey alanı üzerine belirli bir kuvveti uyguladıktan sonra akış gösteren) Non-Newtonian bir akış davranışı sergileyebilir. Bu akış özellikleri milisaniyeler mertebesinde tersinir olarak gerçekleşir [51].

Bir ER akışkan yalıtkan bir sıvı içinde dağılmış mikroskobik parçacıklardan oluşur. Bu şekilde oluşan bir dispersiyon, belirli bir madde taneciklerinin yalıtkan dağıtıcı bir akışkan içinde dibe çökmeden ve çözünmeden asılı olarak kalması halidir. Elektoreolojik akışkanda kullanılan taşıyıcı sıvı ile tanecikler arasındaki dielektriksel uyum, ER etkide artış sağlar. İletken polimerler; elektriksel özelliklerinin modifiye edilebilirliklerine bağlı olarak, ER akışkanlarda dağılan faz olarak malzemelerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar. ER malzemelerin uygulanan elektrik alan kuvvetinin etkisiyle viskozitelerinde birkaç milisaniyede gözlenen artış, titreşimin kontrol edilebilmesi ve enerjinin aktarılabilmesi için benzersiz bir mekanizma sergiler. Yarı iletkenlerden daha düşük iletkenlik değerlerine sahip tanecik içeren dispersiyonların ER aktivitesi, genellikle hidrofilik katılara bağlıdır ve bu hidrofilik etki, tanecik yüzeyini aktive ederek taneciklerin kutuplanmasına sebep olur. Hem organik hem de inorganik tanecikler için en çok su aktive edici dopant olarak kullanılır. Katkı maddesi olarak yüzey aktif maddeler, gliserin ve etil alkol gibi diğer polar sıvılar da önerilir [52]. ERA’nın uygulanan elektrik alan kuvvetinin etkisiyle viskozitesini artırarak katımsı hal alması şöyle açıklanır: Dispersiyonlara uygulanan elektrik alan kuvvetinin etkisiyle hemen hemen tüm tanecikler

zıt yüklü kutuplarının yan yana dizildiği bir yapı oluşturur. Bu zıt kutuplar arasındaki çekim kuvveti parçacıkları birbirine yapıştırır. Birbirini izleyen parçacıklar tıpkı ipe dizilen zincirler gibi uç uca eklenerek sıralanır. Elektoreolojik bir akışkan içerisinde parçacıklar tarafından oluşturulan zincirler akışkan kabının bir ucundan diğer ucuna doğru hızla büyür. Elektoreolojik etki bu zincirlerden meydana gelen kayma geriliminden (shear stress) kaynaklanır. Dispersiyonun kayma gerilimi büyük ölçüde tanecik derişimlerine bağlıdır. Akışkan içerisindeki dağılmış tanecik derişimi ne kadar fazla ise, akışkanın kayma gerilimi o kadar fazladır, fakat bu durum çökelme problemleri ile sınırlıdır.

İdeal bir ERA'nın aşağıdaki özelliklerde olması beklenir:

- istenildiğinde 10 kPa'dan daha yüksek bir gerilim göstermeli,
- $j = 20 \mu\text{Acm}^{-2}$ den daha az bir akım yoğunluğuna sahip olmalı,
- geniş çalışma sıcaklığı aralığına sahip olmalı, $T = -30^\circ\text{C}$ ile $+120^\circ\text{C}$ arasında yüksek ER etkiye sahip olmalı,
- kısa karşılık verme zamanına sahip olmalı, (ER akışkanlar 10^{-3} saniyede karşılık verebilirler),
- fiziksel ve kimyasal olarak kullanım koşullarına dayanıklı olmalı,
- çökelme ve maddenin bozunması gibi problemleri olmamalı,
- tanecik boyutu $d_{0,5} = 0,1$ ile $100 \mu\text{m}$ arasında olmalı,
- hacim kesri $\phi = \% 5-50$ arasında olmalı,
- $E = 0,5-3,5 \text{ kV/mm}$ gibi yüksek elektrik alan kuvvetlerinde bozunup kısa devre yapmamalı

2.6.2. Elektoreolojik akışkanlarda yapı oluşumu

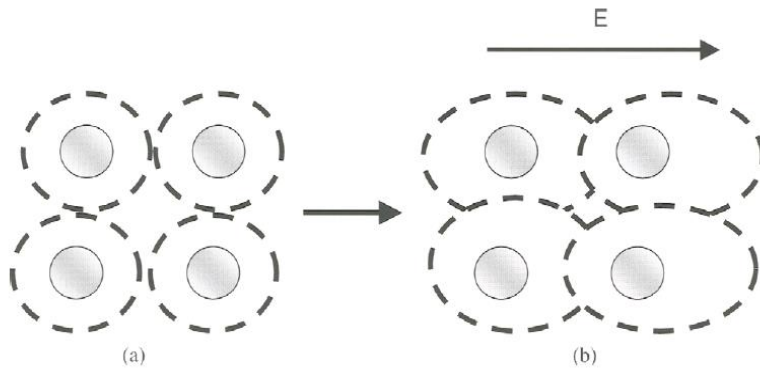
ERA üzerine E uygulanması sonucu her bir tanecik indüklenmiş dipol kazanır. Bu durumda tanecikler elektrik alan doğrultusunda birbirini çekerek dizilirken, diğer taraftan da elektrik alana dikey düzlemde birbirlerini iterler. Dipol-dipol etkileşimler alan vektörüne doğru paralel olarak zincir yapısının oluşmasına sebep olur. Elektrik alan kuvveti değiştirildiğinde bu ipliksi yapıda sıvı halden katımsı hale ya da katımsı halden sıvı hale faz geçişleri gözlenir. E uygulandığında ya da kaldırıldığında milisaniye içerisinde

bu yapının bütün fiziksel ve mekanik özellikleri tersinir olarak değişir. ER etki bu değişimler sonucunda oluşur.

Günümüzde ER etkinin mekanizmasını açıklamada ortak bir görüş birliğine varılamamıştır. Bunun nedeni akış ve E etkisindeki derişik dispersiyonların tek başına modellenmesinin teorik, reolojik ve dielektrik problemleri birlikte içermesidir. Bunun yanında ER etkinin oluşumu ile ilgili altı tane teorik model bilim adamlarınca öne sürülmüştür:

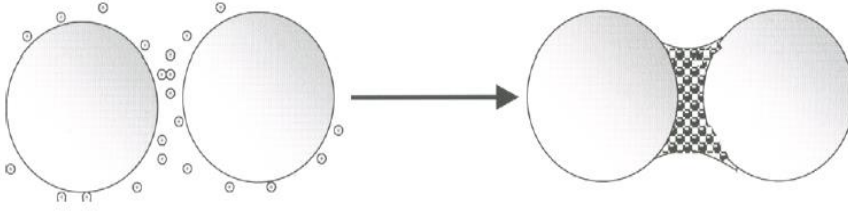
Fibrilasyon modeli: Winslow tarafından öne sürülen bu modelde tanecikler E ile polarize olarak E doğrultusunda yönlenirler, aralarındaki etkileşim artar ve bu şekilde ER etki gözlenir [51].

Elektriksel çift tabaka (EÇT) modeli: Suyun ER aktivite üzerine etkisini açıklamak için yaş ER aktif malzemelerde öne sürülmüş olan bu teoride, eğer dispersiyonda su var ise her taneciğin EÇT ile çevrili olacağı belirtilmektedir. Bu teoriye göre, EÇT polarize olabilir veya bozunabilir, bozunmuş EÇT'ler üst üste çakışarak daha güçlü bir ER etkiye yol açabilir. Ancak bu teori susuz ortamlarda ER aktivite gösterebilen kuru ER aktif malzemelerde gözlenen güçlü ER etkiyi açıklayamadığı için yetersiz kalmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. (a) E yokluğunda (b) E varlığında EÇT'nin şematik gösterimi

Su/yüzey aktif madde köprü mekanizması: Bu teori ise, sıvı ortamın ve katı taneciklerin hidrofilik özellikte olduğu, ayrıca katı taneciklerin suyu adsorplama kapasitesine ve gözeneklere sahip olduğu sistemlerde, sudaki iyonların söz konusu gözeneklerden diğer taneciğe olan hareketi sonucunda yapıştırıcı özellikte su köprüsü oluşabilmesine dayanır. Bu köprü suyun yüzey geriliminin yüksek olması nedeniyle oldukça güçlüdür (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Tanecikler arası su/yüzey aktif madde köprüsü oluşmasının şematik gösterimi

Polarizasyon modeli: Susuz ERA'ların keşfi ile EÇT ve su köprüsü modelleri geçerliliğini yitirmiş olması nedeniyle, fibrilasyon modelinin geliştirilmesiyle oluşturulmuş bir modeldir. Bu modelde taneciğin dielektrik özelliği, hacim kesri gibi malzemeye ait özellikleri ile reolojik özellikleri ilişkilendirilmiştir (Eşitlik 2.4). Ancak bu model de tanecik iletkenliğini tanecik reolojik özellikleriyle ilişkilendirmede zayıf kalmıştır.

$$F = k\epsilon_m(2r)^2f^2E^2S \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte, F: Elektrostatik kuvvet, ϵ_p : dielektrik küreler, ϵ_m : Newtonian sürekli faz, k: sabit, $f: (g-1)/(g+2)$, $g = \epsilon_p/\epsilon_m$, S: Tanecik mikroyapısı ile ilgili faktördür.

İletkenlik modeli: Bu modele göre, tanecik ve dispersiyon ortamındaki iletkenlik farkının dc ve düşük frekansta ac altında baskın olduğu düşünülmektedir. Polarizasyon modeli negatif ER'yi (uygulanan elektrik alan kuvveti ile viskozite azalması gösteren sıvılar) açıklamakta yetersiz kaldığı için, negatif ER'yi açıklamakta kullanılan bir modeldir. Modele göre; $\sigma_p > \sigma_m$ ise pozitif; $\sigma_p < \sigma_m$ ise negatif ER etki gözlenir. Fakat bazı örnekler bu mekanizmaya uymayabilir. Bu model akım yoğunluğunu, akma verimini, sıcaklık etkisini açıklamada başarılıdır; ancak hem polarizasyon hem de iletkenlik modeli statiktir ve dinamik prosesleri açıklayamadığı için yetersiz kalmaktadır.

Dielektrik kayıp modeli: Bu modelde tanecik polarizasyon prosesi ve tanecik yönlenmesi önemlidir. Pozitif ER etki (uygulanan dış elektrik alan kuvveti altında viskozitesini artıran akışkanlar) ve negatif ER etki için baskın kuvvet yüzeyler arası polarizasyon olabilir. $\epsilon_s > 4\epsilon_p$ ve $\frac{d\epsilon_p}{dT} > 0$ olduğu durumda pozitif ER etkinin, $\epsilon_s > 4\epsilon_p$ ve $\frac{d\epsilon_p}{dT} < 0$ olduğu durumda negatif ER etkinin, $\epsilon_s < 4\epsilon_p$ ve $\frac{d\epsilon_p}{dT} > 0$ olduğu durumda ise zayıf pozitif ER etkinin ya da negatif ER etkinin gözlenebileceği belirtilmektedir (ϵ_s :sıvının dielektrik sabiti,

ϵ_p :taneciklerin dielektrik sabiti). Bu modele göre yüksek ER aktivite için: tanecik dielektrik sabitinin sıvınıninkine oranı yaklaşık 50 olmalı, tanecik dielektrik kayıp tanjantı ($\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$, ϵ'' :taneciğin dielektrik kaybı, ϵ' taneciğin dielektrik sabiti) yüksek olmalı, düşük relaksasyon zamanı ve uygun iletkenlik değerinin olması gerekmektedir. Ayrıca bu teoriye göre hacim kesrindeki artış pozitif ER etkiden negatif ER etkiye geçişe neden olabilir.

Bu çalışma kapsamında sentezlenen PABA/SO/Triton-X kolloidal sistemi için de iletkenlik, ECT kalınlığı, dielektrik sabiti gibi değerler ölçülmüş, yüzey aktif maddenin ER aktivite üzerine etkisi araştırılmış ve bu sistemin ER aktivitesini açıklamak için yukarıda açıklanan modeller kullanılmıştır.

2.6.3. Elektoreolojik akışkanların reolojisi

Bir katının akış davranışı, deformasyon sonucunda boyutlarındaki değişim ile olurken; sıvılarda malzemenin akışı deformasyon olarak tanımlanır. Reolojinin temel parametreleri, kayma gerilimi (τ), kayma hızı ($\dot{\gamma}$), dinamik viskozite (η) ve kinematik viskozite (ν) dir. Kayma gerilimi, kuvvetin (F) etkin alana (A) bölünmesi ile hesaplanabilir:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.5)$$

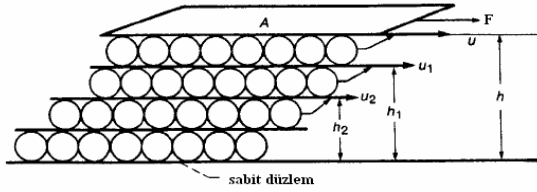
Bir malzemenin dıştan gelen bir etkiye karşı göstereceği mekanik davranış tersinir veya tersinmez deformasyonları içerir. Deformasyon ise malzemenin bilinen bir gerilim altında akması, akışkan davranış sergilemesi veya boyut değiştirmesidir. Deformasyon tersinir ve tersinmez deformasyon olmak üzere ikiye ayrılır. Tersinmez deformasyonda akmanın sürekliliği, enerjinin sürekliliğine bağlıdır. İş mekanik olarak geri kazanılmaz ve ısı olarak yok olur. Tersinir deformasyonda kullanılan enerji geri kazanılır.

Bir viskoz akışkanın deformasyonu, kayma hızı ($\dot{\gamma}$) ile kayma gerilimine (τ) bağlıdır. τ ve $\dot{\gamma}$ biliniirse Eş. 2.5 yardımı ile η ve kinematik ν hesaplanabilir:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau}{du/dy} \quad (2.6)$$

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \rho: \text{yoğunluk (kg/m}^3\text{)} \quad (2.7)$$

Viskozite, bir sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Şekil 2.9’da viskozite olayı fiziksel olarak gösterilmektedir [53].



Şekil 2.9. Viskozite olayı

Şekilde, f : sürtünme kuvveti, A :Yüzey alanı, u : bağıl hız, h : sıvı tabaka kalınlığını göstermektedir.

Viskozitenin kayma hızından bağımsız olması durumunda akışkan Newtonian’dır ($n = 1$). ER özellik gösteren akışkanlar, Newtonian davranıştan sapma gösterirler ve Non-Newtonian akışkan olarak adlandırılırlar ($n < 1$: kayma incelmesi gösteren ER akışkan; veya > 1 : kayma kalınlaşması gösteren ER akışkan). Bu durumda kayma gerilimi kayma hızının üstel değerleriyle değişir.

$$\eta = \frac{\tau}{(\dot{\gamma})^n} = \frac{\tau}{(du/dy)^n} \quad (2.8)$$

ERA’ların reolojisinde elektrik alan kuvvetinin büyüklüğü de hesaplamalara katılmalıdır. Bir ERA’nın reolojik özellikleri, E uygulandığında, Newtonian’dan Bingham türü akışa geçiş sergiler [54]:

$$\tau = \tau_E + \eta_s \dot{\gamma} \quad (2.9)$$

Burada, τ_E Bingham akma gücü olarak adlandırılan polarizasyon katkısı, η_s sıfır elektrik alan kuvveti altında dispersiyonun dinamik viskozitesi ve $\dot{\gamma}$ uygulanan kayma hızıdır.

Bingham materyalleri belli bir akış indeksine sahip malzemelerdir. Bingham plastik davranış sergileyen akışkanlar için, akış modeli aşağıdaki şekilde verilir.

$$\tau = \tau_y + \eta \left(\frac{du}{dy} \right)^n \quad \tau > \tau_y \quad \text{ise} \quad (2.10)$$

Burada, τ_y limit akma gerilimi ve du/dy akma oranının hız gradientidir. Bu oran üzerindeki reolojik davranışlar Bingham akış olarak ifade edilir.

2.6.4. ER aktivite üzerine etki eden önemli parametreler

ER aktivite üzerine etki eden önemli parametreler olarak uygulanan elektrik alan kuvveti [55], kayma hızı, elektrik alan frekansı [56], tanecik iletkenliği [57], tanecik dielektrik özellikleri [58,59], tanecik hacim kesri [60], kolloidal kararlılık [61], promoter ilavesi [62], sıcaklık [63], tanecik boyutu [64, 65], dağıtıcı yalıtkan sıvı ortam türü vb parametreler sayılabilir. Bu parametrelerin bir kısmı yapılan çeşitli elektoreolojik akışkan çalışmalarında irdelenmektedir. Bu tez çalışması kapsamında da bu parametrelerin tamamı irdelenmiştir.

2.6.5. Elektoreolojik akışkanların kullanım alanları

Bir ER akışkan E etkisiyle hızlı, etkili ve tersinir bir şekilde sıvı halden katımsı hale geçmektedir. Bu özelliği sayesinde mekanik hareketlerin iletimi ve kontrolünde mekanik-elektronik arayüz olarak kullanılabilir. Debriyaj [66], fren [67], titreşim sönümleyen sistemler [68], hareket sağlayan sistemler [69], hidrolik valfler ve robot kontrol [70] sistemleri gibi alanlarda birçok ER akışkan ile çalışan cihaz çalışması rapor edilmiş ve patentleri alınmıştır. Bu cihazlar arasında titreşim azaltıcı sistemler, ER akışkanın çok yüksek akma verimine veya geniş sıcaklık aralığına sahip olmasını gerektirmediği için oldukça yoğun ilgi görmektedir. Titreşim sönümleyiciler olarak, robot kolları, mil yatak sönümleyicileri, sismik kontrol araçları vb. önerilen titreşim azaltıcı sistemlerden bazılarıdır [71].

2.6.6. Sürünme, sürünme-geri kazanım testleri

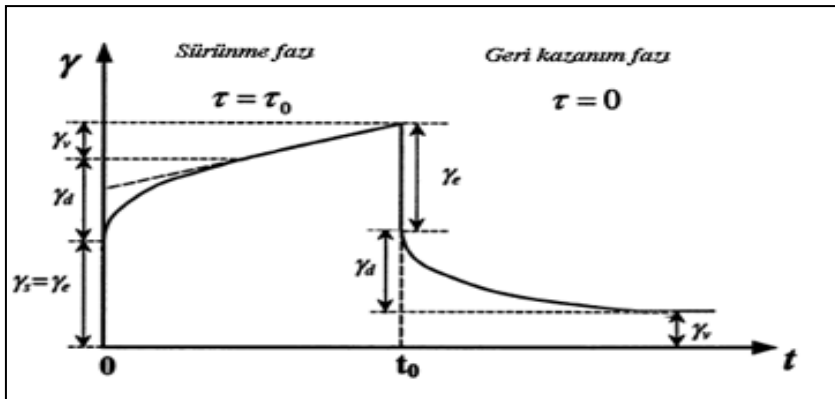
Sürünme, viskoelastik malzemelerin gerilim (τ_0) altında zamana bağlı geriniminde (γ) gözlenen artıştır. Zamana bağlı deformasyonlar τ_0 kaldırıldığında zamanla geri kazanılır. Sabit sıcaklıkta viskoelastik malzemelerin sürünme ve geri kazanım eğrileri iki faz ile karakterize edilir: sürünme ve geri kazanım fazı.

