



**KÜRESEL-TiO₂/POLİPİROL MERKEZ/KABUK HİBRİT
NANOKOMPOZİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,
ELEKTROKİNETİK VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Şeyda ÇABUK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KASIM 2014

Şeyda ÇABUK tarafından hazırlanan “KÜRESEL-TiO₂/POLİPİROL MERKEZ/KABUK HİBRİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, ELEKTROKİNETİK VE ELEKTROREOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” 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 : Prof. Dr. Meral ŞAHİN

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

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

.....

Üye : Prof. Dr. Mehlika PULAT

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 25/11/2014

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

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

Şeyda ÇABUK

25/11/2014

KÜRESEL-TiO₂/POLİPİROL MERKEZ/KABUK HİBRİT NANOKOMPOZİT
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, ELEKTROKİNETİK VE ELEKTROREOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Şeyda ÇABUK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Kasım 2014

ÖZET

Bu çalışmada, ilk aşamada nanoküre-TiO₂ sentezlenip yüzeyi fonksiyonlandırıldıktan sonra polipirol (PPy) ile kovalent bağlı nanoküre-TiO₂/PPy, merkez/kabuk yapılı hibrit nanokompozit sentezlendi. Tüm numunelerin karakterizasyonları element analizi, hafifletilmiş toplam yansıtma-fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (ATR-FTIR), X-ışını kırınımı (XRD), termogravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve yoğunluk ölçümleri ile gerçekleştirildi. Numunelerden pelletler hazırlanarak temas açısı ve iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi. Tüm numunelerin dinamik ışık saçılımı (DLS) ile tanecik büyüklükleri belirlendi. Nanoküre-TiO₂ ve nanoküre-TiO₂/PPy nanokompoziti SO içinde ($\phi = \%5$) dağıtılarak hazırlanan süspansiyonların dielektrik özellikleri LCR metre ile tespit edildi. Süspansiyonların yer çekimine karşı çökelmemeye kararlılığı oranları (ÇKO) tespit edildi. Süspansiyonların uygulanan dış elektrik alan kuvveti altında polarlanabilirliği optik mikroskop ile gözlemlendi. Hazırlanan dispersiyonların elektoreolojik (ER) davranışı üzerine kayma hızı, tanecik hacim kesri, kayma gerilimi, elektrik alan kuvveti ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin etkisi elektoreometre ile incelendi. Numunelerde, Newtonian olmayan kayma incelenmesi türünden reolojik davranış gözlemlendi. Daha sonra elastik modül üzerine kayma gerilimi, frekans ve zamanın etkisi incelenerek malzemelerin titreşim sönümlenme özelliklerinin olduğu tespit edildi. Ayrıca süspansiyonlara sürünme-geri kazanım testleri uygulandı ve tersinir viskoelastik deformasyon gösterdikleri belirlendi.

Bilim Kodu : 201.1.117

Anahtar Kelimeler : Polipirol, nanoküre-titanyum dioksit, nanokompozitler, elektrokinetik, dielektrik, elektoreolojik akışkanlar, sürünme-geri kazanım, titreşim sönümlenme

Sayfa Adedi : 89

Danışman : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, ELECTROKINETICS AND
ELECTRORHEOLOGICAL PROPERTIES OF SPHERICAL TiO₂/POLYPYRROLE
CORE/SHELL HYBRID NANOCOMPOSITES

(M.Sc. Thesis)

Şeyda ÇABUK

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2014

ABSTRACT

In this study, firstly nanosphere-TiO₂ was synthesized, surface functionalized and then covalently bonded with polypyrrole (PPy) to obtain nanosphere-TiO₂/PPy core/shell hybrid nanocomposite. All the materials were characterized by using elemental analysis, attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and density measurements. Contact angle and four-probe conductivity measurements were carried out on pellets of the materials. All the materials were subjected to particle size measurements using a dynamic light scattering (DLS). Dispersions of the materials were subjected to electrokinetic measurements in aqueous medium and effects of various electrolytes, surfactants and temperature on the zeta-potentials were revealed. Dielectric properties of the suspensions were determined in SO using an LCR meter. Antis sedimentation stabilities of the suspensions were determined against gravitational forces. Polarizabilities of the suspended particles were observed using an optical microscope under externally applied electric field strength. Then the suspensions were subjected to electrorheological (ER) measurements by investigating the effects of shear rate, particle volume fraction, shear stress, electric field strength and temperature using an electrorheometer. Non-Newtonian shear thinning behaviors were observed for the samples. Then, vibration damping characteristics of the materials were determined with shear stress, frequency and time-related oscillation measurements. Reversible viscoelastic deformations were observed for the dispersions from creep-recovery tests.

Science Code : 201.1.117

Key Words : Polypyrrole, nanosphere-titanium dioxide, nanocomposites, electrokinetics, dielectrics, electrorheological fluids, creep-recovery, vibration damping

Page Number : 89

Supervisor : 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 sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarında, bilgi ve tecrübelerinden her aşamada faydalandığım Dr. Özlem EROL'a, SEM-TEM analizleri için Prof. Dr. Zekiye SULUDERE'ye (Biyoloji Bölümü), XRD ölçümleri için Doç. Dr. M. Kemal ÖZTÜRK'e (Fizik Bölümü), temas açısı ölçümleri için Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya ve Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e (Selçuk Üniversitesi, Kimya Bölümü), optik mikroskop ölçümü için Prof. Dr. Fatma ÜNAL'a (Biyoloji Bölümü), optik mikroskop altında elektoreolojik ölçümleri almamızı sağlayan düzeneği yaptığı için Prof. Dr. İbrahim SEFA'ya, ATR-FTIR ölçümleri için Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e (Gazi Fotonik Araştırma Merkezi), TGA sonuçlarındaki yardımı için Prof. Dr. Bekir SARI'ya ve ayrıca çalışmalarında gerekli analizler için yardımlarından dolayı Kimya Bölümü uzmanlarına teşekkür ederim.

Yardımlarından dolayı kıymetli laboratuvar arkadaşlarım Şeyma ÖZKAN, Evrim SEVER ve Ömer Yunus GÜMÜŞ'e teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan her daim yanımda olan annem, ablam ve abime en derin sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yüksek lisans tez çalışmamı, varlığını her an hissettiğim merhum babam Mehmet Ali ÇABUK'un ruhuna ithaf ederim.

Ayrıca bu tez çalışmasına verdikleri maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a (Proje No: 111T637) ve Avrupa Topluluğu Cost Action CM1101'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
3. DENEYSEL KISIM.....	11
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	11
3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler	12
3.2.1. Vakum etüvü	12
3.2.2. Öğütme işlemi	12
3.2.3. Element analizi.....	12
3.2.4. Hafifletilmiş toplam yansıtma-Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (ATR-FTIR)	12
3.2.5. X-ışını kırınımı (XRD) cihazı	12
3.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı	13
3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	13
3.2.8. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	13
3.2.9. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	13
3.2.10. Temas açısı ölçümleri	13
3.2.11. Helyum piknometresi yoğunluk ölçümleri.....	14

	Sayfa
3.2.12. Dört nokta iletkenlik ölçer ile iletkenlik ölçümleri.....	14
3.2.13. Tanecik boyutu ölçümleri	14
3.2.14. Elektrokinetik ölçümler	15
3.2.15. Süspansiyonların hazırlanması	16
3.2.16. Dielektrik sabiti ölçümleri.....	16
3.2.17. Çökelmeme kararlılığı ölçümleri	17
3.2.18. Elektrik alan altında optik mikroskop ölçümleri.....	18
3.2.19. Elektroeolojik ölçümler.....	18
3.3. Sentezler	19
3.3.1. Polipirol (PPy) sentezi	19
3.3.2. Nanoküre-TiO ₂ sentezi	20
3.3.3. Nanoküre-TiO ₂ yüzeyinin silanlanarak fonksiyonlandırılması	20
3.3.4. Nanoküre-TiO ₂ /PPy nanokompozit sentezi	21
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	23
4.1. Element Analizi Sonuçları	23
4.2. ATR-FTIR Analizi Sonuçları.....	23
4.3. XRD Analizi Sonuçları	25
4.4. TGA Sonuçları	26
4.5. SEM ve TEM Analizi Sonuçları	27
4.6. XPS Analizi Sonuçları	28
4.7. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları.....	33
4.8. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları	34
4.9. Dört Nokta İletkenlik Ölçüm Sonuçları	34
4.10. Tanecik Boyutu Ölçüm Sonuçları	35
4.11. Elektrokinetik Ölçüm Sonuçları.....	35
4.12. Dielektrik Sabiti Ölçüm Sonuçları	44

	Sayfa
4.13. Çökelmeme Kararlılığı Ölçümü Sonuçları.....	44
4.14. Elektrik Alan Altında Optik Mikroskop Ölçümü Sonuçları	45
4.15. Elektroteolojik Ölçüm Sonuçları	46
4.16. Sürünme-Geri Kazanım Ölçüm Sonuçları	59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	71
EKLER	79
EK-1. Nanoküre-TiO ₂ /SO sistemi için kayma geriliminin kayma hızı ile değişim grafikleri.....	80
EK-2. Nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO sistemi için kayma geriliminin kayma hızı ile değişim grafikleri	82
EK-3. TGA Türev Eğrileri.....	84
ÖZGEÇMİŞ	86
DİZİN	89

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4. 1. Element Analizi Sonuçları.....	23
Çizelge 4.2. Sentezlenen numunelerin ısı analiz sonuçları.....	27
Çizelge 4.3. Numunelerin Dört Nokta İletkenlik Ölçüm Değerleri.....	35
Çizelge 4.4. Numunelerin tanecik boyutu.....	35
Çizelge 4.5. Nanoküre-TiO ₂ , nanoküre-TiO ₂ -APTS, PPy ve nanoküre-TiO ₂ /PPy örneklerin izoelektrik noktaları	36
Çizelge 4.6. Nanoküre-TiO ₂ , PPy ve nanoküre-TiO ₂ /PPy örneklerin çeşitli tuzlar varlığında elde edilen İEN değerleri.....	39
Çizelge 4.7. Deneysel olarak elde edilen dielektrik spektrumlarının Cole-Cole eşitliği ile sağlanması sonucu elde edilen dielektrik parametreleri	43
Çizelge 4.8. Süspansiyonların sürünme-geri kazanım testi sonucu % geri kazanılan gerinim sonuçları	64

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. TiO_2 'in kristal yapıları.....	3
Şekil 2.2. Pirolün FeCl_3 ile polimerizasyon reaksiyonu	5
Şekil 2.3. DLVO Teori diyagramı	7
Şekil 2.4. Bir tanecik yüzeyinde ζ -potansiyelin oluşumu.....	8
Şekil 2. 5. Elektrik alan yokluğunda ve varlığında bir ER akışkanın (a) İki paralel elektrot arasındaki görüntüsü ve (b) mikro yapısındaki değişimin şematik görüntüsü	10
Şekil 3.1. Bir süspansiyonda zamanla meydana gelen çökelmenin şematik gösterimi	17
Şekil 3.2. Elektrik alan altında optik mikroskop ölçümleri için kullanılan düzeneğin şematik görüntüsü.....	18
Şekil 3.3. Nanoküre TiO_2 /PPy hibrit nanokompozit sentez adımlarının şematik olarak gösterimi	21
Şekil 4.1. a) Nanoküre- TiO_2 b) Nanoküre- TiO_2 -APTS c) Nanoküre- TiO_2 /PPy d) PPy ATR-FTIR Spektrumu.....	24
Şekil 4.2. PPy, nanoküre- TiO_2 /PPy, nanoküre- TiO_2 ve kalsine nanoküre- TiO_2 XRD kırınım desenleri.....	25
Şekil 4.3. Nanoküre- TiO_2 , PPy, nanoküre- TiO_2 /PPy nanokompozitine ait TGA termogramları	26
Şekil 4.4. Nanoküre- TiO_2 , nanoküre- TiO_2 -APTS, nanoküre- TiO_2 /PPy ve PPy örneklerinin XPS spektrumları.....	31
Şekil 4.5. Nanoküre- TiO_2 , nanoküre- TiO_2 -APTS, nanoküre- TiO_2 /PPy örneklerin yüksek çözünürlüklü C1s,O1s,N1s XPS spektrumları.....	32
Şekil 4.6. Nanoküre- TiO_2 , nanoküre- TiO_2 -APTS, nanoküre- TiO_2 /PPy örneklerin yüksek çözünürlüklü Si2p ve Ti2p XPS spektrumları	33
Şekil 4.7. Nanoküre- TiO_2 , nanoküre- TiO_2 -APTS, PPy ve nanoküre- TiO_2 /PPy'nin ζ -potansiyeline pH Etkisi	36
Şekil 4.8. Elektrolit derişimin nanoküre- TiO_2 , PPy ve nanoküre- TiO_2 /PPy örneklerin ζ -potansiyeli üzerine etkisi (pH=6, T=25°C)	38
Şekil 4.9. Nanoküre- TiO_2 , PPy ve nanoküre- TiO_2 /PPy örneklerin çeşitli elektrolitler varlığında ζ -potansiyeli titrasyonu eğrileri ($c_{\text{tuz}}=10^{-3}$ M, T=25°C).....	39

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. Nanoküre-TiO ₂ , PPy ve nanoküre-TiO ₂ /PPy nanokompozit örneklerin çeşitli yüzeyaktif maddeler varlığında ζ -potansiyeli titrasyonu eğrileri ($c_{\text{tuz}}=10^{-3}$ M, T=25°C)	41
Şekil 4.11. Nanoküre-TiO ₂ , PPy ve nanoküre-TiO ₂ /PPy nanokompozit malzemelerin ζ -potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi ($C_{\text{NaCl}}=10^{-3}$ M).....	42
Şekil 4.12. Nanoküre-TiO ₂ /SO ve nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO dispersiyonların dielektrik spektrumları. Düz çizgiler Cole-Cole sağlama eğrilerini göstermektedir ($\phi=1,25$)	42
Şekil 4.13. PPy/SO dispersiyonların dielektrik spektrumu ($\phi = 1,25$)	43
Şekil 4.14. Çökelmeme kararlılığı üzerine dağılan faz türünün etkisi ($\phi = 5$, T=25°C)	45
Şekil 4.15. Nanoküre-TiO ₂ /SO sistemi için viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi ($\phi = 5$, T = 25°C).....	48
Şekil 4.16. Nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO sistemi için viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi, ($\phi = 5$, T = 25°C)	49
Şekil 4.17. Nanoküre-TiO ₂ /SO sistemi için akma geriliminin elektrik alan kuvveti ile değişimi ($\phi = 5$, T = 25°C).....	50
Şekil 4.18. Nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO sistemi için akma geriliminin elektrik alan kuvveti ile değişimi ($\phi = 5$, T = 25°C).....	50
Şekil 4.19. Nanoküre-TiO ₂ /SO ve nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO sistemleri için akma geriliminin tanecik hacim kesri ile değişimi (T = 25°C).....	51
Şekil 4.20. Nanoküre-TiO ₂ /SO, nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO sistemleri için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi, $\phi= 2,5$, E = 2 kV/mm, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$	52
Şekil 4.21. Nanoküre-TiO ₂ /SO sistemi için elastik modülün (G') kayma gerilimi ile değişimi, $\phi = 5$, T =25°C	54
Şekil 4.22. Nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO sistemi için elastik modülün (G') kayma gerilimi ile değişimi, ($\phi = 5$, T =25°C).....	54
Şekil 4.23. Nanoküre-TiO ₂ /SO ve nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO sistemi için kritik kayma geriliminin (τ_c) elektrik alan kuvveti değişimi ($\phi = 5$, T=25°C)	55
Şekil 4.24. Nanoküre-TiO ₂ /SO sistemi için elastik (G') ve kayıp modülünün (G'') frekans ile değişimi, ($\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 5$, T=25°C).....	56
Şekil 4.25. Nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO süspansiyonu elastik (G') ve kayıp modülünün (G'') frekans ile değişimi, ($\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 5$, T=25 °C).....	57

Şekil	Sayfa
Şekil 4.26. Nanoküre-TiO ₂ /SO sistemi için elastik modül üzerine zamanın etkisi ($\phi = \%5$, $T = 25^{\circ}\text{C}$)	58
Şekil 4.27. Nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO sistemi için elastik modül üzerine zamanın etkisi ($\phi = \%5$, $T = 25^{\circ}\text{C}$)	58
Şekil 4.28. Nanoküre-TiO ₂ /SO ve nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO sistemi için kayma geriliminin zamanla değişimi ($E = 0-3,5 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%5$).....	59
Şekil 4.29. Nanoküre-TiO ₂ /SO sistemi için gerinimin zaman ile değişimi ($\tau = 5 \text{ Pa}$, $\phi = \%5$, $T = 25^{\circ}\text{C}$).....	61
Şekil 4.30. Nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO sistemi için gerinimin zaman ile değişimi ($\tau = 5 \text{ Pa}$, $\phi = \%5$, $T = 25^{\circ}\text{C}$).....	62
Şekil 4.31. Nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO sistemi için gerinimin farklı kayma gerilimlerinde zaman ile değişimi ($E=3,5 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%5$, $T = 25^{\circ}\text{C}$).....	62
Şekil 4.32. Nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO için gerinimin farklı kayma gerilimlerinde zaman ile değişimi ($E=3,5 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%5$, $T = 25^{\circ}\text{C}$)	63

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Nanoküre-TiO ₂ 'nin (a) SEM (b) TEM görüntüleri	28
Resim 4.2. Nanoküre-TiO ₂ /PPy nanokompozitinin (a) SEM (b) TEM görüntüleri	28
Resim 4.3. a) Nanoküre-TiO ₂ b) Nanoküre-TiO ₂ -APTS c) Nanoküre-TiO ₂ /PPy Temas Açısı Görüntüleri	34
Resim 4.4. Çökelmeme kararlılığı tayininde hazırlanan süspansiyonların a) 1. b) 30. gün sonundaki görüntüsü	45
Resim 4.5. a) Nanoküre TiO ₂ /SO ve b) nanoküre-TiO ₂ /PPy/SO süspansiyon sistemlerinin farklı elektrik alan kuvvetlerinde optik mikroskop görüntüleri	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

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

Simgeler**Açıklamalar**

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

Kısaltmalar**Açıklamalar**

APTS	(3-aminopropil)trioksolan
ATR-FTIR	Hafifletilmiş toplam yansıtma-fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi
CR	Hız kontrol modu
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
ÇKO	Çökelmeme kararlılığı oranı
DLS	Dinamik ışık saçılımı spektrometresi
dc	Doğru akım
E	Elektrik alan kuvveti
ER	Elektroreoloji
ERA	Elektroreolojik akışkanlar
İEN	İzoelektrik nokta
KSCN	Potasyum tiyosiyanat
LCR metre	İndüktans, kapasitans ve direnç metre

Kısaltmalar**Açıklamalar****PPy**

Polipirol

SDS

Sodyumdodesilsülfat

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

SO

Silikon Yağı

T

Sıcaklık

TiO₂

Titanyum dioksit

TEM

Geçirimli elektron mikroskobu

TGA

Termogravimetrik analiz

TTIP

Titanyum tetraisopropoksit

XRD

X-ışını kırınımı

XPS

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

Son yıllarda polimer ile ilgili yapılan çalışmaların büyük bir kısmı yeni iletken polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve daha çok kararlılıkları, ısı dayanımı, endüstride işlenebilme kolaylığının sağlanması gibi fiziksel ve kimyasal niteliklerini geliştirmek üzerinedir. Bu konuda yapılan çalışmalar iletken polimerlerin kullanım alanlarının geliştirilmesi ve her geçen gün endüstriye uygulanmasını kolaylaştırmıştır. Bu özellikleri elektronik cihazlar, şarj edilebilir piller, sensörler ve korozyondan korunma uygulamalarında kullanımını sağlamıştır [1,2].

İletken polimerler arasında polipirol (PPy) ün polimer kimyasında kullanılan teknikler ile kopolimerleri [3], blendleri [4], kompozitleri [5,6] ve/veya filmleri [7] hazırlanabilmekte ve yüksek çevresel kararlılığı, işlenebilirliği ve mekanik özellikleri nedeniyle özel uygulamalar için kullanışlı materyallerin geliştirilmesi için kullanılabilmektedir. Bu tez çalışmasında da PPy nin modifiye edilmiş TiO_2 yüzeyinde polimerleştirilmesi ve yapıya kovalent bağlanması öngörülmüştür.

Nanokompozitler polimerin içinde dağılmış dolgu parçacıkların en az bir boyutunun nanometrik ölçekte olduğu yeni bir kompozit sınıfıdır. Nanokompozitlerin geleceği metaller, kompozitler ve blendlerden daha parlak olup üretim maliyeti de düşüktür. Organik ve inorganik nanokompozit malzemeler üstün özelliklerinden dolayı akademik ve endüstriyel araştırmacıların dikkatini çekmekte olup hızla büyüyen bir araştırma alanıdır.

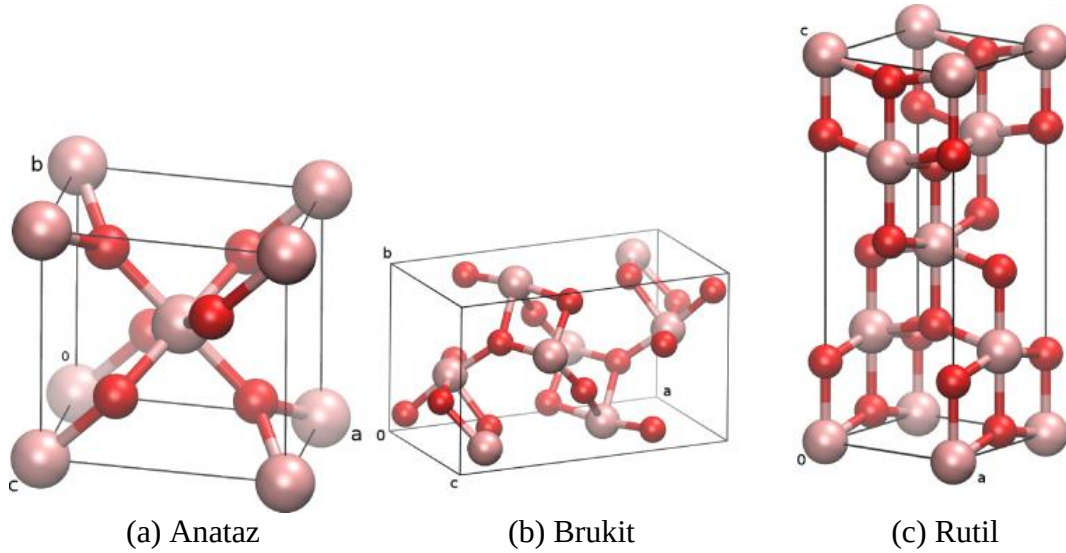
Elektroreoloji (ER), uygulanan dış elektrik alan kuvveti altındaki akışkanların akma ve deformasyon özelliklerinin incelendiği bilim dalıdır. Bu amaçla kullanılan malzemelere elektroreolojik akışkanlar (ERA) denmektedir. ERA'lar, içerisinde dağıtıldığı düşük viskoziteli sıvıdan daha yüksek dielektrik sabitine ya da elektriksel iletkenliğe sahip taneciklerin oluşturduğu süspansiyonlardır. Bu süspansiyonların yapısal ve ER özellikleri elektrik alan kuvvetini değiştirerek sistematik olarak ayarlanabildiklerinden akıllı malzemeler olarak dikkate alınmaktadırlar [8].

Bu çalışmada, fiziksel etkileşimlerle bir arada bulunanlara kıyasla daha üstün yüzeyler arası etkileşime ve kolloidal özelliklere sahip olması beklenen kovalent bağlı, kendiliğinden düzenlenmiş-merkez/kabuk yapılı ve küre geometride nanoküre-

TiO₂/polipirol iletken hibrit nanotanecekleri sentezlendi ve yapısal karakterizasyonlarının ardından SO içerisinde hazırlanan süspansiyonların çökelme kararlılıkları tespit edildi, elektrokinetik özellikleri zeta potansiyeli ölçümleri ile belirlendi. Daha sonra SO içinde hazırlanan dispersiyonların ER davranışı üzerine kayma hızı, tanecik hacim kesri, kayma gerilimi, elektrik alan kuvveti ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin etkisi elektoreometre ile incelendi. Ardından numunelere sürünme geri kazanım testleri uygulanarak zamanla gösterdikleri viskoelastik deformasyonlar incelendi. Optik mikroskobu ile yapılan deneylerde ise nanoküre-TiO₂/PPy/SO sisteminin dış elektrik alan kuvveti altında elektrotlar arasında polarize olduğu görüntüledi ve elektoreometre ile yapılan testlerde de titreşim sönümleme kapasitesine sahip oldukları belirlendi.

2. GENEL BİLGİLER

TiO₂, anataz, rutil ve brukit fazları olmak üzere üç farklı kristal yapı sergilemektedir. (Şekil 2.1) Anataz ve rutil tetragonal yapıda, brukit ise ortorombik yapıdadır. TiO₂'nin kristal fazlarında ortak olarak TiO₆'lar (octahedra) köşe ve kenarlar tarafından birleşmektedir. Anataz fazın, Ti-Ti uzaklıkları rutil'den daha büyük, Ti-O mesafeleri ise rutil fazdakinden daha kısadır. Anataz fazda her oktahedron (TiO₆), sekiz oktahedra ile bağlanmaktadır (dört tanesi 1 köşe ve dört tanesi 1 kenar paylaşılan-köşelerde oksijen paylaşımı olmayan-4 kenar her oktahedronla bağlı) [9]. Anataz ve rutil faz literatürde kolaylıkla üretilip uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [10]. Anataz TiO₂ düşük sıcaklıkta kararlı olma eğilimindedir ve yüksek sıcaklıkta rutil formuna dönüşmektedir



Şekil 2.1. TiO₂'in kristal yapıları

TiO₂ pek çok yöntemle nanoküre [11], nanotüp [12,13], nanoküp [14] nanotel[15], nanofiber [16], nanokristal [17,18] gibi nanoyapılarda üretilmektedir. Genel olarak nanoyapılı TiO₂ üretmek için şu yöntemler kullanılmaktadır: fiziksel veya kimyasal buhar biriktirme [19], elektrokimyasal [20], hidrotermal [21], sol-jel [22] vb dir. Bu tez çalışmasında sol-jel yöntemiyle nanoküre-TiO₂ sentezlenmiştir.

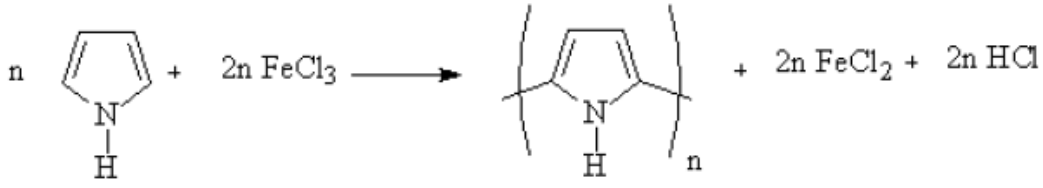
TiO₂ boya, plastik, kâğıt endüstrileri başta olmak üzere pek çok alanda kullanılır. Zararsız olması nedeniyle gıda, deri, eczacılık, kozmetik sektörlerinde ve değişik titanat pigmentleri yapımında kullanılır. n-tipi yarı iletken olan TiO₂, çok farklı uygulamalar için mikroelektronik ve optoelektronik cihazlarda kullanımı mevcuttur [23].

Kendi örgüsü içerisinde elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayabilen polimerler iletken polimer olarak tanımlanmaktadır. İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğinden kaynaklanır. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun merkezlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerler iletkenliği katkılama (dope etme) (HCl, HBr, HNO₃, H₂SO₄ gibi asitlerle) işlemiyle artırılır. Katkılama işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örneğinde artı yüklü boşluklar oluşturulur. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ardı ardına zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilir. Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$ aralığında değişmektedir [24]. Sıcaklığın yükseltilmesiyle metallerin iletkenliği azalırken, iletken polimerlerin iletkenliği artar.

Son yıllarda, iletken polimerler gerek kullanım olanakları gerek kararlılıkları sebebiyle en sık çalışılan malzemelerden olmuşlardır. İletken polimerler kullanım alanı olarak batarya [25], elektrokromik aygıtlar [26], sensör teknolojisi [27,28], enzim immobilizasyonu [29] ve elektromagnetik koruyucu [30], korozyon koruyucu [31,32] gibi alanlarda kullanılmaktadır. İletken polimerler ayrıca robot eklemleri [33], titreşim sönümleyici [34] gibi alanlarda kullanılan elektroeolojik akışkanların dağılan fazında da oldukça önemlidir.

PPy de birçok alanda kullanımına sebep olan fiziksel ve elektriksel özelliklerinden dolayı günümüzün en gözde polimerlerinden biri haline gelmiştir. PPy ile ilgili son yıllarda başta kararlılığı olmak üzere fiziksel özelliklerini değiştirmek adına birçok çalışma yapılmış olup, kimyasal [35] ve elektrokimyasal [36] yöntemlerle sentezlenebilmektedir.

Polimerizasyonda en çok kullanılan ve bizim de tercih ettiğimiz FeCl₃'tür ve polimerizasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.2. Pırolün FeCl₃ ile polimerizasyon reaksiyonu

Organik/inorganik nanokompozitler saf iletken polimerler ve inorganik materyaller ile olanlara kıyasla geliştirilmiş özellikteki malzemelerin yeni bir sınıfı olarak kabul edilmiştir [39]. Nitekim yaşamın varoluşundan bu yana doğada hibrit malzemeler kendiliğinden oluşmaktadır. Genel olarak hibrit bir malzemede elde edilecek nihai ürünün mekanik özellikleri, işlenebilirliği ve yapısal fonksiyonları açısından polimerler katkı sağlarken; inorganik kısım polimerin mekanik ve termal özelliklerini güçlendirmesinin yanında inorganik fazın katalitik aktivite, dielektrik, iletkenlik elektoreolojik gibi kendine has özelliklerini de yapıya kazandırmış olur. Sonuç olarak hibrit nanokompozit bileşiminde bulunan her iki malzemenin etkisiyle daha üstün özelliklere sahip tek bir malzeme elde edilmiş olur.

Nanokompozitler, metalik matriste saf metalik, seramik ve polimerlerin çok ince partiküllerinden oluşup, yıllardır bilim ve sanayide araştırma malzemesi olmuştur [37]. Özel talepleri karşılamak için metalik matris nanokompozitler geniş bir yelpazede tasarlanmış, gelişmiş mekanik özellikleri, optik veya katalitik özellikleri, oksidasyon yüksek direnci, korozyon direnci, düşük sürtünme katsayısı özelliklerinden dolayı mühendislik ve havacılık, savunma, otomotiv ve nükleer enerji sektörlerinde yenilikçi teknolojik kullanımlar için özellikle yararlıdır [38].

Babazadeh ve ark.ları PPy/TiO₂ nanokompozitini pırolün tek adımda in situ polimerizasyonunu gerçekleştirerek sağlamışlardır. Yapılan karakterizasyon sonuçlarından da elde edilen nanokompozitin saf PPy ve saf TiO₂'den daha üstün özellikleri olduğunu vurgulamışlardır [40].

Shakoor ve ark.ları PPy/dodesil benzen sülfonik asit (DBSA)/TiO₂ nanokompozitini farklı bir yöntem kullanarak sentezleyip karakterizasyon çalışmaları sanucunda gelecekte teknoloji sanayilerinde kullanılabilecek bir malzeme sentezlediklerini öngörmüşlerdir [41].