Sürünme fazı

Bir malzemeye t_0 boyunca sabit gerilim uygulandığında zamana bağlı oluşan sürünme gerinimi (γ_c) şu şekilde ifade edilir:

$$\gamma_c(t) = \gamma_s(t) + \gamma_d(t) + \gamma_v(t) \quad (2.11)$$

Bu eşitlikte: $\gamma_c(t)$: sürünme gerinimi, $\gamma_s(t)$: anlık gerinim, $\gamma_d(t)$: geciken gerinim, $\gamma_v(t)$: viskoz akışa yol açan gerinimi ifade etmektedir.



Şekil 2.10. Lineer viskoelastik malzemelerde sabit gerilim uygulanması ile sürünme ve sürünme-geri kazanımı davranışları; gerinimin zamanla değişimi

Lineer viskoelastik malzemedeki, γ_s malzemenin elastiklik özelliğini temsil etmektedir. γ_s tersinir olup τ_0 kaldırıldığında gözden kaybolur ve geri kazanımda γ_e olarak temsil edilir. İkinci bileşen γ_d , geciken elastik gerinimi temsil eder ve zamana bağlı azalan bir eğilim gösterir. Tamamen geri kazanım için zaman gerektirir ve bu durum polimerik malzemedeki

zincir dağılmasına atfedilebilir. Üçüncü bileşen, γ_v , gerinimin tersinmez bileşeni olan viskoz akıştır ve lineer olarak artış gösterir (Şekil 2.10).

Geri kazanım fazı

Şekil 2.10'de malzeme üzerindeki gerilim kaldırıldığında anlık elastik tepki (γ_e) hemen, geciken elastik tepki (γ_d) ise kademeli olarak geri kazanılır. Bu nedenle zamana bağlı geri kazanılan gerinim $\gamma_R(t)$ Eş. 2.12'deki gibi gösterilir.

$$\gamma_R(t) = \gamma_e + \gamma_d(t) \quad (2.12)$$

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) bileşen ve plastik (γ_p) bileşeni de içerir ($\gamma_s = \gamma_e + \gamma_p$). Şekil 2.10'da görüldüğü gibi geri kazanım fazında hem lineer hem de lineer olmayan viskoelastik malzemelerdeki gerinim (γ_R), elastik geri kazanıma da eşit olan anlık bileşen (γ_r) ve (γ_d) şiddetindeki zamana bağlı bileşenlerden oluşur ve zamanla geri kazanılabilir [72]. Bu durumda zamanla kazanılabilen gerinim aşağıdaki formülle ifade edilebilir.

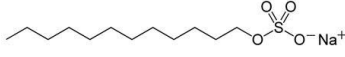
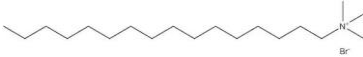
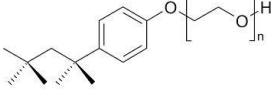
$$\gamma_R = \gamma_e + \gamma_d \quad (2.13)$$

$\gamma_r = \gamma_e$ olup gerilim kaldırıldıktan sonra viskoz (γ_v) ve plastik deformasyonlar (γ_p) geri kazanılamaz.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Maddeler ve Özellikleri	Temin Edilen Üretici Firma
Potasyum iyodat (KIO_3)	Merck
3-aminofenilboronik asit monohidrat ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, %98, E.N.=93-96°C)	Sigma-Aldrich
HCl (1,5 M)	Sigma-Aldrich
Sodyum dodesil sülfat ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$, %90)	Merck
	
Setiltrimetilamonyum bromür ($((\text{C}_{16}\text{H}_{13})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, >%99)	Merck
	
Triton X-100 (Polietilen glikol tert oktilpenil eter, t-Oct- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, n=9-10)	Fluka
	
Silikon yağı ($\eta = 200 \text{ mPa s}$; $d = 0,97 \text{ gcm}^{-3}$ ($T=25^\circ\text{C}$ 'de); $\varepsilon = 2,61$).	Sigma-Aldrich
NaCl ($\geq\%99$, pH=5.0-9.0 (25 °C), E.N=801°C)	Sigma-Aldrich
BaCl ₂ ($\geq\%99$, $d = 3,856 \text{ g/mL}$, E.N=963°C)	Sigma-Aldrich
AlCl ₃ ($\geq\%99$, E.N=190°C)	Sigma-Aldrich
Na ₂ SO ₄ ($\geq\%99$)	Sigma-Aldrich

3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler

3.2.1. Vakum etüvü

Sentezlenen PABA örneği Memmert Model (Almanya) vakum etüvünde kurutuldu.

3.2.2. Öğütme işlemi

Örnekler Retsch MM 400 model (Almanya) bilyalı değirmen ile tanecik boyutunu küçültmek amacı ile 5 dakika süreyle öğütüldü.

3.2.3. Element Analizi

Örneklerin element analizleri Thermo Scientific Flash 2000 (ABD) cihazı kullanılarak yapıldı (UNAM, Bilkent Üniversitesi).

3.2.4. Ayarlanmış Toplam Yansıtma (ATR-FTIR) spektrometresi

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

3.2.5. X-ışını kırınımı (XRD)

Toz halindeki örneklerin GNR APD 2000 PRO model (İtalya) X-ışınları kırınımı cihazı 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 $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$) (Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi, Gazi Üniversitesi).

3.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

Örneklerin ısısal bozunmaları ve kütle kayıpları, $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde, $10^\circ\text{C dakika}^{-1}$ ısıtma hızında, $30\text{--}700^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında; $\text{O}_{2(g)}$ atmosferinde, $10^\circ\text{C dakika}^{-1}$ ısıtma hızında, $30\text{--}900^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, TA Instruments marka TGA Q-500 model (ABD) termal analiz cihazı ile incelendi (UNAM, Bilkent Üniversitesi).

3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Örnekler Sputter Coater cihazında altın ile kaplandıktan sonra, JEOL marka JSM 6060 LV model (ABD) SEM cihazları ile mikrografları incelendi (Gazi Üniversitesi, Biyoloji Bölümü).

3.2.8. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Örnekler etanol içinde dispers edildi, ultrasonik banyoda 10 dakika bekletildi. Ardından karbon kaplı grid üzerine mikropipet yardımı ile örneklerden 2 μL damlatılarak kurumaya bırakıldı. Daha sonra JEOL marka JEM-1400 model (ABD) TEM cihazları ile örneklerin TEM görüntüleri alındı (Gazi Üniversitesi, Biyoloji Bölümü).

3.2.9. Pellet hazırlama

İletkenlik ölçümleri için PABA örneği belli bir kütlede tartıldı ve 3 toncm^{-2} basınç altında pellet haline getirildi. Pellet kalınlığı Mitotoyo dijital kumpas (Series 530, Japonya) ile ölçüldü ve ölçümler yapılan kadar desikatörde muhafaza edildi.

3.2.10. Islanabilirlik ölçümleri

Pellet haline getirilmiş örneklerin su temas açısı ölçümleri flaş kamera aksesuarlı Krüss DSA-100 model (Almanya) otomatik ganiometre ile Gazi Üniversitesi, Kimya Bölümü'nde yapılmıştır. Çalışmada yüzeylerin üzerine 10 μL su damlatılarak gerçekleştirilmiştir. Su temas açıları DSA3 paket program yardımıyla belirlenmiştir.

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).

3.2.11. Görünür yoğunluk ölçümleri

Pellet haline getirilmiş olan numunenin görünür yoğunluğu, kütlesi ve hacmi belirlenerek hesaplandı. Silindirin hacmini veren $V = \pi r^2 h$ formülünden pelletin hacmi g cm^{-3} cinsinden hesaplandı. Sonra pellet tartılarak kütlesi (m) belirlendi ve $d = m/V$ formülü kullanılarak örneğin görünür yoğunluğu hesaplandı.

3.2.12. İletkenlik ölçümleri

Pellet haline getirilen örneklerin iletkenlik değerleri, FPP-460A model dört nokta iletkenlik ölçer cihazı (Entek-Elektronik, Ankara) ile Van der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniği kullanılarak tespit edildi. Ölçümler sırasında, 0,05 g standart ağırlıkta tartılan numuneler, 1 ton cm⁻² basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında silindirik pelletler haline getirildi. Daha sonra numunelerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü. Bu şekilde hazırlanan numunelerin *dc* dört nokta cihazı ile cihazın yazılımı kullanılarak örneklerin kalınlık değerleri tanımlanıp oda sıcaklığında iletkenlikleri ölçüldü. Ölçümler örneklerin farklı noktalarından en az 5 kez yapıldı ve ortalama iletkenlik değerleri Eş 3.1 kullanılarak hesaplandı:

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

Bu eşitlikte;

σ : İletkenlik (S cm⁻¹); d: Numunenin kalınlığı; I: Numuneden geçen akım ve

V: Numuneye uygulanan potansiyeldir.

3.2.13. Dinamik Işık Saçılımı (DLS)

Sentezlenen PABA taneciklerin hidrodinamik çapları Lazer Doppler Elektroferez tekniği ile çalışan Malvern Nano-ZS marka (İngiltere), 18 mm çapında He-Ne ışık kaynağına sahip dinamik ışık saçılımı cihazı ile tanecik boyutu ölçüm modunda deiyonize su içinde derişimi 0,01g/L olacak şekilde hazırlanan dispersiyon ile gerçekleştirildi.

3.2.14. Manyetik Duyarlılık Ölçümü

Numunelerin gram başına manyetik duyarlılık (X_g) ölçümleri Sherwood Scientific, MKI Model (ABD) Gouy terazisi ile 18°C sıcaklıkta yapıldı. İnce toz haline getirilen

örnekler, boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan pyreks tüp içerisine yüksekliği 1,5 cm'den az olmayacak şekilde konuldu. Sonra bu tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana kadar beklenerek ölçümler alındı. Gram başına manyetik duyarlılık değerleri Eş.3.2'den hesaplandı.

$$X_g = \frac{C_{std} l (R - R_0)}{1 \times 10^9 m} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte,

X_g : gram başına manyetik duyarlılık; C_{std} : kalibrasyon sabiti,

R_0 : boş tüpün hassaslık değeri; R : numune ve tüpün hassaslık değeri,

l : numunenin tüp içerisindeki boyu; m : numunenin kütlesini ifade etmektedir.

3.2.15. Zeta (ζ)-Potansiyeli Ölçümleri

Yüklü bir tanecik, bir hücredeki iletken bir çözelti içerisine konulup bu hücreye elektrotlar yardımıyla bir elektrik alan kuvveti (E) uygulandığında tanecikler kendi yükünün ters işaretindeki elektrota doğru yönelirler. Bu hareketin hızı ise taneciğin ζ -potansiyeli ile doğru orantılıdır. Taneciklerin bu hareketi ve mobilitesi (U) bir mikroskopla kullanıcı tarafından veya Lazer Doppler tekniği ile cihazlar tarafından ölçülebilir. Bu amaçla numunelerin ζ -potansiyeli ölçümleri Lazer Doppler Elektroforez tekniği ile çalışan Malvern Nano-ZS marka ζ -potansiyeli-tanecik boyutu ölçüm cihazı ile gerçekleştirildi. Ölçümler için poli(3-aminofenilboronik asit, PABA) numunelerden belirli miktarlarda alınıp 1 mM NaCl içinde dağıtılarak belirli derişimlerde dispersiyonlar hazırlandı. Hazırlanan koloidal dispersiyonlar yarım saat ultrasonik banyoda bekletildi ve iyonik denge sağlanması için ölçümlerden önce en az 2 saat bekletildi. Her ölçüm üç kez tekrarlandı ve ortalama ζ -potansiyeli sonuçları verildi. Dispersiyonların pH ayarlamaları ototitrator (MPT-2) yardımı ile 10^{-1} M ve 10^{-2} M $\text{NaOH}_{(aq)}$ ve 10^{-1} M $\text{HCl}_{(aq)}$ stok çözeltileri kullanılarak otomatik olarak gerçekleştirildi. Bu şekilde belirlenen parçacığın elektrik alanda hareket hızı (elektroforetik mobilitesi)

$$U = \frac{V}{E} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte; U = Mobilite, V = Hız, E = Elektrik alanıdır.

Henry denklemi ile ζ -potansiyeline çevrildi.

$$U_E = \frac{2\varepsilon f(k a)}{3\eta} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte, U_E = Elektroforetik mobilite; ε : Dielektrik sabiti; ζ : Zeta potansiyeli,

$f(ka)$: Henry fonksiyonu; η : Viskozitedir.

Tüm örneklerde ζ -potansiyeli üzerine; çeşitli değerliklere sahip NaCl, BaCl₂, AlCl₃, Na₂SO₄ gibi katyonik ve anyonik tuzların etkilerinin araştırılmasının ardından, katyonik yüzey aktif madde (setiltrimetil amonyum bromür, CTAB), anyonik yüzey aktif madde (sodyumdodesilsülfat, SDS), non-iyonik yüzey aktif madde (Triton X-100) ve sıcaklığın etkileri de araştırıldı.

3.2.16. Dispersiyonların hazırlanması

Öğütülerek belirli tanecik büyüklüğüne getirilen ve 24 saat 70°C’de vakum etüvünde kurutulan PABA numunesinden, silikon yağı (SO, η = 200 mPa s) içinde %1,25 Triton-X içeren, ϕ = %5 V/V hacim kesrinde dispersiyonu hazırlandı ve elektoreoloji (ER) çalışmaları için kullanıldı.

3.2.17. Dielektrik sabiti ölçümü

Örneklerin dielektrik özellikleri proje kapsamında satın alınan 20 Hz-2 MHz aralığında frekans uygulayabilen, Agilent marka E4980A Precision Model Empedans Analizörü/LCR Metre ile 16452A model (Japonya) sıvı numune test aparatı kullanılarak 25°C sabit sıcaklık ve 1 V sabit AC voltajda Cp-Rp modunda ölçüldü. Ölçümler sonucu elde edilen verilerden aşağıdaki eşitlikler yardımı ile dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri frekansa bağlı olarak hesaplandı. Ölçümler en az 3 kez tekrarlandı.

Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini, dielektrik sabiti (ϵ') göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönelen

dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır. Dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini azaltan bir miktardır. Aynı zamanda, bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji depolandığını gösterir. Bağlı dielektrik sabiti (ϵ_r) malzemenin dielektrik sabitinin (ϵ) boşluğun dielektrik sabitine ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m) oranını verir ve kompleks değerlerle gösterilir.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (3.5)$$

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - i\epsilon''_r \quad (3.6)$$

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 (dielektrik sabiti, ϵ') ve sanal (dielektrik kayıp, ϵ'') kısımları hesaplanabilir:

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

$$\epsilon''_r = \frac{dC_p}{\omega R_p A\epsilon_0} \quad (3.8)$$

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

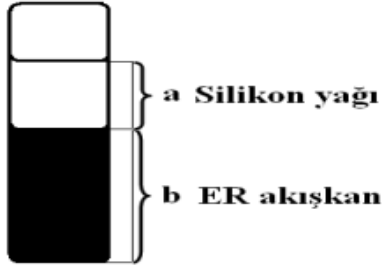
3.2.18. Çökelmeme kararlılığı tayini

Özellikle ER ölçümleri için dispersiyonların koloidal kararlılıklarının olması istenen önemli bir etkidir. Dispersiyonun ticari anlamda kullanımını artıran en önemli özelliklerinden biri yer çekimine karşı gösterecekleri çökelmeme kararlılığıdır. Zamanla çökme göstermemeleri ve çeşitli çevre koşullarına dayanıklı olması ER akışkanların endüstriyel kullanım amaçlı değerlendirilmesinde önemli parametrelerden biridir. Bu amaç ile numunelerin çökelmeme kararlılıklarının tayini için SO içerisinde %5 sabit hacim kesrinde (%1,25 Triton X içeren) hazırlanan örnekler, 25°C oda sıcaklığında 30 gün süresince bekletilen dispersiyonlarda zamanla meydana gelen çökme dijital kumpas

yardımla ölçüldü.

Eş. 3.7'den yararlanarak numunelerin çökelmeme kararlılığı oranları hesaplandı.

$$\text{Çökelme Oranı} = \frac{b}{(a+b)} \times 100 \quad (3.9)$$



Şekil 3.1. Bir dispersiyonda zamanla meydana gelen çökelmenin şematik gösterimi

3.2.19. Optik mikroskop ile polarlanabilirlik ölçümleri

Hazırlanan dispersiyonların dış elektrik alan kuvveti altında mikro yapıları kamera eklentili (LEICA) optik mikroskop (LEICA DM LB2, Japonya) 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 PABA/SO dispersiyonlardan yeterli miktarlarda damlatılıp $E=0-2$ kV/mm elektrik alan kuvveti (0,5 kV/mm artışlarla) manuel olarak harici bir elektrik güç kaynağı ile uygulandı (Fug Elektronik, Almanya). Anlık görüntüler elektrik alan uygulandıktan ve elektrotlar arasında taneciklerin polarize olmaları en az bir dakika beklendikten sonra alındı.

3.2.20. Elektoreoloji ölçümleri

Elektoreolojik (ER) akışkanlar; yalıtkan bir sıvı içerisinde μm veya nm boyuttaki taneciklerin dağıtılmasıyla hazırlanır. Sürekli faz (dağıtıcı faz) ve dağılan tanecik fazı dışında yüzey aktif maddeler veya promoter adı verilen diğer aktive edici maddeler de kullanılabilir. Elektoreolojik akışkanlar (ERA), bir elektrik alan kuvveti varlığında fiziksel halini değiştirebilen maddeler olup, etkisinde kaldığı alan şiddetine göre su gibi serbestçe akabilir, bal gibi süzülebilir ya da jel gibi katımsı bir hal alabilir. ER etki tersinir olup, birkaç milisaniye içinde katımsı halden akış haline veya tersine geçebildiği bilinmektedir. ER akitvite üzerine kayma hızı, kayma gerilimi, sıcaklık, dağılan fazdaki taneciklerin türü, boyutu, iletkenliği, dielektrik özellikleri, morfolojisi, geometrisi, zeta-potansiyeli gibi

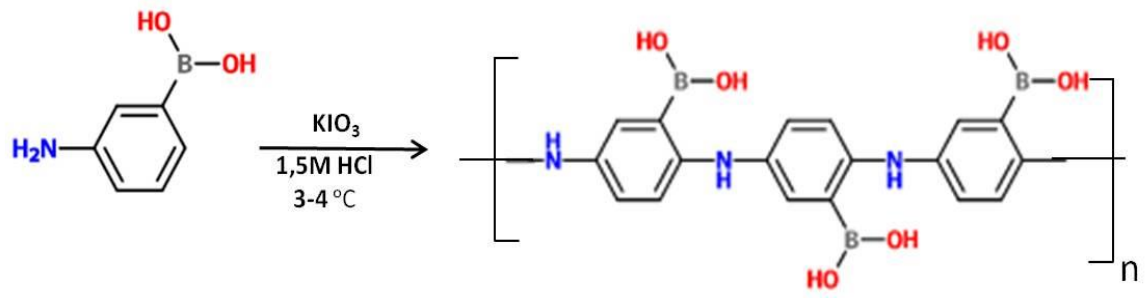
parametrelerin etkilerinin olduğu bilinmektedir. Bu parametrelerin bir kısmı bu çalışma kapsamında irdelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

PABA/SO dispersiyon sisteminin ER aktivitesi üzerine kayma hızı, derişim, sıcaklık ve elektrik alan kuvveti etkilerini araştırmak üzere Thermo-Haake RS600 model, 0,001-1500 s^{-1} aralığında kayma hızı sağlayabilen, 35 mm çapında paralel plaka elektrotlu, tork elektöreometre kullanıldı (Almanya). ϕ =%5 hacim kesrinde, (%1,25 Triton-X içeren) hazırlanan PABA/SO dispersiyonların ER davranışları üstteki parametrelerin bir fonksiyonu olarak ölçülerek değerlendirildi.

Dış elektrik alan uygulamak için 0–12 kV aralığında güç üretebilen Fug Electronics HCL 14 model (Almanya) yüksek gerilim kaynağı, sıcaklık kontrolleri için ise Thermo Haake TC 501 ısıtma ünitesi (ABD) ve Thermo Haake Phoenix 75 (ABD) soğutma üniteleri kullanıldı.

3.3. Poli (3-aminofenilboronik asit) (PABA) Sentezi

Kimyasal yöntemle PABA sentezinde, başlatıcı olarak KIO_3 ve çözücü olarak H_2O kullanıldı. Polimerleşme için $n_{\text{monomer}}:n_{\text{başlatıcı}}$ oranı 1:3 olacak şekilde alındı. Bir numaralı balonda 1,3 mmol 3-aminofenilboronik asit 15 mL 1,5 M $HCl_{(aq)}$ içinde çözüldü. İki numaralı balonda 3,87 mmol KIO_3 25 mL 1,5 M HCl içerisinde çözüldü. Bu şekilde hazırlanan bir ve iki numaralı balonlardaki çözeltiler üç boyunlu bir balon içerisinde karıştırılarak $N_{2(g)}$ atmosferinde 2-4 °C sıcaklıkta, geri soğutucu altında 24 saat tutularak diazonyum tuzu oluşturuldu (Şekil 3.2). Bu süre sonunda oluşan poli(3-aminofenilboronik asit, PABA) ham ürünü sıcak saf su ile süpernatant çözelti berrak ve renksiz oluncaya kadar yıkanarak ortamdaki artık monomer, başlatıcı vb. maddeler uzaklaştırıldı. Yaklaşık %88 verimle elde edilen PABA tanecikleri vakum etüvde bir gece boyunca 70°C'de kurutuldu, bilyalı değirmende öğütüldükten sonra da bir gece daha etüvde kurutularak karakterizasyon, elektrokinetik, dielektrik ve elektöreolojik ölçümler için hazır hale getirildi.



Şekil 3.2. Poli (3-aminofenilboronik asit) sentez şeması

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yarı iletken malzeme özelliği gösteren ve geliştirilmiş kolloidal ve elektoreolojik özellikler sağlayabileceği öngörülen poli(3-aminofenilboronik asit) (PABA) polimeri sentezlendi, yapısal, morfolojik ve yüzey karakterizasyonları element analizi, ATR-FTIR, XRD, TGA, SEM, TEM, yoğunluk, iletkenlik, temas açısı, tanecik boyutu, elektrokinetik ölçümlerle incelendi ve ardından dielektrik, çökelme kararlılığı, optik mikroskop ve elektoreolojik araştırmalar ile titreşim sönümleri kapasiteleri belirlendi.

4.1. Element Analizi Sonuçları

Sentezlenip, saflaştırılıp, kurutulduktan sonra kurulum polimeri (3-aminofenilboronik asit, PABA) taneciklerin saflık derecesini anlamak için C, H ve N element analizine tabi tutulmuş ve Çizelge 4.1 den görüldüğü gibi teorik ve deneysel değerlerin deneysel hata sınırları içinde birbiriyle uyum içinde olduğu anlaşılmıştır. Ölçümler bir kez yapıldığından standart sapma verilememiştir.

Çizelge 4.1. PABA'nın element analizi sonuçları

Element	%N	%C	%H
Deneysel	10,17	51,2	4,41
Hesaplanan	10,38	53,4	4,45

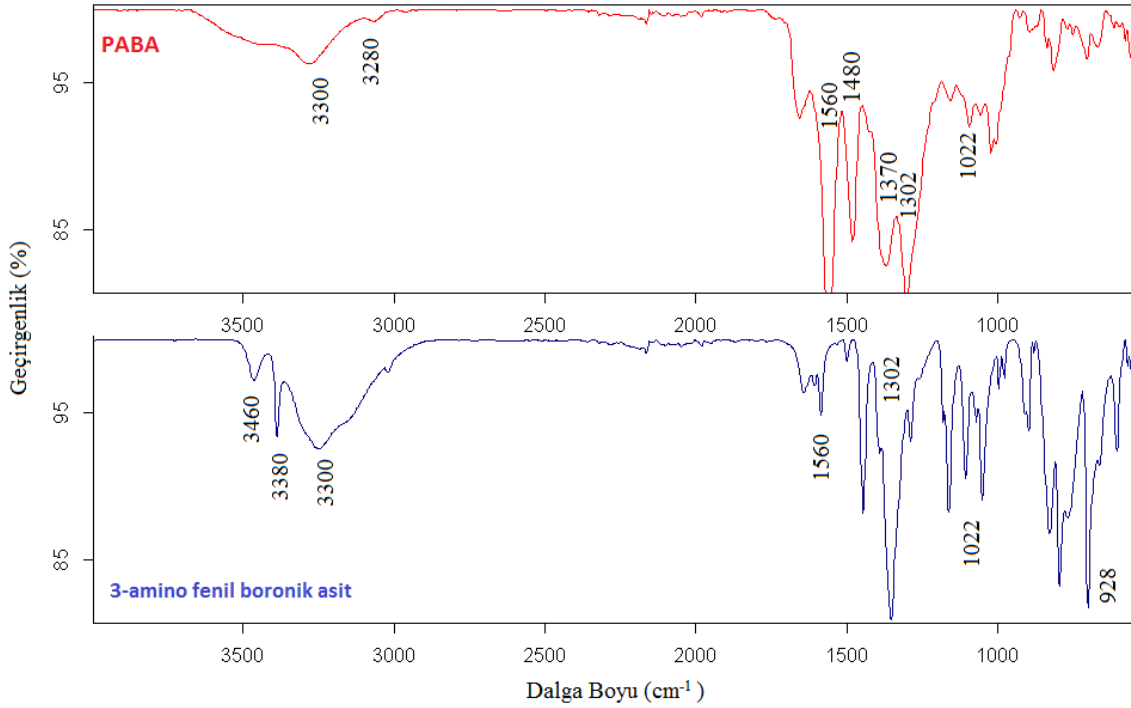
4.2. ATR-FTIR Analizi Sonuçları

Poli(3-amino fenil boronik asit) taneciklerin yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR ile monomer olarak kullanılan 3-aminofenil boronik asit ile karşılaştırmalı olarak yapılmıştır. 3-aminofenilboronik asit monomerinin ATR-FTIR spektrumu incelendiğinde aromatik halkaya ait karakteristik piklerin keskin olarak gözlemlendiği, boronik asitten kaynaklanan –OH gerilmesinin 3300 cm^{-1} civarında yayvan olarak belirdiği ve –NH₂ gruplarına ait piklerin ise 3460 ve 3380 cm^{-1} de ikiye ayrılmış olarak çıktığı belirlendi.

Poli(3-aminofenilboronik asit) (PABA)'ya ait ATR-FTIR spektrumunda 3300 cm^{-1} civarında çıkan yayvan pikin yine boronik asite ait –OH gruplarında, 3280 cm^{-1} civarına

çıkan pikin ise amin grubuna ait -NH gruplarından kaynaklandığı, ayrıca fenil halkasına ait C=C ikili bağına ait gerilme titreşimlerinin 1560 cm^{-1} civarında çıktığı görülmektedir. 1302 cm^{-1} 'de çıkan pik ise asimetrik B-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1022 ve 928 cm^{-1} 'de çıkan pikler ise B-OH bağı bükülmelerine ait karakteristik piklerdir.

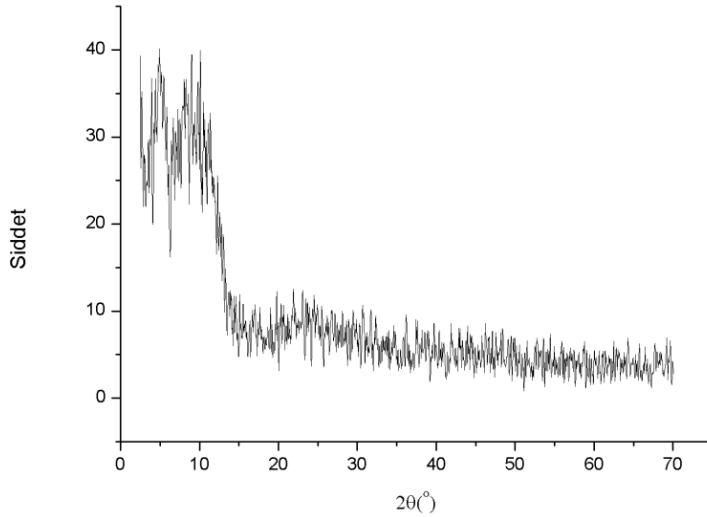
Sonuç olarak; monomer olan 3-aminofenilboronik asitin -NH_2 pikine ait 3460 ve 3380 cm^{-1} de gözlenen piklerin poli(3-aminofenilboronik asit), PABA'da 3280 cm^{-1} de gözlenen -NH bandına dönüşmesinden ve PABA'daki piklerin genişlemesinden polimerleşmenin gerçekleştiği söylenebilir. 3-aminofenilboronik asit ile ilgili benzer FTIR pikleri Zhou ve diğerlerinin glikopeptid ve glikoproteinlerin seçici ayrımı için sentezledikleri aminofenil boronik asit fonksiyonlandırılmış manyetik tanecikler ile ilgili çalışmada, PABA ile ilgili benzer FTIR pikleri ise Shoji ve Freund tarafından boronik asit içeren süstitüe polianilin türevleri üzerine yaptıkları çalışmada sırasıyla rapor edilmiştir [45, 73].



Şekil 4.1. PABA'nın ATR-FTIR Spektrumu

4.3. XRD Analizi Sonuçları

PABA taneciklerin XRD deseninde (Şekil 4.2) gözlenen karakteristik amorf yayvan pikler polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.



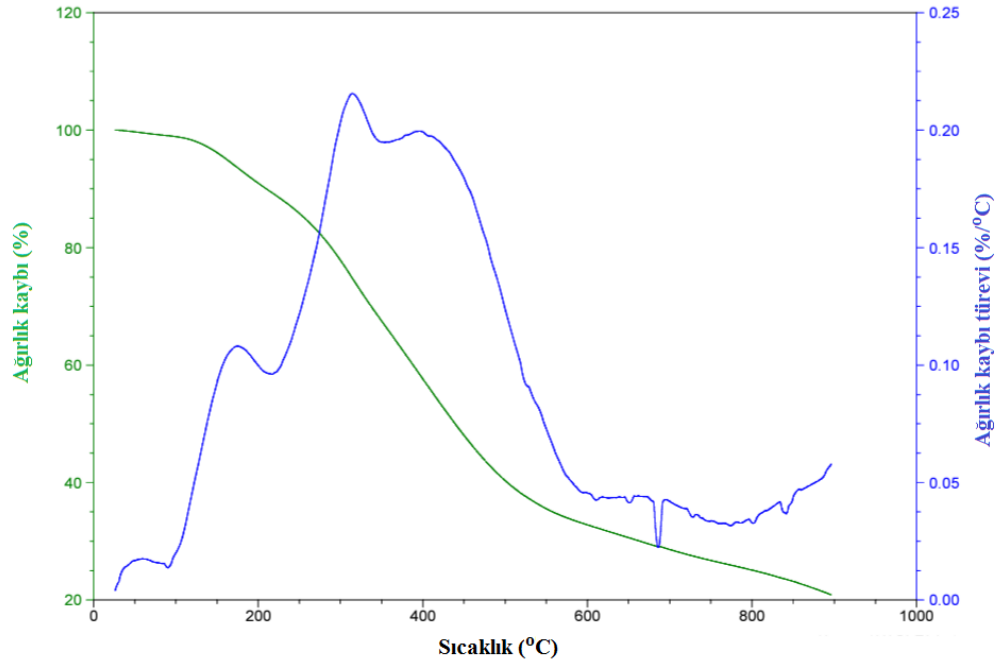
Şekil 4.2. PABA'nın XRD spektrumu

4.4. Isıl Analiz Sonuçları

PABA taneciklerin incelenen sıcaklık aralığında (10-900°C) 800°C'ye kadar toplam %80'lik kütle kaybı gerçekleşmiştir. TGA termogramında (Şekil 4.3) ilk kayıp azot atmosferinde 100 °C'nin altında yapıdan uzaklaştırılamayan nemin buharlaşmasına atfedilebilir. PABA için ilk bozunmanın 271 °C de başladığı (T_b) ve 388 °C de maksimuma (T_m) ulaştığı anlaşılmaktadır. Bu sıcaklık aralığında sentez aşamasında çözücü olarak kullanılan ve dopant vazifesi de gören HCl'in uzaklaştığı söylenebilir. İkinci bozunmanın ise 388 °C'de başladığı ve 560 °C'ye (T_s) kadar PABA zincirlerinin bozunmasından kaynaklanan %40 kütle kaybı ile devam ettiği, 560 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise ısıl bozunmanın yavaşladığı ve geri kalan PABA zincirlerinin bozunmasından kaynaklanan %20 kütle kaybının oluştuğu anlaşılmaktadır.

PABA ile ilgili benzer termal bozunmalar Yu ve diğerlerinin yüksek molekül ağırlıklı kendiliğinden dop edilmiş poli(anilinboronik asit)'in termal kararlılığının polianilin ile karşılaştırıldığı çalışmada da rapor edilmiştir [74]. Elde ettiğimiz TGA sonuçları sentezlenen PABA'nın termal kararlılığının ER sıvıların içinde dağılan faz olarak

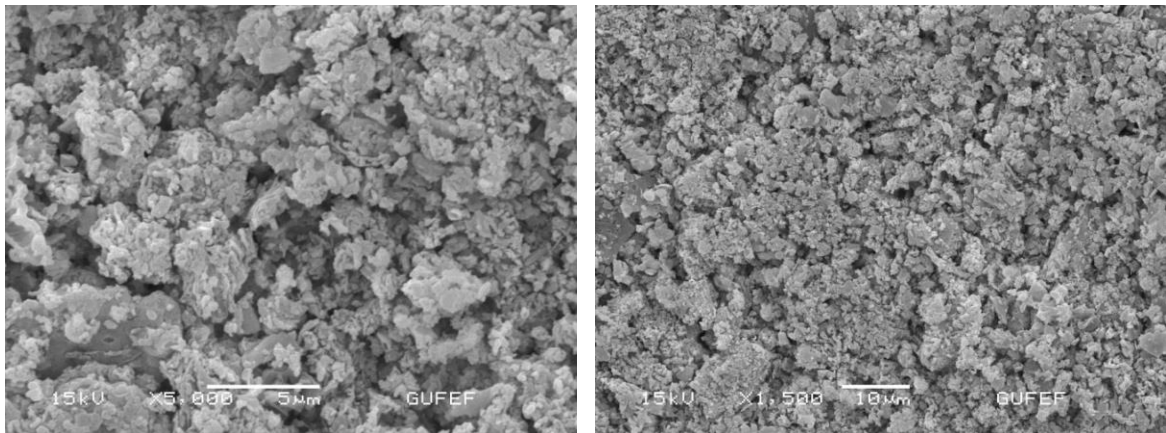
kullanımına uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. PABA'nın TGA/DTGA eğrisi

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi Sonuçları

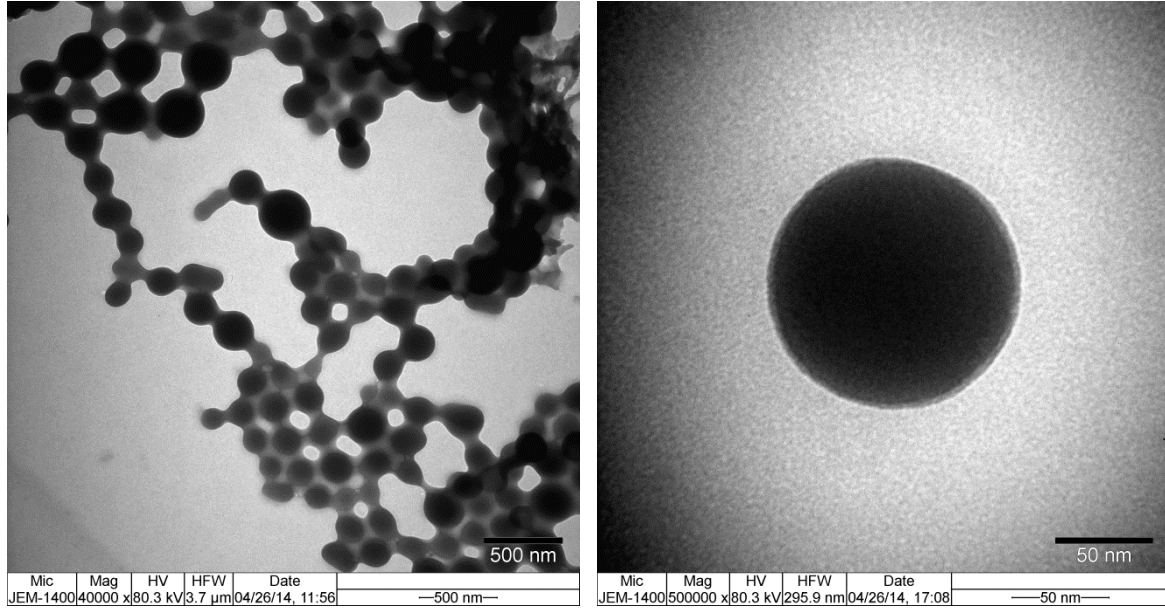
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri, PABA örneğinin, tek tip dağılımlı ve tanecikli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Resim 4.1. PABA'nın SEM mikrografları

PABA için kaydedilen TEM görüntülerinden (Resim 4.2) ise taneciklerin hedeflendiği

şekilde küresel geometride sentezlendiği, topaklanmaların olmadığı, tanecik boyut dağılımının homojen ve ortalama çaplarının $180\text{-}200\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$ civarında olduğu görülmektedir. Dinamik ışık saçılımından elde edilen hidrodinamik çap $254\text{ nm} \pm 4\text{ nm}$ ile TEM den elde edilen çapın birbirine yakın olması da olumlu bir sonuçtur.