Elektrokinetik özellikler, elektriksel çift tabakanın çözelti kısmında; malzeme tarafındaki sabit tabaka ile diğer hareketli dağılmış iyonlar tabakasını ayıran kayma yüzeyi üzerindeki potansiyel büyüklüğüne bağlıdır. Malzemenin yüklü tanecikleri ile etrafındaki sulu çözeltinin birbirlerine göre hareketlerinde, çözelti-tanecik arasındaki kayma yüzeyindeki ölçülebilen potansiyele “Elektrokinetik Potansiyel” veya “Zeta (ζ)-Potansiyeli” denir [42,43].

ζ -potansiyeli, elektriksel çift tabakanın kontrol altında tutulabildiği ve deneysel olarak ölçülebilen bir büyüklüktür. Özellikle kolloidal sistemlerde, flokülasyon, koagülasyon ve stabilite, flotasyonda reaktiflerin adsorbsiyonu, hava kabarcıklarının malzemenin taneciklerine yapışması olaylarının açıklanması ve ζ -potansiyeline göre korelasyonları her zaman yapılmaktadır [44].

ζ -potansiyelini etkileyen en önemli faktörler ;

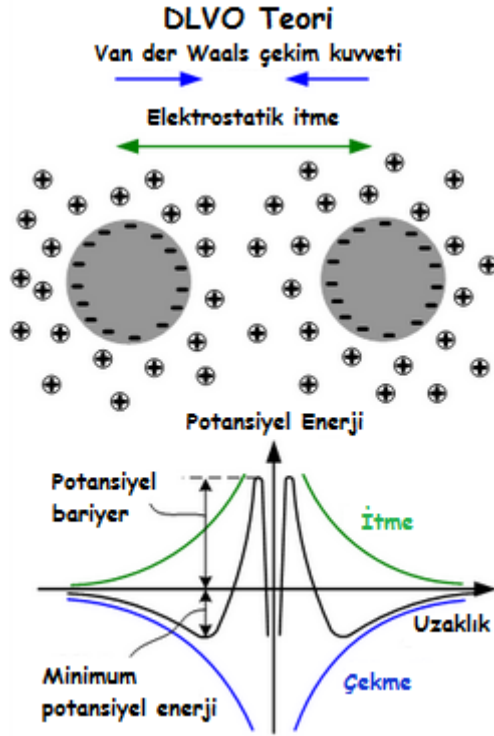
- pH değişiklikleri
- iletkenlik (derişim ve/veya tuzun türü)
- katkı maddesinin derişimindeki değişiklikler (örneğin iyonik yüzey aktif madde, polimer)
- sıcaklık
- tanecik büyüklüğü

ζ -potansiyeli ölçümleri yardımıyla, dispersiyonların bileşimleri optimize edilip, ortam kararlılığı hakkında bilgi edinilebilir. Bazı durumlarda dispersiyondaki tanecikler birbirini çekerek topaklanabilir ve bu tanecik boyutu büyümesine sebep olur. Yer çekimi etkisiyle kümeleşen taneciklerde çökelme gözlenir.

Adını dört bilim insanı Derjaguin, Landau, Verweyve, Overbeek’den alan ve DLVO teorisi olarak bilinen sistemlerin kararlılığıyla ilgili bir teori geliştirdiler. DLVO teorisi olarak bilinen bu teori nicel sulu dispersiyonların agregasyonunu ve sıvı bir ortam ile etkileşim halindeki yüklü yüzeyler arasındaki etkileşim kuvvetlerini açıklar. Şekil 2.3’de DLVO teorisinin özet diyagramı görülmektedir. Bu teori yardımıyla dispersiyon içindeki taneciklerin kararlılığının toplam enerji fonksiyonuna (V_T) bağlı olduğu önerilmiştir.

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

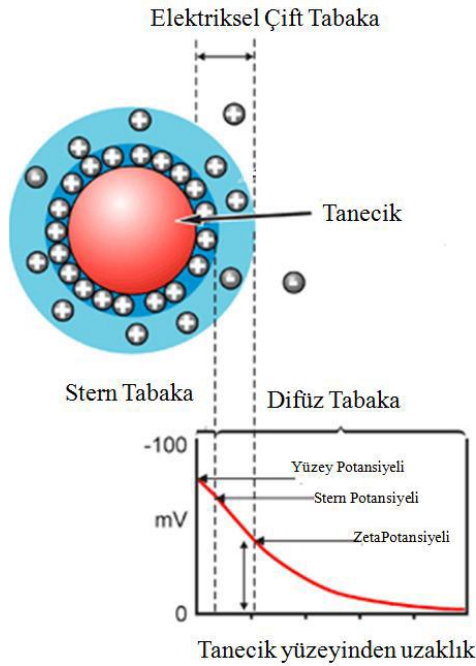
Eşitlikte V_s : entropik, V_i : itme, V_ζ : çekme potansiyel enerjileridir.



Şekil 2.3. DLVO Teori diyagramı [45]

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 arasındaki etkileşimler sonucu bir yapı oluşur. Oluşan bu yapıya *elektriksel çift tabaka* denir.

Tanecik etrafındaki sıvı ortamda iki kısım 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.



Şekil 2.4. Bir tanecik yüzeyinde ζ -potansiyelin oluşumu

ζ -potansiyeli değerinin büyüklüğü koloidal sistemin kararlılığını belirlemektedir. Eğer bir sıvı içinde dağılmış olan tanecikler büyük pozitif veya negatif ζ -potansiyeline sahiplerse bunlar birbirini itecek ve dispersiyona bir kararlılık kazandıracaklardır.

Eğer dağılmış olan taneciklerin ζ -potansiyeli düşükse taneciklerin bir araya gelerek topaklanmalarına engel olacak bir kuvvet mevcut olmayıp dispersiyon kararsızdır. Bu kararlı ve kararsız dispersiyonlar için ζ -potansiyel sınırı $-30 \text{ mV} \leq \zeta \leq +30 \text{ mV}$ değerleri aralığında önerilmiştir [46].

Maddenin akış ve mekanik kuvvetler varlığındaki deformasyonunu inceleyen bilim dalına reoloji denir. Elektroeoloji (ER) ise bir dış elektrik alan kuvveti (E) etkisi altında bir akışkanın akış özelliklerinde meydana gelen değişimi inceler.

Elektroeolojik bir akışkan (ERA), etkisinde kaldığı alanın şiddetine bağlı olarak su gibi serbestçe akabilir, bal gibi süzülebilir ya da jelatin gibi katılaşabilir. Gerçektende birkaç milisaniye içinde ERA bir halden diğerine geçebilmektedir [47].

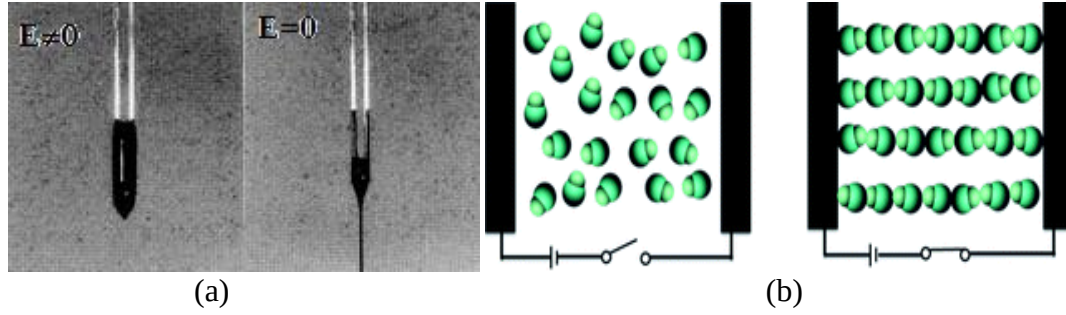
Metalik, inorganik, organik ve organik/inorganik olarak sentezlenmiş malzemeler ER materyaller olarak kabul edilmiştir [48,49,50].

İletken polimerlerin instrinsik polarlanabilirlik, iletkenliğin ayarlanabilir olması ve düşük yoğunluk gibi çeşitli avantajları olduğundan ER materyaller olarak yaygın kullanımları mevcuttur [51].

İdeal bir elektoreolojik akışkanın şu 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,
- milisaniye mertebesinde kısa karşılık verme zamanına sahip olmalı,
- fiziksel ve kimyasal olarak kararlı olmalı,
- çökelme ve maddenin bozunması gibi problemleri olmamalı,
- tanecik boyutu $d_{0,5} = 0,1$ ile $100 \mu\text{m}$ arasında olmalı,
- hacim kesri $\phi = \% 5-50$ olarak kullanılabilirmeli
- $E = 0,5$ ile 3 kV/mm dış elektrik alan kuvveti uygulanabilirmeli.

ERA'nın elektrik alan kuvvetinin etkisiyle sıvı fazdan katı faza geçişi şöyle açıklanır (Şekil 2.5.): Elektrik alan altında dağılan tanecikler polarize olurlar ve elektrotlar arasında uygulanan alan doğrultusunda yönlendirilerek lifsi zincir yada kolon yapıları oluştururlar. Süspansiyonlara 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 kaynaklanır.



Şekil 2.5. Elektrik alan yokluğunda ve varlığında bir ER akışkanın (a) İki paralel elektrot arasındaki görüntüsü ve (b) mikro yapısındaki değişimin şematik görüntüsü

ER özellik dağılan fazın boyutuna, en/boy oranına (aspect ratio), yüzey özelliklerine ve polarlanabildiğine oldukça bağlıdır. Dağılan fazın boyutu ve geometrisinin ER etkinin mekanizmasını açıklamada oldukça yararlı olacağı düşünülmektedir. Diğer inorganik nanotanecekler gibi TiO_2 de hidrofilik özellikte olup bulunduğu ortamda kolayca topaklanma gösterebilmektedir. ER aktiviteye tanecik yüzeyi etkisi fazla olduğundan nanotaneceklerin yüzeyi genelde modifiye edilir. TiO_2 yüzeyi iletken bir polimerle sarılabildiği gibi iletken polimer yüzeyi de TiO_2 ile kaplanabilir. Bu şekilde farklı geometrik şekillere sahip çekirdek/kabuk yapıda hibrit nanokompozitler hazırlanabilir.[52]

Bugüne dek ER akışkanların kullanıldığı birçok sistem mevcuttur. Bunlardan başlıcaları; debriyaj [53], titresim sönümlleme sistemleri [54], hareket sağlayan sistemler, hidrolik valfler ve robot kontrol [55] sistemleridir. Ayrıca ER akışkanlardaki dağılan fazın uzun süre çökmeden kalabilecek koloidal kararlılık gösterebilmeleri, kullanıldıkları yerde artık bırakmamaları ve düşük ve yüksek sıcaklıklarda uzun süre kullanılabilecek kararlılıkta olabilmeleri endüstriyel olarak istenilen özellikler olup bu konularda yapılan araştırmalar devam etmektedir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Madde	Üretici Firma
Pirol ($\geq 97\%$)	Merck
FeCl_3 (susuz, $\geq 98\%$)	Sigma Aldrich
Titanyum (IV) isopropoksit ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, $\geq 97\%$)	Sigma Aldrich
(3-aminopropil)trietoksisilan ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\geq 98\%$)	Sigma Aldrich
Toluen ($\geq 99,5\%$)	Sigma Aldrich
Etanol ($\geq 99,5\%$)	Sigma Aldrich
Metanol ($\geq 99,5\%$)	Sigma Aldrich
Asetonitril ($\geq 99,9\%$)	Sigma Aldrich
Amonyak ($\geq 25\%$)	Sigma Aldrich
1-metil-2-pirolidinon ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$, $\geq 99\%$)	Sigma Aldrich
NaCl ($\geq 99,5\%$, e.n: 801°C)	Sigma Aldrich
BaCl_2 ($99,9\%$, e.n: 963°C , $d=3,856\text{ g/mL}$)	Sigma Aldrich
AlCl_3 ($\geq 99,9\%$, e.n: 190°C)	Sigma Aldrich
Na_2SO_4 ($\geq 99\%$, e.n: 884°C , $d=2,68\text{ g/mL}$)	Sigma Aldrich
Setiltrimetilamonyum bromür [$(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $>99\%$, e.n : $248-251^\circ\text{C}$]	Merck
Sodyum dodesil sülfat ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$, 90% , e.n : $204-207^\circ\text{C}$)	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 ($[\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{O-}]_n$, $\eta=1\text{ Pa s}$, $d=0,967\text{ g/mL}$)	Sigma Aldrich

3.2. Karakterizasyonda Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler

3.2.1. Vakum etüvü

Sentezlenen nanoküre-TiO₂, nanoküre-TiO₂-APTS, PPy, nanoküre-TiO₂/PPy örnekleri Heraeus D-6450 Hanau Model vakum etüvünde kurutuldu.

3.2.2. Öğütme işlemi

Örnekler ‘‘Retsch MM 400’’ bilyalı değirmen ile tanecik boyutunu küçültmek amacı ile 10 dakika süreyle öğütüldü.

3.2.3. Element analizi

Örnek bileşimi hakkında bilgi edinmek amacı ile Bilkent Üniversitesi UNAM’da numunelerin %C, %H ve %N içerikleri, Thermo Scientific, Flash 2000 model elementel analiz cihazı ile yapıldı.

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

Örneklerin ATR-FTIR’ları Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde, 4cm⁻¹ ayırıcılıkta 32 kez tarama yaptırılarak 400-4000 cm⁻¹ arasında Bruker Vertex80 Model ATR-Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi kullanılarak alındı.

3.2.5. X-ışını kırınımı (XRD) cihazı

Toz halindeki örneklerin GNR APD 2000 PRO model X-ışınları kırınımı cihazı (Gazi Üniversitesi, Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi) ile dalga boyu $\lambda = 0,15406$ 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°≤2θ≤70°).

3.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

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

3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

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

3.2.8. Geçirimsiz elektron mikroskobu (TEM)

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

3.2.9. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

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

3.2.10. Temas açısı ölçümleri

Pellet haline getirilmiş örneklerin su temas açısı ölçümleri, KSV marka CAM 200 model ganiometre kullanılarak Selçuk Üniversitesi, Kimya Bölümü’nde gerçekleştirildi. Ölçümlerde damlanın hacmi 3 μ L olarak sabit tutuldu. Ölçümler her bir örneğin farklı noktalarından en az 5 kez yapıldı ve ortalama değer hesaplandı. Su temas açıları cihazın yazılımı tarafından belirlendi (Olympus Micro DP70 Ver.01.02). Su temas açılarının bazı tekrar ölçümleri ise Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan flaş kamera aksesuarlı Krüss DSA-100 marka otomatik ganiometre ile gerçekleştirildi. Su temas açıları ise DAS3 paket program yardımıyla belirlendi.

3.2.11. Helyum piknometresi yoğunluk ölçümleri

Örneklerin yoğunluk analizi ODTÜ Merkez Laboratuvarında Quantachrome marka Ultrapycnometer 1000 model Helyum piknometresi ile oda sıcaklığında ölçüldü.

3.2.12. Dört nokta iletkenlik ölçer ile iletkenlik ölçümleri

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

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

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

Ölçümler için, 0,05 g standart kütlede tartılan numuneler, 1 toncm⁻² basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında silindirik pelletler haline getirildi. Daha sonra numunelerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü. Bu şekilde hazırlanan numunelerin iletkenlikleri dc dört nokta iletkenlik ölçer cihazında örneklerin kalınlık değerleri tanımlanıp cihazın yazılımı kullanılarak oda sıcaklığında ölçüldü. Ölçümler örneklerin farklı noktalarından en az 5 kez yapıldı ve ortalama değer verildi.

3.2.13. Tanecik boyutu ölçümleri

Öğütülen örneklerin tanecik büyüklüğü, Malvern Nano-ZS marka zeta-sizer cihazı ile ölçüldü.

3.2.14. Elektrokinetik ölçümler

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

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

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

Henry denklemi;

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

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

ζ -potansiyeli ölçümleri için belirli miktarlarda örneklerden alınıp bir seri derişimdeki elektrolitler (NaCl , BaCl_2 , AlCl_3 , Na_2SO_4) içinde dağıtılarak $0,05 \text{ gL}^{-1}$ derişimde dispersiyonlar hazırlandı. Hazırlanan kolloidal dispersiyonlar yarım saat ultrasonik banyoda bekletildi ve iyonik denge sağlanması için ölçümlerden önce en az 2 saat bekletildi. Hazırlanan bu dispersiyonların ζ -potansiyelleri üzerine pH'nın etkisi sabit sıcaklıkta incelendi. Dispersiyonların pH ayarlamaları (MPT-2) yardımı ile $0,1 \text{ M HCl}$ ve $0,1 \text{ M NaOH}$ stok çözeltileri kullanılarak sabit sıcaklıkta otomatik olarak gerçekleştirildi. Her ölçüm için 100 veri cihaz tarafından toplandı ve en az üç kez ölçüm tekrarlanarak ortalama ζ -potansiyeli sonuçları verildi. Yüzey aktif maddelerin etkisi için 1000 ppm derişimde stok katyonik (setiltrimetilamonyum bromür, CTAB), anyonik

(sodyumdodesilsülfat, SDS) ve non-iyonik (Triton X-100) yüzey aktif madde çözeltileri kullanıldı ve 1mM NaCl içinde $0,05 \text{ gL}^{-1}$ derişimde hazırlanan dispersiyonlara ototitrator yardımı ile ilave edildi ve ζ -potansiyelleri ölçüldü. Sıcaklığın ζ -potansiyeline etkisini araştırmak için de yine 1mM NaCl içinde $0,05 \text{ gL}^{-1}$ derişimde hazırlanan örnekler kullanıldı.

3.2.15. Süspansiyonların hazırlanması

Öğütölerek belirli tanecik büyüklüğüne getirilen ve 24 saat 70°C 'de vakum etüvünde kurutulan numunelerin SO içinde çeşitli hacim kesirlerinde [$\phi = \%0,625, \%1,25, \%2,5, \%5$ (v/v)] süspansiyonları hazırlandı ve çökelme kararlılıklarına bakıldıktan sonra ER çalışmalarda kullanıma hazır hale getirildi.

3.2.16. Dielektrik sabiti ölçümleri

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

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

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

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

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

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

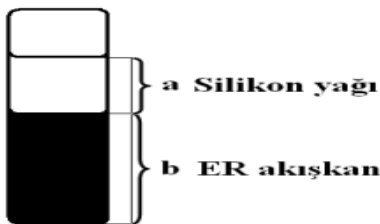
$$\epsilon''_r = \frac{dC_p}{\omega R_p A \epsilon_0} \quad (3.7)$$

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

3.2.17. Çökelmeme kararlılığı ölçümleri

Özellikle ER ölçümleri için süspansiyonların koloidal kararlılıklarının olması istenen önemli bir özelliktir. Süspansiyonun ticari anlamda kullanımını artıran en önemli özelliklerinden biri çökelmeme kararlılığıdır. Zamanla çökelme göstermemeleri, çeşitli çevresel koşullara dayanıklı olması ER akışkanların değerlendirilmesinde önemli parametrelerden biridir. Bu amaç ile numunelerin çökelmeme kararlılıklarının tayini için SO içerisinde %5 sabit hacim kesrinde hazırlanan süspansiyon örnekleri, 25°C oda sıcaklığında 30 gün süresince bekletilerek zamanla meydana gelen çökelmeler dijital kumpas yardımıyla günlük olarak ölçüldü ve Eş. 3.8'den yararlanarak numunelerin çökelmeme kararlılığı oranları hesaplandı.

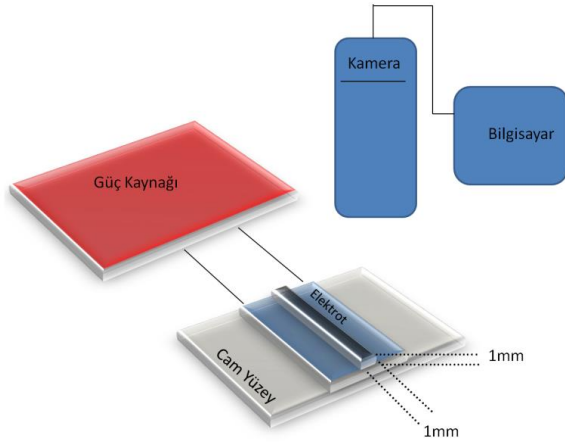
$$\text{Çökelme Oranı} = \frac{b}{(a+b)} \times 100 \quad (3.8)$$



Şekil 3.1. Bir süspansiyonda zamanla meydana gelen çökelmenin şematik gösterimi

3.2.18. Elektrik alan altında optik mikroskop ölçümleri

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



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

3.2.19. Elektoreolojik ölçümler

SO içerisinde hazırlanan dispersiyonların (nanoküre-TiO₂, nanoküre-TiO₂/PPy) ER aktiviteleri üzerine kayma hızı, derişim, sıcaklık, elektrik alan kuvveti, zaman ve frekansın etkileri araştırıldı. Bu amaçla Thermo-Haake RS600 model, 0,001-1500 s⁻¹ aralığında kayma hızı sağlayabilen, 35 mm çapında paralel plakalı tork elektoreometre kullanıldı. Elektrik alan ($E=0-3,5$ kV/mm) dc güç kaynağı ile bilgisayar kontrollü olarak sağlandı (Fug Elektronik, Almanya). Dört farklı hacim kesrinde ($\phi = \%0,625-\%5$) hazırlanan dispersiyonların ER davranışları üstteki parametrelerin bir fonksiyonu olarak ölçülerek değerlendirildi. Plakalar arasına konulan tüm örneklerle ölçümlerden önce ön karıştırma (30 s, 50 s⁻¹ kayma hızında) uygulandı. Ön karıştırma işleminden sonra 30 s beklendi. Ardından güç kaynağı ile elektrik alan uygulandıktan 60 s sonra ölçümler alındı. Reometre

ile 3 farklı deney gerçekleştirildi. (i) çeşitli elektrik alan kuvveti altında dört farklı hacim kesrindeki dispersiyonların ($\phi = \%0,625\text{--}\%5$) akış ölçümleri kayma hızı kontrollü olarak kayma gerilimi ve viskozite değerlerinin kaydedilmesi ile gerçekleştirildi, (ii) çeşitli elektrik alan kuvveti altında sabit hacim kesrindeki ($\phi = \%5$) dispersiyonların önce sabit frekansta ($f=1\text{--}100$ Hz) yapıldı ve elastiklik modülü ile viskoz modülü değerleri kaydedildi, (iii) çeşitli elektrik alan kuvveti altında ($E=0\text{--}3,5\text{ kV/mm}$) sabit hacim kesrindeki ($\phi = \%5$) dispersiyonlara sürünme fazında 100 s boyunca 30 Pa sabit gerilim uygulanarak gerinim değerleri kaydedildi, ardından geri-kazanım fazında uygulanan sabit gerilim kaldırılıp gerinim zamana karşı kaydedilerek sürünme-geri kazanım testleri gerçekleştirildi. Ayrıca sürünme-geri kazanım testi sabit elektrik alan kuvveti $E=3,5$ kV/mm'de 10 Pa ve 20 Pa gerilim değerlerinde de gerçekleştirildi.

Kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi Cho-Choi-Jhon (CCJ) modeli sağlama eğrileriyle birlikte çizilerek sonuçları verilmiştir [56].

$$\tau = \frac{\tau_y}{1 + (t_1 \dot{\gamma})^\alpha} + \eta_{pl} \left(1 + \frac{1}{(t_2 \dot{\gamma})^\beta} \right) \dot{\gamma} \quad \dots\dots\dots (3.9)$$

3.3. Sentezler

3.3.1. Polipirol (PPy) sentezi

0,0144 mol (0,9670 g; 1mL) damıtılmış pirol üç boyunlu balona konuldu ve üzerine 200 mL saf su ilave edildi. 25°C sabit sıcaklıkta, geri soğutucu altında 15 dakika süreyle N₂ gazı oksijeni ortamdan süpürmek için geçirildi. $n_{\text{FeCl}_3} / n_{\text{pirol}} = 1,5$ olacak şekilde 0.0216 mol (3,5037 g) FeCl₃ yükseltgeni 100 mL saf suda çözüldü. Hazırlanan bu çözelti damlatma hunisiyle 1 saat içinde monomer çözeltisine ilave edildi. Bu sırada 1,5 saat süreyle N₂ gazının geçirilmesine devam edildi. Tuz çözeltisi damlatıldıkça monomer çözeltisinin rengi koyulaştı, koyu renkli oligomerlerin oluşmasıyla polimerleşmenin başladığı gözlemlendi. Sistem 25°C sabit sıcaklıkta, manyetik karıştırıcıda 96 saat süreyle karıştırıldı. Tepkime süreci sonunda açık yeşil renkli süspansiyon çözelti ve balonun duvarına sıvanmış siyah renkte katı taneciklerin oluştuğu gözlemlendi. Elde edilen siyah polimer katısı Gooche krozesinden (No:4) çözelti berrak olana dek kaynar su ile süzüldü.

En son süzüntüye KSCN çözeltisi eklenerek Fe testi yapıldı ve renklenme görülme-yene kadar yıkamaya devam edildi Safsızlıklardan arındırılmış olan polimer 48 saat süreyle 65°C’de etüvde ve 24 saat süreyle vakum etüvünde kurutuldu. Tepkime sonucunda 0,5871 g polipirrol elde edildi.

3.3.2. Nanoküre-TiO₂ sentezi

98 mL metil alkol ve 48 mL asetonitril 250 mL’lik balona eklenerek 25°C sabit sıcaklıkta manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. 0,14 mL H₂O balona ilave edildi. Ardından 39 µL NH₃ balona ilave edildi. Sistem 10 dakika karıştırıldı. 1 mL titanyum tetraisopropoksit (TTIP) damla damla balona ilave edildi. Damlatma işlemi bittiğinde süt renginde bir karışım elde edildi. Sistemin 24 saat karışması sağlandı. Ham ürün santrifüj tüplerine alındı ve metanol ile 3 kez yıkandı. Katı çökelek petri kabına alınıp 24 saat süreyle 60°C de etüvde kurutuldu. Elde edilen nanoküre-TiO₂ ATR-FTIR, SEM ve XRD teknikleri ile karakterize edildi ve SEM mikrograflarından nanoküre geometride oldukları belirlendi [57].

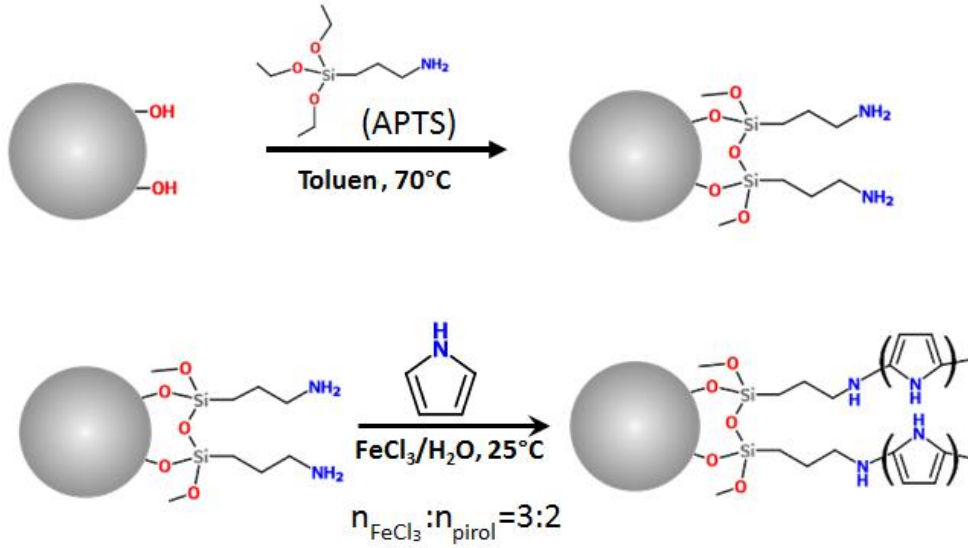
3.3.3. Nanoküre-TiO₂ yüzeyinin silanlanarak fonksiyonlandırılması

Belirli miktarda nanoküre-TiO₂ bir gece önceden 100°C’de vakumda kurutuldu. Ertesi gün sıcaklık 40°C’ye düşürüldü. Neminden uzaklaştırılmış olan TiO₂ cam santrifüj tüpüne alındı. Toluen ile yıkama yapılarak dağılması için 5 dakika ultrasonik uygulandı. Daha sonra santrifüj edildi. Santrifüj sonrası toluen uzaklaştırılıp 20 mL toluen ile tekrar balona alındı. Balon içindeyken belirli bir süre ultrasonik uygulandı. 70°C’deki yağ banyosuna geri soğutucu altında balon yerleştirildi. Bu halde iken 5-10 dakika karışması sağlandı. Bunun üzerine yine belirli miktarda 3-(aminopropil)triethoksisilan (APTS) damla damla ilave edildi. Ardından, bir miktar daha toluen eklenerek sistem 70°C’de 24 saat karışmaya bırakıldı. 24 saat sonunda sırasıyla toluen ve etanol ile yıkanarak petri kabına alınıp 65°C’de 24 saat kurutuldu ve modifikasyon işlemleri için hazır hale getirildi.

3.3.4. Nöççanoküre-TiO₂/PPy nanokompozit sentezi

Belirli miktarda yüzeyi silanlanmış nanoküre-TiO₂ tartılıp 3 boyunlu balona alındı. Üzerine 25 mL su ilave edildi. Bu şekilde 30 dakika sonik edilerek dağılması sağlandı. Daha sonra geri soğutucu altında 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Nanoküre-TiO₂'in %15 i kadar monomer eklemek suretiyle pirol monomeri ilave edildi ve yarım saat daha karışması sağlandı. Sistemden N_{2(g)} geçirildi ve n_{FeCl₃}:n_{pirol} = 3:2 olacak şekilde 5 mL FeCl₃ ilave edildi. Bir süre daha N_{2(g)} atmosferine maruz bırakıldı. 20 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. 20 saat sonunda su ve 1-metil-2-pirolidinon (NMP) ile yıkama işlemleri yapıldı. Bu işlem sonrasında oluşmuş olan ham nanoküre-TiO₂/PPy kompozit belli miktar NMP içerisine alınarak 60°C'de manyetik karıştırıcıda 1 gece karıştırıldı. Ertesi gün tekrar NMP ve etanol ile yıkanarak 70°C'de vakum etüvde 24 saat kurutuldu ve karakterizasyon çalışmalarına hazır hale getirildi.