Resim 4.2. PABA'nın TEM mikrografları

4.6. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

PABA taneciklerin yüzeyinin ıslanabilirlik özelliğini belirleyebilmek amacıyla pellet haline getirilmiş olan örneğin su temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş ve su temas açısı değerinin $98,4^\circ \pm 0,25^\circ$ olduğu tespit edilmiştir (Resim 4.3). Ölçümlerin tekrarlanabilirliği ve hata payının düşük olması, güvenilir sonuçlar elde edildiğini göstermektedir. Bu değerler, PABA yüzeyinin oldukça hidrofobik bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum pellet şeklinde hazırlanan PABA tanecik yüzeyinin pürüzlülüğüne atfedilebilir. Literatürde bildiğimiz kadarıyla PABA tanecikleri için rapor edilmiş temas açısı değerleri bulunmamaktadır. Ancak Zhong ve diğerlerinin 3-aminofenil fonksiyonlandırılmış çok duvarlı karbon nanotüpler için rapor ettiği değer $42,5^\circ$ [75]; Li ve diğerleri tarafından cam yüzey üzerine aşı kopolimerleştirilmiş polianilin için rapor ettiği değer 53° [76] ve Carey ve diğerleri tarafından altın üzerine ω -merkaptalkilboronik asit moleküllerinin kendiliğinden düzenlenmesiyle elde edilen yüzeyler için rapor ettiği değer 17° dir [77].



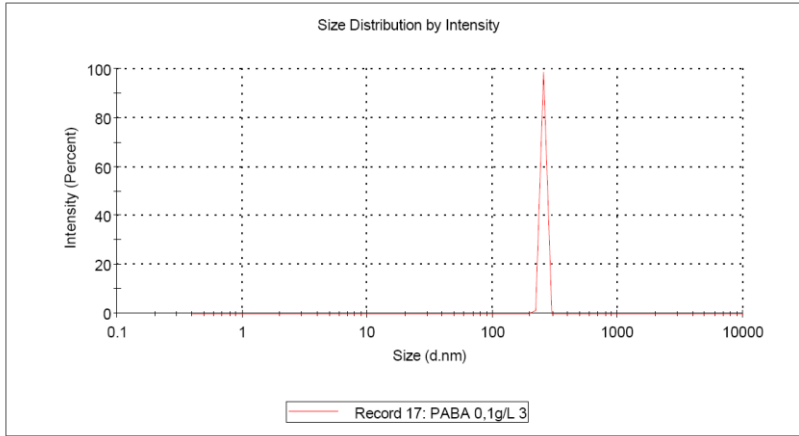
Resim 4.3. PABA'nın su temas açısı görüntüsü

4.7. Dört Nokta İletkenlik Ölçümü Sonuçları

PABA taneciklerinden hazırlanan pellet disk ile iletkenlik ölçümü yapılmış ve elde edilen değer $3,5 \times 10^{-1} \pm 0,1 \text{ S cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Literatürde PABA'nın uygun nem ortamında iletkenliğinin arttığından bahsedilmektedir. Ayrıca Zhou ve diğerlerinin PABA/grafen potansiyometrik titrasyon elektrotları için rapor ettiği [78] ve Shoji ve diğerlerinin sakkarozun potansiyometrik titrasyonu için hazırladıkları PABA elektrotlar için rapor ettiği yüksek iletkenlik değerleri PABA taneciklerin geometrisine ve PABA zincirleri arasındaki yük transfer katsayılarına atfedilmiştir [47]. PABA taneciklerin gösterdiği bu yüksek iletkenlik değeri normalde elektroeolojik ölçümler sırasında kısa devre oluşumuna yol açması beklenirken, literatürde rapor edilenlerin aksine ER ölçümler sırasında taneciklerin yüksek iletkenliklerinden dolayı bir problem yaşanmamış, düşük ER aktivite gözlenmiş ve bu nedenle ortama dopant olarak sıvı Triton X-100 nötral yüzey aktif maddesi ilave edilmek zorunda kalınmıştır.

4.8. Dinamik Işık Saçılımı

PABA tanecikleri için yapılan dinamik ışık saçılımı ölçümlerinden ortalama hidrodinamik tanecik çapının $254 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$ civarında olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.4). Bu sonucun TEM'den elde edilen yaklaşık 180-200 nm lik ortalama tanecik çaplarıyla uyum içinde olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.4. PABA'nın DLS diagramı

4.9. Manyetik Duyarlılık Ölçümü

PABA tanecikleri için yapılan manyetik duyarlılık ölçüm sonucunda gram manyetik duyarlılığının negatif ($\mu_{\text{etkin}} = -35 \text{ BM}$) olduğu ve polimerin diamagnetik özellikte olup iletkenlik mekanizmasının bipolaronlar üzerinden yürüdüğü anlaşılmıştır [79, 80].

4.10. PABA'nın Sulu Ortamda Zeta (Ç)-Potansiyel Ölçüm Sonuçları

PABA taneciklerin endüstriyel kullanım alanlarında önemli bir yer tutan kolloidal kararlılıklarını tespit edebilmek amacıyla sulu ortamda çeşitli pH değerlerinde, çeşitli değerliklerde katyonik ve anyonik elektrolitlerin varlığında, katyonik, anyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin mevcudiyetinde ve çeşitli sıcaklık koşullarında bir dizi elektrokinetik ölçümler yapıldı.

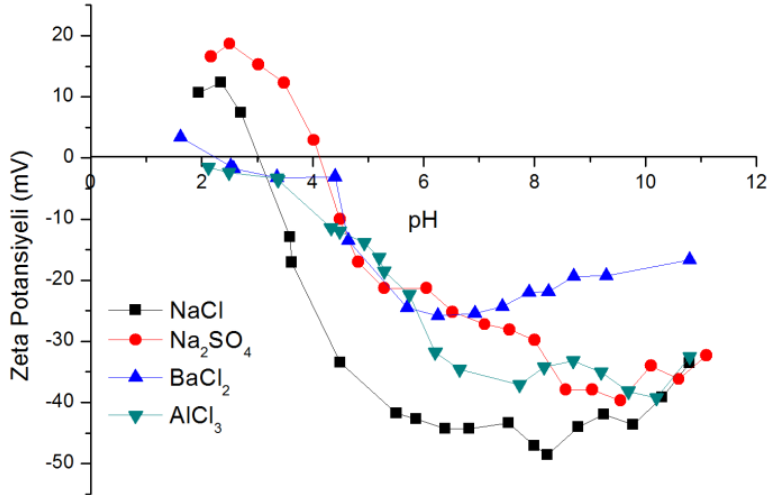
Zeta (Ç)-potansiyeli ölçümleri için PABA numunesinden 5 mg alınarak farklı derişimlerdeki (10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} ve 10^{-1} M) NaCl, BaCl₂, AlCl₃ ve Na₂SO₄ gibi farklı değerliklere sahip anyon ve katyonlar içeren elektrolitler ile 50 mL'lik balon jojeler içerisine çözeltiler hazırlanarak bir seri deney yapıldı ve elde edilen sonuçlar aşağıda tartışıldı.

4.10.1. Zeta (ζ)-potansiyeli üzerine pH etkisi

Genel bir kabul olarak iyon adsorpsiyonu pH, iyon değeriği ve sulu çözeltilerdeki elektrolit derişimine bağıdır. Diğer taraftan oksit yüzeyler için H_3O^+ ve OH^- iyonlarının potansiyel belirleyici iyonlar olduğı düşünölmektedir. Düşük pH değeriğinde H_3O^+ iyonlarının, yüksek pH değeriğinde ise OH^- iyonlarının ortamda bulunan iyonların yüzeyine adsorpsiyonu bağıl olarak daha fazla olmaktadır. Bir dispersiyonda belli bir pH değeriğinde H_3O^+ ve OH^- iyonlarının adsorpsiyonları eşit olur ve bu noktaya *izoelektronik nokta* denir [81]

PABA örneğinden hazırlanan sulu dispersiyonlarda sabit elektrolit derişimlerinde (10^{-3} M, NaCl, Na_2SO_4 , $BaCl_2$ ve $AlCl_3$) örneklerin ζ -potansiyelleri üzerine pH etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.5'de verilmiştir. Tüm elektrolitler için pH artışı ile ortamdaki $-OH^-$ iyonların yüzeye adsorpsiyonundan dolayı ζ -potansiyelleri bulundukları değeriğerden daha düşük negatif değeriğerlere kaymıştır. PABA_(aq) dispersiyon ortamına monovalent katyonik 1×10^{-3} M NaCl_(aq) eklendiğinde ζ -potansiyelinin +12,8 değeriğerden başladığı, pH = 3,03 de İEN den geçtiğı ve artan pH ile yüzey yükünü değeriştirerek -33,6 mV değeriğerine ulaştığı; dispersiyon ortamına divalent katyonik 1×10^{-3} M $BaCl_{2(aq)}$ eklendiğinde ζ -potansiyelinin +3,38 mV değeriğerden başladığı, pH = 2,24 de İEN den geçtiğı ve artan pH ile yüzey yükünü değeriştirerek -16,7 mV değeriğerine ulaştığı; dispersiyon ortamına trivalent katyonik 1×10^{-3} M $AlCl_{3(aq)}$ eklendiğinde ζ -potansiyelinin -1,57 mV değeriğerden başladığı ve artan pH ile yüzey yükünü değeriştirmeden -32,5 mV değeriğerine ulaştığı; dispersiyon ortamına divalent anyonik 1×10^{-3} M $Na_2SO_{4(aq)}$ eklendiğinde ζ -potansiyelinin +16,6 mV değeriğerden başladığı, pH = 4,12 de İEN den geçtiğı ve artan pH ile yüzey yükünü değeriştirerek -32,3 mV değeriğerine ulaştığı belirlendi. PABA dispersiyon ortamına katyonik divalent Ba^{2+} iyonları eklendiğinde pH = 6 değeriğerden sonra ζ -potansiyelinin yine negatif bölgede kalmak koşuluyla daha pozitif değeriğerlere kaydığı gözlenmiştir. Bu durum artan pH ile dispersiyon ortamında oluşan $Ba(OH)^+$ iyonunun yüzeye adsorpsiyonundan kaynaklanabilir. Çeşitli tuzlar varlığındaki PABA dispersiyonlarına ait ζ -potansiyeli değeriğerleri incelendiğinde, hedeflendiğı şekilde $+30mV \leq \zeta \leq -30mV$ aralığıının üzerinde -30mV değeriğerden daha büyük ζ -potansiyeli değeriğerlerine çalışılan tüm tuzlarda ulaşıldığı ve yüksek pH değeriğerlerinde kolloidal kararlı dispersiyonların oluşabildiğı görölmektedir [82]. PABA_(aq) dispersiyonların pH ile ζ -

potansiyeli değişiminde, geniş pH aralığında PABA taneciklerin yüzeyinin negatif yüklü olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. ζ -potansiyeli üzerine pH etkisi ($T = 25^\circ\text{C}$, $c_{\text{tuz}}=10^{-3} \text{ M}$)

Bir kolloidal dispersiyonun ζ -potansiyeli pH, elektrolit çözelti ve yüzey aktif madde ilavesi ile değiştirilebilir. Sulu ortamda pH seviyesi ζ -potansiyeli değerinde önemli bir etkiye sahiptir. Dispersiyon ortamında asılı bulunan negatif ζ -potansiyeli değerine sahip bir tanecik düşünülürse ortama alkali ilave edildiğinde ζ -potansiyeli daha negatif bölgeye kayar. Bu kolloidal dispersiyona asit ilave edilirse ortamda asılı duran taneciklerin yüzey yükü nötralleşir. Asit ilavesine devam edildiğinde ise taneciklerin etrafında pozitif bir yükün oluştuğu gözlemlenir. Bu durumda pH'ya karşı ζ -potansiyeli eğrisi yüksek pH değerinde negatif bölgede iken, pH değeri azaltıldığında ζ -potansiyeli azalarak eğri pozitif bölgeye geçer. Burada eğrinin $\zeta = 0 \text{ V}$ değerinden geçtiği pH değerine '*izoelektronik nokta*' (IEP) denir ve bu tanecik özelliklerini belirlemede önemli bir parametredir. Bu noktada kolloidal kararlılık en düşük düzeyindedir.

PABA taneciklerin sulu ortamda dağıtılmasıyla hazırlanan dispersiyonların anyonik ve katyonik elektrolitlerin farklı derişimlerinde sahip olduğu izoelektrik nokta değerleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. PABA_(aq) dispersiyonların İEN değerleri

NaCl _(İEN)	Na ₂ SO ₄ _(İEN)	BaCl ₂ _(İEN)	AlCl ₃ _(İEN)	C _{elektrolit} [M]
2,41	--	2,28	--	10 ⁻¹
2,38	2,6	1,89	--	10 ⁻²
3,03	4,12	2,24	--	10 ⁻³
2,23	3,09	2-3,85	2,54	10 ⁻⁴
2,75	3,59	3,92	5,94	10 ⁻⁵

4.10.2. Zeta (ζ)-potansiyeli üzerine elektrolit derişiminin etkisi

Kolloidal kararlılık ve tanecik yüzey yükü kolloidal sistemler için önemli parametreler arasında olup, ζ-potansiyeli ölçümleri ile kolloidal kararlılık ve tanecik yüzey yükü hakkında bilgi edinilebilir. PABA_(aq) dispersiyonların 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 4.6’da verilmiştir.

Sulu ortamda dağılan taneciklerin yüzeylerine H₃O⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun artan elektrolit derişimi ile arttığı Alkan ve diğerleri tarafından kaolinitin elektrokinetik özellikleri üzerine mono ve multivalent elektrolitlerin etkilerini araştırdıkları bir çalışmada rapor edilmiştir [83]. Ortamdaki elektrolit iyonların her bir türü belirli yüzeyler için potansiyel belirleyici tür olmasa da, taneciklerin yüzeylerinin yüklü kısımlarına spesifik olarak adsorbe olabilirler. Bu adsorpsiyon neticesinde tanecik yüzeyindeki karşıt iyonların oluşturduğu elektrik çift tabaka kalınlığının değişmesine neden olabilirler. Elektrik çift tabaka ($1/\kappa$) artan elektrolit derişimi ile sıkıştığında kalınlığı da azalır. Potansiyel belirleyici iyonlar yüzey yükü oluşturan iyonlar olup yüzey yükünü kontrol ederler. Yüzeye adsorpsiyonu elektrik potansiyelden başka kuvvetlerden etkilenen iyonlar spesifik olarak adsorplanan iyonlardır. Spesifik olarak adsorplanan iyonlar ζ-potansiyeli işaretini değiştirebilmeleriyle tanınırlarken, etkisiz iyonlar ζ-potansiyelini asimptotik olarak sıfıra yaklaşırlar. Spesifik olarak adsorplanan iyonlar dağılmış taneciklerin ζ-potansiyelini işaret değiştirerek zıt yöne doğru kaydırırlar. Spesifik olarak adsorplanmayan iyonların derişimi arttıkça ζ-potansiyeli değişmez ancak onlar sadece etkisiz elektrolitler olarak elektrik çift tabakanın sıkışmasına neden olurlar.

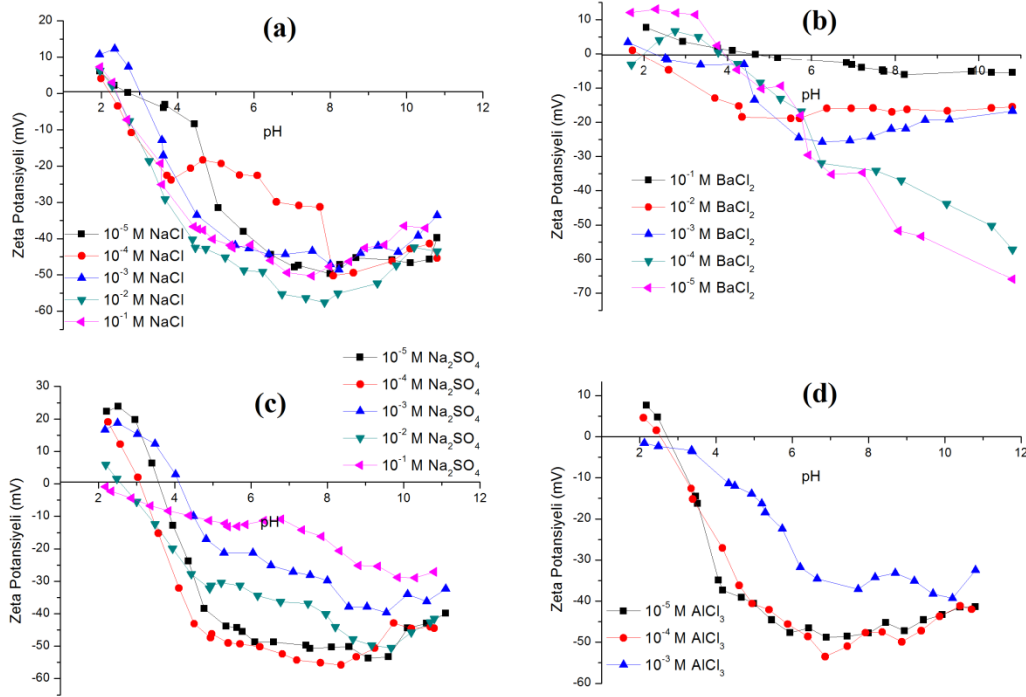
PABA_(aq) kolloidal dispersiyonlara mono-valent NaCl etkisi incelendiğinde artan Na⁺_(aq) derişiminin genel olarak PABA taneciklerin ζ -potansiyellerini daha negatif bölgeye kaydırıldığı, ve yüzey yükünün işaretini pozitiften, negatife doğru değiştirdiğı belirlendi (Şekil 4.6a). Artan NaCl derişimi ile elektrik çift tabaka baskılanır, difüz tabaka kalınlığı azalır ve bu da örneğin ζ -potansiyeli değerinde düşmeye neden olur.

Bir kolloidal dispersiyonda dispers taneciklerin yüzey adsorpsiyonları üzerinde iyon hidrolizinin büyük bir etkisi vardır. Di-valent katyonlar da artan pH ile hidroliz olup kompleks oluşturur fakat oluşan komplekslerin tri-valent katyonlarındaki kadar etkisi baskın değildir ve örneğin doğasına bağlı olarak da tanecik yüzeyinin yükünün işaretinin değişimine yol açabilir ya da değiştirmeyebilir [84].

İki değerlikli katyon içeren BaCl₂ tuzunda bazik bölgeye ilerlendikçe ve ortamdaki Ba²⁺ iyon derişimi artırıldıkça PABA taneciklerin ζ -potansiyeli değerlerinin negatif bölgeye kaydığı ve bu kaymanın Ba²⁺ derişimindeki azalmayla arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.6b). Derişimin 1x10⁻¹ M gibi yüksek olduğı değerlerde, Ba(OH)₂ oluşumunun başlaması nedeniyle ζ -potansiyelindeki artış baskılanmış olabilir [85].

PABA_(aq) taneciklerinden oluşan dispersiyona negatif yüklü divalent SO₄²⁻ elektroliti ilave edildiğinde taneciklerin ζ -potansiyeli değerlerinin daha negatif bölgeye ve artan SO₄²⁻ derişimi ile de pozitif yüzey yüküne sahip olan numunelerin ζ -potansiyellerini negatife değerlere kaydırıldığı gözlenmiştir (Şekil 4.6c).

Üç değerlikli katyon içeren AlCl₃ tuzu varlığında PABA_(aq) taneciklerden hazırlanan dispersiyonda yapılan ölçümlerde 10⁻¹ M ve 10⁻² M'da çeşitli alüminyum hidroksit türleri [Al(OH)₂⁺, Al(OH)₂²⁺, Al(OH)₃] oluşabildiğı için ölçüm alınamamıştır (Şekil 4.6d). Dispersiyon ortamında Al³⁺ derişimi artınca çeşitli hidroksitlerinin oluştuğına dair daha detaylı bilgi Gregory tarafından rapor edilen flokulasyonun temelleri adlı çalışmada mevcuttur [86]. AlCl₃ tuzu NaCl'e göre ortamdaki iyonik şiddeti daha fazla arttırıp elektrik çift tabakayı daha fazla sıkıştırdığı için ζ -potansiyeli 10⁻³, 10⁻⁴ ve 10⁻⁵ M derişimlerde diğer tuzlara göre bazik bölgeye doğru hızlı bir artış göstermiştir.