Nanoküre-TiO₂/PPy için uygulanan sentez adımları Şekil 3.3'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Nanoküre TiO₂/PPy hibrit nanokompozit sentez adımlarının şematik olarak gösterimi

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. Element Analizi Sonuçları

Çizelge 4.1’de nanoküre-TiO₂-APTS, PPy/nanoküre-TiO₂ ve PPy’ye ait element analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Element Analizi Sonuçları

Numune	%N	%C	%H
Nanoküre-TiO ₂	-	0,69	1,86
Nanoküre-TiO ₂ -APTS	0,45	2,13	1,50
Nanoküre-TiO ₂ /PPy	2,54	10,06	1,65
PPy	16,57	57,61	3,48

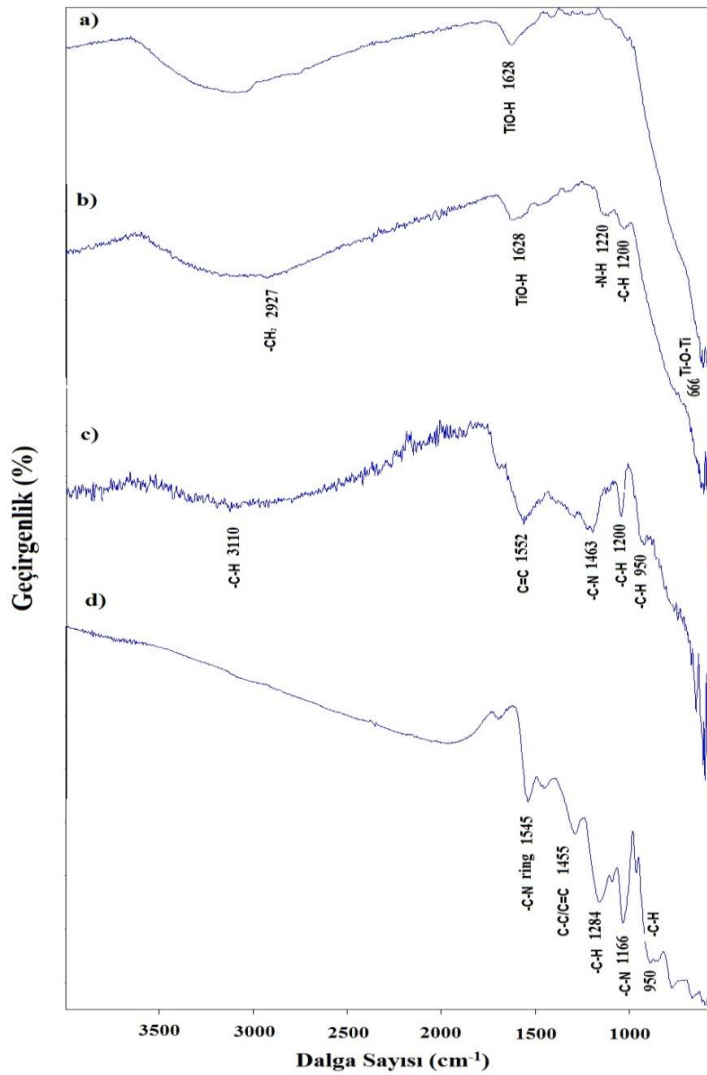
Element analizi sonucunda sentezlenen her örneğin uygun yüzdelerde C, N ve H ihtiva ettiği belirlendi. Nanoküre-TiO₂-APTS içeriğindeki %C ve %N miktarındaki artış nanoküre-TiO₂’in olumlu şekilde fonksiyonlandırıldığını, yapıya polimerin katılmasıyla bu yüzdelerin daha da artması kompozit oluşumunun bir kanıtıdır.

4.2. ATR-FTIR Analizi Sonuçları

Literatürde rapor edildiğine göre TiO₂ anataz ATR-FTIR spektrumunda 3400 cm⁻¹’de –OH gerilme titreşim bandı, 1628 cm⁻¹’de TiO-H gerilme titreşim bandı ve 666 cm⁻¹ civarında Ti-O-Ti eğilme titreşim bandı gözlenmesi beklenmektedir [58,59]. Bizim sentezlediğimiz nanoküre-TiO₂ ATR-FTIR spektrumunda da görüldüğü üzere (Şekil 4.1-a) beklenen bandlar mevcut olup, sentezin başarılı olduğunu kanıtlamaktadır.

Şekil 4.1-b’de nanoküre-TiO₂-APTS’e ait ATR-FTIR spektrumunda; 2927cm⁻¹’de –CH₂ titreşim bandı, 1628 cm⁻¹’de TiO-H gerilme titreşim bandı, 1220 cm⁻¹’de belirgin –N-H eğilme titreşim bandı, 1200 cm⁻¹’de –C-H gerilme titreşim bandı, 1000-1300 cm⁻¹’de –O-Si eğilme titreşim bandı [60], 666 cm⁻¹’de Ti-O-Ti eğilme titreşim bandı gözlenmiştir. Bu ATR-FTIR sonuçlarından nanoküre-TiO₂ üzerine APTS ile yapılan silanlamanın başarılı olduğu söylenebilir.

Şekil 4.1-c’de nanoküre-TiO₂/PPy’nin ATR-FTIR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda 3400 cm⁻¹’de –N-H gerilme titreşim bandı, 3110 cm⁻¹’de aromatik –C-H gerilme bandı vardır. Ancak –O-H gerilme titreşim bandı bunu örtmüştür. 1552 cm⁻¹’de C=C gerilmesi belirgin şekilde gözlenmiştir. 1463 cm⁻¹’de –C-N gerilmesi çok belirgin olmasa da mevcuttur. 1200 cm⁻¹’de –C-H gerilme titreşim band, 950 cm⁻¹’de ise –CH eğilme titreşim bandı mevcut olup, nanoküre-TiO₂ ile PPy’nin kovalent bağlanarak merkez/kabuk yapıda yeni bir kompozit malzeme oluşturduğunu kanıtlamaktadır.

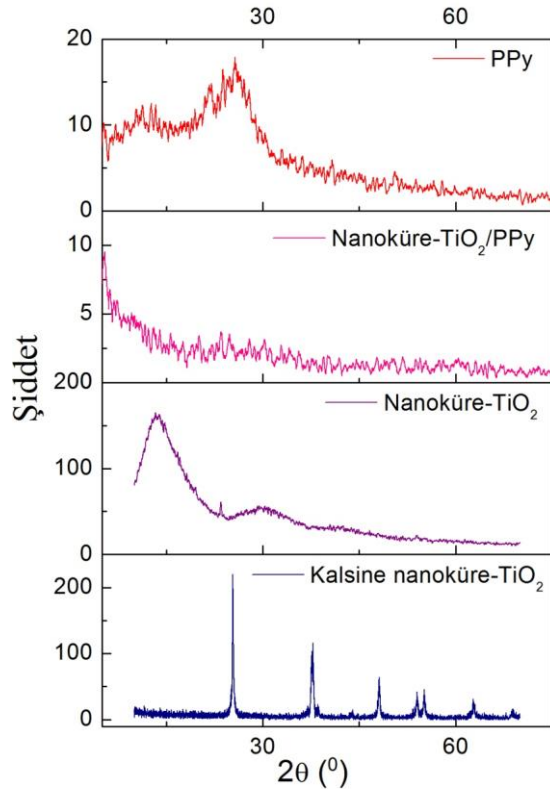


Şekil 4.1. a) Nanoküre-TiO₂ b) Nanoküre-TiO₂-APTS c) Nanoküre-TiO₂/PPy (d) PPy ATR-FTIR Spektrumu

Şekil 4.1-d’de PPy’nün ATR-FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda karakteristik PPy bandları belirgin gözlenmekle birlikte literatür ile uyumludur. Bunlar; 1548cm^{-1} ’de C-C/C=C gerilme titreşimi [61], 1166cm^{-1} ’de -C-N gerilme titreşim bandı, 1284cm^{-1} karakteristik pirol halkasına ait bandlardır [62]. 950cm^{-1} ’de ise -CH eğilme titreşim bandı mevcuttur.

4.3. XRD Analizi Sonuçları

Şekil 4.2’de PPy, nanoküre-TiO₂/PPy, nanoküre-TiO₂, kalsine nanoküre-TiO₂ yapılarına ait XRD kırınım desenleri görülmektedir. PPy’nin XRD deseni incelendiğinde tipik amorf polimer piklerinin yanında $2\theta = 24,4^\circ$ ’de PPy’nin zincirler arası boşluğundan kaynaklanan kırınım pikinin mevcut olduğu gözlenmiş olup sonuçlar literatür ile uyumludur [63].



Şekil 4.2. PPy, nanoküre-TiO₂/PPy, nanoküre-TiO₂ ve kalsine nanoküre-TiO₂ XRD kırınım desenleri

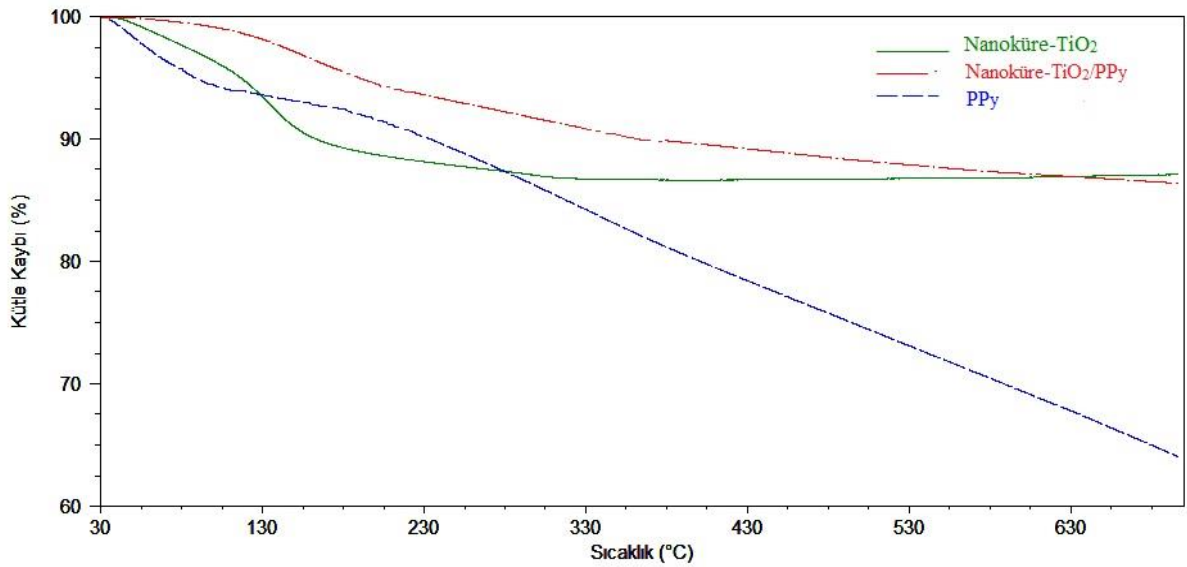
Nanoküre-TiO₂ nin XRD kırınım deseni incelendiğinde, 400°C ’de kalsinasyon işlemi yapılmadan işlemler sürdürüldüğü için keskin pikler gözlenememiş olup yapı amorf olarak belirlenmiştir. Amorf TiO₂’e 400°C ’de kalsinasyon işlemi uygulandığında yapı anataz

formunu almıştır [63]. $2\theta = 25^\circ, 37^\circ, 48^\circ, 53^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 69^\circ$ 'de gözlenen şiddetli pikler anataz TiO_2 varlığını göstermektedir. Bunlar sırasıyla (101), (004), (200), (105), (211), (204), (220) düzlemlerine karşılık gelir. Ancak yapılan deneyler amorf (kalsinasyon uygulanmamış) nanoküre TiO_2 üzerinden yürütülmektedir.

Nanoküre- TiO_2 /PPy nanokompozitin XRD kırınım deseni incelendiğinde ise; yapıda TiO_2 ve PPy'nin piklerinin mevcut olduğu ancak baskın olan amorf yapıdaki PPy'nin kırınım desenlerinin yapıda baskın olduğu görülmektedir. Bu da nanoküre- TiO_2 yüzeyinin polimer ile kaplandığını destekler.

4.4. TGA Sonuçları

Çalışılan numunelerin 700°C 'ye kadar $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde yapılan termogravimetrik analizlerinin (TGA) sonuçları Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Nanoküre-TiO₂, PPy, nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozitine ait TGA termogramları

Sentezlenmiş nanoküre-TiO₂'in TGA termogramı incelendiğinde tek aşamada bozunduğu görülmektedir. $112,5^\circ\text{C}$ 'ye kadar gözlenen $\sim 5\%$ 'lik kütle kaybı nem, çözücü gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Nanoküre-TiO₂'in termogramından başlangıç bozunma sıcaklığı $T_b = 178^\circ\text{C}$, son bozunma sıcaklığı

$T_s=376,2^{\circ}\text{C}$ ve maksimum bozunma sıcaklığı $T_m=267,5^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. Bu tek basamaklı gözlenen bozunmanın nanoküre-TiO₂'in yapısında bulunan organik grupların ve sentezde kullanılan TTIP yapısındaki organik grupların uzaklaşmasına atfedilebilir. TGA analizi sonucu nanoküre-TiO₂'in 700°C'deki toplam kütle kaybı %12,88 olarak belirlenmiştir.

Nanoküre-TiO₂/PPy TGA termogramının da tek aşamada bozunduğu gözlenmiştir. ~120,4°C'ye kadar olan ~ %5'lik kütle kaybı nem, çözücü gibi düşük mol kütleli moleküllerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Nanoküre-TiO₂/PPy'nin termogramından başlangıç bozunma sıcaklığı $T_b=196,6^{\circ}\text{C}$, son bozunma sıcaklığı $T_s=349^{\circ}\text{C}$ ve maksimum bozunma sıcaklığı $T_m=272,8^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. Bu tek basamakta gözlenen kütle kaybı nanoküre-TiO₂-APTS'deki organik grupların bozunmasına atfedilebilir. Sürekli devam eden bozunma ise PPy zincirlerinin degradasyonundan kaynaklanmaktadır. TGA analiz sonucu nanoküre-TiO₂/PPy'nin 700°C'ye kadar gözlenen toplam kütle kaybı %13,55 olarak belirlenmiştir.

PPy'e ait TGA termogramından ~92,5°C'ye kadar olan ~ %6'lık kütle kaybı nem, çözücü gibi düşük mol kütleli moleküllerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. PPy'nin başlangıç bozunma sıcaklığı $T_b=205^{\circ}\text{C}$ olup sürekli devam eden kütle kaybı PPy degradasyonundan kaynaklanmaktadır. TGA analiz sonucu PPy'nin 700°C'ye kadar gözlenen toplam kütle kaybı %35 olarak belirlenmiştir.

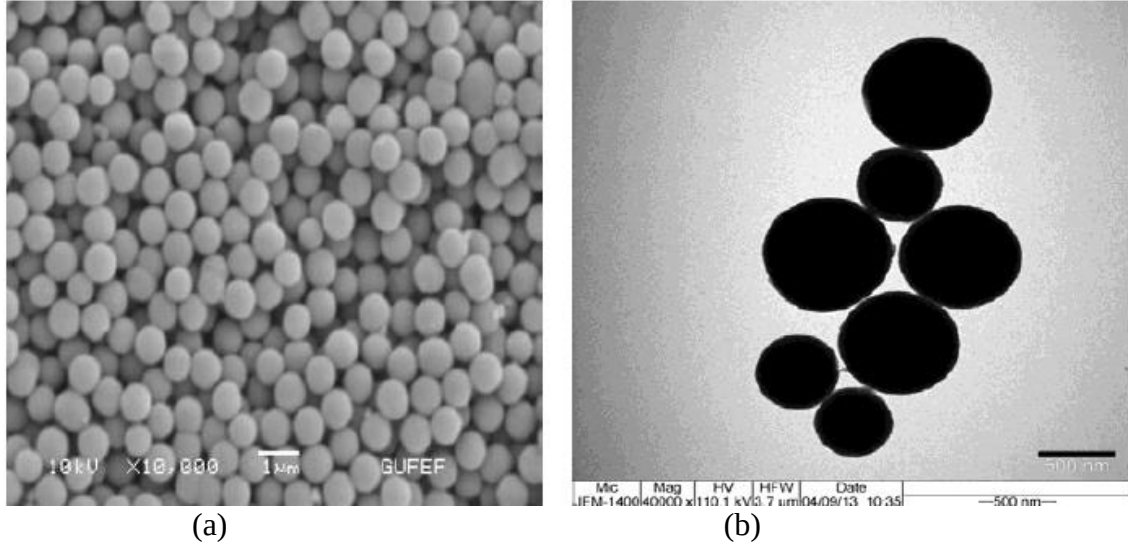
Çizelge 4.2. Sentezlenen numunelerin ısı analiz sonuçları

Numune	Bozunma Sıcaklıkları (°C)		
	* T_b	* T_m	* T_s
Nanoküre-TiO ₂	178	267	376
Nanoküre-TiO ₂ /PPy	197	273	349
PPy	205	-	-

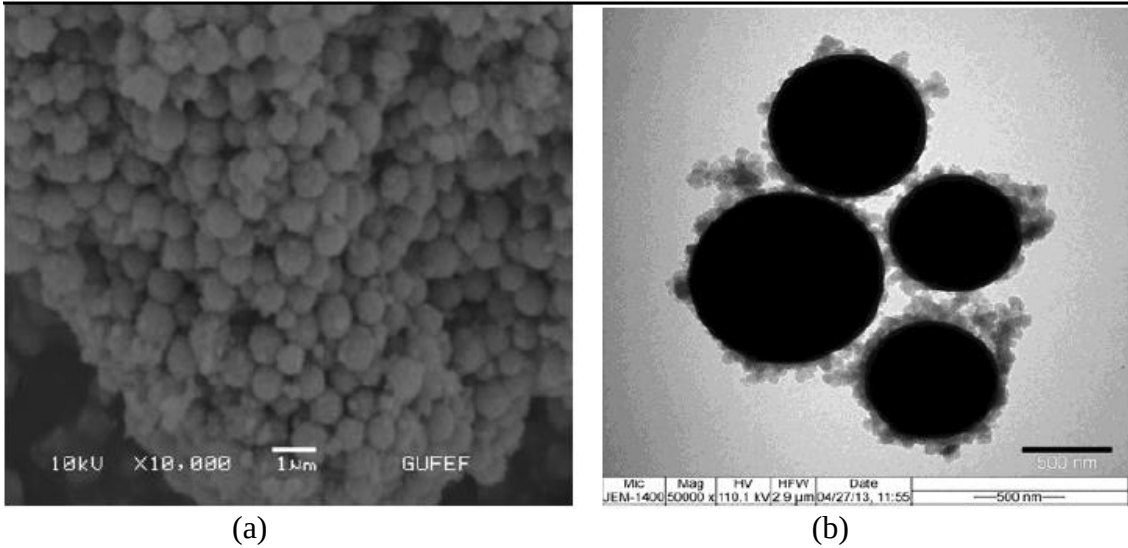
4.5. SEM ve TEM Analizi Sonuçları

Sentezlenen nanoküre-TiO₂ ve nanoküre TiO₂/PPy'nin morfolojik yapılarını belirlemek üzere SEM ve TEM görüntüleri alınmıştır. Resim 4.1 ve 4.2'de sırasıyla nanoküre-TiO₂ ve nanoküre-TiO₂/PPy örneklerinin SEM ve TEM görüntüleri görülmektedir. TEM analizi sonuçlarından görüldüğü gibi yüzeyinde hiçbir modifikasyon olmayan nanoküre-TiO₂ oldukça düzgün küresel yüzeye sahip olup ortalama tanecik çapı 540 nm civarındadır.

Nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozitin yüzeyi ise polipirrol ile homojen bir şekilde kaplandığı ve ortalama tanecik çapının 720 nm civarında olduğu görülmektedir. TEM mikrografından nanoküre-TiO₂/PPy nin kaplama kalınlığı ortalama 76 nm olarak ölçülmüştür.



Resim 4.1. Nanoküre-TiO₂'nin (a) SEM (b) TEM görüntüleri



Resim 4.2. Nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozitinin (a) SEM (b) TEM görüntüleri

4.6. XPS Analizi Sonuçları

X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) malzemelerin yüzey bileşimlerinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir tekniktir. Yapıda hangi elementin bulunduğu ve kimyasal çevresi hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilebilir. Şekil 4.4'de karşılaştırma

amaçlı nanoküre-TiO₂, nanoküre-TiO₂-APTS, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy için beklenen geniş spektrumlu (survey) XPS sonuçları verilmiştir. Nanoküre-TiO₂ için beklenen karatersitik pikler olan Ti2p ve O1s dışında organik kirlilikten kaynaklanan düşük şiddette C1s ve Si2p pikleri gözlenirken, yüzeyinin aminosilanlanması sonucu nanoküre-TiO₂ yüzeyine APTS'nin bağlandığı özellikle N1s, Si2p ve C1s piklerinin şiddetindeki artışlardan anlaşılmaktadır. Nanoküre-TiO₂/PPy hibrit nanokompozitin XPS spektrumunda ise Ti2p, Si2p pik şiddetinde belirgin azalmalar gözlenirken yapıya PPy'nin katılmasıyla birlikte C1s ve N1s pik şiddetlerinde beklenen artışların gözlenmesi yüzeyde polimerleşmenin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Numunelerin detaylı yüksek çözünürlüklü C1s, O1s ve N1s XPS (core-level) spektrumları Şekil 4.5'de verilmiştir. Nanoküre-TiO₂ yüzeyinin C1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde literatürle uyumlu olarak 285,21 eV (C-C/C-H), 286,97 eV (C-O) ve 289,21 eV (C=O) bağlanma enerjilerinde pikler gözlenmiştir [64]. Nanoküre-TiO₂-APTS yüzeyinin C1s tarama spektrumu incelendiğinde, literatür ile uyumlu olarak 285,05 eV (C-C/C-H), 286,49 eV (C-N) ve 287,73 eV (C=O) bağlanma enerjilerinde pikler gözlenmiştir [65]. Nanoküre-TiO₂/PPy hibrit nanokompozit yüzeyinin C1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde, 284,82 eV (C-C, C-H) ve 286,74 eV (C-N) bağlanma enerjilerine karşılık gelen pikler gözlenmiştir.

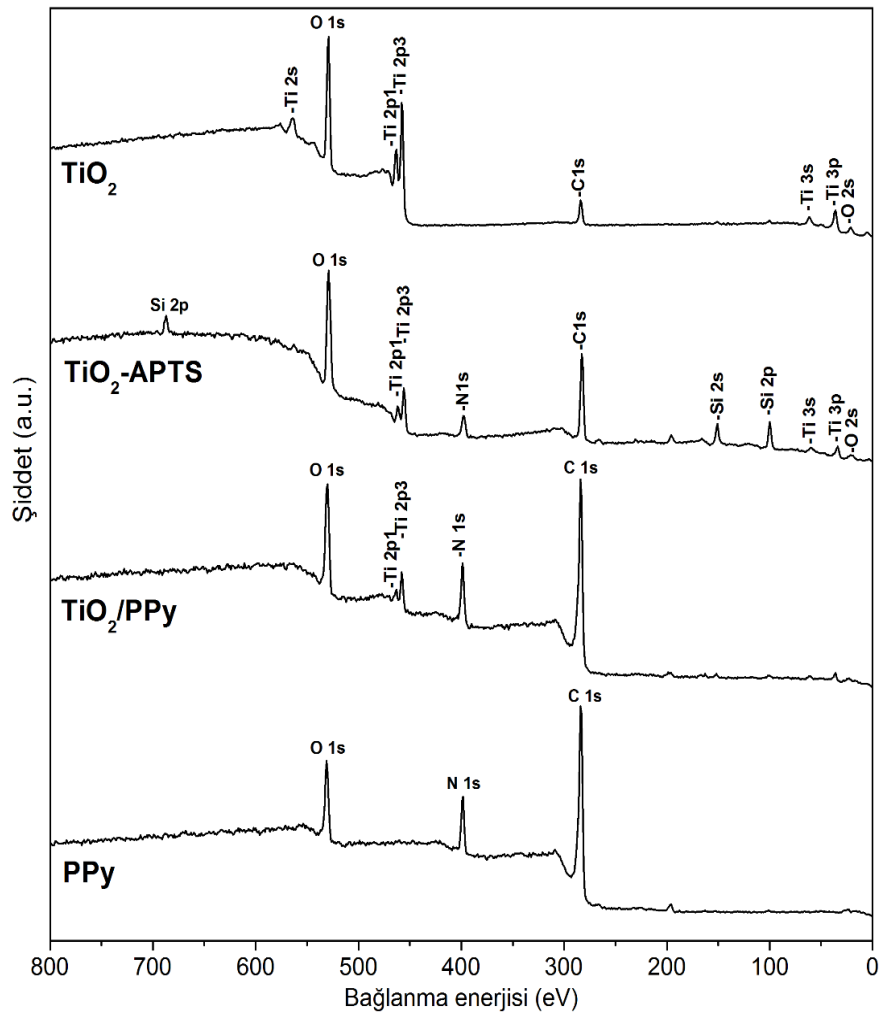
Nanoküre-TiO₂ yüzeyinin O1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.5), 530,44 eV (Ti-O-Ti), 531,6 eV (Ti-O-H) bağlanma enerjilerinde pikler gözlenmiştir[66]. Nanoküre-TiO₂-APTS yüzeyinin O1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde, 530 eV (Ti-O-Ti) [67] ve 532,2 eV (O-Si-R) bağlanma enerjilerinde pikler gözlenmiştir [68]. Nanoküre-TiO₂/PPy O1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde, 530,45 eV (Ti-O-Ti), 532,56 eV (O-Si) bağlanma enerjilerine karşılık gelen pikler gözlenmiştir.

Nanoküre-TiO₂-APTS yüzeyinin N1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde 2 pik gözlenmiştir. Bu piklerden 401,28 eV'da gözlenen genellikle protonlanmış aminlerden kaynaklanan -NH_3^+ [65] ve 399,31 eV'da gözlenen ise serbest -NH_2 sonlanmasından kaynaklanan bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir [69]. Nanoküre-TiO₂/PPy N1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde ise 399,97 eV (N-H), 402,76 eV protonlanmış aminlere aittir N^+ ve 397,83 eV (N=)[70], bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir.

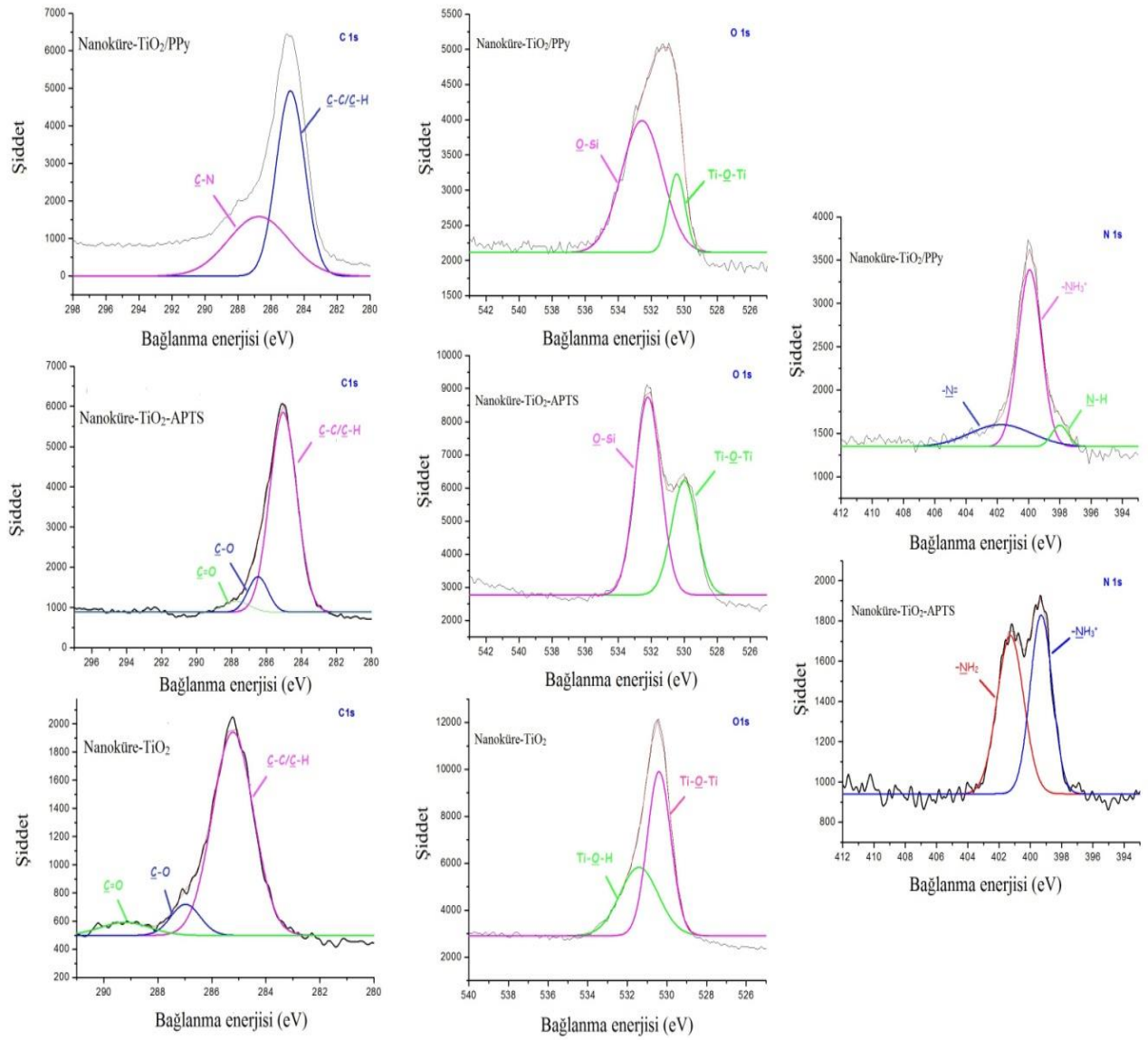
Nanoküre-TiO₂/PPy yapısındaki pirol halkasından kaynaklanan N1s spektrumunun verdiği pikler pirolün yüzeyde polimerleştiğini ve kovalent bağlandığını kanıtlar.

Numunelerin detaylı yüksek çözünürlüklü Si2p ve Ti2p XPS (core-level) spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir. Nanoküre-TiO₂ yüzeyinin Si2p kısmi tarama spektrumu incelendiğinde 101,67 eV'da Si-O'den gelen pik görülmüştür[71]. Nanoküre-TiO₂'in yapısında olmadığı halde bu bandın gözlenmesi kullanılan cam malzemeden gelmiş olabilecek Si'dan kaynaklanabilir. Nanoküre-TiO₂-APTS ile yüzeyin fonksiyonlandırılması sonucu çok belirgin gözlenen Si2p kısmi tarama spektrumunda ise 102,48 eV'da Si-O piki gözlenmiştir. Nanoküre-TiO₂/PPy Si2p kısmi tarama spektrumu incelendiğinde 102,34 eV (Si-O) bağlanma enerjisinde yapıya pirolün dahil olmasından dolayı düşük şiddette pik gözlenmiştir

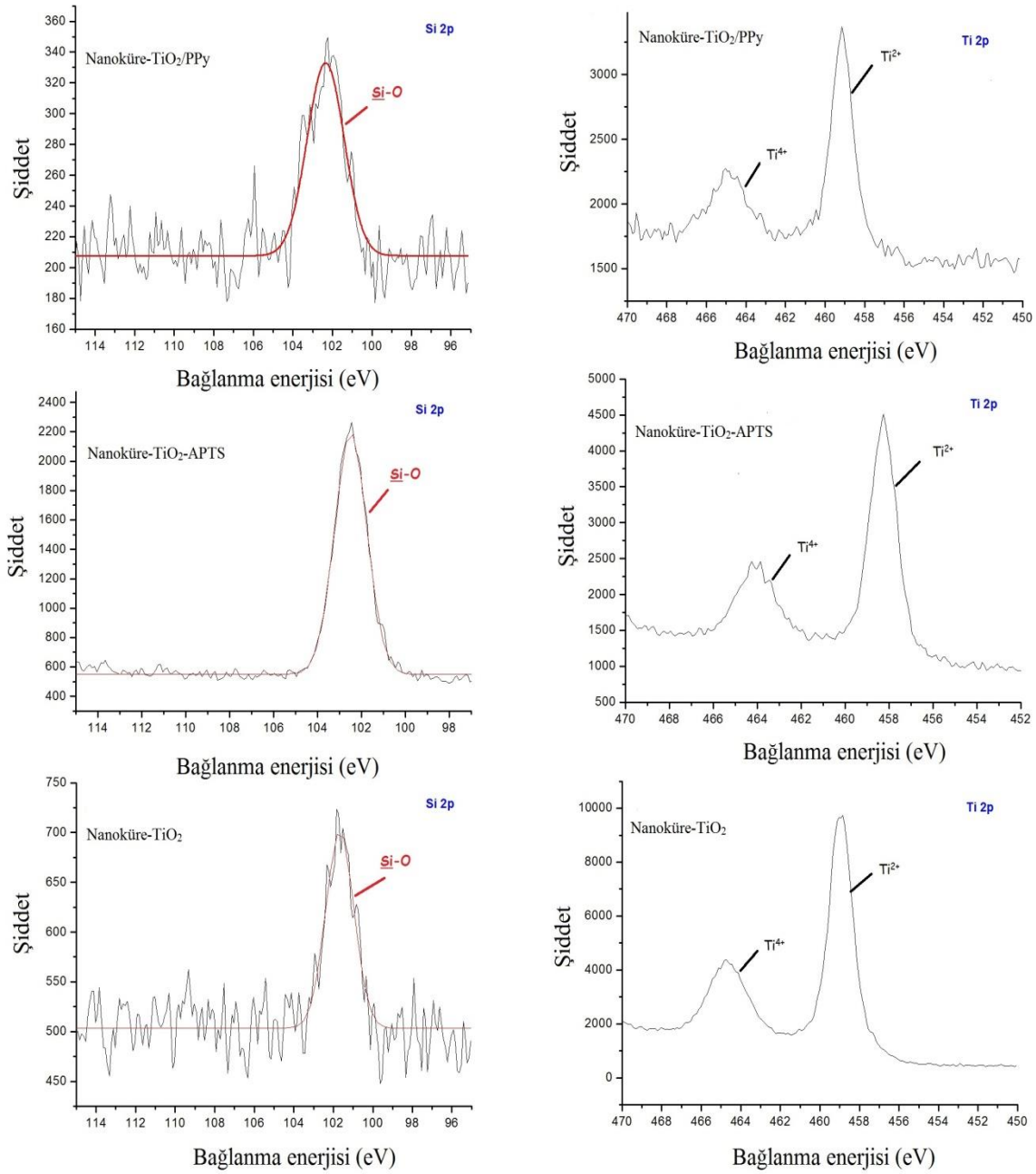
Nanoküre-TiO₂ Ti2p kısmi tarama spektrumu incelendiğinde spesifik olarak 458,5 eV ve 464 eV bağlanma enerjilerindeki pikleri gözlenmiştir[72]. Nanoküre-TiO₂-APTS'de beklenildiği üzere Ti2p kısmi tarama spektrumu 458,2 eV ve 464,2 eV'da tespit edilmiştir. Nanoküre-TiO₂/PPy Ti2p kısmi tarama spektrumu incelendiğinde ise 459,14 eV ve 465,05 eV bağlanma enerjilerinde karakteristik olarak Ti2p_{1/2} ve Ti2p_{3/2} spin-orbital dublet pikleri gözlenmiştir. Nanoküre-TiO₂ yüzeyi organik materyaller ile kaplandıkça Ti2p pik şiddetinde de azalmalar gözlenmiştir.



Şekil 4.4. Nanoküre-TiO₂, nanoküre-TiO₂-APTS, nanoküre-TiO₂/PPy ve PPy örneklerinin XPS spektrumları



Şekil 4.5. Nanoküre-TiO₂, nanoküre-TiO₂-APTS, nanoküre-TiO₂/PPy örneklerin yüksek çözünürlüklü C1s,O1s,N1s XPS spektrumları



Şekil 4.6. Nanoküre-TiO₂, nanoküre-TiO₂-APTS, nanoküre-TiO₂/PPy örneklerin yüksek çözünürlüklü Si2p ve Ti2p XPS spektrumları

4.7. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

Helyum piknometresi kullanılarak yapılan yoğunluk ölçüm sonuçları; nanoküre-TiO₂, nanoküre-TiO₂/PPy ve PPy için sırasıyla 3,8 g/mL, 2,88 g/mL ve 1,48 g/mL olarak belirlenmiştir. Bu yoğunluk değerleri süspansiyonlar hazırlanırken kullanılmıştır.

4.8. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

Resim 4.3.'de sırasıyla verilen (a) Nanoküre-TiO₂ (b) Nanoküre-TiO₂-APTS ve (c) Nanoküre-TiO₂/PPy nanotaneceklerin temas açıları incelendiğinde nanoküre-TiO₂'nin temas açısının 63°, Nanoküre-TiO₂-APTS'nin temas açısının 103° ve Nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozitinin temas açısının ise 40° olarak belirlendi. Nanoküre-TiO₂ ve nanoküre-TiO₂-APTS için gözlenen değerler hidrofilik yüzeyler için uygun olmakla birlikte nanoküre-TiO₂ yapısına PPy kovalent bağ ile bağlandıktan sonra oluşan yapıdan beklenen hidrofobik temas açısı değerleri elde edilememiştir. Bu nedenle bu ölçümler bölümümüzde bulunan temas açısı ölçüm cihazı ile tekrar edilmiş ancak aynı tutarsızlıklarla yine karşılaşmıştır. Literatürde PPy'nin temas açısının film halinde ölçüldüğünde [73] 73° bulunmuş, pellet halde ise 33,7° ölçüldüğü [74] rapor edilmiştir, ancak bizim ölçüm için hazırladığımız pelletlerde her düşen su damlası PPy tarafından absorbe edildiğinden tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememiştir.



Resim 4.3. a) Nanoküre-TiO₂ b) Nanoküre-TiO₂-APTS c) Nanoküre-TiO₂/PPy Temas Açısı Görüntüleri

4.9. Dört Nokta İletkenlik Ölçüm Sonuçları

Numunelerin iletkenlik değerleri Eş. 3.1 kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir. PPy'nin elektrokimyasal sentezinde de iletkenliği $4,0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ olarak rapor edilmiş olup, bizim elde ettiğimiz iletkenlik değeri ile uyum içindedir [75]. Elektroeolojik ölçümlerde nanoküre-TiO₂/PPy nanokompoziti iletkenlik değeri yapısındaki PPy sebebiyle arttığından bu değeri düşürmek için NaOH ile muamele edilerek süspansiyonu hazırlanmıştır. Bunun sonucunda iletkenlik değeri $2,1 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ 'den $3,5 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ değerine düşürülerek elektroeolojik ölçümlere uygun hale getirilmiştir.

Çizelge 4.3. Numunelerin Dört Nokta İletkenlik Ölçüm Değerleri

Numune	İletkenlik (Scm ⁻¹)
Nanoküre-TiO ₂	5,3x10 ⁻⁷
PPy	1,95x10 ⁻⁴
Nanoküre-TiO ₂ /PPy	2,1x10 ⁻⁶
Nanoküre-TiO ₂ /PPy/NaOH	3,5x10 ⁻⁷

4.10. Tanecik Boyutu Ölçüm Sonuçları

Elektroreolojik etkinin tanecikler arası etkileşimlerinden doğduğu, bu etkileşimler sonucunda taneciklerin elektrotlar arasında polarize olarak zincir yapısı oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle elektroreolojik çalışmalarda tanecik büyüklüğü oldukça önemli bir faktördür. Ayrıca literatürde ER aktivite gösteren parçacıkların 0,1 µm ile 100 µm arasında olması gerektiği de rapor edilmiştir [76].

Örneklerin tanecik boyutları dinamik ışık saçılımı yardımıyla ölçülerek elde edilen tanecik boyutu verileri aşağıdaki Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Numunelerin tanecik boyutu

Numune	DLS (nm)	TEM (nm)
Nanoküre-TiO ₂	569	540
Nanoküre TiO ₂ /PPy	743	720
PPy	637	-

Çizelgede görüldüğü gibi sentezlenen malzemelerin tanecik boyutları birbiriyle ve TEM analizlerinden elde edilen ortalama değerlerle uyum içindedir.

4.11. Elektrokinetik Ölçüm Sonuçları

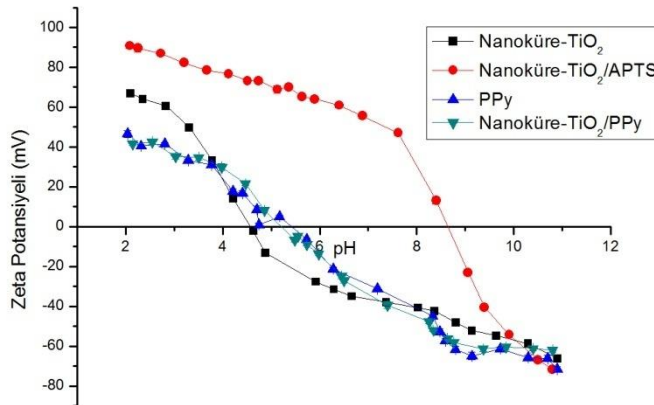
Şekil 4.7’de nanoküre-TiO₂, nanoküre-TiO₂-APTS, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy nin ζ-potansiyeline pH etkisinin grafiği görülmektedir. TiO₂ için ζ-potansiyeli değeri ortamın artan pH değeri ile +66 mV değerinden -66 mV aralığına geçişerek pH 4,58’de izoelektrik noktadan (İEN) geçmiştir. Nanoküre-TiO₂-APTS için ζ-potansiyeli değeri +90 mV’dan -71 mV aralığında geçişerek pH 8,64 te İEN değerine ulaşmıştır. PPy için ζ-potansiyeli değeri +46 mV’dan -71 mV aralığında geçişerek 5,42 pH’da İEN gözlenmiştir. Son olarak nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozit için ζ-potansiyeli değeri +41 mV’dan -62 mV’a geçişerek 5,2 pH’da İEN göstermiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında nanoküre-TiO₂/PPy

nanokompozit başta olmak üzere tüm numunelerin hedeflendiği şekilde $+30\text{mV} \leq \zeta \leq -30\text{mV}$ aralığının oldukça üzerinde ζ -potansiyeli değerlerine sahip olduğu ve kolloidal kararlılıklarının yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5’de nanoküre-TiO₂, nanoküre-TiO₂-APTS, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy’nin izoelektrik noktaları verilmiştir.

Çizelge 4.5. Nanoküre-TiO₂, nanoküre-TiO₂-APTS, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy örneklerin izoelektrik noktaları

Numune	IEN
Nanoküre TiO ₂	4,58
Nanoküre-TiO ₂ -APTS	8,64
PPy	5,42
Nanoküre-TiO ₂ /PPy	5,2



Şekil 4.7. Nanoküre-TiO₂, nanoküre-TiO₂-APTS, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy’nin ζ -potansiyeline pH Etkisi

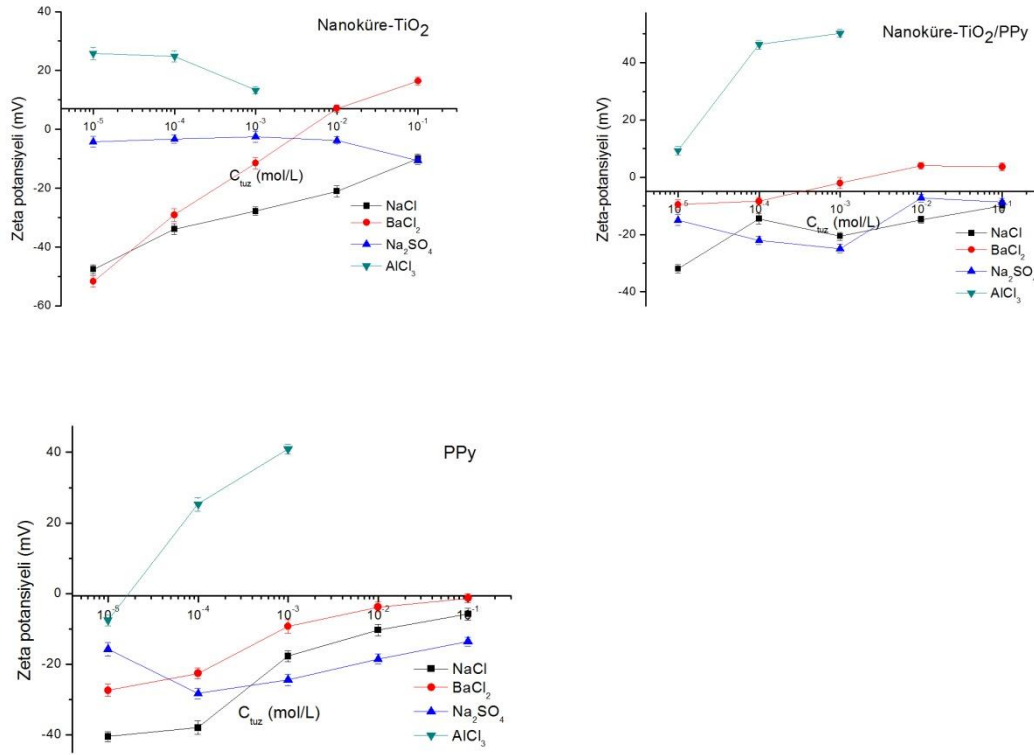
Elektrolit derişiminin ζ -potansiyeli üzerine etkisi : Kolloidal kararlılık ve tanecik yüzey yükü kolloidal sistemler için önemli parametreler arasındadır ve ζ -potansiyeli ölçümleri ile bunlar hakkında bilgi edinilebilir.

Nanoküre-TiO₂, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy hibrit nano malzemelerin ζ -potansiyelleri üzerine çeşitli değerliklerdeki anyonik (NaCl, Na₂SO₄) ve katyonik elektrolitlerin (NaCl, BaCl₂ ve AlCl₃) ve derişimlerinin etkileri elektrokinetik ölçümler ile araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.8’de verilmiştir. Bu elektrolitlerden mono-valent NaCl’nin

derişimindeki artışın genel olarak numunelerin negatif bölgedeki ζ -potansiyellerini daha pozitif bölgeye kaydırđıđı ancak yüzey yükünün yine negatif olduğu gözlendi. Bu elektrolitlerden divalent SO_4^{2-} iyonlarının örneklerin ζ -potansiyeli değeriğini daha negatif bölgeye kaydırđıđı ve yüzey yükünün yine negatif olduğu gözlendi. Di-valent BaCl_2 iyonlarının derişimindeki artış negatif ζ -potansiyeli değeriğinden başlayıp, artan BaCl_2 derişimi ile ζ -potansiyellerini pozitif bölgeye kaydırđıđı, belirli derişimlerden sonra ise numunelerin yüzey yükü işaretlerini değıştirerek pozitif ζ -potansiyelleri gözlenmesine sebep olduğu sonucuna varıldı.

Tri-valent AlCl_3 iyonları yüzey yükü negatif olan örneklerin ζ -potansiyellerini pozitif çevirirken pozitif olanların ζ -potansiyellerini de belirgin bir şekilde daha yüksek pozitif ζ -potansiyeli değeriğine çıkarmıştır. Tri-valent AlCl_3 çözeltisi için, 10^{-5} M derişim üzerinde ve nötral pH civarında çoğu Al^{3+} iyonları hidroksitlerine dönüşür. Hidroliz sonucu pozitif yük değeriğinde düşme meydana gelerek $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ve yüksüz $\text{Al}(\text{OH})_3$ oluşur ve artan pH ile de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ türleri sırası ile ortaya çıkar. Fakat yüksek pH değeriğinde hidroksit çökelmeden önce oluşan bu komplekslerin tanecik yüzeyine adsorbe olabilmek eğilimleri Al^{3+} 'dan oldukça yüksektir ve bu da katı/sıvı ara yüzeyinde belirgin değışimlere neden olur [77].

Sulu çözeltideki taneciklerin yüzey yükünün tersine dönmesi hidroliz olmuş alüminyum iyonu türlerinin dispers olmuş tanecik yüzeylerine spesifik adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır.



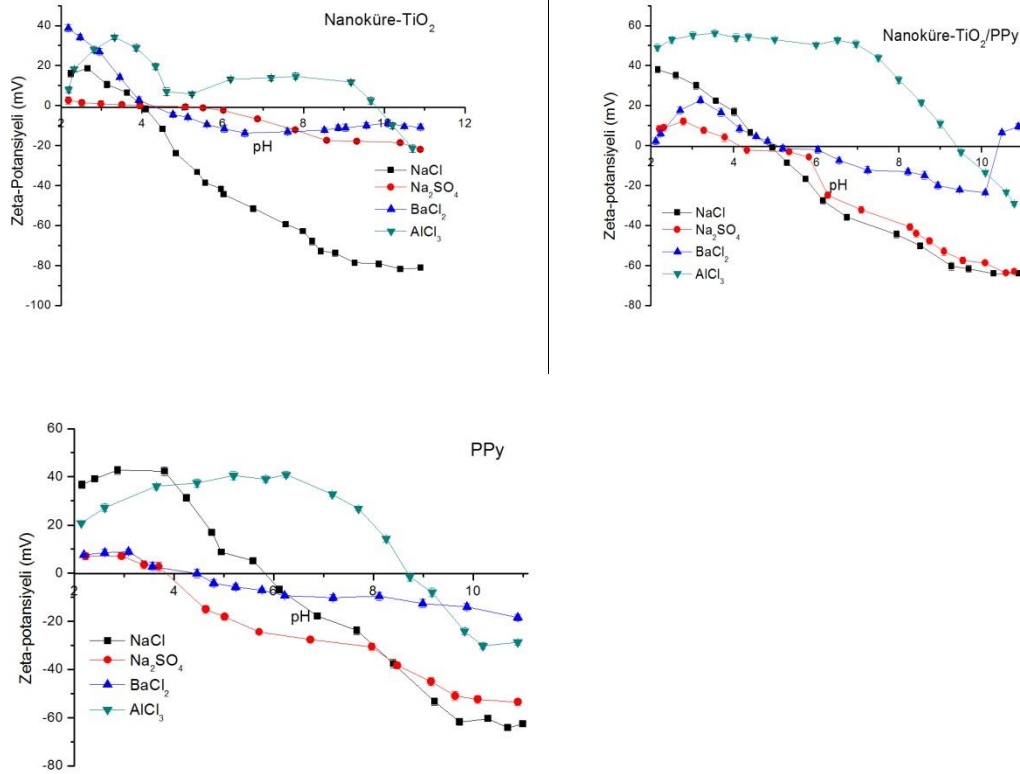
Şekil 4.8. Elektrolit derişimin nanoküre-TiO₂, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy örneklerin ζ -potansiyeli üzerine etkisi (pH=6, T=25°C)

Nanoküre-TiO₂, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy örneklerin ζ -potansiyelleri üzerine pH etkileri sabit elektrolit derişimlerinde (10^{-3} M, NaCl, Na₂SO₄, BaCl₂ ve AlCl₃) araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.8’de verilmiştir. Tüm elektrolitler için pH artışı ile ζ -potansiyellerinin pozitif bölgeden negatif bölgeye kaydığı gözlenmiştir. Bunun sebebi eklenen $-\text{OH}^-$ iyonların yüzeye adsorbe olmasıdır. Fakat elektrolit değeri arttıkça bu etki azalma gösterir. Bunun nedeni di-valent ve tri-valent iyonlarda artan pH ile oluşan türlerden kaynaklanır. BaCl₂ belirli bir pH değerinden sonra ζ -potansiyelini pozitif bölgeye kaydırmıştır. Bu da artan pH ile oluşan $\text{Ba}(\text{OH})^+$ iyonunun yüzeye adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. T. Van Gestel ve ark.larının bir çalışmasında SO_4^{2-} iyonlarının $-\text{Ti}-\text{OH}_2^+$ yüzeyine adsorbe olup asidik pH aralığında daha etkili negatif bir yüzey yükü gösterdiğini rapor etmişlerdir. [78] P. Mikulášek ve ark.ları ise pH 2 ile pH 8 aralığında TiO₂’in NaCl elektroliti etkisiyle ζ -potansiyelinde negatif bölgeye düştüğünü ancak hiç elektrolit olmadığı ve NaCl varlığındaki İEN’leri karşılaştırdığında ζ -potansiyeli değerlerinin hemen hemen aynı olduğu sonucuyla karşılaşmışlardır. Bu durum partikül yüzeyi üzerinde Cl^- ve Na^+ iyonlarının absorpsiyonunun olmadığını göstermektedir. [79]

Çizelge 4.6’de nanoküre-TiO₂, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy örneklerin çeşitli tuzlar varlığında İEN değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.6. Nanoküre-TiO₂, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy örneklerin çeşitli tuzlar varlığında elde edilen İEN değerleri

Numune	Elektrolitler	İEN
TiO ₂	NaCl	4,10
	Na ₂ SO ₄	3,96
	BaCl ₂	4,20
	AlCl ₃	9,90
PPy	NaCl	5,81
	Na ₂ SO ₄	3,95
	BaCl ₂	4,45
	AlCl ₃	8,70
TiO ₂ /PPy	NaCl	4,85
	Na ₂ SO ₄	4,12
	BaCl ₂	5,05
	AlCl ₃	9,47

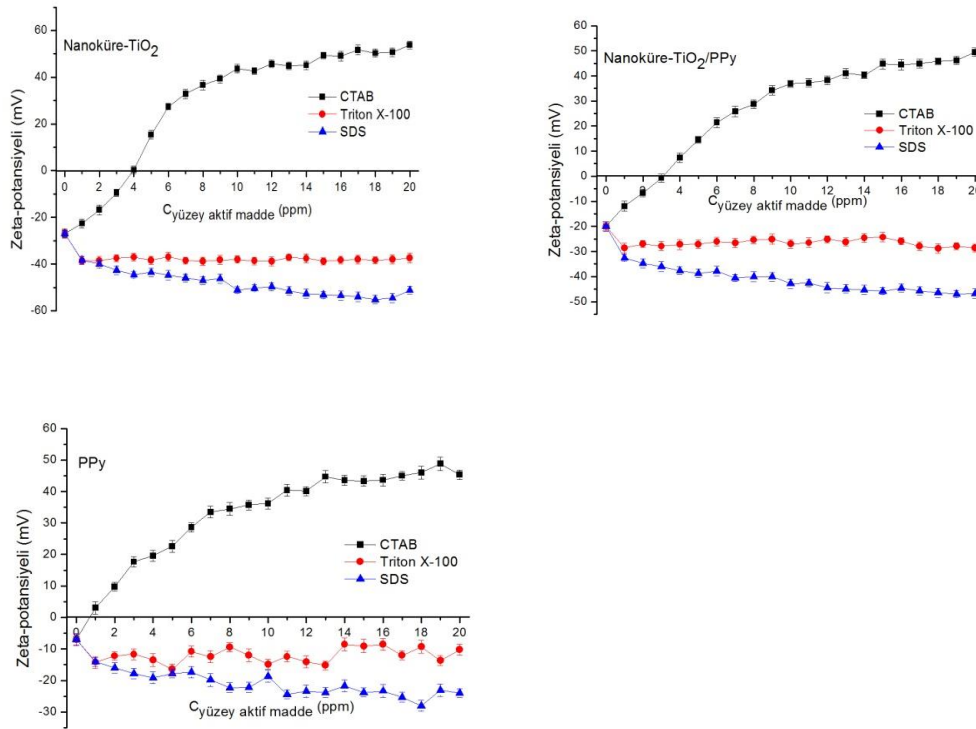


Şekil 4.9. Nanoküre-TiO₂, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy örneklerin çeşitli elektrolitler varlığında ζ -potansiyeli titrasyonu eğrileri ($c_{\text{tuz}}=10^{-3}$ M, $T=25^{\circ}\text{C}$)

Yüzey aktif maddelerin ζ -potansiyeli üzerine etkisi : Nanoküre-TiO₂, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozit örneklerin ζ -potansiyelleri üzerine anyonik (sodyum dodesil

sülfat, SDS), katyonik (setiltrimetil amonyum bromür, CTAB) ve non-iyonik (Triton X-100) yüzey aktif maddelerin etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar topluca Şekil 4.10'da verilmiştir. Nanoküre-TiO₂, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozit malzemeler dispersiyon ortamlarına eklenen anyonik SDS ve katyonik CTAB yüzey aktif maddelerinin etkisi ile ζ -potansiyeli değerlerinin sırasıyla daha negatif ve daha pozitif değerlere kaydığı gözlenirken nötral Triton X-100 yüzey aktif maddesi ilavesiyle dağılmış olan taneciklerin ζ -potansiyeli değerlerinin pek değişmediği belirlenmiştir. Ancak her 3 örnekte de katyonik yüzey aktif madde olan CTAB'ün artan derişimleri ile ζ -potansiyeli değerlerinin daha yüksek voltajda pozitif bölgeye kaydığı tespit edilmiştir. A. Gürses ve ark.larının "Monomer and micellar adsorptions of CTAB onto the clay/water interface" başlıklı çalışmasında düşük denge derişimlerinde CTAB'ün adsorpsiyonunun arttığı ve derişimdeki artışa paralel olarak ζ -potansiyeli değerlerinin pozitif bölgeye doğru kaydığı rapor edilmiştir [80].

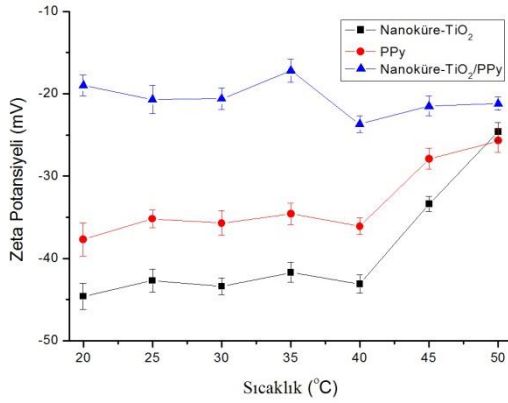
Beklenildiği üzere nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozitin başlangıç ζ -potansiyeli değerinin nanoküre-TiO₂ ve PPy'ün ζ -potansiyeli değerlerinin arasında yer aldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. Nanoküre-TiO₂, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozit örneklerin çeşitli yüzeyaktif maddeler varlığında ζ -potansiyeli titrasyonu eğrileri ($c_{\text{tuz}}=10^{-3}$ M, $T=25^{\circ}\text{C}$)

Sıcaklığın ζ -potansiyeli üzerine etkisi : Sıcaklık kolloidal dispersiyonların kararlılıkları ve çökme hızları üzerinde etkisi olan bir parametredir.

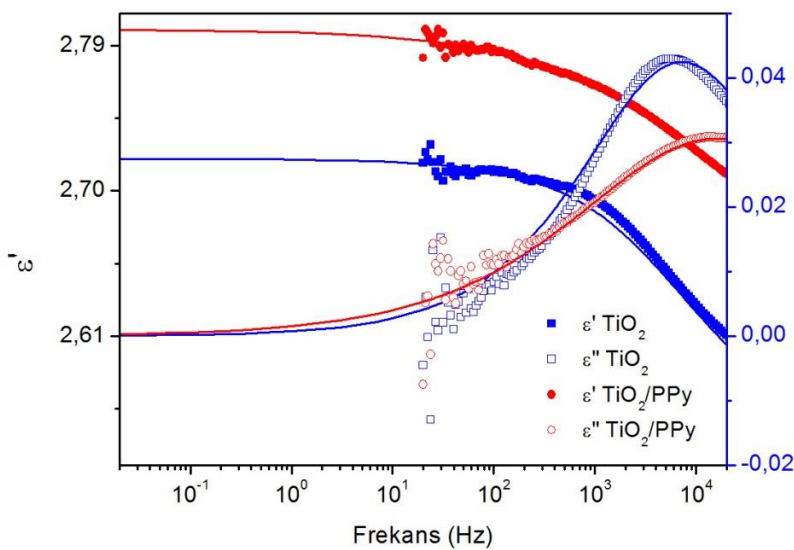
Çalışılan nanoküre-TiO₂, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozit numuneleri için sıcaklığın ζ -potansiyeli üzerine etkisi 10^{-3} M NaCl elektrolit derişiminde elektrokinetik ölçümler ile araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, sıcaklık artışının nanoküre-TiO₂, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozit malzemelerin ζ -potansiyellerinde yüzey yükü değişimine neden olmadığı belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile nanokompozit ve nanoküre-TiO₂’in yüzey yükü değişimi olmazken sadece yaklaşık 40°C ’den sonrasında ζ -potansiyeli değerlerinde artış gözlenmiştir.



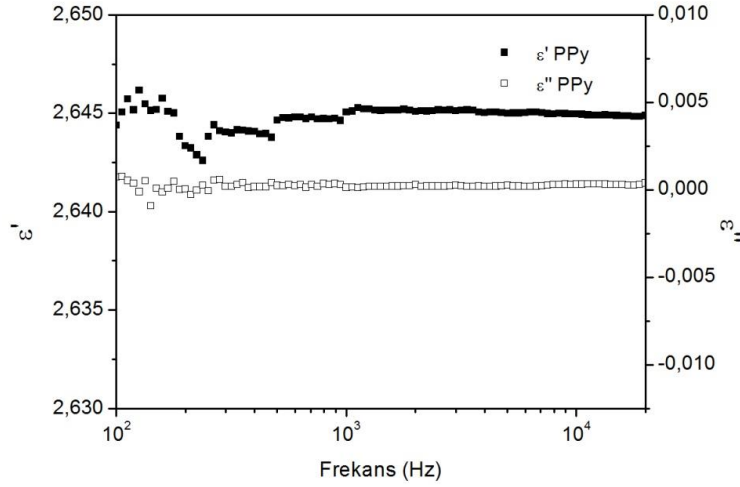
Şekil 4.11. Nanoküre-TiO₂, PPy ve nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozit malzemelerin zeta potansiyeli üzerine sıcaklığın etkisi ($C_{NaCl}=10^{-3}$ M)

4.12. Dielektrik Sabiti Ölçüm Sonuçları

Dielektrik ölçümlere başlamadan önce nanoküre-TiO₂, nanoküre-TiO₂/PPy ve PPy örneklerinden $\phi = \%1,25$ hacim kesrinde SO içinde süspansiyonları hazırlandı. Deneysel olarak elde edilen nanoküre-TiO₂ ve nanoküre-TiO₂/PPy dispersiyonların dielektrik spektrumları Şekil 4.12’de; görülmektedir. Deneysel olarak elde edilen dielektrik spektrumları Cole-Cole eşitliği ile sağlandı ve buradan tespit edilen dielektrik parametreleri (ϵ_0 , ϵ_∞ , $\Delta\epsilon$, λ ve α) Çizelge 4.7’de verildi.



Şekil 4.12. Nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO dispersiyonların dielektrik spektrumları. Düz çizgiler Cole-Cole sağlama eğrilerini göstermektedir ($\phi=\%1,25$)



Şekil 4.13. PPy/SO dispersiyonların dielektrik spektrumu ($\phi = \%1,25$)

Çizelge 4.7. Deneyisel olarak elde edilen dielektrik spektrumlarının Cole-Cole eşitliği ile sağlanması sonucu elde edilen dielektrik parametreleri

Numune($\phi = \%1,25$)	ϵ_0	ϵ_∞	$\Delta\epsilon$	λ (s)	f_{max} (Hz)	α
Nanoküre-TiO ₂	2,723	2,55	0,173	$2,2 \times 10^{-5}$	7575	0,421
Nanoküre-TiO ₂ /PPy	2,800	2,63	0,170	$1,0 \times 10^{-5}$	16666	0,56

Cole-Cole eşitliğindeki parametrelerden ara yüzey polarizasyonun durulma zamanı (λ) ve polarize olabilirlik değerleri ($\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$) genellikle ER akışkanlarda akma verimi ve uygulanan elektrik alan altında kayma gerilimi artışı ile ilişkilendirilir. Durulma zamanı (λ) polarizasyon hızı ile ters orantılıdır. $\Delta\epsilon$ ise tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşim ile ilişkili olan polarizasyon derecesini gösterir [81]. Çizelge 4.7'ye bakıldığında nanoküre-TiO₂ ile nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozitte polarize olabilirlik ($\Delta\epsilon$) değerlerinde deneysel hata sınırları içinde bir değişim gözlenmemektedir. Fakat nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozitin dielektrik sabiti değerleri nanoküre-TiO₂'ye göre daha yüksektir. Bu durum nanokompozitte nanoküre-TiO₂ taneciklerinin iletken PPy ile kaplanması ile iletkenlik ve dielektrik değerlerinde artışa yol açmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca dielektrik spektrumları incelendiğinde nanoküre-TiO₂ belirgin bir durulma piki göstermiştir. $\Delta\epsilon$ değerlerine bakıldığında nanoküre-TiO₂ ve nanoküre-TiO₂/PPy ün yaklaşık olarak aynı değere sahip olması elektrik alan altında her ikisinin de aynı derecede polarize olabileceğine işaret etmektedir. Fakat durulma zamanı değerlerine bakılacak olursa nanokompozitin durulma zamanı nanoküre-TiO₂'den daha düşük elde edilmiştir. Dielektrik kayıp durulma piki, elektrik alan altında uygun polarizasyon tepkisine ve bu

uygun polarizasyon tepkisi de tanecikler arası kararlı etkileşimlere veya dispers taneciklerin zincir yapısı oluşturmaya yol açar [82]. Bu durumda elektoreolojik ölçümlere geçildiğinde, nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozitin uygulanacak dış elektrik alan kuvvetine daha hızlı tepki gösterip daha erken ve daha kararlı fibril yapısı oluşturabileceği beklentisinde bulunulabilir. Bir malzemenin durulma frekansının 10²-10⁵ Hz arasında olması iyi bir ER aktif madde olabileceğini göstermektedir [83,84]. Dielektrik spektrumu (Şekil 4.12) ve Çizelge 4.7’den görüleceği gibi sonuç olarak hem nanoküre-TiO₂ hem de nanoküre-TiO₂/PPy’nin 10²-10⁵ Hz frekans aralığında durulma piki göstermesi iyi birer ER aktif madde olabileceğine işaret etmektedir.