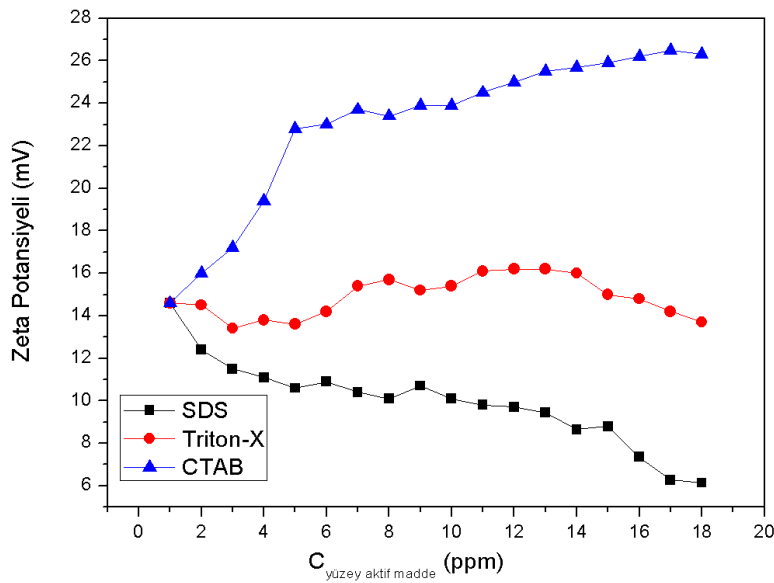
Şekil 4.6. ζ -potansiyeli üzerine çeşitli tuzların etkisi ($T = 25^\circ\text{C}$)

4.10.3. Zeta (ζ)-potansiyeli üzerine yüzey aktif maddelerin etkisi

Yüzey aktif maddelerin yüklerine bağlı olarak dispersiyonların zeta-potansiyellerini etkiledikleri ve amaca yönelik olarak daha kararlı veya daha kararsız kolloidal sistemlerin hazırlanmasında kullanıldıkları bilinmektedir. $\text{PABA}_{(\text{aq})}$ dispersiyonun ζ -potansiyelleri üzerine anyonik (sodyum dodesil sülfat, SDS), katyonik (setiltrimetil amonyum bromür, CTAB) ve non-iyonik (Triton-X) yüzey aktif maddelerin etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar topluca Şekil 4.7’de verilmiştir.

$\text{PABA}_{(\text{aq})}$ taneciklerin dispers olduğu ortama katyonik yüzey aktif madde CTAB ilavesiyle taneciklerin ζ -potansiyeli değerinin +14,6 mV dan başladığı ve taneciklerin yüzeylerinin (+) yüklerle kaplanması neticesinde 18 ppm CTAB derişimine ulaşıldığında +26,3 mV değerine kadar çıktığı belirlendi. $\text{PABA}_{(\text{aq})}$ dispersiyon ortamına anyonik SDS ilavesiyle ζ -potansiyeli değerinin +14,6 mV değerinden başlayarak 18 ppm SDS derişimine ulaşıldığında +6,14 mV değerine kadar düştüğü gözlemlendi.

PABA_(aq) taneciklerin dağıtıldığı dispersiyon ortamına nötral Triton X-100 yüzey aktif maddesi ilavesiyle taneciklerin ζ -potansiyeli değerlerinin beklenildiği şekilde deneysel hata sınırları içerisinde pek değişmediği belirlendi. Bu durum Gumus ve diğerleri tarafından politiyofen/boraks dispersiyonları için Triton X-100 yüzey aktif madde ortamında elde edilen zeta-potansiyeli davranışı ile de uyum içindedir [87]. Sonuç olarak, PABA(aq) taneciklerin CTAB katyonik yüzey aktif madde varlığında sulu ortamda dağıtılmasının daha kararlı kolloidal dispersiyonlar hazırlanmasını sağlayabileceği söylenebilir.



Şekil 4.7. ζ -potansiyeli üzerine çeşitli yüzey aktif maddelerin etkisi ($c_{tuz}=10^{-3}$ M)

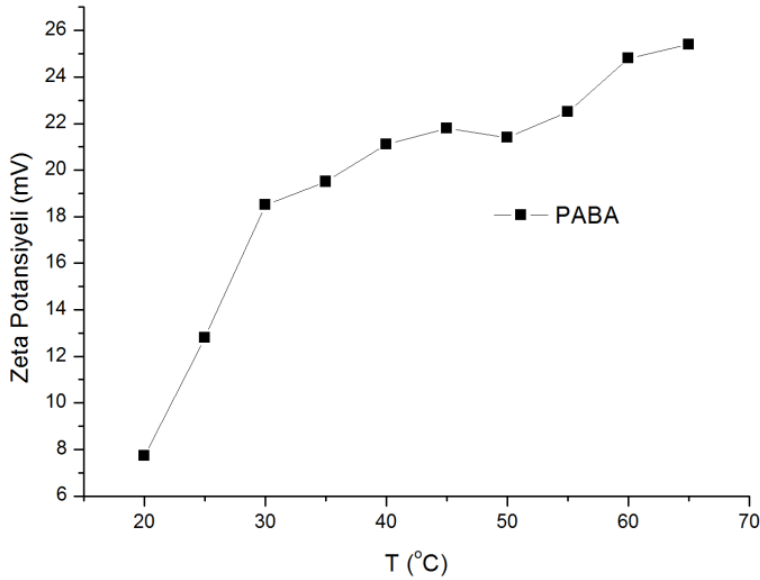
4.10.4. Zeta (ζ)-potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık kolloidal dispersiyonların kararlılıkları ve çökelme hızları üzerinde etkisi olan bir parametredir.

PABA_(aq) dispersiyonlarının ζ -potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi elektrik çift tabakayı baskılayabilmek için 10^{-3} M NaCl varlığında gerçekleştirilen elektrokinetik ölçümler ile araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.8'de verilmiştir. Sıcaklık artışının sulu ortamda dispers olmuş PABA taneciklerin ζ -potansiyelinde yüzey yükü değişimine neden olmadığı fakat sıcaklık artışı ile ζ -potansiyelinde artışa neden olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık ölçümü

20 ile 70°C arasında gerçekleştirilmiş olup, 20°C’de +7 mV ζ -potansiyeli değerinde başlamış ve sıcaklık artışı ile 70°C’de +26 mV ζ -potansiyeli değerine ulaşmıştır.

Sıcaklık, ζ -potansiyel üzerinde Brown hareketleri, viskozite, dielektrik sabiti ve iyon adsorpsiyonu gibi çeşitli parametrelerin değişiminde etkilidir [88]. Sıcaklığın artması ile elektrik çift tabaka kalınlığı azalır, ortam viskozitesi azalır ve böylece dispers olmuş olan PABA taneciklerin kolloidal kararlılığı azalır. Sıcaklık, ortam ve iyonize gruplar arasındaki dengeyi değiştirerek, yüzey potansiyeline de etki edebilir. $\text{PABA}_{(\text{aq})}$ kolloidal taneciklerin dağıtıldığı sulu ortamda, sıcaklık etkisi ile ortam ve iyonize gruplar arasındaki denge değişerek, ζ -potansiyeli artışına neden olmuş olabilir.



Şekil 4.8. ζ -potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi ($c_{\text{NaCl}}=10^{-3}$ M)

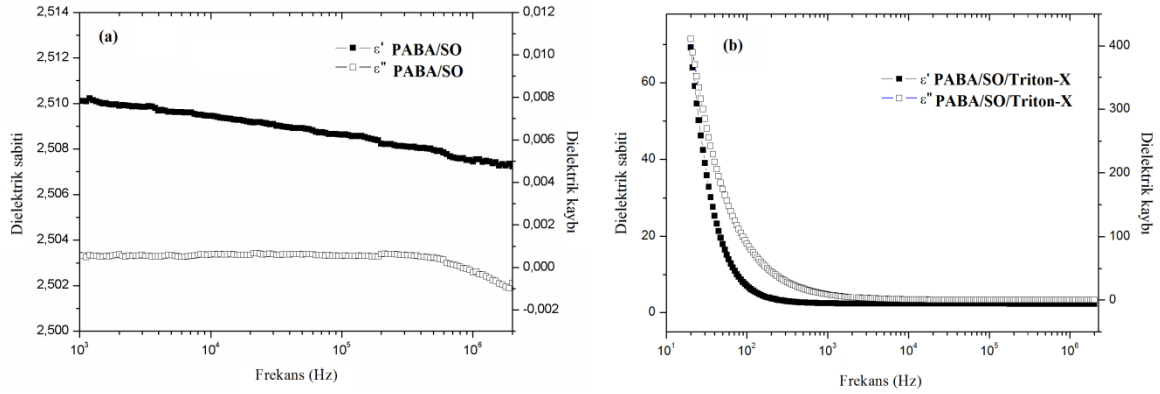
4.11. Dielektrik Sabiti Ölçümleri

Bir malzemeye dışarıdan elektrik alanı uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse dielektrik malzeme olarak adlandırılır. Dielektrik sabiti (ϵ) ise malzemenin 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 dispersiyon ortamında dağılmış olan taneciklerin polarizasyon derecesi kritik rol oynar. Bu anlamda dielektrik sabiti (ϵ') ve dielektrik kaybı (ϵ'') polarizasyon ile ilişkili olduğundan önemli parametrelerdendir.

Daha önce yapılan çalışmalar dispersiyon ortamındaki taneciklerin gösterecekleri yüksek ER aktivitede tanecik polarizasyonunun etkin bir parametre olduğu Block ve diğerleri tarafından rapor edilmiştir [89]. Oldukça düşük polarizasyon hızı, elektrik alan uygulaması ile zincir yapısı oluşturmaz iken yüksek polarizasyon hızı zayıf zincir yapısına neden olur. İyi bir ER etki için polarizasyon durulma frekansının 1×10^2 - 1×10^5 Hz arasında olması gerekmektedir. Polarizasyon tanecik yüzeyinde yüksek yük miktarına ulaştırılmasını kolaylaştırır ve bu taneciklerin dışarıdan uygulanan elektrik alan doğrultusunda lifsi yapı oluşturmak için elektrotlar arasında yönelmesine (rotasyona uğramasına) yol açar.

PABA/SO ve PABA/SO/Triton-X sistemleri için frekansa karşı dielektrik sabitinin değişimi Şekil 4.9(a,b)'de verilmiştir. Tekrarlanan ölçümler sonucunda elde edilen grafiklere göre artan frekans değerlerine karşılık PABA/SO sisteminde dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı değerlerinde durulma piki gözlenmezken, PABA/SO/Triton-X sisteminde teorik beklentilere uygun olarak 1×10^2 - 1×10^5 Hz frekans aralığında yüksek durulma piki gözlenmiştir. Bu durum PABA/SO/Triton-X sisteminin yapısındaki %1,25'lik Triton-X varlığı ile ilişkilendirebilir ve dispersiyon ortamında Triton-X nötür yüzey aktif madde kullanımının dağılmış haldeki PABA tanecikleri için polarizlenmeyi sağlayarak, fibril yapı oluşumunu kolaylaştırmasına atfedilebilir. Bu durum PABA/SO sistemi için elde edilemeyen ER aktivitenin PABA/SO/Triton-X sistemi için yüksek değerlerde elde edilmesi ile de desteklenmiştir.



Şekil 4.9. (a) PABA/SO ve (b) PABA/SO/Triton-X sistemlerinin dielektrik spektrumları

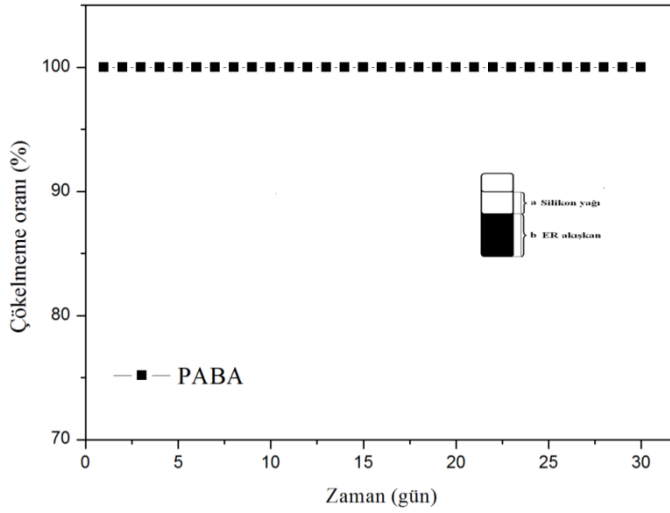
4.12. Dispersiyonların Çökelmeme Kararlılıkları

Elektroreolojik sıvılarda kolloidal kararlılık, özellikle endüstriyel kullanım koşullarında yer çekimine karşı çökelmeme özelliği, malzemenin potansiyel endüstri uygulama alanlarında değerlendirilip, değerlendirilmeyeceği hususunda bakılan en önemli parametrelerden bir tanesidir. Ayrıca ER etki dağılmış olan tanecikli fazın çökmesi ile dış elektrik alan kuvveti altında polarize olabilecek taneciklerin sayısı azalacağından zayıflar. Bu nedenle, bir dispersiyonun çökelmeme karakteristiği hem kolloidal kararlı iyi bir dispersiyon oluşturma hem de iyi bir ER aktivite gösterme ve hem de uzun aralıklarla kullanım durumunda titreşim sönümlleme özelliğini yitirmeme açısından önemlidir.

Kolloidal kararlılığa dağılmış tanecik türü, boyutu, morfolojisi, derişimi, sıvı faz ile arasındaki yoğunluk farkı, ıslanabilirlik özellikleri, sıvı fazın türü, viskozitesi ve ortam sıcaklığı gibi pek çok parametrenin etki ettiği bilinmektedir.

Çökelmeme oranını belirlemek amacıyla silikon yağı (SO) içinde %5 hacim kesrinde ve %1,25 Triton X nötral yüzey aktif madde içerecek şekilde hazırlanan PABA dispersiyonu oda sıcaklığında bekletilmiş ve zamana karşı dispersiyonlarda oluşması beklenen faz ayırımı ölçülmüştür. PABA/SO/Triton X kolloidal sistemin çökelmeme kararlılığı zamanın bir fonksiyonu olarak 30 gün boyunca incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da verilmiştir. PABA/SO/Triton X sisteminde 30 günün sonunda herhangi bir çökme durumunun gözlenmemesi oldukça iyi bir durum olup, PABA taneciklerin kolloidal anlamda yer çekimine karşı zamanla kararlılığını yitirmediği, kolloidal kararlılığını muhafaza ettiği, iyi bir ER akışkan oluşturabileceği, titreşim sönümleyici bir sıvının içinde

dağılan faz olarak kullanılabileceği anlamına gelir.

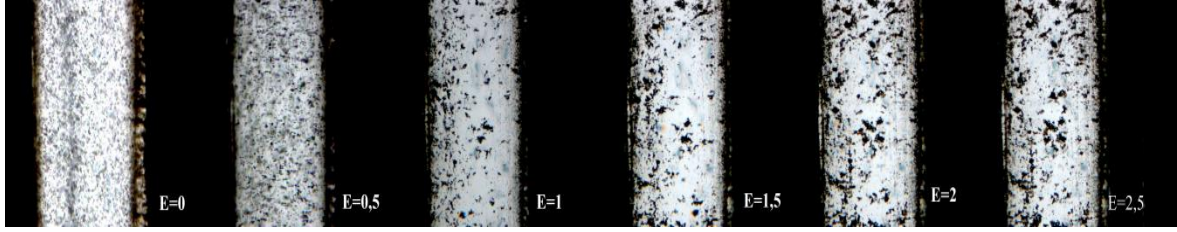


Şekil 4.10. PABA/SO/Triton X-100 sistemin çökelme kararlılığı oranı (ϕ =%5, T =25°C)

4.13. Elektrik Alan Altında Optik Mikroskop Ölçümü Sonuçları

Elektrik alan altında ER akışkanların yapılarında meydana gelen değişimler optik mikroskop ölçümleri ile izlenebilir. Elektrik alan yokluğunda rastgele dağılmış tanecikler elektrik alan uygulaması ile hareket ederler ve elektrik alan doğrultusunda yönlendirilerek lifsi (fibril) yapı oluşturabilirler.

Resim 4.4'de %5 V/V hacim kesrindeki PABA/SO dispersiyon sisteminin farklı elektrik alan altındaki optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Bu resime göre, PABA/SO dispersiyonlarının yöneliminde, uygulanan elektrik alan kuvvetinin büyüklüğü oldukça önemlidir. $E=0$ kV/mm iken, PABA/SO dispersiyonlarında elektrotlar arasında herhangi bir tanecik hareketi yani yönelme gözlenmezken, $E \neq 0$ kV/mm durumlarında ve uygulanan elektrik alan kuvvetinin artışına bağlı olarak elektrotlar arası tanecik hareketi gözlenmekte ve artan elektrik alan kuvveti ile bu hareket artmaktadır. Bununla birlikte zayıf da olsa fibril yapı oluşumu gözlenmektedir. Bu yapı oluşumu dağılmış ER taneciğinin türüne de bağlıdır.