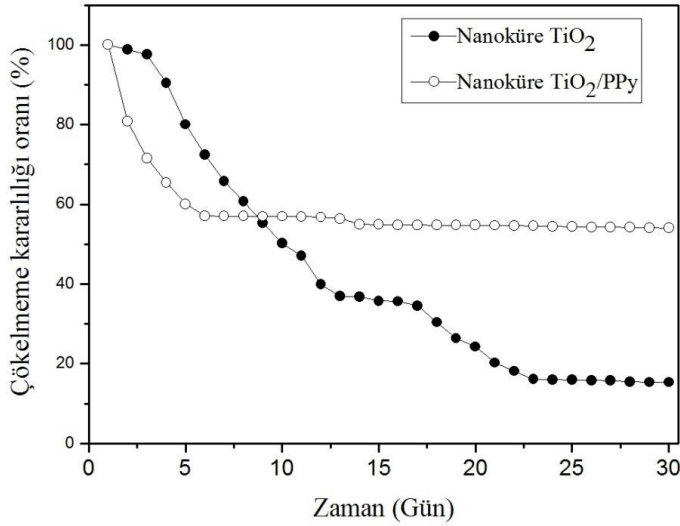
Saf PPy’nin dielektrik analizi ölçüm sonuçlarından (Şekil 4.13), Kumar ve arkadaşlarının da rapor ettiği gibi, minimum bir azalmanın dışında herhangi bir değişim gözlenemediği için ayrı bir grafikte gösterilmiştir [85].

4.13. Çökeltme Kararlılığı Ölçümü Sonuçları

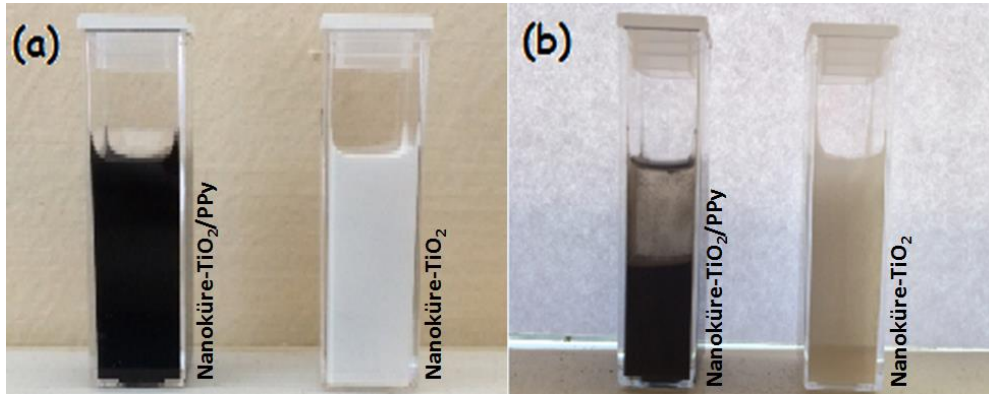
Elektrokinetik ve elektoreolojik çalışmalarda süspansiyonların yer çekimine karşı gösterecekleri kolloidal kararlılıklarının belirlenmesi oldukça önemlidir. Silikon yağı (SO) içerisinde en yüksek hacim kesri olan $\phi = \%5$ de nanoküre-TiO₂ ve nanoküre-TiO₂/PPy örnekleri hazırlanmıştır. 25°C oda sıcaklığında 30 gün süreyle bekletilen örneklerin çökeltme kararlılıkları oranı (ÇKO) Bölüm 3.2.17’de açıklandığı gibi Eşitlik 3.8 yardımıyla hesaplanmıştır. Çökelmenin ilk görüldüğü an süspansiyonun kolloidal kararsızlığının başladığı an olarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.14.’de verilmiştir. Nanoküre-TiO₂’in 30. gün sonunda ÇKO değeri yaklaşık %15 iken nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozitin ÇKO değeri yaklaşık %54’tür. Bu da sentezlenen nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozitin nanoküre-TiO₂’e göre kolloidal olarak hedeflendiği şekilde daha kararlı olduğunu ve yer çekimine karşı daha fazla dirençli olduğunu gösterir. (Resim 4.4)

Kolloidal kararlılığa etki eden faktörler arasında dağılan faz ile dağıtıcı faz arasındaki yoğunluk farkı öne çıkmaktadır. SO’nun yoğunluğu $\rho_{SO}=0,97 \text{ gcm}^{-3}$ olduğundan PPy içeren nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozitin çökeltme kararlılıkları beklenildiği gibi daha yüksek bulunmuştur. Nanoküre-TiO₂ ve nanoküre-TiO₂/PPy’nin yoğunlukları birbirlerine yakın olduğu halde nanokompozitte yapıya giren PPy tanecik yüzeyindeki iyon şiddetini

artırır ve iyonik şiddet arttıkça tanecikler bir araya gelerek topaklanamaz ve sonuçta süspansiyonun çökmesine engel olur. Bu da çökelmemeye kararlılığının artmasına neden olup, ticari ve endüstriyel anlamda istenilen bir sonuçtur. Benzer sonuçlar montmorillonite/titania nanokompozit sistemi için de literatürde rapor edilmiştir [86].



Şekil 4.14. Çökelmemeye kararlılığı üzerine dağılan faz türünün etkisi ($\phi = \%5$, $T=25^{\circ}\text{C}$)



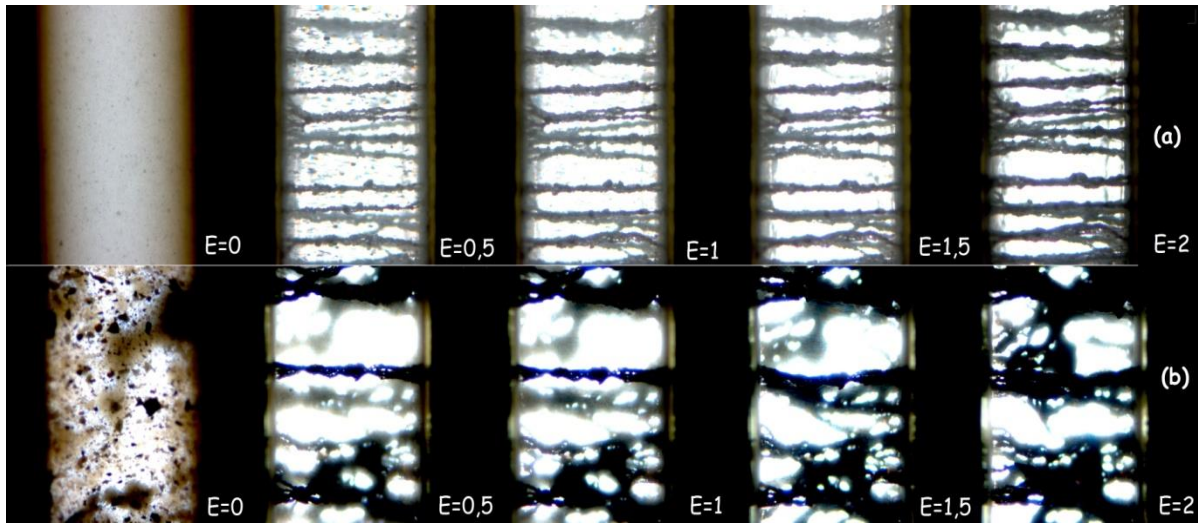
Resim 4.4. Çökelmemeye kararlılığı tayininde hazırlanan süspansiyonların a) 1. b) 30. gün sonundaki görüntüsü

4.14. Elektrik Alan Altında Optik Mikroskop Ölçümü Sonuçları

Sentezlenen nanoküre-TiO₂ ve nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozit örneklerinin SO içinde hazırlanan süspansiyon sistemlerinin uygulanan farklı elektrik alan kuvvetlerinde ($E=0-2$

kV/mm) optik mikroskop görüntüleri alınmış ve elde edilen sonuçlar Resim 4.5’de verilmiştir.

Malzemelerin gösterdiği davranışlar birbirine benzer olup, başlangıçta ($E=0$ iken) partiküller SO içinde dağınık halde gözlenirken, elektrik alanın 0,5 kV/mm’lik artışlarla uygulanmasıyla nanopartiküller plakalar arasında bir araya gelerek fibril yapılar oluşturmuşlardır. Uygulanan elektrik alan kuvveti arttıkça oluşan fibrillerin biraz daha kalınlaşarak birbirlerine yaklaştığı görülmektedir. Nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozitinde yapıdaki PPy zincirleri sebebiyle elektrik alan kuvvetiyle partiküllerin oluşturduğu fibriller daha kalın ve belirgin olarak gözlenmiştir. Benzer çalışmalarda da ER malzemelerin elektrik alan altında nasıl davrandığını gözlenmiş ve rapor edilmiştir. Aynı şekilde elektrik alan kuvveti etkisiyle partiküllerin yönlendirilerek dipol-dipol ve katı partiküllerin elektriksel etkisiyle yönlennemelerinin olduğu rapor edilmiştir [87].



Resim 4.5. a) Nanoküre TiO₂/SO ve b) nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyon sistemlerinin farklı elektrik alan kuvvetlerinde optik mikroskop görüntüleri

4.15. Elektoreolojik Ölçüm Sonuçları

Sentezlenen nanoküre-TiO₂ ve nanoküre-TiO₂/PPy numunelerden SO içerisinde farklı hacim kesirlerinde (ϕ =% 0,625; 1,25; 2,5; 5,0) hazırlanan süspansiyonlar kullanılarak ER davranışı üzerine farklı parametrelerin etkisi Thermo-Haake RS 600 elektoreometre kullanılarak 35 mm paralel plaka elektrotlar arasında gerçekleştirildi. Bu farklı parametrelerden edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla açıklanarak tartışıldı ve literatür ile

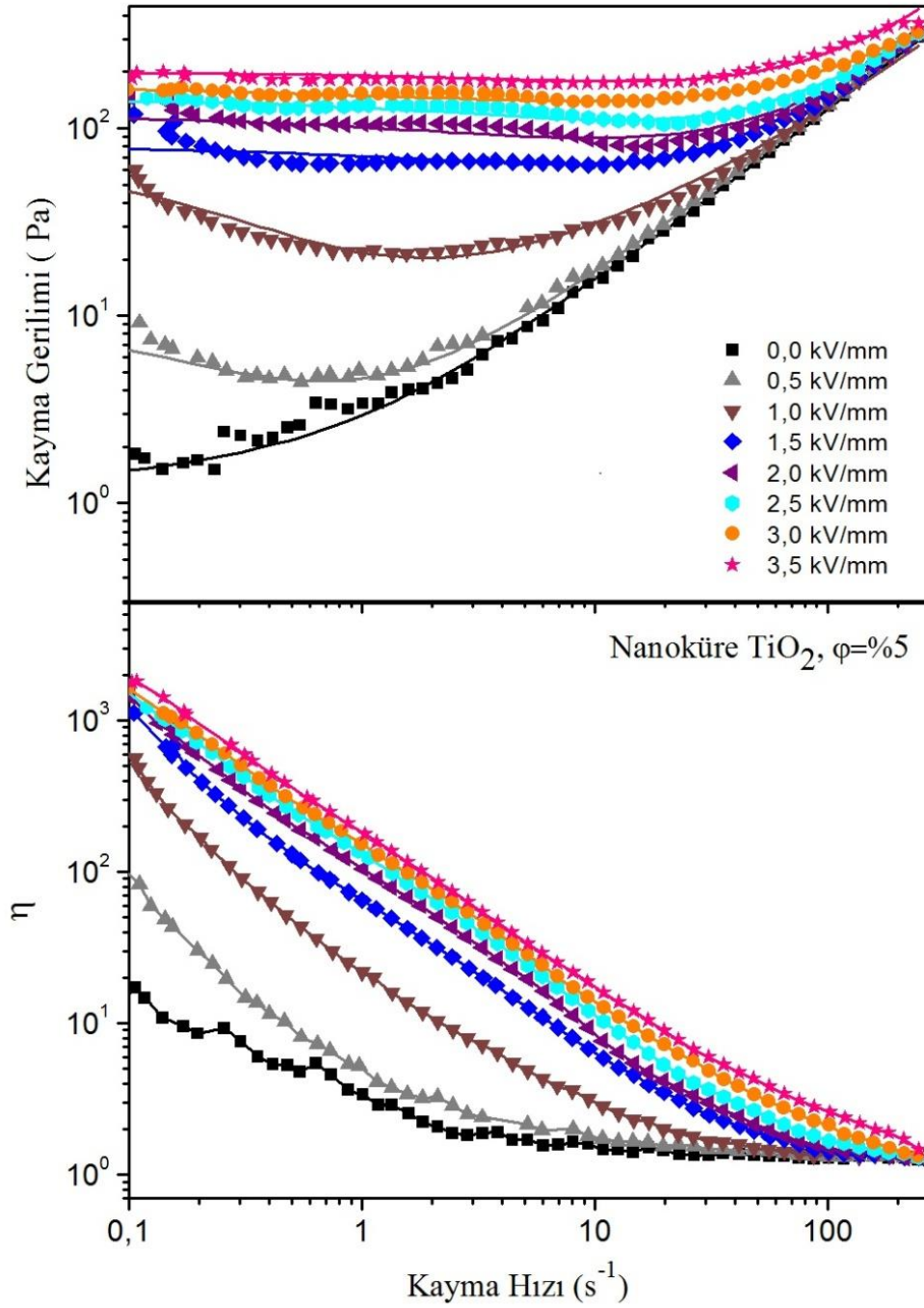
kıyaslandı. Ölçümler aksi belirtilmediği müddetçe kayma hızı kontrollü (CR modunda) yapıldı.

Kayma Hızının Kayma Gerilimi ve Viskozite Üzerine Etkisi : Nanoküre-TiO₂ ve nanoküre-TiO₂/PPy nanokompozitin %5 hacim kesrinde SO ile hazırlanan süspansiyonlarında farklı elektrik alan kuvvetleri altında kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'de verilmiştir. Grafikler Bölüm 3.2.17'de açıklandığı üzere Eş. 3.4'e göre Cheng Hai Hong and Hyoungh Jin Choi (CCJ) sağlama eğrileriyle birlikte çizilmiştir [56]. Şekil 4.15 ve 4.16'den görüldüğü gibi, artan kayma hızı değerleriyle kayma geriliminde gözlenen değişim hem nanoküre-TiO₂/SO hem de nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyon sistemlerinin Newtonian olmayan kayma incelenmesi türünden akış davranışı gösterdiği yönündedir.

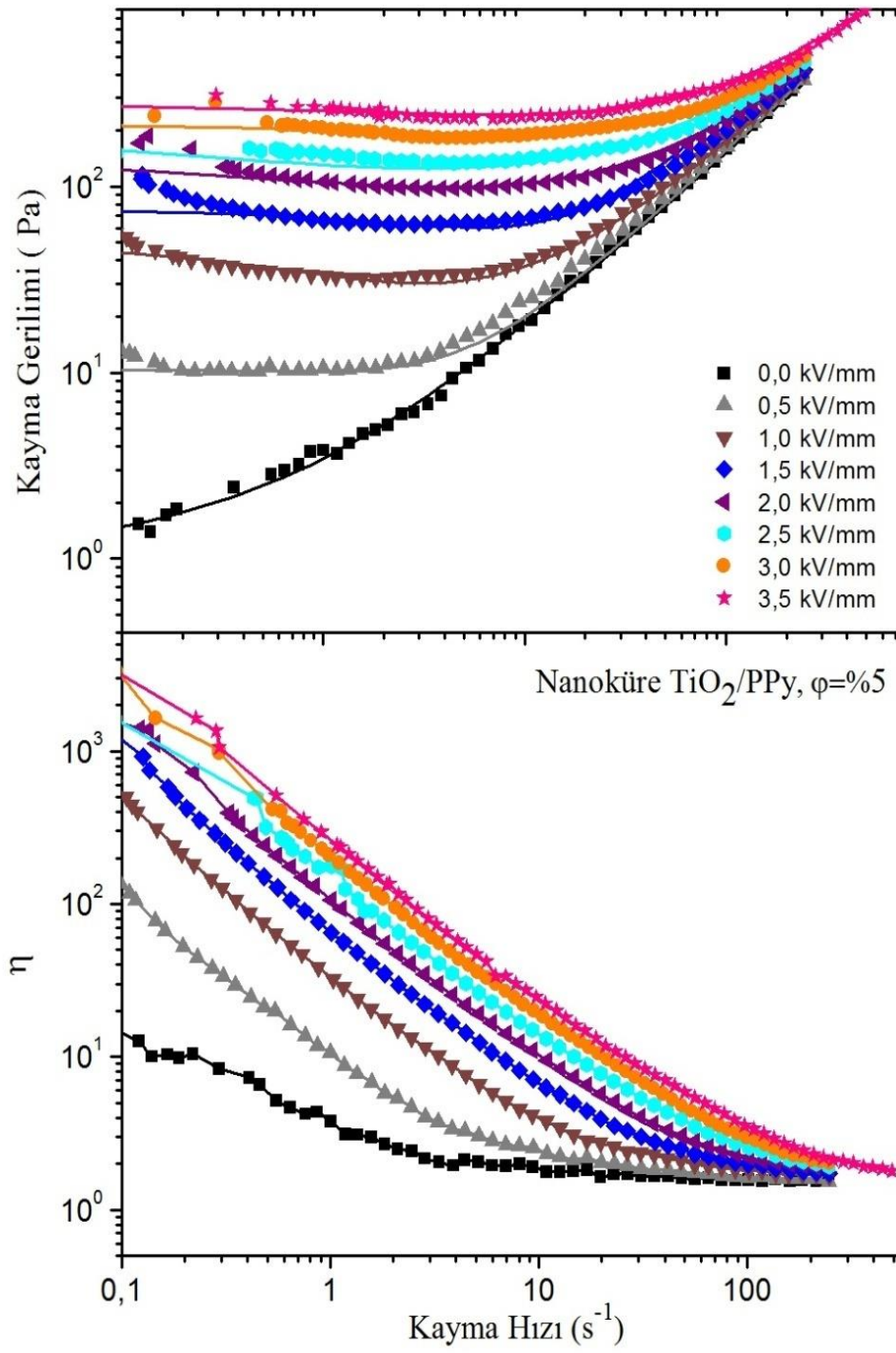
Elektroreolojik akışkanlar 0,1-100 s⁻¹ kayma hızı aralığında iyi reolojik özellik gösteren sıvılardır [88]. Bizim yaptığımız çalışmada da grafiklerden görüldüğü gibi bu kayma hızı aralıklarında süspansiyonların teorik beklentilere uygun reolojik özellik gösterdiği görülmektedir.

Elektroreolojik sıvıların $E \neq 0$ kV/mm ve $E = 0$ kV/mm durumları için katımsı-sıvımsı geçişi nedeniyle elektrik alan kuvveti altında akma geriliminin değişimini izleyip ER aktivitesini belirlemek önemlidir [89]. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'de görüldüğü gibi nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyon sistemleri için artan elektrik alan kuvveti ve artan derişim ile kayma geriliminde bir artış gözlenmiştir. Ayrıca nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyonun farklı hacim kesrinde ($\phi = 0,625-5$) artan elektrik alan kuvveti ile akma geriliminde gözlenen değişimler sırasıyla Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de görülmektedir. Grafiklerden görüldüğü üzere elektrik alan kuvveti arttıkça artan hacim kesriyle de doğru orantılı olarak akma gerilimi değerleri de artmıştır. Ayrıca Şekil 4.19'de nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyonlarının tanecik hacim kesrinin akma gerilimine etkisi incelenmiş ve $\phi = 5$ ve $E = 3,5$ kV/mm değerlerinde nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemleri için sırasıyla $\tau_{y(\text{nanoküre-TiO}_2/\text{SO})} = 200$ Pa ve $\tau_{y(\text{nanoküre-TiO}_2/\text{PPy/SO})} = 280$ Pa değerine ulaşılmıştır. Nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyonunun akma gerilimi değerinin nanoküre-TiO₂/SO süspansiyonuna kıyasla daha yüksek çıkması çalışmanın amaçlarından bir tanesine ulaştığını göstermektedir. Akma gerilimi Bingham türü akışta malzemenin başlangıçta uygulanması gereken gerilimi ifade eder. Buna bağlı olarak elektroreometre kullanılarak yapılan bundan sonraki tüm ölçümlerinde örneklerin $\phi = 5$ hacim kesrinde çalışılmıştır. Kayma hızının kayma gerilimi ve viskozite üzerine etkisi incelenirken bu kısımda sadece

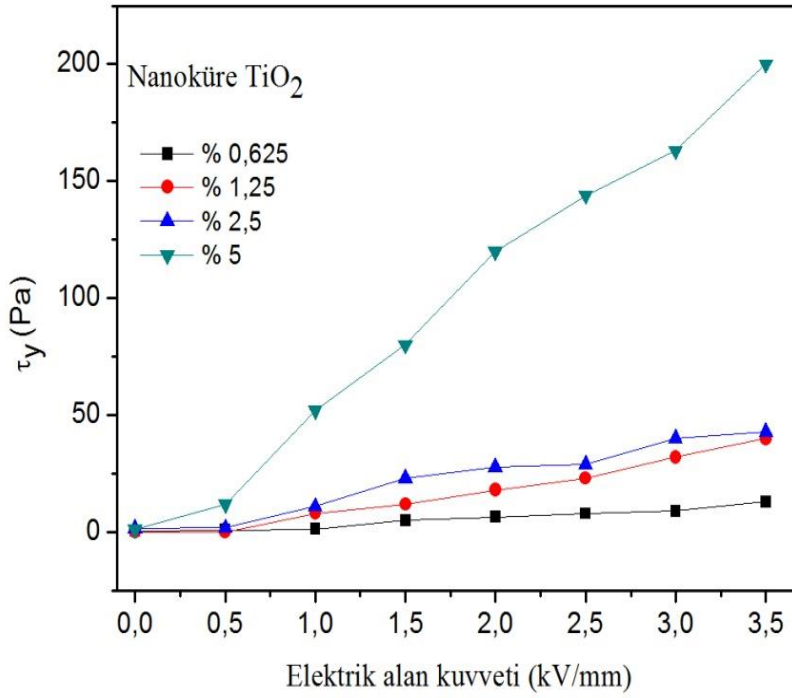
$\phi=5\%$ hacim kesrinde analiz sonuçları verilmiş olup $\phi = \% 0,625; 1,25; 2,5$ hacim kesirlerinde elde edilen analiz sonuçları ise ekte verilmiştir.



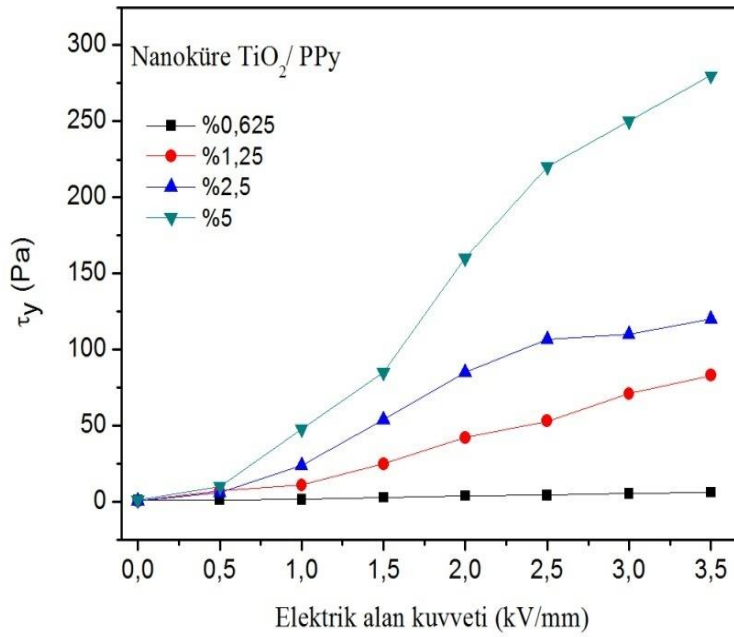
Şekil 4.15. Nanoküre-TiO₂/SO sistemi için viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi ($\phi = 5\%$, $T = 25^\circ\text{C}$)



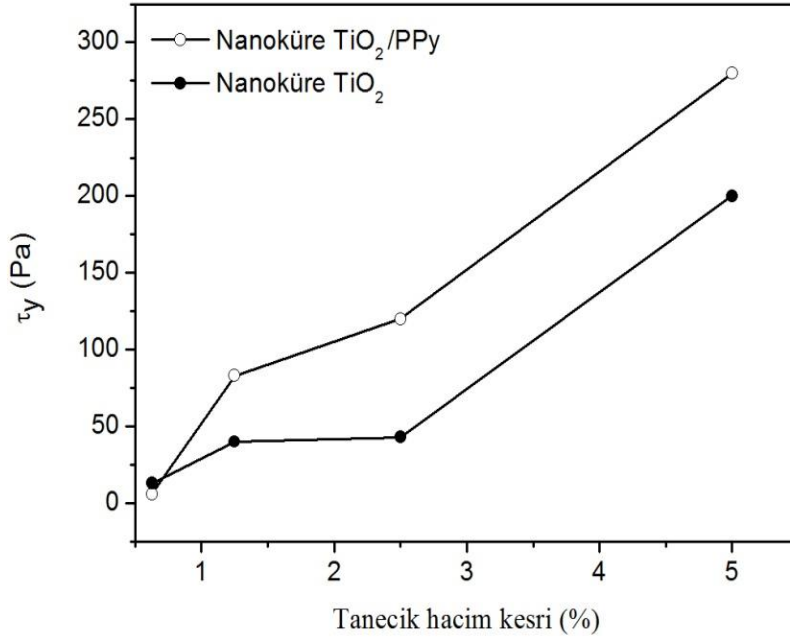
Şekil 4.16. Nanoküre- $TiO_2/PPy/SO$ sistemi için viskozite ve kayma geriliminin kayma hızı ile değişimi ($\phi = 5\%$, $T = 25^\circ C$)



Şekil 4.17. Nanoküre-TiO₂/SO sistemi için akma geriliminin elektrik alan kuvveti ile değişimi ($\phi = \%5$, $T = 25^\circ\text{C}$)



Şekil 4.18. Nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemi için akma geriliminin elektrik alan kuvveti ile değişimi ($\phi = \%5$, $T = 25^\circ\text{C}$)



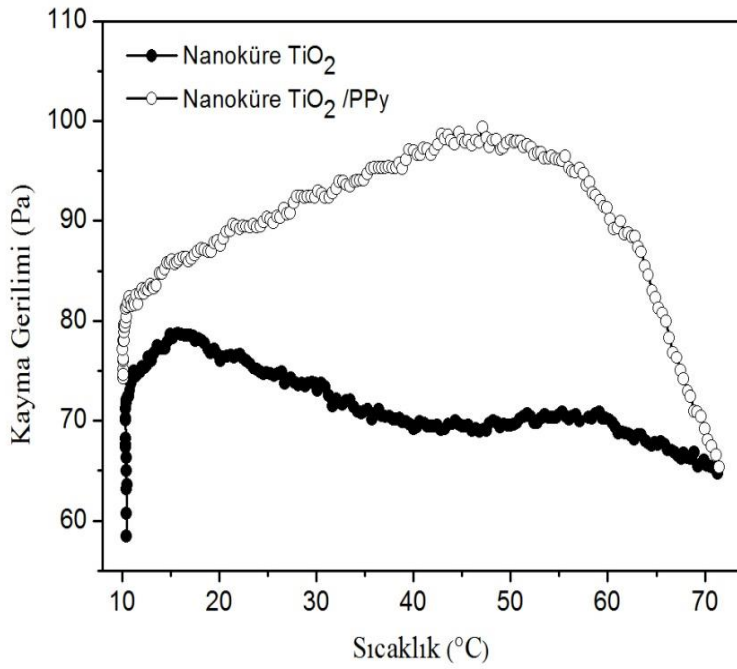
Şekil 4.19. Nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemleri için akma geriliminin tanecik hacim kesri ile değişimi (T = 25°C)

Kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi : Sıcaklık etkisi ER aktiviteyi etkileyen önemli parametrelerden biridir. Sıcaklık ER akışkanlar için polarizasyon etkisini değiştirebilir. Ayrıca sıcaklığa bağlı olan iletkenlik ve dielektrik sabiti de değişebilir. Bu değerlerin azalması ER aktivitenin azalmasına neden olur. Öte yandan sıcaklık arttıkça Brown hareketleri artar ve taneciklerin lif yapısı zayıf hale gelerek ER etkiyi azaltır.

Yüksek sıcaklıklarda ER akışkanların güç kaybına uğrayıp uğramadığını araştırmak amacıyla nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyon sistemlerinin kayma gerilimlerinin sabit koşullardaki ($E=2$ kV/mm, $\phi=2,5$, $\dot{\gamma}=1,0s^{-1}$) sıcaklık artışı ile değişimi Şekil 4.20’de verilmiştir. Şekil 4.20 incelendiğinde nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyon sistemlerinde artan sıcaklık ile kayma gerilimlerinde farklı davranışlar gözlenmiştir. Nanoküre-TiO₂ için yaklaşık 15°C’den sonra kayma geriliminde bir azalma gözlenmiş olup 10-70°C arasında $\Delta\tau_{T10-T70}=8$ Pa değerine karşılık gelen bir güç kaybının olduğu belirlenmiştir. Nanoküre-TiO₂/PPy/SO nanokompozitine ait grafik incelendiğinde yaklaşık 50 °C’ye kadar kayma geriliminde düzenli bir artış ile güç kazancı gözlenip daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında güç kaybının yaşandığı ve 10-70 °C arasında $\Delta\tau_{T10-T70}= 17$ Pa değerine karşılık gelen bir güç kaybının olduğu tespit edilmiştir.

Viswanathan ve ark.ları sıcaklığın etkisini farklı sıcaklıklarda kayma hızına karşı kayma gerilimini belirleyerek incelemişler ve sıcaklık arttıkça kayma geriliminde gözlenen azalmadan malzemenin Newtonian olmayan davranış gösterdiğine ayrı bir kanıt olarak öngörmüşlerdir [89]. Ayrıca sıcaklık arttıkça artan ER aktivitenin yapısında absorbe olmuş dahi olsa nem bulunduran sistemler için elektriksel çift tabaka polarizasyonundan kaynaklandığı rapor edilmiştir [90].

Bu yorumlardan yola çıkarak nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyon sistemindeki kayma gerilimindeki artış yapıda kalmış olabilecek H₂O molekülleri nedeniyle yüksek sıcaklıklarda oluşabilen elektriksel çift tabakanın polarizasyonundan kaynaklandığı düşünülebilir.

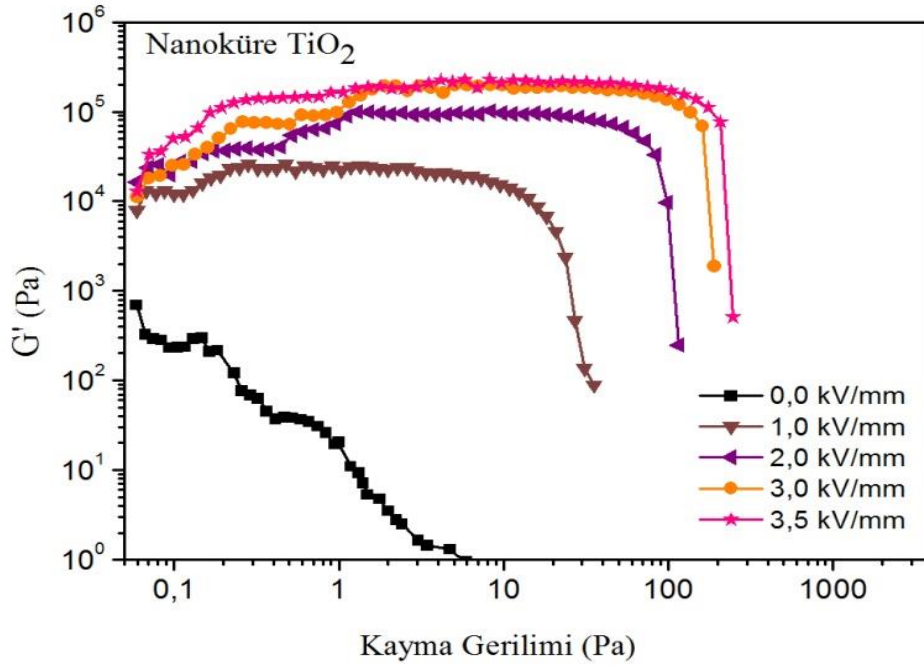


Şekil 4.20. Nanoküre-TiO₂/SO, nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemleri için kayma gerilimi üzerine sıcaklığın etkisi ($\phi = \% 2,5$, $E = 2 \text{ kV/mm}$, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$)

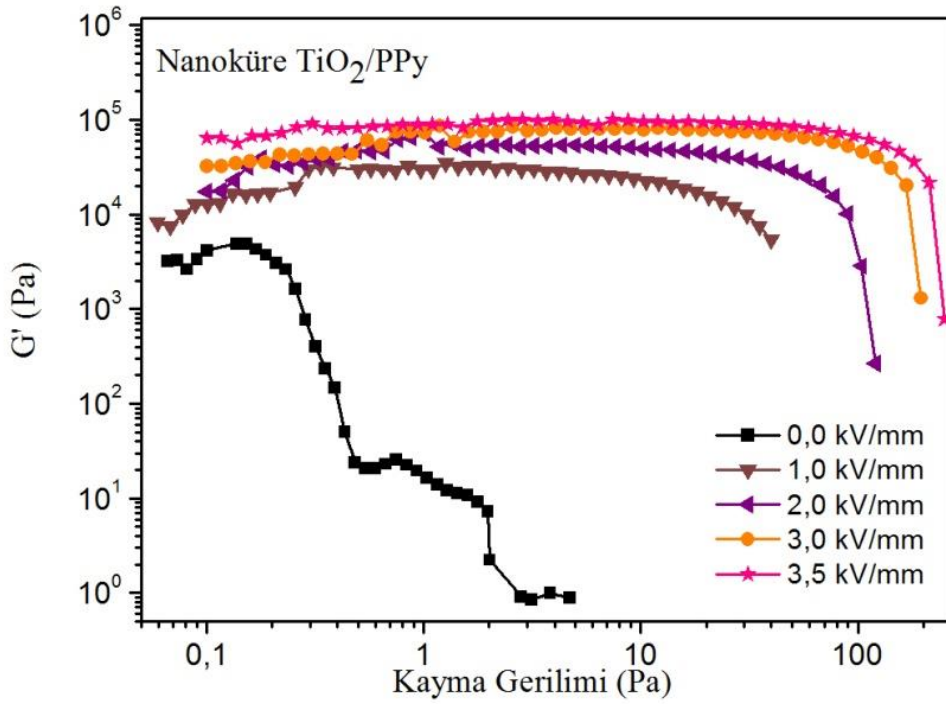
Elastik modül üzerine kayma gerilimi etkisi : Malzemelerin elastik modülüne kayma geriliminin etkisini bulmadaki en önemli nedenlerden biri; malzemelerin artan kayma gerilimi ile elastiklik modülünün doğrusal olarak değiştiği kayma gerilimi değerinin belirlenmesi ve bu değerde frekans taramasının yapılacak olmasıdır. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilen nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemleri için farklı elektrik alan kuvvetlerinde kaydedilen kayma gerilimi-elastiklik modülü (τ -G') grafiğinden doğrusal değişimin gözlemlendiği kayma gerilim değerleri belirlenmiştir.

Artan kayma gerilimi ile nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemleri benzer davranışlar göstermiştir. Her iki süspansiyonda da uygulanan elektrik alan ile malzemelerin elastiklik modülünde başlangıçta biraz artış, sonrasında sabit kalma ve kayma gerilimi daha yüksek değerlere çıktıkça azalma gözlenmiştir. Belirli bir kayma gerilimi değerinden sonra malzemenin akma gerilimi değerine kadar elektrik alan kuvveti etkisiyle oluşmuş olan zincir yapısını korunmuş ve bu gerilim değerinden sonra zincirler arası polarizasyonun ortadan kalkarak zincir yapısının bozulup malzemenin akmaya başladığı tespit edilmiştir. Elde edilen doğrusal bölgede nanoküre-TiO₂/SO sistemi için τ değerleri sırasıyla $\tau_{E=0}=0,08$ Pa, $\tau_{E=1}=1$ Pa, $\tau_{E=2}=4$ Pa, $\tau_{E=3}=15$ Pa ve $\tau_{E=3,5}=23$ Pa; nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemi için ise τ değerleri sırasıyla $\tau_{E=0}=0,07$ Pa, $\tau_{E=1}=1$ Pa, $\tau_{E=2}=5$ Pa, $\tau_{E=3}=14$ Pa ve $\tau_{E=3,5}=15$ Pa olarak belirlenmiş ve ardından bu değerlerde frekans taraması yapılmıştır. Literatürde TiO₂’e sodyum poliakrilat’ın etkisini incelemek üzere τ -G' reolojik analizinden yararlanılmış ve bizim çalışmamıza benzer davranışlar gösterdiği rapor edilmiştir [91].

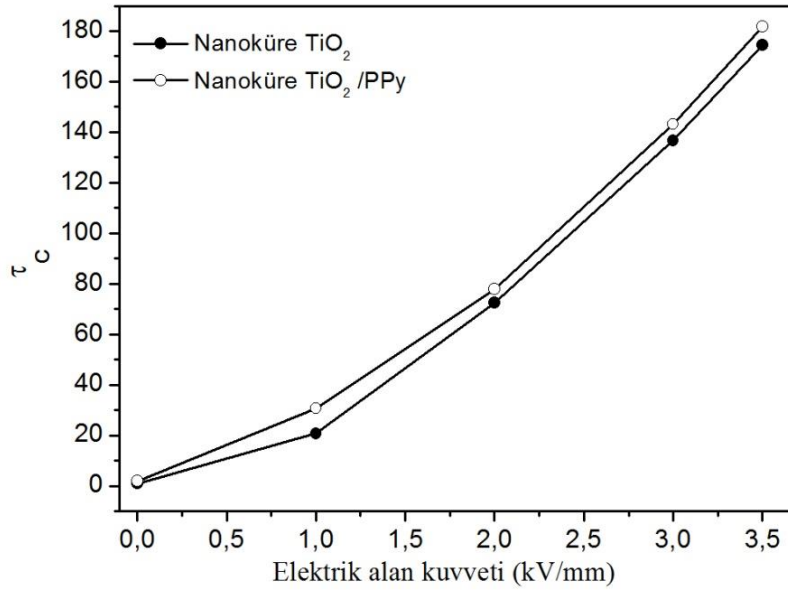
Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’den yola çıkılarak, artan kayma geriliminde gözlenen akma değerleri kullanılarak kritik kayma gerilimi (τ_c) değerleri hesaplanmış ve elde edilen veriler nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemleri için elektrik alan kuvvetlerine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.23). Bu grafikte de artan elektrik alan kuvveti ile nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyon sisteminin nanoküre-TiO₂/SO dan daha yüksek kayma gerilimi değerlerinde akma gerilimi (yield stres) gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.21. Nanoküre- TiO_2 /SO sistemi için elastik modülün (G') kayma gerilimi ile değişimi ($\phi = \%5$, $T = 25^\circ\text{C}$)



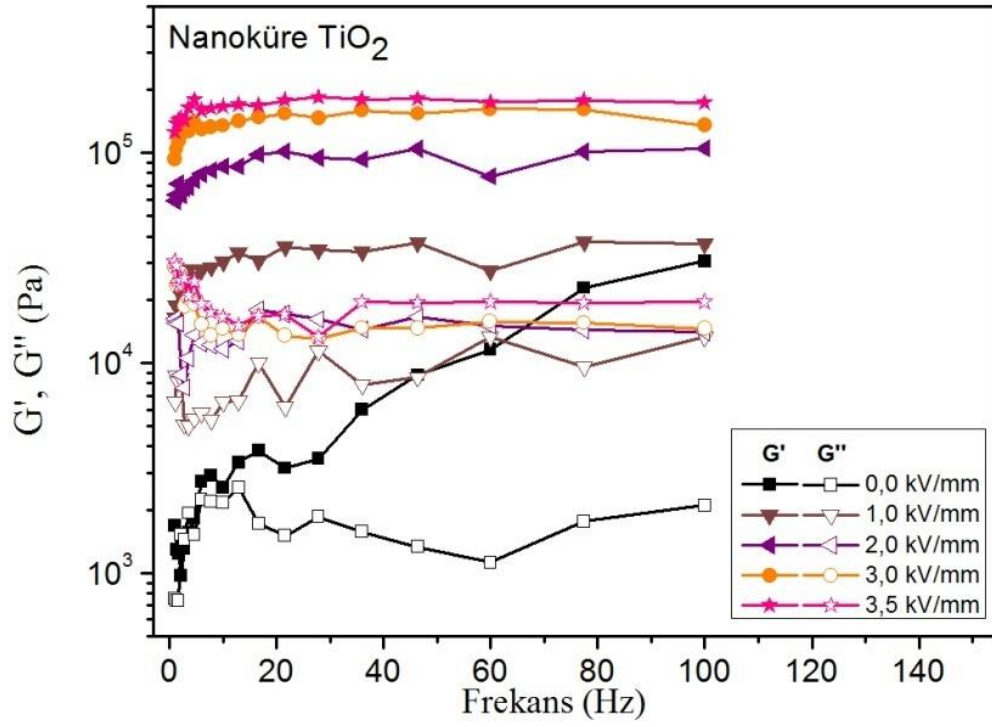
Şekil 4.22. Nanoküre- TiO_2 /PPy/SO sistemi için elastik modülün (G') kayma gerilimi ile değişimi ($\phi = \%5$, $T = 25^\circ\text{C}$)



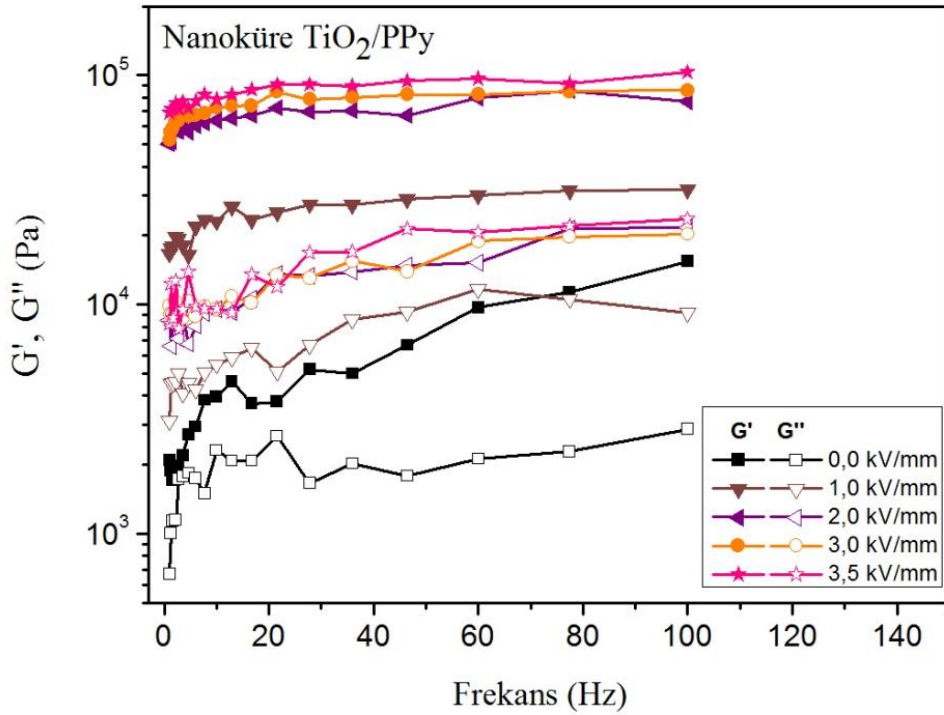
Şekil 4.23. Nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemi için kritik kayma geriliminin (τ_c) elektrik alan kuvveti değişimi ($\phi = \%5$, $T=25^\circ\text{C}$)

Elastik modül üzerine frekansın etkisi :_ER akışkanların titreşim sönümlenme ve dinamik viskoelastik özelliklerini belirlemede frekansın elastik modüle etkisi önemli bir faktördür. Nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemleri için farklı elektrik alan kuvvetlerinde $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ ve $\phi=\%5$ hacim kesrinde bir seri ölçüm yapılarak frekansın elastik modüle etkisi sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de gösterilmiştir.

Nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyon sistemlerinin grafikleri incelendiğinde frekans arttıkça her bir elektrik alan kuvvetinde elastik ve kayıp (viskoz) modül değerlerinde öncelikle ani bir artış ve devamında da sabit kaldığı gözlenmiştir. Benzer davranışlar literatürde TiO₂ için de rapor edilmiştir [92]. Ayrıca yaptığımız deneylerde $f = 0-100 \text{ s}^{-1}$ frekans aralığında $G'>G''$ olduğu gözlenmiştir. Bu da malzemelerin elastik karakterinin daha baskın olduğunu belirtir [93]. Genellikle kararlı dispersiyonlar moleküller arası etkileşim kuvvetleriyle üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturur ve frekans arttıkça hafif bir artışa sebep olur ($G'>G''$) [94,95]. Bu sonuçlardan yola çıkarak sentezlenen nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemlerinin yüksek frekans değerlerinde tez çalışmasında hedeflendiği gibi titreşim sönümlenme özelliği gösterdiği tespit edilmiştir.

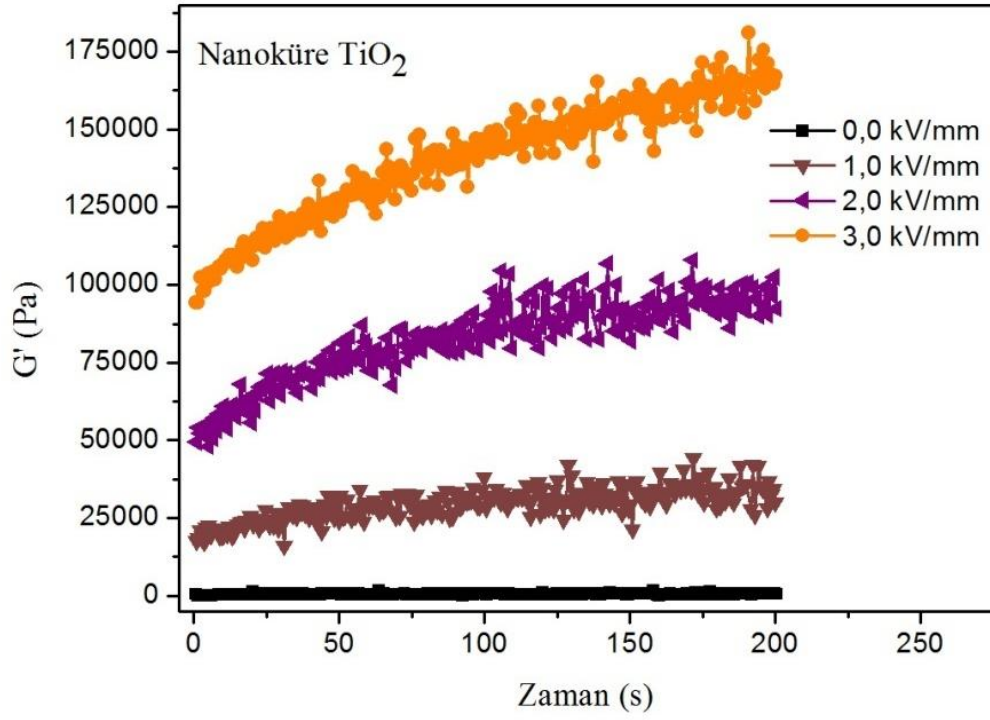


Şekil 4.24. Nanoküre-TiO₂/SO sistemi için elastik (G') ve kayıp modülünün (G'') frekans ile değişimi, ($\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $\phi = \%5$, $T=25^\circ\text{C}$)

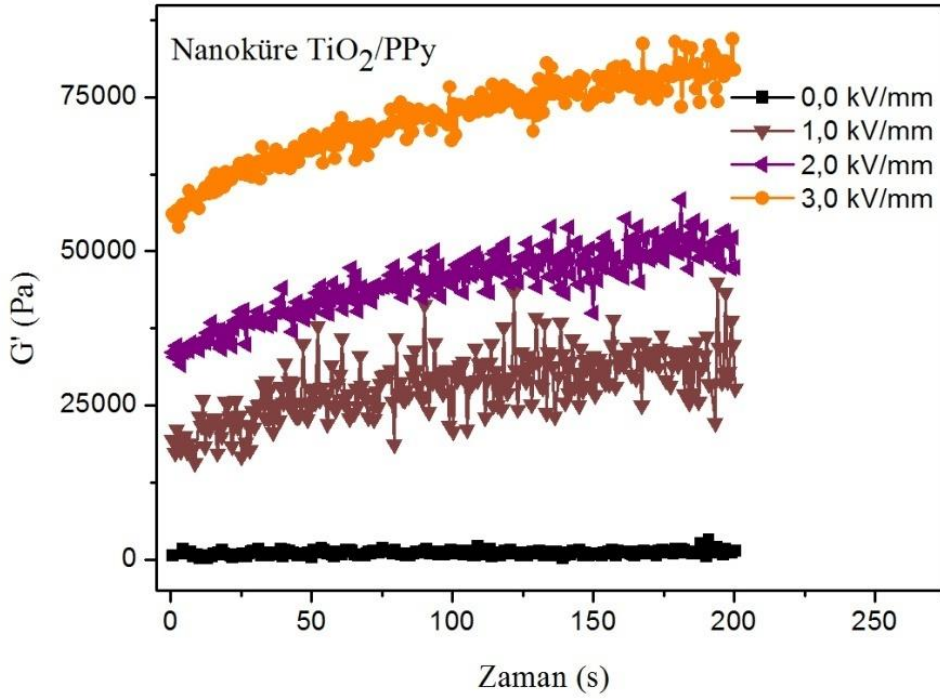


Şekil 4.25. Nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyonu elastik (G') ve kayıp modülünün (G'') frekans ile değişimi, ($\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$, $\phi = \%5$, $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Elastik modül üzerine zamanın etkisi : Nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyon sistemlerinde farklı elektrik alan kuvvetleri altında elastik modül (G') üzerine zamanın etkisi sırasıyla Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de verilmiştir. τ -G' grafiğinden elde edilen doğrusal bölgede nanoküre-TiO₂/SO sistemi için τ değerleri sırasıyla $\tau_{E=0}=0,08 \text{ Pa}$, $\tau_{E=1}=1 \text{ Pa}$, $\tau_{E=2}=4 \text{ Pa}$ ve $\tau_{E=3}=15 \text{ Pa}$; nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemi için ise τ değerleri sırasıyla $\tau_{E=0}=0,07 \text{ Pa}$, $\tau_{E=1}=1 \text{ Pa}$, $\tau_{E=2}=5 \text{ Pa}$ ve $\tau_{E=3}=14 \text{ Pa}$ olarak belirlenip, bu değerlerde zamana karşı elastik modül (G') taraması yapılmıştır. Şekilde de görüldüğü üzere nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyon sistemleri için $E=0 \text{ kV/mm}$ altında zamanla elastik modül değerinin sabit kaldığı belirlenmiştir. Dış elektrik alan kuvveti uygulandığında ise özellikle $E=3 \text{ kV/mm}$ de daha belirgin olmak üzere zamanla G' değerlerinde çok hafif artışların olduğu tespit edilmiştir. Bu da deneysel hata sınırları içinde 200 s süresince malzemelerin elektrik alan altında bir güç kaybına uğramadığını ve elasto-viskoz bir malzeme gibi davranarak tez çalışmasında hedeflendiği şekilde titreşim sönümleme kapasitesini gösterdiğini belirtmektedir. Benzer sonuçlar literatürde çeşitli emülsiyon sistemleri için de rapor edilmiştir [96].

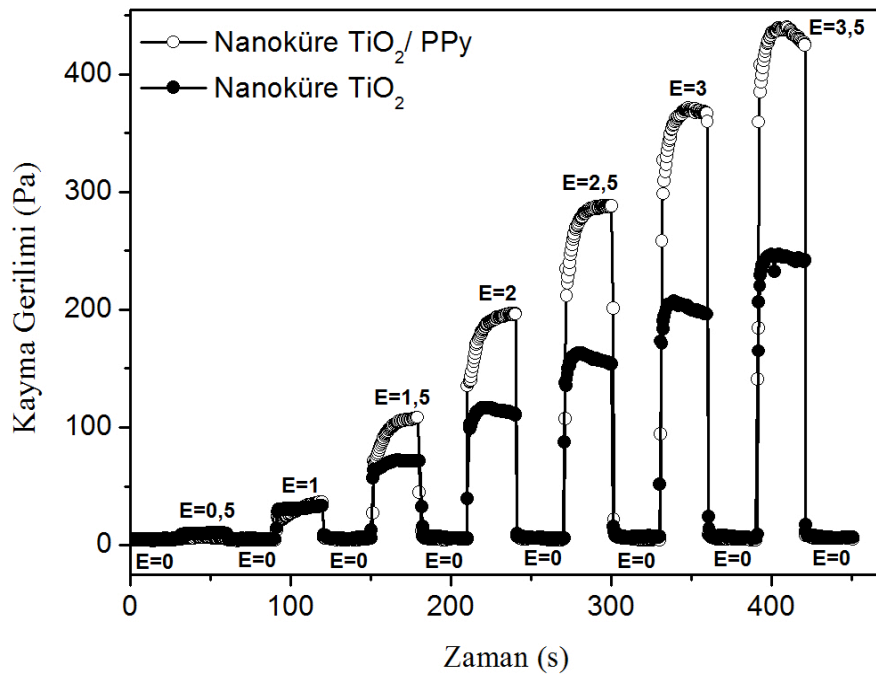


Şekil 4.26. Nanoküre- TiO_2 /SO sistemi için elastik modül üzerine zamanın etkisi ($\phi = \%5$, $T = 25^\circ\text{C}$)



Şekil 4.27. Nanoküre- TiO_2 /PPy/SO sistemi için elastik modül üzerine zamanın etkisi ($\phi = \%5$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Kayma gerilimi üzerine elektrik alan kuvvetinin etkisi : Nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemleri için farklı elektrik alan kuvvetlerinde zamana karşı kayma gerilimi grafiği Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Burada nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemlerine 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 değişimler zamanın bir fonksiyonu olarak gözlenmiştir. Sonuç olarak, beklenildiği üzere nanoküre-TiO₂/PPy/SO nanokompozitin uygulanan elektrik alan etkisiyle nanoküre-TiO₂/SO'dan daha yüksek bir kayma gerilimi değeri gösterdiği görülmüştür. Nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyonu elektrik alan uygulandıktan sonra kayma geriliminde öncelikle doğrusal bir artış devamında da sabit kaldığı gözlenmiştir. Nanoküre-TiO₂/SO'de ise elektrik alan uygulandıktan sonra ilk olarak kayma geriliminde ani bir artış, daha sonra da değerin yaklaşık olarak sabit kaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar yapılan analizlerle uyumludur.



Şekil 4.28. Nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemi için kayma geriliminin zamanla değişimi (E = 0-3,5 kV/mm, ϕ = %5)

4.16. Sürünme-Geri Kazanım Ölçüm Sonuçları

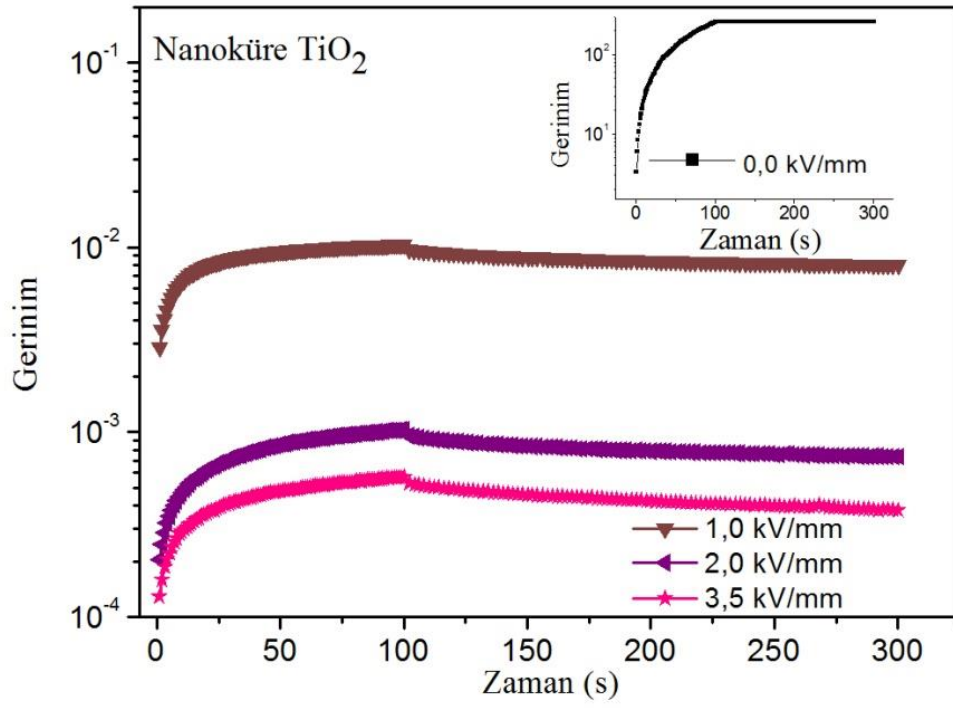
Sentezlenen nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO nanokompozitinde deformasyon ve geri kazanım özelliklerini belirlemede sürünme testleri önemlidir. Sürünme deneylerinde izlenen yol, malzemeye izotermal şartlarda anlık sabit gerilim

uygulanıp gerinimdeki artış uygulanan süre boyunca ölçülür. Uygulanan gerilim kaldırıldığında, zamana bağlı bazı deformasyonlar geri kazanılabilir [97].

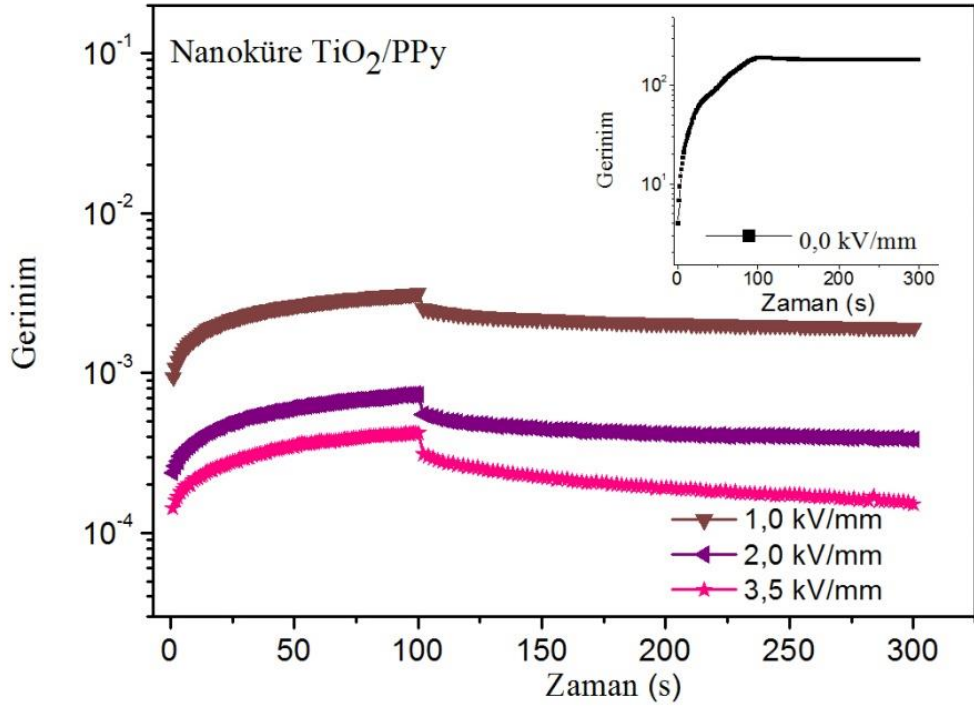
Viskoelastik akış ve akış özelliklerini incelemek amacıyla yapılan sürünme deneylerinde, nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyonlarına $\tau = 5$ Pa gibi sabit bir gerilim uygulanmış, artan deformasyon gerinimin (γ) bir fonksiyonu olarak, ölçülmüş ve sonrasında uygulanan gerilim kaldırılarak malzemede gerçekleşen deformasyonların tersinir olup olmadığı izlenmiştir. Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da sırasıyla nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyon sistemleri için farklı elektrik alan kuvvetleri altında elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Grafiklerde gösterilen nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyon sistemi için elde edilen sürünme-geri kazanım eğrisi incelendiğinde elektrik alan artsa bile lineer olmayan viskoelastik deformasyonlar gözlenmiş uygulanan gerilim kaldırıldığında ise, lineer olmayan viskoelastik geri kazanımlar görülmüştür. Elektrik alan kuvveti altında gözlenen viskoz deformasyonun daha düşük değerlerde olması da taneciklerin reometrenin elektrotları arasında polarize olarak güçlü bir zincir yapısı oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Her iki malzemeye de elektrik alan uygulanmadığı durumda saf viskoz malzeme gibi davranmış ve $t=100$ s sonunda gerilim kaldırıldığında ise viskoz deformasyonda herhangi bir geri kazanım tespit edilememiştir. Bu durum bağ gerilmeleri için kullanılan enerjinin depolanmayıp tamamen harcandığını göstermektedir [98].