Resim 4.4. PABA/SO dispersiyonların optik mikroskop görüntüleri ($\phi=5\%$, $T=25^\circ\text{C}$, $E = 0-2,5 \text{ kV/mm}$)

4.14. Elektoreoloji Ölçüm Sonuçları

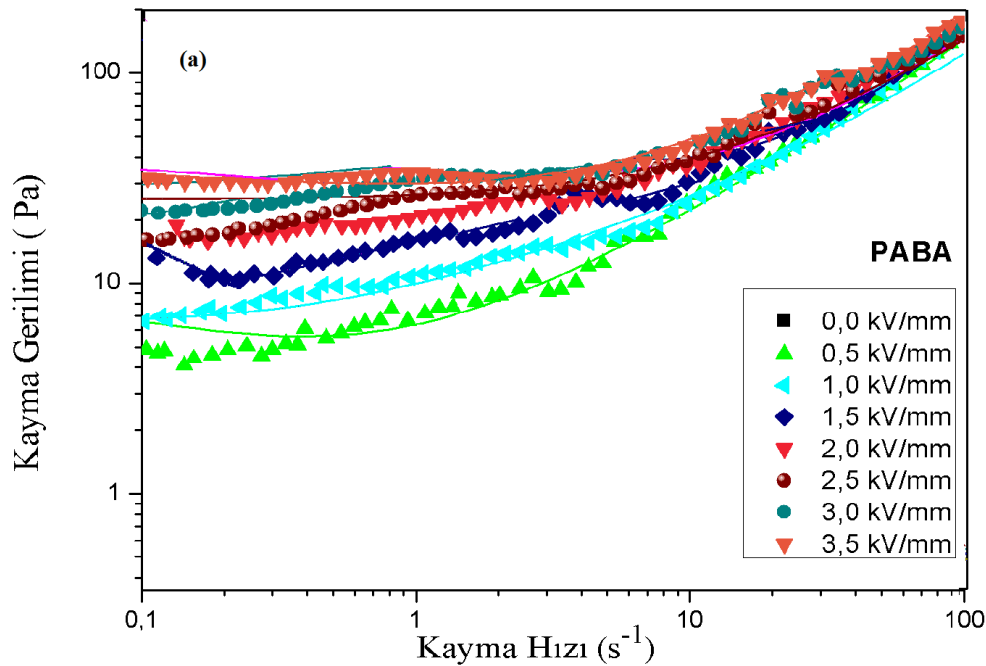
Sentezlenen PABA taneciklerin yalıtkan silikon yağı (SO, $\eta = 200 \text{ mPa s}$) içinde dağıtılmasıyla, %1,25 Triton-X içerecek şekilde $\phi=5\%$ hacim kesrinde hazırlanan dispersiyonların ER davranışı üzerine kayma hızı, kayma gerilimi, dış elektrik alan kuvveti, sıcaklık, zaman ve frekans gibi çeşitli parametrelerin etkisi elektoreometre ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

4.14.1. Kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi

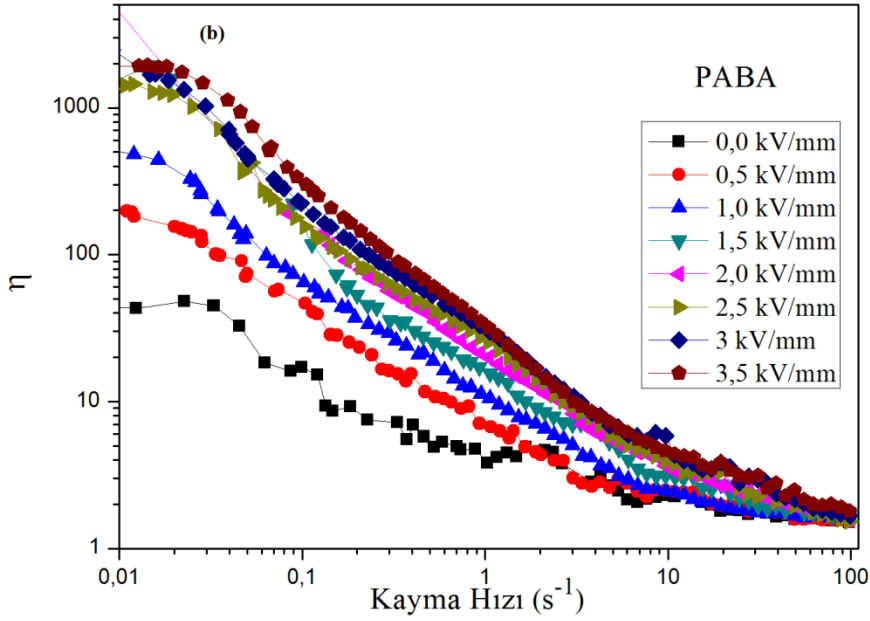
PABA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin farklı elektrik alan kuvvetleri altında kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil (4.11a,b)'de verilmiştir. Şekil 4.11a'da görüldüğü gibi, PABA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin artan kayma hızı değerleriyle kayma gerilimi değerlerinde belirli bir kayma gerilimi değerinden sonra artışlar gözlenmesi sistemin Bingham türü bir akış davranışı gösterdiğini; viskozitenin artan kayma hızı ile azalması ise dispersiyonun kayma incilmesi türünden non-Newtonian akış davranışı gösterdiğinin tespiti olup, gözlenen ER davranışları Lim ve diğerleri tarafından polianilin nanokompozit dispersiyonların geliştirilmiş ER etkileri üzerine yaptığı çalışmada rapor edilen ER davranışları ile uyum içindedir [90].

Elektoreolojik akışkanların $0,1-100 \text{ s}^{-1}$ kayma hızı aralığında gösterdiği davranış belirgin olarak incelenemediğinden bu aralıkta iyi bir reolojik özellik gösterip göstermedikleri anlaşılabilmektedir. PABA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi üzerinde yapılan reolojik çalışmada grafiklerden görüldüğü gibi bu kayma hızı aralıklarında dispersiyonların uygun reolojik özellik gösterdiği anlaşılmaktadır.

Elektroreolojik sıvıların $E = 0$ kV/mm ve $E \neq 0$ kV/mm durumları için katımsı-sıvımsı geçişi nedeniyle elektrik alan kuvveti altında akma geriliminin değişimini izleyip ER aktivitesini belirlemek önemlidir [91]. Şekil 4.11a'da görüldüğü gibi PABA/SO/Triton-X dispersiyon sistemleri için artan elektrik alan kuvveti ve artan derişim ile kayma geriliminde artışlar gözlenmiştir. $E=3,5$ kV/mm değerlerinde PABA/SO/Triton-X dispersiyonu için akma gerilimi (yield stress) değeri $\tau_y = 177$ Pa değerine ulaşılmıştır. PABA/SO/Triton-X dispersiyonun kayma hızına karşı gösterdiği bu yüksek kayma gerilimi ile Bingham akış davranışı gösterdiği söylenebilir. Bunun nedeni, elektrik alan kuvveti altında reolojik karakteristikleri etkileyen tipik indüklenen polarizasyon kuvvetleridir. [92] Kayma gerilimi bir malzemede akış için gerekli gerilim değerini ve sıvının dış deformasyonlara karşı direnme gücünü gösterir.



Şekil 4.11. PABA/SO dispersiyon sistemi için (a) kayma gerilimi ve (b) viskozitenin kayma hızı ile değişimi, ($\phi=5\%$, $T=25^\circ\text{C}$)



Şekil 4.11. (devamı) PABA/SO dispersiyon sistemi için (a) kayma gerilimi ve (b) viskozitenin kayma hızı ile değişimi, ($\phi=5\%$, $T=25^\circ\text{C}$)

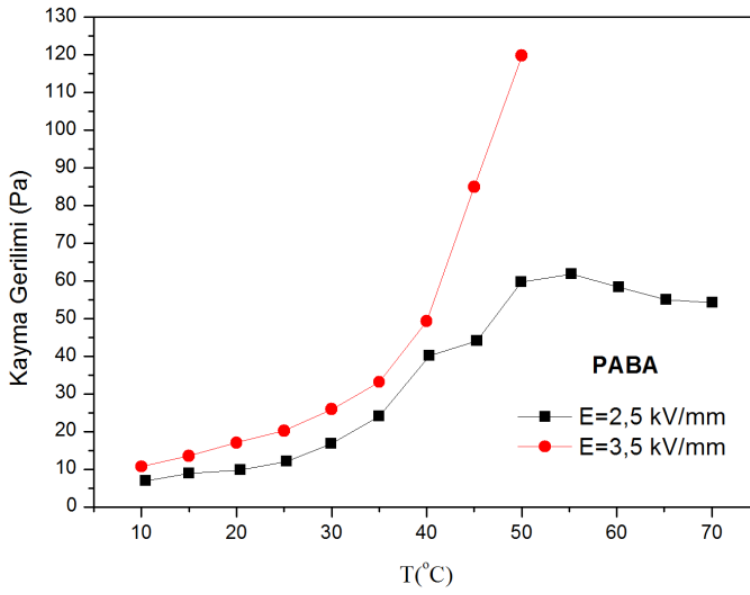
4.14.2. Sıcaklığın kayma gerilimi üzerine etkisi

Sıcaklık ER aktiviteyi etkileyen etkenlerden biridir. Sıcaklığın ER performansı pozitif veya negatif yönde etkilemesine çeşitli faktörler neden olur:

- (i) Artan sıcaklık kaçak akım yoğunluğunu, dielektrik sabitini ve iletkenliği artırır; bu da tanecik polarizasyonunu artırarak sıvının ER performansını artırıcı etki yapar. Ancak kaçak akım yoğunluğu ve iletkenliğin çok artması ER performansı düşürür,
- (ii) Artan sıcaklık dağılmış taneciklerin termal hareketini artırır ve bu da taneciklerin plakalar arasında kararlı lifsi yapılar oluşturmasını güçleştirir ve sıvının ER performansını düşürür,
- (iii) Sıcaklığın artması ile azalan ortam viskozitesi uygulanan dış elektrik alan kuvveti ile taneciklerin yönlenebilirliğini, polarlanabilirliğini ve daha kolay zincir yapısı oluşturmasını sağlayarak ER performansı artırabilir [93].

Sonuç olarak, sıcaklığın ER performansa etkisi o sıcaklıkta hangi artırıcı ya da azaltıcı faktörün baskın olduğuna bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda ve farklı elektrik alan kuvvetleri

altında ER akışkanların güç kaybına uğrayıp uğramadığını araştırmak amacıyla PABA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin kayma geriliminin sıcaklık artışı ile değişimi incelemiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.12’de verilmiştir ($E=2,5$ kV/mm, $E=3,5$ kV/mm, $\phi=5\%$, $\dot{\gamma} = 1,0$ s⁻¹). PABA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin farklı elektrik alanlarda artan sıcaklık ile kayma gerilimlerinde farklı davranışlar gözlenmiştir. $E=2,5$ kV/mm elektrik alan kuvvetinde sıcaklık arttıkça, başlangıçta kayma gerilimi değerinde de paralel bir artış gözlenmiş, fakat yaklaşık 55°C’den sonra kayma geriliminde bir azalma gözlenmiş olup incelenen sıcaklıklar arasında (10-70 °C) kayma gerilimi 10 Pa’dan başlayıp, 55 Pa değerinde son bulmuştur. PABA/SO/Triton-X sistemi için bu kez $E=3,5$ kV/mm’ye çıkarıldığında, 50 °C’den sonra, 110 Pa gibi yüksek kayma gerilimi değerine ulaşılmış ancak 50 °C’nin üzerine çıkıldığında ER sıvının akım çekmesi nedeniyle ölçüme devam edilememiş ve daha yüksek sıcaklıklara çıkılamamıştır. $E = 3,5$ kV/mm uygulandığında yüksek kayma gerilimi değerlerinin elde edilebilmesine PABA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminde sıcaklık artışı ile taneciklerde artan polarize olabilirliğin baskın gelmesi ve dağılmış PABA taneciklerin iletkenliklerindeki artışın neden olmuş olabileceği düşünülmektedir. Kim ve diğerlerinin rapor ettiği bir çalışmada, dodesil benzen sülfonik asit ile dop edilmiş polianilin/SO dispersiyonların kayma gerilimi değerlerinin sıcaklık ile artması da benzer nedenlere atfedilmiş olup bizim gözlemlediğimiz ER davranış ile uyum içindedir [23].

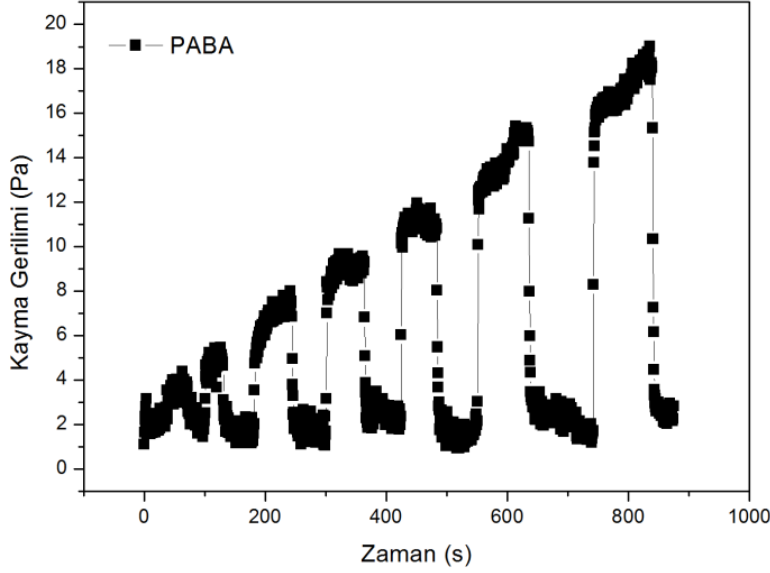


Şekil 4.12. PABA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi ($E = 2,5$ ve $3,5$ kV/mm, $\phi = \% 5$, $\dot{\gamma} = 1,0$ s⁻¹)

4.14.3. Elektrik alan kuvvetine tepki süreleri

Uygulama alanlarında ER akışkanların en önemli özelliklerinden birisi uygulanan elektrik alan kuvvetini algılayıp tepki verme süresidir. PABA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için de farklı elektrik alan kuvvetlerinde kayma gerilimi değerleri zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.13’de verilmiştir. PABA/SO/Triton-X dispersiyon sistemine 30 s aralıklarla elektrik alan uygulanıp ($E = 0-3,5$ kV/mm, 0,5 kV/mm artışlarla) daha sonra bu elektrik alan kaldırılarak kayma geriliminde meydana gelen anlık değişimler zamanın bir fonksiyonu olarak izlenmiş ve dispersiyonların dış elektrik alan kuvvetlerine tepki süreleri ölçülmüştür. Sonuç olarak, beklenildiği gibi PABA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin $E = 0$ kV/mm iken kayma geriliminde düşüş, $E \neq 0$ kV/mm iken kayma gerilimlerinde artışlar gözlenmiştir. 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 ihtiyacının olduğu görülmektedir. Ayrıca elektrik alan kuvveti arttıkça kayma gerilimi değerleri de artmaktadır. Elektrik alan kaldırıldığında da kayma gerilimi hızlıca düşüş göstermekte fakat tanecik-tanecik elektrostatik etkileşimleri ile oluşan yapının tamamen yıkılmasının da zaman aldığı anlaşılmaktadır. Liu ve diğerlerinin merkez/kabuk yapılı

monodispers kopolimer/silika taneciklerinin oluşturduğu dispersiyonların ER tepki süreleri üzerine yaptıkları bir çalışmada da benzer sonuçlar rapor edilmiştir [94].



Şekil 4.13. PABA/SO/Triton-X dispersiyonu için kayma geriliminin zamanla değişimi ($\phi = \%5$, $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$)

4.14.4. Viskoelastik (Titreşim-Sönümlleme) özelliklerinin belirlenmesi

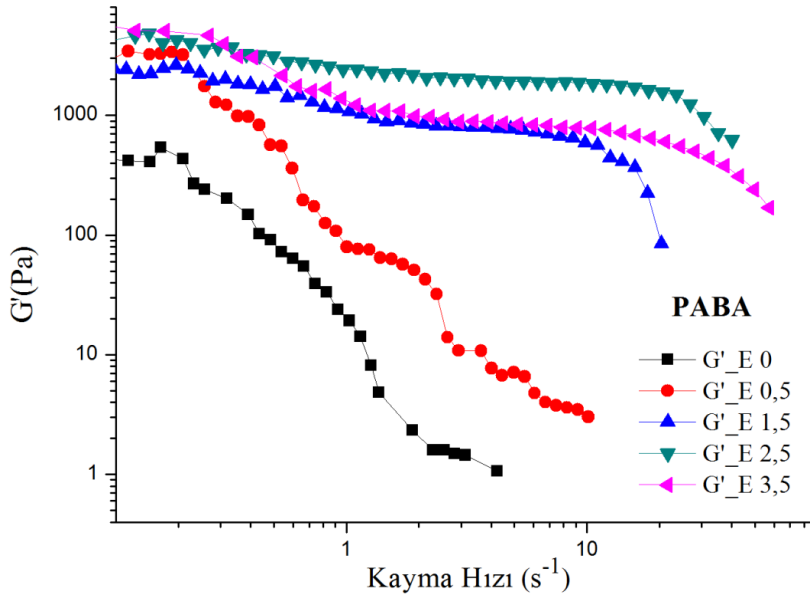
Dinamik viskoelastik özellikler ER akışkanlarda araştırılan önemli reolojik parametrelerden biridir. Dinamik viskoelastik (osilasyon) ölçümler malzemenin yapısal ve dinamik özelliklerini anlama açısından önemli bilgiler verir. Dinamik viskoelastik ölçümlerde iki plaka arasındaki örneğe belirli bir frekansta sinüsoidal kayma deformasyonu uygulanır. Ölçümün gerilim ya da gerinim kontrollü olmasına göre, malzeme içinde oluşan gerinim ya da gerilim ölçülür.

Belli bir frekans değerinde zamana bağlı gerilim tepkisini ölçmek malzemenin farklı davranışlarını göz önüne serer. Eğer malzeme katı ise gerilim, gerinim deformasyonu ile doğru orantılı olarak değişir. Saf viskoz sıvılarda ise gerilim, gerinim deformasyonu hızı ile doğru orantılıdır ve orantı sabiti sıvının viskozitesine eşittir. Belirli bir frekansta viskoelastik malzemenin davranışı katımsı hal ile ilgili olan elastik modülü (G' ,

deformasyon prosesi süresince malzemede depolanan deformasyon enerjisinin göstergesi) ve sıvımsı hal ile ilgili olan viskoz modülü (G'' , deformasyon prosesi süresince malzemenin kaybettiği deformasyon enerjisinin göstergesi) ile karakterize edilir.

Dinamik modül değerlerinin frekansa bağıllığı, malzeme yapısı içinde değişime yol açmayacak ve modül değerlerinin de 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 nedeniyle hızlı bir şekilde azalır. Bu nedenle %5 sabit tanecik hacim kesrindeki PABA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için dinamik viskoelastik ölçümlerden sabit frekansta ($f=1$ Hz) ve farklı elektrik alan kuvvetlerinde ($E = 0-3,5$ kV/mm) gerilim taraması yapılarak lineer viskoelastik bölgeler tespit edilmiştir (Şekil 4.14).

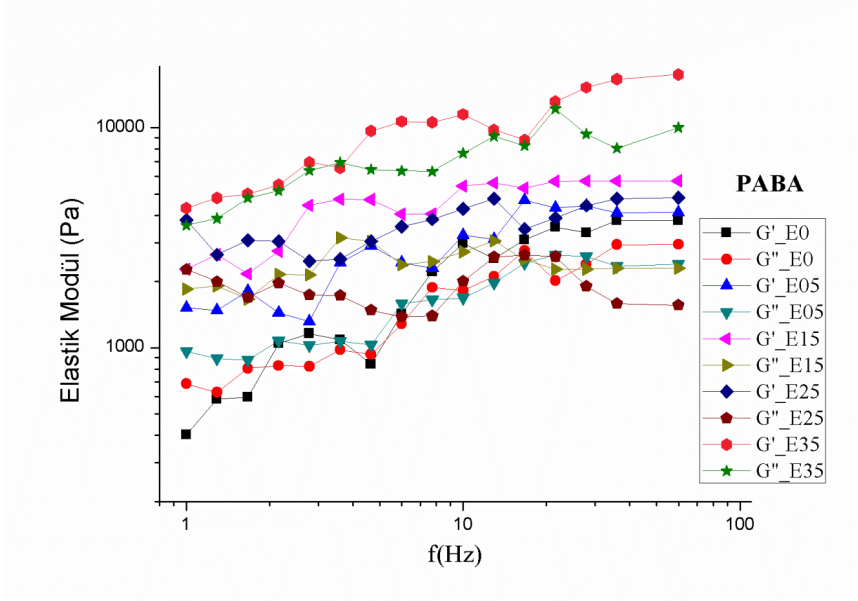
Elektrik alan yokken, PABA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için G' değeri hem çok küçük hemde çok düşük kayma gerilimi değerinde başlamış ve kayma hızı arttıkça bu değer düşmeye devam etmiştir. Uygulanan elektrik alan kuvveti arttıkça G' değeri de paralel olarak artmaya başlamış ve kritik kayma gerilim değerinden sonra yapının bozulmasına yol açmış ve belli bir değerden sonra fibril yapının yıkılması ile G' değerinde azalmalar gözlenmiştir. G' değerindeki bu azalmalar kritik kayma gerilimi (malzeme için elastiklik modülünün sabit kaldığı maksimum gerilim değeri) değerinden sonra, malzemenin elastik özelliğini kaybettiğini göstermektedir.



Şekil 4.14. PABA/SO/Triton-X dispersiyonun çeşitli elektrik alan kuvveti altında kayma gerilimi ile elastik modülün değişimi ($\phi = \%5$, $T = 25^\circ\text{C}$, $f=1\text{ Hz}$)

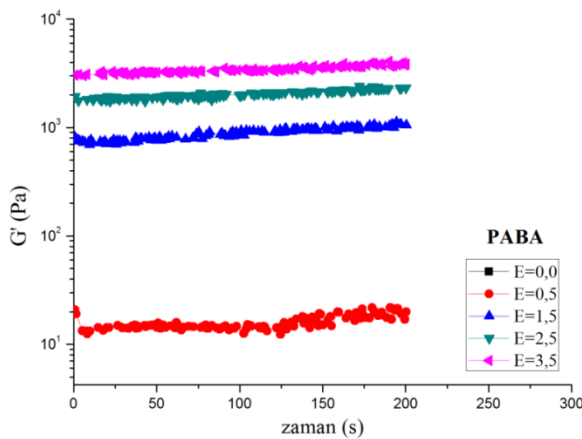
Farklı elektrik alan kuvveti altında sabit hacim kesrindeki PABA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin G' ve G'' değerlerinin frekansa bağlılığı Şekil 4.15'de verilmiştir. 1-100 Hz aralığında frekans taraması PABA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için lineer viskoelastik bölgede incelenmiştir.

Elektrik alan yokken PABA/SO/Triton-X dispersiyonlarında G' değerleri G'' değerlerinden biraz yüksek çıkarken G' ve G'' değerleri artan frekansla artmış ve bir plato gözlenmemiştir. Bu durum malzemenin zayıf bir elastik davranış sergilediğini gösterir. Derişimin ve tanecik-tanecik etkileşimlerinin yüksek olması nedeniyle dispersiyon viskoelastik katı gibi davranmıştır. Elektrik alan uygulaması ile G' değerleri G'' değerlerine belirgin bir şekilde baskın hale gelmiş ve artan elektrik alan kuvveti ile G' değerleri artış göstermiştir. Ayrıca özellikle 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 ve diğerlerinin nanotüp-TiO₂ taneciklerden hazırlanan ER aktif dispersiyonların viskoelastik özellikleri üzerine yaptıkları çalışmada da G' ve G'' için benzer davranışlar rapor edilmiştir [95].



Şekil 4.15. PABA/SO/Triton-X dispersiyonların çeşitli elektrik alan kuvveti altında frekans ile G' ve G'' değerlerinin değişimi ($\phi = \%5$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Şekil 4.16'da zamanın bir fonksiyonu olarak değişen elastik modül değerleri verilmiştir. Durulma modülü değerleri elektrik alan kuvveti artışı ile artmış, incelenen zaman aralığında sabit kalmıştır. Bu durum da PABA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi içindeki yapının incelenen gerilim altında (lineer viskoelastik bölge) bozulmadığını, korunduğunu ve tanecikler arası etkileşim kuvvetlerinin güçlü olduğunu göstermiştir.



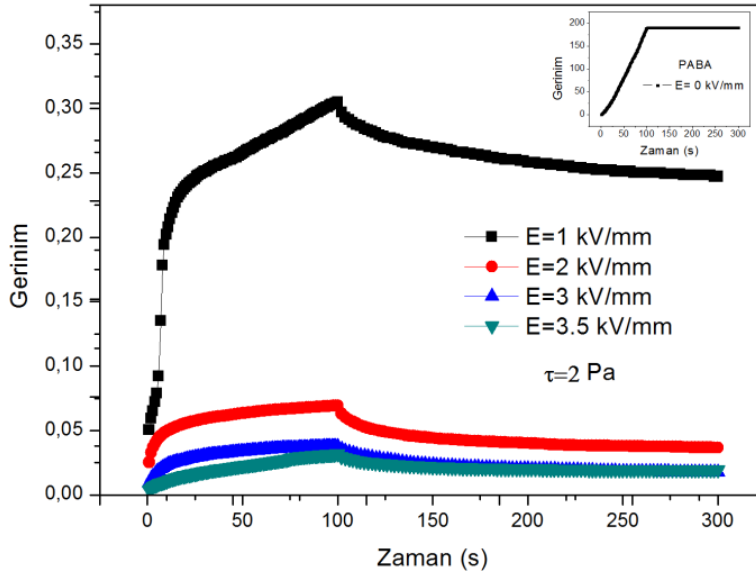
Şekil 4.16. PABA/SO/Triton-X dispersiyonunun çeşitli elektrik alan kuvveti altında durulma modülü değerlerinin zamanla değişimi ($\phi = \%5$, $T = 25^\circ\text{C}$)

4.14.5. Sürünme ve sürünme geri kazanım deneyleri

Bir malzemede gerilime ve gerinime bağlı davranışın yanı sıra zamana bağlı davranışın da malzemeyi karakterize etmede göz önüne alınması gerekir. Sürünme ve sürünme geri kazanımı testine malzemenin zamana bağlı doğasını incelemeye başvurulur. Sürünme deneylerinde, izotermal şartlar altında malzemeye anlık sabit gerilim uygulanır ve uygulanan süre boyunca gerinimin zamanla değişimi kaydedilir. Sürünme geri kazanımı kısmında ise, malzemeye uygulanan anlık gerilim kaldırılır ve zamana bağlı gerinimdeki değişimler izlenir. Malzemenin sürünme testine göstereceği tepki, malzemenin moleküler yapısına, gerilimin büyüklüğüne, gerilimin uygulanma süresine, sıcaklığa ve malzemenin morfolojik yapısının amorf veya kristalin olmasına bağlıdır.

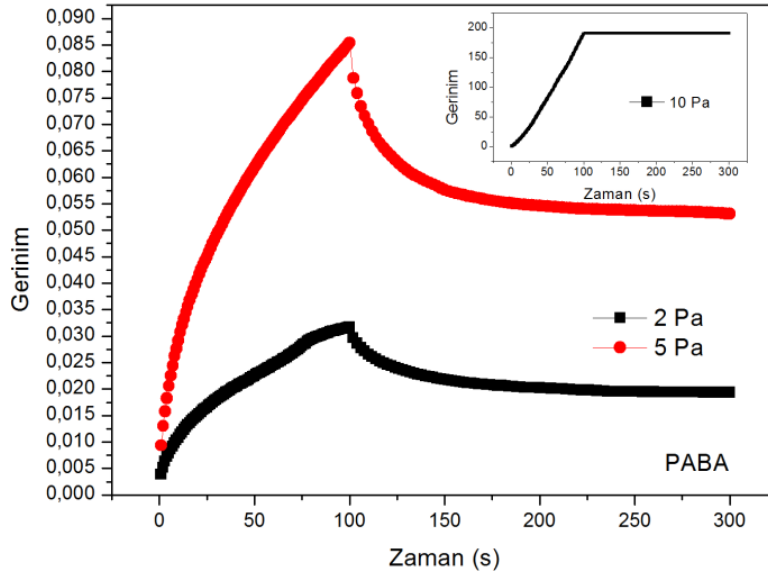
PABA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminde çeşitli elektrik alan kuvvetleri altında deformasyon ve deformasyon geri kazanım özelliklerini belirlemek için sürünme-geri kazanım testleri gerçekleştirildi. Testlerde, $t = 100$ s süre ile $\tau_0 = 2$ Pa, sabit bir gerilim uygulanmış ve zaman ile deformasyon (gerinim, γ) ölçülmüş ardından uygulanan gerilim kaldırılarak zaman ile malzemedeki gerinim izlenmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 4.17’de verilmiştir.

PABA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminde $\tau_0 = 2$ Pa gerilim altında $E = 0$ kV/mm iken, 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. PABA/SO/Triton-X dispersiyon sistemine uygulanan 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 yapıların sayısı artar ve sonuç olarak PABA/SO/Triton-X sisteminde elastik tepki artar, viskoelastik tepki azalır.



Şekil 4.17. PABA/SO/Triton-X dispersiyon sistemi için sürünme-geri kazanım eğrileri ($E = 0-3,5$ kV/mm, $\phi = \%5$, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\tau_0 = 2$ Pa)

Uygulanan gerilimin sürünme ve sürünme geri kazanımı üzerine etkisini incelemek için PABA/SO/Triton-X dispersiyon sistemine $E=3$ kV/mm ve $t=100$ s sabit koşullarında, $\tau_0 = 2$ Pa, 5 Pa ve 10 Pa sabit gerilimler uygulanmış, malzeme yapısında meydana gelen deformasyonlar (gerinim, γ) zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür (Şekil 4.18). Uygulanan gerilim $\tau_0 = 5$ Pa olduğunda, $\tau_0 = 2$ Pa değerine göre, daha yüksek gerinim ve geri kazanım değerleri tespit edilmiştir. Fakat uygulanan gerilim $\tau_0 = 10$ Pa değerine çıkarıldığında, gerinim değerinin arttığını fakat geri kazanımın tamamen kaybolduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.18. PABA/SO/Triton-X dispersiyonunun sürünme-geri kazanım eğrileri ($\tau_0 = 2, 5, 10$ Pa, $\phi = \%5$, $T = 25^\circ\text{C}$, $E = 3$ kV/mm)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada, 3-aminofenilboronik asit monomerinden yola çıkılarak, KIO_3 yükseltgen başlatıcı kullanılarak poli(3-aminofenilboronik asit) (PABA) polimeri sentezlendi. Karakterizasyonları element analizi, ATR-FTIR, X-ışınları kırınımı (XRD), termogravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve yoğunluk ölçümleri ile gerçekleştirildi. Karakterizasyon sonuçlarından PABA'nın başarıyla sentezlendiği sonucuna varıldı.

2. PABA'nın ζ -potansiyeli üzerine çeşitli değerliklerdeki anyonik ve katyonik elektrolitlerin etkileri elektrokinetik ölçümler ile araştırıldı ve mono-valent NaCl 'nin PABA taneciklerin yüzey yükünü pozitif bölgeden negatif bölgeye kaydırıldığı; di-valent BaCl_2 nin PABA taneciklerin yüzey yükünü negatif bölgeye kaydırıldığı; di-valent SO_4^{2-} iyonların PABA taneciklerin ζ -potansiyeli değerlerini daha negatif bölgeye kaydırıldığı; tri-valent AlCl_3 'ün ise PABA taneciklerin ζ -potansiyeli değerini negatif bölgeye kaydırıldığı sonucuna varıldı. PABA sulu dispersiyon ortamına eklenen anyonik yüzey aktif madde SDS ve katyonik yüzey aktif madde CTAB ile ζ -potansiyeli değerlerinin sırasıyla daha negatif ve daha pozitif değerlere kaydığı; Triton-X ilavesiyle ζ -potansiyeli değerlerinin pek değişmediği gözlemlendi. PABA kolloidal taneciklerin dağıtıldığı sulu ortamda, sıcaklık etkisi ile ortam ve iyonize gruplar arasındaki denge değişerek, ζ -potansiyeli artışına neden olduğu sonucuna varıldı.

5. Dielektrik sabiti ölçümlerinde, artan frekans değerlerine karşılık PABA/SO sisteminde dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı değerlerinde durulma piki gözlenmezken, PABA/SO/Triton-X sisteminde teorik beklentilere uygun olarak 1×10^2 - 1×10^5 Hz frekans aralığında yüksek durulma piki gözlemlendi. Bu durum PABA/SO/Triton-X sisteminin yapısındaki %1,25'lik Triton-X varlığı ile ilişkilendirildi ve dispersiyon ortamında Triton-X nötür yüzey aktif madde kullanımının dağılmış haldeki PABA tanecikleri için polarizlenmeyi sağlayarak, fibril yapı oluşumunu kolaylaştırmasına atfedilebildi.

6. PABA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin 30 gün boyunca yerçekimine karşı %100 çökelmeme oranı gösterdiği belirlenerek yer çekimine karşı zamanla kararlılığını

yitirmediği, kolloidal kararlılığını muhafaza ettiği ve iyi bir ER akışkan oluşturabileceği sonucuna varıldı.

7. Optik mikroskop altında yapılan polarlanabilirlik ölçümleri sonucunda, PABA/SO dispersiyon sistemi yapısındaki mikro yapısal değişimlerin, artan elektrik alan kuvveti ile tanecikler arasındaki hareketin değişimine yol açtığı ve zayıf da olsa fibril bir yapı oluşturduğu sonucuna varıldı.

8. PABA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin elektrik alana verdikleri tepki süreleri takip edilmiş ve kayma hızı sıfır iken elektrik alan uygulandığında kayma gerilim değerlerinin 1 s'nin altında anında artış gösterdiği; fakat kayma hızı artırıldığında ise taneciklerin yeniden düzenlenerek ER aktif lifsi yapıyı elektrotlar arasında oluşturabilmesi için zamana ihtiyacının olduğu sonucuna varıldı.

9. PABA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminin $E = 0$ kV/mm iken Newtonian akışı davranışı göstermesine rağmen $E \neq 0$ kV/mm iken Bingham türü bir akış davranışı gösterdiği; artan kayma hızı ile ise kayma incelmesi türünden non-Newtonian akış davranışı gösterdiği sonucuna varıldı.

10. PABA/SO/Triton-X dispersiyon sisteminde sıcaklık artışı ile kayma gerilimi değerlerinde artış gözlendi ve bu durum PABA taneciklerde artan polarize olabilirliğin baskın gelmesine ve sıcaklık artışı ile iletkenliklerindeki artışın neden olmuş olabileceği sonucuna varıldı.

11. Dinamik viskoelastik ölçümlerde kayma gerilimine karşı G' değişiminin incelenmesi ile elektrik alan yokluğuunda PABA/SO/Triton-X dispersiyon örneğinin 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 ve PABA taneciklerin akıllı tanecikler olarak sınıflandırılabilmesi, endüstriyel sönümleme amaçlı kullanılabilmesi sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

1. Saçak, M. (2008). **Polimer Kimyası** (Beşinci Baskı). Ankara, Türkiye: GAZİ Kitapevi.
2. Gümüş, Ö. Y. (2010). Politiyofen/Boraks Kompozitin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektoreolojik Özelliklerinin Araştırılması, **Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**.
3. Davidson, M., Hughes, A. K., Marder, T. B., Wade, K. (2000). **Contemporary Boron Chemistry**, Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.
4. Winslow, W. M. (1949). Induced Vibration Suspensionl. **Journal of Applied Physics**, 20, 1137-1140.
5. Hao, T. (2002). Electrorheological Suspensions. **Advances In Colloid And Interface Science**, 97, 1-35.
6. Goel, S., Mazumdar, N.A., Gupta,A. (2010). One dimensional nanofibers of polyindene: Sythesis and characterization. **Journal of Polymer Research**,17, 639-645.
7. Nagai, A., Chujo Y. (2010). Luminescent Organoboron Conjugated Polymers. **Chemistry Letters**, 39(5), 43.
8. Miyata, M., Chujo, Y. (2002). π -Conjugated Organoboron Polymer as an Anion Sensor. **Polymer Journal**, 34(12), 967-969.
9. Kobayashi, H., Sato, N., Ichikawa, Y., Miyata, M., Chujo, Y., Matsuyama, T. (2003). Electrical conductivity of π -conjugated organoboron polymers upon n-type doping. **Synthetic Metals**, 135(136), 393–394.
10. Çiftçi, H., Tamer, U. (2011). Electrochemical determination of iodide by poly(3-aminophenylboronic acid) film electrode at moderately low pH ranges. **Analytica Chimica Acta**, 687, 137-140.
11. Deore, B., Freund M. S. (2003). Saccharide imprinting of poly(aniline boronic acid) in the presence of flüoride. **Analyst**, 128, 803-806.
12. Deore, B. A., Freund, M. S. (2005). Reactivity of Poly(anilineboronic acid) with NAD⁺ and NADH. **Chemistry of Materials**, 17, 2918-2923.
13. Hudnall, T. W., Chiu, C.-W., Gabbai, F. P. (2009). Fluoride Ion Recognition by Chelating and Cationic Boranes, **Accounts of Chemical Research**, 42(2), 388-397.
14. Amadoruge, M. L., Weinert C. S. (2008). Singly Bonded Catenated Germanes: Eighty Years of Progress. **Chemical Reviewers**, 108, 4253–4294.

15. Abd-El-Aziz, A. S., Carraher, C. E., Jr., Pittman, C. U., Jr., Zeldin, M., Eds (2007). *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements. Boron-Containing Polymers*, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 8:
16. Matsumi, N., Toyota, T.; Prerna, J., Puhup, P.; Vedarajan, R., Takekawa, T. (2014). Boric Ester Type Molten Salt via Dehydrocoupling Reaction. *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 21080-21089.
17. Shankar, S. R. Matsumi, N. (2012). Hyper Branched Organoboron Polymer Electrolytes Derived from Glycerol. *Polymer Bulletin*, 68, 721-727.
18. Zhao, C.-H., Sakuda, E., Wakamiya, A., Yamaguchi S. (2009). Highly Emissive Diborylphenylene -Containing Bis (phenylethynyl) benzenes: Structure–Photophysical Property Correlations and Fluoride Ion Sensing. *Chemistry - A European Journal*, 15, 10603-10612.
19. Cheng F., Jakle, F. (2010). RAFT polymerization of luminescent boron quinolate monomers, *Chemical Communications*, 46, 3717–3719.
20. Vedarajan, R., Hosono, Y., Matsumi N. (2014). π -Conjugated polycarbazole–boron complex as a colorimetric fluoride ion sensor, *Solid State Ionics*, 262, 795–800.
21. Elbing M., Bazan, G. C. (2008). A New Design Strategy for Organic Optoelectronic Materials by Lateral Boryl Substitution, *Angewandte Chemie*, 47, 834-838.
22. Qin, Y., Sukul, V., Pagakos, D., Cui, C., Jakle F. (2005). Preparation of Organoboron Block Copolymers via ATRP of Silicon and Boron-Functionalized Monomers. *Macromolecules*, 38, 8987-8990.
23. Matsumi, N., Chujo Y. (2008). Conjugated Organoboron Polymers via the Vacant p-Orbital of the Boron Atom. *Polymer Journal*, 40(2), 77–89.
24. Matsumi, N.; Naka, K.; Chujo, Y. (1998). Extension of p-Conjugation Length via the Vacant p-Orbital of the Boron Atom. Synthesis of Novel Electron Deficient p-Conjugated Systems by Hydroboration Polymerization and Their Blue Light Emission. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 5112-5113.
25. Chujo, Y. (1997). Hydroboration, haloboration and phenylboration polymerizations. *Macromolecular Symposia*, 118, 111-116.
26. Peterson, J. J., Simon, Y. C., Coughlin E. B., Carter K. R. (2009). Polyfluorene with p-carborane in the backbone. *Chemical Communications*, 4950-4952.