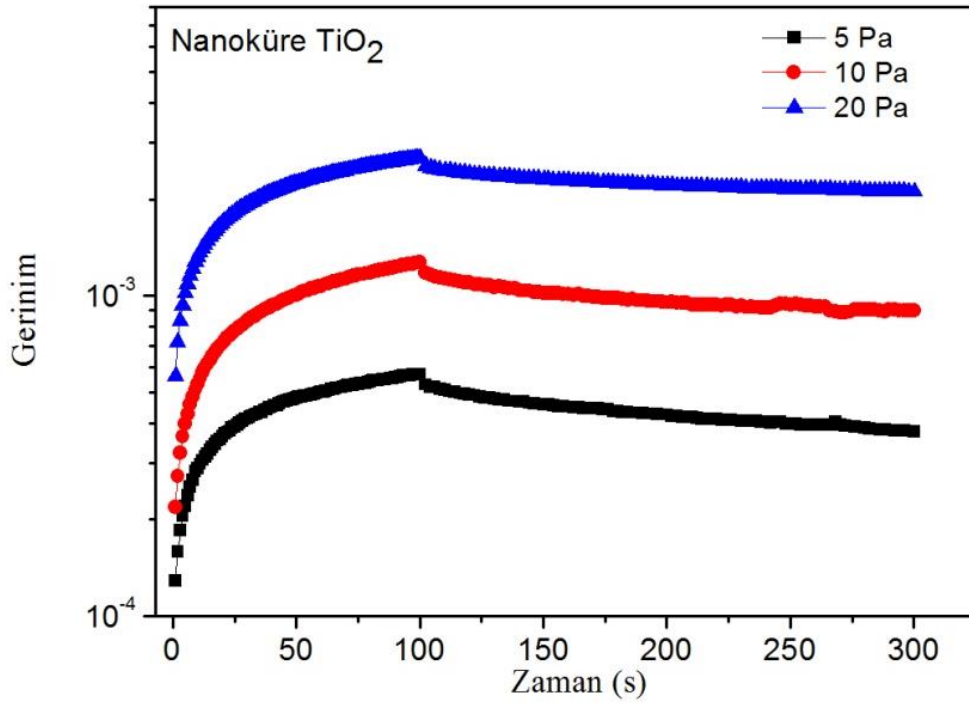
Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de sırasıyla nanoküre-TiO₂/SO ve nanoküre-TiO₂/PPy/SO süspansiyonları için sabit elektrik alan kuvveti altında ($E=3,5$ kV/mm) farklı kayma gerilimleri uygulanarak zamana karşı gerinim grafikleri verilmiştir. Her iki süspansiyon sisteminde de kayma gerilimi arttıkça malzemelerin geriniminde zamanla artış meydana geldiği görülmektedir.



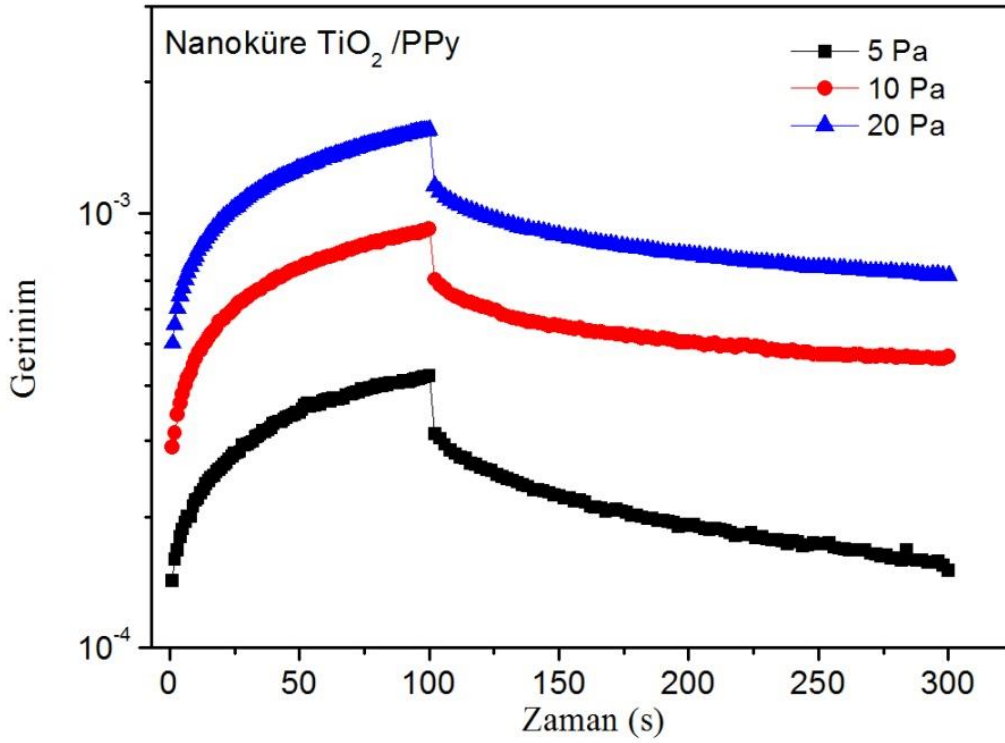
Şekil 4.29. Nanoküre-TiO₂/SO sistemi için gerininin zaman ile değişimi ($\tau = 5$ Pa, $\phi = \%5$, $T = 25^\circ\text{C}$)



Şekil 4.30. Nanoküre- $\text{TiO}_2/\text{PPy}/\text{SO}$ sistemi için gerinimin zaman ile değişimi ($\tau = 5 \text{ Pa}$, $\phi = \%5$, $T = 25^\circ\text{C}$)



Şekil 4.31. Nanoküre- $\text{TiO}_2/\text{PPy}/\text{SO}$ sistemi için gerinimin farklı kayma gerilimlerinde zaman ile değişimi ($E=3,5 \text{ kV/mm}$, $\phi = \%5$, $T = 25^\circ\text{C}$)



Şekil 4.32. Nanoküre-TiO₂/PPy/SO için gerinimin farklı kayma gerilimlerinde zaman ile değişimi (E=3,5 kV/mm, ϕ = %5, T = 25°C)

Süspansiyonlar için uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak Eş. 4.1 kullanılarak hesaplanan % geri kazanılan gerinimler Çizelge 4.8’de verilmistir.

$$\% \text{ geri kazanılan gerinim} = \frac{\gamma_i - \gamma_f}{\gamma_i} \times 100 \quad (4.1)$$

Bu esitlikte;

γ_i : uygulanan gerilimin kaldırılmasından önceki toplam gerinim,

γ_f : gerinim kaldırıldıktan sonraki belirlenen son gerinimi ifade etmektedir

Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi E varlığında % geri kazanımların değeri elektrik alan kuvveti arttıkça artmıştır. Bu durum elektrik alan uygulandığında da zincir yapısının korunduğunu gösterir. % geri kazanılan gerinim degerleri tez çalışmasında hedeflendiği üzere nanoküre-TiO₂/PPy/SO>nanoküre-TiO₂/SO sıralamasında çıkmıştır.

Çizelge 4.8. Süspansiyonların sürünme-geri kazanım testi sonucu % geri kazanılan gerinim sonuçları

Numune	Uygulanan Gerilim (Pa)	Geri Kazanım (%)			
		E = 0 kV/mm	E = 1 kV/mm	E = 2 kV/mm	E = 3,5 kV/mm
Nanoküre-TiO ₂	5	0	22,5	28,5	34,0
Nanoküre-TiO ₂ /PPy	5	0	39,2	47,4	64,0

Çalışılan bu süspansiyon sistemleri için $E=3,5$ kV/mm ve $\tau=5$ Pa gerilim altında $E=0$ olduğu duruma kıyasla gerinim değerinde bir azalma gözlenmiştir. Bu sonuç da malzemelerin uygulanan elektrik alan kuvveti ile birlikte maruz kaldığı deformasyonu hafızalarında tuttuğu ve bu haliye akıllı malzeme gibi davranışını gösterip endüstriyel uygulamalarda da tercih edilebileceğini göstermektedir. Benzer sonuçlar colemanite and polyindene/colemanite sisemi için de literatürde rapor edilmiştir [99].

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Sol gel metodu ile kısmen bazik ortamda sentezlenen nanoküre-TiO₂ yüzeyleri önce aminosilanlama ile amin sonlu olacak şekilde modifiye edilmiştir. Amin sonlu TiO₂ tanecikleri varlığında polipirol yüzeyde polimerleştirilerek kovalent bağlı, çekirdek/kabuk yapılı küre geometride nanoküre-TiO₂/PPy iletken hibrit nanokompozitleri sentezlenmiştir. Sentezlenen örnekler yapısal, morfolojik, termal, elektriksel ve koloidal olarak çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiş ve başarı ile nanokompozit sentezlendiği sonucuna varılmıştır.
2. Numunelerin ζ -potansiyelleri üzeri çeşitli değerliklerdeki anyonik ve katyonik elektrolitlerin etkileri elektrokinetik ölçümler ile araştırılmış ve mono-valent NaCl derişimindeki artışın genel olarak numunelerin ζ -potansiyellerini daha pozitif bölgeye kaydırarak düşürdüğü ancak yüzey yükünün işaretini değıştirmedeğđ; divalent SO₄²⁻ iyonların örneklerin ζ -potansiyelleri değerlerini daha negatif bölgeye kaydırđđđ, di-valent BaCl₂ derişimindeki artışın örnelerin negatif ζ -potansiyeli değerinden başlayıp, artan BaCl₂ derişimi ile ζ -potansiyellerini düşürüp pozitif bölgeye kaydırđđđ, belirli bir derişimden sonra ise numunelerin yüzey yükü işaretlerini değıştirerek pozitif ζ -potansiyelleri gözlenmesine sebebp olduğu; tri-valent AlCl₃'ün yüzey yükü pozitif olanların ζ -potansiyellerini belirgin bir şekilde daha yüksek pozitif ζ -potansiyeli değerlerine çıkardđđđ sonucuna varılmıştır.
3. Çalışılan numunelerin ζ -potansiyelleri üzerine anyonik (SDS), katyonik (CTAB) ve non-iyonik (Triton X-100) yüzey aktif maddelerin etkileri araştırılmış örneklerin dispersiyon ortamlarına eklenen SDS ve CTAB ile ζ -potansiyeli değerlerinin sırasıyla daha negatif ve daha pozitif değerlere kayđđđ, Triton-X100 ilavesiyle ζ -potansiyeli değerlerinin pek değışmediğđ sonucuna varılmıştır.
4. Sıcaklık artışının sentezlenen örneklerin ζ -potansiyellerinde yüzey yükü değışimine neden olmadđđđ ancak 40°C üzerinde ζ -potansiyeli değerini daha negatif bölgeye kaydırđđđ gözlenmiştir.

5. ER dispersiyonların dielektrik spektrumları Cole-Cole eşitliği ile fit edilmiş ve elde edilen dielektrik parametrelerden en yüksek $\Delta\epsilon$ değerlerine nanoküre-TiO₂/PPy'nin sahip olduğu ve elektrik alan altında daha iyi polarize olabildiği ve daha güçlü fibril yapısı sergileyebildiği sonucuna varılmıştır.
6. Silikon yağı (SO) içinde nanoküre-TiO₂ ve nanoküre-TiO₂/PPy örneklerinin 30 gün boyunca yer çekimine karşı çökelmemeye oranları belirlenmiş ve her örnek için dağılan faz hacim kesri arttıkça çökelmemeye oranının arttığı sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak nanoküre-TiO₂/PPy sentezlemek ile koloidal olarak daha kararlı ER akışkan elde edilmiştir.
7. Dispersiyonların elektrik alan kuvveti değişimi ile mikro yapılarındaki değişimler optik mikroskop ölçümleri ile araştırılmıştır. Kullanılan %5 hacim kesrindeki örneklerde nanoküre-TiO₂ için elektrotlar arası lifsi yapılar gözlenirken nanoküre-TiO₂/PPy hibrit nanokompozitinin ağsı yapılar oluşturduğu gözlemlendi.
8. Sentezlenen numunelerin dört farklı hacim kesrindeki dispersiyonlarının kayma hızına karşı viskozite ve kayma gerilimi değerleri çeşitli elektrik alan kuvvetleri altında hız kontrolü modunda elektoreometre ile ölçülmüş akış eğrileri elde edilmiş ve deneysel kayma gerilimi akış eğrileri Cho-Choi-John (CCJ) modeli kullanılarak analiz edilmiştir. Buradan dispersiyonların akma gerilimi değerleri belirlenmiş, elektrik alan kuvvetinin ve tanecik hacim kesrinin akma gerilimi üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak elektrik alan kuvveti ve tanecik hacim kesri artışı ile akma gerilimi ve viskozitede belirgin artışlar gözlenmiştir. En yüksek ER aktifliğe %5 tanecik hacim kesrinde nanoküre-TiO₂/PPy/SO dispersiyon sistemi ile ulaşılmıştır.
9. Elektrik alan kuvveti altında sıcaklığın kayma gerilimi üzerine etkisi incelenmiş ve sıcaklık artışı ile nanoküre-TiO₂/PPy dispersiyonun kayma geriliminin arttığı, nanoküre-TiO₂ dispersiyonunda ise sıcaklık artışı ile kayma gerilimi değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.
10. Dinamik viskoelastik ölçümlerde kayma gerilimine karşı G' değişiminin incelenmesi ile elektrik alan yokluğunda tüm örneklerde G' değerinin hem zayıf hem de çok

düşük kayma gerilimi değerlerine kadar sabit kaldığı, elektrik alan uygulanması ve artışı ile G' değerlerinin belirgin bir şekilde artış gösterdiği sonucuna varılmıştır. Her bir örnek için lineer viskoelastik bölgeler tespit edilmiştir. Ayrıca elektrik alan kuvveti arttıkça geniş bir kayma gerilimi aralığında malzeme içindeki deformasyonların çok küçük olduğu elektrik alan ile oluşan lifsi yada ağ yapıda değişikliğe yol açmadığı ve G' değerlerinin deformasyondan bağımsız olduğu sonucuna varılmıştır. Akma gerilimi değerlerine paralel olarak G' değerleri karşılaştırıldığında benzer şekilde $G'_{\text{nanoküre-TiO}_2/\text{PPy}} > G'_{\text{nanoküre-TiO}_2}$ olarak sıralandığı belirlenmiştir.

11. Dinamik viskoelastik ölçümlerde G' ve G'' değerlerinin frekansa karşı değişimi incelenmiş ve elektrik alan uygulanması ile tüm örneklerde G' değerlerinin G'' değerlerine belirgin bir şekilde baskın olduğu, artan elektrik alan kuvveti ile de incelenen frekans aralığında sabit kalarak daha yüksek G' değerlerine çıktığı sonucuna varılmıştır. Bu durumda elektrik alan ile oluşan üç boyutlu ağ yapının etkin bir şekilde tanecik-tanecik üzerinden elastik kuvveti ile ilettiğini ya da dağıttığını göstermiştir.
12. Zamana karşı elastik modül değerleri sabit frekans ve gerilim altında farklı elektrik alan kuvvetleri altında incelenmiş ve elektrik alan kuvveti artışı ile elastik modül değerlerinin arttığı ve incelenen zaman aralığında sabit kalarak dispersiyon içinde elektrik alan ile oluşan lifsi/ağ yapının incelenen gerilim altında (lineer viskoelastik bölge) bozulmadığı, korunduğu ve tanecikler arası etkileşim kuvvetlerinin güçlü olduğu sonucuna varılmıştır.
13. Sabit kayma hızı altında 30 s süre ile uygulanan farklı elektrik alan kuvveti altında elde edilen ve ardından 30 s süre ile elektrik alan kuvvetinin kaldırılması ile elde edilen kayma gerilimi değerlerinin zamana karşı değişimi incelenerek dispersiyonların uygulanan elektrik alan kuvvetini algılayıp tepki verme süreleri takip edilmiştir. Elektrik alan uygulandığında kayma gerilimi değerlerinin 1s'nin altında anında artış gösterdiği fakat kayma hızı altında dispersiyondaki taneciklerin yeniden düzenlenerek ER yapıyı oluşturabilmesi için zamana ihtiyacı olduğu elektrik alan kaldırıldığında ise kayma geriliminin hızlıca düşüş gösterdiği fakat tanecik-tanecik elektrostatik etkileşimleri ile oluşan lifsi ya da ağ yapının tamamen

yıkılmasının zaman aldığı sonucuna varılmıştır.

14. Sürünme-geri kazanım deneylerinde numunelerin SO içinde hazırlanan dispersiyonlarına çeşitli elektrik alan kuvvetleri altında $t=100$ s süreyle $\tau=5$ Pa sabit bir gerilim uygulanmış ve zaman ile gerinim değerleri ölçülmüş ardından uygulanan gerilim kaldırılarak zaman ile malzemedeki gerinimler izlenmiş ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Elektrik alan yokken tüm örneklerde uygulanan gerilim ile gerinim, gerilim kaldırılana kadar lineer olarak artmış; gerilim kaldırıldığında ise ulaşılan gerinim değerleri zamanla değişmemiş ve hiçbir geri kazanım elde edilememiştir. Uygulanan gerilim ile teste tabi tutulan malzemelerin elektrik alan yokluğunda viskoz bir malzeme gibi davrandığı ve akış gösterdiği sonucuna varılmıştır. Uygulanan elektrik alan kuvveti artışı ile malzeme içinde oluşan gerinim değerlerinde azalma ve geri kazanılan gerinim değerlerinde de artma gözlenmiştir. Sonuç olarak elektrik alan kuvveti arttıkça her iki elektrotla temasta olan daha güçlü lifsi/ağ yapıların oluşumunun arttığı ve bunun sonucu olarak elastik tepkinin arttığı ve kalıcı deformasyonların azaldığı belirlenmiştir.
15. Uygulanan gerilimin sürünme-geri kazanım üzerine etkisini incelemek için numunelerin SO içinde hazırlanan dispersiyonlarına sabit elektrik alan kuvveti altında ($E=3,5\text{kV/mm}$) $t=100$ s, $\tau=5$ Pa, 10 Pa ve 20 Pa sabit gerilim değerleri uygulanmış, zaman ile gerinim değerleri ölçülmüş ve daha sonra uygulanan gerilim kaldırılarak zaman ile malzemedeki gerinim değişimi izlenmiştir. Uygulanan gerilimin artmasının % geri kazanım değerlerinde azalmaya yol açtığı sonucuna varılmıştır.
16. Elektrik alan yokken rasgele dağılmış taneciklere göre yönlendirilmiş taneciklerin oluşturduğu lifsi/ağ yapının sıvının akışını ya da tanecik hareketlerini kısıtlayıcı etkisinden dolayı deformasyonda azalmaya yol açtığı sonucuna ulaşılmış ve en yüksek % geri kazanım değeri nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemi için $E=3,5$ kV/mm ve 5 Pa gerilim altında % 64 olarak elde edilmiştir.
17. Tüm sonuçlar topluca değerlendirildiğinde; TiO₂ tanecik geometrisinin nanoküre yapısında olması, PPy ile yüzeyinin kovalent bağlı olması kolloidal olarak daha kararlı nanoküre-TiO₂/PPy ER akışkanın elde edilmesine olanak sağlamış, kolloidal

kararlılık iyileştirilmiş, artan polarize olabilirlik ile daha güçlü ER etki oluşturulmuş ve titreşim sönümlemeye yönelik yeni bir ER akışkan elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Vilkmann, M., (2010). Structural investigations and processing of electronically and protonically conducting polymers, PhD Thesis, *Faculty of Information and Natural Sciences, The Aalto University School of Science and Technology*, Espoo, 19-24.
2. Yılmaz, M. (2008). *Çözünür Polianilin, Poli(N-etilanilin), Poli(N-metilanilin) Sentezi, Karakterizasyonu ve Membran Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 5-7.
3. Baleg, A., Jahed N. (2014). Impedimetry and microscopy of electrosynthetic poly(propyleneimine)-co-polypyrrole conducting dendrimeric star copolymers. *Electrochimica Acta*, 128, 448–457.
4. Merlini, C., Barra G. (2014). The effect of compressive stress on the electrically resistivity of poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole blends. *Synthetic Metals*, 196, 186–192.
5. Mahmoudian, M. R., Alias Y. (2013). Effects of different polypyrrole/TiO₂ nanocomposite morphologies in polyvinyl butyral coatings for preventing the corrosion of mild steel. *Applied Surface Science* 268, 302– 311.
6. Bhaumik, M., Setshedi K., Maity A. (2013). Chromium(VI) removal from water using fixedbed column of polypyrrole/Fe₃O₄ nanocomposite. *Separation and Purification Technology*, 110, 11–19.
7. Agha, H., Fleury J. B., Galerne Y. (2014). Polypyrrole coating films for nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 462, 217–224.
8. Choi, H. J., Jhon, M. S. (2009). Electrorheology of Polymers and Nanocomposites. *Soft Matter*, 5, 1562–1567 .
9. Chen, X., Mao S. S., (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Review*, 107, 2891-2959.
10. Abbas M., Selman Z., Hassan M. (2014). Structural and photoluminescence studies of rutile TiO₂ nanorods prepared by chemical bath deposition method on Si substrates at different pH values. *Measurement*, 56, 155–162.
11. Wang, B., Liu C., Yin Y. (2013). Double template assisting synthesized core–shell structured titania/polyaniline nanocomposite and its smart electrorheological response. *Composites Science and Technology*, 86, 89–100.
12. Qu, X., Xie D., Gao L. (2014). Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂/CeO₂ core–shell nanotubes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26, 657–662.
13. Juliana, S. S., Krambrock K., Mauricio V.B. (2014). Visible-light photocatalytic activity of NH₄NO₃ ion-exchanged nitrogen-doped titanate and TiO₂ nanotubes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 394, 48–56.

14. Zhou, Y., Ding E., Li W. (2007). Synthesis of TiO₂ nanocubes induced by cellulose nanocrystal (CNC) at low temperature. *Materials Letters*, 61, 5050–5052.
15. Liu, G., Zhang M., Zhang D. (2014). Effects of growth substrates on the morphologies of TiO₂ nanowire arrays and the performance of assembled UV detectors. *Applied Surface Science*, 315, 55–58.
16. Li, L., Zhang M., Liu Y. (2014). Hierarchical assembly of BiOCl nanosheets onto bicrystalline TiO₂ nanofiber: Enhanced photocatalytic activity based on photoinduced interfacial charge transfer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 435, 26–33.
17. Tian, M., Wang H., Sun D., Peng W. (2014). Visible light driven nanocrystal anatase TiO₂ doped by Ce from sol-gel method and its photoelectrochemical water splitting properties. *international journal of hydrogen energy*, 39, 13448-13453.
18. Xu, H., Liao J., Yuan S., Zhao Y. (2014). Tuning the morphology, stability and photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystal colloids by tungsten doping. *Materials Research Bulletin*, 51, 326–331.
19. Guo, D., Ito A., Goto T., Tu R. (2013). Effect of laser power on orientation and microstructure of TiO₂ films prepared by laser chemical vapor deposition method. *Materials Letters*, 93, 179–182.
20. Kumar, S., Lo P., Chen S. (2008) Electrochemical synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles and their use as a platform for flavin adenine dinucleotide immobilization and efficient electrocatalysis. *Nanotechnology*, 19, 255501 (7pp).
21. Kwon, S. J., Im H., Nam J. E. (2014). Hydrothermal synthesis of rutile–anatase TiO₂ nanobranched arrays for efficient dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science*, 320, 487–493.
22. Mashreghi, A., Davoudi F. (2014). Effect of TiO₂ nanoparticle content in sol–gel derived TiO₂ paste on the photovoltaic properties of TiO₂ photoanode of dye-sensitized solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26, 669–676.
23. Yavuz, A.G., Gok A. (2007). Preparation of TiO₂/PANI composites in the presence of surfactants and investigation of electrical properties. *Synthetic Metals*, 157, 235–242.
24. Seanor, D.A. (1982). Electrical properties of polymers. New York: Academic Press Inc., 3.
25. Samsudin, A. S., Lai H.M., Isa M.I.N. (2014). Biopolymer Materials Based Carboxymethyl Cellulose as a Proton Conducting Biopolymer Electrolyte for Application in Rechargeable Proton Battery. *Electrochimica Acta*, 129, 1–13.
26. Li, H., Xie K., Pan Y., (2012) Study of the mechanism of the variable emissivity infrared electrochromic device based on polyaniline conducting polymer. *Synthetic Metals*, 162, 22–25.

27. Ramesh K. M., Rymana S., Tareqb O. (2014). Chemical diversity in electrochemically deposited conducting polymer-based sensor arrays. *Sensors and Actuators B*, 202, 600–608.
28. Carlos, M., Chartuprayoon N., Hernández S. C. (2013). Hybridized conducting polymer chemiresistive nano-sensors. *Nano Today*, 8, 39-55.
29. ElKaoutit, M., Naggar A. H. (2009). Electrochemical AFM investigation of horseradish peroxidase enzyme electro-immobilization with polypyrrole conducting polymer. *Synthetic Metals*, 159, 541–545.
30. D'Aloia, G., Marra F., Tamburrano A. (2014) Electromagnetic absorbing properties of graphene–polymer composite shields. *CARBON*, 73, 175–184.
31. Riaz, U., Nwaoha C., Ashraf S.M. (2014). Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers. *Progress in Organic Coatings*, 77, 743–756.
32. Rohwerder, M., Isik-Uppenkamp S., Amarnath C.A. (2011). Application of the Kelvin Probe method for screening the interfacial reactivity of conducting polymer based coatings for corrosion protection. *Electrochimica Acta*, 56, 1889–1893.
33. Mutlu, R., Alici G., Xiang X. (2014). Electro-mechanical modelling and identification of electroactive polymer actuators as smart robotic manipulators. *Mechatronics*, 24, 241–251.
34. Guzel, S., Erol O., Unal H. (2012). Polyindene/Organo-Montmorillonite Conducting Nanocomposites. II. Electrorheological Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 4935–4944 .
35. Cui, L., Li J., Zhang X. (2009). Synthesis and characterization of core-shell nanostructured PPy/V₂O₅ composite. *Materials Letters*, 63, 683–686.
36. Ozkazanc, H., Zor S. (2013). Electrochemical synthesis of polypyrrole (PPy) and PPy|metal composites on copper electrode and investigation of their anticorrosive properties. *Progress in Organic Coatings*, 76, 720–728.
37. Eltoun, M.S., Baraka A.M., Saber M., ELfatih M. (2011). Electrodeposition and characterization of Nickel-Titania Nanocomposite Coatings from Gluconate Bath. *IJMSE*, 2, 1–6.
38. Aruna, S.T., Muniprakash M., Grips V.K. (2013). Effect of titania particles preparation on the properties of Ni–TiO₂ electrodeposited composite coatings. *J. Appl. Electrochem.*, 48, 805–815.
39. Zhang, C., Li Q. (2010) Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composite by in situ polymerization method. *Synthetic Metals*, 160, 1699–1703.
40. Babazadeh, M., Gohari F. R., Olad A. (2012). Characterization and Physical Properties Investigation of Conducting Polypyrrole/TiO₂ Nanocomposites Prepared Through a One-Step “In Situ” Polymerization Method. *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 1922–1927 .

41. Shakoor, A., Rizvi T. Z. (2010). Synthesis and Characterization of Polypyrrole Dodecylbenzenesulfonate-Titanium Dioxide Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 970–973.
42. Shaw, D. J. (1970) Introduction to colloid and surface chemistry. *Buttenvorths*, Second Edition, 231.
43. Atak, S., (1979). Kalsit ve şelit in flotasyon özellikleri. Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 79 .
44. Fuerstnau, D. N., Chander, S. (1985). Thermodynamics of flotation, advances in mineral processin. *Arbiter Symposium*, New Orleans, Louisiana, 121-136 .
45. http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=stabilization_of_colloids.
46. Blaiszik, B.J., Sottos N.R., White S.R. (2008). Nanocapsules for self-healing materials. *Compos. Sci. Technol.*, 68, 978.
47. Gao, Z.W., Zhao, X.P. (2005). Guest-controlling effects on ER behaviors of β -cyclodextrin polymer. *J. Coll. and Interface Sci.*, 289, 56-62.
48. Wen, W.J., Huang X.X., Yang S.H. (2003). The giant electrorheological effect in suspensions of nanoparticles. *Nat. Mater*, 2, 727–30.
49. Shen, R., Wang X.Z., Lu Y., Wang D. (2009). Polar-moleculedominated electrorheological fluids featuring high yield stresses. *Adv Mater*, 21, 4631–5.
50. Tan, P., Tian W.J., Wu X.F., Huang J.Y. (2009). Saturated orientational polarization of polar molecules in giant electrorheological fluids. *J Phys Chem B*, 113, 9092–7.
51. Wang, B., Liu C., Yin Y., Yu S. (2013). Double template assisting synthesized core-shell structured titania/ polyaniline nanocomposite and its smart electrorheological response. *Composites Science and Technology*, 86, 89–100.
52. Xia, J., Xiang X., Zhao X. (2010). Coaxial cable-like polyaniline@titania nanofibers: facile synthesis and low power electrorheological fluid application. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 7096-7099.
53. Papadopoulos, C. A. (1998). Brakes and clutches using ER fluids. *Mechatronics*, 8, 719-726.
54. Park, W. C., Choi, S. B., Suh M. S. (1999). Material characteristics of an ER fluid and its influence on damping forces of an damper Part I: material characteristics. *Materials and Design*, 20, 317-323.
55. Nicholas, S. H. (1991). Electro-rheological Fuel Injector. *US Patent*, 5019119.
56. Hong, C., Choi H. J. (2007). Shear stress analysis of phosphorylated potato starch based electrorheological fluid. *Korea-Australia Rheology Journal*, 19, 221-225.

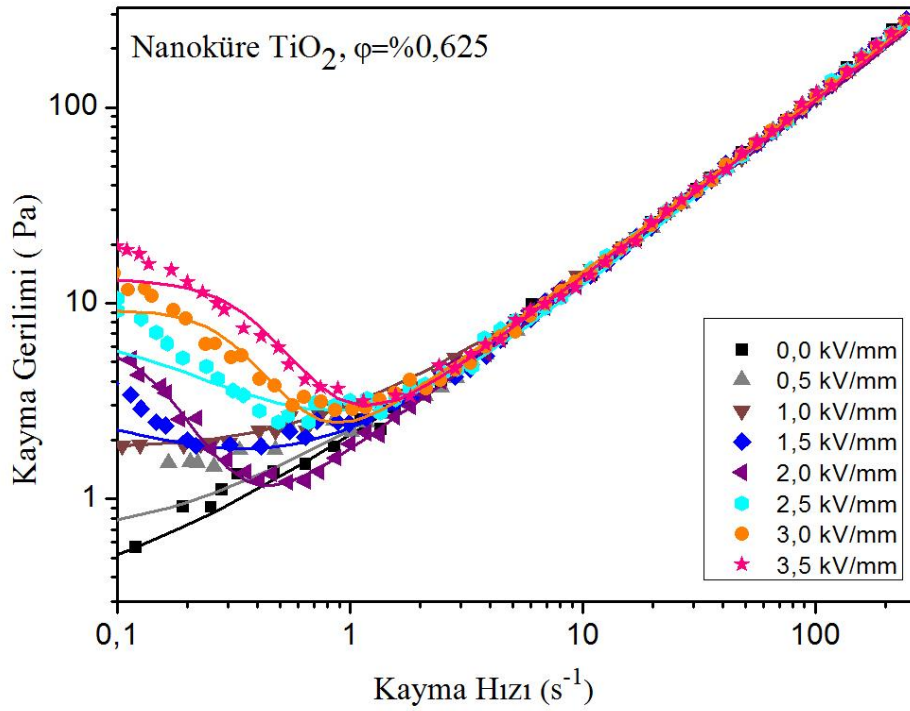
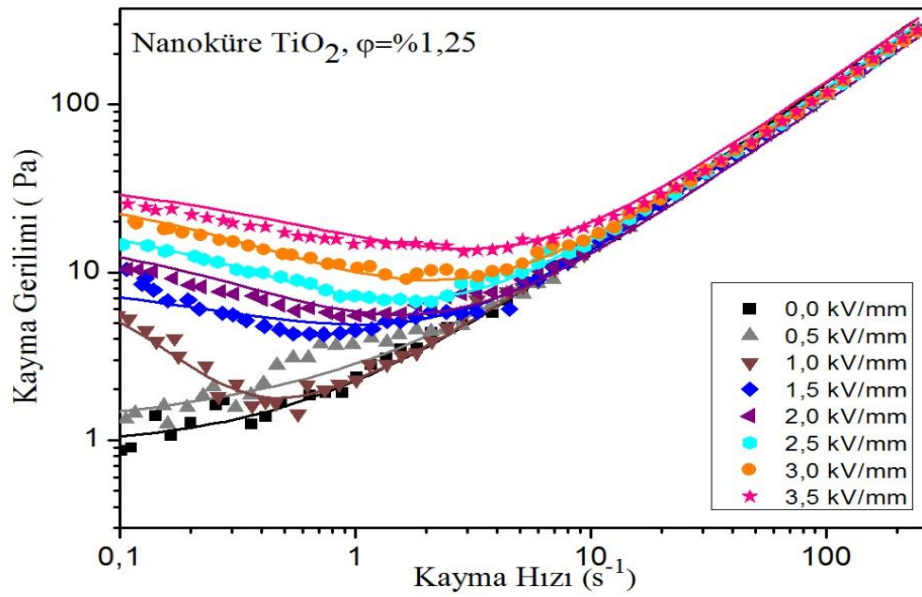
57. Tanaka, S., Nogami D., Tsuda N., Miyake Y. (2009). Synthesis of highly-monodisperse spherical titania particles with diameters in the submicron range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 334, 188–194.
58. Xu, J., Li L., Yan Y. (2008). Synthesis and photoluminescence of ell-dispercible anatase TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 318, 29-34.
59. Huang, C-H., Yang Y-T., Doong R-A. (2011). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO₂ via sol-gel process for dye-sensitized solar cells. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, 473-480.
60. Cheng, Q., Li C., Pavlinek V., Saha P. (2006). Surface-modified antibacterial TiO₂/Ag⁺ nanoparticles: Preparation and properties. *Applied Surface Science*, 252, 4154–4160.
61. Mathys, G.I., Truong V.T. (1997). Spectroscopic study of thermo-oxidative degradation of polypyrrole powder by FT-IR. *Synthetic. Met.*, 89, 103-109.
62. Tu, J., Li N. (2009). Humidity-sensitive property of Fe²⁺ doped polypyrrole. *Synthetic Metals*, 159, 2469–2473.
63. Zhang, W.X., Wen X.G., Yang S.H. (2003). Synthesis and Characterization of Uniform Arrays of Copper Sulfide Nanorods Coated with Nanolayers of Polypyrrole. *Langmuir*, 19, 4420-4426.
64. Song, Y.-Y., Hildebrand H., Schmuki P. (2010). Optimized monolayer grafting of 3-aminopropyltriethoxysilane onto amorphous, anatase and rutile TiO₂. *Surface Science* 604, 346–353.
65. Kunze, J., Ghicov A., Hildebrand H., Macak J.M., Traveira L., Schmuki P. (2005). Challenges in the surface analytical characterization of anodic TiO₂ films a review. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 219, 1561-1582.
66. Patrocinio, A. O. T.; Paniago E. B.; Paniago R. M.; Iha N. Y. M. (2008). XPS characterization of sensitized n-TiO₂ thin films for dye-sensitized solar cell applications. *Appl. Surf. Sci.*, 254, 1874.
67. Sargeant, T.D., Rao M.S., Koh C.Y., and Stupp S.I. (2008). Covalent functionalization of NiTi surfaces with bioactive peptide amphiphile nanofibers. *Biomaterials*, 29, 1085-1098.
68. Martin, H.J., Schulz K.H., Bumgardner J.D. and Walters K.B. (2008). An XPS study on the attachment of triethoxysilylbutyraldehyde to two titanium surfaces as a way to bond chitosan. *Applied Surface Science*, 254, 4599-4605.
69. Zheng, J.W., Zhu Z.H., Chen H.F., Liu Z.F. (2000). Nanopatterned Assembling of Colloidal Gold Nanoparticles on Silicon. *Langmuir*, 16, 4409-4412.
70. Cruz-Silva, R., Amaro E., Escamilla A. (2008). Biocatalytic synthesis of polypyrrole powder, colloids, and films using horseradish Peroxidase. *Journal of Colloid and Interface Science* 328, 263–269.

71. Martin, H. J.; Schulz, K. H.; Bumgardner, J. D.; Walters, K. B. (2008). XPS Study on the Use of 3-Aminopropyltriethoxysilane to Bond Chitosan to a Titanium Surface. *Appl. Surf. Sci.*, 254, 459.
72. Kruse, N., (2011). XPS characterization of Au/TiO₂ catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects. *S. Appl. Catal. A-Gen.*, 391, 367.
73. Nicolas, M. (2010). Acids and alkali resistant sticky superhydrophobic surfaces by one-pot electropolymerization of perfluoroalkyl alkyl pyrrole. *J. Coll. And Int. Sci.*, 343, 608-614.
74. Kumar, A.M., Rajendran N. (2012). Influence of zirconia nanoparticles on the surface and electrochemical behavior of polypyrrole nanocomposite coated 316L SS in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology* 213, 155-166.
75. Süzer, Ş., (2006). *PS/PPy Kompozit Sistemlerinde Partikül Boyutunun Kompozit Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
76. Choi, H. J., Kim T. W., Cho M. S., Kim S. G., and Jhon M. S. (1997). Electrorheological Characterization of Polyaniline Dispersions. *Eur. Polym. J.*, 33, 699-703.
77. Jiménez, M. L., Delgado A.V., Lyklema J. (2012). Hydrolysis versus Ion Correlation Models in Electrokinetic Charge Inversion: Establishing Application Ranges. *Langmuir*, 28, 6786–679.
78. Gestel, T. V., Vandecasteele C., Buekenhoudt A., Dotremont C. (2002). Salt retention in nanofiltration with multilayer ceramic TiO₂ membranes. *Journal of Membrane Science* 209, 379–389.
79. Mikulášek, P., Veliková P. (2007). The influence of Cl⁻, SO₄²⁻ and PO₄³⁻ ions on the ζ -potential and microfiltration of titanium dioxide dispersions. *Separation and Purification Technology*, 58, 295–298.
80. Gürses, A., Karaca S., Aksakal F., Acikyildiz M. (2010). Monomer and micellar adsorptions of CTAB onto the clay/water interface. *Desalination* 264, 165–172.
81. Cho, M. S., Choi H.J., Ahn W-S. (2004) Enhanced Electrorheology of Conducting Polyaniline Confined in MCM-41 Channel. *Langmuir*, 20, 202-207.
82. Wei, C., Zhu Y., Jin Y., Yang X. (2008). Fabrication and characterization of mesoporous TiO₂/ polypyrrole-based nanocomposite for electrorheological fluid. *Materials Research Bulletin*, 43, 3263–3269.
83. Pathasarathy, M., Klingenberg, D.J. (1996). Electrorheology: Mechanisms and Model. *Mater. Sci. Eng. R*, 17 (2), 57–103.
84. Kawai, A., Ide Y., Inoue A., Ikazaki F. (1998). Electrorheology of Miscible Blended Liquid Crystalline Polymer: A Dielectric Property Approach. *J. Chem. Phys.*, 109, 4587-4591.

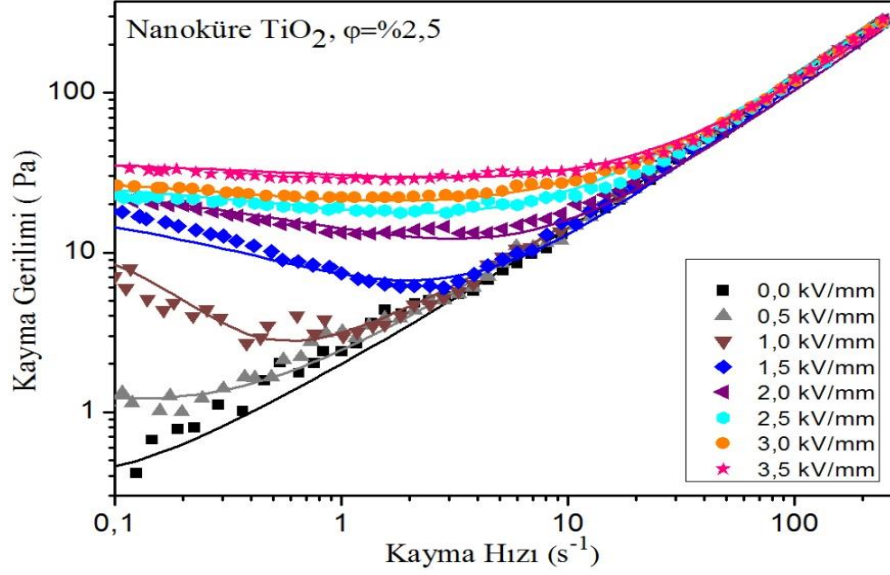
85. Kumar A., Sarmah S. (2011). AC conductivity and dielectric spectroscopic studies of polypyrrole–titanium dioxide hybrid nanocomposites. *Phys. Status Solidi A*, 208(9), 2203–2210.
86. Liqin, X., Xiaopeng, Z. (2006). Preparation of montmorillonite/titania nanocomposite and enhanced electrorheological activity. *J. Coll. and Interface Sci.*, 296, 131-140.
87. Sheng P., Wen W. (2010). Electrorheology: Statics and Dynamics. *Solid State Communications*. 150, 1023-1039.
88. Cheng, Y., Guo J., Liu X. (2011). Preparation of uniform titania microspheres with good electrorheological performance and their size effect. *J. Mater. Chem.*, 21, 5051–5056.
89. Manivel, P., Kanagaraj S., Balamurugan A., Ponpandian N. (2014). Rheological behavior and electrical properties of polypyrrole/thermally reduced graphene oxide nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 441, 614–622.
90. Klass, D. L., Martinek, T. W. (1967). Electroviscous Fluids. I. Rheological Properties. *Journal of Applied Physics*, 38, 67.
91. Deng, D., Boyko V., Pancera S. M., Tadros T. (2011). Rheological investigations on the influence of addition of sodium polyacrylate to titanium dioxide suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 389, 149– 157.
92. Zupancic A., Zumer M., Lapasin R., Torniano G. (1997). Rheological properties of TiO₂/BaSO₄ suspensions in oscillatory and steady shear flow. *Progress in Organic Coatings*, 30, 79-88.
93. Sumita, I., Manga M., (2008). Suspension rheology under oscillatory shear and its geophysical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 269, 468-477.
94. Brummer, R., Barth H.G., Pasch H. (2006). Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions, *Springer-Verlag*, Berlin/Heidelberg, Germany.
95. Yilmaz, O., Cheaburu C. N., Gulumser G. (2011). Rheological behaviour of acrylate/montmorillonite nanocomposite latexes and their application in leather finishing as binders. *Progress in Organic Coatings*, 70, 52–58.
96. Moates, G.K., Watson A. D. (2001). Creaming and oscillation rheology of weakly flocculated concentrated emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 190, 167–178.
97. Chotpattananont, D., Sirivat, A., Jamieson, A. M. (2006). Creep and Recovery behaviors of a polythiophene-based electrorheological fluid. *Polymer*, 47, 3568-3575.
98. Li, W. H., Du H., Chen G., Yeo, S. H. (2002). Experimental investigation of creep and recovery behaviors of magnetorheological fluids. *Materials Science and Engineering A*, 333, 368-376 .

99. Cetin, B., Unal H. I. ve Erol O. (2012). The Negative and Positive Electrorheological Behavior and Vibration Damping Characteristics of Colemanite and Polyindene/Colemanite Conducting Composite. *Smart Mater. Struct.*, 21(12), 125011-125022.

EKLER

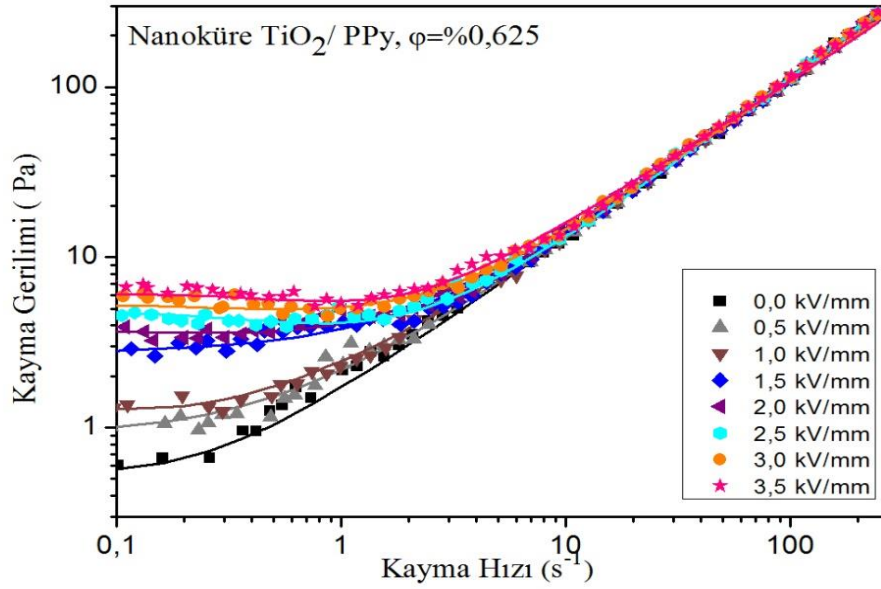
EK-1. Nanoküre-TiO₂/SO sistemi için kayma geriliminin kayma hızı ile değişim grafikleriŞekil 1.1. Nanoküre TiO₂/SO sistemi için kayma geriliminin kayma hızı ile değişim grafikleri ($\phi = 0,625$, $T = 25^\circ C$)Şekil 1.2. Nanoküre TiO₂/SO sistemi için kayma geriliminin kayma hızı ile değişim grafikleri ($\phi = 1,25$, $T = 25^\circ C$)

EK-1. (devam) Nanoküre-TiO₂/SO sistemi için kayma geriliminin kayma hızı ile değişim grafikleri

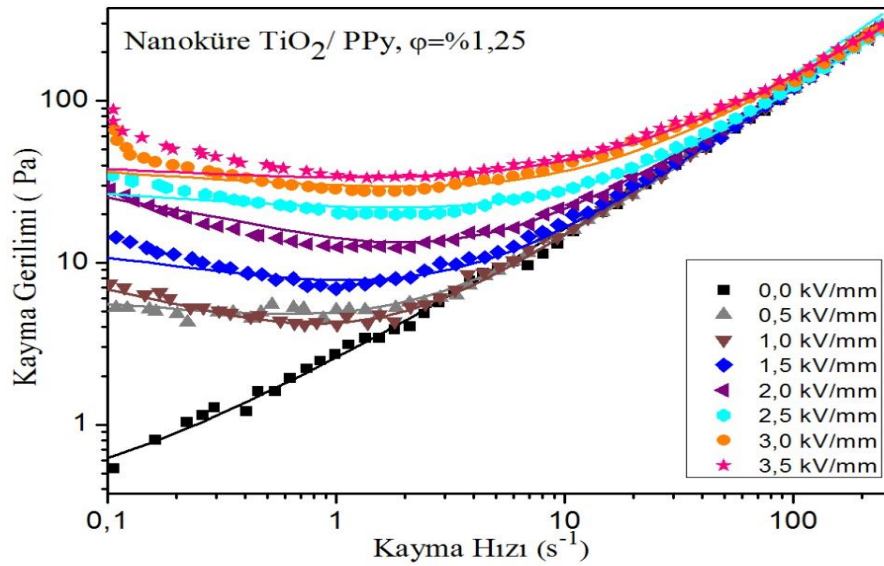


Şekil 1.3. Nanoküre TiO₂/SO sistemi için kayma geriliminin kayma hızı ile değişim grafikleri ($\phi = 2.5\%$, $T = 25^\circ\text{C}$)

EK-2. Nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemi için kayma geriliminin kayma hızı ile değişim grafikleri

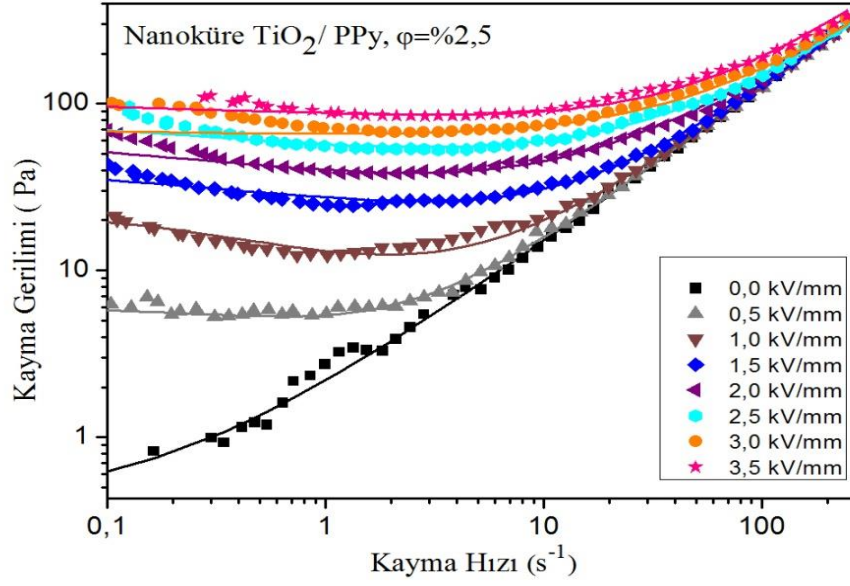


Şekil 2.1. Nanoküre TiO₂/PPy/SO sistemi için kayma geriliminin kayma hızı ile değişim grafikleri ($\phi = \%0,625$, $T = 25^\circ\text{C}$)



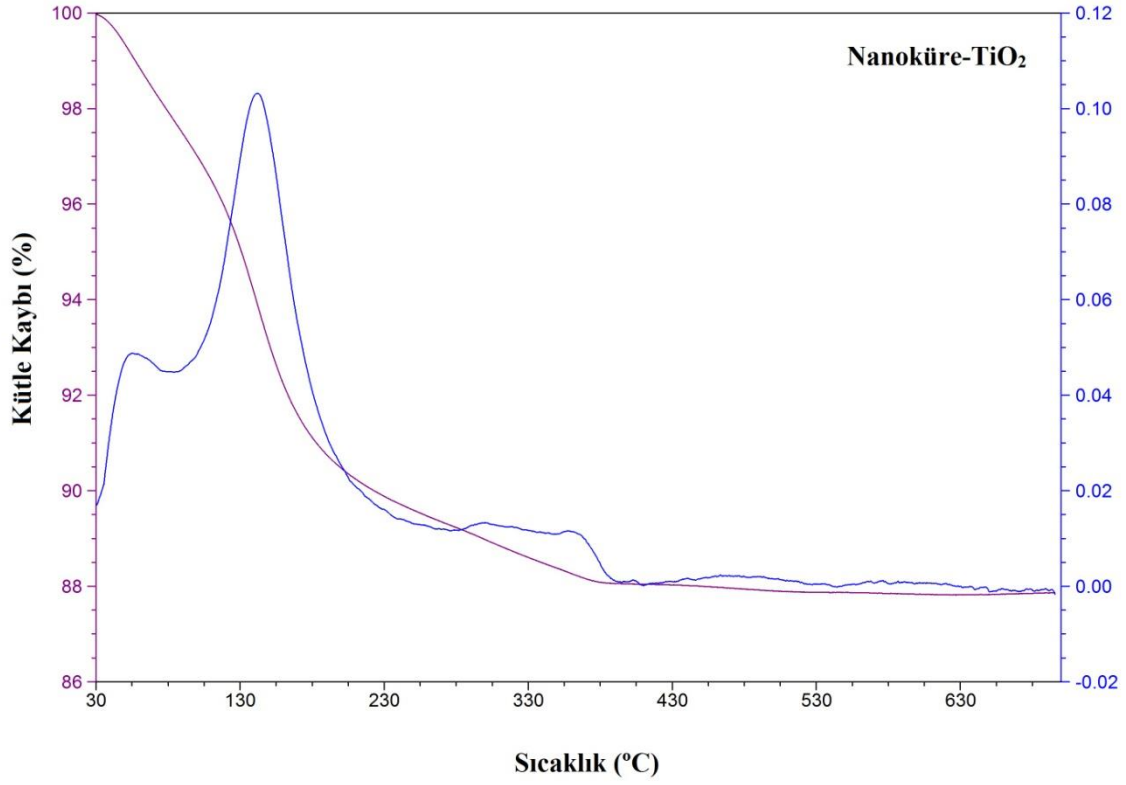
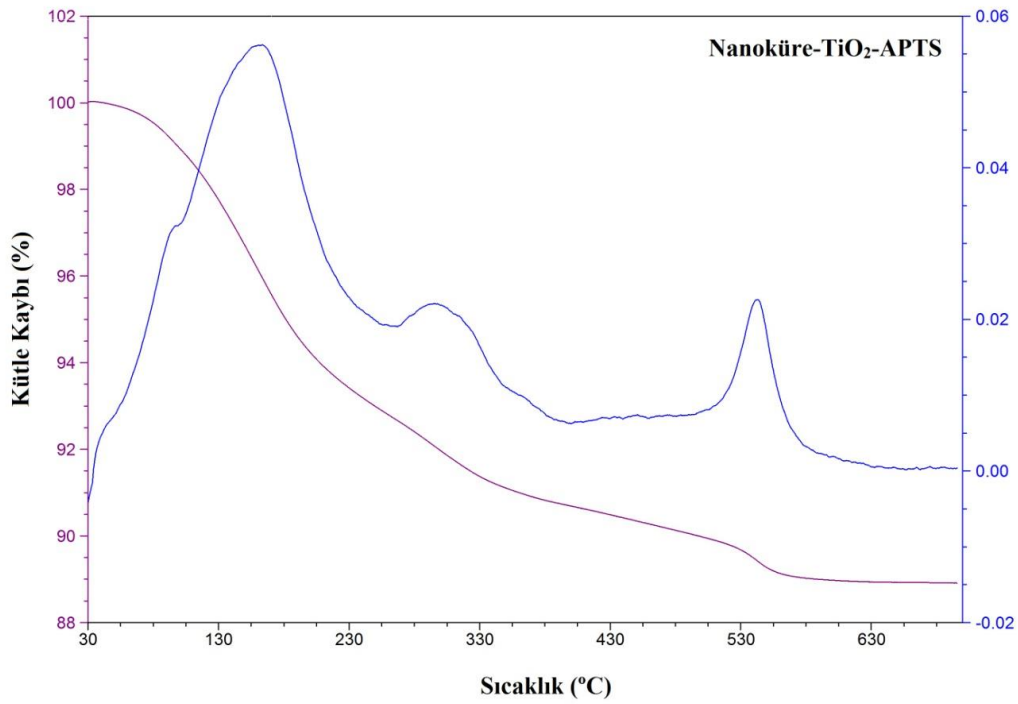
Şekil 2.2. Nanoküre TiO₂/PPy/SO sistemi için kayma geriliminin kayma hızı ile değişim grafikleri, $\phi = \%1,25$, $T = 25^\circ\text{C}$

EK-2. (devam) Nanoküre-TiO₂/PPy/SO sistemi için kayma geriliminin kayma hızı ile değişim grafikleri

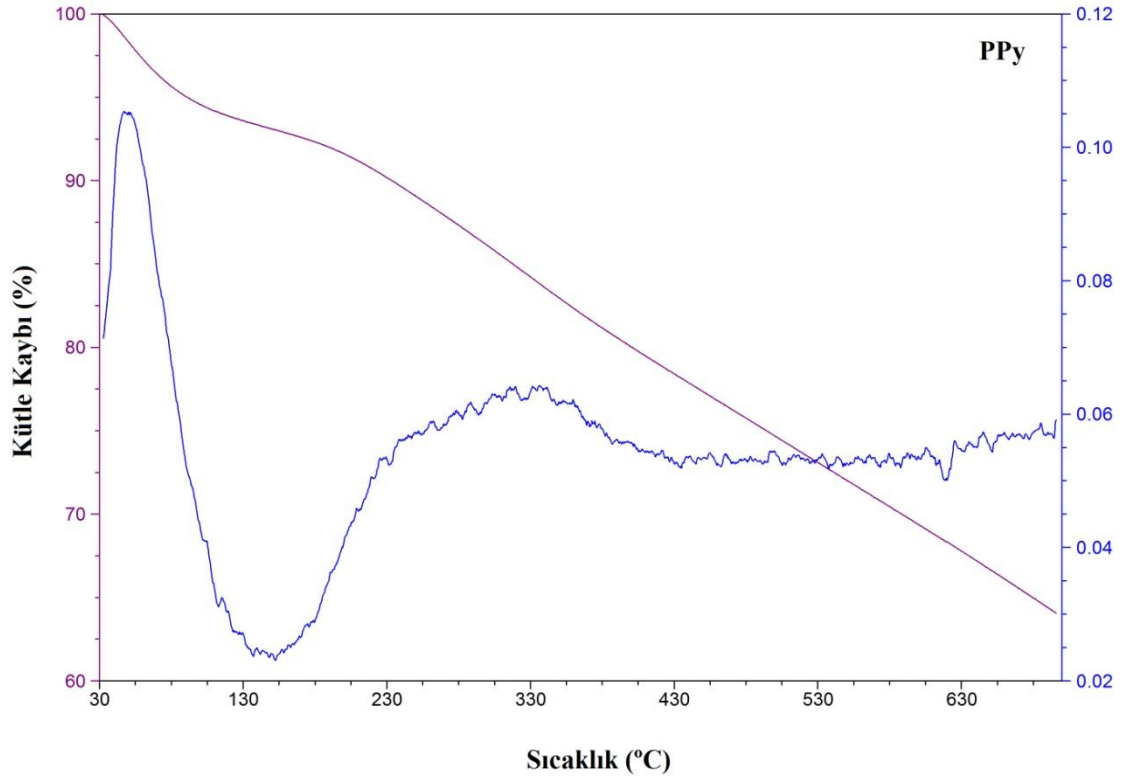


Şekil 2.3. Nanoküre TiO₂/PPy/SO sistemi için kayma geriliminin kayma hızı ile değişim grafikleri, $\phi = \%2,5$, $T = 25^\circ\text{C}$

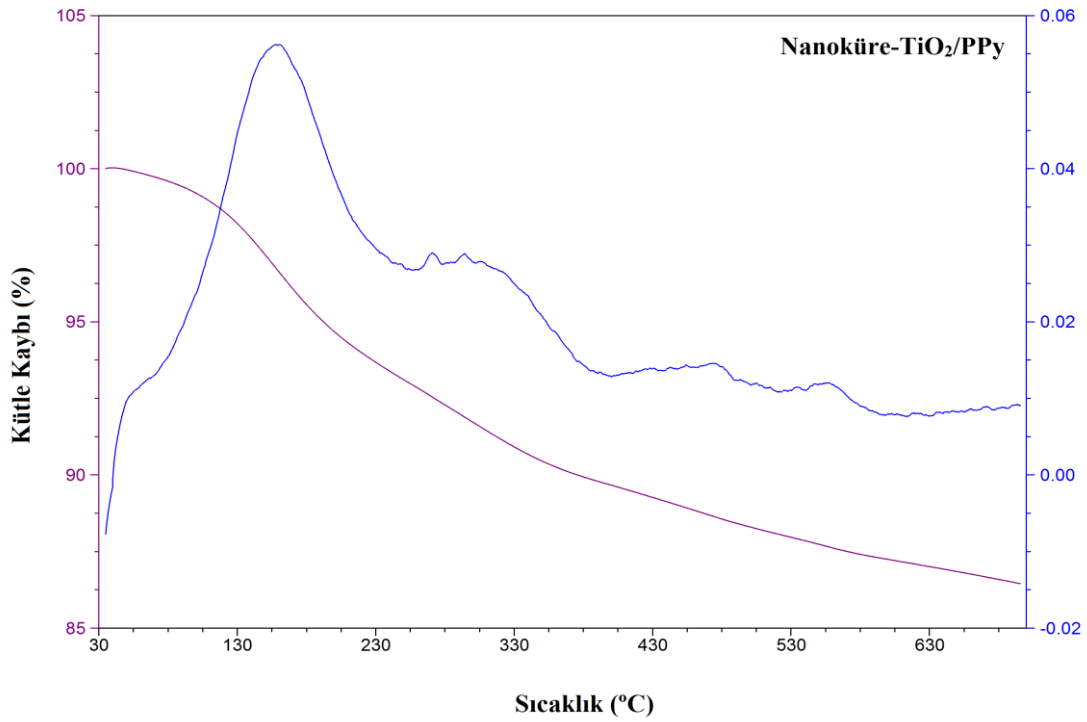
EK-3. TGA Türev Eğrileri

Şekil 3.1. Nanoküre-TiO₂ örneğinin TGA türev termogramıŞekil 3.2. Nanoküre-TiO₂-APTS örneğinin TGA türev termogramı

EK-3 (devam) TGA Türev Eğrileri



Şekil 3.3. PPy örneğinin TGA türev termogramı



Şekil 3.4. Nanoküre-TiO₂/PPy örneğinin TGA türev termogramı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇABUK, Şeyda
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 24.08.1988, ANKARA
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (555) 7756676
 E-Posta : cabuk.seyda@gmail.com



Eğitim

Derece	Okul/Program	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2014
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2011
Lise	Sokullu Mehmet Paşa Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
Temmuz	2010-Adli Tıp Kurumu Ankara Grup Başkanlığı	Stajyer

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Projeler

- Civanın Amberlyst 36'da Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması Ve Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini (**Lisans Bitirme Projesi**)
- Yüzeyi Modifiye Edilmiş Farklı Geometrilerde TiO₂ Üzerinde İletken Polimerlerin Kendiliğinden Düzenlenmesiyle Oluşan Merkez/Kabuk Yapılı Hibrit Nanotaniciklerin Kolloidal ve Elektroeolojik Özelliklerinin Araştırılması (**Yüksek Lisans Tezi**) (**TÜBİTAK Projesi, 111 T 637**)

Hobiler

Sinema, Tiyatro, Müzik

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 and Characterization of Polypyrrole/spherical TiO₂ Core/Shell Hybrid Nanocomposite”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 ‘Merkez/Kabuk Yapıda TiO₂/Polipirol Nanokürelerin Dielektrik ve Elektroeolojik Özelliklerinin İncelenmesi‘ 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)

Ödül ve Burs

- Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2008/2009) (Onur Belgesi)
- Gazi Üniversitesi Teknoloji Transfer Ofisi II. Bilim Günleri Proje Pazarı Yarışması Ödülü (2014)
- Yüksek Lisans Bursu, TÜBİTAK 1001 projesi 111T637 nolu ‘‘Yüzeyi Modifiye Edilmiş Farklı Geometrilere TiO_2 Üzerinde İletken Polimerlerin Kendiliğinden Düzenlenmesiyle Oluşan Merkez/Kabuk Yapılı Hibrit Nanotanciklerin Kolloidal ve Elektroeolojik Özelliklerinin Araştırılması’’

DİZİN

A

anataz · 3
ATR-FTIR · 12

B

brukit · 3

C

Cho-Choi-Jhon (CCJ) modeli · 19

Ç

Çökeltme Kararlılığı Ölçümleri · 17

D

Dielektrik Sabiti Ölçümleri · 16

E

Elektriksel Çift Tabaka · 7
Elektrokinetik Ölçümler · 15
Elektroreoloji · 1
Elektroreolojik Akışkanlar · 1

İ

iletken polimer · 1

N

Nanokompozit · 1

R

rutil · 3

S

SEM · 13
Sürünme-Geri Kazanım · 59

T

TEM · 13
Temas açısı ölçümleri · 13
TGA · 13

X

XPS · 13
XRD · 12

Y

Yüzey aktif madde · 15

Z

zeta potansiyeli · 15



GAZİ GELECEKTİR...