27. Zhao, C.-H., Wakamiya, A., Yamaguchi S. (2007). Highly Emissive Poly(aryleneethynylene)s Containing 2,5-Diboryl-1,4-phenylene as a Building Unit. *Macromolecules*, 40, 3898-3900.
28. Zygadło-Monikowska E., Florjanczyk, Z., Tomaszewska, A., Pawlicka, M., Langwald, N., Kovarsky, R., Mazor, H., Golodnitsky, D., Peled, E. (2007). New boron compounds as additives for lithium polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 53 1481-1489.
29. Li H. Jakle F. (2009). Facile Route to Organoboron Quinolate Polymers through Boron-Induced Ether Cleavage, *Macromolecules*, 42, 3448-3453.
30. Entwistle C. D., Marder T. B. (2004). Applications of Three-Coordinate Organoboron Compounds and Polymers in Optoelectronics. *Chemistry of Materials*, 16, 4574-4585.
31. Bonin, H., Delbrayelle, D., Demonchaux P., Gras E. (2010). Base free aryl coupling of diazonium compounds and boronic esters: self-activation allowing an overall highly practical process. *Chemical Communications*, 46, 2677-2679.
32. Fabre B. (2001). Anodic electropolymerization of tetrakis(2-thienyl)borate: is the boron retained in the polythiophene film ?. *Electrochemistry Communications* 2, 421-424.
33. Yvonne R. F., Akama, T., Alley M.R.K., Antunes, J., Dong, C., Jarnagin, K., Kimura, R., Nieman, J. A., Maples, K. R., Plattner, J. J., Rock, F., Sharma, R., Singh, R., Sanders, V., Zhou, Y. (2012). Boron-based phosphodiesterase inhibitors show novel binding of boron to PDE4 bimetal center. *FEBS Letters*, 586, 3410-3414.
34. He, Z., Lin, H., He, P., Yuan, Y. (2011). Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. *Journal of Catalysis*, 277, 54-63.
35. Matsumoto, F., Chujo, Y. (2009). Chiral -conjugated organoboron polymers. *Pure and Applied Chemistry*, 81(3), 433-437.
36. Pringsheim, E., Terpetschnig, E., Piletsky, S. A., Wolfbeis, O. S. (1999). A Polyaniline with Near-Infrared Optical Response to Saccharides, *Advanced Materials*, 11, 865-868.
37. Bhavana, A., Deore, S. H., Freund, M. S. (2004). Electroactivity of Electrochemically Synthesized Poly(Aniline Boronic Acid) as a Function of pH: Role of Self-Doping, *Chemistry of Materials*, 16, 1427-1432.

38. Hakki, S. S., Dundar, N., Kayis, S. A., Hakki, E. E., Hamurcu, M., Kerimoglu, U., Baspinar, N., Basoglu, A., Nielsen, F. H. (2013) Boron enhances strength and alters mineral composition of bone in rabbits fed a high energy diet. ***Journal of Trace Elements in Medicine and Biology***, 27, 148-153.
39. Cambre, J. N., Sumerlin, B. S. (2011). Biomedical applications of boronic acid polymers. ***Polymer***, 52, 4631-4643.
40. Badugu, R., Lakowicz, J.R., Geddes, C.D. (2006). Wavelength-ratiometric and colorimetric probes for glucose determination. ***Dyes and Pigments***, 68, 159-163.
41. Cao, H.S., Diaz, D.I., DiCesare, N., Lakowicz, J.R., Heagy, M.D. (2002). Monoboronic acid sensor that displays anomalous fluorescence sensitivity to glucose. ***Organic Letters***, 4, 1503-1505.
42. Ma, Y., Yang, X.R. (2005). One saccharide sensor based on the complex of the boronic acid and the monosaccharide using electrochemical impedance spectroscopy. ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 580, 348-352.
43. Torun, Ö., Dudak, F. C., Bas, D., Tamer, U., Boyacı, I. H. (2009). Thermodynamic analysis of the interaction between 3-aminophenylboronic acid and monosaccharides for development of biosensor. ***Sensors and Actuators B***, 140, 597-602.
44. Wannapob, R. Kanatharana, P., Limbut, W., Numnuam, A., Asawatreratanakul, P., Thammakhet, C., Thavarungkul, P. (2010). Affinity sensor using 3-aminophenylboronic acid for bacteria detection, ***Biosensors and Bioelectronics***, 26, 357-364.
45. Zhou, W., Yao, N., Yao, G., Deng, C., Zhang, X., Yang, P. (2008). Facile synthesis of aminophenylboronic acid-functionalized magnetic nanoparticles for selective separation of glycopeptides and glycoproteins. ***Chemical Communication*** 5577–5579.
46. Recksiedler, C. L., Deore, B. A., Freund, M. S. (2005). Substitution and Condensation Reactions with Poly(anilineboronic acid): Reactivity. *Langmuir*, 21, 3670-3674.
47. Shoji E., Freund, M. S. (2002). Amperometric protein sensor Detection Based on the pKa Changes of Poly(aniline boronic acid). ***Journal of American Chemical Society***, 124, 12486-12493.
48. Fabre, B., Taillebois, L. (2003). Poly(aniline boronic acid)-based conductimetric sensor of dopamine. ***Chemical Communications***, 21(24), 2982-2983.
49. Rick, J., Chou, T.-C. (2006). Amperometric protein sensor fabricated as a polypyrrole, poly-aminophenylboronic acid bilayer, ***Biosensors and Bioelectronics***, 22, 329-335.
50. Çetin, B., Unal, H. İ., Erol, O. (2012). Synthesis, characterization, and electrokinetic properties of polyindene/colemanite conducting composite. ***Clays and Clay Minerals***, 60(3), 300-314.
51. Hao, T. (2001). Electrorheological Fluids. ***Advanced Materials***, 13(24), 1847-1857.
52. Hao T. (2005). Electrorheological fluids. ***Studies in Interface Science***, Bölüm 4, 130.

53. Choi, H.J., Kim, T.W., Cho, M.S., Kim, S.G., Jhon, M.S. (1997). Electrorheological characterization of polyaniline dispersions. **European Polymer Journal**, 33, 699-703.
54. Plockharski, J., Drabik, H., Wycislik, H., Ciach, T. (1997). Electrorheological Properties of Polyphenylene Suspensions. **Synthetic Metals**, 88, 139-145.
55. Di, K., Yang, X., Li, C. (2006). Electrorheological behavior of copper phthalocyanine-doped mesoporous TiO₂ suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 294, 499-503.
56. Arslan, Y., Ünal, H.İ., Yılmaz, H., Sarı, B. (2007). Electrorheological Properties of Kaolinite, Polyindole and Polyindole/Kaolinite Composite Suspensions. **Journal of Applied Polymer Science**, 104(5), 3484-3493.
57. Papadopoulos, C. A. (1998). Brakes and clutches using ER fluids. **Mechatronics**, 8, 719-726.
58. Choi, S. B., Cueong, C. C., Kim, G. W. (1997). Feedback control of tension in a moving tape using an ER brake actuator. **Mechatronics**, 7, 53-66.
59. Park, W. C., Choi, S. B., Suh, M. S. (1999). Material characteristics of an ER fluid and its influence on damping forces of a damper Part I: material characteristics. **Materials and Design**, 20, 317-323.
60. Nicholas, S. H. (1991). Electro-rheological fuel injector. **US Patent**, 5019119.
61. Bar-Cohen, Y. (2002). Biologically inspired robots as artificial inspectors. **Proceedings of the SPIE Smart Structures and Materials Symposium, NDE Conference**, San Diego, CA, 4702-4705.
62. Yan, Y., Jin, L., Feng, L., Guanghai C. (2006). Decrease of dielectric loss in giant dielectric constant CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics by adding CaTiO₃. **Materials Science and Engineering B**, 130, 146-150.
63. Cakic, M. D., Nikolic, G. S., Ilic, L. A. (2002). FTIR Spectra of Iron(III) Complexes with Dextran, Pullulan And Inulin Oligomers. **Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia**, 21(2), 135-146.
64. Shih, Y.H., Conrad, H. (1994). Influence of particle size on the dynamic strength of electrorheological fluids. **International Journal of Modern Physics B**, 8(20), 2835-2853.
65. Pavlyukevich, Y. G., Levitskii, I. A., Mazura, N. V. (2009). Use of colemanite in glass fiber Production. **Glass and Ceramics**, 66, 9-10.
66. Weir, C. E. (1966). Infrared Spectra of the Hydrated Borates. **Physics and Chemistry**, 70A (2), 153-164.

67. Park, E. H., Jeong, S. U., Jung, U. H., Kim, S. H., Lee, J., Nam, S. W., Lim, T. H., Park, Y. J., Yu, Y. H. (2007). Recycling of Sodium Metaborate to Borax. ***International Journal of Hydrogen Energy***, 32, 2982-2987.
68. Kennedy, J. P., Midha, S., Keazler, B. (1993). Living Carbocationic Polymerization. 55. Living Polymerization of Indene. ***Macromolecules***, 26, 424-428.
69. Grovenor, C. R. M. (1987). Materials for Semiconductor Devices. ***Department of Metallurgy and Science of Materials University of Oxford, London***, 11-12.
70. El-Desoky, M.M. (2003). DC Conductivity and hopping mechanism in V₂O₅-B₂O₃-BaO glasses. ***Physica Status Solid***, 192(2), 422-428.
71. Road, A. (1993). Magnetic Susceptibility Balance; Instruction Manual, Christian Scientific Equipment Ltd.: ***East Gateshead Industrial Estate***, U.K., 6232: 8.
72. Jia, W., Segal, E., Kornemadel, D., Lamhot, Y., Narkis, M., Siegmann, A. (2002). Polyaniline DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization. ***Synthetic Metals***, 128, 115-120.
73. Shoji, E., Freund, M. S. (2001) Poly(aniline boronic acid): A new precursor to substituted poly(aniline)s. ***Langmuir, The ACS Journal of Surfaces and Colloids***, 17, 7183-7185.
74. Yu, I., Deore, B. A., Recksiedler, C. L., Christopher Corkery, T., Abd-El-Aziz, A. S., Freund, M. S. (2005). Thermal Stability of High Molecular Weight Self-Doped Poly(anilineboronic acid). ***Macromolecules***, 38, 10022-10026.
75. Zhong, X., Bai, H.-J., Xu, J.-J., Chen, H.-Y., Zhu, Y.-H. (2010). A Reusable Interface Constructed by 3-Aminophenylboronic Acid Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes for Cell Capture, Release, and Cytosensing. ***Advanced Functional Materials***, 20, 992-999.
76. Li, Z.F., Ruckenstein, E., (2002). Conductive surface via graft polymerization of aniline on a modified glass surface. ***Synthetic Metals***, 129, 73-83.
77. Carey, R. I., Folkers, J. P., Whitesides, G. M. (1994). Self-Assembled Monolayers Containing ω-Mercaptoalkylboronic Acids Adsorbed onto Gold Form a Highly Cross-Linked, Thermally Stable Borate Glass Surface, ***Langmuir***, 10, 2228-2234.
78. Zhou, Y., Dong, H., Liu, L., Liu, J., Xu, M. (2014). A novel potentiometric sensor based on a poly(anilineboronic acid)/graphene modified electrode for probing sialic acid through boronic acid-diol recognition. ***Biosensors and Bioelectronics*** 60, 231-236.

79. Kim, D.-M., Yoon, J.-H., Won, M.-S., Shima, Y.-B. (2012). Electrochemical characterization of newly synthesized polyterthiophene benzoate and its applications to an electrochromic device and a photovoltaic cell. *Electrochimica Acta*, 67, 201-207.
80. Malhotra, B. D., Chaubey, A., Singh, S.P. (2006). Prospects of conducting polymers in biosensors. *Analytica Chimica Acta*, 578 59-74.
81. El-Gholabzouri, O., Cabrerizo-Vilchez, M.A., Hidalgo-Alvarez, R. (2006). Zeta-potential of polystyrene latex determined using different electrokinetic techniques in binary liquid mixtures. *Colloid and Surface A*, 291, 30.
82. Blaiszik, B.J., Sottos, N.R., White, S.R. (2008). Nanocapsules for self-healing materials, *Composites Science and Technology*, 68, 978.
83. Alkan, M., Demirbas, O., Dogan, M. (2005). Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 83, 51-59.
84. Yukselen, Y., Kaya, A. (2003). Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions. *Water Air Soil Pollution*, 145, 155.
85. Duman, O., Tunç, S. (2009). Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117, 331-338.
86. Gregory, J. (1989). Fundamentals of flocculation. *Critical Reviews in Environmental Control*, 13, 185230.
87. Gumus, O. Y., Unal, H. I., Erol, O., Sari, B. (2011). Synthesis, Characterization, and Colloidal Properties of Polythiophene/Borax Conducting Composite, *Polymer Composites*, 418-426.
88. Guzel, S., Unal, H. I., Erol, O., Sari, B. (2012). Polyindene/Organo-Montmorillonite Conducting Nanocomposites. I. Synthesis, Characterization, and Electrokinetic Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 2911-2922.
89. Block, H., Kelly, J.P., Qin, A., Watson, T. (1990). Materials and mechanisms in electrorheology. *Langmuir*, 6, 6-14.
90. Lim, Y. T., Park, J. H., Park, O. O. (2002). Improved Electrorheological Effect in Polyaniline Nanocomposite Suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 245, 198-203.
91. Xiang, L., Zhao, X. (2006). Preparation of montmorillonite/titania nanocomposite and enhanced electrorheological activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 131-140.

92. Gercek, B., Yavuz, M., Yilmaz, H., Sari, B., Unal, H. I. (2007). Comparison of electrorheological properties of some polyaniline derivatives, ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, 299, 124–132.
93. 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.
94. 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.
95. He, Y., Cheng, Q., Pavlinek, V., Li, C., Saha, P. (2009). Synthesis and electrorheological characteristics of titanate nanotube suspensions under oscillatory shear. ***Journal of Industrial and Engineering Chemistry***, 15(4), 25, 550–554

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZKAN, Şeyma
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 23.05.1987, Ankara
 Medeni hali : Bekâr
 Telefon : 0 (312) 202 11 45
 Faks : 0 (312) 202 37 10
 e-mail : seyma.ozkan@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya	2014
Lisans	Ege Üniversitesi/ Biyokimya	2011
Lise	Yabancı Dil Ağırlıklı Mustafa Kemal Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-Ekim-Aralık	Ege Üniversitesi Biyoteknoloji Lab.	Araştırmacı
2010-Temmuz	Dokuz Eylül Üniversitesi	Stajyer
2010-Ağustos	Hacettepe Üniversitesi Kök Hücre Araştırma ve Uygulama Merkezi	Stajyer

Yabancı Dil

İngilizce

Projeler

- Protein glikasyonu ve protein inhibitör aktivitelerinin incelenmesi (**Lisans Bitirme Projesi**)

- Yeni organoboron iletken polimerlerin sentezi, elektrokinetik, elektoreolojik ve endüstriyel uygulamalarının araştırılması (***Yüksek Lisans Tezi (TÜBİTAK Projesi, 112 T 811)***)

Yayınlar

- 1) S. Ozkan, H. I. Unal, E. Yılmaz, Z. Suludere, ‘Electrokinetic and Antibacterial Properties of Needle Like-TiO₂/Polyrhodanine Core/Shell Hybrid Nanostructures’, ***J Appl. Polym. Sci.*** 2015, doi:10.1002/app.41554

Hobiler

Yüzme, Keman, Dans, Kitap Okuma, Doğa Gezisi

Kongre ve Eğitimler

- ERMER 2012, 13th International Conference on ER Fluids and MR Suspensions (2-6 June, Gazi Üniversitesi, Ankara)
- 8. Uluslararası Nanobilim ve Nanoteknoloji Kongresi Katılımı (25-29 Haziran 2012, Hacettepe Üniversitesi, Ankara)
- 4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi Katılımı (5-8 Eylül 2012, Çanakkale)
- ECIS 2013 -27th Conference European Colloid and Interface Science kongresinde “Synthesis, Characterization and Antibacterial Properties of Polyrhodanine/Needle-like TiO₂ Core/Shell Hybrid Nanostructure”başlıklı bildiri sunumu, 1-6 Eylül 2013, Sofia, Bulgaristan
- 7. Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı ve Sergisi ‘‘Electric Field and Magnetic Field Responsive Polymer Hybrid Nanocomposites ‘‘ başlıklı bildiri sunumu (24-28 Haziran 2014, Ankara)
- 5. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi ‘‘ İletken organobor polimer için yeni makromonomerlerin sentezi ve karakterizasyonu ‘‘ başlıklı bildiri sunumu (1-4 Eylül 2014, Tokat)
- Teorik ve Uygulamalı Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Eğitimi (6-10 Haziran 2011, Ankara)

- Kalite Yönetim Sistemi Eğitim Programı (TS EN ISO 9001:2008 ‘ Kalite Yönetim Sistemi – Şartlar ‘) (TS EN ISO 14001 ‘ Çevre Yönetim Sistemleri – Özellikler ve Kullanım Kılavuzu’) (6 Temmuz 2009, Ankara)
- 2011 Her Yönüyle Kimya Sempozyumu Katılımı (19 Ekim 2011, ODTÜ,Ankara)
- Anton Paar Reoloji Semineri Katılımı (23 Kasım 2012, Ankara)
- Malvern MS3000 cihazının partikül boyut ölçüm eğitimi (28-29 Haziran 2012, Eskişehir)
- Bruker Daltonics Firması GC-MS ve ICP-MS eğitim semineri (16 Ekim 2012, Ankara)
- TA INSTRUMENTS ROADSHOW Ankara semineri (Termal analiz, reoloji, mikroklorimetre ve termofiziksel özellik ölçüm sistemleri) (23 Mayıs 2013, Ankara)
- Bruker-Anatek NMR&MRI Çalıştayı (10-11 Ekim 2013,Ankara)
- SEM Laboratuvar Cihazları-Agilent Technologies ‘Polimer Analizi’ ve ‘Optik İnce Filmler ve Kaplamalar’ Semineri (24 Ekim 2013, Ankara)
- Mettler-Toledo Termal Analiz Semineri (DSC, TGA, TMA ve DMA) (6 Mayıs 2014, Ankara)

Burs

- Yüksek Lisans Bursu, TÜBİTAK 1001 projesi 112T811 nolu ‘Yeni organoboron iletken polimerlerin sentezi, elektrokinetik, elektroeolojik ve endüstriyel uygulamalarının araştırılması’’

DİZİN

B

Bingham · 52

Borik Asit Türevleri · 8

Ç

Çökelmeme Özelliği · 50

D

Dielektrik Kaybı · 49

Dielektrik Sabiti · 49

Difüz Tabaka (Gouy Tabaka) · 14

E

Elektriksel Çift Tabaka · 14

Elektrokinetik Özellikler · 12

Elektroreoloji · 16

Elektroreolojik akışkanlar (ERA) · 16

İ

İletken Polimer · 1

İzoelektronik Nokta' (IEP) · 43

N

Non-Newtonian akış · 52

O

Optik Mikroskop · 51

Organobor Bileşikleri · 4

Organobor Polimerleri · 2

P

Poli(3-aminofenilboronik asit, PABA) · 11

Polianilin · 9

S

Stern Tabaka · 14

Sürünme · 61

Sürünme Geri Kazanımı · 61

V

Viskoelastik Özellikler · 57



GAZİ GELECEKTİR..